

موضوعات أخرى

Other topic

(١٨، ١) توءمة Twinning

لقد ذكر هذا الموضوع بشكل مختصر في الفصل الخاص بالمظاهر العملية لتنقيح التركيب. إن التحذيرات من تواجده والمشاكل الناشئة عنه قد تزايدت بشكل أساسي حين أصبحت أجهزة قياس حيود كاشف- مساحة أكثر انتشاراً، مع أجهزة قياس حيود تسلسلية، تؤدي البلورات المتوءمة غالباً إلى خلية وحدة تركيب غير واضحة وغير موثوق بها وهكذا فإن حزمة كاملة من بيانات شدة لا تكون مقاسة في مثل تلك الأحوال. يمكن للبيانات أن تجمع دائماً مع كاشف مساحة، حتى لو أن خلية وحدة التركيب لم يتم تحديدها، ناتجاً عنه في بعض الأحيان حزمة متوءمة من البيانات.

تستخدم "التوءمة" بشكل أكثر مرونة كوصف كل أنواع الإيضاحات للعينات التي لا تكون بلورات وحيدة، شاملة البلورات التي تكون مشققة أو بها خللاً صغيراً، معطية قيم حيود منقسمة أو تجمعات عديدة التبلور. لها، رغم هذا تعريف محدد جداً. إن البلورة المتوءمة هي تلك التي يقع فيها توجيهين أو خيالي مرآة لنفس التركيب (أو أكثر) معاً في علاقة محددة جيدة نسبة إلى بعضها البعض. إنها تميل إلى الحدوث عندما تكون هناك علاقات عرضيه معقولة بين بارامترات خلية وحدة التركيب، مثل للتركيب أحادي الميل مع اقتراب β إلى 90° ، أو مع قيم متشابهة من a و c ؛ تكون هذه حالات

بسيطة، لكن احتمالية التوءمة تكون بأي حال دائماً واضحة بالتخمين البصري لبارامترات الخلية، حيث قد تشمل أقطار خلية أو متجهات أخرى، وليس بالضبط الحواف في حد ذاتها. من ثم تنتج التوءمة من "أخطاء" في وضع كتل مؤلفة من خلايا وحدة التركيب معاً لتكوين البلورة الكاملة؛ بعض مناطق التركيب يكون لها توجه مختلف (لكن ذو علاقة) عن الأخرى. إن توصيف التوءمة يتطلب وصف للعلاقة الرياضية بين توجهات خليتي وحدة التركيب (تسمى **قانون التوءمة twin law**) ومعرفة بالمقادير النسبية الموجودة من مركبين أو أكثر. يمكن التعبير عن قانون التوءمة كمصفوفة 3×3 التي تربط حزمي متجهات محاور خليتي وحدة التركيب ومن ثم أيضاً حزمي أدلة أو معاملات الانعكاس. إن المهمة الرئيسة في تصنيف مشكلة توءمة هي في تمييز أنها موجودة والكشف عن قانون التوءمة.

في بعض أشكال التوءمة تتطابق شبكيتي المكونين تماماً أو في الغالب تماماً، بحيث تكون الانعكاسات المنتمية إلى المكونين متراكبة فوق بعضها وتكون كل شدة مقاسة هي مجموع شدتي انعكاسين منفصلين. معاملات مختلفة مرتبطة بقانون التوءمة. لو أن عملية التوءمة هي عملية تماثل صحيحة للنظام البلوري وليست من الزمرة النقطية للبلورة، يسمى هذا توءمة ميروهدرال merohedral twinning. أمثلة من هذا تحدث في الأنظمة البلورية ذات التماثل العالي؛ رباعي، ثلاثي، سداسي ومكعبي، لكل من هذه تكون هناك زمرة لاوي. يكون لشكل خلية وحدة التركيب تماثل زمرة لاوي الأعلى في كل حالة. على سبيل المثال قد ينتمي تركيب بلورة رباعي إلى واحدة من الزمر الفراغية لزمرة لاوي $4/m$ ، التي لا يكون فيها تماثل دوران أو انعكاس متلازماً مع محوري a و b أو الأقطار بينهما؛ يمكن للتوءمة أن تحدث بواسطة دوران أو انعكاس ينتمي إلى زمرة لاوي الأعلى $4/mmm$ ، ناتجاً عنه نسبة من التركيب يكون لها توجه مختلف. تكون عملية التوءمة هذه هي عملية تماثل من $4/mmm$ وليس $4/m$. مع مثال خاص لانعكاس

مبدلاً لمحوري a و b (m الثالثة من $4/mmm$) فإن التوءمة سوف تقود إلى تراكم كل انعكاس hkl مع khl ؛ تكون هذه متكافئة بالتماثل في زمرة لاوي الأعلى وليس في $4/m$. إن حالة خاصة من التوءمة الميروهدرال التي يمكن أن تحدث في أي نظام بلوري هي التوءمة الراسيمية، التي يكون فيها تركيب غير متماثل مركزياً متوعم مع نسخته المعكوسة (تكون كل خلايا وحدة التركيب متماثلة مركزياً في الشكل، حتى عندما تكون محتوياتها الداخلية غير متماثلة مركزياً). يؤدي هذا إلى تراكم انعكاسات hkl و \bar{hkl} التي لا تكون بالتحديد متكافئة لتركيب غير متماثل مركزياً عندما لا يطبق قانون فريدل. إن هذه الحالة الخاصة سوف تدرس أكثر تحت عنوان انتشار غير سوي anomalous dispersion (انظر فيما يلي).

إن حالة مشابهة لحالة التوءمة ميروهدرال اللحظية المدققة يمكن أن تنشأ في بعض الحالات عندما يكون هناك علاقات عرضية معقولة بين بارامترات خلية وحدة التركيب غير مطلوبة بواسطة تماثل زمرة فراغية. قد يكون من الممكن أن ندير أو نعكس مناطق من التركيب بحيث أن مقاطع من الشبكية البلورية تتداخل بشكل جوهري في اتجاهات مختلفة. يطلق على هذا توءمة ميروهدرال - كاذبة pseudo-merohedral twinning، وهنا يكون عملية التوعم ليست عملية تماثل متاحة للنظام البلوري الحقيقي؛ لكنها من ناحية ثانية تكون عملية تماثل لنظام بلوري أعلى الذي تتقارب إليه الشبكية. مثال بسيط هو تركيب أحادي الميل مع β قريبة من 90° . إن الدوران ثنائي النقلة حول كل من محور a أو c لا يكون متوفراً في النظام أحادي الميل (يكون الدوران ثنائي النقلة المسموح به هو حول b كما هو متبع عادة)، لكنه يكون مهماً للنظام متعامد الأضلاع الذي يكون له ثلاث زوايا خلية مساوية 90° بالضبط، إن الدوران في مثل هذه الحالة يعطي خلية وحدة تركيب بنفس المظهر غالباً وقد يكون من الممكن (اعتماداً على شدة التداخلات بين الجزئية) أن تشيد بلورة بكتل خلايا وحدة التركيب في توجهن مختلفين مرتبطين

ببعضهما بهذا الدوران كما في عملية التوءمة. تحت التماثل أحادي الميل تكون الانعكاسات hkl ، $h\bar{k}l$ ، hkl و $\bar{h}kl$ متكافئة (بافتراض قانون فريدل)، لكن تكون حزمة الانعكاسات hkl ، $h\bar{k}l$ ، hkl و $\bar{h}kl$ متكافئة كلها بعضها إلى بعضها مميزة عن الحزمة الأولى. في النظام متعامد الأضلاع، تكون كل الانعكاسات الثمانية متكافئة، وتسبب هذه الحالة من التوءمة في أن الحزمتين تكونان متراكبتين. إن علاقات أكثر تعقيداً ومن الصعب إدراك العلاقات التي قد تنشأ وتؤدي إلى توءمة ميروهيديرال-كاذبة.

إن نموذج الحيود للتوءم ميروهيديرال أو ميروهيديرال-كاذب يمكن أن يصنف عادة على خلية وحدة تركيب منفردة بدون مشاكل. تأتي الدلالات إلى وجود التوءمة من مشاكل مع تحديد الزمرة الفراغية (مثل غيابات منهجية أو نظامية غريبة أو مستحيلة، صعوبة في الاختيار بين زمرات لاوي بديلة أو إحصائيات شدة غريبة)، تحليل تركيب أو تنقيح. في بعض الأحيان اعتماداً على وضع التقارب للميروهيديرالية-الكاذبة pseudo-merohedry، فإن انقسام ضئيل للانعكاسات يمكن تمييزه، مشيراً إلى أن هذه تكون في الواقع انعكاسين لا يكونا في نفس الموقع إلى حد ما، يأتي كل انعكاس من مكون مختلف من التوءم، لكن فقط يمكن قياس شدة مؤلفة كلية لكل زوج متداخل (أو أكثر!) من الانعكاسات.

في حالات أخرى لا تتطابق شبكتين (أو أكثر) لمكونات التوءم على كل النقاط، ومن ثم فإن بعض الانعكاسات فقط تكون متراكبة أو تتداخل. إن حالة التوءمة لا ميروهيديرال non-merohedral twinning يمكن إدراكها بالمشاكل في تحديد خلية وحدة التركيب، ينتج عنها غالباً محور خلية واحد أو أكثر طويل جداً وغيابات ظاهرة عديدة، مثل أن خلية وحدة تركيب كبيرة غير صحيحة يمكن توليدها في محاولة لتلائم شبكية معكوسة منفردة لكل الانعكاسات المشاهدة أو لا خلية على الإطلاق فيما عدا أن نسب ملحوظة من الانعكاسات تتخلف عن الحسابات. إن الخلية الحقيقية يمكن الحصول عليها إما بواسطة الفحص البصري لشدة- شبكية معكوسة مثقلة (عرض ثلاثي الأبعاد

للانعكاسات المرصودة مظهرة مواقعها وشداتها، للتعرف على نموذجي حيود متكافئين متداخلين في اتجاهات مختلفة أو بواسطة استخدام برامج حاسوب متطورة. يكون الهدف هو إيجاد نفس خلية وحدة التركيب في اتجاهين مختلفين، ترتبط ببعضها البعض بواسطة دوران بسيط بحيث أن بعض الانعكاسات تكون متوافقة مع خلية واحدة والأخرى متوافقة مع الخلية الثانية؛ بعض الانعكاسات سوف تطابق كلتا الخليتين، لكن ينبغي ألا يكون هناك أعداداً مميزة من الانعكاسات التي لا تطابق أي منها. في حالات أكثر تعقيداً قد يكون هناك أكثر من اتجاهين محتملين.

في كل الحالات بشرط إمكانية الحصول على نموذج تركيب بادئ (عادة بواسطة باترسون قياسي وطرق مباشرة باستخدام مكون واحد للبيانات في حال توءمة لا ميروهيديرال أو بيانات في حال توءمة ميروهيديرال لو كان هناك مكون واحد موجود) وإمكانية ملاحظة قانون التوءمة، يكون التنقيح قابلاً للتنفيذ. تكون كل شدة انعكاس مرصودة هي مجموع مكونين أو أكثر وتكون متلائمة إلى $(F^2)_{\text{twin}} = k_1(F^2)_1 + k_2(F^2)_2$ (في حال توءم مكون من جزئين) حيث $k_2 = 1 - k_1$. هكذا يكون كسر مكون التوءم k_1 هو بارامتر منقح، ويكشف قانون التوءمة أي الأزواج من الانعكاسات لا بد أن تكون مؤتلفة معاً. تعتمد الطريقة التفصيلية على نظام البرنامج المستخدم وتكون مختلفة للتوءمة الميروهدرالية واللاميروهدرالية.

إن مناقشة مفصلة للتوءمة مع توضيحات تطبيقية يمكن أن توجد في المراجع [1-3].

(١٨، ٢) انتشار غير سوي Anomalous dispersion

طبقاً لقانون فريدل، يكون كل نموذج حيود متمائل مركزيًا، حتى لو أن التركيب البلوري لا يكون كذلك. تكون عوامل التركيب $F(hkl)$ و $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ أعداد مركبة مترافقة لبعضها البعض؛ يكون لها سعة متساوية وطور معاكس، $|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ و

تسمى هذه الأزواج من الانعكاسات بمعاملات معاكسة $\phi[F(hkl)] = -\phi[F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})]$. تكون هذه العلاقة لأزواج فريدل صحيحة دائماً للتركيب المتماثلة مركزياً، لكنها تكون صحيحة للتركيب غير المتماثلة مركزياً فقط في غياب انتشار غير سوي (anomalous dispersion) يعرف أيضاً بتشتت غير سوي (anomalous scattering). عندما يكون الطول الموجي للشعاع السيني قريباً من حافة الامتصاص absorption edge لذرة معينة (أي تكون طاقة فوتون الشعاع السيني مماثلة للفرق بين مستويات الطاقة للإلكترونات في الذرة، بحيث أن امتصاص الشعاع السيني قد يؤدي إلى إثارة إلكترونية)، تُدخل هذه الذرة إزاحة طور عندما تُشتت الشعاع السيني نسبة إلى الذرات من عناصر أخرى. يعبر عن إزاحة الطور هذه عادةً بجعل معامل التشتت الذري عدد مركب بدلاً من عدد حقيقي؛ يكون هناك إسهام 90° خارج الطور للتشتت؛ الذي قد يكون مقدراً ليكافئ إلكترونات عديدة في الحالات الشديدة وإزاحة متلازمة قوة التشتت (في الطور). تكون حدود التصحيح " $\Delta f' + i\Delta f$ " (مكون حقيقي ومكون تخيلي في الطور ومكونات 90° خارج الطور للانتشار غير السوي على التوالي) معتمدة على الطول الموجي ومعروفة جيداً للأطوال الموجية للشعاع السيني المستخدمة عادة. إن تضمين هذه الحدود يؤدي إلى كسر قانون فريدل للتركيب غير المتماثلة مركزياً المحتوية على ذرات بتأثيرات انتشار غير سوي مميزة؛ ليس صحيحاً دائماً أن شدات معكوسات فريدل تكون متساوية. يكون الفرق، على أي حال صغير عادة، ماعداً تلك القريبة إلى حواف الامتصاص. تكون التأثيرات المميزة موجودة للذرات التي لا تكون أخف من السيلكون مع إشعاع Mo K α وللذرات التي لا تكون أخف من الأكسجين بإشعاع Cu K α . إنه من الميزة بالطبع أن تقيس معكوسات فريدل في حزمة البيانات لتخفيض المعلومات إلى الحد الأدنى.

يستخدم الانتشار غير السوي في إيجاد معلومات عن أطوار الانعكاس وتكون هذه طريقة مستخدمة عادة، في علم بلورات البروتين، خاصة عندما تكون ذرت S مستبدلة بذرات Se، التي تعطي تأثير انتشار غير سوي كبير مع كل من إشعاع Cu K α

وإشعاع $Mo K\alpha$ ؛ لا تكون مستخدمة بشكل واسع في الكريستالوجرافيا الكيميائية، التي تعمل لها طرق قياسية مباشرة لتقدير الطور عادة بشكل جيد (تقل مصداقيتها كلما كبر حجم التركيب).

إن الاستخدام الأكثر شيوعاً للانتشار غير السوي في الكريستالوجرافيا الكيميائية هو لتحديد تشكيل مطلق **absolute configuration** لجزيئات كيرالية chairl molecules وتحليل صحيح لظواهر ذات علاقة. أي تركيب غير متماثل مركزياً يكون مختلفاً عن معكوسه، نحصل عليه بتغيير إشارات كل الإحداثيات الذرية (في زمر فراغية قليلة، يعني الاختيار القياسي لخلية وحدة التركيب الأصل أن الانقلاب يجب أن يكون في مكان ما غير أن يكون عند الأصل؛ انظر أسفله لتفصيلات أكثر). إذا لم يوجد انتشار غير سوي مميز، يكون للتركيب ومعكوسه نموذجي حيود متطابقين. في وجود تشتت غير سوي، لا يكونا نموذجي الحيود نفسه، ومن ثم يكون من الممكن أن تختار الشكل الصحيح للتركيب مقابل نموذج الحيود المرصود. عملياً يمكن للفروقات الصغيرة أن تكون بسهولة مغمورة بالأخطاء العملية والشكوك إلا إذا عملت القياسات بحرص شديد وعملت تصحيحات مناسبة لتأثيرات التماثل مثل الامتصاص.

تقع مجموعات الزمر الفراغية غير المتماثلة مركزياً داخل عدد من أنواع مختلفة. تلك التي بدون مستويات مرآة أو مستويات انزلاق (مثل $P2_1$ أو $P2_12_12_1$) يمكن أن تستضيف جزيئات كيرالية. في هذه الحالة فإن تمييز كميات التركيب الصحيح من معكوسه يصل لتحديد التشكيل المطلق للجزيء، ويكون هذا غالباً مهماً ومثيراً للاهتمام، على سبيل المثال مع المنتجات الطبيعية أو في التشييد ذو التركيب الفراغي النوعي. في زمر فراغية قطبية بمستويات مرآة أو مستويات انزلاق (مثل $Pna2_1$ أو Cc) تكون الجزيئات من كل من الكيراليات المعكوسة موجودة بسبب عناصر تماثل الانعكاس. الذي سنحدده هنا هو اتجاه المحور القطبي بحيث يمكن للتركيب البلوري أن

يكون مرتبطاً بخاصية ما طبيعية فيزيائية خارجية. أخيراً في زمرة فراغية في بعض أنظمة بلورية ذات تماثل عالي (مثل $P4$) تميز التجربة الاتجاهات ذات العلاقة المحتملة الممكنة لمحوري x و y ، عن سؤال أكثر براعة لا تكون لها أهمية عملية بصفة عامة. لكي يمكن استضافة هذه الظواهر المفصلة المختلفة، فإن **حد التركيب المطلق** absolute structural يمكن اقتراحه ويكون مستخدم بشكل واسع، رغم أنه لا يتوافق مع الموافقة العالمية.

حتى حينما لا يكون تحديد التشكيل المطلق أو سمة أخرى ذات علاقة واحداً من أهداف تحليل التركيب، فإنه يكون مهماً لتأسيس التركيب المطلق الصحيح لكل تركيب بلوري غير متماثل مركزياً طالما يكون بالإمكان ذلك من درجة الانتشار غير السوي الموجودة لأن تعيين الخطأ يؤثر على تلائم نموذج التركيب مع البيانات المرصودة وفي بعض الحالات (خاصة مع مشتتات غير سوية مميزة موجودة في زمرة فراغية قطبية) يؤدي إلى أخطاء نظامية في المواقع الذرية.؛ يكون هذا معروفاً كخطأ انتشار قطبي. في بعض الحالات، قد يكون التشكيل المطلق لجزء كيرالي معروفاً بالفعل، على سبيل المثال من طريقة التشييد، ويمكن مراجعة هذا ضد النتيجة من تنقيح التركيب.

يوجد هناك عدد من الطرق للحسم بين شكلين مختلفين من تركيب غير متماثل مركزياً اعتماداً على تأثيرات انتشار غير سوي. إحدى الطرق هي أن نعرف الانعكاسات التي تكون متأثرة بشكل كبير أي تلك التي ينبغي أن يكون لها فروق شدة أكبر بين أزواج فريدل. يمكن فحص هذا لإيجاد أي تركيب يمكن أن يعطي توافق أفضل، ويمكن حتى إعادة قياس شداتها بحرص خاص لتحسين الثقة.

ثانياً وأكثر تبسيطاً يمكن للتركيب ومعكوسه أن ينقحا منفصلين ضد البيانات المرصودة لمشاهدة لو أن أحدهما يعطي تلائم مميز أفضل. بمصطلح عوامل R ، شكوك قياسية الخ.

مدخل آخر هو تضمين بارامتر في التنقيح يكون حساساً لتأثيرات انتشار غير سوي ويمكن أن يستخدم للتمييز بين التركيبين المحتملين. أحد تلك البارامترات مقترحاً بواسطة روجرز Rogers، هو مضاعفة المكون التخيلي من تصحيح الانتشار غير السوي لكل الذرات؛ يؤخذ التصحيح على أنه $\Delta f'' + i\eta\Delta f''$ حيث η هو عامل منقح. تشير قيمة $+1$ مع شك قياسي صغير أن نموذج التركيب الجاري يكون صحيحاً بينما تعني -1 أن التركيب ينبغي أن يكون معكوساً. يظهر الشك الكبير أن التركيب المطلق لا يمكن تحديده بشكل موثوق فيه، بسبب أن تأثيرات الانتشار غير السوي تكون صغيرة جداً. يعرف بارامتر فلاك x Flack الأكثر تحديثاً والأوسع استخداماً بلغة التوءمة الراسيمي racemic mixture. ينقى التركيب كاتحاد من النموذج التركيبي الجاري ومعكوسه بنسب x و $1-x$ على التوالي تكون x هكذا كسر توءم ويكون قانون التوءمة هو مصفوفة انقلاب بسيطة بصنفوف -100 ، $0-10$ ، $00-1$ كما نوقش في مقطع سابق عن التوءمة. يعطي التركيب الصحيح x قريبة إلى صفر مع s.u. صغيرة؛ يعطي التركيب المعكوس x قريبة إلى 1 مع s.u. صغيرة؛ تعني s.u. كبيرة نتيجة وسط، وتعني قيمة وسط من x مع s.u. صغيرة نسبة إلى قيمة x نفسها أن التركيب ربما يكون متوءماً على نحو راسيمي. تكون كل من x وقيمة s.u. لها مهمة في اتخاذ القرار.

لو وجد أن التركيب ينبغي أن يكون معكوساً، من ثم فإن تنقيح نهائي ينبغي أن يتم إجراؤه مع النموذج المعكوس الصحيح. في معظم الحالات يمكن لإشارات كل الإحداثيات الذرية أن تتغير ببساطة (تبقى عوامل الإزاحة المتباينة الخواص نفسها عند انقلاب)، رغم انه من الشائع أن يضاف 1 إليهم جميعاً فيما بعد لإعادة الوحدة التركيبية إلى خلية وحدة التركيب الهدف؛ إن هذا مثل انقلاب في النقطة $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. لو أن الزمرة الفراغية تكون واحدة من أزواج التشاكل البصري enantiomorphous الإحدى عشر (مثل $P3_1$ و $P3_2$) فإن عوامل تماثل الزمرة الفراغية تكون من ثم في حاجة إلى أن تتغير

بنفس الوقت، بسبب أن اختيار الزمرة الفراغية يكون في حد ذاته جزء من اختيار التعامل اليدوي للتركيب. يكون هناك سبع زممر فراغية غير شائعة إلى حد كبير فيها لا يولد الانقلاب في 0,0,0 أو $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ التركيب المعكوس، بسبب اتحاد عناصر تماثل خاصة موجودة. تكون النقاط الصحيحة لانقلاب معطاة أسفله؛ يمكن إضافة $\frac{1}{2}$ إلى أي من الأرقام الثلاثة في كل حالة:

$Fdd2$	$\frac{11}{88}0$	$I4_1cd$	$0\frac{1}{4}0$
$I4_1$	$0\frac{1}{4}0$	$I\bar{4}2d$	$0\frac{11}{48}$
$I4_122$	$0\frac{11}{48}$	$F4_132$	$\frac{111}{888}$
$I4_1md$	$0\frac{1}{4}0$		

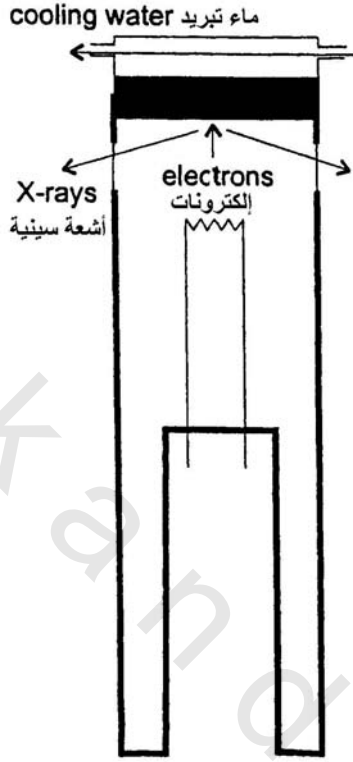
تفاصيل عن هذه الطرق والموضوعات ذات العلاقة يمكن أن توجد في المراجع [4-8].

(١٨,٣) مصادر الأشعة السينية Sources of X-rays

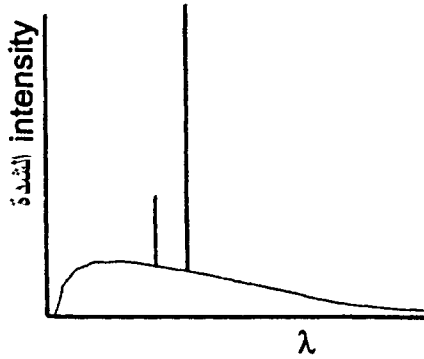
إن معظم أجهزة قياس حيود الشعاع السيني العملية سواء كانت متصلة بكواشف متتابعة أو كواشف مساحة تعمل بأنبوبة شعاع سيني تقليدية مختومة، لم يتغير التصميم الرئيس لها منذ زمن طويل، رغم أن مواد العزل السيراميكية قد تزايد استخدامها بديلاً عن الزجاج. إن مبدأ تشغيل أنبوب الشعاع السيني بسيط (الشكل رقم ١٨,١). تتولد الإلكترونات في تفرغ بإمرار تيار كهربائي خلال سلك الفتيلة وتُسرَّع لسرعة عالية بواسطة جهد كهربائي بعشرات الآلاف من الفولتات عبر فراغ بيضع

مليمترات. تكون الفتيلة محمولة على جهد سالب كبير وتجذب الإلكترونات إلى كتلة معدن مؤرضة earthed ومبردة بالماء حيث تخضع إلى تردد شديد الانحدار. إن معظم طاقة الحركة للإلكترونات تتحول إلى حرارة وتحمل بعيداً في ماء التبريد، لكن تُولد نسبة صغيرة الأشعة السينية بالتداخل مع الذرات في الفلز الهدف. إن بعضاً من التداخلات تنتج نطاق واسع من حزمة أطوال موجية للشعاع السيني، بحد أدنى من الطول الموجي (طاقة فوتون عظمى) بواسطة طاقة الحركة للإلكترونات. للهدف الخاص بنا، رغم هذا تكون العملية الأكثر أهمية هي تأين الإلكترون من مدار داخلي، مصحوباً باسترخاء الإلكترون من مدار أعلى ليملاً الفجوة. يؤدي هذا الانتقال الإلكتروني إلى فقد الطاقة الزائدة بواسطة الإشعاع، ويكون الإشعاع المنبعث بطول موجي محدود في نطاق الشعاع السيني من الطيف. عدة انتقالات إلكترونية تكون ممكنة بالتالي فإن عدداً من نهايات عظمى بالغة الحدة (مفهوم الطول الموجي) تكون متراكبة على الخرج العريض من الطيف الكلي من الإشعاع الناتج (الشكل رقم ٢، ١٨).

حيث إننا نستخدم أشعة سينية أحادية الطول الموجي monochromatic لمعظم الأغراض، يتم اختيار خط حاد مع الطيف الخارج ونهمل الباقي. إن الطريقة المعتادة لإحراز هذا هو استخدام الحيود في حد ذاته: إن الأشعة السينية البازغة من نافذة رفيعة في أنبوبة الشعاع السيني تمر خلال بلورة وحيدة من مادة إحادة قوية مضبوطة عند زاوية مناسبة. إن الانعكاس (002) من الجرافيت يكون مستخدماً بشكل واسع مع زاوية 20° فوق 12° بالضبط لإشعاع Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)، الخط الأكثر حدة من هدف مكون من فلز الموليبدنوم) وحوالي 26.5° لإشعاع Cu K α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) من هدف النحاس). تمرر كل الأطوال الموجية الأخرى غير المنحرفة خلال بلورة موحدة اللونية monochromator تاركة طول موجي وحيد لتجربة الحيود.



الشكل رقم (١٨, ١). رسم تخطيطي لأنبوب الشعاع السيني.



الشكل رقم (١٨, ٢). طيف الأشعة السينية المنبعثة بواسطة أنبوب شعاع سيني.

إن تحسينات متنوعة من أنبوب الشعاع السيني الرئيس تنتج شدات أعلى. إن التقييد الرئيس هو كمية الحرارة الناتجة، التي قد تتلف أو حتى تُصهر الهدف لو أنها زائدة عن الحد. إن إحدى الطرق لاختزال تحميل الحرارة، ومن ثم السماح بتيارات أكبر من حزمة الإلكترون وأشعة سينية أكثر شدة هو حفظ الهدف متحركاً في المستوى الخاص به بواسطة دورانه، بحيث تكون بقعة الهدف مستبدلة بشكل دائم. تتطلب مصادر المصعد (الأنود) الدوار Rotating anode تفريغ مستمر بسبب الأجزاء المتحركة، ويشمل استخدامها صيانة أكثر واستهلاك طاقة أعلى من الأنابيب المختومة. تكون الزيادة في الشدة عادة أقل من العامل عشرة.

مدخل آخر هو تجميع وتراكيز أكثر مزيد من الأشعة السينية المتولدة بدلاً من الحزمة الضيقة بالضبط المأخوذة من أنبوب قياسي. إن التطورات التكنولوجية الحديثة قد أنتجت مرايا مصقولة بشكل جيد للغاية معطية زاوية متممة لزاوية السقوط لانعكاس كامل للأشعة السينية وأجهزة مكونة من طبقات متغيرة السمك من المواد بمسافات فصل شبكية بلورة مختلفة لتعطي تأثير تركيز بؤري خلال الحيويد (يشار إليها أيضاً، بشكل غير صحيح على وجه الدقة بالمرايا). يمكن للأشعة السينية أن تركز وتضبط بؤرياً خلال أنابيب شعيرية زجاجية. إن كل من هذه الأجهزة يمكن أن تعطي حوالي من رتبة الكمية زيادة من الشدة من أنبوب شعاع سيني مناسب (سواء مختومة أو مصعد دوار). إن بعض منها يمكن أن يتحد مع أنابيب الشعاع السيني التي تكون فيها حزمة الشعاع السيني الممغنط مركزة بؤرياً لتعطي بقعة هدف صغيرة جداً، مختزلة تحميل الحرارة، وتسمى هذه أنابيب ضبط بؤري-مجهرى micro-focus tubes.

حتى في زيادة أكبر في الشدة، تنتقل إلى مصادر إشعاع مسرع الجسيمات المغناطيسي synchrotron radiation. تكون هذه تسهيلات عالمية ودولية بحجم أكبر وتكلفة عالية، في كلا من التشييد والتشغيل، وهي تخدم أغراض علمية، تكنولوجية

وتجارية عديدة. أن أمثلة من إشعاع مسرع الجسيمات المغناطيسي هو SRS في Daresbury في المملكة المتحدة UK، ESRF في Grenoble (فرنسا)، APS قرب Chicago (الولايات المتحدة الأمريكية USA) و Spring-8 في اليابان.

إن الشدة العالية ليست هي الخاصية المهمة الوحيدة في الإشعاع السنكروتروني (رتب كمية عديدة أكبر من أنبوب الشعاع السيني بالمعمل). بالإضافة إلى ذلك، تكون الحزمة متوجهة متوازية بشكل مرتفع جداً، إنه يكون غالباً مستقطباً كاملاً في المستوى الأفقي، ويكون هناك نطاق كامل من الأطوال الموجية الموجودة في طيف مستمر، يميناً من تحت الحمراء إلى أشعة سينية قاسية، يعتمد التوزيع الطيفي الدقيق على ظروف التشغيل لمسرع الجسيمات المغناطيسي.

يتكون مسرع الجسيمات المغناطيسي بصفة أساسية من حلقة بقطر كبير (عدة أمتار) من إلكترونات سريعة التحرك نسبياً (أو بوزترونات) التي تكون مقيدة بواسطة مجال مغناطيسي لتتبع مسارها الحلقي. يتسبب هذا النوع من الحركة في إخراج إشعاع كهرومغناطيسي متصل، ستكون الطاقة المنبعثة مخزنة عند تردد الراديو. عملياً، فإن تشغيل الآلات معقد جداً وباهظة الثمن تكون مطلوبة للوثوق بها، للثباتية، وللأمان. لحيود الشعاع السيني أحادي اللون بواسطة بلورات وحيدة، يتم اختيار طول موجي واحد بواسطة موحد الطول الموجي monochromator الذي قد يقدم بعض الضبط البؤري والانضغاط للحزمة خلال شكلها الخاص وإنشائها، ومزيد من ضبط بؤري ورفض لتوافقيات طول موجي يتم إحرازها بواسطة انعكاس زاوية السقوط من مرآة مقوسة قليلاً وطويلة.

إن الخواص المميزة لإشعاع مسرع الجسيمات المغناطيسي في منطقة الشعاع السيني يمكن أن تستثمر في تحليل التركيب البلوري بطرق عدة [9].

بلورات صغيرة Small crystals

هنا يكون فيض الشعاع السيني الساقط العالي هو العامل الرئيس، لكن احتمالية الضبط البؤري لكي تنتج حزمة دقيقة جداً يكون أيضاً مهم، يكون السطوع أكثر أهمية من الفيض الكلي عندما تكون العينة صغيرة جداً. تحصل البلورات الصغيرة جداً في نطاق واسع من المواد. إن مشكلة خاصة تكون متصادفة بشكل تكراري هي البلورات التي تنمو إلى حجم معقول في اتجاه واحد أو اتجاهين، لكن تكون فقط أبر رفيعة جداً أو شرائح بحجم كلي، بالإضافة ومن ثم قوة تشتت، دون مستويات مقبولة للدراسة العملية. بالإضافة تكون هناك تطبيقات حيث يكون من الميزة أن تختار بلورة صغيرة بقدر الإمكان لتجنب المشاكل الأخرى (مثل دراسات عند ضغط عالي أو اختزال تأثيرات الامتصاص والإخماد). إن استخدام شعاع مسرع الجسيمات المغناطيسي يتيح فرصة احتمالية تحديد تركيب كامل من حبة مسحوق منفردة ومن ثم فحص تجانس عينة مجهرية التبلور.

تشتتات ضعيفة Weak scatters

تكون بعض المواد بلورات صغيرة جداً فقط بسبب رداءة درجة التبلور، لكن حتى البلورات الكبيرة يمكن أن تكون بجودة وضعيفة، مع انتشار فيسيفسائي كبير ومن ثم تعطي انعكاسات عريضة وضعيفة. يمكن لإشعاع مسرع الجسيمات المغناطيسي أن يعطي شدات محادة مناسبة، ويقلل تشعب الحزمة الذاتية المحفزة لاتساع الانعكاسات المرصودة إلى الحد الأدنى. إن الانعكاس الضعيف يمكن أن تحدث بصفة خاصة بأنواع مختلفة من خلل في التركيب، وتبريد العينة يكون أيضاً مهماً. بعض الموضوعات ذات علاقة هي دراسة علاقات تركيب جزئي/تركيب فوقي. إن تحليل مثل هذه التراكيب يعتمد بشكل حرج على قياس انعكاسات ضعيفة جداً التي تميز لوحدها زمراً فراغية مختلفة محتملة.

مواد غير مستقرة ودراسات محللة زمنياً

Unstable material and time-resolved studies

تعني الشدة العالية أن البيانات يمكن جمعها عند سرعة قصوى بينما يستمر إحراز دقة مقبولة للقياسات. إن اتحاد إشعاع مسرع الجسيمات المغناطيسي وكواشف مساحة عالية السرعة يقدم وسائل عمل هذا النوع من التجربة. إن جمع بيانات بسرعة يكون مهماً للعينات غير المستقرة، لكن يمكن أيضاً أن يكون مفيداً جداً في جمع حزم بيانات مضاعفة لعينة تحت ظروف مختلفة من حرارة أو ضغط لفحص تأثيرات تغيير هذه الظروف. بالإمكان تتبع تفاعلات الحالة الصلبة بينما يكون للمتفاعل والنتائج تراكم ذات علاقة بينما يتم المحافظة على سلامة البلورة في التفاعل؛ قد تشمل هذه انتقالات طور، بلمرة وتفاعلات مرتبطة بالحفاظات.

اختيار الطول الموجي Selections of wavelength

إن اختيار طول موجي قصير جداً يختزل بصفة عامة تأثيرات نظامية مثل امتصاص وإخماد، يحسن الدقة والإتقان لتحديد تركيب. يكون أيضاً مفيداً جداً في الاقتران بكواشف مساحة أصغر، بسبب أن مزيد من نموذج الحيود يكون متاحاً على كل تعرض. إن تأثيرات تشتت غير سوي يمكن تجنبها أو، كبديل، يمكن تضخيمها بتأثير واستغلالها بواسطة اختيار طول موجي مناسب، لتقدم تمييز زمرة فراغية موثوق بها، تحديد تركيب مطلق لتراكيب لا متماثلة مركزياً، تحليل مشاكل تماثل-كاذب وتصنيف معلومات لحل تركيب. اختيار الطول الموجي يكون أيضاً مهماً في تجارب عند ضغط عالي أو أي تجارب أخرى محكومة بالوسط، لكي يمكن أن نحصل على أقصى مقدار من البيانات عندما تكون الهندسة مقيدة بخلايا البيئة المحيطة.

دراسات الكثافة الإلكترونية Electron density studies

يتحدد عدد من العوامل أعلاه لعمل إشعاع مسرع الجسيمات المغناطيسي ذو قيمة خاصة لهذا النوع من العمل. يمكن اختيار بلورات صغيرة لتقليل تأثيرات أخطاء نظامية

مثل امتصاص وإخماد. تكون الأطوال الموجية القصيرة جداً مفيدة بطريقة ما وتعطي نفاذ لمزيد من حيز معكوس لتحليل عالٍ للبيانات. إن الزمن المأخوذ لحزمة بيانات من المفضل أن يكون مقاساً في ساعات بدلاً من أسابيع مطلوبة مع آلة رباعي الحلقات بالمعمل.

مراجع References

- [1] R. Herbst-Irmer and G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 1998, **B54**,443.
- [2] V. Kahlenberg, *Acta Cryst.*, 1999, **B55**, 745.
- [3] M. Nespolo and G. Ferraris, *Z. Krist.*, 2000, **215**, 77.
- [4] H. D. Flack and G. Bernardinelli, *J. Appl. Cryst.*, 2000, **4**, 1143.
- [5] H. D. Flack and G. Bernardinelli, *Acta Cryst.*, 1999, **A55**, 908.
- [6] H. D. Flack, *Acta Cryst.*, 1983, **A39**, 876.
- [7] P. G. Jones, *Acta Cryst.*, 1984, **A40**, 660 and 663.
- [8] D. Rogers, *Acta Cryst.*, 1981, **A37**, 734.
- [9] W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3223.