الباب الرابع

حيود أشعة إكس فى البللورات

X-ray diffraction in crystals

المسافات البينية للذرات فى الجسم الصلب فى حدود الأنجشتروم ($1Å = 10^{-10}$ m)، لـذا فإنه يلزم لتمييزها اسـتخدام خاصية الحيود لأشـعة ذات طـول موجى فى حدود الأنجشتروم، أى تكون له طاقة hυ تعطى من العلاقة التالية:

$$h\upsilon = hc/\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{8}}{10^{-10}}$$

$$\simeq 19.88 \times 10^{-16} \text{ J} \qquad (4\text{-}1)$$

أى أن الأشـعة الكهرومغناطيسية التى لها طاقة فى حدود هذه القيمة تكون مناسبة لدراسـة التركيب الداخلى لبللورات الأجسام الصلبة، ولما كانت الأشعة السينية تمتلك مثل هذه الطاقة، فإنه يمكن استخدامها لهذا الغرض. وتوجد طريقتان متكافئتان لدراسة تشتت أشعة إكس على التركيب البللورى هما: طريقة براج، طريقة لاوى.

طريقة براج Bragg method

فـى عام ١٩١٣ وجد بـراج أن المواد ذات التركيب البللورى تعطى نموذجا للتداخل يعكس صفات مادة البللورة، فعندما تسـقط الأشـعة السينية على أى ذرة متعادلة، فإن مجالها الكهرومغناطيسى المتردد يتسبب فى إحداث استقطاب متردد داخل الذرة، وفى هذه الحالة فإن الذرات المسـتقطبة تعمل كمنذبذبات كهربية (electric oscillators) حيث تشع موجات لها نفس تردد الموجة الساقطة. ونتيجة لتداخل الأشعة المنعكسة من المسـتويات البللورية يمكن الحصول على علاقة تربط المسافة بين المستويات d_{hkl} بزاوية سـقوط الأشـعة θ وطولها الموجى λ، ومنها يمكن إيجاد قيمة d_{hkl}، هذه العلاقة تسمى قانون براج للتداخل البناء.

قانون براج Bragg law

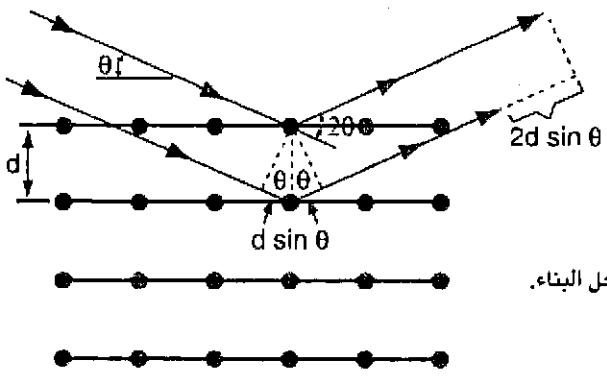
اعتبر براج أن البللورة عبارة عن رصة من المستويات الذرية المتوازية والتى يبعد كل منها عن المستوى المجاور له بالمسافة d، فإذا سقطت موجة طولها الموجى λ بزاوية θ على المستويات البللورية (شكل 1-4)، فإن الإشعاعات الذرية تنعكس من المستويات المتعاقبة لتنتج الموجة المنعكسة، حيث افترض براج أن:

١- الشعاع الساقط على المستويات البللورية ينعكس منه جزء صغير كلما التقى بأحد المستويات، بينما يمر الجزء الأعظم إلى بقية المستويات، أى أنه اعتبر أن المستوى الذرى يعمل كلوح من الزجاج المرسب عليه طبقة رقيقة من الفضة حيث يعكس جزء صغيرا من الأشعة الساقطة عليه وينفذ الباقى.

٢- الانعكاس الحادث على المستوى هو انعكاس مرن، بمعنى أن الطاقة (وبالتالى الطول الموجى) للشعاع الساقط لا تتغير عند انعكاسه، وذلك لأن الانعكاس يحدث على ذرة مفردة. ومن نظرية التداخل، فإن التداخل البناء بين الأشعة المنعكسة من الأسطح المتوالية يحدث عندما يكون فرق المسار(Path difference P.D) بين الشعاعين المنعكسين من أى مستويين متواليين يساوى عددا صحيحا n من الأطوال الموجية للشعاع المستخدم.

$$\text{i.e} \qquad P.D = 2\,d\,\sin\theta = n\,\lambda \qquad (4-2)$$

وهو ما يسمى بقانون براج للتداخل البناء، وتسمى θ بزاوية براج.



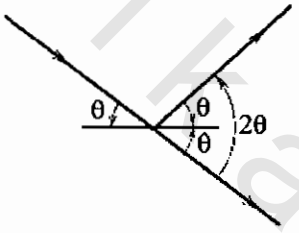
شكل (٤-١): قانون براج للتداخل البناء.

زاوية براج

هى زاوية انعكاس (أو سقوط) الشعاع على المستوى البللورى وتساوى نصف زاوية الحيود (شكل٤-٢)، ويشترط أن تكون زاوية حادة حتى يمكن للشعاع الساقط أن يتعامل مع كل المستويات البلورية، وبالتالى يمكن تحليل التركيب الداخلى للبللورة. وعندما $\theta < 90^{\circ}$ فإن $\text{Sin}\,\theta < 1$، باستخدام قانون براج نجد أن:

$$2d > n\lambda \qquad (4-3)$$

فإذا كانت $n = 1$ فإن قانون براج يصبح صالحا إذا كانت الأشعة المستخدمة لها طول موجى أقل من ضعف المسافة البينية للمستويات الذرية.



شكل (٤-٢): زاوية براج

طريقة لاوى Laue method

اعتبر لاوى أن البللورة مكونة من نقط متشابهة تمثل عقد شبكية برافى، وأن هذه النقط تعتبر مراكز لتشتت الأشعة الساقطة. كما اعتبر أن كل مركز من هذه المراكز يسبب تشتت الشعاع الساقط عليه فى كل الاتجاهات. وأكبر قمة للتداخل يمكن ملاحظتها فقط لتلك الاتجاهات وتلك الأطوال الموجية التى عندها كل الأشعة المنعكسة من كل نقط الشبكية تشارك فى إعطاء تداخل بناء.

ولإيجاد شرط التداخل البناء نعتبر مركزى التشتت المزاحين عن بعضهما بطول المتجه $\mathbf{d}$ (شكل 3-4). ولنفرض أن المصدر يسقط أشعته السينية من بعد لانهائى فى الاتجاه $\hat{\boldsymbol{n}}$ بطول موجى λ (أى بمتجه موجى $\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{\boldsymbol{n}}$) وأن الأشعة تتشتت فى الاتجاه $\hat{\boldsymbol{n}}'$ بطول موجى λ أيضا (حيث أن الانعكاس يعتبر انعكاسا مرنا) أى بمتجه موجى $\boldsymbol{k}' = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{\boldsymbol{n}}'$، ويحدث التداخل البناء عندما يكون فرق المسار بين الأشعة المنعكسة

مساويا عددا صحيحا q من الأطوال الموجية، أى أن:

$$P.D = d\cos\theta + d\cos\theta'$$
$$= \mathbf{d}.\hat{\mathbf{n}} - \mathbf{d}.\hat{\mathbf{n}}' = q\lambda$$

$$\text{i.e} \quad \mathbf{d}.(\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}) = q\lambda \qquad (4-4)$$

وبضرب طرفى المعادلة فى $\frac{2\pi}{\lambda}$ نحصل على:

$$\mathbf{d}.(\mathbf{k}-\mathbf{k}') = 2\pi q \qquad (4\text{-}5)$$

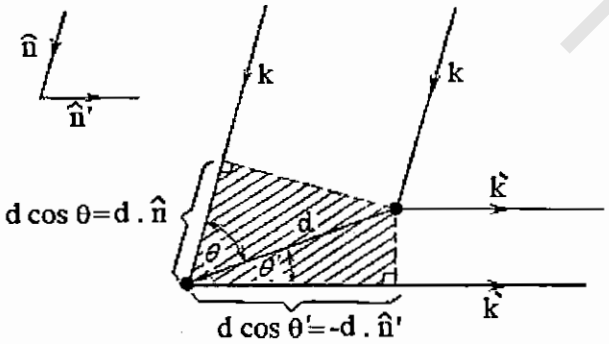
فإذا اعتبرنا أن عدد مراكز التشتت لانهائى، وأن مواضع هذه المراكز تتمثل بعقد شبكية برافى المزاح كل منها عن الأخرى بمتجه الشبكية **R**، فإن التداخل البناء لكل الأشعة المرتدة يتمثل فى تحقيق العلاقة (٤-٥) لكل قيم d والتى تمثل متجهات الشبكية لبرافى.

$$\text{i.e} \quad \mathfrak{R}.(\mathbf{k}-\mathbf{k}') = 2\pi q \qquad (4\text{-}6)$$

والعلاقة (4-6) يمكن كتابتها بالصورة الأسية الآتية:

$$e^{i\mathfrak{R}.(\mathbf{k}-\mathbf{k}')} = e^{i(2\pi q)} = 1$$

$$\text{i.e} \quad e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}').\mathfrak{R}} = 1 \qquad .(4-7)$$



شكل (3-4): شرط لاوى للتداخل البناء

وبمقارنة العلاقة (٤-٧) بتعريف الشبكية المعكوسة المعطى بالعلاقة (٣-٢) نصل إلى استنتاج لاوى الآتى: «للحصول على تداخل بناء لابد أن يكون تغير المتجه الموجى

للشعاع الساقط بعد ارتداده مساويا لقيمة متجه الشبكية المعكوسة» أى أن:

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{K} \qquad (4-8)$$

وهو شرط لاوى للحصول على تداخل بناء.

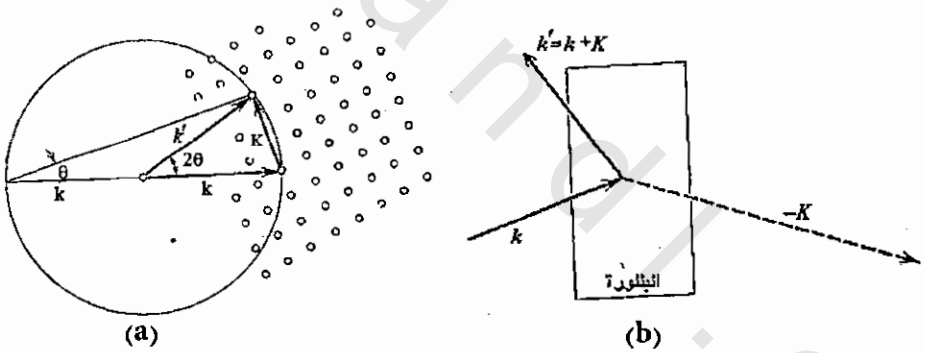
تكوين الموجة الحائدة

بديهيا أن الموجة المستوية الحرة المصاحبة للفوتون الساقط بكمية حركة تختلف عنها داخل البللورة، حيث تعدل بواسطة المجال الدورى للإلكترونات أو بواسطة الخواص الضوئية للبلورة، أى أن:

$$e^{ik.r} \rightarrow e^{ik.r} \sum_k C_k e^{ik.r} = \sum_k C_k e^{i(k+k).r}$$

حيث C_k ثابت يعتمد على توزيع الكثافة الإلكترونية.

ومن ذلك فإن الموجة المستوية فى البللورة تملك مركبات إضافية للمتجة الموجى، هذه المركبات تكون الموجة الحائدة $(\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K})$، والتى تعمل كما لو كانت فوتونا له كمية حركة مركبة $\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{K})$ (شكل 4-4).



شكل (4-4) : تأثير الخواص البللورية وتكوين الموجة المرتدة (a) بمتجه موجى $(\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K})$ (b)

وشرط حفظ كمية الحركة للنظام يتحقق فقط إذا أعطت البللورة للفوتون الساقط كمية حركة إضافية مقدارها $\hbar K$. هذا العطاء أمكن تسجيله فى بعض الحالات، إلا أن سرعة العطاء من بللورة كتلتها m تساوى 1gm ($Kg\,10^{-3}$) لتسبب انعكاسا لشعاع له طول متجه موجى للشبكية المعكوسة $K=10^{-10}m$ هو:

$$v = \frac{\hbar K}{m} = 10^{-21} m\, sec^{-1}$$

وهى قيمة صغيرة جدا لا يمكن تسجيلها.

صورة أخرى لشرط لاوى

تبـين مما سـبق أنه لحدوث التداخـل البناء يجب أن يتغير متجه الموجه للشـعاع الساقط عند ارتداده بمقدار يساوى متجه الشبكية المعكوسة.

$$\text{i.e} \quad \mathbf{k} - \mathbf{k}` = \mathbf{K}$$

$$\therefore \quad \mathbf{k}` = \mathbf{k} - \mathbf{K}$$

وبأخذ القيمة القياسية للطرفين فإن:

$$k` = |\mathbf{k} - \mathbf{K}|$$

$$\because \quad k` = \frac{2\pi}{\lambda} = k$$

$$\therefore \quad k = |\mathbf{k} - \mathbf{K}|$$

وبتربيع الطرفين نحصل على :

$$k^2 = k^2 - 2\mathbf{k}.\mathbf{K} + K^2$$

$$\mathbf{k}.\frac{\mathbf{K}}{K} = \frac{1}{2}K$$

$$\text{i.e} \quad \mathbf{k}.\hat{\mathbf{K}} = \frac{1}{2}K \qquad (4-9)$$

فإذا سـقط شـعاع بمتجه موجى $\mathbf{k}$ على سـطح ذرى مسـتوى وانعكس بالمتجه $\mathbf{k}'$ (شكل٤-٥)، فإنه من العلاقة (9-4) يكون مسقط المتجه فى اتجاه المتجه يساوى نصف قيمة K.أى أن العلاقة (9-4) يمكن تمثيلها بالشـكل الهندسـى المبين بالرسـم (5-4) والذى نستنتج منه ما يلى:

١- $k = \Delta k$ هو ذلك المتجه العمودى على سـطح الانعكاس والذى يغير اتجاه الشـعاع الساقط من الاتجاه إلى الاتجاه.

٢- بما أن مسـقط المتجه $\mathbf{K}$ للشعاع السـاقط فى اتجاه المتجه ينصف قيمة الطول، فإن ذلك يعنى أن سطح الانعكاس ينصف المتجه المتعامد عليه.

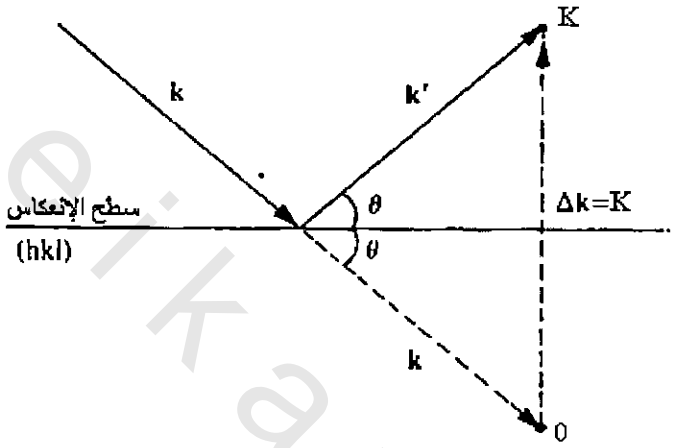
٣- لمـا كانـت قيمه المتجه $\mathbf{K}$ تبدأ من النقطة O فإن هـذه النقطة يمكن اعتبارها نقطة بداية (نقطة الأصل) فى الفراغ $\mathbf{K}$ وأن النقطتين O, K هما نقطتان من نقط الشبكية

obeikandl.com

المعكوسة (أنظر شكل a. 4-4).

٤- المتجه الموجى K للشعاع الساقط يحقق شرط لاوى المعطى بالعلاقة (9-4) فقط إذا وقعت نهايته على سطح الانعكاس.

٥- سطوح الانعكاس تسمى فى الفراغ K بمستويات براج.

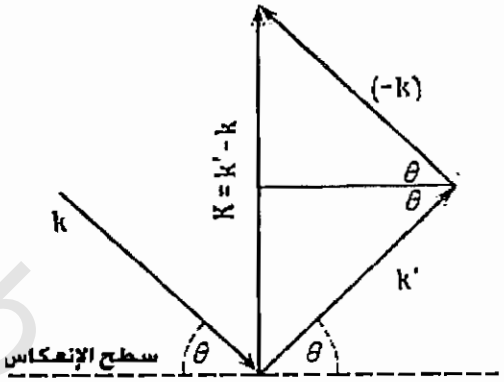


شكل (٤-٥): صورة أخرى لقانون لاوى

تكافؤ شرطى لاوى وبراج

يأتى تكافؤ شرطى لاوى وبراج للتداخل البناء للأشعة السينية المنعكسة على البللورات من العلاقة بين متجهات الشبكية المعكوسة وعائلات المستويات الذرية.

نفرض أن $k`, k$ هما متجها الموجتين الساقطة والمنعكسة على الترتيب، حيث يحققان شرط لاوى للتداخل البناء عندما يكون $K = k - k`$ كما بينا آنفا. ولما كان الانعكاس هو انعكاس مرن، فإن طولى المتجهين $k`, k$ يكونان متساويين، وبالتالى فإنهما يصنعان زاويتين متساويتين مع سطح الانعكاس (شكل 6-4). وبما أن الشبكية المعكوسة تعتبر نوعا من أنواع شبكية برافى، فإنه إذا كان $k - k`$ متجها لها فإن $k` - k$ يكون امتدادا لنفس المتجه، وبالتالى يمكن كتابة العلاقة السابقة بالصورة $k = k` - k$، ويتمثل المتجه K بالمتجه العمودى على السطح العاكس المبين بشكل (6-4).



شـكل (4-6): تكافؤ شرطى لاوى وبراج للتداخل البناء

ولما كان طول المتجه K يساوى عددا صحيحا n من أصغر قيمة له K_o، فإن:

$$K = n K_0 = n\frac{2\pi}{d}$$

حيث d هى المسـافه بين أى مسـتويين متجاورين ومتعامدين على K. ومن الشكل (4-6) نجد أن:

$$K = 2k\sin\theta = 2\frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta$$

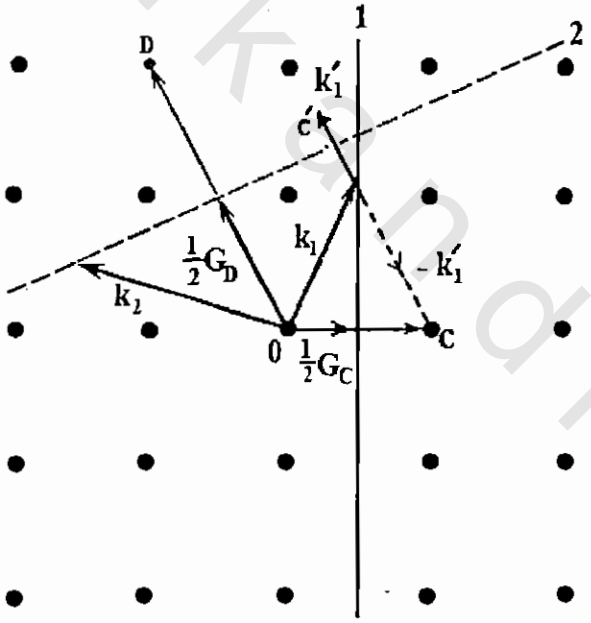
$$\text{i.e} \quad 2d\sin\theta = n\lambda$$

وهو شرط التداخل البناء للأشعة المنعكسة لبراج. أى أن شرطى لاوى وبراج متكافئان، وهذا يعنى أن القمة الناشـئة من التداخل البناء للأشـعة المنعكسة والتى يحدث عندها تغير فى المتجه الموجى بالمقدار K تبعا لشـروط لاوى تكون هى نفسها القمة الناشئة من التداخل البناء للأشعة المنعكسة من عائلة المستويات الذرية فى الشبكية الأصلية لبرافى. والرتبة n فى انعكاس براج تساوى طول المتجه K مقسوما على طول المتجه K_o، حيث K_o هو أصغر متجه للشبكية المعكوسة يوازى المتجه K.

مناطق بريليون، وشرط لاوى

علمنا أن منطقة بريليون لرتبة معينة هى عبارة عن خلية ويجنر- زايتز فى الشـبكية المعكوسة لنفس الرتبة. ومنطقة بريليون المحددة بهذه الطريقة تتوافق مع شرط لاوى لحيود الأشـعة فوق المسـتويات البللورية المعطى بالعلاقة (9-4). فإذا اعتبرنا شـبكية معكوسة تتمثـل عقدهـا بالنقط المبينة بشـكل (7-4)، وأن المتجه G_c يربط بين نقطتى الشـبكية

المعكوسة C ،O، فإن المستوى (١) العمودى على هذا المتجه والمنصف له يعتبر حدا من حدود منطقة بريليون؛ وهو فى نفس الوقت يمثل مستوى براج (سطح الانعكاس)، وأى متجه اختيارى K_1 من نقطة البدء O حتى مستوى براج يمكن أن يحقق شرط لاوى للحيود ويمثل متجه الموجة الساقطة. المتجه الموجى للموجة المنعكسة يكون فى اتجاه المتجه K'_1 (الاتجاه من نقطة وقوع متجه الموجه الساقطة على سطح براج الى النقطة c`). والمنطقة الأولى لبريليون هى خلية ويجنر– زايتز التى تحددها المستويات المتعامدة على أصغر متجهات الشبكية المعكوسة والمنصفة لها (أى تلك المتجهات التى تربط بين عقد أقرب الجيران)، وتنشأ المنطقة الثانية، والثالثة بواسطة المنصفات للمتجهات الأكبر فالأكبر التى تربط بين العقد الأبعد فالأبعد وهكذا (شكل 8-4).

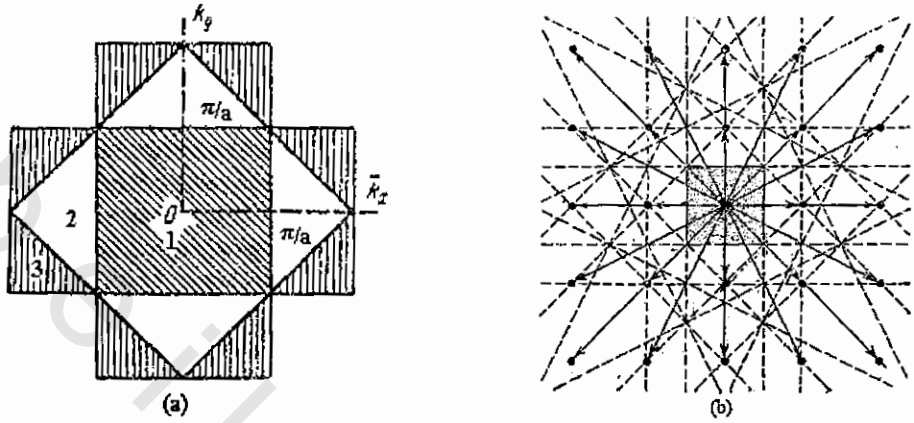


شكل(4-7): شرط لاوى ومناطق بريليون

بعض الطرق العملية لدراسة التركيب البللورى

نظرا لإمكانية تغير كل من الطول الموجى λ واتجاه (زاوية) سقوط الأشعة θ فى قانون براج، فإنه يلزم تغيير إحداهما مع تثبيت الأخرى. لذلك فإما نستخدم أشعة إكس عديدة الموجات والتى تحتوى على عدة أطوال موجية مع تثبيت زاوية السقوط، أو

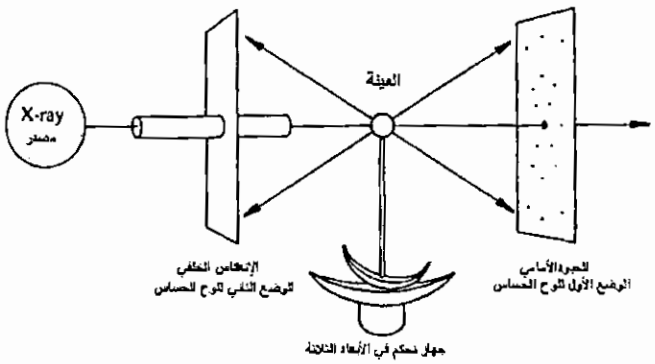
نستخدم أشعة إكس أحادية الطول الموجى مع تغيير زاوية السقوط. وسوف نتكلم بإيجاز عن بعض الطرق المستخدمة فى هذا المجال.



شكل(4-8): مناطق بريليون الثلاثة الأولى (a) مستويات براج تمثل حدود مناطق بريليون (b)

طريقة لاوى Laue Method

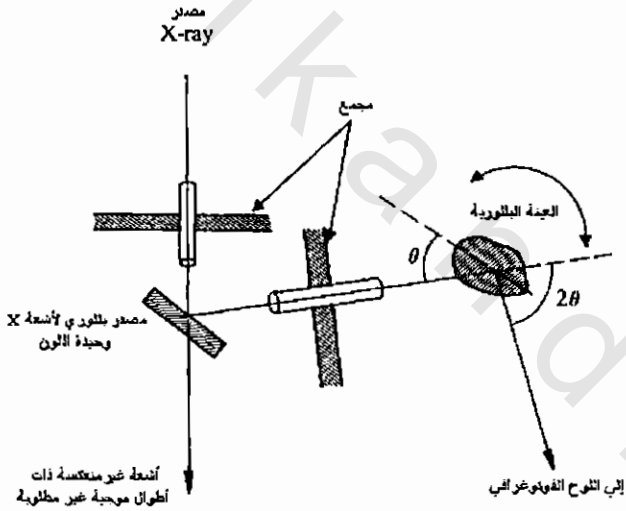
تعتبر من أبسط الطرق المستخدمة لدراسة التركيب البللورى (شكل 9-4)، حيث يسقط شعاع ضيق من أشعة إكس على عينة من البللورة الأحادية. ويحتوى هذا الشعاع على العديد من الأشعة مختلفة الطول الموجى. وعندما يتحقق قانون براج لأى طول موجى من الأطوال الخاصة بهذه الأشعة نحصل على نقاط الحيود مسجلة على اللوح الحساس. وهناك وضعان متكافئان لسقوط الأشعة يمكن عند أى منهما تثبيت اللوح لتسجيل مجموعة نقاط الحيود، التى تعطينا بدورها معلومات عن صفات وتركيب هذه البللورة الأحادية.



شكل(4-9) :طريقة لاوى

طريقة البللورة الدوارة Rotating crystal method

فـى هذه الطريقة تتغير θ مع الزمن، وتكون الأشـعة السـاقطة على العينة أحادية الطـول الموجى. شـكل (10-4) يعطى رسما توضيحيا لهذه الطريقة، حيث نسـتخدم بللورة خاصة مثل الكوبلت للحصول على أشـعة إكس بطول موجى وحيد. ومع دوران العينة تتغير الزاوية θ، ويوضع حول العينة لوح فوتوغرافى على شكل إسطوانة ينطبق محورهـا مع محور دوران البللورة، وتسـجل نقاط الحيود كلمـا تحقق قانون براج على الفيلم الحساس. وتكون الزاوية بين الشعاع الساقط والشعاع المنعكس هى 2θ.

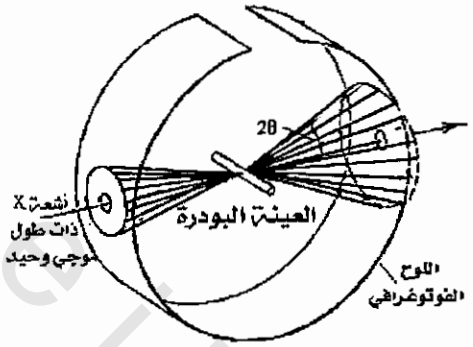


شـكل(10-4): طريقـة البللورة الدوارة

طريقة المسحوق Powder method

وتسـمى بطريقة ديباى- شيرر Debye-Scherrer، وفيها بدلا من استخدام أشعة إكـس ذات الموجة الواحدة وزاوية متغيرة مع الزمـن، نضع عينة بللورية تحتوى على كل الزوايـا θ فـى آن واحد. لذلك تطحـن العينة البللورية لتكويـن العديد من القطع البللوريـة الصغيرة التى يكون لها مختلف الاتجاهـات. وعندما يتحقق قانون براج فإن الأشـعة تنعكس فى شكل مخروط قاعدته عند اللوح الحساس ورأسه عند العينة، ويقوم

شريط اللوح الفوتوغرافى بتسجيل الأشعة الساقطة عليه. وعن طريق فحص الشريط يمكن الحصول على معلومات كافية لمعرفة التركيب البللورى (شكل 11-4).



شكل (11-4): طريقة المسحوق

■■■

obeikandl.com