(3-1) مقدمة

يمكن الحصول على معلومات مفيده حول تركيب بعض المواد الصلبة المتبلورة من ملاحظات مجهرية او بالعين المجرده للمظهر الخارجي للبلوره. ولكن لغرض دراسة تفاصيل التركيب البلوري فأن مثل هذه المعلومات تكون غير كافية وغير دقيقه حيث أن استخدام المجهر لدراسة البلورات له حدود معينه من ناحية التراكيب المختلفة للبلورات.

ان سبب قصور المجهر في هذا المجال لايعود اساسا الى قوة تكبيره بل طبيعة الشعاع المستخدم حيث يكون عادة ضوءا مرئيا ذا طول موجي يتراوح بين Å 4000 الى Å 7000 ، اي ان أكبر وحدة طول يمكن رؤيتها باستخدام الضوء المرئي لاتتجاوز Å 2000 بينما الفسح بين ذرات البلوره لاتزيد عن بضعة انكسترومات. لذلك لايفيد اي نوع من الاشعاع ذي طول موجي أكبر من بضعة انكسترومات للحصول على تفاصيل وافية عن التركيب البلوري مثل حجم اصغر خلية في البلورة ومواضع نوى الذرات في داخل الخلية والتوزيع الالكتروني داخل الخلية وأنماط اهتزاز ذرات البلورة وغيرها.

وعلى هذا الاساس تتطلب دراسة التركيب البلوري استخدام اشعاع ذي طول موجي مساوي او اقصر من المسافات البينية بين الذرات ويتم ذلك من خلال الانعطاف او الحيود (Diffraction) وفي بعض الاحيان تدعى العملية بالتشتت او الاستطاره (Scattering) .

أن تعريف كلمة الاستطاره : هو أنحراف اي أشعاع عن مساره نتيجة تفاعله هو والماده اي تغير اتجاه جسيم أو فوتون عند تفاعله هو والنواة أو الالكترون. فأذا فقد الجسم او الفوتون المتشتت (المنحرف عن مساره) قسما من طاقته فأن العملية تدعى تشتتا غيرمرن أوأستطاره غير مرنه (inelastic scattering) وأذا لم يحدث تغير في الطاقة تدعى تشتتا مرنا (elastic scattering).

أن مرور شعاع ضوئي في وسط مادي يسبب استطارة ذلك الشعاع ويتم ذلك بعمليتين منفردتين ومختلفتين:

العملية الاولى انعكاس عشوائي (random reflection) حيث أن جسيمات صغيره معلقة في الوسط المادي تتصرف بصفة مرايا صغيره وتولد انعكاسا عشوائيا بسبب توجيهها العشوائي بالنسبة لاتجاه الشعاع الساقط عليها وان الانعكاس العشوائي يحدث عندما تكون ابعاد الجسم العاكس كبيره مقارنة بالطول الموجي للضوء.

العملية الثانية تسمى بالحيود أو الانعطاف وهي تحدث عند وجود جسيمات في الوسط المادي أصغر من الطول الموجي للضوء الساقط ، وبسبب ظاهرة الحيود تتصرف هذه الجسيمات بصفتها مراكز للاشعاع وكل منها تشتت الضوء في جميع الاتجاهات.

أن ظاهرة الحيود هي حالة خاصة للتداخل تحصل بسبب الطبيعة الموجية للضوء ولكل الجسيمات التي ترافق حركتها موجات مثل الالكترونات والنيوترونات لذا فأن الحيود هو حالة خاصة للاستطاره وهو يمثل استطاره متشاكهه أو متالفه (coherent scattering) بغض النظر عن كونها مصحوبة بتغير طاقة الشعاع (أنتقال الطاقة بين الشعاع والوسط المادي) أو عدم تغيرها.

توجد ثلاث انواع اساسية من الجسيمات الموجية المتباينة الطاقة (أو الاطوال الموجية) التي يمكن استخدامها في تجارب الحيود . ان لكل تجربة أهدافها وعلى ضوء ذلك يستخدم الجسيم الموجي الذي يناسب تلك الاهداف ، حيث أن الزاوية التي تحيد بها الموجه الساقطه بوساطه البلوره تعتمد اساسا على التركيب البلوري والطول الموجي للجسيم الموجي المستخدم في التجربة.

ان الانواع الثلاثة من الجسيمات الموجيه هي :

1- فوتونات الاشعه السينيه 2- النيوترونات 3- الالكترونات

1- فوتونات الاشعه السينيه (X – rays photons)

أن الاشعة السينيه هي موجات كهرومغناطيسيه ذات اطوال موجية محدده تقع بين الاشعة فوق البنفسجية واشعاعات كاما حيث لاتزيد أطوالها الموجيه عن بضعة انكستروماتولهذا السبب يفضل استخدامها في معظم تجارب الحيود البلوري.

الطول الموجي للاشعة السينيه يتراوح بين Å (0.1-1) =(λ

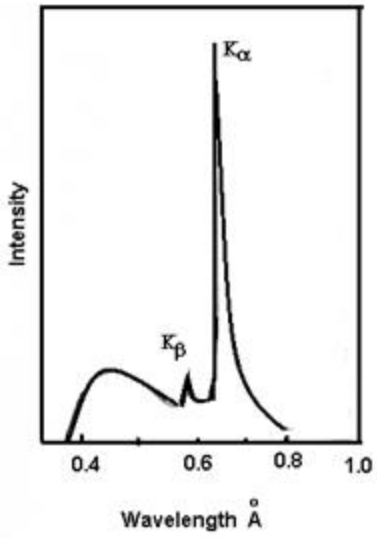
يتم انتاج الاشعه السينيه من خلال اصطدام الكترونات سريعة جدا بهدف معدني مثل النحاس أو الكوبلت أو الموليبدينوم أو الفضة وهذا يتطلب هدفا معدنيا وفرق جهد معجل للالكترونات ومصدرا لتوليد الالكترونات، فعند اصطدام الالكترونات السريعة بهدف معدني يحصل من ذلك أنيا عمليتان متباينتان :

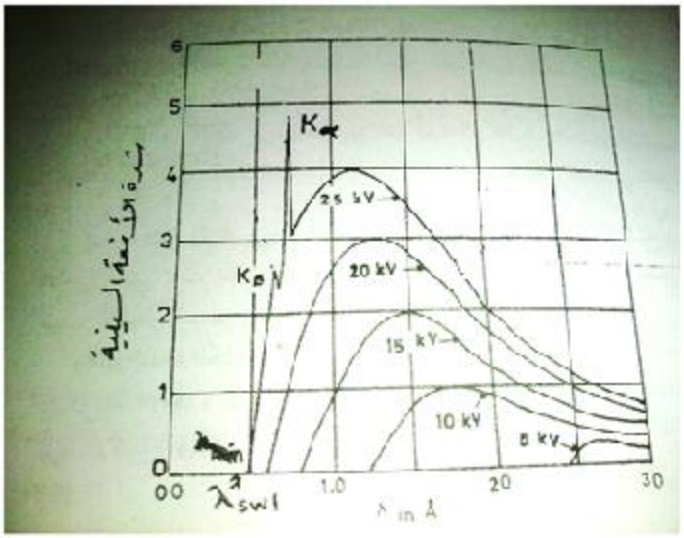
العملية الاولى تباطؤ الالكترونات وانحرافها بسبب الشحنات النووية في الهدف التي تسبب انبعاث اشعاع عباره عن فوتونات ذات أطوال موجية مختلفة وتدعى بالطيف المستمر.

العملية الثانيه يتم من خلالها تفاعل أو أصطدام غير مرن بين الالكترونات الساقطه والكترونات لباب ذرات الهدف المعدني القريبة من النواة (اي تتهيج ذرات الهدف بالالكترونات الساقطه) حيث تتولد خطوط طيف حاده ذات شده عالية جدا تدعى بالطيف الخطي ويكون مركبا فوق الطيف المستمر.

أما الخطوط الحاده البراقه المتولده فهي تمثل فوتونات ذات طول موجي محدد لكل خط منها ، حيث يتولد الخط الحاد من انتقال الكترون من قشره (shell) بعيده عن النواة الى قشره قريبه منها. فعند انتقال الكترون من القشره L الى القشره K يسمى الخط الحاد K_α وأذا أنتقل الكترون من القشره M الى القشره K يسمى الخط الحاد K_β كما في الشكل (1-3) أن القشره L تمثل مستويين للطاقة ، اي احتمال لانتقال الكترونين مختلفين من القشره L الى القشره K ويحصل من ذلك ظهور خطين مختلفين يمثلان فوتونين مختلفين بالطاقة (أو الطول الموجي) يسميان $K_{\alpha1}$ و $K_{\alpha2}$ ، فعندما يكون الهدف المعدني نحاسا cu فان

$K_{\alpha2}$ = 1.5443 Å $K_{\alpha1}$= 1.5405 Å





أطياف الأشعة السينية الناتجة عن فروق جهد مختلفه

الشكل(1–3)

ويمكن كتابة العلاقة بين طاقة الفوتون E وطوله الموجي λ بموجب علاقة انيشتاين كالاتي:

$$E = h\nu = \frac{h\,C}{\lambda} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3-1)$$

حيث أن

ν يمثل تردد الفوتون

C تمثل سرعة الفوتون (الضوء)

h يمثل ثابت بلانك ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ Joul .sec) اي ان

$$\lambda\,(\mathring{A}) \cong \frac{12.4}{E\ (KeV)} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3-2)$$

وهذا يعني ان فوتونا ذات طول موجي (*1 Å*) له طاقة حوالي 12400 eV ويمكن حساب أقصر طول موجي (λ_{swl}) في الطيف المستمر باستخدام المعادلة (3-1) حيث تكون طاقة فوتونات الاشعة السينيه المنبعثة من الهدف المعدني أكبر مايمكن ولا تزيد عن أقصى طاقة تمتلكها الاشعة الكاثودية (الالكترونات) المصطدمة بالهدف . ولما كانت طاقة الاشعة الكاثودية تحدد بالجهد الكهربائي (V_{max}) المسلطه عبر انبوبة الاشعة السينيه (بين الكاثود وهو مصدر توليد الالكترونات والهدف المعدني كان

$$E_{max} = e\,V_{max} = h\,\nu_{swl} = \frac{hC}{\lambda_{swl}}$$

$$\therefore\ \lambda_{swl} = \frac{h\,C}{e\,V_{max}} = \frac{12400}{V_{max}} \quad (\mathring{A}) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3-3)$$

حيث تقاس V_{max} بوحدات الفولت.

2- حيود الالكترونات

يمكن ايجاد علاقة بسيطة بين طاقة الالكترون E والطول الموجي λ المرافق له حيث يتصرف الالكترون بوصفه جسيما له كتله ترافقها موجه طولها λ

$$\lambda\,(\mathring{A}) \cong \frac{12}{[E\,(eV)]^{\frac{1}{2}}} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3-4)$$

فأذا كان الطول الموجي المرافق للالكترون (1 Å) فأن طاقته تقرب من (150 eV) وسرعته تقرب من 7×10^{6} m/ sec .

أن ظاهرة الحيود الالكتروني هي أثبات لوجود موجات ترافق الالكترونات بموجب نظرية ديبرولي (deBroglie) . ولكن مايميز الالكترون عن الفوتون أو النيوترون امتلاكه للشحنه ويتفاعل بقوة مع المواد ويخترقها الى مسافات صغيرة نسبيا قد تصل الى بضع مئات من الانكستروميات قبل أن يعاني من تشتت مرن أو غيرمرن ولذلك لا يقوم الالكترون بدور مشابه للاشعة السينيه في دراسة التراكيب البلورية بل ينحصر استخدامه في هدفين اساسين هما:

1- دراسة سطوح البلورات
2- دراسة البلورات والاغشية الرقيقة

3- حيود النيوترونات

ترافق النيوترون موجه كما هو حال الالكترون ، ويمكن كتابة علاقة مبسطة بين طاقة النيوترون E وطول موجته λ المرافق له بالصيغة الاتيه:

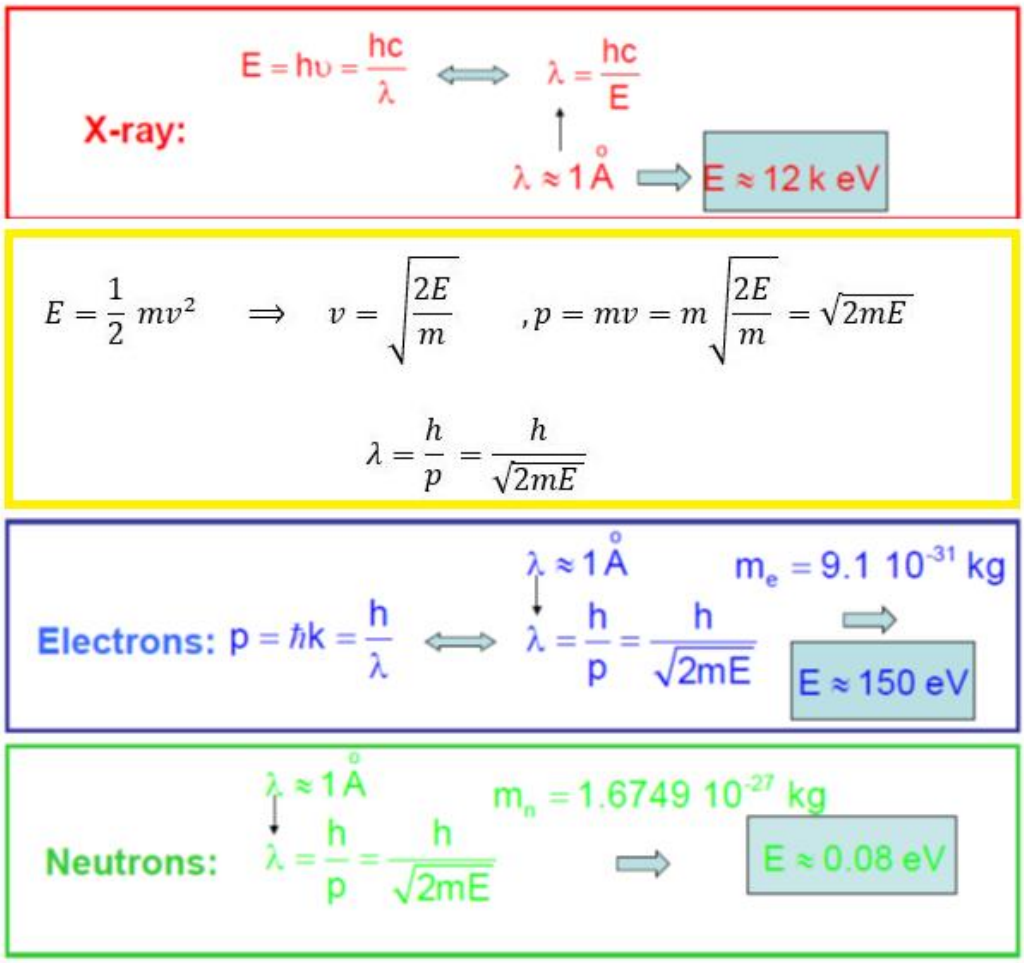
$$\lambda\,(\mathring{A}) \cong \frac{0.28}{[E\,(eV)]^{\frac{1}{2}}} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3-5)$$

فأذا كان الطول الموجي المرافق لنيوترون (1 Å) فأن طاقته تقرب من (0.08 eV) وسرعته تقرب من 3×10^{3} m/ sec .

يمتاز الحيود النيوتروني عن حيود الاشعة السينيه باستخدامه في:

1- أكتشاف بعض العناصر الخفيفه كالهيدروجين.
2- يمكن التمييز بين العناصر المتجاورة في الجدول الدوري والتمييز بين نظائر العنصر الواحد.
3- دراسة التركيب البلوري للبلورات المغناطيسية حيث يتفاعل النيوترون بسبب عزمه المغناطيسي هو والكترونات هذه البلورات ويكون ذروات (peaks) أضافية تسمى الذروات

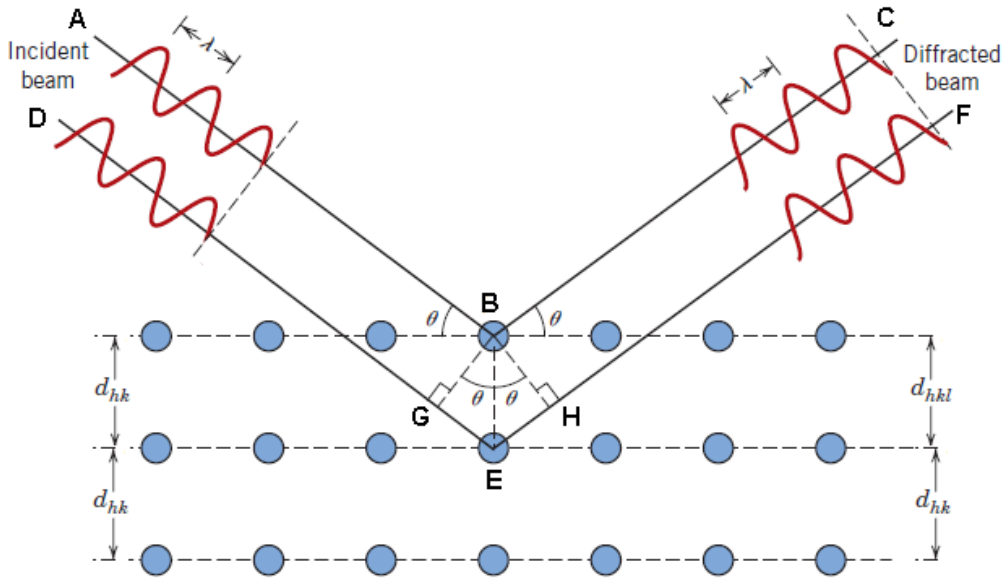
المغناطيسية ومنها يمكن دراسة طريقة توزيع العزوم المغناطيسيه للالكترونات فضلا عن تفاعله هو ونوى الذرات.أما في البلورات غير المغناطيسيه حيث تصبح محصلة العزم المغناطيسي لجميع الكترونات الذره صفرا ، فأن النيوترون يتفاعل ونوى الذرات فقط .



(3-2) قانون براك للحيود

لقد أستطاع العالم الانكليزي براك w.l.Bragg في عام 1913 ايجاد علاقة رياضية مهمة لتعيين المسافة بين المستويات البلورية بأستخدام الاشعة السينية. حيث أن احد الاسباب في عجز الفيزيائيين عن وصف خصائص الاشعة السينية بعد أن أكتشفها رونتكن (عام 1985 م) هوعدم استطاعتهم أيجاد علاقة بين شدة الاشعة السينية المقاسة وقيم طاقاتها وبعد فرضية بلانك (Planck) في تناسب الطاقة والتردد أستطاع براك أيجاد علاقة بين الزاوية Θ التي عندها تنعكس الاشعة السينية وأطوالها الموجية ، أن هذه العلاقة تمثل القانون الهندسي الذي يصف الحد الادنى من الشروط الواجب توفرها للحصول على حيود بلوري لاي نوع من الاشعاع (فوتونات ،الكترونات ، نيوترونات وأي نوع من الجسيمات التي تنطبق عليها فرضية بلانك).

وقد أعتمد براك على حقيقة أن الذرات في داخل البلوره تصطف في مجاميع متميزه من المستويات المتوازية وكما مبين بالشكل (3-2) فعند سقوط حزمة من الاشعة السينيه على هذه المستويات فأنها تستطير في جميع الاتجاهات داخل البلوره . ويبين الشكل (3-2) الاشعة الساقطة بزاوية Θ على عدد من المستويات المتوازية ذات الاحداثيات h k l والتي تنفصل عن بعضها بمسافه d_{hkl} وكذلك يبين الاشعة المنعكسة عن تلك المستويات وبنفس زاوية السقوط Θ ، اي أن الاشعة الساقطة والاشعة المنعكسة لها نفس الطور (inphase).



الشكل (3-2)

من الملاحظ في الشكل (3-2) ان مسار الموجة في أتجاه (DEF) الذي ينعكس في (E) هو أطول من مسار الموجه في أتجاه (ABC) الذي ينعكس في (B) ، فأذا كانت هاتين المجموعتين من الموجات في نفس الطور(inphase) ، فان الفرق بين المسارين (DEF) و(ABC) يجب ان يكون عددا صحيحا من الاطوال الموجية (nλ) حيث ان (n) يساوي عددا صحيحا ،اي ان (n= 1,2,3,.....) ، فلايجاد الفرق بين المسارين نرسم BG و BH عموديين على DE وEF ، نجد من هذا أن :-

AB = DE

BC =HF

اذن فان الفرق بين المساريين يساوي حاصل جمع

GE + EH = nλ .....(6-3)

فمن المثلث (GBE) نجد ان

$BE = d_{hkl}$

$\therefore GE = d_{hkl} \sin\theta$ ……..(7-3)

وايضا من المثلث (HBE) نجد ان

$EH = d_{hkl} \sin\theta$ ……..(8-3)

بتعويض المعادلتين (7-3) و (8-3) في المعادلة (6-3) نجد ان

$d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$

$$2\, d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \text{……..(9-3)}$$

مرتبة الحيود(n=1,2,3……..,) وهذا يعني ان لطول موجة معينة ولقيمة معينة منd هنالك قيم متعددة لزوايا السقوطθ1 وθ2 وθ3 تحقق الحيود.

فرق المسار بين 1و2هو λ و فرق المسار بين 1 و 3 2λ وهكذا لبقية المسارات 2, .λ

ان المعادلة (9-3) تمثل العلاقة الشهيره التي استطاع العالم براك أستعمالها لتفسير نتائج تجارب الحيود التي اجراها العالم لاوي ، ولقد جرت العادة ان يكون التعبير عن مفهوم انعكاس الاشعة السينية مكافئة لمفهوم حيود الاشعة السينية، اي بمعنى اخر يمكن استعمال احدهما محل الاخر.

ان الانعكاس الحقيقي من سطح مراة مستويه هو تداخل في فضاء ثلاثي الابعاد ويكون غير مقيد بزوايا خاصة ولا علاقة له بقانون براك بينما انعكاس او حيود الاشعة السينيه من بلوره هو تداخل في فضاء ثلاثي الابعاد ومقيد بزوايا يعينها قانون براك.

ان انعكاس براك يمكن ان يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي λ في المعادلة (9-3) المستخدم للحصول على انعكاس من مستوي ما لها احداثيات ميلر (hkl) أصغر او مساوي لضعف المسافة البينيه بين مستويين d_{hkl} متعاقبين في البلوره ، اي ان شرط براك اللازم للانعكاس هو

$\lambda \leq 2\, d_{hkl}$ …….. (10-3)

ولهذا السبب لايمكن استخدام الضوء المرئي لدراسة البنية البلورية ، أما لغرض الحصول على انعكاسات براك من مستويات ذات معاملات ميلر كبيره فنحتاج الى اشعة سينيه ذات اطوال موجية قصيره في حالة ثبوت زاوية براك للمجاميع المختلفة من السطوح المتوازية ، حيث ان قيم فسح السطوح بصوره عامه تتناسب عكسيا وقيم معامرت ميلر لتلك السطوح ($d = \frac{a}{\sqrt[2]{h^2+k^2+l^2}}$) . أما أذا كانت الاشعة السينيه المستخدمه ذات طول موجي محدد فللحصول على انعكاسات من سطوح ذات قيم (hkl) كبيره نحتاج الى زوايا براك كبيره ايضا، ويمكن صياغة قانون براك كالاتي:

$$\Theta = \sin^{-1}\left(\frac{n\lambda}{2\,d}\right) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (11-3)$$

وهذا يعني بالنسبة لطول موجي معين للاشعة السينيه ان الحيود ممكن فقط عند زوايا خاصة تعين بالفسح بين السطوح d ولما كانت قيم هذه الفسح تعني بالمحاور والزوايا البلوريه ، كانت شبيكة البلوره هي المسؤوله عن تحديد زوايا براك أو زوايا الحيود.

أن قانون براك يعد نتيجه منطقيه لدورية الشبيكه ولايعتمد على ترتيب الذرات المرافقه لنقاطها حيث أن الاساس المرافق للشبيكه يحدد الشده النسبيه من الرتب n المتشتته من مجموعة معينة من السطوح المتوازيه.

جرت العاده على حذف الرتبه (n) من معادلة براك وتمييزها عن معادلة براك الاصلية بكتابة الصيغه الجديده كالاتي :

$$\begin{pmatrix} \lambda = 2d\ \sin\theta_{hkl} \\ \lambda = 2d_{hkl}\ \sin\theta \end{pmatrix} \qquad \ldots\ldots\ldots (12-3)$$

أن أختيار احدى الصيغتين الجديدتين لمعادلة براك يعتمد على مانريد فهل نريد حساب الزاوية المقاسة Θ الى فسحة السطوح d_{hk} كما هو الحال في تجارب الحيود البلوري عندما تكون λ معلومة ذات طول موجي محدد ، أم نريد حساب الزاوية المقاسة Θ الى الطول الموجي المجهول كما هو الحال في تجارب طيف الاشعه السينيه حيث تكون d معلومه.

مثال

جد زاوية سقوط الاشعه السينيه ذات الطول الموجي (1.54 Å) من المستويات المتوازية التي لها احداثيات (100) في بلورة مكعبة ثابت شبيكتها يساوي (4 Å).

الحل

باستخدام قانون براك $n\lambda = 2d_{hkl}\ \sin\theta$ نفرض ان الانعكاس يحدث عند n=1 وبما أن

$$d = \frac{\boldsymbol{a}}{\sqrt[2]{h^2+k^2+l^2}}$$

$$d = \frac{\boldsymbol{4}}{\sqrt[2]{1+0+0}} = 4\ \text{Å}$$

$$\therefore \Theta = \sin^{-1}\left(\frac{n\lambda}{2\,d}\right)$$

$$= \sin^{-1}\left(\frac{1.54}{2 \times 4}\right)$$

$\theta = 11^{\circ}$

مثال : يتبلور الرصاص بشكل مكعب متمركز الأوجَه, ثابت الشبيكةÅ a=4.93 احسب زاوية الحيود للمستويات (111) ,(110) في حالة سقوط اشعة سينية ذات طول موجي 0.15 nm

الحل

$$\boldsymbol{\theta_{hkl} = sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\right)}$$

$$\theta_{111} = sin^{-1}\left(\frac{0.152 \times 10^{-9}}{2 \times 4.93 \times 10^{-10}}\sqrt{1+1+1}\right)$$

$$\theta_{111} = sin^{-1}\left(\frac{1.52}{2 \times 4.93} \times \sqrt{3}\right) = \sin^{-1} 0.267 = 15.5^{o}$$

$$\theta_{110} = sin^{-1}\left(\frac{1.52}{2 \times 4.93} \times \sqrt{2}\right) = \sin^{-1} 0.218 = 12.6^{o}$$

س/ لا يمكن أستخدم الضوء المرئي أو الأشعة فوق البنفسجية لدراسة الحيود في البلورات

ج/ بما ان شرط براك اللازم للحيود لاية زاوية هو $\lambda \leq 2\, d_{hkl}$ وبما أن قيمة (d) في كثير من المستويات الذرية هي بحدود Å 3 أو اقل وعليه فأن قيمة λ يجب أن تكون بحدود Å6 تقريبا على هذا الاساس ليس بالإمكان دراسة الحيود في البلورات باستخدام الضوء المرئي (Å 4000-7000 =λ) أو الاشعة فوق البنفسجية .

H.W

استخدمت اشعة سينية بطول موجي Å 0.58 لحساب المسافة البينية d للسطح (200) في بلورة النيكل فأذا كانت زاوية الانعكاس 9.5^{o} . ما هو حجم خلية الوحدة؟؟

(3-3) الطرق التجريبية للحيود

هناك العديد من الطرائق التجريبية (اكثر من عشر طرائق تجريبية مختلفة) لدراسة التماثل والتركيب البلوري وغيرها من الامور المتعلقة بعلم البلورات من خلال حيود الاشعة السينية وان معظم هذه الطرائق يمكن استخدامها في تجارب الحيود النيوتروني.

ومن هذه الطرق :

1- طريقة لاوي 2- طريقة تدوير البلورة 3- طريقة تذبذب البلورة 4- طريقة المسحوق 5- طريقة وايزينبرك.

ولكن هناك ثلاث طرائق رئيسة متميزة عن بعضها البعض ومهمة أساساً بموجب المتغيرات الرئيسة وهي d, θ, λ اي انه في طريقة الحيود يجب ان يكون هناك ربط مناسب بين هذه المتغيرات للحصول على تداخل تقوية للأشعة المنعكسة ، حيث ان سقوط اشعة سينية ذات أطوال موجية معينة على بلورة بزاوية سقوط ما لا يعني بالضرورة حصول حيود من تلك البلورة.

ان اية طريقة لحيود الاشعة السينية تتضمن متغيراً واحداً فقط. ومن الطرائق الشائعة جداً في تجارب الحيود

هنالك ثلاث هي:

الطريقة	λ	θ
طريقة لاوي	متغير	ثابتة
طريقة تدوير البلورة	ثابت	متغيرة جزئياً
طريقة المسحوق	ثابت	متغيرة

ملاحظة مهمة:

ان شرط حيود براك يضع قيداً على كيفية الحصول على الحيود من بلورة ما باستعمال حزمة ذات طول موجي λ وزاوية سقوط θ اي ان وضع البلورة في مسار الاشعة السينية بشكل عشوائي لا يؤدي الى حدوث حيود لذلك يجب تصميم بعض الطرائق التجريبية والتي يمكن الحصول بواسطتها على نمط الحيود بسهولة ، وسنأتي عل تفصيل كل طريقة من الطرائق المذكورة أعلاه.

1. طريقة لاويLaue method :

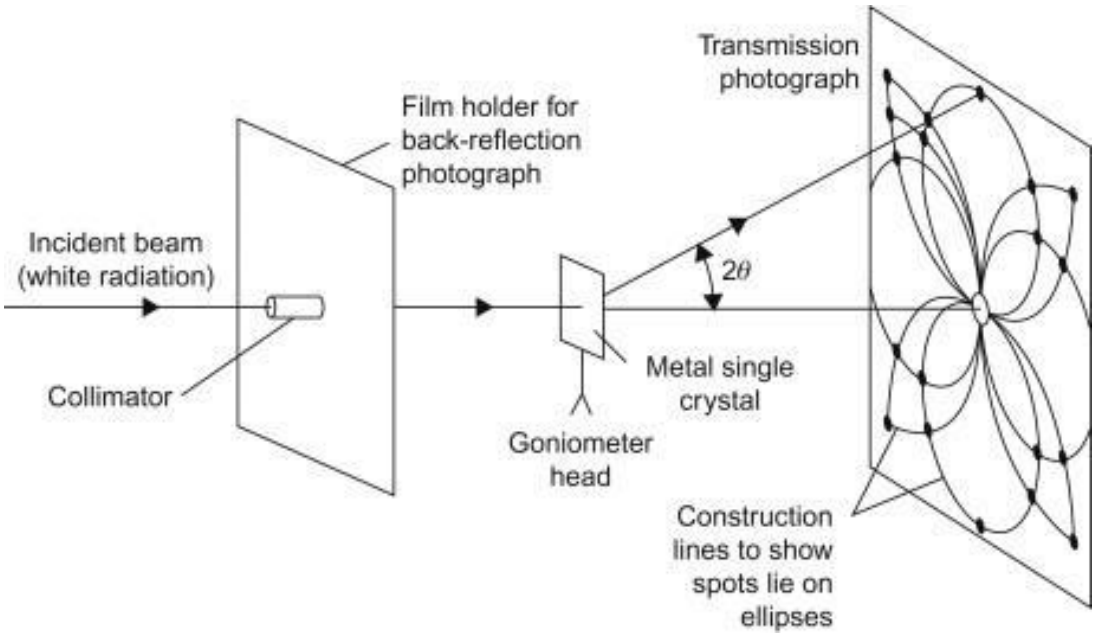
تعد طريقة لاوي من أقدم الطرائق المستخدمة في حيود الاشعة السينية حيث تثبت بلورة احادية في مسار حزمة من الاشعة السينية ذات أطوال موجية مختلفة كما موضح في الشكل أدناه.

ان كل مجموعة من مجاميع السطوح في البلورة لها فسحة dخاصة بها وتحدث زاوية خاصة مع اتجاه الاشعة السينية الساقطة على البلورة ولذلك تختار كل مجموعة متوازية من السطوح أحد الاطوال الموجية المناسبة لها اي التي تحقق قانون براك ويحدث الحيود وتنبعث أشعة الحيود من البلورة لتسقط على اللوح الفوتوغرافي مكونة نقاط على ذلك اللوح(spots) ويمكن وضع اللوح بين مصدر الاشعة والبلورة وتدعى هذه الحالة بالحيود الخلفي (الانعكاس الخلفي) أو يوضع في جهة نفوذ الاشعة السينية وتدعى هذه الحالة بالحيود الامامي

تستخدم طريقة لاوي للحالات التالية:

1. ان البقع المتكونة عل اللوح الفوتوغرافي لبلورة معروف تركيبها البلوري يمكن الاستدلال منها على تماثل البلورة والاتجاهات البلورية الموازية والعمودية على اتجاه سقوط الاشعة.
2. كذلك الاستدلال على عيوب البلورة الحاصلة نتيجة التأثيرات الحرارية والميكانيكية على البلورة.
3. إذا كان اتجاه الشعاع الساقط على البلورة هو محور التماثل ما فأن تشكيلة بقع الحيود المتكونة على اللوح الفوتوغرافي سوف يظهر ذلك التماثل.
4. على الرغم من عدم امكانية تحديد القيمة العددية لحجم وحدة الخلية في طريقة لاوي الا انه يمكن تحديد شكل تلك الخلية.

ان الاشعة السينية المستخدمة في هذه الطريقة يجب ان تكون ذات طيف مستمر ومن ناحية أخرى يفضل ان تكون المسافة بين اللوح الفوتوغرافي والبلورة حوالي (3-5)cm حيث ان ذلك يقلل من الفترة الزمنية اللازمة للتجربة ويزيد من عدد البقع المرئية على اللوح.



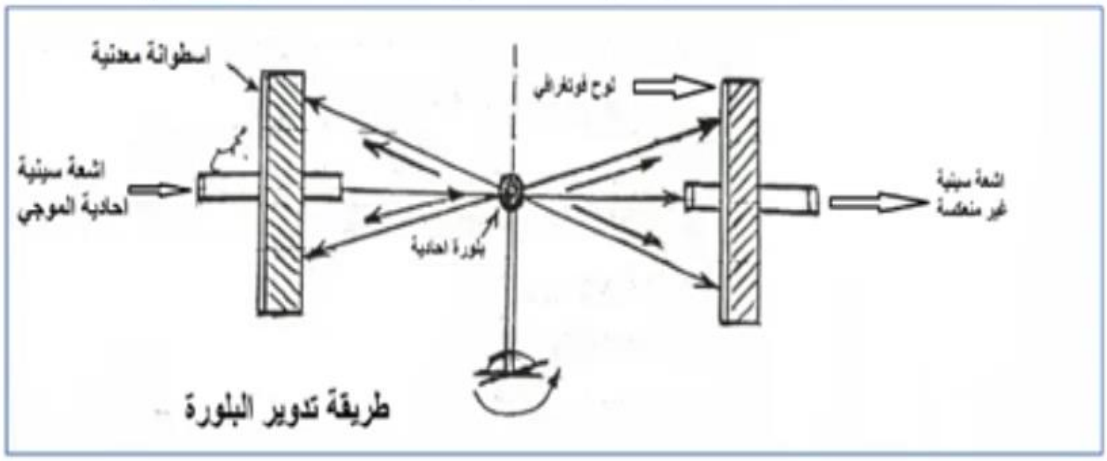
س /1هل يمكن استخدام طريقة لاوي لتعيين احداثيات شبيكة او تركيب بلوري لبلورة غير معروفة التركيب؟

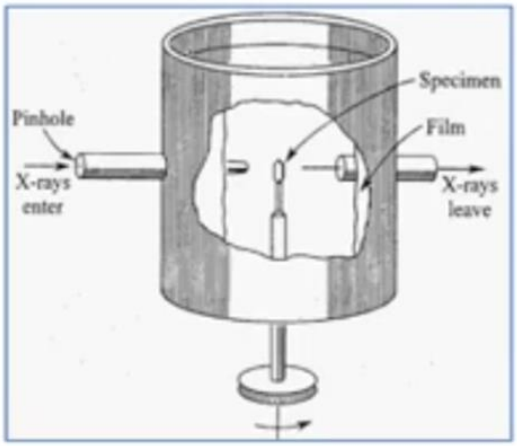
ج/ كلا لا يمكن ذلك بسبب المدى الواسع لقيم(λ) حيث ان البقعة الواحدة في اللوح تمثل عدة انعكاسات اي يمكن لمجاميع من السطوح المتوازية ذات فسحة متباينة ان تعكس في نفس الوقت عدة اطوال موجية لعدة قيم لرتبة الحيود وبذلك يتعذر اعتبار شدة بقعة ما على الفلم ممثلة لشدة انعكاس لسطح معين(hkl) ذات فسحة معينة.

2. طريقة تدويرالبلورة Rotating Crystal Method

في هذه الطريقة يسمع لبلورة أحادية بالدوران المستمر حول محور ثابت عمودي على اتجاه سقوط الاشعة السينية ذات طول موجي أحادي monochromaticوبذلك تتغير زاوية براك(θ) بوصفها دالة للزمن والشكل ادناه يوضح جهاز التصوير المستخدم في هذه الطريقة.
تستخدم طريقة تدوير البلورة للحالات التالية:

1. يستفاد من طريقة تدوير البلورة لتعيين التركيب البلوري.
2. تنحصر فائدتها في تعيين اطوال محاور شبيكة معروفة التماثل.
3. أذا كان التركيب البلوري معلوم فيمكن استخدام هذه الطريقة لمعرفة كون البلورة احادية أم لا.
4. يمكن بهذه الطريقة تحديد شكل وحجم وحدة الخلية وترتيب الذرات داخل الخلية

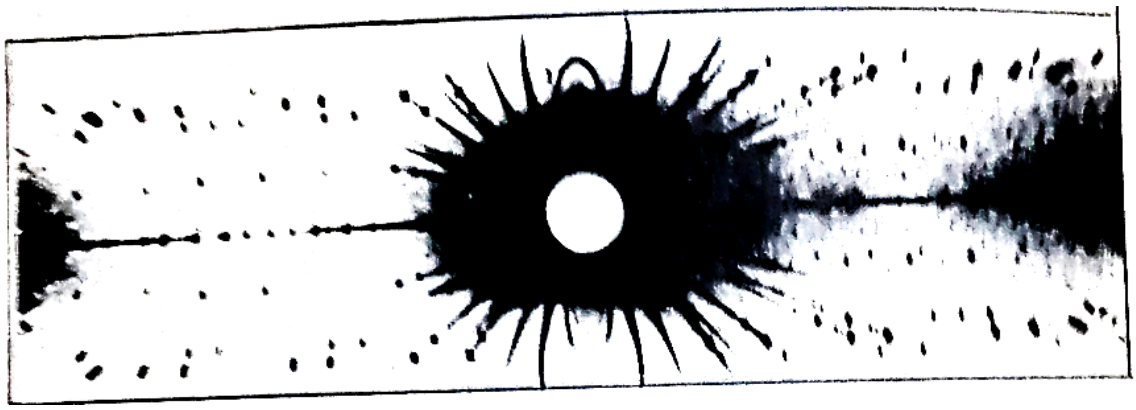




ان مبدأ عمل هذه الطريقة يمكن ان يوضح من خلال ما يلي:
أ- هذه الطريقة تستعمل في دراسة تركيب البلورة الاحادية.
ب- الشكل التخطيطي يوضح الاجزاء الرئيسية حيث تثبت البلورة المطلوب دراستها ويكون حجمها حوالي ($1mm^3$) عادة فوق منظم الزوايا لغرض جعل البلورة بوضع دقيق باتجاه الاشعة السينية ، يدور منظم الزوايا حول نفسة ب 360 درجة بواسطة محرك كهربائي ذو سرع زاوية مختلفة وتبطن اسطوانة الكاميرا بفلم فوتوغرافي من الداخل ثم توضع في المكان المخصص لها بحيث يكون محورها مطابقا تماما لمحور الدوران.
ج- توجه حزمة احادية التردد في خطوط متوازية وتسقط على البلورة التي يمكنها الدوران اذا تطلب ذلك حيث يتم الحصول عل شرط الحيود وذلك فان (θ,λ) يحققان قانون براك

وعند تحقيق قانون براك فان الحزمة المحادة تنفذ من البلورة وهكذا تظهر البقع على الفلم لتسجيل نمط الحيود للاتجاهات المختلفة.

إن عملية التدوير المستمر للبلورة في اثناء تعرضها للاشعة السينية ذات الطول الموجي الاحادي يعطي الفرصة لعدد كبير من مجاميع المستويات لكي تنتقل الى وضع الانعكاس عندما تصنع الزاوية المناسبة (θ) التى تحقق قانون براك وثم تتكون بقعه سوداء على الفلم الفوتوغرافي . ان هذه البقع السوداء تكون تشكيلة معينة ذات خطوط متوازية لاتجاه سقوط الاسعة السينية وكما هو مبين بالشكل . ان الاشعة المنعكسة في جميع المستويات البلورية الموازية لمحور الدوران العمودي تكون بقعا سوداء في خط افقي يقع في منتصف الفلم الفوتوغرافي . اما الاشعة المنعكسة من المستويات البلورية غير الموازية لمحور الدوران العمودي فأنها تكون بقعا سوداء في خطوط افقية اعلى أو اوطا من الخط الافقي الواقع في منتصف الفلم الفوتوغرافي.



تستعمل عادة هذه الطريقة للكشف عن البنية البلورية حيث ان المسافة البينية بين الخطوط الافقية للبقع السوداء على الفلم الفوتوغرافي والعمودية على محور دوران البلورة تتناسب طرديا مع المسافة البينية فى الشبيكة المقلوبة . فعند قياس المسافة ببن أعلى وأوطأ خطا للبقع المتكونة عل الفلم الفوتوغرافي نحصل عل متجة الشبيكة المقلوبة الموازي لمحور الدوران. ويمكن كذلك ايجاد احداثيات وحدة الخلية.

3. طريقة تذبذب، البلورة Osciiiating-Crystal methed

تعد طريقة تذبذب البلورة حالة خاصة من طريقة تدوير البلورة حيث يسمح للبلورة بالتذبذب خلال مدى زاوي يتراوح عادة بين (10-20) درجة بدلا من تدويرها خلال دورة كامله 360 درجه . تمتاز هذه الطريقة في الحصول على اسوداد كاف للبقع المتكونة من الانعكاس في وقت قصير جدا بالمقارنة مع الوقت اللازم في طريقة تدوير البلورة وكذلك نقلل من احتمالية تداخل الانعكاسات المختلفة وذلك بسبب السماح لعدد محدود من مجاميع المستويات ان تظهر انعكاساتها.

4.طريقة المسحوق Powder method

تستخدم في دراسة البنية البلورية للمواد الصلبة وخاصة عند عدم امكانية الحصول على بلورة احادية من بعض المواد لذلك يستعاض عن البلورة الاحادية بمسحوق البلورة الذي يجب ان يكون متجانساً من ناحية خلط المسحوق وحجم الحبيبات المكونة له، ان هذا المسحوق المتجانس له القابلية عند تعرضه للأشعة السينية الاحادية الموجة ان يعكس لعدة قيم لزاوية براك (θ) .

يتم الكشف عن البنية البلورية لمسحوق المادة الصلبة بتقنيتين

أ- تقنية التصوير ب- تقنية التسجيل

أ- تقنية التصوير

لقد استطاع العالمان ديباي Debye الالماني الجنسية عام 1916 وشيرر Scherrer الامريكي الجنسية عام 1917 كل عل انفراد التوصل لطريقة خاصة اعتمدت على تطويرها لالة تصوير للكشف عن بنية البلورات متعددة التبلور أطلق عليها كاميرا ديباي وشيرر Debye and Scherrer camara .

يحضر مسحوق المادة الصلبة المراد الكشف عنها بواسطة سحقه في هاون من العقيق Agate mortar يفضل سحق المادة الصلبة الى حجم لا يزيد عن حوالي (40) مايكرون.

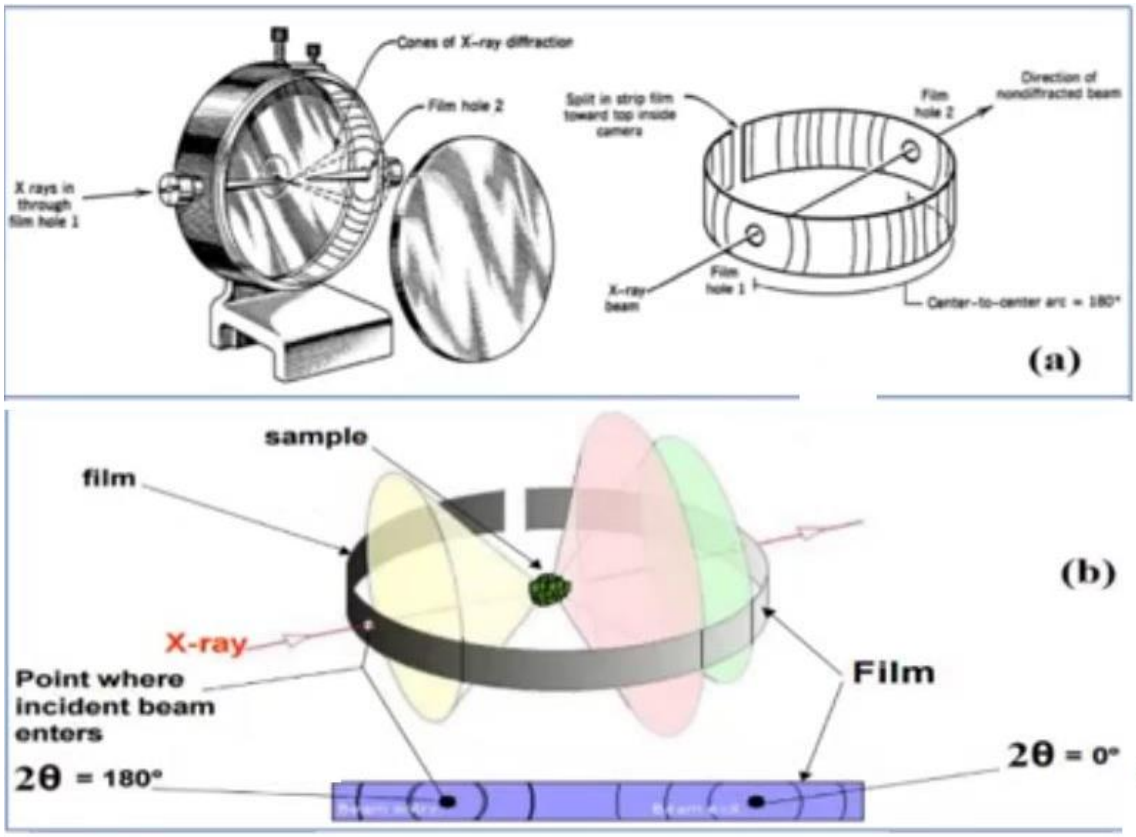
يوضع مسحوق المادة بعد ذلك في انبوبة شعرية من الزجاج ذات قطر داخل يصل 0.3 mm وطولها حوالي 8cm تثبت الانبوبة الشعرية التي نحتوي عل مسحوق المادة في مركز الكاميرا كما هو مبين في الشكل .

تبطن اسطوانة الكاميرا ، بفلم فوتوغرافي من الداخل . يتم دوران العينة بواسطة محرك كهربائي حول محور رأسي عمودي عل اتجاه الأشعة السينية. يتراوح الزمن اللازم لتعرض العينة الى الأشعة السينية بمده لا تقل عن ثلاثة ساعات وذلك للحصول على صورة واضحة على الفلم الفوتوغرافي.

فعندما تسقط الاشعة السينية ذات الطول الموجي الاحادي عل هذا المسحوق المتجانس من الحبيبات أو من البلورات الصغيرةCrystallite ، فيكون هناك احتمال كبير من توافق وضع احدى البلورات الصغيرة أو عدد منها مع زاوية سقوط الاشعة بحيث يتحقق قانون براك وبذلك تحدث ظاهرة الجيود. وتشكل الانعكاسات من مجموعة من المستويات البلورية مخاريط مجتمعة حول محور الذي هو شعاع سقوط الاشعة السينية والزاوية الداخلية (2θ) وهكذا فأن أي مجموعة من المستويات ينتج عنها سلسلة من المخاريط المتداخلة تعود ألى الانعكاسات من الدرجة الاولى والثانية والثالثة.... الخ أي

(n=1,2,3,.....) كما هو موضح في الشكل. وبما ان محاور هذه المخاريط تنطبق مع حزمة الاشعة السينية، لذا يتكون لكل مخروط قوسين على الفلم مرتبة بشكل منسق عل جانبي الفتحتين الذي تدخل وتخرج من خلالهما الاشعة السينية في الة التصوير.

فعندما يحمض الفلم الفوتوغرافي ثم يفتح بصورة افقية تظهر اقواس الحيود عل جانبي الفتحتين في الفلم. وان هذين الفتحتين يقعان في مركز أقواس الحيود هذه كما هو مبين في الشكل. فكلما كبرت زاوية (ɵ) كلما قرب شكل القوس الى الخط المستقيم وإذا كانت (2ɵ) أكبر من 90° فالقوس سوف يتكون الى الجهة المعاكسة.



v

الشكل a – الة تصوير ديباي شيرر b– مخاريط الشعاع المحاد c– تشكيلة الحيود على الفلم الفوتوغرافي

لحساب قيمة الزاوية (ɵ) يقاس نصف قطر الكاميرا (R)ثم تقاس المسافة بين كل قوسين متقابلين على الفلم الفوتوغرافي ثم تطبق المعادلة التالية للحصول على الزاوية (ɵ) بالمقياس القطري (زاوية نصف قطرية Radians)

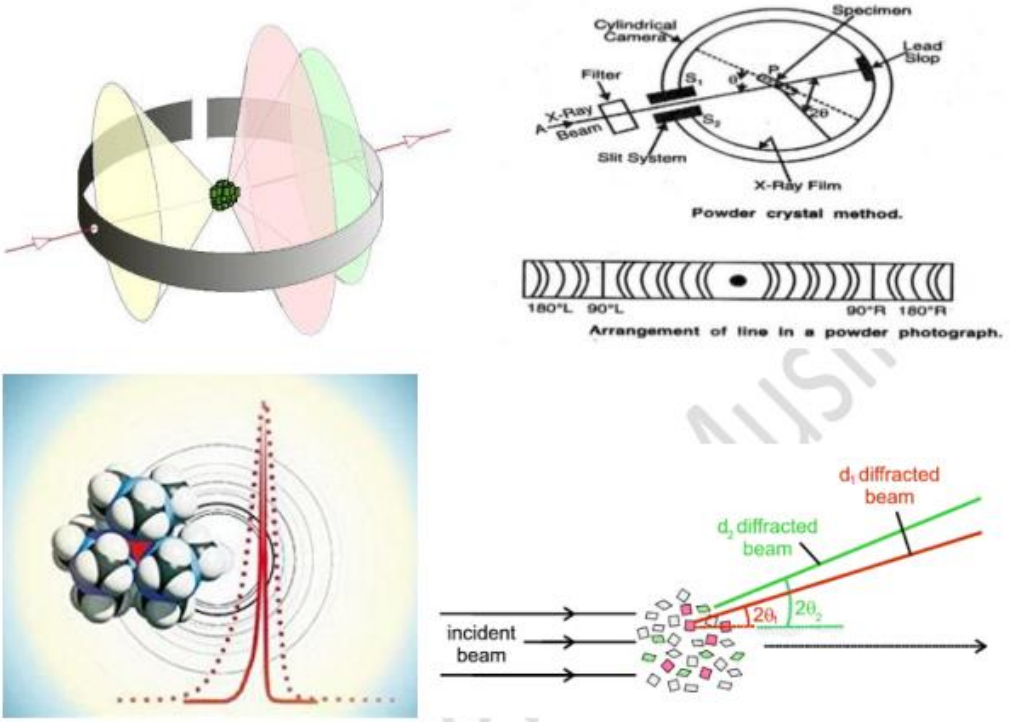
$$\theta = \frac{S}{4\,R}$$

فعندما نجد قيمة زاوية الانعكاس (ɵ) لقوس معين على الفلم يصبح من الممكن حساب المسافة البينية (d) لمجموعة المستويات وذلك باستعمال معادلة براك على ان تعطى قيمة لـ n=1 في كل الحالات كما لو انها نتجت عن انعكاس من الدرجة الأولى.

تعد تقنية التصوير من الطرق المشابهة التي تستخدم في طبع الأصابع Finger print للتعرف على الأشخاص، حيث تكون الصور مختلفة من مسحوق الى مسحوق اخر وتدل على نوع معين من أنواع المواد الصلبة. لهذا فاذا كان هناك مادة صلبة غير معروفة فيأخذ مسحوقها ويصور بواسطة الاشعة السينية وتقارن الصورة الجديدة مع صور المواد الصلبة الأخرى. فاذا تطابقت صورتان نستنتج أنها لمادة صلبة واحدة، وعادة يحفظ مع كل جهاز من هذه الأجهزة عدد كبير من الصور لمختلف المواد الصلبة للمقارنة مع صور المواد المجهولة وذلك للتعرف عليها . لكن عملية المقارنة ليس بالأمر السهل لهذا عوضت عن الصور ببطاقات Cards تحوي على معلومات عن كل مادة صلبة ومن هذه المعلومات قيم المسافة البينية (d) بين المستويات. فالباحث عليه ان يجد قيمة (d) بعدها يرجع الى هذه البطاقات للتعرف على المادة الصلبة.

2- تقنية التسجيل Diffractometer Technique

لفد استطاعت العديد من الشركات الى صناعة جهاز خاص لدراسة البنية البلورية للمادة الصلبة التي تكون على هيئة مسحوق .لقد أطلق عل هذا الجهاز اسم جهاز قياس الحيود للأشعة السينية (X- ray diffractometer)المبين في الشكل إن هذا الجهار ذات أهمية بالغة في مجال البحوث ويستعمل فيه اشعة سينية ذات طول موجي أحادي. ويحوي على جهاز خاص لتسجيل المعلومات لانعكاسات الناتجة عن المستويات البلورية على شكل خطوط بيانية ترسم على شريط من الورق كما مبين في الشكل الذي يمثل بيانيا العلاقة بين الزوايا أفقيا والشدة رأسيا.



الشكل يبين المقارنة بين التسجيل من جهاز قباس الحيود للأشعة السينية مع صورة المسحوق

يحضر مسحوق المادة المراد الكشف عنها بنفس الطريقة الواردة في تقنية التصوير.

يخلط المسحوق بمادة الأسيتون ويوضع على سطح شريحة زجاجية glass slide ثم توضع العينة في مكانها المعين في داخل الجهاز، تدور العينة والكاشف بواسطة محرك بحيث عندما تدور العينة بزاوية θ يكون الكاشف قد دار بزاوية 2θ وعليه فأن الزوايا المسجلة على شريط الورق تمثل ضعف الزاوية في معادلة براك.

وهكذا يتم قراءة زوايا قمم Peaks الانعكاسات من على الشريط الورقي وكذلك ارتفاعات القمم التي تتناسب طرديا مع شدة الانعكاسات المكونة لها.

تمتاز هذه التقنية عن تقنية التصوير بما يلي:

1. في تقنية التصوير تحتاج الى عدة ساعات لتعرض الفلم للأشعة السينية بالإضافة الى الزمن اللازم لتحميض وتثبيت وغسل وتجفيف الفلم، بينما في هذه التقنية نحتاج الى ساعة واحدة.
2. من الصعب جدا تقدير الشدة التي تظهر عليها صورة المسحوق بينما يمكن قياس ارتفاع قمة الانعكاس من على الشريط الورقي بطريقه سهلة وأكثر دقة.

3. يمكن قراءة 2ɵ مباشرة من على الشريط الورقي بدلا من حسابها في تقنية التصوير

يمكن الاستفادة من طريقة المسحوق

1. تستعمل بشكل واسع في مجال فحص المعادن وفي دراسة مكونات السبائك ونسب تلك المكونات
2. تستعمل عند عدم امكانية الحصول على بلورة احادية كبيرة نسبيا (الحجم $1\ mm^3$) من بعض المواد.
3. تعد هذه الطريقة مفيدة جدا في حالات تعيين ثوابت الشبيكة مثل ايجاد قيم (d) للسطوح المختلفة للمسحوق.
4. تستعمل في دراسة تغير الطور للمواد

(3-3) اشتقاق لاوي لسعة الموجة المستطيرة **Laue Derivation of Amplitude of Scattered Wave**

لقد بينا سابقا أن الحيود يحدث من الذرات الموجوده في المستويات البلورية. استطاع العالم براك أيجاد علاقة رياضية لحيود الاشعة الساقطه على البلوره من المعادلة $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$. أن هذه المعادلة لاتعطي تفاصيل دقيقة عما يحدث داخل البلوره أثناء الحيود وكذلك لاتعطي معلومات عن شدة وسعة الموجة المستطيره. لقد أهمل براك في نظريته دور التوزيع الالكتروني سواءا داخل الذره أو في داخل وحدة الخلية وكذلك أهمل في حساباته مساهمه الموجات المستطاره الناتجة من كل عنصر حجمي للبلوره.

فعند سقوط حزمه من الاشعة ذات طول موجي معين على ذرات البلوره فأن كل الكترون من الالكترونات تلك الذرات تعمل على استطارة جزء من الاشعه الساقطه بصوره متشاكهه وفي أتجاهات مختلفة وفي اتجاهات مختلفة وذلك حسب قانون ثومسون (Thomson) وقد تساهم النواة في عملية الاستطاره ايضا وذلك لكونها تحمل شحنة الا ان مساهمتها يمكن ان تهمل وذلك لكونها أثقل من الالكترونوان استجاباتها واهتزازها ضعيف جدا.

أن سعة الموجه الكلية المستطاره التي يمكن ان ترصد عند نقطة معينة تساوي حاصل جمع سعات الموجات المستطاره والتي تقع جميعها في نفس الاتجاه.

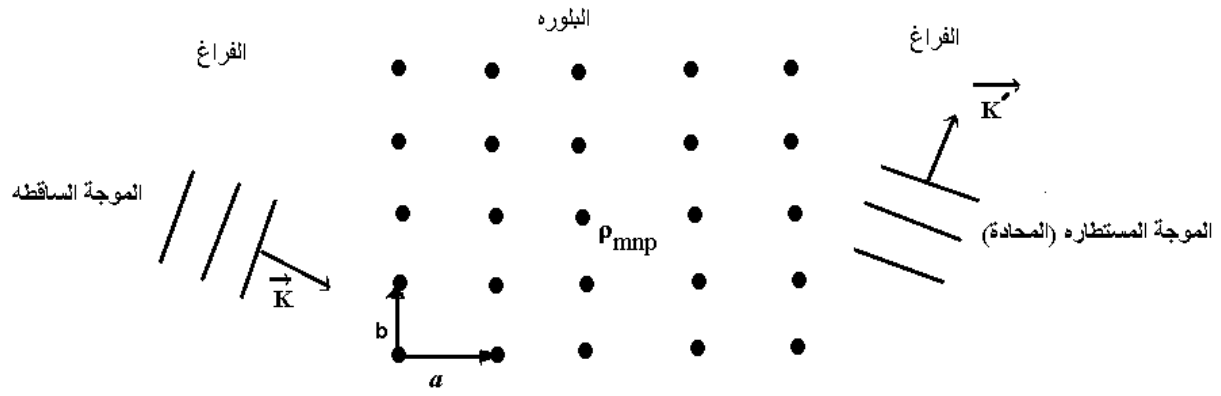
أن أول من درس ظاهرة الموجات المستطاره هو العالم لاوي (Laue) حيث استطاع ان يحصل على علاقة اتجاهات الموجات المستطيره الخارجة من البلوره بالنسبة للموجه الساقطه . وكذلك حصل على معادلات مكافئه لمعادلة براك أطلق عليها بمعادلات لاوي (Laue equations).

نفرض أن موجه كهرومغناطيسيه مستوية تسقط على شبيكة بلوره صغيره ذات مجموعة من الشحنات النقطيه) (point charges مرتبة بنظام وبشكل دوري ومحدده بالمتجهات $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ وكما مبين بالشكل (3-3) .

نفرض أن سعة الموجه الكهرومغناطيسيه (E) عند نقطه تبعد عن نقطة الاصل بمسافة (x) تساوي:

$$E(x) = A\ \exp[\, I\,(\vec{K}.\vec{x} - \omega t)]$$

حيث أن K يمثل متجه الموجه ويساوي $\frac{2\pi}{\lambda}$ ، λ الطول الموجي ، ω التردد الزاوي ، t الزمن ، A سعة الموجه.



الشكل (3-3)

لنفترض أن التفاعل بين الاشعه الساقطه والبلوره هو من النوع الخطي اي أن التردد الزاوي (ω') للموجة المستطيره (الحايده) يساوي التردد الزاوي للموجه الساقطة (ω) والعلاقة بين التردد الزاوي والطول الموجي لموجة ما في الفراغ تعطى بالعلاقة:

$$\omega = C\,K$$

حيث أن C يمثل سرعة الضوء

لذا فعندما يكون ($\omega = \omega'$ فأن $K = K'$) (تشتت مرن)

يمكن التعبير عن موقع اية ذره في البلوره بمتجه صادر عن نقطة أصل مشتركة فنلاحظ من الشكل (3-3) ان المتجه ρ_{mnp} يساوي

$$\overrightarrow{\rho_{mnp}} = m\,\vec{a} + n\,\vec{b} + p\,\vec{c}$$

حيث أن (m , n , p) أعداد صحيحه ، وينطلق هذا المتجه من نقطة الاصل ويمر عبر نقاط الشبيكه داخل البلوره.

في حالة التشتت المرن يكون $|K| = |K'| = \frac{2\pi}{\lambda}$

وللحصول على اقصى شده للموجة المستطيره من بلوره يجب أن تتحقق المعادلات الثلاث الاتيه أنيا لاية قيم موجبه أو سالبه (من ضمنها الصفر) للاعداد الصحيحه l ,k,h

$$\begin{pmatrix} \overrightarrow{a} \cdot \overrightarrow{\Delta K} = 2\pi \, \mathrm{h} \\ \overrightarrow{b} \cdot \overrightarrow{\Delta K} = 2\pi \, \mathrm{k} \\ \overrightarrow{c} \cdot \overrightarrow{\Delta K} = 2\pi \, \mathrm{l} \end{pmatrix} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(13\text{-}3)$$

هذه المعادلات تدعى بمعادلات لاوي للنهايات العطمى للحيود

أن $\overrightarrow{\Delta K}$ يعطى بالعلاقة :

$$\overrightarrow{\Delta K} = \overrightarrow{\mathrm{K'}} - \overrightarrow{\mathrm{K}} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (13-3)$$

حيث أن

$\overrightarrow{\Delta K}$ يمثل التغير الاتجاهي لمتجه الموجه ويدعى بمتجه الحيود

$\overrightarrow{\mathrm{K}}$ يمثل متجه جبهة الموجه الساقطه

$\overrightarrow{\mathrm{K'}}$ يمثل متجه جبهة الموجه المتشتته

يكون حل معادلات لاوي سهلا عندما تكون المحاور الاساسية للبلوره $\vec{\mathrm{a}}, \vec{\mathrm{b}}, \vec{\mathrm{c}}$ متعامدة مع بعضها (Orthogonal) كما في أنظمة البلورات المكعبه والرباعية والمعينيه القائمة وعند ذلك يصبح الحل بالشكل :

$$\overrightarrow{\Delta K} = 2\,\pi \left(\frac{\mathrm{h}}{a} \overrightarrow{\imath} + \frac{\mathrm{k}}{\mathrm{b}} \overrightarrow{j} + \frac{\mathrm{l}}{c} \overrightarrow{k} \right) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (14-3)$$

حيث أن $\overrightarrow{k}, \overrightarrow{j}, \overrightarrow{\imath}$ تمثل وحدات المتجهات باتجاه محاور البلوره $\vec{\mathrm{a}}, \vec{\mathrm{b}}, \vec{\mathrm{c}}$.

أما أذا كانت محاور البلوره غير متعامده بعضها مع بعض فسيكون الحل أكثر تعقيدا من المعادلة (14-3) وذلك لانه في هذه الحاله $\overrightarrow{a} \cdot \overrightarrow{b} \neq 0$ ولهذا نحتاج الى معرفة بعض المفاهيم الخاصة بالمتجهات في الفضاء المقلوب (Reciprocal space) والشبيكة المقلوبة او المعكوسة Reciprocal lattice)