

نمو بلوري، وتقييم، وتثبيت

Crystal growth, evaluation and mounting

سواء أُميت بلورة أو أعطيت نصيحة إلى شخص ما لمحاولة أن يفعل هذا، من الأهمية القصوى أن تذكر أن جودة البلورة التي منها يحصل على بيانات الحيود تكون بصفة عامة هي المحدد الأساس لجودة التركيب النهائي. إن تأثيرات بلورة بجودة أدنى سوف يمتد خلال جمع البيانات، حل التركيب والتنقية ليؤثر على جودة التركيب النهائي، التي فيها قد تقيد عدم التأكد المرتفع (أو الشك) غير المقنعة مقارنة ومناقشة مفيدة. إنه يكون من الصعب أو المستحيل أن تحصل على تركيب مثل هذا منشوراً.

(٢،١) نمو بلورة Crystal growth

لمصطلح إعادة التبلور مفهومان ذوا علاقة، لكن هناك فروقات حاسمة بينهما. في تشييد وتنقية المركبات فإن الهدف هو الوصول إلى نقاوة وناتج إلى الحد الأقصى، رغم أن هذين قد يكونان متبادلين حصرياً. يمكن أن تُرسب المادة غالباً بشكل سريع جداً (~ ثانية واحدة)، مؤدية إلى نواتج بلورية مجهرية أو نواتج غير متبلورة (لا بلورية) تكون عديمة الفائدة لعمل البلورة الوحيدة التقليدي. لعمل الحيود، يكون الهدف هو الحصول على عدد صغير (واحدة قد تكون كافية) من بلورات وحيدة كبيرة نسبياً (0.4mm - 0.1mm). ما دام أنه يتم

التوصل إلى ذلك، يكون الناتج ليس بذى علاقة ومن المفضل أن تحسن النقاوة. للوصول إلى هذه النهاية ينبغي أن تنمو البلورة ببطء مستغرقة من دقائق إلى شهور اعتماداً على النظام. لكي نفهم لماذا يكون مهماً تخيل عملية النمو على سطح بلوري. كلما كبر المعدل الذي عنده تصل الجزئيات إلى السطح قل الزمن الذي تستغرقه لتوجيه نفسها بالنسبة إلى الجزئيات الموجودة فعلياً هناك؛ يكون النمو العشوائي أكثر تفضيلاً، مؤدياً إلى بلورات إما أن تكون متوءمة أو غير منتظمة. تشمل شروط النمو الملائمة غياب الغبار والاهتزاز؛ اللذين إذا كانا موجودين فقد يؤدي ذلك إلى بلورات إما أن تكون صغيرة أو لا أحادية.

(٢,٢) مسح الطرق Survey of methods

(٢,٢,١) طرق المحلول Solution methods

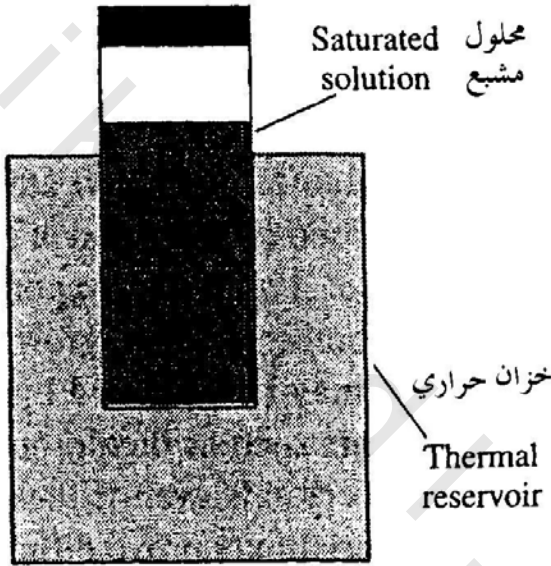
إن هذه إلى حد بعيد هي الأكثر مرونة والأوسع استعمالاً. إنها مناسبة للاستعمال مع المركبات الجزيئية التي يتوقف عليها معظم تحديدات التركيب البلوري. إن استخدام المذيبات تعني أن البلورات يمكنها أن تنمو منفصلة عن الأخرى. لهذا فإنه من الضروري عدم ترك المحلول إلى أن يجف تماماً؛ إذ يمكن للبلورات أن تُشكل قشرة وقد لا تبقى وحيدة. عند اختيار المذيبات تذكر القاعدة العامة بأن (الشبيه يذيب الشبيه): انظر إلى مذيب شبيه بالمركب (بلغة القطبية، الزمرات الوظيفية،... إلخ)، ومذيب مضاد (مرسب) غير مشابه له لكي يحتزل ذوبانيته (انظر فيما يلي). تكون المعلومات عن المذيبات متاحة من مصادر عديدة (مثل [1] CRC Handbook of Physics and Chemistry، بيانات فصل كروماتوجرافية) وغالباً ما تمنح طرق تشييد وتنقية مركب معلومة عن المذيبات المناسبة. إن خلط المذيبات يسمح بمعالجة الذوبانية، قد يكون مخلوط من مذيب A (يكون فيه مركب ذائباً بدرجة عالية) ومذيب مضاد B (لا يكون ذائباً فيه بدرجة كافية) أكثر

فائدة من أحدهما. إذا كان نمو البلورات من مذيب ما قليل، جرب مذيبات مختلفة أو مزائج من مذيبات. قد تكون طرق المحلول مرنة إلى أقصى حد؛ إن عدد من البلورات مختلف في نسب المذيبات A,B المستعملة، ويمكن أن تجهز للعمل بوقت واحد. لو أن مدى معين من النسب يبدو أكثر فائدة في إنتاج البلورات، فإنه بالإمكان دراسته عن قرب أكثر بتقليل الفارق بين مزائج متعاقبة من A و B.

إنه من الضروري لأي أوعية مستخدمة في نمو البلورة أن تكون خالية من الملوثات. تتجه الأوعية الأقدم إلى أن يكون لها عدد كبير من التشققات ولها عيوب سطحية أخرى، لتقدم نقاط تنوي عديدة، وتتجه إلى أن تعطي أعداداً كبيرة من بلورات صغيرة. إن العاملين اللذين يشجعان على نمو البلورات التوئية هما وجود شوائب ومعدل تدرج حراري غير منتظم. على العكس، لو أن السطح الداخلي للوعاء ناعم جداً، فإن هذا قد يثبط التبلور. لو أن هذا هو الحال فإن حك السطح برفق بملعقة معدنية عدة مرات قد يكون فعالاً. بعض من التغيرات الممكنة سوف توصف باختصار فيما يلي، وفي معظم الحالات فإن الطرق الموصوفة يمكن على الأغلب أن تقيماً لتلائم حساسية الهواء.

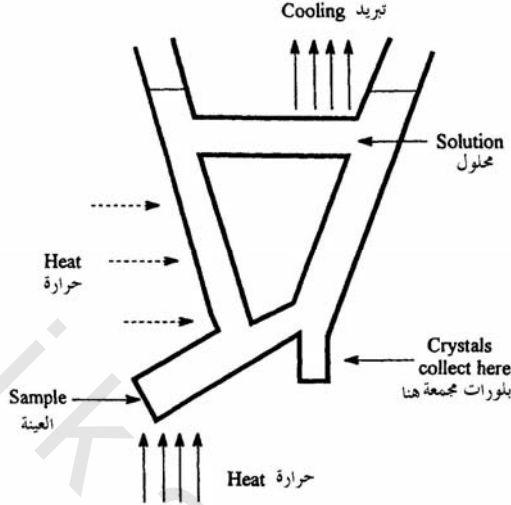
تبريد cooling. إما أن تعمل محلولاً ساخناً مشبعاً تقريباً وتتركه ليبرد ببطء نحو درجة حرارة الغرفة أو تعمل مثل ذلك المحلول عند درجة حرارة الغرفة وتتركه يبرد ببطء في ثلاجة أو مُجمّدة. إن معدل التبريد من الممكن أن يختزل بالاستفادة بحقيقة أنه كلما كان الهدف أكبر وأكثر ضخامة كان الزمن الذي يستغرقه ليفقد حرارته أطول. هكذا، فإن محلول ساخن في وعاء كبير (أو في وعاء صغير داخل آخر كبير) سوف يبرد ببطء نسبياً (الشكل رقم ٢,١). وبالمثل فإن أنبوبة عينة محتوية على محلول سوف تبرد بمعدل أبطأ لو تم احتواؤها داخل كتلة معدن موجودة أصلاً عند درجة حرارة الغرفة أو إذا أحيطت بطبقة فعالة من مادة عازلة. تعتمد طرق التبريد على الفرض العام الثابت بأن

الذوبانية تقل مع الحرارة. هناك استثناءات نادرة لهذا (مثل Na_2SO_4 في الماء) وبعض الذوبانيات ترتفع بسرعة جداً لدرجة من الصعب عندها التحكم في التبلور (مثل KNO_3 من الماء)، رغم هذا فإنه من المألوف أن نجد اتحاداً من مذاب ومذيب حيث تتغير الذوبانية ببطء وتكون محكمة بدرجة الحرارة.



الشكل رقم (٢,١). تبريد.

الحمل Convection: الهدف هنا هو وضع تدرج حرارة عبر المحلول بحيث تذوب المادة في المنطقة الأدفأ وترسب في الأبرد. إن هذا التدرج يمكن تثبيته بطرق متنوعة، مثلاً (أ) اسمح لضوء الشمس أن يسطع على قسم من الوعاء؛ (ب) ضع قسماً من الوعاء ضد سطح أبرد مثلاً نافذة عند المساء؛ (ج) صمم جهازاً بعناصر تسخين كهربائي منخفضة الطاقة في بعض الأجزاء (الشكل رقم ٢,٢). سوف يكون تدرج تركيز منتظم النتائج هو الأفضل.



الشكل رقم (٢، ٢). الحمل (الحراري).

التراكيز Concentration: إذا اختزل حجم المحلول، على سبيل المثال، بتبخير مذيب متطاير فإن تركيز المذاب سيرتفع حتى يبدأ في التبلور. عند استعمال مذيبات مختلفة فإن المذيب الأضعف ينبغي أن يكون الأقل تطايراً بحيث تقل ذوبانية المذاب عند التبخير. إن معدل التبخير يمكن التحكم فيه بعدة طرق، على سبيل المثال بتغيير درجة حرارة العينة أو بتعديل في حجم الفتحة التي من خلالها يمكن لبخار المذيب أن يهرب. حيث إن المذيبات غالباً تكون قابلة للاشتعال أو مهيجة فإنه من الضروري العمل على أصغر نطاق ممكن وضمان أن أي بخار متصاعد من المحلول يمكن معالجته بأمان. يتجنب أي مخاطر مثل تلك التي سوف تنشأ لو أن حجوماً كبيرة من ثنائي إيثيل الأثير أو مذيبات عالية التطاير أخرى، يسمح لها أن تتبخر في وعاء مغلق مثل الثلاجة.

كما ذكر سابقاً، فإنه من غير المرغوب تماماً إن تترك محلولاً يتبخر حتى الجفاف، لأنه سوف يسمح لبلورات مناسبة من نوع مختلف أن تصبح مغطاة بقشرة صلدة، تنمو في تجمع أو تكون ملوثة بشوائب. يمكن للبلورات أن تنحل بفقد مذيب التبلور، خاصة

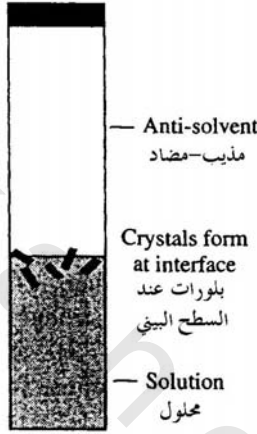
لو استخدامت مذيبات كلوروكربون مثل ثنائي كلوروميثان. إنه قد يكون مستحيلاً أن تتعرف على بلورات جيدة حتى لو أنها موجودة، واستخلاصها بدون تحطيم كتلة من المادة قد يكون صعباً أو مستحيلاً.

إن أنابيب NMR المغلقة التي تم نسيانها خلف ساحة غاز أو ثلاجة لمدة أسابيع أو أشهر تبدو مصدراً مثمرًا لبلورات ذات جودة عالية. هناك في الحقيقة تبخير بطيء للمذيب وبإمكان البلورات أن تنمو بدون تشويش. ما دام أن أنبوب NMR نظيف وغير مخدوش نسبياً، فإن السطح الداخلي الأملس والتجويف الضيق يهيئ مناخاً ممتازاً لنمو البلورة.

إحدى الطرق التي تجمع تنوعاً من كل من التركيز والحرارة ومفيدة بصفة خاصة للمركبات الشحيحة الذوبان هي استخلاص سوكليت Soxhlet extraction. إن إعادة تدوير المذيب هو المفتاح الرئيس هنا، وغالباً ما تظهر البلورات في مذيب التقطير. عند فشل هذه، فإنها عادة ما تنمو بعد تبريد بطيء للمحلول. هناك طرق أخرى عديدة متاحة للتحكم بالتركيز. تعتمد إحداها على الانتشار الغشائي (الأسموزية) حيث يمر المذيب خلال غشاء نصف منفذ إلى محلول مركز من أصناف خاملة. إن الزيادة الناتجة في تركيز المذاب قد يؤدي إلى تكوين بلورة.

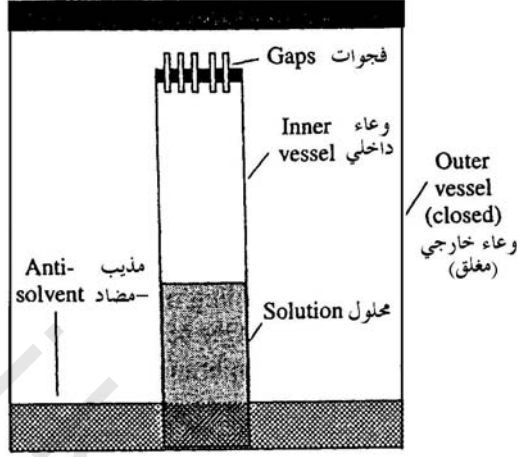
انتشار المذيب Solvent diffusion. إن هذه الطريقة تعتمد على حقيقة أن مركباً ما سوف يذوب جيداً في مذيبات معينة (مذيبات جيدة)، لكن لا يذوب في أخرى (مذيبات ضعيفة أو مذيبات -مضاد): لا بد أن تكون هذه قابلة للامتزاج بالتشارك. أذوب المركب في مذيب "جيد" وضع هذا المحلول في أنبوب ضيق. استخدم حقنة مجهزة بإبرة رفيعة، احقن ببطء شديد المذيب - المضاد النقي. إذا كان أخف من المحلول، اصنع طبقة منه في الأعلى، إذا كان أكتف، احقنه ببطء بداخل قاع الأنبوبة لتصنع طبقة تحت المحلول. إن حقن المذيبات يكون أفضل من سريانه إلى الأسفل على جدار الأنبوبة. إذا

حُفظت الأنبوبة من الاهتزاز فإن هذه الطبقات سوف تمتزج ببطء وسوف تنمو البلورات عند السطح البيني (الشكل رقم ٢,٣). عند الضرورة، يمكن استخدام تبريد العينة لكل من خفض معدل الانتشار واختزال الذوبانية.



الشكل رقم (٢,٣). انتشار المذيب.

انتشار بخار Vapour diffusion. تسمى هذه الطريقة أيضاً التقطير ثابت درجة الحرارة. ينتشر المذيب- المضاد خلال طور البخار بداخل محلول من المركب في المذيب الجيد، حيث تختزل الذوبانية (الشكل رقم ٢,٤). إن مميزات هذه الطريقة تشمل معدل انتشار بطيء نسبياً، إمكانية التحكم بها وملاءمتها، على سبيل المثال في اتحاد مع تقنيات شلينك Schlenk لنمو البلورات من عينات حساسة للهواء يكون من المفيد عادة تجربة انتشار بخار، حيث إنها غالباً ما تنجح حين تفشل الطرق الأخرى. إن شكلاً مغايراً لهذه هو طريقة تعليق القطرة، تستخدم أساساً لنمو بلورات بروتينات وجزئيات ضخمة أخرى حيث يستقر الراسب في حوض وينتشر ببطء بداخل قطرة من محلول معلقة على شريحة زجاجية تغطي الحوض.



الشكل رقم (٤, ٢). انتشار بخار.

انتشار المتفاعل Reactant diffusion. يمكن في بعض الأحيان أن تجمع بين تشييد ونمو بلورة. في حالات مفضلة قد تسقط البلورات ببساطة من مزيج التفاعل، لكن يعني معدلات تفاعلات عديدة أن البلورات تتكون بسرعة، ولهذا تكون صغيرة وبجودة منخفضة. لو أمكن التحكم بمعدل التفاعل بإضافة بطيئة من المتفاعلات، فإن هذا يوفر إحدى الطرق للتغلب على المشكلة. إن التحكم الأفضل يتم إحرازه عادة بالتحكم في المعدل الذي عنده تمزج محاليل المتفاعل، بإدخال حاجز نصف منفذ (مثل غشاء، لبيدة، أو سائل حامل مثل النيجول) أو باستخدام تبلور هلام (انظر الصفحة التالية). يشمل متغيراً آخر وضع متفاعل صلب عند قاع الأنبوبة، تغطيته بمذيب يكون معلوماً بأنه يذوب فيه ببطء، وإضافة بعناية طبقة علوية مكونة من محلول من متفاعل ثان. يختزل الوقت الإضافي المطلوب لدوبان الصلب المعدل الذي عنده يمكن للتفاعل أن يحدث.

إن بلورات الزيوليت ومواد أخرى عديدة بتركيب شبكي لا يمكن أن تتبلور؛ ولهذا يمكن الحصول عليها فقط من مزيج التفاعل. إن توفيق ظروف التفاعل بدقة وتغيير

نسب وتراكيز المتفاعلات من المحتمل أن يوفر فقط الطرق الواقعية للتحكم في جودة وحجم البلورة.

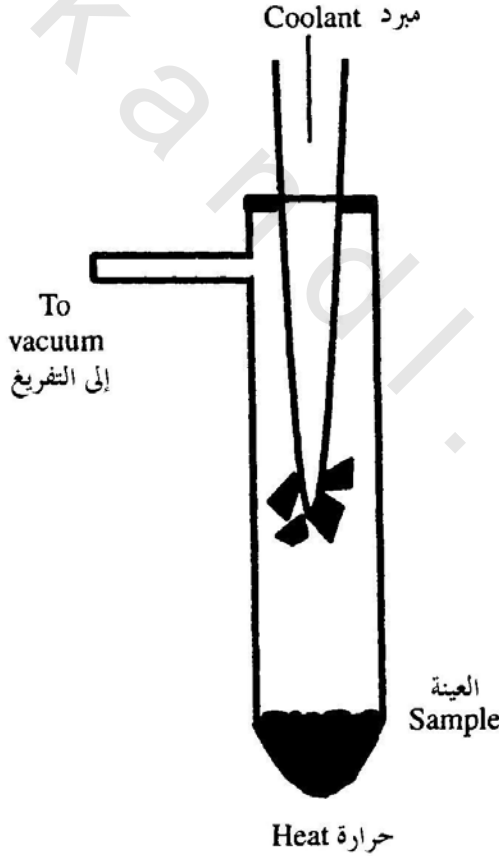
إن التبلور من الهلاميات هي تقنية تحت الاستثمار للحصول على بلورات وحيدة لمركبات قليلة الذوبانية. وبسبب أن مزج المحاليل يكون محكوماً بالانتشار خلال وسط لزج، فإن طرقاً منافسة غير مرغوب بها- مثل الحمل والترسيب- خفضت إلى الحد الأدنى. لهذا فإنه بالإمكان أن ننشئ ظروفًا معملياً للتبلور مقارنة بشكل كبير الجاذبية المحهرية للفضاء. إن التنسيق المثالي هو أنبوبة حرف U نصف ممتلئة بالهلام (جّل) مع محلول من متفاعل في أعلى ذراع، ومحلول من متفاعل آخر في الذراع الآخر. ولأن الهلاميات تكون عديمة اللون بصفة عامة؛ فإنه يكون أسهل بكثير أن نكشف ونعزل بلورات من ناتج شديد التلون. هناك وصفات متنوعة لتحضير الهلاميات (مثل: [2,3]) وبالإمكان أن نعالج الهلاميات بمذيبات عضوية لنتج مجموعات ملائمة لكي تستخدم مع مركبات كارهة للماء أو حساسة للرطوبة.

بلورات بدء التبلور Seed crystals. في بعض الأحيان يعطي تبلور مركب بلورات، رغم الجودة العالية إلا أنها تكون صغيرة جداً لتحليل التركيب. إن أعداداً صغيرة من هذه يمكن أن يستخدم كبدايات تبلور بوضعها في محلول مشبع دافئ من المركب وترك المحلول ليبرد ببطء. حينئذ قد يحدث نمو بلورة تفضيلاً على البلورة الصغيرة ليعطي بلورة وحيدة كبيرة ملائمة. يوصى هنا بشدة بوعاء خال من الملوثات والحدوش.

(٢,٢,٢) تسامي Sublimation

التسامي هو التحول المباشر لمادة صلبة إلى حالتها الغازية. لقد تم استخدامه للحصول على بلورات مواد إلكترونية خالية من المذيب لكنه يطبق لأي صلب ذي ضغط بخاري ملحوظ عند درجة حرارة دون درجة تفككه أو نقطة انصهاره. يكون

التجهيز العملي الأساسي بسيطاً (الشكل رقم ٢,٥): وعاء مغلق مفرغ عادة تُسخن فيه العينة (عند الضرورة) و سطح بارد تنمو عليه البلورات. ويتجنب تسخين الصلب ما أمكن؛ لأن درجات حرارة التسامي المنخفضة غالباً ما تؤدي إلى بلورات أفضل. لو أن الصلب يتسامى سريعاً جداً، يمكن أن يبرد الوعاء. ولو أن للمركب ضغطاً بخارياً منخفضاً، يمكن تسريع التسامي بتفريغ الوعاء أو باستخدام أصبع بارد يحتوي على أسيتون/ ثلج جاف (-78°C) مفضلاً عن الماء البارد ($5-10^{\circ}\text{C}$).



الشكل رقم (٢,٥). التسامي.

Fluid phase growth نمو الطور المائع (٢,٢,٣)

بالإمكان أن تنمي بلورات من السوائل أو الغازات مباشرة، غالباً باستخدام تقنيات في موقعها الأصلي *insitu*. تشمل طرق الطور المائع كلاً من النمو عند درجة حرارة عالية من صهارات ونمو عند درجة حرارة منخفضة من المركبات التي تنصهر دون درجة الحرارة المحيطة. تستعمل طرق درجة الحرارة العالية (تنقية النطاق،.... إلخ) على نطاق واسع في تنقية ونمو بلورات أشباه الموصلات ومواد إلكترونية أخرى، لكنها تكون محدودة بالمركبات التي تنصهر بدون تفكك، وبذلك تستبعد مركبات جزيئية عديدة. علاوة على ذلك، فإنه من الصعوبة أكثر أن نمنع ظاهرة غير مطلوبة، مثل التوئمة معها، مع طرق محلول، وغالباً يكون مستحيلاً أن نفصل بلورات متداخلة أو متجاورة. لا بد للسوائل والغازات أن يتم احتواؤها في أنبوبة شعيرية على سبيل المثال. والنتيجة لهذا هو أن ظروف التبلور لا بد أن يتم التحكم فيها لتعطي بلورة واحدة فقط في ذلك الجزء من الأنبوبة الذي سيكون بداخل حزمة الشعاع السيني. وبمجرد نمو البلورات، فإنه يكون من المستحيل عادةً أن يتم فصلها فيزيائياً. على خلاف نمو بلورة من المحلول، يكون هناك بصفة أساسية متغير واحد فقط، عادة درجة حرارة العينة. وهناك عدة طرق للتحكم بدرجة الحرارة يمكن أن نختار الطريقة لتعطي تحكماً دقيقاً أو رديئاً. يشمل المنهج التقليدي لنمو البلورة تأسيس ومعالجة سطح فاصل ثابت بين طور السائل والصلب. مع المركبات الثابتة في الهواء التي تتبلور في ثلاجة أو مجمدة يكون من الضروري فقط أن يتم حفظها باردة حتى يتم تحويلها بداخل التيار البارد لجهاز قياس الحيود المنخفض الدرجة.

Solid-state synthesis تشييد الحالة الصلبة (٢,٢,٤)

في ظروف مشجعة، فإنه ربما يكون من الممكن أن تنتج بلورات وحيدة ملائمة، لكن تكون العينات المجهرية التبلور أكثر مثالية إلى حد بعيد. على سبيل المثال، إن معظم

الموصلات فائقة التوصيل العالية Tc لا تعطي بلورات وحيدة ويتم تحديد تركيبها باستخدام طرق حيود المسحوق. كما مع تشييد الزيوليت من محلول، إن تغيير ظروف التشييد من المرجح أن تكون هي الطريق الوحيد لبلورات وحيدة أفضل.

(٢,٢,٥) تعليقات عامة General comments

إن تفاصيل نمو بلورة غالباً ما تكون مفهومة على نحو ضعيف، خاصة للمركبات الجديدة، وإنه من الضروري ألاّ نشعر بالإحباط لو أن المحاولات الأولى فشلت. على سبيل المثال، لا تكون المادة مجهرية التبلور مفيدة مباشرة، لكنها تشير إلى أن المركب يكون بلورياً، وأن تحسين تقنية التبلور قد ينتج عنها بلورات أكبر. إنها دائماً ما تكون فكرة جيدة أن نحاول في مدى من التقنيات، بالحفاظ على سجل مفصل للظروف المضبوطة المستخدمة والنتائج المتحصل عليها. إن هذا لا يسمح فقط بالتعرف على أكثر الطرق الواعدة وظروف العينة الحالية، لكن يعني أيضاً أنه في المستقبل سوف تكون هناك قاعدة بيانات للأساليب ونتائجها للمرجعية. تتحسن جودة البلورة بالخبرة وتنتج المحاولات الأولى غالباً بلورات ضعيفة الجودة. إنه من الضروري أن نستمر حتى يتضح أنه لن يكون هناك غالباً تحسين أبعد من ذلك.

في بعض الأحيان، وبغض النظر عن الطريقة المستخدمة إما أن البلورات لا تتكون أو تكون غير ملائمة. عند هذه المرحلة يكون الطريق الأفضل لكي نستمر هو أن نعدّل المركب. مع المركبات الأيونية فقد يكون عملياً أن نغير الأيون المقابل (مثل: BF_4^- إلى PF_6^- والعكس بالعكس). مع المركبات المتعادلة ربما تكون كطريقة بسيطة أن نغير بعض مجموعة كيميائية محيطية غير مهمة من الناحية الكيميائية. كإحدى الحالات فإن تعديل المجموعة البديلة البيريدين إلى المورفولين الذي يشمل تغيير مجموعة CH_2 بعيدة بذرة أكسجين أدى إلى تحسن مذهل في جودة البلورة.

(٢,٣) تقييم العينة Sample evaluation

بمجرد ظهور البلورات فإنه من الضروري التأكد من أنها مناسبة لجمع البيانات. بعض من الطرق المستخدمة تكون سريعة جداً ويمكن أن توفر مقادير ضخمة من زمن جهاز الحيود. أثناء هذه الطرق، كن حذراً كي تمنع تحطم البلورات، على سبيل المثال يفقد مذيب بعد الإزالة من المحلول الأم. لو توافرت بلورات احتياطية اترك واحدة أو اثنتين معروضة على شريحة المجهر واختبرها بانتظام لإشارات الإتلاف مستخدماً الدراسة المجهرية كما سيوصف في الفقرة التالية. إنه من الضروري جداً أن نطبق الاختبارات المدونة أسفل بشكل فعال بحيث تستبعد فقط البلورات التي لا تكون ملائمة بشكل واضح. أي شيء يعطي إشارات غير مؤكدة عن جودتها ينبغي أن يكون مشكوكاً فيه.

(٢,٣,١) الدراسة المجهرية Microscopy

يأخذ الفحص البصري تحت المجهر ثوان أو دقائق قليلة، حتى يمكن التعرف على البلورات غير الملائمة التي قد تشغل من ناحية أخرى ساعات على الكاميرا أو جهاز الحيود. يوصى بمجهر بوصلة استقطاب بتكبير حتى (40x)، وبعمق جيد للمجال، ومصدر إضاءة قوي. يتكون فحص البلورة من ثلاث خطوات:

الخطوة الأولى. بواسطة مكون المحلل من وصلة الاستقطاب بعيداً (أي ليست رهن الاستعمال)، انظر إلى البلورات في الضوء العادي لكي تحدد ما إذا كانت حسنة المظهر أو الشكل. استبعد البلورات التي تكون مقوسة أو مشوهة، بطريقة أخرى التي لها حدود ملحوظة لا يمكن إزالتها أو التي تُظهر زوايا معكوسة (تزيد عن 180°). كن حذراً من استبعاد البلورات ببساطة على أساس أنها صغيرة جداً، ما لم تكون بلورات بأحجام متماثلة من نفس نوع المركب لم تكن قد نُجحت سابقاً. للمركبات العضوية غير المحتوية على عنصر أثقل من الأكسجين، فإن البلورات أصغر من $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ نادراً ما

تعطي بيانات جيدة بأجهزة المعمل التقليدية، رغم أن هذا الحجم قد يكون مثالياً لبلورات مركب أوزميوم عنقودي.

الخطوة الثانية. بتفعيل المحلل سوف تنفذ معظم البلورات في عينة قياسية الضوء المستقطب إلا إذا كانت في الواقع معتمة. تكون الاستثناءات هي بلورات رباعي الأضلاع، وثلاثي الأضلاع، وسداسي الأضلاع المنظورة على طول محور c، الفريد لها وتشاهد البلورات المكعبية في أي اتجاه. تنفذ بلورات رباعي الأضلاع، أو ثلاثي الأضلاع، أو سداسي الأضلاع الضوء المستقطب عندما تُنظر عبر اتجاهات أخرى، لكن لا يمكن أن تميز البلورات المكعبية من المواد اللابلورية مثل الزجاج بهذه الطريقة. لحسن الحظ تقدر هذه الأنظمة البلورية معاً بأقل من ٥٪ من البلورات الجزئية.

الخطوة الثالثة. لو أنفذت بلورة ضوءاً مستقطباً، أدر أو حول منصة المجهر حتى تتحول البلورة لإعتماد (تنطفئ)، ثم أدر الضوء مرة أخرى، الظاهرة التي سوف تحدث كل 90° . إن هذا الانطفاء هو الإشارة الضوئية المثلى على جودة البلورة وينبغي أن يكون كاملاً خلال جميع أجزاء البلورة ويكون حاداً نسبياً (1°). أي بلورة لا تنطفئ تماماً لا تكون وحيدة ويمكن استبعادها فوراً. إن فقدان الحدة قد يشير إلى نثر فيسيفسائي كبير بداخل البلورة. إن البلورات التي لا تنطفئ أبداً تكون على الأغلب تجمعاً من بلورات أصغر. عند فحص دفعة من بلورات حدد الجودة العامة للعينة، وما إذا كان هناك بلورات منفردة ملائمة لدراسة أبعاد.

(٢،٣،٢) التصوير الفوتوغرافي الشعاع السيني X-ray photography

إن أخذ صورة اهتزاز فوتوغرافية باستخدام شريط تسجيل بولارويد يمكن أن نحصل عليه خلال ٥ - ١٠ دقائق، في حين أن مجموعة من التعرضات من كاميرا متقدمة (أمامية) أو فيسنبرج Weissenberg قد يتطلب يوماً أو يومين. وما دام أنه يتم إعطاء معلومة عن جودة البلورة فإنه يمكن أن تستعمل الصور الفوتوغرافية لتأسيس أبعاد وحدة

خلية التركيب وتمائل الحيود. يمثل التصوير الفوتوغرافي بصفة عامة على أنه جمع بيانات باستخدام جهاز رباعي الحلقات متطور، جزئياً بسبب أنه يكون أسرع ليسجل بيانات كاملة عنه لكي تحصل على مجموعة من الصور الفوتوغرافية. رغم هذا فإنه من الجدير بالذكر أن التصوير الفوتوغرافي يعطي نظرة أفضل للشبكية المعكوسة عما يمكن أن نحصل عليه من قائمة ناتج الانعكاسات بجهاز حيود رباعي الحلقة، ويمكن تسجيل أي حيود يحدث في مواضع أخرى غير المتوقعة. عند عرض بلورات مشكوك في جودتها على جهاز قياس الحيود رباعي الحلقات فربما لا توجد وسيلة أسرع من فوتوغرافيا البولاريد.

(٢,٣,٣) الحيودية Diffraction

إن الاختيار النهائي للبلورة هو كيف تسلك على جهاز الحيود. لا بد أن تملك الانعكاسات شدة كافية، تكون جيدة المظهر (غير متفسخة أو مستعرضة بشكل زائد) وتصنف لتعطي خلوية وحدة تركيب محسوسة. تجمع أجهزة كاشف المساحة بعضاً من أفضل السمات لصور فوتوغرافية وعدادات إلكترونية، وبعضها يمكنه أن يوطد أو يرسخ جودة بلورة بثوان. إنه من الأهمية أن تتذكر أن كواشف المساحة تسمح غالباً ببلورات أقل جودة من أجهزة رباعي الحلقة، بحيث إن البلورات التي قد تستبعد لجمع بيانات على رباعي الحلقة قد تكون قابلة للتطبيق باستخدام كاشف مساحة.

(٢,٤) تثبيت البلورة Crystal mounting

(٢,٤,١) طرق قياسية Standard procedures

للبلورات التي تكون ثابتة للظروف المحيطة من الهواء، والرطوبة، والضوء يكون متطلبات تثبيت العينة بسيطاً، تثبت البلورة بأمان بلاصق جيد (مثل راتنج إيبوكسي) على ليف زجاجي أو كوارتز وهو بدوره يكون ملتصقاً بداخل "ثقب" ينطبق بداخل حوض (بئر) على قمة رأس جهاز مقياس الزوايا goniometer. إن الهدف هو التأكد من

أن البلورة لا تتحرك بالنسبة إلى هذا الرأس. يعني هذا استبعاد اللاصقات التي لا تثبت جيداً (مثل الفازلين أو لاصق Evo) أو تثبيت أوساط لا تكون قاسية (مثل بلاستسين بلوتاك Blu-Tak أو شمع بيسن). في بعض أجهزة قياس الحيود تدار العينة حتى 4000° لكل دقيقة وسوف يؤدي التثبيت غير الآمن إلى مشاكل خطيرة لحركة البلورة. إن ليفاً مناسباً (مثل زجاج البيركس) يكون سميكاً بدرجة كافية بالضبط لتدعيم العينة على مسافة حوالي ٥مم فوق الثقب. إن الألياف التي تكون سميكة جداً تضيف شبهة للأخطاء عبر تأثيرات الامتصاص والخلفية، في حين أن تلك التي تكون رقيقة جداً يمكن أن تسمح للبلورة أن تهتز، خاصة لو أنها ستبرد في تيار من غاز بارد. للبلورات ذات الحجم العادي ينبغي أن تكون الليفة أرفع من البلورة. للبلورات صغيرة أو رقيقة استخدم ليفاً "بطبقتين"، وهو يتكون من ليف زجاجي بداخله ألصق بالغراء ١مم من صوف زجاجي تلتصق به العينة. يمنح الليف الثباتية، في حين يختزل الطول القصير للصوف الزجاجي كمية الزجاج في حزمة الشعاع السيني.

يكون المخطط التمهيدي للطريقة الأساسية لتثبيت عينة كالاتي: امزج أولاً راتنج إيبوكسي، الذي سوف يصبح لزجاً خلال خمس دقائق، وبعد ذلك يبقى صالحاً للاستعمال لمدة خمس أخرى. ضع طرف الليفة داخل الراتنج واستخدم المجهر لاختبار أنها أصبحت مغلفة. بشكل مثالي، يكون الهدف هو أن يصل طرف الليفة لجانب البلورة، بذلك تقلل كمية الزجاج في حزمة الشعاع السيني. ثبت حجم البلورات قاطعاً إياها إلى حجم بمشروط أو حد موس إن كان ضرورياً. عند التقاط البلورة هناك خطر من التصاقها على الشريحة ولكن من الممكن تجنب ذلك بسهولة. حرك الليفة اللاصقة الملقمة للأمام حتى تجعلها تلتصق بجانب البلورة ومن ثم استمر في تحريك الليفة للإمام أو الأعلى لرفع البلورة من الشريحة بوضوح. مع صفائح (شرائح) رقيقة قد لا تكون هذه الطريقة ممكنة. إذا لم يكن هناك بديل لتثبيت بلورة بليفة على طول حافة أو عبر وجه البلورة، فلا بد للليفة أن تكون رقيقة بقدر الإمكان "ليفة بطبقتين" قد تكون ملائمة. عند التقاط

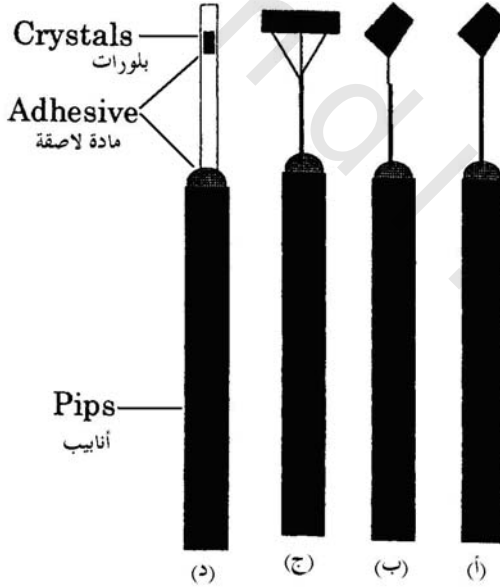
البلورة تأكد (أ) لا يوجد محور للبلورة مصطف تماماً مع الليفة (ولهذا مع محور ϕ لجهاز قياس الحيود)، حيث إن هذا يمكن أن يضخم الأخطاء المنهجية بسبب تأثيرات ريننجر Renninger (انعكاس متعدد) وتأثيرات أخرى، و(ب) بأن ارتفاع العينة يمكن تعديله لإحضاره داخل حزمة الشعاع السيني (إنه من المحبط أن تجد فيما بعد أن هذا لا يمكن فعله بسبب أن الليفة تكون طويلة جداً أو قصيرة جداً على عدد من الأجهزة تمرر حزمة الشعاع السيني 68 mm فوق السطح العلوي من الحلقة ϕ).

بدلاً من ليفة بسيطة، فإن بعض الكريستالوجرافيين (المهتمين بالبلورات) يفضلون أن تثبت العينة على نهاية أنبوبة شعرية مفتوحة (زجاج أقل في الشعاع لنفس القطر) على عدد من صوف زجاجي بأطوال قصيرة متصلة بليفة أسمك (لنفس الغرض) أو على ألياف كوارتز (أكثر صلادة لقطر معين). بعض من هذه الطرق موضح في الشكل رقم (٢،٦).

(٢،٤،٢) بلورات حساسة للهواء Air-sensitive crystals

إن الطريقة التقليدية لحماية بلورات حساسة هو إغلاقها بإحكام (باستخدام لهب أو راتنج إيبوكسي) داخل أنبوبة شعرية، تكون مصنوعة عادة من زجاج لندمان Lindeman، الذي يتكون من عناصر منخفضة الوزن الجزيئي. إن هذا يضع حجماً كبيراً من زجاج في حزمة الشعاع السيني، ولهذا ينبغي أن يكون جدار الأنبوبة ربيعاً قدر الإمكان عملياً. إن معظم البلورات الحساسة يمكن أن يتم تناولها ووضعها في كبسولة بداخل صندوق جاف. عند إجراء جمع بيانات عند درجة حرارة منخفضة تأكد بأن قمة طرف الأنبوبة ملفوفة جيداً وأنه يوجد فقط بضع ملليمترات من زجاج فوق موضع البلورة وإلا سوف ينتج تجمد شديد (وبشكل آخر، انظر طرق درجة الحرارة المنخفضة الموصوفة فيما يلي). إن البلورات التي لا تذوب قد تحتاج إلى بخار مذيب أو المحلول الأم

مغطى بإحكام داخل الأنبوبة معها. ما لم تكون البلورات قوية أو شديدة من الناحية الميكانيكية، فإنه يجب توخي الحرص عند تحميلها بداخل الأنابيب الشعرية. مع البلورات الهشة والقابلة لفقد المذيب، نجد أن تقنية مختلفة مستخدمة بواسطة المشتغلين بكريستالوجرافيا البروتين قد تكون مفيدة. اكسر الطرف المغلق للأنبوبة الشعرية وغلّف بعض المليمترات الأولى من سطحها الداخلي براتنج إيبوكسي مخلوط حديثاً، ضع بضعة بلورات مع محلونها الأم في حوض واعزل بلورة جيدة وأحضر الطرف المفتوح من الأنبوبة خلال سطح المحلول. قد تأخذ بعض التدريب، لكن فعل الأنبوبة الشعرية ينبغي أن يسحب البلورة برفقة بعضاً من المحلول الأم بداخل الأنبوبة؛ سوف تلتصق البلورة إلى أحد جوانب الأنبوبة ويمكن حينئذ إغلاقها من الطرفين.



الشكل رقم (٦، ٢). بعض الطرق لثبيت البلورة (أ) على ليفة زجاجية بسيطة (ب) على ليفة "على طبقتين" (ج) على ليفة مكسوة إلى القمة بأطوال عديدة من صوف زجاجي (د) داخل أنبوبة شعرية.

عديد من البلورات يمكن حمايتها بتغليفها بمواد مثل ورنيش (طلاء) الظفر، غراء رقيق أو راتنج إيبوكسي. وما دام أن التغليف يمنح حماية كافية ولا يتفاعل مع البلورة، فإن هذا يمكن أن يكون حلاً بسيطاً وفعالاً لحساسية الهواء الذي يمكن تطبيقه عندما يكون تبريد العينة مستحيلاً. إن هذا الوضع يمكن أن ينشأ بسبب تغير طور يكون معروفاً أو عرضة أن يحدث دون درجة الحرارة المحيطة أو بسبب أن التبريد يحدث درجة غير متوقعة من الجهد الميكانيكي داخل البلورة.

يسمح جهاز عند درجة حرارة منخفضة باستخدام طرق مرنة للغاية لتناول بلورات حساسة للهواء. يشمل هذا انتقال، فحص وتثبيت البلورة تحت زيت لزج خامل مناسب. عند التبريد يكون الزيت غشائياً غير قابل للاختراق حول البلورة ويمكن أن يعمل أيضاً كمادة لاصقة للصلق البلورة بالليفة بثباتية. للبلورات التي لا تستطيع أن تقاوم درجة حرارة الغرفة يمكن للتقنية أن تتحد مع التناول عند درجة حرارة منخفضة، وعادة ما يشمل إمرار تيار بارد من غاز النتروجين عبر منصة المجهر. عديد من الزيوت يتم استعمالها، لكن لزيوت بيرفلوروبولي إثير perfluoropolyether مميزة الحمولية وعدم الامتزاج مع المذيبات. إن ريدل دي هاين Riedel de Haen RS 3000 الممتاز قد توقف إنتاجه، لكن البديل (PFO-XR75) يكون متاحاً من تصنيع لانكستر Lancaster بالرغم من أنه ليس خاملاً بالدرجة الكافية. إن طريقة بديلة، شائعة عند كريستالوجرافي البروتين، وتكون ملائمة للبلورات الرفيعة جداً التي تكون هشّة جداً لكي يتم التقاطها على الليفة هي أنشودة المذيب. أنشودة صغيرة من ليفة مثل الموهير أو صغيرة وحيدة من ألياف ناعمة سنية تستعمل لكي تحمل البلورة في غشاء من المذيب أو الزيت الذي يتم تبريده سريعاً على جهاز الحيود لتثبيت البلورة [4].

تكون الخطوة الأخيرة هي وصل رأس مقياس الزوايا للحلقة ϕ من جهاز الحيود وتهيئة البلورة بصرياً بحيث لا يتحرك مركزها عند إدارة ϕ و λ . لا تفترض أن الشعرتان

المتصالبتان للمجهر تمثل المركز الحقيقي. إن ضبط التمرکز هو طريقة تكرارية. الطريقة التالية مثالية لأجهزة أيوليرين Eulerian المعلقة. أولاً: مع χ عند 0° تأكد أن البلورة متمركزة تقريباً في X و Y بالاختبار عند $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ ، ثم يثبت الارتفاع Z بالتقريب. ثانياً: شاهد البلورة عند $\phi = 0^\circ$ و 180° بعد ذلك عند 90° و 270° . عند أي موضع يكون التغير الجانبي هو نفسه كما هو مشاهد بزوايا 180° بعيداً في ϕ . ثالثاً: شاهد البلورة عند $\chi = -90^\circ$ و $+90^\circ$. تكون Z صحيحة إذا كان التغير هو نفسه على الجانبيين. رابعاً: عند $\chi = 0^\circ$ أعد اختبار البلورة عند $\phi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$. كرر الخطوتين الثالثة والرابعة حتى يتم إحراز تلائم. سوف تتطلب الطريقة السابقة مواءمة هندسيات جهاز مختلفة. على سبيل المثال على جهاز الحيود Enraf-Nonius CAD4، تختبر X و Y عند -60° و Z عند $\pm 135^\circ$.

مراجع References

- [1] *CRC Handbook of Physics and Chemistry*, CRC Press, London; editions issued at frequent intervals.
- [2] <http://www.cryst.chem.uu.nl/lutz/growing/gel.html>
- [3] H. Arend and J. J. Connelly, *J. Cryst. Growth*, 1982, **56**, 642.
- [4] E. F. Garman and T. R. Schneider, *J. Appl. Cryst.*, 1997, **30**, 211.

بعض مراجع تناول ونمو البلورة

Some references on crystal growth and handling

H. E. Buckley, *Crystal Growth*, Wiley, London, 1951.

Very detailed, good for background, and a source of alternative ideas for growing crystals.

Strangely, there is almost no mention of sublimation.

P. M. Dryburgh, B. Cockayne and K. G. Barraclough (eds). *Advanced Crystal Growth*, Prentice Hall International (UK) Ltd, 1987.

P. G. Jones, Crystal growing, *Chem. Br.*, 1981, 222.

This article also covers aspects of crystal evaluation and is highly recommended.

T. Köttke and D. Stalke, *J. Appl. Cryst.*, 1993, 26, 615.

The classic paper on the use of oil films for handling sensitive crystals. Excellent on practical aspects.

Look at the literature on related compounds. At the very least, the authors should

have identified the solvent they used and the temperature at which crystals were grown.

تلميحات ونصائح على النمو البلوري على شبكة الإنترنت

Crystal growing hints and tips on the Web

<http://laue.chem.ncsu.edu/web/GrowXtal.html>

<http://www.cryst.chem.uu.nl/lutz/growing/gel.html>

<http://www.cryst.chem.uu.nl/lutz/growing/reading.html>

<http://www.cryst.chem.uu.nl/growing.html>

المذيبات		المركبات	
H ₂ O	(أ)		(١)
	(ب)		(٢)
CH ₃ CH ₂ OH	(ج)		(٣)
CH ₂ Cl ₂	(د)	CH ₃ CO ₂ ⁻ Na ⁺	(٤)
	(هـ)	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO ₂ H	(٥)
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	(و)		(٦)
Et ₂ O	(ز)		(٧)
			(٨)

الشكل رقم (٢,٧). مركبات ومذيبات محتملة لتبلورها (تقرين ١, ٢).

تمارين Exercises

(٢,١) اختر مذيبيات مناسبة، لكل مركب في العمود الأول من الشكل رقم (٢,٧)، اختر من العمود الثاني مذيبياً، ومن الأفضل أن يكون لديك ذوبانية جيدة.

(٢,٢) فحص بلورات. في الأمثلة التالية وصف لسلوك بعض البلورات المفحوصة بواسطة مجهر استقطابي. في كل حالة حدد فيما لو أن البلورات تكون مناسبة لتحديد تركيب، معطياً أسبابك في كل حالة:

(أ) عينة من مركب عضوي لا تحتوي على عناصر أثقل من النتروجين لا تظهر بلورات أكبر من $20 \times 30 \times 60 \mu\text{m}$.

(ب) مع قطبيات متقاطعة، بلورات من مركب عضوي- معدني يظل معتماً عند كل الزوايا بغض النظر عن اتجاهاتها.

(ج) مع قطبيات متقاطعة، بلورات من مركب عضوي- معدني آخر ينفذ الضوء عند كل الزوايا (أي لا يتم رصد إخماد على الإطلاق).

(د) مع قطبيات متقاطعة تلك البلورات من مادة لا عضوية تظهر أوجهاً مربعة تبقى معتمة عند كل الزوايا، بينما تلك التي تظهر وجوهاً مستطيلة تظهر إخماداً كل 90° .

(هـ) بلورات من عينة أخرى تظهر إخماداً كل 90° ، مع بلورات تظل معتمة في كل دوران 6° .

(و) رغم أن بلورة تبدو أنها تتكون من أربع مكونات، وتظهر كلها إخماداً عند زوايا مختلفة، إلا أنه يكون الإخماد حاداً في كل حالة.