

الباب الخامس

طرق دراسة الامتزاز

obeikandi.com

الباب الخامس

" طرق دراسة الامتزاز "

دراسة الامتزاز باستخدام الطرق الطيفية والبصرية :

بالرغم من أهمية تقدير الدوال الثيرموديناميكية في تطوير مفهومها لعملية الامتزاز، فإن مثل هذه القياسات ظلت غير قادرة على تزويدنا بالمعلومات الكافية التي تخص نوع الرابطة التي تنشأ بين سطح مادة صلبه والدقائق الممتزة عليه . وإن مثل هذا العجز في الحصول على المعلومات التي تخص الارتباط الحاصل في عملية الامتزاز الذي دعا إلى أجزاء قياسات مباشرة لتغيرات الخواص الفيزيائية لسطح الامتزاز وللدقائق الممتزة عليه عسى أن تنفع مثل هذه القياسات في الحصول على المعلومات المنشودة .

والواقع أن الطرق الطيفية والبصرية تعتبر مهمة في متابعة التغيرات الكيميائية والفيزيائية المصاحبة لعملية الامتزاز، ولذا سيتم التطرق في هذا الموضوع إلى أهم الطرق الطيفية المستخدمة حالياً لدراسة طبيعة الامتزاز .

أولاً : الدراسة باستخدام طيف تحت الحمراء :-

أعطيت أهمية خاصة بالدراسات التي تتناول استخدام طيف تحت الحمراء . والواقع أنه من المعتذر بمكان قياس حزم (Bands) طيف تحت الحمراء العائدة إلى الرابطة التي تتكون بين سطح والدقيقة الممتزة عليه .فالتغيرات الطيفية تفيد في تشخيص حالة الدقيقة الممتزة علي السطح قياساً إلى ما كانت عليه قبل الامتزاز .

وتفيد هذه المعلومات بالتالي في تفهم طبيعة الرابطة في معقد الامتزاز **Adsorption Complex** . والأكثر من هذا، فإن مطياف تحت الحمراء يمكن أن

يكون أداة مفيدة في التمييز بين الامتزاز الطبيعي والامتزاز الكيميائي . كما أن ظهور حزم جديدة في طيف الامتزاز دليل على حدوث الامتزاز الكيميائي، إلا أن عدم ظهور مثل هذه الحزم قد لا يشير إلى حدوث الامتزاز الطبيعي .

ولقد مرت دراسة الدقائق الممتازة باستخدام طيف تحت الحمراء بصعوبات . وكانت الدراسة في السابق تتطلب إمرار الأشعة الحمراء من خلال طبقة امتزاز سميكة، كما وأن دراسة الامتزاز على الفلزات استوجبت استخدام فلزات مسندة **Supported** على مواد أخرى ولم تكن المعلومات المستقاة من دراسة الفلزات المسندة جدياً بسبب مساهمة المادة الحاملة في تشتيت الضوء بجانب معقد الامتزاز .

وقد أمكن التغلب على مشكلة الفلزات المسندة عندما أصبح بالإمكان تحضير رقوق فلزية في جو من الغاز المراد دراسة امتزازه على الفلز . كما وساعد تحضير الفلز بالتبخير على تهيئة طبقة سميكة من معقد الامتزاز عليه . وحصل تقدم آخر في فن استخدام مطياف تحت الحمراء مع الرقوق الفلزية وذلك باستعمال أسلوب الانعكاس المضاعف **Multiple Reflection** أو النفاذ المضاعف **Multiple Transmission** .

وظهرت صعوبات جديدة من جراء القيام بدراسة الامتزاز بواسطة الأشعة تحت الحمراء في ظروف التفريغ الخارق **Ultra High Vacuum** وقد كان من العسير بمكان ترتيب الشباك الخاص بنفاذ الأشعة تحت الحمراء **Infrared Transmitting Window** المكون من **NaCl** أو **KBr** على الخلية المستخدمة في جهاز التفريغ الخارق . على الرغم من تعذر تعريض مثل هذه الخلية إلى التسخين الذي تتطلبه عملية الامتزاز .

وقد حلت هذه المشكلة من خلال استعمال أكسيد المغنسيوم في عمل شباك النفاذ إذ بإمكان أكسيد المغنسيوم الالتحام بسهولة بزجاج الصودا العادي ، ومن

خلال بعض المواد الوسطية بزجاج البايركس وغيره من أنواع الزجاج .

وتشتمل دراسات طيف تحت الحمراء للدقائق الممتزة على استخدام مختلف

المواد كسطوح امتزاز، منها :

(أ) الدقائق الناعمة، أو حوامل السطوح .

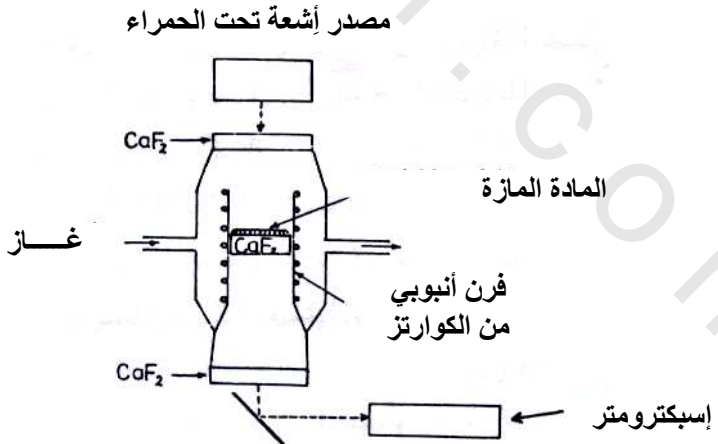
(ب) الأقراص . (ج) الرقوق الفلزية .

وكانت الدراسات السابقة للامتزاز بواسطة الأشعة تحت الحمراء تتم على

سطوح العوامل المساعدة المسندة **Supported Catalysts** واستخدمت مادة السليكا غير المسامية لحمل العامل المساعد، وكان الحجم الصغير لدقائق هذه المادة يفيد في تقليل تشتت الأشعة منها إلى أدنى حد ممكن .

وأتاح هذا الرابط المعلومات المستفادة من دراسة طيف تحت الحمراء على

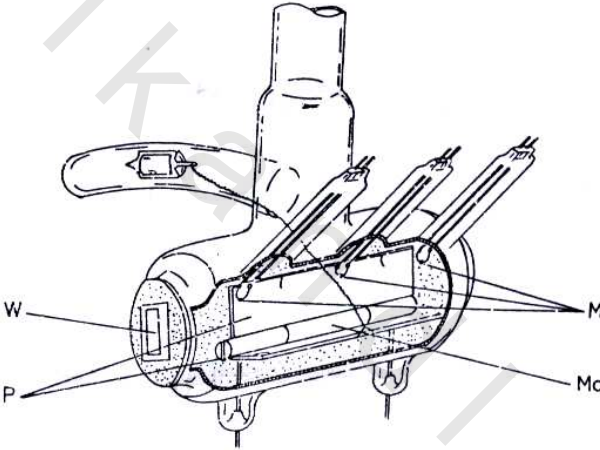
المواد المسندة بمعقد الامتزاز لوحده دون تداخل من الحامل . وكانت الخلية المستخدمة في القياسات كما في الشكل التالي .



خلية لقياس أطياف تحت الحمراء عند امتزاز الغازات على السطوح

وهذه الخلية مؤلفة من هيكل زجاجي من البايركس أو الكوارتز، وتشتمل الخلية على شبك فلوريد الكالسيوم . وكان الأنبوب الداخلي المشتمل على الخلية محاطاً بأنبوب آخر يلف حوله سلك معدني يمكن من خلال إمرار تيار كهربائي فيه تسخين أنبوب الغلاف والأنبوب الداخلي المشتمل على خلية فلوريد الكالسيوم إلى حد 500 درجة مئوية .

واستخدم الباحثون أسلوب الانعكاس المضاعف باستخدام الخلية الموضحة في الشكل التالي .

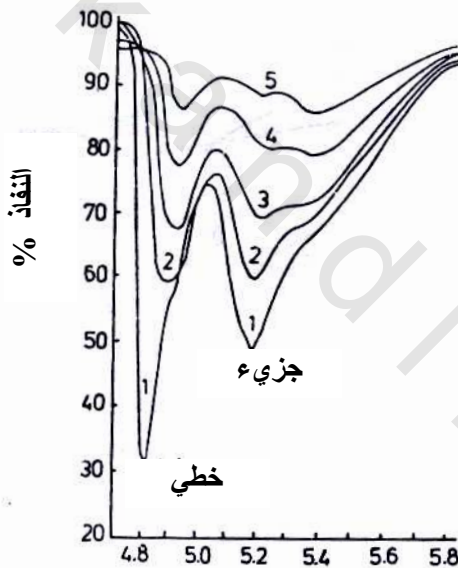


خلية انعكاس لتسجيل أطياف تحت الحمراء للغازات الممتازة على الرقوق الفلزية .
 Mo مفصل من الموليدوم ، M سلك فلز للتبخير لغرض تحضير رق الفلز ،
 W شبك مايكا ، P اللوح الذي يتم عليه الترسيب

وتشتمل الخلية على لوحين زجاجيين P كل منهما بمساحة 2×6 سنتمتر مربع، يتصلان بمفصل من عنصر الموليدوم Mo . ويمكن فيه تثبيت أحد اللوحين وتحريك اللوح الآخر بطريقة مغناطيسية . ويتم تبخير فلزي على اللوحين عندما يكونان منفرجين وذلك من خلال إمرار تيار كهربائي في ثلاث ملفات (M) . وتبقى مسافة 0.9 ملليمتر بين اللوحين بعد انطباقهما على بعض .

ويتم إمرار الأشعة تحت الحمراء من خلال شبك المايكا W ويتم دخول الأشعة بزواوية معينة بحيث تعاني ثمانية إلى تسعة انعكاسات . واستطاع الباحثون معهما الحصول على أطياف تحت الحمراء بعد إمرار الأشعة من خلال رق فلزي مغطي بطبقة من الدقائق الممتزة . وكان بإمكان الباحثين تبريد نموذج الامتزاز إلى 113° مطلقة .

وتمت دراسة امتزاز أحادي أكسيد الكربون على سطح فلز النيكل باستضافة باستعمال مطياف تحت الحمراء ويلاحظ في الشكل التالي أطياف الامتصاص لأحادي أكسيد الكربون على سطح الفلز المحلول على السليكا وذلك عند تغطيات مختلفة لسطح الفلز بالغاز .



طيف الامتصاص للنظام المشتمل على امتزاز CO

على $Ni-SiO_2$ كدالة للتغطية

وقد أمكن الحصول على المنحني (1) عند ضغط 0.1 تور من أحادي أكسيد الكربون في 298° مطلقة . والمنحني (2) يمثل طيف الامتصاص بعد (12) دقيقة من خفض ضغط الغاز إلى 10^{-4} تور، وأصبح

طيف الامتصاص كما في المنحني (3) بعد (2.5) ساعة من التفريغ عند ضغط 10^{-4} تور .

وحتى يتم الإسراع في ابتزاز غاز أحادي أكسيد الكربون الممتز على فلز النيكل فقد استمر تعريض الفلز إلى التفريغ عند درجة 100 مئوية فكان طيف الامتصاص كما في المنحني (4) ، وأصبح كما في المنحني (5) عند جعل التسخين إلى 150^o مئوية .

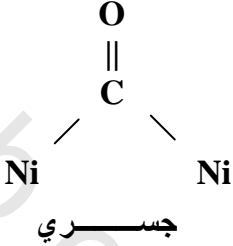
ويمكن ربط حزم الامتصاص في الشكل السابق باهتزازات الرابطة C-O . وتمتاز جزيئة أحادي أكسيد الكربون بنهاية امتصاص عليًا **Absorption Maximum** عند طول موجي 4.67 مايكرومتر (μm) بسبب اهتزاز الرابطة في الجزيئة الحرة . ويظهر طيف الامتصاص في الجزيئة الحرة كمزدوج عند 4.6 و 4.72 مايكرومتر بسبب الدوران المركب للجزيئة .

ولقد وجد أنه من الضروري أن يزحف طيف الامتصاص إلى طول موجي أكبر بالنسبة لجزيئة CO الممتزة على السطح نتيجة للضعف الذي يصيب الرابطة C-O من جراء ارتباط الجزيئة بسطح الامتزاز . ويلاحظ في الشكل السابق أن طيف الامتصاص معبر عنه بدلالة النهاية الصغرى للنفاذ **Transmission Minimum** .

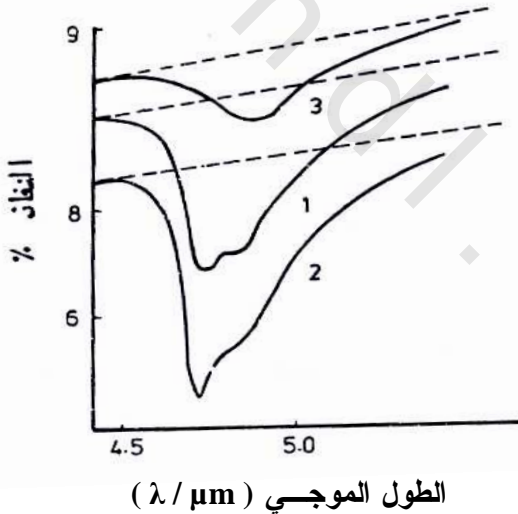
ويلاحظ في الشكل نهايتي صغرى للنفاذ احدهما عند طول موجي أعلى والأخرى عند طول موجي أقل من (5) مايكرومتر . والنهاية الأولى تتناظر تكوين رابطة بين جزيئة CO وذرة واحدة من الفلز . أما النهاية الثانية المقابلة للطول الموجي الأقل فإنها تتناظر تكوين رابطة بين جزيئة CO وذرتين من الفلز .

ويطلق على الامتزاز الناجم من الارتباط بذرة واحدة من الفلز بـ "الخطي" **Linear** وعلى الامتزاز من النوع الأخير بـ " الجسري " **Bridged** . وعمومًا

فإن ظهور حزم امتصاص متعددة لدليل على وجود جزيئات ممتزة مرتبطة بأشكال مختلفة بالمواقع السطحية كما يلي :



ولم يكن بالإمكان لمدة طويلة من الزمن ، رغم الجهود المضنية ، الحصول على طيف تحت الحمراء للهيدروجين الممتز على السطوح . وكان أحد العلماء قد حصل على مثل هذا الطيف بالنسبة للهيدروجين الممتز على البلاتين كما هو واضح في الشكل التالي :



طيف تحت الحمراء للهيدروجين الممتز على البلاتين

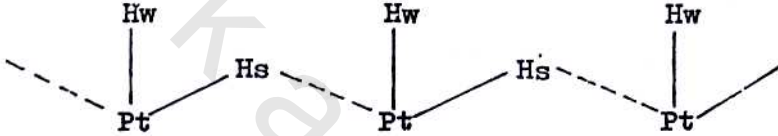
المنحني (١) عند ضغط هيدروجيني ٧٠٠ تور ودرجة ٣٥ ° م

المنحني (٢) عند ضغط هيدروجيني ٧٠٠ تور ودرجة ٥٠ ° م

المنحني (٣) عند ضغط هيدروجيني ٧٠٠ تور ودرجة -٥٠ ° م

ونري في الشكل حزمتان أحدهما عند 4.74 مايكرومتر والأخرى عند 4.86 مايكرومتر . وتختفي الحزمة الأولى عند تعويض السطح المغطي بالهيدروجين إلى التفريغ في نفس الوقت الذي تشتد فيه الحزمة الثانية .

ولقد وجد أن الحزمة الأولى تناظر الهيدروجين الممتز بحالة ضعيفة وهو الذي يرمز له بـ Hw على البلاطين بينما الحزمة الثانية تقابل الهيدروجين الممتز بقوة على الفلز أي Hs وقد أكد الباحثين بأن الهيدروجين ضعيف الارتباط هو الذي يتصل بذرة واحدة من البلاطين، أما الهيدروجين قوي الارتباط فإنه يرتبط بذرتين من الفلز ويحتل موقعًا بينهما كما يلي :



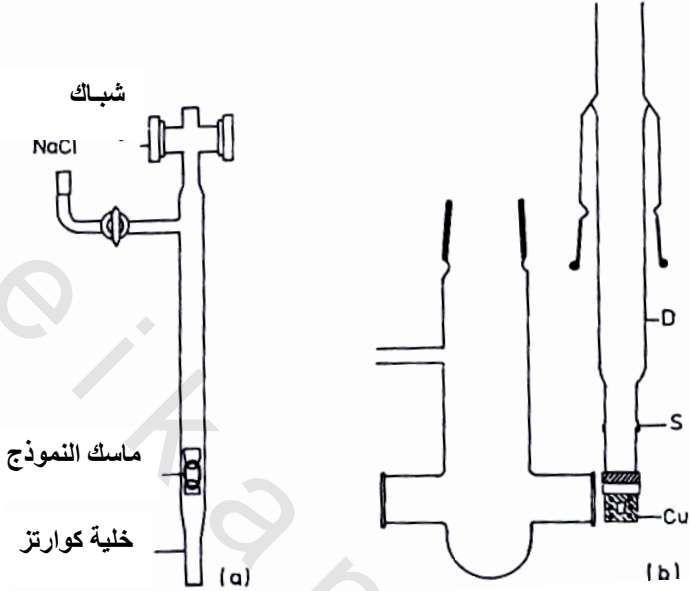
ثانياً : الدراسة باستخدام الأشعة فوق البنفسجية :

اقتصر استعمال مطياف تحت الحمراء على دراسة الجزيئات البسيطة . أما دراسة المركبات المعقدة الناجمة من امتزاز المركبات العضوية على السطوح فإنها تتطلب استعمال الأشعة فوق البنفسجية . والواقع أن استخدام هذه الأشعة في دراسات معقدات الامتزاز قليل جداً رغم أهميته وفائدة مثل هذه الدراسات .

فالأشعة فوق البنفسجية استعملت في تشخيص المركبات الوسطية الناجمة عن الامتزاز في التفاعلات المشتملة على العوامل المساعدة . وتعزي قلة استخدام الأشعة فوق البنفسجية في دراسات الامتزاز إلى الصعوبات التجريبية المتعلقة بتحضير النماذج الشفافة .

ولقد وصف أحد العلماء خلية امتزاز تصلح للاستعمال باستخدام الأشعة فوق الحمراء وفوق البنفسجية في وقت واحد . ويبين الشكل التالي المادة المستخدمة

كسطح امتزاز وهي بشكل كتلة قابلة للحركة نحو الأعلى والأسفل، والتي يمكن تسخينها واختزالها وتفريغها إلى ضغوط منخفضة كما يلي :



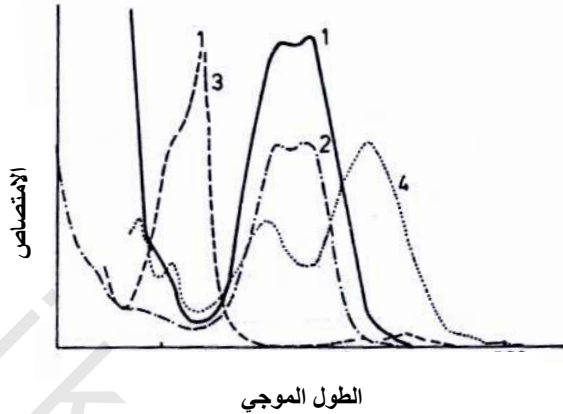
(a) خلايا الامتزاز لتسجيل أطياف فوق البنفسجية

(b) خلية لقياس تأثير درجة الحرارة على أطياف الامتزاز فوق البنفسجية

وعندما يقلب وضع الخلية يخرج النموذج من الجزء المشتتل على شبك الكوارتز ويدخل في الجزء المشتتل على شبك كلوريد الصوديوم، وبهذا تتاح الفرصة لدراسة نفس النموذج باستخدام الأشعنتين تحت الحمراء وفوق البنفسجية، ويتم بذلك التغلب على صعوبات تحضير نماذج متشابهة للدراسة بالأشعنتين .

ويتم تفسير طيف الامتصاص لطور امتزاز وذلك بالمقارنة بطيف معروف . ولتوضيح ذلك لابد من الإشارة إلى الدراسة التي تمت لامتزاز ثلاثي فنيل الميثان على بعض العوامل المساعدة . فالمنحني (1) في الشكل التالي يبين طيف الامتصاص لثلاثي فنيل الميثان الممتز على سطح الألومنيا - السليكا وهو

على نفس نمط المنحني (2) المستحصل لثلاثي فنيل الكربونيل المذاب في حامض الكبريتيك المركز .



أطياف الامتصاص لـ :

(١) ثلاثي فينيل الميثان $(C_6H_5)_3 CH$ الممتز علي سليكا - الألومينا .

(٢) $(C_6H_5)_3 COH$ في حامض الكبريتيك المركز .

(٣) $(C_6H_5)_3 C$ في الايثر .

(٤) $(C_6H_5)_3 C^+$

وليس هناك تماثل بين المنحني (1) والمنحني (3) الخاص بطيف جذر ثلاثي فنيل المثل أو المنحني (4) لأيون ثلاثي فنيل الميثان . وتبين من هذه المقارنة بأن امتزاز ثلاثي فنيل الميثان على الألومينا - السليكا يتم على هيئة أيون الكربونيوم .

ثالثاً : الدراسة باستخدام الرنين النووي المغناطيسي :

يمكن دراسة الحالة الممتزة على سطح باستخدام جهاز الرنين النووي المغناطيسي (NMR) . فالرابطة التي تتكون عند الامتزاز تسبب إزاحة (Shift) تردد الرنين (Resonance Frequency) الخاص بالجزيئة الحرة إلى تردد

الجزئية الممتازة . ويعبر مقدار التحول في التردد عن نوع ومقدار الرابطة المتكونة في عملية الامتزاز .

ولقد جرت دراسة بخار الماء الممتاز على السليكا، وكذلك دراسة السايكلوهكسان الممتاز على السليكا بواسطة جهاز (NMR) وملاحظة تغير التردد في كل حالة . ووجد أن التغير كان أكبر بالنسبة لامتزاز بخار الماء، وهذا يتفق مع النموذج الذي يشتمل على ارتباط قوي لجزئيات H_2O بمجاميع OH في السليكا قياساً بارتباط أضعف لجزئيات السايكلوهكسان غير القطبية بالسليكا .

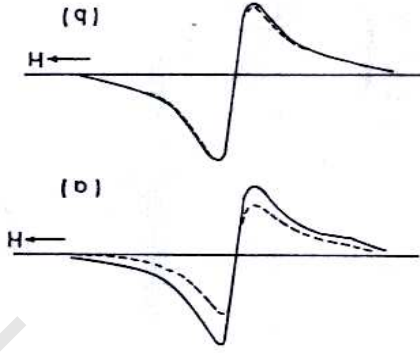
ونحن نعلم أن الضعف في قوة الرابطة لطور الامتزاز ينعكس في التغير النسبي لتردد الرنين . ويزداد عرض الخطوط في إشارة Signal الرنين القوي المغناطيسي بنتيجة التفاعل مع سطح الامتزاز . ويزداد مثل هذا التأثير مع ازدياد الإعاقة في حركة الجزئيات الممتازة وباشتداد التفاعل المغناطيسي مع الشوائب البارامغناطيسية في سطح الامتزاز .

رابعاً : الدراسة باستخدام رنين البرم الإلكتروني :-

يمكن تطبيق رنين البرم الإلكتروني ESR على دراسات ومشاكل الامتزاز فالجذور الناتجة عن امتزاز الجزئيات على السطوح، كما هو الحال عند امتزاز الهيدروجين على الفلزات، يمكن دراستها باستخدام رنين البرم الإلكتروني . وتتناسب شدة إشارة (Signal) ESR مع كمية الجذور المتكونة في طور الامتزاز .

ولذا فإنه بالإمكان متابعة التفاعلات الكيميائية المشتملة على الجذور في طور الامتزاز من قياسات تغير الإشارة مع الزمن، ويمكن استخدام ESR لدراسة المعقدات المشتملة على انتقال الشحنة Charge Transfer Complexes المتكونة عند امتزاز الأيونات البارامغناطيسية على السطوح .

ويبين الشكل التالي إشارة ESR للنيلك بالسليكا $Ni - SiO_2$ وتبدو كخط مستمر، وكذلك الإشارات الناتجة بعد امتزاز الهيدروجين الحالة a والنروجين الحالة b وتبدو كخطوط متقطعة .



إشارة ESR مستحصلة من العامل المساعد $Ni-SiO_2$ في درجة ٢٥ م
 (a) عند ضغط هيدروجين ٤٥٠ تور (الخط المنقط)
 (b) عند ضغط ميتروجين ٣٥٠ تور (خط منقط)
 الخطوط المستمرة تعبر عن الإشارات المستحصلة بعد التفريغ .

فالهيدروجين يبدو من الشكل بأنه يترك تأثيراً واضحاً بعكس النروجين الذي لا يسبب أي تغيير في الإشارة . وتدل هذه الاستنتاجات بأن الهيدروجين يعاني امتزازاً كيميائياً على النيكل المحمول على السليكا، بينما يكون امتزاز النروجين على مثل هذا السطح من النوع الطبيعي الضعيف .

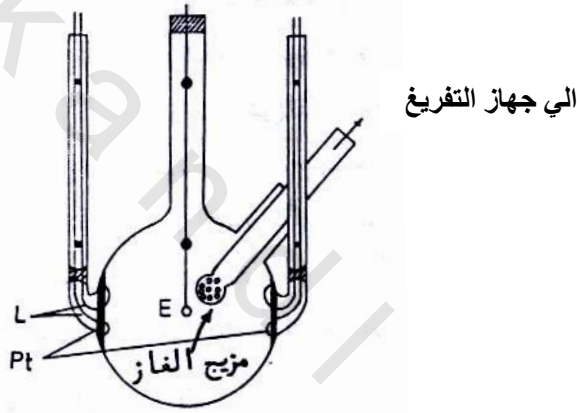
خامساً : استخدام الطريقة البصرية لدراسة الامتزاز :

ذكرنا فيما سبق الطرق الطيفية التي تشتمل على امتصاص الإشعاعات الالكرومغناطيسية من قبل طور الامتزاز . وتقيد هذه الطرق في الحصول على معلومات تخص طبيعة الرابطة المتكونة في طور الامتزاز . وقد استخدمت في السنين الأخيرة طريقة بصرية تدعى الاليسومتريّة (Ellipsometry) لدراسة الامتزاز .

وتعتمد هذه الطريقة على التغيرات التي تحدث في استقطاب الضوء بعد انعكاسه من سطح الدقائق الممتزة، وبذا يمكن تقدير الثوابت البصرية لسطح الامتزاز واستخلاص التغيرات التي تحدث من جراء الامتزاز .

قياسات التوصيل الكهربائي في عملية الامتزاز :

أهتم العديد من الباحثين بقياسات التوصيل الكهربائي في عمليات الامتزاز . ويبين الشكل التالي إناء التفاعل الذي يستخدم في قياسات التوصيل الكهربائي أثناء عملية الامتزاز إذ يجري تبخير فلز (E) من سلك على الجدران الداخلية لإناء التفاعل الكروي الشكل كما يلي :



إناء التفاعل لغرض متابعة تغيرات مقاومه الكهربائيه

لرق فلزي في عملية الامتزاز

وتقاس المقاومه الكهربائيه بين حلقتي بلاتين تتصلان بالجدران الداخليه لإناء التفاعل وبالرق الفلزي الذي يغطي الجدران (Pt في الشكل) . وتتصل كل حلقة بلاتين بسلكين (L) يتصلان بجهاز قياس المقاومه الكهربائيه . ويتصل بإناء التفاعل أنبوب يتصل بجهاز التفريغ من جهة وبمجموعة ثقوب في نهايته الأخرى . وتعمل هذه الثقوب على توزيع جزيئات الغاز التي تمر من خلالها وتوجيهها إلى عموم سطح الرق الفلزي .

أنواع الرقوق الفلزية المستخدمة في قياسات التوصيل الكهربائي :

ولقد ظهرت تفسيرات متعددة لما يجري في عملية الامتزاز في مجال تغير الوصيل الكهربائي . ويعتقد الآن أن الرقوق الفلزية المستخدمة في قياسات التوصيل الكهربائي تكون على نوعين :

النوع الأول : ويمتاز برقة متناهية وبتركيب شبيه بالجزر . ويلعب تأثير النفق (Tunnel Effect) دوراً مهماً في قابلية هذا النوع من الرقوق على التوصيل الكهربائي .

النوع الثاني : ويكون شبيهاً في خواصه بالفلز الصلب العادي . ويعتمد التوصيل النوعي لهذا النوع على سمك الرق الفلزي بسبب ما يسمى " تأثير المسار الحر " (Free Path Effect) .

والواقع أن هذا التأثير يستند إلى نظرية مفادها: " إن رق الفلز يمثل سطحاً يمتد إلى ما لا نهاية على بعدين ولكنه يتحد في بعده الثالث مع مستويين متوازيين " والسائد أن الكترونات التوصيل تعاني انعكاساً عند مستويي الحدود . ويعبر عن المقاومة النوعية ρ_0 لأي فلز :

$$\rho_0 = \frac{(2m W_F)^{1/2}}{ne^2 l_0} \quad \dots (1)$$

حيث m كتلة الإلكترون، W_F طاقة مستوى فيرمي، n عدد الكترونات التوصيل في السنتمتر المكعب من الفلز، e شحنة الإلكترون، l_0 معدل المسار الحر للكترونات التوصيل وقد عدلت هذه المعادلة لغرض إيجاد المقاومة النوعية ρ في أية درجة حرارة بالنسبة لرق فلزي سمكه d باستخدام العلاقة :

$$\rho = \rho_0 f (l_0 / d) \quad \dots (2)$$

وتتغير المقاومة الكهربائية لأي فلز عند امتزاز مادة معينة على سطحه . ولكي يكون مقدار التغير في المقاومة الكهربائية ملحوظاً جرت العادة على تحضير

الفلز على هيئة رق بمساحة سطحية واسعة قياساً إلى سمكه كي يكون بمقدوره امتزاز كمية كبيرة من مادة على سطحه . ويعني هذا أن قياسات المقاومة الكهربائية في تجارب الامتزاز تستلزم جعل الفلز رق واسع المساحة .

وتتغير المقاومة الكهربائية للرق الفلزي عقب تحضيره في نفس درجة حرارة التحضير بسبب حركة الذرات القلقة فيه إلى مواقع أكثر استقراراً . وقد عرفت هذه الظاهرية بالتبند **Sintering** . ولا بد أن يكون الفلز المستخدم في تجارب قياس المقاومة مستقرًا كي تبقى مساحته السطحية ثابتة أثناء قياسات المقاومة الكهربائية .

ويكون امتزاز مادة على سطح رق فلزي مصحوبًا بتغير مقاومته الكهربائية . وكانت التفسيرات السابقة لتغيرات المقاومة الكهربائية مبنية على انتقال جزئي أو كلي للالكترونات من الغاز إلى الرق الفلزي أو بالعكس . وقد ثبت الآن أن تغير المقاومة الكهربائية لفلز في عملية امتزاز هو حصيلة جملة من العوامل . فالمقاومة الكهربائية **R** لرق فلزي سمكه **d** معطي بـ :

$$R = \frac{Af(\ell_0 / d)}{n\ell_0 d} \quad \dots (3)$$

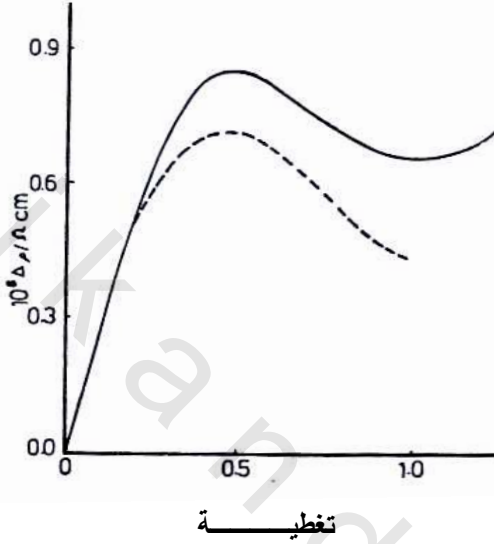
حيث ℓ_0 هو معدل المسار الحر للالكترونات حزمة التوصيل في ارق الفلزي ويشير **f** إلى الدالة . فالمقاومة **R** كما يبدو من هذه المعادلة هي حصيلة المتغيرات المختلفة التي تشتمل عليها المعادلة . ويعبر عن المقاومة النوعية ρ للفلز النقي عند تغطية منخفضة لسطحه بالمادة الممتزة بدلالة العلاقة :

$$\rho = \rho_F + \Delta\rho \quad \dots (4)$$

حيث ρ_F المقاومة النوعية للرق الفلزي النقي و $\Delta\rho$ هو تغير المقاومة النوعية الناجم عن امتزاز المادة على سطح الفلز .

$$\Delta\rho = k n_S / d \quad \dots (5)$$

حيث k ثابت ، n_s عدد الجزيئات الممتزة على وحدة السطح، d سمك الرق الفلزي . ويبين الشكل التالي تغيرات المقاومة النوعية لرقائق النيكل التي يتراوح سمكها من 100 إلى 1000 انجستروم، وذلك عند امتزاز غازي H_2 و CO على سطحها عند ضغط متوازن يقدر بـ 10^{-4} تور .



تغير المقاومة النوعية $\Delta\rho$ فوق النيكل بسمك ٨٠ انجستروم عند امتزاز الهيدروجين (عند ضغط 10^{-4} تور) عليه .

المنحني المستمر يعبر عن التغير بدرجة ٧٧ مطلقة والمنحني المنقط بدرجة ٢٧٣ مطلقة

وقد فسرت الزيادة في المقاومة النوعية ($\Delta\rho$) نتيجة الامتزاز على أساس أن الكثرونات حزمة التوصيل تعاني انعكاساً عند سطوح الرق الفلزي . ويمكن للجزيئات الممتزة على السطح أن تعمل كمراكز تشتيت للكثرونات التوصيل بنفس الطريقة التي تعمل بها الذرات الغريبة التي قد توجد داخل فلز صلب . والعملية هذه تصحبها عادة زيادة في المقاومة النوعية .

ويفاد من قياسات التوصيل الكهربائي والمقاومة الكهربائية في دراسات الامتزاز والابتزاز والحركيات الخاصة بهذه العمليات . كما

يمكن التعرف بطبيعة الدقائق المتميزة من المعلومات التي تحصل عليها من هذه الدراسات .

الخواص المغناطيسية :

إن تكوين روابط في عملية الامتزاز الكيميائي يؤثر ليس فقط في الخواص الكيميائية لسطح الامتزاز، بل كذلك في خواصه المغناطيسية . ويحدث هذا عادة نتيجة التغير في عدد الالكترونات غير المزدوجة من جراء الامتزاز . ويتحقق ذلك عندما يرتبط غاز بارامغناطيسي **Paramagnetic Gas** بمادة صلبة كما هو الحال عند امتزاز غاز **NO** على سطح مادة صلبة .

وينتج أيضاً من حركة الكترونات غير مزدوجة لمادة صلبة باراً أو فيرومغناطيسية إلى الحالة المتميزة . ويفهم من هذا أن التأثير يحدث فقط على السطح . فإذا أريد دراسة تغيرات الخواص المغناطيسية نتيجة الامتزاز، فإنه من المهم جعل المساحة السطحية للمادة الصلبة كبيرة قياساً بكتلتها .

ويفسر هذا أهمية الدراسات التي تتم على المواد الصلبة المكونة من دقائق صغيرة كالعوامل المساعدة المسندة حيث تمتلك مثل هذه الدقائق مساحة سطحية كبيرة . فإذا وضع جسم في مجال مغناطيسي شدته **H** فإن يتمغنط، والحث المغناطيسي **B** (**Magnetic Induction**) المؤثر داخلياً هو مجموع **H** والتمغنط **M** (**Magnetization**) وفق المعادلة :

$$B = H + 4 \pi M \quad \dots (6)$$

ويتناسب التمكنط **M** مع شدة المجال المغناطيسي **H** كما في :

$$M = kH \quad \dots (7)$$

حيث **k** القابلية المغناطيسية (**Magnetic Susceptibility**) بالنسبة لوحدة الحجم . ويمكن الحصول على القابلية المغناطيسية **X** بالنسبة للجرام الواحد من المادة الصلبة بدلالة كثافة المادة **d** باستخدام العلاقة :

$$X = k / d \quad \dots (8)$$

أنواع المواد المغناطيسية :

ويمكن بالاستناد إلى قيمة X تقسيم المواد إلى ثلاثة أنواع :

١- ثنائي المغناطيسية (Diamagnetic) حيث $X < 0$

٢- البارامغناطيسية (Paramagnetic) $X > 0$

٣- الفيرومغناطيسية (Ferromagnetic) $X \gg 0$

وتبين إن غالبية المواد المعروفة في الطبيعة مواد ثنائية المغناطيسية، وتظهر البارامغناطيسية حيث وجدت الكترونات غير مزدوجة في المادة . ولا تعتمد قابلية الثنائية المغناطيسية (Diamagnetic Susceptibility) على شدة المجال ودرجة الحرارة . كذلك لا تعتمد البارامغناطيسية على شدة المجال المغناطيسي ، إلا أنها تعتمد على درجة الحرارة .

ويعبر عن القابلية البارامغناطيسية لمول واحد من الذرات A ، ويرمز لها

بـ X_A بدلالة العلاقة :

$$X_A = \frac{N\mu_A^2 B}{3kT} \quad \dots (9)$$

حيث N عدد أفوكادرو و μ_A العزم المغناطيسي

(Magnetic Magneton) للذرة الواحدة بوحدة مغنيتون

بور Bohr Magneton B ، ثابت بولتزمان و T درجة الحرارة

المطلقة ويتضح من هذه المعادلة أن القابلية البارامغناطيسية تعتمد عكسيًا على درجة الحرارة .

ويمكن تمييز المواد الفيرومغناطيسية من المواد البارامغناطيسية من حيث أنها :

١) تتمغنت بشدة في درجات الحرارة المعتدلة، وأن يصل التمتعظ إلى قيمة قصوى

يسمى التمتعظ المشبع بازدياد شدة المجال المغناطيسي .

٢) تحتفظ المادة بالتمتعظ بعد زوال المجال الخارجي عنها .

٣) تقل الفيرومغناطيسية فوق درجة حرارية معينة والتي تعرف بدرجة كيوري **Curie Temperature** .

وتتلخص طريقة فراداي في قياس الخواص المغناطيسية بتعليق كتلة **m** من مادة في مجال مغناطيسي قوي، بحيث يكون للمجال انحدار في اتجاه **z** العمودي . وبعد تسليط المجال المغناطيسي على المادة تجري متابعة انحراف المادة عن المجال باستخدام مجهر . وتكون القوة المؤثرة **F** على المادة :

$$F = m \times H (dH / dz) \quad \dots (10)$$

ويتم إيجاد قيمة **x** بدلالة منحنى التعبير (**Calibration Curve**) ويتم الحصول على التمثيل بالنسبة للجزئية الواحدة بمقارنة التمثيل المشبع **Saturation Magnetization** للمادة قبل وبعد امتزاز كمية معينة من غاز على سطحها .

فإذا عبر عن مقدار المادة الممتزة **A** — N_A وهو عدد ذرات المادة الممتزة في السنتمتر المكعب من كمية الامتزاز، وإذا كان معدل العزم المغناطيسي للذرات الممتزة $\mu_A \beta$ فإنه يصبح بالإمكان التعبير عن التمثيل المشبع μ_0 في درجة الصفر المطلق بدلالة العلاقة :

$$\mu_0 = N_A \bar{u}_A \beta \quad \dots (11)$$

فالمقدار المعبر عنه بالمعادلة السابقة يشير إلى مقدار التمثيل المشبع في المادة التي تعاني الامتزاز قبل عملية الامتزاز . أما التغير الفعلي للتمثيل $\Delta \mu_0$ بنتيجة الامتزاز فإنه يعطي بـ :

$$\Delta \mu_0 = \Delta (N_A \bar{u}_A \beta) \quad \dots (12)$$

فيكون التغير النسبي في التمثيل من جراء الامتزاز :

$$\frac{\Delta \mu_0}{\mu_0} = \frac{\Delta (N_A \bar{u}_A \beta)}{N_A \bar{u}_A \beta} \quad \dots (13)$$

وإذا كان ϵ يمثل التغير الظاهري في قيمة \bar{u}_A بسبب امتزاز جزيئة واحدة من المادة لكل ذرة من سطح الامتزاز فإن :

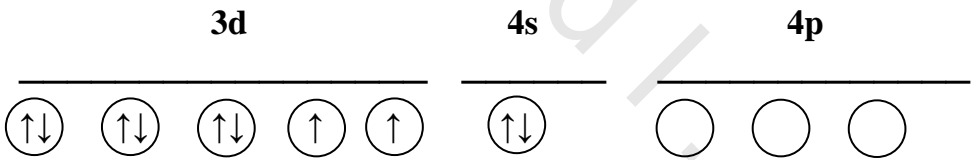
$$\Delta (N_A \bar{u}_A) = \epsilon N_S \quad \dots (14)$$

حيث N_S عدد الجزيئات الممتزة في السنتمتر المكعب من كمية الامتزاز .
وبربط هذه المعادلة مع المعادلة (13) يكون :

$$\epsilon = \frac{(\Delta\mu_0 / \mu_0) N_A \bar{\mu}_A}{N_S} \quad \dots (15)$$

إذا كان العزم المغناطيسي للمادة الممتزة ناجماً عن البرم الالكتروني Electron Spin فقط فإن \bar{u}_A يساوي من حيث العدد عدد الالكترونات غير مزدوجة .

تجري الدراسات المغناطيسية عادة على العناصر الانتقالية لاحتواء هذه العناصر على الكترونات غير مزدوجة . تحتوي ذرة النيكل مثلاً على ثمانية الكترونات في مستويات 3d كما في :



ويلاحظ في التوزيع أن ثلاثة فقط من مستويات 3d الخمسة مشبعة بالالكترونات بينما يحتوي مستويان من نوع 3d على إلكترون غير مزدوج أي منفرد . كما يلاحظ تشبع مستوى 4s بإلكترون مزدوج بينما تبقى مستويات 4p خالية تماماً من الالكترونات .

والظاهر أن الخواص المغناطيسية في ذرة النيكل تنجم من الالكترونين غير المزدوجين في مستويين من نوع 3d ، أما في فلز النيكل الصلب حيث تتداخل مستويات 3d ، 4s ، 4p لتكوين حزمة

هيجنة فإن ذرة النيكل تحتوي على معدل 0.61 من الالكترونات غير المزدوجة .

وتعزي الخواص المغناطيسية في فلز النيكل إلى هذا المقدار من الالكترونات غير المزدوجة . وهذا المقدار من الالكترونات غير المزدوجة يدخل في تكوين روابط كيميائية ينجم عنه نقصان في القابلية المغناطيسية للنيكل .

ويتألف الجهاز المستعمل في قياسات القابلية المغناطيسية من ميزان ذي كفتين، وتكون إحدى الكفتين معلقة بين قطبين معدنيين يمكن بواسطة إمرار تيار كهربائي توليد مجال مغناطيسي بينهما . وتكون الكفة الثانية للميزان بعيدة عن المجال المغناطيسي وتوضع فيها الأثقال اللازمة لمعادلة الكفة الأولى عند الحاجة .

وتشتمل الكفة الأولى على إناء التفاعل الذي يملأ عادة بالمادة المراد دراسة خواصها المغناطيسية . ويؤلف هذا الإناء جزءاً من جهاز التفاعل الذي يمكن تفريغه من الهواء باستعمال مضخات خاصة . حيث يعاير الميزان قبل تسليط المجال البعيدة، وتعاد معادلة الميزان بعد تسليط المجال المغناطيسي .

وقد يسبب المجال جذب إناء التفاعل، ويجب في هذه الحالة وضع أثقال إضافية على الكفة البعيدة حتى تتم معادلة الميزان . وتعاد معادلة الميزان بعد امتزاز كمية من غاز مثلاً على سطح المادة الموضوعية في إناء التفاعل، وبهذا يمكن الحصول على تغير الوزن المناظر لعملية الامتزاز . ويستخدم هذا الفرق الوزني في حساب عدد الالكترونات المشتركة في عملية الامتزاز .

وتستلزم الدراسات المغناطيسية استخدام مادة لها مساحة سطحية كبيرة كي يمكن الحصول على تغير ملحوظ في القابلية المغناطيسية بنتيجة لامتزاز . وقد وجد أنه بارتفاع درجة الحرارة، تقل قابلية الدقائق والقطع الصغيرة من المادة في

المساهمة بخواصها المغناطيسية . وتقتصر القابلية المغناطيسية في درجات الحرارة العالية على الدقائق الكبيرة في الحجم .

ودلت الدراسات المغناطيسية على أن القابلية المغناطيسية لفلز البلاديوم تقل عند امتزازه لثنائي مثيل الكبريتيد $(CH_3)_2S$ من جراء مساهمة الالكترونات غير مزدوجة للفلز في تكوين روابط كيميائية مع المادة الممتزة على سطحه، كما وجد أنه عند امتزاز كبريتيد الهيدروجين H_2S على فلز النيكل تنخفض القابلية المغناطيسية للفلز بمقدار يساوي ضعف ما تسببه نفس الكمية من الهيدروجين عند امتزازها على النيكل .

ويدل هذا على أن امتزاز كبريتيد الهيدروجين على فلز النيكل يتم مع تكوين رابطتين من نوع $Ni-H$ ورابطة مزدوجة من نوع $Ni=S$ ، أي تتكون أربع أواصر عند امتزاز جزيئة H_2S على سطح النيكل، بينما تتكون رابطتان من نوع $Ni-H$ عند امتزاز الهيدروجين على الفلز عند نفس الظروف .

ويتوقف مقدار التغير في القابلية المغناطيسية عند امتزاز الأثيلين على النيكل على درجة الحرارة، يتم امتزاز الأثيلين على الفلز في درجات الحرارة القريبة من الصفر المطلق امتزازاً جزيئياً مع تكوين ارتباط بالفلز بواسطة رابطة مزدوجة . أما في درجات الحرارة العالية، فإن التناقص في القابلية المغناطيسية يقدر بثلاثة أضعاف ما يسببه نفس المقدار من الهيدروجين .

ويفسر هذا بأن الأثيلين يعاني تفككاً عند الامتزاز على النيكل في هذه الدرجات الحرارية مع تكوين ذرتين من الهيدروجين ترتبط كل منها بذرة نيكل على السطح، ويفقد النيكل خواصه المغناطيسية في درجات الحرارة العالية جداً بسبب تحوله إلى كاربيد النيكل من جراء تهشم الجزيئات الممتزة .

دراسة الامتزاز باستخدام الكترونات الطاقة المنخفضة :

تجري دراسة التركيب البلوري للمواد الصلبة عادة باستخدام الأشعة السينية . فالأشعة السينية التي تمر في مادة صلبة تعاني حيودًا **Diffraction** ، وإن دراسة الحزمة السينية المخترقة في المادة الصلبة أو المنعكسة منها تفيد في الحصول على معلومات تخص الهيكل البلوري للمادة الصلبة . وتبلغ طاقة الالكترونات للأشعة المستخدمة في مثل هذه الدراسات حوالي **50-100** كيلو إلكترون فولت (**Kev**) .

ويمكن حصر المعلومات التركيبية المستخلصة في طبقات السطح للمادة الصلبة وذلك باستخدام الكترونات بطاقة أقل في حدود **18 - 25** كيلو إلكترون فولت . ويتم إسقاط الحزمة الالكترونية على سطح المادة الصلبة بصورة غير عمودية تجنبًا لاختراقها بعمق كبير في المادة الصلبة . تسمى هذه الطريقة بحيود الانعكاس لالكترونات الطاقة العالية (**Reflection High Energy Electron Diffraction**) .

وتدل كلمة الانعكاس الواردة في تسمية هذه الطريقة على أن الحزمة الالكترونية الساقطة على سطح المادة الصلبة بزواوية معينة تعاني انعكاسًا من السطح . كما ويمكن دراسة الطبقة العليا لذرات السطح عن طريق حيود الكترونات الطاقة المنخفضة (**Low Energy Electron Diffraction**) .

وفي هذه الطريقة تسلط حزمة الكترونية بطاقة منخفضة نسبيًا وبحدود **20 - 250** إلكترون فولت وتسقط بصورة عمودية على السطح وبطول موجي واحد **Monochromatic** وتمتاز هذه الطريقة بحساسيتها وملاءمتها لدراسة السطوح نظرًا لعدم قابلية هذه الالكترونات اختراق المادة بعمق، حيث لا يتعدى الاختراق بضعة أبعاد ذرية .

وفي الجهاز المستخدم في طريقة حيود الكترونات الطاقة المنخفضة

(LEED) . تمرر حزمة الكترونات منبعثة من مصدر الكترونات بصورة عمودية في نموذج لبلورة منفردة (Single Crystal) والالكترونات التي تحيد عن السطح تسير باتجاه شاشة فلورسينية وتصطمم بها مولدة صورة على الشاشة . أما الأساس الفيزيائي لعملية الحيود التي تتم على السطح فيقوم على اعتبار أن الذرات مرتبة بشكل هندسي منتظم وباتجاهين على مستوى السطح .

وهذا الترتيب يماثل إلى حد بعيد محزرتي حيود متقاطعتين **Crossed diffraction gratings** . وتظهر البقع المضيئة على الشاشة عندما تحدث حالة الحيود على الاتجاهين في أن واحد . ويكون حيود نسبة كبيرة من الالكترونات الساقطة على السطح بصورة غير مرنة (Inelastically Scattered) وتسبب هذه النسبة من الالكترونات خلفية منيرة على الشاشة الفلورسينية .

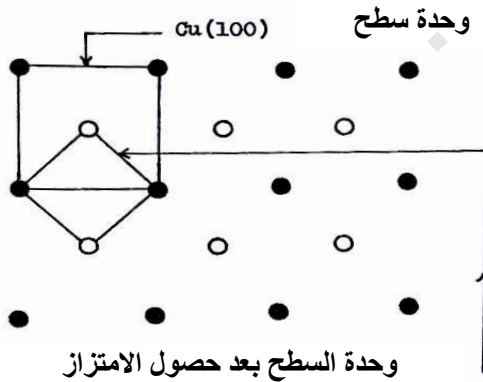
ولغرض منع وصول هذه الالكترونات إلى الشاشة يوضع عدد من المشابك المعيقة **Retarding Grids** ، التي تشحن بجهود معيقة، أمام الشاشة الفلورسينية . والالكترونات التي تعاني حيوداً مرناً **Elastic Scattering** من قبل السطح الصلب تستطيع المرور من خلال حواجز الطاقة الممثلة بالمشابك المعيقة وتصل بسهولة إلى الشاشة مولدة صورة واضحة عليها .

ولغرض استخلاص معلومات واضحة ومفيدة من دراسات طريقة حيود الكترونات الطاقة المنخفضة (LEED) لايد من اقتران هذه الدراسات بدراسات أخرى مثل قياسات دالة الشغل وجهد السطح وطيف الابتزاز وغيرها . ولفهم تركيب سطح المادة الصلبة في دراسات LEED لايد من معرفة جملة أمور تتلخص في معرفة نوع المادة المستخدمة في الدراسة وتعيين المستوى البلوري الذي تجري عليه الدراسة . وتحدد وحدة الشبكة (Unit mesh) لسطح البلورة بتقسيم السطح إلى وحدات متشابهة ذات بعدين .

ويتم تحديد وحدات السطوح على اختلاف أنواعها بخمس شبكات فقط **Five nets** وذلك استناداً إلى تسمية **Wood** . ويقسم السطح في هذه التسمية استناداً إلى ترتيب ذراته إلى ما يلي من الوحدات: مربع، مستطيل، مستطيل ذو ذرة مركزية، شكل رباعي فيه كل ضلعين متوازيين متساويين والزاوية بين ضلعين متجاورين فيه غير قائمة ولا تساوي **60** أو **120** درجة ويسمى مثل هذا الشكل الرباعي **Oblique** ، وأخيراً الشكل السداسي **Hexagonal** .

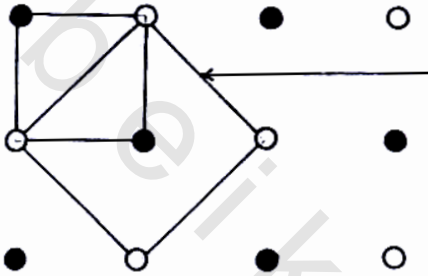
وبالرجوع إلى هذه القاعدة يسمى سطح بلورة النحاس الأحادية (**100**) والذي تشكل فيه ذرات السطح أشكالاً مربعة بـ (1×1) - **Cu (100)** وبصورة مماثلة يسمى سطح بلورة النحاس الأحادية (**111**) والذي تشكل فيه ذرات السطح أشكالاً سداسية بـ (1×1) - **Cu (100)** . يعني أن أبعاد وحدة السطح هي وحدة واحدة بالاتجاهين على مستوى السطح .

وعند حدوث امتزاز فقد يتغير تركيب السطح، وكمثال على ذلك امتزاز الأوكسجين على سطح بلورة النحاس الأحادية **Cu (100)** بدرجة حرارة المختبر . ويحدث التغير في تركيب السطح بظهور بقع إضافية مضيئة على الشاشة في مراكز الوحدات المربعة للسطح كما موضح في الشكل التالي .



يبين الوحدات الأساسية لسطح بلورة النحاس (**100**) Cu كما ممثل بالبقع السوداء أما البقع البيضاء فتمثل البقع الإضافية التي تظهر على الشاشة نتيجة امتزاز الأوكسجين على السطح بالأبعاد المعكوسة **Reciprocal Space** .

وبما أن الأبعاد على الشاشة الفلورسينية تكون معكوسة (**Reciprocal Space**) فيمكن ملاحظة الأبعاد الحقيقية لوحدة السطح بعد امتزاز الأوكسجين بعد الرجوع إلى الشكل التالي . وتسمى وحدة السطح الجديدة بـ **Cu (100) - $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ R 45° - 0** .



وحدة السطح بعد حصول الامتزاز

(**Real Space**)

Cu (100) - $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ R 45° - 0

الأبعاد الحقيقية لوحدة السطح قبل وبعد
عملية الامتزاز

وتشير الأبعاد ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) الي أن وحدة السطح الجديدة بعد الامتزاز بها أبعاد مقدارها $\sqrt{2}$ مرة تقدر وحدة السطح الأصلية بأحد الاتجاهين و $\sqrt{2}$ مرة أيضاً بالاتجاه الآخر ، كما يشير **R-45°** الي دوران وحدة السطح الجديدة بزواوية 45° عن الوحدة الأصلية ، ويدل **O** علي امتزاز الأوكسجين علي السطح .

وعند استمرار عملية امتزاز الأوكسجين على سطح بلورة النحاس

Cu (100) - ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) R 45° - 0 يظهر تركيب سطحي جديد هو

. ولأجل تحويل أبعاد وحدة الشبكة من الحالة العكسية **Reciprocal Space** إلى

الحالة الحقيقية **Real Space** يؤخذ بنظر الاعتبار البعد والاتجاه والزواوية .

فلو افترضنا وجود وحدة شبكة أبعادها **a** و **b** والزواوية بينهما θ في الحالة

الحقيقية، فإن هذه الأبعاد ستتحول إلى **a*** و **b*** والزواوية بينهما θ في الحالة

العكسية . وبعد الرجوع إلى مبدأ المتجهات يظهر أن :

$$a \cdot b^* = b \cdot a^* = 0 \quad , \quad a \cdot a^* = b \cdot b^* = 1$$

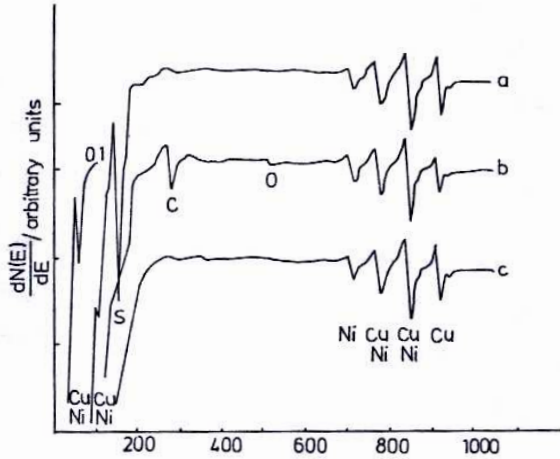
$$\theta + \emptyset = 180^\circ \quad \text{كما أن :}$$

وعندما تسقط الكترونات ، طاقتها بحدود، 2-3 كيلو إلكترون فولت على مادة صلبة، فإنها تؤين الكترونات الأغلفة الداخلية للذرات، وتسقط عندئذ الكتروناتها أغلفتها الخارجية في الفراغات الحادثة من جراء الانتقال والعملية هذه تؤدي إما إلى :

- ١- انبعاث أشعة سينية من المادة .
- ٢- أو إلى انتقال الطاقة الفائضة إلى الكترونات أخرى في الذرة، وتسمى هذه بتأثير أوجر (Auger Effect) . وتكون مثل هذه الالكترونات أحادية الطاقة (Monoenergetic) ، وتتميز الذرة المعينة عندئذ بطيف خاص يسمى بطيف أوجر (Auger Spectrum) .

وتقدر طاقة الكترون أوجر (Auger Electron) بدلالة طاقات ارتباط الالكترونات الخاصة بالعملية . بافتراض أن إلكترونًا من نوع K قد تم طرده باستخدام حزمة الكترونية أو أشعة أسينية، وإن إلكترونًا من نوع L_1 قد سقط في الفراغ الذي حدث في غلاف K . فالطاقة ($E_K - E_{L1}$) تكون فائضة في العملية .

وقد يستلم إلكترون أوجر من غلاف L_{III} هذه الطاقة وتكون طاقتة الحركية عندئذ $E_{LIII} - (E_K - E_{L1})$ ، ويمكن دراسة الطيف الذي يرافق هذه العملية كما بالشكل التالي . وتجري عمليًا دمج دراسة LEED مع دراسة أوجر، وتستخدم الطريقة لدراسة السطوح وامتزاز المواد عليها، إضافة إلى استعمالها كوسيلة تحليلية نوعية وكمية للمواد الممتزة على السطوح .



طيف أوجر للمستوى البلوري (110) لسبيكة Cu - Ni المشتملة على النحاس بنسبة ذرية توازي 5.5. (a) بعد تنظيف جهاز التفريغ الخارق، (b) بعد إزالة طبقة الذرات العليا وذلك بالقصف بالأرجون، (c) السطح النقي بعد تلييد البلورة .

دراسة الامتزاز باستخدام الفوتونات الزاخرة بالطاقة:

إن الفوتونات ذات الطاقة المنخفضة تزيد الاهتزاز في ذرات السطح لمادة صلبه . والفوتونات في مدى الطيف المرئي أو فوق البنفسجية تهيج الجزيئات الممتزة على سطح صلب إلى مستويات طاقة إلكترونية أعلى . وبزيادة طاقة الفوتونات يحدث انبعاث الإلكترونات كظاهرة إضافية .

والاستمرار في زيادة طاقة الفوتونات يؤدي إلى ابتزاز الدقائق الممتزة ، تسمى الظاهرة عندئذ بالابتزاز الفوتوني (Photo - desorption) . ومن المعلوم أن الأشعة السينية تسبب طرد إلكترونات داخلية من الذرات، والإلكترونات المطرودة تكون أحادية الطاقة (Monoenergetic) ، ويكون طيف هذه الإلكترونات صفة مميزة للذرة المعينة ولحالة تكافؤها .

وتمرر أشعة سينية أحادية الطاقة في المادة الصلبة، فتسبب طرد إلكترونات داخلية (1s , 2s . 2p) وتكون طاقة لإلكترون المطرود $\epsilon_0 - \epsilon_i$ حيث ϵ_0 طاقة الكم للأشعة السينية و ϵ_i طاقة الكم للإلكترون المطرود من نوع I . ويتم تقدير

طاقة الالكترونات المطرودة بواسطة مطياف إلكتروني، وذلك بالحصول على طيف الالكترونات التي تمتص فوتونات الأشعة السينية بالإضافة إلى طيف الكترونات أوجر .

والطريقة تكون أدق من طريقة طيف أوجر، ولهذا فإنه يلاحظ أن إلكترونًا من نوع معين له طاقة تعتمد على حالة تكافؤ الذرة . فهناك إزاحة كيميائية (**Chemical Shift**) لالكترونات Is في الكبريت في حدود (5) فولت وأن طاقة التأين تزداد بحسب تغير حالة التكافؤ للكبريت من -2 إلى +6 .

دراسة الامتزاز باستخدام الحزم الأيونية :

تتفاعل حزم الدقائق مع السطوح النقية أو السطوح المغطاة بمواد ممتزة بطرق مختلفة وتفيد هذه العملية في التعرف على السطوح والحالة الامتزازية عليها . والدقائق المستخدمة قد تشمل على ذرات أو جزيئات أو أيونات، وقد أنصب الاهتمام مؤخرًا على دراسة تأثيرات الحزم الأيونية .

والحزم الأيونية ذات الطاقة الكافية تساعد في التعرف على تركيز السطح لمادة صلبة إلى عمق كبير، أما الحزم الأيونية التي تمتلك طاقة منخفضة فإنها تساعد على دراسة طبقات السطح . والتأثيرات المختلفة التي تنتج من تفاعل أيونات بطاقة منخفضة مع سطوح صلبة تشمل على :

Back-Scattering of Ions

(أ) إعادة تشتت الأيونات

Secondary Ion Emission

(ب) انبعاث أيوني ثانوي

Ion Neutralization

(ج) تعادل الأيونات

Photo Emission

(د) انبعاث فوتونات

Secondary Electron Emission

(هـ) انبعاث الكترونات ثانوية

وإعادة تشتت أيونات الطاقة المنخفضة التي بلغت طاقتها قبل الاصطدام بالسطح من 0.5 إلى 2 كيلو إلكترون فولت تساعد في التعرف على تركيب الطبقة الأولى أو الطبقتين الأولى والثانية من ذرات السطح . والطريقة هذه ناجحة تماماً مع العناصر إلى تكون كتلتها الذرية منخفضة أو معتدلة .

" الأسئلة "

- ١- كيف يفاد من طيف تحت الحمراء في دراسة ظاهرة الامتزاز الكيميائي علي سطح ؟ أذكر الصعوبات التجريبية للحصول علي أطيف تحت الحمراء للامتزاز .
- ٢- اشرح استخدامات الأشعة فوق البنفسجية في دراسات الامتزاز علي السطوح .
أذكر أهمية الدراسات المشتملة علي الرنين النووي المغناطيسي ورنين البرم الالكتروني في هذا المجال .
- ٣- ما أهمية قياسات التوصيل الكهربائي بالنسبة لدراسة الامتزاز ؟ كيف تفسر الزيادات العملية الملحوظة في المقاومة النوعية عند امتزاز مادة علي سطح فلزي ؟ كيف تختلف هذه التفسيرات عن سابقتها ؟
- ٤- ما معني الخواص المغناطيسية وكيف يفاد منها في دراسات الامتزاز ؟
- ٥- ما المقصود بالكترونات الطاقة المنخفضة ، وما أهميتها في دراسة الامتزاز ؟
وضح الطرق العملية المختلفة المستخدمة في الوقت الحاضر .
- ٦- اشرح تأثير أوشر ، وكيف يجب أن تقترن دراسات أوشر مع دراسات **LEED** عند متابعة عملية الامتزاز .
- ٧- وضح أهمية استخدام الفوتونات والحزم الأيونية والكتل الأيونية الثانوية بالنسبة لدراسات الامتزاز .
- ٨- أذكر أهمية المقادير التي تشتمل عليها معادلة فيرمي - ديراك وما هي حدود تطبيق المعادلة ؟ اذكر تأثير درجة الحرارة علي تغيرات قيمة dn_E . كيف يتحول توزيع التوزيع الي توزيع ماكسويل .
- ٩- اشرح أهمية الانبعاث الأيوني والانبعاث الكهروضوئي في ايجاد دالة الشغل .
كيف تتغير دالة الشغل مع الامتزاز ؟ كيف يستخدم الفرق في جهد التماس لاجداد دالة الشغل ؟

١٠- الانبعاث الالكتروني المجالي ادارة مهمة لمتابعة الامتزاز علي المستويات البلورية المختلفة لسطح الامتزاز . اشرح هذا المنطوق وبين كيفية تنفيذه عملياً .