جامعة الفيوم
كلية العلوم
قسم الفيزياء

تأثيرالتشعيع على الخوا ص الكهربية والمغناطيسية للمعقدات العضويه تنائية البعد

رسالة مقدمة للحصول على
درجة الدكتوراة الفلسفية في الفيزياء

مقدمة إلى

كلية العلوم- جامعة القاهرة
فرع الفيوم

من
أحمد حاتم حمدي يس الدسوقي
مدرس مساعد- قسم الفيزياء
كلية العلوم- جامعة الفيوم

٢٠٠٦

جامعة الفيوم
كلية العلوم
قسم الفيزياء

تـصديـق

اسم الباحث : احمد حاتم حمدي الدسوقي

عنوان الرسالة : تأثير التشعيع علي الخواص الكهربية و المغناطيسية علي المعقدات العضوية ثنائية البعد

الدرجة : الدكتوراة

التاريخ : ٢٠٠٦

تحت اشراف :

أ.د / محمد علي احمد
قسم الفيزياء – كلية العلوم
جامعة القاهرة – الجيزة.

أ.د / سيد طه محمد
قسم الفيزياء – كلية العلوم
جامعة الفيوم – الفيوم.

د / جمال عطية علي
قسم الفيزياء – كلية العلوم
جامعة الفيوم – الفيوم.

رئيس قسم الفيزياء

أ.د/ عبد المحسن محمد باشا

ملخص الرسالة

يتناول هذا البحث بصفة رئيسيه دراسه تأثير التشعيع باشعه جاما على التفاعلات الكهربائيه والمغناطسيه للمركبات العضويه ثنائيه البعد ذات الصيغة:

(CH2)n(NH3)2MCl4-xBrx ; n=3, 6, 9, 12, M=Cu+2, Co+2 and Mn+2 , x=0, 1 and 2.

قبل وبعد التشعيع بجرعات مختلفة، ومن العلاقة البيانية لثابت العزل الكهربى كدالة لدرجة الحرارة فقد تم تحديد الانتقال الطورى وأليات الاستقطاب لكل عينة. وأيضا فقد تم استنتاج طاقة التنشيط من العلاقة بين الموصلية ودرجة الحرارة فى مناطق مختلفة من درجات الحرارة.

عند درجات حرارة (ε/ / ε//) وقد تم عمل الرسم البيانى لبيانات ثابت العزل الكهربى بواسطة قوس كول- كول مختارة وتم منها استنتاج أزمنة الاسترخاء لمعظم عينات الاختبار.

الجزيئيه للمركبات المختبره فى مدى درجات الحراره ٨٧-٥٠٠ كلفن فى مجالات (M□)أيضا تم قياس قابلية المغنطة مغنطسيه مختلفه الشدة (٢.١٠ ، ٢.٤٦ ، ٢.٧٩ كيلو اورستد) باستخدام طريقه" جوى" وقد اعطت طريقه اقل توافق المربعات لمقلوب قابلية التمغنط كداله لدرجه الحراره عند مجالات مغنطسيه مختلفه الشدة ، البارامترات المغنطسيه □, c, □eff J/KB,).

ولكى يتم تحديد نوع حاملات الشحنه المسؤوله عن عمليه التوصيل، فقد تم قياس القدره الكهروحراريه للعينات، باستخدام الاسلوب الفرقى فى مدى درجات الحراره ٣٠٠-٥٠٠ كلفن.

تاثر بتغيير طول السلسله الهيدروكربونيه الواقعه فيما بين (r□) وقد وجد قبل التشعيع ان ثابت العزل الكهربى فقد وجد ان المركبات التى يوجد فيها عدد (CH2)9(NH3)2MnCl4 الطبقات الفلزيه للمركبات، وبالنسبه للمركب فردى من ذرات الكربون اى (٣ ، ٩) تعطى قيما اكبرلثابت العزل الكهربائى مقارنة بالمركبات التى تحتوى على عدد زوجى من ذرات الكربون، ويرجع هذا الى وجود ثنائيات القطب الدائمة فى المركبات ذات عدد فردى من ذرات الكربون ، وقد وجد ايضا ان المركب الذى يوجد به ٣ ذرات كربون له قيم لثابت العزل الكهربى اكبر من المركب الذى يوجد به ٩ ذرات ويمكن ان يعزى ذلك الى الفرق فى حجم الجزىء، بينما وجد ان ثابت العزل للمركبات ذات ذرات كربون زوجيه تكون لها مركبه استقطاب اليكترونيه أكبر، وبالتالى قيم اعلى لثابت العزل الكهربى.

وقد وجد ايضا ان ثابت العزل الكهربى يتأثربتغيير الأيون الفلزى الموجود فى مركزالمجسم ثمانى الأوجه. وبالنسبة حيث يقل Cu2+ أو Co2+ أو Mn2+ الى أيون الفلز ثنائى التكافؤ اى إلى Mحيث ترمز NDAMCl4 للمركب ثابت العزل الكهربى بزيادة السالبية الكهربيه لأيون الفلز ثنائى التكافؤ. وقد لوحظ أنه مع زيادة نصف قطر أيون الفلز فإن موقع القيمة القصوى يزاح إلى ناحية درجة الحرارة الأعلى مصحوبا بتناقص قيمتها . وتم تفسير ذلك فى ضوء حجوم الجزيئات وحشوها معا.

يتأثر باستبدال أيون الهالوجين بأيون هالوجين اَخر. وبالنسبة للمركب εr وقد وجد ثابت العزل الكهربائى وقد أرجع ذلك إلى الفرق فى كل من السالبية . x ووجد أنه يزيد مع زيادة , = x حيث ٠,١,٢ PDAMnCl4Brx الكهربية والرقم الذرى للهالدين.

n , حيث (CH2)n (NH3)2CoCl4 إن اعتماد موصلية التيار الكهربى المتردد على درجة الحرارة، للمركب أوضحت أن مدى درجات الحرارة يمكن تقسيمه إلى منطقتين محدبتين؛ فى منطقة درجات الحرارة 3,6,9,12= المنخفضة (٣٠٠ – ٣٩٠ كلفن) فإن الموصلية تقل مع زيادة عدد ذرات الكربون نتيجة لتناقص المسافة بين الطبقات بين الطبقات الفلزية، يزداد NH3 بينما فى منطقة درجات الحرارة الأعلى (٣٩٠- ٥٠٠ كلفن) فإن دوران مجموعات ونتيجة لذلك فإن مسارات التفاعل تنقص مما يزيد الموصلية الكهربية بزيادة عدد ذرات الكربون.

إن تأثير تغيير أيون الفلز ثنائى التكافؤ على الموصلية الكهربائية كدالة لدرجة الحرارة للمركب (CH2)9(NH3)2MCl4 , M = Mn+2,Co+2 and Cu+2 يوضح ست مناطق لدرجات الحرارة، الأولى من ٣٠٠ إلى ٣٧٩ كلفن، وفيها تزيد الموصلية الكهربية مع زيادة نصف قطر الأيون. أما فى المناطق التالية من ٣٧٩ – ٥٢٠ كلفن فإنه لايوجد اتجاه عام محدد وتؤدى زيادة درجة الحرارة إلى زيادة أبعاد الشبيكة من جهة، وإلى إضعاف الرابطة الهيدروجينية من جهة أخرى. والتأثير الأول ينتج نقصا فى الموصلية الكهربائية بينما الثانى يزيد الموصلية. أيون النحاس) له) +Cu2 تكون موصليته أعلى قيمة وذلك لأن +Cu2 وقد وجد أيضا أن المركب المحتوى على أكبر قيمة السالبية الالكترونية مقارنا بأيونات الفلزين الأخرين.

فقد وجد من مقارنة سلوك الموصلية الكهربية للمركبين x = حيث ٠,١,٢ , PDAMnCl4-xBr وبالنسبة للمركب ٤ تكون أكبر من تلك الخاصة Br -1 فيها تساوى صفرا، فإن قيم الموصلية فى حالة أيون البروم x التى تكون قيمة و يمثل الإختلاف فى السالبية الإلكترونية العامل الرئيسى المؤثر على قوة الرابطة الهيدروجينية. أيضا Cl-1 بحالة x فإنه قد وجد أن حجم أيون الهاليد يلعب دورا رئيسيا فى قيم الموصلية . ومع ذلك فإنه فى حالة المركب الذى تكون ولكنها x=2فيه مساوية الواحد الصحيح فإن الموصلية بصفة عامة تكون ذات قيم تقل عن قيم المركب الذى تكون فيه تكون أكبر قيمة Ea وبمقارنة طاقة التنشيط للمركبات الثلاثة فإن . x = 0 أكبر من قيم المركبات التى يكون فيها ويعزى ذلك إلى وجود أيون واحد محورى غير رابط مما يؤدى إلى زيادة عدم . x = 1 للمركب الذى يكون فيه تماثل البنية .

عند تعيين تأثير تغيير المسافة الفاصلة بين الطبقات على اعتماد ثابت العزل الكهربائى على درجة الحرارة للمركب فقد وجد أن ثابت العزل , H=2.10 KOeعند مجال مغناطيسى شدته n =3,6,9 حيث (CH2)n(NH3)2CoCl4 أصغر قيم . ومع n = 6 تكون أعلى القيم بينما يكون لثابت العزل للمركب الذى به n = 3الكهربى للمركب الذى به فإن المسافات بين الطبقات الفلزية تزيد. وهذا يؤدى إلى نقص حركة التفاعل الفيرومغناطيسى والتى تزيد n زيادة وبالتالى تقلل ثابت العزل . وكذلك فإن المركب الذى antiferromagnetic بدورها المركبة الأنتى فيرو مغناطيسية والذى لايحتوى على سلوك أنتى فيرو مغناطيسى مائل يكون له تفاعل أنتى فيرومغناطيسى أقوى وهو n = به٦ . المسئول عن القيم الصغرى لقابلية للتمغنط.

وقد وجد أن قابلية المركب للتمغنط تتأثر بتغيير الأيون الفلزى ثنائى التكافؤ. وبالنسبة للمركب الذى صيغته له عند مجال مغناطيسى M والذى تم قياس قابلية التمغنط M=Mn2+,Co2+,and,Cu2+ حيث NDAMCl4, شدته ٢.٤٦,٢.١٠، ٢.٧٩ كيلو أورستد . فقد وجد أن ثابت العزل الكهربى للمركبين) أنتى فيرومغناطيسيين) الذين وقد يعزى .Co2+ أكبر من نظيراتها الخاصة بالمركب المحتوى على أيون Mn2+,Co2+ يحتويان على أيون فلزى وفى حالة المركبات d-state. أى إلى عدد الإلكترونات غير المزدوجة) الواقعة فى) s ذلك إلى العدد الكمى المغزلى فإن قابلية التمغنط تكون أصغر قيمة حيث أن NDACuCl4 للمركب (ferromagnetic)الحديدية المغنطيسية العدد الكمى المغزلى هو ٢/١ بالنسبة للأيون Cu2+.

إن عملية التشعيع تتسبب فى حدوث ثلاث تأثيرات فى المركبات أولها أن الإشعاع يؤين أيون الفلز ثنائى التكافؤ ويغير حيث ينتج عن ذلك عدد كبير من الإلكترونات وبالتالى يزيد الموصلية وأيضا فان تغير التكافؤ , M3+ تكافؤه إلى يكون مصحوبا بخفض فى أقطار الايونات مما ينتج زيادة إضافية فى الموصلية. وثانيا فإن الاشعاع يحدث عيوبا فى الشبيكة ناتجة عن تحرك الايونات من موقع لاخر . وينعكس تكون عيوب الشبيكة فى صورة زيادة فى ثابت العزل الكهربى وتخفيضا فى الموصلية. وثالثا فإن اشعاع جاما يتسبب فى قطع بعض الروابط وبالتالى يقلل او يزيد عدد وينتج كل من هذه العيوب عن Lattice defects ثنائيات القطب فى وحدة الحجم . وثانيا تخلق عيوبا فى الشبيكة إنتقال أيون من موقع إلى اخر. وتؤدى عملية تكوين العيوب إلى زيادة ثابت العزل . حيث يتوقف ذلك على طاقة جرعة الإشعاع، فإذا كانت هذه الطاقة تكفى لتمزيق الروابط الهيدروجينية الضعيفة فقط فإنها تسبب تخفيض فى عدد ثناثيات فإن عدد ثنائيات الأقطاب يزداد . C-C , C-N الأقطاب ، أما إذا كانت كافية لتمزيق روابط السلسلة الأساسية مثل . وهذا التمزيق يؤدى بدوره إلى زيادة الموصلية

عند جرعة تشعيع مقدارها ٣ ميجاراد فإن قيم ثابت العزل الكهربى تقع بين قيمها فى PDACoCl4وبالنسبة للمركب حالة الجرعتين ١، ٢ ميجاراد . وقد يكون سبب ذلك أن طاقة أشعة جاما تصبح كافية لتمزيق الروابط الهيدروجينية الضعيفة، ونتيجة لذلك فإن الزيادات فى قيم ثابت العزل الكهربى تكون أقل من الزيادات المناظرة فى حالة جرعة ال٢ ميجاراد. وعند جرعة إشعاع ٤ ميجاراد فإن طاقة أشعة جاما تصبح قادرة على تكسير الروابط التساهمية فى السلسلة الرئيسية وهذا يؤدى بالتالى إلى زيادة ثابت العزل الكهربى.

فقد وجد أن أعلى قيم حصل عليها لثابت العزل هى عند ١ ميجاراد نظرا MnCl4 NDA وبالنسبة للمركب وتغيير تكافؤه . وطبقا لنظرية جان تيلر ، فإن هذا التغيير يحول مجسم ثمانى الأوجه المتماثل +Mn2 لتأين الأيون إلى أخر غير متماثل ويؤدى ذلك إلى زيادة ثابت العزل وعند زيادة جرعة التشعيع إلى ٢ ، ٣ ميجاراد فإن ثابت العزل الكهربى تنقص وتنقسم الحدبة الواسعة التى لوحظت إلى حدبتين مزاحتين عند ٣٧٦ ، ٤٢٢ كلفن (عند ٢ ميجاراد) ويمكن أن يفسر ذلك باعتبار أن الطاقة العالية نسبيا لأشعة جاما تصبح كافية لتكسير بعض الروابط الهيروجينية التى تقلل قيمة ثابت العزل الكهربى. وعند ٤ ميجاراد فإن طاقة الأشعة تمزق روابط السلسلة الهيدروكربونية وهذا بالتالى يزيد ثابت العزل.

، أن ثابت العزل يزيد بزيادة جرعة التشعيع كاتجاه عام. حيث إن إشعاع PDACuCl4 وقد وجد بالنسبة للمركب فى المركب تختزل عادة ، +Cu3 لكن أيونات +Cu3 ويغير تكافؤه إلى +Cu2 جاما يؤين أيون الفلز ثنائى التكافؤ ولكن يظل هناك تأثيران للتشعيع بأشعة جاما فاعلان . وعند ١ ميجاراد فإن التأثير الأول وهو تكوين عيوب فى البنية يلغى تقريبا التأثير الثانى المتمثل فى قطع الروابط الهيدروجينية ولايكون هناك أى تغيير ملموس فى قيمة ثابت العزل ، ولكن عند الجرعات الأكبر من ذلك فان العيوب المشار إليها تصبح عاملا سائدا وتكون المحصلة هى زيادة ثابت العزل مع زيادة جرعات التشعيع.

ا ، أنه فى منطقة درجات الحرارة من ٣٣٠ – PDACoCl4وقد أظهرت نتائج قياسات الموصلية الكهربية للمركب ٣٣٥ كلفن عند تشعيع المركب بجرعات ، ١، ٢، ٣ ميجاراد فإن التأثيرين الأول والثانى للتشعيع تكونان موجودين إلا أن تأثير التأين هو الغالب، ولذلك فإن الموصلية الكهربائية تزيد بزيادة الجرعة. وفى حالة جرعة ٤ ميجاراد فإنه إضافة إلى ذلك يحدث تمزيق للروابط بالسلسلة الرئيسية بالمركب تؤدى إلى زيادة إضافية فى قيم الموصلية الكهربائية . وينطبق نفس التفسيرلشرح سلوك الموصلية فى المنطقة من ٣٣٠- ٤٤٥ كلفن فيما عدا أن قيم الموصلية عند ٣ ميجاراد تكون أصغر قليلا عن نظيراتها فى حالة جرعة ٢ ميجاراد. وقد يرجع السبب فى ذلك إلى زيادة تكون العيوب. وبالنسبة لدرجات الحرارة أعلى من ٤٤٥ كلفن فإن الموصلية الكهربية تصبح منشطة حراريا، وتزيد الموصلية. وعندما تزداد جرعة جاما فإن احتمال أن تكوين للمركب عيوبا (بالتسخين) تصبح أقل ونتيجة ذلك هو إنخفاض فى الموصلية الكهربية مع زيادة الجرعات .

إن المقارنة بين إعتماد الموصلية الكهربية على درجة الحرارة بالنسبة للمركب غير المشعع والمركب المشعع ، أن الموصلية الكهربية تظهر أربعة مناطق لها طاقات تنشيط مختلفة. عند ١ NDAMnCl4 توضح أن المركب ميجاراد فإن التأثيرالأول(اى تاين الايونات الفلزية) يكون سائدا، ولذلك تكون قيم الموصلية الكهربية هى الأعلى. وعند زيادة جرعة جاما إلى ٢ ، ٣ ميجاراد على التوالى فإن التأثير الثانى (أى تكوين عيوب فى الشبيكة) تصير أكثر فعالية وبذلك تقل الموصلية الكهربية.

وعند ٤ ميجاراد تزداد الموصلية الكهربية مرة ثانية وقد تعزى هذه الزيادة إلى زيادة طاقة التشعيع الذى يسبب تمزقا للروابط التساهمية للسلسلة الرئيسية والتى تزيد بالتالى الموصلية الكهربية .

أوضحت أن الموصلية تأثرت PDACuCl4 إن نتائج التأثيرات على الموصلية الكهربية للمركب المشعع بواسطة جرعات التشعيع فى منطقة درجة الحرارة (٣٠٠ – ٣٧٥ كلفن) عند ١ ميجاراد ، تكون طاقة التشعيع كافية وهذا بدوره يزيد الموصلية الكهربية. وعند ٢ ميجاراد ,+Cu3 لتأيين أيونات الفلز ثنائى التكافؤ وتغيير تكافؤها إلى فإن لتشعيع بجاما يكوّن عيوبا بالشبيكة يخفض الموصلية الكهربية. وقد أدت زيادة جرعة التشعيع بأشعة جاما إلى ٣ ، ٤ ميجاراد إلى حدوث تمزق فى الروابط بالسلسلة الأساسية ونتيجة ذلك زيادة الموصلية مرة ثانية . وفى درجات

الحرارة أكبر من ٣٧٥ كلفن فإن نتائج الموصلية الكهربية كدالة لدرجة الحرارة لايطرأ عليها تغيير ملموس بجرعات غير مستقر ويعود فورا إلى حالته التى يحتوى +Cu3 التشعيع، ويعزى ذلك إلى حقيقة أن المركب الذى يحتوى على إن تأثير التأيين المصاحب للتشعيع يصبح غير فعال وهنا لا يتبقى إلا التأثيرين الأخرين للتشعيع . +Cu2فيها على التى تسبب خفضا فى الموصلية الكهربية والأخر هو تمزق (Lattice defects) بجاما، أولهما تكوين عيوب بالشبيكة بعض الروابط. وهذا التمزق يؤدى إلى رفع الموصلية الكهربية ولما كان التأثيران يلغى أحدهما تأثير الاخر، ولايحدث .أى تغير ملموس فى قيم الموصلية الكهربية بتغيير الجرعات فى هذا النطاق من درجات الحرارة

وجد أنه يزيد يزيد القابلية NDACoCl4 ,DAMnCl4 (إن تأثير التشعيع على المركبات (الأنتى فيرومغناطيسية إذا NDACuCl4 للتمغنط نتيجة لعملية التأيين لأيون الفلز ثنائى التكافؤ. وعلاوة على ذلك فإنه فى حالة المركب قبل التشعيع بنظيراتها بعد التشعيع فإننا نجد تغيرا ملموسا فى تلك C,Meff and J/KB, ماقارنا بين العوامل العوامل المغناطيسية، والفروق البسيطة بين قيمتى كل عامل منها يمكن أن تعزى إلى تغييرات فى بنية المركب، نتيجة .العيوب التى أوجدتها عملية التشعيع