

## طرائق الأشعة السينية لتوصيف الجسيمات النانوية X-Ray Methods for the Characterization of Nanoparticles

هارتويغ مودرو Hartwig Modrow

### ٧, ١ المقدمة Introduction

إن علم الفيزياء والكيمياء الفيزيائية يوفران تشكيلة واسعة من التقنيات التحليلية لتوصيف المادة، والعديد منها يمكن تطبيقه لتوصيف الجسيمات النانوية، كما هو موضح بشكل مثير للإعجاب في بعض فصول هذا الكتاب. وما زال في رأيي أن الطرائق القائمة على الأشعة السينية تؤدي دوراً خاصاً في توصيف هذا النوع من المواد. وهنا نتساءل: ما الذي يخص هذه الفئة من التقنيات التجريبية؟ ومنذ لحظة الاكتشاف الأولى للأشعة السينية من قبل العالم رونتنجن W.C. Röntgen في عام ١٨٩٩م، تبين قوتها الاختراقية وحساسيتها للعناصر. ولكن لماذا لا تستخدم هذه الخاصية المهمة جداً في دراسة الجسيمات النانوية عموماً، على الرغم من أنها مستخدمة في التطبيقات الطبية الحيوية؟ وسبب ذلك، أن سطح الجسيمات النانوية، يكون محمياً بصدفة (بغلاف) خافضة للتوتر السطحي، من أجل منع تكتلها، وبالتالي لا يمكن الوصول إليه بشكل جيد، ومثال على ذلك تقنيات استخدام المجهر الماسح. وأيضاً استقرار الجسيمات

(طويل الأمد) في بيئة معينة - على سبيل المثال - يجب أن تكون مأمونة في بيئة الجسم البشري، وهكذا فإن التجارب التي تتطلب ظروفًا بيئية خاصة، مثل التفريغ العالي جداً، لا يمكنها إعطاء بيانات محددة عن الحالة الناشئة في ظل هذه الظروف. وعلاوة على ذلك، فمن خلال استغلال حساسية العنصر للأشعة السينية، يمكن تقسيم تحليل الأنظمة المعقدة إلى خطوات مكتملة أبسط وأنظمة فرعية.

وفي الوقت نفسه، يمكن أن توفر طرائق الأشعة السينية نطاقاً واسعاً من المعلومات عن مجموعة معينة من الجسيمات، مثلاً من ترتيب الذرات إلى الشكل، ومورفولوجيا الجسيمات وتركيبها الكيميائي والإلكتروني. وفي هذا الفصل، سنتعرف على التقنيات الثلاث المعتمدة على الأشعة السينية، والتي تعد أساس كل تلك التخصصات الثلاثة، وهي: حيود الأشعة السينية (XRD)، وتشتت الأشعة السينية صغير الزاوية (غير منتظم) [SAXS(A)]، ومطيافية امتصاص الأشعة السينية (XAS)، وستقوم بعرضها ومناقشتها من خلال بعض الأمثلة الواردة على تطبيقاتها. ولكي نفهم ما خواص المادة التي يمكن دراستها باستخدام هذه التقنيات، فمن المهم أن نفهم كيف تتفاعل الأشعة السينية، (أي الموجات الكهرومغناطيسية) مع المادة، (أي الإلكترونات والنوى الذرية المشحون إيجابياً)، والتي يمكن اعتبارها مثل توزيع شحنة في الفضاء لوصف هذا التفاعل. وفي الحقيقة، تعتمد التقنيات المختلفة على حدوث عمليتين فيزيائيتين مختلفتين، في مطيافية امتصاص الأشعة السينية (XAS) يلاحظ حدوث امتصاص للفوتون، بينما يحدث له تشتت مرن في كل من حيود الأشعة السينية (XRD)، وتشتت الأشعة السينية صغير الزاوية (غير منتظم) [SAXS(A)]. ولجعل قراءة هذا الفصل أسهل بالنسبة لأولئك الذين ليس لديهم خلفية واسعة بعلم الفيزياء، فعلنا ذلك بطريقة إدراكية تماماً، بدءاً مما سوف يتم قياسه، إلى ما سيظهر من معلومات يمكن استخلاصها، استناداً على أمثلة مختارة (مثالية جزئياً). وللحصول على وصف رسمي

أكثر دقة لهذه العمليات؛ مما يؤدي إلى معرفة الصيغ والبيانات المستخدمة في الأجزاء التالية، وأي أسلوب متعمق، فإننا نوصي القارئ بمراجعة الملحق الموجود في نهاية هذا الفصل. وبعد هذه المقدمة التي أظهرت إمكانيات هذه التقنيات، سيتم مناقشة تطبيقاتها النوعية على الجسيمات النانوية من منظور حرج، فيما يتعلق بالأمثلة الثلاثة، والتي لا تهدف لإظهار نقاط القوة فقط، ولكن أيضاً لإظهار نقاط ضعف هذه الطرائق الخاصة.

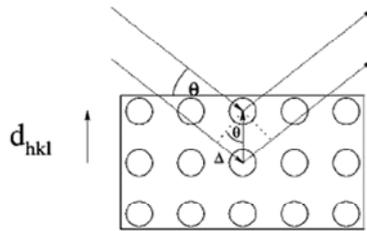
## ٧,٢ حيود الأشعة السينية: التعرف على ترتيب الذرات

### X-Ray Diffraction: Getting to Know the Arrangement of Atoms

يتم ملاحظة عمليات التشتت المرن في حيود الأشعة السينية، بمعنى آخر، تظل القيم المقترنة للطول الموجي للفوتون وطاقة الفوتون ثابتة، وكذلك في حالة نظام التشتت. وفي الوقت نفسه، تظل الأشعة السينية المشتتة مترابطة. ويتغير فقط اتجاه الانتشار، والذي غالباً ما يُوصف باستخدام متجه التشتت المعرف بالعلاقة التالية:

$$(1) \quad \vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{k} - \vec{k}_0)$$

(انظر أيضاً الشكل رقم (٧,١)، وكذلك القائمة الكاملة للمتغيرات المعطاة في نهاية هذا الفصل). وبناءً على ذلك، ما نحتاج إلى تحديده في تجربة حيود الأشعة السينية، هو احتمالية العثور على فوتون مشتت في عنصر زاوية مجسمة معينة.



الشكل رقم (٧,١). اشتقاق شرط براغ لحيود الأشعة السينية.

ويمكن اشتقاق الطريق الأبسط للوصول إلى بيان تحت أي ظروف، يمكن أن توجد شدة (كثافة) في عنصر زاوية مجسمة معينة من الشكل رقم (٧،١)، ولكي نحصل على إشارة قوية تحت زاوية براغ  $\Theta_B$  Bragg المقاسة نسبة إلى مستوى شبكية معين، يجب أن تكون مساهمات الأحداث المشتتة التي تحدث في مستويات شبكية متجاورة في الطور نفسه، أي يجب أن يُعطى الفرق في المسار البصري بالعلاقة التالية:

$$(2) \quad n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B$$

وهو بالضبط شرط براغ. وينبغي التأكيد على أن هذا الشرط ضروري، ولكنه غير كافٍ، حيث إنه ينتقي فقط الزوايا المنفصلة، التي يمكن ملاحظة الحيود تحتها، ولا يوفر الزوايا التي سيتم الرصد تحتها؛ لأنها مرتبطة فقط بعامل التشتت التركيبي، الذي تمت مناقشته في الملحق (المقطع A.3). كما تجدر الإشارة أيضاً إلى أنه يمكن للمرء أن يستنتج من هذه الصيغة أنه كلما كان الطول الموجي للفوتون صغيراً وبالتالي طاقته أعلى- كانت قرة التحليل أفضل؛ لأنه يمكن تقصي (بحث) الكثير من مستويات الشبكية / توافيق دلالات ميلر  $hkl$  Miller. وبطبيعة الحال، يكون هناك احتياج لأكثر من انعكاس واحد؛ لكي يتم الحصول على وصف كامل للترتيب التركيبي، وهناك عدة أساليب تجريبية لتحقيق ذلك. إن الفارق الأول، سواءً كان يقدم توزيعاً واسعاً من الأطوال الموجية، مثل الضوء الأبيض، الذي يتم الحصول عليه من مصدر إشعاع سنكروتروني (SR)، أو يستخدم مصدراً أحادي اللون، مثل شعاع سنكروتروني SR أحادي اللون، أو خط مميز من أنبوب الأشعة السينية). والفارق الثاني سواء كان يمكن أن ينتج بلورة وحيدة كبيرة، بما فيه الكفاية أم لا. إن الأساليب الممكنة للحصول على مجموعة كاملة من بيانات حيود الأشعة السينية، والتي تنشأ من دمج هذين المعيارين، ملخصة في الجدول رقم (٧،١).

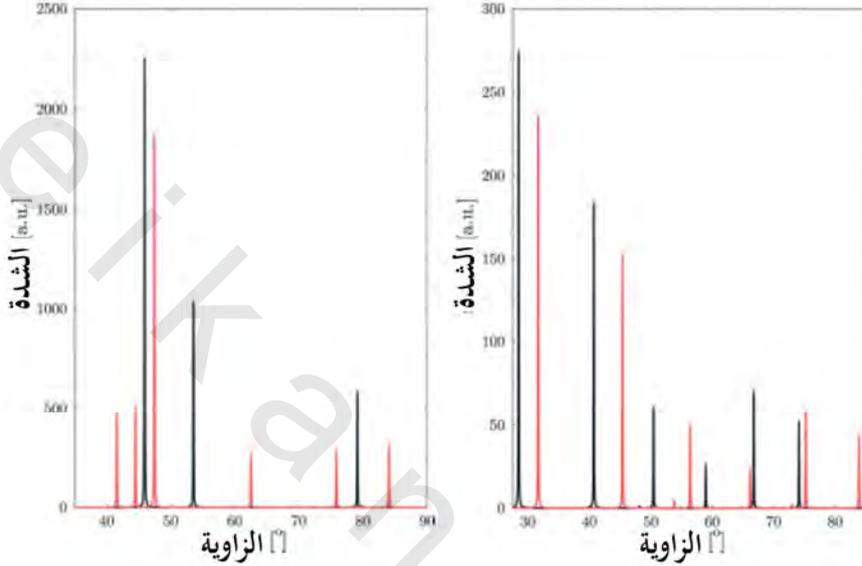
الجدول رقم (٧، ١). الأساليب المختلفة لقياس بيانات حيود الأشعة السينية.

الأشعة السينية أحادية اللون	الأشعة السينية البيضاء
بلورة وحيدة موقع واحد يُنتج جميع الانعكاسات يتم تدوير البلورة للحصول على كل الانعكاسات (طريقة البلورة الدوارة).	(طريقة لو Laue)
مسحوق كل بذرة بلورية، توفر جميع الانعكاسات كل بذرة بلورية توفر انعكاسا (طريقة صعبة التقييم، بشكل مطلق).	ديباي).

ومن الواضح أن الجسيمات النانوية ليست بلورات وحيدة جيدة جداً، ولذلك تكون القياسات في هندسة لو Laue غير ممكنة، ويحتاج المرء إلى إجراء تجارب حيود المسحوق. إن المعلومات التفصيلية عن الإعدادات العامة والأجهزة اللازمة للطرائق المذكورة أعلاه، يمكن العثور عليها في المراجع، وعلى سبيل المثال، المرجع [1]، لتجارب أساس مصدرها المختبر، والمرجع [2] للتجارب المستندة على إشعاع سنكروتروني على بلورات وحيدة، والمرجع [3] لتجارب حيود المسحوق القائمة على إشعاع سنكروتروني.

ماذا يمكن للمرء أن يتعلم من طيف حيود الأشعة السينية للمسحوق، كما هو معروض في الشكل رقم (٧، ٢)؟ وفي الوصف المقدم حتى الآن، لدينا فقط مجرد ارتباط هندسي لترتيب مراكز التشتت، والزاوية التي بها يرتبط الفوتون المشتت الموجود [أ] الترتيب الهندسي لمراكز التشتت [و]ب) الزاوية التي بها يتم العثور على الفوتون المشتت [إلى بعضه بعضاً. وبالرغم من أن هذه المعلومات ليست كل ما يمكن اكتسابها من تجربة حيود الأشعة السينية، إلا أنها ذات فائدة كبيرة. والسبب في ذلك، هو أن شكل وحجم خلية وحدة التركيب للبلورة المعطاة، يمكن استنتاجه من المواقع الزاوية لخطوط الحيود، كما يتضح من المقارنة بين أطيف الكوبالت Co "مكعب ممرکز الوجه"

"face centered cubic" وتركيب hcp المحثوث المبينة في الشكل رقم (٧،٢) (أ)، والتي تم مناقشتها بمزيد من التفاصيل في المرجع [1].



الشكل رقم (٧،٢). (أ) أطيف حيود الأشعة السينية لنحاس  $K\alpha$  Cu محاكاة من hcp (الحمراء) وfcc (الأسود) لكوبالت Co. (ب) أطيف حيود الأشعة السينية لنحاس  $K\alpha$  Cu ، محاكاة من كلوريد الصوديوم NaCl (الحمراء)، وكلوريد البوتاسيوم KCl (أسود).

واستناداً على الدمج بين قانون براغ، وخواص الأنظمة البلورية السبع، التي يمكن أن تصنف فيها كل البلورات (مكعبي، ورباعي الأضلاع، ومعيني، وثلاثي الأضلاع/معيني، وسداسي، وأحادي الميل، وثلاثي الميل)؛ نحصل على المعادلات التي تسمح بفهرسة قمم حيود الأشعة السينية المرصودة. وعلى سبيل المثال، في نظام مكعبي بثابت شبكية  $a$ ،  $d_{hkl}$  تُعطى بالعلاقة التالية:

$$(3) \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

وهكذا نحصل على:

$$(4) \quad \frac{\sin^2 \theta}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\sin^2 \theta}{s} = \frac{\lambda^2}{4a^2} = const$$

تتضمن الخطوة التالية في تحديد عدد الذرات لكل خلية وحدة تركيب، ويتم الحصول على ذلك بسهولة، حيث يتم حساب حجم خلية وحدة التركيب بسهولة، على أساس البارامترات المحددة حتى الآن، وعادة ما يتم الحصول على كثافة مادة معينة بسهولة، ومن ثم يمكن تحديد تركيبها الكيميائي. وبناءً على ذلك، يمكن تحديد وزن خلية وحدة التركيب، ويجب أن تقابل عدداً صحيحاً من ذرات الأنواع الخاصة. والذي ما زال يتعين القيام به، هو تخصيص الذرات إلى مواقع محددة، ويمكن تحقيق ذلك باستخدام المعلومات المحتواة في شدة قمم التشتت الخاصة، (بعد تصحيح التأثيرات الإضافية التي يمكن أن تؤثر في هذه الشدة، مثل عوامل التعددية، ولورنتز Lorentz، والامتصاص، ودرجة الحرارة). وتم تقديم مثال مشرق على هذا في الشكل رقم (٧،٢ ب)، والذي يعرض أطياف حيود الأشعة السينية  $\text{Cu K}_\alpha$  المحاكاة لكلوريد الصوديوم  $\text{NaCl}$ ، وكلوريد البوتاسيوم  $\text{KCl}$ ، واللذين ينتميان لمجموعة فضاء التركيب نفسها، ولكن لهما مسافة شبكية مختلفة. ونتيجة للأخير هذا، فإن المواقع الزاوية لقمم براغ الخاصة، تكون مزاحة، ولكن من السهل التعرف على التراكيب التي تتطابق مع بعضها بعضاً. وعلى أية حال، فهناك فروق ملحوظة في الشدة المطلقة والنسبية. وبوجه عام، تكون الشدة أعلى دائماً لطيف كلوريد البوتاسيوم  $\text{KCl}$ . ويكون هذا بسبب قدرة التشتت الأعلى من البوتاسيوم  $\text{K}$ ، نسبة إلى الصوديوم  $\text{Na}$ ، ومن ملاحظة كم يُغير هذا الفرق في شدة القمة المعينة، يمكن استنباط أي نوع من أنواع الذرات موجودة في مواقع الشبكية، التي تسهم في إعطاء قمة براغ. وفي الواقع، فهذه هي المشكلة الرئيسة للتحديد التركيبي لصف جديد من المواد، باستخدام حيود الأشعة السينية؛ لأن الحل

التدرجي للمشكلة لا وجود له. بينما في بعض حالات مقارنة الشدة النسبية لانعكاسات براغ و/أو المعلومات عن التركيب الكيميائي، يمكن أن تقترح بعض إشغالات الموقع الممكنة، إلا أنه في أكثر الأحيان، يجب أن يستخدم أسلوب قوة شديد، يُوزع الذرات على المواقع الكريستالوجرافية المحتملة، ويحسب نمط الحيود الذي يقابل هذه الخلية الأولية لحجم وتمائل معين. وبطبيعة الحال، يُقاس عدد التركيبات العملية بالحجم الأولي، وعدد الذرات التي تحتويها. وهذا هو السبب كذلك في: لماذا تكون قدرة الكمبيوتر CPU، هي العامل الحرج في كريستالوجرافيا البروتين؟ (راجع المرجع [2])، حيث تميل الخلايا الأولية إلى أن تكون ضخمة، وتحتوي على عدة مئات إلى عدة آلاف من الذرات.

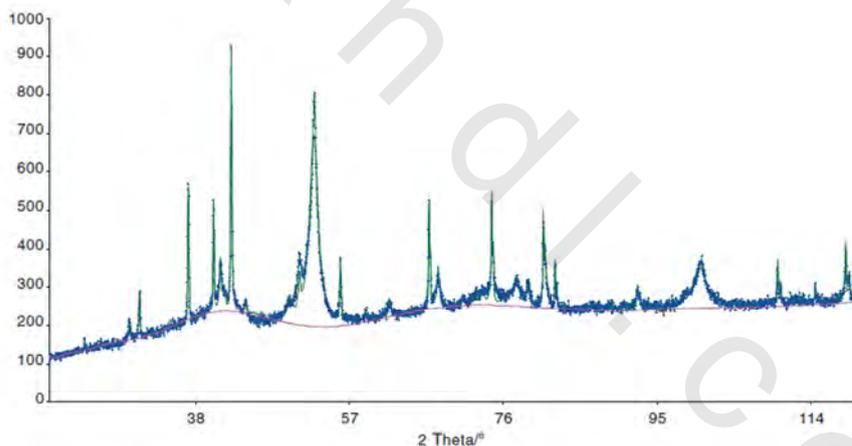
لاحظ أيضاً أنه في الوصف السابق بأكمله، قد افترضنا ضمناً أن الشخص يتعامل حقاً مع إشارة منشأها طور وحيد من المادة. وتحميل مهمة فهرسة الانعكاسات في مخلوط من عدة مركبات بالطريقة الصحيحة! ولا سيما فيما يتعلق بتطبيق هذه الطريقة على الجزيئات النانوية، (انظر الأمثلة في المقطع ٧.١.٥، والخلفية النظرية في الملحق A.2). إن القدرة التحليلية لحيود الأشعة السينية XRD، ترتبط بشدة بعدد الخلايا الأولية في البذور البلورية التي يتم فحصها؛ لأن هذا العدد يؤثر مباشرة على عرض خطوط الحيود. ويتم ملاحظة انعكاسات براغ بشكل نموذجي للجسيمات بالأقطار أقل من ١٠٠ نانومتر. ويرجع هذا إلى حقيقة أن شرط براغ - على وجه التحديد - يكون مجرد حالة حدية، كما ترى في التحليل الأكثر تفصيلاً لعمليات التشتت المرن، التي تمت مناقشتها في الملحق A.2. وبالطبع، من الممكن محاولة الاستفادة من هذا الاتساع - على سبيل المثال - بتطبيق صيغة شيرر Scherrer formula، من أجل تحديد حجم الجسيم:

$$(5) \quad D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

وعلى أية حال، فعند المقارنة بين حجوم الجسيمات المحددة والأخرى التي تشاهد مباشرة - على سبيل المثال - من صور المجهر الإلكتروني النفاذ عالي الوضوح (HRTEM)، يتجه حيود الأشعة السينية لإعطاء حجوم جسيمات أكبر بكثير (راجع - على سبيل المثال - المرجع [4]).

وفيما يتعلق بهذه التعقيدات، فمن حسن الحظ أن اليوم نادراً ما يتضمن تطبيق حيود الأشعة السينية التحديد الفعلي لتركيب بلورة جديدة تماماً. وبدلاً من ذلك، وفي معظم الحالات، يتم مقارنة بيانات حيود الأشعة السينية المتحصل عليها من مركب معين إلى قواعد بيانات التركيبي البلوري الضخمة، مثل قاعدة بيانات التركيبي البلوري الدولية (ICSD) International Crystal Structure Database المتوفرة اليوم، والتي فتحت إمكانية مطابقة (مواءمة) طيف حيود الأشعة السينية، المعطى من خلال طريقة معروفة باسم طريقة ريتفيلد [5, 6]. وفي هذا الأسلوب، يتم تنقيح النموذج التركيبي لإعادة إنتاج البيانات التجريبية، وذلك باستخدام بارامترات تصحيح الشدة، وبارامترات الشبكية، والإزاحات الصفرية الممكنة في نظام الكشف، وشكل الخط، وبارامترات التركيبي البلوري، والخلفية. ولتحقيق هذه المطابقة، يتم تنقيح البارامترات الشبكية، بعد فهرسة أنماط الحيود المرصودة، وتحديد مجموعات الفضاء الممكنة. وبالفعل أثناء هذه العملية، يمكن تحديد وجود عدة أطوار. ويتم مقارنة التركيبي التقريبي المتحصل عليه من خطوة المعالجة هذه مع المركبات متماثلة التبلور، أو المركبات التي تُظهر تركيباً مماثلاً لتلك الواردة في قاعدة البيانات، من أجل الحصول على مرشحين لإشغال الموقع الشبكي. وإذا كان نمط الحيود المحسوب المطابق مماثلاً لذلك المرصود، فإنه يتم أداء تنقيح البارامترات المذكورة أعلاه. وعلى أية حال،

فينبغي ملاحظة أنه بينما يؤدي الحصول على نوعية غير مناسبة تلقائياً إلى تغيير في النموذج التركيبي، فمن الضروري تدقيق حتى النتيجة المطابقة جيداً بعناية؛ لصلتها الكيميائية والفيزيائية. وقد تدل القيم القصوى لعامل الإزاحة الحراري من موقع معين على أنه مشغول بشكل غير صحيح؛ كما أن البارامترات الأخرى التي يتعين تدقيقها، هي أطوال وزوايا الرابطة، وأعداد التناسق، وطاقات ماديلنغ Madelung. والمثال على نتيجة تنقيح ريتفيلد لطيف حيود الأشعة السينية الحقيقي لجسيمات نانوية بحجم ١٠ نانومتر بتركيب اعتباري  $Fe_{50}Co_{50}$ ، معروض في الشكل رقم (٧،٣)، وتم تلخيصه في الجدول رقم (٧،٢). وإذا أخذنا في الاعتبار الاتساع الكبير للقمم، والمساهمة الخلفية المعتمدة على الزاوية البارزة، فإنه يتضح أن مثل هذا النظام يفقد الكثير من درجة الوضوح الأساسية لحيود الأشعة السينية على الأنظمة العيانية.



الشكل رقم (٧،٣). بيانات حيود الأشعة السينية المقاسة لجسيمات  $Fe_{50}Co_{50}$  النانوية المنتجة بتدريفة الليزر. (الشكل مقدم من قبل موراس K. Moras، جامعة كلاستال التقنية، على أساس قياسات الدكتور كليبيرج Dr. R. Kleeberg، جامعة فرايبورغ للتقنية).

الجدول رقم (٧,٢). نتائج تحليل ريتفيلد لجسيم نانوي من  $Fe_{50}Co_{50}$  حجمه ١٠ نانومتر. تم تصنيع الكوارتز والويستيت يدوياً؛ بسبب اختبار التحضير.

خطأ (في المائة من القيمة المطلقة)	المساهمة النسبية (بالنسبة المئوية)	
٣,٩٠	٣٤,١٠	لا بلوري
١,١١	١١,٢٣	كوراندوم
٢,٤٣	٤٠,٠٧	الحديد $\alpha$
٠,٧٢	٣,٧٨	ماجيميت
٠,٧٥	٣,٩١	ماغنيتيت
٠,٩٣	٤,٢٣	كوارتز
٠,٥٧	٢,٦٥	ويستيت

٧,٣ تشتت الأشعة السينية صغير الزاوية: تعلم مورفولوجيا وشكل الجسيمات

### Small-Angle X-Ray Scattering: Learning about Particle Shape and Morphology

كما هو الحال في قياسات حيود الأشعة السينية XRD، التي تمت مناقشتها آنفاً، تم ملاحظة عمليات تشتت مرنة في عنصر زاوية مجسمة معينة في تجربة تشتت الأشعة السينية، صغير الزاوية SAXS، ولكن هذه المرة - كما يدل على ذلك اسم الطريقة - يغطي الكاشف زوايا التشتت الصغيرة فقط (نموذجياً أقل من  $1^\circ$ ). وبالنظر في شروط براغ التي تم مناقشتها أعلاه، يتضح لنا على الفور أن تمديد البلورة المثالية هذه محاولة عقيمة - ليس هناك تشتت في هذا الاتجاه. ومع ذلك، تستند هذه الملاحظة على تداخل هدام، والذي قد يحدث فقط لجسيم ذي بعد  $D$ ، إذا كان هناك أيضاً شعاع آخر للأشعة السينية المعطاة بفرق مسار  $\lambda/2$ ، أي إذا كان:

$$(6) \quad \lambda \approx D \sin \theta$$

وتشير هذه الصيغة إلى أن طول موجي الأشعة السينية المعلوم من تحديد زاوية العتبة تحت أي تشتت، يمكنه أن يُنتج معلومات مرصودة عن أبعاد الجسم. ولتوضيح هذا، دعونا نفترض أننا نتعامل مع جسيمات متجانسة من شكل وحجم موحد، مغروسة (مدموجة) في مصفوفة متجانسة. وفي هذه الحالة، يكون من الممكن تخفيض الوصف الأكثر تعقيداً، اعتماداً على الكثافات الإلكترونية الموضعية، كما هو موضح في الملحق A.3، ولكن أيضاً بمزيد من التفاصيل، على سبيل المثال في المرجع [7-9]، نحصل على الصيغة:

$$(7) \quad I(\vec{q}) = CV^2 \left( \sum_i f_i (n_{i,P} - n_{i,M}) \right)^2 \left| \frac{1}{V} \int_V e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r \right|^2$$

حيث يمثل الحد الأخير من الصيغة عاملاً يعتمد على شكل الجسم، وهو عبارة عن تحويل فورييه لدالة توزيع شعاعي لمراكز التشتت في ذرة معينة، ويسمى "عامل الشكل"  $S_1$ . وتم إدراج بعض عوامل الشكل للأشكال الأكثر مواجهة في الجدول رقم (٧،٣). لاحظ أنه في الصيغة أعلاه فقط يكون مربع تباين التشتت ذا علاقة؛ مما يعني أن إشارة تشتت الأشعة السينية صغير الزاوية SAXS لجزيء تركيبه الكيميائي  $A$ ، في مصفوفة مكونة من  $B$ ، وجسيم  $B$  في مصفوفة  $A$ ؛ تكون متكافئة. وعلى أية حال، إن هذا صحيح فقط إذا كانت تأثيرات التشتت الشاذة [بمعنى آخر: الحدود تتجاوز الحد الأول في المعادلة (A6)] مهملة. كما يمكن بسهولة استخدام التباين في سعات التشتت المستحثة، مثلاً على مقربة من حواف امتصاص عنصر معين؛ نتيجة لتلك التأثيرات، لفصل مساهمات التشتت من المصفوفة والجسيم، وذلك بطرح الأطياف التي تم قياسها عند طاقتي فوتون مختلفتين، التي تلغي مساهمات المصفوفة، وتبقى ثابتة، ولكن ليست تلك المتغيرة من الجسم، ويسمى هذا الأسلوب بـ ASAXS.

الجدول رقم (٧، ٣). جدول بارامترات تشتت الأشعة السينية صغير الزاوية SAXS.

المشتت	مقطع للتشتت عرضي	الشكل المقارب	بارامترات نصف قطر جوينير*
كروي (نصف قطر R)	$NV^2(\Delta f)^2 \left[ \frac{J_1(qR)}{qR} \right]^2$	$q^{-4}$	$n_1 = 2, n_2 = 5, C = 1$
قرص رقيق (نصف قطر R)	$\left( \frac{NV}{qR} \right)^2 (\Delta f)^2 \left[ 1 - \frac{J_1(2qR)}{qR} \right]^2$	$q^{-2}$	$n_1 = 1, n_2 = 4, C = 1$
إبرة (طول 2h)	$NV^2(\Delta f)^2 \left[ \frac{\sinh(2qh)}{qh} - \frac{\sin^2(qh)}{(qh)^2} \right]$	$q^{-1}$	$n_1 = 2, n_2 = 5, C = 1$
غلاف كروي (نصف قطر R)	$(NV)^2(\Delta f)^2 \left[ \frac{\sinh(qR)}{(qR)} \right]^2$	$q^{-2}$	-
تذبذب عشوائي (طول الارتباط l)	$(NV)^2(\Delta f)^2 \left[ \frac{1}{1+(ql)^2} \right]^2$	$q^{-4}$	-

انظر المعادلات (١١، ١٢).

ينبغي التأكيد على أن المعادلة (٧) تكون صالحة فقط للجزيئات الموجهة بشكل عشوائي مع شكل محدد بدقة، أي بدون أي توزيع للحجم. وإذا كانت الجسيمات مرتبة على نحو معين، مثل (إذا كان هناك حجم معين حول مركز الجسيم، فلا يمكن أن يتم وضع جسيم آخر في المكان، كما في كومة من الكرات)، حيث إن دالة التداخل، يجب أن تُقدم، والتي بدورها تكون مجرد تحويل فورييه لدالة ارتباط الزوج  $g(r)$  بين الجسيمات المفردة. وبالإضافة إلى ذلك، فإذا كانت الجسيمات تتبع دالة توزيع الحجم  $d(D)$ ، فإن الصيغة الكاملة للتقييم تكون:

$$(8) \quad I(\vec{q}) = \int d(D) CV^2 \left( \sum_i f_i (n_{i,P} - n_{i,M}) \right)^2 \left| \frac{1}{V} \int_V e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r \right|^2 \left| \left( 1 + \frac{1}{V} \int g(r) e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r \right) \right|^2 dD$$

ومن السهل رؤية أن الوصف الدقيق للحالة الفيزيائية المكتشفة بتجربة التشتت، يصبح معقداً بشكل اعتباطي، (حتى الآن لم نأخذ في الاعتبار حالة توجيه الجسيمات متباينة الخواص، التي قد تتبع توزيعاً آخر، والتي سوف تؤثر على الشدة المقاسة في زاوية كروية معينة أيضاً، وهلم جرا).

وبوضع هذا في الاعتبار، فإن هناك أهمية خاصة لتطبيق هذه الطريقة؛ لإيجاد التقريبات / الميزات الطيفية التي تسمح باستخلاص بعض خواص الجسيمات، دون الحاجة إلى إعادة إنتاج البيانات المرصودة بالكامل، باستخدام نموذج تركيبى مناسب. وفي الواقع، يتبين من حيث المبدأ، أنه يمكن تحديد شكل الجسيم من السلوك المقارب لشدة التشتت المرصود، كما أنه من الممكن تعميم هذه الحالات على قانون بورودس Porod's law، الذي يربط السلوك المقارب asymptotic لمقطع التشتت العرضي والسطح الكلي A للجسيمات متباينة الخواص، أو موحدة الخواص isotropic، الموجهة عشوائياً للقيم  $qr > 5$ :

$$(9) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega}(\bar{q}\bar{r} > 5)q^4 = C(\Delta n_f)^2 2\pi A$$

أيضاً، فمن الممكن تطوير عامل الشكل  $S_1$  في حدود قدرات الـ  $qr$ ، والذي

يؤدي إلى تقريب جوينير Guinier approximation:

$$(10) \quad S_1(\bar{q}\bar{r} \leq 1.2) = e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}}$$

وفي هذا التقارب، يتم مطابقة سلوك التشتت للقيم الصغيرة من  $qr$ ، لتعطي

قطر جوينير  $R_g$ ، والذي يتم تعريفه بالعلاقة التالية:

$$(11) \quad R_g^2 = \frac{\int r^2 \Delta n_f(\bar{r}) d^3 r}{\int \Delta n_f(\bar{r}) d^3 r}$$

ويمكن اعتباره نظيرا لنصف قطر الدوران المعروف من الميكانيكا. والصيغة العامة لنصف القطر هذا، بوصفه دالة في نصف قطر الجسيم  $R$ ، هي:

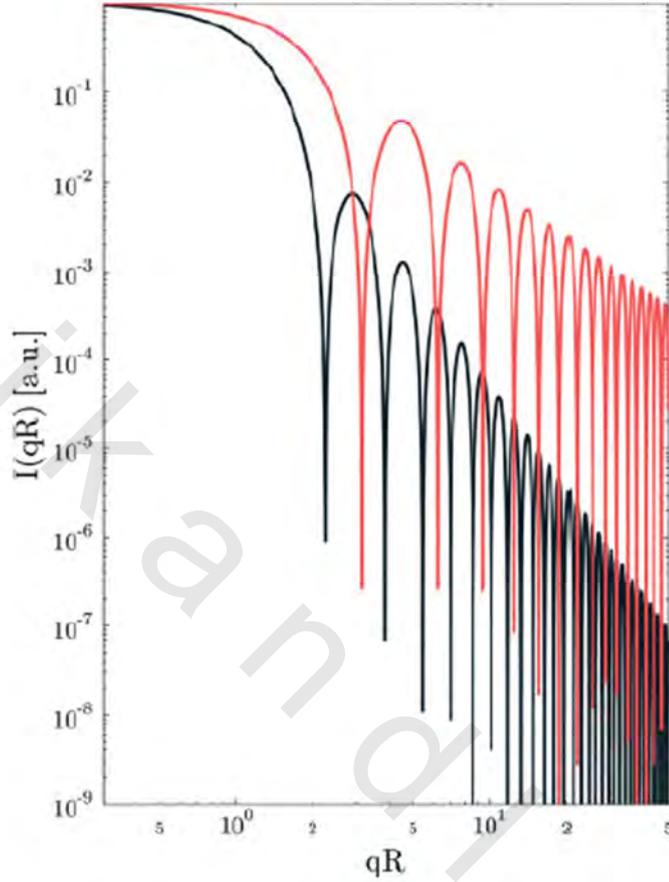
$$(12) \quad R_g = R \sqrt{\frac{n_1 + C^2}{n_2}}$$

حيث يتم إعطاء البارامترات  $n_1$ ،  $n_2$  و  $C$  لأشكال الجسيمات المختارة في الجدول رقم (٧،٣).

لذلك، وبدءاً من الفرضية الأكثر بساطة، أي جسيمات  $A$  الموجودة في مصفوفة  $B$ ، ومن الشكل العام لمنحنى التشتت يكون من الممكن جمع معلومات عن شكل وسطح الجسيمات بمطابقة المساحة  $q$  العالية و  $q$  المنخفضة على التوالي، من منحنى التشتت، وبالدمج مع شدة التشتت المتكاملة  $Q_0$ ، والتي يتم الحصول عليها بتكامل المعادلة (٧) على كامل الفضاء  $-q$ ، وربطها إلى ثابت مساهمة الحجم الكلي  $C$  للطور  $A$ ، عن طريق العلاقة التالية:

$$(13) \quad Q_0 = R(2\pi)^3 \Delta n_f^2 C(1-C)V$$

وباستخدام هذه المجموعة من العلاقات، تكون هناك نقطة انطلاق جيدة لتطوير النموذج التركيبي، ويمكن تعريفه. وعلى سبيل المثال، تمعن مقاطع التشتت العرضية المثالية المحسوبة للكورة والقرص على التوالي، والتي يتم عرضها في الشكل رقم (٧،٤).



الشكل رقم (٤، ٧). تشتت إشارة المقطع العرضي للكورة (الأسود)، والغلاف الكروي (الأحمر) بنصف قطر  $R$ . لاحظ سلوك المقارب لـ  $qR$  الكبير، والذي منه يمكن أن تستمد البيانات مباشرة عن شكل الجسم.

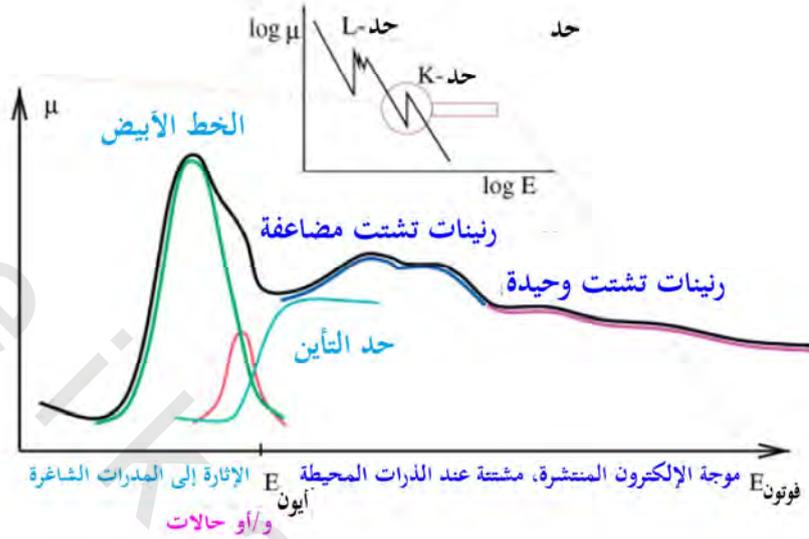
ومن الواضح، أن سلوك المقارب لشدة التشتت، يكون مميزا لشكل معين، ويحدد النماذج التركيبية المعمول بها. تلخيص، إن طريقة تشتت الأشعة السينية صغيرة الزاوية SAXS، تعد أداة حساسة للغاية لاستخراج معلومات عن مورفولوجيا الجسم. وعلى أية حال، فلديها عيب بسبب قوتها، فمثلا أن الاستخراج المضبوط لتوزيع

الكثافة، يكون حساساً لعدد كبير من العوامل، فإن التحسين التركيبي الذي يتم تطبيقه، يستند على عدد من الافتراضات الضمنية حول طبيعة الجسم. وعلى سبيل المثال، فإن الافتراض الأصلي، الذي يعمل في كثير من الأحيان، هو أن توزيع حجم الجسيمات، ينبغي أن يتبع شكل التوزيع اللوغاريتمي الطبيعي، والذي يتم بعد ذلك مطابقتها إلى البيانات. ولذلك، فمن أجل الاستخراج الناجح للتركيب وشكل الجسم، فإنه في أغلب الأحيان تُطلب معلومات إضافية أو تكون تأكيداً من أجل التوصل إلى حل تركيبى فريد من نوعه. ولمزيد من التفاصيل على تشتت الأشعة السينية صغيرة الزاوية SAXS، والإعداد التجريبي المناسب للأجهزة، تجدها على سبيل المثال في المراجع [7-9].

#### ٧, ٤ امتصاص الأشعة السينية: استكشاف التركيب الكيميائي والتركيب الموضعي

##### X-Ray Absorption: Exploring Chemical Composition and Local Structure

إن تجارب مطيافية امتصاص الأشعة السينية (XAS)، تقيس مدى اعتماد المقطع العرضي لعملية الامتصاص (بمعنى احتمالية الحدوث) على طاقة الفوتون الوارد. ويعرض الملحق في الشكل رقم (٧.٥) الاتجاه الملاحظ على تباين طاقة الفوتون في خطوات كبيرة على مدى الطاقة الممتد. ويعكس التركيب الإلكتروني للعنصر المطابق (الناظر)، وتحدث الخطوات في المقطع العرضي، حينما تكون طاقة الفوتون مرتفعة بشكل كافٍ لإثارة الإلكترونات من مستوى طاقة رئيسي أعمق؛ وعند الطاقة الأعلى من المستوى 1s يستمر تناقص طاقة الفوتون إلى  $2s$ ،  $2p_{1/2}$  و  $2p_{3/2}$ ، وهكذا. وعلى أية حال، فهناك حالات مقيدة (مرتبط) شاغرة bound unoccupied states، وبالتالي حتى عند طاقات أقل بدرجة طفيفة من عتبة التأين، ينبغي أن يكون من الممكن إثارة الإلكترونات إلى الحالات المقيدة الشاغرة. وفي الواقع، عند مسح حافة الامتصاص في خطوات من الرتبة ١ إلكترون فولت، يلاحظ المرء طيفاً كالمعروض في الشكل رقم (٧.٥).



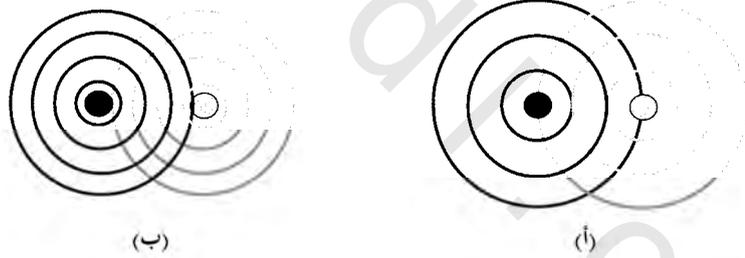
الشكل رقم (٥، ٧). تراكيب دقيقة لامتصاص الأشعة السينية (السائدة) وسببها.

إن حافة الامتصاص، أي بداية الزيادة في مقطع الامتصاص العرضي، تكمن في حقيقة الأمر في الطاقات الأقل من طاقة التأين. كما تم ملاحظتها كذلك في طاقات أعلى من تراكيب عتبة التأين التذبذبية. ويمكن تفسير هذه الملاحظة في نموذج بسيط، إذا تذكرنا حقيقة أن الإلكترون الضوئي المنتشر خلال المادة، يمكن اعتباره موجة كروية، لها عدد موجي  $k$ ، مرتبط بطاقة الفوتون الوارد  $E$ ، وطاقة التأين  $E_0$  عن طريق العلاقة التالية:

$$(14) \quad k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)}$$

حيث يمثل  $m_e$  كتلة الإلكترون، و  $\hbar$  ثابت بلانك. إن موجة الإلكترون الضوئي هذه، تنتشر خلال البيئة التي تخضع لعمليات تشتت إلكترون-إلكترون. وبسبب تداخل الموجة الصادرة والمشتتة، فإن ما يلاحظه المرء، هو نمط التداخل، لحالة التداخل البناء، كما هو معروض تخطيطياً في الشكل رقم (٦، ٧ أ). ومن الناحية الأخرى، فإن

تغيير طاقة الفوتون الوارد يُغير الطول الموجي للإلكترون الضوئي، ويُغير نمط التداخل إلى تداخل هدام، كما هو مبين في الشكل رقم (٧.٦ ب)، ثم يعود إلى تداخل بناء مرة أخرى. وهذا ما يفسر التحويرات المرصودة في مقطع الامتصاص العرضي. وعلاوة على ذلك، تكون احتمالية التشتت دالة في طاقة الإلكترون الضوئي، وبالتالي سيكون التشتت المتعدد في منطقة الطاقة، التي تقع مباشرةً فوق حافة الامتصاص ممكناً، ويظهر عدد كبير من شروط التداخل القوي في الطيف. وتسمى هذه الميزات الطيفية القوية "رنين الشكل" shape resonances. ولأسباب تاريخية، تعرف المنطقة الأولى باسم تركيب الحافة القريبة من امتصاص الأشعة السينية (XANES) x-ray absorption near edge structure، وتسمى أيضاً التركيب الدقيق لامتصاص الأشعة السينية قرب الحافة near edge x-ray absorption fine structure (NEXAFS)، وتعرف المنطقة الثانية بالتركيب الدقيق لامتصاص الأشعة السينية الممتد (EXAFS) extended x-ray absorption fine structure.

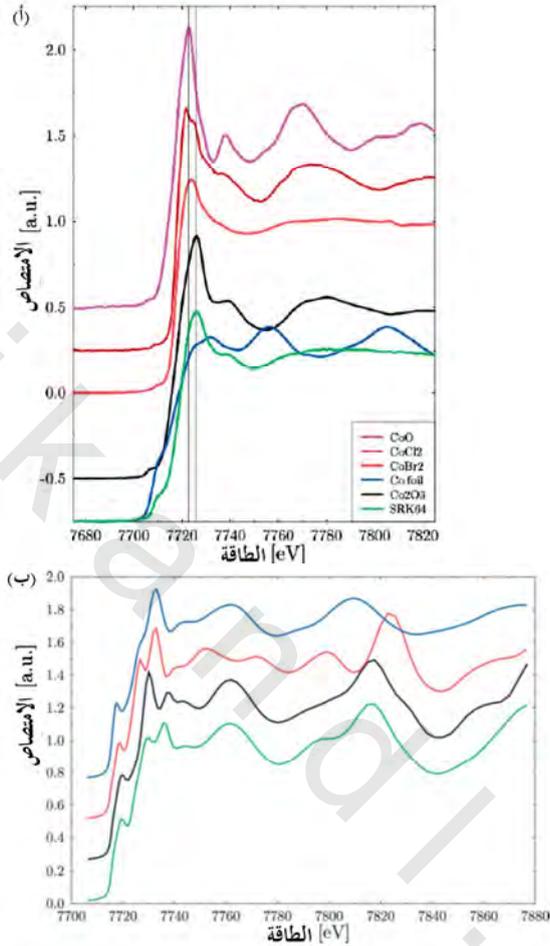


الشكل رقم (٧،٦). التداخل (أ) البناء و(ب) الهدام لموجة إلكترون صادرة ومشتتة للخلف. تذكر أن الطول الموجي للإلكترون الضوئي يعتمد على طاقة الفوتون الوارد.

حتى هذا المفهوم التقريبي عن التركيب الدقيق الذي يظهر في طيف الامتصاص، يسمح بتقدير المعلومة التي يمكننا الحصول عليها باستخدام هذه الطريقة. وعند حافة الامتصاص، يتم كشف حالات التكافؤ الشاغرة عن طريق عملية

الامتصاص. ولكن تقوم الكيمياء بتعديل حالات التكافؤ/ والتركيب الإلكتروني للعناصر، حتى نحصل منها على المعلومات عن البيئة الكيميائية للذرة الماصة في العينة، والتي يمكن انتقاؤها باختيار طاقة الإثارة. وفي الوقت نفسه، يكون نمط التداخل مميزا لترتيب معين من الذرات المحيطة بالذرة الماصة، والذي يسمح باستخراج معلومات عن هندسة تناسقها الموضعية، دون الحاجة إلى ترتيب بعيد المدى.

وبالنسبة لترتيب الحافة القريبة من امتصاص الأشعة السينية XANES، فقد تم عرض هذه التأثيرات في حافة Co K-الكوبالت في الشكل رقم (٧,٧). ويتم عرض عدد من أطراف تركيب الحافة القريبة من امتصاص الأشعة السينية XANES حافة Co K لمركبات بحالات أكسدة متباينة في الشكل رقم (٧,٧). ومن الواضح، أن ظهور التراكيب ينزاح إلى الطاقات الأعلى ذات حالة أكسدة أساسية عليا. ويسمى هذا التأثير المنهجي في الموقع بـ"الإزاحة الكيميائية" chemical shift. كما تتفاوت شدة الامتصاص في مدى الخط الأبيض بشكل ملحوظ، والتي ترتبط بكثافة (الذرة المسقطة) الحالات الشاغرة، والتي تميل إلى أن تكون أعلى بالنسبة لحالات الأكسدة الأساسية العليا. الشكل رقم (٧,٧ ب)، يتم عرض الأطياف المحسوبة لأطوار الكوبالت Co الفلزية. ومن الواضح أن هذه الأطياف لا تُظهر إزاحة كيميائية، لكنها تظل تظهر تغيرات في تركيبها الإلكتروني. وربما الأكثر إثارة للاهتمام، هو المقارنة بين رنين الشكل في مجال طاقة بين ٧٧٦٠ و ٧٨٤٠ إلكترون فولت (على مقياس طاقة الحساب)؛ لأنها تعرض بوضوح وجهة النظر الموضعية لهذه الطريقة، تكون مسافة الكوبالت-كوبالت Co-Co في fcc و hcp متشابهة تماماً لبعضها بعضا، كما هو موضح في الجدول رقم (٧,٤). ونتيجة لذلك، تكون أشكال الرنين أيضاً متماثلة تماماً لبعضها البعض، مما يدل على أن البيئة الموضعية في الحقيقة، وليس الترتيب بعيد المدى، هي التي تمارس التأثير المهيمن على الأطياف.



الشكل رقم (٧,٧). أطياف تركيب قرب حافة امتصاص الأشعة السينية XANES حافة K-Co لمركبات الكوبالت بحالات أكسدة تقليدية مختلفة، والألفة الإلكترونية للشريك المرتبط. لاحظ الزيادة المنتظمة في شدة الخط الأبيض؛ لزيادة الألفة الإلكترونية للشريك المرتبط في مركبات الكوبالت ثنائي التكافؤ (II)، والإزاحة المنهجية للبداية، والحد الأقصى للامتصاص، مع زيادة حالات الأكسدة التقليدية. (ب) أطياف تركيب قرب حافة امتصاص الأشعة السينية XANES حافة K-Co المحسوبة (من أسفل إلى أعلى)، *fcc* Co و *bcc* Co (الافتراضية)  $\epsilon$ -Co. لاحظ التشابه المرتفع للجميع، ولكن الطور *fcc* في موضع طاقة تراكيب التشتت المتعدد، والتغيرات المميزة في تركيب النطاق الإلكتروني عند حافة الامتصاص.

الجدول رقم (٤، ٧). هندسة تناسق الغلاف الموضعي الأول والثاني لأطوار الكوبالت الفلزية الحقيقية والافتراضية.

<i>bcc</i>	<i>fcc</i>	<i>hcp</i>	
8 @ 2.485 Å	12 @ 2.489 Å	6 @ 2.497 Å 6 @ 2.5097 Å	الغلاف الأول
6 @ 2.870 Å	6 @ 3.520 Å	6 @ 3.538 Å	الغلاف الثاني

وهذا هو السبب أيضاً في اتباع أسلوب البصمة لتفسير أطياف تركيب قرب حافة امتصاص الأشعة السينية XANES بشكل ناجح للغاية. إن عمل مقارنة بسيطة مع مواد مرجعية معروفة يسمح - على سبيل المثال - باستخراج المعلومات مباشرة عن التركيب الإلكتروني للذرات، مثل التكافؤ، وهندسة التناسق الموضعي في معظم الحالات. وبسبب حساسيتها للبيئة الموضعية، يتم إضافة أطياف تركيب قرب حافة امتصاص الأشعة السينية XANES، بمعنى آخر: يمكن أن يُهَيَأ طيف خليط من المركبات A و B، بالإضافة الموزونة (المرجحة) لأطياف من مركبات مرجعية نقية. ويسمى هذا الأسلوب بـ "التحليل الكمي" "quantitative analysis"، وتم مناقشته بمزيد من التفاصيل في المرجع [10]، وكثيراً ما يُستخدم لأغراض الانتواع (انتواع: تشكل تطوري لنوع بيولوجي جديد) speciation.

إن مطابقة نموذج تركيب لنمط التداخل في طيف امتصاص الأشعة السينية، يكون ممكناً في منطقة طيف التركيب الدقيق لامتناسق الأشعة السينية الممتد EXAFS، باستخدام أسلوب المسار بالمسار، والذي يسمح باستخراج تحليلي للبارامترات التركيبية. والفكرة العامة لهذا الأسلوب موضحة في الشكل رقم (٧، ٧)؛ وهناك وصف أكثر تفصيلاً لهذه العملية مُعطى في المقطع A 4.

ويتوافر مزيد من المعلومات عن طيف امتصاص الأشعة السينية XAS، وأجهزة طيف امتصاص الأشعة السينية XAS في العديد من الكتب، والمقالات الاستعراضية ووقائع المؤتمرات على هذه الطريقة [11-14].

### ٧,٥ التطبيقات Applications

يتوفر في الأدبيات مجموعة ضخمة من توصيف الجسيمات النانوية، باستخدام تقنيات الأشعة السينية المذكورة أعلاه حصراً أو في مجموعة. وبدلاً من مناقشة هذه الأمثلة بالتفصيل، سوف نناقش ثلاث حالات مختارة، توضح مواطن القوة الخاصة، ومشاكل التقنيات المذكورة أعلاه،

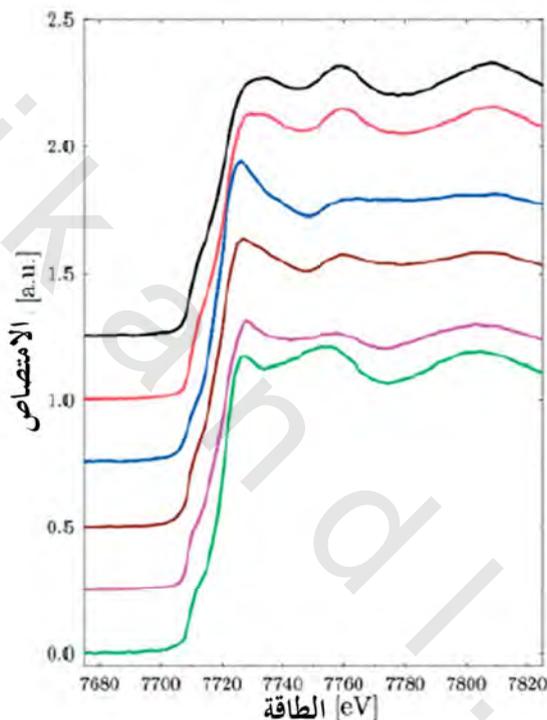
#### ٧,٥,١ جسيمات الكوبالت النانوية بأصداف (بأغلفة) حماية مختلفة

#### Co Nanoparticles with Varying Protection Shells

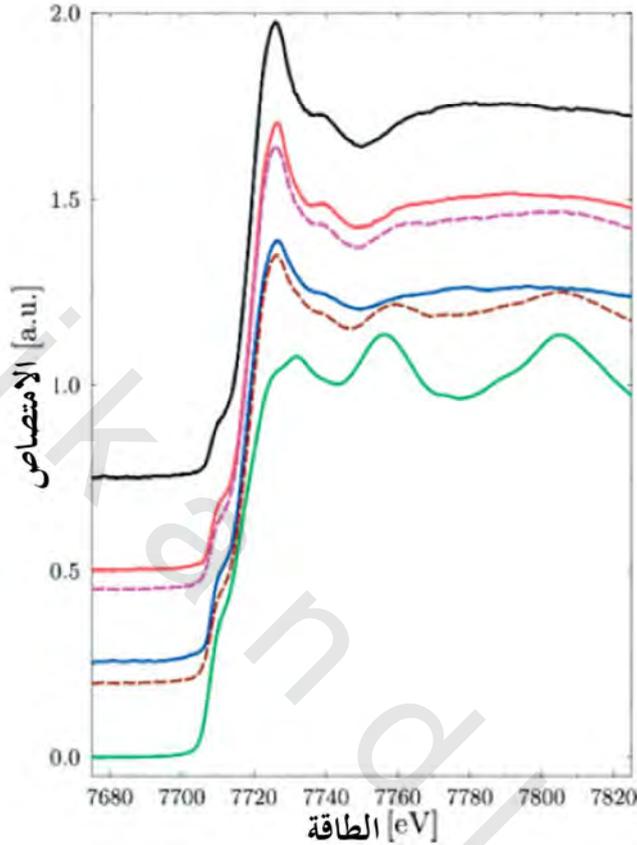
لقد تم مؤخراً تركيز الاهتمام العلمي بشكل كبير على جسيمات الكوبالت Co النانوية. ويكمن السبب الرئيس في ذلك لخواصها المغناطيسية المفضلة، والتي بدورها تفتح مجالاً واسعاً من التطبيقات الممكنة. ويمكن استخدامها - مثلاً - في أوساط مغناطيسية عالية الكثافة الفائقة، وأجهزة المقاومة المغناطيسية، والسوائل المغناطيسية (سوائل الحديدوز)، وأنظمة التبريد المغناطيسية. وكذلك فيما يتعلق بموضوع هذا الكتاب، يجب ذكر التطبيقات الطبية الحيوية، مثل تحسين التباين في التصوير بالرنين المغناطيسي، والناقلات المغناطيسية في تطبيقات استهداف الدواء، والحفز [15-17].

لقد استخدمت تقنيات عديدة في هذه الدراسات [18-21] على هذه الفئة من الجسيمات النانوية، بما في ذلك طيف امتصاص الأشعة السينية XAS. وفي الواقع، يعرض شكل رقم (٧,٨) أطراف تركيب قرب حافة امتصاص الأشعة السينية XANES، حافة Co K- لعدد من جسيمات الكوبالت النانوية المشيدة بطريقة مختلفة، بما

في ذلك تغييرات مخفض التوتر السطحي، بينما يوضح الشكل رقم (٧,٩) مجموعة من جسيمات نانوية بمحجوم مختلفة، استقرت جميعها بجزئيات مخفض التوتر السطحي نفسها، (بروميد سيتيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم cetyltrimethylammonium bromide) .CTAB.



الشكل رقم (٧,٨). أطياف تركيب قرب حافة امتصاص الأشعة السينية XANES، حافة-Co K، لجسيمات الكوبالت النانوية (من أعلى لأسفل): (i) مشيدة بالتحلل الحراري لثنائي كوبالت أكتوكربونيل، في وجود ألومنيوم ثلاثي أوكسيل، نسبة الكوبالت إلى الألومنيوم ١٠:١؛ (ii) مثل (i) بعد تعرضه للهواء، (iii) مثل (i) ولكن مع ألومنيوم ثلاثي إثيل؛ (iv) مثل (i)، ولكن بنسبة الكوبالت إلى الألومنيوم ٥:١؛ (v) جسيمات نانوية ٨ نانومتر، تم تشييدها عن طريق الترسيب بالليزر لكل من الكوبالت والكربون؛ (vi) مثل (i)، ولكن في وجود جزيء مخفض للتوتر السطحي إضافي، كورنتين Korantir SH.



الشكل رقم (٧,٩). أطيف تركيب قرب حافة امتصاص الأشعة السينية XANES حافة Co K- لجسيمات الكوبالت النانوية المستقرة بـ CTAB (الخطوط المتصلة، من أعلى لأسفل) بأقطار ٥,٥ نانومتر، ٨ نانومتر، و ١١ نانومتر، ورقيقة الكوبالت المرجعية *hcp*. وتعرض الخطوط المتقطعة إعادة الإنتاج التي حصلنا عليها باستخدام مزيج خطي من أطيف الكوبالت *hcp* وجسيم بقطر ٥,٥ نانومتر.

ومن ناحية أخرى، تظهر هذه البيانات بشكل مثير للإعجاب حساسية كبيرة للتقنية المتعلقة بتفاصيل تحضير العينة. وبشكل واضح، لا يوجد هناك شيء، مثل "طيف من x نانومتر بحجم جسيمات الكوبالت النانوية" أو "طيف جسيمات الكوبالت

النانوية المستقرة بـ  $\gamma$ . "وبدلاً من ذلك، يلاحظ بوضوح كل من التأثيرات المستحثة بمخفض التوتر السطحي والحجم، كما تمت مناقشة هذه الأنواع وغيرها من أنواع الجسيمات النانوية في البحوث الحديثة [22-25].

ومن ناحية أخرى، فإن التحديد الدقيق للأطوار الكيميائية والتركيبية المختلفة المعقدة يكون شاقاً نوعاً ما. وفي حالة الأطوار الفلزية التركيبية، يكون السبب الرئيس لذلك، هو تشابه البيئة الموضعية لذرات الكوبالت الماصة. وبالنظر في حسابات الامتصاص المبدئية *ab initio* لكل من أطوار الكوبالت *fcc* و *hcp* المعروضة في الشكل رقم (٧،٧ ب)، حتى رنين الشكل، الذي عادة ما يكون هو الدليل الأكثر حساسية للتغيرات في هندسة التناسق، وجد في مواقع طاقة متماثلة إلى حد ما، كما تم مناقشته في المرجع [21]، وكذلك استخراج الاختلافات الجديرة بالملاحظة في تقييم طيف التركيب الدقيق لامتصاص الأشعة السينية الممتد EXAFS، يكون صغيراً وصعباً، وخصوصاً إذا كان الكوبالت موجوداً أيضاً في بيئات أخرى، كما هو الحال على سبيل المثال، في أنظمة الصدفة-القلب. إن التغيرات الكبرى التي يتم ملاحظتها، تحدث في التركيب الإلكتروني، ومباشرة على حافة الامتصاص. وعلى أية حال، فهذه بالضبط المنطقة التي يؤدي فيها التفاعل الكيميائي دوراً مهماً كذلك، وتكون عملية فصل هذين التأثيرين صعبة للغاية. وهذه هي الحالة الأكثر التي تضع في اعتبارنا، أن الأطياف المرجعية لبعض أطوار الفلزات غير متاحة، مثل طور الكوبالت  $\epsilon$ -Co، الذي يكون مستقراً فقط في الأنظمة النانوية. وعلى النقيض من ذلك، فحينما يسمح تجانس وحجم الجسيمات باستخراج معاملات تركيبية موثوق بها، فإنه على الأقل، يمكن تحديد طبيعة طور القلب باستخدام حيود الأشعة السينية XRD، كما يتضح من مقارنة بيانات حيود الأشعة السينية XRD (المحاكاة) لأطوار الكوبالت المختلفة في الشكل رقم (٧،٢ أ).

وعلى أية حال، فحتى في مثل هذا الوضع، يمكن اشتقاق كثير من المعلومات عن المركبات المفقودة، على أساس قابلية جمع أطياف التركيب قرب حافة امتصاص الأشعة السينية XANES- على سبيل المثال- إذا كانت هناك سلسلة من العينات تختلف فقط فيما يتعلق ببارامتر واحد، مثل (حجم الجسيم). وكمثال على ذلك، تمعن التغيرات التي تطرأ على سلسلة من جسيمات الكوبالت المستقرة بـ (بروميد سيتيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم) CTAB، وذات جسيمات حجمها ٥.٥، و٨، و١١ نانومتر فقط. وهناك مزيد من التفاصيل عن نظام العينة متوفرة في المرجع [26]. ومن الواضح أن شدة التركيب قبل الحافة لهذه الأطياف، تنمو مع حجم الجسيم، بينما يقل الامتصاص الأقصى. وبشكل عام، يزداد تشابه طيف الكوبالت *hcp*، مثلما تحدث تغيرات ملاحظة في الشدة عند مواقع الطاقة تلك، حيث توجد ملامح طيفية في طيف رقيقة الكوبالت الموضوعية، ولكن حتى طيف الجسيمات، يختلف عن طيف الكوبالت *hcp* النقي. ويقترح هذا بأن إضافة طيف الكوبالت *hcp*، وطيف جسيم نانوي أصغر، قد يعيد إنتاج الأطياف لكل من الجسيمات ١١ نانومتر و ٨ نانومتر بالتراكب الخطي لأطياف الجسيم الأصغر ذي القطر ٥.٥ نانومتر، وذلك الطيف للكوبالت *hcp*، كما هو موضح أيضاً في الشكل رقم (٧،٩). ومن ذلك التطابق، يمكن أن يستنتج محتوى *hcp* إضافي، يقدر بحوالي ٤٠٪ للجسيم ١١ نانومتر، وحوالي ١٨.٥٪ للجسيم ٨ نانومتر. ويمكن أن يقدر مدى الخطأ المتوقع لهذه الأعداد في حدود  $\pm ٥$ ٪. وكما توضح صور المجهر الإلكتروني النفاذ TEM تجانس الجسيمات، ولا تشير إلى أطوار إضافية، ويمكن تفسير هذه الملاحظة على افتراض تركيب نوع الصدفة- القلب للجسيمات. وبافتراض أن الجسيمات كروية، وأن الشدة قبل الحافة الموجودة في طيف الجسيم الأصغر، يمكن أن ترتبط مباشرة بكمية الكوبالت الفلزي الموجودة في هذا الجسيم (٤٠٪)، فيكون من الممكن استخراج سمك الأصداف والقلوب الخاصة للجسيمات من مساهمات

الكوبالت *hcp*. إن المساهمة المحددة لهذا الطور، تُعطى بخارج قسمة مكعب نصف قطر القلب  $r_c$ ، ومكعب نصف القطر الكلي  $r_i$ . وبإجراء هذا الحساب، نحصل على نصف قطر القلب بقيمة ٤.٧٥ نانومتر للجسيمات ذات قطر ١١ نانومتر، ونصف قطر القلب بقيمة ٢ نانومتر للجسيمات ذات قطر ٨ نانومتر، ونصف قطر القلب بقيمة ٢ نانومتر للجسيمات ذات قطر ٥.٥ نانومتر. وتدل كل هذه القيم على أن سمك الصدفة (القشرة)، دائماً ما يكون ٠.٨ نانومتر، والذي يحسن بدوره معقولة الافتراضات. وتم مناقشة دعم آخر لتكوين نظام الصدفة-القلب مبني على تجربة معاصرة في المرجع [26].

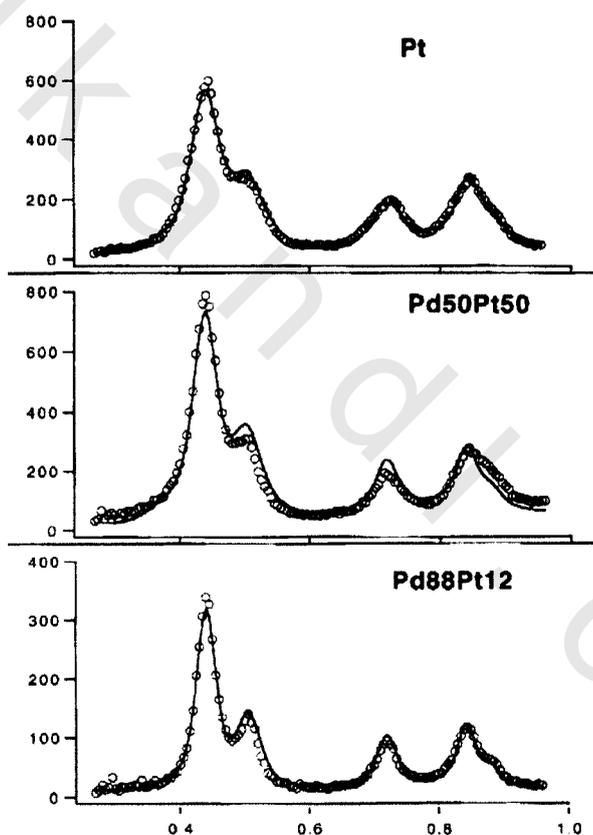
وما زال يتعين علينا تحديد طبيعة الصدفة. والمرشحات المحتملة لهذه الصدفة ستكون أكاسيد الكوبالت، مثل:  $CoO$  أو  $Co_2O_3$  (راجع الشكل رقم ٧.٩). ونتيجة للتشابه الكبير بين الملامح الطيفية لطيف الأخير ( $Co_2O_3$ )، والخط الأبيض الملاحظ لأصغر جسيم نانوي، فإن هذا قد يبدو ليكون مرشحاً جيداً، ولكن إعادة إنتاج أطياف تركيب قرب حافة امتصاص الأشعة السينية XANES للجسيم الأصغر بالتراكب الخطي لأطياف الكوبالت *hcp* والأكسيد المناظر؛ تفشل تماماً. وبالإضافة إلى ذلك، فافتراضية أن  $Co_2O_3$  هو المركب الذي يُشكّل سطح الصدفة، فإنه يواجه مشكلة تحويله إلى جسيمات  $CoO$ ، نتيجة تعرضه للهواء لفترة طويلة، وبذلك يُزال تلدين الصدفة، وهو ما يتعارض مع افتراض أنه يمكن استخدام أي نوع من أكاسيد الصدفة، بسبب الاستقرار العالية للأكاسيد. وعلى أية حال، تُشير مقارنة طيف الجسيم الأصغر مع إحدى أطياف المرجع  $Co(II)$  المختلفة بوضوح إلى - تحت فرضية أن مادة الصدفة تسود على مكونات الجسيم الأصغر- أن هذه المادة يجب أن تحتوي على كوبالت ثلاثي  $Co(III)$ . تذكر أيضاً أن الصدفة تتحطم تماماً في درجات حرارة منخفضة جداً ~ ٢١٠ م [26]، وأن المرشحات الأكثر ترجيحاً للصدفة، هي معقدات الكوبالت الثلاثي  $Co(III)$  كمعقد  $Co[(NH_3)_6]Br_3$  ومعقد  $Co[(NR_3)_6]Br_3$ . إن تشكيل هذه

المعتقدات، وكذلك تركيب الصدفة- القلب الملاحظ للجسيمات، يبدو أنه "نموذجي" لبروميد سيتيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم CTAB، كما لم يتم الإعلان عن أي من هذه التأثيرات مع جسيمات الكوبالت النانوية المستقرة بمخفضات التوتر السطحي الأخرى، بينما- وبشكل مثير للانتباه- تم الحصول على نتيجة مماثلة في دراسة حديثة لطيف امتصاص الأشعة السينية XAS على جسيمات  $CeO_2$  النانوية المستقرة ببروميد سيتيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم، والتي ذكرت أنها تحتوي على صدفة  $Ce^{3+}$  [27].

### ٧,٥,٢ جسيمات $Pd_xPt_y$ النانوية $Pd_xPt_y$ Nanoparticles

بينما للعينات التي نوقشت في هذا المثال أهمية بسيطة في التطبيقات الحيوية الطبية، إلا أنها ذات أهمية كبيرة للتطبيقات في الحفز، حيث إن حفازات البلاتين Pt ثنائية وثلاثية الذرات على المقياس النانومتري، تؤدي دوراً حاسماً، وهي موضوع دراسات عديدة [28-31]. والسؤال الرئيسي في هذا السياق، هو: كيف سيبدو ترتيب ذرات الجسيمات النانوية في مثل هذه الحالة: هل ستكون مرتبة في سبيكة، أم تكون توزيعاً إحصائياً بين الذرات المتجاورة، أم نظام صدفة- قلب، أو بعض العزل الداخلي وتشكيل الحبيبية؟ وفي الوقت نفسه، نجد أن هذا النظام- بشكل خاص- مناسب للمناقشة في هذا الفصل، كما يمكن استخدامه بشكل رائع لتمييز المشاكل التي غالباً ما تحدث عند تطبيق تقنيات حيود الأشعة السينية XRD، على الأنظمة الفلزية المزدوجة، مثل السبائك والمركبات الفلزية البينية. وكمثال على هذه المشاكل، سنلقي نظرة على أطياف حيود الأشعة السينية XRD لثلاثة جسيمات  $Pd_xPt_{100-x}$  نانوية بمجموع جسيمات حوالي  $0.4 \pm 3.2$  نانومتر (كما هو محدد بالمجهر الإلكتروني النفاذ TEM)، والمعروضة في الشكل رقم (٧,١٠). ومن الواضح أن الاختلافات بين أطياف حيود الأشعة السينية XRD المتحصل عليها، تكون صغيرة نوعاً ما، وبالتالي يكاد يكون التحديد المفصل لتصميم التراكيب المطابقة مستحيلاً باستخدام هذا الأسلوب.

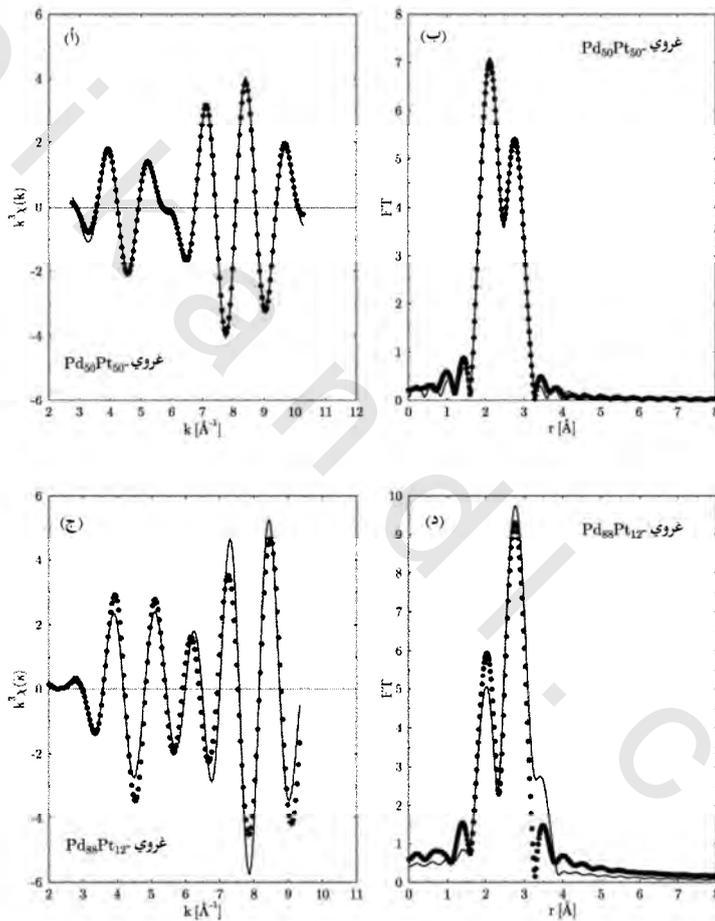
وسيعطي تحليل ريتفيلد لهذا النظام نتائج مختلفة بالطبع للجسيمات المختلفة، ولكن مع الأخذ في الاعتبار عدم وضوح هذه التراكيب، وقد تبدو البيانات المشتقة منها مشكوكا فيها، مثل قدرة حيود الأشعة السينية XRD للتفريق بين الأنواع المختلفة للتراكيب المذكورة أعلاه. وفي الواقع، فمن السهل فهم هذه الحالة، إن الفلزين- قيد الدراسة- قبالان للامتزاج بأي تركيز، وكلاهما يتبلور في تركيب *fcc* بثوابت شبكية، تتفاوت بمقدار ٠,٠٣ أنجستروم فقط.



الشكل رقم (٧, ١٠). بيانات حيود الأشعة السينية من جسيمات  $Pd_xPt_{100-x}$  النانوية. لاحظ التشابه الشديد بين مجموعات البيانات! (من المرجع [54]).

وما زالت بيانات طيف التركيب الدقيق لامتماص الأشعة السينية الممتد EXAFS من المواد نفسها، تؤدي إلى إشارات تداخل مختلفة، وبناء عليه (طور غير مصحح) تُظهر دوال التوزيع الشعاعي اختلافات واضحة، حتى في ظل الفحص البصري المجرد، كما هو موضح في الشكل رقم (٧،١١) لهذين النوعين من الجسيمات النانوية ثنائية الفلز. وتم تلخيص نتائج التحليل في الجدول رقم (٧،٥). وكاتجاه عام، لوحظ انكماش الشبكية والذي يكون أقوى في الجسيمات ثنائية الفلز. وهذا هو الاتجاه الذي كثيراً ما يُصادف في تحليل الجسيمات النانوية الصغيرة عموماً، وقد ذكر خصوصاً لعدد من الجسيمات ثنائية الفلز المتماثل من قبل العديد من المؤلفين (المراجع -25, 28- [31]). وهناك تأثير آخر ملفت للنظر، هو الاختزال الكبير لأعداد التناسق المحددة. وهذا كثيراً ما يُصادف أيضاً في أنظمة الجسيمات النانوية. ويتفق هذا مع التوقعات جزئياً؛ لأن القدر الكبير من مشاركة الذرات المكونة للجسيم النانوية، يكون واقعاً على سطحه، وبالتالي لا تكون متناسقة بالكامل، ولكن لا يمكن تفسير الاختزال الملاحظ بالكامل بهذه الحجة. وعلى أية حال، فمثل هذه التقديرات تفرض وجود جسيمات كاملة، وسطوح جسيمات كاملة، والتي قد لا تصف بشكل كافٍ الحالة المدروسة، ومثال على ذلك، النتائج النظرية التي تم الحصول عليها في المرجع [32]. لقد تم الحصول على أسلوب مشابه لتفسير أعداد التناسق المخفضة بشدة، عندما تم اقتراح تحليل جسيمات الحديد Fe النانوية - على سبيل المثال - من قبل دي سيكو Di Cicco وآخرين [33, 34]. والمشكلة الأخرى التي قد تواجهنا، هي عوامل ديبياي- والر التي لا يمكن وصفها بشكل صحيح، والتي تكون مرتبطة بالتحليل القياسي لدالة توزيع زوج جاوس، وهي الأساس لإدراج توزيع الزوج الفعال في عامل ديبياي- والر. ومن الواضح أن هذا الافتراض مشكوك فيه في حالة الجسيمات النانوية. وبدلاً من ذلك، يمكن أن نواجه توزيع الروابط الطويلة التي تتشكل وكأنها جهد بئر مزدوج غير

متمائل، وبعيد جداً عن مثالية جاوس. وفي واقع الأمر، لقد قام بابانوف Babanov وآخرون [35] بإجراء تحليل طيف التركيب الدقيق لامتناس الأشعة السينية الممتد EXAFS بشكل أعم على جسيمات الكوبالت النانوية، وتوصل إلى استنتاج مفاده، أنه يمكن مشاهدة تناسق رباعي الطية في طبقة حدّ الجسيمات.



الشكل رقم (٧، ١١). تحليل طيف تركيب دقيق امتصاص الأشعة السينية الممتد EXAFS لجسيمات Pd<sub>x</sub>Pt<sub>100-x</sub> النانوية. (أ، ج) دالة  $\chi(k)$  والتطابق، (ب، د) تحويل فورييه المعدل والتطابق (من المرجع

وبصرف النظر عن كون دالة التوزيع الشعاعي الساكنة غير المتماثلة، التي نوقشت في المرجع [35]، يمكن أن تؤدي اهتزازات ذرات الكوبالت-الكوبالت غير المتوافقة إلى عدم تماثل ديناميكي في هذه الدالة، كما تم مناقشتها بالتفصيل في المرجع [36].

وعلى الرغم من أن التناسق المطلق للذرات الماصة قليل الأهمية كثيراً، إلا أن أعداد التناسق النسبية، يمكن أن تُنتج معلومات مهمة عن ترتيب الأنواع المختلفة للذرات. وكما هو موضح في الجدول رقم (٧.٥)، تتوافق أعداد التناسق النسبية للبلاتين Pt الماص مع التنبؤ الإحصائي تماماً، بشكل معقول وجيد بالنسبة للجسيمات الغنية بالبالاديوم Pd، بينما تكون مساهمة البلاتين Pt المجاور أعلى من مثل هذا النموذج المتوقع. ويمكن تفسير هذه النتيجة عن طريق التوزيع غير الإحصائي، بمعنى إذا حدث عزل جزئي لكل من ذرات البلاتين Pt والروثينيوم Ru، ويجعل هذا كلا من التوزيع الإحصائي للبلاتين Pt، والروثينيوم Ru، وتركيب الصدفة-القلب غير محتمل. وهكذا تنتج معلومات رئيسة عن مورفولوجيا الجسيم.

الجدول رقم (٧.٥). نتائج تحليل طيف تركيب دقيق امتصاص الأشعة السينية الممتد EXAFS لجسيمات Pd<sub>x</sub>Pt<sub>100-x</sub> النانوية.

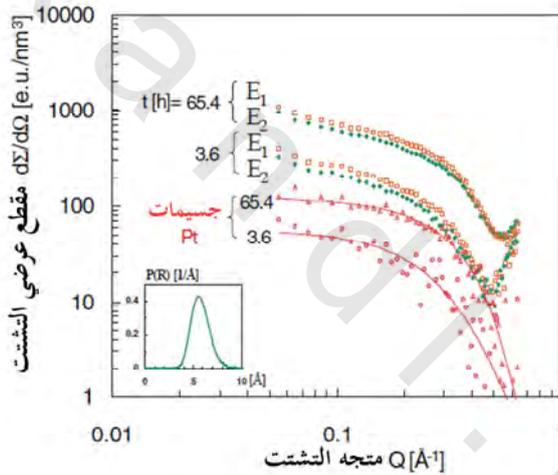
العينة	المشتت	R[Å]	N	N <sub>Pt</sub> :N <sub>Pd</sub> (نظرياً)	$\sigma_i^2$ [Å <sup>2</sup> ]	$\Delta E_0$ [eV]
Pt <sub>100</sub>	بلاتين Pt	2.75±0.02	5.95±0.3		0.007±0.001	9.0±1
Pd <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub>	بلاتين Pt	2.72±0.02	3.4±0.3	2.27(1)	0.003±0.001	3.0±1
	بالاديوم Pd	2.70±0.02	1.5±0.3		0.002±0.001	3.0±1
Pd <sub>88</sub> Pt <sub>12</sub>	بلاتين Pt	2.70±0.02	1.2±0.3	0.18(0.14)	0.001±0.001	-8.0±1
	بالاديوم Pd	2.73±0.02	6.8±0.3		0.010±0.001	6.0±1

### ٧,٥,٣ تشكيل جسيمات البلاتين النانوية Formation of Pt Nanoparticles

في رأيي، سوف يتم في المستقبل القريب فحص إحدى العمليات الأكثر إثارة للاهتمام بشكل منهجي، من أجل الاقتراب أكثر من سجلات الطبيعة في مجالات تشييد النظام النانوي الكيميائي الرطب، وتوصيف مفصل لتشكيل جسيمات نانوية، بعيداً عن المظاهر الحركية [37, 38]؛ لأن الفهم المفصل لهذه العمليات، وتطوير الأفكار للتحكم فيها وتوجيهها؛ سيكون ضرورياً لاستخدام القوة الكاملة لتشبيد جسيم نانوي كيميائي رطب، وكما يحدث من قبل الطبيعة نفسها. وهذا الاهتمام الشخصي، هو السبب أيضاً في أنني استخدمت هذا المثال لتطبيق تشتت الأشعة السينية صغير الزاوية (SAXS)، على الرغم من أن- على سبيل المثال- قدرتها على تقديم معلومات عن أشكال الجسيمات، وفي التطبيق على شبكات الجسيمات والجسيمات المسامية، عُرضت بشكل أكثر وضوحاً في دراسات أخرى، مثلاً المراجع [39-43].

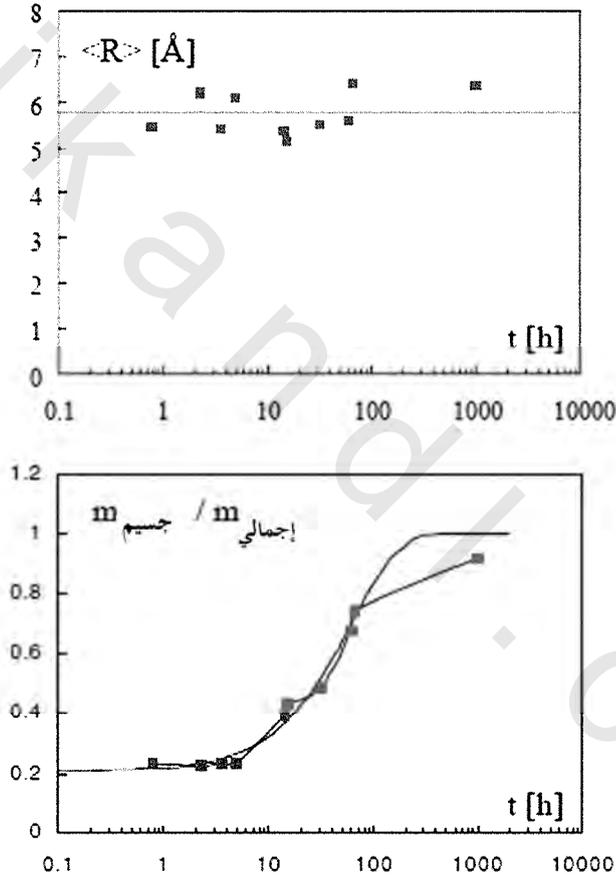
لقد تم وصف الآلية العامة لتشكيل العناقيد الفلزية النانوية من قبل تركيفيتش وكيم Turkevich and Kim [44]، وتتكون هذه الآلية من ثلاث خطوات، هي: التنوي، والنمو، والتكتل. وبشكل واضح، يمكن عمل توصيف مفصل للنمو باستخدام تشتت صغير الزاوية. وقد تم أداء مثل هذا التوصيف- على سبيل المثال- لتشبيد جسيمات البلاتين Pt النانوية باستخدام  $Pt(acac)_2$  و  $Al(alkyl)_3$ ، كمخلفات الانحلال educts، والتي تم وصفها بالتفصيل في المرجعين [45, 46]. وباستخدام تشتت الأشعة السينية صغير الزاوية ASAXS مابين الزمن على مقربة من حافة  $Pt L_{III}$ ، يكون زمن التفاعل لعملية التنوي المدروسة ما بين ٠.٨ و ١٠٠٠ ساعة. وبتغيير طاقة الفوتون في هذه المنطقة، يمكن استخدام التغييرات في سعة التشتت لذرات البلاتين Pt؛ بسبب التشتت غير المنتظم لفصل مساهمة التشتت المجهول من الجزيئات العضوية في المحلول،

ومساهمات التشتت على ذرات البلاتين Pt. ويوفر الفرق المكتسب من مقطع التشتت العرضي ( $E_2-E_1$ ) معلومات غير متحيزة عن توزيع جسيم البلاتين Pt فقط. يعرض الشكل رقم (٧, ١٢) النتائج بعد أزمنة تفاعل ٣,٦ و ٦٥,٤ ساعة في درجة حرارة الغرفة. ومن مطابقة المنحنى، يتضح أن التعامل مع جسيمات البلاتين Pt بمتوسط أنصاف أقطار  $\langle R \rangle = ٥,٨$  أنجستروم، وكذلك بتوزيع حجم جسيم طبيعي لوغاريتمي أحادي النموذج، يكون ضيقاً إلى حد ما. وباستخدام نموذج ذي العشرين وجهاً المنتظم، فإن حجم الجسيم هذا، يكون مناظراً لثلاث وخمسين ذرة، ويتوافق جيداً مع الثاني في "الأعداد السحرية" "magic numbers" المفضلة بشدة من الذرات.



الشكل رقم (٧, ١٢). بيانات الـ ASAXS المقاسة خلال تشييد جسيمات البلاتين Pt النانوية بعد أزمنة تفاعل ٣,٦ و ٦٥,٤ ساعة، عند طاقات الأشعة السينية  $E_1$  و  $E_2$ ، تساوي ٤٦، ١١ كيلو إلكترون فولت، و ١١,٥٤ كيلو إلكترون فولت، وبمقاطع اختلاف عرضية مطابقة لجسيمات البلاتين Pt النانوية بأنصاف أقطار متوسطة  $\langle R \rangle = ٥,٨$  أنجستروم، وذلك بفرض توزيع حجم جسيم طبيعي لوغاريتمي لنموذج أحادي. ولمزيد من التفاصيل انظر المرجع [45, 46].

وكما هو موضح في الشكل رقم (٧,١٣) وخلال التجربة، وجد أن جزءا ضئيلا من ذرات البلاتين، ينمو في هذه الجزيئات المستقرة، ولكن الحجم المتوسط للجسيمات وعرض التوزيع، يبقيان بدون تغيير. ويتم تحول كمية من ذرات البلاتين إلى جسيمات،  $x = (m_{\text{particle}}/m_{\text{total}} - 0.206)/(1 - 0.206)$ ، ويتبع اعتماد الزمن اللوغاريتمي  $x = 1 - \exp(-t/t_0)$  في الشكل رقم (٧,١٣).



الشكل رقم (٧,١٣). (أ) نصف قطر الجسيم  $\langle R \rangle$  و(ب) الكسر الكتلة لتحول البلاتين Pt إلى جسيمات خلال تشييد جسيمات البلاتين Pt النانوية، التي تم مناقشتها في المرجعين [45, 46].

إن معدل التنوي إلى الجسيمات  $[1-x(t)] \sim dx/dt$  ، يتناسب خطياً مع عدد الجزيئات الباردة في المحلول ،  $[1-x(t)]$ . إن الخطوة المتحكممة في المعدل بالنسبة لعملية التنوي ، هي تفكك جزيء الباردة ثنائي النواة غير المستقر حرارياً ، والذي اشتق تشكيله بمطيافية حيود الأشعة السينية XAS والرنين المغناطيسي NMR ، كما تم مناقشته في المراجع [45, 46]. إن هذه العملية ليست عملية تكتل محكومة بالانتشار اللاحق لذرات البلاتين ، صفرية التكافؤ الوحيدة إلى الجسيمات. كما يتضمن تشكيل هذا المعقد الوسيط جزيئات مخفض التوتر السطحي ، وتعني هذه النتيجة ضمناً ، أن التحكم في عملية التنوي فعلاً ، وخواص الجسيم النانوي المكتسبة ؛ قد يؤثران في طريقة التحكم ، من خلال تغيرات طفيفة في الأسلوب الكيميائي ، بمجرد فهمنا التفاعلات الكيميائية. وفي الحقيقة ، لوحظ مثل هذا الاعتماد الحساس -على سبيل المثال- جسيمات الكوبالت النانوية ، وتم مناقشة هذا الموضوع في المرجع [47].

إنه لأمر ممتع مقارنة هذه النتائج مع الدراسة التي أجريت مؤخراً من قبل منيو Meneau وآخرين [48] ، والتي اتبعت مفهوماً مماثلاً لمراقبة تشكيل جسيمات كل من كبريتيد الكادميوم CdS ، وكبريتيد الزنك ZnS في موقعها الأصلي *in situ* ، استناداً على مزيج من تركيب قرب حافة امتصاص الأشعة السينية SAXS محدد الزمن ، و تركيب دقيق امتصاص الأشعة السينية الممتد EXAFS. وقد لوحظ وجود عملية مكونة من خطوتين في تشكيل الجسيمات ، واللتي يمكن تفسيرهما كالنظيرين المضبوطين لخطوتي التنوي والنمو المقترحتين من قبل توركوفيتش Turkovich. وبعد مرور حوالي ٥ دقائق من زمن التفاعل ، تظهر جسيمات بقطر ٥ نانومتر. وفي الساعتين التاليتين ، تنمو هذه الجسيمات ، إلى أن تصبح بحجمها المتوازن النهائي ، والذي يساوي ٢٠ نانومتر. ولا توجد أي دلالة على تشكيل النوى الأصغر قبل ظهور الجسيمات بحجم ٥ نانومتر. وفي كلتا الحالتين ، وجد أن تبين الزمن المتحقق في هذه الدراسة غير كافٍ لتوفير نظرة ثاقبة

على الآلية الدقيقة المسئولة عن إضافة طبقات ذرية متتالية إلى قلب الجسيم وعملية التنوي، على الرغم من حقيقة أن عملية التشييد الكاملة تأخذ زمناً طويلاً جداً. وبشكل خاص، يبدو من المدهش عدم وجود ما يدل على كميات كبيرة من الجسيمات الأصغر، والتي تبدو لاقتراح أن حجم الجسيم المستقر الأدنى، هو ٥ نانومتر، وإن كنا في الحقيقة نفسر هذه الخطوة، باعتبارها عملية التنوي. وينبغي أن يؤدي فهم ما يحدث بالضبط في هذه المرحلة من تشكيل الجسيمات بالتفصيل، إلى التحكم المحسن جداً في تشييد الجسيمات النانوية الرطبة الكيميائية. وكما ينبغي التشديد على أن تطبيق تقنيات مطيافية امتصاص الأشعة السينية XAS في الموقع الأصلي مسموح به في بعض الحالات، ولكن التبصر داخل نافذة الزمن هذه غير مكتمل، كما تمت مناقشتها بالتفصيل في المقالات المذكورة أعلاه.

### ٦, ٧ الملخص والاستنتاجات Summary and Conclusions

ينبغي أن تكون المقاطع المذكور أعلاه نقلت إلى القراء، فكرة أن طرائق الأشعة السينية- وخاصة إذا أجريت في مصدر إشعاع سينكروتروني- هي عبارة عن مجموعة أدوات أساسية لفحص المواد نانوية التركيب. وهذه حقيقة، خصوصاً إذا تم تطبيقها في مجموعة (مزيج)، وذلك لأن لديها تداخل القوة والضعف. وحينما يكون حيود الأشعة السينية XRD قابلاً للتطبيق، (أي حينما تكون الجزيئات كبيرة بما فيه الكفاية، ومرتبطة بشكل كافٍ)، فهو الأداة الأساسية التي يمكن من خلالها تحديد طور الجسيمات، أو على الأقل قلوب الجسيمات. وتظل غير واضحة تماماً؛ لوجود أطوار غير متبلورة إضافية وصدفات رقيقة، وتبدو تحديدات الحجم باستخدام هذه التقنية في أنه يميل إلى المبالغة في حجم الجسيمات، وكذلك يكون تحديد أشكال الجزيئات غير ممكن.

وعلى النقيض من ذلك، تكون تقنية تشتت الأشعة السينية صغير الزاوية (غير منتظم) SAXS (A) أداة ممتازة لتوصيف الحجم والشكل، ومورفولوجيا الجسيمات. وعلاوة على ذلك، يمكن أيضاً أن يستخدم التقييم الحذر من تباين التشتت (مثال على ذلك، انظر المناقشة في المرجع [7])؛ لتحديد التركيب الكيميائي للجسيمات بشكل تقريبي. وبسبب الطبيعة الموضوعية جداً للمعلومات المكتسبة بتطبيق حيود الأشعة السينية XRD، يمكن اعتبار هذه التقنية أداة أساسية لتحديد التركيب الكيميائي للجسيمات، حتى إذا كانت صغيرة للغاية أو موجودة في الطور غير المتبلور. أيضاً يمكن أن تستنتج المعلومات التركيبية تحليلاً من إشارة التركيب الدقيق لامتصاص الأشعة السينية الممتد EXAFS، حتى إذا كانت هذه المعلومات - وبشكل ملحوظ - أقل دقة، أو كانت أكثر تعقيداً للاستخلاص مما هو عليه في حالة حيود الأشعة السينية XRD. وعموماً، يكون استخلاص المعلومات الإضافية في منطقة تركيب الحافة القريبة من امتصاص الأشعة السينية XANES صعباً، وخصوصاً إذا لم تتوفر أطوار مرجعية عيانية، على الرغم من أن التقدم الحديث في الحساب النظري لأطياف تركيب الحافة القريبة من امتصاص الأشعة السينية XANES وُلدى معين، أو وجد القدرة على سد هذه الفجوة. ومازال هناك طريق طويل، حتى يمكن اعتبار أن هذه المشكلة الأساسية تم إزالتها. وتظهر أيضاً الحسابات النظرية للإشارة إلى أن بعض المعلومات التقريبية عن شكل الجزيئات، قد يتحصل عليها فعلاً من مطيافية امتصاص الأشعة السينية XAS أيضاً [49]، ولكن هذه الحسابات تكون صعبة جداً للاستخلاص من البيانات الحقيقية. ومع ذلك، فأنا أعتقد - متحيزاً - أن مستقبل تحليل الجسيم النانوي يكمن في استخدام طرائق الأشعة السينية وتطويرها في المستقبل.

### شكر وتقدير Acknowledgements

أنا مدين بالشكر والعرفان إلى كل من الأستاذ الدكتور بونيمان  
H. Bönnemann ، والدكتور جي كول G. Köhl ، والدكتور ك. موراس K. Moras ؛  
لمشاركتهم في هذا الفصل.

ملحق : الوصف الرسمي لتفاعل الأشعة السينية مع المادة

### Appendix: Formal Description of the Interaction of X-Rays with Matter

#### A.1 الأسلوب العام A.1 General Approach

تتألف معادلة هاميلتون الكاملة لهذا النظام الفيزيائي من ثلاثة مكونات،  
هي : حالة هاميلتون الأرضية للمادة :

$$(A1) \quad H_0 = \sum_j \left\{ \frac{1}{2m} (\vec{p}_j^2 - eU_N(\vec{r}_j)) \right\} + \frac{e^2}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

وصف هاميلتون للمجال الإشعاعي :

$$(A2) \quad H_{rad} = \sum_{\vec{k}\lambda} \hbar \omega_k (a^+(\vec{k}, \lambda) + \frac{1}{2})$$

والمعادلة التي تصف التفاعل بين المادة والمجال الإشعاعي :

$$(A3) \quad H = -\frac{e}{mc} \sum_j \vec{A}(\vec{r}_j) \vec{p}_j + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \vec{A}^2(\vec{r}_j) \\ - \frac{e\hbar}{mc} \sum_j \vec{\sigma}_j [\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}_j)] - \frac{e\hbar}{2(mc)^2} \frac{e^2}{c^2} \sum_j \vec{\sigma}_j [\vec{A}(\vec{r}_j) \times \vec{A}(\vec{r}_j)]$$

(قائمة كاملة للمتغيرات ومعانيها موضحة في نهاية هذا الفصل). كلما كانت  $H'$  صغيرة  
مقارنة بـ  $H_0$ ، فيكون من الممكن تطبيق نظرية الاضطراب perturbation theory لتحديد  
عمل  $H'$  على النظام. وتكون الأجزاء المختلفة من  $H'$  ذات علاقة للظواهر المختلفة،

تكون حدود تفاعل هاميلتون الخطية بالنسبة إلى  $A(r)$  مناظرة للامتصاص والانبعاث، بينما الحدود التربيعية quadratic في  $A(r)$ ، تكون مناظرة لعملية مشابهة لتشتت الفوتونين. لاحظ أن هذا لا يدل فقط على مساهمات الحدين الثاني والرابع في المعادلة (A3)، ولكن على عمليات من الدرجة الثانية، كذلك تتضمن حدود التفاعل الأول والثالث على التوالي. إن تطبيق نظرية الاضطراب على تفاعل هاميلتون هذا للحدود ذات العلاقة الخاصة، (والتي تم انتقاؤها بالتجربة الخاصة بها)، آخذين في الاعتبار أن جهد المتجه  $A(r)$ ، يمكن كتابته في تكميم ثانٍ كالتالي :

$$(A4) \quad \bar{A}(\vec{r}) = \sum_{k\lambda} \sqrt{\left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k}\right)} \left\{ \bar{\epsilon}(\vec{k}, \lambda) a(\vec{k}, \lambda) e^{i\vec{k}\vec{r}} + \bar{\epsilon}^*(\vec{k}, \lambda) a^\dagger(\vec{k}, \lambda) e^{i\vec{k}\vec{r}} \right\}$$

ونحصل على المعادلة الخاصة بظاهرة الامتصاص:

$$(A5) \quad \mu = \left(\frac{2\pi e}{m}\right)^2 \frac{1}{\omega_0 V} \sum_{n_1} \left| \left\langle n_1 \left| \sum_j e^{i\vec{k}_0\vec{r}_j} \bar{\epsilon}_0 \vec{p}_j \right| n_0 \right\rangle \right|^2 \delta(E_{n_0} + \hbar\omega_0 - E_{n_1})$$

وفي المقابل، نحصل على عمليات التشتت:

$$(A6) \quad w_{scat}(n_0 \vec{K}_0 \rightarrow n_1 \vec{K}_1) = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{c^2 \hbar 2\pi}{V \sqrt{\omega_0 \omega_1}} \right)^2 r_0^2 \delta(E_{n_0} + \hbar\omega_0 - E_{n_1} - \hbar\omega_1) * \\ * \left\langle n_1 \left| \sum_j e^{i\vec{k}_0\vec{r}_j} \right| n_0 \right\rangle \bar{\epsilon}_0 \bar{\epsilon}_1 - \frac{i\hbar\omega_0}{mc^2} \left\langle n_1 \left| \sum_j e^{i\vec{k}_0\vec{r}_j} \vec{\sigma}_j \right| n_0 \right\rangle \bar{\epsilon}_0 \times \bar{\epsilon}_1 + \\ + \frac{1}{m} \sum_z \sum_{ij} \left\{ \frac{\left\langle n_1 \left| \bar{\epsilon}_1 \vec{p}_i - i\hbar(\vec{k}_1 \times \bar{\epsilon}_1) \vec{\sigma}_i \right| n_0 \right\rangle e^{i\vec{k}_1\vec{r}_j}}{E_{n_0} - E_z + \hbar\omega_0 + \frac{i}{2} \Gamma_z} * \left\langle z \left| \bar{\epsilon}_0 \vec{p}_j - i\hbar(\vec{k}_0 \times \bar{\epsilon}_0) \vec{\sigma}_i \right| n_0 \right\rangle e^{i\vec{k}_0\vec{r}_j} \right\} + \\ \left. \left\langle n_1 \left| \bar{\epsilon}_1 \vec{p}_j - i\hbar(\vec{k}_1 \times \bar{\epsilon}_1) \vec{\sigma}_i \right| n_0 \right\rangle e^{i\vec{k}_1\vec{r}_j} * \frac{\left\langle z \left| \bar{\epsilon}_1 \vec{p}_i - i\hbar(\vec{k}_1 \times \bar{\epsilon}_1) \vec{\sigma}_i \right| n_0 \right\rangle e^{i\vec{k}_1\vec{r}_j}}{E_{n_0} - E_z + \hbar\omega_1} \right\} \right|^2$$

وعلى أية حال، تجدر الإشارة إلى أنه إذا ما أخذنا في الاعتبار تشتت الفوتونات، التي لها طاقة مرتفعة مقارنة بطاقات الترابط النموذجية للإلكترونات، فإن الحد الأول فقط من الصيغة المذكورة أعلاه، يساهم بشكل ملحوظ.

## A.2 حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction

في حيود الأشعة السينية، يتم قياس عمليات التشتت المرنة، والتي تشير ضمناً إلى أن الأعداد الموجية  $k_0$  و  $k_1$ ، وكذلك الطول الموجي وطاقة الفوتون؛ تبقى ثابتة. وفي الوقت نفسه، من خلال تعريف العملية المرنة، تبقى الحالات الابتدائية والنهائية للنظام، الذي يحدث فيه التشتت متطابقة أو متماثلة. وبالعامل على طاقات الفوتون التي تكون مرتفعة، مقارنة إلى مستويات الطاقة في نظام التشتت، وتكون مساهمة الحد الأول في المعادلة (A6)؛ هي السائدة، وبالتالي يتعين علينا أن نقيم عنصر المصفوفة:

$$(A7) \quad \left\langle n_0 \left| \sum_j e^{i\vec{k}\vec{r}_j} \right| n_0 \right\rangle = \int \Psi_{n_0}^* \sum_j \delta(r - r_j) \Psi_{n_0} \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3 r = \int \rho_c(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3 r$$

الذي يتناسب مع سعة التشتت  $A(q)$ . إن شدة التشتت المرصود، تتناسب مع مربع القيمة المطلقة لعنصر المصفوفة هذه، وهكذا تكون مرتبطة بتوزيع الشحنة في المادة قيد الفحص، بواسطة تحويل فورييه. وفي الشبكية الدورية، يعطى هذا عن طريق تراكم الكثافة الإلكترونية في خلايا وحدة التركيب المتمركزة في مواقع الشبكية المختلفة  $R_l$ ، وبمعنى آخر:

$$(A8) \quad \rho_c(\vec{r}) = \sum_l \rho(\vec{r} - \vec{R}_l) = \int \sum_l \delta(\vec{r}' - \vec{R}_l) \rho(\vec{r} - \vec{r}') d^3 r' = \int \sum_l n_l(\vec{r}') \rho(\vec{r} - \vec{r}') d^3 r'$$

حيث  $n_L$  تصف كثافة النقاط الشبكية في البلورة، ويكون من الممكن إعادة كتابة المعادلة (A6) كالآتي:

$$(A9) \quad \left\langle n_0 \left| \sum_j e^{i\vec{k}\vec{r}_j} \right| n_0 \right\rangle = \int n_L(r') e^{i\vec{k}\vec{r}'} d^3 r' \int \rho_c(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3 r = F_L(\vec{K}) F(\vec{K})$$

والذي يؤدي إلى الفصل بين عوامل تركيب الشبكية  $F_L$ ، وخلية وحدة التركيب  $F$  على الترتيب. وبما أن الشبكية تكون منفصلة، ويمكن التعبير عن كل نقطة شبكية في الفراغ بدلالة متجهات القاعدة، فإن التعبير عن مساهمة عوامل تركيب الشبكية إلى احتمالية التشتت، يمكن تبسيطه إلى:

$$(A10) \quad |F_L(\vec{K})|^2 = \left| \sum_{l_1, l_2, l_3}^{N_1-1, N_2-1, N_3-1} e^{i\vec{K}(l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3)} \right|^2 = \left| \prod_{j=1}^3 \left( \sum_{l_j=1}^{N_j-1} e^{il_j\vec{K}\vec{a}_j} \right) \right|^2 = \prod_{j=1}^3 \frac{\sin^2(N_j\vec{K}\vec{a}_j)/2}{\sin^2(\vec{K}\vec{a}_j)/2}$$

إن الدالة المتمثلة بهذه الصيغة، تُظهر قيمة قصوى عند قيم منفصلة من نقل العزم فقط، وتحدث قمم الحيود المرصودة تجريبياً في هذه المواقع. وعند قيم  $N_L$  الكبيرة، يختزل هذا المعامل إلى دالة دلتا ديراك Dirac delta، التي تعكس شروط براغ المستخدمة في الوصف البديهي السابق لمبادئ حيود الأشعة السينية، كما هو موضح في المعادلة:

$$(A11) \quad |F_L(\vec{K})|^2 = N_L^2 \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{K} - \vec{G})$$

والمشكلة التي ستحل في حيود الأشعة السينية بأسلوب معكوس بالنسبة للوصف المطور حتى الآن؛ لأنه من نمط الحيود المرصود:

$$(A12) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{K} - \vec{G}) |F(\vec{K})|^2$$

يحتاج الشخص لتحديد ترتيب الذرات ، وكذلك توزيع الشحنة في عينة معينة. ولذلك ، وعلى وجه التحديد ، يتم تحديد فقط القيمة المطلقة لسعة التشتت في تجربة الحيود ، ويترك الطور بدون تحديد. إن تجارب التشتت غير المنتظم قريبة من ترددات رنين النظام ، حيث تساهم جميع حدود المعادلة (A6) في البيانات المقاسة ، ويمكن استخدامها لحل هذه المشكلة.

### A.3 التشتت صغير الزاوية A.3 Small-Angle Scattering

إن الفرق الرئيس بين التمثيل النظري لعملية التشتت ، ومعالجة الحيود التي نُوقشت أعلاه ، هو السبيل لوصف الكثافة الإلكترونية. ويعني التشتت تحت الزوايا الكبيرة ضمناً ، أن المسافة بين مراكز التشتت التي قد تتداخل بشكل هدام تكون صغيرة ؛ مما يؤدي إلى مفهوم التشتت الموضعي ، والذي يؤدي فيه عامل تركيب الشبكية دوراً مهيمناً. وعلى النقيض من ذلك ، يكون لعملية التشتت صغير الزاوية أبعاد أكبر بكثير ذات صلة ، ووصفها باستخدام الكثافة الإلكترونية المتوسطة ، يُسهل الوصف التحليلي للعملية. ولذلك كالسابق ، يتم الحصول على سعة التشتت في اتجاه متجه تشتت معين من التالي :

$$(A13) \quad A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d^3r$$

وشدة التشتت بالتالي :

$$(A14) \quad I(\vec{q}) = \iint_V \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} d^3r_1 d^3r_2$$

حيث تعد  $r$  كمتجه المسافة بين  $r_1$  و  $r_2$  ، وكثافة الأزواج الإلكترونية بفواصل مقداره  $\rho(r)$  ، ويكون من الممكن إعادة تفسير هذا الكيان الذي يتم قياسه بتشتت الأشعة السينية صغير الزاوية SAXS ، كتحويل فورييه لدالة ارتباط الزوج :

$$(A15) \quad I(\vec{q}) = \int_V \rho'(\vec{r})^2 e^{-i\vec{q}\vec{r}} d^3r$$

وهدف الدراسة، هو استعادة دالة ارتباط الزوج، بمعنى المعلومات بالنسبة لقدرة التشتت، توجد على بعد ما من ذرات الامتصاص. إن السحر الخاص لهذا الأسلوب، هو قدرته على التكيف بصورة أفضل للأبعاد الأكبر، والتي تستلزم تغطيتها من أسلوب مركز التشتت الموضعي، الذي ناقشناه سابقاً، حيث إن تمثيل حبيبة معينة على مقياس نانومتري، يكون لها من الآلاف إلى الملايين من مراكز التشتت الموضعية التي تحتاج إلى التمعن فيها. ومع ذلك، وفي حين أن هذا الأسلوب، هو الأكثر فائدة في أغلب الأحيان لتقييم البيانات العملية، فإن مفهوم توزيع كثافة الشحنة الموضعية أقل بديهية أحياناً من المناقشة من ناحية مراكز التشتت الموضعية، كما هو مستخدم في المقطع (٧،١،٣).

#### A.4 امتصاص الأشعة السينية X-Ray Absorption

يتم قياس اندثار أو فناء الفوتون في تجربة امتصاص الأشعة السينية؛ ولذلك يتبع المعادلة (A5)، حيث يتناسب معامل الامتصاص الضوئي  $\mu$ ، مع المجموع الكلي لكل الحالات النهائية التي يمكن أن تحدث فيها إثارة من مربع عنصر مصفوفة الانتقال بين الحالة الابتدائية الخاصة منها  $\langle n_0 |$ ، والحالات النهائية  $|n_1\rangle$ . ويمكن تقريب عامل الانتقال للفوتون الساقط بشكل جيد بعامل ثنائي القطب  $z$ ، والذي يؤدي مباشرة إلى قواعد الانتقال  $\Delta l = +1$  و  $\Delta m = +1, 0, -1$ . وبعد ذلك - على سبيل المثال - ستفحص إثارة K و  $L_1$  حالات p-، وإثارة  $L_{2/3}$  بشكل سائد حالات d- وجزئياً حالات s- وهكذا. ولذا يسمح طيف امتصاص الأشعة السينية XAS بتحليل المسقط - l من التركيب الإلكتروني لنظام معين. وبعمل تقريب جيد للإثارة إلى الحالات النهائية، يكون هناك المسقط ذرياً كذلك.

وبالنسبة للحالات النهائية التي تكون بحالات تكافؤ (مرتبطة)، فإن طرائق الكيمياء النظرية المدارية الجزيئية، يمكن أن توفر ثروة من المعلومات [12, 50]؛ مما يجعل تفسير الأطياف ممكناً، حتى إذا لم يكن هناك مراجع متوفرة لبصمة الإصبع fingerprinting أو للتأكد، ولكن غالباً ما ينمو هذا الوصف المناسب لمنطقة الحافة أكثر، ويصبح أكثر صعوبة مع زيادة طاقة الفوتون. ومن ناحية أخرى، وباستخدام أسلوب التشتت النظري، يتم التوصل إلى وصف تكميلى، ويكون من السهل تحويل الصيغة المذكورة أعلاه إلى هذا النوع من الصورة عن طريق إدراج:

$$(A16) \quad -\frac{1}{\pi} \Im G(E) = \sum_{n_1} |n_1\rangle \delta(E - E_{n_0 n_1}) \langle n_1|$$

مما يلغي الحاجة لحساب الحالات النهائية. وبعد ذلك، نستطيع أن نعبر عن دالة جرين Green's function  $G(E)$  بدلالة نظرية التشتت؛ مما يؤدي إلى معادلة العامل:

$$(A17) \quad G = G^0 + G^0 V G = G^0 + G^0 T G^0$$

وعلى أية حال، يمكن حل هذه المعادلة بطريقة تكرار التعويض، بدلالة معامل الانتشار الحر  $G^0$ ، ومصفوفة التشتت  $T$ ، وكما يوجد  $G$  على جانبي المعادلة. وبشكل بديل، يمكن التعبير عن دالة جرين بدلالة مصفوفة التشتت  $T$ ، ومعامل الانتشار الحر  $G^0$  فقط. ويمكن تطوير مصفوفة  $T$  لهذه المشكلة المذكورة هنا، إلى ما يسمى توسيع المسار (المراجع [51]، والمراجع الواردة فيه)، والذي قد يتقارب أولاً:

$$(A18) \quad G = G^a + \sum_{i \neq 0} G^a t_i G^a + \sum_{i \neq j; i, j} G^a t_i G^0 t_j G^a + \sum_{i, j, k, \dots} \dots$$

ويعني هذا أن مصفوفة  $T$ ، حُفِضت لإحداث التشتت الموضعي  $t$  الحادث في الذرة  $i$ ،  $j$ ، وهكذا. ولوصف الظواهر قرب عتبة الامتصاص، فإن تطوير المسار

يحتاج لأن يتم استبداله بالجمع الضمني على كل مسارات التشتت، كما تحقق - على سبيل المثال- باتباع أسلوب التشتت المتعدد الكامل؛ لأن احتمال التشتت يكون مرتفعاً. وعند مستويات الطاقة العالية نسبة إلى حافة الامتصاص، يمكن أن يقتصر التطوير على معالجة ظواهر التشتت الوحيد فقط، والتي تنتج الوصف النظري للعمليات، من خلال صيغة التركيب الدقيق لامتناص الأشعة السينية الممتد للعمليات، والتي تسمح بالاستخراج التحليلي للبارامترات التركيبية لمادة معينة: EXAFS

$$(A19) \quad \chi(k) = \sum_j S_{0j}^2(k) \frac{N_j}{kr_j^2} F_j(k) e^{-2r_j/\lambda_j(k)} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin(2kr_j + \Phi_{cj}(k))$$

وترتبط كل من مسارات التشتت  $z$  مع مجموعة من المتغيرات المحددة، مثل التعداد  $N_j$ ، الذي يحدث به، والمسافة إلى المشتت  $r_j$ ، وطور التشتت وسعة المشتت الخلفي  $\Phi_j$  و  $F_j$ ، وتوفر كلا من السعة وحد الطور.

ويختلف حد الطور (أي دالة جيبية) بشكل دوري بـ  $2kr_j$ ، وتحتوي على إزاحة طور  $\delta_c$ ، والتي يعاني منها الإلكترون الضوئي عند الخروج والدخول من الذرة الممتصة، وخلال تفاعله مع الإلكترون المشتت. ويعني هذا أنه لا يوجد سوى متغيرين فقط يؤثران على دالة الطور:  $r_j$  و  $E_0$ ، وكما لا يمكن ملاحظة الأخير مباشرة، ولكن يمكن استخدامه لعمل ضبط دقيق للمقياس -  $k$ . ويسمح هذا باستخراج مسافات بدقة تصل إلى  $\pm 1\%$ .

أما الجزء الخاص بالسعة، فيكون أكثر تعقيداً، وبصرف النظر عن عدد المشتتات الخلفية في غلاف معين  $N_j$ ، فإنها تعتمد على سعة التشتت  $F_j$  من الذرات المجاورة المشاركة. ويسمح هذا بتحديد نوع الذرة المساهمة في مسار معين. وعلاوة على ذلك، فهناك حدان خاصان بالفقد، هما  $S_0^2$  و  $e^{-2r/\lambda(k)}$ . ويظهر الحد الأول نتيجة للحقيقة القائلة بأن سعة التركيب الدقيق لامتناص الأشعة السينية الممتد EXAFS،

تكون مختزلة بعمليات إثارة متعددة الإلكترونات، التي لم تحتو (ترد) في صورة الإلكترون الواحد المطورة أعلاه. ويصف الحد الثاني،  $e^{-2r/\lambda(k)}$ ، تأثيرات زمن العمر المحدود للحالة النهائية، بمعنى يمكن أن تحدث تلك العمليات غير المرنة لموجة الإلكترون المنتشرة أو الانتشارية، وهكذا تعمل على تدمير الترابط اللازم للحصول على تداخل بين موجة الإلكترون الضوئي الخارج والمشتت. ومن حيث المبدأ للمادة المجهولة كلا البارامترين، خصوصاً اعتماد  $k$  على  $S_0^2$ ، يكونا أكثر أو أقل بعداً عن المتناول التحليلي. وعادة نحاول تحديد  $S_0^2$  لمركب مرجعي معروف جيداً كعمل تقريبي، وعند القيام بذلك، ضع في اعتبارك أنه يجب أن تستخدم مدى  $k$  -متطابقاً. وأخيراً، يجب أن نضع في اعتبارنا أنه حتى في النظام البلوري المثالي، لا تقع جميع الذرات في مواقعها المثالية في درجات الحرارة المحدودة، ويؤدي هذا إلى المفهوم المشهور لإدخال معامل ديبي-والر  $\sigma^2$ ؛ لوصف توزيع المسافة المستحث حرارياً المتوسط. ومع ذلك، وفي حالة صيغة التركيب الدقيق لامتناس الأشعة السينية الممتد EXAFS، يتكون هذا العامل فعلياً من مساهمة حرارية وإستاتيكية، حيث يكون مفهوماً ضمناً، أن المساهمة الإستاتيكية تتبع توزيع جاوس، ولا يتم رصد أي تأثيرات لا توافقية. وإذا كان لدينا الحق في الوصول إلى البيانات المعتمدة على درجة الحرارة، فيكون من الممكن عزل كل من المساهمين. وبإجراء التحليل التراكمي [52, 53]، يكون من الممكن التعامل مع دوال توزيع المسافة اللامتماثلة؛ ولذلك يشترك الكثير من المتغيرات في تحديد السعة، وبالتالي يكون عدد التناسق الفعلي المراد تحديده مرتباً ارتباطاً وثيقاً بالمتغيرات الأخرى، وهكذا في أغلب الأحيان، يكون بارامترين إلى حد ما ببعض الخطأ فعلاً.

## المتغيرات Variables

متجه التشتت	$\vec{q}$
متجه موجة الجسيم (فوتون، إلكترون) قبل التفاعل	$\vec{k}_0$
متجه موجة الجسيم بعد التفاعل	$\vec{k}$
الطول الموجي للفوتون	$\lambda$
عدد صحيح موجب	$n$
المسافة بين اثنين من المستويات الشبكية البلورية بمعاملات ميلر $h, k, l$	$d_{hkl}$
زاوية براغ	$\theta_B$
قطر الجسيم (النانوي)	$D$
عرض انعكاس براغ	$B$
شدة (مشتتة) ملاحظة تناظر متجه تشتت معين	$I(\vec{q})$
عامل ثابت	$C$
الحجم (جسيم أو لخلية أولية)	$V$
سعة التشتت	$f$
متجه يعرف نقطة في فراغ (حقيقي ثلاثي الأبعاد)	$\vec{r}$
دالة توزيع الجسيم الشعاعية	$g(r)$
دالة توزيع الحجم	$d(D)$
عامل شكل $(= \left  \frac{1}{V} \int_V e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r \right ^2)$	$S_1$
السطح	$A$
تفاضل المقطع العرضي (الزاوي)	$\frac{d\sigma}{d\Omega}$
تباين التشتت	$\Delta n_f$
نصف قطر جونيير	$R_g$

كتلة الإلكترون	$m$
ثابت بلانك المعياري	$\hbar$
هاميلتون للحالة الأرضية، مجال الإشعاع وتفاعل الفوتون مع المادة على التوالي	$H_0, H_{rad}, H'$
شحنة أولية	$e$
عامل عزم الجسيم $j$	$\vec{p}_j$
جهد النوى في نظام معين من الذرات	$U_N$
عامل الاندثار والنشوء للمجال الكهرومغناطيسي	$a^+, a^-$
التردد الشعاعي المناظر لفوتون بمتجه موجة $\vec{k}$	$\omega_{\vec{k}}$
جهد متجه المجال الكهرومغناطيسي	$\vec{A}(\vec{r})$
سرعة الضوء	$c$
مصفوفة الغزل	$\sigma_j$
متجه الاستقطاب	$\vec{\epsilon}(\vec{k}, \lambda)$
الحالات الوسيطة/النهائية/الابتدائية	$n_0, n_1, z$
طاقة الحالة $i$	$E_i$
احتمالية التشتت للعملية تغير الحالة الواردة $n_0, k_0$ إلى الحالة الخارجة $n_1, k_1$	$w_{scat}(n_0 \vec{k}_0 \rightarrow n_1 \vec{k}_1)$
دالة ديراك	$\delta(\dots)$
عرض الحالة الوسيط $z$	$\Gamma_z$
الدالة الموجية للحالة $i$	$\Psi_i$
الكثافة الإلكترونية	$\rho(\vec{r})$
الجزء التخيلي من دالة معقدة	$\Im$

دالة جرين	G
معامل انتشار الإلكترون الحر	$G^0$
مصفوفة-T العالمية	T
مصفوفة-T الموضعية عند مركز تشتت i	$t_i$
عامل تخفيض السعة	$S_0^2$
عامل ديبيي- والر	$\sigma^2$
سعة التشتت	$F_j$
طور التشتت للماص c و المسار z	$\Phi_{cj}$
طول مسار الإلكترون الحر المتوسط	$\lambda_j$

### المراجع References

- 1 B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, 1978.
- 2 H. D. Bartunik, Crystal structure analysis of biological macromolecules by synchrotron radiation diffraction, in *Handbook of Synchrotron Radiation*, Vol. 4, eds. S. Ebashi, M. E. Koch, E. Rubenstein, Elsevier, New York, 1991.
- 3 D. E. Cox, Powder diffraction, in *Handbook of Synchrotron Radiation*, Vol. 3, eds. G. S. Brown, D. E. Moncton, North Holland, Amsterdam, 1991.
- 4 H. Bönemann, R. M. Richards, Nanoscopic metal particles—synthetic methods and potential applications, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 10, 2455–2480.
- 5 H. M. Rietveld, The Rietveld method—a historical perspective, *Aust. J. Phys.* 1988, 41, 113–116.
- 6 F. Izumi, The Rietveld method and its applications to synchrotron x-ray powder data, in *Application of Synchrotron Radiation to Materials Analysis*, eds. H. Saisho, Y. Gohshi, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- 7 K. Kajiwara, Y. Hiragi, Structure analysis by small-angle x-ray scattering, in *Application of Synchrotron Radiation to Materials Analysis*, eds. H. Saisho, Y. Gohshi, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- 8 O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, London, 1986.
- 9 H. B. Stuhmann, Small angle x-ray scattering of macromolecules in solution, in *Synchrotron Radiation Research*, eds. H. Winick, S. Doniach, Plenum Press, New York, 1980.
- 10 H. Modrow, J. Hormes, F. Visel, R. Zimmer, Monitoring thermal oxidation of sulfur crosslinks in SBR-elastomers by quantitative analysis of sulfur K-edge XANES-spectra, *Rubber Chem. Technol.* 2001, 74, 281–294.

- 11 B. K. Teo, EXAFS: *Basic Principles and Data Analysis*, Springer Series Inorganic Chemistry Concepts, Vol. 9, Springer, Berlin, 1986.
- 12 J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Sciences, Vol. 25, Springer, Berlin, 1992.
- 13 S. S. Hasnain, H. Kamitsubo, D. M. Mills (eds.), Proceedings of the Eleventh International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure: XAFS XI'. *J. Synchrotron Radiat.* 2001, 8.
- 14 A. Prange, H. Modrow, X-ray absorption spectroscopy and its application in biological, agricultural and environmental research *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2003 1, 259–276.
- 15 C. B. Murray, S. Sun, W. Gauschler, H. Doyle, T. A. Betley, C. R. Kagan, Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices. *IBM J. Res. Dev.* 2001, 47, 45–56.
- 16 F. Fettar, F. S. Lee, F. Petroff, A. Vaures, P. Holody, L. F. Schelp, A. Fert, Temperature and voltage dependence of the resistance and magnetoresistance in discontinuous double tunnel junctions. *Phys. Rev. B* 2002, 65, 174415.
- 17 B. M. Berkovsky, V. F. Medvedev, M. S. Krakov, *Magnetic Fluids: Engineering Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- 18 S. Sun, C. B. Murray, Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices. *J. Appl. Phys.* 1999, 85, 4325–4330.
- 19 V. F. Puentes, K. M. Krishna, P. A. Alivisatos, Synthesis, self-assembly, and magnetic behavior of a two-dimensional superlattice of single-crystal epsilon-Co nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 2187–2189.
- 20 H. Modrow, S. Bucher, J. Hormes, R. Brinkmann, H. Bönemann, Model for chainlength-dependent core-surfactant interaction in N(alkyl)4Cl-stabilized colloidal metal particles obtained from x-ray absorption spectroscopy *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 3684–3689.
- 21 V. G. Palshin, R. Tittsworth, J. Hormes, E. I. Meletis, X. Nie, J. Jiang, H. Modrow, *Size-dependence of the Co-phase in nanocrystalline thin films*, in *From the Atomic to the Nano-Scale*, eds. C. T. Whelan, J. H. McGuire, Proceedings of the International Workshop, Old Dominion University Dec. 12–14, 2002, Old Dominion University, 2003, pp. 99–125, ISBN 0–9742874–0-7.
- 22 P. Zhang, T. K. Sham, Tuning the electronic behavior of Au nanoparticles with capping molecules. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 736–738.
- 23 P. Zhang, T. K. Sham, X-ray studies of the structure and electronic behavior of alkanethiolate-capped gold nanoparticles: The interplay of size and surface effects *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90, 245502.
- 24 L. X. Chen, T. Liu, M. C. Thurnauer, R. Csencits, T. Rajh, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle structures investigated by x-ray absorption near edge structure, modifications and model calculations. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 8539–8546.
- 25 H. Modrow, Tuning nanoparticle properties—the x-ray absorption spectroscopic point of view. *Appl. Spectr. Rev.* 2004, 39, 183–290.
- 26 H. Modrow, N. Palina, C. S. S. R. Kumar, E. E. Doomes, M. Aghasyan, V. Palshin, R. C. Tittsworth, J. C. Jiang, J. Hormes, Characterization of size

- dependent structural and electronic properties of CTAB-stabilized cobalt nanoparticles by x-ray absorption spectroscopy. Accepted by *Phys. Scripta*, in print.
- 27 Z. Wu, J. Zhang, R. E. Benfield, Y. Ding, D. Grandjean, Z. Zhang, X. Ju, Structure and chemical transformation in cerium oxide nanoparticles coated by surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB): an x-ray absorption spectroscopic study. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 4569–4577.
  - 28 C. W. Hills, N. H. Mack, R. G. Nuzzo, The size dependent structural phase behaviors of supported bimetallic (Pt-Ru) nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 2626–2636.
  - 29 H. Bönemann, W. Brijoux, J. Richter, R. Becker, J. Hormes, J. Rothe, The preparation of colloidal Pt/Rh alloys stabilized by NR<sub>4</sub><sup>+</sup> and PR<sub>4</sub><sup>+</sup> groups and their characterization by x-ray absorption spectroscopy. *Z. Naturforsch. B* 1995, 50, 333–338.
  - 30 Y. Iwasawa (ed.), X-ray absorption fine structure for catalysts and surfaces, World Scientific Series on Synchrotron Radiation Techniques and Applications, Vol. 2, World Scientific, Singapore, 1996.
  - 31 A. I. Frenkel, C. W. Hills, R. G. Nuzzo, A view from the inside: complexity in the atomic scale ordering of supported metal nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 12689–12703.
  - 32 J. A. Larsson, M. Nolan, J. C. Greer, Interactions between thiol molecular linkers and the Au<sub>13</sub> nanoparticle. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 5931–5937.
  - 33 A. Di Cicco, M. Berrettoni, S. Stiza, E. Bonetti, Microstructural defects in nanocrystalline iron probed by x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B* 1994, 65, 12386–12397.
  - 34 Di Cicco, A., Berrettoni, M., Stiza, S., Bonetti, E. EXAFS study of nanocrystalline iron. *Physica B* 1995, 208/209, 547–548.
  - 35 Y. A. Babanov, I. V. Golovshchikova, F. Boscherini, T. Haubold, S. Mobilio, EXAFS study of nanocrystalline cobalt. *Nucl. Instrum. Methods A* 1995, 359, 231–233.
  - 36 B. S. Clausen, J. N. Norskov, Asymmetric pair distribution functions in catalysts *Top. Catal.* 2000, 10, 221–230.
  - 37 K. Malone, S. Weaver, D. Taylor, H. Cheng, K. P. Sarathy, G. Mills, Formation kinetics of small gold crystallites in photoresponsive polymer gels. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 7422–7431.
  - 38 A. Henglein, M. Giersig, Reduction of Pt(II) by H<sub>2</sub>: effects of citrate and NaOH and reaction mechanism. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 6767–6772.
  - 39 T. Vad, H. G. Haubold, N. Wald\_fner, H. Bönemann, From Pt molecules to nanoparticles: in-situ (anomalous) small-angle x-ray scattering studies. *J. Appl. Cryst.* 2002, 35, 459–470.
  - 40 P. Fratzl, Small-angle scattering in materials science—a short review of applications in alloys, ceramics and composite materials. *J. Appl. Cryst.* 2003, 36, 397–404.

- 41 K. Jokela, R. Serimaa, M. Torkkeli, V. Etelaniemi, K. Ekman, Structure of the grafted polyethylene-based palladium catalysts: WAXS and ASAXS study. *Chem. Mater.* 2002, 14, 5069–5074.
- 42 R. E. Benfield, D. Grandjean, J. C. Dore, H. Esfahanian, Z. H. Wu, M. Kroll, M. Geerkens, G. Schmid, Structure of assemblies of metal nanowires in mesoporous alumina membranes studied by EXAFS, XANES, x-ray diffraction and SAXS. *Faraday Discussions* 2004, 125, 327–342.
- 43 J. W. Andreasen, O. Rasmussen, R. Feidenhans'l, F. B. Rasmussen, R. Christensen, A. M. Molenbroek, G. Goerigk, An in situ cell for small-angle scattering experiments on nano-structured catalysts. *J. Appl. Cryst.* 2003, 36, 812–813.
- 44 J. Turkevich, G. Kim, Palladium: preparation and catalytic properties of particles of uniform size, *Science* 1970, 169, 873–875.
- 45 K. Angermund, M. Böhl, E. Dinjus, U. Endruschat, F. Gassner, H. G. Haubold, J. Hormes, G. Köhl, F. T. Mauschick, H. Modrow, R. Mörtel, R. Mynott, B. Tesche, T. Vad, N. Waldöfner, H. Bönemann, Nanoscopic Pt colloids in the embryonic state. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 4041–4044.
- 46 K. Angermund, M. Böhl, U. Endruschat, F. T. Mauschick, R. Mörtel, R. Mynott, B. Tesche, N. Waldöfner, H. Bönemann, G. Köhl, H. Modrow, J. Hormes, E. Dinjus, F. Gassner, H. G. Haubold, T. Vad, M. Kaupp, In situ study on the wet chemical synthesis of nanoscopic Pt colloids by reductive stabilization. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 7507–7515.
- 47 H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldöfner, N. Palina, H. Modrow, A size-selective synthesis of air stable colloidal magnetic cobalt nanoparticles. *Inorg. Chim. Acta* 2003, 350, 617–624.
- 48 F. Meneau, G. Sankar, N. Morgante, R. Winter, C. R. A. Catlow, G. N. Greaves, J. M. Thomas, Following the formation of nanometer-sized clusters by time-resolved SAXS and EXAFS techniques. *Faraday Discussions* 2003, 122, 203–210.
- 49 A. L. Ankudinov, J. J. Rehr, J. Low, S. Bare, Effect of hydrogen adsorption on x-ray absorption spectra of small Pt clusters *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86, 1642–1645.
- 50 F. von Busch, J. Hormes, H. Modrow, N. B. Nestmann, Interaction of atomic ore electrons with the molecular valence shell, in *Interactions in Molecules–Electronic and Steric Effects*, ed. S.D. Peyerimhoff, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- 51 J. J. Rehr, R. C. Albers, Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.* 2000, 72, 621–654.
- 52 G. Bunker, Application of the ratio method of EXAFS analysis to disordered systems. *NIM* 1983, 207, 437.
- 53 H. Bertagnolli, T. S. Ertel. Röntgenabsorptionsspektroskopie an amorphen Festkörpern, Flüssigkeiten, katalytischen und biochemischen Systemen. *Angew. Chem.* 1994, 106, 15.
- 54 G. Köhl, Diploma Thesis, Bonn University, BONN-IB-96-35 (1996).