من الضروري معرفة الحل الامثل لمعادلات لاوي ومواصفات $\overrightarrow{\Delta k}$ لكي نحصل على عملية الحيود للاشعة السينية. ويكون حل معادلات لاوي سهلا اذا كانت المحاور الأساسية $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ في البلورة متعامدة مع بعضها كما هو الحال في الانظمة البلورية المكعبة و الرباعية والمعينية القائمة، وبذلك تصبح معادلات لاوي بالشكل:

$$\overrightarrow{\Delta k} = \hat{\imath}\frac{\nu_1}{a} + \hat{\jmath}\frac{\nu_2}{b} + \hat{k}\frac{\nu_3}{c}$$

حيث ان $\hat{k},\hat{\jmath},\hat{\imath}$ تمثل الوحدات الاتجاهية باتجاه المحاور البلورية $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$.

وهكذا نرى الحاجة للتعامل مع الشبيكة المقلوبة حيث ابعاد المتجهات في الشبيكة المقلوبة (فضاء k) هي مقلوب الطول في الفضاء الحقيقي (الشبيكة الحقيقة). ولاثبات ذلك نستخدم المفاهيم السابقة وكما يلي:

ان النقطة في الشبيكة الحقيقية يعبر عنها بالمتجه $\vec{r} = (n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c})$ ، والنقطة في الشبيكة المقلوبة يعبر عنها بالمتجه $\vec{G} = \nu_1\vec{A} + \nu_2\vec{B} + \nu_3\vec{C}$ و عليه فأن:

$$\vec{r}\cdot\vec{G} = (n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c})\cdot(\nu_1\vec{A} + \nu_2\vec{B} + \nu_3\vec{C})$$
$$= n_1\nu_1(\vec{a}\cdot\vec{A}) + n_2\nu_2(\vec{b}\cdot\vec{B}) + n_3\nu_3(\vec{c}\cdot\vec{C})$$

ومن خصائص الشبيكة المقلوبة (الصفحة رقم ٥٨ النقطة رقم ٢) نجد ان:

$$\vec{r}\cdot\vec{G} = n_1\nu_1(2\pi) + n_2\nu_2(2\pi) + n_3\nu_3(2\pi)$$
$$= 2\pi(n_1\nu_1 + n_2\nu_2 + n_3\nu_3) = 2\pi\varepsilon$$

وهكذا فعندما $\vec{r}\cdot\vec{G} = 2\pi\varepsilon$ ، فان $\vec{G}$ يحقق شرط الحيود في الشبيكة المقلوبة $\vec{G} = \overrightarrow{\Delta k}$ ، حيث ان:

$$n_1\nu_1 + n_2\nu_2 + n_3\nu_3 = \varepsilon$$

==

١٠-كرة ايوالد لتفسير ظاهرة الحيود

ربط العالم ايوالد فكرة الشبيكة المقلوبة مع فكرة كرة الانعكاس والتي اطلق عليها كرة ايوالد لتفسير النتائج التجريبية لحيود الاشعة السينية من المستويات البلورية ، حيث يمكن معرفة المستوي الذي يعمل على استطارة الاشعة السينية من معرفة اتجاه وقيمة الطول الموجي للاشعة الساقطة.

ويمكن رسم كرة ايوالد كما يلي:

١-نحدد الطول الموجي λ للموجة الساقطة واتجاهه.

٢-نعين نقطة اصل O لفضاء الشبيكة المقلوبة .

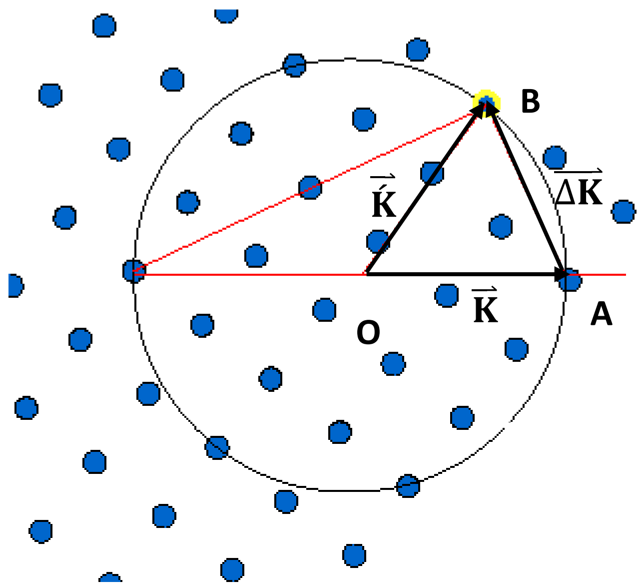
٣-نرسم متجه طوله $\frac{1}{\lambda}$ واتجاهه باتجاه الاشعة الساقطة، وليكن $\overrightarrow{OA}$

٤-نرسم دائرة نصف قطرها $\overrightarrow{OA}$ ومركزها يقع عند نقطة الأصل O على شرط ان يمر محيط الدائرة بعدد من نقاط الشبيكة المقلوبة. حيث ان كل نقطة تقع على سطح الكرة تحقق شرط الحيود.

$\vec{K}$ متجه الموجة الساقطة

$\vec{K}'$ متجه الموجة الحائدة

$\vec{K}' - \vec{K} = \overrightarrow{\Delta K} = \vec{G}$



حيث $\vec{G}$ متجه الانتقال في الشبيكة المقلوبة، ويمكن كتابة K' كالاتي: $\vec{K}' = \vec{G} + \vec{K}$ وبتربيع الطرفين:

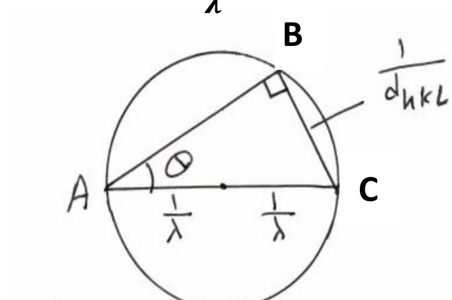
$$\vec{K}' \cdot \vec{K}' = (\vec{G} + \vec{K}) \cdot (\vec{G} + \vec{K}) \quad \Rightarrow \quad |\vec{K}'|^2 = |\vec{G}|^2 + |\vec{K}|^2 + 2\vec{G} \cdot \vec{K}$$

وبما ان $|\vec{K}'| = |\vec{K}|$ (كلاهما نصف قطر) ، لذا فان:

$$|\vec{G}|^2 + 2\vec{G} \cdot \vec{K} = 0$$ **<u>وهي معادلة براغ في الشبيكة المقلوبة</u>**

<u>ولاثبات ذلك:</u> بما ان شرط الحيود في الشبيكة المقلوبة هو: $\overrightarrow{\Delta K} = \vec{G} = \frac{1}{d_{hkl}}$ و $\vec{K} = \frac{1}{\lambda}$ ، ومن القوانين الهندسية فان المثلث ABC قائم الزاوية في B، وعليه:

$$\sin\theta = \frac{\overline{BC}}{\overline{AC}} = \frac{1/d_{hkl}}{2/\lambda} \quad \Rightarrow \quad \lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$



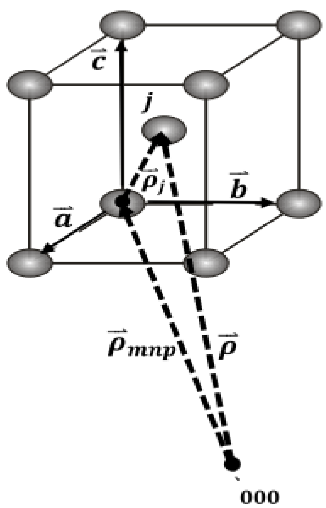
التمثيل البياني لقانون براغ

١١- عامل التركيب للاساس (عامل التركيب الهندسي) Structure factor Calculation

من المعروف ان شدة الحزمة المستطارة تعتمد على:

- محتويات مركز الاستطارة (الأساس) أي على عدد الذرات الموجودة في الأساس
- موضع الذرة
- توزيع الالكترونات على هذه الذرة.

ولايجاد علاقة رياضية بين شدة الحزمة المستطارة ومواقع الذرات داخل الأساس ، نفرض ان وحدة خلية لبلورة معينة تحتوي على S من الذرات وان موقع الذرة الواحدة يعرف بالمتجه $\vec{\rho}_j$ من نقطة أصل وحدة الخلية الى الذرة j ، وحدة الخلية معرفة بالمتجه $\vec{\rho}_{mnp}$ المحدد من نقطة الأصل الرئيسية للبلورة 0,0,0 حيث ان:



$$\vec{\rho}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$$

$$\vec{\rho}_{mnp} = \mathrm{m}\vec{a} + \mathrm{n}\vec{b} + \mathrm{p}\vec{c}$$

من المعلوم ان الالكترونات لا تتركز في نقطة واحدة بل تتوزع حول النواة لذا يمكن التعبير عن توزيع الالكترونات داخل البلورة بالشكل الاتي، فاذا كانت $n_j(\vec{\rho} - \vec{\rho}_j)$ يمثل مساهمة الذرة j بالكثافة الالكترونية في نقطة معينة محددة بالمتجه $\vec{\rho}$ ، والكثافة الالكترونية الكلية لناتجة من مساهمة كل الذرات في الخلية تعطى:

$$n_j(\vec{\rho}) = \sum_{j=1}^{S} n_j(\vec{\rho} - \vec{\rho}_j)$$

وعندما يكون شرط الحيود متحقق $\overrightarrow{\Delta\mathbf{K}} = \vec{\boldsymbol{G}}$ يمكن تعريف **سعة الموجة المستطيرة** $\boldsymbol{F_G}$ لعدد N من وحدات الخلية داخل البلورة وفقا للعلاقة الاتية:

$$F_G = N \int dV\, n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}}$$

حيث ان التكامل أعلاه على وحدة خلية واحدة ،وهو يمثل **عامل التركيب** $\boldsymbol{S_G}$ ويمكن كتابة المعادلة أعلاه،

$$F_G = NS_G$$

ومن تعريف $n_j(\vec{\rho})$ تصبح المعادلة،

$$F_G = N \int dV \sum_{j=1}^{S} n_j(\vec{\rho} - \vec{\rho}_j)\, e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}}$$

$$F_G = N \sum_{j=1}^{S} \int dV\, n_j(\vec{\rho} - \vec{\rho}_j) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}}$$

نفرض ان: $\vec{R} = \vec{\rho} - \vec{\rho}_j$ ، فيمكن كتابة معادلة F_G بالشكل:

$$F_G = N \sum_{j=1}^{S} \int dV\, n_j(\vec{R}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{R}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}_j} = N \sum_{j=1}^{S} f_j\, e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}_j} = N\, S_G$$

ويعرف عامل التشكيل الذري *Atomic form factor* $\quad f_j = \int dV\, n_j(\vec{R}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{R}}$

هذا التكامل يكون على كل الفضاء للبلورة. وهكذا يمكن إعادة كتابة عامل التركيب للاساس وكما يلي:

$$S_G = \sum_{j=1}^{S} f_j e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}_j}$$

$$\vec{\rho}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c} \qquad\qquad \vec{G} = \nu_1\vec{A} + \nu_2\vec{B} + \nu_3\vec{C}$$

$$\vec{\rho}_j \cdot \vec{G} = \left(x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}\right)\cdot\left(\nu_1\vec{A} + \nu_2\vec{B} + \nu_3\vec{C}\right)$$

باستخدام خصائص الشبيكة المقلوبة.

$$\vec{\rho}_j \cdot \vec{G} = 2\pi\left(x_j\nu_1 + y_j\nu_2 + z_j\nu_3\right)$$

وعليه

$$\boldsymbol{S_G = \sum_{j=1}^{S} f_j e^{-i2\pi(x_j\nu_1 + y_j\nu_2 + z_j\nu_3)}}$$

وعليه تكون S_G بدلالة ν_1, ν_2, ν_3 ، $\quad S_G = S_{\nu_1\nu_2\nu_3}$

ملاحظة:

- لاتكون S_G بالضرورة مقدار حقيقي.
- سعة الاستطارة تحسب من العلاقة $F = S_G^* S_G$.
- عندما تكون $S_G = 0$ فان شدة الاستطارة تساوي صفر أيضا.
- $(\nu_1\nu_2\,\nu_3) \equiv (hkl)$ حيث hkl هي معاملات ميلر
- فاذا تكلمنا عن ν_1, ν_2, ν_3 فاننا نتكلم عن اعداد ميلرواستخدمنا هذه الرموز لغرض التعميم.
- وأيضا متجه الانتقال في الشبيكة الحقيقية $\vec{T} \equiv \vec{\rho}_{mnp}$.

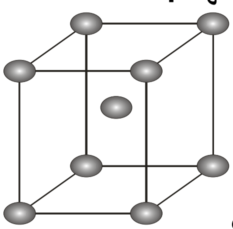
مثال 1: ان ابسط وحدات الخلية في البلورة هي تلك التي فيها ذرة واحدة ذات احداثيات *(0,0,0)*. جد عامل التركيب وشدة الاستطارة لها.

$$S_G = S_{\nu_1\nu_2\nu_3} = \sum_{j=1}^{1} f_{000} e^{-2\pi i\,(0\nu_1+0\nu_2+0\nu_3)} = f$$

$$S_G^2 = ff^* = f^2$$ شدة الاستطارة

==

مثال 2: وحدة خلية مكعبة متمركزة الجسم *BCC* تحتوي على ذرتين من نوع واحد احداثياتهما:



$x_1 = y_1 = z_1 = 0$ و $x_2 = y_2 = z_2 = \frac{1}{2}$ احسب عامل التركيب.

الحل:

$$S_G = \sum_{j=1}^{2} f_j e^{-2\pi i(x_j\nu_1+y_j\nu_2+z_j\nu_3)}$$

$$= f_{000}e^{-2\pi i(0)} + f_{\frac{111}{222}} e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_1}{2}+\frac{\nu_2}{2}+\frac{\nu_3}{2}\right)}$$

وبما ان هناك نوع واحد من الذرات فان، $f_{000} = f_{\frac{111}{222}} = f$

$$S_G = f(1 + e^{-\pi i(\nu_1+\nu_2+\nu_3)})$$

فاذا كان حاصل الجمع = عدد زوجي فان $S_G = f(1 + e^{-\pi i(even)})$

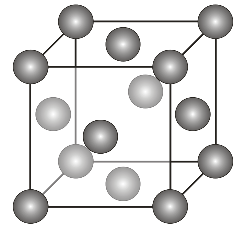
$$|S_G|^2 = 4f^2$$

فاذا كان حاصل الجمع = عدد فردي فان $S_G = f\left(1 + e^{-\pi i(odd)}\right) = 0$

$S_G^2 = 0$ وهذا يعني انه لا تحدث عملية انعكاس

مثال 3: وحدة خلية مكعبة متمركزة الاوجه *FCC* تحتوي على *4* ذرات من نوع واحد احداثياتها:

$(0,0,0), \left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right), (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ احسب عامل التركيب وشدة الاستطارة.



الحل:

$$S_G = \sum_{j=1}^{4} f_j e^{-2\pi i(x_j\nu_1 + y_j\nu_2 + z_j\nu_3)}$$

$$= f_{000} e^{-2\pi i(0)} + f_{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}} e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_2}{2}+\frac{\nu_3}{2}\right)} + f_{\frac{1}{2}0\frac{1}{2}} e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_1}{2}+\frac{\nu_3}{2}\right)} + f_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}0} e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_1}{2}+\frac{\nu_2}{2}\right)}$$

وبما ان هناك نوع واحد من الذرات فان، $f_{000} = f_{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = f_{\frac{1}{2}0\frac{1}{2}} = f_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}0} = f$

$$S_G = f\left(e^{-2\pi i(0)} + e^{-\pi i(\nu_2+\nu_3)} + e^{-\pi i(\nu_1+\nu_3)} + e^{-\pi i(\nu_1+\nu_2)}\right)$$

فاذا كانت $\nu_2 + \nu_3 = \text{even}\ ,\ \nu_1 + \nu_3 = \text{even}\ ,\ \nu_1 + \nu_2 = \text{even}$

$$S_G = f(1+1+1+1) = 4f \qquad \Rightarrow \qquad S_G^2 = 16f^2$$

اما اذا كانت ν_1, ν_2, ν_3 من النوع المختلط زوجي وفردي فان عامل التركيب $S_G = 0$ وكذلك شدة الاستطارة. وهذا يعني عدم حدوث انعكاس. مثلا ν_1, ν_2 اعداد زوجية و ν_3 عدد فردي فان:

$$S_G = f\left(e^{-2\pi i(0)} + e^{-\pi i(odd)} + e^{-\pi i(\text{odd})} + e^{-\pi i(\text{even})}\right)$$

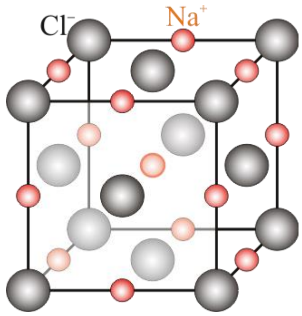
$$S_G = f(1-1-1+1) = 0$$

مثال 4: تركيب بلوري متمركز الأوجه FCC يحتوي على المستويات ,(100), (110), (111), (200) (112) (220) ,(210)، بين أي من هذه المستويات يحدث عنها انعكاس؟.

الحل: من المثال الخاص بوحدة خلية *FCC* وجدنا ان: لكي يحدث الانعكاس يجب ان يكون (ν_1, ν_2, ν_3) او (hkl) جميعها اعداد فردية odd او جميعها اعداد زوجية even . اذن تكون المستويات التي يحدث منها انعكاس هي: (220) ,(200) ,(111) فقط .

مثال 5: احسب عامل التركيب الأساسي و شدة الاستطارة لوحدة خلية بلورة كلوريد الصوديوم *NaCl* .

الحل: من المعروف ان وحدة خلية بلورة كلوريد الصوديوم عبارة عن مكعب متمركز الأوجه يحتوي على 4 ذرات *Na* و 4 ذرات *Cl* . ووحدة الخلية مكونة من مكعبين متمركزي الأوجه كل مكعب يحتوي على نوع واحد من الذرات (*Na* او *Cl*) هذين المكعبين مزاح احدهما عن الاخر بمقدار $\frac{1}{2}$ وحدة.



احداثيات المكعب الأول (*Na*): $(0,0,0), \left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$

احداثيات المكعب الثاني (*Cl*): $\left(\frac{1}{2},0,0\right), \left(0,\frac{1}{2},0\right), \left(0,0,\frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$

$$S_G = \sum_{j=1}^{8} f_j e^{-2\pi i(x_j\nu_1+y_j\nu_2+z_j\nu_3)}$$

$$= f_{Na}\left\{e^{-2\pi i(0)} + e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_2}{2}+\frac{\nu_3}{2}\right)} + e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_1}{2}+\frac{\nu_3}{2}\right)} + e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_1}{2}+\frac{\nu_2}{2}\right)}\right\}$$

$$+ f_{Cl}\left\{e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_1}{2}\right)} + e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_2}{2}\right)} + e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_3}{2}\right)} + e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_1}{2}+\frac{\nu_2}{2}+\frac{\nu_3}{2}\right)}\right\}$$

$$= f_{Na}\{1 + e^{-\pi i(\nu_2+\nu_3)} + e^{-\pi i(\nu_1+\nu_3)} + e^{-\pi i(\nu_1+\nu_2)}\}$$

$$+ f_{Cl}\{e^{-\pi i(\nu_1)} + e^{-\pi i(\nu_2)} + e^{-\pi i(\nu_3)} + e^{-i\pi(\nu_1+\nu_2+\nu_3)}\}$$

قيمة S_G تعتمد على قيم ν_1,ν_2,ν_3 فيما اذا كانت فردية ام زوجية:

١- عندما تكون ν_1,ν_2,ν_3 كلها اعداد صحيحة فردية فان:

$$S_G = f_{Na}\{1+1+1+1\} + f_{Cl}\{-1-1-1-1\}$$

$$S_G = 4(f_{Na} - f_{Cl}) \qquad \Rightarrow \qquad S_G^2 = 16(f_{Na} - f_{Cl})^2$$

٢-عندما تكون ν_1, ν_2, ν_3 كلها اعداد صحيحة زوجية فان:

$$S_G = f_{Na}\{1+1+1+1\} + f_{Cl}\{1+1+1+1\}$$

$$S_G = 4(f_{Na} + f_{Cl}) \quad \Rightarrow \quad S_G^2 = 16(f_{Na} + f_{Cl})^2$$

بالمقارنة بين شدة الاستطارة في حالة الاعداد كلها الفردية odd وحالة الاعداد كلها الزوجية even نجد ان:

$$S_{odd}^2 = 16(f_{Na} - f_{Cl})^2 \quad < \quad S_{even}^2 = 16(f_{Na} + f_{Cl})^2$$

معنى ذلك ان الشدة في حالة الاعداد كلها الفردية مثل *(111),(311)* اضعف مما هي في حالة الاعداد كلها الزوجية مثل *(222),(200)*

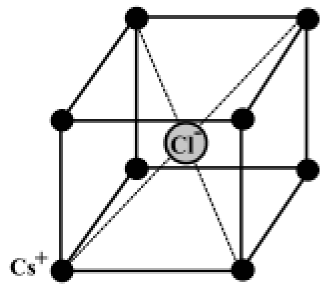
٣-عندما تكون ν_1, ν_2, ν_3 اعداد صحيحة مختلطة زوجية وفردية مثلا: ν_1 فردي و ν_2, ν_3 زوجية لكلا الذرتين فان،

$$S_G = f_{Na}\{1+1-1-1\} + f_{Cl}\{-1+1+1-1\}$$

$$S_G = 0 \qquad\qquad S_G^2 = 0$$

وهذا يعني عندما تكون ν_1, ν_2, ν_3 اعداد صحيحة مختلطة زوجية وفردية مثل(211),(100) لا يحدث انعكاس والشدة تساوي صفر.

مثال 6: احسب عامل التركيب الأساسي و شدة الاستطارة لوحدة خلية بلورة كلوريد السيزيوم *CsCl* وهي من نوع مكعب متمركز الجسم حيث توجد في كل وحدة خلية ايون سيزيوم موضوع عند (0,0,0) وايون كلور عند $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$.



الحل:

$$S_G = f_{Sc}e^{-2\pi i(0)} + f_{Cl}e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_1}{2}+\frac{\nu_2}{2}+\frac{\nu_3}{2}\right)}$$

فاذا كان حاصل الجمع $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 =$ عدد زوجي فان $\cdots = S_G = f_{Sc} + f_{Cl}e^{-\pi i(even)} =$

$$|S_G|^2 = \cdots$$

فاذا كان حاصل الجمع $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 =$ عدد فردي فان $\cdots = S_G = f_{Sc} + f_{Cl}e^{-\pi i(odd)} =$

$$S_G^2 = \cdots$$

ناقش الحل .....

وماذا ستكون نتائج الشدة وعامل التركيب في حالة كون $f_{Sc} = 3f_{Cl}$.