

جامعة قاصدي مـرباح ورقلة

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الفـيزياء



مذكرة ماستر أكاديمي

مجال : علوم المادة

شعبة : فيزياء إشعاعية

مقدمة من طرف الطالب : ديدة شرف الدين

بعنوان :

تطبيق تدقيق ريتفيلد (Rietveld) على مخطط انعراج الأشعة السينية

لمسحوق (بآثار السيليكات) عند زوايا صغيرة

نوقشت يوم 17 /06/ 2021 أمام لجنة المناقشة المكونة من :

رئيسا	جامعة قاصدي مـرباح ورقلة	أم أ	الاستاذ : عاشوري عبد الرحيم
مناقشا	جامعة قاصدي مـرباح ورقلة	أم أ	الاستاذ: بن حميدة سفيان
مشرفا	جامعة قاصدي مـرباح ورقلة	أم أ	الاستاذ: بن بلقاسم خلف الله
مساعد مشرف	جامعة قاصدي مـرباح ورقلة	أم أ	الاستاذ: بن طويلة عمر

الموسم الجامعي : 2020-2021

# الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

( وَقُلِ اعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ )

صدق الله العظيم

من هاته الآيات الكريمة

أهدي هذا العمل :

إلى من أبلغ الرسالة وأدى الامانة .. ونصح الأمة .. إلى نبي الرحمة ونور العالمين سيدنا محمد عليه أفضل الصلاة وأزكى التسليم.

إلى كل من في الوجود بعد الله ورسوله إلى الوالدين الكريمين وكل عائلتي وإخوتي إلى جميع أساتذتي وإلى كل الزملاء وشكر خاص لأصدقائي الأعزاء

سهام مراد

عبد الرحمان بن هجيرة

وليد عريف

ديدة شرف الدين

# شكر وتقدير

الحمد لله الذي خصني برعايته وحفظه وستره وأمدني بعونه ووفقي في

إتمام هذا العمل على أحسن وجه فما

كان لشيء أن يجري في ملكه إلا بمشيئته جل شأنه وعظم قدره، والصلاة

والسلام على الحبيب طه الصادق الأمين

أتقدم بأسمى عبارات الشكر والتقدير والامتنان إلى الأستاذ المؤطر

بن بلقاسم خلف الله و الأستاذ المساعد بن طويلة عمر على كل

مجهوداتهم ونصائحهم وتوجيهاتهم خلال إشرافهم على إعداد هذه المذكرة

فكانا نعم المرشدين والموجهين.

كما أشكر أعضاء اللجنة المناقشة على قبولها مناقشة هذا العمل بداية برئيس

اللجنة الأستاذ عاشوري عبد الرحيم

و الأستاذ المناقش بن حميدة سفيان

كما لا يفوتني أن أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من قدم لي يد العون

والمساعدة وأخص بالذكر صديقي عبد الرحمان بن هجيرة

**ديدة شرف الدين**

## الفهرس

I	فهرس الأشكال
III	فهرس الرموز
VI	المقدمة العامة

### الفصل الأول: تقنيات إنعراج الأشعة السينية

2	1.1. مقدمة
3	2.1. تقنيات إنعراج الأشعة السينية في المساحيق
3	1.2.1. عامل الإحصاء
3	2.2.1. حجم الحبيبات البلورية
3	3.2.1. اتجاهات الحبيبات البلورية
4	3.1. المبدأ العام لإنعراج الأشعة السينية في المساحيق
4	4.1. كرة 'إيوالد'
5	5.1. بعض التقنيات التجريبية للإنعراج في المساحيق
6	1.5.1. جهاز الإنعراج الآلي (Diffractometer)
8	6.1. تقنيات انعراج الأشعة السينية في المواد الأمورفية
10	7.1. تقنية رينقيلد
12	8.1. المواد النانوية المضطربة

### الفصل الثاني : تشتت الأشعة السينية عند الزوايا الصغيرة

14	1.1.II. مقدمة
14	2.1.II. المبدأ العام لتشتت الأشعة السينية عند الزوايا الصغيرة SAXS
15	3.1.II. تشتت الأشعة السينية بزوايا صغيرة في المواد متماثلة المناحي و النانوية
16	4.1.II. أجهزة تشتت الأشعة السينية عند الزوايا صغيرة
17	5.1.II. مبدأ تشتت الأشعة السينية عند الزوايا الصغيرة
18	1.5.II. تشتت الأشعة السينية من إلكترون واحد
19	2.5.II. تداخل الموجات

20	3.5.II. التشتت من الجزيئات
21	6.II. تحديد البنية ab-initio
22	7.II. الإعداد التجريبية
22	8.II. مزايا الـ SAXS

### الفصل الثالث: الدراسة البنيوية للعينة الزجاجية (بآثار السيليكا)

25	1.III. مقدمة
25	2.III. تعريف العينة
26	3.III. تدقيق ريتفيلد في مخطط الإنعراج
26	1.3.III. تدقيق ريتفيلد للمخطط المحسوب
28	2.3.III. معاملات الصحة
30	3.3.III. دالة شكل القمة لبيانات الطول الموجي الثابت
32	4.III. مخطط الإنعراج للعينة المدروسة
32	5.III. تحليل ومعالجة المخطط
36	6.III. مناقشة النتائج
38	IV. الخلاصة العامة
40	قائمة المراجع

## فهرس الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	الشكل
2	رسم تخطيطي يوضح تحقيق قانون براغ في شبكة مستوية	(1-I)
4	رسم تخطيطي يشرح المبدأ العام لإنعراج الأشعة السينية في المساحيق	(2-I)
5	رسم تخطيطي يشرح مبدأ كرة (إيولد)	(7-I)
6	الجهاز الآلي لحيود الأشعة السينية (D8 ADVANCE ECO)	(3-I)
7	رسم تخطيطي لآلية عمل جهاز حيود الأشعة السينية	(4-I)
7	الترتيب لجهاز حيود الأشعة السينية	(5-I)
9	رسم تخطيطي لبعض المواد في الأمورفية و البلورية	(6-I)
15	رسم تخطيطي للتشتت عند زاوية صغيرة	(1-II)
18	رسم تخطيطي لتشتت الأشعة السينية من إلكترون واحد	(2-II)
19	صورة توضيحية تبين تداخل الموجات	(3-II)
21	منحني بياني لتشتت الجزيئات تغير $r$ بدلالة $q$	(4-II)
21	رسم ثلاثي الأبعاد لبعض الجسيمات المحددة ببنية ab-initio	(5-II)
22	رسم تخطيطي للإعداد التجريبي لـ SAXS	(6-II)
32	مخطط إنعراج لعينة بآثار السيليكا (silica)	(1-III)
33	مخطط الإنعراج لعينة (silica) عند الزاوية $10^\circ$ وعدد تدريجات الخلفية 0%	(2-III)
33	مخطط الإنعراج لعينة (silica) عند الزاوية $10^\circ$ وعدد التدريجات 50%	(3-III)
34	مخطط الإنعراج لعينة (silica) عند الزاوية $10^\circ$ وعدد التدريجات 100%	(4-III)
34	مخطط الإنعراج لعينة (silica) عند الزاوية $5.8^\circ$ وعدد تدريجات الخلفية 0%	(5-III)

35	مخطط الإنعراج لعينة (silica) عند الزاوية 5.8° وعدد تدريجات الخلفية 50%	(6-III)
35	مخطط الإنعراج لعينة (silica) عند الزاوية 5.8° وعدد تدريجات الخلفية 100%	(7-III)

## فهرس الرموز

الطول الموجي للأشعة السينية	$\lambda$
زاوية الإنعراج لبراغ	$\theta$
عدد صحيح يمثل رتبة الانعراج	$n$
حجم الخلية في الشبكة المباشرة	$V$
أحد وسائط الشبكة البلورية	$a$
أحد وسائط الشبكة البلورية	$b$
أحد وسائط الشبكة البلورية	$c$
معلم الشبكة المباشر	$(O, \vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$
معلم الشبكة العكسية	$(O, \vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$
شعاع الإنسحاب في الشبكة العكسية	$\vec{G}$
وحدة قياس الطول الموجي للأشعة السينية	$A^\circ$
معامل التوافق أو معامل جودة التطابق	$GoF$
معامل مخطط المرجح المتوقع	$R_{exp}$
معامل مخطط المرجح	$R_{WP}$
الوزن الإحصائي	$W_i$
الشدة الملاحظة (التجريبية) والحسابية (النظرية) الموافقة للمواضع	$y_{obs}$ و $y_{ical}$
معامل شكل الانعراج	$H$
قرائن ميلر	$hkl$
المسافة بين المستويات البلورية	$d_{hkl}$
شدة الإشعاع	$I$
كثافة التشتت	$q$
كثافة التشتت التي ينتجها جسيم واحد	$I_p(q)$



عدد الجسيمات لكل وحدة حجم	$N$
شدة الأشعة السينية المتشتتة	$I_e$
شدة الأشعة السينية الصادرة	$I_0$
عدد الاطوار الحاضرة	$\phi$
الشدة الموافقة لكل طور	$I_{\phi,h}$
عامل المقياس للطور $\phi$	$S_{\phi}$
يمثل معامل لورينتز والاستقطاب	$L_h$
معامل البنية	$F_h$
تصحيح الامتصاص	$A_h$
دالة التوجيه المفضلة	$P_h$
دالة المظهر الجانبي للانعكاس التي تشكل كلا من التأثيرات الأجهزة وتأثيرات العينة	$\Omega$
يتضمن كل التأثيرات الخاصة المدرجة (اللاخطية، والكفاءات، وتصحيحات الامتصاص الخاصة، والانقراض، إلخ)	$C_h$
شدة إشعاع الخلفية	$b_i$
القيمة المحددة للقيود	$g_j$
الدالة المختزلة في تدقيق ريتفيلد	$\chi^2$
معامل المخطط	$R_p$
معامل براغ	$R_B$
معامل الصحة	$R_F$
جودة مؤشر اختيار الخطوة الملائمة	$S$
التعريض المتكامل لدالة غاوس	$\beta_G$
التعريض المتكامل لدالة لورنتز	$\beta_L$

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة

تم اكتشاف الأشعة السينية في عام 1895 من قبل العالم رونجن في فورتسبورغ ألمانيا، ثم أصبحت دراسة حيود الأشعة السينية طريقة روتينية عالمياً لتحديد طبيعة وبنية المواد البلورية. تم توجيه التطبيقات الأولى للأشعة السينية نحو دراسة البلورات من أجل إبراز الموقع الهندسي للذرات المكونة للجزيئات في المادة، وبالتالي تأكيد دقة رقم أفوجادرو وبعض الخواص للمركبات الكيميائية. تطورت بعد ذلك تقنيات التحقيق في البنية باستعمال حيود الأشعة السينية حتى تعدت البنى البلورية إلى التحقيق في البنى الامورفية و الشبه امورفية، خاصة مع التطور التكنولوجي للأجهزة و المعدات التجريبية المتعلقة بمصادر الأشعة السينية و كذلك أدوات القياس الدقيقة، بالإضافة للتظير الرياضي المناسب و توفر الحاسبات الآلية.

يوجد العديد من التقنيات لدراسة انعراج الأشعة السينية في البلورات، لكنها على العموم تنقسم إلى فرعين أساسيين : تقنيات انعراج لدراسة المواد أحادية البلور، و تقنيات لدراسة المواد متعدد البلورات، من أهم هذه الأخيرة نجد تقنيات المساحيق باستعمال جهاز الانعراج.

هدفنا في هذا العمل هو التحقق من إمكانية دراسة عينة لمادة زجاجية على شكل مسحوق باستعمال انعراج الأشعة السينية في نطاق الزوايا الصغيرة، و استغلال تدقيق ريتفيلد في معاينة نمط القمم المميزة الممكنة في هذا النطاق، لهذا اخترنا أن نقدم موضوع الدراسة في ثلاث فصول، فصلين للتذكير بأهم النقاط و المفاهيم النظرية، و فصل ثالث لدراسة العينة تطبيقياً باستعمال برنامج ( XPert High score plus ).

خصصنا الفصل الأول لدراسة و فهم نظريات انعراج الأشعة السينية في البلورات بصفة عامة، ثم للمسحوق، بصفة اخص باستعمال جهاز الانعراج لأنها الأكثر استعمالاً و شيوعاً في مجال التحقيق

في البنى البلورية إلى يومنا هذا، بالإضافة إلى تطرقنا لبعض المفاهيم المتعلقة بالمواد الامورفية.

في الفصل الثاني، ركزنا الدراسة على تقنية الانعراج عند الزوايا الصغيرة (SAXS)، حيث تناولنا بعد تعريفها، أهم تطبيقاتها، و أهم الأجهزة المتعلقة بها، مع إمكانية تطبيقها في الحالات التقليدية باستغلال إجراءات التدقيق المعروفة.

في الفصل الثالث، اخترنا عينة زجاجية على شكل مسحوق (بآثار السيليكا) من اجل الدراسة، حيث طبقنا تدقيق ريتفيلد على مخطط الانعراج المميز لهذه العينة، و ذلك في نطاق الزوايا الصغيرة، من اجل الحصول على نتائج للمناقشة.

في الأخير قدمنا خلاصة عامة للموضوع، ذكرنا فيها أهم النتائج و الآفاق المستقبلية لهذا العمل في مجال التحقيق في البنى الامورفية خاصة في النطاق النانوي.

# الفصل الأول:

تقنيات إنعراج الأشعة السينية

## 1.I. مقدمة

تعتبر تقنيات إنعراج الأشعة السينية من أهم الأدوات الروتينية إلى يومنا هذا في التحقيق حول بنية وهيكلة المواد، خاصة ذات البنية البلورية، التي تدرس في حالتها الاحادية والمتعددة البلورات، حتى أنها تجاوزت هذه البنية ذات الترتيب الطويل والمتوسط المدى إلى دراسة بعض المواد الزجاجية والجزئيات العضوية حيث ساهمت وبشكل كبير في فهم الجزئيات العملاقة ذات الترتيب المعقد.

على الرغم من بساطة المبدأ الذي تعتمد عليه الدراسة النظرية في علم البلورات والمتمثل في قانون براغ المعروف بالعلاقة (1-I) إلى أنها تطورت بشكل هائل لإستيعاب عدد أكبر من النظريات والفرضيات الرياضية المعقدة . [3]

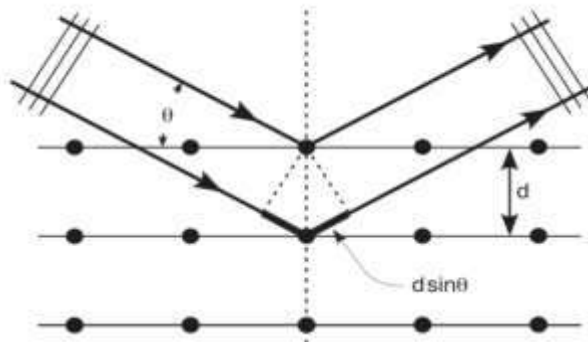
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1-I)$$

حيث :

$\lambda$  : طول موجة الأشعة السينية.

$\theta$  : زاوية الورود على مجموعة المستويات .

$n$  : عدد صحيح يمثل رتبة الانعراج.



الشكل ( 1-I ) : رسم تخطيطي يوضح تحقيق قانون براغ في الشبكة البلورية [6]

## 2.I. تقنيات انعراج الأشعة السينية في المساحيق

يعامل المسحوق في علم البلورات على أنه عبارة عن متعدد البلورات يتكون من حبيبات تدعى (le grain) تتوضع على بعضها البعض مشكلة توزيع عشوائي للاتجاهات البلورية التي تسمح بتحقيق قانون براغ.[4]

للدراة البنيوية لعينة ما والحصول على أفضل وأدق النتائج يجب أن نأخذ عين الاعتبار ثلاث عوامل مهمة وهي عامل الإحصاء، حجم الحبيبات، واتجاهات الحبيبات البلورية.

### 1.2.I. عامل الإحصاء

يرتبط بكمية المادة التي يحدث من خلالها الانعراج بمعنى عدد البلورات عند الانعراج، للحصول على أفضل إحصاء يجب تعريض أكبر حجم من العينة للأشعة من خلال التحكم بتدوير حامل العينة في جهاز الانعراج.

### 2.2.I. حجم الحبيبات البلورية

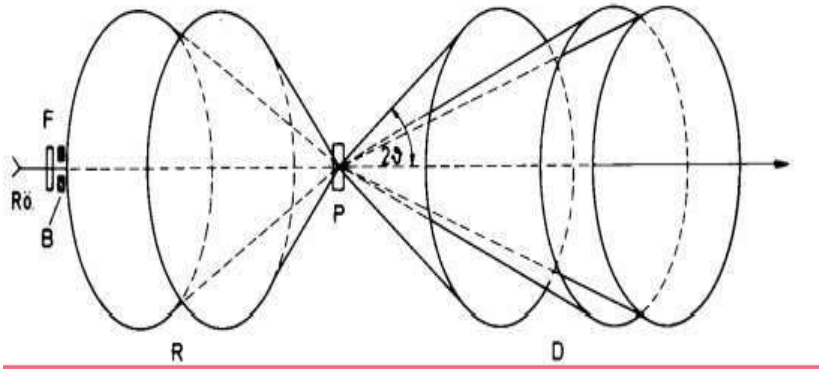
من أجل عينة متوسطة الامتصاص، يجب العمل على حبيبات بلورية ذات حجم أقل من أو يساوي 10 ميكرومتر، لهذا من الضروري التعامل مع حبيبات صغيرة الحجم، بهدف تجنب ظاهرة امتصاص الأشعة، و تهيج البنية الذرية.

### 3.2.I. اتجاهات الحبيبات البلورية

من أجل توزيع غير عشوائي للاتجاهات البلورية للحبيبات هناك بالتأكيد اتجاهات مفضلة للانعراج و الذي يظهر كخطوط واضحة في مخطط الانعراج.

### 3.I. المبدأ العام لإنعراج الأشعة السينية في المساحيق

يتكون المسحوق "المثالي" من عدد كبير جدًا من البلورات ذات اتجاهات عشوائية إحصائياً، بالنسبة لعائلة من المستويات  $\{hkl\}$ ، يوجد دائماً بين هذه البلورات عدد معين يقدم للحزمة الأحادية اللون، من الأشعة السينية زاوية  $\theta$  تحقق علاقة "براغ".



الشكل (2-I) : رسم تخطيطي يشرح المبدأ العام لإنعراج الأشعة السينية في المساحيق [7].

يمثل الشكل (2-I) إنعراج الأشعة السينية أحادية اللون من خلال مسحوق، حيث تظهر الأشعة المنعرجة شكل مخاريط متمركزة الرأس الناتجة عن عائلة المستويات  $\{hkl\}$ ، تتميز بنصف زاوية توافق  $2\theta_1, 2\theta_2 \dots 2\theta_p$ ، من أجل المستويات ذات الرتبة  $1, 2, \dots, p$  على التوالي. [5]

### 4.I. كرة "إيوالد"

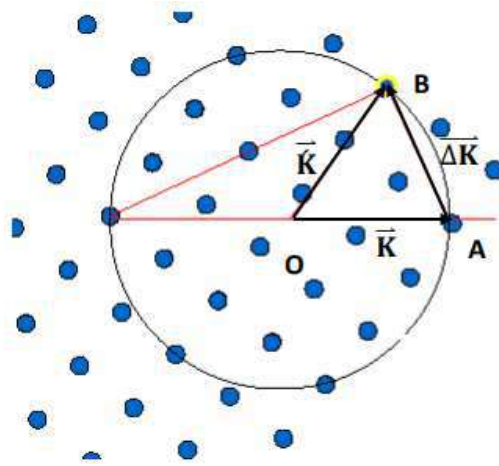
كرة إيوالد هي كرة نصف قطرها  $\frac{1}{\lambda}$  ترسم في فضاء الشبكة المعكوس، لبناء الشبكة العكسية تعتمد على أساس المعلم المباشر المشكل من أشعة الوحدة الأساسية للشبكة المباشرة  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  بالانتقال إلى معلم جديد  $(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$  أشعة الأساس، مع الاحتفاظ بنفس المبدأ في الشبكة المباشرة في معلم الشبكة العكسية تعطى وفق العلاقات (2-I):



$$\begin{aligned}\vec{a}' &= \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{\vec{a}(\vec{b} \wedge \vec{c})} \\ \vec{b}' &= \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{\vec{a}(\vec{b} \wedge \vec{c})} \\ \vec{c}' &= \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{\vec{a}(\vec{b} \wedge \vec{c})}\end{aligned}\quad (2-I)$$

حيث:  $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$  حجم الخلية في الشبكة المباشرة.

$(O, \vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  و  $(O, \vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$  معلم الشبكة المباشر والعكسية على التوالي.



الشكل (7-I) : رسم تخطيطي يشرح مبدأ كرة (إيwald)

$\vec{K}$  : متجه الموجة الساقطة.

$\vec{K}'$  : متجه الموجة المنعرجة.

$\vec{G}$  : شعاع الإنسحاب في الشبكة العكسية. [5]

## 5.I. بعض التقنيات التجريبية للإنعراج في المساحيق

من حيث تسجيل المعطيات هناك نوعين من تقنيات الإنعراج على المساحيق، من بين التقنيات

التجريبية التي تعمل على تسجيل مخطط الإنعراج باستخدام الأفلام، هي تقنية Debye-Scherrer وغرفة

Guinier-De wolf، وهناك تقنيات تعتمد على تسجيل الإنعراج بيانيا من أهمها جهاز الإنعراج الآلي

(Diffraction).

### 1.5.I. جهاز الإنعراج الآلي (Diffractometer)

الطريقة المتبعة هي طريقة الزاوية المضاعفة ( $2\theta$ ) حيث يدور كل من البلورة والكاشف بالنسبة

للمنبع وفي كل لحظة تصنع البلورة مع المنبع زاوية ( $\theta$ ) تكون الزاوية بين الكاشف والمنبع ( $2\theta$ ) [8].

يوجد تصميمات هندسية عدة لجهاز الأشعة السينية طبقا للشركات المنتجة لكن لابد أن يشمل ثلاثة

عناصر أساسية وهي :

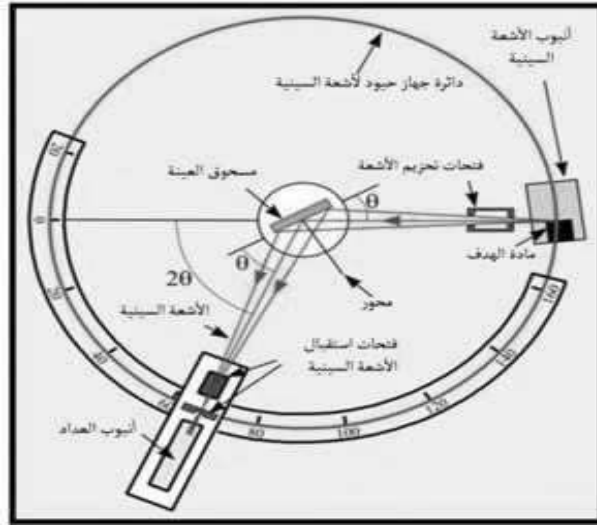
- مصدر للأشعة السينية : أحادي الطول الموجي.
- كاشف وعداد الأشعة السينية المنعرجة.
- حامل العينة المطلوب فحصها ويوجد في المركز.



الشكل (3-I) : الجهاز الآلي لحيود الأشعة السينية (D8 ADVANCE ECO).

يوضع مصدر الأشعة السينية أحادي اللون في الغالب وعداد للأشعة السينية على محيط دائرة

مدرجة يوضع عند مركزها العينة المراد دراستها.

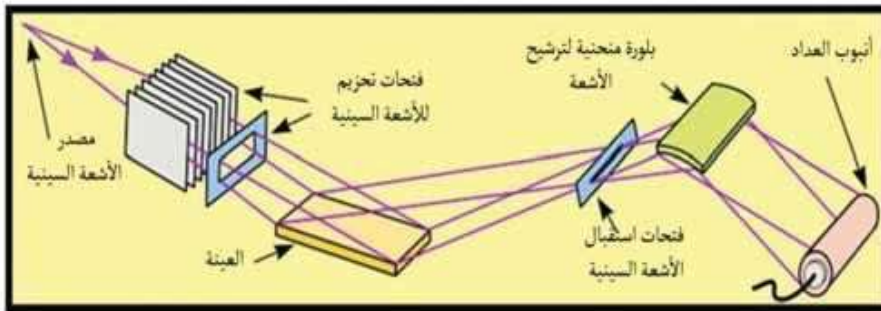


الشكل (I-4): رسم تخطيطي لآلية عمل جهاز حيود الأشعة السينية

توضع فتحات بين مصدر الأشعة السينية وبين العينة، حتى تصير الأشعة السينية متوازية أكثر مايمكن قبل إصطدامها بالعينة، توجد أيضا فتحات إستقبال للأشعة السينية بين العينة والعداد، حيث تستخدم هذه الفتحات في الحد من الأشعة المبعثرة، ومن ثم تخفيض الخلفية الإشعاعية.

حامل العينة والعداد متوافقان ميكانيكيا، حيث يسجل زاوية دوران للعداد تساوي ( $2\theta$ ) مع كل زاوية

دوران للعينة مقدارها ( $\theta$ ) وتقدر الخطوة في الحالة العامة بـ  $\theta = 0.2^\circ$  [9].



الشكل (I-5): الترتيب لجهاز حيود الأشعة السينية

ويستعمل الديفراكتومتر في تحديد بنية المواد مثل البلورات والمركبات الكيميائية والمواد السيراميكية، تمييز الأطوار في المواد متعددة التبلور في الخلائط الدقيقة مثل الصخور، تحديد حجم الحبيبات وبعض الخواص الميكانيكية مثل الإجهاد [8].

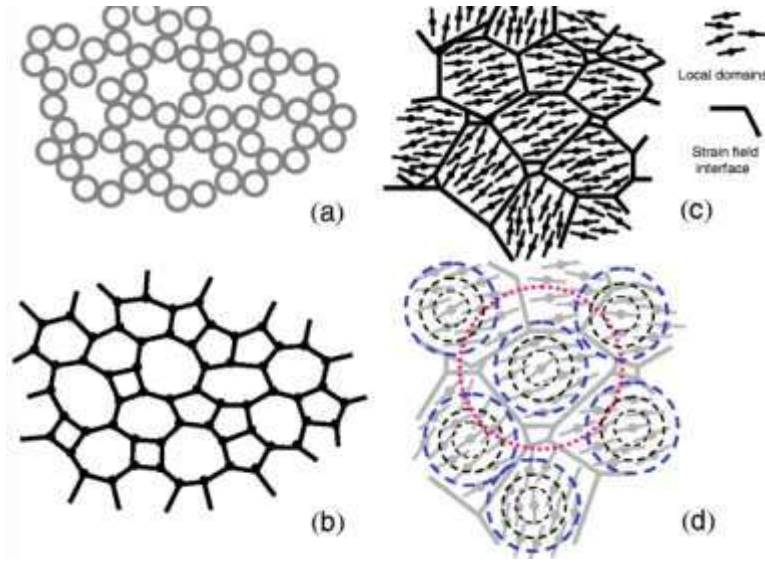
## 6.1. تقنيات انعراج الأشعة السينية في المواد الأمورفية

المادة اللابلورية هي كل مادة لا تتوزع فيها الذرات توزيعًا منتظمًا في وفق شبكة ذات تناظر بلوري، وإنما يكون توزيع الذرات فيها عشوائيًا، بمعنى أن توزيع الذرات فيها لا يتبع أي نظام من الأنظمة البلورية المعروفة.

نموذجيًا، يمكن تحديد الحالة الأمورفية من خلال ملاحظة اختفاء قمم الحيود الأشعة السينية المميزة للترتيب البلوري، وظهور نمط عام مميز لهذه المواد.

هناك نموذجين نظريين أساسيين للمواد الزجاجية (غير المتبلورة) اللذان نجحنا نسبيًا في التنبؤ ودراسة بعض خصائص هذه المواد، هما نموذج التجميع العشوائي المتراص (RCP) والنموذج العشوائي للشبكة المستمرة (CRN). في نموذج (RCP)، تجمع الجزيئات لتقليل الطاقة الحرة المحلية وتعظيم الانتروبيا الكلية دون أي اعتبار للبناء الهندسي ثلاثي الأبعاد، أي عدم وجود تناظر متعدد الأبعاد، أو توجيهي أو توافقي طويل المدى، لا يلزم أن تكون الكتلة الجزيئية المحلية داخل نموذج (RCP) مرتبطة بأي ترتيب تعبئة بلورية، يصف نموذج (CRN)، الذي اقترحه في الأصل (Zachariasen)، مادة زجاجية تتميز بشبكة ربط جزيئية واحدة مثالية. نموذجيًا، حيث تكون التجميعية الجزيئية المفضلة ممثلة متعدد البلور عند درجة حرارة عالية، ومع ذلك، تظهر الجزيئات الفردية توزيعًا عشوائيًا لزوايا الرابطة والمسافات حول ترتيب التعبئة المفضل. يتم تمثيل هذا بشكل تخطيطي في الشكل (I-6)، يمكن استكشاف العلاقة بين الحالة

البلورية والحالة (الزجاجية / غير المتبلورة) التي تكون عليها هذه النماذج بشكل أكبر من حيث تأثيرات الفوضى "الديناميكية الحرارية" و "الحركية". [10]



الشكل (6-I) : رسم نخطيبي لبعض المواد في الأمورفية و البلورية [10]

(a) نماذج من الأطوار المضطربة ؛ معبأة بشكل عشوائي.

(b) شبكة عشوائية مستمرة.

(c) نموذج هيكلي دقيق يوضح مساهمة التباين الجزئي في بنية المجال المحلي وتشكيل واجهة مجال الإجهاد .

(d) هو تكبير للنموذج (c).

ستظهر جميع أنماط مسحوق الأشعة السينية المقاسة من المواد (النانوية المتبلورة / الزجاجية وغير

المتبلورة) الخصائص العريضة للهالات المميزة للأشعة السينية للمواد غير المتبلورة، يمكن أن يوفر

الفحص البصري للأنماط غير المتبلورة للأشعة السينية المقاسة وعلاقتها بأنماط المسحوق البلوري بعض

الاقتراحات بشأن نوع المادة التي قد تكون موجودة. ستظهر الهالات المنتشرة الموجودة في أنماط الأشعة

السينية غير المتبلورة من مادة متبلورة متناهية الصغر ارتباطاً قوياً بقمم الانعراج الموجودة في نمط

المسحوق من متعدد الأشكال البلوري الأصلي. قد يتسبب الانتقال من البلورات النانوية المضطربة إلى

الزجاج في تحريك موضع الهالات المنتشرة فيما يتعلق بقمم الانعراج من الشكل البلوري الأصلي ولكن

يجب أن يكون غلاف الكثافة الإجمالي لنمطي المسحوق متشابهًا. قد لا تُظهر الهالات المنتشرة في نمط الأشعة السينية غير المتبلور للمادة غير المتبلورة الديناميكية الحرارية أي ارتباط مع مواضع الذروة أو غلاف الكثافة الذي لوحظ في نمط المسحوق الخاص بالبلورية متعددة الأشكال الأصل. على الرغم من أنه يمكن استخراج بعض المعلومات من خلال تحليل الأنماط غير المتبلورة للأشعة السينية المقاسة ، فإن أي تحليل مباشر لأنماط مسحوق الأشعة السينية المقاسة دون النظر إلى التعبئة الجزيئية الأساسية يمكن أن يؤدي إلى استنتاجات غامضة. النهج الأكثر اتساقًا ذاتيًا لتحليل بيانات الأشعة السينية غير المتبلورة هو البدء بنموذج تعبئة جزيئي مناسب والعمل نحو نمط حيود الأشعة السينية. يتطلب هذا النوع من التحليل مجموعة مختلفة من الأدوات التحليلية عن تلك المستخدمة تقليديًا لتحليل بيانات مسحوق الأشعة السينية، ونذكر منها التقنيات التالية [10].

## 7.1. تقنية ريتفيلد

في عام 1969 قام العالم ريتفيلد بوضع طريقة لتحسين البنية انطلاقًا من مخطط الانعراج خلال المسحوق، ومعرفة بالتقريب البنية الدقيقة للعينة.

تعد هذه الطريقة من أبرز الطرق الجيدة لتحديد الثوابت الشبكية للبنية البلورية، حيث تعتبر من الإجراءات الفعالة لتحليل المخططات البيانية لإنعراج الأشعة السينية من المساحيق، ويمكن استخدامها لعدة أطوار في نفس الوقت، في حالة ما إذا كانت العينة نضم أكثر من طور واحد، فإنها تعتمد في تحليلها على الفرق بين المنحني النظري والمنحني التجريبي المتحصل عليه من نتائج الانعراج، حيث يتم فيها مراعاة معامل التوافق GOF لمراقبة جودة التحسين ولكي يتحقق التوافق يجب أن يتقارب هذا المعامل من الواحد الصحيح ويمكن كتابة العلاقة النظرية لمعامل التوافق بالشكل التالي :

$$(GOF)^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \left[ \frac{\sum NW_i [y_{iobs} - y_{icalc}]^2}{N - P + C} \right] \quad (3-I)$$

حيث :

$R_{exp}$  : معامل مخطط المرجح المتوقع.

$R_{WP}$  : معامل مخطط المرجح.

تعطى علاقتهما كما يلي:

$$R_{exp} = 100 : \left[ \frac{N - P + C}{\sum_i W_i (y_{iobs})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4-I)$$

$$R_{WP} = 100 : \left[ \frac{\sum_i W_i (y_{iobs} - y_{icalc})}{\sum_i W_i (y_{iobs})^2} \right]$$

في العلاقات السابقة نعرف مايلي :

$GOF$  : معامل التوافق

$R_{exp}$  : معامل الثقة أو المطابقة

$R_{WP}$  : معامل الوزن

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad \text{معامل شكل الانعراج}$$

$W_i$  : الوزن الإحصائي

$y_{iobs}$  و  $y_{icalc}$  : الشدة الملاحظة (التجريبية) والحسابية (النظرية) الموافقة للموضع.

(N-P+C): عدد درجات الحرية ( N عدد نقاط الرسم البياني P عدد الوسائط المحسنة و C عدد

القيود المطبقة على الوسائط ). [11.12.13]

يأخذ في عين الاعتبار أثناء التحسين تأثير ظروف التجربة أثناء انعراج الأشعة منها ما يتعلق بجهاز الانعراج في حد ذاته مثل تباعد حزمة الأشعة الساقطة و تغير طول موجة الأشعة بالنسبة للمصدر بالإضافة إلى عرض فتحات الانعراج و سوء العينة من حيث استواء سطحها...إلخ.

يظهر تأثير هذه الظروف من خلال عرض و ارتفاع خطوط الانعراج و معادلة Gagloti.C توضح

هذا التأثير. [14]

حيث :

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (5-1)$$

H : هو العرض عند منتصف الإرتفاع للعينة  $2\theta$ .

#### 4.6.I. المواد النانوية المضطربة

المواد النانوية المضطربة هي مواد صلبة فقدت ترتيبها البلوري بعيد المدى وأصبحت في حالة مضطربة، ولكنها ليست أمرفية تماماً، ترتبط هالات الأشعة السينية العريضة غير المتبلورة التي لوحظت في المواد النانوية المضطربة بالبنية المجهرية البلورية (الحجم البلوري ، البنية الدقيقة والعيوب) وترتبط بالقمم البلورية الأصلية.

في المركبات الصيدلانية، خاصة المواد الدوائية، ينتج عن طحن المواد البلورية إنتاج مادة بلورية مضطربة الأنماط، حيث يتم ملاحظة القمم تتسع باستمرار عند الطحن بسبب فقدان (LRO)، لتدل على إستمرار عملية الفوضى في تكوين مادة متبلورة نانوية مضطربة. بالنسبة للنظام النانوي البلوري المضطرب، هناك سلسلة متصلة من الحالات بين (LRO) و(SRO)، والتي تشترط أن تكون المرحلة الديناميكية الحرارية واحدة لكل منها بدرجات متفاوتة من الاضطراب الحركي. [10]



## الفصل الثاني:

تشنت الأشعة السينية عند الزوايا الصغيرة

## 1.II. مقدمة

تشتت الأشعة السينية ذات الزاوية الصغيرة هي تقنية يتم فيها تسجيل التشتت المرين للأشعة السينية بواسطة العينة بزوايا منخفضة جدًا (عادةً ما يتم قياس 0-10 درجة من محاور الحزمة). يحتوي هذا النطاق الزاوي على معلومات تتعلق ببنية تجمع الذرات المشتتة، مثل الجسيمات النانوية والبنية الدقيقة للجزيئات الكبيرة من خلال الأنظمة المدروسة، يمكن أن توفر تقنية تشتت الأشعة السينية ذات الزاوية الصغيرة (SAXS) معلومات عن المسافات بين المواد المطلوبة جزئياً، وأحجام الفجوات، بالإضافة إلى بيانات أخرى مهمة، إلى جانب ذلك و اعتماداً على الإعداد التجريبي، فإن تشتت الأشعة السينية عند الزوايا الصغيرة قادرة على تقديم معلومات عن بنية الجزيئات والحبيبات التي يتراوح حجمها بين 0.5 و 100 نانومتر، يمكن إجراء القياسات على أي عينة تقريباً، لكن غالباً ما يتم استخدامها للمادة الناعمة والمواد ذات البنية النانوية.

تشتت الأشعة السينية عند الزوايا الصغيرة هي أداة توصيف أساسية للبوليمرات والغرويات والبروتينات والجسيمات النانوية والمركبات النانوية.

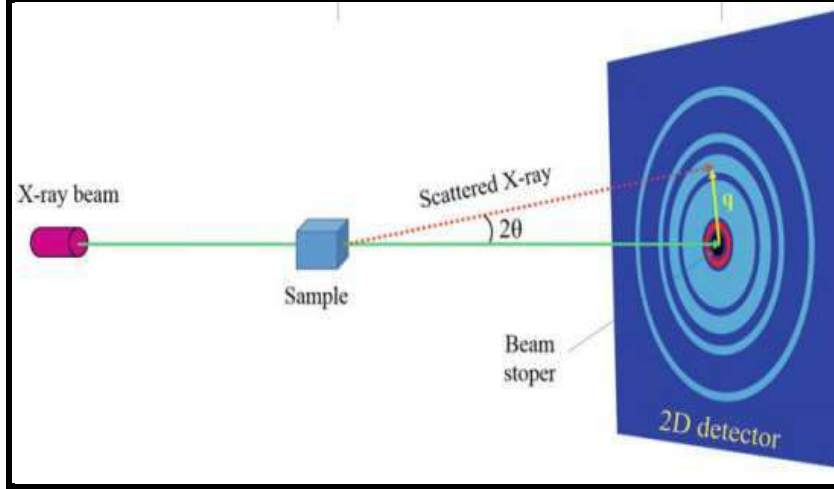
يمكن إجرائها على عينات في بيئة ديناميكية أو خاضعة للتجريب، مثل درجة الحرارة، والإجهاد، والرطوبة، والضغط أو التركيز، من أجل فهم الارتباط بين البيئة والوظيفة والاستجابة.

في هذا الفصل سنحاول إلقاء نظرة عامة على نظرية تشتت الأشعة السينية عند الزوايا الصغيرة.

## 2.II. المبدأ العام لتشتت الأشعة السينية عند الزوايا الصغيرة SAXS

في تجربة نموذجية، يتم إرسال حزمة موازية للغاية من الأشعة السينية أحادية اللون من خلال عينة بسمك 1 مم أو أقل، تجمع الأشعة السينية المبعثرة على كاشف منطقة ثنائي الأبعاد بزواوية 360° درجة

في نطاق مستمر من زوايا التشنت التي تنحرف عن الحزمة المباشرة الواردة، تحدد زاوية التشنت، التي نعرّفها حسب الاصطلاح على أنها  $2\theta$ . [15]



الشكل (1-II): رسم تخطيطي للتشنت عند زاوية صغيرة [16]

$\lambda$  هو الطول الموجي للأشعة السينية .

$$D = 2\pi / q \quad (1-II)$$

$$q = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$$

المظهر الأكثر شيوعاً للتجمع الجزيئي الكبير (جسيم، صفائح، إلخ)، تشير الذروة في العلاقة السابقة (1-II) إلى كثافة التشنت كدالة لـ  $q$  إلى الحجم السائد عند  $D = 2\pi / q$ ، حيث يتم استخدام كثير من طرق التحليل والتدقيق خاصة على نمذجة تغيرات كثافة الإلكترون وتوزيعها في المادة.

### 3.II. تشنت الأشعة السينية بزوايا صغيرة في المواد المتماثلة المناحي و النانوية

باعتبار جسيم مركزي التناظر ذو اتجاه عشوائي متغير وبفرض أن قيمة الكثافة الإلكترونية ثابتة فإن شدة الإشعاع المشتت تكون متماثلة المناحي (لها نفس الخاصية) وتحمل نفس المعلومات في كل الإتجاهات، تحت هذا الفرض فإن المعامل  $\exp(-i \vec{q} \cdot \vec{r})$  يمكن تغييره بـ:

$$I_p(\vec{q}) = 4\pi V \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr. \quad (2-II)$$

حيث  $V$  حجم الجسيمات، من هذه النتيجة، يمكن استنتاج أنه بالنسبة لمجموعة من الجسيمات المتطابقة وغير المترابطة، يمكن التعبير عن شدة الانتشار الكلية على النحو التالي:

$$I(q) = NI_p(q) \quad (3-II)$$

حيث  $N$  هو عدد الجسيمات لكل وحدة حجم و  $I_p(q)$  هي كثافة التشتت التي ينتجها جسيم واحد. لاحظ أن الحل يعتمد على النطاق  $q$ . على سبيل المثال، عند حل هذه المعادلة في نطاق  $q$  منخفض، يتم الحصول على ما يسمى بقانون Guinier، ويتم التعبير عنه أحياناً على أنه تقريب Guinier [18].

## 4.II. أجهزة تشتت الأشعة السينية عند الزوايا الصغيرة

مصدر الأشعة السينية، وحامل العينة، ونظام الكشف يُولف بشكل أساسي كل أداة SAXS. في تجربة نموذجية، يتم تشعيع العينة بواسطة حزمة ضيقة جداً ومتوازنة ذات قطر ثابت، ويتم الكشف عن الإشعاع المرن والتماسك المتناثر بزوايا منخفضة جداً.

تقسم الأدوات إلى مجموعتين كبيرتين هما :

✓ أولاً، المختبر أو أدوات SAXS المجهزة بمصادر الأشعة السينية التقليدية، على سبيل المثال،

أنايب الأشعة السينية ذات الطول الموجي المميز لمادة الأنود [15].

✓ ثانيًا، أدوات السنكروترون SAXS على الأشعة السينية من الإشعاع الكهرومغناطيسي

المنبعث من الشحنات المتسارعة بسرعات نسبية، عادةً الإلكترونات أو البوزيترونات [19].

تجمع الأدوات بين مزايا كبيرة مثل الكثافة العالية، والنطاق الطيفي الواسع، مما يوسع إمكانيات

تطبيقات SAXS، حيث ستكون كثافة الطاقة العالية لحزمة الأشعة السينية الساقطة ضائعة إذا تم تجاهل هذه

الجوانب يمكن تحديد ثلاث فئات رئيسية من الأدوات:

✓ الأدوات ذات الشق الموازي: استخدام الشقوق المتوازية هو الحل الأبسط والأول من الناحية المعقولة المستخدم تاريخياً لتجميع حزمة أداة SAXS. يمكن تحسين الدقة باستخدام شقوق أضيق ومسافات أطول بين الشقوق.

✓ الأدوات ذات الموازاة ذات الثقب: أدى التطور التكنولوجي المتزايد لمولدات الأشعة السينية ذات المصدر النقطي، وكذلك البصريات المركزة ثنائية الأبعاد إلى زيادة شعبية هذه الأدوات على الشق الموازي، يختار الثقب جزءاً متماسكاً للغاية من الحزمة، تنتج منطقة إنارة محدودة ذات شكل دائري أو بيضاوي وبالتالي، فإن نمط الانتشار هو توزيع متماثل مركزي يتكون من دوائر متحدة المركز حول البقعة المضئية للحزمة الأولية، وهو مفيد للتحقيقات في توزيعات الاتجاه، مقارنة بالأدوات ذات الشق الموازي.

✓ أدوات بونس-هارت: بالاستفادة من الانتقائية الزاوية العالية للانعكاسات البلورية، يمكن الحصول على حزمة أشعة سينية مكثفة وكبيرة المقطع مع تباعد زاوي صغير جداً. لهذا الغرض، يتم وضع بلورة ثابتة أولية بين المصدر والعينة لتوحيد الحزمة الساقطة، بحيث يضربها الإشعاع من المصدر بزاوية براغ، إن بلورة ثانية قابلة للدوران توضع بعد العينة المسؤولة عن تحليل التوزيع الزاوي للإشعاع المتناثر، لأن أعلى انعكاسية تكون فقط للإشعاع الذي يصطدم بها بزاوية براغ.

يعتبر حامل العينة مكوناً رئيسياً في الأداة؛ يجب أن يكون متعدد الاستخدامات بما يكفي للتكيف مع العديد من مستحضرات العينة وأنماط SAXS [20].

تكون نقطة توقف الحزمة مسؤولة عن حماية نظام الكشف عن الحزمة الرئيسية المكثفة المباشرة أو احتمال حدوث تجاوز للإشارة المتناثرة بسبب التشنت المرتد القوي من مادة الكاشف عند الوصول إليها بواسطة الحزمة الشديدة.

تتكون كاشفات الأسلاك من واحد أو مجموعة من الأسلاك المتوازية لإنتاج أنماط تشنت أحادية الأبعاد أو ثنائية الأبعاد، على التوالي، موضوعة داخل جو غازي ممتص (Xe أو Ar / ميثان)

## 5.II. مبدأ تشنت الأشعة السينية عند الزوايا الصغيرة

### 1.5.II. تشنت الأشعة السينية من إلكترون واحد

صيغة طومسون للكثافة المنتشرة من إلكترون واحد [21]:

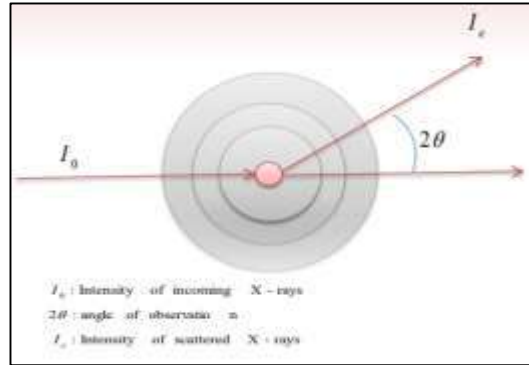
$$p(r) = r^2 \gamma(r) = \rho^2 V r^2 \gamma_0(r) \quad (4-II)$$

$$I_e = r_0^2 \frac{1 + \cos(2\theta)}{2} \frac{1}{r^2} I_0 \quad (5-II)$$

تلعب صيغة Thomson دورًا هامًا في جميع حسابات التشنت التي تتضمن شدة مطلقة. سيتم التعبير

عن شدة محسوبة نموذجيًا لعينة معينة من حيث تشنت الإلكترون المعزول الذي تم استبداله بالعينة. في

حالة تشنت الزاوية الصغيرة، يمكن إهمال التبعية الطفيفة للزاوية (ما يسمى بعامل الاستقطاب) في صيغة



طومسون [21].

الشكل (2-II): رسم تخطيطي لتشنت الأشعة السينية من إلكترون واحد [21]

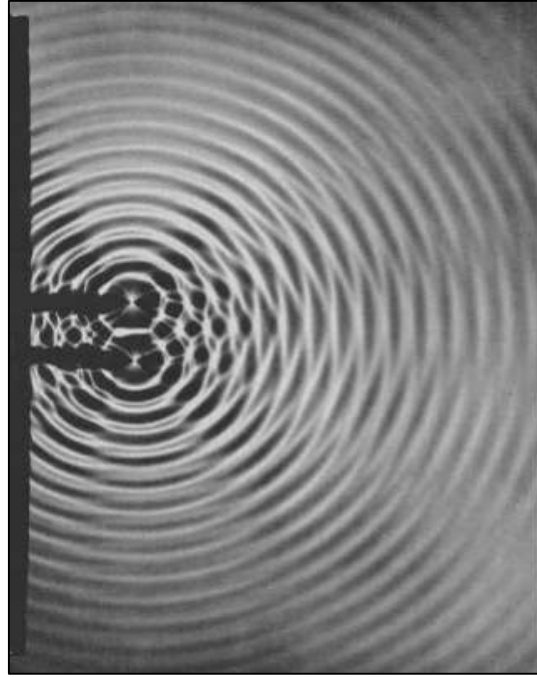
حيث:

$I_0$ : شدة الإشعاع الصادر.

$I_e$ : شدة الإشعاع المنعرج.

## 2.5.II. تداخل الموجات

- يؤدي التداخل إلى نمط هامشي (مثل موجات الماء).
- يحتوي النمط الهامشي على معلومات عن موضع المصادر (أي البنية).
- في حيود الأشعة السينية، تُقاس شدة الأطراف (وليس السعات). [21]



الشكل (II-3) : صورة توضيحية تبين تداخل الموجات. [21]

$$F(q) = \sum_{i=1}^2 f_e \exp(iq - r_i) = f_e (1 + \exp(iq - r)) \quad (6-II)$$

متوسط على جميع الاتجاهات

$$\langle F(q) \rangle = \sum_{i=1}^N f_e \frac{\sin(qr)}{qr} \quad (7-II)$$

استخدام التوزيع المستمر (الشعاعي) لسحابة الإلكترون في ذرة.

$$F(q) \equiv f(q) = \int_0^{\infty} dr \rho(r) r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} \quad (8-II)$$

مع العلم ان  $f(0) = Z$

### 3.5.II. التشتت من الجزيئات

يمكن تحديد سعة الانتشار أو عامل البنية،  $F(q)$ ، لجزيء معزول به ذرات  $N$  بالطريقة التالية :

تحويل فورييه للتوزيع الذري.

ثم تكون الشدة المتشتتة من الجزيء المعزول.

$$I(q) = |F(q)|^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(q) \exp(iq \cdot (r_i - r_j)) \quad (9-II)$$

في الحل: متوسط على جميع الاتجاهات.

وتأتي صيغة ديبي كالاتي :

$$I(q) = |F(q)|^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(q) f_j(q) \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad (10-II)$$

بسبب متوسط الحل، يتم قياس المسافات بين الذرات فقط، وليس الإحداثيات الذرية تضيف كل مسافة

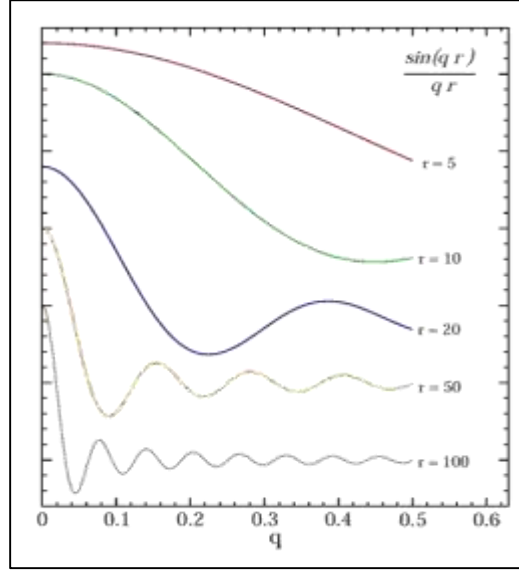
ذرية  $r_{ij}$  في الجزيء مصطلحًا يشبه  $\sin(x)/x$  إلى شدة التشتت [21].

• مسافة صغيرة تردد منخفض في  $\sin(x)/x$  يهيمن على إشارة  $q$  عالية .

• الترددات العالية لمسافات كبيرة في  $\sin(x)/x$  تهيمن على الإشارة عند  $q$  منخفضة [21].



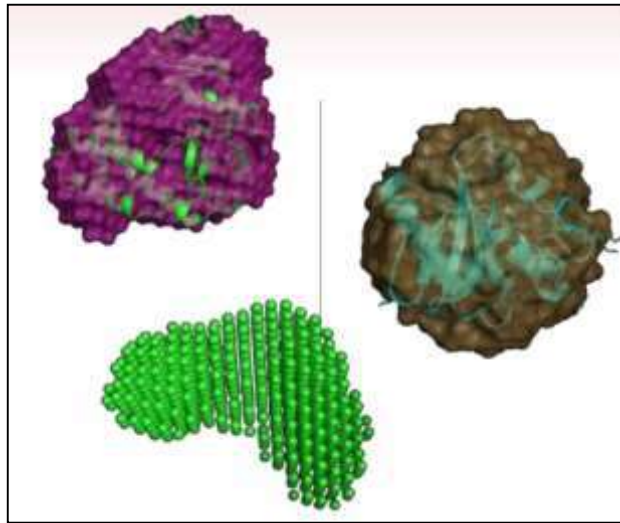
SAXS



الشكل (II-4) : منحنى بياني لتشتت الجزيئات تغير  $r$  بدلالة  $q$ . [21]

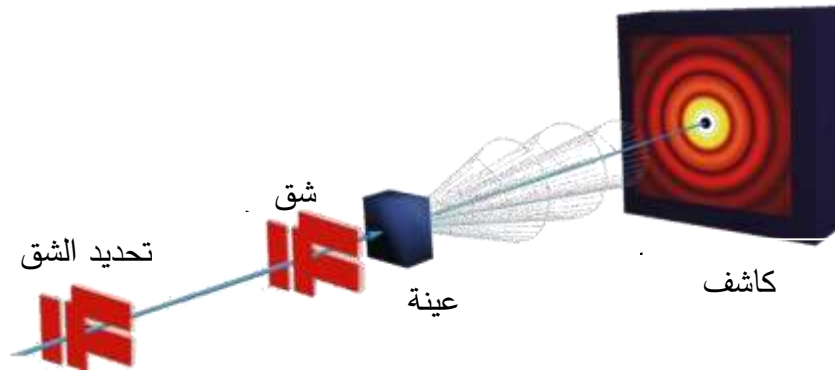
6.II. تحديد البنية ab-initio

هو دراسة البنية لجسيم بصفة كلية و دقيقة من خلال إجراء بعض الإعتبارات الفيزيائية في الشكل من أهمها فرض نموذج الأغلفة الذي يسمح بإستخدام شكل شبه كروي يغلف الجزيئات المشتتة توافقيا في حالات ادق تعتبر نموذج أصغر يشبه شكل الخرز كمراكز للتشتت [21].



الشكل (II-5) : رسم ثلاثي الابعاد لبعض الجسيمات المحددة ببنية ab-initio [21].

## 7.II. الإعداد التجريبي



الشكل (6-II) : رسم تخطيطي للإعداد التجريبي لـ SAXS. [21]

$$Iq = N|F(q)|^2 S(q) \quad (11-II)$$

$$; q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad q = \frac{2\pi}{D} \quad (12-II)$$

تم دمج صورة الكاشف ثنائي الأبعاد لإنتاج  $I(q)$  مقابل  $q$  [21].

## 8.II. مزايا الـ SAXS :

- ✓ SAXS هي أداة توصيف أساسية يمكنها توفير معلومات بنيوية تصف كيفية تشكيل الجزيئات الكبيرة وتنظيمها في أي عينة.
- ✓ يمكن للمختبر المنزلي الوصول إلى SAXS، ولا يتطلب أي تحضير مكثف للعينة، حيث يتم تحديد تباين التشتت من خلال اختلافات كثافة الإلكترون المتأصلة في العينة قيد الدراسة.
- ✓ الأداة الوحيدة القابلة للمقارنة هي التناظرية النيوترونية SANS (تشتت النيوترونات ذات الزاوية الصغيرة)، ولكن من الواضح أن هذا يتطلب مصدرًا للنيوترونات من مفاعل، مع العبء الإضافي والفائدة من وضع العلامات التناظرية لزيادة تباين تشتت النيوترونات.

## SAXS

- ✓ الطرق الأخرى عن طريق التصوير المباشر ممكنة مع المجهر الإلكتروني والميكروسكوب المسح الضوئي، ولكن هذه تقتصر على العينات الرقيقة أو الطبوغرافية، فتكون النتيجة تمثيل للينة غير إحصائي.
- ✓ يتم استخدام تشتت الضوء الديناميكي والثابت (DLS و SLS) في دراسات الحل، لكن النتائج تعتمد على النموذج ولن توفر الأطوال الموجية الضوئية مستوى الدقة البنيوي لأي شيء أصغر من 0.5 ميكرومتر [22].

## الفصل الثالث:

الدراسة البنيوية للعينه الزجاجية (بآثار السيليكا)

### 1.III. مقدمة

من بين الطرق والتقنيات التجريبية التي تسمح بتحديد البنية لمختلف المركبات، نذكر انعراج الأشعة السينية على المساحيق بزوايا صغيرة، التي تتجاوز دراسة البنى البلورية، التي تحقق مؤثرات التناظر الثلاث (الإنسحاب، الدوران، التطابق)، إلى التحقيق في البنى الزجاجية والأمورفية.

تم دراسة مخططات الانعراج الأشعة السينية على المساحيق على مرحلتين، المرحلة الأولى التهشير أو التأشير (indexation) في هذه المرحلة يتم تحديد البنية البلورية للمركب، في المرحلة الثانية حيث ندرس الخواص الفيزيائية من حجم الحبيبات والإجهادات وحتى مواضع الذرات في القاعدة، نجد مجموعة من الطرق الرياضية المبدئ تطبق فيما يعرف بمرحلة التدقيق، من أهم هذه الطرق طريقة ريتفيلد.

في هذا الفصل حضرنا أربع مساحيق لعينة زجاجية عن طريق السحق يدويا في إناء هاون بعد التتضيف الكلي بالكحول، لكن ونظرا لتعطل جهاز الانعراج الآلي (الديفراكتومتر) قمنا بدراسة مخطط انعراج أشعة سينية لمسحوق عينة مشابهة تحوي على مادة السيليكا، وحاولنا دراسة ملف الانعراج المحصور في الزوايا الصغيرة وذلك بالإستعانة ببرنامج (X'Pert HighScore Plus v : 3,0e (3,0,5)) من أجل تطبيق تدقيق ريتفيلد ومعاينة معاملات الصحة للمخطط .

### 2.III. تعريف العينة

سنتطرق في هذا الفصل إلى دراسة مخطط انعراج لمسحوق بآثار السيليكا عند زوايا صغيرة، العينة المدروسة هي عبارة عن مسحوق بآثار ثنائي أكسيد السيليكون-السيليكا-صيغته الكيميائية  $SiO_2$ ،

المعروف بقساوته، وتواجهه في الطبيعة في الرمل والكوارتز، وهو مكون أساسي في معظم أنواع الزجاج وبعض المواد مثل الخرسانة، تعتبر السيليكا من أكثر المعادن وفرة في القشرة الأرضية [24].

### 3.III. تدقيق ريتفيد في مخطط الإنعراج

#### 1.3.III. تدقيق ريتفيد للمخطط المحسوب

يسجل مخطط الحيود لمسحوق في شكل رقمي لمجموعة منفصلة من زوايا التشتت، الموافقة

لشدات مختلفة في شكل مصفوفة  $\{T, y_i\}_{i=1, \dots, n}$  حيث في حالة البيانات التي تم إجراؤها [23].

يضاف متغير  $\sigma$  إلى المصفوفة السابقة بعد التحقق من الانتظامية في المعطيات السابقة والمخطط

ينمذج على شكل شدة إشعاع تسمى  $y_G$  محسوبة التي توافق الخطوة  $i$ ، من أجل الزيادة في تأثير القيم

المتبقية يجري قانون المربعات الصغرى ومنه نتحصل على مخطط جديد بإستعمال الأعداد المحسوبة في

كل خطوة عن طريق جمع كل إنعكاسات براغ المجاورة التي تضاف إلى الخلفية [23].

$$y_{c,i} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_h I_{\phi,h} \Omega(T_i - T_{\phi,h}) + b_i \quad (1-III)$$

حيث:

الشعاع  $h (= H, \text{or} = H + k)$  يوافق انعكاسات براغ.

$\phi$  : تمثل عدد الاطوار الحاضرة.

$I_{\phi,h}$  : الشدة الموافقة لكل طور، في برنامج Fullprof مثلا يعتبر مصطلح الطور مرادفًا لنفس

الإجراء لحساب الشدة المتكاملة، حيث تعطى بالشكل التالي :

$$I_{\phi,b} = \{LAPCF^2\}_{\phi,h} \quad (2-III)$$

من أجل البساطة، سنقوم بإسقاط مؤشر  $\phi$ ، سنشير أحياناً إلى المصفوفات بأكملها  $\{y_i\}$  و  $\{y_{ci}\}$  باسم  $y_{abs}$  و  $y_{calc}$  على التوالي. فيما يلي معنى المصطلحات الواردة في المعادلتين (1-III) و(2-III):

$S_\phi$ : هو عامل المقياس للطور  $\phi$ .

$L_h$ : يمثل معامل لورينتز والاستقطاب.

$F_h$ : هو معامل البنية.

$A_h$ : هو تصحيح الامتصاص.

$P_h$ : هي دالة التوجيه المفضلة.

$\Omega$ : هي دالة المظهر الجانبي للانعكاس التي تشكل كلا من التأثيرات الأجهزة وتأثيرات العينة.

$C_h$ : يتضمن كل التأثيرات الخاصة المدرجة (اللاخطية، والكفاءات، وتصحيحات الامتصاص

الخاصة، والانقراض، إلخ).

$b_i$ : هي شدة إشعاع الخلفية [23].

تتطلب طريقة ريتفيلد تدقيق بنية بلورية ( و / أو مغناطيسية) عن طريق تقليل فرق المربع بين

$\{y_i\}_{i=1,\dots,n}$  والنمط المحسوب،  $\{y_{ci}(\alpha)\}_{i=1,\dots,n}$  مقابل شعاع معلم مختار  $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_p)$

الدالة المختزلة في تدقيق ريتفيلد هي:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i \{y_i - y_{c,i}(\alpha)\}^2 \quad (3-III)$$

مع  $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$  تكون  $\sigma_i^2$  من تباين "الملاحظة  $y_i$ ". في الحالات الأكثر تعقيداً، قد يستعين

المستخدم بعدد من أنماط الحيود، أو بعض المعلومات الكيميائية. في هذه الحالات، تكتب الدالة بالعلاقة

العامية :

$$\chi^2 = \sum_{p=1}^N w_p \chi_p^2 + \chi_G^2 = \sum_{p=1}^N \omega_p \left[ \sum_{i=1}^n w_i \{y_i - y_{c,i}(\alpha)\}^2 \right] + c \sum_{j=1}^m \frac{1}{\sigma_{g_j}^2} \{g_j - g_{c,j}(\alpha)\}^2 \quad (4-III)$$

و  $\chi_p^2$  هي مربع كاي للنمط P ومربع كاي للقيود الناعمة. يتم توفير عوامل الوزن  $\omega_p$  من قبل

المستخدم ويتم ضبطها داخلياً من أجل الحصول على  $\sum_{p=1}^N \omega_p = 1$ ، لأنماط  $N$ . الكمية  $g_j$  هي القيمة

المحددة للقيود (المسافة، الزاوية، التكافؤ، العزم المغناطيسي، ... إلخ) من أجل الحصول على قيمة

$$\text{zero} \left( \frac{\partial \chi^2}{\partial \sigma} \right)_{\sigma = \sigma_{opt}} = 0 \quad (21-III)$$

### 2.3.III. معاملات الصحة

هناك مجموعة من معاملات الصحة من أجل ضبط وتصحيح المخطط من تدخل التأثيرات الداخلة

في حساب وتحليل المخطط.

نذكر منها المعاملات التالية :

معامل المخطط:

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1,n} y_i} \quad (5-III)$$



معامل مخطط المرجح:

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_{i=1,n} w_i |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right]^2 \quad (6-III)$$

معامل مخطط المرجح المتوقع:

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{n-p}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7-III)$$

جودة مؤشر اختيار الخطوة الملائمة:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (8-III)$$

مختزل مربع كاي :

$$\chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right] = S^2 \quad (9-III)$$

معامل براغ :

$$R_B = 100 \frac{\sum_h |I_{obs,h} - I_{calc,h}|}{\sum_h |I_{obs,h}|} \quad (10-III)$$

معامل الصحة  $R_F$  :

$$R_F = 100 \frac{\sum_h |F_{obs,h} - F_{calc,h}|}{\sum_h |F_{obs,h}|} \quad (11-III)$$

حيث  $n-p$  هو عدد درجات الحرية. تم إعطاء معنى  $n$  أعلاه و  $p$  هو عدد المتغيرات المكررة. يتم

دائمًا استبعاد النقاط التجريبية في حساب جميع معاملات الصحة. [23]

### 3.3.III. دالة شكل القمة لبيانات الطول الموجي الثابت

يتم تحديد دالة المخطط الممثل للقمة  $\Omega$  بإختيار تقريب ملائم لدالة التوزيع لتحقيق شرط الإنتظام

$$\left( \int_{-\infty}^{+\infty} \Omega(x) dx = 1 \right) \quad (22-III)$$

حيث المتغير هو  $x = T - T_h$ ، ويمكن اختيار من بين الدوال المتاحة في الاشكال التالية:

$$\Omega_0(x) = G(x) = a_G \exp(-b_G x^2) \quad (12-III)$$

دالة غاوسية (GAUSSIAN)

$$\text{حيث: } a_G = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \text{ و } b_G = \frac{4 \ln 2}{H^2}$$

$$\beta_G = \frac{1}{a_G} = \frac{H}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \text{ : التعريض المتكامل لدالة غاوس هو}$$

$$\Omega_1(x) = L(x) = \frac{a_{ML}}{1 + b_L x^2} \quad (13-III)$$

وهي دالة لورنتز (LORENTZIAN)

$$\text{حيث: } a_L = \frac{2}{\pi H} ; b_L = \frac{4}{H^2}$$

$$\beta_L = \frac{1}{a_L} = \frac{\pi H}{2} \text{ : التعريض المتكامل لدالة لورنتز هو}$$

$$\Omega_2(x) = ML(x) = \frac{a_{ML}}{(1 + b_{ML} x^2)^2} \quad (14-III)$$

وهي دالة لورنتز المعدلة. (MODIFIED, LORENTZIAN)

$$b_{ML} = \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H^2} \quad a_{ML} = \frac{4\sqrt{\sqrt{2}-1}}{\pi H} \quad \text{حيث:}$$

$$\Omega_3(x) = IL(x) = \frac{a_{IL}}{(1+b_{IL}x^2)^{3/2}} \quad (15\text{-III})$$

تعبّر عن توسيط لورينتزيان

$$b_{IL} = \frac{4(2^{2/3}-1)}{H^2} \quad a_{IL} = \frac{\sqrt{2^{2/3}-1}}{H} \quad \text{حيث:}$$

$$PEARSON, VII : \Omega_6(x) = PVII(x) = \frac{a_{VII}}{(1+b_{VII}x^2)^m} \quad (16\text{-III})$$

$$b_{VII} = \frac{4(2^{1/m}-1)}{H^2} \quad a_{VII} = \frac{\Gamma(m)}{\Gamma(m)-1/2} \frac{2\sqrt{2^{1/m}-1}}{\sqrt{\pi H}} \quad \text{حيث:}$$

$$PSEUDO-VOIGT : \Omega_5(x) = pV(x) = \eta L'(x) + (1-\eta)G'(x) \quad (17\text{-III})$$

$$0 \leq \eta \leq 1$$

دالة (pseudo-Voigt) هي تقريب لدالة (Voigt) المُعرّفة على أنها إلتفافات (Lorentzian و

:Gaussian)

$$VOIGT : V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-u)G(u)du \quad (18\text{-III})$$

من أجل المخططات من 0 إلى 6 و 12:

$$FWHM^2 = (U + DSI^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + IG / \cos^2 \theta \quad (19\text{-III})$$

بالنسبة إلى ( $Npr = 4$ ) (ثلاثة أضعاف pseudo-Voigt)، يُفترض أن المكونات الثلاثة لها نفس

$\eta_0$  و  $FWHM$ ، لذا فإن العرض الكلي الفعال يعتمد على معلمة الشكل الإضافية (Shapel)، يتم

إعطاء دالة المخطط بواسطة الصيغة:

$$p4(x) = XpV(x - D) + (1 - X - Y)pV(x) + YpV(x + D) \quad (20-III)$$

حيث :

$$D = \text{Shapel} / d \cos e\theta$$

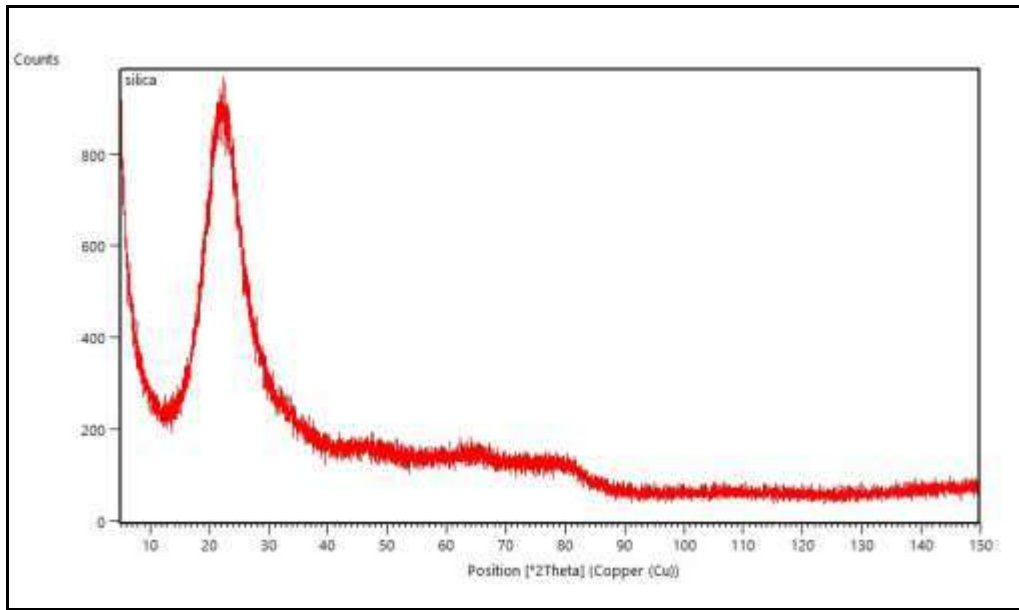
$$[23] \quad pV(x) = \eta_0 L(x) + (1 - \eta_0)G(x)$$

### 4.III. مخطط الإنعراج للعينات المدروسة

باستعمال برنامج (HighScore Plus) عالجتنا مخطط إنعراج اشعة X لمسحوق عينة تم الحصول

عليها من قاعدة البيانات (COD)، هاته العينة تحتوي آثار من السيليكا، مخطط الإنعراج موضح في

الشكل التالي:



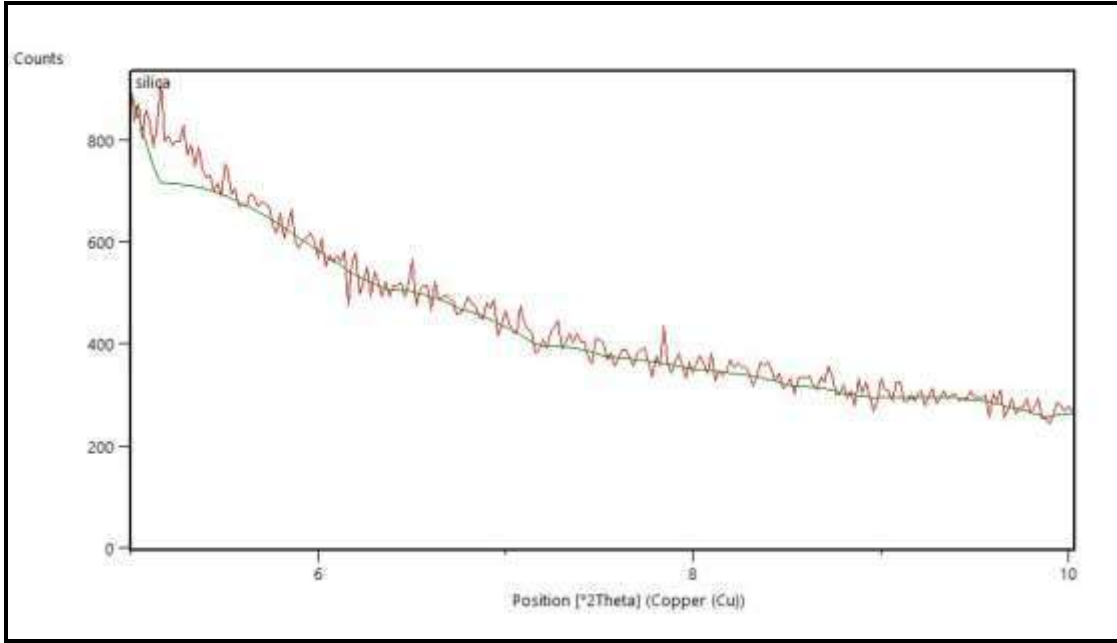
الشكل (1-III) : مخطط إنعراج لعينة بأثر السيليكا (Silica).

### 5.III. تحليل ومعالجة المخطط

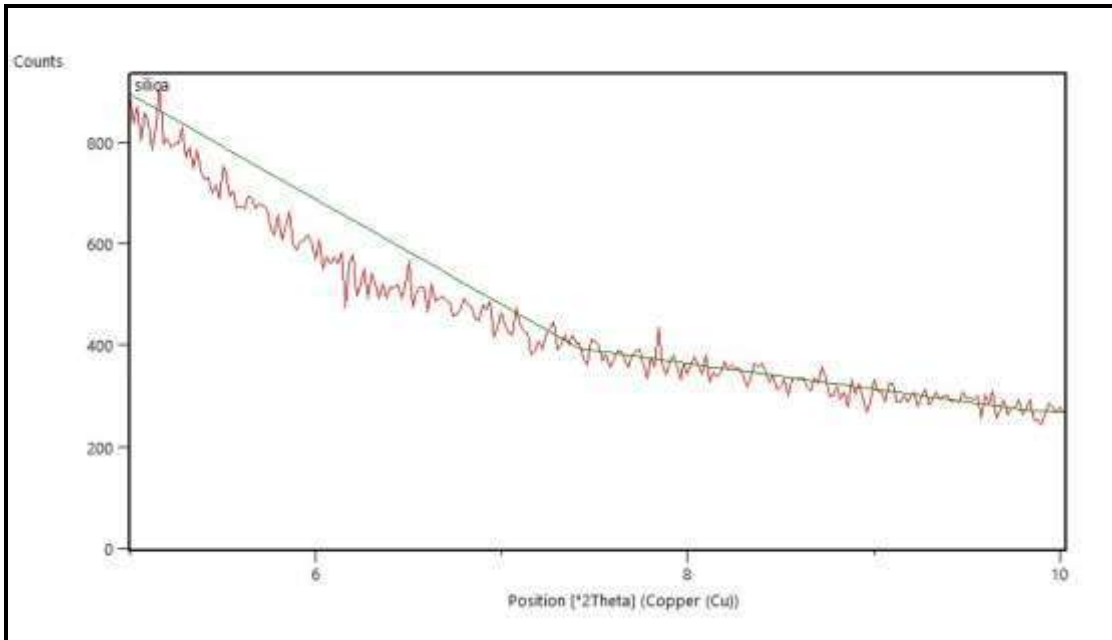
لمعالجة المخطط استخدمنا برنامج (X'Pert HighScore Plus v: 3,0e (3,0,5))، حيث تم

الحصول على النتائج في مجال الزوايا الصغيرة من  $0^\circ$  إلى  $10^\circ$ ، هذه النتائج موضحة في الأشكال

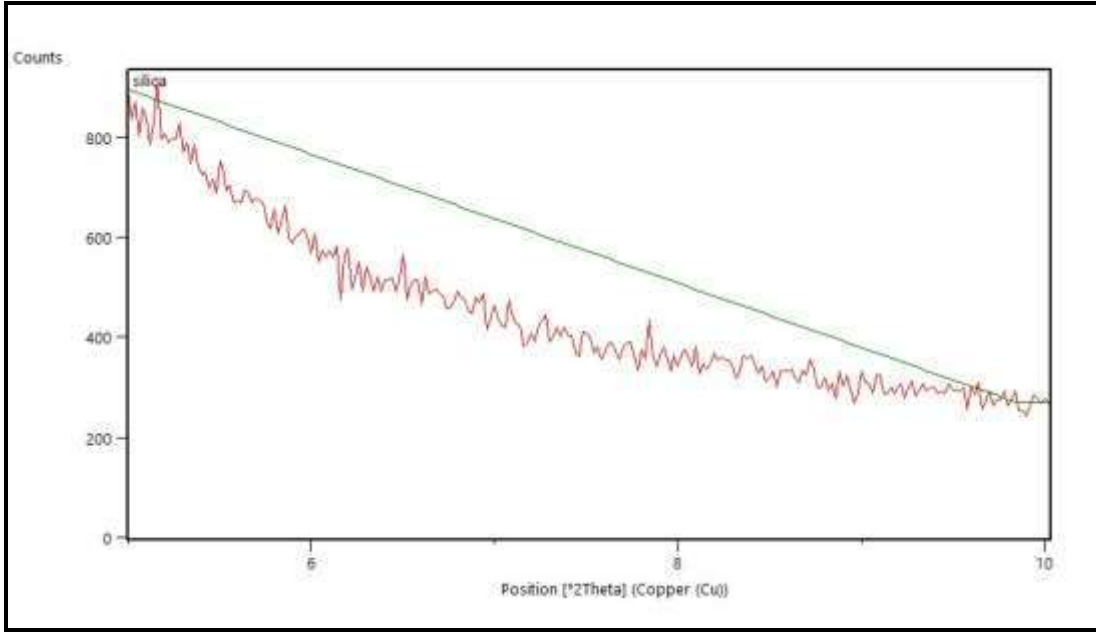
الموالية :



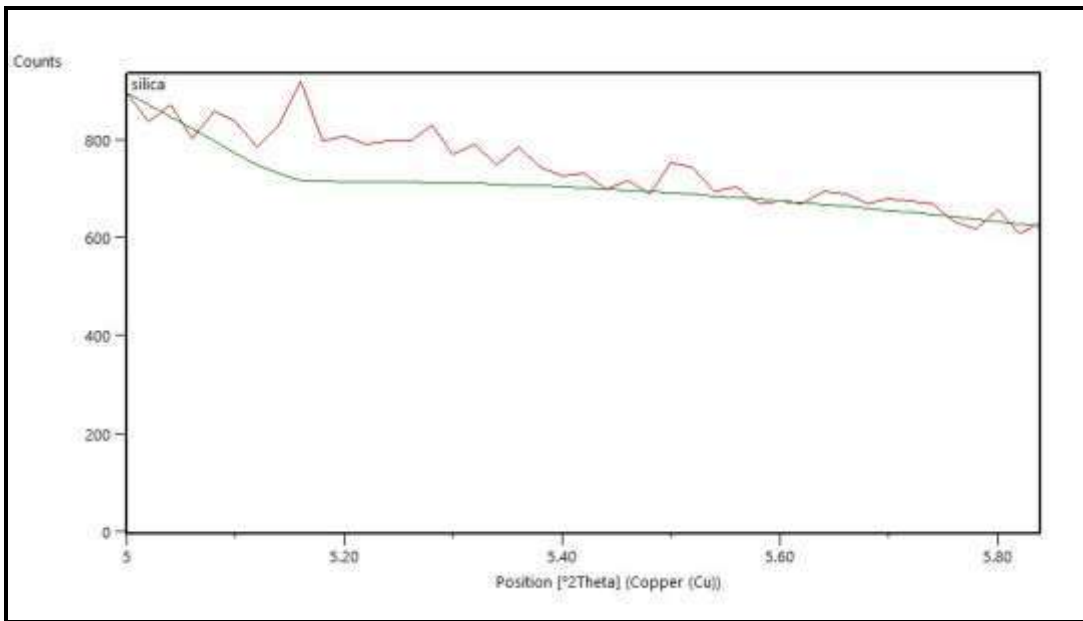
الشكل (2-III) : مخطط الإنعراج لعينة (Silica) عند الزاوية  $10^\circ$  وعدد تدريجات الخلفية 0%.



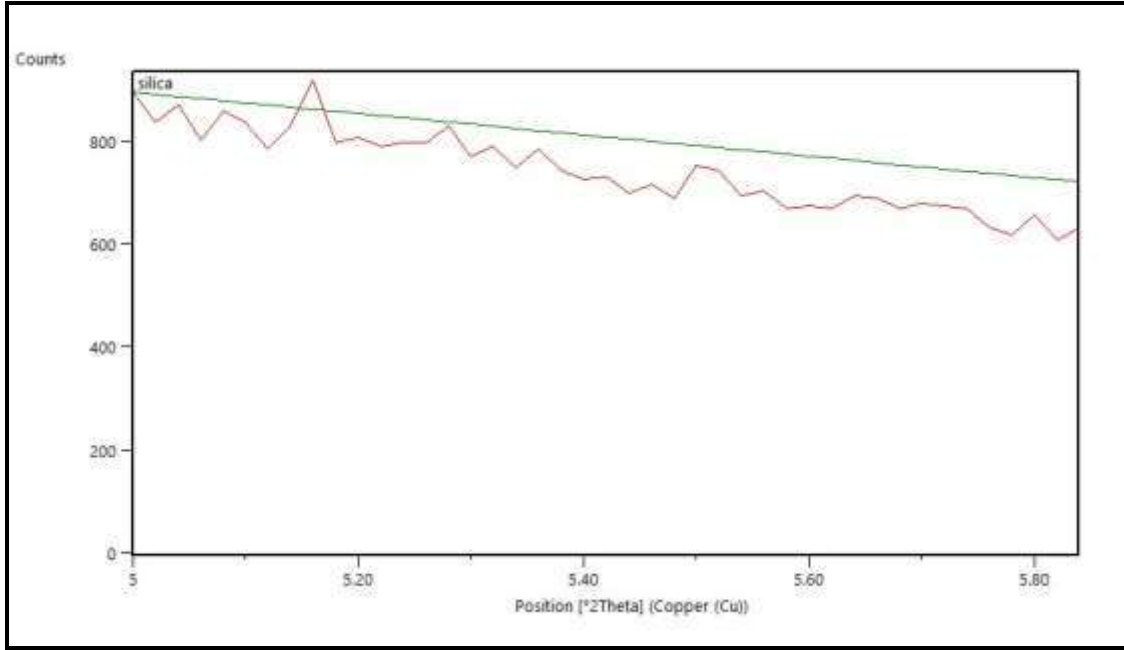
الشكل (3-III) : مخطط الإنعراج لعينة (Silica) عند الزاوية  $10^\circ$  وعدد التدريجات 50%



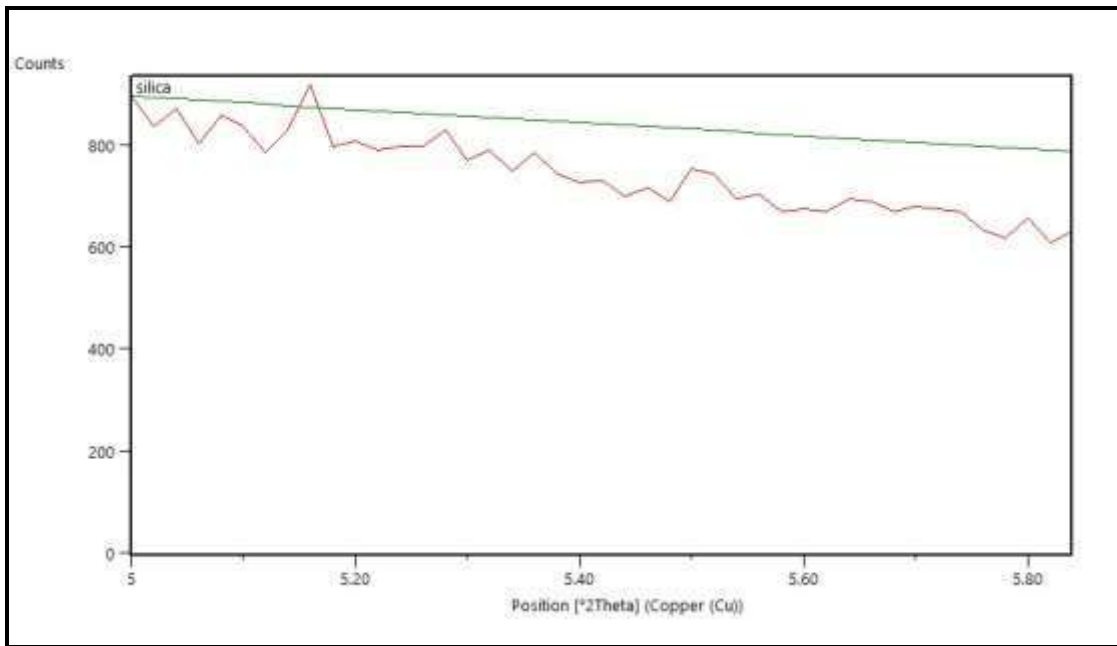
الشكل (4-III) : مخطط الإنعراج لعيينة (Silica) عند الزاوية  $10^\circ$  وعدد التدريجات 100%



الشكل (5-III) : مخطط الإنعراج لعيينة (Silica) عند الزاوية  $5.8^\circ$  وعدد تدريجات الخلفية 0%



الشكل (III-6) : مخطط الإنعراج لعينة (Silica) عند الزاوية  $5.8^\circ$  وعدد تدريجات الخلفية 50%



الشكل (III-7) : مخطط الإنعراج لعينة (Silica) عند الزاوية  $5.8^\circ$  وعدد تدريجات الخلفية 100%

### 6.III. مناقشة النتائج

من خلال النتائج السابقة وبإعتبار الزاوية الصغيرة من  $0^\circ$  إلى  $10^\circ$ ، عند تطبيق تدقيق ريتفيلد على دالة الخلفية إعتبارا بدالة الخلفية لحجم الحبيبات فإن التغير في المنحنى بالخط الأخضر الدال على تغير درجات الخلفية نجد أن هناك قمة عند الزاوية  $\theta = 5.161^\circ$  تبقى مميزة وظاهرة في منحنى الإنعراج. يدل هذا على وجود قمة مميزة لعنصر السيليكا في نطاق الزوايا الصغيرة، يمكننا تقريب دالة التوزيع في هذه النقطة والحصول عن معلومات قيمة من خلال حساب العرض عند منتصف الارتفاع. المعلومات تكون أكثر دقة عند إستعمال خطوة أقل من  $0.2^\circ$ ، من أجل دراسة أكثر تحليلا لهذه العينة .



## الخلاصة العامة

## الخلاصة العامة

خلال هذه الدراسة تعرفنا في الفصل الأول على بعض تقنيات إنعراج الأشعة السينية على المساحيق والتقنيات التجريبية المتعلقة بها كجهاز الإنعراج الآلي، وكذا تقنيات الإنعراج في المواد الأمورفية. ثم تطرقنا لتشنت الأشعة السينية عند الزوايا الصغيرة (SAXS)، ومبدأها العام، وأجهزتها، وأنواعها، ومزاياها، كما عرفنا أهمية طريقة التعريف بالبنية التام (ab\_initio) في دراسة الدققة لبنية المادة في الفصل الثاني.

في الجانب العملي قمنا بتحضير العينات الزجاجية يدويا وتهيئتها للتجريب لكن للأسف تعرض جهاز الإنعراج الآلي للتلف، فقمنا بإستغلال مخطط إنعراج أشعة سينية لعينة (بأثار السيليكا) مشابهة لعيناتنا الخاصة، وقمنا بتطبيق تدقيق ريتنيلد لهذا المخطط بتدرجات الخلفية المختلفة عند الزوايا الصغيرة.

من خلال هذه الدراسة ومناقشة النتائج وجدنا أنه في مجال الزوايا الصغيرة يمكن الحصول على معلومات قيمة وإضافية في البنى البلورية، بما في ذلك البنى الزجاجية، وخاصة عند إعتبار خطوة مناسبة.

حيث أظهرت النتائج وجود قمة مميزة (للسيليكا) تبقى ثابتة مهما كان تأثير تصفية الخلفية، هذه القمة يمكن إستغلالها ودراستها بالتدقيق لمعرفة بعض الخواص المهمة عن العينة.

في حالة الخطوة ( $\theta=0.2^\circ$ ) القمة المميزة والمؤشرة سابقا تظهر تغير خطي على شكل مثلث، في هذه الحالة لايمكن إستغلالها في إجراءات التدقيق لهذا يجب إستعمال خطوة أقل تأثير من رتبة  $0.01^\circ$  أو أقل.

في المستقبل سنحاول الحصول على مخططات الإنعراج الخاصة لعيناتنا، ودراستها في دراسة مستقلة من أجل الحصول على معلومات حول البنية و بعض الخواص الفيزيائية لها.

- [1] Christophe Aronica, Erwann Jeanneau, Catherie Simand, ("*diffraction des rayons, Technique et étude de étude des structures cristallines*"), (2009).
- [2] Dubus, Michel, ("*diffraction des rayons x appliquée au patrimoine*"), Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, (2018).
- [3] A. Lebail, ("*Power Diffraction II*"), NIST Spcial Publication, 846 (1992)
- [4] م. سليمان، أ. باشا، ش. خيري، ("سلسلة الفكر العربي لمراجع العلوم الأساسية فيزياء الجوامد")، دار الفكر العربي، القاهرة مصر، (2)
- [5] B. Khalfallah . ("*Influence de l'erreur expérimentale sur la détermination de la symétrie de la maille cristalline*") MÉMOIRE DE MAGISTER EN PHYSIQUE, Cosntantine, (2009).
- [6] Dr.Christine ;elber. Dr.delefkeller qnd Dr.Innge, mangels dorf fraunhofer instit
- [7] Eric Dooryhee ("*Advanced Synchrotron and Electron Spectroscopy of Materials' X-ray Powder Diffraction*")(2018).
- [8] د. فوزي عوض، د. محمد عبد الحفيظ، د. عيد العزيز الزغبى، د. فاتن الفيل، د. مجد حماد، (الفيزياء العملية "فيزياء الجسم الصلب") جامعة دمشق 2013.
- [9] رديقة صديق، عبد الستار الدليمي، مذكرة) دراسة الخصائص التركيبية لأغشية  $Ni_{(1-x)}Zn_xO$  المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري). بكالوريوس علوم الفيزياء (2011)
- [10] Simon Bates,1 George Zografi,2 David Engers,3 Kenneth Morris,3 Kieran Crowley,4 and Ann Newman1,5( "*Analysis of Amorphous and Nanocrystalline Solids from Their X-Ray Diffraction Patterns*") (2006).
- [11A. Bouhali, ("*synthèse caractérisation et etude structurale par diffraction des RX des oxalates mixtes à base de plomb, de lanthane et de strontium*"), mémoire magister en chimie, université mentouri, Constantine, Algérie, (2005).".
- [12] S. Benmokhtar, ("*Affinements méthode de Rietveld (Fullprof)*"), université Hessa II – Mohamedia Ben M'sik, (2010).

[13]L. Lutterotti, ("*Introduction to diffraction and the Rietveld method*"), laboratorio en tecnologia scienza dei materiali, (2012).

[14] ط. عذاب، ("الأشعة السينية التشخيصية") دار الفجر للنشر والتوزيع، القاهرة مصر ، (2008).

[15] Glatter, O., & Kratky, O. ("*Small-angle X-ray scattering*".) London: Academic.(1982).

[16] ) Oscar Moscoso Londoño, Pablo Tancredi, Patricia Rivas, Diego Muraca, Leandro M. Socolovsky, and Marcelo Knobe ("*Small-Angle X-Ray Scattering to Analyze the Morphological Properties of Nanoparticulated Systems*")(2018).

[17] Porod, G.. Chapter 2: General theory. In O. Glatter & O. Kratky (Eds.), ("*Small-angle X-ray scattering*"). London: Academic.(1982).

[18] Guinier, A., & Fournet, G. ("*Small-angle scattering of X-rays.*")New York: Wiley.(1955).

[19] Chu, B., & Hsiao, B. S. ("*Small-angle X-ray scattering of polymers.*") Chemical Reviews, 101(6), 1727–1762.(2001).

[20] Schnablegger, H., & Singh, Y. ("*The SAXS guide*".) Austria: Anton Paar GmbH.(2013).

[21]Thomas M. Weiss ,(" *SSRL/SLAC, BioSAXS beamline BL 4-2*") Stanford University . (2016).

[22] Gao deng xue xiao hua xue xue bao ("*Chemical journal of Chinese universities*")(2008).

[23] [Rodriguez-Carvajal, J.( "*Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensities refinement of X-ray and/or Neutron Data* , FULLPROF docs, Powder Diffraction (IUCr)"), Physica B192, 55..(1993),

[24] Lynn Townsend White, Jr. (Spring, 1961). ("*Eilmer of Malmesbury, an Eleventh Century Aviator: A Case Study of Technological Innovation, Its Context and Tradition*"), Technology and Culture 2 (2), pp. 97-111 [100. 1961.

## ملخص :

من المعروف أن انعراج الأشعة السينية عبر المواد الزجاجية يأخذ شكل الهالة العريضة، على عكس المواد البلورية التي تأخذ نمط القمم المتباينة، فمن خلال دراسة الانعراج عند زوايا صغيرة (SAXS) للمواد الامورفية يمكننا جمع الكثير من المعلومات المهمة عن بنيتها. زاد الاهتمام حاليا بهذه التقنية نظرا للتوجه الحديث في علم النانو و تطوره، حيث تعتبر أداة و تقنية مهمة للبحث و تقصي حول البنى النانوية. من هذا المنطلق حاولنا في موضوعنا هذا دراسة الخواص البنيوية لمخطط تجريبي لانعراج الأشعة السينية لعينية ( بآثار السيليكا ) باستغلال طريقة ريتفيلد للتدقيق في انعراج الأشعة السينية للمساحيق عند قيم صغيرة لزوايا الانعراج .

## Résumé :

Il est connu que la diffraction des rayons X à travers les matériaux verriers prend la forme d'un large halo, contrairement aux matériaux cristallins qui prennent le motif de pics distinctifs, en étudiant la diffraction aux petits angles (SAXS) pour les matériaux amorphes/verre, nous pouvons recueillir beaucoup d'informations importantes sur leur structure et leurs propriétés physiques. L'intérêt pour cette technologie a augmenté de nos jours étant donné la tendance récente de la nanoscience et de son développement, et considérée comme une technique importante dans la recherche et l'étude des nanostructures. De ce point de vue, nous avons essayé dans ce travail d'étudier les propriétés structurales d'un échantillon de motif expérimental ( effets de la silice) en exploitant la diffraction des rayons X

## Abstract:

It is known that the diffraction of X-rays through glass materials takes the form of a broad halo, in contrast to crystalline materials that take the pattern of distinctive peaks, by studying the diffraction at small angles (SAXS) for amorphous/glass materials, we can collect a lot of important information about their structure, and its physical properties. The interest in this technology has increased nowadays given the recent trend in nanoscience and its development, and considered an important technique in research and investigation of nanostructures. From this point of view, we tried in this work to study the structural properties of an experimental pattern sample ( effects of silica) by exploiting the X-ray diffraction refinement for powders at small values of diffraction angles, using Rietveld method to check for peaks information of small range of diffraction angle.