

## طرق فيزيائية لتوصيف الجوامد

### Physical Methods for Characterizing Solids

(٢, ١) المقدمة

#### Introduction

يستخدم تنظيم واسع من الطرق الفيزيائية لفحص تراكيب الجوامد، كل تقنية بقوتها وضعفها - بعض التقنيات تكون قادرة على فحص التناسق الداخلي حول ذرة معينة أو خواصها الإلكترونية، بينما تكون الأخرى مناسبة لاستنباط التركيب. لا يستطيع كتاب ما أن يقدم كل التقنيات معاً، بالتالي سوف نصف هنا فقط بعضاً من التقنيات الأكثر شيوعاً ونحاول أن نظهر ما هي المعلومات التي يمكن أن نكتشفها من كل تقنية والقيود عليها. سوف نبدأ بحيود الشعاع السيني بالمسحوق والبلورات الوحيدة. يستخدم حيود الشعاع السيني لتحديد المواقع الذرية بدقة وبالتالي أطوال وزوايا الرابطة (إلى بضع عشرات من البيكومترات) للجزئيات داخل خلية وحدة التركيب، لكن يكون أقل ملاءمة لكي يعطى معلومات عن المواقع التركيبية ومناطق العيوب و الشوائب والنسب التركيبية غير المنضبطة. في الغالب يكون من الصعب جداً أن نمي بلورات وحيدة، لكن يمكن صنع معظم المواد الصلبة أو الجوامد كمسحوق بلوري. يكون حيود الشعاع السيني بالمسحوق هو احتمالياً التقنية الأكثر شيوعاً في الكيمياء اللاعضوية وله عديد من الاستخدامات من تحليل وتحديد نقاوة طور إلى تحديد تركيب. لقد زدنا تقنيات حيود الشعاع السيني للبلورة الوحيدة بالتراكيب التي يعتمد عليها تفسير معظم بيانات المسحوق.

(٢, ٢) حيود الشعاع السيني

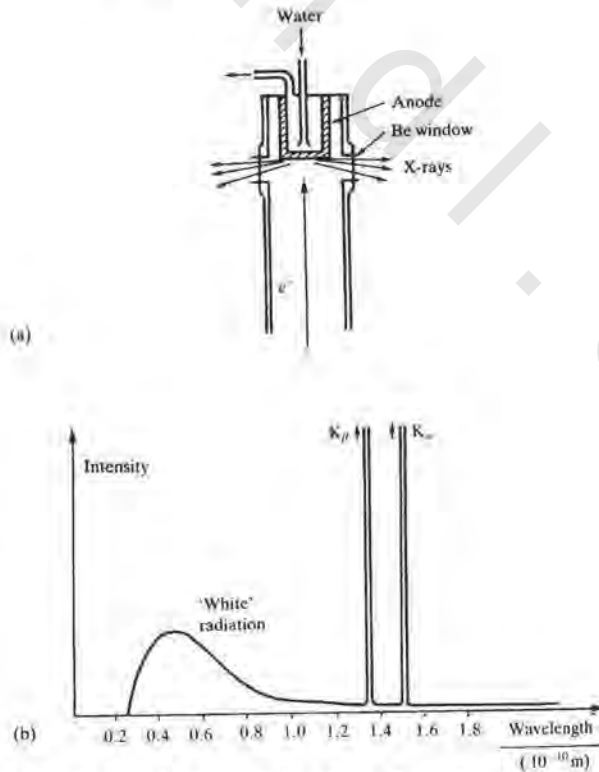
#### X-Ray Diffraction

(٢, ٢, ١) توليد الأشعة السينية Generation of X-Rays

تم اكتشاف الأشعة السينية بواسطة الفيزيائي الألماني ولهيلم رونتجن Wilhelm Röntgen في عام 1895 والذي بسببه حصل على جائزة نوبل في الفيزياء في عام 1901. إن فوائده اكتشافه في ضوء التشخيص والمعالجة

الطبية، وفي فحص التركيب الجزيئي والذري لا تحصى، وكان رونتنجن هو الرجل ذو الأمانة الذي رفض أن يتقاضى أي عائد مادي من اكتشافه مؤمناً بأن البحث العلمي ينبغي أن يكون متاحاً للجميع.

يشع فتيل مسخن حرارياً، عادة التنجستن، وإلكترونات، التي يتم تسريعها بفرق جهد عالي (20-50 kv) ويسمح لها أن تصدم هدفاً فلزياً أو مصعداً، الذي يكون مبرداً بالماء (الشكل رقم ٢،١ (a)). يشع الأنود طيفاً مستمراً من إشعاع سيني أيضاً، لكن مركب عليه قمم شعاع سيني حادة، كثيفة كما هو موصوف في الشكل رقم (٢،١) (b). يكون تردد الخطين  $K_{\alpha}$  و  $K_{\beta}$  مميزاً لفلز الأنود؛ وتكون الفلزات الأكثر شيوعاً المستخدمة في الدراسات الكريستالوجرافية للشعاع السيني هي النحاس والمولبدنيوم، التي يكون لها خطأ  $K_{\alpha}$  عند 154.18 pm و 71.07 pm على التوالي. تحدث هذه الخطوط بسبب أن الإلكترونات الخارجة من المصعد تعمل على قصف إلكترونات المدار الداخلي  $K$  ( $n = 1$ ) ويحدث هذا بالتالي فجوات تمتلئ بالإلكترونات الهابطة من المدارات الأعلى. يظهر فرق الطاقة كإشعاع؛ تعطي الإلكترونات الهابطة من المدار  $L$  ( $n = 2$ ) الخطوط  $K_{\alpha}$  والإلكترونات من المدار  $M$  ( $n = 3$ ) الخطوط  $K_{\beta}$ . (تكون هذه الخطوط فعلياً مقسومة ثنائياً بدرجة متقاربة جداً -  $K_{\alpha 1}$ ،  $K_{\alpha 2}$  و  $K_{\beta 1}$ ،  $K_{\beta 2}$  - والتي لا تكون عادة محولة). كلما زاد العدد الذري  $Z$ ، للهدف تنحرف الخطوط إلى طول موجي أقصر.

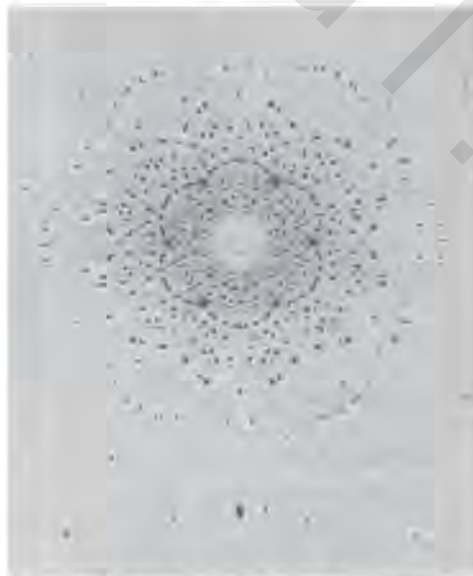


الشكل رقم (٢،١). (a) مقطع خلال أنبوبة شعاع سيني (b) طيف انبعاث الشعاع السيني.

يكون الإشعاع موحد اللون (طول موجي واحد أو نطاق ضيق جداً من الأطوال الموجية) هو المطلوب عادة في حيود الشعاع السيني. عادة يتم اختيار الخط  $K\alpha$  ويرشح الخط  $K\beta$  باستخدام مرشح مصنوع من رقيقة معدنية رفيعة من العنصر المجاور ( $Z - 1$ ) في الجدول الدوري؛ هكذا يكون النيكل مرشحات مؤثرة لخط  $K\beta$  من النحاس ويستخدم النيوبيوم للمولبدنيوم. يمكن اختيار الحزمة الموحدة اللون من الأشعة السينية بانعكاس الحزمة من مستوى في بلورة وحيدة، عادة الجرافيت (سوف يصبح واضحاً لماذا يعمل هذا جيداً بعد قراءة الفصل القادم).

### (٢,٢,٢) حيود الأشعة السينية Diffraction of X-Rays

حتى عام ١٩١٢م لم تكن طبيعة الأشعة السينية سواء كانت دقائق أم موجات معروفة؛ كان من الضروري عمل بيان عملي لإثبات طبيعتها الموجية. تم إحراز هذا بشكل فعال بواسطة ماكس فون لاوي Max von Laue باستخدام بلورة من كبريتات النحاس كمحزوز حيود، العمل الذي حصل به على جائزة نوبل في الفيزياء في عام 1914. تتكون المواد البلورية من نظم مرتب من ذرات أيونات أو جزيئات تفصل بينها مسافات بين ذرية في حدود 100 pm. لكي يحدث الحيود لابد للطول الموجي من الضوء الساقط أن يكون له نفس رتبة المسافات للمحزوز. بسبب الطبيعة التكرارية للتركيب الداخلي يكون من الممكن للبلورات أن تعمل كمحزوز حيود ثلاثي إذا كانت الأشعة الساقطة لها طول موجي مناسب: يوضح الشكل رقم (٢,٢) صورة لاوي الفوتوغرافية.



الشكل رقم (٢,٢). حيود الشعاع السيني بواسطة بلورة من البيريل (زمرد مصري) beryl باستخدام طريقة لاوي (من: W.J. Moore

تمت ملاحظة هذا الاكتشاف بسرعة بواسطة و. ه. و. ل. براغ W.H. and W. L. Bragg (الأب و ابنه) وبدأ تجارب على استخدام حيود بلوري للشعاع السيني كوسائل لمعرفة التركيب. في عام 1913 حددا لأول مرة تركيب NaCl وذهبا بعد ذلك إلى تحديد تراكيب عديدة تشمل  $\text{CaCO}_3$ ،  $\text{CaF}_2$ ،  $\text{ZnS}$ ،  $\text{KCl}$  والألماس. لاحظ و. ل. (لورانس) براغ أن حيود الشعاع السيني يسلك مسلك انعكاس من مستويات من الذرة بداخل البلورة فقط عند توجهات معينة للبلورة نسبة إلى المصدر والكاشف "تنعكس" الأشعة السينية من المستويات. هذا النوع من الانعكاس لا يشابه انعكاس الضوء من مرآة حيث يتطلب هذا أن تكون زاوية السقوط مساوية لزاوية الانعكاس ويكون هذا ممكناً لكل الزوايا. مع حيود الشعاع السيني يحدث الانعكاس فقط عندما تكون الشروط للتداخل البناء مستوفاة. يوضح الشكل رقم (٢،٣) شرط براغ لانعكاس الأشعة السينية بواسطة البلورة. يُمثل التنظيم من النقاط السوداء في المخطط قطاع خلال بلورة وتشير الخطوط الرابطة للنقاط حزمة من مستويات متوازية بمعاملات ميلر  $hkl$  ومسافة  $d$  بين المستويات  $d_{hkl}$ . تسقط حزمة متوازية من أشعة سينية موحدة اللون ADI على المستويات عند الزاوية  $\theta_{hkl}$ . يتشتت الشعاع A بالذرة عند B والشعاع D بالذرة عند F. لكي تخرج الأشعة المنعكسة كحزمة وحيدة بشدة معقولة، فلا بد أن تعزز أو تصل في الطور مع بعضها البعض. يعرف هذا بالتداخل البناء constructive interference، ولكي يحدث التداخل البناء فلا بد لأطوال المسار للأشعة المتداخلة أن تختلف برقم صحيح من الأطوال الموجية. لو رسمت BE و BG عند زاوية قائمة إلى الحزمة، فإن الفرق في طول المسار بين الحزمتين يعطى بـ:

$$\text{difference in path length} = EF + FG$$

لكن:

$$EF = FG = d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

من ثم يكون:

$$(٢،١) \quad \text{difference in path length} = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

لابد لهذا أن يساوي رقماً صحيحاً  $n$  من الأطوال الموجية. لو أن الطول الموجي للأشعة السينية يكون  $\lambda$ ، فإن:

$$(٢،٢) \quad n\lambda = 2d_{hkl}\sin \theta_{hkl}$$

تعرف هذه بمعادلة براغ Bragg equation وهي تربط المسافة بين المستويات البلورية،  $d_{hkl}$  بزاوية براغ معينة التي عندها يكون الانعكاس - من هذه المستويات مرصوداً (غالباً ما يسقط الرمز السفلي  $hkl$  من زاوية السقوط  $\theta$  بدون أي التباس حيث إن الزاوية تكون منفردة لكل حزمة من المستويات).

عندما تكون  $n = 1$  تسمى الانعكاسات رتبة أولى، وعند  $n = 2$  تكون الانعكاسات رتبة ثانية وهكذا. من

ناحية ثانية تكون معادلة براغ لانعكاس رتبة ثانية من حزمة من المستويات  $hkl$  هي:

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

التي يمكن إعادة كتابته على هيئة:

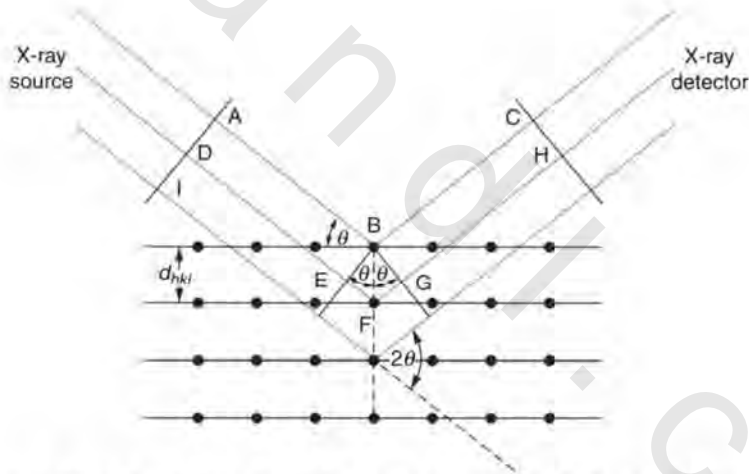
(٢,٣)

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

تمثل المعادلة (٢,٣) انعكاس رتبة أولى من حزمة من المستويات بالمسافة  $\frac{d_{hkl}}{2}$  بين المستويات. وتكون لحزمة المستويات بالمسافة  $\frac{d_{hkl}}{2}$  معاملات ميلر  $2h\ 2k\ 2l$ . لهذا يكون انعكاس الرتبة الثانية من  $hkl$  غير مميز عن انعكاس الرتبة الأولى من  $2h\ 2k\ 2l$ ، ويمكن لمعادلة براغ أن تكتب بصورة أكثر تبسلاً على هيئة:

(٢,٤)

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



الشكل رقم (٢,٣). انعكاس براغ من حزمة من مستويات بلورية بالمسافة  $d_{hkl}$ .

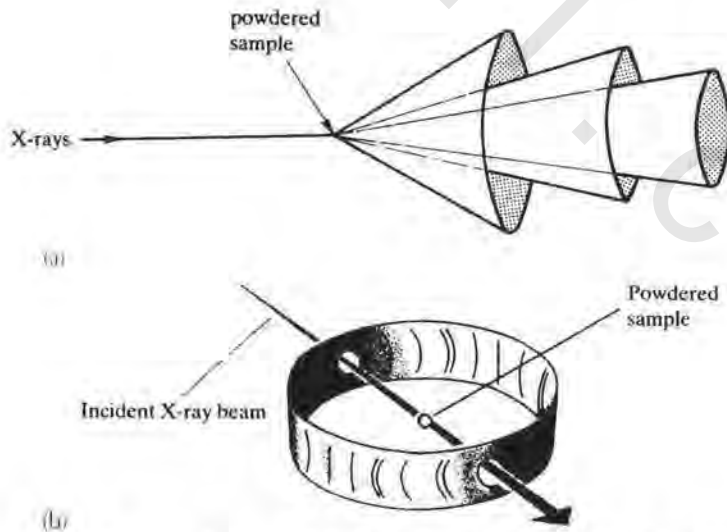
### (٢,٣) حيود من المسحوق

#### Powder Diffraction

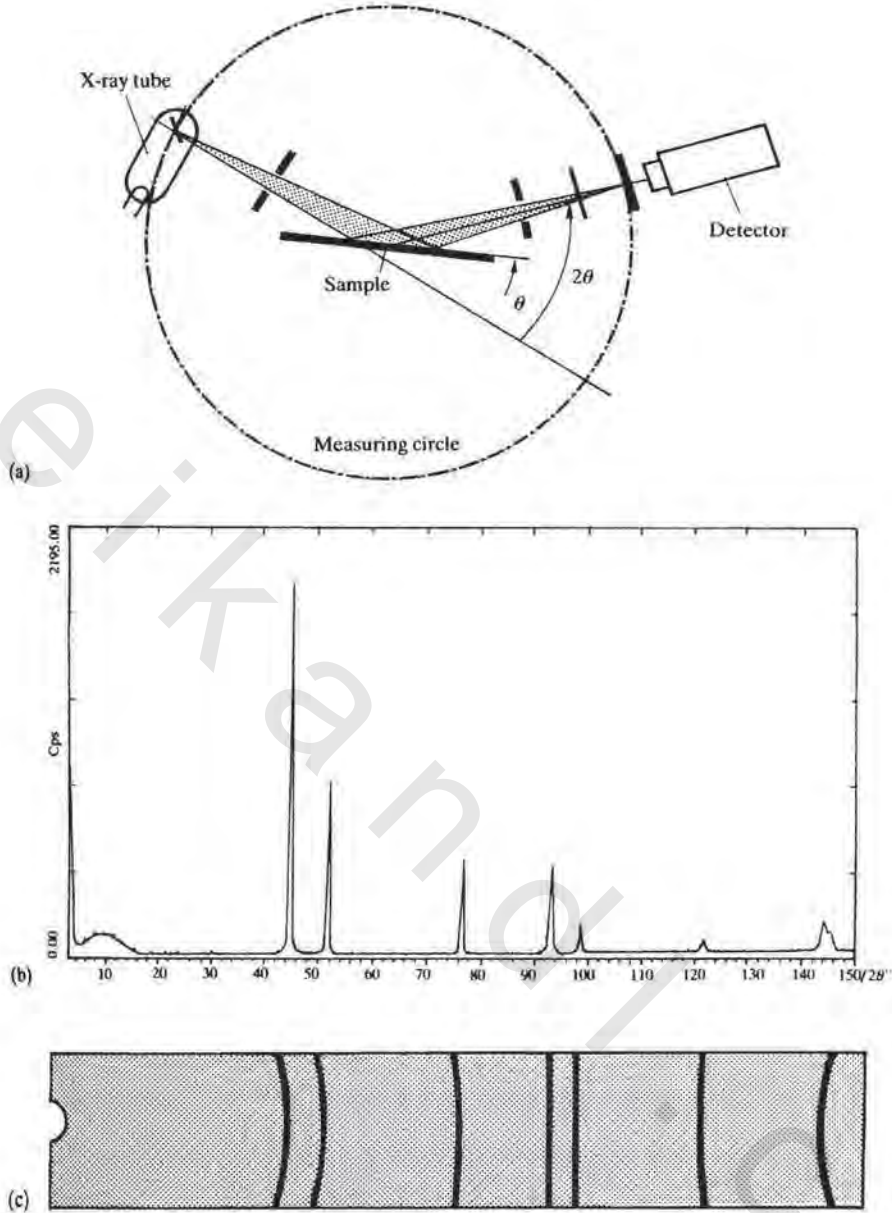
#### (٢,٣,١) نماذج حيود من المسحوق Powder Diffraction Patterns

يحتوي مسحوق بلوري دقيق على عدد كبير جداً من بلورات صغيرة، تسمى حبيبات بلورية التي تتوجه عشوائياً نسبة إلى بعضها البعض. لو وضعت مثل تلك العينة في مسار حزمة شعاع سيني موحد اللون، سوف يحدث

حيود في تلك الحبيبات البلورية، من المستويات التي تكون موجهة عند زاوية صحيحة لكي تستوفي شرط براغ. تكون الحزم المنعكسة زاوية  $2\theta$  مع الأشعة الساقطة. بسبب أن الحبيبات البلورية يمكن أن تقع في كل الاتجاهات بينما تظل تحافظ على شرط براغ، يقع الحيود على سطح مخروطيات (cones) التي تكون زاوية نصف القمة شبه المدببة *semi-apex angles* مساوية لزاوية الانحراف  $2\theta$  (الشكل رقم ٢,٤ (a)). في طريقة دبي- شيرر *Debye-Scherrer* الفوتوغرافية، يلف شريط من فيلم حول الجزء الداخلي من كاميرا الشعاع السيني (الشكل رقم ٢,٤ (b)) مع ثقب للسماح بدخول الشعاع السيني الموجه وموقف أشعة لامتناهات الحزمة غير المشتتة. تلف العينة لكي تحضر أكبر عدد من المستويات داخل شرط الحيود وتسجل المخروطيات على الفيلم. باستخدام نصف قطر الكاميرا والمسافة على طول الفيلم من المركز، يمكن حساب زاوية براغ  $2\theta$ ، وبالتالي المسافة  $d$  لكل انعكاس. يكون تجمع نماذج حيود من المسحوق الآن غالباً ما يتم إنجازه بأجهزة قياس حيود آلية أو أوتوماتيكية (الشكل رقم ٢,٥ (a))، باستخدام كاشف وميض أو *scintillation detector* CCD لتسجيل الزاوية والشدة للحزم المشتتة التي ترسم كشدة ضد  $2\theta$  (الشكل رقم ٢,٥ (b)). يكون التحليل المحصل عليه باستخدام جهاز مقياس الحيود أفضل من الفوتوغرافيا حيث تعمل العينة كمرآة لتساعد على إعادة تركز حزمة الشعاع السيني. تكون بيانات كل من الموضع والشدة مقاسة فعلياً ومخزنة على حاسوب للتحليل.



الشكل رقم (٢,٤). (a) أشكال مخروطية الشكل ناتجة بواسطة تجربة حيود (b) ترتيب عملي لصورة دبي- شيرر الفوتوغرافية.



الشكل رقم (٢، ٥). (a) مخطط مقياس الحيود للمسحوق (b) نموذج حيود من المسحوق لمسحوق Ni مقارنة مع (c) صورة دباي-شيرر الفوتوغرافية لمسحوق Ni.

تقع المشكلة في طريقة الحيود في تحديد أي من المستويات تكون مسئولة عن كل انعكاس؛ يعرف هذا على أنه فهرسة الانعكاسات (أي تصنيف دليل لكل الصحيح لكل انعكاس). رغم أن هذا يكون ممكناً للمركبات البسيطة في أنظمة عالية التماثل، كما سوف نشرح المقطع ٣، ٤، ٢، فإنه يظل من الصعوبة جداً أن يُعمل لأنظمة عديدة أكبر و/أو أقل تماثلية.

## Absences Due To Lattice Centring الشبكية تمركز الشبكية (٢,٣,٢)

اعتبر أولاً نظام مكعبي بسيط. من المعادلة رقم (٢,٤) نرى أن المستويات الباعثة على الانعكاس بزواوية براغ الأصغر سوف يكون لها المسافة  $d_{hkl}$  الأكبر. في النظام المكعبي البسيط تكون للمستويات 100 التباعد الأكبر وبالتالي تكون باعثة على هذا الانعكاس، وحيث إن  $a = b = c$  في نظام مكعب فإن 010 و 001 تعكس أيضاً عند هذا الموضع. يعطى النظام المكعبي، مع بعد وحدة خلية  $a$  تباعد مستويات الانعكاس بالمعادلة رقم (٢,٤):

(٢,٤)

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

بجمع هذه مع معادلة براغ يعطى:

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

وإعادة الترتيب يعطى:

(٢,٥)

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

تكون معاملات  $h, k, l$  الصحيحة لفئة المكعبي البسيط جميعها قيماً موجبة. يدون الجدول رقم (٢,١) قيم  $hkl$  بتدرج تزايد قيم  $(h^2 + k^2 + l^2)$  وبالتالي بتزايد قيم  $\sin \theta$ . قيمة وحيدة في الترتيب، 7، تكون غائبة بسبب عدم وجود قيم صحيحة ممكنة لـ  $(h^2 + k^2 + l^2) = 7$ . توجد قيم أعلى أخرى غائبة حيث لا يمكن أن تكون  $(h^2 + k^2 + l^2)$  صحيحة: 15، 23، 28، ولكن لاحظ أن هذه فقط ظاهرة رياضية وليس لها علاقة بالتركيب.

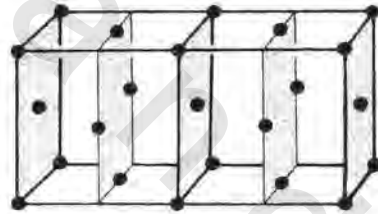
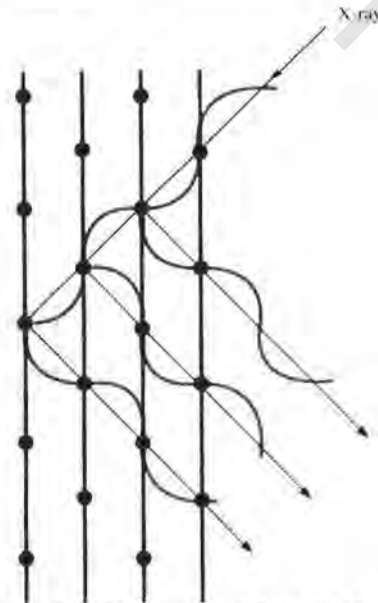
بأخذ المعادلة رقم (٢,٥)، لو رسمنا شدة الحيود لنموذج المسحوق لنظام مكعبي بسيط ضد  $\sin^2 \theta_{hkl}$  سنحصل على ستة خطوط مفصولة بدرجة متساوية القيمة وتكون القيم 7، 15، 23... إلخ، غائبة. طبقاً لذلك، يكون من السهل أن نتعرف على نظام مكعبي بسيط وبالفحص لكي نصنف المعاملات لكل واحد من الانعكاسات. يمكن لبعدها وحدة التركيب  $a$  أن يتحدد من أي من الانعكاسات المفهرسة باستخدام المعادلة رقم (٢,٥). يكون الخطأ العملي في قياس زاوية براغ ثابتاً لكل الزوايا، وبالتالي لكي نقلل الخطأ إلى الحد الأدنى، إما أن نختار الانعكاس بزواوية براغ الأكبر وإما عادة باستخدام تنقيح بالمربعات صغرى least square fitting لكل النتائج. يكون نموذج الخطوط المرصودة للنظامين المعبيين الآخرين، مركز الجسم ومركز الوجه مختلفاً إلى حد ما عنه في النظام البسيط. تنشأ الاختلافات بسبب أن التمرکز يؤدي إلى تداخل هدام destructive interference لبعض الانعكاسات وتسمى هذه الانعكاسات الغائبة الزائدة بالغيابات النظامية systematic absences.



الجدول رقم (٢, ١). قيم  $(h^2 + k^2 + l^2)$ .

$hkl$	100	110	111	200	210	211	220	300=221
$(h^2 + k^2 + l^2)$	1	2	3	4	5	6	8	9

اعتبرت المستويات 200 التي تكون مظلمة لخلايا وحدة تركيب ممرزة الوجه موصوفة في الشكل رقم (٢, ٦)؛ لو أن  $a$  هي بعد الخلية، يكون لها التباعد  $\frac{a}{2}$ . يوضح الشكل رقم (٢, ٧) الانعكاسات من أربعة مستويات بناءة في هذا التركيب. يكون الانعكاس من المستويات 200 خارج الطور بالضبط مع الانعكاس 100. توجد أرقام متساوية من النوعين من المستويات خلال جميع أجزاء البلورة، مع نتيجة حدوث تداخل هدام كامل وبالتالي لا يتم رصد الانعكاس 100. بفحص انعكاسات من كل المستويات لنظام مركز الوجه  $F$  بهذه الطريقة، نجد أنه لكي يكون الانعكاس مرصوداً، فإن معاملات ميلر لا بد أن تكون كلها أحادية أو كلها زوجية. بطريقة مماثلة للنظام المكعبى مركز الجسم نجد أنه لكي تكون الانعكاسات مرصودة فإن مجموع المعاملات لا بد أن يكون زوجياً.

الشكل رقم (٢, ٦). خليتي وحدة تركيب ممرزة  $F$  مع المستويات 200 مظلمة.الشكل رقم (٢, ٧). انعكاس 100 من شبكية مكعبية مركز  $F$ .

من الممكن أن نميز نوع الشبكية الموجودة بنموذج الغيابات النظامية. رغم أن مناقشتنا قد ركزت على البلورات المكعبية، فإن هذه الغيابات يمكن أن تطبق على كل أنظمة البلورات، وليس فقط المكعبي، وهي ملخصة في الجدول رقم (٢,٣) بنهاية القطاع التالي. تكون قيم  $h^2 + k^2 + l^2$  مدونة في الجدول رقم (٢,٢) لكل البلورات المكعبية.

باستخدام هذه المعلومات والمعادلة رقم (٢,٥) يمكن أن نشاهد أن قيم  $\sin^2\theta$  المرصودة لكل نموذج تكون في النسبة ..... 8 : 6 : 5 : 4 : 3 : 2 : 1، من ثم فإن خلية وحدة التركيب من المرجح أن تكون مكعبي بسيط ويكون العامل المشترك هو  $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ .

الجدول رقم (٢,٢). قيم  $(h^2 + k^2 + l^2)$  المسموح بها للبلورات المكعبية.

قيم $hkl$ المقابلة	مركز الوجه، I	مركز الوجه، F	بسيط، P	أرقام محظورة
100			1	
110	2		2	
111		3	3	-
200	4	4	4	
210			5	
211	6		6	
-				7
220	8	8	8	
221,300			9	
310	10		10	
311	-	11	11	
222	12	12	12	
320			13	
321	14		14	
-				15
400	16	16	16	

يمكن أيضا تمييز وحدة التركيب المكعبي المركز الوجه: لو أن الخططين الأولين يكون لهما عامل مشترك A، وبالتالي

إذا قسمنا كل قيم  $\sin^2\theta$  المرصودة على A يعطي سلسلة من الأرقام 3, 4, 8, 11, 12, 16 و تكون A مساوية لـ  $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ .

يعطى النظام المكعبي مركز الجسم قيم  $\sin^2\theta$  في النسبة 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 : 8 مع القيمتين 7 و 15 غير غائبتين و لكن يكون العامل المشترك الآن هو  $\frac{2\lambda^2}{4a^2}$ .

الجدول رقم (٢,٣). غيابات منهجية تُعزى إلى عناصر التماثل الانتقالي.

عناصر التماثل	الانعكاس المتأثر	شرط أن يكون الانعكاس موجود
شبكة بسيطة	$hkl$	لا يوجد
شبكة ممرزة الجسم	$hkl$	زوجي $h+k+l$
شبكة ممرزة الوجه	$hkl$	زوجي $h+l$
		زوجي $h+l$
		زوجي $h+k$
شبكة ممرزة الوجه		كلها فردية أو زوجية $hkl$
محور لولبي ثنائي $2_1$ على طول	$h00$	زوجي $h$
محور لولبي رباعي $4_2$ على طول		
محور لولبي سداسي $6_3$ على طول		
محور لولبي ثلاثي $3_1, 3_2$ على طول	$00l$	$l$ مقسومة على 3
محور لولبي سداسي $6_2, 6_4$ على طول		
محور لولبي رباعي $4_1, 4_2$ على طول	$h00$	$h$ مقسومة على 4
محور لولبي سداسي $6_1, 6_5$ على طول	$00l$	$l$ مقسومة على 6
مستوى انزلاق عمودي $b$		
انتقال $\frac{a}{2}$ (انزلاق $a$ )		زوجي $h$
انتقال $\frac{c}{2}$ (انزلاق $c$ )	$h0l$	زوجي $l$
$\frac{b}{2} + \frac{c}{2}$ (انزلاق $n$ )		زوجي $h+l$
$\frac{b}{4} + \frac{c}{4}$ (انزلاق $d$ )		$h+l$ مقسومة على 4

(٢,٣,٣) غيابات نظامية تعزى إلى محاور لولبية و مستويات انزلاق

#### Systematic Absences due to Screw Axes and Glide Planes

إن وجود عناصر تماثل انتقالية في تركيب بلوري يمكن الكشف عنه بسبب أن كلاً منها يؤدي إلى حزمة من

غيابات نظامية في الانعكاسات  $hkl$ . يوضح الشكلان رقما (١,٢٠) و (١,٢١) كيف يُدخل محور لولبي بطيئتين (2١)

على طول  $z$  مستوى من ذرات تكون بالضبط في المنتصف بين المستويات  $001$ : سوف تتداخل الانعكاسات من هذه المستويات تداخلاً هداماً مع انعكاسات من المستوى  $001$ ، وسوف يكون انعكاس  $001$  غائباً، كذلك أي انعكاس تكون له فردية. يكون تأثير مستوى انزلاق (الشكل رقم ١٩، ١) هو أن ندخل مستوى من ذرات في المنتصف على طول خلية وحدة التركيب في اتجاه المستوى. لمستوى انزلاق  $a$  متعامد على  $b$ ، سوف يكون الانعكاس  $101$  غائباً وبصفة عامة سوف تكون الانعكاسات  $h0l$  فقط هي الموجودة عندما تكون  $h$  زوجية. يلخص الجدول رقم (٢،٣) غيابات نظامية.

توجد الآن برامج حاسوب قوية للفهرسة ويمكن لنماذج حيود قوية أن تتم فهرستها بسرعة لأنظمة بلورية عالية التماثل مثل: المكعبي، الرباعي والسداسي. في الأنظمة الأخرى، يتكون النموذج غالباً من عدد كبير من الخطوط المتداخلة وتكون الفهرسة أكثر صعوبة أو غالباً مستحيلة. من بعد خلية وحدة التركيب المكعبي  $a$ ، يمكن حساب حجم خلية وحدة التركيب  $v$ . لو أن كثافة البلورة  $\rho$  تكون معروفة، فإن كتلة محتويات خلية وحدة التركيب  $M$ ، يمكن حسابها أيضاً:

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (٢،٦)$$

من معرفة الكتلة الجزيئية، يمكن حساب عدد الجزيئات  $z$ ، في خلية وحدة التركيب. أمثلة على هذه الحسابات موجودة في الأسئلة بنهاية هذا الفصل.

يمكن تحديد كثافة البلورات بتحضير مخلوط من سوائل (تكون البلورات فيه غير ذائبة) بحيث أن البلورات لا تطفو ولا تغطس، ومن ثم يكون للبلورات نفس كثافة السائل. يمكن تحديد كثافة سائل بالطريقة التقليدية باستخدام قينة الكثافة.

(٢،٣، ٤) استخدامات حيود الشعاع السيني من المسحوق

### Uses of Powder X-Ray Diffraction

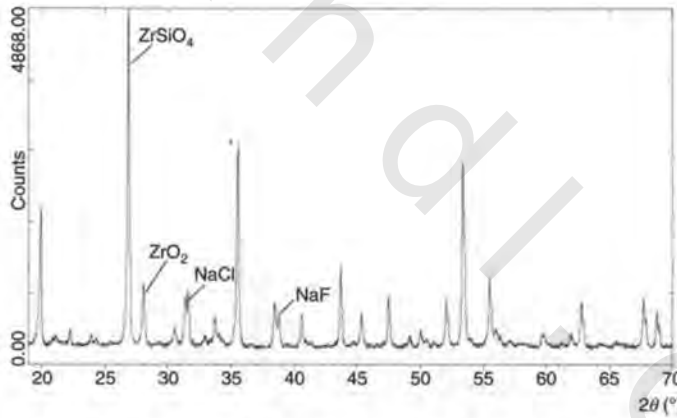
#### التعرف على المجاهيل ونقاوة طور Identification of unknowns and phase purity

من الصعب أن تستخدم حيود من مسحوق كوسيلة لتحديد التراكيب البلورية لأي شيء غير البلورات عالية التماثل البسيطة بسبب أنه كلما أصبحت التراكيب أكثر تعقيداً، فإن عدد الخطوط يتزايد بحيث يصبح التداخل مشكلة خطيرة ويكون من الصعب أن نفهرس ونقيس شدات الانعكاس. من المفيد استخدام هذه الطريقة فقط كبصمة أصعب للكشف عن وجود مركب معروف أو طور في ناتج معين. يمكن جعل هذا ممكناً بوجود مكتبة ضخمة من

نماذج حيود من مسحوق والتي تُحدَّث بانتظام وتعرف باسم اللجنة المشتركة لملفات حيود من مسحوق القياسية (Joint Committee for Powder Diffraction Standards Files (JCPDS)، والتي تكون متاحة على أقراص مدججة CD-Rom. عندما يتم قياس نموذج حيود من مسحوق لعينتك وتكون كل من المسافات  $d_{hkl}$  وشدات الخيوط مسجلة، يمكن مطابقة هذه مع نماذج لمركبات معروفة في الملفات. مع أجهزة قياس حيود حديثة، يطابق الحاسوب النموذج المسجل للعينة مع النماذج المخزنة في ملفات JCPDS الشكل رقم (٢،٨).

يكون التعرف على مركبات باستخدام نموذج حيود من مسحوق مفيد للتحليل الوصفي، مثل مخاليط من بلورات صغيرة في عينات جيولوجية. إنه يعطي أيضاً اختباراً مبدئياً لنقاوة العينة - لكن لاحظ أن الحيود من مسحوق لا يكشف النواتج اللابلورية أو الشوائب أقل من 5%.

يمكن للحيود من مسحوق أن يثبت فيما لو كان مركبان متماثلين، حيث يتم إحلال فلز محل آخر على سبيل المثال، يكون لهما تركيب بلوري متماثل isomorphous structure.



الشكل رقم (٢،٨). نموذج حيود الشعاع السيني لتحضير الزركون،  $ZrSiO_4$  من معادن الزركونيا،  $ZrO_2$ ، سيلكا  $SiO_2$  وهاليد الصوديوم. توضح القمم أن الزركون هو الناتج الرئيس محتويًا على آثار من المواد البادئة.

#### حجم بذرة (حببية) بلورية Crystallite size

كلما نقص حجم البذرة البلورية كلما زاد اتساع قمة الحيود. على أي من جانبي زاوية براغ، فإن الحزمة المحادة سوف تتداخل تداخلًا هدامًا وتوقع أن نشاهد قمة حادة. من ناحية ثانية، يكون التداخل الهدام هو نتيجة

لجمع كل الحزم المحادة ويحدث بالقرب من زاوية براغ حيود من مستويات عديدة جداً لكي ينتج تداخلاً هداماً تماماً. في بذور بلورية صغيرة لا توجد مستويات كافية لكي ينتج تداخل هدام تام وبالتالي نشاهد قمة مستعرضة. تساعد صيغة دى - شيرر Debye-Scherrer في حساب سمك بذرة بلورية من اتساعات القمة:

$$(٢,٧) \quad T = \frac{C\lambda}{B \cos \theta} = \frac{C\lambda}{(B_M^2 - B_S^2)^{\frac{1}{2}} \cos \theta}$$

حيث  $T$  هي سمك البذرة البلورية،  $\lambda$  هي الطول الموجي للأشعة السينية (يكون  $T$  و  $\lambda$  لهما نفس الوحدات)، و  $\theta$  هي زاوية براغ،  $B$  هي كامل الاتساع عند منتصف القيمة العظمى (FWHM) full-width at half-maximum للعينة ومادة قياسية على التوالي. يتم اختيار عينة عالية التبلور بقمة حيود في موضع مماثل للعينة ويعطى هذا قياساً للاتساع الناتج عن تأثيرات الجهاز.

تكون هذه الطريقة مفيدة للبلورات شبيهة بالألواح أو للبلورات اللوحية الشكل ذات مستويات قص shear planes مميزة (مثل المستوى 111) حيث يعطي قياس اتساع القمة من هذا الانعكاس سمك البذور البلورية المتعامد على هذه المستويات.

إن هناك سمة مشتركة لتفاعلات الحالة الصلبة حيث يخالط التفاعل تصبح أكثر تبلوراً عند التسخين كما يستدل عليه في أن نموذج حيود الشعاع السيني يصبح أكثر حدة.

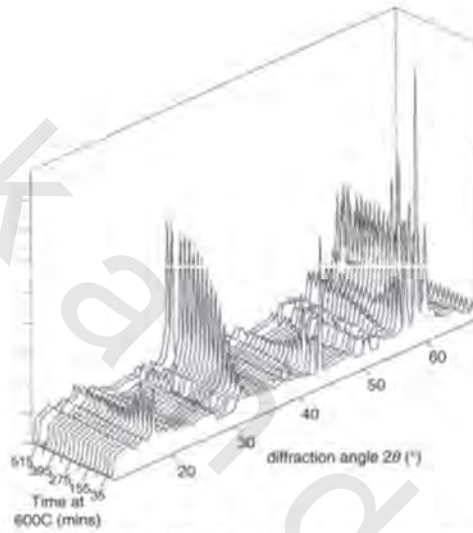
#### تتبع تفاعلات ومخططات الطور Following reaction and phase diagrams

يكون حيود الشعاع السيني من مسحوق وسيلة مفيدة أيضاً لتتبع تطور تفاعل في حالة صلابة وتحديد ميكانيكية التفاعل، ولتحديد مخططات طور. بجمع نموذج الشعاع السيني عند فترات زمنية منتظمة كلما سُخنت العينة على منصة خاصة في جهاز قياس الحيود، يمكن مشاهدة الأطوار المتصاعدة كخطوط جديدة تظهر في النموذج، مع تناقص مقابل في الخطوط الراجعة إلى المادة أو المواد الأولية.

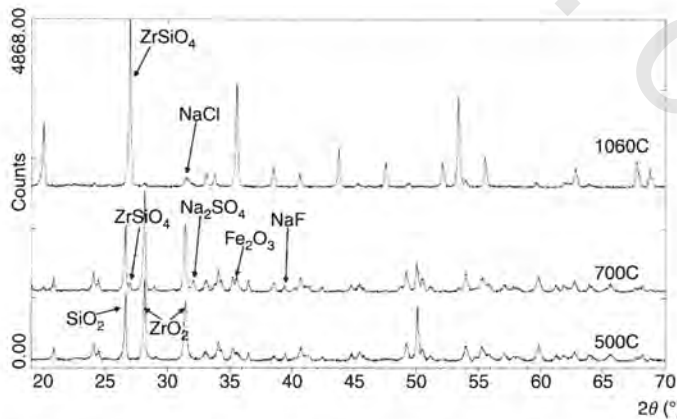
يتتبع الشكل رقم (٢,٩) انتقال الطور للفلوروسيلكون من الطول ألفا غير منضبط النسبة التركيبية  $(Fe_xSi_2, x = 0.77 - 0.87)$  إلى الطور بيتا منضبط النسبة التركيبية  $FeS_2$ ، عندما يُثبت عند  $600^\circ C$  لفترة زمنية معينة. نشاهد في الشكل رقم (٢,١٠) ثلاثة نماذج حيود من مسحوق مأخوذة عند درجات حرارة مختلفة من تحضير في حالة صلابة لزركونيوم مُشاب بحديد من الزركونيا والسيلكا المسحوقة طبقاً للمعادلة:  $ZrO_2 + SiO_2 = ZrSiO_4$ . تستخدم هاليدات الصوديوم لتخفيض درجة حرارة التفاعل وتكون كبريتات الحديد وهي مصدر الحديد؛ كلما

زادت درجة حرارة المخروط تقل القمم الراجعة إلى الزركونيا والسيلكا، بينما تزيد تلك الخاصة بالزركونيوم، حتى عند  $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، يكون هذا هو المكون الرئيسي. تتصاعد أثناء التفاعل أيضاً قمم راجعة إلى مركبات وسيطة أو انتقالية) مثل  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

إن مقارنة دقيقة لشدات خيوط معينة باستخدام مواد قياسية لا تساعد فقط على التعرف على الأطوار المختلفة، لكن تساعد أيضاً على تحديد نسبة الأطوار المختلفة بحيث يمكن اشتقاق مخطط طور.



الشكل رقم (٢،٩). نماذج XRD من المسحوق توضح تغيرات الطور في الفروسليكون مع الزمن، عند التسخين عند  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (مجملة من البروفسيور F.J. Berry، الجامعة المفتوحة).

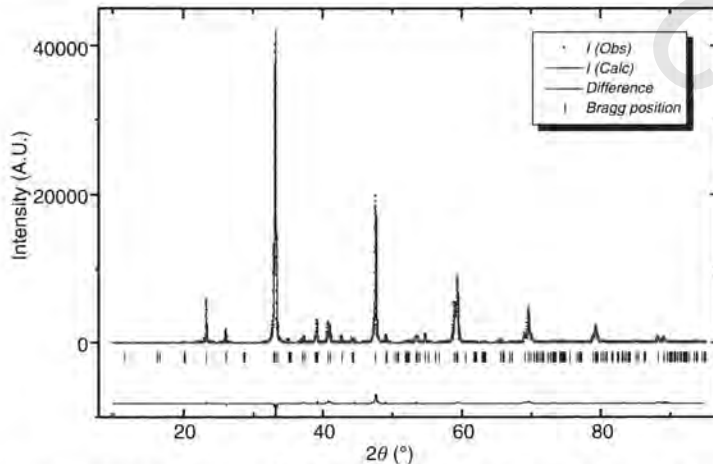


الشكل رقم (٢،١٠). تقييم الطور للزركون المدمم بالحديد  $\text{ZrSiO}_4$  من معادن الزركونيا  $\text{ZrO}_2$ ، سيلكا  $\text{SiO}_2$ ، كبريتات الحديدوز  $\text{FeSO}_4$  وهاليد الصوديوم.

## طريقة ريتفلد The Rietveld method

في نظام بلوري عالي التماثل، يحدث عدد صغير جداً من القمم في نموذج الحيود وهي في الغالب تكون محلولة ومفصولة بشكل جيد. من ثم يكون من الممكن أن نقيس موضعها وشدتها بدقة وبالطريقة الموصوفة سابقاً، نفهرس الانعكاسات ونحل التركيب. لتركيب أكبر وأقل تماثلية، تتداخل انعكاسات أكثر بشكل كبير ويصبح من المستحيل أن نقيس شدة قمم منفردة بأي دقة.

تم تطوير طريقة تُعرف بتحليل ريتفلد Rietveld analysis لحل التراكيب البلورية من بيانات حيود من مسحوق. تشمل طريقة ريتفلد تفسيراً ليس فقط لموضع الخط ولكن أيضاً لشدة الخط، وبسبب أن هناك تداخلاً كبيراً جداً للانعكاسات في نماذج حيود من مسحوق. شملت الطريقة المطورة بواسطة ريتفلد تحليل قطاعات جانبية إجمالية للخط. صاغ ريتفلد طريقة لتصنيف كل قمة على شكل جاوسي (Gaussian shape) ومن ثم السماح للأشكال الجاوسية أن تتداخل بحيث يمكن حساب قطاع جانبي ككل. لقد طورت الطريقة أصلاً للحيود بالنيوترون. في حالات مشجعة يمكن لطريقة ريتفلد أن تستخدم لحل تركيب من بيانات حيود من مسحوق. إنها تبدأ بأخذ تركيب ما كمحاولة أولية، ثم حساب قطاع حيود من مسحوق منه ومن ثم مقارنته مع القطاع المقاس. يمكن للتركيب التجريبي أن يتطور أو يُعدل تدريجياً بتغيير المواقع الذرية وتنقيحها حتى يحدث تطابق أفضل مع النموذج المقترح. يتم اختبار مدى دقة أو صلاحية التركيب بالعامل R ويرسم الفرق بين النموذجين (الذي ينبغي أن يكون خطأ مسطحاً أو مستويًا). تميل الطريقة إلى العمل أفضل لو أن تركيباً تجريبياً جيداً يكون معروفاً بالفعل. على سبيل المثال، لو أن التركيب المجهول يكون تعديل طفيف لتركيب معروف ربما مع تغيير فلز بآخر (الشكل رقم ١١، ٢).



الشكل رقم (١١، ٢). تحليل ريتفلد للبروفسكيت مع إحلل Ti جزئياً بواسطة Ca (مجملة من الجمعية الملكية للكيمياء).



## (٢, ٤) حيود شعاع سيني من بلورة وحيدة

## Single Crystal X-Ray Diffraction

من بلورة وحيدة، يكون من الممكن أن نقيس الموضع والشدة لانعكاسات  $hkl$  بدقة ونحدد من هذه البيانات ليس فقط أبعاد خلية وحدة التركيب والزمرة الفراغية، لكن أيضاً المواضع الذرية الدقيقة. في معظم الحالات، يمكن عمل هذا بسرعة وبدقة، وهذه واحدة من أهم التقنيات التركيبية المفيدة المتاحة للكيميائي.

## (٢, ٤, ١) أهمية الشدات The Importance of Intensities

حتى الآن، ناقشنا فقط تأثيرات استخدام بلورات كمحزوزات حيود ثلاثية الأبعاد للأشعة السينية. لكن ربما نتعجب لماذا يذهب المرء إلى كل هذه المتاعب. لو أردنا أن نكبر شيئاً ما أو هدفاً ما لنرى تركيبه بتفصيل أكثر، لماذا لا نستخدم نظام عدسات كما في الميكروسكوب (المجهر) أو الكاميرا. يركز نظام العدسة هنا الضوء المشتت من الهدف (الذي لو ترك لحاله، يكون نموذج حيود) وتتكون صورة. لماذا لا نستخدم العدسة لتركيز الأشعة السينية ونتجنب كل التعقيدات؟ تكون المشكلة هي عدم إيجاد وسيلة مناسبة التي بها يمكن تركيز الأشعة السينية وبالتالي ينبغي أن يتم محاكاة تأثير العدسة بحساب رياضي عن المعلومات المتحصل عليها في الحزم المحادة. كثير من المعلومات تتواجد في شدة كل شعاع، لكن يكون هناك كالعادة عقبة! لا تسجل وسائل التسجيل كل المعلومات في الحزمة بسبب أنها تسجل فقط الشدات وتكون غير حساسة للطور. تكون الشدة متناسبة مع مربع السعة للموجة  $phase\ amplitude$  وتكون معلومة الطور مفقودة. مع الأسف، تكون هذه هي المعلومة المشتقة من المواضع الذرية في تركيب ما. عند ضبط بؤري للضوء بواسطة العدسة، يتم الاحتفاظ بهذه المعلومة.

لقد شاهدنا حتى الآن، أنه لو أننا نقيس زاوية براغ للانعكاسات ونفهرسها بنجاح، من ثم نحصل على معلومات عن حجم خلية وحدة التركيب، ولو أنها تملك أيّاً من عناصر تماثل انتقال نحصل أيضاً على معلومات عن التماثل. بالإضافة إلى هذا، لقد لاحظنا أن شدة أي انعكاس تكون مختلفة وهذا أيضاً يمكن قياسه. في العمل الفوتوغرافي الأول، كانت الشدات النسبية للبقع على الفيلم تقدر بالعين نسبة إلى عينة قياسية، وفيما بعد تم استخدام مقياس كثافة فوتوغرافية مجهري. في أجهزة قياس حيود حديثة يتم التقاط الحزمة بواسطة كاشف، إما لوح جهاز مقترن الشحنة (CCD) وإما عداد وميضي، وتسجل شدة كل انعكاس إلكترونياً.

يشمل التداخل الذي يحدث بين الأشعة السينية وبلورة الإلكترونات في البلورة. بقدر ما تملك الذرة من إلكترونات بقدر ما يكون قوة تشتيتها للأشعة السينية. تسمى كفاءة ذرة في تشتيت الأشعة السينية بعامل

التشتت scattering factor، ويعطى الرمز  $f_0$ . يعتمد عامل التشتت ليس فقط على العدد الذري، لكن أيضاً على زاوية براغ  $\theta$  والطول الموجي للشعاع السيني: كلما زادت زاوية براغ ينخفض عامل التشتت. يُعزى تناقص قوة التشتت مع الزاوية إلى الحجم الدقيق للذرة: تكون الإلكترونات موزعة حول النواة، وكلما زادت  $\theta$  تزايد الأشعة السينية المشتتة بالإلكترون في جزء من الذرة خارج الطور مع تلك المشتتة في جزء من السحابة الإلكترونية (انظر الشكل رقم ١٣، ٢a).

لماذا تكون الشدة مهمة؟ يشرح مثال بسيط هذا بوضوح. نعلم أنه كلما نُقلت الذرة، تكون أفضل في تشتيتها للأشعة السينية. في مقابل ذلك، ربما تعتقد أن المستويات المحتوية على الذرات الأثقل سوف تعطي الانعكاسات الأشد كثافة. بينما يكون هذا صحيحاً، تكون الصورة الإجمالية أكثر تعقيداً من ذلك بسبب أن هناك تداخلات مع الأشعة المنعكسة من مستويات أخرى تؤخذ في الاعتبار، التي قد تتيح تداخلاً هداماً destructive interference. اعتبر نماذج الحيود الناتجة بواسطة بلورتي NaCl و KCl اللتين يكون لكليهما نفس التركيب (الشكل رقم ١٢، ٢). يمكن التفكير في التركيب على أنه نظامان ccp متشابكان من أيونات  $Cl^-$  وأيونات  $Na^+$ ؛ يكون لخلية وحدة التركيب الموصوفة في الشكل طبقات محكمة التراص من أيونات  $Cl^-$  التي تقع موازية لقطر جسمي بمعاملات 111. تقع في المنتصف بين طبقات 111 بالضبط وموازية لها طبقات محكمة التراص من أيونات  $Na^+$ . يعني هذا أن انعكاساً من الطبقات محكمة التراص من أيونات  $Cl^-$  يكون خارج الطور تماماً مع ذلك من طبقات  $Na^+$  مكافئة. بسبب أن أيون الكلور له 18 إلكترون، فإنه يشتت الأشعة السينية بقوة أكثر من أيون الصوديوم بـ 10 إلكترونات، تتلاشى الانعكاسات جزئياً وسوف تكون شدة الانعكاس 111 ضعيفة. تحتوي طبقات 222 طبقات محكمة التراص من كل من  $Cl^-$  و  $Na^+$  وسوف يكون هذا انعكاساً قوياً بسبب أن الأشعة المنعكسة سوف تقوى بعضها البعض. عندما ننظر للموضع المكافئ في KCl، يكون الانعكاس من طبقات 111 المحتوية على أيونات  $K^+$  خارج الطور تماماً مع الانعكاس من طبقات  $Cl^-$  محكمة التراص، ولكن يكون  $K^+$  و  $Cl^-$  متماثلين إلكترونياً وبالتالي يكون عاملا التشتت للشعاع السيني فعلياً متطابقين وتكون النتيجة الخالصة هي تلاشي الانعكاسين ويظهر الانعكاس 111 غائباً. بالمثل، يعني هذا أن الانعكاس الأول المشاهد في نموذج الحيود من KCl هو 200 ويكون من السهل جداً عمل خطأ بأن هذا كان الانعكاس 100 من خلية مكعبية بسيطة مع طول ضلع خلية وحدة التركيب يعادل نصف ضلع الخلية المركزية الوجه الحقيقية.

تسمى محصلة الموجات المشتتة بكل الذرات في خلية وحدة التركيب في اتجاه الانعكاس  $hkl$  عامل التركيب structure factor,  $F_{hkl}$  ويعتمد على كل من موقع كل ذرة ومعامل تشتتها. إنه يُعطى بالتعبير العام للذرات  $Z$  في خلية وحدة تركيب.

$$(٢,٨) \quad F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

حيث  $f_j$  هو معامل التركيب للذرة  $Z$  و  $x_j, y_j, z_j$  هي إحداثياتها الكسرية. إن سلاسل من تلك يمكن التعبير عنها أيضاً في حدود جيوب وجيوب تمام الزاوية، تعكس بشكل أكثر وضوحاً الطبيعة التكرارية للموجة، وتعرف هذه بمتسلسلات فورير Fourier Series. في البلورة التي يكون لها مركز تماثل وعدد  $n$  ذرات منفردة في خلية وحدة التركيب (تعرف الحزمة المنفردة من الذرات بوحدة لا تماثلية asymmetric unit) تبسط المعادلة رقم (٢,٨) إلى:

$$(٢,٩) \quad F_{hkl} = 2 \sum_j f_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

يمكن التعبير عن توزيع الكثافة الإلكترونية بطريقة مماثلة كمتسلسلات فورير في ثلاثة أبعاد:

$$(٢,١٠) \quad \rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

حيث تكون  $\rho(x, y, z)$  هي الكثافة الإلكترونية عند الموضع  $x, y, z$  في خلية وحدة التركيب و  $V$  هي حجم خلية وحدة التركيب. لاحظ التماثل بين التعبيرين في المعادلة (٢,٨) والمعادلة (٢,١٠). في ضوء الرياضيات يقال للكثافة الإلكترونية بأنه تحول فورير Fourier transform لعوامل التركيب والعكس بالعكس. تعني العلاقة أن عامل التركيب إذا كان معروفاً، من ثم يكون من الممكن أن نحسب توزيع الكثافة الإلكترونية في خلية وحدة التركيب وهكذا المواقع الذرية.

تكون شدة الانعكاسات  $hkl$  مقاسة كما هو موصوف سابقاً وتكوّن حزمة البيانات لبلورة معينة. تتناسب شدة الانعكاس طردياً مع مربع عامل التركيب:

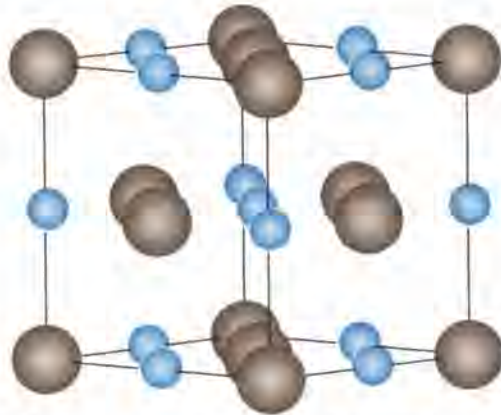
$$(٢,١١) \quad I_{hkl} \propto F_{hkl}^2$$

يعطى الجذر التربيعي للكثافة قيمة لمقدار عامل التركيب magnitude (يسمى هذا رياضياً بالقيمة المطلقة modulus لمعامل التركيب بالأقواس الرأسية على كل جانب).

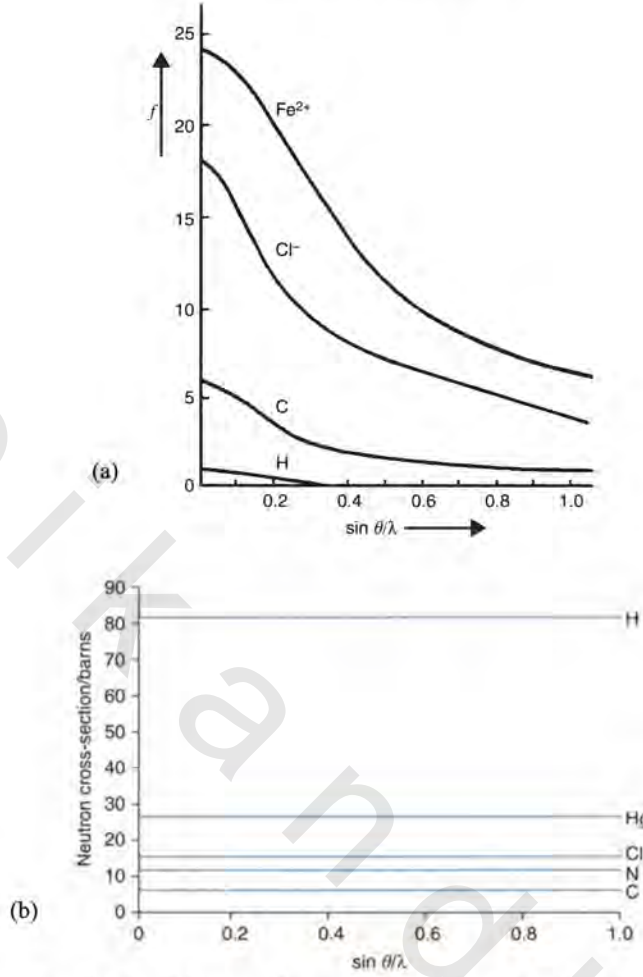
$$(٢,١٢) \quad |F_{hkl}| \propto \sqrt{I_{HKL}}$$

قبل استخدام هذه المعلومات، لا بد لحزمة البيانات أن تخضع إلى بعض التصحيحات الروتينية، وتعرف هذه الطريقة باختزال بيانات *data reduction*. يرتبط تصحيح لورانتز *Lorentz correction*، بهندسة نمط التجميع؛ يسمح تصحيح الاستقطاب *polarization correction, p* بحقيقة أن حزمة الشعاع السيني غير المستقطبة قد تصبح مستقطبة جزئياً عند الانعكاس، ويطبق تصحيح امتصاص *absorption correction* غالباً للبيانات، وبخاصة للتركيب غير العضوية، بسبب أن الذرات الأثقل تمتص بعضاً من حزمة الشعاع السيني مفضلاً عن مجرد تشتيتها. يمكن أيضاً عمل تصحيحات لانتشار تشتت غير سوي *anomalous dispersion* الذي يؤثر على القوة التشتتية للذرة عندما يكون الطول الموجي للشعاع السيني الساقط قريباً إلى حافة امتصاصها *absorption edge*. تطبق هذه التصحيحات لعامل التشتت  $f_0$  للذرة.

يعتمد عامل التركيب (وبالتالي شدة الانعكاس) على كل من موضع كل ذرة ومعامل تشتتها. يمكن بالتالي حساب عامل التركيب من معرفة أنواع الذرات ومواضعها باستخدام المعادلة (٢,٨) أو المعادلة (٢,٩). إنها مشكلة كبيرة للكريستالوجرافيا بأننا نحتاج إلى أن نكون قادرين أن نعمل عكس هذا الحساب. يكون لدينا المقادير المحسوبة من عوامل التركيب ونريد من هذه أن نحسب المواضع الذرية، لكن هناك العقبة التي ذكرناها سابقاً المعروفة على أنها مشكلة الطور *phase problem*. عند أخذ الجذر التربيعي للشدة، سوف نحصل فقط على معاملات عامل التركيب، وبالتالي سوف نعرف فقط مقدارها وليست إشارتها. تكون معلومة الطور للأسف مفقودة، ونحن بحاجة إليها لكي نحسب توزيع الكثافة الإلكترونية وبالتالي المواضع الذرية.



الشكل رقم (٢, ١٢). خلية وحدة تركيب NaCl واصفة المستويات محكمة التراص 111 و 222.



الشكل رقم (١٣، ٢). (a) عوامل تشتت الشعاع السيني للهيدروجين، الكربون، الكلوريد وأيونات الحديدوز (b) مساحة المقطع للتشتت بالنيوترون لعناصر عديدة كدالة في  $\sin \theta/\lambda$ .

### (٢، ٤، ٢) حل تراكييب بلورة وحيدة Solving Single Crystal Structures

إنها تبدو مسألة غير قابلة للحل - لكي نحسب عوامل التركيب نحن بحاجة إلى المواضع الذرية ولكي نجد المواضع الذرية نحن بحاجة إلى كل من السعة والطور للموجات الناتجة، ونحن لدينا فقط القيمة. من حسن الحظ، اشتغل علماء كثيرون عبر سنوات لإيجاد طرق حول هذه المسألة، وقد نجحوا نجاحاً باهراً، إلى حد أنه لأنظمة عديدة، أصبح حل التراكييب طريقة روتينية وسريعة.

يتم الآن جمع بيانات حيود الشعاع السيني للبلورة الوحيدة باستخدام جهاز قياس حيود مُراقب بحاسوب، الذي يقيس زاوية براغ  $\theta$  والشدة  $I$  لكل انعكاس  $hkl$ . تستخدم أجهزة قياس حيود عديدة وحديثة كاشفاً لوجياً-

مسطحاً (CCD)، بحيث يمكن جمع وقياس البيانات في نفس الوقت. يمكن تجميع حزمة بيانات كاملة، قد تكون الآلاف من الانعكاسات في ساعات بدلاً من أيام أو أسابيع في أوقات سابقة.

لكي نلخص ما نعرفه عن تركيب:

- يتحدد حجم وشكل خلية وحدة التركيب عادة من الصور الفوتوغرافية المتعاقبة والمسح الروتيني مباشرة على جهاز قياس الحيود.
- تُفهرس الانعكاسات، ومن القياسات النظامية يتحدد شبكية برفيس وعناصر التناثر الانتقالي للتركيب: تحدد هذه المعلومة في الغالب الزمرة الفراغية بشكل غير مطلق وقريب من احتمالين أو أكثر.
- تقاس شدات الانعكاسات المفهرسة ويتم تخزينها على هيئة ملف بيانات.
- تطبق عوامل تصحيح على بيانات الشدة الأولية.
- أخيراً، تؤخذ الجذور التربيعية للبيانات المصححة لتعطي حزمة من عوامل تركيب مرصودة. تعرف هذه على أنها  $F_{obs}$  أو  $F_o$ .

• لكي نحسب توزيع الكثافة الإلكترونية في خلية وحدة التركيب، نكون بحاجة إلى أن نحسب، ليس فقط مقادير عوامل التركيب، لكن أيضاً أطوارها.

تحل التراكيب البلورية بإنشاء حزمة من أطوار اختيارية لعوامل التركيب. توجد طريقتان لعمل هذا. تعرف الأولى بطريقة باترسون Patterson، وهي تعتمد على وجود ذرة واحدة ثقيلة على الأقل (أو أكثر) في خلية وحدة التركيب وبالتالي تكون مفيدة لحل تراكيب جزيئية لا عضوية عديدة. تعرف الثانية بالطرق المباشرة direct methods، وتكون هي الأفضل للتراكيب حيث تكون للذرات خواص تشتتية متماثلة. تحسب الطرق المباشرة الخواص الرياضية لقيم الأطوار، ومن ثم خريطة كثافة إلكترونية لخلية وحدة التركيب. لقد أنتج الباحثون النظريون حزمًا من برامج حاسوب سهلة المنال لحل وتنقيح التراكيب.

بمجرد أن يتم تحديد مواضع الذرات في تركيب، يتم تحديد حزمة محسوبة من عوامل تركيب  $F_c$  أو  $F_{calc}$  للمقارنة مع مقادير  $F_{obs}$  وتُنقح مواضع الذرات باستخدام طرق المربعات الصغرى least square methods، التي يكون لها برامج حاسوب قياسية متاحة. عملياً، تهتز الذرات حول مواضع اتزانها، ويطلق على هذه غالباً حركة حرارية thermal motion، رغم أنها لا تعتمد فقط على الحرارة، لكن أيضاً على كتلة الذرة وأطوال الروابط الماسكة لها. بقدر ارتفاع درجة الحرارة، بقدر كبر سعة الاهتزاز، وتكون السحابة الإلكترونية منتشرة فوق حجم أكبر،

لتكون السبب بذلك في جعل القوة التشتتية للذرة تنخفض بسرعة أكبر. يسمح جزء من طريقة التنقيح للكثافة الإلكترونية لكل ذرة أن تُنقح في مجال كروي حول النواة. تستشهد تحديدات التركيب عادة ببارامتر قابل للضبط يعرف ببارامتر إزاحة موحد أو متساوي الخواص  $B$ ، isotropic displacement parameter (يسمى أيضاً عامل درجة حرارة متساوي الخواص isotropic temperature factor). يمكن للكثافة الإلكترونية لكل ذرة أن تُنقح أيضاً بداخل مجسم أهليجي حول نواتها، عندما يتم تطبيق تصحيح بارامتر إزاحة غير متساوي الخواص anisotropic displacement parameter الذي يكون له ست بارامترات قابلة للانضباط.

يعطي عامل التخلف، أو عامل  $R$  -R factor قياساً للفرق بين عوامل التركيب المرصودة والمحسوبة وبالتالي كيف تكون جودة التنقيح. يعرف على أنه:

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \quad (٢, ١٣)$$

ويستخدم ليعطي دليلاً على صحة ودقة التركيب. بصفة عامة، بانخفاض قيمة  $R$  يتحسن تحديد التركيب. يجب أن تكون قيم  $R$  مستخدمة بحرص بسبب أنه لا يكون من غير المعلوم لتراكيب يكون لها قيمة  $R$  منخفضة وتظل خاطئة، رغم أن هذا من حسن الحظ لا يحدث غالباً. لا توجد قواعد صعبة أو سريعة للقيمة المتوقعة من  $R$  ويكون تفسيرها مسألة خبرة إلى حد كبير. إنها تؤخذ عادة كقاعدة إبهام لتركيب جزيء صغير، بحيث أن التركيب الصحيح لحزمة بيانات بجودة معقولة سوف تُنقح إلى أقل من  $R$  بقيمة 0.1، أي شيء فوق هذا ينبغي أن يُنظر إليه بشيء من الشك. بذلك يقال، بأن معظم التراكيب هذه الأيام، لو تم جمعها من بلورات بجودة عالية على أجهزة قياس حيود حديثة، سوف تنقح عادة إلى ما دون  $R$  0.05 وغالباً ما دون  $R$  0.03.

إن التحديد الجيد للتراكيب، كما سيكون له قيمة  $R$  منخفضة، سوف يكون له أيضاً انحرافات قياسية على كل من المواضع الذرية وأطوال الروابط المحسوبة من هذه المواضع. إن هذا من المحتمل أن يكون دليلاً أكثر مصداقية على جودة التنقيح.

حين يمكن إنتاج بلورة وحيدة من مادة صلبة، يقدم حيود الشعاع السيني تركيباً دقيقاً، ومحدداً، مع أطوال روابط جيدة محددة إلى عشرات من البيكومترات. لقد تحولت التقنية في السنوات الحديثة من طريقة بطيئة للتراكيب الأكثر خصوصية إلى طريقة تحليل روتيني غالباً: مع الآلات الحديثة، تستخدم حزم من برامج حاسوب وحاسوبات سريعة لحل تراكيب بلورية عديدة كل أسبوع.

## (٢,٥) حيود من النيوترون

## Neutron Diffraction

إن الغالبية العظمى من التراكيب البلورية المنشورة في المراجع العلمية قد تم حلها باستخدام حيود الشعاع السيني. يمكن من ناحية ثانية، استخدام حيود النيوترون للدراسات الكريستالوجرافية. إنها تقنية أقل شيوعاً بكثير في الاستخدام بسبب أن مصادر قليلة جداً للنيوترونات تكون متاحة، بينما يمكن تسكين أجهزة قياس حيود الأشعة السينية في أي معمل، رغم هذا يكون لهذه التقنية مميزات لتراكيب معينة.

تنص علاقة دي بروجليه de Broglie على أن أي حزمة من دقائق متحركة سوف تُظهر خواص موجية طبقاً للصيغة:

$$(٢,١٤) \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

حيث  $\lambda$  هي الطول الموجي،  $p$  هي كمية الحركة للدقائق ( $p = mv$ ، كتلة  $\times$  سرعة) و  $h$  هو ثابت بلانك. تنطلق النيوترونات في عمليات الانشطار الذري من هدف اليورانيوم، حيث يكون لها سرعات عالية جداً وأطوال موجية قصيرة جداً. يمكن للنيوترونات المتولدة في مفاعل نووي أن تُبْطَأ باستخدام الماء الثقيل بحيث يكون لها أطوال موجية في حدود 100 pm وتكون بالتالي مناسبة لتجارب الحيود التركيبية. يكون للنيوترونات المولدة مدى من الأطوال الموجية وتتكون حزمة موحدة اللون أو أحادية الطول الموجي باستخدام انعكاس من مستوى موحد اللونية للبلورة الوحيدة عند زاوية محددة (طبقاً لمعادلة براغ). تحتاج الدراسات التركيبية إلى فيض عالٍ من النيوترونات ويعنى هذا أن المصدر الوحيد الملائم هو مفاعل نووي عالي الفيض مثل الموجود في بروكهافن Brookhaven وأوك ريدج Oak Ridge في الولايات المتحدة وجرينوبل Grenoble في فرنسا.

هناك مصادر تشظي نووي بديلة تكون أيضاً متاحة، مثل معمل راذرفورد Rutherford في المملكة المتحدة، حيث تُنتج النيوترونات بقذف أهداف فلزية بواسطة بروتونات عالية الطاقة. إن تجارب الحيود التي شاهدنا حتى الآن قد صُممت أو جُهزت بأشعة سينية بطول موجي واحد  $\lambda$ ، بحيث أنه لكي تجمع كل الحزم المحادة، تتخير زاوية براغ (معادلة براغ  $\lambda = 2d \sin \theta$ ). مع مصدر التشظي النووي، تستخدم الحزمة الوسيطة الكلية مع كل أطوالها الموجية المختلفة عند زاوية محددة، وتسجل نموذج الحيود لزمان طيران النيوترونات. (لو استبدلنا  $v = D/t$  [السرعة = المسافة ÷ الزمن] في علاقة دي بروجليه، سوف نرى أن الطول الموجي للنيوترونات يتناسب مع  $t: \lambda = \frac{ht}{Dm}$ ). بسبب أن هذه الطريقة تستخدم كل الحزمة، فإن لها ميزة الشدة الأضخم.



يقع الفرق بين تقنيتي حيود الشعاع السيني وحيود النيوترون في طريقة التشتت: تشتت الأشعة السينية بالإلكترونات حول النواة، بينما تشتت النيوترونات بالنواة. يتزايد معامل التشتت للأشعة السينية خطياً مع عدد الإلكترونات في الذرة، بحيث تكون الذرات الثقيلة أكثر تأثير بكثير عند التشتت عن الذرات الخفيفة. من ناحية ثانية، بسبب حجم الذرات نسبة إلى الطول الموجي للأشعة السينية لا يكون التشتت من أجزاء مختلفة من السحابة دائماً في الطور، بالتالي يقل معامل التشتت مع  $\sin\theta/\lambda$  بسبب التداخل الهدام (الشكل رقم ١٣، ٢ (a)). بسبب أن النواة تكون صغيرة جداً، لا تقل عوامل تشتت النيوترون مع  $\sin\theta/\lambda$ ؛ ويسبب أن الأنوية تكون متماثلة في الحجم، فإنها تكون جميعها متماثلة في القيمة (يكون الهيدروجين كبيراً بشكل غير سوي بسبب الغزل النووي). تتأثر عوامل تشتت النيوترون أيضاً عشوائياً بتشتت رنيني resonance scattering عندما يمتص النيوترون بالنواة ويتحرر فيما بعد. يعني هذا أن عوامل تشتت النيوترون لا يمكن استنتاجها ولكن تتحدد عملياً وهي تختلف لذرات مختلفة وفعالياً لنظائر مختلفة (الشكل رقم ١٣، ٢ (b)).

لاحظ أنه بسبب آليات التشتت المختلفة، فإن أطوال الرابطة المحددة بواسطة دراسات الشعاع السيني والنيوترون سوف تكون مختلفة. سوف يعطى التحديد بالنيوترون المسافة الحقيقية بين الأنوية، بينما تشوه القيم بالشعاع السيني بحجم السحابة الإلكترونية وبالتالي تكون أقصر.

#### (١، ٥، ٢) استخدامات الحيود من النيوترون Uses of Neutron Diffraction

##### تحديد مواضع ذرات خفيفة Locating light atoms

تعني حقيقة أن عوامل تشتت النيوترون تكون متماثلة لجميع الذرات أن الذرات الخفيفة تشتت النيوترونات بنفس الكفاءة مثل الذرات الثقيلة، وبالتالي يمكن تحديد مواضعها في التركيب البلوري؛ على سبيل المثال يكون عاملاً تشتت الشعاع السيني للديوتريوم والتنجستين هي 1 و 74 على التوالي، بينما تكون القيمتان المماثلتان للنيوترون هي 0.667 و 0.486. تكون هذه الخاصية مفيدة بصفة خاصة لتحديد مواضع ذرات الهيدروجين في تركيب، بينما يكون من الصعب في بعض الأحيان أن نفعل هذا التحديد بالشعاع السيني، خاصة إذا ما كانت ذرات الهيدروجين متواجدة مع ذرة فلز ثقيلة. طبقاً لذلك، فقد تم عمل دراسات نيوترون عديدة بهدف تحديد مواضع ذرات الهيدروجين أو فحص الترابط الهيدروجيني.

### ذرات ثقيلة Heavy atoms

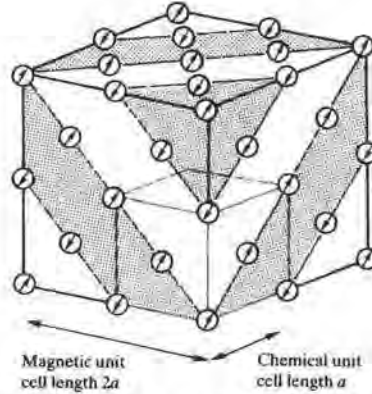
لا تمتاز البلورات النيوترونات، وبالتالي تكون مفيدة لدراسة الأنظمة المحتوية على ذرات ثقيلة التي تمتاز بالأشعة السينية بقوة شديدة.

### أعداد ذرية متماثلة ونظائر Similar atomic numbers and isotopes

يكون للذرات التي بجانب بعضها في الجدول الدوري عوامل تشتت شعاع سيني متماثلة ومن الصعب دائماً أن نفرق بينهما في تحديد التركيب بالشعاع السيني، على سبيل المثال الأكسجين والفلورين، أو فلزات متماثلة في سبائك. ربما يكون تحديد تركيب النيوترون قادراً على التعرف على ذرات بأعداد ذرية متماثلة.

### خواص مغناطيسية Magnetic properties

بالإضافة إلى تشتت النيوترونات بالنوى، يكون هناك تشتت مغناطيسي إضافي للنيوترونات من ذرات بارامغناطيسية. ينشأ هذا بسبب أن للنيوترون غزلاً وبالتالي يملك كمية حركة مغناطيسية، التي يمكن أن تتداخل مع كمية الحركة المغناطيسية للذرة. تُعزى كمية الحركة المغناطيسية الذرية إلى تراصف (التراصف المتوازي) غزول الإلكترون  $electron\ the\ alignment\ of\ the\ spins$ ، وبالتالي ينخفض هذا التداخل مع تزايد زاوية براغ مثل تشتت الأشعة السينية ينخفض بسبب حجم السحابة الإلكترونية. كما سيناقدش في الفصل التاسع، تكون كميات الحركة المغناطيسية لبلورة مغناطيسية مرتبة عشوائياً لكن في المواد الفرومغناطيسية ferromagnetic والفري مغناطيسية ferrimagnetic وفي عكس الفرومغناطيسية antiferromagnetic تكون العزوم المغناطيسية مرتبة في نظام منسق. تترتب العزوم المغناطيسية في المواد الفرومغناطيسية بحيث تشير جميعها إلى نفس الاتجاه وبالتالي تقوي بعضها البعض؛ في المواد عكس الفرومغناطيسية تكون العزوم المغناطيسية مرتبة بحيث تلتشى بعضها البعض، لكن يؤدي الترتيب في المواد الفري مغناطيسية إلى تلاشٍ جزئي للعزوم المغناطيسية. يكون التشتت المغناطيسي لحزمة مستقطبة من النيوترونات من هذه العزوم المغناطيسية المرتبة باعثاً على تكون قمم براغ مغناطيسية. على سبيل المثال، يتحدد تركيب NiO بجيود الشعاع السيني مثل NaCl. من ناحية ثانية، في دراسة نيوترون دون 120 K تظهر قمم إضافية راجعة إلى التداخلات المغناطيسية؛ تعطي هذه خلية وحدة تركيب مغناطيسية التي يكون لها ضلع خلية ضعف الخلية القياسية. ينشأ هذا (الشكل رقم ٢، ١٤) بسبب أن طبقات الرص المحكم المتبادلة من ذرات Ni يكون لها عزوم مغناطيسية متراصفة في اتجاهات مضادة، تكون باعثة على سلوك عكس الفرومغناطيسية.



الشكل رقم (٢،١٤). الترتيب المغناطيسي في NiO. مستويات Ni فقط هي المصورة ويكون للطبقات المحكمة التراص بالتناوب عزوم مغناطيسية معكوسة. لاحظ أن طول ضلع وحدة الخلية للمغناطيس يكون ضعف ذلك لخلية وحدة التركيب العادية.

### تحليل ريتفلد Rietveld analysis

إن تقنية تحليل القطاع الجانبي لريتفلد قد تم ذكرها في محتوى حيود شعاع سيني من مسحوق، لكن هذه التقنية كانت مصممة لحيود نيوترون من مسحوق. إن حقيقة أن عوامل تشتت النيوترون تكون غالباً غير متغيرة مع  $\sin\theta/\lambda$  يعني أن شدة البيانات لا تتناقص عند زوايا  $\theta$  مرتفعة كما في حالة نماذج الشعاع السيني وبالتالي يتجه نموذج المسحوق للنيوترون إلى أن يعطى بيانات أكثر إلى حد بعيد.

### دراسات بلورة وحيدة Single crystal studies

يكون فيض مصدر النيوترونات موحد اللونية صغيراً ويحتم هذا استخدام بلورات وحيدة كبيرة وأزمة عدّ طويلة للتجربة، لكي نحصل على شدة كافية. تحتاج البلورات بشكل تقليدي أن تكون 1 mm على الأقل في كل الاتجاه ويمكن أن يكون من الصعب جداً أو صعب المنال أن ننمي مثل تلك البلورات. من ناحية ثانية، فإن مصادر نيوترون جديدة عالية الطاقة قد أصبحت متاحة الآن مثل ذلك الموجود في جرينوبل Grenoble وتقل الحاجة إلى مثل تلك البلورات الكبيرة في دراسات النيوترون.

### (٢،٦) المجهر الإلكتروني

#### Electron Microscopy

يكون للمجهر البصري ميزتا الرخص وسهولة تحضير العينة. يستخدم المجهر البصري التقليدي إشعاعاً مرئياً (طول موجي 400-700 nm) ولهذا لا يمكن من سوء الحظ أن يجلل صورة الأهداف التي تكون أقل من نصف الطول الموجي للضوء. من ناحية ثانية، تستخدم تقنية جديدة تعرف باسم طيفية المسح البصري قريب

المجال (near field - scanning optical microscopy (NSOM) تستخدم فتحة أو ثقب بحجم طول موجي جزئي بدلاً عن العدسات لتوجه الضوء على العينة. بتحريك الفتحة والعينة نسبة إلى بعضها البعض بدقة النانومتر الجزئية تكون صورة ويمكن إحراز تحليل فراغي من 10 إلى 100 nm. إن هذه التقنية مازالت في مستهلها وقد استخدمت بنجاح البصرية والبصرية الإلكترونية للمواد البيولوجية والمواد بحجم النانو.

يستخدم الميكروسكوب الإلكتروني في توصيف المواد الصلبة لدراسة التراكيب المورفولوجية (Morphology) وحجم الحبيبات البلورية، لفحص العيوب وتحديد توزيع العناصر. يكون المجهر الإلكتروني مشابهاً من حيث المبدأ للمجهر البصري. تنتج حزمة الإلكترون بتسخين فتيل تنجستن وتتركز بورياً بمجالات مغناطيسية في تفرغ عالٍ (يمنع التفريغ تداخل الحزمة مع أي دقائق خارجية في الجو). يسمح الطول الموجي القصير للإلكترونات بتحليل دون 0.1 nm.

#### (١، ٦، ٢) مجهرية المسح الإلكتروني (SEM) Scanning Electron Microscopy

يتم تكوين خطوط مسح للإلكترونات من حزمة مضبوطة البؤرة عبر سطح العينة. تنعكس الإلكترونات بواسطة سطح العينة ويتم الكشف عن الإلكترونات الثانوية المنبعثة لتعطي خريطة لطبوغرافية سطح (topography) العينة مثل المواد الحافظة، المنزلات (المعادن) والبوليمرات. إنها تكون مفيدة للنظر لحجم دقيقة، طبوغرافية بلورية، نطاقات مغناطيسية وعيوب سطح (الشكل ١٥، ٢). يمكن استخدام نطاق واسع من التكبير، أفضل قيمة يمكن الحصول عليها حوالي 2 nm. قد تحتاج العينة إلى أن يتم طلاؤها بالذهب أو الجرافيت لكي نوقف نمو الشحنة على السطح.



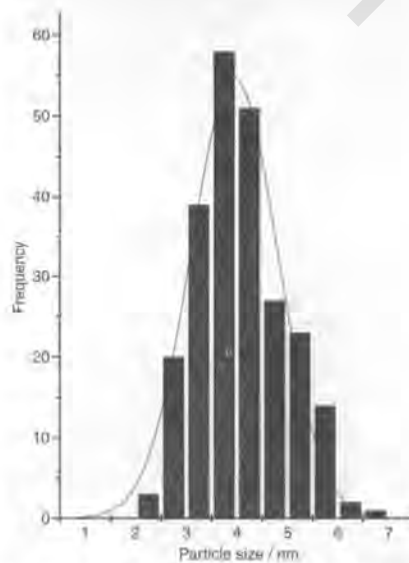
الشكل رقم (١٥، ٢). SEM يوضح بلورات VSbO<sub>4</sub> تنمو خارج β-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تلى تفاعل مع V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (القضيب = 40 μm) (بجاملة من البروفيسور فرانك بري Frank Berry، الجامعة المفتوحة).

**Transmission Electron Microscopy (TEM) مجهرية الإلكترون النافذ (٢, ٦, ٢)**

يستخدم في TEM عينة رقيقة (20nm) وتُعرض إلى طاقة عالية، حزمة من إلكترونات بشدة عالية، تلك التي تمر خلال العينة يتم الكشف عنها مكونة مسقطاً ثنائي الأبعاد من العينة (الشكل رقم ١٦, ٢). يمكن للإلكترونات أن تشتت بطريقة مرنة أو غير مرنة. يمكن للجهاز أن يعمل لكي يختار إما الحزمة المباشرة (صورة مجال مضيء) أو العينة المشتتة (صورة مجال معتم). في الأجهزة عالية التحليل (تسمى أحياناً طيفية إلكترون عالي التحليل high resolution electron microscopy [HREM])، يُسرّع مجال جهد عالي جداً (حتى  $10^6$  V) الإلكترونات، يزيد من كمية الحركة لها لكي يعطي أطوالاً موجية قصيرة جداً. بسبب أن الإلكترونات تمر خلال العينة، تصور TEM/HREM التركيب الجُملي، وبالتالي يمكن الكشف عن عيوب بلورية مثل نطاقات طور، مستويات قص، وهكذا (الشكل رقم ١٧, ٢). اعتماداً على الجهاز المستخدم، يمكن الحصول على تحليل بقيمة 0.5nm.

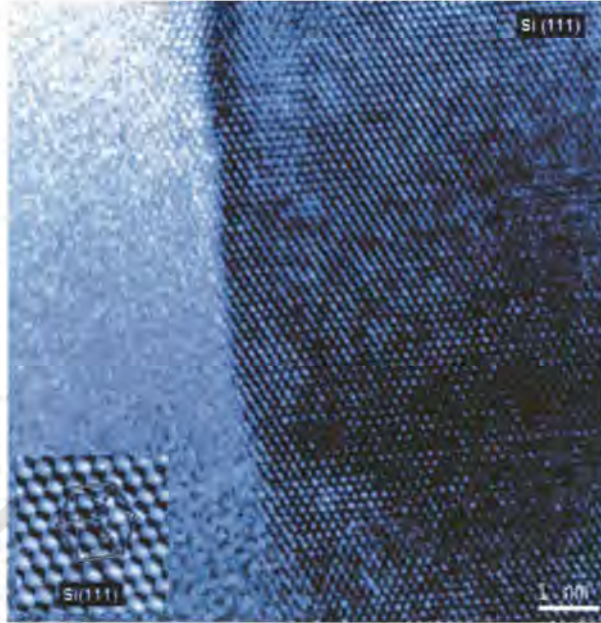


(a)



(b)

الشكل رقم (٢, ١٦). (a) صورة TEM لحائز ثنائي الفلز Pt/Cr مدعوم على C؛ (b) تحليل حجوم دقيقة لهذا الحائز.



الشكل رقم (٢, ١٧). صورة HREM تظهر المواضع الذرية على المستوى 111 من بلورة Si (بمقابلة من مايكل استوجر بورخ Dipl.-Ing. Michael Stöger-Pollach، جامعة فينا التكنولوجية).

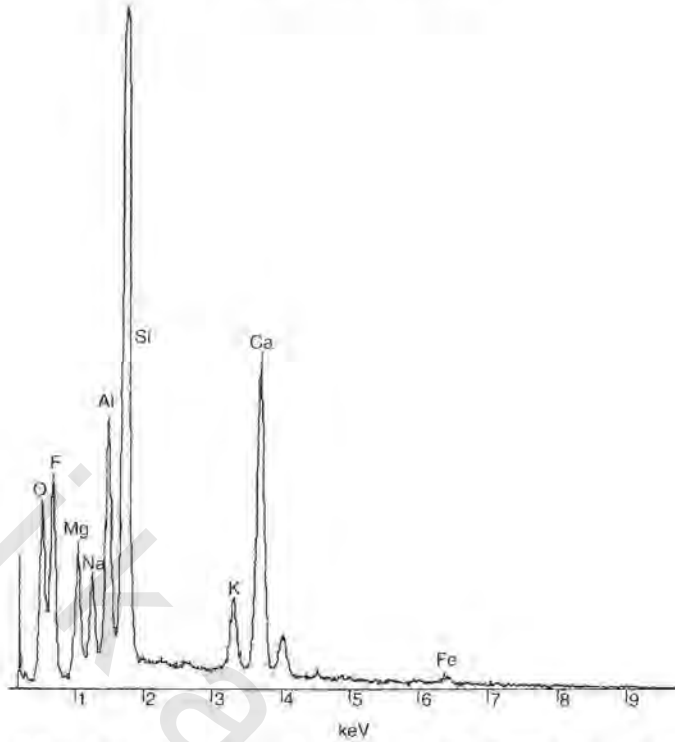
### (٢, ٦, ٣) مجهرية الإلكترون الماسح النافذ

#### Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)

تؤلف هذه الأجهزة بين قدرة مسح SEM مع التحليل العالي المتحصل عليه في TEM يستخدم مسباراً أصغر بكثير (10 - 15 nm) الذي يسمح عبر العينة.

### (٢, ٦, ٤) تحليل شعاع سيني بطاقة مشتتة Energy Dispersive X-Ray Analysis

كما ناقشنا في المقطع (٢, ٢, ٢)، تكون حزمة الإلكترون الساقطة على فلز باعثة على انبعاث أشعة سينية مميزة من الفلز. في مجهرية الإلكترون، تبعث العناصر الموجودة في العينة أيضاً أشعة سينية مميزة. تكون مفصولة بواسطة كاشف سليكون - ليشيوم، وتضخم كل إشارة يتم جمعها وتُصحح للامتصاص وتأثيرات أخرى لتعطي تحليل وصفي وكمي للعناصر الموجودة (للعناصر بأعداد ذرية أكبر من 11) في الدقيقة المشعة، تقنية معروفة بتحليل طاقة مشتتة من أشعة سينية (EDAX أو EDX) (الشكل رقم ٢, ١٨).



الشكل رقم (٢, ١٨). تحليل EDAX لمسحة زجاجية (سطح صقيل لامع).

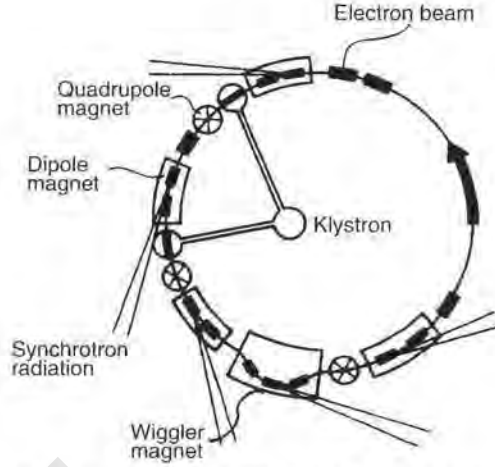
### (٢,٧) طبيعة امتصاص الشعاع السيني

#### X-Ray Absorption Spectroscopy

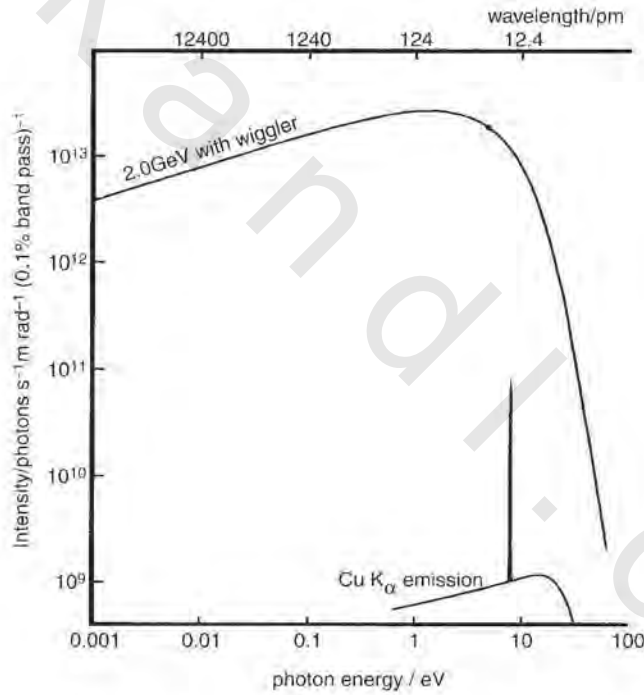
(٢,٧,١) تركيب دقيق بامتصاص شعاع سيني ممتد

#### Extended X-Rays Absorption Fine Structure (EXAFS)

في المعجلات عالية الطاقة تحقن الإلكترونات بداخل مخزن إلكترون حلقى (حوالي 30 m في القطر) تؤسر وتُسرع حول هذا المسار الحلقى بسلسلة من المغنطيسات. عندما تُسرع الإلكترونات لطاقة حركة أعلى من مدى MeV، فإنها تتحرك بالقرب من سرعة الضوء وتبعث ما يسمى بإشعاع السنكروترون synchrotron radiation (الشكل رقم ٢, ١٩) لمعجل في مدى GeV (يعمل السنكروترون في دارسبوري Daresbury المملكة المتحدة عند 2 GeV وخليفته دايموند DIAMOND في معمل راذرفورد Rutherford عند 3 GeV) تشع أقصى قدرة عند حوالي  $10^{18}$  Hz (تقريباً 10 keV و 1Å) في نطاق الشعاع السيني من الطيف الكهرومغناطيسي. بعكس الشعاع السيني من المولد التقليدي، يكون شعاع السنكروترون بشدة متماثلة عبر نطاق عريض من الأطوال الموجية وأعلى في الشدة بمراتب عدة ( $10^4 - 10^6$ ) (الشكل رقم ٢, ٢٠). تبرز الأطوال الموجية الأقصر في الغالب كحزم موجهة ومستقطبة.



الشكل رقم (٢، ١٩). مخطط لـ حلقة تخزين إلكترون لإنتاج إشعاع السنكروترون.

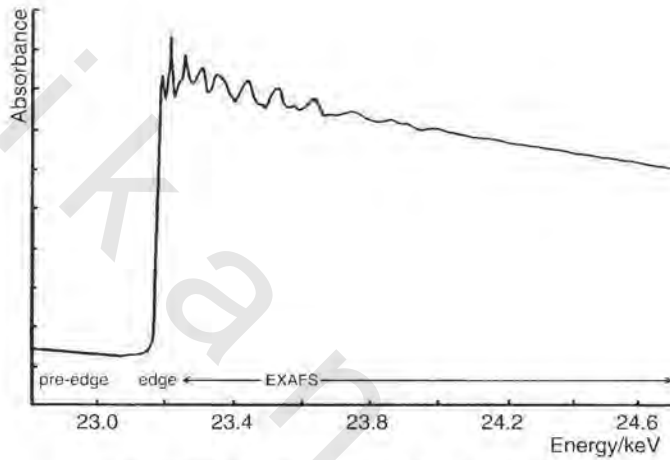


الشكل رقم (٢، ٢٠). منظر جانبي لإشعاع سنكروترون عند 2 GeV مقارنة بإشعاع  $\text{CuK}_\alpha$ .

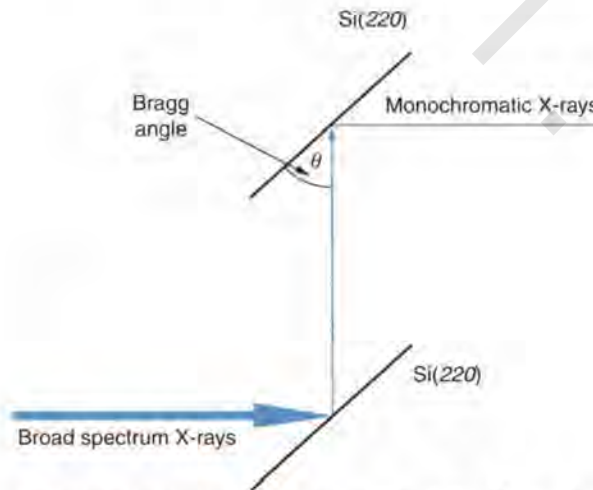
في تجربة EXAFS، يُمتص الإشعاع السيني بواسطة إلكترونات مبرمجة في المدار الداخلي (عادة  $\text{K shell}$ ) وتبعث كإلكترونات ضوئية. لو قست معامل الامتصاص للعينة كدالة لتردد الشعاع السيني، فإن ارتفاع حاد أو حافة امتصاص  $\text{absorption edge}$  يتم رصدها عند مستهل طاقة مدار  $\text{K}$  (الشكل رقم ٢، ٢١). يكون لكل عنصر طاقة



مدار K مميزة له ويسمح هذا بأن ندرس نوعاً واحداً من ذرة في وجود ذرات أخرى عديدة بتوافق طاقة الشعاع السيني مع حافة الامتصاص لها. يتم اختيار تردد الإشعاع السيني الملائم من إشعاع سنكروترون متصل باستخدام حيود براغ من مستوى وحيد من قطعة بلورية مقطوعة بعناية مثل  $\text{Si}(220)$ : غالباً ما يستخدم بلورتين، كما هو موضح في مخطط موحد اللونية ثنائي البلورة في الشكل رقم (٢،٢٢). بتغيير زاوية انعكاس براغ، فإن تردد الأشعة السينية المختارة يمكن تغييرها وبالتالي يمكن دراسة حافات امتصاص لنطاق عريض من العناصر.

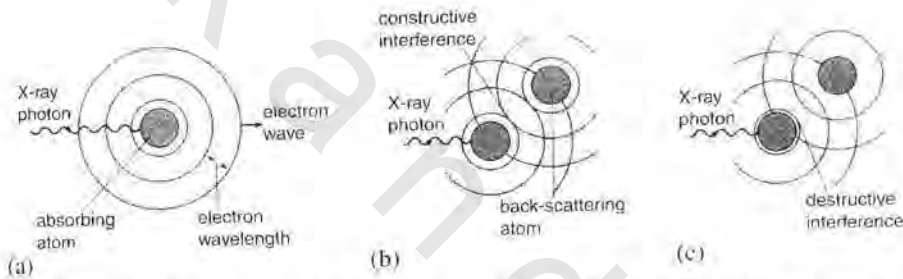


الشكل رقم (٢،٢١). حافة امتصاص Rh و EXAFS.



الشكل رقم (٢،٢٢). انعكاسات براغ من موحد اللون لبلورة مضاعفة. من معادلة براغ  $n\lambda = 2d \sin\theta$ ،  $d$  للمستويات البلورية تظل ثابتة، بالتالي مع تغيير الزاوية يتغير الطول الموجي للأشعة السينية المنعكسة. يتم استخدام بلورتين لعمل الحزمة الخارجة موازية للحزمة الداخلة. تضبط البلورات المقعرة الأشعة بؤرياً.

إن موجات الإلكترون الضوئي المتزعة من المدار K يمكن التفكير فيها على أنها موجة كروية منبعثة من نواة الذرة الماصة؛ وتقابل هذه الذرة المجاورة وتشتت جزئياً بواسطة منتج إزاحة طور (الشكل رقم ٢،٢٣). اعتماداً على إزاحة الطور المختبرة بالإلكترون يمكن للموجات المنعكسة أن تتداخل تداخلاً بناءً أو هداماً مع الموجة الخارجة منتجة نموذج تداخل عند نواة الذرة الأصل. يكون الامتصاص بالذرة الأصل الآن معدلاً ويظهر التأثير على هيئة ذبذبات جيئية أو تركيب دقيق *fine structure* مُركَّب على حافة امتصاص (الشكل رقم ٢،٢١) ممتدة خارجاً إلى مئات eV عديدة بعد الحافة. يعتمد الامتداد الذي إليه تكون الموجة الصادرة منعكسة بواسطة ذرة مجاورة، وأيضاً شدة الموجة المنعكسة جزئياً على معامل التشتت لتلك الذرة. يعتمد نموذج التداخل جامع أو صانع EXAFS هكذا على عدد ونوع الذرات المجاورة وأبعادها من ذرة الامتصاص.



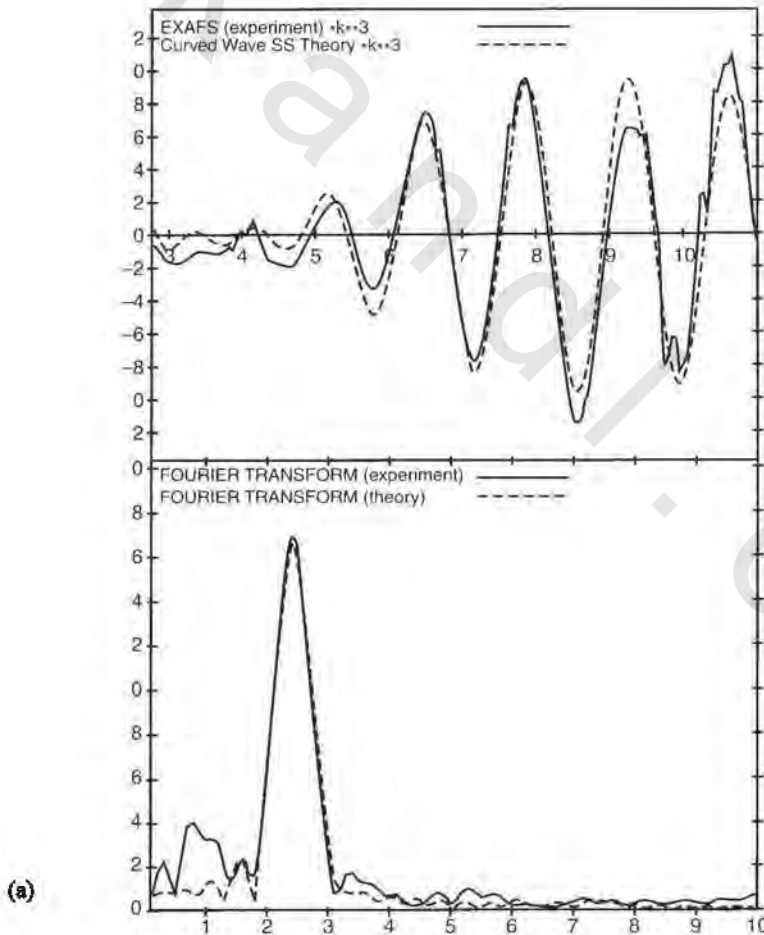
الشكل رقم (٢،٢٣). عملية EXAFS (a) يُلفظ إلكترون ضوئي بامتصاص الشعاع السيني (b) يعاد تشتت موجة الإلكترون الضوئي الخارجة (خط ثقيل) بتداخل بناءً بواسطة الذرات المحيطة (خط متقطع) (c) تداخل هدام بين الموجة الخارجة وموجة التشتت الخلفي.

يتم الحصول على دالة EXAFS من طيف امتصاص الشعاع السيني بطرح الامتصاص الراجع إلى الذرة الحرة. يعطي تحول فورير لبيانات EXAFS دالة توزيع نصف قطري *radial distribution function* التي تُظهر توزيع الذرات المجاورة كدالة المسافة بين النوى (بين الأنوية) من ذرة الامتصاص.

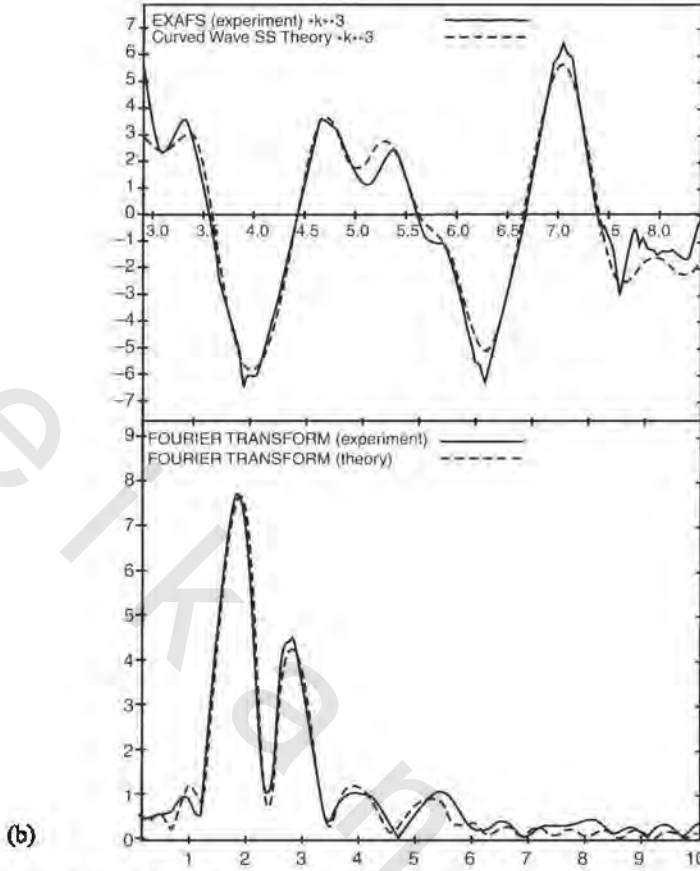
تعرف مدارات المجاورات بمدارات تناسق *coordination shells*، محيطة بذرة الامتصاص. أخيراً تتلاءم دالة التوزيع النصف قطرية مع سلسلة من نماذج تركيبية تجريبية حتى يتم الحصول على التركيب الأفضل للملائم للبيانات وتُنقح البيانات كسلسلة من مدارات تناسق محيطة بذرة الامتصاص. سوف ينقح التركيب النهائي عدد وأنواع الذرات ومسافاتهما من ذرة الامتصاص. من الصعب أن نفرق بين ذرات بأعداد ذرية متماثلة ومن المهم أن

نلاحظ أن EXAFS يعطي فقط بيانات على المسافة- لا تكون هناك معلومات زاوية متاحة. يمكن اعتماداً على جودة البيانات المتحصل عليها أن ننقح المسافة إلى حوالي 1 pm وفي حالات مشجعة يمكن تنقيح مدارات تناسق عديدة أبعد من حوالي 600 pm.

في المثال في الشكل رقم (٢,٢٤) طفلة (صلصال) (هيدروكسيد ثنائي طباقي) بمعقد فلز انتقالي  $(\text{NH}_4)_2\text{MnBr}_4$ . توضح بيانات EXAFS في الشكل رقم (a) ٢,٢٤ حافة K- (EXAFS) لـ Mn من المعقد النقي، ونشاهد محيط تناسق واحد لذرات Br الأربعة على مسافة 2.49 Å، مقابلة جيداً للتناسق الرباعي الموجود في التركيب البلوري بالشعاع السيني. من ناحية ثانية، بعد عملية الإقحام، يتفاعل المعقد مع الطبقات في الطفلة ويتغير التناسق إلى ثنائي مشوه حيث يكون Mn الآن محاطاً بأربع ذرات O على مسافة 1.92 Å وذرتين Br على مسافة 2.25 Å.



الشكل رقم (٢,٢٤). بيانات EXAFS لـ  $(\text{NH}_4)_2\text{MnBr}_4$ : (علوي) بيانات EXAFS مستخلصة؛ (سفلي) منحنى التوزيع نصف القطري، الخط المتصل عملياً، الخط المنقط حسابياً (مستمر).

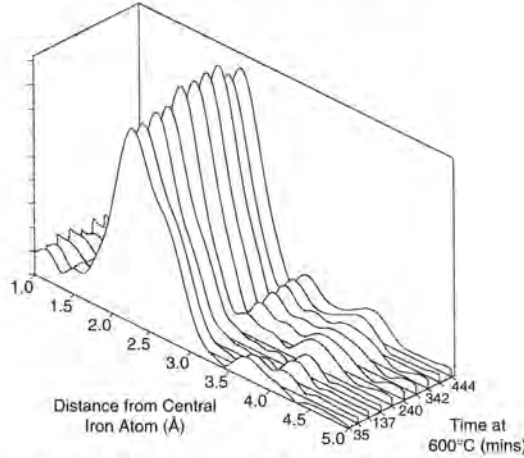


(b)

الشكل رقم (٢, ٢٤). (مستمر) بيانات EXAFS لـ (b) لداخل  $MnBrO_4$  في طفلة هيدروكسيد ثنائي طباقى: (علوي) بيانات EXAFS مستخلصة؛ (سفلي) منحنى التوزيع نصف القطري، الخط المتصل عملياً، الخط المنقط حسابياً.

قد شاهدنا سابقاً (الشكل رقم ٢, ٩) أن حيود الشعاع السيني من المسحوق يمكن استخدامه لتتبع تغيرات الطور مع الزمن بالتسخين؛ يمثل الشكل رقم (٢, ٢٥) تحليل حافة-K (EXAFS) للحديد لنفس عينة الفروسليكون. حيث يتغير الفروسليكون ألفا إلى الطور بيتا، يتواجد غلاف من ثماني ذرات سيلكون على مسافة 2.34 Å يتواجد غلاف من ثماني ذرات سيلكون على مسافة 2.34 Å تُحيط Fe في كلا الشكلين، لكن وجد أن الشكل بيتا يكون له ذرتان Fe متناسقة مع الحديد (2.97 Å) مقارنة بـ 3.4 ذرة Fe عند مسافة 2.68 Å في الطور ألفا.

للأشعة السينية قوة اختراق عالية، بحيث تفحص EXAFS مثل كريستالوجرافيا الشعاع السيني التركيب الجُملي لمادة صلبة. إنه له عيب في أنه يقدم فقط معلومات عن المسافات بين الذرية ويمكن أن تستخدم للمواد الصلبة البلورية، الزجاج، والسوائل. ليس هذا فقط، لكن يمكن باستخدام حافات امتصاص مختلفة أن نفحص التناسق حول أكثر من نوع واحد من الذرات في العينة.

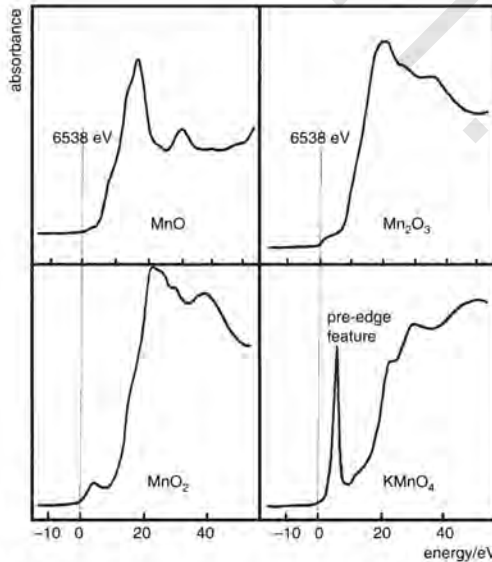


الشكل رقم (٢,٢٥). نماذج EXAFS كدالة للزمن موضحة تولد طور الفروسليكون بيتا مع الشكل ألفا مع التسخين عند  $600^{\circ}\text{C}$  (مجملة من بروفيسور F.J. Berry، الجامعة المفتوحة).

### (٢,٧,٢) تركيب حافة امتصاص شعاع سيني قريب

#### X-Ray Absorption Near-Edge Structure (XANES)

يختلف الموضع الدقيق لحافة الامتصاص مع الحالة الكيميائية لذرة الامتصاص، ويمكن لهذا بالإضافة إلى التركيب في منطقة الحافة المسبقة (الشكل رقم ٢,٢١) أن يعطي معلومات عن حالة الأكسدة للذرة وعن بيئتها الكيميائية. يصف المثال في الشكل رقم (٢,٢٦) أطيف XANES للمنجنيز في حالات الأكسدة المختلفة.



الشكل رقم (٢,٢٦). بيانات XANES حافة MnK- لأكاسيد منجنيز متنوعة. يكون الخط المنقط الرأسي هو موضع حافة الفلز. يتغير موضع الحافة، وتزيد سمة- الحافة- المسبقة مع حالة الأكسدة (مجملة من نيفيل جريفيس Neville Greaves، جامعة Aberystwyth).

## ٢,٨) طيفية الطنين النووي المغناطيسي للحالة الصلبة

## Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (MAS NMR)

في المحلول تكون تداخلات ثنائي القطب وتأثيرات مختلفة الخواص معدلة بالحركة الجزيئية، لكنها ليست هكذا في الحالة الصلبة، وتتجه أطياف NMR إلى أن تكون مستعرضة بثلاثة تأثيرات مختلفة:

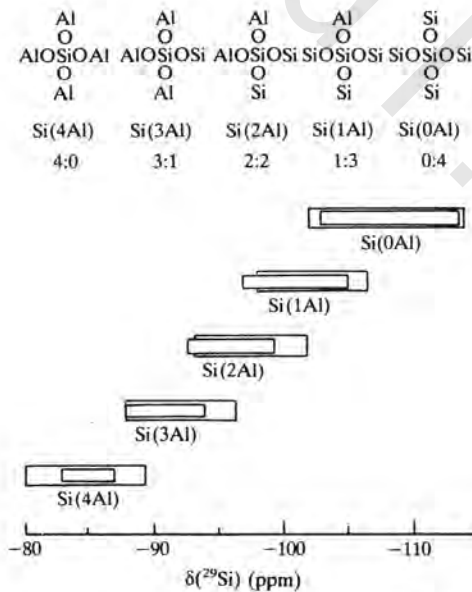
- ١- يمكن إزالة تداخلات ثنائي قطب مغناطيسية بتطبيق مجال فك التقارن عالي القوة عند تردد الرنين.
- ٢- يكون للنظائر بنسبة وفرة منخفضة غزل- أزمنة تراخٍ شبكية منخفضة والتي تكون باعثاً على نسب إشارة إلى ضوء ضعيفة. يمكن تحسين الحساسية باستخدام تقنية تعرف باستقطاب مستعرض cross polarization حيث تنقل تتابع نبضة معقدة الاستقطاب من نواة وفيرة إلى الغزل المخفف وبالتالي يعزز شدة إشارتها.
- ٣- تختلف الإزاحة الكيميائية لذرة معينة مع توجه الجزيء إلى المجال. في الحالة الصلبة، يعطي هذا مدى من القيم، تأثيراً يعرف بحجب كيميائي غير متساوي الخواص chemical shielding anisotropy، التي تعرض أو توسع الحزمة. يعود تعريض الخط إلى تداخلات غير متساوية الخواص، تحتوي كلها على الحد  $(3 \cos^2\theta - 1)$ . يصبح هذا الحد صفرًا عند  $3 \cos^2 \theta = 1$  أو  $\cos \theta = (1/3)^{1/2}$ ، (أي  $\theta = 54^\circ 44'$ ). تغزل طيفية غزل بزواوية سحرية Magic angle spinning spectroscopy (MAS NMR) العينة حول محور مائل عند ما يسمى بالزواوية السحرية هذه إلى اتجاه المجال المغناطيسي ويجذف مصادر التعرض هذه، محسناً للتحليل في الإزاحة الكيميائية للأطياف. يجب لسرعة الغزل أن تكون أكبر من انتشار تردد الإشارة. لو أنها أقل، كما هو الحال للحزم العريضة جداً، قيم رصد مجموعة مما يسمى "حزم غزل جانبية" ويجب توخي الحرص في تصنيف الرنين المركزي.

يستخدم MAS NMR في هذه الآونة غالباً كحد مظلة لتضمن التطبيق لأي أو كل من هذه التقنيات في الحصول على طيف NMR للحالة الصلبة يمكن لأطياف بتحليل عالٍ أن تقاس لمعظم نظائر غزل  $I = \frac{1}{2}$ . لقد أثبتت MAS NMR نجاحاً كبيراً في استنباط تراكيب الزيوليت. إن الزيوليت هو إطار ثلاثي الأبعاد من تراكيب السيليكات حيث تكون عديد من مواضع السليكون مشغولة بالالمونيوم. بسبب أن Al و Si يكونا تالين لبعضهما في الجدول الدوري، يكون لهما عوامل تشتت شعاع سيني ذرية متشابهة، وبالتالي لا يمكن التمييز بينهما عملياً اعتماداً على بيانات كريستالوجرافية للشعاع السيني. من الممكن أن نبني صورة للشكل العام للإطار مع مواضع ذرية دقيقة ولكن لا يتقرر أي ذرة تكون Si وأيها تكون Al.

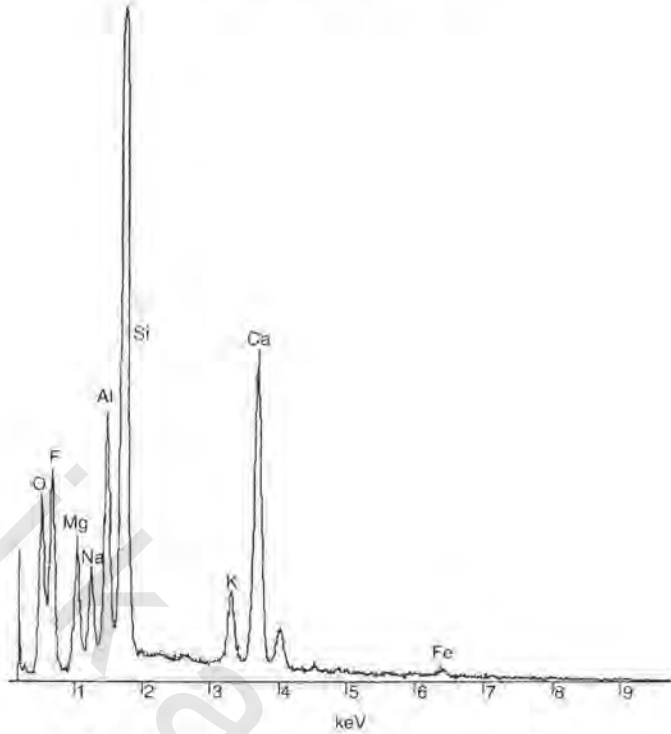
يكون لـ  $^{29}\text{Si}$  غزل نووي  $I = \frac{1}{2}$ . وبالتالي يعطي خطوطاً طيفية حادة بدون تعريض رباعي الأقطاب أو تماثل؛ تكون الحساسية عالية نوعاً ما ويكون لـ  $^{29}\text{Si}$  انتشار طبيعي 4.5%. تم إجراء الشغل المميز باستخدام MAS NMR

بواسطة ليبيا E. Lippmaa وج. انجلهاردت G. Engelhardt في أواخر عام 1970. لقد أثبتوا أنه يمكن رصد حتى خمس قمم لأطياف  $^{29}\text{Si}$  من زيوليت مختلفة وأن هذه تقابل البيئات الخمس المختلفة للسليكون التي يمكن أن توجد. يكون كل Si محاطاً بأربع ذرات أكسجين ولكن تكون كل ذرة أكسجين متصلة بذرة Si أو بذرة Al معطية الاحتمالات الخمس:  $\text{Si(OAl)}_4$ ،  $\text{Si(OAl)}_3(\text{OSi})$ ،  $\text{Si(OAl)}_2(\text{OSi})_2$ ،  $\text{Si(OAl)(OSi)}_3$ ، و  $\text{Si(OSi)}_4$ . إنها تثبت بأهمية أكثر أن النطاقات المميزة لهذه الإزاحات يمكن أن تصنف لكل نوع تناسقاً. من ثم يمكن أن تستخدم هذه النطاقات في فحص تركيب أكثر لزيوليت أخرى (الشكل رقم ٢٧، ٢). يكون طيف MAS NMR للزيوليت المعروف بأنليسييت analcite موصوفاً في الشكل رقم (٢، ٢٨). يكون للأنليسييت خمس بيئات محتملة. حتى مع هذه المعلومة سوف تظل طريقة معقدة للغاية أن تقرر أين يحدث كل اتصال في التركيب.

يكون لـ  $^{27}\text{Al}$  انتشار طبيعي 100% وغزل نووي  $I = \frac{5}{2}$ ، ناتجاً عنه رنين قوي يكون عريضاً ومفلوقاً لا تماثلياً بتأثيرات رباعي الأقطاب ثنائية الرتبة، يظل تحديد طيف  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR للزيوليت له قيمة تشخيص كبيرة بسبب أنه يميز بين أنواع مختلفة من تناسق الألمونيوم: يكون  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  المتناسق ثنائياً مقتنصاً غالباً على هيئة كاتيون في مسام الزيوليت ويعطي قمة عند حوالي 0 ppm (يستخدم  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq})$  كمرجع). تكون قيم الإزاحة الكيميائية لـ Al في المدى 50 إلى 65 ppm ويكون  $\text{AlCl}_4^-$ ، الذي ربما يكون موجوداً كمتخلف من طريقة التحضير رنين عند حوالي 100 ppm.



الشكل رقم (٢، ٢٧). خمس بيئات موضعية محتملة لذرة السليكون مع نطاقات الإزاحة الكيميائية المميزة لها. تمثل الصناديق الداخلية نطاقات إزاحة  $^{29}\text{Si}$  المقترحة في مراجع سابقة. تمثل الصناديق الخارجية نطاقات إزاحة  $^{29}\text{Si}$  الممتدة التي تكون غير مألوفة أكثر.



الشكل رقم (٢,٢٨). طيف  $^{29}\text{Si}$  MASNMR عند 79.6MHz للأنايسيت analcite، موضحاً خمسة امتصاصات مميزة للتبادل المحتمل بين ذرات Si وذرات Al المتصلة عند أركان  $\text{SiO}_4$  الرباعي، كما هو مشار إليه.

### (٢,٩) التحليل الحراري

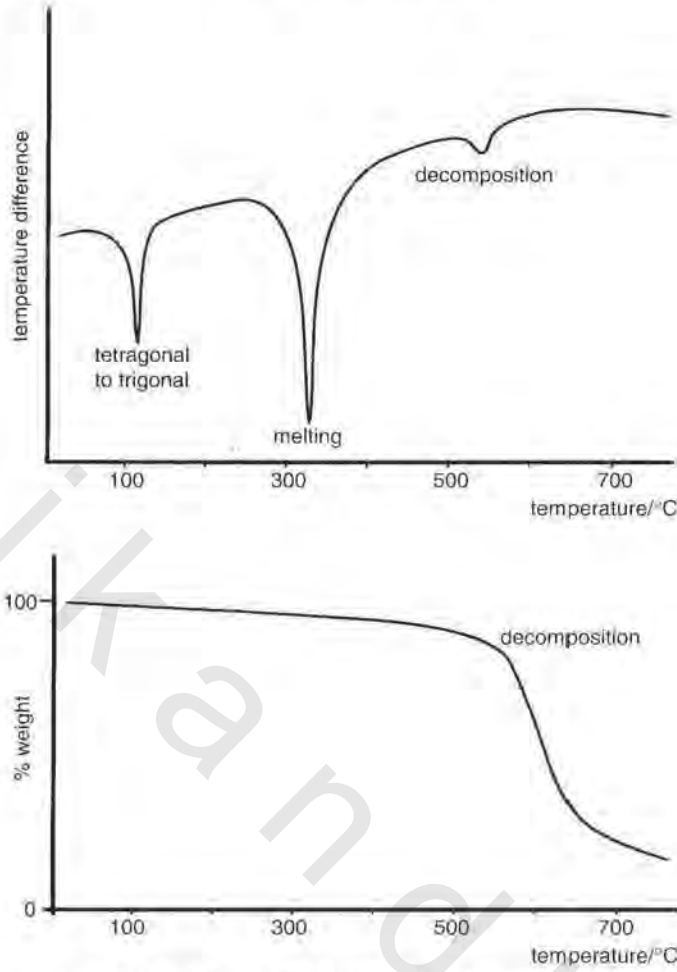
#### Thermal Analysis

تفحص طرق التحليل الحراري خواص المواد الصلبة كدالة للتغير في درجة الحرارة. إنها تكون مفيدة لفحص تغيرات طور، تفكك، فقد ماء أو أكسجين أو بناء مخططات طور.

#### (٢,٩,١) تحليل حراري تفاضلي (DTA) Differential Thermal Analysis

ينتج تغير الطور إما امتصاص وإما انبعاث حرارة. توضع العينة في غرفة، ومادة صلبة لا تغير طورها عبر المدى الحراري للتجربة في غرفة أخرى. تسخن كلتا الغرفتين عند معدل منضبط في الفرن، ويراقب الفرق في درجة الحرارة بين الاثنتين ويرصد مع الزمن. سوف يُمثل أي تفاعل في العينة على هيئة قمة في مخطط التحليل الحراري التفاضلي: تعطي التفاعلات الماصة للحرارة زيادة في درجة الحرارة، والطاردة نقصاً، بحيث تظهر القمم في اتجاهات مختلفة. يصف الشكل رقم (٢,٢٩) ثلاث قمم ماصة للحرارة في DTA من  $\text{KNO}_3$ ، راجعة إلى (i) تغير طور من رباعي إلى ثلاثي عند  $29^\circ\text{C}$  (ii) انصهار عند  $334^\circ\text{C}$  و (iii) تفكك فوق  $550^\circ\text{C}$ .





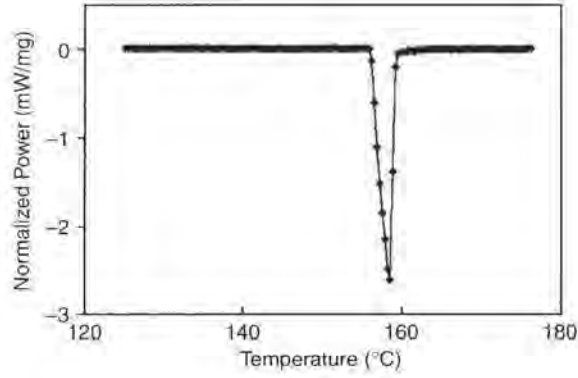
الشكل رقم (٢,٢٩). (a) أثر DTA لـ  $KNO_3$ ؛ (b) أثر TGA لـ  $KNO_3$ .

### (٢,٩,٢) تحليل حراري وزني (Thermogravimetric Analysis (TGA))

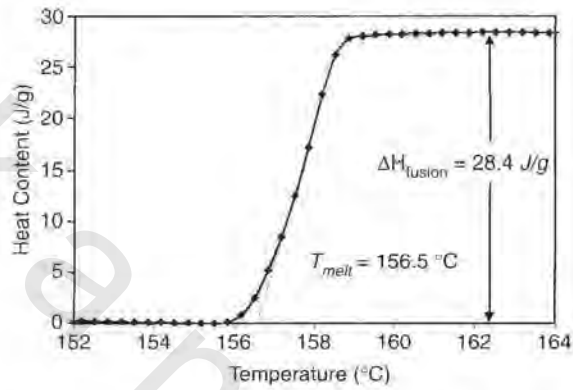
في هذه التجربة، يراقب وزن العينة كدالة للزمن كلما ارتفعت درجة الحرارة عند معدل منضبط ومنتظم. يظهر فقد ماء التبلور أو المواد المتطايرة مثل الأكسجين كفقد وزن، كما يفعل التفكك. تظهر الأكسدة أو امتزاز غاز على هيئة زيادة وزن. يصف مخطط TGA لـ  $KNO_3$  في الشكل رقم (٢,٢٩) فقد وزن صغير حتى حوالي  $550^\circ C$ ، احتمالياً بسبب فقد ماء ممتز، متبوعاً بفقد وزن دراماتيكي عندما تتفكك العينة.

### (٢,٩,٣) المسح التفاضلي المسعري (Differential Scanning Calorimetry (DSC))

يقيس DSC كمية الحرارة المنطلقة بواسطة العينة كلما زادت أو انخفضت درجة الحرارة عند معدل منضبط ومنتظم، وبالتالي يمكن فحص تغيرات كيميائية وقياس حرارة التفاعل لتغيرات الطور (الشكل رقم ٢,٣٠).



(a)



(b)

الشكل رقم (٢،٣٠). (a) أثر DSC لانصهار فلز الانديوم (b) تكامل بيانات المسحوق لكي تعطي حرارة انصهار In. (مجملة من

البرت ساكو (Northeastern University, Boston, Massachusetts, Albert Sacco).

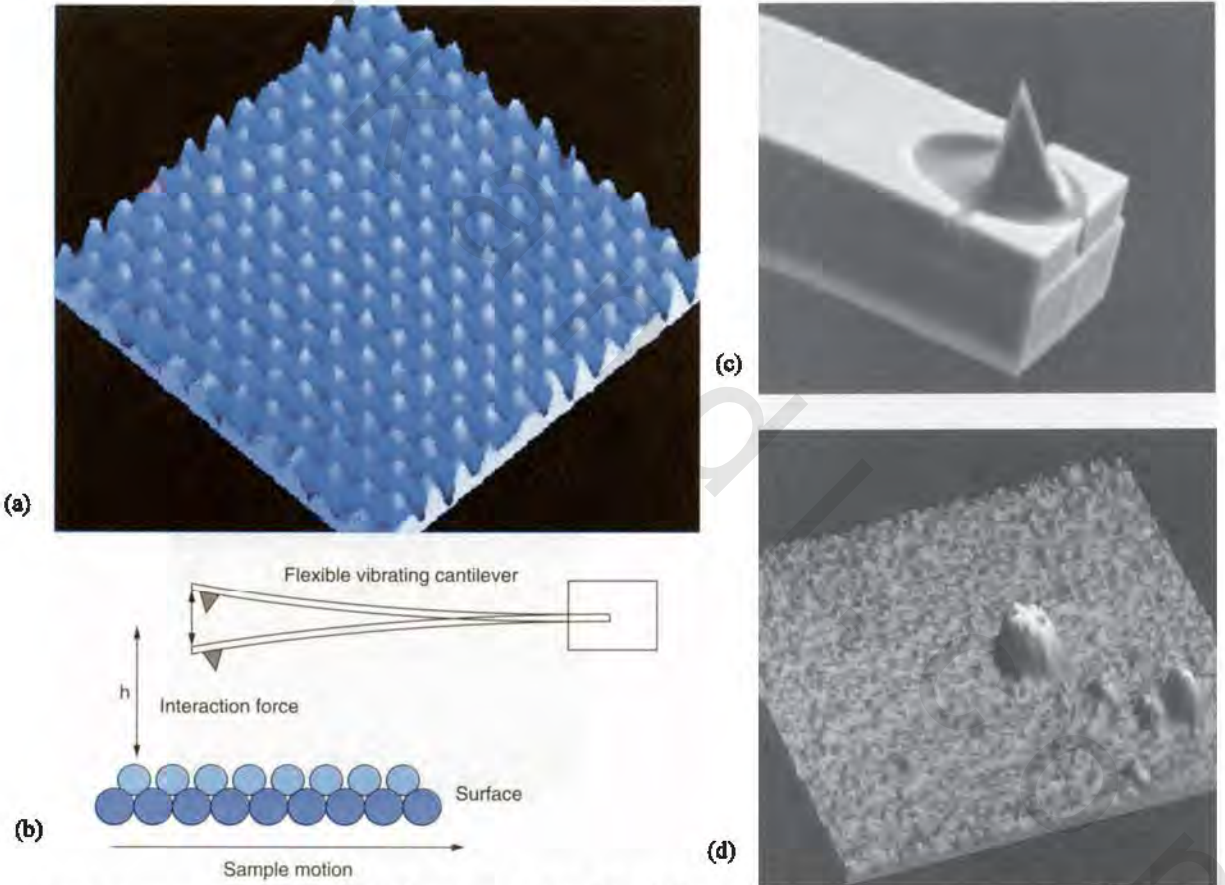
### (٢، ١٠) مجهرية المسح النفقي أو الأنوبي (STM) ومجهرية القوة الذرية (AFM)

#### Scanning Tunneling Microscopy (STM) and Atomic Force Microscopy (AFM)

في مطيافية المسح النفقي (STM)، يحضر طرف فلز حاد قريباً بدرجة كافية لسطح العينة من المادة الصلبة (0.5–1 nm)، بحيث يمكن لدالات الموجة الإلكترونية لها أن تتداخل وتغمر الإلكترونات عبر نفق بين الاثنيْن. عندما يطبق جهد على سطح العينة، تتدفق الإلكترونات بين الطرف الحاد والمادة الصلبة لتعطي تيار نفقي في المدى من البيكو إلى النانو أمبير. يكون مقدار التيار حساساً جداً لحجم الفجوة، يتغير بعامل 10 عندما تتغير المسافة بـ 100 pm. يتم مسح طرف الفلز الحاد أمامياً وخلفياً عبر المادة الصلبة، ويعطي التغير الحاد للتيار النفقي مع المسافة صورة للذرات على السطح. تتكون الصورة عادة بالاحتفاظ بتيار نفقي ثابت وقياس المسافة، يولد هذا خطوط كتور من

كثافة حالات ثابتة على السطح. بتغير إشارة الجهد، ينعكس الاتجاه النفقي، وبالتالي يمكن STM أن يصنع خريطة كثافة حالات density of states مشغولة وغير مشغولة، توضح الخريطة سمات تعود إلى الطبوغرافيا (topography) والتركيب الإلكتروني، ويمكن أن توضح مواضع ذرات منفردة (الشكل رقم ٢,٣ (a)).

يعتمد AFM على الكشف عن قوى صغيرة جداً (برتبة النانو من النيوتونات nano newtons) بين طرف حاد وذرات على السطح (الشكل ٢,٣١ (b - d)). يتم مسح الطرف عبر السطح عند مسافات نانومترية جزئية، ويتم الكشف عن الانحرافات الراجعة إلى التجاذب أو التنافر بالذرات التحتية. تُنتج التقنية خرائط مقياس للسطح.



الشكل رقم (٢,٣١). (a) صورة STM لتنظيم متكرر من ذرات الكربون على HOPG (مجالمة عن البروفسور R. Reiffnberger، Purdue University) (b) مخطط AFM (c) طرف الألماس في AFM على كابول (دعامة مثبتة من طرف واحد) من السليكون و (d) صورة AFM لعنقود ذهب على سطح موكسد (هدية من البروفسور R.Reiffnberger، جامعة Purdue).

## (٢,١١) اختزال مبرمج درجة الحرارة

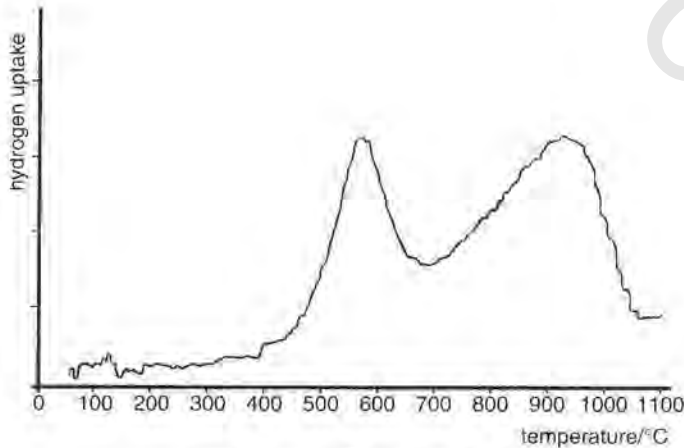
## Temperature Programmed Reduction (TPR)

يقيس الاختزال مبرمج درجة الحرارة تفاعل الهيدروجين مع العينة عند درجات حرارة مختلفة. تُفسر النتائج في حدود الأصناف المختلفة الموجودة في العينة ومدى استجابتها للاختزال. لهذا يمكن لهذه النتائج أن تعطي معلومات على وجود حالات أكسدة مختلفة أو تأثير شائبة في شبكية. إنه يكون مفيداً لدراسة درجة الحرارة اللازمة لإتمام اختزال مادة حافزة ويستخدم بشكل شائع لفحص تداخل حافز فلزي مع دعامته، أو تأثير مادة معززة على حافز فلزي.

تسخن العينة عبر زمن في فرن تحت خليط غازي مستمر، عادة  $H_2$  10% في  $N_2$ . يكون للهيدروجين موصلية كهربية عالية، بالتالي يعلم النقص في تركيز الهيدروجين بنقص الموصلية للمخلوط الغازي. يقاس بخلية موصلية حرارية (كثاروميتر *katharometer*) وترصد ضد الزمن أو درجة الحرارة.

تقيس القمم في مظهر TPR الجانبي (الشكل رقم ٢,٣٢) درجة الحرارة التي تحدث عندها خطوات اختزال متنوعة. يمكن لكمية الهيدروجين أن تتحدد من المساحة تحت القمة. نرى في المثال، قمتين تشيران إلى أن اختزال  $Fe_2O_3$  يحدث في خطوتين، أولاً إلى  $Fe_3O_4$  ومن ثم إلى الفلزي.

تشمل تقنيات مبرمجة درجة الحرارة أكسدة وسلفدة مبرمجة الحرارة (TPO و TPS) لفحص سلوكي أكسدة وسلفدة ومج (Desorption) (TPD) (تسمى أيضاً طيفية مج حرارية [TDS] التي تحلل غازات ملفوظة من سطح مادة صلبة أو مادة حافزة عند التسخين).



الشكل رقم (٢,٣٢). أثر TPR لـ  $\alpha-Fe_2O_3$ .

## (٢,١٢) تقنيات أخرى

## Other Techniques

في مرجع عام كهذا، من المستحيل أن نكون مُنصفين لوفرة التقنيات التي تكون متاحة حالياً لكيميائي الحالة الصلبة. لهذا فقد ركزنا على تلك المتاحة بشكل واسع وتلك التي تفحص جملة المادة بدلاً من السطوح. لهذه الأسباب، لم يتم تغطية طيفية الموسبور / طيفيات الإلكترون (AES، UVPS، XPS) أو حيود من إلكترون بطاقة منخفضة (LEED): لهذا فإنك تكون بحاجة إلى الرجوع إلى مراجع أكثر تخصصاً. ولم نغطي طيفية الاهتزاز (IR ورامان) حيث إن معالجات جيدة لهذه المادة تكون موجودة في معظم مراجع الكيمياء الفيزيائية في مرحلة ما قبل التخرج.

## الأسئلة

## Questions

- ١- ما هي مسافات المستويات 100، 110 و 111 في نظام بلوري مكعبي لخلية وحدة تركيب بالبعد a في أي ترتيب من المتوقع أن تجد هذه الانعكاسات في نموذج حيود من مسحوق؟
- ٢- ما هو ترتيب الانعكاسات التالية في بلورة مكعبية بسيط: 220، 300 و 211؟
- ٣- يتبلور النيكل في نظام بلوري مكعبية. يكون الانعكاس الأول في نموذج الحيود للنيكل هو 111. ما هي شبكية برفيس؟
- ٤- بدون الجدول رقم (٢، ٤) قيم  $\sin^2 \theta$  لبلورة  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$  للانعكاسات المشاهدة. إلى أي تصنيف مكعبية ينتمي؟ احسب طول خلية وحدة التركيب له بافتراض إشعاع Cu-K $\alpha$  بطول موجي 154.2 pm؟

الجدول رقم (٢، ٤). قيم  $\sin^2 \theta$  لـ  $\text{Cs}_2\text{TeBr}_6$ .

$\sin^2 \theta$
0.0149
0.0199
0.0399
0.0547
0.0597
0.0799
0.0799
0.0947

٥- بدون الجدول رقم (٢,٥) بيانات شعاع سيني من مسحوق لبلورة كلوريد الصوديوم. حدد شبكية برافيس بافتراض أنها مكعبية.

الجدول رقم (٢,٥). قيم  $\theta$  لـ NaCl.

$\theta_{\text{mm}}$
13°41'
15°51'
22°44'
26°56'
28°14'
33°7'
36°32'
37°39'
42°0'
45°13'
50°36'
53°54'
55°2'
59°45'

٦- استخدم البيانات المعطاة في سؤال رقم ٥ لحساب طول ضلع خلية وحدة التركيب لخلية وحدة تركيب NaCl.

٧- إذا كان طول خلية وحدة تركيب NaCl هو  $a = 563.1 \text{ pm}$  وقيست كثافة NaCl على أنها  $2.17 \times 10^3 \text{ k gm}^{-3}$

احسب Z، عدد الوحدات التركيبية في خلية وحدة التركيب (تكون الكتل الذرية للصوديوم والكلور هي 22.99 و35.45 على التوالي).

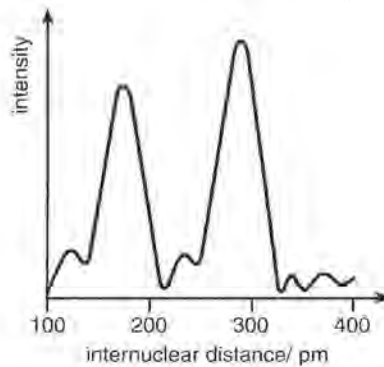
٨- أوضح نموذج حيود من مسحوق أن الفضة تتبلور في خلية وحدة تركيب مكعبية ممرزة الوجه. شوهد

الانعكاس  $111$  عند  $\theta = 19.1$  باستخدام إشعاع Cu-K $\alpha$ . حدد طول ضلع خلية وحدة التركيب لو أن كثافة الفضة هي  $10.5 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ،  $Z = 4$ ، احسب قيمة ثابت أفوجارد Avogadro constant (الوزن الذري للفضة هو 107.8).

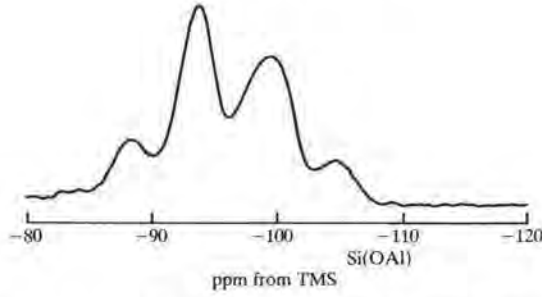
٩- يتبلور أكسيد الكالسيوم بشبكية مكعبية ممرزة الوجه  $a = 481 \text{ pm}$  وكثافة  $\rho = 335 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ . احسب

قيمة Z (الكتل الذرية لـ Ca و O هي 40.08 و 15.999 على التوالي).

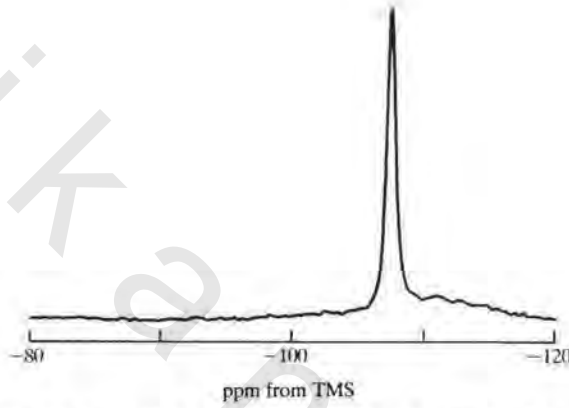
- ١٠ - يتبلور ثنائي كبريتيد الثوريوم  $\text{ThSe}_2$  في نظام متعامد الأضلاع مع  $a = 442.0 \text{ pm}$  ،  $b = 461.0 \text{ pm}$  ،  $c = 906.4 \text{ pm}$  وكثافة  $\rho = 85 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  . احسب  $Z$  . (الأوزان الذرية لـ  $\text{Th}$  و  $\text{Se}$  هي 232.03 و 78.96 على التوالي).
- ١١ - يتبلور  $\text{Cu}$  بتركيب مكعبي محكم التراص . تكون زاويتا براغ للانعكاسين الأولين من نموذج المسحوق المتحصّل عليه باستخدام إشعاع  $\text{Cu-K}\alpha$  هي  $21.6^\circ$  و  $25.15^\circ$  . احسب طول ضلع خلية وحدة التركيب  $a$  وقدر نصف قيمة لنصف قطر ذرة النحاس .
- ١٢ - رتب الذرات الآتية في مقدرتها على تشتيت الأشعة السينية:  $\text{Na}$  ،  $\text{Co}$  ،  $\text{Cd}$  ،  $\text{H}$  ،  $\text{Ti}$  ،  $\text{Pt}$  ،  $\text{Cl}$  ،  $\text{F}$  و  $\text{O}$  .
- ١٣ - في بلورة مكعبي شاهدنا الانعكاسين  $111$  و  $222$  ، لكن ليس  $001$  ، ما هي شبكية برافيس؟
- ١٤ - فسر دالة التوزيع الشعاعية EXAFS لـ  $\text{Co}(\text{CO})_4$  الموضحة في الشكل رقم (٢،٣٣)؟
- ١٥ - يوضح الشكل رقم (٢،٣٤) طيف  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR لزيوليت الفاوجسيت Faujasite . استخدم هذا الشكل لتحديد أي من بيئات  $\text{Si}$  هي المفضلة أكثر في التواجد .
- ١٦ - يوضح الشكل رقم (٢،٣٥) طيف  $^{29}\text{Si}$  لنفس العينة من الفاوجسيت كما في الشكل رقم (٢،٣٤) ، لكن ما الذي حدث بعد معالجتها بواسطة  $\text{SiCl}_4$  وغسلها بالماء؟
- ١٧ - تم معالجة عينة من الفاوجسيت مع  $\text{SiCl}_4$  وتم أخذ أربعة أطيف  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR عند أربعة مراحل بعد ذلك (الشكل رقم ٢،٣٦) . صف بعناية ما الذي حدث أثناء العملية .



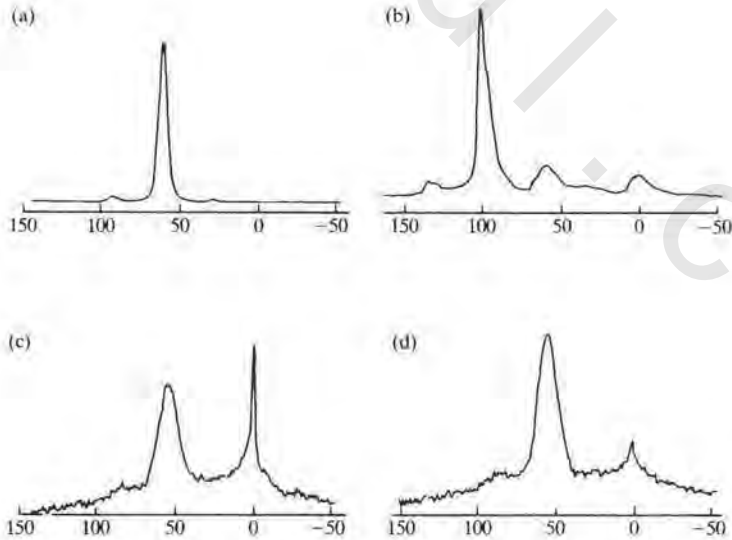
الشكل رقم (٢،٣٣) . دالة التوزيع نصف القطري لـ EXAFS بحاقّة  $\text{Co}$  .



الشكل رقم (٢,٣٤). طيف  $^{29}\text{Si}$  MASNMR عند 79.6 MHz للفاوجسيت *faujasite* من  $\text{Si/Al}=2.61$  (زيوليت-Y).



الشكل رقم (٢,٣٥). طيف  $^{29}\text{Si}$  MASNMR عند 79.6 MHz للفاوجسيت من  $\text{Si/Al}=2.61$  بعد إزالة متتابعة للألمنيوم بواسطة  $\text{SiCl}_4$  والغسيل.



الشكل رقم (٢,٣٦). أطيايف  $^{27}\text{Al}$  MASNMR عند 104.2 MHz متحصل عليها من عينات فاوجسيت عند إزالة الألمنيوم بواسطة  $\text{SiCl}_4$

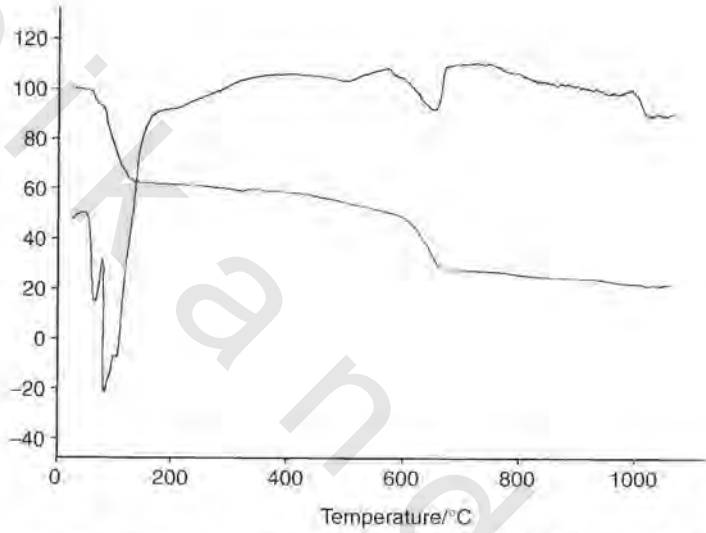
(a) عينة فاوجسيت بادية (b) عينة سليمة بعد التفاعل مع  $\text{SiCl}_4$  قبل الغسيل (c) العينة (b) بعد الغسيل بالماء

المقطر و (d) غسيل متعدد.



١٨- أظهر مسار TGA لـ 25 mg أوكسالات المنجنيز الممياة  $MnC_2O_4 \cdot xH_2O$  فقد 20 mg في الوزن عند  $100^\circ C$ . ماذا كان تركيب الهيدرات؟ يحدث فقد وزن آخر عند  $250^\circ C$ ، وزيادة عند  $900^\circ C$ . ما هي العمليات التي تكون قد حدثت.

١٩- يوضح الشكل رقم (٢،٣٧) مساري DTA و TGA لكبريتات الحديدوز سباعية التميؤ. صف ما هي العمليات التي حدثت.



الشكل رقم (٢،٣٧). أثار TGA و DTA لكبريتات الحديدوز سباعية التبلور.