

مقدمة أساسية إلى كريستالوجرافيا

الشعاع السيني

A basic introduction to X-ray crystallography

سوف تفترض المادة في الكتاب بعضاً من المعلومات الأساسية عن تحديد التركيب البلوري، ومزیداً من نصوص أساسية ينبغي الرجوع إليها عند اللزوم. كقراءة قد تكون في مستويات مختلفة من المفهوم في الأساس والخبرة سوف نصف هنا بعضاً من أساسيات الموضوع التي سوف تتطور فيما بعد. قد يشير هذا إلى متى يُنصح بمراجعة نصوص أساسية وسوف يقدم أيضاً مادة مرجعية مفيدة أثناء قراءة باقي الكتاب. وقد زود الكتاب بمجموعة تفسيرات رياضية وصيغ وقاموس كريستالوجرافي مختصر في الملحق ١، والملحق ٢ على التوالي.

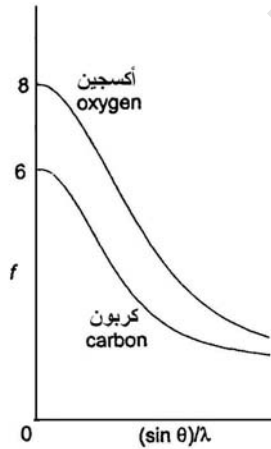
(١,١) تشتت شعاع سيني من الإلكترونات X-ray scattering from electrons

يطلق على تشتت الأشعة السينية من الإلكترونات تشتت تومسون Thomson scattering. إنه يحدث بسبب أن الإلكترون يتذبذب في المجال الكهربائي لحزمة الشعاع السيني القادمة وتشتع الشحنة الكهربائية المهتزة موجات كهرومغناطيسية. هكذا تشتع الأشعة السينية من الإلكترون على نفس التردد كما للشعاع الأولي. من ناحية ثانية،

تشع معظم الإلكترونات π زوايا (180°) خارج الطور مع الأشعة القادمة، كما هو مبين في النموذج الرياضي للعملية. وتتضاءل حركة الإلكترون كثيراً عندما يقترب تردد الشعاع السيني من تردد الرنين للإلكترون. يحدث هذا قرب حافة الامتصاص للذرة، مغيرة الطور النسبي للأشعة السينية المنبعثة إلى $\pi/2$ بزواية (90°) وتكون باعثة لظاهرة تشتت غير سوي.

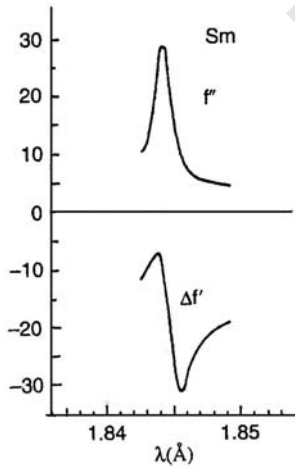
(١,٢) تشتت شعاع سيني من ذرات X-ray scattering from atoms

يوجد هنا فرق مسار بين الأشعة السينية المشتتة من أجزاء مختلفة من نفس الذرة ينتج عنه تداخل هدام يعتمد على زاوية التشتت. إن هذا الاختزال في شدة الشعاع السيني المشتت من الذرة بزيادة الزاوية يمكن وصفه بمعامل التشتت الذري، كما هو موضح في الشكل رقم (١,١). إن قيمة معامل التشتت عند زاوية تشتت صفر تكون مساوية لعدد إلكترونات الذرة. إن عوامل التشتت الذري الموضحة هي للذرات الثابتة، لكن عادة ما تخضع الذرات إلى اهتزاز حراري. تؤخذ هذه الحركة في الاعتبار بتعديل بسيط في معامل التشتت: انظر "بارامترات الإزاحة" في القاموس (ملحق ٢).



الشكل رقم (١,١). عامل التشتت لذرتي كربون وأكسجين ساكتين بدون تأثيرات تشتت غير سوي.

لو حدث تشتت غير سوي فإن معامل التشتت يُغيّر ليؤخذ في الحسبان. يحدث هذا عندما يكون تردد الشعاع السيني قريباً من تردد الرنين للإلكترون. إن بعضاً من الإلكترونات فقط في الذرة تكون متأثرة وسوف تشتت الأشعة السينية بزواوية $\pi/2$ تقريباً خارج الطور بالشعاع الساقط. يُمثل تشتت الإلكترونات بـ $\pi/2$ تماماً خارج الطور رياضياً بالمكون التخيلي من عامل التشتت وتنقطع مشاركتها للجزء الحقيقي. إن تغير الطور الدقيق يكون حساساً جداً لتردد الشعاع السيني، وهذا مبين في الشكل رقم (١،٢)، الذي يعرض الجزأين الحقيقي والتخيلي من المساهمة لمعامل التشتت الذري من تشتت الإلكترونات الشاذ كدالة للطول الموجي للذرة لعنصر معين. لا تتأثر باقي الإلكترونات بهذا التغير في الطول الموجي. إن مثل تلك المعلومة عن عوامل التشتت الذري يحصل عليها من حسابات ميكانيكا الكم وهي متاحة من جداول مرجعية قياسية. إنها غالباً مركبة بداخل برامج أنظمة تشغيل الحاسوب لمعظم الأطوال الموجية الشائعة الاستعمال.

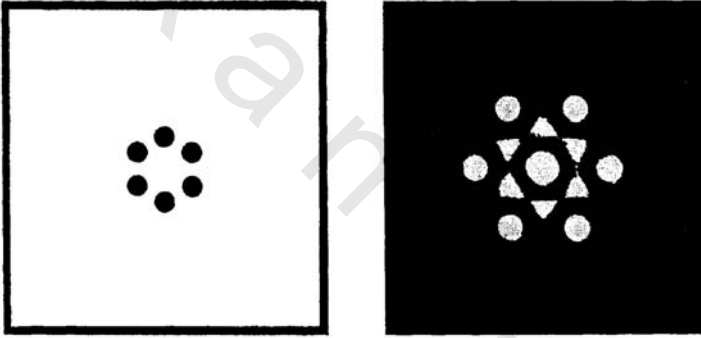


الشكل رقم (١،٢). مساهمة انتشار غير سوي حقيقي وتخيلي لذرة Sm ومدى من أطوال موجية.

(١,٣) تشتت شعاع سيني من محتويات خلية وحدة التركيب

X-ray scattering from the contents of a unit cell

تساهم الأشعة السينية المشتتة من كل ذرة في خلية وحدة التركيب في نموذج التشتت الكلي. إن كل ذرة تعمل كمصدر للأشعة السينية المشتتة والموجات سوف تضاف بشكل بناء أو هدام بدرجات متفاوتة اعتماداً على اتجاه الشعاع المحاد والمواقع الذرية. إن هذا يعطي نموذج تشتت معقد تتغير فيه السعة والطور باستمرار ويمكن رؤيته بمقارنة بصرية ببعدين في الشكل رقم (١,٣).

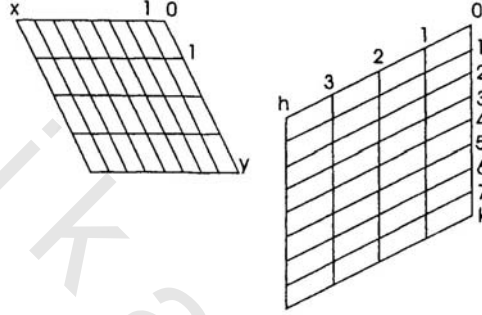


الشكل رقم (١,٣). توزيع فجوات إلكترونية في لوح معتم ونموذج الحيود البصري لها.

(١,٤) تأثيرات الشبكة البلورية The effects of the crystal lattice

إن نموذج الحيود للشبكة البلورية النقية هي أيضاً شبكة تُعرف بالشبكة المعكوسة. يأتي الاسم من العلاقة المعكوسة بين شبكتين، وينتج عن مسافات الفصل الكبيرة للشبكة البلورية مسافات فصل صغيرة في الشبكة المعكوسة والعكس بالعكس. تُمثل بارامترات الخلية المباشرة بـ $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ وبارامترات الشبكة المعكوسة بـ $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ ويكون اتجاه a^* عمودياً على اتجاهات b و c ، وتكون قيمته هي معكوس مسافة الفصل لمستويات الشبكة الموازية إلى b و c . وبالمثل يكون لـ b^* و c^* .

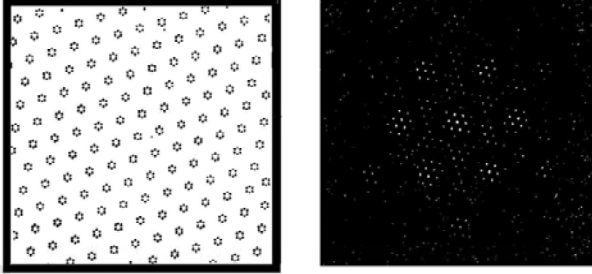
يوضح الشكل رقم (١,٤) مثال لذي بعدين للعلاقة بين الشبكيات المباشرة والمعكوسة.



الشكل رقم (١,٤). شبكيان متماثلتان مباشرة ومعكوسة في بعدين.

(١,٥) الشعاع السيني المشتت من البلورة X-ray scattering from the crystal

إن اتحاد (التفاف: انظر الملحق ١ للمعالجة الرياضية) خلية وحدة تركيب مع الشبكية البلورية يعطي بلورة كاملة. لهذا يكون نموذج حيود الشعاع السيني معطى بنتاج التشتت من خلية وحدة التركيب والشبكية المعكوسة، أي أنه هو نموذج التشتت من خلية وحدة تركيب وحيدة مرصودة فقط على نقاط الشبكية المعكوسة، كما أن نموذج حيود خلية وحدة التركيب يكون مشاهدًا خلال شبكة بأبعاد مفترضة بواسطة الشبكية. إن هذا يمكن مشاهدته في الشكل رقم (١,٥) الذي يظهر عنصر الزخرفة من الشكل رقم (١,٣) مكرراً على الشبكية ونموذج الحيود المقابل له. إن الشدة الأساسية تكون نفسها في كلا النموذجين. إن مواقع نقاط الشبكية المعكوسة تكون مفترضة بالشبكية البلورية، شدة النموذج المشتت عند نقطة الشبكية المعكوسة تحدد بالترتيب الذري داخل خلية وحدة التركيب.



الشكل رقم (١,٥). خلية وحدة التركيب من الشكل رقم (١,٣) مكررة على شبكة ونموذج الحيود لها.

(١,٦) معادلة عامل التركيب The structure factor equation

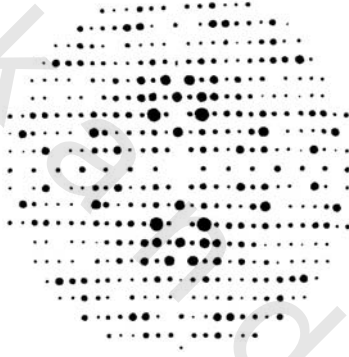
هناك عوامل عديدة تؤثر على شدة الأشعة السينية في نموذج الحيود. يطلق على العامل الذي يعتمد على التركيب البلوري عامل التركيب. يمكن التعبير عنه بدلالة محتويات خلية وحدة تركيب وحيدة كالتالي:

$$(١,١) \quad F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

يعطى موقع الذرة j بالإحداثيات الكسرية (x_j, y_j, z_j) ، التي لها عامل تشتت f_j وعدد الذرات في الخلية هو N . تقاس عوامل التركيب في عدد من الإلكترونات، وهي تعطي وصفاً رياضياً لنموذج الحيود كذلك الموضح في الشكل رقم (١,٦). يمثل كل عامل تركيب حزمة حيود لها سعة $|F(hkl)|$ وطور نسبي $\phi(hkl)$. إنها تتحد رياضياً مثل $|F(hkl)| \exp[i\phi(hkl)]$ ويمكن أن تكتب مثل $F(hkl)$ وهو رقم تخيلي.

يمكنك أن تلاحظ أن توزيع الشدات في نموذج الحيود في الشكل رقم (١,٦) يكون متماثلاً مركزياً. إن هذا توضيح لقانون فريدل Feidel's law، الذي ينص على أن $|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$. يتتبع بالضرورة من المعادلة (١,١) التي توضح أن $F(hkl)$ هو العدد المركب المرافق لـ $|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ جاعلاً المقادير متساوية ورابطاً للأطوار مثل

$\phi(hkl) = -\overline{\phi(hkl)}$. إن هذا ليس صحيحاً دوماً عندما يكون عامل التشتت الذري f_j هو أيضاً عدد مركب. إن تغيير الإشارات لمعاملات الحيود لا يُنتج العدد المركب المرافق لـ f_j ، لذلك فإن قانون فريدل لا يُطبق عندما يكون هناك تشتت غير سوي، من ناحية أخرى يكون التأثير معتمداً على الطور وللتراكيب المتماثلة مركزياً حيث تكون كل الأطوار بزوايا 0 أو π فإن مقادير $F(hkl)$ و $|\overline{F(hkl)}|$ تكون دائماً متغيرة بنفس الكمية.



الشكل رقم (٦، ١). جزء من نموذج حيود الشعاع السيني لأكسالات الأمونيوم أحادية التميؤ.

تتكون القياسات العملية من شدة كل حزمة وموقعها في نموذج الحيود. بعد تطبيق عوامل تصحيح مناسبة تكون الكميات المسجلة هي h, k, l ، $|F(hkl)|$ (أو F^2 بدلاً من F)، بالإضافة عادة لقيمة الشك المقدرة لـ $|F|$ أو F^2 .

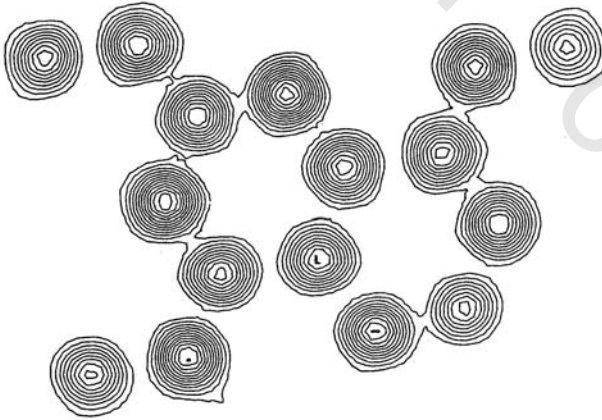
(١، ٧) معادلة كثافة الإلكترون The electron density equation

إن تصوراً للتركيب البلوري يمكن حسابه من نموذج حيود الشعاع السيني. حيث أن الإلكترونات هي التي تشتت الأشعة السينية، فهي الإلكترونات التي تشاهدها في الصورة، معطية قيمة كثافة الإلكترون عند كل نقطة في خلية وحدة تركيب وحيدة من

البلورة. وتكون وحدات الكثافة هي عدد الإلكترونات لكل وحدة أنجستروم مكعبة $e\text{\AA}^{-3}$. يُعبر عن كثافة الإلكترون بمصطلح عوامل التركيب كالآتي:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (1, 2)$$

حيث يكون الجمع فوق كل عوامل التركيب $F(hkl)$ و V هو حجم خلية وحدة التركيب. لاحظ أن عوامل التركيب تشمل أيضاً الأطوار $\phi(hkl)$ وليس مجرد السعات المقاسة عملياً $|F(hkl)|$ وكلاهما يكون مطلوباً. حيث إن الأشعة السينية تكون محادة من كامل البلورة، فإن الحساب يعطي محتويات خلية وحدة التركيب بمتوسط فوق كامل البلورة وليست المحتويات لأي خلية منفردة (إن هذا مهم في حالات عدم انتظام التركيب). بالإضافة، وبسبب الوقت المحدد الذي تستغرقه لتنفيذ تجربة الحيود، فإننا نشاهد صورة بمتوسط زمني للإلكترونات. ينتج عن هذا تشويش لصورة كل ذرة بسبب الاهتزاز الحراري لها كما يبدو في الشكل رقم (١,٧).



الشكل رقم (١,٧). مقطع مستوي من خريطة كثافة إلكترونية ثلاثية الأبعاد لجزيء مع ذرات عديدة في مستوى واحد.

(١,٨) علاقة رياضية A mathematical relationship

لاحظ التشابه الرياضي بين المعادلتين (١,١) و (١,٢). تحول المعادلة (١,١) الكثافة الإلكترونية (في صورة عوامل التشتت الذرية، f_j) إلى عوامل تركيب $F(hkl)$ ، بينما تحول المعادلة (١,٢) عوامل التركيب عكسياً إلى الكثافة الإلكترونية. تسمى هذه بتحويلات فورير Fourier transforms، معادلة واحدة تنفذ التحول المعكوس للآخر. إن هذا وصف رياضي لتكوين صورة بواسطة العدسة. يُجمع الضوء المشتت بالهدف (تحول فورير) بعدسات وتضبط بؤرياً في صورة (تحول عكسي). في الحالة البصرية تكون الصورة (الحقيقية) مقلوبة ويشاهد هذا رياضياً بظهور إشارة سالبة في الأس من المعادلة (١,٢).

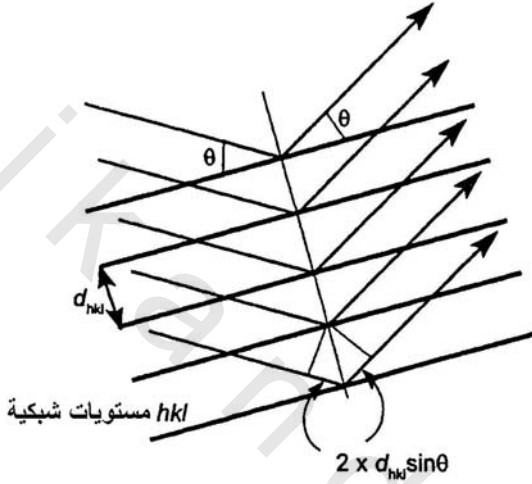
(١,٩) قانون براغ Bragg's law

لا نستطيع الذهاب بعيداً داخل حيود الشعاع السيني دون ذكر قانون براغ. يعطي هذا شروطاً هندسية يمكن خلالها مشاهدة حزمة الحيود. يوضح الشكل رقم (١,٨) الأشعة المحادة من مستويات شبكية (مجموعة من المستويات المتوازية تمر خلال نقاط الشبكية)، ولكي نحصل على تداخل بناء، فإن فرق المسار لا بد أن يكون عدداً كاملاً من الأطوال الموجية. يؤدي هذا إلى قانون براغ الذي يُعبر عنه كالآتي:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (١,٣)$$

حيث تعرف θ بزاوية براغ، λ هو الطول الموجي للأشعة السينية، d هي مسافة الفصل بين المستويات المتجاورة في مجموعة متوازية. يقترح الشكل رقم (١,٨) أن تكون الأشعة منعكسة من مستويات البلورة. إنها ليست كذلك - إنه حيود دقيق - لكن يكون الانعكاس متكافئاً رياضياً في هذا السياق وظل مسمى انعكاس الشعاع السيني باقياً معنا منذ أن استعمله براغ. يمكن لقيمة n في قانون براغ أن تؤخذ دائماً على أنها الوحدة

حيث إن أي مضاعفات للرقم الموجي يمكن أن تحتسب في معاملات h, k, l لأي انعكاس خاص. على سبيل المثال تكون $n = 2$ للمستويات h, k, l مساوية $n = 1$ للمستويات $2h, 2k, 2l$ التي لها نصف مسافة الفصل.

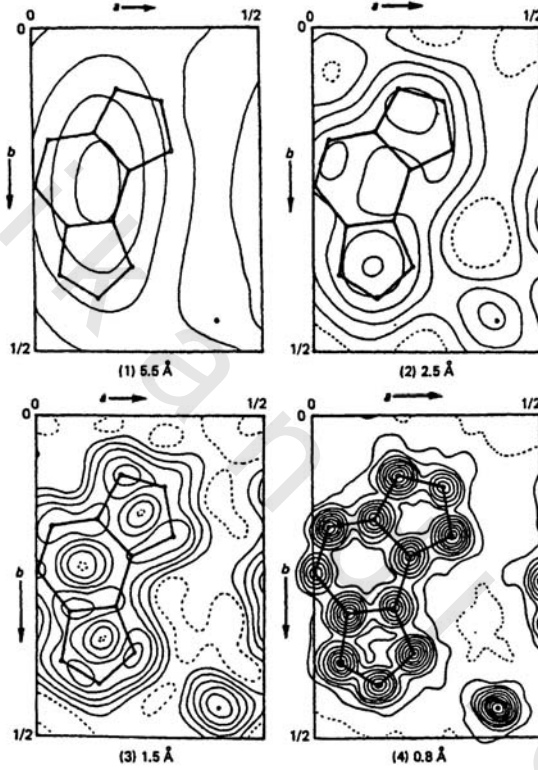


الشكل رقم (١,٨). حيود الأشعة السينية من مستويات شبكية بلورية موضحة قانون براغ.

(١,١٠) تحليل Resolution

في كريستالوجرافيا الشعاع السيني يكون لدينا مجهر مؤثر يعطي صوراً للتراكيب البلورية، رغم أن التحقق منه يكون مختلفاً عن المجهر البصري العادي. ما هو تحليل الصورة وما أهميته. اصطلاحياً، يعطى التحلل بالقيمة الأدنى من d التي تظهر في قانون براغ. سوف يقابل هذا القيمة العظمى من θ لمجموعة بيانات الحيود. مع إشعاع $\text{Mo K}\alpha$ وكل البيانات المجموعة عند θ عظمى 25° يعطي قانون براغ $2\sin(25^\circ)/0.71=1/d_{\min}$ ، منتجاً تحلل 0.84 \AA (d_{\min}). يكون التحلل الأقصى المحتمل $\lambda/2$ الذي يحدث عندما تكون $\sin \theta_{\max}=1$. لإشعاع $\text{Cu K}\alpha$ سوف يكون هذا 0.77 \AA مائلاً للتحلل المتحصل عليه مع $\text{Mo K}\alpha$ عند $\theta_{\max}=25^\circ$. يبين الشكل رقم (١,٩) التأثير على الكثافة الإلكترونية لتقييد مدى نموذج الحيود المستخدم للحصول عليها.

لو عُرضت خريطة الكثافة الإلكترونية على تدرّيج $1 \text{ cm}/\text{\AA}$ فإن هذا يقابل تضخيم بقيمة 10^8 . ينبغي أن يكون لديك انطباعاً ما عن هذا الرقم الضخم جداً.



الشكل رقم (٩, ١). الكثافة الإلكترونية محسوبة من نموذج حيود بمدى محدود. تكون قيمة d_{\min} معطاة في كل حالة.

(١١, ١) مشكلة الطور The phase problem

تعطي شدة الشعاع السيني المقاسة ساعات عامل التركيب فقط وليست أطوارها. لهذا فإن حساب الكثافة الإلكترونية لا يمكن أن تنتج مباشرة من القياسات العملية ولا بد أن يُتوصل على الأطوار بوسائل أخرى. من هنا سمي بمشكلة الطور. تشمل وسائل التغلب على مشكلة الطور (i) بحث باترسون Patterson search وتقنيات

التفسير؛ (ii) طرق مباشرة؛ (iii) استخدام انتشار غير منتظم؛ (iv) إحلال متماثل التبلور؛ (v) إحلال جزئي؛ الطرق (i) خاصة تفسير خريطة باترسون عندما توجد بعض ذرات ثقيلة و(ii) هي الأكثر أهمية في الكريستالوجرافيا الكيميائية؛ وتميز الطرق الأخرى في كريستالوجرافيا الجزئيات الضخمة.

(١,١٢) مخطط لتحديد التركيب البلوري

A flowchart for crystal structure determination

يظهر الشكل رقم (١,١٠) تمثيل بسيط للخطوات الأساسية المتضمنة في تحديد تركيب بلوري. ستعالج الخطوات المختلفة في فصول تالية.



الشكل رقم (١,١٠). الخطوات الداخلة في تحديد التركيب البلوري.