

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء المواد

من إعداد: بن ساري كريمة وعزاوي زينب

بعنوان:

تأثير الخطأ التجريبي في حساب حجم الحبيبات
باستعمال الأشعة السينية

نوقشت يوم: 2017/ 05/ 23

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا

أ. بجامعة قاصدي مرباح ورقلة

بن مبروك لزهر

مناقشا

أ. بجامعة قاصدي مرباح ورقلة

عاشوري عبد الرحيم

مشرفاً

أ. بجامعة قاصدي مرباح ورقلة

بن بلقاسم خلف الله

الموسم الجامعي: 2017/2016

شكر و تقدير

الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة وأعاننا على أداء هذا الواجب ووفقتنا إلى إنجاز هذه المذكرة.

في مثل هذه اللحظات يتوقف اليراع ليفكر قبل أن يخط الحروف ليجمعها في كلمات ... تتبعثر الأحرف وعبثاً أن يحاول تجميعها في سطور سطوراً كثيرة تمر في الخيال ولا يبقى لنا في نهاية المطاف إلا قليلاً من الذكريات

وصور تجمعا برفاق كانوا إلى جانبنا.....

فواجب علينا شكرهم ووداعهم ونحن نخطو خطواتنا الأولى في غمار الحياة ونخص بالجزيل الشكر والعرفان إلى كل من أشعل شمعة في دروب عملنا و إلى من وقف على المنابر وأعطى من حصيلة فكره لينير دربنا

إلى الأستاذ المشرف "بن بلقاسم خلف الله "

كما أشكر أعضاء اللجنة المناقشة على قبولها لمناقشة هذا العمل بداية برئيس اللجنة الأستاذ بن مبروك لزهرة والأستاذ المناقش عاشوري عبد الرحيم.

ثناء وشكر معتبر إلى كل من ساعدنا على إتمام هذه المذكرة وقدم لنا العون ومد لنا يد المساعدة إلى الأستاذ بن حميدة سفيان

شكر خاص إلى جميع أفراد الأسرة والأصدقاء والزملاء.

إلى كل هؤلاء تحية شكر وتقدير و عرفان.

زينب و كريمة

الفهرس

I	الفهرس
II	قائمة الأشكال
IV	قائمة الجداول
1	مقدمة عامة

الفصل الأول: إنعراج الأشعة السينية في البلورات

2	I إنعراج الأشعة السينية في البلورات
2	I - 1) قانون براغ.....
3	I - 2) الطرق التجريبية لانعراج الأشعة السينية في البلورة
4	I - 2 - 1) طريقة فون لاوي
5	I - 2 - 2) طريقة البلورة الدوارة
5	I - 2 - 3) طريقة المسحوق أو طريقة ديبياي - شرر.....
6	I - 2 - 4) طريقة المسحوق باستعمال العداد
7	I - 3) كرة ايوالد والفضاء المعكوس
9	I - 4) تحليل طيف الإنعراج في البلورات
9	I - 4 - 1) البنية البلورية
11	I - 4 - 2) حساب حجم الحبيبات L

الفصل الثاني: الأخطاء التجريبية

12	II الأخطاء التجريبية
12	II - 1) تصنيف الأخطاء التجريبية
13	II - 2) تأثير الأخطاء في الحسابات
13	II - 3) دور البرامج الآلية في التقليل من الأخطاء

14DICVOL – TREOR – ITO البرامج المستعملة (1 – 3 – II
17 حساب حجم الحبيبات (4 – II
17 السمك الأصلي للبلورة (1 – 4 – II
19 الصيغة الرياضية لعلاقة شرر (2 – 4 – II
21Scherrer حدود تصنيف العلاقة شيرر (3 – 4 – II
21 علاقة أخرى تستعمل في حساب حجم الحبيبات (4 – 4 – II

الفصل الثالث: معالجة طيف الانعراج

24 مقدمة III
24 معالجة طيف الانعراج (1 – III
24X'Pert HighScore استعمال برنامج (1- 1- III
24X'Pert HighScore كيفية استخدام (1-1- 1-III
27 نتائج البرنامج (2-1- 1 – III
29 Dicvol معالجة البيانات باستعمال (2 – 1- III
31 حساب حجم الحبيبات (3 – 1- III
33 إيجاد دالة الخطأ Q_L (4 – 1- III
35 النتائج والمناقشة (2 – III
36 الخلاصة العامة
37 المراجع

فهرس الأشكال

- 1 - I رسم تخطيطي لإنعراج الأشعة السينية 3
- 2 - I رسم تخطيطي لطريقة فون لاوي..... 4
- 3 - I آلة تصوير بطريقة البلورة الدوارة. 5
- 4 - I رسم تخطيطي لطريقة ديبي-شرار. 6
- 5 - I رسم تخطيطي لطريقة العدادات 6
- 6 - I التمثيل البياني لقانون براغ 7
- 7 - I رسم تخطيطي لكرة ايوالد والفضاء المعكوس..... 8
- 8 - I تركيب البنية البلورية..... 10
- 1 - II تطور برنامج DICVOL 15
- 2 - II تطور برنامج TREOR 16
- 3 - II تطور برنامج ITO 16
- 4 - II رسم تخطيطي لأشعة ساقطة على سمك t من البلورة..... 17
- 5 - II رسم تخطيطي للطول الموجي لمعدن النحاس..... 20
- 6 - II العرض عند منتصف القمة الأعظمية (FWHM)..... 20
- 7 - II معادلة شرر المعدلة، حيث رسم البيان $\ln(B)$ بدلالة $\ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$ 21
- 8 - II رسم البيان $\beta\cos\theta$ بدلالة $\sin\theta$ 22
- 1 - III طيف انعراج الأشعة السينية الخام..... 25
- 2 - III طيف الانعراج بعد تحسين القمم..... 25
- 3 - III طيف الانعراج بعد تحديد القمم..... 26
- 4 - III طيف الانعراج بعد تحديد الخلفية 27
- 5 - III طيف الانعراج الأشعة السينية باستعمال برنامج X'Pert HighScore 27
- 6 - III تغيرات الخطأ النسبي بدلالة رقم (رتبة) القمة..... 33
- 7 - III منحني يمثل مقارنة دالة الخطأ للقيم المحسوبة..... 33

قائمة الجداول

- 19 1 – II قيم الأطوال الموجية للأشعة السينية الأكثر استعمالاً في علم البلورات
- 28 1 – III مخطط إنعراج المتحصل عليه من برنامج X'Pert HighScore
- 30 2 – III الخلية الأولى أحادي الميل "monoclinique"
- 31 3 – III الخلية الثانية ثلاثي الميل "Triclinique"
- 32 4 – III تغيرات الخطأ النسبي بدلالة القيم المحسوبة

المقدمة العامة

المقدمة العامة

رغم استخدام العديد من الطرق والتقنيات لتحديد الخواص البلورية، إلا أن تقنية حيود الأشعة السينية تعتبر من أهم الطرق، التي يمكن من خلالها تقدير وإيجاد عدة خواص بلورية، كأبعاد البلورة، تحديد العيوب البلورية، وقياس حجم الحبيبات والذي سنحاول معالجته ودراسة تأثير الخطأ في الحسابات المتعلقة به.

في عملنا هذا قسمنا الدراسة إلى ثلاث مراحل. قمنا بداية بالتذكير بالجانب النظري لانعراج الأشعة السينية في البلورات والتطرق إلى مراحل تحليل طيف الانعراج وطرق حساب حجم الحبيبات، ثم تطرقنا في مرحلة ثانية إلى الأخطاء التجريبية ودراستها، إضافة إلى توضيح دور البرامج الآلية في التقليل منها. في المرحلة الأخيرة نحاول دراسة طيف لانعراج لعينة مدروسة سابقا، وباستعمال البرمجة الآلية نقيم تأثير الخطأ في حساب حجم الحبيبات ونحاول إعطاء تقريب للدالة الواصف له. وذلك بغية إيجاد حصر للمجال المعتمد في المعطيات عند تطبيق القوانين الخاصة بقياس حجم الحبيبات.

المهدف الذي نصبو إليه من خلال هذه الدراسة هو التعرف على هذه الأخطاء وذلك بغية إيجاد حلول لتقليل منها أو تفاديها مستقبلا لضمان الوصول إلى البنى البلورية الأقرب إلى الحقيقية.

الفصل الأول

انعراج الأشعة السينية

في البلورات

I - إنعراج الأشعة السينية في البلورات:

من المعلوم أنه لرؤية الأشياء المحيطة بنا بالعين المجردة نحتاج إلى الضوء المرئي، وإذا ما دعت الحاجة إلى التعرف إلى كيفية ترتيب الذرات في المادة، أو الأيونات و الجزيئات في بلورتها، فذلك يحتاج إلى ضوء ذي طول موجي قصير للغاية، عموماً المادة في معظم حالاتها عبارة عن جسم متعدد البلورات مكونة من عدد كبير من البلورات الأحادية؛ وهو عبارة عن تراص منتظم من الذرات، يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية معرفة بمسافات بينية تدعى بالمسافات بين المستويات الشبكية d_{hkl} حيث (hkl) قرائن ميلر، تقاس هذه المسافة عن طريق انعراج الأشعة السينية بواسطة قانون براغ [1، 2].

I - 1) قانون براغ:

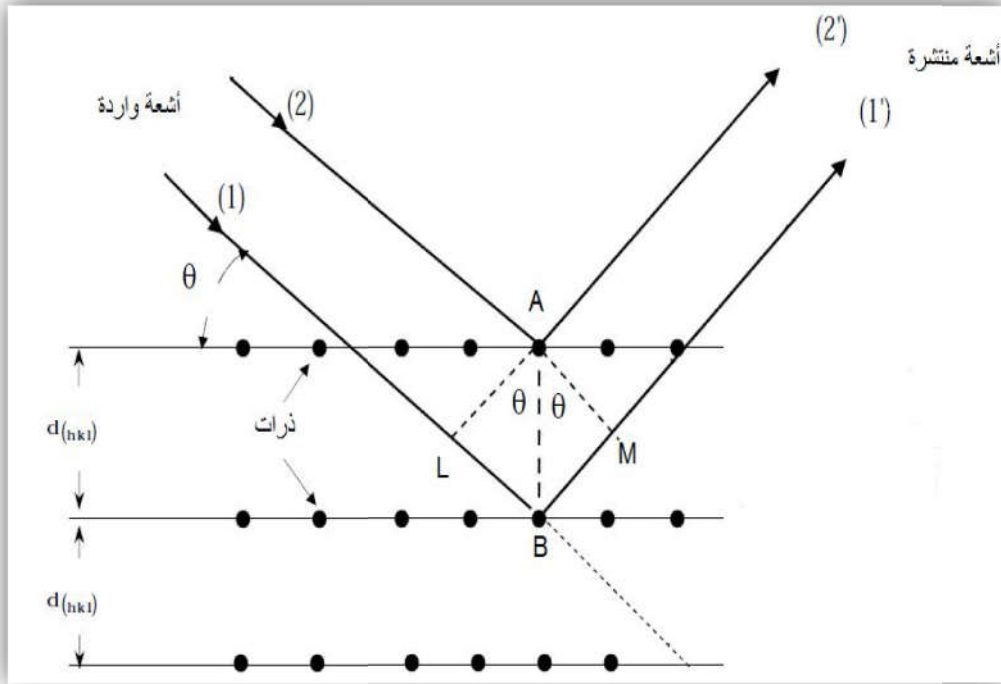
في عام 1913 م تمكن وليام لورانس براغ من وضع الشروط الهندسية لحيود حزمة وحيدة الطول الموجي من الأشعة السينية، وقد نص القانون على أن (موجات الأشعة السينية التي تسقط على سطح بلورة ما تنعكس من المستويات الذرية المتوازية انعكاساً منتظماً ويحدث الحيود من المستويات المتوازية فقط عندما تتداخل الحزمات المنعكسة تداخلاً بناءً) أنظر الشكل (I - 1) وإذا كانت المسافة الموضحة بين المستويات المتوازية هي d فإن فرق المسار بين حزمات الأشعة المنعكسة $d \sin \theta$ من السطح الأعلى والسطح المجاور هو $(2 d \sin \theta)$ حيث أن θ هي زاوية السقوط المحصورة بين الحزمة الساقطة والعمود المقام عند نقطة الانعكاس، ويحدث التداخل البناء للحزمات المنعكسة عندما يكون فرق المسار مساوياً لعدد صحيح من الأطوال الموجية للأشعة الساقطة لذلك يتحقق شروط الحيود إذا كان [3]:

$$2d \sin \theta_B = n\lambda \quad (1 - I)$$

حيث أن (n) رتبة الحيود و $(n=1, 2, 3, \dots)$ وهذه العلاقة تمثل قانون براغ ويتضح منها أن الانعكاس من المستويات المتوازية التي تبعد عن بعضها بمقدار d لا يتم إلا لمقادير معينة من الزاوية θ_B (زاوية براغ)، ويشترط أن يكون الطول الموجي مساوياً أو أقل من ضعف هذه المسافة بين المستويات المتوازية أي أن $(\lambda \leq 2d)$ وإذا كانت الرتبة هي الأولى $n=1$ تكون قيمة زاوية براغ هي:

$$\theta_B = \arcsin(\lambda / 2d) \quad (2 - I)$$

إن قانون براغ لا يعطي تفسيراً لحدوث الحيود بانعكاس الموجات من سطح البلورة ومن الواضح أن الحيود يحدث نتيجة التغير الطوري في الشبكة الفراغية كما أن تكوين القاعدة الأساسية للبلورة من الذرات هو المسؤول عن تحديد شدة الحزمة المنعكسة من المستويات البلورية المتوازية فكلما كانت المستويات غنية بالذرات كلما كانت الشدة للحزمة المنعكسة عالية لهذا لا بد أن يكون التصادم المرن بين الفوتونات للأشعة وذرات البلورة هو الذي يؤدي إلى استطارة وعكس الحزمة الإشعاعية ليحدث الحيود.



شكل (1 - I): رسم تخطيطي لانعراج الأشعة السينية.

I - 2) الطرق التجريبية لانعراج الأشعة السينية في البلورة:

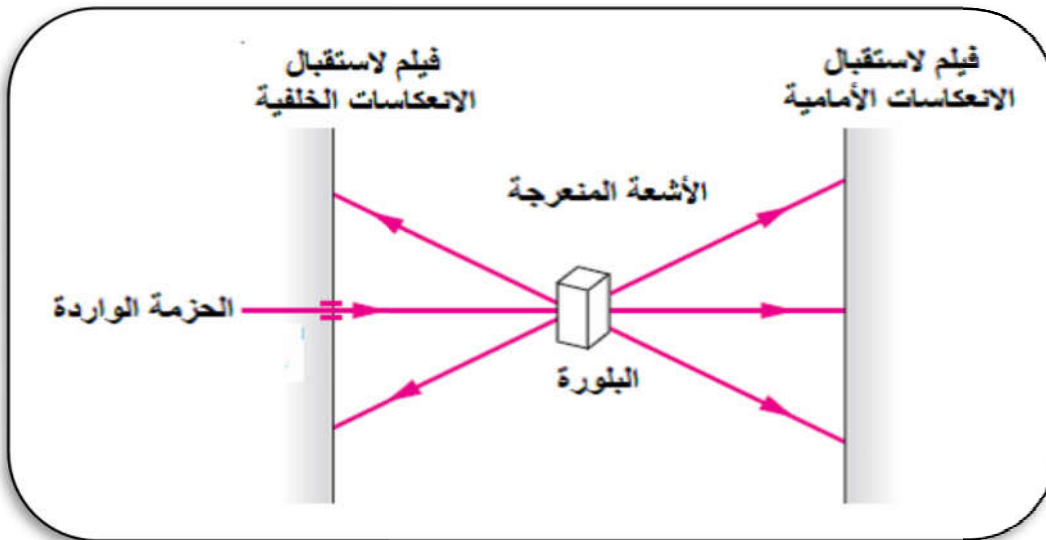
توجد طرق عديدة لتسجيل شكل انعراج الأشعة السينية بحيث تعتمد على الشكل الذي توجد عليه العينة، وكذلك نوع الأشعة السينية المستخدمة، ولا يحدث انعراج الأشعة السينية إلا إذا توافقت قيم θ و λ وحقق شرط براغ، بمعنى أنه بصفة عامة لا تنعكس حزمة من الأشعة السينية إذا سقطت على بلورة بأي زاوية اختيارية. ومن الناحية التجريبية يجب أن يتوافر مدى متصل من قيم λ أو θ [4,5]:

I - 2 - 2) طريقة فون لاوي:

طريقة لاوي هي طريقة سريعة ومجدية لتحديد توجهات وتناظر البلورات والكشف عن العيوب البلورية والتشوهات التي تنشأ عند المعالجة الميكانيكية أو الحرارية للبلورات، تسقط حزمة من الأشعة السينية البيضاء على مجموعة من الثقوب تقع على خط مستقيم فتخرج منها الأشعة على هيئة حزمة ضيقة وتعرف مجموعة الثقوب بالجمع، حيث تسقط الأشعة السينية على بلورة أحادية أبعادها لا تزيد على 1 mm.

يثبت فيلمان مستويان أمام وخلف العينة بحيث تسقط الحزمة على فيلم الأمامي بينما تسقط الحزمة الحائدة للبلورة على الفيلم الخلفي، بما أن λ تغطي مجالا مستمرا كبيرا فإن كل مستوي انعكاسي بلوري سينتقي من حزمة الموجات الساقطة شعاعا طول موجته λ ، يسقط بزواوية براغ θ_{hkl} تحقق تداخلا بناء مع الأشعة المنعكسة من المستويات البلورية ذات المسافة البينية d_{hkl} طبقا لقانون براغ، والصورة المتحصل عليها من الحيود تظهر بوضوح تناظر البلورة.

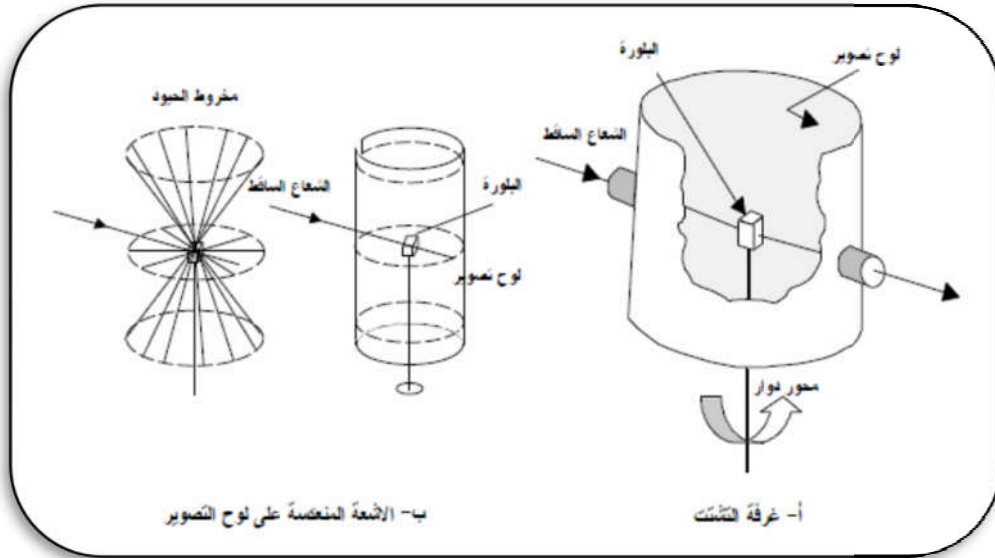
لطريقة لاوي عيوب تجعلها غير صالحة لتعيين التركيب البلوري، مثل وجود عدد كبير من الموجات، التي يمكنها أن تحدث انعكاسات مختلفة من نفس المستوى وتناظر مراتب مختلفة من الحيود، بل من الممكن أن تتطابق بعض الانعكاسات ذات المراتب المختلفة، ولا يوجد طريقة للكشف عن ذلك، وبالتالي يكون قياس شدة الانعكاسات أمرا صعبا [6].



الشكل (I - 2): رسم تخطيطي لطريقة فون لاوي.

I - 2 - 2) طريقة البلورة الدوارة:

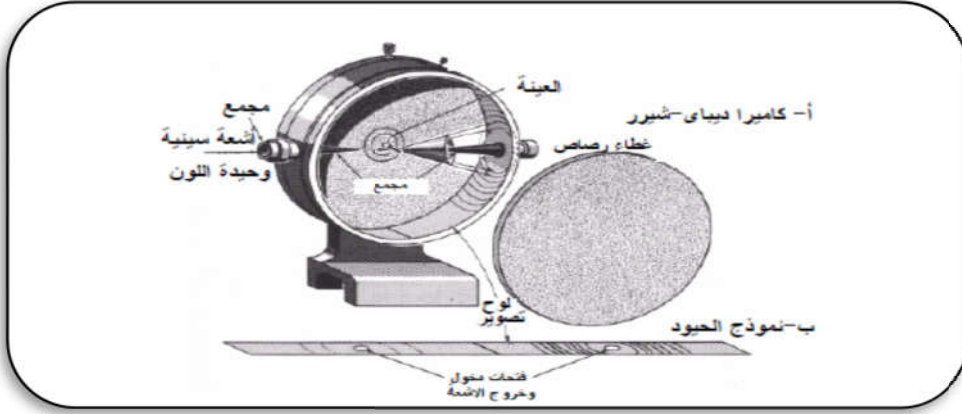
يوضح الشكل (I - 3) آلة تصوير بسيطة لبلورة تدور حول محور ثابت فيها يأخذ الفيلم فوتوغرافي شكلا اسطوانيا، ويشترط أن ينطبق محور الاسطوانة على محور يدور، وتركيب البلورة الأحادية على هذا المحور الأخير، وأبعاد البلورات تقل عادة عن ميليمتر واحد، وتسقط حزمة ضيقة من الأشعة السينية أحادية الموجة على البلورة أثناء دورانها على محور ثابت فيها. ويحدث الحيود في مستويات لها المسافة d عندما تتحقق زاوية السقوط θ قانون براغ؛ فمثلا الحيود الناشئ من جميع المستويات التي توازي محور الدوران يقع في مستوى أفقي، ويقع الحيود الناشئ من مستويات مائلة على محور في طبقات تقع على اعلى وأسفل المستوى الأفقي [5].



شكل (I - 3): آلة تصوير بطريقة البلورة الدوارة.

I - 2 - 3) طريقة المسحوق أو طريقة ديبي-شرر:

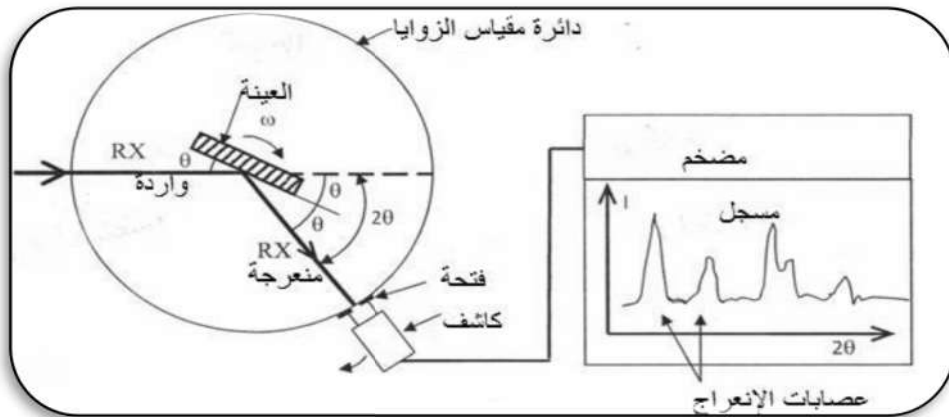
وهي مناسبة للدراسات التطبيقية ولا تشترط أن تكون البلورة أحادية، وفيها تسقط حزمة من الأشعة السينية أحادية الطول الموجي على مسحوق مادة متبلورة. ويكون توزيع اتجاهات حبيبات المسحوق في مدى مستمر تقريباً حيث إن كلا منها تعتبر بلورة صغيرة، ويتحقق قانون براغ بالنسبة لعدد منها [4].



شكل (I - 4): رسم تخطيطي لطريقة ديبي- شرار.

I - 2 - 4) طريقة المسحوق باستعمال العداد:

صُمم هذا الجهاز ليعمل وفق طريقة ديبي وشرر باستثناء العداد المتحرك الذي يحل محل شريحة الفيلم، حيث يتألف الجهاز من أنبوبة توليد الأشعة السينية أحادية الطول الموجي، كذلك حامل العينة الذي يكون على شكل شريحة مستوية يمكنها أن تدور، بالإضافة إلى كاشف الأشعة السينية، ومقياس مدرج لتحديد الزوايا كما هو موضح في الشكل (I - 5). فعند خروج الأشعة من المصدر تسقط على العينة ثم تنعكس لتكوّن أشعة منعرجة تلتقي في بؤرة عند فتحة خاصة لتجميع الأشعة فيقوم الكاشفة الذي يكون وضعه الزاوي 2θ بالتقاطها، بحيث يكون دوران العداد مصحوبا آليا بدوران العينة بزواوية θ وهذا يتضمن أن تكون زاويتا السقوط على العينة المستوية و الانعكاس منها متساويتين دائما، وهو النظام الضروري لاحتفاظ بشرط التركيز، وذلك حتى يتسنى قياس شدة الانعكاسات الضعيفة [4].

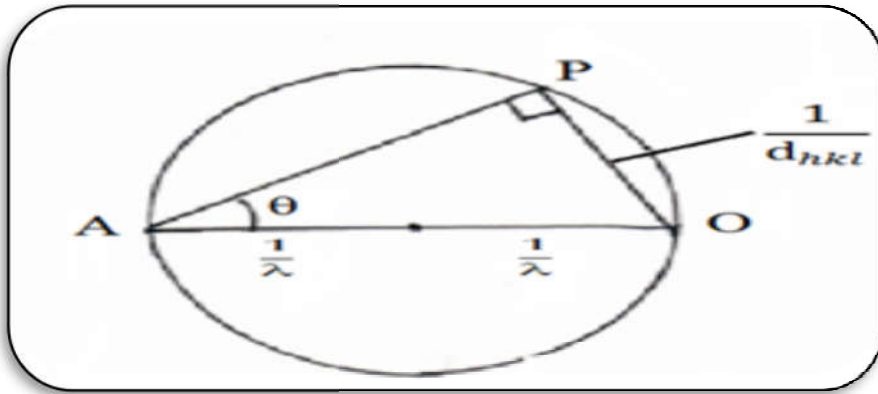


الشكل (I - 5): رسم تخطيطي لطريقة العدادات [7].

وتعتبر هذه الآلية دقيقة في المعلومات حيث يتم التسجيل فيها باستعمال عداد يعمل بصفة آلية، فعندما يوصل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط أي شدة كمية الإشعاع I بدلالة 2θ ، إذ أن هذه التقنية تسمح بتأشير خطوط الانعراج حيث يرفق بكل خط قيمتين محسوبتين I ، d_{hkl} أو θ_{hkl} . ومنه يمكن الحصول على قائمة التناثبات، (I, d_{hkl}) أو (I, θ_{hkl}) انطلاقاً من المخطط، هذه القائمة تكون مميزة لكل عنصر أو مركب، هذه القوائم تم إعدادها مسبقاً وضعت على شكل كتب في نظام بطاقات تعرف بـ (A.S.T.M). ويمكن من خلالها تعيين وسائط الخلية البلورية، الطور وبالتالي تحديد ماهية المادة [8].

I - 3) كرة ايوالد و الفضاء المعكوس:

استطاع العالم ايوالد ربط فكرة الشبكة المعكوسة مع فكرة كرة الانعكاس التي أطلق عليها بكرة ايوالد لتفسير النتائج التجريبية لحيود الأشعة السينية ومعرفة المستوى الذي يعكس الأشعة بمعرفة اتجاه وقيمة λ والآن نرى كيف أن لمعادلة براغ أهمية هندسية في الشبكة العكسية. يمكن كتابة معادلة براغ بالصيغة الآتية [4]:

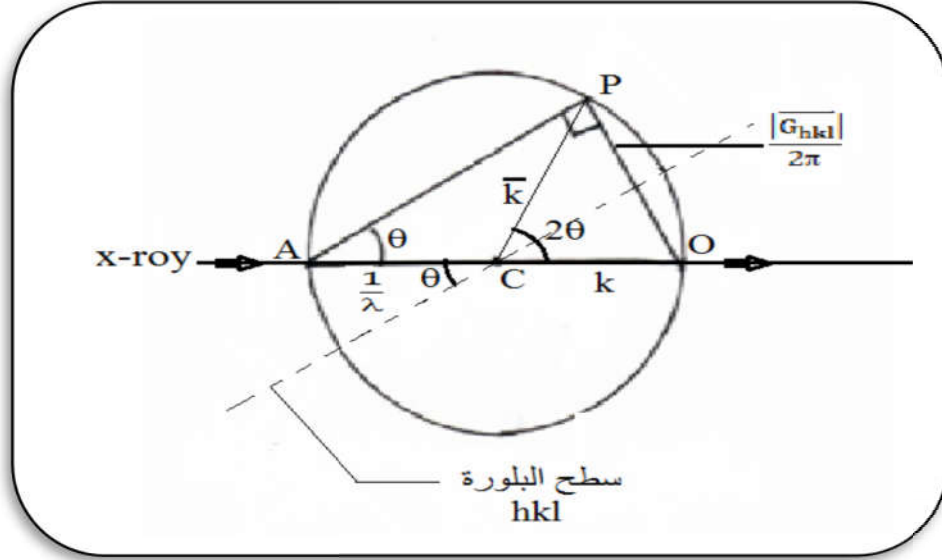


الشكل (I - 6): التمثيل البياني لقانون براغ.

والآن نتذكر أن

وبذلك يمكن إعطاء الشكل أعلاه العديد من المعاني الفيزيائية. ولأجل ذلك نفترض أن القطر الأفقي AO يمثل اتجاه

حزمة الأشعة السينية الساقطة كما في الشكل التالي:



الشكل (I - 7): رسم تخطيطي لكرة ايوالد و الفضاء المعكوس.

حيث PO يكون عمودي على سطح البلورة و كذلك على PA وان PCO تساوي ضعف الزاوية PAO أي

2θ ولذلك يكون CP باتجاه حزمة الأشعة السينية المنعكسة عن السطح (hkl)

إن الشكل الأخير يفسر بياناً قانون براغ بدلالة متجهات الشبكة العكسية G_{hkl} ، و ملخص ذلك ما يأتي:

- نتصور أن البلورة موضوعة عند مركز الدائرة C نصف قطرها $\frac{1}{\lambda}$ أو $\frac{2\pi}{\lambda}$.
- النقطة O هي نقطة أصل الشبكة العكسية للبلورة.
- متى ما وقعت نقطة شبكة عكسية على الدائرة (عند نهاية المتجهة) OP يتحقق قانون براغ وتمر حزمة الأشعة السينية المنعكسة من السطح (hkl) في تلك النقطة من الشبكة العكسية. إن هذه الكرة تدعى كرة ايوالد.

يمكن كتابة معادلة براغ بصيغة المتجه باستخدام كرة ايوالد وذلك للحييد القوي والمرن أي

$$w = \bar{w}, \quad k = \bar{k}$$

بعد أن نفرض:

$$G = OP, k = \bar{k}, k = CO$$

$$G = \Delta k \quad \text{وبهذا نحصل على:}$$

$$G = \bar{k} - k \quad (4 - I)$$

$$(G + k)^2 = (\bar{k})^2 \quad \text{وبترتيب طرفي المعادلة نجد:}$$

$$G^2 + 2Gk + k^2 = \bar{k}^2$$

وهي معادلة براغ في الشبكة العكسية:

$$|G^2| + 2k \cdot G = 0 \quad (5 - I)$$

I - 4) تحليل طيف الانعراج في البلورات :

إن تحليل الطيف الناتج عن انعراج الأشعة السينية في البلورات يقدم لنا مجموعة كبيرة من المعلومات حول المادة

المدرسة، من أهم هذه المعلومات المحصل عليها للمادة المجهولة، نجد مايلي:

I - 4 - 1) البنية البلورية :

طيف الانعراج هو دالة لتغير شدة انعراج الأشعة السينية بدلالة الزاوية θ عبر تركيب بلوري معين من خلال دراسة

وتحليل هذا الطيف يمكن الحصول على عدة خصائص متعلقة بالبلورة من أهمها:

بنية الشبكة البلورية: تكمن في التعرف على ثوابت الشبكة $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ للخلية الأساسية للبلورة ومعرفة

معاملات ملير للمستويات الانعراج hkl هذه المعلومات يمكن الحصول عليها أو معرفة (تحديد) قيم 2θ لزوايا الانعراج hkl

المسببة لهذه القمم.

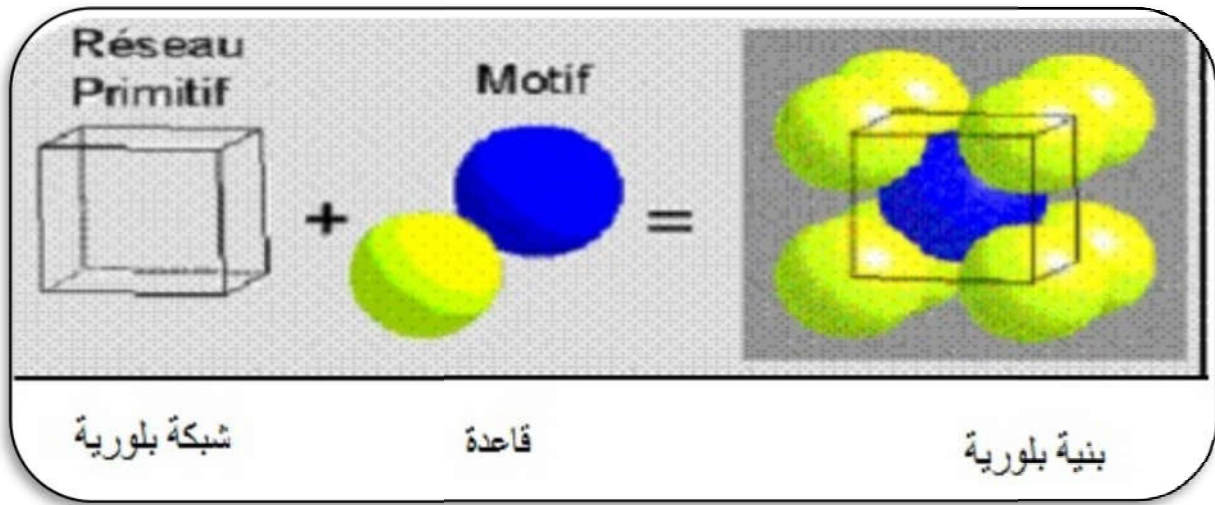
تموضع الذرات في الخلية الأساسية: يمكن معرفة تموضع الذرات من خلال دراسة الكثافة الإلكترونية وخاصة عند

البلورات ذات المركبات المتعددة الذرات هذه الكثافة تترجم من خلال شكل القمة وشدة الأشعة المنعرجة.

ومن خلال كذلك دمج النتائج (تحديد الشبكة + تحديد تموضع الذرات (القاعدة)) يمكننا معرفة البنية البلورية.

إضافة إلى معرفة البنية البلورية يمكن تحديد خواص أخرى للبلورات من خلال انعراج الأشعة السينية مثل حجم البلورات

(حبيبات) في العينة.



شكل (I - 8): تركيب البنية البلورية.

باستخدام قانون براغ السابق، و شكل (I - 1)، ومن قانون المسافة العمودية بين المستويات الذرية المتوازية داخل

بلورة نظام مكعب نجد أن [9]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (6 - I)$$

أي أن:

$$a = [d^2(h^2 + k^2 + l^2)]^{\frac{1}{2}} \quad (7 - I)$$

وهي المعادلة التي تستخدم لحساب قيمة ثابت الشبكة (a) من نتائج (XRD) حيث (d) هي قيم المسافة بين

المستويات المتوازية في نموذج (XRD)، و (hkl) معاملات ميلر المناظرة لكل مستوى في هذا النموذج.

I - 4 - 2) حساب حجم الحبيبات L :

وذلك باستخدام معادلة ديبياي شيرر Debye- Sherrer Equation [10]:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (n. m) \quad (8 - I)$$

حيث (L) هو حجم الحبيبات ويقاس بوحدة (nm).

(β) هي عرض المستويات المختلفة التي يتم قياسها عند سعة المنتصف من أقصى شدة وجدت للطور وتوصف

بالراديان.

(λ) هي الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في التحليل وتساوي (1.5418 \AA).

(θ_B) هي زاوية سقوط الأشعة السينية (زاوية براغ).

(k) هو الثابت شكل ويمثل مقدار ثابت يعتمد على شكل الحبيبات والذي له قيمة ($0.89=0.9$) لنظام المكعب.

الفصل الثاني

الأخطاء التجريبية

II) الأخطاء التجريبية :

من المستحيل أن تخلو أي تجربة من الأخطاء مهما بلغت دقة القياسات و الأجهزة المستعملة، وكذلك من غير الممكن خلو أي حساب من الأرتياب، و هذا في كل التجارب الفيزيائية. لكن تقدير الأخطاء ودراستها، تعد الخطوة الأنجع والأحسن لتدقيق النتائج في التجارب العلمية بصفة أفضل عمليا، بدلا من محاولة إلغائها تماما بتكرار التجارب.

II - 1) تصنيف الأخطاء التجريبية :

هناك العديد من الأخطاء التي تؤثر على تحليل الطيف بالأشعة السينية، والتي يمكن تصنيفها على النحو التالي:

III - 1 - 1) أخطاء عشوائية

إن الأخطاء العشوائية هي أخطاء غير ثابتة قد لا تتكرر عند إعادة التحليل، أي أنها أخطاء مؤقتة تنشأ نتيجة عوامل ذات تأثير قصير الأمد، وتحصل مصادفة. وهي أخطاء صغيرة لا يمكن تجنبها بشكل كامل بسبب أنها مجهولة غير قابلة للتحديد. يمكننا تقييم وتقليل مثل هذه الأخطاء، ولكن لا تصحح.

III - 1 - 2) أخطاء النظامية

هي معايير للضبط، أي لقرب القياس من القيمة الحقيقية، وتمثل أخطاء منتظمة قابلة للتحديد، وبالتالي يمكن تجنبها. وهي تتألف من القيم التي إما أن تكون ثابتة أو متذبذبة حول قيمة معينة [11].

المصادر التي تتسبب في مثل هذه الأخطاء في الحالة العامة للحيود الأشعة السينية هي:

- أ) أخطاء القراءة على الرسم البياني؛
- ب) الأخطاء بسبب الفيلم؛
- ج) الأخطاء بسبب العينة؛
- د) الخطأ بسبب البصريات الأشعة السينية؛

II - 2) تأثير الأخطاء في الحسابات :

- أبعاد الحبيبات: إن الأبعاد الكبيرة للحبيبات تخلق مشاكل كبيرة؛ إذ أن بعض الحبيبات فقط تتوافق مع قانون براغ.
 - تجانس الحبيبات: الاختلاف الكبير بين اقطار الحبيبات يؤثر سلباً على نتائج الحسابات.
 - الأشعة السينية:
 - ✓ مسار الأشعة السينية: يجب أن يكون مسار الأشعة السينية واضحاً، انطلاقاً من أنبوب توليدها وصولاً إلى الكاشف.
 - ✓ حجم الأشعة السينية: يجب أن تكون حزمة الأشعة السينية ضيقة بالنسبة لأنحاء العينة، أي أن الشعاع يرى منطقة السطح.
 - العيوب التركيبية: إن وجود العيوب في البلورات على مستوى الذرات يمكن أن يؤدي إلى عرض زائد لبعض الانعكاسات ولقياس هذا العرض للخطوط المختلفة يمكن أن يعطينا معلومات عن نوع هذه العيوب وتعدد حدوثها. ومن المفترض أن عرض الانعكاسات الحادثة هي بالدرجة الأولى نتيجة لصغر حجم البلورات [4].
- هذا وتوجد عدة عوامل أخرى تساهم في عدم اليقين في القياس، بما فيها ذلك الجهاز والعينة وطريقة وضعها، رغم وضعها بشكل صحيح قد يدخل بعض الشكوك في النتائج، لذا وجب تحويل هذه النتائج المتحصل عليها في برامج قياس تعكس الأخطاء الإحصائية المقدرة [12].

II - 3) دور البرامج الآلية في التقليل من الأخطاء:

- بهدف التقليل من الأخطاء التي تواجه الدارس أثناء البحث عن الخواص البلورية بما فيها حجم الحبيبات استخدمت بعضاً من البرامج والتي منها:

II - 3 - 1) البرامج المستعملة DICVOL – TREOR – ITO:

أ. برنامج DICVOL:

تم إدخال طريقة التقسيمات للتقيرين تلقائيا لنمط الحيود سنة 1972 من طرف لووير (Louer)، حيث يعطي النتائج في حالة طور واحد وعدد كاف من زوايا الانعراج وتكون أكثر من خمسة وهو برنامج يحدد قرائن الخلية hkl [11]، [13].

وقد أدرج التماثل الأحادي (Monoclinic) في برنامج DICVOL من طرف فرغاس (Vargas) و لووير (Louer) عام 1982 حيث استخدم هذا الإصدار الأخير لتقسيم حجم الخلية الأساسية و البحث عن حلول أكثر في حجم اصغر للخلية الأساسية و كذلك البحث عن كثافة الشبكة المستعملة إذا كانت معروفة و يجب أن يكون الحل عبارة عن عدد صحيح.

أحيانا البرنامج يعاني من البطء في التنفيذ حيث قد تكون فترة الحساب التي يستغرقها تصل إلى ساعات و هذا السبب لم يتم التعرف عليه و مع ذلك تم العثور على المبالغة في التقدير للتكامل حتى عدة أيام.

في 1991 عمل بولطيف (Boultif) و لووير وتم حل هذه المشكلة في تقدير التكامل $[Q^-, Q^+]$ و تطبيق التقسيمات المتتالية في التناظر ثلاثي الميل triclinic [11، 14، 15].

في برنامج DICVOL تكون متغيرات الدالة f لخلية الشبكة هي $\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$ بحيث في الحالة العامة تكون:

$$Q = f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma) \quad (1 - II)$$

و يتم تحديد المنطقة الابتدائية للانقسام بمايلي:

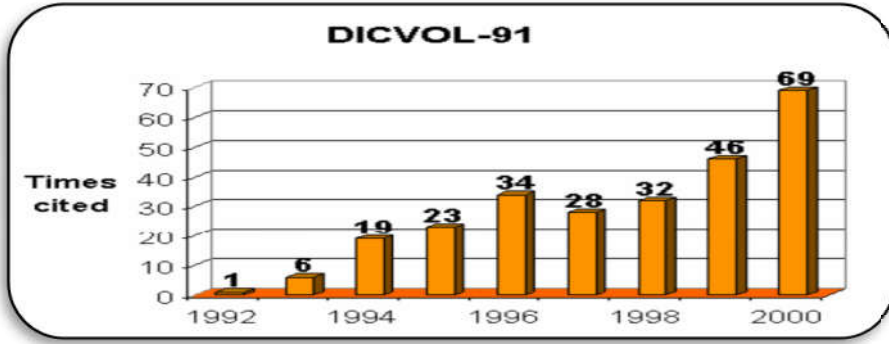
$$D = [a^+a^-] [b^+b^-] [c^+c^-] [\alpha^+\alpha^-] [\beta^+\beta^-] [\gamma^-\gamma^+] \quad (2 - II)$$

وهذه العبارة تكشف لنا الفضاء كاملا وذلك بزيادة أعداد صحيحة للتكاملات التالية:

و

حيث P هي الخطوة للمتغيرات الخطية a, b, c .

θ الزاوية لمتغيرات الزوايا α, β, γ .



شكل (II - 1): تطور برنامج DICVOL.

ب. برنامج TREOR:

يعتمد البرنامج إلى حد بعيد على طرق التجربة والخطأ في الرسم حيث أن نسبة النجاح لهذا البرنامج جيدة حيث

تصل إلى 90 بالمائة وباعتبار التناظرات العالية من النظام المكعب فما فوق.

يعد هذا البرنامج إحدى البرامج التي تسهل التقنين (Indexation) لأنماط المساحيق على أساس طريقة التجربة و

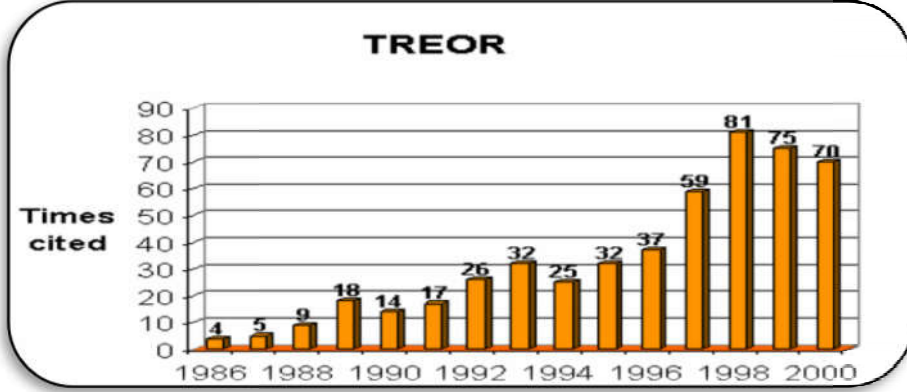
الخطأ بحيث وصفت و اكتشفت من طرف Werner في سنة 1964 و أول نسخة ظهرت لهذا البرنامج في 1974

TREOR بحث كتبت على الفورتران، بحيث TREOR يبحث عن الحلول للتقنين في الفضاء وذلك بتغيير قرائن ميلر

و ترتيبها حسب تشرلي Shirley.

هذا البرنامج فكرته بدأت بالتناظر المكعبي وبطريقة تدريجية مختبرة للتناظرات المنخفضة وذلك بسبب زيادة احتمال

نجاحها [16].



شكل (II - 2): تطور برنامج TREOR.

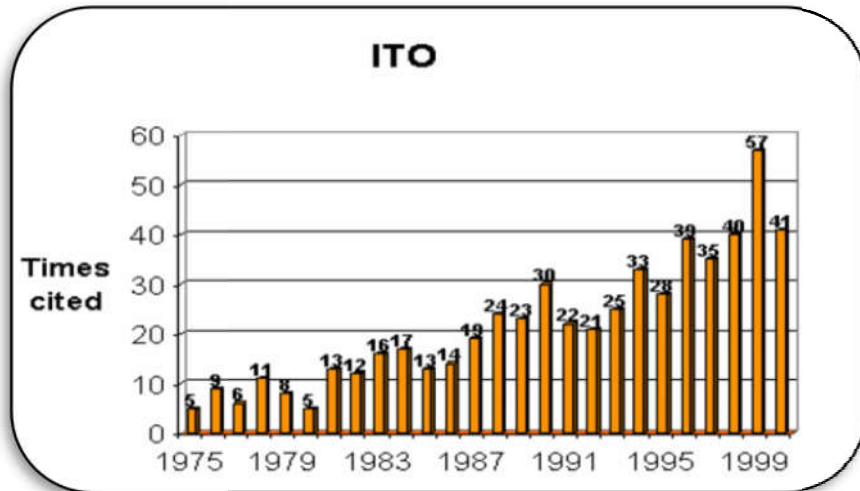
ت. برنامج ITO:

اقترح هذا البرنامج من طرف وولف Wolf سنة 1958 حيث يعطي نتائج جيدة ولكن في رتب تناظر عليا

ويتطلب الدقة في القياس [17].

طريقة ITO وضعها كذلك وولف فيسر Visser Wolf حيث يعتبر أن اصغر القيم ل hkl هي:

$$Q(001)=c *^2 \quad , Q(010) =b *^2 \quad , Q(100)=a *^2$$



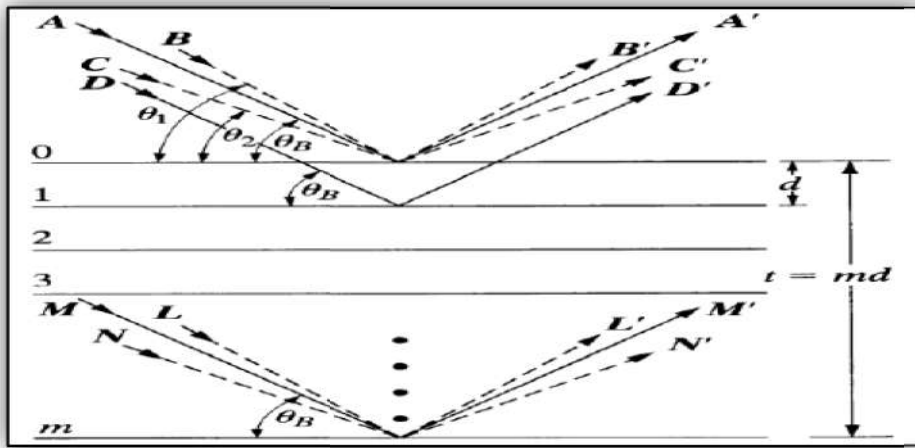
شكل (II - 3): تطور برنامج ITO.

II - 4) حساب حجم الحبيبات :

II - 4 - 1) السمك الأصلي للبلورة [18]:

إن أبسط طريقة للحصول على سمك الأصلي للبلورة هي استخلاصها من علاقة براغ، ولنفترض لدينا بلورة سمكها t ولديها $(m + 1)$ مستويا.

الأشعة الواردة إلى الموضع من A و D إلى غاية الموضع M الشكل (II - 1) تصنع الزاوية θ_B وهي ساقطة على مستويات شبكية بلورية بزاوية براغ، أما الأشعة الواردة إلى الموضع B إلى غاية الموضع L تصنع الزاوية θ_1 ، والأشعة الواردة إلى الموضع C إلى غاية الموضع N تصنع الزاوية θ_2 ، وهي أشعة سينية ساقطة على مستويات شبكية بلورية بزاوية تختلف قليلا عن زاوية براغ.



الشكل (II - 4): سم تخطيطي لأشعة ساقطة على سمك t من البلورة.

لتكن الزاوية θ متغيرة بالنسبة للزاوية θ_B ، عند الزاوية $\theta_1 > \theta > \theta_2$ الشدة تختلف عن الصفر لدينا حسب قانون

براغ :

$$2t \sin\theta_1 = (m+1)\lambda \quad (3 - II)$$

$$2t \sin\theta_2 = (m-1)\lambda \quad (4 - II)$$

بطرح المعادلتين (3 - II) و (4 - II) نجد:

$$t (\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = \lambda \quad (5 - II)$$

بحيث:

$$\sin\theta_1 - \sin\theta_2 = 2\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)$$

$$2t\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda$$

ومن أجل الزوايا الصغيرة

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)$$

$$2t\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) = \lambda$$

نحصل على:

$$t = \frac{\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (6 - II)$$

B: هو $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2$

θ_B : هو $\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right)$

t: السمك الأصلي للبلورة.

II - 4 - 2) الصيغة الرياضية لعلاقة شرر :

قام العالم بول شيرر سنة 1918 بوضع معادلة لحساب أبعاد الحبيبات النانوية عند معرفة زاوية براغ وعرض أشد خط انعراج له، حيث يتناسب فيها سمك البلورة عكسيا مع عرض الخط، فكلما زاد عرض الخط كلما قل سمك البلورة والعكس، ويعطى بالعلاقة التالية [19]:

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (7 - II)$$

أ) الطول الموجي للأشعة السينية λ :

λ هو الطول الموجي للأشعة السينية المميزة، وتأخذ عادة قيمة محدودة و ثابتة حسب مادة صنع الهدف [4].

الجدول التالي يمثل بعض الأطول الموجية الأكثر استخداما في علم البلورات

العنصر	العدد الذري z	$\lambda(k_{\alpha 1}) (\text{Å})$	$\lambda(k_{\alpha 2})(\text{Å})$	$\lambda(k_{\beta}) (\text{Å})$
Chrome	24	2.28891	2.28503	2.0806
Fer	26	1.93601	1.93207	1.7530
Cuivre	29	1.54123	1.53739	1.3893
Molybdène	42	0.71280	0.70783	0.6310
Argent	47	0.56267	0.55828	0.4960
Tungstène	74	0.21345	0.20862	0.1842

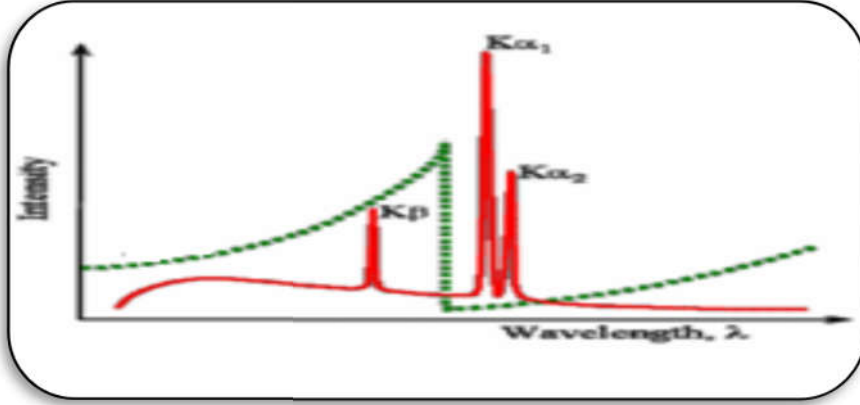
الجدول (II - 1) : قيم الأطوال الموجية للأشعة السينية الأكثر استعمالا في علم البلورات [4].

عند استعمال النحاس كهدف فإن الإشعاع الأكثر شدة هو الإشعاع $(K_{\alpha 1})$ ، عادة نستعمل إشعاعا أحادي اللون

لكن نلاحظ وجود خطين كما في الشكل (II - 5)، هما الخط الأعظم شدة (K_{α}) ، والخط الأقل شدة (K_{β}) . هذا

الأخير خلق بلبلة في العديد من أنماط الانعراج، لذا وجب استثنائه. ويمكن القيام بذلك بكل بساطة، حيث يوضع مرشح (عادة

يستعمل الزركونيوم) عند حافة الامتصاص بين الموجات (K_{α}) و (K_{β}) [12].



الشكل (II - 5): رسم تخطيطي للطول الموجي لمعدن النحاس [12].

(ب) ثابت شيرر k :

يعرف بعامل الشكل، و يؤخذ عادة حسب شكل الخط، ويتغير مقداره ما بين 0.62 إلى 2.08، بالنسبة للنظام

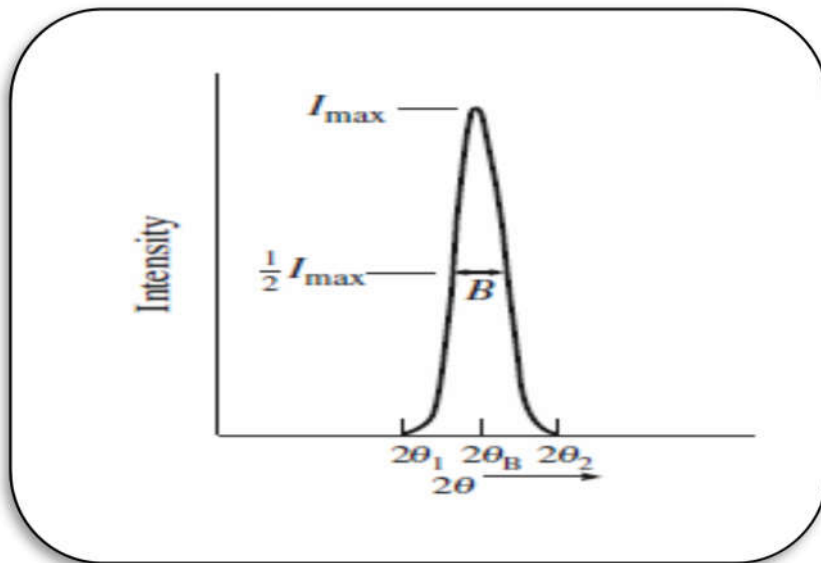
التكعيبي 0.94، و النظام غير التكعيبي 0.89، وغالبا ما يؤخذ بالقيمة 1 [20].

(ج) عرض خط الطيف عند نصف الارتفاع:

هو العرض الكامل عند نصف الحد الأقصى من ذروته أو ما يعرف بـ (full-width at half-maximum) و

يرمز له بالرمز FWHM، وهو الفرق $\Delta(2\theta) = 2\theta_2 - 2\theta_1$ ، حيث θ_1 و θ_2 هي الزوايا التي تكون فيها الشدة العظمى

نصف قيمتها، فهو العرض المشاهد لخط الانعراج [21].



الشكل (II - 6): العرض عند منتصف القمة الأعظمية (FWHM).

II - 4 - 2) حدود تصنيف علاقة شيرر Scherrer:

يمكن من خلال لمحات عن عرض خط الانعراج توفير عدة معلومات عن الأبعاد كشكل البلورة، في مجال من

(5-100) nm أي الأبعاد النانوية البلورية، من خلال هذه الدراسة العكسية يمكن استخراج المعلومات المجهرية، وعندما يكون أبعاد البلورة في حدود 100 nm عرض خط الانعراج يمكن قياسه ويكون صغيرا وفقا لعلاقة شيرر، وهذا بغض النظر عن مقدار التشوه في البلورة [22].

II - 4 - 3) علاقات أخرى تستعمل في حساب حجم الحبيبات:

أ) معادلة شيرر المعدلة:

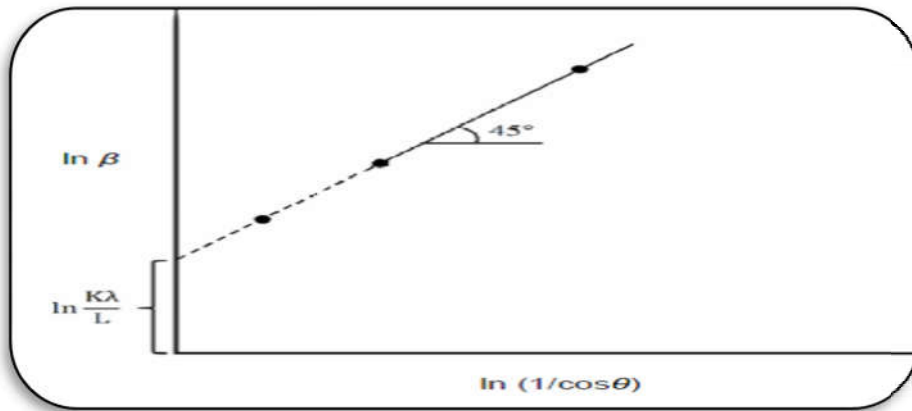
يتم حساب الأبعاد المتوسطة للحبيبات وذلك بإدخال الدالة اللوغاريتمية على معادلة شيرر فنحصل على [23]:

$$\ln(B) = \ln\left(\frac{1}{\cos \theta}\right) + \ln\left(\frac{k\lambda}{L}\right) \quad (8-II)$$

تمت رسم الدالة $\ln(B)$ بدلالة $\ln\left(\frac{1}{\cos \theta}\right)$ من الناحية النظرية يجب أن يكون البيان عبارة عن خط مستقيم منحدر

بزاوية ميل 45° ، الشكل (II - 7) عندما تأخذ القيمة $\ln\left(\frac{1}{\cos \theta}\right)$ الصفر تكون $\ln(B)$ مساوية $\ln\left(\frac{k\lambda}{L}\right)$ بحيث يكون:

$$B = e^{\ln\left(\frac{k\lambda}{L}\right)} = \frac{k\lambda}{L} \quad (9 - II)$$



الشكل (II - 7): معادلة شيرر المعدلة، حيث رسم البيان $\ln(B)$ بدلالة $\ln\left(\frac{1}{\cos \theta}\right)$.

ب) معادلة وليامسون - هول Williamson-Hall :

يمكننا كذلك حساب الحجم الحبيبي باستعمال معادلة وليامسون - هول (Williamson-Hall),

L_{W-H} التي تأخذ بالحسبان الانفعال المجهرى (Micro strain) للشبكة البلورية [24] :

$$\beta \cos\theta = k\lambda/L_{W-H} + [4\varepsilon \sin\theta] \quad (10-II)$$

إذ أن ε : الانفعال المجهرى (microstrain) للحبيبات.

L_{W-H} : الحجم الحبيبي (nm).

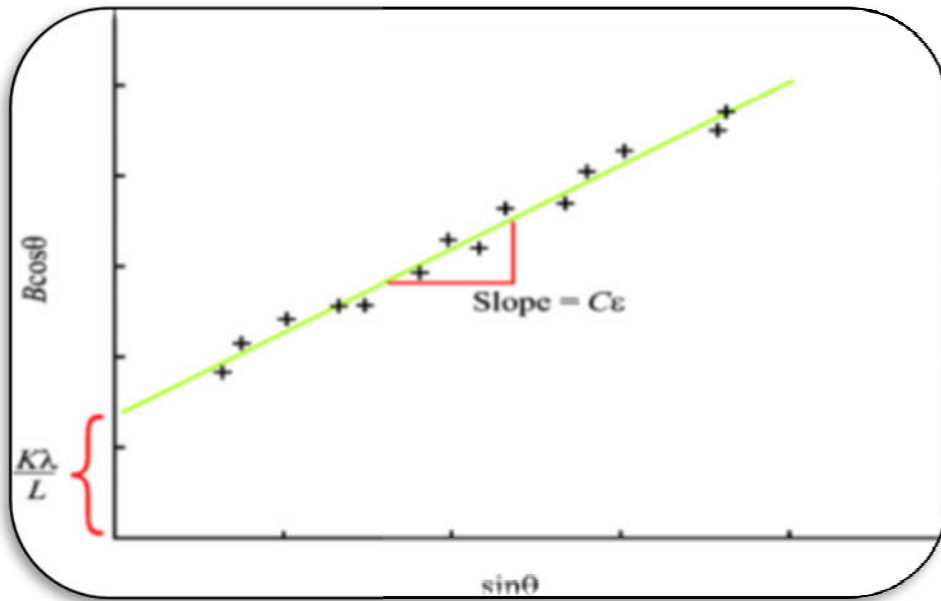
β : أقصى عرض عند منتصف القمة (rad).

θ : زاوية سقوط الأشعة السينية (deg).

k : ثابت يساوي تقريبا 0.9.

وقد يتم إيجاد معدل حجم الحبيبات بالرسم البياني $(\sin\theta)$ على محور الفواصل (X) و $\beta \cos\theta$ على محور الترتيب

(Y) بحيث يمكن إستخراج قيمة L حجم الحبيبات من خلال التقاطع مع محور الفواصل والذي يمثل $k\lambda/L$.



الشكل (II - 8): رسم البيان $\beta \cos\theta$ بدلالة $\sin\theta$.

من خلال المقارنة المعادلتين نلاحظ أن معدل حجم الحبيبات باستخدام معادلة $W-H$ هو أكبر من معدل حجم الحبيبات باستخدام معادلة ديباي شيرر، حيث أخذت معادلة $W-H$ بعين الاعتبار تأثير الإنفعال المجهرى للحبيبات، حيث يعزى السبب في عرض القمم إلى حجم الحبيبات والإنفعال الداخلي في آن واحد. الذي يكون صغيراً عند استخدام المساحيق [25].

الفصل الثالث

معالجة طيف الانعراج

الأشعة السينية

III مقدمة

باستعمال مجموعة من البرامج، حاولنا في هذا الفصل إيجاد دالة للخطأ في حساب حجم الحبيبات وذلك من خلال تحليل طيف الانعراج للأشعة السينية، هذا الأخير مأخوذ من دراسة سابقة [26].

بما أن المركب معروف مسبقاً [26]، تحققنا من أهمية برنامج DICVOL ومساهمته في التقليل من الأخطاء. كما اكتشفنا مدى أهمية وسهولة تحليل طيف الانعراج لعينة مجهولة باستعمال برنامج X'Pert HighScore، وبعد الحصول على الطيف المعالج ومجموعة من البيانات حاولنا معالجة هاته الأخيرة وذلك من خلال البرمجة الآلية لإيجاد المجال الذي يقترب فيه الخطأ من الصفر أو إلى أقل قيمة ممكنة من خلال المقارنة بين دالة الخطأ المتحصل عليها والتقريب الواصف لها.

III - 1) معالجة طيف الانعراج الأشعة السينية

III - 1- 1) استعمال برنامج X'Pert HighScore:

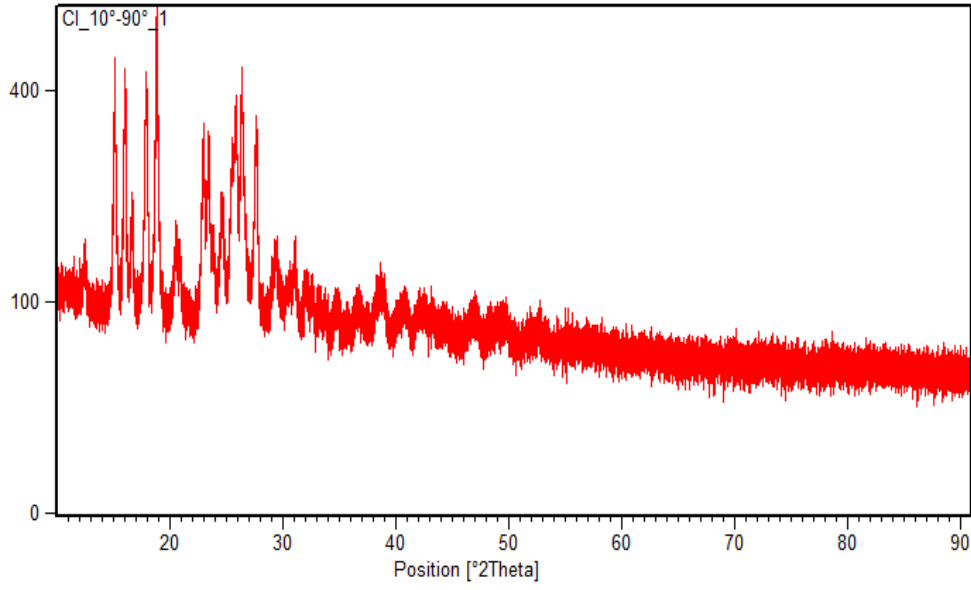
يعتبر برنامج X'Pert HighScore واحد من البرامج الحاسوبية التي تعالج بيانات حيود الأشعة السينية، وباحتوائه لقاعدة بيانات متنوعة يمكننا الحصول على معلومات عديدة عن مختلف التراكيب البلورية. بإمكان برنامج X'Pert HighScore المطابقة بين المعلومات المقدمة له من مخطط حيود الأشعة السينية للعينة المدروسة وتلك التي عنده من قواعد البيانات، معطياً التركيب البلوري المطلوب [26].

III - 1- 1 - 1) كيفية استخدام X'Pert HighScore:

تتم معالجة الأطياف الخاصة بانعراج الأشعة السينية باستعمال هذا البرنامج عبر مجموعة من المراحل وهي بالتدرج كما يلي:

• إدخال الطيف:

- يتم قراءة الطيف من خلال الملف بامتداد (.xrdml) مباشرة. كما هو موضح في الشكل التالي:

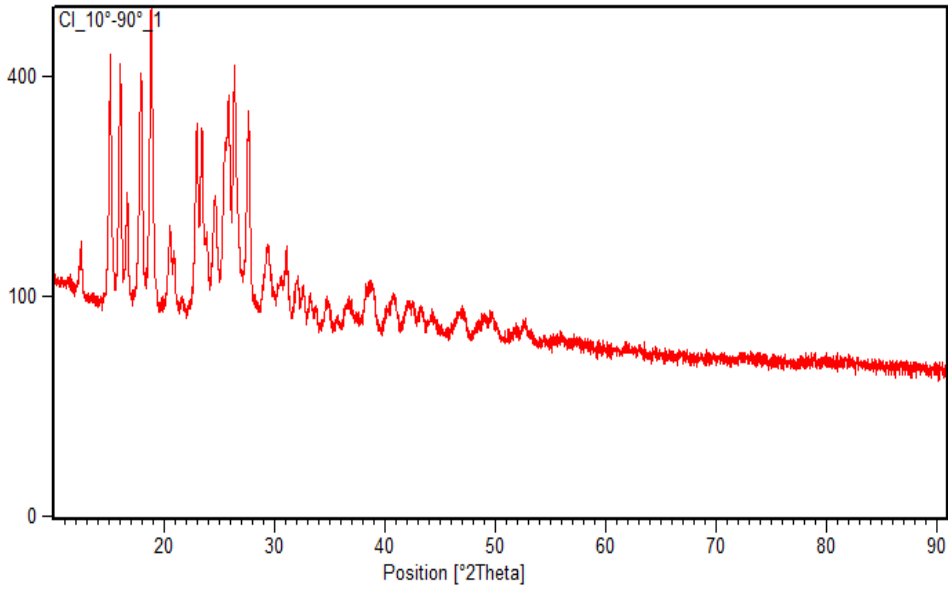


الشكل (III - 1): طيف انعراج الأشعة السينية الخام.

• تحسين القمم:

- نحدد من القائمة المعالجة (treatment)

- اضغط على زر صقل (smooth)، تم باستخدام الأمر ((25) cubic)، نتحصل على الشكل:



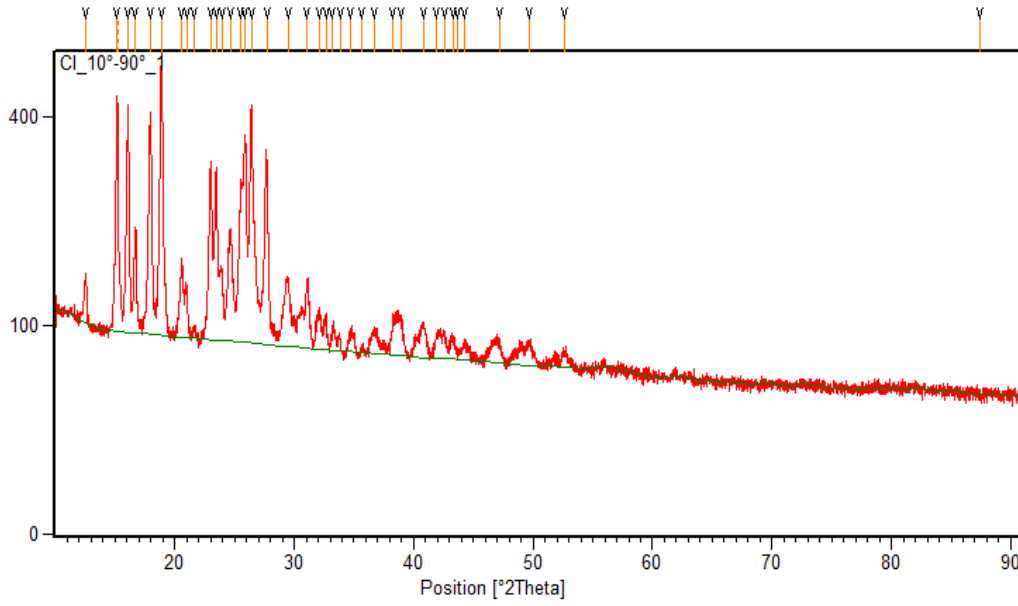
الشكل (III - 2): طيف الانعراج بعد تحسين القمم.

● تحديد القمم:

- تحدد من نفس قائمة المعالجة (treatment)

- باستعمال اوامر البحث عن القمم (search peaks)، و عند الوصول الى نتائج مرضية نقوم بالتصديق (accept)، حيث

نتحصل على الشكل:

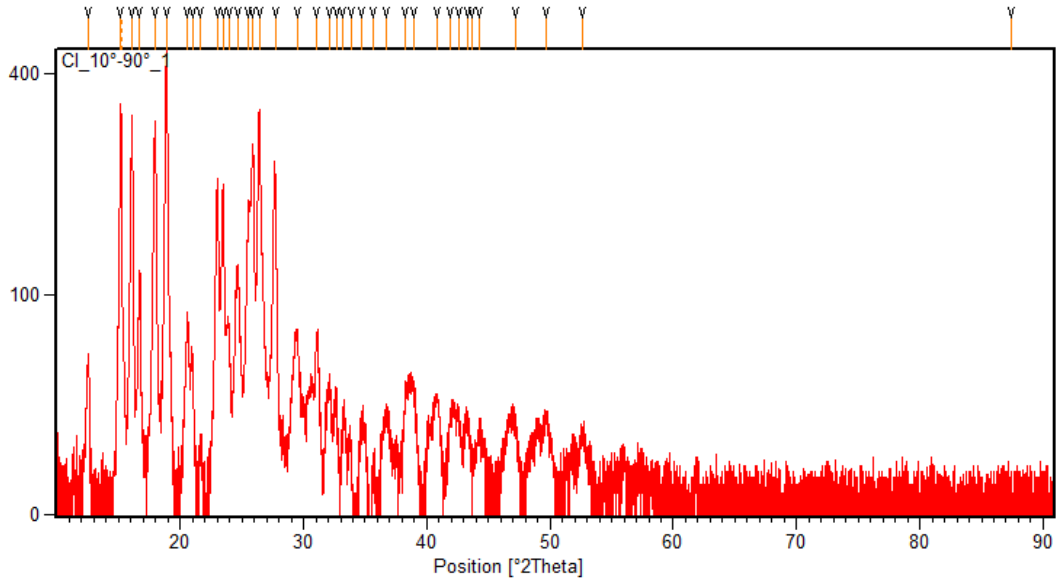


الشكل (III - 3): طيف الانعراج بعد تحديد القمم.

● تحديد الخلفية:

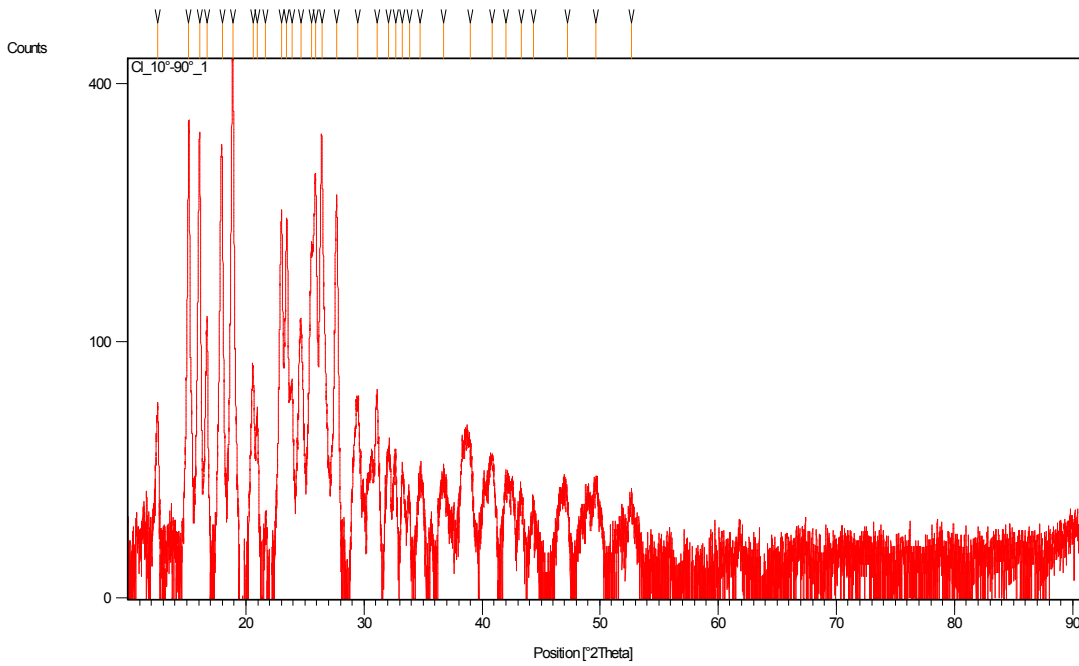
- تحدد من القائمة المعالجة (treatment)

- باستعمال أمر تحديد الأرضية (Détermine Background)، نتحصل على الشكل:



الشكل (III - 4): طيف الانعراج بعد تحديد الخلفية.

III - 1 - 1 - 2) نتائج البرنامج



الشكل (III - 5): طيف الانعراج الأشعة السينية باستعمال برنامج X'Pert HighScore.

2θ (°)	Height [cts]	FWHM (°)	d (Å)	I (%)
12.5529	49.97	0.1102	7.05173	11.22
15.1663	344.17	0.0551	5.84200	77.26
16.0931	319.11	0.1732	5.50759	71.63
16.7269	119.81	0.1260	5.30030	26.89
18.0039	278.54	0.0787	4.92711	62.52
18.9061	445.49	0.2047	4.69398	100.00
20.6049	81.23	0.1889	4.31066	18.23
20.9568	52.60	0.1574	4.23906	11.81
21.6510	10.10	0.2519	4.10469	2.27
23.0283	221.74	0.1574	3.86222	49.77
23.4549	220.56	0.1732	3.79292	49.51
23.9145	74.20	0.1574	3.72107	16.65
24.6538	123.15	0.2834	3.61113	27.64
25.5303	200.08	0.1260	3.48910	44.91
25.9149	271.38	0.1574	3.43820	60.92
26.4157	336.86	0.1102	3.37413	75.62
27.6622	252.61	0.1574	3.22486	56.70
29.4368	68.07	0.5038	3.03437	15.28
31.0785	67.06	0.1574	2.87772	15.05
32.0837	35.54	0.3779	2.78982	7.98
32.6635	32.76	0.2204	2.74161	7.35
33.2159	21.22	0.2204	2.69727	4.76
33.8397	10.32	0.1889	2.64896	2.32
34.7045	16.48	0.5038	2.58491	3.70
36.7505	20.04	0.4408	2.44556	4.50
39.0011	28.50	0.3149	2.30947	6.40
40.8596	28.03	0.3149	2.20861	6.29
42.0249	21.67	0.3779	2.15003	4.86
43.3167	17.76	0.3149	2.08886	3.99
44.3158	14.13	0.5038	2.04406	3.17
47.2452	15.09	0.4408	1.92393	3.39
49.6909	19.39	0.3779	1.83481	4.35
52.6652	12.65	0.4608	1.73655	2.84

الجدول (III - 1): نتائج مخطط الإنعراج المتحصل عليها من برنامج X'Pert HighScore.

III - 1 - 2) معالجة البيانات باستعمال Dicvol:

بعد معالجة المعطيات باستعمال البرنامج "Dicvol" تكون النتيجة علي شكل ملف doc text كذلك بحيث يقوم البرنامج بترتيب المعلومات وفق جدول خاص نجد فيه كل المعلومات بشكل مفصل، بالإضافة إلى مدى دقة القياس المعرفة بمعاملات الصحة $F(N)$ و $M(N)$ وهي أساسية لاختيار الحل الأقرب للحقيقة، أعطى حلين للخلية الأساسية:

أ - الخلية الأولى: ذات تناظر أحادي الميل " Monoclinique " بمعامل صحة يقدر بـ:

$$1.- M(15) = 12.6$$

$$2.- F(15) = 21.9 (0.0111, 62)$$

وأبعاد الخلية هي:

$$A= 6.3805 \quad B=14.7930 \quad C=21.2967 \quad \alpha = \beta = \gamma= 95.052^\circ$$

ب - الخلية الثانية: ذات تناظر ثلاثي الميل "Triclinique" بمعامل صحة:

$$1.- M(15) = 17.1$$

$$2.- F(15) = 29.7 (0.0112, 45)$$

وعناصر الخلية هي:

$$A= 7.3277 \quad B= 9.6107 \quad C=12.8578 \quad \alpha= 98.902 \quad \beta= 90.367 \quad \gamma=100.128$$

والحلل بالتفصيل تعطي في الجدولين (III - 2) و(III - 3):

M O N O C L I N I C S Y S T E M

DIRECT PARAMETERS : A=21.2967 B=14.7930 C= 6.3805 BETA= 95.052

VOLUME=2002.30

STANDARD DEVIATIONS : 0.0096 0.0095 0.0048 0.063

REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0304 deg. 2-theta

REDUCED CELL : A= 6.3805 B=14.7930 C=21.2967 BETA= 95.052

VOLUME=2002.30

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CALDIF.	2TH.
3	0	0	7.04591	7.05421	-0.00831	12.553	12.538	0.015
0	1	1	5.83715	5.82789	0.00927	15.166	15.191	-0.024
1	1	1	5.50302	5.50667	-0.00365	16.093	16.082	0.011
2	1	-1	5.29590	5.29034	0.00556	16.727	16.745	-0.018
4	0	0		5.29390	0.00200		16.733	-0.006
0	3	0	4.92304	4.92275	0.00030	18.004	18.005	-0.001
3	1	-1	4.69010	4.68549	0.00461	18.906	18.925	-0.019
4	2	0	4.30709	4.30374	0.00336	20.605	20.621	-0.016
5	0	0	4.23556	4.23669	-0.00113	20.957	20.951	0.006
3	2	-1	4.10129	4.10724	-0.00594	21.651	21.619	0.032
1	3	-1	3.85902	3.86410	-0.00508	23.028	22.998	0.031
3	2	1		3.85967	-0.00065		23.024	0.004
1	3	1	3.78979	3.79078	-0.00099	23.455	23.449	0.006
2	3	-1	3.71799	3.71801	-0.00003	23.914	23.914	0.000
4	3	0	3.60814	3.60687	0.00127	24.654	24.663	-0.009
2	4	0	3.48622	3.48799	-0.00177	25.530	25.517	0.013
3	3	-1		3.48885	-0.00263		25.511	0.020
6	1	0	3.43535	3.43483	0.00052	25.915	25.919	-0.004

* FIGURES OF MERIT

1.- M(15) = 12.6

2.- F(15) = 21.9(0.0111, 62)

الجدول (III - 2): الخلية الأولى أحادي الميل "monoclinique".


```

      T R I C L I N I C   S Y S T E M
DIRECT PARAMETERS AND THEIR STANDARD DEVIATIONS :
A=11.0132 B= 7.3277 C=21.5311 ALP= 52.700 BET=140.255
GAM=120.790 VOL= 880.12
  0.0091    0.0044    0.0179          0.047    0.047    0.054
REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0840 deg. 2-theta

      R E D U C E D   C E L L   :
A= 7.3277 B= 9.6107 C=12.8578 ALP= 98.902 BET= 90.367
GAM=100.128 VOL= 880.12

H   K   L   DOBS      DCAL      DOBS-DCAL  2TH.OBS  2TH.CAL  DIF.2TH.
1   0   0   7.04591  7.05955  -0.01364  12.553  12.529  0.024
0   1   0   5.83715  5.83706  0.00009  15.166  15.167  0.000
0   1   2   5.50302  5.49153  0.01148  16.093  16.127 -0.034
2  -1  -3   5.29590  5.29551  0.00040  16.727  16.728 -0.001
1   0   1   4.92304  4.92453  -0.00149  18.004  17.998  0.005
2   0  -2   4.69010  4.69134  -0.00124  18.906  18.901  0.005
1   1   0   4.30709  4.30289  0.00420  20.605  20.625 -0.020
1   1  -1   4.23556  4.24003  -0.00448  20.957  20.934  0.022
2   0  -4   4.10129  4.09898  0.00232  21.651  21.663 -0.012
2  -1  -1   3.85902  3.85753  0.00149  23.028  23.037 -0.009
1   1  -2   3.78979  3.79043  -0.00064  23.455  23.451  0.004
1  -1  -5   3.71799  3.71867  -0.00068  23.914  23.910  0.004
1  -1   1   3.60814  3.60768  0.00046  24.654  24.657 -0.003
1  -2  -2   3.48622  3.48570  0.00052  25.530  25.534 -0.004
1  -2  -4   3.43535  3.43775  -0.00240  25.915  25.896  0.018

* FIGURES OF MERIT
1.- M( 15) = 17.1
2.- F( 15) = 29.7(0.0112, 45)

```

الجدول (III - 3): الخلية الثانية ثلاثية الميل "Triclinique".

III-1-3 حساب حجم الحبيبات:

(1) بفرض أن أدق قياس أي القيمة الصحيحة لـ Lg (حجم الحبيبات المتوسط) هو عند القيمة $I=100\%$.

حيث وحسب الجدول القيمة رقم 06.

تحسين حجم الحبيبات الموافق لكل القيم المتبقية سنجدها في الجدول التالي:

N	2θ (°)	I (%)	Li [nm]	DL[nm]	DL/Lg
1	12.5529	11.22	115,042718	73,8170182	1,79055827
2	15.1663	77.26	190,613328	149,387628	3,62365292
3	16.0931	71.63	57,1685007	15,9428007	0,38671995
4	16.7269	26.89	75,6263628	34,4006628	0,83444703
5	18.0039	62.52	112,554469	71,3287694	1,73020153
6	18.9061	100.00	41,2257109	1,0854E-05	2,6328E-07
7	20.6049	18.23	41,0257191	0,1999809	0,00485088
8	20.9568	11.81	48,4183261	7,19262612	0,17446947
9	21.6510	2.27	29,2952198	11,9304802	0,28939424
10	23.0283	49.77	44,113991	2,88829098	0,07006045
11	23.4549	49.51	39,3705145	1,85518549	0,0450007
12	23.9145	16.65	42,5017567	1,27605667	0,03095294
13	24.6538	27.64	22,9080288	18,3176712	0,44432651
14	25.5303	44.91	49,7838195	8,55811947	0,20759185
15	25.9149	60.92	39,2708086	1,95489143	0,04741924
16	26.4157	75.62	55,045948	13,820248	0,3352338
17	27.6622	56.70	36,8341443	4,39155571	0,10652471
18	29.4368	15.28	10,8281469	30,3975531	0,73734474
19	31.0785	15.05	32,8691382	8,35656184	0,20270273
20	32.0837	7.98	13,2722183	27,9534817	0,6780596
21	32.6635	7.35	22,3634389	18,8622611	0,45753647
22	33.2159	4.76	22,0017384	19,2239616	0,46631013
23	33.8397	2.32	25,2108825	16,0148175	0,38846684
24	34.7045	3.70	9,22425435	32,0014456	0,7762499
25	36.7505	4.50	9,97427951	31,2514205	0,75805676
26	39.0011	6.40	13,1851034	28,0405966	0,68017272
27	40.8596	6.29	12,6093042	28,6163958	0,69413972
28	42.0249	4.86	10,2284874	30,9972126	0,75189051
29	43.3167	3.99	11,9256033	29,3000967	0,71072406
30	44.3158	3.17	7,29422262	33,9314774	0,82306613
31	47.2452	3.39	7,84677085	33,3789292	0,80966313
32	49.6909	4.35	8,72889324	32,4968068	0,78826574
33	52.6652	2.84	6,78074838	34,4449516	0,83552133

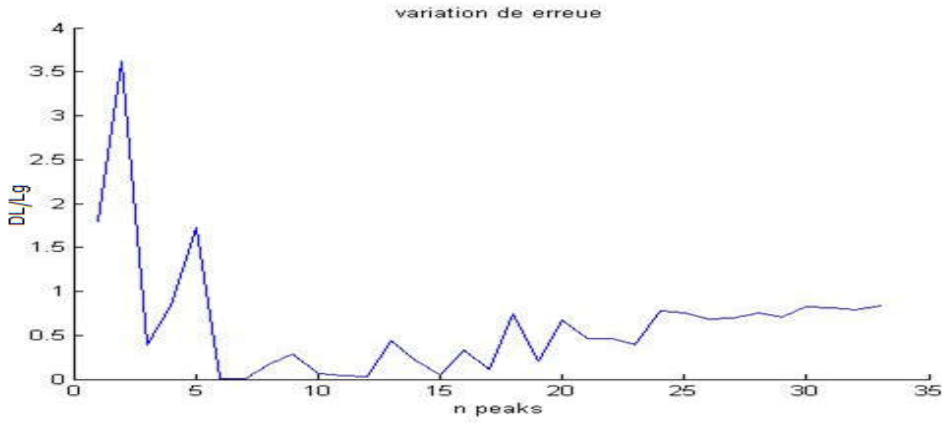
الجدول (III-4): تغيرات الخطأ النسبي بدلالة القيم المحسوبة

(2) القيم المتوسطة لأبعاد حبيبات العينة:

$$\langle L_i \rangle = \frac{\sum L_i}{33} = 38.3377 \text{ [nm]}$$

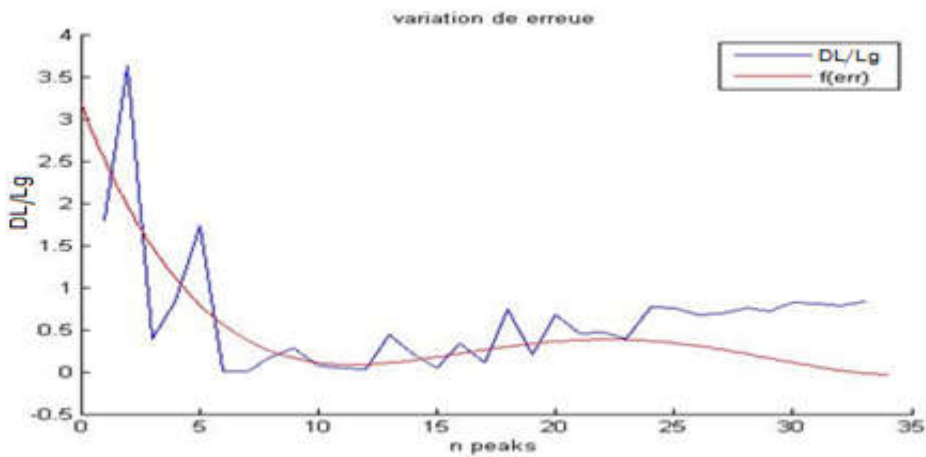
III - 1 - 4) إيجاد دالة الخطأ Q_L :

$$f(n) = \frac{|L_g - L_i|}{L_g} = \frac{|\Delta L|}{L_g} \text{ رسم المنحنى}$$



الشكل (III - 6): تغيرات الخطأ النسبي بدلالة رقم (رتبة) القمة.

وباستعمال البرامج الآلية عن تقريب لدالة الخطأ Q_L



الشكل (III - 7): منحنى يمثل مقارنة دالة الخطأ للقيم المحسوبة.

اقترحنا استقطاب لاغرانج، حيث دالة الخطأ عبارة عن كثير حدود من الدرجة 4 من الشكل:

$$y = p_1x^4 + p_2x^3 + p_3x^2 + p_4x + p_5 \quad (1 - III)$$

حيث المعاملات:

ومنه دالة الخطأ تعطى بالعلاقة:

$$y = 2.096 \cdot 10^{-5}x^4 -$$

III - 2) النتائج والمناقشة

من خلال المنحنى نلاحظ أن دالة الخطأ تطابق قيم تغيرات الخطأ النسبي في المرحلة الأولى عند القيم المتواجدة في المجال $[0, 20]$ ، بعد ذلك تتباعد الدالة عن القيم المحسوبة بشكل واضح.

مجال التطابق $[0, 20]$ يمكن تقسيمه إلى ثلاث مجالات الأول هو المجال $[0, 6]$ حيث تكون الدالة بقيمة أعظمية في البداية، ثم تتناقص إلى غاية الصفر. أما المجال الثاني $[6, 12]$ حيث تأخذ أدنى قيمة و في الأخير المجال $[12, 20]$ تعود الدالة في التزايد.

في مجال عدم التطابق $[20, 33]$ لا يمكننا الحكم على تغيرات الدالة حيث أنها لا تعبر صراحة على تغيرات الخطأ، إذ أنها تبتعد بوضوح عن القيم المحسوبة.

على الرغم من أن القمة رقم 6 تعبر على القيمة الحقيقية 100%، إلا أن الدالة تعطي مجال يمكننا من خلاله إيجاد أخطاء اقل، هذا المجال يكون بعد القمة الأكبر شدة.

التعبير عن دالة الخطأ بكثير حدود من الدرجة الرابعة يكون قريب من الحقيقة في حدود القمم العشرين الأولى فقط.

الاعتبار بحساب حجم الحبيبات من خلال متوسط جميع القمم يمكن أن يضيف أخطاء في القيمة الحقيقية لحجم الحبيبات.

لإيجاد حجم الحبيبات، ومن خلال هذه الدراسة يمكن الاعتماد على مجال يحتوي على ثمانية قمم بعد أعلى قمة فقط.

خلاصة عامة

خلاصة عامة

من خلال هذا العمل حاولنا تصنيف و معرفة تأثير الأخطاء التجريبية في دقة قياس حجم الحبيبات ودور البرامج الآلية في التقليل من هذه الأخطاء، حيث تطرقنا أثناء ذلك إلى الأسس النظرية لانعراج الأشعة السينية في البلورات، بالإضافة إلى القوانين المستعملة لحساب الأبعاد المتوسطة للحبيبات البلورية.

عند دراسة مخطط انعراج الأشعة السينية لعينة، وباستغلال النتائج المحصل عليها من برنامج X'Pert HighScore في برنامج DICVOL، يقدم لنا هذا الأخير العديد من الحلول في الحالة العامة، هنا تلعب معاملات الصحة دورا ذو أهمية بالغة في تحديد البنية الصحيحة، وعند تقارب قيم هذه المعاملات فإننا نحاول الاهتمام أكثر بالتناظر للوصول إلى النتيجة الأقرب للحقيقة.

في الجانب العملي من هذه المذكرة، و باستعمال البيانات والنتائج المقدمة من طرف البرامج المذكورة سابقا، قمنا بإجراء بعض الحسابات من اجل إيجاد دالة الخطأ في حساب حجم الحبيبات، وذلك بهدف الوصول والتعرف على المجال الأحسن لقياس القيم الحقيقية للحجم الحبيبي، حيث أنه في الدراسة الروتينية تأخذ جميع قيم القمم في القياس، مع العلم بأنه في بعض الأحيان يكون هناك تواجد لبعض القمم الغير واضحة ، أو حتى الخاطئة أساسا، أو ما يعرف بالضجيج في طيف الانعراج للأشعة السينية. في هذه الدراسة وجدنا أن مجال القمم [8-12] يمثل أحسن متوسط لحجم الحبيبات، حيث تمثل القمة الأعلى شدة المرتبة السادسة لهذه العينة، يمكن تعميم هذه النتيجة على النحو التالي؛ لإيجاد متوسط حجم الحبيبات يكفي أخذ متوسط من أربع إلى ستة قمم بعد القمة الأعلى شدة. على الرغم من أن أعلى قمة فرضت كأحسن نتيجة في البداية.

بالنسبة للبنية المجهولة تماما، الدراسات التكميلية واجبة وضرورية لمعرفة البنية الصحيحة، هذه الدراسات التكميلية تتم بتجميع أكبر قدر ممكن من المعلومات حول البنية البلورية، مثل: الروابط الكيميائية، الكثافة الحجمية.... الخ.

المراجع

المراجع

- [1] س. تامة، "تحضير وتحديد البنية البلورية بواسطة انعراج الأشعة السينية على مسحوق $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2013).
- [2] ع. الهزاي "الحلة الصلبة الفصل الرابع"، السعودية.
- [3] C. Kittel , " Introduction to Solid State Physics ", 8th Ed. ,(2005)
- [4] د. نعيمة عبد القادر احمد ، د. محمد امين سليمان "علم البلورات الأشعة السينية" ، دار الفكر العربي. الطبعة الاولى (1426 هـ - 2005 م) القاهرة مصر (2005).
- [5] شارلز كيتل "المبادئ الاساسية في فيزياء الجوامد" مكتبة النهضة المصرية (2005).
- [6] Barbara Lavina, "Modern X-ray Diffraction Methods in Mineralogy and Geosciences", Mineralogy & Geochemistry Vol. 78 pp. 1-31, (2014).
- [7] س. بضياف، "دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية" مذكرة ماستر ورقلة، الجزائر، (2012).
- [8] G. Pierre, "Introduction à la matière la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres", université de Bordeaux, France, (2012).
- [9] نجلاء إبراهيم الجريد، "دراسة طيف الرنين النووي لأشعة جاما (طيف موسباور) لبعض العينات النانومترية المحتوية على حديد" ماجستير تخصص: فيزياء تجريبية (جوامد)، جامعة الملك عبد العزيز، جدة- المملكة العربية السعودية (2011).
- [10] Monshi A., Foroughi M. R., Monshi M.R "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD", World Journal of Nano Science and Engineering.2,pp:154-160 ,(2012).
- [11] BEN BELGACEM Khalfallah, "Influence de l'erreur expérimentale sur la détermination de la symétrie de la maille cristalline", mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine.
- [12] M.E. Fitzpatrick, A.T. Fry, P. Holdway, F.A. Kandil, J. Shackleton and L. Suominen, "Determination of Residual Stresses by X-ray Diffraction" , Issue 2, Scotland, (2005).
- [13] LOUER, D. & LOUER, M. J. APPL." CRYST" . 5, 271-275, (1972).
- [14] Boultif , " Indexing of powder diffraction patterns for low symmetry lattices by the successive dichotomy method scryst" , 24.987-993, (1991).
- [15] BOULTIF, A. & LOUER, D. J. APPL." CRYST". 37, 724-731, (2004).
- [16] P.E. Werner, L.Eriksson and M.West Dahl TREOR , "a semi-exhaustive trial and error powder indexing for all symmetries" 18,367-370, (1985).

- [17] J.W. Vesser "A fully Automatic program for finding the unit cell from powder" 2. 89, data (1962).
- [18] B. D. Cullity, "elements of x-ray diffraction", the United States of America, (1956).
- [19] Leroy Alexander and Harold P. Klug, "Determination of Crystallite Size with the X-Ray Spectrometer", Journal of Applied Physics 21, 137 (1950).
- [20] V. Drits, J. Srodon and D. Eberl, "xrd measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: reappraisal of the Kubler index and the Scherrer equation", Clays and Clay Minerals. Vol.45.No 3.461-475,(1997).
- [21] Gaber, M. A. Abdel-Rahim, A. Y. Abdel-Latif, Mahmoud. N. Abdel-Salam, "Influence of Calcination Temperature on the Structure and Porosity of Nanocrystalline SnO₂ Synthesized by a Conventional Precipitation method", Univ Assiut, (2014).
- [22] S.C. Tjong, Haydn Chen, "Nanocrystalline materials and coatings", A Review journal materials science and Engineering R 45/1-88, (2004).
- [23] Ahmad Monshi, Mohammad Reza Foroughi, Mohammad Reza Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD", Department of Materials Engineering, Najafabad branch, Islamic Azad University, Isfahan, Iran, (2012).
- [24] Yendrapati Taraka Prabhu, "X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation", World Journal of Nano Science and Engineering,(4),21-28, (2013).
- [25] Theivasanthi T. and Alagar M. "Nano sized copper particles by electrolytic synthesis and characterizations". International Journal of the Physical Sciences. 6(15). pp:3662-3671, (2011).
- [26] hazem.bouraoui, "Conformation moléculaire, structure cristalline, Spectroscopie, des produits polycycliques benzéniques organosélénisés" thèse de doctorat, Dpt. Physique. Univ, Frères Mentouri, Constantine, Algerie, (2016).
- [27] س.بضياف، "تحديد التركيب الجزيئي للأصناف الحبيبية المختلفة لرمل كثبان منطقة ورقلة و حساب تركيز الكوارتز فيها باستخدام التقنيات الطيفية " أطروحة دكتوراه ل م د ورقلة، الجزائر، (2016).

الملخص: تعتبر تقنية حيود الأشعة السينية في البلورات من أهم الطرق في دراسة البنى البلورية، إلا أن وجود الأخطاء يؤدي إلى صعوبات كبيرة في تحديد البنية الصحيحة، خاصة عند البحث عن خواصها، مثل حجم الحبيبات. تطرقنا في هذا العمل إلى دراسة طيف انعراج الأشعة السينية في البلورات ومحاولة قياس حجم الحبيبات، حيث تعرفنا على الأخطاء التي تؤثر على الحسابات في كل مراحل تحليل طيف الانعراج، و ذلك من أجل حصر قيم لدالة الخطأ، التي حاولنا التعبير عليها رياضياً من خلال استعمال البرمجة الآلية و مقارنتها بالنتائج التجريبية. كما رأينا أن الدراسات التكميلية ضرورية خاصة في حالة البنى المجهولة.

الكلمات المفتاحية: انعراج الأشعة السينية، حجم الحبيبات، علاقة شرر، الأخطاء التجريبية، البنية البلورية.

Résumé: La technique de DRX est l'un des moyens le plus important dans l'étude des structures cristallines, mais la présence d'erreurs expérimentales conduit à des difficultés importantes dans la détermination de la vraie structure, et, en particulier lors de la recherche des propriétés, telles que la taille des grains. Dans ce travail, on a étudié un spectre de diffraction RX et on a essayé de mesurer les tailles des grains. L'analyse des erreurs qui influent les calculs des résultats dans toutes les étapes de traitement du spectre est exprimés mathématiquement par l'utilisation de la programmation, afin de limiter les valeurs de la fonction d'erreur et la comparer avec les résultats expérimentaux.

Aussi, et comme nous avons vu, des études complémentaires en particulier dans le cas des structures inconnues est nécessaires pour obtenir des bonne résultats.

Mots-clés: diffraction des rayons X, structure cristalline, erreur expérimental, taille des grains, Sherer.

Abstract: X-ray diffraction in crystals is one of the most important methods in the study of crystalline structures, but the presence of errors leads to great difficulties in determining the correct structure, especially when we look for cristal's properties, such as the size of granules. In this work, we studied the X-ray diffraction spectrum in the crystals and tried to measure the size of the cristalites particles. We identified the errors that affect the calculations in all phases of the diffraction spectrum analysis, in order to limit the values of the error function, which we tried to express mathematically through the use of programming Mechanism and compare them with experimental results. We have also seen that supplementary studies are necessary, especially in the case of unknown structures.

Keywords: x-ray diffraction, particle size, expérimental errors, crystalline structure, Scherrer.