

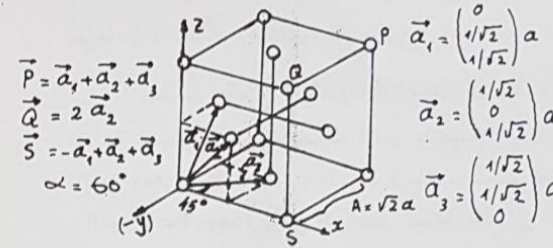
وهكذا برهنا على تحول الشبكة

الثلاثية الى مكعبة FCC عندما

تساوي الزاوية 60° .

طول ضلع المكعب الاصطلاحي

يساوي A حيث $A = \frac{\sqrt{2}}{2} a$



شكل تمرين 6 ب

ج - الأشعة الأساسية للشبكة bcc هي ثلاثة أشعة فضائية:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k} - \vec{i}), \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{k} + \vec{i} - \vec{j}), \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

متساوية في الطول $\frac{\sqrt{3}a}{2}$ (حيث a طول ضلع المكعب - الخلية الاصطلاحية)

والزاوية بين كل اثنين منها تساوي θ حيث :

$$\cos \theta = \frac{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2}{a_1 a_2} = -\frac{1}{3}$$

وأشعة الشبكة الثلاثية التي تتساوى الزوايا بين كل اثنين منها θ (حيث

$\cos \theta = -\frac{1}{3}$) تنطبق على أشعة الانسحاب الأساسية للشبكة bcc ولكن أطوالها

متساوية وتساوي a . لذلك فهي تحدد خلية أساسية للشبكة bcc ولكن طول

ضلعها $\frac{2a}{\sqrt{3}}$ ، أي أننا باختيار معين للأحداثيات (x-y-z) نستطيع صياغة

أشعة الشبكة الثلاثية بالصورة : $\vec{a}_1 = \frac{a}{\sqrt{3}}(\vec{j} + \vec{k} - \vec{i})$ ، $\vec{a}_2 = \frac{a}{\sqrt{3}}(\vec{k} + \vec{i} - \vec{j})$ ،

$\vec{a}_3 = \frac{a}{\sqrt{3}}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$. وهذه الأشعة هي نفس أشعة bcc. معنى هذا أن الشبكة المحددة

بالأشعة $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ أعلاه هي شبكة مكعبة bcc.

الفصل الرابع

انعراج الأشعة السينية في البلورات

1 - الأشعة المستخدمة لدراسة البلورات:

معدل المسافة بين ذرات المادة الصلبة من رتبة الكيلومتر (10^{-8} سم)

لهذا فدراسة المادة الصلبة وسبر غورها تتمتع أشعات ذات أطوال أمواج من

نفس مرتبة المسافة بين الذرات (10^{-8} سم). وبنتيجة تفاعل هذه الأشعات مع

ذرات المادة فانها تنعرج (diffracted) وتتداخل (Interferenced)

مع بعضها مكونة صورة (مخطط) انعراج (diffraction pattern) يعتمد

وصفه على طبيعة تركيب بلورة المادة، معنى هذا أن بالإمكان استخدام البلورات

كشبيكات انعراج (diffraction grating) فضائية. ومن صورة

الانعراج ومن معرفة قوانينه نستطيع تحديد حجم الخلية الأولية، مواقع أنوية الذرات،

توزيع الإلكترونات داخل الخلية الأولية ... الخ، أي تحديد التركيب الداخلي

للبلورات.

ويدرس تركيب البلورات باستخدام انعراج الأشعة السينية (الفوتونات)

والنيوترونات والالكترونات. وزاوية الانعراج تعتمد بصورة أساسية على التركيب

البلوري للبلورة المحددة للانعراج وعلى طول موجة الأشعة المستخدمة.*

ندرس الآن مسألة طاقة الفوتونات والالكترونات والنيوترونات من أجل أن تكون

أطوال أمواجها من رتبة المسافة بين ذرات البلورات.

* معنى هذا لا يمكن استخدام الضوء المرئي ($\lambda \sim 5000 \text{ Å}$) لدراسة التركيب الداخلي

للبلورات المواد الصلبة بطريقة الانعراج.

** معنى هذا أنه إذا كانت الأشعة المستخدمة ذات طول موجي صغير جدا (أصغر بكثير

من الانعتروم) فإن زاوية الانعراج تكون صغيرة جدا بحيث يصعب قياسها عمليا.

الأشعة السينية (x-rays): طول موجة الأشعة السينية (λ) يحدد طاقة فوتونها (E) طبقاً للمعادلة المعروفة.

$$E = hf \quad (1-4)$$

حيث $h = 6.626 \times 10^{-34}$ جول. ثانية - ثابت بلانك ($f = \frac{v}{\lambda} = \frac{c}{\lambda}$) و ω - التواتر الزاوي ($\omega = 2\pi f$) حيث ω - التواتر. وحيث يرتبط التواتر الزاوي مع طول الموجة بالعلاقة $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ حيث c - سرعة أية موجات كهرومغناطيسية (كالضوء والأشعة السينية) في الفراغ $c = 3 \times 10^8$ متر/ثانية. إذن:

$$\lambda (\text{\AA}) = \frac{12.4}{E(\text{keV})} \quad \text{و} \quad \lambda = \frac{2\pi hf}{E} \quad (2-4)$$

حيث يحسب طول الموجة بالانكساروم ($\text{\AA}$) والطاقة بالكيلو إلكترون فولت (keV). لذلك نرى أنه من أجل أن تكون λ في الحدود ($1.2 \text{\AA}$ إلى $0.4 \text{\AA}$) يجب أن تكون طاقة الفوتون (أو طاقة الأشعة السينية) في الحدود (10 إلى 50 كيلو إلكترون فولت). ونذكر أن هذا المدى من طاقات الأشعة الكهرومغناطيسية يمثل مدى الأشعة السينية، وسنعود لهذه الملاحظة.

الالكترونات: طول الموجة الموكبة.

للإلكترون المتحرك في حزمة بسرعة v تعطى بعلاقة ديبرويل:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3-4)$$

حيث p - كمية حركة (اندفاع) الإلكترون وتساوي $p = m_e v$ حيث m_e - كتلة الإلكترون. وباستخدام العلاقة المعروفة $E = \frac{p^2}{2m_e}$ الرابطة بين الطاقة الحركية للإلكترون E واندفاعه p نحصل على:

$$\lambda_e (\text{\AA}) = \frac{12.26}{\sqrt{E(\text{eV})}} \quad \text{و} \quad \lambda_e = \frac{2\pi hf}{\sqrt{2m_e E}} \quad (4-4)$$

حيث λ_e - طول الموجة الموكبة لحركة الإلكترون مقاسة بالانكسارومات، و E - طاقته الحركية مقاسة بالالكترون فولت. ولكي تكون λ_e مساوية إلى أنكساروم واحد يجب أن تكون طاقة الالكترون مساوية إلى 150 إلكترون فولت تقريباً، أي يتحرك بسرعة $10^6 \times 7$ متر/ثانية تقريباً.

وبسبب امتلاك الالكترونات لشحنة كهربائية فهي تتفاعل بشدة مع ذرات المادة المتكونة من جسيمات أولية مشحونة. وبسبب هذا التفاعل الشديد تضعف قابلية اختراق الالكترونات للمواد (وذلك بالنسبة لقابلية اختراق الأشعة السينية - الفوتونات). وهذا يؤدي إلى صغر مسافة اختراق الالكترونات لبلورات المواد. لذلك تستعمل الحزم الالكترونية في دراسة التركيبات البلورية (عن طريق ظاهرة الانعراج) لأفلام المواد الرقيقة (*Thin films*) التي سمكها بحدود $1000 \text{\AA}$. أو دراسة سطوح البلورات السميكة.

النيوترونات: تستخدم نفس صيغة المعادلة (4-4) لحساب طول الموجة الموكبة لحركة النيوترون في حزمته بعد استعمال كتلة النيوترون ($m_n = 1.67 \times 10^{-27}$ كغم). أي:

$$\lambda_n (\text{\AA}) = \frac{0.28}{\sqrt{E(\text{eV})}} \quad \text{و} \quad \lambda_n = \frac{2\pi hf}{\sqrt{2m_n E}} \quad (5-4)$$

ومن أجل λ تساوي أنكساروم واحد فإن طاقة النيوترون تساوي 0.08 إلكترون فولت تقريباً. إن هذه الطاقة القليلة هي من رتبة الطاقة الحرارية في درجة حرارة المختبر (0.025 eV). ولهذا السبب تدعى هذه النيوترونات بالحرارية (*thermal neutrons*).

وبسبب امتلاك النيوترونات إلى عزم مغناطيسي خاص بها لذلك فهي تتفاعل بشدة مع الكترونات الذرة التي تسبب الخصائص المغناطيسية للمادة المتكونة منها.

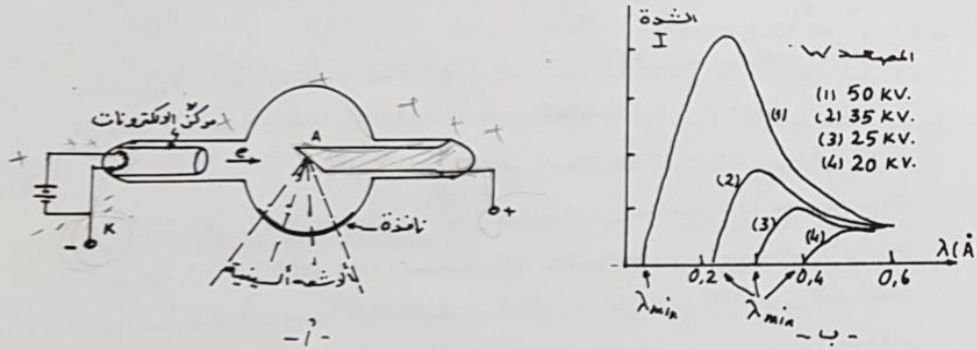
الطاقة الحرارية توصف بالكمية kT حيث k هو ثابت بولتزمان و T - درجة الحرارة المطلقة.

لذلك تستخدم الحزم النيوترونية أساساً في دراسة تركيب البلورات المغناطيسية وكذلك تستخدم في دراسة البلورات الالمغناطيسية لأن النيوترونات الحرارية تتفاعل مع أنوية ذرات هذه المواد.

الفصل الحالي مخصص أساساً لدراسة انعراج الأشعة السينية في البلورات لذلك سنركز على معرفة هذه الأشعة : مصادرها، طاقاتها، امتصاصها، قوانين انعراجها ... الخ.

2 - انتاج الأشعة السينية

تنتج الأشعة السينية عن عملية تصادم حزمة الالكترونات مع هدف (Target) صلب وذلك في جهاز خاص معد لهذا الغرض. والشكل (4 - 1) يوضح تخطيطاً لجهاز عاماً لانتاج الأشعة السينية. وهو يتكون أساساً من شعيرة (Filament) تصنع عادة التنكستن W وهي تطلق الالكترونات عند تسخينها أثناء مرور التيار الكهربائي فيها حسب ظاهرة الاشعاع الكهروحراري (Thermoelectric effect). وهذه الالكترونات تُعجل تحت تأثير فرق الجهد المسلط بين قطبين كهربائيين: السالب (K) المتصل بالشعيرة والموجب المتصل بالمصعد (أو الهدف A). وحزمة الالكترونات تتركز عند مرورها بقطب معدني أسطواني مركّز. والمصعد (الهدف)



شكل (4 - 1)

يصنع عادة من معادن ثقيلة (W, Cu, Pt, ... الخ). وأثناء تصادم الالكترونات مع المصعد فانها تتحرك فيه مسافة صغيرة جداً وتفقد طاقتها الحركية. أغلب طاقتها (بحدود 97 %) تتحول الى حرارة مما يؤدي الى ارتفاع كبير في درجة

حرارة المصعد، لذلك يترد هذا الأخير باستمرار عن طريق الماء أو الزيت الذي يسيل عبر قنوات خاصة محفورة فيه .

عند تسليط فرق الجهد U (في حدود 50 كيلو فولت) بين المصعد A والمهبط (أو الشعيرة) K، فإن كل الكترون سيكتسب طاقة حركية مقدارها eU عند وصوله الى المصعد. وعند دخوله الى داخل مادة المصعد فإنه سيعاني تباطؤاً (deceleration) كبيراً ويصبح نتيجة لذلك مصدراً لاشعاع الموجات الكهرومغناطيسية^{*}. وهذا الاشعاع يسمى اشعاع التباطؤ أو الاستيعاق (Bremsstrahlung). واستطاعة (قدرة) هذا الاشعاع (P) تتناسب طردياً مع مربع الشحنة (e) ومربع التباطؤ (a) :

$$P \sim e^2 a^2 \quad (6-4)$$

وبغرض أن التباطؤ لا يتأثر طيلة الفترة الزمنية (ح) لعملية استيعاق الالكترون في مادة المصعد فإن طاقة الاشعاع خلال فترة الاستيعاق تساوي:

$$E = P \tau = e^2 a^2 \tau = \frac{e^2 v^2}{\tau} \quad (7-4)$$

أي أن طاقة كل الاشعاع الكهرومغناطيسي عن الالكترون تتناسب طردياً مع مربع سرعته قبل شروعه بالدخول داخل مادة المصعد v^2 وعكساً مع زمن الاستيعاق (أي الزمن اللازم حتى يتوقف) وطبقاً لهذه النظرية التقليدية أعلاه فإن الالكترون المتباطئ يشع موجات كهرومغناطيسية بكل أطوال الامواج من الصغير حتى اللانهائية . ويقل مقدار طول موجة أشد اشعاع بزيادة سرعة الالكترون v وبالتالي بزيادة

* الشحنة المتسارعة أو المتباطئة تكون دائماً مصدراً لاشعاع موجات كهرومغناطيسية استطاعتها متناسبة مع مربع التباطؤ أو التسارع a .

فرق الجهد U . ان هذه الاستنتاجات، التقليدية قد تنطبق بشكلها العام مع النتائج العملية على وجود بعض الاختلافات التي لا يمكن تفسيرها في اطار هذه النظرية .

والشكل (4 - 1) يبين منحنيات توزيع شدة^{*} الاشعة السينية من معدن التنكستن W كهدف، مع طول الموجة $(\lambda - 1)$ مستحتملة لقيم مختلفة لفرق الجهد U . ويظهر منها تطابقاً عاماً مع استنتاجات النظرية التقليدية . ولكن الاختلاف الواضح عن هذه النظرية هو تفسير أن المنحنيات $(\lambda - 1)$ لا تبدأ من مبدأ المحاور بل تقطع المحور λ عند قيم معينة λ_{min} (تعتمد على U) : معنى هذا لا يوجد اشعاع طول موجته λ أقل من λ_{min} (الموافقة لفرق جهد معين). وتفسير هذه الحالة يعالج من قبل نظرية الميكانيكا الكمية في الاشعاع فإذا كان الاشعاع ناتجاً عن الطاقة المفقودة من قبل الالكترون المتباطئ فإن طاقة الاشعاع $h\nu$ لا يمكن أن تكون أكبر من طاقة الالكترون الابتدائية eU أي :

$$h\nu \leq eU \quad (8-4)$$

لهذا فإن تردد الاشعاع بدوره لا يمكن أن يتجاوز القيمة $\omega_{max} = \frac{eU}{h}$ أو أن طول الموجة المشعة لا يمكن أن تكون أقل من λ_{min} حيث :

$$\lambda_{min} = \frac{2\pi c}{\omega_{max}} = \frac{(2\pi h c / e)}{U} \quad (9-4)$$

$$\lambda_{min} (\text{\AA}) = \frac{12390}{U (V)}$$

والنتائج العملية تبين أن كمية اشعاع التباطؤ (I_{ph}) للاشعة السينية (وبالتالي الشدة العظمى) تتوقف على:

* في النظرية الكمية، الشدة هي عدد الفوتونات المارة خلال وحدة المساحة في وحدة الزمن، أما الطاقة فهي تمثل طاقة فوتون واحد $h\nu$.

(1) درجة حرارة الشعيرة، وبالتالي عدد الإلكترونات المتحررة منها وبالتالي تيار أنبوبة الأشعة السينية (أ) .

(2) مربع جهد المصعد (V) .

(3) العدد الذري لمادة الهدف Z .

إشعاع التباطيء

$$I_{ph} \sim Z^2 V^2$$

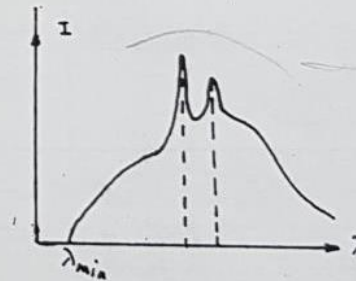
أي أن: ويستحصل عملياً على الأشعة السينية الاستيعافية من تيار الإلكترونات (الواقع تحت

جهد في حدود 50 كيلو فولت) القاصف لهدف من مادة ثقيلة

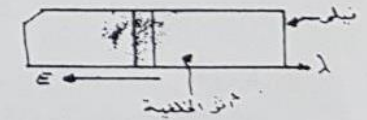
(W, Pt, Co, Fe, ...)

وبزيادة سرعة الإلكترونات القاصفة يمكن أن تظهر أشعة سينية أخرى (غير أشعة الاستيعاف) ناتجة عن تهيج ذرات مادة المصعد ويسمى بالإشعاع السيني المميز (characteristic) لنوع ذرات مادة المصعد. وبالتالي سنحصل على طيف متكون من تراكب نوعين من الأشعة السينية. أشعة التباطؤ التي لا تعتمد على نوع مادة المصعد وطيفها مستمر ويدعى بالخلفية (Background)، والأشعة السينية المميزة الصادرة عن ذرات مادة المصعد وطيفها متقطع نتيجة لمصدرها الذري؛ كما هو موضح في الشكل (4 - 2). وطيف الأشعة السينية هذه المسجل على فيلم حساس لهذه الأشعة يُظهر

أسودادا مستمرا غير متجانس (أي خلفية) فوقه خطوط متقطعة أكثر أسودادا.



شكل (4 - 2)



فروقات الطاقة بين مستويات الطاقة (Energy levels)

للالكترونات الداخلية للذرات الثقيلة لعادة المصعد تكون كبيرة، وبالتالي فأي انتقال الكتروني بينها يكون مصحوبا بإشعاع أشعة ذات طاقة $h\nu$ كبيرة - أكبر من طاقة الضوء المرئي، أي إشعاع سيني.

فالإلكترون ذو الطاقة العالية عند اصطدامه بذرات مادة المصعد فإنه يقوم بإخراج الكترون الطبقة K لذرة المصعد (أو الكترون الطبقة L أو الكترون الطبقة M ...). وعند إخراج هذا الإلكترون فإنه يترك مكانه فارغا وبالتالي فإن الكترونا من الطبقة الأعلى الثانية L ($n = 2$) أو الثالثة M ($n = 3$)... الخ سيسقط إلى الطبقة K ليحتل مكان هذا الإلكترون وهكذا .. حتى تمتلأ الطبقة مرة ثانية. وأثناء سقوط هذا الإلكترون لطبقة أخفض (طاقيا) يصدر إشعاعا كهرومغناطيسيا يتعـيـن تواتره بواسطة الفرق بين مستويات الطاقة $\Delta E = h\nu = E_i - E_f$ ، وفروق الطاقة هذه بحالة الإلكترونات الداخلية أكبر من فروق الطاقة التي تعطي الطيف المرئي. وتقع تواترات فروق الطاقة للإلكترونات الداخلية في جزء الطيف الذي يدعى بالأشعة السينية. هكذا تفسر الخطوط المميزة لطيف الأشعة السينية.

ولتدقيق التفسير أعلاه، نرسم مستويات طاقة أية ذرة من ذرات المصعد (الهدف) كما في الشكل (4 - 3) حيث نلاحظ:

- عند إخراج الكترون المدار الأول (الطبقة K) فإن الكترونا من الطبقة L و M و N ... الخ، سيسقط إلى الطبقة K ليحل مكان هذا الإلكترون، فتصدر بذلك أشعة سينية نسميها سلسلة K عناصرها تسمى حسب مصدر انتقال الإلكترون أي حسب زيادة تردد الإشعاع بالاحرف α ، β ، γ ... الخ أي أن سلسلة K

ولقد لوحظ تجريبيا أن أي خط طيفي من خطوط سلسلة ما يتكون من خطين دقيقين منفصلين أو أكثر . نسمي هذه بحالة التركيب الدقيق (Fine Structure) . وهذه الحالة متأصلة من أن سوي الطاقة L و M و ... الخ منقسم، في الواقع، طاقيا إلى عدة مستويات طاقة فرعية (Sublevels) كما هو موضح في الشكل (4 - 3) .

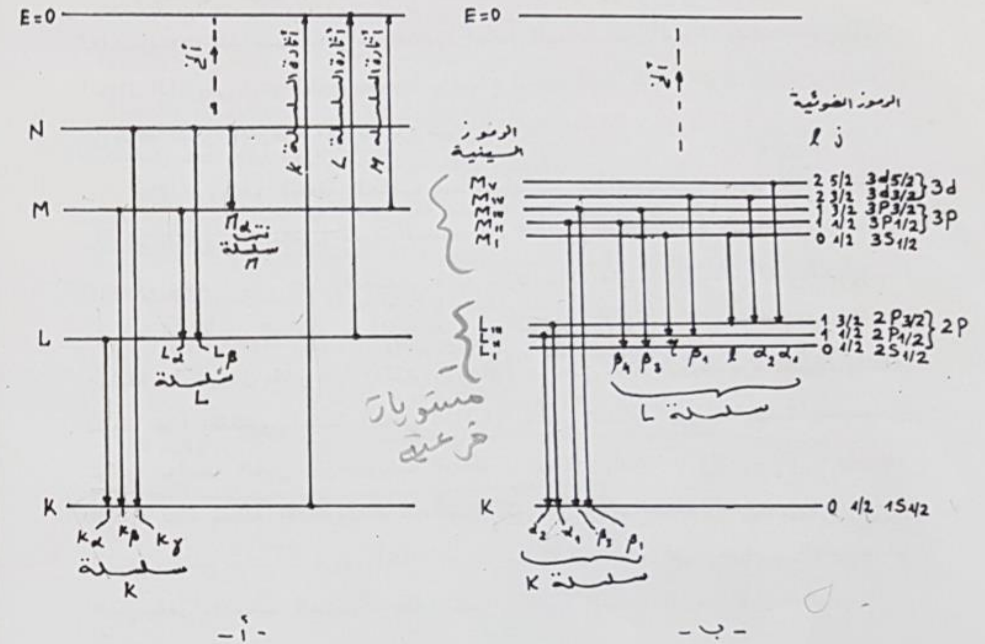
ملوصف التركيب الدقيق للاطيف يستخدم مخطط سويات الطاقة الفرعية . سوي الطاقة الفرعية يوصف بقيم الأعداد الكمية (n, l, m_l) . وعلى هذا الأساس يوصف سوي الطاقة بالرمز الضوئي $d_{3/2}$ مثلا وهو يمثل $3 = n$ ، $2 = l$ ، $3/2 = m_l$ وبالرمز $M_{3/2}$ المستخدم في دراسة الأشعة السينية . السينية . وهذا كله موضح في الشكل (4 - 3) حيث يتبين أن " الخط " K_{α} مثلا متركب من خطين متجاورين K_{α_1} و K_{α_2} ناتجان عن الانتقال من L_{III} و L_{II} إلى K على التوالي (طاقة K_{α_1} أكبر من طاقة K_{α_2} بقليل) . والانتقال بين مستويات الطاقة الفرعية يتم طبقا لقواعد الاصطفاء .

(Selection rules)

$$\Delta n \neq 0, \Delta l = \pm 1, \Delta m_l = 0, \pm 1$$

حيث Δ يمثل التغير . والانتقالات المسموح بها أي التي لا تخالف قواعد الاصطفاء تختلف بشدتها عن بعضها البعض حسب احتمالية الانتقال التي استجها آينشتين .

* تسمى (n, l, m_l) على التوالي بالأعداد الكمية الرئيسية، السمتي أو المداري، المداري الكلي . ولقيمة معينة n يأخذ l القيم $0, 1, \dots, (n-1)$. $l=0, 1, \dots, (n-1)$.
نرمز بالحروف $K, L, M, \dots$ لتمثل الأعداد $n=1, 2, 3, \dots$ الخ على التوالي وبالحروف $s, p, d, \dots$ الخ . لتمثل الأعداد $l=0, 1, 2, \dots$ الخ على التوالي .



شكل (4 - 3)

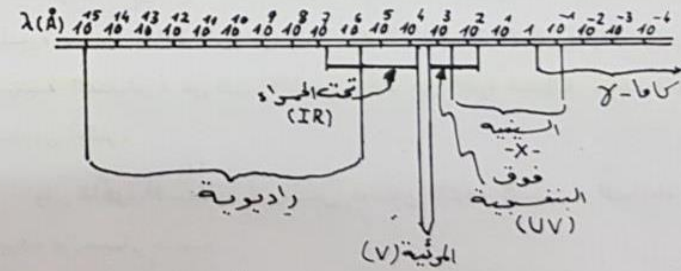
تحتوي على الخطوط الطيفية $K_{\alpha}, K_{\beta}, K_{\gamma}, \dots$ الخ .

- ونفس الشيء يقال عند اخراج الكترون المدار الثاني (الطبقة L) ، حيث تصدر سلسلة L المتكونة أيضا من الخطوط $L_{\alpha}, L_{\beta}, L_{\gamma}, \dots$ الخ .
- وهكذا لدينا أيضا سلسلة M $(M_{\alpha}, M_{\beta}, M_{\gamma}, \dots)$ الخ .

والجدول التالي يبين طول موجة بعض خطوط الأشعة السينية (Å):

العنصر	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$
Al (13)	8,3392	8,3367	7,981	—
Cr (24)	2,2935	2,2896	2,0848	—
Fe (26)	1,93991	1,93597	1,7565	—
Co (27)	1,7927	1,7889	1,6207	—
Cu (29)	1,5443	1,5405	1,3922	13,357
Mo (42)	0,7135	0,7092	0,6323	5,4063
La (57)	0,3753	0,3707	0,3279	2,6651
W (74)	0,2138	0,2089	0,1843	1,4763

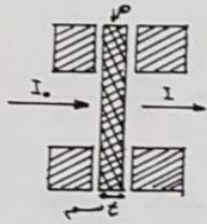
ونذكر بأن عملية اخراج الالكترون K مثلا من ذرة مادة الهدف يمكن احداثها ليس فقط باصطدام الكترونات سريعة بل وباصطدام فوتون اشعة سينية ملائم من منبع، عندئذ تسمى الأشعة السينية المتولدة عن ذرة الهدف بالأشعة المتغلورة. وأخيرا نذكر بأن الأشعة السينية كأشعة كهرومغناطيسية يمكن أن تدرج في الطيف العام للأشعة الكهرومغناطيسية الموضح في الشكل (4 - 4).



شكل (4 - 4)

3 - امتصاص الأشعة السينية:

الشكل (4 - 5) يوضح مرور حزمة متوازية لأشعة سينية شدتها I_0 ، خلال مادة "ممتصة" لها سمكها منتظم x وكثافتها ρ سم/سم³.



بعد مرور الأشعة السينية خلال الممتص فإن شدتها تنقص نحو القيمة I ($I < I_0$). وتتحقق العلاقة التالية:

$$(11 - 4) \quad \frac{dI}{I} = -\mu dx$$

أي أن النقصان بشدة الأشعة خلال مرورها بسمك dx من المادة الممتصة يتناسب مع الشدة I

والسمك dx . ثابت التناسب μ يسمى المعامل الخطي الامتصاصي ($linear\ absorption\ coefficient$) وحداته (سم⁻¹). والاشارة السالبة تبين أن الشدة في حالة تناقص خلال مرور الأشعة بالمادة الممتصة. لو كانت μ غير معتمدة على x فإن تكامل المعادلة (11 - 4) من I_0 إلى I عند تغير السمك من الصفر إلى x هو:

$$(12 - 4) \quad I = I_0 e^{-\mu x}$$

معامل الامتصاص يحسب عمليا من المعادلة (12 - 4). ونميز أربعة صيغ لمعامل الامتصاص:

(1) معامل الامتصاص الخطي μ : يعطى مقدار الامتصاص لوحدة المساحات لوحدة السمك من المادة الممتصة:

$$(13 - 4) \quad \mu = \frac{\ln(I_0/I)}{x} \quad \text{سم}^{-1}$$

(2) المعامل الكتلي للامتصاص ($mass-absorption\ Coefficient$) μ_m :

يعطي مقدار الامتصاص لوحدة المساحة لوحدة كتلة المادة الممتصة:

$$\mu_m = \mu / \rho \quad (\text{سم}^2 / \text{غم}) \quad (14 - 4)$$

(3) المعامل الذري للامتصاص (Atomic-absorption coefficient) μ_a :

يعطي مقدار الامتصاص لوحدة المساحة لذرة واحدة:

$$\mu_a = \frac{\mu}{\rho} \frac{A}{N_{av}} = \frac{\mu}{n} \frac{\text{سم}^2}{\text{ذرة}} \quad (15 - 4)$$

حيث A - الكتلة المولية - غم / مول، N_{av} - عدد أفوكادرو 6.02×10^{23} ذرة / مول و n - عدد الذرات لكل غرام.

(4) المعامل المولي للامتصاص (μ_{mol} molar absorption coefficient):

يعطي مقدار الامتصاص لوحدة المساحة لمول واحد من المادة الممتصة:

$$\mu_{mol} = \frac{\mu}{\rho} A \frac{\text{سم}^2}{\text{مول}} \quad (16 - 4)$$

والمعادلات الأربعة مرتبطة مع بعضها بالعلاقة التالية:

$$\mu = \mu_m \rho = \mu_a \rho (N_{av} / A) = \mu_{mol} \rho / A \quad (17 - 4)$$

ومن هذه المعاملات يستعمل μ_m بكثرة. وهو خاصية ذرية ويعتمد فقط على طول موجة الأشعة وعلى العدد الذري للمادة الممتصة بغض النظر عن طور تلك المادة. فامتصاص خليط الأوكسجين والهيدروجين أو الماء أو الثلج متساوي في كـل الحالات*. لهذا السبب يستخدم μ_m (وليس μ). ومعامل الامتصاص μ_m للمركب أو للسائل أو الخليط من العناصر A ، B ، C ... الخ يعطي بالعلاقة:

$$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{ABC...} = W_A \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A + W_B \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_B + \dots = \sum_K W_K \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_K \quad (18 - 4)$$

* هذه الخاصية لا تتمتع بها الأشعة المرئية أو تحت الحمراء أو فوق البنفسجية.

وعلى فرض استعمال μ_m تأخذ المعادلة (4 - 12) الشكل التالي:

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho} \right) \rho x} = I_0 e^{-\mu_m x} \quad (19 - 4)$$

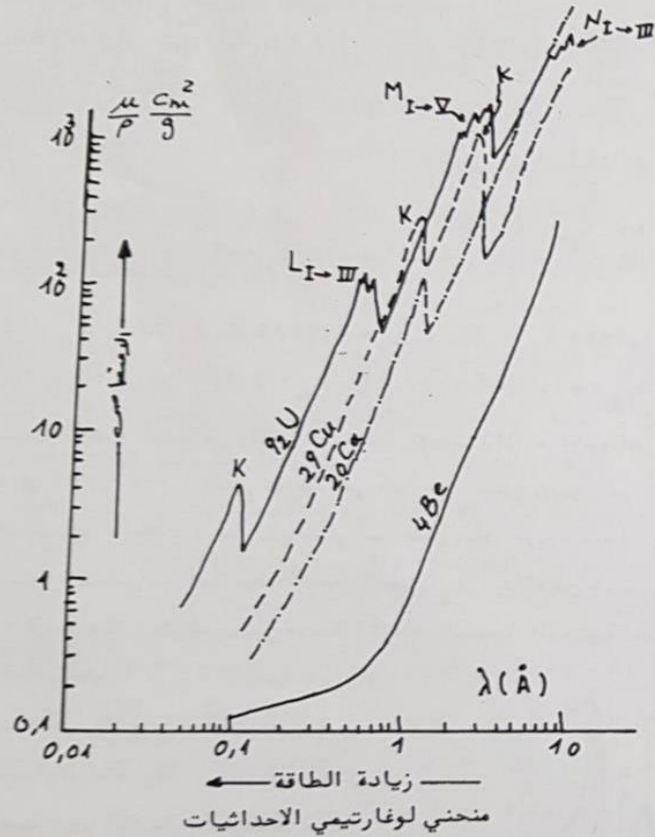
حيث (μ) يقاس بوحدات غم / سم². ونرمز بالرمز $\mu_{m,z}$ أو $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_z$ ليشير الى معامل الامتصاص لعنصر معين z. وحيث أن $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_z$ يعتمد على طول موجة الأشعة السينية، لذلك يستخدم رمز آخر هو $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{z,\lambda}$ أو $\mu_{m,z,\lambda}$ للإشارة الى المعامل الكتلي لامتصاص عنصر معين عدده الذري z للأشعة السينية ذات الطول λ .

ولمعرفة علاقة $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{z,\lambda}$ كدالة لطول الموجة λ ينبغي مسبقا معرفة سبب

نقصان شدة الأشعة السينية عند مرورها خلال المادة. فأشعة الحزمة المارة خلال المادة تفقد جزءا من شدتها للأسباب الأساسية التالية: حدوث الظاهرة الكهروضوئية وحدث ظاهرة أوكز Auger ، وحدث ظاهرة استقطار الأشعة وخروجها من الحزمة. للظاهرتين الأولى والثانية يكون فقدان فوتونات الأشعة السينية حقيقي. وهذه الفوتونات المفقودة تمتص كليا من قبل الكترونات ذرات المادة الممتصة. ونتيجة لذلك ينطلق الكترون الذرة من أحد مداراته، فيصاحب ذلك نزول "الالكترونات من المدارات" الأعلى ليحل محل الالكترون المنطلق، فتشع عندها أشعة سينية متغلورة مميزة لمادة الممتص (غير الأشعة السينية الأصلية). وقد تمتص هذه الأشعة السينية المتغلورة من قبل الالكترون آخر في الذرة لينطلق بعيدا عنها ويدعى الكترون أوكز.

وفي ظاهرة الاستقطار لا يمتص فوتون الأشعة السينية الساقطة حقيقة بل ينحرف عن مساره حزمته.

والظاهرة الكهروضوئية هي المتعلبة (أي أكثر من فقدان عن طريق الاستقطار)



شكل (4 - 6)

وذلك للعناصر الخفيفة (كالبريليوم Be) ولموجات الأشعة السينية القصيرة جدا. لهذا، عموماً، نقول بأن منحنى علاقة $(\frac{\mu}{\rho})_{Z,\lambda}$ مع λ يكون معقداً ويحتوي على ما يسمى بحافات الامتصاص (Absorption edges) كما هو موضح في الشكل (4 - 6). وعلى العموم يلاحظ نقصان الامتصاص بنقصان طول الموجة. وهذا متوقع لأن زيادة طاقة الأشعة السينية يزيد من قابليتها على اختراق المواد. والتقطعات في المنحنى (حافات الامتصاص) تبين وصول طاقة فوتون الأشعة السينية إلى حد بإمكانه (عند امتصاصه من قبل الإلكترون) أن يطلق الإلكترون K (الذي نسمي الحافة K) أو L_I أو L_{II} أو L_{III} (الذي نسمي الحافة L_I أو L_{II} أو L_{III} على التوالي).... الخ. عندئذ يزداد الامتصاص بشكل حاد مما يؤدي إلى ظهور حافات الامتصاص. والإلكترون المنطلق هو الإلكترون الظاهرة الكهروضوئية.

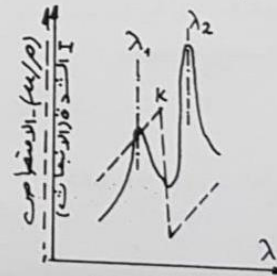
وأخيرا نذكر بعض قيم $(\frac{\mu}{\rho})_{Z,\lambda}$ لبعض العناصر عند أطوال أمواج معينة :

$$\begin{aligned} {}^4\text{Be} : 0,13 \frac{\text{cm}^2}{\text{gm}} (0,15 \text{ \AA}) & \quad {}^{13}\text{Al} : 0,19 \frac{\text{cm}^2}{\text{gm}} (0,15 \text{ \AA}) \\ : 0,53 \frac{\text{cm}^2}{\text{gm}} (1 \text{ \AA}) & \quad : 13,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{gm}} (1 \text{ \AA}) \\ {}^{26}\text{Fe} : 0,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{gm}} (0,15 \text{ \AA}) & \\ : 92,36 \frac{\text{cm}^2}{\text{gm}} (1 \text{ \AA}) & \end{aligned}$$

وحافات الامتصاص :

$$\begin{aligned} \text{Al} (\lambda_K = 7,9511 \text{ \AA}), \text{Fe} (\lambda_K = 1,7433 \text{ \AA}), \text{Ni} (\lambda_K = 1,4880 \text{ \AA}) \\ \text{Cu} (\lambda_K = 1,3804 \text{ \AA}, \lambda_{L_{III}} = 13,2887 \text{ \AA}), \text{Ag} (\lambda_K = 0,4858 \text{ \AA}, \lambda_{L_{III}} = 3,6983 \text{ \AA}) \end{aligned}$$

وتستخدم ظاهرة امتصاص الأشعة السينية ووجود حافات الامتصاص بصناعة المرشحات (Filters) التي تهدف الى فصل خط سيني معين (ذو طول موجة معين) من الخطوط السينية المجاورة له (أي التي لها طول موجة قريب منه). وسنتطرق الى المرشح البسيط : نسعى لدراسة خط الأشعة السينية λ_2 وذلك عن طريق ترشيحه من الخط λ_1 القريب منه. عندئذ نمرر حزمة الأشعة السينية المحتوية على الخطين λ_1 و λ_2 خلال صفيحة مرشحة مادتها هو عنصر



شكل (4 - 7)

له حافة الامتصاص K أو L_{III} أقل بقليل من الخط المطلوب ودراسته λ_2 ، كما في الشكل (4 - 7). فعند مرور الحزمة بالمرشحة أعلاه فإنها تقوم بامتصاص الخط λ_1 تاركة الخط λ_2 يمر بدون امتصاص كبير لأن للمرشحة امتصاصا قليلا في منطقة الطول الموجي λ_2 للخط المطلوب مروره أو دراسته . وكل الخطوط λ_1 أو القريبة منها تمتص بشدة من قبل المرشحة .

4 - انعراج الأشعة السينية - شرط براغ :

اكتشف براغ (Bragg) في العام 1913 بأن حزمة الأشعة السينية الوحيدة اللون (أي ذات طول موجي معين λ) الساقطة باتجاه معين على بلورة معينة ، تنتشت بحيث تظهر لوحة التشتت، هذه النهايات العظمى لشدة الأشعة السينية المنتشرة أو المنعرجة . (وهذه النهايات العظمى تسمى حاليا بانعكاسات براغ). وظهور هذه النهايات العظمى لا يلاحظ دائما . بل يستوجب تحقق شرط يسمى شرط براغ . ولتفسير ملاحظاته العملية افترض براغ احتواء البلورات على مستويات ذرية متوازية فاصلتها d . وظروف حدوث النهاية العظمى لشدة الأشعة المنتشرة تستوجب ما يلي :

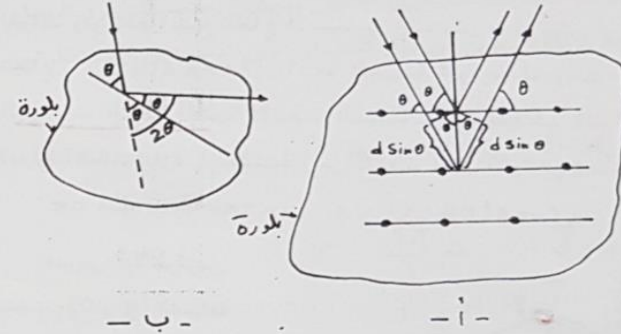
(1) تنعكس الأشعة السينية عن المستويات الذرية المتوازية حسب قوانين الانعكاس في المرايا أي أن زاوية السقوط تساوي زاوية الانعكاس .

(2) لا تنعكس كل الحزمة الساقطة عن أول مستوي ذري عاكس بل ينعكس جزءا فقط من شدة الحزمة الساقطة ، والجزء المتبقي يتوغل أكثر داخل البلورة لينعكس جزء آخر منه عن المستوي العاكس الثاني الموازي للاول ، وهكذا . لذلك فإن الأشعة ستخترق لتصل حتى طبقات عميقة داخل البلورة مخترقة آلاف المستويات البلورية المتوازية .

(3) الأشعة المنعكسة عن المستويات الذرية المتوازية المتجاورة تتداخل مع بعضها تداخلا بناءا (تداخل تقوية) .

والشكل (4 - 8) يبين انعكاس الأشعة السينية الساقطة عن مستويين ذريين بطريقة الانعكاس المرآتي . فوق المسار بين الشعاعين يساوي $d \sin \theta$ حيث θ - زاوية السقوط (الزاوية بين الشعاع الساقط والمستوي العاكس) .

ولكي يتداخل هذان الشعاعان تداخلا بناءا (تداخل التقوية) يجب أن يساوي فرق



شكل (4 - 8)

المسار Δ الى أعداد كاملة لطول موجة الأشعة الساقطة λ أي أن :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (20 - 4)$$

حيث n - عدد صحيح يسمى مرتبة الانعكاس عن المستوى البلوري. وتسمى المعادلة (20 - 4) بشرط براغ لحدوث نهاية عظمى لشدة الأشعة المنعرجة أو شرط انعكاس براغ.

$$\sin \theta = \frac{n \lambda}{2d}$$

وزاوية انعكاس براغ (زاوية براغ) تقاس بالصورة الموضحة في الشكل (4-8 ب) أي أنها تساوي نصف الزاوية بين اتجاه الأشعة الساقطة واتجاه الأشعة المنعكسة .

أول ملاحظة من شرط براغ هو كون $\lambda \leq 2d$ ، وحيث أن d في حدود $1\text{\AA}$ إذن $\lambda \leq 2\text{\AA}$ وهذا الشرط يتحقق للأشعة السينية .

عند تحقق الشرط (4 - 20) لطول موجي معين λ_1 و لفاصلة معينة d_1 ، نحصل على انعكاس براغ عند الزاوية θ_1 . ولكننا نستطيع أن نحصل على انعكاس براغ عند الزاوية θ_2 ، θ_3 ، التي تحقق المعادلات :

$$\sin \theta_1 = \frac{\lambda_1}{2d_1} , \sin \theta_2 = \frac{\lambda_1}{d_1} , \sin \theta_3 = \frac{3\lambda_1}{2d_1} , \dots \quad (21 - 4)$$

أي أن رتبة الانعكاس تدخل بقوة في المعادلة (4 - 20) . ولكننا يجب أن نؤكد بأن زاوية السقوط تساوي زاوية الانعكاس أي أن الحصول على المرتبة الثانية للانعكاس يتطلب تغيير زاوية السقوط الى θ_2 وكذلك زاوية الانعكاس الى θ_2 . ونؤكد، دفعاً للالتباس، خطأ تصور وجود زاوية سقوط واحدة معينة والحصول على انعكاسات بزوايا مختلفة تبعا للرتبة .

ان العلاقة (4 - 20) تبين أن حزمة الأشعة السينية الوحيدة اللون λ التي تسقط على بلورة ما بزاوية ما θ (بصورة عامة) قد لا تنعكس. ولكي يتحقق قانون براغ لابد من تغيير λ أو θ . فتغير λ و θ في مجال كبير يمكن أن يعطي معلومات لابد منها لوضع صورة واضحة عن البنية البلورية .

وعند سقوط حزمة سينية بيضاء (وهي حزمة لها طيف (أو مدى) مستمر من أطوال الامواج المختلفة) على بلورة فاننا نلاحظ انعكاسات براغية كثيرة ومختلفة . ولتفسير ظهورها يمكن تصور البلورة مكونة من مجاميع كثيرة مختلفة من المستويات البلورية

المتوازية العاكسة، هذه المجاميع تختلف فيما بينها بالفواصل d وبكثافة الذرات σ كما في الشكل (4 - 9). هذه المجاميع تقوم بأحداث انعكاسات براغية عند تحقق الشرط (4 - 20) لكل منها. فمثلا للفتة المكعبة حيث:

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad \text{نجد:}$$

$$(22-4) \quad \frac{2a \sin \theta_{hkl}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = n \lambda$$

وللمرتبة الاولى نجد زاوية براغ التالية:

$$\sin \theta_{111} = \sqrt{3} \lambda / 2a$$

حيث θ_{111} - زاوية سقوط الأشعة

وانعكاسها عن المستوي البلوري (111).

فحديد الزاوية θ_{111} 2 عمليا (وبمعرفه α)

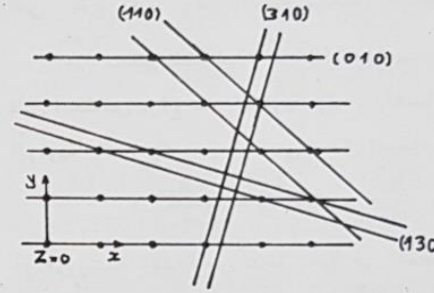
شكل (4 - 9)

يمكن حساب طول موجة الشعاع λ (الموجود ضمن الحزمة البيضاء) المنعكس.

وعلى الأسس أعلاه تستخدم الأشعة السينية في دراسة التراكيب البلورية

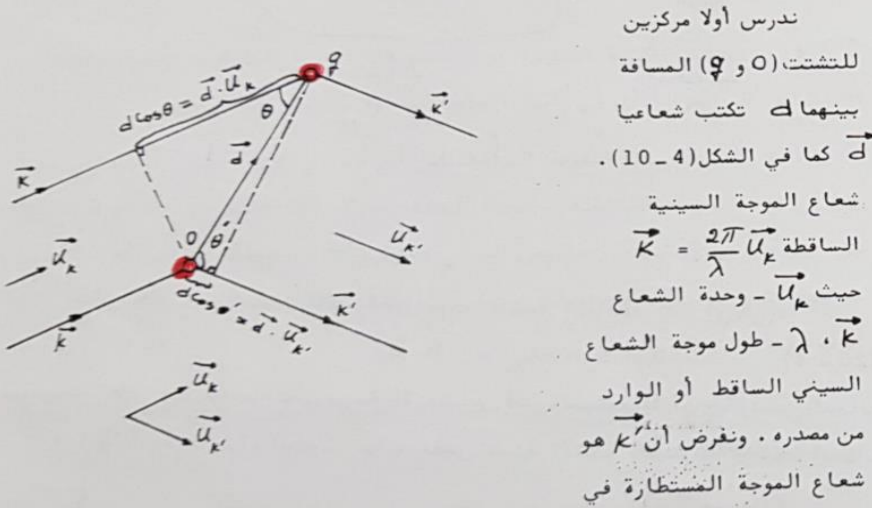
للمواد. ولكن شرط براغ يحدد الفاصلة بين المستويات ولا يتطرق الى مواقعها.

لذلك نحتاج الى معادلات أخرى (غير شرط براغ) لدراسة التركيب البلوري.



5 - انعراج الأشعة السينية - تفسير لاوي:

اعتبر لاوي (1921) البلورة مكونة من عناصر مجهرية متماثلة (ذرة أو مجموعة ذرات - أيونات) موزعة على عقد شبكة براغي للبلورة. هذه العناصر المتماثلة هي القواعد وتوزيعها يتبع شعاع الانسحاب $\vec{R}$. وكل عنصر يمكن أن يشتت (أو يعيد اشعاع Reradiate) الأشعة السينية الواردة له وذلك في جميع الاتجاهات. والنهايات العظمى لشدة الأشعة المشتتة تلاحظ فقط في تلك الاتجاهات ولتلك أطوال الأمواج المستطارة (المشتتة) من كل عقد الشبكة والتي يحدث بينها تداخل بناء (Constructive interference).



ندرس أولا مركزين

للمشتت (O و Q) المسافة

بينهما d تكتب شعاعيا

d كما في الشكل (4 - 10).

شعاع الموجة السينية

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{U}_k$$

حيث $\vec{U}_k$ - وحدة الشعاع

$\vec{K}$ ، λ - طول موجة الشعاع

السيني الساقط أو الوارد

من مصدره. ونفرض أن $\vec{K}'$ هو

شعاع الموجة المستطارة في

اتجاه معين (محدد بالزاوية θ)

شكل (4 - 10)

وهو يساوي $\vec{K}' = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{U}_{k'}$ حيث $\vec{U}_{k'}$ - وحدة الشعاع $\vec{K}'$ و λ - هو طول الموجة المستطارة الذي يساوي طول الموجة الواردة (أي لا يتغير طول الموجة عند الاستطارة).

$$\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi h \text{ و } \vec{a}_2 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi k \text{ و } \vec{a}_3 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi l \quad (27-4)$$

وهذه تسمى معادلات لاوي للانعراج. حيث h و k و l هي أعداد صحيحة تحقق المعادلة $h n_1 + k n_2 + l n_3 = n$ وحيث n_1, n_2, n_3 تحقق المعادلة $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$.

ان شرط التداخل البناء (4 - 26 أو 27) يمكن أن يكتب بالصورة التالية :

$$\exp(i \vec{R} \cdot \Delta \vec{k}) = 1 \quad (28-4)$$

لان $e^{i 2\pi m} = 1$ ، m - عدد صحيح . وبمقارنة المعادلة (4 - 28) مع (2 - 17) المحددة للشعاع الاساسية للشبكة المعكوسة، يتضح أن شرط حدوث التداخل البناء (أي حل معادلات لاوي) هو :

$$\Delta \vec{k} = \vec{G} \quad , \quad \vec{G} = \vec{k}' - \vec{k} \quad (29-4)$$

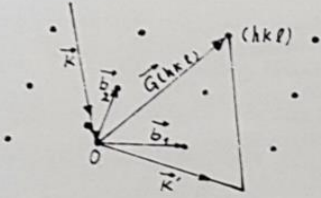
ومن هنا يتضح شرط التداخل البناء وهو ضرورة تساوي التغير بشعاع الموجة نتيجة الانعراج مع أحد أشعة الشبكة المعكوسة $\vec{G}$ حيث :

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m = 2\pi (h n_1 + k n_2 + l n_3) \text{ لكي يكون } \vec{G} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3$$

وبما أن عقد الشبكة المعكوسة هي رؤوس الأعمدة على المستويات البلورية، وبما أن الشعاع $(h k l)$ عمودي على المستوي $(h k l)$ لذلك فإن الأعداد الصحيحة h, k, l في معادلات لاوي هي بالذات قرائن ملر للمستويات البلورية.

والمعادلة الشرط (4 - 29) موضح في الشكل (4 - 12) الذي يبين عقد شبكة معكوسة مؤشرة (Index) بدلالة قرائن ملر $(h k l)$ لمستويات الشبكة المباشرة. مع العلم أن الشرط $\Delta \vec{k} = \vec{G}$ يمكن أن يكتب $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}$ أو

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{G} \text{ ، فهذا لا يؤثر على معنى الشرط}$$



شكل (4 - 12)

سعة الموجة المنعرجة: نفرض أن الموجة الكهرومغناطيسية المنعرجة عن المركز "O" - مبدأ المحاور - وذلك في النقطة P (الشكل 4 - 11) تعطينا بالتغير الزمني للمجال الكهربائي المكون لها :

$$E_{sc} = E_0 e^{i \omega t}$$

عندئذ تعطينا الموجة المنعرجة عن العقدة $\vec{r}$ وذلك في نفس النقطة P بالعلاقة :

$$E_{sc} = E_0 e^{i(\omega t + \varphi)} = E_0 e^{i \omega t} e^{i \vec{R} \cdot \Delta \vec{k}} \quad (30-4)$$

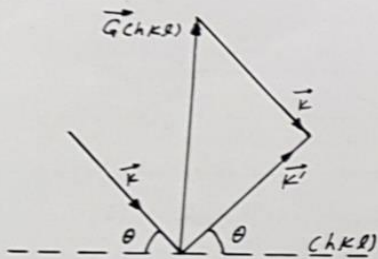
حيث $\varphi = \vec{R} \cdot \Delta \vec{k}$. أنظر المعادلة (4 - 25) بعد ابدال $\vec{r}$ بالشعاع $\vec{R}$ وهو شعاع موقع العقدة $\vec{r}$ بالنسبة لمركز المحاور المنطبق على العقدة "O". والموجة الكلية المنعرجة عن جميع عقد الشبكة وذلك في النقطة P هي :

$$E_{sc} = \sum_{n_1, n_2, n_3} E_{sc} = E_0 e^{i \omega t} \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{i \vec{R} \cdot \Delta \vec{k}} \quad (31-4)$$

ويتم الجمع على كل عقد الشبكة المحددة بالشعاع $\vec{R}$. وسعة المرحلة الكلية تساوي :

6 - تكافؤ شرط براغ وشرط لاوي:

يمكن استنتاج تكافؤ تفسيرات براغ ولاوي لانعراج الأشعة السينية في البلورات من علاقة الشعاع الأساسي للشبكة المعكوسة ومجموعة المستويات البلورية . من الحقيقتين الضروريتين للتداخل البناء بطريقة لاوي:



شكل (4 - 13)

$\vec{\Delta k} = \vec{G}(hkl)$, $k = k'$
يضمم الشكل (4 - 13) . ومن هذا
الشكل يمكن استنتاج أن الشعاعين
 $\vec{k}$ و $\vec{k}'$ يشكلان نفس الزاوية مع
المستوي (hkl) العمودي على
الشعاع $G(hkl)$. لهذا يمكن
النظر الى الانعراج بطريقة لاوي

كعملية انعكاس مرآتي عن المستويات

البلورية المتوازية والعمودية على $G(hkl)$. مثل هذا الانعكاس افترضه براغ .

ولتبيان أن مثل هذا الانعكاس يحقق معادلة براغ (4 - 20) نوضح أولا أن

شعاع الشبكة المعكوسة $\vec{G}$ يكون أكبر بعدد صحيح من المرات من الشعاع $\vec{G}_0$ -
أصغر شعاع للشبكة المعكوسة يوازي $\vec{G}$ ويحقق المعادلة $G_0 = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ حيث d_{hkl} -
فاصلة المستويات المتوازية العمودية على $\vec{G}$ أو $\vec{G}_0$ ، أي أن :

$$G(hkl) = \frac{2\pi h}{d_{hkl}} \quad (35-4)$$

حيث h - عدد صحيح . ومن الشكل (4 - 13) يتبين أن :

$$G(hkl) = 2k \sin \theta , \text{ إذن :}$$

$$k \sin \theta = \frac{n\pi}{d_{hkl}} \quad (36-4)$$

$$A_{\Delta k} = \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{i \vec{R} \cdot \vec{\Delta k}} \quad (32-4)$$

تتغير الإرقام n_1, n_2, n_3 من 0 إلى $(N-1)$ عند وجود N^3 خلية أساسية في الشبكة (أو N^3 عقدة) . وهذه السعة تبلغ أعظم قيمة لها عندما $\vec{\Delta k} = \vec{G}$ عندئذ يساوي كل عضو من أعضاء المعادلة (4 - 32) القيمة واحد (1) . والسعة الكلية العظمى التي تساوي مجموع الأعضاء تساوي :

$$A_{\max} = A_G = \sum_{n_1=0}^{N-1} \sum_{n_2=0}^{N-1} \sum_{n_3=0}^{N-1} e^{i \vec{R} \cdot \vec{G}}$$

$$(33-4)$$

$$A_G = N^3$$

وهكذا فإن القيمة العظمى لشدة الموجات المتداخلة عند P التي عندها يحدث التداخل البناء تساوي

$$I = A_G A_G^* = N^6$$

اعتماد السعة الكلية $A_{\Delta k}$ على $\vec{\Delta k}$ يبين أن أي تغير قليل لـ $\vec{\Delta k}$ عن القيمة $\vec{G}$ يؤدي الى هبوطها (وبالتالي هبوط الشدة) بشكل كبير . عندئذ يمكن القول بأن السعة $A_{\Delta k}$ وبالتالي الشدة I تساوي صفرا في كل مكان عدا المنطقة الصغيرة جدا المحيطة بالمواقع المحددة بالمعادلة الشرط $\vec{\Delta k} = \vec{G}$ والتي عندها تبلغ أعظم قيمة لها . برهان ما تقدم يعتمد على اجراء حل المعادلة (4 - 32) والتي نتركها للتطبيقات في نهاية الفصل .

Diagram illustrating the addition of wave vectors $\vec{K}$ and $\vec{G}$ to find $\vec{K}'$ in a reciprocal lattice. A circle represents the first Brillouin zone. A point (h, k) is marked on the circle. Vectors $\vec{K}$ and $\vec{G}$ are shown originating from the center, and their sum $\vec{K}'$ is shown as the diagonal of a parallelogram. The angle between $\vec{K}$ and $\vec{K}'$ is 2θ . To the right, the vector equation $\vec{K}' = \vec{K} + \vec{G}$ is shown, followed by the equation $K' = K = 2\pi/\lambda$.

S-1-

أحد مكوناته يبرهنون الأولى

$$K_1 \cdot \frac{G_0}{2} = \left(\frac{G_0}{2}\right)^2$$

$$K_2 \cdot \frac{G_0}{2} = \left(\frac{G_0}{2}\right)^2$$

بصورة عامة، لا يمر سطح هذه الكرة بأية عقدة أخرى عدا العقدة "ن". ولكن عند تحقق شرط لاوي تقع على سطح هذه الكرة عقدة أخرى أحداشياتها (في الفضاء $\bar{K}$) هي (hkl) . الشعاع الرابط بين العقدتين هو شعاع الشبكة المعكوسة (hkl) . وطبقا للمعادلة (4 - 38) نحدد اتجاه الموجة المنعرجة المحقق لشرط التداخل البناء. أي استنتاج وجود انعكاس براغي عن مجموعة المستويات المتوالية (في الشبكة المباشرة) العمودية على (hkl) كما هو موضح في الشكل (4 - 14) حيث تعين أحداشيات الشبكة المعكوسة (hkl) على أساس محاورها الرئيسية $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$.

7- بناء أيوالد (Ewald construction):

وبناء أيوالد يعتمد على حقيقتين:

(37-4) $\hbar \omega = \hbar \omega'$, $\omega = \omega'$ حيث $\omega, \omega' =$ تواتر الاشعة قبل وبعد الاستطارة . ومنه نجد أن $cK = cK'$ أو $K = K'$ - عدم تغير قيمة شعاع الموجة .

(2) شروط التداخل البناء هو شرط لاوى:

$$(38-4) \quad \Delta \vec{K} = \vec{G} \quad ; \quad \vec{K}' = \vec{G} + \vec{K}$$

وبناء ايwald يتلخص فيما يلي: يفترض ² تركيب بلوري معين للبلورة المفحوصة - أي المستعمل على مخطط أنعراج الأشعة السينية عنها، ثم تصمم الشبكة المعكوسة لها. وتؤخذ احدى عقدتها كمركز للشبكة المعكوسة "O" منطبقا على رأس الشعاع K للموجة الساقطة: طول الشعاع $\frac{2\pi}{\lambda}$ واتجاهه هو نفس اتجاه الأشعة السينية

■ يغيّر الافتراض عند عدم تطابقه مع النتائج العملية.

ويشار لهذا الانعكاس بالأرقام (hkl).

لهذا أصبح شرط حدوث الانعكاس (وبالتالي شرط التداخل البناء) هو تموضع عقدة الشبكة المعكوسة على سطح كرة أيوالد. ان عدم حصول مثل هذا التموضع (أي انعدام وجود التداخل البناء أو انعدام ظهور بقعة الانعراج على اللوح الحساس) يعتمد على قيمة واتجاهها وكذلك على نوع الشبكة المدروسة.

منطقة بريليون: نقوم باستخراج العلاقة بين حدود منطقة بريليون الاولى و شرط انعراج الأشعة السينية ، يمكن كتابة شرط الانعراج بالصورة :

$$\vec{K} \cdot \frac{\vec{G}}{2} = \left(\frac{G}{2}\right)^2 \quad ; \quad 2\vec{K} \cdot \vec{G} = G^2 \quad (4-38 \text{ ب})$$

حيث استعملنا $(-\vec{G})$ بدلا من $\vec{G}$ لأن كليهما أشعة للشبكة المعكوسة المتناظرة انقلابياً. ونستطيع استعمال الشعاع $\vec{G}$ في المعادلات، أعلاه كأصغر أشعة للشبكة المعكوسة. نقيم متوياً عمودياً على $\vec{G}$ من منتصفه (كالمستوي العمودي على $\vec{G}$ في الشكل 4 - 14 ب) عندئذ أي شعاع $\vec{K}$ يقع "رأسه" على هذا المستوي ومبدأه منطبق على مبدأ الشبكة المعكوسة المختار سوف يحقق شرط الانعراج. عندئذ نقول إن هذا المستوي المصمم بهذا الأسلوب هو أحد حدود منطقة بريليون الاولى. معنى هذا أن حدود منطقة بريليون تحقق شرط الانعراج.

شعاع الشبكة المعكوسة له طول محدد واتجاه محدد بالنسبة للمحاور البلورية للعيينة البلورية المدروسة. والشعاع السيني الساقط على العينة سوف ينعرج فقط عندما تحقق قيمة واتجاه شعاعه الموجي (4-38 ب)، والشعاع المنعرج ينتشر في اتجاه الشعاع $\vec{K} + \vec{G}$.

وأخيراً، نقول أن منطقة بريليون تحدد حسب العلاقة (4 - 38 ب).

وباستعمال $\vec{G}$ كشعاع اختياري أكبر من $\vec{G}$ يمكن تصميم حدود مناطق بريليون الثانية والثالثة... الخ كالشعاع $\vec{G}_2$ في الشكل (4 - 14 ب).

8 - عامل البنية (Geometrical structure factor):

لقد رأينا أن المعادلة $\vec{R} \cdot \vec{G} = 1$ توضع شرط حدوث التداخل البناء للأشعة السينية المنعرجة عن شبكة بلورية على أساس أن مراكز التشتت هي العقد. ولكن كل من هذه العقد تمثل حقيقة قاعدة التركيب البلوري. لذلك نتوقع اعتماد النهايات العظمى لشدة الموجة المنعرجة (انعكاسات براغ) على تركيب القاعدة أي على أسلوب تداخل الأشعة السمتطارة عن ذرات القاعدة. وبالتالي تعتمد النهاية العظمى للشدة على عدد وتوزيع الذرات في الخلايا الأولية.

نأخذ عقدة ما من عقد الشبكة "0" ونعتبرها مبدأ لقياس أشعة الانحساب، أي نعين موقع أية عقدة أخرى $\vec{R}$ بالشعاع $\vec{R}$. والعقدة $\vec{R}$ بدورها تعتبر مبدأ لقياس أشعة موقع ذرات القاعدة (المستعاض عنها بالعقدة $\vec{R}$) أو $\vec{r}_j$ حيث j تتغير من 1 إلى S (عدد الذرات التابعة لأية عقدة من عقد شبكة براغي). وعند ادخال التشتت عن ذرات التركيب البلوري تتحول المعادلة (4 - 32) إلى الصورة التالية:

$$A_{\Delta K} = \sum_{j=1}^S \sum_{n_1, n_2, n_3} f_j \cdot e^{i(\vec{R} + \vec{r}_j) \cdot \vec{\Delta K}} \quad (4-39)$$

حيث f_j يسمى عامل التشتت الذري ويعتمد على خواص التركيب الالكتروني للذرة

$$(41-4) \quad F_G = \sum_{j=1}^s f_j e^{i(\vec{r}_j \cdot \vec{G})}$$

الكمية F_G تسمى عامل بنية القاعدة (أو ببساطة عامل البنية) وتبين مقياس نقصان شدة انعكاس براغ (hkl) الناتج عن ذرات التركيب البلوري وذلك بالنسبة لقيمتها عند اعتبار مراكز الاستطارة هي عقد الشبكة فقط، أي بدون ادخال القواعد في الحساب.

والآن تصوغ المعادلة (41-4) بدلالة مركبات الأشعة الموجودة فيها. نحدد مواقع الذرات، $\vec{r}_j$ في وحدة التركيب البلوري على أساس المحاور المنطقة على أحرفها ونعتبر هذه المحاور أساسية $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. فإذا كانت خلية الشبكة الأولية المكافئة لوحدة التركيب البلوري بعد ابدال القواعد بالعقد غير أساسية فنعتبرها أساسية اعتمادا على المبدأ السابق من أنها تكون شبكة مع قواعد عقدية. عندئذ:

$$(42-4) \quad \vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3$$

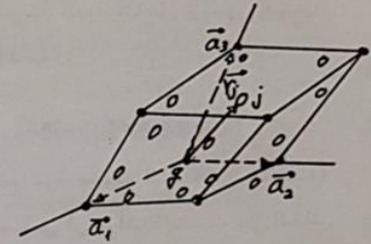
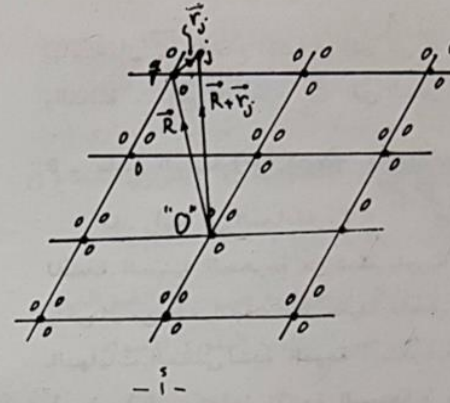
حيث: $0 < x_j, y_j, z_j < 1$ كما في الشكل (4-15). والشعاع $\vec{G}$ المبني على أساس الأشعة $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ التي بدورها مستنتجة من الأشعة $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ هو:

$$\vec{G} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3$$

والجداء السلمي $\vec{r}_j \cdot \vec{G}$ يستنتج اعتمادا على المعادلة (2-20) لنجد أخيرا:

$$(43-4) \quad F_G = \sum_{j=1}^s f_j e^{i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)}$$

حيث: h و k و l هي معاملات ملر محسوبة بالنسبة للمحاور $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$



شكل (4-15)

المشتتة (البند اللاحق مختص بهذا العامل). فسعة الموجة المنعرجة في المعادلة (4-39) متأتية عن جميع الموجات المستطارة عن كل ذرات التركيب البلوري:

$$A_{\Delta k} = \left(\sum_{n_1, n_2, n_3} e^{i(\vec{R} \cdot \Delta \vec{k})} \right) \left(\sum_{j=1}^s f_j e^{i(\vec{r}_j \cdot \Delta \vec{k})} \right)$$

والسعة العظمى للموجة المنعرجة (انعكاس براغ) تحدث عندما $\Delta \vec{k} = \vec{G}$ وباستعمال المعادلة (4-33) نجد أن:

$$(40-4) \quad A_G = n^3 F_G$$

حيث:

المنطقة على وحدة التركيب البلوري. وشدة انعكاس براغ (I) تتناسب مع F_G^2 أي تتناسب مع توزيع الذرات وعددها في التركيب البلوري وبالتالي تعتمد من خلال f_j على خصوصية استطارة الأشعة من قبل الذرات، أو الأيونات، المختلفة التركيب، الإلكتروني. وننوه بأن F_G (وبالتالي (I)) يمكن أن يساوي صفراً وذلك عند توزيع ذرات القاعدة بشكل يجعل الأشعة المتطابقة منها تتراكب تراكباً هداماً (destructive). لذلك فإن عامل البنية يمكن أن يلغي بعض الانعكاسات، المسموحة بالنسبة لعقد الشبكة. وهذه الخاصية تفيدها بتحديد التركيب البلوري.

والآن نأخذ الأمثلة التالية.

المثال الأول: نأخذ عنصراً ذو تركيب بلوري وحدته مكعبة مركزية الجسم، كمعدن الصوديوم Na :

عند أبدال كل ذرة صوديوم (مثلاً) بعقدة فتحمل على الشبكة bcc التي هي شبكة براغي. ومن المريح اعتبار هذه الشبكة (bcc) كشبكة مكعبة بسيطة sc - تولّد من الأشعة الأساسية $a\vec{i}$ و $a\vec{j}$ و $a\vec{k}$ - لها قاعدة عقدية متكونة من عقدتين في الموقعين:

$$\vec{r}_1(x_1, y_1, z_1) = 0 \quad , \quad \vec{r}_2(x_2, y_2, z_2) = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$$

وباستعمال المعادلة (43-4) نجد عامل البنية المناظر لكل انعكاس براغي:

$$(45-4) \quad F_G = \sum_{j=1}^2 f_j e^{i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)} = f (1 + e^{i\pi(h+k+l)})$$

$$F_G = f (1 + (-1)^h)$$

حيث $h = k + l$ - عدد صحيح. ونذكر أن قيمة f هي نفسها للذرتين عند العقدتين $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ لأننا ندرس عنصراً له نفس الذرات في التركيب. المعادلة (45-4) تبين أن

$$(46-4) \quad F_G = \begin{cases} 2, & h+k+l = \text{عدد زوجي} \\ 0, & h+k+l = \text{عدد فردي} \end{cases}$$

معنى هذا اختفاء الانعكاسات عن المستويات البلورية عندما يكون مجموع دلائلها (هذه الدلائل محسوبة بالنسبة للمحاور المنطبقة على أحرف المكعب الأولى) عدداً فردياً. وهذا يميز التركيب bcc. وهذا يتضح عملياً لو فحصنا لوحة الانعراج لمعدن الصوديوم. فشبكة الصوديوم (لو أبدلنا كل ذرة بعقدة) هي مكعبة مركزية الجسم. والانعراج الناشئ عنه يبين اختفاء انعكاسات براغ (100) و (300) و (111) و (221). ولكن كيف نفسر فيزيائياً هذا الاختفاء. نأخذ مثلاً المستويات (100):

يظهر انعكاس براغ عن المستويات (100) المتوازية عندما يكون فرق الطور بين الأشعة المنعكسة عن المستويين (1) و (3) في الشكل (4-16) مساوياً إلى 2π . ولكن في التركيب bcc توجد مستويات بلورية موازية للمستويات (100) وتقع بينها كما هو واضح في الشكل (4-16) وذات إمكانات على استطارة الأشعة

الكلور Cl^- التي تحتل المستويات (200) وذلك لأن أيون Si^{+4} يحتوي على 54 إلكترون في حين يحتوي أيون الكلور Cl^- على 18 إلكترون فقط .

لقد اعتبرنا الشبكة البلورية bcc (على أساس كل عقدة تعوض عن ذرة) عبارة عن شبكة مكعبة بسيطة (CS) بقاعدة متكونة من عقدتين (تقابل ذرتين) . عندئذ تكون الشبكة المعكوسة (على أساس هذا الاعتبار) مكعبة بسيطة أيضا طول حرف، خليتها الأساسية $2\pi/a$. وهذا موضح في الشكل (4 - 17) حيث أحيث أحيث العقد الشبكة المعكوسة محسوبة بالنسبة بالنسبة

للمحاور الأساسية للشبكة

المعكوسة :

$$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \vec{i}, \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \vec{j}, \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \vec{k}$$

وأحداث العقد تمثل

قرائن ملر (hkl) ولقد

أشرنا على العقدة (x)

عندما $h + k + l = 0$

عدد فردي . وبما أن كل عقدة

لشبكة المعكوسة تمثل

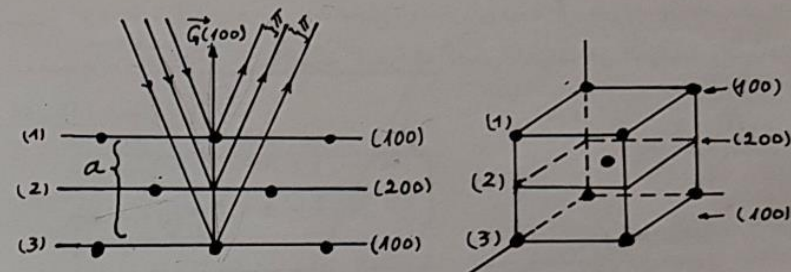
انعكاس براغي (لأنها تحدد

بالشعاع $\vec{G}$) لذلك فلكل

منها قيمة F_G

شكل (4 - 17)

وبازالة العقد التي لها $F_G = 0$ (أي التي لها $h + k + l =$ عدد فردي) نحصل على خلية أولية للشبكة المعكوسة في صورة مكعب، مركز السطوح طول ضلعه $4\pi/a$.



- أ -

- ب -

شكل (4 - 16)

السينية تساوي امكانية المستويات (100) . ولكن بما أن هذه المستويات (200) أو (2) واقعة في منتصف الفاصلة بين المستويات (100) لذلك فإن الشعاع المنعكس عن (2) يختلف بالطور عن الشعاع المنعكس عن المستوي (1) بمقدار π . لهذا فالتداخل بين كل هذه الأشعة المنعكسة عن (100) و (200) يكون هداما وبالتالي يختفي الانعكاس (100) . ولو كانت المستويات (100) والموازية لها (200) لا تحتوي على نفس النوع من الذرات ، أي أن امكانية استطارة الأشعة السينية عن المستويات (100) تختلف عن امكانية الاستطارة عن المستويات (200) فالتداخل لا يكون هداما تماما . لذلك تظهر انعكاسات براغية عن السطح (100) لبلورات كلوريد السيزيوم (الشكل 1 - 18) لأن امكانية أيونات CS^+ التي تحتل المستويات (100) مثلا على استطارة الأشعة أكبر بكثير من امكانية أيونات

وهذا فعلا ما نحصل عليه لو اعتبرنا أشعة الانتقال الأساسية للشبكة bcc عندئذ نحصل على الشبكة المعكوسة بصورة fcc ثابتها $4\pi/a$.

وهكذا فإن لوحة الانعراج تعطي صورة صادقة عن طبيعة الشبكة المعكوسة، ومن خلالها عن الشبكة البلورية المباشرة. وكذلك فإن اعتبار الشبكة bcc كشبكة مكعبة بسيطة مع قواعد، هذا الاعتبار يكون صحيحا أيضا لوصف أنعراج الأشعة السينية بعد أخذ قيم F_G بعين الاعتبار.

المثال الثاني: نأخذ عنصراً ذو تركيب بلوري وحدته مكعبة مركزية السطوح كمعدن النيكل $\frac{Ni}{28}$.

بعد ابدال كل ذرة بعقدة نحصل على الشبكة المكعبة fcc التي تعتبر شبكة مكعبة بسيطة (SC) مع قاعدة عقدية متكونة من أربعة عقد - كل عقدة تقابل ذرة - والأشعة الأساسية ستكون طبقاً لهذا الاعتبار $a\vec{i}, a\vec{j}, a\vec{k}$ وأحداثيات عقد القاعدة أو أحداثيات الذرات هي:

$$\vec{r}_1(x_1, y_1, z_1) = 0, \quad \vec{r}_2(x_2, y_2, z_2) = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j})$$

$$(47-4') \quad \vec{r}_3(x_3, y_3, z_3) = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{k}), \quad \vec{r}_4(x_4, y_4, z_4) = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k})$$

وبالتعويض عن الأحداثيات في المعادلة (43-4) نجد:

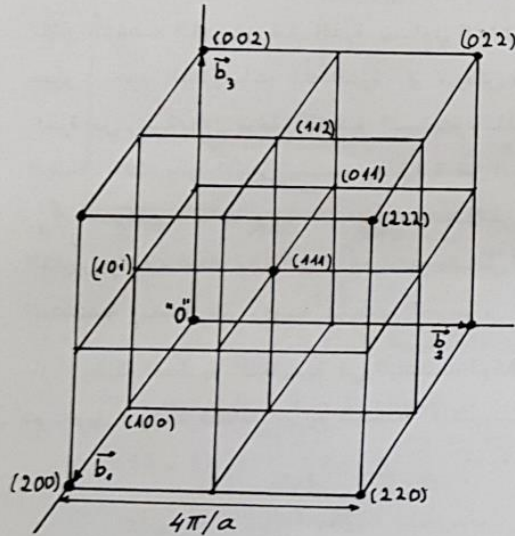
$$(48-4) \quad F_G = f \left(1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} \right)$$

وهنا نميز حالتين: عندما تكون h, k, l مختلطة أي أن أحدهم فردي والباقيان زوجيان أو العكس، والحالة الأخرى عندما تكون معاملات h, k, l كلها زوجية أو كلها فردية أو كلهم أعداد زوجية:

$$(49-4) \quad \begin{array}{ll} F_G = 4f & \text{غير مختلطة } (h, k, l) \\ F_G = 0 & \text{مختلطة } (h, k, l) \end{array}$$

وهذا ما يميز التركيب البلوري fcc. ونذكر بأننا استعملنا نفس قيمة f لكل ذرات القاعدة لأننا ندرس عنصراً واحداً. أما لبعض البلورات، مثل KCl فتصح كذلك النتيجة (4-48) وذلك لأن $f_{Cl^-} \simeq f_{K^+} = f$ حيث يتساوى عدد الإلكترونات في كلا الأيونين K^+ و Cl^- . ولكن للبلورة KBr لا تصح المعادلة (4-48) وذلك لاختلاف عدد الإلكترونات في كلا الأيونين K^+ و Br^- بحيث أن $f_{Br^-} \neq f_{K^+}$. ولهذا تظهر انعكاسات براغيه في لوحة الانعراج من المستويات (hkl) المختلطة القرائن.

والآن نجري نفس العمل الذي أجريناه للشكل (4-17). فلو رسمنا شبكة معكوسة مكعبة بسيطة طول ضلعها $\frac{2\pi}{a}$ (لأن الشبكة الأصلية fcc هي شبكة مكعبة بسيطة مع قواعد عقدية) ثم أزلنا كل العقد التي لها $F_G = 0$ لحصلنا على شبكة معكوسة مكعبة مركزية الجسم طول ضلعها $\frac{4\pi}{a}$. وهذه هي نفس النتيجة المعروفة التي تبين أن معكوس الشبكة fcc هو الشبكة bcc.



شكل (4-18)

ملاحظة: لو حسبنا (HKL) بالنسبة للمحاور الأساسية المحددة للخلية الأساسية للشبكة fcc و bcc، فلا يظهر لنا عدم وجود انعكاس (أو لا يظهر كون $F_G = 0$). أن وجود $F_G = 0$ لبعض العقد حدث في الحسابات السابقة بسبب اعتبارنا لمفهوم الشبكة زائد قاعدة عقدية.

The atomic scattering factor

ان العلاقة (4 - 39) تحتوي على الكمية f_j التي تسمى بعامل التشتت الذري. وهذا العامل يعتبر مقياس لامكانية ذرة ما على استطارة الأشعة السينية. ان قيمة الالكترونات في الذرات هي التي تقوم بعملية استطارة الأشعة، لذلك فان f_j يعتمد على عدد الالكترونات في الذرة Z وكيفية توزيعها وكذلك يعتمد على طول موجة الأشعة المستطارة وعلى زاوية الاستطارة. ونذكر بأنه لو أهمل حجم الذرة أو لو اعتبر حجمها صغيرا كالعقدة مثلا، فلا توجد ضرورة للتعامل مع f_j .

لو تشتتت الموجات، عن جميع أجزاء الغيمة الالكترونية للذرة بنفس الطور كان التشتت الكلي من قبل الذرة يساوي التشتت الحادث عن الكترون واحد مضروباً بعدد الكترونات تلك الذرة Z . ولكن هذه الحالة لا تحدث عمليا لان حجم الذرة من رتبة طول موجة الأشعة السينية. لذلك فان الموجات المتشتتة من أجزاء الغيمة الالكترونية للذرة ليست متطابقة في الطور. ونعرف عامل التشتت الذري f_j للذرة Z بأنه نسبة السعة المتشتتة من الذرة الى السعة المتشتتة من قبل الكترون واحد. لذلك فالعامل f_j يعتبر مقياس لفعالية التداخل في الحزمة المتشتتة ويعتمد على زاوية تشتت الحزمة.

وطبقا للنظرية التقليدية في التشتت لوحظ تناسب عامل التشتت الذري $f_j(G)$ مع تحويل فورييه لكثافة توزيع الشحنة الالكترونية في الذرة $\rho_j(\vec{r})$:

$$f_j(G) = \int e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \rho_j(\vec{r}) dV \quad (50-4)$$

لذلك فالكمية $f_j(G)$ تعتمد على G (أو على زاوية التشتت) وكذلك على التوزيع

الالكتروني في الذرة أو الأيون الذي يشغل الموقع $\vec{r}_j$ في القواعد. ولكن قيمة $f_j(G)$ لا يمكن أن تساوي صفرا لآية قيمة للشعاع $\vec{G}$ ، كما وان قيمة f_j لذرة ما (Z) لا تعتمد على موقعها في البلورة.

ولو اعتبرنا توزيع الشحنة الالكترونية في الذرة كرويا أي ان $\rho_j(\vec{r}) = \rho_j(r)$ وباستعمال الاحداثيات الكروية (r, α, φ) فان $dV = r^2 \sin \alpha d\alpha d\varphi dr$ والزواية بين $\vec{G}$ و $\vec{r}$ تساوي α (اعتبر محور Z منطبقا على $\vec{G}$). نجد:

$$f_j(G) = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\alpha=0}^{\pi} \int_{r=0}^{\infty} d\varphi e^{iGr \cos \alpha} \rho_j(r) r^2 \sin \alpha d\alpha dr$$

وباجراء التكامل على φ و α نجد:

$$f_j(G) = 2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \rho_j(r) \frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{iGr}$$

أو

$$f_j(G) = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 \rho_j(r) dr \frac{\sin Gr}{Gr} \quad (51-4)$$

وبترتيب الشرط $\vec{K}' = \vec{K} + \vec{G}$ نحصل على كون

$$2\vec{K} \cdot \vec{G} + G^2 = 0$$

ومنه نجد أن:

$$|\vec{G}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (52-4)$$

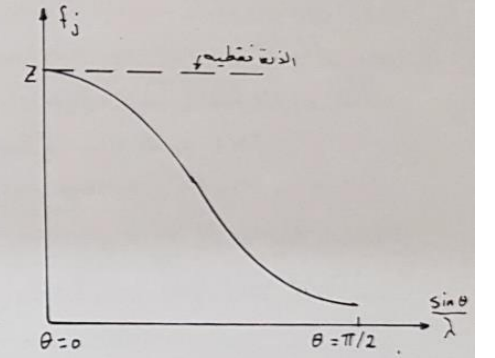
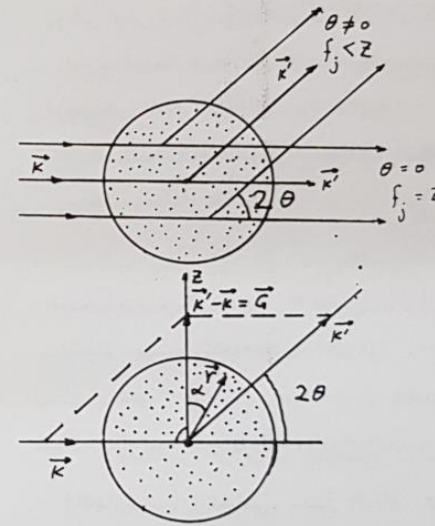
حيث θ - زاوية براغ، $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ ، والزواية بين $\vec{K}$ و $\vec{G}$ موضحة في الشكل (4-13). إذن:

$$f_j(G) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_j(r) \left(\frac{\sin(\frac{4\pi}{\lambda} r \sin \theta)}{\frac{4\pi}{\lambda} r \sin \theta} \right) dr \quad (53-4)$$

وعندما تقترب، $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ من الصفر فإن الكمية بين القوسين للتكامل أعلاه تقترب من الواحد وبالتالي يقترب $f_j(G)$ من القيمة:

$$f_j(G) \rightarrow \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_j(r) dr = Z_j \quad (4-54)$$

حيث Z_j - عدد الإلكترونات، وذلك لأن $4\pi r^2 \rho_j(r) dr$ هو احتمال وجود إلكترون واحد في المجال r و $r \cdot dr$. واعتماد $f_j(G)$ على $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ موضحة في الشكل (4 - 19).



شكل (4 - 19)

10 - تأثير درجة الحرارة على شدة انعكاس براغ :

لنلاحظ عمليا أن شدة انعكاس براغ تتناقص بزيادة درجة حرارة البلورة التي تحدث هذا الانعكاس. ولكن زيادة درجة الحرارة لا تؤثر على تباين (contrast) انعكاس براغ ، أي لا تقوم بنشر بقعة انعكاس براغ على الفيلم الحساس المستلم لها.

أجريت حسابات شدة الموجة المنعرجة $A_{\text{شك}}^2$ في المعادلة (4 - 32) تحت

تصور أشغال الذرات لمواقع ثابتة

في البلورة . ولكن الواقع يشير

الى أنه حتى في درجة حرارة

الغرفة تقوم ذرات البلورة

بحركة تذبذبية حول مواضع

توازنها . فالذرة الواحدة

قد توجد في أية لحظة زمنية

(t) في أي موقع يختلف عن

موضع توازنها . لذلك تحتاج

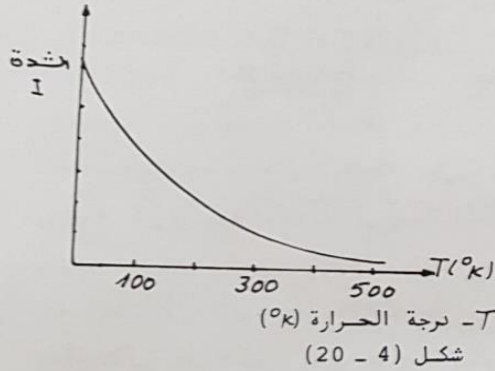
المعادلة (4 - 32) الى تصحيح يتعلق بتأثير عامل درجة الحرارة .

نفترض أن متجه موضع ذرة ما في البلورة في اللحظة الزمنية (t) يساوي :

$$\vec{r}_j'(t) = \vec{r}_j + \vec{u}_j(t) \quad (4-55)$$

حيث $\vec{r}_j$ يمثل موضع توازن الذرة j - على أساس هذا الموضع أجريت الحسابات

في المعادلة (4 - 32)، و $\vec{u}(t)$ دالة زمنية شعاعية تمثل مقدار التغير في متجه



موقع الذرة نتيجة تذبذبها الناتج عن الحرارة .

ولتصحيح المعادلة (4 - 39) أو (4 - 40) بادخال عامل تأثير درجة الحرارة نستبدل $\vec{r}_j$ فيهما بالشعاع $\vec{r}_j$ فنحصل على شدة انعكاس براغ متأثرة بدرجة الحرارة :

$$(56-4) \quad A_G = n^3 \sum_{j=1}^S f_j e^{i(\vec{r}_j + \vec{u}_j(t)) \cdot \vec{G}}$$

حيث $I = |A_G|^2$ شدة انعكاس براغ . وبما أن تذبذب كل ذرة من الذرات حول موضع توازنها يتم بشكل مستقل* وبما أننا نلاحظ عمليا المعدل الزمني للشدة لذلك نكتب المعادلة (4 - 54) بالصورة التالية :

$$(57-4) \quad A_G = n^3 \sum_{j=1}^S f_j e^{i\vec{r}_j \cdot \vec{G}} \langle e^{i\vec{u}_j(t) \cdot \vec{G}} \rangle$$

حيث $\langle \rangle$ يمثل المعدل الزمني . والعلاقة أعلاه تبسط بأسلوب المفكوك التقريبي** :

$$\langle e^{i\vec{u}_j(t) \cdot \vec{G}} \rangle \simeq 1 + i \langle \vec{u}_j \cdot \vec{G} \rangle - \frac{1}{2} \langle (\vec{u}_j \cdot \vec{G})^2 \rangle .$$

أي نكتفي بثلاثة حدود للتقريب لأن $\vec{u}_j$ قليلة أساساً . والكمية $\langle \vec{u}_j \cdot \vec{G} \rangle = 0$ لأن معدل مسقط الشعاع $\vec{u}_j$ على الاتجاه المحدد $\vec{G}$ يساوي صفراً بفعل الحركة الحرارية الفوقائية للذرات ، والكمية :

$$\langle (\vec{u}_j \cdot \vec{G})^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u_j^2 \rangle G^2$$

فالمهم في المعدل هو مسقط $\vec{u}_j$ على $\vec{G}$ ، وحيث أن $\vec{u}_j$ هو شعاع فضائي

* هذا تقريب يكون صحيحاً في درجات الحرارة المرتفعة بينما لا يكون جيداً بدرجات الحرارة المنخفضة

$$** e^x = 1 + x + x^2/2 + x^3/3 + \dots$$

لذلك فالمعدل يؤدي الى ظهور الرقم $\frac{1}{3}$. إذن :

$$\langle e^{i\vec{u}_j \cdot \vec{G}} \rangle \simeq 1 - \frac{1}{6} \langle u_j^2 \rangle G^2 \simeq e^{-\frac{1}{6} \langle u_j^2 \rangle G^2}$$

وأخيراً نجد سعة انعكاس براغ :

$$(58-4) \quad A_G = n^3 \sum_{j=1}^S f_j e^{i\vec{r}_j \cdot \vec{G}} e^{-\frac{1}{6} \langle u_j^2 \rangle G^2}$$

وعلى فرض وجود نوع واحد من الذرات في البلورة المدروسة وكذلك على فرض أن ذرات النوع الواحد لا يختلف عن بعضها بتذبذبها وذلك بغض النظر عن موقعها في البلورة أو بغض النظر عن المستوي (hkl) الذي تقع فيه . بسبب هذه الفروض نستطيع اخراج الحد الجراي في المعادلة أعلاه خارج اشارة الجمع ($\langle u_j^2 \rangle = \langle u^2 \rangle$) ونحصل بالتالي على :

$$(59-4) \quad A_G = n^3 F_G e^{-\frac{1}{6} \langle u^2 \rangle G^2}$$

وهكذا يتبين أن السعة العظمى وبالتالي شدة انعكاس براغ تتناقص طبقاً للحد الأسّي حيث بزيادة درجة الحرارة يزداد تذبذب الذرات ، وبالتالي يزداد $\langle u^2 \rangle$. أما الحد $n^3 F_G$ فوجوده يبين عدم تأثر تباين الانعكاس بتأثير درجة الحرارة .

ولتقدير $\langle u^2 \rangle$ نستعين بالنظرية التقليدية للتذبذب التوافقي (الهارموني) الفضائي . معدل الطاقة الكامنة $\langle U \rangle$ للتذبذب التوافقي الفضائي عند التوازن الحراري يساوي $\frac{3}{2} k_B T$: ثلاثة درجات حرية للتذبذب الفضائي لكل درجة $\frac{1}{2} k_B T$. إذن :

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} C \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} m \omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

حيث $C = m \omega^2$ - ثابت قوة التذبذب ، m - كتلة الذرة المتذبذبة ، ω -

تردد التذبذب، K_B - ثابت، بولتزمان. ومنه نجد : $\langle u^2 \rangle = \frac{3 K_B T}{m \omega^2}$.
وطالما أن $G = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ (المعادلة 4 - 52) حيث θ - زاوية براغ، نجد
أخيراً:

$$A_G = n^3 F_G e^{-2\pi\tau} \quad (60-4)$$

حيث :

$$\tau = \frac{8\pi^2 K_B T}{m \omega^2} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{B}{2} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

والحد $e^{-2\pi\tau} = e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$ يسمى حد ديبي-والر الحراري.

إن التقريب، التقليدي أعلاه يمكن أن يصح في درجات الحرارة المرتفعة حيث
يتبين نقصان الشدة $I = |A_G|^2$ بزيادة درجة الحرارة (T) . وهذا النقصان
يكون قليلاً في حالة الانعكاسات بزوايا براغية θ صغيرة القيمة ولكنه يزداد
بزيادتها مما يؤدي إلى ضعف شديد بشدة الانعكاسات الموافقة لزوايا انعكاس
كبيرة وذلك بدرجات الحرارة المرتفعة.

ونفهم سبب نقصان شدة انعكاس براغ فيزيائياً من أن جزءاً من فوتونات
الأشعة المنعكسة تعاني تصادمات غير مرنة (أي يتغير تردد الأشعة عند التصادم
بما $\neq$ ما وبالتالي تتغير طاقة الفوتون عند التصادم) مما يؤدي إلى خروجها
عن الحزمة التي تكون شدة معينة للانعكاس وبالتالي انتشارها وتحولها إلى خلفية
لفيلم الحساس المستلم الانعكاسات.

11 - الطرق التجريبية لانعراج الأشعة السينية

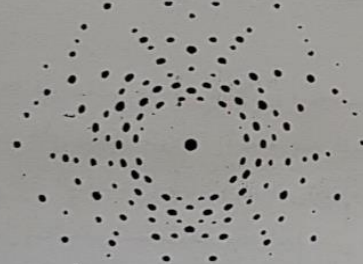
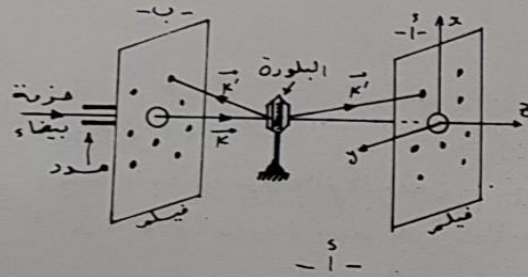
ندرس الآن أهم الطرق التجريبية التي تدرس تركيب البلورات بواسطة
انعراج الأشعة السينية. وحزمة الأشعة السينية المستخدمة في هذه التجارب
يمكن أن تكون بيضاء، أي حزمة لها طيف مستمر قد يتراوح بين $0.2 \text{ \AA}$ و $3 \text{ \AA}$.
ويمكن أن تكون أحادية اللون (أي ذات طول موجي معين λ). وللحصول على حزمة
سينية أحادية اللون من مصدر أشعة سينية بيضاء توجد طريقتان:

(1) طريقة الامتصاص: تمرر الحزمة البيضاء خلال مرشح (Filter)

مقدار امتصاصها كبير للأشعة السينية ذات أطوال أمواج تختلف عن الطول λ_0
(مثلاً) بينما يمكن أن تمر من خلالها حزمة أشعة سينية طولها λ_0 بدون امتصاص
كبير. في الواقع لا توجد مرشحة عامة تقوم بالخاصية العامة أعلاه. ونحدد مثلاً
لفهم هذه الطريقة: يراد الحصول على حزمة من الأشعة السينية طول موجتها
 $1.542 \text{ \AA}$ وهو طول موجة شعاع K_{α_2} الصادر عن النحاس. عندئذ
نستعمل النحاس كمصدر في أنبوبة الأشعة السينية، وبتسليط فرق جهد كافي
(35 كيلو فولت) يظهر في الطيف، أشعة التباطؤ (طيف مستمر) متراكبة مع
الأشعاعات المميزة للنحاس وهي K_{α_1} ($1.542 \text{ \AA}$) و K_{β_1} ($1.39217 \text{ \AA}$).
الحزمة البيضاء خلال مرشح من النيكل الذي له حافة الامتصاص K في الموقع
 $\lambda_K = 1.488 \text{ \AA}$. فكما هو واضح في الشكل (4 - 7) - أعتبر λ_2 هي K_{α_1} و λ_1 هي K_{β_1} للنحاس و K - حافة الامتصاص K لمرشح النيكل - ستمتص
المرشحة λ_1 أو K_{β_1} وتترك λ_2 أو K_{α_1} يمر بدون امتصاص قوي لكي
يستعمل في التجارب التي تتطلب موجة أحادية اللون.

(2) طريقة الانعكاس: ^{*} ويستخدم جهاز موحد اللون البلوري

(Crystalline monochromator) حيث تسلط حزمة الأشعة السينية البيضاء على بلورة معينة. هذه البلورة تقوم بفرز الأشعاعات، (كالמושور في حالة الضوء المرئي) أي تعكس أشعة الحزمة بزوايا مختلفة تبعاً لطول الموجة. عندئذ نختار طول الموجة المنعكس الملائم باختيار زاوية انعكاس معينة.



مخطط لاوي النافذ من الكوارتز. الأشعة الساقطة توازي المحور - C البلورة الهندسية (D = 5 cm)

شكل (4 - 21)

وخافها - الفيلم ب - وبصورة عمودية على الحزمة الساقطة وعلى بعد حوالي $D \approx 5$ سم من العينة كما في الشكل (4 - 21 أ)، ويكون الفيلم (ب) مثقوب لمرور الحزمة

وتستعمل هذه الطريقة على الأكثر لاختيار حزمة النيوترونات، الوحيدة اللون أي التي لها طاقة معينة وطول موجي مرافق معين.

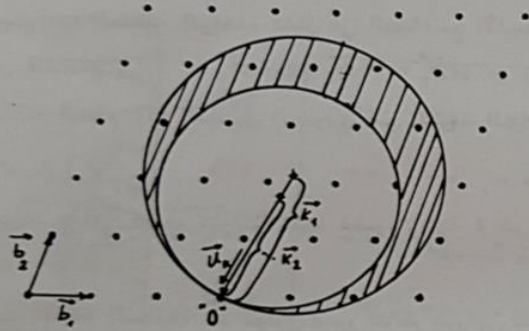
الساقطة . يسجل الفيلم - أ- الأشعة المنعرجة إلى الأمام (النافذة) ويسجل الفيلم ب- الأشعة المنعرجة إلى الخلف (الراجعة) .

بما أن أطوال الموجات الساقطة تغطي مجالا مستمرا كبيرا لذلك فإن كل مجموعة مستويات بلورية متوازية (فاصلتها d_{hkl}) تنتخب من الحزمة الساقطة شعاعا طول موجته λ يحقق قانون براغ لكي تعكسه بزاوية θ_{hkl} . ونتيجة انعكاسات كل مجاميع المستويات المتوازية تظهر لوحة (أو صورة) الانعراج (diffraction pattern) بهيئة نقاط أو لطخات على الفيلمين (أ) و (ب) موزعة بصورة تُظهر توجه البلورة بالنسبة للأشعة الساقطة كما في الشكل (4 - 21 ب) . فلو كان للبلورة المدروسة محور تناظر من الدرجة السادسة وموجه بحيث أن هذا المحور يوازي الأشعة السينية الساقطة فإن صورة انعراج لوي سيكون لها محور تناظر من الدرجة السادسة أيضا وعمودي على مستواها، كما يحدث للشكل (4 - 21 ب) .

لا تستخدم طريقة لوي في تحديد التركيب البلوري وذلك لأن أية مجموعة من المستويات المتوازية فاصلتها d_{hkl} يمكن أن تعكس بنفس الزاوية θ عدة انعكاسات متراكبة مختلفة المرتبة n ومختلفة الطول الموجي λ بحيث تتحقق دائما المعادلة $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ (حيث d_{hkl} و θ ثابتة لمجموعة مستويات متوازية معينة) . وهذا ممكن لوجود إمكانية اختيار أي طول موجة λ ما دامت الأشعة الساقطة بيضاء . لهذا فإن أية بقعة (الطخة) على الفيلم يمكن أن تكون نتيجة لتراكب انعكاسات من مراتب مختلفة عن مجموعة معينة للمستويات البلورية المتوازية . وهذه العملية تعقد إمكانية تعيين شدة الأشعة السينية المنعرجة وبالتالي تعقد تعيين قاعدة التركيب البلوري . وطريقة لوي - كما أسلفنا - تكون ملائمة لتحديد تناظر واتجاه البلورات المعروفة التركيب، كما تستخدم أحيانا في تحديد التشوهات والعيوب التي تنشأ عند المعالجة

الميكانيكية أو الحرارية للبلورات .

وبالامكان تحليل وتأشير (Indexing) بقع انعراج لوي على أساس بناء أيوالد . نفرض أن طيف الأشعة الساقطة البيضاء في الحدود من λ_1 إلى λ_2 . نرسم الشبكة المعكوسة للبلورة المدروسة، ونرسم كرتا أيوالد المناظرتان لأطوال الأمواج الساقطة λ_1 و λ_2 بحيث تتماسان في نقطة البداية "0" . اتجاها



شكل (4 - 22)

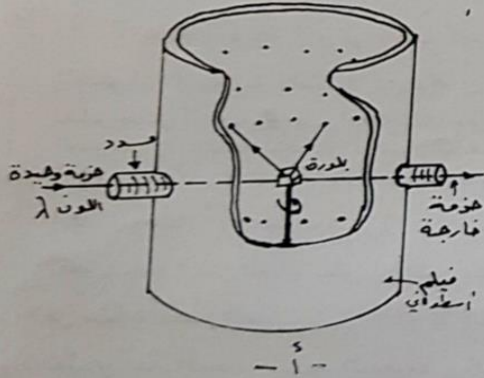
الأشعة الساقطة U_k اذن $k_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1} U_k$ ، $k_2 = \frac{2\pi}{\lambda_2} U_k$ ($k_1 > k_2$) .

وهذا موضح في الشكل (4 - 22) . عندئذ سوف تلاحظ عمليا انعكاسات براغ التي تتناظر كل عقد الشبكة المعكوسة التي تقع على وبين الكرتين والتي عددها يتحدد

ب - طريقة البلورة الدوارة :

The rotating crystal method

في هذه الطريقة تحمل البلورة الاحادية (ذات الأبعاد الصغيرة التي لا تزيد عن 1 ملم) على محور ثابت يبرم حول نفسه بسرعة زاوية ω . هذا المحور يكون عموديا على حزمة الأشعة السينية الساقطة الاحادية اللون λ . وتوضع البلورة عادة بحيث أن أحد محاورها البلورية (وليكن $\vec{a}_3$) موازيا لمحور الدوران. وصورة الانعراج تسلم على فيلم حساس مثبت على السطح الداخلي لحجرة الانعراج الاسطوانية التي محورها هو نفس محور دوران العينة، كما في الشكل (4 - 23 ب).



- لوحة الانعراج عن بلورة الكوارتز الدوارة حول محورها - C . الأشعة السينية $\text{CuK}\alpha$ تمر عبر مصفاة . قطر حجرة الانعراج $D = 60 \text{ mm}$. الاشرطة المتصلة في اللوحة ناتجة عن الطيف السيني المستمر (اللوحة مصغرة عن الاصلية بمقدار 0,64)

شكل (4 - 23)

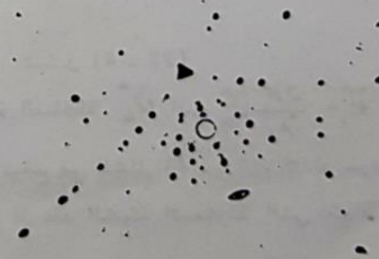
وعند سقوط الأشعة السينية على البلورة فانها تتطير مشكلة لوحة انعراج على الفيلم الاسطواني بهيئة بقع (الطخات).

بالمدى $(K_1 - K_2)$ وطبيعة الشبكة البلورية. ان كل انعكاس براغي يؤشر بالارقام (hkl) التي تناظر أحداثيات عقد الشبكة المعكوسة وهي في الأساس أحداثيات ملر لمجموعة مستويات بلورية متوازية. أي أن اللوحة (hkl) في لوحة الانعراج متأتية من انعكاس الأشعة السينية عن مجموعة المستويات البلورية (hkl) . وأخيرا نذكر الملاحظات العملية التالية:

1 - بقع (الطخات) لوحة أنعراج لوي النافذة تترتب مشكلة قطوع ناقصة مارة بالبقعة المركزية. وبقع القطع الناقص الواحد ناتجة عن مستويات منطقة واحدة محورها $[\mu\nu\omega]$ وقرائنها تحقق المعادلة $h\mu + k\nu + l\omega = 0$. أن الانعكاسات عن مستويات المنطقة الواحدة تشكل في الفضاء مع الأشعة الساقطة مخروطا محوره الشعاع : $\vec{A}(\mu\nu\omega) = \mu\vec{a}_1 + \nu\vec{a}_2 + \omega\vec{a}_3$. ومقطع هذا المخروط مع الفيلم (1) المستوي العمودي على الأشعة الساقطة يكون بصورة قطع ناقص.

أما مخطط لوي المنعكس فبقعه تترتب بهيئة قطوع زائدة لا تمر بالبقعة المركزية.

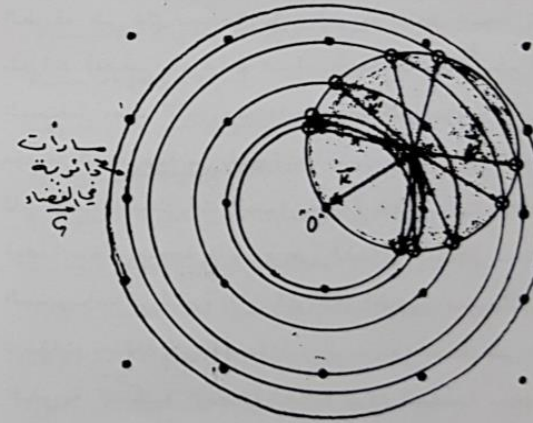
2 - اذا كانت الأشعة الساقطة $\vec{K}$ توازي محور تناظر دوراني للبلورة الاحادية المدروسة، فبنفس هذا التناظر (أي بنفس درجته) تظهر لوحة الانعراج على الفيلم.



مخطط لوي
المنعكس عن
السليكون Si
($D = 3 \text{ cm}$)

عند تغير زاوية السقوط θ نتيجة الدوران فإن الحزمة الأحادية اللون سوف تنعرج عن كل مجاميع المستويات البلورية المتوازية التي فواصلها تحقق قانون براغ $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ (λ - ثابتة، θ و d_{hkl} متغيرة في المعادلة أي لكل فاصلة d_{hkl} توجد زاوية انعكاس θ تساوي زاوية السقوط). وعموماً، كـمـل المستويات البلورية الموازية لمحور الدوران (والتي تشكل منطقة) تعكس الأشعة على الفيلم الأسطواناني في مستوي الاستواء الوسطي (وهو مستوي الحزمة الساقطة). أما المستويات البلورية العاكسة الأخرى فتعطي انعكاسات في مستويات تقع فوق أو تحت مستوي الاستواء. والشكل (4-23 ب) يبين لوحة انعراج أخذت بطريقة البلورة الدوارة.

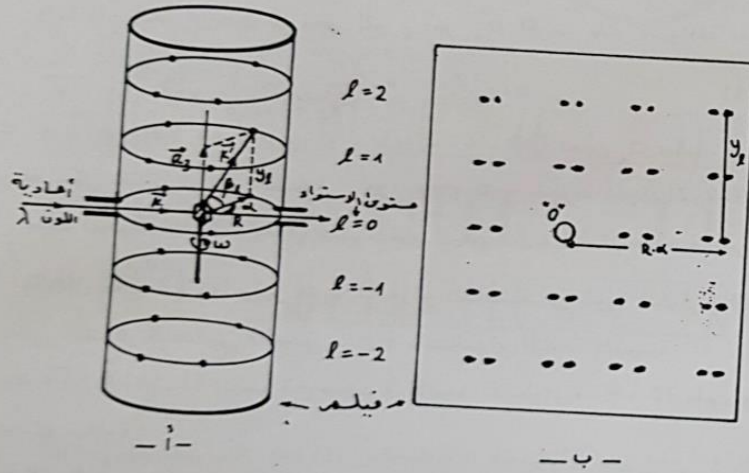
وبالامكان توضيح طبيعة الانعكاسات على الفيلم باستخدام بناء أيوالد. عند دوران البلورة فإن شبكتها المعكوسة تدور أيضاً بنفس السرعة الزاوية وحول نفس المحور.



أما كرة أيوالد فثابتة في الفضاء - $\vec{G}$ لأنها محددة بالشعاع $\vec{k}$ (شعاع الموجة الساقطة) الثابت مقداراً واتجاهاً. عند الدوران تتحرك كل عقدة من عقد الشبكة

المعكوسة - بمسار دائري معين، وانعكاس براغ يحدث في كل مرة يقطع فيها هذا المسار الدائري كرة أيوالد. وهذا موضح تخطيطياً في الشكل (4-23 ج): كرة أيوالد تمر بالعقدة "O" الثابتة - الواقعة على محور الدوران - وشعاع الموجة الساقطة هو الشعاع $\vec{k}$ بينما كل الأشعة من مركز كرة أيوالد إلى العقد التي يحدث الانعكاس الموافق لها (مؤشرة بالرمز O) تبين اتجاه الأشعة المنعرجة $\vec{k}'$.

نفرض أن محور الدوران يوازي المحور البلوري $\vec{a}_3$ الذي يحقق شرط الانعراج (4-27): $\vec{a}_3 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi l$ حيث l - قرينة ملر. وحيث أن $\Delta \vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ و $\vec{a}_3 \cdot \vec{k} = 0$ لأن $\vec{a}_3$ عمودي على اتجاه الأشعة الساقطة، انظر الشكل (4-24). إذن:



شكل (4-24)

$$\vec{a}_3 \cdot \vec{k}' = 2\pi l = a_3 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \beta_l$$

ومنه:

$$\sin \beta_l = \frac{\lambda l}{a_3} \quad ; \quad \tan \beta_l = \frac{y_l}{R} \quad (4-61)$$

حيث R - نصف قطر الفيلم الاسطواني، β هي زاوية "خط العرض" ذو الرقم l على الفيلم الاسطواني بالنسبة لمستوى الاستواء $l = 0$.

وبغض النظر عن القرائن h و k فإن المعادلة (4 - 61) تبين أن كـل الانعكاسات عن المستويات التي لها نفس القرينة l تقع في دائرة خط عرض واحدة زاويتها β . معنى هذا أن الانعكاسات الناشئة عن المستويات التي لها نفس القرينة l تشكل مخروطاً يقطع الفيلم الاسطواني بدائره. فلكل قيمة l ($l = 0, 1, 2, \dots$) يتشكل مخروط للأشعة المنعرجة لذلك تبدو لوحة الانعراج على الفيلم بالصورة التي في الشكل (4 - 24 ب) - هذا الفيلم كان أسطوانة.

وإذا كان الدوران حول أي محور بلوري آخر $\vec{a}_n$ (قرينة ملر الموافقة له n) فإن

$$\sin \beta_n = \frac{\lambda n}{a_n} \quad \text{و} \quad \tan \beta_n = \frac{y_n}{R} \quad (4-62)$$

حيث n - رقم دائرة خط العرض. والمعادلات (4 - 62) تعين α_n عملياً. وبهذه الطريقة يمكن تعيين ثوابت الشبكة a, b, c بمعرفة اتجاه ($n = 1, 2, 3$) α_n بدون حاجة لمعرفة فئة البلورة أو حتى تأشير البقع (hkl) الانعكاسية على الفيلم.

والشكل (4 - 23 ب) يبين صورة الانعراج الناشئة عن بلورة الكوارتز الدائرية حول محور التناظر السداسي (المحور - c) باستخدام الأشعة السينية

$\text{Cu K}\alpha$ ($1,542 \text{ \AA}$) ونصف قطر حجرة الأشعة الاسطوانية $R = 30$ ملم. ويمكن حساب c مباشرة:

n	y_n (ملم)	$\tan \beta_n$	$\sin \beta_n$	$c = \lambda n / \sin \beta_n$
1	9,0	0,300	0,287	5,37 Å
2	20,9	0,698	0,572	5,38 Å

أو أن $c = 5,38 \text{ \AA}$ لبلورة الكوارتز. وطول المحور a يستحصل بتدوير بلورة الكوارتز حول محور يوازي المحور $\vec{a}_1$ لها.

وإذا دارت البلورة حول أي محور اتجاهه $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ حيث u, v, w - أعداد صحيحة، سنحصل على صورة أنعراج نالسابقة متكونة من طبقات خطية. وبقياس المسافة بينها نحصل على مسافة الدورية (Repetition) أو مسافة التكرار البلورية في الاتجاه $[u, v, w]$.

ونذكر بأنه يمكننا عن طريق الحدس (أو التوقع) معرفة اتجاه محاور البلورة النامية جيداً. فالحافة المشككة من تقاطع مستويين (h_1, k_1, l_1) و (h_2, k_2, l_2) هي اتجاه بلوري يتحقق له:

$$u : v : w = (k_1 l_2 - k_2 l_1) : (l_1 h_2 - l_2 h_1) : (h_1 k_2 - h_2 k_1)$$

ج - طريقة المسحوق (powder method)

تهدف هذه الطريقة لتحديد التركيب البلوري للمواد. والعينة المستخدمة في هذه الطريقة على شكل مسحوق ناعم. (موجود داخل أنبوبة شعرية قطرها لا يتجاوز 1 ملم) بليراته (مصفر بلورة) لا تتجاوز أبعادها 10^{-3} ملم أو أصغر. والاشعاع السيني المستعمل وحيد اللون وهو عادة الخط المزدوج $\text{Cu K}\alpha$. والعينة تعتبر مجموعة كبيرة جداً من بليرات أحادية ولكن ذات توجهات عفوية في الفضاء. فإذا كان توجه المستويات المتوازية (hkl) ذات الفاصلة d_{hkl} في بلورة ما (وهذا متعلق بتوجه البلورة في الفضاء) لا يحقق قانون براغ، فإنه لنفس هذه المستويات في بلورة (أو بليرات) أخرى يتحقق قانون براغ لأن هذه البليرات ذات توجهات مختلفة في الفضاء. وبالحصيلة، نحصل على انعكاسات عن جميع المستويات البلورية الممكنة المحققة لعلاقة براغ المحددة بطول موجة الأشعة المستعملة λ :

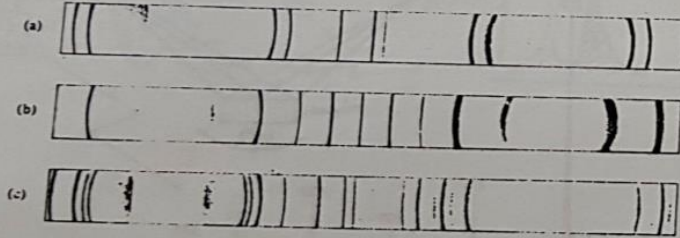
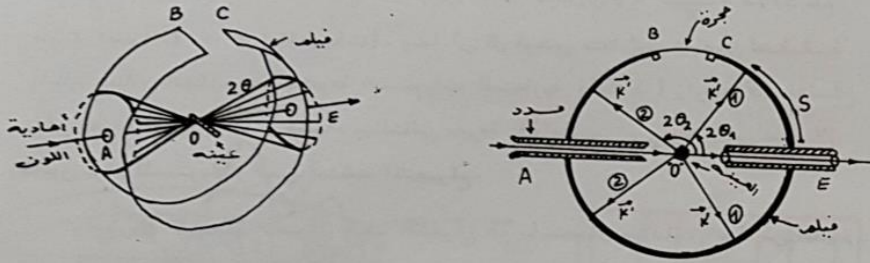
$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad \text{و} \quad d_{hkl} > \frac{\lambda}{2} \quad (4-63)$$

أي لا يحدث انعكاس عن مجموعة المستويات التي لها $d_{hkl} < \frac{\lambda}{2}$. فإذا كانت $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ فإن الانعكاسات تأتي عن كل المستويات التي لها $d_{hkl} > 0,771 \text{ \AA}$.

كل مجموعة من المستويات (hkl) فاصلتها $d_{hkl} > \frac{\lambda}{2}$ تصنع زاوية θ_{hkl} (مع الحزمة الساقطة) تحدث انعكاس براغي. وهذه المستويات (hkl) موجودة في عدد كبير من البلورات المتوجهة بشكل عفوي، لذلك فإن الحزم المنعرجة تشكل زاوية ثابتة $2\theta_{hkl}$ مع الأشعة الساقطة، ولكن بما أن لها (للحزم المنعرجة) أي توجه حول اتجاه الأشعة الساقطة مشكلة معه زاوية $2\theta_{hkl}$ ، لذلك فهي تشكل مولدات مخروط نصف زاوية رأسه $2\theta_{hkl}$. لهذا فكل مجموعة مستويات متوازية (hkl) يوجد مخروط للأشعة المنعرجة.

تدخل الأشعة الأحادية اللون إلى حجرة الانعراج الأسطوانية من الفتحة A (قطرها حوالي 1 ملم)، فتسقط على العينة (المسحوق)، وجزءها الذي لا ينعرج يستمر خارجا من الحجرة عبر الثقب E كما في الشكل (4 - 25). وتوضع العينة (المسحوق) في وسط حجرة الانعراج "O"، وهي في أغلب الأحوال تدور حول محورها لزيادة التوجهات العفوية للبلورات بالنسبة للأشعة الساقطة. وتسجيل صورة الانعراج يوضع الفيلم الحساس (الذي هو عبارة عن شريط) داخل الحجرة الأسطوانية وتثبت نهايتهما بالنقطتين B و C، بعد أن يعمل فيه ثقبان لمرور أنبوب المسدد A وأنبوب الخروج E. والأشعة المنعرجة بهيئة مخاريط رأسها عند العينة "O" ونصف زاوية الرأس 2θ (زاوية براغ) بالنسبة للأشعة النافذة (1) و $(\pi - 2\theta)$ بالنسبة للأشعة الراجعة (2). وهذه المخاريط تسجل على الفيلم بصورة أقواس دوائر متمركزة. محور المخروط (1) يقابل الزاوية $2\theta = 0$ ومحور المخروط (2) يقابل الزاوية $2\theta = 180^\circ$. وهذه الزوايا تؤثر على الفيلم وهي لا تعتمد على عدم دقة

وضع الفيلم في الحجرة أو إذا كانت قد حدثت فيه طيات بسيطة ... الخ.



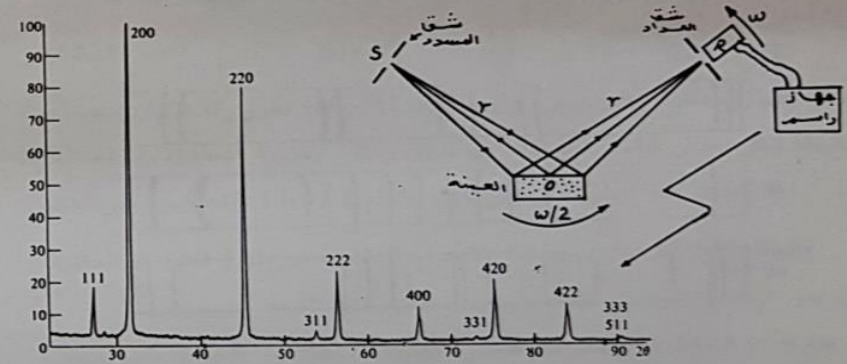
لوحة انعراج الأشعة $CuK\alpha$ (المرشحة Ni): للنحاس FeC (a)، الموليبدنيوم BCC (b)، والخارصين Hcp (c). $2\theta = 0$ تقع إلى اليسار. شكل (4 - 25)

بعد إجراء عملية تسجيل صورة الانعراج على الفيلم يقياس قطر R كل قوسين متقابلين (جزئي حلقة واحدة) على الفيلم $R = 2r = 2S$. وبما أن:

$$\theta = \frac{\gamma}{D} \frac{180^\circ}{\pi} \quad \text{و} \quad 2\theta = \frac{S}{D/2} \frac{180^\circ}{\pi} \quad (4-64)$$

حيث θ - زاوية براغ لانعكاس معين مقاسة بالدرجات، D - قطر حجرة الانعراج الاسطوانية. وتصنع حجرة الانعراج بحيث أن قطرها يساوي $D = \frac{180}{\pi} = 57,3$ ملم عندئذ (ملم) $\theta = \gamma$ (بالدرجات). وبما أن كل قوسين متقابلين تابعين لحلقة واحدة يمثلان انعكاس عن مجموعة المستويات المتوازية (hkl) زاويته θ ، لذلك يمكن معرفة كل زوايا براغ عمليا، وبالتالي معرفة الفاصلات d_{hkl} من خلال قانون براغ للمستويات التي أحدثت الانعراج.

والطريقة الحديثة لتسجيل طيف الانعراج هو باستعمال عدادات* بدلا من الفيلم.



شكل (4 - 26)

تسجيل مخطط (طيف) انعراج مسحوق $NaCl$ باستعمال اشعاع $CuK\alpha$ المصفى بمصفاة Ni (المراجع: ص 55، B.E. Warren).

* مثل عداد كايكر أو العداد الومضي.

والشكل (4 - 26) يمثل تخطيطاً لكيفية وضع العداد R (المتصل بجهاز راسم) بالنسبة للعينة "0" وبالنسبة للمصدر S حيث وضع مسددان عند S و R للحصول على حزمة ضيقة. تُختار المسافتان OS و OR متساويتان. وخلال العمل يقيم العداد بالدوران حول "0" بسرعة زاوية ω بينما قد تقوم العينة "0" بالدوران حول نفسها بسرعة زاوية $\omega/2$ للإبقاء على نفس شروط تركيز الأشعة المنعرجة نحو العداد.

وجهاز الرسم المتصل بالعداد يقوم (كما في الشكل 4 - 26) برسم طيف الانعراج (كمية الأشعة - زاوية براغ). المساحة تحت كل نهاية عظمى (انعكاس براغي) تسمى الشدة الكاملة. والشدة الكاملة في حالة المسحوق تعتمد على العوامل التالية:

- 1 - مربع السعة في المعادلة (4 - 32) $|A_{hk}|^2$.
- 2 - عامل البنية $|F_g|^2$.
- 3 - عامل التشتت الذري f_j .
- 4 - عامل الحرارة (المعادلة 4 - 60).
- 5 - العوامل العملية الأخرى:

أ - عامل التعددية (Multiplicity factor):

ويرمز لهذا العامل بالرمز M_{hkl} . وهذا العامل ينشأ عن الحقيقة العامة بوجود عدد من مجاميع المستويات المتوازية والتي لها توجهات مختلفة في البلورة ولكنها متماثلة فيما بينها من ناحية الفاصلة d_{hkl} . وعدد هذه المجاميع من المستويات يسمى التعددية. هذا العامل يعتمد على القرائن (hkl) وعلى تناظر البلورة.

فمثلاً للبلورة المكعبة لدينا مجاميع المستويات المتوازية التي لها نفس الفاصلة: $d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$

$$m_{100} = 6 : 100, \bar{1}00, 010, 0\bar{1}0, 001, 00\bar{1}$$

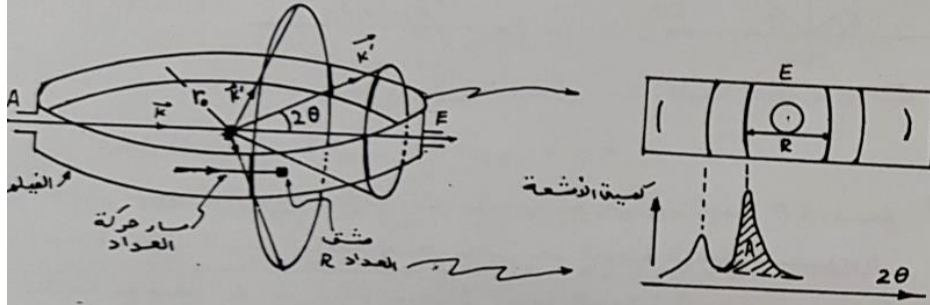
$$m_{110} = 12 : 110, \bar{1}\bar{1}0, 1\bar{1}0, \bar{1}\bar{1}0, 101, \bar{1}01, 10\bar{1}, \bar{1}0\bar{1}, 011, 0\bar{1}1, 01\bar{1}, 0\bar{1}\bar{1}$$

$$m_{111} = 8 : 111, \bar{1}\bar{1}\bar{1}, 1\bar{1}\bar{1}, 11\bar{1}, \bar{1}\bar{1}1, \bar{1}\bar{1}\bar{1}, 1\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}\bar{1}$$

وأعلى تعددية للفئة المكعبة تساوي 48، وللرباعية 16، وللمعينية المستقيمة 8. فمثلاً، تحقق شرط الانعكاس عن المستويات المتوازية (100) في بلورة معينة فانعكست الأشعة بزاوية θ . بينما في بلورة أخرى تنعكس الأشعة بنفس الزاوية θ ولكن المستويات العاكسة هذه المرة هي المستويات المتوازية (010)، وهكذا... لذلك للمسحوق (الذي بليراته متوجهة بشكل عفوي) تكون كمية الأشعة المنعرجة بزاوية معينة ناتجة لعملية تراكم كل الانعكاسات الناشئة عن كل مجاميع المستويات المتوازية التي لها نفس الفاصلة وعددها m_{hkl} . ولنفس السبب تتناسب كمية الأشعاع المنعكسة بزاوية معينة θ مع العدد m_{hkl} - وهذا ما نسميه عامل التعددية.

2 - عامل طول القوس ℓ : الأشعة السينية المنعكسة عن العينة - المسحوق تكون موزعة بمخاريط فضائية، كل مخروط للأشعة المنعرجة يقابل hkl معينة. والمخروط الواحد محوره هو الأشعة الساقطة كما في الشكل (4 - 27) ونصف زاوية رأسه 2θ (حيث θ - زاوية براغ) ومحيط قاعدة المخروط الدائرية يساوي $2\pi r_0 \sin 2\theta$ حيث r_0 - بعد العداد أو الفيلم عن العينة. ولكن كمية الأشعة السينية المقاسة هي التي تقابل الأشعة المنعرجة لجزء من محيط قاعدة المخروط، وهذا الجزء يحدد بوحدة طول الخط السيني على الفيلم الحساس أو بطول شق العداد b . وعموماً، كمية الأشعة المقاسة لوحدة طول محيط قاعدة المخروط بالنسبة للمقدار الكلي للأشعة في المخروط تساوي $\frac{1}{\pi r_0 \sin 2\theta}$.

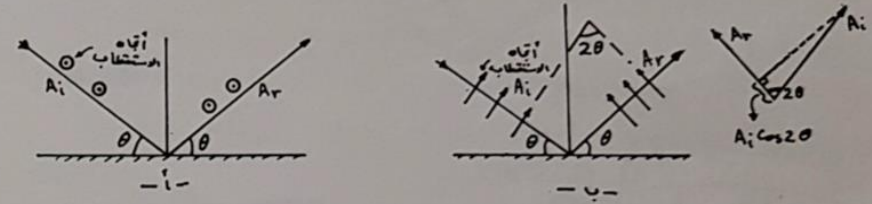
معنى هذا، أن كمية الأشعاع المقاسة بالعداد أو المسجلة على الفيلم تتناسب مع الكمية $(1/\sin 2\theta)$ المعتمدة على قيمة زاوية براغ وبالتالي على طول موجة الأشعة المستخدمة. ونسمي الكمية ℓ بعامل طول القوس حيث $\ell \sim \frac{1}{\sin 2\theta}$.



شكل (4 - 27)

3 - عامل الاستقطاب P : بينت التجارب بأنه عند سقوط أشعة سينية مستقطبة سعتها A_i وانعكاسها فإن الموجة المنعكسة المستقطبة أيضاً تكون ذات سعة A_r متناسبة مع مركبة سعة الأشعة الساقطة في اتجاه استقطاب الأشعة المنعكسة. فإذا كانت الأشعة الساقطة مستقطبة في اتجاه عمودي على مستوي السقوط-الانعكاسي (مستوي الرسم في الشكل 4 - 28) فإن الأشعة المنعكسة ستكون مستقطبة بنفس اتجاه استقطاب الأشعة الساقطة. وعندما يكون استقطاب الأشعة الساقطة في

مستوي السقوط - الانعكاس (الشكل 4 - 28 ب) فان الاشعة المنعكسة ستكون مستقطبة



شكل (4 - 28)

أيضا في مستوى السقوط - الانعكاس ولكن يتوجه يصنع زاوية مقداره 2θ مع اتجاه استقطاب الموجة الساقطة، عندئذ ستكون سعة الموجة المنعكسة A_r متناسبة مع مسقط A_i على اتجاه استقطاب الموجة المنعكسة أي متناسبة مع الكمية $A_i \cos 2\theta$ الأصغر من A_i ، معنى هذا أن شدة الاشعة المنعكسة في هذه الحالة تكون أقل من شدة الاشعة الساقطة.

وإذا كانت الاشعة الساقطة غير مستقطبة فيمكن حينئذ تحليلها الى موجتين مستقطبتين، كل واحدة يتبعها نصف الشدة (أي بجمع الشكلين أ و ب في الشكل 4 - 28)، عندئذ تتناسب شدة الموجة المنعكسة مع الكمية التي تسمى عاملا الاستقطاب $p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$. والموجة المنعكسة ستكون مستقطبة جزئيا (بسبب نقصان شدة المركبة المنعكسة التي تذبذبها مواز لمستوي السقوط - الانعكاس). وعند الزاوية $2\theta = \frac{\pi}{2}$ ستكون الموجة المنعكسة مستقطبة كليا في اتجاه "المركبة" التي تذبذبها عموديا على مستوي السقوط - الانعكاس.

4 - عامل لورنتز L : أن الانعكاس يمكن أن يحدث حتى عندما يكون اتجاه المستويات العاكسة في البليرات لا يحقق تماما شرط براغ بل أن زاوية ميل المستويات عن الشعاع المنعرج تختلف قليلا عن زاوية براغ θ . أن هذا يكافئ القول بأن عقد الشبكة المعكوسة (وهي خريطة الاشعة السينية المنعرجة) لها حجم صغير Δ لا يساوي صفرا. وعند قطع كرة أيوالد آية نقطة من هذا الحجم Δ يحدث الانعكاس. وعملية قطع العقدة Δ لكرة أيوالد تستغرق وقتا مقداره δt لأننا نصور عقد الشبكة المعكوسة للمسحوق وكأنها "تدور في الفضاء حول عقدة واحدة مثبتة" O (واقعة على كرة أيوالد المثبتة) وذلك بسبب التوجهات العفوية للبليرات في الفضاء. وكمية الاشعة السينية المنعكسة سوف تعتمد على الزمن δt والزمن δt متناسب مع الكمية $L = \frac{1}{2 \sin \theta}$. والعامل L الذي يؤثر على شدة الاشعة المنعكسة المقاسة عمليا يسمى عامل لورنتز.

5 - عامل الامتصاص: انعكاس الاشعة السينية الساقطة يتم من كل النقاط داخل العينة - المسحوق، لذلك فشدة الاشعة السينية تضعف نتيجة الامتصاص حسب النسبة $e^{-\mu x}$ حيث μ - معامل الامتصاص الخطي، و x - المسافة التي تتحركها الاشعة داخل العينة وهي تساوي كما في الشكل (4 - 29) الى $A_p + pB = \frac{2t}{\sin \theta}$ حيث θ - زاوية براغ لان سطح العينة - المسحوق هو دائما يشكل زاوية انعكاس براغية، وذلك لأنه متكون من بليرات بتوجهات عفوية. وبما أن الاشعة تدخل الى داخل العينة لمسافات مختلفة (وتلك التي تتعمق كثيرا تمتص كليا) لذلك فإن

$$(66-4) \quad m_{hkl} (LP)_{hkl} (F_T)_{hkl}$$

والعامل الحراري موجود ضمن عامل البنية . وهي يمكن أن تسمى بالشدة النسبية المنعكسة المقاسة عمليا من المساحة A تحت القمة كما في الشكل (4-27) .

مثال: البلورات المكعبة: الفاصلة بين المستويات المختلفة للبلورات المكعبة تعطى بالعلاقة :

$$(67-4) \quad d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

حيث a - ثابت الشبكة . عندئذ يأخذ قانون براغ الصورة التالية :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda ,$$

$$(68-4) \quad \frac{A}{\lambda^2} \sin^2 \theta_{hkl} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) , \quad n=1$$

يرمز بالمقدار $N = h^2 + k^2 + l^2$ - عدد صحيح قيمة التصاعدية حسب الجدول التالي:

hkl	N	hkl	N	hkl	N
100	1	—	—	222	12
110	2	220	8	320	13
111	3	221 أو 300	9	321	14
200	4	310	10	—	—
210	5	311	11	400	16
211	6				

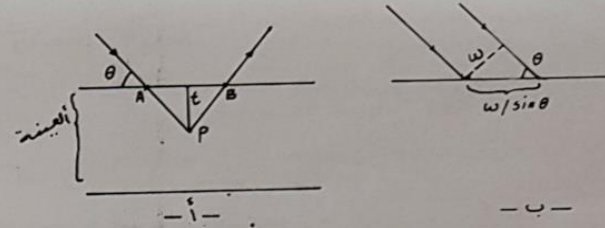
حيث يلاحظ غياب الأرقام 15, 7, الخ، لو نستمر على نفس متوال الجدول السابق

لاكتشفنا غياب الأرقام (غير المسموح بها) وهي 23, 28, 31, 39, الخ، أي

المساوية إلى $(8n + 7)$ حيث $N = 4^p$ ، p أعداد صحيحة بضمها المصغر.

وهنا يجب تذكر الشروط (46 - 4) للشبكة bcc و (49 - 4) للشبكة fcc .

العلاقة (4 - 68) تضمن سهولة تأشير (Indexing) مخطط انعراج المسحوق:



شكل (4 - 29)

الامتصاص الكلي متناسب مع التكامل $\int_0^\infty e^{-\frac{2\mu t}{\sin \theta}} dt = \frac{\sin \theta}{2\mu}$. أي أن عامل الامتصاص يتناسب مع زاوية براغ.

والآن نفرض أن مقطع حزمة الأشعة الساقطة يساوي w وهذه الحزمة تميل عن سطح العينة بزاوية براغية θ ، لذلك فمساحة جزء سطح العينة المشع يساوي $w / \sin \theta$. وبجمع تأثيرا عامل زاوية التشعيع وعامل الامتصاص على شدة الأشعة المنعكسة ينتج التأثير العام متناسبا مع $(\frac{1}{\mu})$ لكل زوايا براغ. أي أن مجموع هذين العاملين لا يعتمد على زاوية براغ أو (hkl) .

نسمي العامل

$$(65-4) \quad LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin \theta \sin 2\theta}$$

بعامل لورنتز - الاستقطابي. لذلك فإن كمية الأشعة المنعكسة (في زاوية براغ معينة) المقاسة عمليا متناسبة مع الكمية :

وباستخدام المعادلة (4 - 68) نجد قيم α . مع العلم أن أدق قيم للثابت α تنتج عن زوايا براغ الكبيرة، لذلك يؤخذ للزوايا الكبيرة " وزن " أكبر عند حساب معدل α .

(د) نحسب قيم $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ وندرجها في العمود (6) ، ثم نأخذ من جداول الأشعة السينية قيم عامل التشتت f_{hkl}^A كدالة لقيم $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ونجدولها في العمود 7 الذي قد يمثل عمودين إذا كانت المادة المدروسة مركبا مثل $NaCl$. عندئذ تؤخذ من الجداول f_{hkl}^{Na} و f_{hkl}^{Cl} .

(هـ) نحسب عامل البنية F_{hkl} للمادة المدروسة طبقا للمعادلة (4 - 43) بعد معرفة تركيبها البلوري من معلومات العمود (4) - أي ملاحظة الانعكاسات الممنوعة .

(و) نحسب عامل التكرار، وهو بالنسبة للمجموعة المكعبة عبارة عن عدد طرق تبديل مواقع $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$ وندرجها في العمود (9) :

$$m_{111} = 8 , m_{200} = 6 , m_{220} = 12 , m_{311} = 24 = m_{331} = m_{422} = m_{511} = m_{420} , \\ m_{222} = 8 = m_{333} , m_{400} = 6$$

وعامل لوزنتز - الاستقطابي يحسب من المعادلة (4 - 65) ويجدول في العمود (10) .

(ز) نحسب المساحات تحت كل قمة (hkl) في مخطط الانعراج بوححدات اختيارية A_{hkl} . ونجدول هذه القيم العملية في العمود (12) . أن المساحة A_{hkl} تسمى الشدة المكاملة وهي تساوي (طبقا للمعادلة 4 - 66) تقريبا :

$$A_{hkl} = K \left(\frac{m_{hkl}}{f_{hkl}^2} \right) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (69-4)$$

(أ) تقاس الزاوية θ عمليا ومنها نستنتج كل القيم $\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$ حيث λ - طول موجة الأشعة السينية المستخدمة . وهذه القيم تجدول حسب الجدول التالي:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2θ	$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$	N	hkl	$a(\text{\AA})$	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	f_{hkl}^A	F_{hkl}^2	m_{hkl}	LP	$(F_{m(LP)})_{hkl}^2$	A_{hkl} عملية	A_{hkl} نظرية
27,3	0,0140	3	111	5,65	0,154			8	33,5	91		

(ب) - وعند تقسيم قيم العمود (2) على قاسم مشترك (مقداره α^{-2}) فالتواتج تكون قريبة من أعداد صحيحة N . لذلك سنبحث على القاسم المشترك هذا الذي ينتج نتائج قريبة من أعداد صحيحة لكل عناصر العمود (2) . أولا نعتبر القاسم المشترك مساويا الى أقل قيمة عملية للكمية $\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$ ولتكن 0,014 (مثلا) . فإذا لم نحصل على ما نرغب فيه ، نختار القاسم المشترك $\frac{0,014}{2}$ أو $\frac{0,014}{3}$: السى أن نحصل على قيم N لكل زوايا الانعكاس θ ونجدولها في العمود 3 .

(ج) - من قيم N تستنتج قيم hkl (تأشير الانعكاسات) مستفيدين من الجدول السابق ومتذكرين عدم وجود انعكاسات عندما $F_{hkl} = 0$ طبقا للشروط (4-46 و 49) للشبكتين bcc و fcc على التوالي. في بعض الحالات تقابل قيم N لنوعين من القرائن أو أكثر (مثلا 221 و 300 تكون $N=9$ ، و 511 و 333 تساوي $N=27$) معنى هذا أن مخروط الانعكاس ناتج عن تراكم الانعكاسين من المستويات (221) و (300) ، مثلا .

حيث K - ثابت التناسب المعتمد على ظروف اجراء تجربة الانعراج. نرسم العلاقة البيانية بين $\ln \frac{A_{hkl}}{F^2 m(LP)}$ ضد $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ ونمرر أحسن خط مستقيم لنجد منه قيم k و B . بهذه القيم التقريبية نعيد حساب A_{hkl} من المعادلة (4 - 69) ونعتبرها قيم نظرية وندرجها في العمود (13). عندئذ نستطيع مقارنة العمودين (12) و (13) أي بين القيم النظرية والعملية.

ملاحظة: لقد لاحظنا سهولة تأشير وبالتالي تحليل مخطط انعراج مسحوق البلورات المكعبة. وهذا ناشيء عن وجود ثابت واحد للشبكة البلورية a . وبسبب ذلك وطبقا للجدول السابق (قيم N) فان تتابع خطوط الانعراج يتم عموما في المسورة (100, 110, 111, 200... الخ)، عدى اختفاء بعض الخطوط بحكم كون $F_{hkl} = 0$ لها، ولكن المتابع يبقى نفسه لأي تركيب بلوري مكعب. وتزول السهولة عند دراسة البلورات الغير المكعبة. فهذه البلورات تملك ثابتين أو ثلاثة للشبكة وتتعدد لذلك العلاقة بين hkl وشاوبت البلورة (a, b, c) والغواصل d_{hkl} .

فمثلا للبلورة الرباعية حيث $a = b$ لدينا:

$$(4-70) \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{و} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2) + \frac{\lambda^2 l^2}{4c^2}$$

ان عدم تساوي a مع c (مقارنة بالمعادلة 4 - 67) يعقد الأمور. فمن جهة يزداد عدد الانعكاسات لأن قيم $\sin^2 \theta$ تكون مختلفة عندما تتبدل مواضع h, k, l (فمثلا الانعكاس 101 يوجد في موضع يختلف عن الانعكاس 110 وهذا لا يحدث في البلورات المكعبة). ومن الجهة الثانية لا يبقى ترتيب تأشير الانعكاسات ثابتا لكل مخططات الانعراج للمواد المختلفة ذات البلورات الرباعية، فمثلا، الانعكاس 200 قد يقع على أية مسافة قبل أو بعد الانعكاس 111 اعتمادا على (c/a) للبلورة المدروسة.

لذلك فتأشير وتحليل مخطط الانعراج للبلورات الغير مكعبة يتم عن طريق التجربة والخطأ باستخدام الكمبيوتر، أو باستخدام الطرق البيانية كيانسي هل - ديفي (Hull - Davey) الذي يصلح للبلورات السداسية. وسوف لا نقوم بدراسة هذا الجانب في هذا الكتاب.

وأخيرا نحدد هيئة تخطيطية للانعكاسات المسموحة من قبل العناصر المكعبة البسيطة و fcc و bcc و sc ، وذلك حسب ترتيبها بزيادة N .

N	(hkl)	المكعبية sc	المكعبية bcc	المكعبية fcc	المكعبية sc
1	(100)	—	—	—	—
2	(110)	—	—	—	—
3	(111)	—	—	—	—
4	(200)	—	—	—	—
5	(210)	—	—	—	—
6	(211)	—	—	—	—
8	(220)	—	—	—	—
9	(300) أو (221)	—	—	—	—
10	(310)	—	—	—	—
11	(311)	—	—	—	—
12	(222)	—	—	—	—
13	(320)	—	—	—	—
14	(321)	—	—	—	—
16	(400)	—	—	—	—

اتجاه زيادة θ

حجم/مس

شروط الانعكاسات المسموحة

أرقام مختلفة: h, k, l مختلفة

أرقام مختلفة: h, k, l مختلفة

عدد فردي: $h+k+l$ عدد فردي

2- في تجربة ديبراي-شرر كان طول الموجة المستخدم $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ والمسحوق البلوري المستخدم من النوع bcc ثابت الشبكة $a = 3.5 \text{ \AA}$.

ما هي قرائن الانعكاس (hkl) الملائمة الى اعظم زاوية براغية $\theta_{\max}$ ؟

الحل:

نستخدم معادلة براغ:

$$\frac{4a^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = h^2 + k^2 + l^2 = N$$

$$20.6611 \sin^2 \theta = N$$

حيث N - عدد صحيح و $\sin^2 \theta < 1$ اذن $N \leq 20$ واعلى قيمة لـ N هي 20 تتلائم القرائن (420)، واعلى زاوية براغية $\theta_{\max} = \theta_{420}$ هي:

$$\sin^2 \theta_{420} = 0.968, \quad \sin \theta_{420} = 0.9838,$$

$$\theta_{420} \approx 80^\circ$$

تمرينات الفصل الرابع

1- شدة اشعاع التباطؤ (أو الاشعاع الخلفي) (Back-ground) الناتج عن أنبوبة الاشعة السينية (I_{ph}) هي:

$$I_{ph} \propto i Z V^2$$

حيث i - تيار شعيرة الأنبوبة، Z - العدد الذري للمصعد (الهدف)، V - فرق جهد الأنبوبة. وشدة الاشعة السينية المميزة تتناسب مع:

$$I_k \propto i (V - V_k)^{3/2}$$

حيث V_k - فرق جهد عتبة الخط السيني k (وهو اقل فرق جهد لازم لاشعاع الخط السيني k).

1- احسب V_k لأنبوبة الهدف فيها Cu، وتتكستن W.

ب - لغرض الحصول على نسبة معينة $\frac{I_k}{I_{ph}}$ (نسبة القمة / الخلفية) يجب اختيار فرق جهد V معين. ما هو فرق الجهد اللازم للحصول على أعلى قيمة لنسبة (القمة / الخلفية).

الحل:

$$eV_k = h\nu_k = \frac{hc}{\lambda_k}, \quad V_k = \frac{hc}{e\lambda_k}$$

$$V_k = \frac{1.2407 \times 10^{-6} \text{ V.m}}{\lambda_k}; \text{ Cu } V_k = \frac{1.2407 \times 10^{-6}}{1.54 \times 10^{-10}} = 8.056 \text{ kV.}$$

$$\text{W } V_k = \frac{1.2407 \times 10^{-6}}{0.21 \times 10^{-10}} = 59.081 \text{ kV}$$

$$\frac{I_k}{I_{ph}} \propto \frac{V^2}{(V - V_k)^{3/2}}, \quad \frac{d(I_k/I_{ph})}{dV} = 0$$

$$V = 4 V_k$$

4 - أحسب عامل التشتت الذري f لتجمع الكثرونات (عددها Z) منتظم داخل كرة نصف قطرها R .

الجواب : كثافة الشحنة ثابتة أي أن :

$\rho(r) = \rho = \frac{Ze}{\frac{4}{3}\pi R^3}$ ومن تعريف f نجد :

$$f_{hkl} = 4\pi \int_0^R \rho(r) r^2 \frac{\sin Gr}{Gr} dr$$

أجعل $Gr = x$ نجد :

$$f_{hkl} = \frac{2\pi\rho}{G^3} \int_0^{GR} x \sin x dx$$

وبطريقة التجزأة نجد التكامل :

$$f_{hkl} = \frac{4\pi\rho}{G^3} (-GR \cos GR + \sin GR)$$

وعندما تكون $GR \gg 1$ نهمل الحد الثاني بالنسبة للأول لنجد :

$$f_{hkl} = \frac{2\pi}{G^3} \frac{Ze}{\frac{4}{3}\pi R^3} GR \cos GR \sim G^{-2} \cos GR$$

$-Ze$ الشحنة الكلية.

3 - استخدمنا حزمة أشعة سينية من مصعد حديدي Fe له ،
($\lambda_{K\alpha} = 1,939 \text{ \AA}$ ، $\lambda_{K\beta} = 1,757 \text{ \AA}$) . مررنا هذه الحزمة خلال مرشحة من المنغنيز لها حافة الامتصاص K تساوي $\lambda_K = 1,896 \text{ \AA}$ ، والحزمة النافذة استعملت في دراسة بلورة مكعبة غير الماسية ثابت شبكتها $a = 5,42 \text{ \AA}$.

(أ) ما هو طول موجة الشعاع النافذ من المرشحة .

(ب) ما هي زاوية براغ θ_1 الموافقة للانعكاس 300.

(ج) في الحقيقة لا يظهر هذا الانعكاس، ماذا نستنتج .

(د) وإذا استعملنا حزمة الأشعة السابقة من دون إمرارها بالمرشحة فيظهر انعكاس عند الزاوية θ_1 تقريبا فما هي قرائن المستويات المحدثة له .

(هـ) ما هو التركيب البلوري للبلورة المستعملة .

أ - تمتص المرشحة أساسا الخط K_M وتترك K_K يمر من خلالها بدون امتصاص كبير . أي أن طول موجة الأشعة النافذة هي $1,939 \text{ \AA}$.

$$2d \sin \theta = \lambda \quad \text{و} \quad 2 \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \theta_1 = \lambda_{K\alpha} \quad \text{ب -}$$

$$\sin \theta_1 = 0,5366 \quad \theta_1 = 32^\circ$$

ج - عدم ظهور الانعكاس (300) يعني أن البلورة ليست SC .

د - الانعكاس يحدث بسبب $\lambda_{K\beta}$

$$N = \frac{4a^2 \sin^2 \theta_1}{\lambda_{K\beta}^2} \simeq 11 \rightarrow (hkl) = (311) \rightarrow \underline{FCC}$$

5 - ما هي طبيعة المصعد في أنبوبة الأشعة السينية اللازم لاعطاء خط طيفي $K\alpha$ يستطيع أن ينعكس براءياً عن المستويات (110) لبلورة مكعبة ثابتها $A = 3,6$ أنكستروم استخدم نموذج بور.

الحل: لكي ينعكس خط سيني طول موجته λ عن المستويات البلورية (110) يجب أن يتحقق شرط براغ $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ ، أي يجب أن يكون $\lambda < 2d_{hkl}$ أو $\lambda_{max} = 2d_{hkl}$.

أن $d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}} = 2,54 \text{ \AA}$ إذن $\lambda_{max} = 5,08 \text{ \AA}$ ، وطاقة فوتون الأشعة السينية يساوي :

$$E_{\text{ph}} = \frac{hc}{\lambda_{max}} \approx \frac{12400}{\lambda (\text{\AA})} \approx 2.440,94 \text{ eV}.$$

ومن نظرية بور للاشعاع :

$$E = RZ^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

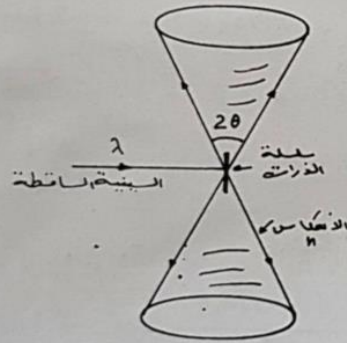
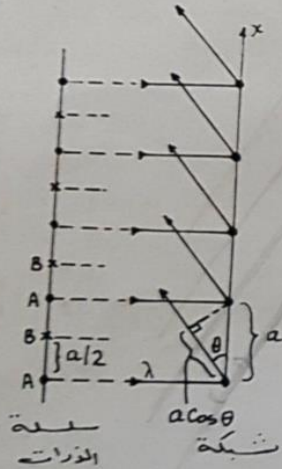
حيث $R = 13,6 \text{ eV}$ وللخط $K\alpha$ ($n' = 2, n = 1$) نجد أن $Z \approx 15,4$.
فلكي تتحقق شروط السؤال يجب أن تكون $Z > 15$ ، فالمصعد يمكن أن يكون ^{26}Fe مثلاً.

6 - ندرس سلسلة من الذرات $ABAB\cdots$ بحيث أن المسافة $A-B$ تساوي $\frac{a}{2}$. عامل التشتت الذري للذرات A و B هو على التوالي f_A و f_B . حزمة أشعة سينية تسقط بصورة عمودية على خط الذرات .

1 - ما هي شروط التداخل البناء .

ب - ما هي علاقة شدة الحزمة المنعرجة مع f_A و f_B .

الحل : نستبدل كل ذرتين A و B بعقدة كما في الشكل المجاور . واحدات الذرات (القاعدة) بالنسبة لاية نقطة عقدة هي $A(0,0,0)$ و $B(\frac{1}{2}, 0, 0)$.



شكل تمرين 6

هذه العقد هي مراكز التشتت . فرق المسار بين كل شعاعين متجاورين مُشتتين

بزاوية θ عن مركزين متجاورين يساوي $\Delta = a \cos \theta$. ولكي يكون التداخل بناءً فإن :

$$\Delta = n\lambda \rightarrow a \cos \theta = n\lambda$$

حيث λ - طول موجة الأشعة الساقطة ، n - عدد صحيح . وهذا هو المطلوب - أ -

ب - نحسب عامل بنية القاعدة حسب تعريفه :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

لدينا أحادي واحد هو - x . وأصغر شعاع " للشبكة " المعكوسة هو $\vec{G}_1 = \frac{2\pi}{a} \vec{e}_1$ ، وشعاع الشبكة المعكوسة $\vec{G}(n) = \frac{2\pi}{a} n \vec{e}_1$. إذن :

$$F(h) = \sum_j f_j e^{i2\pi hx_j} = f_A + f_B e^{i\frac{2\pi n}{2}} = f_A + f_B e^{i\pi n}$$

وشدة الأشعة المنعكسة تتناسب مع :

$$I \sim |f_A + f_B|^2 \quad n - \text{زوجي}$$

$$I \sim |f_A - f_B|^2 \quad n - \text{فردى}$$

في الحقيقة ، أن الأشعة المنعكسة تكون على هيئة مخروط زاوية لأنه 2θ .

٦ - سلسلة من ذرات الكربون متقاربة مع بعضها أزواجاً أزواجاً كما في الشكل بحيث أن $a = 4b = 5\text{\AA}$. عمودياً على خط السلسلة سقطت أشعة سينية أحادية اللون $\lambda = 0,5\text{\AA}$ فانعرجت :

أ - ما هو شرط التداخل البناء .

ب - عين عامل بنية القاعدة ، ثم أحسب نسبة شدة الأشعة المنعرجة من قبل كل ذرات السلسلة (I_n) إلى شدة الأشعة المنعرجة عن ذرات قاعدة واحدة (I_1) .

ج - رتب النتائج كتطبيق عددي .

الجواب :

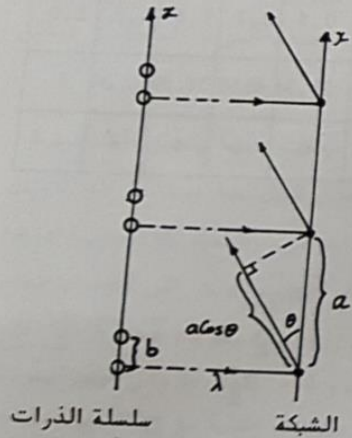
أ - الشكل المجاور يبين عقد الشبكة وهي واقعة على خط مستقيم بحيث تكون المسافة بين كل عقدتين a . أما قاعدة الشبكة فمكونة من ذرتين أحادياتهما بالنسبة لاية عقدة $(0,0,0)$ و $(\frac{1}{4}, 0, 0)$.

فرق المسار بين كل شعاعين منعرجين عن عقدتين متجاورتين يساوي $\Delta = a \cos \theta$. ويحدث التداخل

البناء عند ما :

$$a \cos \theta = n\lambda \quad , \quad \text{حيث } n - \text{عدد صحيح .}$$

وهذا شرط التداخل البناء .



شكل تمرين ٦

8- 1- أحسب شدة الأشعة السينية المنعرجة كدالة للتغير Δk .

ب- ثم استنتج شروط لاوي للانعراج.

ج- قدر عرض قمة انعكاس لاوي.

الحل:

1- نبدأ من معادلة حساب سعة الموجة المنعرجة:

$$\vec{A}_{\Delta k} = \sum e^{i \vec{R} \cdot \Delta \vec{k}} \quad , \quad \vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

نفرض أن n^3 هو عدد الخلايا الأساسية (أو عدد العقد) للشبكة المدروسة. إذن:

$$(1) \vec{A}_{\Delta k} = \sum_{n_1=0}^{n-1} e^{i n_1 \vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k}} \sum_{n_2=0}^{n-1} e^{i n_2 \vec{a}_2 \cdot \Delta \vec{k}} \sum_{n_3=0}^{n-1} e^{i n_3 \vec{a}_3 \cdot \Delta \vec{k}}$$

$$(2) \sum_{n=0}^{n-1} x^n = \frac{1-x^n}{1-x} \quad \text{وباستعمال العلاقة:}$$

إذا:

$$(3) A_{\Delta k} = \left(\frac{1 - e^{i n (\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k})}}{1 - e^{i (\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k})}} \right) \left(\frac{1 - e^{i n (\vec{a}_2 \cdot \Delta \vec{k})}}{1 - e^{i (\vec{a}_2 \cdot \Delta \vec{k})}} \right) \left(\frac{1 - e^{i n (\vec{a}_3 \cdot \Delta \vec{k})}}{1 - e^{i (\vec{a}_3 \cdot \Delta \vec{k})}} \right)$$

وشدة الحزمة $I = A_{\Delta k} A_{\Delta k}^*$ نحسب حداً حداً:

$$I^{(1)} = \frac{1 - e^{i n (\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k})}}{1 - e^{i (\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k})}} \times \frac{1 - e^{-i n (\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k})}}{1 - e^{-i (\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k})}}$$

$$(4) I^{(1)} = \frac{1 - \cos n (\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k})}{1 - \cos (\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k})} = \frac{\sin^2 \frac{n}{2} (\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k})}{\sin^2 \frac{1}{2} (\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k})}$$

حيث استعملنا تعريف الجيب تمام بدلالة الاس العقدي وعلاقة جيب تمام زاوية

ب- نطبق تعريف عامل البنية لإحداثي واحد:

$$F_n = \sum_{j=1}^s f_j e^{i 2\pi n x_j} = f \left(1 + e^{i n \frac{\pi}{2}} \right)$$

حيث $f_{1/4} = f_0 = f$ لأن الذرات متماثلة. ونميز ثلاثة حالات:

زوجي - $n = 4k$	$F_n = 2$	$I_T = 4 I_r$
زوجي - $n = 2(2k+1)$	$F_n = 0$	$I_T = 0$
فردى - n	$F_n = f(1 \pm i)$	$I_T = 2 I_r$

حيث k - عدد صحيح.

ج- تطبيق عددي:

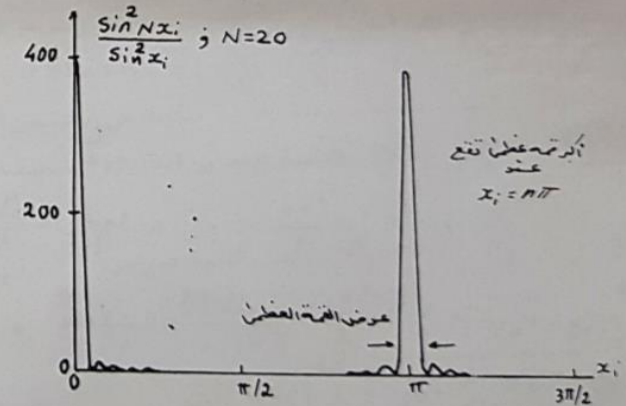
n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\cos \theta = \frac{n\lambda}{a}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
θ°	84,26	78,47	72,55	64,50	60	53,14	45,58	36,87	25,84	0
I_T / I_r	2	0	2	4	2	0	2	4	2	0

بحسب صحتها. ونفس الأسلوب بحسب الشدة الناتجة عن بقية الحدود لنجد في نهاية المطاف:

$$I = A_{\Delta k}^* A_{\Delta k} = \frac{\sin^2 \frac{\eta}{2} (\vec{a}_1 \cdot \vec{\Delta k})}{\sin^2 \frac{1}{2} (\vec{a}_1 \cdot \vec{\Delta k})} \frac{\sin^2 \frac{\eta}{2} (\vec{a}_2 \cdot \vec{\Delta k})}{\sin^2 \frac{1}{2} (\vec{a}_2 \cdot \vec{\Delta k})} \frac{\sin^2 \frac{\eta}{2} (\vec{a}_3 \cdot \vec{\Delta k})}{\sin^2 \frac{1}{2} (\vec{a}_3 \cdot \vec{\Delta k})}$$

فالشدة المنعرجة تعتمد على النسب الثلاثة أعلاه، كل من هذه النسب في الصورة:

$$y = \frac{\sin^2 N x_i}{\sin^2 x_i} \quad , \quad x_i = \frac{\vec{a}_i \cdot \vec{\Delta k}}{2} \quad (i=1,2,3)$$



شكل تمرين 8

والشكل المجاور يبين تصوير هذه الدالة للقيمة $N=20$ ، حيث تبلغ أعلى قمة القيمة N^2 ، وكلما ازدادت N كلما ارتفعت القمة ونحفت. وللبلورات الحقيقية N أكبر بكثير من 20 لذلك نستطيع القول أن الدالة $\sin^2 N x_i / \sin^2 x_i$ تنعدم في كل مكان عدى منطقة ضيقة جدا حول القيم العظمى $x_i = n\pi$. وشدة الأشعة المنعرجة تساوي صفرا عدى في المناطق التي تقترب فيها النسب الثلاثة من قيمهم العظمى. لذلك نتحقق ثلاثة شروط للانعراج في نفس الوقت:

$$(5) \quad \vec{a}_1 \cdot \vec{\Delta k} = 2\pi h, \quad \vec{a}_2 \cdot \vec{\Delta k} = 2\pi k, \quad \vec{a}_3 \cdot \vec{\Delta k} = 2\pi l$$

حيث h, k, l - أرقام صحيحة. وهذه هي معادلات أو شروط لاوي للحيود. ويمكن وضعها بشرط واحد، فيضرب المعادلات على التوالي بالأرقام n_1, n_2, n_3 ثم جمعها ينتج:

$$(6) \quad \vec{R} \cdot \vec{\Delta k} = 2\pi m$$

حيث $m = n_1 h + n_2 k + n_3 l$ - عدد صحيح. ومن تعريف الشبكة المعكوسة ينتج أن الكمية $\vec{\Delta k}$ تساوي $\vec{G}$ أي أن شرط الانعكاس هو $\vec{\Delta k} = \vec{G}$ مساوات التغير بشعاع الموجة لأحد أشعة الشبكة المعكوسة. وشدة الموجة المنعكسة تساوي $I = A^2 = (N^3)^2$.

ج - وعرض القمة الأعظم - انعكاس براغ - يحدث عندما يتحقق الشرط $\vec{a}_i \cdot \vec{\Delta k} = 2\pi h_i + \epsilon$ ، أي تتغير $\vec{\Delta k}$ بمقدار قليل جدا حيث $\vec{a}_i$ تقابل $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ و h_i تقابل h, k, l على التوالي. والكمية ϵ الصغيرة جدا تقابل عرض انعكاس براغ عندما تؤول الكمية $\sin \frac{\eta}{2} (\vec{a}_i \cdot \vec{\Delta k})$ إلى الصفر - تنعدم شدة الانعكاس:

$$\sin \frac{\eta}{2} (\vec{a}_i \cdot \vec{\Delta k}) = \sin \frac{\eta}{2} (2\pi h_i + \epsilon) = 0$$

ومن قانون جيب جمع زاويتين نستنتج أن $\epsilon = \frac{2\pi}{N}$ و $\sin \frac{\eta}{2} \epsilon = 0$ وهي أصغر قيمة للكمية ϵ . أي أن عرض القيمة العظمى للانعراج يتناسب عكسيا مع N الكبيرة جدا؛ وهو صغير للغاية بحيث يجعلنا نظريا اعتبار الشدة الكلية $I = N^6$ في مواقعها المحددة بالشروط (5) وتساوي صفرا في بقية المناطق.

9- بيّن بأن الأشعة النافذة المنعكسة عن مجموعة مستويات المنطقة في بلورة أحادية (مخطط لاوي) تشكل مخروطاً محوره هو محور المنطقة.

الحل: محور المنطقة هو :

$$\vec{A}(u, v, w) = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$$

وكل مستوي (hkl) ينتمي الى المنطقة (u, v, w) قرائنه تحقق المعادلة:

$$hu + kv + lw = 0$$

شرط انعكاس لوي هو:

$$\vec{K}' = \vec{K} + \vec{G}(hkl)$$

اذن:

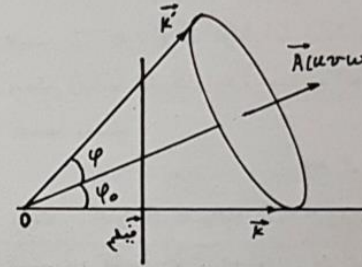
$$\vec{K}' \cdot \vec{A} = \vec{K} \cdot \vec{A} + \vec{G} \cdot \vec{A}$$

والمقدار الاخير معدوم لان $\vec{G}$

عمودي على المستويات

(hkl) وبالتالي يكون

عموديا على المحور $\vec{A}$.

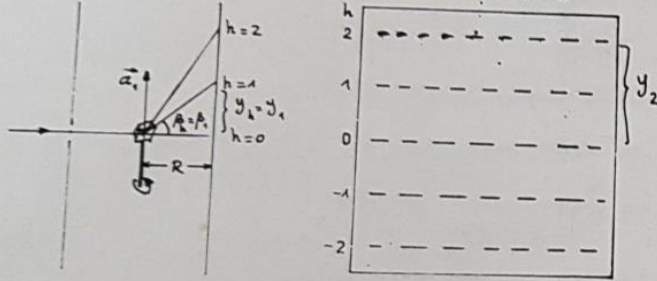


شكل تمرين 9

اذن: $\varphi = \varphi_0$ حيث φ_0 - زاوية بين الأشعة الساقطة $\vec{K}$ والمحور $\vec{A}$ ، φ - زاوية بين الأشعة المنعرجة $\vec{K}'$ والمحور $\vec{A}$. فكما هو واضح في الشكل فان الأشعة المنعرجة عن كل مستويات المنطقة (u, v, w) تكون عناصر مخروط يحوي على الشعاع الساقط $\vec{K}$. ومقطع هذا المخروط مع الفيلم العمودي على $\vec{K}$ يشكل قطعاً ناقصاً، لذلك تلاحظ بقع لاوي النافذة على الفيلم مشكلة قطعاً ناقصاً مارة بالبقعة المركزية (بقعة الأشعة الساقطة $\vec{K}$).

10 - في تجربة البلورة الدوارة . كانت البلورة مكعبة بسيطة تدور حول الاتجاه [100]. وكان طول موجة الأشعة السينية الساقطة $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$ ونصف قطر حجر الانعراج 46,2 ملم. ما هي قيمة ثابت شبكة البلورة (a) اذا كانت المسافة بين الانعكاس الاستوائي والمستوى الثاني للانعكاس 24,1 ملم.

الحل: السؤال موضح في الشكل.



شكل تمرين 10

$$\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{K} = 2\pi h \quad \text{و} \quad \vec{a}_1 \cdot (\vec{K}' - \vec{K}) = 2\pi h$$

اذن:

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{K}' = 2\pi h \quad , \quad (\vec{a}_1 + \vec{K})$$

$$\sin \beta_1 = \frac{h\lambda}{a_1} \quad \text{و} \quad \sin \beta_2 = \frac{y_2}{R}$$

حالة السؤال:

$$\sin \beta_2 = \frac{y_2}{R} = \frac{24,1}{46,2} = 0,5216$$

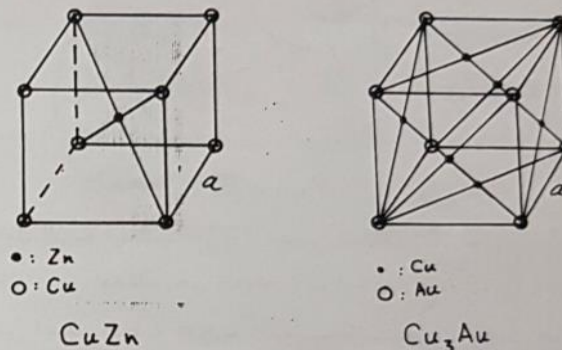
$$\sin \beta_2 = 0,4624$$

$$a_1 = \frac{h\lambda}{\sin \beta_2} = \frac{2 \times 1,539}{0,4624} = 6,65 \text{ \AA}$$

20

11 - وحدة التركيب البلوري المكعبة للمركبين $CuZn$ و $CuAu$ في الحالة الطبيعية موضحة في الشكل. والمطلوب حساب نوع الشبكة وعامل البنية للمركبين.

الحل:



شكل تمرين 11

$CuZn$: الشبكة مكعبة بسيطة بقاعدة متكونة من ذرتين: $Cu(0,0,0)$ و $Zn(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ بالنسبة للمحاور الأساسية المنطبقة على أحرف المكعب:

المكعب:

عامل البنية يساوي: $\vec{a}_1 = a\vec{i}$, $\vec{a}_2 = a\vec{j}$, $\vec{a}_3 = a\vec{k}$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^2 f_j e^{i2\pi(hu_j + kv_j + lw_j)} = f_{Cu} + f_{Zn} e^{i\pi(h+k+l)}$$

ونميز حالتين:

عدد فردي $h+k+l$ و $F_{hkl} = f_{Cu} - f_{Zn}$

عدد زوجي $h+k+l$ و $F_{hkl} = f_{Cu} + f_{Zn}$

$CuAu$: الشبكة مكعبة بسيطة بقاعدة متكونة من أربعة ذرات:

$Au(0,0,0)$ و $Cu(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $Cu(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $Cu(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

محسوبة بالنسبة للمحاور الأساسية المنطبقة على أحرف المكعب. عامل البنية

يساوي:

$$F_{hkl} = f_{Au} + f_{Cu} \left(\frac{e^{i\pi(h+k+l)}}{4} + \frac{e^{i\pi(h+l)}}{4} + \frac{e^{i\pi(k+l)}}{4} \right)$$

ونميز حالتين:

مختلطة h, k, l $F_{hkl} = f_{Au} - f_{Cu}$

غير مختلطة h, k, l $F_{hkl} = f_{Au} + 3f_{Cu}$

12 - شبكة معينة مستقيمة مركزية الجسم (I) أبعاد خليتها الاولى (غير الاساسية) هي $a = \frac{b}{2} = \frac{c}{4} = 3,14 \text{ \AA}$ (وزواياها $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$) . سقط عليها شعاع احادي اللون ($\lambda = 2,5 \text{ \AA}$) عمودياً على المستويات البلورية (230)، التصوير التوضيحي في الشكل (1).

(1) - صمم شبكتها المعكوسة مؤشراً على عقدها في المستوي $(\vec{b}_1 - \vec{b}_2)$

(ب) - ارسم الدائرة الناتجة عن قطع المستوي اعلاه مع كرة أيوالـ المناظرة للشعاع السيني الساقط، وعين قرائن المستوي أو المستويات التي تحقق شرط براغ، احسب زاوية براغ.

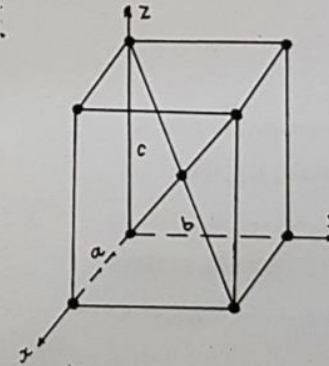
(ج) - صمم منطقة بريليون الاولى في المستوي اعلاه .

الحل:

(1) - نعين أولاً الشبكة المعكوسة للشبكة المعينية المستقيمة الاساسية (P)، ثم نلغي منها العقد التي لها عامل البنية معدوماً، فنحصل على الشبكة المعكوسة للشبكة المعينية المستقيمة الغير اساسية (وهي هنا من النوع I).

اشعة الانسحاب الاساسية للشبكة (P) تكون منطبقة على أحرف الخلية الاولى (التي تكون اساسية في حالة الشبكة P)

المعينية المستقيمة: $\vec{a}_1 = a\vec{i}$, $\vec{a}_2 = b\vec{j}$, $\vec{a}_3 = c\vec{k}$



شكل تمرين 12 - 1

وحجم الخلية الاولى ((الاساسية)) يساوي: $v = abc$.
اشعة الانسحاب للشبكة المعكوسة هي:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{v} = \frac{2\pi}{a} \vec{i} = 2\vec{i} \vec{A}^{-1} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{v} = \frac{2\pi}{b} \vec{j} = 1\vec{j} \vec{A}^{-1} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{v} = \frac{2\pi}{c} \vec{k} = 0,5\vec{k} \vec{A}^{-1} \end{aligned} \quad (1)$$

وعقد الشبكة المعكوسة تعين بالشعاع:

$$(2) \quad \vec{G}_{hkl} = 2h\vec{i} + k\vec{j} + 0,5l\vec{k}$$

عامل البنية للخلية (I): نعتبر الشبكة (I) كشبكة بسيطة (P) مع قاعدة عقدية متكونة من عقدتين في الموقع (0,0,0) و $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ بالنسبة للاحداثيات المنطبقة على أحرف الخلية الاولى المعينية-المستقيمة . وعامل البنية يساوي:

$$(3) \quad F_{hkl} = f \left(1 + e^{i\pi(h+k+l)} \right)$$

وهذا العامل ينعدم $F_{hkl} = 0$ عندما يكون المجموع $h+k+l$ = عدد فردي.

الشبكة المعكوسة للشبكة (I): نصمم وشبكة المعكوسة للشبكة (P) على أساس المعادلات (2,1) حيث (h, k, l) هي أحداثيات العقدة في الفضاء المعكوس . ثم نزيل من هذه الشبكة المعكوسة كل العقد التي لها $F_{hkl} = 0$ أي التي لها $h+k+l$ = عدد فردي، فنحصل على الشبكة المعكوسة للشبكة (I). نرسم ونؤشر على العقد التي في المستوي $(\vec{b}_1 - \vec{b}_2)$ - أحداثياتها $(h, k, 0)$ ونؤشر على العقد الملغية بالاشارة +، هذا موضح في الشكل - ب . تأشير العقد يتم بالنسبة للعقدة (0,0,0) المختارة .

كما في الشكل (ب). عندئذ نلاحظ وقوع العقد ($\bar{200}$) و ($\bar{110}$) على محيط دائرة أيوالد، أي يحدث الانعكاس عن مجموعة المستويات المتوازية ($\bar{200}$) ومجموعة المستويات المتوازية ($\bar{110}$) ولكن بزوايتين براغيتين مختلفتين:

$$\vec{G} = \vec{k}' - \vec{k} \quad ; \quad \sin \theta_{hkl} = \frac{G_{hkl}}{2\kappa}$$

الانعكاس (200):

$$\vec{G}_{\bar{2}00} = -2\vec{b}_1 = -4\vec{c}, \quad G_{\bar{5}00} = 4$$

$$\sin \theta_{200} = \frac{4}{2 \times 2,5} = \frac{4}{5}, \quad \theta_{200} = 53,2^\circ$$

الانعكاس $(\bar{1}10)$ -

$$\vec{G}_{T10} = -\vec{b}_1 + \vec{b}_2 = -2\vec{e}_1 + \vec{e}_2, \quad G_{T10} = \sqrt{5}$$

$$\sin \theta_{T10} = \frac{\sqrt{5}}{2 \times 2,5} = 0,448 \quad , \quad \theta_{T10} = 26,5^\circ$$

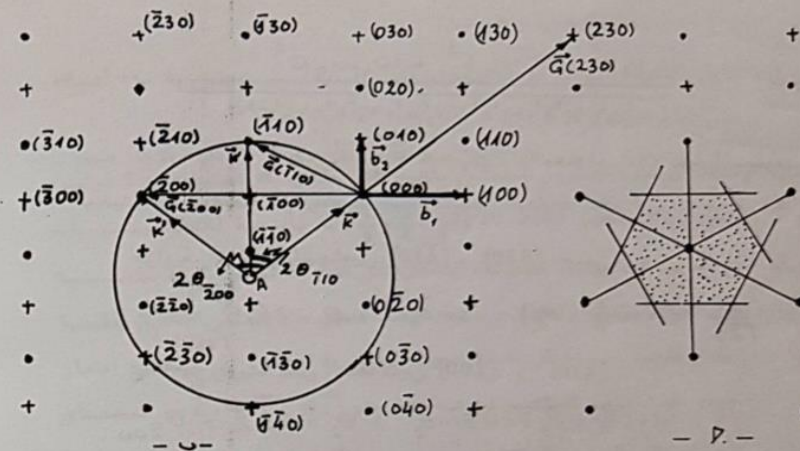
وحيث أن الانعكاس مرآتي لذلك فإن زاوية سقوط الأشعة على المستويات (200) والمستويات (110) هما على التوالي 53,3° و 26,5°. والشكل (د) يوضح هذه العملية.

العمود على المستويات البلورية :

$$(h, k, l) \perp \vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 = 2\pi \left(\frac{h}{a^2} \vec{a}_1 + \frac{k}{b^2} \vec{a}_2 + \frac{l}{c^2} \vec{a}_3 \right)$$

∴ الشعاع العمود على المستوي (hkl) هو $h^2 + k^2 + l^2$ ويساوي:

$$\vec{h}(h, k, \ell) = \left(\frac{h}{a^2}, \frac{k}{b^2}, \frac{\ell}{c^2} \right)$$



شكل تمرين 12

(ب) شعاع الحزمة الساقطة $\vec{k}$ طوله $2\pi/\lambda = 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ رأسه عند النقطة $(0,0,0)$ التي اعتبرت مركزا للشبكة المعكوسة. الشعاع الساقط عموديا على المستويات المتوازية (230) . وحيث أن الشعاع $\vec{G}_{(230)}$ - المعين في الشبكة المعكوسة - يكون عموديا على المستوي (230) - وهذه قاعدة عامة - لذلك فالشعاع الساقط $\vec{k}$ يوازي $\vec{G}_{(230)}$ أو ينطبق عليه. بداية الشعاع $\vec{k}$ (النقطة A) تبعد بالبعد $2\pi/\lambda$ عن النقطة $(0,0,0)$. والنقطة A تعتبر مركزا "الدائرة" أي والد

$$\cos \alpha = \frac{u_1 u_2 a^2 + v_1 v_2 b^2 + w_1 w_2 c^2}{\sqrt{(u_1^2 a^2 + v_1^2 b^2 + w_1^2 c^2)(u_2^2 a^2 + v_2^2 b^2 + w_2^2 c^2)}}$$

حيث $\vec{a}_1 = a\vec{i}$ ، $\vec{a}_2 = b\vec{j}$ ، $\vec{a}_3 = c\vec{k}$ ، والمعادلة أعلاه تنص للمجموعة المعينية المستقيمة (وللمكعبة حيث تنبسط العلاقة أعلاه لأن $a = b = c$).

الزاوية α_1 بين الشعاعين $[410]$ و $[830]$ هي:

$$\cos \alpha_1 = -\frac{2}{\sqrt{20}} = \cos\left(\frac{\pi}{2} + \theta_1\right) = -\sin \theta_1 \quad ; \quad \theta_1 = 26,5^\circ = \theta_{110}$$

α_2 - زاوية بين الشعاعين $[100]$ و $[830]$:

$$\cos \alpha_2 = -0,8 = \cos\left(\frac{\pi}{2} + \theta_2\right) = -\sin \theta_2 \quad ; \quad \theta_2 = 53,2^\circ = \theta_{200}$$

وهي نفس زوايا براغ الانعكاسية.

(ج) - بالأسلوب الطبيعي نضم منطقة بريليون الأولى كما في الشكل - ج -

في السمتوي $(\vec{b}_1, \vec{b}_2)$.

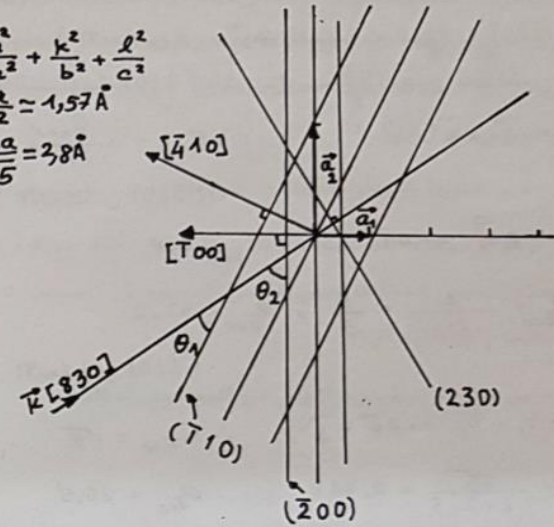
حجم كل منطقة بريليون يساوي:

$$V_R = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \wedge \vec{b}_3)| = \frac{(2\pi)^3}{V} = \frac{(2\pi)^3}{abc} = 1 \quad \text{Å}^{-3}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$d_{200} = \frac{a}{2} \approx 1,57 \text{ Å}$$

$$d_{110} = \frac{2a}{\sqrt{5}} = 3,8 \text{ Å}$$



شكل تمرين (12 د)

وهذا يصح للمجموعة المعينية المستقيمة (في حالة الشبكة المكعبة حيث $a = b = c$)

فان الشعاع العمود على المستويات (hkl) هو (h, k, l) $(\vec{n}_{hkl} = (h, k, l))$ أن $(c = 4a, b = 2a)$:

$$\vec{n}_{(200)} = [100], \quad \vec{n}_{(110)} = [410], \quad \vec{n}_{(230)} = [830]$$

الزاوية α بين الشعاعين $u_1 \vec{a}_1 + v_1 \vec{a}_2 + w_1 \vec{a}_3$ و $u_2 \vec{a}_1 + v_2 \vec{a}_2 + w_2 \vec{a}_3$ هي:

13 - اعتبر الماس (الكربون) وأحسب :

- أ - عامل البنية، ب - شروط انعدام عامل البنية، ج - طبق ما جاء أعلاه على بلورة ZnS.

الحل: وحدة التركيب البلوري للماس مكعبة طول ضلعها a تحتوي على 8 ذرات. نعتبر كل ذرتين في الموقعين $(0,0,0)$ و $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ - بالنسبة للأحداثيات المنطقية على أحرف المكعب - عقدتاً. فنحصل على شبكة الماس بهيئة مكعبة fcc فيه طول ضلع المكعب الاصطلاحي a . وعند اعتبار كل عقدتين كقاعدة عقدية لحملنا على شبكة مكعبة بسيطة كل عقدة فيها تقابل 8 ذرات. إذاً نستطيع اعتبار المحاور المنطقية على أحرف المكعب (حرفه a) وهي $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ كمحاور أساسية، على أساسها نعين إحداثيات الذرات الثمانية في كل وحدة تركيب بلوري وهي:

$$\begin{aligned} (x_1, y_1, z_1) &= (0, 0, 0) ; (x_2, y_2, z_2) = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) ; (x_3, y_3, z_3) = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) ; \\ (x_4, y_4, z_4) &= (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) ; \\ (x_5, y_5, z_5) &= (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) ; (x_6, y_6, z_6) = (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) ; \\ (x_7, y_7, z_7) &= (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}) ; (x_8, y_8, z_8) = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) . \end{aligned}$$

وباستخدام تعريف عامل البنية واعتبار كل الذرات متماثلة (لها نفس عامل التشتت الذري f) نجد:

$$(1) F_{hkl} = f \left(1 + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)} \right) + f \left(e^{i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)} \right)$$

حيث استخرجنا العامل المشترك $\exp(i\frac{\pi}{2}(h+k+l))$. إذن :

$$(2) F_{hkl} = f \left(1 + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)} \right) e^{i\frac{\pi}{2}(h+k+l)}$$

وهو المطلوب (أ)

ب - نميز بصيغة F_{hkl} حالتين:

$$\begin{aligned} (h, k, l) - \text{أعداد مختلطة} \quad F_{hkl} &= 0 \\ (h, k, l) - \text{أعداد غير مختلطة} \quad F_{hkl} &= 4f \left(1 + e^{i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \right) \end{aligned}$$

لهذا لا توجد انعكاسات مثل 110 و 120 - الخ.

في حالة القرائن الغير مختلطة، تتناسب شدة الأشعة المنعرجة مع $|F_{hkl}|^2$:

$$(3) |F_{hkl}|^2 = F_{hkl} F_{hkl}^* = 16f^2 \left(2 + e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} + e^{i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \right)$$

إذن :

$$|F_{hkl}|^2 = 32f^2 \left(1 + \cos \frac{\pi}{2} (h+k+l) \right)$$

والآن نميز الحالات التالية (تبقى h, k, l غير مختلطة):

أ - كل القرائن زوجية، وهنا نميز حالتين:

1 - عندما $h+k+l = 4n$ حيث n - عدد صحيح

$$|F|^2 = 32f^2 (1 + \cos 2\pi n) = 64f^2$$

2 - عندما $h+k+l = 2(2n+1)$ ، عندها:

$$|F|^2 = 0$$

وحسبما جاء لا يوجد انعكاس ²²²*

« ولكن هذا الانعكاس موجود عملياً، لزيادة تركيز الإلكترونات بين ذرات الكربون المتجاورة

14 - أحسب عامل بنية معدن الزنك

الحل: التركيب البلوري للزنك Zn هو سداسي متراس (hcp) وشبكته سداسية بسيطة قاعدتها متكونة من ذرتين في المواقع $(0,0,0)$ و $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ وذلك بالنسبة للمحاور الأساسية للتركيب السداسي. ومن تعريف عامل البنية نجد:

$$F_{hkl} = f \left(1 + e^{i 2\pi \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right)} \right)$$

وشدة الانعكاس السيني يتناسب مع $|F_{hkl}|^2$

$$|F_{hkl}|^2 = F_{hkl} F_{hkl}^* = 4 f^2 \cos^2 \pi \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right)$$

حيث نميز أربعة حالات (n - عدد صحيح):

$$h+2k=3n, l \text{ زوجي} \quad F_{hkl}^2 = 4$$

$$h+2k=3n, l \text{ فردي} \quad F_{hkl}^2 = 0$$

$$h+2k=3n \pm 1, l \text{ زوجي} \quad F_{hkl}^2 = f^2$$

$$h+2k=3n \pm 1, l \text{ فردي} \quad F_{hkl}^2 = 3f^2$$

حيث استخدمنا قوانين المثلثات في حساب جيب تمام جمع الزوايا.

لذلك فالتركيب السداسي المتراس يتميز باختفاء الانعكاسات التي لها l - عدد فردي وأما $h+2k=3n$ أو $2h+k=6n-3k=3h'$ حيث h' - عدد صحيح أيضا.

ب - كل القرائن فردية:

$$|F_{hkl}|^2 = 32 f^2$$

ج - في حالة ZnS حيث تشغل الذرات المواقع التالية:

$$Zn : (0,0,0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$S : (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$$

فتحول المعادلة (2) الى الصورة التالية:

$$F_{hkl} = \left(1 + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)} \right) \left(f_{Zn} + f_S e^{i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \right)$$

ومنه:

$$|F|^2 = 16 \left(f_{Zn}^2 + f_S^2 + 2 f_{Zn} f_S \cos \frac{\pi}{2} (h+k+l) \right)$$

حيث اعتبرنا القرائن غير مختلطة. ونميز 4 حالات:

$$1 - \text{القرائن مختلطة } F^2 = 0$$

ب - القرائن غير مختلطة

(1) كل القرائن فردية:

$$|F|^2 = 16 (f_{Zn}^2 + f_S^2)$$

(2) كل القرائن زوجية، نميز حالتين:

$$\text{الاولى - عندما } h+k+l=4n$$

$$|F|^2 = 16 (f_{Zn} + f_S)^2$$

$$\text{الثانية - عندما } h+k+l=2(2n+1)$$

$$|F|^2 = 16 (f_{Zn} - f_S)^2$$

15 - أحسب عامل بنية ملح الطعام :

الحل: وحدة التركيب البلوري لملح الطعام مكعبة طول ضلعها a تحتوي على 8 ذرات: أربعة ذرات Cl^- تشغل المواقع: $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, 0, 0)$ وأربعة ذرات Na^+ تشغل المواقع: $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(0, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ وحدة التركيب - المكعب. نعتبر كل ذرتين في الموقعين $(0, 0, 0)$ و $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ بالنسبة لأحرف fcc فيه طول ضلع المكعب الاصطلاحي (الخلية الأولية غير الأساسية) a . وعند اعتبار كل عقدتين كقاعدة عقدية لحملنا على شبكة مكعب بسيطة كل عقدة فيها تقابل 8 ذرات. إذاً نستطيع اعتبار المحاور المنطقية على أحرف المكعب (الذي هو في الأساس وحدة التركيب البلوري) وهي $a\vec{i}$, $a\vec{j}$, $a\vec{k}$ كمحاور أساسية، على أساسها نعين (وقد عينا أعلاه) أحداثيات الذرات الثمانية.

وبتطبيق التعريف الأساسي حيث $S = 8$ نجد :

$$(1) \quad F_{hkl} = f_{cl} \left(1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} \right) + f_{Na} \left(e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l} \right)$$

ونميز هنا ثلاثة حالات :

$$F_{hkl} = 4 (f_{cl} + f_{Na}) \quad ; \quad h, k, l \text{ - كلها زوجية}$$

$$F_{hkl} = 4 (f_{cl} - f_{Na}) \quad ; \quad h, k, l \text{ - كلها فردية}$$

$$F_{hkl} = 0 \quad ; \quad h, k, l \text{ - مختلطة}$$

16 - مخطط انعراج مسحوق ملح الطعام: استعملت أشعة سينية أحادية اللون $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ للحصول على مخطط الانعراج. والنتائج العملية مدرجة في العمودين 14، 2، 1 للجدول الرئيسي: القيم 2θ تقاس عملياً مباشرة، والقيم $\frac{1}{d^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{a^2}$ تحسب بمعرفة θ و λ . والشدة المكاملة تحسب من المساحة تحت قمم مخطط الانعراج المأخوذ بطريقة العداد - الراسم. ولقد أدرجت النتائج العملية للشدة النسبية للخطوط السينية، أي نسبة الشدة المكاملة لخط سيني معين إلى الشدة المكاملة لأعظم قمة في المخطط، وتحسب كنسبة مئوية (نرمز لها بالرمز $I_{rel} \%$ - عملي). والمطلوب معرفة ثابت الشبكة ومقارنة الشدة النسبية عملياً ونظرياً.

الحل: نقوم أولاً باملاء العمود الثالث للجدول - فطالما أن العينة - المسحوق مكعبة التركيب البلوري لذلك نفكر بالقاسم المشترك يساوي :

$$0,094 \text{ أو } 0,047 = \frac{0,094}{2} \text{ أو } 0,0313 = \frac{0,094}{3}$$

وبعد "التجريب" نختار القاسم المشترك 0,0313، وعلى أساسه نكتب أقرب أعداد صحيحة N ونجدولها في العمود الثالث .

على أساس العمود الثالث نوشر على قمم مخطط الانعراج ونجدولها في العمود 4

بمساعدة العود 2 و 3 واستخدام المعادلة :

$$\frac{45 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{N}{a^2}$$

نحسب قيم "a". ونلاحظ

(1) اختفاء القرائن (h, k, l) المختلفة مما يبين أن ملح الطعام ذو

بلورات مكعبة مركزية السطوح.

(ب) أدق قيم للثابت a تحسب عندما تكون زاوية الانعراج كبيرة، لذلك نختار

القيمة $a = 5,64$ Å.

(ج) عدد ذرات Na و Cl في الخلية الأولية المكعبة يحسب من معرفة

الكثافة (ρ)، عدد أفوكادرو (N_{av})، الكتلة المولية لملح الطعام (M)، حسب العلاقة التالية:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{M}{a^3} \quad \text{و} \quad n = \frac{\rho a^3}{M} \quad \text{حيث } n = \text{عدد ذرات Na و Cl في الخلية الأولية}$$

$$n = \frac{0,602 \times 10^{24} \times 2,17 \times (5,64 \times 10^{-8})^3}{(23,0 + 35,5)} = 4,00$$

أي توجد أربعة "جزيئات" NaCl. توجد 4 ذرات Na و 4 ذرات Cl، في الخلية الأولية. ومن معلوماتنا عن التركيب fcc، يجب أن تشغل الذرات Cl (أو Na) زوايا المكعب بينما تشغل الذرات Na (أو Cl) منتصفات وجوه المكعب. وعلى هذا الأساس نحسب القيمة F_{hkl}^2 (انظر السؤال السابق) حيث يتبين أن:

$$F_{hkl}^2 = 4 (f_{Cl} + f_{Na})^2 \quad \text{عندما } h, k, l \text{ زوجية}$$

$$F_{hkl}^2 = 4 (f_{Cl} - f_{Na})^2 \quad \text{عندما } h, k, l \text{ فردية}$$

نتائج مخطط انعراج مسحوق ملح الطعام ($\lambda = 1,542 \text{ Å}$)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2θ	$\frac{45 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$	$N = h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$a(\text{Å})$	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	f_{Na}	f_{Cl}	F_{hkl}^2	M_{hkl}	$(L-P)_{hkl}$	$\frac{F_{hkl}^2 M_{hkl} (L-P)_{hkl}}{1000}$	نظري
27,3	0,0940	3	111	5,65	0,154	8,90	13,50	338	8	33,5	91	8,6
31,7	0,1255	4	200	5,65	0,177	8,70	12,70	7330	6	24,0	1057	100
45,5	0,2516	8	220	5,64	0,251	7,65	10,50	5280	12	10,9	690	65,3
53,9	0,3455	11	311	5,64	0,294	7,00	9,60	107	24	7,4	19	1,8
56,5	0,3768	12	222	5,64	0,307	6,75	9,35	4150	8	6,6	219	20,7
66,3	0,5030	16	400	5,64	0,354	6,10	8,65	3490	6	4,7	98	9,2
73,2	0,5980	19	331	5,64	0,386	5,65	8,30	112	24	3,8	10	0,94
75,4	0,6290	20	420	5,64	0,396	5,50	8,20	3010	24	3,6	260	24,5
84,1	0,7550	24	422	5,64	0,434	5,05	7,85	2660	24	3,05	195	18,4
90,6	0,8490	27	{511 333}	5,64	0,461	4,75	7,60	130	{24 8}	2,8	12	1,1
(اجمع الاحتمالين)												

حسابات نظرية

معلومات
عملية

وعلى أساس هذه المعادلة ندرج القيم النظرية للشدد النسبية في العمود (13).
ومن مقارنة العمودين 13 و 14 يلاحظ الاختلاف بين الشدد النسبية
المحسوبة نظريا والمقاسة عمليا. وهذا الاختلاف يعزى الى اهمالنا لعامل ديبياي -
والر المعتمد على h_{kl} والذي يجب أن يتضمن اختلاف التذبذب الحراري
للذرتين N_d و C_d .

قيم $f_{Na}(\frac{\sin \theta}{\lambda})$ ، $f_{Cl}(\frac{\sin \theta}{\lambda})$ ، كدوال للكمية $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ تؤخذ من
الجدول.

لذلك نجدول في العمود (6) قيم $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ العملية ، وفي العمودين السابع
والثامن نجدول قيم f_{Na} و f_{Cl} كدالة للكمية $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ من جداول الاشعة السينية.
وعلى أساس هذه المعلومات نحسب عامل البنية F_{hkl}^2 ونجدولها في العمود (9).

ندرج في العمود (10) قيم عامل التعددية المعروفة سلفا لكل h_{kl} :
عدد طرق تبديل مواقع الكميات h و k و l بالنسبة للبلورات المكعبة.

ندرج في العمود (11) قيم $(LP)_{hkl}$ لوزنتز - الاستقطابي:

$$(LP)_{hkl} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin \theta \sin 2\theta}$$

وهذه القيم تحسب بمعرفة θ .

عند حساب الشدة المكاملة للخطوط السينية نترك عامل ديبياي - والر الحراري
المساوي الى $C e^{-2M_T} = C e^{-28 \sin^2 \theta / \lambda^2}$ ، وذلك لجهلنا

بالثوابت B ، C ضمن معطيات السؤال (هذه الثوابت تحسب عمليا عادة). ونقول
أن الشدة المكاملة لأي خط تتناسب مع الكمية: $I_{hkl} \propto F_{hkl}^2 M_{hkl}(LP)_{hkl}$

لذلك ندرج الكميات $F_{hkl}^2 M_{hkl}(LP)_{hkl}$ في العمود الثاني عشر.

والآن نختار أعظم قيمة $[F_{hkl}^2 M_{hkl}(LP)_{hkl}]_{max}$ - حيث نجدها للخط

200 ، ونحسب الشدد النسبية بالنسبة لهذا الخط :

$$I_{rel} = I_{hkl}^{rel} = \frac{I_{hkl}}{I_{200}} = \frac{F_{hkl}^2 M_{hkl}(LP)_{hkl}}{F_{200}^2 M_{200}(LP)_{200}} \times 100 \%$$

17- نريد قياس ثابت الشبكة المكعبة (a) للفلاناديوم (V). فاستخدمنا الأشعة السينية $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ لأجراء أنعراج ديبري شرر وحصلنا على المعلومات التالية :

رقم الحلقة	1	2	3	4	5	6	7
θ_{hkl}°	22,1	30,5	38,5	46	53,5	61,7	72

الحل:

بما أن شبكة الفلناديوم مكعبة لذلك يكتب قانون براغ بالصورة التالية :

$$(1) \quad \frac{4 \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{N}{a^2}$$

حيث a - ثابت الشبكة المطلوب حسابه . ندون حساباتنا في الجدول أدناه .
المعلومات العملية والمحسوبة منها مباشرة تكون في الأعمدة الأولى إلى الرابع .
نبحث عن قاسم مشترك (قيمه $\frac{1}{a^2}$) الذي عندما نقسم به كل عناصر العمود الثالث تظهر لدينا أرقام قريبة جدا من أرقام صحيحة قليلة .

والقاسم المشترك للمجموعة المكعبة يكون إما 0,2177 (الذي للحلقة الأولى) أو نصفه 0,1088 أو ثلثه 0,0725 .

نجري عملية القسمة (اختيار أحد القواسم) للحلقة الرابعة لنجد:

$$\frac{0,8685}{0,0725} = 11,96 \quad , \quad \frac{0,8685}{0,1088} = 7,97 \quad , \quad \frac{0,8685}{0,2177} = 3,98$$

ويتضح أن القاسم المشترك الملائم إما الأول أو الثاني،

$$4 / \lambda^2 = 1,68$$

رقم الحلقة	θ_{hkl}°	$\sin \theta_{hkl}$	$\frac{4 \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2}$	N	(hkl)	$a(\text{\AA})$
1	22,1	0,360	0,2177	2	(110)	3,025
2	30,5	0,507	0,4318	4	(200)	3,034
3	38,5	0,622	0,6499	6	(211)	3,03
4	46	0,719	0,8685	8	(220)	3,028
5	53,5	0,804	1,0859	10	(310)	3,029
6	61,7	0,880	1,3009	12	(222)	3,029
7	72	0,951	1,5193	14	(321)	3,029

لنجرب الحلقة الخامسة :

$$\frac{1,0859}{0,2177} = 4,98 \quad , \quad \frac{1,0859}{0,1088} = 9,97$$

نستمر بالحسابات فنأخذ الحلقة السابعة لنجد:

$$\frac{1,5193}{0,2177} = 6,97 \quad , \quad \frac{1,5193}{0,1088} = 12,95$$

وهكذا يتضح ترك القاسم المشترك 0,2177 لأنه يؤدي إلى ظهور 7 N المتنوعة للشبكات المكعبة . لذلك فالقاسم المشترك هو 0,1088 ، تجري عملية قسمة عناصر العمود الرابع على هذا القاسم المشترك ونكتب في العمود الخامس أقرب عدد صحيح لنتائج القسمة . ومن الجداول الرابطة لعلاقة $N = (h^2 + k^2 + l^2)$ مع (hkl) نؤشر على الحلقات وندرجها في العمود السادس . عندئذ نحسب قيم a باستخدام المعادلة (1) وندرجها في العمود السابع . ومن الجدول يتبين:

(1) شبكة الفلناديوم هي مكعبة bcc - بسبب وجود الانعكاسات ذات

القرائن $h + k + l = \text{عدد زوجي}$.

(2) ثابت الشبكة هو 3,029 لأن الزوايا الكبيرة تعطي نتائج أدق .

18 - أجريت تجربة انعراج ديبي - شرر لمسحوق مكعب التركيب البلوري. وكانت أقطار دوائر مخطط الانعراج (R) تساوي بالمليمتر:

57,7 67,4 99 120 126,6 155,8 182 192,9

طول موجة الأشعة المستخدمة λ يساوي $1,54 \text{ \AA}$ ومحيط حجرة ديبي 240 ملم.

(أ) ما هو نوع الشبكة، أحسب ثابتها.

(ب) برهن أن أفضل دوائر انعراج لقياس ثابت الشبكة a هي الدوائر ذات زاوية الانعراج القريبة من 90° . عندئذٍ قدر دقة حساب a بالنسبة للزاوية θ .

الحل:

لدينا من هندسة حجرة ديبي - شرر :

$$\theta^\circ = \frac{r}{D} \frac{180}{\pi} = \frac{R}{D} \frac{90}{\pi} = \frac{3}{8} R (\text{mm})$$

حيث ($\pi D = 240 \text{ mm}$) ، D - قطر الحجرة ، R - قطر دائرة الانعراج. وعلى أساس المعادلة أعلاه نجد جدول الأعمدة 3.2.1 في الجدول التالي :

	$R(\text{mm})$	θ_{hkl}°	$\sin \theta_{hkl}$	$\frac{4 \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2}$	N	(hkl)	$a(\text{\AA})$
1:	57,7	21,63	0,368	0,2283	3	(111)	3,61
2:	67,4	25,27	0,427	0,3074	4	(200)	3,61
3:	99,0	37,12	0,603	0,613	8	(220)	3,61
4:	120,0	45,00	0,707	0,8427	11	(311)	3,61
5:	126,6	47,47	0,737	0,9165	12	(222)	3,62
6:	155,8	58,43	0,852	1,2238	16	(400)	3,62
7:	182,0	68,30	0,928	1,4544	19	(331)	3,62
8:	192,9	72,33	0,952	1,528	20	(420)	3,62

القاسم المشترك لعناصر العمود 4 هو $\frac{0,2283}{3} = 0,076$ والذي على أساسه نملاً⁵

العمود 5، 6 ثم نجد قيم a والتركيب FCC.

(ب) لدينا $\lambda = 2d \sin \theta$ ، $\Delta \lambda = 2 \sin \theta \Delta d + 2d \Delta \sin \theta$ ،

وبالقسمة على λ نجد:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \cot \theta \Delta \theta (\text{rad.})$$

ونهمل $\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ على أساس أن الأشعة المستخدمة أحادية اللون تماماً^١.

وحيث أن $d = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$ إذن $\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a}$ ، إذن :

$$\left| \frac{\Delta a}{a} \right| = |\cot \theta| \Delta \theta (\text{rad.})$$

وهكذا فدقة قياس a تزداد بزيادة θ (أي أن زيادة θ تقلل Δa). لذلك نختار

قيمة a من الزوايا الكبيرة ($3,62 \text{ \AA}$).

والآن نقدر دقة قياس a (Δa) لدينا $\theta^\circ = \frac{3}{8} R$ إذن $\Delta \theta^\circ = \frac{3}{8} \Delta R$.

نقدر $\Delta R \approx 0,5 \text{ mm}$ إذن $\Delta \theta^\circ \approx 0,187^\circ$ وتساوي ($0,0033 \text{ rad}$). نضع

$1 \rightarrow \cot \theta$ نستنتج أن :

$$\frac{\Delta a}{a} \approx 0,0033 \text{ أو أن } \Delta a \approx 3,62 \times 0,0033 \approx 0,01 \text{ \AA}$$

والخطأ" أو الدقة أعلاه ناتجة عن عدم دقة R أو عدم دقة القياس النهائي على

الفيلم، هذا يفرضنا أن أسلوب اجراء التجربة مثالي. ولكن الواقع يبين أن هناك

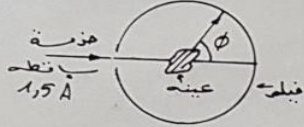
عدم دقة في وضع الفيلم تماماً ملائماً للحجرة الاسطوانية :

فلدينا من تجربة ديبي: $\theta = \frac{R}{D/2}$ 4 (θ - راد) ومنه :

$$\frac{\Delta \theta}{\theta} = \frac{\Delta R}{R} - \frac{\Delta(D/2)}{D/2} \text{ أو } \frac{\Delta \theta}{\theta} = \left(\frac{\Delta R}{R} - \frac{\Delta(D/2)}{D/2} \right)$$

حيث $\frac{\Delta R}{R}$ - ناتج عن الخطأ في قياس R و $\frac{\Delta(D/2)}{D/2}$ ناتج عن عدم دقة وضع الفيلم في الاسطوانة

19 - مسحوق مخلوط من ثلاثة عناصر، أحد هذه العناصر مكعب fcc والآخر مكعب bcc والآخر الماسي التركيب. وعند إجراء تجربة الانعراج بطريقة ديبي - شرر ميزت أولى حلقات الانعراج باسنادها الى العناصر التي عكستها بالصورة التالية:



	A	B	C
$\phi =$	42,2°	28,8°	42,8°
	49,2°	41,0°	73,2°
	72,0°	50,8°	89,0°
	87,3°	59,6°	115,0°

شكل تمرين 19

(أ) ما هو التركيب البلوري للعناصر A ، B ، C .

(ب) ما هو طول حرف الخلية المكعبة الاصطناعية (α).

(ج) اذا استبدلنا العنصر الماسي بالمادة ZnS التي لها نفس ثابت

الشبكة α للعنصر الماسي، فما هي زوايا الانعكاسات الاربعة الاولى.

أ - كل العناصر مكعبة التركيب، لذلك نستفيد من العلاقة التالية:

$$(1) \quad \frac{4 \sin^2 \theta}{\left(\frac{1}{a_s}\right)^2 \lambda^2} = h^2 + k^2 + l^2 = N$$

حيث الكمية $\left(\frac{1}{a_s}\right)^2$ - القاسم المشترك الذي نبحث عنه .

العنصر A: النتائج العملية مدرجة في الجدول التالي، في الاعمدة الاربعة

الاولى:

وعلى العموم نستنتج أن $\theta \rightarrow \pi/2$ $\Delta a \rightarrow 0$.

وهنا افترضنا أن العينة موضوعة في مركز الحجرة الاسطوانية تماما. وعموما وجدنا أن:

$$\frac{\Delta a}{a} = - \cot \theta \left(\frac{\Delta R}{R} - \frac{\Delta (D/2)}{D/2} \right) \frac{R}{4 (D/2)}$$

العنصر B : النتائج العملية مدرجة في الاعمدة الاربعة الاولى للجدول التالي:

$2\theta_{hkl}^\circ$	θ_{hkl}°	$\sin \theta_{hkl}$	$\frac{4}{\lambda^2} \sin^2 \theta_{hkl}$	N	(hkl)	a
28,8	14,4	0,2486	0,1094	2	(110)	4,267
41,0	20,5	0,350	0,2168	4	(200)	4,283
50,8	25,4	0,4289	0,3256	6	(211)	4,283
59,6	29,8	0,4969	0,4370	8	(220)	4,268

والآن نبحث عن القاسم المشترك الذي هو:

$$0,0364 = \frac{0,1094}{3} \quad \text{أو} \quad 0,0547 = \frac{0,1094}{2}$$

إذاً :

$$\frac{0,2168}{0,0547} = 3,96 \quad \text{و} \quad \frac{0,3256}{0,0547} = 5,95 \quad \text{و} \quad \frac{0,437}{0,0547} = 7,98$$

$$\frac{0,2168}{0,0364} = 5,95 \quad \text{و} \quad \frac{0,3256}{0,0364} = 8,94 \quad \text{و} \quad \frac{0,437}{0,0364} = 12,0$$

لا نستعمل القاسم 0,0364 لأنه يؤدي الى ظهور عدد صحيح مقداره $N=9$ وهو فقط يصح للمكعبة البسيطة . لذلك فالقاسم المشترك هو 0,0547 . ندرج الاعداد الصحيحة في العمود (5) . وحيث أن $N = h^2 + k^2 + l^2$ لذلك نستنتج تأثيرات الحلقات الاربعة الاولى للمسحوق B . ويبدو اختفاء الانعكاسات التي لها $h+k+l =$ عدد فردي . معنى هذا أن تركيب هو bcc . ونستعمل المعادلة (1) للحصول على قيم a التي معدلها 4,28 Å .

$A : 2\theta_{hkl}$	θ_{hkl}	$\sin \theta_{hkl}$	$\frac{4}{\lambda^2} \sin^2 \theta_{hkl}$	N	hkl	$a(\text{Å})$
42,2	21,1	0,360	0,22939	3	111	3,616
49,2	24,6	0,4162	0,3066	4	200	3,612
72,0	36,0	0,5878	0,6115	8	220	3,617
87,3	43,65	0,690	0,8426	11	311	3,614

$$4/\lambda^2 = 1,77$$

والآن نبحث عن القاسم المشترك . لا يوجد في المخلوط مادة مكعبة بسيطة لذلك

فالعامل المشترك هو

$$0,07646 = \frac{0,22939}{3} \quad \text{أو} \quad 0,11469 = \frac{0,22939}{2}$$

إذاً :

$$\frac{0,3066}{0,11469} = 2,67 \quad \text{و} \quad \frac{0,6115}{0,11469} = 5,33 \quad \text{و} \quad \frac{0,8426}{0,11469} = 7,34$$

$$\frac{0,3066}{0,07646} = 4,00 \quad \text{و} \quad \frac{0,6115}{0,07646} = 7,99 \quad \text{و} \quad \frac{0,8426}{0,07646} = 11,02$$

حيث يلاحظ أن القاسم المشترك 0,07646 هو الذي يأتي بنتائج أقرب الى العنصر الصحيح N . ندرج الاعداد الصحيحة في العمود (5) . وحيث $N = h^2 + k^2 + l^2$ نستنتج تأثيرات الحلقات الاربعة الاولى للمسحوق A . ويبدو اختفاء الانعكاسات التي لها h و k و l مختلطة . معنى هذا أن العنصر A هو fcc . نعيد استخدام المعادلة (1) لاستخراج قيم a ، وندرجها في آخر عمود . والقيمة الحقيقية للثابت a تستنتج من الانعكاسات ذات الزوايا الكبيرة أو من المعدل 3,615 Å

العنصر C: نجري نفس الأسلوب السابق فنجد أن القاسم المشترك هو $0,078 = \frac{0,2355}{3}$ وعليه نكتب الجدول التالي:

C:	$2\theta_{hkl}$	θ_{hkl}	$\sin \theta_{hkl}$	$\frac{4}{\lambda^2} \sin^2 \theta_{hkl}$	N	(hkl)	a(Å)
	42,8	21,4	0,3648	0,2355	3	(111)	3,571
	73,2	36,6	0,5962	0,629	8	(220)	3,571
	89,0	44,5	0,700	0,867	11	(311)	3,571
	115,0	57,5	0,8433	1,258	16	(400)	3,566

القيمة العامة للثابت $a = 3,57 \text{ Å}$. والتركيب الماسي.

ج - من ملاحظة عامل البنية نستنتج أن الانعكاسات الممنوعة هي :
للماسي عندما تكون القرائن مختلطة.

عندما تكون كلها زوجية بحيث أن $h + k + l = 4n + 2$

ZnS : عندما تكون القرائن مختلطة فقط . وترتيب الانعكاسات هو:

(400)	(311)	(220)	(111)	الماس
(400)	(222)	(311)	(220)	ZnS : (111) :
16	12	11	8	4
				3
				N =

لذلك فالانعكاسات الأربعة الأولى لكبريتيد الزنك ZnS هي (111)، (200)،

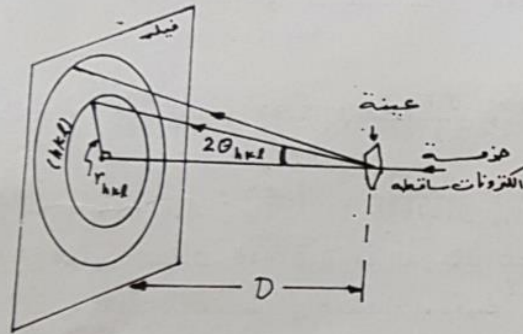
(220)، (311). وحيث أن $a = 3,57$ ، $\lambda = 1,5$. إذن الانعكاسات الأربعة

الأولى للمركب ZnS هي: $\sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{2a}$

θ_{hkl}°	~ 21,4	24,8	36,6	44,5
N	3	4	8	11
(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)

20 - عينة على هيئة صفيحة رقيقة جدا من السليكون ($a = 3,57 \text{ Å}$). وهذه العينة متعددة البلورات. سقطت عليها حزمة الكترونية متحركة تحت فرق جهد 30 كيلو فولت. فاستلم مخطط انعراج الالكترونات على فيلم يبعد مسافة $D = 30 \text{ سم}$ عن العينة. وكان الفيلم عموديا على الحزمة الساقطة فظهر مخطط الانعراج عبارة عن دوائر متمركزة. ما هي أنصاف أقطار (r_{hkl}) الدوائر الستة الأولى، أشرها.

الحل:



شكل تمرين 20

طاقة الالكترونات الساقطة 30 كيلو إلكترون - فولت، وطول الموجة المترافقة مع حركة الالكترونات تساوي:

$$\lambda = \frac{12,26}{\sqrt{30 \times 10^3}} \approx 0,07 \text{ Å}$$

والسليكون ذو تركيب الماسي حيث تختفي الانعكاسات عن المستويات التي لها:

- قرائن مختلطة : (/)

- كل القرائن زوجية تحقق العلاقة $h + k + l = 4n + 2$: (//)

لذلك سنؤشر على الانعكاسات الممنوعة حسب زيادة $N(hkl) = h^2 + k^2 + l^2$

$$\begin{aligned} N(100) &= 1 \text{ و } N(110) = 2 \text{ و } N(111) = 3 \text{ و } N(200) = 4 \\ N(210) &= 5 \text{ و } N(211) = 6 \text{ و } N(220) = 8 \text{ و } N(221) = 9 \\ N(310) &= 10 \text{ و } N(311) = 11 \text{ و } N(222) = 12 \text{ و } N(320) = 13 \\ N(321) &= 14 \text{ و } N(400) = 16 \text{ و } N(410) = 17 \text{ و } N(411) = 18 \\ N(331) &= 19 \text{ و } N(420) = 20 \text{ و } N(421) = 21 \text{ و } N(332) = 22 \\ N(422) &= 24 \end{aligned}$$

وباستعمال العلاقة :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda, \left(d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \right)$$

سنستخرج قيم $\sin \theta_{hkl}$ وندرجها في الجدول التالي حسب زيادة N :

قرائن الانعكاس	$d_{hkl}(\text{\AA})$	$\sin \theta_{hkl} \approx \theta_{hkl} = \frac{2d_{hkl}}{\lambda}$	$V_{hkl} = D \cdot \tan \theta_{hkl}$ $= D \cdot \theta_{hkl}$
(111)	3,14	0,0111	6,65
(220)	1,92	0,0182	10,9
(311)	1,64	0,0213	12,75
(400)	1,36	0,0256	15,4
(331)	1,25	0,0279	16,7
(422)	1,11	0,0314	18,8

حيث V_{hkl} - نصف قطر حلقة الانعراج ويساوي من الشكل : $\tan \theta_{hkl} = \theta_{hkl} = \frac{V_{hkl}}{D}$

أنجز طبعه على مطابق
مكتبة المطبوعات الجامعية
الساحة المركزية بين عكنون
الجزائر