طرق توصيف المواد

الأستاذ جملي عمر

قال تعالى : (ولو كنت فظا غليظ
القلب لانفضوا من حولك)

وحدة

يهدف هذا الدرس إلى :

- تطبيق المعرفة النظرية والعملية الأساسية للتوصيف المواد في المجالات:
  a. الذرية
  b. النانومترية
  c. الجزيئية

مقدمة

تصنف المواد الصلبة عموما إلى صنفين، مواد بلورية كالمعادن، واغلب المركبات الكيماوية والسبائك والمواد الصلبة لا بلورية كالزجاج كما أن بعض المواد السائلة والغازية عند تجمدها تتحول إلى مواد بلورية كالثلج والغازات الخاملة.

والمظهر الخارجي للبلورة يعكس طبيعة التراكيب الداخلية و وحدات البناء الداخلية التي كونت البلورة، وذلك باختلاف أشكال وجوهها أو باختلاف الزوايا بين هذه الوجوه وبالتالي اختلاف تناظرها وتماثلها .كما وان عدم انتظام أشكال البلورات الناتجة عن الظروف العفوية التي حدثت فيها عملية تنميتها أو بنائها يعقّد تعين طبيعة وحداتها الداخلية المكونة لها في الوقت الحاضر تستخدم الأشعة السينية لتحديد الوحدات الداخلية للبلورة. ومنذ اكتشاف حيود الأشعة السينية من البلورات سنة 1912 م أصبحت أي دراسة علمية تعتمد على معلومات عن مواقع الذرات في البلورة يمكن إجراؤها باستخدام علم البلورات حيث أصبح من الممكن تحديد تركيب المواد مثل الجزيئات العضوية و البروتينات، و أصبحت تطبيقات هذا العلم بدون حدود فهو ذو فائدة للفيزيائيين، والكيميائيين، والبيولوجيين، والعاملين في مجال الكيمياء الحيوية. وفي كل مرة كانت المعلومات التي يتم الحصول عليها تزيد من فهم أساسيات علم الفيزياء وغيرها من العلوم.

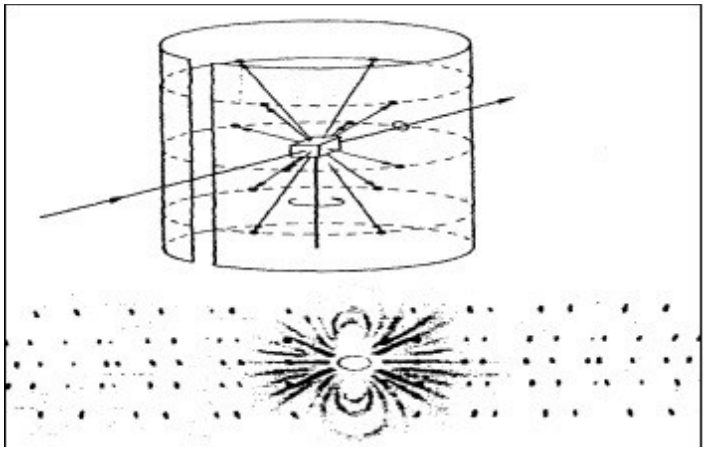
إن الحكم على كون مادة بلورية لا يكون بسبب مظهرها الخارجي وإنما على مدى انتظام ذراتها و جزيئاتها في ترتيب دوري على المستوى الميكروسكوبي. فالبرهان العلمي عليها قد تأكد عام 1913 م عندما برز علم البلورات مستندا على الأشعة السينية وإمكانياتها. ومن خلال ما أفادتنا به الأشعة السينية سوف نرى كيف تستخدم البيانات المستخرجة من حيود الأشعة السينية للوصول لمعرفة البعد الحبيبي للبلورات.

II الطرق التجريبية لانعراج الأشعة السينية

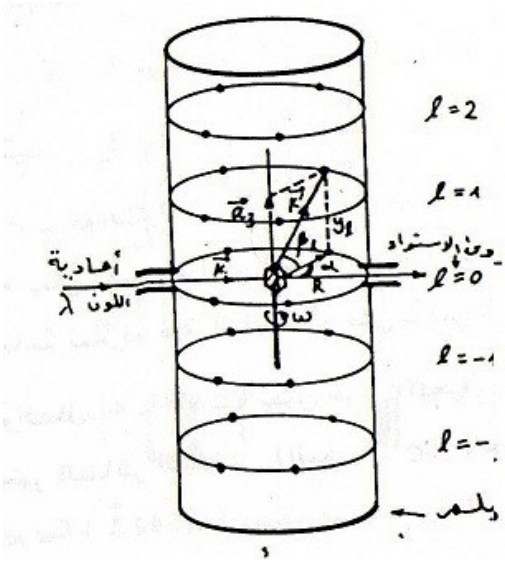
ندرس في هذا الفصل أهم الطرق التجريبية التي تدرس تركيب البلورات بواسطة انعراج الأشعة السينية

آ. طريقة البلورة الدوارة

في هذه الطريقة تحمل البلورة الأحادية (ذات الأبعاد الصغيرة التي لا تزيد عن mm1)على محور ثابت يبرم حول نفسه بسرعة زاوية ω المحور يكون عموديا على حزمة الأشعة السينية الساقطة الأحادية اللون λ.و توضح البلورة عادة بحيث أن احد محاورها البلورية موازيا لمحور الدوران و صورة الانفراج تستلم على فيلم حساس مثبت على السطح الداخلي لحجرة الانفراج الاسطوانية التي محورها هو نفس محور دوران العينة كما في الشكل.و هذه الطريقة تستخدم في حساب ثوابت الشبكة c,b,a بحيث يوضح المحور المراد حساب ثابتة باتجاه محور الدوران فمثلا بحساب c باتجاه محور الدوران . و بالتدوير تتغير زاوية السقوط حتى يتحقق شرط براغ.



طريقة البلورة الدوارة

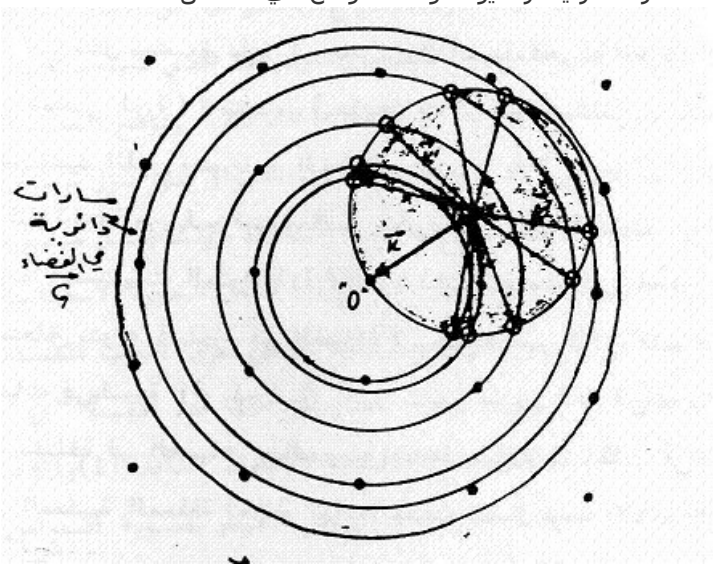


التمثيل الهندسي لطريقة البلورة الدوارة

ملاحظة : تفسير مخطط البلورة الدوارة ببناء ايوالد

و بالإمكان توضيح طبيعة الانعكاسات على الفيلم باستخدام بناء ايوالد عند دوران البلورة فان شبكتها المعكوسة تدور أيضا بنفس السرعة الزاوية و حول نفس المحور . أما كرة ايوالد فثابتة في الفضاء لأنها محددة بالشعاع (شعاع الموجة الساقطة)الثابت مقدارا و اتجاها.

عند الدوران تتحرك كل عقدة من عقد الشبكة المعكوسة بمسار دائري معين و انعكاس براغ يحدث في كل مرة يقطع فيها هذا المسار الدائري كرة ايوالد و هذا موضح في الشكل



تفسير طريقة البلورة الدوارة ببناء ايوالد

ب. طريقة لاوي

من خلال مسداد صغير لاختبار حزمة ضيقة متوازنة تسقط حزمة من الأشعة السينية على بلورة أحادية صغيرة لا تزيد أبعادها عن mm1 هذه البلورة مثبتة بحيث يكون لها توجه ثابت بالنسبة للحزمة الساقطة ، يثبت فيلمان مستويان أمام العينة (البلورة) -الفيلم أ – و خلفها –الفيلم ب- و بصورة عمودية على الحزمة الساقطة و على بعد حوالي mc5= D من العينة كما في الشكل و يكون الفيلم (ب) مثقوب لمرور الحزمة الساقطة . يسجل الفيلم (أ) الأشعة المنعرجة إلى الأمام (النافذة) و يسجل الفيلم (ب) الأشعة المنعرجة إلى الخلف (الراجعة) ستختار المستويات الطول المرجعي الذي تعكسه مع تحقيق شرط براغ

طيف الانعراج يمثل بقع أ و لطخات على الفيلم .طريقة لاوي تكون ملائمة لتحديد تناظر و اتجاه البلورات المعروفة التركيب كما تستخدم التشوهات و العيوب التي تنشا عند المعالجة الميكانيكية أو الحرارية

للبلورات .

تفسير مخطط لاوي بطريقة بناء ايوالد:

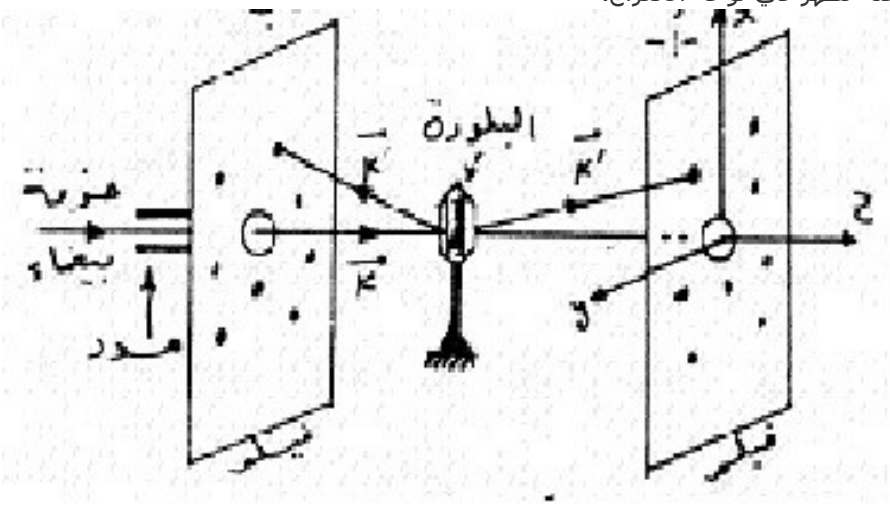
بالإمكان تحليل و تأشير بقع انعراج لاوي على أساس بناء ايوالد. نفرض أن طيف الأشعة الساقطة البيضاء في الحدود من 1Å إلى 2Å.

نرسم الشبكة المعكوسة للبلورة المدروسة، و نرسم كرتا ايوالد المناظرتان لأطوال الأمواج الساقطة 1Å و 2Å حيث تتماسان في نقطة البداية "0" . اتجاه الأشعة الساقطة.

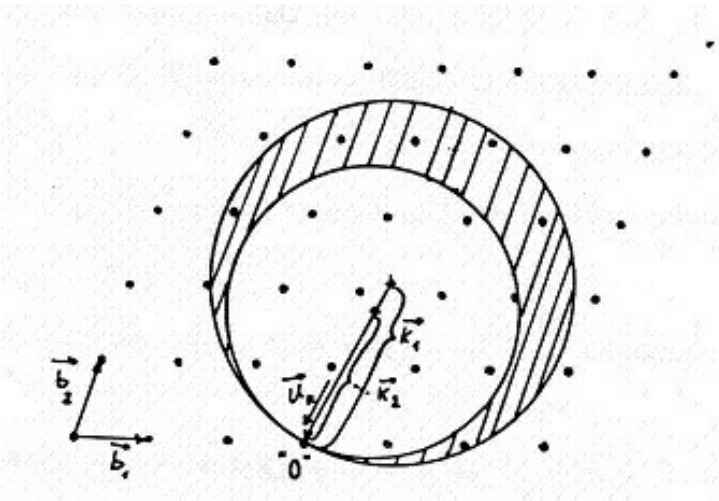
و هذا موضح في الشكل، عندئذ سوف تلاحظ عمليا انعكاسات براغ التي تناظر كل عقد الشبكة المعكوسة التي تقع بين الكرتين و التي عددها يتحدد بالمدى (2K - 1K) و طبيعة الشبكة البلورية.

الملاحظات العملية:

- تتركب البقع (بقع لوحة الانعراج) على هيئة قطوع ناقصة بالنسبة للأشعة النافذة، كل قطع ناقص يمثل انعكاسات منطقة واحدة، أما الأشعة الراجعة فتشكل قطوعا زائدة .
- إذا اتجهت الأشعة الساقطة على البلورة باتجاه محور بلوري ذي تناظر n فينعكس هذا التناظر و درجته تظهر في لوحة الانعراج.



تمثيل طريقة لاوي

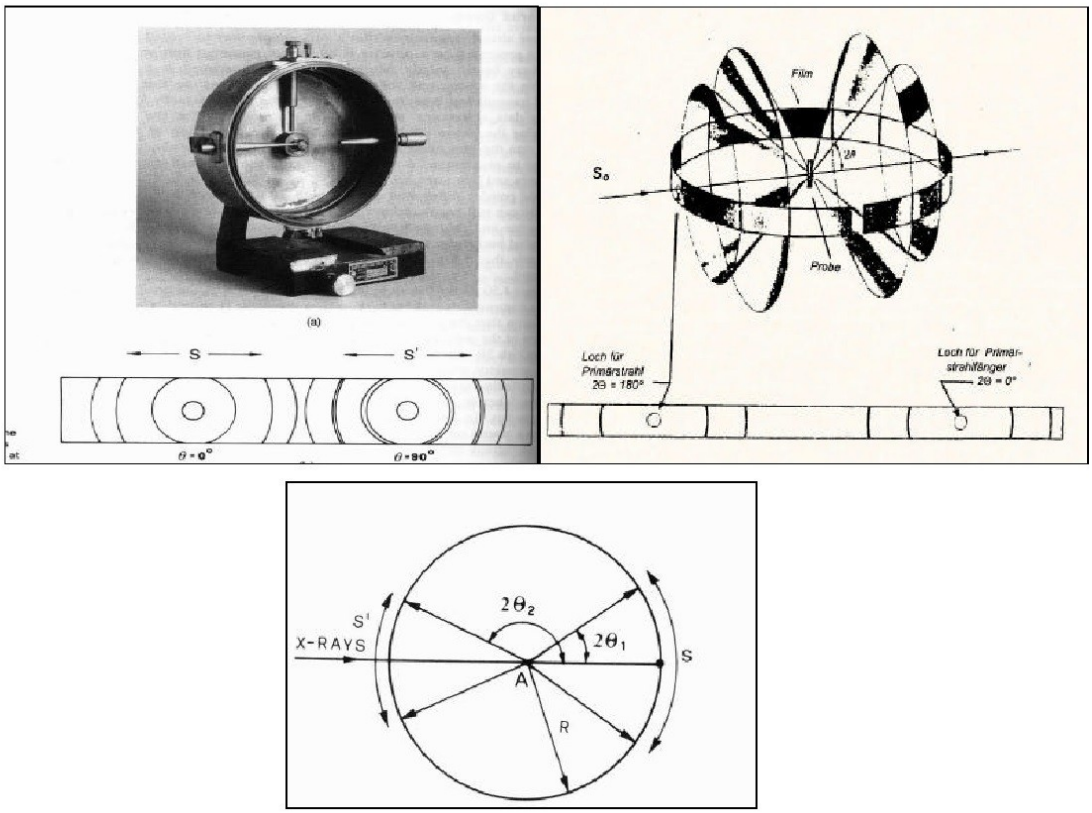


تفسير طريقة لاوي ببناء ايوالد

ب. طريقة المسحوق (ديباي شرر)

تهدف هذه الطريقة إلى تحديد التركيب البلوري و هي الطريقة الأكثر استعمالا، نتيجة التوزيع العشوائي في الفضاء للعينات ، فان الأشعة المنعرجة عن مستوى معين(ℓhk) تكون بهيئة مخروطية محوره هو اتجاه

الأشعة الساقطة ومولداته هي الأشعة المنعرجة (عن المستويات(ℓhk) من الحبيبات المختلفة
«كلما كانت θ كبيرة يكون قياس a دقيق و لكن ازدياد θ يساهم في تأثير درجة الحرارة مما يسبب بدوره نقصانا في الدقة. »



طرق ديباي وشرر (طريقة المسحوق)

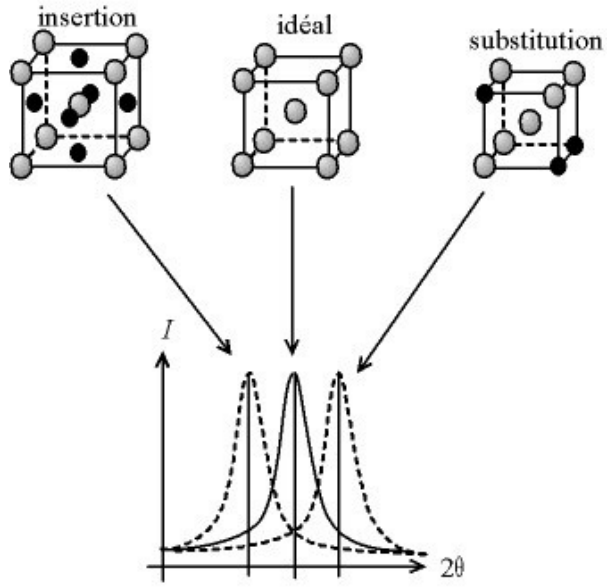
ت. العوامل الرئيسية المؤثرة على شدة انعراج الاشعة السينية

1. عامل التعددية ℓ hk M
ينتج عن تراكب الأشعة المنعكسة من مستويات بلورية مختلفة القرائن و لكن لها نفس الفاصلة
مثلا:6= ℓhkM أي أن المستويات التي لها نفس الفاصلة (100) عددها 6
2. عامل الاستقطاب
عند تغيير عامل الاستقطاب فان شدة الأشعة المنعكسة تنقص و هذا راجع إلى الشعاعين يصنعان زاوية θ2 أن في الحالة العامة سعة الأشعة الساقطة تكون اكبر من سعة الأشعة المنعكسة
3. عامل طول القرص
لدينا محيط دائرة المخروط S و الشدة المسجلة تتناسب مع مقلوب محيط دائرة المخروط
4. عامل لورانتز
ينتج هذا العامل نتيجة كبر عقد الشبكة و معناه أن الانعكاس يحدث عند زوايا قريبة من زاوية براغ و هذا العامل يؤثر على الشدة
هنالك مجلات تنشر دوريا تفيد في وضع جداول تحتوي على شدة المكاملة النسبية ()

ث. دراسة البعد الحبيبي بواسطة الأشعة السينية

قبل أن نقوم بدراسة حول أشكال البيانات المستخرجة من انعكاس الأشعة السينية للمواد يجب شرح كيفية تغير قمم و زاوية هذه الانعكاسات بالنسبة لمختلف أنواع العيوب الموجودة في المواد (الشكل 25)،

في الواقع معرفة كيفية تغير قمم الانعكاسات الناتجة عن وجود عيوب هي في حد ذاتها تشكل أسس لنظريات تحليلية كثيرة. فالعيوب تستطيع أن تكون أعداد صغيرة من الانخلاعات أو الفراغات أو الذرات الانغراسية أو الاحلالية في المادة الأم ، و تركيز هذه العيوب يتغير بشكل دراماتيكي فمن قيم صغيرة جدا للبلورات غير الخاضعة لأي تأثير خارجي و حبيباتها في الأصل كبيرة إلى قيم لا تقارن بالأولى عند تعريض البلورة لأي حقل خارجي . كما أن بعد البلورة الأحادية أو بعد الحبيبة يمكن أن تكون نوعا أخر من العيوب التي تتسبب في تغير عرض قمة الانعكاس وعند الاقتراب من نهاية أبعاد الحبيبة المتكونة من ذرات (غاز أو سائل أو مواد صلبة مثل الزجاج وكثير من المركبات الكيميائية المتبلورة) فانه لايوجد أقصر من هذه القمة، وهي ذات معلومات مهمة لاكتشاف تغير حيود الأشعة السينية في المواد من البلورية إلى اللابلورية، أما عند نهاية أبعاد البلورات الأحادية الخالية من العيوب وذات أبعاد ضخمة من الميليمتر فان شدة الانعكاسات يجب أن تعالج في أسلوب لا يفرق عما درسناه من قبل.



يمثل تأثير العيوب على زاوية الانعكاس

ج. الأبعاد البلورية

من خلال مناقشة عامل البنية اكتشفنا أن هناك تداخلات بناءة وأخرى غير بناءة وهي تتعلق بدورية الذرات وترتيبها. إذا كان مسار حيود فتونات الأشعة السينية عن أول مستوى من الذرات يختلف عن مسار حيود فتونات الأشعة السينية للمسويات التي تليها اختلافا قليلا في التكامل العددي للأطوال الموجية فان ذرات المستويات كلها تعكس الأشعة السينية إذن الأشعة السينية سوف تتعمق داخل البلورة.

إذا كان سمك البلورة صغير جدا فالمستويات الذرية إذن غير موجودة، عندئذ لن يكون هناك انعكاس للأشعة السينية لهذه المستويات.إذن هنالك علاقة بين مجموع الأشعة المحتمل أنها استطاعت أن تنعكس وأبعاد البلورة. صغر سمك البلورة يسبب لنا توسيع في أشعة الانعراج أو بمعنى أخر الانعراج عند زاوية بالقرب من زاوية براغ، وخاصة الأشعة الساقطة على البلورة بزاوية منحرفة قليلا عن زاوية براغ الدقيقة . على سبيل المثال: نفرض أن هذه البلورة لها سمك t مقاس في اتجاه عمودي بالنسبة لمجموعة خاصة من مستوي براغ الشكل(26) وعدد المستويات في هذا الاتجاه هو(+1) نعرف أن زاوية براغ هي الزاوية Bθ التي من اجلها شرط براغ يكون محقق

الأشعة M...D.Aهي الأشعة الساقطة التي تصنع لنا الزاوية Bθ مع مستويات الانعراج، الشعاع Ď هو شعاع منعرج عن ذرات المستوي الأول لذلك يوجد طول موجي واحد خارج من الطور، الشعاع Ḿ منعرج عن ذرات المستوي () السطح الأدنى ويوجد طول موجي. الأشعة Ḿ...Ď.A هي أشعة منعرجه عن المستويات (0 1. ...) والتي تصنع زاوية انعكاس هي Bθ

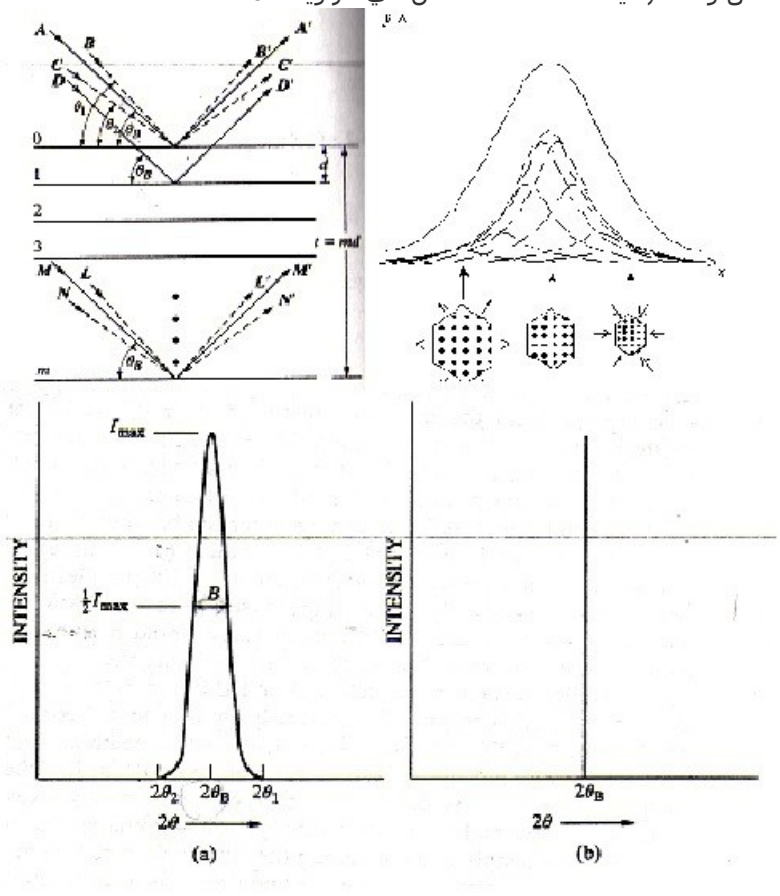
الأشعة Ḿ...Ď.Á توحد إلى شعاع انعكاس وهو يؤثر على شدة الانعكاس (لكي تصبح أعظم) يعني عند الزاوية Bθ يحدث انعكاس تام للطور.

أما الأشعة السينية الساقطة التي تصنع لنا زاوية θ التي تفرق قليلا عن زاوية Bθ فهذه الأشعة تنتج لنا تداخلات غير بناءة مثل الشعاع B يصنع زاوية 1θ تفرق قليلا عن زاوية Bθ، الشعاع Ĺ المنعرج عن ذرات المستوي() السطح الأدنى ويوجد (+1) طول موجي خارج من طور مثل شعاع Ḿ المنعرج من مستوي السطح. هذا يعني انه توجد مستويات داخل البلورة نصف ذرات هذا المستويات تقوم بعكس الأشعة

السينية وينتج عن هذا نصف طول موجي خارج من طور، هذه الأشعة المنعكسة تلغي أشعة أخرى وهذا نتيجة لوجود مستويات متناظرة في البلورة. ومنه الانعكاس هنا عند هذه الزاوية هو الصفر أي شدة الانعكاس عند الزاوية 2θ1 تساوي الصفر ونفس الشيء شدة الانعكاس عند الزاوية 2θ2 أيضا مساوية للصفر، بحيث

الزاوية 2θ هي الزاوية التي يصنعها الشعاع N المنعكس من ذرات المستوي (m) ويوجد (m

)طول موجي خارج من الطور. شدة الانعكاس عند الزاويتين 2θ1 و 2θ2 منعدمة وشدة الانعكاس عند Bθ2 تكون عظمى وكبيرة ، لكن شدة الانعكاس عند الزاويتين 2 θ1 و 2θ2 ليستا منعدمتين لكنهما تأخذان قيمتين واحدة قريبة من الصفر وأخرى قريبة من القيمة العظمى لشدة الانعكاس كما هو مبين في منحني شدة الانعكاس الشكل وأعظم قيمة لشدة الانعكاس في الزاوية Bθ2



1 تأثير أبعاد البلورة على انعراج الأشعة 2 تأثير بعد البلورة على منحنى الانعكاس 3 تأثير البعد الحبيبي على عرض الزاوي B

- نقصان في سمك البلورة وهذا بسبب الفرق الزاوي (2θ2 - 2θ1) يزداد معناه أن عدد المستويات في البلورة يتناقص يزداد عرض المنحنى (منحنى شدة الانعكاس)إذا كان سمك البلورة t ينقص، زيادة اتساع منحنى شدة الانعكاس ⇐وهذا معناه أن: الزاويتين2θ1 و 2θ2 تحققان لنا انعكاسات بسبب عدم وجود مستويات بلورية كثيرة فان هذه الانعكاسات لا تلغى (تدخلات بناءة).
- ينقص عرض منحنى (منحنى شدة الانعكاس)إذا كان سمك البلورة t يزداد، نقصان اتساع منحنى زيادة في سمك البلورة ⇐ بسبب الفرق الزاوي (2θ2 -2θ1) ينقص معناه أن عدد مستويات في البلورة يزداد هذا معناه انه: الزاويتين 2θ1 و 2θ2 لا تحققان لنا انعكاسات بسبب وجود مستويات كثيرة فان هذه الانعكاسات تلغى (التداخلات غير بناءة).

خاتمة

نستنتج من خلال ما سبق أن للأشعة السينية والطرق التجريبية لانعراجها دور كبير في تحديد الوحدات الداخلية للبلورة، ومن فوائد استخدام الأشعة السينية في دراسة البلورات مايلي :

- تحديد ثابت ونوع الشبكة البلورية.
- معرفة أنواع العيوب الموجودة في المادة.
- دراسة الأبعاد الحبيبة للمادة.

قائمة المراجع

[1] نعيمة عبد القادر احمد،محمد أمين سليمان "علم البلورات والأشعة السينية"،(2005).
[2] Lu, Liming, et al. "Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals." Carbon 39.12 (2001): 1821-1833.
[3] Pecharsky, Vitalij K., and Peter Y. Zavalij. Fundamentals of diffraction. Springer US, (2001).