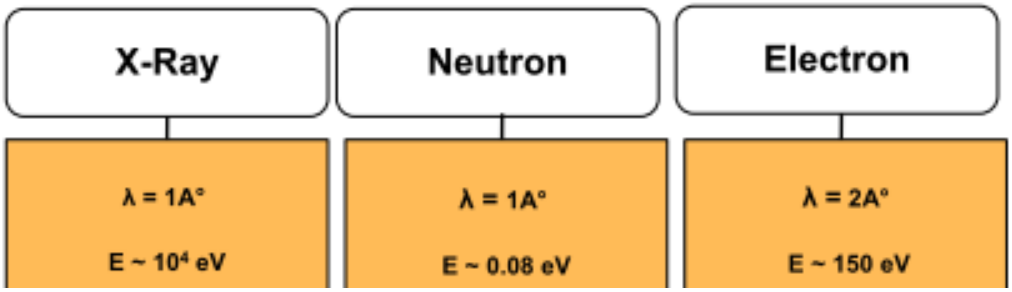
الفصل الثالث: الحيود في البلورات

١-مقدمة:

تناولنا في الفصل السابق موضوع الشبيكات البلورية حيث تبين ان اهم صفة للبلورة هي صفة التماثل الانتقالي مما يستوجب ان تكون جميع الخصائص البلورية خصائصاً دوريةً تكرر نفسها وفقا للاتجاهات البلورية المختلفة المحددة بمتجه في الشبيكة البلورية.

سنتطرق في هذا الفصل الى موضوع دورية الشبيكة وكيفية تعيين الشكل البلوري من خلال انموذج حيود الاشعة الساقطة على البلورة. يحدث الحيود فقط في اتجاهات محددة تماما مثلما يحدث للضوء بواسطة محزز الحيود. و من قياس اتجاهات الحيود وشدة الاشعة المحادة، يمكن الحصول على معلومات مفيدة لدراسة التركيب البلوري المسبب للحيود.

تستخدم ثلاثة انواع من حزم الاشعة لدراسة الحيود:



١-الاشعة السينية.

٢-حزم النيوترونات.

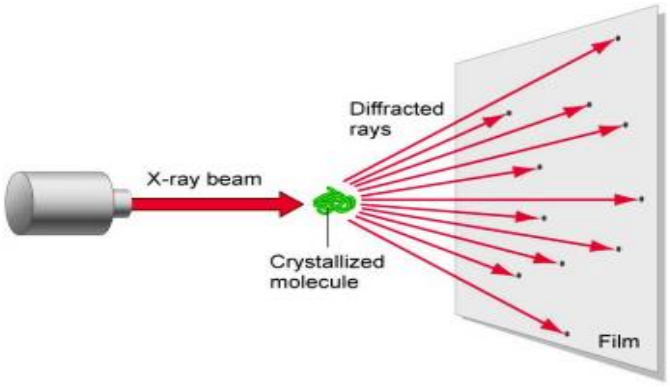
٣-حزم الالكترونات.

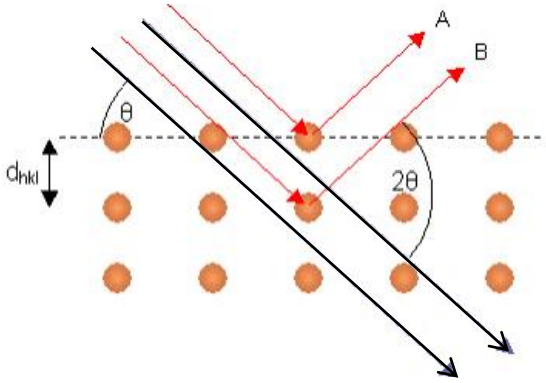
تكون المعالجة الرياضية للانواع الثلاثة متشابهة تقريبا و لذلك سوف نفحص بالتفصيل حالة الاشعة السينية فقط.

يتم التعامل مع الجسيمات المادية وفقاً لفرضية دي برولي (اي انها ذات طبيعة مزدوجة جسيم + موجة) ويتعين الطول الموجي بالعلاقة التالية:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

ان شرط حيود الاشعة اثناء اختراقها للبلورة، هو ان يكون طولها الموجي مقاربا للمسافة البينية بين ذرات البلورة، اي بحدود اطوال المتجهات الاساسية a,b,c.



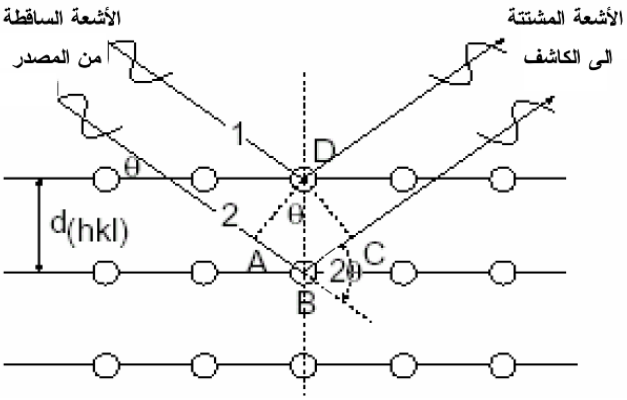


٢-حيود الاشعة السينية وقانون براغ:

الشكل المجاور يبين مقطع من بلورة مكونة من مستويات متوازية و المسافة العمودية الفاصلة بين المستويات هي d_{hkl} . سقوط اشعة سينية متوازية بزاوية مقدارها θ على المستويات الذ المفترض انها تخترق الطبقات (المستويات) المختلفة. لكن في الواقع ان دخول الاشعة الى اعماق البلورة يؤدي الى ظهور كم هائل من الاشعة المنعكسة عن المستويات الذرية، القسم الاكبر منها تضعف شدته نتيجة لعمليات التداخل الاتلافي والقسم الاخر تزداد شدته نتيجة التداخل البنّاء **الذي يتحقق عندما يكون فرق المسار Δ بين الاشعة الساقطة والمنعكسة يساوي عدداً صحيحاً من طول الموجة الساقطة λ .**

$$\Delta = n\lambda \ , \ n = 1, 2, 3, \ldots..$$

كان براغ Bragg اول من وضع شروطاً هندسية يجب ان تتحقق لكي يحدث الحيود في البلورة. حيث اعتبر شعاعاً احادي الطول الموجي من الاشعة السينية يسقط على البلورة وكما موضح في الشكل التالي:



ان الذرات التي هي مراكز التشتت لمجموعة المستويات المتوازية يعمل كل منها كمرآة تعكس الاشعة.

لكي تتداخل الاشعة تداخلاً بناءاً يجب ان تكون في طور واحد، يعني تمتلك نفس جبهة الموجة بعد مغادرتها سطح

البلورة، يعني ان تكون الاشعة الساقطة والمنعكسة بنفس الطور. و من الشكل اعلاه يتضح ان هناك فرقاً بين مسارات الاشعة (الشعاعين 1 و 2) ولكي نحصل على التداخل البناء يجب ان يكون هذا الفرق مساوياً الى مضاعفات صحيحة للطول الموجي. يمكن توضيح ذلك من الرسم اعلاه وكما يلي:

ننزل عمود من النقطة D على الشعاع رقم2 عند النقطة A لكي نحصل على جبهة موجة موّحدة للشعاعين 1 و 2. كذلك ننزل عمود من النقطة D الى النقطة C الواقعة على الشعاع رقم 2 المنعكس من النقطة الذرية B لكي نحصل على جبهة موجة مشتركة للشعاعين المنعكسين. وبذلك نحصل على المثلثين ABD و CBD القائمة الزاوية في A و C. وعليه فأن، فرق المسار بين الشعاعين 1 و 2 هو:

$$\Delta = \overrightarrow{AB} + \overrightarrow{BC} = n\,\lambda$$

$$\sin\theta = \frac{\left|\overrightarrow{AB}\right|}{d} \quad and \quad \sin\theta = \frac{\left|\overrightarrow{BC}\right|}{d} \Rightarrow \left|\overrightarrow{AB}\right| = \left|\overrightarrow{BC}\right| = d \quad \sin\theta$$

$$\Delta = 2\left|\overrightarrow{AB}\right| = 2\,d \quad \sin\theta \Rightarrow \boxed{2\,d \quad \sin\theta = n\,\lambda}$$

العلاقة اعلاه تمثل قانون براغ لحيود الاشعة السينية.

من تعريف معاملات ميلر، تكون المستويات (nh nk nl) موازية للمستويات (hkl) ولكن بمسافات بينية اكبر بمقدار مساوٍ لرتبة الحيود n ، لذا يمكن اعتبار الانعكاس من اي مرتبة = الانعكاس من المرتبة الاولى (n=1) بدلالة المسافة البينية $\boldsymbol{d = d_{hkl}}$ ، وعليه يمكن كتابة قانون براغ كالاتي:

$$\boxed{2\,d_{hkl}\sin\theta = \lambda}$$

ان **شرط الحيود لبراغ** هو: الطول الموجي للاشعة الساقطة على احد المستويات البلورية، اصغر من او يساوي ضعف المسافة البينية d_{hkl} لأي مستويين متتالين، اي ان :

$$\boxed{\lambda \leq 2\,d_{hkl}}$$

ملاحظات على قانون براغ:

١-عندما $n=1$ فان الفرق في المسار $\Delta= n\lambda$ للشعاعين المنعكسين يساوي طول موجي واحد، اي ان الانعكاس حدث من المستويين الاول و الثاني. وعندما $n=2$ فان الفرق في المسار $\Delta= n\lambda$ للشعاعين المنعكسين يساوي 2λ، اي ان الانعكاس حدث من المستويين الاول و الثالث. وهكذا ...

٢-لطول موجي معين و قيمة محددة لـ d هناك قيم متعددة لزوايا السقوط .... $\theta_1, \theta_2, \theta_3, ...$ و التي تحقق شرط الحيود من مراتب مختلفة، لكل قيمة n هناك قيمة لـ θ_n .

٣-ان المسافة البينية d_{hkl} للمستويات الذرية لاغلب المواد هي بحدود طول موجة الاشعة السينية ، تقريبا 3 انجستروم او اقل من ذلك. لذا فان الطول الموجي يجب ان يكون اقل من او يساوي 6 انجستروم.

٤-للحصول على انعكاسات براغ من مستويات ذات معاملات ميلر كبيرة، نحتاج الى اشعة سينية ذات اطوال موجية قصيرة (اشعة ذات طاقات عالية).

٥-يمكن حساب الطول الموجي لفوتون الاشعة السينية كما يلي:

$$E = \frac{h\,c}{\lambda} \ldots\ldots\ldots H.W \ldots\ldots \qquad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{12.4 \quad (A^o.KeV)}{E \qquad (KeV)}$$

طاقة فوتون الاشعة السينية تكون بحدود (10 – 50 KeV) و تعطي طول موجي بحدود(0.4 – 1.2 A^o).

س/ لدراسة الحيود في البلورات هل نستطيع استخدام الاشعة فوق البنفسجية بدلا عن الاشعة السينية ؟ و لماذا ؟

ج/ لا يمكن استخدام الاشعة فوق البنفسجية لدراسة الحيود في البلورات. لان طولها الموجي كبير جدا (500 انجستروم) ولا يحقق شرط براغ للحيود. و كذلك لا يمكن استخدام الضوء المرئي.

معرفة نمط الحيود (زاوية الحيود وشدة الاشعة المحادة):

يمكن إيجاد علاقة لمعرفة زاوية الحيود من خلال العلاقة بين ثوابت الشبيكة والمسافة البينية للمستويات بدلالة معاملات ميلر، وكما يلي:

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

ومن شرط براغ للحيود $2\, d_{hkl} \sin\theta = \lambda$ فان:

$$\lambda = \frac{2 \sin\theta}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}}}$$

وعليه فان

$$\boldsymbol{\sin\theta = \frac{\lambda}{2}\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

ولحالة الخلية المكعبة $a=b=c$:

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

ولطول موجي معين وثابت شبيكة معين فان العلاقة أعلاه تعطي فكرة عن جميع زوايا الحيود للمستويات (hkl)

$$\boldsymbol{\theta_{hkl} = sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\right)}$$

==========

مثال 1: بلورة الرصاص تتبلور بشكل مكعب متمركز الأوجه، ثابت الشبيكة a=4.93 A^o احسب زاوية الحيود للمستويات (111) ,(110)، في حال اسقطت عليها اشعة سينية ذات طول موجي 0.152 nm

الحل:

$$\boldsymbol{\theta_{hkl} = sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\right)}$$

$$\theta_{111} = sin^{-1}\left(\frac{0.152 \times 10^{-9}}{2 \times 4.93 \times 10^{-10}}\sqrt{1+1+1}\right)$$

$$\theta_{111} = sin^{-1}\left(\frac{1.52}{2 \times 4.93} \times \sqrt{3}\right) = \sin^{-1} 0.267 = 15.5^{o}$$

$$\theta_{110} = sin^{-1}\left(\frac{1.52}{2 \times 4.93} \times \sqrt{2}\right) = \sin^{-1} 0.218 = 12.6^{o}$$

==========

مثال 2: احسب ثابت الشبيكة لبلورة مكعبة سقطت عليها اشعة سينية ذات طول موجي $1.54\ A^{o}$ بزاوية 11.1^{o} فحققت انعكاسات (حيود براغ) من الرتبة الاولى من المستوي (110).

الحل: يمكن الحل بطريقتين:الاولى من قانون براغ(H.W) والطريقة الثانية من علاقة جيب الزاوية وكما يلي:

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

$$a = \frac{\lambda}{2\ \sin\theta}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{1.54\ A^{o}}{2\ \sin 11.1^{o}}\sqrt{1^2 + 1^2 + 0} = 4\sqrt{2}\ A^{o} = \ 5.67\ A^{o}$$

ملاحظة: في المثالين السابقين (1 و 2) نلاحظ ان شرط الحيود متحققاً من خلال العلاقة $\lambda \leq 2\ d_{hkl}$. حيث في المثال الاول كان الطول الموجي $1.52\ A^{o}$ و المسافة البينية بين المستويات $2.85\ A^{o}$ و في المثال الثاني كان الطول الموجي $1.54\ A^{o}$ و المسافة البينية $4.01\ A^{o}$

==========

٣-الطرق التجريبية لحيود الاشعة السينية من المستويات البلورية

في هذه الفقرة سنوضح كيف يمكن استخدام تقنية حيود الاشعة السينية للاغراض التالية:

١-التعرف على التراكيب البلورية للمواد.

٢-تعيين ثابت الشبيكة.

٣-التعرف على المستويات و الاتجاهات في البلورة.

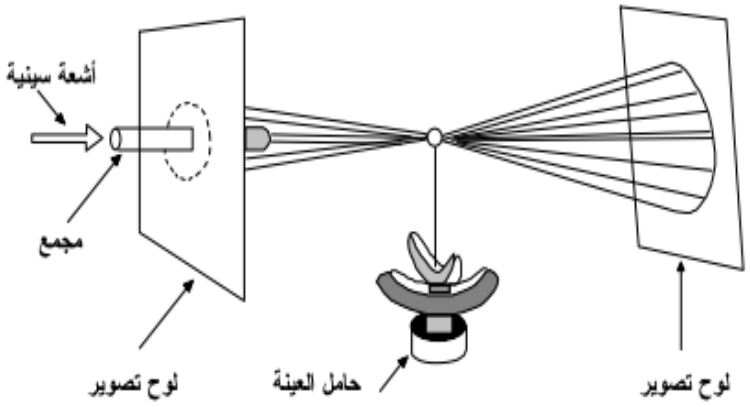
ان المبدأ الاساس في الطرق التجريبية هو تطبيق قانون براغ للحيود $\lambda = 2\, d_{hkl} \sin\theta$ ، حيث يمكن تحقيقه بأخذ قيمة محددة للمسافة البينية d_{hkl} والتحكم بتغيير الطول الموجي تارةً و زاوية سقوط الاشعة تارةً اخرى. اي ان جميع الطرق المختبرية مبنية على اساس تثبيت احد المتغيرين (λ, θ) و تغيير قيمة الاخر. ومن اهم هذه الطرق التجريبية هي:

١- <u>طريقة فون لاوي</u>

هي طريقة سريعة ومجدية لكشف توجهات البلورة و كشف العيوب البلورية، حيث تتعرض البلورة الى حزمة من الاشعة السينية البيضاء و بطيف مستمر يتراوح بين $0.2-3\ A^{o}$ لتغطية كافة الاحتمالات الممكنة للابعاد الذرية (ثابت الشبيكة و المسافة البينية) اذ ان كل مستوي انعكاس للبلورة يختار طولاً موجياً متناسباً مع الابعاد الذرية للمستوي بحيث يتحقق شرط و قانون براغ للحيود.

<u>الهدف من هذه الطريقة:</u> تحديد التناظر واتجاه المستويات في البلورة المفردة المعلومة التركيب والتعرف على مستويات او اتجاهات معينة، كما و تستخدم احيانا في تحديد التشوهات والعيوب التي تنشأ عند المعالجة الحرارية او الميكانيكية للبلورات.

<u>الطريقة:</u>



تسلط الاشعة السينية على العينّة (البلورة) باتجاه ثابت و يوضع غشاء فوتوغرافي مسطح واحد في طريق الاشعة أمام البلورة و لوح اخر خلف البلورة.

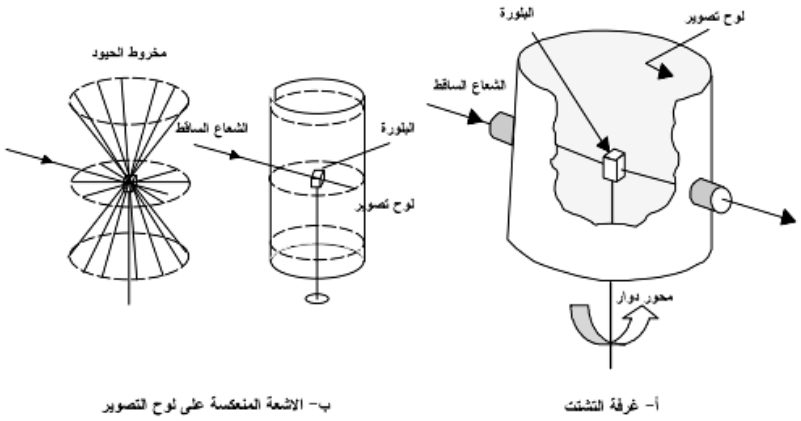
حزمة الاشعة الساقطة تغطي مجالاً واسعاً من الاطوال الموجية، لذلك فأن لكل مجموعة من المستويات البلورية المتوازية (d_{hkl}) طولاً موجياً

ملائماً لتحقيق قانون براغ للحيود بزاوية θ_{hkl}. و نتيجة للانعكاسات من كافة مجاميع المستويات المتوازية، سيظهر نموذج الحيود والذي يكون بهيئة بقع (تلطخات) على اللوح الفوتوغرافي خلف البلورة.

==========

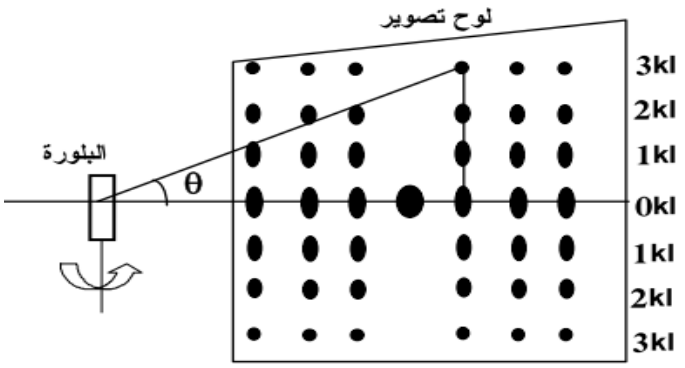
٢- طريقة البلورة الدوارة Rotating Crystal Method

في هذه الطريقة، يتم استخدام بلورة احادية صغيرة ابعادها بحدود 1mm مثبته على محور يكون عمودياً على اتجاه الاشعة السينية احادية اللون، يدور المحور حول نفسه بسرعة زاوية ω. توضع البلورة بحيث يكون احد متجهاتها الاساسية (مثلاً a) موازياً لمحور الدوران. ويثبت لوح تصوير لاستقبال الاشعة المنعكسة على السطح الداخلي لغرفة التشتت الاسطوانية. انظر الشكل التالي:



الطريقة: عند سقوط الاشعة السينية على البلورة، فانها تنعكس من المستويات البلورية المتوازية مكونة اشكال مخروطية فوق و تحت خط الاتزان للبلورة، مكونة بذلك نماذج حيود بهيئة بقع على لوح التصوير.

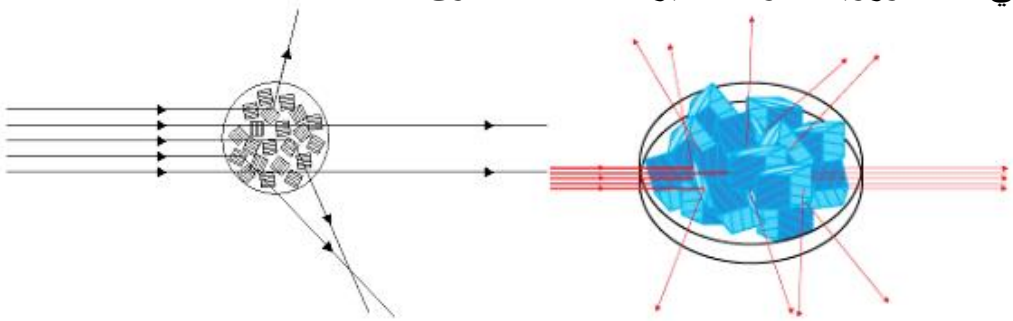
الشعاع المستخدم: اشعة سينية احادية الطول الموجي (λ ثابتة) و θ متغيرة، وبما ان لكل زاوية انعكاس يوجد d_{hkl} لذلك فانه يعتبر متغيراً ايضاً. غالباً ما يستعاض عن تدوير البلورة بتغيير زاوية سقوط الاشعة الساقطة على البلورة والحصول على نفس النتائج.



٣- طريقة المسحوق (طريقة ديباي – شرر)

تستخدم هذه الطريقة تجمع اكبر عدد ممكن من البلورات في مكان واحد و تصبح كل بلورة مصدرا لتحقيق قانون براغ وذلك من خلال الحصول على العديد من الانعكاسات وبالتالي الحصول على العديد من نماذج الحيود (التي تمثل الابعاد البلورية). يستخدم في هذه الطريقة الافلام التي تصور كافة الحالات المتحقق فيها شرط الحيود.

الشعاع المستخدم: طول موجي ثابت وزاوية سقوط متغيرة بسبب المسحوق.



٤- طرق تجريبية اخرى:

بعد فرضية دي برولي ظهرت الحاجة الى تقصي حقيقة الموجة المرافقة للجسيم المادي ولهذا الغرض اجريت تجارب هدفها الحصول على طول الموجة المرافقة للجسيم وذلك من معرفة البعد بين ذرات البلورة. و بعد ذلك استخدمت تلك الجسيمات في دراسة البنية البلورية للأجسام الصلبة ، ومن هذه الطرق:

١-تجارب دافيسون – جيرمر على الالكترونات.

٢-تجارب ثومسون على الالكترونات.

٣-تجارب حزم النيوترونات عالية الدقة و كذلك حزم من الذرات عبر قنوات خاصة في المفاعلات النووية والمعجلات (المسرعات).

ملاحظات:

١-احيانا تستخدم عدادات الكترونية لتسجيل طيف الحيود وجهاز راسم بدل الواح التصوير.

٢-للحصول على طول موجي احادي اللون، توضع بلورة تعمل كمرشح في طريق الاشعة السينية الساقطة.

٣-يمكن استخدام طريقة تدوير البلورة وطريقة المسحوق معاً وذلك بأن يوضع المسحوق (مجاميع من البلورات) داخل كبسولة التجربة وتدوير الكبسولة.

٤-ممكن المقارنة بين الطرق كما يلي:

ت	الطريقة المستخدمة	الطول الموجي	زاوية سقوط الاشعة
١	طريقة لاوي	متغير	ثابتة
٢	طريقة تدوير البلورة	ثابت	متغيرة جزئيا
٣	طريقة المسحوق	ثابت	متغيرة

مثال: اشعة سينية ذات طول موجي $1.5\ A^o$ تنعكس من المستويات (222) في بلورة مكعبة بثابت شبيكة $a=5\ A^o$ ، احسب زاوية براغ.

الحل:

$$\boldsymbol{\theta_{hkl} = sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2+k^2+l^2}\right)}$$

$$\theta_{222} = sin^{-1}\left(\frac{1.5\times10^{-10}}{2\times5\times10^{-10}}\sqrt{2^2+2^2+2^2}\right) = sin^{-1}\left(\frac{1.5}{10}\sqrt{12}\right)$$

$$= sin^{-1}(0.52) = 31.3^o$$

للاستفادة: ممكن حساب المسافة البينية و مقارنتها بالطول الموجي.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \Rightarrow\ d_{222} = \frac{5}{\sqrt{2^2+2^2+2^2}} = \frac{5}{\sqrt{12}} = 1.44\ A^o$$

حيث شرط الحيود متحققاً $\lambda(=1.5) < 2d_{222}(=2.88)$