الباب الثامن
الكيمياء الإشعاعية للمواد الصلبة

obeikandl.com

obeikandl.com

البـــاب الثـــامن

الكيمياء الإشعاعية للمواد الصلبة

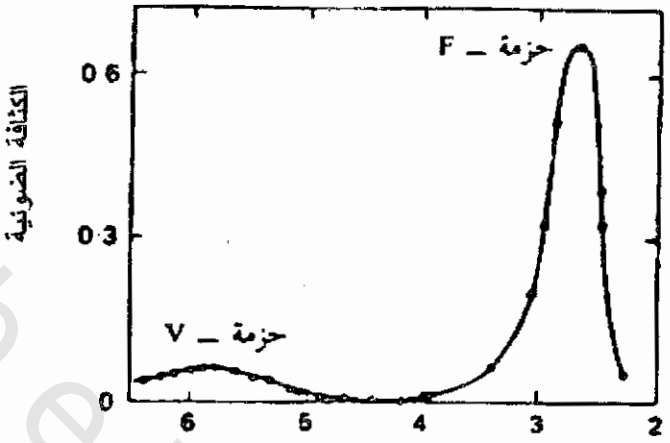
1- المعـــــادن :

إن التأين الذي يصيب المعادن عند تعرضها للأشعة المؤينة لا يحدث تـــأثيرا يذكر على المعدن وذلك لان الثقب الموجب (Positive hole) الذي يتركـــه التـــأين يملا سريعا بأحد الالكترونات العامة من البركة التي تتواجد فيها أية حزمـــة توصـــيل (Conduction band) وذلك لان المعدن عبارة عن ترتيب منتظم من الايونـــات الموجبة في وسط بحر من الالكترونات .

وتتماثل العناصر شبه الموصلة (Semiconductor) مثل عنصر الجرمانيوم مع المعادن الموصلة لكنها تحتوي علي عدد أقل من الالكترونات العامة . والمقاومـــة الكهربائية للمعادن شبه الموصلة تكون أشد حساسية إلي الأشعة مـــن تلـــك للمعـــادن الموصلة النموذجية وذلك بسبب الخلاف الناتج بواسطة الحث الإشعاعي الذي يغير عدد الالكترونات المتيسرة للتوصيل الى درجة ملحوظة . وتؤثر الأشعة المؤينة على حجـــم وكثافة المعدن المعرض لها إذ يتغير حجمه وكثا فتة تغيرا ملحوظا اى يمكن قياس هما تجريبيا أو عمليا .

2- البلورات الأيونية اللاعضوية :

عند تعرض بلورات ها ليد قاعدي للأشعة المؤينة تظهر فى طيف الهاليد حزم امتصاص فى المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية وحتى فى المنطقة تحت الحمراء كما هو موضح فى الشكل التالي لبلورة كلوريد الصوديوم المعرضة للأشعة لبلورة كلوريد البوتاسيوم المعرضة للأشعة .

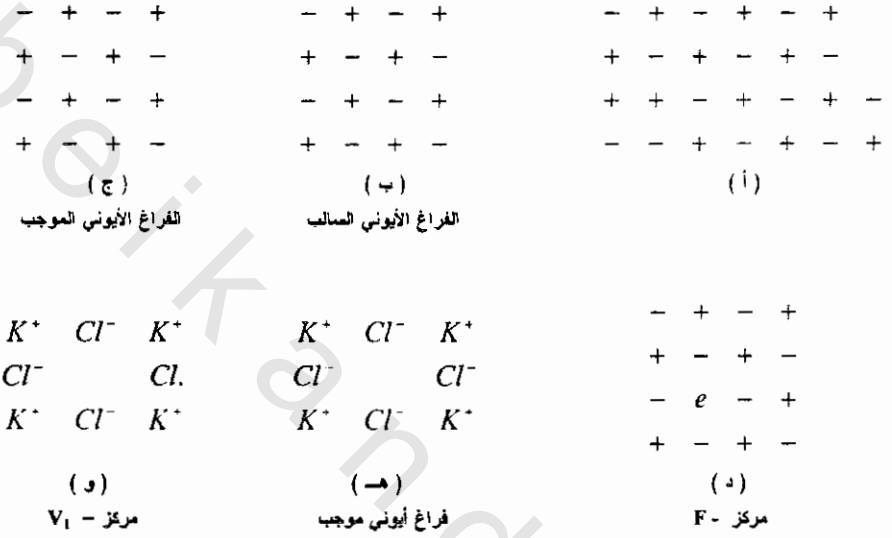


ويتغير اللون فى المنطقة المرئية بتغير طبيعة البلورة فبلورة كلوريد الليثيوم مثلا تعطى لونا اصفرا وتعطى كل من بلورة كلوريد السيزيوم والبوتاسيوم لونا ازرق، وتسمي حزم الامتصاص المسئولة عن هذه الألوان بحزم F – (F-bands) والخلل الذي يصاحب البلورة لتكوين هذه الحزم تسمي مراكز F– (F-centre) وهناك حزم امتصاص أخرى تظهر فى حالة كلوريد البوتاسيوم كما هي مبينة فى الجدول التالي :

حزم الامتصاص التي تظهر عند تعرض بلورة كلوريد البوتاسيوم للأشعة

اسم الحزمة	طول الموجة لأعلي امتصاص λ_{max} $(nm)^{-1}$	المنطقة
حزم – V	220	فوق البنفسجية
	335	المرئية
حزمة – F	550	الصفراء – الخضراء
حزم – R	670	الحمراء
	720	
حزمة – 'F	740	الحمراء – تحت الحمراء
حزمة – M	820	تحت الحمراء

وبالإضافة لهذه الحزم فان احتواء البلورة على كميات قليلة من الشوائب تظهر حزم امتصاص أخرى ، فمثلا تظهر حزم Z^- بوجود كلوريد الكالسيوم وحزم U^- بوجود الهيدريدات ، وتقصر هذه الألوان بواسطة التسخين أو التعرض للضوء . تتكون هذه الألوان حسب المعتقد السائد كما يلى :



وتترتب الايونات السالبة والموجبة فى البلورة بشكل منتظم وذي أبعاد ثلاث كما هو مبين فى الشكل (أ) . ومن المحتمل تكون فراغات أيونية سالبة (شكل ب) وموجبة (شكل ج) نتيجة لفقد ايون سالب أو موجب إذ يعتقد إن نفس هذه الفراغات تتكون عند التعرض للأشعة المؤينة .

وتسبب الأشعة لفظ الالكترونات من بعض الذرات فى البلورة الشبكية وبما أن معظم هذه الالكترونات ترجع الى الذرة الأم أو الى ذرة مشابهة فقدت إلكترونها لذا فان بعضا منها سوف يصطاد ويمسك من قبل فراغ أيونى سالب (شكل د) إذ يمثل هذا الفراغ منشأ مركز F^- .

ويمكن تشخيص هذا الالكترون المصطاد وذلك بقياس طيف ESR له . ونستطيع أن نجبر الالكترون بالتحرك الى فراغ ايونى سالب أخر وذلك باتجاه القطب الموجب إذا سلط جهد كهربائي على البلورة ، إن العملية المعاكسة لتكون مركز – F هي تكون مركز – V_1 الذي يرافق الفراغ الايوني الموجب كما هو موضح فى الشكل (هـ) والشكل (و) لبلورة كلوريد البوتاسيوم .

ويتبع تكون مركز – V_1 فقدان الكترون من احد ايونات الكلوريد السالبة المحيطة بالفراغ الايوني الموجب مكونا ذرة كلور ، إن نظام الفراغ الايوني الموجب – ذرة الكلور يكون مستقرا أو متعادلا كهربائيا . وتؤثر الأشعة أيضا على الخواص الفيزيائية للبلورات مثل قابلية التوصيل الأيونية (Ionic conductivity) والكثافة والصلابة إذ تقل قابلية التوصيل الأيونية لكلوريد البوتاسيوم اذا تعرض الى اشعة جاما طاقتها (6) ميكاراد من مصدر الكوبلت –60 بينما تزداد هذه القابلية اذا تعرض الى اشعة مقدارها 3×10^{18} نيوترون سريع لكل سنتيمتر مربع .

ويؤدى أيضا التحلل الاشعاعى للمواد الصلبة اللاعضوية الى تفاعلات كيميائية فمثلا تتفكك أملاح النترات مكونة النتريتات وغاز الأوكسجين بموجب الميكانيكية التالية إذ تتغير قيمة –G بتغير ايون المعدن .

$$NO_3^- \longrightarrow (NO_3^-)^*$$

$$(NO_3^-)^* \longrightarrow NO_2^- + O$$

$$O + NO_3^- \longrightarrow NO_2^- + O_2$$

أما الكلورات فتتفكك تحت تأثير اشعة جاما كما هو مبين فى الجدول التالي . وتعزل النواتج الكيميائية للتحلل الاشعاعى بإذابة المادة الصلبة ، وذلك بعد تعرضها

للأشعة – فى الماء وهذا يفسر تكون غاز الهيدروجين الذي يعزى الى تفاعل الالكترونات المصطادة من قبل المادة الصلبة مع جزيئات الماء كما يلى :

$$2e^-_{trap} + H_2O \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

قيم -G لنواتج التحلل الاشعاعي لكلورات البوتاسيوم الصلبة

الناتـــــج	قيمـــــة – G
O_2	2.8
ClO_2^-	2.1
Cl^-	1.6
ClO_4^-	1.1
ClO^-	0.3
ClO_2	0.2
H_2	0.1

أما النواتج O_2 و O و ClO_2^- و Cl^- و ClO^- فيعتقد بأنها نواتج أولية (Primary products) تتكون من تفكك حالات الإثارة لايونات الكلورات كما يلى :

$$ClO_3^- \longrightarrow ClO_2 + O + e^-$$

$$ClO_3^- \longrightarrow Cl^- + O_2 + O$$

وأما ClO_4^- فتتكون من أكسدة ClO_3^- بواسطة ذرات الأوكسجين .

$$ClO_3^- + O \longrightarrow Cl^-$$

obeikandl.com

أو من تفكك Cl_2O_6 عند التحلل المائي

$$2ClO_3^- \rightarrow Cl_2O_6 \xrightarrow{H_2O} ClO_4^- + ClO_3^- + 2H^+$$

وتتكون نسبة من غاز الأوكسجين نتيجة اتحاد ذرات الأوكسجين فيما بينها:

$$O + O \longrightarrow O_2$$

3- الزجـــاج والسيليكـــــا :

إن تلون الزجاج نتيجـــة تعرضـــة للأشـــعة يشـــابه التلـــون فـــى البلـــورات الأيونية ولكن هناك احتمالان أكثـــر لتكـــون مراكـــز ملونـــة فـــى الزجـــاج بســـبب تركيبه الكيميائي المعقد نسبة الى التركيب الكيميائي للبلـــورة الأيونيـــة ممـــا يـــؤدى الى تداخل فى حزم الامتصاص إذ تصبح غيـــر متميـــزة ولـــيس كمـــا هـــو الحـــال فى البلورة الأيونية .

وتختزل ايونات الفضة فى زجاج فوسفات الفضة – الفعالة الى الفضة المعدنية إذ تكون ذرات الفضة المسئولة عن انبعاث التفلور البرتقالي (**Fluorescence**) الناتج عنـــد تعـــرض الزجـــاج الـــى الأشـــعة فـــوق البنفســـجية ، تشـــبه هـــذه العمليـــة عمليـــة اختـــزال ايونـــات الفضـــة فـــى المســـتحلبات الفوتوغرافيـــة عنـــد تعرضها للأشعة .

ويسبب وجود ايون المغنيسوم فى تركيب الزجاج تكون اللون الارجوانى نتيجة أكسدة ايون المغنيسوز الى ايون المنغنيزيك بفعل الأشعة واصطياد الالكترون المتكون نتيجة هذه الأكسدة بواسطة إحدى مكونات النظام مثل ايون الحديديك .

$$Mn^{2+} \longrightarrow Mn^{3+} + e^-$$

$$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$$

وهناك تفاعل مماثل يعمل على وقاية الزجاج من التلون عند التعرض للأشعة إذ يتم هذا التفاعل بإضافة **2-1 %** من اوكسيد السيريك كما يلى :

$$Ce^{4+} + e^{-} \longrightarrow Ce^{3+}$$

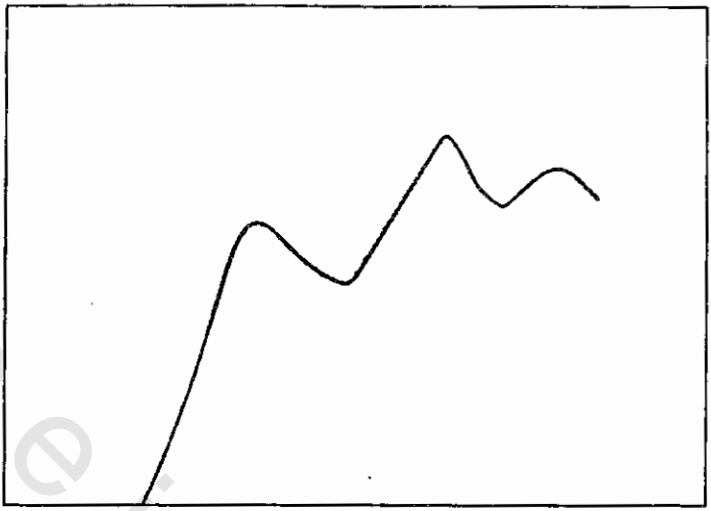
ويعطى الزجاج الذي يحتوى على مراكز للإلكترون غير المزدوج عند تعرضه للأشعة طيف **ESR** مشابه لطيف الالكترون الاعتيادي وقد جرت محاولات لربط هذا الطيف مع حزم الامتصاص الضوئية (الطيف الضوئي للإلكترون) .

يؤدى قصف زجاج السيليكا بالدقائق السريعة الحركة الى ظهور حزمتي امتصاص بارزتين فى المنطقة فوق البنفسجية وهما الحزمتان **C** و **E** وبنفس الوقت يظهر طيف **ESR** نظامين من الخطوط نظام ضيق (**Narrow lines**) وأخر عريض (**Broad lines**) .

وهذان الخطآن لهما علاقة بحزم الامتصاص الضوئية **C** و **E** حيث تمثل الأولى تمركز الالكترون فى الفراغ الايوني الاوكسجيني (**Oxygen ion vacancy**) وتمثل الحزمة الثانية **E** تقنب مصطاد (**Trapped hole**) واقع بين فرجتي ايون الأوكسجين . ويبين الشكل التالي طيف امتصاص نموزجى للسيليكا المعرضة لأشعة جاما الذي تظهر فيه ثلاث مراكز ملونة .

4- المحاليل الزجاجية :

إن المحاليل الزجاجية هي مواد عضوية أو محاليل لا عضوية سائلة أو غازية التى عند تجمدها فى الحمامات الباردة مثل محلول ثاني اوكسيد الكربون الصلب فى الأسيتون (- 78 مئوى) أو النيتروجين والهليوم المسالين (- 196 و - 269 مئوي على التوالي) تكون كتلة شفافة شبيهة بالزجاج .



ويمثل الجدول التالي أنواع الحمامات الباردة التى تحضر من خلط بعض المذيبات العضوية مع النيتروجين المسال التى تستعمل لأغراض تجميد المحاليل العضوية واللاعضوية فى مختلف الدرجات الحرارية وذلك لتحضير المحاليل الزجاجية .

درجات الانجماد لخليط النايتروجين المسال مع بعض المذيبات

الخليط	درجة الانجماد بالمئوي
النايتروجين المسال + رابع كلوريد الكربون	23 –
+ البنزين	45 –
+ الكلوروفورم	63.5 –
+ ثاني أوكسيد الكاربون	78.5 –
+ الطولوين	95 –
+ البنتان الاعتيادي	130 –
+ الأوكسجين المسال	183 –
النيتروجين المسال	196 -

وتستعمل المحاليل الزجاجية فى الكيمياء الإشعاعية لغرض تشخيص الأصناف الكيميائية العابرة السريعة التفاعل وتعيين ثابت معدل سرعة تفاعلاتها مثل ذرات الهيدروجين والديوتريوم والالكترونات الحرة والجذور الحرة مثل جذور الهيدروكسيل .

وذلك بتجميدها خلال التعرض للأشعة المؤينة ثم ملاحقة أطيافها (خلال التسخين التدريجي أو التعرض للأشعة الضوئية) فى المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية أو بواسطة ESR وظهور خمسة خطوط فى طيف ESR قد أعزى الى تكون ذرات الهيدروجين وجذور NH_2 وعند تسخين النموذج تختفي جذور NH_2 عندئذ يبقى خط منفرد واحد فى الطيف ، ويعتقد بأنه يمثل جذور N_2H_3 التى تتكون فى المحلول الزجاجي بموجب التفاعلات التالية :

$$NH_2 + NH_3 \longrightarrow N_2H_3 + H_2$$

$$NH_2 + N_2H_4 \longrightarrow N_2H_3 + NH_3$$

وتتكون مادة الهيدرازين كناتج جزيئي أولى عند تعرض الامونيا للأشعة المؤينة ، كما وشوهدت أيضا مراكز ذات لون ازرق عند تعرض الامونيا الصلبة للاشعة وقد فسرت هذه المراكز بأنها تحتوى على الكترونات مصطادة (Trapped electrons) . وقد لوحظت هذه المراكز الزرقاء أيضا فى المحاليل المائية القاعدية الزجاجية .

ففي المحلول المائي الزجاجي لهيدروكسيد الصوديوم (ذو تركيز مساو الى 10 مولار) بدرجة – 196 مئوى تظهر حزمة امتصاص ضوئية عند λ_{max} =590nm وبموجب أعلى موقع للامتصاص لهذه الحزمة وطيف esr لنفس النموذج وتأثير المواد الكاسحة للإلكترون عليها فقد أثبتت أن اللون الأزرق له علاقة بالالكترونات المصطادة .

ولقد حسبت قيمة -G لهذه الالكترونات فى هذه المحاليل استنادا الى حجم إشارة الذروة فى طيف ESR فوجد بأنها تقرب من القيمة (1.9) ومنها استخرج ثابت الامتصاص المولارى لأعلى موقع فى حزمة الامتصاص اى عند 590nm والذي يساوى 2000 متر^{2} مول$^{-1}$.

ولا تظهر الكترونات مصطادة فى المحاليل المائية الحامضية الزجاجية بدرجة - 196 مئوى ولكن شخصت ذرات الهيدروجين فى طيف ESR لهذه المحاليل وبقيمة - G تنحصر بين 2-1 بسبب التفاعل بين الالكترون وايون الهيدروجين كما يلى :

$$e^{-} + H_3O \longrightarrow H + H_2O$$

وتكون قيمة - G لمراكز اللون فى الثلج المتبلور بدرجة - 196 مئوى قليلة (G~ 10^{-3} أو اقل) وذلك بسبب وجود مراكز قليلة جدا فى هذا النوع من المحاليل المائية المجمدة .

أما فى المحاليل الزجاجية العضوية المعرضة للاشعة فيتم تشخيص الجذر الحر بواسطة قياس طيف ESR له أو طيف الامتصاص الضوئي خلال تحرر الجذر الحر وذلك عند رفع درجة حرارة النموذج تدريجيا أو تسليط الأشعة الضوئية ففي السايكلوهيكسان تختفي الجذور المتولدة نتيجة التعرض للاشعة عند التسخين بين درجة - 113 و - 98 مئوى .

وتختفي تلك المتولدة فى يويد السايكلوهيكسان بين - 158 و - 143 مئوى وأما فى حالة كلوريد السايكلوهيكسان فتختفي بين - 103 و - 53 مئوى ، وبموجب ما ورد فقد تم تشخيص عدد من الجذور الحرة فمثلا شخصت فى الميثان الصلب المعرض لأشعة جاما بدرجة - 269 مئوى كل من ذرات الهيدروجين وجذور المثيل بواسطة تعيين طيف ESR .

الأسئلـــــــة

1- اكتب مذكرات وافية عن الكيمياء الاشعاعية للمواد الصلبة من حيث :

أ- المعادن .

ب- البلورات الأيونية اللاعضوية .

2- وضح ما هي حزمة الامتصاص التي تظهر عند تعرض بلورة كلوريد البوتاسيوم للأشعة ؟

3- بين تأثير التحلل الاشعاعي لأملاح النترات ، وكذلك أملاح الكلورات . مع بيان ذلك بالمعادلات الكيميائية الدالة علي ميكانيكية هذه التفاعلات .

4- تكلم بالتفصيل مع ذكر المعادلات عن كلا من الزجاج والسليكا ؟

5- اشرح شرحاً وافياً لحالة المحاليل الزجاجية حيث تستخدم لتشخيص الأصناف الكيميائية العابرة السريعة التفاعل .

obeikandl.com