

سلسلة الفكر العربي
للعلوم الأساسية

- ٢٧ -

علم البلورات والإشعة السينية

أ.د. محمد أمين سليمان

أستاذ متفرغ بجامعة القاهرة

كلية العلوم - قسم الفيزياء

أ.د. نعيمة عبد القادر أحمد

أستاذ متفرغ بالمركز القومي للبحوث

قسم فيزياء الجوامد

الطبعة الأولى

١٤٢٦هـ / ٢٠٠٥م

ملتزم الطبع والنشر

دار الفكر العربي

٩٤ شارع عباس العقاد - مدينة نصر - القاهرة

ت: ٢٧٥٢٩٨٤ - فاكس: ٢٧٥٢٧٣٥

٦ أ شارع جواد حسنى - ت: ٣٩٣٠١٦٧

www.darelfikrelarabi.com
INFO@darelfikrelarabi.com

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقديم السلسلة

الحمد لله رب العالمين . . خلق الإنسان، علمه البيان،

والصلاة والسلام على أشرف المرسلين، سيدنا محمد النبي الأمي العربي الصادق الأمين، وعلى آله وصحبه والتابعين بإحسان إلى يوم الدين .

فإن اللغة - أى لغة - هى وسيلة التواصل الفكرى بين أبناء الأمة الواحدة، وهى فى الوقت نفسه تمثل حاجة ملحة، وضرورة لا غنى عنها لكل أمة تشرع فى النهوض من كبوتها وتسعى إلى اللحاق بركب الحضارة، مؤمنة بالدور الأساسى للعلوم الأساسية والتطبيقية والتقنية فى صنع التقدم والرقى .

، هذه الحقيقة التاريخية استوعبها علماء الحضارة العربية الإسلامية عندما ترجموا معارف السابقين إلى اللغة العربية، واستوعبها أيضا الغربيون عندما ترجموا علوم الحضارة العربية الإسلامية فى أوائل عصر النهضة الأوروبية الحديثة، وتعيها اليوم كل الأمم التى تدرس العلوم بلغاتها الوطنية، فى سعى حثيث نحو المشاركة الفعالة فى إنتاج المعرفة وتشييد صرح الحضارة المعاصرة .

ولقد أضحى أمر تعريب العلم والتعليم ضرورة من ضرورات النهضة العلمية والتقنية التى تنشدها أمتنا العربية الإسلامية لكى تستأنف مسيرتها الحضارية بلغة القرآن الكريم الذى حفظها قوية حية فى النفوس على الرغم من الوهن الذى أصاب أهلها، وما ذلك إلا لأن الله - سبحانه وتعالى - قد خصها بصفات تميزها على غيرها، وكفلها بحفظه حين تكفل بحفظ قرآنه العظيم .

والحديث عن هذه الضرورة الحضارية لتعريب العلم والتعليم قد تجاوز الآن مرحلة الإقناع بالأدلة والبراهين المستقاة من حقائق التاريخ ومعطيات الواقع المعاش، وعليه أن ينتقل إلى مرحلة التخطيط والتنفيذ، وفق أسس وضمانات منهجية مدروسة، وعن طريق آليات ومؤسسات قادرة على إنجاز المشروع الحضارى الكبير؛ ذلك أن اجتياز حالة التخلف العلمى والتقنى التى تعيشها الأمة العربية والإسلامية يجب أن يصبح هدفا عزيزا تُستحث لأجله الهمم، وتستثار العزائم .

وإدار الفكر العربي - من جانبها - قد استشعرت خطورة تأخير هذا المشروع الحضارى الكبير، فسعت جاهدة إلى تحقيق الهدف النبيل، وشرعت فى إعداد «سلسلة مراجع العلوم الأساسية» فى مجالات الكيمياء والفيزياء والرياضيات والفلك والجيولوجيا وعلوم الحياة، بحيث تخاطب قارئ العلوم فى مراحل العمر المختلفة بصورة عامة، وطلاب المرحلتين الثانوية والجامعية على وجه الخصوص، فى ضوء الأهداف الآتية:

* ربط المادة العلمية بما يدرسه الطلاب فى مناهجهم الدراسية، وعرضها على نحو يوافق التصور الإسلامى للمعرفة، ويحقق أهداف وغايات التربية الإسلامية الرشيدة.

* إثراء الثقافة العلمية لدى الطلاب والارتقاء بذوقهم العلمى مع تنمية الجانب التجريبي والتطبيقي لتعويدهم حسن الاستفادة من كل ملكات الفكر والعمل التى وهبها الله - سبحانه وتعالى - للإنسان.

* إبراز الدور الرائد الذى قام به علماء الحضارة العربية الإسلامية - قديما وحديثا - فى دفع مسيرة التقدم العلمى.

* تتبع نمو المفاهيم العلمية وصولا إلى أحدث الكشوف والمخترعات، وذلك بهدف غرس منهجية التفكير العلمى لدى الطلاب، وتوسيع مداركهم إلى أبعد من حدود الموضوعات الدراسية المقررة عليهم.

* الالتزام بما أقرته مجامع اللغة العربية من مصطلحات علمية، ويفضل أكثرها شيوعا مع ذكر المقابل الأجنبى.

وقد عهدت **إدار الفكر العربي** بالمسئولية العلمية إلى هيئة استشارية تتولى التخطيط لإصدارات هذه السلسلة، واستكتاب أهل الخبرة والاختصاص من علماء الأمة ومفكريها، ومناقشة الأعمال المقدمة قبل صدورها.

﴿رَبَّنَا لَا تُرْغِ قُلُوبَنَا بَعْدَ إِذْ هَدَيْتَنَا وَهَبْ لَنَا مِنْ لَدُنْكَ رَحْمَةً إِنَّكَ أَنْتَ الْوَهَّابُ﴾ [آل عمران].

وآخر دعوانا أن الحمد لله رب العالمين

أحمد فؤاد باشا

المحتويات

الصفحة	الموضوع
٩	مقدمة الكتاب
الباب الاول	
البلورات وخواصها	
١١	الفصل الأول : البلورات
١٣	الفصل الثاني: الخواص الفيزيائية للبلورات
٤٥	
الباب الثانى	
الاشعة السينية وخاصة الحيود	
٨٩	الفصل الثالث : الأشعة السينية
٩١	الفصل الرابع: حيود الأشعة السينية من البلورات
١٠٧	الفصل الخامس: طرق تسجيل شكل الحيود
١٣٥	
الباب الثالث	
تطبيقات حيود الأشعة السينية من البلورات الاحادية	
١٥٩	الفصل السادس : المجموعات الفراغية
١٦١	الفصل السابع : العوامل المؤثرة فى شدة أشعة الحيود
١٨٥	الفصل الثامن : تعيين التركيب البلورى من حيود الأشعة السينية
٢١٥	الفصل التاسع : التعبئة فى البلورات
٢٦٣	

الباب الرابع

- ٢٩٥ تطبيقات حيود الأشعة السينية من المساحيق
- ٢٩٧ الفصل العاشر : تفسير شكل الحيود من المساحيق
- ٣٢٥ الفصل الحادى عشر : تركيب المواد عديدة التبلور
- ٣٦٥ الفصل الثانى عشر : التحليل الفلورى بالأشعة السينية
- ٣٨٣ الفصل الثالث عشر : دراسة المواد الأمورفية بالأشعة السينية

الباب الخامس

- ٤١١ بعض أنواع البلورات ذات المواصفات الخاصة
- ٤١٣ الفصل الرابع عشر : أشباه البلورات وتمائلها والبلورات النانومترية
- ٤٣٧ الفصل الخامس عشر : البلورات السائلة وتطبيقاتها
- ٤٧١ تذييل
- ٥٠٣ قائمة المصطلحات
- ٥١٥ المراجع



مقدمة للكتاب

ظل العلماء لسنوات طويلة يعكفون على دراسة البلورات من حيث شكلها الخارجى وكانت المعلومات التى تجمع بواسطة العلماء مجرد قياسات للزوايا بين أسطح البلورات وتحليل كيميائى وقياسات لخواصها الطبيعية، أما المعلومات عن التركيب الداخلى لها فكانت معلومات قليلة على الرغم من أنه كانت هناك بعض التكهّنات بأن البلورات تتركب من ترتيب دورى منتظم لوحدة معينة ربما تكون ذرات أو جزيئات، وأن هذه الوحدات مرتبة بحيث تكون الأبعاد بينها حوالى إنجستروم واحد أو اثنين، ومن ناحية أخرى كانت توجد دلائل على أن الأشعة السينية ما هى إلا أشعة كهرومغناطيسية لها طول موجة يتراوح بين واحد واثنين أنجستروم بالإضافة إلى أن نظرية حيود الضوء كانت قد أرسيت قواعدها.

هنا نبعث فكرة استخدام البلورات كمحزوز حيود للأشعة السينية التى يقع طول موجتها فى مدى الأبعاد بين الذرات.

ومنذ اكتشاف حيود الأشعة السينية من البلورات سنة ١٩١٢م أصبحت أى دراسة علمية تعتمد على معلومات عن مواقع الذرات فى البلورة يمكن إجراؤها باستخدام هذا العلم حيث أصبح من الممكن تحديد تركيب المواد مثل الجزيئات العضوية والبروتينات، وأصبحت تطبيقات هذا العلم بدون حدود فهو ذو فائدة للكيميائين، والبيولوجيين، والفيزيائين، والجيولوجيين، والعاملين فى مجال الكيمياء الحيوية. فقد أمكن تعيين التركيب الفراغى للبنزين والجرافيت والبنسلين وفيتامين B₁₂ والهيموجلوبين والجزيئات العملاقة مثل DNA، RNA، وبعض الفيروسات، وفى كل مرة كانت المعلومات التى يتم الحصول عليها تزيد من فهم أساسيات علم الكيمياء والكيمياء الحيوية.

والكتاب الذى بين أيدينا يأخذ بيد القارئ وعقله فيلج به فى عالم البلورات وهندستها وخواصها ثم يتم التعرف على عالم الأشعة السينية وكيفية إنتاجها وتطبيقاتها لمعرفة أسرار التركيب البلورى. ولعلنا نذكر فى هذا المقام ما كتبه العالمة دوروثى هودجن الحاصلة على جائزة نوبل عام ١٩٦٥ حيث قالت: «من المميزات الكبيرة لطريقة تعيين التركيب بالأشعة السينية هى مقدرتها على إعطائنا معلومات تثير الدهشة وهى فى نفس الوقت موثوق بها دائما».

المؤلفان

الباب الأول

البلورات وخواصها

الفصل الأول:

البلورات

الفصل الثاني:

الخواص الفيزيائية للبلورات

البلورات

١-١ الشبكة البلورية Crystal Lattice

تمهيد:

قد يدهش البعض منا عندما يعلمون أن الفلزات الشائعة مثل النحاس والفضة والألومنيوم وغيرها . . . وكذا معظم المواد الصلبة هي مواد بلورية. وعلى الرغم من تعودنا على السمات البلورية لمواد مثل الكوارتز والألماس وملح الطعام، فإن الأوجه الواضحة والزوايا المحددة بين تلك الأوجه قد لا تبدو للعين في قطع الفلزات المألوفة. ومع ذلك فالهيئة البلورية للفلزات تتخفى في المنتجات الفلزية نتيجة قابلية الفلزات للطرق والتشكيل.

إن الحكم على كون مادة ما بلورية لا يكون بسبب مظهرها الخارجى وإنما على مدى انتظام ذراتها وجزيئاتها فى ترتيب دورى على المستوى الميكروسكوبى. وإذا كانت هذه الصورة قد افترضت قديماً، فإن البرهان العلمى عليها قد تأكد عام ١٩١٣م عندما بزغ علم البلورات مستنداً على الأشعة السينية وإمكانياتها.

وسنعرض فى هذا الباب أهم الخصائص الهندسية لترتيب الذرات فى صفوف فى الأبعاد الثلاثة ولها نظام دورى.

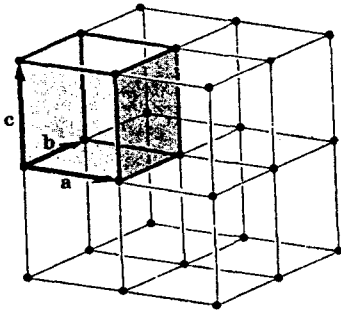
١-١-١ الشبكة Lattice

تتكون أية بلورة نموذجية من تكرار منتظم لا نهائى فى الفراغ لوحداث بنائية متماثلة، ففى أبسط البلورات مثل بلورة النحاس أو الفضة، مثلاً، وكذا فى بلورات الفلزات القلوية، فإن الوحدة البنائية تحتوى على ذرة واحدة. . وقد تحتوى الوحدة البنائية فى الحالة العامة على عدة ذرات أو جزيئات إلى ما يصل أحياناً إلى مائة ذرة فى البلورات غير العضوية، بل وإلى نحو عشرة آلاف فى بلورات البروتينات.

وقد تتكون البلورة من أكثر من عنصر كيميائى (كما فى بلورة كلوريد الصوديوم NaCl). أو من مجموعات من الذرات المتشابهة (كما فى الهيدروجين الصلب H_2).

ويوصف تركيب جميع البلورات بشبكة بلورية دورية حيث ترتبط بكل نقطة من نقط الشبكة مجموعة من الذرات؛ كما يمكن أن ترتبط هذه المجموعة بمتوازى مستطيلات أولى. . ويطلق على المجموعة اسم القاعدة Basis. . وهى تتكرر فى الفراغ مكونة البلورة.

١-١-٢ الخلية الأساسية للشبكة Elementary Cell



شكل (١-١)

يطلق تعبير الخلية الأساسية على متوازى المستطيلات المكون من المحاور الابتدائية \bar{a} و \bar{b} و \bar{c} ، كما يطلق أيضاً تعبير الخلية الأحادية (انظر الشكل ١-١). وتكرر هذه الخلية يملأ الفراغ كله حينما تتعرض لعمليات انتقال مناسبة. وتتميز الخلية الأساسية بأنها تشغل أدنى

حجم ممكن لا يحتوى بداخله إلا على نقطة واحدة من الشبكة؛ بمعنى أنه إذا كانت هناك نقطة عند كل ركن من الأركان الثمانية لمتوازى المستطيلات، فإن كل ركن سيشارك فيه ثمانى خلايا أساسية تلامس كل منها الأخرى. ويتعين حجم الخلية من العلاقة:

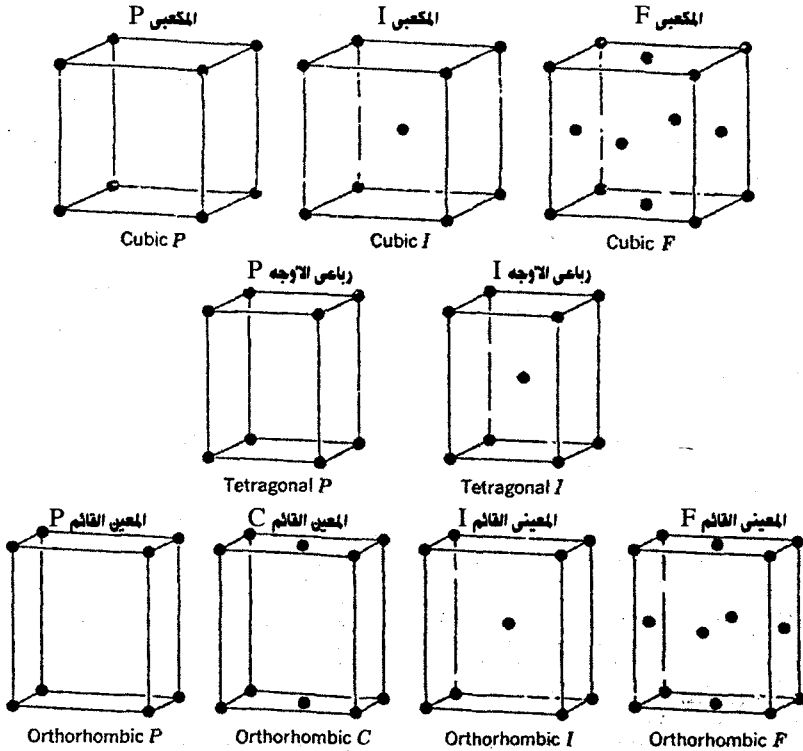
$$V_c = |\vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c}| \quad (1-1)$$

وهي علاقة معروفة في مجال تحليل المتجهات.

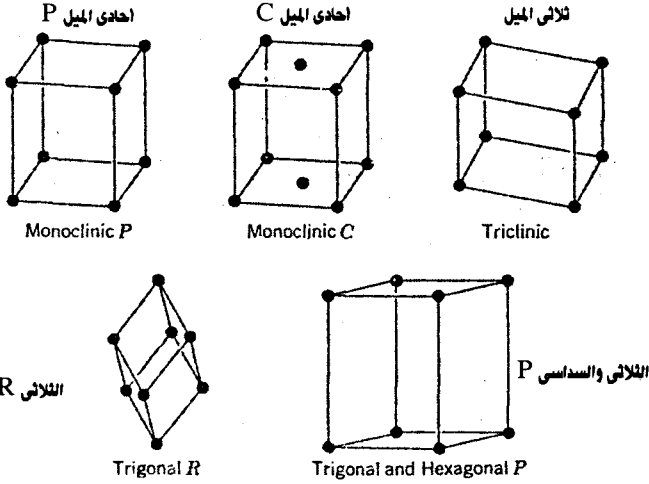
وقد لا تكون الخلية الأساسية بدائية (أى محتوية على نقطة واحدة) كما سنرى بعد قليل.

٣-١-١ أنواع الشبيكات : شبيكات برافيه Bravais Lattices

هناك أربع عشرة شبيكة مختلفة كما يوضحها الشكل (٢-١) والجدول (١-١)، وقد اصطلح على توزيع هذه الشبيكات على سبعة نظم بلورية طبقاً للأنماط السبعة للوحدات الأساسية وهى: ثلاثية الميل، أحادية الميل، المعينية المستقيمة، رباعية الأضلاع، المكعبة، مثلثية الأسطح، والسداسية.



شكل (٢-١)
شبيكات برافيه

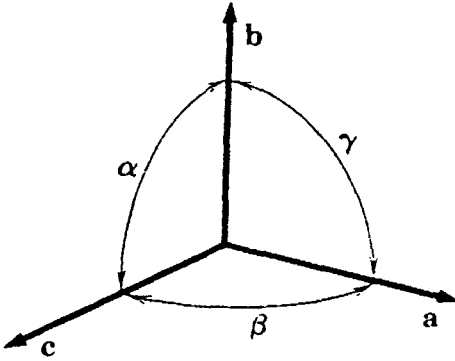


تابع شكل (٢-١)
شبيكات براثيه

جدول (١-١)
تفاصيل شبيكات براثيه

شروطه الزوايا والمحاور Restrictions on conventional cell axes and angles	رموز الشبيكة Lattice symbols	عدد الشبيكات في النظام Number of lattices in system	النظام System
$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P	1	Triclinic ثلاثي الميل
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C	2	Monoclinic احادي الميل
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F	4	Orthorhombic المعيني القائم
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I	2	Tetragonal رباعي الاضلاع
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P or sc I or bcc F or fcc	3	Cubic المكعب
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	R	1	Trigonal الثلاثي
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	P	1	Hexagonal السداسي

ويمكن فهم هذا التقسيم من خلال العلاقات بين محاور الوحدات الأساسية والزوايا التي بينها (انظر الشكل (٣-١))، وستتناول كل نمط أو نظام على حدة:



شكل (٣-١)

المحاور البلورية a, b, c.
تنحصر الزاوية α بين b و c

١- يوجد في النظام ثلاثي الميل Triclinic نمط واحد هو البدائي ويرمز له بالرمز P، حيث تختلف أطوال المحاور الثلاثة فيما بينها وتختلف كذلك الزوايا.

٢- أما في النظام أحادي الميل Monoclinic، فهناك نمطان للشبيكة؛ حيث تكون الخلية في أولهما بدائية وفي الثاني غير بدائية ويرمز لها بالرمز C وتقع نقط الشبيكة عند مراكز الأوجه المستطيلة للخلية (في المستوى (ab)).

٣- هناك أربعة أنماط للشبيكة في حالة النظام المعيني المستقيم:

أ - أن تكون للشبيكة خلايا بدائية.

ب- أن تكون للشبيكة خلايا ذات قاعدة عند مركزها نقطة.

ج- أن تكون للشبيكة خلايا عند مركزها نقطة. ويرمز لها بالرمز I.

د - أن تكون للشبيكة خلايا عند مركز كل وجه فيها نقطة ويرمز لها بالرمز F.

٤- تكون أبسط الوحدات الأساسية للنظام رباعي الأضلاع على هيئة منشور رباعي قائم، وتكون الخلية بدائية. كما يمكن أن يكون هناك نمط آخر يتمتع فيه جسم الخلية بنقطة عند مركزه.

٥- هناك ثلاثة أنماط للشبيكة في حالة النظام المكعبى:

أ - المكعبى البسيط (S.C.).

ب- المكعبى الذى يوجد بمركز جسم خليته نقطة (I).

ج- المكعبى الذى يوجد بمركز كل وجه من أوجه خليته نقطة (F) (انظر جدول ١-٢).

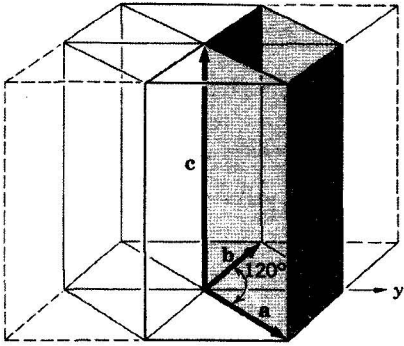
جدول (٢-١)

ثوابت الشبيكات المكعبية (F, I, SC.)

متمركز الموجة Face centered	متمركز الجسم Body centered	البسيط Simple		
a^3	a^3	a^3	Volume, conventional cell	حجم الخلية
4	2	1	Lattice point per cell	عدد نقط الشبيكة فى الخلية
$1/4a^3$	$1/2a^3$	a^3	Volume, primitive cell	حجم الخلية البدائية
$4/a^3$	$2/a^3$	$1/a^3$	Lattice points per unit volume	عدد نقط الشبيكة فى وحدة الحجم
12	8	6	Number of nearest neighbors°	عدد اقرب الجيران
$a/2^{1/2}=0.707a$	$3^{1/2}a/2=0.866a$	a	Nearest neighbor distance	المسافة إلى اقرب الجيران
6	6	12	Number of second neighbors	عدد الجيران الثانويين
a	a	$2^{1/2}a$	Second neighbor distance	المسافة إلى الجار الثانوى

٦- تكون الخلية البدائية فى النظام الثلاثى على هيئة مجسم معين الأوجه. .
وتكون الشبيكة بدائية.

٧- أما فى النظام السداسى فالخلية على هيئة منشور قائم، قاعدته على هيئة معين زاويته 60° . وتكون الشبيكة بدائية والعلاقة بين الخلية المعينية والمنشور السداسى موضحة بالشكل (١-٤).



شكل (١-١)

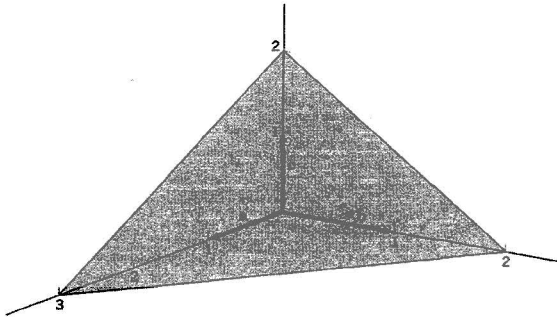
العلاقة بين الخلية البدائية في النظام السداسي
(الخط المتصل) والمنشور ذي التماثل السداسي

$$a = b \neq c$$

٢-١ إحداثيات ميلر Miller's Indices

تحدد المستويات البلورية من حيث موقعها واتجاهها إذا علمت ثلاث نقط بشرط ألا تكون على خط مستقيم. وإذا وقعت كل نقطة على محور بلورى فإن المستوى قد يتحدد إذا علمت مواقع النقط على طول المحاور بدلالة الثوابت البلورية. فإذا كانت إحداثيات الذرات التى تحدد المستوى هي $(4, 0, 0)$ ، $(0, 1, 0)$ ، $(0, 0, 2)$ بالنسبة لمتجهات المحور بعيدا عن نقطة أصل معروفة فإن المستوى يتحدد بثلاثة أرقام هي 4، 1، 2.

على أنه قد يكون من الأجدى بالنسبة لتحليل التركيب البلورى أن نحدد اتجاه المستوى بدلالة ما يسمى إحداثيات «ميلر» التى يحددها الشكل (٥-١) كما يلي:



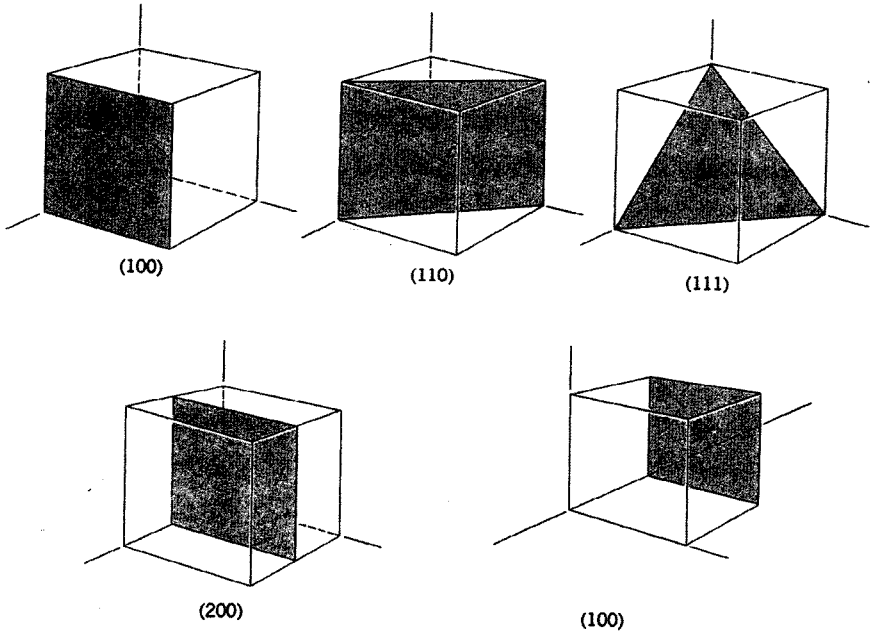
شكل (٥-١)

يقطع هذا المستوى المحاور a, b, c عند $3a, 2b, 2c$ ، ومقلوبات هذه الأرقام هي $1/3, 1/2, 1/2$ (٥-١) كما
يلى: (٥-١) (٣ ٣ ٢) وتكون إحداثيات «ميلر»

١- يتم تحديد نقط تقاطع المستوى مع المحاور \vec{a} ، \vec{b} ، \vec{c} بدلالة الثوابت البلورية وقد تكون المحاور بدائية أو غير بدائية.

٢- يتم بعد ذلك إيجاد مقلوبات هذه الأرقام وبحسب العامل المشترك البسيط بينها لنحصل على ثلاثة أرقام تحمل فيما بينها نفس النسبة، ثم يعبر عن الناتج داخل قوسين هكذا: $(h k l)$.

مثال: إذا كان مستوى ما يقطع المحاور في المسافات 4، 1، 2 فإن مقلوبات هذه الأرقام $\frac{1}{4}$ ، 1، $\frac{1}{2}$ وتكون إحداثيات «ميلر» هي (1, 4, 2)، أما إذا حدث التقاطع مع محور ما عند ما لا نهاية فإن الإحداثي المناظر يكون صفرا. ويوضح الشكل (٦-١) إحداثيات «ميلر» لبعض المستويات الشائعة في بلورة مكعبية.



شكل (٦-١)

إحداثيات «ميلر» لبعض المستويات المهمة في بلورة مكعبية ويلاحظ أن المستوى (200) يوازي المستوى (100)

وقد تعنى الإحداثيات $(h k \ell)$ مستوى واحدا أو مجموعة من المستويات المتوازية. وعندما يقطع المستوى محورا ما فى الجانب السالب من نقطة الأصل فإن الإحداثى المناظر لذلك يكون سالبا وتوضع إشارة السالب فوقه هكذا : $(h \bar{k} \ell)$. وعلى هذا تكون إحداثيات أوجه المكعب الستة (وهى تمثل ستة مستويات) كما يلي:

(100) ، (010) ، (001) ، $(\bar{1}00)$ ، $(0\bar{1}0)$ ، $(00\bar{1})$ ، وتميز المستويات المتكافئة من حيث التماثل بأقواس ملتوية تحوى بداخلها إحداثيات «ميلر». أى أن مجموعة أوجه المكعب تصبح $\{100\}$ وقد نذكرها ببساطة فنقول أوجه 100 . أما إذا ذكر المستوى (200) فإننا نعنى المستوى الموازى للمستوى (100) ، ولكنه يقطع المحور \bar{a} عند $1/2 a$.

ويعبر عن إحداثيات اتجاه ما فى البلورة بمجموعة من أصغر أرقام تمثل النسبة بين مركبات متجه له نفس الاتجاه المطلوب منسوبة إلى المحاور البلورية، وتكتب هذه الأرقام الصحيحة بين قوسين مربعين، هكذا : $[h k \ell]$ ومثال ذلك يصبح اتجاه المحور (x) فى بلورة مكعبية مثلا هو $[100]$ ، أما المحور $(-y)$ فيكون اتجاهه $[0\bar{1}0]$.

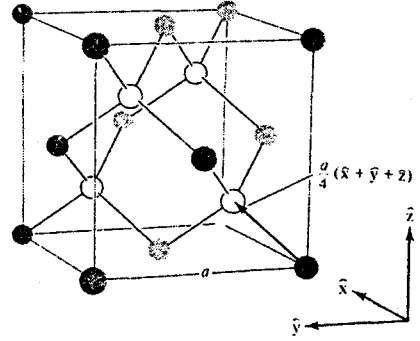
ويلاحظ أن الاتجاه $[h k \ell]$ فى البلورات المكعبية يكون دائما متعامدا مع المستوى $(h k \ell)$ الذى له نفس إحداثيات ميلر، وإن كان هذا الأمر ليس صحيحا على إطلاقه فى النظم البلورية الأخرى.

٣-١ المجموعات النقطية (الطوائف) Point Groups

هناك اثنتان وثلاثون مجموعة بلورية تسمى المجموعات النقطية أو الطوائف البلورية، وتعود التسمية إلى أن جميع عمليات التماثل فيها تعيد التركيب البلورى إلى ما كان عليه قبل إجراء تلك العمليات بينما تظل نقطة واحدة ثابتة بدون تغيير.

وقد تحتوى الطوائف البلورية النقطية على الأنواع التالية من عمليات التماثل:

شكل (٧-١)
 خلية مكعبية نموذجية لشبيكة الالاس
 والمواقع غير المظلمة تنتمي لإحدى
 الشبيكتين المتداخلتين



١- الدوران خلال مضاعفات صحيحة للزاوية $\frac{2\pi}{n}$ حول محور دوران ذى n طية. وقد وجد أن شبيكات براهيه يمكنها أن تحتل وجود محاور ذات طيتين أو ثلاث أو أربع أو ست طيات فقط، وحيث إن المجموعات النقطية تقع فى نطاق شبيكات براهيه، فهى الأخرى لا تحتوى إلا على هذه المحاور.

٢- الدوران - الانعكاسى، وفيه يكون عنصر التماثل يشمل دورانا بزاوية مقدارها $\frac{2\pi}{n}$ ومصحوبا بانعكاس فى مستوى (كالمرآة) متعامد مع المحور. وبهذا يصبح لدينا محور دوران انعكاسى ذو n طية.




























٣- الدوران الانقلابى، وفيه يتم دوران بزاوية مقدارها $\frac{2\pi}{n}$ يعقبه انقلاب فى نقطة تقع على محور الدوران الذى يسمى عندئذ محور دوران انقلابى ذا n - طية.

٤- الانعكاس، وفيه تتحول كل نقطة إلى صورتها فى مرآة يمثلها مستوى يعرف بالمستوى المرآوى.

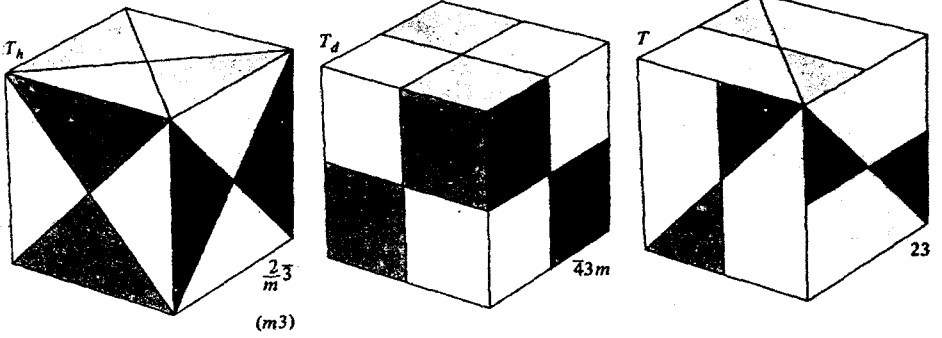
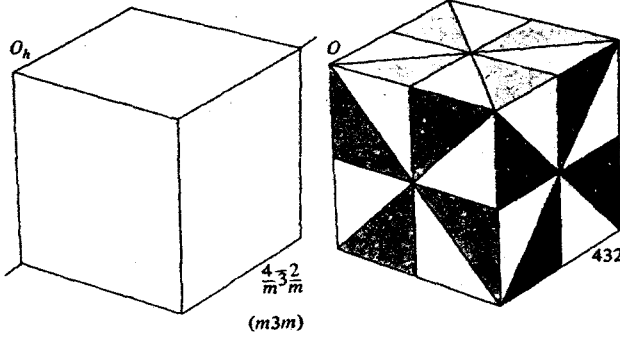
٥- الانقلاب، وتحدث هذه العملية خلال نقطة ثابتة هى مركز الانقلاب بحيث تتحول أية نقطة يحددها المتجه (\vec{r}) إلى نقطة يحددها متجه آخر هو $(-\vec{r})$.

وتوصف المجموعات النقطية من خلال تسميات مختلفة من أشهرها تلك التى ابتكرها «شونفليس» إلى جانب التصنيف الدولى. وكلتا التسميتين موضحة فى الجدولين ٣-١ ، ٤-١.

جدول (٣-١)
المجموعات البلورية النقطية غير المكعبة

شونفليس Schoenflies	السداسي Hexagonal	رباعي الأوجه Tetragonal	الثلاثي Trigonal	المعيني القائم Ortho- Rhombic	أحادي الميل Monoclinic	ثلاثي الميل Triclinic	الدولي International
C_n	C_6  6	C_4  4	C_3  3		C_2  2	C_1  1	n
C_{nv}	C_{6v}  $6mm$	C_{4v}  $4mm$	C_{3v}  $3m$	C_{2v}  $2mm$			nmm (n even) nm (n odd)
C_{nh}	C_{6h}  $6/m$	C_{4h}  $4/m$			C_{2h}  $2/m$		n/m
	C_{3h}  $\bar{6}$				C_{1h} ($\bar{2}$)  m		\bar{n}
S_n		S_4  $\bar{4}$	S_6  (C_{3i}) $\bar{3}$			S_2  (C_i) $\bar{1}$	\bar{n}
D_n	D_6  622	D_4  422	D_3  32	D_2  (V) 222			$n2\bar{2}$ (n even) $n2$ (n odd)
D_{nh}	D_{6h}  $6/mmm$	D_{4h}  $4/mmm$		D_{2h} ($mm2$)  (V_h) $2/mmm$			$\frac{n}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ (n/mmm)
	D_{3h}  $\bar{6}2m$						$\bar{n}2m$ (n even)
D_{nd}		D_{2d}  (V_d) $42m$	D_{3d} ($\bar{3}m$)  $\bar{3} \frac{2}{m}$				$\bar{n} \frac{2}{m}$ (n odd)

جدول (٤-١)
المجموعات النقطية المكعبة



١-٣-١ تصنيف «شونفليس»

C_n : لا تحتوي هذه المجموعات أو الطوائف إلا على محور دوران ذي n طية؛ حيث $n = 1, 2, 3, 4, 6$.

C_{nv} : تحتوي هذه الطوائف على مستوى مرآوى يمر بداخه محور الدوران، بالإضافة إلى عدد من المستويات التي يحددها المحور الرئيسي.

S_n : تحتوي هذه الطوائف على محور دوران انعكاسي ذي n - طية.

D_n : تحتوي هذه الطوائف على محور ذي طيتين، يتعامد مع محور ذي n - طية، بالإضافة إلى محاور ذات طيتين يحدد عددها المحور الرئيسي.

D_{nh} : تعتبر هذه الطوائف من النوع الأكثر تماثلا حيث تحتوى على جميع عناصر تماثل المجموعة D_n مضافا إليها مستوى مرآوى متعامد مع المحور الرئيسى .

D_{nd} : تحتوى هذه الطوائف على عناصر تماثل المجموعة D_n مضافا إليها مستويات مرآوية تضم المحور الرئيسى الذى ينصف الزاوية الواقعة بين المحورين الثنائيين (كل محور منها ذو طيتين) .

١-٣-٢ التصنيف الدولى للطوائف غير المكعبة

هناك ثلاث طوائف ينطبق تصنيفها الدولى مع تصنيف «شونفليس» وهى :
 n : وهى تقابل الطائفة C_n .

nmm : وهى تقابل C_{nv} .

ويشير حرفا m إلى نوعين محددتين من المستويات المرآوية التى تحتوى على محور ذى n طية وتمثل هذه الطوائف فى الأجسام التى توصف بالرموز $2mm$ ، $4mm$ ، $6mm$ ومعنى هذا أن المحور الرئيسى يؤدى إلى ظهور مستويات أخرى عددها هو عدد الطيات للمحور .
 والمجموعة (الطائفة) $3m$ تناظر المجموعة C_{3v} ؛ أى أن المحور الرئيسى (3) ينتج ثلاثة مستويات .

$2 2 n$: وهى تقابل D_n حيث تتعامد المحاور ذات الطيتين مع المحور الرئيسى .

أما العلاقة بين بقية الطوائف الدولية وطوائف «شونفليس» فهى كما يلي :

n/m : وهى تناظر C_{nh} فيما عدا أن التصنيف الدولى يعتبر C_{3h} على أنها

تحتوى على محور ذى ست طيات (سداسى) ويكون محور دوران

انقلابى، أى $\bar{6}$. كما أن C_{1h} هو ببساطة m بدلا من $1/m$.

\bar{n} : تحتوى هذه الطائفة على محور دوران انقلابى ذى n - طية وتضم هذه الطائفة S_4 التى تؤول إلى $\bar{4}$ بشكل جيد أما S_6 فتصبح $\bar{3}$ و S_4 تصبح $\bar{1}$ وذلك فى ضوء الفرق بين محاور الدوران الانقلابية ومحاور الدوران الانعكاسية.

$\frac{n}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$: وتكتب مختصرة هكذا $\frac{n}{mmm}$ وهى تناظر D_{nh} فيما عدا أن النظام الدولى يفضل اعتبار D_{3h} على أنها تحتوى على محور دوران انقلابى ذى ست طيات (سداسى) فيصبح رمز الطائفة هو $\bar{6} 2m$. كما يلاحظ أن $\frac{2}{mmm}$ قد تكتب أحيانا mmm .

أى أن D_{nh} يمكن اعتبارها محتوية على محور ذى n - طية مع وجود مستوى مرأوى متعامد معه، بالإضافة إلى مجموعتين متعامدتين معه من المحاور ذات الطيتين، بحيث يصبح لكل مجموعة المستوى المتعامد معها.

$\bar{n} 2m$: وهى تشبه D_{nd} فما عدا أن D_{3h} تكون متضمنة فى المجموعة $\bar{6} 2m$. ويشير هذا الرمز إلى وجود محور دوران انقلابى ذى n طية مع محور ذى طيتين متعامد معه، بالإضافة إلى مستوى مرأوى رأسى. ومرة أخرى تكون الحالة $n=3$ استثنائية ويصبح رمزها $\bar{3} \frac{2}{m}$ (أو اختصارا $\bar{3}m$) لكى يعبر عن أن المستوى الرأسى متعامد مع المحور ذى الطيتين.

٣-٣-١ تصنيف الطوائف النقطية البلورية المكعبية

يوضح الجدول ١-٤ كلا من تصنيف «شونفليس» والتصنيف الدولى للطوائف المكعبية الخمس :

O_h : وهى تمثل الطائفة المكتملة للمكعب (أو ثمانية الأوجه، ومن هنا جاء الحرف O من كلمة Octahedron) بما فيها من العمليات غير السوية (أى التى تتحول فيها الأشكال يمينية اليد إلى أشكال يسارية اليد)، وفيما عدا ذلك فباقي العمليات سوية، وتعتبر العمليات التى بها عدد فردى من مرات الانقلاب أو الانعكاس غير سوية أيضا. وقد يوجد بهذه الطائفة أيضا مستوى انعكاس أفقى (h).

O : يرمز هذا الحرف إلى المجموعة المكعبية التي لا تتضمن أية عمليات تماثل غير سوية.

T_d : هي مجموعة التماثل المكتملة لرباعي الأوجه المنتظم Tetrahedron شاملا كل العمليات غير السوية.

T : هذه هي مجموعة رباعي الأوجه المنتظم مع استبعاد كل العمليات غير السوية.

T_h : وهي المجموعة الناتجة عن إضافة انقلاب إلى المجموعة T، يلاحظ عادة وجود الرقم 3 في المجموعات المكعبية في حالة التصنيف الدولي؛ والسبب هو وجود محور ثلاثي الطية في جميع المجموعات المكعبية.

١-٤ بعض نماذج التركيب البلوري المهمة

١-٤-١ تركيب الألماس Diamond Structure

تتكون الشبكة البلورية للألماس من شبكتي براقية مكعبيتين متمركزتي الوجه F.C.C. ومتداخلتين بحيث تكون كل منهما مزاحة في اتجاه قطر الخلية المكعبية بمقدار ربع طول القطر. ويمكن اعتبارها شبكة مكعبية متمركزة الأوجه ولها قاعدتان؛ إحداهما عند نقطة الأصل، والأخرى عند $\frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$. ورقم التناسق (أى عدد أقرب الجيران من ذرة ما) هو أربعة.

يوضح الجدول ١-٥ بعض العناصر التي لها هذا النوع من التركيب البلوري.

جدول (١-٥)

العناصر التي لها نفس التركيب البلوري للألماس

طول ضلع المكعب Cube side a (Å)	Element	العنصر
3.57	C (diamond)	الألماس
5.43	Si	السيليكون
5.66	Ge	الجرمانيوم
6.49	α - Sn (grey)	القصدير (رمادي)

٢-٤-١ التركيب السداسي محكم التعبئة (متلاصق الرص) HCP

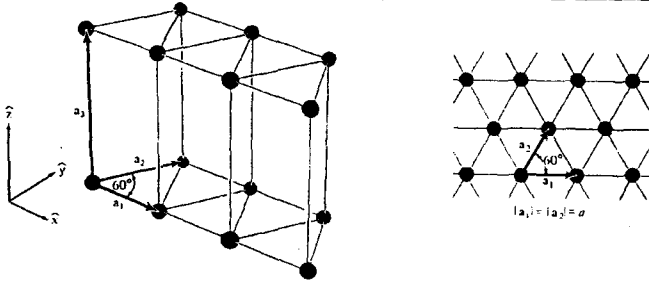
يرقى هذا التركيب إلى مستوى شبيكات المكعب متمركز الجسم أو المكعب متمركز الأوجه من حيث الأهمية على الرغم من أنه ليس من شبيكات براهيه. ويوضح الجدول (٦-١) نحو ثلاثين عنصرا لها هذا التركيب البلوري، الذي أساسه شبيكة سداسية بسيطة من شبيكات براهيه؛ وتتكون من رص شبيكتين مثلثتين ذواتي بعدين الشكل (٨-١) ويكون اتجاه الرص \vec{a}_3 هو ما يعرف بالمحور C، أما المتجهات البدائية فهي:

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} \quad , \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \quad , \quad \vec{a}_3 = c\hat{z}$$

جدول (٦-١)

العناصر التي لها تركيب سداسي محكم التعبئة أو متلاصق الرص

العنصر Element	a (Å)	c	c/a	العنصر Element	a (Å)	c	c/a
Be	2.29	3.58	1.56	Os	2.74	4.32	1.58
Cd	2.89	5.62	1.89	Pr	3.67	5.92	1.61
Ce	3.65	5.96	1.63	Re	2.76	4.46	1.62
α -Co	2.51	4.07	1.62	Ru	2.70	4.28	1.59
Dy	3.59	5.65	1.57	Sc	3.31	5.27	1.59
Er	3.56	5.59	1.57	Tb	3.60	5.69	1.58
Gd	3.64	5.78	1.59	Ti	2.95	4.69	1.59
He (2K)	3.57	5.83	1.63	Tl	3.46	5.53	1.60
Hf	3.20	5.06	1.58	Tm	3.54	5.55	1.57
Ho	3.58	5.62	1.57	Y	3.65	5.73	1.57
La	3.75	6.07	1.62	Zn	2.66	4.95	1.86
Lu	3.50	5.55	1.59	Zr	3.23	5.15	1.59
Mg	3.21	5.21	1.62	-	-	-	-
Nd	3.66	5.90	1.61	«ideal»			1.63



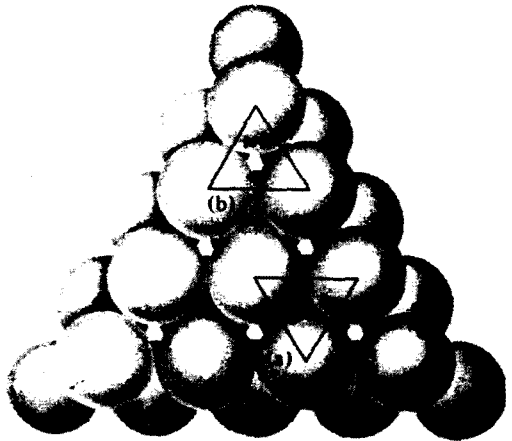
شكل (٨-١)

شبكة برايه سداسية البسيطة وإلى جانبها شبكتان مثلثتان في بعدين وقد رصتا إحداهما فوق الأخرى بحيث تفصلهما مسافة $\frac{a}{\sqrt{3}}$

وينشئ المتجهان الأولان شبكة مثلثة في المستوى $x-y$ ، أما المتجه الثالث فيقوم برص المستويات بحيث يبعد كل منها عن الآخر مسافة مقدارها c . ويعكس تعبير «محكم التعبئة» أو «متلاصق الرص» حقيقة أنه يمكن ترتيب عدد من الكرات المصمتة على هذا المنوال. ولو أننا اعتبرنا عملية رص كرات معدنية (الشكل ٩-١) بحيث كانت أول طبقة على هيئة شبكة مثلثية متلاصقة الرص، وتكونت الطبقة

شكل (٩-١)

رص كرات معدنية بحيث تكوّن الطبقة الأولى شبكة مثلثية مستوية. أما الكرات في الطبقة الثانية فتوضع فوق الفراغات الموجودة في الطبقة الأولى. أما إذا وضعت كرات الطبقة الثالثة فوق كرات الطبقة الأولى مباشرة (الموقع a) وكرات الطبقة الرابعة فوق كرات الطبقة الثانية لنتج تركيب سداسي محكم التعبئة. أما إذا وضعت كرات الطبقة الثالثة فوق الفجوات (الفراغات) الموجودة في الطبقة الأولى والتي لم تتم تغطيتها بكرات الطبقة الثانية (الموقع b) فإن التركيب الناتج يكون مكعبيا متمركز الأوجه.

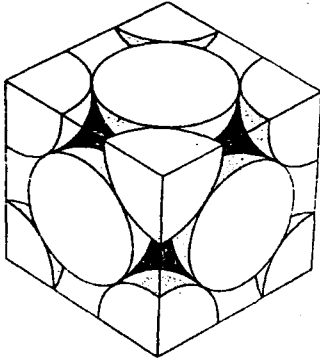


الثانية بوضع الكرات في الفراغ المتكون عند مركز المثلث الآخر في الطبقة الأولى، لتكون طبقة ثانية مثلثية ولكنها قد أزيحت بالنسبة للأولى. تتكون الطبقة الثالثة بوضع الكرات في المنخفضات (الفراغات) التبادلية في الطبقة الثانية، بحيث تقع فوق كرات الطبقة الأولى مباشرة. ثم تقع كرات الطبقة الرابعة فوق كرات الطبقة الثانية. وهكذا تتكون شبكة سداسية ذات رص متلاصق، وتكون قيمة المسافة c هي:

$$c = \sqrt{\frac{8}{3}} a = 1.63299 a$$

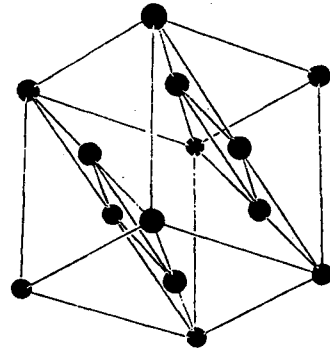
ويطلق على النسبة $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ أحيانا اسم «القيمة النموذجية»، كما يطلق على التركيب الذي تميزه هذه النسبة التركيب السداسي ذا الرص المتلاصق النموذجي.

ومن الملاحظ أنه إذا تم رص الطبقتين الأولى والثانية كما سبق، أما كرات الطبقة الثالثة فتوضع في مجموعة المنخفضات الأخرى في الطبقة الثانية، كما توضع كرات الطبقة الرابعة في منخفضات الطبقة الثالثة بحيث تقع فوق كرات الطبقة الأولى مباشرة، وتقع كرات الطبقة الخامسة فوق الثانية وهكذا، فإن الناتج هو شبكة برائيه المكعبية متمركزة الأوجه، ويكون فيها قطر المكعب متعامدا مع المستويات المثلثية (الشكل ١-١٠، ١-١١).



شكل (١-١١)

مقطع مكعبى لبعض كرات ذات الرص المتلاصق في بلورة مكعبية متمركزة الأوجه



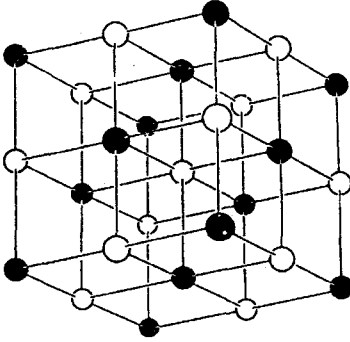
شكل (١-١٠)

كيفية أخذ مقطع في شبكة برائيه لكى تظهر الطبقات المبينة في الشكل (١-٩)

والخلاصة فإن الرص (ABC ABC ...) ينتج شبكية FCC أما الرص (AB AB ..) فينتج شبكية سداسية وهما أكثر شبكات الرص المتلاصق شيوعا.

٣-٤-١ تركيب بلورة كلوريد الصوديوم NaCl

تتكون بلورة كلوريد الصوديوم (الشكل ١-١٢) من أعداد متساوية من أيونات الكلور وأيونات الصوديوم. وتتخذ هذه الأيونات مواقع متبادلة في شبكة



شكل (١-١٢)

تركيب بلورة كلوريد الصوديوم

الكرات السوداء تمثل احد الايونين والبيضاء تمثل الآخر. وكلاهما يكونان شبكتين FCC متداخلتين

مكعبية بسيطة بحيث يكون لكل أيون ستة جيران من النوع المخالف. ويمكن وصف هذا التركيب بأنه شبكية براهيه المكعبية متمركزة الأوجه. وتكون القاعدة (الأساس) مكونة من أيون صوديوم عند النقطة 0 وأيون كلور عند مركز الخلية المكعبة أي عند $\frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$.

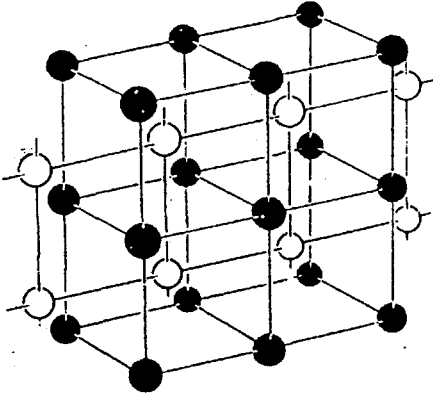
جدول (٧-١)

بعض المركبات التي لها نفس تركيب بلورة كلوريد الصوديوم

البلورة Crystal	a (Å)	البلورة Crystal	a (Å)	البلورة Crystal	a (Å)
LiF	4.20	RbF	5.64	CaS	5.69
LiCl	5.13	RbCl	6.58	CaSe	5.91
LiBr	5.50	RbBr	6.85	CaTe	6.34
Lil	6.00	RbI	7.34	SrO	5.16
NaF	4.62	CsF	6.01	SrS	6.02
NaCl	5.64	AgF	4.92	SrSe	6.23
NaBr	5.97	AgCl	5.55	SrTe	6.47
NaI	6.47	AgBr	5.77	BaO	5.52
KF	5.35	MgO	4.21	BaS	6.39
KCl	6.29	MgS	5.20	BaSe	6.60
KBr	6.60	MgSe	5.45	BaTe	6.99
KI	7.07	CaO	4.81		

٤-٤-١ تركيب بلورة كلوريد السيزيوم CsCl

تتكون بلورة كلوريد السيزيوم هي الأخرى من أعداد متساوية من أيونات السيزيوم وأيونات الكلور. وتتخذ مواقعها عند نقاط شبكة مكعبية متمركزة الجسم بحيث يكون لكل أيون ثمانية جيران من النوع المخالف. ويكون التماثل الانتقالي لهذا التركيب هو تماثل شبكة برافيه المكعبة البسيطة؛ ذات قاعدة مكونة من أيون سيزيوم عند نقطة الأصل 0 وأيون كلور عند مركز المكعب $\frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$ (الشكل ١٣-١)، كما يبين الجدول (٨-١) بعض المركبات التي لها نفس تركيب كلوريد السيزيوم.



شكل (١٣-١)

التركيب البلوري لكلوريد السيزيوم: الكرات السوداء تمثل أحد الأيونين والبيضاء تمثل الآخر وكلتا هما تكونان شبكتين مكعبتين بسيطتين متداخلتين

جدول (٨-١)

بعض المركبات التي لها نفس التركيب البلوري
لكلوريد السيزيوم

البلورة Crystal	a (Å)	البلورة Crystal	a (Å)
CsCl	4.12	TiCl	3.83
CsBr	4.29	TiBr	3.97
CsI	4.57	TII	4.20

٥-٤-١ تركيب بلورة كبريتيد الزنك ZnS

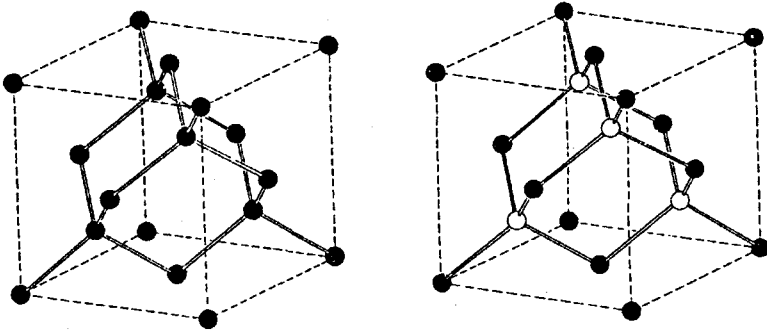
تتكون بلورة كبريتيد الزنك من أيونات الزنك والكبريت وتركيبها البلوري شبيه بالتركيب البلوري للألماس حيث تحتل ذرات الزنك إحدى الشبيكتين متمركزة الأوجه وتحتل ذرات الكبريت الشبيكة الثانية (انظر الشكل ١-١٤). والخلية التقليدية عبارة عن مكعب، وإحداثيات ذرات الزنك فيه هي:

$$0\ 0\ 0, \ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$$

أما إحداثيات ذرات الكبريت فهي:

$$\left(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}, \ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}, \ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}, \ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4} \right)$$

أما الشبيكة الفراغية فهي مكعبية متمركزة الأوجه، وتحتوي الخلية الأساسية التقليدية على أربعة جزيئات حيث يحيط بكل ذرة -وعلى مسافات متساوية- أربع ذرات من النوع المخالف، وتتخذ هذه الذرات مواقع لها عند أركان رباعي الأوجه المنتظم.



شكل (١-١٤)

التركيب البلوري لكبريتيد الزنك وإلى اليسار التركيب البلوري للألماس حيث يبدو الترتيب رباعي الأوجه للروابط

وفيما يلي بعض الأمثلة على مواد لها نفس التركيب البلوري
(الجدول ١-٩):

جدول (١-٩)
بعض المواد التي لها نفس التركيب البلوري
لكبريتيد الزنك

البلورة Crystal	a (Å)	البلورة Crystal	a (Å)
CuF	4.26	CdS	5.82
CuCl	5.41	InAs	6.04
AgI	6.47	InSb	6.46
ZnS	5.41	SiC	4.35
ZnSe	5.65	AIP	5.42

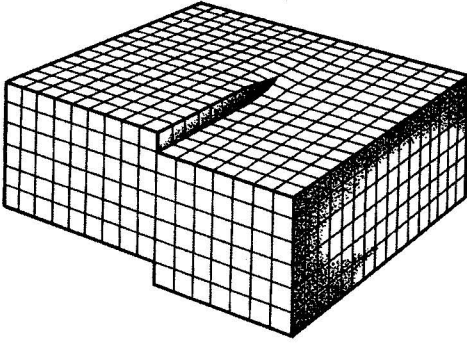
وجدير بالذكر أن هناك صورة بلورية أخرى لتركيب الألماس وكبريتيد الزنك، حيث يكون التركيب البلوري سداسياً، وإن كانت هناك علاقات هندسية بينه وبين التركيب المكعبي.

٥-١ إنماء البلورات

على الرغم من وجود عدد كبير من بلورات المواد الكيميائية والعناصر بشكل طبيعي وعلى صورة بلورات أحادية أو عديدة التبلور، إلا أن الحاجة إلى بلورات ذات مواصفات خاصة قد دعت إلى ظهور علم وتقنية إنماء بلورات داخل المعامل. وتتعدد طرق الحصول على البلورات وذلك بإتمامها من الطور الغازي (أو البخاري) مباشرة، وإما من محاليل ذات تركيز مرتفع وإما من مصهور المواد.

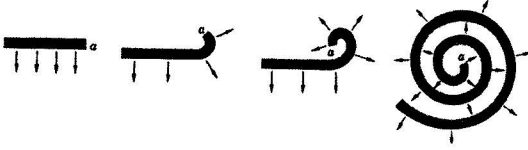
ويساعد على نمو البلورات وجود ما يسمى بالانخلاعات Dislocations حيث يؤدي وجود انخلاعات لولبية إلى جعل نمو البلورة تلقائياً (الشكل ١-١٥) بأسلوب حلزوني. ويلاحظ أن الذرة تلتصق بقوة أكبر إذا كان هناك تنوء هيئته درجة سلم عما إذا التصقت بسطح مستو. ومن هنا لنا أن نتوقع أن كل البلورات

النامية في الطبيعة تقريبا لا بد وأن تحتوى على انخلاعات، وإلا ما أمكن لها أن تنمو.

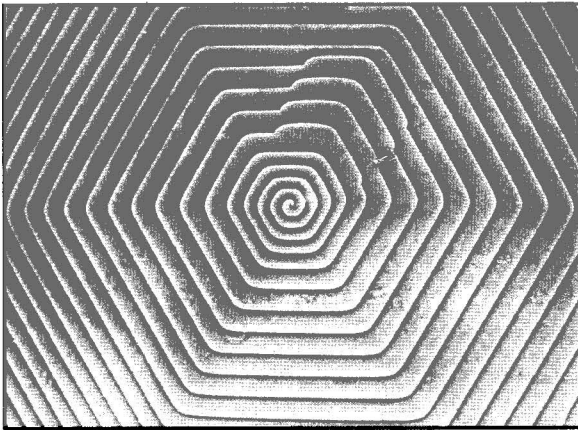


شكل (١٥-١)

كيفية تكون خطوة حلزونية عندما يتقاطع انخلاع لولبي مع سطح البلورة. ويمثل كل مكعب في الشكل أحد الجزيئات



وقد وجد أن هناك أنماطاً من النمو الحلزوني للبلورات في العديد من الحالات. ومن الأمثلة الواضحة على أنماط النمو التي تبدأ من انخلاع لولبي وحيد ما يصوره الشكل (١٦-١).



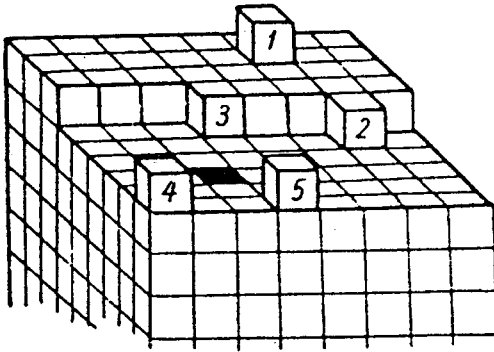
شكل (١٦-١)

نمو حلزوني سداسي على بلورة
كبريتيد السليكون SiC

١-٥-١ إنماء البلورات من المحاليل

عندما تذاب مادة صلبة في سائل ما فإن وجود هذا السائل يؤثر في القوى التي تربط بين ذرات وجزيئات المادة المذابة، وهى قوى كهروستاتيكية فى الأساس. وعندما يصل تركيز المادة المذابة إلى ما فوق التشبع، يصبح من الممكن تولد بذور (أو أجنة) لبلورة عن طريق تبريد المحلول بصورة تدريجية منتظمة. ثم تأخذ البلورة فى النمو حول تلك البذرة. وقد وجد أن البلورات تكون فى حالة اتزان تقريباً مع المحلول أو المصهور أو البخار عندما تكون هذه الأطوار عند درجة تشبع أقل. وإذا كانت العناصر الداخلة فى تركيب الشبيكة البلورية مختلفة القطبية، فإن قوى الترابط تكون هى قوى كولوم. أما القوى المؤثرة بين العناصر ذات القطبية المتشابهة فهى قوى «فان درفالس» وهى أضعف بكثير من القوى التساهمية.

وتبدأ عملية النمو ذاتها أثناء التغيرات الإحصائية بالقرب من سطح البلورة مباشرة حيث توجد هناك بذرة ذات بعدين تأخذ فى النمو لتتكون طبقة سطحية جديدة ذات أبعاد «حرجة». أما إذا كانت أبعاد الأجنة (البذور) غير المتزنة أقل من



شكل (١٧-١)

نموذج مبسط لبلورة ومواقع عناصرها

١- موقع على السطح

٢- داخل السطح

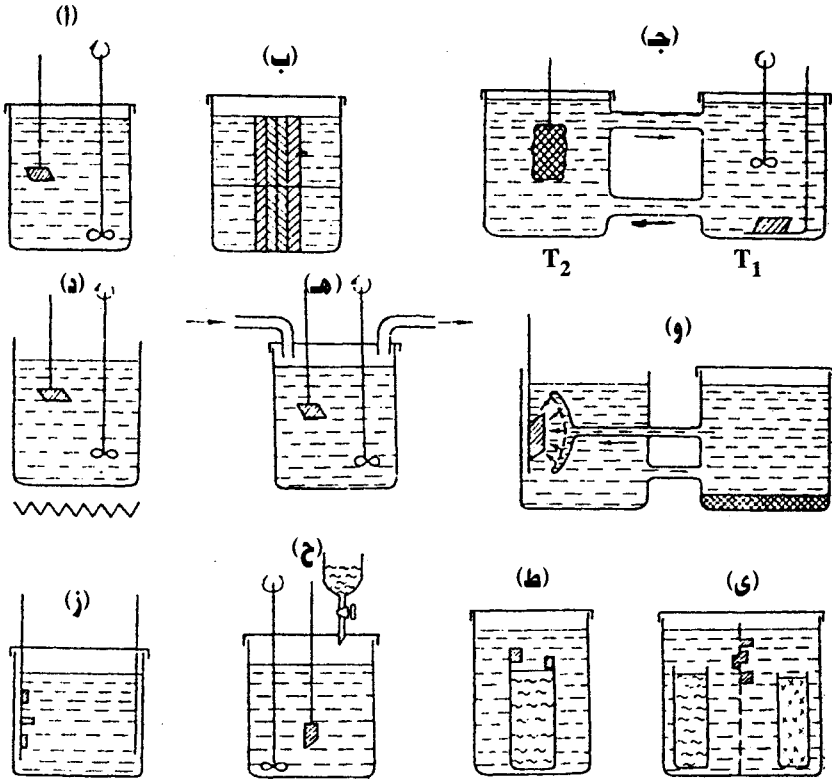
٣- عند ركن على السطح

٤- عند احد الاطراف

٥- على إحدى الحواف

ذلك، فإنها سوف تختفى أى تذوب فى المحلول من جديد. وتنشأ بذلك مواقع للنمو عند حواف الجنين. وهذه المواقع قادرة على تجميع الجسيمات بفضل ظاهرة الانتشار- وتنمية شبكة سطحية من تلك الجسيمات (الشكل ١-١٧) وعندما تكتمل الشبكة السطحية فى بلورة مختلفة القطبية فإن شبكة سطحية جديدة من الأجنة تبدأ فى التكون ويستمر النمو. وتكون إضافة العناصر من حيث أقلها طلباً للطاقة على النحو التالى:

- أ- أن تتم الإضافة عند منتصف سطح الشبكة السطحية.
 ب- أن تتم الإضافة عند حافة شبكة سطحية.
 ج- أن تتم الإضافة عند حافة شبكة ذات إحداثيات (100).
 د- أن تتم الإضافة عند نتوء يمثل بداية سلسلة جديدة.
 هـ- أن تتم الإضافة عند أحد أركان شبكة مستوى مكتمل... وهكذا.



شكل (١-١٨)

عرض لطرق إنماء البلورات من المحاليل

أما فى حالة البلورات متشابهة القطبية فإن تتابع عملية النمو يجرى على النحو التالى :

- أ- أن تتم الإضافة عند نهاية السلسلة .
- ب- ثم عند حافة الشبكة .
- ج- ثم عند ركن الشبكة المستوية المكتملة .
- د - ثم عند منتصف سطح الشبكة المستوية .
- هـ- ثم عند بداية سلسلة . وهكذا .

ويبين الرسم الموضح فى الشكل (١-١٨) عدة طرق معملياً لإنماء البلورات من المحاليل حيث يشير الشكل (أ) إلى طريقة الحصول على محلول فوق مشبع بواسطة خفض المنتظم لدرجة الحرارة . أما الشكل (ب) فيوضح كيفية خفض درجة الحرارة استخدام ألواح هى بمثابة بذور النمو الذى يتم فى قمرات صغيرة . وقد يتم إنشاء فرق فى درجات الحرارة بين وعاء المحلول T_2 ووعاء الإنماء T_1 حيث : $T_2 > T_1$ (الشكل ج)، وقد يتم الإنماء عن طريق البخار البطيء للمذيب (الشكل د)، وقد يستخدم غاز ساخن للمساعدة على البخار (الشكل هـ) .

أما فى الشكل (و) فيتم إمداد البلورة النواة بمحلول مركز مع حفظ تركيز ودرجة حرارة المحلول فى المستودع ثابتين . يتم فى الشكل (ز) ترسيب بلورات فلز ما عن طريق التحليل الكهربائى . إذا كانت المادة الصلبة صعبة الذوبان، فإنه يتم عمل محلول ذى درجة طفيفة من فوق التشبع؛ وذلك بإضافة المكون الفعال قطرة فقطرة (الحالة ح) . وتصور الحالة (ط) انتشار أحد المحلولين فى الآخر، وأخيراً يتم الإنماء عن طريق انتشار أحد المحلولين فى الآخر من خلال محلول محايد مع إمكان استخدام غشاء فاصل (الحالة ي) .

١-٥-٢ إنماء البلورات من المصهور

تتلخص طرق إنماء البلورات من مصهور المواد الصلبة فى ما يلى :

١- تبريد المصهور وذلك بخفض درجة حرارة فرن الصهر بشكل تدريجي منتظم.

٢- غمس البذرة (النواة) الباردة داخل المصهور.

٣- تبريد قاع بوتقة الصهر فيبدأ الإنماء من أسفل لأعلى وقد تعدل هذه الطريقة بوضع بذرة بلورية داخل البوتقة.

٤- إدخال المادة الصلبة المحتواة داخل أنبوبة زجاجية مقفلة في حيز به ميل حرارى (انظر طريقة بريدجمان).

٥- سحب البلورة المتكونة على البذرة أو النواة الباردة ببطء (انظر طريقة تشوخرالسكى).

ونقدم فيما يأتى وصفا لأشهر طريقتين لإنماء البلورات من المصهور.

١-٥-٣ طريقة بريدجمان

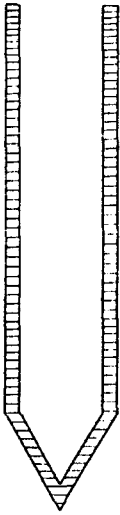
لعل من أبسط طرق إنماء البلورات من المصهور، تلك التى تتلخص فى تسخين المادة إلى درجة حرارة فوق درجة انصهارها؛ ثم ترك المصهور ليبرد، ثم حصر عملية تكون نواة الإنماء فى موقع محدد حيث تنطلق حبيبة واحدة من خلف السطح البينى للسائل والصلب. وعندما يتم مسح السطح البينى بأكمله فإن بلورة أحادية تظهر إلى حيز الوجود وهذا هو أساس طريقة بريدجمان وإن كان هناك أسلوبان لتنفيذها، وهما:

١-٥-٤ النمو الرأسى

ويتم فيه إنماء البلورة إما بخفض البوتقة المحتوية على المادة المنصهرة أو بتحريك المصدر الحرارى (الفرن)، أو بالخفض المستمر لدرجة حرارة الفرن حتى تأخذ المادة المنصهرة فى التجمد بدءا من الطرف السفلى للبوتقة.

وتتيح طريقة بريدجمان الحصول على بلورات ذات أحجام مختلفة، بداية من سيقان رفيعة إلى قضبان يصل قطرها إلى عدة سنتيمترات.

ويوضح الشكل (١-١٩) بوتقة بريدجمان وهى أنبوبة ذات مقطع مستعرض دائرى ولها طرف مدبب مغلق ليساعد على تكون نواة النمو. كما يمكن تطبيق



شكل (١٩-١)

بوتقة بريديمان ذات الطرف المدبب

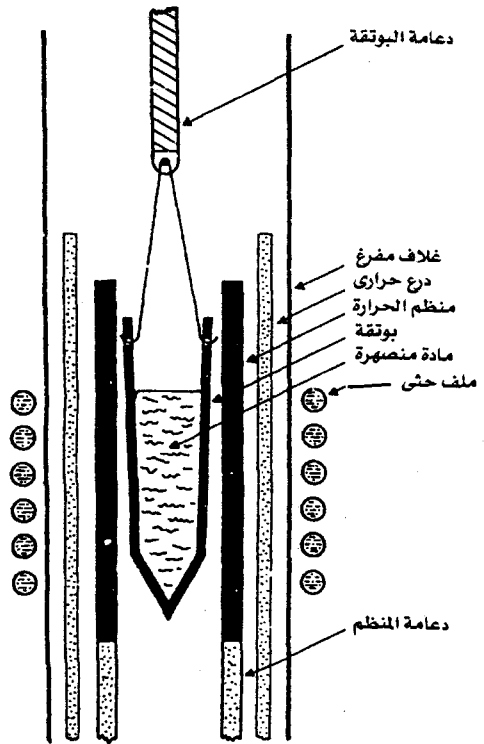
النمو الافقى

من البدائل المتبعة فى تقنية إنماء البلورات بطريقة بريديمان الأساسية أن يتم وضع البوتقة والمصدر الحرارى بحيث يكونان فى مستوى أفقى وعندئذ يصبح متاحا إما تحريك البوتقة أو تحريك المصدر الحرارى أو برمجة مصدر الطاقة الكهربائية لتوفير الميل الحرارى المطلوب.

وكما هو الحال فى النمو الرأسى فإن من المعتاد تحريك الفرن إذا كان التسخين يتم بطريقة المقاومة الكهربائية، وتحريك البوتقة أو القارب عند استعمال التسخين الحثى.

أسلوب بريديمان لإنماء بلورات لها شكل غير أسطوانى؛ حيث أمكن الحصول على بلورات ذات مقطع مربع وبلورات كروية وغيرها.

ويعتمد الأسلوب السائد على حركة البوتقة أو الفرن بدلا من برمجة التحكم فى درجات الحرارة. وهناك أيضا التسخين باستخدام ملف حثى بدلا من الفرن التقليدى، بحيث يمكن تحريك البوتقة داخل الملف بدلا من رفع الملف نفسه والذى يسرى فيه تيار كهربائى مرتفع التردد (انظر الشكل ١-٢٠).



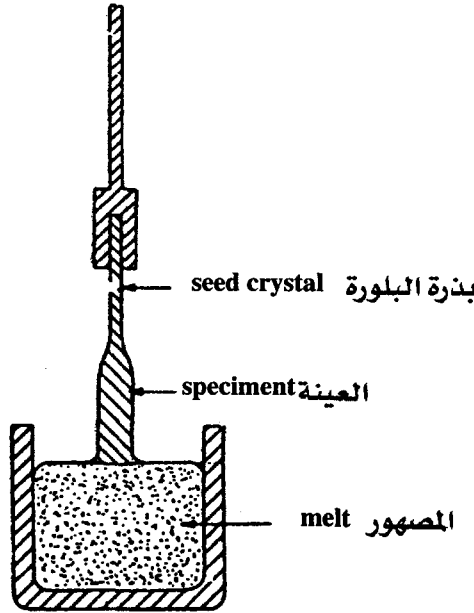
شكل (٢٠-١)

جهاز بريديمان ذو التسخين الحثى

وتنجح هذه الطريقة في إنماء بلورات المواد ذات درجات الانصهار المنخفضة. ويفتقر تركيب البلورات النامية بواسطة الطريقة الأفقية إلى الجودة العالية حيث يزيد السطح الكبير المكشوف من فرصة التلوث من الجو المحيط بالمصهور وكذلك يزيد من فرص تبخر مادة المصهور.

٥-٥-١ طريقة تشوخرالسكى Czocharlsky Method

تتفق هذه الطريقة مع طريقة بريدجمان في أن المادة تصهر في البداية وبدلاً من إنزال المصهور من خلال السطح البيني سائل/صلب فإن المادة المنصهرة يتم سحبها رأسياً إلى أعلى من خلال ذلك السطح البيني؛ ولذلك يطلق على هذه الطريقة أحياناً مصطلح سحب البلورة. ويصور (الشكل ١-٢١) هذه التقنية حيث يتم إنزال بذرة النمو رأسياً لتتلاقى المادة المنصهرة داخل البوتقة إلى أن ينصهر الجزء السفلي من البذرة، وعند التأكد من حدوث التلامس بين البذرة والمصهور فإن البذرة ترفع ببطء إلى أعلى ليبدأ تكون البلورة.



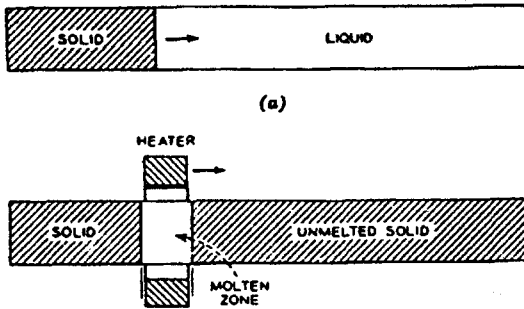
شكل (١-٢١)

تقنية تشوخرالسكى، لإنماء البلورات بطريقة سحبها من المصهور

وتتميز هذه الطريقة بأن السطح البيني لا يلامس البوتقة، وعلى الرغم من أن الأخيرة تحتوى على المادة المنصهرة، إلا أنها لا تستخدم كقالب، كما أن البلورة النامية تكون على درجة عالية من الجودة. وقد أمكن إتمام بلورات خالية تقريبا من العيوب البلورية الشائعة عند اتباع هذا الأسلوب. ومن بين تلك البلورات النحاس والألمنيوم والجرمانيوم والسليكون. ويتوقف قطر البلورة النامية على درجة حرارة المصهور ومعدل سحب البلورة، حيث يقل قطر البلورة عندما يرتفع معدل سحبها من المصهور. كما يقل إذا ارتفعت درجة حرارة المصهور وقد يصاحب عملية السحب دوران كامل للبذرة مما يساعد على قلب المصهور مما يضمن التجانس المستمر.

٦-٥-١ الإنماء من المصهور دون استخدام وعاء

تستند هذه التقنية على الأسلوب المتبع فى تنقية البلورات والمعروف بالتنقية النطاقية أو التكرير النطاقى Zone Refining ويعتمد هذا الأسلوب على التباين فى ذوبانية المادة المذابة فى الطورين الصلب والسائل للمذيب بحيث تؤدي فى النهاية إلى عملية التنقية. ويتم فى هذه العملية صهر جزء من المادة فى منطقة محددة ثم تحريك المنطقة السائلة عبر قضيب من المادة المراد تنقيتها وتنطوى هذه الطريقة على وجود سطحين بينيين (شكل ١-٢٢).



شكل (١-٢٢)
تقنية التنقية (التكرير) النطاقية

وقد أمكن تطبيق هذا الأسلوب لإنماء بلورات نقية وخاصة للفلزات التى لها درجات انصهار مرتفعة وكذلك بعض السبائك.

أسئلة ومسابئلة على الفصل الأول

١- تبلور مادة كلوريد الصوديوم فى النظام المكعبى حيث تحتل أيونات الكلور وأيونات الصوديوم مواقع تبادلية متتابعة. إذا كان الوزن الجزيئى لكلوريد الصوديوم هو 58.5 فما هى المسافة بين أقرب أيونين متجاورين؛ اعتبر كثافة المادة هى 2180 kg/m^3 .

٢- احسب نصف قطر ذرة الحديد $\alpha\text{-Fe}$ التى تبلور فى النظام bcc (مكعبى متمركز الجسم). كثافة الحديد هى 7860 kg/m^3 والوزن الذرى للحديد 55.85.

٣- النظام البلورى للرصاص هو fcc (مكعبى متمركز الأوجه) ونصف قطر ذرة الرصاص هو 0.175 nm. فما هو حجم الخلية الأولية وطول قطر الوجه وقطر الجسم لهذه الخلية؟

٤- إذا كانت الخلية الأولية للألومنيوم من النوع (fcc) وثابت الشبكة لها $a=0.405 \text{ nm}$ ، فكم عدد الخلايا الأولية الموجودة فى إحدى رقائق الألومنيوم التى سمكها 0.005 cm وهى على شكل مربع طول ضلعه 25cm.

٥- يبلغ ثابت الشبكة فى الخلية الأولية للحديد ($\alpha\text{-Fe}$) 0.287 nm أوجد عدد الذرات فى النانومتر المربع فى المستويات (100)، (110)، (111) علماً بأن $\alpha\text{-Fe}$ ذو تركيب مكعبى متمركز الجسم.



الخواص الفيزيائية للبلورات

مقدمة

ترتبط الخواص الفيزيائية للبلورات - في المقام الأول - بطبيعة العناصر الكيميائية الداخلة في تركيب تلك البلورات وبالمواقع التي تشغلها تلك العناصر بالنسبة لبعضها البعض. ويخضع تجلّي خاصية فيزيائية ما في بلورة للروابط بين وحداتها ويمدّى كمال التركيب البلورى.

وإذا استثنينا الوزن النوعى، أو الكثافة، وهو خاصية لا تعتمد على اتجاه القياس، فإن باقى الخواص الأكثر أهمية ذات طابع اتجاهى. فالموصلية الكهربائية -مثلا- تمثل النسبة بين كميتين يمكن قياسهما وهما شدة المجال الكهربائى وكثافة التيار الكهربائى، وتتميز كلتاهما باتجاه ومقدار محددين؛ ولذا تكون الموصلية الكهربائية من الخواص التى تعتمد بالضرورة على اتجاه القياس وعندئذ توصف البلورات بأنها لا أيزوتروبية بالنسبة لهذه الخاصية anisotropic .

وإذا كانت الخواص القياسية، كالكثافة، يمكن أن توصف برقم واحد scalar لا يتغير بتغير الاتجاهات فإن بعض الخواص لا بد وأن توصف بكمية متجهة vector ذات ثلاث

مركبات، كما أن البعض الآخر يوصف بكميات ممتدة Tensors ذات مركبات عديدة. ويمكننا تقسيم تلك الخواص إلى المجموعات التالية.

١- الخواص الميكانيكية (كالصلابة والمرونة وخاصية الانفلاق في مستويات معينة وغيرها).

٢- الخواص الحرارية (كالتوصيل الحرارى والتمدد الحرارى).

٣- الخواص البصرية.

٤- الخواص الكهربائية.

٥- الخواص المغناطيسية.

وذلك إلى جانب خواص أخرى عديدة يصعب حصرها.

وتستخدم البلورات ذات الخواص الفيزيائية المحددة فى مجالات تكنولوجية متعددة. فهناك، مثلا، الألماس الذى يتمتع بصلابة عالية والكورندم (أكسيد الألومنيوم) والمواد الفريتية كالثينيل، والجارنت، والكاربورندم (كبريتيد السليكون) وغيرها من المواد المتوفرة فى الطبيعة أو المصنعة فى المعامل وتستخدم كمواد منعمة للأسطح. هناك أيضا الجرافيت، وله صلابة منخفضة؛ ولذا يستعمل فى صناعة أقلام الرصاص وكمادة تشحيم وفى صناعة الأقطاب الكهربائية. هناك أيضا مادة الميكا الشفافة والكوارتز بما له من خواص كهربائية وبصرية فريدة، ومادة التورمالين المستخدمة فى بعض التطبيقات الإلكترونية، أما السليكون والجرمانيوم فهما أساسيان فى تقنية أشباه الموصلات. وهناك البلورات ذات الخواص البصرية غير الخطية والمستخدمة فى تطبيقات الليزر وغيرها.

٢-١ بعض الأساسيات الرياضية

لا بد فى البداية من التعرف على بعض الكميات الرياضية التى تستعمل لوصف الخواص الفيزيائية للبلورت وهى:

١- الكميات القياسية Scalars

وهى كميات يكفى لتعيينها معرفة مقدارها دون الحاجة لمعرفة اتجاهها. ومن أمثلتها كثافة جسم ما ودرجة حرارته. وطبقا لما ستعرض له لاحقا فإن الكمية القياسية قد تسمى -من منظور عام- كمية ممتدة (أو ممتد) من الرتبة الصفرية.

ب- المتجهات Vectors

وهى الكميات التى تحتاج فى تعريفها إلى وجود مقدار واتجاه. ومن أمثلتها الشائعة القوة وهى تمثل بيانيا بسهم ذى طول محدد ويشير رأس السهم إلى الاتجاه المطلوب.

ومن الأمثلة أيضا. شدة المجال الكهربائى فى نقطة ما وعزم ثنائى القطب المغناطيسى والميل الحرارى فى نقطة ما.

ولكل متجه ثلاث مركبات تتخذ اتجاه محاور الإحداثيات الكارتيزية المتعامدة. وتكتب شدة المجال الكهربائى -مثلا- كما يلي:

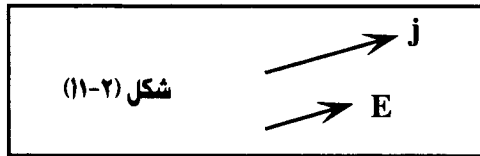
$$\mathbf{E} = [E_1, E_2, E_3]$$

وقد يطلق على المتجه مصطلح كمية ممتدة (أو ممتد) من الرتبة الأولى ويفترض أن يكون القارئ على إلمام بمبادئ تحليل المتجهات البسيطة.

ج- الكميات الممتدة من الرتبة الثانية

عندما يؤثر مجال كهربائى شدته \mathbf{E} على موصل أيزوتروپى (أى لا تعتمد الخاصية فيه على الاتجاه) يخضع لقانون أوم فإن كثافة التيار \mathbf{j} تكون موازية لشدة المجال، ويكون مقدار \mathbf{j} فى تناسب مع مقدار \mathbf{E} أى أن:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad \text{حيث } \sigma \text{ هى الموصلية.} \quad (2-1)$$



فإذا اخترنا محاور الإحداثيات Ox_1 ، Ox_2 ، Ox_3 (وقد تكتب أحيانا Ox ، Oy ، Oz) فإن:

$$\mathbf{E} = [E_1, E_2, E_3] \quad \mathbf{j} = [j_1, j_2, j_3] \quad \text{بحيث:} \quad (2-2)$$

$$j_1 = \sigma E_1 \quad , \quad j_2 = \sigma E_2 \quad , \quad j_3 = \sigma E_3$$

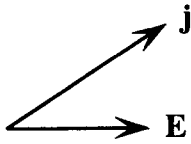
ويختلف الموقف إذا كانت المادة لا أيزتروبية Anisotropic حيث تكتب المعادلة (3-2) على النحو التالي:

$$\left. \begin{aligned} j_1 &= \sigma_{11}E_1 + \sigma_{12}E_2 + \sigma_{13}E_3 \\ j_2 &= \sigma_{21}E_1 + \sigma_{22}E_2 + \sigma_{23}E_3 \\ j_3 &= \sigma_{31}E_1 + \sigma_{32}E_2 + \sigma_{33}E_3 \end{aligned} \right\} \quad (2-3)$$

حيث σ_{11} ، σ_{12} ، ... إلخ ثوابت.

وترتبط كل مركبة من مركبات j خطيا مع مركبات E الثلاث، ومعنى هذا أن j لم تعد موازية لشدة المجال الكهربائي E (الشكل ٢-١ب).

وأصبح لكل من المعاملات σ_{11} ، σ_{12} ، ... إلخ معنى فيزيائيا. فإذا طبق المجال الكهربائي في اتجاه x_1 الشكل (٢-١ب) أي:



شكل (٢-١ب)

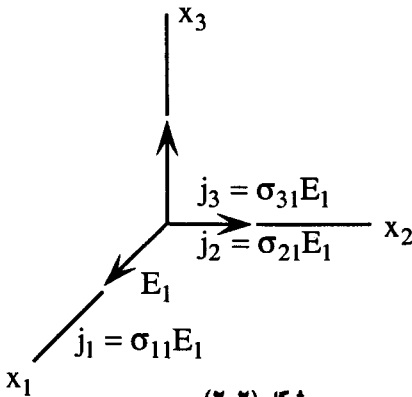
$$E = [E_1, 0, 0]$$

فإن المعادلات (2-3) تصبح:

$$j_1 = \sigma_{11}E_1$$

$$j_2 = \sigma_{21}E_1$$

$$j_3 = \sigma_{31}E_1$$



شكل (٢-٢)

ومعنى هذا أن هناك مركبات لكثافة التيار لا في اتجاه x_1 فحسب وإنما في اتجاه المحاور الأخرى. تُعطى المركبة المباشرة بالمعامل σ_{11} أما المركبتان المستعرضتان فهما σ_{21} ، σ_{31} . والمركبة σ_{23} تعبر -بنفس الطريقة- عن التيار j الموازي للمحور x_2 ، عند تطبيق مجال مواز للمحور x_3 .

وهكذا يتم التعبير عن موصلية البلورة باستخدام تسعة معاملات σ_{11} ، σ_{12} ، ... وتكتب مجتمعة كالتالى :

$$\begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix}$$

ويطلق على هذا التكوين كمية ممتدة أو ممتد Tensor من الرتبة الثانية. والكميات σ_{ij} هى مركبات الكمية الممتدة حيث يشير الحرف الأول (i) إلى الصف الذى تقع فيه المركبة، ويشير الحرف الثانى (j) إلى العمود. وتعرف المركبات σ_{11} ، σ_{22} ، σ_{33} بعناصر قطر الكمية الممتدة.

وهكذا فالكمية الممتدة من الرتبة الصفيرية (الكمية القياسية) تعرف برقم مجرد، أما الكمية الممتدة من الرتبة الأولى فتتميز بثلاثة أرقام أو مركبات ترتبط كل منها بأحد المحاور ويكون الممتد من الرتبة الثانية محتويا على تسعة أرقام أو مركبات يرتبط كل منها بزوج من المحاور. وتكتب الكميات القياسية بدون رقم سفلى مميز هكذا (الكثافة ρ) أما المتجهات فيميزها رمز بجواره رقم سفلى واحد (مثلا E_2) أما مركبات الممتد من الرتبة الثانية فتتميز برقمين سفليين بجوار الرمز (مثلا σ_{12}). أى أن عدد الأرقام السفلية يمكن أن يعتبر مؤشرا على رتبة الكمية الممتدة وامتدادا لهذا الأسلوب يمكننا تعريف الكميات الممتدة من الرتبة الثالثة أو الرابعة أو الأكثر من ذلك.

ويبين الجدول (٢-١) بعض أمثلة الكميات الممتدة من الرتبة الثانية التى ترتبط بين متجهين.

جدول (٢-١)

الخاصية التي يمثلها الممتد	المتجه الذي يمثل المؤثر	المتجه الناتج او المستحث
الموصلية الكهربائية	المجال الكهربائي	كثافة التيار الكهربائي
الموصلية الحرارية	الميل الحرارى (السالب)	كثافة التدفق الحرارى
السماحية	المجال الكهربائي	الإزاحة العزلية
القابلية العزلية	المجال الكهربائي	الاستقطاب
النفاذية	المجال المغناطيسى	الحث المغناطيسى
القابلية المغناطيسية	المجال المغناطيسى	شدة المغنطة

وعلى وجه العموم فإن خاصية ما T تربط بين متجهين $\mathbf{p} = [p_1, p_2, p_3]$ و $\mathbf{q} = [q_1, q_2, q_3]$ ، يمكن أن تكتب هكذا:

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= T_{11}q_1 + T_{12}q_2 + T_{13}q_3 \\ p_2 &= T_{21}q_1 + T_{22}q_2 + T_{23}q_3 \\ p_3 &= T_{31}q_1 + T_{32}q_2 + T_{33}q_3 \end{aligned} \right\} \quad (2-4)$$

والمعاملات T_{11}, T_{12}, \dots هي مكونات الكمية الممتدة من الرتبة الثانية.

$$\left| \begin{array}{ccc} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{array} \right| \quad (2-5)$$

ويمكن كتابة المعادلة (2-4) بصورة موجزة هكذا :

$$p_i = T_{ij} q_j \quad (2-6)$$

حيث : $(i, j = 1, 2, 3)$

المعادلة (2-6) خاصة كما علمنا بالبلورات اللا أيزوتروبية، أما في حالة الأجسام الأيزوتروبية فإنها تصبح:

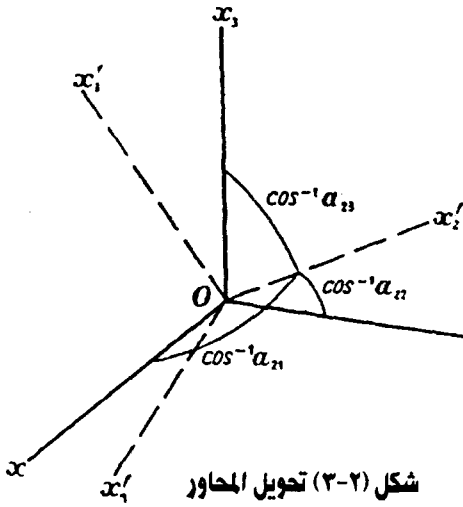
$$p_i = T q_i \quad (2-7)$$

ويكون T مجرد ثابت منفرد.

١-١-٢ تحويل المحاور

Axes Transformation

والمقصود من هذا المصطلح التحول من مجموعة من المحاور المتعامدة إلى مجموعة أخرى تشترك معها في نقطة الأصل وتكون وحدة القياس في اتجاه أى محور هي دائما نفس الوحدة. هب أننا أشرنا إلى المجموعة الأولى بالرموز x_1, x_2, x_3 وإلى الثانية بالرموز x'_1, x'_2, x'_3 (الشكل (٣-٢) فإن العلاقة بين المجموعتين يمكن أن تكتب بدلالة جيوب تمام زوايا الاتجاهات.



الجدول (١-٢)

المحاور القديمة (قبل التحويل)		x_1	x_2	x_2
المحاور الجديدة (بعد التحويل)	x'_1	a_{11}	a_{12}	a_{13}
	x'_2	a_{21}	a_{22}	a_{23}
	x'_3	a_{31}	a_{32}	a_{33}

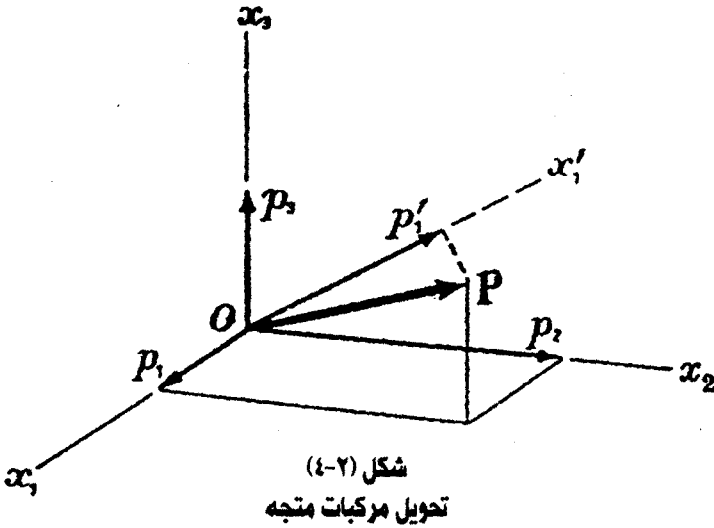
وعلى ذلك تكون جيوب تمام الاتجاهات الخاصة بالمحور x'_2 بالنسبة للمحاور x_1, x_2, x_3 هي: a_{21}, a_{22}, a_{23} وجيوب تمام اتجاهات المحور x_3

بالنسبة للمحاور x_1, x_2, x_3 هي: a_{13}, a_{23}, a_{23} . أى أن الترتيب السفلى الأول يشير إلى المحاور «الجديدة» والثانى إلى «القديمة».

ومن الواضح الآن أن a_{ij} هي جيب تمام الزاوية المحصورة بين المحاور x_i والمحاور x_j . وليست المقادير التسعة مستقلة عن بعضها البعض، وعلى العموم فإن $a_{ij} \neq a_{ji}$.

٢-١-٢ تحويل مركبات المتجهات

هـب أن لدينا متجهها ما \vec{p} وأن مركباته فى اتجاه المحاور x_1, x_2, x_3 هي p_1, p_2, p_3 (الشكل ٤-٢) وأن مركباته فى اتجاه مجموعة أخرى من المحاور x'_1, x'_2, x'_3 هي: p'_1, p'_2, p'_3 .



إن المركبة p'_1 تنتج عن تحليل p_1, p_2, p_3 فى اتجاه x'_1 ، أى:

$$p'_1 = p_1 \cos x'_1 x_1 + p_2 \cos x'_1 x_2 + p_3 \cos x'_1 x_3$$

وعلى ذلك يكون:

$$\left. \begin{aligned} p'_1 &= a_{11}p_1 + a_{12}p_2 + a_{13}p_3 \\ p'_2 &= a_{21}p_1 + a_{22}p_2 + a_{23}p_3 \\ p'_3 &= a_{31}p_1 + a_{32}p_2 + a_{33}p_3 \end{aligned} \right\} (2-8)$$

أو بشكل مختصر :

$$p'_i = a_{ij} p_j \quad (2-9)$$

أما إذا سرنا بطريقة معكوسة؛ أى التعبير عن المركبات «القديمة» بدلالة «الجديدة» فإن :

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= a_{11}p'_1 + a_{12}p'_2 + a_{13}p'_3 \\ p_2 &= a_{21}p'_1 + a_{22}p'_2 + a_{23}p'_3 \\ p_3 &= a_{31}p'_1 + a_{32}p'_2 + a_{33}p'_3 \end{aligned} \right\} (2-10)$$

أو بشكل مختصر :

$$p_i = a_{ji} p'_j \quad (2-11)$$

٢-١-٣ تحويل إحداثيات نقطة ما

تعتبر إحداثيات النقطة (x_1, x_2, x_3) بالنسبة للمحاور Ox_1, Ox_2, Ox_3 هي مركبات المتجه OP (فى الشكل ٢-٤)؛ ولذلك تكون الإحداثيات (x'_1, x'_2, x'_3) بالنسبة للمحاور Ox'_1, Ox'_2, Ox'_3 معطاة بالمعادلة :

$$x'_i = a_{ij} x_j$$

وكذلك :

$$x_i = a_{ji} x'_j$$

٢-١-٤ تحويل مركبات ممتد من الرتبة الثانية

إذا أردنا تحويل مركبات ممتد من الرتبة الثانية من مجموعة محاور «قديمة» (x_3, x_2, x_1) إلى مجموعة محاور جديدة x'_3, x'_2, x'_1 وكانت T_{ij} تربط بين المتجهين p, q فإننا نتبع الخطوات التالية باتجاه الأسهم :

$$p' \rightarrow p \rightarrow q \rightarrow q'$$

أى :

$$p'_i = a_{ik} p_k$$

$$p_k = T_{k\ell} q_\ell$$

$$q_\ell = a_{j\ell} q'_j$$

أو :

$$p'_i = a_{ik} p_k = a_{ik} T_{k\ell} q_\ell = a_{ik} T_{k\ell} a_{j\ell} q'_j$$

$$p'_i = T'_{ij} q'_j$$

وبمقارنة المعادلتين الأخيرتين نجد أن :

$$T'_{ij} = a_{ik} a_{j\ell} T_{k\ell} \quad (2-12)$$

وهذا هو قانون تحويل مركبات الكمية الممتدة (الممتد) من الرتبة الثانية. أما الصورة المعكوسة فهي :

$$T_{ij} = a_{ki} a_{\ell j} T'_{k\ell} \quad (2-13)$$

٢-١-٥ تحويل حاصل ضرب الإحداثيات

لقد وجدنا أن قانون تحويل ممتد من الرتبة الأولى (متجه) هو :

$$p'_i = a_{ij} p_j$$

وهو فى نفس الوقت قانون تحويل إحداثيات نقطة ما :

$$x'_i = a_{ij} x_j$$

ومن ثم فإن قانون تحويل الممتد من الرتبة الثانية هو نفس قانون تحويل حاصل ضرب إحداثيين؛ أى أن: مركبات كمية ممتدة T_{ij} تتحول مثلما يتحول

حاصل الضرب $x_i x_j$. ويبين الجدول التالي (جدول ٢-٢) قوانين تحويل مركبات كميات ممتدة من رتب مختلفة.

جدول (٢-٢)

قانون التحويل		رتبة الممتد
(الجديد، بدلالة القديم)	(القديم، بدلالة الجديد)	
$\phi' = \phi$	$\phi = \phi'$	0
$P'_i = a_{ij} P_j$	$P_i = a_{ji} P'_j$	1
$T'_{ij} = a_{ik} a_{jl} T_{kl}$	$T_{ij} = a_{ki} a_{lj} T'_{kl}$	2
$T'_{ijk} = a_{il} a_{jm} a_{kn} T_{lmn}$	$T_{ijk} = a_{li} a_{mj} a_{nk} T'_{lmn}$	3
$T'_{ijkl} = a_{im} a_{jn} a_{ko} a_{lp} T_{mnop}$	$T_{ijkl} = a_{mi} a_{nj} a_{ok} a_{pl} T'_{mnop}$	4

٢-١-٦ التمثيل البياني للكميات الممتدة

يمكننا جعل الخاصية الفيزيائية شيئاً ملموساً إذا قمنا بعمل التمثيل البياني للكمية الممتدة التي تصف تلك الخاصية. وسنبداً بالنظر في المعادلة:

$$S_{ij} x_i x_j = 1 \quad (2-14)$$

حيث S_{ij} هي نوع من المعاملات. والمعادلة في صورتها المفصلة هي:

$$S_{11}x_1^2 + S_{12}x_1x_2 + S_{13}x_1x_3 + S_{21}x_2x_1 + S_{22}x_2^2 \\ + S_{23}x_2x_3 + S_{31}x_3x_1 + S_{32}x_3x_2 + S_{33}x_3^2 = 1$$

وإذا افترضنا أن $S_{ij} = S_{ji}$ وجمعنا الحدود فإن:

$$S_{11}x_1^2 + S_{22}x_2^2 + S_{33}x_3^2 + 2 S_{23}x_2x_3 \\ + 2 S_{31}x_3x_1 + 2 S_{12}x_1x_2 = 1$$

وهذه -في الواقع- معادلة سطح من الدرجة الثانية (تربيعي) ومسند إلى مركزه كنقطة أصل، وقد يكون هذا السطح -بوجه عام- هو سطح مجسم قطع ناقص أو سطح مجسم قطع زائد. ويمكننا أن نستخدم قوانين تحويل المحاور الآتية:

$$x_i = a_{ki} x'_k \quad , \quad x_j = a_{\ell j} x'_\ell$$

حيث a_{ki} ، $a_{\ell j}$ هي جيوب تمام الاتجاهات الخاصة بالمحاور بعد التحويل x' بالنسبة للمحاور قبل التحويل x .

وعلى هذا تتحول المعادلة (2-7) من مجموعة المحاور x_i إلى مجموعة جديدة x'_i :

$$S_{ij} a_{ki} a_{\ell j} x'_k x'_\ell = 1 \quad \text{أو}$$

$$S'_{k\ell} x'_k x'_\ell = 1$$

$$S'_{k\ell} = a_{ki} a_{\ell j} S_{ij} \quad \text{حيث:}$$

وهذا القانون شبيه بقانون تحويل الكمية الممتدة من الرتبة الثانية:

$$T'_{ij} = a_{ik} a_{j\ell} T_{k\ell} \quad (2-15)$$

$$S_{ij} = S_{ji} \quad \text{ولذلك يمكن أن نكتب:}$$

وعلى هذا يكون السطح الممثل بالمعادلة (2-14) خاصا بالمجسم التربيعي للكمية الممتدة S_{ij} . ومن الخواص المهمة لمثل هذا المجسم امتلاكه لمحاور رئيسية ثلاثة متعامدة فيما بينها. وإذا نسب المجسم إلى تلك المحاور فإن معادلتها تصبح:

$$S_1x_1^2 + S_2x_2^2 + S_3x_3^2 = 1 \quad (2-16)$$

ومثلما يتخذ الجسم أبسط صورة عندما ينسب إلى محاوره الرئيسية فإن أى ممتد متماثل من الرتبة الثانية يمتلك نفس الخاصية.

إذ عندما يتحول المقدار :

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{31} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{23} & S_{33} \end{bmatrix}$$

إلى محاوره الرئيسية فإنه يصبح :

$$\text{وذلك من المعادلة (2-10)} \quad \begin{bmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_2 & 0 \\ 0 & 0 & S_3 \end{bmatrix}$$

والكميات S_1 ، S_2 ، S_3 هي المركبات الرئيسية للممتد $[S_{ij}]$ أو للخاصية التى يمثلها.

٢-٢ علاقة الخواص الفيزيائية بالتمائل البلورى

درسنا فى الأبواب السابقة بعض اعتبارات التماثل البلورى، وكيف أن عناصر التماثل هى التى تحكم تقسيم البلورات إلى طوائف وفئات. على أن الخواص الفيزيائية تتمتع هى الأخرى بنوع من «التمائل» ومن المفيد أن نعلم العلاقة بين تماثل البلورة وتماثل خواصها الفيزيائية، وقد طرح العالم نييمان هذه المسألة وتوصل إلى مبدأ مهم، سمي باسمه وأصبح فى ما بعد حجر الأساس فى مجال فيزياء البلورات.

وينص هذا المبدأ فى إحدى صيغته على أن :

«لا بد وأن تحتوى عناصر تماثل أية خاصية فيزيائية على عناصر التماثل الخاصة بالمجموعة النقطية للبلورة».

وكما نعلم فإن المجموعة النقطية لبلورة ما هي مجموعة عناصر التماثل الماكروسكوبية التي يتمتع بها التركيب البلورى وهى أساس تقسيم البلورات إلى اثنين وثلاثين قسما. ويجب التأكيد هنا على أن مبدأ نييمان لا يقتضى أن تكون عناصر تماثل الخاصية الفيزيائية هي نفس عناصر تماثل البلورة، وإنما يؤكد على أن عناصر تماثل الخاصية يجب أن تشمل عناصر تماثل المجموعة النقطية. أى أن الخواص الفيزيائية تمتلك دائما تماثلا أكبر مما هو لدى المجموعة النقطية. وكمثال على ذلك نجد أن البلورات المكعبية أيزوتروبية بصريا؛ ولهذا كان على الخاصية البصرية أن تكون أيزوتروبية تماما بحيث تحتوى على عناصر تماثل جميع المجموعات النقطية المكعبية. والخواص البصرية لبلورة من المجموعة 3m الثلاثية (مثل بلورة التورمالين)، يمثلها مجسم قطع ناقص دورانى حول المحور الثلاثى الرئيسى، والذي هو المحور البصرى؛ ولهذا المجسم محور ثلاثى رأسى تتقاطع عنده ثلاثة مستويات رأسية، وهى كل عناصر تماثل المجموعة النقطية 3m كما يتطلب مبدأ نييمان. إلا أن المجسم يحتوى بالإضافة إلى ذلك مركز تماثل وعناصر تماثل أخرى ليست ضمن عناصر المجموعة البلورية النقطية.

وقد يحتاج مفهوم تماثل الخاصية الفيزيائية منا مزيدا من التوضيح. الخاصية الفيزيائية تعنى علاقة بين كميات فيزيائية معينة قابلة للقياس، فمرونة بلورة ما - مثلا- هى علاقة بين إجهاد متجانس خارجى وانفعال متجانس من جانب البلورة. وإذا أردنا أن نعرف ما إذا كانت خاصية ما تمتلك عنصر تماثل معين أم لا، فإننا نقوم بقياس تلك الخاصية بالنسبة لمحاور ثابتة أولا، ثم نقوم بالتأثير بعنصر التماثل على جسم البلورة ونعيد القياس مرة أخرى وفى نفس الاتجاهات بالنسبة للمحاور الثابتة، فإذا لم يحدث تغير فى الكميات المقاسة، جاز لنا أن نعتبر أن هذه الخاصية - فى هذه البلورة- تمتلك عنصر التماثل هذا.

وقد ثبت أن الخواص التى تصفها كمية ممتدة من الرتبة الثانية ذات مركز تماثل -أو أنها مركزية التماثل- ولتوضيح هذا، هب أن لدينا المعادلة $p_i = T_{ij}q_j$ ، وأنا قمنا بعكس اتجاهى p ، q . ومعنى هذا أن تتغير إشارات كل المركبات p_i ، q_i بحيث تظل المعادلة السابقة صحيحة لجميع قيم T_{ij} كما سبق، وتظل قيمة الخاصية T_{ij} ثابتة.

٢-٢-١ الكميات الممتدة المتماثلة ومتضادة التماثل

Symmetrical and antisymmetrical quantities

يقال أن كمية ممتدة ما $[T_{ij}]$ متماثلة إذا كان :

$$T_{ij} = T_{ji}$$

والممتد :
$$\begin{bmatrix} 5 & 2 & -3 \\ 2 & 8 & 4 \\ -3 & 4 & 12 \end{bmatrix}$$
 هو ممتد متماثل .

أما الممتد $[T_{ij}]$ فيكون متضاد التماثل إذا كان :

$$T_{ij} = -T_{ji}$$

ويقتضى ذلك أن :

$$T_{11} = T_{22} = T_{33} = 0$$

والممتد :
$$\begin{bmatrix} 0 & -\gamma & \beta \\ \gamma & 0 & -\alpha \\ -\beta & \alpha & 0 \end{bmatrix}$$
 هو ممتد متضاد التماثل .

وتلخيصا لما سبق فإن الخاصية الفيزيائية قد يكون لها تماثل ذاتي وهو التماثل الذي يتجلى مهما كانت البلورة تمتلك من عناصر التماثل أو تفتقر إليها. ونعود فنذكر بأنه طبقا لمبدأ نبيمان: «تمتلك الخاصية من عناصر التماثل أكثر مما لدى البلورة».

٢-٢-٢ اثر التماثل البلورى على الخواص التى يمثلها ممتد من الرتبة الثانية

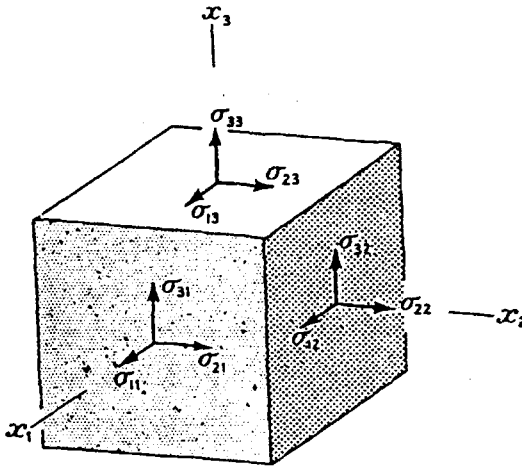
تعتبر المبادئ التى نوقشت صالحة للتطبيق على جميع الخواص الفيزيائية للبلورات، وتتناول فيما يلى الخواص التى يمثلها ممتد من الرتبة الثانية. والذى يمتلك ست مركبات مستقلة إذا كان متماثلا ومنسوبا إلى محاور اختيارية. وإذا كانت البلورة ذات تماثل ما، فإن عدد المركبات المستقلة ينخفض.

ويؤدى اللجوء إلى استخدام الجسم الذى يمثل الخاصية إلى توضيح هذه النقطة. والجسم الذى تحتوى معادلته على عدد من المعاملات المستقلة التى تناظر عدد المركبات المستقلة فى الممتد من الرتبة الثانية له سطح يمثل الخاصية بشكل كامل. بل يكون تماثل السطح مطابقا لتماثل الخاصية تماما. ويلخص الجدول (٣-٢) تأثير تماثل البلورة على الخواص التى يمثلها ممتد من الرتبة الثانية.

٣-٢ الخواص الميكانيكية للبلورات

تتجلى الخواص الميكانيكية للبلورات عندما تتعرض لقوى شد أو ضغط مؤثرة على أحد أوجه البلورة. ولا بد من تحديد اتجاه القوة ومساحة السطح الواقع تحت تأثير تلك القوة، ومن هنا اصطلاح على التعامل مع ما يسمى الإجهاد. ولكى

نيسط هذا المفهوم دعنا نتخيل عنصرا حجميا داخل بلورة تتعرض للإجهاد وليكن هذا العنصر على شكل مكعب طول ضلعه الوحدة (الشكل (٥-٢)) بحيث تكون حواف المكعب موازية لمحاور الإحداثيات Ox_1 ، Ox_2 ، Ox_3 . ويمكننا بهذا تحليل القوى المؤثرة عبر كل وجه من أوجه العنصر الحجمى إلى ثلاث مركبات. ولتكن مركبة القوة المؤثرة فى اتجاه Ox_1 عموديا على



شكل (٥-٢)

القوى المؤثرة على (وجه مكعب الوحدة داخل جسم تحت إجهاد متجانس

جدول (٢-٣)

شكل الممتد	عدد المعاملات المستقلة	طبيعة الجسم الذى يمثل الخاصية واتجاهه	التمائل المميز	النظام البلورى	التصنيف حسب الخواص البصرية
$\begin{bmatrix} S & 0 & 0 \\ 0 & S & 0 \\ 0 & 0 & S \end{bmatrix}$	١	كرة	اربعه محاور ثلاثية الطية	مكعبى	أيزوتروبى Isotropic
$\begin{bmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_1 & 0 \\ 0 & 0 & S_3 \end{bmatrix}$	٢	مجسم دورانى حول محور التماثل الاساسى وهو x_3 (و z)	محور واحد رباعى الطية محور واحد سداسى الطية محور واحد ثلاثى الطية	رباعى سداسى ثلاثى	احادى المحور Uniaxial
$\begin{bmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_2 & 0 \\ 0 & 0 & S_3 \end{bmatrix}$	٣	مجسم عام محاوره $x_3 \cdot x_2 \cdot x_1$ موازية للمحاور ثنائية الطية (x, y, z)	ثلاثة محاور ثنائية الطية ومتعامدة . ولا توجد محاور ذات رتبة اعلى من ذلك	المعبنى المستقيم	ثنائى المحور Biaxial
$\begin{bmatrix} S_{11} & 0 & S_{31} \\ 0 & S_{22} & 0 \\ S_{31} & 0 & S_{33} \end{bmatrix}$	٤	مجسم عام ذو محور واحد (x_2) مواز للمحور ثنائى الطية (y)	محور واحد ثنائى الطية	احادى الميل	ثنائى المحور Biaxial
$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{31} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{23} & S_{33} \end{bmatrix}$	٦	مجسم عام ولا توجد علاقة ثابتة مع المحاور البلورية	مركز للتماثل او بدون مركز للتماثل	ثلاثى الميل	ثنائى المحور Biaxial

الوجه المتعامد مع المحور Ox_j هي T_{ij} ، أى أن القوة المؤثرة باتجاه Ox_1 على الوجه المتعامد مع Ox_2 ستكون T_{12} . وإذا افترضنا أن الإجهاد متجانس، تكون القوى المؤثرة على المكعب عبر الأوجه الثلاثة المقابلة مساوية ومضادة للقوى المبينة فى الشكل السابق. وتسمى المركبات T_{11} ، T_{22} ، T_{33} للإجهاد المركبات المتعامدة، أما الإجهادات T_{12} ، T_{21} ، T_{23} ، T_{32} ، T_{31} ، T_{13} فتسمى المركبات القصية. وتشكل مجموعة المركبات جميعها T_{ij} كمية ممتدة من الرتبة الثانية. وتتخذ المركبة المتعامدة إشارة موجبة إذا كان الإجهاد من نوع الشد، أما الإشارة السالبة فتمثل إجهاد ضغط. وعند الاتزان فإن $T_{23}=T_{32}$ و $T_{31}=T_{13}$ و $T_{12}=T_{21}$ أى $T_{ij}=T_{ji}$ حتى يتحقق شرط عدم دوران الجسم تحت تأثير الإجهاد. والإجهاد بهذه الصفات يمثل ممتدا من الرتبة الثانية كما أنه يكون متماثلا ($T_{ij}=T_{ji}$).

وهناك حالات خاصة للإجهاد:

$$\begin{bmatrix} T & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(١) الإجهاد أحادى المحور T

وهو يحدث عند تعليق ثقل من طرف قضيب أو سلك رأسى طويل ويكون الطرف الآخر مثبتا.

$$\begin{bmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(٢) الإجهاد ثنائى المحور :

وهو الإجهاد الواقع على صفيحة رقيقة تتعرض حوافها لقوى وازدواجات.

(٣) إجهاد ثلاثى المحور: وهو المرادف لمنظومة الإجهادات الأكثر عمومية

$$\begin{bmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_2 & 0 \\ 0 & 0 & T_3 \end{bmatrix}$$

حيث تكون الإجهادات الرئيسية الثلاثة غير صفرية.

(٤) الضغط الهيدروستاتيكي : p

$$\begin{bmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{bmatrix}$$

أو $\delta_{ij} - p$ حيث :

$$\delta_{ij} \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases}$$

(٥) إجهاد قصي صرف وهو حالة خاصة من الإجهاد ثنائي المحور.

$$\begin{bmatrix} -\sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

من المهم الآن أن نشير إلى الفرق بين الكمية الممتدة للإجهاد وجميع الكميات الممتدة التي تصف خواص البلورات، حيث ترتبط الأخيرة ارتباطاً وثيقاً بتمائل البلورة، ولهذا تسمى كميات ممتدة «مادية» Material Tensor في حين تأخذ الكمية الممتدة للإجهاد، وكذا الكمية الممتدة للانفعال (نتناولها لاحقاً) أى اتجاه داخل البلورة مثلما يحدث داخل أى جسم غير بلورى (أو أيزوتروبي) كالزجاج، كما أنها تحدث فى الأجسام البلورية اللاأيزوتروبية، وهى لهذا لا تمثل خاصية فيزيائية وإنما تشبه «القوة» المؤثرة على البلورة كالمجال الكهربائى الذى يمكن تطبيقه فى أى اتجاه اختياري داخل البلورة؛ ولذلك يطلق على هذه الكميات كميات ممتدة «مجالية» Field Tensor.

٢-٣-١ الانفعال Strain

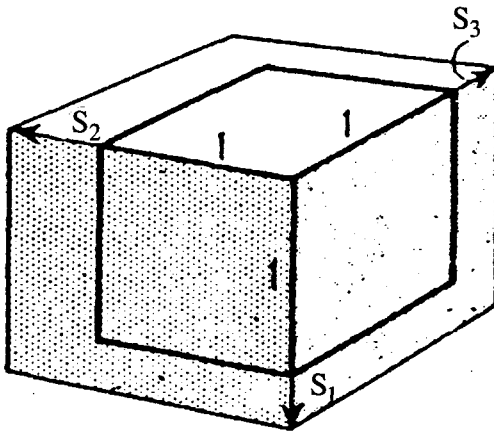
يعرّف الانفعال بأنه النسبة بين التغير الحادث فى أبعاد الجسم والأبعاد الأصلية له إذا تعرض لإجهاد ما. ويتم تمثيل الانفعال بكمية ممتدة (ممتد) متماثلة على الصورة التالية:

$$[S_{ij}] = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{31} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{23} & S_{33} \end{bmatrix}$$

والمركبات القطرية S_{ii} هي التي تمثل الشد أو «انفعال الشد» أما باقى المركبات فهي تمثل «الانفعال القصي».

وكالعادة، يمكن تمثيل مركبات الانفعال بحيث تنسب إلى المحاور الرئيسية، وعندئذ تختفى المركبات القصية وتبقى المركبات القطرية:

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{31} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{23} & S_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_2 & 0 \\ 0 & 0 & S_3 \end{bmatrix}$$



شكل (٦-٢)

الانفعالات العائدة لمكعب الوحدة
في اتجاهات المحاور المتعامدة

ويتضح من الشكل (٦-٢) المعنى الهندسي للانفعالات المتعامدة S_1 ، S_2 ، S_3 ، حيث يمثل مكعب الوحدة الذي تكون حوافه موازية للمحاور الرئيسية. وعندما يحدث الانفعال تظل الحواف متعامدة بينما تتغير أطوالها لتصبح $(1+S_1)$ ، $(1+S_2)$ ، $(1+S_3)$. وهنا ينبغي التأكيد على أن المحاور الرئيسية تكون متعامدة مع بعضها البعض وتظل متعامدة بعد حدوث

الانفعال. ويعطى التغير في حجم هذا المكعب وسنرمز له بالرمز Δ بالعلاقة الآتية:

$$\Delta = (1+S_1)(1+S_2)(1+S_3) - 1 \cong S_1 + S_2 + S_3$$

وقد تم تقريب العلاقة نظرا لأن قيم الانفعالات ضئيلة.

ونؤكد مرة أخرى أن انفعال بلورة ما، ليس من خواصها وإنما هو استجابة لموثر ما. وقد يكون هذا المؤثر إجهادا (ظاهرة المرونة) أو مجالا كهربائيا (ظاهرة البيزوكهربية) .. إلخ، ويمتد الانفعال -مثل ممتد الإجهاد- غير مرتبط بتماثل البلورة.

وقد يحدث الانفعال نتيجة تغير درجة الحرارة (ظاهرة التمدد الحرارى) وعندئذ يكون المؤثر كمية قياسية لا اتجاه لها، أما الانفعال فلا بد أن ينسجم فى هذه الحالة - مع تماثل البلورة.

٢-٣-٢ التمدد الحرارى Thermal Expansion

إذا تعرضت بلورة ما إلى تغير فى درجة الحرارة مقداره ΔT فإن التشوه الحادث يوصف من خلال ممتد الانفعال $[S_{ij}]$ ويتلخص الموقف بالمعادلة:

$$S_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T$$

حيث α_{ij} ثوابت تمثل معاملات التمدد الحرارى، ولما كانت $[S_{ij}]$ كمية ممتدة فإن $[\alpha_{ij}]$ هى الأخرى كمية ممتدة ولها نفس تماثل $[S_{ij}]$ تماما. وعندما نعبر عنها منسوبة إلى المحاور الرئيسية فإن:

$$S_1 = \alpha_1 \Delta T \quad , \quad S_2 = \alpha_2 \Delta T \quad , \quad S_3 = \alpha_3 \Delta T$$

حيث α_1 ، α_2 ، α_3 ، هى معاملات التمدد الرئيسية.

وعلى هذا، إذا رسمنا كرة داخل بلورة ما، فإنها تصبح بعد التمدد مجسم قطع ناقص يمثل مجسم الانفعال، وتناسب محاوره مع $(1+\alpha_1\Delta T)$ ، $(1+\alpha_2\Delta T)$ ، $(1+\alpha_3\Delta T)$ ، أما معامل التمدد الحجمى فهو مجموع معاملات

التمدد $(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$ أو هو بشكل عام α_{zz} وهى كمية لا متغيرة (ثابتة). ويبين الجدول (٤-٢) معاملات التمدد الحرارى لبعض البلورات.

الجدول (٤-٢)
معاملات التمدد الحرارى الرئيسية لبعض البلورات
الوحدة = $10^{-6}(\text{°C})^{-1}$

α_3	α_2	α_1	درجة الحرارة	النظام البلورى	البلورة
29	42	1.6	40°C	احادى الميل	الجبس
10	17	35	40°C	معينى مستقيم	اراجونيت
55		-2	60k	سداسى	الزئبق
65		8	150k		
64		13	300k		
8		13	درجة حرارة الغرفة	ثلاثى	الكوارتز
25		-5.6	40°C	ثلاثى	الكالسيت
9.2		7.1	40°C	رباعى	الروتيل
	16		درجة حرارة الغرفة	مكعبى	النحاس
	0.89		درجة حرارة الغرفة	مكعبى	الانحاس
	40		درجة حرارة الغرفة	مكعبى	كلوريد الصوديوم

٢-٣-٣ القابلية البارامغناطيسية والديامغناطيسية

Paramagnetic and Diamagnetic Susceptibility

من الخواص التى يمكن تمثيلها بكميات ممتدة من الرتبة الثانية خاصيتا القابلية المغناطيسية للمواد البارامغناطيسية والقابلية المغناطيسية للمواد الديامغناطيسية. ومن المقادير الفيزيائية المتعارف عليها:

H شدة المجال المغناطيسى .

I شدة التمغنت (المغنطة)، وهى العزم المغناطيسى لوحدة الحجم من البلورة .

B الحث المغناطيسى أو كثافة التدفق .

وترتبط هذه المتجهات الثلاثة بعلاقة هى :

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{I} \quad (2-17)$$

حيث μ_0 مقدار ثابت يسمى إنفاذية الفراغ وقيمته $\frac{4\pi}{10^7}$ فى نظام MKS للوحدات .

وتتناسب شدة التمغنت طرديا مع شدة المجال فى الكثير من المواد الأيزوتروبية، ما لم تكن شدة المجال كبيرة جدا .

$$\mathbf{I} = \mu_0 \chi \mathbf{H} \quad (2-18)$$

حيث χ هى القابلية المغناطيسية، وهى بلا وحدات، وإن أطلق عليها أحيانا القابلية المغناطيسية الحجمية، إذا ارتبطت **I** بوحدة الحجم وقد تكون χ موجبة الإشارة كما فى حالة المواد البارامغناطيسية أو سالبة فى حالة المواد الديامغناطيسية . كما قد يطلق على القيم العددية للقابلية أسماء مختلفة مثل: القابلية النوعية، أو قابلية وحدة الكتل، أو القابلية الذرية أو الجزيئية $\left(\frac{A\chi}{\rho}\right)$ حيث ρ هى كثافة المادة، **A** الكتلة الذرية أو الجزيئية (الوزن الذرى أو الجزيئى). وإذا دمجتنا المعادلتين (2-17) و(2-18) فإن:

$$\mathbf{B} = (1 + \chi) \mu_0 \mathbf{H} = \mu \mathbf{H} \quad (2-19)$$

حيث:

$$\mu = (1 + \chi) \mu_0 \quad (2-20)$$

والمقدار μ هو إنفاذية المادة. كما يمكن تعريف المقدار:

$$M = \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi$$

وهو ما يعرف بالإنفاذية النسبية للمادة.

ولا تكون I موازية للمجال H بشكل عام في البلورات ولهذا تستبدل بالمعادلة (2-18) المعادلة الآتية:

$$I_i = \mu_0 \chi_{ij} H_j \quad (2-21)$$

حيث χ_{ij} هي مركبات (عناصر) الكمية الممتدة للقابلية المغناطيسية.

وبغض النظر عما إذا كان H ، I متوازيين أم لا ، فإننا نستطيع كتابة المعادلة (3-17) كما يلي:

$$B_i = \mu_0 H_i + I_i \quad (2-22)$$

$$\begin{aligned} B_i &= \mu_0 (H_i + \chi_{ij} H_j) \\ &= \mu_0 (\delta_{ij} + \chi_{ij}) H_j \end{aligned}$$

(وتكون $\delta_{ij} = 0$ عندما $i \neq j$ ، $\delta_{ij} = 1$ عندما $i = j$)

وعلى هذا فإن :

$$B_i = \mu_{ij} H_j \quad (2-23)$$

و

$$\mu_{ij} = \mu_0 (\delta_{ij} + \chi_{ij}) \quad (2-24)$$

وتصبح μ_{ij} كمية ممتدة من الرتبة الثانية.

وهذه المعادلة هي التي تناظر المعادلة (2-20) ولكن في حالة البلورات ويمكن

كتابتها بالتفصيل على النحو التالي:

$$\begin{bmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \mu_{13} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \mu_{23} \\ \mu_{31} & \mu_{32} & \mu_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mu_0(1+\chi_{11}) & \mu_0\chi_{12} & \mu_0\chi_{13} \\ \mu_0\chi_{21} & \mu_0(1+\chi_{22}) & \mu_0\chi_{23} \\ \mu_0\chi_{31} & \mu_0\chi_{32} & \mu_0(1+\chi_{33}) \end{bmatrix}$$

وتمتد الإنفاذية من الرتبة الثانية متمائل، أى أن:

$$\mu_{ij} = \mu_{ji} \quad \text{وكذلك الممتد } [\chi_{ij}] .$$

ولذلك يمكن إسناد كل منهما إلى المحاور الرئيسية. وإذا طبق المجال \mathbf{H} فى اتجاه أى من المحاور الثلاثة المتعامدة فإن \mathbf{H} , \mathbf{I} , \mathbf{B} تكون كلها متوازية مثلما هى الحال فى المواد الأيزوتروبية. ومثال ذلك إذا كان \mathbf{H} مطبقا باتجاه محور رئيسى Ox_1 فإن:

$$\mathbf{I} = \mu_0 \chi_1 \mathbf{H} \quad , \quad \mathbf{B} = \mu_1 \mathbf{H}$$

$$\mu_1 = \mu_0 (1 + \chi_1)$$

وتتحدد قابلية البلورة تماما بمقادير واتجاهات القابليات الثلاث الرئيسية χ_1 , χ_2 , χ_3 وهى تخضع بطبيعة الحال لأية قيود يفرضها تماثل البلورة. (انظر الجدول ٢-٣).

القوة المؤثرة على بلورة فى مجال مغناطيسى غير منتظم:

إذا وجدت بلورة فى مجال مغناطيسى غير منتظم فإنها تكون تحت تأثير قوة تعتمد على الطبيعة المغناطيسية للبلورة وعلى شدة المجال المغناطيسى. وقد أمكن الاستفادة من هذه الظاهرة فى تعيين مقدار وإشارة القابلية المغناطيسية للبلورات؛ ولكى نتناول هذه المسألة بالتفصيل علينا أن نحلل هذه القوة.

هـب أن ثنائى قطب مغناطيسى شدته \mathbf{M} قد وضع فى مجال مغناطيسى غير منتظم ولتكن شدة أحد القطبين (m) وشدة الآخر ($-m$) وتفصل القطبين مسافة l . ومركبة المجال المغناطيسى (i) المؤثرة على القطب الموجب ستكون أكبر من المركبة (i) المؤثرة على القطب السالب بالمقدار:

$$\frac{\partial H_i}{\partial x_j} l_j$$

حيث H_i هي شدة المجال المغناطيسى الناشئ عن مصادر خارج ثنائى القطب. أما مركبة القوة i المؤثرة على ثنائى القطب فهى:

$$F_i = m \frac{\partial H_i}{\partial x_j} \ell_j = M_j \frac{\partial H_i}{\partial x_j} \quad (2-25)$$

وتظل هذه العلاقة قائمة بغض النظر عما إذا كان ثنائى القطب من النوع الدائم (مغناطيس دائم) أو كان مستحثا من جانب المجال نفسه وإذا وضع حجم صغير v من مادة بارامغناطيسية أو ديامغناطيسية فى مجال غير منتظم فإن القوة المؤثرة عليه ستكون:

$$F_i = v I_j \frac{\partial H_i}{\partial x_j} \quad (2-26)$$

$$= v \mu_0 \chi_{jk} H_k \frac{\partial H_i}{\partial x_j} \quad (2-27)$$

(مع إهمال المجال الناشئ عن البلورة نفسها).

وحيث إن $\text{curl } \mathbf{H} = 0$ و $\chi_{jk} = \chi_{kj}$ فإن :

$$F_i = v \mu_0 \chi_{jk} H_k \frac{\partial H_j}{\partial x_i} \quad (2-28)$$

$$= \frac{1}{2} v \mu_0 \chi_{jk} \frac{\partial}{\partial x_i} (H_j H_k) \quad (2-29)$$

افتراض الآن - كحالة خاصة - أن البلورة وضعت فى مجال بحيث يؤثر فى اتجاه مواز لأحد الاتجاهات الرئيسية للقابلية ولكن Ox_1 . عندئذ يكون $H_2 = H_3 = 0$ ، أما مركبات القوة - طبقا للمعادلة (2-28) فتكون:

$$\left. \begin{aligned} F_1 &= \nu \mu_0 \chi_1 H_1 \frac{\partial H_1}{\partial x_1} \\ F_2 &= \nu \mu_0 \chi_1 H_1 \frac{\partial H_1}{\partial x_2} \\ \text{أو} \quad F_3 &= \nu \mu_0 \chi_1 H_1 \frac{\partial H_1}{\partial x_3} \end{aligned} \right\} \quad (2-30)$$

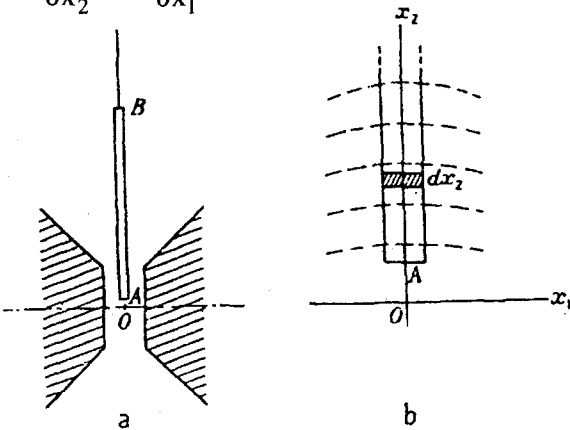
$$F = \frac{1}{2} \nu \mu_0 \chi \text{ grad} (H^2) \quad (2-31)$$

وتعنى هذه المعادلة أن اتجاه القوة فى هذه الحالة هو اتجاه أعظم تغير فى H^2 .
وتعتبر هذه النتيجة صحيحة أيضا فى حالة الأجسام الأيزوتروبية.

فإن كانت χ_1 موجبة فى الاتجاه Ox_1 (أى أن المادة بارامغناطيسية) فإن البلورة ستجذب نحو أقوى جزء من المجال، أما إن كان Ox_1 هو اتجاه ديامغناطيسى فإن البلورة ستميل إلى الحركة نحو أضعف جزء من المجال.

وتستعمل القوة الناشئة فى المجال غير المنتظم - كما ذكرنا فى البداية - لقياس القابلية χ حيث يعلق قضيب رفيع من البلورة رأسيا بحيث يكون طرفه السفلى A بالقرب من منتصف المجال بين القطبين المسطحين لمغناطيس كهربائى، بينما يكون طرفه العلوى B خارج الفجوة التى بين الوجهين الشكل (٢-٧) وبالنظر إلى الشكل (٢-٧) نجد أن x_1 يكون موازيا للمجال المغناطيسى، أما المركبتان الأخرى

$H_2 = H_3 = 0$ باتجاه Ox_2 ، وتكون المشتقتان غير الصفريتين هما $\frac{\partial H_1}{\partial x_2} = \frac{\partial H_2}{\partial x_1}$



شكل (٧-٢)
رسم توضيحي لطريقة قياس
القابلية المغناطيسية

وتكون مركبات القوة المؤثرة على كل عنصر حجم صغير dV من البلورة

هي:

$$dF_1 = dV \mu_0 \chi_{21} H_1 \left(\frac{\partial H_2}{\partial x_1} \right)$$

$$dF_2 = dV \mu_0 \chi_{11} H_1 \left(\frac{\partial H_1}{\partial x_2} \right)$$

$$dF_3 = 0$$

وإذا عبرنا عن عنصر الحجم بالعلاقة:

$dV = a dx_2$ حيث "a" مساحة المقطع المستعرض للقضيب، فإن:

$$F_1 = \mu_0 \int_A^B a \chi_{21} H_1 \left(\frac{\partial H_1}{\partial x_2} \right) dx_2$$

$$F_2 = \mu_0 \int_A^B a \chi_{11} H_1 \left(\frac{\partial H_1}{\partial x_2} \right) dx_2$$

$$F_3 = 0$$

وبإجراء بعض التبسيط فإن:

$$F_1 = \mu_0 \int_A^B a \chi_{21} H_1 dH_1$$

$$= -\frac{1}{2} \mu_0 a \chi_{21} H_0^2 \quad (2-32)$$

وبالمثل

$$F_2 = -\frac{1}{2} \mu_0 a \chi_{11} H_0^2 \quad (2-33)$$

حيث H_0 هو المجال عند النقطة A.

وتشير العلامة السالبة في العلاقة الأخيرة إلى أنه إذا كانت χ_{11} موجبة (مادة بارامغناطيسية) فإن اتجاه مركبة القوة هذه تكون إلى أسفل، ولكي نعين مقدار χ_{11} فإننا نعاذل F_2 ، وذلك بتعليق العينة في كفة ميزان ونضع في الكفة الأخرى الأثقال المناسبة التي تتزن مع F_2 .

٢-٣-٤ الاستقطاب الكهربائي والخواص العزلية Electric Polarization

هناك تشابه شكلي محض بين الاستقطاب الكهربائي في البلورات العازلة والتمغنت أو المغمطة في البلورات البارامغناطيسية، فالعلاقة بين الاستقطاب P وشدة المجال الكهربائي E في المواد الأيزوتروبية علاقة تناسب طردي:

$$P = k_0 \chi E \quad (2-34)$$

بشرط ألا يكون المجال كبيرا، χ هي القابلية الكهربائية والاستقطاب - كما هو معلوم - هو العزم الكهربائي لوحدة الحجم من البلورة. كما ترتبط الإزاحة الكهربائية D بشدة المجال الكهربائي E بالعلاقة:

$$D = k E \quad (2-35)$$

حيث $k = k_0(1 + \chi)$ هي السماحية وغالبا ما تنسب إلى سماحية الفراغ k_0 ؛

$$K = \frac{k}{k_0} \quad (2-36)$$

وتسمى هذه النسبة السماحية النسبية أو ثابت العزل فإذا انتقلنا إلى المواد اللاأيزوتروبية (أي معظم البلورات) فإن:

$$P_i = k_0 \chi_{ij} E_j \quad (2-37)$$

حيث χ_{ij} ممتد من الرتبة الثانية ويسمى ممتد القابلية الكهربائية. كما أن:

$$D_i = k_{ij} E_j \quad (2-38)$$

حيث k_{ij} هو ممتد السماحية . والعلاقة بين القابلية والسماحية هي :

$$k_{ij} = k_0 (\delta_{ij} + \chi_{ij})$$

ويصبح ثابت العزل :

$$K_{ij} = \frac{k_{ij}}{k_0} \quad (2-39)$$

وقد ثبت من اعتبارات الطاقة أن :

$$k_{ij} = k_{ji}$$

ومن ثم ،

$$K_{ij} = K_{ji} \quad \text{و} \quad \chi_{ij} = \chi_{ji}$$

ويمكننا نسبة كل من هذه الكميات إلى المحاور الرئيسية المشتركة لها وعندئذ تصبح العلاقة بين مركباتها الرئيسية هي :

$$k_1 = k_0 K_1 \quad \text{إلخ} \dots \dots \dots$$

$$\chi_1 = K_1 - 1 \quad \text{و} \quad \text{إلخ} \dots \dots \dots$$

وتعتمد مقادير واتجاهات هذه الكميات على تردد المجال الكهربائي المستخدم في قياسها، كما أنها تخضع لاعتبارات تماثل البلورات كما ورد في الجدول (٢-٣) . ويحتوي الجدول (٢-٥) على قيم ثابت العزل لبعض البلورات .

الجدول (٢-٥)
ثوابت العازل لبعض البلورات

التردد (هرتز)	K_2	K_1	K_1	النظام البلورى	البلورة
3×10^8	5.0	5.1	9.9	احادى الميل	الجبس
4×10^8	6.6	7.7	9.8	معينى مستقيم	اراجونيت
$50 \rightarrow \times 10^6$	4.6	4.5		ثلاثى	الكوارتز
4×10^8	8.0	8.5		ثلاثى	الكالسيت
4×10^8	173	89		رباعى	الروتيل
2×10^5	6.3			مكعبى	كلوريد السيزيوم
2×10^5	5.6			مكعبى	كلوريد الصوديوم

٢-٣-٥ الخاصية البيروكهربية Pyroelectricity

تتمتع بعض البلورات بخاصية تكوّن استقطاب كهربائى بها عندما يحدث تغير فى درجة حرارتها، ومن ناحية أخرى، إذا وجد بالبلورة استقطاب تلقائى فإنه يتغير بتغير درجة حرارتها. وتسمى هذه الظاهرة بالبيروكهربية Pyroelectricity. ونظرا لاحتواء البلورات الحقيقية على شوائب وعيوب تركيبية فإن هذا الاستقطاب يتلاشى بمجرد تكونه.

ويتم رصد هذه الظاهرة عن طريق تسخين البلورة بانتظام وملاحظة التغير فى قيمة الاستقطاب، وقد يتم ذلك بأسلوبين: فإما أن نحتفظ بشكل البلورة وأبعادها ثابتة أثناء التسخين، أو أن يُسمح للبلورة بالتمدد الحرارى فى سهولة. ويختلف مقدار

الظاهرة الكهربية فى الحالتين . فعندما تكون البلورة مكبلة - لا يتغير حجمها - فإن الظاهرة تسمى البيروكهربية الأولية، أما إذا كانت البلورة حرة فى أن تتمدد- وهذا أيسر من الناحية العملية- فإن تأثيرا إضافيا يحدث وهو ما يطلق عليه البيروكهربية الثانوية، وعندئذ فإن ما يتم قياسه هو مجموع التأثيرين: الأولى والثانوى، والأخير ناشئ عن ظاهرة الكهربية الإجهادية (البيزوكهربية Piezoelectricity).

هب أن تغيرا طفيفا فى درجة الحرارة ΔT قد حدث بشكل منتظم خلال البلورة مما تسبب فى إحداث تغير فى متجه الاستقطاب مقداره ΔP_i بحيث:

$$\Delta P_i = p_i \Delta T \quad (2-40)$$

حيث p_i هى المعاملات البيروكهربية، وهى مركبات المتجه \mathbf{p} الذى يعتبر مثلا على خاصية بلورية يصفها متجه.

وطبقا لمبدأ «نييمان» فإن \mathbf{p} لا بد وأن يتواءم مع مجموعة التماثل النقطية للبلورة؛ أى أن الظاهرة البيروكهربية لا يمكن أن تظهر فى بلورة لها مركز تماثل - مثلا - كما أن العزم البيروكهبرى لن يتخذ سوى اتجاه فريد داخل البلورة بحيث لا يتكرر بأى عملية من عمليات التماثل البلورية.

وينحصر ظهور هذه الظاهرة فى بلورات النظم الآتية:

١ - النظام ثلاثى الميل: فى الفئة 1 حيث لا توجد أية قيود على اتجاه \mathbf{p} : (P_1, P_2, P_3) .

٢ - النظام أحادى الميل: حيث يكون x_2 موازيا للمحور الثنائى سواء كان دورانيا أو انعكاسيا.

الفئة 2: حيث يكون \mathbf{p} موازيا للمحور الثنائى $(0, p, 0)$.

الفئة m: يتخذ \mathbf{p} أى اتجاه فى المستوى m $(p_1, 0, p_3)$.

٣ - النظام المعينى القائم: حيث تكون المحاور x_1, x_2, x_3 موازية للمحاور البلورية x, y, z على الترتيب:

الفئة $mm2$: حيث يكون \mathbf{p} موازيا للمحور الثنائى $(0, 0, p)$.

الفئة 222: $(0, 0, 0)$ أى أن $p = 0$.

٤ - النظام الرباعي والثلاثي والسداسي: حيث يكون x_3 موازيا z الفئات 4، 4m، 3، 3m، 6، 6mm حيث يكون p موازيا للمحاور 4 أو 3 أو 6 : (0,0,p).

الفئات 4، 42m، 422، 32، 6، 6m2 : (0,0,0) أى أن $p = 0$.

٥ - النظام المكعبى:

الفئات 23، 43m، 432 : (0, 0, 0) أى أن $p = 0$

نستخلص من هذا أن هناك عشر فئات تتجلى فيها الظاهرة البيروكهربية وهى:

1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm

وهى الفئات المعروفة باسم الفئات القطبية.

مثال عددي:

تتسمى بلورة التورمالين إلى الفئة الثلاثية 3m وهى من أشهر البلورات البيروكهربية. وتبلغ قيمة p عند درجة حرارة الغرفة $p = 1.2 \text{ cgs esu}$ لكل درجة، وهذا المقدار هو مجموع التأثيرين الأولى والثانوى. أما بوحدات mks فالمقدار هو:

$$p = 1.2 \left(\frac{1}{3} \times 10^{-5} \right) = 4.0 \times 10^{-6} \text{ Coul.m}^{-2} (\text{°C})^{-1}$$

وسنحسب شدة المجال الكهربائى الذى يحدث نفس الاستقطاب الناشئ عن ارتفاع درجة الحرارة بمقدار درجة واحدة.

مما سبق نجد أن الاستقطاب هو :

$$P = 4.0 \times 10^{-6} \text{ Coul.m}^{-2}$$

باتجاه المحور الثلاثى. فإذا كان ثابت العازل الرئيسى للتورمالين باتجاه المحور

البلورى الثلاثى هو $K_3 = 7.1$ فإن السماحية χ_3 :

$$\chi_3 = K_3 - 1 = 6.1$$

ومن ثم يكون المجال المطلوب فى اتجاه يوازى x_3 داخل البلورة هو :

$$\begin{aligned} E_3 &= \frac{P}{k_0 x_3} = \frac{4.0 \times 10^{-6}}{8.85 \times 10^{-12} \times 6.1} \\ &= 7.4 \times 10^4 \text{ volt/m} \\ &= 740 \text{ volt/cm} \end{aligned}$$

وهناك مجموعة أخرى من البلورات تسمى بلورات فروكهربية، وهى بلورات بيروكهربية إلا أنها تتميز بإمكان عكس الاستقطاب فيها عند تطبيق مجال كهربائى مناسب. وتخرج دراسة البلورات الفروكهربية وخواصها عن إطار هذا الباب.

٢-٣-٦ الخاصية البيزوكهربية (الكهربية الإجمادية) Piezoelectricity

عندما تتعرض بعض البلورات لإجهاد ميكانيكى ما، فإن عزمها كهربيا يتكون بها، بحيث يتناسب مقداره مع الإجهاد، وقد سمي هذا التأثير بظاهرة البيزوكهربية المباشرة؛ فإذا طبق إجهاد شد - مثلا - باتجاه أحد المحاور ثنائية الطية فى بلورة كوارتز (من الفئة 32)، فإن مقدار العزم الكهربائى لوحدة الحجم أو الاستقطاب هو:

$$P = d T \quad (2-41)$$

حيث d - هو معامل البيزوكهربية، و T هو إجهاد الشد.

وكما هو واضح فإن تغير الإجهاد من شد إلى ضغط يؤدي إلى تغير إشارة الاستقطاب .

لقد رأينا أن الإجهاد الميكانيكى يتمثل بكمية ممتدة من الرتبة الثانية، تحتوى على تسع مركبات؛ وأن الاستقطاب يتمثل بمتجه ذى ثلاث مركبات؛ وعلى ذلك فإن المعادلة (2-41) يمكن كتابتها بالنسبة للبلورات اللائزوتروبية على النحو التالى:

$$\begin{aligned}
 P_1 = & d_{111} T_{11} + d_{112} T_{12} + d_{113} T_{13} + \\
 & + d_{121} T_{21} + d_{122} T_{22} + d_{123} T_{23} + \\
 & + d_{131} T_{31} + d_{132} T_{32} + d_{133} T_{33}
 \end{aligned} \quad (2-42)$$

حيث d_{ijk} هي معاملات البيزوكهربية. ويمكننا كتابة معادلتى P_2 و P_3 بنفس الطريقة وعند دمج المعادلات الثلاثة معاً نجد أن:

$$P_i = d_{ijk} T_{jk} \quad (2-43)$$

حيث تتراوح k, j, i من 1 إلى 3.

يلاحظ أن المعاملات d_{ijk} يمثلها ممتد من الرتبة الثالثة.

إذا افترضنا - مثلاً - أن إجهاد شد أحادى المحور T_{11} قد طبق على بلورة بيروكهربية، فتكون النتيجة تكون استقطاب يعطى بالعلاقات:

$$P_1 = d_{111} T_{11} \quad , P_2 = d_{211} T_{11} \quad , P_3 = d_{311} T_{11}$$

فإذا استطعنا قياس P_3, P_2, P_1 لأمكن تعيين $d_{311}, d_{211}, d_{111}$.

تحتوى الكميات الممتدة من الرتبة الثالثة على ثمانى عشرة مركبة. إذا اعتبرنا أن ممتد الإجهاد متماثل؛ وقانون تحويلها من مجموعة محاور إلى مجموعة أخرى هو:

$$d'_{ijk} = a_{il} a_{jm} a_{kn} d_{lmn} \quad (2-44)$$

وأحياناً نلجأ إلى استبدال الأرقام الثلاثة التى تلحق بالمعاملات بأسلوب المصفوفات على النحو التالى:

أسلوب الممتد 11 22 33 13, 32 12, 21

أسلوب المصفوفة 1 2 3 4 5 6

وعندئذ يصبح ممتد الإجهاد على الصورة التالية:

$$\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{31} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{23} & T_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} T_1 & T_6 & T_5 \\ T_6 & T_2 & T_4 \\ T_5 & T_4 & T_3 \end{bmatrix}$$

أما ممتد المعاملات البيزوكهرية فيكتب هكذا:

$$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}$$

٢-٣-٧ الظاهرة البيزوكهرية العكسية

عند تطبيق مجال كهربائي على بلورة بيذوكهرية فإن أبعادها تتغير تغيرا طفيفا فيما يسمى بالظاهرة البيزوكهرية العكسية. وقد ثبت أن هناك علاقة خطية بين المجال الكهربائي E_i ومركبات ممتد الانفعال S_{ij} . . ومن المثير أن المعاملات التي تربط بين المجال والانفعال في هذا الأثر هي نفس المعاملات البيزوكهرية التي مرت بنا في الظاهرة المباشرة ولكي نتذكر، فإن الأثر المباشر يوصف بالعلاقة:

$$P_i = d_{ijk} T_{jk}$$

أما الأثر العكسي فيبدو على الصورة:

$$S_{jk} = d_{ijk} E_i$$

وقد نجمع الأثرين في معادلة واحدة هكذا:

		S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
	\rightarrow	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
E_1	P_1	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}
E_2	P_2	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}
E_3	P_3	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}

أى أن لدينا 18 معاملا منها 15 معاملا مستقلا نظرا للتماثل $d_{ijk} = d_{ikj}$. وكما يقلص تماثل الخاصية من عدد المعاملات المستقلة فإن تماثل البلورة يؤدي إلى تقليص آخر لعدد المعاملات المستقلة. ومن أهم نتائج هذا أن البلورات التي لها مركز تماثل لا تتجلى فيها ظاهرة البيزوكهربية. ولنأخذ مثالا على هذه العمليات من بلورة الكوارتز يمينى اليد حيث يؤثر تماثل البلورة فيختصر ممتد المعاملات البيزوكهربية ليصبح:

$$\begin{pmatrix} -2.3 & 2.3 & 0 & -0.67 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.67 & 4.6 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times 10^{-12} \text{ MKS units}$$

مثال عددي

هب أن إجهاد ضغط مقداره 1 kg/cm^2 (أو $\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \times 9.81 \times 10^4$) قد طبق باتجاه المحور الثنائي لبلورة كوارتز يمينية اليد، فيكون الاستقطاب الناتج هو:

$$\begin{aligned} P_1 &= d_{11} T_1 (-2.3 \times 10^{-12}) \times (-9.81 \times 10^4) \\ &= 2.3 \times 10^{-7} \text{ Coul m}^{-2} \end{aligned}$$

أما إذا طبق على نفس البلورة مجال كهربائي مقداره 100 V/cm (أو 10^4 V/m) باتجاه المحور الثنائي x_1 فإن الانفعال الناشئ بامتداد هذا المحور سيكون انكماشيا ويعطى بالعلاقة:

$$S_1 = d_{11} E_1 = -2.3 \times 10^{-12} \times 10^4 = -2.3 \times 10^{-8}$$

أى أن هذا المجال سينشئ استطالة بامتداد x_2 وقصا حول x_1 :

$$S_2 = d_{12} E_1 = -d_{11} E_1 = 2.3 \times 10^{-8}$$

$$S_4 = d^{14} E_1 = -0.67 \times 10^{-8}$$

٢-٣-٨ الخواص البصرية للبلورات

يختلف سلوك البلورات عند مرور الضوء من خلالها تبعاً لتمائلها. ومن أهم الظواهر المرتبطة بهذا السلوك ظاهرة الانكسار المزدوج Birefringence. وقد يكون هذا الانكسار المزدوج طبيعياً نتيجة كون البلورة لأيزوتروبية بطبعها، أو اصطناعياً نتيجة تطبيق مجال خارجي على البلورة. فالمجال الكهربائي يؤدي إلى الظاهرة الكهروبصرية، أما المجال المغناطيسي فيؤدي إلى حدوث ظاهرة فاراداي.

وتتمتع بعض البلورات بخواص بصرية أخرى كالنشاط البصري، حيث تقوم البلورة بإدارة مستوى استقطاب الضوء المار خلالها.

وقد اعتبر الجسم الممثل لغير معاملات الانكسار مع الاتجاهات أساساً لتصنيف البلورات من حيث خواصها البصرية كما يلي:

١- الأجسام الأيزوتروبية - موحدة الخواص

تحدد الخواص العزلية في الأجسام الأيزوتروبية عند الترددات العالية بالعلاقات:

$$D = k_0 K E \quad \text{أو} \quad D = k E \quad (2-45)$$

حيث k سماحية الجسم و k_0 سماحية الفراغ، K هو ثابت العازل، وإذا اعتبرنا أن الإنفاذية المغناطيسية النسبية تساوي الوحدة فإن معادلات ماكسويل تؤول إلى أن سرعة انتشار الموجات الكهرومغناطيسية خلال الوسط هي:

$$v = \frac{c}{\sqrt{K}} \quad (2-46)$$

حيث c هي سرعة تلك الموجات في الفراغ، أما معامل الانكسار n فهو:

$$n = \sqrt{K} \quad (2-47)$$

ب. الاجسام اللايزوتروبية - غير موحد الخواص

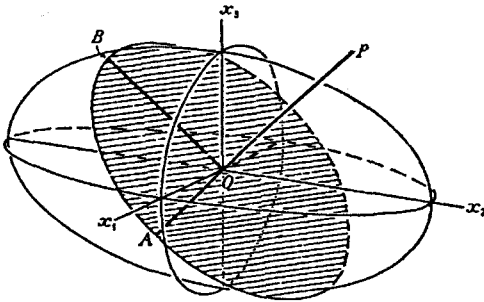
إذا رجعنا إلى المعادلتين (2-37)، (2-38) فإننا ندرك على الفور أن العلاقة (3-45) يجب أن تستبدل بها العلاقة الآتية في حالة الأجسام اللايزوتروبية:

$$D_i = k_0 K_{ij} E_j \quad \text{أو} \quad D_i = k_{ij} E_j \quad (2-48)$$

ونعلم من مقرر البصريات الفيزيائية أن موجات الضوء تنقسم داخل البلورة اللايزوتروبية إلى نوعين من الموجات ولكل منها سرعة خاصة به، كما أن كلا النوعين مستقطبا استوائيا. وتسمى النسبة $n = c/v$ لكل موجة معامل إنكسار تلك الموجة. ويمكن تمثيل معاملات إنكسار الموجتين والعمود الموجى المشترك لهما بمجسم قطع ناقص. ولو كانت المحاور X_1 ، X_2 ، X_3 هي المحاور الرئيسية لممتد ثابت العازل (أو السماحية) فإن معادلة المجسم تكون:

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} = 1 \quad (2-49)$$

حيث $n_1 = \sqrt{K_1}$ ، $n_2 = \sqrt{K_2}$ ، $n_3 = \sqrt{K_3}$ ، والمقادير K_1 ، K_2 ، K_3 هي ثوابت العازل الرئيسية.



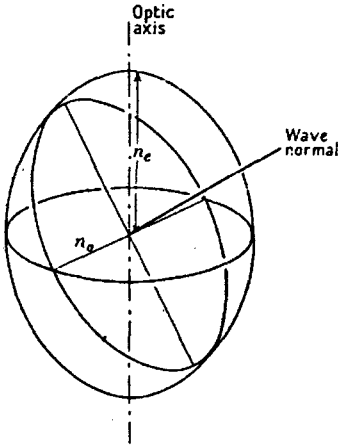
شكل (٨-٢)

مجسم معاملات الانكسار الذي يعطى قيم
معامل الانكسار واتجاهات تذبذب D للموجتين
المستقطبتين استوائيا

ويبين الشكل (٨-٢) المجسم المذكور أعلاه والذي يتمتع بالخاصة الآتية:

هـب أننا رسمنا خطا مستقيما OP يمر بنقطة الأصل وفي أى اتجاه، ثم لتتخيل مقطعا مركزيا متعامدا مع ذلك الخط. ولا بد أن يكون هذا المقطع قطعاً ناقصاً. تنتشر جبهتان موجيتان عموديا على OP

خلال البلورة، ويكون معاملا انكسارهما مساويين لأنصاف محاور ذلك القطع الناقص وهما OA وOB. أما متجه الإزاحة الكهربائية D فيتذبذب في الموجة المستقطبة استوائيا والتي معامل انكسارها OA بحيث يكون موازيا للخط OA.



شكل (٢-٩)

مجسم معاملات الانكسار
بلورة أحادية المحور (موجبة)

وبالمثل يتذبذب متجه الإزاحة في الموجة التي معامل انكسارها يساوي OB بحيث يكون موازيا للخط OB. وتسمى n_1 ، n_2 ، n_3 معاملات الانكسار الرئيسية، جدير بالملاحظة أن معاملات الانكسار نفسها ليست كميات ممتدة على الرغم من أن تغييرها مع الاتجاهات يتحدد كما رأينا من ثابت العزل، الذي هو كمية ممتدة.

ولا بد أن ينعكس تماثل البلورة على مجسم معاملات الانكسار حيث يكون المجسم الخاص ببلورة مكعبية على هيئة كرة. وبديهي أن كل مقاطع الكرة المركزية هي دوائر ولذلك لا تظهر مثل هذه البلورات انكسارا مزدوجا.

أما في حالة البلورات السداسية والرباعية والثلاثية فإن المجسم لا بد وأن يتخذ شكل مجسم قطع ناقص Ellipsoid دوراني حول محور التماثل الرئيسي (الشكل ٢-٩)؛ فإذا كان هذا المحور هو x_3 فإن المعادلة تصبح:

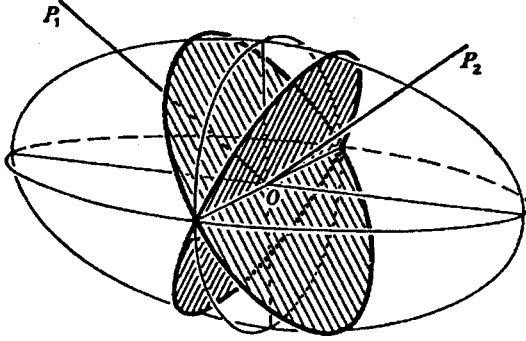
$$\frac{x_1^2}{n_o^2} + \frac{x_2^2}{n_o^2} + \frac{x_3^2}{n_e^2} = 1$$

وهناك مقطع واحد متعامد مع المحور الرئيسي وهو على شكل دائرة نصف قطرها n_o ، ومن ثم لا يظهر به انكسار مزدوج عندما يكون العمود الموجي في اتجاه المحور الرئيسي، الذي يسمى في هذه الحالة المحور البصري.

ويطلق على هذه البلورات مصطلح أحادية المحور، كما يسمى n_o معامل الانكسار الاعتيادي، n_e معامل الانكسار غير الاعتيادي وإذا كان $(n_e - n_o)$ موجبا وصفت البلورة بأنها موجبة، أما إذا كان سالبا فالبلورة سالبة.

بقيت مجموعات بلورية ثلاث هي المعينية القائمة وأحادية الميل وثلاثية الميل، وهذه يمكن تمثيلها بمجسم قطع ناقص ثلاثي المحاور يتمتع بمقطعين دائريين

(الشكل ١٠-٢)؛ ولذلك يكون هناك اتجاهان مفضلان للعمود الموجى لا يحدث في اتجاههما انكسار مزدوج وهذان الاتجاهان هما المحوران البصريان الأوليان أو ببساطة المحوران البصريان. أما البلورة فتكون ثنائية المحور.



شكل (١٠-٢)

يوضح الشكل المقطعين الدائريين والمحورين البصريين
بلورة ثنائية المحور $OP_2 \cdot OP_1$



مسائل وأسئلة على الفصل الثاني

١ - عند استخدام مجموعة المحاور x_1 ، x_2 ، x_3 فإن ممتد الموصلية الكهربائية لبلورة ما في إطار هذه المحاور يكون على النحو التالي:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} 25 \times 10^7 & 0 & 0 \\ 0 & 7 \times 10^7 & -3\sqrt{3} \times 10^7 \\ 0 & -3\sqrt{3} \times 10^7 & 13 \times 10^7 \end{bmatrix}$$

بوحدة $\text{Ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$. وعند تحويل هذه المحاور إلى مجموعة محاور جديدة x'_1 ، x'_2 ، x'_3 معطاة بالزوايا:

$$\begin{aligned} x'_1 O x_1 &= 0 & , & & x'_2 O x_2 &= 30^\circ & , \\ x'_2 O x_3 &= 60^\circ & , & & x'_3 O x_3 &= 30^\circ \end{aligned}$$

عليك عمل جدول على غرار الجدول (٢-١) وتأكد من أن مجموع

مربعات a_{ij} في كل صف وكل عمود يساوي 1 .

٢ - احسب قيم المركبات σ'_{ij} واكتب تعليقك على النتائج .

٣ - إذا طبق مجال مقداره 1 Volt/m في الاتجاه OP فما هي المركبات E_i باتجاه المحاور المختلفة X_i ، وما هي قيم كثافة التيار j_i .

٤ - يبلغ حجم بلورة صغيرة 1mm^3 والقيم الرئيسية للقابلية المغناطيسية هي:

$$\chi_1 = 1.0 \times 10^{-5} \quad , \quad \chi_2 = 0.6 \times 10^{-5} \quad , \quad \chi_3 = 2.5 \times 10^{-5}$$

وتوجد البلورة في مجال مغناطيسي غير منتظم إستاتيكي . وكانت مركبات المجال وبعض قيم ميلها باتجاه المحاور الرئيسية هي:

$$H_1 = 1.0 \times 10^6 \quad , \quad H_2 = 0.5 \times 10^6 \quad , \quad H_3 = 2.0 \times 10^6 \quad ,$$

$$\frac{\partial H_1}{\partial x_1} = 1.0 \times 10^8 \quad , \quad \frac{\partial H_1}{\partial x_2} = 1.2 \times 10^8 \quad , \quad \frac{\partial H_1}{\partial x_3} = 0.5 \times 10^8 \quad ,$$

$$\frac{\partial H_2}{\partial x_2} = 0.8 \times 10^8 \quad , \quad \frac{\partial H_2}{\partial x_3} = 2.0 \times 10^8$$

احسب مقدار واتجاه القوة المحصلة والازدواج المؤثرين على البلورة.

٥ - ما هو الفرق بين الممتد الذى يصف خاصية بلورية وممتد الإجهاد أو الانفعال؟

٦ - ما هو المقصود بالظاهرة البيزوكهربية المباشرة والعكسية؟

٧ - ضع تقسيما للبلورات من حيث خواصها البصرية.



الباب الثاني

الإشعة السينية وخاصية الحيود

الفصل الثالث:

الأشعة السينية

الفصل الرابع:

حيود الأشعة السينية من البلورات

الفصل الخامس:

طرق تسجيل شكل الحيود

الأشعة السينية

١-٣ توليد الأشعة السينية (أشعة إكس)

اكتشفت الأشعة السينية عام ١٨٩٥ على أيدي رونتجن وتأكدت طبيعتها الموجية عام ١٩١٣ عندما أجريت أولى تجارب الحيود التي اقترحها «فون لاوا». ثم بينت التجارب اللاحقة أن الأشعة السينية موجات مستعرضة وأنها موجات كهرومغناطيسية.

يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية بين 0.1 \AA (وهو الحد الأدنى لأشعة جاما) و 100 \AA (وهو الحد الأقصى للموجات فوق البنفسجية). ويناظر هذا المدى تراوح طاقتها من 0.1 keV إلى 100 keV .

وتحسب طاقة الفوتون من الأشعة السينية (بوحدة الفولت الإلكتروني eV) والذي طول موجته λ (بالأنجستروم \AA) من العلاقة:

$$E = \frac{12400}{\lambda}$$

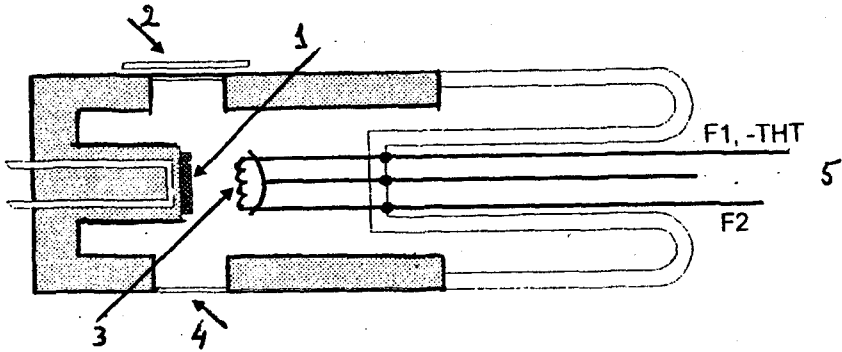
$$\left(1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Joule} , E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} \right)$$

ويتراوح الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في مجال دراسة التركيب البلوري بين 0.5 \AA و 2.5 \AA .

وتنشأ الأشعة السينية عندما يصطدم إلكترون تم تعجيله في مجال كهربائي بهدف مصنوع من مادة فلزية ويسمى هذا الهدف المصعد. ولا تتحول كل طاقة الإلكترون المعجل إلى طاقة إشعاعية - لأسباب كثيرة- ولذلك اصطُح على تعريف مقدار يسمى بكفاءة توليد الأشعة السينية (η).

$$\frac{\text{طاقة الفوتون}}{\text{طاقة الإلكترون}} = \eta = 1.1 \times 10^{-9} z.v$$

حيث Z العدد الذرى للمصعد و V الجهد الكهربائي المستخدم فى تعجيل الإلكترونات مقاسا بالفولت. وقد تصل كفاءة مصعد التنجستن، مثلا، إلى نحو 0.8% إذا كان يعمل عند جهد مقداره 100 kV .



شكل (١-٣)

أنبوبة حديثة لإنتاج الأشعة السينية

١- مصعد. ٢- مرشح. ٣- فتيل. ٤- نافذة من البريليوم. ٥- التجميع فى بؤرة

يبين الشكل (١-٣) أنبوبة حديثة لإنتاج الأشعة السينية. بالأنبوبة مصعد مصنوع من الصلب وبها أربع نوافذ مصنوعة من عنصر البريليوم الذى يعتبر شفافا بالنسبة للأشعة السينية. ويتصل المصعد بكتلة من النحاس تتخللها أنابيب دقيقة يمر بها ماء للتبريد.

وتنتهى الأنبوبة بعنق زجاجي ثبتت بقاعه التوصيلات الكهربائية. ويحتفظ بالأنبوبة تحت تفريغ عال لتجنب حدوث أكسدة للأجزاء المعدنية المعرضة لارتفاع درجة حرارتها، وحتى لا يحدث انهيار كهربى بين عناصرها التى بينها فرق مرتفع للجهد.

من أهم العناصر داخل الأنبوبة أيضا فتيل من التنجستن يتم تسخينه بتيار كهربائى متردد، ويمكننا تغيير شدة التيار للحصول على درجة حرارة تسمح بالحصول على مستوى معين من الانبعاث الإلكتروني الذى يحدد بدوره مستوى تيار الأنبوبة.

ودائما ما يكون جهد الفتيل سالبا بالنسبة لجهد المصعد الذى يظل عند جهد الأرض (أى صفرا). وقد اختير هذا النظام من أجل سلامة الأنبوبة وكفاءة عملها. يتم تركيز الشعاع الإلكتروني بواسطة غطاء معدنى، فيسقط الشعاع على منطقة مستطيلة الشكل وصغيرة المساحة من الهدف، كما أن هناك مجمعات تتيح الحصول على شعاع من الأشعة السينية ذى شكل وهندسة محددين لدى خروجه من الأنبوبة.

وتتراوح القدرة الكهربائية المستهلكة فى أنبوبة معتادة بين 1.5 إلى 2 كيلووات.

ويلاحظ أن معظم هذه القدرة يتحول إلى طاقة حرارية قد تؤدى إلى انصهار مادة المصعد وتدميره، ولهذا كان من الواجب إدارة المصعد حتى تتوزع الحرارة عليه.

وبعد خروج الأشعة السينية من نوافذ البريليوم، يأتى دور المرشحات اللازمة لاستبعاد بعض الأطوال الموجية والسماح للبعض الآخر.

٣-١-١ مصادر الطاقة الكهربائية:

من المعروف أن أنبوبة الأشعة السينية تقوم بتقويم الجهد الكهربائى المتردد - مثلما تفعل أجهزة التقويم الأخرى- إلا أن دواعى الاستقرار فى التشغيل تجعلنا نمد الأنبوبة بالتيار الكهربائى المستمر الذى يمكن التحكم فيه لتوفير جهد فى المدى من 10 kv حتى 30 kv.

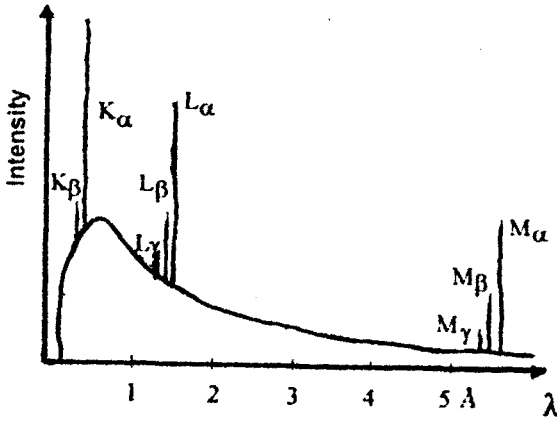
أما تيار الأنبوبة ذاته فيتراوح بين بضع وحدات من الميلى أمبير وحتى 60 ميلى أمبير .

يعتمد استهلاك الطاقة الكهربائية على مقدار التيار المار خلال الأنبوبة . ولا بد من عزل المحولات الكهربائية المستعملة وكذا أسلاك التوصيل عزلا جيدا حتى يتم التعامل بأمان تام مع الجهود الكهربائية المرتفعة .

وتستخدم بعض المراكز المتقدمة والتي تخصصت فى إنتاج حزم قوية للغاية من الأشعة السينية، ما يسمى بإشعاع السينكروترون الذى يتولد أثناء حركة الإلكترونات بسرعات هائلة تقترب من سرعة الضوء فى حلقات التخزين، ثم يتلو ذلك انطلاق الإشعاع بشكل مماسى لمسار الإلكترونات. ويحمل هذا الإشعاع جميع الأطوال الموجية. وقد تصل شدة الأشعة السينية فى هذه الحالة من 10^4 إلى 10^5 مرة قدر الشدة الناتجة من المصادر التقليدية للأشعة السينية.

٣-١-٢ طيف الأشعة الصادرة من المصدر

يصور الشكل (٢-٣)



شكل (٢-٣) طيف الأشعة السينية

الطيف المنبعث من مصدر من التنجستن عندما يكون فرق الجهد الكهربائى بينه وبين المهبط نحو 100 kv يتكون هذا الانبعاث من طيف مستمر يتراكم معه طيف خطى متمثل فى الخطوط k_{α} ، k_{β} ، L_{α} ، إلخ. وتظهر هذه الخطوط

على شكل مجموعات أو سلاسل K، L، M، إلخ. وقد تبين من الفحص الدقيق لهذه الخطوط أنها ذات تركيب معقد، وأن شدتها أكبر بكثير من شدة الطيف المستمر بما يزيد عن مائة ضعف فى حالة الخط K_{α} الصادر من مصدر نحاسى .

ويتميز الطيف المستمر بانقطاع مفاجئ عند الطرف الأدنى للأطوال الموجية .
وستتناول كلا من النوعين: الطيف المستمر والطيف الخطى بالتفصيل كما يلي:

٣-١-٣ الطيف المستمر:

من الطريف أن الإشعاع المصاحب للطيف المستمر قد أطلق عليه إشعاع
الفرملة . ومصدر هذا النوع من الأشعة الكهرومغناطيسية هو ما يحدث
للإلكترونات المكونة للحزمة الساقطة على المصعد، حيث إنها تعاني من حدوث
تباطؤ مفاجئ نتيجة تنافرها مع إلكترونات الهدف أى المصعد. أما الانقطاع المفاجئ
للطيف المستمر عند الأطوال الموجية الصغيرة، فهو راجع إلى التحول الكامل لطاقة
الإلكترون الساقط إلى فوتون من فوتونات الأشعة السينية المنبعثة. ويمكننا تلخيص
هذا الموقف بالمعادلات الآتية:

$$W = e.V = hv_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}}$$

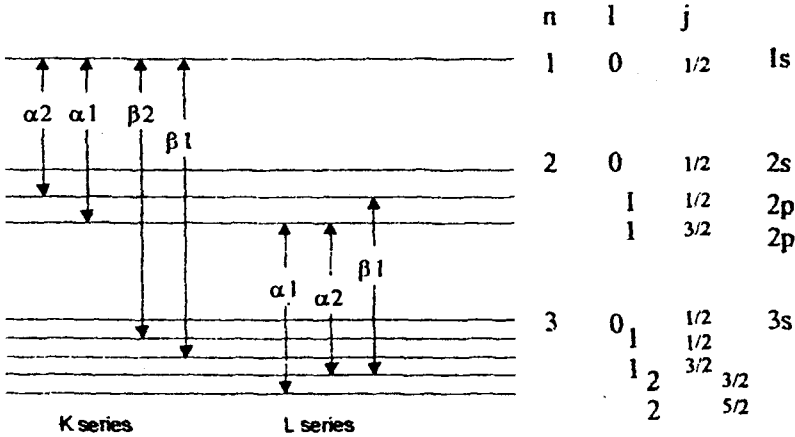
$$\lambda_{\min} \text{ \AA} = \frac{h.c}{e.V} = \frac{12394}{V(\text{volt})}$$

وحيث إن كفاءة الأنبوبة فى إنتاج إشعاع مستمر (أبيض) تعتمد على العدد
الذرى لمادة المصعد؛ لذا يستخدم -عادة- مصعد من عنصر ذى عدد ذرى كبير،
ويطبق عليه جهد كهربائى مرتفع.

٣-٤-١ الطيف المميز:

يطلق هذا الوصف على الطيف الخطى لأنه يميز مادة المصعد وهو ناتج عن
انتقال الإلكترونات بين مستويات الطاقة الذرية لمادة المصعد. ويكون لفوتونات
الإشعاع المستمر ما يكفى من الطاقة لجعل الإلكترونات التى تشغل مدارات داخلية
للذرات أن ترتفع من حيث الطاقة لتشغل مستويات أعلى. ويحدث بعد ذلك أن
ترتد تلك الإلكترونات إلى الحالة المستقرة، ويصاحب ذلك انبعاث ناتج من
الانتقالات بين مستويات الطاقة المختلفة.

ويحدث أن يتلقى إلكترون في القشرة K قدرا من الطاقة يجعله يتحرر من الذرة، ويأتي هذا القدر من الطاقة من الإشعاع المستمر. وعندما تفقد الذرة إلكترونًا من القشرة K، أي أنها تصبح مؤينة، فليس من الضروري أن تقوم بإصدار فوتون. والطاقة المنطلقة عند انتقال إلكترون خارجي إلى القشرة K، يمكن أن تستخدم في إخراج إلكترون آخر، وتسمى هذه العملية انبعاث «أوجيه».



شكل (٣-٣)

مخطط مستويات الطاقة والأرقام الكمية المصاحبة لها

وهناك تفسير بسيط للطيף الخطي للأشعة السينية في إطار قوانين الفيزياء الذرية، كما يبين الشكل (٣-٣) مخططا لمستويات الطاقة والأرقام الكمية المصاحبة لها والتي يمكن تلخيصها كما يلي:

- ١- قيم العدد الكمي الأساسي (n) هي التي تحدد القشرات K, L, M, إلخ.
- ٢- قيم العدد الكمي المداري الزاوي l هي التي تحدد المستويات s, p, d, إلخ. وتتراوح قيم l (بالعلاقة $0 \leq l \leq n-1$) من الصفر حتى (n-1).
- ٣- يتخذ العدد الكمي المغناطيسي m القيم $l \leq m \leq l$.
- ٤- يتخذ العدد الكمي المغزلي s القيم $\pm \frac{1}{2}$.
- ٥- يتخذ العدد الكمي الزاوي الكلي z القيم $z = l + s$.

إذا تأينت القشرة K (انتزع منها إلكترون) فإن الذرة تصبح فى حالة ذات طاقة مقدارها E_K ، أما الموقع الشاغر لخروج الإلكترون فيتم ملؤه بواسطة إلكترون قادم من إحدى القشرات الخارجية للذرة.

وتكتسب السلسلة اسمها من مستوى القشرة التى يتوجه إليها الإلكترون، فالانتقال $L \rightarrow K$ يكتب K_{α} والانتقال $M \rightarrow K$ يكتب K_{β} . وهكذا.

جدير بالذكر أن نفس مستوى الطاقة قد يحتوى على طاقات مدارية متقاربة جدا وهذا ما يؤدي إلى ظهور خطوط متعددة multiplets يميزها فرق طفيف فى الطول الموجى، فمثلا :

$$K_{\alpha_1} \Rightarrow K - L_3 \quad , \quad K_{\alpha_2} \Rightarrow K - L_2 \quad , \quad K_{\beta_1} \Rightarrow K - M_3$$

$$K_{\beta_2}^I \Rightarrow K - N_3 \quad , \quad K_{\beta_2}^{II} \Rightarrow K - N_2 \quad , \quad \dots$$

وتحدد قواعد الانتقاء فى الفيزياء الذرية الانتقالات المسموح بها بين المستويات (أى التى تزيد احتمال حدوثها عن الصفر) وتتلخص تلك القواعد فى ما يلي:

$$\Delta n \geq 1 \quad , \quad \Delta \ell = \pm 1 \quad , \quad \Delta j = 0, \pm 1$$

وتحدد نهاية سلسلة طيفية ما بالحالة التى يقفز إليها إلكترون حر إلى

$$\lambda_K = \frac{hc}{E_K} \quad : \text{ ويكون الطول الموجى عندئذ هو:}$$

ولكى تنبعث سلسلة طيفية ما S فلا بد أن تكون طاقة الإلكترونات الساقطة على الهدف أكبر من حد معين أو أن يكون فرق جهد تعجيل الإلكترونات أكبر من حد التآين الخاص بالمستوى S.

وتتناسب شدة خط طيفى ما مع احتمال الانتقال الإلكتروني من المستوى الابتدائى إلى المستوى النهائى، والخطان K_{α_1} ، K_{α_2} لهما تقريبا نفس الطاقة الابتدائية، ولكن مستوى إشغال المستوى $2p^{5/2}$ (أربعة إلكترونات) هو ضعف مستوى الإشغال فى المستوى $2p^{3/2}$ ولذلك فإن شدة الخط K_{α_1} ضعف شدة الخط K_{α_2} تقريبا إذا كان العدد الذرى Z يقع ما بين 20، 50.

جدول (٣-١)

المصدر (الهدف)		الطول الموجي Å				الحد المشرفي v
	Z	$K_{\alpha_2} - K_{\alpha_1}$	K_{β}	K limit	/volt	
Chromium	الكروم	24	2.2935 - 2.2896	2.0848	2.070	5950
Iron	الحديد	26	1.9399 - 1.9360	1.7565	1.743	7100
Cobalt	الكوبالت	27	1.7928 - 1.7889	1.6208	1.608	7700
Nickel	النيكل	28	1.6616 - 1.6578	1.5001	1.488	8300
Copper	النحاس	29	1.5443 - 1.5406	1.3922	1.380	9000
Molybdenum	الموليبدينم	42	0.7135 - 0.7093	0.6323	0.6198	20000
Tungsten	التنجستن	74	0.2138 - 0.2090	0.1844	0.1783	69500

يبين الجدول (٣-١) الأطوال الموجية المنبعثة من أكثر الأهداف شيوعاً في مجال علم البلورات بالأشعة السينية (يعتبر الطول الموجي للإشعاع $\lambda_{Cu K\alpha_1}$ من مصعد نحاسي عيارياً ومقداره 1.5405974 \AA).

ومن المعروف أن خطوط انبعاث الأشعة السينية لا تتأثر تقريباً بالروابط الكيميائية بين العناصر؛ وذلك لأن استثارة الإلكترونات تتم في القشرات الداخلية للذرات ولا يعتمد تردد تلك الخطوط إلا على العدد الذري Z للذرة طبقاً لقانون

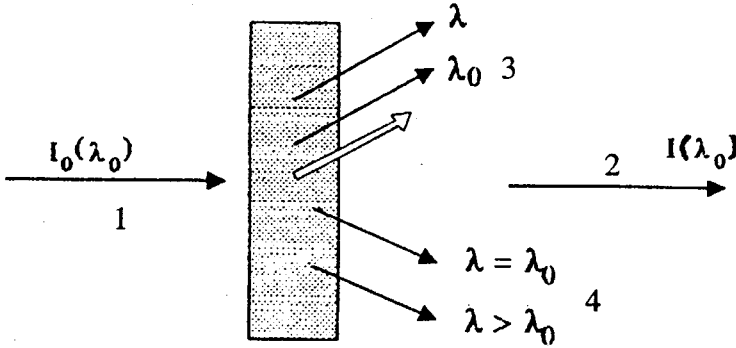
$$\sqrt{v} = A (Z - B) \quad \text{«موزلى» التجريبي:}$$

حيث المقداران A و B ثابتان يميزان السلسلة الطيفية.

يتم اختيار الأطوال الموجية عادة طبقاً لشوايت الخلية البلورية للمركب المراد دراسته وكذلك حسب العناصر الكيميائية الموجودة في المركب. فلا يوصى -مثلاً، باستخدام مصعد من النحاس عند دراسة مركب يحتوى على الحديد؛ لأن طاقة فوتونات $Cu K_{\alpha}$ من الكبر بحيث يمكنها تأيين المستوى K للحديد فيقوم الأخير بإصدار إشعاعه المميز مما يزيد من شدة إشعاع الطيف الأبيض (المستمر).

٢-٣ امتصاص الأشعة السينية:

تمتص الأشعة السينية في الأجسام المختلفة بسبب ظاهرتين: التشتت والامتصاص الكهروضوئي، وإن كانت تأثيرات التشتت ضئيلة بشكل أو بآخر إذا قورنت بالامتصاص الكهروضوئي. ويشمل التشتت نوعين هما التشتت المترابط الذي لا يصاحبه تغير في الطول الموجي (وهو يعرف بتشتت طومسون) والتشتت غير المترابط (ويسمى تشتت كومبتون) (انظر الشكل ٣-٤).



شكل (٣-٤) امتصاص الأشعة السينية

- ١- حزمة ساقطة
٢- إلكترونات أوجيه الثانوية
٣- الأثر الكهروضوئي
٤- التشتت

١-٢-٣ معامل الامتصاص الكتلي:

هب أن حزمة أشعة أحادية اللون ذات مقطع مستعرض مساحته الوحدة، تمر من خلال حائل متجانس. تفقد هذه الحزمة طاقة مقدارها dI وهو يتناسب مع كتلة وحدة المساحات من هذا الحائل (dp)، فإذا كانت شدة الأشعة الساقطة I_0 فإن:

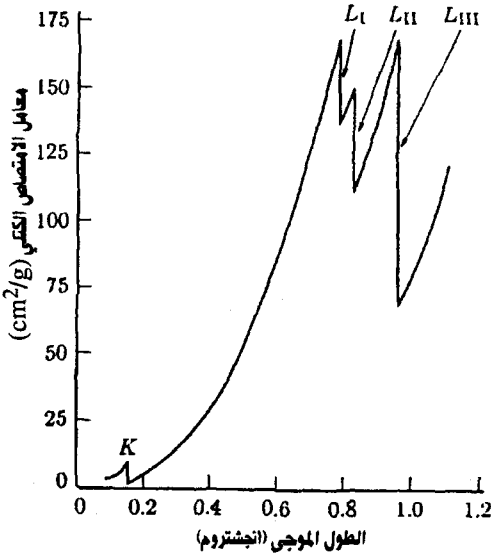
$$dI = -\mu I dp$$

حيث μ هو معامل الامتصاص الكتلي للحائل. وبإجراء التكامل لهذه

العلاقة نجد:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu p} = e^{-\mu \rho x}$$

حيث x هو سمك الحائل و ρ كثافة مادته. و يعتمد معامل الامتصاص الكتلي على العدد الذرى للعنصر والطول الموجى للأشعة. وقد وجد أن العلاقة بين معامل الامتصاص μ والطول الموجى تظهر بعض التغيرات المفاجئة، وقد أعزى ذلك إلى الأثر الكهروضوئى، حيث يؤدى امتصاص الذرة لأحد الفوتونات إلى



شكل (٥-٣)

تغير μ مع الطول الموجى فى حالة
حائل مصنوع من التنجستن

اقتلاع إلكترون منها، مما يؤدي إلى انبعاث إشعاع ثانوى (تسمى هذه الظاهرة «الفلورية»)، كما قد يكون مصحوبا بانبعاث إلكترونات أوجيه وإلكترونات ثانوية (الشكل ٥-٣).

ولكى تتأين قشرة ما، فلابد وأن تزيد طاقة الفوتون الأولى $h\nu$ على طاقة ربط الإلكترون بذرته؛ أى أن قشرة ذرية ما ولتكن K لن تتأين إلا بإشعاع تردده ν أكبر من ν_K بحيث:

$$h\nu > h\nu_K = W_K = \frac{hc}{\lambda_K}$$

وعلى ذلك لابد أن يكون الطول الموجى أقل من: λ_K حيث:

$$\lambda_K \text{ \AA} = \frac{hc}{eV_K} = \frac{12394}{V_K(\text{volt})}$$

وبمجرد أن يصبح الطول الموجى λ أقصر من λ_K فإن القشرة K تصبح معرضة للتأين ويصل امتصاص الأشعة بسبب هذه القشرة إلى حده الأقصى، ثم يتضائل بعد ذلك كلما كبر الطول الموجى λ . وتكرر نفس الظاهرة مع القشرة L وإن كانت السعة النسبية للتغيرات أقل.

ويتغير معامل الامتصاص الكتلى لعنصر ما فى المناطق الواقعة بين التغيرات المفاجئة تبعا لقانون يسمى قانون «براج- بيرس»:

$$\mu = C \cdot Z^3 \cdot \lambda^3$$

أى أن الامتصاص يزداد بزيادة العدد الذرى للعنصر، حيث يكون امتصاص العناصر الخفيفة ضعيفا، على عكس العناصر الثقيلة التى تتمتع بامتصاص قوى للأشعة السينية، ولا يتغير معامل الامتصاص مع العدد الذرى بصورة منتظمة وإنما تشوب العلاقة بعض الانقطاعات التى تعزى لنفس السبب السابق.

وإذا اعتبرنا الخط K_{α} للنحاس ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$)، مثلا، فإن العناصر التى يكون عددها الذرى مساويا أو أقل من 27 (وهو العدد الذرى للكوبالت) سينظرها طول موجى حرج λ_K أكبر من ($\lambda_K \text{ Co} = 1.608 \text{ \AA}$).

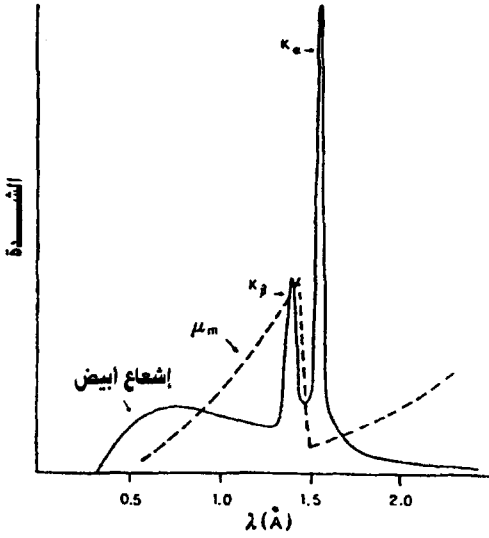
ويكون العكس صحيحا بالنسبة للعناصر التى تلى الكوبالت إذ إن ($\lambda_K \text{ Ni} = 1.489 \text{ \AA}$)، ويصبح تأين القشرة K عندئذ مستحيلا. وبالنسبة لإشعاع K_{α} Cu فإن هناك انخفاضا حادا فى معامل الامتصاص μ فيما بين الكوبالت والنيكل.

٣-٢-٢ النوافذ والسواتر Windows and Screens

تصنع نوافذ أنابيب الأشعة السينية من مواد أعدادها الذرية منخفضة؛ لذا فهى ضعيفة الامتصاص أى أنها تنفذ الأشعة بسهولة. ولما كانت المواد العضوية غير قادرة عادة على الاحتفاظ بتفريغ مناسب داخل أنبوبة الأشعة؛ لذا تتم الاستعانة بعنصر البريليوم على الرغم من صعوبة تشغيله. أما الزجاج العادى فذو امتصاص مرتفع. أما الرصاص -بما له من قدرة عالية على الامتصاص- فهو من أكثر المواد التى يشيع استعمالها فى صناعة السواتر المستخدمة للحماية من الإشعاع. وهو يستخدم على هيئة صفائح معدنية أو كنوافذ من الزجاج الرصاصى.

٣-٢-٣ أجهزة الترشيح Filters

هناك بعض المواد التى يقع الانقطاع فى معامل امتصاصها عند λ_K ولذلك فهى تتمتع بامتصاص قوى للأطوال الموجية الأقصر من λ_K ويقع الخط الثانى K_{α} قريبا جدا من الخط K_{β} (الشكل ٣-٦) والذى يتمتع بشدة نسبية مرتفعة. ويحدث



الشكل (٢-٦) تغير معامل الامتصاص مع الطول الموجي وكيفية اختيار المرشح

أن تتراكب ظواهر الحيود الخاصة بالخط K_{α} مع تلك الخاصة بالخط K_{β} ، وعندئذ يصبح من العسير تفسير أنماط الحيود الناتجة. وللتغلب على هذه المشكلة فإننا نلجأ إلى الاستفادة من حقيقة أن الطول الموجي للخط K_{β} أقصر من الطول الموجي للخط K_{α} ، فإذا استخدم مرشح مصنوع من مادة تمتص معظم شدة الخط K_{β} والقليل من K_{α} حتى يصير لدينا حزمة ذات طاقة واحدة تقريباً. ومادة المرشح ذات انقطاع K بين الخطين K_{α} و K_{β} . ويلاحظ أنه

في حين يتيح المرشح استبعاد الخط K_{β} تقريباً. إلا أنه غير قادر على إزالة الطيف المستمر (الأبيض)، كما أنه لا يفصل بين الخطين K_{α_1} ، K_{α_2} .

وبين الجدول (٣-٢) أنواع المرشحات المستخدمة مع المصاعد الشائعة للتخلص من الخط K_{β} . وقد تم حساب السمك بحيث تصبح النسبة بين شدتي K_{β} إلى K_{α} نحو واحد في المائة. ومثال ذلك أن مصعد الكروم يستخدم له مرشح من الفاناديوم وإن كان الحصول على صفيحة رقيقة للغاية منه يكاد يكون مستحيلاً؛ لذا يتم صنع المرشح من أكسيد الفاناديوم المخلوط بمادة رابطة.

جدول (٣-٢)

المرشحات المستخدمة مع أكثر المصاعد شيوعاً

عنصر المصعد	$K_{\alpha}/\text{Å}$	المرشح		النفاذية % K_{α}	النفاذية % K_{β}
		العنصر	السمك μm		
Cr	2.291	V	11	58	3
Fe	1.937	Mn	11	59	3
Co	1.791	Fe	12	57	3
Cu	1.542	Ni	15	52	2
Mo	0.710	Zr	81	44	1

٣-٣ كاشفات الأشعة السينية: (ذكرت بتوسع في الفصل الخامس)

١- الشاشة الفلورية:

من المعروف أن الأشعة السينية لا ترى بالعين إلا أنه أمكن جعلها تدرك بالعين وذلك بفضل «الظاهرة الفلورية». فعندما تسقط الأشعة السينية على مادة مثل كبريتيد الزنك فإن الأخيرة تصدر ضوءاً مرئياً. وكلما زادت شدة حزمة الأشعة السينية كان الضوء المنبعث من شاشة رسبت عليها تلك المادة أكثر سطوعاً. وقد كان هذه هو أساس نشأة علم الأشعة الطبى. ولا زالت مثل هذه الشاشات تستخدم لتحديد مواقع حزم الأشعة أثناء عمليات ضبط الأجهزة.

٢- الأغشية الفوتوغرافية:

استمر استخدام الأغشية (الأفلام) الفوتوغرافية للعديد من السنين كأداة لتحديد مواقع وشدة الخطوط فى أنماط الحيود وإن اتجه العمل فى التقنيات الأحدث إلى نبذ هذه الطريقة.

وقد كانت المستحلبات الفوتوغرافية المستخدمة ذات حبيبات كبيرة من مادة بروميد الفضة، فإذا وقع عليها فوتون من الأشعة السينية فإنه يحول أيون الفضة Ag^+ إلى ذرة فضة متعادلة فتتكون صورة دائمة لنمط الحيود فى المستحلب. ثم تأتى بعد ذلك عملية إظهار الصورة حيث تتحول كل أيونات الفضة Ag^+ فى حبيبات المستحلب إلى ذرات فضة Ag^0 . ويتم إظهار القليل من الحبيبات غير المنشطة تلقائياً وفى نفس الوقت مما يجعل الصورة ضبابية، ثم تزال الحبيبات غير الظاهرة بواسطة المادة المثبتة وفى حالة الشدة المتوسطة للأشعة فإن درجة إعتام الفيلم تكون متناسبة مع زمن التعرض للأشعة. على أن قياسات الشدة تفتقر إلى الدقة حتى مع مراعاة أقصى درجات العناية أثناء العمل. وقد اقتصر استخدام الأفلام -حالياً- على التقنيات التى لا تستلزم قياس شدة أنماط الحيود.

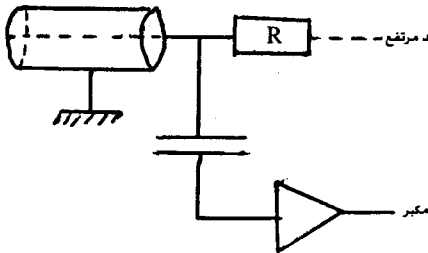
٣- العدادات الغازية: Gas. Counters

١- عداد جايجر - مولر Geiger- Muller Counter

عندما يصطدم فوتون من فوتونات الأشعة السينية بذرة غاز حامل (كالزنيون مثلاً) فإن الذرة تتأين فيتنتج زوج من الأيونات أحدهما موجب الشحنة والآخر سالبها. وتتراوح الطاقة اللازمة لذلك ما بين 20، 30 فولت إلكتروني (eV) لذرة الزنيون.

وحيث إن طاقة فوتون $Cu K_{\alpha}$ هي 8.04 keV لذا فهو قادر على توليد نحو 350 زوجاً من الأيونات في وسط غازي.

ويتكون عداد جايجر - مولر من أنبوبة معدنية يتصل جسمها بالأرضي، ويمر من خلالها دون أن يمس جسمها سلك يقوم بدور المصعد. ويحمل جهداً كهربائياً موجباً يتراوح بين 1500، 2000 فولت. وتملأ الأنبوبة -عادة- بخليط من الغازات، وتزود بنافاذة شفافة بالنسبة للأشعة السينية. وتنجذب الإلكترونات الناتجة عن عملية التأين نحو المصعد، بينما تنجذب الأيونات الموجبة نحو جسم الأنبوبة. وتتسارع الإلكترونات تحت تأثير المجال الكهربائي حول المصعد فتكتسب ما يكفي من طاقة الحركة لكي تؤين ما يصادفها من ذرات الغاز المتعادلة مما يؤدي في النهاية إلى حدوث انهيار سبيل الإلكترونات، حيث يتراوح معامل التكبير ما بين 10^4 إلى 10^7 اعتماداً على شدة المجال الكهربائي. وتتسبب هذه الدفقة من الإلكترونات التي تصل إلى المصعد في هبوط الجهد الواقع عند المكثف المتصل بالمصعد (الشكل ٣-٧). ثم يتم تكبير النبضة الكهربائية المتكونة بواسطة مكبر إلكتروني، ثم تشكل وترسل إلى عداد إلكتروني.



شكل (٣-٧)

عداد جايجر - مولر

أما الأيونات الموجبة التي تكونت نتيجة التأين فإنها تستغرق وقتاً حتى تتلاشى. وهذا الوقت هو ما يسمى «الوقت الميت» ولو افترضنا دخول فوتون آخر إلى الأنبوبة خلال هذا الوقت فإنه لا يكتشف. وعندما تكون شدة الأشعة

مرتفعة فإن العداد يصاب بالتشيع وتصبح استجابته لا خطية. وللتغلب على هذه المشكلة تضاف بعض الغازات المخلوطة داخل الأنبوبة بغرض الحصول على أقصر وقت ميت ممكن (نحو 10^{-4} ثانية).

ب- العداد التناسبي Proportional Counter

استطرادا لما ذكر في عداد جايجر- مولر، فقد وجد أن استخدام مجال كهربائي أقل شدة ومعامل تكبير أقل من 10^5 يجعل سعة نبضة الجهد متناسبة مع طاقة الفوتون، وعلينا في مقابل ذلك أن نستخدم مكبرا أقوى من الذى يستخدم في عداد جايجر- مولر، وإن كان الوقت الميت فى هذه الحالة يكون أقصر بكثير. حيث إن سعة النبضة قد أصبحت تتناسب مع طاقة الفوتونات؛ لذا يصبح من الممكن تمييز الفوتونات المطلوبة، أى التى تناظر الطول الموجى «المطلوب» عن غيرها من الفوتونات. وهكذا فإن الفوتونات المسموح لها بالنفوذ هى تلك التى تناظر نبضات محصورة بين حدين واضحين ومعلومين (ويسمى الفرق بين هذين الحدين «نافذة»).

وقد أمكن استخدام تقنية «انتخاب ارتفاع النبضات» فى تحسين قيمة النسبة بين سعة الإشارة إلى سعة الضوضاء الإلكترونية بشكل ملحوظ. ويرجع ذلك إلى استبعاد الطيف الأبيض وفلورية العينات.

٤- عدادات الوميض Scintillation Counters

تتحول طاقة الفوتون فى هذا النوع من العدادات إلى طاقة كهربائية من خلال عمليتين. فيتحوّل فوتون الأشعة السينية فى الأولى إلى فوتون مرئى (العملية الفوسفورية) وذلك حين يخترق بلورة من مادة أيوديد الصوديوم NaI المطعمة بعنصر الثاليوم، وعندئذ تصدر من البلورة ومضة ضوئية ذات طول موجى مقداره 4100\AA .

ثم تتحول طاقة الفوتون المرئى إلى طاقة كهربائية بواسطة ما يسمى بالمضاعف الضوئى، الذى يضخم الإشارة الكهربائية.

ويتمتع المضاعف الضوئى باستجابة سريعة، كما أنه سهل الضبط. والوقت الميت لديه قصير للغاية، كما أن الاستجابة خطية عبر مدى عريض من قيم شدة الأشعة السينية.

أسئلة ومساائل على الفصل الثالث

- ١- تعمل أنبوبة أشعة إكس عند جهد مقداره 30 kV فيصدر عنها طيف مستمر طول الموجة الأدنى فيه $\lambda_{\min} = 0.0414 \text{ nm}$. احسب ثابت بلانك.
- ٢- ما هو أقصر طول موجى ينبعث من أنبوبة أشعة إكس إذا كان الجهد المطبق عليها هو 50 kV ؟
- ٣- احسب مقدار الطاقة الحرارية المتولدة فى الدقيقة داخل هدف لأنبوبة أشعة سينية إذا كان الجهد المستخدم هو 20kV والتيار المار هو 10 mA وما مقدار القدرة المنبعثة إذا كانت الكفاءة 0.2%؟
- ٤- يبلغ معامل الامتصاص الكتلى للأشعة السينية فى الألومنيوم $0.6 \text{ m}^2/\text{kg}$ والطول الموجى للأشعة هو $\lambda=0.032 \text{ nm}$. فإذا كانت كثافة الألومنيوم $2700 \text{ kg}/\text{m}^3$ فما هو معامل الامتصاص الخطى للألومنيوم وما هو مقدار سمك طبقة نصف القيمة؟
- ٥- ما هو فرق الجهد المطلوب لتعجيل إلكترون من السكون لكى يصطدم بهدف فيصدر عن ذلك إشعاع له طول موجى أدنى مقداره 10^{-10} m ، وما هى أقصى سرعة للإلكترون؟
- ٦- تنخفض شدة شعاع من الأشعة السينية إلى 0.075 من الشدة الأصلية عندما تمر خلال سمك مقداره 1.05 mm من النحاس. احسب معامل الامتصاص الكتلى للنحاس إذا كانت كثافته $8930 \text{ kg}/\text{m}^3$.

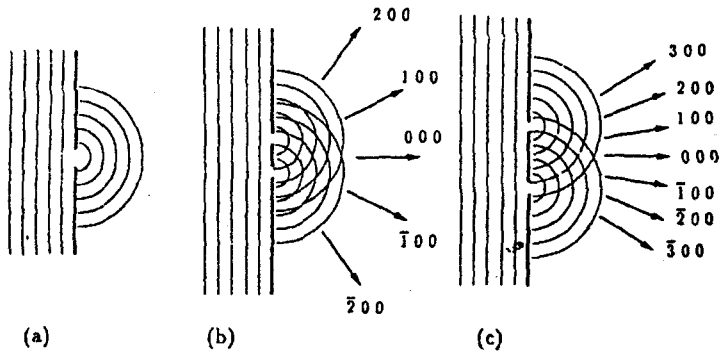


حيود الأشعة السينية من البلورات

٤-١ حيود الضوء المرئي بواسطة الثقوب الصغيرة والشقوق:

إن مفهومنا الحالي لطبيعة الضوء كحركة موجية ناجم من الدراسات التي أجراها كريستيان هايجنز Christiaan Huygens الذي اعتبر الضوء اضطرابات موجية وعندما تنتشر هذه الموجات يشكل سطحها الأمامي عند أى لحظة ما يسمى واجهة الموجة أو صدر الموجة (wave front) والمبدأ الذي يسمى الآن مبدأ هايجنز- فريزنل Huygens- Fresnel principle ينص على:

عند أى لحظة تكون الأجزاء غير المحتجة من واجهة الموجة مصدر لموجات ثانوية لها نفس طول الموجة مثل الموجة الأصلية، وهذه الموجات الثانوية تنتشر لتعطي واجهة موجة جديدة (شكل ٤-١).



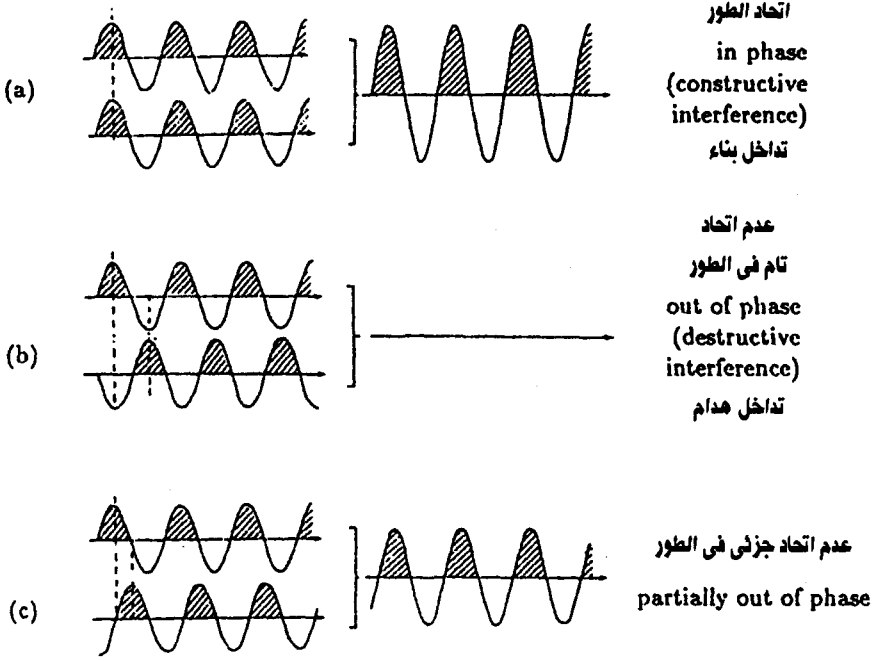
شكل (٤-١)

وشكل الأشعة المشتتة بواسطة أى مصدر يسمى شكل الحيود له وعندما تكون هذه المصادر كبيرة مقارنة بطول موجة الضوء الساقط عليها فإنه يحدث ظلالات حادة لحد ما كما هو متوقع حيث يعتبر الضوء يسير فى خطوط مستقيمة، ولكن إذا كانت قيمة طول الموجة للضوء وحجم المصدر فى نفس المدى تقريبا فإن قدرا من الضوء يرى وقد انتشر فى المساحة المتوقع أن تكون فى الظل. يبدو هذا التأثير واضحا عندما يمر الضوء خلال شقوق ضيقة أو يمر بحافة مصدر معتم وعلى سبيل المثال فقد لاحظ فرانسيسكو ماريا جريمالدى Francesco Maria Grimaldi فى القرن السابع عشر أن الخيط الرفيع لا يلقى بظل حاد كما هو متوقع حيث تظهر أهذاب (أو حواش) من شرائط متوازية معتمة ومضيئة عند حواف الظل وهذه الظاهرة سماها حيودا.

وتعبير الحيود يستخدم عندما تنطلق واجهة موجة فى خط مستقيم فى وسط متجانس ثم يحدث لمسارها ما يجعله يغير من اتجاهه ويجب الإشارة إلى أن هذا يختلف عن الانكسار الذى يعرف على أنه انحناء الضوء الحادث عندما تتغير طبيعة الوسط.

ويوضح شكل (٤-١) الحيود الحادث من انتشار الضوء عند ثقب والدوائر المنتشرة التى تتساوى المسافات البينية بينها تمثل القمم للموجات، وهذه القمم تقوى بعضها عندما تتقاطع والزوايا التى يحدث عندها تقوية (أشعة الحيود) موضحة بالأسمم ورتبة (order) الحيود هى عدد أطوال الموجات فى فرق المسار بين أشعة الحيود المنطلقة من الشقين (000 هو رتبة الشعاع الساقط الأساسى، 100 هى الرتبة الأولى وهكذا).

حدوث ظاهرة الحيود تكون بالضرورة نتيجة وجود اختلاف فى الطور بين موجتين أو أكثر، ويقال أن شعاعين متحدى الطور إذا كانت قيمة المجال الكهربى لهما لها نفس القيمة والاتجاه فى نفس اللحظة عند نفس النقطة فى اتجاه سير الموجه وتكون الأشعة غير متحدة الطور إذا كان الفرق فى المسار يساوى نصف طول الموجه وفى هذه الحالة يكون المتجه الكهربائى للأشعة إما يساوى الصفر أو يكون لهما متساوٍ فى القيمة ومتضاد فى الاتجاه وعلى هذا يلاشى أحدهما الآخر (شكل ٤-٢).



شكل (٢-٤)

ويمكن القول أن الأشعة تكون متحدة الطور تماما إذا كان الفرق في المسار إما يساوى الصفر أو يساوى عددا صحيحا من أطوال الأمواج.

٢-٤-٢ حيود الأشعة السينية من البلورات:

١-٢-٤-١ تشتيت الأشعة السينية بواسطة الذرات المفردة:

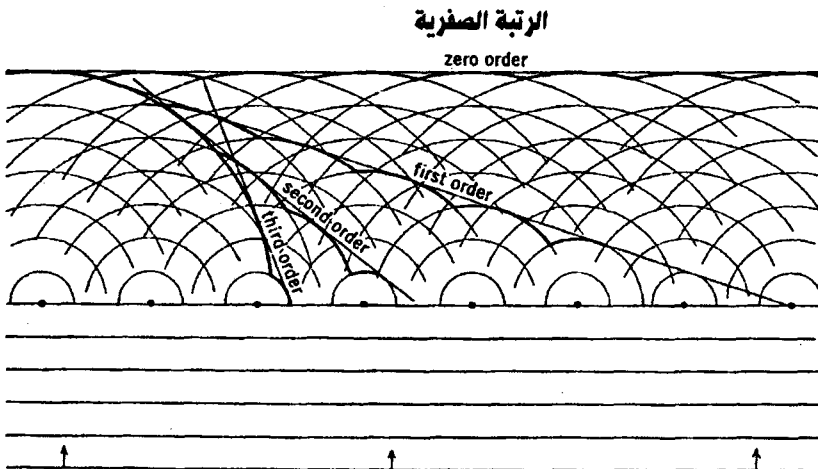
إذا حدث واعترض أحد الإلكترونات مسار موجة من الأشعة السينية فإنه يتذبذب نتيجة لتغير المجال الكهربى الدورى لأشعة إكس الساقط عليه ولكن لأن كل دقيقة مشحونة كهربيا تعتبر هى نفسها مصدراً لأشعة كهرومغناطيسية، وحيث إن الإلكترون تكون ذبذبه متحدة فى الطور مع أشعة إكس فإن الإلكترون يكون هو المصدر لأشعة كهرومغناطيسية لها نفس التردد وطول الموجه مثل الأشعة الأصلية.

بهذه الطريقة يمكن القول بأن الإلكترون يشتت أشعة إكس الأصلية والذرة تحتوى على أعداد كبيرة من الإلكترونات حول النواة موجبة الشحنة، ويمكن إهمال

علاقة النواة بعملية التشتت نتيجة كتلتها الكبيرة، أما الإلكترونات فكل إلكترون يقوم بعملية تشتت بمفرده، وعلى ذلك فإن الذرة ككل تشتت الأشعة لدرجة تعتمد على عدد الإلكترونات بها أى على العدد الذرى لها وشدة الأشعة المشتتة تتغير بتغير الاتجاه حيث تقل كلما زادت الزاوية بين الشعاع المشتت والشعاع الأصى، كما سيتضح فيما بعد، ويمكن فى الوضع الحالى اعتبار أن الذرة هى مصدر نقطى لأشعة سينية مشتتة .

٤-٢-٢ تشتت الأشعة السينية بواسطة صف من الذرات:

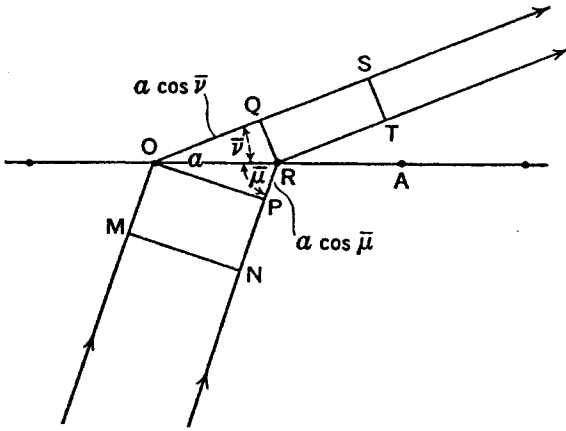
يوضح شكل (٤-٣) مجموعة من واجهات الموجة لأشعة X مصطدمة بصف من الذرات بينها مسافات متساوية. تقوم كل ذرة بتشتيت الأشعة حيث تحدث حولها مجموعة أغلفة جديدة لموجات دائرية ويشكل كل خط ممتد من الأغلفة موجة متحدة فى اتجاه المماس المشترك، وهذا التشتت المتحد من الموجات يسمى حيودا، ومن الواضح أنه تنشأ واجهة موجة على امتداد المماس لكل خط يمر بواجهة الموجة المستديرة وهذه الموجة هى الشعاع الأصى (direct beam) ويوضح الشكل أنه توجد مماسات أخرى لأوجه الموجات الدائرية أى أنه ستنشأ واجهات موجات حيود على امتداد أى مماس مشترك لأغلفة للموجات الدائرية الناتجة عن التشتت بواسطة صف من الذرات.



شكل (٤-٣)

٤-٢-٣ شروط حدوث الحيود بواسطة صف من الذرات:

سبق أن أوضحنا كيف أنه نتيجة الحيود يمكن أن تنشأ واجهة موجة على امتداد مماس مشترك لأغلفة الموجات الكروية المشتتة من صف من الذرات وهذه الموجه تمتد كشعاع عمودي



شكل (٤-٤)

على هذا المماس، ويمكن إعادة صياغة هذه العبارة بطريقة أخرى: إن شعاع الحيود ينتشر في أى اتجاه بحيث إن مساهمة الموجات من ذرتين متجاورتين تكونان فى نفس الطور فى هذا الاتجاه. ويوضح شكل (٤-

٤) واجهة موجة MN تتقدم نحو صف من الذرات

وواجهة الموجة ST المتكونة نتيجة التشتت المتعاون بواسطة صف من الذرات، ولدواعى التبسيط نضع فى الاعتبار الذرتين O, R فقط، فلكى تكون الأشعة المشتتة من O, R فى نفس الطور فى الاتجاه OS لابد أن يكون طول المسار MOQS يزيد على طول المسار NPRT بعدد صحيح من طول الموجات، وحيث إن QS=RT، فإن MO=NP فإن هذا يتطلب أن تكون OQ أطول من PR بعدد صحيح m من أطوال الموجات أى أن:

$$OQ - PR = m \lambda \quad (4-1)$$

وإذا كانت a هى المسافة بين الذرات على طول الصف فإن:

$$\cos \bar{v} = \frac{OQ}{a} \quad (4-2)$$

$$\cos \bar{\mu} = \frac{PR}{a} \quad (4-3)$$

وبالتعويض عن قيم PR, OQ في (4-2)، (4-3) نحصل على:

$$a \cos \bar{v} - a \cos \bar{\mu} = m \lambda$$

$$\therefore a (\cos \bar{v} - \cos \bar{\mu}) = m \lambda \quad (4-4)$$

وهذه العلاقة يمكن تفسيرها كالتالي:

إذا كان عندنا صف من الذرات المسافات بينها a وكان شعاع من أشعة X له طول موجة λ يميل بزاوية $\bar{\mu}$ على صف الذرات فإن شعاع حيود سينبعث عن طريق التشتت المتعاون من صف الذرات واتجاه هذا الشعاع يكون:

$$\cos \bar{v} = \cos \bar{\mu} + \frac{m\lambda}{a} \quad (4-5)$$

حيث m هي عدد صحيح.

والمعادلة (4-5) تعطينا الزاوية \bar{v} من المرتبة رقم m .

وإذا كانت $m=0$ فإنه من المعادلة (4-5) تكون:

$$\bar{\mu} = \bar{v}$$

٤-٢-٤ الحيود من مستوى من ذرات شبيكة بلورية:

الصورة الكمية لكيفية حدوث الحيود من شبيكة مستوية يمكن وضعها كالتالي:

شرط حدوث تشتت متحد في الطور من الخط OA هو:

$$a (\cos \bar{v}_1 - \cos \bar{\mu}_1) = m \lambda \quad (4-6)$$

وشرط حدوث التشتت متحد الطور من الخط OB هو:

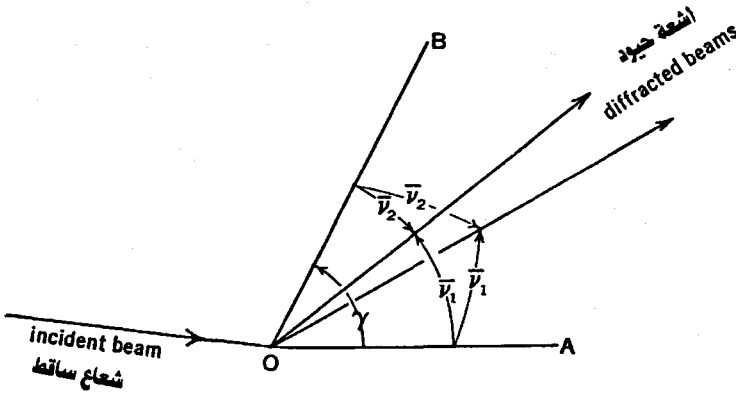
$$b (\cos \bar{v}_2 - \cos \bar{\mu}_2) = n \lambda \quad (4-7)$$

وعندما يتحقق الشرطان (4-6)، (4-7) في نفس الوقت فإن التشتت من مستوى الشبكة كله يصبح أيضا متحدا في الطور.

ويمكن كتابة المعادلتين (4-6)، (4-7) كالآتي:

$$\left. \begin{aligned} \cos \bar{v}_1 &= \cos \bar{\mu}_1 + \frac{m}{a} \lambda \\ \cos \bar{v}_2 &= \cos \bar{\mu}_2 + \frac{n}{b} \lambda \end{aligned} \right\} (4-8)$$

الجانب الأيسر من هاتين المعادلتين الآتيتين هما جيوب التمام لشعاع الحيود بالنسبة للمحاور المائلة OB, OA والزاوية بينهما تساوي γ (شكل ٤-٥) أى أنه لكل قيمة لطول الموجة ولقيم الأعداد m, n يكون لأى شبكة مستوية فى أى وضع زوج من جيوب التمام لأشعة الحيود تحدد زوجا من الاتجاهات الحقيقية وهذا هو اتجاه أشعة الحيود للقيم n, m المعطاه.



شكل (٤-٥)

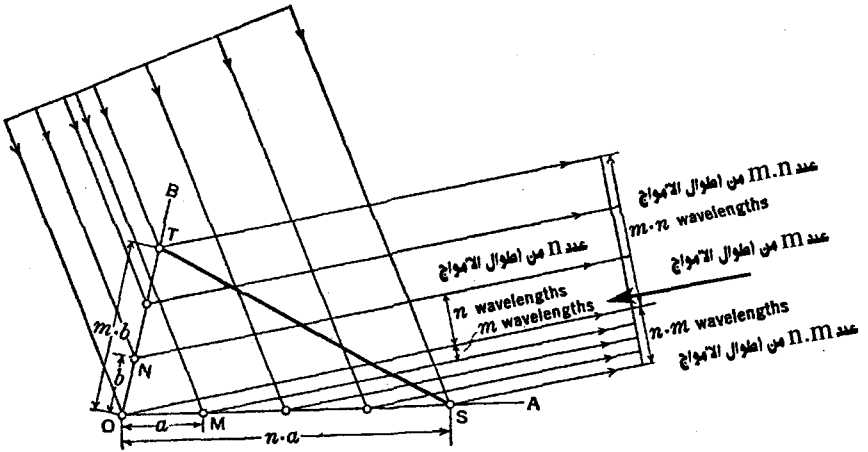
إلا أن قيم n, m لا يمكن أن تزداد بلا حدود لأنه بزيادة قيمة m مثلا، فإننا سنصل إلى نقطة تكون قيمة الجانب الأيمن من المعادلة أكبر من الواحد الصحيح ويصبح حل المعادلة لقيمة $\cos \gamma$ غير ممكن.

والأعداد الصحيحة n, m تعرف على أنها معاملات شعاع الحيود فلكل قيم $\bar{u}_2, \bar{\mu}_1, \lambda, b, a$ توجد قيم محددة ممكنة للمعاملات n, m ، أما إذا كانت

قيمة λ كبيرة جدا أو قيمة a, b صغيرة جدا فإن الجانب الأيمن من المعادلة (4-8) يصبح أكبر من الواحد الصحيح، وفي هذه الحالة لا يوجد حل للجانب الأيسر من المعادلة.

٤-٢-٥ انعكاس الأشعة السينية The Reflection of X-rays

يمكن التعبير عن حدوث الحد الأعلى للحيود Diffraction maximum ليس فقط بدلالة الاتحاد بين مراتب الحيود من خطوط المحاور ولكن أيضا بدلالة الانعكاس من خطوط الشبيكة (وفي حالة الحيود من شبيكة في الفراغ بدلالة الانعكاس من مستويات الشبيكة).



شكل (٤-٦)

في شكل (٤-٦) يسقط شعاع من الأشعة السينية على شبيكة مستوية حيث يحدث الحيود في مستوى الشبيكة. الخط OA في الشبيكة يحدث الحيود في المرتبة m والخط OB يحدث الحيود في المرتبة n وهذا يعني أنه بين الأشعة المشتتة بواسطة الذرتين المتجاورتين O, M يكون فرق المسار يساوي m وبين الذرتين O, N يكون الفرق n من أطوال الموجات.

على ذلك فإن فرق المسار بين الموجة المشتتة من النقطة O وتلك المشتتة من النقطة S التي تبعد عن O مسافة $n \cdot a$ يكون مساويا $n \cdot m$ من أطوال الموجات

وبالمثل الموجة المشتتة من النقطة T التي تبعد مسافة عن O قدرها $m \cdot b$ يكون فرق المسار بينها وتلك المشتتة من النقطة O مساويا لعدد $m \cdot n$ من أطوال الأمواج، وحيث إن النقطتين T, S يشتمان الموجات بحيث يكون الفرق في الطور بين كل منهما ونقط الأصل نفس عدد أطوال الأمواج وهو $m \cdot n$ فإنهما يشتمان الموجات بحيث تكونان متحدتين في الطور، وحيث إن الذرتين T, S يقعان على خط في الشبكة البلورية يقطع المحاور على مسافات m, n فإن معاملاته تكون $(m \cdot n) \approx \left(\frac{1}{n}, \frac{1}{m}\right)$ وحيث إن طول المسار من واجهة موجة قبل الحيود إلى واجهة موجة بعد الحيود يختلف بفارق عددي من أطوال الموجات يساوى صفرا من الشعاعين المشتتين من T, S وفي الواقع للأشعة المشتتة من كل الذرات على الخط ST فتكون أشعة الحيود من الخط ST لا تعاني من أى تغيير في الطول الكلى لذلك يبدو الخط وكأنه يعكس الأشعة.

٤-٢-٦ الحيود من صفوف ذرات شبكية بلورية فى ثلاثة أبعاد:

الحيود من شبكية بلورية فى ثلاثة أبعاد يمكن أن يعامل تحليليا بنفس الطريقة التى أتبعته فى حالة الشبكة فى بعدين فإذا كانت a, b, c هى المسافات بين الذرات على امتداد المحاور الثلاث OA, OB, OC فإن شروط حدوث تشتت من هذه الصفوف هى مثيلة بتلك الموضحة فى (4-6)، (4-7).

$$OA \text{ بالنسبة للصف } a (\cos \bar{v}_1 - \cos \bar{\mu}_1) = m \lambda ,$$

$$OB \text{ بالنسبة للصف } b (\cos \bar{v}_2 - \cos \bar{\mu}_2) = n \lambda , \quad (4-9)$$

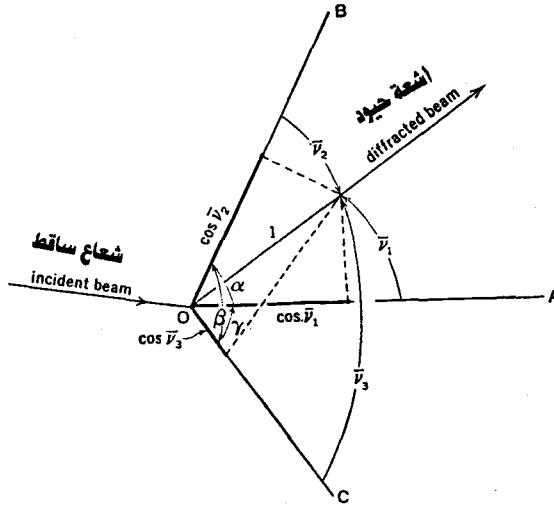
$$OC \text{ بالنسبة للصف } c (\cos \bar{v}_3 - \cos \bar{\mu}_3) = p \lambda$$

وهذه هى الشروط التى وضعها لاوى Laue لحدوث الحيود من البلورات وتسمى Laue equations (معادلات لاوى) فلكى يحدث حيود للأشعة السينية فلا بد لهذه الشروط الثلاثة أن تتحقق فى نفس الاتجاه وفى نفس الوقت.

وهذه العلاقات (4-9) يمكن أن توضع كالتالى:

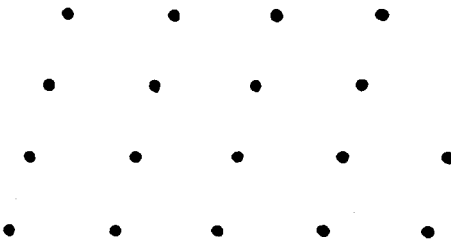
$$\begin{aligned}\cos \bar{v}_1 &= \cos \bar{\mu}_1 + \frac{m \lambda}{a} , \\ \cos \bar{v}_2 &= \cos \bar{\mu}_2 + \frac{n \lambda}{b} , \\ \cos \bar{v}_3 &= \cos \bar{\mu}_3 + \frac{p \lambda}{c}\end{aligned}\quad (4-10)$$

واتجاه شعاع الحيود يعرف بالقيم $\cos \bar{v}_1$, $\cos \bar{v}_2$, $\cos \bar{v}_3$ التي تنسب إلى نظام الإحداثيات المائل OC, OB, OA (شكل ٧-٤) فلكى يحدث تشتت متعاون في اتجاه ما فلا بد أن كلا من الاتجاهات المحددة في (4-10) تكون واحدة، وحيث إن الزاوية $\bar{\mu}$ بين الشعاع الساقط وصفوف الذرات متغيرة، فإنه في الإمكان التحكم في هذا المتغير بحيث تصبح الزوايا \bar{v} محددة لاتجاه واحد، وفي هذه الحالة تصبح صفوف الشبيكة كلها في وضع يسمح لها بتشتيت الأشعة السينية بحيث تكون في نفس الطور في هذا الاتجاه وبذلك يحدث الحيود. وفي حالة الشبيكة في الأبعاد الثلاثة يمكن توضيح أنه كما يحدث في حالة الشبيكة في بعدين فإنه عندما يحدث حيود في المرتبة m للصف OA وفي المرتبة n للصف OB وفي المرتبة p للصف OC فإن ذلك يكون مكافئاً لانعكاس الشعاع الساقط بواسطة الذرات للمستوى mnp .



شكل (٧-٤)

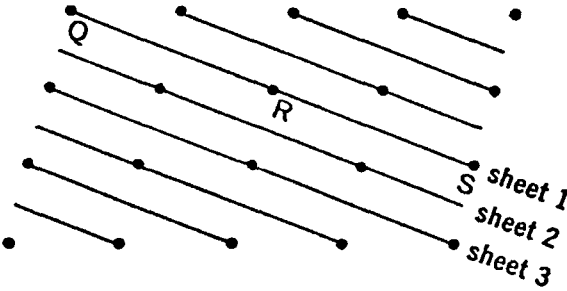
٣-٤ قانون براج Bragg's Law



شكل (٨-٤)

كانت وجهة النظر التي اتخذت في التعامل مع ظاهرة حيود الأشعة السينية من شبكية بلورية هي أن ما يحدث ما هو إلا حيود متعاون من صفوف من الذرات لا تقع في مستوى واحد، وقد وضح أن

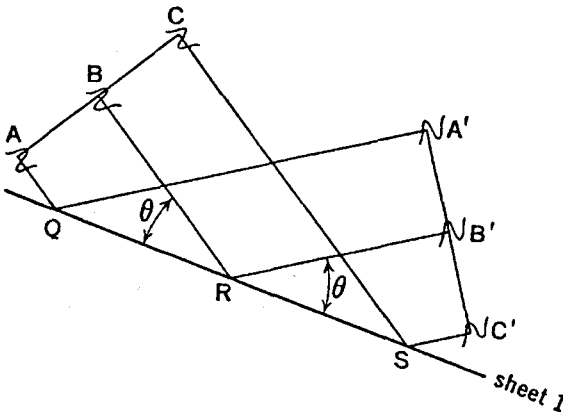
الظاهرة كلها تكافئ عملية انعكاس متعاون من مستويات من الذرات، ولدواعي التبسيط فإن الاتجاه أصبح معاملة ظاهرة حيود الأشعة السينية من البلورات على أنها انعكاس متعاون للأشعة من مستويات البلورة.



شكل (٩-٤)

يوضح شكل (٨-٤)

سلسلة من الذرات مرتبة في شبكية بلورية، وشكل (٩-٤) يوضح اصطفاك هذه الذرات في مستويات عديدة تسمى شرائح sheets إذا أخذنا مثلا الشريحة رقم 1 نجد أن كل نقطة في هذا المستوى تعكس الأشعة السينية بصرف النظر عن زاوية السقوط θ .



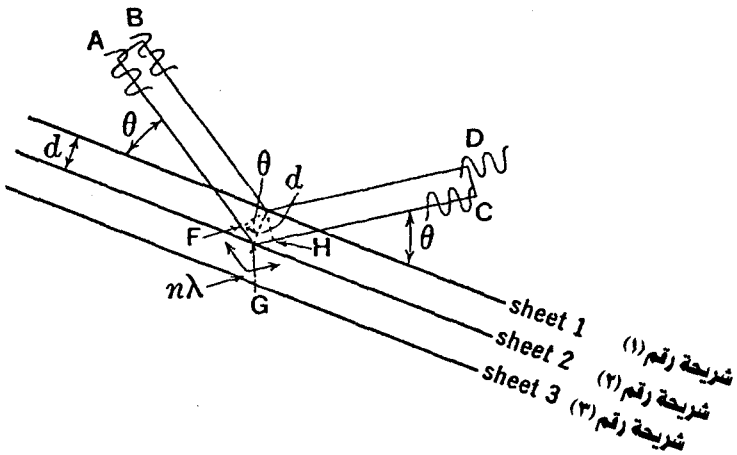
شكل (١٠-٤)

في الشكل (١٠-٤)

تكون أشعة X في نفس الطور على طول واجهة الموجه ABC حيث تشتت بواسطة الذرات Q, R, S والعديد من الأشعة CS, AQ, BR يمكن أن تتحد بعد

التشتت لتكون واجهة جديدة؛ وذلك إذا افترضنا أنها متحدة فى الطور مع بعضها. هذا يعنى أن المسارات 'AQA', 'BRB', 'CSC' تحتوى على نفس العدد من أطوال الموجات، أى أن $AQA' = BRB' = CSC'$ وهذا يمكن حدوثه فقط بالانعكاس من المستوى QRS. وعلى ذلك فإذا سقطت أشعة X على مستوى من الذرات بأى زاوية θ فإنه يمكن أن يحدث لها حيود بالطريقة التى تتبع قوانين الانعكاس للضوء (ويجب ملاحظة أن تساوى المسارات الضوئية 'ACA' = 'BRB' = 'CSC' ينطبق ليس فقط للنقاط Q, R, S فى المستوى ولكن لكل النقاط، أى أن أية نقطة فى المستوى يمكن أن تعمل كنقطة انعكاس تساهم فى بناء واجهة الموجه 'A'B'C' إذا كانت توجد ذرة فى هذا المكان لتشتت الأشعة، أى أن قدرة مستوى الذرات لعكس أشعة X لا تعتمد على الترتيب المنتظم للذرات فى المستوى الذرى لهذا المستوى).

لا يكفى معرفة أن الذرات لأى مستوى بمفرده تعكس الأشعة السينية عند كل الزوايا Q ولا يجب فقط أن تكون الذرات من كل مستوى (شريحة 2، شريحة 3) تعكس الأشعة ولكن أيضا يجب أن يكون هناك تعاون فى انعكاس الأشعة أى لا يجب أن يؤدي الأمر إلى حدوث تداخل هدام، والشرط المطلوب توافره حتى لا تلاشى الانعكاسات من كل مستوى من الذرات بعضها البعض أى أن تكون الموجات المنفردة المنعكسة فى نفس الطور، وشكل (٤-١١) يوضح كيفية حدوث ذلك.



شكل (٤-١١)

إذا كانت الزيادة فى طول المسار لكل مستوى من الذرات يساوى بالضبط عددا صحيحا من أطوال الموجات فإن كل الموجات المنعكسة تصبح فى نفس الطور ثانية على طول الواجهة DC والموجات من كل مستوى تقوى بعضها بعضا.

من الواضح أن الزيادة فى طول المسار للشريحة رقم 2 هو FGH وهذا يجب أن يساوى عدد صحيح من أطوال الموجات فإذا كان n هو عدد صحيح.

$$\therefore n \lambda = FGH \quad (4-11)$$

وحيث إن المسار AGC هو شعاع منعكس وأن الشعاع الساقط والمنعكس كليهما يماثل ويساوى الآخر كذلك فالزيادة فى المسار يمكن أن تنقسم نصفين:

$$\therefore \frac{n \lambda}{2} = FG \quad (4-12)$$

وواضح من الشكل (٤-١١) أن الطول FG يرتبط بالمسافة البينية d وزاوية الميل θ بالعلاقة:

$$\therefore \sin \theta = \frac{FG}{d} \quad (4-13)$$

وبالتعويض عن قيمة FG من (4-12) فى (4-13) نحصل على العلاقة الهامة:

$$\sin \theta = \frac{n \lambda}{2d} \quad (4-14)$$

وهذا ما يسمى قانون براج ويكتب:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (4-15)$$

وهو يعطى الزاوية التى عندها يحدث انعكاس متعاون من كل الشرائح لمجموعة مستويات لها مسافة بينية d .

وحيث إن $\sin \theta$ لا يمكن أن تزيد قيمتها عن الواحد الصحيح فإن قانون براج (4-14) يوضح أن $n\lambda$ لا بد وأن تكون أقل من $2d$ ، وحيث إن أقل قيمة للعدد n هي الواحد الصحيح على هذا يكون الشرط الواجب توافره لحدوث حيود عند زاوية 2θ (الزاوية بين شعاع الحيود والشعاع النافذ أى امتداد الشعاع الساقط تكون دائما 2θ) هو $\lambda < 2d$.

إذا كانت $d \leq 3\text{Å}$ فإن λ لن تزيد عن 6Å أى أن البلورات لا يمكن لها أن تستخدم لحيود الأشعة فوق البنفسجية مثلا حيث تكون $\lambda = 5000\text{Å}$ ويمكن كتابة قانون براج كالتالى:

$$\lambda = 2 \frac{d}{n} \sin \theta \quad (4-16)$$

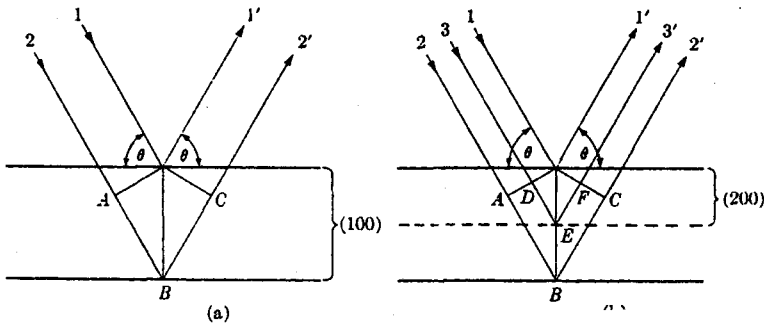
$$\therefore \lambda = 2 d' \sin \theta \quad (4-17)$$

حيث:

$$d' = \frac{d}{n}$$

وحيث إن معامل λ هو الوحدة فإنه يمكن اعتبار أى انعكاس مهما كانت رتبة (order) على أنه من المرتبة الأولى، غير أن المستويات منها لها مسافة بينية تساوى $\frac{1}{n}$ من المسافة البينية السابقة.

وشكل قانون براج رقم (4-17) هو المستخدم عادة حيث يوضح (شكل 4-12) أن الانعكاس ذا المرتبة الثانية من المستوى (100) يجب أن يكون له



شكل (4-12)

فرق في المسار يساوي ABC بين مستويين متتاليين من مجموعة المستويات (100) ويكون هذا الفرق مساويا لعدد صحيح من أطوال الأمواج حتى إذا لم يكن توجد ذرات بين المستويات (100) فإنه يمكننا تخيل ذلك .

من شكل (٤-١٢) نجد أن الخط النقطي الذي يقع في منتصف المسافة بين مجموعة المستويات (100) يكون جزءا من مجموعة المستويات (200) حيث يكون الفرق في المسار DEF مساويا فقط لطول موجة واحد، وعلى هذا يمكن اعتبار هذا الانعكاس هو انعكاس من المرتبة الأولى للمستوى (200) .

وبالمثل الانعكاسات (300)، (400) وغيرها فهي تكافئ الانعكاسات من المرتبة الثالثة والرابعة وغيرها من المستوى (100) وبصفة عامة فإن الانعكاس ذا المرتبة n من أى مستوى (h k l) له مسافة بينية d يمكن أن يعتبر انعكاسا من المرتبة الأولى من المستوى (nh nk n l) ذى المسافة البينية $d' = \frac{d}{n}$ وعلى هذا يمكن كتابة قانون براج كالاتى:

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = \lambda \quad (4-18)$$

٤-٣-١ الفرق بين الانعكاس والحيود:

ربما يبدو أن حيود الأشعة السينية بواسطة البلورات وأن انعكاس الضوء المرئى بواسطة المرايا متشابهان إلى حد بعيد حيث إنه فى كلتا الظاهرتين تكون زاوية السقوط مساوية لزاوية الانعكاس، ولكن الحيود والانعكاس يختلفان أساسا فى ثلاث نقاط على الأقل .

١- يتكون شعاع الحيود من البلورة من الأشعة المشتتة من كل الذرات فى البلورة بينما يحدث الانعكاس للضوء المرئى من طبقة رقيقة من السطح فقط .

٢- حيود الأشعة السينية وحيدة الموجة يحدث فقط عند زوايا السقوط التى تحقق قانون براج بينما يحدث الانعكاس للضوء المرئى عند أية زاوية سقوط .

٣- إن انعكاس الضوء المرئي بواسطة مرآة جيدة يكون تقريبا ذا كفاءة تساوى 100% بينما أن شدة شعاع الحيود للأشعة السينية تكون متناهية فى الصغر بالنسبة لشدة الشعاع الساقط .

وبالرغم من ذلك فنحن نتحدث دائما عن مستويات الانعكاس والأشعة المنعكسة عندما نعى مستويات الحيود وأشعة الحيود .

٤-٤ الشبكة العكسية (المقلوبة) The Reciprocal Lattice

بما أن حيود الأشعة السينية بواسطة البلورة يمكن معاملته على أنه انعكاس بواسطة مجموعات من المستويات المتوازية فى البلورة لذلك أصبح من الأمور الهامة إيجاد طريقة للتعامل مع العديد من المستويات بميولها المختلفة وأحد الطرق التى استخدمت لخصر المستويات العديدة وميولها وكذلك المسافات البينية لها هو مفهوم الشبكة العكسية (المقلوبة) .

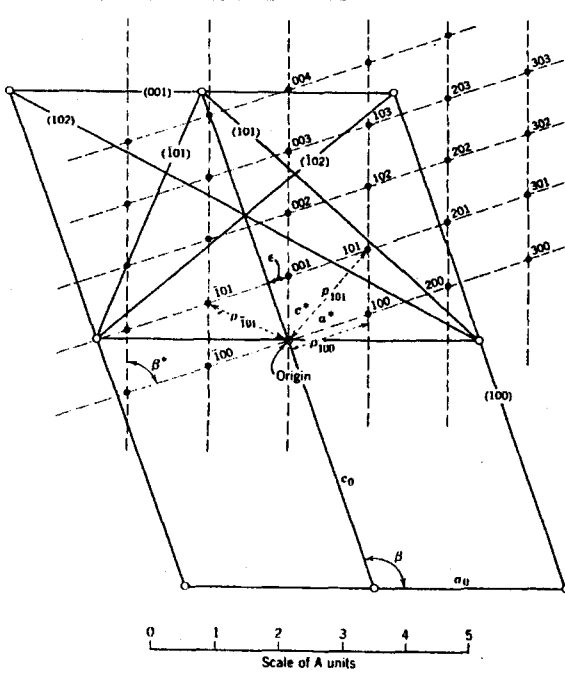
استخدم مفهوم الشبكة العكسية أولا بواسطة Ewald وامتد استخدامه بواسطة برنال Bernal لوصف العلاقة بين التركيب البلورى وطيف الحيود والشبكة المقلوبة هى شبكة تخيلية فلكل شبكة بلورية حقيقية يمكن بناء شبكة تخيلية مقلوبة (عكسية) .

لبناء شبكة مقلوبة نأخذ أى نقطة من الشبكة البلورية الحقيقية كمركز يرسم منه خطوط عمودية على كل مجموعة من المستويات البلورية الحقيقية، وبذلك تنشأ نقاط لشبكة مقلوبة على مسافات تتناسب عكسيا مع المسافات البينية للمستويات الحقيقية، وهى تقع أيضا على مجموعات لمستويات متوازية وتكون معاملات ميلر hkl للنقطة فى الشبكة المقلوبة هى نفس المعاملات للمستويات فى الشبكة الحقيقية التى تمثلها هذه النقطة .

وتبعد النقطة فى الشبكة المقلوبة مسافة σ من المركز حيث $\sigma = \frac{k}{d_{hkl}}$ وتكون k كمية ثابتة تؤخذ مساوية لـ λ أو 1 .

ويوضح شكل (٤-١٣) العلاقة بين شبكة حقيقية فى بعدين وشبكاتها المقلوبة والشبكة فى الأبعاد الثلاثة تتكون ببساطة من مستويات لشبكات فى

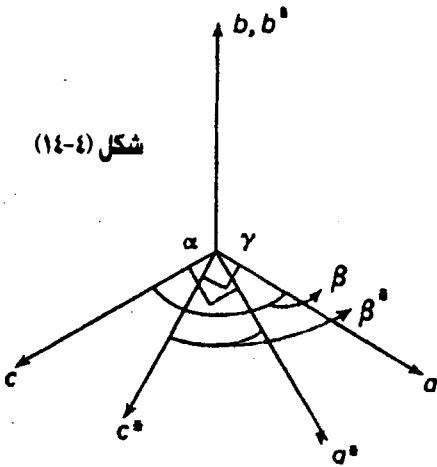
بعدين تقع الواحدة فوق الأخرى وتكون العلاقة بين هذه المستويات معتمدة على النظام البلورى .



شكل (١٣-٤)

كما أنه من المعتاد تسمية المحاور والزوايا للوحدة البنائية للشبيكة الحقيقية $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ وفى حالة الشبيكة المقلوبة تسمى $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ كذلك يسمى الحجم فى حالة الشبيكة الحقيقية V وفى حالة الشبيكة المقلوبة V^* والعلاقة بين الوحدة البنائية الحقيقية والمقلوبة تعتمد على النظام البلورى، فإذا كانت $\alpha = \beta = \gamma = 90$ فإن محاور الوحدة الحقيقية والمقلوبة تكون منطبقة على

بعضها وفى حالة النظام أحادى الميل $\alpha = \gamma = 90$ عندما تكون $\beta \neq 90$ فيكون المحور b فقط متفقا مع مقلوبة (شكل ١٤-٤).



شكل (١٤-٤)

وفى حالة النظام ثلاثى الميل Triclinic فلا ينطبق أى من المحاور الحقيقية مع المحاور المقلوبة (إلا إذا كان ذلك بطريق الصدفة) يحتوى الجدول (١-٤) على معاملات توضح العلاقة بين معاملات الشبيكة الحقيقية والمقلوبة.

العلاقة الأساسية بين أطوال محاور الوحدة البنائية للشبيكة الحقيقية والمقلوبة تتضح من تعريف الشبيكة المقلوبة وهي:

$$a^* = k/d_{(100)} \quad , \quad b^* = k/d_{(010)} \quad , \quad c^* = k/d_{(001)} \quad (4-19)$$

d هي المسافة البينية بين المستويات يمكن أن تساوى أو لا تساوى طول المحور الحقيقى معتمدة على النظام البلورى وإذا كانت $k = \lambda$ وهو طول موجه الأشعة المستخدمة فى عملية الحيود فإن أطوال المحاور a^* , b^* , c^* تكون بدون وحدات . dimensionless

جدول (١-٤)

$$a^* = \frac{b c \sin \alpha}{V} \quad , \quad b^* = \frac{a c \sin \beta}{V} \quad , \quad c^* = \frac{a b \sin \gamma}{V}$$

$$a = \frac{b^* c^* \sin \alpha^*}{V^*} \quad , \quad b = \frac{a^* c^* \sin \beta^*}{V^*} \quad , \quad c = \frac{a^* b^* \sin \gamma^*}{V^*}$$

$$V = \frac{1}{V^*} = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

$$V^* = \frac{1}{V} = a^* b^* c^* \sqrt{1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^*}$$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma} \quad ; \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$$

$$\cos \alpha = \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \beta^* \sin \gamma^*} \quad ; \quad \cos \beta = \frac{\cos \alpha^* \cos \gamma^* - \cos \beta^*}{\sin \alpha^* \sin \gamma^*}$$

$$\cos \gamma = \frac{\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*}{\sin \alpha^* \sin \beta^*}$$

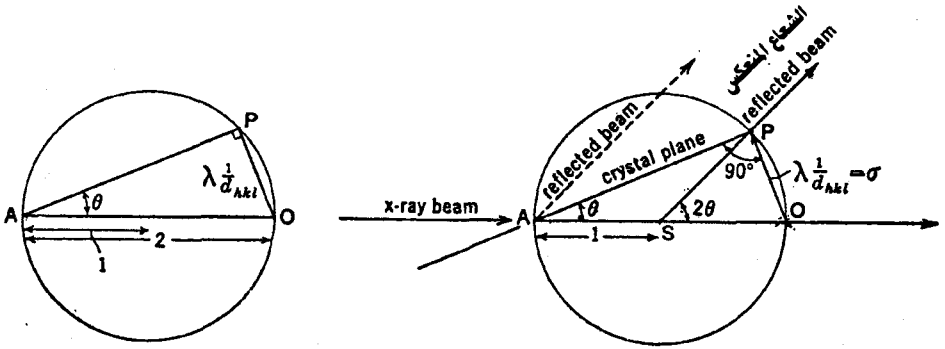
١-٤-٤ التفسير الهندسي لقانون براج:

Geometrical Interpretation of Bragg's Law

مفهوم الشبيكة المقلوبة وقرّ طريقة سهلة وذات كفاءة للتعامل مع المشاكل الناشئة من ظاهرة حيود الأشعة السينية من البلورات، فقانون براج يمكن أن يكتب بالطريقة:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d(hkl)} \quad (4-20)$$

والتفسير الهندسي المباشر لهذه المعادلة مبين في شكل (١٥-٤) حيث θ الزاوية بين قطر دائرة نصف قطرها 1 وخط واصل لنقطة في شبيكة عكسية في نهاية متجه قيمته $\lambda/d(hkl)$.



شكل (١٥-٤)

وهذا التفسير الهندسي هو عبارة عن شكل متجهي له بعض الخواص الهامة تتمثل في الآتي:

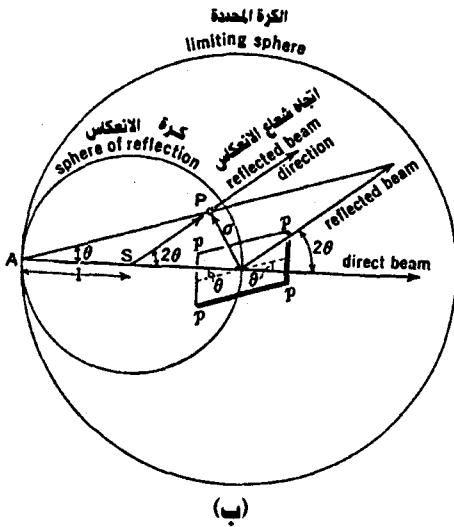
أ - يمثل الخط AO اتجاه أشعة X، ميل المستوى البلوري العاكس حيث إنه يصنع زاوية θ مع AO.

ب- حيث إن OP عمودي على المستوى AP فهو إذن اتجاه المتجه من المركز إلى النقطة P في الشبيكة المقلوبة التي تمثل المستوى الذي له ميل AP.

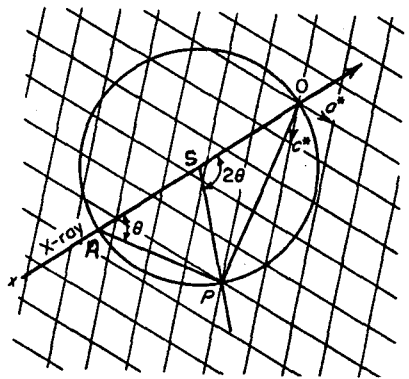
ج- حيث إن OP بنى أساسا مساو للمتجه $\lambda/d(hkl)$ فإن OP حقيقة يمثل متجه الشبيكة المقلوبة في الطول (إذا كانت $k = \lambda$) وكذلك في الاتجاه بالنسبة لشعاع أشعة X .

د - حيث إن الزاوية OSP تساوى 2θ فإن SP هو المتجه من مركز الدائرة إلى نقطة الشبيكة المقلوبة P_{hkl} يمثل اتجاه الشعاع المنعكس.

في أى تجربة يكون طول الموجة λ ثابتا واتجاه الشعاع AO كذلك ثابتا ويكون المتغير في تجربة الحيود من البلورة هو المسافة بين المستويات $d(hkl)$ وكذلك وضع المستوى (hkl) . ويوضح الشكل (٤-١٦) أن عملية الحيود تحدث فقط عندما يكون وضع البلورة بحيث تكون نقطة الشبيكة المقلوبة P ملامسة لمحيط الدائرة S التي لها نصف قطر يساوى الوحدة وعندما يحدث ذلك ينبعث شعاع حيود في الاتجاه SP . هذا يسمح فقط لنقاط الشبيكة المقلوبة التي تكون قيمة σ لها أصغر من العدد 2 أن تحدث انعكاسا. والمحل الهندسى لهذه النقاط هو النقاط المحصورة داخل كرة لها نصف قطر يساوى العدد 2 تسمى الكرة المحددة $The Limiting Sphere$ (شكل ٤-١٦) أما الكرة التي نصف قطرها يساوى الوحدة فتسمى كرة الانعكاس $Reflecting Sphere$.



(أ)



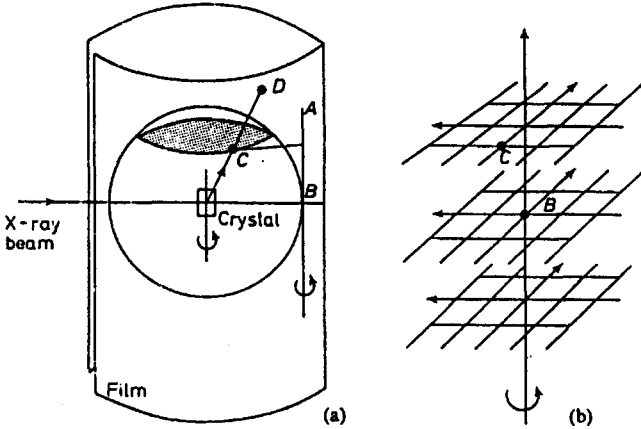
(i)

٢-٤-٤ الشبكة المقلوبة وحيود الأشعة السينية:

The Reciprocal Lattice and Diffraction of x- rays

يوضح شكل (٤-١٧) بلورة تدور حول محور عمودي على شعاع لأشعة x إذا تصورنا كرة ذات نصف قطر يساوى الوحدة بنيت حول البلورة المتمركزة فى مركزها فإنه يمكن وصف الحيود أى الانعكاس من مستوى فى البلورة كالاتى:

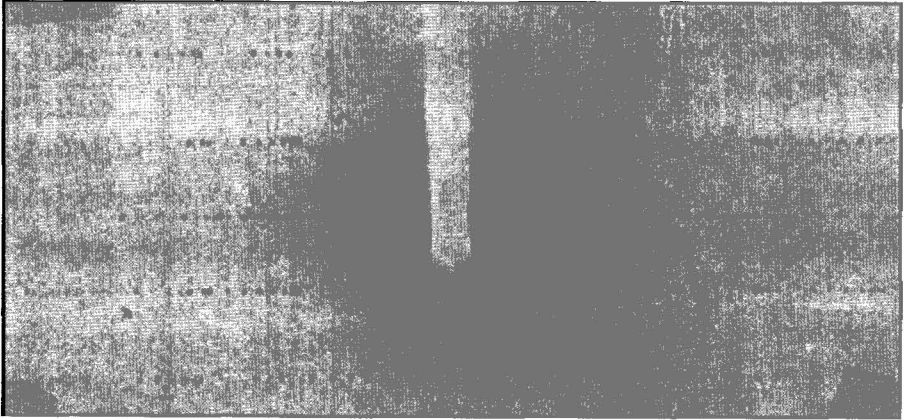
النقطة B التى تمثل النقطة التى يمر بها الشعاع الساقط عند خروجه من الكرة يمكن أن نعتبرها مركز الشبكة المقلوبة. وعند دوران البلورة حول محورها تدور الشبكة العكسية حول محور يمر بالنقطة B مواز لمحور الدوران، وكلما قطعت نقطة C مثلا فى الشبكة المقلوبة سطح الكرة ينبعث شعاع منعكس من البلورة يمر بنقطة الشبكة المقلوبة الملامسة لسطح الكرة ثم يسقط على لوح فوتوغرافى حيث يكون موضوع (مثلا) فى شكل أسطوانة لها محور متطابق مع محور دوران البلورة حيث يسجل على اللوح فى النقطة D.



شكل (٤-١٧)

ويوضح الشكل منظرا جانبيا للشبكة التى تدور حول نفسها حيث يحتوى كل مستوى (layer) فى بعدين على شبكة من النقاط سوف تمر بسطح الكرة فى مقطع دائرى وإذا وصلت كل النقاط التى تمر بسطح هذا المقطع الدائرى بالبلورة فإنه سينشأ مخروط من أشعة مختلفة لكل مستوى من الشبكة المقلوبة. هذه المخروطات هى مخروطات للأشعة المنعكسة ستقع لتسجل على الفيلم الفوتوغرافى

المحيط بالبلورة ويمكن تصور أن كل نقط الشبكة المقلوبة فى المستوى الواحد التى تقع على مخروط واحد سوف تسجل على الفيلم فى نقط تقع على خط مستقيم أفقى إذا ما بسط الفيلم الفوتوغرافى المطوى على شكل أسطوانة (شكل ٤-١٨) عملية وصف حيود الأشعة السينية من البلورة بدلالة الشبكة المقلوبة وكرة الانعكاس لها تطبيقات هامة فى تفسير البيانات على الأفلام الفوتوغرافية وعلى سبيل المثال من الممكن معرفة إحداثيات ميلر hkl للانعكاسات التى تظهر كنقاط على الأفلام التى تسمى أفلام فايزنبرج كما سيتضح فيما بعد.



شكل (٤-١٨)

٤-٥ حيود الإلكترونات والنيوترونات Electron and Neutron Diffraction

كما أن شعاع الأشعة السينية له طبيعة مزدوجة حيث يعامل كموجة وكذقيقة فإنه بالطريقة العكسية يكون لفيض من الدقائق خواص الموجات؛ ولهذا فمثل هذا الفيض من الدقائق يمكن أن يحدث له ظاهرة الحيود من ترتيب منتظم لمراكز تشتت وهذا ما تكهن به ديروجلى سنة ١٩٢٤ وأثبت عمليا بواسطة دافيسون وكرامر سنة ١٩٢٧ فى حالة الإلكترونات، وبواسطة فون هالبان وبريسويرك سنة ١٩٣٦ فى حالة النيوترونات والموجات المصاحبة لفيض من الدقائق يكون لها طول مساو للمقدار:

$$\lambda = h/mv$$

$$(4-21)$$

حيث h ثابت بلانك، mv هي كمية الحركة لهذه الدقائق (m هو وزن الدقيقة، v هي سرعتها).

فإذا سقط فيض من الدقائق على بلورة فإنه يحدث حيودا حسب قانون براج كما يحدث في حالة الأشعة السينية وفي هذه الحالة يمكن التكهن باتجاه شعاع الحيود باستخدام هذا القانون وحساب طول الموجه المصاحبة من المعادلة (4-21). وقد ثبت أن كلا من الإلكترونات والنيوترونات دقائق ذات فائدة في دراسة تركيب المواد الصلبة باستخدام ظاهرة الحيود ووجد أن لهذه التقنية تطبيقات كثيرة في مجال دراسة المعادن وفيزياء وكيمياء المواد الصلبة، والفرق بين حيود الأشعة السينية والإلكترونات والنيوترونات من البلورات أن هذه التقنيات تكمل بعضها البعض بدرجة كبيرة كل منها يعطينا معلومات معينة لا تعطيها التقنيات الأخرى.

٤-٥-١ حيود الإلكترونات:

يمكن الحصول على فيض من الإلكترونات السريعة بطرق مماثلة للحصول على الأشعة السينية من الأنابيب وطول موجه الموجات المصاحبة للإلكترونات تعتمد على فرق الجهد المستخدم حيث إن طاقة الحركة للإلكترونات تعطى بالمعادلة:

$$\frac{1}{2} m v^2 = e V \quad (4-22)$$

حيث e هي شحنة الإلكترون، V هو فرق الجهد من (4-21)، نجد أن λ تتناسب عكسيا مع V كالآتي:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}$$

حيث تكون λ بالإنجستروم وتكون V بالفولت.

والمعادلة السابقة ينقصها بعض التصويبات النسبية عند استخدام الجهود العالية نتيجة لتغير كتلة الإلكترون مع السرعة. فإذا كان الجهد المستخدم يساوي 100 KV (مائة كيلو فولت) فإن طول الموجه المصاحبة للإلكترون (طول موجه

الإلكترون) تكون حوالى 0.04 \AA وهى أقصر من طول موجة الأشعة السينية المستخدمة فى تجارب الحيود.

ويختلف حيود الإلكترونات عن حيود الأشعة السينية فى النقاط التالية:

١- أن الأشعة الإلكترونية تكون أقل فى قدرتها على الاختراق من الأشعة السينية وهى تمتص بسهولة أكثر بواسطة الهواء الذى يعنى أن العينة المراد فحصها والفيلم الحساس الذى يسجل عليه شكل الحيود لا بد وأن يكونا داخل الأنبوبة المفرغة التى ينتج فيها الشعاع الإلكتروني، ولا يمكن الحصول على شكل الحيود النافذ إلا إذا كان سمك العينة قليل جدا أى تكون على شكل رقائق أو شرائح. ويمكن الحصول على شكل حيود انعكاسى من العينات السميكة باستخدام تقنية معينة (glancing angle technique)، ولهذا فإن حيود الإلكترونات يصلح لدراسة طبقات الأسطح الرقيقة (حوالى جزء من مائة من الإنجستروم).

٢- إن الإلكترونات تشتت بنسبة أكبر كثيرا من الأشعة السينية وعلى هذا فإن شريحة رقيقة من المادة يمكن أن تعطى شكل الحيود فى وقت قصير.

٣- إن شدة تشتت الإلكترونات تقل بزيادة الزاوية 2θ كما هو حادث فى حالة الأشعة السينية ولكن معدل النقصان يكون بنسبة أكبر، وفى هذه الظروف بالإضافة لقصر طول موجة الأشعة الإلكترونية فإن هذا يجعل شكل الحيود محددًا بقيمة للزاوية 2θ حوالى $\pm 4^\circ$. وكل الدراسات التى تجرى فى الوقت الحالى تكون باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني وبذلك يعمل الجهاز كميكروسكوب وجهاز حيود فى نفس الوقت وشكل الحيود يوضح لنا وضع البلورات (الحيبيات) تحت الاختبار.

وتطبيق آخر فى مجال الحيود للإلكترونات ذات الطاقة المنخفضة (Low Energy Electron Diffraction (LEED) وهو يجرى باستخدام أجهزة خاصة تعمل بجهد تشغيل فى حدود 100 فولت، وبذلك تكون الإلكترونات لها

طاقة منخفضة لا تسمح إلا باختراق طبقة واحدة من الذرات على سطح العينة، وبذلك يكون شكل الحيود الناتج موضحا ترتيب هذه الطبقة من الذرات على السطح وهو غالبا ما يكون ترتيبا مختلفا عن ذلك الموجود داخل المادة، وهذه الدراسات تعتبر هامة في تفهم ظاهرة مثل ظاهرة العوامل المساعدة في التفاعل (Catalysis).

٤-٥-٢ حيود النيوترونات:

يمكن الحصول على تيار من النيوترونات من خلال فتحات في مفاعل نووي، والنيوترونات في مثل هذا الشعاع تكون لها طاقة حركة تمتد على مدى ملموس ولكن للحصول على شعاع من النيوترونات وحيد الموجة أى يتكون من نيوترونات لها نفس قيمة الطاقة فيمكن الحصول عليه بعد حيوده من البلورة، وبعد ذلك يمكن استخدامه في تجارب للحيود فإذا كانت E هي طاقة الحركة للنيوترونات فيكون:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \quad (4-23)$$

حيث m هي كتلة النيوترون (1.68×10^{-27} كيلو جرام)، v هي سرعته ومن المعادلات (4-21)، (4-23) يمكن استنتاج طول موجة الشعاع النيوتروني

$$\lambda = h / \sqrt{2mE} \quad (4-24)$$

والنيوترونات الصادرة من المفاعل النووي يكون توزيع طاقتها الحرارية مثل ذلك التوزيع لجزيئات الغاز في حالة اتزان حرارى. أى أنها تتبع قانون ماكسويل للتوزيع Maxwell distribution low، وعلى هذا فالنسبة الأكبر من هذه النيوترونات الحرارية Thermal neutrons لها طاقة حرارية تساوى KT حيث K هو ثابت بولتزمان Boltzmann's constant و T هي درجة الحرارة المطلقة. وإذا كانت هذه النسبة هي المختارة بواسطة البلورة فإنه بالتعويض عن $E = KT$ ينتج:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mkT}} \quad (4-25)$$

وإذا كانت T فى حدود 300°K إلى 400°K فإن هذا يعنى أن λ تتراوح بين 1Å إلى 2Å أى أنها تكون فى حدود طول موجة الأشعة السينية .

وتجرى التجارب باستخدام جهاز حيود النيوترونات حيث تقاس شدة شعاع الحيود من العينة باستخدام عداد التناسب المملوء بغاز BF_3 .

وحيود النيوترونات يختلف اختلافا كبيرا عن حيود الأشعة السينية والإلكترونات فى الآتى :

١- الشعاع النيوترونى يكون له قدرة نفاذية أكبر فإذا وضع لوح من الحديد سمكه 1cm فى مسار أشعة إلكترونية فإنه يمتصها بنسبة 100% وكذلك يمتص أشعة إكس التى طول موجتها 1.5Å بنفس النسبة بينما يسمح بنفاذ 35% من شعاع نيوترونى طول موجته 1.5Å .

٢- شدة تشتيت الأشعة النيوترونية تتغير تغيرا غير منتظم مع العدد الذرى Z للذرات المشتتة؛ فالذرات التى لها تقريبا نفس العدد الذرى يمكن أن يكون لها قدرة تشتت مختلفة كما أنه يمكن لبعض العناصر التى يكون لها أعداد ذرية قيمتها بعيدة عن بعضها البعض أن تشتت النيوترونات بنفس القدرة وأبعد من ذلك فإن بعض المواد الخفيفة مثل الكربون نجدها تشتت النيوترونات بقدرة أكبر من بعض المواد الثقيلة مثل التنجستين . وعلى ذلك فإنه يمكن تعيين التركيب باستخدام حيود النيوترونات لمواد لا يمكن تعيين تركيبها أو يكون من الصعب تعيينه باستخدام حيود الأشعة السينية أو حيود الإلكترونات، وعلى سبيل المثال ففى بعض المركبات التى تحتوى على ذرات كربون وأيدروجين ومادة ثقيلة فإن الأشعة السينية لا ترى ذرات الأيدروجين بسهولة نتيجة قدرتها الضعيفة على تشتيت الأشعة، بينما مواقعها فى الشبيكة البلورية يمكن تعيينه بسهولة باستخدام حيود النيوترونات .

النيوترونات أيضا يمكن أن تفرق فى أحوال عديدة بين عناصر تختلف أعدادها الذرية بقيمة الوحدة وهى العناصر التى تشتت الأشعة السينية بنفس القدرة تقريبا .

٣- النيوترونات لها عزم مغناطيسى صغير وإذا كانت الذرة المشتتة هي أيضا لها عزم مغناطيسى فإنه يحدث تفاعل بين الاثنين ويؤثر ذلك على التشتت الكلى . فى المواد التى لها ترتيب منتظم لعزم الذرات (المواد الفرومغناطيسية الفريمغناطيسية ferromagnetic and ferrimagnetic) يمكن بواسطة حيود النيوترونات الكشف عن قيم هذه العزوم واتجاهها فقط؛ لذا فإنه بواسطة حيود النيوترونات يمكن دراسة التركيب المغناطيسى .



أسئلة على الفصل الرابع

١- عرف ما يأتي:

أ- الحيود. ب- الشبكة المقلوبة.

ج- كرة الانعكاس. د - الكرة المحددة.

٢- اذكر قانون براج و اشرح كيف يمكن استخدامه بدون العدد الصحيح n .

٣- كيف يمكن تفسير قانون براج هندسيا.

٤- ما هو الفرق بين الانعكاس والحيود من البلورات.

٥- ما هي أوجه الخلاف بين حيود النيوترونات وكل من حيود الأشعة السينية والإلكترونات.



طرق تسجيل شكل الحيود

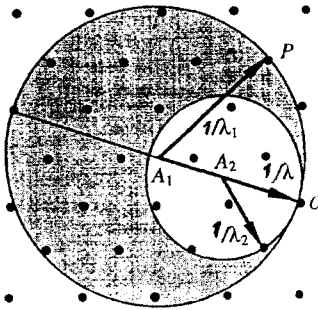
توجد طرق كثيرة لتسجيل شكل الحيود تعتمد على الشكل الذى توجد عليه العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة .

١-٥ الحيود من البلورات الأحادية:

حيود الأشعة السينية من البلورات الأحادية هو الطريقة العملية الرئيسية لتحديد التركيب البلورى والجزيئى وهى تشمل عددا من التقنيات باستخدام دوران البلورة وتسجيل شكل الحيود بواسطة أفلام فوتوغرافية أو مناقل goniometers بها عدادات لقياس شدة الأشعة وتجميع البيانات .

١-١-٥ طريقة لوى Laue Photograph

- تستخدم فى هذه الطريقة بلورات أحادية وتكون الأشعة المستخدمة هى الأشعة ذات الطيف المستمر (white radiation) واتجاهها بالنسبة للبلورة اتجاء ثابت، وكذلك تكون البلورة ثابتة فى مكانها وإذا افترضنا أن الأشعة المستخدمة يختلف الطول الموجى لها بين λ_1 كنهاية صغرى، λ_2 كنهاية عظمى .



شكل (١-٥)

وحيث إن الشبيكة العكسية التخيلية تُرسم نقاطها على أبعاد $\frac{k}{d}$ فإنه إذا كانت k وهى الكمية الثابتة تساوى الواحد الصحيح فإن دائرة الانعكاس فى هذه الحالة يكون نصف قطرها $\frac{1}{\lambda}$ وبذلك فإن الدائرتين المبيتين فى الشكل ذوات الأقطار $\frac{1}{\lambda_2}$ ، $\frac{1}{\lambda_1}$ هما دائرتى الانعكاس لحدود طولى الموجة المستخدمين وتكون المستويات التى تمثلها نقاط الشبيكة البلورية العكسية المحصورة بين محيطى الدائرتين هى المستويات التى تحقق قانون براج وهى التى يمكن أن تعطى انعكاسات .

وتوجد طريقتان لتصوير الحيود بهذه الطريقة تعتمد على وضع المصدر بالنسبة للبلورة والفيلم وفى كلتا الطريقتين يكون الفيلم مستويا ويوضع عموديا على الشعاع الساقط .

فى الطريقة النافذة يوضع الفيلم خلف البلورة حتى يمكن تسجيل الأشعة المنعكسة فى الاتجاه الأمامى، وتسمى هذه الطريقة بالطريقة النافذة لأن الأشعة تنفذ نسبيا خلال البلورة .

أما فى طريقة الانعكاس الخلفى فيوضع الفيلم بين البلورة ومصدر الأشعة حيث يمر الشعاع الساقط خلال ثقب فى الفيلم حيث تسجل الانعكاسات التى تحدث فى الاتجاه الخلفى .

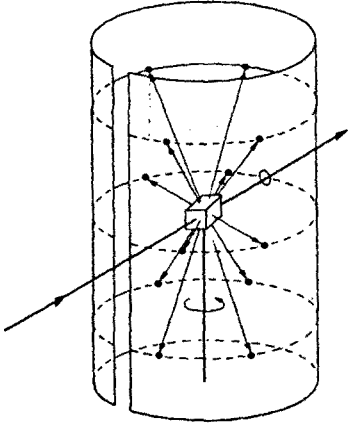
ويعتمد مكان النقاط فى الفيلم على وضع البلورة بالنسبة للشعاع الساقط، ومن الصعب معرفة المستويات المحدثة لأية نقطة على الفيلم حيث إن كل مستوى يعكس أشعة ذات طول موجى مختلف عن المستوى الآخر .

الفائدة الرئيسية لهذا النوع من الأفلام هى معرفة تماثل البلورة الذى يظهر فى تماثل شكل الحيود .

٥-٢-١ طريقة البلورة الدوارة Rotation Photographs

فى هذه الطريقة تعلق البلورة وأحد محاورها عموديا على الأشعة السينية التى تكون وحيدة الموجة ويحيط بالبلورة فيلم على هيئة أسطوانة حيث تدور البلورة حول محورها ويكون محور الفيلم متحدا مع محور دوران البلورة، وكلما دارت البلورة يحدث أن بعض المستويات تكون لحظيا فى وضع بحيث إن زاوية براج تكون مناسبة لطول موجة الأشعة الساقطة، حيث يحدث انعكاس لحظى من هذه المستويات .

ولأن البلورة تكون معلقة بحيث إن محورها يكون رأسيا فإن محور الشبكة المقلوبة يكون أيضا رأسيا وتكون نقاط الشبكة العكسية مرتبة في مستويات عمودية على محور الدوران، وبهذا تقطع نقاط الشبكة البلورية كرة الانعكاس في مستويات عمودية على محور الدوران وتقع الأشعة المنعكسة على مخروطات لها زوايا تختلف باختلاف مستوى الشبكة النقطية المقلوبة، والنتيجة أن النقاط على الفيلم عندما يبسط تكون واقعة على خطوط أفقية تخيلية كما هو واضح في شكل (٥-٢).



فإذا كانت البلورة مثلاً معلقة على المحور c فإن النقاط على كل خط أفقى يكون لها نفس المعامل l ويمكن حساب طول المحور الرأسى للبلورة من المسافة البينية بين مستويات النقاط على الفيلم التى يمكن قياسها حيث إن:

$$c = \frac{n\lambda}{\zeta} \quad (5-1)$$



شكل (٥-٢)

n هو رقم مستوى النقاط على الفيلم.
 ζ تعطى بالمعادلة:

$$\zeta = \frac{y}{\sqrt{y^2 + r^2}} \quad (5-2)$$

حيث y هى المسافة بين المستوى n والمستوى الصفرى على الفيلم وتقاس y بالمليمتر وكذلك r وهى نصف قطر الفيلم.

ومن ثلاثة أفلام تؤخذ للبلورة وهى تدور حول محاورها الثلاثة يمكن حساب أطوال المحاور a ، b ، c .

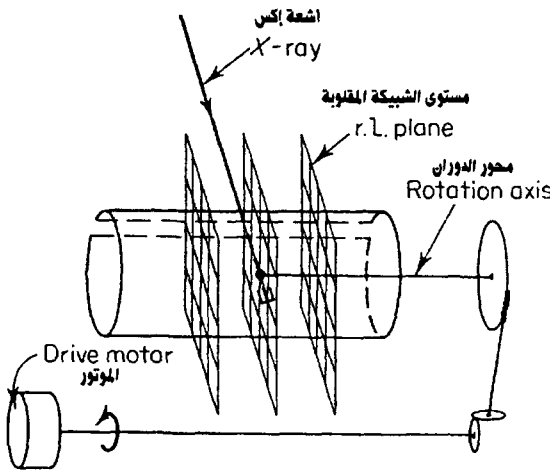
أما عملية تعيين إحداثيات ميلر hkl (Indexing) لكل الانعكاسات على الفيلم فإنها تتم بمعاونة الشبكة المقلوبة المناسبة وذلك بمقارنة الإحداثيات ξ ، ζ لكل نقطة على الفيلم.

ξ ، ζ هي إحداثيات النقاط في الشبكة المقلوبة ويمكن حسابها من الفيلم بالمعادلة (5-2)، (5-3) بمعاونة خرائط خاصة.

$$\xi = \frac{\lambda}{d} = 2 \sin \theta \quad (5-3)$$

وهذه العملية من الصعب تحقيقها عمليا نظرا لكثرة عدد الانعكاسات وتراكمها فوق بعضها؛ ولذلك يمكن جعل البلورة تتذبذب فقط حول وضع معين لزاوية بسيطة أو استخدام طريقة الأفلام المتحركة.

٣-١-٥ طريقة الأفلام المتحركة Moving Film Technique



شكل (٣-٥)

تركيب الكاميرا الفيزنبرج والمكان المتوقع لثلاث مستويات من الشبكة المقلوبة

طريقة الفيلم المتحرك

تعود إلى فايزنبرج Weissenberg وهي تختلف

عن طريقة البلورة الدوارة في أن تجميع الانعكاسات يتم في

نفس الوقت لمستوى واحد فقط من النقاط (شكل ٣-٥) حيث

تستخدم حواجز أسطوانية توضع بحيث تحجز كل

الانعكاسات الصادرة من البلورة إلا التي تقع على سطح

مخروط واحد وهي التي تكون

خطا واحدا على فيلم البلورة الدوارة حيث تنتشر على فيلم فوتوغرافي يوضع على حامل أسطوانى يتحرك بسرعة منتظمة موازيا لمحور البلورة.

ويتم تجميع الانعكاسات على الفيلم أثناء ذبذبة البلورة بزواوية 180° وتحريك حامل الفيلم بحيث تكون ذبذبة البلورة وحركة الفيلم متقاربة ومتزامنة، وعلى هذا فإن جميع الانعكاسات التي تقع على سطح مخروط واحد أى المكونة لخط واحد على فيلم البلورة الدوارة تنتشر على سطح الفيلم كله.

وكل كاميرا من هذا النوع تكون مصنعة بحيث يكون لها ثوابت هي:
 C_1, C_2 تعطى بالمعادلات :

$$r = C_1 x$$

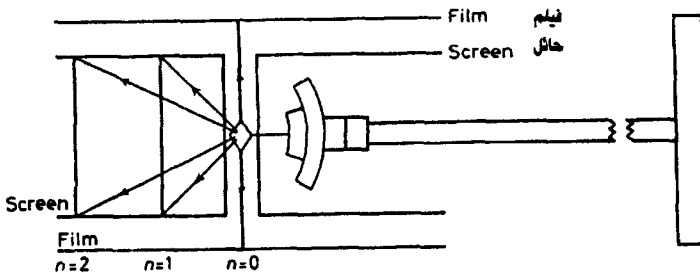
$$C_1 = \frac{r}{x} = \frac{360}{2 \pi r_f} \quad (5-4)$$

حيث r هى زاوية الانعكاس 2θ ، x هى المسافة بين النقطة المنعكسة إلى الخط المركزى للفيلم، r_f هو نصف قطر الفيلم.

وإذا كان نصف قطر الفيلم r_f يساوى 57.296 mm تكون $C_1 = 2$ وهى القيمة المناسبة لكاميرات فيزنبرج حيث تكون فى هذه الحالة قيمة $2\theta = 2x$ أى أن x بالمليمتر = قيمة θ بالدرجات.

أما الثابت C_2 فيعطى بالمعادلة $C_2 = w/z$.

w هى زاوية دوران البلورة اللازم دورانها من نقطة البداية حتى يحدث انعكاس، z هى المسافة التى يتحرك بها الفيلم خلال الدوران بالزاوية w وعادة تختار قيمة C_2 لتكون مساوية لقيمة C_1 أى أنه بدوران البلورة درجة واحدة يكون الفيلم قد تحرك مسافة 2 ملليمتر (شكل ٤-٥).



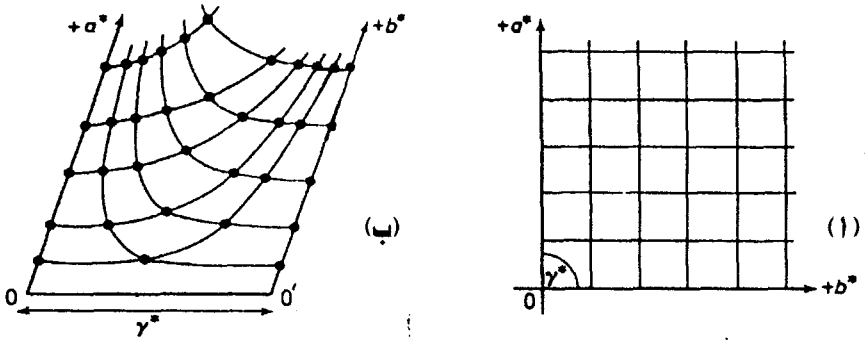
شكل (٤-٥) شكل يوضح كيفية السماح لمستوى واحد من الانعكاسات (n=0) للوصول للفيلم لتسجيل الانعكاسات الصادرة منه فقط

ويوجد نوعان من أفلام فايزنبرج هي:

١-٥-٤ أفلام فايزنبرج ذات الشعاع العمودي:

Normal Beam Weissenberg Photographs

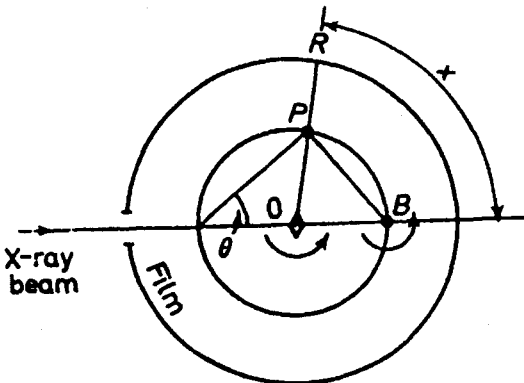
في هذا النوع من الأفلام يكون محور ذبذبة البلورة عموديا على الشعاع الساقط ويكون الفيلم فوتوغرافي في هذه الحالة ما هو إلا صورة محرفة للشبكة العكسية في مستويين فكل نقطة في الشبكة العكسية تصبح انعكاسا من مجموعة مستويات في الشبكة الحقيقية (شكل ٥-٥) ويمكن تحديد معاملات ميلر للانعكاسات على الفيلم بالنظر كما أنه في الإمكان من مثل هذا الفيلم تعيين أطوال محاورين من محاور الشبكة العكسية وكذلك الزاوية بينهما كالآتي:



شكل (٥-٥)

١-١/١ من شبكة مقلوبة

ب- النقاط الموجودة في هذا الربيع من الشبكة المقلوبة وكيفية ظهورها على الفيلم



شكل (٦-٥)

تبعاً لنظرية الشبكة العكسية فإن الانعكاس يحدث عندما تلامس نقطة في الشبكة العكسية دائرة الانعكاس، ويوضح شكل (٦-٥) المستوى الصفري لشبكة عكسية تدور عند النقطة B ونقطة من الشبكة العكسية تقطع دائرة الانعكاس

عند P. والدائرة الخارجية تمثل الفيلم الفوتوغرافي والشعاع المنعكس من البلورة يقع على الفيلم عند R.

$$\hat{P}OB = 2\theta$$

والمسافة الرأسية (x) لنقطة على الفيلم من خط الاعتدال للفيلم تعطى بالمعادلة:

$$\frac{x}{\pi r} = \frac{2\theta}{180} \quad (5-5)$$

حيث r نصف قطر الفيلم الذى يختار بحيث إن $\pi r = 90^\circ$ وبذلك تكون x مساوية للزاوية θ .

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{من قانون براج...}$$

$$\therefore \frac{\lambda}{d} = 2 \sin\theta = a^*$$

حيث تقاس x بالمليمتر، ومنها يمكن حساب طول a^* لحساب الوحدة التكرارية، وعادة تستخدم النقط التى تكون قيمة θ لها كبيرة ومن a^* يمكن حساب طول الوحدة البنائية فى الشبيكة الحقيقية.

أما طريقة تعيين الزوايا بين محاور الشبيكة العكسية فتتم برسم المحاور العكسية على الفيلم ثم قياس المسافة بينها عند نقطة التقائها مع خط الاعتدال (equator) للفيلم وضعف هذه المسافة المقاسة بالمليمتر تعطى الزاوية بين المحاور.

وعمليا يتم معايرة أفلام فايزنبرج باستخدام فيلم لعينة على شكل مسحوق معروف قيمة d لانعكاساتها بدرجة كبيرة من الدقة حتى يكون تعيين أبعاد الوحدة البنائية على نفس القدر من الدقة.

٥-١-٥ أفلام فايزنبرج متساوية الميل:

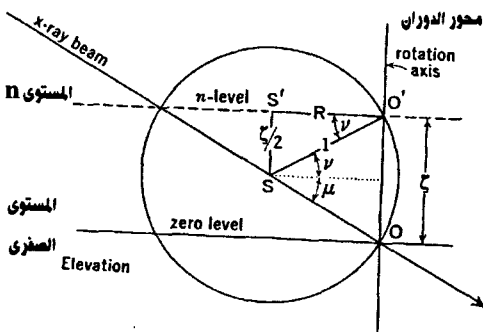
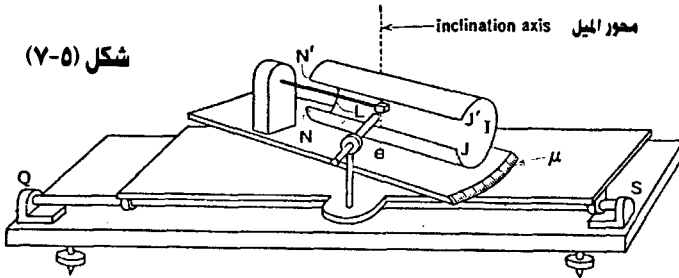
Equi- in clination Weissenberg Photographs

هذا النوع من الأفلام يستخدم لتصوير الانعكاسات للمستويات الأعلى من المستوى الصفري للبلورة الدوارة حيث وجد أنه إذا صورت هذه الانعكاسات على فيلم فايزنبرج يؤخذ بحيث يكون الشعاع الساقط والأشعة المنعكسة متساوية في ميلها على مستويات الشبيكة العكسية فإن عملية تفسيرها يكون بسيطا إلى حد بعيد.

في هذه الحالة تدار الكاميرا بزاوية μ شكل (٧-٥) بحيث يصبح الشعاع الساقط على البلورة يقع على امتداد أحد المماسات المكونة لمخروط الانعكاسات الناتجة من مستوى الشبيكة العكسية n الذي يراد فحصه (تصويره) وإذا كانت زاوية الميل μ تساوي ν .

$$\therefore \mu = -\gamma = \sin^{-1} \frac{\zeta n}{2} \quad (5-6)$$

شكل (٧-٥)



شكل (٨-٥)

ويوضح شكل (٨-٥) أن مركز الشبيكة العكسية يقع عند نقطة التقاء الشعاع الساقط مع دائرة الانعكاس عند خروجه منها وأن مركز الشبيكة العكسية للمستوى n يقع عند النقطة O' حيث يلامس أيضا دائرة الانعكاس وبذلك فإن الدائرة تكون ماثلة للدائرة الاستوائية للأشعة المنعكسة من المستوى الصفري للشبيكة العكسية

وحيث إن نصف قطر كرة الانعكاس يساوى الوحدة، $CD = \xi/2$ فإن نصف قطر الدائرة AB يصبح: $\sqrt{1 - \frac{\xi^2}{4}}$ وليس الوحدة كما هو فى حالة المستوى الصفرى، ξ هى الإحداثى الموازى لمحور الدوران للمستوى n للشبيكة العكسية المسافة s التى يجب أن يحرك بها الحاجز الأسطوانى من وضع المستوى الصفرى حتى يصبح من الممكن سقوط الانعكاسات من المستوى الأعلى على الفيلم هى $s = R \tan \mu$ حيث R هو نصف قطر الحاجز .

وفى حالة المحاور البلورية العمودية يكون من الصعب تفسير الانعكاسات الموجودة أى معرفة معاملات ميلر لها بمجرد النظر إليها ويفضل رسم أو بناء الشبيكة العكسية من القيم المقاسة لكل من φ ، ξ وهى إحداثيات نقط الشبيكة العكسية حيث تعطى بالمعادلات:

$$\xi = 2\sqrt{1 - (\xi/2)^2} \sin \frac{r}{2} \quad (5-7)$$

$$\bar{\varphi} = \omega - \frac{r}{2} \quad (5-8)$$

٢-٥ جهاز الحيود من البلورات الأحادية: Single Crystal Diffractometer

يتكون جهاز الحيود بصفة عامة من أجزاء عدة تكون معتادة فى كل الأجهزة وهى مصدر لأشعة X- جهاز للحصول على شعاع أولى من الأشعة السينية- حامل للعينة ووحدة للكشف وإجراء عملية عد لقياس شدة الأشعة المنعكسة من العينة (عداد للأشعة السينية) ومن الضرورى أيضا وجود وحدة لقياس الزوايا (Goniometer) لقياس الأوضاع المتبادلة للشعاع الساقط والعينة واتجاه الأشعة المنعكسة حتى يمكن تحقيق شروط حدوث الانعكاس .

فى معظم الأحوال تكون أجهزة الحيود مزودة بمكشاف للأشعة له نافذة لالتقاط الأشعة المنعكسة، وهذه العدادات لها القدرة على فحص نقطة واحدة فى الفضاء العكسى (reciprocal space) للشبيكة البلورية فى نفس اللحظة وهى لذلك تسمى مكشافات نقطية point detector وهذا يعنى أنه يجب عمل المسح لكل النقاط فى الفضاء العكسى للشبيكة البلورية الواحدة تلو الأخرى باستخدام مثل هذه

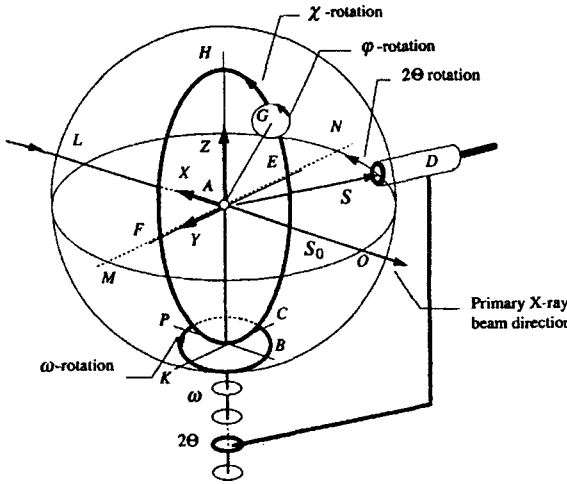
المكشافات حتى يمكن الحصول على كل مجموعة الانعكاسات الصادرة في الأبعاد الثلاثة، وهذا المسح الشامل يمكن الحصول عليه بعملية ضبط لدوران البلورة ووضع كل من مصدر الأشعة الساقطة والمكشاف على مقياس الزوايا (المنقل) Goniometer.

يوجد نوعان من تصميم أجهزة حيود الأشعة السينية من البلورات الأحادية بحيث تفي هندسيا بالأغراض الموضحة عليه.

وهذان النوعان هما:

١- أجهزة حيود ذات ثلاث دوائر Three circle diffractometer

٢- أجهزة حيود ذات أربع دوائر Four circle diffractometer



شكل (٩-٥)

المبدأ الهندسي لجهاز تسجيل الحيود ذو الأربعة دوائر

والنوع الثاني هو النوع

الواسع الاستخدام في مجال تعيين التركيب البلوري. وتصميم الجهاز موضح بشكل (٩-٥).

وفي الأجهزة المعتادة

يكون مصدر أشعة إكس (أنبوبة الأشعة) ثابتا والشعاع LAQ دائما يمر خلال مركز جهاز قياس الزوايا (المنقل) الذي يكون مركزا مشتركا لكل الدوائر الأربعة للجهاز

ومركز نظام الإحداثيات (Eulerian coordinate system) الثابت في الفضاء الحقيقي يكون عند مركز جهاز قياس الزوايا، وتوضع البلورة عند هذه النقطة A والشعاع الساقط LAO والأشعة المنعكسة S تكون دائما في المستوى الأفقى أى المستوى الصفري LMON. أما المكشاف D الذى يسجل أشعة الحيود فهو يدور حول المحور الرأسى AH الذى يمر خلال مركز جهاز قياس الزوايا (Goniometer) وتكون نافذته أيضا فى المستوى الصفري (الأفقى) والبلورة الأحادية توضع فى

المركز عند النقطة A وتوصل بحامل العينة الذى يُمكن العينة من الدوران حول ثلاثة محاور، فالدائرة الأولى تُمكن العينة من الدوران حول المحور AG ويسمى المحور ϕ وهذا المحور يُمكن الدوران فى المستوى FHE. كما هو واضح من الشكل، وهذا يعنى أن الدائرة G الخاصة بالدوران حول المحور ϕ هى نفسها يمكنها الحركة على امتداد الدائرة FHE. هذه الدائرة (FHE) تسمى الدائرة ψ . وهذا التجمع من الدائرتين ϕ ، ψ ككل يمكنه الدوران حول محور رأسى Z يسمى المحور ω (وبالتالى فإن الدائرة PKBC تسمى الدائرة ω).

ومن الرسم يتضح أن المحاور الهندسية ω ، 2θ فى نفس المستوى.

هذا يعنى أنه خلال أى دوران يظل مكان العينة أثناء دورانها فى مركز الجهاز وأنها طول الوقت معرضة لسقوط الأشعة عليها.

وأثناء القياس لأى انعكاس يدور المكشاف (العداد) خلال الزاوية 2θ وفى نفس الوقت تدور الدائرة حول المحور الرأسى خلال زاوية w تساوى θ وهذا يحدث بواسطة الدائرة الرابعة w وهذه الدائرة متحدة المركز مع الدائرة 2θ والتي تركيب عليها الدائرة ψ والوضع المعتاد يكون بحيث إن الدائرة ψ تنصف الشعاع الساقط والشعاع المنعكس.

وتلخيصاً لما سبق فإن الدائرتين ϕ ، ψ تضبطان بحيث يكون الشعاع المنعكس فى المستوى الأفقى وبإمكان الدائرتين ω ، 2θ أن يجعلا البلورة تدور لوضع انعكاس وأن شعاع الانعكاس يقع على كاشف الأشعة.

معظم أجهزة الحيود من البلورات الأحادية الحديثة أجهزة أوتوماتيكية تماماً أى أن تشغيلها يتم التحكم فيه بواسطة حاسب آلى صغير. وكل المطلوب هو تعليق البلورة عند مركز الجهاز ثم يقوم الحاسب الآلى بتعيين أبعاد الوحدة البنائية باستخدام برنامج خاص بذلك والطريقة تتلخص فى الآتى:

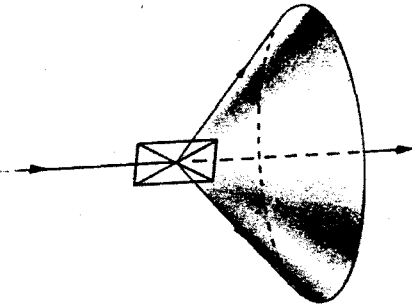
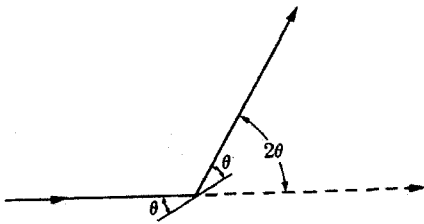
أ- تعيين مكان الانعكاسات حيث تقاس قيم الزوايا 2θ ، ψ ، ϕ وذلك لكل انعكاس.

ب- تعيين قيمة أبعاد الوحدة البنائية فى الفضاء العكسى Reciprocal space ويمثل كل انعكاس بنقطة فى الفضاء العكسى وكل زوج من النقط يكون متجهاً ويقوم الحاسب الآلى بإيجاد أقصر متجه (a^*) مثلاً ثم

يسمى أقصر متجه لا يوازي a^* بالمتجه (b^*) ثم بعد ذلك يختار أقصر متجه آخر لا يقع في المستوى $a^* b^*$ بالمتجه (c^*) وبعد ذلك يمكن حساب الوحدة البنائية a, b, c .

٣-٥ الحيود من المساحيق Power Diffraction

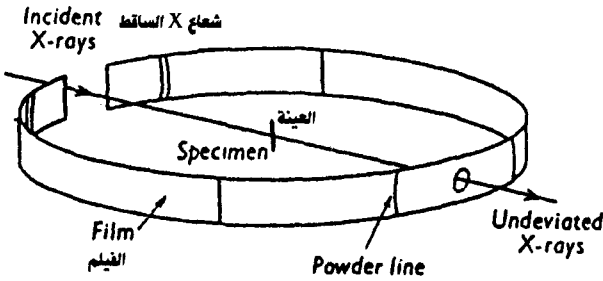
بعض المواد يصعب وجودها على هيئة بلورات أحادية وإن كانت مواد متبلورة بل توجد على هيئة مسحوق، ويكون المسحوق عبارة عن بلورات صغيرة الحجم جدا تكوّن حبيبات المسحوق، ولتصوير حيود هذه المواد تطحن المادة حتى يصير حجم الحبيبات أقل ما يمكن ونكوّن منها عينة بخلطها بمادة لاصقة وتوضع في مركز كاميرا أو جهاز حيود الأشعة السينية من المساحيق. عند سقوط شعاع من الأشعة السينية أحادية اللون (طول الموجة) على العينة يحدث أن تكون بعض الحبيبات (البلورات الصغيرة) في وضع بحيث إن زاوية سقوط الأشعة على بعض مستوياتها يحقق قانون براج، ويمكن لحبيبات أخرى أن يكون وضعها بحيث إن مستويات أخرى يمكن أن تكون في وضع انعكاس والنتيجة أن كل مجموعة من مستويات الشبيكة تكون في وضع يسمح لها بالانعكاس.



(شكل ١٠-٥)

الآن نفترض أن أحد الحبيبات لها مستوى hkl الذي يكون بالصدفة في وضع بحيث تسقط الأشعة عليه بزاوية θ (هي زاوية براج) وإذا أدير هذا حول الشعاع الساقط كمحور بطريقة تجعل الزاوية θ دائما ثابتة فإن الشعاع المنعكس سيسير على سطح المخروط الموضح بشكل (١٠-٥) ويكون محور المخروط متحدا مع الشعاع النافذ، ومثل هذا الدوران لا يحدث في الحقيقة ولكن وجود عدد

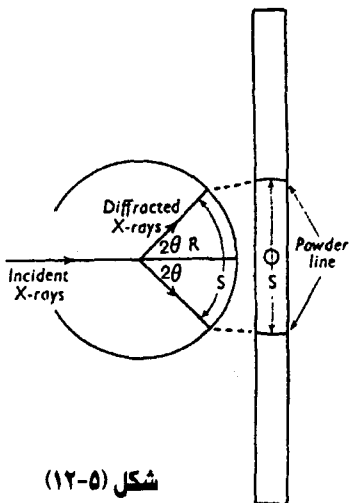
كبير من حبيبات البلورات لها كل الأوضاع الممكنة يكافئ هذا الدوران حيث إنه من بين هذه الحبيبات ستوجد نسبة تكون مستوياتها الـ (hkl) تصنع زاوية براج مع الشعاع الساقط وتكون في نفس الوقت موجودة في كل الأوضاع الدورانية حول محور الشعاع الساقط، وبذلك تكون الانعكاسات hkl من الكتلة الساكنة من المسحوق لها شكل مخروط من الأشعة المنعكسة، ويتكون مخروط منفصل لكل مجموعة من المستويات المختلفة أوضاعها، وهذه تسمى طريقة ديباي شيرر (Debye Scherrer) للمسحوق وفي الكاميرا الخاصة بديباي شيرر يستخدم شريط من فيلم يلتف حول أسطوانة قصيرة حيث توضع العينة على محور الكاميرا



شكل (٥-١١)

والشعاع الساقط يوجه عموديا على محورها، وكل مخروط لأشعة منعكسة يقطع شريحة الفيلم في خطوط وعند بسط الشريحة يكون شكل الحبيود كما هو موضح

بشكل (٥-١١). ويتكون كل خط على الفيلم من عدد كبير من النقاط الصغيرة كل نقطة صادرة من بلورة منفردة ولكن النقاط تقع متقاربة من بعضها البعض حتى أنها تبدو كخط متصل. ومن قياس موقع أى خط على الفيلم يمكن تعيين قيمة θ وبمعرفة قيمة طول



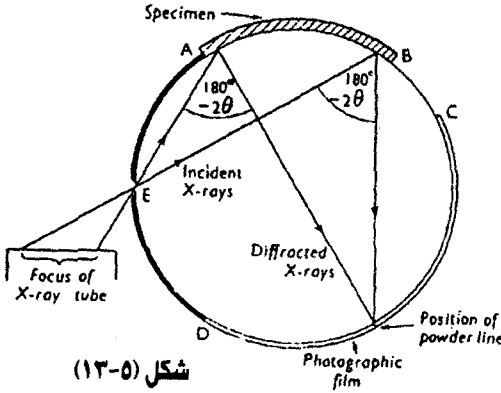
شكل (٥-١٢)

موجه الأشعة λ يمكن حساب المسافة البينية لهذه المستويات التي صنعت هذا الخط (شكل ٥-١٢).

فإذا كان R هو نصف قطر الفيلم، $2s$ هي المسافة بين خطين متماثلين على الفيلم فإن:

$$2\theta = \frac{S}{R}$$

١-٣-٥ كاميرات التركيز: Focusing Cameras



الكاميرات التي تكون فيها أشعة الحيود صادرة من منطقة ممتدة من العينة ثم تتقارب لتلتقي في نقطة على الفيلم تسمى كاميرات التركيز وتصميم مثل هذه الكاميرات يعتمد على النظرية الهندسية الآتية: (شكل ١٣-٥)

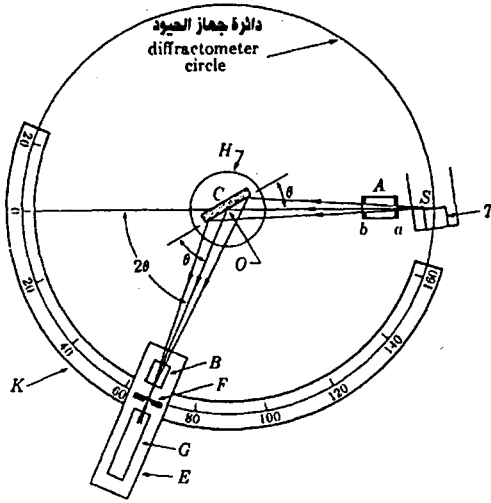
كل الزوايا المحيطة على

سطح دائرة وعلى نفس القوس تكون متساوية وتساوي نصف الزاوية المركزية المقامة على نفس القوس، فإذا افترضنا أن الأشعة المنعكسة بواسطة المستوى hkl تحدث من كل نقطة على العينة الموضوعة على القوس AB وأن الأشعة الساقطة على العينة تأخذ الاتجاهات المحددة بالاتجاهين EA, EB فبالثالي الأشعة المنعكسة من النقطتين A, B سوف تنحرف بزاوية 2θ ولكن كل من زاويتي الانحراف 2θ تساوي كل منهما الأخرى، الذي يعني أن الأشعة المنعكسة سوف تأخذ الاتجاهات وتلتقي في البؤرة على الفيلم الذي يوضع على سطح الدائرة، وهذه الطريقة تزيد من شدة الأشعة المنعكسة وذلك يقلل من زمن تعرض الفيلم للأشعة وهو المطلوب عمليا.

٢-٣-٥ جهاز الحيود من المساحيق: Powder diffractometer

في هذا الجهاز تقاس شدة الانعكاسات بطريقة مباشرة إما بواسطة التآين الذي تحدثه الأشعة في غاز أو الوميض الذي تحدثه في مواد صلبة.

وقد صمم الجهاز أساسا مثل كاميرات ديبياي شيرر Debye Sherrer باستثناء العداد المتحرك الذي يحل محل شريحة الفيلم، وفي كلتا الطريقتين لابد أن تكون الأشعة الساقطة وحيدة الموجة ومكشاف الأشعة سواء كان فيلما أو عدادا يوضع على محيط دائرة توضع في مركزها العينة. في جهاز الحيود تكون العينة C على شكل شريحة مستوية معلقة على منضدة H يمكنها أن تدور حول محور O عمودي على مستوى الرسم (شكل ١٤-٥) تخرج الأشعة من المصدر فتتبع بعد ثم تنعكس

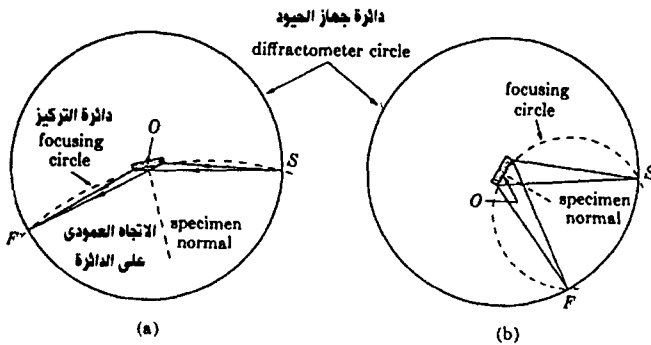


شكل (١٤-٥)

جهاز حيود الأشعة السينية من المساحيق

من العينة لتكون أشعة منعكسة متقاربة حتى تلتقى في بؤرة عند الفتحة F ثم بعد ذلك تدخل العداد G. أما A, B فهي فتحات خاصة لتحديد الأشعة الساقطة والمنعكسة وجعلها متوازية، والفتحات التي تستقبل الأشعة والعداد تكون مركبة على الحامل E الذي يمكنه الدوران حول المحور O والذي يكون وضعه الزاوي 2θ يمكن قراءته على المقياس المدرج k والحوامل H, E تكون متقاربة ميكانيكيا بحيث يكون

دوران العداد خلال زاوية $2x$ مصحوبا أوتوماتيكيا بدوران العينة بزاوية x . هذا يضمن أن تكون زاويتا السقوط على العينة المستوية والانعكاس منها متساويتين دائما ومساويتين لنصف الزاوية الكلية للحيود، وهو النظام الضروري للاحتفاظ بشرط التركيز، وذلك حتى يتسنى قياس شدة الانعكاسات الضعيفة (شكل ١٥-٥).



شكل (١٥-٥)

٤-٥ الكشف عن الأشعة السينية:

العمل الرئيسي فى قياس حيود الأشعة السينية هو تعيين عدد فوتونات الأشعة السينية (شدة الأشعة) المنتشرة بواسطة العينة كدالة فى الاتجاه بالنسبة لاتجاه الأشعة الساقطة، ومن الناحية الهندسية فإنه توجد أربعة أنواع من مكشافات الأشعة لقياس حيود الأشعة السينية هى:

١- مكشاف نقطى (point detector) يقوم بقياس عدد الفوتونات فى وحدة الزمن التى تصل عند نقطة وجود المكشاف.

٢- مكشاف خطى حساس للموضع (Linear position sensitive detector) يستطيع قياس عدد الفوتونات فى وحدة الزمن كما يحدد نقطة حولها على خط العنصر الحساس من المكشاف.

٣- مكشاف مسطح وهو أيضا جهاز حساس للموضع يقيس عدد الفوتونات التى تصل فى وحدة الزمن كدالة فى الموضع على سطح نافذة المكشاف.

٤- كاشفات تفريق الطاقة وهى التى تكون عالية الكفاءة فى حالة الحيود من المساحيق.

المكشاف المسطح يمكنه قياس شكل الحيود فى بعدين فى نفس الوقت مثله مثل اللوح الفوتوغرافى، وهو بالإضافة لذلك يعطى النتائج فى شكل رقمى يمكن إدخالها فى حاسب آلى يوضع على الخط مع تجربة القياس.

الطريقة الوحيدة التى تستخدم فى الكشف عن فوتونات الأشعة السينية فى مدى الطاقة المناسب لدراسات الحيود تكمن فى تفاعل الفوتونات مع الإلكترونات داخل القشرات الداخلية وامتصاصها كليا الذى تتبعه عمليات أخرى بعد عملية الامتصاص وهى:

١- تأين غاز مما يؤدي إلى إنتاج إلكترونات وأيونات موجبة.

٢- توليد أزواج من الإلكترون- فجوة.

٣- التأثير الكهروضوئى الذى ينتج فيه انبعاث إلكترونات ضوئية من نتيجة امتصاص فوتونات الأشعة السينية.

٤- التأثير الفلورى الذى يتحول فيه جزء من طاقة الأشعة السينية إلى طاقة لفوتونات الضوء المرئى أو الأشعة فوق البنفسجية التى يمكن الكشف عنها بعملية أخرى .

٥- تأثير كيميائى مثل تحول هاليد الفضة إلى معدن الفضة فى طبقة المستحلب الحساسة فى اللوح الفوتوغرافى .

كل هذه التأثيرات أمكن توظيفها فى تصميم الأنواع المختلفة من المكشافات .

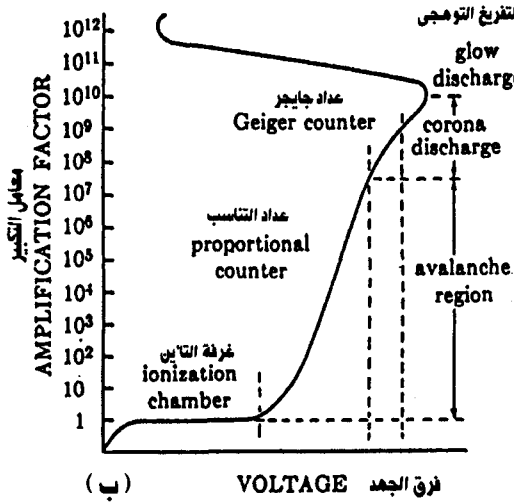
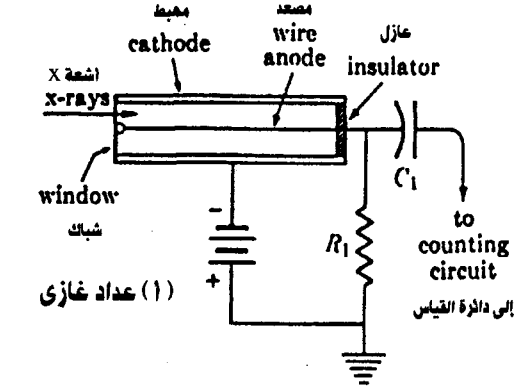
٥-٤-١ مكشافات الأشعة:

مكشافات أشعة إكس الإلكترونية يمكن أن تقسم حسب طريقة تحول طاقة الأشعة إلى إشارات إلكترونية مثل غرف التأين ومكشاف الوميض، فطاقة الإشعاع التى تمتص بواسطة المكشاف تستهلك فى إنتاج أزواج من حاملات الشحنات داخل المنطقة الحساسة من غرفة التأين . حاملات الشحنة هذه تنتقل بواسطة المجال الكهربى للمكشاف إلى أقطاب المكشاف، وفى أغلب الأحيان تكون عملية انتقال الشحنة مصحوبة بعملية تكبير للشحنة التى تزيد من حساسية الجهاز .

بالإضافة لهذا التقسيم فإن غرف التأين بالتالى يمكن أن تنقسم إلى غرف تأين غازية ومكشافات الحالة الصلبة .

٥-٤-٢ مكشافات التأين الغازية:

تكون عدادات الغاز فى العادة مملوءة بغاز الأرجون Argon أو الجزيئون Xenon أو مخلوط منهما . وهذه الغازات هى الأكثر ملاءمة للكشف عن الأشعة السينية، وفى البداية تمتص فوتونات الأشعة بواسطة ذرات الغاز التى تقوم بإشعاع إلكترونات ضوئية، وعلى سبيل المثال فإن طاقة التأين لغاز الجزيئون حوالى 22.5 eV وامتصاص فوتون واحد من أشعة النحاس $Cu K_{\alpha}$ التى طاقتها 8.05 keV يمكن أن تنتج حوالى 358 زوجا من الإلكترون-أيون . والجسيمات المشحونة التى تتولد تنجذب بعد ذلك بواسطة مجال كهربى ضعيف (أقل من حوالى 10^3 V/cm) إلى أقطاب المكشاف التى تجمعها وتقوم بإرسال نبضات كهربائية للدائرة الكهربائية حيث يحدث لها عملية تكبير . وإذا كان الجهد بين الأقطاب كافياً فإن



شكل (٥-١٦)

قيمة التيار الناتج داخل الغرفة يعتمد فقط على كمية الفوتونات المتصلة في وحدة الزمن وعلى طاقتها (شكل ٥-١٦).

إذا ازداد المجال الجامع في غرفة التأين فإن الأقطاب ترتفع طاقتها لتكون كافية لإنتاج مزيد من التأين وذلك نتيجة الاصطدام بالجزيئات المتعادلة للغاز وبذلك تبدأ عملية تكبير غازي تسمى Avalanche (التيهور) ومعامل تكبير الغاز يعتمد مباشرة على الجهد بين الأقطاب للمكشاف وتصل الزيادة من عملية التيهور إلى 10^6 .

وفي مدى معين من الجهود يكون جهد النبضة الناشئة بواسطة الفوتون المتصل متناسب مع طاقة الفوتون ويكون عاليا بمقدار كاف (أكثر من 10^7 إلكترون) لعملية تكبير إلكتروني أكثر. وفي هذه الحالة تعمل

الغرفة كعداد تناسب proportional counter. عدادات التناسب الغازية تستخدم على نطاق واسع في أجهزة حيود الأشعة السينية.

أما غرف التأين المسماة عدادات جايجر Geiger-Muller Counters فهي تاريخيا أقدم عدادات استخدمت في تجارب حيود الأشعة السينية، وغرفة هذا العداد تملأ بغاز نبيل noble gas مضافا إليه قليل من الكحول أو غاز هالوجيني halogen gas. وتأمين الغاز بواسطة كمات الأشعة السينية داخل الغرفة يؤدي إلى تفرغ كهربى بين أقطاب العداد الذى يعمل عند جهد حوالى 1000 فولت أو أكثر، والجهد فى عداد جايجر يكون جهدا عاليا (أعلى من جهد تشغيل عداد التناسب)

بدرجة تجعل النبضات التي تحدث نتيجة امتصاص الفوتونات تكبر بغير الاعتماد على طاقة الكمات الممتصة، وكل عملية تفريغ تكون نتيجة كم واحد من الطاقة وبذلك يكون تعداد عمليات التفريغ هو عدد كمات أشعة إكس الممتصة بواسطة العداد ونتيجة لفرق الجهد بين الأقطاب فإن التفريغ الحادث بواسطة كمات الأشعة (أو الجسيمات المشحونة) تحدث تيهور (avalanche) في عداد جايجر يستمر أكثر من 100μs (مائة ميكروثانية) وعملية استرخاء كاملة للمجال داخل العداد يمكن تعيينها بتجميع الأيونات الموجبة حيث تتحقق في زمن يتراوح بين 150 إلى 300 ميكروثانية بعد امتصاص كم الطاقة.

ونتيجة لطول فترة التوقف (dead time) فإن عدادات جايجر لا تستخدم في الوقت الحالى فى عمليات استخدام الأشعة السينية فى تعيين التركيب البلورى.

٥-٤-٣ عدادات الوميض Scintillation counters

المبدأ الأساسى لعمل عدادات الوميض يرتكز على إثارة المادة الوميضية بواسطة الأشعة، فعندما يمتص كم من أشعة إكس بواسطة البلورة الوميضية (التي تمثل الجزء الهام فى العداد) يشع عدد من الفوتونات الضوئية (أو الأشعة فوق البنفسجية) معظم هذه الفوتونات يتحول إلى نبضات كهربائية تكبر بواسطة أنبوبة التضاعف الضوئى photo- electron multiplier tube وعدادات الوميض المستخدمة إلى الآن هى عدادات أيوديد الصوديوم Na I التى تستخدم فى أجهزة الحيود غير

متعددة القنوات

وتعتبر عدادات ذات

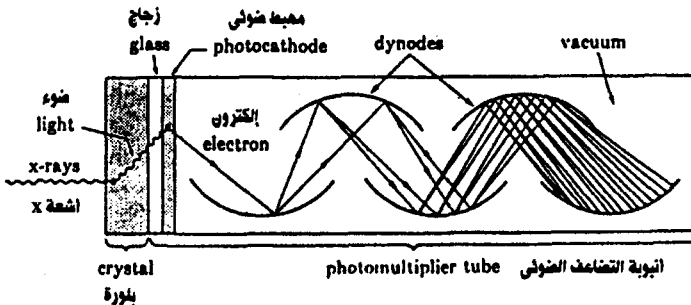
قيمة عالية

لتسجيل

الإشعاعات فى

مدى لطول

الموجة يتراوح بين



شكل (٥-١٧) عداد الوميض . (شكل ٥-١٧) إلى 0.3 Å (شكل ٥-١٧).

والإشارة الكهربائية electrical signal الصادرة نتيجة سقوط الفوتون بصفة عامة تكون متناسبة مع كم الطاقة ولكن قوة التفريق للطاقة تكون صغيرة جدا والانحراف عن التحويل المناسب يكون محسوسا بنسبة أكبر فى حالة مكشاف

الوميض عنها في حالة غرف التأين، والسبب هو اعتماد كفاءة التحويل في المواد الوميضية على كثافة تأينها بواسطة الأشعة، وهذا الاعتماد يكون أقوى في حالة الوميضيات العضوية بمقارنتها بتلك غير العضوية. وعلى سبيل المثال فإن هذا الاعتماد يمكن إهماله في حالة أيوديد الصوديوم NaI (T₁) في مدى الطاقة من 10³ كيلو إلكترون فولت.

بلورات أيوديد الصوديوم NaI تستخدم بصفة رئيسية في عدادات الوميض لأشعة X طويلة الموجه في أجهزة الحيوذ نتيجة لقصر فترة الوميض وبالتالي قصر فترة التوقف (dead time) ومكشافات الوميض لها معامل امتصاص عالي (على سبيل المثال معامل الامتصاص لأشعة الفضة Ag K_α هو $\mu = 65.5 \text{ cm}^{-1}$) وبالتالي فإن كفاءتها تكون عالية فالبلورة التي سمكها 0.5 mm تمتص 96% من الأشعة، 99.9% إذا كان السمك 0.1 mm ووقت التوقف (dead time) لهذه العدادات يعرف على أنه معدل استيعاب الكمّات بواسطة الدائرة الإلكترونية للمكشاف.

٥-٥ مكشاف أشباه الموصلات: Semi conductor detector

مكشاف أشباه الموصلات يتبع مكشافات غرف التأين فالفوتون الساقط على مكشاف أشباه الموصلات يولد أزواجا من الإلكترون- فجوة بدلا من أزواج الإلكترون- أيون كما هو الحال في غرف التأين الغازية، والطاقة المطلوبة لإنتاج زوج من الإلكترون- فجوة في مادة شبه موصلة تكون عددا صغيرا من الإلكترون فولت (حوالي 3.8 إلكترون فولت في حالة السيليكون، 2.9 إلكترون فولت في حالة الجرمانيوم) مقارنة بعشرات من وحدات الإلكترون فولت لإنتاج زوج من الإلكترون- أيون في غرف التأين الغازي.

ونتيجة لصغر قيمة الطاقة اللازمة لإنتاج زوج من الإلكترون- فجوة فإن أشباه الموصلات يكون لها قوة تفريق للطاقة أكبر منها في حالة غرف التأين الغازي أو مكشافات الوميض حيث إنه يمكن أن تصل إلى أكثر من 2% في منطقة الأشعة ذات الطاقة المساوية لـ 8 إلكترون فولت، وهذا يعتبر أفضل بمقدار 15 ضعفا مقارنة بمكشاف الوميض.

الحجم الحساس في مكشاف أشباه الموصلات هو الطبقة الخاصة بالوصلة الثنائية p-n التي تنشأ في بلورة شبه موصلة والمواد التي تستخدم كمكشافات في

مدى الأشعة السينية طويلة الموجة (soft) هي بلورات من السيليكون المعجون (doped) بمادة الليثيوم (Si (Li) ، Ge ، نقى، Ge (Li) ، Cd Te ، Hg I₂ تعتبر مواد صالحة كمكشافات، ولكي تكون المواد شبه الموصلة حساسة للكشف عن الفوتونات لابد وأن تكون الموصلية الكهربائية لها أقل ما يمكن.

المكشاف Si (Li) هو أكثر المكشافات شيوعا في الاستخدام حيث إن بلورات السيليكون تكون من النوع p ووجود مادة الليثيوم يكون مفعوله هو اصطياد حاملات الشحنة وزيادة المقاومة الكهربائية، ومن مميزات مكشاف Si (Li) هو الكفاءة العالية وإمكانية اختيار مدى الطاقة للأشعة المراد قياسها (تفريق الطاقة أكثر من 200 eV) وعلى سبيل المثال يمكن اختيار الخط K_{α} من الطيف المميز للأشعة السينية دون الخط K_{β} باستخدام المكشاف Si (Li) بدون الحاجة لبلورة تعمل كمحدد لطول الموجة monochromator ولكن من عيوب هذا المكشاف أنه يعمل في درجة حرارة التبروجين السائل ($77^{\circ} K = -196^{\circ} C$) وذلك للتقليل من كل من:

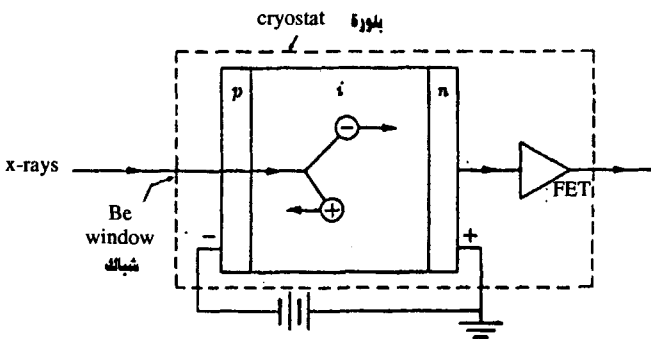
أ - التيار المار خلال المكشاف حتى في عدم وجود أشعة X نتيجة الإثارة الحرارية.

ب- الانتشار الحرارى لعنصر الليثيوم الذى يحطم التوزيع المنتظم له حتى إذا لم يكن المكشاف يعمل.

بالنسبة للمكشاف من النوع (Cd Te) فإنه يعمل بنجاح في درجة حرارة الغرفة إلا أن قوة تفريق الطاقة تكون أقل منها في حالة Si (Li).

أمكن الوصول إلى نتائج أفضل في حالة المكشاف (Hg I₂) حيث تكون قوة

التفريق في درجة حرارة الغرفة إلا أن مشكلة إنماء بلورات كبيرة من أيوديد الزئبق أكثر تعقيدا منها في حالة Si (Li). (شكل ٥-١٨).



شكل (٥-١٨)

٥-٥-١ المكشاف حساس الموضع: Position- sensitive detector

كل أجهزة الكشف عن الأشعة السابقة يمكن استخدامها في أجهزة الحيود العادية ويطلق عليها اسم المكشاف النقطة وهو يقوم بقياس شدة شعاع واحد ضيق في عملية لمسح شكل الحيود، بينما يقاس الوضع الزاوي للمكشاف بالنسبة للشعاع الساقط بواسطة جهاز المنقل goniometer الحامل للمكشاف، وقد أدى ذلك إلى تطوير أجهزة للكشف تكون حساسة للموضع.

مبدئياً أجهزة الكشف الحساسة للموضع استخدمت منذ اكتشاف حيود الأشعة السينية من البلورات وأقدمها هي الأفلام الفوتوغرافية ولكن من عيوب الأفلام قلة الحساسية وانخفاض الدقة في قياس الشدة.

الآن توجد أجهزة شائعة الاستخدام (خاصة في حالة دراسة البروتينات) بها غرف لألواح الصور (Image plate) وحاسب آلي يدعى (IPDS) Image Plate Diffraction System.

المبدأ الأساسي لاستخدام ألواح الصور تتكون من طبقة أمورية amorphous layer سمكها (150 μm) من مادة Ba F Br : Eu^{2+} أو $\text{Ba F(Br.I) : Eu}^{2+}$ وهي مواد يمكن تنشيطها بفوتونات الأشعة السينية فتتحول ذرات Eu^{2+} إلى Eu^{3+} والإلكترونات الضوئية تمتص بواسطة الفراغات في الهالوجينات محدثة مراكز ألوان colour centers (انظر تذييل ٥).

نظام ألواح الصور له كل مميزات الأفلام الفوتوغرافية وهي الكفاءة العالية وعدم وجود زمن للتوقف، كما أنها تعتبر أجهزة مجمعة Integrating device.

تطور آخر في مجال المكشاف الحساس للموضع تضمن استخدام تقنية المكشاف الإلكتروني. أبسط أنواع المكشاف الإلكتروني الحساس للموضع (PSD) يمكن أن يكون على هيئة مجموعة من المكشافات النقطية مرتبة على خط (يسمى مكشاف خطي أو مكشاف البعد الواحد) أو المرتبة في مستوى (تسمى مكشاف مساحي أو مكشاف في بعدين Two dimensional or area detector).

من تطبيقات فكرة المكشافات شبه الموصلية تصميم المكشاف حساس الموضع من مركبات أول أكاسيد الفلزات شبه الموصلية (metal oxide semi-conductor)

(MOS) كذلك تصميم أجهزة الشحنة المزدوجة (charge coupled device (CCD) وهذه المكشافات استخدمت أولاً في مجال الفيزياء الفلكية وكمواد حساسة في الكاميرات التلفزيونية للكشف عن أشعة X طويلة الموجة. وقد وجد أن أشباه الموصلات في كاميرات التلفزيون تكون حساسة للأشعة السينية في مدى الطاقة الواقع بين 0.8، 12.0 KeV .



أسئلة الفصل الخامس

- ١- إذا علقت بلورة بحيث يكون المحور a (3.8 \AA) رأسياً في كاميرا نصف قطرها 3.0 cm وأسقطت عليها أشعة طول موجتها 1.54 \AA لأخذ فيلم أثناء دوران البلورة. احسب المسافة y بين المستوى الأول والمستوى الصفري على الفيلم.
- ٢- ما هي الزاوية β بين المحورين a ، c لبلورة تنتمي للنظام أحادي الميل إذا كان البعدين a^* ، c^* على فيلم فيزنبرج عند التقائهما بخط الاعتدال (الاستواء) equator تساوي 42 mm .
- ٣- ما هي الأنواع المختلفة لمكشافات الأشعة السينية.
- ٤- عرف ما يأتي:
- التكبير الغازي- فترة التوقف (dead time)- مراكز الألوان.
- ٥- تكلم عن الفكرة الأساسية لكاميرات التركيز.



الباب الثالث

تطبيقات حيود الأشعة السينية من البلورات الأحادية

الفصل السادس:

المجموعات الفراغية

الفصل السابع:

العوامل المؤثرة في شدة أشعة الحيود

الفصل الثامن:

تعيين التركيب البلورى للبلورات الأحادية

الفصل التاسع:

التعبئة في البلورات

المجموعات الفراغية

SPACE GROUPS

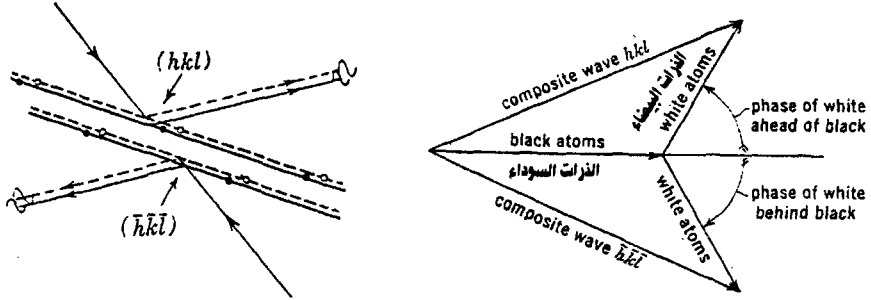
٦-١ التماثل في شكل الحيود Diffraction Symmetry

عندما نتكلم عن التماثل في شكل الحيود من بلورة ما فنحن لا نتحدث عن المجموعة النقطية لهذه البلورة لأن تماثل شكل الحيود يختلف عن تماثل المجموعة النقطية في شيء واحد هام جدا وهو أن شكل الحيود دائما يكون له مركز تماثل حتى لو لم تكن البلورة لها مركز تماثل؛ وذلك لأن كل انعكاس hkl يكون متساويا للانعكاس $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ وهذا ما يعرف بقانون فريدل . Friedel's law

لتوضيح ذلك نفترض مستويين $(h_1k_1l_1)$ و $(h_2k_2l_2)$ فإذا كان المستويان لا تربطهما أية علاقة تماثل فإن التركيب البلوري لأسطح المستويين يكون مختلفا كذلك تكون طريقة رص الشرائح مختلفة للمستويين، وهذا يؤدي لأن تكون الانعكاسات المنبعثة من المستويين مختلفة في الشدة، وفي الجانب الآخر إذا كان المستويان متكافئين (تربطهما علاقة تماثل) فإن الانعكاسات المنبعثة منهما تكون متماثلة، فعلى سبيل المثال في حالة البلورة التي تتبع نظام المعيني القائم Orthorhombic (mmm) فإن المستويين (111) و $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ يكونان متكافئين وبالتالي يعطيان انعكاسين متماثلين، أما في حالة

النظام ثلاثي الميل Triclinic فإن المستويين (111) و $(\bar{1}\bar{1}1)$ غير متكافئين، فهما بالتالي يعطيان انعكاسين مختلفين في الشدة، وهذا كان السبب في الاتجاه نحو تحديد تماثل البلورة من دراسة التماثل في شدة الانعكاسات.

لكن يجب أن يوضع في الاعتبار حقيقة هامة وهي أن شدتي الانعكاسات من المستوى (hkl) والمستوى $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ متكافئتان وشكل (٦-١) يوضح تفسير ذلك.



شكل (٦-١)

فشرائح المستوى (hkl) تتكون من نوعين مختلفين من الذرات والانعكاس من السطح العلوي للشريحة للمستوى (hkl) هو اتحاد من الموجات الناتج من مركبتين والانعكاس من قاع الشريحة للمستوى (hkl) يكون مكافئاً للانعكاس من سطح الشريحة للمستوى $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ فهو أيضاً اتحاد من مركبتين من الموجات، ويكون الفرق بين الانعكاس من المستويين hkl و $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ هو فقط أنه للمستوى hkl يكون الطور للمركبة من الذرة البيضاء يسبق ذلك الخاص بمركبة الذرة السوداء بينما في حالة المستوى $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ يكون الطور لمركبة الذرة البيضاء خلف ذلك الخاص بالذرة السوداء.

وحيث إن الانعكاسات من المستويات (hkl) و $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ لا يمكن التفريق بينها فإن ذلك تكون نتيجته أن كل أشكال حيود الأشعة السينية تكون لها مركز تماثل.

١-٦-١ مجموعات لاوى: Laue Groups

نتيجة لما عرف بقانون فريدل فإن تماثل شكل الحيود يكون هو تماثل المجموعة النقطية للبلورة بالإضافة لمركز تماثل وبهذه الطريقة فإن المجموعات النقطية وعددها 32 عندما يضاف مركز تماثل لها (أي تلك التي لا تحتوى على مركز تماثل) يصبح عددها 11 مجموعة فقط تسمى مجموعات لاوى.

ويوضح الجدول المجموعات الحادية عشرة:

مجموعة لاوى	تماثل لاوى	النظام البلورى
1, 1	1	الميل الثلاثة
2, m, 2/m	2/m	أحادى الميل
222, mm2, mmm	mmm	المعنى القائم
4, 4, 4/m : 422, 4mm, 42m, 4/mmm	4/m , 4/mmm	الرباعى
3, 3 : 32, 3m, 3m	3̄ ; 3m	الثلاثى
6, 6, 6/m : 622, 6mm, 6m2, 6/mmm	6/m , 6/mmm	السداسى
23, m3 : 432, 43m, m3m	m3 , m3m	المكعبى

ولتوضيح ذلك نأخذ النظام أحادى الميل فنجد المجموعات النقطية الثلاث $2/m$, m , 2 تتبع نفس مجموعة لاوى $2/m$ أى أن تماثل شكل الحيود لها هو $2/m$ أى أن المجموعات النقطية الثلاث لا يمكن التفريق بينها بدراسة شكل الحيود.

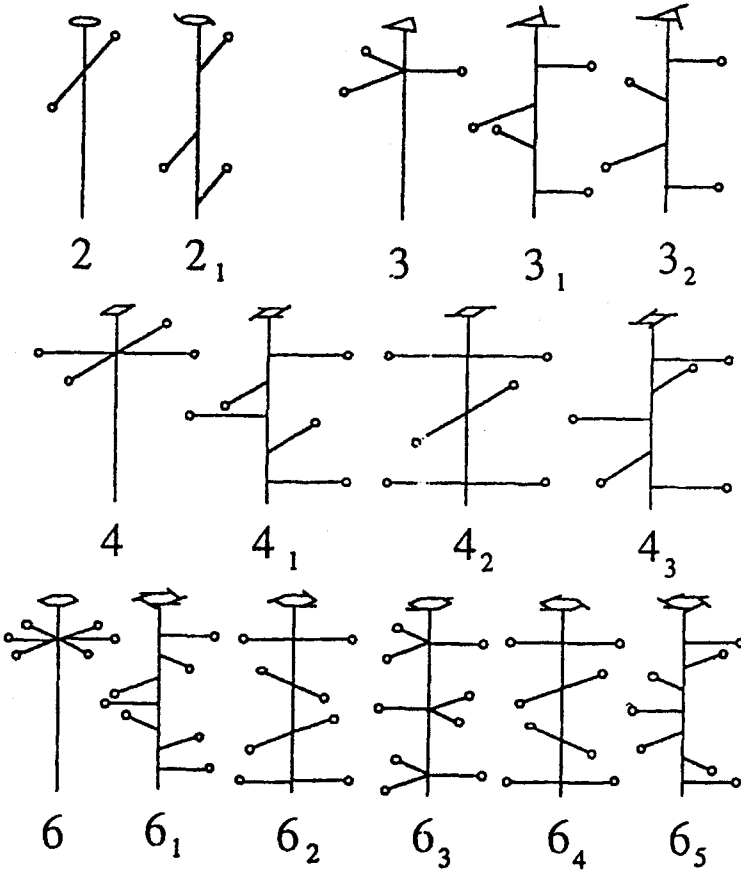
٦-٢ التماثل الداخلى:

تستخدم المجموعات النقطية لوصف التماثل الذى يمكن أن يحدث حول نقطة وقد استخدمت المجموعات النقطية فى توصيف الشكل البلورى وكذلك فى ترتيب الذرات أو الجزئيات حول نقطة فى شبكة وفى هذه الحالة الأخيرة يكون لها أهمية أكبر فى تعيين التركيب البلورى.

عند توصيف الشبكة البلورية اعتبرت الوحدة التكرارية عبارة عن نقطة حيث يتم بتكرارها بناء الشبكة النقطية فى الأبعاد الثلاثة، وفى البلورة يمكن أن تكون الوحدة المتكررة فى الأبعاد الثلاثة إما مجموعة من الذرات أو الجزئيات وعند استخدام عناصر التماثل لتوصيف الترتيب الداخلى للبلورات لابد أن نضع فى الاعتبار عناصر التماثل التى تحتوى على إزاحة وهما المحاور اللولبية ومستويات الانزلاق.

Screw axes: المحاور اللولبية: ١-٢-٦

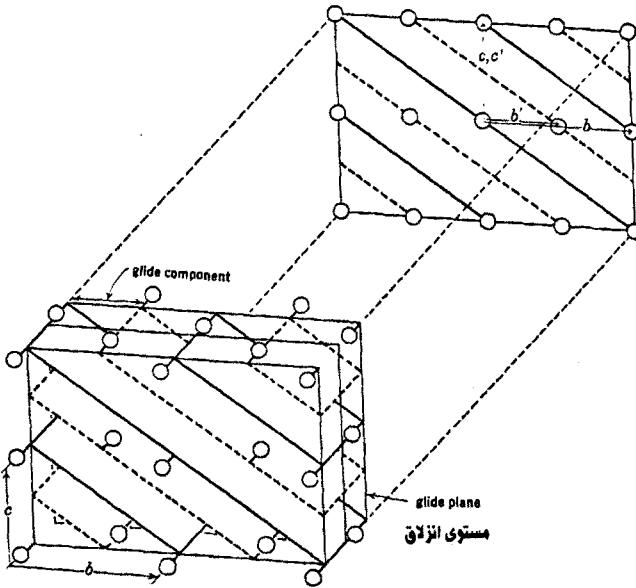
إن الجمع بين محور التماثل الدوراني مع الإزاحة الموازية لأحد المحاور ينتج محور تماثل لولبي واتجاه مثل هذا المحور يكون عادة على امتداد أحد محاور البلورة والإزاحة لا بد أن تكون جزءا نسبيا من طول محور البلورة ويرمز للمحاور البلورية اللولبية بأعداد صحيحة n لها رمز سفلى m حيث تأخذ n الأعداد 1, 2, 3, 4, 6 والرموز السفلية أعداد صحيحة تقبل عن n فالمحور 3_1 مثلا هو محور ثلاثي لولبي حيث تكون مسافة الإزاحة بين كل نقطتين متتاليتين تساوي (m/n) أى $1/3$ من وحدة الإزاحة (شكل ٢-٦) وبالمثل المحور 3_2 يعنى أنه محور لولبي ثلاثي له إزاحة تساوي $2/3$ من وحدة الإزاحة، والشكل يوضح المقارنة بين 3_1 ، 3_2 والمحور اللولبي 2_1 يعنى محور ثنائي يمثل دوران حول المحور وإزاحة تساوي $1/2$.



شكل (٢-٦)

٢-٢-٦ مستويات الانزلاق: Glide Planes

الجمع بين مستوى انعكاس وإزاحة موازية لمستوى الانعكاس ينتج مستوى انزلاق وتكون الإزاحة في مثل هذا المستوى على امتداد حافة أو وجه قطري للوحدة البنائية، وفي معظم الأحوال تكون قيمتها نصف طول المحور أو القطر ويسمى مستوى الانزلاق a أو b أو c إذا كانت الإزاحة $a/2$ أو $b/2$ أو $c/2$ ويرمز له بالرمز n إذا كانت الإزاحة $(a+b)/2$ أو $(a+c)/2$ أو $(b+c)/2$ أى نصف طول أى من أقطار الأوجه (شكل ٦-٣).



شكل (٦-٣)

ويوضح الجدول (٦-١) كل الأنواع الممكنة من مستويات الانزلاق والمحاور

اللولبية.

جدول (٦-١)

التأثير	الرمز	عنصر التماثل
إزاحة مقدارها $a/2$	a	مستوى انزلاق (محورى)
إزاحة مقدارها $b/2$	b	(محورى)
إزاحة مقدارها $c/2$	c	(محورى)
إزاحة $\frac{a+b}{2}$ أو $\frac{b+c}{2}$ أو $\frac{c+a}{2}$	n	(قطرى)
إزاحة $(a\pm b)/4$ أو $(b\pm c)/4$ أو $(c\pm a)/4$	d	(ماسى)
إزاحة $a/2, b/2$ أو $c/2$ على امتداد محور	2_1	محور لولبى
إزاحة $c/3$	3_1	
إزاحة $2c/3$	3_2	
إزاحة $c/4$	4_1	
إزاحة $2c/4$	4_2	
إزاحة $3c/4$	4_3	
إزاحة $c/6$	6_1	
إزاحة $2c/6$	6_2	
إزاحة $3c/6$	6_3	
إزاحة $4c/6$	6_4	
إزاحة $5c/6$	6_5	

٦-٢-٣ المجموعات الفراغية: Space Groups

عند تكرار وحدة فى الفراغ فإنه توجد 230 طريقة فقط لترتيبها وهذه تسمى المجموعات الفراغية.

يمكن توصيف المجموعات الفراغية لكل نظام بلورى إذا أرفقنا بكل نقطة فى الشبكة البلورية عناصر التماثل الخاصة بالنظام البلورى مع الأخذ فى الاعتبار أن محاور الدوران فى التماثل الخارجى يمكن أن تمثل بمحاور لولبية فى المجموعة الفراغية كذلك فإن مستويات الانعكاس فى التماثل الخارجى يمكن أن تمثل بمستويات انزلاق فى المجموعة الفراغية.

يوجد توصيف تفصيلي لكل المجموعات الفراغية الـ 230 في

International Tables for x-ray Crystallography vol. 1 (Kynoch Press)

أمثلة :

مثال ١ :

المجموعة الفراغية الشائعة الوجود $P2_1/c$

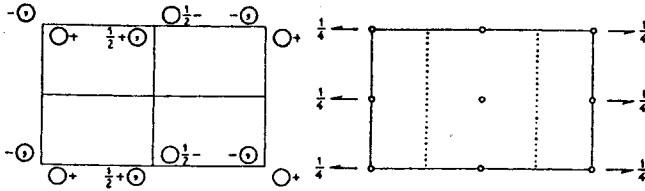
هذه الشبكة بدائية Primitive لها محور تماثل ثنائي لولبي يختار عادة على أنه المحور b كما يوجد مستوى تماثل انزلاقي عمودي على المحور b وله إزاحة في الاتجاه c قيمتها $c/2$ (شكل ٦-٤) ويوضح الشكل أن المحور اللولبي على امتداد المحور b يقع عند $c/4$ وكذلك مستوى الانزلاق العمودي على المحور b يقع عند $b/4$ ونتيجة خاصية التكرار من وحدة بنائية لأخرى فإن العناصر تتكرر على أبعاد

Monoclinic $2/m$
(أحادي الميل)

$P 1 2_1/c 1$

No. 14

$P 2_1/c$
 C_{2h}^5



Origin at $\bar{1}$; unique axis b

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

إحداثيات الأوضاع المكافئة

4 e 1 $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z.$

شكل (٦-٤)

تساوى نصف أطوال الوحدة البنائية، ويوضح الشكل أيضا أن تقاطع عناصر التماثل نشأ عنه وجود مراكز تماثل تتكرر على أبعاد تساوى نصف أطوال الوحدة البنائية، وقد اختير المركز عند أحد مراكز التماثل هذه $\bar{1}$. ويوضح شكل (٦-٤)

الأماكن المتكافئة داخل الوحدة البنائية وعددها أربعة ولذلك فإن حجم الوحدة اللامتماثلة asymmetric unit تساوى $1/4$ حجم الوحدة البنائية للبلورة أى أن عدد الوحدات اللامتماثلة هو أربع وحدات، وفي أغلب الأحيان تحتوى كل وحدة على جزء من المادة، إلا أنه فى بعض الأحيان تحتوى الوحدة على أكثر من جزء أو جزء من جزء ربما $1/2$ أو $1/4$.

وإذا أخذنا الموضع الأول x, y, z نجد أنه مرتبط بالموضع الثالث $\bar{x}, 1/2 + y, 1/2 - z$ بواسطة المحور اللولبي 2_1 على امتداد المحور b كذلك الموضع الرابع $x, 1/2 - y, 1/2 + z$ فهو مرتبط بالموضع الأول x, y, z بواسطة مستوى الانزلاق عند $\frac{3b}{4}$. أما الموضع الثانى $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ فإنه ينشأ باستخدام مستوى الانزلاق عند $\frac{3b}{4}$.

ويوضح الجدول (٦-٢) الأماكن المكافئة لبعض عناصر التماثل والجدول (٦-٣) به الرموز الخاصة بعناصر التماثل المختلفة.

جدول (٦-٢)
بعض عناصر التماثل والاماكن المكافئة الخاصة بها

المحور	موازي للاتجاه	الاماكن المكافئة	equivalent positions
2	a	x, \bar{y}, \bar{z}	x, y, z
2	b	\bar{x}, y, \bar{z}	x, y, z
2	c	\bar{x}, \bar{y}, z	x, y, z
2_1	a	$x + \frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z}$	x, y, z
2_1	b	$\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$	x, y, z
2_1	c	$\bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	x, y, z
المستوى	عمودي على		
m	a	\bar{x}, y, z	x, y, z
m	b	x, \bar{y}, z	x, y, z
m	c	x, y, \bar{z}	x, y, z
a	b	$x + \frac{1}{2}, \bar{y}, z$	x, y, z
a	c	$x + \frac{1}{2}, y, \bar{z}$	x, y, z
b	a	$\bar{x}, y + \frac{1}{2}, z$	x, y, z
b	c	$x, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$	x, y, z
c	a	$\bar{x}, y, z + \frac{1}{2}$	x, y, z
c	b	$x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	x, y, z
n	a	$\bar{x}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	x, y, z
n	b	$x + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	x, y, z
n	c	$x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$	x, y, z

جدول (٦-٣)
الرموز الخاصة بعناصر التماثل المختلفة

الرمز	الرمز إذا كان موازي لمستوى	الرمز إذا كان عمودي على مستوى	عناصر التماثل
I	○	○	مركز تماثل
2	↔	●	محور دوراني ثنائي
3	—	▲	محور دوراني ثلاثي
4	—	■	محور دوراني رباعي
6	—	●	محور دوراني سداسي
2 ₁	↔	↷	محور لولبي ثنائي
3 ₁	—	↷	محور لولبي ثلاثي
3 ₂	—	↷	محور لولبي ثلاثي
4 ₁	—	↷	محور لولبي رباعي
4 ₂	—	↷	محور لولبي رباعي
4 ₃	—	↷	محور لولبي رباعي
6 ₁	—	↷	محور لولبي سداسي
6 ₂	—	↷	محور لولبي سداسي
6 ₃	—	↷	محور لولبي سداسي
6 ₄	—	↷	محور لولبي سداسي
6 ₅	—	↷	محور لولبي سداسي
m	└	—	مرآة
a	↘	----	مستوى انزلاق a
b	↙	----	مستوى انزلاق b
c	—	مستوى انزلاق c
n	↗	مستوى انزلاق n
d	↘↙↗↖	→.....	مستوى انزلاق d

مثال ٢ : المجموعة الفراغية $Ccc2$

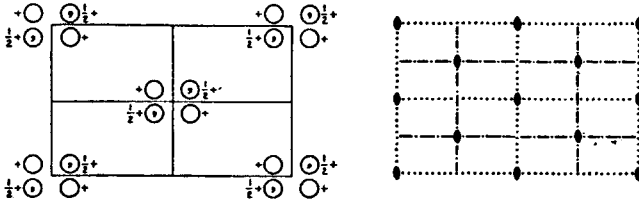
يتضح من رمز المجموعة الفراغية أن الوحدة البنائية متمركزة الوجه C وأنه توجد مستويات انزلاق عمودية على المحورين a و b بإزاحة تساوي $c/2$ كما يوجد محور تماثل ثنائي على امتداد المحور c ، أما مركز الوحدة البنائية فهو عند نقطة تلاقي عناصر التماثل الثلاثة (شكل ٦-٥) ومن المعتاد أن يكون المحور الأفقى الموازى لحافة الصفحة هو المحور b أما المحور الرأسى فهو المحور a والمحور c هو المحور خارج مستوى الصفحة والمركز يكون عند الركن الذى يقع عند الناحية الشمالية العلوية من الرسم .

Orthorhombic $mm2$
المعنى القائم

$Ccc2$

No. 37

$Ccc2$
 C_{2v}^{13}



Origin on $cc2$

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions إحداثيات الأوضاع المكافئة

$$(0,0,0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) +$$

$$8 \quad d \quad 1 \quad x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; \bar{x}, y, \frac{1}{2} + z; x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z.$$

شكل (٦-٥)

والمواقع المتكافئة فى هذه الحالة هى ثمانى مواقع داخل الوحدة البنائية بيانها

كالتالى :

$$x, y, z \quad ; \quad \bar{x}, \bar{y}, z$$

$$\bar{x}, y, \frac{1}{2} + z \quad ; \quad x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$$

$$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z \quad ; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$$

$$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z \quad ; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$$

وجدير بالذكر أن معرفة عدد المواقع المتكافئة شيء هام في تعيين التركيب الداخلي للبلورة كما أن معرفة مكونات الموقع المكافئ الواحد كافٍ لمعرفة التركيب الكلي داخل البلورة.

مسائل:

١ - استنبط إحداثيات الأوضاع المتكافئة لكل من المجموعات الفراغية الآتية:

أ - المجموعة الفراغية $P2/m$ شكل (٦-٦).

ب- المجموعة الفراغية $P2_1/m$ شكل (٧-٦).

ج- المجموعة الفراغية $P2/b$ شكل (٨-٦).

د - المجموعة الفراغية Pnn شكل (٩-٦).

الإجابة آخر الفصل.

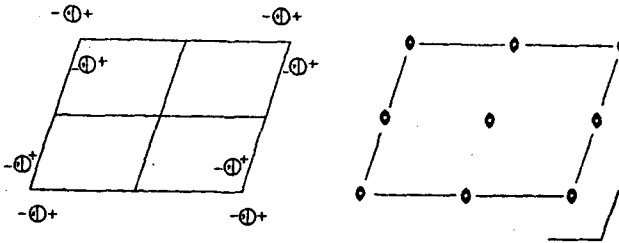
$P2/m$
 C_{2h}^1

No. 10

$P 1 1 2/m$

$2/m$ Monoclinic

احادي الميل



1st SETTING

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Origin at centre ($2/m$); unique axis c

Co-ordinates of equivalent positions

شكل (٦-٦)

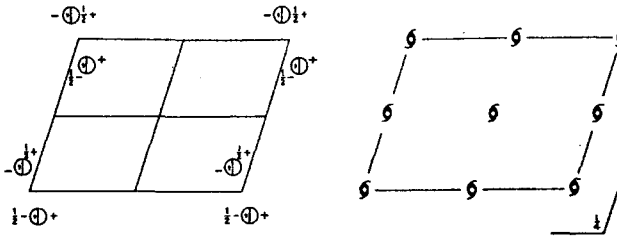
$P 2_1/m$
 C_{2h}^2

No. 11

$P 1 1 2_1/m$

$2/m$ Monoclinic

احادي الميل



1st SETTING

Origin at $\bar{1}$; unique axis c

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

شكل (٧-٦)

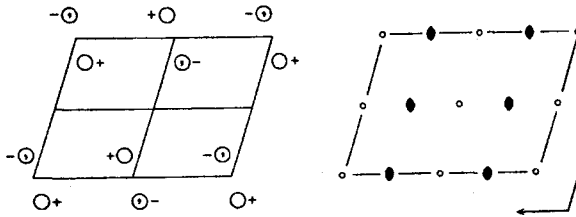
$P 2/b$
 C_{2h}^4

No. 13

$P 1 1 2/b$

$2/m$ Monoclinic

احادي الميل



1st SETTING

Origin at $\bar{1}$; unique axis c

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

شكل (٨-٦)

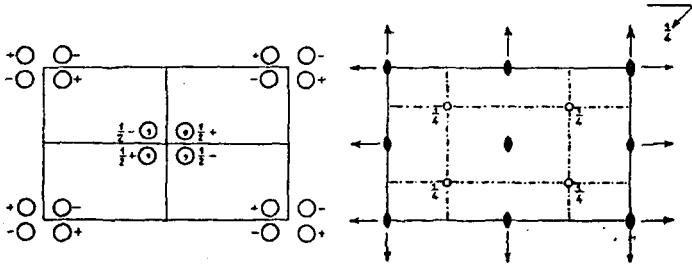
$Pn\bar{1}$
 D_{2h}^2

No. 48

$P 2/n 2/n 2/n$

$m m m$

Orthorhombic
المعيني القائم



Origin at 222, at $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ from I (compare next page for alternative origin)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

شكل (٩-٦)

٢- ما هي عناصر التماثل الموجودة في كل مجموعة من المجموعات الفراغية الآتية:

أ - المجموعة الفراغية $P222$ شكل (٦-١٠).

ب- المجموعة الفراغية $P2_12_12$ شكل (٦-١١).

ج- المجموعة الفراغية $B2/b$ شكل (٦-١٢).

د - المجموعة الفراغية Cc شكل (٦-١٣).

الإجابة آخر الفصل.

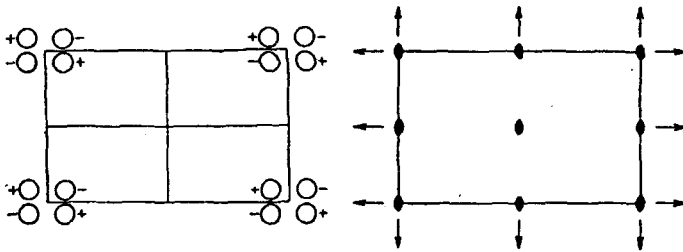
$P222$
 D_2^1

No. 16

$P 2 2 2$

222

Orthorhombic
المعيني القائم



Origin at 222

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

4 u 1 $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; x, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, y, \bar{z}.$

شكل (٦-١٠)

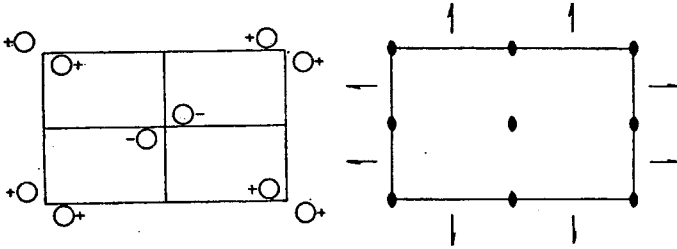
$P 2_1 2_1 2$
 D_2^3

No. 18

$P 2_1 2_1 2$

222 Orthorhombic

المعيني القائم



Origin at 112 in plane of $2_1 2_1$

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

4 c 1 x, y, z ; \bar{x}, \bar{y}, z ; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$.

شكل (٦-١١)

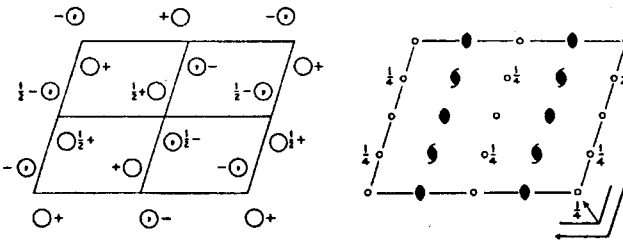
$B 2/b$
 C_{2h}^6

No. 15

$B 1 1 2/b$

$2/m$ Monoclinic

احادي الميل



1st SETTING

Origin at $\bar{1}$ on glide-plane b ; unique axis c

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

$(0,0,0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) +$

8 f 1 x, y, z ; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; $\bar{x}, \frac{1}{2} - y, z$; $x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$.

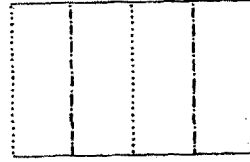
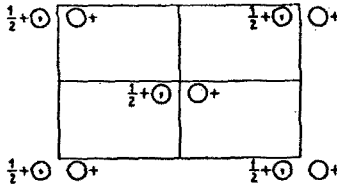
شكل (٦-١٢)

Monoclinic m $C1c1$

No. 9

 Cc
 C_2^4
 C_s

(احادي الميل)

Origin on glide-plane c ; unique axis b Number of positions
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

شكل (٦-١٣)

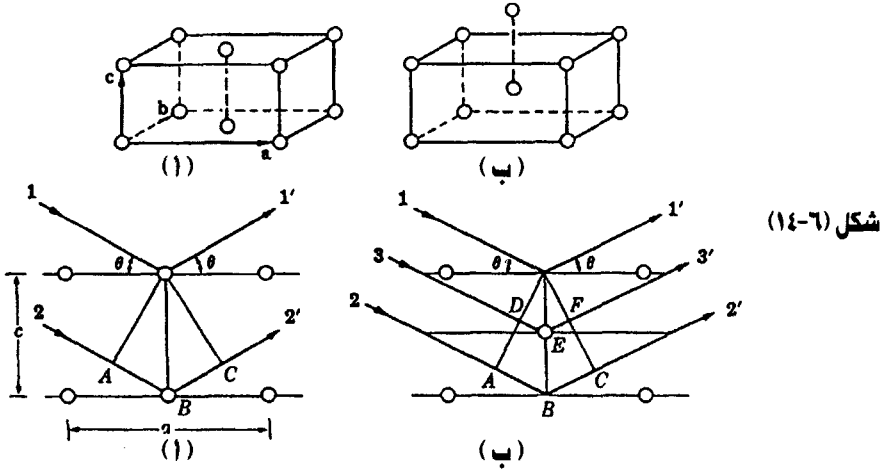
 $(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$ 4 a 1 $x, y, z; x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z.$

٦-٣ تعيين الترتيب الفراغي:

كل من عناصر التماثل التي تحتوي على إزاحة بالإضافة للإزاحات الثلاث للشبيكة البلورية لها تأثير هام ألا وهو القضاء على فصائل معينة من طيف حيود الأشعة السينية. وغياب هذه الفصائل من الانعكاسات له أهمية كبيرة في مجال التركيب البلوري لأن كلا منها يميز لنوع معين من هذه الإزاحات؛ وبذلك فإن قائمة الانعكاسات الغائبة لبلورة ما تكون مميزة للترتيب الفراغي لهذه البلورة والعناصر المحدثة لهذا الغياب المنتظم Systematic absences هي ثلاثة عناصر ألا وهي: تمركز الشبيكة البلورية، ومستويات الانزلاق، والمحاور اللولبية.

على سبيل المثال الشكل (٦-١٤) يوضح وحدتين من شبيكتين تتبعان النظام المعيني القائم Orthorhombic كل منهما تحتوي على ذرتين من نفس النوع في الوحدة البنائية إحداهما متمركزة في الوسط والأخرى متمركزة في القاعدة.

الآن ندرس الانعكاس من المستوى (001) في الحالتين ففي حالة الشبيكة المتمركزة في قاعدتها إذا كان قانون براج يتحقق لزواوية سقوط θ وطول موجة λ فإن هذا يعني أن الفرق في المسار ABC بين الشعاعين $1'$ ، $2'$ يكون طولاً مساوياً لطول موجة واحد وبذلك يكون الشعاعان $1'$ ، $2'$ في نفس الطور ويحدث انعكاس في الاتجاه الموضح في الشكل، وبالمثل في حالة الشبيكة المتمركزة في الوسط يكون الشعاعان $1'$ ، $2'$ في نفس الطور حيث إن الفرق في المسار بينهما



شكل (٦-١٤)

ABC يساوى طول موجة واحد إلا أنه فى هذه الحالة يوجد مستوى آخر من الذرات فى منتصف المسافة بين المستويات (001) والفرق فى المسار DEF بين الشعاعين $1'$ ، $3'$ يكون مساويا تماما لنصف الطول ABC أى مساويا لنصف طول موجة، وعلى ذلك يكون الشعاعان $1'$ ، $3'$ مختلفين تماما فى الطور ويلاشى كل منهما الآخر، وبالمثل الشعاعان $4'$ (من المستوى التالى)، $2'$ يلاشى كل منهما الآخر وهكذا بالنسبة لكل البلورة وبذلك لا يظهر الانعكاس من المستوى (001) لأى بلورة متمركزة فى الوسط.

المثل السابق يوضح أن أى إعادة ترتيب للذرات داخل الوحدة البنائية يمكن أن يلاشى بعض الانعكاسات كلياً.

والجدول (٦-٤) يوضح أنواع التمرکز فى الشبيكة البلورية ونوع الانعكاسات الغائبة غيابا منتظما نتيجة لذلك التمرکز، كما يوضح الجدول (٦-٥) تلك الناتجة من وجود مستويات انزلاق ومحاور لولبية.

كل الشبيكات البلورية المتمركزة فى الوسط تعانى من غياب الانعكاسات التى تكون مجموع معاملات ميلر لها $h+k+l$ كمية فردية أما الشبيكات المتمركزة فى الأوجه فإن الانعكاسات التى لا تختفى هى فقط التى تكون معاملات ميلر لها إما كلها كميات فردية أو كميات زوجية.

والجداول الدولية International Tables vol. 1 تحتوى على الانعكاسات التى يمكن الحصول عليها لكل الترتيبات الفراغية وعددها 230.

ففى حالة الترتيب الفراغى $C 2 2 2_1$ كمثال نجد أن الانعكاسات الآتية هى فقط التى يمكن مشاهدتها.

hkl	$h+k=2n$	hoo	$(h=2n)$
okl	$(k=2n)$	oko	$(k=2n)$
hol	$(h=2n)$	ool	$l=2n$
hko	$(h+k=2n)$		

أى أن الانعكاسات hkl التى تكون لها قيمة $h+k$ عدد زوجى هى فقط الموجودة.

جدول (٦-٤)

الغياب المنتظم للانعكاسات نتيجة تمركز الشبكة البلورية

نوع الانعكاسات الغائبة	نوع الشبكة
hkl التى تكون قيم $h+k+l$ قيماً فردية	متمركزة فى الوسط
hkl التى تكون قيم $k+l$ قيماً فردية	متمركزة فى الوجه A (100)
hkl التى تكون قيم $h+l$ قيماً فردية	متمركزة فى الوجه B (010)
hkl التى تكون قيم $h+k$ قيماً فردية	متمركزة فى الوجه C (001)
hkl التى تكون قيم $h+k$ أو $k+l$ أو $l+h$ قيماً فردية	متمركزة فى كل الأوجه

وليس فى الإمكان فى كل الأحوال تحديد المجموعة الفراغية للبلورة تحديداً أوحداً من دراسة الغياب المنتظم للانعكاسات والسبب فى ذلك أن عناصر التماثل التى تحتوى على إزاحات هى فقط المسببة لغياب منتظم للانعكاسات، وأن كل أشكال الحيود الصادرة عن أى بلورة يكون لها مركز تماثل حتى لو أن البلورة ليست كذلك حيث ينص قانون فريدل على أن انعكاس الأشعة السينية من مجموعة مستويات (hkl) يكون مساوياً للانعكاس من المجموعة $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ وعلى هذا فإنه حتى لو أن البلورة ليس لها مركز تماثل فإن شكل الحيود لها يكون له مركز تماثل.

جدول (٦-٥)

الغياب المنتظم للانعكاسات نتيجة وجود عناصر تماثل تحتوي على إزاحة

الانعكاسات الغائبة	الانعكاسات المتأثرة	عناصر التماثل
$h = 2n + 1 = \text{odd}$	hoo	a محور لولبي ثنائي (2_1) على
$k = 2n + 1$	oko	b محور لولبي رباعي (4_2) امتداد
$l = 2n + 1$	ool	c محور لولبي سداسي (6_3) على
$l = 3n + 1, 3n + 2$	ool	c* محور لولبي ثلاثي $(3_2, 3_1)$ امتداد محور لولبي سداسي $(6_4, 6_2)$
$h = 4n + 1, 2 \text{ or } 3$	hoo	a محور لولبي رباعي $(4_3, 4_1)$ على
$k = 4n + 1, 2 \text{ or } 3$	oko	b امتداد
$l = 4n + 1, 2 \text{ or } 3$	ool	c
$l = 6n + 1, 2, 3, 4 \text{ or } 5$	ool	c* محور سداسي لولبي $(6_5, 6_1)$ على
$k = 2n + 1$	okl	a مستوى انزلاق عمودي على امتداد إزاحة $b/2$ (انزلاق على b) $c/2$ (انزلاق على c)
$l = 2n + 1$		$c/2 + b/2$ (انزلاق على n)
$k + l = 2n + 1$		$c/4 + b/4$ (انزلاق على d)
$k + l = 4n + 1, 2, \text{ or } 3$		b مستوى انزلاق عمودي على إزاحة $a/2$ (انزلاق على a) إزاحة $c/2$ (انزلاق على c)
$h = 2n + 1$	hol	$c/2 + a/2$ (انزلاق على n)
$l = 2n + 1$		$c/4 + a/4$ (انزلاق على d)
$h + l = 2n + 1$		c مستوى انزلاق عمودي على إزاحة $a/2$ (انزلاق على a)
$h + l = 4n + 1, 2, \text{ or } 3$		$b/2$ (انزلاق على b)
$h = 2n + 1$	hko	$b/2 + a/2$ (انزلاق على n)
$k = 2n + 1$		$b/4 + a/4$ (انزلاق على d)
$h + k = 2n + 1$		
$h + k = 4n + 1, 2, \text{ or } 3$		

الطريقة المتبعة عادة في تعيين المجموعة الفراغية من بيانات الحيود تتلخص في إيجاد النظام البلورى ومن معرفة الغياب المنتظم للانعكاسات يمكن تحديد نوع الشبكة وبعض عناصر التماثل، ومن تماثل شكل الحيود يمكن تحديد مجموعة لاوى للبلورة.

وجدير بالذكر أن كل المعلومات التي يمكن الوصول إليها عن تماثل البلورة أحيانا لا تكون كافية لتعيين المجموعة الفراغية وفي مثل هذه الأحوال يكون تعيين التركيب البلورى والجزئى من بيانات الحيود تعيينا صحيحا هو الذى يحدد المجموعة الفراغية للبلورة.

تعيين عدد الجزئيات فى الوحدة البنائية:

يمكن قياس كثافة البلورة بطريقة سهلة ألا وهى طريقة الطفو floatation ومن تعيين أبعاد الوحدة البنائية يمكن حساب حجم الوحدة البنائية وبالتالي يكون من السهل حساب وزن المادة فى الوحدة البنائية ومنها يتم حساب n وهو عدد الجزئيات فيها.

فإذا كانت ρ هى كثافة البلورة، M الوزن الجزيئى:

$$\therefore n = \frac{V \times N \times \rho}{M}$$

حيث N هو عدد أفوجادرو.

وتعيين العدد n ذو أهمية كبيرة فى تعيين التركيب البلورى حيث إنه بمعلومية المجموعة الفراغية يمكن حساب عدد الجزئيات فى الوحدة غير المتماثلة (عدد الوحدات غير المتماثلة هو عدد الأوضاع المتكافئة) فالجداول الدولية International Tables vol. 1 تحتوى على عدد الأوضاع المتكافئة لكل المجموعات الفراغية.

فى بعض الأحيان تكون معرفة عدد الجزئيات فى الوحدة غير المتماثلة لها تأثير كبير فى تقليل عدد المجاهيل المطلوب معرفتها للوصول لمعرفة التركيب وذلك إذا كانت الوحدة غير المتماثلة تحتوى على $1/2$ أو $1/3$ أو $1/4$.. من الجزئى فقط.

مثال: الجدول الآتي يحتوى على المجموعات الفراغية للنظام أحادى الميل Monoclinic والانعكاسات الموجودة فى كل مجموعة.

جدول (٦-٦)

شروط وجود الانعكاسات	المركز	S.G	شروط وجود الانعكاسات	المركز	S.G
لا توجد شروط	$2/m$	$P2/m$	$hk\ell$ لا توجد شروط $ho\ell$ oko	2	P2
لا توجد شروط : $hk\ell$	$\bar{1}$	$P2_1/m$	لا توجد شروط : $hk\ell$	2_1	$P2_1$
لا توجد شروط : $ho\ell$			لا توجد شروط : $ho\ell$		
$k = 2n$: oko			$k = 2n$: oko		
$h + k = 2n$: $hk\ell$	$2/m$	$C2/m$	$h + k = 2n$: $hk\ell$	2	C2
$h = 2n$: $ho\ell$			$h = 2n$: $ho\ell$		
$k = 2n$: oko			$k = 2n$: oko		
لا توجد شروط : $hk\ell$	$\bar{1}$	$P2/c$	$hk\ell$ لا توجد شروط $ho\ell$ oko	m	Pm
$l = 2n$: $ho\ell$					
لا توجد شروط : oko					
لا توجد شروط : $hk\ell$	$\bar{1}$	$P2_1/c$	لا توجد شروط : $hk\ell$	c	Pc
$l = 2n$: $ho\ell$			$l = 2n$: $ho\ell$		
$k = 2n$: oko			لا توجد شروط : oko		
$h + k = 2n$: $hk\ell$	$\bar{1}$	$C2/c$	$h + k = 2n$: $hk\ell$	m	Cm
$l = 2n, h = 2n$: $ho\ell$			$h = 2n$: $ho\ell$		
$k = 2n$: oko			$k = 2n$: oko		
			$h + k = 2n$: $hk\ell$	c	Cc
			$l = 2n, h = 2n$: $ho\ell$		
			$k = 2n$: oko		

استنبط الترتيب الفراغى للبلورات التى رصدت لها الشروط الآتية لظهور الانعكاسات المختلفة:

أ-

hkl : لا توجد شروط

hol : لا توجد شروط

oko : $k = 2n$

ب-

hkl : لا توجد شروط

hol : $l = 2n$

oko : $k = 2n$

ج-

hkl : $h+k = 2n$

hol : $h = 2n$

oko : $k = 2n$

د -

hkl : لا توجد شروط

hol : لا توجد شروط

oko : لا توجد شروط

(الإجابة : أ- $p2_1$ أو $P2_1/m$ ب- $P2_1/c$ ج- C_2 أو $C2/m$ د- $P2$ أو Pc أو $P2/m$)

إجابات الأسئلة ص ١٧٢ . ١٧٤ :

- ١ - أ - x, y, z ; x, y, \bar{z} ; \bar{x}, \bar{y}, z ; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
- ب - x, y, z ; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$; $x, y, \frac{1}{2} - z$
- ج - x, y, z ; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; $\bar{x}, \frac{1}{2} - y, z$; $x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$

- د - x, y, z ; \bar{x}, \bar{y}, z ; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
- x, \bar{y}, \bar{z} ; \bar{x}, y, \bar{z} ; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$

٢ - أ - ثلاثة محاور تماثل ثنائية على امتداد المحاور $a-$ ، $b-$ ، $c-$.

ب - محوران لولبيان على امتداد المحورين $a-$ ، $b-$ ، وكذلك محور ثنائي على امتداد المحور $c-$.

ج - محور تماثل ثنائي على امتداد المحور $c-$ ، كذلك مستوى انزلاق عمودي على $c-$ عند $c/4$ بإزاحة $b/2$ ، بالإضافة لأن الشبكة متمركزة في الوجه B (يلاحظ عناصر التماثل التي ظهرت إضافية وأهمها مركز التماثل عند المركز).

د - مستوى انزلاق عمودي على $b-$ بإزاحة $c/2$ كما أن الشبكة متمركزة في الوجه C.



العوامل المؤثرة في شدة أشعة الحيود

٧-١ اختزال بيانات الحيود: Data Reduction

بيانات شدة أشعة الحيود المجمعة بالوسائل الموضحة سابقا تكون المادة الأساسية (الخام) التي يتم منها تعيين التركيب البلوري والمعالجة المبدئية لهذه القياسات تكون بتحويلها إلى شكل يجعلها أسهل في استخدامها.

٧-١-١ تصحيح لورنتز وتصحيح الاستقطاب:

Lorentz and Polarization Correction

أهم كمية يمكن استنتاجها من قياسات شدة أشعة الحيود هي القيمة العددية لمعامل التركيب $|F_{hkl}|$ Structure factor modulus والعلاقة بين هذه الكمية وشدة الأشعة المقاسة عمليا هي كالآتي:

$$|F| \propto \sqrt{I} \quad (7-1)$$

وهي أيضا يمكن حسابها نظريا بمعرفة أوضاع الذرات في الوحدة البنائية للبلورة ومعاملات التركيب هذه هي أيضا التي تستخدم في حساب خرائط الكثافة الإلكترونية التي يمكن منها تعيين أماكن الذرات. من أجل هذه الأسباب فإنه من المعتاد تحويل شدة الانعكاسات المقاسة عمليا إلى معاملات التركيب

باستخدام برنامج على الحاسب الآلى حيث تستخدم بعد ذلك فى الحسابات اللازمة .

العلاقة بين $|F_0|$ & \sqrt{I} تعتمد على عوامل كثيرة بعضها عوامل هندسية تعتمد على الانعكاسات الفردية وعلى الجهاز المستخدم فى القياس ومن ناحية المبدأ يمكن الأخذ فى الاعتبار هذه العوامل بدرجة كبيرة من الدقة ومعالجتها ويمكن كتابة المعادلة (7-1) كالتالى :

$$|F_{hkl}| = \sqrt{\frac{k I_{hkl}}{L_p}} \quad (7-2)$$

حيث P هى معامل الاستقطاب ويعطى بالمعادلة :

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (7-3)$$

أى أنه دالة فى 2θ ولا يعتمد على الطريقة التى جمعت بها النتائج أما معامل لورنتز L فهو يعتمد على طريقة قياس شدة الانعكاسات، فإذا استخدمت تكتيك الميل المتساوى لفايزنبرج Equi- inclination Wiessenberg Technique فإنه يأخذ القيمة :

$$L = \frac{\sin\theta}{\sin 2\theta \sqrt{\sin^2\theta - \sin^2\mu}} \quad (7-4)$$

حيث μ هى زاوية تساوى الميل وبذلك فإنه فى حالة الانعكاسات فى المستوى الصفيرى zero-layer فإن المعادلة تختصر إلى :

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta} \quad (7-5)$$

وهذه هى المعادلة التى تطبق أيضا على الانعكاسات التى تقاس على جهاز الحيود للبلورات الأحادية Four- circle diffractometer .

أما المعامل k الذى يظهر فى المعادلة (7-2) فإنه يعتمد على حجم البلورة وشدة الشعاع الساقط وثوابت أخرى وقيمتها تكون ذات أهمية فقط عندما نحتاج حساب قيم $|F|$ المطلقة ولكن من المعتاد حذف هذا المعامل k من حسابات اختزال البيانات وتكون النتائج هى قيم معامل التركيب النسبى $|F_{\text{relative}}|$ التى تعرف كالاتى:

$$|F_{\text{rel}}| = k' |F_0| = \sqrt{I_{\text{hkl}}/L_p} \quad (7-6)$$

عملية استنباط المقياس بين $|F_0|$, $|F_{\text{rel}}|$ عادة تجرى فى مرحلة متأخرة نوعا وذلك بمقارنة قيم $|F_{\text{rel}}|$ مع قيم $|F_{\text{calculated}}|$ ($|F_{\text{calc}}|$) التى يتم حسابها بعد معرفة التركيب وحيث إن التكنيك يضيف متغيرا واحدا (وفى بعض الأحيان عددا من المتغيرات إذا كانت عملية القياس ستم لكل مستوى من الانعكاسات على حدة) فإن تأثير ذلك لا يكون له خطورة على دقة النتائج النهائية.

معامل الاستقطاب P ينشأ نتيجة لطبيعة الأشعة السينية والطريقة التى تتغير بها كفاءة الانعكاس بتغير زاوية الانعكاس، فشعاع الأشعة السينية المعتاد يكون غير مستقطب أى أن المتجهات الكهربائية المصاحبة للفوتونات يمكن أن تأخذ أى اتجاه عمودى على اتجاه الانتشار.

ومعامل لورنتز (L) ينشأ لأن الوقت اللازم لكى تمر نقطة فى الشبكة العكسية بسطح كرة الانعكاس لا يكون ثابتا ولكنه يتغير مع تغير موضع النقطة فى الفضاء العكسى (reciprocal space) وكذلك الاتجاه الذى تقترب منه النقطة نحو الكرة. وأبسط الحالات هى تلك الخاصة بالمستوى الصفرى للفيلم المؤخذ للبلورة الدوارة أو لفيلم فايزنبرج، فالبلورة هى والشبكة العكسية يدوران بسرعة زاوية ثابتة ω وعلى هذا فإن السرعة الخطية لنقطة فى الشبكة العكسية عند اقترابها من الكرة هى:

$$v = d^* \omega \quad (7-7)$$

$$v = (2 \sin \theta) \omega \quad (7-8)$$

والوقت اللازم للنقطة لكي تمر خلال الكرة على المسار الذي طوله P هو:

$$t = P/v \quad (7-9)$$

$$t = \frac{P}{2\omega \sin\theta} \quad (7-10)$$

وطول المسار يعتمد على الزاوية بين سطح الكرة والمسار الذي تتبعه نقطة الشبكة العكسية. ويمكن إثبات أن:

$$P \propto \frac{1}{\cos\theta} \quad (7-11)$$

وبحذف الكمية الثابتة في المعادلة (7-10) وهي ω ينتج أن:

$$t = \frac{1}{2\cos\theta \sin\theta} \quad (7-12)$$

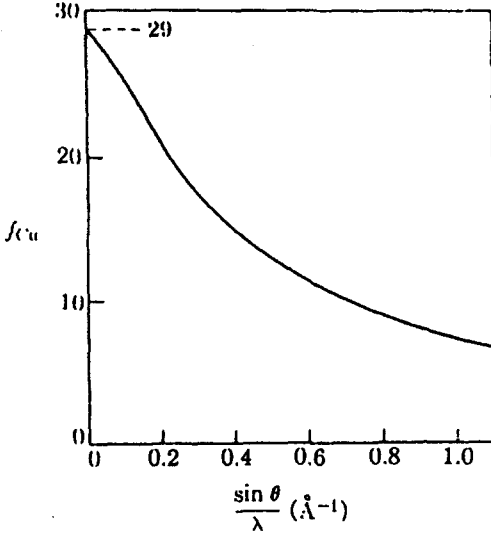
وحيث إن: $2 \cos \theta \sin \theta = \sin 2\theta$

فالمعادلتان (7-12)، (7-5) متساويتان ماعدا ثابت التناسب.

الصورة المركبة للمعادلة (7-4) في حالة طريقة التصوير لفايزنبرج تنشأ من حقيقة أن طول المسار هو دالة لكل من θ ، μ . وفي برامج اختزال بيانات الحيود تكون شدة الانعكاسات لمستويات ميلر المختلفة هي المعلومات الداخلة للبرنامج مع أطوال الوحدة البنائية للبلورة كما يجب التعريف بالطريقة التي استخدمت في تجميع شدة الانعكاسات هل هي باستخدام جهاز الحيود single crystal diffractometer أو بطريقة فايزنبرج حتى تستخدم المعادلة المناسبة لحساب تصحيح لورنتز وفي حالة استخدام طريقة فايزنبرج يجب إدخال بيان بزاوية الميل μ الخاصة بكل مستوى.

٢-١-٧ معاملات التشتت الذري: Atomic Scattering Factors

يمكن إثبات أنه إذا افترضنا أن الذرات تكون كروية الشكل فإن قدرتها على تشتيت الأشعة تكون معتمدة فقط على نوع الذرة، $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ وقدرة الذرة على تشتيت الأشعة لانعكاس معين تسمى معامل التشتت (الاستطارة) الذري (f) ويعبر عنه بدلالة قدرة عدد مكافئ من الإلكترونات يقع في مكان نواة الذرة.



شكل (١-٧)
معامل التشتت لذرة النحاس

وتغير معامل التشتت للنحاس مع $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ موضح بشكل (١-٧) وعندما تكون الكمية $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ مساوية للصفر تكون قيمة معامل التشتت دائما مساوية لعدد الإلكترونات في الذرة وعند زيادة $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ تقل قيمة معامل التشتت للذرة لأن أشعة إكس المشتتة من أي إلكترون في جزء ما

من الذرة يكون لدرجة متزايدة غير متحد في الطور مع الأشعة المشتتة من أجزاء أخرى من السحابة الإلكترونية، وعلى هذا فإن التغير في معامل التشتت هو نتيجة الحجم المحدود للذرة باعتبارها هي المصدر المُشتت.

الأشكال البيانية للذرات الأخرى تشبه ذلك الخاص بذرة الكربون وتختلف عنه في قيمة المعامل عندما تكون الكمية $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ مساوية للصفر وكذلك تختلف عن بعضها في تفاصيل الشكل البياني، وهذه الأشكال تم حسابها لعدد كبير من الذرات باستخدام توزيعات إلكترونية مختلفة ونتيجة هذه الحسابات النظرية مدونة في الجداول العالمية لعلم البلورات International Tables vol. 3.

وكتقريب أولى يمكن اعتبار القدرة على التشتيت لأنواع المختلفة من الذرات متساوية بغض النظر عن الأشعة المستخدمة (كل الأشعة ذات أطوال الموجات المختلفة).

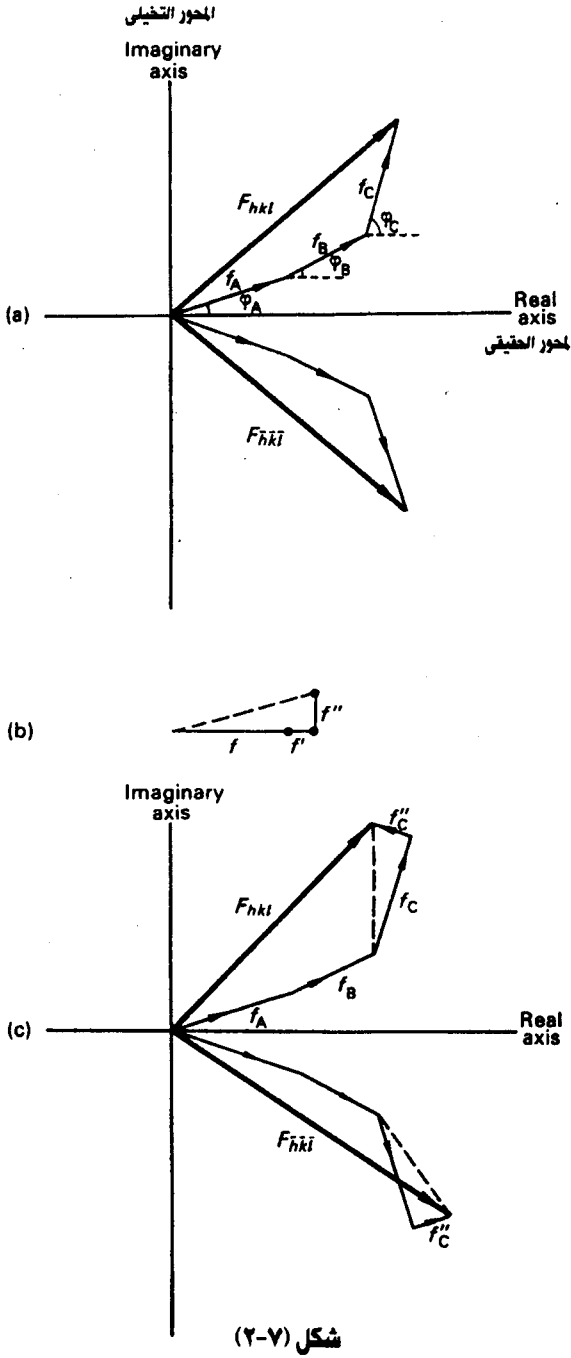
٧-١-٣ التشتت الشاذ:

Anomalous Scattering

إن أى انعكاس ما هو إلا الجمع المتجهى للموجات المشتتة من الذرات المختلفة الموجودة فى الوحدة البنائية، وشكل (٧-٢) هو شكل متجهى فيه F_C, F_B, F_A هى سعة المتجهات، $\varphi_C, \varphi_B, \varphi_A$ هى أطوار الموجات المشتتة بواسطة الذرات C, B, A فى وحدة بنائية لا تحتوى على مركز تماثل.

ومع أن المحصلتين F_{hkl} و $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ يختلفان فى أطوارهما إلا أنه يكون لهما نفس القيمة العددية ولذلك فإن شدة الانعكاسين تكون واحدة وقانون فريدل ينطبق فى هذه الحالة.

ويلاحظ أننا افترضنا أن زوايا الطور $\varphi_A, \varphi_B, \dots$ تعتمد فقط على موضع الذرات المشتتة للموجات أى أن الذرات عند تشتيتها



للأشعة لا تحدث أى تغير إضافى فى زوايا الطور النسبية وفى العادة يكون هذا صحيحا إلا أنه يوجد بعض الاستثناءات وذلك فى حالة بعض الذرات التى تكون

حافة الامتصاص لها بالقرب من تردد الأشعة الساقطة إذ إنها تحدث تغيرا إضافيا فى زوايا الطور، وهذا يسمى التشتت الشاذ، وحيث إن معامل التشتت يتم حسابه بافتراض أن الإلكترونات فى الذرة يمكن اعتبارها حرة وهذا الافتراض يجب أن يعدل فى حالة التشتت الشاذ إذ يجب الأخذ فى الاعتبار تفاعل الأشعة الساقطة على الإلكترونات المرتبطة بالنواة حيث إن هذا التفاعل هو الذى يحدث حافة الامتصاص، والشكل يوضح هذا التعديل إذ إن معامل التشتت البسيط يصبح كمية مركبة $f + f' + f''$ والجزء التخيلي f'' هو الذى يهمننا حيث إن هذه المركبة هى التى تدخل التغير فى الطور. وتأثير وجود ذرات لها تشتت شاذ فى حالة البلورات التى لا تحتوى على مركز تماثل موضح بالشكل. فالجزء التخيلي f'' يجعل المحصلتين F_{hkl} ، $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ مختلفتين فى القيمة وزاوية الطور.

٧-١-٤ الامتصاص: Absorption

إجراء التصحيح للامتصاص هو أصعب التصويبات التى تجرى وكذلك أقلها حدوثا وحيث إن الامتصاص هو أحد المصادر الرئيسية للأخطاء التى ما زالت لم يجر لها تصويب فى حالات التعيين الدقيق للتركيب فإن إزالة تأثيرها يكون ذا أهمية كبيرة. وصعوبة إجراء تصويب للامتصاص يكمن فى الحسابات المعقدة فى الحالات العامة فالإجراء تصحيح للامتصاص لأى انعكاس يجب حساب الامتصاص الحادث على الطول الذى يسلكه الشعاع المنعكس من كل جزء من البلورة ثم تجمع هذه النتائج لتعطى الانعكاس من كل البلورة.

٧-١-٥ الاضمحلال الأولى والثانى: Primary and Secondary Extinction

تصور داروين Darwin أن الفرق بين شدة الانعكاس من البلورات الحقيقية وتلك المتوقعة من بلورات مثالية ينشأ نتيجة عاملين أسماهما الاضمحلال الأولى والثانى، وأن كلا منهما يعمل كمعامل امتصاص إضافي عند زاوية الانعكاس الدقيقة؛ فالبلورة المثالية التى لا تكون عند الوضع الذى يعطى انعكاس براج تحدث امتصاصا صغيرا ولكن محددًا لأشعة إكس التى تمر خلالها حسب المعادلة :

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

وأثناء حدوث انعكاس براج تقوم كل المستويات المتتالية بعكس كمية صغيرة من الطاقة من الشعاع الساقط وتكون النتيجة أن الشعاع أضعف كلما مررنا إلى مستويات أسفل المستوى السطحي .

وبالإضافة لذلك فإن جزءا من الموجات المنعكسة يمكن أن يتعرض لعملية انعكاس للمرة الثانية من الوجه السفلى للذرات مما يجعل الموجات تعود بالعكس في اتجاه الشعاع الساقط حيث يحدث تداخل بينها محدثا اضمحلالا زائدا في شدة الأشعة الساقطة . وهذان التأثيران يعملان أثناء عملية الانعكاس من المستويات الذرية ذلك بالإضافة لمعامل الامتصاص العادى μ ، هذا الامتصاص غير العادى يسمى الاضمحلال الأولى Primary extinction وتأثيره يكون أقل في حالة الانعكاسات عند الزوايا الكبيرة، وتكون النتيجة أن نتائج قياس الانعكاسات الكبيرة الشدة تكون عادة أقل مما يجب أن تكون عليه بالمقارنة بالانعكاسات الضعيفة .

وحيث إن معظم البلورات الحقيقية هي بلورات غير مثالية وهي قريبة من نوع البلورات الفسيفسائية التركيب mosaic فإن مثل هذه البلورات إذا كانت في وضع يسمح بحدوث انعكاس من أحد مستوياتها فإن الشعاع الساقط سوف ينعكس من عدد كبير من الكتل البلورية crystal blocks التى تكون في وضع يحقق زاوية براج لهذا المستوى، وعند دوران هذه البلورة قليلا يصبح وضع هذه الكتل غير محقق لزاوية براج ولكن يمكن لعدد جديد من الكتل أن يصبح في وضع صحيح محققا لزاوية براج ويكون شعاع الحيود الكلى هو مجموع هذه المساهمات contributions خلال مدى زاوية براج ولأن الكتل البلورية تكون بعيدة قليلا عن الوضع الصحيح فإن الشعاع المنعكس تكون طاقته أكثر مما لو أن البلورات كانت مثالية، وخلال انبعاث شعاع الحيود هذا تكون الكتل البلورية القريبة من السطح سببا في تقليل شدة الشعاع النافذ إلى الكتل البلورية الغائرة فى الداخل، ونفس الشيء يحدث للشعاع خلال خروجه من البلورة وهذا يزيد من معامل الامتصاص عن القيمة العادية لمعامل

الامتصاص للبلورة μ وهذا يسمى الاضمحلال الثانوى، كما أن هذه الكتل البلورية الصغيرة يمكن أن تعانى أيضا من الاضمحلال الأولى ويظهر الاضمحلال الثانوى بوضوح فى حالة الانعكاسات القوية أكثر منه فى حالة الانعكاسات الضعيفة .

والمساحيق التى يقع حجم بلوراتها بين 10^{-2} cm ، 10^{-3} cm لا تعانى من هذا التأثير نتيجة لقلّة عدد الحبيبات البلورية فى العينة التى يحدث أن تكون فى وضع يسمح بالانعكاس للأشعة الساقطة .

وبصفة عامة فإن التصحيح لعامل الاضمحلال هو شىء غاية فى الصعوبة ولكن يمكن الاستفادة من نتائج حيود الأشعة السينية بدون إجراء تصحيح لهذا التأثير .

٢-٧ القياس المطلق ومعامل الحرارة :

Absolute Scaling and Temperature Factors

مع أن المعلومات المحتواه فى نتائج اختزال بيانات الحيود لا يمكن استخدامها بصفة مباشرة فى تعيين التركيب البلورى إلا أنه يمكن الحصول منها على حقائق مفيدة فمن المقارنة بين البيانات العملية وتلك المتوقعة نظريا للبلورة تتكون من ترتيب عشوائى للذرات يمكن وضع قيم F فى المقياس المطلق كذلك يمكن الحصول على معامل الذبذبة الحرارى للذرات وتسمى هذه الطريقة طريقة ويلسون A. J. C. Wilson .

وكمقدمة لهذه الطريقة يجب أن نأخذ فى الاعتبار تأثير درجة الحرارة على شدة الأشعة المنعكسة فكما أوردنا سابقا فإن انخفاض قدرة الذرة على التشتيت للانعكاسات التى تزيد فيها قيمة $\sin\theta/\lambda$ يعزى إلى حجم السحابة الإلكترونية المحدودة حول النواة . وكلما ازدادت هذه السحابة لعدد معين من الإلكترونات ازدادت سرعة النقصان فى معامل الاستطارة (التشتت) . والشكل البيانى الطبيعى لمعامل الاستطارة يمكن حسابه على أساس التوزيع الإلكتروني فى الذرة الساكنة

ولكن في الواقع تكون الذرات في البلورات دائما متذبذبة حول أماكنها الساكنة ومقدار التذبذب يعتمد على درجة الحرارة وكتلة الذرة وكذلك على القوى التي تجعلها ثابتة في مكانها بواسطة رابطة تساهمية مثلا أو غيرها وبصفة عامة كلما ازدادت الحرارة ازدادت الذبذبة.

ويكون تأثير الحركة الحرارية هذه هو انتشار الكثافة الإلكترونية على حجم أكبر، وهذا يجعل قدرة الذرة على الاستطارة تقل بسرعة أكثر منها في حالة الذرة المثالية في التركيب الساكن، وقد أمكن نظريا وعمليا إثبات أن القدرة على الاستطارة تتغير حسب المعادلة:

$$e^{-B(\sin^2\theta)/\lambda^2} \quad (7-14)$$

حيث تكون العلاقة بين B ومتوسط السعة المربعة $(\overline{\mu^2})$ للذبذبة الذرية كالاتي:

$$B = 8 \pi^2 \overline{\mu^2} \quad (7-15)$$

أي أن معامل الاستطارة لذرة حقيقية ليس ببساطة f_0 ولكنه عبارة عن:

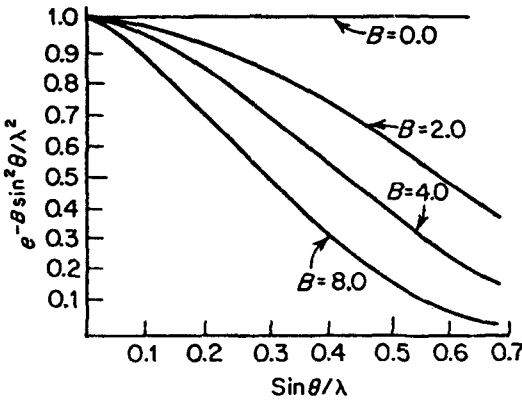
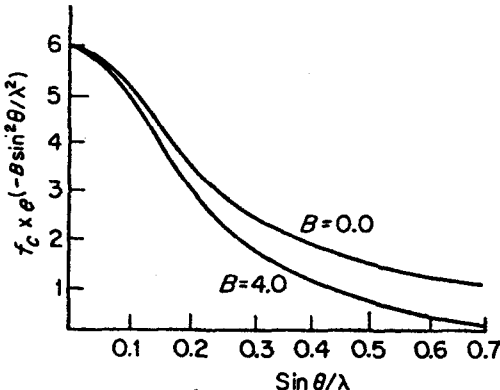
$$f = f_0 e^{-B(\sin^2\theta)/\lambda^2} \quad (7-16)$$

انظر شكل (٧-٣)

ومن الأفضل الحصول على قيمة B للبلورة كلها قبل بداية تعيين التركيب، ومع أن التجارب أثبتت أنه يمكن التكهن بقيمة عادة تكون ما بين 2.0 إلى 5.0Å إلا أن طريقة ويلسون تعطينا قيمة أدق.

والآن دعنا نعرف قيمة لمتوسط شدة الانعكاس التي صوبت لمعامل لورنتز والاستقطاب I_p بحيث تكون كالاتي:

$$\bar{I}_{rel} = \left\langle |F_{rel}|^2 \right\rangle_{av} \quad (7-17)$$

تغير معامل التذبذب الحرارى مع $\sin \theta / \lambda$ تغير حاص الضرب $f_c e^{-B(\sin^2 \theta) / \lambda^2}$ مع $(\sin \theta) / \lambda$

شكل (٣-٧)

وفى حالة الوحدة البنائية التى تحتوى على عدد N من الذرات يمكن إثبات أن متوسط شدة الانعكاس نظريا يعطى بالمعادلة:

$$\bar{I}_{\text{abs}} = \sum_{i=1}^N f_i^2 \quad (7-18)$$

أى أن متوسط شدة الأشعة يعتمد على ما هو موجود فى الوحدة البنائية للبلورة وليس على مكان وجودها، وحيث إن المشكلة هى مشكلة إحصائية فلذلك نشأت صعوبات إن كانت محتويات الوحدة تختلف كثيرا عن التوزيع العشوائى ولكن فى حالة المركبات العضوية فالحال ليس كذلك والنسبة بين \bar{I}_{abs} و \bar{I}_{rel} يجب أن تكون هى مقدار

معامل القياس scaling factor المطلوب معرفته لكى تغير قيم I_{rel} إلى المقياس المطلق، ولكن الموضوع لا يتم بهذه البساطة لسببين أولهما أن قيم F ليست ثابتة ولكنها تتغير بتغير $\sin \theta / \lambda$ ولذلك قيم \bar{I}_{abs} تتغير هى الأخرى مع تغير $\sin \theta / \lambda$ وهذا التغير عادة يؤخذ فى الاعتبار ولذلك يقسم الفضاء العكسى reciprocal space إلى قشيرات متحدة المركز ورقيقة السمك بحيث إن التغير فى قيمة F مع $\sin \theta / \lambda$ خلال كل قشرة يمكن إهماله ثم يحسب المتوسط لقيم I_{rel} من الانعكاسات فى كل قشرة على حدة، وهذه القيم لـ \bar{I}_{rel} يمكن أن تقارن بعد ذلك مع القيم المحسوبة \bar{I}_{abs} من قيم F الخاصة بكل قشرة.

أما المشكلة الثانية وهي الأخطر فهي أن قيم f 's اللازمة للمعادلة (7-18) هي تلك القيم التي تصف الذرات كما هي في البلورة أي أنها تتذبذب بفعل الحرارة ولذلك يجب أن تتحد المعادلتان (7-17)، (7-18).

$$\bar{I}_{abs} = \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 e^{-2B(\sin^2\theta)\lambda^2} \quad (7-19)$$

ولتعيين قيمة B نفترض أن لها نفس القيمة لكل الذرات ..

$$\therefore \bar{I}_{abs} = e^{-2B(\sin^2\theta)\lambda^2} \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 \quad (7-20)$$

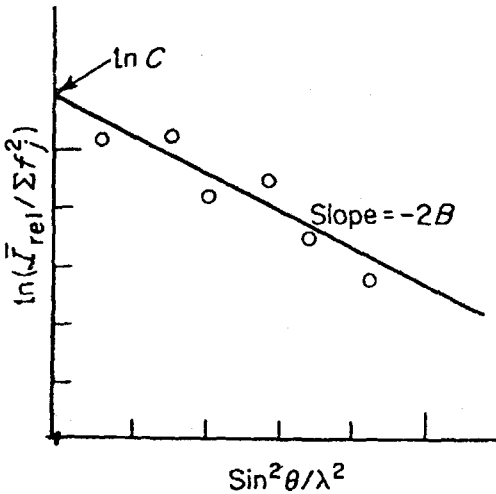
والآن إذا كانت:

$$\bar{I}_{rel} = C \bar{I}_{abs} \quad (7-21)$$

$$\therefore \bar{I}_{rel} = C e^{-2B(\sin^2\theta)\lambda^2} \sum_{i=1}^N f_{0i}^2 \quad (7-22)$$

$$\frac{\bar{I}_{rel}}{\sum_{i=1}^N f_{0i}^2} = C e^{-2B(\sin^2\theta)\lambda^2} \quad (7-23)$$

$$\therefore \ln \left(\frac{\bar{I}_{rel}}{\sum_{i=1}^N f_{0i}^2} \right) = \ln C - 2B (\sin^2\theta) / \lambda^2 \quad (7-24)$$



وهكذا إذا تم حساب الجانب الأيسر من المعادلة لكل قشرة لها القيم الثابتة. انظر شكل (٤-٧).

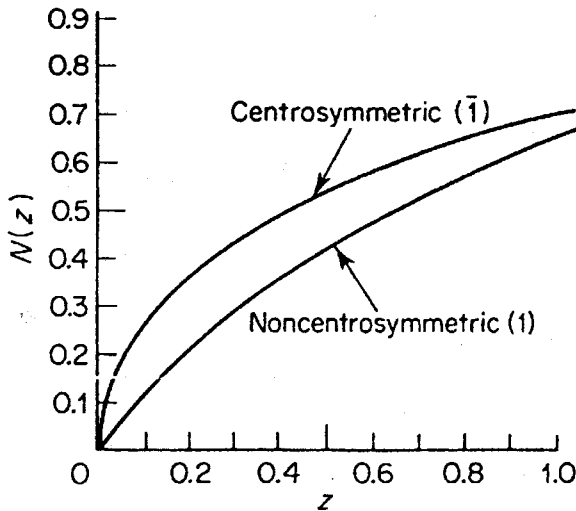
شكل (٤-٧)
طريقة ويلسون لتعيين معامل القياس والمعامل الحراري

٣-٧ التماثل: Symmetry

من النتائج ذات الفائدة التي يمكن الحصول عليها من دراسة شدة الانعكاسات هو بعض المعلومات عن احتمال وجود مركز تماثل من عدمه في البلورة، فكما ذكرنا من قبل أن معظم المجموعات الفراغية لا يمكن تعيينها تماما بمعرفة الانعكاسات الغائبة بصفة منتظمة؛ فمع أن متوسط شدة الانعكاسات تعتمد كما أوضحنا من قبل فقط على طبيعة محتويات الوحدة البنائية للبلورة وليس على توزيعها ولكن الوضع ليس كذلك بالنسبة لتوزيع شدة الانعكاسات حول هذا المتوسط.

أوضح ويلسون وآخرون أن شدة الأشعة من البلورات التي لا تحتوي على مركز تماثل تميل إلى أن تشكل حزمة أكثر إحكاما حول هذا المتوسط عنها في حالة تلك التي تحتوي على مركز تماثل ونتيجة لهذه الحقيقة فالبلورات التي لها مركز تماثل تميل إلى أن يكون لها انعكاسات ضعيفة أو غير مرئية أكثر من تلك البلورات التي ليس لها مركز تماثل.

وقد ابتكرت اختبارات عديدة كثيرة لمقارنة التوزيع لشدة الانعكاسات مع ذلك التوزيع المتنبأ به نظريا والاختبار الشائع الاستخدام هو ذلك الخاص بالعلماء هويلز وفيليب وروجرز Howells, Phillips and Rogers وهو يشتمل على تعيين



شكل (٧-٥)

النسبة $N(z)$ من الانعكاسات (باستثناء تلك الغائبة بصفة منتظمة) التي تقل شدتها عن نسبة محددة من الشدة المتوسطة ثم رسم هذه القيم بيانيا مع بعضها.

يوضح شكل (٧-٥) الرسم البياني النظري لكل من التوزيعين ذوي مراكز التماثل (I-bar) والخالين منه (1) بينما يوضح الجدول قيم $N(z)$ كدالة في المعادلة $Z = \frac{I}{\bar{I}}$

يوضح الشكل أنه يوجد فرق كبير بين الشكلين وفي التجارب العملية يكفى أن نفرق بين التوزيعين، ولسوء الحظ أن وجود تماثل معين أو شبه تماثل فى الوحدة البنائية سواء أكانت بين عناصر التماثل للترتيب الفراغى (للمجموعة الفراغية) أم لا فإنها يمكن أن تتسبب فى أن تؤثر فى التوزيع فيصبح له شكل التوزيع الخاص بالتماثل (I) حتى لو كانت البلورة ليس لها مركز تماثل .

لذلك فإن ظهور شكل يماثل ذلك التوزيع الخاص بالبلورات التى تحتوى على مركز تماثل لا يعتبر برهانا على أن البلورة لها مركز تماثل إلا أن الحصول على التوزيع الخاص بالبلورات التى لا تحتوى على مركز تماثل يدل دلالة واضحة (قوية) على أن المجموعة الفراغية ليس لها مركز تماثل .

وهذا الاختبار للكشف عن وجود مركز التماثل يجرى عادة بعد تقسيم الانعكاسات إلى قشيرات لقيم $\frac{(\sin\theta)}{\lambda}$ كما هو الحال فى رسم ويلسون Wilson plot ونتائج التوزيع التى نحصل عليها من كل قشرة تستخدم للحصول على القيمة المتوسطة للنتيجة الكلية .

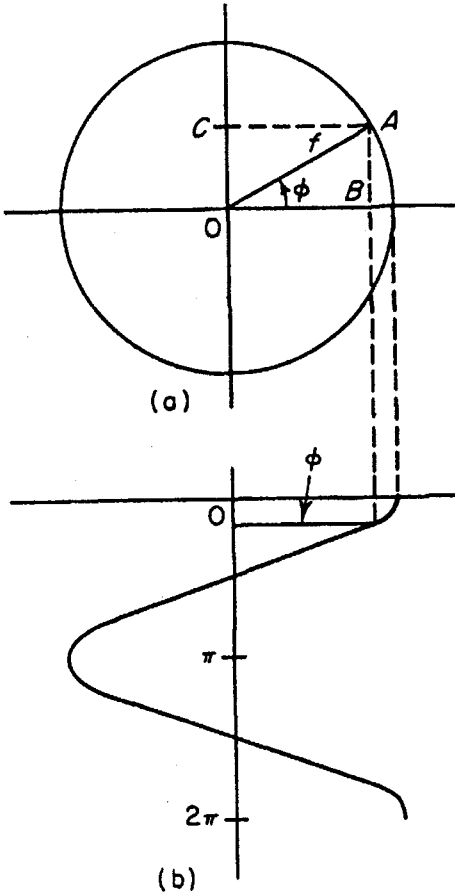
٧-٤ نظرية المعامل التركيبى: Theory of Structure Factor

تعتبر المعادلات التى تعبر عن معامل التركيب F_{hkl} كدالة فى أماكن الذرات المكوّنة للتركيب ومعاملات ميلر ذات أهمية عظمى فى تعيين التركيب البلورى ولكى نستوعب هذه المعادلات لابد أن نتفهم أولا الحركة الموجية ومعادلاتها .

٧-٤-١ الحركة التوافقية البسيطة: Simple Harmonic Motion

يمكن وصف الحركة التوافقية البسيطة بدلالة نقطة A تتحرك على دائرة بسرعة زاوية ثابتة (شكل ٧-٦) ويكون مسقط النقطة A على المحور x وهى النقطة B تؤدى حركة توافقية بسيطة، ورسم الإزاحة للنقطة B كدالة للإزاحة الزاوية φ للمتجه النصف قطرى (radius vector) يعطى دالة عادية لجيب التمام . والإزاحة القصوى تكون مساوية للقيمة العددية للمتجه f وتعرف بسعة الموجة .

وتجب الإشارة إلى أن السرعة الزاوية، ω ، للنقطة A تكون ثابتة، الزاوية φ تكون متناسبة مع الكمية ωt عند زمن t . وعلى ذلك فرسم الإزاحة كدالة للزمن



شكل (٦-٧)

دالة جيب التمام كتمثيل لحركة توافقية بسيطة

عدة موجات عند نقطة هي مجموعة الإزاحات للمكونات المنفردة (الفردية) وهذا يسرى على أى عدد من الموجات بصرف النظر عن أطوارها أو ترددها أو سعتها. ولكن حيث إننا نريد أن نطبق هذا المبدأ على تشتت الأشعة السينية وحيدة الموجه فإننا سوف نفترض فيما يلي أن التردد ثابت.

نفترض تراكب موجتين من موجات جيب التمام cosine waves لهما نفس التردد ولكن غير متحدتين فى الطور ويمكن تمثيلها جبريا كالاتى:

$$x_1 = f_1 \cos \phi \quad (7-28)$$

$$x_2 = f_2 \cos (\phi + \delta) \quad (7-29)$$

تعطى كما فى الشكل (٦-٧) وتردد الموجة يكون عدد دورات النقطة A فى وحدة الزمن.

النقطة C أيضا هى مسقط A على المحور y وهى تؤدى حركة توافقية بسيطة ولكنها تكون غير متحدة فى الطور مع النقطة B والفرق بين الطورين يكون 90° وعند أى وقت تكون:

$$OB = f \cos \phi \quad (7-25)$$

$$OC = f \sin \phi \quad (7-26)$$

وفى حالة المحاور المتعامدة تكون:

$$F = \sqrt{OB^2 + OC^2} \quad (7-27)$$

٧-٤-٢ تراكب الموجات:

Superposition of Waves

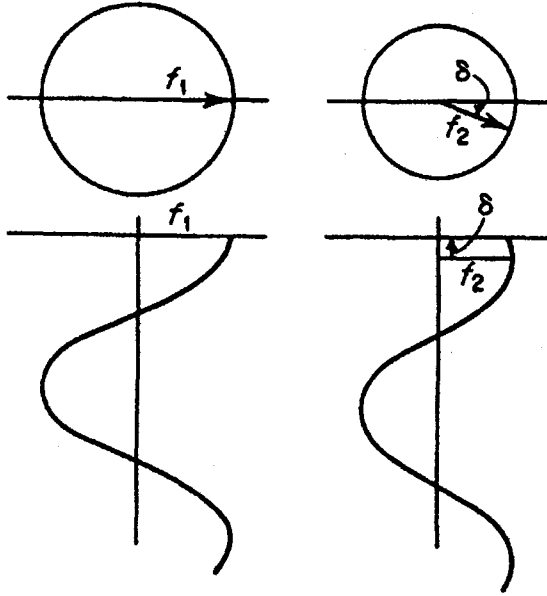
مبدأ التراكب للموجات ينص على أن السعة التى تنتج من التأثير المتزامن لعدة موجات عند نقطة هى مجموعة الإزاحات للمكونات المنفردة (الفردية) وهذا يسرى على أى عدد من الموجات بصرف النظر عن أطوارها أو ترددها أو سعتها. ولكن حيث إننا نريد أن نطبق هذا المبدأ على تشتت الأشعة السينية وحيدة الموجه فإننا سوف نفترض فيما يلي أن التردد ثابت.

نفترض تراكب موجتين من موجات جيب التمام cosine waves لهما نفس التردد ولكن غير متحدتين فى الطور ويمكن تمثيلها جبريا كالاتى:

$$x_1 = f_1 \cos \phi \quad (7-28)$$

$$x_2 = f_2 \cos (\phi + \delta) \quad (7-29)$$

ويمكن اعتبارهما صادرتين من متجهات لها القيمة f_1 ، f_2 (شكل ٧-٧) والفرق في الطور بينهما δ يكون هو الزاوية بين المتجهين.



شكل (٧-٧)

موجتان لجيب التمام بينهما فرق في الطور قيمته δ

فإذا تراكبت هاتان الموجتان فإن الإزاحة الناتجة تكون في أى وقت . .

$$x_r = x_1 + x_2 = f_1 \cos\varphi + f_2 \cos(\varphi + \delta) \quad (7-30)$$

$$\therefore x_r = f_1 \cos\varphi + f_2 \cos\varphi \cos\delta - f_2 \sin\varphi \sin\delta \quad (7-31)$$

وتراكب موجتين من موجات جيب التمام لهما نفس التردد يعطى موجه جديدة لها نفس التردد، فإذا عرفنا x_r كالآتي:

$$x_r = F \cos(\varphi + \alpha) \quad (7-32)$$

$$\therefore F \cos\varphi \cos\alpha - F \sin\varphi \sin\alpha = (f_1 + f_2 \cos\delta) \cos\varphi - (f_2 \sin\delta) \sin\varphi \quad (7-33)$$

$$F \cos \alpha = f_1 + f_2 \cos \delta \quad (7-34)$$

$$F \sin \alpha = f_2 \sin \delta \quad (7-35)$$

فالمتجهان f_1, f_2 يجمعان في متجه ثالث له طول F وزاوية طور α .
وعناصر هذا المتجه على المحورين تكون:

$$x = F' \cos \alpha' \quad (7-36)$$

$$y = F' \sin \alpha' \quad (7-37)$$

ومنها:

$$x = f_1 + f_2 \cos \delta \quad (7-38)$$

$$y = f_2 \sin \delta \quad (7-39)$$

$$\therefore F' = F \quad (7-40)$$

$$\alpha' = \alpha \quad (7-41)$$

أى أن مجموع المتجهين هو متجه ثالث للموجة المحصلة.

وما حصلنا عليه بالنسبة لجمع الموجتين يمكن الحصول عليه بالنسبة لجمع عدة موجات، حيث إن محصلة أى اثنتين يمكن أن تجمع مع موجة ثالثة وهكذا.

$$\therefore x = f_1 \cos \delta_1 + f_2 \cos \delta_2 + f_3 \cos \delta_3 = \sum_j f_j \cos \delta_j \quad (7-42)$$

كذلك:

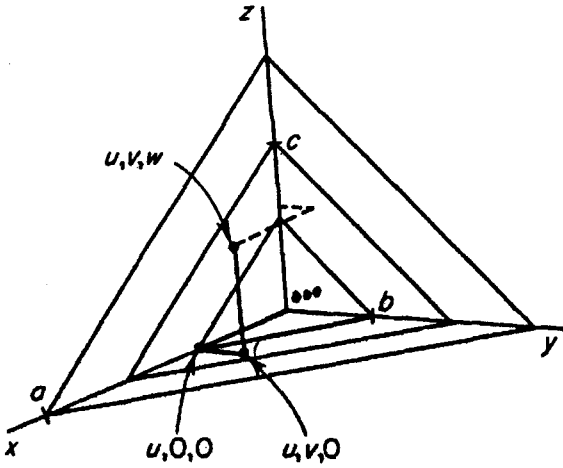
$$y = f_1 \sin \delta_1 + f_2 \sin \delta_2 + f_3 \sin \delta_3 = \sum_j f_j \sin \delta_j \quad (7-43)$$

$$\therefore |F| = \sqrt{x^2 + y^2} = \sqrt{\left(\sum_j f_j \cos \delta_j \right)^2 + \left(\sum_j f_j \sin \delta_j \right)^2} \quad (7-44)$$

وزاوية الطور:

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{\sum_j f_j \sin \delta_j}{\sum_j f_j \cos \delta_j} \right) \quad (7-45)$$

٧-٤-٣ المعامل التركيبي: The Structure Factor



شكل (٧-٨)

المعامل التركيبي F_{hkl} هو محصلة لعدد z من الموجات مشتتة في اتجاه الانعكاس hkl بواسطة عدد z من الذرات في الوحدة البنائية كل من هذه الموجات لها سعة متناسبة مع f_j وهي معامل الاستطارة للذرة ولها زاوية طور δ تقاس بالنسبة للموجه المشتتة بواسطة إلكترونات يفترض أنها عند مركز الوحدة البنائية، وإمكانية حساب المعامل التركيبي توجد

حاجة لاستنباط معادلة تربط بين أطوار الانعكاسات وأماكن الذرات ومعاملات ميلر ومثل هذه العلاقة يمكن اشتقاقها باستخدام شكل (٧-٨) فمن تعريف معاملات ميلر، مجموعة المستويات hkl تُقطع المحور a إلى عدد h والمحور b إلى عدد k و c إلى عدد l من الأقسام وحيث إنه يوجد فرق في الطور يساوي $2\pi (360^\circ)$ بين الانعكاسات من المستويات المتتالية لكل مجموعة hkl فمن الواضح أن الفرق في الطور لإزاحة قدرها الوحدة في اتجاه المحاور أو أى خط موازى لهذه المحاور يكون $2\pi h$ ، $2\pi k$ ، $2\pi l$ على التوالي، وفي حالة الإزاحة التي تساوى جزءا من الوحدة فإن الفرق في الطور يكون أيضا جزءا من ذلك المقابل لوحدة الإزاحة، ومن الشكل يمكن استنتاج أن الفرق في الطور بين النقطتين $0,0,0$ و u,v,w

لمجموعة المستويات hkl هو :

$$\delta = 2\pi (hx + ky + lz) \quad (7-46)$$

وبالتعويض في المعادلة (7-46) نحصل على القيمة العددية للمعامل

التركيبى ..

$$|F_{hkl}| = \sqrt{\left[\sum_j f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 + \left[\sum_j f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2} \quad (7-47)$$

$$\therefore |F_{hkl}| = \sqrt{A_{d\ell}^2 + B_{d\ell}^2} \quad (7-48)$$

حيث:

$$A_{hkl} \equiv \sum_j f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (7-48)$$

$$B_{hkl} \equiv \sum_j f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (7-49)$$

وبالمقارنة بالمعادلة (7-44) وبالرجوع للمعادلة (7-45) نجد أن زاوية الطور

للموجة المحصلة .

$$\alpha_{hkl} = \tan^{-1} \left(\frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (7-50)$$

المعامل التركيبى يمكن التعبير عنه أيضا بعدد مركب يتكون من جزء حقيقى

وجزء تخيلى .

$$F = A + iB \quad (7-51)$$

Friedel's law: ٧-٤-٤ قانون فريدل:

ينص قانون فريدل على أن $F_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$

ويمكن استنتاج القانون من معادلة المعامل التركيبي كالتالي:

$$F = A + iB \quad (7-52)$$

من المعادلتين (7-48)، (7-49) يتضح أن:

$$A = A_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (7-53)$$

$$B = -B_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (7-54)$$

وحيث إن:

$$I = A^2 + B^2$$

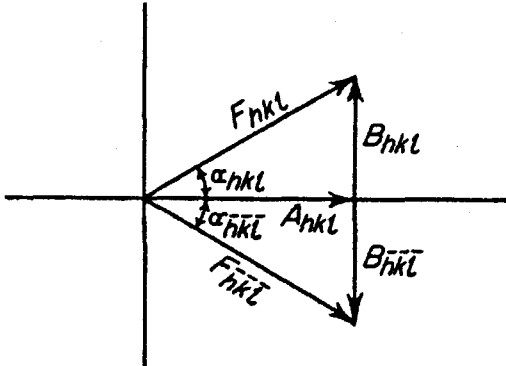
$$\therefore I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (7-55)$$

وتجب الإشارة إلى أن قانون فريدل لا يتطلب أن تكون $F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ ولكن فقط تكون:

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$$

ويوضح الشكل (٧-٩) أن:

$$\alpha_{hkl} = -\alpha_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (7-56)$$



شكل (٧-٩)
رسم متجهين لكل من
 F_{hkl} و $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$

٧-٤-٥ المعامل التركيبي في الصورة الأسية:

The Structure Factor in Exponential Form

يمكن إثبات أن e^x ، $\cos x$ ، $\sin x$ يمكن التعبير عنها بدلالة المتسلسلات:

$$e^x = 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (7-57)$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \dots \quad (7-58)$$

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \dots \quad (7-59)$$

وبالتعويض عن $x = i\delta$ في المعادلة الأسية (7-57) وضرب طرفي المعادلة في

f نحصل على:

$$fe^{i\delta} = f \left(1 + i\delta - \frac{\delta^2}{2!} - \frac{\delta^3}{3!} + \frac{\delta^4}{4!} + \dots \right) \quad (7-60)$$

$$fe^{i\delta} = f \left[1 - \frac{\delta^2}{2!} + \frac{\delta^4}{4!} + \dots + i \left(\delta - \frac{\delta^3}{3!} + \frac{\delta^5}{5!} - \dots \right) \right] \quad (7-61)$$

$$fe^{i\delta} = f (\cos\delta + i \sin\delta) \quad (7-62)$$

الطرف الأيمن للمعادلة (7-62) هو عدد مركب يمثل موجة لها سعة f وزاوية

طور δ الطرف الأيسر يجعل من الممكن كتابة معادلة تعبر عن المعامل التركيبي على أساس أنه مجموع موجات مشتتة بواسطة عدد n من الذرات في وحدة التركيب.

$$F = \sum_j f_j e^{i\delta_j} \quad (7-63)$$

حيث f_j هو معامل الاستطارة الذرى للذرة z ، δ_j هى زاوية الطور بالنسبة لمركز معين وبالتعويض فى (7-63) عن قيمة الفرق فى الطور من المعادلة (7-46) نحصل على:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (7-64)$$

٧-٤-٦ معامل التركيب العام :

إن اعتبار معامل التركيب هو محصلة جمع الموجات المشتتة فى اتجاه الانعكاس hkl من عدد من الذرات z فى وحدة التركيب يعتمد أساسا على فرضية أن قدرة الكثافة الإلكترونية المحيطة بكل ذرة يمكن اعتبارها متساوية مع قدرة الإلكترونات إذا اعتبرناها متمركزة فى مركز الذرة، ولكن يمكن أيضا اعتبار أن معامل التركيب هو مجموع الموجات المشتتة من كل العناصر المتناهية فى الصغر للكثافة الإلكترونية فى الوحدة البنائية وحيث إن ρ تعرف على أنها عدد الإلكترونات فى وحدة الحجم فإنه بالتالى يكون عدد الإلكترونات فى عنصر من الحجم δv هو:

$$\rho(x, y, z) \delta v$$

وباستخدام التعبير الأسى تصبح:

$$\rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + hy + lz)} \delta v$$

وتكون النتيجة هى مجموع كل العناصر فى الوحدة البنائية أى التكامل على الحجم:

$$F_{hkl} = \int_v \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dv \quad (7-65)$$

ومع أن هذه المعادلة لا تستخدم فى حساب معامل التركيب عمليا إلا أنها تستخدم فى اشتقاق معادلة حساب الكثافة الإلكترونية فى المواد الصلبة.

٧-٤-٧ أمثلة لحساب المعامل التركيبي:

علاقات مهمة:

$$e^{\pi i} = e^{3\pi i} = e^{5\pi i} = -1 ; e^{2\pi i} = e^{4\pi i} = e^{6\pi i} = +1 ;$$

$$e^{\pi ni} = e^{-\pi ni} ; e^{ix} + e^{-ix} = 2 \cos x$$

١- احسب قيمة F لوحدة بنائية تحتوى على ذرة واحدة عند المركز أى أن إحداثياتها 0,0,0.

الحل:

$$F = f e^{2\pi(0)} = f \quad \therefore F^2 = f^2$$

أى أن F^2 لا تعتمد على hkl ولها نفس القيمة لجميع الانعكاسات.

٢- احسب قيمة F لوحدة بنائية متمركزة فى القاعدة حيث تحتوى على ذرتين من نفس النوع فى كل وحدة عند الأماكن 0, 0, 0 و $1/2, 1/2, 0$

الحل:

$$F = f e^{2\pi i(0)} + F = f e^{2\pi i(h/2+k/2)}$$

$$= f \left[1 + e^{\pi i(h+k)} \right]$$

وحيث إن $(h+k)$ دائما أعداد صحيحة فبالتالى تكون F كمية حقيقية وليست كمية مركبة وإذا كانت قيم h, k إما كليهما كميات زوجية أو كليهما كميات فردية فإن مجموعهما يكون دائما زوجيا وله القيمة + 1 للمقدار $e^{\pi i(h+k)}$

$$\therefore F = 2f$$

$$\therefore F^2 = 4f^2$$

أما إذا كانت قيم h, k أحدهما فردى والآخر زوجى، فإن مجموعهما يكون

$$\therefore F = 0 \quad \text{فرديا وتكون قيمة } e^{\pi i(h+k)} \text{ مساوية } -1.$$

$$F^2 = 0$$

ويجب ملاحظة أنه في كلتا الحالتين يكون المعامل ℓ ليس له تأثير على معامل التركيب، وعلى سبيل المثال تكون الانعكاسات 111، 112، 113، 021، 022، 023 كلها لها نفس قيمة F وهي $2f$ وبالمثل تكون الانعكاسات 103، 102، 101، 013، 012، 011 كلها لها قيمة للمعامل التركيبي مساوية للصفر.

٣- احسب المعامل التركيبي لوحدة متمركزة في الوسط أى أن بها ذرة في الوضع 0 0, 0، وأخرى عند $1/2, 1/2, 1/2$

الحل:

$$F = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(h/2+k/2+\ell/2)}$$

$$= f \left[1 + e^{2\pi i(h+k+\ell)} \right]$$

$$\therefore F = 2f$$

عندما تكون $(h+k+\ell)$ لها قيمة زوجية

$$\therefore F^2 = 4f^2$$

وعندما تكون $(h+k+\ell)$ لها قيمة فردية تكون

$$\therefore F^2 = 0$$

٤- احسب المعامل التركيبي لشبكة متمركزة في الأوجه تتبع النظام المكعبى أى أن الوحدة البنائية تحتوى على أربع ذرات من نفس النوع متمركزة في المواقع 0، 0، 0؛ 0، 1/2، 1/2؛ 1/2، 0، 1/2؛ 1/2، 1/2، 0

$$\therefore F = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(h/2+k/2)} + fe^{2\pi i(h/2+\ell/2)} + fe^{2\pi i(k/2+\ell/2)}$$

$$= f \left[1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+\ell)} + e^{\pi i(k+\ell)} \right]$$

وإذا كانت قيم h, k, ℓ إما كلها زوجية أو كلها فردية فإن القيم $(h+k)$ ، $(h+\ell)$ ، $(k+\ell)$ تكون قيما صحيحة زوجية وكل مقدار في المعادلة السابقة له قيمة تساوى الواحد الصحيح.

$$\therefore F = 4f$$

$$F^2 = 16f^2$$

أما إذا كانت قيم l, k, h تأخذ أى قيم سواء زوجية أو فردية عندئذ يكون مجموع المقادير الأسية الثلاثة تساوى -1 سواء أكان اثنان من المعاملات فردية والمعامل الثالث زوجيا أو كان اثنان منهم زوجيا والثالث فرديا.

على سبيل المثال 012

عندئذ يكون:

$$F = f(1 - 1 + 1 - 1) = 0$$

ولا يحدث انعكاس حيث $F^2 = 0$

وعلى هذا فإن الانعكاس سوف يحدث للمستويات (111)، (200)، (220) وليس للانعكاسات (100)، (210)، (112).

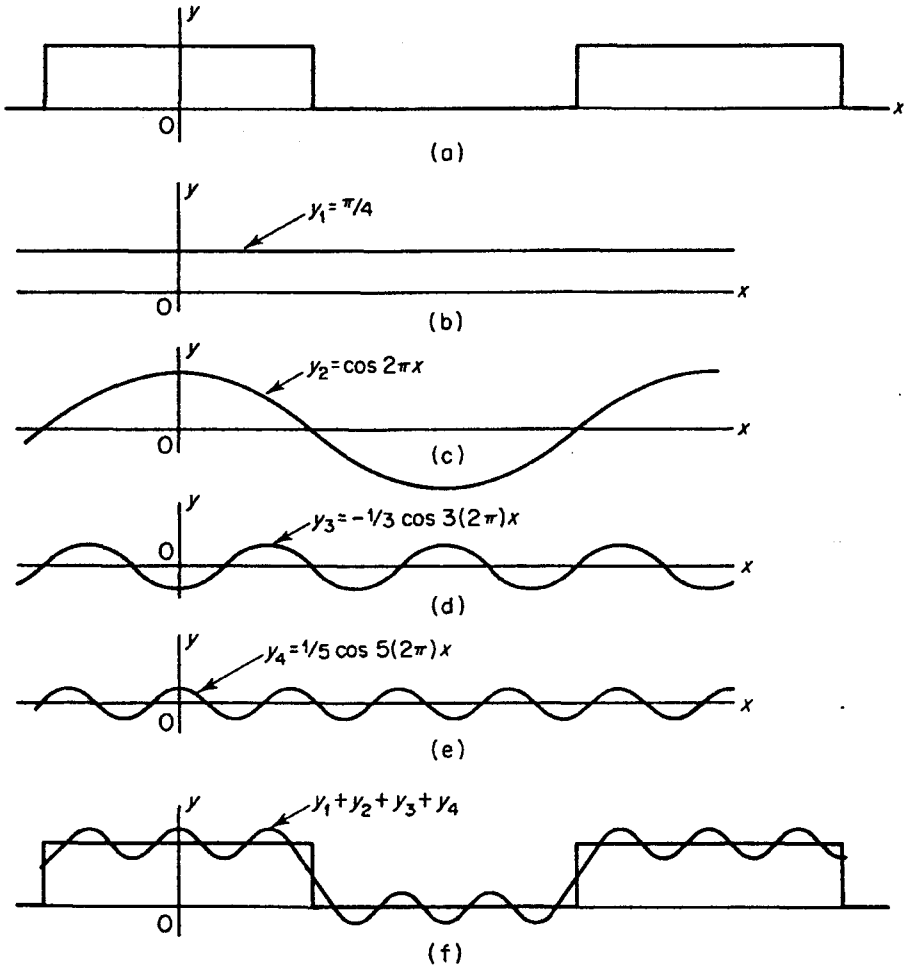
٥-٧ متسلسلات فوريير: Fourier Series

رأينا فيما قبل كيف أنه فى الإمكان حساب المعامل التركيبى بمعلومية توزيع إلكترونى سواء أكان توزيعا ذريا أو توزيعا مستمرا، ومن الضرورى أيضا إجراء العملية العكسية ألا وهى الحصول على التوزيع الإلكتروني بمعلومية معاملات التركيب فلأن البلورات هى تركيبات دورية (periodic)؛ لذلك فإنه من الطبيعى تمثيلها بدلالة دورية periodic function، وقد وجد أن أنسب هذه الدوال هى متسلسلات ودوال الجيوب وجيوب التمام، ومثل هذه المتسلسلات تسمى متسلسلات فوريير Fourier series وأحد أشكال هذه المتسلسلات هى المتسلسلة فى بُعد واحد كالاتى:

$$F(x) = a_0 + a_1 \cos 2\pi x + a_2 \cos 2\pi (2x) + \dots + a_n \cos 2\pi (nx) \\ + b_1 \sin 2\pi x + b_2 \sin 2\pi (2x) + \dots + b_n \sin 2\pi (nx) \quad (7-66)$$

$$F(x) = a_0 + \sum_1^n (a_h \cos 2\pi hx + b_h \sin 2\pi hx) \quad (7-67)$$

حيث قيم h قيم ثابتة من الأعداد الصحيحة، x هى جزء نسبي من دورة كاملة. مثال بسيط لمتسلسلة فوريير موضح بشكل (٧-١٠).



شكل (٧-١٠)

(a) دالة دورية ذات درجات (خطوات) من (b) إلى (e) رسم للأربع قيم

الأولى من متسلسلة فوريير الممثلة في (a)

(f) مجموع القيم الأربع الممثلة في الأشكال من b إلى e لتقريب الدالة

وغالباً يكون من الأنسب تمثيل متسلسلة فوريير بدلالة الأعداد المركبة والاستعانة بالمعادلات (7-57)، (7-58)، (7-59) حيث نجد أن:

$$\cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2} \quad (7-68)$$

$$\sin x = \frac{-1(e^{ix} - e^{-ix})}{2} \quad (7-69)$$

وبالتعويض في المعادلة (7-67) نحصل على:

$$F(x) = a_0 + (1/2) \left[a_1 e^{2\pi i x} + a_1 e^{-2\pi i x} + a_2 e^{2\pi i (2x)} + a_2 e^{-2\pi i (2x)} + \dots \right] \\ - (i/2) \left[b_1 e^{2\pi i x} - b_1 e^{-2\pi i x} + b_2 e^{2\pi i (2x)} - b_2 e^{-2\pi i (2x)} + \dots \right] \quad (7-70)$$

$$F(x) = a_0 + (1/2) \left[(a_1 - ib_1) e^{2\pi i x} + (a_2 - ib_2) e^{2\pi i (2x)} + \dots \right] \\ + \left[(a_1 + ib_1) e^{-2\pi i x} + (a_2 + ib_2) e^{-2\pi i (2x)} + \dots \right] \quad (7-71)$$

$$F(x) = \sum_{-n}^n C_h e^{2\pi i h x} \quad (7-72)$$

حيث قد عرفنا :

$$C_0 = a_0 \quad , \quad C_{-h} = (a_h + ib_h)/2 \quad , \quad C_h = (a_h - ib_h)/2$$

وهذا هو الشكل العام لمتسلسلة فوريير في بعد واحد في الشكل الأسى والصورة الأخرى المستخدمة في الحسابات يمكن الحصول عليها من المعادلة (7-62) وهي:

$$F(x) = \sum_{-n}^n C_h (\cos 2\pi h x + i \sin 2\pi h x) \quad (7-73)$$

والآن لنفترض أن الكثافة الإلكترونية الدورية في الأبعاد الثلاثة لبلورة يمكن أن تمثل بمتسلسلة فوريير في الثلاثة أبعاد مماثلة لتلك في المعادلة (7-72):

$$\therefore \rho(x, y, z) = \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{\ell'} C_{\overline{h'k'\ell'}} e^{2\pi i (h'x + k'y + \ell'z)} \quad (7-74)$$

حيث h' و k' و ℓ' أعداد صحيحة بين $-\infty$ ، ∞

وبالتعويض بالمعادلة (7-74) في المعادلة (7-65) نحصل على :

$$F_{hkl} = \int \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} C_{h'k'l'} e^{2\pi i(h'x+k'y+l'z)} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dv \quad (7-75)$$

$$F_{hkl} = \int \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} C_{h'k'l'} e^{2\pi i[(h+h')x+(k+k')y+(\ell+\ell')z]} dv \quad (7-76)$$

وحيث إن التكامل على دورة واحدة يساوى الصفر لكل العناصر إلا التي تكون $h' = -h$ ، $k' = -k$ ، $l' = -l$ عندئذ تتلشى الصفة الدورية وتصبح :

$$F_{hkl} = \int C_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}} dv = VC_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}} \quad (7-77)$$

$$C_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}} = \frac{1}{V} F_{hkl} \quad (7-78)$$

وبالتعويض في المعادلة (7-74) عن قيم l' و k' و h' بالقيم \bar{l} ، \bar{k} ، \bar{h} وعن قيمة $C_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}}$ من المعادلة (7-78) نحصل على المتسلسلة المطلوبة :

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_\ell F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (7-79)$$

وبمقارنة هذه المعادلة (7-79) للكثافة الإلكترونية بالمعادلة (7-64) للمعامل التركيبي نلاحظ التشابه بينهما حيث نجد أن الكثافة الإلكترونية هي تحويل فوريير (Fourier Transform) للمعامل التركيبي وكذلك المعامل التركيبي هو تحويل فوريير للكثافة الإلكترونية.

شكل آخر لمعادلة متسلسلة فوريير في الأبعاد الثلاثة يمكن الحصول عليه :

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{2\pi i\alpha'_{hkl}} = |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}} \quad (7-80)$$

حيث $2\pi\alpha'_{hkl}$ هي زاوية الطور.

بالتعويض فى المعادلة (7-79) نجد أن:

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_\ell |F_{hkl}| e^{2\pi i \alpha'_{hkl}} e^{-2\pi i (hx+ky+lz)} \quad (7-81)$$

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_\ell |F_{hkl}| e^{-2\pi i (hx+ky+lz - \alpha'_{hkl})} \quad (7-82)$$

وإذا أخذنا مفكوك هذه المعادلة بدلالة الجيب وجيب التمام والأخذ فى الاعتبار قانون فريدل Friedel's law حيث يكون تأثيره هو تلاشى قيم المقادير التى تحتوى على الجيوب (sin) للمقادير F_{hkl} و $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}}$ لنحصل على:

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_\ell |F_{hkl}| \cos 2\pi (hx + ky + lz - \alpha'_{hkl})$$

وهذا الشكل لمتسلسلة فوريير أكثر فائدة حيث نجد زاوية الطور موجودة بصفة مفردة.



تعيين التركيب البلورى من حيود الأشعة السينية

فى هذا الفصل سوف نرى كيف تستخدم البيانات المستخرجة من حيود الأشعة السينية من البلورات الأحادية للوصول لمعرفة التركيب الجزيئى للمواد وكيف تستخدم فى حساب أطوال الروابط الذرية وزوايا التكافؤ وكيفية ارتباط الجزيئات مع بعضها البعض .

٨-١ المبدأ الأساسى:

حيث إن التركيب البلورى لمادة ما هو الذى يحدد شكل الحيود لها فلا بد أنه من شكل الحيود لأى مادة يمكن التوصل إلى تركيبها الداخلى، فشكل وحجم الوحدة البنائية هو الذى يحدد الزوايا التى تحدث عندها أشعة الحيود كما أن ترتيب الذرات داخل الوحدة البنائية للبلورة هو الذى يحدد شدة الأشعة المنعكسة من المستويات المختلفة .

وبما أن التركيب الداخلى هو الذى يحدد شكل الحيود فلا بد أنه من الممكن أن الاتجاه المعاكس صحيح أى أنه يمكن أن نعين التركيب من شكل الحيود وفى الإمكان الوصول إلى ذلك ولكن ليس بطريقة مباشرة .

فلتعيين تركيب غير معروف نتبع الخطوات الآتية:

١- تعيين أبعاد الوحدة البنائية يتم من الأفلام أو من جهاز الحيود كما رأينا فيما قبل .

٢- تعيين المجموعة الفراغية يتم من دراسة الانعكاسات الغائبة بانتظام .

٣- تعيين مواضع الذرات فى الوحدة البنائية يتم بقياس شدة الأشعة المنعكسة من المستويات المختلفة .

الخطوة رقم (٣) هى أصعب الخطوات حيث إنه إذا أردنا حساب مواقع الذرات فى الوحدة البنائية يجب التعويض فى المعادلة التالية لحساب الكثافة الإلكترونية لكل قيم الإحداثيات فى الوحدة البنائية .

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_\ell |F_{hkl}| \cos 2\pi (hx + ky + \ell z - \alpha_{hkl}) \quad (8-1)$$

حيث $|F_{hkl}|$ يمكن استنباطها من شدة الأشعة المنعكسة I_{hkl} .

$$|F_{hkl}| \propto \sqrt{I_{hkl}} \quad (8-2)$$

إلا أن α_{hkl} وهى زاوية الطور لكل انعكاس هى كمية لا تقاس عمليا وهذا يشكل ما يسمى بمشكلة الأطوار .

٨-١-١ التغلب على مشكلة الأطوار :

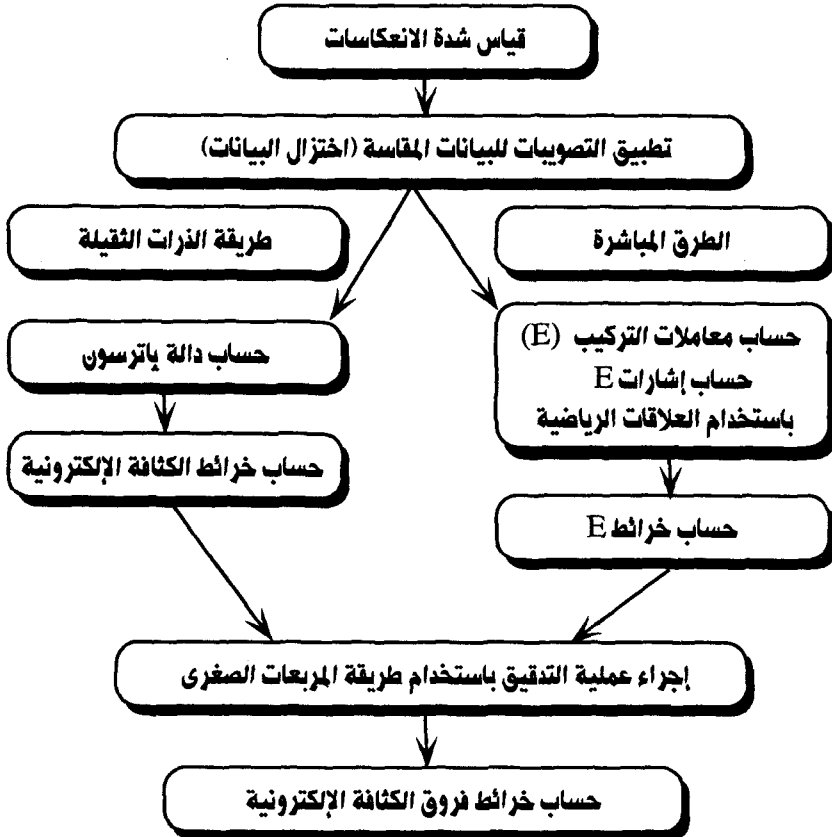
Overcoming the Phase Problem

إن البيانات التى نحصل عليها من تسجيل الحيود إما باستخدام الأفلام الفوتوغرافية أو العدادات يجب أن تخضع لتصويبات كثيرة قبل استخدامها فى تعيين التركيب البلورى وهذا ما يسمى باختزال بيانات الحيود .

والتعامل مع البيانات بعد إجراء التصويبات اللازمة ينقسم إلى شقين رئيسيين حيث يعتمد على الطريقة التى تستخدم فى معرفة التركيب ألا وهى إما طرق مباشرة أو طرق غير مباشرة .

الطرق غير المباشرة تعتمد على محاولة معرفة أماكن بعض الذرات فى الوحدة البنائية بالأخص الذرات ذات العدد الذرى الكبير وتسمى الذرات الثقيلة Heavy atoms والتي تكون مساهمتها فى تحديد إشارة الانعكاسات القوية ملموسة، وعن طريق حساب معاملات التركيب لهذه الانعكاسات باستخدام إحداثيات الذرات يمكن معرفة أطوارها حيث تستخدم هذه الأطوار مع قيم معاملات التركيب المقاسة عمليا لإجراء F_{obs} حساب للكثافة الإلكترونية للوحدة البنائية كلها حيث يمكن معرفة أماكن باقى الذرات بصفة مبدئية.

أما الطرق المباشرة فهى طرق رياضية تعتمد على نظريات الاحتمالات لمحاولة تحديد أطوار الانعكاسات القوية عن طريق إيجاد علاقات بين الأطوار، وقد أصبحت هذه الطرق ذات كفاءة عالية وتتم باستخدام برامج على الحاسب الآلى بطريقة آلية ونجحت فى تعيين تركيب البلورات فى حالة الجزئيات الكبيرة.



٨-٢ الطرق غير المباشرة :

٨-٢-١ طريقة المحاولة والخطأ: Trial and Error Method

تعتبر طريقة المحاولة والخطأ تاريخياً أول طريقة استخدمت لتعيين التركيب البلورى باستخدام حيود الأشعة السينية، ومع أن هذه الطريقة بمفردها نادراً ما تستخدم حالياً إلا أن كثيراً من مفاهيمها ما زالت جزءاً هاماً فى طرق أكثر تعقيداً.

تتلخص طريقة المحاولة والخطأ أساساً فى محاولة بناء التركيب داخل الحدود المعلومة للوحدة البنائية والترتيب الفراغى بحيث تُفسر شدة بعض الانعكاسات الهامة وكذلك التركيب الكيميائى، والتركيب الذى يمكن التوصل إليه بهذه الطريقة تختبر صحته بمقارنة قيم معاملات التركيب التى يتم حسابها بمعلومية إحداثيات الذرات للتركيب المفترض مع قيم معاملات التركيب التى نحصل عليها عملياً من قياس شدة الانعكاسات وأى متغيرات لا يتم تحديدها نتيجة قيود الترتيب الفراغى يتم ضبطها حتى تعطى أحسن توافق بين القياسات العملية والحسابات النظرية.

وقد استخدمت هذه الطريقة بنجاح فى البدايات بقياسات بصرية لشدة الانعكاسات باستخدام مقياس يبدأ من قيم ضعيفة جداً إلى قيم قوية جداً، وحسابات معاملات التركيب تجرى على الحاسب الآلى باستخدام برامج مخصصة لذلك وتكون مخرجات هذه البرامج هى إحداثيات ميلر لكل الانعكاسات والقيم العددية لحاصل ضرب معامل التركيب العملى فى معامل القياس المناسب $|F_0|$ كذلك معامل التركيب المحسوب من إحداثيات الذرات F_c وزاوية الطور الخاصة به.

$$|F_c| = \sqrt{A^2 + B^2} \quad (8-3)$$

$|F_c|$ تؤخذ على أنها الجذر الموجب لمعامل التركيب وزاوية الطور α يمكن حسابها من:

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{B}{A} \right) \quad (8-4)$$

ويفضل حساب ..

$$\cos \alpha = \frac{A}{|F_c|} \quad (8-5)$$

$$\sin \alpha = \frac{A}{|F_c|} \quad (8-6)$$

في حالة الترتيب الفراغي الذي يحتوى على مركز تماثل يتلاشى الجزء B ويكون:

$$|F_c| = |A| \quad (8-7)$$

$$\cos \alpha = \pm 1 \quad (8-8)$$

$$\sin \alpha = 0 \quad (8-9)$$

أى أن α تكون إما 0 أو 180 وعليه فإن F_c في هذه الحالة تعرف على أنها:

$$F_c = A \quad (8-10)$$

وبعد ضبط معامل القياس حتى يصبح تقريبا مساويا 1.0 ينشأ السؤال عن مدى التوافق لكل انعكاس على حدة بين قيمته المقاسة عمليا والمحسوبة وأصبح من المعتاد قياس ذلك بما يسمى دليل الثقة Reliability index.

$$R = \frac{\sum |\Delta F|}{\sum |F_0|} = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad (8-11)$$

ومن حساب R يمكن الحكم على التركيب المفترض إن كان صحيحا أو قريبا من ذلك وفي المراحل الأولى عندما يكون التركيب ينقصه بعض الذرات تكون قيمته R ليست مؤشرا كافيا إذ يجب الإضافة لذلك مقارنه قيم $|F_0|$ ، $|F_c|$ إلى أن يتم تحديد مواقع جميع الذرات، وبصفة عامة فإن قيمة R تكون أقل في حالة البلورات التي لا تحتوى على مركز تماثل، وإذا كانت قيمة R تقل عن 0.25 فإنه يمكن اعتبار أن التركيب صحيح حيث إن هذه القيمة ستقل عندما نضع في الاعتبار تحسين المتغيرات الأخرى غير مواقع الذرات مثل معاملات ذبذبة الذرات.

٢-٢-٨ طريقة باترسون: Patterson method

إن علم دراسة البلورات بالأشعة السينية يدين للعالم A.L. Patterson بالفضل في إنشاء فرع رئيسي للتقدم في مجال مشكلة أطوار الانعكاسات حيث اتجهت الدراسات التي قام بها باترسون إلى الإجابة على السؤال عن ما هي أقصى معلومات يمكن الحصول عليها من القيم العددية لمعاملات التركيب $|F|$ ، $|F|^2$ ، التي نحصل عليها عمليا والتي تخلو من معرفة أطوارها وكانت الإجابة التي توصل إليها باترسون هي :

إذا كان عندنا متسلسلتان من متسلسلات فوريير تمثلان الكثافة الإلكترونية للبلورة وأوجدنا حاصل ضربهما فإننا سنحصل على قيم لـ $|F_{hkl}|^2$ وهي القيمة التي نحصل عليها من شدة الانعكاسات المقاسة عمليا وبذلك عرّف باترسون الدالة الآتية :

$$P(UVW) = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x,y,z) \rho(x+U,y+V,z+W) dx dy dz \quad (8-12)$$

حيث $\rho(x,y,z)$ هي الكثافة الإلكترونية عند النقطة x, y, z وتعطى بالمعادلة :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum h \sum k \sum \ell F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)} \quad (8-13)$$

حيث h, k, ℓ هي إحداثيات ميلر لمستويات الانعكاس .

من (8-12)، (8-13) نحصل على :

$$P(UVW) = \frac{1}{V} \sum h \sum k \sum \ell |F_{(hkl)}|^2 e^{2\pi i(hU+kV+\ell W)} \quad (8-14)$$

وهذه المعادلة هي ما تعرف بدالة باترسون ووجود قمة عند النقطة (UVW) في خريطة باترسون تكون نتيجة وجود ذرتين في الوحدة البنائية عند نقطتين إحداثياتهما x', y', z' ، x, y, z بحيث تكون :

$$U = x - x' \quad ,$$

$$V = y - y' \quad ,$$

$$W = z - z'$$

وإذا قارنا بين إحداثيات ذرتين متماثلتين في وحدتين متجاورتين نجد أنه في هذه الحالة نكون $z = z'$, $y = y'$, $x = x'$ الذي يؤدي إلى قمة عند المركز حيث تكون $U = 0.0$, $V = 0.0$, $W = 0.0$ أى أن كل ذرة تساهم في القمة عند المركز في خريطة باترسون وعند حساب خريطة باترسون في بعدين كالمسقط على المحور a مثلا فإن الدالة تصبح:

$$P(VW) = \frac{1}{A} \sum_k \sum_\ell \left| F_{(hk\ell)} \right|^2 e^{2\pi i(kV + \ell W)} \quad (8-15)$$

٨-٢-٣ خصائص الخريطة المتجهة لباترسون:

Characteristics of Patterson vector map

حساب دالة باترسون يعطينا خرائط للمتجهات بين الذرات المحتواة داخل الوحدة البنائية للبلورة، وقيمة $P(u \ v \ m)$ تكون مساوية للصفر في كل مكان ما عدا الأماكن التي تكون الإحداثيات $U \ V \ W$ لها تمثل متجها بين ذرتين، وفي بعض الأحوال الموضحة فيما بعد يمكن تعيين أماكن بعض الذرات من هذه الخرائط.

وفيما يلي خصائص دالة باترسون:

١- كل زوج من الذرات في الوحدة البنائية ينتج قمة في خريطة المتجهات وعلى هذا إذا كان عندنا عدد N من الذرات في الوحدة البنائية فيكون عندنا عدد N^2 من القمم في خريطة المتجهات.

٢- عدد من هذه المتجهات قيمته N يكون نتيجة المتجه من كل ذرة ونفسها وهذه المتجهات توجد عند المركز وبذلك يكون عدد القمم البعيدة عن المركز يساوى $N^2 - N$ أى $N(N-1)$.

٣- كل قمة في خريطة المتجهات تُغزى لذرتين في الوحدة البنائية لهما العدد الذرى Z_1 , Z_2 يكون لها حجم متناسب مع $Z_1 \cdot Z_2$ أى أن حجم القمة في خريطة المتجهات يتناسب مع كثافة الذرات التي تمثلها.

٤- حيث إن دالة پاترسون لها مركز تماثل لذلك فكل قمة فى خريطة المتجهات يكون لها قمة مماثلة ترتبط بها بمركز التماثل .

عند حساب دالة پاترسون للبلورة التى تحتوى على ذرة ثقيلة نجد أن القمم التى تمثل المتجهات بين ذرتين ثقيلتين تظهر فى خريطة المتجهات كقمم أكبر كثيرا من كل القمم الأخرى، ومن المحتمل ظهور قمم كبيرة أخرى نتيجة تراكم القمم الصغيرة وهى مشكلة تظهر فى حساب مساقط دالة پاترسون أكثر منها فى حالة الدالة فى الأبعاد الثلاثة .

وبعض المقاطع الخاصة فى خريطة المتجهات تحتوى على معلومات عن الذرات التى ترتبط ببعضها عن طريق علاقات تماثل فى الوحدة البنائية وهذه المقاطع تسمى مقاطع هاركر Harker section .

٨-٢-٤ مقاطع هاركر: Harker section

أمكن استنتاج أنه إذا احتوت البلورة على محاور أو مستويات تماثل فإن خرائط المتجهات التى تمثل الوحدة البنائية تحتوى على معلومات ذات فائدة فى الوصول إلى تعيين إحداثيات بعض الذرات فى الوحدة البنائية مثال ذلك:

١- إذا كانت الوحدة البنائية تحتوى على محور تماثل دورانى موازى للمحور b للوحدة البنائية فإن معنى ذلك أنه لكل ذرة عند x, y, z توجد ذرة أخرى عند x', y', z' ترتبط بعلاقة تماثل بالذرة الأولى، وتبعاً لذلك ستظهر قمة فى خريطة المتجهات عند $U = 2x, V = 0, W = 2z$ (أى الفرق بين الإحداثيات) والمقطع الذى يؤخذ عمودى على المحور b فى فضاء المتجهات عند $V = 0$ سيحتوى على مثل هذه القمم، ومن إحداثيات هذه القمم يمكن تعيين الإحداثيات x, z لهذه الذرات وذلك بقسمتها ببساطة على العدد 2.

٢- فى حالة المحور الثنائى اللولبى الموازى للمحور b للوحدة البنائية فالذرات المتكافئة ستكون إحداثياتها $x, y, z, \bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$ ، والمتجه الذى يمثل المسافة بين الذرتين تكون إحداثياته $U = 2x, V = 1/2, W = 2x$ ، وتبعاً لذلك فالمسافة بين الذرات والمحور اللولبى يمكن أن توجد فى هذا المقطع .

٣- إذا كان يوجد مستوى تماثل (مرآة) عمودي على المحور b للبلورة فإن الذرات التي ترتبط ببعضها عن طريق مستوى التماثل المذكور تُحدث قمما على المحور b لخريطة المتجهات أى على الخط $W=0, V=y, U=0$ وبذلك يمكن تعيين المسافة بين هذه الذرات ومستوى التماثل (المرآة).

٤- إذا كان يوجد مستوى انزلاق عمودي على المحور b وله إزاحة $c/2$ فإن ذلك يُحدث قمما على طول الخط $W = 1/2, V = y, U = 0$. ويوضح جدول (٨-١) مقاطع هاركر المقابلة لعناصر التماثل المختلفة.

جدول (٨-١)

مقطع هاركر	عنصر تماثل عمودي على b	مقطع هاركر	عنصر تماثل مواز للمحور b
$P(0 \ V \ 0)$	m	$P(U \ 0 \ W)$	$2, 3, \bar{3}, 4, \bar{4}, 6, \bar{6}$
$P(1/2 \ V \ 0)$	a	$P(U \ 1/6 \ W)$	$6_1, 6_5$
$P(1/2 \ V \ 1/2)$	n	$P(U \ 1/4 \ W)$	$4_1, 4_3$
$P(1/4 \ V \ 1/4)$	d	$P(U \ 1/3 \ W)$	$3_1, 3_2, 6_2, 6_4$
		$P(U \ 1/2 \ W)$	$2_1, 4_2, 6_3$

٨-٢-٥ تقنية الذرات الثقيلة: Heavy Atom Technique

إن القمم في خرائط المتجهات التي تمثل المتجهات بين الذرات الثقيلة بالإضافة إلى معلومية إحداثيات الأماكن المتكافئة للمجموعة الفراغية التي تتبعها البلورة قد تكون كافية لتعيين إحداثيات الذرات الثقيلة في الوحدة البنائية، فإذا كان التركيب يحتوى على عدد قليل من الذرات الثقيلة فإنه يمكن إهمال وجود الذرات الخفيفة في بادئ الأمر وحساب الكثافة الإلكترونية باعتبار المركب يحتوى فقط على الذرات الثقيلة وحساب الكثافة الإلكترونية عدة مرات متتالية يمكن في كل مرة تعيين عدد من الذرات الخفيفة حتى يتم تعيين مواضع كل الذرات الخفيفة.

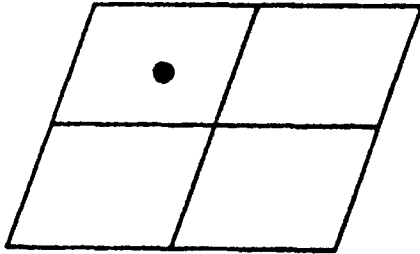
٨-٢-٦ أمثلة لتعيين إحداثيات الذرات من دالة باترسون:

١- المركب $\text{cis - Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2$:

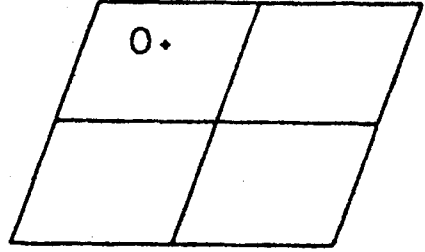
حيث إن المجموعة الفراغية لهذا المركب هي $\bar{P}\bar{I}$ فإن عدد المواقع المكافئة هو اثنان عند $x, y, z, \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ وحيث إنه يوجد عدد 2 من الجزئيات فى الوحدة البنائية فإن كل موقع مكافئ يحتوى على جزيء واحد.

يوضح شكل (٨-١) الإحداثيات الحقيقية $x, y, z, \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ للوحدة البنائية وكذلك إحداثيات المتجه بين النقطتين $U = 2x, V = 2y, W = 2z$ وباعتبار أن القمة الكبيرة فى خريطة المتجهات هى المقابلة للمتجه بين Platinum- platinum Pt- Pt فإنه يمكن تعيين x, y, z لذرة البلاتين من خرائط باترسون.

- ٥



(ب)



(١)

شكل (٨-١)

الترتيب الفراغى $\bar{P}\bar{I}$ ١- الإحداثيات الحقيقية $x, y, z, \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ب- إحداثيات الوحدة المتجهة $U (=2x)$ و $V (=2y)$ و $W (=2z)$

٢- المركب Copper- glycyL- L- Glutanic acid

المجموعة الفراغية لهذا المركب $C222_1$ وهى لا تحتوى على مركز تماثل والوحدة البنائية تحتوى على ثمانية مواقع متكافئة هى:

$$x, y, z ; x, \bar{y}, \bar{z} ; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z ; \bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$$

بالإضافة لأربعة مواقع أخرى نتيجة المركزة عند الوجه C أى عند

$$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \text{ وهى:}$$

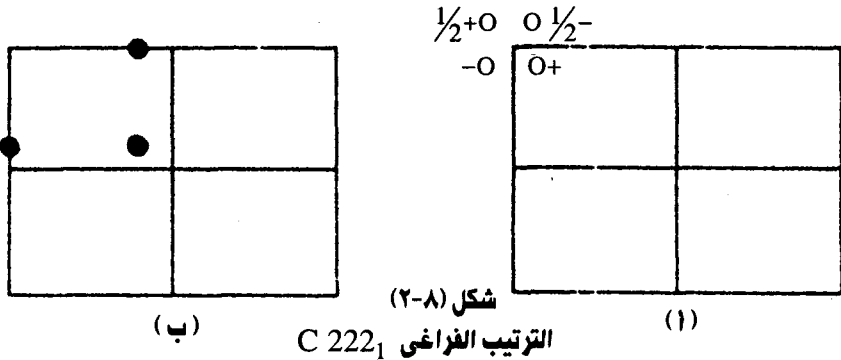
$$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z ; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z} ; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z ; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$$

وإحداثيات قمم الذرة الثقيلة فى خرائط پاترسون يمكن تعيينها من طرح إحداثيات كل المواقع المكافئة فى الوحدة البنائية من المواقع الأخرى، وهذا موضح بالجدول (٢-٨).

جدول (٢-٨)

	x, y, z	x, \bar{y}, \bar{z}	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z$	$\bar{x}, y, \frac{1}{2}-z$
x, y, z	0	0, 2y, 2x	2x, 2y, $-\frac{1}{2}$	2x, 0, $-\frac{1}{2}+2x$
x, \bar{y}, \bar{z}	0, $\bar{2y}, \bar{2z}$	0	2x, 0, $-\frac{1}{2}-2x$	2x, $\bar{2y}, -\frac{1}{2}$
$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z$	$\bar{2x}, \bar{2y}, \frac{1}{2}$	$\bar{2x}, 0, \frac{1}{2}+2x$	0	0, $\bar{2y}, 2x$
$\bar{x}, y, \frac{1}{2}-z$	$\bar{2x}, 0, \frac{1}{2}-2x$	$\bar{2x}, 2y, \frac{1}{2}$	0, $\bar{2y}, 2x$	0

والشكل (٢-٨) يوضح الوحدة البنائية الحقيقية وخريطة پاترسون المقابلة وعمليا ليس من الضرورى حساب خرائط پاترسون فى الأبعاد الثلاثة للوحدة البنائية كلها ولكن يكفى حساب هذا الجزء المسمى الوحدة غير المتماثلة asymmetric unit التى يمكن منها بناء كل الخريطة المتجهة فى الأبعاد الثلاثة.



١- إحداثيات الوحدة الحقيقية: $\bar{x}, y, \frac{1}{2}-z ; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z ; x, \bar{y}, \bar{z} ; x, y, z$
 ب- إحداثيات الوحدة المتجهة: $U(=2x), V(=2y), W(=-\frac{1}{2}) ; U(=0), V(=2y), W(=2z) ; U(=2x), V(=0), W(=2z-\frac{1}{2})$

٣-٨ الطرق المباشرة: Direct Methods

توجد طرق كثيرة لتعيين أطوار الانعكاسات بطريقة مباشرة وسنقوم بشرح أساسيات تلك الطرق التي تستخدم غالباً والتي تعتبر أسهل في التطبيق وأوسع في الانتشار.

١-٣-٨ المتباينات: Inequalities

من أوائل المحاولات التي استخدمت لإيجاد علاقة بين أطوار الانعكاسات وشدتها التي أدت إلى ما يسمى المتباينات لهاركر وكاسبر Harker-Kasper inequalities وهي نتيجة للجمع بين المعامل التركيبي Structure factor وبعض المتباينات الكلاسيكية أدت إلى أول طريقة لتعيين طور أحد الانعكاسات بدلالة القيمة العددية لشدته هو وانعكاسات أخرى.. . والآن ننظر للمعادلة البسيطة الآتية:

$$|F_{hkl}|^2 < F_{000}^2 \quad (8-16)$$

وبإضافة متطلبات مركز التماثل.. .

$$\therefore F_{hkl}^2 < F_{000} \left[\frac{1}{2} F_{000} + \frac{1}{2} F_{2h, 2k, 2l} \right] \quad (8-17)$$

بالقسمة على F_{000}

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{F_{000}} \quad (8-18)$$

والمعادلة (8-17) تصبح.. .

$$U_{hkl}^2 < \frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2h, 2k, 2l} \quad (8-19)$$

وأهمية المعادلة (8-19) تكمن في حقيقة أن كلا من القيمة العددية والإشارة (+) للكمية U_{hkl} معروفة بينما الإشارة للكمية $U_{2h, 2k, 2l}$ تبقى هي الوحيدة المجهولة:

$$\therefore U_{hkl}^2 < \frac{1}{2} \left(\pm \frac{1}{2} |U_{2h,2k,2l}| \right) \quad (8-20)$$

وإذا كانت القيمة العددية لكل من $U_{2h,2k,2l}$ ، U_{hkl}^2 كبيرة بالقدر الكافي فرمما يؤدي ذلك إلى اختيار الإشارة الموجبة للانعكاس الأخير حتى تصبح المتباينة صحيحة.

ويوضح الجدول (8-3) بعض الأمثلة. والقيم الموجودة في هذا الجدول توضح أنه للحصول على نتائج صحيحة لابد وأن تكون الانعكاسات المستخدمة لها سعة ذات قيمة كبيرة بحيث تكون نسبتها إلى قيمة F_{000} نسبة كبيرة أي أنها لابد وأن تمثل التشتت المتحد في الطور لمعظم الإلكترونات في الوحدة البنائية ولكن مثل هذه الانعكاسات تكون نادرة في حالة البلورات للمواد العضوية، ولهذا السبب لا نعتبر المتباينات طريقة ذات فائدة كبيرة لتعيين الأطوار للمركبات المعقدة.

إذا افترضنا وجود عناصر تماثل أكثر من مراكز التماثل فإنه يمكن استنباط متباينات أخرى، وهذه تكون أكثر تعقيدا من المعادلة (8-20) ولكنها تكون عادة ذات فاعلية أكبر ولا تتطلب أن تكون قيم M بهذا الكبر لتصبح مؤثرة، وعلى أية حال فإن عدد الانعكاسات التي يمكن تعيينها بهذه الطريقة تكون محدودة جدا.

جدول (٨-٣)

ملاحظات	الطور -	الطور +	$ U_{2h,2k,2l} $	U_{hkl}^2
$U_{(2h,2k,2l)}$				
لا بد ان تكون موجبة	0.40	0.60	0.20	0.60
لا بد ان تكون موجبة	0.45	0.55	0.10	0.50
يمكن ان تكون وجبة او سالبة	0.45	0.55	0.10	0.40
لا بد ان تكون موجبة	0.35	0.65	0.30	0.40
تكون تقريبا موجبة	0.25	0.75	0.50	0.25
يمكن ان تكون موجبة او سالبة	0.35	0.65	0.30	0.25

٢-٣-٨ المعامل التركيبي السوي: Normalized structure factor

أحد معوقات تطبيق المتباينات على قيم $|F|$ العادية أن عملية نقصان قيم $|F|$ مع $\sin \theta$ يكون لها تأثير على النسبة $|F|/F_{000}$ فتصبح أقل من المستوى الذى يتيح الفرصة لمعرفة بيانات عن الطور لهذه الانعكاسات، فعند اشتقاق المتباينات لم يؤخذ فى الاعتبار شكل الذرات فى الوحدة البنائية ويمكن استخدامها بنفس الكفاءة لقيم F point أى قيم F التى يمكن أن توجد إذا كانت الذرات يستعاض مكانها بذرات نقطية؛ ولذلك فإنه من المعتاد تعريف ما يسمى المعامل التركيبي الحدودى U , unitary structure factor وبحيث إن :

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl, \text{point}}}{F_{000}} \quad (8-21)$$

$$\therefore \sum_i^N Z_i = F_{000} \quad \text{أو}$$

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{e^{-B(\sin^2 \theta / \lambda^2)} \left(\sum_i^N f_{oi} \right)} \quad (8-22)$$

وباستخدام المعادلة العامة لمعامل التشتت (7-16) نحصل على :

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{\sum_i^N f_{oi}} \quad (8-23)$$

أى أن U هى معامل تركيبى أيضا له نفس الطور مثل F إلا أن قيمته تتراوح بين -1 ، $+1$ وهى القيمة التى تكون الأشعة المشتتة من جميع الذرات لها نفس الطور.

فى حالة البلورة التى تحتوى على مركز تماثل نحصل على :

$$U_{hkl} = 2 \sum_i^{N/2} n_i \cos 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i) \quad (8-24)$$

حيث n_i التى تختص بمعامل التشتت تعطى بالمعادلة :

$$n_i = \frac{f_i}{\sum_j f_j} \quad (8-25)$$

أى أنها تساوى ذلك الجزء من قدرة التشتت الممثل بالذرة رقم j .
وإذا كانت كل الذرات متشابهة نحصل على ..

$$n_i = \frac{1}{N} \quad (8-26)$$

بنفس الطريقة نجد أن قيمة F^2 المتوسطة تعطى بالمعادلة ..

$$\overline{F^2} = \sum_i^N f_i^2 \quad (8-27)$$

وتبعاً لذلك فإن قيمة U^2 المتوسطة تعطى بالمعادلة ..

$$\overline{U^2} = \sum_i^N n_i^2 \quad (8-28)$$

$$U_{\text{rms}} = \left(\sum_i^N n_i^2 \right)^{1/2} \quad (8-29)$$

فى المركبات العضوية التى لا تحتوى على ذرات ثقيلة (لها عدد ذرى كبير)
يمكن اعتبار الذرات متشابهة ونحصل على ..

$$U_{\text{rms}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (8-30)$$

ويتضح من المعادلة (8-30) أنه ليس من الضرورى وجود ذرات كثيرة فى الوحدة البنائية قبل أن تتناقص قيمة $|U|$ تحت القيمة التى تجعل من الممكن استخدام المتباينات عملياً، وبينما بعض الانعكاسات ربما يكون لها قيمة كبيرة للكمية $|U|$ حتى إذا كانت N لها قيمة كبيرة فإن عدد هذه الانعكاسات يتناقص بسرعة إلى الحد الذى يجعل تعيين التركيب بواسطة المتباينات فقط شيئاً غير ممكن، وكما سنرى فيما بعد أن الطرق المناسبة لمثل هذا العدد الكبير يجب أن تعتمد على الاحتمالات.

لهذا السبب ولأسباب أخرى أدخل كارل و هوبتمان Karle & hauptmann

ما يسمى بالمعامل التركيبى السوى E_{hkl} وهو يعطى بالمعادلة:

$$E_{hkl}^2 = \frac{U_{hkl}^2}{U^2} \quad (8-31)$$

ومن مميزات هذه القيم أنها تبيح عملية تسوية كل مجموعات الانعكاسات لقاعدة عامة، وبذلك يمكن تفادي مصادر الأخطاء في مضاهاة مجموعة معينة من الانعكاسات مع بعضها البعض.

والعامل الهام في حساب قيم E هو أن أى قيمة U لا بد وأن تنسب إلى $\overline{U^2}$ لمجموعة الانعكاسات التى تنتمى إليها، وفى حالة الانعكاسات العامة hkl تكون هذه القيمة هى المعطاة فى المعادلة (8-28) وهى تمثل المتوسط مأخوذاً على كل الانعكاسات بما فيها الانعكاسات الغائبة بانتظام Systematically absent أما إذا كان كما هو المعتاد الانعكاسات الموجودة فقط فى المجموعة هى التى تؤخذ فى الاعتبار، وهذه تزداد شدتها بنسبة تعتمد على نسبة الانعكاسات التى حذفت؛ ولذلك تدمج المعادلتان (8-28)، (8-31) فى شكل عام:

$$E_{hkl}^2 = \frac{U_{hkl}^2}{\varepsilon \sum_i^N n_i^2} \quad (8-32)$$

وهى تكافئ الصيغة المستخدمة بصفة عامة فى الحسابات وهى:

$$E^2 = \frac{|F_{hkl}|^2}{\varepsilon \sum_i^N n_i^2} \quad (8-33)$$

وقيمة ε فى هذه المعادلات هى أعداد صحيحة تكون غالباً 1 ولكن يمكن أن نأخذ قيماً أخرى لبعض مجموعات الانعكاسات فى بعض المجموعات الفراغية فمثلاً فى حالة المجموعة الفراغية $P2_1/c$ تأخذ E القيمة 2 للانعكاسات h o l ، o k o ، وتأخذ القيمة 1 لباقي الانعكاسات وقيم ε لأى ترتيب فراغى يمكن الحصول عليها من الجداول الدولية International tables .

٨-٣-٣ طرق الاحتمالات: Probability methods

الأساس الذي بنيت عليه الطرق التي سيتم شرحها فيما يلي هو البحث الذي نشر سنة ١٩٥٢ بواسطة ساير Sayre على الرغم من أن نتائج رياضية مماثلة له قد نشرت فيما قبل ذلك التاريخ بحيث يمكن إثبات المعادلة التالية في حالة وجود بعض القيود.

$$F_{hkl} = \varphi_{hkl} \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} F_{h'k'l'} \cdot F_{h-h',k-k',l-l'} \quad (8-34)$$

حيث تكون φ_{hkl} معامل قياس Scale factor يمكن حسابه.

وتطبيق هذه المعادلة يعنى أن أى معامل تركيبى يمكن تعيينه من حاصل ضرب معاملات التركيب لكل زوج من الانعكاسات يكون مجموع إحداثيات ميلر لها يعطى إحداثيات ميلر للانعكاس المطلوب تعيين معاملته التركيبى.

أى أن المعامل التركيبى للانعكاس (213) يعتمد على حاصل ضرب F (322)، $F(\bar{1}\bar{1}1)$ وكذلك $F(604)$ ، $F(4\bar{1}\bar{1})$ وهكذا.

وللوهلة الأولى يعتقد أن المعادلة (8-34) غير ذات فائدة حيث يبدو أنه لتعيين قيمة F لأحد الانعكاسات لابد من معرفة القيمة العددية وكذلك زاوية الطور لكل الانعكاسات الأخرى ولكن فى حالة إذا كانت قيمة F_{hkl} كبيرة يمكن تطبيق المعادلة الآتية:

$$S(F_{hkl}) \sim S(F_{h'k'l'}) \cdot S(F_{h-h',k-k',l-l'}) \quad (8-35)$$

أو كما تكتب أحيانا .

$$S(F_{hkl}) \cdot S(F_{h'k'l'}) \cdot S(F_{h-h',k-k',l-l'}) \sim +1 \quad (8-36)$$

S معناها إشارة «Sign» والعلامة \sim معناها احتمال أن تكون مساوية وقيم S ربما تأخذ القيمة +1 أو -1.

نجد أن المعادلة (8-35) هي معادلة احتمالية اشتقت من المعادلة (8-34) وهي أساس معظم عمليات تعيين أطوار الانعكاسات بالطرق المباشرة، والمعادلة (8-35) تسرى أيضا على الحالات التي يمكن أن تستخدم فيها المتباينات أي أن المتباينات تمثل الحالات التي تصبح فيها الاحتمالات مؤكدة.

$$F(2h,2k,2l) \sim S(hkl) \bullet S(hkl) \quad (8-37)$$

أي أنه بصرف النظر عن إشارة F_{hkl} فإن $F(2h,2k,2l)$ ستكون موجبة $\{(-1)^2$ أو $(+1)^2\}$ إذا كانت الانعكاسات قوية بدرجة كافية، وهذه هي نفس النتيجة التي نتوصل إليها بتطبيق المتباينات في المعادلة (8-20) ولهذا السبب فإن المتباينات لا تستخدم عمليا لأن نفس النتائج نحصل عليها بدرجة عالية من الاحتمال من المعادلة (8-35).

والسؤال ما هي قيمة الاحتمالات بدقة للمعادلة (8-35)، (8-37) يعتبر سؤالاً مهماً وقد درست هذه المشكلة ووضعت لها إجابات عدة.

والمعادلة التي تعطي الاحتمال والتي تستخدم غالباً هي التي استنبطها كوكران وولفسون Cochran and Woolfson.

$$P = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left\{ \left(\frac{\sigma_3}{\sigma_2^3} \right) \left| U_{hkl} U_{h'k'l'} U_{h-h',k-k',l-l'} \right| \right\} \quad (8-38)$$

حيث p هي احتمال أن المعادلة (8-35) يمكن تطبيقها.

$$\sigma_3 = \sum_i^N n_i^3 \quad (8-39)$$

$$\sigma_2 = \sum_i^N n_i^2 \quad (8-40)$$

حيث قيم n هي المعرفة في المعادلة (8-25) وإذا كانت كل الذرات للوحدة البنائية متساوية نحصل على:

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_2} = \frac{N}{N^3} \left(\frac{N}{N^3} \right)^{-3} = N \quad (8-41)$$

$$\therefore P = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left\{ N \left| U_{hkl} U_{h'k'\ell'} U_{h-h',k-k',\ell-\ell'} \right| \right\} \quad (8-42)$$

وبتحويل قيم U إلى E نحصل على ..

$$P = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left\{ (\sigma_3/\sigma_2)^{3/2} \left| E_{hkl} E_{h'k'\ell'} E_{h-h',k-k',\ell-\ell'} \right| \right\} \quad (8-43)$$

أو ..

$$P = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \left| E_{hkl} E_{h'k'\ell'} E_{h-h',k-k',\ell-\ell'} \right| \right\} \quad (8-44)$$

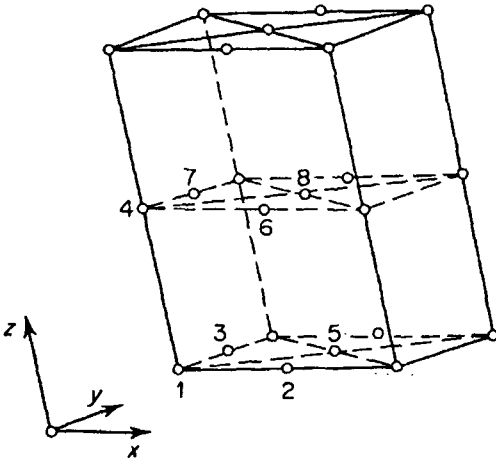
٨-٣-٤ طريقة جمع الرموز: symbolic addition method

استخدمت عدة تقنيات لتطبيق المعادلة (8-35) ومشتقاتها في مشكلة تعيين الأطوار عملياً وستقوم بشرح الطريقة التي استخدمها زكريازن Zachariasen سنة 1952 حيث نشرت في بحث مرفق بذلك الخاص بـ Sayre ومنذ ذلك التاريخ والمحاولات لم تكف عن محاولة استخدامها إلى أن شاع استخدامها وسميت بعد ذلك طريقة جمع الرموز symbolic addition method وقد قام كارل Karle وآخرون باستخدامها في تعيين التركيب بنجاح لعدد كبير من المركبات التي تحتوى على مركز تماثل.

الطريقة تعتمد على أن نبتدئ أولاً بعدد محدود من الأطوار تستخدم بالاستعانة بالمعادلة (8-35) لتعيين أطوار أكثر وأكثر للحصول على عدد كاف لحساب الكثافة الإلكترونية باستخدام متسلسلة فوريير تمثل التركيب، والخطورة في هذه الطريقة تكمن في أن أى خطأ في تعيين أحد الأطوار في المراحل الأولى ينشأ عنه بناء هرم خاطئ من الأطوار، وللتغلب على ذلك نقوم ببناء أهرامات كثيرة من الأطوار ونختبرها لمعرفة الصحيح منها. وقد أصبح ذلك ممكناً مع تطور الحاسبات الإلكترونية في العصر الحالي.

أول مشكلة يجب التغلب عليها عملياً هي كيفية الحصول على أطوار يمكن استخدامها كبدائية، ومن حسن الحظ أنه يمكن اختيار عدد محدود غالباً ما يكون ثلاثة (وإن كان أحياناً أقل) يمكن أن تُعطى لها قيمة اعتباراً مع الأخذ في الاعتبار بعض القيود وهذه القيم الاعتبارية تكون هي القائمة الأولى.

ومشكلة تحديد الانعكاسات التي يمكن أن نعطي لها قيمة للأطوار اعتباراً درست لكل المجموعات الفراغية وسنشرح بالتفصيل أبسط الحالات وهي الخاصة بالمجموعات الفراغية التي تحتوى على مركز تماثل في حالة النظام: ثلاثى الميل وأحادى الميل والمعينية القائم (triclinic; monoclinic; orthorhombic) وأى من هذه المجموعات الفراغية يمكن أن يكون شكل الوحدة البنائية لها كما هو موضح في شكل (٣-٨) الذى يحتوى على مراكز التماثل فقط دون عناصر التماثل الأخرى، فى مثل هذه الأحوال يختار مركز الوحدة البنائية عند أحد مراكز التماثل.



شكل (٣-٨)

وحدة بنائية فى تركيب له مركز تماثل والمراكز المختلفة

وسنوضح فيما يلى أن تغير المركز للوحدة البنائية من مركز تماثل لآخر يؤثر فقط على الأطوار وليس القيمة العددية للمعادلات التركيبية للانعكاسات المحسوبة من مواقع الذرات، وعلى هذا فإنه لا مفاضلة بين أى من مراكز التماثل هذه.

حيث إن معادلة العامل التركيبى لبلورة لها تماثل هي:

$$F_{hkl} = 2 \sum_i^{N/2} f_i \cos 2\pi (hx + ky + lz) \quad (8-45)$$

نفترض أن المركز سيتغير من الوضع (1) إلى الوضع (2) أى أنه سيصبح عند

$$x - \frac{1}{2}$$

$$\therefore F'_{hkl} = 2 \sum_i^{N/2} f_i \cos 2\pi \left(hx - \frac{h}{2} + ky + \ell z \right) \quad (8-46)$$

$$\therefore F'_{hkl} = 2 \sum_i^{N/2} f_i \cos [2\pi (hx + ky + \ell z) - \pi h] \quad (8-47)$$

$$\begin{aligned} \therefore F'_{hkl} = 2 \sum_i^{N/2} f_i [\cos 2\pi (hx + ky + \ell z) \cos (-\pi h) \\ + \sin 2\pi (hx + ky + \ell z) \sin (-\pi h)] \end{aligned} \quad (8-48)$$

وبما أن: $\sin n\pi = 0$ ، $\cos n\pi = (-1)^n$ لأي عدد صحيح n .

$$\therefore F'_{hkl} = 2 \sum_i^{N/2} f_i \cos 2\pi (hx + ky + \ell z) (-1)^h \quad (8-49)$$

$$\therefore F'_{hkl} = (-1)^h / F_{hkl} \quad (8-50)$$

وعلى ذلك فإن إزاحة المركز مسافة $a/2$ يؤدي إلى تغيير إشارة كل الانعكاسات التي تكون قيمة h لها فردية ولكن لا تتغير قيمة $|F|$.

ويمكن بالمثل اشتقاق معادلات لكل إزاحة للمراكز المبنية في الشكل (٨-٣) توضح أن التغير بمقدار $1/2$ على امتداد أى محور ينتج عنه تغير الإشارة للانعكاسات التابعة له التي تكون إحداثيات ميلر لها كمية فردية، أما الانعكاسات التي تكون إحداثيات ميلر لها زوجية فإنها لا تتأثر.

وإذا كانت الإزاحة تتضمن اتجاهين من المحاور مثل $a/2$, $b/2$ للوصول للمركز رقم 5 مثلا فإن النتيجة تصبح:

$$\therefore F_{hkl}^2 = (-1)^{h+k} F_{hkl} \quad (8-51)$$

ولا يحدث تغير في الإشارة إلا إذا كان أحد المعاملات h أو k وليس كلاهما له قيمة فردية.

الجدول (٤-٨) يوضح المجموعة الكاملة لتغيرات الإشارة لمجموعة من الانعكاسات كانت بداية الإشارة لها موجبة، وذلك لكل التجمعات الممكنة للإحداثيات الفردية والزوجية وكذلك المراكز، والجدول يعطينا القواعد التي تتبع في كيفية اختيار الإشارات، وحيث إن الإشارات للانعكاسات من النوع eee لا تتغير أبدا فمن الواضح أنها إشارات ثابتة معتمدة على التركيب (structure invariants) ولا يمكن إعطاءها قيما حسب رغبتنا. أما باقى الفصائل فهي تكون موجبة لعدد أربعة مراكز للوحدة البنائية وتكون سالبة في حالة اختيار المراكز الأربعة الأخرى للوحدة البنائية.

وطالما أننا نجد إشارات موجبة وسالبة في الجدول لأى مجموعة من الانعكاسات فإن بعض الانعكاسات التي تتبع هذه المجموعة يمكن أن تعطى إشارة اعتباطيا حيث إن هذا يعنى فقط اختيار مركز من الاثنين الممكنين.

جدول (٤-٨)

العلاقات بين الإشارات للمراكز الممكنة

نوع الانعكاس								المركز	الإزاحة
ooo	eoo	oee	ooe	eeo	eeo	oee	eee		
+	+	+	+	+	+	+	+	a	1
-	+	-	-	+	+	-	+	a/2	2
-	-	+	-	+	-	+	+	b/2	3
-	-	-	+	-	+	+	+	c/2	4
+	-	-	+	+	-	-	+	(a+b)/2	5
+	-	+	-	-	+	-	+	(a+c)/2	6
+	+	-	-	-	-	+	+	(b+c)/2	7
-	+	+	+	-	-	-	+	(a+b+c)/2	8

وعلى سبيل المثال فإن الانعكاس من النوع oee مثل 744 يعرف على أنه + (موجب) وهذا يقلل من العدد الممكن للمراكز الأربعة (1, 3, 4, 7). وإشارات

الانعكاسات من النوع oee أصبحت الآن ثابتة، وعلى هذا لا نستطيع اختيار أى انعكاسات من هذه المجموعة، وباقي المجموعات كلها تعطى احتمالين بإشارة موجبة واثنين بإشارة سالبة وذلك للمراكز الأربعة التى تجعل المجموعة oee موجبة. وعلى هذا أى انعكاس من هذه المجموعات على سبيل المثال 516 وهو من المجموعة oee يمكن أن يأخذ الإشارة الموجبة، وهذا يضيّق عملية الاختيار للمراكز 1، 4 فقط وبعد ذلك يجب أن يحدث اختيار لأحدهما وهذا الاختيار الأخير يكون مقيداً أكثر مما قبله، فالمجموعة oee ، سبق أن ثبتت والاختيار من المجموعة eee أيضاً غير مسموح به، فكما يوضح الجدول (8-٤) فإن الانعكاسات فى المجموعة eee تكون موجبة لكل من المركزين 1، 4 أى أن الإشارات لهذه المجموعة تكون قد حددت فعلا بالاختيارات التى أجريت ولا يمكن أن تختار اعتباطاً. أما باقى المجموعات فكلها لها إشارة موجبة وإشارة سالبة لهذه المراكز وأى منها يمكن أن يستخدم لتحديد الإشارة الثالثة لتحديد المركز فى النهاية.

ويمكن تلخيص المناقشة السابقة بدلالة الاتحادات المسموح بها إحداثيات ميلر باستخدام رياضيات التعادل Parity arithmetic التى تتضمن :

$$e + e = o + o = e \quad (8-52)$$

$$e + o = o + e = o \quad (8-53)$$

والقاعدة هى أنه بنفس الطريقة التى تجعل الانعكاسات التى تكون إحداثياتها كلها زوجية لا يمكن استخدامها، كذلك فإنه لا يُسمح باستخدام مجموعة من الانعكاسات (اثنان أو ثلاثة) يكون مجموع إحداثيات ميلر لها كلها زوجية eee والجدول (8-٥) يعطينا أمثلة للمجموعات المسموح وغير المسموح بها.

جدول (٨-٥)

المجموعات غير المسموح بها	المجموعات المسموح بها	
eee	eeo , etc.	1
eoe+eoe=eee	eeo+ooo=ooe	2
eeo+ooe+ooo=eee	oeo+ooe+ooo=oeo	3
oeo+ooe+eoe=eee	ooo+ooe+eoo=eoe	4
oeo+ooe+eoo=eee	eeo+eoe+oeo=ooo	5

مما تقدم يتضح أنه مع الأخذ في الاعتبار القواعد السالفة الذكر فإنه يمكن إعطاء إشارات لعدد ثلاث انعكاسات، كما أنه من الممكن أيضا تعيين إشارات الانعكاسات التي ترتبط بعلاقات تماثل بالانعكاسات الثلاث الأصلية وعلى سبيل المثال فإنه في حالة النظام أحادي الميل يكون عندنا العلاقات الآتية (International tables vol.1) إذا كانت $h+l$ كمية زوجية تكون . .

$$F_{hkl} = F_{hk\bar{l}} = F_{\bar{h}k\bar{l}} \quad (8-54)$$

$$F_{\bar{h}kl} = F_{\bar{h}k\bar{l}} = F_{hk\bar{l}} \quad (8-55)$$

وإذا كانت $h+l$ كمية فردية تكون . .

$$F_{hkl} = -F_{hk\bar{l}} = -F_{\bar{h}k\bar{l}} \quad (8-56)$$

$$F_{\bar{h}kl} = -F_{\bar{h}k\bar{l}} = -F_{hk\bar{l}} \quad (8-57)$$

وذلك في حالة المجموعة الفراغية $P2_1/C$.

وإلى جانب الإشارات التي تعطى لتحديد المركز فإنه يمكن أيضا إعطاء بعض الانعكاسات رموزا لتحديد إشارتها مثل a ، b ، c ، حيث تضاف إلى الانعكاسات السالفة الذكر لتكوّن المجموعة الأساسية التي ستستخدم في إيجاد علاقة وتعيين إشارات جديدة، وفي النهاية نجد أنه في الإمكان تعيين الإشارات الصحيحة للرموز a ، b ،

والدراسة الخاصة بعملية اختيار المركز وأطوار الانعكاسات التي لها علاقات بالانعكاسات الأخرى في حالة الشبيكات غير البسيطة والمجموعات الفراغية ذات التماثل العالي تكون مشابهة لذلك ولكنها أكثر تعقيدا، والآن توجد برامج على الحاسب الآلى تعمل أوتوماتيكيا ليس فقط في حالة البلورات التي تحتوى على مركز تماثل ولكن أيضا في حالة البلورات التي ليس لها مركز تماثل، ولو أن تعيين الأطوار في مثل هذه الحالات يكون أكثر صعوبة حيث إن قيم الأطوار لا تكون محصورة بين 0° و 180° كما هو الحال في حالة البلورات التي لا تحتوى على مركز تماثل.

وفي حالة البلورات التي لا تحتوى على مركز تماثل فإنه إلى جانب الأطوار الثلاثة اللازمة لتحديد المركز يضاف طور رابع للاختيار بين الشكلين الإينتيومورفين enantiomorphic forms (هما الشكلان الذى يعطى أحدهما زاوية طور لأحد الانعكاسات قيمتها α ويعطى الشكل الثانى زاوية طور قيمتها $-\alpha$ لنفس الانعكاس) (شكل ٨-٤).

وفي هذه الحالة تعين الأطوار التي تتراوح قيمتها بين $-\pi$ ، $+\pi$ باستخدام العلاقات التي وضعها I. L. Karle & J. Karle سنة ١٩٦٦ م وهي:

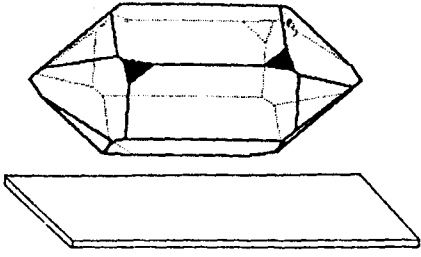
$$\varphi_h \approx \langle \varphi_k + \varphi_{h-k} \rangle k_r \quad (8-58)$$

حيث تعنى h الانعكاس hkl ، φ_h هو طور معامل التركيب السوى E_h .

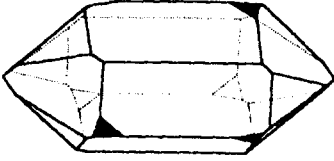
$$\varphi_h \approx \frac{\sum_{k_r} |E_k E_{h-k}| (\varphi_k + \varphi_{h-k})}{E_{k_r} |E_k E_{h-k}|} \quad (8-59)$$

$$\tan \varphi_h = \frac{\sum_{k_r} |E_k E_{h-k}| \sin (\varphi_k + \varphi_{h-k})}{E_{k_r} |E_k E_{h-k}| \cos (\varphi_k + \varphi_{h-k})} \quad (8-60)$$

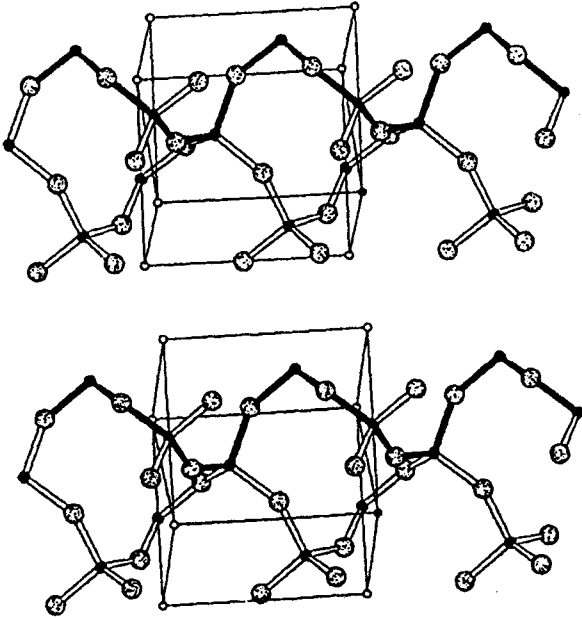
، k_r تدل على الحدود p في مفكوك تيلر Taylor لدالة الجيب وهي تتطلب أن تكون البيانات المستخدمة هي فقط التي تكون قيمتها $(|E|)$ كبيرة.



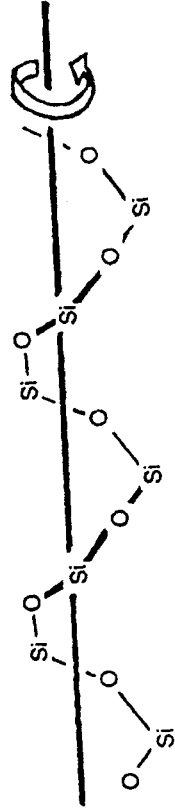
right-handed
quartz
mirror



left-handed
quartz



(a)



(b)

شکل (٤-٨)
ترکیب الكوارتز SiO_2
یوضح منظر مجسم له وشکل البلورة

٨-٣-٥ طريقة الاستبدال المتشاكل: Isomorphous Replacement method

طريقة الاستبدال المتشاكل هي أول طريقة تستخدم لتعيين الأطوار في حالة تعيين التركيب البلورى للبروتينات، وأول وصف لظاهرة التشاكل كان سنة ١٨١٩ فالبورات المتشاكله من تعريفها هي بلورات تكون متماثلة طبق الأصل ما عدا أن أحد ذراتها أو أكثر تكون مستبدلة بذرات أخرى تشبهها كيميائيا وتختلف في قدراتها على تشتيت الأشعة السينية والطريقة المتبعة لتعيين الأطوار لزوج من البلورات المتشاكله تعتمد على المعرفة بالفروق في شدة الأشعة بين مجموعات البيانات للبلورتين المتشابهتين وموضع الذرة المتغيرة وهى الكمية التى يمكن الحصول عليها من تحليل خرائط پاترسون أو من خرائط الفروق للكثافة الإلكترونية (انظر ص ٢٤٢).

٨-٤ تدقيق نتائج تعيين التركيب: Refining Crystal Structure

مرحلة تحسين نتائج تعيين التركيب تبدأ بعد الحصول على تركيب يحتوى على كل الذرات ولا توجد قيمة واحدة للكمية R $\left(R = \frac{\sum \|F_0\| - \|F_c\|}{\sum \|F_0\|} \right)$ يمكن اعتبارها مقياسا لتكون قيمة النهاية الصغرى التى يمكن أن نتأكد عند الوصول إليها بنجاح عملية التدقيق ولكن عادة يمكن البدء فى هذه العملية إذا كانت قيمة R حوالى 0.3، ومن ناحية أخرى يمكن أن يحتوى التركيب على مظاهر خاطئة فى بعض الأحوال رغم أن قيمة R يمكن أن تقل عن ذلك وفى هذه الحالة تفشل عملية التدقيق.

٨-٤-١ التدقيق باستخدام متسلسلة فوريير:

Refinement by Successive Fourier Syntheses

يمكن باستخدام متسلسلة فوريير وقيم F_0 كمعاملات لها أن يتم حساب الكثافة الإلكترونية وتعيين مواقع الذرات من جديد حيث تستخدم فى إعادة حساب معاملات التركيب ثم تستخدم الأطوار الجديدة مع قيم معاملات التركيب المقاسة عمليا لإعادة حساب الكثافة الإلكترونية وتعاد هذه العملية عدة دورات حتى لا نجد تغيرا يذكر فى أماكن الذرات، وبالتالي لا يوجد تغيير فى الأطوار التى تم حسابها من معاملات التركيب، وفى مثل هذه الحالات نستنبط إحداثيات الذرات من خرائط الكثافة الإلكترونية بيانيا.

٨-٤-٢ التديق بمتسلسلة فوريير للفروق:

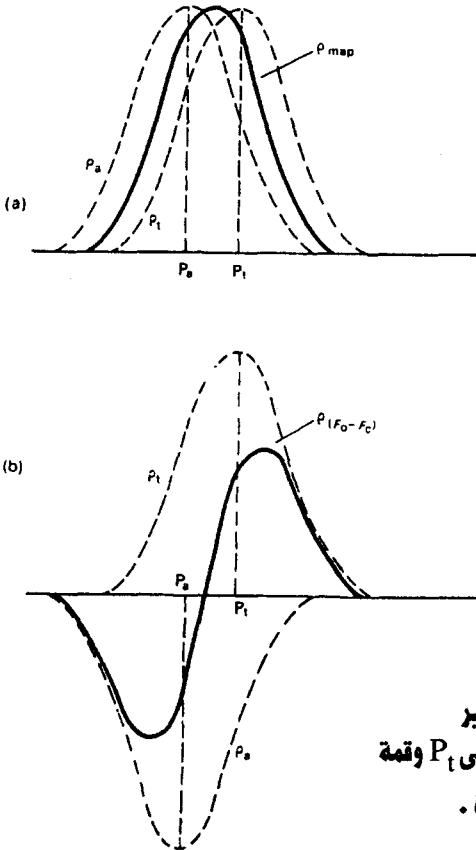
Refinement by Difference Fourier

طريقة أخرى لتحسين نتائج تعيين التركيب يمكن إجراؤها باستخدام متسلسلة فوريير التي تكون معاملاتها ΔF بدلا من F_0 حيث ΔF هي الفرق بين معاملي التركيب المقاس عمليا F_0 والذي يحسب بمعلومية إحداثيات الذرات F_c .

$$\Delta F = F_0 - F_c \quad (8-61)$$

ومميزات مثل هذه الدالة يمكن تلخيصها كالآتي:

$$\delta_0 - \delta_0 = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \Delta F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (8-62)$$



هذه الدالة تمثل الفرق بين الكثافة الإلكترونية الحقيقية وتلك المفترض أنها خاصة بالشكل الذي استخدم في حساب قيم F_c ؛ ولذلك فلها الخاصية الإضافية وهي توضيح الأخطاء في التركيب، ويمكن أن تستخدم كأساس لعملية التحسين؛ فالأوضاع الصحيحة للذرات تظهر لسطح مستوى تقريبا قليل الانحدار، حيث إن القمم الخاصة بها تكون قد

شكل (٨-٥)

عملية تديق بواسطة متسلسلات فوريير

a - العلاقة بين الموقع المفترض P_a والموقع الحقيقي P_t وقمة

الكثافة الإلكترونية نتيجة إزاحة بسيطة للذرة.

b - علاقة مماثلة في حالة متسلسلة الفروق.

أزيلت، أما بالنسبة للذرات التي يوجد خطأ في أوضاعها فإن الوضع الخطأ لها يقع على نقطة منخفضة في خريطة الكثافة الإلكترونية والوضع الصحيح لها يقع على قمة، وفي هذه الأحوال فالوضع الذي كان مفترضا يمكن أن يتم تصحيحه بإزاحته من القاع إلى القمة. أما إذا كان الوضع المفترض به الخطأ بسيط فإنه يقع على منحدر بين القمة والقاع، وفي هذه الحالة يمكن تصحيحه بإزاحته نحو أعلى المنحدر (انظر الشكل ٨-٥).

٨-٤-٣ التديق باستخدام المربعات الصغرى: Least squares Refinement

في هذه الطريقة تتم عملية التديق بطريقة تكرارية تُحسَّن فيها المتغيرات التي تؤثر في حساب المعامل التركيبي حتى تكون القيم المحسوبة أقرب إلى القيم المقاسية عمليا والمتغيرات التي يتم تحسينها أو تعيينها بدقة أكثر هي: إحداثيات الذرات، القيم التي تحدد تذبذب الذرات الحرارى حول مواقعها، كذلك معامل القياس الذي يستخدم لوضع المعامل التركيبي المقاس عمليا في مقياس مطلق absolute scale أما البيانات العملية فهي قيم معاملات التركيب التي نحصل عليها من قيم شدة الانعكاسات المقاسة عمليا والأطوار التي نحصل عليها (يتم تعيينها) بالطرق المباشرة أو غير المباشرة.

وفيما يلي المتغيرات التي تجرى عليها عملية التديق:

١- إحداثيات الذرات: Atomic Coordinates

يتم تحسين إحداثيات الذرات عن طريق حساب معاملات التركيب التي تدخل في حسابها..

$$F(hk\ell) = \sum_j f_j(hk\ell) \exp \left[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \right] \quad (8-63)$$

وإذا كانت البلورة لها مركز تماثل فإن المعادلة تصبح..

$$F(hk\ell) = \sum_j f_j(hk\ell) \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (8-64)$$

حيث x_j, y_j, z_j هي إحداثيات الذرات منسوب لطول محاور الوحدة البنائية.

٢- معامل التذبذب الحرارى للذرات: Atomic Vibration Parameters

سبق أن أوضحنا أن معامل التشتت الذرى F يعتمد ليس فقط على عدد الإلكترونات فى الذرة ولكن أيضاً على التذبذب الحرارى للذرات حول موقعها حيث إن هذا يزيد من الحجم الذى تشغله الإلكترونات فى الذرة وهى التى تحدث تشتت الأشعة السينية، والنتيجة هى تقليل قيمة F مع $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ بسرعة أكبر مما هى لو كانت الذرة ساكنة لا تذبذب، وهذا يمكن أخذه فى الاعتبار إذا ضربت f_0 فى معامل حرارى كالتالى:

$$F = f_0 e^{-\frac{(B\sin^2\theta)}{\lambda^2}} \quad (8-65)$$

حيث B هو المعامل الحرارى الذى يرتبط مع متوسط مربع الإزاحة للذرات μ بالعلاقة:

$$B = 8\pi^2 \bar{u}^2 \quad (8-66)$$

وهذه المعادلة تسرى فى حالة إذا كان تذبذب الذرة متساوياً فى جميع الاتجاهات isotropic وحيث إن تذبذب الذرات يكون غير متساوٍ anisotropic فإن u تعطى بالمعادلة:

$$\bar{U}^2 = U_{11}\ell_1^2 + U_{22}\ell_2^2 + U_{33}\ell_3^2 + 2U_{23}\ell_2\ell_3 + 2U_{31}\ell_3\ell_1 + 2U_{12}\ell_1\ell_2$$

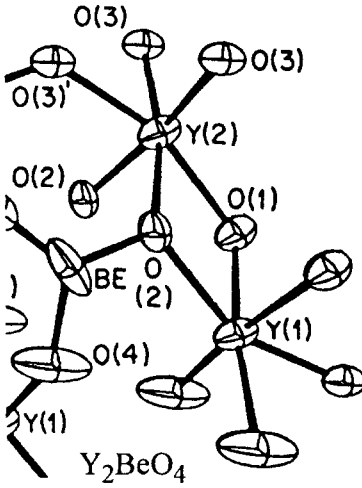
حيث \bar{U}^2 هو متوسط مربع السعة للتذبذب فى اتجاه متجه الوحدة l والمعامل 2 ينشأ نتيجة أن $U_{23} = U_{32}$ وهكذا.

U ، l تعرف بالنسبة لمحاور الشبكة العكسية a^* و b^* و c^* وبذلك تكون

$$\bar{U}^2 = U_{11} \text{ فى الاتجاه } [100] \text{ الموازية للمحور } a^* \text{ هى}$$

وعند كل نقطة فى الشبكة العكسية يكون المعامل الحرارى.

$$q(hkl) = \exp \left[-2\pi^2 \left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}\ell^2c^{*2} + 2U_{23}k\ell b^*c^* \right. \right. \\ \left. \left. + 2U_{32}\ell hc^*a^* + 2U_{12}hk a^*b^* \right) \right] \quad (8-67)$$



شكل (٦-٨)

والوحدات لقيم U_{ij} تكون \AA^2 وقيم B_{ij} الست تكون قطعاً ناقصاً للذبذبة كما في شكل (٦-٨).

وطريقة أخرى يمكن بها التعامل مع الذبذبة غير المتساوية في الاتجاهات المختلفة هي إعادة ترتيب التعبير الخاص بالمعامل الحرارى ..

$$\exp \left[-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right] = \exp \left[-\frac{B}{4} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right]$$

$$= \exp \left[-\frac{B}{4} \left(\frac{1}{d} \right)^2 \right] \quad (8-68)$$

حيث d هي المسافة بين المستويات وبذلك تكون $\frac{1}{d(hkl)}$ هو طول متجه في الشبكة العكسية من المركز حتى النقطة hkl .

$$\therefore \frac{1}{d(hkl)} = \left(h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + \ell^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* \right. \\ \left. + 2hla^* c^* \cos \beta^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^* \right)^{1/2}$$

=: المعامل الحرارى

$$\exp \left[-\frac{1}{4} \left(B_{11} h^2 a^{*2} + B_{22} k^2 b^{*2} + B_{33} \ell^2 c^{*2} + 2B_{12} hka^* b^* \cos \gamma^* \right. \right. \\ \left. \left. + 2B_{13} hla^* c^* \cos \beta^* + 2klb^* c^* B_{23} \cos \alpha^* \right) \right] \quad (8-69)$$

٨-٤-٤ طريقة المربعات الصغرى: Least Squares Method

طريقة المربعات الصغرى كما وصفها فى الأصل Legendre تطبق بجعل مجموع المربعات للأخطاء فى F_c أقل ما يمكن، ويتم إجراء دورات عديدة حيث يتم تحسين قيم كل متغير بعد كل دورة ويستمر تكرار العملية إلى أن نصل إلى نقطة لا يحدث فيها أى تحسن كما توضحه لنا معادلة معامل التوافق R (معامل الثقة).

$$R = \frac{\sum (|F_0| - |F_c|)}{\sum |F_0|} \quad (8-70)$$

وهذا يمكن التعبير عنه إما بنسبة مئوية أو بكسر عشري (10% أو 0.10) وقد أوضح Cruick shank أنه للحصول على أطوال الروابط بدرجة من الدقة فى حدود 0.01 Å فإن معامل التوافق R لابد أن يصل إلى 1% والقيمة المعتادة للمعامل R فى حالة الحصول على بيانات الحيود من الأفلام تتراوح بين 7% إلى 10% وفى حالة تعيين التركيب من قياسات أشعة الحيود على جهاز الحيود من البلورات الأحادية تقل قيمة R حيث تكون قياسات شدة الانعكاسات أكثر دقة .

الطريقة التى تستخدم لحل عدد N من المعادلات الآتية فى عدد n من المجاهيل حيث $N > n$ تطبق فى عملية تدقيق نتائج تعيين التركيب البلورى كالاتى:

إذا كانت الأخطاء فى قيم F_0 's تتبع توزيع جاوس فإن أفضل قيم للمتغيرات هى تلك التى تنتج من جعل قيمة المعادلة التالية نهاية صغرى:

$$R = \sum_{hkl} \omega (hkl) \left(|F_0(hkl)| - |F_c(hkl)| \right)^2 \quad (8-71)$$

حيث ω هو كمية الثقل الخاص بكل حد ويؤخذ متناسب تناسب عكسى مع مربع الخطأ المتوقع فى قيمة F_0 أى أن:

$$\omega (hkl) = \frac{1}{\sigma^2 (hkl)} \quad (8-72)$$

وحيث إن R تعتمد على كل المتغيرات المؤثرة على قيمة معامل التركيب وهى إحداثيات الذرات ومعاملات الذبذبة الحرارية ومعامل القياس ..

فدعنا نفترض أن $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$ هى المتغيرات التى عددها n الموجودة فى $|F_c|$ ومطلوب تعيينها، أما معامل القياس للكمية $|F_c|$ فيجب تعيينه من المتغير المقلوب للكمية $|F_c|$.

فلكى تكون R نهاية صغرى يجب أن يكون:

$$\frac{\partial R}{\partial P_j} = 0 \quad (j = 1, \dots, n) \quad (8-73)$$

$$\text{i. e. } \sum_{hkl} \omega \Delta \frac{\partial |F_c|}{\partial P_j} = 0 \quad (j = 1, \dots, n) \quad (8-74)$$

$$\Delta = |F_0| - |F_c|$$

ولمجموعة من قيم P_j القريبة من القيم الصحيحة يمكن أن نحصل على مفكوك القيمة Δ بواسطة متسلسلة تيلور Taylor's series للمرتبة الأولى كما يأتي:

$$\Delta(p + \varepsilon) = \Delta(p) - \sum_{j=1}^n \varepsilon_j \frac{\partial |F_c|}{\partial P_j} \quad (8-75)$$

حيث ε_j هو إزاحة صغيرة في قيمة أحد المتغيرات P_j .

وبالتعويض من المعادلة (8-75) في (8-74) نحصل على المعادلات السوية

. Normal Equations

$$\sum_{j=1}^n \left\{ \sum_{hkl} \omega(hkl) \frac{\partial |F_c|}{\partial P_i} \frac{\partial |F_c|}{\partial P_j} \right\} \varepsilon_j = \sum_{hkl} \omega(hkl) \Delta \frac{\partial |F_c|}{\partial P_j} \quad (8-76)$$

$$j = 1, \dots, n$$

وهذه المعادلات في شكل مصفوفة تكون:

$$\sum_i a_{ij} \varepsilon_j = b_j \quad (8-77)$$

٨-٥-٨ تعيين التركيب للجزيئات الكبيرة:

Determination of the Structure of Macromolecules

تعبير الجزيئات الكبيرة يقصد به مركبات مختلفة تشمل مركبات لها أهمية بيولوجية مثل البروتينات والأحماض النووية وبعض البلمرات الهامة المحضرة معمليا. ونتيجة كبر حجم جزيئات هذه المركبات فإن أشكالها تختلف اختلافا كبيرا كما أن الشكل الهندسى لهذه الجزيئات له تأثير كبير على سلوكها الكيماوى والبيولوجى.

والجزيئات الكبيرة ذات الأهمية للبيولوجيين والعاملين فى الكيمياء الحيوية يمكن أن تنمو منها بلورات جيدة إذا توفرت الظروف المناسبة لإنمائها، فقد أمكن الحصول على بلورات من الهيموجلوبين منذ سنة ١٨٣٠ وأول بلورات تم الحصول عليها لإنزيم كانت بواسطة العالم James H. Sumner سنة ١٩٢٦ حيث حصل على بلورات لليوريز Urease وفى سنة ١٩٣٠ تمكن العالم John H. Northrop من الحصول على بلورات من البيبسين والتريسين والكيومتريسين Pepsin, Trypsin, Chemotrypsin ومع أن بعض العلماء الأوائل المشتغلين بالتركيب البلورى استطاعوا الحصول على تسجيل حيود من مثل هذه المركبات، إلا أن الظروف العملية أتاحت فقط الحصول على انعكاسات ضعيفة، وقد كان يعتقد أن تركيب البروتينات التى درست مثل الهيموجلوبين معقدة لدرجة يصعب معها تعيين تركيبها باستخدام الأشعة السينية، ولكن فى عام ١٩٣٠ وجد D. C. Hodgkin, J. D. Bernal أن بلورات من البروتين يمكن أن تعطى أشكال حيود جديدة وذلك فى حالة إذا كانت البلورات أثناء إجراء التجربة تكون معلقة فى محلولها الأم، وذلك أفضل من أن ترفع منها وتترك لتجف، مع أن هؤلاء العلماء أوضحوا أن بلورات البيبسين عندما تعلق بهذه الطريقة تعطى أشكالا للحيود واضحة إلا أنه قد مرت سنوات طويلة قبل أن يصبح من الممكن تعيين تركيب البروتينات مع دراسة حيود الأشعة السينية من بلوراتها.

٨-٥-٨-١ الاستبدال المتشاكل للجزيئات الكبيرة:

Isomorphous Replacement of Macromolecules

تعيين التركيب البلورى للجزيئات الكبيرة يتم بطريقة مختلفة من تلك المستخدمة فى حالة الجزيئات الصغيرة، والطريقة المتبعة فى حالة الجزيئات الكبيرة يتم فيها استخدام طريقة الاستبدال المتشاكل (Isomorphous Replacement) لذرات خفيفة

(مثل جزيئات المذبيات) بذرات ثقيلة (عناصر لها عدد ذرى كبير). والجزيئات الكبيرة تحتوى على عدد كبير من الذرات، كذلك فإن عدد الانعكاسات الصادرة منها تكون أكثر كثيراً من تلك الصادرة من الجزيئات صغيرة.

وعلى الرغم من ذلك فإن الطرق الإحصائية (الطرق المباشرة) التى تستخدم فى حالة الجزيئات الصغيرة لا يمكن بصفة عامة استخدامها فى حالة الجزيئات الكبيرة لأن القياسات التى نحصل عليها لشدة الانعكاسات لا تصل لحدود التفريق بين الذرات (atomic resolution) بالإضافة إلى ذلك فإنه يصعب التغلب على مشكلة الأطوال بطريقة پاترسون، حيث إن خريطة المتجهات فى حالة الجزيئات الكبيرة تحتوى على قمم كثيرة (N^2) حيث N هو عدد الذرات.

معظم الجزيئات البيولوجية تم تعيين تركيبها باستخدام طريقة الاستبدال المتشاكل البروتينات والأحماض النووية تتبلور بكميات كبيرة من الماء (٣٠-٩٠٪) فى الوحدة البنائية وبذلك توجد قنوات مائية فى البلورات، وهذه القنوات تعمل كطرق يمكن أن يمر خلالها محاليل من مركبات تحتوى على ذرات ثقيلة يمكن أن تنتشر وتتفاعل مع السلاسل الجانبية على سطح البروتين وإذا اتصلت الذرات الثقيلة بالجزيئات الكبيرة فى أماكن محددة تكون ثابتة هى نفسها من وحدة بنائية لأخرى فإن التغيير فى شدة الانعكاسات نتيجة إضافة هذه الذرات الثقيلة سيظهر فى شكل الحيود. وعلى هذا فإن طريقة الاستبدال المتشاكل يمكن أن تستخدم لاستنباط الأطوار للجزيء الأصى.

إن التشاكل isomorphism بين تركيب الجزيء الكبير الأصى والبلورات التى تتخللها الذرات الثقيلة هى أساس هذه الطريقة فى هذه الحالة يفترض أن ذرات المعدن الثقيل حلت محل مجموعة من الذرات الخفيفة مثل جزيئات بعض المذبيات ولكى تكون الطريقة مؤثرة فإنه يلزم تحضير عدة مشتقات تحتوى على ذرات ثقيلة مختلفة تلتحق بمواقع مختلفة فى البروتين.

وحيث إن قيمة المعامل التركيبى F_p تعتمد على أوضاع وقدرة كل ذرة فى الوحدة البنائية على التشبث وإذا تغيرت إحدى الذرات أو أضيفت ذرة جديدة ولم تحدث تغييراً فى تركيب البلورة فإن قيمة جديدة لمعاملات التركيب F_{PH} نحصل عليها بعملية جمع المتجهات كالاتى:

$$F_{PH} = F_p + F_H$$

حيث تمثل P المركب الأصلي ، H تمثل الذرة التي تم تغييرها (تغيير أو إضافة لذرة ثقيلة على سبيل المثال) PH هو المركب المتشاكل الآخر أى أنه المركب المحتوى على الذرة الثقيلة وكل معامل من معاملى التركيب له زاوية طور وقيمة عددية (سعة) والقيمة العددية لهما يمكن قياسها $|F_P|$ و $|F_{PH}|$ كما يمكن تحديد موقع الذرة الثقيلة من حساب دالة لپاترسون تكون معاملاتها $|F_{PH}| - |F_P|^2$ وتحليل الخرائط الخاصة بها التي تمثل فى هذه الحالة متجهات بين الذرات الثقيلة يمكن منها حساب مواقع الذرات .

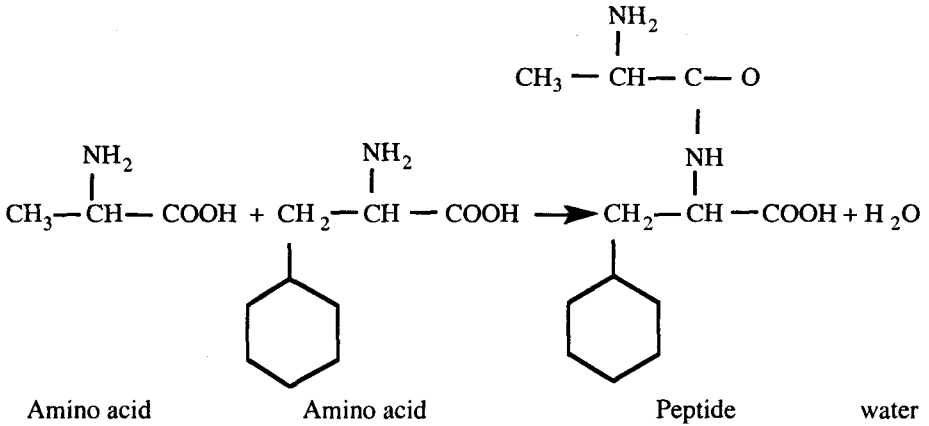
وبالتالى يمكن حساب F_H بكمياتها العددية وأطوارها ويمكن كتابة المعادلة (8-78) كالآتى :

$$F_{PH} - F_P = F_H \quad (8-79)$$

وحيث إن كلا من F_H ، $|F_P|$ ، $|F_{PH}|$ أصبحت كميات معروفة فإنه يمكن البدء فى استنباط زاوية الطور $\alpha(hkl)$ للجزء الأسمى (native) وإذا كان يوجد مشتق واحد يحتوى على ذرة ثقيلة فإنه سيحدث التباس فى تعيين قيمة $\alpha(hkl)$ ؛ ولذلك يلزم وجود مشتقين على الأقل يحتويان على ذرات ثقيلة حتى يمكن تعيين $\alpha(hkl)$ خاصة فى حالة الجزئيات الحيوية التى تتبلور فى مجموعات فراغية لا تحتوى على مراكز تماثل .

٨-٥-٢ تعيين تركيب البروتينات

البروتينات هى أهم مكونات الكائنات الحية؛ فألياف العضلات والجلد والأعصاب والدم مكوونها الرئيسى هو البروتينات، كما أن بعض الهرمونات والإنزيمات هى بروتينات . والبروتينات هى بوليمرات من الأحماض الأمينية متصلة بواسطة روابط بپتيدية . وعلى سبيل المثال :



وأفراد هذه المجموعة من الجزيئات تسمى أيضا بببتيدات أو بوليبيبتيدات والبروتينات تُعرف أيضا بأنها بببتيدات طبيعية تحتوي على أكثر من 50 وحدة من الأحماض الأمينية، ويصل الوزن الجزيئي للبروتينات إلى بضعة آلاف أو أكثر.

تستخدم طريقة الاستبدال المتشاكل في تعيين التركيب للبروتينات وتتلخص الطريقة في الخطوات الآتية:

- ١- تقاس أبعاد الوحدة البنائية وشدة الانعكاسات لبلورة البروتين الأصلي.
- ٢- تحضر مشتقات من البروتين تحتوي على ذرات ثقيلة في مواضع مختلفة في الوحدة البنائية ثم تقاس شدة الانعكاسات لكل مشتق يحتوي على ذرة ثقيلة.
- ٣- تُعين مواضع الذرات الثقيلة من خرائط باترسون للفروق.
- ٤- تُحسن نتائج تعيين مواضع الذرات الثقيلة باستخدام خرائط فورير للفروق.
- ٥- تُعين أطوار الانعكاسات للبروتين الأصلي (البلورة الأم).

٣-٥-٨ تركيب الأحماض النووية: structure of nucleic acid

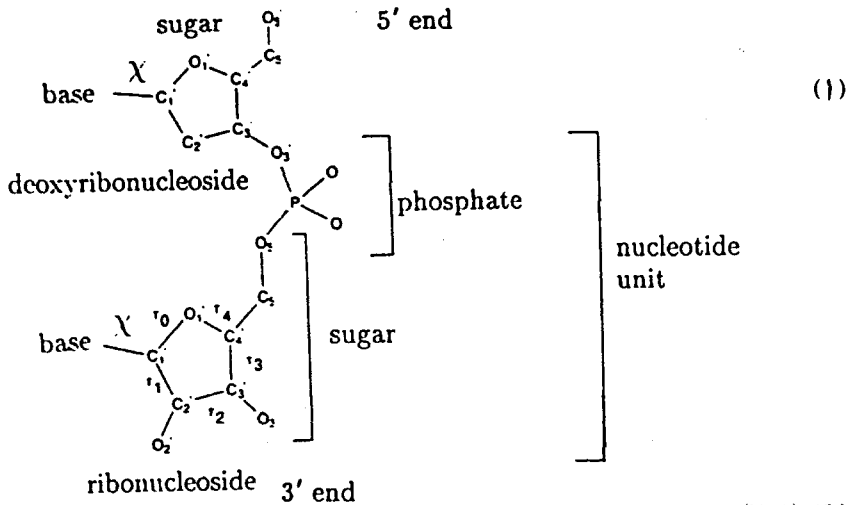
دُرِس شكل الحيوود المتوقع من التركيب الحلزوني نظريا بواسطة كل من: William Cochran, Francis h.c.crick and Vladimir vand وذلك باستخدام

نموذج الحلزون α وهذه الدراسة وضعت الأساس لتفسير شكل الجيود للبروتينات كما أدت على غير المتوقع إلى تفهم تركيب الحمض النووي الذي انتهى بتعيين التركيب الفراغى للحمض DNA (Deoxyribonucleic Acid) بواسطة James d.watson and Frances h.c. Crick من فيلم فوتوغرافى أخذ بواسطة Rosalind Franklin .
النوكليوتيدات والأحماض النووية الموجودة طبيعيا تتكون من ثلاث وحدات :
شكل (٧-٨).

١- سكر يسمى β D-ribose فى المركب فى المركب RNA ويسمى β -d-z-deoxyribose فى المركب DNA وهذا السكر فى حالة حلقة خماسية .

٢- قاعدة حلقة من النوع جوانين (guanine) وأدينين (adenine) سيتوين (cytosine) يوراسيل (uracil) فى حالة RNA أو ثايمين (thymine) فى حالة DNA حيث تحمل القاعدة عند ذرة الكلورين محل السكر .
٣- مجموعة فوسفات :

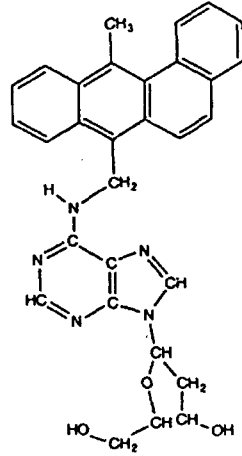
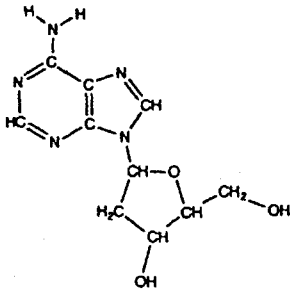
وفى النوكليوتيدات (nucleotides) والنوكليوسيدات (nucleosides) تأخذ القاعدة وضعين حول رابطة الجلايلوزيل تسميان anti ، syn .



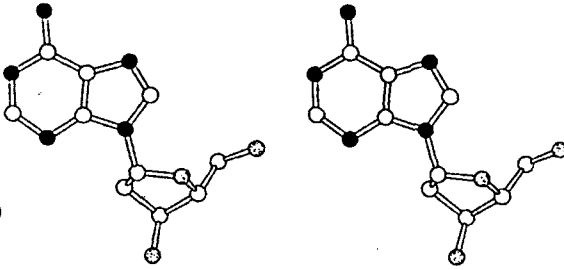
شكل (٧-٨)

١ - وحدة نيوكلوتيد فى DNA

(ب)

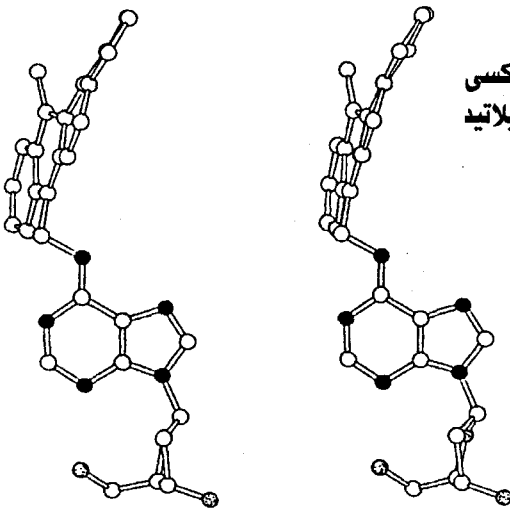


(ج)



anti conformation (stereoview)

(د)



syn conformation (stereoview)

تابع شكل (٧-٨)

ب- المعادلات الكيميائية للمركبين ديوكسي

أدينوزين (إلى اليسار) والكيلاتيد

ديوكسي أدينوزين.

ج- وضعان للقاعدة متعاكسان.

د - وضعان للقاعدة متوافقان.

٦-٨ تحديد أماكن ذرات الأيدروجين: Location of hydrogen atoms

تعيين أماكن ذرات الأيدروجين في خرائط الكثافة الإلكترونية لا يتم بدقة حيث إن القمم الخاصة بها لا تبدو منفصلة عن الذرات المجاورة لها؛ لذا فإن خرائط الكثافة الإلكترونية تحسب باستخدام متسلسلات فوريير التي تكون معاملاتها ΔF بدلا من F_0 حيث ΔF هي الفرق بين معامل التركيب المقاس عمليا وذلك المحسوب من إحصائيات الذرات باستثناء ذرات الأيدروجين.

$$\Delta F = F_0 - F_c \quad (8-80)$$

وهي في هذه الحالة تسمى متسلسلة الفروق لفوريير Difference Fourier .

$$\rho_0 - \rho_c = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \Delta F e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (8-81)$$

وهذه الدالة تمثل الفرق بين الكثافة الإلكترونية الحقيقية وتلك المفترض أنها خاصة بالشكل الذري الذي تم حساب قيم F_c منه ولذلك فإن ذرات الأيدروجين التي لم تدخل في حسابات F_c سيظهر في خريطة ΔF ، ويجب ملاحظة أنه قبل محاولة تعيين مواقع الأيدروجين بهذه الطريقة مراعاة أن كلا من المتغيرات الخاصة بمواقع وذبذبة الذرات (غير ذرات الأيدروجين) التي تدخل في حساب F_c أن تكون قد مرت بمرحلة التدقيق، وأبعد من ذلك فإنه يلزم أن تكون نتائج قياس شدة الانعكاسات دقيقة حتى يمكن تعيين مواقع ذرات الأيدروجين تعيينا صحيحا.

٧-٨ الشكل الهندسي للجزيئات: Moleculen Conformation

نتائج تعيين التركيب البلوري والجزيئي للمواد بالأشعة السينية هي تعيين أبعاد الروابط وزوايا التكافؤ كذلك زوايا اللف وهذه المعلومات تصف تركيب الجزيء في الأبعاد الثلاث وتعبير conformation يعنى الشكل الهندسي الفراغى للجزيء، وهو يختلف عن كلمة Configuration التي تعنى الوضع النسبى للذرات فى الجزيء، فالشكل الهندسى للجزيء يتغير إذا ما حدث لف أو التواء حول رابطة أحادية مثلا ولكن فى هذه الحالة لا يتغير الوضع النسبى للذرات.

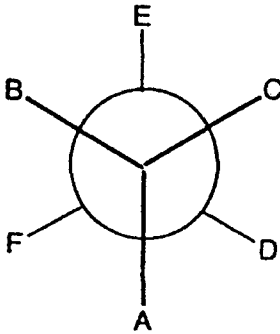
والجزء الذى يحتوى على روابط أحادية عديدة يمكن أن يتغير شكله الهندسى بعملية دوران حول هذه الروابط، ومثل عمليات الدوران هذه يتكرر حدوثها فى الحالة السائلة أو الغازية حيث تكون القوى بين الجزيئات (التي تجعل الجزيئات فى البلورات صلبة) غير موجودة وعمليات الدوران حول الروابط هذه عملية واضحة فى الأشكال المختلفة لنفس الجزيئات فى التركيبات البلورية المختلفة.

والشكل الثابت نسبيا للجزء الذى يكون هو الذى تكون طاقة الوضع له نهاية

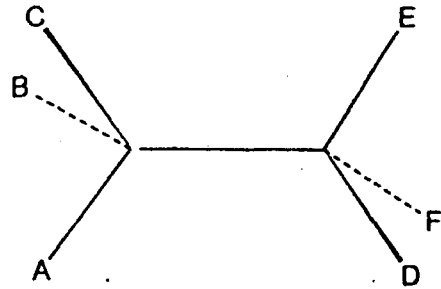
صغرى .

٨-٧-١ زوايا اللي : Torsion Angles

مفهوم زوايا اللي أو زوايا الانحناء أُدخل لوصف العلاقات بين الزوايا حول الروابط الأحادية وكذلك لوصف هندسية الحلقة الكيماوية، فإذا نظر أى شخص مباشرة خلال رابطة بين ذرتين فإنهما يقعان فوق بعضهما البعض كما فى الشكل (٨-٨) وتمثيل هذا بالرسم معروف للعاملين فى مجال الكيمياء العضوية بما يعرف بمسقط نيومان Newman Projection حيث تظهر فى هذا المسقط الذرات القريبة من المشاهد ممثلة بأقطار تبعد عن بعضها البعض بزوايا 120° والذرات البعيدة عن المشاهد تمثل بدائرة لها امتدادات لأقطارها تبعد عن بعضها البعض مسافات متساوية، والروابط للذرات القريبة ترسم بحيث تخترق الدائرة وبهذا يوضح مسقط



Newman projection (ب)



perspective (١)

شكل (٨-٨)

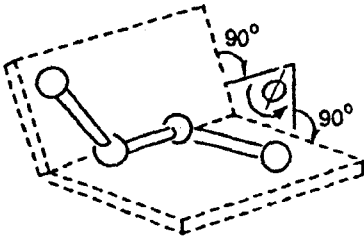
١- رسم منظوري ب- مسقط نيومان

نيومان التفرقة بين الذرات القريبة والبعيدة ونتائج حيود الأشعة السينية يمكن تعطينا قيما دقيقة للزوايا بين هذه الأقطار والطريقة الرياضية لتوصيف الشكل الهندسى Conformation يكون بحساب زوايا اللي حول كل رابطة حيث تقيس زوايا اللي الالتواء الذى يحدث لروابط الذرات المستبدلة Substituted التى تكون مرتبطة بذرة عند طرفيها .

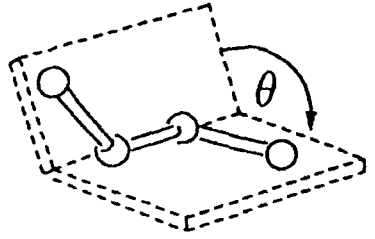
زاوية اللي الموجبة هى الزاوية التى تكون فى اتجاه عقارب الساعة والزاوية السالبة هى التى تكون فى عكس عقارب الساعة .

٢-٧-٨ الزوايا التسطحية : Dihedral angles

إذا أردنا معرفة وضع أو ميل جزيئين أو أكثر بالنسبة لبعضهما البعض فإن الطريقة هى حساب الزاوية بين سطحين يمكن تحديدهما بواسطة بعض الذرات التى تمر بهما . وتعرف الزاوية التسطحية بين سطحين على أنها الزاوية بين العمودين على هاتين السطحين (شكل ٨-٩) .



الزاوية التسطحية
(b) dihedral angle = $180^\circ - \text{torsion angle}$



(a) زاوية اللي (torsion angle)

شكل (٨-٩) زوايا اللي

٨-٨ تعيين الشكل الهندسى للجزيئات نظريا : Conformational analysis

لا شك أن معرفة الشكل الهندسى للجزيئات له أهمية كبيرة حيث إن تركيب الجزيئات غالبا ما يكون له تأثير على نشاطها خاصة الجزيئات الكبيرة فالمركبات العضوية (الطبيعى منها والمحضر معمليا) تعتبر المصدر الرئيسى للعقاقير الطبية medical agents وفى أحوال وجدت علاقة مباشرة بين نشاط المركبات العضوية وتركيبها، وإذا كانت ظاهرة حيود الأشعة السينية تستخدم للوصول لمعرفة التركيب الجزيئى داخل البلورة عمليا فإنه توجد طرق أخرى لمحاولة معرفة التركيب للجزيء فى حالته الحرة المفردة، وهذا ما يعرف بـ conformational analysis وهذه طريقة نظرية للتنبؤ بمعرفة التركيب الهندسى للجزيء عن طريق إيجاد ذلك التركيب الذى تكون طاقته نهاية صغرى حيث إن المواد فى الطبيعة تفضل ذلك التركيب الذى تكون طاقته أقل ما يمكن .

غالبا ما يستخدم بنجاح نموذج ميكانيكى classical mechanical model لحساب الشكل الهندسى للجزيء وتبعاً لهذا النموذج يكون الشكل المفضل هو نتيجة اختيار الوضع الذى يكون وسطا نتيجة محاولة الذرات غير المرتبطة بروابط كيميائية أن تتعد عن بعضها البعض، وفى نفس الوقت محاولة زوايا التكافؤ أن تصل للقيمة المثلى . فكل زاوية تكافؤ يفترض أن تكون مرنة . وكل التفاعلات بين الذرات غير المرتبطة بروابط كيميائية تكون نتيجة الجهود التى تعتمد فقط على الأبعاد بين الذرات .

٨-٨-١ الميكانيكا الجزيئية Molecular Mechanics

الميكانيكا الجزيئية هى طريقة لحساب الشكل الهندسى المتزن وكذلك بعض الخواص للحالة السفلى (الدنيا) للجزيئات ground state باستخدام نموذج ميكانيكى كلاسيكى صرف purely classical mechanical فالجزيء يعامل على أنه مجموعة من الذرات مرتبطة مع بعضها بلوالب مرنة elastic springs كما أن الأبعاد بين الذرات وزوايا التكافؤ وكذلك زوايا اللف والأبعاد بين الذرات غير المرتبطة بروابط كيميائية تعطى قيما للاتزان الطبيعى، وكل إزاحة قيمتها من القيمة الطبيعية يصاحبها قوة معاكسة restoring force تتناسب مع الإزاحة نفسها .

$$F = - k \Delta x$$

(8-82)

وكذلك طاقة تتناسب مع مربعها ..

$$E = k (\Delta x)^2 / 2 \quad (8-83)$$

والميكانيكا الجزيئية هي بالتأكيد محاولة لتحديد قيم لكل قيم الاتزان الطبيعي وكذلك ثوابت القوى k حيث تعرف المجموعة الكاملة لهذه الثوابت بمجال القوى Force field ومعرفة هذه القيم يمكننا من حساب سطح طاقة الوضع لحركة الذرات داخل الجزيئات، والطاقة المحسوبة تفترض معنى طاقة التشوه steric energy على أنها طاقة الابتعاد عن شكل معين للجزء بالنسبة للشكل الهندسى المترن.

قيم المتغيرات التي تُعرَّفُ مجال القوى يتم الحصول عليها تجريبيا (empirical) بمقارنة الشكل الهندسى العملى والنظري، كما أن خواص أخرى يمكن معرفتها أو تحديدها، و غالبا ما تكون هي المحتوى الحرارى (حرارة التكوين) وكذلك تردد الذبذبة الحرارية.

وبصفة خاصة فإن مجال القوى الذى يمكن منه حساب كل من الشكل الهندسى والتردد يسمى المجال الثابت أو المتماسك consistent field والنقطة الأساسية تكون هي المقدرة على حساب خواص عدد كبير من الجزيئات المختلفة باستخدام أقل عدد ممكن من الثوابت التى يمكن تحويلها من جزىء إلى آخر. الآن توجد برامج كثيرة على الحاسب الآلى لحساب الميكانيكا الجزيئية والطاقة الكلية E تحسب على أنها مجموعة مساهمات مختلفة هي:

$$E_{\text{pot}} = E_{\text{bnd}} + E_{\text{ang}} + E_{\text{tor}} + E_{\text{VDW}} + E_{\text{elc}} \quad (8-84)$$

٢-٨-٨ تفاعلات الذرات المترابطة: Interaction of Bonded Atoms

تمثل القيمة E_{bnd} الطاقة اللازمة لشد أو ضغط الرابطة بين ذرتين، فالرابطة بين ذرتين يمكن اعتبارها مشابهة للزنبرك حيث تكون الطاقة اللازمة لشد الرابطة أو ضغطها ممثلة تقريبا بجهد هوك للزنبرك المثالى (Hookian potential).

$$E_{\text{bnd}} = \sum_{\text{bnd}} k_r (r - r_0)^2 \quad (8-85)$$

حيث r_0 هو طول الاتزان للزنبرك ، k هي ثابت الشد للزنبرك ، r هي المسافة بين الذرتين .

أما E_{ang} فهي الطاقة اللازمة لثنى أو انحناء الرابطة من وضعها المترن θ_0 وهذا النظام يمكن أيضا تشييهه بنموذج الزنبرك، والطاقة أيضا يعبر عنها بجهد هوك Hookian potential بالنسبة للزاوية . .

$$E_{ang} = \sum_{ang} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (8-86)$$

حيث k_{θ} هي ثابت قوة الثنى ، θ هي الزاوية بين الرابطين .

٨-٨-٣ تفاعلات الذرات غير المترابطة: Non bond interaction

١- تفاعلات فان درفال : Van der Waals interaction

وهي التفاعلات المسئولة عن تسييل الغازات غير المستقطبة non-polar gases مثل الأوكسجين والنروجين وهي أيضا التي تحكم طاقة التفاعلات للذرات غير المرتبطة داخل الجزيئات . وهذه التفاعلات هي غالبا أهم المعاملات التي تحدد الشكل الهندسى العام للجزيئات، ومثل هذه التفاعلات هي من الأهمية القصوى فى تعيين التركيب ثلاثى الأبعاد لكثير من الجزيئات البيولوجية خاصة البروتينات .

يوضح الشكل العلاقة بين طاقة فان درفال والمسافة بين ذرتين من الأيدروجين فعندما تكون المسافة بين الذرتين كبيرة توجد قوى تجاذب وعندما تقترب الذرتان من بعضهما البعض تكون هناك قوى تنافر، ومع أنه توجد قوى تجاذب وتنافر فى نفس الوقت إلا أن قوى التنافر تكون هى الأهم فى تعيين شكل الجزيء ويعتبر نصف قطر فان درفال Van derwaals radius هو مقياس لحجم الذرة والمسافة التى تعطى أقل قيمة للطاقة بين ذرتين هى مجموع أنصاف قطرى فان درفال، والنهاية الصغرى فى شكل (٨-١٠) تمثل هذه النقطة والتفاعل بين ذرتين بينهما مسافة أكبر من تلك المقابلة للطاقة السفلى يتحكم فيها قوى الجذب بين الذرات (أى أنها تكون نتيجة لقوى تجاذب بين الذرات) وعند مسافات أقل من مسافة النهاية الصغرى للطاقة تكون قوى التنافر هى السائدة .

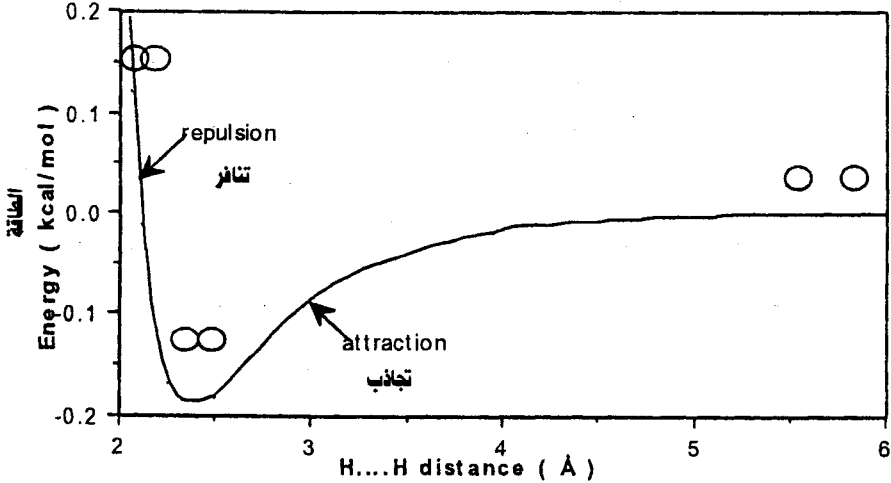
معادلة طاقة فان درفال هي:

$$E_{vdw} = \sum_{i \neq j} \left[\frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] \quad (8-87)$$

حيث A ، B هي ثوابت تعتمد على الذرتين، r_{ij} هي المسافة بالانجستروم التي تفصل بينهما، وهذه المعادلة تسمى أيضا معادلة جهد ليناردجونز. وحيث إنه بالتعريف تكون الطاقة السفلى هي المفضلة فإن $-A/r^6$ هو الجزء الخاص بالتجاذب، B/r^{12} هو الجزء الخاص بالتنافر.

تفاعل فان درفال

Van der Waals Interaction for H.....H



شكل (٨-١٠)

تفاعلات فان درفال بين ذرتين من الايدروجين في جزئ

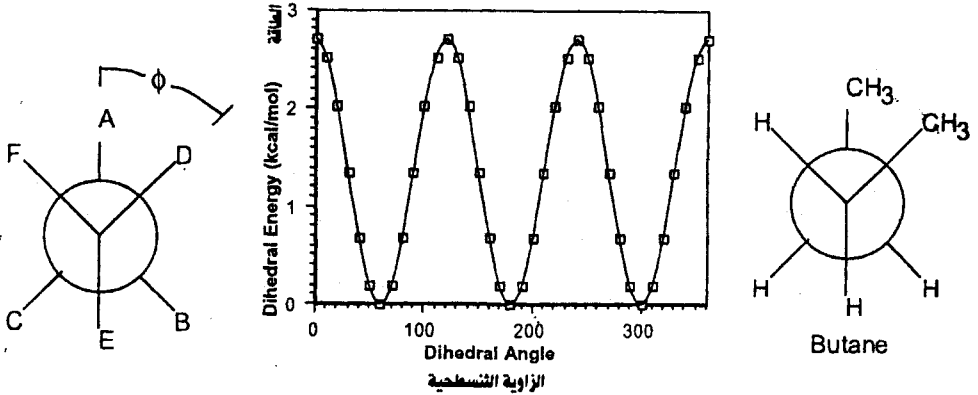
ب- تفاعل زوايا اللي: Torsional interaction

E_{tor} هي الطاقة اللازمة لللي حول الرابطة، ومثل هذه الطاقة لها أهمية فقط في حالة الروابط الأحادية لأن الروابط الثنائية والثلاثية تكون من الصلابة بحيث لا تسمح بالدوران والطاقة لمثل هذه التفاعلات تعطى بالمعادلة:

$$E_{tor} = \frac{1}{2} k_{tor,1}(1-\cos\phi) + \frac{1}{2} k_{tor,2}(1-\cos2\phi) + \frac{1}{2} k_{tor,3}(1-\cos3\phi) \quad (8-88)$$

الزاوية ϕ هي الزاوية التسطحية dihedral angle حول الرابطة $k_{tor,1}$, $k_{tor,2}$, $k_{tor,3}$ هي ثوابت .

وبعض المؤلفين يعتبرون أن طاقة اللي ما هي إلا طاقة تنافر الروابط التي تربط مجموعة من الذرات حول رابطة مركزية شكل (٨-١١).



شكل (٨-١١)
تفاعلات زوايا اللي

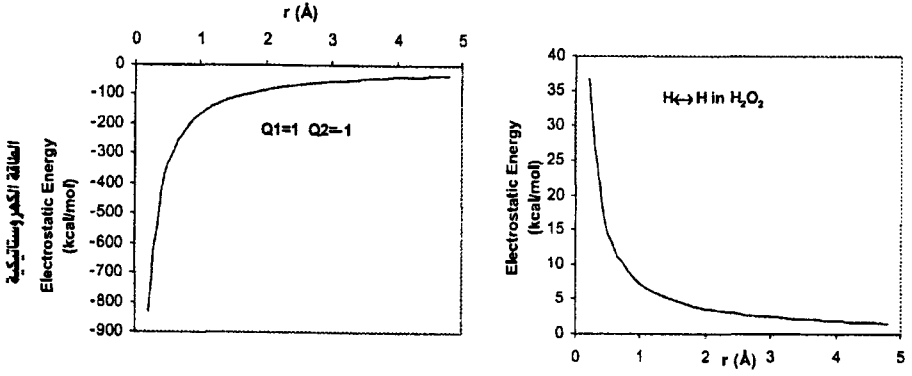
ج- التفاعلات الكهروستاتيكية : Electrostatic Interaction

إذا كانت الروابط في جزيء ما روابط قطبية فإن جزءاً من الشحنات يبقى على الذرات ويمثل التفاعل بين الذرات بدالة جهود كولومية Columbic potential

$$E_{qq,ij} = \frac{k Q_i Q_j}{4\pi \epsilon r_{ij}} \quad (8-89)$$

حيث Q_i ، Q_j هي شحنات جزيئية للذرات i ، j التي تبعد عن بعضها مسافة r_{ij} ، ϵ هو ثابت العزل الجزيئي (عادة تكون قيمته تساوى 1.0) أما قيمه K فهي تساوى 2086.4 إذا كانت النتيجة بوحدات kcal/ mob والشحنات المتشابهة تزيد من كمية الطاقة، أما الشحنات ذات الإشارات المختلفة فإنها تقلل من قيمة الطاقة. ويوضح شكل (٨-١٢). جهود كولوم لوحدات من الشحنات المختلفة والمتماثلة..

كل التفاعلات السابقة تكون ما يسمى بمجال القوى Force field .



شكل (٨-١٢)

أ- قوى تجاذب كولوم بين شحنة موجبة وسالبة
ب- قوى تنافر كولوم بين ذرتي (إيدروجين في H_2O_2)



التعبئة فى البلورات

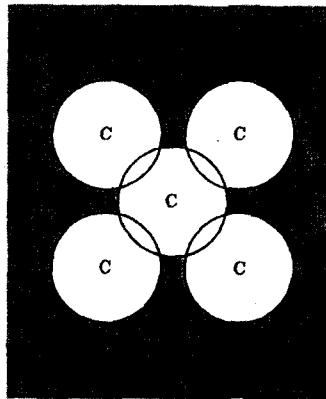
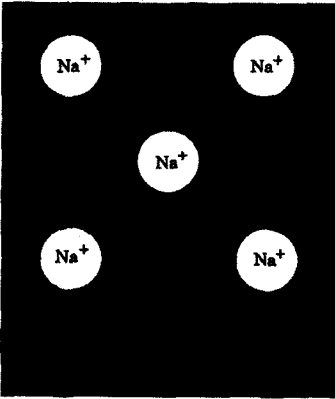
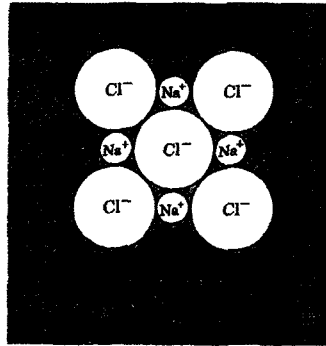
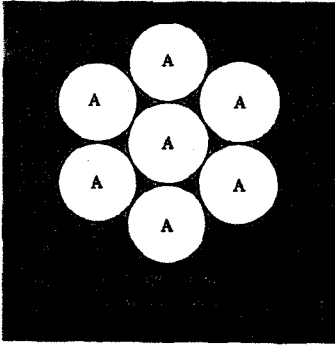
من الطبيعى أن يتساءل الدارس لعلم البلورات عن القوى التى تمسك بأجزاء البلورة من ذرات وجزيئات معا لكى تتخذ الأشكال التى مررنا بها. وقد تأكد أن القوى الكهروستاتيكية الجاذبة بين الشحنات الكهربية السالبة للإلكترونات والشحنات الموجبة للنوى هى المسئولة الأولى عن تماسك المواد الصلبة. أما القوى المغناطيسية فهى ذات أثر ضعيف فى تماسك البلورات كما أن قوى الجذب العام فتكاد تكون مهملة تماما.

وتتيح لنا معرفة توزيع الشحنات وسرعاتها داخل البلورة من أن تحسب طاقة ترابط البلورة؛ ولذلك من الواجب التعرف على المصطلحات المستخدمة فى تصنيف أنواع الطاقة، فهناك طاقة التبادل وقوى فان درفال وطاقة الاستقرار الرنينى والروابط التساهمية.

ويراعى عند معالجة ربط الذرات معا فى بلورة من خلال التجاذب الكهروستاتيكى بين إلكترونات التكافؤ وقلوب الأيونات ما يلى:

١- أن تكون قلوب الأيونات الموجبة بعيدة عن بعضها البعض حتى يكون التنافر الكولومى بين الشحنات المتشابهة أقل ما يمكن.

- ٢- أن تظل إلكترونات التكافؤ بعيدة عن بعضها البعض .
 ٣- أن تكون إلكترونات التكافؤ قريبة من الأيونات الموجبة حتى يكون التجاذب الكولومى بين الشحنات المختلفة أكبر ما يمكن .
 ٤- قد تؤدي النقاط الثلاث الأولى إلى خفض طاقة وضع المجموعة ولكنها لا يجب أن تتم بحيث تزيد طاقة حركة المجموعة بشكل كبير .



شكل (٩-١)

الانواع الرئيسية لقوى الترابط فى البلورات

- ١- بلورات الأرجون (قوى فان ديرفال) ب- كلوريد الصوديوم (روابط أيونية)
 ج- فلز الصوديوم (روابط فلزية) د- الألماس (روابط تساهمية)

وعلينا
 عند مناقشة
 مسألة
 التماسك أن
 تقارن بين
 الطاقة الكلية
 للبلورة
 الصلبة، أى
 مجموع
 طاقتى الحركة
 والوضع، مع
 طاقة نفس
 عدد الذرات
 المتعادلة التى
 تفصلها عن
 بعضها البعض
 مسافات لا
 نهائية، بحيث

لا تكون البلورة مستقرة إلا إذا كانت طاقتها الكلية أدنى من الطاقة الكلية للذرات أو الجزيئات الحرة. ويطلق على الفرق بين طاقة الذرات الحرة وطاقة البلورة مصطلح طاقة التماسك وقد وجد أن بلورات الغازات الحاملة ذات ترابط واهن للغاية، أما

بلورات الفلزات القلوية فتمتع بقيمة متوسطة لطاقة التماسك والفلزات الانتقالية ذات ترابط قوى ومثلها في ذلك المركبات الأيونية. ويمثل الشكل (٩-١) الأنواع الرئيسية لقوى الترابط في البلورات.

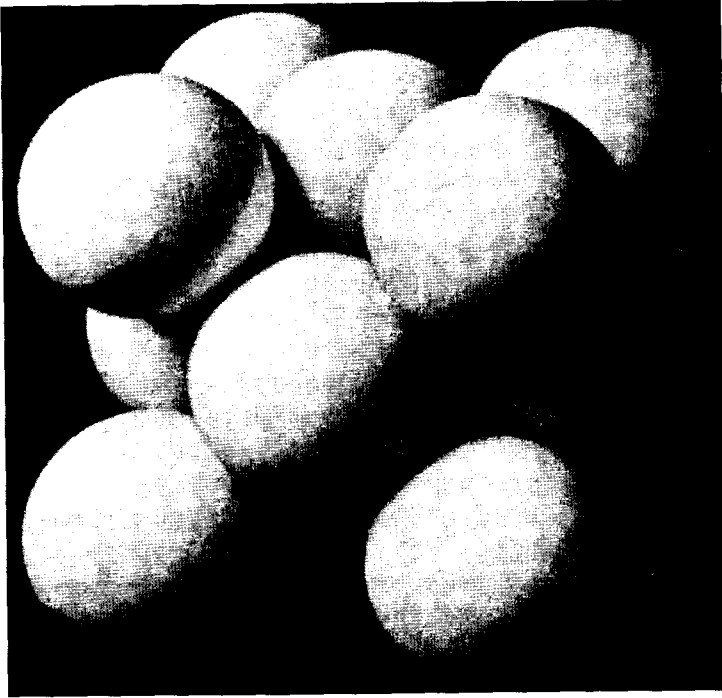
٩-١ بلورات الغازات الخاملة:

تعتبر بلورات الغازات الخاملة من أبسط أنواع البلورات المعروفة ويخلص الجدول (٢-١) خواص تلك البلورات عند درجة حرارة الصفر المطلق. وهي بلورات شفافة وعازلة وروابطها واهية، كما أن درجات انصهارها منخفضة للغاية. وتتكون من ذرات ذات طاقات تأين مرتفعة جدا.

جدول (٩-١)
خواص بلورات الغازات الخاملة

	المسافة إلى أقرب جار in Å	طاقة التماسك		درجة الانصهار K	جهد التأين لذرة حرة e V	بارامترات جهد ليونارد-جونز	
		k J/mole	e V/atom			ϵ , in 10^{16} erg	σ , in Å
He		سائل عند ضغط صفري (liquid at zero pressure)			24.58	14	2.56
Ne	3.13	1.88	0.02	24	21.56	50	2.67
Ar	3.76	7.74	0.080	84	15.67	167	3.40
Kr	4.01	11.2	0.116	117	14.00	225	3.65
Xe	4.35	16.0	0.17	161	12.13	320	3.98

وذرات هذه الغازات لها قشرات إلكترونية خارجية ممتلئة تماما، كما أن توزيع الشحنات الإلكترونية في الذرات الحرة كروى التماثل. وعند تكون بلورة من تلك الذرات فإن الأخيرة تتراص بشكل متلاصق إلى أقصى حد؛ ولذا تكون البلورات من النوع المكعبي متلاحم التراص (مكعبي متمركز الأوجه FCC) (الشكل ٩-٢). على أن نظيرى الهليوم He^3 ، He^4 لا يتجمدان مطلقا حين يكون الضغط الواقع عليهما صفرا حتى ولو انخفضت درجة الحرارة إلى قرب الصفر المطلق. وهنا يبرز سؤال حول ما الذي يجعل بلورة الغاز الخامل تتماسك. اعتبر أن لدينا ذرتين من غاز خامل تفصلهما مسافة مقدارها R، أكبر من نصف قطر أى ذرة. ولما كانت



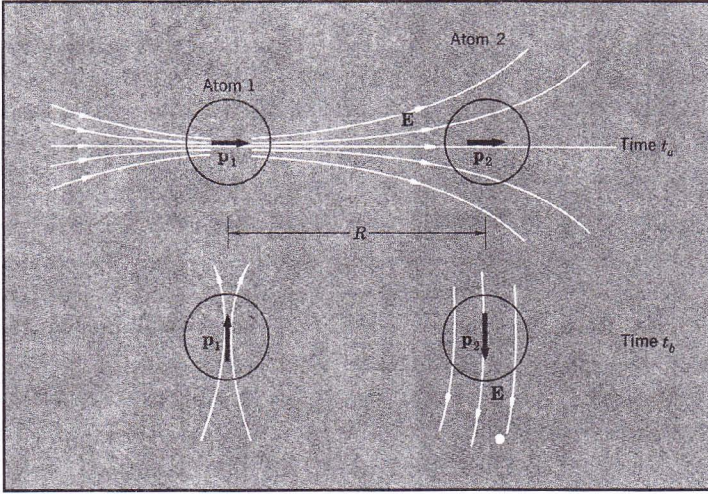
شكل (٢-٩)

التركيب البلورى للغازات الثابتة Ne . Ar . Kr . Xe
وهو مكعبى متلاصق الرص FCC

الإلكترونات الخارجية فى حالة حركة دائبة حول النواة حتى فى أدنى الحالات الإلكترونية لذلك يكون هناك احتمال لوجود عزم ثنائى قطب كهبرى نتيجة لهذه الحركة. فإذا كان عزم ثنائى القطب اللحظى هو P_1 فإنه ينشئ مجالاً كهربائياً شدته $E = \frac{2P_1}{R^3}$ (انظر الشكل ٩-٣) عند مركز الذرة الثانية التى تبعد مسافة مقدارها R عن الذرة الأولى، وهذا المجال نفسه ينشئ عزم ثنائى القطب لحظياً هو $P_2 = \alpha E = \frac{2\alpha P_1}{R^3}$ عند الذرة الثانية، و α هى الاستقطابية الإلكترونية (وهى عزم ثنائى القطب لوحدة شدة المجال الكهربائى).

وتكون طاقة التفاعل بين العزمين \vec{P}_1 ، \vec{P}_2 اللذين تفصلهما مسافة R هى:

$$U(R) = \frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2}{R^3} - \frac{(\vec{P}_1 \cdot \vec{R})(\vec{P}_2 \cdot \vec{R})}{R^5} \quad (9-1)$$



شكل (٩-٣)

مصدر قوى فان درفال. ثنائى القطب الاول له عزم مقداره P_1 ينشأ عنه مجال كهربائى E يؤثر على الذرة 2، فتكتسب عزمًا مقداره P_2 . ويكون التفاعل بين الذرتين موجبا دائما ويزداد عند اقتراب الذرتين من بعضهما البعض

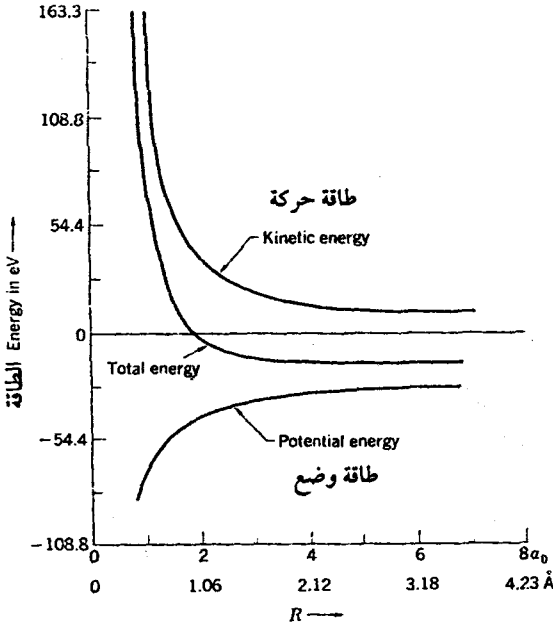
وحيث إن العزوم فى حالة تفاعل «فان درفال» متوازية فإن طاقة وضع تلك العزوم هى:

$$U(R) = -\frac{2P_1P_2}{R^3} = -\frac{4 \alpha P_1^2}{R^6} \quad (9-2)$$

$$= -\frac{C}{R^6}$$

حيث C مقدار ثابت. وتشير الإشارة السالبة إلى أن التفاعل بينهما من النوع التجاذبى ويسمى تفاعل «فان درفال» أو تفاعل «لندن» أو تفاعل ثنائى قطب مع ثنائى قطب مستحث. وهذا هو التفاعل التجاذبى الأساسى فى بلورات الغازات الحاملة وبلورات العديد من المواد العضوية.

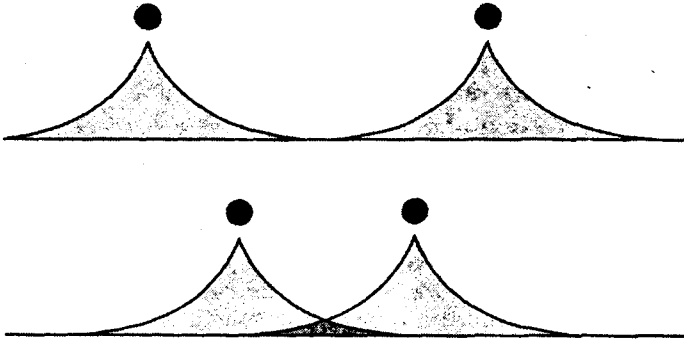
على أن هذا التفاعل يقابله تفاعل تنافرى. ولو تخيلنا أن التوزيع الإلكتروني لذرة ما قد أقحم داخل حيز كروى جامد، لأخذت طاقة الحركة الإلكترونية فى



شكل (٤-٩)

طاقة الحركة وطاقة الوضع والطاقة الكلية لذرة هيدروجين
داخل حيز كروي جامد نصف قطره R . تزداد الطاقة الكلية كلما
قل نصف قطر الحيز

الارتفاع (الشكل ٩-٤).
وتعمل هذه الزيادة كقوة تنافر
تقاوم الانضغاط. وإلى جانب
هذا فهناك سبب آخر للتنافر
وهو تراكب التوزيعين
الإلكترونيين للذرتين. وكلما
زاد تقارب الذرتين، تراكبت
شحنتاهما تدريجياً مما يؤدي
إلى تغير الطاقة الكهروستاتيكية
للمجموعة. وعندما تصبح
المسافة الفاصلة بينهما ضئيلة بما
فيه الكفاية فإن طاقة
التراكب تصبح تنافرية تماماً
(الشكل ٩-٥).



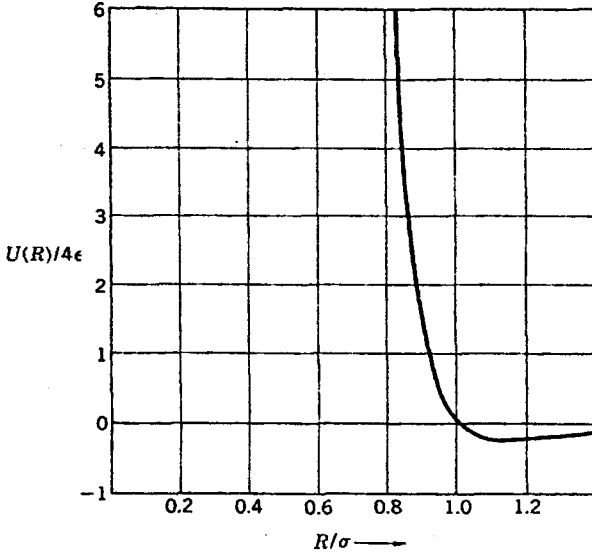
شكل (٥-٩)

يتراكب توزيع الشحنة لكل من الذرتين عند اقترابهما من
بعضهما البعض. وتشير الدوائر المصمتة إلى النوى

وتشير الحسابات النظرية للغازات الحاملة إلى أن جهد التنافر قد يأخذ الصورة؛ $\frac{B}{R^{12}}$ ، حيث B مقدار ثابت موجب، وعلى ذلك، فإن طاقة الوضع الكلية لذرتين تفصلهما مسافة R تصبح . .

$$U(R) = \frac{B}{R^{12}} - \frac{C}{R^6} \quad (9-3)$$

ويطلق على هذا المقدار -أحيانا- جهد «لينارد- جونز» ويمثل بيانيا كما في شكل (٦-٩).

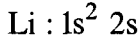
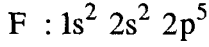


شكل (٦-٩)
تمثيل بياني لجهد لينارد- جونز
(المعادلة 9-3) والذي يصف
التفاعل بين ذرتي غاز خامل

٢-٩ البلورات الأيونية:

تتكون البلورات الأيونية من أيونات سالبة وأخرى موجبة. ويتم ترتيب الأيونات بحيث يكون تجاذب الأيونات مختلفة الشحنة أقوى من تنافر الأيونات متشابهة الشحنة. والرابطة الأيونية هي ما ينشأ عن التفاعل الكهروستاتيكي بين الأيونات مختلفة الشحنة، ومن أشهر أمثلة هذه البلورات: كلوريد الصوديوم وكلوريد السيزيوم اللذان جاء ذكرهما من قبل.

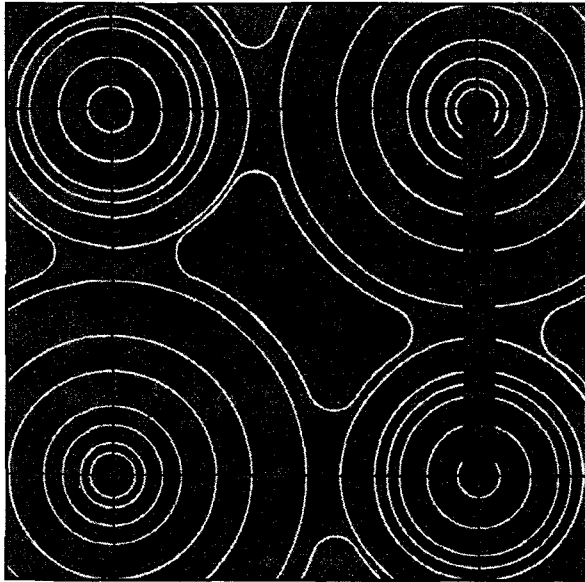
ويمكننا -على وجه العموم- اعتبار كل الأيونات داخل بلورة مكعبية بسيطة بأنها ذات قشرات إلكترونية مغلقة (مكتملة) كما في ذرات الغازات الخاملة. وعلى ذلك تكون الذرات المتعادلة في حالة فلوريد الليثيوم LiF -مثلا- ذات هيئة إلكترونية على النحو التالي:



أما الأيونان وحيدا الشحنة فيكونان كما يلي:

$F^- : 1s^2 2s^2 2p^6$, $Li^+ : 1s^2$ وهما في هذه الحالة شبيهان بذرتي الهليوم والنيون على الترتيب.

علينا -إذن- أن نتوقع توزيعا كروي التماثل للشحنة حول كل أيون في بلورة أيونية، وقد يكون هناك بعض التشوه في منطقة تماس الذرات المتجاورة، كما تؤكد من دراسات الأشعة السينية للتوزيع الإلكتروني (الشكل ٧-٩).



شكل (٧-٩)

توزيع كثافة الإلكترونات في المستوى القاعدي
لبلورة كلوريد الصوديوم

٩-٢-١ طاقة الشبكة فى البلورات الأيونية:

من المعروف أن قوى التجاذب بين أيونين مختلفى الشحنة ($\pm q$) هى $\frac{q}{r^2}$ ، أما إذا كان الأيونان متفقين فى الشحنة فالقوى بينهما تنافرية وهى $\frac{q}{r^2} +$ ، إذا كانت المسافة بينهما هى r . وعندما تنتظم الأيونات فى تركيب بلورى ما ، فإن ذلك يكون عندما يتوازن أقوى تجاذب مع قوى التنافر التى تتجلى عند مسافات صغيرة بين قلبى الأيونين . أما إسهام قوى «فان درفال» فى طاقة التماسك داخل البلورة الأيونية فيكون ضئيلا ولا يتجاوز من 1 إلى 2 فى المائة . أما الإسهام الرئيسى فى طاقة الترابط للبلورات فيكون كهروستاتيكية وتسمى الطاقة عندئذ «طاقة ماديلونج» .

هب أن لدينا أيونين ونرمز لهما بالرمزين i و j ، وأن طاقة التفاعل بينهما هى U_{ij} . وتكون مجموع الطاقات U_i التى يشترك فيها الأيون (i) هى :

$$U_i = \sum_j U_{ij} \quad (9-4)$$

حيث يضم المجموع \sum كل الأيونات فيما عدا الحالة $i = j$ وإذا افترضنا أن U_{ij} هى مجموع جهد تنافرى لمجال مركزى على الصورة $\exp\left(\frac{-r}{\rho}\right)$ ، حيث λ ، ρ ، بارامترات تجريبية مضافا إليه جهد كولومى هو $\frac{\pm q^2}{r}$ ، أى أن :

$$U_{ij} = \lambda \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) \pm \frac{q^2}{r} \quad (9-5)$$

حيث تؤخذ الإشارة الموجبة (+) فى حالة الشحنات المتشابهة والإشارة السالبة (-) للشحنات المختلفة . ويصف الحد التنافرى حقيقة أن القشرات الإلكترونية تتصرف كما لو كانت كيانات صلبة متماسكة ، وأن كل أيون يقاوم التوزيعات الإلكترونية للأيونات المجاورة . وتعتبر الشدة λ والمدى ρ من الثوابت التى يتم تعيينها من ثوابت الشبكة وقيم الانضغاطية . ويلاحظ أننا قد استخدمنا الصيغة الأسية للتنافر بدلا من صيغة R^{-12} التى استخدمت من قبل فى حالة الغازات الحاملة . وذلك لسهولة التعبير بها عن التنافر .

وستتناول بلورة كلوريد الصوديوم كمثال، وإذا تغاضينا عن تأثيرات السطح فإن الطاقة الكلية للشبيكة U_{tot} لبلورة مكونة من N جزيء أو $2N$ أيون، فإن:

$$U_{\text{tot}} = N U_i \quad (9-6)$$

حيث U_i هي الكمية المعروفة في المعادلة (9-4) وقد استخدمنا N بدلا من $2N$ لأننا لا بد وأن نعد كل زوج من التفاعلات مرة واحدة (أو كل رابطة مرة واحدة). أما الطاقة الكلية في (9-6) فهي الطاقة اللازمة لتفتت البلورة إلى أيونات منفردة يبعد بعضها عن البعض مسافات لا نهائية.

ومن المناسب هنا أن نُعرِّف كميات جديدة هي p_{ij} بحيث $r_{ij} = p_{ij} R$ ، حيث R هي المسافة بين أقرب الجيران في البلورة وعلى هذا:

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda e^{-R/\rho} - q^2/R & \text{لأقرب الجيران} \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} q^2/R & \text{لباقى الجيران} \end{cases} \quad (9-7)$$

ومن ثم ..

$$U_{\text{tot}} = N U_i = N \left(z \lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha}{R} q^2 \right) \quad (9-8)$$

حيث z هو عدد أقرب الجيران من أى أيون، أما ..

$$\alpha = \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}} \equiv \text{ثابت ماديلونج} \quad (9-9)$$

ولا بد أن يشمل المجموع إسهام أقرب الجيران وهو العدد z . أما الرمز (\pm) فسيأتى ذكره بعد قليل. وتعتبر قيمة ثابت ماديلونج على جانب كبير من الأهمية في نظرية البلورات الأيونية.

وعند حدوث اتزان فإن المسافة بين الذرات يمكن تحديدها من الشرط الآتى :

$$\text{بحيث } \frac{d U_{\text{tot}}}{d R} = 0$$

$$\text{أو } N \frac{d U_i}{d R} = - \frac{N z \lambda}{\rho} e^{-R/\rho} + \frac{N \alpha q^2}{R^2} = 0 \quad (9-10)$$

$$R_0^2 e^{-R_0/\rho} = \frac{\rho \alpha q^2}{z \lambda} \quad (9-11)$$

والمعادلة الأخيرة هي التى تعطى مسافة الاتزان R_0 عندما تكون الثوابت ρ ، λ لقوى التنافر معروفة. يلاحظ أن المعادلات السابقة قد تم اشتقاقها على وحدات CGS ، أما إذا أردنا التحويل إلى وحدات SI فعلينا وضع $\frac{q^2}{4 \pi \epsilon_0}$ بدلا من q^2 .

وفى بلورة مكونة من $2N$ أيون موزعة على مواقع محددة بمسافات الاتزان R_0 ، فإن الطاقة الكلية للشبكة تصبح -طبقا للمعادلتين (9-8) ، (9-11) - كما يلي :

$$U_{\text{tot}} = \frac{-N \alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right) \quad (9-12)$$

ويعرف المقدار $\left(- \frac{N \alpha q^2}{R_0} \right)$ بطاقة ماديلونج ، حيث تقترب قيمة ρ من $0.1 R_0$ ؛ أى أن طاقة التماسك يحكمها إسهام ماديلونج. وكلما كانت قيمة $\frac{\rho}{R_0}$ صغيرة ، كان تغير قوى التنافر حادا وكانت القوى ذات مدى قصير جدا .

وفيما يلي بعض القيم النموذجية لثابت ماديلونج لبعض البلورات الأيونية الشائعة. وقد حسبت على أساس أن الشحنات أحادية ومنسوبة إلى مسافة أقرب الجيران :

α	التركيب
1.7476	كلوريد الصوديوم Na Cl
1.7627	كلوريد السيزيوم $C_s Cl$
1.6381	كبريتيد الزنك Zn S

٣-٩ البلورات التساهمية

تعتبر الرابطة التساهمية هي الرابطة التقليدية بين زوج من الإلكترونات أو ما تسمى الرابطة متجانسة القطبية في مجال الكيمياء وخاصة الكيمياء العضوية. وهي رابطة قوية: إذ تبلغ طاقة التماسك في رابطة بين ذرتي كربون في بلورة ألماس نحو 7.3 eV بالنسبة لذرتين متعادلتين ومنفصلتين. وتقارب هذه القيمة نظيرتها في البلورات الأيونية على الرغم من أن الرابطة التساهمية تقوم بين الذرات المتعادلة ويكون لها خواص اتجاهية قوية. ويذكر أن الكربون والسليكون والجرمانيوم تتخذ تركيب الألماس، أي أن كل ذرة ترتبط مع أربعة من أقرب الجيران، بحيث تكون الزوايا المحددة للمجسم هي من نوع زوايا الشكل رباعي الأوجه، على الرغم من أن هذا الترتيب يؤدي إلى إشغال منخفض للحيز المتاح، فالكرات في تركيب الألماس تملأ نحو 0.34 من الحيز، مقارنة بنحو 0.74 في حالة التركيب متلاصق الرص. وتسمح الرابطة رباعية الأوجه بوجود أربعة جيران، في حين يسمح التركيب متلاصق الرص بوجود اثني عشر من أقرب الجيران.

تتكون الرابطة التساهمية -عادة- من إلكترونين، واحد من كل ذرة من الذرتين المشتركتين في الرابطة. ويميل هذان الإلكترونان إلى احتلال مواقع في المنطقة الواقعة بين الذرتين اللتين تصل الرابطة بينهما. ويكون لفا إلكترونين الرابطة متوازيين ومتضادين.

وهناك عدد كبير من البلورات التي يتراوح الترابط بين ذراتها بين الأيوني والتساهمي، ولذا كان من الأهمية تحديد مدى «أيونية» الرابطة وهذا ما يبينه الجدول (٩-٢)، حيث تصل نسبة الأيونية إلى نحو 96% في فلوريد الروبيديوم Rb F و 18% في كربيد السليكون Si C .

ويعتبر الترابط القائم في جزيء الهيدروجين H_2 مثالا بسيطا على الرابطة التساهمية. ويكون الترابط أقوى ما يمكن عندما يكون اللتان الإلكترونيان متوازيين ومتضادين.

جدول (٩-٢)
نسبة الطبيعة الايونية فى روابط
البلورات الثنائية

البلورة Crysta	النسبة الايونية Fractional ionic character	البلورة Crysta	النسبة الايونية Fractional ionic character
Si	0.00	CuCl	0.75
SiC	0.18	CuBr	0.74
Ge	0.00	AgCl	0.86
ZnO	0.62	AgBr	0.85
ZnS	0.62	AgI	0.77
ZnSe	0.63	MgO	0.84
ZnTe	0.61	MgS	0.79
CdO	0.79	MgSe	0.79
CdS	0.69	LiF	0.92
CdSe	0.70	NaCl	0.94
CdTe	0.67	RbF	0.96
InP	0.44		
InAs	0.35		
InSb	0.32		
GaAs	0.32		
GaSb	0.26		

٩-٤ البلورات الفلزية:

تتميز الفلزات - كما هو معروف - بارتفاع قيم التوصيل الكهربائي بها نتيجة لكبر عدد الإلكترونات القادرة على الحركة بحرية تحت تأثير المجال الكهربائي، حيث يتراوح عددها بين إلكترونين واثنتين لكل ذرة. وهذه الإلكترونات هي ما تعرف بالإلكترونات التوصيل. والتفاعل بين قلوب الأيونات وتلك الإلكترونات فى بعض الفلزات هو السبب الرئيسى للقيم المعروفة لطاقة الترابط.

ويمكن اعتبار بلورات الفلزات القلوية مكونة من صفوف مترابطة من الشحنات الموجبة المغمورة في «بحر» متجانس تقريبا من الشحنات السالبة. أما في الفلزات الانتقالية فإن القشرات الإلكترونية الداخلية تسهم بترابط إضافي، حيث تتمتع تلك الفلزات وما يتلوها من فلزات في الجدول الدوري للعناصر بقشرات إلكترونية كبيرة من النوع d ولها طاقة ترابط كبيرة. وقد يعزى ذلك جزئيا إلى الترابط التساهمي وقوى «فان درفال» القائمة بين القلوب الأيونية. ومثال ذلك ما يحدث في حالة الحديد والتنجستين حيث تسهم الإلكترونات الواقعة في القشرة d بشكل كبير في طاقة الترابط.

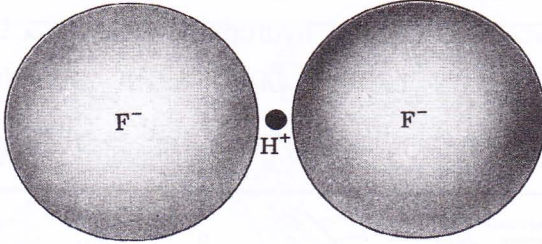
على أن طاقة الترابط في بلورة فلز قلوي أقل بكثير من تلك التي لبلورة من الهاليدات القلوية. مثل كلوريد الصوديوم $NaCl$ لأن الرابطة التي ينشئها إلكترون توصيل شبه حر لا تكون قوية جدا. كما أن المسافات البينية في الفلزات القلوية كبيرة نسبيا، وذلك يجعل طاقة حركة الإلكترونات أقل مما يؤدي بالتالي إلى ضعف الترابط. وتميل الفلزات -بوجه عام- إلى التبلور في هياكل متلاصقة الرص نسبيا مثل النظام السداسي متلاصق الرص hcp، والمكعبي متمركز الأوجه fcc والمكعبي متمركز الجسم bcc وغيرها.

٩-٥ البلورات ذات الرابطة الهيدروجينية

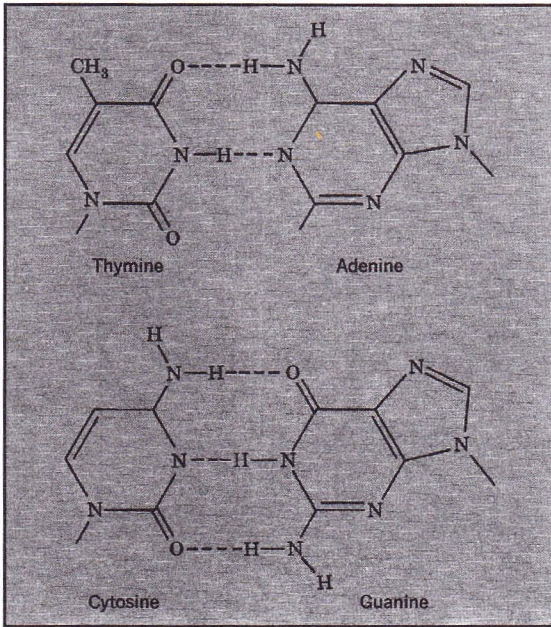
تمتلك ذرة الهيدروجين المتعادلة إلكترون واحد؛ ولذلك تكون رابطة تساهمية مع ذرة واحد مثلها فقط وإن كان من المعروف أنه تحت ظروف معينة قد تنجذب ذرة هيدروجين بشدة نحو ذرتين بحيث تتناوب الاقتراب من كل منهما على حدة وتنشأ رابطة يطلق عليها رابطة هيدروجينية بين تلكما الذرتين. وتبلغ طاقة هذه الرابطة نحو $0.1eV$.

ويعتقد أن الرابطة الهيدروجينية ذات طابع أيوني لكونها تنشأ بين أكثر الذرات سالبة الشحنة مثل الفلور F والأكسجين O والنيتروجين N. وتقوم ذرة الهيدروجين -في الحالة الأيونية القصوى للرابطة الهيدروجينية- بفقد إلكترونها لكي يلتحق بذرة أخرى في الجزيء، ثم يقوم البروتون (أيون الهيدروجين) بتكوين الرابطة الهيدروجينية. ويتيح صغر حجم البروتون حيزا لذرتين فقط من أقرب الجيران؛

وذلك لأن الذرتين الملاصقتين للبروتون تكونان قريبتين جدا من بعضهما البعض بحيث لا يتسع الحيز لوجود ذرة ثالثة، أى أن الرابطة الهيدروجينية لا تصل إلا بين ذرتين فحسب (الشكل ٨-٩).



شكل (٨-٩)
أيون ثنائى فلوريد الهيدروجين



شكل (٩-٩)
الرابطة الهيدروجينية فى DNA

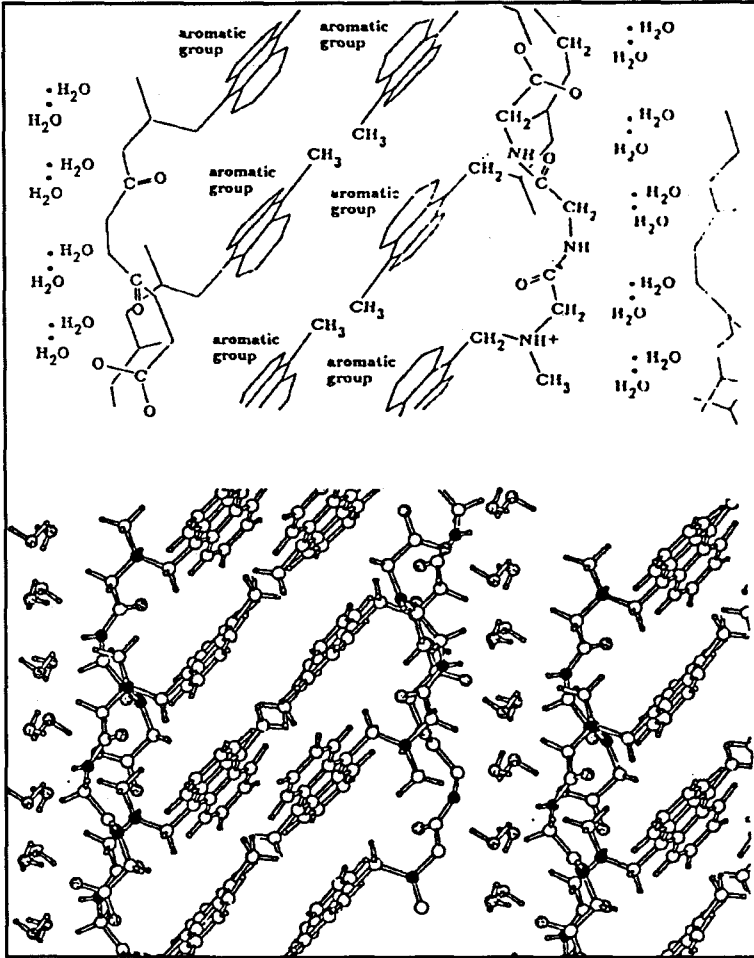
وتمثل الرابطة الهيدروجينية ركنا مهما من التفاعل بين جزيئات الماء H_2O ، وتكون مسؤولة -جنباً إلى جنب- مع التجاذب الكهروستاتيكي بين عزوم ثنائيات القطب- عن الخواص الفيزيائية المبهرة للماء والثلج. وهى مسؤولة أيضا عن تبلرم فلوريد الهيدروجين وحامض الفورميك. وتلعب الرابطة - أيضا- دورا كبيرا فى حالة بعض البلورات الفروكهربية مثل فوسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين $K_2 H_2 PO_4$

وكذلك فى علم الوراثة الجزيئية حيث تتحكم جزئيا فى تزاوج خيطى جزيء DNA (انظر الشكل ٩-٩).

٦-٩ التعبئة في اليوليبيبتيدات والبروتينات:

Packing in Polypeptides and Proteins

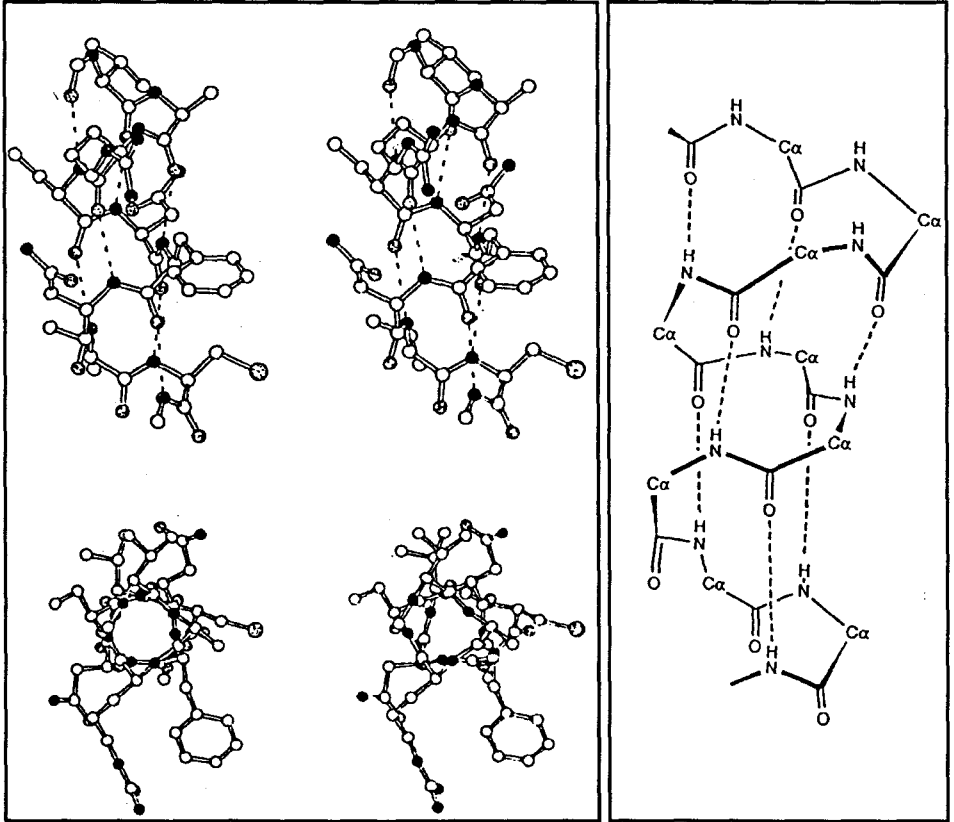
تتكون البروتينات من العديد من الأحماض الأمينية التي تحتوى على سلاسل جانبية بعضها محب للماء hydrophilic وبعضها كاره للماء hydrophobic والمبدأ الأساسى أن الأحماض الأمينية الكارهة للماء تميل لأن تستقر فى قلب البروتين بينما السلاسل الجانبية المحبة للماء تكون فى الأطراف الخارجية شكل (٩-١٠) وقابلية



شكل (٩-١٠)

- ١- يوضح عملية التعبئة لجزيئات من اليوليبيبتيدات وكيفية عزل الاجزاء المحبة للماء والكارهة للماء فى اماكن مختلفة.
- ب- يوضح التركيب البلورى ووجود جزيئين من الماء لكل جزيء من اليوليبيبتيد.

الانجذاب للماء للوحدات الكربونية والأمينية في العمود الفقري للبروتين تتعادل بواسطة روابط هيدروجينية كما هو الحال في الحلزون α (أشكال ٩-١١ ، ٩-١٢ ، ٩-١٣).



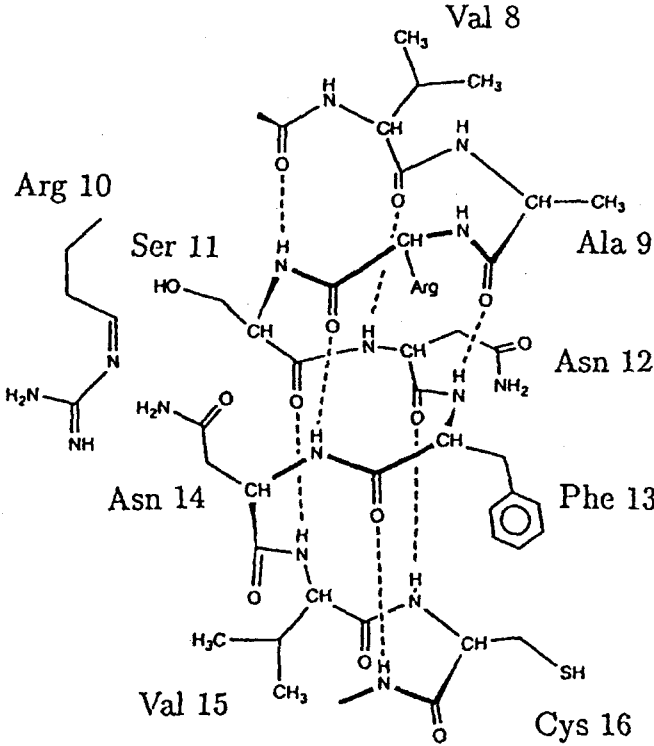
شكل (٩-١٢)

لقطات توضح الشكل الفراغي للولب α اخذت عمودية على المحور اللولبي

شكل (٩-١١)

شكل اللولب α يوضح أهمية الروابط الهيدروجينية

تأثير عملية التعبئة في البلورات على الشكل الهندسي للجزيئات له أهمية لأنه يجيب على السؤال: هل شكل الجزيء في البلورة هو نفسه (كشكل له طاقة منخفضة وليس بالضرورة الشكل ذا الطاقة الدنيا) الموجود في المحاليل أو الغازات فتأثير عملية التعبئة بصفة عامة له تأثير متواضع على الشكل الهندسي للجزيئات إلا أن طاقة التعبئة ربما ترجح أحد الأشكال على الآخر.



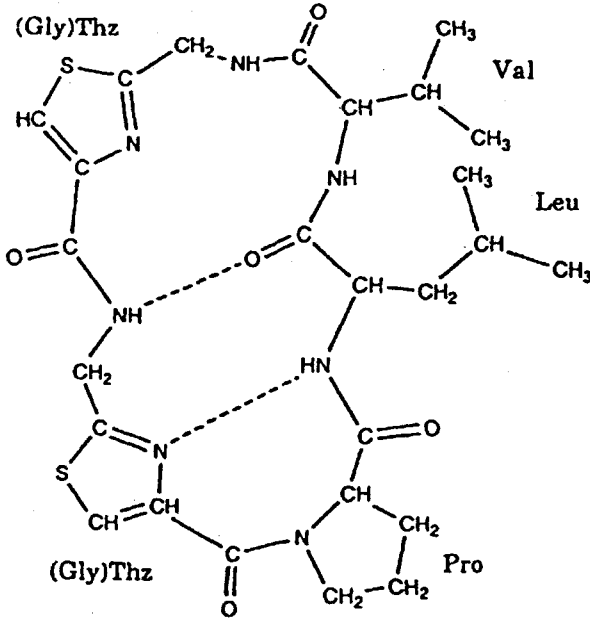
Val 8-Ala 9-Arg 10-Ser 11-Asn 12-Phe 13-Asn 14-Val 15-Cys 16

شكل (٩-١٣)

ترتيب الأحماض الأمينية في جزء من البروتين

وعلى أي حال فإنه من المحتمل أن تكون الظروف التي تتم فيها إنماء البلورة هي التي تجعل الشكل الهندسي للجزء هو نفسه الشكل الموجود في المحلول حتى لو أنه ليس بالضرورة الشكل الموجود بصورة منتشرة popular.

وقد تمت دراسة أمثلة كثيرة، وعلى سبيل المثال فإن خماسي البيبتيد الحلقي cyclic pent peptide تتكون بلورته من أربعة جزيئات في الوحدة اللامتماثلة بالإضافة لعدد سبعة جزيئات من التولوين Toluene وجزيئين من الميثانول methanol، وقد وجد أن الشكل الهندسي لجزيئات الأربعة متساوية تماما ما عدا بعض الاختلافات البسيطة كما في الشكل (٩-١٤) وهذا يبرهن على تغير الشكل الجزيئي داخل البلورة.



شكل (٩-١٤)

(أربع جزينات من الببتيد في الوحدة اللامتماثلة للوحدة البنائية للبلورة)

٧-٩ التعبئة في بلورات المواد العضوية:

تشكل المواد العضوية الجزء الأكبر من البلورات الجزيئية حيث توجد بلورات جزيئية مكونة من بعض المواد غير العضوية مثل المتكونة من ذرات التروجين والفوسفور، أما بلورات المواد العضوية فكلها بلورات جزيئية ماعدا الأملاح العضوية؛ ولذلك فإن علم فيزياء البلورات الجزيئية هو علم فيزياء بلورات المواد العضوية والمبدأ الأساسي لعملية التعبئة المتلاصقة للجزيئات close packing في البلورة يكمن في توصيف طاقة التفاعل بين الجزيئات على أنها مجموع التفاعلات للذرات التي تكوّن هذه الجزيئات، وهذه الفكرة جعلت العالم كيتايجو رودسكى Kitaigorodsky يفترض شكلا آخر أدق للجزء أسماء الشكل الفيزيائي، والشكل الفيزيائي لبلورة المادة العضوية له أهمية تنبؤية Predictive أكثر من الشكل الهندسى لأنه باستخدام هذا الشكل يمكن حساب التركيب البلورى بدقة أكثر، وبجانب ذلك يمكن تقدير الخواص الثرمو ديناميكية Thermodynamic Properties للمركب فى البلورة.

٧-٩-١ النموذج الهندسي: Geometrical Model

الأوضاع المتبادلة بين الجزئيات تتحدد بأطوال النهاية الصغرى للأبعاد بين الجزئيات المتتالية، وفي معظم الأحيان تكون عملية التعبئة للجزئيات معتمدة على تفاعل ذرات الأيدروجين مع بعضها أو تفاعلها مع ذرات أخرى، وبدراسة كل ظواهر التعبئة للجزئيات في بلورات المواد العضوية وهى التماثل فى الترتيب وزوايا الانحناء والعلاقة بين كثافة الرص وخواص البلورات تؤيد فكرة التعبئة المتلاصقة Close packing، ويمكن القول أن التركيب الذى نحصل عليه هندسيا يعطينا نتائج تكون متفقة لدرجة ممتازة مع النتائج العملية، كذلك يمكن القول أنه عند درجة الصفر المطلق يكون التركيب البلورى متفقا أكثر مع التركيب الذى نحصل عليه هندسيا عن الاتفاق الذى نحصل عليه عند المقارنة بالتركيب عند درجة 300°K التى تجرى عندها التجارب العملية لحيود الأشعة السينية.

٧-٩-٨ الطريقة النظرية لتعيين التركيب البلورى:

استخدم كثير من العلماء بنجاح طريقة التعبئة فى البلورة للوصول إلى معرفة مبدئية لشكل التركيب، وحساب الشكل التركيبى المبدئى يمكن أن يسبق استخدام تحليل نتائج حيود الأشعة السينية من البلورة، وفى الوقت الحالى أصبح فى الإمكان توظيف الحاسبات الإلكترونية لإجراء مثل هذه التحاليل الهندسية أى حساب كل الأوضاع الممكنة للجزئيات بافتراض معرفة شكلها وكذلك حجم وتماثل الوحدة البنائية، وباستخدام التركيب الذى يكون ممكنا من الناحية الهندسية يمكن أن نحصل على التركيب الصحيح والدقيق؛ وذلك من تحليل نتائج شدة الانعكاسات لحيود الأشعة السينية من البلورة.

٧-٩-١ النموذج الفيزيائى: Physical Model

إن تفسير التركيب الثابت فى حالة المواد العضوية وكذلك تفسير خواصها الطبيعية يتم بالأخذ فى الاعتبار الطاقة الحرة للبلورات Crystal free energy فالجزئيات أو الأيونات تُعبأ بطريقة منتظمة بحيث إن الطاقة الحرة للنظام ككل تكون نهاية صغرى، وهذه التعبئة يمكن تعيينها عن طريق القوى بين الذرات معبرا عنها بالحجم والشكل والشحنات وثنائيات الأقطاب للجزئيات أو الأيونات المفردة.

وتكون الطاقة الحرة فى البلورة نهاية صغرى بالنسبة لترتيب الجزيئات والأيونات بداخلها، وأحد الأدلة المهمة على وجود القوى بين أجزاء مكونات البلورة هى الطاقة اللازمة لتبخير البلورات إلى مكوناتها من جزيئات وأيونات، وبعض هذه القيم كالتالى:

فى حالة البلورات الأيونية مثل كلوريد الصوديوم تكون الطاقة اللازمة لكسر البلورة إلى مكوناتها من أيونات هى 247 kcal/mole .

وفى حالة البلورات ذات الروابط التساهمية مثل الماس تكون الطاقة 170 kcal/mole .

والبلورات الجزيئية Molecular crystals تحتوى على مجموعات مرتبطة بروابط فان در فال Vander Waals وروابط هيدروجينية وغيرها وفى حالة ثنائى أكسيد الكربون مثلاً تكون الطاقة فى حدود 6 kcal/mole وقوى الجذب بين الجزيئات فى البلورات هى قوى كهربائية. فالجزء له خواص كهربية حتى لو كان متعادلاً الشحنة (أى أن مجموع الشحنة عليه تساوى صفراً) ولكى نأخذ فى الاعتبار هذه الخاصية فعلينا أن نعتبر الجزء ثنائى قطب فإذا كانت كل الجزيئات فى المادة لها عزم ثنائى قطب ثابت فإن ذلك يؤدى إلى تفاعل بين الجزيئات بعضها البعض، ويمكن القول بأنه دائماً يكون هناك تفاعل بين ثنائى أقطاب لحظية فكل جزء يعتبر ثنائى قطب لحظى عند كل لحظة من الوقت؛ وذلك لأن مركز ثقل الإلكترونات لا يكون منطبقاً أبداً مع مركز ثقل الأنوية.

وقوى التجاذب المتعددة تتعادل مع قوى التنافر بين السحب الإلكترونية للجزيئات المتجاورة، فمبدأ باولى للاستبعاد لا يسمح بتداخل السحب الإلكترونية؛ لذلك فإن قوى التجاذب تجعل الجزيئات تتماس.

ومع أن طاقة الروابط تتغير فى البلورات الجزيئية بشكل ملموس إلا أن المسافات بين الجزيئات تعتمد على درجة الاستقطاب، وكذلك على طاقة الربط وغيرها، ومن الواضح أن الأبعاد بين الجزيئات يمكن تعيينها من الحدود الواضحة التى تحوى بداخلها السحابة الإلكترونية للجزء.

وشكل الجزء يحدد طبيعة تعبئة الجزيئات وكذلك الأبعاد بينها. أما استقطاب الجزيئات وكذلك قوى التجاذب فهى لا تؤثر على الأبعاد بين الجزيئات، وأيضاً لا

تؤثر على ميل الجزيئات للتعبئة المتلاصقة؛ وعلى هذا ففي كل الأحوال يمكن الوصول إلى النهاية الصغرى للطاقة بعملية التعبئة المتلاصقة للجزيئات، حيث إن البلورات الجزيئية تتبع نظرية التعبئة المحكمة (compact packing) إلا أن البعض فقط من أنواع التركيبات والتماثل هي التي توجد داخل مثل هذه البلورات.

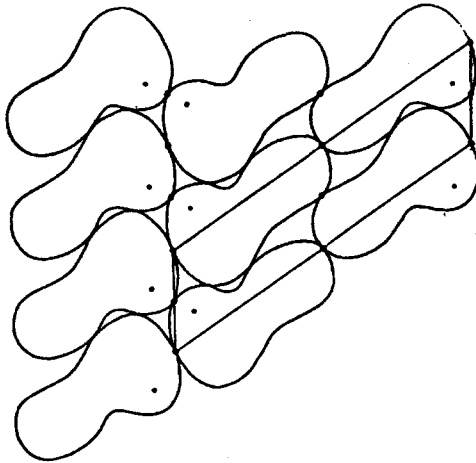
ومن الواضح أنه يمكن النظر إلى عملية التعبئة للجزيئات على أنها تعبئة محكمة لطبقات مضغوطة كما في الشكل (٩-١٥). وجدير بالذكر أن 90% من بلورات المواد العضوية تتكون من مثل هذه الطبقات وفيها ترص الجزيئات بالطريقة الموضحة كخط متعرج (Zigzag) ويتم حساب الطاقة الحرة للبلورات على أنها مجموع طاقات الوضع بين الذرات بالإضافة لطاقة ذبذبة الذرات وكل منهما يمكن أن يقسم إلى نوعين:

١- الناشئة بين الذرات المكونة لجزيئات مختلفة intermolecular.

٢- الناشئة بين الذرات داخل الجزيء الواحد intramolecular.

$$U + u + F + f$$

ولحساب الطاقة بين الجزيئات في الشبيكة البلورية تستخدم عادة طريقة شبه تجريبية (semi empirical).



شكل (٩-١٥)

تعبئة مضغوطة للجزيئات (محكمة الطبقات)

٩-٨-٢ الجهود بين الذرات: Atom- Atom Potentials

حيث إنه لا يوجد تبادل للإلكترونات في التفاعلات بين الجزيئات المشبعة saturated molecules لذلك فإن حساب طاقة الوضع للجزيئات يكون أكثر سهولة وحساب مثل هذه الطاقة باستخدام ميكانيكا الكم يقابل ببعض الصعوبات؛ ولذلك تستخدم غالبا طريقة شبه تجريبية semi empirical لحساب التفاعل بين الجزيئات في الشبيكة البلورية، وأهم مميزات هذه الطريقة لدراسة المواد العضوية هي أنها تسمح باختيار الجهود بين الذرات من نتائج عملية لبعض فصائل المركبات ليتم استخدامها للتنبؤ predicting بخواص المركبات الأخرى التابعة لنفس الفصيلة إلا أنه في هذه الطريقة ربما تهمل قوى التجاذب الإلكترونيستاتيكية من البلورات الجزيئية وهي الناتجة عن وجود عزوم دائمة في الجزيء ومثل هذه التفاعلات لا تلعب دورا مهما في الشبيكة.

أي أن قوى التفاعل في البلورة تتضمن قوى تجاذب متفرقة وقوى تنافر نتيجة تراكم القشيرات الإلكترونية (مجموع هذه التفاعلات يسمى تفاعلات فان ديرفال) بالإضافة للتفاعلات الكهروستاتيكية بفرض أن الجزيئات لها عزوم قطبية متعددة دائمة.

حساب طاقة التجاذب غالبا ما يكون معتمدا على نظرية لندن التي وضعت London's theory 1930 وحسب هذه النظرية تكون طاقة التجاذب بين جسمين لهما تماثل كروي على مسافة كبيرة بالنسبة لحجميهما متناسبة عكسيا مع القوة السادسة للمسافة الفاصلة بينهما أي ..

$$U = - Ar^{-6} \quad (9-13)$$

ومعادلة لندن تطبق على الجزيئات الكاملة (أو على الجزيئات وحيدة الذرة للغازات الخاملة) وقيمة الثابت A يمكن حسابه إما من نتائج تجريبية empirical أو باستخدام ميكانيكا الكم.

أما طاقة التنافر فتحسب من المعادلة التي وضعت أولا بواسطة بورن وباولينج Born and Pauling للتنافر بين الأيونات Br^{-n} أو $Be^{-\alpha r}$ وقيم B ، n ، α تختار من النتائج التجريبية.

ونتيجة للحقيقة التي وضحت وهي أن الجزيئات تكون ترتيباً متلاصقاً التعبئة (close packings) في البلورات العضوية وأن ذرات كل جزيء تميل لأن تتخذ مواقع لها بين ذرات الجزيء المجاور ويكون ملتصقاً أكثر ما يمكن بهذا الجزيء أصبح المقترح ليس إجراء عملية التجميع على الجهود بين الجزيئات ولكن أيضاً على الجهود بين الذرات (الطاقات بين الذرات) ولتوصيف التفاعل بين الذرات غير المرتبطة بروابط كيميائية التابعة لجزيئات مختلفة يمكن استخدام معادلة لندن لقوى التجاذب بين الذرات والمعادلة الأسية لحساب قوى التنافر، وهذه المعادلة تطبق على الذرات وليس على الجزيئات أو على مجموعات من الذرات وذلك لأنه:

أولاً: قيمة عزوم ثنائي القطب المتوسطة الثابتة لمنظومة الإلكترونات للذرة الواحدة تكون دائماً مساوية للصففر وهو ما لا يمكن تطبيقه على مجموعة من الذرات.

ثانياً: إن الدراسات التي أجريت باستخدام حيود الأشعة السينية أوضحت أنه يمكن الحصول على نتائج متفقة بشكل كبير مع النتائج العملية إذا تمت الحسابات باستخدام معاملات تشتت للذرة متساوية في جميع الاتجاهات isotropic وأن شكل الكثافة الإلكترونية تبدو وكأنها تراكم لذرات لها تماثل كروي كذلك من الناحية القطبية يمكن اعتبار الذرات متساوية في جميع الاتجاهات.

الطريقة التجريبية لتحديد قيم الثوابت A ، B ، α لكل المسافات القصيرة والطويلة تبدو أنها الطريقة الممكنة لحساب الجهود بين الذرات ودراسة الجزيئات في البلورات العضوية تعطينا معلومات مهمة لأنه من خصائص المواد العضوية أن الجزيئات المختلفة اختلافاً كبيراً تكون متكونة من عدد محدود من الذرات المختلفة.

وحساب طاقة التفاعل الكهروستاتيكية في البلورات الجزيئية عملية معقدة وغالباً ما يهمل حسابها عند استخدام طريقة الجهود بين الذرات عند حساب التركيب للمواد العضوية.

٩-٨-٣ حساب التركيب بمساعدة الجهود بين الذرات:

Calculation Structure with the help of atom-atom potentials

حيث إنه يمكن إهمال الطاقة الكهروستاتيكية وتأثيرها على طاقة الربط للشبكة البلورية فلذلك فإن حساب هذه الطاقة يمكن أن يقتصر على حساب الطاقة الناتجة عن تفاعلات فان دير فال Van der Waals Interactions .

وباستخدام هذه الطريقة التقريبية تكون طاقة الربط الناتجة عن تفاعلات فان دير فال هي مجموع طاقات المتجهات التي تربط الذرات المكونة لجزء واحد بكل الذرات للجزيئات المجاورة أى أن:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^k \sum_{j=k+1}^{\infty} \left(-A r_{ij}^{-6} + B e^{-\alpha r_{ij}} \right) \quad (9-14)$$

وبصفة عامة فإن القيم $\sum r_{ij}^{-6}$ و $\sum e^{-\alpha r_{ij}}$ يمكن حسابها باستخدام الحاسب الآلى وحيث إن طاقة فان دير فال تتناقص بازدياد المسافة فإنه يمكن إجراء الحسابات فقط للمسافات التي لا تزيد عن 15 Å أو 20 Å، وقد أثبتت بعض الحسابات أنه في بعض البلورات العضوية يكون الخطأ في هذه الحالة لا يتعدى 0.1%، ومن المهم الإشارة إلى أنه في بعض الأغراض العملية يمكن أن يكون نصف القطر للتجميع أقل من ذلك، وتجب الإشارة إلى أنه نتيجة لبعض العمليات الفيزيائية التي تتضمن تشوها أو تمددا حراريا أو انضغاطا وغيرها يحدث تغيير في شكل وحجم الوحدة البنائية وكذلك ترتيب الجزيئات بالنسبة لبعضها البعض، وتبعاً لذلك يحدث تغيير لطاقة الشبكة البلورية ولكي نأخذ في الاعتبار هذه التغيرات سنقوم بتعريف طاقة الربط للشبكة البلورية على أنها دالة متعددة الأبعاد للمتغيرات الآتية:

المسافات البينية للشبكة البلورية $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon, \zeta, \eta, \theta, \phi, \psi$ ثم زوايا أوليريان Eulerian angles θ, ϕ, ψ وهي التي تحدد وضع الجزء بالنسبة لمحاور البلورة ثم إحداثيات مركز ثقل الجزء X, Y, Z .

$$\therefore U = u(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, \theta, \phi, \psi, X, Y, Z)$$

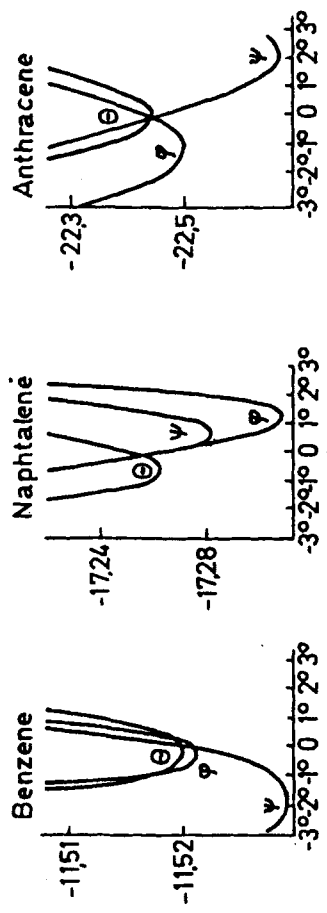
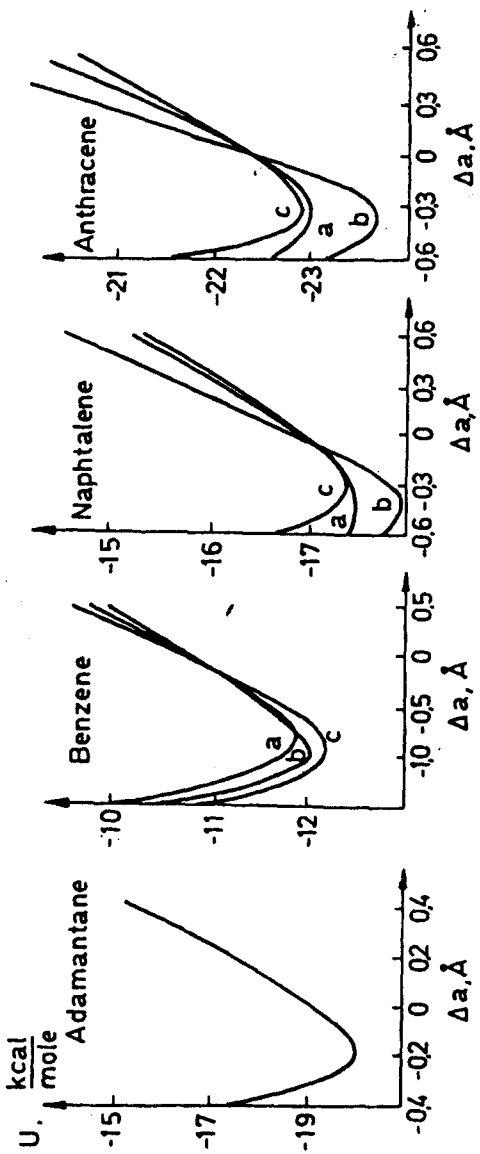
وفي معظم الأحيان يمكن الافتراض أن الاختلافات في التغييرات السابقة لا تؤثر على ترتيب الذرات داخل الجزيء.

وبمعرفة شكل السطح متعدد الأبعاد يمكننا حساب بعض الخواص الطبيعية للبلورات نتيجة طاقة الربط للشبيكة البلورية عند نقطة النهاية الصغرى والتي يمكن تعيينها بدرجة من الدقة في حدود طاقة التذبذب عند نقطة الصفر zero point، فطاقة الربط عند النهاية الصغرى تساوى حرارة التبخير للبلورة عند نقطة الصفر المطلق (طاقة نقطة الصفر لمعظم البلورات الجزيئية لا تتعدى 1-2%) والتفاضل الثانى لطاقة الشبيكة البلورية بالنسبة للتشوه عند نقطة النهاية الصغرى للطاقة يعطينا معامل المرونة عند درجة الصفر (0° k).

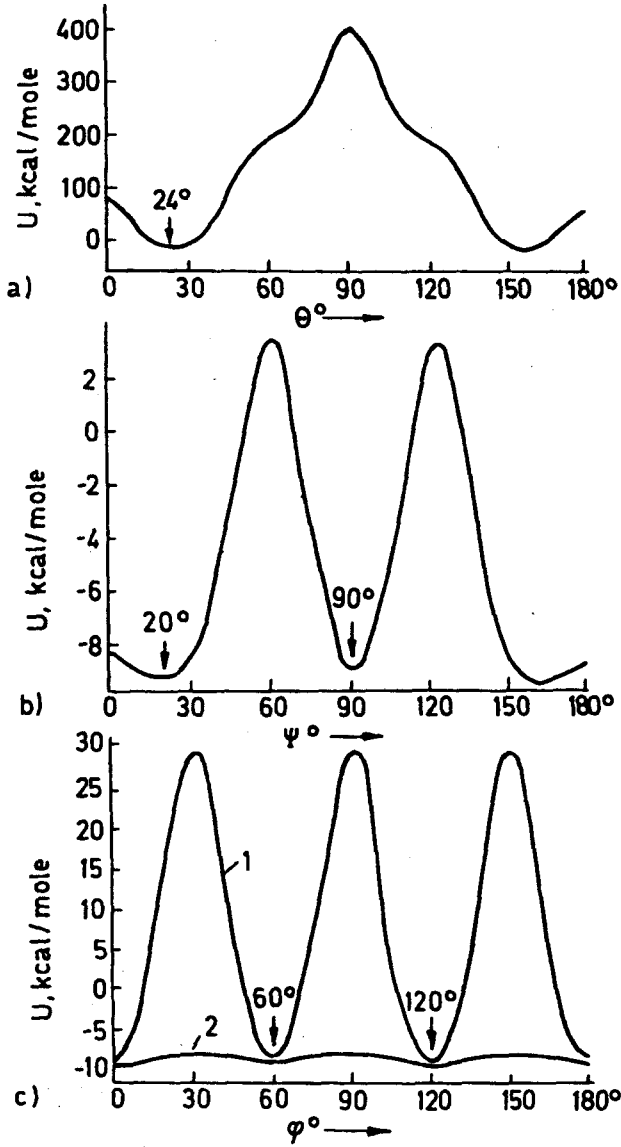
البلورات المكونة من ذرات من الكربون والأيدروجين تعتبر هدفا (object) مناسباً لاختبار دقة طريقة الجهود بين الذرات عندما تطبق على البلورات الجزيئية فكما ذكرنا من قبل يمكن إهمال مساهمة القوى الكهروستاتيكية وكذلك ذبذبة نقطة الصفر zero point oscillation في حرارة التبخير أو التسامى sublimation وكذلك في التركيب المتزن في مثل هذه البلورات وبذلك يكون سطح الربط الناتج من طاقة تفاعل فان درفال بمفرده هو الذى يفسر الخواص الطبيعية للبلورات بدرجة كبيرة من الدقة ولحساب طاقة التفاعل للجزيئات الهيدروكربونية نحتاج لثلاثة منحنيات لطاقة التفاعل بين الذرات هي CC , CH , HH وفى المراحل الأولى لاختبار هذه الطريقة كتبت برامج على الحاسب الآلى لحساب طاقة الربط للشبيكة البلورية لبعض المركبات بمقارنة النتائج مع القيم العملية وفيما يلى بعض القيم:

حرارة التبخير العملية	حرارة التبخير (التسامى) النظرية
10.0 kcal/ mole	البنزين 10.5 kcal/ mole
16.7 kcal/ mole	النفثالين 16.5 kcal/ mole
22.6 kcal/ mole	الانثرائين 21.7 kcal/ mole
12.7 kcal/ mole	الأدامنتان 15.5 kcal/ mole

انظر شكل (٩-١٦)، (٩-١٧).



شكل (١٦-٤)

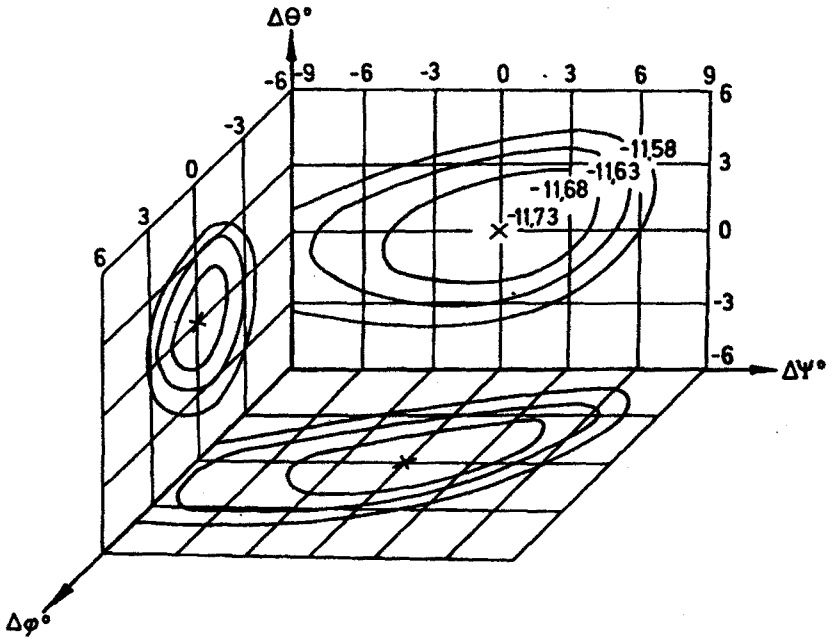


شكل (١٧-٩)

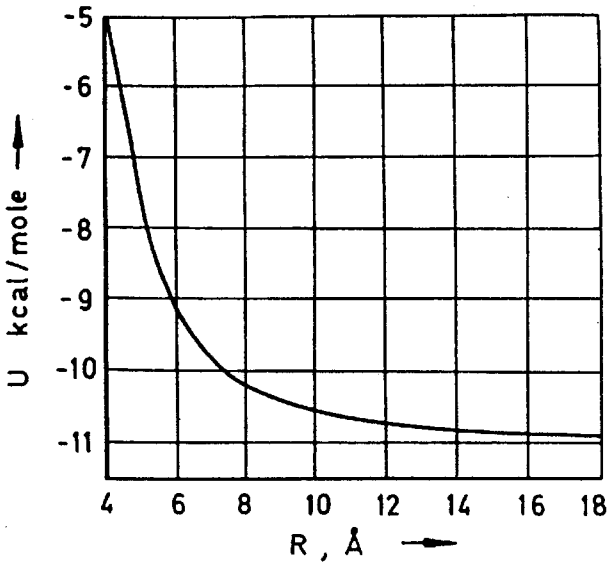
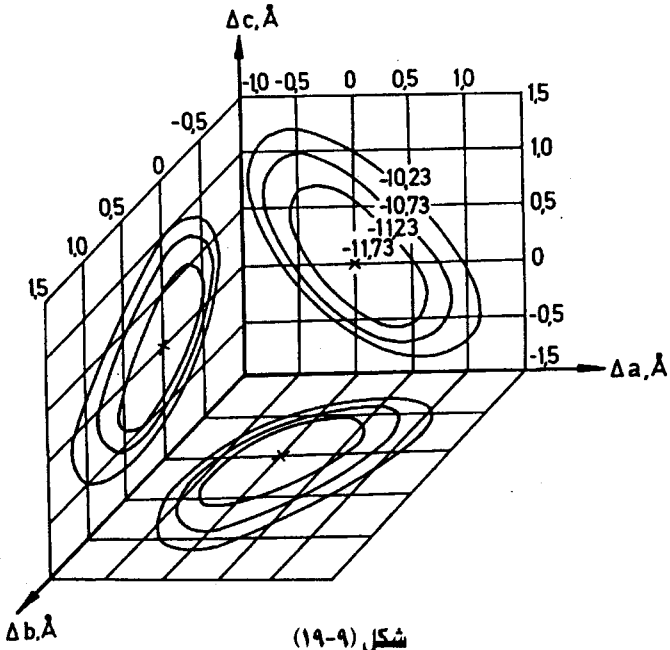
تعيين الوضع المتزن للجزيئات في الشبكة البلورية بقيم
معينة لأبعاد الوحدة البنائية

- a) $U(\theta)$ with $\varphi = 0^\circ$; $\psi = 0^\circ$;
 b) $U(\psi)$ with $\theta = 24^\circ$, $\varphi = 0^\circ$;
 c) $U(\varphi)$ with $\theta = 24^\circ$ and $\psi = 20^\circ$

وإحداثيات النهاية الصغرى لسطح الطاقة الكلية مع كل المتغيرات يجب أن يكون فى هذه الحالة أيضا تكون الجهود بين الذرية ممثلة لتركيب الشبكة البلورية بدرجة كبيرة من الدقة، ويوضح شكلا (٩-١٨ ، ٩-١٩) تغير الطاقة U مع a, b, c ، θ, φ, ψ . وشكل (٩-٢٠) يوضح تغير قيمة U مع نصف قطر التجميع ولدراسة التركيبي البلورى عند درجة الصفر المطلق يكون المطلوب قيمة النهاية الصغرى لسطح الطاقة عند القيم المتغيرة الست ألا وهى $U(a, b, c, \theta, \varphi, \psi)$ وحسب المعنى الفيزيائى لهذه المتغيرات يمكن أن تنقسم إلى مجموعتين الأولى هى مجموعة زوايا تحدد ميل الجزءء على محاور الوحدة البنائية Eulerian angles θ, φ, ψ والثانية هى أطوال الوحدة البنائية a, b, c وكل من المجموعتين يمكن أن نبحت له عن النهاية الصغرى للطاقة بصورة منفردة (شكل ٩-١٨ ، ٩-١٩).



شكل (٩-١٨)



شكل (٢٠-٩)

تغير طاقة الشبكة البلورية لبلورات البنزين مع نصف قطر التجميع

أسئلة ومسائل على الفصل التاسع

١- إذا كانت طاقة الارتباط بين جسمين في مجال كل منهما الآخر تعطى بالمعادلة:

$$U(r) = -\frac{a}{r} + \frac{b}{r^9}$$

حيث a, b ثابتان، اثبت أن الجسمين يكونان مركبا مستقرا عندما تكون:

$$r = r_0 = \left[\frac{9b}{a} \right]^{1/8}$$

٢- تعطى طاقة وضع جزيء ذى ذرتين بدلالة المسافة r بين الذرتين بالمعادلة:

$$U(r) = -\frac{a}{r^2} + \frac{b}{r^{10}}$$

احسب المسافة بينهما عند وضع الاستقرار وكذا الطاقة اللازمة لتفكك الجزيء،

$$b = 2.19 \times 10^{-115} \text{ J.m}^{10} \text{ و } a = 1.44 \times 10^{-39} \text{ Jm}^2$$

٣- احسب طاقة ترابط جزيء NaI عندما تكون مسافة أقرب الجيران 0.324 nm

m . عبر عن الإجابة بوحدة eV وكذا بوحدة kJ/k mol . ثابت ماديلونج

$$\text{لهذه المادة هو } n = 9.5 \text{ و } 1.748.$$



الباب الرابع

تطبيقات حيود الأشعة السينية من المساحيق

الفصل العاشر:

تفسير شكل الحيود من المساحيق

الفصل الحادي عشر:

تركيب المواد عديدة التبلور

الفصل الثاني عشر:

التحليل الفلوري بالأشعة السينية

الفصل الثالث عشر:

دراسة المواد الأمورفية بالأشعة السينية

تفسير شكل الحيود من المساحيق

INTERPRETATION OF POWDER PATTERNS

١-١٠ التعرف على المواد المتبلورة من بيانات الحيود

Identification of Crystalline Materials from Diffraction Data

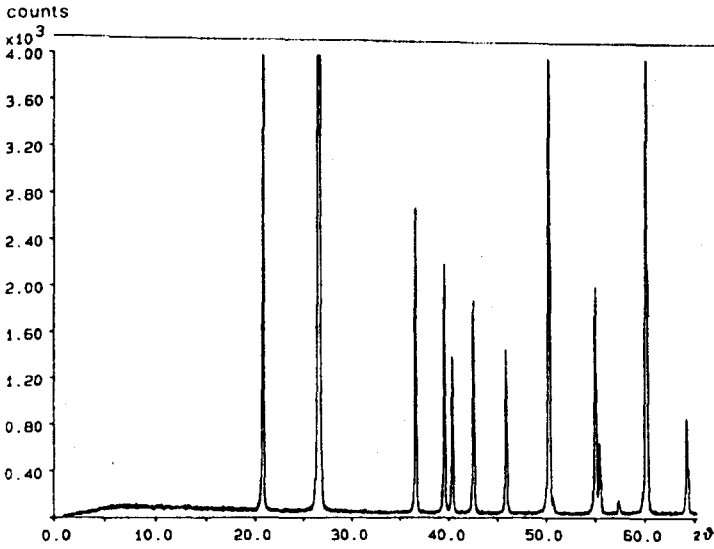
١-١-١٠ التحليل باستخدام الحيود من المساحيق:

من أهم استخدامات الحيود من المساحيق التعرف على المواد، وهو ما يعرف في بعض الأحيان بأنه أحد أفرع التحليل الكيماوي، وهو ليس كذلك لأن الهدف من الطرق المختلفة للتحليل الكيماوي هو معرفة العناصر الموجودة في المادة، وفي حالة التحليلات الكمية معرفة نسبة وجود كل عنصر كذلك يكون الهدف من إجراء التحليل الطيفي هو توظيف طيف الامتصاص والانبعث في حالة الضوء المرئي وما يجاوره في التعرف على عناصر معينة في العينة وفي بعض الأحيان تعيين نسبهم تقريبا والطيف الانبعثي في حالة الأشعة السينية يستخدم أيضا لنفس الغرض، وهذا يشكل أحد أفرع التحليل الطيفي.

أما التعرف على المواد المتبلورة فهو شيء آخر، وهذا يحدث أحيانا بدون معرفة المكونات الكيميائية للمادة. ومع أن التعرف على المواد يمكن أن يتم باستخدام حيود الأشعة السينية من البلورات

الأحادية إلا أن الطريقة الشائعة الاستخدام هي الحيود من المواد عديدة التبلور من القياسات التي تتم على الفيلم فوتوغرافي للحيود من المسحوق، أو القياسات التي تتم باستخدام جهاز الحيود، حيث يمكننا الحصول على قيم المسافات بين المستويات d_{hkl} وكذلك شدة الانعكاسات بالنسبة لبعضها والتغيرات الممكنة لهذه القياسات تكون متفاوتة لحد كبير يمكن معه القول بصفة عامة أن شكل الحيود من المسحوق يكون مميّزا للمادة المتبلورة التي تعطيه، ونحن نعني بشكل الحيود كلا من أماكن الانعكاسات وشدتها النسبية، وبالطبع في حالة المركبات البسيطة يوجد تشابه بين أشكال الحيود، وهذا يؤكد أهمية إجراء التحليل أكثر من مرة، وفي حالة الخامات المعدنية وكذلك السبائك غالبا ما تحل بعض الذرات محل ذرات أخرى مما يجعل التعرف على المواد أكثر صعوبة، وحيث إن إعداد العينة للحصول على شكل للحيود لا يتطلب إلا كمية ضئيلة (أقل من ١ ملليجرام) فإن هذه الطريقة تكون ذات فائدة كبيرة إذا كانت المادة المراد تحليلها (التعرف عليها) لا توجد منها إلا كمية صغيرة، وجددير بالذكر أن الجمع بين أكثر من طريقة هو أحسن السبل للتعرف على المواد بدرجة كبيرة من التأكد، وتعتبر طريقة استخدام حيود الأشعة السينية من المواد عديدة التبلور أسرع الطرق وأكثرها قربا من التأكد وإذا كانت العينة تحتوى على أكثر من مادة فإن استخدام هذه الطريقة يمكن أيضا أن يعطينا فكرة عن النسبة بين كميات وجود كل مادة.

عمليا تكون المعلومات التي نحصل عليها من أى عينة على شكل مسحوق لا يجب أن نعتمد على نوع الأشعة المستخدمة (طول موجتها) أو نوع الجهاز المستخدم فى تسجيل شكل الحيود، ولهذا يعرف كل انعكاس من العينة بقيمة المسافة البينية بين المستويات المسببة لهذا الانعكاس $(d = \lambda/2 \sin \theta)$ وكذلك شدته منسوبة إلى شدة أقوى انعكاس نحصل عليه من نفس العينة (مثال لشكل الحيود الذى نحصل عليه من جهاز تسجيل الحيود موضح بشكل (١٠-١)).



شكل (١-١٠)

شكل الحيود لمادة عديدة التبلور مسجل من جهاز تسجيل الحيود ويلاحظ انفصال القمم الخاصة بالخطوط $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ عند القيم الكبيرة للزوايا 2θ

٢-١-١٠ ملف بيانات حيود الأشعة السينية من المساحيق:

X- ray Powder Data File

أول ملفات بيانات حيود الأشعة السينية من المساحيق صدر سنة ١٩٣٨ وهو الفهرست الخاص بـ Hanawalt, Rinn and Frevel ثم تلى ذلك سنة ١٩٣٩ الفهرست الخاص بـ Boldyrev, Mikheiev, Kovalev and Dubinina ثم سنة ١٩٤٢ بواسطة Harcoart والأول صدر بواسطة American Society for testing materials وفيه ترتب المواد حسب قيم d للانعكاسات صاحبة القيم الكبرى للشدة الأول ثم الثاني ثم الثالث وحيث إن البطاقات تكون مرتبة حسب قيم d فكل مادة تظهر ثلاث مرات في الفهرست (شكل ١-٢) وفي أعلى البطاقة تظهر قيم d ، شدة الانعكاس النسبية للانعكاسات الثلاثة ذات القيم العظمى للشدة كما تحتوى البطاقة على أبعاد الوحدة البنائية والمجموعة الفراغية وكثافة المادة.

d		3.55	2.22	2.34	4.96	BaAlF ₅ (α-phase)				★																										
1/1 ₁		100	35	30	20	Barium Aluminum Fluoride																														
Rad. CuKα		λ 1.5418	Filter Ni	Dia.																																
Cutoff		1/1 ₁	Diffractometer	1/1 cor.																																
Ref. Schultz et al., Acta Chem. Scand., 26 2623-30 (1972)																																				
Sys. Orthorhombic		S.G.																																		
a ₀	5.156	b ₀	7.575	c ₀	19.64	A	C																													
α	β	γ	Dx																																	
Ref. *																																				
εα	n _{ωβ}		εγ	Sign																																
2V	D 4.53	mp																																		
Ref. Ibid.																																				
*Holter: Hovedfagsarbejde for den Matematisk Naturvitenskapelige Embetsksamen, Universitetet i Trondheim, Trondheim (1969)		α-phase is stable below 770°C.																																		
Compound formed at 50 mol. % BaF ₂ with AlF ₃ .																																				
d	4.96	20	16	013	2.092	16	019	2.060	20	028	2.054	18	134	2.029	5	223	1.998	4	036	1.940	4	119	1.892	11	029											
hkl	20	10	14	104	17	006	15	016	12	122	13	017	25	200	3	031	7	026	8	008	5	203	30	018	30	213	20	131	16	126	35	108	17	009	15	035

FORM M-2
M

شكل البطاقة الصادرة من ملف البيانات الصادر من (٧-١٠) شكل
J.C.P.D.S

باستخدام هذه الملفات يمكن التعرف على المواد سواء كانت مواد نقية أو مخاليط .

في حالة المواد النقية يكون التعرف عليها عملية غير معقدة تتم بفحص فهرست الأعداد numerical search manual إلا أن الثقة فيما نحصل عليه من نتائج يتوقف على خبرة الشخص الذى يقوم بالعملية .

أما فى حالة المخلوط فإن العملية تكون أكثر صعوبة ولكنها غير مستحيلة وعند التمكن من الوصول لمعرفة المكون الأول للعينة يتم فصل بقية الانعكاسات ثم يتم زيادة شدة الانعكاس الأقوى حتى تصبح قيمتها 100 ثم يتم إجراء نفس الخطوات لمعرفة المكون الثانى ثم الثالث وهكذا .

١٠-٢ التحليل الكمي: Quantitative Analysis

يمكن باستخدام الكيمياء التحليلية الكمية تعيين (معرفة) التركيب العنصرى (أى معرفة العناصر الموجودة) لمادة ما ولكنه غالبا ما يكون من الصعوبة عليها التفرقة بين الوحدات (المركبات) الكيميائية فى مخلوط وكذلك فى تعيين الكميات الدقيقة لكل الأطوار الموجودة .

أما حيود الأشعة السينية من المساحيق فإنه يعتبر الوسيلة المثلى للتعرف على المواد فى المخلوط حيث إن كل مكون فى المخلوط يعطى شكل الحيود الخاص به غير معتمد على المكونات الأخرى، وبذلك يمكن فصل أشكال الحيود لكل مكون على حدة، هذا بالإضافة إلى أن شدة الأشعة لكل مكون تكون متناسبة مع النسبة الكمية من هذا المكون (باستثناء تصحيح الامتصاص) وبذلك يمكن إجراء التحليل الكمي .

على سبيل المثال يمكن تعيين نسبة وجود الكوارتز فى وجود الأملاح المعدنية للسيليكات التى تكون مخلوطا بنسب مختلفة من مركبات مختلفة مكونة من نفس العناصر وذلك باستخدام حيود الأشعة السينية بطريقة روتينية، بينما يكون ذلك مستحيلا باستخدام الطرق الكيماوية، ومع ذلك كان العالم Nall سنة ١٩٣٩ قد ذكر أنه لم يحدث أن أجرى تحليلا كميًا قبل عام ١٩٣٦ عندما قام كلارك ورينولدز Clark & Reynolds بشرح طريقة تحليل التراب (dust) وهى طريقة تعتمد على استخدام معيار داخلى .

١٠-٢-١ المبدأ الأساسي: Basic Principles

التحليل الكمي باستخدام ظاهرة الحيود يعتمد على حقيقة أن شدة أشعة الحيود لأحد المكونات في مخلوط تعتمد على تركيز هذا المكوّن في المخلوط، والعلاقة بين شدة الأشعة والتركيز ليست علاقة خطية (Linear) لأن شدة الأشعة تعتمد على معامل الامتصاص للمخلوط وهذا بدوره يتغير بتغير التركيز.

لايجاد العلاقة بين شدة أشعة الحيود وتركيز المادة في العينة ندرس المعادلة الأساسية التي توضح شدة الأشعة في حالة المسحوق، وشكل هذه المعادلة يعتمد على نوع الجهاز المستخدم إذا كان كاميرا للتصوير أو جهازا لتسجيل الحيود Dihractometer وشكل المعادلة في حالة جهاز الحيود الذي تكون فيه العينة على شكل شريحة مستوية يكون كالآتي:

$$I = \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32 \pi r} \right) \left[\left(\frac{\mu_0}{4 \pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \right] \left(\frac{1}{V^2} \right) \left[|F|^2 P \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right) \quad (10-1)$$

حيث I هو تكامل الأشعة لوحدة الأطوال من خط الحيود مقدره بالجول لكل ثانية لكل متر، I_0 شدة الأشعة الساقطة ($\text{Joules sec}^{-1} \text{m}^{-1} \text{m}^{-2}$)، A مساحة مقطع الأشعة الساقطة (m^2)، λ طول موجة الأشعة الساقطة (m)، r نصف قطر دائرة جهاز الحيود، μ_0 تساوى $4\pi \times 10^{-7} \text{m kg c}^{-2}$ ، e هي شحنة الإلكترون، m كتلة الإلكترون (kg)، V حجم الوحدة البنائية (m^3)، F هو المعامل التركيبي، p هو معامل التضاعف، θ زاوية براج، e^{-2M} هو معامل التذبذب الحرارى، μ معامل الامتصاص (m^{-1}) ويعرف معامل التضاعف بأنه عدد المستويات المختلفة التي لها نفس المسافة d حيث إنها جميعا تساهم في أشعة الحيود المكوّنة لنفس المخروط وكمثال لذلك في حالة البلورة المكعبة توجد ثمان مجموعات من المستويات من النوع {111} وهى: $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ، $1\bar{1}\bar{1}$ ، $\bar{1}1\bar{1}$ ، $11\bar{1}$ ، $\bar{1}\bar{1}1$ ، $\bar{1}11$ ، $1\bar{1}1$ ، 111

بينما توجد فقط ست مجموعات من النوع {100}. وهى:

$$100, 010, 001, \bar{1}00, 0\bar{1}0, 00\bar{1}$$

٢-٢-١٠ ظاهرة الامتصاص والتحليل الكمي :

إن مجرد النظرة البسيطة لشكل الحيود من مخاليط المسحوق يوضح أن ظاهرة الامتصاص تعوق المقارنة المباشرة بين شدة الانعكاسات للمكونات المختلفة في المخلوط، فالمكونات تحتوى على مواد معامل امتصاصها للأشعة صغير وأخرى معامل امتصاصها كبير حيث يؤدي ذلك إلى خطأ في تعيين نسبة المكونات، وقد توصل العالمان ألكسندر وكلوج Alexander and Klug إلى الطريقة العملية الآتية للتحليل الكمي للمخاليط .

تعامل العينة على أنها خليط متجانس من عدد n من المكونات على أن تكون ذات سمك صغير لتعطي أشعة حيود لها الشدة القصوى، وفي هذه الظروف فإنه للمكون i مثلاً في المخلوط تكون الشدة الكلية لأشعة الحيود من مستوى $(hk\ell)$ من الممكن أن تعطى بالمعادلة :

$$I_i = \frac{k_i f_i}{\mu} \quad (10-2)$$

حيث تعتمد k_i على المكون i وكذلك على هندسة الجهاز، f_i هي النسبة الحجمية للمكون i ، μ هي معامل الامتصاص للخليط . وإذا كانت x_i هي النسبة الوزنية، ρ_i هي كثافة المكون i فإنه يمكن كتابة المعادلة كالآتي :

$$f_i = \frac{x_i/\rho_i}{\sum_i^n (x_i/\rho_i)} \quad (10-3)$$

وبالمثل تكون قيمة μ كالآتي :

$$\mu = \frac{\sum x_i (\mu_i/\rho_i)}{\sum (x_i/\rho_i)} = \frac{\sum x_i (\mu_i^*)}{\sum x_i/\rho_i} \quad (10-4)$$

حيث u_i هي معامل الامتصاص للمكون i ، $\mu_i^* = \mu_i/\rho_i$ هي معامل الامتصاص الكتلي .

وبالتعويض بالمعادلتين (10-3)، (10-4) فى المعادلة (10-2) نحصل على :

$$I_i = k_i \times \frac{x_i/\rho_i}{\sum \mu_i^* x_i} \quad (10-5)$$

أحد الطرق التى تتبع فى حالة الخليط لعدد n من المكونات هو اعتبار العينة تتكون من مكونين فقط؛ المكوّن الأول هو الذى يراد تعيين نسبته ومجموع باقى المكونات التى تسمى الوسط أو النسيج matrix وبذلك تكون النسبة الوزنية للمكوّن i فى الوسط M هى :

$$x_i(M) = W_i/W_M = \frac{W_{xi}}{W(1-x_1)} = \frac{x_i}{1-x_1} \quad (10-6)$$

حيث W، W_i هى النسبة الوزنية للعينة والمكوّن بالترتيب ويكون الامتصاص للوسط هو :

$$\mu_M^* = \mu_2^* (x_2)_M + \mu_3^* (x_3)_M + \mu_4^* (x_4)_M + \dots = \frac{\sum_{i=2}^n \mu_i^* x_i}{1-x_1} \quad (10-7)$$

وبذلك تصبح المعادلة (10-5) بالنسبة للمكوّن 1 كالتالى :

$$I_1 = \frac{k_1 x_1}{\rho_1 \left[x_1 (\mu_1^* - \mu_M^*) + \mu_M^* \right]} \quad (10-8)$$

والمعادلة (10-8) تعتبر هى العلاقة التى على أساسها يبنى كل تحليل كمى باستخدام حيود الأشعة السينية .

١٠-٢-٣ خليط من n من المكونات $\mu_1^* = \mu_M^*$:

فى مثل هذه المخاليل تكون قدرة المكونات غير المعلومة على الامتصاص هى نفسها قدرة الخليط كله وهذه تكون حالات غير شائعة الحدوث مثال ذلك مخاليل المواد البوليمورفية للمادة وفى هذه الحالة تصبح المعادلة (10-8) كالتالى :

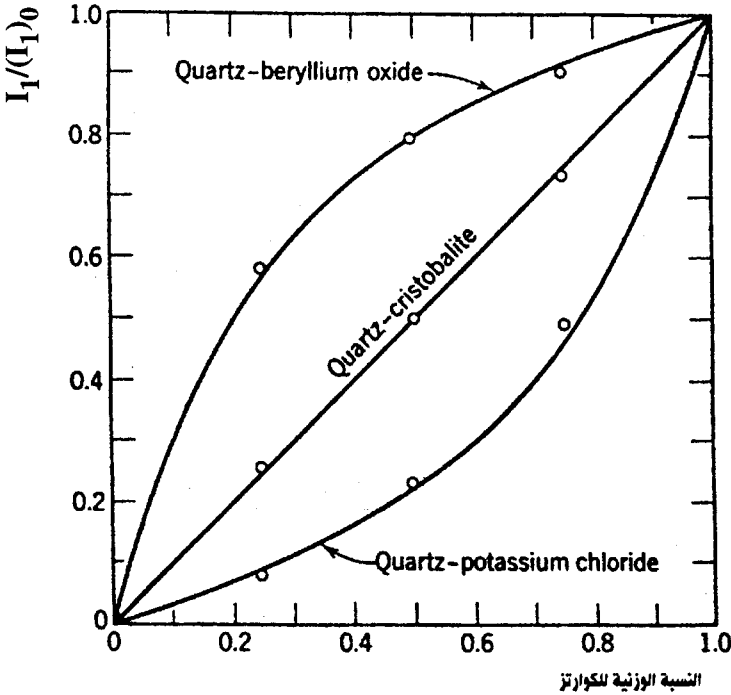
$$I_1 = \left(\frac{k}{\rho_1 \mu_M^*} \right) x_1 = k x_1 \quad (10-9)$$

مما يدل على أن شدة الأشعة تكون متناسبة مع التركيز.

وكمثال لصحة المعادلة (10-9) نأخذ نتائج حيود الأشعة من خليط من الكوارتز والكريستوباليت (Quartz and Cristobalite) وهما شكلان مختلفان لمادة واحدة. هذان المركبان تم خلطهما بنسب مختلفة حيث تحتوى العينات على نسبة مئوية قيمتها 25، 50، 75 من الكوارتز تمت إضافتها إلى الكريستوباليت.

تقاس شدة الأشعة لخط الكوارتز الذى تكون d له مساوية للقيمة 3.34 Å ويراعى أن تكون عدد نبضات عداد جايجر كبيرة حتى يكون الخطأ صغيراً.

ويوضح شكل (٣-١٠) النتائج للمقارنة بين الخط البياني النظرى (الخط المتصل) والخط المرسوم ماراً بالنقاط المفتوحة (النتائج العملية)



شكل (٣-١٠)

١٠-٢-٤ خليط من عدد 2 من مكونات $\mu_1^* \neq \mu_2^*$:

فى مثل هذه الحالة يكون الشكل الذى يعطى العلاقة بين شدة الأشعة والتركيز ليس خطا مستقيما نتيجة عدم تساوى القدرة على الامتصاص لكل من المجهول والوسط ويمكن حساب منحنى شدة التركيز كالتالى:

بالنسبة للمكوّن رقم 1 يكون:

$$(I_1)_0 = \frac{k_1}{\rho_1 \mu_1^*} \quad (10-10)$$

وبالنسبة للمخلوط الثنائى الذى نسبته الوزنية x_1 لهذا المكون يكون:

$$I_1 = \frac{k_1 x_1}{\rho_1 [x_1 (\mu_1^* - \mu_2^*) + \mu_2^*]} \quad (10-11)$$

بقسمة المعادلة (10-11) على (10-10) نحصل على:

$$\frac{I_1}{(I_1)_0} = \frac{x_1 \mu_1^*}{x_1 (\mu_1^* - \mu_2^*) + \mu_2^*} \quad (10-12)$$

ويوضح شكل (١٠-٣) العلاقة بين x_i ، $\frac{I_1}{(I_1)_0}$

١٠-٢-٥ مخلوط من n من المكونات $\mu_1^* \neq \mu_M^*$:

طريقة المعيار الداخلى: Internal standard method

هذه الحالة العامة حيث معامل امتصاص المجهول (المطلوب تعيين نسبته) لا يساوى معامل امتصاص الوسط الذى يكون بدوره غير معروف.

هذه الظروف تجعلنا نستخدم معيارا داخليا internal standard نفترض أن المادة التى ستستخدم كمعيار داخلى ، s ، ستضاف إلى العينة بنسبة معروفة وأن النسبة الحجمية لكل من المجهول والمعيار الداخلى بعد إضافته هى f_1' و f_s والنسبة الحجمية للمكوّن رقم 1 فى العينة الأصلية هو f_1 . من المعادلة (10-4) نجد أن:

$$I_1 = k_1 \frac{f'_1}{\mu} \quad ; \quad I_s = k_s \frac{f_s}{\mu} \quad (10-13)$$

بقسمة I_1 على I_s والتعويض عن f'_1 و f_s من المعادلة (10-5) نحصل على:

$$\frac{I_1}{I_s} = \frac{k_1 x'_1 \rho_s}{k_s \rho_1 x_s} \quad (10-14)$$

ومنها نحصل على:

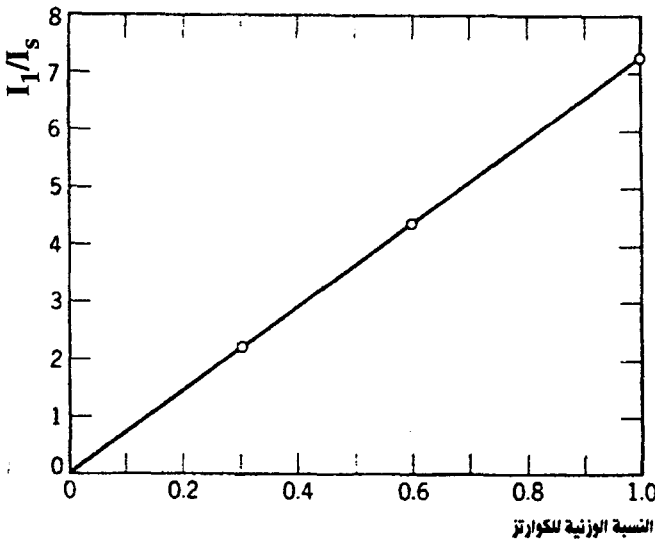
$$x'_1 = \frac{k_s \rho_1 x_s}{k_1 \rho_s} \times \frac{I_1}{I_s} = k' \times \frac{I_1}{I_s} \quad (10-15)$$

وذلك إذا كانت x_s كمية ثابتة. وعلاقة x'_1 بالكمية x_1 المطلوب تعيينها هي:

$$x_1 = \frac{x'_1}{1 - x_s} \quad (10-16)$$

من المعادلتين (10-15)، (10-16) نحصل على:

$$x_1 = \frac{k'}{1 - x_s} \times \frac{I_1}{I_s} = k \frac{I_1}{I_s} \quad (10-17)$$



أى أنه إذا
أضيف المعيار
الداخلي بنسبة ثابتة
 x_s فإن منحنى تغير
تركيز المكون رقم 1
مع النسبة I_1/I_2
يكون خطاً مستقيماً
كما فى شكل
(١٠-٤).

٦-٢-١٠ طريقة المقارنة المباشرة Direct Comparison Method

طريقة المقارنة المباشرة لا تتطلب وجود مادة نقية من المكون المراد تعيين نسبته في العينة ولكنها تتطلب معرفة التركيب البلورى لمكونات العينة .

نفترض أن العينة تحتوى على مادتين لهما نفس التركيب الكيماوى ولكن ليس لهما نفس التركيب وأنه يصعب العثور على المادة التى يراد تعيين نسبتها فى المخلوط فى صورة نقية فإنه يمكن اتباع الطريقة الآتية:

بالرجوع لمعادلة شدة أشعة الحيود (10-1) يمكن تعريف القيم k_2 ، R كالآتى:

$$k_2 = \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32 \pi r} \right) \left[\left(\frac{\mu_0}{4 \pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \right] \quad (10-18)$$

$$R = \left(\frac{1}{V^2} \right) \left[|F|^2 P \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] (e^{-2M}) \quad (10-19)$$

وبذلك يمكن كتابة معادلة الشدة كالآتى:

$$I = \frac{k_2 R}{2\mu} \quad (10-20)$$

حيث k_2 كمية ثابتة لا تعتمد على نوع وكمية المادة فى العينة، R كمية تعتمد على θ ، hkl ونوع المادة .

المعادلة (10-20) يمكن كتابتها لأى انعكاس من المادة الأولى كالآتى:

$$I_\gamma = \frac{k_2 R_\gamma C_\gamma}{2 \mu m} \quad (10-21)$$

وأى انعكاس من المادة الثانية . .

$$I_\alpha = \frac{k_2 R_\alpha C_\alpha}{2 \mu m} \quad (10-22)$$

وبقسمة المعادلتين نحصل على:

$$\frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha}} = \frac{R_{\gamma} C_{\gamma}}{R_{\alpha} C_{\alpha}} \quad (10-23)$$

أى أن قيمة C_{γ}/C_{α} يمكن الحصول عليها من قياس I_{γ}/I_{α} وحساب R_{γ} ،
 R_{α} وحساب هذه القيم يتطلب معرفة التركيب البلورى والجزيئى وأبعاد الوحدة البنائية
 لكل من المادتين وبعدها يمكن حساب C_{γ} وذلك بالأخذ فى الاعتبار العلاقة . . .

$$C_{\gamma} + C_{\alpha} = 1 \quad (10-24)$$

وهذه العملية يمكن إجراؤها لأكثر من انعكاس لكل مادة وأخذ المتوسط وإذا
 كانت العينة تحتوى على ثلاث مكونات فإن العلاقة (10-24) تصبح . .

$$C_{\gamma} + C_{\alpha} + C_c = 1 \quad (10-25)$$

وعند اختيار الانعكاسات التى ستجرى عليها قياس الشدة يراعى أن لا تكون
 ملاصقة لانعكاسات خاصة بمادة أخرى .

٣-١٠ تعيين إحداثيات ميلر لشكل الحيود من المساحيق :

Indexing of Powder Patterns

من قياسات زاوية براج θ للانعكاسات من عينة على شكل مسحوق وإذا
 كانت أبعاد الوحدة البنائية معروفة فإنه يمكن بطريقة بسيطة تعيين إحداثيات ميلر وإن
 كانت الحسابات تكون طويلة فى حالة الفضائل systems ذات التماثل المنخفض .

أما إذا كانت أبعاد الوحدة البنائية غير معروفة فإن تحديد إحداثيات ميلر يكون
 أكثر صعوبة، وفى هذه الحالة يجب أن نلجأ إلى تكنيك المحاولة والخطأ λ ، وإذا كان
 النظام البلورى هو النظام المكعبى، كما فى حالة كلوريد الصوديوم فإنه يكون من
 السهل تعيين إحداثيات ميلر لكل الانعكاسات وحساب طول محور الوحدة البنائية .
 ومع زيادة حجم الوحدة البنائية يصبح شكل الحيود أكثر تعقيدا إلا أنه دائما يكون من
 الممكن تعيين إحداثيات ميلر للانعكاسات فى حالة النظام المكعبى .

أشكال الحيود من المواد التي تتبع النظم وحيدة المحور uniaxial وهى الرباعى والثلاثى والسداسى تكون أكثر صعوبة، ولكن يكون دائما من الممكن الوصول لمعرفة إحداثيات ميلر ولكن الحيود من البلورات ذات النظام المعينى القائم orthorhombic تكون معقدة للغاية خاصة إذا كان أحد المحاور كبيرا.

وفى حالة النظام أحادى الميل وثلاثى الميل monoclinic & triclinic تكون هذه العملية مستحيلة نتيجة كثرة عدد المتغيرات فى أبعاد الوحدة البنائية إلا إذا كانت هذه الأبعاد صغيرة جدا (انظر تذييل ٤).

١٠-٣-١ تعيين الإحداثيات فى حالة معرفة أبعاد الوحدة البنائية:

فى حالة معرفة أبعاد الوحدة البنائية تكون هناك ثلاث مراحل لتحديد إحداثيات ميلر للانعكاسات.

أ - استنباط زوايا براج.

ب- حساب زوايا براج لكل الإحداثيات الممكنة.

ج- مقارنة مجموعتى النتائج السابقتين.

فى حالة النظام المكعبى:

حيث إن $\lambda = 2d \sin \theta$ (قانون براج).

وحيث إن $d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}$

$$\therefore \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4 a^2} (h^2 + k^2 + \ell^2) \quad (10-26)$$

والكمية $h^2 + k^2 + \ell^2$ هى كمية عددية وبذلك يكون كل المطلوب حساب الكمية $\lambda^2 / 4 a^2$ وإيجاد حاصل ضرب هذه الكمية فى كل القيم الممكنة للكمية $h^2 + k^2 + \ell^2$.

وليس من الضرورى الوصول إلى كميات $(\lambda^2 / 4 a^2)(h^2 + k^2 + \ell^2)$ تكون أكبر من الواحد الصحيح ثم تقارن هذه القيم مع قيم $\sin^2 \theta$ المشاهدة عمليا لتحديد الانعكاسات التى ظهرت فعلا.

فى حالة النظام الرباعى والثلاثى والسداسى:

Tetragonal, Hexagonal & Trigonal

فى النظام الرباعى تكون المعادلة كالتالى:

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} \ell^2 \quad (10-27)$$

وبفرض أن: $\lambda^2/4a^2 = A$ & $\lambda^2/4c^2 = C$

فنحن نحتاج إلى كل القيم الناتجة من حاصل ضرب A فى كل القيم الممكنة للكمية $h^2 + k^2$ وكذلك القيم الناتجة من حاصل ضرب C فى ℓ^2 وعلى سبيل المثال إذا كانت $A = 0.10$ ، $C = 0.07$ فإنه يمكن إعداد جدول كالتالى:

جدول (١٠-١)

h , k	1 , 0	1 , 1	2 , 0	2 , 1	2 , 2	3 , 0
A(h ² +k ²)	0.10	0.20	0.40	0.50	0.80	0.90

ℓ	1	2	3
Cℓ ²	0.07	0.28	0.63

والقيم الممكنة للكمية $\sin^2 \theta$ نجدها فى الجدول الآتى:

جدول (١٠-٢)

h , k	0,0	1,0	1,1	2,0	2,1	2,2	3,0	
ℓ	0	0.00	0.10	0.20	0.40	0.50	0.80	0.90
	1	0.07	0.17	0.27	0.47	0.57	0.87	0.97
	2	0.28	0.38	0.48	0.68	0.78		
	3	0.63	0.73	0.83				

أما في حالة النظام السداسي فنجد أن المعادلة تصبح:

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{3 a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} \ell^2 \quad (10-28)$$

وهذه المعادلة تستخدم أيضا في حالة البلورات الثلاثية عند استخدام محاور لوحة بنائية سداسية.

في حالة النظام المعيني القائم: Orthorhombic

في هذه الحالة تكون المعادلة كالآتي:

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4 a^2} h^2 + \frac{\lambda^2}{4 b^2} k^2 + \frac{\lambda^2}{4 c^2} \ell^2 \quad (10-29)$$

التي يمكن كتابتها كالآتي:

$$\sin^2 \theta_{hkl} = A h^2 + B k^2 + C \ell^2 \quad (10-30)$$

ويمكن حساب A, B, C وإعداد جدول مثل الموضح لبلورة $Ni Al_3$ حيث تكون أبعاد الوحدة البنائية كالآتي: $a = 6.61$, $b = 7.36$, $c = 4.81$ Å وطول موجة أشعة الكوبالت k_{α} هي: $\lambda = 1.79$ Å.

$$\therefore A = 0.01833 \quad , \quad B = 0.01478 \quad , \quad C = 0.0346$$

وقيم Ah^2 , Bk^2 , CA^2 كما هو موضح بالجدول (١٠-٣)

جدول (٣-١٠)

h , k or ℓ	Ah^2	Bk^2	$C\ell^2$
0	0.00	0.00	0.00
1	0.0183	0.0148	0.0346
2	0.0733	0.0591	0.1386
3	0.1650	0.1330	0.3118
4	0.2933	0.2365	0.5544
5	0.4582	0.3695	0.8662
6	0.6599	0.5321	-
7	0.8982	0.7242	-
8	-	0.9459	-

من هذا الجدول يمكن حساب $\sin^2\theta_{hkl}$ مثال ذلك :

$$\sin^2 \theta_{200} = 0.0733$$

$$\sin^2 \theta_{210} = 0.0733 + 0.0148 = 0.0881$$

$$\sin^2 \theta_{213} = 0.0733 + 0.0148 + 0.3118 = 0.3999$$

$$\sin^2 \theta_{543} = 0.4582 + 0.2365 + 0.3118 = 1.0065$$

ومن البديهي أن الانعكاس الأخير لن يظهر .

ومن الضروري حساب كل القيم للكمية $\sin^2\theta$ حيث إن الانعكاس يمكن أن يكون مكونا من أكثر من واحد وعلى سبيل المثال إذ كانت $\sin^2\theta = 0.1325$ فإن الانعكاس يمكن أن يكون 030 أو 220 حيث $\sin^2\theta = 0.1324$.

في حالة النظام احادي الميل وثلاثي الميل: Monoclinic and Triclinic:

في هذه الحالة يكون من الأفضل حساب قيم $\sin^2 \theta_{hkl}$ من الشبكة المقلوبة

كالآتي:

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{1}{4} (\xi_{hkl}^2 + \xi_{hkl}^2)$$

حيث ξ_{hkl} تعطى بالمعادلة (5.2)، ξ_{hkl} تعطى بالمعادلة (5.3).

١٠-٣-٢ تعيين الإحداثيات في حالة عدم معرفة أبعاد الوحدة البنائية:

الطريقة التحليلية:

النظام المكعبى:

في النظام المكعبى تكون المسافة البينية بين المستويات d تساوى:

$$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + \ell^2} \quad (10-31)$$

ومن قانون براج تكون قيمة d^2 هي :

$$d^2 = \lambda^2 / 4 \sin^2 \theta \quad (10-32)$$

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

$$\therefore \frac{\sin^2 \theta}{h^2 + k^2 + \ell^2} = \frac{\lambda^2}{4 a^2} \quad (10-33)$$

$$Q_{hkl} = \frac{1}{d^2} \quad \text{وإذا كانت:}$$

$$\therefore Q_{hkl} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + \ell^2}{a^2} = N_c Q_{100} \quad (10-34)$$

حيث:

$$\therefore Q_{hkl}/Q_{100} = N_c$$

$$\therefore N_c = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, \dots$$

وذلك تبعا للجدول الآتي:

جدول (٤-١٠)

Nc	hkl	Nc	hkl	Nc	hkl
1	1 0 0	10	3 1 0	19	3 3 1
2	1 1 0	11	3 1 1	20	4 2 0
3	1 1 1	12	2 2 2	21	4 2 1
4	2 0 0	13	3 2 0	22	3 3 2
5	2 1 0	14	3 2 1	24	4 2 2
6	2 1 1	16	4 0 0	25	5 0 0;
8	2 2 0	17	4 1 0;		4 3 0
9	3 0 0;		3 2 2	26	5 1 0;
	2 2 1	18	4 1 1;		4 3 1
			3 3 0	27	5 1 1;
					3 3 3

إذا كانت أول قيمة مشاهدة عمليا هي Q_{100} فإن النسبة بين كل قيم Q, Q_1 تكون عددا حقيقيا قريبا من الأعداد الصحيحة الموضحة عاليه . .

$$Q_2/Q_1 \approx N_c$$

أما إذا كانت Q_{100} غير موجودة (نتيجة أن الانعكاس ضعيف الشدة أو أنه أحد الانعكاسات الغائبة نتيجة المجموعة الفراغية) فإن Q/Q_1 تكون قيمة حقيقية تعطى بالمعادلة:

$$Q/Q_1 = N' Q_{100}/N Q_{100} = N'/N$$

وحاصل ضرب هذه النسب بأحد قيم N_c المسموح بها يكون الحصول على مجموعة من القيم قريبة من الأعداد الصحيحة المتوقعة.

$$(Q/Q_1) N = N'$$

وتجب الإشارة إلى أن قيم N_c تعتمد على نوع الشبيكة ..

المكعب البسيط (simple cubic) تكون:

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, ...

المكعب متمرکز الوسط (Body centered cubic) تكون:

2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, ...

المكعب متمرکز الأوجه (Face centered cubic) تكون:

3, 4, 8, 11, 12, 16, ...

المكعب الماسي (Diamond cubic) تكون:

3, 8, 11, 16, ...

ويمكن اختبار كل مجموعة على حدة فإذا لم نجد مجموعة أعداد صحيحة يمكن أن تتفق مع (33-10) فهذا يعني أن العينة لا تتبع النظام المكعبى ويجب اختبار نظم بلورية أخرى مثل الرباعى أو السداسى أو غير ذلك.

مثال:

فيما يلى نجد مجموعة من قيم $\sin^2\theta$ تم قياسها من أحد أشكال الحيود:

line	1	2	3	4	5	6	7
$\sin^2\theta$	0.140	0.185	0.369	0.503	0.548	0.726	0.861

وبقسمة كل قيم $\sin^2\theta$ على أصغر قيمة وهى 0.140 نحصل على القيم:

1 ; 1.321 ; 2.635 ; 3.592 ; 3.914 ; 5.186 ; 6.150

وبضرب هذه القيم فى العدد 3 نحصل على :

3 ; 4 ; 8 ; 11 ; 12 ; 16 ; 19

وهذا يبيّن أن البلورات لهذه العينة على شكل مكعب متمركز الأوجه وأن إحدائيات ميلر لهذه الانعكاسات كما هو في الجدول التالي:

جدول (٥-١٠)

Line	$\sin^2 \theta$	$N = h^2 + k^2 + \ell^2$	$\lambda^2 / 4 a^2$	$a(\text{Å})$	hkl
1	0.140	3	0.0467	3.57	1 1 1
2	0.185	4	0.0463	3.59	2 0 0
3	0.369	8	0.0461	3.59	2 2 0
4	0.503	11	0.0457	3.61	3 1 1
5	0.548	12	0.0457	3.61	2 2 2
6	0.726	16	0.0454	3.62	4 0 0
7	0.861	19	0.0453	3.62	3 3 1

البلورات غير المكعبة:

الطريقة التحليلية لتعيين الإحدائيات للانعكاسات من هذه البلورات تتضمن معالجة رياضية لقيم $\sin^2 \theta$ المشاهدة عمليا لمحاولة إيجاد علاقات معينة بين هذه القيم، وبما أن كل نظام بلورى يكون مميزا بعلاقات معينة بين هذه القيم فإن تعيين (معرفة) هذه العلاقة يكون الوسيلة للتعرف على النظام البلورى ومنه يمكن أن نصل إلى معرفة إحدائيات الانعكاسات.

النظام الرباعى:

فى هذا النظام لا بد لقيم $\sin^2 \theta$ أن تتبع العلاقة :

$$\sin^2 \theta = A (h^2 + k^2) + C \ell^2 \quad (10-36)$$

حيث $A = \lambda / 4 a^2$ ، $C = \lambda^2 / 4 c^2$ هى كميات ثابتة لكل شكل للحيود وتكون المشكلة هى معرفة هذه الثوابت لأن معرفتها تقود لمعرفة أبعاد الوحدة البنائية

c, a وبالتالي حساب إحدائيات ميلر. قيمة A يمكن الحصول عليها من انعكاسات من النوع $h k o$ عندما تكون $l = 0$ حيث تصبح المعادلة (10-36) كالآتي:

$$\sin^2 \theta = A (h^2 + k^2) \quad (10-37)$$

والقيم المسموح بها لـ $(h^2 + k^2)$ هي $1, 2, 4, 5, 8, \dots$ (الجدول ١٠-٩)؛ ولذلك فإن الانعكاسات من النوع $h k o$ لا بد أن تحتوى على قيم $\sin^2 \theta$ يكون بينها النسب المذكورة و A ستكون أعداد لهذه الانعكاسات عبارة عن أجزاء من قيم $\sin^2 \theta$ مساوية لـ $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{5}, \frac{1}{8}, \dots$ منها:

أما C فنحصل عليها من انعكاسات أخرى حسب المعادلة (10-36) كالآتي:

$$\sin^2 \theta - A (h^2 + k^2) = C l^2 \quad (10-38)$$

والقيم في الطرف الأيسر لهذه المعادلة (وهي عبارة عن حاصل طرح كميتين) يمكن الحصول عليها بافتراض قيم لـ h, k وذلك في محاولة للحصول على قيم $C l^2$ تكون بينها نسب مساوية للأعداد $1, 4, 9, 16 \dots etc$ فإذا أمكن الحصول على هذه القيم يمكن حساب C .

النظام السداسي:

في هذا النظام تحسب قيمة $\sin^2 \theta$ بالمعادلة الآتية:

$$\sin^2 \theta = A (h^2 + hk + k^2) + C l^2$$

حيث $C = 2/4 c^2$ ، $A = \lambda^2/3 a^2$

والقيم المسموح بها للكمية $h^2 + hk + k^2$ موضحة بالجدول التالي:

جدول (٦-١٠)

h k l	$h^2 + hk + k^2$	h k l	$h^2 + hk + k^2$
1 0 0	1	1 2 0	7
1 1 0	3	3 0 0	9
2 0 0	4	2 2 0	12
		3 1 0	13

وهى الأعداد 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, ... (انظر جدول ١٠-١).
طريقة تعيين الإحداثيات للانعكاسات يمكن توضيحها بالمثل التالي وهو لشكل
الحيود من مادة الزنك.

١- نقوم بقسمة قيم $\sin^2 \theta$ على الأعداد 1, 3, 4, ...

٢- نفحص القيم (جدول ١٠-٧) للبحث عن قيم تكون متساوية وفى هذه
الحالة نجد القيمتين 0.111، 0.112 أكثر القيم تقاربا، وعلى هذا يمكن
افتراض أن الانعكاسين رقمى 2، 5 من النوع h k o.

٣- نحدد قيم A بالعدد 0.112 وهذا يعنى أن الانعكاس رقم 2 هو 100.

٤- حيث إن قيمة $\sin^2 \theta$ للانعكاس رقم 5 لها قيمة قريبة جدا من ثلاثة
أضعاف تلك الخاصة بالانعكاس رقم 2 فإن هذا يعنى أن الانعكاس رقم
5 لا بد وأن يكون هو الانعكاس 110.

٥- لاستنتاج قيمة C يجب أن نستخدم المعادلة:

$$\sin^2 \theta = A (h^2 + hk + k^2) = Cl^2$$

ولهذا نقوم بطرح من كل قيمة لـ $\sin^2 \theta$ الكميات الآتية:

$$A (=0.112) \quad ; \quad 3A (=0.33) \quad ; \quad 4A (=0.448) \quad \text{etc}$$

ثم نفحص القيم المتبقية بعد الطرح بحثا عن قيم تكون متناسبة مع الأعداد ... 1, 4, 9, 16, 25, 36, 49, 64, 81, 100 (٧-١٠) يوضح أنه توجد أعداد قريبة جدا من هذه النسب هي الأعداد الآتية:

$$0.024 \quad , \quad 0.097 \quad , \quad 0.221 \quad , \quad 0.390$$

تبعا لذلك سنحدد تساوى القيم الآتية:

$$0.24 = C(1)^2 \quad ; \quad 0.097 = C(2)^2$$

$$0.221 = C(3)^2 \quad ; \quad 0.390 = C(4)^2$$

وهذا يعطينا قيمة C مساوية للكمية 0.024 ويعرف الانعكاس الأول على أنه 002 والانعكاس رقم 6 على أنه 004، وحيث إن الانعكاس رقم 3 تكون قيمة $\sin^2 \theta$ له مساوية لمجموع A، C لذلك فإن إحدائياتهما ستكون 101.

وبالمثل الانعكاسين 4، 5 نكون إحدائياتهما هي 102، 103 بالترتيب.

جدول (٧-١٠)

الانعكاس	$\sin^2 \theta$	$\frac{\sin^2 \theta}{3}$	$\frac{\sin^2 \theta}{4}$	$\frac{\sin^2 \theta}{7}$	h k l
1	0.097	0.032	0.024	0.014	
2	0.112*	0.037	0.028	0.016	1 0 0
3	0.136	0.045	0.034	0.019	
4	0.209	0.070	0.052	0.030	
5	0.332	0.111*	0.083	0.047	1 0 0
6	0.390	0.130	0.098	0.056	

جدول (٨-١٠)

الانعكاس	$\sin^2 \theta$	$\sin^2 \theta - A$	$\sin^2 \theta - 3A$	$h k \ell$
1	0.097			0 0 2
2	0.112	0		1 0 0
3	0.136	0.024		1 0 1
4	0.209	0.097		1 0 2
5	0.332	0.221		1 1 0, 1 0 3
6	0.390	0.278	0.054	0 0 4

النظام المعينى القائم:

فى هذا النظام تكون معادلة $\sin^2 \theta$ كالآتى:

$$\sin^2 \theta = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2$$

وعملية تحديد الإحداثيات تكون معقدة ذلك لأنه يكون المطلوب تعيين ثلاثة ثوابت هي A ، B ، C والخطوات المتبعة تكون طويلة لدرجة كبيرة يصعب شرحها فى هذا المجال.

وعلى أية حال فإنه قد أمكن تحديد إحداثيات ميلر للانعكاسات فى أشكال حيود كثيرة تابعة للنظام المعينى القائم.

النظام احدى الميل وثلاثى الميل:

هذه النظم تتضمن أربعة أو ستة ثوابت يجب تعيينها أولاً، ومثل هذه الأشكال للحيود نادراً ما أمكن تعيين إحداثيات انعكاساتها إلا بمعاونة الحاسب الآلى (انظر تذييل ٤).

جدول (٩-١٠)

جدول يوضح قيم N في حالة النظام الرباعي ($NT = h^2 + k^2$)

N	h k	N	h k
1	1 0	16	4 0
2	1 1	17	4 0
4	2 0	18	3 3
5	2 1	20	4 2
8	2 2	25	0 5
9	3 0	26	5 1
10	3 1	29	5 2
13	3 2	32	4 4

جدول (١٠-١٠)

جدول يوضح قيم N في حالة النظام السداسي للانعكاسات h k o

$$N_H = h^2 + hk + k^2$$

N	h k	N	h k
1	1 0	1 9	3 2
3	1 1	2 1	4 1
4	2 0	2 5	5 0
7	2 1	2 7	3 3
9	3 0	2 8	4 2
12	2 2	3 1	5 1
13	3 1	3 6	6 0
16	4 0	3 7	4 3

أسئلة على الفصل العاشر :

١- عرف ما يأتي :

أ - معامل الامتصاص للخليط .

ب- معامل التضاعف .

ج- ملف بيانات الحيود من المساحيق .

٢- اشرح باختصار طريقة المقارنة المباشرة للتحليل الكمي .

٣- احسب قيم 2θ , hkl للخطوط الثلاثة الأولى (التي تكون قيم 2θ لها أقل القيم)

لشكل الحيود من المسحوق لمادة تكون مواصفات الوحدة البنائية لها كالتالي :

أ - شكل الوحدة مكعبى بسيط له البعد $a = 3.0 \text{ \AA}$

ب- شكل الوحدة رباعى بسيط له الأبعاد $c = 3.0 \text{ \AA}$ $a = 2.0 \text{ \AA}$

ج- شكل الوحدة رباعى بسيط له الأبعاد $c = 2.0 \text{ \AA}$ $a = 3.0 \text{ \AA}$



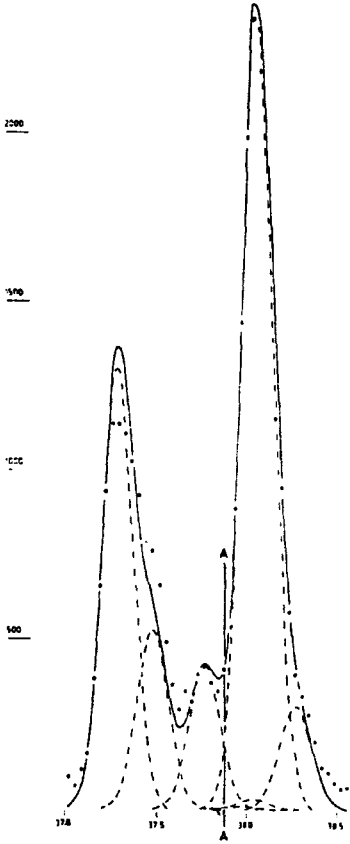
تركيب المواد عديدة التبلور

١-١-١١ تعيين التركيب الجزيئي باستخدام الحيود من المساحيق:

مع أن الاستخدام الشائع للحيود من المساحيق هو التعرف على المواد بما يعرف بتكنيك بصمة الإصبع *Fingerprinting technique* إلا أنه يوجد حاليا تكنيك لدراسة تفصيلية لشكل الحيود للحصول على بيانات شبيهة بتلك التي نحصل عليها من البلورات الأحادية ونتيجة لذلك فإنه يمكن تعيين التركيب، وفي بعض الأحيان يكون في الإمكان أيضا الوصول إلى تدقيق باستخدام معاملات التذبذب الحرارى (anisotropic temperature factors).

واستخدام الحيود من المساحيق رغم صعوبة الوصول إلى نتائج موثوق بها خاصة في حالة الجزيئات الكبيرة إلا أنه يمكن أن يكون له أحد المميزات حيث إنه يعطينا إمكانية الدراسة في مدى أكثر من درجات الحرارة والضغط وهو كذلك يعتبر مناسباً لدراسة التغير الطورى *phase transformation*.

المبدأ الأساسى يكون بتجميع بيانات الحيود من المواد عديدة التبلور بطريقة المسح خطوة خطوة باستخدام جهاز الحيود من المساحيق أى قياس شدة الانعكاس لفترة زمنية محددة أثناء دوران العينة من موضع لآخر حيث تتغير قيم كل من θ ، 2θ وبعد ذلك يتم تعيين إحداثيات ميلر لكل الانعكاسات التي تظهر في شكل الحيود كله حيث يتم تعيين أبعاد الوحدة البنائية بدقة، ولأنه من الصعب تقدير الأخطاء في قياس زوايا الحيود وكذلك نتيجة تراحم الانعكاسات فوق بعضها شكل (١-١١) فإن عملية تحديد إحداثيات ميلر تكون عملية صعبة خاصة في حالة البلورات التي يكون حجم الوحدة البنائية كبيرا وكذلك في حالة البلورات ذات التماثل



شكل (١١-١)

الضعيف، وفي الوقت الحالي توجد طرق كثيرة لهذا الغرض باستخدام برامج على الحاسب الآلي وهي غالبا ما تعطى أكثر من إجابة ولذلك يستخدم ما يسمى رقم الجدارة (Figure of merit) للفرقة بين الحل الصحيح وغير الصحيح.

بعد الوصول لهذه المرحلة نتبعها بمرحلة أخرى وهي دراسة الانعكاسات الغائبة بانتظام وذلك لتحديد المجموعة الفراغية وإذا كان بإمكاننا معرفة شكل التركيب (حتى لو كان غير دقيق) فإنه عند هذه المرحلة يمكن مقارنة شدة الانعكاسات y_{i0} المقاسة عمليا بقيم y_{ic} التي تم حسابها باستخدام طريقة ريتفيلد Rietveld.

وجدير بالذكر الإشارة إلى أن نجاح طريقة ريتفيلد يعتمد على إمكانية قياس شدة الانعكاسات الفردية وفصل الانعكاسات المتراكمة فوق بعضها؛ ولذلك يفضل استخدام مصادر الأشعة السينية الصادرة من السينكروترون (انظر تذييل ٦).

١١-١-٢ تدقيق ريتفيلد: Rietveld Refinement

طريقة ريتفيلد في جوهرها ما هي إلا تدقيق بيانات حيود الأشعة السينية بطريقة المربعات الصغرى بحيث تصبح الفروق بين قيم شدة الأشعة المقاسة عمليا $y_{i\text{ obs}}$ وتلك المحسوبة باستخدام شكل للجسم المحدث للتشتيت $y_{i\text{ calc}}$ أقل ما يمكن، وفي هذه الطريقة تعطى قيم لثقل هذه الفروق الفردية متناسبة مع مقلوب هذه الفروق يفترض في هذه الطريقة أن المادة عديدة التبلور متكونة من عدد كبير من البلورات المثالية وأن العينة لا تعاني من وجود اتجاه مفضل preferred orientation.

وتبعاً لريتفيلد يعرف معامل المقياس كالآتي:

$$s = \sum \omega_i |Y_{i0} - Y_{ic}|^2 \quad (11-1)$$

حيث ω_i هو الثقل المناسب ويعطى بالمعادلة:

$$(\omega_i)^{-1} = \sigma_i^2 = \sigma_{ip}^2 + \sigma_{ih}^2 \quad (11-2)$$

σ_{ip} هو الانحراف القياسي standard deviation الخاص بشدة الأشعة عند القمة (وهو في المعتاد يعتمد على حسابات إحصائية)، σ_{ih} هو ذلك الخاص بشدة الأشعة الخلفية (back ground)، y_{ic} هو مجموع المساهمات من انعكاسات براج المجاورة بالإضافة للشدة الخلفية.

$$y_{ic} = s \sum_k m_k L_k |F_k|^2 G(\Delta \theta_{ik}) + y_{ib} \quad (11-3)$$

حيث s هو معامل القياس scale factor.

L_k هو معامل لورنتز والاستقطاب للانعكاس k ، F_k هو معامل التركيب، m_k هو معامل التضاعف (multiplicity factor).

$$\Delta \theta_{ik} = 2\theta_i - 2\theta_k \quad (11-4)$$

حيث $2\theta_k$ هو الموقع المحسوب لقمة براج بعد إجراء التصويب (الخاص بالنقطة الصفيرية لكشاف الأشعة) عليه، $G(\Delta \theta_{ik})$ هي دالة الشكل الجانبي للانعكاس (reflection profile function).

المتغيرات التي يجب ضبطها بعملية التدقيق تشمل أبعاد الوحدة البنائية ومواقع الذرات والمتغيرات الحرارية والمتغيرات التي تعرف الدالة G ، y_{ib} .

وتعيين نموذج دقيق لدالة الشكل الجانبي $G(\Delta \theta_{ik})$ هو أحد الأشياء الأساسية في حالات دراسة شكل الحيود سواء كان ذلك للقمم المفردة أو للشكل كله كما في حالة ريتفيلد، وقد أصبح ذلك حقيقة واضحة في الوقت الحاضر حيث أصبح من الممكن الحصول على التفاصيل في شكل الحيود باستخدام الأجهزة الحديثة، فشكل الحيود يعتمد على متغيرات عديدة مثل مصدر الأشعة وشكل العينة ونوع المكشاف. وتبعاً لذلك فإنه توجد اختيارات كثيرة لشكل دالة الحيود هي:

١- في حالة إذا كان شكل الحيود يتبع توزيع جاوس (Gaussian) ..

$$\frac{C_0^{1/2}}{\sqrt{\pi} H_k} \exp(-C_0 X_{ik}^2)$$

٢- في حالة إذا كان شكل الحيود Lorentzian ..

$$\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_K} (1 + C_1 X_{ik}^2)^{-1}$$

٣- في حالة إذا كان شكل الحيود 1 Lorentzian modif. ..

$$\frac{2C_2^{1/2}}{\pi H_K} (1 + C_2 X_{ik}^2)^{-2}$$

٤- في حالة إذا كان شكل الحيود 2 Lorentzian modif. ..

$$\frac{C_3^{1/2}}{2H_K} (1 + C_3 X_{ik}^2)^{-1.5}$$

٥- في حالة إذا كان شكل الحيود pseudo - Voigt ..

$$\frac{\eta C_1^{1/2}}{\pi H_K} (1 + C_1 X_{ik}^2)^{-1} + (1 - \eta) \frac{C_0^{1/2}}{\pi^{1/2} H_K} \exp(-C_0 X_{ik}^2)$$

with $0 \leq \eta \leq 1$

حيث ..

$$C_0 = 4 \ln 2, C_1 = 4, C_2 = 4(\sqrt{2} - 1), C_3 = 4(2^{2/3} - 1),$$

$$C_4 = 2^{1/\beta} - 1, X_{ik} = \Delta \theta_{ik} / H_K$$

H_K هو العرض الكلى عند نصف ارتفاع القمة لانعكاس براج

(FWHM) Full - width at half maximum (FWHM) وهذا العرض

يكون عادة متغيرا مع زاوية التشتت حسب المعادلة ..

$$(FWHM)_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta - W)^{1/2} \quad (11-5)$$

وذلك لمركبة جاوس Gaussian components

كذلك . .

$$(FWHM)_L = (X \tan \theta + Y/\cos \theta) \quad (11-6)$$

وذلك لمركبة لورنتز . .

أما U ، V ، W ، X ، Y فهي كميات متغيرة .

أما بالنسبة للأشعة الخلفية back ground فإنه لا توجد طريقة معينة للتعامل معه فهو نتيجة لعدة مصادر هي :

الحجب غير الكافي insufficient shielding

التشتت المنتشر diffuse scattering

التشتت غير الذاتي incoherent scattering

وهذه الأشعة الخلفية وتغيرها مع الزاوية غالبا ما تعرف بتدقيق متسلسلة في 2θ كالآتي :

$$y_{ib} = \sum_n b_n (2\theta_i)^n \quad (11-7)$$

حيث b_n هي متغيرات خاضعة للتدقيق حسب المعادلة (11-1) والتوافق بين النموذج المفترض والبيانات العملية للحیود تقاس بالكميات الآتية :

١- لشكل الحیود الكمية R_p تعطى بالمعادلة . .

$$R_p = \sum |y_{io} - y_{ic}| / (\sum y_{io})$$

٢- لشكل الحیود المزود بالأثقال R_{wp} (weighted) تعطى بالمعادلة . .

$$R_{wp} = \left[\sum \omega_i (y_{io} - y_{ic})^2 / \sum \omega_i y_{io}^2 \right]^{1/2}$$

٣- قيمة براج الكمية RB تعطى بالمعادلة ..

$$R_B = \sum |I_{ko} - I_{kc}| / (\sum I_{ko})$$

٤- قيمة جودة المطابقة (Goodness of fit) التي يجب أن تقترب من الواحد الصحيح.

$$Goff = \sum \omega_i (y_{io} - y_{ic})^2 / (N-P) = (R_{wp}/R_E)^2$$

حيث P، N هما عدد النقاط في شكل الحيوود وعدد المتغيرات التي يتم تدقيقها بالترتيب.

وأهم القيم السابق ذكرها هما قيمتي Rwp، Goff حيث توضحان في المقام القيم التي يجرى تصغيرها، كذلك القيمة RB لها استخدام كبير حيث إنها تعتمد على مطابقة متغيرات التركيب أكثر من متغيرات شكل الحيوود.

١١-٢ قياس حجم البلورات فى المواد عديدة التبلور:

قياس حجم البلورات لعينات المواد عديدة التبلور بواسطة الأشعة السينية يعتمد على تأثيرين واضحين؛ أولهما هو الشكل العام لفيلم حيود الأشعة السينية الذى يمكن بمجرد النظر إليه تحديد إذا كانت العينة تتكون من بلورات كبيرة أو صغيرة وثانيهما هو خطوط الحيود، وقد زاد عرضها نتيجة صغر حجم البلورات عن حد معين .

الطريقة الأولى تستخدم إذا كان حجم البلورات أقل من 10^{-4} cm فى الطول والظاهرة الثانية لا تبدو واضحة إلا إذا صغر حجم الحبيبات إلى بعد يقل عن 10^{-5} cm وبذلك توجد منطقة لا يمكن قياس حجم الحبيبات فيها وهى الواقعة بين 10^{-4} cm، 10^{-5} cm ولكن بصفة عامة فإن استخدام الأشعة السينية يمكن أن يغطى منطقة تعيين حجم البلورات جيدا .

١١-٢-١ أفلام المساحيق النقطية:

نفترض أن فيلما فوتوغرافيا قد أخذ لمادة عديدة التبلور باستخدام أشعة سينية تحتوى على أشعة الطيف المستمر والطيف الخطى كما هو المعتاد، فحجم بلورات العينة سيكون له أثر على شكل الفيلم، وعلى سبيل المثال إذا كانت البلورات كبيرة وكانت العينة ثابتة فى وضعها بالنسبة للأشعة الساقطة عليها فإنه فى هذه الحالة سنحصل على فيلم ربما يحتوى على انعكاسات نتيجة أشعة الطيف الخطى وربما لا، ولنفترض أن العديد من البلورات قد سقطت عليها الأشعة فإنه فى هذه الحالة سيكون شكل الحيود عبارة عن أفلام عديدة (Laue) تقع فوق بعضها البعض يستحيل تفسير (معرفة) المستويات التى تحدث هذه الانعكاسات والانعكاسات الحادثة من المستويات نتيجة الأشعة المميزة تكون هى الأكثر احتمالا للظهور حيث توجد فرصة لأن تكون المستويات فى وضع يسمح لها بانعكاس لهذه الأشعة وهى تكون لها قوة كبيرة، وكلما زاد عدد البلورات المعرض للأشعة يزداد عدد النقط للانعكاسات بالأشعة المميزة ويمكن التعرف عليها بسهولة لأنها تقع فى مواقع خطوط المساحيق للأشعة المميزة أى أن الفيلم الفوتوغرافى يصبح له شكل فيلم نقطى ولكن الخلفية للفيلم تكون أيضا نقطية لفيلم لاوى.

وكلما أصبح حجم البلورات أصغر تصبح مساحة النقط أصغر وقريبة من بعضها البعض وبذلك تصبح خطوط المسحوق الناتج من الأشعة المميزة أكثر تساويا فى الشدة كما تصبح الخلفية فى الفيلم أكثر تجانسا.

وإذا صغر حجم البلورات أكثر لا نستطيع بهذه الطريقة التعرف على أى تغيرات فى حجم البلورات وعادة تكون هذه الحدود هى حوالى 10^{-4} cm.

١١-٢-٢ طريقة تعيين حجم الحبيبات من الفيلم النقطى:

من الصعب تعيين حجم الحبيبات من الأفلام والطريقة الأفضل كما وضعها كلارك Clark سنة ١٩٤٠ هى بأخذ أفلام قياسية لعينات سبق تعيين حجم الحبيبات لها بواسطة الميكروسكوب.

تؤخذ أفلام للعينات تحت الاختبار بواسطة نفس الجهاز ومن مظهر الأفلام يمكن أن تكون فكرة جيدة عن حجم الحبيبات، وهذا يصلح فقط إذا كانت العينة

تعطينا فيلما نقطيا حيث يمكن أن تعد النقط في الحلقة فتدلنا على حجم الحبيبات في العينة.

من الضروري استخدام نفس الجهاز للأفلام القياسية والأفلام تحت الاختبار وحتى إذا روعى ذلك فإن النتائج التي نحصل عليها تعطينا أحيانا قيمة غير صحيحة، وهذا نتيجة أن توزيع أحجام الحبيبات في العينة غالبا ما يكون له تأثير على شكل الفيلم (توزيع الأحجام يعنى الخلط بين حبيبات كبيرة وصغيرة) كما أن العينات تحت المقارنة يجب أن تكون مشابهة لتلك الصادرة من عينات ذات حجم أقل للحبيبات وبذا يتضح أن هذه الطريقة بهذه المصاعب تبدو أنها لا تتميز بمقارنتها بطريقة الميكروسكوب.

١١-٣ زيادة العرض لخطوط الحيود من المساحيق:

The Broadening of Powder Lines

لتفهم السبب في أن خطوط حيود الأشعة السينية من المساحيق تصبح ذات عرض أكبر من الطبيعي في حالة البلورات صغيرة الحجم سنعيد التفكير في استنباط قانون براج على أن نمتد بالطريقة لتشمل عملية التقوية غير الكاملة للموجات المشتة بواسطة مستويات الشبيكة المتتالية، فقانون براج ($2d \sin \theta = \lambda$) يتم اشتقاقه بأن نجد الظروف التي تكون فيها الموجات المنعكسة من كل المستويات في البلورة متحدة في الطور مع بعضها البعض. وعلى أى حال سيكون هناك كمية محسوسة من الأشعة مشتة حتى لو كان القانون غير متحقق تماما (بدقة).

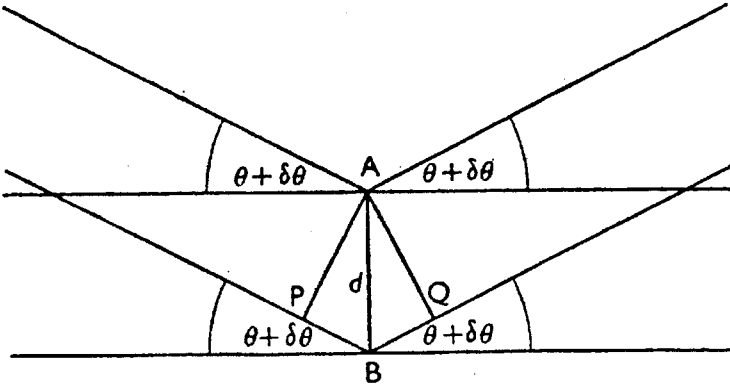
وفيما يلي سنوضح أن الانحراف الممكن حدوثه عن تحقيق هذا القانون سيكون أكبر إذا كانت البلورات أصغر.

ففي حالة البلورات الصغيرة يكون الانحراف (البعد) كبير لدرجة كبيرة حتى أن الانعكاسات تبدو واضحة على مدى أوسع من الزوايا وبذلك تسمى الخطوط: خطوطا عريضة.

* القيمة العددية للعرض يمكن استنتاجها بطريقة بسيطة وضعها A. R. Stokes

ستوكس.

نفترض شعاعاً من الأشعة السينية يسقط على مجموعة من المستويات $2m$ بزوايا $\theta + d\theta$ حيث تشتت بنفس الزاوية (يتضح من الشكل أنه إذا لم يتحقق ذلك الشرط فإنه لن يحدث أى شعاع ضعيف مشتت من المستويات الممتدة). $\delta\theta$ هي زاوية الانحراف (البعد) عن زاوية براج θ لانعكاس من مستويات الشبكة.



شكل (٢-١١)

اشعة سينية ساقطة على مستويات شبكة بلورية بزوايا تختلف قليلاً عن زاوية براج

يتضح من الشكل (٢-١١) أن الفرق في المسار PBQ للموجات المشتتة من المستويات المتعاقبة هو $2d \sin(\theta + \delta\theta)$ وشرط التقوية الكاملة للموجات هو بالطبع $\lambda = 2d \sin \theta$. ولكن نفترض أن $\delta\theta$ لها قيمة بحيث إن المستوى $m + 1$ يقوم بتشتيت الموجات بحيث يكون الفرق في الطور بين هذه الموجات والتي تشتتت من المستوى الأول يساوى 180° أى أن:

$$2md \sin(\theta + \delta\theta) = \left(m + \frac{1}{2}\right) \lambda \quad (11-8)$$

بدلاً من قانون براج ..

$$2md \sin \theta = m\lambda \quad (11-9)$$

فإذا كانت المعادلة (11-8) صحيحة للمستوى الأول والمستوى $m+1$ فإنها ستكون صحيحة أيضا لأي مستويين لهما نفس الإزاحة (المسافة الفاصلة Separation) وذلك حتى المستويات $2m, m$.

وعلى ذلك فإن البلورة يمكن تقسيمها لجزئين حيث يكون التشتت من الجزء الأول منها له فرق في الطور يساوي 180° عن ذلك المتشتت من الجزء الثاني وبذلك يلاشى كل منهما الآخر. وقيمة الزاوية $\delta\theta$ المبين بالمعادلة (11-8)، (11-9) تكون هي القيمة المقابلة لتشتت قيمته الصفر.

وقيمة الزاوية $\delta\theta$ يمكن استنتاجها بطرح المعادلة (11-9) من المعادلة (11-8) الذي يعطى . .

$$2md \cos \theta \delta \theta = \lambda/2$$

أو :

$$\delta \theta = \lambda/2t \cos \theta \quad (11-10)$$

حيث $t = 2md$ هي سمك البلورة. والتشتت من البلورة يكون أيضا مساويا للصفر عندما تكون $\delta\theta = \lambda/2t \cos \theta$ ، وبذلك تكون الزاوية بين الاتجاهين اللذين يكون عندهما التشتت مساويا للصفر هي $\lambda/t \cos \theta$.

وهذه القيمة لا يمكن اعتبارها قيمة دقيقة في ظل الافتراض الذي وضع عند اشتقاقها.

وباستخدام مفهوم الشبيكة المقلوبة (صفحة ١٢٢) نعبر عن العرض الزائد للانعكاسات بأنه زيادة في مساحة النقطة في الشبيكة المقلوبة، فإذا كانت البلورة كروية الشكل ولها نصف قطر t تكون كل نقطة في الشبيكة المقلوبة لها نصف قطر $\delta\theta = \lambda/t \cos \theta$.

وفي هذه الحالة تكون المسافة من مركز الشبيكة في الفراغ المقلوب مساوية للكمية.

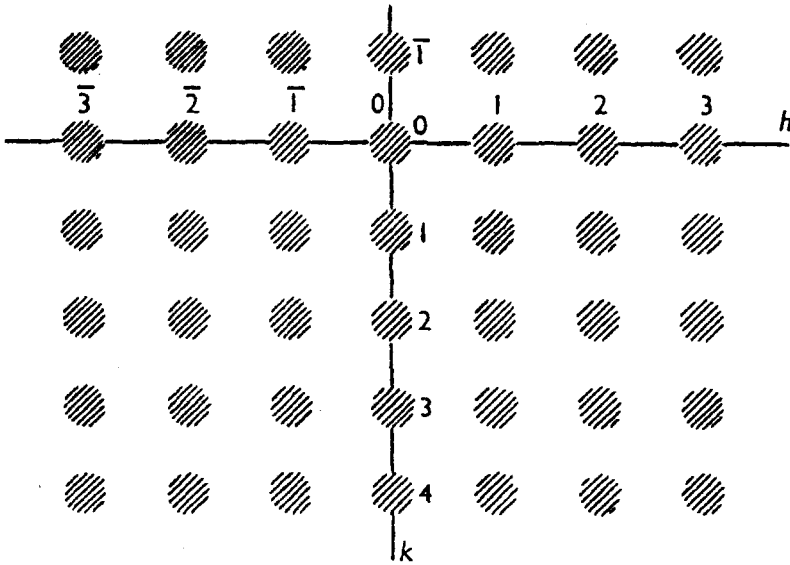
$$\lambda/d = 2 \sin \theta \quad (11-11)$$

وبذلك يكون قطر كل نقطة في الشبيكة المقلوبة $(2 \sin \theta)$ مساويا للكمية $\delta \theta \cos \theta$.

ومن قيمة $\delta \theta$ الموضحة فيما سبق نجد أن قطر كل نقطة في الشبيكة المقلوبة يعطى بالمعادلة ..

$$(\lambda/t \cos \theta) \times 2 \cos \theta = 2 \lambda/t \tag{11-12}$$

وهي قيمة لا تعتمد على θ ، وعلى هذا فكل نقط الشبيكة المقلوبة تكون ذات عرض واحد. (شكل ١١-٣).



شكل (١١-٣)

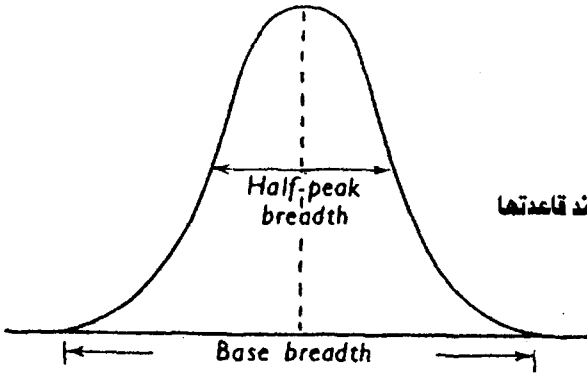
مقطع في الشبيكة المقلوبة لبلورة كروية صغيرة الحجم

١-٣-١١ تعريف عرض خطوط الحيود: Definitions of breadths

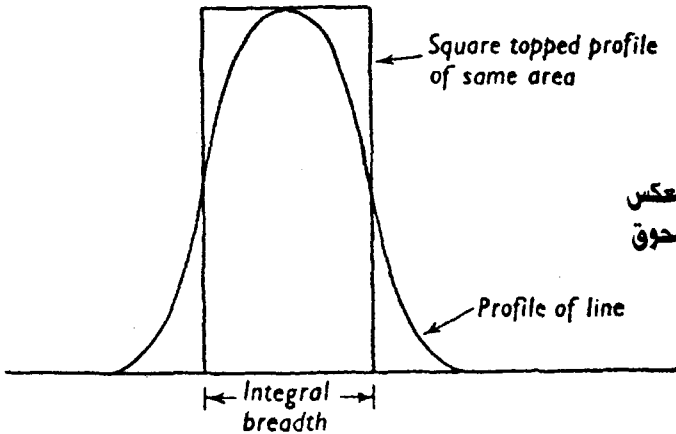
على الرغم من أن العرض الزائد في خطوط حيود أشعة إكس يمكن ملاحظته بالعين المجردة إلا أنه يجب تعريفه كمياً، فكما هو واضح من الشكل فإن طول قاعدة الخط يصعب قياسه بدقة حيث إنه كما يبدو من الشكل فإن حدود الخط لا تبدو واضحة.

ويستخدم مفهوم العرض عند منتصف طول القمة half peak breadth وهي المسافة بين النقطتين التي تكون عندها الشدة لها نصف قيمة القمة (شكل ٤-١١) ومع أن هذا التعريف قد استخدم كثيرا فإنه يعاني من عيب أساسي وهو أنه لا يأخذ في الاعتبار الجزء السفلي من شكل خط الحيود line profile، وقد اقترح لاوى سنة ١٩٢٦ مفهوما آخر وهو العرض التكاملى integral breadth وهو عرض الخط باعتبار شكله له قمة مربعة الشكل حيث تكون المساحة الكلية للشكل وكذلك الارتفاع ماثلة لشكل الخط كما هو موضح بشكل (٥-١١) وتبعاً لهذا التعريف يمكن الحصول على عرض الخط بقسمة المساحة الكلية على قيمة القمة لشدة الأشعة.

$$\beta = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I(2\theta) d(2\theta) / I_{\max} \quad (11-13)$$



شكل (٤-١١)
العرض عند منتصف ارتفاع القمة وعند قاعدتها



شكل (٥-١١)
العرض التكاملى لخط منعكس
من عينة على هيئة مسحوق

١١-٣-٢ طريقة وارين لقياس العرض:

Warren's method of measurement of broadening

يجب الأخذ في الاعتبار أنه حتى في حالة البلورات الكبيرة المثالية (perfect) تكون الانعكاسات ذات عرض محدد وهذا يرجع لعدة أسباب هي:

١- تفرق أو تباعد الأشعة الساقطة (divergence).

٢- أبعاد العينة.

٣- العرض الطبيعي لأشعة إكس نفسها.

وتوجد صعوبات نظرية للأخذ في الاعتبار هذه العوامل.

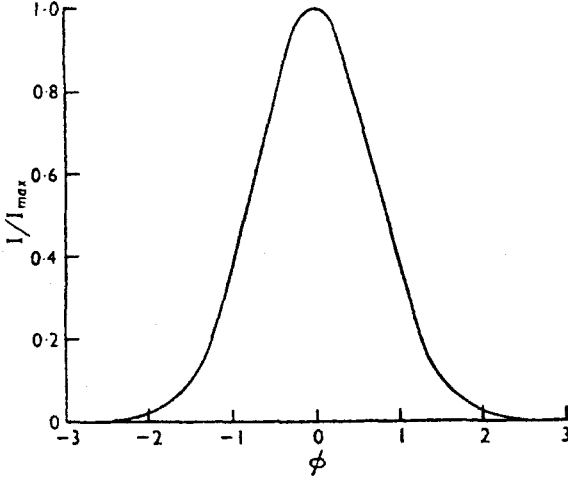
وفي سنة ١٩٤١م اقترح وارين Warren أن مربع الأجزاء من عرض الخطوط يمكن جمعها على بعضها، فإذا كان B هو العرض الكلي لخط الحيود، b هو العرض نتيجة الظروف العملية المذكورة سابقا فيكون β هو العرض نتيجة صغر حجم البلورات حيث يعطى بالمعادلة:

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (11-14)$$

وإثبات هذه العلاقة يعتمد على فرضية أن توزيع الشدة على خط الانعكاس له الشكل:

$$I = I_{\max} \exp(-\alpha \varphi^2) \quad (11-15)$$

ويسمى منحنى الخطأ (error curve) حيث I هي شدة الأشعة المقاسة عند زاوية انحراف φ من القيمة الحقيقية للكميات θ ، α هي كمية ثابتة وهذه الدالة الموضحة بشكل (١١-٦) اختيرت لأن لها القيمة العظمى عند $\varphi = \text{zero}$ وتقل إلى الصفر كلما ازدادت قيمة φ ، كما أنه في طريقة إثبات العلاقة السابقة يفترض أن عناصر الانعكاسات (elements of broadening) لها أيضا هذا الشكل.



شكل (٦-١١)

$$I = I_{\max} \exp(-\phi^2)$$

منحنى الخطأ

ومن الواضح أن العرض الطبيعي للخط المنبعث لا يتوافق مع هذه الفرضية ذلك لأنه يحتوى على قيمتين هما α_1 ، α_2 ويجب مراعاة أن يؤخذ فى الاعتبار أن يكون B_T هو العرض المشاهد عمليا بعد تصحيحه نتيجة وجود الثنائى $\alpha_1 \alpha_2$. وعمليا لا يمكن اعتبار طريقة وارين يمكن تطبيقها فى جميع الأحوال لأن عناصر عرض الانعكاسات (elements of broadening) لا يكون لها شكل منحنى الخطأ.

١١-٣-٣ تصحيح راشنجر لقياس عرض الخطوط لازدواج $\alpha_1 \alpha_2$:

Rachinger Correction for the $\alpha_1 \alpha_2$ doablet in the measurement of widths of lines

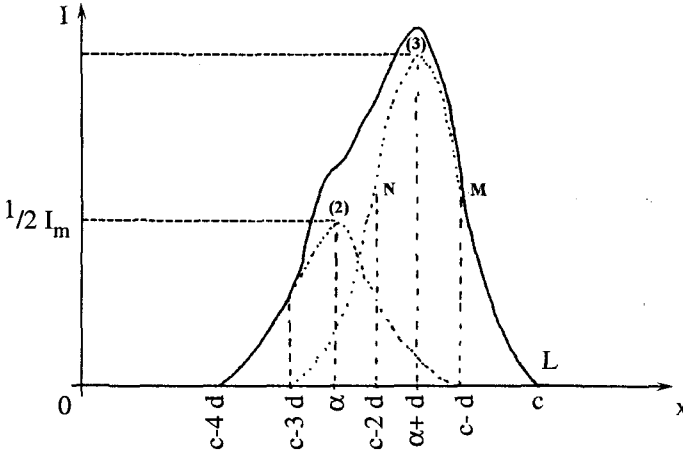
أحد الصعوبات التى تواجه قياس عرض الخطوط هى ازدواج الخطوط نتيجة $\alpha_1 \alpha_2$ وهذه الخطوط المزدوجة تقع فوق بعضها عندما تصبح الخطوط عريضة وتكون المشكلة هى الحصول على عرض α_1 فى وجود α_2 .

والمعلومات التي يمكن الحصول عليها هي:

أ - شكل الخط المزدوج $(\alpha_2 + \alpha_1)$.

ب- البعد بين المكونين α_1 ، α_2 الذي يمكن حسابه من المسافة بين المستويات العاكسة وطول الموجتين α_1 ، α_2 والشكل الهندسي للجهاز .

ج- نسبة شدة الخط α_1 إلى الخط α_2 الذي أمكن قياسه سابقا وهو يساوي 2 تقريبا .



شكل (٧-١١)

الشكل (٧-١١) يوضح خطين α_1 ، α_2 لأحد الانعكاسات والمحصول أي الخط الذي يوضح $\alpha_2 + \alpha_1$.

الخطين α_1 ، α_2 يمكن تمثيلهما بالمعادلتين:

$$I_{\alpha_1} = f(x) \quad (11-16)$$

$$I_{\alpha_2} = f(x-d) = \frac{1}{2} f(x) \quad (11-17)$$

حيث d هي المسافة بينهما وذلك لأن ..

$$2 = \frac{\text{شدة المكون } \alpha_1}{\text{شدة المكون } \alpha_2}$$

العرض التكاملي B (Intergral width) للمكوّن α_1 وهو الكمية المراد تعيينها يمكن الحصول عليها من المعادلة:

$$B = \frac{\alpha_1 \text{ المساحة المحصورة بواسطة المنحنى}}{\alpha_2 \text{ ارتفاع القمة للمنحنى}} = \frac{\int f(x) dx}{I_m}$$

$$= \frac{2}{3} \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2 \text{ المساحة المحصورة بواسطة المنحنى المشترك}}{I_m} \right) \quad (11-18)$$

أى أن المطلوب هو فقط قياس العرض التكاملي وذلك للحصول على I_m وأكثر الطرق استخداما لتعيين I_m هي تلك الخاصة بالعالم Brill وتلك الخاصة بـ Jones إلا أنها طرق غير دقيقة حيث إنها تفترض شكلا معيناً لخط الحيود وأفضل منها طريقة الرسم التي باستخدامها يمكن تعيين I_m وكذلك فصل الأزواج α_1 ، α_2 تماما، وهي تتلخص فى أنه من الواضح أن شدة الانعكاس α_1 يكون مساويا للصفر عند $x = c$ وأن المنحنى α_2 تصبح قيمته صفر عند $x = c - d$ وعلى ذلك فإن المنحنى المحصل $\alpha_1 + \alpha_2$ يصبح متفقا مع المنحنى (LM) α_1 فى المدى (المنطقة) $c - d \leq x \leq c$ وتبعاً لذلك فإنه من هذا الجزء المعلوم من المنحنى α_1 يمكن استنباط شكل الأجزاء الباقية وتكون الخطوات كما يلي:

نقسم الشكل إلى شرائح مستطيلة رأسية بحيث يكون البعد الأفقى يساوى d فيكون المحور الرأسى الأول عند $x = c$ ويمكن رسم المنحنى α_2 فى المنطقة $c - 2d \leq x \leq c - d$ من القطاع المحدد بالخطين $x = c - d$ ، $x = c$ (أى المنحنى LM) وذلك بتخفيض قيمة المحدد الرأسى للجزء LM بمقدار النصف ثم إزاحة هذا المنحنى مسافة d فى الاتجاه $-x$ بعد ذلك يمكن الحصول على المنحنى α_1 فى المنطقة MN بطرح المنحنى α_2 من المنحنى $\alpha_1 + \alpha_2$.

وتعاد نفس الخطوات بقسمة كل قيم المحور الرأسى على 2 وذلك للمنحنى α_1 فى المنطقة $c - 3d \leq x \leq c - 2d$ أى MN وإزاحة هذا المنحنى المنخفض مسافة $-d$

وبذلك يمكن الحصول على المنحنى α_2 فى هذا المدى ثم يتم الحصول على المنحنى α_1 فى المدى السابق بعملية طرح المنحنى α_2 من المنحنى $\alpha_1 + \alpha_2$ وتعاد العملية مرة ثانية حتى يمكن الحصول على عملية تفريق لكل المنحنى وعملية رسم المنحنى α_2 من المنحنى α_1 بتخفيض القيم الرأسية للمنحنى α_1 إلى النصف واستتباع ذلك بالإزاحة للمنحنى المنخفض مسافة d - تتم بسهولة باستخدام مسطرة مزدوجة الجدار ذات سمك d .

وبهذه الطريقة السابقة يمكن تعيين I_m وبالتالي العرض التكاملى للخط α_1 ببساطة وحيث إنه أمكن تفريق الأزواج فإنه يمكن تعيين قيمة نصف العرض للخط المفرد (أى قيمة العرض عند نصف الارتفاع أو أية قياسات أخرى).

١١-٤ التحليل الالتفافى لعوامل التجهيزات المؤثرة على شكل الحيود:

Convolution analysis of the instrumental factors affecting diffraction profile

لمعرفة تأثير أى جهاز للحيود على قمة الانعكاس فإن القمة يمكن تحليلها باعتبار أن الشكل الجانبى للقمة $h(\epsilon)$ هو عبارة عن تعانق (convolution) بين شكل الحيود النقى $f(\epsilon)$ (pure) ودالة الأجهزة المستخدمة $g(\epsilon)$.

$$h(\epsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\zeta) f(\epsilon - \zeta) d\zeta \quad (11-19)$$

والكمية $h(\epsilon)$ تعرف عند علماء الرياضيات بأنها التعانق (fold) بين $g(\epsilon)$ ، $f(\epsilon)$ (انظر المثال آخر الفصل) والدالة g تعبر عن تأثير الأجهزة على الدالة النقية $f(\epsilon)$ والمتغير ϵ هو مقياس الانحراف الزاوى لأى نقطة عن القيمة النظرية لزاوية التشتت $2\theta_0$ وهى والمتغير ζ الإضافى لهما نفس الوحدات dimensions.

١١-٤-١ تحليل فوريير لشكل الخطوط:

Fourier Analysis of Line profiles

أفضل طريقة لإجراء تصحيح لعرض الخطوط نتيجة الظروف العملية هي طريقة التحليل الالتفافي Convolution analysis وتبعاً لهذه النظرية فإن لأي جهاز للحيود دالة $g(\epsilon)$ حيث يمكن تحويل الشكل النقي لخطوط الحيود $f(\epsilon)$ إلى الشكل $h(\epsilon)$ المشاهد عملياً حسب المعادلة:

$$h(\epsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\zeta) f(\epsilon - \zeta) d\zeta \quad (11-20)$$

وهذه المعادلة يمكن كتابتها بالشكل:

$$h(\epsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\zeta) g(\epsilon - \zeta) d\zeta \quad (11-21)$$

في البدايات تمكن جونز Jones من إثبات أن مثل هذه المعادلة تعطي العلاقة بين شكل الخط النقي pure diffraction maximum وشكل الخط الذي نحصل عليه عملياً، ثم أوضح كل من Paterson، Stokes، Shull كيف أن الدالة $f(\epsilon)$ يمكن الحصول عليها من الدوال المقاسة عملياً $g(\epsilon)$ ، $h(\epsilon)$ باستخدام نظرية تحويلات فوريير Fourier transform كالآتي:

نفترض أن الدوال $f(\epsilon)$ ، $g(\epsilon)$ ، $h(\epsilon)$ يمكن تمثيلها بمتسلسلة فوريير:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\zeta) e^{-2\pi i \epsilon \zeta} d\zeta \quad (11-22)$$

$$g(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\zeta) e^{-2\pi i \epsilon \zeta} d\zeta \quad (11-23)$$

$$h(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} H(\zeta) e^{-2\pi i \epsilon \zeta} d\zeta \quad (11-24)$$

في هذه المعادلات تكون المعاملات F, G, H هي تحويلات فوريير Fourier transforms للمتغيرات f, g, h ويمكن أن تعطى بمعادلات كالمعادلة الآتية:

$$F(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon) e^{2\pi i \varepsilon \zeta} d\varepsilon \quad (11-25)$$

وغيرها.

وبالتعويض عن f, g, h من المعادلات (11-22), (11-23), (11-24) في (11-20) نحصل على ..

$$F(\zeta) = H(\zeta)/G(\zeta) \quad (11-26)$$

التي تعطينا للمعادلة (11-22) القيمة ..

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\zeta)}{G(\zeta)} e^{-2\pi i \varepsilon \zeta} d\zeta \quad (11-27)$$

وهذا التكامل يجعل من الممكن حساب شكل الجيود النقي f من معرفة تحويل فوريير لكل من الدوال المقاسة g, h ، ويمكن استبدال شكل التكامل في المعادلة بالشكل الأسى حيث يكون أكثر عمومية للسماح له بأن يجرى التكامل على الدوال المتماثلة وغير المتماثلة.

وتبعاً لطريقة ستوكس Stokes' method يتم استبدال التكامل بالتجميع كما تغير حدود ε من $\pm \infty$ إلى $\pm \varepsilon_m$ وهي النهاية الصغرى للمتغير ε حيث يحدث للقيم الأبعد فيها أن تقل شدة الأشعة إلى قيمة شدة الخلفية back ground وعلى هذا يمكن كتابة (11-27) كالآتي:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{\zeta} \frac{H(\zeta)}{\varepsilon_m G(\zeta)} e^{-2\pi i \varepsilon \zeta / \varepsilon_m \Delta \zeta} \quad (11-28)$$

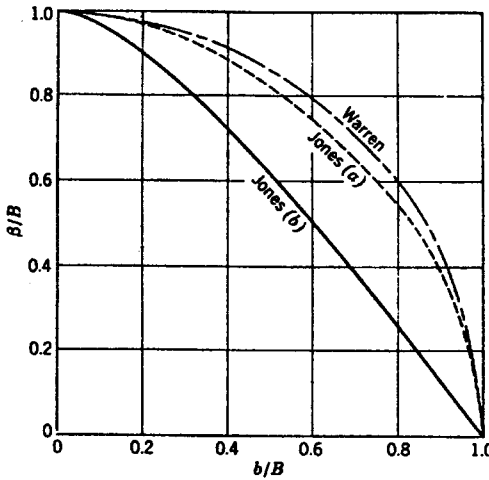
١١-٤-٢ طريقة جونز Jones لقياس عرض الانعكاسات:

اقترح جونز Jones طريقة أخرى لتصحيح عرض الانعكاسات نتيجة وجود عرض لها أصلا يعتمد على الظروف العملية إلا أنها ليست بالدقة التي تتناولها طريقة تحويل فوريرير ولكنها تعتبر طريقة سريعة، فقد أثبت جونز أن كل قيم العرض التكاملي B ، β ، b تخضع للعلاقة:

$$\frac{f(\epsilon) \text{ عرض}}{h(\epsilon) \text{ عرض}} = \frac{\beta}{B} = \frac{\int f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon}{\int g(\epsilon) d\epsilon} \quad (11-29)$$

$$\frac{g(\epsilon) \text{ عرض}}{h(\epsilon) \text{ عرض}} = \frac{b}{B} = \frac{\int f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon}{\int f(\epsilon) d\epsilon} \quad (11-30)$$

والدالة $g(\epsilon)$ تكون غير متغيرة في حالة ثبات الظروف العملية التي تجرى عندها التجربة؛ ولذلك يمكن تعيينها بقياس توزيع شدة الانعكاس لمادة يكون حجم بلوراتها كبيرا وبذلك تكون انعكاساتها لا تحتوى على عرض زائد، وقد أجرى جونز



شكل (١١-٨)

منحنيات التصحيح لعرض خطوط الانعكاسات نتيجة لعوامل التجهيزات العملية

الحسابات على خط الانعكاس عند زاوية $\theta = 80^\circ$ حتى يكون الخطان $k\alpha_1$ ، $k\alpha_2$ منفصلين تماما، وبالنسبة للدالة $f(\epsilon)$ فقد استخدم جونز المعادلة $\frac{1}{(1+k^2 \epsilon^2)}$ للتعبير عن توزيع حجم البلورات في العينة وقام بحساب المعادلتين (11-29)، (11-30) لمدى واسع من حجم البلورات وذلك بتغيير العرض لشكل الانعكاس $f(\epsilon)$ حيث حصل على المنحنيات a ، b شكل (١١-٨) التي تعطي العلاقة بين β/B ، b/B عندما

تكون $f = \frac{1}{(1+k^2\varepsilon^2)}$ ، $f(\varepsilon) = e^{-k^2\varepsilon^2}$ بالترتيب كما يوضح الشكل طريقة وارين Warren برسم المعادلة (11-14) في شكلها:

$$\beta/B = \sqrt{1 - b^2/B^2} \quad (11-31)$$

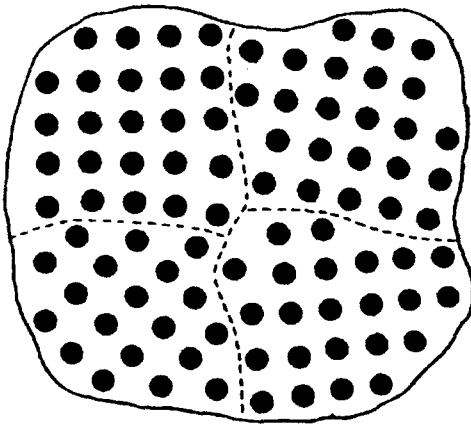
ويوضح الشكل (١١-٨) أن المنحنيات لا تختلف عن بعضها كثيرا حيث (وهو شيء متوقع) أن $g(\varepsilon)$ تبعا لطريقة Jones قريبة من توزيع جاوس Gaussian كما أن $f(\varepsilon)$ في الطريقتين تتبع توزيع جاوس.

١١-٥ التطبيقات العملية لقياس عرض الانعكاسات:

١١-٥-١ حجم البلورات الظاهري: Apparent crystal size

يستخدم عرض خطوط أشعة الحيود كثيرا لتعيين حجم البلورات وهنا يجدر بنا الإشارة إلى أن الكمية التي تعين بهذه الطريقة هي حجم البلورات وليس حجم الحبيبات حيث إن الحبيبة الواحدة يمكن أن تحتوى على عدة بلورات (شكل ١١-٩).

$$t = k \lambda / \beta \cos \theta \quad (11-32)$$



وقد قام كثير من العلماء بتقدير قيمة k حيث أعطيت قيمة كثيرة كلها تقارب الواحد الصحيح ($k = 0.89$ أو 1.0747 أو 0.92 أو 0.94) ولذلك سميت قيم t التي نحصل عليها من المعادلة بالحجم الظاهري للبلورات.

شكل (١١-٩)

(أوضاع الذرات في حبيبة تتكون من أربع بلورات صغيرة)

١١-٥-٢ العيوب التركيبية: Structural Faults

إن وجود العيوب في البلورات على مستوى الذرات يمكن أن يؤدي إلى وجود عرض زائد لبعض الانعكاسات وقياس هذا العرض للخطوط المختلفة يمكن أن يعطينا معلومات عن نوع هذه العيوب وتعدد حدوثها.

وقياس عرض الانعكاسات يعتبر ذا أهمية أيضا في دراسة المعادن المعرضة للتشغيل على البارد cold worked metals فمع أنه من المفترض أن عرض الانعكاسات الحادث هو بالدرجة الأولى نتيجة صغر حجم البلورات الذي يحدث للمعادن بعد تشغيلها على البارد فإن التجارب العملية تشير إلى أن العرض الزائد للانعكاسات هو نتيجة لحدوث تشوهات في الشبيكة البلورية وهو ما يسمى أحيانا بالانفعال الميكروني micro strain والعلاقة بين مثل هذا الانفعال وعرض الخطوط يمكن أن نحصل عليها بتفاضل قانون براج $2d \sin \theta = \lambda$ حيث نحصل على:

$$\beta = \Delta 2 \theta = -2 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta$$

وحيث إن الكمية $\frac{\Delta d}{d}$ تحتوي على كل من انفعال الشد وانفعال الضغط فإن انفعال الشد يكون مساويا للمقدار $\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{\Delta d}{d}$

$$\therefore \varepsilon = \frac{B}{4 \tan \theta} \quad (11-33)$$

وعندما يكون عرض الخطوط هو نتيجة لعاملين هما صغر حجم الحبيبات والتشوه في الشبيكة البلورية فإن طريقة تعيين كل منهما من قياس عرض الخطوط يكون بأحد الطرق:

١- طريقة العرض التكاملي:

التأثير المزدوج على عرض الخطوط يعتمد على توزيع حجم الحبيبات وكذلك على توزيع الانفعال فإذا كان يتبع جاوس (Gaussian distribution) فإن المعادلة تكون:

$$\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{\sigma}\right)^2 + \left(4\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 \quad (11-34)$$

وإذا كان التوزيع يتبع Cauchy فإن المعادلة تكون ..

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\sigma} + 4\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (11-35)$$

وبرسم العلاقة بين $\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2$ ، $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$ أو بين $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ ،

$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ نحصل على علاقة خطية

إذا كانت الانعكاسات المستخدمة

تنتمي لنفس النطاق zone حيث يعطينا

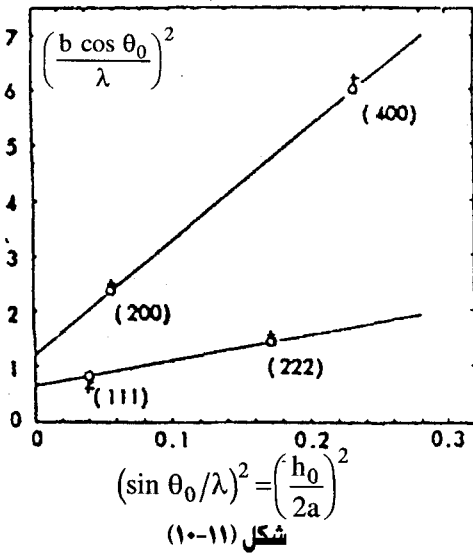
ميل الخط قيمة الانفعال ε وتقاطع

الخط مع المحور y يعطينا $1/6$ على

امتداد محور النطاق (zone axis) (σ)

هى حجم الحبيبات عمودى على

المستوى (hk) شكل (١٠-١١).



شكل (١٠-١١)

ب- طريقة الاختلاف :

Variance method

يعرف الاختلاف (Variance) $W(2\theta)$ فى شكل خط الانعكاس على أنه

العزم الثانى حول مركز الثقل center of gravity حيث يؤخذ مركز الثقل على أنه

مقياس لموقع الخط ويكون متوسط مربع الانحراف (البعد) عن مركز الثقل هو :

$$W(2\theta) = \frac{\int (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad (11-36)$$

حيث $\langle 2\theta \rangle$ هو مكان مركز التماثل الذى يعطى بالمعادلة ..

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int 2\theta I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad (11-37)$$

وقد وضع ولسون Wilson افتراض أن الاختلاف (Variance) الحقيقي يمكن أن يعطى بالمعادلة ..

$$W_s = W_h - W_g \quad (11-38)$$

حيث W_s هو الاختلاف الحقيقي True Variance.

W_h هو الاختلاف المقاس من شدة الانعكاس المشاهد عمليا.

W_g هو الاختلاف نتيجة تجهيزات القياس.

والاختلاف الحقيقي هو مجموع الاختلاف نتيجة صغر حجم الحبيبات Particle size Variance والاختلاف نتيجة الانفعال Strain Variance وقد وضع ولسون المعادلة التالية:

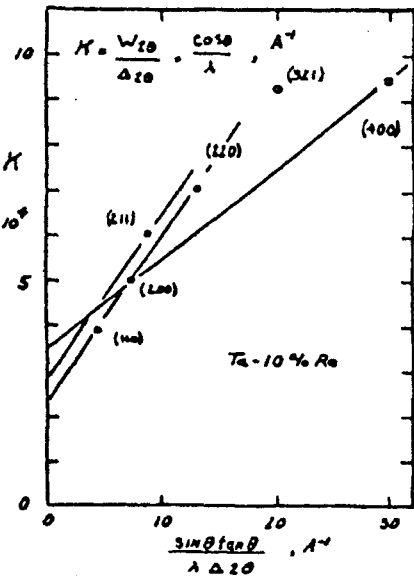
$$W(s) = W(2\theta) \frac{\cos^2 \theta}{\lambda^2} \quad (11-39)$$

$$\therefore W(s) = \frac{\cos \theta \Delta 2\theta}{2\pi^2 \lambda} \frac{1}{D_v(hkl)} + \langle \epsilon_v^2 \rangle 4 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (11-40)$$

$$\therefore \frac{W(2\theta) \cos \theta}{\lambda \Delta 2\theta} = \frac{1}{2\pi^2 D_v(hkl)} + 4 \langle \epsilon_v^2 \rangle \frac{\sin \theta \tan \theta}{\lambda \Delta 2\theta} \quad (11-41)$$

حيث ϵ_v هو الاختلاف نتيجة الانفعال.

D_v هو الاختلاف نتيجة صغر حجم الحبيبات.



شكل (11-11)

وبرسم العلاقة بين $\frac{W(2\theta) \cos \theta}{\lambda \Delta 2\theta}$ نحصل على خط مستقيم $\frac{\sin \theta \tan \theta}{\lambda \Delta 2\theta}$

حيث يكون تقاطعه مع المحور الرأسى يعطى الكمية $\frac{1}{2\pi^2 D_v(hkl)}$ وميل الخط مساويا

للقيمة $4 \langle \epsilon_v^2 \rangle$ (شكل (11-11)).

طريقة وارين- افرباح: Warren- Averbach Method

أوضح وارين سنة 1958 أن توزيع الطاقة لوحدة أطوال شعاع الحيود الذى نحصل عليه عمليا بعد تصحيحه لتأثير التجهيزات العملية يعطى بالمعادلة:

$$P'(2\theta) = k(\theta) \sum_{-\infty}^{\infty} n \left[(A_L \cos 2\pi L(s-s_0) + B_L \sin 2\pi L(s-s_0)) \right] \quad (11-42)$$

حيث $s = 2 \sin \theta / \lambda$ ، $s_0 = 2 \sin \theta_0 / \lambda$ ، L هى المسافة العمودية على مستوى الانعكاس (hkl) وهى تساوى $n a_3$ حيث $a_3 \propto \frac{1}{d}$ عدد صحيح والدالة A_L تمثل حاصل ضرب معامل حجم الحبيبات ومعامل الانفعال أى:

$$A_L = A_L^{PF} A_L^{\epsilon} \quad (11-43)$$

الشكل اللوغاريتمى للمعادلة (11-43) هو:

$$\ln A(L) = \ln A^{PF}(L) + \ln^{\epsilon} A(L)$$

وفى حالة البلورات المكعبة تكون:

$$\ln A_L = \ln A^{PF}(L) - h_0^2 \left[2\pi^2 L^2 \left(\langle \epsilon_L^2 \rangle - \langle \epsilon_L \rangle^2 \right) / a^2 \right] \quad (11-44)$$

حيث ..

$$h_0^2 = h^2 + k^2 + \ell^2 \quad (11-45)$$

ولأجل أن نعين معاملات فورير A_L وتصحيحها لأخطاء عرض الخطوط نتيجة التجهيزات العملية نتبع طريقة ستوكس ونقسم القيمة k_{α_1} إلى عدد من الأقسام المتساوية. ويراعى أن يكون المدى $(2\theta_2 - 2\theta_1)$ ثابتا للانعكاس الواحد لكل من الخط العريض والخط العياري، والانعكاسات يجب أن تصحح لعوامل الاستقطاب والعوامل الأخرى التى تعتمد على θ الموجودة فى المعادلة (11-42) وذلك بالقسمة على ..

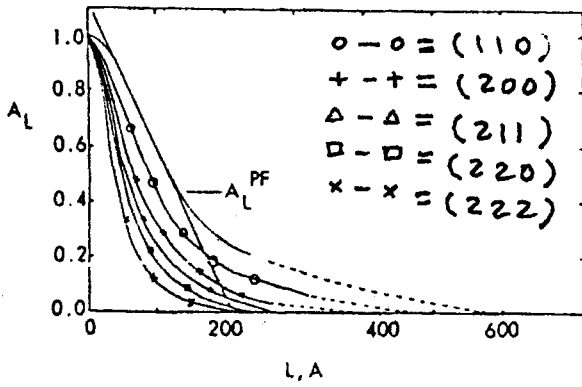
$$f \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

حيث f هو معامل الاستطارة الذري، θ هي موقع مركز ثقل القمة $k_{\alpha 1}$ ولفصل معاملات حجم الحبيبات والانفعال للمعادلة (11-43) ترسم العلاقة بين h_0^2 مع $\ln A_L$ أو العلاقة بين $A(L)$ على ورق شبه لوغاريتمي (semi-log) شكل (١١-١٢) أ).

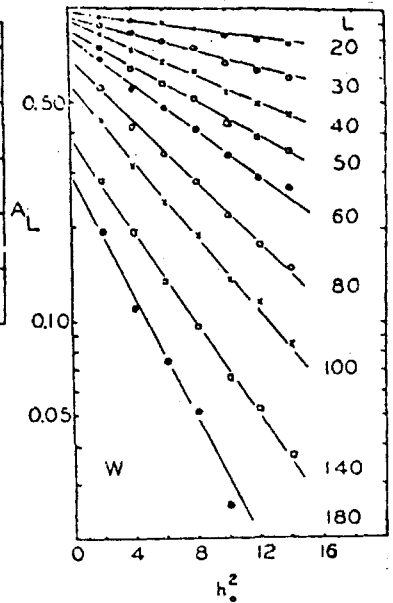
إذا كانت المادة متساوية الخواص في جميع الاتجاهات isotropic نحصل على خط مستقيم.

وإذا كانت المادة غير ذلك anisotropic فيجب استخدام الانعكاسات من نفس النطاق (zone) وفي هذه الحالة يكون تقاطع الخط البياني مع المحور $A(L)$ مساويا لمعامل حجم الحبيبات $A_{(L)}^{PF}$ وإذا رسمت هذه القيم كدالة للقيم L فإن ميل المماس للخط $A_{(L)}^{PF}$ مع L يكون مقياسا لحجم الحبيبات $D_e(hkl)$ شكل (١١-١٢) ب).

$$\frac{1}{D_e(hkl)} = - \left[\frac{dA_{(L)}^{PF}}{dL} \right]_{L=0}$$



(ب)



(١)

شكل (١١-١٢)

٦-١١ اتجاه البلورات : Crystal Orientation

كل حبيبة في مجموعة من عينة عديدة التبلور يكون اتجاهها البلورى مختلفا عن الحبيبة المجاورة لها، وبالنظر للحبيبات ككل نجد أن اتجاهاتها إما موزعة بطريقة عشوائية أو أن الحبيبات تتجمع حول اتجاه أو اتجاهات معينة، وأية مجموعة من الحبيبات بهذه الخاصية الأخيرة يعبر عنها بأن لها اتجاهها مفضلا preferred orientation أو أن لها نسيجا Texture وهو الذى يعرف ببساطة على أنه حالة يكون فيها توزيع اتجاه البلورات غير عشوائى .

الاتجاه المفضل هو حالة شائعة الحدوث فى الفلزات والسبائك وهى تبدو بوضوح أكثر فى الأسلاك والشرائح، وحدوث اتجاه مفضل نتيجة عمليات معينة مثل شد الأسلاك يسمى النسيج التشويهي deformation texture وهو ناتج من أن الحبيبات فى المواد عديدة التبلور تميل للدوران أثناء التشوه اللدن (plastic) فكل حبيبة تؤدى حركة انزلاقية ودورانية حول اتجاهاتها تكون غير عشوائية وإذا تعرضت المعادن لعملية تشغيل على البارد بحيث اكتسبت نسيجا تشويها ثم حدثت لها عملية تبلور بعد ذلك Recrystallization نتيجة تخميرها، فإن تركيب الحبيبات الجديدة عادة يكون له أيضا اتجاه مفضل، وغالبا ما يختلف عن السابق، ويسمى هذا النسيج بنسيج إعادة التبلور Recrystallization texture أو نسيج التخمر annealing texture وهو ناتج لتأثير نسيج الوسط (المشغل على البارد) على عملية تجمع النويات لتكوين الحبيبات ونموها فى هذا الوسط ووجود اتجاه مفضل لا يقتصر فقط على المعادن ولكنه موجود أيضا فى الصخور والمواد الحرارية وكذلك فى الألياف الطبيعية والصناعية والشرائح .

الحقيقة أن وجود اتجاه مفضل للحبيبات هى قاعدة بصفة عامة وليست استثناء وتحضير مادة متعددة التبلور وتكون بلوراتها مرتبة ترتيبا عشوائيا هى عملية صعبة .

الفائدة الصناعية لعملية الترتيب للحبيبات بحيث يكون لها اتجاه مفضل (غير عشوائى) غالبا ما يبدو تأثيرها واضحا بصفة عامة على خواص المواد، وحيث إن كل البلورات الأحادية تكون غير متساوية الخواص فى جميع الاتجاهات فيكون نتيجة ذلك أن أى مادة عديدة التبلور وحببياتها لها اتجاه مفضل هى أن تكون خواصها لها صفة متجهة لدرجة كبيرة أو صغيرة وهذه الخاصية ربما تكون ذات فائدة أو لا اعتمادا على استخدام المادة .

١١-٦-١ النسيج الليفي: Fibre texture

تكون البلورات المنفردة فى الأسلاك مرتبة بحيث إن نفس الاتجاه $[u \ v \ w]$ فى معظم الحبيبات يكون متوازيا أو أقرب ما يمكن للتوازي فى اتجاه محور السلك، ولأن نسيجا مشابها يحدث فى الألياف الطبيعية والصناعية فإنه يسمى نسيجا ليفيا (يسمى محور السلك المحور الليفي) والمواد التى لها نسيج ليفي يكون لها تماثل دوراني حول محور مفهوم أن كل اتجاهات البلورات حول هذا المحور يكون احتمال وجودها متساويا؛ ولذلك فإن النسيج الليفي يكون متوقعا فى كل مادة متكونة بواسطة قوى لها تماثل دوراني حول محور. مثال ذلك فى سلك أو قضيب مصنع بواسطة الشد drawing أو الطرق swaging أو السحب extrusion وتوجد أمثلة أقل شيوعا للنسيج الليفي وهى الموجودة فى الشرائح المتكونة بواسطة الانضغاط البسيط وفى عملية الطلاء بالكهرباء electroplating والتبخير وغير ذلك، ويكون المحور الليفي فى هذه الحالات عموديا على مستوى الشريحة وموازيا لمحور أعمدة البلورات. وقد لوحظ أن نسيج الألياف يختلف فى درجة المثالية أى فى التشتت من الاتجاه $[u \ v \ w]$ حول محور الليفة وكل من النسيج الليفي الأوحى والمزدوج، فأسلاك الألومنيوم المسحوبة على البارد يكون نسيجها هو $[1 \ 1 \ 1]$ تقريبا ولكن النحاس يكون نسيجه مزدوجا من مجموع $[1 \ 1 \ 1] + [1 \ 0 \ 0]$ أى أنه فى أسلاك النحاس توجد مجموعتان من الحبيبات، ويكون المحور الليفي لأحد المجموعات $[1 \ 1 \ 1]$ وللمجموعة الأخرى $[1 \ 0 \ 0]$.

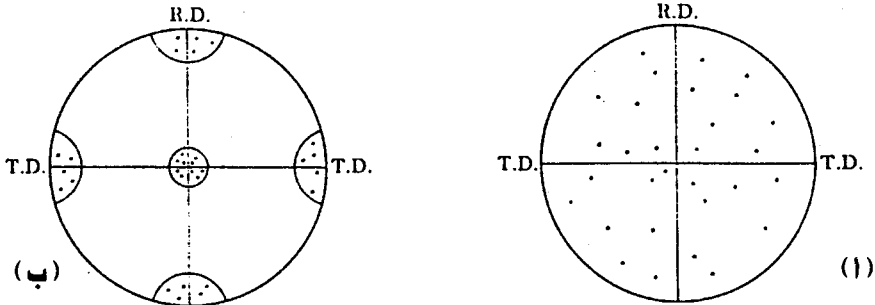
١١-٦-٢ النسيج الشريحي: Sheet Texture

يتكون النسيج الشريحي بحيث تكون الحبيبات مرتبة بمستويات معينة $(h \ k \ /)$ موازية تقريبا لسطح الشريحة وبحيث يكون اتجاه معين $[u \ v \ w]$ فى هذا المستوى متوازيا تقريبا مع الاتجاه الذى رقت فيه الشريحة، ولا توجد مثل هذه الحرية الدورانية لاتجاه الحبيبات الموجودة فى الأنسجة الليفية والرمز $[u \ v \ w] \ (h \ k \ /)$ يصف ما يسمى بالاتجاه المثالى، وبعض المعادن والسبائك يكون لها نسيج شريحي حاد جدا بحيث يمكن وصفه بذكر الاتجاه المثالى للحبيبات فيه.

٣-٦-١١ الشكل القطبي: Pole Figure

الشكل القطبي هو مسقط شكل فراغى له اتجاه محدد بالنسبة للعينة وهو يوضح تغير كثافة الأقطاب مع اتجاهها لمجموعة من مستويات البلورة، وهذه الطريقة لوصف النسيج استخدمت في بادئ الأمر بواسطة العالم الألماني لعلم المعادن Waver في سنة 1924 ومعناه يمكن توضيحه بالمثال التالي:

نفترض أن عندنا شريحة من معدن ينتمى للنظام المكعبى ونفترض أن الشريحة من حبيبات كبيرة الحجم عددها عشرة فقط، فإذا أردنا تمثيل الاتجاهات لهذه الحبيبات جملة برسم أماكن الأقطاب $[100]$ لها في مسقط ستيروجرافى stereographic projection (انظر تذييل ٩) بحيث يكون مستوى المسقط موازى لسطح الشريحة، وحيث إن كل حبيبة لها ثلاثة أقطاب $[100]$ فإن ذلك ينتج $3 \times 10 = 30$ قطب مرسوم على المسقط فإذا كانت الحبيبات لها اتجاهات عشوائية كلية فإن هذه الأقطاب تكون موزعة بطريقة متجانسة في المسقط كما هو موضح بالشكل (١١-١٣ أ) ولكن إذا كان يوجد اتجاه مفضل للحبيبات فإن الأقطاب تميل لأن تكون متجمعة مع بعضها البعض في مساحات معينة فى المستوى تاركة مساحات أخرى بدون أقطاب.

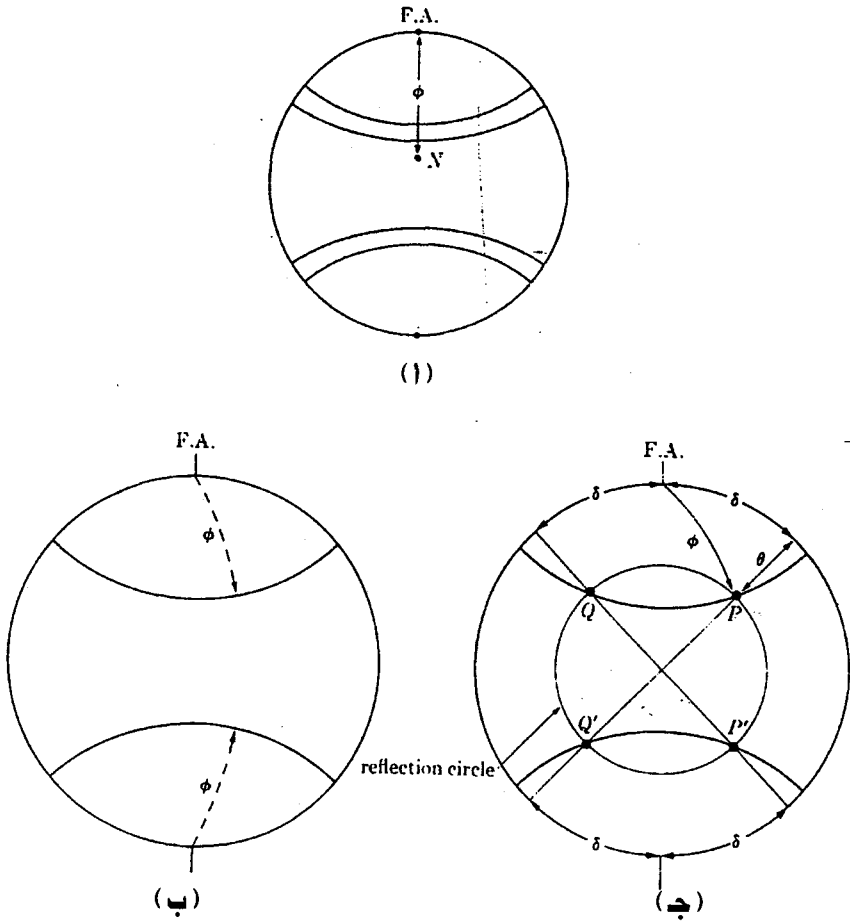


شكل (١١-٣)

الشكل القطبي لمادة على هيئة شريحة توضح
(أ) اتجاهات عشوائية (ب) اتجاه مفضل

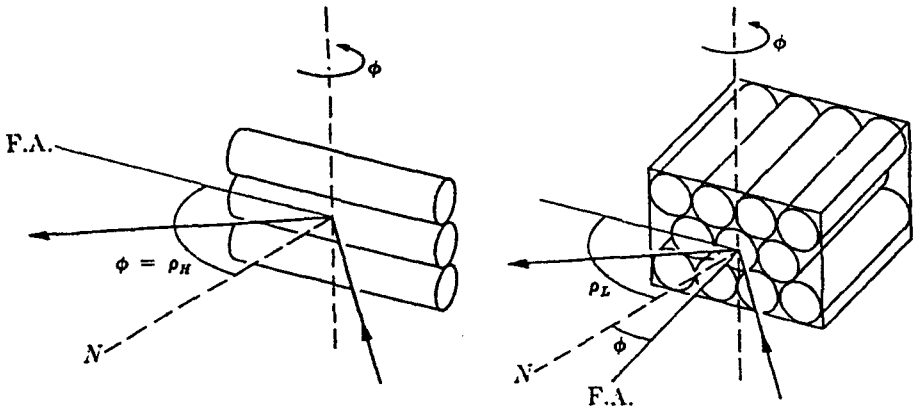
وعلى سبيل المثال يمكن أن يكون هذا التجمع مثل الموضح بشكل (١١-١٣ ب) وهذا يسمى نسيجاً مكعبياً؛ لأن كل حبيبة يكون اتجاهها بحيث إن المستويات (100) تكون موازية لسطح الشريحة والاتجاه $[001]$ يكون موازياً لاتجاه التدحرج (اللف) rolling (هذا النسيج البسيط الذى يمكن وصفه بالرمز المختصر $[001]$ (100) يتكون عادة نتيجة عملية إعادة تبلور فى معظم المعادن ذات النظام المكعبى المتمركز الأوجه).

الشكل القطبي للنسيج الليفى يكون بالضرورة له تماثل دورانى حول المحور الليفى (شكل ١١-١٤) ودرجة التشتت لهذا النسيج تعطى بالعرض الزاوى للنطاقات التى تظهر عند أماكن الأقطاب (1 1 1) والزاوية ϕ هى الزاوية بين المحور الليفى ومكان أى قطب N وبالنسبة للنسيج الموضح تكون النطاقات متمركزة على قيم ϕ التى تقاس وأسفل المسقط بالقيمة ٥٤,٧ لأن هذه هى الزاوية بين المحور [1 0 0] والأقطاب (1 1 1) (الموضحة (انظر الأشكال ١١-١٥ ، ١١-١٦)).



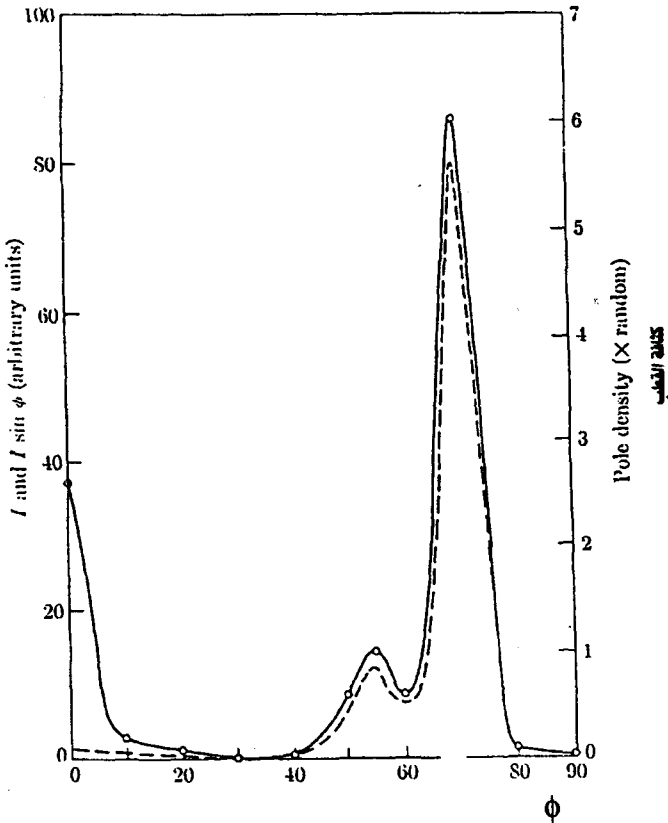
شكل (١١-١٤)

- (ا) شكل قطبى لنسيج ليفى [1 0 0] غير مثالى.
 (ب) شكل قطبى لنسيج ليفى [1 0 0] مثالى.
 (ج) تحديد أوضاع الأعمدة على المستويات.



شكل (١٥-١١)

الانعكاس من عينة مكونة من مجموعة من الاسلاك ϕ هي الزاوية بين المحور الليفي F.A. والعمودى على مستويات الانعكاس $\rho.N$ هي الزاوية بين N وسطح العينة

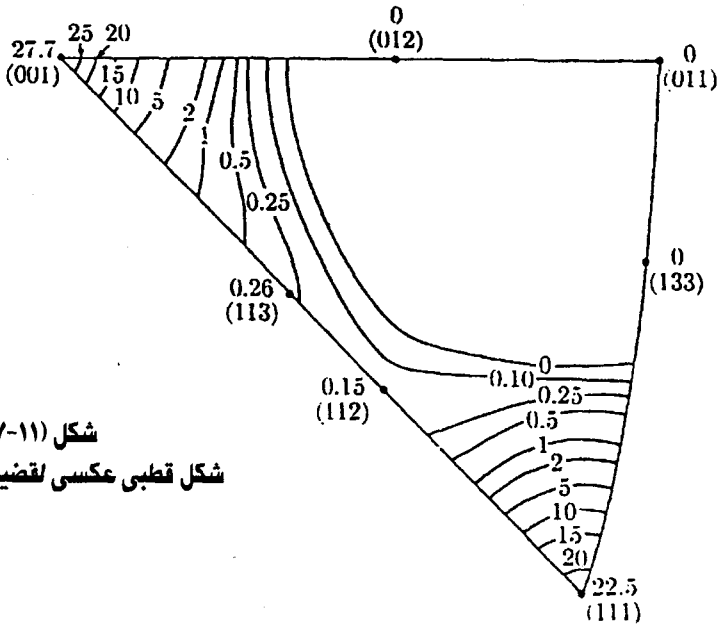


شكل (١٦-١١)

ورغم أن الشكل القطبي (pole figure) هو فقط الذى يعطينا معلومات كاملة عن الاتجاه المفضل للبلورات داخل عينة المسحوق إلا أنه يمكن الحصول على معلومات سريعة وذلك بمقارنة شدة أشعة الحيود المحسوبة نظريا بتلك المقاسة عمليا بجهاز تسجيل الحيود حيث إن شدة الأشعة المقاسة بالمعادلة (10-1) تكون دقيقة فقط عندما يكون الترتيب للبلورات فى العينة ترتيب عشوائى ولذلك فإن أى عدم توافق بين شدة الأشعة المقاسة عمليا والمحسوبة نظريا يكون دليلا على وجود اتجاه مفضل للبلورات .

١١-٦-٤ الشكل القطبي العكسى: Inverse Pole Figures

بينما يوضح الشكل القطبي توزيع اتجاه بلورى مختار بالنسبة لاتجاهات معينة فى العينة فإن معلومات عن النسيج يمكن أيضا الحصول عليها مما يسمى الشكل القطبي العكسى الذى يوضح توزيع اتجاه بلورى معين فى العينة بالنسبة لمحاور البلورة، وعلى هذا يكون مستوى المسقط للشكل القطبي العكسى هو مسقط عيارى (standard) للبلورة حيث يكفى توضيح الوحدة الاستيروغرافية المثلثة والشكل (١١-١٧) هو شكل قطبي عكسى للنسيج الداخلى لقضيب من الألومنيوم يوضح توزيع كثافة محور القضيب .



شكل (١١-١٧)

شكل قطبي عكسى لقضيب من الألومنيوم

وقد أدخل تعبير الشكل القطبي العكسي بواسطة هاريس Harris لوصف النسبة الحجمية P لمادة ما في أوضاع عديدة (اتجاهات عديدة) بالنسبة للمحور الليفى فى عينة لها نسيج ليفى .

وطريقة هاريس تعتمد على قياس شدة انعكاس الأشعة السينية من المستويات البلورية المختلفة التى تقع موازية لسطح العينة (فى حالة القضيب تكون مستويات القضيب التى تقع عمودية على محور القضيب) وشدة الانعكاسات من مستويات مشابهة من عينة عشوائية. وقد استخدمت هذه القياسات للشدة كوحدة لقياس شدة الانعكاسات من العينات التى يكون لها نسيج (اتجاه مفصل) وقد استخدم ميللر المعادلة الآتية لشدة الانعكاس التكاملية Integrated intensity .

$$I_{(hkl)} = C I_0 AL N_{hkl} |F_{hkl}|^2 P_{hkl} \quad (11-46)$$

حيث C كمية ثابتة للعينة الواحدة، I_0 شدة الأشعة الساقطة والقيم L_p, A ، $|F|$ ، N، هي معامل الامتصاص، معامل لورنتز والاستقطاب، معامل التركيب ومعامل التضاعف (multiplicity) على الترتيب .

أما P_{hkl} فهى نسبة جزء البلورات التى تكون أعمدة مستوياتها (hkl) موازية لمحور الليفة وتكون قيم P_{hkl} بوحدات تجعل القيمة المتوسطة لجميع الاتجاهات مساوية للوحدة .

$$\bar{P} = \frac{1}{4\pi} \int P_{hkl} d\Omega = 1 \quad (11-47)$$

أى أن العينة التى تكون حبيباتها عشوائية الاتجاهات تكون قيمة P فى كل اتجاه مساوية لقيمة \bar{P} وفى العينة ذات النسيج (التى يكون لها اتجاه مفضل لحبيباتها) فإنه يعبر عن كثافة الأقطاب (Pole densities) بدلالة الكثافة فى العينة العشوائية لنفس المادة، وتصبح المعادلة (11-46) فى حالة العينة ذات الترتيب العشوائى كالتى :

$$I_r(hkl) = C_r I_0 AL N_{hkl} |F_{hkl}|^2 \quad (11-48)$$

وبقسمة المعادلة (11-46) على المعادلة (11-48) نحصل على النسبة C/C_r

$$\therefore \frac{I_{(hk\ell)}}{I_r(hk\ell)} = \frac{C}{C_r} P_{(hk\ell)} \quad (11-49)$$

وإذا طُبِّقَت المعادلة (11-53) على عدد كبير من الانعكاسات فإنه يمكن حساب الكمية ..

$$\frac{1}{n} \sum \frac{I_{(hk\ell)}}{I_r(hk\ell)} = \frac{C}{C_r} \frac{\sum P_{(hk\ell)}}{n} \quad (11-50)$$

ويمكن اعتبار الكمية الآتية مساوية للواحد الصحيح $\sum P_{(hk\ell)} / n$ وذلك إذا كانت قيمة n كبيرة وبذلك تصح المعادلة (11-50) كالآتي:

$$\frac{C}{C_r} = \frac{1}{n} \sum \frac{I_{(hk\ell)}}{I_r(hk\ell)} \quad (11-51)$$

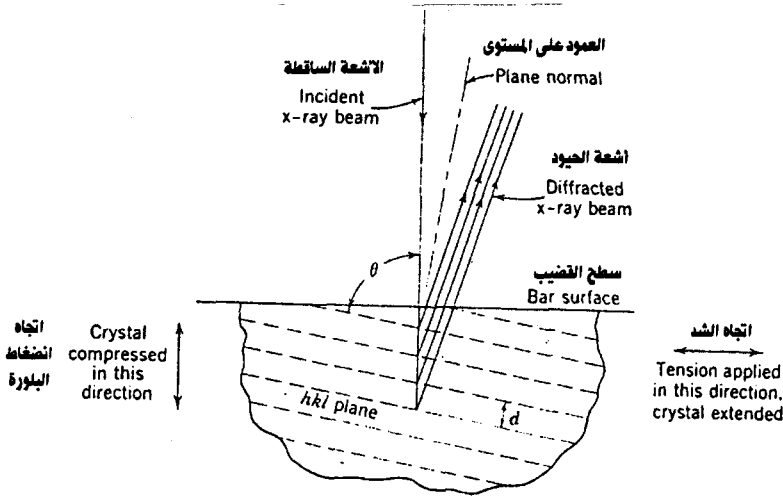
وتصبح المعادلة (11-49) كالآتي:

$$P_{(hk\ell)} = \frac{I_{(hk\ell)}}{I_r(hk\ell)} \bigg/ \frac{1}{n} \sum \frac{I_{(hk\ell)}}{I_r(hk\ell)} \quad (11-52)$$

٧-١١ قياس الإجهاد في المعادن : Stress measurement in metals

نظريات الإجهاد والانفعال يمكن دراستها بالتغير في أبعاد قضيب معدني عندما يعرض لعملية شد على طول محوره فتحت تأثير هذا الإجهاد يستطيل القضيب وتقل مساحة مقطعه حيث يتناسب هذا مع قيمة الإجهاد المؤثر، وذلك بفرض أننا لم نتجاوز الحد المرن وتكون محصلة التأثير على كل بلورة صغيرة في القضيب هي تمدده في الاتجاه الموازي لمحور القضيب وتضاغط في الاتجاهات العمودية والمستويات البلورية العمودية على قوى الشد أو الضغط تتغير مسافات البينية بقيم $\pm \Delta d$ وقياس هذه التغيرات يعطينا مقياس الانفعال المرن وبالتالي الإجهاد المرن.

يعتبر قياس الإجهاد باستخدام حيود الأشعة السينية شكل (١١-١٨) له مميزات محددة، ففي المقام الأول هي طريقة غير هدامة لتعيين الإجهاد الأولى أو الداخلى فى عينة بدون تقطيعها، وهذا شىء ممكن لأنه ليس من الضروري إجراء القياسات للعينة فى حالتها غير المعرضة للإجهاد وهو الشىء المطلوب فى الطرق الأخرى المستخدمة لتعيين الإجهاد، هذا بالإضافة إلى أن هذه الطريقة تقيس الانفعال عند نقطة معينة شئنا مكننا. قطرها عن 1mm إلى 2mm وهذا يجعل دراسة الإجهاد عند نقطة معينة شئنا مكننا.



شكل (١١-١٨)

انعكاس خلفى لأشعة إكس من سطح بلورى لقضيب معدنى

فى مقابل المميزات السابقة توجد حقيقة أننا لا نحصل على دقة كبيرة إلا إذا كان حجم الحبيبات ليس كبيراً جداً أو صغيراً جداً، وأحد العيوب الأخرى هي أننا لا نستطيع إلا قياس الإجهاد السطحى نتيجة لعدم قدرة الأشعة السينية على اختراق المعدن لعمق أكثر من 0.001 بوصة، وتبعاً للنظرية الكلاسيكية وبفرض أن الانفعال صغير بحيث لا يحدث تغير للمادة فى شكلها أو أبعادها فالانفعال e يعرف بأنه ..

$$e = \frac{\Delta l}{l} \quad (11-53)$$

حيث Δl هو التغير فى الطول للجسم الذى طوله l وإذا كان هذا الانفعال

يحدث نتيجة إجهاد قيمته σ ويعمل فى اتجاه واحد فإنه تبعاً لقانون هوك تكون:

$$e = \sigma / E \quad (11-54)$$

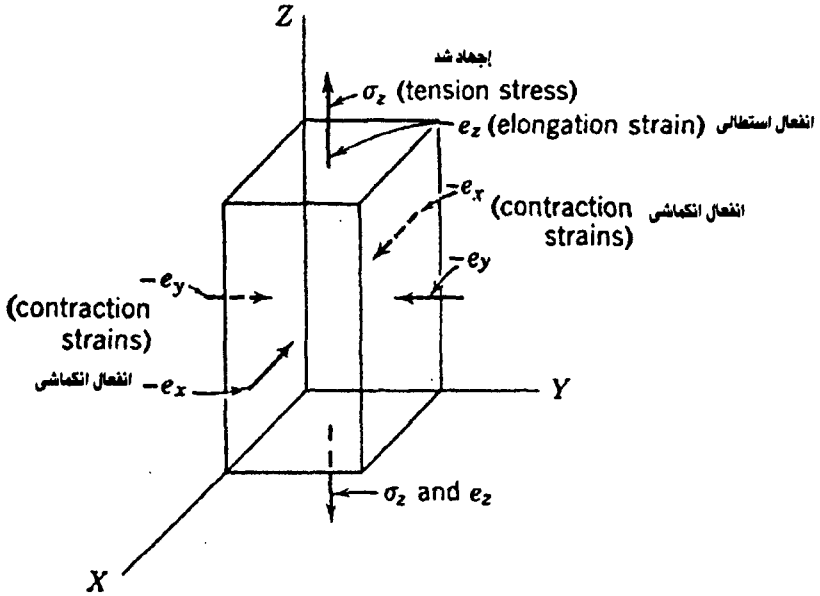
حيث E هو معامل يونج Young's modulus وإذا شد الجسم على امتداد المحور Z (شكل ١١-١٩) فإنه يستطيل في الاتجاه Z ويكون الانفعال هو e_z حيث:

$$e_z = \sigma_z / E \quad (11-55)$$

وفي نفس الوقت ينكمش الجسم بنفس القيمة على امتداد المحاور X, Y وهذه الانفعالات ترتبط بالانفعال e_z خلال نسبة بواسون Poisson's ratio كالآتي:

$$-e_x = -e_y = \nu e_z = \nu \sigma_z / E \quad (11-56)$$

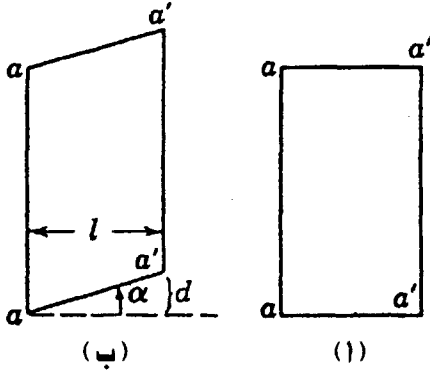
والإشارة السالبة تعنى أن الانفعال هو انكماش.



شكل (١١-١٩)

ومثل هذ الإجهادا يعتبر إجهاد فى اتجاه واحد والانفعال للنظام ثلاثى الأبعاد يعطى بالمعادلات:

$$\left. \begin{aligned} e_x &= \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu (\sigma_y + \sigma_z)] \\ e_y &= \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu (\sigma_z + \sigma_x)] \\ e_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu (\sigma_x + \sigma_y)] \end{aligned} \right\} (11-57)$$



شكل (١١-٢٠)

الانفعالات المذكورة تعتبر

انفعالات عمودية حيث إنها تنشأ نتيجة إجهادات عمودية على السطح. وفى المعتاد تكون مثل هذه الانفعالات العمودية مصحوبة بانفعالات إضافية وهى انفعالات القص shear strains فى المستوى العمودى لاتجاه الإجهاد وإجهاد القص يجعل المستويات المتوازية فى

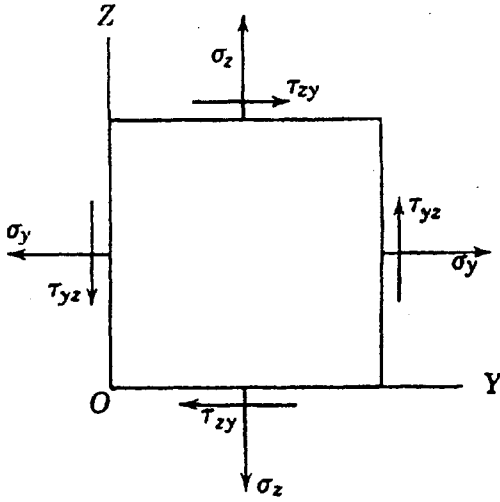
الجسم تنزلق على بعضها كما هو موضح بالشكل (١١-٢٠) ويعرف انفعال القص γ على أنه الإزاحة للمستويات المتوازية عند وحدة المسافة.

$$\gamma = \frac{d}{l} = \tan \alpha \quad (11-58)$$

العلاقة بين إجهاد القص وانفعال القص τ تعطى بالمعادلة:

$$\gamma = \frac{\tau}{G} \quad (11-59)$$

حيث G هى معامل المرونة فى القص.



شكل (١١-٢١)

يوضح شكل (١١-٢١)

العلاقة بين الإجهاد والانفعال العمودي لنظام في بعدين. الرمز τ_{zy} يعنى إجهاد القص العمودي على المحور Z الذى يعمل فى اتجاه المحور Y وتحت ظروف الاتزان تكون:

$$\tau_{zy} = \tau_{yz} \quad (11-60)$$

ولذلك فإن القيم

الثلاث اللازمة لتعريف النظام هى σ_y و σ_z و τ_{yz} أما نظام

الإجهاد ثلاثى الأبعاد، فمن الواضح أنه يحتوى على ثلاثة أنظمة ثنائية الأبعاد، وفى هذه الحالة لا نحتاج إلا إلى ستة معاملات للإجهاد لتعريف حالة الإجهاد فى الجسم الصلب ألا وهى:

$$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{zx}$$

هذه الإجهادات العمودية لا تكون بالضرورة أكبر إجهادات عمودية داخل الجسم، وهذه الأخيرة تسمى الإجهادات الرئيسية $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ التى غالباً ما تكون موازية لمحاور الإحداثيات المتعامدة والعلاقة بين الإجهادات الرئيسية والانفعالات الرئيسية e_1, e_2, e_3 تكون مشابهة للعلاقات (11-57) فإذا أخذت الإجهادات الرئيسية موازية للمحاور المتعامدة X, Y, Z فإن معاملة القطع الناقص للجسم للإجهاد stress ellipsoid يمكن أن تكتب كالتى:

$$\frac{X^2}{\sigma_1^2} + \frac{Y^2}{\sigma_2^2} + \frac{Z^2}{\sigma_3^2} = 1 \quad (11-61)$$

وأى نقطة X_n و Y_n و Z_n على سطح هذا القطع الناقص الجسم تمثل معاملات الإجهاد العمودى σ_n وتعطى بالمعادلة:

$$\sigma_n = \sigma_1 \alpha_1^2 + \sigma_2 \alpha_2^2 + \sigma_3 \alpha_3^2 \quad (11-62)$$

حيث α_1 ، α_2 ، α_3 هي جيوب تمام الزوايا بين اتجاه الإجهاد العمودي σ_n والمحاور الرئيسية للانفعال.

ويمكن كتابة المعادلة التالية للتعبير عن القطع الناقص المجسم للانفعال.

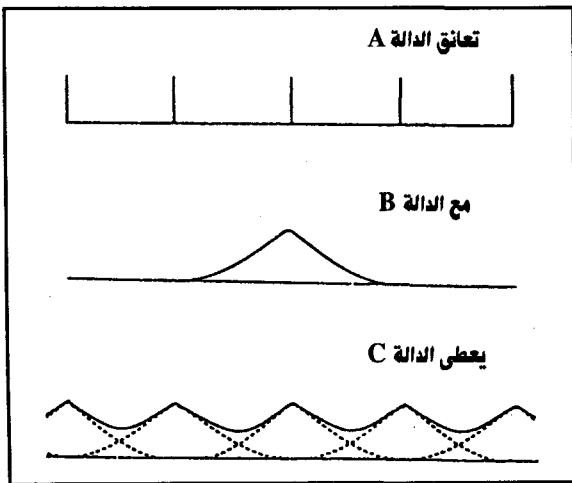
$$\sigma_n = e_1 \alpha_1^2 + e_2 \alpha_2^2 + e_3 \alpha_3^2 \quad (11-63)$$

مثال عن التعانق Convolution:

التعانق بين دالتي رياضيتين $f(y)$ ، $g(y)$ هو دالة ثالثة تعطى بالمعادلة :

$$c(x) = \int_y f(y) g(x-y) dy$$

ولحساب هذه الدالة نضع مركز الدالة الأولى دوريا على كل مكان من الدالة الثانية، وفي كل مرة نضرب قيمة الدالة الأولى في كل وضع في قيمة الدالة الثانية عند هذه النقطة ثم تجمع كل هذه القيم أى أن التعانق بين دالتي $f(y)$ ، $g(y)$ عند نقطة x_0 نحصل عليه بضرب قيم $f(y)$ ، $g(x_0-y)$ لكل مجموعة من القيم الممكنة لـ x وبعد ذلك نجمع كل نواتج حاصل الضرب وهذه العملية تكرر لكل قيم x (شكل (١١-٢٢)).



شكل (١١-٢٢)

التحليل الفلوري بالأشعة السينية

X-ray Fluorescence Analysis

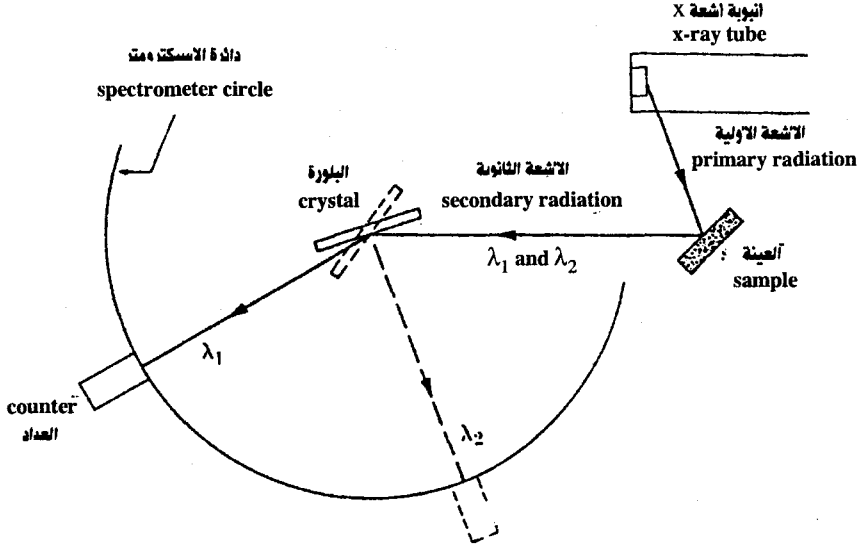
١٢-١ المبدأ الأساسي:

سبق أن رأينا أن خطوط الأشعة السينية المميزة تنبعث عندما تصطدم الإلكترونات ذات الطاقة العالية بسطح المعدن، وهذه الأشعة المميزة لنوع المعدن تكون ذات شدة عالية ولها طول موجة محدد، وهذه الخطوط للأشعة يمكن أن تنبعث أيضا عندما تسقط على المعدن أشعة سينية أخرى ذات طاقة عالية بمقدار كاف، هذه الخاصية تسمى الاستشعاع Fluorescence وقد استخدمت هذه الخاصية لإجراء تحليل كيمائى لمعرفة العناصر المكونة للعينة وذلك يجعل كل العناصر تقوم بإشعاع خطوطها المميزة بإسقاط إلكترونات أو أشعة أخرى عليها وبعد ذلك يُجرى تحليل للأشعة المنبعثة للتعرف على طول موجتها ومعرفة العناصر المميزة لها، وهذه العملية تتم باستخدام سبكترومتر للأشعة السينية.

والأسبكترومترات تنقسم إلى قسمين تبعا للطريقة المستخدمة لإثارة الأشعة المميزة من عناصر العينة.

١- الإثارة بأشعة إكس X-ray Excitation

فى هذه الأجهزة تقذف العينة بأشعة إكس من أنبوبة لتوليد الأشعة السينية (شكل ١٢-١) حيث تكون الأشعة الأولية السبب فى إشعاع الأشعة الفلورية الثانوية التى تحلل بالأسبكترومتر، وهذه



شكل (١٢-١)

الطريقة التي غالبا ما تسمى طريقة التحليل الفلورى واسعة الاستخدام فى التحليل الكيماوى فى الصناعة.

ب - الإثارة بالإلكترونات: Electron Excitation

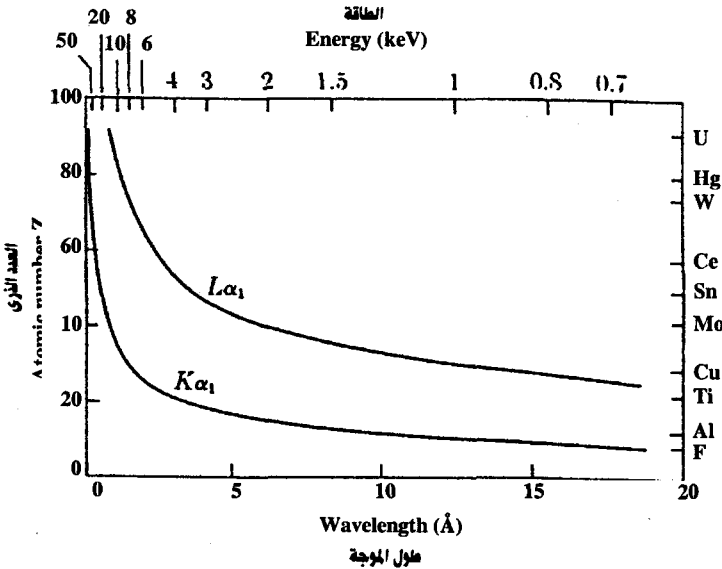
فى هذه الطريقة تقذف العينة بالإلكترونات ذات سرعة عالية صادرة من جهاز مفرغ من الهواء وهى ليست طريقة سريعة لتحليل العينات الكثيرة؛ لأن الجهاز لا بد أن يفرغ من الهواء بعد وضع كل عينة. ومثل هذه الأسبكترومترات تستخدم فى أغراض البحث العلمى وكجزء من جهاز المجس الإلكترونى للتحليل الميكرونى electron probe mineroanalyzer وفى بعض أجهزة الميكروسكوب الإلكترونى والتحليل الكيماوى بأجهزة سبكترومترات الأشعة السينية يمكن أن يكون كفيها إذا كان المطلوب فقط معرفة مكونات العينة من العناصر (وذلك بالتعرف عليها من الأطياف المنبعثة منها) كما يمكن أن تكون كمية (وذلك بقياس شدة الخطوط المنبعثة ومقارنتها بمقياس مناسب).

وجدير بالإشارة أن التحليل الفلورى بالأشعة السينية يعطينا معلومات عن العناصر الكيماوية فى العينة بغض النظر عن الحالة التى توجد عليها فى المركبات الكيماوية وذلك بخلاف التحليل بحيود الأشعة السينية الذى يحدد نوع المركب والطور الموجود عليه فى العينة، كما أن طريقة التحليل الفلورى بالأشعة السينية طريقة غير هدامة nondestructive وأكثر سرعة من الطرق العادية الكيماوية wet chemical analysis؛ لذلك فإن الأشعة الفلورية المنبعثة من العينة لا بد أن تكون كبيرة الشدة حتى يمكن قياس شدتها من وقت قصير بواسطة العدادات، وهذا يتوقف على طول موجة وكذلك شدة الأشعة الأولية الساقطة من أنبوبة الأشعة السينية على العينة.

نفترض أن أشعة وحيدة الموجة لها شدة ثابتة وطول موجتها λ سقطت على عنصر له حافة امتصاص λ_K وأنه بالإمكان تغيير قيمة λ . فعندما تقل قيمة λ حتى تصل إلى قيمة أكبر من λ_K قليلا لا يحدث انبعاث لأشعة فلورية وعندما تصل إلى قيمة أقل من λ_K ولو بقيمة بسيطة جدا تنبعث الأشعة الفلورية وتصل شدتها لأقصى قيمة لها، وإذا قلت قيمة λ بعد ذلك تقل شدة الأشعة الفلورية بنفس طريقة اضمحلال معامل الامتصاص ويعتبر هذا سلوكا طبيعيا حيث إنه كما ذكرنا سابقا فإن عملية الاستشعاع والامتصاص هما مظهران لنفس الظاهرة (phenomenon) وعند أى قيمة لطول الموجة λ تكون شدة الأشعة الفلورية متناسبة مع شدة الأشعة الساقطة، وعلى هذا يكون أحسن عوامل الإثارة هو خط قوى من خطوط الطيف المميز تكون طول موجته أقصر قليلا من قيمة λ_K . ومن البديهي أنه يستحيل تحقيق ذلك لأكثر من عنصر واحد فى وقت واحد وعمليا نستخدم أنبوبة من التنجستين أو أى معدن ثقيل آخر وبذا تكون الأشعة المثيرة هى جزء من الطيف المستمر والطيف الخطى التى لها أطوال أمواج قصيرة عن تلك الخاصة بحافة الامتصاص للعنصر الذى يبعث أشعته المميزة واختيار أنبوبة الأشعة السينية يعتمد على العناصر التى غالبا ما يراد تعيينها، وأنبوبة التنجستين تعطى أشعة فلورية ذات شدة عالية من العناصر الثقيلة وأنبوبة الكروميوم تعطى أشعة فلورية ذات شدة عالية من العناصر الخفيفة، وبعض الأنابيب تكون ذات هدف Target مزدوج حيث يمكنها أن تشع إشعاعات للتنجستين والكروميوم بدون المساس بتفريغ الأنبوبة.

والأشعة الثانوية الصادرة من العينة تتكون أساسا من الأشعة الفلورية ولكن توجد مكونات ضعيفة أخرى وهى أشعة ذاتية مشتتة وأشعة حيود ذاتية وأشعة غير ذاتية (أشعة كومبتون) وهذه المكونات تظهر كخلفية حيث تظهر فوقها خطوط الطيف. والخلفية تكون عادة ضعيفة ولكنها تصبح أكبر إذا كانت العينة تشع كمية أكبر من أشعة كومبتون.

طول موجة الأشعة المستخدمة فى التحليل الفلورى يمتد من حوالى 0.2\AA إلى 20\AA والحد الأدنى لهذا الطول الموجى يتحدد بالحد الأعلى لفرق الجهد الذى يمكن أن يوضع على أنبوبة الأشعة السينية الذى يتراوح بين 50 kV ، 100 kV فى الأجهزة التجارية فعند 100 kV يكون أقصر طول موجى للطيف المستمر من أنبوبة الأشعة السينية هو 12\AA . وقيمة شدة الأشعة تحدث عند قيمة تقدر بمره ونصف من القيمة السابقة أى عند 0.18\AA . والأشعة الساقطة التى يكون لها هذا الطول الموجى يمكن أن تحدث أشعة فلورية من النوع k فى المعدن HF ($z = 72$) وتكون الأشعة المنبعثة من النوع $K\alpha$ لها الطول الموجى $\lambda = 0.22\text{\AA}$ وبالنسبة للعناصر الأكثر ثقلا يمكن لنا أن نستخدم الخطوط من النوع L بدلا من النوع K وشكل (١٢-٢) يوضح كيف يتغير الطول الموجى لأقوى الخطوط من النوع L & K مع تغير العدد الذرى.



شكل (١٢-٢)

الحد الأعلى لطول الموجة يعتمد على الجهاز المستخدم ويتحكم في ذلك الامتصاص الكبير للأشعة الفلورية ذات أطوال الأمواج الطويلة وذلك بواسطة أى وسط موجود فى طريق مسارها مثل الهواء ونافاذة العداد المستخدم للكشف عن الأشعة؛ ولذلك فإن الامتصاص يضع حدا أدنى على العناصر الخفيفة التى يمكن التعرف عليها، فإذا كان الجهاز يحتوى على هواء فإن التيتانيوم $K\alpha$ (Ti $Z = 22$, $K\alpha = 2.75\text{Å}$) يكون أخف عنصر يمكن الكشف عنه فأشعة $K\alpha$ للتيتانيوم تقل شدتها للنصف عند اختراقها الهواء لمسافة 10 cm .

وإذا كانت الأشعة تخترق وسطا مملوءاً بالهليوم فإن الامتصاص يقل إلى الحد الذى يصبح عنده من الممكن الكشف عن الألومنيوم ($Z = 13$, $K\alpha = 8.3\text{Å}$) وفى الاسبكترومترات التى تعمل تحت تفريغ الهواء فإن الحد الأدنى يكون هو الفلورين $(Z = 9, K\alpha = 18.3\text{Å})$.

من العوامل الهامة التى تجعل إمكانية الكشف عن العناصر الخفيفة محدودة هى الامتصاص فى العينة نفسها، فالأشعة الفلورية تتولد ليس فقط على سطح العينة ولكن أيضا فى داخلها على عمق يعتمد على عمق نفاذ الشعاع الاولى (الأصلى) الساقط على العينة وهو بالتالى يعتمد على معامل الامتصاص للعينة ككل، والأشعة الفلورية المتولدة (الناجمة) داخل العينة تعانى بعد ذلك من الامتصاص عند خروجها منها ولأن الأشعة الفلورية ذات طول الموجة الكبيرة تمتص بنسبة كبيرة بواسطة العينة فإن الأشعة الفلورية خارج العينة تكون صادرة من قشرة رقيقة من السطح؛ ولذلك تكون شدتها ضعيفة وعلى ذلك فإن التعرف على كميات صغيرة من العناصر الخفيفة الموجودة فى وسط مكوّن من العناصر الثقيلة يكون مستحيلا عمليا .

ومن ناحية أخرى فإن أجزاء قليلة من المليون من عناصر ثقيلة فى وسط مكوّن من عناصر خفيفة يمكن الكشف عنها بسهولة.

١٢-٢ أنواع أجهزة قياس الطيف (الاسيكترومترات):

١- سيكترومتر مفرق لاطوال الامواج:

Wavelength dispersive Spectrometer

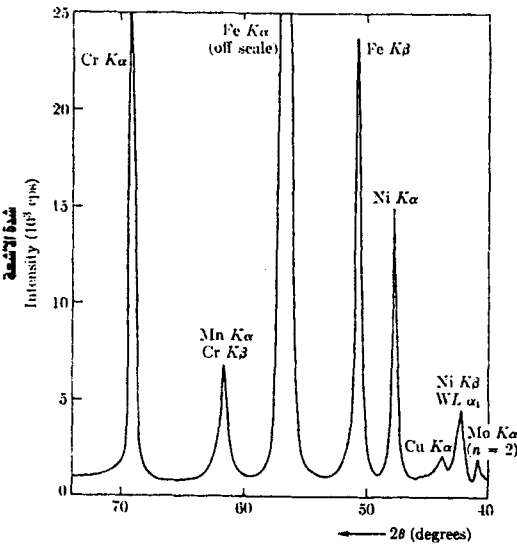
في هذا النوع تستخدم بلورة أحادية (معروف المسافات البينية لمستوياتها) في انعكاس الأشعة المنبعثة من العينة، وتبعاً لقانون براج فإن موجة ذات طول معين فقط يمكن أن تنعكس لكل وضع للبلورة، ومثل هذا الاسيكترومتر يسمى أحيانا سيكترومتر بلورى.

Energy dispersive Spectrometer

٢- سيكترومتر مفرق للطاقة:

في هذا النوع لا تحدث عملية حيود ولكن تُفَرَّقُ الأشعة المنبعثة من العينة على أساس طاقتها بواسطة عداد من السيليكون والليثيوم si (Li) counter وجهاز تحليل متعدد القنوات (MCA) multichannel analyzer ولأنه لا يحدث تفريق في الفضاء لأطوال الأمواج المختلفة فإن هذا الاسيكترومتر يسمى أحيانا غير مفرَّق.

١٢-٣ الاسيكترومترات المفرقة لاطوال الامواج:

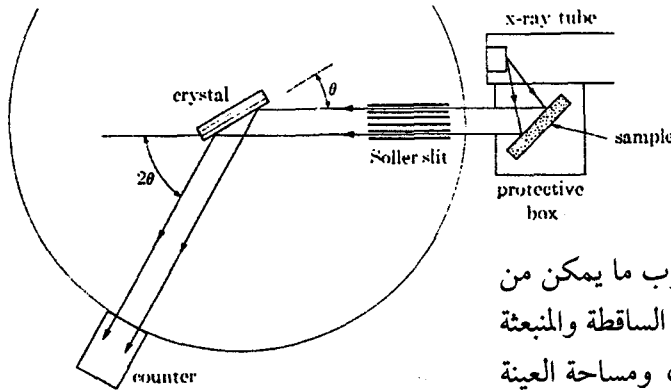


شكل (١٢-٣)

بعض هذه الاسيكترومترات

تسمى سيكترومترات ذات قناة واحدة single channel Spectrometers وهذا يعنى أن لها عداد أشعة واحدا حيث يعتبر مسارا تمر خلاله المعلومات، وفي هذه السبيكترومترات تكون بلورة التحليل analyzing crystal وعداد الأشعة مرتبطين بالحركة كما هو الحال في جهاز الحيود، وبناء عليه فعندما يضبط وضع البلورة على زاوية θ فإن العداد تلقائيا يضبط

على زاوية 2θ وبتوصيل العداد إلى جهاز تسجيل نحصل على الطيف كله (مثال لذلك شكل ١٢-٣) مع ملاحظة أنه بينما الخطوط في شكل الحيود لعينة على شكل مسحوق تكون عبارة عن انعكاسات لنفس طول الموجة من مستويات لها إحداثيات مختلفة $hk\ell$ فإن الخطوط في هذا الشكل تكون كلها لها نفس الإحداثيات $hk\ell$ لأحد مستويات بلورة التحليل ولكن كل واحد منها له طول موجة مختلف وطول الموجة هذا يمكن حسابه من زاوية براج والمسافة البينية d بين مستويات البلورة.



شكل (١٢-٤)

اسيكترومتر الأشعة السينية ذو البلورة المستوية

بلورة التحليل

analysing crystal

يمكن أن تكون مستوية

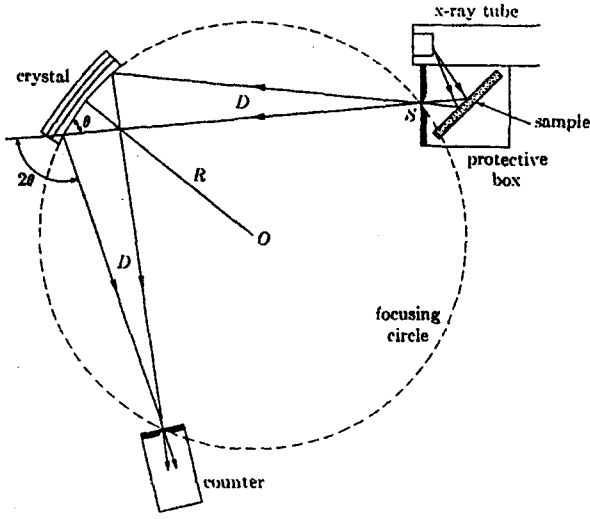
(شكل ١٢-٤) أو على

شكل منحني ويراعى

أن تكون أنبوبة الأشعة أقرب ما يمكن من العينة حتى تكون الأشعة الساقطة والمنبعثة منها شدتها أكبر ما يمكن، ومساحة العينة المعرضة للأشعة الساقطة تكون حوالي 2cm والأشعة الفلورية تشع من هذه المساحة في كل الاتجاهات، ولأن المصدر

له مساحة كبيرة فإن الشعاع الفلورى يحتوى على أشعة متقاربة convergent وأشعة متفرقة divergent؛ ولذلك يلزم جعل هذه الأشعة متوازية (Collimated) قبل سقوطها على بلورة التحليل حتى نحصل على تفريق مناسب، وهذا يمكن الوصول إليه بجعل الشعاع يمر خلال فتحات متوازية كما فى (شكل ١٢-٤) Soller Slit.

وتقع الأشعة المتوازية على البلورة المستوية ويحدث حيود لجزء منها بواسطة مستويات البلورة حيث تقع أشعة الحيود على عداد الأشعة. أما فى حالة بلورة التحليل ذات الانحناء (شكل ١٢-٥) فإن الأشعة المنبعثة من العينة تمر خلال فتحة ضيقة S حيث تتفرق قبل أن تقع على بلورة التحليل المنحنية التى تكون مستوياتها ذات انحناء $2R$ وسطحها له انحناء R وأشعة الحيود وحيدة الموجة تتجمع فى بؤرة عند فتحة العداد الذى يقع على دائرة التركيز Focusing circle مارا بالفتحة S ووجه البلورة وحيث إن R لدائرة التركيز تكون ثابتة للبلورة ذات الانحناء المستخدمة ولأن



شكل (١٢-٥)

إسبكترومتر الأشعة السينية ذو البلورة المنحنية

المسافة D بين الفتحة S والبلورة وكذلك المسافة بين البلورة والعداد يجب أن يتغيران بتغير θ حيث إن شرط حدوث التركيز هو $D = 2R \sin\theta$ هي أيضا المسافة بين البلورة والعداد) فإن هذا الشرط يتحقق بدوران كل من البلورة والعداد حول المركز O لدائرة التركيز بحيث يكون دوران البلورة بزاوية x حول O مصحوبا بدوران العداد

بزاوية $2x$ ، وفي نفس الوقت يدور العداد حول محور رأسى ماراً بفتحته حتى يكون دائما مشيرا إلى البلورة.

وتزداد قيمة D بازدياد قيمة θ وحتى لا تزداد D زيادة كبيرة من الضروري التغيير إلى بلورة أخرى ذات نصف قطر R_1 للقيم الكبيرة للزاوية θ (أى فى حالة طول الموجة الكبير).

ويجب ملاحظة أن الزاوية 2θ التى ينعكس عندها طول موجة معين تعتمد على المسافة d لبلورة التحليل وأنه تبعا لقانون براج يكون اكبر طول موجة يمكن انعكاسه يساوى $2d$ ؛ لذلك فنحن نحتاج بلورات ذات قيم صغيرة للمسافات d وذلك للموجات ذات الأطوال القصيرة (أى للمواد التى تكون قيمة Z لها كبيرة) وكذلك بلورات ذات قيم كبيرة للمسافات d (للمواد التى تكون قيمة Z لها صغيرة) وبلورات التحليل الشائع استخدامها هى:

- ١- فلوريد الليثيوم LiF حيث يكون المستوى العاكس هو (420) وتكون $d = 1.80 \text{ \AA}$. كذلك يمكن أن يكون المستوى العاكس هو (200) وتكون $d = 4.03 \text{ \AA}$.

٢- الجرمانيوم Ge حيث يكون المستوى العاكس هو (111) وتكون $d = 6.53 \text{ \AA}$.

٣- فوسفات الامونيوم الهيدروجيني Ammonium dihydrogen phosphate (AD P).

والمستوى العاكس فى هذه البلورة هو (101)، $d = 10.64$ ، أما عدادات الأشعة السينية المستخدمة عادة فهى عدادات الوميض Scintillation counters وعدادات التناسب Proportional Counters.

عدادات الوميض تعتبر الأفضل فى حالة الأمواج ذات الأطوال القصيرة لأنها تكون أكثر كفاءة وفى حدود الطول الموجى فى المدى من 1 \AA إلى 2 \AA وفى حالة الموجات الطويلة يمكن استخدام النوعين السابقين وإن كان يفضل عداد التناسب الغازى لقلّة الامتصاص من نافذته.

وأهم ما يجب مراعاته فى عملية التحليل الفلورى هى كيفية الحصول على تفريق كاف (Resolution) لخطوط الطيف الفلورى وكيف يكون لها شدة (Intensity) كافية فشدة الأشعة الفلورية المنبعثة بواسطة العينة تكون أقل كثيرا من الأشعة الأولية الساقطة عليها، ويمكن أن تكون ضعيفة جدا إذا كان العنصر المشع يشكل نسبة ضعيفة فى العينة، وهذه الأشعة يحدث لها حيود بعد ذلك من بلورة التحليل فيحدث لها مرة أخرى انخفاض كبير فى الشدة؛ ولهذا فإن شعاع الحيود الذى يصل إلى العداد ربما يكون ضعيفا جدا، الأمر الذى يتطلب أن يزداد زمن العد حتى يمكن قياس شدة الأشعة بدقة كافية؛ لذلك فإن تصميم الاسبكترومتر يجب أن يضمن الشدة القصوى للأشعة التى تدخل العداد، وفى نفس الوقت لا بد أن يكون الاسبكترومتر له قوة تفريق عالية إذا كانت العناصر فى العينة لها خطوط مميزة تتقارب قيم أطوال موجاتها، وهذان العاملان شدة الأشعة وقوة التفريق يتأثران بنوع البلورة المستخدمة، فالبلورات ذات الانحناء تعطينا شدة أكبر للأشعة نتيجة قدرتها على التركيز أكثر من البلورات المستوية.

التفريق يعتمد على كل من $\Delta 2\theta$ وعلى B (عرض الخطوط عند نصف الارتفاع) فالتفريق يكون بدرجة كافية إذا كانت قيمة $\Delta 2\theta$ تساوى أو تزيد على قيمة $2B$.

يأجراء التفاضل على قانون براج نحصل على ..

$$\frac{\lambda}{\Delta \lambda} = \tan \theta / B \quad (12-1)$$

الطرف الأيسر في هذه المعادلة يعطينا قوة التفريق resolving power المطلوبة لفصل خطين لهما متوسط طول موجة λ وفرق بين طول الموجة $\Delta\lambda$. والطرف الأيمن يعطينا قوة التفريق التي نحصل عليها وهي تحتوى على زاوية براج وعرض الخطوط؛ وهذا يعنى أنه لبلورتين تعطيان نفس عرض الخط تكون تلك التي يكون لها المسافة البينية بين المستويات d لها قيمة أصغر هي التي يكون لها قيمة أكبر لقوة التفريق لأنها سوف تعطينا انعكاسات لقيم كبيرة للزاوية 2θ . وللبلورة الواحدة تكون الانعكاسات من المستويات ذات المرتبة الثانية قوة تفريق أكبر من تلك المنبعثة من المستويات ذات المرتبة الأولى ولكن شدة الانعكاسات في هذه الحالة تكون أقل بمقدار الخمس من الانعكاسات من المرتبة الأولى.

والعوامل المؤثرة على عرض الخطوط B يمكن مناقشتها فقط بالنسبة لبعض الاسبيكترومترات، ففي الأنواع ذات البلورات المستوية تكون قيمة B معتمدة جزئيا على توازي الأشعة الساقطة على البلورة وجزئيا على مثالية البلورة نفسها والشعاع المنعكس من البلورة على العداد يكون عريضا بدرجة كبيرة ويقاس عرضه الزاوى بمقدار تفرقه، وهذا يساوى (إذا كانت البلورة مثالية) لمقدار التفرقة في الشعاع الساقط على البلورة. والأخير بالتالى يمكن التحكم فيه بجهاز الفتحات المتوازية فإذا كان l هو طول الفتحة، S هي المسافة بين الطبقات Plates فإن أقصى قيمة مسموح بها للتفريق هي:

$$\alpha = \frac{2s}{l} \text{ radian} \quad (12-2)$$

وفي حالة ما إذا كان $l = 10$ ، $s = 0.025$ تكون $\alpha = 0.3^\circ$ ولكن إذا كانت بلورة التحليل غير مثالية التركيب فإنها تحدث تفرقة أكثر من ذلك؛ وهذا نتيجة عدم انتظام أوضاع الكتل البلورية وتكون قيمتها 0.2° للبلورة المعتاد استخدامها وعرض الخط B هو مجموع هذه التأثيرات وتكون في حدود 0.5° ويمكن أن تقل قيمة عرض الخط بزيادة درجة توازي الأشعة ولكن شدة الأشعة تقل أيضا، وفي المعتاد تضبط درجة التوازي بحيث يكون عرض الخط حوالى 0.5° وهذا يعطى درجة تفريق كافية.

في حالة استخدام البلورة المنحنية يكون عرض الخط معتمدا على عرض فتحة المصدر S وعلى الدقة التي تمت بها عملية انحناء البلورة ويكون عرض الخط عادة في حدود ذلك الذي نحصل عليه في حالة البلورة المستوية أى حوالي 0.5° .

وبمعرفة d لبلورة التحليل وعرض الخط B الناتج منها يمكننا حساب قدرتها على التفريق وأصغر فرق فى أطوال الأمواج فى السلسلة K يكون بين الخط $K\beta$ لعنصر له عدد ذرى Z، الخط $K\alpha$ لعنصر له عدد ذرى (Z+1) وهذا الفرق يتغير بتغير العدد الذرى ويكون أقل ما يمكن بين الخط $K\beta$ لعنصر الثانديوم (Z=23) والخط $K\alpha$ لعنصر الكروميوم (Z=24) وهذا الفرق يساوى 0.007\AA .

من الواضح مما سبق أن التحليل الفلورى يتطلب زيادة شدة الأشعة حتى يمكن التعرف على المواد الموجودة بنسبة قليلة وكذلك يتطلب ارتفاع قيمة قوة التفريق للتعرف على المواد ذات الخطوط الطيفية المتقاربة.

١٢-٤-١ التحليل الكيفى: Qualitative Analysis

لإجراء تحليل كيفى يكتفى بأن يكون لدينا جدول بقيم λ ، 2θ ، لبلورة التحليل المستخدمة وكذلك جدول للخطوط L، K لكل العناصر مرتبة حسب القيم العددية لأطوال الأمواج.

وحيث إنه من المهم معرفة العنصر الذى يكون له خط تابع له فى الطيف الذى نحصل عليه هل هو عنصر فى العينة أو عنصر فى مادة الهدف لأنبوبة الأشعة السينية المستخدمة؛ لذا فلا بد أن نفحص أولا الطيف الصادر من أنبوبة الأشعة وحدها، ولإجراء ذلك نستخدم مادة مثل الكربون أو البلاستيك توضع مكان العينة حيث تسقط عليها الأشعة بالطريقة المعتادة وتقوم هذه المادة بتشيت جزء من الأشعة الأولية على الاسپكترومتر ولا تساهم بأى أشعة فلورية خاصة بها؛ لذلك فالطيف الذى نحصل عليه يحتوى فقط على الخطوط المميزة لعنصر الهدف والشوائب التى يحتوئها.

١٢-٤-٢ التحليل الكمي: Quantitative Analysis

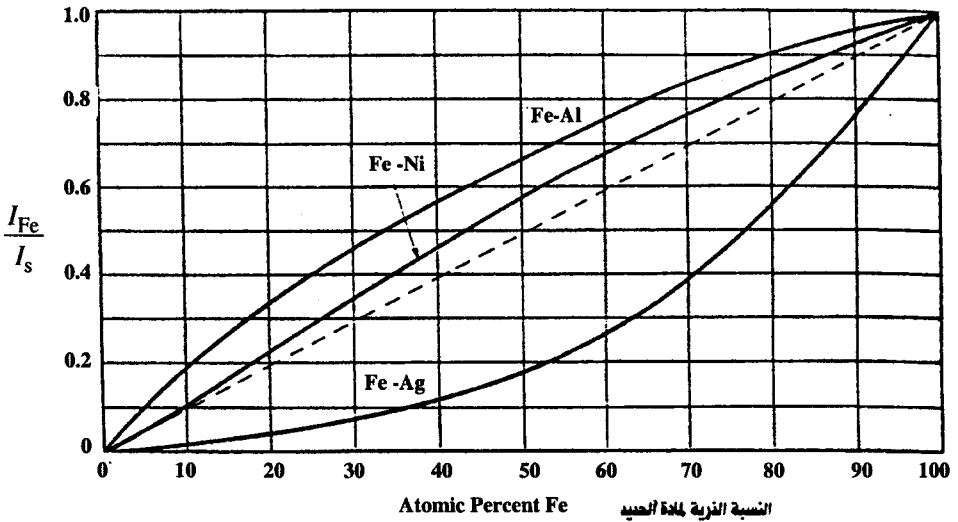
بافتراض أنه لا توجد عوامل مؤثرة جانبية فإنه من المتوقع أن تكون الشدة I_A لخط الأشعة الفلورية من عنصر ما (A) فى العينة متناسبة مع النسبة الذرية لهذا

العنصر ولكن حيث إن هذا غير حادث بالفعل فإن شدة الأشعة الفلورية يمكن أن تتعد كثيرا عن التناسب مع الكمية الموجودة، وشكل (٦-١٢) يوضح ثلاثة مخاليط مختلفة تحتوي على الحديد حيث يتضح أن شدة الأشعة الفلورية من عنصر ما تعتمد على العناصر الأخرى الموجودة بالعينة، وهذا يكون نتيجة لعاملين مؤثرين هما:

١- الامتصاص بواسطة الوسط: Matrix Absorption

يتغير معامل امتصاص العينة بتغير مكوناتها؛ لذلك فإن التغير الحادث في الامتصاص سواء للأشعة الأولية أو للأشعة الفلورية يتوقف على مكونات العينة التي سيمران من خلالها.

ومن الصعب حساب امتصاص الأشعة الأولية لأن جزءاً من هذه الأشعة يستنفد في انبعاث الأشعة الفلورية K كما أن هذه الأشعة الساقطة تحتوي على مدى واسع من أطوال الأمواج التي يكون لها شدة متفاوتة وامتصاص مختلف عن بعضه البعض، أما معامل امتصاص الأشعة الفلورية الذي يكون له طول موجة محدد فإنه يكون معتمداً على معامل امتصاص العينة لطول الموجة المحدد، ويوضح شكل (٦-١٢) تأثير معامل الامتصاص على المنحنيات حيث يتضح أن معامل امتصاص



شكل (٦-١٢)

السبيكة Fe - Al يكون أقل من السبيكة Fe - Ag المحتوية على نفس النسبة من الحديد وتكون النتيجة هي أن شدة الأشعة الفلورية $Fe K_{\alpha}$ خارج العينة أكبر في حالة السبيكة Fe - Al.

٢- تعدد الإثارة: Multiple Excitation

إذا كانت الأشعة الأولية يمكنها أن تثير الذرات للعنصر B ليشع الأشعة المميزة له λ_B وإذا كانت λ_B أقل من λ_{KA} فإن الأشعة الفلورية K من العنصر A يمكن أن تشع ليس فقط من الأشعة الساقطة ولكن أيضا من الأشعة الفلورية الصادرة من العنصر B وهذا يبدو واضحا في الشكل (١٢-٦) فأشعة النيكل $Ni k_{\alpha}$ يمكنها أن تثير الذرات لتشع $Fe K_{\alpha}$ وتكون النتيجة أن شدة الأشعة المشاهدة عمليا $Fe K_{\alpha}$ من السبيكة Fe - Ni أقرب إلى تلك الصادرة من السبيكة Fe - Al التي لها نفس النسبة من الحديد بدرجة أكبر من المتوقع عند مقارنة معامل الامتصاص للسبيكتين، وفي حالة السبيكة Fe - Ag تكون الشدة المشاهدة عمليا للأشعة $Fe K_{\alpha}$ أقل كثيرا بالرغم من أن الشعاع $Ag K_{\alpha}$ يمكنه أن يثير الأشعة الفلورية $Fe K_{\alpha}$ وذلك نتيجة الامتصاص الكبير في العينة.

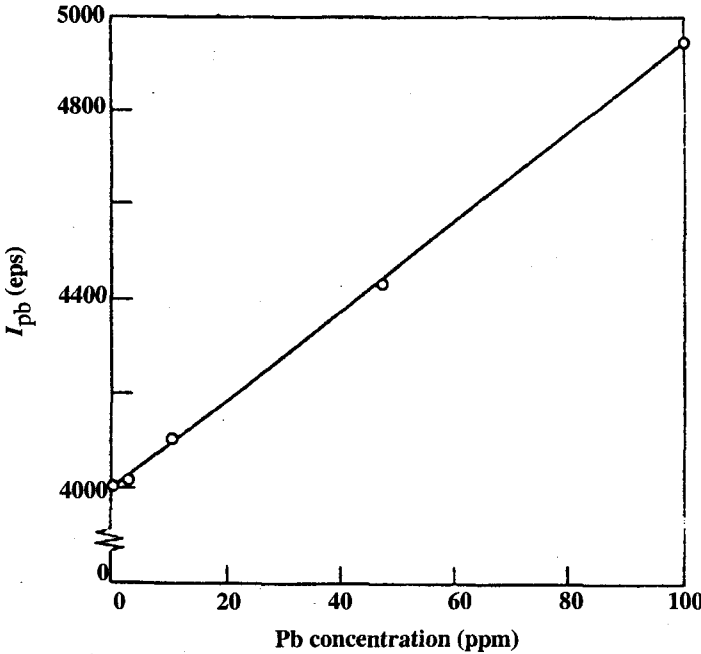
هذه المؤثرات تجعل حساب شدة الأشعة الفلورية معقدة مما جعل التحليل الكمي يُجرى على أسس تجريبية أى باستخدام عينات عيارية معروفة المكونات والعينات العيارية المعلوم مكوناتها يمكن الحصول عليها من المكتب القومي للقياسات National Bureau of Standards أو مصادر تجارية أخرى.

توجد ثلاث طرق تستخدم في التحليل الكمي وهى منحنيات المعايرة Calibration Curves والمعاملات التجريبية Empirical Coefficients والمتغيرات الاساسية Fundamental Parameters.

أما بالنسبة لتحضير العينة Sample Preparation فيجب الأخذ في الاعتبار أن طبيعة سطح العينة ودرجة خشونته roughness قد تؤثر على شدة الأشعة؛ ولذلك تحضر العينات الصلبة بعد طحنها حيث تكبس بعد خلطها في حامل مخصص لذلك، ويجب الاعتناء بعملية الخلط لأن التحليل يكون لطبقة رقيقة من السطح التي يجب أن تمثل العينة كلها، أما العينات السائلة فتوضع في خلايا مخصصة لذلك.

١٢-٤-٣ منحنيات المعايرة: Calibration Curves

إذا كان المطلوب تعيين عنصر واحد فقط فيكون تكوين الوسط ثابتا وبذلك يكون امتصاصه ثابتا وكذلك قدرته على تعدد الإثارة ويصبح المطلوب فقط هو إعداد منحنى معايرة ويوضح شكل (١٢-٧) مثال لذلك.



شكل (١٢-٧)

١٢-٤-٤ طريقة المعاملات التجريبية: Empirical Coefficient Method

هذه الطريقة هي الأوسع انتشارا في استخدامها فهي مطلوب استخدامها في حالة السباتك والأسمت والحامات حيث يلزم تعيين حوالى خمس عناصر أو أكثر، وشدة الأشعة من أى عنصر A مثلا تتناسب مع تركيز العنصر ولكن تعتمد أيضا على تركيز العناصر B، C، D وذلك بسبب التغير في التركيز وكذلك تعدد الإثارة.

في هذه الطريقة لم تعد طريقة رسم منحنيات عيارية كافية حيث إنه يلزم رسم منحنيات كثيرة ويستعاض عن ذلك بتطبيق طريقة تحليلية حيث تكون مجموعة

معادلات آتية تتضمن شدة الخطوط المقاسة عمليا والتركيز المطلوب والمعاملات التجريبية التي تم الحصول عليها من قياسات سابقة لعينات عيارية. وفيما يلي أبسط الطرق المستخدمة.

نفترض أن I_{AP} هي شدة أحد الخطوط من العنصر A النقي فتكون الشدة النسبية لهذا الخط من A هي $I_A / I_{AP} = R_A$ وكقريب أولى يمكن أن نفترض أن $W_A = R_A$ حيث W_A هي النسبة الوزنية للعنصر A في العينة.

وهذه المعادلة يمكن تصحيحها لتصبح:

$$W_A = R_A(\chi_{AA} W_A + \chi_{AB} W_B + \chi_{AC} W_C + \dots) \quad (12-3)$$

والمعاملات في هذه المعادلة مثل χ_{AB} تسمى أحيانا المعاملات المؤثرة وهي تقيس الامتصاص نتيجة تعدد الإثارة نتيجة تأثير العنصر B على I_A وتبعاً لذلك R_A والمعامل يقاس تأثيره (ثقله) بكمية B الموجودة رغم أنها تعكس فقط تأثير B على R_A وتعتمد قيمتها على العناصر الأخرى الموجودة في العينة فإذا افترضنا أننا نود تحليل سبائك ثلاثية تحتوى على العناصر A، B، C فإننا في هذه الحالة نحتاج إلى ثلاث عينات عيارية أى على الأقل عدد يساوى عدد العناصر المطلوب تعيينها وذلك لإيجاد المعاملات χ_{ij} وهذه العياريات يجب أن تغطي نفس مدى التكون مثل المجهول المطلوب تعيينه، ومن القياسات للقيم R_A, R_B, R_C على كل من العياريات الثلاث يمكننا تعيين المعاملات الأربع χ_{ij} من ثلاث مجموعات من المعادلات مثل (12-3) لإجراء تحليل لمادة غير معروفه علينا أن نكون ثلاث معادلات تحتوى على قيم R_A, R_B, R_C والمعاملات التسع ثم نحل هذه المعادلات بالإضافة للمعادلة ..

$$W_A + W_B + W_C = 1 \quad (12-4)$$

وذلك في المجاهيل W_A, W_B, W_C وبالطبع مثل هذا الحل للمعادلات يتطلب وجود جهاز حاسب آلى.

والاسبيكترومترات الحديثة غالباً تحتوى على حاسب آلى وبرامج خاصة لإتمام التحليل حيث تتم معايرة الجهاز باستخدام عينات عيارية.

١٢-٤-٥ طريقة المتغيرات الأساسية: Fundamental- Parameter Method

في هذه الطريقة يتم حساب شدة الأشعة الفلورية من التوزيع الطيفي لتغير الشدة مع طول الموجة للأشعة الأولية الصادرة من أنبوبة الأشعة السينية ومعامل الامتصاص الكتلي μ/ρ لكل العناصر في العينة وكذلك ناتج الأشعة الفلورية لكل العناصر ω .

وإجراء الحسابات يتطلب أن تحول شدة الأشعة المقاسة عمليا I من المادة المجهولة إلى شدة نسبية، ومن مميزات هذه الطريقة أن المطلوب توفره هو فقط العناصر العيارية النقية ومن مساوئها هو الحاجة لوجود حاسب آلي كبير؛ لأن حساب شدة الأشعة لا بد أن يكون تكامليا على كل أطوال الأمواج التي يحتويها الشعاع الأولي الساقط على العينة بالإضافة إلى أن قيم μ/ρ ، ω تكون غير معروفة بالضبط وبالأخص للعناصر الخفيفة.

والمعادلات التي تعطى شدة الخطوط بدلالة التركيز التي يتم استنباطها بحسابات المتغيرات الأساسية تكون مشابهة في شكلها للمعادلات المستخدمة في طريقة المعاملات التجريبية. هذه الحسابات تعطينا لذلك قيم α_{ij} مباشرة.

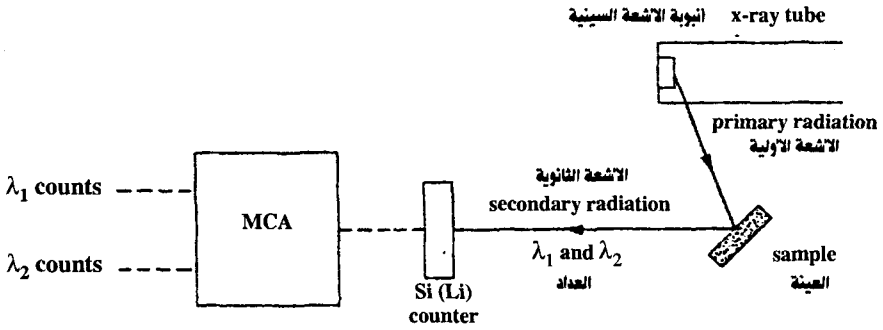
١٢-٥ الاسبيكترومترات المفركة للطاقة: Energy Dispersive Spectrometers

الأجزاء الأساسية للاسبيكترومتر المفرق للطاقة هي عداد Si(Li) ومكبر FET يعملان بالترويجين السائل ومحلل متعدد القنوات (MCA) Multichannel Analyzer وهو لا يحتوي على بلورة تحليل وكذلك بسيط من الناحية الميكانيكية ولكن معقد من الناحية الإلكترونية نتيجة وجود المحلل متعدد القنوات (MCA) شكل (١٢-٨).

مميزات مثل هذه الأنواع من الاسبيكترومترات تعتمد على خاصيتين:

- ١- التفريق الممتاز نتيجة عدادات Si(Li) وهي أفضل من عدادات التناسب.
- ٢- مقدرة المحلل متعدد القنوات على إنجاز تحليل سريع باستخدام ارتفاع النبضات، وهذه الخاصية تجعل هذا النوع من الاسبيكترومترات أسرع كثيرا من الاسبيكترومتر ذي القناة الواحدة والمحلل متعدد القنوات يمكنه قياس شدة كل خطوط الطيف من العينة في حوالى دقيقة واحدة، إلا في حالة وجود عناصر ذات تركيز منخفض، كما أن شدة الأشعة الفلورية

تكون أقوى في حالة هذا النوع من الاسبكترومترات، حيث إنها لا تعاني من نقص في الشدة نتيجة حيودها من بلورة التحليل ولا في جهاز توازي الأشعة collimator كما هو الحال في الاسبكترومترات الأخرى.



(شكل ١٢-٨)

الاسبكترومتر المفرق للطاقة

وغياب كل من جهاز توازي الأشعة وبلورة التحليل يعني أن أي أنبوبة أشعة سينية ذات طاقة منخفضة يمكن أن تستخدم في هذا الجهاز ويكون التيار المطلوب أقل من واحد ميلي أمبير مقارنة بالاسبكترومتر ذي البلورة الذي يتطلب أن يكون التيار مساويا لعشرات الميلي أمبير، ونتيجة لعدم الحاجة إلى طاقة عالية لتشغيل الاسبكترومتر أنه يمكن أيضا استخدام مصدر مشع ضعيف الشدة لإثارة العينة بدلا من أنبوبة الأشعة السينية، ومثل هذه المصادر جعلت من الممكن تصميم سبكترومترات بسيطة يمكن حملها (portable) محدودة القدرة ولكنها ذات فائدة في بعض الأعمال مثل تصنيف السبائك، والتنقيب عن الخامات (ore prospecting).

وتفريق (resolution) الاسبكترومتر المفرق للطاقة يكون أفضل نتيجة أن طول الموجة يكون أقصر أو الطاقة تكون أكبر (المعادلة ١٢-١) العكس صحيح في حالة الاسبكترومتر ذي البلورة الذي يتضح من (المعادلة ١٢-١) وإذا كان طول الموجة أكبر من حوالي 1 \AA يكون الاسبكترومتر ذو البلورة له تفريق أكبر، وهذا المدى يحتوى على خطوط K_{α} لعناصر أخف من عنصر الكروميوم ($Z=36$) وهذه النتيجة تسرى على بلورة Li F حيث $d=2\text{ \AA}$. وحيث إن التفريق يعرف بالكمية $\Delta\lambda/\lambda$ وهي مقبول معادلة قوة التفريق $\lambda/\Delta\lambda$ ؛ لذلك فإن التفريق الجيد يعني قيمة عددية صغيرة للكمية $\Delta\lambda/\lambda$.

يتضح مما سبق أن الاسبكترومتر ذا البلورة المفرق لطول الموجة يتفوق على الاسبكترومتر المفرق للطاقة؛ لأن تفريقه أفضل بالنسبة لعناصر كثيرة حيث يستخدم فى التحليل الكمى فى المخاليط بدقة عالية، أما الاسبكترومتر المفرق للطاقة فيستخدم فى التحليل الدقيقة وفى تصنيع الاسبكترومترات المحمولة حيث يعطى نتائج سريعة شبه كمية semi quantitative .



أسئلة الفصل الثانى عشر :

- ١- ما هى البلورات الشائع استخدامها كبلورات تحليل وما هى العدادات المستخدمة عادة فى الاسبكترومترات ولماذا؟
- ٢- اذكر أنواع الاسبكترومترات من حيث الطريقة المستخدمة لإثارة الأشعة المميزة من عناصر العينة.
- ٣- ناقش الفرق بين التحليل الفلورى بالأشعة السينية والتحليل من حيود الأشعة السينية والتحليل الكيمائى بالطرق العادية.



دراسة المواد الأمورفية بالأشعة السينية

إذا كانت الذرات فى البلورات تتخذ مواقع تشكل شبكية ثلاثية الأبعاد وتمتد لمسافات معقولة، أى أن لها انتظاما بعيد المدى، فإن السوائل والأجسام الأمورفية لا تتمتع إلا بانتظام قصير المدى.

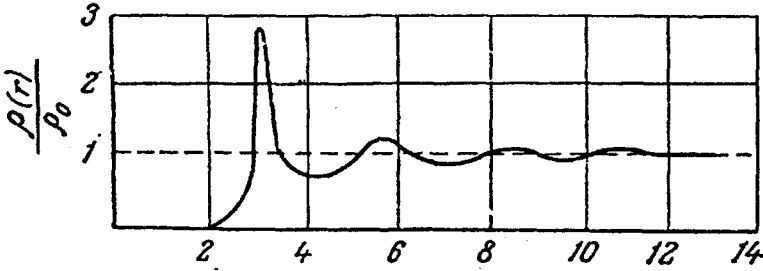
ومعنى هذا أن أقرب الجيران لذرة ما قد تتظم فى ترتيب معين يشبه تقريبا ما يحدث فى البلورات. إلا أنه على بعد مسافة معينة من تلك الذرة يختفى الترتيب؛ لذلك فإن حيود الأشعة السينية من السوائل يتخذ نمطا يتكون من حلقة واحدة أو عدة حلقات سميكة، وقد اصطلح على تسمية الحلقة الواحدة الهالة الأمورفية، وهى غالبا أعرض بكثير من الانعكاسات الناجمة عن حيود الأشعة السينية من بلورة أحادية وذلك بسبب تباين المسافات بين الذرات المختلفة فى المواد الأمورفية.

وتعالج أنماط الحيود للأشعة السينية من المواد الأمورفية باستخدام فوتومتر لقياس شدة الأشعة بعد حيودها كدالة فى زاوية الحيود. ثم تجرى الحسابات بعد ذلك بطريقة التوزيع الشعاعى (القطرى) وقد يكون الشكل (١٣-١) نموذجا لمنحنى التوزيع القطرى حيث يبدو تغير الكثافة مع المسافة المقاسة بالنسبة لذرة محددة، وتشير القمة الأولى بالمنحنى إلى المسافة بين تلك الذرة وأقرب جيرانها، أما المساحة المحصورة أسفل تلك القمة فتتناسب مع عدد جيران الذرة المعنية.

أما القمة الثانية فهي أدنى وأكثر اتساعاً من الأولى مما يدل على تلاشي النظام أو الترتيب سريعاً إذا ما ابتعدنا عن الذرة المعنية وغالباً ما نلجأ إلى معادلة «براج» الشهيرة.

$$1.68 d \sin \theta = \lambda$$

لتقدير المسافة بين أقرب الجيران بصورة تقريبية، حيث d هي المسافة المطلوبة، و θ الزاوية المناظرة لمتصف الهالة الأمورفية.



شكل (١٣-١)

منحنى التوزيع القطري لذرات الزئبق السائل
حيث $\rho(r)$ هي الكثافة عند مسافة r من ذرة محددة
 ρ_0 متوسط الكثافة داخل العينة

١-١٣ حيود الأشعة السينية من البلورات

من المعروف أن معظم البلورات لا توجد في صورة بلورية كاملة، أي أن جزءاً من المادة يظل في حالة غير منتظمة وتبدو أنماط حيود الأشعة السينية من ثم وقد ظهرت بها هالة أمورفية عريضة جنباً إلى جنب مع انعكاسات حادة وذات شكل محدد وذلك في حالة البلورات التي بها نسبة من التبلر.

وإذا قارنا أنماط حيود الأشعة السينية للبلورات بتلك الخاصة ببلورات مواد ذات وزن جزيئي منخفض فإن عدد الانعكاسات من البلورات ذات درجة التبلر العالية يكون أقل بكثير من مثيلاتها في البلورات العادية. وقد بينت دراسة حيود الأشعة السينية للمواد ذات الوزن الجزيئي المرتفع (كالبلورات) أن المناطق المتبلورة

داخل البلمرات تكون صغيرة نسبياً، بل إن درجة الانتظام والترتيب بتلك المناطق ليست بالوضوح المألوف في البلورات العادية. وعلى الرغم من هذه الحقائق، فقد أدى تحليل حيود الأشعة السينية من البلمرات إلى معرفة بنية البلمرات وتحديد ما إذا كانت تنتمي إلى التركيب الأيزوتاكتي isotactic أو السنديوتاكتي Syndiotactic. كما أمكن معرفة اتجاهات الجزئيات العملاقة ودرجة ترتيبها ومدى تأثر ذلك بالمعاملات الحرارية والميكانيكية للمواد البوليمرية.

عندما يكون البوليمر على درجة عالية من التبلور فإنه يمكن من حيث المبدأ تعيين ثوابت الخلية الأولية وكذلك الإحداثيات الذرية كما هو الحال في دراسة التركيب البلوري للبلورات العادية، وتتمثل العقبة الرئيسية في استحالة إنماء بلورة أحادية من البوليمر بحيث تسمح أبعادها بالدراسة الدقيقة. ولعل ألياف البلمرات وأغشيتها الرقيقة هي أكثر صور البلمرات شيوعاً من حيث ملاءمتها للتحليل بواسطة حيود الأشعة السينية. وبتناول فيما يلي مثالين من البلمرات الشائعة:

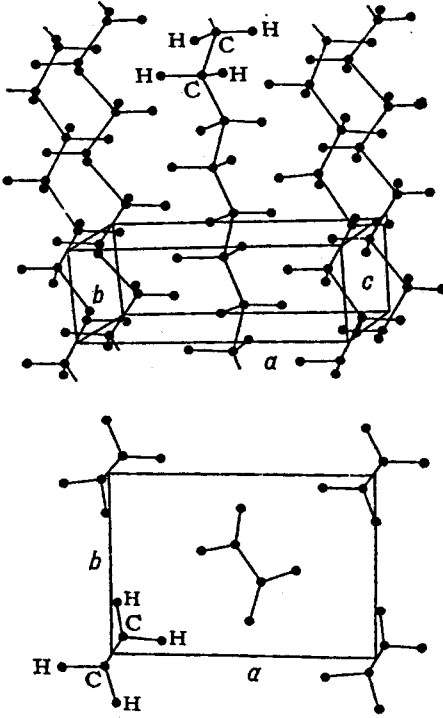
١- بولى إيثيلين Poly ethylene PE

يتميز هذا البوليمر بدرجة عالية من التبلور، وتعتمد نسبة ما به من طور أمورفي على طريقة تحضيره، وإن كانت لا تتجاوز عادة من 30 إلى 40 بالمائة. ونرى في الشكل (١٣-٢) خلية أحادية من البولى إيثيلين. والسلسلة المتعرجة مكونة من ذرات الكربون، حيث تقدر المسافة بين كل ذرتي كربون C-C بنحو 1.54 \AA ، أما ثوابت الخلية فهي $a = 7.40$ ، $b = 4.93$ ، $c = 2.534$ أنجستروم. كما يلاحظ أن الجزئيات العملاقة تنتظم في خطوط متوازية تمتد بطول المحور C للخلية الأحادية.

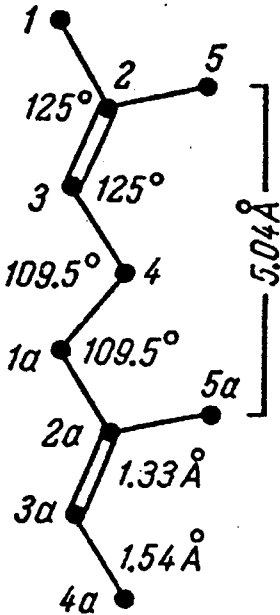
وثبت من دراسات حيود الأشعة السينية أن هناك اهتزازات حرارية محسوسة حول محور السلسلة وأن شدة هذه الاهتزازات تزداد بارتفاع درجات الحرارة مما يؤثر على قيمة الثابت «a» حتى يصل إلى 7.65 \AA عند درجة حرارة 100 C .

٢- المطاط وصمغ جاوة

لقد أصبح من المعروف أن التحليل الكامل للمطاط الطبيعي ولصمغ جاوه يؤدي إلى تكون مادة «أيزوبرين» Isoprene. ويختلف هذان البوليمران عن بعضهما البعض بشكل حاد من حيث الخواص الفيزيائية نظراً لتباين بنية السلسلة في كل



شكل (١٣-٢) خلية احادية من مادة بولى ايثيلين



منهما؛ إذ تترتب متخلفات الأيزوبرين في المطاط الطبيعي على هيئة Cis (سيس)، بينما تترتب في صمغ جاوه على هيئة Trans (ترانس) وذلك بالنسبة للرابطة المزدوجة. وقد أوضحت بيانات حيود الأشعة السينية أن «ثابت الشبكة» يصل إلى 4.8 Å، وهي في الغالب المسافة بين مجموعتي ميشل. وإذا اعتبرنا أن مراكز جميع ذرات الكربون في جزئ صمغ جاوه تقع في نفس المستوى (راجع الشكل (١٣-٣)) وكانت المسافة O - C تساوى 1.54 Å والمسافة C - C تساوى 1.33 Å أما الزوايا $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}-\text{C}$ فهي على الترتيب 109.5 Å و 125 Å، فإن المسافة بين مجموعتي الميثيل تكون 5.04 Å

← شكل (١٣-٢) نموذج لسلسلة جزيئية من مادة المطاط

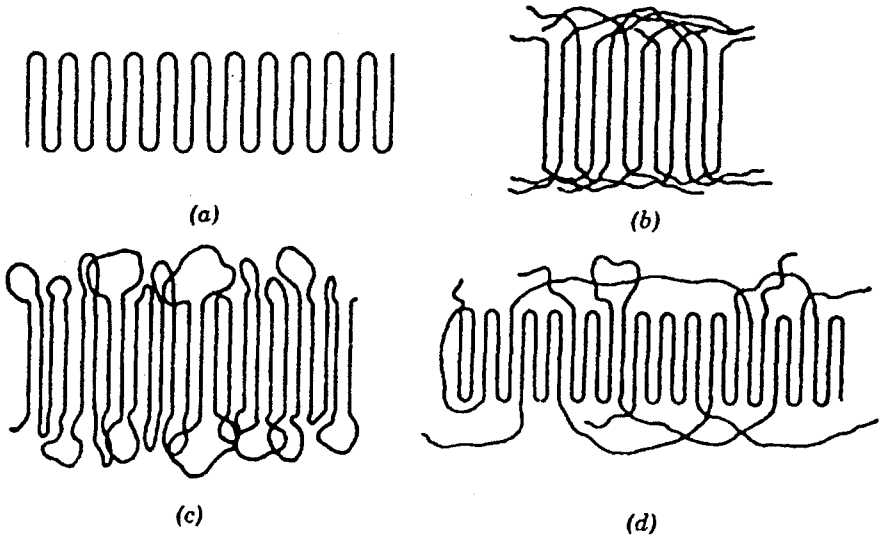
١٣-٢ نسيج البلمرات Polymer Texture

عندما تنتظم جميع الجزيئات العملاقة في عينة من بوليمر ما بحيث تصير متوازية تحت تأثير إجهاد شد أو غيره، فإن أكثر أنماط الانتظام شيوعاً هو ما يطلق عليه النسيج المحورى الذى ينطبق فيه اتجاه السلاسل مع محور النسيج. وعندئذ تصير خواص العينة ثابتة فى جميع الاتجاهات داخل المستوى القطرى الذى يضم ذلك المحور. ويوجد مثل هذا النسيج المحورى فى معظم الألياف الصناعية والطبيعية، بل إن كثيراً من الأغشية تتمتع بوجود مثل هذا الاتجاه إذا تعرضت لتشوه أحادى المحور.

ولا يختلف نمط حيود الأشعة السينية لمثل هذا النسيج (وهو ما يسمى مخطط الأشعة السينية للألياف)، عن الصورة الفوتوغرافية الدورانية لبلورة أحادية. وحيث إن محور الجزيء العملاق يتجه عادة بحذاء محور النسيج، فإن طول الوحدة المونومرية للجزيء العملاق يمكن أن يتحدد بشكل مباشر إذا عرفت المسافة التكرارية.

١٣-٣ بنية البلمرات المتبلورة من المصهور

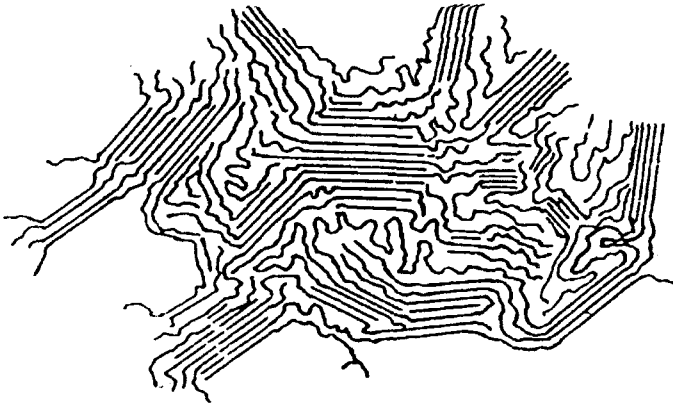
ذكرنا فيما سبق أنه على الرغم من ظهور سمات بلورية فى بعض البلمرات بناءً على صور حيود الأشعة السينية، إلا أن انعكاسات «براج» تبدو عريضة ومبهمة إذا قورنت بتلك الناشئة عن بلورات أحادية. وقد بينت نظرية الحيود أن هذا الاتساع فى الخطوط راجع فيما يبدو إما عن صغر حجم البذرة البلورية وإما عن عيوب فى الشبكة. أما فى حالة البلمرات فأماط الحيود تكون غالباً واهية بحيث يصعب التفرقة بين هذين الاحتمالين، وإن كان قد استقر أن صغر حجم البذرة البلورية هو أكبر الاحتمالين. وتشير التقديرات الأولية إلى أن حجم البلورات نادراً ما يزيد على بضعة مئات، من وحدات الأنجستروم، كما يشير جانب مهم من الخلفية الناشئة عن التشتت الانتشارى إلى وجود جزء أمورفى داخل تركيب البوليمر شكل (١٣-٤) وهناك اعتقاد بأن سلاسل البوليمر تتراص بإحكام داخل مناطق تناهز أبعادها أبعاد البذرة البلورية، ولكن هذه المناطق تتضمن أيضاً بعض القطاعات غير المنتظمة التى لم تتبلور وتتضمن بهذا إلى المناطق الأمورفية.



شكل (١٣-٤)

شكل ذو بعدين لطبقات البوليمر.
 (a) طيات حادة. (b) متشابكة.
 (c) عرى غير محكمة. (d) تشكيلة من العرى

ومن المعلوم أن سلاسل البوليمرات طويلة جدا؛ ولهذا فهي تساهم ببعض القطاعات في تكوين مناطق بلورية ويجوارها مناطق أمورية بحيث تنتج في النهاية بنية مؤلفة ذات طور واحد يعرف بنموذج الجزىء الغروى الهدبى أو البذرة البلورية، الهدبية شكل (١٣-٥).



شكل (١٣-٥)

نموذج غروى هدبى للتركيب البلورى - الامورفى للبوليمرات

وقد شاع استعمال مفهوم الجزىء الغروى الهدبى لفترة طويلة نظرا لبساطته، ونجاح النتائج التى أدى إليها ومن بينها الترابط القوى بين المناطق البلورية والأمورفية مما يتيح تكون مادة مؤلفة ذات خواص ميكانيكية جيدة. كما ساعد على سهولة تفسير درجة التبلور بدلالة النسب المئوية للمناطق البلورية والأمورفية المحددة.

١٣-٤ عيوب تركيب البلمرات البلورية

يشوب تركيب البلمرات - عادة - بعض العيوب التركيبية التى تشمل:

١- العيوب النقطية:

مثل المواقع الشاغرة فى الشبكة وكذلك الذرات الخلالية التى تشغل مواقع تجعلها تزامح فيها الذرات ذات المواقع المنتظمة. وترتبط نهايات السلاسل عادة بمواقع شاغرة؛ ولذا تعتبر عيوباً تركيبية فى حد ذاتها ولأنها تختلف كيميائياً عن باقى السلسلة. أما الذرات الخلالية فقد تكون من مادة غريبة أو تكون مرتبطة بالسلسلة مثل بعض السلاسل الجانبية مثلاً.

٢- الانخلاعات:

وتكون من النوع اللولبى أو الحافى (الحدى) وقد تم رصد إنخلاعات لولبية كالتى تصاحب عملية إنماء البلورات فى حالة البلورات البوليميرية الأحادية أو فى البلورات المتسلسلة.

٣ - عيوب ذات بعدين:

ومن أهمها الأسطح المطوية (انظر الشكل ١٣-٤).

٤- عيوب اضطرابات السلسلة:

وهى تشمل الثنيات وتغير الرص والتعبئة وغيرها.

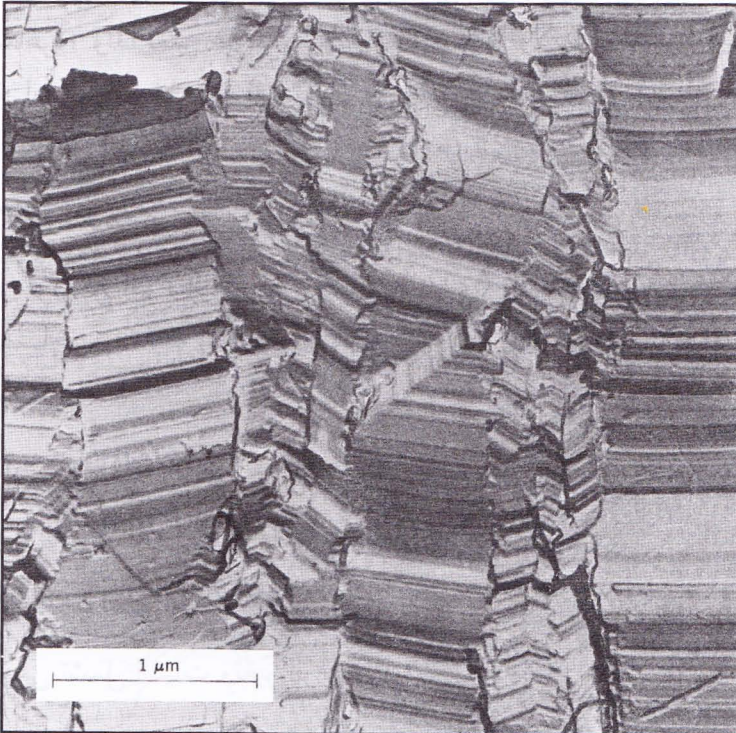
٥- العيوب الامورفية:

وهى اضطرابات فى التركيب من شأنها زعزعة الشبكة المحيطة بها وذلك باقتلاع ذرات أخرى من المواقع المعتادة داخل الشبكة.

ومن شأن كل هذه العيوب أن تؤدي إلى تكون مناطق أمورية موضعية تساعد على حدوث تشتت انتشاري للأشعة السينية، كما تؤدي إلى ظهور شبكية مشوهة تجعل خطوط الأشعة السينية أكثر اتساعا.

١٣-٥ البلورات ذات السلاسل الممتدة

قد يحدث أحيانا أن تتبلور البلمرات من المصهور على هيئة بلورات ذات سلاسل ممتدة كما في الشكل (١٣-٦) وغالبا ما يشاهد هذا التركيب في البلمرات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة، وإن كان الأمر يعتمد أيضا على ظروف التبلور ومنها الضغط والتبريد المستخدم.

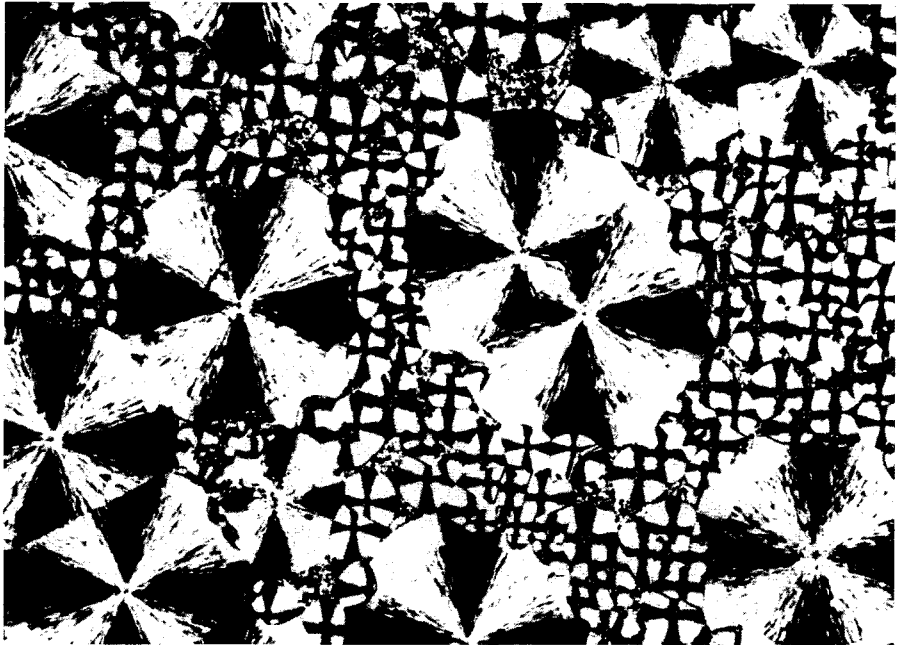


شكل (١٣-٦)

بلورات من مادة البولي إيثيلين الخطية وتوصف بأنها ذات سلاسل ممتدة.

٦-١٣ تركيب الكريات Spherulites

تتميز بعض البلمرات بوجود كريات عندما تبلور من المصهور وتتجلى تلك الكريات بوضوح عند الفحص تحت الميكروسكوب الاستقطابي (انظر الشكل ١٣-٧). حيث تبدو الكريات كمساحات دائرية مزدوجة الانكسار وذات أشكال شبيهة بالصلبان. وترتبط تأثيرات الانكسار المزدوج بترتيب الجزئيات الذى يحكمه النظام الطبقي المميز فى الكريات، وقد اصطلح على أن الكريات تظهر كنواتج للتبلور الأولى. ومن المثير أن الكريات تتمتع بتركيب بلورى فى حين تكون المناطق فيما بينها ذات طبيعة أمورفية. ويمكن للكريات أن تنمو فى الحجم على حساب المناطق الأمورفية. وقد تكون نقطة البدء فى نمو الكريات، أو نواتها حبيبة غروية، أو أن يتم الإنماء عفويا داخل المصهور.

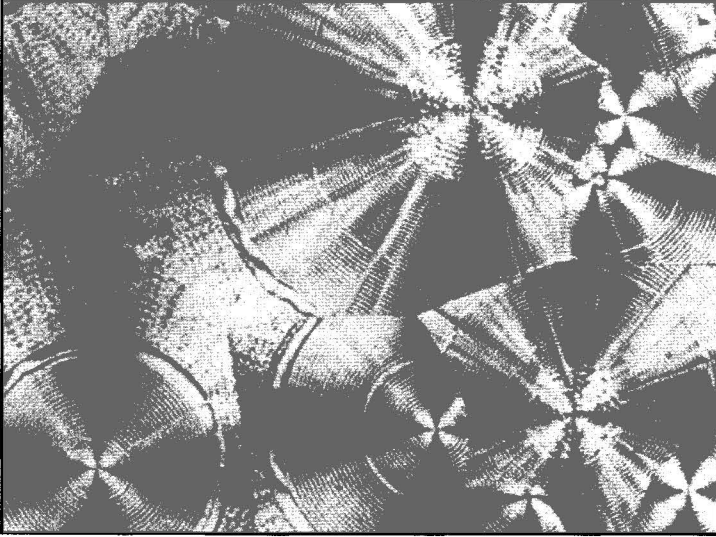


شكل (٧-١٣)

كريات كما تظهر تحت الميكروسكوب الاستقطابي

وتتمتع الكريات ببنية طبقية، حسبما أوضحت الفحوص بالميكروسكوب الإلكتروني - وذلك بالنسبة لجميع البلمرات. ثم ينتشر التبلور عن طريق نمو الطبقات المفردة. وإذا ما التقت كريتان أثناء عملية التبلور فإن الطبقات فى كل منهما تمتد عبر

حدودها المشتركة نحو أية منطقة غير متبلورة. ويؤدي هذا إلى تداخل يجعل المادة متماسكة. كما لوحظ أن الكريات المتكونة في بعض البلمرات ذات بنية حلقيّة يشوبها التواء دورى في الطبقات. الشكل (١٣-٨).

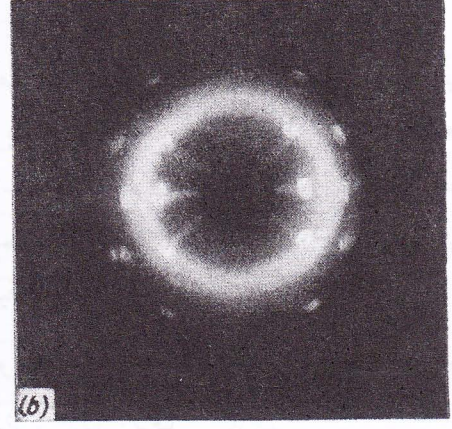
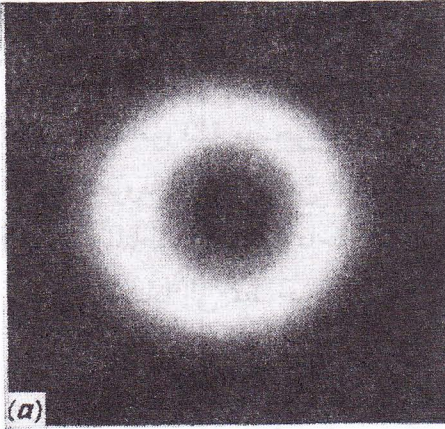


شكل (١٣-٨)

كريات حلقيّة من مادة بولى تزاميثيلين جلوتارات كما ترى بين مستقطبين متقاطعين فى ميكروسكوب استقطابى

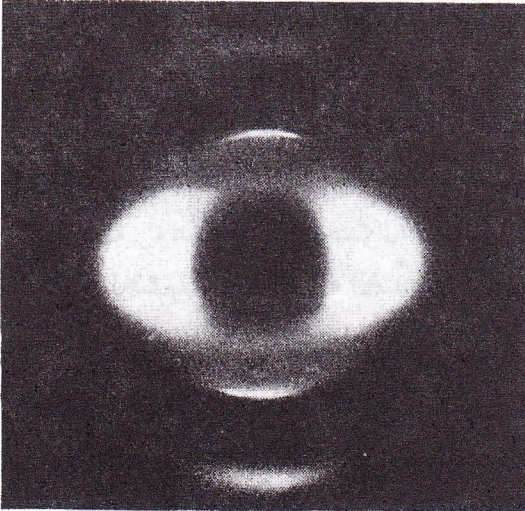
١٣-٧ اتجاه الجزينات والتبلور بالشد

غالبا ما يكون انتظام الجزينات العملاقة للبلمرات دليلا على حدوث التبلور عند إجراء عمليات شد؛ ومعنى هذا أن انتظام الاتجاهات يساعد على التبلور لأنه من السهل بناء شبكة بلورية من جزينات متوازية. وإن كان التشوه وحده لا يحدث تبلورا فوريا إلا فى البلمرات، وتكون البذور البلورية التى تتكون نتيجة للشد ذات اتجاه محدد. وإذا حدث أنه لم ترصد سوى هالة أمورفية فى نمط حيود الأشعة السينية لبوليمر ما، فإن الصورة تتغير بعد إجراء الشد وحدث التبلور الشكل (١٣-٩) ومثال ذلك ظهور انعكاسات منفردة فى نمط الأشعة السينية للمطاط الطبيعى إذا وقع تحت تأثير استطالة مقدارها 150 بالمائة. وتكون هذه الانعكاسات مصاحبة للهالة الأمورفية ويصير البوليمر تام التبلور إذا زاد انفعال الشد عن 500 بالمائة.



شكل (١٣-٩)

أنماط حيود الأشعة السينية لمادة بولي إيزوبيوتيلين (مطاط طبيعي)
(a) غير مشدودة . (b) مشدودة .



شكل (١٣-١٠)

صورة لنسيج أمورفي حيث تم شد غشاء من مادة
بولي إيثيلين تيري فتالات عند $60^{\circ} C$

ولنأخذ مثالا آخر وهو مادة بولي إيثيلين تيري فتالات، (PET) عندما تتعرض لحدوث شد يصحبه توجيه للجزيئات عند درجات حرارة تحت درجة $800 C$. إن نمط الأشعة السينية قبل الشد يناظر نمط الحالة الأمورفية؛ فإذا حدث شد لغشاء أيزوتروبي أمورفي في اتجاه واحد فإننا نلاحظ ظهور ما يسمى بالعتق، وهو عبارة عن منطقة ذات درجة عالية من توجه الجزيئات العملاقة الشكل (١٣-١٠) وتكون أكثر الانعكاسات وضوحا عند خط

المنتصف، أما البقعتان العريضتان عند خط الاستواء فتنشآن من الهالة الأمورفية بعد أن تصطف الجزيئات في اتجاه واحد.

١٣-٨ تقدير درجة تبلور البلمرات

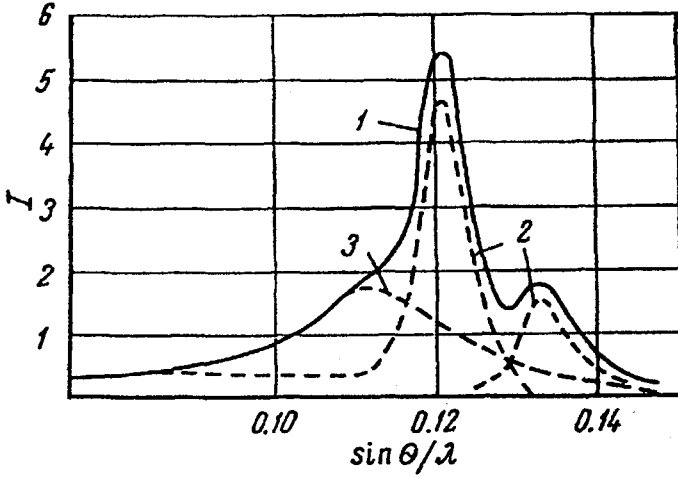
لقد أصبح من المعروف أن شدا مقداره نحو 300 بالمائة للمطاط يؤدي إلى ظهور هالة أمورفية مصحوبة بانعكاسات بلورية، وأصبح هذا النمط لحيود الأشعة السينية معروفا لدى كثير من البلمرات. واستحدثت طرق عديدة لتقدير عدد المناطق البلورية والمناطق الأمورفية داخل بنية البوليمر، أو بمعنى آخر تقدير درجة التبلور في بوليمر ما استنادا إلى نمط حيود الأشعة السينية له.

والآن لنفترض أن لدينا صورتين لحيود الأشعة السينية؛ الأولى لبوليمر أمورفي تماما، والثانية لنفس البوليمر وقد صار متبلورا بشكل جزئي.

علينا في البداية قياس شدة الهالة الأمورفية في كل من الصورتين، وإذا اعتبرنا هذه الشدة مقياسا لمقدار المادة الأمورفية داخل العينة فإننا نستطيع أن نعين المحتوى النسبي للمادة الأمورفية في هذه العينة، بل إن مقدار المادة الأمورفية يساوي النسبة بين شدة الهالة الأمورفية في هذه العينة إلى الشدة في العينة تامة الأمورفية. على أنه يجب إجراء القياسات تحت ظروف متطابقة تماما، كما أن يكون حجم العينتين متساويين ولتحقيق هذا الهدف تستخدم آلة خاصة تثبت في جهاز تصوير الإشعة السينية للتأكد من أن الأشعة الابتدائية ستسقط بعد اختراق العينة على غشاء فلزي، ثم تظهر الانعكاسات التي تنبعث من الغشاء على أنماط الأشعة السينية للعينة المدروسة. وهكذا يمكن اختزال كل الأنماط إلى ظروف قياسية من حيث زمن التعرض للأشعة وشدة الحزمة الابتدائية.

أما إذا استحال الحصول على عينة أمورفية تماما، فإن منحني شدة الأشعة السينية الناجمة عن البوليمر المتبلور جزئيا، يتم تقسيمه إلى قطاعات تميز التشتت من المناطق الأمورفية وأخرى تميز المناطق البلورية. ثم يتم تعيين درجة التبلور من النسبة بين الشدة التكاملية للهالة والشدة الكلية للانعكاسات البلورية شكل (١٣-١١).

وتتناسب درجة التبلور لمادة بولى إثيلين - مثلا - مع النسبة بين المساحة المحصورة تحت القمم البلورية والمساحة المحصورة تحت منحني شدة الهالة الأمورفية.



شكل (١١-١٣)

تعيين درجة تبلور البولي إيثيلين

١- منحنى الشدة الكلية.

٢- منحنى الشدة لقمطين بلوريين

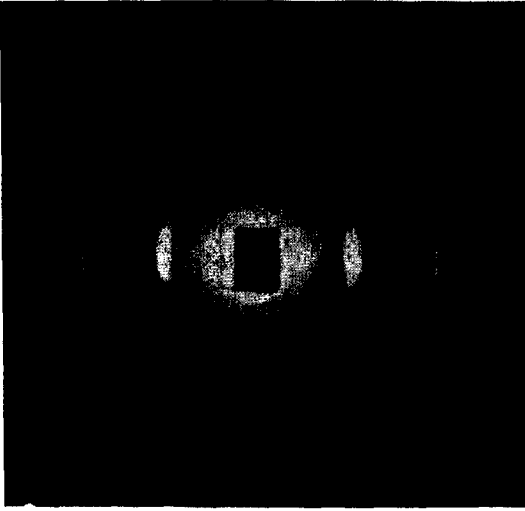
٣- منحنى الشدة للجزء الأمورفي بالبوليمر.

١٣-٩ أنماط الأشعة السينية للبلمرات الأمورفية

إن أول وأقوى هالة أمورفية لمعظم البلمرات هي تلك التي تناظر مسافة بينية مقدارها $d \approx 4.5 - 5 \text{ \AA}$. ومن المعروف أن سلاسل الجزيئات في البلمرات الأمورفية الخيطية تكون متوازية تقريبا، ومعنى هذا أن هذه المسافة هي متوسط البعد بين السلاسل المتجاورة.

ومن جانب آخر، تتيح طريقة التوزيع الشعاعي (القطري) تفسير أنماط الأشعة السينية للبلمرات الأمورفية. والواقع أن منحنى التوزيع الشعاعي للبلمرات يتضمن بيانات حول المسافات التي تفصل بين السلاسل والمسافات بين أجزاء كل سلسلة في نفس الوقت، وهذا ما يجعل تفسير مثل هذه المنحنيات أكثر تعقيدا إذا قورن بحالة المواد الأمورفية ذات الوزن الجزيئي المنخفض.

وقد ثبت من تفسيرات منحنيات التوزيع الشعاعي أن سلاسل البلمرات تتخذ اتجاهات يوازي بعضها البعض. ولكن تقدير مدى الانتظام قد يكون محفوفا بالكثير



شكل (١٣-١٢)

نمط حيود الأشعة السينية من مادة الأكريلونيتريل

من الصعوبات. ومن أمثلة ذلك تمط الأشعة السينية لمادة بولي أكريلونيتريل في صورة ألياف الشكل (١٣-١٢)، حيث تبدو انعكاسات حادة عند خط استوائه فقط بينما لا يحتوى إلا على حالة انتشارية ضعيفة وعريضة. يدل وجود الانعكاسات الحادة على المقاطع المستعرضة للسلسلة والتي تكون شبكية ذات بعدين في مستوى يتعامد مع محور ألياف البوليمر.

ونظرا لأن الجزيئات تنتمي إلى النوع

المسمى «إتاكينك» فإنه لا يمكن أن تتكون شبكية بلورية ثلاثية الأبعاد؛ ولذلك لا تظهر انعكاسات إلا كتلك الموجودة عند خط الاستواء. ومن هنا يصعب في حالة مثل حالة هذا البوليمر - أن نجزم بأنه إمورفي أو بلوري.

١٣-١٠ نشئت الأشعة السينية عند زوايا صغيرة

يطلق مصطلح حيود الأشعة السينية بزوايا صغيرة على التشتت خلال مدى ضئيل من الزوايا يتراوح بين عدة دقائق إلى درجة أو درجتين (والدرجة تحتوى - كما نعلم - على ستين دقيقة).

يتيح حيود الأشعة السينية في هذا المدى من الزوايا الصغيرة الكثير من المعلومات القيمة حول حجم وشكل وترتيب الجسيمات الكبيرة والتي قد تصل أبعادها إلى مئات وآلاف وحدات الأنجستروم. وتستخدم لهذا الغرض آلات تصوير خاصة تصل فيها المسافة بين العينة والفيلم الحساس إلى نحو 20 إلى 50 سنتيمترا.

وينقسم هذا النوع من الحيود إلى قسمين؛ حيث يتعرض نمط الأشعة السينية في أولها إلى اضمحلال تدريجي في الشدة حتى تصل إلى الصفر (عند $\theta = 1-2^\circ$)، وعادة ما تكون منحنيات الشدة المتصلة ناجمة عن الحيود من منظومة غير مرتبة من الجسيمات الكبيرة.

أما فى القسم الثانى فإن نمط الحيود يحتوى على قيم عظمى تدل على وجود ترتيب دورى مرتفع بحيث يصبح وجود الانعكاسات المنفردة عند درجات صغيرة دليلا على انتظام ترتيب الجسيمات الكبيرة.

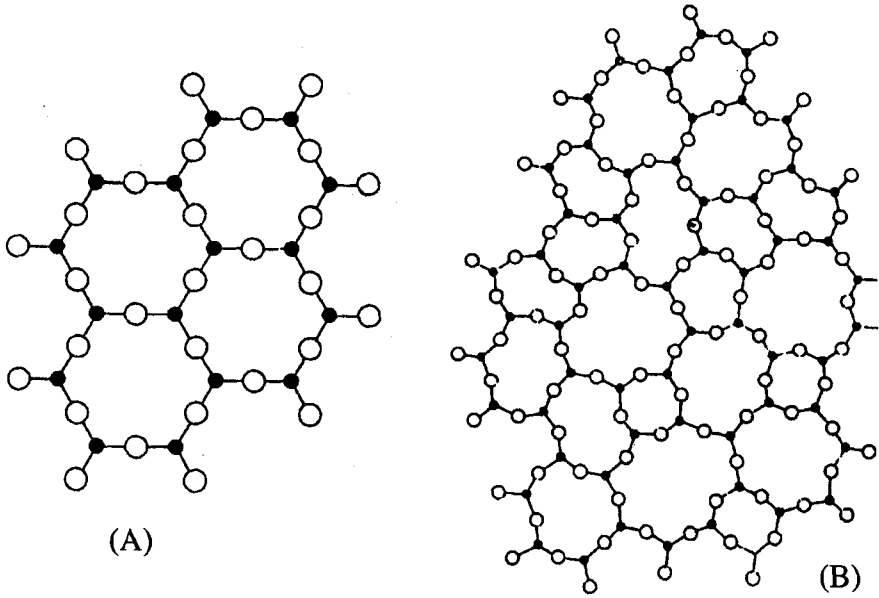
وقد لوحظ وجود هذين النوعين من التشتت فى مختلف البلمرات .

١٣-١١ المواد غير المتبلورة: Non crystalline materials

المواد غير المتبلورة هى المواد التى تكون درجة الانتظام فى مواقع الذرات بها صغيرة جدا حيث قد أوضح ديبيى Debye سنة ١٩١٥ أن الانتظام فى المواد المتبلورة ليس ضروريا لحدوث ظاهرة الحيود؛ ففى حالة السوائل والزجاج والبلمرات نحصل على هالة عريضة ومنتشرة واحدة أو أكثر وذلك بدلا من الخطوط الحادة التى نحصل عليها من المواد المتبلورة.

وفى السوائل والغازات وحيدة الذرات نجد أن ما يحيط بأى ذرة دائم التغيير إلا أنه توجد درجة صغيرة من الترتيب ناتجة عن حقيقة أن أى ذرتين لا يمكن أن ينفصلا عن بعضهما البعض بمسافة أصغر من تلك المسافة المساوية لمجموع أنصاف قطريهما، وفى حالة الغازات والسوائل الجزيئية تظهر مسافات أخرى فى عملية الترتيب داخل الجزيئات وهى أطوال الروابط وكذلك الزوايا بينها كما تظهر ظاهرة تركيبية جديدة فى الزجاج والبوليمرات الصلبة ألا وهى أن كل ذرة يكون لها ذرات مجاورة ثابتة على أبعاد محددة وفى اتجاهات محددة. ويوضح شكل (١٣-١٣) الفرق فى بعدين بين ترتيب الذرات فى البلورة (A) والترتيب فى زجاج له نفس التركيب الكيمائى (A_2O_3) ففى كلتا الحالتين نجد أن ترتيب الذرات O حول الذرات A هو نفس التركيب ولكنه فى حالة البلورة يكون هناك انتظام إضافى للمجموعات AO_3 حيث يكون الترتيب معادا باطراد وهو ما يفترقه التركيب فى حالة الزجاج.

ولا يوجد خط فاصل واضح بين المواد المتبلورة والمواد الأمورفية، فكلما قل حجم البلورات المكونة للعينة يزداد عرض الخطوط المكونة لشكل الحيود حتى تتلاشى حدود الخطوط الضعيفة. أما الخطوط القوية فتكون الهالة المنتشرة المميزة للمواد غير المتبلورة وبحساب أبعاد البلورات المكونة للعينة من هذه الخطوط (النطاقات) العريضة نجد أنها غالبا ما تكون فى حدود واحدة أو اثنتين من أبعاد الوحدات البنائية وهى



شكل (١٣-٣) رسم في بعدين يوضح الفرق بين تركيب البلورة A
والزجاج B الذي له نفس التركيب الكيماوي A_2O_3

نتيجة يصعب تفسيرها على أساس تركيب منتظم ومتكرر، وكما أوضحنا فيما قبل فإن درجة من الانتظام تظهر حتى في السوائل والزجاج كما تظهر في معظم الأجزاء الصغيرة من المواد المتبلورة وعلى هذا فيبدو أنه من الأوفق أن نستخدم التعبير بأن هذه المواد هي مواد غير متبلورة بدلا من اعتبارها مواد أمورفية حيث إن التعبير الأخير يعنى أنه لا يوجد أى نوع من الترتيب (الخلو من أى نوع من الترتيب).

ورغم أن شدة التشتت من المواد غير المتبلورة يمكن التعبير عنها بدلالة متغير زاوى واحد مثل θ أو 2θ أو $\sin \theta$ فقد وجد أنه من الأفضل توضيح اعتمادها على القيمة $\sin \theta / \lambda$ ونتيجة لعدم وجود انتظام فى التركيب لهذه المواد فإن شكل الحيود لها يفتقر إلى وجود فرق فى التشتت فى الاتجاهات المختلفة ويكون لهذا التأثير المباشر وهو أن شدة الأمواج المشتتة التى نحصل عليها تحمل معلومات تسمح بتعيين الأبعاد بين الذرات ولكن ليس اتجاهها وتكون النتيجة التى يمكن الوصول إليها هى دالة توضح التوزيع القطرى أى تبين كثافة الذرات أو الإلكترونات كدالة فى المسافة بين ذرة أو إلكترون يؤخذ كمرجع فى التركيب.

١١-١٣ تحليل التوزيع القطري Radial Distribution Analysis

الخلفية النظرية:

وضع ديباي الأسس النظرية لعملية التحليل بالتوزيع القطري حيث أوضح أن شدة التشتت بواسطة صف من الذرات في مادة غير متبلورة عند زاوية θ تعطى بالمعادلة :

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin s r_{mn}}{s r_{mn}} \quad (13-1)$$

حيث ..

$$s = \frac{4 \pi \sin \theta}{\lambda}$$

حيث f_n ، f_m هما معامل التشتت الذري للذرات r_{mn} ، n, m هو مقدار المتجه الذي يفصل بين الذرتين، وتجرى عملية التجميع على كل أزواج الذرات في التركيب.

المعادلة (13-1) يمكن أن تنطبق على صفوف الذرات بافتراض كل الأوضاع في الفراغ وهو ما يتحقق في حالة المواد غير المتبلورة بدون دوران العينة، كما أن هذه المعادلة توضح أنه بالإمكان الوصول إلى الشكل الذري الصحيح وذلك عن طريق مقارنة التشتت العملي مع التشتت النظري المحسوب لعدة أشكال من التركيب الذري، وهذه الطريقة المبنية على التجربة والخطأ أتت في المراحل الأولى لمثل هذه الدراسات وأدت إلى نجاح بدرجات متفاوتة ولكن بعد ذلك أمكن تطبيق نظرية تكامل فوريير التي اقترحها Zernicke and Prins [Fourier integral theorem]. للحصول على ما يسمى دالة التوزيع القطري (radial - distribution function) للعينة بدون أية افتراضات لتركيبها وتطبيق نظرية تكامل فوريير تتم على الوجه الأكمل بدون عقبات في حالة المواد التي تتكون من نوع واحد من الذرات وعندئذ تصبح المعادلة (13-1) كالآتي :

$$I = N f^2 \sum_m \frac{\sin s r_{mn}}{s r_{mn}} \quad (13-2)$$

وهذا إذا افترضنا أن ما يحيط بأى ذرة هو مثل ما يحيط بأى ذرة أخرى وحيث أنه عند إجراء التجميع فى المعادلة (13-2) تصبح كل ذرة بدورها ذرة مرجعية فإنه يصبح عندنا عدد N من العناصر فى المعادلة نتيجة لتفاعل كل ذرة مع نفسها وتكون قيمة كل عنصر من هذه العناصر هى الوحدة لأنه عندما تؤول r_{mn} إلى الصفر ($r_{mn} \rightarrow 0$) فإن القيمة $(\sin s r_{mn}) / (s r_{mn})$ تصبح الوحدة، وعلى هذا فالمعادلة (13-2) يمكن أن تكتب بالشكل الآتى:

$$I = N f^2 \left[1 + \sum_{m'} \frac{\sin s r_{mn}}{s r_{mn}} \right] \quad (13-3)$$

وذلك إذا كان التجميع لا يسرى على الذرة عند المركز .

والآن يمكن اعتبار أن توزيع الذرات حول ذرة مرجعية يمثل بدالة مستمرة ويمكن استبدال التجميع بالتكامل . .

$$I = N f^2 \left[1 + \int_0^{\infty} 4 \pi r^2 \rho(r) \frac{\sin s r}{s r} d r \right] \quad (13-4)$$

حيث $\rho(r)$ هى عدد الذرات فى وحدة الحجم على مسافة r من الذرة المرجعية، $4 \pi r^2 \rho(r)$ هو عدد الذرات المحتواة فى قشرة كروية لها نصف قطر r وسمك dr وإذا كانت ρ_0 هى متوسط كثافة الذرات فى العينة فإن المعادلة (13-4) يمكن كتابتها على الصورة:

$$I = N f^2 \left[1 + \int_0^{\infty} 4 \pi r^2 \{ \rho(r) - \rho_0 \} \frac{\sin s r}{s r} d r + \int_0^{\infty} 4 \pi r^2 \rho_0 \frac{\sin s r}{s r} d r \right] \quad (13-5)$$

والتكامل الثانى فى هذه المعادلة يساوى صفرا إلا إذا كانت s صغيرة جدا حيث تكون شدة الأشعة المشتتة لا يمكن فصلها عن الشعاع الأصيلى ولا يمكن مشاهدتها، وعلى هذا فإذا اقتصر الاهتمام على ما نحصل عليه عمليا فإن المعادلة (13-5) تصبح . .

$$\frac{1}{N f^2} - 1 = \int_0^{\infty} 4 \pi r^2 \{ \rho(r) - \rho_0 \} \frac{\sin s r}{s r} d r \quad (13-6)$$

وباستخدام نظرية تكامل فوريير Fourier integral theorem تؤول المعادلة (13-6) إلى ..

$$r \{ \rho(r) - \rho_0 \} = \frac{1}{2 \pi^2} \int_0^{\infty} \text{Si} (s) \sin r s \, d s$$

أو ..

$$4 \pi r^2 \rho (r) = 4 \pi r^2 \rho_0 + \left(\frac{2r}{\pi} \right) \int_0^{\infty} i (s) \sin r s \, d s \quad (13-7)$$

حيث ..

$$i (s) = \frac{1}{N f^2} - 1 \quad (13-8)$$

وقد كان ديباي ومينك Debye and Menke هما أول من استخدم نظرية تكامل فوريير لدراسة المواد غير المتبلورة التي تتكون من نوع واحد من الذرات وهو الزئبق وبعد ذلك أدخلت تعديلات على المعادلة (13-1) لتصبح صالحة للاستخدام في حالة وجود أكثر من نوع واحد من الذرات ولكي تصبح ..

$$I = N \sum_{\rho} f_{\rho}^2 + \sum_m \sum_n^{m \neq n} f_m f_n \frac{\sin s r_{mn}}{s r_{mn}} \quad (13-9)$$

حيث n, m, \dots هي رموز للذرات المختلفة التي تكون وحدة التركيب (جزء على سبيل المثال) التي تشكل العينة بكاملها، N هو عدد هذه الوحدات. ويسرى التجميع الأول على كل الذرات المكونة لوحدة التركيب، أما التجميع الثاني فيسرى على كل زوج من الذرات في العينة بصرف النظر عن انتمائهما لوحدة التركيب.

والآن بالنظر إلى توزيع الذرات حول أي ذرة تُؤخذ كمرجع على أنه توزيع مستمر نفترض أن ذرة من النوع m هي الذرة المرجعية وأن متوسط عدد الذرات

من الأنواع m, n, \dots التي توجد في منطقة قشرية دائرية لها نصف قطر r وسمك dr هي a_m, a_n, \dots وغيرها.

والآن يمكن أن نعرف دالة الكثافة ذات الوزن $(\rho_m(r))$ كالآتي :

$$4 \pi r^2 \rho_m(r) = \sum_m a_m f_m \quad (13-10)$$

حيث يجري التجميع على كل الذرات في وحدة التركيب التي اختيرت مسبقا وبذلك تصبح المعادلة (13-9) كالآتي :

$$I = N \left[\sum_m f_m^2 + \sum_m f_m \int 4 \pi r^2 \rho_m(r) \frac{\sin s r}{s r} dr \right] \quad (13-11)$$

وإذا افترضنا أن معامل التشتت للذرة m يمكن أن يعبر عنه بدلالة معامل التشتت للإلكترون f_e كالآتي :

$$f_m = k_m f_e \quad (13-12)$$

حيث k_m هو عدد الإلكترونات في الذرة m وهذا يعني الافتراض أن تغير f مع الزاوية θ (زاوية الحيود أو التشتت) هو تغير واحد لكل الذرات، وهذا يعتبر تقريبا مقبولا للذرات التي لا تختلف اختلافا كبيرا في عددها الذري ودالة الكثافة الذرية $\rho_m(r)$ في المعادلة (13-10) يمكن الآن أن يعبر عنها بدلالة f_e كالآتي :

$$\rho_m(r) = f_e g_m(r) \quad (13-13)$$

$g_m(r)$ هي دالة الكثافة الإلكترونية.

وبالتعويض من المعادلتين (13-12)، (13-13) في المعادلة (13-11) نحصل

على ..

$$I = N \left[\sum_m f_m^2 + 4 \pi f_e^2 \int \left\{ \sum_m k_m g_m(r) \right\} r^2 \frac{\sin s r}{s r} dr \right] \quad (13-14)$$

وبالمثل في حالة اشتقاق المعادلة (13-6) من (13-4) فالمعادلة (13-14) يمكن أن تصير كالآتي:

$$\frac{1}{N} - \sum_m f_m^2 = 4 \pi f_e^2 \int_0^\infty \sum_m k_m \{g_m(r) - g_0\} r^2 \frac{\sin s r}{s r} d r \quad (13-15)$$

وبتطبيق نظرية تكامل فوريير نحصل على:

$$4\pi r^2 \sum_m k_m g_m(r) = 4\pi r^2 g_0 \sum_m k_m + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s i(s) \sin r s d s \quad (13-16)$$

حيث ..

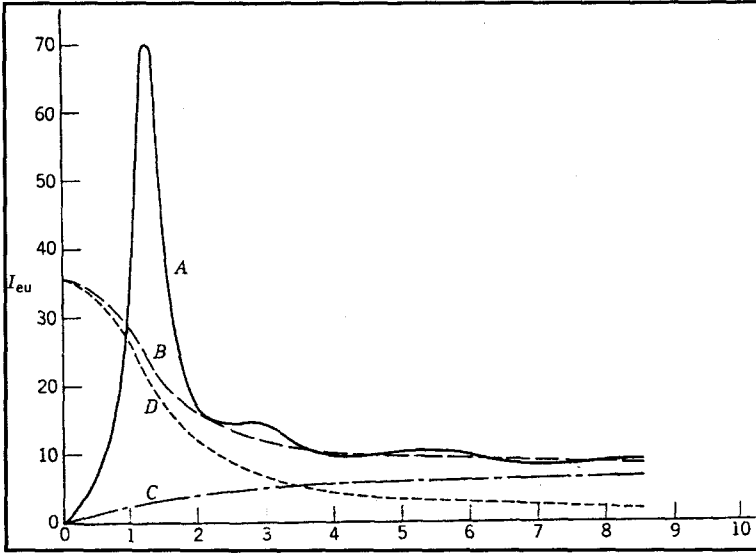
$$i(s) = \frac{\left(\frac{1}{N} - \sum_m f_m^2 \right)}{f_e^2} = \sum_m Z_m \left(\frac{1}{N \sum_m f_m^2} - 1 \right) \quad (13-17)$$

وفي هذه المعادلة Z_n تكون هي العدد الذرى للذرات من النوع m .

تعيين دالة التوزيع القطرى باستخدام المعادلة (13-17) أو (13-16) يتم على مرحلتين أولهما التقسيم العددي للدالة $i(s)$ من البيانات العملية وثانيتهما الحساب العددي للتكامل $\int_0^\infty s i(s) \sin r s d s$.

ومن ناحية المبدأ تنطبق المعادلتان على التشتت الذاتى وغير الذاتى ويمتد التكامل فى هاتين المعادلتين لقيم كبيرة للكمية s كما أن تكامل المعادلة (13-14) يقترب من الصفر كلما كبرت قيمة s ، وبذلك فإن شدة الأشعة الذاتية المشتتة (coherent) I تقترب من قيمة الأشعة المستقلة الذاتية المشتتة (independent coherent scattering) Nf^2 عند القيم الكبيرة للكمية s وهذا يبدو واضحا فى شكل (١٣-١٤) عند مقارنة المنحنى العملى (A) بالمنحنى (B) للأشعة المستقلة الذاتية المشتتة لمادة الهولى أيزوبرين ونعنى بالتشتت المستقل الذاتى التشتت النظرى (hypothetical) من مجموعة من الذرات عندما تقوم كل ذرة بتشتت الأشعة منفردة (غير معتمدة على باقى الذرات) وبذلك لا يحدث تداخل بين الموجات، ومن الواضح أن مجموع التشتت الذاتى المستقل الحادث من عدد N من

الذرات التي لها معامل تشتت ذرى f_m سيكون مساويا للكمية Nf_m^2 من وحدات الإلكترون (انظر الشكل D الذى يوضح المنحنى لقيمة $N = 1$).



شكل (١٣-١٤)

منحنى التشتت العملى والمستقل لآحد العينات التشتت العملى (A). التشتت العملى الكلى (B). التشتت غير الذاتى (C). التشتت المستقل الذاتى (D)

وبجمع التشتت الذاتى (D) على التشتت غير الذاتى المستقل نحصل على التشتت غير المستقل (B).

وعمليا يكفي أن تقاس زاوية التشتت للحد الذى تكون فيه كبيرة بدرجة كافية تجعل $i(s)$ تصل للصفر وفى معظم المواد غير المتبلورة نصل إلى هذه الحالة عندما تصل قيمة s إلى 8 أو 10.

وفى العادة تستخدم أشعة ذات طول موجة قصير مثل $M_0 K_\alpha$ لتعطينا أشعة حيود لها قيمة كبيرة لـ s وللحصول على الأشعة ذات القيم الصغيرة لـ s تستخدم أشعة ذات طول موجة كبير وهذا يكون أفضل وذلك للحصول على تفريق كبير.

بالنظر للمعادلتين (13-8) ، (13-17) نلاحظ أن I يجب أن تكون وحداتها مثل وحدات Nf^2 أو $N \sum_m f_m^2$ وهذا يمكن إحرازه بمقارنة منحني التشتت العملى الذى يمثل التشتت الذاتى وغير الذاتى والمنحنى النظرى عند القيم الكبيرة لـ S وبعد ذلك يطرح التشتت النظرى غير الذاتى من المنحنى العملى وبذلك يبقى التشتت الذاتى المرغوب فيه I_e تفسيراً لطريقة التصحيح للتشتت غير الذاتى تفترض أن شدة الأشعة المشتتة الكلية (ذاتية وغير ذاتية) بواسطة ذرة عددها الذرى Z هي . .

$$I_t = I_e [f^2 + R(Z - \sum f_n^2)] \quad (13-18)$$

حيث I_e هو تشتت الالكترىون الواحد، f_n هو معامل التشتت للالكترىون n فى الذرة، R هو معامل الارتداد الذى يمكن أن يعطى قيمة مقدارها الواحد بدون خطأ كبير إلا فى حالة المواد ذات العدد الذرى المنخفض القيم $I_e f^2$ ، $I_e R(Z - \sum f_n^2)$ تمثل التشتت الذاتى وغير الذاتى للذرة. إذا افترضنا أن I_e تساوى الوحدة فإن كلا النوعين من التشتت يكون بالوحدات الإلكترىونية.

منحنى شدة الأشعة المقاس لا يمكن مقارنته بالمنحنى النظرى إلا بعد تصحيحه لأى تشوهات تتغير زاوية التشتت مثل الامتصاص والاستقطاب فالشعاع وحيد الموجة المشتت بواسطة عينة ما تقل شدته بالمعامل.

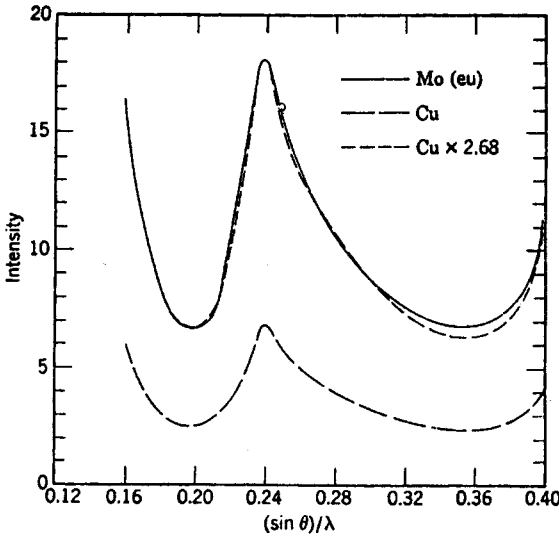
$$\rho = \frac{1 + \cos^2 2\theta' \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta'} \quad (13-19)$$

حيث θ' هي زاوية براج لمستوى الأنعكاس.

وتصحيح شدة الأشعة المشتتة نتيجة عامل الامتصاص يمكن إهماله فى حالة المواد العضوية عند استخدام أشعة شديدة النفاذية قصيرة الموجة (مثل $M_O k_\alpha$).

مثال عملى:

دراسة تركيب الكربون الأسود كانت أول الدراسات التى أجريت باستخدام هذه الطريقة حيث أوضحت هذه الدراسات بواسطة وارين أن مادة الكربون ليست مادة غير متبلورة ولكنها تحتوى على مستويات من الجرافيت.



شكل (١٣-١٥)
تسوية منحنى التشتت من أشعة
النحاس بذلك الناتج من أشعة
الموليبدنيوم

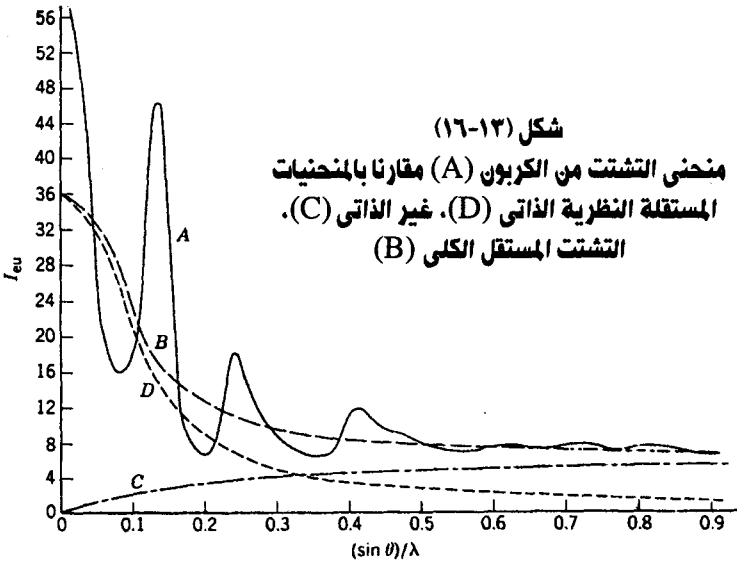
يوضح شكل (١٣-١٥) شدة أشعة الموليبدنيوم المشتتة بعد إجراء التصويبات عليها كدالة في $\sin \theta/\lambda$ باستخدام المعادلة (13-1) وبمقارنة المنحنيات B في المنطقة من $\sin \theta/\lambda = 0.675$ إلى $\sin \theta/\lambda = 0.85$ يمكن استنتاج معامل التحويل لشدة أشعة التشتت للموليبدنيوم إلى الوحدات الإلكترونية (electron units) كما هو موضح بالجدول (١٣-١) وشدة الأشعة المشتتة من أنبوبة الموليبدنيوم تستخدم بعد ذلك للحصول على معامل التحويل لشدة الأشعة المشتتة من أنبوبة النحاس إلى الوحدات الإلكترونية وذلك بإيجاد حاصل ضربها في المعامل 0.538 وإعادة رسمها مع منحنى النتائج الخاص بأشعة النحاس.

وبيانات شدة التشتت للنوعين من الأشعة أعطت نتائج جيدة في المنطقة من $\sin \theta/\lambda = 0.16$ إلى $\sin \theta/\lambda = 0.40$ ولذلك فقد استقر الرأي على مقارنة شدة الأشعة المشتتة من أنبوبة الموليبدنيوم وأنبوبة النحاس عند قيم صغيرة للفواصل inter-vals في هذا المدى للوصول لمعامل التسوية normalizing factor الأمثل. ويوضح شكل (١٣-١٥) شدة الأشعة من أنبوبة النحاس بعد عملية التسوية لوحدة الإلكترون بمعامل 2.68 أما الشكل (١٣-١٦) فيعطي الشكل النهائي لمنحنى شدة الأشعة (A) بالوحدات الإلكترونية من كلا النوعين من الأشعة وللمقارنة يوضح الشكل منحنيات التشتت النظرية المستقلة للكربون [المنحنى الذاتي (D) والمنحنى غير الذاتي (C) ومجموعهما (B)].

جدول (١٣-١)

استنتاج معامل التحويل لشدة اشعة التشتت للموليدنوم إلى الوحدات الإلكترونية

$\sin \theta/\lambda$	I_{M0}	B(eu)	B/I_{M0}
0.675	12.4	7.0	0.565
0.700	13.0	6.9	0.531
0.725	13.1	6.8	0.519
0.750	12.5	6.7	0.536
0.775	12.3	6.7	0.545
0.800	12.6	6.8	0.540
0.825	12.6	6.7	0.532
0.85	12.4	6.6	0.532
			0.538
			المتوسط



والبيانات العددية المطلوبة يمكن تفههما من المعادلة (8-13) ، بدلالة دوال التشتت المستقل B ، C ، D للمنحنيات (14-13)، (16-13).

$$\begin{aligned} \therefore i(s) &= \frac{I - N f^2}{N f^2} \\ &= \frac{(A-C) - D}{D} = \frac{A - B}{D} \end{aligned} \quad (13-20)$$

ولحساب التكامل في المعادلة (7-13) وهو ..

$$\sum si(s) (\sin r s) \Delta s$$

تختار قيمة Δs بحيث تكون صغيرة بمقدار كاف لإظهار تفاصيل منحنى السعة $Si(s)$ ومعظم المواد غير المتبلورة تكون قيمة $\Delta s \approx 0.10$ مناسبة لإظهار كل التفاصيل اللازمة كما أنها تسمح بحساب قيمة r عند فواصل لا تتعدى 4 أو 5، وللحصول على تفرقة جيدة عند قيم r الكبيرة يجب أن تقل قيمة Δs إلى حوالي 0.05. والطريقة الوحيدة لزيادة عدد قيم r المحسوبة لزيادة التفاصيل لدالة التوزيع القطري تكون بزيادة عدد أقسام الدورة.

أما الكثافة الذرية ρ_0 في المعادلة (7-13) فإنه يمكن حسابها من الكثافة المشاهدة عمليا للمادة الصلبة بواسطة العلاقة ..

$$\rho_0 = \frac{d N}{A \times 10^{24}}$$

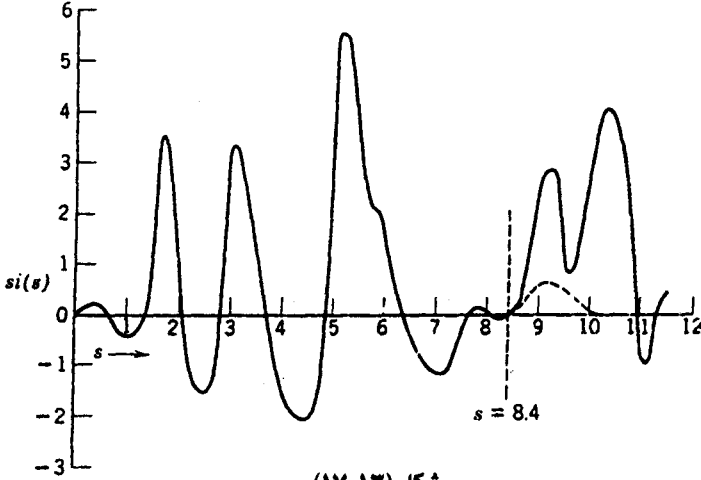
حيث d هي الكثافة بالجرام / سم³ ، N عدد أفوجادرو ، A الوزن الذري فإذا اعتبرنا أن كثافة الكربون 2.25 gm/cc فإن قيمة ρ_0 تساوى ..

$$\rho_0 = \frac{2.25 \times 6.02 \times 10^{23}}{12 \times 10^{24}} = 0.113$$

والمعادلة (7-13) يمكن أن تأخذ الصورة ..

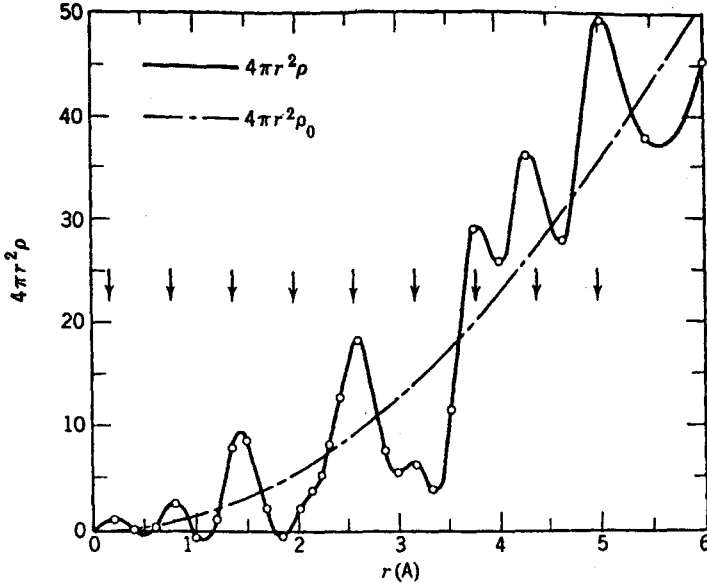
$$4 \pi r^2 \rho(r) = 1.420 r^2 + 0.066 r \sum si(s) \sin rs \quad (13-21)$$

الخط المتصل في الشكل (١٣-١٨) هو دالة التوزيع القطري للكربون كما حسبت. بالمعادلة (21-13) باستخدام كل بيانات السعة المأخوذة من الشكل (١٣-١٧) أما المنحنى النقطى فهو يمثل متوسط التوزيع الذرى فى العينة.



شكل (١٣-١٧)

دالة السعة العملية لمادة الكربون $si(s)$



شكل (١٣-١٨)

أسئلة على الفصل الثالث عشر:

- ١- ما هي العيوب التركيبية في البلورات البلورية.
- ٢- أذكر باختصار طرق تعيين درجة تبلور البلورات.
- ٣- اشرح كيفية تشتت الأشعة السينية عند زوايا صغيرة.



الباب الخامس

بعض أنواع البلورات ذات المواصفات الخاصة

الفصل الرابع عشر:

أشباه البلورات وتمائلها والبلورات النانومترية

الفصل الخامس عشر:

البلورات السائلة وتطبيقاتها

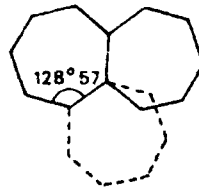
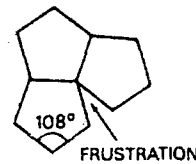
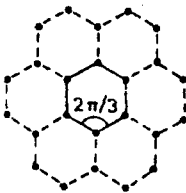
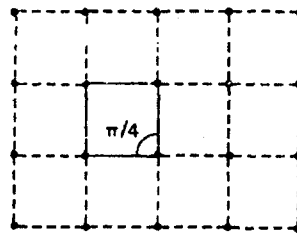
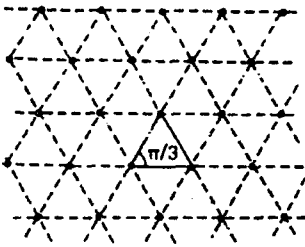
أشباه البلورات والبلورات النانومترية

مقدمة:

استقر في الأذهان ولفترات بعيدة أن المادة المكثفة تتجلى في صورة بلورة صلبة، بل إن فيزياء الجوامد ظلت هي فيزياء البلورات إلى حد بعيد. وقد مر بنا في الأبواب السابقة أن البلورات تتمتع بتمائل انتقالي كامل يؤدي بالضرورة إلى قواعد اختيار مهمة يمكن تطبيقها بنجاح عند تفسير نتائج التجارب ووضع النماذج النظرية المفسرة لسلوك الجوامد على أن الاهتمام بالمواد غير البلورية قد اتخذ أبعاداً كبيرة في العقود الأخيرة. وهنا يجب أن نفهم مصطلح «غير البلورية» على أنه افتقار المادة للتمائل الانتقالي الصريح، وتراوح هذه المواد غير البلورية؛ من السوائل والمواد الصلبة الأمورفية إلى بعض البنى (جمع بنية) غير المتناسبة. إلا أن السوائل والمواد الأمورفية قد تحتوى على القليل من الانتظام الذى ينحصر أحياناً في تجمعات من الذرات. أما الهياكل غير المتناسبة فيمكن وصفها على أنها شبكات دورية بها ذرات قد زحزحت مواضعها بالنسبة لمواقع الشبكة. كما أن الشبكة ودورية الإزاحات ليست في تناسب ثابت.

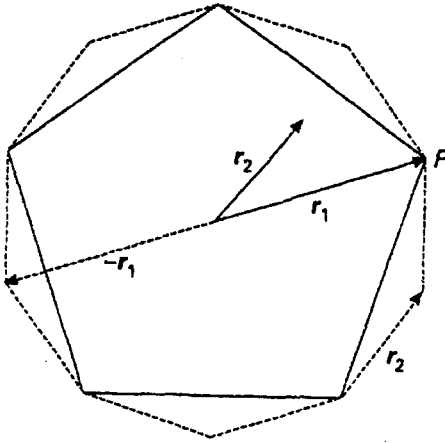
أما الهياكل شبه الدورية أو ما يطلق عليه «أشباه البلورات» «Quasi crystals» فهي مواد غير بلورية ولكنها تتمتع بنظام بعيد المدى، كما أنها تفتقر إلى دورية ثلاثية الأبعاد، بل وإلى شبكة غير متناسبة الهيكل.

وقد درسنا أن عمليات التماثل الدورانية قد تتم عن طريق محاور ذات طيتين أو ثلاث أو أربع أو ست طيات، أما عمليات الدوران بواسطة محاور ذات خمس طيات أو أكثر من ست طيات فغير مسموح بها. ولو تخيلنا مجموعة من البلاطات الخماسية المستوية بحيث تكون زاوية كل رأس من الخمسة هي 108° لوجدنا أنها تحدث كل 3.333 مرة على مدى الزاوية 2π ؛ ولذلك لا نستطيع توزيع سوى ثلاثة مضلعات وفجوة زاوية مقدارها 36° حول أية نقطة من «نقط الشبكة» (شكل ١٤-١). وإذا افترضنا أيضا أن لدينا شبكة «براهيه» ذات بعدين وأن الشبكة مبنية على خلية خماسية الأضلاع فإن نقطة من نقط الشبكة عند T_1 وأخرى عند مركز الخلية سيحتمان أن تكون هناك نقطة عند $-T_1$. وليس هذا ممكنا في واقع الأمر. (شكل ١٤-٢). على أنه من الممكن استيفاء ذلك باختيار خلية أكبر ذات عشرة أضلاع (وهي الخلية الميئة منقطة في الشكل السابق). وفي هذه الحالة ستكون النقاط قد زحزحت من النقطة المركزية بمقدار المتجه T_2 ولا تصبح متمية إلى نقاط الشبكة كما كان ينبغي لها أن تكون.



شكل (١٤-١)

بعض الخلايا الثلاثية والرابعة والسادسية التي تكون هيكلًا دوريًا. ويرى أيضًا خلايا خماسية وسباعية



شكل (١٤-٢)

لا تعتبر الخلايا الخماسية والعشارية متوافقة مع الدورية

أما في الحالة العامة، حيث

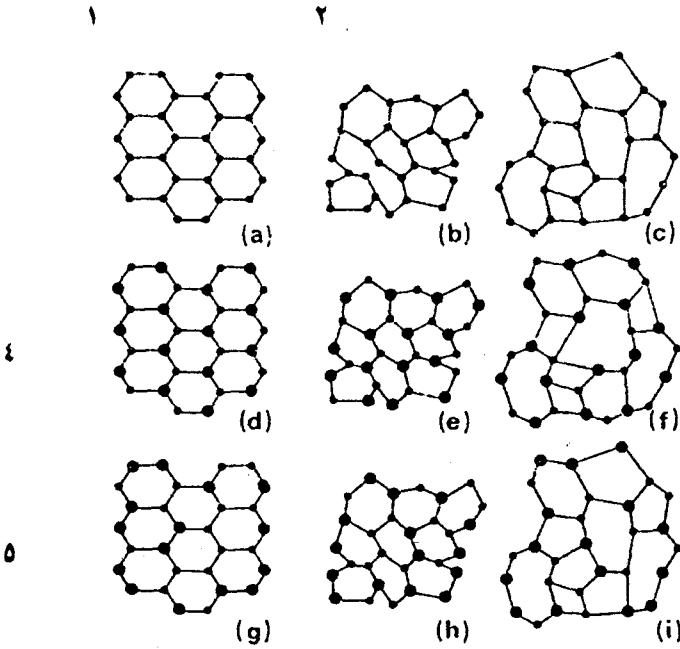
متعدد الأضلاع (n ضلع) يحتوي

على رءوس زاوية كل منها $\frac{\pi(n-2)}{n}$ ، فنجد أن الترتيب الدورى ممكن الحدوث إذا كانت الزوايا تمثل كسرا حقيقيا من 2π أو كان المقدار $\frac{2n}{n-2}$ يساوى عددا صحيحا. وفيما عدا الأشكال الخماسية والسباعية فإن هذا العدد يصير على الترتيب 2.666، ...، 2.2 بالنسبة لمتعددات الأضلاع من الرتب الأكبر. ويظل هذا العدد أكبر من 2 على الدوام (فهو يصل إلى 2.0833 إذا كان عدد الأضلاع خمسين ضلعا).

١-١٤ المنظومات غير المرتبة:

يهتم علم البلورات - أساسا - بالمنظومات المرتبة، وإن كانت المنظومات الواقعية قد تحيد عن الترتيب فى نواحي كثيرة. فقد تكون البلورات المكتملة هندسيا (شكل ١٤-٣ a) ذات تركيب مرتب كيميائيا (الشكل ١٤-٣ d) أو تكون ذات «لا ترتيب» كيميائى (الشكل ١٤-٣ g).

كما أن الترتيب الهندسى نفسه قد يضطرب نتيجة التذبذب فى أطوال الروابط الكيميائية (الشكل ١٤-٣ b) و/ أو التذبذب فى عدد الروابط حول مواقع الشبكة (الشكل ١٤-٣ c). وقد تتعايش كل صور الاضطراب معا وينشأ عن ذلك مواد شديدة التشوه مثل بعض السوائل أو الجوامد الأمورفية (الأشكال ١٤-٣ i, h, f, e).

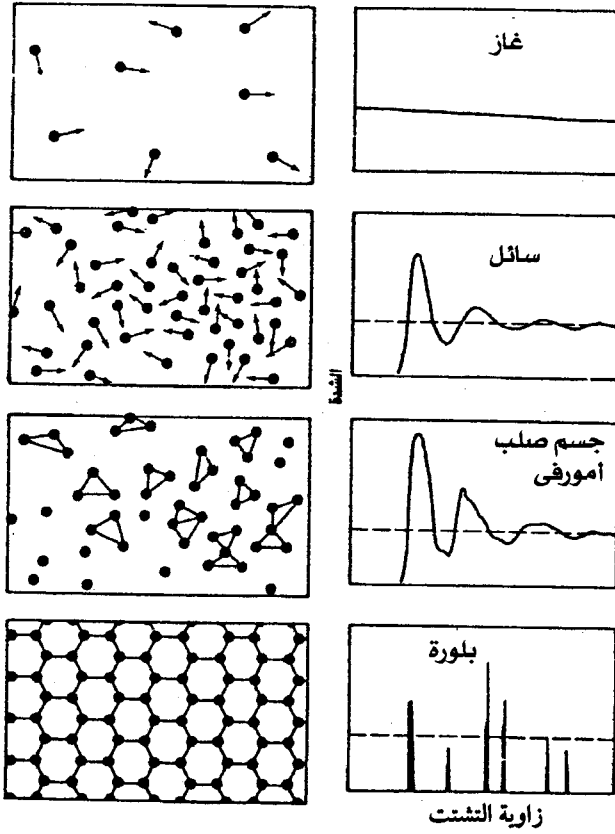


شكل (١٤-٣)

- بعض صور اضطراب التركيب البلوري
- ١- بلورة كاملة.
 - ٢- اضطراب الروابط.
 - ٣- اضطراب توبولوجي
 - ٤- ترتيب كيميائي.
 - ٥- لا ترتيب، كيميائي

ويوضح (الشكل ١٤-٤) بعض نماذج التوزيعات الذرية وأنماط الحيود المتوقعة من كل منها. ويلاحظ أن نمط الحيود من السوائل والجوامد الأمورفية شبيه بالتشتت الانتشاري المعدل ببقايا الترتيب.

أما في حالة الغازات فإن نمط الحيود يناظر التشتت الانتشاري المسطح تماما؛ ومن هنا يمكن القول بأنه في حالة أى نوع من التركيب يصبح التذبذب في الترتيب قصير المدى - بالنسبة للبنية ذات المدى البعيد واضحا في نمط التشتت الانتشاري؛ ولذلك فهو أداة تجريبية قيمة في حد ذاته.



شكل (١٤-٤)

رسم تخطيطي لتوزيع الذرات وأنماط الحيود المناظرة

١٤-٢ النظام شبه الدوري: أو نمط مختلف من النظام:

هناك عالم يسود فيه نوع مختلف من النظام غير ما ألفناه في حالة البلورات الحقيقية التي تنتظم فيها الذرات أو المجموعات الذرية مكونة شبكة ذات ثلاثة أبعاد وتحكمها قوانين هندسية صارمة تؤدي إلى تقسيم البلورات إلى مجموعات نقطية ومجموعات فراغية وغيرها .

لقد مر بنا في الأبواب السابقة أن الترتيب بعيد المدى في بلورة دورية نموذجية ولا نهائية الأبعاد، لا يطرأ عليه أى تغيير عندما تحدث إزاحة باتجاه متجهات الانتقال

التي سبق تعريفها. على أن صفة الدورية هذه ليست بالضرورة من متطلبات النظام بعيد المدى. ولكي تتضح هذه الفكرة دعنا نتناول بنية دورية ذات بعد واحد ولتكن هذه البنية بسيطة غاية البساطة حيث تتكون من نقط يفصل بين كل منها والأخرى مسافات متساوية .. مكونة بهذا شبكية ذات بعد واحد.

تعرف كثافة الشبيكة أحادية البعد بالتعبير الرياضى التالى:

$$\rho(x) = \sum_n \delta(x - na) \quad (14-1)$$

حيث «a» هو بارامتر الشبيكة، ولا تعدو مركبات «فورييه» لهذا التركيب كونها سلسلة من القمم الحادة التى تعرف برقم صحيح واحد هو h (إحداثى ميلر) طبقاً لما يلى:

$$F_h = \sum_h \delta(Q_h - 2\pi h/a) \quad (14-2)$$

حيث F معامل التركيب و Q هو الفرق بين متجهى الموجة k ، k`.

أما إذا كانت البنية أحادية البعد قد تكونت نتيجة تراكم سلسلتين من النوع الموصوف بالمعادلة (14-1) ولكن البعد التكرارى لإحدهما يختلف عن البعد الخاص بالثانية فإن الكثافة تصبح:

$$\rho(x) = \sum_{n,m} \delta(x - na) + \delta(x - \alpha ma) \quad (14-3)$$

ويظل هذا التركيب متمتعاً بنظام بعيد المدى وإن كان غير دورى إذا كانت «α» - وهى النسبة بين البعدين التكراريين - كسراً غير حقيقى.

أى أنه لا يمكن أن يحدث تطابق فى الحيز بين مركبتين دوريتين للبنية كلها. ويمكننا فك كل من المركبتين الدوريتين على هيئة سلسلة «فورييه» على نمط المعادلة (14-2). ثم تضاف السلسلتان معا لكى نحصل على مجموعة من مركبات «فورييه» التى تمثل التركيب غير الدورى (14-3) كما يلى:

$$F_{h, h'} = \sum_{h, h'} \delta \left\{ Q_{hh'} - \frac{2\pi}{a} (h + h' / \alpha) \right\} \quad (14-4)$$

وهنا تعرف F برقمين صحيحين مستقلين هما h, h' على الرغم من أنها ظلت دالة حادة مثلما هو الحال في البنية الدورية. أى أن الفراغ المقلوب بالنسبة للكثافة $\rho(x)$ (المعادلة (14-3)) قد يظل فكرة مثيرة للاهتمام، ولكن الكثافة في هذا الفراغ المقلوب، أكبر من تلك التي لبنية دورية معتادة، بل وقد تكون كبيرة جدا؛ لأن مضاعفات الكسر غير الحقيقي α سوف تغطي الوحدة الأساسية بشكل مكثف.

يمكننا - على أية حال- بناء أية بنية غير دورية وذات ترتيب بعيد المدى باستخدام أى أسلوب غير عشوائي يتيح لنا في النهاية إنشاء نسق ذرى. ومن أمثلة ذلك سلسلة «فيوناتشى» ذات البعد الواحد. هناك العديد من الطرق المتبعة للحصول على هذه السلسلة ذات الفترات المتعاقبة. ومن هذه الطرق ما يبدأ بتتابع محدد مكون من مقطعين أحدهما قصير «S» والآخر طويل «L» ويتم الاستطرد بمبدأ التكرارية $L \rightarrow LS$ و $S \rightarrow L$ حتى تتكون أوتار متعاقبة ذات أطوال آخذة في الزيادة، ومثال ذلك ما يلي:

L

LS

LSL

LSLLS

LSLLSLSL

LSLLSLSLSLLS

..... إلخ

فإذا كانت النسبة $\tau = \frac{L}{S}$ رقما غير جذرى (كسر غير حقيقى) فإن التابع لا

يكون ذا مسافة تكرارية، وعندئذ يتسمى التابع «فيوناتشى» القانونى للكمية

$\tau = 2 \cos 36^\circ$ أو ما يساوى 1.618034 وهو الذى يعرف بالمتوسط الذهبى Golden Mean ويلعب دورا مهما فى مجال تماثل المجسمات ذات العشرين وجها؛ فالنسبة بين المسافة من المركز إلى رأس خماسى الأضلاع والمسافة من المركز إلى منتصف الحافة تساوى $\tau/2$.

ويعتبر نمط الحيود الخاص ببنية «فيوناتشى» ذا أهمية بين باقى الأنماط نظرا لأنه يتكون من مجموعة من القمم المعروفة بقمم «براج» التى تتكدس لتملأ الفراغ المقلوب. فإذا اعتبرنا المواقع الذرية خاضعة للتعبير التالى:

$$X_n = n + \frac{1}{\tau} E \left[\frac{(n+1)}{\tau} \right] \quad (14-5)$$

وهو يناظر سلسلة «فيوناتشى» إذا اعتبرنا أن طول المقطع يساوى (1 و τ). فالحد الأول بمفرده يساوى واحد (1)، أما الحد الثانى فيكون متزايدا بمقدار $\frac{1}{\tau}$ فى كل مرة تزداد فيها n بمقدار τ وعلى هذا يمكن تقسيم X_n إلى مجموع دالتين تصنعان مسافة دورية، وإن كانت تلك الدورات غير متناسبة incommensurate بشكل يشبه إلى حد ما ما تمثله (المعادلة 3-14). ولو أننا احتفظنا بالحد الأول فقط لأصبح نمط الحيود مكونا من قمم «براج» يفصل بين بعضها البعض فى الفراغ المقلوب مسافات دورية، ومقدار الدورة الأساسية هو Q_1 . وحيث إن الحد الثانى غير متناسب فإنه بقود من ثم إلى قمم «براج» ذات الدورة Q_2 غير المتناسبة فى الفراغ المقلوب.

أى أن النمط بأسره سيتكون من اتحاد مجموعتين من القمم، بالإضافة إلى اثتلاف خطى مكون من Q_1 ، Q_2 . وحيث إن كليهما غير متناسبة؛ لذا فإن القمم ستتكسد فى الفراغ المقلوب.

١٤-٣ الترتيب الاتجاهى فى أشباه البلورات

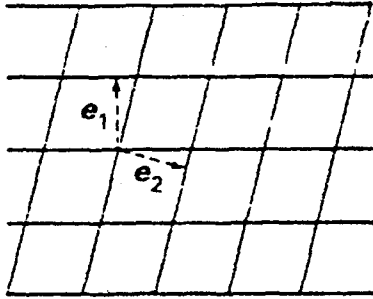
هناك شروط أساسية لتكون شبه بلورة ومن أهمها:

١- أن يكون هناك ترتيب انتقالى شبه دورى، وتكون دالة الكثافة شبه دورية حتى يمكن وصفها على هيئة مجموع محدود لدوال دورية ذات فترات غير متناسبة.

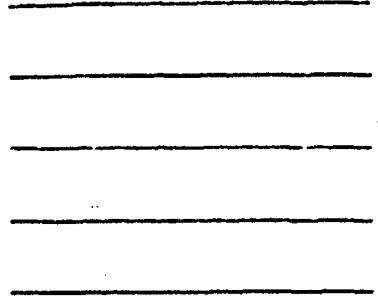
٢- أن يكون هناك حد أدنى للمسافة الفاصلة بين الذرات وهذا الشرط هو الذى يميز شبه البلورة عن أية مجموعة من المواقع التى تنشأ نتيجة تراكم شبيكتين دوريتين والنسبة بين دوريتهما كسر غير حقيقى .

٣- أن يوجد ترتيب اتجاهى بحيث تكون لزوايا الروابط التى بين الذرات المتجاورة علاقات ذات مدى بعيد وأن تكون ذات اتجاه موحد فى المتوسط .

وقد ابتكرت تقنية يطلق عليها طريقة الشبكات المتعددة أو الطريقة الثنائية العامة تؤدى إلى الحصول على بنية «شبه بلورية» ذات تماثل اتجاهى اختياري . ويمثل (الشكل ١٤ - ١٥) مثالا لشبكة بسيطة جدا على هيئة مجموعة من الخطوط المستقيمة المتوازية. أما (الشكل ١٤ - ٥ب) فيوضح شبكة ذات بعدين، تضم مجموعتين من الخطوط المستقيمة المتوازية والمتقاطعة .



(ب)



(ا)

شكل (١٤-٥)

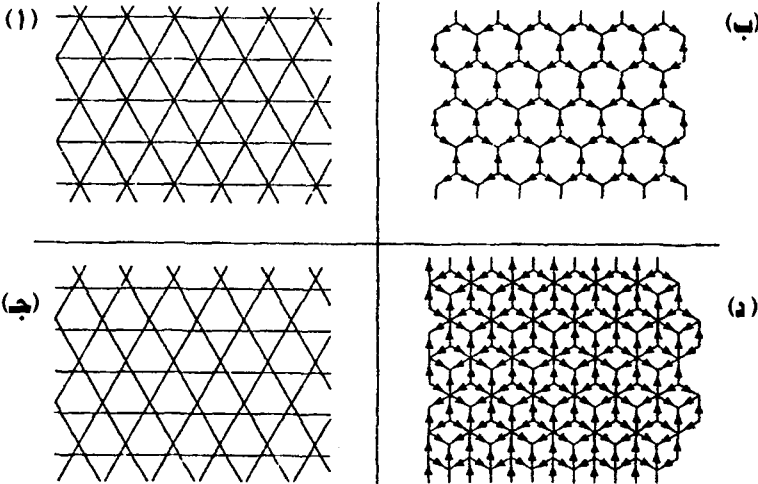
(ا) شبكة من الخطوط المتوازية التى تفصلها مسافات متساوية .

(ب) شبكتان متقاطعتان والمحاور النجمية (e_2, e_1)

أما فى الحالة ذات الأبعاد الثلاثة فإن الشبكة N تحتوى على عدد (N) من الشبكات الفرعية بحيث تتقاطع أية ثلاثة أسطح فى الشبكة (i) ، (j) ، (k) ($i \neq j \neq k$) فى نقطة واحدة فحسب، ويواكب هذه الشبكة N نجمة مكونة من المتجهات e_i . وكما هو واضح من (الشكل ١٤-٥ب) فهناك التجهان e_1, e_2 للشبكة الثنائية. وتقوم هذه النجمة بتحديد التماثل الدورانى للشبيكة أو الفراغ المغطى ببلاطات كونتها

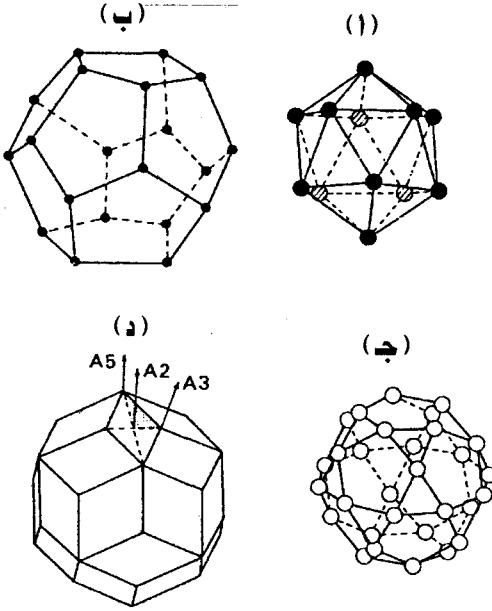
الشبكة N . أما الشبكة الثلاثية - مثلا - والموضحة في (الشكل ١٤-١٦) ذات المتجهات النجمية الثلاثة والتي يصنع كل منها مع الآخر زاوية مقدارها $\frac{2\pi}{3}$ ، فإنها تؤدي إلى تكون بلاطات (وحدات) ذات محاور ثلاثية الطية، وقد توصف الشبكة الثلاثية بأنها «الفريدة» لأن الخطوط المنتمية إلى الشبكات الثلاث المختلفة تمر بنقطة واحدة. أما إذا لم تمر الخطوط الثلاثة للشبكة N خلال نقطة واحدة فإنها تسمى عندئذ اعتيادية.

ويوضح (الشكل ١٤-٦ج) شبكة ثلاثية مكونة من شبكات متوازية ولها تماثل اتجاهي ثلاثي الطية. وقد تحتوي الشبكة (N) الاعتيادية على خلايا صغيرة جدا بحيث لا يمكن لرءوس الخلية أن تحقق شرط الحد الأدنى من المسافة بين الذرات (راجع الشكل السابق). وللتغلب على هذه الصعوبة يمكننا اللجوء إلى استبدال الشبكة (N) بشبيكتها المزدوجة. وتتلخص عملية التحويل المزدوج في اقتران كل منطقة مفتوحة أو خلية من خلايا الشبكة N بنقطة في الفضاء المزدوج. وتتكون الخلايا متعددة الأضلاع في حالة الشبكة N ذات البعدين، أما قرينها الثنائي فيكون نقطة واقعة عند مركز كتلة الخلية. ويوضح الشكلان (١٤-٦ب) ، (١٤-٦د) ثنائيات الشبكات الثلاثية.



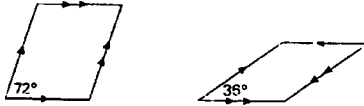
شكل (١٤-٦)

(١) شبكة فريدة (ب) (د) نقاط الشبكة المصاحبة لكل من (١)، (ج) (ج) شبكة اعتيادية

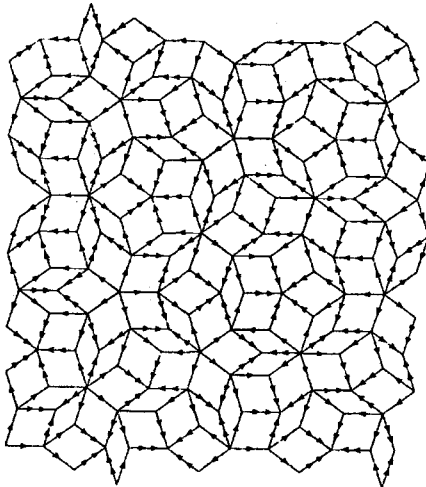


شكل (٧-١٤)

عدد من عديدات الأوجه المنتظمة ذات التماثل خماسي الأوجه
(١) خماسي الأوجه . (ب) مجسم ذو اثني عشر وجهاً ويعتبر
(١)، (ب) من جانب و(د)، (ج) من جانب آخر ثنائي أحدهما للآخر.



شكل (٨-١٤)
شبكة «بنروز»
الثنائية



نتقل الآن إلى حالة ذات ثلاثة أبعاد، حيث تحتوي الشبكة (N) ثلاثية الأبعاد على عديدات الأوجه التي تحدد قريناتها الثنائية عند توصيل مراكز الكتلة للأوجه. ويمثل (الشكل ١٤-٧) مثلاً، شبكات متعددة الأوجه يمثل كل منها قريناً ثنائياً للآخر.

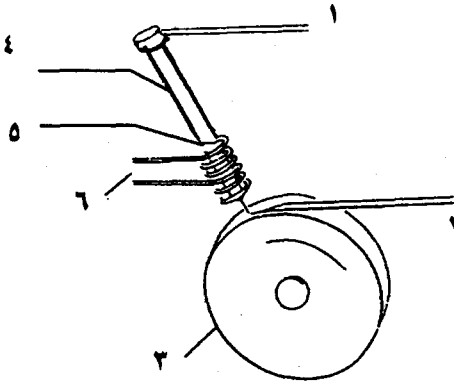
أى أن الطريقة العامة للشبكات المتعددة الثنائية، تصلح لتكوين شبكة شبه بلورية ولا بد أن تكون الشبكات شبه دورية، وقد وجد أن هناك عدداً محدوداً فحسب (ثمانية) من أشكال الخلايا التي تحقق مميزات جيدة في الشبكة المزدوجة (الثنائية)، حيث يطلق عليها في هذه الحالة شبكة «بنروز» (الشكل ١٤-٨) التي تحتوي على معينين ذوي حواف متساوية بحيث تكون زوايا الأول هي $144^\circ, 36^\circ$ (وهو المعين النحيف) أما الآخر فزواياه هي $108^\circ, 72^\circ$ (وهو المعين البدين).

١٤-٤ أشباه البلورات الحقيقية: تحضيرها وتوصيفها

طرق التحضير:

١- طريقة لف المصهور

يمكننا الحصول على الكثير من أشباه البلورات عن طريق تقنية التجميد السريع للمصهور، وتتشابه هذه التقنية مع أسلوب الحصول على أنواع الزجاج الفلزي؛ حيث تصل معدلات التبريد من 10^5 إلى 10^9 درجة في الثانية، بحيث لا يسمح بتكون بذور الأطوار المتزنة عند درجات الحرارة المرتفعة. ويمكن في هذه الحالة



شكل (١٤-٩)

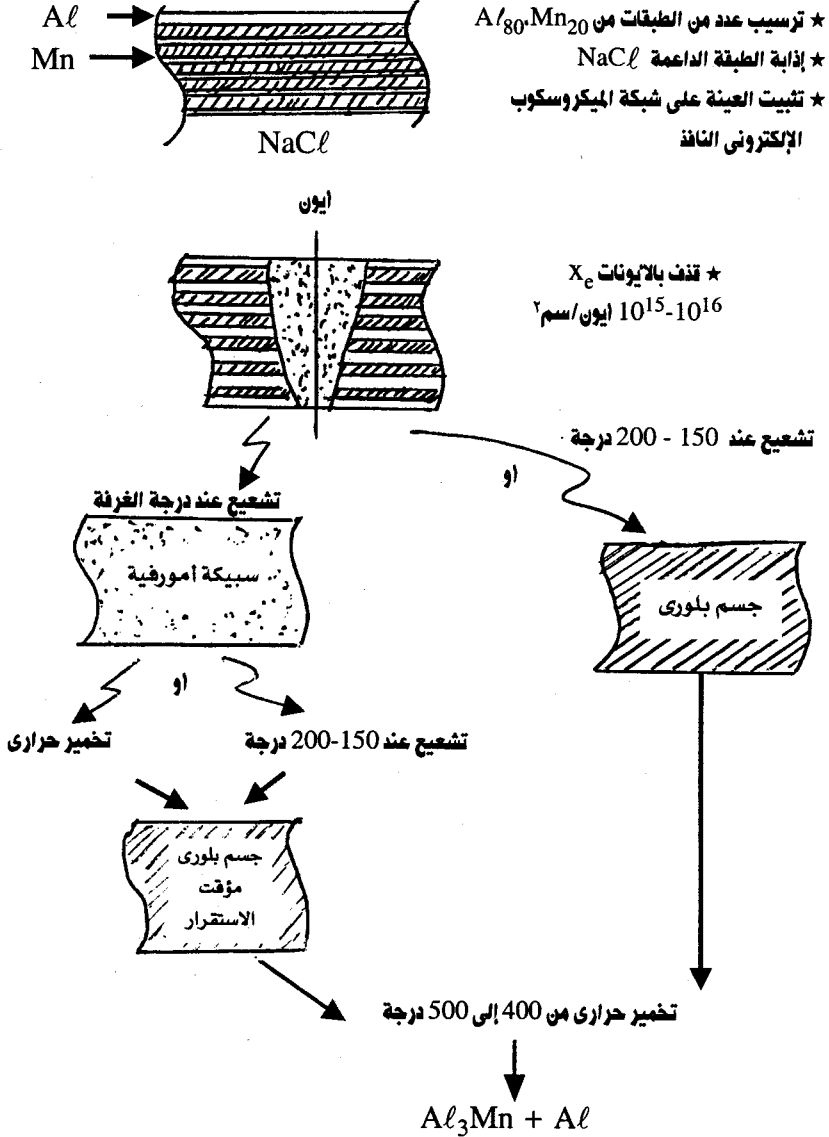
- رسم تخطيطي لجهاز لف المصهور
للحصول على شرائط من أشباه البلورات
- ١- ضغط.
 - ٢- شريط.
 - ٣- عجلة باردة
 - ٤- أنبوبة من الكوارتز.
 - ٥- سبيكة منصهرة
 - ٦- ملف تسخين.

صب السبائك المنصهرة على عجلة دوارة (الشكل ١٤-٩)؛ حيث تساقط القطرات السائلة على العجلة فتتصلد بمعدل يصل إلى نحو 10^6 درجة في الثانية، وتتكون العينة على هيئة شريط لا يتجاوز سمكه عدة ميكرونات ويصل عرضه إلى عدة مليمترات. ويمكن عن طريق التحكم في سرعة دوران العجلة الحصول على معدلات تصلد عالية. وغالبا ما تحتوى الشرائط الناتجة على حبيبات منفردة من أشباه البلورات التي قد يصل حجمها إلى ميكرون واحد، وهو ما يمكن التأكد منه بواسطة حيود الإلكترونات.

وقد أمكن الحصول على أشباه بلورات من مادة $Al_{80}Mn_{20}$ ، وهي مختلطة مع أطوار بلورية أخرى. وثبت أن إضافة مقادير ضئيلة من السليكون (نحو 5- بالمائة) من شأنها المساعدة في تكوين أشباه بلورات وتؤدي في الغالب إلى ظهور طور فريد.

٢- طرق متعددة لإنتاج أشباه البلورات مؤقتة الاستقرار

تعتمد هذه الطرق على إحداث درجة من عدم الترتيب على المستوى الذرى وذلك من خلال تفاعلات الحالة الصلبة.



شكل (١٤-١٠)

تخطيط لعملية تخضير شبه بلورة من Al Mn

ومن الطرق التقليدية ما يقوم على تقنية الترسيب متعدد الطبقات حيث يتم ترسيب طبقات متعاقبة من الألومنيوم والمنجنيز فوق سطح داعم، ويصل سمك المجموعة إلى نحو 1000 Å. وعندما تكتمل الطبقات المتعددة ذات التركيب الصحيح فإن العينة تقذف بأيونات الغازات الحاملة ذات الطاقات العالية (مثل أيونات غاز الزينون X_e^{2+}) وقد تتكون حالة أمورية أو شبه بلورية أو بلورية اعتمادا على طاقة الأيونات ودرجة حرارة العينة. ويتوافر عدم الترتيب بفضل الطاقة الحركية للأيونات، كما أنه يزداد بارتفاع درجة الحرارة. ويرى (بالشكل ١٤-١٠) شكلا تخطيطيا لهذه العملية.

وقد نجحت هذه التقنية في تحضير أطوار شبه بلورية لمنظومة A/Mn مما أتاح دراسة مختلف التحولات الطورية بين الحالات شبه البلورية والأمورية والبلورية.

وهناك تقنية تعرف بالسبك الميكانيكي أو الطحن بواسطة الكرات ومن شأنها الحصول على الحالات الأمورية والبلورية، حيث يتم أولا الحصول على مساحيق العناصر المختلفة وسبكها معا بواسطة طاقة حركة كرات تهتز بشدة داخل وعاء من الصلب.

٣- أسلوب الصب التقليدي

يفترض في هذا الأسلوب أن تكون الحالة البلورية مستقرة ولو في مدى محدود من درجات الحرارة والتركيب على الأقل. ويتميز هذا الأسلوب بكونه يتيح إنتاج حبيبات منفردة ذات حجم كبير نسبيا بحيث يصبح من الممكن تعيين تركيبها بواسطة حيود الأشعة السينية أو النيوترونات وتعتبر السبيكة $A \frac{1}{6} Li_3 Cu$ من أوائل الأطوار المستقرة ذات العشرين وجها، ثم تلا ذلك تحضير أشباه البلورات من مادتي $Ga Mg Zn$ و $A/Pa Mn$ وكلها أطوار ذات عشرين وجها.

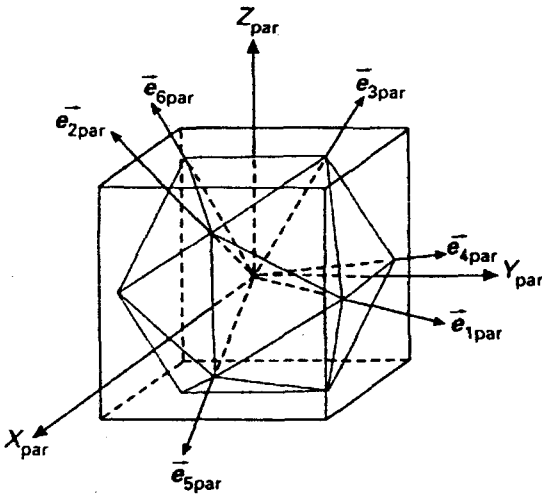
١٤-٥ توصيف عينات أشباه البلورات

يعتبر حيود الأشعة السينية من البلورات الأحادية هو السبيل الوحيد لتوصيف عينة من أشباه البلورات بشكل صحيح. ومن جانب آخر فقد وجد أن حيود

الإلكترونات والميكروسكوب الإلكتروني ذو قوة التفريق العالية هما من أهم الفحوص للتمييز بين حالات أشباه البلورات وحالة البلورات الدقيقة دون حدوث أى لبس. ويأتى بعد ذلك دور التقنيات الأخرى مثل حيود النيوترونات.

ويبدو أن أكثر نظم أشباه البلورات الواعدة فى الوقت الحالى هو نظام A/Pd Mn لأشباه البلورات ذات العشرين وجها.

١٤-٥-١ حيود الإلكترونات بواسطة البلورات ذات العشرين وجها



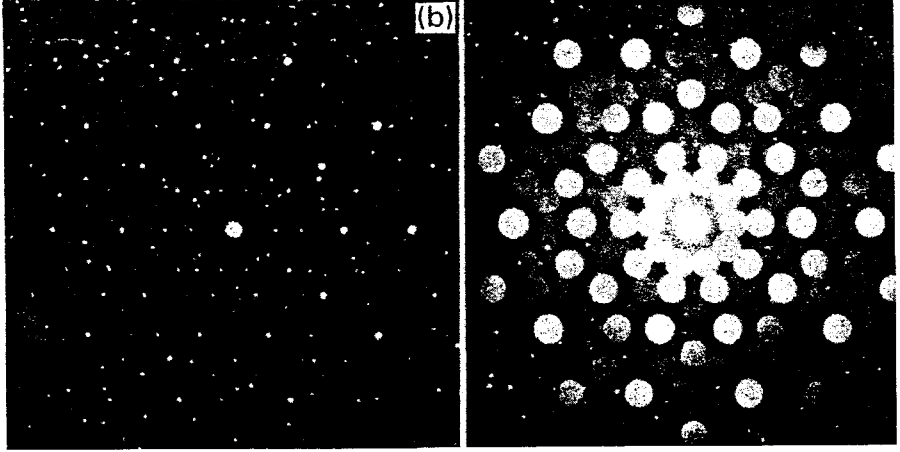
شكل (١٤-١١)

مجسم ذو عشرين وجها داخل مكعب

انبهر المجتمع العلمى بشدة عند ظهور أنماط الحيود الخاصة بأشباه البلورات ذات العشرين وجها؛ فمثل هذه البلورات تتمتع بستة محاور خماسية الطية وعشرة محاور ثلاثية الطية وخمسة عشر محورا ثنائى الطية. وتتعامد ثلاثة محاور ثنائية الطية مع بعضها البعض مما يرشحها للعب دور القاعدة Basis (الأساس). (والشكل

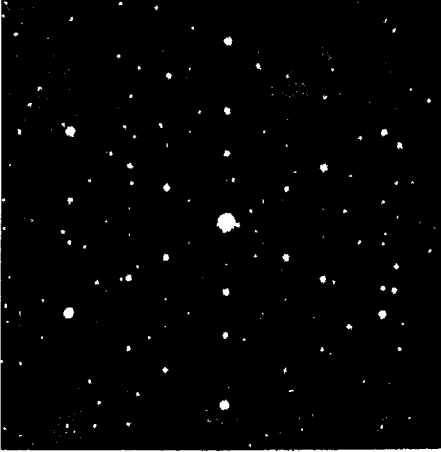
١٤-١١) يوضح مجسما ذا عشرين وجها داخل مكعب. ولا تسمح لنا أنماط حيود الإلكترونات، بالتمييز بين المجموعتين النقطيتين $(y)235$ ، $(y)m\bar{3}5$ وذلك لكونهما تحتويان على نفس عناصر التماثل.

كما يوضح الشكلان (١٤-١٢)، (١٤-١٣) أنماطا مختلفة لحيود الإلكترونات من على مادة Al Cu Fe شبه البلورية ذات العشرين وجها.



شكل (١٤-١٢)

الحيود الإلكتروني من مادة $A/Mn Si$ في الطور ذي العشرين وجها



شكل (١٤-١٣)

حيود الإلكترونات من مادة $A/Ca Fe$ في
الطور ذي العشرين وجها

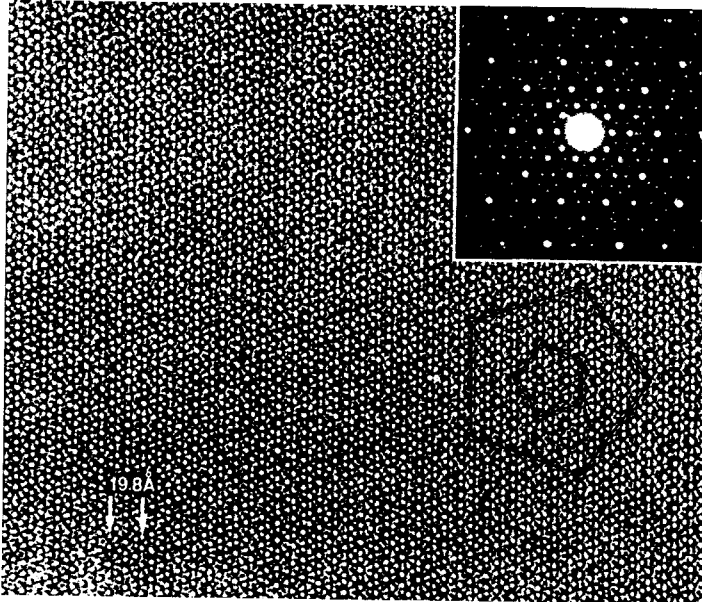
ويلاحظ من الصور أنه لا يوجد توزيع دوري للبقع مما يعد دليلا مباشرا على وجود تماثل خماسي الوجه. وللتأكد من أن التماثل خاص بخماسي الأوجه تماما فإن بقع «براج» لا بد وأن تكون واضحة تماما وأن تصطف في صفوف. وقد لوحظ أن البيانات المنشورة كلها قد أظهرت بعض الحيود عن النمط النموذجي وذلك قبل اكتشاف شبه البلورة $Al Cu Fe$ المكتملة. وقد عزى هذا أحيانا إلى وجود طور بلوري ذي خلية أحادية كبيرة.

١٤-٥-٢ الميكروسكوب الإلكتروني ذو قوة التفريق العالية

يصل مدى دقة التفريق في مثل هذه الميكروسكوبات الحديثة إلى المستوى الذري (أو من 2 إلى 3 أنجستروم)؛ ولذا فإنه من الممكن محاولة «رؤية» ذرات أشباه البلورات. ولنحاول أن نتذكر المبادئ الأساسية لتكون الصور في هذا الميكروسكوب الذي ينتج صورة هي بمثابة تحويل «فورييه» لمقادير السعات في نمط الحيود. وتسمى النقط المضئبة والمعتمة إلى العينة في الفراغ المباشر. ويمكن تلخيص الصورة بشكل تقريبي للغاية على النحو التالي:

العينة ← تحويل فورييه ← سعة فورييه ← تحويل فورييه ← صورة نهائية

ويشير تعبير سعة «فورييه» إلى معامل التركيب Structure Factor أى إلى طور ومقياس بقعة «براج».



شكل (١٤-١٤)

صورة لحيود الإلكترونات من مادة A/Cu Fe تناظر محورا خماسي الطية

ويوضح
(الشكل ١٤-١٤)
محورا خماسيا
لطور خماسي
الأوجه في مادة
حيث A/Cu Fe
يتضح عدم القدرة
على تحديد أى نوع
من دورية
التركيب. هناك في
الشكل نقط بيضاء
مصنوفة جيدا
ويمكن اعتبارها

صفوفا من الذرات. وهناك أيضا مستويات للشبيكة، ويلاحظ أن تتابع مستويات الشبيكة غير دورى، كما أن متوسط المسافات بينهما مرتبط بالمتوسط

الخواص الإلكترونية لأشباه البلورات

لقد ثبت مؤخرا أن لبعض أشباه البلورات المستقرة مثل نظام Al Cu Pa و A / Fe Cu خواص متميزة. ويمكن تلخيص نتائج الدراسات فيما يلي:

١- تم قياس المقاومة الكهربية النوعية (ρ) عند 4.2K ووجد أنها أكبر برتبتين عن تلك التي للفلزات الأمورفية وأكبر بما يزيد على أربع رتب عن الفلزات البلورية.

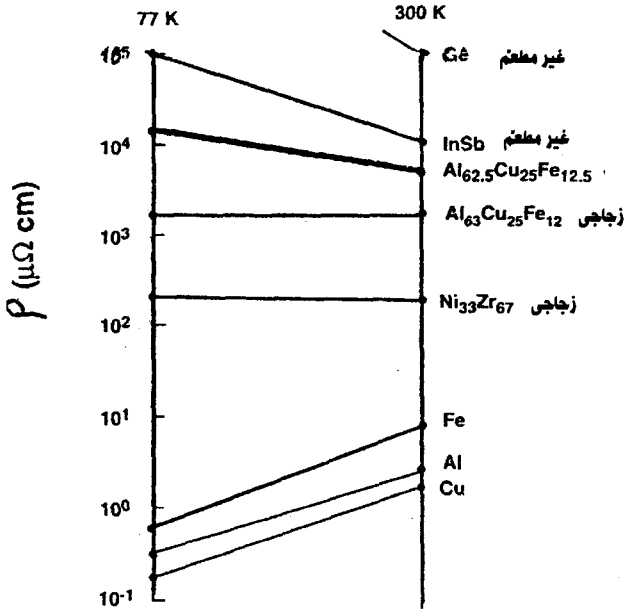
٢- وجد أن هناك اعتمادا قويا من المقاومة النوعية على درجة الحرارة كما أوضحت ذلك النسبة $\frac{\rho(4.2k)}{\rho(290k)} \approx 10$ ، حيث إن نفس النسبة تساوى حوالي 2 في حالة الفلزات الأمورفية ونحو 0.1 في حالة الفلزات البلورية.

٣- وجد أن متوسط المسار الحر للإلكترونات أقصر بكثير من الطول الموجي «لفيرمي» ويصل إلى نحو 20-30 A.

٤- وجد أن الموصلية الضوئية ليست من نوع «درود» Drude.

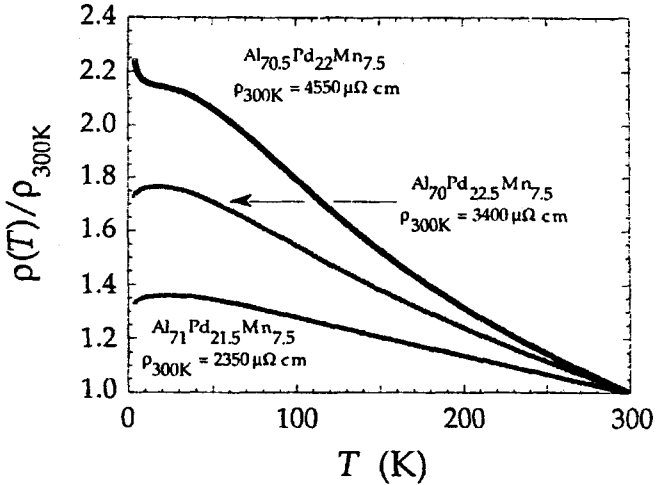
٥- وجد أن خرق التماثل نتيجة وجود عيوب تركيبية أو نتيجة الحيود عن الحالة المثلى يؤدي إلى سلوك يعاكس ما يحدث في حالة المواد البلورية، حيث اكتشف أن ذلك الخرق يؤدي إلى خفض المقاومة النوعية بشكل واضح (انظر الأشكال (١٤-١٥) و (١٤-١٦)).

وقد وجدت أدلة لا بأس بها على أن الحالة شبه الدورية في A / Pd Re هي السبب في تحول المادة إلى عازلة تماما عند الصفر المطلق، كما أن كثافة الإلكترونات عند مستوى «فيرمي» هي نفس الكثافة في حالة أشباه الفلزات (أى نحو 10^{20} cm^{-3}) وتشير القيم الكبيرة للمقاومة وخصوصا عند درجات الحرارة المنخفضة إلى أن أية إضافات مهما كانت ضئيلة (أقل من واحد بالمائة بالحجم) من مادة جيدة التوصيل نسبيا (مقاومتها تتراوح من 10 إلى $100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)، قد تؤدي إلى تقصير الدائرة shortcircuit بالنسبة للانتقال الذاتي للإلكترونات، وهذا ما يجعل تحضير العينات وقياسات المقاومة حساسة وصعبة للغاية.



شكل (١٥-١٤)

تغير المقاومة النوعية مع درجات الحرارة لاجسام (مورفية وبلورات واشباه بلورات



شكل (١٦-١٤)

تغير المقاومة النوعية مع درجة الحرارة لنظام A/Pd Mn
يلاحظ تأثير التركيب

وقد أكدت دراسة سلوك الحرارة النوعية، انخفاض كثافة الحالات عند مستوى «فيرمي». كما يشير معامل «هول» R_H إلى سلوك نموذجي لأشباه البلورات الكاملة وهو سلوك حساس لكل أسباب العيوب التركيبية.

كما تركزت القياسات المغناطيسية في أشباه البلورات التي تعتبر نموذجاً لعدم الكمال مثل عائلة A/Mn التي يعتبر أفرادها من المواد البارامغناطيسية التقليدية، وتمت مقارنتها مع مجموعة $A/Fe\ Cu$.

أما شبه البلورة الحقيقية $A_{62.5}Cu_{25}F_{12.5}$ فقد وجد أنها ديامغناطيسية في المدى من 4K إلى 300K وكانت قيمة السماحية $\chi = -4 \times 10^{-7}$ emu/g كما رصدت الخاصية الدياتمغناطيسية في أشباه البلورات $A/Pd\ Mn$ التي لها تركيب أمثل، أما العينات المعيبة فقد كانت بارامغناطيسية.

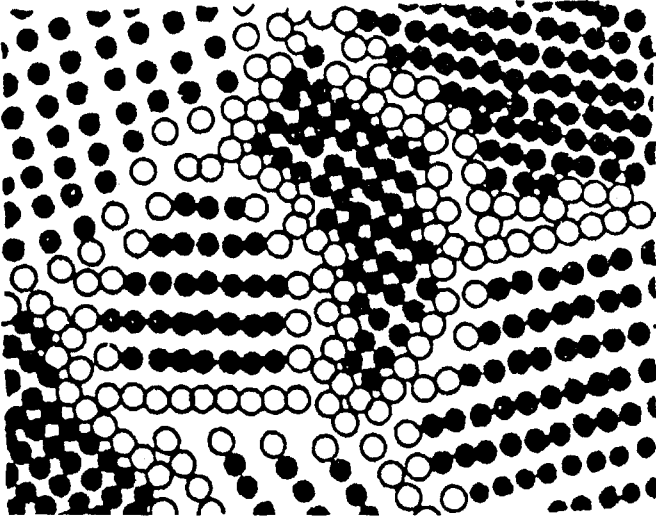
كما وجد أيضاً أن بعض أنواع الطلاء المحتوية على كميات معقولة من الأطوار شبه البلورية يمكن أن تستخدم كتنقيح للأسطح الفلزية اللينة؛ حيث يتمتع مثل ذلك الطلاء بصلادة عالية. أما معامل الاحتكاك فهو أقل من نصف معامل الاحتكاك لدى السبائك المحتوية على الألومنيوم. وهذه المواد لا تلتصق بالمواد العضوية كما أنها رديئة التوصيل الحراري وتمتاز بالثبات الحراري.

٧-١٤ البلورات النانومترية

لقد بدأت في السنوات الأخيرة، ومنذ عام ١٩٨٥ سلسلة من البحوث التي تهدف إلى دراسة خواص المواد التي يقع قطر حبيباتها في مدى النانومتر (1 نانومتر = 10^{-9} متر). والدافع الرئيسي من وراء تلك الدراسات هو ما لهذه المواد من خواص ميكانيكية ومغناطيسية وإلكترونية تميزها عن باقي المواد البلورية الأخرى. وقد وجد أن المستويات المرتفعة من صلابة المواد وقوتها ترتبط بمدى صغر حجم حبيبات تلك المواد؛ حيث تم التوصل إلى صلابة تقدر بنحو 4000 MPa في عينات من الصلب المسحوب، ووصل حجم حبيباتها إلى نحو 10 nm أو $0.01\mu m$.

وقد نصادف تركيبا ذا أبعاد نانومترية، على هيئة جسيمات دقيقة أو أسلاك رفيعة أو أغشية رقيقة. ويحتوى كل جسيم أو حبيبة على ما يتراوح بين 10 إلى 1000 ذرة.

وجدير بالذكر أن تقنية أشباه الموصلات قد استفادت من هذه التركيبات حيث أنتجت تكوينات تسمى بركا إلكترونية وذلك فى صور متعددة منها: الترانزستور ذو الإلكترون الواحد، والنقط الكمية Quantum Dots، وجزر كولوم وغيرها.



شكل (١٤-١٧)

تصور «جلايتير» للتركيب الذرى فى مادة ذات تركيب بلورى نانومترى.
الدوائر البيضاء لذرات فى مناطق حدود الحبيبة

ويبين (الشكل ١٤-١٧) رسما تخطيطيا للتركيب الذرى لمادة ذات بلورات نانومترية. يلاحظ أن الذرات التى بالوسط (وتمثلها دوائر سوداء) تنظم فى شبكة بلورية دورية. ويعود الفضل فى وضع هذا التصور إلى «جلايتير» الذى اقترح استخدام جهد «مورس» الذى استخدم مع الذهب.

ويلاحظ أيضا أن المسافات بين الذرات قد بدأت تختلف عند الاقتراب من حدود الحبيبة. أى أننا بصدد مواد ذات بلورات نانومترية يمكن اعتبارها فئة جديدة من المواد غير المرتبة والتى تنشأ حينما تتواجد نسبة من الذرات فى مواقع غير مرتبة.

وتتميز منطقة حدود الحبيبية بكثافة منخفضة للذرات وهذا هو أهم ما يميز المواد ذات البلورات النانومترية التي تتراوح كثافتها بين 72% إلى 90% من كثافة البلورات التقليدية. وحين يكون عنصر البالاديوم Pd في صورة بلورات نانومترية فإن كثافته تتراوح بين 83% إلى 96% من كثافة البلورات العادية. أما في حالة النحاس، فتتراوح الكثافة بين 72% و 97%. أما معامل «يونج» لمثل هذه المواد فإنه ينخفض بانخفاض الكثافة حيث تتراوح القيم النظرية لمعامل يونج بين 120 GPa و 130 GPa في حالة بلورات عادية من النحاس والبالاديوم على الترتيب، أما إذا كان العنصران في صورة بلورات نانومترية فإن تلك القيم تتراوح بين 21 GPa و 66 GPa.

ومن أهم العوامل التي يعزى إليها الخواص الفيزيائية غير العادية لهذه البلورات ما يأتي:

١- أن النسبة بين عدد البلورات التي على السطح وعدد الذرات بالداخل قد تقترب من الواحد الصحيح.

٢- أن النسبة بين الطاقة السطحية إلى الطاقة الكلية قد تصل إلى الواحد الصحيح.

٣- تنحصر إلكترونات التكافؤ أو التوصيل في حيز أو حجم صغير بحيث يصبح الطول الموجي الكمي للحالة الإلكترونية الدنيا قصيرا. ويكون الحد الأدنى للطول الموجي - بالتالي - أقصر عما هو في حالة الجسم الصلب التقليدي.

٤- يكون للتجمعات النانومترية للفلزات صلابة وشدة إذعان عاليتين لأن توليد وتحريك الانخلاعات يكون صعبا في حالة المناطق المحددة.

١٤-٧-١ تحضير المواد ذات البلورات النانومترية

هناك أسلوبان أساسيان لتحضير هذه المواد وهما:

١- تبخير الفلز من مصهوره ثم جعله يتكثف على سطح بارد على هيئة مسحوق؛ ثم يضغط هذا المسحوق ذو الأبعاد النانومترية بشدة حتى يكتسب الكثافة المطلوبة.

٢- طحن المادة بشدة حتى تتعرض المساحيق لتشويه ميكانيكى عنيف وذلك داخل طاحونة ذات كرات من الصلب، تقوم بالطحن مرات عديدة حتى يصل عدد العيوب التركيبية إلى حد التشبع مما يؤدي إلى إعادة التبلور. وهناك العديد من التقنيات التي تؤدي إلى تكون بنية نانومترية ومنها تكون أغشية ايبتاكسية بواسطة حزم معجلة من الجزئيات، ومنها التجميد السريع للمصهور، والرش الارتجاعي والترسيب الكهروكيميائي، والتآكل الشرارى وغيرها.



أسئلة على الفصل الرابع عشر

- ١- ضع تعريفا لما يلي:
 - أ- سلسلة «فيوناتشي»
 - ب- المتوسط الذهبي.
- ٢- أذكر أهم شروط تكون مادة شبه بلورية.
- ٣- تكلم بإختصار عن طرق تحضير أشباه البلورات.
- ٤- كيف يتم توصيف أشباه البلورات؟



البلورات السائلة وتطبيقاتها

مقدمة:

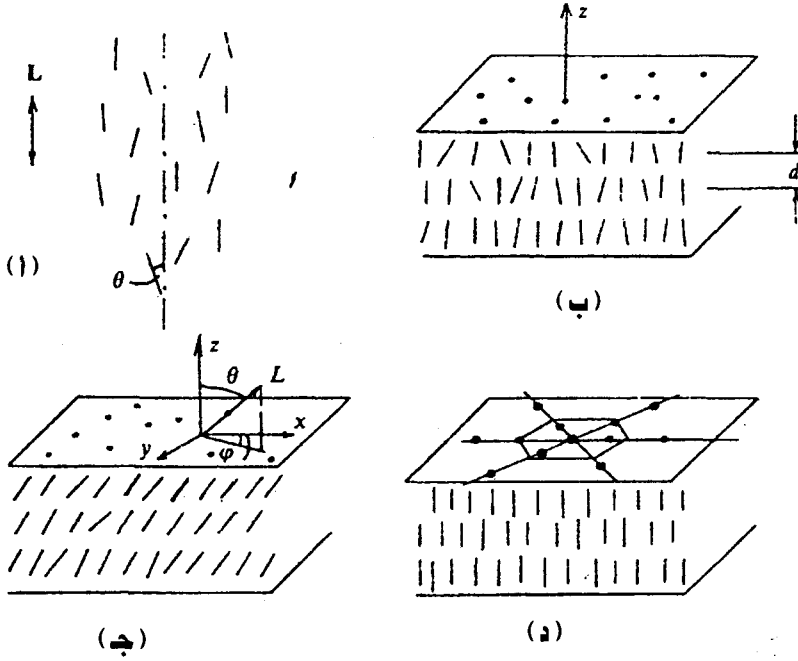
تعتبر البلورات السائلة نوعا من الموائع المحتوية على نظام معين ترتب فيه الجزيئات، وهذا الترتيب هو الذى يجعل المادة لأيزوتروبية - أى لا تكون خواصها الفيزيائية موحدة فى جميع الاتجاهات. وقد وجد -بالفعل- أن أساس معظم الظواهر الكهروبصرية فى البلورات السائلة، يكمن فى مقدرة محور المواقع الجزيئية المفضل -ويسمى الموجّه- على اتخاذ اتجاهات معينة تحت تأثير مجالات خارجية.

ونقدم فيما يلى وصفا للتركيب الكيميائى والبلورى والخواص الفيزيائية للبلورات السائلة ذات الأهمية التطبيقية المرموقة.

١-١٥ جزيئات وأطوار البلورات السائلة:

تتخذ جزيئات الأطوار المميزة للبلورة السائلة شكل قضبان كما قد تفعل التجمعات الجزيئية نفس الشيء. ففى الطور المسمى النيماتى Nematic أو الخيطى، تتوزع الجزيئات بشكل إحصائى بحيث تأخذ اتجاه المحور المفضل L والمسمى الموجّه (شكل ١٥-١) وقد يتغير اتجاه هذا الموجّه، إلا أن المسافة المميزة للتغير تكون أطول بكثير من أبعاد الجزيء نفسه. وعندما يطبق مؤثر خارجى

فإن المحاور الجزيئية تنتظم في اتجاه متجانس يشمل المادة كلها، فتصبح على هيئة بلورة سائلة أحادية أو جسما وحيد النطاق.



شكل (١٥-١)

تمائل اطوار البلورات السائلة

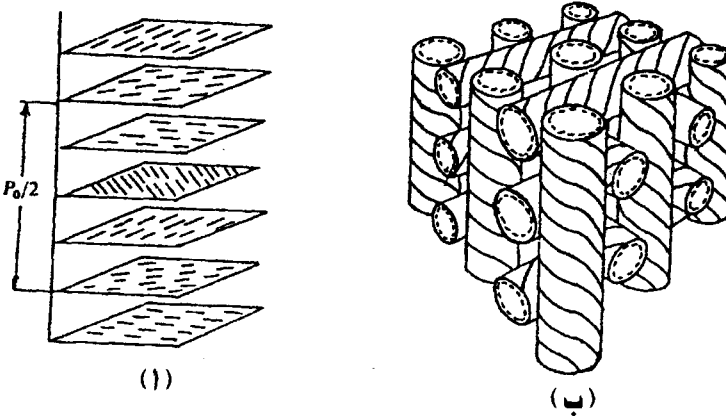
وهناك أيضا الطور السميكتي smectic الوسيط والذي يتميز بنظام اتجاهي ونظام موضعي في آن واحد، بحيث تترتب جزيئات البلورة السائلة في طبقات يبلغ سمكها « d » في المتوسط ما يقارب طول الجزيء نفسه (شكل ١٥-١ب) وهذه الطبقات قابلة للانزلاق على بعضها البعض، ويعرف هذا الطور بأنه من النوع «A». والطور السميكتي «A» الوسيط يتسمى - مثل الطور النيماتى - بصريا إلى التماثل أحادى المحور، وينطبق اتجاه محوره البصرى مع الموجة. فإذا حدث وكانت هناك زاوية بين الجزيئات مع العمودى على الطبقة فإن الطور السائد يكون سميكتى من النوع «C». وقد يكون هذا الطور «كيرااليا» (أى له تماثل اليد البشرية)، أو غير ذلك

اعتمادا على ما إذا كان الدوران بالنسبة للعمودى على الجزيئات فى الطبقات المجاورة قائما أم لا . (انظر الشكل ١٥-١ ج).

أما فيما يتعلق بدرجات الحرارة فإن الطور السميكتى «C» يتجلى عادة عند درجات أدنى من درجات تكون الطور السميكتى «A». وإذا حدث انتقال طورى من «A» إلى «C» فإنه يكون من النوع المتصل (أى من الرتبة الثانية).

وهناك حالات أكثر تعقيدا حيث يظهر النظام الموضعى كما فى الشكل (١٥-١ د) حيث يكون للجزيئات نظام سداسى فى مستوى السطح . ويكون هذا الطور سميكتى أيضا ولكن من النوع B_h ، (يرمز الحرف h إلى كلمة سداسى hexagonal). وهو يتظم فى شبكة سداسية تتعامد فيها الجزيئات مع الطبقات . وقد تكون بعض أطوار البلورات السائلة هذه أقرب ما تكون من بلورات الحالة الصلبة المعروفة .

وعندما تكون الجزيئات «كيرالية» بحيث لا تمتلك تماثلا مرآويا أو مستويات تماثل، فإن عددا من الأطوار الوسيطة الكيرالية يبدأ فى الظهور، ومثال ذلك الطور المسمى الكوليسترى أو النيماتى الكيرالى (الشكل ١٥-١٢). وتتمتع الجزيئات المكونة للبلورات الكوليسترية بنشاط بصرى ملحوظ، كما تتميز بأن اتجاه المحور الأطول للجزيئات فى كل طبقة من الطبقات المتعاقبة يصنع زاوية مع اتجاه محاور الجزيئات فى



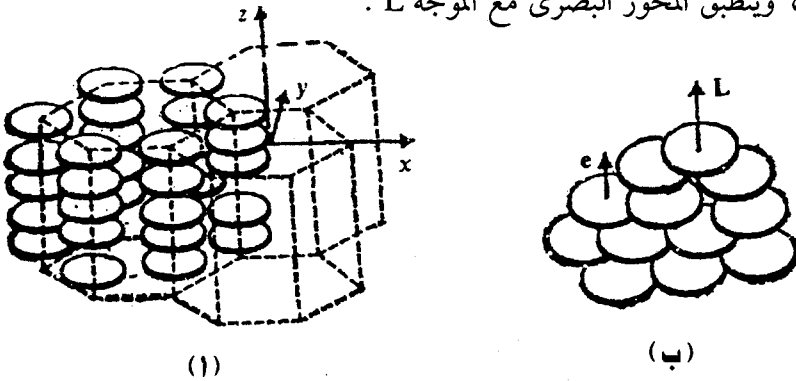
شكل (١٥-٢)

تركيب الطور الكوليسترى الوسيط والطور «الازرق»

الطبقة التالية . ومن المعلوم أن كل طبقة تتكون من جزيئات ذات اتجاهات متوازية، كما أنها تتحرك بحرية فى اتجاهين بحيث ينتج حلزون ذو «خطوة» مقدارها P_0 اعتمادا على طبيعة الجزيئات (الشكل ١٥-١٢). ويدور محور الاتجاه (الموجه) زاوية مقدارها 2π خلال كل خطوة P_0 . ويصور الشكل (١٥-٢ب) تركيبا حلزونيا ذا ثلاثة أبعاد، يحتوى على جزيئات كيرالية، وقد اصطلح على وصف هذه الأطوار «بالزرقاء». ويحدث أحيانا أن تتراص «أجزاء من الحلزون» بحيث تتكون شبكات مكعبية متنوعة تقترب ثوابتها من خطوة الحلزون.

والبورات السائلة الكوليسترية - مثل النيماتية- أحادية المحور، سواء موضعيا أو على المستوى الماكروسكوبى. وينطبق المحور البصرى لها مع محور الحلزون الذى يتعامد دائما مع المحاور البصرية النيماتية الموضعية.

وهناك من الجزيئات ما هو على شكل أقراص تكون بمثابة لبنات أطوار وسيطة تأخذ شكل الأعمدة (١٥-٣) وقد يكون تجمع هذه الأقراص فى أعمدة بغض النظر عما إذا كان ترتيبها داخل كل عمود منتظما أم لا. وتشكل هذه الأعمدة شبكية سداسية أو قائمة، وعلى وجه العموم، فإن هذه الأطوار أحادية المحور وسالبة، وينطبق المحور البصرى مع الموجه L .

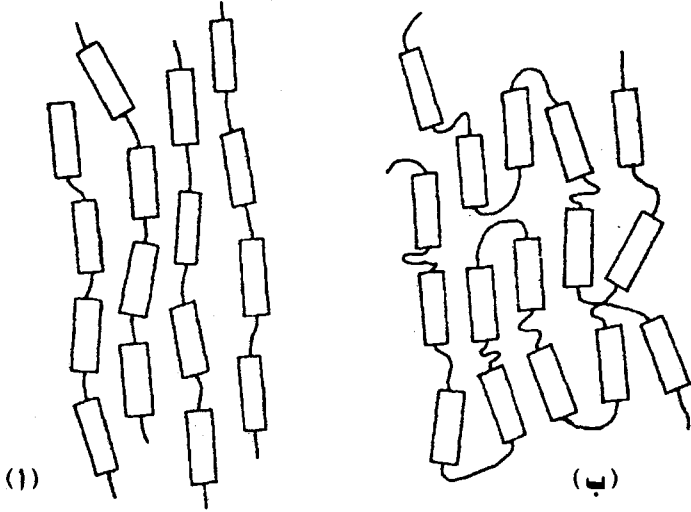


شكل (١٥-٣)

بلورة سائلة ذات جزيئات على شكل أقراص

والبلمرات ذات السلاسل الجزيئية الخطية أو التى على شكل المشط هى من الحالات الخاصة للبلورات السائلة. والشكل (١٥-٤) يوضح طورا نيماتيا مكونا من جزيئات بوليمر ذات سلاسل خطية طويلة إلا أن الأطوار الوسيطة للبلمرات تتميز

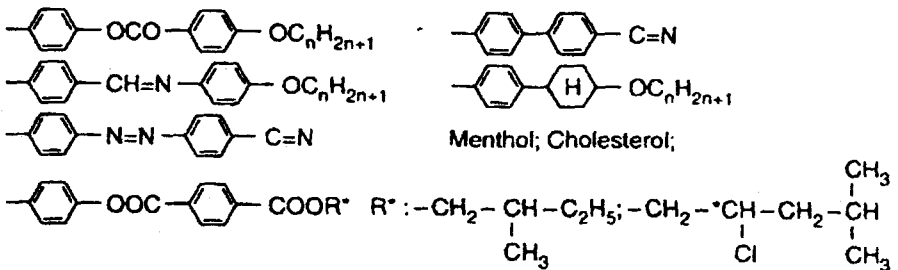
بقدرتها على تكوين حالة زجاجية يكون فيها ترتيب البلورة السائلة متجمدا. وتعتبر هذه الظاهرة أساسا للعديد من التطبيقات الحديثة للبلورات السائلة البوليمرية وعلى وجه الخصوص الفيروكهربى منها.



شكل (١٥-٤)

بلورات سائلة بوليمرية ذات اساس من بوليمر خطى وعلى شكل مشط،

وتعتبر البلمرات التى تأخذ شكل المشط من أهم المواد المستخدمة فى التطبيقات الكهروبصرية، أما أجزاء هذه البلمرات فهى مكونة من سلسلة رئيسية وفواصل ومجموعات جزيئية جانبية، وإن كان من الممكن إضافة بعض المجموعات الكيميائية الوسيطة ذات الوظائف المحددة إلى التركيب الجزيئى (١٥-٥).

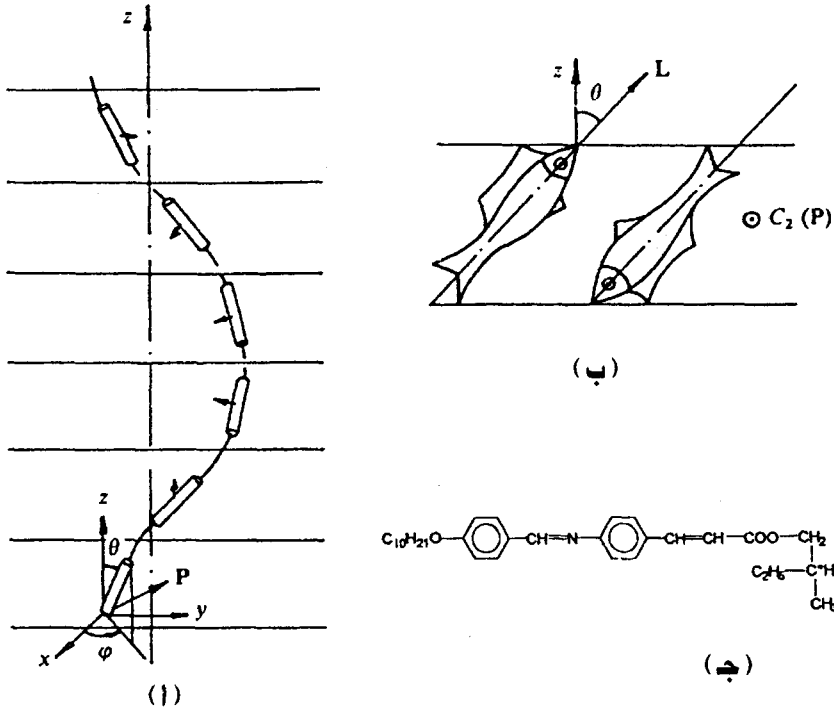


شكل (١٥-٥)

بعض امثلة البلمرات التى تستخدم فى التطبيقات الكهروبصرية

ويتكون الطور الكيرالي للبلورات السميكتية C من جزيئات ذات نشاط بصري. ويكون التماثل الموضعي للطور C (وهو C_2) قطبياً؛ لأن مستوى الميل الجزيئي (شكل ١٥-٦) لم يعد مستوى انعكاس مرآوى. . وهكذا يسمح للاستقطاب التلقائي أن يكون موازياً للطبقات. وتلتف كل طبقة متتالية في الطور C السميكتي بزاوية ما بالنسبة للطبقة التي تسبقها وبذلك ينشأ تركيب ملتوى ذو خطوة مقدارها P_0 . ومن الأمثلة التقليدية للطور السميكتي C - الذى يتمتع بخواص فروكهربية- ويرمز له بالرمز D (أو L) DOBAMBC أو

D(or L)-p-cycloxybenz ylidene - p'- amino - 2- methylbutyl Cinnamate.



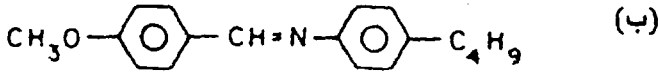
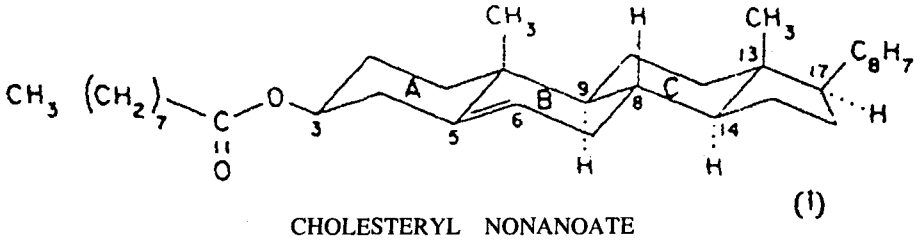
شكل (١٥-٦)

التركيب الجزيئي والترتيب داخل الطور السميكتي الكيرالي C

ويذهب البعض إلى تقسيم البلورات السائلة-حسب منشئها- إلى قسمين كبيرين هما البلورات السائلة الترموتروبية Thermotropic والبلورات الليوتروبية Lyotropic:

١- البلورات الترموتروبية: وهي التي تنتج عند تسخين المادة الصلبة، ومن أمثلتها مادة كوليستيريل نونانويت (الشكل ١٥-٧ أ) ومادة N- (الشكل

١٥-٧ ب).



N- (P-METHOXY BENZYLIDENE) -P- BUTYLANILINE (MBBA)

شكل (٧-١٥)

نماذج من التراكيب الجزيئية التي تنتج عنها أطوار ترموتروبية وسيطة

٢- البلورات الليوتروبية: وهي التي تتكون عند تحضير محاليل بعض المواد في مذيب أيزوتروبي ويشترط أن يكون تركيز المادة المذابة كبيرا، ويلاحظ أن الوحدات التي على هيئة قضبان دقيقة كبيرة بالنسبة لوحداث البلورات الترموتروبية، ولكن النسب المحورية لها نادرا ما تزيد على 15 (النسبة المحورية هي النسبة بين طولى المحور الكبير إلى المحور الصغير) ويذكر أن حمض DNA النووى وبعض الفيروسات مثل فيروس ورق نبات الدخان وكثير من البيتيدات الصناعية وغيرها تكون أطوارا وسيطة ليوتروبية عند إذابتها في مذيبات مناسبة- كالماء مثلا- وبتراكيزات مناسبة.

١٥-٢ الخواص الفيزيائية الأساسية للبلورات السائلة

١٥-٢-١ الخواص العزلية Dielectric Properties

تعتبر السوائل العنصرية النقية من المواد العازلة كهربيا وكذلك المواد
الديامغناطيسية ($\sigma \approx 0$). وتكون الإنفاذية المغناطيسية لها هي $\mu_0 = 1 + 4\pi\chi \approx 1$
أما معامل انكسارها فهو $n^2 = \mu\epsilon = 1$

وعند الترددات المرتفعة تكون السماحية العزلية $\epsilon(\omega \rightarrow \infty) = n^2$ محكومة
بمتوسط استقطابية ما يسمى بالشوش الإلكتروني والأيوني للجزء من خلال معادلة
لورنتز- لورنتز:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho}{m} \cdot N_A \langle \gamma \rangle^E \quad (15-1)$$

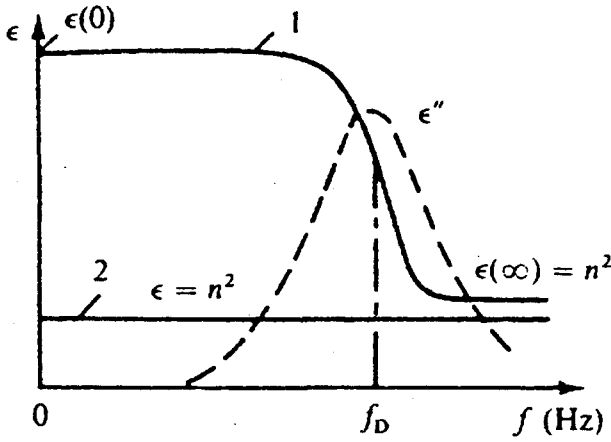
حيث ρ هي كثافة المادة، m الوزن الجزيئي لها، N_A عدد أفوجادرو أما $\langle \gamma \rangle$
فهو متوسط الاستقطابية في وجود مجال كهربائي شدته E . أما عند الترددات
المنخفضة فإن السماحية العزلية الإستاتيكية تعطى في أبسط صورها بمعادلة
«كلاوزيوس - موسوتي»:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho}{m} \cdot N_A \left(\langle \gamma \rangle^E + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) \quad (15-2)$$

حيث $\frac{\mu^2}{3k_B T}$ مقدار يعبر عن المركبة الاتجاهية لمتوسط الاستقطابية الإستاتيكية
والتي تعتمد على عزم ثنائي القطب الكهربائي μ للجزء.

يوضح الشكل (١٥-٨) كيفية تغير السماحية العزلية مع التردد في حالة سوائل
ذات جزيئات قطبية (المنحنى 1) وسوائل ذات جزيئات غير قطبية (المنحنى 2). وتعتبر
هذه المنحنيات أساسا لاستنتاج زمن الاسترخاء من معادلات «ديباي».

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon(\omega) = \frac{[\epsilon(0) - \epsilon(\omega)]}{1 - i\omega\tau_D} \quad (15-3)$$



شكل (١٥-٨)

تأثير التردد على السماحية العزلية للسوائل ذات الجزيئات القطبية (منحنى ١) وغير القطبية (منحنى ٢). وترى أيضا العلاقة الخاصة بالفقد العزلي ϵ''

حيث ϵ' هو الشق الحقيقي، و ϵ'' التخيلي للسماحية العزلية التخيلية، بحيث يشكلان معا السماحية المركبة.

$$\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''$$

أما الشق الحقيقي ϵ' فيعطى من:

$$\left. \begin{aligned} \epsilon' &= \epsilon(\infty) + \frac{[\epsilon(0) - \epsilon(\infty)]}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \\ \epsilon'' &= \frac{[\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] \omega \tau_D}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \end{aligned} \right\} \quad (15-4)$$

: من ϵ'' ,

وهكذا فالمعادلة (15-3) تصف المنحنى الموضح بالشكل (١٥-٨) الذى يمثل علاقة التردد بالشق الحقيقي من ϵ^* والتردد المميز $f_D = \frac{\omega}{2\pi} = (\tau_D)^{-1}$ كما يمثل علاقة التردد بالفقد العزلي. وهذا الفقد هو الذى يتسبب فى وجود مركبة فعالة للتيار

الكهربائية حتى في وسط عازل تماما لا يحتوى على ناقلات للشحنة. والموصلية الكهربائية الناجمة عن الفقد العزلي هي:

$$\sigma_D = \epsilon'' \frac{\omega}{4\pi}$$

وفي الخلاصة فإن السماحية العزلية المركبة تصبح:

$$\epsilon^* = \epsilon + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma_D \quad (15-5)$$

١٥-٢-٢ الموصلية الكهربائية Electrical Conductivity

من الثابت أن التوصيل الكهربائي يرتفع في البلورات السائلة بشكل كبير بسبب وجود الشوائب، حيث تتفكك جزيئاتها مخلفة أيونات موجبة (كاتيونات) وأخرى سالبة (أنيونات). ويحدث أن تلتزم هذه الأيونات مرة أخرى طبقا للعلاقة:



فإذا كان المجال ضعيفا، ومعدل التأين منخفضا فإن الموصلية توصف بالمعادلة:

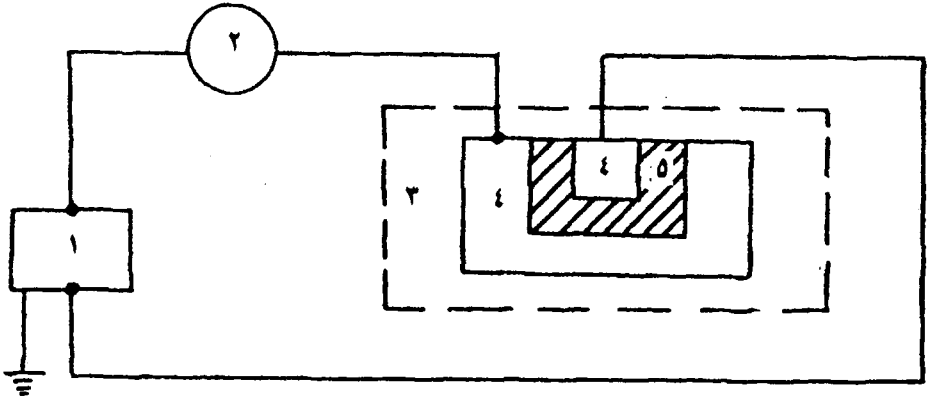
$$\sigma = e (\mu_+ - \mu_-) \left(k_D \frac{C^*}{k_R} \right) \quad (15-6)$$

حيث μ_+ ، μ_- هما حركيتا الأيونين الموجب والسالب على الترتيب و C^* - تركيز الشوائب في السستيمر المكعب، والثابتان k_D ، k_R هما اللذان يحددان معدل التفكك والالتزام على الترتيب.

ويتوقف اعتماد الموصلية الكهربائية على درجة الحرارة على تغير حركية الأيونات وثابتي التفكك والالتزام مع درجة الحرارة. وتوصف - بشكل عام - بالعلاقة التالية:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{W}{kT} \right) \quad (15-7)$$

بقى أن تعرف أن الموصلية الكهربائية (أو المقاومة النوعية) من بين أهم السمات المميزة للبلورات السائلة، حيث تصل قيمتها في غالبية البلورات السائلة إلى $10^{-11} \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$. ولا يجب أن تزيد قيمة σ عن هذا الحد إذا كان علينا استخدام البلورات السائلة في تطبيق تتعرض فيه لإشعاع قوى نسبيا من الموجات فوق البنفسجية أو تحت الحمراء لفترات طويلة (عدة مئات من الساعات) ويرى في الشكل (٩-١٥) طريقة موثوق بها لتعيين σ .



شكل (٩-١٥)

طريقة قياس الموصلية الكهربائية لبلورة سائلة

١- إلكترومتر. ٢- مولد للذبذبات. ٣- خلية القياس وبداخلها خلية مملوءة بالبلورات السائلة (٤، ٥).

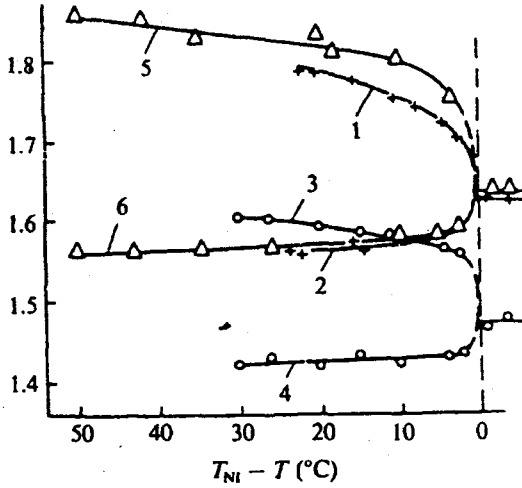
١٥-٢-٣ الخواص البصرية Optical Properties

١- اللايزوتروبية:

يرتبط سلوك البلورات السائلة أحادية المحور عند الترددات المرتفعة $\omega_D \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ($\omega \gg \omega_D$) رهنا بإسهام كل من الاستقطاب الكهربائي الإلكتروني والأيوني ولا يظهر إسهام مركبة الاستقطاب الاتجاهي الناشئ عن ثنائيات القطب؛ ولهذا يصبح شقا معامل الانكسار المركب وهما معامل الانكسار n ومعامل الامتصاص k ، لا أيزوتروبيين. ولكل منهما مركبتان رئيسيتان هما n_{\perp}, n_{\parallel} و k_{\perp}, k_{\parallel} يوضح الشكل (١٥-١٠) منحنيات تغير معاملات الانكسار الرئيسية مع درجة الحرارة لثلاث من البلورات السائلة النيماتية. أما القيمة المتوسطة لمعاملات الانكسار في الطور النيماتى فهي تعطى بالمعادلة:

$$\langle n^2 \rangle = \frac{1}{3} (n_{//}^2 + 2n_{\perp}^2) \quad (15-8)$$

علما بأن الكمية $\langle n^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ تختلف عن معامل الانكسار n_{is} فى الطور الأيزوتروپى بسبب اعتماد كثافة المادة على درجة الحرارة. أما استقطابية الجزيئات المتوسطة فهى لا تعتمد على درجة الحرارة.



شكل (١٥-١٠)

تغير معاملى الانكسار الرئيسيين $n_{//}$ (محنى 1, 3, 5) و n_{\perp} (محنى 2, 4, 6) لثلاث من البلورات السائلة

ويمكننا تعريف ما يسمى باللاأيزوتروبية البصرية بالمقدار Δn حيث،

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$$

وتحدد Δn تماما بلا أيزوتروبية الاستقطابية مقاسة بالتوازى وبالتعامد مع المحور الجزيئى الطويل.

وتزداد قيم اللاأيزوتروبية Δn مع كل من:

- ١- استطالة سلسلة الترابط الموازية للمحور الجزيئى.
- ٢- عند استبدال الحلقات العطرية المشبعة بأخرى غير مشبعة.

٣- عند تقصير سلسلة «الألكايل» في نهاية المجموعات الجزيئية فتصبح سلسلة على هيئة تبادلات زوجية وفردية .

٤- زيادة قيم بارامتر الترتيب .

وتخضع اللاأيزوتروبية البصرية لمخاليط البلورات السائلة لقاعدة الإضافة .

$$\left[\frac{1}{\rho} \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 1)} \right]_{\text{mix}} = \sum_i C_i \left[\frac{(n_i^2 - 1)}{(n_i^2 + 1)} \cdot \frac{1}{\rho} \right] \quad (15-9)$$

حيث C_i هو الكسر الجزيئي للمركبة (i) في المخلوط .

ب - الثنائية اللونية Dichroism

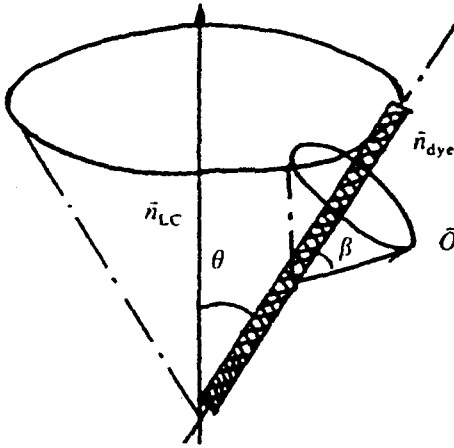
تحدث لا أيزوتروبية الامتصاص (أوما يسمى ثنائية اللون) في البلورات السائلة، إما بسبب وجود مذبذب ذي طول موجى قصير ($< 400 \text{ nm}$) والذي ينطبق عادة مع اتجاه المحور الجزيئى الطويل، أو بسبب الشوائب مثل الصبغات ثنائية اللون (ويمكننا أن نطلق على هذه الشوائب اسم «الضيوف») الذائبة في البلورات السائلة («المضيفة»). وستتناول الحالة الثانية لأهميتها في التطبيقات العملية وذلك في إطار ما يعرف بتأثير «ضيف - مضيف» .

هـ أن لدينا جزئياً n_{dye} من الصبغة «الضيف»، وهب أن المحور الجزيئى الطويل يميل بزواوية مقدارها θ مع الموجة L للبلورة السائلة «المضيفة» ثم دع مذبذب الامتصاص O يميل بزواوية مقدارها β مع المحور الجزيئى الطويل للصبغة (شكل ١٥ - ١١) عندئذ يكون بارامتر الترتيب للصبغة ثنائية اللون S_{dye} مرتبطاً مع نسبة الثنائية اللونية $N = \frac{D_{//}}{D_{\perp}}$ بالعلاقة الآتية :

$$S_{\text{dye}} = \frac{(N-1)}{(N+1)} \left[1 - \frac{3}{2} \sin^2 \beta \right]^{-1} \quad (15-10)$$

وعلى هذا يكون تعريف النسبة للصبغة أو N هو أنها النسبة بين الكثافتين الضوئيتين (البصريتين) $D_{\perp}, D_{//}$ الناتجتين عن قياس الاستقطابية لمحلول الصبغة ثنائية

اللون في البلورة السائلة التي تأخذ اتجاهها إما موازيا أو متعامدا مع متجه استقطاب الضوء على الترتيب.



شكل (١٥-١١)

موقع مهتز الامتصاص n_{dye}
بالنسبة للبلورة السائلة n_{LC}

١٥-٢-٤ خواص المرنة اللزجة: Viscoelastic Properties

يتحدد سلوك البلورات السائلة في وجود مجالات كهربائية خارجية بما لها من خواص المرنة اللزجة، ومن هنا تأتي أهمية معرفتها. والواقع أن تلك المجالات تتحكم في البارامترات المميزة مثل الجهود الكهربائية الحاكمة ومدى انحدار منحنى الجهد مع انبعاث الإلكترونات وزمن الاستجابة وغيرها.

١- المرنة Elasticity:

يكمن الفرق الجوهرى بين التشوهات في بلورة سائلة وفي بلورة صلبة في أن البلورات السائلة لا تعاني من إزاحات انتقالية للجزيئات عند حدوث تشوهات للعينات بفعل إجهادات خارجية. ويرجع هذا إلى انزلاق طبقات البلورة السائلة على بعضها البعض.

وترتبط مرونة السوائل الأيزوتروبية بالكثافة وتغيرها، أما تغيرات الكثافة في البلورات السائلة فيمكن التعبير عنها بمعاملات مناسبة وتظل المرنة المرتبطة بالتغيرات الموضعية لاتجاهات الموجة هي المميز الرئيسى.

وغالبا ما نلجأ إلى الفروض التالية عند وصف مرونة البلورات السائلة النيماتية:

١- يتغير اتجاه الموجه L بالتدرج الشديد إذا قورن بالأبعاد الجزئية للبلورة السائلة، وعلينا أن نستنتج أن بارامتر الترتيب S يظل ثابتا عبر حجم البلورة السائلة بأكملها، وذلك عند درجة حرارة ثابتة T ، في حين أن مجال الموجه L هو فقط الذى يتغير تبعا للمجالات الكهربائية الخارجية أو غيرها.

٢- لا بد من أخذ التماثل الأسطوانى لتركيب البلورات السائلة النيماتية فى الاعتبار، وكذلك غياب القطبية (أو تماثل رأس - ذيل).

٣- أن ما يظهر فى التعبير الرياضى للطاقة الحرة هو مربعات قيم تشوه الموجه وذلك طبقا لقانون «هوك».

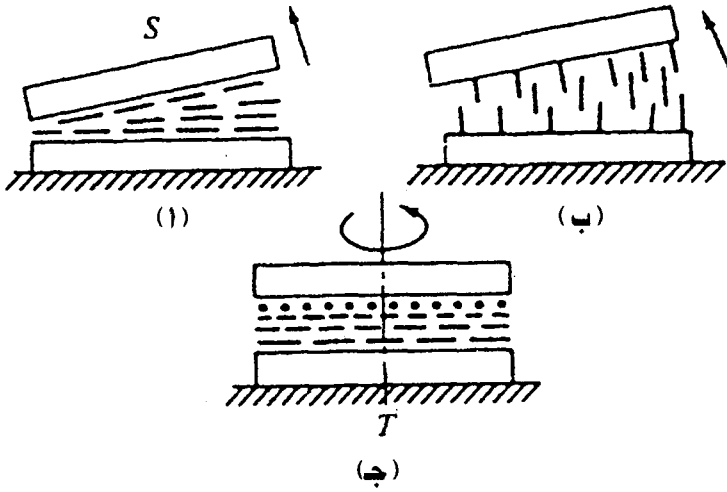
وبناء على هذه الفروض فإن كثافة الطاقة الحرة المرنة للبلورة السائلة النيماتية، ستأخذ الشكل التالى:

$$g = \frac{1}{2} \left[K_{11} (\text{div } L)^2 + K_{22} (L \text{ curl } L)^2 + K_{33} (L \times \text{curl } L)^2 \right] \quad (15-11)$$

وهذه المعادلة هى الأساس فى دراسة جميع الظواهر الكهرو بصرية فى البلورات السائلة النيماتية؛ فالحد الأول يصف التشوه S (وهو أول حرف فى كلمة Splay)، أما الحد الثانى فيصف التشوه T (أول حرف فى كلمة Twist)، والحد الثالث يصف التشوه B (أول حرف فى كلمة Bend). ويلخص الشكل (١٥-١٢) هذه الأنواع الثلاثة للتشوه. ويتشابه الموقف تماما فى حالة البلورات السائلة الكوليستيرية (أو النيماتية الكيرالية).

وتحمل نظرية المرونة سماتها الخاصة فى حالة البلورات السميكتية حيث تشترك التشوهات المرتبطة بتغير المسافة بين الطبقات فى جميع الأطوار السميكتية، وإن كانت غير مرتبطة - عموما - بتغير اتجاه الموجه، ولذلك يظهر معامل آخر للمرونة B .

أما فى البلورات السميكتية A فإن التشوه الوحيد الممكن هو التموج النوعى للطبقات السميكتية؛ بحيث تظل المسافة بين الطبقات ثابتة ويظل الموجه عموديا على الطبقة. ويضع هذا التشوه قيودا على مجال الموجه:



شكل (١٥-١٢)

أنواع التشوه الأساسية في البلورات السائلة
 (أ) تشوه S (منحدر Splay)، (ب) تشوه B (الانحناء Bend)، (ج) تشوه T (الالتواء Twist).

$$\text{curl } \mathbf{L} = 0 \quad (15-12)$$

وعلى ذلك تتباعد قيم معاملات الالتواء والانحناء بالقرب من التحول الطوري الذي ينقل البلورة من النيماتى إلى السميكتى A؛ أى أن المعادلة (11-15) ليست صالحة للتطبيق على البلورات السائلة السميكتية من النوع C حيث يسود التعامل مع ثوابت المرونة النوعية.

ب - اللزوجة Viscosity:

من المعروف أن معاملات اللزوجة لوسط ما هي النسب بين مشتقات الإجهاد اللزج ومشتقة السرعة بالنسبة للزمن. وتوصف معادلة دوران الموجة في بلورة سائلة نيماتية فى مجال كهربائى بما يطلق عليه مصطلح اللزوجة الدورانية:

$$\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2 \quad (15-13)$$

حيث α_2 ، α_3 هي معاملات اللزوجة. أما γ_1 فهي واحدة من أهم البارامترات في معظم الظواهر الكهروبصرية. وتتغير لزوجة السوائل الأيزوتروبية - بشكل عام - بتغير درجة الحرارة طبقا للقانون المعروف.

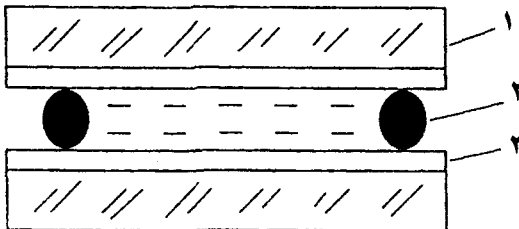
$$\eta_{iso} = \eta_0 \exp \left(\frac{E}{KT} \right) \quad (15-14)$$

حيث $E > 0$ هي طاقة تنشيط انتشار الحركة الجزيئية. $\eta_0 = \text{const.}$ وهناك علاقة مماثلة لكل صور اللزوجة النيماتية على كل مدى الطور الوسيط فيما عدا مناطق التحول الطوري.

١٥-٣ الظواهر السطحية وكيفية إعداد خلايا البلورات السائلة:

يعتبر تفاعل البلورات السائلة مع الأطوار الملاصقة لها (كغاز أو سائل أو صلب) من الموضوعات المثيرة للاهتمام من حيث السلوك الكهروبصري لها. فالطور النيماتي -مثلا- على درجة عالية من الأهمية في مجال تطبيقات النبائط الكهروبصرية ولهذا تجدر دراسة خواص سطوح البلورات النيماتية.

ومن أشهر الخلايا التي على شكل شطيرة (الشكل ١٥-١٣)، تلك التي تستخدم في معظم التطبيقات العملية أو عند فحص البلورات السائلة ودراسة خواصها. ويتم في هذه الخلايا تكوين طبقة رقيقة يتراوح سمكها من 1 إلى 10



ميكرون بين لوحين زجاجيين مزودين بأقطاب شفافة ويحتفظ بمسافة ثابتة بين اللوحين بواسطة فواصل عازلة تباعد بينهما وتكون هذه الفواصل مصنوعة من الميكا أو البولى إيثيلين. أما إذا كانت الفجوة بين اللوحين الزجاجيين ضيقة (نحو 1 ميكرون) فإننا نستعين ببعض الكرات الزجاجية

شكل (١٥-١٣)

خلية على شكل شطيرة. مملوءة ببلورة سائلة
(١) طبقة زجاجية. (٢) فواصل من مادة عازلة
(٣) قطب كهربائى به طبقة موجهة.

الدقيقة أو قطع من الألياف الزجاجية ذات الأقطار المناسبة وعند فحص البلورات السائلة فإننا نسقط الضوء على الخلايا بامتداد المجال الكهربائي أو بزواوية محددة.

أما الطلاء الموصل الشفاف فهو غالبا من مادة أكسيد القصدير (Sn O_2) أو أكسيد الإنديوم ($\text{In}_2 \text{O}_3$) حيث يمكن الحصول على طبقات من أكسيد القصدير ذات مقاومة كهربائية ضئيلة. ويمكن بهذه الطريقة الحصول على طبقات ذات سمك مختلف، يعتمد على ما إذا كانت الشفافية أم المقاومة الكهربائية هي العامل الحاكم. ثم تثبت أسلاك توصيل رقيقة بطبقات أكسيد القصدير بواسطة محلول من مادة بولى فينيل بيوتيرال اللاصقة والمذابة فى الإيثانول. وقد يستخدم أكسيد الإنديوم $\text{In}_2 \text{O}_3$ على هيئة طبقة رقيقة تكونت بأسلوب الرش الكاثودى للإنديوم تحت ظروف تفريغ مقداره 10^{-5} Torr. وقد تكون هذه الطريقة أكثر كفاءة من سابقتها وإن كانت خواص الطلاء - كالشدة الميكانيكية والشفافية والمقاومة الكهربائية - لا تكاد تختلف عنها.

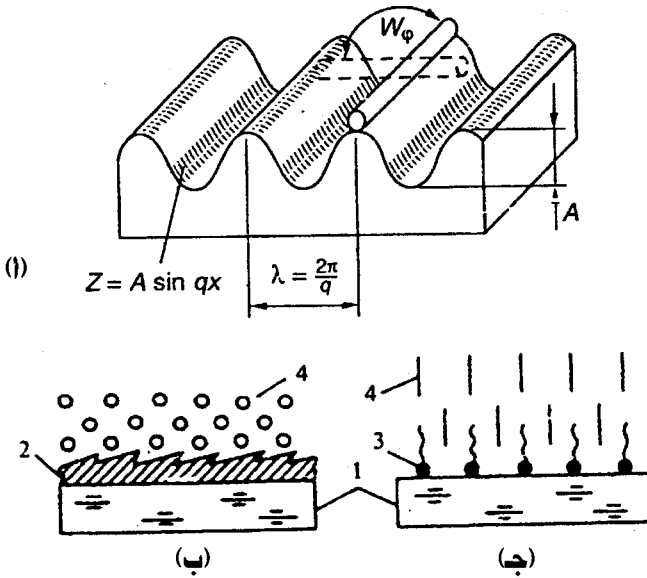
على أنه من الضرورى - فى جميع الأحوال - إضفاء اتجاهات محددة على جزيئات البلورات السائلة حتى تتسنى دراسة الخاصية اللاأيزوتروبية التى تميز كافة خواصها. وكذا سمات السلوك الكهروبصرى، فالجزيئات الموجودة فى الطبقات المتعاقبة تربط نفسها بالجزيئات الواقعة عند الطبقة السطحية بحيث تصير العينة بأكملها بمثابة بلورة أحادية- نموذجية كانت أم مشوهة، اعتمادا على اتجاهات أسطحها. ويتميز اتجاه الجزيئات عند السطح بكميتين هما: متوسط قيمة الزاوية التى تميل بها الجزيئات على السطح (θ_0) وطاقة التثبيت (W). ويمكننا على ذلك التمييز بين الاتجاهات المختلفة على النحو التالى:

عندما $\theta_0 = 0$ يكون الاتجاه متجانسا، وعندما $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$ يكون لدينا اتجاه استوائى. أما فى المدى $0 < \theta_0 < \frac{\pi}{2}$ فإن الاتجاه يكون مائلا.

٤-١٥ توجيه البلورات السائلة

١- التوجيه الاستوائى (المتجانس):

إذا ذلك سطح الزجاج بقطعة من الورق أو القماش دلكا ميكانيكيا فإن ذلك السطح يكتسب تضاريس دقيقة فى طبقة طلاء الأقطاب الكهربائية أو فى الزجاج نفسه بحيث يصبح السطح مليئا بالتواءات والمنخفضات التى من شأنها العمل على توجيه جزيئات البلورات السائلة توجيها على امتدادها، ويؤدى هذا فى النهاية إلى إنشاء توجيه استوائى. (شكل ١٥-١٤). ويتم إنجاز هذه العملية بنجاح عن طريق تبخير بعض الفلزات أو الأكاسيد مثل SiO على السطح على أن يكون إسقاط الأبخرة مائلا. وتتضح هذه العملية فى الشكل (١٥-١٤ب) حيث من الواضح آلية الحصول



شكل (١٥-١٤)

كيفية تكوين توجيه استوائى (متجانس) (١.ب) وتوجيه استوائى موحد (ج) للبلورات السائلة يرى فى (١) تضاريس دقيقة نتجت عن طرق ذلك وفى (ب) نتجت بإسقاط مائل لفلز على هيئة أبخرة وفى (ج) توجيه للبلورات السائلة باستخدام مادة خافضة للتوتر السطحى.

٢- غشاء يتم تبخيره بشكل مائل.

١- طبقة حاملة.

٤- بلورة سائلة نيماتية. W_{ϕ} طاقة التثبيت.

٣- مادة خافضة للتوتر السطحى.

على توجيه استوائى لبلورات سائلة استوائية بواسطة التبخير المائل لغشاء رقيق من الفلز.

ولتفسير سبب تكون هذا النوع من التوجيه فإننا سنفترض أن المقطع المستعرض والعمودى على التواءات والمنخفضات يتخذ شكل موجة جيبية كالآتى:

$$\varphi (Z = 0) = A \sin q x \quad (15-15)$$

حيث x فى اتجاه متعامد مع اتجاه ذلك سطح الطبقة التحتية الحاملة، و q هو المتجه الموجى لبنية السطح، أما A فهى سعة التموج.

ونقدم فيما يلى كيفية حساب الفرق فى طاقة المرونة بين تكوينين لجزيئات البلورات السائلة وذلك حين تكون تلك الجزيئات موازية أو عمودية على الأحاديد (شكل ١٥-١٤)، سنوجد الحد الأدنى لطاقة مرونة البلورة السائلة النيماتية $F=W_{\varphi}$ عند منتصف المستوى ($Z > 0$) مع أخذ الشروط الحدية المعطاة بالمعادلة (15-15) فى الاعتبار، بحيث:

$$F = \int_0^{\infty} g(Z) dZ = \frac{1}{4} K \frac{A^2}{q^3} \quad (15-16)$$

حيث K ثابت المرونة للبلورة السائلة، و $g(Z)$ كثافة طاقة المرونة للبلورة السائلة النيماتية. ولناخذ بعض القيم النموذجية على سبيل المثال:

$$F = 8 \times 10^{-2} \text{ erg/cm}^2, \quad K = 10^{-6} \text{ dyne}, \quad \frac{2\pi}{q} = 200 \text{ \AA}, \quad A = 10 \text{ \AA}$$

وهو رقم معقول تماما.

ومن هنا نرى أن هذا النموذج يفسر السبب فى أنه من الأفضل - من حيث اعتبارات الطاقة - أن يتخذ موجة البلورة السائلة النيماتية الاتجاهات الموازية للأحاديد والتواءات الخاصة بتركيب السطوح عندما تكون التضاريس ذات بعد واحد (التوجيه الاستوائى) أما إذا كانت التضاريس ذات بعدين، فإن معالجة مماثلة لما قدمناه أعلاه، سوف تؤكد لنا أفضلية التوجيه المتجانس الموحد.

وهناك أيضا أسلوب آخر يتم فيه استخدام الشبيكات الدورية المجهزة بطريقة الطباعة الضوئية بهدف الحصول على توجيه استوائى شكل للبلورات السائلة النيماتية. وقد ثبت أن لتقنية رص الجزئيات ضوئيا فوائد واضحة تفوق أسلوب الدلك (الاحتكاك) المعتاد. ومن تلك الفوائد أيضا ما يلي:

- ١- تجنب تكون الشحنات الكهروستاتيكية والشوائب وحدوث أى تلف فى الطبقات التحتية ميكانيكيا.
- ٢- إمكانية إنتاج بنية ذات موجّه محدد للبلورات السائلة فى إطار مساحة مختارة من الخلية.

تنقسم المواد المستخدمة فى رص الجزئيات ضوئيا إلى قسمين حيث يعتمد القسم الأول على استخدام بوليمرات ضوئية خطية، أما القسم الثانى فيعتمد على صبغات آزوية AzO وجزئيات صبغات أخرى مندمجة فى مادة بوليمرية رابطة أو فى أغشية نقيه حضرت بالتبخير تحت تفريغ عالٍ.

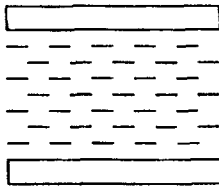
ب - التوجيه المتجانس الموحد Homeotropic

يوضح الشكل (١٥-١٤ ج). كيفية الحصول على هذا النوع من التوجيه باستخدام طبقة أحادية الجزىء لمادة خافضة للتوتر السطحى. ويتم ذلك بسحب الطبقة التحتية من المحلول ثم بلمرة أغشية السليكون العضوى مباشرة فوق الطبقة التحتية باستخدام تفريغ البلازما، وتتيح هذه الطريقة إمكانية إضافة الشوائب النشطة مباشرة إلى البلورة السائلة (مثل الليسيثين أو أحماض الكوكسى بنزويك). وقد استخدمت هذه الطريقة فى توجيه مختلف أنواع البلورات السائلة مثل النيماتية والكوليسترية والسميكتية.

وتستعمل الأشعة فوق البنفسجية أيضا لإتمام عملية التوجيه حيث يسلط ضوء غير مستقطب عموديا على العينة المحتوية على طبقة حساسة للضوء. وتميل جزئيات البلورة السائلة إلى اتخاذ اتجاه متعامد مع متجه استقطاب الضوء فيصبح الاتجاه المفضل الوحيد المتاح هو اتجاه انتشار الضوء.

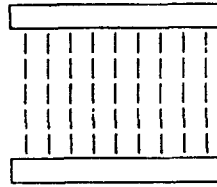
ج- أنواع أخرى من التوجيه:

يوضح الشكل (١٥-١٥) أنواعاً أخرى مختلفة من أساليب توجيه البلورات السائلة النيماتية؛ أما الشكل (١٥-١٦) فيتعلق بالبلورات الكوليستيرية والسميكتية. على أن خلق توجيه ملتوٍ لبلورة سائلة نيماتية ذات زاوية دوران أكبر من 90° من الأمور المستحيلة؛ ولذلك صار من الضروري إضافة مادة تيسر الحصول على زاوية الالتواء المطلوبة في البنية النيماتية؛ وقد وجد أن الزاويتين 180° أو 270° هما الأكثر ملاءمة للتطبيقات العملية.



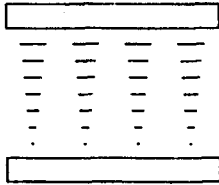
(a) Homogeneous
(Parallel)

متجانس (متوازي)



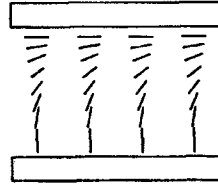
(b) Homeotropic

موجه متجانس



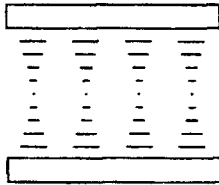
(c) Twisted

ملتوي



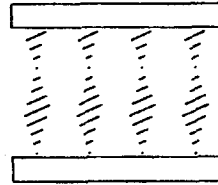
(d) Hybrid

مجهين



(e) 180° STN
(with chiral dopant)

(مع إضافة كيرالية)

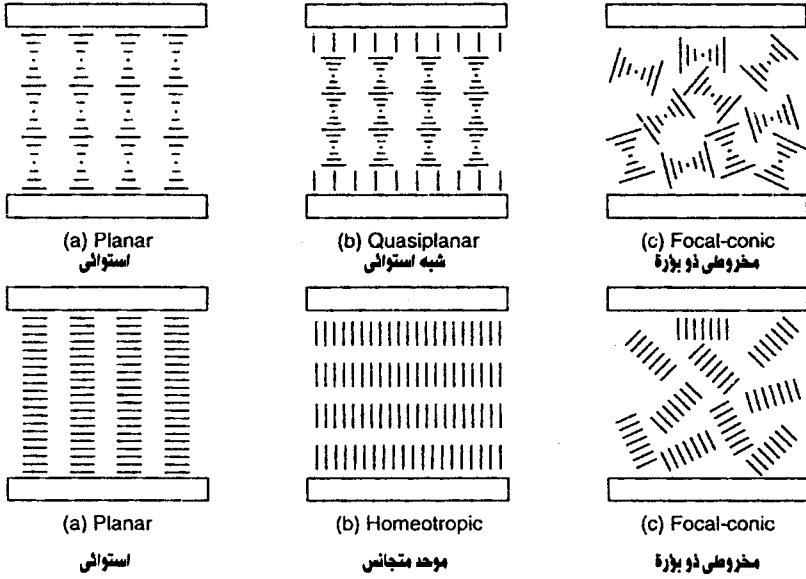


(f) 270° SBE
(with chiral dopant)

(مع إضافة كيرالية)

شكل (١٥-١٥)

أنواع مختلفة من اتجاهات البلورات السائلة النيماتية



شكل (١٥-١٦)

انماط متنوعة لاتجاهات البلورات السائلة الكوليستيرية (من a إلى c اعلى)
والسميكتية (من a إلى c اسفل)

وعندما يصبح موجّه البلورة السائلة الكوليستيرية محازيا لسطحى الخلية، وذلك من خلال معالجة محددة، فإن محور الحلزون يكون عموديا على السطحين الزجاجيين. وعندئذ يمكننا الحصول على نسيج استوائى ذى نشاط بصرى. أما إذا كانت جزيئات البلورة الكوليستيرية متعامدة على سطحى الشريحتين الزجاجيتين، فإن محور الحلزون سيوجد نفسه مضطرا لأن يكون موازيا للسطحين، وهنا يحدث ما يسمى بالنسيج شبه الاستوائى أو النسيج الشبيه «ببصمة الإصبع». وختاما، ففي الحالة العامة، حين تكون اتجاهات محور الحلزون عشوائية فى مختلف أجزاء الخلية، فإن العينة تكون عديدة البلورات أو ما اصطلح على تسميته «النسيج البؤرى المخروطى».

١٥-٥ مواد بلورية سائلة جديدة :

يجتهد الباحثون طوال الوقت لاستنباط وإنتاج بلورات سائلة جديدة تسهم فى تطوير الحاسبات الشخصية المحمولة وأجهزه التليفزيون ذات الشاشات العريضة

وخدمة مجال التليفونات (الهواتف) المحمولة ويلخص الجدول (١٥-١) أحدث ما وصلت إليه تقنية البلورات السائلة وتطبيقاتها.

جدول (١٥-١)

التطبيقات	المواد الأساسية	خاصية البلورة السائلة
رابط نشط لنبيطات البلورات السائلة المستخدمة لشاشات العرض ذات الزوايا العريضة وجهود التحكم المنخفضة . AM - LCD _s	هياكل حلقيّة ثلاثية للفلور - مع إثنين من سيكلوهكسان (c) وحلقة فنيل (P) مما يعرف «بهيكل CCP» .	لا أيزوتروبية بصرية منخفضة مواكبة للأيزوتروبية عزلية مرتفعة .
AMLCD _s ذات استهلاك منخفض للطاقة .	مزيد من ذرات الفلور في هياكل CCP وهياكل أخرى .	لا أيزوتروبية عزلية مرتفعة .
شاشات عرض سريعة الاستجابة من النوعين AM (رابط نشط) و STN (نيماتية ذات التواء فاتق) .	مركبات ذات حلقتين بها CP واحدة و CC2 حلقة سيكلوهكسان .	لزوجة منخفضة .
STN LCD _s ذات محتوى عالٍ من المعلومات للاستخدام في الحاسبات الشخصية اليدوية والمعاونات الرقمية الشخصية .	روابط مزدوجة (كما في مجموعة السلسلة في هيكل CCP	نسبة عالية بين معاملى المرونة للانحناء والاستطالة . K_{33} / K_{11}
STN - LCD سريعة الاستجابة للاستخدام فى الحاسب المحمول .	مركبات ذات حلقتين مع رابطة ثلاثية أو مركبات ذات ثلاث حلقات مثل الفنيل الثلاثى	لا أيزوتروبية بصرية عالية .
AMLCD أجهزة العرض و ذات زوايا رؤية عريضة .	مركبات CC، CP، و CCP استبدل بها الفلور .	لا أيزوتروبية عزلية سالبة .

٦-١٥ الانكسار المزدوج وتأثيره بالمجال الكهربائي Birefringence

عندما نطبق مجالاً كهربائياً على طبقات البلورات السائلة فإن ثمة نوعاً من تشوه التوزيع الجزئى الأولى للموجه بأخذ في الظهور، ويؤدى بدوره إلى تغير فى الخواص البصرية لخلية البلورات السائلة. ويقع تغير اتجاه الموجه L فى وجود مجال كهربائى تحت تأثير الأزواج العزلى الذى يتناسب مع اللاأيزوتروبية العزلية $\Delta \epsilon$ أما تأثير المجال المغناطيسى على اتجاه الموجه فيحدد بمقدار كثافة طاقة التفاعل المناظرة:

$$g_h = - \frac{\Delta \chi}{2 (LH)^2} \quad (15-16)$$

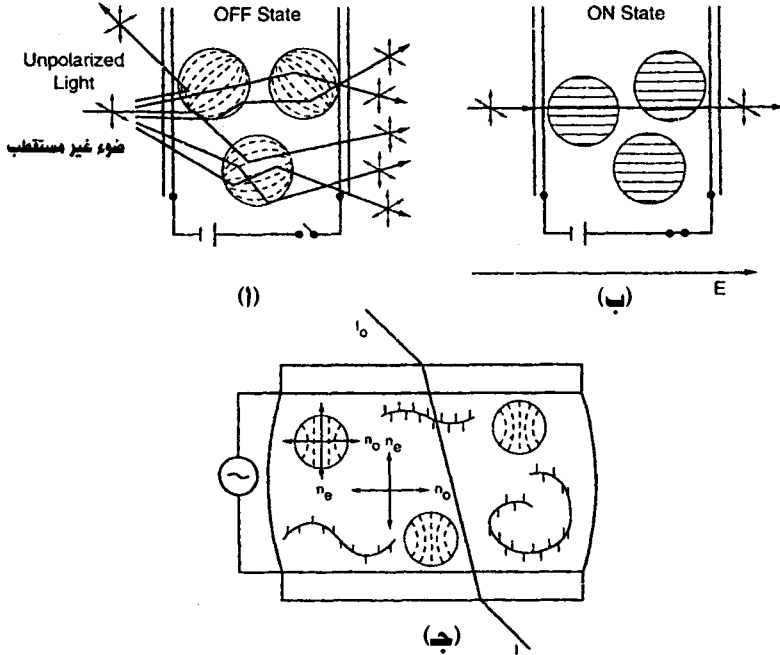
حيث $\Delta \chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$ هو مقدار اللاأيزوتروبية المغناطيسية وهو موجب الإشارة فى البلورات السائلة النيماتية.

٧-١٥ الخواص الكهروبصرية لأغشية البلورات السائلة المنتشرة داخل بوليمر (PDLC)

تجذب أغشية القطيرات النيماتية المنتشرة فى وسط بوليمرى رابط أو البلورات السائلة المنتشرة فى بوليمر «PDLC»، الكثير من الاهتمام نظراً لتمييز خواصها. وعند تحضير مثل هذا النوع من الأغشية تتوالى بعض العمليات المهمة وهى فصل الأطوار ثم التغليف الدقيق ثم تكون المستحلب.

أ- ينطوى فصل الأطوار على مزج البلورة السائلة مع مادة بوليمرية شفافة ذات طبيعة سائلة ووزن جزئى منخفض نسبياً، ثم تتم تسوية المزيج بواسطة ضوء فوق بنفسجى أو برفع درجة الحرارة أو بإضافة عامل كيميائى يحفز عملية البلمرة. وعقب التفاعل تصير البلورة السائلة أقل ذوباناً فى البوليمر، وتبدأ القطيرات الضئيلة فى التكون. وفى نهاية عملية التسوية هذه ينتج جسم مكون من مادة تحتوى على قطيرات نيماتية موزعة بداخلها (الشكل ١٥-١٧).

ويستخدم الكلوروفورم كمذيب للبلورات السائلة والبلمرات، حيث يمزج المحلول مع كرات زجاجية ذات قطر محدد يتيح الحصول على فجوة ذات سمك معلوم، ثم يوضع المحلول على طبقة تحتية حاملة من الزجاج المغطى بطبقة من مادة ITO (أى أكسيد الإنديوم والتيتانيوم) وترفع درجة الحرارة حتى $140C$. وبعد أن



شكل (١٥-١٧)

تركيب وخواص اغشية البلورات السائلة المنتشرة في بوليمر (PDLC): (١) عند غياب المجال الكهربائي يحدث تشتت للضوء غير المستقطب (ب) تكون العينة شفافة عند السقوط العمودي للضوء ووجود مجال كهربائي (ج) توسيع زاوية الرؤية باستخدام سلاسل جانبية في البلورات السائلة البولييمرية بحيث تكون المجموعات المتدلالية شبيهة بالبلورات السائلة في القطيرة

يتبخر الكلوروفورم تماما يوضع غطاء زجاجي آخر مغطى بطبقة من مادة ITO فوق المجموعة الأولى، ويمارس عليه ضغط خفيف ثم يترك الجميع ليبرد.

أما الخصائص التركيبية للغشاء فيتم التحكم فيها باختيار البلورات السائلة والبوليمر المستخدم، وباختيار تركيز مناسب للمحلول والمذيب المستخدم، وضبط معدل تبخر المذيب ودرجة حرارة الإعداد وغيرها.

١٥-٨ السلوك الكهربائي لأغشية PDLC:

يتخذ الموجة في قطيرات البلورات السائلة اتجاهات عشوائية عندما لا يكون هناك مجال كهربائي؛ ولذلك تشتت الضوء الساقط بشدة (شكل ١٥-١٧). أما إذا طبق مجال كهربائي فإن الموجات تأخذ اتجاه المجال الكهربائي بسبب الازدواج

العزلى، وعندئذ يتوافق معامل انكسار البوليمر مع معامل الانكسار الاعتيادى للبلورة السائلة؛ ويصير غشاء PDLC شفافا (الشكل ١٥-١٧ ب). فإذا لم يكن هناك مُسْتَقْبَبٌ فإن مدى نفاذ المرئيات من خلال الغشاء ليصبح محكوما بالقليل من الامتصاص والانعكاس الداخلى للزجاج أو الطبقات البلاستيكية التحتية؛ وعندئذ لا يصبح مهما أن تكون فجوة الخلية منتظمة تماما. كما لا تكون هناك ضرورة للطبقة الموجهة.

ومن المؤكد أن حالة الشفافية التامة، فى وجود مجال كهربائى، هى تلك التى تتحقق عندما يسقط الضوء عموديا فقط على الخلية؛ لأن سقوط الضوء بزواوية ما، يجعل عدم التوافق بين معاملى انكسار قطيرات البلورات السائلة والبوليمر، سببا فى التشتت الملحوظ للضوء. ويزداد هذا التشتت كلما زادت زاوية سقوط الضوء.

ومن الممكن جعل زاوية الرؤية أعرض، إذا لجأنا إلى استعمال بلورات سائلة بوليمرية ذات سلسلة جانبية تحتوى على مجموعات كيميائية لها نفس معامل انكسار البلورة السائلة ذات الوزن الجزيئى المنخفض فى القطيرات النيماتية (الشكل ١٥-١٧ ج). وفى حالة الشفافية فإن معاملى انكسار المجموعات البلورات السائلة فى السلسلة الجانبية وقطيرات البلورة السائلة تتوافق فى جميع الاتجاهات. أما فى حالة الإعتماد - التى تنشأ نتيجة انعدام الانتظام فى البلورة السائلة بالقطيرات - فإن حالة التشتت هى التى تصبح سائدة.

ولحساب الجهد الكهربائى U_{th} اللازم لتغيير وضع الموجة فى القطيرات والذى من شأنه إحداث تغيير فى مقدار النفاذية، نطبق المعادلة التالية:

$$U_{th} = \frac{d}{3a} \left(\frac{\rho_p}{\rho_{LC}} + 2 \right) \sqrt{K (\ell^2 - 1) / \Delta \epsilon} \quad (15-17)$$

حيث d هو سمك الطبقة، $\ell = a/b$ ، a ، b هما محورا القطيرة التى على شكل مجسم قطع ناقص، K هو معامل المرونة المتوسط. ρ_{LC} ، ρ_p هما مقاومتا البوليمر والبلورة السائلة النوعيتان، على الترتيب.

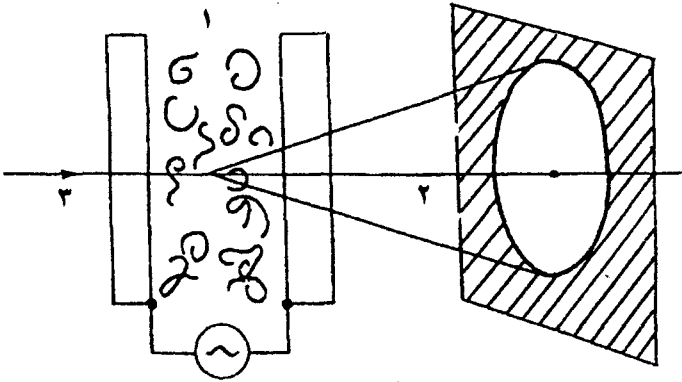
ويلاحظ أن المقدار $\frac{d}{3a} \left(\frac{\rho_p}{\rho_{LC}} + 2 \right)$ هو الذى يعبر عن الفرق بين المجال المطبق على الخلية وقيمتها الفعالة المؤثرة على القطيرة. وتعتمد قيمة هذا المقدار على المقاومة

النوعية لكل من البوليمر ρ_p والقطيرة ρ_{LC} وكذلك على تردد المجال وثابت العزل لكل من البلورة السائلة والبوليمر عند الترددات المرتفعة .

ويمكن لأغشية PDLC أن تنافس تطبيقات المواد النيماتية التقليدية في مجال الخواص الكهروبصرية وذلك من حيث سهولة إنتاجها ولكونها لا تحتاج إلى مُستَقْب، ولقدرتها على تحمل الاهتزازات والضغط دون حدوث تشوهات .

١٥-٩ استخدام البلورات السائلة في أجهزة العرض:

لقد بدأ الاهتمام باستخدام البلورات السائلة كمكون مهم في أجهزة العرض منذ نهاية ستينيات القرن العشرين . ثم ازداد الاهتمام بها عندما اكتشف أثر « التشتت الديناميكي » في البلورات السائلة ذات اللاأيزوتروبية العزلية السالبة (شكل ١٥-١٨)، حيث يتشتت الضوء بشدة عندما تزيد شدة المجال عن قيمة مشرفية معينة . وتزامن مع هذا اكتشاف ظاهرتين بصريتين في البلورات السائلة فيما له صلة بتطبيقاتها في أجهزة العرض . وقد أطلق على أولاهما ظاهرة «ضيف-مضيف» وهي التي تتجلى في مخاليط البلورات السائلة ذات الصبغات ثنائية اللون . أما الظاهرة الثانية فهي التحول بين الطورين النيماتى والسميكتى فى وجود مجال كهربائى .



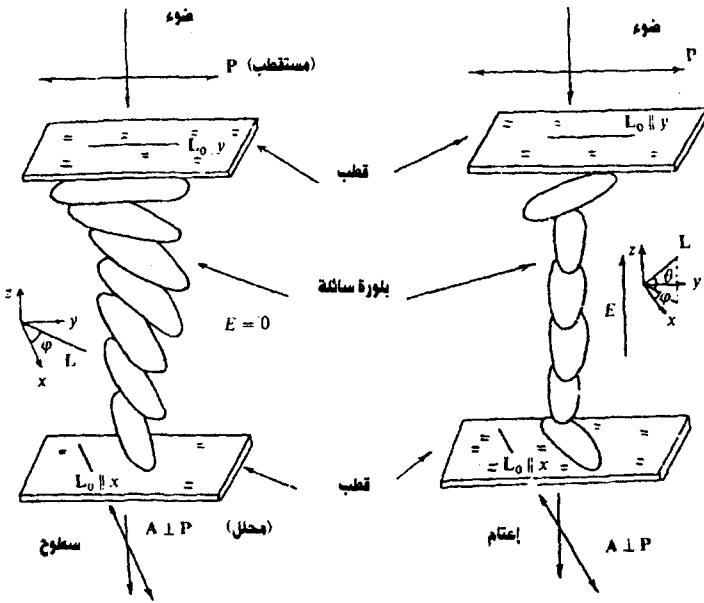
شكل (١٥-١٨)

التشتت الديناميكي للضوء.

١- خلية التشتت الديناميكي. ٢- ضوء مشتت. ٣- ضوء ساقط.

وتتلخص ظاهرة «ضيف - مضيف» في أن البلورات السائلة حين تتعرض - وهي تقوم بدور «المضيف» - لتأثير مجال كهربائي، فإن جزيئات الصبغة المنتشرة فيها - وهي تقوم بدور «المضيف»- ستقوم بتسهيل حدوث الظاهرة حيث تتجه جزيئات الصبغة مع جزيئات البلورة السائلة في اتجاه موحد.

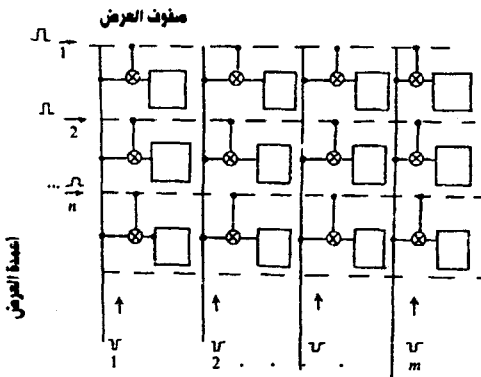
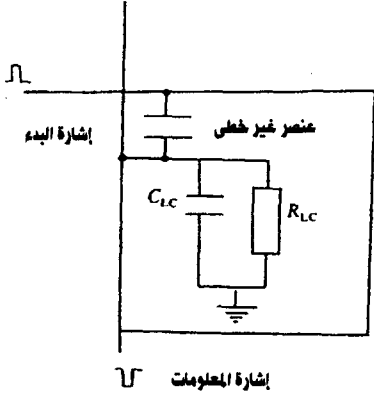
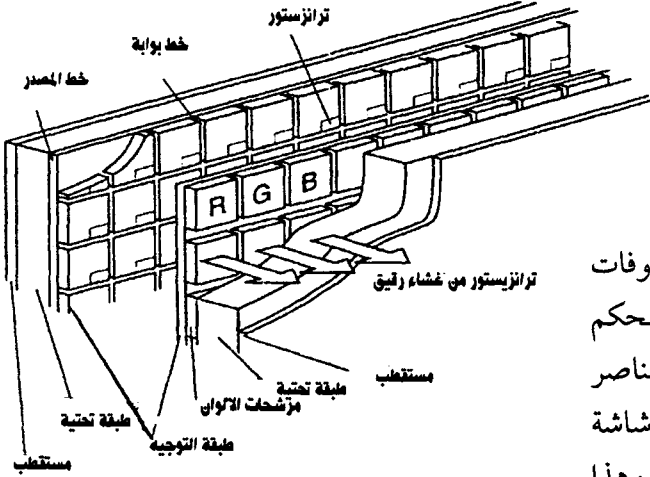
وقد شاع استعمال البلورات السائلة بشكل واضح كشاشات عرض بعد اكتشاف ظاهرة الالتواء Twist Effect التي تجلت في معظم البلورات السائلة؛ ويلخص الشكل (١٥-١٩) هذه الظاهرة.



شكل (١٥-١٩) ظاهرة الالتواء

ومن التطبيقات الشائعة لهذه الوسائل ما هو متبع في ساعات المعصم، والآلات الحاسبة والألعاب الإلكترونية وشاشات التليفون المحمول وآلات التصوير الفوتوغرافي والفيديو وكثير من الأجهزة العلمية والطبية وأجهزة القياس الخاصة بالسيارات ووسائل الانتقال المتنوعة وغيرها.

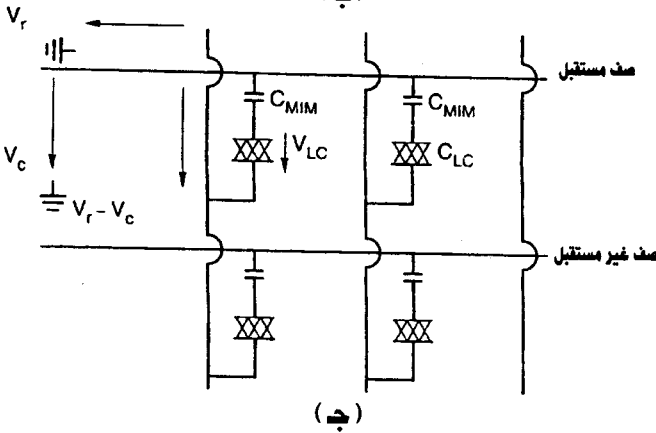
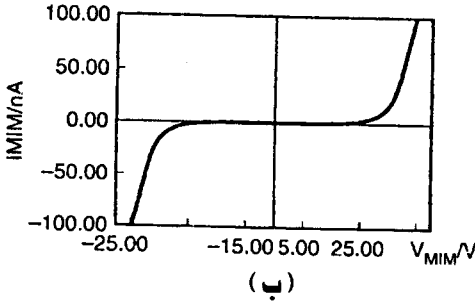
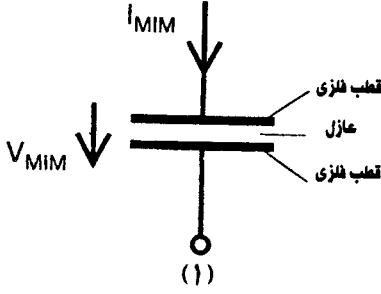
١٥-٩-١ شاشات عرض البلورات السائلة ذات المصفوفات الفعالة AMLCD «Active Matrix Liquid Crystal Display»



شكل (١٥-٢٠)

يتلخص مبدأ المصفوفات الفعالة (النشطة) في التحكم المنفرد لكل عنصر من عناصر الصورة المعروضة على شاشة البلورات السائلة. وهذا العنصر Pixel (مشتق من كلمتي صورة Picture وعنصر element) ويتم التحكم بواسطة عنصر غير خطي متصل به كما في الشكل (١٥-٢٠) حيث ترى بنية ذات طرفين أو ثلاثة. أما ذات الطرفين فهي إما ثنائيات Diodes صنعت من أغشية رقيقة Thin Film ويرمز لها عادة اختصاراً بالحروف TFD. وإما هي بنية (MIM) أو فلز -عازل- فلز وسنبداً في التعرف على الأخيرة.

شاشة عرض بلورات سائلة ذات مصفوفات فعالة تستخدم ترازستور الاغشية الرقيقة كعنصر غير خطي



شكل (١٥-٢١)

مداخل شاشات عرض البلورات السائلة

(١) عنصر MIM، غير الخطي.

(ب) منحنى التيار I_{MIM} مع الجهد V_{MIM} للعنصر MIM.

(ج) مصفوفة MIM للدخول إلى عناصر الصورة في شاشة عرض من

البلورات السائلة: V_r جهد الصفوف، V_c إشارة معلومات

الاعمدة. الخطوط الأفقية متصلة بأحد لوحى MIM وتتصل

الخطوط الرأسية السميكة باللوح الآخر.

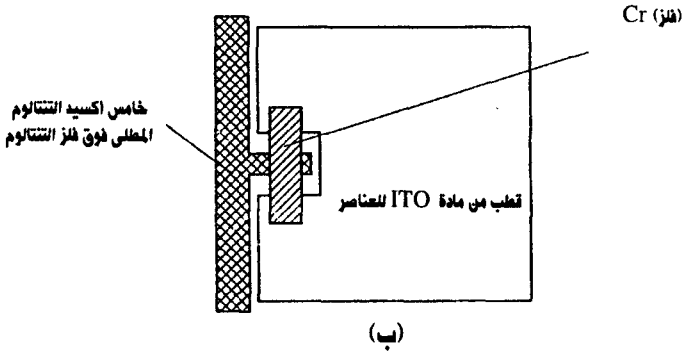
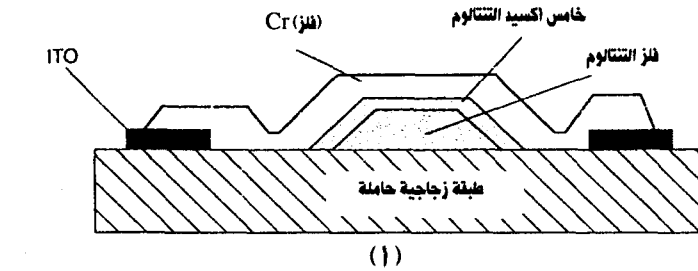
تتكون العناصر MIM من طبقات متعاقبة من فلز ثم مادة عازلة ثم فلز وهي بهذا تشبه المكثف الكهربائى (الشكل ١٥-١). أما المادة العازلة (٢١). فهي تحتوى على مراكز لاقتناص الإلكترونات، حتى إذا ما زاد الجهد المطبق على العنصر MIM عن قيمة مشرفية معينة V_{th} فإن المجال الكهربائى يصبح قادرا على تحرير تلك الإلكترونات فيمر تيار مقداره I_{MIM} متناميا بشكل أسى مع فرق الجهد. ويتميز هذا التأثير بأنه متماثل؛ لأن كلا من التيار الموجب والتيار السالب يعتمدان على الجهد المطبق بنفس الأسلوب (الشكل ١٥-٢١).

ويمثل هذا التماثل أهمية خاصة حيث يصبح من الممكن تغيير إشارة الجهد المطبق على عناصر البلورة السائلة والاحتفاظ بجهد صفري في المتوسط وذلك تجنباً لتحلل الكهروكيميائي الذي قد يحدث للبلورات السائلة، أما إذا لم يصل الجهد إلى القيمة V_{th} فإن حاجز الجهد عند السطح البيني «فلز - عازل» سيمنع ظهور أى تيار كهربائي. وعند القيم الكبيرة للمجال تقوم الإلكترونات بالحركة النفقية خلال حاجز الجهد مما يرفع من قيمة التيار (ظاهرة پول - فرينكل).

تتولى نبيطات MIM عملية شحن المكثف C_{LC} بالتوافق مع أقطاب الجهد المستخدم، كما فى الشكل (١٥-٢١ ج). ويتم التحكم فى عملية الشحن بواسطة جهد الصفوف V_r وجهد الأعمدة V_c حتى ينشأ الجهد V_{LC} عبر البلورة السائلة:

$$V_{LC} = V_r - V_c - V_{MIM}$$

وتجدر الملاحظة هنا بأن من أهم مميزات نبيطات MIM، سهولة التصنيع (شكل ١٥-٢٢) حيث:



شكل (١٥-٢٢) نبيطة MIM
(١) مقطع مستعرض (ب) منظر من أعلى

١- يُرش فلز التتالوم (Ta) على شريحة زجاجية سمكها نحو 0.3 ميكرون ثم تُشكل لعمل مسارات التجميع للأعمدة والصفوف للطبقة الأولى لنيطة MIM.

٢- يؤكسد غشاء التتالوم ليكون طبقة من خامس أكسيد التتالوم سمكها 0.06 ميكرون ويتم هذا بتطبيق جهد كهربائي على الدائرة أثناء غمرها في محلول تركيزه 0.01% من حامض الليمونيك.

٣- ترسب طبقة من أكسيد الإنديوم والقصدير (ITO) وتشكل بحيث لا يحدث تلامس مع أعمدة التتالوم.

٤- يستخدم فلز الكروم لعمل اتصال بين عناصر ITO وأعمدة Ta/Ta_2O_2 .

٥- تستكمل خلية البلورات السائلة بما في ذلك الصفوف . ويمكننا زحزحة الجهد المشرفى V_{th} لنيطة MIM إلى القيمة المطلوبة بتغيير سمك طبقة خامس أكسيد التتالوم.

أما ثنائيات الأغشية الرقيقة TFD فيمكن صناعتها على صورة نبيطات ذات طرفين ومنها:

١ - ثنائيات شوتكى المكونه من سليكون أمورفى ($\alpha-Si$) وهى وصلات بسيطة بين شبه موصل نقى ($\alpha-Si$) وفلز هو الكروم، ولهذه الوصلات جهد انهيار عكسى مما يعنى أن لها سلوكا شبيها بسلوك نبيطات MIM (الشكل ١٥-٢١ب) ومقدار الجهد المشرفى بها نحو 15 V.

٢- ثنائيات مكونه من شبه موصل موجب P وشبه موصل سالب وبينها عازل I أو (PIN). وتستعمل مثل هذه الثنائيات عادة فى الخلايا الشمسية. والمشكلة فيها هى كيفية جعل التيار العكسى ضئيلا. على أن ثنائيات PIN تتيح نسبة جيدة جدا بين التوصيل فى الحالة ON والتوصيل فى الحالة OFF، تصل إلى ثمانى رتب فى المقدار (10^8).

أسئلة على الفصل الخامس عشر

- ١- ما هو الفرق بين تركيب البلورات السائلة النيماتية والسميكتية؟ وما هو الفرق بين البلورات الليوتروبية والثرموتروبية؟
- ٢- اذكر ما تعرفه عن:
 - أ- الثنائية اللونية.
 - ب- اللزوجة المرنة.
 - ج- الانكسار المزدوج في البلورات السائلة.
- ٣- اشرح باختصار كيفية استخدام البلورات السائلة في:
 - أ- أجهزة العرض.
 - ب - في الألواح متغيرة الشفافية.



تذييل (١)

APPENDIX 1

بعض الثوابت الطبيعية Physical constants

1.602×10^{-15} coulomb	= e charge on electron	شحنة الإلكترون
9.109×10^{-31} kg	= m mass of electron	كتلة الإلكترون
1.675×10^{-27} kg	= mass of neutron	كتلة النيوترون
2.998×10^8 m/sec	= c Velocity of light	سرعة الضوء
6.626×10^{-34} joules sec	= h Planck's constant	ثابت بلانك
1.381×10^{-23} joules/deg k	= k Boltzmann's constant	ثابت بولتزمان
6.023×10^{26} per kg mol	= N Avogadro's number	عدد افوجادرو

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ joule}$$

$$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ joule}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ joule}$$

تذييل (٢)

APPENDIX 2

Monochromatic radiation الأشعة وحيدة الموجة

تستخدم الأشعة المميزة كأشعة وحيدة الموجة في تجارب الحيود حيث إنها بجانب كونها وحيدة الموجة فهي أيضا مرتفعة (كبيرة) الشدة وهى بخلاف الأشعة البيضاء white radiation هي أشعة غير مستقطبة وأحد الخواص النافعة للأشعة المميزة هي أن النسبة بين شدة الأشعة k_{α_1} ، k_{α_2} هي حوالى 1:2 وهذه العلاقة تستخدم في حساب طول الموجه الموزونة (weighted) لأشعة k_{α} وذلك عندما يكون من الصعب الفصل بين الخطوط k_{α_1} و k_{α_2} .

ويكون طول الموجة المتوسط يعطى بالمعادلة :

$$\lambda_{(k_{\alpha})} = \left[2\lambda_{(k_{\alpha_1})} + \lambda_{(k_{\alpha_2})} \right] / 3$$

وخطوط الأشعة السينية المميزة للنحاس والموليبدنوم هي فقط التي تكون شدتها كافية للاستخدام في تجارب الحيود من البلورات؛ لذلك فإن استخدام المصادر التقليدية للأشعة السينية يكون محدودا بقيم معينة لأطوال الأمواج ولكن الأشعة السينية مثلها مثل كل الأشعة الكهرومغناطيسية يمكن أيضا أن تولد بواسطة مصادر تسمى وسائل الإشعاع السينكروتروني Synchrotron Radiation وفي هذه الأجهزة تعجل الإلكترونات أو البوزيترونات بسرعات في المدى النسبي relativistic velocities على امتداد مدارات لها أنصاف أقطار طويلة تصل إلى عدة أمتار أو عدة مئات من الأمتار والأشعة السينية المولدة بهذه الطريقة تكون أفضل من تلك المولدة بالمصادر التقليدية فهي لا تعاني من التحديد بقيم معينة لأطوال الأمواج.

كما أن أهم خواص الإشعاع السينكروتروني هو الشدة العالية وقوة التفريق العلى higher resolution؛ ولذلك تسمح بأن تكون عينات البلورات الأحادية المستخدمة في حدود μm^3 .

تذييل (٣)

APPENDIX 3

جهاز توازي الأشعة Collimator

يقوم هذا الجهاز بتحديد شعاع ضيق أسطواني من الأشعة السينية بحيث يكون متوازيا بقدر الإمكان، ويوضح الشكل مثل هذا الجهاز فهو يتكون من أسطوانة لها فتحتان تحددان الشعاع وفتحة ثالثة لا تؤثر على حجم الشعاع المحدد بالفتحتين الآخرين ولكنها تلاشى الأشعة المشتتة بواسطة الفتحات المحددة للشعاع.

هذه الفتحات تكون عادة مستديرة مع أنه يمكن استخدام الفتحات المستطيلة (slits) وعندئذ يكون الشعاع مستطيل أو مربع الشكل، ومثل هذه الأجهزة تستخدم عادة مع مرشحات للأشعة وهي لا تعطينا أشعة متوازية تماما ولكنها تعطينا أشعة إما متفرقة أو متجمعة كما فى الشكل بجانب الأشعة المتوازية وتكون النهاية العظمى لزاوية التفريق γ يمكن حسابها كالاتى:

$$\tan \gamma/2 = \frac{d/2}{l/2} = d/l$$

وحيث إنها تكون زاوية صغيرة جدا فإن :

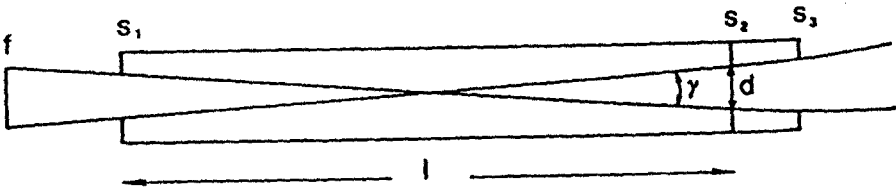
$$\tan \gamma/2 = \sin \gamma/2 = \gamma/2 = d/l$$

radians

$$\therefore \gamma = 2(d/l)$$

بالتعويض عن قيم d , l بقيم معقولة 50 ، 0.5 mm مثلا نحصل على:

$$\gamma = 2 \times 0.5/50 = 2 \times 10^{-2} \text{ radians}$$



تذييل (٤)

APPENDIX 4

تعيين إحداثيات ميلر للنظام ثلاثي الميل Indexing of triclinic substances

تفسير شكل الحيود للمواد ذات النظام ثلاثي الميل يتطلب تعيين عدد ستة ثوابت للوحدة البنائية؛ ولهذا يبدو ذلك في غاية الصعوبة إلا أنه يوجد عامل يجعل هذه المهمة أبسط من نظام المحاور المتعامدة orthorhombic system؛ ذلك لأنه في حالة النظام الأخير يكون المطلوب تعيين ثلاثة محاور معينة إلا أنه في حالة النظام ثلاثي الميل تكون هذه المحاور لدرجة كبيرة عشوائية arbitrary، وبذلك تكون هناك فرصة أكبر لمعرفة أحد المجموعات الممكنة possible set وهذا هو أساس الطريقة التي وضعها إيتو Ito سنة ١٩٤٩ فقد اقترح اختيار ثلاثة خطوط تكون قيمة زوايا براج لها صغيرة مثل 100، 010، 001 ثم القيام بتعيين إحداثيات ميلر لأزواج من الخطوط مثل 110، 110 بدلالة الثلاثة انعكاسات الأولى وباستخدام الخطوط الثلاثة وعدد ثلاثة مجموعات من الأزواج يمكننا إيجاد الأبعاد الست للشبيكة البلورية وبذلك يمكن تعيين إحداثيات ميلر لكل الخطوط في شكل الحيود.

هذا، وقد اقترح إيتو أنه يمكن معاملة أي شكل للحيود من مسحوق بهذه الطريقة وأن أي تمائل أكبر (أعلى) من النظام ثلاثي الميل سيظهر في العلاقات بين أبعاد الوحدة البنائية التي ستعين، وقد وصف إيتو طريقته على أنها تعتمد على

$$\sin^2 \theta_{hkl} = h^2A + k^2B + l^2C + klD + lhE + hkF \quad \text{المعادلة:}$$

حيث تكون A، B، C، D، E، F هي ستة ثوابت تعتمد على إحداثيات الوحدة البنائية الست.

فإذا اختير خطان على أنهما 100، 010 فإن الخطين اللذين لهما إحداثيات 110، 110 لا بد أن تكون قيم $\sin^2 \theta$ لهما بحيث يكون متوسطهما مساويا لمجموع $\sin^2 \theta_{100} + \sin^2 \theta_{010}$ وهذا هو الشرط الأساسي لتطبيق هذه الطريقة والخطوات يمكن شرحها في المثال العملي التالي :

الجدول التالي يحتوى على الخمسة عشر خطأ الأولى لعينة على شكل مسحوق والقيم الموضحة هي قيم $\sin^2 \theta$ لهذه الخطوط :

a 0.0100	f 0.0310	n 0.0425
b 0.0165	g 0.0338	o 0.0437
c 0.0195	i 0.0384	q 0.0469
d 0.0223	j 0.0399	q 0.0500
e 0.0262	m 0.0420	r 0.0606

نبدأ باختيار a ، b على أنهما 100 ، 010 ، وبذلك يكون مجموع $\sin^2 \theta_{100} + \sin^2 \theta_{010}$ هو 0.0265 ويجب أن نبحت بعد ذلك عن قيم أخرى للمقدار $\sin^2 \theta$ لها المجموع 0.0530 ونجد أنه يوجد زوجان آخران هما c ، g ، (0.0533) ، وكذلك d ، f (0.0583) .

وحيث إن الطريقة تبدأ بحساب الخطوط a ، b ، c ، g فسنفترض أن الخط d هو 001 ، وبعد ذلك يجب أن نبحت عن أزواج من الخطوط لها المجموع $2(0.0100+0.0223) = 0.646$ وكذلك $2(0.0165+0.0223) = 0.776$ وأزواج الخطوط التي تحقق هذا الشرط هي e ، i (0.0646) ، وكذلك f ، p (0.0779) وهكذا .

وهكذا إذا كانت هذه النتائج صحيحة فإننا سنكون قد عرفنا إحداثيات ميلر للخطوط التسعة الآتية : a ، b ، c ، d ، e ، f ، g ، i ، p ، وكذلك أمكننا تعيين قيم الثوابت الستة كالآتي :

$$\begin{aligned} A = 0.0100 & \quad D = \frac{1}{2} (\sin^2 \theta_p - \sin^2 \theta_f) = 0.0080 \\ B = 0.0165 & \quad E = \frac{1}{2} (\sin^2 \theta_i - \sin^2 \theta_e) = 0.0061 \\ C = 0.0223 & \quad F = \frac{1}{2} (\sin^2 \theta_g - \sin^2 \theta_c) = 0.0072 \end{aligned}$$

وهذه القيم يجب أن تختبر على الخطوط الباقية والإحداثيات التالية أمكن الوصول إليها بطريقة التجربة والخطأ (الخط $1\bar{1}0$ أعطيت له قيمة للمقدار $\sin^2 \theta$ أقل من تلك المعطاة للخط 110 ، وذلك لأن الزاوية γ زاوية منفرجة) .

قيم $\sin^2 \theta$		الإحداثيات / h k l	الخط
المشاهدة عمليا	المحسوبة		
0.0100	0.0100	1 0 0	a
0.0165	0.0165	0 1 0	b
0.0195	0.0193	1 $\bar{1}$ 0	c
0.0223	0.0223	0 0 $\bar{1}$	d
0.0262	0.0262	1 0 $\bar{1}$	e
0.0310	0.0308	0 1 $\bar{1}$	f
0.0338	0.0337	1 1 0	g
0.0384	0.0384	1 0 1	i
0.0399	{ 0.0397 0.0400	{ 1 $\bar{1}$ 1 2 0 0	j
0.0420	0.0419	1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	m
0.0425	0.0421	$\bar{2}$ $\bar{1}$ 0	n
0.0437	0.0435	$\bar{1}$ 1 1	o
0.0469	0.0468	0 1 $\bar{1}$	p
0.0500	0.0501	2 0 $\bar{1}$	q
0.0606	0.0602	2 $\bar{1}$ $\bar{1}$	r

وهذا الجدول يعطينا القيم الآتية لأبعاد الوحدة البنائية . .

$$a = 8.10 , b = 6.33 , c = 5.34 \text{ \AA} ;$$

$$\alpha = 99^\circ 17' , \beta = 98^\circ 57' , \gamma = 104^\circ 18'$$

وهذه المادة هي مادة سداسي ميثيل البنزين حيث تكون أبعاد الوحدة البنائية

$$a = 8.92 , b = 8.86 , c = 5.30 \text{ \AA} ; \quad \text{المعتادة:}$$

$$\alpha = 44^\circ 27' , \beta = 116^\circ 43' , \gamma = 119^\circ 34'$$

والعلاقة بين المحاور الأخيرة والمحاور السابقة تعطى بالصفوفة :

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}$$

تذييل (٥)

APPENDIX 5

مراكز الألوان Colour Centers

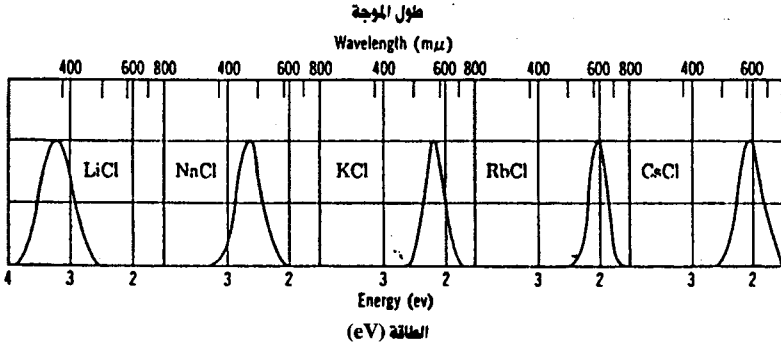
تكون بلورات الهاليدات القلوية النقية شفافة خلال المنطقة المرئية من الطيف حتى عند درجات الحرارة العالية حيث يزيد تركيز الفراغات في الشبيكة البلورية التي تكون في حالة اتزان، وفي الاستطاعة إكساب البلورات اللون بطرق مختلفة فمن الممكن أن تكتسب اللون بإدخال بعض الشوائب الكيميائية المناسبة مثل أيونات العناصر الانتقالية transition elements أى الأيونات التي تكون أملاحها ملونة طبيعيا فربما تكتسب اللون لبلورات الهاليدات القلوية .

وقد كان معروفا أيضا أنه يمكن إكساب اللون للبلورات بإدخال زيادة من الأيونات الموجبة الشحنة (الكاتيونات cations) وذلك عن طريق التسخين للبلورات في بخار من الأيونات القلوية ثم تبريدها تبريدا فجائيا فعندما تسخن بلورات كلوريد الصوديوم في وجود بخار من الصوديوم فإن البلورات تكتسب لونا أصفر، كذلك بلورات كلوريد البوتاسيوم التي تتعرض للتسخين في وجود بخار البوتاسيوم تكتسب لونا أحمر أرجوانيا (magenta) وفي الإمكان أيضا إكساب البلورات ألوانا بطرق أخرى مثل تعريضها للأشعة السينية أو أشعة جاما أو قذفها بالإلكترونات أو النيوترونات، كذلك باستخدام التحليل الكهربى electrolysis .

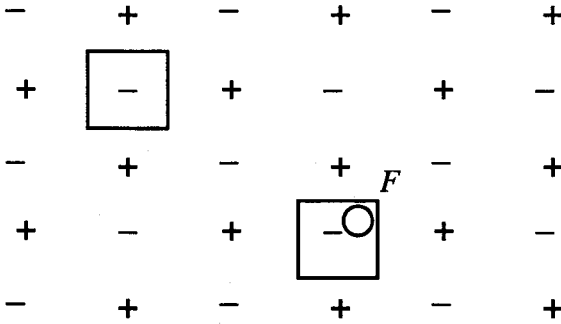
وعندما تكون البلورات ملونة توصف بأنها تحتوى على مراكز ألوان .

فمراكز الألوان إذن ما هي إلا عيوب في الشبيكة البلورية تمتص الضوء وأبسط أنواع مراكز الألوان هي ما يسمى بمراكز F (F center) حيث إن F مشتقة من كلمة Farbe وهي تعنى اللون باللغة الألمانية ومراكز F تحدث غالبا بالتسخين في وجود أبخرة قلوية أو بالتعريض لأشعة X (يوضح الشكل (١) أشرطة الامتصاص المصاحبة لمراكز F (F band) في بعض الهاليدات القلوية) كما يوضح الجدول طاقة نطاقات الامتصاص F لبعض الهاليدات القلوية .

Li Cl	3.1	Cs cl	2.0	K Br	2.0
Na Cl	2.7	Li Br	2.7	Li F	5.0
K Cl	2.2	Na Br	2.0	Na F	3.6
Rb Cl	2.0	Rb Br	1.8	K F	2.7



(١) شكل



(٢) شكل

F centers F مراكز

حيث إنه من المعتقد أن الذرات الزائدة في بلورات الهاليدات القلوية تتمركز في المواقع الطبيعية للأيونات القلوية، فإن ذلك لابد أن يؤدي إلى نشأة أماكن خالية في مواقع الأيونات السالبة.

ووجود مكان خال في شبيكة دورية يكون له تأثير كهروستاتيكي مماثل لوجود شحنة موجبة، الأمر الذي يجعل الإلكترون الذي يتحرك حول مكان خال لشحنة سالبة يشبه ذرة أيديروجين .

ونحن نتعرف على مركز F بإلكترون منجذب لمكان خال لأيون سالب (شكل ٢) والإلكترون يمكن أن يكون مصدره هو تأين ذرة قلووية عند دخولها إلى الشبيكة، وهذا النموذج وضعه بوير Boer ويوجد عدد من الحقائق تؤيد هذا التعريف بالمراكز F من بينها :

أ - أن نطاق الامتصاص F مميز للبلورة وليس للمعدن الموجود في الأبخرة، أى أن نطاق الامتصاص (شريط الامتصاص) فى كلوريد البوتاسيوم هو نفس الشريط إذا كانت البلورة تعرضت للتسخين فى بخار البوتاسيوم أو الصوديوم .

ب- بإجراء تحليل كيماوى وجد أن البلورات التى اكتسبت ألوانا تحتوى على ذرات زائدة من ذرات المعدن القلووية، وهذه الزيادة تتراوح عادة بين 10^{16} إلى 10^{19} لكل سم^٣. وقد وجد أيضا أن قيمة التكامل لشريط الامتصاص F تكون كيميا مساوية لتلك القيمة المتوقعة نظريا على أساس معرفة الكمية الزائدة من المعدن القلوى .

ج- أن البلورات الملونة تكون أقل كثافة من تلك غير الملونة، وهذا يتفق مع التصور البدائى أن إدخال الأماكن الخالية يجب أن يقلل من الكثافة وهذا التوافق مقبول ولكنه ليس حاسما تماما conclusive

د - أن البلورات التى تحتوى على مراكز F يمكن أن تفقد لونها بتعريضها لضوء يمتص فى الشرائط F والتعريض لأى جزء فى الشريط يمحو كل الشريط وهو يبرهن أن مراكز F فى أى بلورة تكون كلها متشابهة .

هـ- القابلية المغناطيسية الموجبة لمراكز F تكون نتيجة لمساهمة الحركة المغزلية للإلكترون واحد .

تذييل (٦)

APPENDIX 6

الإشعاع السينكروتروني

Synchrotron Radiation

يستخدم الإشعاع السينكروتروني على نطاق واسع في علم البلورات الحديث، وفيما يلي نظرة عامة مختصرة عن هذه الأشعة وخواصها.

إذا تحركت دقيقة مشحونة (إلكترون أو بوزيترون أو بروتون) بسرعة v في مجال مغناطيسي له مجال مغناطيسي تأثيري B في الاتجاه العمودي على المتجه B عندئذ تؤثر قوة على هذه الدقيقة قيمتها $F = \frac{q}{c} (v \times B)$.

حيث q هي الشحنة للدقيقة بوحدات جاوس، c سرعة الضوء، ويكون اتجاه القوة F عموديا على كل من B ، v وهذه القوة تولد عجلة جذب مركزية تجعل الدقيقة تتحرك على امتداد المحيط في مستوى عمودي على المتجه B .

وحسب قواعد الكهرومغناطيسية فإن الشحنة التي تتحرك على محيط يجب أن تشع طاقة كهرومغناطيسية على حساب طاقة الحركة المخزونة؛ ونتيجة لذلك يكون نصف قطر المسار (المدار) Trajectory هو :

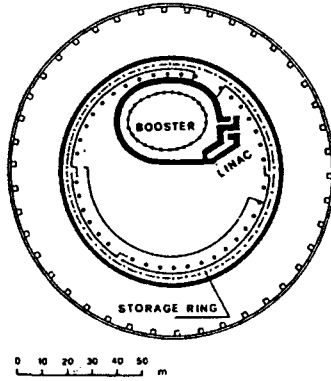
$$r = \frac{M v c}{q B}$$

حيث M هي كتلة الدقيقة.

وبذلك تقل السرعة v للدقيقة، وتصبح حركة الدقيقة في المجال المغناطيسي تكون حلزونا مستويا يتقارب ليتجمع عند مركز المحيط.

وإذا زودت الدقيقة المشحونة بطاقة أثناء حركتها في المجال المغناطيسي، فإنه يمكن لها أن تعوض طاقة حركتها المفقودة في الإشعاع الكهرومغناطيسي، وذلك يجعل الدقيقة مجبرة على أن تبقى في مسار (trajectory) دائري، وفي مثل هذه الحالة تكون الدقيقة المشحونة التي تُعجّل باستمرار بعجلة في المدى النسبي (relativistic) التي تتحرك في مجال مغناطيسي منتظم دائما مصدرا لأشعة

كهرومغناطيسية تسمى أشعة سينكروترونية، والمعنى العريض لهذه التسمية سينكروترون هي المعجل الرنيني الدائري للدقائق المشحونة سواء الخفيف منها مثل الإلكترونات والبوزيترونات أو الثقيل منها مثل البروتونات والأيونات (شكل ١).



شكل (١)

شكل توضيحي لطريقة تعجيل الإلكترونات في المعجل linac (lineal accelerator) ثم بعد ذلك في المضخم Booster (لاحظ مقياس الرسم)

وطاقة الأشعة الكهرومغناطيسية التي تشع من دقيقة مشحونة متحركة في مدار دائري تعطى بالمعادلة:

$$P = \frac{2 e^2 c E^4}{3 R^2 (m_0 c^2)^4} = \frac{2 e^2 c \gamma^4}{3 R^2}$$

حيث p هي الطاقة المشعة في وحدة الزمن، e وهي شحنة الدقيقة، c سرعة الضوء، E هي طاقة الدقيقة، m_0 هي كتلتها في حالة السكون، R نصف قطر انحناء المسار (المدار)، وهذه المعادلة توضح السبب في أن الطاقة المشعة من الدقائق الثقيلة مثل البروتونات تكون منخفضة جدا والكمية γ وهي النسبة بين الطاقة الكلية والطاقة الساكنة تكون ذات أهمية؛ لأن العلاقة بينها وبين زاوية مخروط الأشعة تكون بالتقريب.

$$\Delta \psi \approx \frac{1}{\gamma}$$

حيث $\Delta \psi$ هي زاوية الإشعاع بالتقدير الدائري.

وتكون الطاقة الكلية المنبعثة بواسطة الحلقة هي حاصل ضرب الطاقة المنبعثة من

دقيقة أثناء دورة واحدة في عدد الدقائق ومقسوما على زمن الدورة الكاملة ويمكن إثبات أن الطاقة الكلية هي :

$$P_{\text{tot}} = 26.6 E^3 B_i$$

حيث تقاس طاقة الجزيئات بوحدات GeV والمجال المغناطيسي B بوحدات التسلا، والتيار i بالأمبير والطاقة تعطى بوحدات kW؛ وبذلك نرى أن الطاقة تصبح متناسبة طرديا مع التيار في حلقة التخزين storage ring والخاصية الهامة للإشعاعات المولدة بواسطة المغناطيسيات المنحنية هو أن التوزيع الطيفي يكون متسع حيث يمكن توصيفه كميا بدلالة الفيض (Flux) الطيفي N وهو عدد الفوتونات التي تشع في وحدة الزمن في عرض شريطي قيمته $\Delta\lambda/\lambda$ في زاوية $d\theta$ ويعطى بالمعادلة :

$$N(h\nu) = 1.256 \times 10^7 \gamma G_i(y) \text{ photons s}^{-1} \text{ m rad}^{-1} \text{ mA}^{-1}$$

(0.1% band width)

حيث يكون المعامل $G_i(y)$ هو دالة تعتمد على الطاقة ويعرف المتغير y

كالآتي :

$$y = h \nu / E_c$$

وتكون E_c هي الطاقة الحرجة المصاحبة لمجال مغناطيسي B الذي يعطى

بالمعادلة :

$$E_c = 2.22 E^3 / R$$

حيث تقاس E بوحدات GeV، R (نصف قطر الانحناء المغناطيسي) بالتر

ويمكن كتابة المعادلة السابقة كالآتي :

$$E_c = 0.665 E^2 B$$

حيث تقاس B بوحدات التسلا Tesla.

والمتغير الشائع الاستعمال المعتمد على الطاقة الحرجة للفوتون هي طول الموجة

الحرج λ_c شكل (٢).

أي أن :

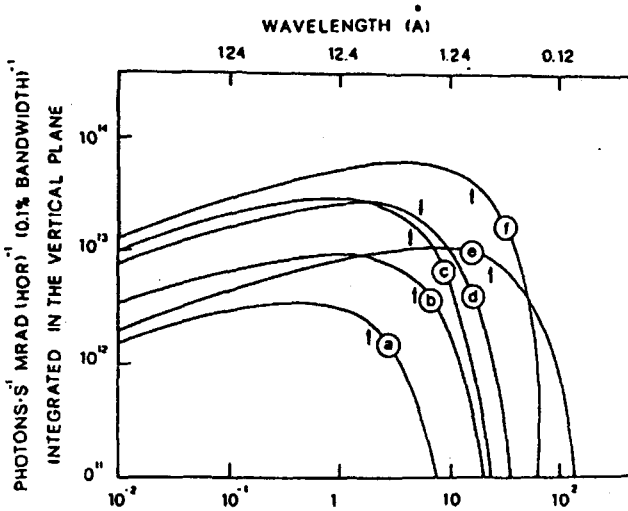
$$E_c = h \nu_c = \frac{h c}{\lambda_c} = \frac{12.4}{\lambda_c}$$

حيث تقاس E_c بوحدات keV ، λ_c بالأنجستروم Å .

كما أنه من أهم خواص الإشعاع السينكروترونى الشدة العالية وشكل (٣) يوضح العلاقة بين شدة الأشعة المولدة بواسطة سينكروترون إلكترونى وطول موجتها ويتضح كيف أن الأشعة السينكروترونية استثنائيا لها طيف متصل ، وشدة الأشعة بطاقة قدرها 5 GeV تفوق الأشعة المولدة بالطريقة التقليدية بمقدار خمسة أو ستة أضعاف وتغير الشدة فى المدى 0.5-2.5 Å يكون متواضع .

والخاصية الهامة الأخرى هو أن هذه الأشعة تكون مستقطبة لدرجة كبيرة فهى مستقطبة كليا فى مستوى المدار ومستقطبة إلى حد كبير فى الاتجاه العمودى ويوضح شكل (٤) التوزيع الزاوى لشدة الأشعة السينكروترونية مع طول الموجة .

طول الموجة Å

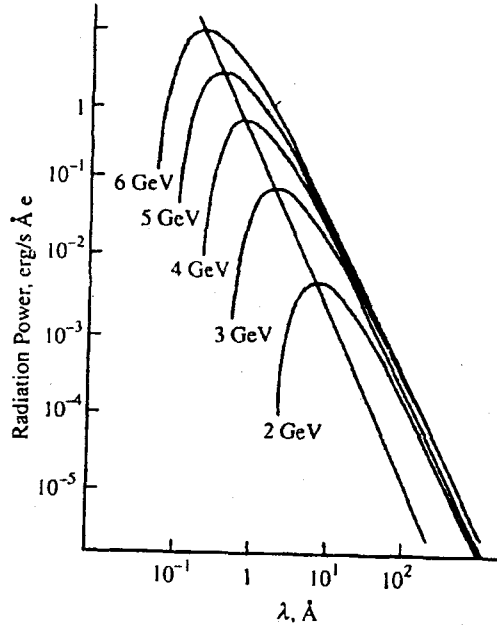


طاقة الفوتون بوحدات (KeV)

طول الموجة الحرج موضح بأسهم

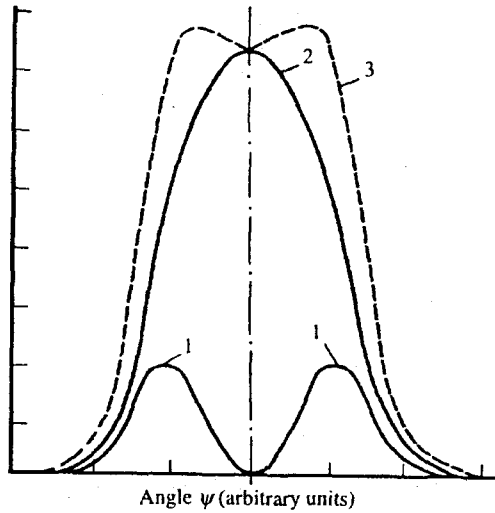
شكل (٢)

التوزيع الطيفى لعدة حلقات تخزين لاجهزة مختلفة بالعالم



شكل (٣)

اعتماد طاقة الاشعة السينكرونية على طول الموجة



شكل (٤)

التوزيع الزاوي لاشعة سينكرونية فى الاتجاه العمودى 1 والاتجاه الموازى 2 حيث يكون 3 مجموعهما

تذييل (٧)

APPENDIX 7

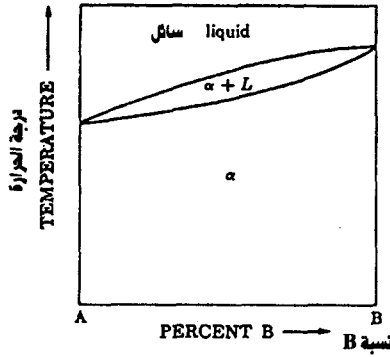
تعيين الشكل البياني الطوري

Phase-diagram determination

إن أى سبيكة ما هى إلا اتحاد بين اثنين أو أكثر من المعادن أو بين مادة معدنية وأخرى غير معدنية وهى ربما تتكون من صورة وحيدة أو من خليط من عدة صور وهذه الصور المختلفة ربما تكون من أنواع متعددة (مختلفة) معتمدة فقط على تكوين السبيكة ودرجة الحرارة بافتراض أن السبيكة تكون فى حالة اتزان equilibrium والتغيرات فى تكوين السبيكة يمكن توضيحها بواسطة شكل بياني طوري وهو أيضا يسمى شكل اتزان بياني equilibrium diagram وكثير من الأشكال البيانية الطورية أمكن الوصول إليها بطريقتين هما طريقة التحليل الحرارى والفحص الميكروسكوبى، وطريقة حيود الأشعة السينية تساعد هذه الطرق القديمة بشكل كبير وتعطينا الطريقة الوحيدة للتعرف على التركيب البلورى للصور (الأطوار) المختلفة.

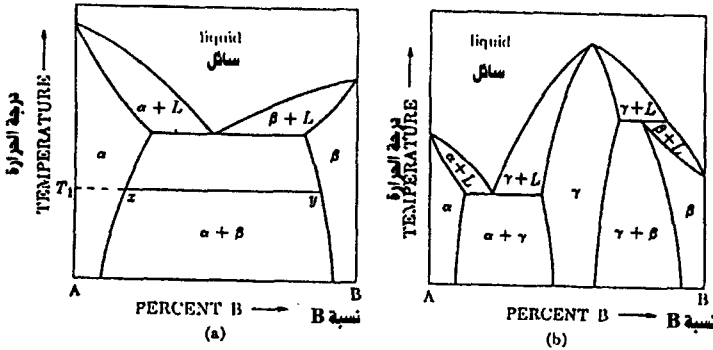
ومفتاح التعرف على شكل الحيوذ للسبائك يرتكز على حقيقة أن كل طور يعطى شكل الحيوذ الخاص به غير معتمدا على وجود أو غياب الصور الأخرى (الأطوار الأخرى). الآن نفترض أن معدنين A، B (على سبيل المثال) يمكن أن يذاب أحدهما فى الآخر كلية. وهما فى الحالة الصلبة (شكل ١) والطور الصلب α المسمى المحلول الصلب المستمر هو من النوع الذى يمكن استبداله، فهو يختلف فى تكوينه وليس فى تركيبة البلورى من المعدن النقى A إلى المعدن النقى B الذى يكون بالضرورة له نفس التركيب البلورى وطول الوحدة البنائية للمحلول الصلب α هو الآخر يختلف بإطراد من ذلك الخاص بالمعدن النقى A إلى المعدن النقى B، وحيث إن كل السبائك فى منظومة (system) من هذا النوع تكون متكونة من نفس الطور المفرد فإن شكل الحيوذ لها يبدو متشابه ويكُون التأثير الوحيد للتغيير فى المكوّن (composition) هو عبارة عن إزاحة الأماكن لخطوط الحيوذ متوافقة مع التغيير فى أبعاد الوحدة البنائية.

والأكثر شيوعاً في الحدوث هو أن المعدنين B,A يكونان فقط متوسطى الذوبان في الحالة الصلبة (partially soluble) والإضافة الأولى للمعدن B إلى المعدن A تكون محلول صلب في الشبيكة A التي ربما تنتشر أو تتمدد (expand) أو تنكمش كنتيجة لذلك اعتماداً على الأحجام النسبية للذرات B,A ونوع المحلول الصلب المتكوّن (هل هو من النوع الإحلالي substitutional أو من النوع الذى يأخذ أوضاع زائده بين الذرات interstitial) شكل (٢).



شكل (١)

الشكل البياني الطوري لمعدنين يوضح ذوبان صلب تام



شكل (٢)

شكل طوري يوضح

(١) ذوبان صلب غير تام

(ب) ذوبان صلب غير تام بجانب تكوين طور متوسط

وفى هذه الحالة تدعى المحاليل الصلبة α ، β بالمحاليل الصلبة الأولية .

كما يمكن أن يكون الطور الثانى الذى يظهر ليس له علاقة بالمحاليل الصلبة الغنية بالمعدن B كما هو واضح بالشكل (٢) وفى هذه الحالة يكون تأثير حالة فوق التشبع للمعدن B بالمعدن α هو ترسيب طور يرمز له بالرمز γ وهذا الطور يسمى المحلول الصلب المتوسط intermediate أو الطور المتوسط وهو عادة يكون له تركيب للورى مختلف تماما عن ذلك الخاص بكل من α أو β .

وتعين الشكل البيانى الطورى باستخدام الأشعة السينية يبدأ عادة بتعيين الاتزان عند درجة حرارة الغرفة وتكون الخطوة الأولى هى إعداد مجموعة من السبائك وذلك عن طريق عملية الصهر والتجميد وبعد ذلك تحضر العينة على شكل مسحوق بعملية الطحن، ثم تخمر العينات حتى تصبح خالية من الإجهادات وتكون صالحة لفحصها بالأشعة السينية، بعد ذلك يمكن فحص العينة فى درجات حرارة أعلى بوضعها فى أنابيب من السيليكا واستخدام كاميرات تعمل فى درجات الحرارة العالية أو جهاز حيود الأشعة السينية .

المحاليل الصلبة: Solid solutions

نظرا لأن ذوبان المواد الصلبة فى بعضها البعض بدرجة كبيرة أو صغيرة هو شىء معتاد بين المعادن فإننا سنتك هذا الموضوع لندرس كيف يمكن التفرقة بين الأنواع المختلفة للمحاليل الصلبة عمليا فبصرف النظر عن مكان المحاليل الصلبة فى الرسم البيانى للأطوار phase- diagram فأى من هذه المحاليل يمكن أن يصنف على أنه أحد الأنواع الآتية فقط على أساس تركيبها البلورى .

١- ييفرجى (واقع بين فرجتين) interstitial

٢- استبدالى أو استعاضى substitutional

فالمحلول الصلب اليفرجى للمعدن B فى A يتوقع حدوثه فقط عندما تكون الذرة B صغيرة بالمقارنة بالذرة A . فيمكنها الدخول فى المسافات البينية لشبكة المعدن A بدون إحداث تشوه كبير، وتبعاً لذلك فإن المحاليل الصلبة من هذا النوع ذات الأهمية هى فقط التى تتكون من أحد المعادن وأحد العناصر مثل الكربون أو

التسروجين أو الأيدروجين أو البورون وكل منها يبلغ حجم ذراته أقل من 2 أنجستروم.

فالإضافة من المعدن B إلى المعدن A في هذا النوع يكون دائما مصحوبا بزيادة في حجم الوحدة البنائية. إذا كان المعدن A مكعبى الشكل فإن طول الوحدة البنائية a سيزداد وإذا كان a غير مكعبى الشكل فإن أحد محاور الوحدة البنائية يمكن أن يزداد بينما يقل المحور الآخر طالما أن هذا التغيير يؤدي إلى زيادة حجم الوحدة (شكل ٣) وفي مثل هذا النوع من المحاليل الصلبة تكون قيمة الكثافة مساوية..

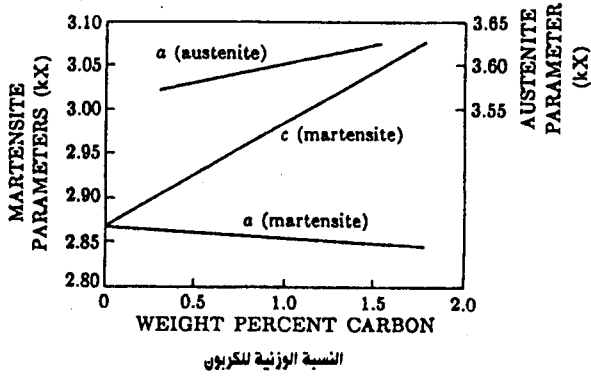
$$\rho = \frac{1.66042 \sum A}{V} \quad (1)$$

حيث A هي :

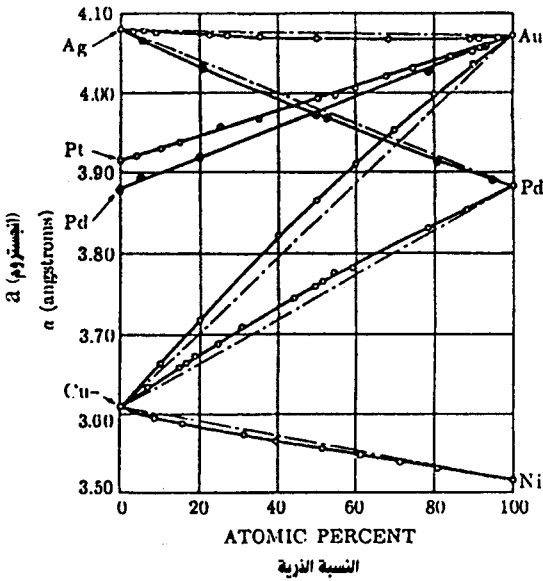
$$\sum A = n_s A_s + n_i A_i \quad (2)$$

حيث n_i ، n_s هي أعداد ذرات المادة المذيبة والمادة المذابة بالترتيب في الوحدة البنائية، A_s ، A_i هما الوزن الذرى للمادة المذيبة والمذابة بالترتيب، ويجب ملاحظة أن قيمة n_s تكون أعداد صحيحة، وهى غير معتمدة على تركيز الذرات المذابة وأن n_i هى بطبيعتها نسبة صغيرة من الواحد الصحيح، وتكوين محلول صلب عشوائى بطريقة الاستبدال من A,B ربما يصاحبه زيادة أو نقص فى حجم الوحدة البنائية، وذلك يتوقف على ما إذا كانت الذرة B تكبر فى الحجم أو تصغر عن الذرة A. ففى المحلول الصلب المستمر continuous solid solution للأملاح الأيونية مثل KCl - KBr تكون أبعاد الشبيكة البلورية للمحلول متناسبة مع نسبة ذرات المذاب الموجود. وهذه العلاقة المسماة قانون فيجاراد Vegard's law لا تتبع بدقة فى حالة المحاليل الصلبة المعدنية، وفى الحقيقة لا يوجد سبب يجعلها يجب أن تكون كذلك.

شكل (٤) يوضح كلا من الابتعاد (deviation) عن الموجب والسالب من قانون فيجاراد بين المحاليل الصلبة من المعادن المكعبة، وقد وجدت انحرافات deviations فى المحاليل السداسية متلاصقة الرص أكبر من سابقتها.



شكل (٣)



شكل (٤)

(- - - - -) Vegard (- - - - -) مقارنة متصلة بالخط التابع لقانون

وفى المحاليل الصلبة المتوسطة والظرفية ربما تتغير أبعاد الوحدة البنائية خطيا مع النسبة الذرية للمادة المذابة solute وعندما يكون التغير خطيا يكون المتغير الذى نحصل عليه بمد الخط المستقيم إلى ١٠٠٪ مادة مذابة لا يكون فى العادة خاصا بحجم الذرة الذى نحصل عليه من المتغير الخاص بالمادة المذابة النقية حتى لو أننا أخذنا فى الاعتبار احتمال التغير الممكن حدوثه فى عدد التوافق coordination number .

وتكون كثافة المحلول الصلب ذو الاحلال العشوائى random substitutional solid solution معطاة بالمعادلة (1) السابقة باعتبار أن:

$$\sum A = n_{\text{solvent}} A_{\text{solvent}} + n_{\text{solute}} A_{\text{solute}} \quad (3)$$

حيث n هو عدد الذرات فى الوحدة البنائية ، A هو الوزن الذرى ولكن الكمية $(n_{\text{solvent}} + n_{\text{solute}})$ هنا هى كمية (عدد صحيح) ثابتة وهو العدد الكلى للذرات فى الوحدة البنائية .

ويمكن الوصول لمعرفة إذا كان السائل يفرجى أو استبدالى بتعيين ما إذا كانت الكثافة المحسوبة من قياسات حيود والأشعة السينية حسب المعادلة (2) أو حسب المعادلة (3) هى التى تتفق مع الكثافة المقاسة عمليا .



تذييل (٨)

APPENDIX 8

كيفية تعيين الإشارات للانعكاسات لأحد المركبات التي تحتوى على مركز تماثل
بالطريقة المباشرة Direct method.

المادة: جامين Jamine

المجموعة الفراغية: $P \bar{1}$

مواقع التكافؤ: x, y, z ؛ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

$$F(h\ k\ \ell) = F(\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{\ell}) \neq F(\bar{h}\ k\ \ell)$$

$$\neq F(h\ \bar{k}\ \ell) \neq F(h\ k\ \bar{\ell})$$

تعيين الإشارات اللازمة لتحديد المركز:

$$1\ \bar{1}\ \bar{7} \quad +$$

$$2\ 1\ 4 \quad +$$

$$3\ 5\ 2 \quad +$$

بعض الرموز المفترضة لبعض الانعكاسات ..

$$0\ 2\ 10 \quad a \quad 0\ 1\ 9 \quad c \quad 0\ 2\ \bar{2} \quad g$$

$$3\ 6\ 1 \quad b \quad 1\ \bar{9}\ 2 \quad d$$

تطبيق المعادلة (8-35)

$S(F_{hkl})$	$h\ k\ \ell$	$S(F_{h_2k_2\ell_2})$	$h_2k_2\ell_2$	$S(F_{h_1k_1\ell_1})$	$h_1k_1\ell_1$	مسلسل
a	2 $\bar{1}$ $\bar{6}$	a	0 $\bar{2}$ $\bar{10}$	+	2 1 4	(1)
+	1 2 11	+	$\bar{1}$ 1 7	+	2 1 4	(2)
+	1 4 $\bar{2}$	+	3 5 2	+	$\bar{2}$ $\bar{1}$ $\bar{4}$	(3)
+	4 4 $\bar{5}$	+	3 5 2	+	1 $\bar{1}$ $\bar{7}$	(4)
+	2 3 $\bar{9}$	+	1 4 $\bar{2}$	+	1 $\bar{1}$ $\bar{7}$	(5)
a	3 3 $\bar{8}$	a	0 $\bar{2}$ $\bar{10}$	+	3 5 2	(6)
a	3 3 $\bar{8}$	+	1 4 $\bar{2}$	a	2 $\bar{1}$ $\bar{6}$	
a	1 2 $\bar{12}$	a	0 $\bar{2}$ $\bar{10}$	+	1 4 $\bar{2}$	(7)
a	1 1 3	a	0 2 10	+	1 $\bar{1}$ $\bar{7}$	(8)
a	1 1 3	a	$\bar{3}$ $\bar{3}$ 8	+	4 4 $\bar{5}$	
a	1 1 3	a	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 12	+	2 3 $\bar{9}$	
b	4 5 $\bar{6}$	+	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{7}$	b	3 6 1	(9)
b	2 4 $\bar{10}$	b	4 5 6	+	$\bar{2}$ $\bar{1}$ $\bar{4}$	(10)
b	2 4 $\bar{10}$	+	$\bar{1}$ $\bar{2}$ $\bar{11}$	b	3 6 1	
b	1 5 $\bar{3}$	+	$\bar{1}$ 1 7	b	2 4 $\bar{10}$	(11)
b	1 5 $\bar{3}$	+	$\bar{2}$ $\bar{1}$ $\bar{4}$	b	3 6 1	
c	3 6 11	+	3 5 2	c	0 1 9	(12)
c	2 0 $\bar{5}$	+	2 1 4	c	0 $\bar{1}$ $\bar{9}$	(13)
c	1 5 7	c	$\bar{2}$ 0 5	+	3 5 2	(14)
c	1 5 7	+	1 4 $\bar{2}$	c	0 1 9	
c	1 5 7	c	3 6 11	+	$\bar{2}$ $\bar{1}$ $\bar{4}$	
c	1 $\bar{2}$ $\bar{16}$	c	3 0 $\bar{5}$	+	$\bar{1}$ $\bar{2}$ $\bar{11}$	(15)
c	1 $\bar{2}$ $\bar{16}$	+	4 4 $\bar{5}$	c	$\bar{3}$ $\bar{6}$ $\bar{11}$	
c	1 $\bar{2}$ $\bar{16}$	+	2 3 $\bar{9}$	c	$\bar{1}$ $\bar{5}$ $\bar{7}$	

$S(F_{hk\ell})$	$h k \ell$	$S(F_{h_2k_2\ell_2})$	$h_2k_2\ell_2$	$S(F_{h_1k_1\ell_1})$	$h_1k_1\ell_1$	مسلسل
ac ac	1 0 $\bar{6}$ 1 0 $\bar{6}$	c c	1 $\bar{2}$ $\bar{16}$ 0 $\bar{1}$ $\bar{9}$	a a	0 2 10 1 1 3	(16)
ac ac	1 1 10 1 1 10	+ c	2 1 4 $\bar{1}$ 2 16	ac a	$\bar{1}$ 0 6 2 $\bar{1}$ $\bar{6}$	(17)
ac ac ac	3 4 1 3 4 1 3 4 1	ac a ac	$\bar{1}$ 0 6 2 $\bar{1}$ $\bar{6}$ 1 1 10	+ c +	4 4 $\bar{5}$ 1 5 7 2 3 $\bar{9}$	(18)
abc abc	3 5 0 3 5 0	ac b	$\bar{1}$ 0 6 2 4 $\bar{10}$	b ac	4 5 $\bar{6}$ 1 1 10	(19)
ac ac	2 4 $\bar{8}$ 2 4 $\bar{8}$	ac +	1 0 $\bar{6}$ 3 5 2	+ ac	1 4 $\bar{2}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{10}$	(20)
ac ac ac	2 5 8 2 5 8 2 5 8	ac a +	1 1 10 $\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{3}$ $\bar{1}$ 1 7	+ c ac	1 4 $\bar{2}$ 3 6 11 3 4 1	(21)
ac ac ac ac	4 8 $\bar{1}$ 4 8 $\bar{1}$ 4 8 $\bar{1}$ 4 8 $\bar{1}$	+ ac a a	2 3 $\bar{9}$ 3 4 1 3 3 $\bar{8}$ 1 2 $\bar{12}$	ac + c c	2 5 8 1 4 $\bar{2}$ 1 5 7 3 6 11	(22)
bc bc	1 6 6 1 6 6	abc c	3 5 0 $\bar{2}$ 0 5	a b	$\bar{2}$ 1 6 3 6 1	(23)
b b b	1 0 $\bar{8}$ 1 0 $\bar{8}$ 1 0 $\bar{8}$	abc + +	3 5 0 $\bar{1}$ $\bar{4}$ 2 $\bar{3}$ $\bar{5}$ $\bar{2}$	ac b b	$\bar{2}$ $\bar{5}$ $\bar{8}$ 2 4 $\bar{10}$ 4 5 $\bar{6}$	(24)
bd	3 $\bar{5}$ $\bar{8}$	b	2 4 $\bar{10}$	d	1 $\bar{9}$ 2	(25)
acd acd	0 10 8 0 10 8	abc ac	3 5 0 1 1 10	bd d	$\bar{3}$ 5 8 $\bar{1}$ 9 $\bar{2}$	(26)

$S(F_{hkl})$	$h\ k\ \ell$	$S(F_{h_2k_2\ell_2})$	$h_2k_2\ell_2$	$S(F_{h_1k_1\ell_1})$	$h_1k_1\ell_1$	مسلسل
bd bd	4 $\bar{3}$ 3 4 $\bar{3}$ 3	+ d	1 2 11 1 $\bar{9}$ 2	bd b	3 $\bar{5}$ $\bar{8}$ 3 6 1	(27)
bd bd bd	2 $\bar{4}$ $\bar{1}$ 2 $\bar{4}$ $\bar{1}$ 2 $\bar{4}$ $\bar{1}$	bd b +	3 $\bar{5}$ $\bar{8}$ 1 5 $\bar{3}$ $\bar{2}$ $\bar{1}$ $\bar{4}$	+ d bd	$\bar{1}$ 1 $\bar{1}$ 1 $\bar{9}$ 2 4 $\bar{3}$ 3	(28)
d d d	1 10 2 1 10 2 1 10 2	acd + bd	1 10 8 2 1 4 $\bar{2}$ 4 1	ac d b	1 0 $\bar{6}$ $\bar{1}$ 9 $\bar{2}$ 3 6 1	(29)
d d d	2 $\bar{5}$ 0 2 $\bar{5}$ 0 2 $\bar{5}$ 0	b + +	$\bar{1}$ 0 8 1 4 $\bar{2}$ 3 5 2	bd d d	3 $\bar{5}$ $\bar{8}$ 1 $\bar{9}$ 2 $\bar{1}$ $\bar{10}$ $\bar{2}$	(30)
abcd abcd	3 $\bar{4}$ $\bar{7}$ 3 $\bar{4}$ $\bar{7}$	bd b	2 $\bar{4}$ $\bar{1}$ 3 6 1	ac acd	1 0 $\bar{6}$ 0 $\bar{10}$ $\bar{8}$	(31)
abd abd	4 $\bar{5}$ $\bar{7}$ 4 $\bar{5}$ $\bar{7}$	bd a	4 $\bar{3}$ 3 2 $\bar{1}$ $\bar{6}$	a bd	0 $\bar{2}$ $\bar{10}$ 2 $\bar{4}$ $\bar{1}$	(32)
bcd bcd	2 $\bar{5}$ $\bar{10}$ 2 $\bar{5}$ $\bar{10}$	abcd c	2 $\bar{4}$ $\bar{7}$ 0 $\bar{1}$ $\bar{9}$	a bd	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{3}$ 2 $\bar{4}$ $\bar{1}$	(33)
abcd abcd	1 8 2 1 8 2	abcd a	3 4 7 3 3 $\bar{8}$	+ bcd	4 4 $\bar{5}$ $\bar{2}$ 5 10	(34)
abd abd abd	2 $\bar{2}$ 9 2 $\bar{2}$ 9 2 $\bar{2}$ 9	bd a c	4 $\bar{3}$ 3 0 2 10 3 6 11	a bd abcd	$\bar{2}$ 1 6 2 $\bar{4}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{8}$ $\bar{2}$	(35)

$S(F_{hkl})$	$h\ k\ \ell$	$S(F_{h_2k_2\ell_2})$	$h_2k_2\ell_2$	$S(F_{h_1k_1\ell_1})$	$h_1k_1\ell_1$	مسائل
bcd	4 $\bar{4}$ $\bar{6}$	bd	4 $\bar{3}$ 3	c	0 $\bar{1}$ $\bar{9}$	(36)
bcd	4 $\bar{4}$ $\bar{6}$	c	2 0 $\bar{5}$	bd	2 $\bar{4}$ $\bar{1}$	
bcd	4 $\bar{4}$ $\bar{6}$	+	2 1 4	bcd	2 $\bar{5}$ $\bar{10}$	
abcd	1 $\bar{7}$ 2	a	$\bar{3}$ $\bar{3}$ 8	bcd	4 $\bar{4}$ $\bar{6}$	(37)
abcd	1 $\bar{7}$ 2	abd	2 $\bar{2}$ 9	c	$\bar{1}$ $\bar{5}$ $\bar{7}$	
abcd	1 $\bar{7}$ 2	abcd	$\bar{1}$ $\bar{8}$ $\bar{2}$	+	2 1 4	
abcd	1 $\bar{7}$ 2	a	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 12	bcd	2 $\bar{5}$ $\bar{10}$	
abcd	1 $\bar{7}$ 2	+	$\bar{2}$ $\bar{3}$ 9	abcd	3 $\bar{4}$ $\bar{7}$	
abcd	1 $\bar{7}$ 2	bd	4 $\bar{3}$ 3	ac	$\bar{3}$ $\bar{4}$ $\bar{1}$	
bd	3 $\bar{2}$ 10	c	$\bar{1}$ 2 16	bcd	4 $\bar{4}$ 6	(38)
bd	3 $\bar{2}$ 10	bd	4 $\bar{3}$ 3	+	$\bar{1}$ 1 7	
bd	3 $\bar{2}$ 10	abcd	1 $\bar{7}$ 2	ac	2 5 8	
bd	3 $\bar{2}$ 10	+	11 2 11	bd	2 $\bar{4}$ $\bar{1}$	
abd	3 $\bar{4}$ 0	ac	$\bar{1}$ 0 6	bcd	4 $\bar{4}$ $\bar{6}$	(39)
abd	3 $\bar{4}$ 0	bd	3 $\bar{2}$ 10	a	0 $\bar{2}$ $\bar{10}$	
abd	3 $\bar{4}$ 0	+	$\bar{1}$ 1 7	abd	4 $\bar{5}$ $\bar{7}$	
abd	3 $\bar{4}$ 0	a	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{3}$	bd	4 $\bar{3}$ 3	
abd	2 $\bar{4}$ 0	ac	1 1 10	bcd	2 $\bar{5}$ $\bar{10}$	
ab	4 6 2	acd	0 10 8	bcd	4 $\bar{4}$ $\bar{6}$	(40)
ab	4 6 2	d	1 10 2	abd	3 $\bar{4}$ 0	
ab	2 5 $\bar{2}$	d	$\bar{1}$ 9 $\bar{2}$	abd	3 $\bar{4}$ 0	(41)
ab	2 5 $\bar{2}$	a	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{3}$	b	3 6 1	
ab	2 5 $\bar{2}$	ab	4 6 2	+	$\bar{2}$ $\bar{1}$ $\bar{4}$	
ab	2 5 $\bar{2}$	acd	0 10 8	bcd	2 $\bar{5}$ $\bar{10}$	

$S(F_{hkl})$	$h k \ell$	$S(F_{h_2k_2\ell_2})$	$h_2k_2\ell_2$	$S(F_{h_1k_1\ell_1})$	$h_1k_1\ell_1$	مسلسل
b	1 3 10	a	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 12	ab	2 5 $\bar{2}$	(42)
b	1 3 10	bd	3 $\bar{2}$ 10	d	$\bar{2}$ 5 0	
b	1 3 10	+	$\bar{2}$ $\bar{3}$ 9	b	3 6 1	
b	1 3 10	ab	4 6 2	a	$\bar{3}$ $\bar{3}$ 8	
b	1 3 10	acd	0 10 8	abcd	1 $\bar{7}$ 2	
b	2 7 8	+	1 4 $\bar{2}$	b	1 3 10	(43)
b	2 7 8	d	$\bar{1}$ 9 $\bar{2}$	bd	3 $\bar{2}$ 10	
b	2 7 8	a	$\bar{2}$ 1 6	ab	4 6 2	
b	2 7 8	a	0 2 10	ab	2 5 $\bar{2}$	
b	2 7 8	+	$\bar{1}$ 1 7	b	3 6 1	
b	2 7 8	b	1 5 $\bar{3}$	+	1 2 11	
a	3 1 5	b	$\bar{1}$ $\bar{5}$ 3	ab	4 6 2	(44)
a	3 1 5	c	2 0 $\bar{5}$	ac	1 1 10	
a	3 1 5	a	2 $\bar{1}$ $\bar{6}$	+	1 2 11	
bd	2 $\bar{9}$ $\bar{6}$	bd	3 $\bar{5}$ $\bar{8}$	+	$\bar{1}$ $\bar{4}$ 2	(45)
bd	2 $\bar{9}$ $\bar{6}$	d	1 $\bar{9}$ 2	b	1 0 $\bar{8}$	
ad	4 $\bar{4}$ $\bar{8}$	ab	2 5 $\bar{2}$	bd	2 $\bar{9}$ $\bar{6}$	(46)
ad	4 $\bar{4}$ $\bar{8}$	abd	3 $\bar{4}$ 0	b	1 0 $\bar{8}$	
bcd	3 $\bar{4}$ 1	c	1 5 7	bd	2 $\bar{9}$ $\bar{6}$	(47)
bcd	3 $\bar{4}$ 1	bd	3 $\bar{5}$ $\bar{8}$	c	0 1 9	
bcd	2 $\bar{8}$ 3	+	$\bar{1}$ $\bar{4}$ 2	bcd	3 $\bar{4}$ 1	(48)
bcd	2 $\bar{8}$ 3	c	0 1 9	bd	2 $\bar{9}$ $\bar{6}$	
bc	1 1 1	bcd	3 $\bar{4}$ 1	d	$\bar{2}$ 5 0	(49)
bc	1 1 1	d	$\bar{1}$ 9 $\bar{2}$	bcd	2 $\bar{8}$ 3	

$S(F_{hkl})$	$h\ k\ \ell$	$S(F_{h_2k_2\ell_2})$	$h_2k_2\ell_2$	$S(F_{h_1k_1\ell_1})$	$h_1k_1\ell_1$	مسلسل
bc	3 2 5	bc	1 1 1	+	2 1 4	(50)
bc	3 2 5	d	1 10 2	bcd	2 $\bar{8}$ 3	
cd	3 2 5	bc	1 6 6	bd	2 $\bar{4}$ $\bar{1}$	
$\therefore b = d$						
abc	4 4 $\bar{7}$	a	3 3 $\bar{8}$	bc	1 1 1	(51)
abc	4 4 $\bar{7}$	+	1 $\bar{1}$ 7	abc	3 5 0	
abc	4 4 $\bar{7}$	b	1 0 $\bar{8}$	ac	3 4 1	
bc	2 5 $\bar{1}$	a	$\bar{2}$ 1 6	abc	4 4 $\bar{7}$	(52)
bc	2 5 $\bar{1}$	b	4 5 $\bar{6}$	c	$\bar{2}$ 0 5	
bc	2 5 $\bar{1}$	d	1 9 $\bar{2}$	bcd	3 $\bar{4}$ 1	
c	0 2 9	bc	$\bar{2}$ $\bar{5}$ 1	b	2 7 8	(53)
c	0 2 9	bcd	$\bar{3}$ 4 $\bar{1}$	bd	3 $\bar{2}$ 10	
c	0 2 9	ab	4 6 2	abc	$\bar{4}$ $\bar{4}$ 7	
c	0 2 9	bc	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$	b	1 3 10	
c	1 6 7	c	0 2 9	+	1 4 $\bar{2}$	(54)
c	1 6 7	bcd	$\bar{2}$ 8 $\bar{3}$	bd	3 $\bar{2}$ 10	
c	1 6 7	bc	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$	b	2 7 8	
cd	1 $\bar{11}$ $\bar{7}$	bcd	2 $\bar{8}$ 3	b	$\bar{1}$ $\bar{3}$ $\bar{10}$	(55)
cd	1 $\bar{11}$ $\bar{7}$	d	1 $\bar{9}$ 2	c	0 $\bar{2}$ $\bar{9}$	
cd	1 $\bar{11}$ $\bar{7}$	c	$\bar{1}$ $\bar{6}$ $\bar{7}$	d	2 $\bar{5}$ 0	
cd	1 $\bar{11}$ $\bar{7}$	bcd	3 $\bar{4}$ 1	b	$\bar{2}$ $\bar{7}$ $\bar{8}$	
bcd	4 $\bar{5}$ $\bar{6}$	+	1 $\bar{1}$ $\bar{7}$	bcd	3 $\bar{4}$ 1	(56)
bcd	4 $\bar{5}$ $\bar{6}$	cd	1 $\bar{11}$ $\bar{7}$	b	3 6 1	
bcd	4 $\bar{5}$ $\bar{6}$	bcd	2 $\bar{8}$ 3	+	2 3 $\bar{9}$	
bcd	4 $\bar{5}$ $\bar{6}$	c	0 $\bar{2}$ $\bar{9}$	bd	4 $\bar{3}$ 3	

$S(F_{hkl})$	$h\ k\ \ell$	$S(F_{h_2k_2\ell_2})$	$h_2k_2\ell_2$	$S(F_{h_1k_1\ell_1})$	$h_1k_1\ell_1$	مسلسل
bc	2 0 $\bar{6}$	d	$\bar{2}$ 5 0	bcd	4 $\bar{5}$ $\bar{6}$	(57)
bc	2 0 $\bar{6}$	c	$\bar{1}$ $\bar{6}$ $\bar{7}$	b	3 6 1	
bc	2 0 $\bar{6}$	bc	1 1 1	+	1 $\bar{1}$ $\bar{7}$	
abc	1 $\bar{1}$ $\bar{9}$	a	0 $\bar{2}$ $\bar{10}$	bc	1 1 1	(58)
abc	1 $\bar{1}$ $\bar{9}$	bc	2 0 $\bar{6}$	a	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{3}$	
abc	1 $\bar{1}$ $\bar{9}$	+	$\bar{3}$ $\bar{5}$ $\bar{2}$	abc	4 4 $\bar{7}$	
abc	1 $\bar{1}$ $\bar{9}$	ab	2 5 $\bar{2}$	c	$\bar{1}$ $\bar{6}$ $\bar{7}$	
bcd	2 $\bar{6}$ $\bar{10}$	cd	1 $\bar{11}$ $\bar{7}$	b	1 5 $\bar{3}$	(59)
bcd	2 $\bar{6}$ $\bar{10}$	bcd	4 $\bar{5}$ $\bar{6}$	+	$\bar{2}$ $\bar{1}$ $\bar{4}$	
bcd	2 $\bar{6}$ $\bar{10}$	+	$\bar{1}$ $\bar{2}$ $\bar{11}$	bcd	3 $\bar{4}$ 1	
bcd	2 $\bar{6}$ $\bar{10}$	c	0 $\bar{2}$ $\bar{9}$	bd	2 $\bar{4}$ $\bar{1}$	
c	0 4 $\bar{4}$	b	2 4 $\bar{10}$	bc	$\bar{2}$ 0 6	(60)
c	0 4 $\bar{4}$	b	1 5 $\bar{3}$	bc	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$	
bcd	0 4 $\bar{4}$	bc	$\bar{1}$ $\bar{6}$ $\bar{6}$	d	1 10 2	
c	0 4 $\bar{4}$	bd	2 $\bar{4}$ $\bar{1}$	bcd	$\bar{2}$ 8 $\bar{3}$	
c	0 4 $\bar{4}$	bd	$\bar{2}$ 9 6	bcd	2 $\bar{5}$ $\bar{10}$	
c	0 4 $\bar{4}$	+	$\bar{1}$ $\bar{2}$ $\bar{11}$	c	1 6 7	
∴ bd = +						
ab	4 5 2	acd	0 10 8	bcd	4 $\bar{5}$ $\bar{6}$	(61)
ab	4 5 2	bc	2 0 $\bar{6}$	ac	2 5 8	
ab	4 5 2	abc	1 $\bar{1}$ $\bar{9}$	c	3 6 11	
ab	4 5 2	bc	1 1 1	ac	3 4 1	
ab	4 5 2	c	0 1 9	abc	4 4 $\bar{7}$	
c	2 $\bar{1}$ $\bar{5}$	c	0 $\bar{4}$ 4	+	2 3 $\bar{9}$	(62)
c	2 $\bar{1}$ $\bar{5}$	d	1 10 2	cd	1 $\bar{11}$ $\bar{7}$	
c	2 $\bar{1}$ $\bar{5}$	ab	$\bar{2}$ $\bar{5}$ 2	abc	4 4 $\bar{7}$	

$S(F_{hkl})$	$h\ k\ \ell$	$S(F_{h_2k_2\ell_2})$	$h_2k_2\ell_2$	$S(F_{h_1k_1\ell_1})$	$h_1k_1\ell_1$	مسلسل
c	2 $\bar{1}$ $\bar{5}$	bd	$\bar{2}$ 4 1	bcd	4 $\bar{5}$ $\bar{6}$	
c	2 $\bar{1}$ $\bar{5}$	c	0 $\bar{2}$ $\bar{9}$	+	2 1 4	
c	2 $\bar{1}$ $\bar{5}$	c	$\bar{1}$ $\bar{6}$ $\bar{7}$	+	3 5 2	
a	3 0 5	ac	3 4 1	c	0 $\bar{4}$ 4	(63)
a	3 0 5	ab	4 5 2	b	$\bar{1}$ $\bar{5}$ 3	
a	3 0 5	bcd	2 $\bar{8}$ 3	abcd	1 8 2	
a	3 0 5	c	2 $\bar{1}$ $\bar{5}$	ac	1 1 10	

تذييل (٩)

APPENDIX 9

المسقط الاستيروجرافى (المجسامى) stereographic projection

استخدم المسقط الاستيروجرافى فى رسم ما يسمى بالشكل القطبى للبلورة وذلك للتعرف على التركيب النسيجى للمعادن التى وجد أنها لا بد وأن تعاني من وجود اتجاه مفضل للبلورات بها، وقد استخدم المسقط الاستيروجرافى فى بادئ الأمر لدراسة الشكل الهندسى للبلورات حيث إنه مشتق من المسقط الكروى .

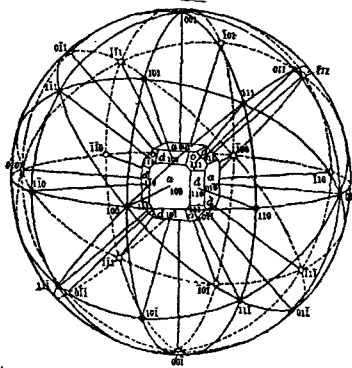
لإعداد المسقط الكروى للبلورة نفترض البلورة وقد وضعت فى مركز كرة شفافة فارغة بحيث ينطبق كل من مركز البلورة ومركز الدائرة على بعضه البعض ثم ترسم أعمدة من هذا المركز الموحد على كل وجه من أوجه البلورة التى تُمد بعد ذلك لتقطع سطح الكرة فى نقاط تسمى أقطاب الأوجه وهى التى تكوّن المسقط الاستيروجرافى .

وأحد الفوائد الهامة للمسقط الاستيروجرافى هو السهولة التى يمكن بها قياس الزوايا باستخدامه بطريقة مشابهة لقياس خطوط الطول والعرض للكرة الأرضية حيث تكون الزاوية بين أى مستويين هى الزاوية بين الأعمدة على سطحيهما أى الزاوية بين قطبيهما ويمكن أن تقاس على المسقط الكروى بعدد الزوايا بين دائرة كبرى تمر بالقطبين، وعلى الرغم من هذا فإنه من الأسهل العمل على سطح مستوى من الورق، وقد أدى هذا إلى إيجاد طرق كثيرة لرسم المسقط الكروى بدون المساس بالعلاقات بين الزوايا المقاسة بين الأقطاب وأهم هذه الطرق هى المسقط الاستيروجرافى stereographic projection المشتق من المسقط الكروى بجعل المستوى الاستوائى equatorial plane للكرة (أو مستوى مماس للكرة عند القطب الشمالى) هو مستوى الإسقاط، وبعد ذلك يمكن تصور الخطوط وقد رسمت خلال الأقطاب للنصف العلوى للكرة إلى القطب الجنوبى للكرة (شكل ١)، وبذلك يمكن

لتقاطع هذه الخطوط مع مستوى الإسقاط أن تحدد الأقطاب على المسقط الاستيروجرافى .

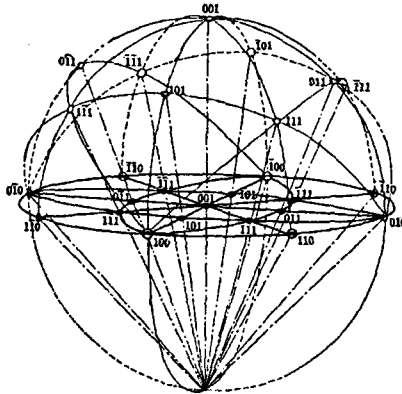
بعض خواص المسقط الاستيروجرافى يمكن ملاحظتها حيث يوضح الشكلان (١)، (٢) أن أقطاب المستويات الموازية للمحور الممتد من الشمال إلى الجنوب للكرة تسقط على الدائرة البدائية primitive circle .

والخاصية الأخرى هى أن أى دائرة صغيرة على المسقط الكروى يكون مسقطها عبارة عن دائرة على المسقط الاستيروجرافى ، ومن الواضح أنه يمكن إجراء قياسات بطريقة بسيطة على المسقط الاستيروجرافى فقط باستخدام مسطرة أو منقلة .



شكل (١)

المسقط الكروى لبلورة



شكل (٢)

انحراف المسقط الاستيروجرافى عن المسقط الكروى

قائمة المصطلحات

$\alpha_1 \alpha_2$ doublet	ازدواج $\alpha_1 \alpha_2$
Absolute scale	المقياس المطلق
Absolute scaling	المقياس المطلق
Absorption	امتصاص
Active Matrix	مصنوفة فعالة
Analyzing crystal	بلورة تحليل
Anisotropic	لا أيزوتروبية
Anisotropic temperature factor	معاملات التذبذب الحرارى اللا أيزوتروبية
Anisotropic	لا أيزوتروبية (متغير بتغير الاتجاه)
Annealing texture	نسيج التخمير
Anomalous scattering	التشتت الشاذ
Apparant crystal size	حجم البلورات الظاهرى
Area detector	مكشاف مساحى
Asymmetric unit	الوحدة اللامتماثلة
Atom-atom potentials	الجهود بين الذرية
Atomic coordinates	إحداثيات الذرات
Atomic scattering factor	معامل التشتت الذرى
Atomic vibration parameters	معامل التذبذب الحرارى للذرات
Avalanche	التيهور
Axes transformation	تحويل المحاور
Basic principles	المبدأ الأساسى
Bend Deformation	تشوه الانحناء
Birefringence	الانكسار المزدوج
Boltzmann's constant	ثابت بولتزمان
Bond Disorder	اضطراب الروابط

Bonded atoms	الذرات المرتبطة بروابط كيميائية
Bragg's law	قانون براج
Bravais Lattices	شبيكات «برافيه»
Broadening of powder lines	زيادة العرض لخطوط الحيود من المساحيق
Calibration curves	منحنيات المعايرة
Cauchy distribution	توزيع كوشي
Centre of gravity	مركز الثقل
Characteristic Spectrum	الطيف المميز
Charge coupled device (CCD)	أجهزة الشحنة المزدوجة
Chemical Disorder	«لا ترتيب» كيميائي
Chemical Order	ترتيب كيميائي
Chiral	«كيرالي» - ذو تماثل كتماثل اليد
Cholesteric	كوليستري
Close packing	التعبئة المتلاصقة
Czochralsky Method	طريقة تشوخرالسكي
Coherent radiation	أشعة ذاتية
Coherent scattering	التشتت الذاتي
Cold worked faults	العيوب الناشئة من التشغيل على البارد
Collimator	جهاز لتوازي الأشعة
Colour centers	مراكز ألوان
Compact packing	التعبئة المحكمة
Continuous Spectrum	الطيف المستمر
Convergent	متقاربة
Convolution analysis	التحليل الالتفافي
Crystal Growth	إنماء البلورات
Crystal Lattice	شبيكة بلورية
Crystal Systems	النظم البلورية

Cubic	المكعبى
Data reduction	اختزال بيانات الحيود
Dead time	فترة التوقف
Degree of Crystallinity	درجة التبلور
Diamagnetic ...	الدايامغناطيسية
Diamond Structure	تركيب الألماس
Dichroism	الثنائية اللونية
Dielectric Constant	ثابت العزل
Dielectric Properties	الخواص العزلية
Difference Fourier	متسلسلة فورير للفروق
Diffraction	الحيود
Diffraction Symmetry	تمائل شكل الحيود
Diffuse scattering	التشتت المنتشر
Dihedral angle	الزوايا التنسطحية
Direct comparison method	طريقة المقارنة المباشرة
Direct methods	الطرق المباشرة
Directional Order	ترتيب اتجاهى
Dislocations	انخلاعات
Disordered Systems	المنظومات «غير المرتبة»
Divergence	تفرق أو تباعد
Drawing	الشد
Elasticity	المرونة
Electrical Conductivity	الموصلية الكهربائية
Electrical Polarization	الاستقطاب الكهربى
Electrical signal	الإشارة الكهربائية
Electron diffraction	حيود الالكترونات
Electron excitation	الإثارة بالالكترونات

Electron probe microanalyzer	المجس الإلكتروني للتحليل الميكروني
Electrostatic Interaction	التفاعلات الكهروستاتيكية
Elementary Cell	خلية أساسية
Ellipsoid	مجسم قطع ناقص
Empirical	تجريبي
Empirical coefficients	المعاملات التجريبية
Energy dispersive spectrometer	سبكترومتر مفرق للطاقة
Equator	خط الاعتدال (الاستواء)
Equi-inclination Weissenberg photographs	أفلام فايزنبرج متساوية الميل
Equivalent positions	الأماكن المتكافئة
Eulerian angles	زوايا أولر
Extrusion	السحب
Ferrimagnetic	فيريمغناطيسية
Ferromagnetic	فيرومغناطيسية
Fibre texture	نسيج ليفي
Figure of merit	رقم الجدارة
Filters	أجهزة الترشيح
Fingerprinting technique	تكنيك بصمة الإصبع
Flootation method	طريقة الطفو
Fluorescence	استشعاع
Focusing cameras	كاميرات التركيز
Focusing circle	دائرة التركيز
Four circle diffractometer	جهاز الحيود ذو الأربع دوائر
Fourier series	متسلسلة فوريير
Fourier transform	تحويل فوريير
Friedel's law	قانون فريديل
Full-width at half maximum	العرض الكلي عند منتصف الارتفاع للقمة

Fundamental parameters	المتغيرات الأساسية
Gas Counters	العدادات الغازية
Gaussian distribution	توزيع جاوس
Geiger counter	عداد جايجر
Geiger-Muller Counter	عداد جايجر - مولر
Geometrical interpretation of Bragg's law	التفسير الهندسي لقانون براج
Geometrical model	النموذج الهندسي
Glide planes	مستويات الانزلاق
Goniometer	جهاز لقياس الزوايا (منقل)
Goodness of fit	جودة المطابقة
Half peak breadth	العرض عند منتصف طول القمة
Harker sections	مقاطع هاركر
Heavy atom technique	تقنية الذرات الثقيلة
Hexagonal	السداسي
Hexagonal Close Packed Structure	تركيب سداسي متلاحق الرص
Homeotropic	التوجيه المتجانس الموحد
Hydrophilic	محب للماء
Hydrophobic	كاره للماء
Identification of materials	التعرف على المواد
Incoherent scattering	التشتت غير الذاتى
Incommensurate	غير متناسب
Indexing	تعيين إحداثيات ميلر
Inequalities	المتباينات
Insufficient shielding	الحجب غير الكافى
Integral width	العرض التكاملى
Intermolecular	بين الجزيئات بعضها البعض
Internal standard method	طريقة المعيار الداخلى

International Tables for x-ray crystallography	الجداول الدولية لعلم كريستالوجرافيا الأشعة السينية
Interstitial	بيفرجى (واقع بين فرجتين)
Intramolecular	بين الذرات داخل الجزيء الواحد
Inverse pole figure	الشكل القطبى العكسى
Inversion	الانقلاب
Isomorphous replacement method	طريقة الاستبدال المتشاكل
Isotropic	موحد الخواص (متساوية فى جميع الاتجاهات)
Lattice	شبيكة
Laue groups	مجموعات لاوى
Laue photograph	فيلم لاوى
Least squares	المربعات الصغرى
Liquid Crystals	البلورات السائلة
Lorentz and polarization correction	تصحيح لورنتز والاستقطاب
Low energy electron diffraction	حيود الالكترونات ذات الطاقة المنخفضة
Lyotropic	ليوتروبي
Macro molecules	الجزيئات الكبيرة
Magnetic Susceptibility	القابلية المغناطيسية
Matrix absorption	امتصاص الوسط
Maxwell distribution law	قانون ماكسويل للتوزيع
Miller Indices	إحداثيات «ميللر»
Molecular conformation	الشكل الهندسى للجزيئات
Molecular crystals	البلورات الجزيئية
Molecular mechanics	الميكانيكا الجزيئية
Monochromator	جهاز موحد لطول الموجه
Monoclinic	أحادى الميل

Moving film technique	تقنية الأفلام المتحركة
Multichannel analyzer	محلل متعدد القنوات
Multiple excitation	تعدد الإثارة
Multiplicity	تضاعف
Multiplicity factor	معامل التضاعف
Nanocrystals	البلورات النانومترية
National Bureau of standards	المكتب القومي للقياسات
Nematic	نيماني - خيطي
Neutron diffraction	حيود النيوترونات
Newman projection	مسقط نيومان
Non crystalline material	مواد غير متبلورة
Non destructive methods	طرق غير هدامة
Normal beam Weissenberg photographs	أفلام فايزنبرج ذات الشعاع العمودي
Normal equations	المعادلات السوية
Normalized structure factor	المعامل التركيبي السوي
Object	هدف
Octahedron	ثمانى الأوجه
Optical Properties	الخواص البصرية
Ore prospecting	التنقيب عن الخامات
Orthorhombic	المعيني القائم
Paramagnetic ...	البارامغناطيسية
Particle size	حجم الحبيبات
Patterson method	طريقة باترسون
Perfect Crystal	بلورة مثالية
Photo-electron multiplier tube	أنبوبة التضاعف الضوئي
Physical model	النموذج الفيزيائي
Piezoelectricity	البيزوكهربية

Plastic	لذن
Point Defects	العيوب النقطية
Point detector	مكشافات نقطية
Point Groups	المجموعات أو الطوائف النقطية
Polarizing Microscope	الميكروسكوب الاستقطابي
Pole densities	كثافة الأقطاب
Pole figure	الشكل القطبي
Polymer Texture	نسيج البلمرات
Position - sensitive detector	مكشاف حساس للموضع
Powder diffraction	الحيود من المساحيق
Powder diffractometer	جهاز الحيود من المساحيق
Preferred orientation	اتجاه مفضل
Primary extinction	الاضمحلال الأولي
Primitive lattice	شبيكة بدائية
Probability methods	طرق الاحتمالات
Proportional counter	عداد التناسب
Pyroelectricity	البيروكهرية
Qualitative analysis	التحليل الكيفي
Quantitative analysis	التحليل الكمي
Quasicrystals	أشباه البلورات
Quasiperiodical Order	نظام شبه دوري
Radial Distribution	التوزيع القطري
Radial distribution analysis	تحليل التوزيع القطري
Radial distribution function	دالة التوزيع القطري
Radiation Detectors	مكشافات الأشعة
Reciprocal space	الفضاء العكسي
Recrystallization	إعادة تبلور

Refining crystal structure	تدقيق نتائج تعيين التركيب
Reflecting sphere	كرة الانعكاس
Reflection	الانعكاس
Reflection Inversion	الدوران الانقلابي
Reflection of x-rays	انعكاس الأشعة السينية
Reflection profile function	دالة الشكل الجانبي للانعكاس
Reflection Rotation	الدوران الانعكاس
Reliability Index	دليل الثقة
Resolution	تفريق
Resolving power	قوة التفريق
Rietveld refinement	تدقيق ريتفيلد
Rotation	الدوران
Rotation Inversion	الدوران الانقلابي
Rotation photograph of a crystal	فيلم البلورة الدوارة
Saturated molecules	الجزيئات المشبعة
Scalar	كمية قياسية
Scattering	تشتيت
Scintillation counter	عداد الوميض
Screw axes	المحاور اللولبية
Secondary extinction	الاضمحلال الثانوي
Semi conductor detector	مكشاف أشباه الموصلات
Semi-empirical	شبه تجريبي
Shear strain	انفعالات القص
Sheet texture	النسيج الشريحي
Simple harmonic motion	الحركة التوافقية البسيطة
Single channel spectrometer	سبكترومتر ذو قناة واحدة
Single crystal diffractometer	جهاز الحيود من البلورات الأحادية

Smectic	سميكتى
Solid Solution	المحلول الصلب
Space groups	المجموعات الفراغية
Spectrometer	جهاز قياس الطيف (سبكترومتر)
Spherulites	الكريات
Splay Deformation	تشوه الانحدار
Standard deviation	الانحراف القياسى
Stereographic projection	مسقط ستيروجرافى
Steric energy	طاقة التشوه
Strain	الانفعال
Stress	الإجهاد
Stress ellipsoid	القطع الناقص المجسم للإجهاد
Structural faults	العيوب التركيبية
Structure factor	المعامل التركيبى
Sublimation	التسامى
Substitutional	استبدالى (استعاضى)
Superposition of waves	تراكب الموجات
Swaging	الطَّرْق
Symbolic addition method	طريقة جمع الرموز
Symmetry Operations	عمليات التماثل
Synchrotron Radiation	الإشعاع السينكروترونى
Systematic absences	الغياب المنتظم
Target	هدف
Temperature factor	المعامل الحرارى
Tensor	ممتد - كمية ممتدة
Tetragonal	رباعى الأضلاع
Tetrahedron	رباعى الأوجه

Texture	نسيج
The limiting sphere	الكرة المحددة
The phase problem	مشكلة الأطوار
The reciprocal lattice	الشبيكة المقلوبة (العكسية)
The scale factor	معامل القياس
Thermal Expansion	التمدد الحرارى
Thermal neutrons	النيوترونات الحرارية
Thermodynamic properties	الخواص الترموديناميكية
Thermotropic	ثرموتروبي
Three circle diffractometer	جهاز الحيود ذو الثلاث دوائر
Topological Disorder	اضطراب توبولوجي
Torsion angles	زوايا اللي
Trial and error method	طريقة المحاولة والخطأ
Triclinic	ثلاثى الميل
Trigonal	الثلاثى
Twist Deformation	تشوه الالتواء
Twist Effect	ظاهرة الالتواء
Two dimensional detector	مكشاف ذو بعدين
Uniaxial	وحيد المحور
Unit Cell	خلية أحادية
Unitary structure factor	المعامل التركيبى الوحوى
Variance method	طريقة الاختلاف
Vector	متجه
Vector map	خريطة المتجهات
Viscosity	اللزوجة
Visoelasticity	المرونة اللزجة
Wave length dispersive spectrometer	سبكترومتر مفرق لأطوال الأمواج

Weight fraction	النسبة الوزنية
Weighted	مزود بالأتقال
Wet chemical analysis	الطرق الكيميائية العادية
Windows and Screens	النوافذ والسواتر
X-ray excitation	الإثارة بأشعة إكس
X-ray powder data file	ملف بيانات حيود الأشعة السينية من المساحيق
X-rays	الأشعة السينية
Young's modulus	معامل يونج
Zero point	نقطة الصفر
Zero point oscillation	ذبذبة نقطة الصفر



المراجع

أولاً - المراجع العربية:

- البصريات الفيزيائية، أ.د. أحمد فؤاد باشا، أ.د. شريف أحمد خيرى، دار الفكر العربى، ١٩٩٨م.
- فيزياء الجوامد، أ.د. محمد أمين سليمان، أ.د. أحمد فؤاد باشا، أ.د. شريف أحمد خيرى، دار الفكر العربى، ٢٠٠٠م.

ثانياً- المراجع الاجنبية:

- Advances in Structure Research by Diffraction Methods: R. Brill and Mason (1970). Pergamon Press.
- Basic Crystallography, J.J. Rousseau, John-Wiley and Sons, (1998).
- Crystal Growth: C.H.L. Goodman, Plenum Press London (1974).
- Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists (1994). by J.P. Glusker & M. Lewis & M. Rossi, VCH Publisher.
- Crystallographic Instrumentation: Aslanov et al., I.U.C. Oxford University Press (1998).
- Crystallography: Borchard. T., Otto, W. Wpringer-Verlag Berlin (1993).
- Direct Methods in Crystallography: M.M. Woolfson (1961). Oxford at the Clarendon Press.
- Elements of x-ray Diffraction:y B.D. Cullity (1978). Publishing Company, Inc.
- Fundamentals of Crystal Physics Sirotin. Yn. I. and Shaskolsraya M.P. Mir Publishers, Moscow. (1982).
- Fundamentals of Crystallography: Giacovazzo et al. I.U.C. (1992). Oxford University Press.

- Fundamentals of Optics: Jenkins F.A. and White, H.E. Mc Graw Hill (1957).
- International Tables for x-ray Crystallography: J.S. Kasper and K. Lonsdale I.U.C. (1992).
- Introduction to Oxford Univ. Press (1992): Solid State Physics. 7th Edition. C. Kittel. John-Wiley and Sons (1997).
- Introduction to Physics: A.I. Kitaigorodsky, (1968). Mir Publishers.
- Liquid Crystal Devices, Physics and Applications. Chigirmou, V.G. Artech House, Boston, London (1999).
- Liquid Crystals: Chandrasekhar S. Cambridge University Press Cambridge (1977).
- Local Atomic Arrangements Studied by x-ray diffraction: J.B. Cohen and J.E. Hilliard, (eds.), Gordon Breach, New York (1966).
- Mechanical Behaviour of Materials: M.A. Meyers, K.K. Chawla, Prentice Hall N.J. (1998).
- Organic Chemical Crystallography: A.I. Kitaigorodsky (1957). Consultants Bureau, New York.
- Physical Properties of Crystals: J.F. Nye. Oxford, Clarendon Press (1967).
- Piezoelectric Crystals and Their Applications to Ultrasonics. N.Y. Van Nostrand (1950).
- Piezoelectricity: Cady, W.G. N.Y. McGraw Hill (1946).
- Quasicrystals: C. Janot, Clarendon Press, Oxford (1997).
- Solid State Physics: Neil W. Ashcroft - N. David Mermin. Holt-Saunders Int. Editions (1976).

- Structure and bonding in Crystalline Materials: G.S. Rohrer (2001). Cambridge University Press, UK.
- Text Book of Polymer Science: F.W. Billmeyer, Wiley. Interscience. N.Y. (1971).
- The Atom - Atom Potential Method: A.J. Pertsin & A.I. Kitaigorodsky (1986). Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- The Determination of Crystal Structures: H. Lipson and W.Cochran (1966).
- The Interpretation of x-ray Diffraction Photographs: N.F.M.Henry, H. Lipson and W. A.Wooster (1951). London: Macmillan and Co., Ltd.
- The Physics of Liquid Crystals: De Gennes, P.G. Oxford, Clarendon Press (1974).
- The Powder method: L.V. Azaroff and M.Z. Buerger (1958). Mcgraw - Hill Book Co., Inc., New York.
- The Rietveld Method: R.A. Young (1993). I.U.C. Oxford University Press.
- X-ray Crystallography: M.J. Buerger (1962). John Wiley & Sons, INC. London.
- X-ray Crystallography: Milburn, G.H.W. (1973). Butterworth of Co. Ltd., Great Britain.
- X-ray Diffraction Procedures for Poly Crystalline and Amorphous Materials: H.P. Klug & L.E. Alexander (1974). John Wiley & Sons, New York.
- X-ray Structure Determination: G.H. Stout and L.h. Jenson (1968). The Macmillan Company, U.S.

