

ΝΤ. ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΠΟΥΛΟΥ

ΕΠ. ΘΕΟΔΩΡΙΔΟΥ ΚΑΡΑΔΗ

ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ Κ. Θ. ΚΟΤΣΗ

ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗ ΥΛΗ ΚΑΙ ΑΚΤΙΝΕΣ



ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000047001

Φ. Α
20/97



548.73
ΑΛΕ



ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗ ΥΛΗ ΚΑΙ ΑΚΤΙΝΕΣ-Χ

Ν. Γ. ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΠΟΥΛΟΥ
Καθηγητή Παν/μίου Ιωαννίνων

ΕΙΡ. ΘΕΟΔΩΡΙΔΟΥ-ΚΑΡΑΔΗΜΑ
Λέκτορα Παν/μίου Ιωαννίνων

συνεργασία Κ. Θ. ΚΩΤΣΗ
Επίκουρου Καθηγητή Παν/μίου Ιωαννίνων

ΠΡΩΤΗ ΕΚΔΟΣΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 1996



© Ν. Γ. ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΠΟΥΛΟΣ
ΕΙΡ. ΘΕΟΔΩΡΙΔΟΥ - ΚΑΡΑΔΗΜΑ

Φωτογραφίες.....29

Σελίδες.....274

Σχήματα.....140

ISBN: 960-233-031-7



Στη μνήμη της Τίνας Χατζηγεωργίου-Αλεξανδροπούλου



Π Ρ Ο Λ Ο Γ Ο Σ

Οι όροι Φυσική Στερεάς Καταστάσεως, Φυσική της Συμπυκνωμένης Ύλης, Επιστήμη των Υλικών και άλλοι όμοιοι, αν και έχουν αναγραφεί σχετικά πρόσφατα σε λεξικά, αναφέρονται στο πεδίο των γνώσεων που είναι τόσο παλιό όσο ο ίδιος ο άνθρωπος. Διότι από τον ορισμό του Βενιαμίν Φραγκλίνου: "άνθρωπος είναι το ον που κάνει χρήση εργαλείων", προκύπτει αβίαστα το συμπέρασμα, ότι η πρώτη συνειδητή ενέργεια του ανθρώπου είναι να αξιολογεί τα υλικά του περιβάλλοντός του. Έκτοτε ο άνθρωπος ασχολείται αδιάλειπτα με τη μελέτη των υλικών, όχι μόνο από καθαρή περιέργεια αλλά κυρίως λόγω της σημασίας που έχει η γνώση των υλικών για τη χρησιμοποίησή τους. Έτσι, κάθε εποχή της εξελίξεως του ανθρώπου ταυτίζεται και οριοθετείται από ένα σημαντικό άλμα στην κατανόηση της ύλης και την από αυτή σύγχρονη απότομη πρόοδο της τεχνολογίας των υλικών. Πρόσφατα άρχισε η εποχή της τεχνολογικής επαναστάσεως, κατά την οποία για πρώτη φορά συντίθενται υλικά, άτομο προς άτομο, μόριο προς μόριο, τα οποία έχουν ιδιότητες που απαιτεί μια συγκεκριμένη εφαρμογή, σε αντίθεση με κάθε προηγούμενη εποχή που οι εφαρμογές προσαρμόζονταν στις ιδιότητες των υλικών που υπάρχουν. Αυτό είναι επίτευγμα του πλέον πολύπλοκου και αναπτυγμένου κλάδου της φυσικής, της Φυσικής της Συμπυκνωμένης Ύλης, στην ανάπτυξη της οποίας έχουν συμβάλλει όλοι οι άλλοι κλάδοι της φυσικής, καθώς επίσης πολλές άλλες επιστήμες. Στην πειραματική μελέτη της συμπυκνωμένης ύλης έχει χρησιμοποιηθεί μια πλειάδα μεθόδων, οι περισσότερες των οποίων βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα ηλεκτρόνια της. Το μεγαλύτερο μέρος όμως των μέχρι τώρα πληροφοριών για τη συμπυκνωμένη ύλη, έχει αντληθεί από τη φασματική περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας κάτω της υπεριώδους, αν και η σημασία του φάσματος των ακτίνων-Χ για τη λήψη τέτοιων πληροφοριών είχε επισημανθεί από τις αρχές του αιώνα μας. Από ετών υπήρξε ένα ανανεωμένο ενδιαφέρον για τη μελέτη της συμπυκνωμένης ύλης με ακτίνες-Χ και τούτο διότι αφ' ενός οι μέχρι σήμερα χρησιμοποιούμενες μέθοδοι έχουν σχεδόν εξαντλήσει την χρησιμότητά τους και αφ' ετέρου η τεχνολογία γύρω από τις ακτίνες-Χ έχει τελειοποιηθεί.

Για το λόγο αυτό αποφασίσαμε να γράψουμε το παρόν βιβλίο το οποίο αναφέρεται στη μελέτη της συμπυκνωμένης ύλης με ακτίνες-Χ, αναπτύσσοντας τις βασικές αλληλεπιδράσεις και τις σύγχρονες τεχνικές. Από την αρχή της συγγραφής του αντιμετωπίσαμε δύο διλήμματα: το πρώτο ήταν ποια θα πρέπει να είναι η έκταση του βιβλίου και το δεύτερο ποιος θα είναι ο τρόπος με τον οποίο θα διαπραγματευθούμε το κάθε θέμα. Θέτοντας ως σκοπό μας να καλύψουμε όσο το δυνατόν περισσότερα θέματα χωρίς να αυξηθεί ο όγκος του βιβλίου, επικράτησε η



σκέψη να μη συμπεριληφθούν αναλυτικές θεωρητικές και υπολογιστικές μέθοδοι και αποδείξεις, καθώς επίσης και λεπτομέρειες πάνω στις πειραματικές τεχνικές, έχοντας πάντα υπόψη μας ότι ο σκοπός κάθε διδακτικού βιβλίου είναι η μετάδοση γνώσεων, τις οποίες ο αναγνώστης πρέπει να εμπεδώσει έτσι ώστε να μπορεί να τις χρησιμοποιεί σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες γνώσεις του. Ο σκοπός αυτός επιτυγχάνεται είτε με εκτεταμένη αναλυτική και λεπτομερή έκθεση ενός θέματος, ώστε η εκμάθηση του περιεχομένου ενός βιβλίου να επιτυγχάνεται κατά το δυνατόν αβασάνιστα, απομνημονεύοντας τα επί μέρους θέματα τα οποία περιέχει το βιβλίο, είτε με συνοπτικότερη και χωρίς λεπτομέρειες έκθεση του θέματος, με σύγχρονη απαίτηση τη συνεχή αυτενέργεια του αναγνώστη και την ανάγκη προσφυγής στη βιβλιογραφία. Αν και η επιλογή για το ποια από τις δύο μεθόδους, για ένα συγκεκριμένο ακροατήριο, είναι η προσφορότερη είναι θέμα το οποίο μπορεί να συζητηθεί και η πλειονότητα των διδακτικών βιβλίων ανήκει στην πρώτη κατηγορία, εμείς επιλέξαμε τη δεύτερη μέθοδο, πιστεύοντας ότι η ανάγκη της αυτενέργειας και της βιβλιογραφικής συμπλήρωσης κατά την εκμάθηση ενός θέματος συμβάλλει στην όξυνση της επιστημονικής σκέψης και εισαγάγει τον φοιτητή στην κριτική μελέτη επιστημονικών περιοδικών. Τέλος, εμπλουτίσαμε κάθε θέμα με έναν αριθμό σχημάτων, στην προσπάθειά μας να διευκολύνουμε την κατανόηση τεχνικών και την εμπέδωση ιδεών.

Τις παραγράφους 3.1.6, 1.1.7, 3.3.1, 1.1.2 σχετικές με τις θεωρίες που περιγράφουν την ελαστική σκέδαση και τις εφαρμογές τους στον προσδιορισμό της τελειότητας των κρυστάλλων, συνέγραψε ο Επίκ. Καθηγητής κ. Κ.Κώτσης, ο οποίος είχε και την επιμέλεια της έκδοσης.

Ο ακαδημαϊκός κ. Καίσαρ Δ.Αλεξόπουλος είχε την καλοσύνη να διαβάσει τα χειρόγραφα. Είναι ιδιαίτερη η χαρά μας να εκφράσουμε τις θερμότερες των ευχαριστιών μας για το χρόνο που διέθεσε και τις κρίσεις και υποδείξεις που μας έκανε.

Θα ήταν αδύνατο να δακτυλογραφηθεί το βιβλίο χωρίς την πολύτιμη και συνεχή βοήθεια των κ.κ. Β.Συρμακέση-Αυδίκου, Φ.Φουντουλάκη-Βέργου και Θ.Φρέστα-Χρυσάφη τις οποίες ευχαριστούμε θερμά. Ευχαριστίες εκφράζουμε στους φοιτητές μας κ. Α.Δούβαλη και Δ. Κουτσογεώργη οι οποίοι σχεδίασαν αρκετά από τα σχήματα καθώς επίσης και στον κ.Γ.Τσουμάνη για την πολύτιμη βοήθειά του στην επεξεργασία των σχημάτων.

ΙΩΑΝΝΙΝΑ ΜΑΙΟΣ 1996

Ν.Γ.Α.

Ειρ. Θ-Κ.



ΜΕΤΑ ΤΟΝ ΠΡΟΛΟΓΟ

Επισημάνσεις για τον αναγνώστη φοιτητή

Είναι ασυνήθιστο σε ένα βιβλίο Φυσικής να γράφονται τα όσα περιέχονται σ'αυτή τη σελίδα, όμως ασυνήθιστη και αντιφατική είναι και η κατάσταση που επικρατεί σήμερα στα ΑΕΙ της χώρας μας, όπου μόνο ένα πολύ μικρό μέρος των όσων εγγράφονται σε ένα μάθημα το παρακολουθούν ανελλιπώς. Η πραγματικότητα αυτή έρχεται σε πλήρη αντίθεση με την εμπειρία του ανθρώπινου πολιτισμού, ο οποίος διδάσκει ότι από την εμφάνιση του μέχρι σήμερα, η μετάδοση γνώσεων γίνεται από άνθρωπο σε άνθρωπο: ο γνώστης ομιλεί και ο διδασκόμενος παρακολουθεί. Η αντίφαση αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία για τους φοιτητές των "διδασκαλικών σχολών" δηλαδή των σχολών που μορφώνουν τους "δασκάλους" όλων των βαθμίδων. Διότι αν η μετάδοση των γνώσεων θα ήταν δυνατό να επιτευχθεί χωρίς την συμβολή του δασκάλου, αλλά μόνο μέσω των βοηθημάτων (βιβλίων, υπολογιστών, ταινιών κ.τ.λ.) τότε καλώς πράττει ο φοιτητής και αποφεύγει τις παραδόσεις· αλλά τότε διάλεξε ένα άχρηστο επάγγελμα και τούτο διότι και οι νεότεροι του θα ήταν δυνατό να κατακτήσουν γνώσεις χωρίς την βοήθειά του κατά τον ίδιο με αυτόν τρόπο και επομένως ο ίδιος προετοιμάζεται να γίνει ένα ισόβιο μη παραγωγικό μέλος της κοινωνίας. Μια τέτοια σκέψη θα πρέπει να έρχεται σε αντίθεση και να οδηγεί σε εσωτερική κρίση τον φοιτητή, γιατί δεν μπορεί να συνυπάρχουν τα όνειρα της νεότητας, οι αυστηρές αρχές περί δικαίου και η διάθεση για να προσφέρει έργο με τη διαπίστωση ότι προετοιμάζεται για παρασιτική ζωή. Κυρίως όμως, πέρα από την προσωπική αντιμετώπιση και την ελαστικότητα ή μη της συνειδήσεως, η διαγραφή του δασκάλου από τη διαδικασία της μαθήσεως βρίσκεται σε πλήρη αντίθεση με την εμπειρία τόσων χιλιετηρίδων της ανθρωπότητας.

Στη διδασκαλία, η οποία είναι διαδικασία συνεργασίας και στην άμιλλα οφείλει ο άνθρωπος τη σημερινή του εξέλιξη και την αυριανή του πρόοδο, διότι χωρίς αυτή πολύ λίγο θα διέφερε η σημερινή κοινωνία από αυτή της παλαιολιθικής εποχής.

Ο Φυσικός σήμερα κρατά την πιο αιχμηρή σκαπάνη για να μπορεί να ανοίγει στενά μονοπάτια στους απέραντους απάτητους αγρούς της γνώσης και ως ανταμοιβή έχει την ικανοποίηση από αυτή του την ίδια την προσπάθεια. Τα μονοπάτια που ανοίγουν οι προνομιούχοι και προικισμένοι σκαπανείς θα γίνουν μετά οι μεγάλες λεωφόροι της γνώσης, μέσα στις οποίες θα κυκλοφορήσουν οι άνθρωποι απαλλαγμένοι από δεισιδαιμονίες και προβλήματα επιβιώσεως. Εκείνοι που έχουν σκοπό να γίνουν μικρομεταπράτες στείρων και απαρχαιωμένων γνώσεων, τις οποίες θα αποκτήσουν δια της μεθόδου της αποστήθισης και της



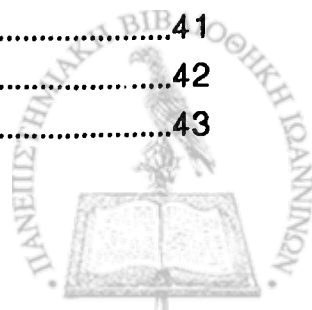
ελάχιστης προσπάθειας και όχι να βρουν χαρά στην προσπάθεια της ανεύρεσης νέας γνώσης αδιαφορώντας για το αποτέλεσμα, θα ήταν προτιμότερο να ασχοληθούν με κάτι άλλο. Για όλους υπάρχει κάτι που προσφέρει χαρά και ευτυχία, αλλά για πολύ λίγους αυτό το κάτι είναι η επιστήμη και ειδικότερα η Φυσική. Ο Έλληνας φοιτητής της Φυσικής έχει να αντιμετωπίσει περισσότερα και δυσκολότερα προβλήματα από τους συναδέλφους του των προηγμένων χωρών. Έρχεται στο Πανεπιστήμιο εξαντλημένος από τις εισαγωγικές εξετάσεις, με ελάχιστες γνώσεις, με την ικανότητα της αυτενέργειας στο χαμηλότερο σημείο της ύπαρξης του, το δε Πανεπιστήμιο ελάχιστα συμβάλλει στη βελτίωση και στον εφοδιασμό του με σύγχρονες και χρήσιμες γνώσεις. Τα ΑΕΙ αντιμετωπίζουν το πρόβλημα "σφαιρικά" και για να λύσουν το κοινωνικό "πρόβλημα" απονέμουν τίτλους σπουδών σωρηδόν, χωρίς κανένα αντίκρουσμα, για να μετατοπιστεί χρονικά η αντιμετώπιση του φοβερού προβλήματος της ανεργίας. Όλοι μας είμαστε υπεύθυνοι για την κακοδαιμονία αυτή, αλλά ένας είναι εκείνος που θα πληρώσει τα περισσότερα, και αυτός είναι ο πτυχιούχος που θα έχει να αντιμετωπίσει σε παραγωγική εργασία τον καλά εκπαιδευμένο συνάδελφό του του εξωτερικού και δεν θα έχει ούτε τη διέξοδο να γίνει μεταπράτης στείρων και άχρηστων γνώσεων.

Πολύ θα θέλαμε τα προηγούμενα να αποτελούσαν απαισιόδοξες μεμψιμοιρίες, φοβούμεθα όμως ότι είναι η σκληρή πραγματικότητα που όλοι πρέπει να αντιμετωπίσουμε και να φροντίσουμε να την αλλάξουμε.



ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Μέρος 1. Χωρική δομή της συμπυκνωμένης ύλης.....	1
Εισαγωγή.....	3
1.1 Συμμετρία.....	6
Γενικά.....	6
1.1.1 Διεργασίες συμμετρίας.....	8
α) Μετατόπιση.....	8
β) Περιστροφή γύρω από άξονα.....	9
γ) Ανάκλαση από επίπεδο.....	10
δ) Αναστροφή ως προς κέντρο συμμετρίας.....	11
ε) Στροφοκατοπτρισμός.....	11
στ) Στροφοαναστροφή.....	12
1.1.2 Ομάδες συμμετρίας -Κρυσταλλικά συστήματα.....	13
1.2 Πλέγματα.....	15
Γενικά.....	15
1.2.1 Πλεγματικά επίπεδα- Πλεγματικές διευθύνσεις -Δείκτες Miller.....	20
1.2.2 Αντίστροφο πλέγμα.....	23
1.2.3 Μετασχηματισμός στοιχείων πλέγματος.....	25
α) Μετασχηματισμός δεικτών επιπέδου.....	25
β) Μετασχηματισμός δεικτών διευθύνσεως.....	26
1.2.4 Στερεογραφική προβολή.....	27
1.3 Δομές συμπυκνωμένης ύλης.....	30
Γενικά.....	30
1.3.1. Δομές απλών στοιχείων.....	32
α) Χωροκεντρωμένη δομή.....	32
β) Εδροκεντρωμένη δομή.....	32
γ) Εξαγωνική δομή πυκνής τοποθέτησεως.....	33
δ) Δομή αδάμαντα.....	35
ε) Δομή γραφίτη.....	36
1.3.2 Δομές ενώσεων.....	36
α) Δομή NaCl.....	37
β) Δομή CsCl.....	37
γ) Δομή α-ZnS.....	38
δ) Δομή β-ZnS.....	39
ε) Δομή CaF ₂	39
1.3.3 Στερεά διαλύματα.....	41
α) Μεσοπλεγματικά στερεά διαλύματα.....	42
β) Στερεά διαλύματα αντικαταστάσεως.....	43

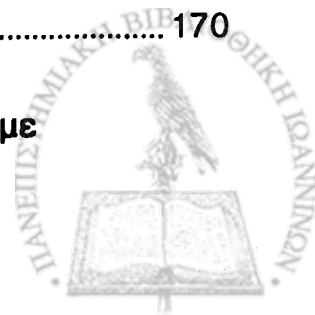


1.3.4. Μη κρυσταλλικά στερεά.....	45
Μέρος 2. Περί ακτίνων-Χ.....	51
Εισαγωγή.....	53
2.1 Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ με την ύλη.....	56
Γενικά.....	56
2.1.1 Φωτοϊονισμός.....	60
2.1.2 Μη ελαστική σκέδαση.....	62
2.1.3 Ελαστική σκέδαση.....	63
2.1.4 Απορρόφηση των ακτίνων-Χ.....	63
2.2 Παραγωγή και ανίχνευση ακτίνων-Χ.....	66
Γενικά.....	66
2.2.1 Μηχανισμοί παραγωγής ακτίνων-Χ.....	67
α) Ακτινοβολία αποδιεγερμένων ατόμων.....	68
β 1) Ακτινοβολία πεδήσεως.....	72
β 2) Ακτινοβολία συγχρότρου.....	74
β 2.1) Κατανομή στο χώρο της ακτινοβολίας συγχρότρου.....	76
β 2.2) Πόλωση ακτινοβολίας συγχρότρου.....	77
β 2.3) Φασματοσκοπική κατανομή της ακτινοβολίας συγχρότρου.....	78
2.2.2 Πηγές ακτίνων-Χ.....	82
α) Λυχνίες Crookes.....	82
β) Λυχνίες Coolidge.....	83
γ) Λυχνίες ακτίνων-Χ ψυχρής καθόδου.....	87
δ) Άλλες εργαστηριακές πηγές ακτίνων-Χ.....	88
ε) Σύγχροτρο.....	89
2.2.3 Χαρακτηριστικά μεγέθη δεσμών και πηγών ακτίνων-Χ και μονάδες τους.....	92
2.2.4 Ανίχνευση ακτίνων-Χ.....	95
α) Φθορίζοντα διαφράγματα.....	96
β) Φωτογραφικές πλάκες.....	97
γ) Θάλαμος Ιονισμού.....	98
δ) Ανιχνευτής Geiger-Müller.....	98
ε) Αναλογικός ανιχνευτής.....	99
στ) Σπινθηριστές.....	99
ζ) Ανιχνευτές στερεάς καταστάσεως.....	100
η) Ανιχνευτές με ευαισθησία θέσεως.....	100
2.3 Στοιχεία ακτινοπροστασίας.....	102
Γενικά.....	102



2.3.1 Σχέση μεταξύ πηγής ακτινοβολίας και ρυθμού εκθέσεως σε ακτινοβολία.....	104
2.3.2 Ακτινοπροστασία σε εργαστήρια ακτίνων-Χ.....	105
<hr/>	
Μέρος 3. Χωρική δομή της ύλης με ακτίνες-Χ.....	107
Εισαγωγή.....	109
3.1 Ελαστική σκέδαση ακτίνων-Χ ως μέσο προσδιορισμού της δομής των κρυστάλλων.....	110
Γενικά.....	110
3.1.1 Γεωμετρική θεωρία περιθλάσεως.....	112
α) Εξισώσεις Laue για τη περίθλαση ακτίνων-Χ από κρυστάλλους	112
β) Περίθλαση κατά Bragg των ακτίνων-Χ.....	114
3.1.2 Συνθήκη Bragg στον αντίστροφο χώρο-Σφαίρα Ewald.....	116
3.1.3 Πολλαπλή περίθλαση ή Περίθλαση κατά Renninger.....	119
3.1.4 Σκέδαση ακτίνων-Χ από άτομα - Ατομικός παράγων σκεδάσεως.....	123
3.1.5 Σκέδαση ακτίνων-Χ από μικρό κρύσταλλο - Παράγων δομής.....	129
3.1.6 Κινηματική θεωρία περιθλάσεως ακτίνων-Χ.....	135
3.1.7 Δυναμική θεωρία περιθλάσεως ακτίνων-Χ.....	141
3.1.8 Φαινόμενο Borrmann.....	145
3.1.9 Συμβολομετρία Ακτίνων -Χ.....	147
3.2 Πειραματικές μέθοδοι προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής.....	149
Γενικά.....	149
3.2.1 Μέθοδος Laue.....	150
3.2.2 Μέθοδος Debye-Scherrer.....	155
3.2.3 Εσπάζον περιθλασίμετρο σκόνης.....	157
3.2.4 Μέθοδος σκεδάσεως από σκόνες σε εγκαταστάσεις συγχρότρου.....	158
3.3 Δομικές ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος.....	159
Γενικά.....	159
3.3.1 Εφαρμογές της κινηματικής και της δυναμικής θεωρίας περιθλάσεως ακτίνων-Χ στον προσδιορισμό των κρυσταλλικών ατελειών.....	161
3.3.2 Τοπογραφία ακτίνων-Χ.....	166
α) Μέθοδος Berg-Barrett.....	167
β) Μέθοδος Lang.....	169
γ) Μέθοδος διπλού κρυστάλλου.....	170

Μέρος 4. Ενεργειακή δομή της συμπυκνωμένης ύλης με



ακτίνες-Χ.....	173
Εισαγωγή.....	175
4.1 Φασματοσκοπία ακτίνων-Χ.....	176
Γενικά.....	176
4.1.1 Φασματοσκόπια διασκεδασμού ενέργειας.....	177
α) Αναλογικός ανιχνευτής.....	177
β) Ανιχνευτής σπινθηρισμού.....	179
γ) Ανιχνευτής στερεάς καταστάσεως.....	179
4.1.2 Φασματοσκόπια διασκεδασμού μήκους κύματος.....	181
α) Φασματοσκόπια επίπεδου κρυστάλλου.....	181
β) Φασματοσκόπια κυρτού κρυστάλλου.....	185
γ) Γραφική μέθοδος μελέτης φασματοσκοπίου - Διάγραμμα DuMond.....	187
4.2 Φασματοσκοπία της μη ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας- Χ.....	190
Γενικά.....	190
4.2.1 Κινηματική θεωρία της μη ελαστικής σκεδάσεως.....	193
4.2.2 Δυναμική θεωρία της μη ελαστικής σκεδάσεως.....	197
4.2.3 Μη ελαστική σκέδαση ακτίνων-Χ από δέσμια ηλεκτρόνια. Φαινόμενο Raman και Raman συντονισμού ακτίνων -Χ.....	201
4.2.4. Πειραματικές Διατάξεις.....	203
4.3 Φασματοσκοπία των απορροφούμενων ακτίνων-Χ.....	205
Γενικά.....	205
4.3.1 Φασματοσκοπική μέθοδος προσδιορισμού δομής μικρής εμβέλειας.....	205
4.3.2 Κυκλικός μαγνητικός διχρωϊσμός ακτίνων-Χ.....	211
4.4 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ στη χημική ποσοτική ανάλυση..	220
 Παράρτηματα.....	225
Βιβλιογραφία.....	249
Αλφαθητικό ευρετήριο.....	253



Μέρος 1. Χαρική τμήση
της συμπυκνωμένης ύλης



ΜΕΡΟΣ 1. ΧΩΡΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ

Γενικά

- 1.1.1 Διεργασίες συμμετρίας
- 1.1.2 Ομάδες συμμετρίας - Κρυσταλλικά συστήματα

1.2. ΠΛΕΓΜΑΤΑ

Γενικά

- 1.2.1 Πλεγματικά επίπεδα - Πλεγματικές διευθύνσεις - Δείκτες Miller
- 1.2.2 Αντίστροφο πλέγμα
- 1.2.3 Μετασχηματισμός στοιχείων πλέγματος
- 1.2.4 Στερεογραφική προβολή

1.3 ΔΟΜΕΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ

Γενικά

- 1.3.1 Δομές απλών στοιχείων
- 1.3.2 Δομές ενώσεων
- 1.3.3 Στερεά διαλύματα
- 1.3.4 Μη κρυσταλλικά στερεά

Φωτογραφία σελίδας 1.

Επιφάνεια μονοκρυστάλλου νιοβίου μετά από προσρόφηση υδρογόνου και χημική λείανση.

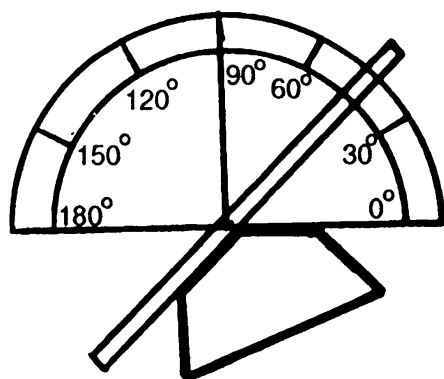


ΕΙΣΑΓΩΓΗ

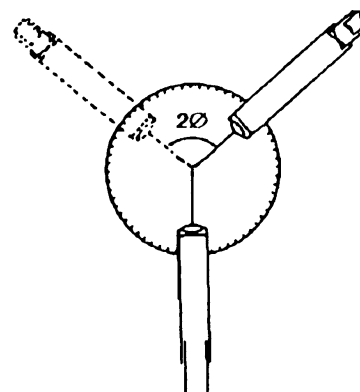
Η μελέτη της χωρικής δομής της συμπυκνωμένης ύλης παλαιότερα περιοριζόταν στη μελέτη των κρυστάλλων και ήταν αντικείμενο της κρυσταλλογραφίας, ήταν δε γνωστή ως Κρυσταλλοδομή.

Τον όρο **κρύσταλλος** δανείστηκαν οι πρώτοι ερευνητές του θέματος, όπως ήταν συνηθισμένο κατά και μετά την Αναγέννηση, από την αρχαία Ελληνική γλώσσα. Ετυμολογικά η λέξη κρύσταλλος προέρχεται από την : κρύος=πάγος (κρυσταίνομαι=παγώνω), και απαντάται για πρώτη φορά στην Ιλιάδα (X 152) στη φράση : "ἢ χιόνι ψυχρῆ ἢ ἐξ ὕδατος κρυστάλλω". Σήμερα ως κρύσταλλοι χαρακτηρίζονται τα στερεά τα οποία σχηματίζονται από περιοδική επανάληψη στο χώρο μιας δομικής μονάδας, δεδομένου γεωμετρικού σχήματος, που περιέχει ένα ή περισσότερα άτομα και επομένως παρουσιάζει κάποια εξωτερική συμμετρικότητα.

Από την αρχαιότητα ήδη, είχε παρατηρηθεί αυτή η συμμετρικότητα της εξωτερικής μορφής ορισμένων ορυκτών, με κλασικό παράδειγμα το χαλαζία, τον οποίο θεωρούσαν νερό που στερεοποιήθηκε κάτω από ισχυρή ψύξη σε ψηλά βουνά και τον ονόμαζαν "ορεία κρύσταλλο". Η συμμετρική μορφή μερικών ορυκτών έγινε αντικείμενο μελετών από πολύ νωρίς, η δε εξωτερική μορφολογία τους αποτέλεσε τη βάση κατατάξεως των ορυκτών, δημιουργώντας τη σπονδυλική στήλη της ορυκτολογίας, ακόμα και κατά το πρόσφατο παρελθόν. Από πολύ νωρίς διαπιστώθηκε ότι ορισμένα ορυκτά εμφανίζονταν με σταθερές διέδρες γωνίες μεταξύ των επιφανειών τους. Έτσι κάνοντας χρήση κατ' αρχήν, ενός μηχανικού γωνιομέτρου επαφής, όπως αυτό του σχήματος 1.1α και αργότερα οπτικών γωνιομέτρων (σχήμα 1.1β) δημιουργήθηκε το κατάλληλο υπόβαθρο



(α)



(β)

Σχήμα 1.1 Γωνιόμετρα για τον καθορισμό των διέδρων γωνιών των κρυστάλλων: (α) μηχανικό γωνιόμετρο επαφής, (β) οπτικό γωνιόμετρο.



ώστε να διατυπωθούν οι εμπειρικοί νόμοι της κρυσταλλογραφίας, όπως ο νόμος της σταθερότητας των διέδρων γωνιών (νόμος του Romé de l'Isle : οι διέδρες γωνίες των εδρών κρυστάλλων ενός σώματος, που σχηματίζονται υπό ορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως, είναι σταθερές), ο νόμος του ρητού των τομών (νόμος του Haüy: οι παράμετροι μιας τυχαίας έδρας κρυσταλλικού σχήματος, συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες παραμέτρους μιας άλλης έδρας του ίδιου κρυστάλλου, δίνουν λόγους απλούς ακέραιους αριθμούς, οι οποίοι συνήθως συμπίπτουν με έναν από τους πρώτους ακέραιους 1 έως 5), ο νόμος της συμμετρίας (κάθε σώμα κάτω από ορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως δίνει κρυστάλλους που ανήκουν σε ορισμένη κρυσταλλική τάξη) και άλλοι.

Γνώσεις πάνω στη χωρική δομή των κρυστάλλων είχαν μορφοποιηθεί από πολύ νωρίς σε τέτοιο βαθμό πληρότητας, ώστε να υπάρξει μια εκτεταμένη βιβλιογραφία από το 1665¹. Την έλλειψη τεχνολογίας, η οποία θα επέτρεπε την πληρέστερη πειραματική μελέτη των κρυστάλλων, αντικατέστησε η φαντασία των ερευνητών, που κεντρίστηκε και κάνοντας χρήση της στερεομετρίας και της θεωρίας ομάδων χώρου, ανέπτυξαν ένα θαυμάσιο οικοδόμημα που ασχολείται με τη δυνατή μορφολογία των κρυστάλλων και τα στοιχεία συμμετρίας τους, γνωστό ως Μαθηματική Κρυσταλλογραφία, στην οποία ο 20ος αιώνας μόνο σε ορολογία και συμβολισμούς συνέβαλε. Έτσι, το γεωμετρικό μέρος της κρυσταλλογραφίας που θα αναπτυχθεί στο παρόν βιβλίο, όπως άλλωστε γίνεται σε όποιο σχετικό σύγχρονο βιβλίο, είναι γνωστό κατά το μεγαλύτερο μέρος του πριν από έναν περίπου αιώνα. Δεν παύει όμως να αποτελεί τη βάση της σύγχρονης κρυσταλλογραφίας, η οποία με τη σειρά της αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο της Φυσικής της Συμπυκνωμένης Ύλης και της Επιστήμης των Υλικών.

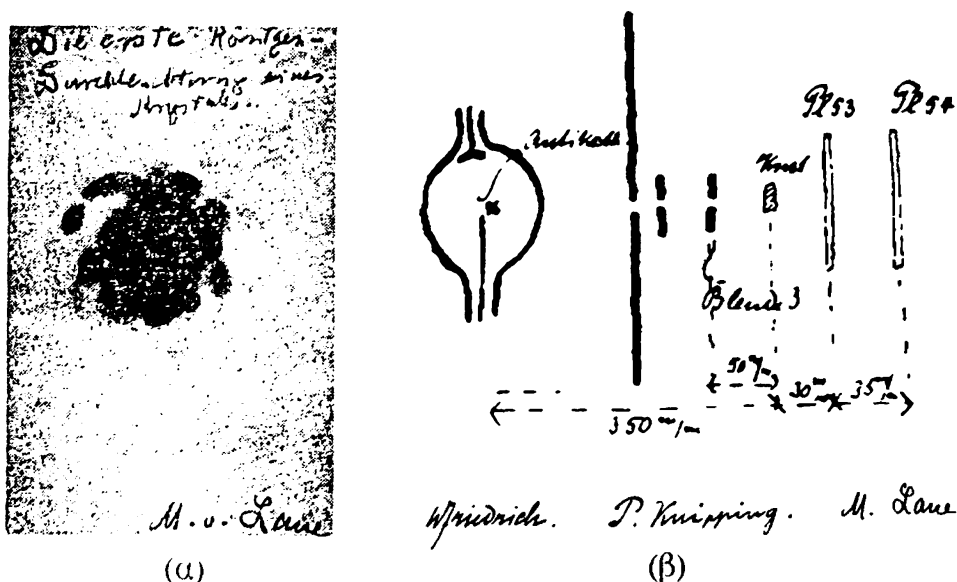
Αρχικά η κρυσταλλογραφία χρησιμοποιήθηκε από χημικούς αλλά διαδόθηκε κυρίως από τους ορυκτολόγους που την χρησιμοποιούσαν για την κατάταξη των ορυκτών, χωρίς όμως να την ανάγουν σε σύγχρονη επιστήμη. Η κατάταξη αυτή των ορυκτών σε διάφορες ομάδες, που αρχικά ήταν εμπειρική, θεμελιώθηκε επιστημονικά στο τέλος του περασμένου αιώνα, η δε παραδοχή ότι τα στερεά αποτελούνται από μόρια και άτομα συνδυάστηκε με τις αρχές της μαθηματικής κρυσταλλογραφίας και αποδείχθηκε ότι μόνο 230 δυνατότητες υπάρχουν για τρισδιάστατες περιοδικές διατάξεις ατόμων στο χώρο.

Ο χρυσός αιώνας της κρυσταλλογραφίας αρχίζει το 1912 με τη φωτογραφία του σχήματος 1.2α, για την οποία ο Einstein έγραφε στον Laue : "Το πείραμα σας είναι μεταξύ των πλέον ωραίων που έχει κατορθώσει η Φυσική".

¹ Στο παράρτημα α' παρατίθεται η πιο αντιπροσωπευτική βιβλιογραφία της πρώτης φάσης της Κρυσταλλογραφίας.



Αυτή η φωτογραφία είναι το πρώτο ακτινογράφημα που πήρε ο Max Von Laue² με τους συνεργάτες του (Friedrich and Knipping), χρησιμοποιώντας παράλληλη πολυχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ, έναν κρύσταλλο θειϊκού χαλκού και φωτογραφικό φιλμ, όπως φαίνεται στο διάγραμμα των σημειώσεων αυτών των ίδιων των ερευνητών (σχήμα 1.2β). Το πείραμα αυτό θέτει τα όρια μεταξύ προϊστορίας και ιστορίας της φυσικής της συμπυκνωμένης ύλης.



Σχήμα 1.2 (α) Το πρώτο ακτινογράφημα ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου από τον M.V. Laue και τους συνεργάτες του. (β) Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη του πρώτου ακτινογραφήματος από τον Laue και τους συνεργάτες του, όπως οι ίδιοι την απεικόνισαν στις σημειώσεις τους.

Αν και το πρώτο αυτό ακτινογράφημα στερείται της σαφήνειας των μετέπειτα ακτινογραφημάτων που ελήφθησαν από την ίδια ομάδα, τον ίδιο χρόνο, ήταν εκείνο που απέδειξε την περίθλαση των ακτίνων-Χ από τους κρυστάλλους, ανοίγοντας έτσι το δρόμο για την φασματοσκοπική μελέτη των ακτίνων-Χ αφ' ενός και των κρυστάλλων αφ'ετέρου.

Οι περισσότεροι από τους πιο γνωστούς φυσικούς της εποχής του Laue ασχολήθηκαν και συνέβαλαν στην ανάπτυξη αυτού του πεδίου. Εκτός από τον Laue και τους συνεργάτες του, οι Bragg, ο Ewald, ο Debye κ.α., συνέχισαν καθ' όλη την σταδιοδρομία τους να ασχολούνται με το θέμα.

Μετά από τα πειράματα των Davisson και Germer (1926) η φαρέτρα για την μελέτη των κρυστάλλων πλουτίστηκε με δέσμες ηλεκτρονίων και τέλος με δέσμες νετρονίων από τους Elsasser, Halban και Preiswerk το 1936. Έτσι, εκτός από τη μελέτη της δομής των κρυστάλλων, σήμερα είναι δυνατή η λεπτομερής μελέτη της επιφάνειας των κρυστάλλων, καθώς επίσης και των θερμικών ταλαντώσεων

² Μετά από συζήτηση με τον P.P. Ewald ο οποίος υπέδειξε ότι ο κρύσταλλος θα πρέπει να συμπεριφέρεται στις ακτίνες -Χ όπως ένα τρισδιάστατο φράγμα στην ορατή ακτινοβολία.

των ατόμων που τους αποτελούν. Δεν έπαψε βέβαια η χρήση κρυσταλλογραφικών μεθόδων για την αναγνώριση και κατάταξη κρυσταλλικών ουσιών, καθώς επίσης για την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση ενώσεων (περίθλαση από σκόνες κ.τ. λ.).

Η κρυσταλλογραφία αν και έχει πολλά χρόνια ζωής, κάθε άλλο παρά γερασμένη επιστήμη μπορεί να θεωρηθεί. Στον τομέα των εφαρμογών της Επιστήμης των Υλικών και της Χημείας, είναι το κυριότερο όργανο στον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής της συμπυκνωμένης ύλης με τη μορφή της σκεδάσεως των ακτίνων-Χ, στο δε τομέα της βασικής έρευνας δεν υπάρχουν σαφή όρια μεταξύ κρυσταλλογραφίας, φυσικής στερεάς καταστάσεως και φυσικής των επιφανειών. Αυτό συμβαίνει διότι η μελέτη των ταλαντώσεων των ατόμων του κρυστάλλου που γίνεται με νετρόνια και με ειδικές διατάξεις ακτίνων-Χ, ανήκει εξίσου στην κρυσταλλογραφία και στη φυσική της στερεάς καταστάσεως, η δε σκέδαση των ηλεκτρονίων από κρύσταλλο δίνει πληροφορίες τόσο για το εσωτερικό όσο και για την επιφάνειά του.

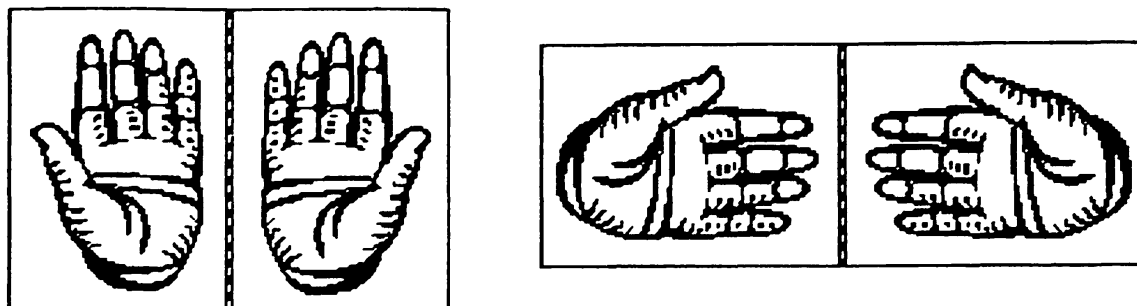
1.1 ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ

Γενικά

Για τη μελέτη των κρυστάλλων, που όπως αναφέρθηκε, σε πρώτη προσέγγιση θεωρούνται ότι προέρχονται από περιοδική επανάληψη στο χώρο, ατόμων ή μορίων, πρέπει να γίνουν κατανοητοί ορισμένοι βασικοί κανόνες συμμετρίας.

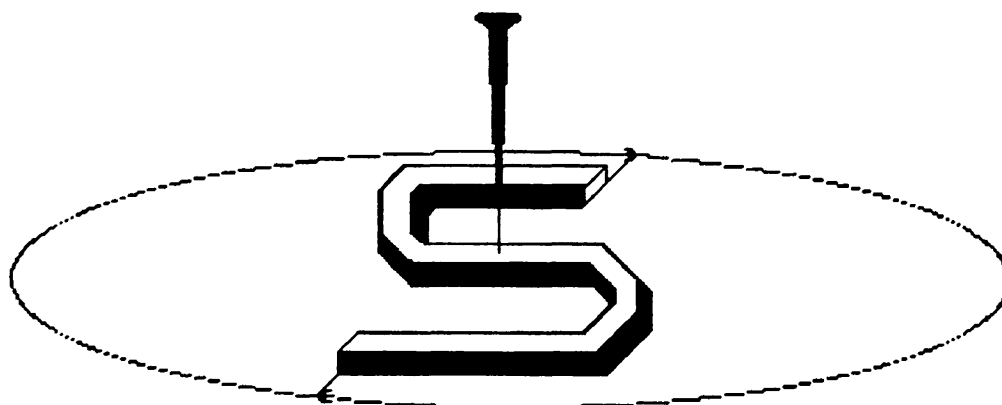
Η λέξη συμμετρία αναφέρεται για πρώτη φορά στα Μεταφυσικά του Αριστοτέλη και σημαίνει "αναγωγή εις κοινόν μέτρον". Σήμερα, η λέξη συμμετρία εκφράζει ένα πλήθος εννοιών. Στις καλές τέχνες, συμμετρία, σημαίνει αρμονία, ισορροπία, αναλογία. Στις θετικές επιστήμες η σημασία της λέξης είναι καλά καθορισμένη ως "αμετάβλητο κάτω από ένα μετασχηματισμό". Το γράμμα Μ π.χ. στη λέξη ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ παρουσιάζει αυτό καθαυτό συμμετρία, είναι δηλαδή ένα συμμετρικό σχήμα με το δεξί του μέρος να είναι το κατοπτρικό είδωλο του αριστερού του. Η συμμετρία αυτή μπορεί να περιγραφεί με ακρίβεια, χρησιμοποιώντας ένα επίπεδο κατάλληλα τοποθετημένο, ώστε να χωρίζει το γράμμα στη μέση. Όταν κάθε σημείο του μισού γράμματος Μ μεταφερθεί μέσω του επιπέδου αυτού κατά ίση απόσταση στην άλλη πλευρά, το γράμμα Μ δεν μεταβάλλεται. Η διεργασία αυτή όπως περιγράφηκε είναι η γνωστή **ανάκλαση** και το επίπεδο είναι το **επίπεδο ανακλάσεως**. Ένα τέτοιο επίπεδο δείχνει το σχήμα 1.3, όπου το δεξί χέρι συμπίπτει με το είδωλο του αριστερού και αντίστροφα κατά τη διεργασία της ανακλάσεως, με στοιχείο συμμετρίας το επίπεδο.





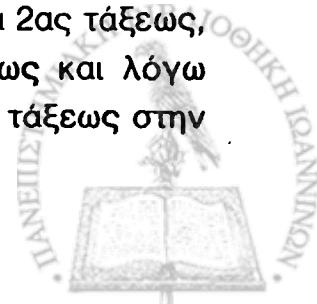
Σχήμα 1.3 Κατοπτρικό επίπεδο συμμετρίας. Το δεξί χέρι συμπίπτει με το κατοπτρικό είδωλο του αριστερού χεριού.

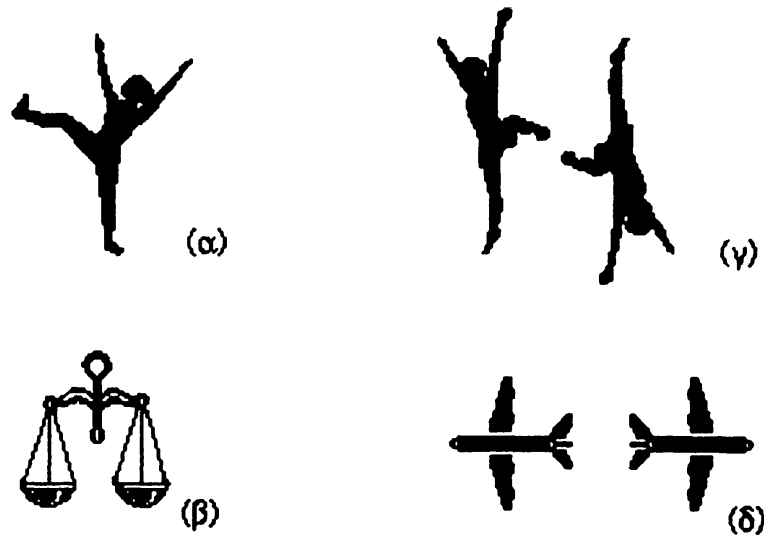
Μια διαφορετική συμμετρία από αυτή της ανακλάσεως φαίνεται στο σχήμα 1.4, όπου όταν το γράμμα S περιστραφεί κατά 180° γύρω από έναν άξονα κάθετο στο επίπεδό του και διερχόμενο από το κέντρο του, συμπίπτει με τον εαυτό του. Ο άξονας αυτός καλείται **άξονας περιστροφής δευτέρας τάξεως**.



Σχήμα 1.4 Άξονες συμμετρίας. Το γράμμα S ταυτίζεται με τον εαυτό του εάν περιστραφεί κατά 180° γύρω από τον άξονα περιστροφής 2ας τάξεως.

Δεν είναι δύσκολο στον αναγνώστη να διαπιστώσει ότι το σχήμα 1.5α δεν παρουσιάζει καμιά συμμετρία (έχει μόνο άξονα 1ης τάξεως που σημαίνει περιστροφή κατά 360°), το σχήμα 1.5β παρουσιάζει συμμετρία ως προς ένα κατακόρυφο επίπεδο που διχοτομεί το σχήμα (επίπεδο ανακλάσεως), το σχήμα 1.5γ παρουσιάζει συμμετρία λόγω περιστροφής γύρω από τον άξονα 2ας τάξεως, ενώ το σχήμα 1.5δ παρουσιάζει συμμετρία και λόγω ανακλάσεως και λόγω περιστροφής (2 επίπεδα ανακλάσεως και άξονας περιστροφής 2ας τάξεως στην τομή τους).





Σχήμα 1.5 Παραδείγματα συμμετρικών και μη σχημάτων.

Εκτός από τους άξονες και τα επίπεδα συμμετρίας που περιγράφονται παραπάνω, υπάρχει και άλλο στοιχείο συμμετρίας, το **κέντρο συμμετρίας**. Η ύπαρξη ενός κέντρου συμμετρίας σημαίνει ότι σε ίση απόσταση από το σημείο αυτό και σε αντίθετες διευθύνσεις βρίσκονται πάντα όμοια χαρακτηριστικά.

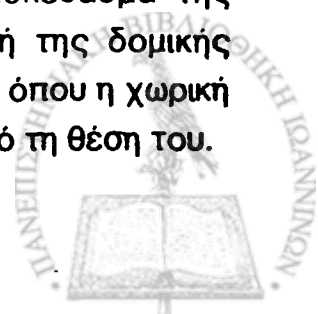
Με συνδυασμό των διάφορων στοιχείων συμμετρίας δημιουργούνται οι 32 **κρυσταλλικές τάξεις** στις οποίες κρυσταλλώνεται η ύλη.

1.1.1 Διεργασίες συμμετρίας

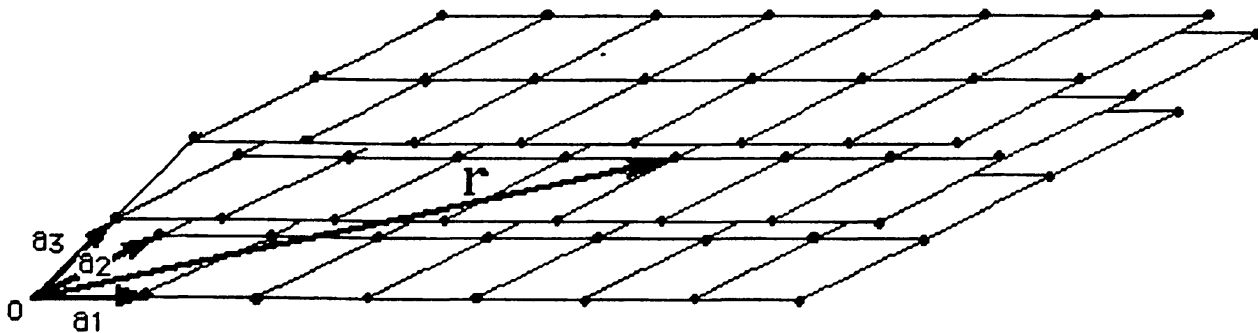
Κάθε στοιχείο συμμετρίας συνδυάζεται με μια διεργασία συμμετρίας, δηλαδή μια διεργασία που αφήνει τον κρύσταλλο αμετάβλητο. Τέτοιες διεργασίες είναι η μετατόπιση, η περιστροφή ως προς άξονα, η ανάκλαση ή κατοπτρισμός ως προς επίπεδο η αναστροφή ως προς κέντρο συμμετρίας, (απλές διεργασίες) καθώς επίσης και οι συνδυασμοί τους.

α) Μετατόπιση

Η απλούστερη διεργασία συμμετρίας είναι η μετατόπιση, από την οποία προκύπτει το κρυσταλλικό πλέγμα **Bragg**, που καθορίζει την περιοδική διάταξη στην οποία η επανάληψη μιας δομικής μονάδας -βάσης- δημιουργεί τον κρύσταλλο. Οι δομικές αυτές μονάδες μπορεί να είναι άτομα, ιόντα, μόρια, ομάδες ατόμων, κ.λ.π. Το πλέγμα Bragg είναι το γεωμετρικό κατασκεύασμα της υποβόσκουσας περιοδικής δομής, ανεξαρτήτως από τη μορφή της δομικής μονάδας, δηλαδή είναι μια άπειρη διάταξη διακεκριμένων σημείων, όπου η χωρική διάταξη και ο προσανατολισμός από κάθε σημείο δεν εξαρτάται από τη θέση του.



Έτσι π.χ. θα ήταν αδύνατο να βρει κάποιος τον προσανατολισμό του και να βγει από ένα λαβύρινθο σχήματος πλέγματος Bravais.



Σχήμα 1.6 Σχηματική παράσταση πλέγματος Bravais, στο οποίο έχουν χαραχθεί και γραμμές παράλληλες προς τους άξονες.

Ο ακριβής ορισμός του πλέγματος Bravais είναι, ότι αποτελείται από σημεία των οποίων το άνωσμα θέσεως, r , δίνεται από την σχέση:

$$r = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$$

1.1

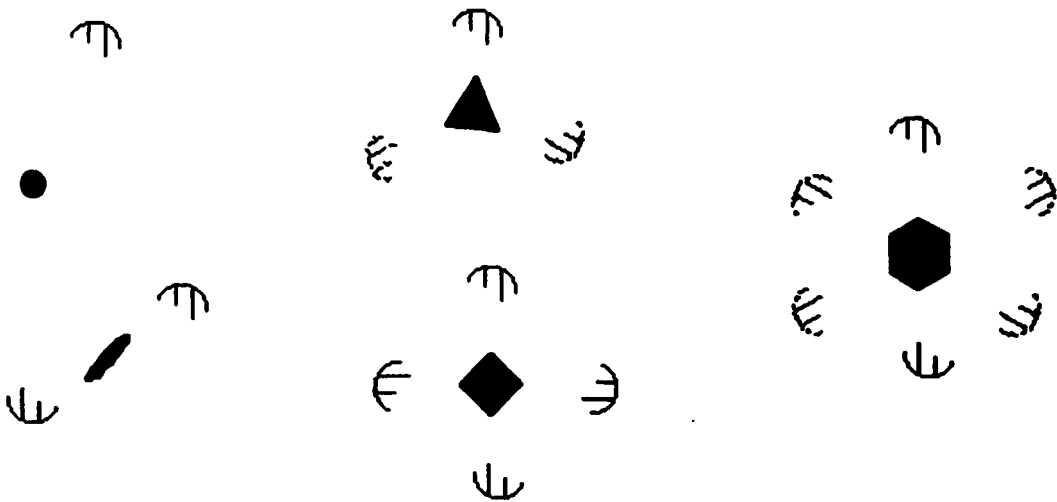
όπου a_1 , a_2 , a_3 , είναι τρία μη συνεπίεδα ανύσματα, που λέγονται **θεμελιώδη ανύσματα** του πλέγματος και n_1 , n_2 , n_3 είναι ακέραιοι αριθμοί (σχήμα 1.6). Έτσι ένα σημείο, το άκρο του ανύσματος $\Sigma n_i a_i$, γίνεται προσιτό από την αρχή του πλέγματος με μετακίνηση n_i βημάτων μήκους a_i κατά την διεύθυνση της a_i για $i=1,2,3$. Υπάρχουν, όπως αποδεικνύεται, μόνο 14 δυνατά πλέγματα Bravais.

β) Περιστροφή γύρω από άξονα

Η διεργασία αυτή της συμμετρίας συνίσταται στην περιστροφή του κρυστάλλου γύρω από έναν άξονα κατά μια γωνία $360^\circ/n$, για να συμπέσει τελικά με τον εαυτό του. Ο εν λόγω άξονας λέγεται **άξονας περιστροφής (συμμετρίας) n τάξεως** και συμβολίζεται ως C_n ή απλώς μ'έναν αραβικό αριθμό που αντιστοιχεί στον n . Οι τιμές που μπορεί να πάρει ο n είναι³ 1,2,3,4 και 6, (σχήμα 1.7). Οι άξονες περιστροφικής συμμετρίας πρέπει να είναι συνεπείς με τη διεργασία μετατοπίσεως του πλέγματος, αφού όλοι οι κρύσταλλοι παρουσιάζουν συμμετρία μετατοπίσεως.

³ Τη μαθηματική απόδειξη για την ύπαρξη μόνο αυτών των 5 αξόνων συμμετρίας μπορεί να βρει ο αναγνώστης στο βιβλίο του Harold Hilton, εκδόσεως 1903.





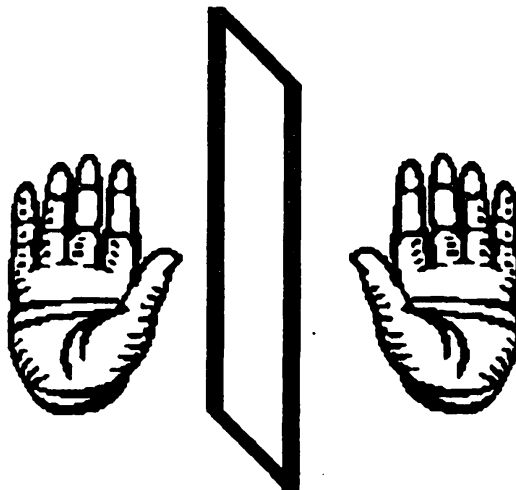
Σχήμα 1.7 Παραδείγματα σχημάτων με άξονες συμμετρίας των πέντε διαφόρων τάξεων.

Η ύπαρξη άξονα περιστροφής 1ης τάξεως αναφέρεται και ως **διεργασία ταυτότητας**.

γ) Ανάκλαση από επίπεδο

Ένα επίπεδο που χωρίζει τον κρύσταλλο σε δύο τμήματα, έτσι ώστε το ένα να είναι κατοπτρικό του άλλου, είναι γνωστό ως **επίπεδο συμμετρίας** ή **κατοπτρικό επίπεδο** και συμβολίζεται ως σ ή π (σχήμα 1.8).

Έχει επικρατήσει, όταν χρησιμοποιείται το σύμβολο σ να ακολουθείται από ένα δείκτη o οποίος φανερώνει τη σχετική θέση ενός άξονα συμμετρίας και του



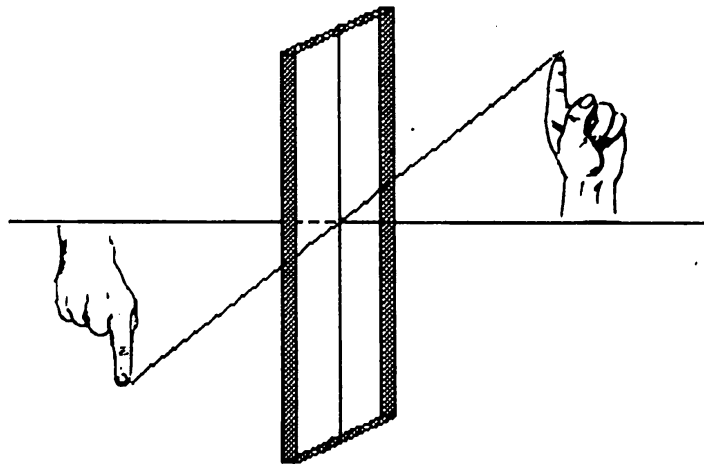
Σχήμα 1.8 Παράδειγμα κατοπτρικού επιπέδου.

επιπέδου αυτού. Έτσι όταν ο άξονας συμμετρίας κείται επί του επιπέδου, ο συμβολισμός είναι σ_h , όταν είναι κάθετος στο επίπεδο σ_v , και όταν είναι κατά διαγώνιο, σ_d . Ο μέγιστος αριθμός επιπέδων συμμετρίας σε έναν κρύσταλλο είναι εννέα.

δ) Αναστροφή ως προς κέντρο συμμετρίας

Κατά τη συμμετρική αυτή διεργασία υπάρχει ένα σημείο, το **κέντρο συμμετρίας** ή **κέντρο αναστροφής**, που έχει την ιδιότητα κάθε συμμετρικό σημείο του κρυστάλλου ως προς το κέντρο να είναι ισοδύναμο σημείο αυτού. Η ύπαρξη κέντρου αναστροφής είναι ισοδύναμη με την ύπαρξη δύο άλλων στοιχείων συμμετρίας : άξονα δευτέρας τάξεως και επιπέδου ανακλάσεως κάθετου προς αυτόν. Το κέντρο συμμετρίας συμβολίζεται με I ή C (σχήμα 1.9).

Με τις διεργασίες κατοπτρισμού και αναστροφής παράγονται εναντιόμορφα αντικείμενα, δηλαδή αντικείμενα που χωρίζονται σε "αριστερά" και "δεξιά" (π.χ. αριστερό και δεξιό χέρι). Είναι βέβαια σαφές ότι κατά τη διεργασία της περιστροφής δεν παράγονται εναντιόμορφα αντικείμενα (ένα δεξί χέρι μένει δεξί χέρι).



Σχήμα 1.9 Παράδειγμα κέντρου συμμετρίας και η ισοδυναμία του με δύο άλλα στοιχεία συμμετρίας (κατοπτρικό επίπεδο και άξονα 2ας τάξεως).

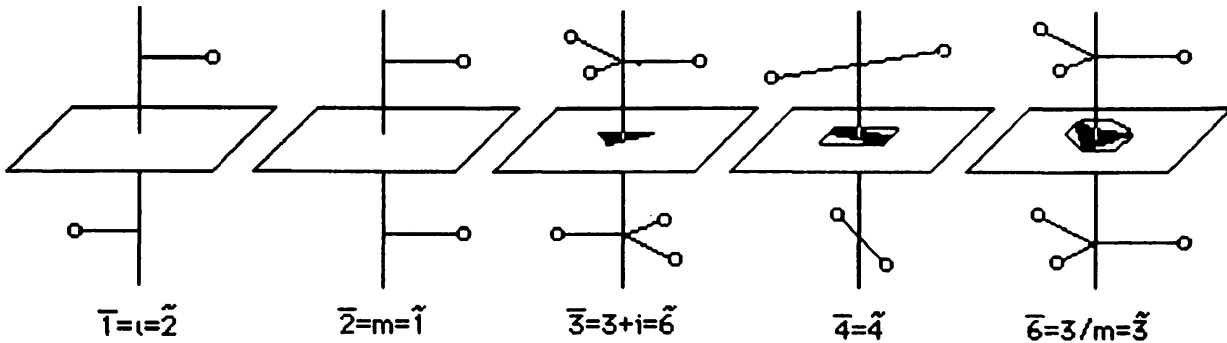
Εκτός από τις διεργασίες συμμετρίας που περιγράφηκαν ήδη, υπάρχουν και σύνθετες διεργασίες συμμετρίας που προκύπτουν από συνδυασμό απλών διεργασιών. Τέτοιες σύνθετες διεργασίες είναι:

ε) Στροφοκατοπτρισμός

Η διεργασία αυτή της συμμετρίας προκύπτει όταν μια περιστροφή περί άξονα συνδυαστεί με κατοπτρισμό ως προς επίπεδο κάθετο προς τον άξονα (σχήμα 1.10), η δε σειρά διεργασιών δεν έχει σημασία. Το αντίστοιχο στοιχείο



συμμετρίας λέγεται **στροφοκατοπτρικός άξονας** και υπάρχουν τόσοι στροφοκατοπτρικοί άξονες όσοι και κανονικοί άξονες περιστροφής.



Σχήμα 1.10 Παραδείγματα των πέντε αξόνων στροφοαναστροφής και αντιστοιχία τους με τους άξονες στροφοκατοπτρισμού.

Συνηθισμένος συμβολισμός των αξόνων αυτών είναι $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$, η δε σημασία του καθενός είναι προφανής.

στ) Στροφοαναστροφή

Αυτή η διεργασία προκύπτει από συνδυασμό περιστροφής περί άξονα και αναστροφής ως προς το κέντρο συμμετρίας. Τα στοιχεία συμμετρίας αυτής της διεργασίας είναι οι **άξονες στροφοαναστροφής**, (σχήμα 1.10) που παριστάνονται ως 1,2,3,4 και 6 ή ως οι αριθμοί με μια παύλα από πάνω τους και έχουν επικρατήσει στη βιβλιογραφία, μια και υπάρχει αντιστοιχία τους με τους άξονες στροφοκατοπτρισμού π.χ. $\bar{1}=2=i$, $\bar{2}=1=m$, κ.λ.π.

Ο όρος **στοιχείο συμμετρίας** που χρησιμοποιήθηκε ήδη για τους άξονες περιστροφής, τα επίπεδα ανακλάσεως και τα κέντρα συμμετρίας καθώς και τους συνδυασμούς τους, είναι μια γενική ονομασία για ένα γεωμετρικό τόπο και σημαίνει ότι το στοιχείο αυτό συμμετρίας είναι αμετάβλητο κάτω από τη διεργασία που σχετίζεται μ'αυτό.

Δύο συστήματα συμβολισμών έχουν επικρατήσει για να παριστάνονται τα στοιχεία συμμετρίας : το ένα είναι το σύστημα **Schoenflies** και το άλλο είναι το σύστημα **Hermann - Mauguin**. Το πρώτο το χρησιμοποιούν περισσότερο οι χημικοί για να περιγράψουν μόρια και το δεύτερο οι κρυσταλλογράφοι. Στο σύστημα Hermann - Mauguin, που καλείται και διεθνές σύστημα και το οποίο θα χρησιμοποιείται στη συνέχεια, ένας αριθμός, n , παριστάνει τον άξονα περιστροφής n τάξεως, μια γραμμή πάνω από το σύμβολο αυτό παριστάνει μια αναστροφή, το γράμμα m υποδεικνύει επίπεδο συμμετρίας και μια διαγώνιο γραμμή δείχνει ότι υπάρχει ένα επίπεδο συμμετρίας κάθετο σε άξονα συμμετρίας.

Επίπεδα συμμετρίας όχι κάθετα σε άξονα συμμετρίας συμβολίζονται με το γράμμα m δίχως άλλα διακριτικά. Προσοχή χρειάζεται στη διάκριση διεργασιών του ίδιου τύπου αλλά διαφορετικής κρυσταλλικής τάξεως (π.χ. ο συμβολισμός $4/mmm$ σημαίνει ότι υπάρχει ένα επίπεδο συμμετρίας κάθετο σε έναν άξονα 4ης τάξεως και τα υπόλοιπα είναι σε δύο διαφορετικές τάξεις). Τέλος τα στοιχεία συμμετρίας 1,2,3,4,6, $\bar{1}$,2,3,4 και $\bar{6}$ έχει επικρατήσει να ονομάζονται **στοιχεία συμμετρίας πρώτου είδους**⁴ ενώ όταν στα στοιχεία συμμετρίας περιέχεται και μετατόπιση ονομάζονται **στοιχεία συμμετρίας δεύτερου είδους**.

1.1.2. Ομάδες συμμετρίας - Κρυσταλλικά συστήματα

Οι δυνατοί συνδυασμοί των στοιχείων συμμετρίας πρώτου είδους, οι οποίοι είναι συμβατοί με τα πλέγματα Bravais, είναι 32. Οι αυτοσυνεπείς αυτοί συνδυασμοί που ονομάζονται **ομάδες συμμετρίας σημείου** και αρκούν για την περιγραφή της εξωτερικής συμμετρίας οποιουδήποτε κρυστάλλου, αντιστοιχούν στις **32 κρυσταλλικές τάξεις**, στις οποίες είχαν φθάσει οι κρυσταλλογράφοι ταξινομώντας τους κρυστάλλους με βάση τη μακροσκοπική τους συμμετρία⁵.

Οι 32 κρυσταλλικές αυτές τάξεις συνοψίζονται με βάση τα ελάχιστα, καθοριστικά κοινά στοιχεία συμμετρίας τους σε **κρυσταλλικά συστήματα**, όπως αναφέρονται στον πίνακα 1.1.

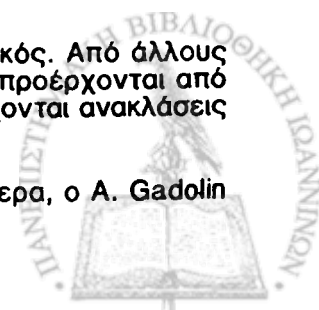
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	ΕΛΑΧΙΣΤΗ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ
Τρικλινές	Κανένας άξονας συμμετρίας
Μονοκλινές	Ένας άξονας περιστροφής 2 ^{ας} τάξεως
Ορθορομβικό	Τρεις αμοιβαία κάθετοι άξονες 2 ^{ας} τάξεως
Τριγωνικό (ή ρομβοεδρικό)	Ένας άξονας περιστροφής 3 ^{ης} τάξεως
Τετραγωνικό	Ένας άξονας περιστροφής 4 ^{ης} τάξεως
Εξαγωνικό	Ένας άξονας περιστροφής 6 ^{ης} τάξεως
Κυβικό	Τέσσερις άξονες περιστροφής 3 ^{ης} τάξεως

Στο σύστημα συμβολισμού των Hermann - Mauguin, οι δυνατοί συνδυασμοί

⁴ Αν και αυτός ο χαρακτηρισμός είναι ο επικρατέστερος, δεν είναι ο μοναδικός. Από άλλους ερευνητές χαρακτηρίζονται ως στοιχεία συμμετρίας πρώτου είδους αυτά που προέρχονται από διεργασίες που περιλαμβάνουν περιστροφές και μετατοπίσεις ενώ όταν περιέχονται ανακλάσεις χαρακτηρίζονται ως δεύτερου είδους.

⁵ Πρώτος αναφέρεται σ' αυτές ο J.F.C. Hessel (1830) και ανεξάρτητα, αργότερα, ο A. Gadolin (1896).



στοιχείων συμμετρίας 1^{ου} είδους δίνονται ως εξής:

X : άξονας περιστροφής

\bar{X} : άξονας στροφοαναστροφής

X/m : άξονας περιστροφής κάθετος σε επίπεδο συμμετρίας

Xm : άξονας περιστροφής παράλληλος (συνεπίπεδος) με επίπεδο συμμετρίας

X² : άξονας περιστροφής και κάθετος άξονας δευτέρας τάξεως

X/mm : άξονας περιστροφής με κάθετο και παράλληλο επίπεδο συμμετρίας

\bar{X} m : άξονας στροφοαναστροφής συνεπίπεδος με επίπεδο συμμετρίας

Η απουσία των συνδυασμών \bar{X}/m και \bar{X}^2 δεν πρέπει να ξενίζει τον αναγνώστη, διότι δεν αποτελούν ιδιαίτερα είδη. Στην πρώτη περίπτωση η αναστροφή και ο κατοπτρισμός αναιρούνται αμοιβαίως, ενώ στη δεύτερη περίπτωση η αναστροφή αναιρείται από στροφή γύρω από τον άξονα δευτέρας τάξεως.

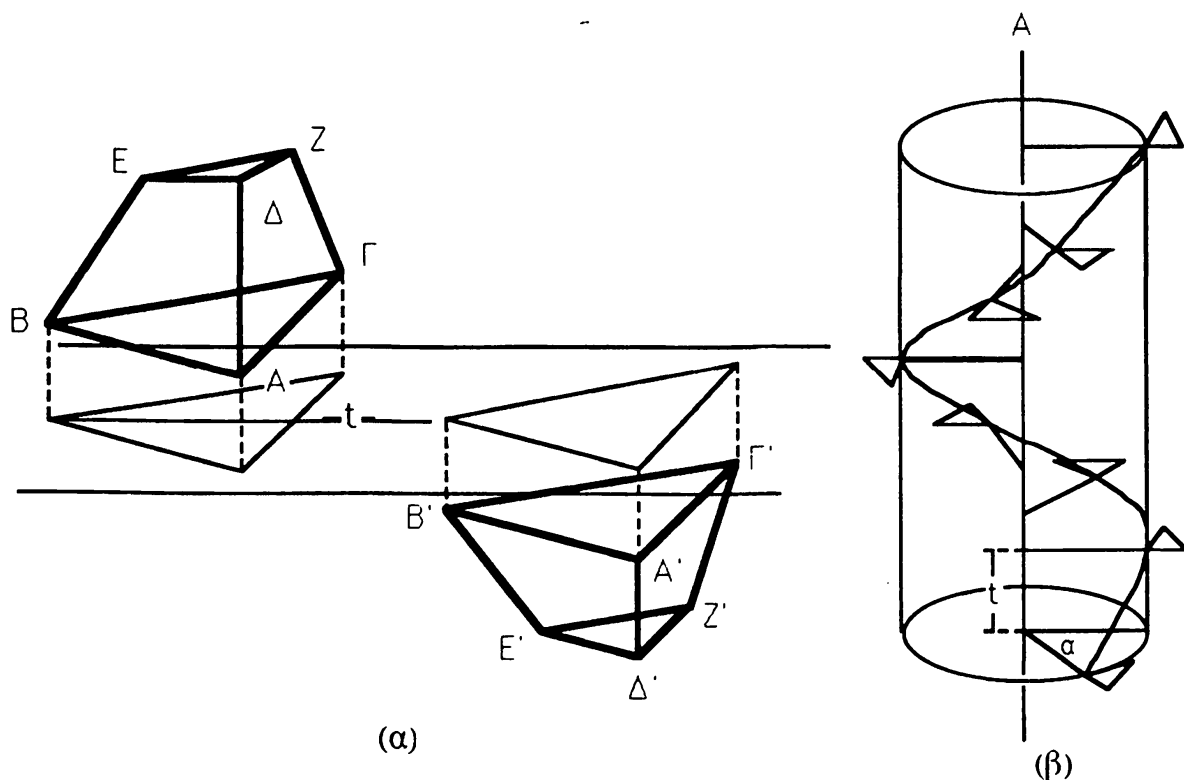
Η ομάδα συμμετρίας σημείου που έχει τη μεγαλύτερη συμμετρία (τα περισσότερα στοιχεία συμμετρίας) σ'ένα σύστημα λέγεται ολοσυμμετρική και ο αντίστοιχος κρύσταλλος τότε λέγεται ότι έχει ολοεδρική συμμετρία.

Για να ληφθούν υπόψη και οι δυνατές συμμετρίες της βάσης απαιτείται η αύξηση των στοιχείων συμμετρίας των ομάδων συμμετρίας σημείου με τα στοιχεία συμμετρίας δεύτερου είδους τα οποία είναι τα επίπεδα ολισθήσεως a,b,c,n και d και οι άξονες ελικώσεως⁶ 2₁,3₁,3₂,4₁,4₂,4₃,6₁,6₂,6₃,6₄,6₆. Από τα στοιχεία συμμετρίας 2^{ου} είδους, τα επίπεδα ολισθήσεως προέρχονται από συνδυασμό ανακλάσεως σε επίπεδο και σύγχρονης μετατόπισης (σχήμα 1.11α). Συγκεκριμένα, τα a,b,c διακρίνονται ανάλογα με τη μετατόπιση της μοναδιαίας κυψελίδας σε σχέση με τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις που έχουν οριστεί και τις διαστάσεις της, τα n υπονοούν μετατόπιση κατά μια συνιστώσα t κατά μήκος της διαγωνίου κάποιας έδρας της μοναδιαίας κυψελίδας (δηλ. $t = \frac{a+b}{2}$ ή $t = \frac{a+c}{2}$ ή $t = \frac{b+c}{2}$) και τέλος τα d αναφέρονται μόνο για το κυβικό και το τετραγωνικό σύστημα και υπονοούν μετατόπιση κατά μήκος της διαγωνίου της μοναδιαίας κυψελίδας.

Τέλος, οι άξονες ελικώσεως προκύπτουν από το συνδυασμό περιστροφής περί άξονα και σύγχρονης μετατόπισης (σχήμα 1.11β). Οι άξονες αυτοί, με γενικό συμβολισμό n_q, έχουν μια γωνιακή συνιστώσα, $a_s = \frac{2\pi}{n}$ (n=2,3,4,6) και μια μετατοπιστική συνιστώσα, $t_s = \frac{q}{n} T$ [q=0,.....(n-1)], όπου T είναι η περίοδος μετατόπισης του πλέγματος κατά μήκος του άξονα περιστροφής.

⁶ Στο παράρτημα β' υπάρχει ο συμβολισμός των διαφόρων στοιχείων συμμετρίας πρώτου και δεύτερου είδους για την περίπτωση αξόνων και επιπέδων κάθετων στο επίπεδο προβολής.





Σχήμα 1.11 Στοιχεία συμμετρίας 2ου είδους: (α) επίπεδο ολισθήσεως (β) άξονας ελικώσεως.

Ανάλογα με τη σχέση των n και q ορίζονται οι διάφοροι άξονες ελικώσεως σε ό,τι αφορά, το βήμα και τη φορά περιστροφής. Τα τελευταία αυτά στοιχεία συμμετρίας -δευτέρου είδους- δεν εκδηλώνονται μακροσκοπικά στους κρυστάλλους, διότι οι σχετικές μετατοπίσεις είναι της τάξεως μόνον μερικών $^{\circ}$ μόνον. Λαμβάνονται όμως υπόψη κατά τη θεωρητική διερεύνηση της δυνατής διατάξεως των ατόμων σε μια κυψελίδα.

Υπάρχουν μόνο 230 συνδυασμοί όλων των στοιχείων συμμετρίας (πρώτου και δευτέρου είδους) που είναι συμβατοί με την περιοδικότητα του κρυστάλλου και αποτελούν τις ομάδες συμμετρίας χώρου⁷, στις οποίες αντιστοιχούν οι διάφορες κρυσταλλικές δομές.

1.2 ΠΛΕΓΜΑΤΑ

Γενικά

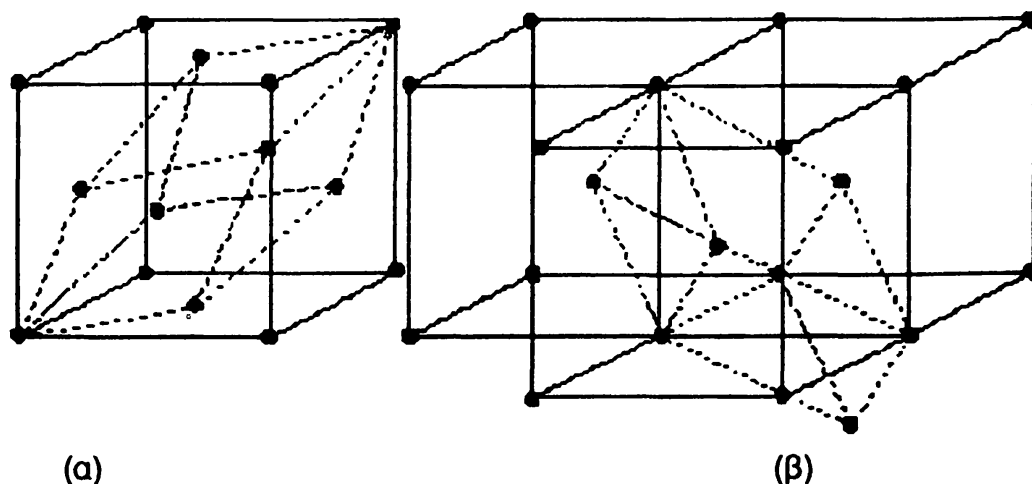
Οποιοσδήποτε τρεις μη συνεπίπεδες διευθύνσεις του κρυσταλλικού πλέγματος (όχι απαραίτητα κάθετες μεταξύ τους), που αποτελούν σύστημα συντεταγμένων, μπορούν να θεωρηθούν ως κρυσταλλογραφικοί άξονες. Η

⁷ Οι ομάδες συμμετρίας σημείου και χώρου αναφέρονται διεξοδικά στον πρώτο τόμο των International Tables for X-ray Crystallography.



απόσταση του σημείου του πλέγματος Bravais στο οποίο τέμνονται οι τρεις αυτοί άξονες από το πρώτο σημείο του πλέγματος, που βρίσκεται στον αντίστοιχο άξονα, ορίζει τη μονάδα μήκους κατά τόν άξονα αυτό. Τα σχετικά μήκη a, b, c των μοναδιαίων διανυσμάτων κατά μήκος των αξόνων και οι γωνίες α, β, γ , μεταξύ τους, καθορίζουν τα αντίστοιχα κρυσταλλικά συστήματα και ονομάζονται **σταθερές του πλέγματος** ή **πλεγματικές σταθερές**.

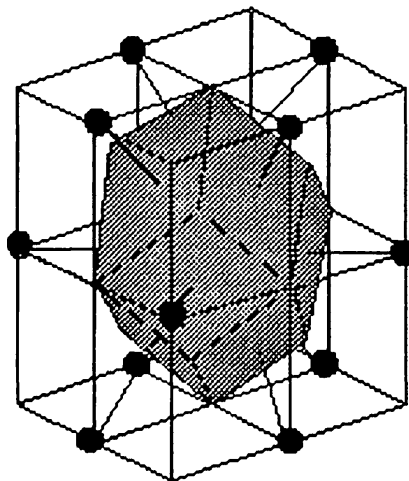
Η θέση κάθε σημείου του πλέγματος Bravais ως προς την αρχή, προσδιορίζεται από ένα άνυσμα που δίνεται από τη σχέση 1.1, όπου $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ τρία μη συνεπίπεδα ανύσματα. Οι διευθύνσεις των ανυσμάτων αυτών λέγονται **κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις**, το δε παραλληλεπίπεδο με ακμές $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ (ή a, b, c , τα μοναδιαία ανύσματα) με επανάληψη του οποίου μπορεί να σχηματιστεί ένα πλέγμα Bravais χωρίς κενά ή επικαλύψεις, λέγεται **μοναδιαία κυψελίδα** (σχήμα 1.12). Αν και η επιλογή των αξόνων φαίνεται από πρώτη όψη αυθαίρετη, στην πράξη πρέπει να γίνεται έτσι ώστε η μοναδιαία κυψελίδα να διατηρεί τη συμμετρία του αντίστοιχου πλέγματος. Αυτό επιτυγχάνεται όταν οι κρυσταλλογραφικοί άξονες ληφθούν κατά τις διευθύνσεις αξόνων συμμετρίας. Όταν ο αριθμός των πλεγματικών σημείων ανά μοναδιαία κυψελίδα είναι ίσος με 1, δηλαδή υπάρχουν πλεγματικά σημεία μόνο στις κορυφές της κυψελίδας, τότε η κυψελίδα καλείται **θεμελιώδης (P)**, έχει τον ελάχιστο όγκο και δεν παρουσιάζει πάντα την πλήρη συμμετρία του αντίστοιχου πλέγματος Bravais (σχήμα 1.12).



Σχήμα 1.12 Μοναδιαία (με συνεχή γραμμή) και θεμελιώδης (με διακεκομμένη γραμμή) κυψελίδα για δύο τύπους πλέγματος Bravais: (α) εδροκεντρωμένο κυβικό (β) χωροκεντρωμένο κυβικό.

Η εκλογή της θεμελιώδους κυψελίδας για δοθέν πλέγμα Bravais δεν είναι μονοσήμαντη. Έτσι, άλλη θεμελιώδης κυψελίδα είναι η **κυψελίδα Wigner-Seitz**, η οποία έχει το μοναδικό πλεγματικό σημείο στο εσωτερικό της, δεν έχει συγκεκριμένη θέση ως προς τους κρυσταλλογραφικούς άξονες και παρουσιάζει

όλη την συμμετρία του πλέγματος Bravais, το οποίο χαρακτηρίζει. Η κατασκευή της γύρω από ένα πλεγματοκό σημείο γίνεται φέρνοντας τα κάθετα επίπεδα που διχοτομούν τα ευθύγραμμα τμήματα, τα οποία ενώνουν το εν λόγω σημείο με τα γειτονικά του πλεγματοκά σημεία και ως κυψελίδα λαμβάνεται το κυρτό πολύεδρο που σχηματίζεται από τα επίπεδα αυτά, περιέχει το δοθέν σημείο και έχει τον μικρότερο όγκο. Γενικά το σχήμα της κυψελίδας Wigner-Seitz είναι πολύπλοκο⁸ (σχήμα 1.13).



Σχήμα 1.13 Η κυψελίδα Wigner-Seitz για το εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα Bravais. Ο κύβος που την περιβάλλει δεν είναι η μοναδιαία κυψελίδα του σχήματος 1.12 αλλά μια κυψελίδα στην οποία τα πλεγματοκά σημεία βρίσκονται στο κέντρο του κύβου και στα μέσα των 12 ακμών του.

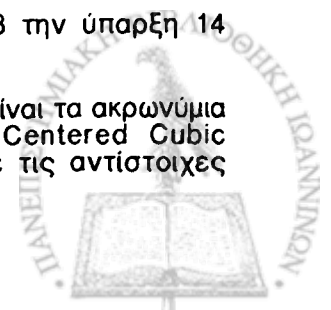
Τα πλέγματα Bravais⁹ που υποδεικνύουν τους τρισδιάστατους τρόπους με τους οποίους άτομα, ιόντα ή μόρια μπορούν να επαναλαμβάνονται περιοδικά στο χώρο όταν σχηματίζουν κρυστάλλους, είναι 14 και οι μοναδιαίες κυψελίδες τους φαίνονται στο σχήμα 1.14.

Όλα τα πλέγματα αυτά είναι ολοεδρικής συμμετρίας, όπως φαίνεται και στον πίνακα 1.2¹⁰.

⁸ Τα πολύεδρα των κυψελίδων Wigner-Seitz στον αντίστροφο χώρο χρησιμοποιούνται για περιγραφή ενεργειακών ζωνών (Ζώνες Brillouin) στους κρυστάλλους.

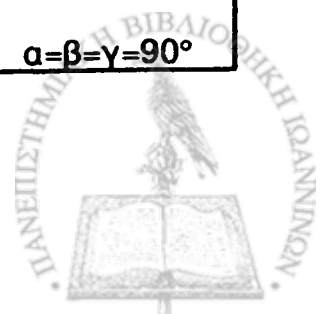
⁹ Ο Γάλλος κρυσταλλογράφος August Bravais πρώτος θεμελίωσε το 1848 την ύπαρξη 14 τρισδιάστατων περιοδικών κρυσταλλικών πλεγμάτων.

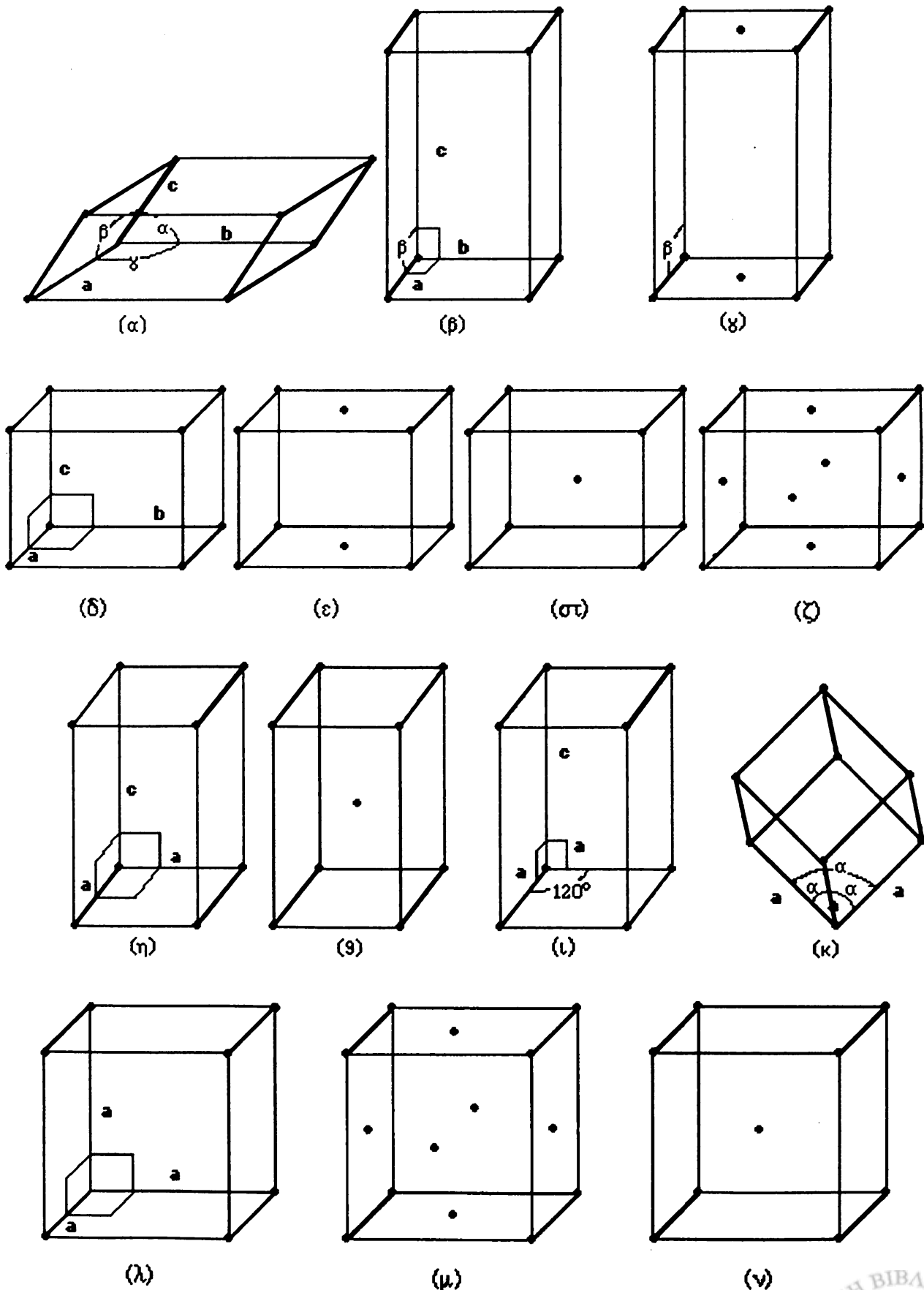
¹⁰ Στο κείμενο πολλές φορές θα συναντώνται οι συμβολισμοί fcc και bcc που είναι τα ακρωνύμια των όρων Face Centered Cubic (εδροκεντρωμένο κυβικό), και Body Centered Cubic (χωροκεντρωμένο κυβικό), όταν γίνεται αναφορά στα πλέγματα Bravais με τις αντίστοιχες μοναδιαίες κυψελίδες.



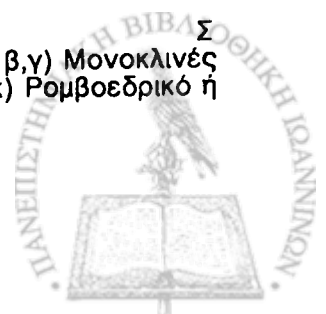
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	ΤΥΠΟΣ ΜΟΝΑΔΙΑΙΑΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ	ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ
Τρικλινές	Θεμελιώδης, P	$\bar{1}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma$
Μονοκλινές	Θεμελιώδης, P Βασικεντρωμένη, C	2/m	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ορθορομβικό	Θεμελιώδης, P Χωροκεντρωμένη, I Βασικεντρωμένη, C Εδροκεντρωμένη, F	mmm	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Τετραγωνικό	Θεμελιώδης, P Χωροκεντρωμένη, I	4/mmm	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Εξαγωνικό	Θεμελιώδης, P	6/mmm	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Τριγωνικό (Ρομβοεδρικό)	Θεμελιώδης, R	3m	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Κυβικό	Θεμελιώδης, P Χωροκεντρωμένη, I Εδροκεντρωμένη, F	m3m	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$





Σχήμα 1.14 Οι μοναδιαίες κυψελίδες των 14 πλεγμάτων Bravais: α) Τρικλινές (P); β, γ) Μονοκλινές (P,C), δ, ε, στ, ζ) Ορθορομβικό (P,C,I,F), η, θ) Τετραγωνικό (P,I), ι) Εξαγωνικό (P), κ) Ρομβοεδρικό ή Τριγωνικό (R), και λ, μ, ν,) Κυβικό (P,F,I).



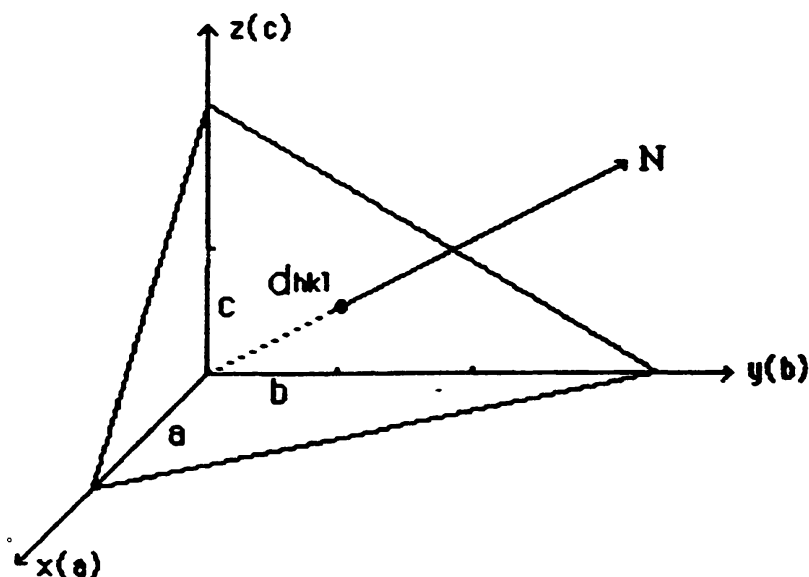
1.2.1 Πλεγματικά επίπεδα - Πλεγματικές Διευθύνσεις - Δείκτες Miller

Η θέση ενός πλεγματικού επιπέδου, δηλαδή ενός επιπέδου επί του οποίου κείνται πλεγματικά σημεία (όχι όλα επί ευθείας γραμμής), μπορεί να προσδιοριστεί κατά δύο τρόπους: είτε δίνοντας τα συνημίτονα κατευθύνσεως της διεύθυνσεως της καθέτου του, είτε από τις συντεταγμένες των σημείων στα οποία το επίπεδο τέμνει τους τρεις κρυσταλλογραφικούς άξονες. Αν x, y, z , είναι οι συντεταγμένες τυχαίου σημείου του επιπέδου και u, v, w είναι οι συντεταγμένες των σημείων τομής επιπέδου και αξόνων, τότε από την Αναλυτική Γεωμετρία είναι γνωστό ότι:

$$(x/u) + (y/v) + (z/w) = 1 \quad \text{ή} \quad h'x + k'y + \ell'z = 1$$

1.2

όπου h', k', ℓ' είναι οι αντίστροφοι των συντεταγμένων u, v, w εκφρασμένοι σε πλεγματικές μονάδες¹¹. Οι αριθμοί u, v, w , όπου το επίπεδο αποτέμνει τους άξονες, εκφρασμένοι σε πλεγματικές μονάδες, είναι γνωστοί ως δείκτες Weiss (σχήμα 1 15)



Σχήμα 1.15 Προσδιορισμός της θέσης πλεγματικού επιπέδου [δείκτες Weiss : $1a, 3b, 2c$, δείκτες Miller : $(\frac{1}{6} \frac{2}{3} 1)$].

Από την προηγούμενη εξίσωση είναι φανερό ότι η τριάδα των αριθμών h', k', ℓ' , καθορίζει τη διεύθυνση μιας οικογένειας επιπέδων, δεδομένου ότι η αρχή των αξόνων είναι αυθαίρετη στο πλέγμα, η δε παράλληλη μετατόπιση του συστήματος των αξόνων δεν έχει καμιά σημασία και επομένως όλα τα επίπεδα τα παράλληλα προς το επίπεδο για το οποίο γίνεται η συζήτηση είναι απολύτως

¹¹ Στην περίπτωση αυτή, χωρίς περιορισμό της γενικότητας, τα h', k', ℓ' θεωρούνται ακέραιοι αριθμοί, δεδομένου ότι αν είναι κλάσματα, πολλαπλασιάζονται με το Ελάχιστο Κοινό τους Πολλαπλάσιο και προκύπτουν ακέραιοι αριθμοί.

ισοδύναμα. Τέλος αν διαιρεθούν τα h', k', ℓ' με τον Μέγιστο Κοινό τους Διαιρέτη, η τριάδα των μικρότερων δυνατών ακέραιων αριθμών που προκύπτει, ορίζει το επίπεδο το πλησιέστερο προς την αρχή των αξόνων, το οποίο συμβολίζεται με (hkl) . Η τριάδα αυτή των αριθμών h, k, ℓ είναι οι γνωστοί δείκτες Miller για το επίπεδο και όλα τα παράλληλα σε αυτό επίπεδα¹².

Η κάθετη πάνω στο εν λόγω επίπεδο, στην περίπτωση του κυβικού συστήματος, συμβολίζεται ως $[hkl]$. Στα υπόλοιπα 6 κρυσταλλικά συστήματα μια πλεγματική διεύθυνση¹³ συμβολίζεται ως $[uvw]$, όπου u, v, w οι μικρότεροι δυνατοί ακέραιοι αριθμοί και ορίζεται με δύο τρόπους: α) με τις συντεταγμένες u, v, w της κορυφής του πλεγματικού ανύσματος θέσης του πλησιέστερου προς την αρχή των αξόνων πλεγματικού σημείου, το οποίο μαζί με την αρχή, ορίζουν τη διεύθυνση στο πλέγμα, ή β) ως τομή δύο επιπέδων με δείκτες Miller $(h_1 k_1 \ell_1)$ και $(h_2 k_2 \ell_2)$, οπότε οι δείκτες της διεύθυνσεως $[uvw]$ δίνονται από τις σχέσεις:

$$\begin{aligned} u &= k_1 \ell_2 - \ell_1 k_2, \\ v &= \ell_1 h_2 - h_1 \ell_2, \\ w &= h_1 k_2 - k_1 h_2 \end{aligned} \quad 1.3$$

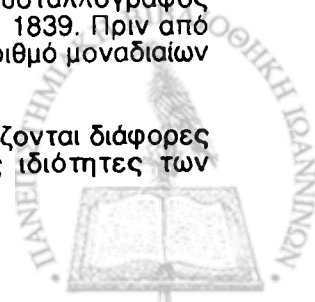
Το σύνολο των επιπέδων που είναι παράλληλα στη διεύθυνση $[uvw]$ αποτελούν μια ζώνη, η δε ευθεία με διεύθυνση $[uvw]$ λέγεται άξονας της ζώνης. Η συνθήκη ώστε ένα επίπεδο (hkl) να ανήκει στη ζώνη $[uvw]$ είναι:

$$hu + kv + \ell w = 0 \quad 1.4$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αν το επίπεδο τέμνει κάποιον άξονα στο αρνητικό του μέρος, ο αντίστοιχος δείκτης Miller συμβολίζεται με το αρνητικό σημείο από πάνω του, π.χ. ως $(\bar{h} k \ell)$ παριστάνεται επίπεδο που τέμνει τον άξονα των $-x$. Το ίδιο ισχύει και για τους δείκτες διεύθυνσεως, π.χ. η $[\bar{u} v w]$ είναι διεύθυνση που έχει ένα άνυσμα στην $-x$ διεύθυνση. Δεδομένου ότι η αλλαγή ονομασίας των αξόνων, δηλαδή αν το x λεχθεί y ή z κ.λ.π. δεν αλλάζει τη συμμετρία του κρυστάλλου, στο κυβικό σύστημα, η εναλλαγή των δεικτών Miller αναφέρεται σε ισοδύναμα πλεγματικά επίπεδα. Η ομάδα αυτή των επιπέδων

¹² Οι δείκτες Miller είχαν εισαχθεί το 1825 από τον Καθηγητή της Ορυκτολογίας του Πανεπιστημίου του Cambridge, Whewell και λίγο αργότερα (1829) από τον G. Grassmann. Επικράτησε να λέγονται δείκτες Miller διότι αναφέρθηκε σε αυτούς ο Άγγλος Κρυσταλλογράφος W.H. Miller στο δημοφιλές βιβλίο του με τίτλο "A treatise on Crystallography" το 1839. Πριν από τους δείκτες Miller χρησιμοποιούνταν οι δείκτες Weiss, που έδιναν τον σχετικό αριθμό μοναδιαίων μηκών όπου το επίπεδο έτεμνε κάθε άξονα.

¹³ Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής διεύθυνσεως είναι αναγκαίος όταν συσχετίζονται διάφορες ιδιότητες κρυστάλλων (ή υλικών) με τις κρυσταλλικές δομές, διότι πολλές ιδιότητες των κρυστάλλων εξαρτώνται από τη διεύθυνση που παρατηρούνται (κατευθυντικές).



συμβολίζεται ως $\{hkl\}$ και τα επίπεδα λέγονται επίπεδα της ίδιας μορφής π.χ. τα επίπεδα (100), (010), (001), ($\bar{1}00$), (0 $\bar{1}0$), (00 $\bar{1}$) συμβολίζονται ως $\{100\}$. Γενικά, για οποιοδήποτε κρυσταλλικό σύστημα, τα ισότιμα επίπεδα που συνδέονται με κάποια συμμετρία (επίπεδα μιας μορφής), συμβολίζονται ως $\{hkl\}$.

Ομοίως, διευθύνσεις του αυτού τύπου που παριστάνουν μια οικογένεια διευθύνσεων, συμβολίζονται ως $\langle uvw \rangle$ π.χ. : στο κυβικό σύστημα οι διευθύνσεις [111], [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$], [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$], [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$], [11 $\bar{1}$], [$\bar{1}\bar{1}1$] και [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] συμβολίζονται ως $\langle 111 \rangle$. Σ' έναν κρύσταλλο κυβικού συστήματος, οποιαδήποτε κατευθυντική ιδιότητα (π.χ. μέτρο ελαστικότητας του Young, μαγνητική διαπερατότητα, δείκτης διαθλάσεως) είναι η ίδια και στις 8 αυτές διευθύνσεις.

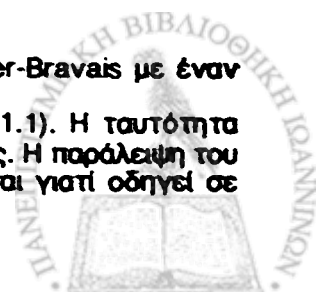
Δείκτες Miller-Bravais: Στο εξαγωνικό σύστημα, όχι σπάνια, τα προβλήματα απλοποιούνται αν αντί τριών αξόνων χρησιμοποιηθούν τέσσερις, από τους οποίους προφανώς οι τρεις είναι συνεπίεδοι. Η τετράδα των δεικτών (hkil) οι οποίοι καλούνται δείκτες Miller-Bravais έχει το i για επιπρόσθετο μη ανεξάρτητο δείκτη, αποδεικνύεται δε ότι ισχύει η σχέση $h+k=i$. Το σύστημα των δεικτών Miller-Bravais χρησιμοποιεί ένα εξαγωνικό πρίσμα ως μοναδιαία κυψελίδα αντί για το δυσκολόχρηστο ρομβοεδρικό πρίσμα. Ο λόγος των όγκων των κυψελίδων αυτών είναι 3:1 και επομένως ο ίδιος λόγος ισχύει για τα πλεγματικά σημεία σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα¹⁴.

Σε μερικούς υπολογισμούς, κυρίως σχετικούς με ιδιότητες υλικών, είναι απαραίτητος ο υπολογισμός της γωνίας μεταξύ δύο διαφορετικών κρυσταλλικών διευθύνσεων, η οποία είναι δυνατό να βρεθεί και εποπτικά π.χ. σε μια κυψελίδα ορθορομβικού συστήματος, η γωνία μεταξύ των διευθύνσεων [110] και [112] είναι $\arctan(2c/\sqrt{a^2+b^2})$. Αν επρόκειτο για κυψελίδα κυβικού συστήματος όπου $a=b=c$, η εν λόγω γωνία θα ήταν $\arctan(2a/a\sqrt{2})$ ή κάνοντας χρήση του ορισμού του εσωτερικού γινομένου, $\arccos(a\sqrt{2}/a\sqrt{6})$.

Τέλος στην περίθλαση ακτίνων-Χ από κρυστάλλους, είναι απαραίτητο να θεωρούνται επίπεδα των οποίων οι δείκτες Miller περιέχουν έναν κοινό παράγοντα, ενώ σχηματίζουν συντεταγμένες ως προς την αρχή, a/h , b/k και c/l με τους άξονες x, y, z αντίστοιχα, όπως απαιτείται από τον ορισμό των δεικτών Miller. Συνεπώς αν d_{hkl} είναι η απόσταση ενός κρυσταλλικού επιπέδου (hkl) από την αρχή των αξόνων και υπάρχει επίπεδο με δείκτες Miller (a/nh b/nk c/nl), το δεύτερο θα βρίσκεται πλησιέστερα προς την αρχή σε σχέση με το πρώτο κατά $1/n$ και θα ισχύει:

¹⁴ Μερικοί ερευνητές αντικαθιστούν τον τρίτο δείκτη στον συμβολισμό Miller-Bravais με έναν

αστερίσκο ή μια τελεία. Έτσι οι δείκτες (11 $\bar{2}$ 1) γράφονται και ως (11*1) ή (11.1). Η ταυτότητα αυτών των δεικτών είναι ευνόητη λόγω της σχέσης του i με τους άλλους δείκτες. Η παράλειψη του αστερίσκου ή της τελείας που γίνεται από άλλους ερευνητές δεν συνιστάται γιατί οδηγεί σε σύγχυση και παρανόηση.



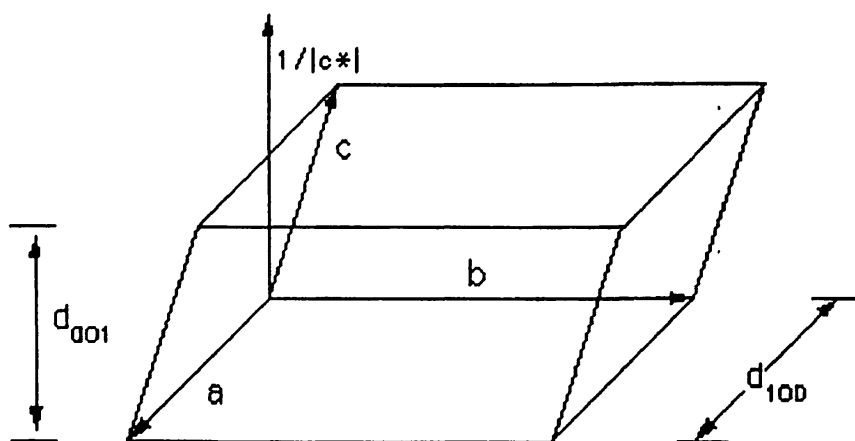
$$d_{nh\ nk\ n\ell} = d_{hkl} / n$$

1.5

π.χ. $d_{220} = d_{110} / 2$, δηλαδή κάθε δεύτερο επίπεδο της ομάδας των παράλληλων (220) συμπίπτει μ' ένα επίπεδο της ομάδας των (110). Η ακριβής σχέση των d_{hkl} με τις πλεγματικές σταθερές εξαρτάται από το εκάστοτε κρυσταλλικό σύστημα (βλέπε παράρτημα γ'). Προφανώς η απόσταση d_{hkl} είναι η ίδια για όλα τα επίπεδα μιας μορφής π.χ. στο κυβικό σύστημα¹⁵ : $d_{100} = d_{010} = d_{001}$.

1.2.2. Αντίστροφο πλέγμα

Για να υπολογιστούν οι γωνίες μεταξύ δύο πλεγματικών επιπέδων με δεδομένους δείκτες ή για να μετασχηματιστούν οι δείκτες ενός επιπέδου ή μιας διεύθυνσεως, από αυτούς που αντιστοιχούν σε μια μοναδιαία κυψελίδα στους κατάλληλους για μια άλλη, συχνά είναι εξαιρετικά χρήσιμο να χρησιμοποιείται μια "διάταξη" που λέγεται **αντίστροφο πλέγμα** (reciprocal lattice). Αρχικά το αντίστροφο πλέγμα αναπτύχθηκε για την διεξαγωγή υπολογισμών των συναρτήσεων Patterson, αλλά η χρήση του γενικεύτηκε στη μελέτη προβλημάτων περιθλάσεως ακτίνων-Χ κατά την ανάπτυξη της γεωμετρικής θεωρίας σκέδασεως και στη Φυσική της Στερεάς Καταστάσεως όπου βρίσκει εφαρμογή με την μορφή των ζωνών Brillouin.¹⁶



Σχήμα 1.16 Μοναδιαία κυψελίδα με θεμελιώδη ανύσματα a, b, c και άνυσμα c^* .

Σ' ένα κρυσταλλικό πλέγμα, στο οποίο τα θεμελιώδη ανύσματα a, b, c ορίζουν μια μοναδιαία κυψελίδα, ορίζονται τρία ανύσματα, αντίστροφα των a, b, c , ως εξής:

¹⁵Μόνο σε κρυστάλλους κυβικού συστήματος μπορεί να προσδιοριστεί το $\cos \{[hkl] < [h'k'l']\}$ από το εσωτερικό γινόμενο των ανυσμάτων (διευθύνσεων).

¹⁶ Η πρώτη ζώνη Brillouin είναι η θεμελιώδης κυψελίδα Wigner-Seitz του αντίστροφου πλέγματος ενώ οι υπόλοιπες ζώνες Brillouin είναι επίσης θεμελιώδεις κυψελίδες διαφορετικού τύπου, προερχόμενες από την θεωρία των ηλεκτρονικών σταθμών σε περιοδικό δυναμικό.



$$a^* = b \times c / a \cdot (b \times c) , \quad b^* = c \times a / b \cdot (c \times a) , \quad c^* = a \times b / c \cdot (a \times b) \quad 1.6$$

Από τους ορισμούς αυτούς είναι φανερό ότι, π.χ, το c^* είναι κάθετο στο επίπεδο που περιέχει τα a και b και το μέτρο του είναι ίσο με το αντίστροφο της αποστάσεως των επιπέδων με δείκτες Miller (001) στον πραγματικό χώρο (σχήμα 1.16). Τα αντίστοιχα βέβαια ισχύουν για τα a^* και b^* και τα επίπεδα με δείκτες (100) και (010)¹⁷.

Τα a^*, b^*, c^* , ορίζουν τη μοναδιαία κυψελίδα στο πλέγμα που είναι αντίστροφο του "ορθού" πλέγματος του κρυστάλλου με ακμές κυψελίδας τα a, b, c , και έχει την ίδια συμμετρία μ' αυτό, η χρησιμότητα δε του αντίστροφου πλέγματος καθίσταται προφανής από τις ιδιότητες του:

α) Ένα άνυσμα του αντίστροφου πλέγματος το οποίο δίνεται από τη σχέση:

$$r^* = h a^* + k b^* + \ell c^* \quad 1.7$$

είναι κάθετο στα επίπεδα με δείκτες Miller $(h k \ell)$ του ορθού πλέγματος¹⁸. Προφανώς ισχύει : $(r^* \cdot a^*)/h = 1$, $(r^* \cdot b^*)/k = 1$ και $(r^* \cdot c^*)/\ell = 1$.

β) Όπως ήδη αναφέρθηκε : $|r^*| = 1/d_{h k \ell}$

Η σημασία αυτών των σχέσεων και η αξία του αντίστροφου πλέγματος θα εκτιμηθούν κατά τη μελέτη της γεωμετρικής θεωρίας σκεδάσεως των ακτίνων-Χ.

Με χρήση των ιδιοτήτων των ανυσμάτων του αντίστροφου πλέγματος προκύπτουν διάφορα χρήσιμα συμπεράσματα (η απόδειξη αφήνεται για τον αναγνώστη), π.χ.:

α) Το επίπεδο $(h k \ell)$ ανήκει στην ζώνη $[u v w]$, εάν και μόνο εάν: $hu + kv + \ell w = 0$

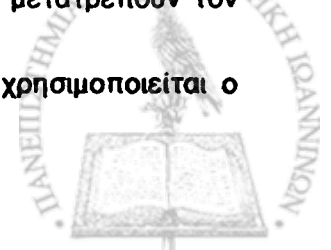
β) Η συνθήκη, ώστε τρία επίπεδα $(h_1 k_1 \ell_1)$, $(h_2 k_2 \ell_2)$, $(h_3 k_3 \ell_3)$ να βρίσκονται στην ίδια ζώνη, είναι, τα αντίστοιχα ανύσματα του αντίστροφου χώρου r_1^* , r_2^* , r_3^* τα κάθετα στα επίπεδα, να είναι συνεπίπεδα.

γ) Η γωνία ϕ μεταξύ δύο ομάδων επιπέδων με δείκτες Miller $(h_1 k_1 \ell_1)$ και $(h_1 k_2 \ell_2)$, αντίστοιχα, δίνεται από τη σχέση:

$$\cos \phi = d_1 d_2 (h_1 a^* + k_1 b^* + \ell_1 c^*) \cdot (h_2 a^* + k_2 b^* + \ell_2 c^*) \quad 1.8$$

¹⁷ Στις εφαρμογές του αντίστροφου πλέγματος στη Στερεά Κατάσταση, χρησιμοποιούνται ανύσματα των οποίων το μέτρο έχει πολλαπλασιαστεί επί 2π . Αυτό γίνεται για να απλοποιούνται οι υπολογισμοί όταν χρησιμοποιούνται κυκλικά κυματανύσματα. Όπως φαίνεται από τις εξισώσεις κρισιμού, οι διαστάσεις των "μηκών" του αντίστροφου πλέγματος a^*, b^*, c^* , είναι $1/\mu\kappa\omicron\varsigma$ και αν πολλαπλασιαστούν επί h , έχουν διαστάσεις ορμής. Έτσι οι σχέσεις ορισμού μετατρέπουν τον πραγματικό χώρο σε χώρο ορμών.

¹⁸ Στην περιθλαση ακτίνων-Χ από κρυστάλλους αντί του συμβολισμού r^* χρησιμοποιείται ο συμβολισμός H και στη Φυσική Στερεάς Καταστάσεως ο συμβολισμός G .



όπου d_1, d_2 οι αντίστοιχες αποστάσεις των επιπέδων (βλέπε παράρτημα δ').

Είναι βέβαια προφανές ότι το αντίστροφο του αντίστροφου πλέγματος είναι το ορθό πλέγμα . Η απόδειξη γίνεται εύκολα παίρνοντας τα αντίστροφα των a^*, b^*, c^* της σχέσης 1.6 και έχοντας υπόψη ότι ένα άνυσμα του ορθού πλέγματος π.χ το a που είναι κάθετο στα b^* και c^* θα είναι συγγραμμικό προς το $(b^* \times c^*)$.

1.2.3. Μετασχηματισμός στοιχείων πλέγματος

α) Μετασχηματισμός δεικτών επιπέδου.

Κατά την μελέτη των κρυστάλλων είναι δυνατές διάφορες αυθαίρετες επιλογές κρυσταλλογραφικών αξόνων (δηλαδή μοναδιαίας κυψελίδας) ανάλογα με τους σκοπούς που εξυπηρετούν. Έτσι, κάθε τέτοια κυψελίδα μπορεί να μετατραπεί σε άλλη, η οποία να παρουσιάζει τα στοιχεία συμμετρίας κάποιου δεδομένου κρυσταλλικού συστήματος. Επίσης μπορεί να είναι απαραίτητο, να μετατραπεί η μοναδιαία κυψελίδα ενός κρυστάλλου σε μοναδιαία άλλου τύπου, π.χ. από Ρ σε Ι κ.λ.π. Είναι επομένως αναγκαία η γνώση του τρόπου που επιτελούνται αυτές οι μετατροπές, και ασφαλώς και η αλλαγή των δεικτών Miller και δεικτών διεύθυνσεως που προκύπτουν από την εκάστοτε επιλογή.

Εάν h, k, ℓ είναι οι δείκτες Miller μιας ομάδας επιπέδων που αναφέρονται σε μοναδιαία κυψελίδα με θεμελιώδη ανύσματα a, b, c , οι δείκτες H, K, L για την ίδια ομάδα επιπέδων με μια "νέα" μοναδιαία κυψελίδα με θεμελιώδη ανύσματα A, B, C προκύπτουν ως εξής:

Τα νέα θεμελιώδη ανύσματα σε σχέση με τα παλιά είναι:

$$\begin{aligned} A &= a_{11}a + a_{12}b + a_{13}c \\ B &= a_{21}a + a_{22}b + a_{23}c \\ C &= a_{31}a + a_{32}b + a_{33}c \end{aligned} \quad \text{ή} \quad \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad 1.9$$

όπου (a_{ik}) είναι ένας 3×3 πίνακας που καλείται **πίνακας μετασχηματισμού** και παρουσιάζει τη γεωμετρική απεικόνιση του μετασχηματισμού του τρισδιάστατου αρχικού συστήματος στο νέο σύστημα, οι δε συντελεστές a_{ik} ($i, k=1,2,3$) μπορούν να έχουν οποιαδήποτε τιμή. Συνεπώς για τους δείκτες Miller θα ισχύει:

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ \ell \end{pmatrix}$$



όπου είναι προφανές ότι οι h, k, ℓ είναι οι δείκτες Miller ως προς την παλιά κυψελίδα και οι H, K, L είναι οι αντίστοιχοι δείκτες ως προς το νέο σύστημα. Ο αντίστροφος μετασχηματισμός, με τον οποίο εκφράζονται οι δείκτες h, k, ℓ με μετασχηματισμό των H, K, L γίνεται πάλι με την βοήθεια πίνακα, ως εξής:

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ \ell \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} \quad 1.11$$

όπου (β_{ik}) ($i, k = 1, 2, 3$) είναι πίνακας μετασχηματισμού αντίστροφος του (a_{ik}) με τον οποίο μετασχηματίζονται τα (A, B, C) σε (a, b, c) . Οι συντελεστές a_{ik} και β_{ik} πληρούν τις σχέσεις:

$$\left. \begin{aligned} a_{1i} \beta_{k1} + a_{2i} \beta_{k2} + a_{3i} \beta_{k3} \\ a_{i1} \beta_{1k} + a_{i2} \beta_{2k} + a_{i3} \beta_{3k} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &= 0 \quad \text{αν } i \neq k \\ &= 1 \quad \text{αν } i = k \end{aligned} \quad 1.12$$

και προφανώς οι συντελεστές β_{ik} μπορούν να μην είναι ακέραιοι.

β) Μετασχηματισμός δεικτών διευθύνσεως

Μετασχηματισμός βέβαια μπορεί να γίνει και στους δείκτες των διευθύνσεων επιπέδων. Έτσι αν u, v, w , είναι οι δείκτες μιας διευθύνσεως όταν γίνεται αναφορά σε μοναδιαία κυψελίδα με θεμελιώδη ανύσματα a, b, c , οι νέοι δείκτες της ίδιας διευθύνσεως, U, V, W , όταν η μοναδιαία κυψελίδα έχει θεμελιώδη ανύσματα A, B, C , προκύπτουν ως εξής:

$$\begin{pmatrix} U \\ V \\ W \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{21} & \beta_{31} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{32} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \quad 1.13$$

και αντίστροφα:

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} U \\ V \\ W \end{pmatrix} \quad 1.14$$

όπου οι νέοι πίνακες είναι αντίστροφοι και ανάστροφοι των (β_{ik}) και (a_{ik}) αντίστοιχα.



Προφανώς κατά την εκλογή νέων αξόνων σε ένα πλέγμα, ο όγκος της κυψελίδας μεταβάλλεται. Αν V_1 είναι ο όγκος της κυψελίδας a, b, c και V_2 της A, B, C τότε:

$$V_1 : V_2 = 1 : \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{vmatrix} : 1 \quad 1.15$$

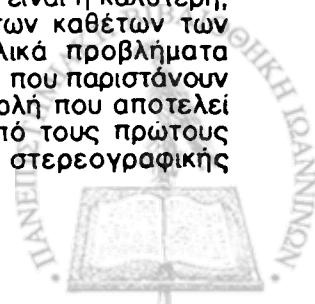
Τέλος, είναι ευνόητο ότι μετασχηματισμοί θα συμβαίνουν και στο αντίστροφο πλέγμα. Έτσι, αν a^*, b^*, c^* , είναι τα θεμελιώδη ανύσματα του αντίστροφου πλέγματος που μετασχηματίζονται στο νέο με θεμελιώδη ανύσματα A^*, B^*, C^* , ο μετασχηματισμός γίνεται με βάση τον πίνακα $(\tilde{\alpha}_{ik})$ ο δε μετασχηματισμός από (A^*, B^*, C^*) σε (a^*, b^*, c^*) γίνεται μέσω του πίνακα $(\tilde{\beta}_{ik})$. (σχέσεις 1.13 και 1.14).

1.2.4 Στερεογραφική προβολή

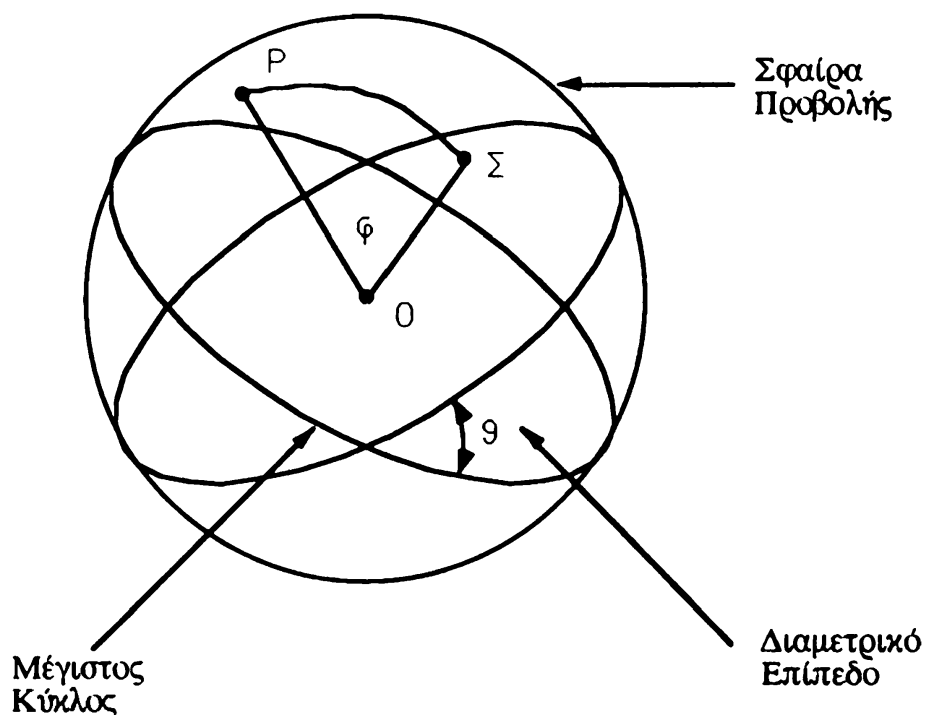
Κατά την ποιοτική και ποσοτική μελέτη της μορφολογίας των κρυστάλλων συχνά είναι χρήσιμο να παριστάνονται τα επίπεδα και οι διευθύνσεις ενός κρυστάλλου σ' ένα διάγραμμα στις δύο διαστάσεις, έτσι ώστε οι γωνιακές σχέσεις και η συμμετρική διάταξη των κρυσταλλικών εδρών να μπορούν να μετρηθούν και να αναλυθούν πάνω σ' αυτό το διδιάστατο διάγραμμα. Αυτό επιτυγχάνεται μ' έναν τύπο "γραφικής μεθόδου προβολής" όπου κάθε έδρα παριστάνεται μ' ένα σημείο, το οποίο, αν και δεν έχει σχήμα και μέγεθος, διατηρεί όμως ιδιαίτερες γωνιακές σχέσεις με τα άλλα σημεία της προβολής¹⁹.

Ας υποθεθεί ότι ο κρύσταλλος που μελετάται βρίσκεται τοποθετημένος με το κέντρο του στο κέντρο μιας σφαίρας, της σφαίρας προβολής και φέρουμε κάθετες στα κρυσταλλικά επίπεδα δια του κέντρου της σφαίρας, που τέμνουν την επιφάνεια της σφαίρας σε διάφορα σημεία που λέγονται **πόλοι των επιπέδων**. Αυτοί οι πόλοι των επιπέδων μπορούν να παραστήσουν τα αντίστοιχα κρυσταλλικά επίπεδα. Μια διεύθυνση, ομοίως, παριστάνεται από ένα σημείο στην επιφάνεια της σφαίρας και ορίζεται ως το σημείο όπου μια γραμμή παράλληλη στη δοθείσα διεύθυνση, που περνά από το κέντρο της σφαίρας, τέμνει την επιφάνειά

¹⁹ Είναι γνωστό ότι ο προσανατολισμός ενός κρυσταλλικού επιπέδου καθορίζεται πλήρως είτε από τη θέση του επιπέδου ως προς τους άξονες, είτε από τη διεύθυνση της κάθετης σ' αυτό. Ο κύριος λόγος που έχει επιβάλει την χρησιμοποίηση της κάθετης στο επίπεδο, είναι ότι έχει μια διάσταση λιγότερη από το επίπεδο, άρα η παράσταση της κλίσης του επιπέδου είναι η καλύτερη, ιδίως όταν παρατηρούνται συγχρόνως πολλά επίπεδα. Αλλά, με προβολή των καθέτων των επιπέδων με ορισμένους τρόπους σε διάφορες επιφάνειες, τα κρυσταλλικά προβλήματα απλουστεύονται περισσότερο, διότι οι γραμμές έχουν αντικατασταθεί από σημεία που παριστάνουν τα επίπεδα. Ο επικρατέστερος τύπος προβολής, είναι η στερεογραφική προβολή που αποτελεί παραλλαγή μιας κλασικής μεθόδου προβολής που πρωτοχρησιμοποιήθηκε από τους πρώτους Έλληνες αστρονόμους (2ος αιώνας π.χ.). Τη μαθηματική θεμελίωση της στερεογραφικής προβολής ο αναγνώστης θα τη βρει στο βιβλίο του Χ. Κουμέλη (1993).



της. Επίσης ένα κρυσταλλικό επίπεδο μπορεί να παρασταθεί φέροντας ένα παράλληλο σ' αυτό επίπεδο δια του κέντρου της σφαίρας και προεκτείνοντάς το μέχρις ότου την τμήσει. Το επίπεδο αυτό είναι ένα **διαμετρικό επίπεδο** και η τομή του με τη σφαίρα καλείται **μέγιστος κύκλος**. Τα προαναφερθέντα αποτελούν μια **σφαιρική προβολή** του κρυστάλλου, η οποία είναι πολύ παραστατική. Η γωνία θ μεταξύ δύο επιπέδων με κάθετες OP και $O\Sigma$, ισούται με την γωνία μεταξύ αυτών των καθέτων, ϕ . Η μέτρηση όμως αυτής της γωνίας δεν είναι εύκολη κι έτσι οδηγούμαστε στο διδιάστατο χώρο, με προβολή των πόλων στο επίπεδο του χαρτιού²⁰ (σχήμα 1.17).

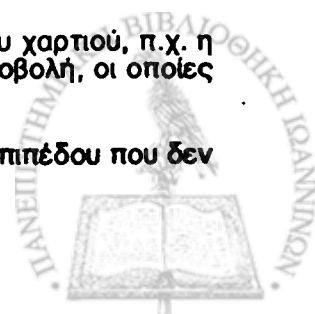


Σχήμα 1.17 Σφαίρα προβολής και γωνία θ μεταξύ δύο επιπέδων. Τα σημεία P και Σ είναι οι πόλοι των επιπέδων στα οποία κάθετες είναι η OP και $O\Sigma$ αντίστοιχα.

Στη συνέχεια θα αναφερθεί η μέθοδος της **στερεογραφικής προβολής**, στην οποία οι γωνίες μεταξύ κρυσταλλικών επιπέδων διατηρούνται αμετάβλητες, γι' αυτό και προτιμάται στην κρυσταλλογραφία και ως επίπεδο προβολής θα λαμβάνεται το ισημερινό επίπεδο. Η τομή του επιπέδου προβολής και της σφαίρας προβολής είναι ένας μέγιστος κύκλος, που λέγεται **βασικός κύκλος** και χωρίζει τη σφαίρα σε 2 ημισφαίρια (άνω-βόρειο και κάτω-νότιο). Επίσης στη στερεογραφική προβολή οι προβολές μικρών²¹ και μέγιστων κύκλων στη σφαίρα παρουσιάζονται ως τόξα γεωμετρικών κύκλων, άρα η κατασκευή τους είναι πολύ

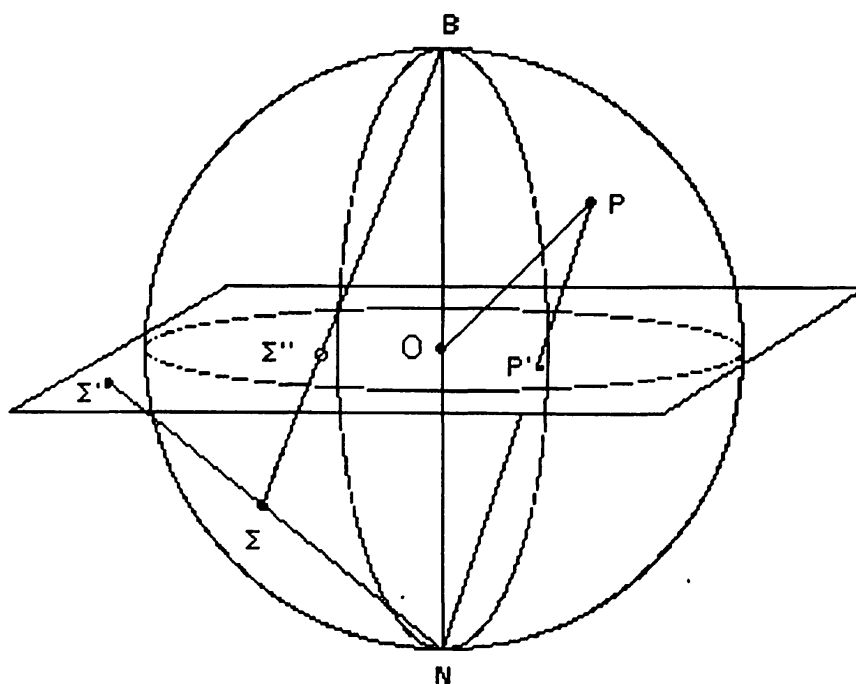
²⁰ Υπάρχουν διάφοροι τρόποι προβολής σημείων μιας σφαίρας στο επίπεδο του χαρτιού, π.χ. η ορθογραφική, η γωνιωματική και η στερεογραφική (ισογωνιακή στερεογραφική) προβολή, οι οποίες διαφέρουν ως προς στη θέση του σημείου προβολής.

²¹ Μικρός κύκλος είναι η τομή της επιφάνειας της σφαίρας προβολής και ενός επιπέδου που δεν διέρχεται από το κέντρο της σφαίρας.



εύκολη και τέλος όλες οι διευθύνσεις στο χώρο μπορούν να παρασταθούν με ακρίβεια, αφού η μέθοδος αυτή υπόκειται μόνο σε περιορισμούς από 0° ως 360° ως προς την κλίμακα.

Στο σχήμα 1.18, ένας πόλος P που προβάλλεται στο P' , καθώς και όλοι οι πόλοι του βόρειου ημισφαιρίου, που προβάλλονται μέσα στο βασικό κύκλο σημειώνονται με τελείες, ενώ, πόλοι του νότιου ημισφαιρίου όπως ο Σ , προβάλλονται έξω από το βασικό κύκλο, στο Σ' . Στο ίδιο σχήμα, η προβολή του Σ ως προς τον βόρειο πόλο συμβολίζεται με δακτύλιο στο Σ'' . Είναι λοιπόν φανερό από τα παραπάνω, πώς γίνεται η απεικόνιση ενός επιπέδου πάνω στο επίπεδο του χαρτιού της σελίδας.



Σχήμα 1.18 Αρχή στερεογραφικής προβολής.

Οι κατασκευές στα στερεογραφήματα μπορούν να διεξάγονται με χρήση των στερεογραφικών δικτύων, τα οποία είναι δυνατό να προσαρμόζονται σε διάφορες κλίμακες προβολής. Το δίκτυο που χρησιμοποιείται για τη λύση διαφόρων προβλημάτων που προκύπτουν (μετρήσεις και σχεδίαση), είναι το λεγόμενο Wulff²² το οποίο αποτελείται από μέγιστους και μικρούς κύκλους διάφορων ακτίνων (βλέπε παράρτημα ε').

Με τη διαδικασία της στερεογραφικής προβολής παριστάνονται οι γωνιακές κατανομές χώρου που απαιτούνται από τα στοιχεία συμμετρίας και τους συνδυασμούς τους, στις κρυσταλλογραφικές ομάδες συμμετρίας σημείου. Επί πλέον, η μέθοδος αυτή, χρησιμοποιείται για γωνιακούς υπολογισμούς της

²² Ο Ρώσος κρυσταλλογράφος G.V. Wulff πρώτος δημοσίευσε μια αναπαράσταση ενός δικτύου διαμέτρου 20cm, το 1902.



σφαιρικής τριγωνομετρίας. Πιθανώς το μόνο μειονέκτημα στη χρήση της στην κρυσταλλογραφία είναι η γωνιακή απόσταση που παρουσιάζεται γύρω από το κέντρο και όταν υπάρχει πληθώρα πόλων σ' αυτή την περιοχή του στερεογραφήματος, προτιμάται η χρήση της γωνιωνικής προβολής, η οποία όμως δεν κρίνεται σκόπιμο να συζητηθεί εδώ.

Τελειώνοντας δεν θα πρέπει να παραλειφθεί να αναφερθεί μια χρήση της στερεογραφικής προβολής που είναι απόρροια των προηγούμενων και αφορά την λειτουργία και το συνδυασμό στοιχείων συμμετρίας, (παράσταση των ομάδων συμμετρίας σημείου και χώρου). Δηλαδή, εκτός από την αναπαράσταση κρυσταλλικών εδρών, το στερεογράφημα χρησιμοποιείται για αναπαράσταση στοιχείων συμμετρίας (βλέπε σχήματα με ομάδες συμμετρίας σημείου στον πρώτο τόμο των International Tables for X-Rays Crystallography).

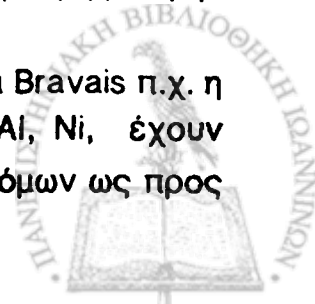
Για να έχει κανείς μια καλύτερη αντίληψη του στερεογραφήματος, καλό θα είναι να προσπαθήσει να κάνει μερικές κατασκευές με ακρίβεια και χωρίς γραφική βοήθεια. Πάντως αφού όλες οι κατασκευές αυτές μπορούν να συμπληρώνονται με γραφικά βοηθήματα, με τη χρήση ειδικών προγραμμάτων σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές απλουστεύεται σε μεγάλο βαθμό η όλη διαδικασία.

1.3 ΔΟΜΕΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ

Γενικά

Η κρυσταλλική δομή αφορά τον τρόπο που είναι κατανομημένα τα άτομα ενός κρυστάλλου στο χώρο και συνίσταται από όμοιες επαναλήψεις της ίδιας φυσικής μονάδας (βάση), που βρίσκεται σ' όλα τα σημεία ενός πλέγματος Bravais ή είναι μετατοπισμένη ως προς όλα τα ανύσματα ενός πλέγματος Bravais. Για την πλήρη περιγραφή μιας κρυσταλλικής δομής απαιτείται ο ακριβής καθορισμός των συντεταγμένων των στοιχείων της βάσης στη μοναδιαία κυψελίδα, δηλαδή πρέπει να είναι γνωστή η συμμετρία της βάσης. Είναι ευνόητο, ότι, όταν η μοναδιαία κυψελίδα του πλέγματος δεν είναι θεμελιώδης, τότε η βάση επαναλαμβάνεται τόσες φορές μέσα στην κυψελίδα όσος και ο αριθμός πλεγματικών σημείων ανά κυψελίδα, δηλαδή 1, 2, 2 και 4 φορές για κυψελίδες P, I, C και F αντίστοιχα. Όταν η βάση προστίθεται στο πλέγμα Bravais για να σχηματιστεί η κρυσταλλική δομή, η συμμετρία του πλέγματος μπορεί ή να μείνει αμετάβλητη γύρω από κάθε πλεγματικό σημείο (βάση με σφαιρική συμμετρία) ή να ελαττωθεί έτσι ώστε η ομάδα συμμετρίας σημείου της κρυσταλλικής δομής να μην είναι η ίδια με εκείνη του πλέγματος Bravais.

Πολλές κρυσταλλικές δομές μπορεί να έχουν το ίδιο πλέγμα Bravais π.χ. η δομή αδάμαντα, η δομή NaCl, η δομή CaF₂, η δομή CH₄, Al, Ni, έχουν εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα Bravais. Αν και η διάταξη των ατόμων ως προς



ισοδύναμα σημεία δεν είναι ίδια σε όλες αυτές τις δομές, εν τούτοις η επαναληπτική διάταξη των ισοδύναμων σημείων είναι του εδροκεντρωμένου κυβικού, που φαίνεται στη μοναδιαία κυψελίδα ενός πλέγματος Bravais. Επίσης πολλές ουσίες είναι δυνατό να έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή και αυτό είναι αναμενόμενο, από τον περιορισμένο αριθμό στοιχείων συμμετρίας και το γεγονός ότι υπάρχουν μόνο 14 πλέγματα Bravais.

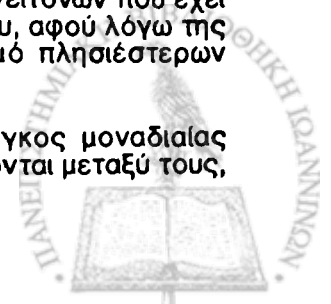
Το σύνολο των δυνατών κρυσταλλικών δομών είναι 230, όσες δηλαδή και οι ομάδες συμμετρίας χώρου που έχουν αναφερθεί. Όλα τα σχετικά μ' αυτές τις κρυσταλλικές δομές, καθώς επίσης και τις δομές διαφόρων ουσιών, μπορεί ο αναγνώστης να βρει στην βιβλιογραφία (Wyckoff, R.W.C., 1968). Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι οι κρυσταλλικές αυτές δομές των στοιχείων δεν είναι μοναδικές για όλα απ' αυτά. Για διάφορες συνθήκες πίεσεως και θερμοκρασίας είναι δυνατόν ορισμένα στοιχεία να παρουσιάζουν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, οι οποίες είναι οι θερμοδυναμικά ευσταθείς για τις εκάστοτε υπάρχουσες συνθήκες. Ως παράδειγμα αναφέρεται το Τι το οποίο σε θερμοκρασία 20°C, έχει δομή hcp (εξαγωνική πυκνής τοποθετήσεως) με αριθμό συντάξεως²³ 12, ατομικό παράγοντα καλύψεως²⁴ 0.74 και ατομική ακτίνα 1,458 Å και σε θερμοκρασία 880°C έχει δομή bcc (χωροκεντρωμένου κυβικού) με αριθμό συντάξεως 8, ατομικό παράγοντα καλύψεως 0.68 και ατομική ακτίνα 1,495 Å. Στοιχεία με διάφορες κρυσταλλικές δομές καλούνται **αλλοτροπικά** (παρουσιάζουν αλλοτροπία).

Εκτός από τα στοιχεία και ενώσεις είναι δυνατό να έχουν διάφορες κρυσταλλικές δομές και όχι απαραίτητα δύο. Για παράδειγμα αναφέρεται το SiC, το οποίο έχει 20 κρυσταλλικές παραλλαγές, χωρίς αυτό βέβαια να είναι κάτι το συνηθισμένο. Οι ενώσεις αυτές λέγονται **πολύμορφες** (παρουσιάζουν πολυμορφισμό) και μπορεί να έχουν διαφορές ως προς την πυκνότητα, τον όγκο και άλλα χαρακτηριστικά στην κάθε μορφή, όπως άλλωστε συμβαίνει και με τα αλλοτροπικά στοιχεία.

Υπάρχουν περισσότεροι από ένας τρόποι κατάταξης των διαφόρων κρυσταλλικών δομών σε ομάδες, όπως π.χ. με βάση τους υπάρχοντες χημικούς δεσμούς. Για εποπτική όμως απλούστευση θα περιοριστούμε στην κατάταξη που αφορά αφ' ενός κρυσταλλικές δομές απλών στοιχείων και αφ' ετέρου κρυσταλλικές δομές ενώσεων και θα αναφερθούν ενδεικτικά ορισμένες από τις

²³ Ο αριθμός συντάξεως αναφέρεται στον αριθμό των πλησιέστερων (πρώτων) γειτόνων που έχει ένα άτομο, ή γενικά ένα σημείο του πλέγματος Bravais και αποτελεί ιδιότητά του, αφού λόγω της περιοδικότητας του πλέγματος Bravais κάθε σημείο του έχει τον ίδιο αριθμό πλησιέστερων γειτόνων.

²⁴ Ο ατομικός παράγων καλύψεως ισούται με το λόγο: (όγκος ατόμων/όγκος μοναδιαίας κυψελίδας) όταν θεωρείται το μοντέλο των "ίσων σκληρών σφαιρών" που εφάπτονται μεταξύ τους, για τα άτομα της βάσης.

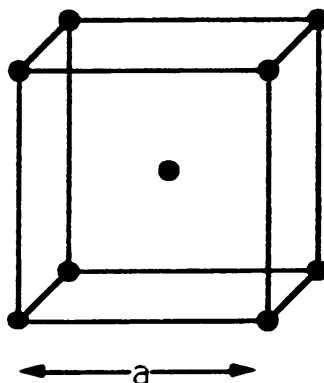


πιο κοινές από αυτές, δίνοντας έμφαση στα γεωμετρικά γνωρίσματα της σχετικής τοποθέτησης των ατόμων τους.

1.3.1. Δομές απλών στοιχείων

α) Χωροκεντρωμένη κυβική δομή²⁵ - $Im\bar{3}m$

Αυτή η δομή είναι μία από τις βασικές που συναντώνται στους κρυστάλλους, κυρίως των μετάλλων. Το πλέγμα Bravais της δομής είναι χωροκεντρωμένο κυβικό (I-κυβικό) η δε βάση αποτελείται από ένα άτομο που τοποθετείται σε κάθε πλεγματοτικό σημείο. Έτσι οι συντεταγμένες των ατόμων είναι $(0,0,0)$ και $(1/2,1/2,1/2)$ (σχήμα 1.19)



Σχήμα 1.19 Σχηματική παράσταση χωροκεντρωμένης κυβικής δομής στοιχείου, όπου με σφαίρες παριστάνεται η θέση των κέντρων των ατόμων της.

Ο αριθμός συντάξεως είναι 8, με απόσταση πλησιέστερων γειτόνων ίση με $a\sqrt{3}/2$ (a είναι η παράμετρος πλέγματος), ο αριθμός των ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα είναι 2, ο δε ατομικός παράγοντας καλύψεως είναι 68%.

β) Εδροκεντρωμένη κυβική δομή²⁶ - $Fm\bar{3}m$

Και η δομή αυτή χαρακτηρίζει πολλά από τα μέταλλα. Το πλέγμα της είναι εδροκεντρωμένο κυβικό (F-κυβικό) και υπάρχει ένα άτομο σε κάθε πλεγματοτικό σημείο (σχήμα 1.20).

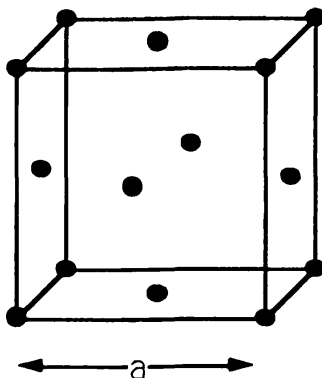
Οι συντεταγμένες των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα είναι $(0,0,0)$ $(1/2,1/2,0)$ $(1/2,0,1/2)$ και $(0,1/2,1/2)$. Υπάρχουν 4 άτομα ανά μοναδιαία κυψελίδα και καθένα έχει 12 πλησιέστερους γείτονες σε απόσταση $a/\sqrt{2}$. Η δομή αυτή μπορεί να θεωρηθεί ότι παράγεται όταν τοποθετηθούν ίσες σκληρές σφαίρες εφαιπόμενες, οι οποίες αντιπροσωπεύουν τα άτομα του στοιχείου, στα

²⁵ Γνωστή ως δομή bcc και συμβολισμός της ομάδας συμμετρίας χώρου όπως αναφέρεται στο βιβλίο "International Tables for X-ray Crystallography".

²⁶ Γνωστή ως δομή fcc.



πλεγματικά σημεία ενός F-κυβικού πλέγματος. Αν οι σφαίρες έχουν ακτίνα R , τότε $R = a / 2\sqrt{2}$, ο δε ατομικός παράγοντας καλύψεως είναι 74% και είναι το μεγαλύτερο ποσοστό χώρου που μπορεί να καταληφθεί σ' ένα πλέγμα Bravais.



Σχήμα 1.20 Σχηματική παράσταση εδροκεντρωμένης κυβικής δομής, όπου με σφαίρες παριστάνεται η θέση των κέντρων των ατόμων της.

Για το λόγο αυτό η δομή αυτή καλείται κυβική δομή πυκνής τοποθετήσεως, ($ccp = \text{cubic close packed}$), οι δε διευθύνσεις πυκνής τοποθετήσεως σ' ένα κρύσταλλο αυτής της δομής είναι οι δώδεκα $\langle 110 \rangle$.

γ) Εξαγωνική δομή πυκνής τοποθετήσεως²⁷ - $P6_3/mmc$

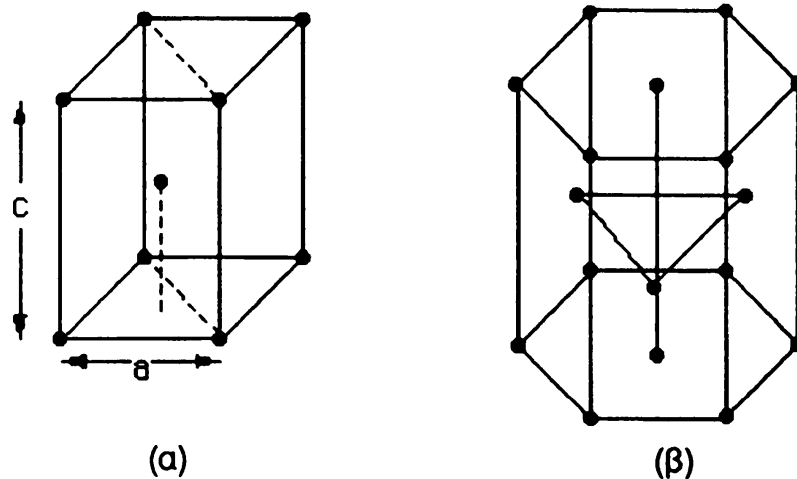
Η δομή αυτή, απαντάται επίσης σε πολλά από αυτά στοιχεία (κυρίως μέταλλα). Το πλέγμα Bravais της δομής είναι εξαγωνικό, η δε μοναδιαία κυψελίδα της περιλαμβάνει δύο άτομα με συντεταγμένες $(0,0,0)$ και $(2/3, 1/3, 1/2)$ ²⁸ (βάση δύο όμοιων ατόμων, ρομβοεδρική μοναδιαία κυψελίδα) (σχήμα 1.21α).

Η εν λόγω δομή μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο απλά εξαγωνικά πλέγματα Bravais που διεισδύουν το ένα στο άλλο, μετατοπισμένα μεταξύ τους κατά $2a/3 + b/3 + c/2$. Αν θεωρηθεί και εδώ το μοντέλο των σκληρών σφαιρών για τα άτομα της βάσης, κάθε άτομο (σφαίρα) θα έχει αριθμό συντάξεως 12 και ο λόγος των αξόνων $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ (ιδανικός). Ο ατομικός παράγοντας καλύψεως είναι και εδώ, (όπως στη δομή fcc), 74%. Ας σημειωθεί ότι ένα πλέγμα δομής hcp δεν αποτελεί πλέγμα Bravais, δεδομένου ότι δεν έχει άξονα περιστροφής 6ης τάξεως αλλά άξονα ελικώσεως 6_3 στη διεύθυνση z , συνεπώς ο προσανατολισμός του περιβάλλοντος των σημείων του πλέγματος είναι διαφορετικός, ιδιαίτερα στα στρώματα κατά μήκος του άξονα z .

²⁷ Γνωστή ως δομή hcp (hexagonal close packed).

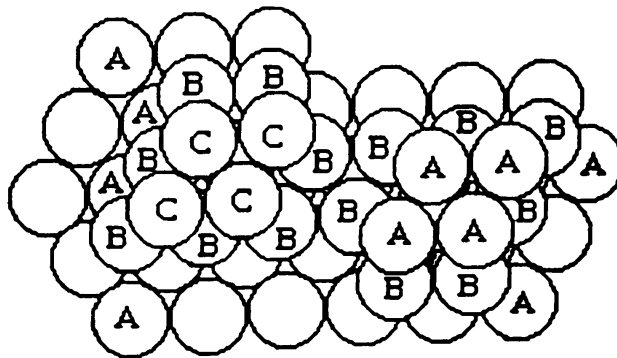
²⁸ Είτε $(0,0,0)$, $(1/3, 2/3, 1/2)$ ανάλογα με τον καθορισμό της ρομβοεδρικής μοναδιαίας κυψελίδας.





Σχήμα 1.21 Σχηματική παράσταση εξαγωνικής δομής πυκνής τοποθετήσεως. Με σφαίρες παριστάνεται η θέση των κέντρων των ατόμων σε : (α) ρομβοεδρική κυψελίδα, (β) εξαγωνική κυψελίδα όπου φαίνεται και το στρώμα των ατόμων.²⁹

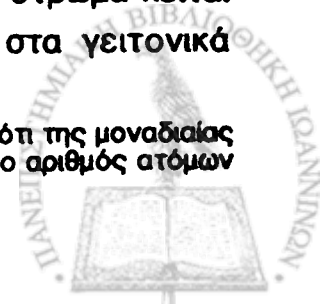
Στρώματα: Η διάταξη των 12 σφαιρών γύρω από μια κεντρική σφαίρα δεν είναι βέβαια μοναδική, αλλά μπορεί να γίνει κατά 2 τρόπους με σκοπό τη δημιουργία των δύο δομών πυκνής τοποθετήσεως που προαναφέρθηκαν. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.22, σ' ένα αρχικό στρώμα εφαιπτόμενων σφαιρών Α, οι δυνατοί τρόποι να τοποθετηθεί το επόμενο στρώμα, Β ή C είναι b και c. Το τρίτο στρώμα μπορεί να τοποθετηθεί στα μεσοδιαστήματα του στρώματος Β. Επομένως κάθε συνδυασμός τοποθετήσεως νέων στρωμάτων θα περιγράφεται από εναλλαγές των γραμμάτων Α, Β και C και προφανώς δύο όμοια γράμματα δεν μπορούν να είναι δίπλα-δίπλα.



Σχήμα 1.22 Δύο δυνατές παραλλαγές της δημιουργίας στρωμάτων πυκνής τοποθετήσεως με σφαίρες αρχικού στρώματος Α και επομένων, Β, C, που είναι τοποθετημένες στα μεσοδιαστήματα του αρχικού a,b,c..., αριστερά ABCABC ..., δεξιά ABAB.....

Η δομή hcp χαρακτηρίζεται από το ότι κάθε άτομο σ'ένα στρώμα κείται ακριβώς επάνω ή κάτω του μεσοδιαστήματος τριών ατόμων στα γειτονικά

²⁹ Είναι προφανές ότι αν και ο όγκος αυτής της κυψελίδας είναι τριπλάσιος από της μοναδιαίας ρομβοεδρικής κυψελίδας, υπάρχει και τριπλάσιος αριθμός ατόμων (3:1) οπότε ο αριθμός ατόμων ανά μονάδα όγκου παραμένει ο ίδιος.

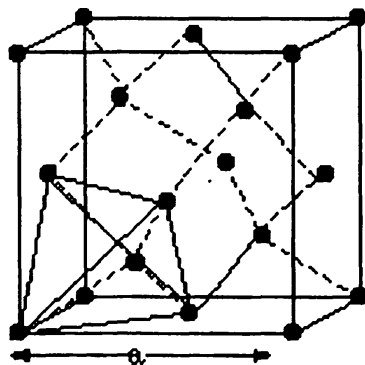


στρώματα. Συνεπώς, κάθε άτομο εφάπτεται με 3 άτομα του στρώματος κάτω από το επίπεδό του, 6 άτομα στο δικό του επίπεδο και 3 άτομα στο επίπεδο αμέσως πάνω από το δικό του (εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα, όπου υπάρχουν 6 άτομα του στοιχείου), δηλαδή το τρίτο στρώμα είναι ακριβώς πάνω από το πρώτο, (τοποθέτηση ...ABAB... στο δεξιό μέρος του σχήματος 1.22)

Στη δομή fcc, αντίστοιχα, το τέταρτο στρώμα είναι ακριβώς πάνω από το πρώτο αφού στο τρίτο στρώμα οι σφαίρες (άτομα) είναι τοποθετημένες ακριβώς πάνω από τα κενά του πρώτου στρώματος που δεν καλύπτονται στο δεύτερο. (Τοποθέτηση...ABCABC...,στο αριστερό μέρος του σχήματος 1.22).

δ) Δομή αδάμαντα - $Fd\bar{3}m$

Σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση, ο άνθρακας σχηματίζει ευσταθή κρυσταλλική μορφή, που έχει την κρυσταλλική δομή του αδάμαντα, όπου κάθε άτομο άνθρακα, C, συνδέεται με ομοιοπολικό δεσμό με άλλα 4 άτομα C. Το πλέγμα Bravais της δομής αυτής είναι εδροκεντρωμένο κυβικό η δε βάση έχει 2 άτομα C με συντεταγμένες $(0,0,0)$ και $(1/4,1/4,1/4)$ που αντιστοιχούν σε κάθε πλεγματοεικό σημείο (σχήμα 1.23).



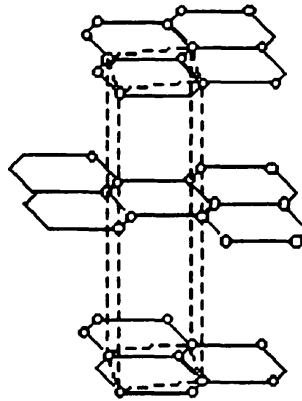
Σχήμα 1.23 Σχηματική παράσταση κυψελίδας δομής αδάμαντα όπου με σφαίρες παριστάνονται οι θέσεις των κέντρων των ατόμων της.

Ο αριθμός συντάξεως είναι 4, η απόσταση των πλησιέστερων γειτόνων είναι $a\sqrt{3}/4$ (a η παράμετρος πλέγματος της μοναδιαίας εδροκεντρωμένης κυβικής κυψελίδας), ο δε ατομικός παράγοντας καλύψεως των ατόμων C είναι 43%. Το πλέγμα της δομής αδάμαντα μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο αλληλοδιεισδύοντα εδροκεντρωμένα κυβικά πλέγματα Bravais, που είναι μετατοπισμένα το ένα ως προς το άλλο κατά μήκος της εσωτερικής διαγωνίου, d , της κυβικής κυψελίδας, κατά $d/4$. Ας σημειωθεί και εδώ ότι το πλέγμα της δομής αυτής δεν αποτελεί - όπως και της εξαγωνικής δομής πυκνής τοποθέτησεως - πλέγμα Bravais.



ε) Δομή γραφίτη - $P6_3/mmc$

Άλλη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα είναι ο γραφίτης, που σχηματίζει ευσταθή κρύσταλλο σε θερμοκρασία δωματίου, με τη δομή του σχήματος 1.24.



Σχήμα 1.24 Σχηματική παράσταση κυψελίδας δομής γραφίτη, όπου με σφαίρες παριστάνονται οι θέσεις των κέντρων των ατόμων της.

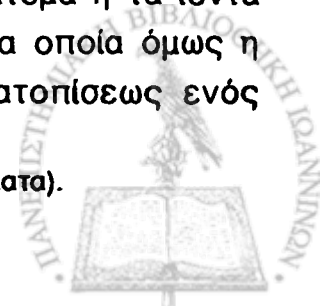
Το πλέγμα Bravais της εν λόγω δομής είναι P εξαγωνικό, η δε βάση περιλαμβάνει 4 άτομα ανά μοναδιαία κυψελίδα, με συντεταγμένες $(0,0,0)$, $(0,0,1/2)$, $(1/3,2/3,0)$ και $(2/3,1/3,1/2)$.

Η δομή αυτή έχει την ιδιομορφία η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων της που είναι κάθετα στον άξονα z , να είναι μεγαλύτερη κατά 2.4 φορές περίπου από τη απόσταση των πλησιέστερων γειτόνων στο ίδιο επίπεδο (3.35 \AA και 1.42 \AA αντίστοιχα). Έτσι λοιπόν φαίνεται ότι ο γραφίτης έχει δομή κατά στρώματα, επειδή τα άτομα του άνθρακα είναι ισχυρά συνδεδεμένα μεταξύ τους όταν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο (στρώμα), ενώ τα στρώματα είναι ασθενώς συνδεδεμένα μεταξύ τους³⁰. Σε χαμηλή θερμοκρασία η δομή του γραφίτη μεταβάλλεται και έχει ρομβοεδρικό πλέγμα Bravais ($R3m$) με βάση δύο ατόμων άνθρακα για κάθε πλεγματικό σημείο της μοναδιαίας κυψελίδας, με συντεταγμένες $\pm (1/6, 1/6, 1/6)$.

1.3.2 Δομές ενώσεων

Στα προηγούμενα έχουν περιγραφεί οι δομές hcp και αδάμαντα ως δομές με πλέγματα και βάσεις που προέρχονται από την "ενδογενή" γεωμετρική διάταξη των πλεγματικών σημείων. Ένα πλέγμα με τη βάση είναι προφανώς απαραίτητα στην περιγραφή κρυσταλλικών δομών, όπου τα άτομα ή τα ιόντα είναι τοποθετημένα μόνο σε σημεία πλεγμάτων Bravais, στα οποία όμως η κρυσταλλική δομή δεν επιδεικνύει όλη την συμμετρία μετατοπίσεως ενός

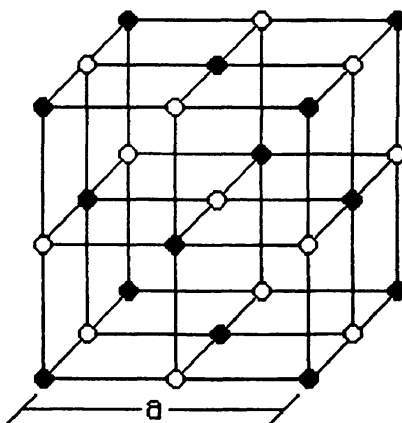
³⁰ Έτσι γράφουμε εύκολα με ένα μολύβι αφού αποκολλούνται τα φύλλα (στρώματα).



πλέγματος Bravais. Αυτό συμβαίνει γιατί η εν λόγω βάση αποτελείται από άτομα ή ιόντα περισσότερων του ενός ειδών (θα έπρεπε δηλαδή οι διάφορες μεταβάσεις, I, F, C να άρχιζαν και να τελείωναν στο ίδιο άτομο για να υπήρχε το αντίστοιχο πλέγμα Bravais).

α) Δομή NaCl - $Fm\bar{3}m$

Η κρυσταλλική αυτή δομή είναι από τις πιο γνωστές και παρουσιάζεται σε μεγάλο αριθμό ενώσεων. Το πλέγμα Bravais της δομής είναι F-κυβικό η δε βάση της αποτελείται από δύο διαφορετικά άτομα ή ιόντα για κάθε πλεγματικό σημείο, π.χ. έστω άτομο Na στο $(0,0,0)$ και άτομο Cl στο $(0,0,1/2)^{31}$. Μπορεί να θεωρηθεί ότι η δομή αυτή, που είναι εδροκεντρωμένη κυβική, προέρχεται από αλληλοδιείσδυση δύο εδροκεντρωμένων κυβικών πλεγμάτων, ένα για τον καθένα τύπο ατόμου, με μετατόπιση του ενός κατά $(a/2)(x+y+z)$ (σχήμα 1.25).



Σχήμα 1.25 Σχηματική παράσταση δομής χλωριούχου νατρίου. Τα κέντρα των ατόμων ή ιόντων ενός είδους παριστάνονται με μαύρες σφαίρες και του άλλου με άσπρες.

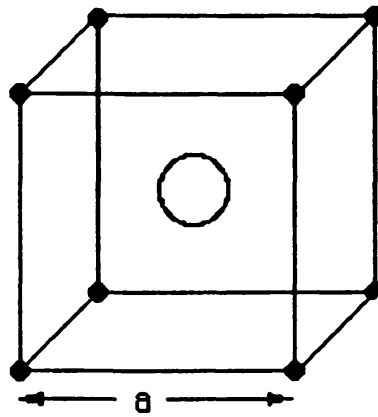
Από τα προηγούμενα είναι σαφές ότι υπάρχουν 4 μόρια NaCl ανά μοναδιαία κυψελίδα και κάθε άτομο έχει αριθμό συντάξεως 6 (6 πλησιέστεροι γείτονες - άτομα του άλλου είδους που βρίσκονται στις κορυφές κανονικού οκταέδρου).

β) Δομή CsCl - $Pm\bar{3}m$

Ο κρύσταλλος του CsCl αποτελείται από ίσο αριθμό ατόμων Cs και Cl τοποθετημένων στα σημεία ενός χωροκεντρωμένου κυβικού πλέγματος έτσι ώστε κάθε άτομο να έχει ως τους 8 πλησιέστερους γείτονες άτομα του άλλου είδους (σχήμα 1.26).

³¹ Αφού και τα ιόντα Cl^- βρίσκονται σε ίδιο περιβάλλον έχουν επίσης fcc πλέγμα Bravais με διεισδύοντα τα ιόντα Na^+ . Εν τούτοις, οι θέσεις των Na^+ και Cl^- δεν είναι ισοδύναμες μεταξύ τους.



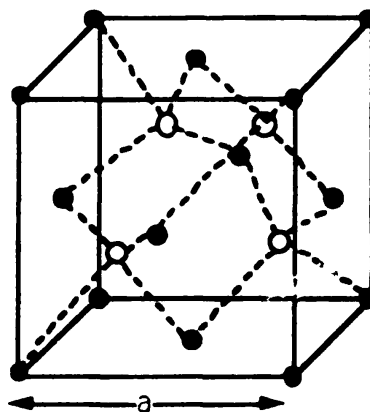


Σχήμα 1.26 Σχηματική παράσταση δομής χλωριούχου καισίου. Τα κέντρα των ατόμων ενός είδους παριστάνονται με μαύρες σφαίρες και του άλλου με άσπρη.

Το πλέγμα Bravais της εν λόγω δομής είναι το απλό κυβικό (P-κυβικό) η δε βάση της αποτελείται από δύο άτομα για κάθε πλεγματικό σημείο π.χ. άτομο Cs $(0,0,0)$ και άτομο Cl $(1/2, 1/2, 1/2)$, κ.ο.κ.

γ) Δομή α-ZnS - F43m

Η δομή αυτή που είναι γνωστή ως δομή σφαλερίτη (Zincblende), έχει πλέγμα Bravais εδροκεντρωμένο κυβικό και βάση δύο ατόμων για κάθε πλεγματικό σημείο, π.χ. έστω ένα άτομο στο $(0,0,0)$ και ένα του άλλου είδους στο $(1/4, 1/4, 1/4)$.



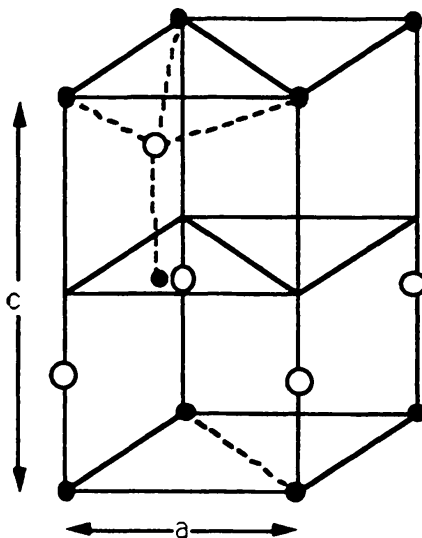
Σχήμα 1.27 Σχηματική παράσταση δομής σφαλερίτη. Με μαύρες σφαίρες παριστάνονται τα κέντρα των ατόμων του Zn και με λευκές του S.

Η ομοιότητα της εν λόγω δομής με τη δομή του αδάμαντα είναι προφανής αλλά, κάθε άτομο στον κρύσταλλο ZnS έχει πλησιέστερους γείτονες 4 άτομα του άλλου είδους σε απόσταση $\sqrt{3}a/4$, τοποθετημένα στις κορυφές κανονικού τετραέδρου. Μπορεί και εδώ να θεωρηθεί ότι ένας τύπος ατόμου βρίσκεται στα πλεγματικά σημεία ενός F-κυβικού πλέγματος και ο άλλος τύπος στα πλεγματικά

σημεία ενός άλλου F-κυβικού πλέγματος μετατοπισμένου ως προς το πρώτο κατά $(a/4)(x+y+z)$.

δ) Δομή β -ZnS- P63 mc

Η ένωση ZnS παρουσιάζει πολυμορφισμό και έτσι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1300°K παρουσιάζει άλλη κρυσταλλική δομή στην οποία το πλέγμα Bravais είναι P-εξαγωνικό η δε βάση αποτελείται από δύο είδη ατόμων π.χ. άτομα ενός είδους στα σημεία $(0,0,0)$ και $(2/3, 1/3, 1/2)$ και του άλλου είδους στα σημεία $(0,0,u)$ και $[2/3, 1/3 (1/2+u)]$ όπου $u \approx 3/8$ (σχήμα 1.28)



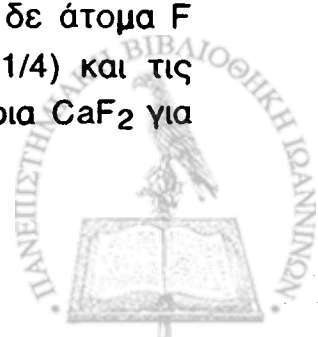
Σχήμα 1.28 Σχηματική παράσταση δομής β -ZnS. Με μαύρες σφαίρες παριστάνονται τα κέντρα των ατόμων Zn και με άσπρες των ατόμων S.

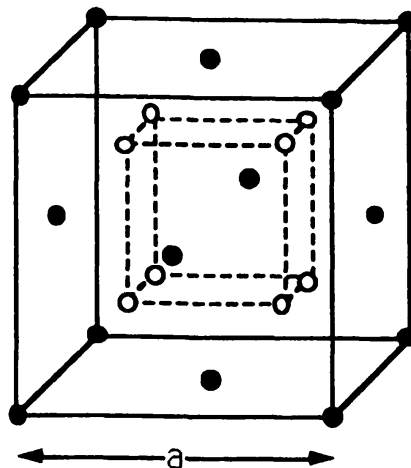
Η ομοιότητα της δομής αυτής με την εξαγωνική δομή πυκνής τοποθετήσεως είναι προφανής. Κάθε άτομο όμως συνδέεται "τετραεδρικά" με τέσσερα άτομα του άλλου είδους.

ε) Δομή CaF_2 - Fm3m

Εάν όλα τα τετραεδρικά μεσοδιαστήματα μιας εδροκεντρωμένης κυβικής δομής συμπληρωθούν με άτομα διαφορετικού είδους από εκείνα που υπάρχουν στα πλεγματικά σημεία, παράγεται η δομή του CaF_2 (σχήμα 1.29).

Το πλέγμα Bravais είναι εδροκεντρωμένο κυβικό με βάση δύο ατόμων όπου τα άτομα ενός είδους π.χ. Ca, βρίσκονται στο σημείο $(0,0,0)$ και στα άλλα πλεγματικά σημεία της εδροκεντρωμένης κυβικής κυψελίδας, τα δε άτομα F βρίσκονται στα σημεία με συντεταγμένες $(1/4, 1/4, 1/4)$ $(1/4, 3/4, 1/4)$ και τις υπόλοιπες ισοδύναμες θέσεις. Προφανώς υπάρχουν τέσσερα μόρια CaF_2 για κάθε μοναδιαία κυψελίδα.

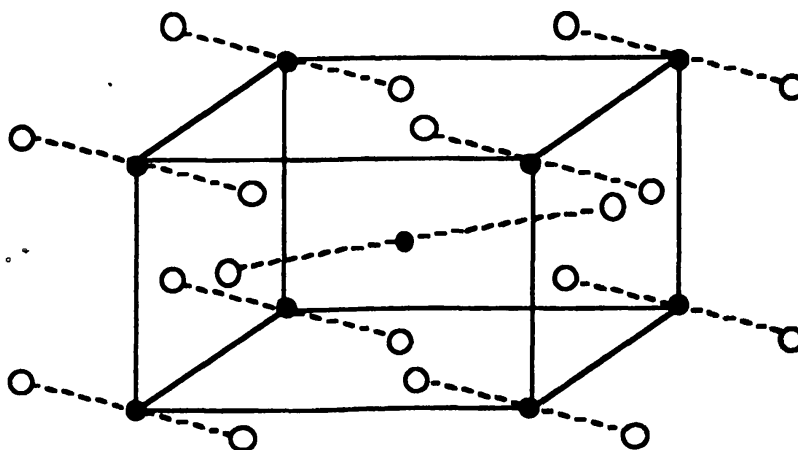




Σχήμα 1.29 Σχηματική παράσταση δομής CaF_2 . Με μαύρες σφαίρες παριστάνονται τα κέντρα των ατόμων Ca και με άσπρες των ατόμων F.

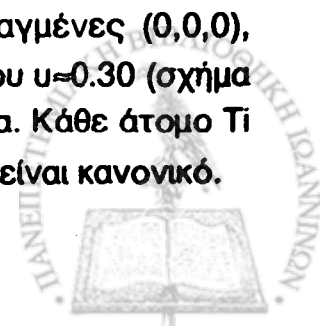
Ο αριθμός συντάξεως του Ca είναι 8, με τους πλησιέστερους γείτονες (άτομα F) διατεταγμένα στις κορυφές κύβου. Τα άτομα του F κείνται σε πλεγματικά σημεία ενός Ρ-κυβικού πλέγματος και κάθε άτομο F έχει τετραεδρική σύνταξη με τέσσερα άτομα Ca. Στο σχήμα 1.29 φαίνεται μια τυπική μοναδιαία κυψελίδα CaF_2 με αρχή (0,0,0) στο κέντρο του ιόντος Ca^{2+} .

Άλλες δομές από τις πιο συνηθισμένες είναι η δομή TiO_2 ($P4_2/mmm$) της οποίας το πλέγμα Bravais είναι Ρ-τετραγωνικό η δε βάση περιλαμβάνει δύο ειδών άτομα.

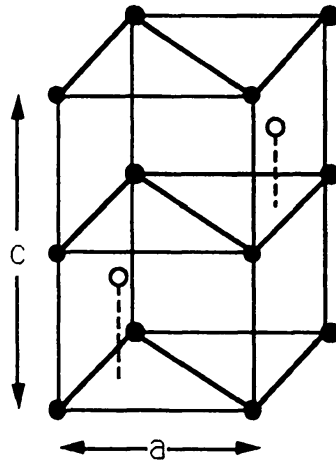


Σχήμα 1.30. Σχηματική παράσταση δομής TiO_2 . Με μαύρες σφαίρες παριστάνονται τα κέντρα των ατόμων Ti και με άσπρες των ατόμων O.

Τα άτομα αυτά μπορεί να είναι π.χ. Ti στα σημεία με συντεταγμένες (0,0,0), $(1/2, 1/2, 1/2)$ και O στα σημεία $\pm (u, u, 0)$, $\pm [(u+1/2), (u-1/2), 1/2]$ όπου $u \approx 0.30$ (σχήμα 1.30). Υπάρχουν επομένως 2 μόρια TiO_2 ανά μοναδιαία κυψελίδα. Κάθε άτομο Ti γειτονεύει με 6 άτομα O αλλά το οκτάεδρο των ατόμων του O δεν είναι κανονικό.



Τέλος αναφέρεται η **δομή NiAs** ($P6_3/mmc$) (σχήμα 1.31), όπου τα άτομα διαφορετικού είδους βρίσκονται στα οκταεδρικά μεσοδιαστήματα μιας hcp δομής. Το πλέγμα της δομής NiAs είναι εξαγωνικό και η βάση περιλαμβάνει δύο είδη ατόμων στις θέσεις $(0,0,0)$ και $(0,0,1/2)$ το ένα και στις θέσεις $(2/3,1/3,1/4)$ και $(1/3,2/3,3/4)$ το άλλο. Δηλαδή, το ένα είδος ατόμου κείται σε θέσεις που αντιστοιχούν στην εξαγωνική διάταξη πυκνής τοποθέτησεως (As) και το άλλο, (Ni), σε θέσεις που αντιστοιχούν στα πλεγματικά σημεία P-εξαγωνικού πλέγματος.



Σχήμα 1.31 Σχηματική παράσταση δομής NiAs. Με μαύρες σφαίρες παριστάνονται τα κέντρα των ατόμων Ni και με άσπρες των ατόμων As.

Θεωρείται σκόπιμο να τονιστεί ότι οι δομές που αναφέρθηκαν είναι μερικές από τις πιο κοινές κρυσταλλικές δομές και ο αναγνώστης θα πρέπει να ανατρέχει στη βιβλιογραφία για οποιαδήποτε άλλη δομή ενδιαφέρεται.

1.3.3 Στερεά διαλύματα

Διαλύματα είναι φάσεις³² πολλαπλών συνιστωσών που βρίσκονται σε μια περιοχή ενώσεων. Ένα από τα χαρακτηριστικά ενός πρωτογενούς διαλύματος είναι ότι η βασική δομή του καθαρού διαλυτικού μέσου (διαλύτη) επιδέχεται προσθήκη διαλυμένης ουσίας, κάτι που συμβαίνει με μεγάλη ευκολία στα υγρά των οποίων οι δομές δεν είναι επακριβώς καθορισμένες. Τα στερεά μπορούν επίσης να δέχονται μια δεύτερη συνιστώσα προς δημιουργία διαλύματος π.χ. ο Cu εδροκεντρωμένης κυβικής δομής μπορεί να περιέχει περίπου 40% Zn δίχως να καταστρέφεται η δομή του. Το αποτέλεσμα της προσθήκης Zn στον Cu είναι ο γνωστός ορείχαλκος, που αποτελεί το στερεό διάλυμα στο οποίο ο Cu είναι ο διαλύτης και ο Zn η διαλυμένη ουσία. Γενικά, ένα στερεό διάλυμα³³ απαιτεί μια πιο

³² Φάσεις είναι τα δομικώς ομογενή μέρη ενός συστήματος.

³³ Όλα τα στερεά διαλύματα δεν έχουν υποχρεωτικώς μέταλλα για διαλύτη ούτε και μέταλλα για διαλυμένη ουσία. Πάντως τα μέταλλα ως διαλύτες συζητούνται εδώ λόγω του μεγάλου ενδιαφέροντός τους και λόγω του ότι αποτελούν την πλειοψηφία των στοιχείων.

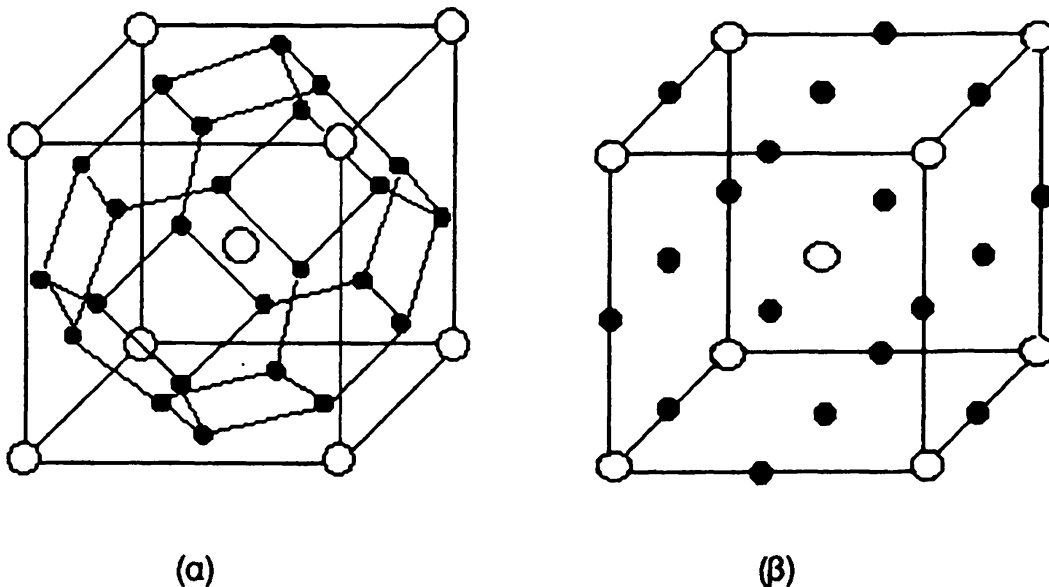


ειδική σχέση διαλύτη-διαλυμένης ουσίας από ότι ένα υγρό διάλυμα, διότι η δομή του έχει μικρότερη προσαρμοστικότητα π.χ. ο Ζη μπορεί να ενσωματωθεί στη δομή του Cu διότι οι ατομικές τους ακτίνες είναι συγκρίσιμες (1.33 \AA και 1.28 \AA , αντίστοιχα), έχουν παρόμοια ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά (28 ηλεκτρόνια κάτω από τη ζώνη σθένους) και δημιουργούν κρυσταλλικές δομές με αριθμό συντάξεως 12 το καθένα.

Τα στερεά διαλύματα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

α) Τα μεσοπλεγματικά στερεά διαλύματα και β) Τα στερεά διαλύματα αντικαταστάσεως.

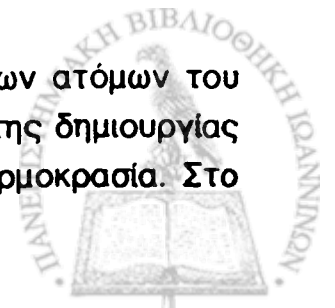
α) Στα μεσοπλεγματικά στερεά διαλύματα, τα άτομα της διαλυμένης ουσίας, που είναι μικρότερα αυτών του διαλύτη, καταλαμβάνουν μεσοπλεγματικές θέσεις ανάμεσα στα (μεγαλύτερα) άτομα του διαλύτη. Τα άτομα που είναι αρκετά μικρά ώστε να μπορούν να είναι μεσοπλεγματικές διαλυμένες ουσίες σε δομές πυκνής τοποθέτησης είναι γενικά λίγα και μεταξύ αυτών περιλαμβάνονται τα: H, B, C, N και O. Στο σχήμα 1.32 φαίνονται οι μεσοπλεγματικές θέσεις που μπορούν



Σχήμα 1.32 Μεσοπλεγματικό στερεό διάλυμα, όπου με ο συμβολίζονται τα άτομα του διαλύτη (εδώ Nb) και με . οι μεσοπλεγματικές θέσεις που καταλαμβάνονται από τη διαλυμένη ουσία (H). Στο (α) οι θέσεις αυτές είναι τετραεδρικές και στο (β) οκταεδρικές, ενώ η συγκέντρωση του H θεωρείται σχετικά μικρή.

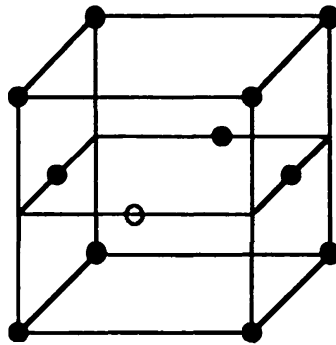
να καταληφθούν από υδρογόνο σε άτομα μετάλλου με χωροκεντρωμένο κυβικό υποπλέγμα, είναι δε φανερό από το σχήμα ότι ο αριθμός των μεσοπλεγματικών σημείων είναι ίσος με 3 στο σχήμα 1.32α και ίσος με 6 στο σχήμα 1.32β, ανά άτομο μετάλλου.

Στα μεσοπλεγματικά στερεά διαλύματα το υποπλέγμα των ατόμων του μετάλλου (διαλύτη) πολλές φορές αλλάζει κατά την διαδικασία της δημιουργίας του στερεού διαλύματος, με την συγκέντρωση του H και τη θερμοκρασία. Στο



συγκεκριμένο παράδειγμα που ήδη αναφέρθηκε, το στερεό διάλυμα Nb-H αλλάζει φάσεις και για υψηλή συγκέντρωση ατόμων H (μέχρι περίπου 85%H) και θερμοκρασία περίπου 100° C επικρατεί η β-φάση του NbH με δομή που ανήκει στην ορθορομβική ομάδα συμμετρίας χώρου, ενώ σε ακόμη υψηλότερη συγκέντρωση H επικρατεί η δ φάση, με εδροκεντρωμένη κυβική δομή, που αντιστοιχεί στη σύνθεση NbH₂, με το Nb σε θέσεις εδροκεντρωμένου κυβικού πλέγματος και τα άτομα του H να καταλαμβάνουν τετραεδρικές μεσοπλεγματικές θέσεις.

β) Τα στερεά διαλύματα αντικαταστάσεως συνήθως έχουν μέταλλα και για διαλυμένη ουσία και τα άτομά τους αντικαθιστούν άτομα του διαλύτη στην κρυσταλλική δομή. Το στερεό διάλυμα (Cu-Zn) που έχει ήδη περιγραφεί είναι ένα τέτοιο διάλυμα, διότι τα άτομα του Zn αντικαθιστούν τα άτομα του Cu στο κρυσταλλικό πλέγμα (σχήμα 1.33).

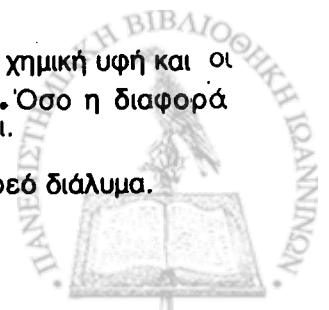


Σχήμα 1.33 Στερεό διάλυμα αντικαταστάσεως, όπου με (•) συμβολίζονται τα άτομα του διαλύτη (Cu) και με (○) τα άτομα της διαλυμένης ουσίας (Zn). Η δομή του κρυστάλλου δεν μεταβάλλεται στην περίπτωση αυτή, με την συγκεκριμένη αναλογία Cu : Zn.

Η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που μπορεί να διαλυθεί για να δημιουργηθεί ένα στερεό διάλυμα αντικαταστάσεως δεν είναι συγκεκριμένη. Σε ορισμένα απ'αυτά (π.χ στο στερεό διάλυμα Cu-Ni) το ποσοστό διαλυμένης ουσίας μπορεί να κυμανθεί από σχεδόν 0% Ni έως σχεδόν 100% Ni και πρακτικώς καθόλου Cu δίχως να μεταβληθεί η εδροκεντρωμένη κυβική δομή του³⁴. Σε άλλα στερεά διαλύματα υπάρχει ένα όριο στερεάς διαλυτότητας³⁵ πάνω από το οποίο οποιαδήποτε προσθήκη διαλυμένης ουσίας οδηγεί σε αλλαγή της αρχικής φάσης του στερεού διαλύματος, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του Sn που

³⁴ Στην περίπτωση αυτή τα άτομα των δύο στοιχείων έχουν την ίδια δομή, όμοια χημική υφή και οι ακτίνες τους είναι σχεδόν ίσες (1.246 Å το Ni και 1.278 Å ο Cu αντίστοιχα). Όσο η διαφορά μεγέθους των ατόμων αυξάνεται τόσο το ποσοστό αντικαταστάσεως ελαττώνεται.

³⁵ Αυτό το όριο εξαρτάται από τη θερμοκρασία στην οποία δημιουργείται το στερεό διάλυμα.



αντικαθιστά άτομα Cu, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μπρούντζου. Όταν ο Sn υπερβεί το όριο στερεάς διαλυτότητας, η εδροκεντρωμένη κυβική δομή του διαλύματος μεταβάλλεται και δημιουργείται μια νέα φάση.

Στα στερεά διαλύματα αντικαταστάσεως που προέρχονται από εξαγωνικές δομές πυκνής τοποθετήσεως, τα άτομα διαλύτη και διαλυμένης ουσίας έχουν παρόμοια μεγέθη και ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά ενώ σε στερεά διαλύματα ομοιοπολικών δεσμών, το μέγεθος των ατόμων δεν παίζει κανένα ρόλο. Τα στερεά διαλύματα αντικαταστάσεως είναι τυχαία, όταν η πιθανότητα κάποια ατομική θέση να είναι κατειλημμένη από άτομα του διαλύτη ισούται με την αναλογία των ατόμων του διαλύτη. Όταν όμως τα άτομα της διαλυμένης ουσίας καταλαμβάνουν καθορισμένες θέσεις στο πλέγμα της κρυσταλλικής δομής του στερεού διαλύματος, τότε η δομή αυτή λέγεται **υπερπλέγμα**.

Τα δύο είδη στερεών διαλυμάτων (αντικαταστάσεως και μεσοπλεγματικά) μπορούν να διαχωρίζονται με μετρήσεις της πυκνότητας και μετρήσεις του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας του στερεού διαλύματος, η δε πυκνότητα του κρυστάλλου δίνεται από την σχέση:

$$\rho = Mn/V$$

1.15

όπου M = μοριακό βάρος σε gr και V ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας το δε n για καθαρό υλικό είναι ακέραιος αριθμός και ισούται με τον αριθμό των δομικών μονάδων ανά μοναδιαία κυψελίδα. Και για μεν τα στερεά διαλύματα αντικαταστάσεως είναι ακέραιος αλλά το M μετατρέπεται σε M' της ουσίας³⁶, στα δε μεσοπλεγματικά στερεά διαλύματα το n είναι πάλι το ίδιο στη διαλυμένη ουσία, αλλά αυξάνεται η πυκνότητα.

Τέλος, σε ό,τι αφορά την ατομική αλληλεπίδραση στα στερεά διαλύματα, για παράδειγμα ως θεωρηθεί ο ορείχαλκος, χωροκεντρωμένης κυβικής δομής, που περιέχει ίσο αριθμό ατόμων Cu και Zn. Υπάρχει έντονη τάση των ατόμων Zn να περιβάλλονται από άτομα Cu και αντίστοιχα των ατόμων Cu από άτομα Zn. Αυτή η προτίμηση στη δημιουργία "ανόμοιων" ζευγών ατόμων αντί για "όμοιων" ζευγών ατόμων, εκφράζεται ως: $E_{AB} < \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB})$, όπου E_{AB} η ενέργεια δεσμού ανόμοιων ατόμων και E_{AA} και E_{BB} η ενέργεια δεσμού των όμοιων ατόμων. Όταν η ανισότητα αυτή είναι μεγάλη, η τακτοποιημένη δομή έχει **τάξη μεγάλης αποστάσεως (εμβέλειας)** δηλ. τα άτομα διαφορετικού είδους αλληλοέκκονται

³⁶ $M' = \frac{n_1 M_1}{n} + \frac{n_2 M_2}{n} + \dots$ όπου n_i είναι ο αριθμός των mol της συνιστώσας i μοριακού βάρους M_i στο διάλυμα και προφανώς $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$



οπότε γύρω από τα άτομα Cu δημιουργείται μια "ατμόσφαιρα" από άτομα Zn και το αντίστοιχο συμβαίνει με τα άτομα του Zn.

Πολλά στερεά διαλύματα αν και δεν παρουσιάζουν τάξη μεγάλης αποστάσεως εν τούτοις δεν έχουν ούτε τυχαία (μη τακτοποιημένη) κατανομή των ατόμων τους. Τότε τα στερεά διαλύματα θεωρούνται ότι έχουν **τάξη μικρής αποστάσεως** ή **τοπική τάξη**, όπου η προαναφερθείσα "ατμόσφαιρα" αποτελείται από άτομα του αυτού είδους³⁷ (συσσωματώματα), και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες καταστρέφεται.

1.3.4. Μη κρυσταλλικά στερεά

Οι κρυσταλλικές δομές συχνά χαρακτηρίζονται ως συστήματα με "τάξη μεγάλης αποστάσεως". Πράγματι, γνωρίζοντας τη δομή της μοναδιαίας κυψελίδας και έχοντας υπόψη την τρισδιάστατη περιοδικότητα του κρυστάλλου, είναι γνωστή η θέση των ατόμων σε οποιαδήποτε άλλη μοναδιαία κυψελίδα, καθώς και η σχετική θέση των ατόμων σ' όλη την δομή (δηλαδή η θέση των ατόμων της κυψελίδας ως προς κάθε άλλο άτομο που βρίσκεται σε ορισμένη απόσταση). Αυτή η τάξη μεγάλης αποστάσεως δεν εμφανίζεται σε όλα τα υλικά αλλά αντί αυτής παρουσιάζεται τάξη μικρής αποστάσεως σε μερικά υλικά που παρουσιάζουν ιδιαίτερο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Τα υλικά αυτά που χαρακτηρίζονται από τάξη μικρής αποστάσεως είναι γνωστά ως **άμορφα**, αν δε ληφθεί υπόψη ότι η κρυσταλλική κατάσταση ενός στερεού είναι η κατάσταση ισορροπίας του, είναι προφανές, ότι κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει στην άμορφη κατάσταση.

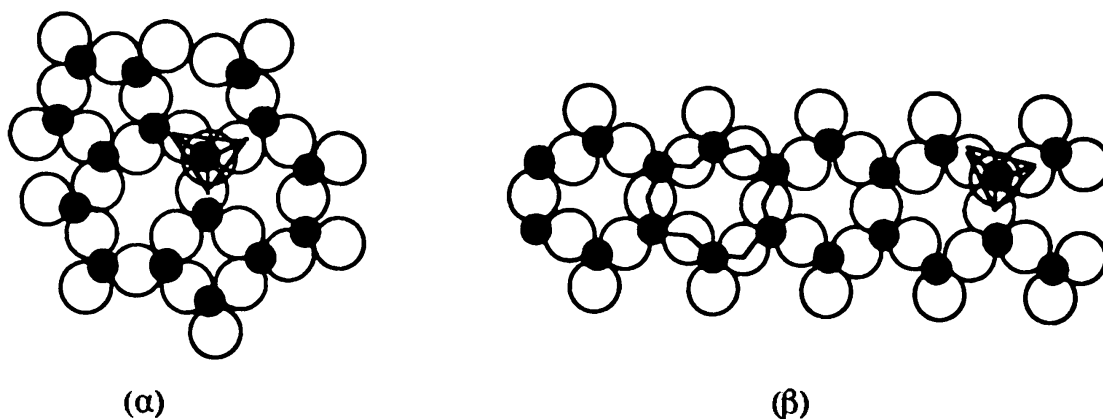
Η άμορφη κατάσταση επηρεάζεται από κινητικούς παράγοντες και από δομικής απόψεως είναι ισοδύναμη με την υγρή κατάσταση. Εάν θεωρηθεί οποιοδήποτε άτομο ενός τέτοιου συστήματος, η διάταξη των γειτονικών του ατόμων μπορεί να χαρακτηριστεί από μια ακτινική συνάρτηση κατανομής η οποία προσδιορίζει την πιθανότητα σύμπτωσης μ'ένα άτομο, ορισμένου τύπου που βρίσκεται σε κάποια απόσταση από το αναφερόμενο. Ειδικά, η εν λόγω συνάρτηση εξαρτάται από τον αριθμό των πλησιέστερων γειτόνων και την απόσταση από αυτούς. Στατιστικά, ο αριθμός των πρώτων και των δεύτερων πλησιέστερων γειτόνων δεν είναι απαραίτητο να είναι ακέραιος: οι ενδοατομικές αποστάσεις δεν είναι αυστηρά καθορισμένες και τα μέγιστα των συναρτήσεων κατανομής είναι ενδεικτικά μόνο των κυρίων αποστάσεων. Αυτό δε βρίσκεται σε αντίθεση με το γεγονός ότι μέσα στο στατιστικό πλαίσιο της τάξης μικρής αποστάσεως οι αμοιβαίες απεικονίσεις των ατόμων σ'ένα υγρό μπορεί να είναι

³⁷ Σε περιπτώσεις αραιών διαλυμάτων μπορεί να είναι και άτομα του άλλου είδους.



σταθερές για ορισμένη απόσταση και σε μερικές περιπτώσεις να πλησιάζουν προς εκείνη της κρυσταλλικής δομής. Στα άμορφα στερεά η στατιστική τάξη μικρής αποστάσεως θεωρείται μόνο ως προς τον χώρο, ενώ στα υγρά θεωρείται και ως προς τον χώρο και ως προς τον χρόνο, διότι τα άτομά τους συνεχώς κινούνται, καλύπτοντας αποστάσεις που υπερβαίνουν τις ενδοατομικές. Επίσης στα άμορφα στερεά τα άτομα εκτελούν μια θερμική κίνηση η οποία κυρίως γίνεται γύρω από μια συγκεκριμένη θέση, όπως στους κρυστάλλους.

Κύρια παραδείγματα άμορφων στερεών είναι τα γυαλιά και πολλά πλαστικά ενώ προφανώς άμορφα είναι και τα υγρά. Τα γυαλιά σε υψηλές θερμοκρασίες γίνονται υγρά μεγάλου ιξώδους, εκείνα δε που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι οι ενώσεις του πυριτίου (σχήμα 1.34).



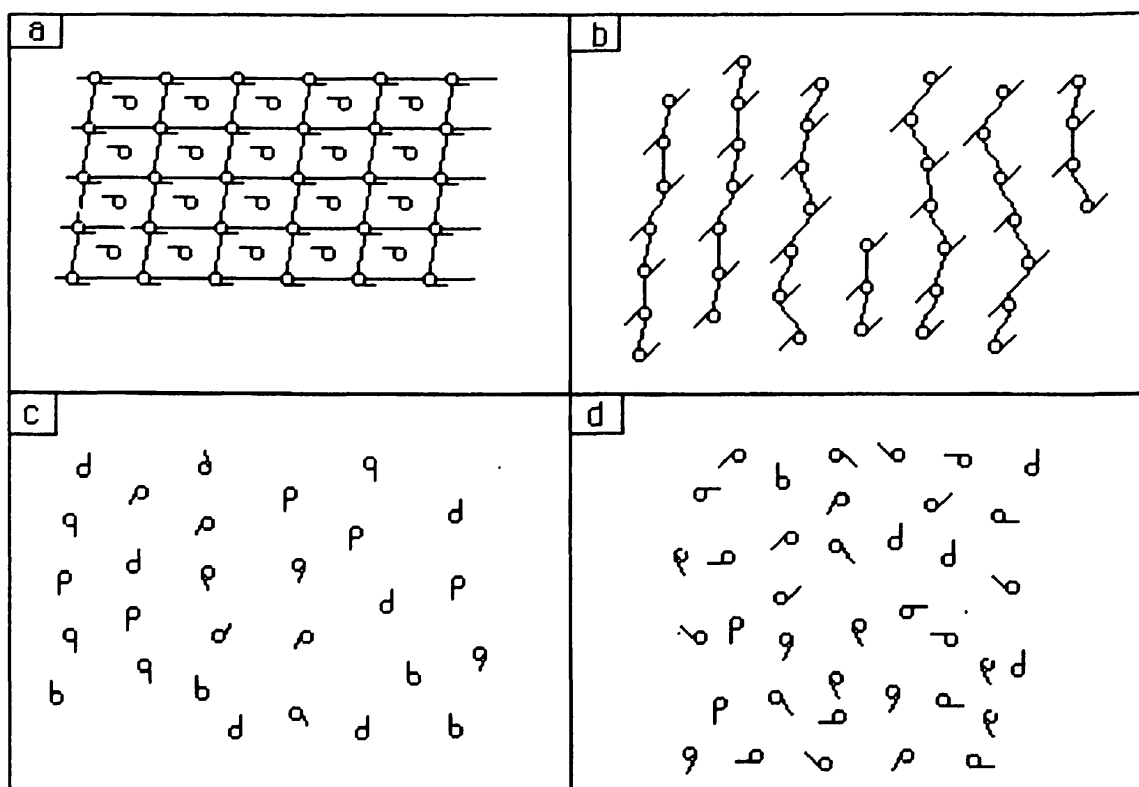
Σχήμα 1.34 Διδιάστατη αναπαράσταση δομής B_2O_3 , (α) γυαλιού και (β) κρυστάλλου, σε θερμοκρασία δωματίου, όπου φαίνεται η δομή με τάξη μικρής αποστάσεως.

Υπάρχουν ουσίες οι οποίες από απόψεως δομής θεωρούνται ενδιάμεσες μεταξύ κρυσταλλικών και άμορφων. Αυτές είναι τα πολυμερή και οι υγροί κρύσταλλοι.

Τά μόρια των πολυμερών δημιουργούνται από ευσταθείς ομάδες ατόμων τα οποία συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς σε αλυσίδα. Το μεγάλο μήκος των μορίων των πολυμερών, η δυνατότητα περιστροφής τους κ.λ.π. είναι παράγοντες που περιορίζουν την τακτοποιημένη δομή τους, άρα και την κρυσταλλοποίηση τους.

Εξάλλου, ορισμένες οργανικές ενώσεις δεν υπόκεινται σε μια απλή μετάβαση από τη στερεά στην υγρή κατάσταση αλλά υφίστανται μια σειρά μεταβάσεων, οι οποίες περιέχουν και νέες φάσεις. Οι μηχανικές ιδιότητες και η συμμετρία αυτών των φάσεων είναι ενδιάμεσες μεταξύ εκείνων ενός υγρού και ενός κρυστάλλου.

Για το λόγο αυτό οι προαναφερθείσες ενώσεις ονομάζονται **υγροί κρύσταλλοι**³⁸ και η συμμετρία τους μπορεί να περιγραφεί παίρνοντας υπόψη τη στατιστική της συμμετρίας μετατοπίσεως. Οι υγροί κρύσταλλοι ρέουν όπως τα κανονικά (ισότροπα) υγρά, π.χ. παίρνουν το σχήμα του δοχείου που τα περιέχει αλλά συγχρόνως παρουσιάζουν ανισοτροπικές ιδιότητες όπως οι στερεοί κρύσταλλοι. Έχουν μια ορισμένη περιοχή θερμοκρασίας όπου παρουσιάζονται, πάνω από την οποία "τήκονται" σε ισότροπα υγρά και κάτω από την οποία κρυσταλλούνται.



Σχήμα 1.35 Βασικοί τύποι συστημάτων συμπυκνωμένης ύλης. (α) Κρύσταλλος, (β) Πολυμερή, (γ) Υγροί κρύσταλλοι (δ) Υγρά και άμορφα στερεά.

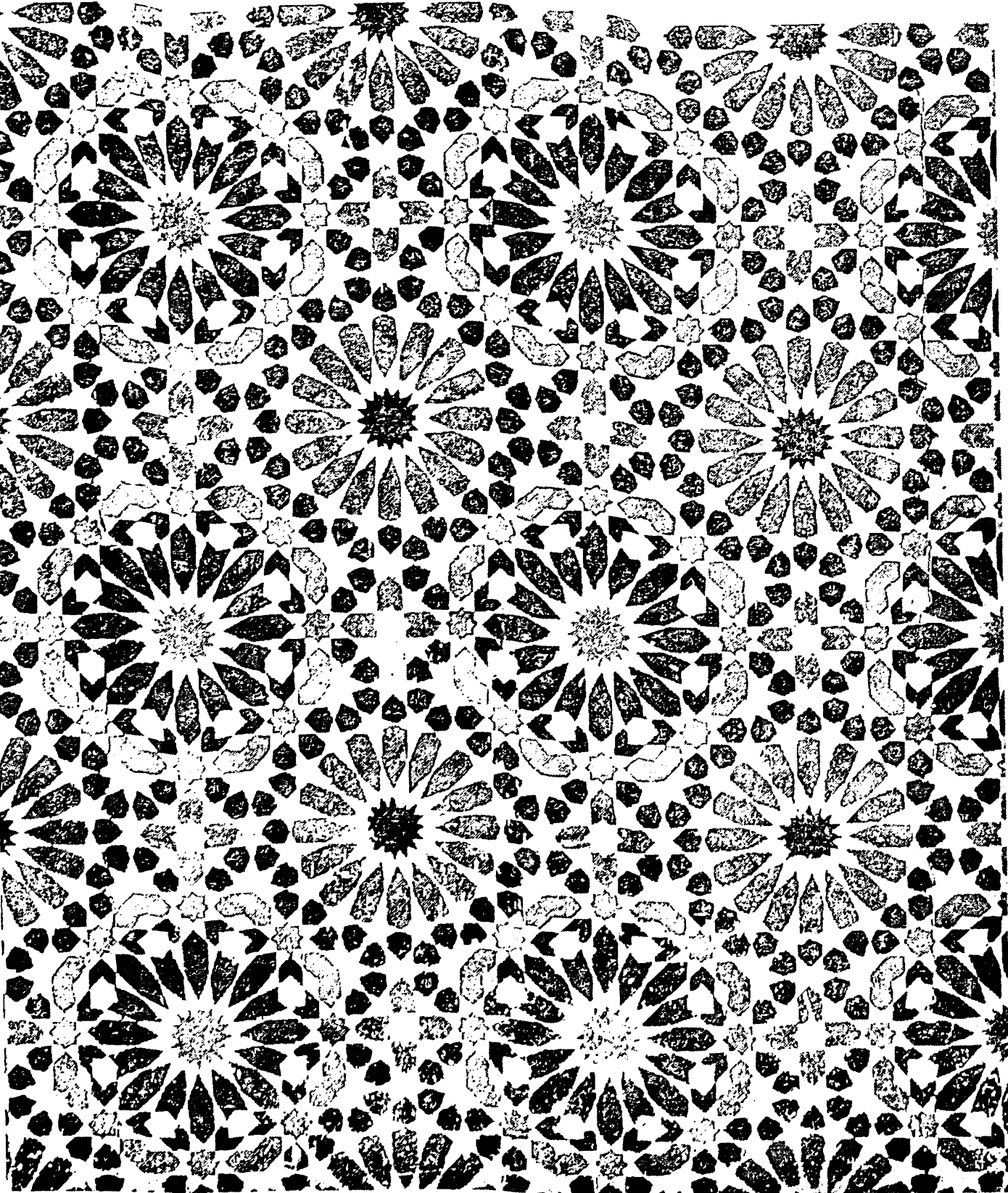
Υπάρχουν τρεις βασικοί τύποι υγρών κρυστάλλων, από απόψεως δομής (στην αγγλική ορολογία αναφέρονται ως nematic, smetic και cholesteric, αντίστοιχα). Οι κρύσταλλοι του πρώτου τύπου διαφέρουν από τα συνηθή υγρά κατά το ότι τα μόριά τους είναι τακτοποιημένα έτσι ώστε ο μεγάλος άξονάς τους να είναι παράλληλος προς μια προτιμητέα διεύθυνση. Στο δεύτερο τύπο τα μόρια σχηματίζουν επί πλέον και στρώματα, ο δε μεγάλος άξονας των μορίων μπορεί

³⁸ Ο όρος πρωτοχρησιμοποιήθηκε το 1890 από τον O. Lehmann ο οποίος έκανε ανακάλυψη για την ύπαρξη κάποιας ανωμαλίας κατά την τήξη μερικών οργανικών ουσιών και περιέγραψε μια κατάσταση της ύλης μεταξύ στερεάς κρυσταλλικής και κανονικής "ισότροπης" υγρής φάσης. Οι υγροί κρύσταλλοι μπορούν να οριστούν ως "συμπυκνωμένα υγρά με τυχαία ανισοτροπία" και λέγονται επίσης "μεσοφάσεις" ή "μεσόμορφοι" ακριβώς λόγω της ενδιάμεσης καταστάσεως τους.

να είναι κάθετος στα επίπεδα των στρωμάτων (A) ή να έχει κάποια κλίση ως προς αυτά. (C) Τέλος οι υγροί κρύσταλλοι του τρίτου τύπου πήραν το όνομά τους από τη χοληστερόλη, διότι πολλοί χοληστερολικοί εστέρες παρουσιάζονται με τη μορφή αυτή. Η δομή τους είναι ελικοειδής: θεωρώντας ένα συγκεκριμένο επίπεδο, τα μόρια τους είναι προσανατολισμένα με το μεγάλο τους άξονα παράλληλο σε μια προτιμητέα διεύθυνση. Προχωρώντας καθέτως προς το επίπεδο, η εν λόγω διεύθυνση συνεχώς περιστρέφεται.

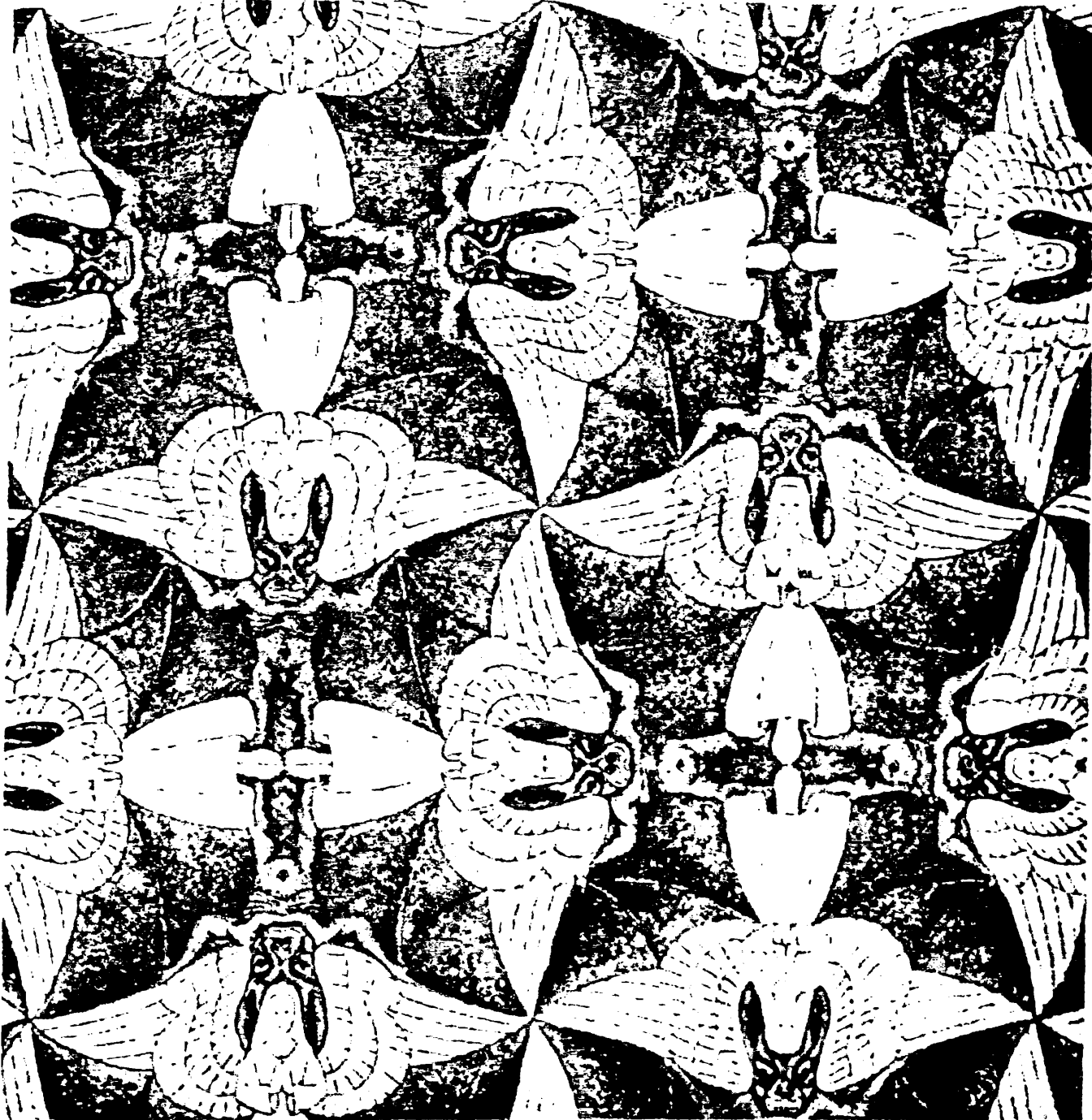
Το σχήμα 1.35 είναι μια σχηματική παράσταση της δομής των διάφορων βασικών τύπων της συμπυκνωμένης ύλης. Οι διαβαθμίσεις στη διαφοροποίηση των φυσικών ιδιοτήτων των τύπων αυτών αντιστοιχούν στο βαθμό της εσωτερικής τακτοποιήσεώς τους και ο μεγαλύτερος -το πλέγμα- προκαθορίζει όλα τα ιδιάζοντα χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής καταστάσεως.





Οι Μαυριτανοί καλλιτέχνες, των οποίων η θρησκεία τους επιτρέπει να ζωγραφίζουν μόνο αντικείμενα, ήταν μοναδικοί στο να κατορθώνουν να καλύπτουν όλο το διαθέσιμο χώρο με όμοια αλληλοπλεκόμενα επαναλαμβανόμενα σχήματα, χωρίς να αφήνουν μεταξύ τους διάκενα.



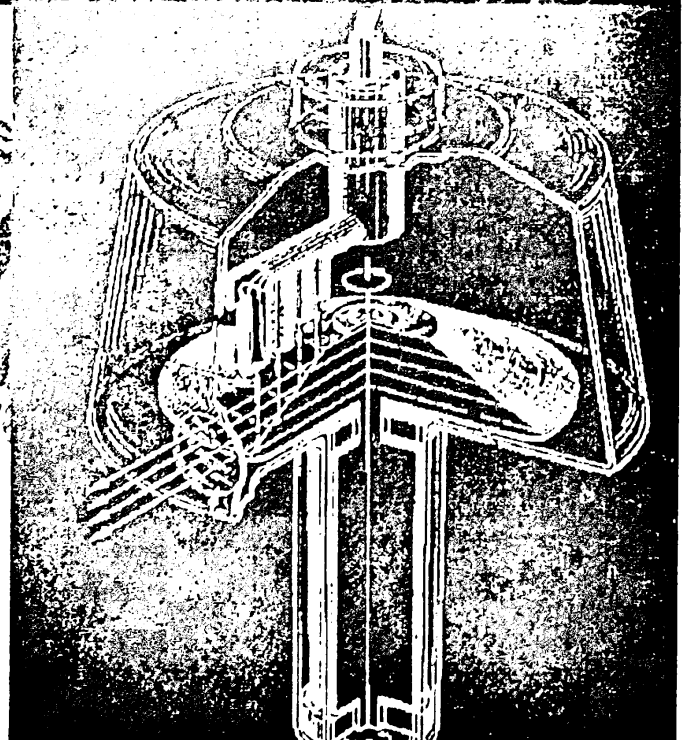
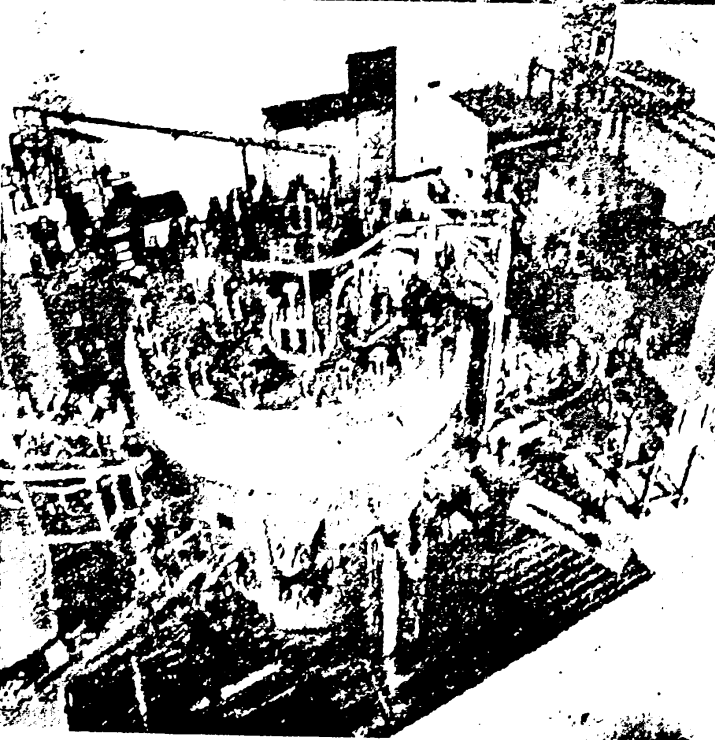
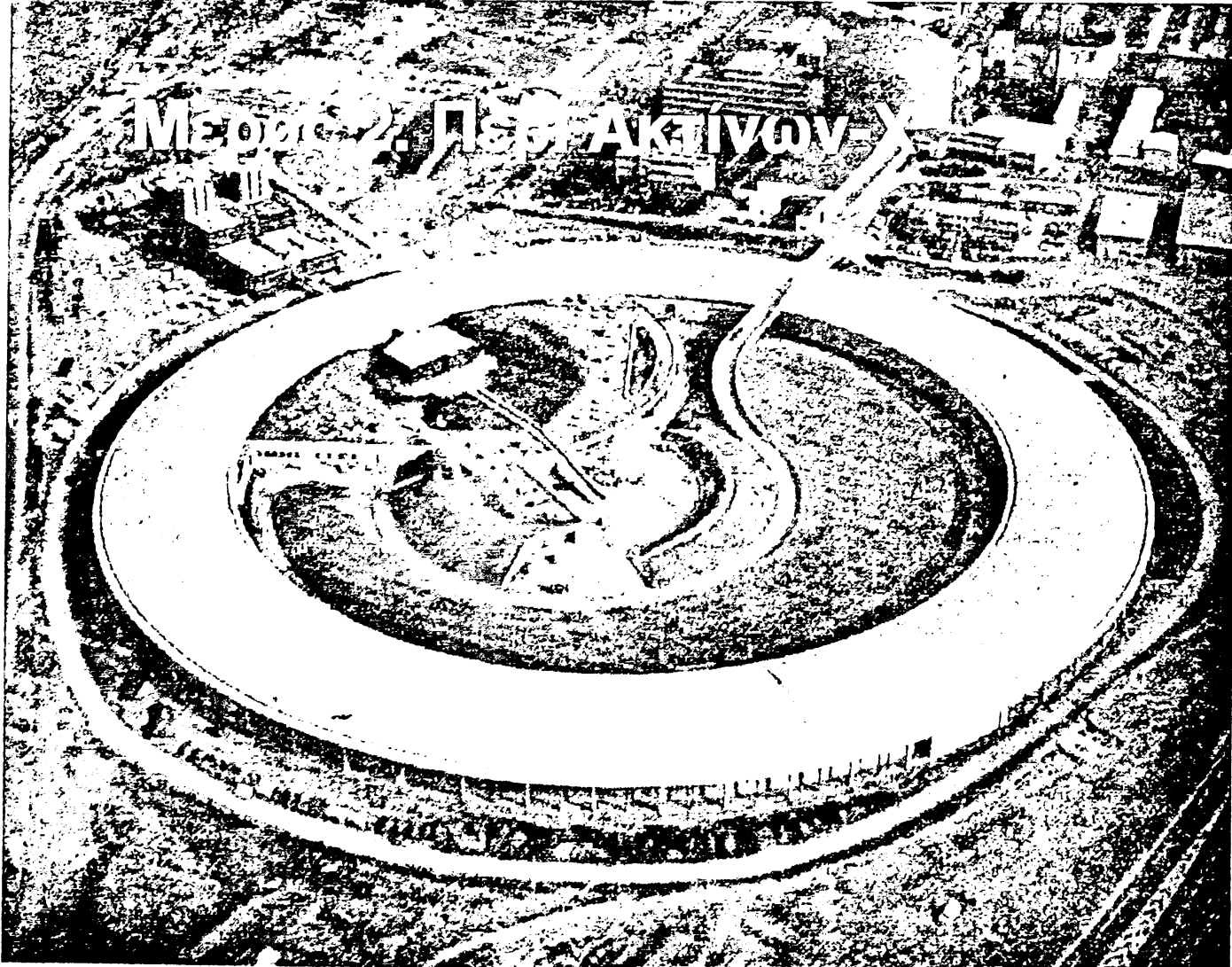


Ο Ολλανδός καλλιτέχνης M.C. Escher ανέπτυξε μία όμοια τεχνοτροπία, χρησιμοποιώντας είδωλα υπαρκτών και φανταστικών "όντων".

Τα έργα του Escher αποτελούν την πρώτη καλλιτεχνική εισαγωγή για την κατανόηση των στοιχείων συμμετρίας στην κρυσταλλογραφία. Εκτός από τον εμφανή άξονα τετάρτης τάξεως που περνά από το κέντρο του πίνακα αυτού υπάρχουν και άλλα στοιχεία συμμετρίας που ο αναγνώστης θα πρέπει να εντοπίσει. Για πληρέστερη ενημέρωση ο αναγνώστης ας ανατρέξει στο βιβλίο της Caroline H. MacGillavry.



Μερίδα 2. Δεξ. Ακτίων



ΜΕΡΟΣ 2 ΠΕΡΙ ΑΚΤΙΝΩΝ -Χ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2.1 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΜΕ ΤΗΝ ΥΛΗ

Γενικά

- 2.1.1 Φωτοϊονισμός
- 2.1.2 Μη ελαστική σκέδαση
- 2.1.3 Ελαστική σκέδαση
- 2.1.4 Απορρόφηση των ακτίνων-Χ

2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

Γενικά

- 2.2.1 Μηχανισμοί παραγωγής ακτίνων-Χ
- 2.2.2 Πηγές ακτίνων-Χ
- 2.2.3 Χαρακτηριστικά μεγέθη δεσμών και πηγών ακτίνων-Χ
- 2.2.4 Ανίχνευση ακτίνων-Χ

2.3 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΚΤΙΝΟΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Γενικά

- 2.3.1 Σχέση μεταξύ πηγής ακτινοβολίας και ρυθμού εκθέσεως σε ακτινοβολία
- 2.3.2 Ακτινοπροστασία σε εργαστήρια ακτίνων-Χ

Φωτογραφίες σελίδας 51.

Φωτογραφία από αέρος των ευρωπαϊκών εγκαταστάσεων συγχρότρου ESRF στη Grenoble της Γαλλίας. Η διάμετρος του δακτυλίου συσσωρεύσεως είναι 845 m (πάνω).

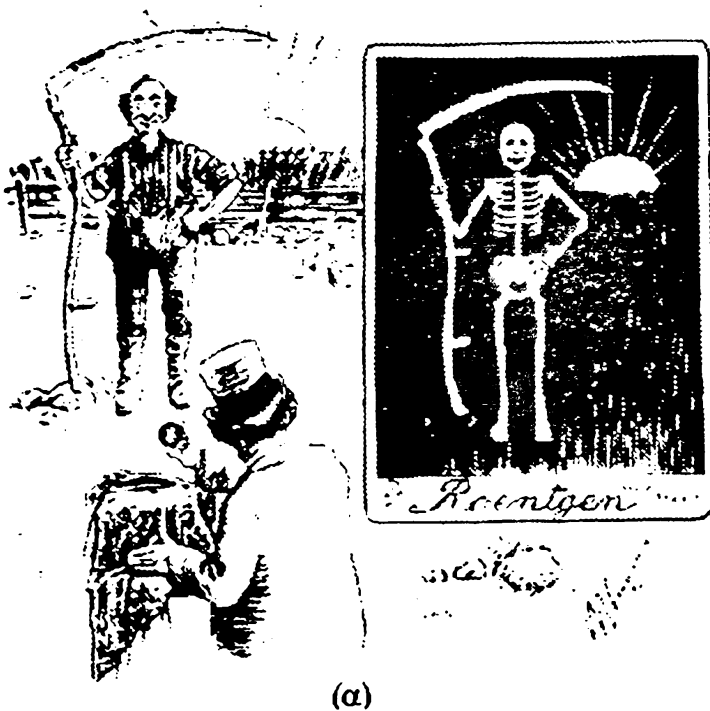
Εργαστηριακός δακτύλιος συσσωρεύσεως AURORA της εταιρείας Sumitomo Heavy In L.T.D. για παραγωγή ακτινοβολίας συγχρότρου, έχει διάμετρο 1m και ενέργεια ηλεκτρονίων 650 MeV (κάτω αριστερά)

Λυχνία ακτίνων- Χ πολλαπλής ανόδου για διχρωματική ακτινοδιαγνωστική (κάτω δεξιά).



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η πρώτη ανακοίνωση σχετικά με την ανακάλυψη των ακτίνων-Χ έγινε στις 23 Ιανουαρίου του 1896, όταν επιδείχθηκε ένα ακτινογράφημα¹, που ήταν το αριστερό χέρι του καθηγητή Albert von Kolliker². Η ανακοίνωση αυτή κέντρισε το άμεσο ενδιαφέρον όχι μόνον των επιστημόνων αλλά και των δημοσιογράφων και όσων είχαν ως ασχολία τις εφαρμογές. Έτσι μετά ένα μήνα, το περιοδικό Life δημοσιεύει (σχήμα 2.1α) ένα πολύ πετυχημένο σκίτσο που καθιστά φανερό το μεγάλο ενδιαφέρον που έδειξε το ευρύ κοινό για τις ακτίνες-Χ και πριν περάσει ένας χρόνος εμφανίστηκαν διαφημίσεις για συσκευές και υλικά κατάλληλα για "φωτογραφία με ακτίνες-Χ" (σχήμα 2.1β).



Apparatus for

... "X RAYS" PHOTOGRAPHY.

**FOCUS TUBES,**

25 - each
Each substituted before being sent out, and will produce brilliant negatives with the shortest exposures.

INDUCTION COILS,

From £5 10s.

FLUORESCENT SCREENS,

Clearly showing the Holes of Hand Arm etc.

**BICHROMATE BATTERIES,
ACCUMULATORS.**

PRICE LIST POST FREE ON APPLICATION.

The Apparatus can be Seen and Tested at our Show Rooms.

G. HOUGHTON & SON,

25, HIGH HOLBORN, W.C.

Σχήμα 2.1 (α) Η νέα φωτογραφία Rontgen: Χαμογελάστε παρακαλώ!! Σκίτσο από το περιοδικό Life, τον Φεβρουάριο του 1896, που καθιστά φανερό το μεγάλο ενδιαφέρον για τις ακτίνες-Χ. (β) Διαφήμιση συσκευών ακτίνων-Χ του 1897, δείχνει πόσο σύντομα άρχισε η ευρύτερη εφαρμογή τους

Δεν θα ήταν ίσως υπερβολή να λεχθεί, ότι η πιο σημαντική ανακάλυψη της νεότερης Φυσικής είναι αυτή του καθηγητή Wilhelm Conrad Röntgen του Πανεπιστημίου του Würzburg το βράδυ της 8ης Νοεμβρίου του 1895. Αυτή η

¹ Η πρώτη φωτογραφία με ακτίνες-Χ είχε ληφθεί τυχαία από τον A.W. Goodspeed στην Πεννσυλβάνια, ΗΠΑ, τις 22 Φεβρουαρίου 1890 αλλά είχε παραμείνει ανεξηγήτη και ανεκμετάλλευτη, επομένως δίκαια και κατά ομολογία του ίδιου του Goodspeed η ανακάλυψη των ακτίνων-Χ αποδίδεται στον Rontgen.

² Το πρώτο ακτινογράφημα ήταν αυτό του χεριού του ίδιου του Röntgen, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για να διασκεδάσει τις ανησυχίες της κ. Röntgen για τις συναχείς πολύωρες νυκτερινές απουσίες του καθηγητή.

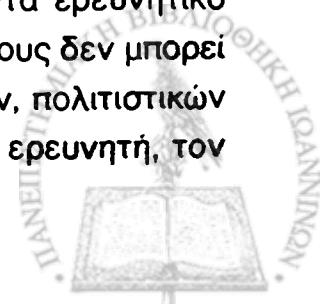


ανακάλυψη του Röntgen, ο οποίος την εποχή εκείνη μελετούσε τις καθοδικές ακτίνες, θέμα άκρως ενδιαφέρον τότε, δημιούργησε ένα μοναδικό ερευνητικό εργαλείο το οποίο αξιοποιήθηκε σε πολλές επιστήμες και εφαρμογές. Δίχως την ανακάλυψη αυτή, η Φυσική της συμπυκνωμένης ύλης, αλλά πιθανόν και ολόκληρη η σύγχρονη φυσική, δεν θα είχε ποτέ φτάσει στο στάδιο της σημερινής τελειότητας. Το ίδιο ισχύει και για τη Χημεία, τη Βιολογία, τη Μεταλλουργία και την Αστροφυσική, για να αναφερθούν μερικές μόνο από τις θετικές επιστήμες, ενώ είναι δύσκολο να φανταστεί κανείς ποια θα ήταν η εξέλιξη της Ιατρικής χωρίς την ύπαρξη των ακτίνων-Χ.

Οι πρώτες πηγές ακτίνων-Χ ήταν οι καθοδικοί σωλήνες ή αλλιώς οι λυχνίες Crookes, των οποίων το κενό κυμαίνονταν μεταξύ 0.02 και 0.008 mmHg, όπου οι ακτίνες-Χ εκπέμπονταν κατά την πρόσκρουση ηλεκτρονίων πάνω στα γυάλινα τοιχώματα της λυχνίας. Βελτίωση των λυχνιών αυτών αποτέλεσε η τοποθέτηση μεταλλικού ηλεκτροδίου, ώστε τα ηλεκτρόνια να προσκρούουν πάνω του και όχι στα τοιχώματα της λυχνίας. Οι πηγές αυτές ήταν χαμηλής λαμπρότητας και εντελώς ασταθείς.

Η μελέτη και κατανόηση των ακτίνων-Χ θα ήταν βραδύτατη και η εφαρμογή τους περιορισμένη εάν ο W.D. Coolidge δεν εισήγαγε το 1913 την ομώνυμη λυχνία, με την οποία επιτεύχθησαν πηγές λαμπρότητας πολλών τάξεων μεγέθους μεγαλύτερης εκείνης των λυχνιών Crookes, με σύγχρονη υψηλή σταθερότητα και ευκολία στη ρύθμισή τους. Η λυχνία αυτή, η οποία χρησιμοποιήθηκε πρακτικά ως μοναδική πηγή ακτίνων-Χ μέχρι το 1970, εξακολουθεί να αποτελεί την πλέον διαδεδομένη πηγή ακτίνων-Χ ακόμη και σήμερα, παρά την εισαγωγή των εγκαταστάσεων ακτινοβολίας συγχρότρου, όπου η λαμπρότητα της πηγής είναι πάνω από 15 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη εκείνης των λυχνιών Coolidge.

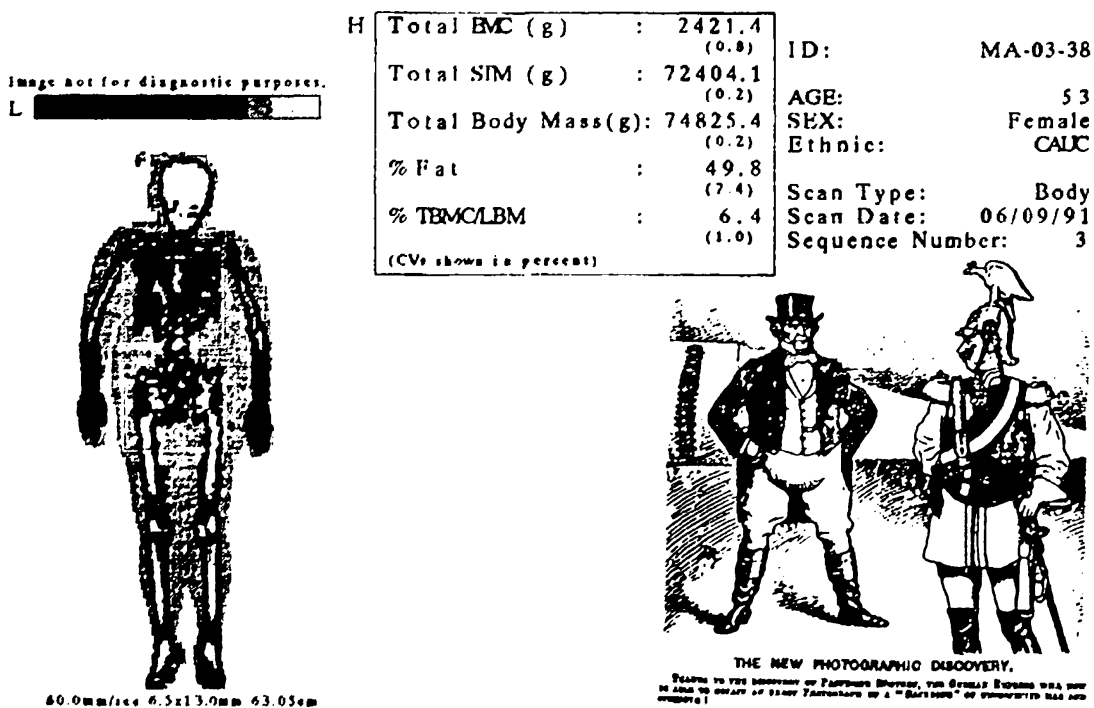
Η αυξημένη λαμπρότητα της ακτινοβολίας συγχρότρου έφερε νέα πνοή στην αξιοποίηση των ακτίνων-Χ ως μέσο έρευνας και αναζωογόνησε ερευνητικές τεχνικές οι οποίες αν και ήταν γνωστό ότι υπερέχουν άλλων, δεν είχαν εφαρμοσθεί, λόγω του ασθενοφύλου σήματος και επίσης εισήγαγε καινούργιες τεχνικές. Θα πρέπει εδώ να αναφερθεί ότι οι εγκαταστάσεις συγχρότρου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον όχι μόνο λόγω των συγκεκριμένων πλεονεκτημάτων τους, αλλά και επειδή δημιουργούν γόνιμες συνθήκες για αλληλεπίδραση ερευνητών διαφόρων ειδικοτήτων και ερευνητικών πεδίων. Για πρώτη φορά στην ιστορία της έρευνας συστεγάζονται και αλληλεπιδρούν ερευνητές από τόσα διαφορετικά πεδία και με τόσο αποκλίνοντα ερευνητικό σκοπό. Η συνύπαρξη των επιστημόνων αυτών στο χώρο έρευνάς τους δεν μπορεί παρά να δώσει μοναδική ευκαιρία για διασταύρωση επιστημονικών, πολιτιστικών και πολιτικών ιδεών, δημιουργώντας τον, μιας νέας νοοτροπίας ερευνητή, τον ερευνητή του επόμενου αιώνα.



Ο κάθε τομέας των ακτίνων-Χ έχει μια ενδιαφέρουσα και εκτενή ιστορία, στην οποία δεν θα επεκταθούμε, αφ' ενός διότι είναι έξω από το σκοπό μας και αφετέρου διότι θα μείωνε τη σημασία της ανακαλύψεως των ακτίνων-Χ η σύγκριση της με οποιοδήποτε πείραμα, ακόμη και με το πείραμα του Laue, το οποίο αποτέλεσε το ορόσημο μεταξύ προϊστορίας και ιστορίας της φυσικής της συμπυκνωμένης ύλης.

Την ανακάλυψη των ακτίνων-Χ ακολούθησε μια υστερία "ανακαλύψεων" πλήθους άλλων ακτίνων, όπως είναι π.χ. οι ακτίνες Rubens, οι ακτίνες Lenard (1898) οι ακτίνες N και N' από τον Blondlot (1903) και οι μιτογενετικές ακτίνες του Alexander Gurwitsch (1923). Και η μεν ανακάλυψη των ακτίνων-Χ επαληθεύτηκε μέσα σε 6 εβδομάδες από μια σειρά εργαστηρίων στην Αγγλία, Γαλλία και Αμερική, οι δε άλλες ακτίνες, υπήρξαν μόνο στην φαντασία εκείνων που τις επινόησαν. Δεν διαπιστώθηκε η ύπαρξη τους από άλλους ερευνητές και χωρίς να είναι, αναγκαστικά, αποτέλεσμα ερευνητικής ανεντιμότητας, είναι κλασικά παραδείγματα του πού μπορεί να οδηγήσει η έλλειψη κατανόησης των νόμων της Φυσικής, όταν αυτή συνδυάζεται με έντονη διάθεση αυτοπροβολής.

Η εξέλιξη των ακτίνων-Χ από της ανακαλύψεώς τους μέχρι σήμερα μπορεί να εκτιμηθεί με βάση το σχήμα 2.2 όπου παρουσιάζεται το αποτέλεσμα μιας



Σχήμα 2.2 Εκτύπωση των αποτελεσμάτων ολόσωμης σάρωσης με διχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ για τον προσδιορισμό της πυκνότητας των οστών. Το ένθετο είναι η γελοιογραφία που δημοσιεύθηκε δύο μήνες μετά την ανακάλυψη του καθηγητή Röntgen στο περιοδικό Punch.



ολόσωμης σάρωσης με διχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ, του σώματος ενός ανθρώπου, το βάρος των ιστών του, το πάχος του και η πυκνότητα των οστών.³ Το σχήμα στα αριστερά δίνει με κωδικοποιημένα χρώματα την πυκνότητα των ιστών μιας ασθενούς για μια πρώτη εκτίμηση, ενώ οι αριθμοί δίνουν τις ακριβείς τιμές.

Η ένθετη γελοιογραφία θα μπορούσε να θεωρηθεί ως ο προάγγελος της χρήσης των νέων ακτίνων-Χ σε εφαρμογές αυτού του είδους, δηλαδή για την in vivo εξέταση όλων των ιδιοτήτων των οστών.

Τελειώνοντας τα περί ανακαλύψεως των ακτίνων-Χ, η οποία δεν απέδωσε κανένα υλικό όφελος στον W.C. Röntgen, δεν θα ήταν άσκοπο πιστεύουμε, να αναφερθούν οι σκέψεις του Röntgen για την εμπορευματοποίηση της ανακαλύψεώς του και γενικότερα των ανακαλύψεων. Εγραφε λοιπόν : "Έχω την άποψη ότι οι ανακαλύψεις και οι εφευρέσεις ανήκουν στην ανθρωπότητα και δεν πρέπει με κανένα τρόπο να περιορίζονται από διπλώματα ευρεσιτεχνίας, άδειες ή συμβόλαια, ούτε να ελέγχονται από μια οποιαδήποτε ομάδα".

2.1 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΜΕ ΤΗΝ ΥΛΗ

Γενικά

Η μελέτη των κρυστάλλων με βάση την εξωτερική τους μορφολογία, είναι φυσικό να μη μπορεί να επεκταθεί στη λεπτομερή μελέτη της εσωτερικής δομής τους και την κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων τους· έτσι είναι ανάγκη να χρησιμοποιηθούν πολλές άλλες μέθοδοι. Η χρήση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας της περιοχής του ορατού φάσματος στη μελέτη των κρυστάλλων άρχισε πολύ νωρίτερα από την ανακάλυψη των ακτίνων-Χ και συνέβαλε στην ανάπτυξη του κλάδου που είναι γνωστός σήμερα ως οπτική κρυσταλλογραφία. Η συμπεριφορά των κρυστάλλων σε πολωμένη ορατή ακτινοβολία μελετήθηκε εκτεταμένα κυρίως με τη βοήθεια του πολωτικού μικροσκοπίου και έδωσε πληροφορίες για τη διπλοθλαστικότητα και άλλα φυσικά φαινόμενα. Το μήκος κύματος όμως του ορατού φωτός (4000 Å - 7000 Å) συγκρινόμενο με την ενδοπλεγματική απόσταση στους κρυστάλλους, είναι τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο, ώστε ο κρύσταλλος να φαίνεται ως ομογενές σώμα μελετούμενος στο οπτικό φάσμα και αυτό αποτελεί βασική ενδογενή δυσκολία, που περιορίζει την χρησιμότητα του ορατού φωτός στη μελέτη της κρυσταλλικής δομής.

³ Η εκτύπωση αυτή, τυπικό δείγμα ιατρικής εξέτασως, μας διετέθη από τον Δρα Π. Καπόγλου, τον οποίο και ευχαριστούμε.



Οι ακτίνες-Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος μικρότερου των 200 \AA , η οποία εκπέμπεται από επιταχυνόμενα φορτισμένα σωμάτια ή από αποδιεγερμένα άτομα. Τα όρια του φάσματος των ακτίνων-Χ και των επιμέρους περιοχών του δεν είναι αυστηρώς καθορισμένα και αναφέρονται ενδεικτικά μόνο, στον πίνακα 2.1, .

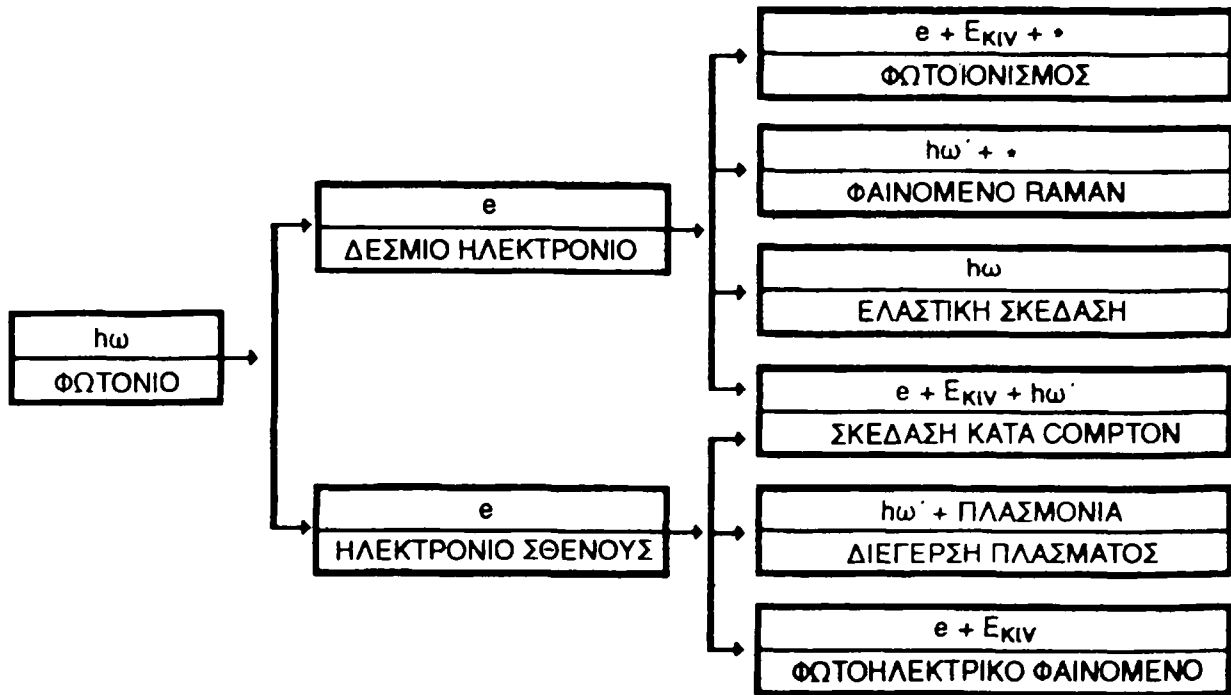
Η περιοχή του φάσματος των ακτίνων-Χ με μήκος κύματος μεταξύ 0.5 \AA και 2 \AA είναι η κατάλληλη φασματική περιοχή ακτινοβολίας για τη μελέτη της θέσης των ατόμων μέσα σ'έναν κρύσταλλο, δεδομένου ότι οι ενδοπλεγματικές αποστάσεις είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1

ΠΕΡΙΟΧΗ Μ.Κ.(\AA)	ΠΕΡΙΟΧΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ(keV)	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
200 - 100	0.062 -0.12	Πολύ Μαλακές ακτίνες-Χ	Ολογραφία, Μοριακή Φυσική, Λιθογραφία
100 - 10	0.12 -1.2	Μαλακές ακτίνες-Χ	Ατομική Φυσική, Φυσική στερεών
10 -2	1.2 - 6	Σχεδόν Μαλακές ακτίνες-Χ	Ατομική Φυσική, Φυσική επιφανειών
2 - 0.5	6 - 25	Κανονικές, συνήθεις ή Κρυσταλλογραφικές	Κρυσταλλογραφία, Τοπογραφία, Ατομική Φυσική
0.5 -01	25 -120	Σκληρές ακτίνες-Χ	Ατομική Φυσική, Φυσική στερεών, Ακτινοδιαγνωστική, Ιατρική
0.1-	120	Πολύ Σκληρές ακτίνες-Χ	Μεταλλουργία, Ακτινοθεραπευτική

Οι αλληλεπιδράσεις των ακτίνων-Χ με την ύλη είναι οι αλληλεπιδράσεις του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου των ακτίνων-Χ με τα ηλεκτρόνια της ύλης. Οι ισχυρότερες από αυτές τις αλληλεπιδράσεις αναφέρονται στο σχήμα 2.3 για ενέργειες ακτίνων-Χ μικρότερες από 1 MeV και προέρχονται από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στο φορτίο του ηλεκτρονίου.





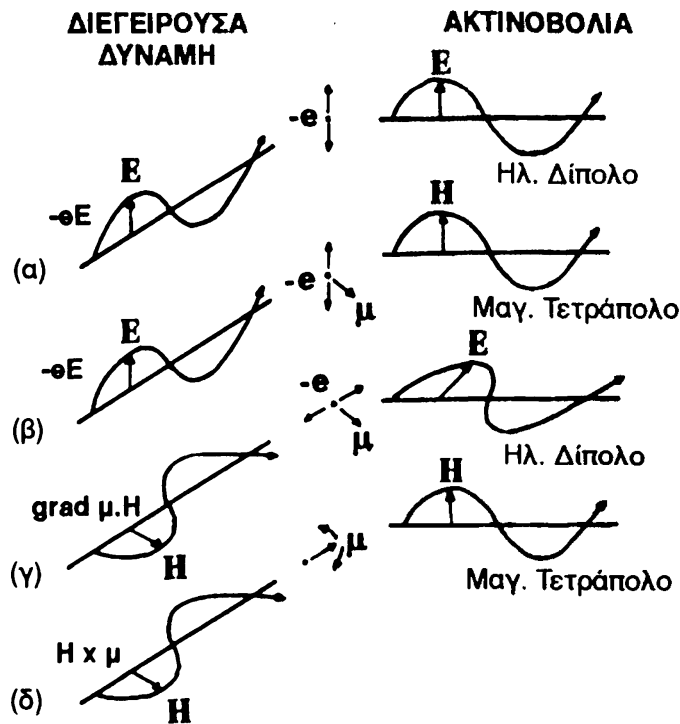
Σχήμα 2.3 Συνοπτικό διάγραμμα των διάφορων αλληλεπιδράσεων φωτονίων ακτίνων-Χ με τα ηλεκτρόνια, δέσμια και μη, της συμπυκνωμένης ύλης. Ο αστερίσκος (*) υποδεικνύει ιονισμένο άτομο. Σε κάθε πλαίσιο δεξιά, αναγράφεται η αλληλεπίδραση (κάτω) και τα αποτελέσματα αυτής (πάνω).

Απ' τις αλληλεπιδράσεις αυτές, εκείνη της ελαστικής σκεδάσεως αποτελεί τη βάση της χωρικής μελέτης της συμπυκνωμένης ύλης με ακτίνες-Χ. Οι υπόλοιπες και κυρίως ο φωτοϊονισμός και η σκέδαση κατά Compton, υπεισέρχονται παρασιτικά και δυσκολεύουν τη μελέτη της χωρικής δομής της συμπυκνωμένης ύλης με ακτίνες-Χ, πλην όμως αποτελούν την βάση της μελέτης της ενεργειακής δομής αυτής, ώστε να εξαγονται οι κατανομές των ηλεκτρονίων τόσο στο χώρο των θέσεων όσο και στο χώρο των ορμών.

Τα φαινόμενα της ελαστικής και μη ελαστικής σκεδάσεως (Compton) σε πρώτη προσέγγιση προέρχονται από την αλληλεπίδραση του ηλεκτρικού πεδίου του ηλεκτρομαγνητικού κύματος των ακτίνων-Χ με το φορτίο των ηλεκτρονίων, αγνοώντας την αλληλεπίδραση του μαγνητικού πεδίου και τις αλληλεπιδράσεις του ηλεκτρομαγνητικού κύματος με τις μαγνητικές ροπές του ηλεκτρονίου, διότι και στις δύο αυτές περιπτώσεις οι ενεργές διατομές είναι σημαντικώς μικρότερες αυτής της κατά Thomson σκεδάσεως. Μετά την εισαγωγή των ισχυρών δεσμών ακτίνων-Χ από τις εγκαταστάσεις συγχρότρου, αναδείχτηκαν αλληλεπιδράσεις οι οποίες μέχρι πρόσφατα υπήρχαν στα όρια των πειραματικών αβεβαιοτήτων, ώστε να είναι δυνατόν πλέον να μελετηθεί η σημασία της μαγνητικής ροπής του ηλεκτρονίου.



Το σχήμα 2.4 περιέχει όλες τις αλληλεπιδράσεις, συμπεριλαμβανομένων και αυτών της μαγνητικής ροπής του ηλεκτρονίου εκ περιστροφής με το μαγνητικό πεδίο του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου των ακτίνων-Χ.



Σχήμα 2.4 Οι τέσσερις αλληλεπιδράσεις σκεδάσεως ακτίνων-Χ από ηλεκτρόνιο κατά την κλασική προσέγγιση, με πρώτη την σκέδαση κατά Thomson. (Τα σχήματα δεν είναι υπό την ίδια κλίμακα).

Δεν πρέπει όμως να διαφύγει από τον αναγνώστη ότι στη Φυσική δεν υπάρχει η μέθοδος, δηλαδή μια μέθοδος με την οποία να επιλύονται όλα τα προβλήματα. Έτσι είναι αναμενόμενο ότι θα υπάρχουν προβλήματα στη μελέτη της δομής της συμπυκνωμένης ύλης, που δεν μπορούν να μελετηθούν με ακτίνες-Χ. Ένα τέτοιο πρόβλημα είναι π.χ. ο προσδιορισμός της θέσης του υδρογόνου σ' έναν υδρογονούχο κρύσταλλο, διότι από τη μελέτη του ατομικού παράγοντα σκεδάσεως σε επόμενο κεφάλαιο γίνεται αντιληπτό ότι, το υδρογόνο σκεδάζει ασθενώς τα φωτόνια των ακτίνων-Χ. Την αδυναμία αυτή των ακτίνων-Χ όπως και άλλες παρόμοιες, καλύπτει η περίθλαση των νετρονίων. Οι δέσμες των νετρονίων και των ηλεκτρονίων είναι απαραίτητα συμπληρώματα στη μελέτη της δομής των κρυστάλλων με ακτίνες-Χ. Οι δέσμες νετρονίων λόγω του μικρού σχετικά συντελεστή απορροφήσεως χρησιμοποιούνται για την μελέτη του εσωτερικού της συμπυκνωμένης ύλης, σε αντίθεση με τα ηλεκτρόνια που χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη φυσική των επιφανειών.

Στον πίνακα 2.2 αναφέρονται μερικά συγκριτικά στοιχεία για τις δέσμες φωτονίων, ηλεκτρονίων και νετρονίων.



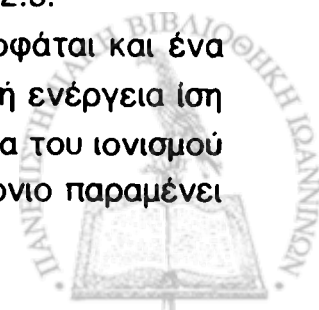
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2

ΣΩΜΑΤΙΟ	ΣΧΕΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ (Å)	ΧΡΗΣΕΙΣ	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
Φωτόνιο	$\lambda = \frac{12.39}{E(\text{keV})}$	Προσδιορισμός της χωρικής και ενεργειακής δομής της συμπυκνωμένης ύλης	Η πιο διαδεδομένη μεθοδολογία λόγω της ευκολίας χρήσεως και του μικρού κόστους λειτουργίας της. Κύριες ενδογενείς αδυναμίες της: ο μη προσδιορισμός της θέσης ατόμων μικρού Z και της θερμικής κίνησης των ατόμων.
Νετρόνιο	$\lambda \approx \frac{0.28}{[E(\text{eV})]^{1/2}}$	Προσδιορισμός θέσεως ατόμων μικρού Z. Μελέτη θερμικών ταλαντώσεων του πλέγματος	Απαιτεί πολυδάπανες εγκαταστάσεις, μεγάλα δείγματα και χρησιμοποιείται για προβλήματα άλυτα με άλλες τεχνικές.
Ηλεκτρόνιο	$\lambda \approx \frac{12}{[E(\text{eV})]^{1/2}}$	Προσδιορισμός δομής και ιδιοτήτων επιφανειών	Η πιο διαδεδομένη μεθοδολογία για την μελέτη των επιφανειών αν και απαιτεί υψηλό κενό και ειδικά επεξεργασμένες επιφάνειες.

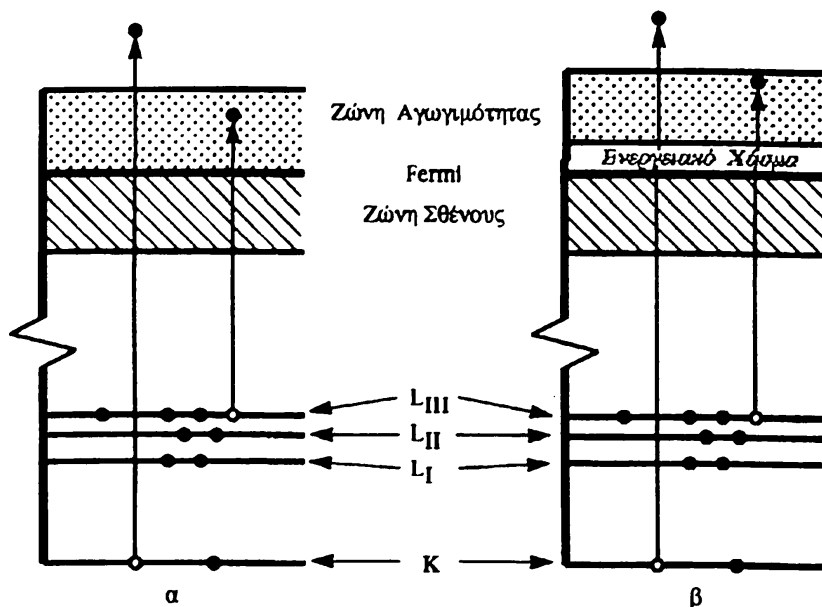
2.1.1 Φωτοϊονισμός

Τα φωτόνια των ακτίνων-Χ, όπως και τα φωτόνια του οπτικού φάσματος, απορροφούμενα από άτομο μπορούν να το διεγείρουν ή να το ιονίσουν. Η διαφορά τους έγκειται στο ότι οι ακτίνες-Χ ιονίζουν άτομα αποσπώντας ηλεκτρόνια και των εσωτερικών στιβάδων όπως δείχνει το σχήμα 2.5.

Στο φαινόμενο του φωτοϊονισμού, ένα φωτόνιο απορροφάται και ένα ηλεκτρόνιο εκδιώκεται από το άτομο. Το ηλεκτρόνιο έχει κινητική ενέργεια ίση με τη ενέργεια του απορροφηθέντος φωτονίου μείον την ενέργεια του ιονισμού του, δηλαδή $E_{\text{κιν}} = \hbar \omega - E_{\text{ιον}}$, υπό την προϋπόθεση ότι το ηλεκτρόνιο παραμένει



εντός του στερεού. Στην περίπτωση που το ηλεκτρόνιο εξέρχεται από το στερεό πρέπει να ληφθεί υπόψη και το αντίστοιχο έργο εξόδου του, ($e\Phi$), οπότε ισχύει η σχέση: $E_{KIV} = \hbar\omega - E_{I0V} - e\Phi$. Είναι φανερό πάντως ότι, εάν η ενέργεια του φωτονίου είναι μικρότερη της ενέργειας ιονισμού μιας στιβάδας, δεν



Σχήμα 2.5 Φωτοϊονισμός εσωτερικής στιβάδας μετάλλου (α) και μονωτή (β). Η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου που αποβάλλεται, εξαρτάται μόνο από την ενέργεια του φωτονίου και την ενέργεια ιονισμού της αρχικής του στάθμης, επομένως χαρακτηρίζει το στοιχείο. Η σύγχρονη πειραματική μέθοδος ESCA (Ηλεκτρονική φασματοσκοπία για Χημική Ανάλυση -ΗΦΧΑ), βασίζεται στον προσδιορισμό της κινητικής ενέργειας του φωτοηλεκτρονίου που παράγεται κατά την απορρόφηση ακτίνων-Χ γνωστής ενέργειας.

παρουσιάζεται το φαινόμενο για τα ηλεκτρόνια της στιβάδας αυτής⁴.

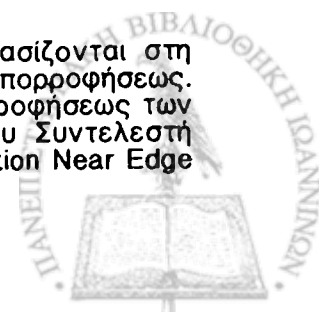
Η ενεργός διατομή της αλληλεπίδρασεως, τ_{pe} , εξαρτάται από την ενέργεια του φωτονίου και την αρχική και την τελική κυματοσυνάρτηση του αλληλεπιδρώντος ηλεκτρονίου και υπολογίζεται κβαντομηχανικά⁵. Οι εκτεταμένοι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί έχουν υποκατασταθεί, σε ό,τι αφορά τις αναγκαίες διορθώσεις από φωτοϊονισμό, από ημιεμπειρικούς τύπους και πίνακες, που δίνουν με καλή ακρίβεια και ακόπως, τιμές της ενεργού διατομής φωτοαπορροφήσεως για τα διάφορα στοιχεία. Για παράδειγμα αναφέρεται η σχέση:

$$\tau_{pe} = C_n Z^d \lambda^g + B$$

2.1

⁴ Τα ηλεκτρόνια της στιβάδας K ($n=1$), τα οποία είναι τα πλέον δέσμια του ατόμου παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τις ακτίνες-Χ.

⁵ Επιτυχείς πειραματικές μέθοδοι στην Φυσική Στερεάς Καταστάσεως βασίζονται στη λεπτομερή μελέτη της ενεργού διατομής απορροφήσεως γύρω από τις αιχμές απορροφήσεως. Οι μέθοδοι αυτές είναι: α) η Εκτεταμένη Λεπτή Δομή του Συντελεστή Απορροφήσεως των Ακτίνων-Χ EXAFS (Extended-X-ray Absorption Fine Structure) β) Δομή του Συντελεστή Απορροφήσεως των ακτίνων-Χ πλησίον της αιχμής του, XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) που αναπτύσσονται εκτενέστερα σε επόμενο κεφάλαιο.



όπου C_n είναι μια σταθερά για τη στιβάδα με κύριο κβαντικό αριθμό n και για ενέργειες φωτονίων της περιοχής των ακτίνων-Χ, που χρησιμοποιούνται στην Κρυσταλλογραφία, $d \approx 4$, $g \approx 3$ και $B \approx 0$. Η ασυνέχεια που παρουσιάζεται στον συντελεστή απορροφήσεως εισέρχεται στην προηγούμενη σχέση δια του C_n .

Καλύτερη προσέγγιση δίνει η σχέση:

$$\ln \tau_{pe} = \sum_{i=0}^3 A_i (\ln \omega)^i \quad 2.2$$

όπου τα A_i δίνονται για κάθε στιβάδα και κάθε στοιχείο από σχετικούς πίνακες και ω είναι η ενέργεια του φωτονίου⁶. Οι συντελεστές αυτοί για μερικά στοιχεία δίνονται στο παράρτημα ζ'.

2.1.2 Μη ελαστική σκέδαση⁷. (Ασύμφωνη σκέδαση⁸ ή σκέδαση κατά Compton)

Ο J. Gray πρώτος το 1920 παρατήρησε ότι το φάσμα της μονοχρωματικής ακτινοβολίας-Χ που σκεδάζεται από στερεά περιέχει δυο συνιστώσες: μια με μήκος κύματος αυτό της προσπίπτουσας δέσμης και μια με μεγαλύτερο, η δε διαφορά αυτών των μηκών κύματος εξαρτάται μόνο από τη γωνία σκεδάσεως. Τρία χρόνια αργότερα, ο A. Compton επαλήθευσε και εξήγησε το φαινόμενο δεχόμενος την σωματιακή υφή του φωτός, θεωρώντας τη σκέδαση ως φαινόμενο κρούσεως μεταξύ φωτονίων και ακίνητων ηλεκτρονίων. Χρησιμοποιώντας τις αρχές διατηρήσεως ορμής και ενέργειας, κατέληξε στη σχέση:

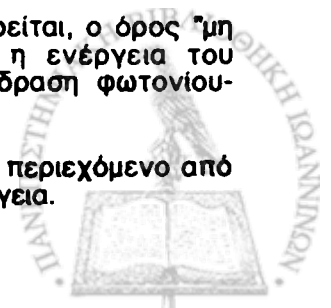
$$\Delta \lambda = (h/m_0c) (1 - \cos \varphi) \quad 2.3$$

όπου $(h/m_0c) = 0.02426 \text{ \AA}$, μια νέα σταθερά γνωστή ως μήκος κύματος Compton του ηλεκτρονίου και φ η γωνία μεταξύ προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης δέσμης. Λεπτομερέστερη μελέτη του φάσματος της κατά

⁶ Έναν τέτοιο πλήρη πίνακα έχει δημοσιεύσει τον Μάιο του 1969 το Lawrence Radiation Laboratory του Πανεπιστημίου της Καλιφόρνιας με τον τίτλο *Compilation of X-ray Cross Sections* των W.H. McMaster, N. Kerrdel Grade, J.H. Mallett and J.H. Hubbell του N.B.S. των ΗΠΑ.

⁷ Με την έννοια ότι η ενέργεια του ηλεκτρομαγνητικού κύματος δεν διατηρείται, ο όρος "μη ελαστική σκέδαση" φαίνεται ως ο πιο επιτυχής, έχοντας υπόψη ότι η ενέργεια του ηλεκτρομαγνητικού κύματος δεν παραμένει σταθερή κατά την αλληλεπίδραση φωτονίου-ηλεκτρονίου.

⁸ Ο όρος ασύμφωνη σκέδαση στην περιοχή των ακτίνων-Χ έχει διαφορετικά περιεχόμενο από αυτό που έχει στην περιοχή του ορατού φωτός: εδώ σημαίνει απλώς, άλλη ενέργεια.



Compton σκεδαζόμενης ακτινοβολίας με φασματοσκόπια μεγάλης διακριτικής ικανότητας, δείχνει μια φασματική κατανομή που σχετίζεται άμεσα με την κατανομή ορμών των σκεδαζόντων ηλεκτρονίων, όπως αναπτύσσεται σε επόμενο κεφάλαιο.

Η ολική ενεργός διατομή σκεδάσεως κατά Compton, σ_c , καθώς και η ενεργός διατομή σκεδάσεως, $\frac{d\sigma_c}{d\Omega}$ και η διαφορική ενεργός διατομή σκεδάσεως, $\frac{d^2\sigma_c}{d\omega d\Omega}$, υπολογίζονται κβαντομηχανικά με βάση τη θεωρία διαταραχών πρώτης τάξεως. Για ακτίνες-Χ που χρησιμοποιούνται στην Κρυσταλλογραφία, η ολική ενεργός διατομή, σ_c , υπολογίζεται προσεγγιστικά όπως και στην περίπτωση του φωτοϊονισμού. Μια πρώτη προσέγγιση, στην οποία φαίνεται η εξάρτηση της ενεργού διατομής από το στοιχείο και την ενέργεια των φωτονίων, δίνει η σχέση:

$$\sigma_c = \frac{bZ}{\lambda} + \frac{cZ}{\lambda^2} \quad 2.4$$

όπου $b \approx 20c$, είναι χαρακτηριστική σταθερά του στοιχείου. Πάντως, καλύτερη προσέγγιση δίνει η σχέση (2.2), όπου οι συντελεστές A_i είναι οι αντίστοιχοι για την μη ελαστική σκέδαση (κατά Compton).

2.1.3 Ελαστική σκέδαση (Σύμφωνη σκέδαση ή σκέδαση κατά Rayleigh)

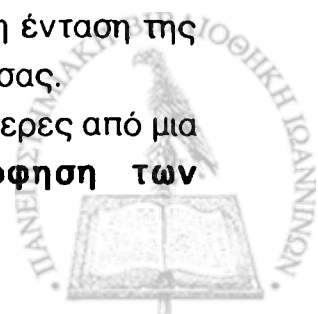
Η διεργασία κατά την οποία η ακτινοβολία που σκεδάζεται από την συμπυκνωμένη ύλη έχει το ίδιο μήκος κύματος με αυτό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, επικράτησε να λέγεται **ελαστική σκέδαση** και είναι η βάση της κρυσταλλογραφικής μελέτης με ακτίνες-Χ. Η ενεργός διατομή ελαστικής σκεδάσεως δίνεται προσεγγιστικά είτε από την σχέση 2.2 με κατάλληλους συντελεστές, είτε από τη σχέση :

$$\sigma_R = a Z^2 \lambda \quad 2.5$$

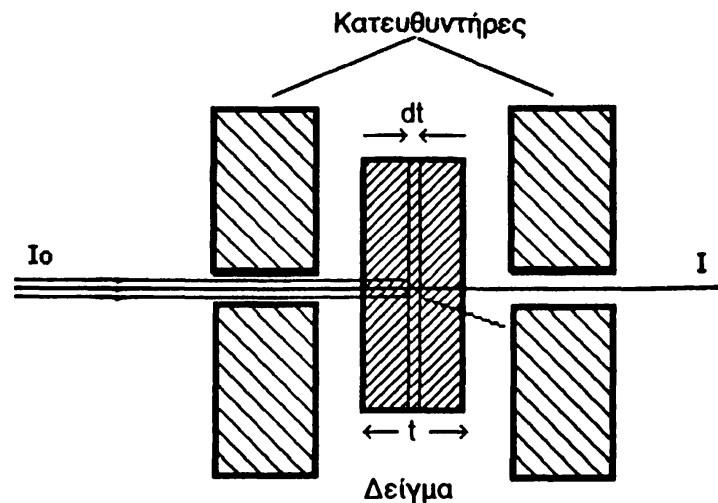
2.1.4 Απορρόφηση των ακτίνων-Χ

Από τα προηγούμενα φαίνεται σαφώς ότι, όταν μια παράλληλη μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ διέλθει από ένα πλακίδιο ύλης, (σχήμα 2.6) εξασθενεί, διότι μέρος των φωτονίων της είτε απορροφώνται σε μια διεργασία φωτοϊονισμού είτε σκεδάζονται σε άλλες κατευθύνσεις, έτσι ώστε η ένταση της εξερχόμενης δέσμης να είναι μικρότερη από εκείνη της προσπίπτουσας.

Η ελάττωση αυτή της εντάσεως, αν και οφείλεται σε περισσότερες από μια διεργασίες, επικράτησε να ορίζεται περιληπτικά ως **απορρόφηση των**



ακτίνων-Χ. Η ελάττωση της έντασεως της δέσμης, dl , από ένα στοιχειώδες πάχος, dt , του πλακιδίου, είναι ανάλογη της έντασεως της προσπίπτουσας



Σχήμα 2.6 Προσδιορισμός του γραμμικού συντελεστή απορροφήσεως των ακτίνων-Χ.

δέσμης και του γραμμικού συντελεστή απορροφήσεως, μ , που εξαρτάται από το υλικό, την πυκνότητά του και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, δηλαδή ισχύει η σχέση:

$$dl = -\mu l' dt \quad 2.6a$$

όπου l' η ένταση της δέσμης που προσπίπτει στο στοιχειώδες τμήμα του πλακιδίου πάχους dt . Από την 2.6a, στην περίπτωση ομογενών υλικών, μετά από ολοκλήρωση προκύπτει:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad 2.6\beta$$

όπου I_0 η αρχική ένταση της προσπίπτουσας δέσμης.

Επειδή ο γραμμικός συντελεστής απορροφήσεως εξαρτάται από την πυκνότητα του υλικού, δεν είναι ο πιο κατάλληλος για την περιγραφή του υλικού και αντ' αυτού χρησιμοποιείται ο μαζικός συντελεστής απορροφήσεως, μ/ρ . Μεταξύ του μαζικού συντελεστή απορροφήσεως ενός στοιχείου (σε cm^2/gr) και των ενεργών διατομών που αναφέρθηκαν προηγουμένως (σε $\text{cm}^2/\text{άτομο}$), ισχύει η σχέση:

$$\mu/\rho = (\tau_{pe} + \sigma_c + \sigma_R) N/A$$

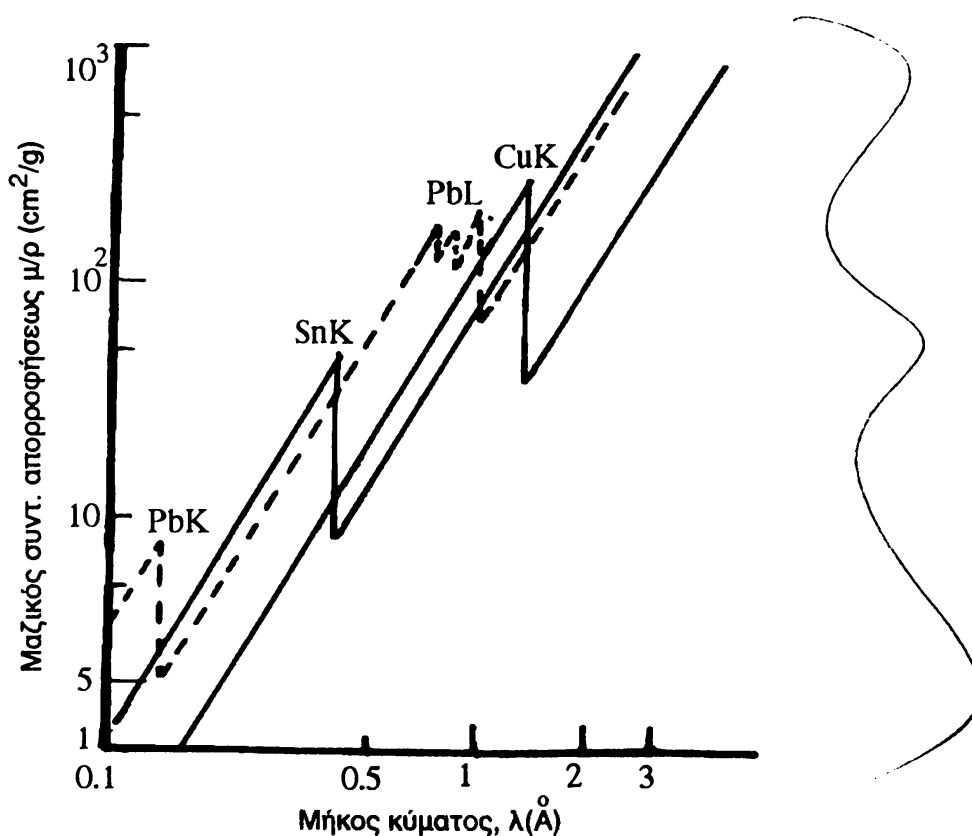


όπου N ο αριθμός Avogadro, (6.02252×10^{23} άτομα/γραμμοάτομο) και A το γραμμοάτομο του στοιχείου. Ο μαζικός συντελεστής απορροφήσεως μιας χημικής ενώσεως υπολογίζεται από τους μαζικούς συντελεστές των στοιχείων που αποτελούν την ένωση, με βάση τη σχέση:

$$\mu/\rho = \sum_i W_i \mu_i/\rho_i \quad 2.8$$

όπου W_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του στοιχείου i (με μαζικό συντελεστή απορροφήσεως μ_i/ρ_i) στην ένωση⁹. Τιμές των μ_i/ρ_i για διάφορες τιμές μήκους κύματος της ακτινοβολίας και τα διάφορα στοιχεία, ο αναγνώστης θα βρει σε βιβλία σταθερών καθώς και σε ειδικούς πίνακες ή τις υπολογίζει με βάση τις σχέσεις 2.2 και 2.7.

Το σχήμα 2.7 δίνει τη γραφική παράσταση της εξαρτήσεως του μαζικού συντελεστή απορροφήσεως από το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ για τρία στοιχεία.



Σχήμα 2.7 Μαζικός συντελεστής απορροφήσεως ως συνάρτηση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας για τα στοιχεία Cu, Sn, Pb.

⁹ Η ίδια σχέση ισχύει για κράματα, διαλύματα κ.λ.π.



Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στις ασυνέχειες που παρουσιάζονται, γνωστές ως "ακμές απορροφήσεως ή αιχμές απορροφήσεως ή παρυφές απορροφήσεως", στα σημεία που αντιστοιχούν σε ενέργεια¹⁰ ιονισμού των αντίστοιχων ατομικών σταθμών. Μεταξύ διαδοχικών ακμών απορροφήσεως, η ενεργός διατομή φωτοϊονισμού αυξάνεται ταχέως με το μήκος κύματος, όπως φαίνεται και από τη σχέση 2.1, αλλά στην παρυφή απορροφήσεως, η αύξηση του μήκους κύματος ελαττώνει την ενεργό διατομή. Η εξήγηση της ασυνέχειας είναι προφανής: οφείλεται στην απότομη ελάττωση της φωτοηλεκτρικής απορροφήσεως δεδομένου ότι από ένα μήκος κύματος και πάνω, η ενέργεια του φωτονίου είναι μικρότερη από την ενέργεια ιονισμού για την αντίστοιχη στάθμη του ατόμου και επομένως τα ηλεκτρόνια της στάθμης αυτής δεν αλληλεπιδρούν.

2.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

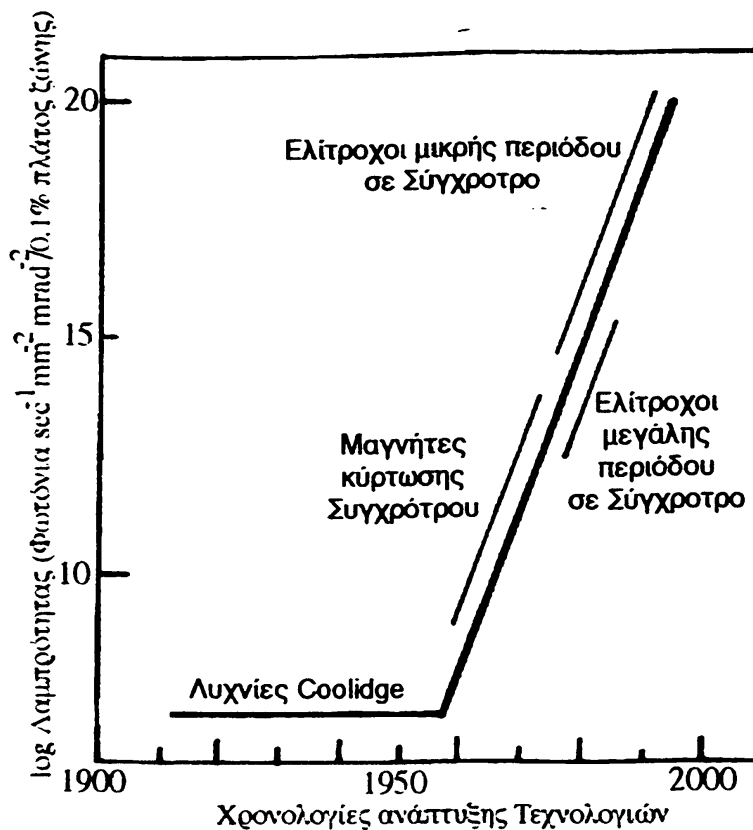
Γενικά

Με την ανακάλυψη των ακτίνων-Χ και την διαπίστωση των δυνατών εφαρμογών τους στην επιστήμη και στην τεχνική, αρχίζει η προσπάθεια κατασκευής πηγών ακτίνων-Χ υψηλής λαμπρότητας και ανιχνευτών υψηλής αποδόσεως. Στην πρώτη φάση οι λυχνίες Crookes, με τις οποίες έγινε η ανακάλυψη των ακτίνων-Χ και οι πρώτες μελέτες των ιδιοτήτων τους, τροποποιήθηκαν και είναι άξια θαυμασμού τα επιτεύγματα της πρώτης περιόδου, εάν ληφθεί υπόψη ότι στα προβλήματα της χαμηλής λαμπρότητας των πηγών θα πρέπει να προστεθούν και τα προβλήματα ανιχνεύσεως. Σημαντική βελτίωση αποτέλεσε η εφεύρεση του W. D. Coolidge που κατασκεύασε την ομώνυμη λυχνία, η οποία περιγράφεται σε επόμενη παράγραφο. Η αξία της εφευρέσεως αυτής μπορεί να εκτιμηθεί από το γεγονός ότι επί ογδόντα περίπου χρόνια, μέσα στα οποία η τεχνολογία έχει τόσο αναπτυχθεί, αποτελεί την πλέον διαδεδομένη πηγή ακτίνων-Χ.

Το σχήμα 2.8 παριστάνει γραφικά την χρονολογική εξέλιξη της λαμπρότητας των πηγών ακτίνων-Χ ως συνάρτηση της χρονολογίας αναπτύξεως της σχετικής τεχνολογίας. Από το σχήμα είναι φανερό ότι βρισκόμαστε στην πλέον προνομιούχα εποχή από απόψεως πηγών ακτίνων-Χ, κάτι που συμβαίνει και με τα συστήματα ανιχνεύσεως. Επομένως, είναι φυσικό να

¹⁰ Μεταξύ μήκους κύματος και ενέργειας του φωτονίου ισχύει η γνωστή από τη φασματοσκοπία σχέση $\lambda = 12.3976/E$ όπου λ σε Å και E σε keV.





Σχήμα 2.8 Χρονολογική εξέλιξη των πηγών ακτίνων-Χ. Η τεχνολογία Crookes δεν περιέχεται.

αναζωπυρωθεί η ερευνητική δραστηριότητα σε φαινόμενα μικρών δραστικών διατομών αλλά σημαντικού φυσικού ενδιαφέροντος.

2.2.1. Μηχανισμοί παραγωγής ακτίνων-Χ

Δύο είναι οι βασικοί μηχανισμοί με τους οποίους παράγονται ακτίνες-Χ:

- α) η αποδιέγερση¹¹ εσωτερικών ατομικών στιβάδων
- β) τα επιταχυνόμενα φορτισμένα σωματίδια.

Ένα επιταχυνόμενο φορτισμένο σωματίδιο εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία της οποίας τόσο η γωνιακή όσο και η ενεργειακή κατανομή εξαρτάται από τη γωνία μεταξύ ταχύτητας και επιταχύνσεως. Όταν η ταχύτητα είναι συγγραμμική της επιταχύνσεως (ή επιβραδύνσεως), εμφανίζεται η **ακτινοβολία πεδήσεως** και όταν η ταχύτητα και η επιτάχυνση είναι κάθετα ανύσματα, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι γνωστή ως **ακτινοβολία συγχρότρου**.

¹¹ Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που εκπέμπεται κατά την αποδιέγερση πυρήνων αν και δεν διαφέρει από τις ακτίνες-Χ, έχει επικρατήσει να λέγεται ακτίνες-γ.



α) Ακτινοβολία αποδιεγερμένων ατόμων

Κατά την αποδιέγερση εσωτερικών ατομικών στιβάδων εκπέμπονται φωτόνια, των οποίων η ενέργεια βρίσκεται στην περιοχή¹² των ακτίνων-Χ. Μεταξύ της κυκλικής συχνότητας, ω , της ακτινοβολίας που εκπέμπεται σε μια φασματική σειρά και του ατομικού αριθμού, Z , ενός στοιχείου, ισχύει ο νόμος του Moseley:

$$\sqrt{\omega} = \kappa_1(Z - \kappa_2) \quad 2.9$$

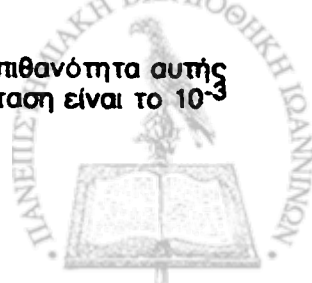
όπου κ_1, κ_2 είναι σταθερές που εξαρτώνται από τη φασματική γραμμή.

Μια σειρά φασματικών γραμμών χαρακτηρίζεται από τη στιβάδα στην οποία καταλήγει το ηλεκτρόνιο. Έτσι έχουμε τη σειρά γραμμών K, που το ηλεκτρόνιο καταλήγει στη στιβάδα K ($n=1$), σειρά γραμμών L ($n=2$), σειρά γραμμών M ($n=3$) κ.λ.π. Ο αριθμός των γραμμών κάθε σειράς εξαρτάται από τις δυνατές μεταβάσεις μέσα στο διεγερμένο άτομο. Έχει επικρατήσει να συμβολίζουμε με α τις γραμμές που προέρχονται από μετάβαση μεταξύ μιας στάθμης και της πρώτης διαδοχικής της, με β τις γραμμές που προέρχονται από μετάβαση μεταξύ μιας στάθμης και της δεύτερης διαδοχικής της, με γ τις γραμμές που προέρχονται από μετάβαση μεταξύ μιας στάθμης και της τρίτης διαδοχικής της¹³, κ.λ.π. Τέλος υπάρχει και ένας δεύτερος δείκτης στο συμβολισμό μιας φασματικής γραμμής, ο αραβικός αριθμός 1,2,3.... που υποδηλώνει την αρχική υποστιβάδα. Στο παράρτημα ζ' φαίνεται το ενεργειακό διάγραμμα του Βολφραμίου ($Z=74$), στο οποίο έχουν σχεδιασθεί με κάθετες γραμμές οι επιτρεπόμενες ηλεκτρονικές μεταβάσεις κατά τις οποίες εκπέμπονται ακτίνες-Χ και αναγράφεται επίσης ο φασματοσκοπικός τους συμβολισμός. Διαπιστώνεται από το σχήμα αυτό, ότι μια υπάρχουσα ηλεκτρονική οπή στιβάδας K, μπορεί να συμπληρωθεί π.χ. είτε από ένα ηλεκτρόνιο της στιβάδας L_{II} είτε από ένα ηλεκτρόνιο της στιβάδας L_{III} . Μετάβαση όμως από την στιβάδα L_I δεν επιτρέπεται¹⁴, από τους κανόνες επιλογής. Επικράτησε η γραμμή που προέρχεται από την μετάβαση ηλεκτρονίου της υποστιβάδας L_{III} ($n=2, l=1, J=3/2$) στην K ($n=1$) να συμβολίζεται ως $K\alpha_1$, η δε γραμμή που προέρχεται από μετάβαση από τη L_{II} στην K , ως $K\alpha_2$.

¹² Αυτό δεν ισχύει για την περίπτωση των τεσσάρων πρώτων στοιχείων του περιοδικού πίνακα, όπου το εκπεμπόμενο φωτόνιο είναι στην περιοχή του υπεριώδους φάσματος.

¹³ Σε άλλους συμβολισμούς, χρησιμοποιείται αραβικός αριθμός ως δείκτης του β για να δηλώσει μετάβαση από υψηλότερη στιβάδα, αντί της χρήσεως του γράμματος γ .

¹⁴ Σε ακριβέστερη προσέγγιση, στην περίπτωση των βαρέων στοιχείων, η πιθανότητα αυτής της μετάβασης δεν είναι μηδέν και επομένως υπάρχει $K\alpha_3$ της οποίας η ένταση είναι το 10^{-3} της εντάσεως της $K\alpha_1$ ακόμη και για την περίπτωση του ουρανίου.



Στον πίνακα 2.3. παρατίθεται ο συνήθης στην φασματοσκοπία ακτίνων-Χ συμβολισμός του Siegbahn για μερικές φασματικές γραμμές και τις αντίστοιχες ηλεκτρονικές μεταβάσεις¹⁵.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3

ΣΕΙΡΑ Κ		ΣΕΙΡΑ L	
Συμβολισμός	Ηλεκτρονικές Μεταβάσεις	Συμβολισμός	Ηλεκτρονικές Μεταβάσεις
K α_1	K-L _{III}	L α_1	L _{III} -M _V
K α_2	K-L _{II}	L α_2	L _{IV} -M _{IV}
K α_3	K-L _I	L α	L α_1 +L α_2
K α	K α_1 +K α_2 +K α_3	L β_1	L _{II} -M _{IV}
K β_1	K-M _{III}	L β_3	L _I -M _{III}
K β_2	K-N _{III} +I(K-N _{II})	L β_4	L _I -M _{II}
K β_3	K-N _{II}	L β_6	L _{III} -N _I
K β_4	(K-N _{IV})+(K-M _V)	L γ_1	L _{II} -N _{IV}
K β_5	(K-M _{IV})+(K-M _V)	L γ_2	L _I -N _{II}
K β_1^1	K β_1 +K β_3 +K β_5	L γ_3	L _I -N _{III}
K β_2^1	K β_2 +K β_4 +K β_6	L γ_6	L _{II} -O _{IV}
K β	K β_1 +K β_2 +K β_3 + K β_4 +K β_5 + ...	L η	L _{II} -M _I
		L ι	L _{III} -M _I

Υπάρχουν εκτενείς πίνακες των ενεργειακών σταθμών και των μηκών κύματος των χαρακτηριστικών φασματικών γραμμών για όλα τα στοιχεία¹⁶.

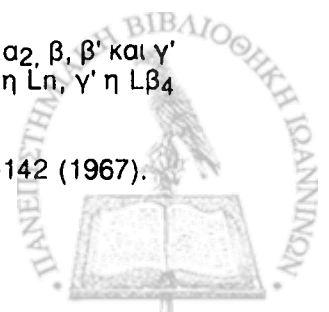
Στον παράρτημα ή δίνονται πληροφορίες για τις χαρακτηριστικές γραμμές μετάλλων που χρησιμοποιούνται ευρύτερα ως αντικάθοδοι στις λυχνίες ακτίνων-Χ, που χρησιμοποιούνται στη μελέτη της συμπυκνωμένης ύλης.

Μέχρι τώρα αναπτύχθηκαν τα περί της θέσης και συμβολισμού των φασματικών γραμμών ακτίνων-Χ και απομένει η ανάπτυξη των λοιπών χαρακτηριστικών των γραμμών αυτών.

Η σχετική ένταση μεταξύ K α_1 και K α_2 προκύπτει από το γεγονός ότι ο αριθμός ηλεκτρονίων στην L_{III} είναι διπλάσιος από ότι στην L_{II}, επομένως θα

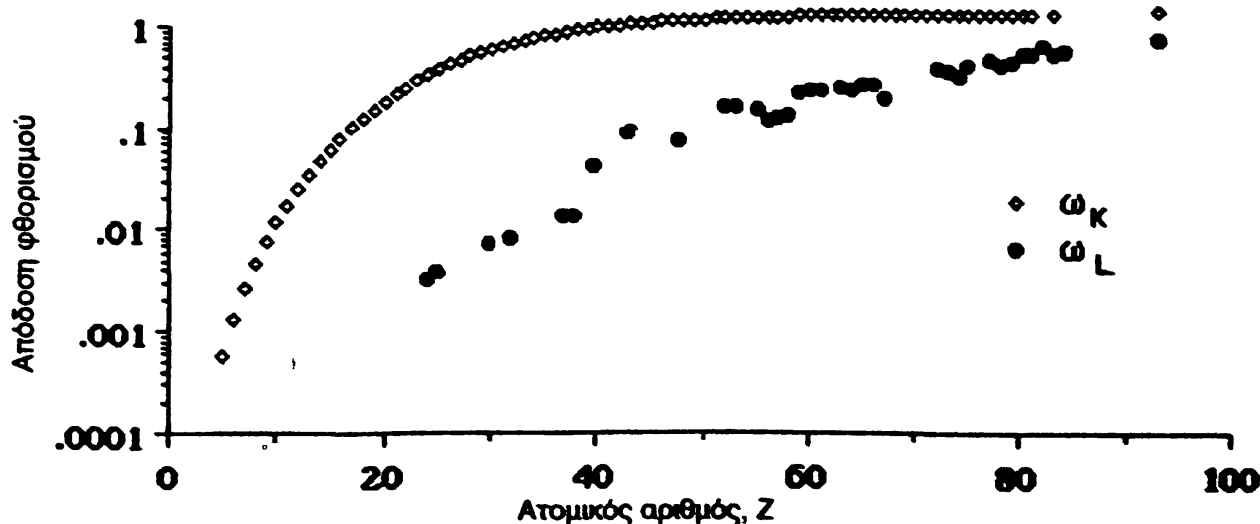
¹⁵ Στον συμβολισμό των Moseley Sommerfeld γράφονται ως: α και α' οι K α_1 και K α_2 , β , β' και γ' οι K β_1 , K β_3 , K β_5 αντίστοιχα και για την σειρά L: α και α' οι L α_1 και L α_2 , β η L β_1 , η η L η , γ' η L β_4 και ϕ η L β_3 .

¹⁶ Πλήρη πίνακα ο αναγνώστης μπορεί να βρει στο Rev.of Modern Physics 39.78-142 (1967).



πρέπει η ένταση της $K\alpha_1$ να είναι, σε πρώτη προσέγγιση, διπλάσια της έντασης της $K\alpha_2$. Στο παράρτημα θ' δίνεται η σχετική ένταση των φασματικών γραμμών για μερικά στοιχεία.

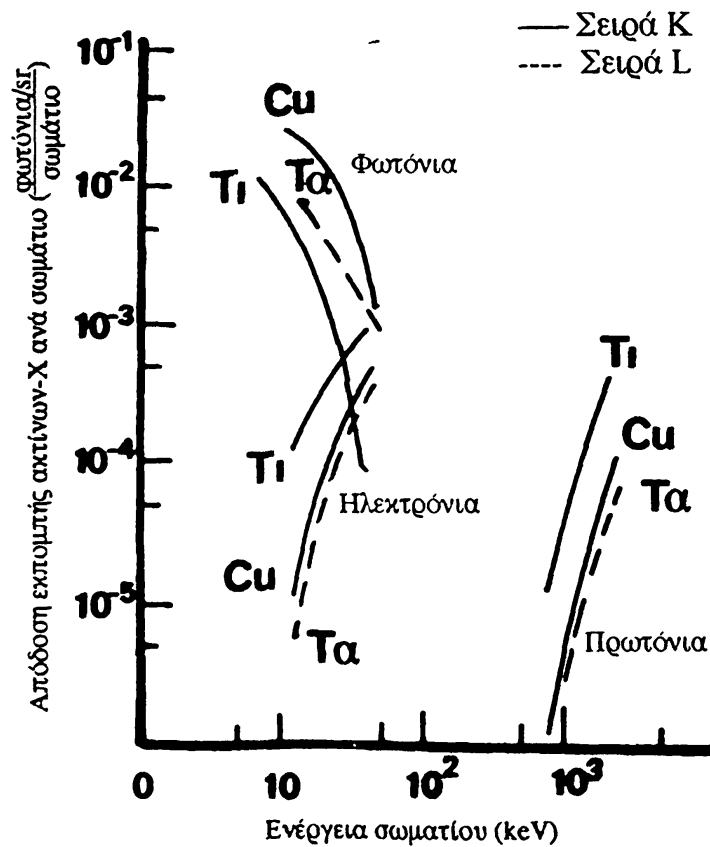
Στη γενική περίπτωση η ένταση των φασματικών γραμμών εξαρτάται από δύο παράγοντες: από τον ρυθμό διεγέρσεως ή ιονισμού των εσωτερικών ατομικών στιβάδων και το βαθμό αποδόσεως φθορισμού, ω , (δηλαδή της πιθανότητας να αποδιεγερθούν με εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας) των ίδιων στιβάδων. Η απόδοση φθορισμού είναι χαρακτηριστικό μέγεθος της στιβάδας κάθε ατόμου, υπολογίζεται από τις αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις και κυμαίνεται από 4.5×10^{-4} για την περίπτωση της K στοιβάδας του Be έως 0.98 της ίδιας στιβάδας του U . Σε απουσία του φαινομένου Auger, όπου κατά τη συμπλήρωση του κενού εσωτερικής ηλεκτρονικής στιβάδας από ηλεκτρόνια ανώτερης στιβάδας αντί της εκπομπής χαρακτηριστικού φωτονίου εκδιώκεται άλλο δέσμιο ηλεκτρόνιο από το άτομο, η απόδοση φθορισμού θα είναι 1. Η απόδοση εκπομπής ηλεκτρονίου Auger είναι $1-\omega$. Στο σχήμα 2.9 δίνονται οι τιμές της αποδόσεως φθορισμού για τα διάφορα στοιχεία.



Σχήμα 2.9 Απόδοση φθορισμού των διάφορων στοιχείων για τις στιβάδες K και L.

Η ενεργός διατομή ιονισμού των ατόμων εξαρτάται τόσο από τα άτομα και τις στιβάδες τους όσο και από τη φύση και την ενέργεια των σωματιδίων και επομένως η απόδοση εκπομπής ακτίνων-Χ, δηλαδή η πιθανότητα ένα προσπίπτον σωματίο να προκαλέσει την εκπομπή ενός φωτονίου, είναι μια περίπλοκη συνάρτηση της ενέργειας. Στο σχήμα 2.10 φαίνεται αυτή η εξάρτηση για μερικά στοιχεία.





Σχήμα 2.10 Αριθμός εκπεμπόμενων φωτονίων ακτίνων-Χ ανά στερακτίνο ανά σωματίο που προσπίπτει στο στερεό, ως συνάρτηση της ενέργειας των σωματιδίων (Απόδοση εκπομπής ακτίνων-Χ).

Αγνοώντας τη διέγερση των ατόμων από απορρόφηση της ακτινοβολίας πεδήσεως και περιοριζόμενοι στη μελέτη τού ρυθμού διεγέρσεως από τον βομβαρδισμό ηλεκτρονίων, προκύπτει ότι για στοιχεία με ατομικό αριθμό $Z < 42$ και για συνήθη δυναμικά επιταχύνσεως, ο ρυθμός διεγέρσεως της στιβάδας δίνεται αναλυτικά από τη σχέση:

$$n_K = N \int Q_K ds \tag{2.10}$$

όπου n_K ο αριθμός διεγερμένων ατόμων ανά βομβαρδίζον ηλεκτρόνιο ανά δευτερόλεπτο, N ο αριθμός των ατόμων του στόχου ανά μονάδα όγκου, Q_K η ενεργός διατομή διεγέρσεως και ds το στοιχείο της τροχιάς του ηλεκτρονίου εντός του στόχου.

Η εξάρτηση της Q_K από την ενέργεια του ηλεκτρονίου δίνεται σε πρώτη προσέγγιση από τη σχέση :

$$Q_K = \left(\frac{e}{V_K e} \right)^2 \frac{0.7\pi V_K e}{V_e} \ln \left\{ \frac{4V_e}{V_K e} \left[1.65 + 2.35 \exp \left(1 - \frac{V_e}{V_K e} \right) \right] \right\} \tag{2.11}$$



όπου V_e η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου και V_{Ke} η ενέργεια ιονισμού της K ατομικής στιβάδας. Ο ρυθμός διεγέρσεως της L στιβάδας δίνεται προσεγγιστικά, ως συνάρτηση της τιμής n_K από τη σχέση:

$$n_L \approx \frac{8}{3} \left(\frac{V_K}{V_L} \right)^2 n_K \quad 2.12$$

Τέλος, τόσο η $K\alpha_1$ όσο και η $K\alpha_2$, όπως άλλωστε όλες οι φασματικές γραμμές, δεν είναι συναρτήσεις δ , αλλά έχουν ένα πλάτος, που λέγεται πλάτος της φασματικής γραμμής, το οποίο εξαρτάται τόσο από το ενεργειακό εύρος των στιβάδων όσο και από το χρόνο αποδιεγέρσεως, είναι δε της τάξεως μερικών eV. Στο παράρτημα η' δίνεται το πλάτος των φασματικών γραμμών ορισμένων στοιχείων.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την ενεργειακή μελέτη στερεού έχει η μορφή της φασματικής γραμμής που προέρχεται από πτώση ηλεκτρονίων της ζώνης σθένους στη στιβάδα K , όπως θα αναπτυχθεί στη συνέχεια.

β₁) Ακτινοβολία πεδήσεως

Κατά την πρόσκρουση φορτισμένου σωματίου μάζας M , κινητικής ενέργειας $E_{κιν}$ και φορτίου Ze σε ακίνητο πυρήνα ατομικού αριθμού Z , εκπέμπεται ακτινοβολία πεδήσεως¹⁷. δεδομένου ότι η επιτάχυνση και η ταχύτητα είναι συγγραμμικές κατά τη στιγμή της προσκρούσεως. Η ολική ενέργεια που εκπέμπεται υπό μορφή συνεχούς ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, δίνεται από τη σχέση:

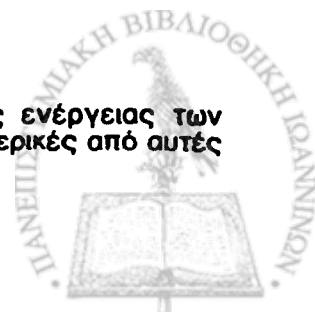
$$E_o = k \frac{z^2 Z^2 e^2}{M^2} \quad 2.13$$

όπου ο συντελεστής k εξαρτάται από την κινητική ενέργεια, $E_{κιν}$, του σωματίου. Ο λόγος $E_o/E_{κιν}$ είναι γνωστός ως απόδοση ή απολαβή ακτινοβολίας πεδήσεως, και είναι της τάξεως 10^{-3} για συνήθεις ενέργειες ηλεκτρονίων¹⁸.

Η κατανομή της ισχύος της ακτινοβολίας πεδήσεως, $J_{π}$, στο χώρο είναι συμμετρική ως προς την διεύθυνση της ταχύτητας και δίνεται από τη σχέση:

¹⁷ Έχει επικρατήσει διεθνώς η χρήση του γερμανικού όρου *Bremsstrahlung*.

¹⁸ Για τιμές του συντελεστή αυτού των στοιχείων ως συνάρτηση της ενέργειας των ηλεκτρονίων ο αναγνώστης παραπέμπεται στο *Atomic Data* 4,127 (1972). Μερικές από αυτές τις τιμές αναφέρονται στο παράρτημα η'.



$$J_{\pi}(\theta) \propto \frac{\sin^2\theta}{(1-\beta\cos\theta)^5} \quad 2.14$$

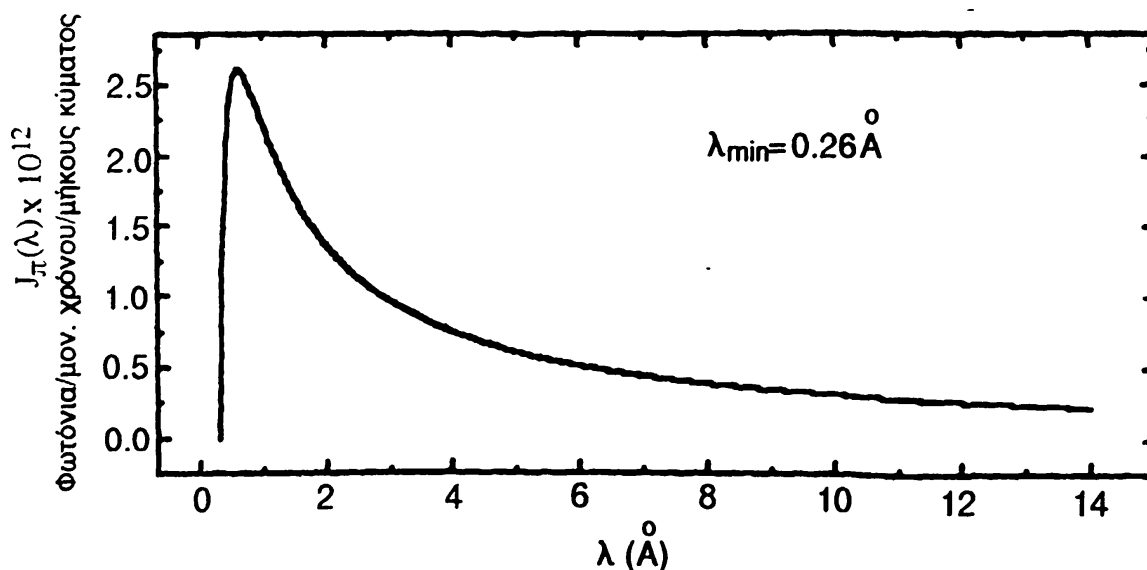
όπου θ η αζιμουθιακή γωνία παρατηρήσεως και $\beta=u/c$.

Η φασματική κατανομή της ακτινοβολίας πεδήσεως από δέσμη μονοενεργειακών ηλεκτρονίων, κινητικής ενέργειας $E_{κιν} = Ve$, που προσπίπτει σε στόχο ατομικού αριθμού Z , έχει τη μορφή του σχήματος 2.11, η οποία παρουσιάζει ένα πλατύ μέγιστο για μήκος κύματος $\lambda_{κ} = 1.4 \lambda_{\min}$ και της οποίας η αναλυτική έκφραση δίνεται από τη σχέση:

$$J_{\pi}(\lambda) = a m Z [(\lambda/\lambda_{\min}) - 1] / \lambda^2 \quad 2.15$$

όπου a μία σταθερά που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του στοιχείου της ανόδου Z και την $E_{κιν}$, $\lambda_{\min} = hc / Ve$ (V το δυναμικό επιταχύνσεως)¹⁹ και m ο αριθμός των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν πάνω στην άνοδο.

Η σταθερά της σχέσεως 2.15 έχει υπολογιστεί για πρόσπτωση ηλεκτρονίων. Σε περίπτωση που περιγράφεται η ακτινοβολία πεδήσεως βαρύτερων σωματιδίων, όπως προκύπτει από τη σχέση 2.13, ο αριθμητικός αυτός συντελεστής είναι σημαντικώς μικρότερος π.χ. σε περίπτωση πρωτονίων γίνεται κατά 7 τάξεις μεγέθους μικρότερος, επομένως, όταν απαιτείται καθαρά γραμμικό φάσμα, το δείγμα πρέπει να διεγείρεται με πρωτόνια.

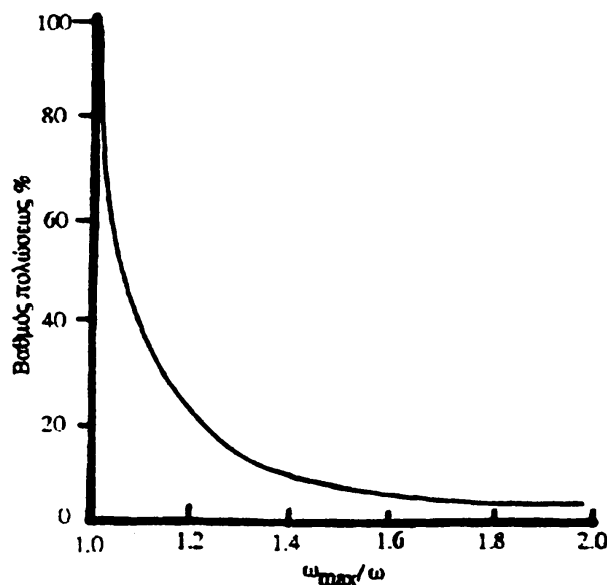


Σχήμα 2.11 Φασματική κατανομή της ακτινοβολίας πεδήσεως για ενέργεια βομβαρδίζοντος ηλεκτρονίου 55 keV πάνω σε Cu.

¹⁹ Για λ σε Å και V σε kV, ισχύει η σχέση, $\lambda_{\min} = 12.395/V$.



Η ακτινοβολία πεδήσεως είναι γραμμικά πολωμένη με την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου κάθετη στο άνυσμα της επιταχύνσεως και την επιβατική ακτίνα στο σημείο παρατηρήσεως. Στην περίπτωση όμως που το προσπίπτον σωματίδιο υφίσταται πολλαπλές κρούσεις, η ολική εκπεμπόμενη ακτινοβολία εμφανίζεται ως μη πολωμένη, με αποτέλεσμα όταν δέσμη ηλεκτρονίων προσπέσει πάνω σε παχύ μέταλλο, ο βαθμός πολώσεως της ακτινοβολίας να εξαρτάται από την κυκλική συχνότητά της, όπως δείχνει το σχήμα 2.12 σε ανηγμένες μονάδες κυκλικής συχνότητας και ελαττώνεται όσο απομακρύνεται από το ω_{\max} .



Σχήμα 2.12 Βαθμός πολώσεως της ακτινοβολίας πεδήσεως ως συνάρτηση της ανηγμένης κυκλικής συχνότητας της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

β2) Ακτινοβολία συγχρότρου

Η επινοήση του βήτατρου το 1940 από τον Donald Kerst, ο οποίος εφαρμόζοντας ένα πριονωτό χρονικά και ομογενές χωρικά μαγνητικό πεδίο, καθέτως στη σταθερής ακτίνας κυκλική τροχιά ταχέως κινουμένων φορτισμένων σωματιδίων, παρατήρησε σημαντική αύξηση της κινητικής τους ενέργειας, δημιούργησε την εντύπωση ότι είναι δυνατό να επιτευχθούν ενέργειες ασυγκρίτως μεγαλύτερες από εκείνες που θα μπορούσαν να επιτευχθούν με το κύκλοτρο, πολύ φθηνότερα και ευκολότερα. Η μέγιστη αναμενόμενη τιμή της κινητικής ενέργειας ενός σωματιδίου που επιταχύνεται σ' ένα βήτατρο δίνεται από τη σχέση:

$$E_{\text{κιν}} = \frac{ceT}{2\pi} \left| \frac{d\Phi}{dt} \right| \frac{1}{R}$$



όπου T η περίοδος του πριονωτού μαγνητικού πεδίου, $d\Phi/dt$ ο ρυθμός μεταβολής του και R η ακτίνα της τροχιάς των ηλεκτρονίων και επομένως του δακτυλιοειδούς θαλάμου κενού μέσα στον οποίο κινούνται. Η αντίστοιχη σχέση για το κύκλοτρο είναι:

$$E_{\text{κιν}} = \frac{e^2 B^2}{2m} R^2 \quad 2.17$$

όπου B το ομογενές μαγνητικό πεδίο και R η μέγιστη ακτίνα της τροχιάς των ελικοειδώς κινουμένων σωματίων και επομένως η ακτίνα του πεπλατυσμένου κυλινδροειδούς θαλάμου κενού μέσα στον οποίο κινούνται.

Συγκρίνοντας τις σχέσεις 2.16 και 2.17 προκύπτει ότι, ενώ για το κύκλοτρο απαιτούνται μεγάλες ακτίνες για την επίτευξη υψηλών ενεργειών, για το βήτατρο συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο.

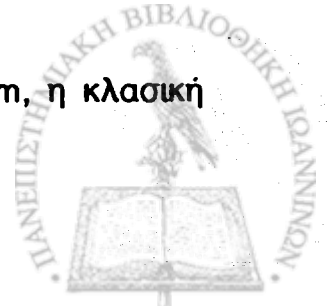
Η ευφορία η οποία επικράτησε μετά την εφεύρεση του Kerst μεταξύ των ερευνητών των υψηλών ενεργειών δεν κράτησε για πολύ, διότι πολύ σύντομα διαπιστώθηκε ότι υπάρχει ένα όριο της μέγιστης ενέργειας που επιτυγχάνεται για τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια. Η εξήγηση του φαινομένου βασίστηκε στη θεωρητική εργασία του Schott ο οποίος, το 1907, στην προσπάθειά του να εξηγήσει την εκπομπή φωτός από διεγερμένα άτομα, μελέτησε την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία από ηλεκτρόνιο κινούμενο σε κυκλική τροχιά. Η θεωρία αυτή, η οποία επί 40 περίπου χρόνια παρουσίαζε ακαδημαϊκό μόνο ενδιαφέρον, προέβλεπε ότι η ολική ισχύς της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από ηλεκτρόνιο ενέργειας E , που κινείται σε κυκλική τροχιά ακτίνας R , είναι:

$$W = \frac{2}{3} \frac{e^2 c}{R^2} \left(\frac{v}{c}\right)^4 \left(\frac{E}{mc^2}\right)^4 \quad 2.18$$

Αυτό σημαίνει ότι το βήτατρο παύει να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια όταν η ισχύς που προσφέρει στα ηλεκτρόνια μέσω του χρονικά μεταβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου γίνει ίση με την ακτινοβολούμενη ισχύ. Εξισώνοντας τις σχέσεις 2.16 και 2.18 προκύπτει ότι η μέγιστη δυνατή ενέργεια ηλεκτρονίων σε βήτατρο δίνεται από τη σχέση:

$$E_{\text{max}} = mc^2 \left(\frac{3 f R^2}{2 r_0 c}\right)^{1/3} \quad 2.19$$

όπου f η συχνότητα του μαγνητικού πεδίου και $r_0 = 2.8 \times 10^{-15}$ m, η κλασική ηλεκτρονική ακτίνα.



Η δυσάρεστη αυτή έκπληξη για τους ερευνητές των υψηλών ενεργειών άνοιξε νέα πεδία και αναζωογόνησε παλαιότερα, ώστε να μην αποτελεί υπερβολή η παρατήρηση του Kerf αρκετά χρόνια αργότερα (1974), ο οποίος προέβλεψε ότι τη μεγαλύτερη συνδρομή στην επιστήμη θα έχουν οι κυκλικοί επιταχυντές ως πηγές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Αμέσως μετά την επιτυχή εξήγηση της υπάρξεως ορίου στην ενέργεια που επιτυγχάνεται με το βήτατρο, άρχισε η λεπτομερής μελέτη για τη φασματική κατανομή, την κατανομή στο χώρο και την πόλωση, της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το βήτατρο και θα είχε επικρατήσει ο όρος "ακτινοβολία του βήτατρου" αντί του όρου "ακτινοβολία του συγχρότρου" εάν οι πρώτες πειραματικές εργασίες πάνω στο θέμα δεν γίνονταν στο σύγχροτρο των 70 MeV της General Electric, το 1947. Κατά την εικοσαετία που ακολούθησε την εφεύρεση του βήτατρου έγιναν μερικές εργασίες για την κατανόηση της ακτινοβολίας συγχρότρου χωρίς όμως ουσιαστική εφαρμογή της σε κάποιο πεδίο της Φυσικής ή κάποιας άλλης επιστήμης. Οι πρώτες τέτοιες εφαρμογές άρχισαν στην δεκαετία του 1970, οπότε αξιοποιήθηκε παρασιτικά η εκπεμπόμενη υπεριώδης και Χ ακτινοβολία των κυκλικών επιταχυντών. Σήμερα διανύουμε την τρίτη περίοδο της ιστορίας του πεδίου, όπου μια πλειάδα ανά τον κόσμο εγκαταστάσεων είναι εξ ολοκλήρου αφιερωμένες στην παραγωγή και αξιοποίηση της ακτινοβολίας συγχρότρου και στεγάζουν πειράματα όλων σχεδόν των κλάδων της επιστήμης και τεχνικής (παράρτημα ι). Τα χαρακτηριστικά της ακτινοβολίας συγχρότρου αναπτύσσονται στη συνέχεια.

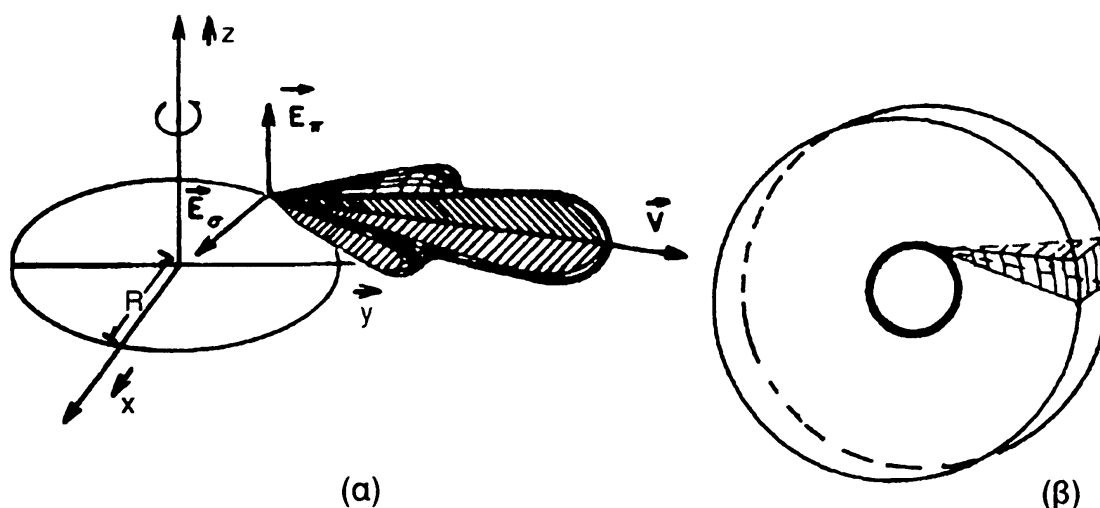
β2.1 Κατανομή στο χώρο της ακτινοβολίας συγχρότρου

Ένα ηλεκτρόνιο που κινείται με σχετικιστικές ταχύτητες σε κυκλική τροχιά εκπέμπει από κάθε σημείο της τροχιάς ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία εντός ενός λοβού με άξονα συμμετρίας την ταχύτητα του ηλεκτρονίου στο σημείο εκπομπής και γωνιακό άνοιγμα της τάξεως mc^2/E rad, όπως δείχνει το σχήμα 2.13α. Αυτό σημαίνει ότι σε κάθε περιφορά, το ηλεκτρόνιο εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία πάνω και γύρω από το επίπεδο της τροχιάς του, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.13β, της οποίας η ολική ενέργεια είναι:

$$\Delta E = \frac{4\pi e^2}{3 R} \beta^3 \left(\frac{E}{mc^2} \right)^4 \quad 2.20$$

Η κατανομή αυτής της ακτινοβολίας στο χώρο εξαρτάται από την ενέργεια των ηλεκτρονίων και το τμήμα του φάσματος της ακτινοβολίας.





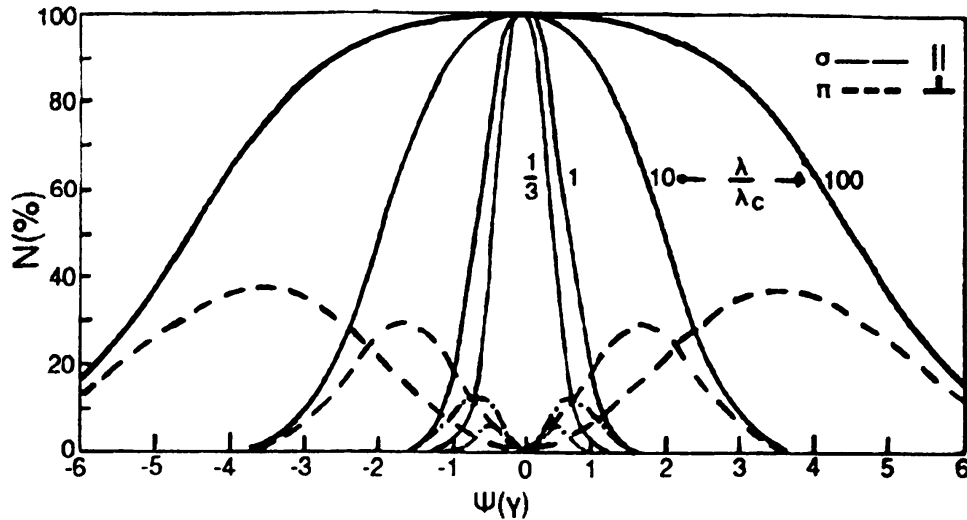
Σχήμα 2.13 Κατανομή στο χώρο της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από ένα φορτισμένο ηλεκτρόνιο: (α) σ'ένα σημείο της τροχιάς του και (β) κατά μια πλήρη περιφορά του.

Από τη σχέση 2.20 γίνονται αντιληπτές οι κατασκευαστικές διαφορές των δακτυλίων συσσωρεύσεως που προορίζονται για την φυσική των υψηλών ενεργειών και εκείνων που προορίζονται για πηγές ακτινοβολίας. Στην πρώτη περίπτωση η τροχιά θα πρέπει να έχει την αυτή καμπυλότητα, μικρή κατά το δυνατόν σε όλο το μήκος της τροχιάς, δηλαδή η τροχιά θα πρέπει να είναι κυκλική με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακτίνα, σε αντίθεση με τη δεύτερη περίπτωση που η τροχιά θα πρέπει να αποτελείται από ευθύγραμμα τμήματα και από μικρά τμήματα μεγάλης καμπυλότητας. Αυτό έχει ως συνέπεια να παρουσιάζεται κατευθυντικότητα της δέσμης και πάνω στο επίπεδο της τροχιάς, δηλαδή μόνο στην περιοχή ορισμένων διευθύνσεων υπάρχει ακτινοβολία.

β2.2 Πόλωση ακτινοβολίας συγχρότρου

Η ακτινοβολία που εκπέμπεται στο επίπεδο της κυκλικής τροχιάς είναι πλήρως γραμμικά πολωμένη, με το ηλεκτρικό πεδίο της στο ίδιο επίπεδο (κατάσταση σ - πολώσεως ή εγκάρσιου μαγνητικού πεδίου). Η ακτινοβολία που εκπέμπεται εκτός του επιπέδου όμως, έχει και συνιστώσα πολώσεως με το ηλεκτρικό πεδίο κάθετο στο επίπεδο της τροχιάς (κατάσταση π -πολώσεως ή εγκάρσιου ηλεκτρικού πεδίου). Η κατανομή στο χώρο των δύο αυτών συνιστωσών φαίνεται στο σχήμα 2.14. Η μορφή της γωνιακής κατανομής της ακτινοβολίας που δίνεται στο σχήμα αυτό είναι ανηγμένη διότι, το μήκος κύματος μετρείται σε μονάδες $\lambda_c = 186.4/(BE^2)$, χαρακτηριστικό για κάθε διάταξη, οι δε γωνίες μετρούνται σε μονάδες $\gamma = \frac{mc^2}{E}$, είναι το μισό της γωνίας κορυφής





Σχήμα 2.14 Γωνιακή κατανομή της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας για τις δύο καταστάσεις πολώσεως, για τέσσερα μήκη κύματος. Ο οριζόντιος άξονας παριστάνει παρατηρήσεις ως προς το επίπεδο της τροχιάς σε μονάδες γ .

του λοβού εκπομπής²⁰ στο σύστημα του εργαστηρίου και ψ η γωνία στο κατακόρυφο επίπεδο.

β2.3 Φασματοσκοπική κατανομή της ακτινοβολίας συγχρότρου

Το φάσμα της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από ηλεκτρόνιο που κινείται επί κυκλικής τροχιάς, είναι ένα συνεχές φάσμα το οποίο παρουσιάζει ένα μέγιστο εντάσεως σε μήκος κύματος λ_p . Το φάσμα αυτό όμως χαρακτηρίζεται από το λ_c , το κρίσιμο μήκος κύματος, που αντιστοιχεί στην ενέργεια του φωτονίου της μέσης τιμής της φασματικής κατανομής ισχύος. Τα δύο αυτά μήκη κύματος δίνονται σε καλή προσέγγιση από τις σχέσεις:

$$\lambda_c = \frac{4\pi R}{3} \left(\frac{mc^2}{E} \right)^3 \quad 2.21a$$

και

$$\lambda_p \approx 0.42 \lambda_c \quad 2.21\beta$$

Η αναλυτική έκφραση του φάσματος όπως την υπολόγισε ο Schwinger ως τη στιγμιαία ισχύ που ακτινοβολείται από μονοενεργειακό ηλεκτρόνιο (ενέργειας E) το οποίο κινείται σε κυκλική τροχιά ακτίνας R , εκφρασμένη σε ισχύ

²⁰ Δεδομένου ότι η κατανομή της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας στο χώρο δεν παρουσιάζει ασυνέχεια αλλά μεταβάλλεται όπως δείχνει το σχήμα 2.14, είναι φανερό ότι ο ορισμός του γ είναι αυθαίρετος και πολλές φορές ως γ ορίζεται ολόκληρη η γωνία κορυφής του λοβού εκπομπής.

ανά μονάδα γωνίας και ανά μονάδα μήκους κύματος, $\frac{\text{erg}}{\text{sec} \cdot \text{rad} \cdot \text{cm}}$ δίνεται από τη σχέση:

$$I(\Psi, \lambda) = 0.844 \frac{e^2 c}{\pi^3 R^3} \left(\frac{\lambda_c}{\lambda}\right)^4 \left(\frac{mc^2}{E}\right)^8 (1+x^2)^2 \left\{ K_{2/3}(\xi) + \frac{x^2}{1+x^2} K_{1/3}(\xi) \right\} \quad 2.22$$

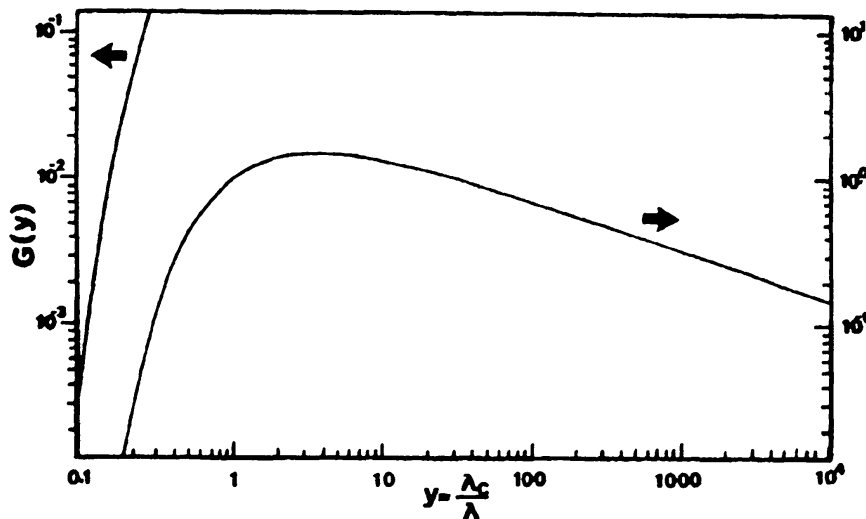
όπου $x = \left(\frac{mc^2}{E}\right) \Psi$, $\xi = \left(\frac{2\pi R}{3\lambda}\right) \left(\frac{mc^2}{E}\right) (1+x^2)^{3/2}$, λ το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και $K_{1/2}$, $K_{2/3}$ οι τροποποιημένες συναρτήσεις Bessel δεύτερου είδους.

Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα ποσότητα είναι η ολική (ως προς όλες τις γωνίες) ισχύς ακτινοβολίας της μονοχρωματικής δέσμης, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$I(\lambda) = \frac{0.751 E^7}{R^3} G(Y) \quad 2.23$$

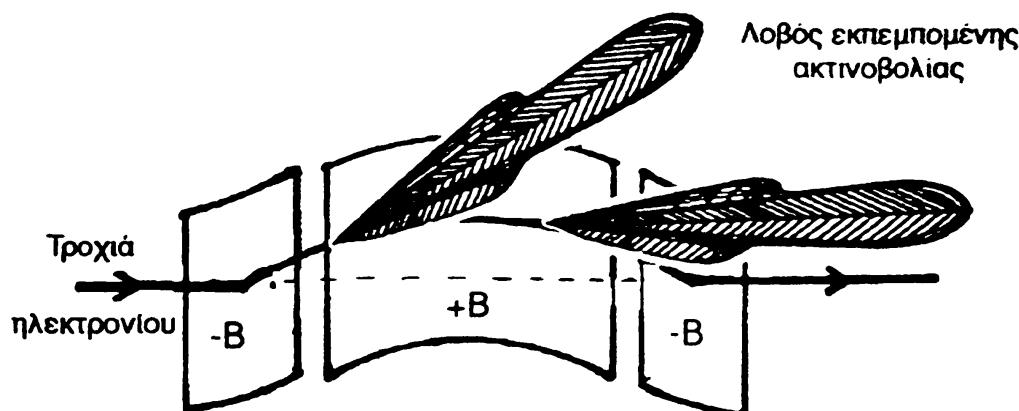
όπου $I(\lambda)$ σε $\text{erg s}^{-1} \text{ \AA}$, E σε GeV, R σε m, $Y = \lambda_c / \lambda$ και $G(Y) = Y^3 \int_y^\infty K_{5/3}(n) dn$

η κανονικοποιημένη καμπύλη κατανομής, που φαίνεται στο σχήμα 2.15.



Σχήμα 2.15 Η $G(Y)$ ως συνάρτηση του $y = \frac{\lambda_c}{\lambda}$.

Η εισαγωγή ένθετων διατάξεων σε ευθύγραμμα τμήματα ηλεκτρονικής τροχιάς επιτρέπει την εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, της οποίας η φασματική κατανομή διαφέρει κατά πολύ της κλασικής κατανομής που αναφέρθηκε προηγουμένως. Για απλούστευση, ας υποθεθεί ότι σ' ένα τμήμα της ευθύγραμμης ηλεκτρονικής τροχιάς τοποθετείται ένα μαγνητικό πεδίο κάθετο στην τροχιά, του οποίου η διεύθυνση εναλλάσσεται, όπως δείχνει το σχήμα 2.16.



Σχήμα 2.16 Αρχή ένθετων διατάξεων

Είναι κατανοητό ότι επιλέγοντας κατάλληλα τις διαστάσεις των μαγνητικών πεδίων είναι δυνατό τα ηλεκτρόνια, μετά από την διάβασή τους από τα πεδία αυτά, να κινηθούν κατά την διεύθυνση της αρχικής τροχιάς τους. Όταν όμως βρίσκονται μέσα στο μαγνητικό πεδίο, κινούνται σε καμπυλόγραμμη τροχιά και επομένως εκπέμπουν ακτινοβολία συγχρότρου, της οποίας το χαρακτηριστικό μήκος κύματος, λ_c , ή άλλως η χαρακτηριστική ενέργεια, ω_c , εξαρτάται από την ενέργεια των ηλεκτρονίων και την τιμή του τοπικού μαγνητικού πεδίου²¹ δηλαδή $\omega_c \propto E^2 B$. Χρησιμοποιώντας ισχυρά τοπικά μαγνητικά πεδία, η κρίσιμη ενέργεια μετακινείται προς μεγαλύτερες τιμές, κάτι που σημαίνει ότι ολόκληρο το φάσμα της ακτινοβολίας που εκπέμπεται μετακινείται προς την πλευρά των σκληρών ακτίνων-Χ. Μια τέτοια διάταξη είναι γνωστή ως διάταξη μετατοπίσεως του μήκους κύματος (*Wavelength sifter*). Η ισχύς της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται ανά μονάδα οριζόντιας γωνίας είναι: ²²

$$W/\psi = 4.224 B E^3 I$$

$$2.24$$

όπου το W/ψ δίνεται σε Watt/mrad, το B σε T, το E σε GeV και το I σε A.

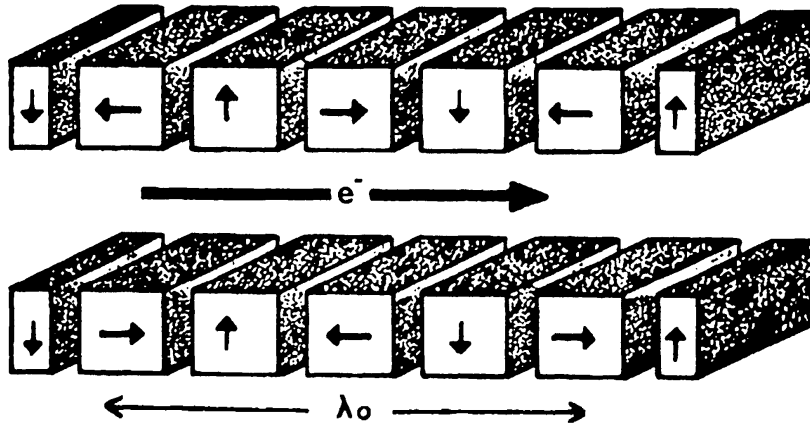
Η διαδοχική επανάληψη τέτοιων διατάξεων σχηματίζει τις πολυπολικές ένθετες διατάξεις γνωστές ως *wigglers* ή *undulators*. Οι όροι αυτοί στην

²¹ Η σταθερά αναλογίας είναι 0.665 όταν το ω_c εκφράζεται σε keV, το E σε GeV και το B σε T.

²² Η ισχύς π.χ. για τη διάταξη μετατοπίσεως του μήκους κύματος της εγκαταστάσεως ESRF όπου $B=3.5T$ $E=6GeV$ και $I=0.1 A$ είναι $W/\psi = 319 W/mrad$, η οποία σε απόσταση ένα μέτρο από την πηγή αντιστοιχεί σε ροή ισχύος $3.2 \times 10^4 W/cm^2$ ενώ η αντίστοιχη ροή της ηλιακής ακτινοβολίας είναι $0.137 W/cm^2$. Δηλαδή η εν λόγω ροή ισχύος είναι 2.34×10^5 μεγαλύτερη της ροής ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια της Γης.



Ελληνική θα μπορούσαν να αποδοθούν με τους όρους, **ελίτροχος** μεγάλης ή μικρής περιόδου αντίστοιχα. Και οι δύο αυτές ένθετες διατάξεις αποτελούνται από μια σειρά εναλλασσόμενων χωρικά μαγνητικών διπόλων, όπως δείχνει το σχήμα 2.17.



Σχήμα 2.17 Σχηματική παράσταση ελίτροχου.

Χαρακτηριστικό μέγεθος της συμπεριφοράς των εν λόγω διατάξεων είναι η σταθερά :

$$K=93.4B \lambda_0$$

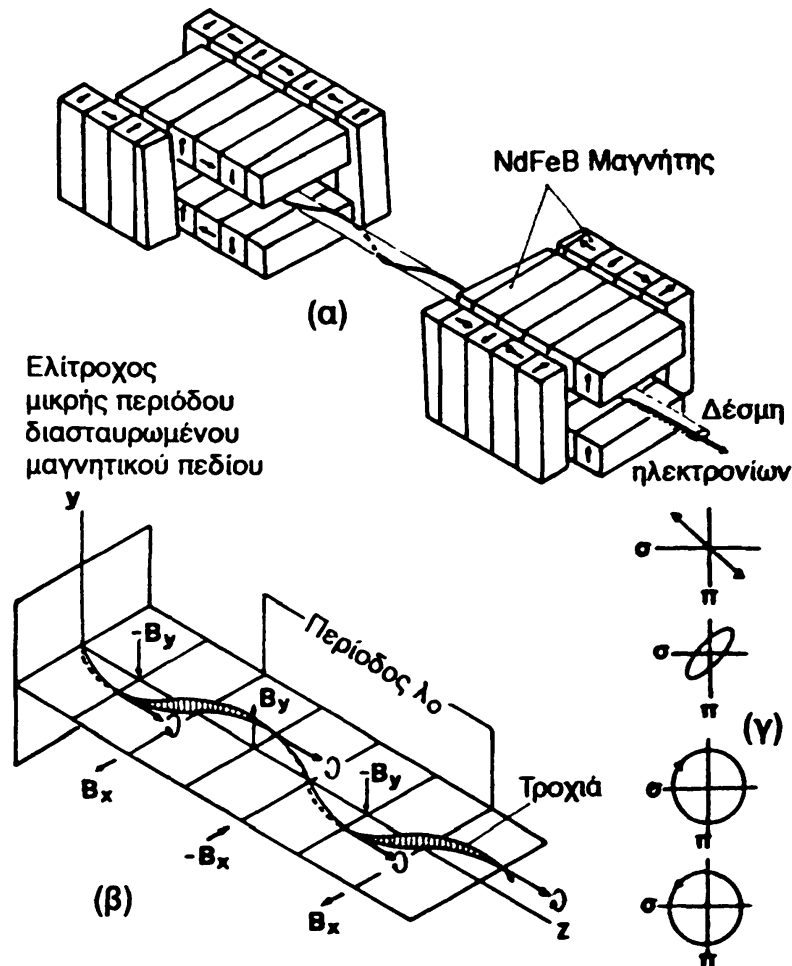
$$2.25$$

όπου K αδιάστατο μέγεθος, B σε T και λ_0 η χωρική περίοδος του μαγνητικού πεδίου σε m.

Αποδεικνύεται ότι για $K < 1$ η μέγιστη γωνιακή απόκλιση της ηλεκτρονικής τροχιάς είναι μικρότερη της mc^2/E και λαμβάνει χώρα συμβολή της ακτινοβολίας από τα διάφορα τμήματα της τροχιάς. Η διάταξη τότε είναι γνωστή ως **ελίτροχος μικρής περιόδου (undulator)** και το φάσμα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι γραμμικό. Τέλος, για $K \gg 1$ η γωνιακή απόκλιση της ηλεκτρονικής τροχιάς είναι μεγαλύτερη της mc^2/E και επομένως τα φαινόμενα συμβολής είναι περιορισμένα. Η διάταξη αυτή, γνωστή ως **ελίτροχος μεγάλης περιόδου (wiggler)**, αποτελεί πηγή υψηλής λαμπρότητας της τάξεως $2N$ φορές της αντίστοιχης του μαγνήτη κυρτώσεως, με όμοια φασματική κατανομή (N είναι ο αριθμός των μαγνητικών διπόλων).

Στο σχήμα 2.18α σκιαγραφείται ένα από τα τελευταία επιτεύγματα των ένθετων διατάξεων, ο ελίτροχος μικρής περιόδου, διασταυρωμένου μαγνητικού πεδίου και μεταβαλλόμενης φάσεως.





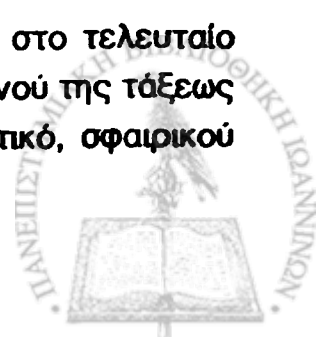
Σχήμα 2.18 (α) Σχηματική παράσταση ελιτρόχου μικρής περιόδου διασταυρωμένου μαγνητικού πεδίου. β) Τροχιά των ηλεκτρονίων ή ποζιτρονίων στον ελιτρόχο. Τα χαρακτηριστικά μεγέθη της τροχιάς αυτής και κατ' επέκταση η κατάσταση πολώσεως της εξερχόμενης ακτινοβολίας (γ), ρυθμίζονται από τη θέση και την απόσταση των μαγνητών κυρτώσεως.

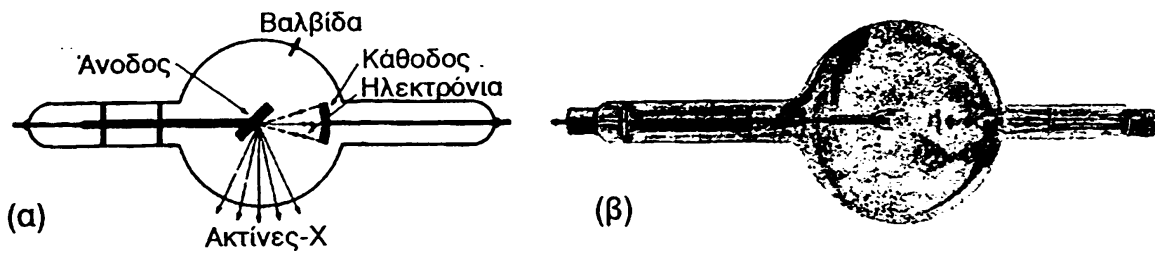
Η ένθετη αυτή διάταξη, αποτελείται από δύο σειρές μόνιμων μαγνητών M_1 και M_2 καταλλήλως προσανατολισμένων ώστε να δημιουργούν περιοδικά μαγνητικά πεδία στο μεταξύ των μαγνητών κυρτώσεως τμήμα της τροχιάς. Έτσι τα ηλεκτρόνια ή τα ποζιτρόνια του δακτυλίου, όταν διέρχονται από τον χώρο των ένθετων αυτών διατάξεων, αντί ευθύγραμμης, διαγράφουν ελικοειδή τροχιά (σχήμα 2.18β). Ρυθμίζοντας τις αποστάσεις μεταξύ των μόνιμων μαγνητών, ρυθμίζεται η κατάσταση πολώσεως της εξερχόμενης ακτινοβολίας, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 2.18γ.

2.2.2 Πηγές ακτίνων-X

α) Λυχνίες Crookes

Το σχήμα 2.19α παριστάνει σχηματικά μια τέτοια λυχνία στο τελευταίο στάδιο της εξελίξεώς της, η οποία αποτελείται από ένα χώρο κενού της τάξεως 10^{-2} torr, μέσα στον οποίο υπάρχουν δύο ηλεκτρόδια, το θετικό, σφαιρικού περίπου σχήματος και το αρνητικό, κατά κανόνα επίπεδο.





Σχήμα 2.19 (α) Λυχνία ακτίνων-Χ Crookes. Η πίεση ρυθμίζεται με τη βαλβίδα η οποία αποτελείται από ένα έλασμα Pt που έχει συντακεί με το γυαλί της λυχνίας. (β) Αρχική μορφή της λυχνίας Coolidge.

Η υψηλή διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται εκκένωση μέσα στο θάλαμο, τα δε ηλεκτρόνια που προσκρούουν στην άνοδο παράγουν τις ακτίνες-Χ. Η λαμπρότητα της πηγής, μικρή κατά κανόνα, εξαρτάται από το κενό και τις εφαρμοζόμενες τάσεις.

Οι λυχνίες αυτές, εκτός από τη μικρή απόδοση χαρακτηρίζονται τόσο από την αστάθεια της θέσης της πηγής όσο και από τις τυχαίες μεταβολές λαμπρότητας και σκληρότητας της παραγόμενης ακτινοβολίας.

β) Λυχνίες Coolidge

Από το 1913 η πιο διαδεδομένη πηγή ακτίνων-Χ για εργαστηριακούς, ιατρικούς και βιομηχανικούς σκοπούς, είναι η λυχνία Coolidge, που στο πρώτο στάδιο της εξέλιξής της δίνεται στο σχήμα 2.19β. Η λυχνία αυτή αποτελείται βασικά από ένα θερμαινόμενο νήμα, την **κάθοδο** και σε μικρή απόσταση από αυτό, μέσα σε κενό 10^{-6} torr, από μια συμπαγή μεταλλική πλάκα, την **άνοδο** ή **αντικάθοδο**. Το ρεύμα της λυχνίας, i , εξαρτάται από την θερμοκρασία του νήματος της καθόδου η δε ενέργεια των ηλεκτρονίων εξαρτάται από το δυναμικό της ανόδου. Από την ολική ενέργεια που καταναλώνεται πάνω στην λυχνία, (iV) , ένα μικρό μόνο μέρος της τάξεως 10^{-3} μετατρέπεται σε ακτινοβολία ακτίνων-Χ. Το μεγαλύτερο μέρος θερμαίνει την άνοδο παρασιτικά, δημιουργώντας προβλήματα απαγωγής θερμότητας. Για την απαγωγή αυτής της θερμότητας απαιτούνται είτε εκτεταμένα μαύρα πτερύγια για να ακτινοβολούν, είτε κυκλοφορία νερού δια της ανόδου. Όταν χρησιμοποιείται η τελευταία αυτή μέθοδος, είναι απαραίτητο η άνοδος να βρίσκεται σε μηδενικό δυναμικό και η κάθοδος σε υψηλό αρνητικό δυναμικό²³ Για τη δημιουργία ισχυρότερων δεσμών ακτίνων-Χ χρησιμοποιείται συνδυασμός απαγωγής θερμότητας με κυκλοφορία νερού και συνεχής μετακίνηση του σημείου πάνω στο

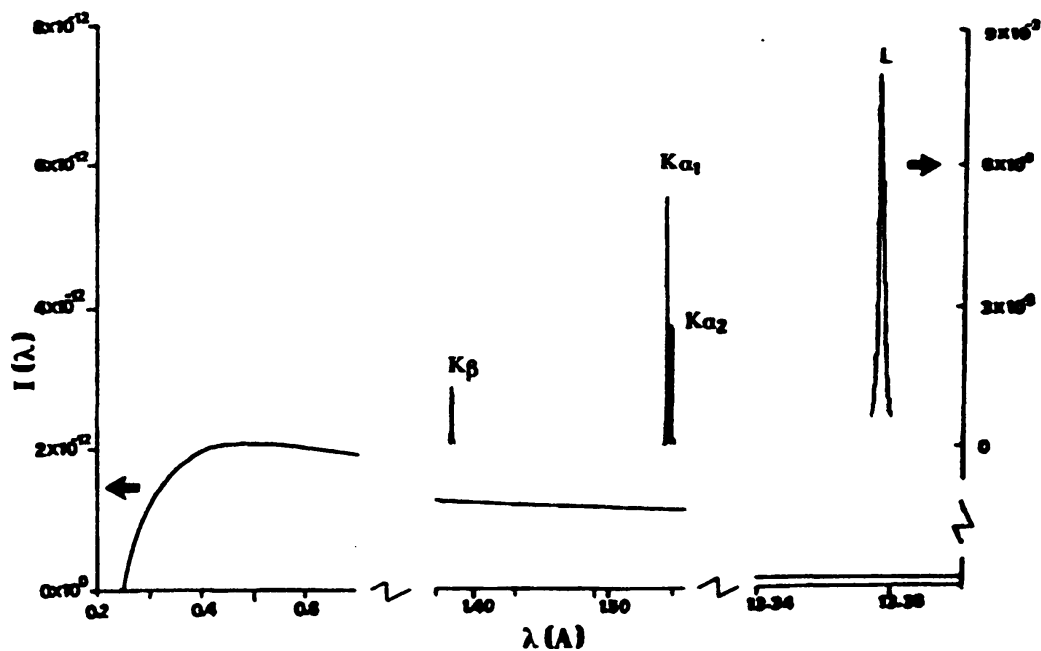
²³ Για το λόγο αυτό επικράτησε, οι άνοδοι των λυχνιών ακτίνων-Χ να λέγονται αντικάθοδοι.

οποίο προσπίπτουν τα ηλεκτρόνια. Ο συνδυασμός αυτός επιτυγχάνεται με τις λυχνίες περιστρεφόμενης αγόδου, που αποτελούν πηγές ακτίνων-Χ υψηλής λαμπρότητας.

Το φάσμα το οποίο εκπέμπεται από μια λυχνία ακτίνων-Χ αποτελείται από ένα γραμμικό φάσμα χαρακτηριστικό του υλικού της αντικαθόδου, το οποίο επικάθεται στο συνεχές φάσμα της ακτινοβολίας πεδήσεως (σχήμα 2.20). Το εν λόγω φάσμα εκπομπής περιγράφεται από τη σχέση:

$$J_0(\lambda) = J_{\pi}(\lambda) + J_x(\lambda)$$

2.26



Σχήμα 2.20 Φασματική κατανομή της ακτινοβολίας ακτίνων-Χ που παράγεται από λυχνία ακτίνων-Χ με αντικάθοδο Cu σε τάση 50 KV. Το όριο λ_{\min} της συνεχούς συνιστώσας του φάσματος εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη τάση ($\lambda_{\min} = 12.4/V$). Στο συνεχές φάσμα επικάθονται οι δύο χαρακτηριστικές σειρές η K και η L. Η σειρά K περιέχει κυρίως τρεις γραμμές την K_{β} (μ.κ. 1,393 Å) προερχόμενη από ηλεκτρονικές μεταπτώσεις $L_{II} \rightarrow K$, την $K_{\alpha 1}$ (μ.κ. 1,54056 Å) από $L_{III} \rightarrow K$ και την $K_{\alpha 2}$ (μ.κ. 1,54439 Å) από $L_{II} \rightarrow K$. Η σειρά L περιέχει πολλές γραμμές, σημαντικής εντάσεως όμως είναι μόνο η διπλή $L_{\alpha 1,2}$ (μ.κ. 13,34 Å) από ηλεκτρονικές μεταπτώσεις²⁴ $M_{IV} \rightarrow L_{III}$. Ο αριστερός άξονας αναφέρεται στο συνεχές φάσμα και ο δεξιός στο γραμμικό.

όπου $J_0(\lambda) d\lambda$ είναι ο αριθμός των φωτονίων που εκπέμπονται ανά μονάδα χρόνου πρὸς όλες τις κατευθύνσεις, με μήκος κύματος μεταξύ λ και $\lambda+d\lambda$. Οι δείκτες ο, π και χ, αναφέρονται στην ολική ακτινοβολία, στην ακτινοβολία

²⁴ Για το μήκος κύματος των φασματικών γραμμών των διάφορων στοιχείων ο αναγνώστης παραπέμπεται στο Rev. of Mod. Phys. **39** 78, (1967) και για την σχετική ένταση των φασματικών γραμμών στο Atomic Data and Nuc. Data **14** 90, (1974)



πεδήσεως και στην χαρακτηριστική ακτινοβολία ή ακτινοβολία γραμμικού φάσματος, αντίστοιχα.

Η ολική ισχύς που εκπέμπεται με τη μορφή της ακτινοβολίας πεδήσεως από μια λυχνία ακτίνων-Χ, που λειτουργεί υπό τάση V και διαρρέεται από ρεύμα i , δίνεται σε μια πρώτη προσέγγιση από την ημιεμπειρική σχέση:

$$\int_{\lambda_{\min}}^{\infty} J_{\pi}(\lambda) d\lambda = W_{\pi} = A i Z V^n \quad 2.27$$

όπου A είναι μια σταθερά αναλογίας και για Z στο μέσο του περιοδικού συστήματος των στοιχείων, $n \approx 2$.

Η χαρακτηριστική ακτινοβολία αποτελείται από έναν αριθμό λεπτών φασματικών γραμμών, των οποίων οι θέσεις δίνονται από το νόμο του Moseley (σχέση 2.9) και έχει, σε πρώτη προσέγγιση, φασματική κατανομή που δίνεται από τη σχέση:

$$J_x \propto \frac{1}{(f-f_0)^2 + (\Delta f/2)^2} \quad 2.28$$

όπου Δf το ολικό πλάτος της γραμμής στο μέσο ύψος της, που είναι αντιστρόφως ανάλογο του χρόνου ζωής της διεγερμένης στιβάδας²⁵. Η χαρακτηριστική ακτινοβολία, η οποία είναι μη πολωμένη, παρουσιάζει ισοκατανομή στο χώρο, εάν δεν ληφθεί υπόψη η αυτοαπορρόφηση. Τέλος, η ισχύς της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας δίνεται από την ημιεμπειρική σχέση:

$$\int J_x(\lambda) d\lambda = W_x = B i (V-V_K)^n \quad 2.29$$

όπου B κάποια σταθερά αναλογίας, V_K η τάση ιονισμού της αντίστοιχης στιβάδας και για τα συνήθη δυναμικά που χρησιμοποιούνται στην επιστήμη των υλικών, $n \approx 1.5$.

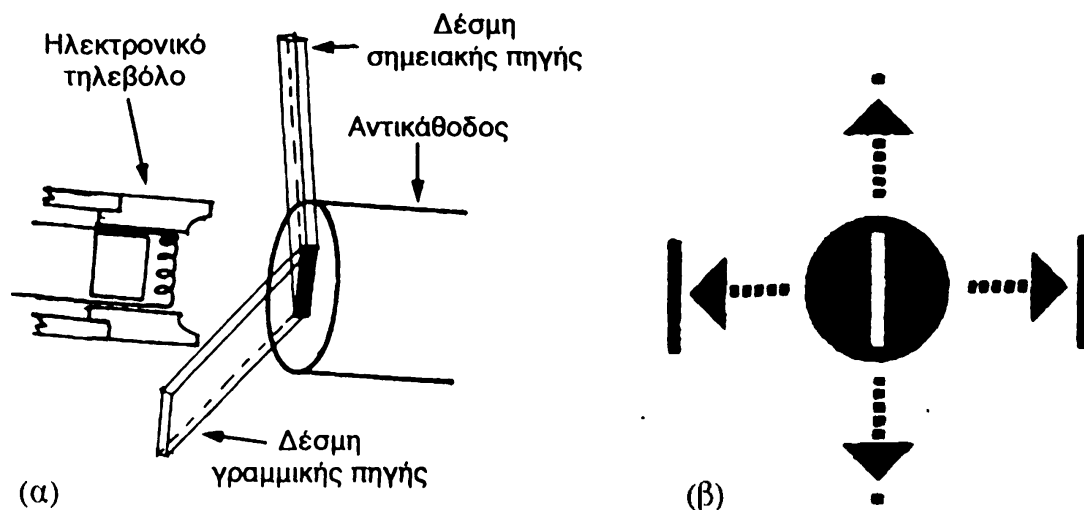
Όσες φορές το πείραμα απαιτεί μονοχρωματική ακτινοβολία, οι λυχνίες ακτίνων-Χ συνοδεύονται από φίλτρα ή για καλύτερο μονοχρωματισμό, χρησιμοποιούνται κρυσταλλικοί μονοχρωμάτορες. Υπάρχει μια πληθώρα από τέτοιους μονοχρωμάτορες, που όλοι στηρίζονται στην σκέδαση κατά Bragg ενός μόνο μήκους κύματος από κρύσταλλο ειδικής κοπής και σχήματος. Στην

²⁵ Το πλάτος των γραμμών αυτών που είναι της τάξεως μερικών eV έχει μετρηθεί και καταχωρηθεί σε πίνακες. Μερικές τιμές δίνονται στο παράρτημα η.



περίπτωση που το πείραμα απαιτεί πολωμένη μονοχρωματική δέσμη λαμβάνεται πρόνοια η γωνία Bragg να είναι $\theta_B = 45^\circ$, ή χρησιμοποιούνται μονοχρωμάτορες Borrmann.

Κατασκευαστικά, οι λυχνίες ακτίνων-Χ είναι σωλήνες υψηλού κενού, με ειδικά παράθυρα από Be, μέσα στους οποίους υπάρχουν τα ηλεκτρόδια της ανόδου (αντικαθόδου) και του νήματος (καθόδου) όπως δείχνει το σχήμα 2.21α. Μέσα στη λυχνία, ακτίνες-Χ εκπέμπονται προς όλες τις κατευθύνσεις μόνο από το τμήμα της αντικαθόδου (ανόδου) που βομβαρδίζεται από τα ηλεκτρόνια, όπως είναι φυσικό. Το τμήμα αυτό είναι γνωστό ως *εστιακό τμήμα*, και εξαρτάται από τον κατασκευαστή και από τον προορισμό της λυχνίας, είναι δε συνήθως της τάξεως $(10 \times 1) \text{mm}^2$. Οι φαινόμενες διαστάσεις (σχήμα 2.21β) και η λαμπρότητα της πηγής, καθώς επίσης η κατανομή των ακτίνων-Χ στον έξω της λυχνίας χώρο, εξαρτώνται από τη σχετική θέση των παραθύρων και την γωνία παρατήρησης.



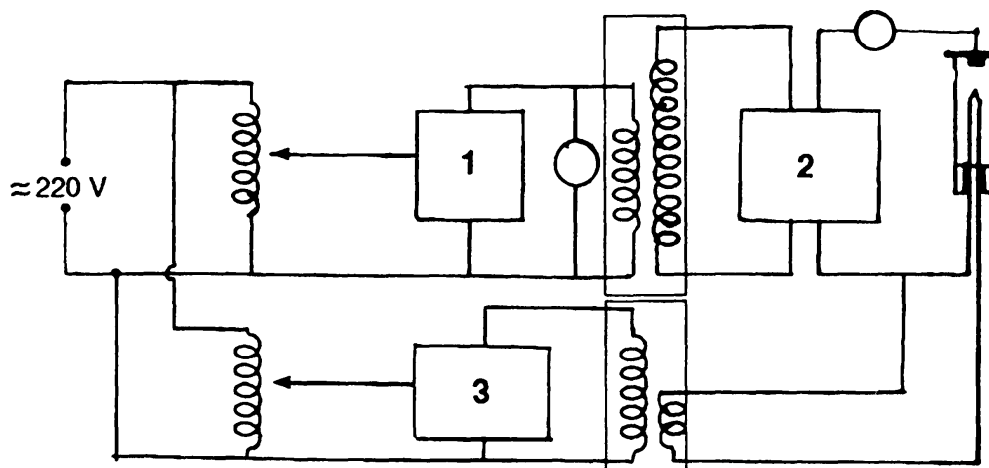
Σχήμα 2.21 (α) Σχηματική παράσταση της εξαρτήσεως της μορφής των διαστάσεων και της λαμπρότητας της πηγής ακτίνων-Χ από την γωνία παρατήρησης. (β) Φαινόμενες διαστάσεις της πηγής σε δύο κάθετες μεταξύ τους διευθύνσεις.

Για την λειτουργία μιας λυχνίας ακτίνων-Χ απαιτούνται δύο πηγές ισχύος. Μία για την ανοδική τάση, που συνήθως είναι συνεχής και δεν ξεπερνά τα 100 kV και μια πηγή εναλλασσόμενου ρεύματος²⁶ μερικών Volt για την θέρμανση του νήματος, όπως δείχνει το σχήμα 2.22.

Σε σύγχρονες διατάξεις υψηλής συνεχούς τάσεως, για βελτίωση της αποδόσεως και ελάττωση του όγκου του μετασχηματιστή Υ.Τ. η πρώτη βαθμίδα σταθεροποιήσεως περιέχει μονάδα ισχύος υψηλής συχνότητας.

²⁶ Η ρύθμιση καθώς και η σταθερότητα του ρεύματος i δια της λυχνίας γίνονται μέσω του ρεύματος θερμάνσεως.



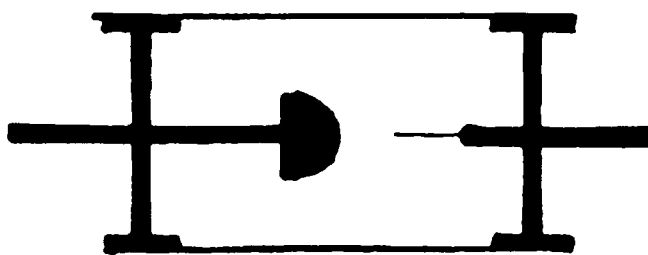


Σχήμα 2.22 Βασικό κύκλωμα υψηλής τάσεως και τάσεως νήματος για τη λειτουργία λυχνίας Coolidge. 1: πρώτη βαθμίδα σταθεροποιητικού υψηλής τάσεως, 2: ανορθωτικό και δεύτερη βαθμίδα σταθεροποιητικού υψηλής τάσεως²⁷, 3: σταθεροποιητικό ανοδικού ρεύματος.

Υπάρχει μια ολόκληρη σειρά τυποποιημένων λυχνιών με διάφορα υλικά αντικαθόδου για την εξασφάλιση ποικιλίας μηκών κύματος. Υπάρχουν επίσης λυχνίες ειδικής κατασκευής για λιγότερο κοινές μετρήσεις. Ο τρόπος επιλογής μήκους κύματος για τη μελέτη ορισμένου κρυστάλλου καθώς και η περιγραφή των ειδικών λυχνιών εκφεύγει του σκοπού του παρόντος και ο αναγνώστης θα πρέπει να ανατρέξει στη σχετική βιβλιογραφία.

γ) Λυχνίες ακτίνων-Χ ψυχρής καθόδου

Απλές λυχνίες ακτίνων-Χ, μικρής ισχύος όχι όμως και χαμηλής τάσεως είναι κατασκευάσιμες, αξιοποιώντας την ηλεκτρονική εκπομπή λόγω ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου. Μια τέτοια λυχνία αποτελείται από γυάλινο σωλήνα υψηλού κενού της τάξεως 10^{-7} torr. Στο θάλαμο της λυχνίας τοποθετείται ημισφαιρικό ηλεκτρόδιο, από στοιχείο κατά προτίμηση μεγάλου ατομικού αριθμού, που αποτελεί την άνοδο της λυχνίας και ένα δεύτερο ηλεκτρόδιο το οποίο καταλήγει σε ακίδα, και το οποίο αποτελεί την κάθοδο (σχήμα 2.23).



Σχήμα 2.23 Λυχνία ακτίνων-Χ ψυχρής καθόδου.

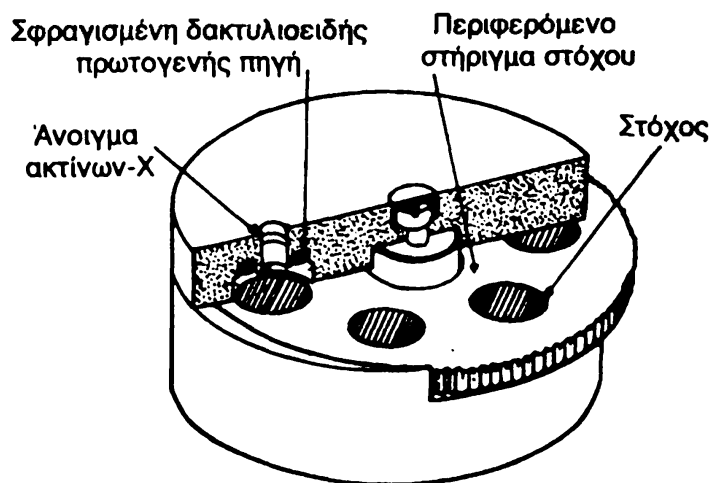
²⁷ Σε σύγχρονες διατάξεις η βαθμίδα αυτή περιέχει διατάξεις πολλαπλασιασμού συχνότητας της τάσεως του δικτύου.

Ηλεκτρονική εκπομπή λαμβάνει χώρα σε συνήθη θερμοκρασία στο άκρο της ακίδας λόγω του ισχυρού και ανομοιογενούς ηλεκτρικού πεδίου. Το πεδίο στη συνέχεια επιταχύνει τα ελεύθερα πλέον ηλεκτρόνια. Η εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού μπορεί να υπερβαίνει τα 70 kV, το ρεύμα δεν υπερβαίνει τα 30 μA , η δε ολική ροή φωτονίων είναι περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη της αντίστοιχης λυχνίας Coolidge.

Οι λυχνίες εκτοπίζονται ταχύτατα κατά την τελευταία δεκαετία ως πηγές ακτίνων-Χ, διότι έχουν αρχίσει να γίνονται προσιτές οι εγκαταστάσεις συγχρότρου που, όπως θα αναφερθεί στα επόμενα, είναι οι ιδανικές πηγές .

δ) Άλλες εργαστηριακές πηγές ακτίνων-Χ

Σε εφαρμογές που απαιτείται καθαρό γραμμικό φάσμα απαλλαγμένο από το συνεχές²⁸, χρησιμοποιούνται διατάξεις που μοιάζουν με τις λυχνίες Coolidge, στις οποίες το ηλεκτρονικό τηλεβόλο έχει αντικατασταθεί με πηγή βαρέων φορτισμένων σωματιών, όπως πρωτόνια και σωματία άλφα. Τέλος, για το σκοπό ρυθμίσεως και βαθμολογίας των συστημάτων ανιχνεύσεως και αναλύσεως των φασμάτων-Χ, χρησιμοποιούνται ραδιοϊσότοπα, τα οποία εκπέμπουν ακτίνες γ χαμηλής ενέργειας π.χ. ^{55}Fe ή διατάξεις όπως αυτή του σχήματος 2.24.



Σχήμα 2.24 Πηγή βαθμολογήσεως. Περιέχει μια ραδιενεργό πηγή $^{241}_{95}\text{Am}$ 10mCi και μια σειρά στόχων οι οποίοι διεγείρονται σε φθορισμό από αυτή, εκπέμπουν χαρακτηριστική ακτινοβολία. Οι εξωτερικές διαστάσεις της πηγής είναι: διάμετρος κυλίνδρου περίπου 4cm, ύψος περίπου 3 cm.

Οι διατάξεις αυτές περιέχουν μια ασθενή ραδιενεργό πηγή της οποίας η εκπεμπόμενη πρωτογενής ακτινοβολία διεγείρει σε φθορισμό στόχους κατάλληλου ατομικού αριθμού.

²⁸ Ο μονοχρωματισμός με τη βοήθεια μονοκρυστάλλου εισάγει συνήθως και ακτινοβολία μικρότερου μήκους κύματος, λ/n (n ακέραιος).



ε) Σύγχροτρο

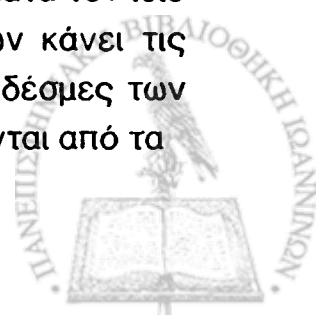
Η εξέλιξη της τεχνολογίας των πηγών ακτινοβολίας συγχρότρου περιλαμβάνει σε γενικές γραμμές τέσσερις εποχές· χαρακτηριστικό της πρώτης εποχής είναι η παρασιτική αξιοποίηση της ακτινοβολίας συγχρότρου σε κυκλικούς επιταχυντές που προορίζονταν για πειράματα φυσικής υψηλών ενεργειών. Η αρχή της δεκαετίας του 1970 αποτελεί το όριο μεταξύ πρώτης και δεύτερης εποχής, η οποία χαρακτηρίζεται από την κατασκευή δακτυλίων συσσωρεύσεως για να χρησιμοποιηθούν ως πηγές ακτινοβολίας στη φασματική περιοχή του υπεριώδους και των ακτίνων-Χ, είτε αποκλειστικά είτε σε συνδυασμό με πειράματα υψηλών ενεργειών. Κατά την εποχή αυτή έγιναν φανερές οι δυνατότητες των εγκαταστάσεων συγχρότρου και καταδείχθηκε η σημασία που έχουν για τις έρευνες σε πολλά πεδία. Η τρίτη περίοδος χαρακτηρίζεται από την χρησιμοποίηση προηγμένων ένθετων διατάξεων και η τέταρτη που μόλις τώρα αρχίζει, υπόσχεται σύμφωνες δέσμες, μεγάλης λαμπρότητας και διάδοση μικρότερων δακτυλίων συσσωρεύσεως για εξειδικευμένη χρήση.

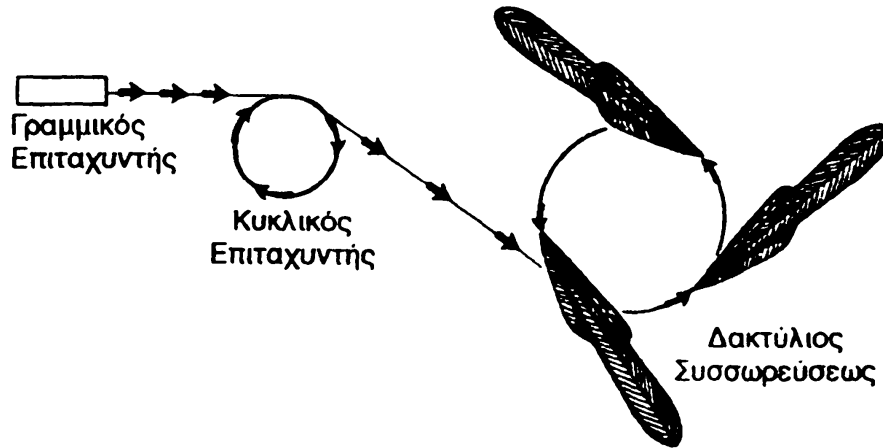
Τα κύρια χαρακτηριστικά των δεσμών της ακτινοβολίας συγχρότρου που εκπέμπονται από τις ένθετες αυτές διατάξεις είναι:

- i) Δέσμες υψηλών ροών φωτονίων μέχρι και 10^{19} ph/sec.mrad.0.1% Bw. Για σύγκριση αναφέρεται ότι το αντίστοιχο μέγεθος μιας λυχνίας Cu10kW είναι μόνο 1.2×10^8 ph/sec.mrad.0.1% BW για την χαρακτηριστική Ka.
- ii) Δέσμες υψηλής κατευθυντικότητας με αποκλίσεις μερικών μόνον arc sec.
- iii) Δέσμες ευρέως και ρυθμιζόμενου φάσματος ακτινοβολίας από UV έως σκληρές ακτίνες-Χ.
- iv) Δέσμες των οποίων η κατάσταση πολώσεως ρυθμίζεται με βάση τις ανάγκες της εφαρμογής.
- v) Δέσμες παλμικής δομής, ρυθμιζόμενης διάρκειας παλμών και ρυθμού επαναλήψεως.
- vi) Δέσμες μικρής γεωμετρικής διατομής, η οποία φθάνει έως μερικά $(\mu\text{m})^2$.
- vii) Δέσμες μεγάλου μήκους συμφωνίας.

Οι σύγχρονες εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούνται ως πηγές ακτινοβολίας συγχρότρου παρουσιάζουν την ίδια βασική δομή (σχήμα 2.25) η οποία περιλαμβάνει:

1) Την πηγή των ηλεκτρονίων ή των ποζιτρονίων (δεν σκιαγραφείται στο σχήμα). Και τα δύο αυτά σώματα, όπως είναι φυσικό, ακτινοβολούν κατά τον ίδιο τρόπο και επομένως η ευκολία στην παραγωγή των ηλεκτρονίων κάνει τις ηλεκτρονικές δέσμες πιο προσιτές. Έχει όμως παρατηρηθεί ότι οι δέσμες των ποζιτρονίων είναι πιο σταθερές μέσα στο δακτύλιο, δεν προσροφώνται από τα





Σχήμα 2.25 Σχηματική παράσταση των στοιχείων επιταχύνσεως των σωματιδίων. (Γραμμικός επιταχυντής, κυκλικός επιταχυντής, δακτύλιος συσσωρεύσεως). Η πηγή ηλεκτρονίων ή ποζιτρονίων δεν σκιαγραφείται. Τα φορτισμένα σωματάρια αρχικά επιταχύνονται κατά ριπές στον γραμμικό επιταχυντή, στη συνέχεια επιταχύνονται στη μέγιστη ενέργειά τους εντός του κυκλικού επιταχυντή και τέλος εισέρχονται στον δακτύλιο συσσωρεύσεως, όπου η ενέργειά τους παραμένει σταθερή. Ο γραμμικός και ο κυκλικός επιταχυντής λειτουργούν κατά τη διαδικασία της πληρώσεως του δακτυλίου συσσωρεύσεως, οπότε ο δακτύλιος δεν αξιοποιείται.

τοιχώματα του θαλάμου κενού και επομένως διαρκούν περισσότερο, με αποτέλεσμα ο ωφέλιμος χρόνος λειτουργίας της εγκαταστάσεως να είναι αισθητά μεγαλύτερος.

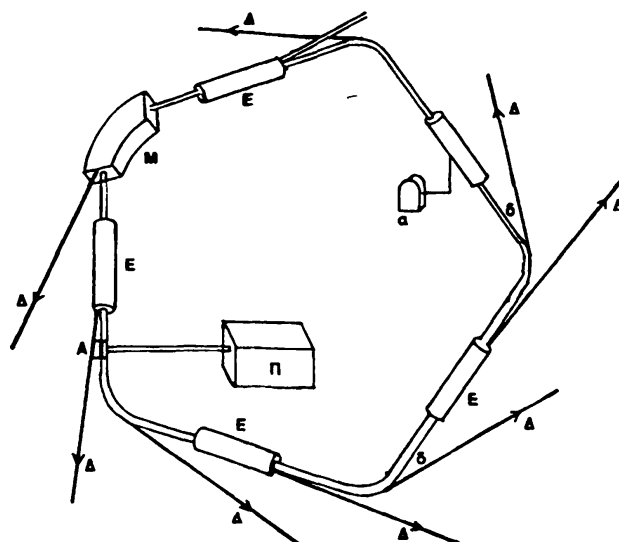
2) Το γραμμικό επιταχυντή και τον κυκλικό επιταχυντή (Booster), οι οποίοι επιταχύνουν τα σωματάρια στην τελική τους ενέργεια της τάξεως των GeV. Τα σωματάρια αποστέλλονται σε ριπές στον δακτύλιο συσσωρεύσεως.

3) Το δακτύλιο συσσωρεύσεως που έχει ως κύριο προορισμό να λειτουργεί ως πηγή ακτίνων-Χ, δεν έχει το κυκλικό σχήμα που φαίνεται στο σχήμα 2.25, αλλά αποτελείται από μεγάλα ευθύγραμμα τμήματα και μικρά τμήματα μεγάλης καμπυλότητας. Οι περιοχές εκπομπής ακτινοβολίας από όπου ξεκινούν οι σχετικές δέσμες²⁹ είναι είτε οι περιοχές των μαγνητών κυρτώσεως, είτε οι ένθετες διατάξεις που τοποθετούνται στα ευθύγραμμα τμήματα του δακτυλίου. Το σχήμα 2.26 παριστάνει τα βασικά στοιχεία ενός τέτοιου δακτυλίου, τα οποία είναι:

i) Ο διάυλος υψηλού κενού, (δ), από σωλήνα ελλειπτικής τομής, ο οποίος αποτελείται από ευθύγραμμα και καμπυλόγραμμα τμήματα. Η μέση διάμετρος του δακτυλίου κυμαίνεται από εγκατάσταση σε εγκατάσταση μεταξύ μερικών μέτρων και μερικών εκατοντάδων μέτρων. Μέσα στους διαύλους αυτούς κινούνται κατά ριπές τα υψηλής ενέργειας σωματάρια και έπάνω τους προσκολλώνται εφαπτομενικά οι διάυλοι των δεσμών ακτινοβολίας.

²⁹ Στα ευθύγραμμα τμήματα της τροχιάς τοποθετούνται "ένθετες διατάξεις", οι οποίες με τη δημιουργία μαγνητικών πεδίων ειδικής μορφής προκαλούν μεγάλες τοπικές καμπυλότητες των ηλεκτρονικών τροχιών με αποτέλεσμα την έντονη εκπομπή ακτινοβολίας.





Σχήμα 2.26 Δακτύλιος συσσωρεύσεως για παραγωγή ακτινοβολίας συγχρότρου (a = αντλία υψηλού κενού, δ = διάυλος υψηλού κενού μέσα στον οποίο κινούνται τα ηλεκτρόνια ή τα ποζιτρόνια, M = ένας από τους μαγνήτες κυρτώσεως, A = ηλεκτρομαγνητικό αντηχείο, E = ελίτροχοι μικρής ή μεγάλης περιόδου, Π = πηγή υψίσυχνων, Δ = διάυλοι εξόδου δεσμών ακτινοβολίας).

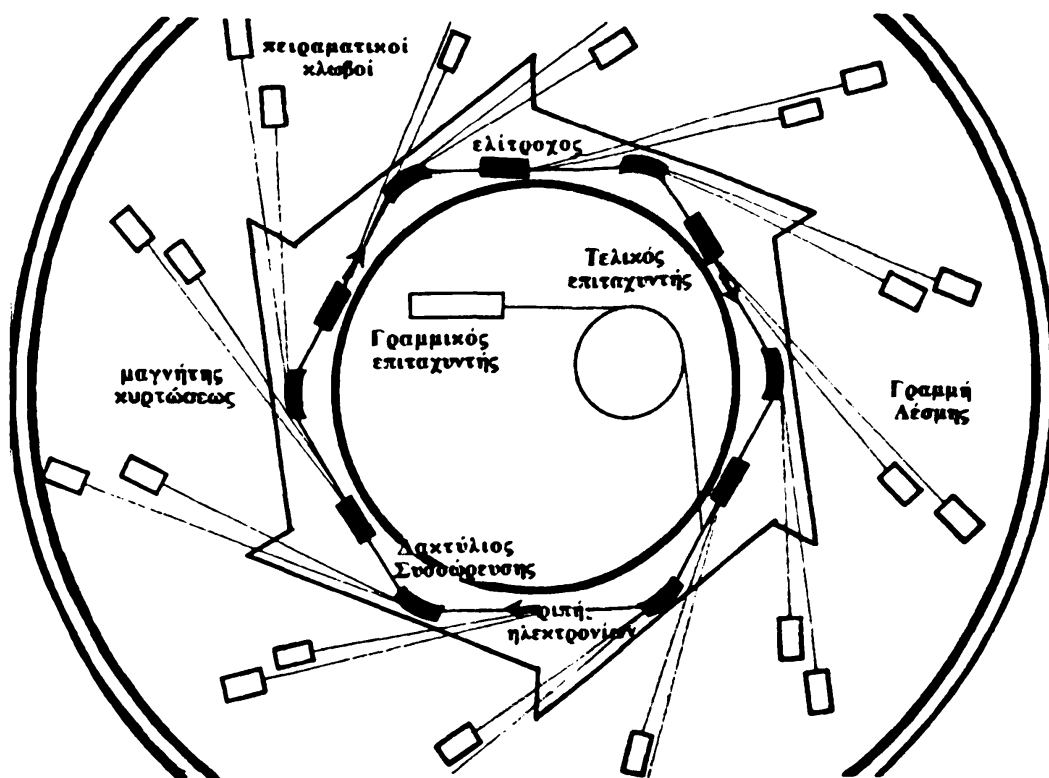
- ii) Οι μαγνήτες κυρτώσεως (M), οι οποίοι δημιουργούν το αναγκαίο μαγνητικό πεδίο, κάθετο στη τροχιά, για την καμπυλόγραμμη κίνηση των σωματίων.
- iii) Το ηλεκτρομαγνητικό αντηχείο (A), με το οποίο επιτυγχάνεται η σύζευξη της ηλεκτρονικής γεννήτριας υψηλών συχνοτήτων με την δέσμη των σωματίων, ώστε να αναπληρώνονται σε κάθε διάβαση της ριπής των ηλεκτρονίων από αυτό, οι ενεργειακές απώλειες λόγω ακτινοβολίας.
- iv) Οι ένθετες διατάξεις (E), όπως αυτές της μετατοπίσεως μήκους κύματος, και οι ελίτροχοι μικρής και μεγάλης περιόδου.
- v) Οι διάυλοι (Δ) της ακτινοβολίας (δέσμες), οι οποίοι καταλήγουν σε κατάλληλους χώρους όπου υπάρχουν πειραματικές συσκευές και συστήματα μετρήσεων.
- vi) Μια σειρά αντλιών υψηλού κενού και διατάξεις ψύξεως και ασφάλειας.

Είναι αξιοσημείωτο ότι παρ' όλο το πλήθος των βοηθητικών οργάνων, των μαγνητών, των συστημάτων ψύξεως κ.τ.λ. η απόδοση ενός δακτυλίου συσσωρεύσεως πλησιάζει τα 90% .

Κατά την λειτουργία του δακτυλίου, ηλεκτρόνια απορροφώνται από τα τοιχώματα του διαύλου δ και το ρεύμα ελαττώνεται. Η ποιότητα ενός δακτυλίου χαρακτηρίζεται από το χρόνο ζωής της δέσμης των ηλεκτρονίων εντός αυτού και επομένως από το χρόνο μεταξύ δύο διαδοχικών γεμισμάτων του. Ο χρόνος αυτός φθάνει και μέχρι 8h.

Οι διαστάσεις του δακτυλίου όσο και ο χώρος εκτελέσεως των πειραμάτων απαιτούν κτιριακές εγκαταστάσεις ειδικής αρχιτεκτονικής, η οποία σκιαγραφείται στο σχήμα 2.27.





Σχήμα 2.27 Σχηματική παράσταση εγκαταστάσεως συγχρότρου.

Οι εγκαταστάσεις ακτινοβολίας συγχρότρου είναι πολυδάπανες, τόσο ως προς την κατασκευή τους όσο και ως προς την λειτουργία τους, ο δε αριθμός τους είναι περιορισμένος ανά τον κόσμο (βλέπε παράρτημα ι'). Σε κάθε μια απ' αυτές εκτελούνται πολλά πειράματα συγχρόνως και συλλέγονται πειραματικά δεδομένα που είναι αδύνατο να συλλέξει κανείς με τις συνήθεις λυχνίες ακτίνων-Χ. Μερικές από τις σημαντικότερες εφαρμογές της ακτινοβολίας συγχρότρου στην έρευνα και στην τεχνολογία παρατίθενται στους πίνακες του παραρτήματος ια'.

2.2.3 Χαρακτηριστικά μεγέθη δεσμών και πηγών ακτίνων-Χ και μονάδες τους.

Αν και θα ήταν δυνατό να χρησιμοποιούνται οι ίδιες μονάδες για την μέτρηση των χαρακτηριστικών μεγεθών των πηγών και των δεσμών για όλο το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα, λόγω της ιστορικής εξελίξεως των διαφόρων τμημάτων του, καθώς επίσης λόγω των ιδιομορφιών που παρουσιάζονται, έχει διαμορφωθεί μια σειρά μονάδων για κάθε φυσικό μέγεθος σε κάθε περιοχή του φάσματος. Τα χαρακτηριστικά μεγέθη και οι μονάδες για την περίπτωση της περιοχής ακτίνων-Χ και γ αναπτύσσονται στη συνέχεια.



Χαρακτηριστικό μέγεθος μιας μονοενεργειακής δέσμης ακτίνων-Χ είναι ο αριθμός των φωτονίων που διέρχονται από μια μοναδιαία επιφάνεια κάθετα τοποθετημένη ως προς τη δέσμη. Το μέγεθος αυτό ορίζεται από την (ICRU)³⁰ ως **ροή φωτονίων ή ροή** (photon fluence) και συμβολίζεται με το γράμμα Φ:

$$\Phi = \frac{\Delta N}{\Delta S} \left[\frac{\text{αριθμός φωτονίων}}{\text{επιφάνεια}} \right] \quad 2.30$$

Εάν αντί του αριθμού των μονοενεργειακών φωτονίων ληφθεί υπόψη η ενέργεια η οποία ρέει, το αντίστοιχο μέγεθος ορίζεται ως **ροή ενέργειας** (Energy fluence) και συμβολίζεται με το γράμμα Ψ:

$$\Psi = \frac{\Delta N}{\Delta S} \hbar \omega \left[\frac{\text{ενέργεια}}{\text{επιφάνεια}} \right] \quad 2.31$$

Το μέγεθος το οποίο περιγράφει την ροή φωτονίων ανά μονάδα χρόνου μιας δέσμης είναι ο **ρυθμός ροής φωτονίων**, η οποία συμβολίζεται με το γράμμα φ:

$$\phi = \frac{\Delta N}{\Delta S \Delta t} \left[\frac{\text{αριθμός φωτονίων}}{\text{επιφάνεια} \times \text{χρόνος}} \right] \quad 2.32$$

Το μέγεθος το οποίο περιγράφει την ροή ενέργειας ανά μονάδα χρόνου μιας δέσμης είναι ο **ρυθμός ροής ενέργειας**³¹ ή αλλιώς η **ένταση** της δέσμης και συμβολίζεται με ψ :

$$\psi = \frac{\Delta N}{\Delta S} \frac{\hbar \omega}{\Delta t} \left[\frac{\text{ενέργεια}}{\text{επιφάνεια} \times \text{χρόνος}} \right] \quad 2.33$$

Ο **ρυθμός φασματικής ροής**, που πολλές φορές λέγεται και φασματική ροή, είναι μέγεθος που χαρακτηρίζει τη δέσμη και ισούται με τον αριθμό φωτονίων της φασματικής περιοχής Δλ ανά μονάδα χρόνου και δίνεται από τη σχέση:

$$\Phi_\lambda = \frac{\Delta N}{\Delta t \Delta \theta (\Delta \lambda)} \quad 2.34a$$

³⁰ Τα αρχικά του τίτλου International Commission on Radiological Units and Measurements (Διεθνής Επιτροπή για Ακτινολογικές Μονάδες και Μετρήσεις)

³¹ Στην αγγλόγλωσσα ορολογία χρησιμοποιούνται και οι όροι flux density και energy flux density, που μεταφράζονται ως πυκνότητα ροής και πυκνότητα ροής ενέργειας, αντίστοιχα.



όπου $\Delta\theta$ είναι το στοιχείο γωνίας επί του επιπέδου της τροχιάς του ακτινοβολούντος σωματιδίου, η δε ροή ολοκληρώνεται σε όλο το κάθετο επίπεδο, οπότε η σχέση 2.34a γίνεται:

$$\Phi_{\lambda} = \frac{\Delta N}{\Delta t \Delta \Omega (\Delta \lambda / \lambda)} \quad 2.34\beta$$

Το μέγεθος αυτό, όταν δεν αφορά τη ροή της δέσμης αλλά το ρυθμό της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από μια πηγή, επικράτησε να λέγεται **φωτοβολία** της πηγής. Για ορισμένες εφαρμογές, σημασία έχει η ακτινοβολία ανά μονάδα επιφάνειας της πηγής, η οποία καλείται **λαμπρότητα** και ορίζεται ως:

$$B_r = \frac{\Delta N}{\Delta t \Delta \Omega \Delta S (\Delta \lambda / \lambda)} \quad 2.35$$

όπου το στοιχείο επιφάνειας ΔS αναφέρεται στην επιφάνεια της πηγής από την οποία εκπέμπεται η ακτινοβολία.

Αν και τα φυσικά μεγέθη που περιγράφουν τις πηγές, τις δέσμες και το "φωτισμό των δειγμάτων" θα μπορούσε να είναι τα ίδια και να μετρώνται με τις κοινές φωτομετρικές μονάδες, λόγω της ιδιομορφίας των ακτίνων-Χ επικράτησαν τα μεγέθη και οι μονάδες που προαναφέρθησαν.

Το μέγεθος έκθεση σε ακτινοβολία, που συμβολίζεται με το X , ορίζεται ως ο λόγος $X = \frac{\Delta Q}{\Delta m}$, όπου ΔQ είναι το ολικό φορτίο των ιόντων³² που παράγονται κατά την πλήρη απορρόφηση των φωτονίων της δέσμης μέσα σε έναν όγκο αέρα μάζας Δm .

Μονάδα εκθέσεως είναι το **Roentgen (R)**, που χαρακτηρίζει την ολική ενέργεια δέσμης ακτίνων-Χ ή γ . Το Roentgen, αν και αρχικά χρησιμοποιήθηκε ως μονάδα τόσο για τη μέτρηση της από πηγή παραγόμενης ακτινοβολίας όσο και για τη μέτρηση της ακτινοβολίας που απορροφάται από το δείγμα, σήμερα χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ποσότητας ακτινοβολίας³³ ακτίνων-Χ ή γ ή αλλιώς της ολικής ενέργειας της δέσμης. Ορίζεται ως η ποσότητα εκείνη της ακτινοβολίας, η οποία δημιουργεί φορτίο 1e.s.u ιονίζοντας 1cm^3 αέρα υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως:

$$1R = \frac{1.\text{e.s.u φορ.}}{0.001293\text{g αέρα}} = \frac{2.58 \times 10^{-4} \text{ Cb}}{\text{kg}} \quad 2.36\alpha$$

³² Ένα είδος φορτίου + ή - .

³³ Για το λόγο αυτό θεωρείται ως μονάδα εκθέσεως.



Δεδομένου ότι η μέση ενέργεια για τη δημιουργία ηλεκτρονίου - ιόντος στον αέρα είναι 33.7eV και ότι 1 e.s.u φορτίου ισοδυναμεί με 1.610×10^{12} μονοσθενή ιόντα, έπεται ότι η ενέργεια που αντιστοιχεί σ'αυτά τα ιόντα είναι 54.0×10^{12} eV, επομένως:

$$1R = 54.0 \times 10^{12} \frac{\text{eV}}{\text{g}_{\text{αερ.}}} = 86.9 \frac{\text{erg}}{\text{g}_{\text{αερ.}}} \quad 2.36\beta$$

Το R/h που είναι μονάδα ρυθμού εκθέσεως, είναι ουσιαστικά η μονάδα ισχύος της δέσμης.

Το μέγεθος της **απορροφούμενης δόσης** ορίζεται ως $\frac{\Delta E_D}{\Delta m}$ ($\frac{\text{erg}}{\text{g}}$), όπου ΔE_D είναι η ενέργεια που δίνεται από την ιονίζουσα ακτινοβολία σ'ένα στοιχείο όγκου της ύλης το οποίο έχει μάζα Δm ³⁴. Μονάδα απορροφούμενης δόσης D είναι το rad, το οποίο ορίζεται ως :

$$1\text{rad} = 100 \frac{\text{erg}}{\text{g}} \quad 2.37$$

με το οποίο μετράται η ολική ενέργεια μιας ιονίζουσας ακτινοβολίας που απορροφάται από τη μάζα του δείγματος.

Μονάδα **ισοδύναμης δόσης**, DE, είναι το rem. Η μονάδα αυτή έχει εισαχθεί ώστε να υπάρχει μια ομοιόμορφη κλίμακα για όλες τις ιονίζουσες ακτινοβολίες, δεδομένου ότι η βιολογική επίδραση είναι διαφορετική για την ίδια δόση από τις διάφορες ακτινοβολίες. Για συνήθους μήκους κύματος ακτίνες-Χ ισχύει: 1rem = 1 rad.

2.2.4 Ανίχνευση ακτίνων-Χ

Η ανίχνευση των ακτίνων-Χ γίνεται δευτερογενώς, από τα ηλεκτρικά φορτία τα οποία εμφανίζονται κατά την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη. Με βάση τον τρόπο που αξιοποιούνται τα φορτία αυτά, δημιουργείται και η αντίστοιχη μέθοδος ανιχνεύσεως των ακτίνων-Χ.

Τα μεγέθη που χαρακτηρίζουν κάθε ανιχνευτή είναι : η **απόδοση**, που ορίζεται ως η πιθανότητα ένα φωτόνιο που προσπίπτει επάνω του να καταγραφεί, η **γραμμικότητα**, που ορίζεται ως η αναλογία της απόδοσης από την ενέργεια και την ροή των φωτονίων, η **ενεργειακή διακριτική ικανότητα**, που ορίζεται ως το πηλίκο της ενέργειας μονοχρωματικής φασματικής γραμμής δια του πλάτους της στο μισό του ύψους, όπως αυτή παρατηρείται από τον

³⁴ Το σύμβολο Δ στις ποσότητες E_D και m υπονοεί μια διαδικασία ευρέσεως μέσης τιμής είτε ως προς χρόνο είτε προς χώρο.



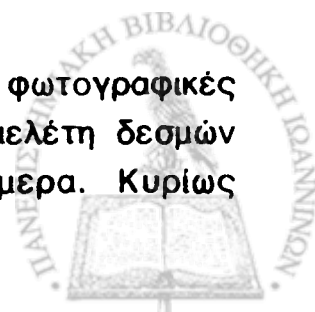
ανιχνευτή, δίνει δηλαδή την ελάχιστη ενεργειακή απόσταση δύο φασματικών γραμμών οι οποίες είναι διακρίσιμες από τον ανιχνευτή και τέλος η χωρική διακριτική ικανότητα, που αφορά την ελάχιστη γεωμετρική απόσταση μεταξύ δύο δεσμών οι οποίες είναι διακρίσιμες από τον ανιχνευτή. Στον πίνακα 2.4 δίνονται ενδεικτικές τιμές για τους ανιχνευτές που θα περιγραφούν στη συνέχεια.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.4

ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ	ΑΠΟΔΟΣΗ	ΓΡΑΜΜΙΚΟΤΗΤΑ	ΔΙΑΚΡΙΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ	ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΧΩΡΙΚΗ
Φθορίζον διάφραγμα	0,01-0,05	Καλή, με εξαίρεση στην περιοχή των αιχμών απορροφήσεως	ουδεμία	0.1mm
Φωτογραφικές πλάκες	0,10-0,20	Καλή, με εξαίρεση τις ενέργειες ιονισμού των στοιχείων	ουδεμία	0,05mm
Θάλαμος ιονισμού	0,8-0,95	Καλή	ουδεμία	Ουδεμία
Geiger Müller	0,8-0,95	Καλή	ουδεμία	Ουδεμία
Αναλογικός ανιχνευτής	0,8-0,95	Καλή	50	Ουδεμία
Αναλογικός ανιχνευτής πολλαπλών ανόδων	0.8-0.95	Καλή	50	2mm
Σπινθηριστής	0,9-0,95	Καλή	10	Ουδεμία
Ανιχνευτής στερεάς καταστάσεως	0.95-1	Πολύ Καλή	450	Ουδεμία
Ανιχνευτής με ευαισθησία θέσεως	0.30-0.95	Καλή	10-50	1mm-20μm

α) Φθορίζοντα διαφράγματα (φθορίζουσες οθόνες)

Τα φθορίζοντα διαφράγματα αποτέλεσαν μαζί με τις φωτογραφικές πλάκες τις πρώτες διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη δεσμών ακτίνων-Χ και συχνά χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα. Κυρίως



χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις άμεσης παρατήρησης για τον προσδιορισμό δεσμών ακτίνων-Χ και για την επαύξηση της αμαυρώσεως των ακτινογραφικών πλακών.

Τα βασικά χαρακτηριστικά ενός τέτοιου διαφράγματος είναι η φωτεινότητα και η χωρική διακριτική του ικανότητα.

Η **φωτεινότητα** σχετίζεται με το συντελεστή αποδόσεως του διαφράγματος, ο οποίος ορίζεται στην περίπτωση των οθονών και ως λόγος της φωτεινής ροής που εκπέμπεται από το διάφραγμα προς την ισχύ της ακτινοβολίας Χ που προσπίπτει σ'αυτό, $n = \Phi/N$. Παράγοντες που επηρεάζουν το συντελεστή αποδόσεως είναι κυρίως η χημική σύσταση του φθορίζοντος υλικού, το πάχος του φθορίζοντος επιστρώματος, το μέγεθος των κόκκων του και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που ανιχνεύεται.

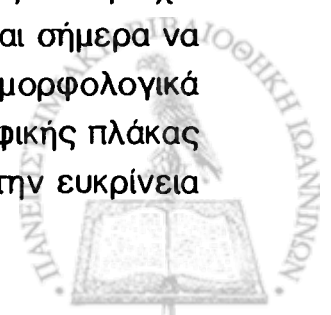
Η **χωρική διακριτική ικανότητα** του διαφράγματος εξαρτάται από το πάχος του φθορίζοντος επιστρώματος και το μέγεθος των κόκκων του. Γενικώς, μεγάλα πάχη επιστρώματος και μεγάλοι κόκκοι υλικού υποβιβάζουν τη διακριτική ικανότητα. Αντίστοιχα, μεγάλοι κόκκοι και μετρίως μεγάλα πάχη, αυξάνουν την φωτεινότητα. Σημαντικό χαρακτηριστικό είναι επίσης η φασματική κατανομή του φωτός που εκπέμπεται από το διάφραγμα, επικουρικά δε η μακροβιότητα του υλικού, η ευαισθησία του σε υγρασία, ακτινοβολίες, καθώς και το κόστος του.

Γενικώς, η απόδοση των διαφραγμάτων ανιχνεύσεως ακτίνων-Χ είναι μικρή (της τάξης των 1-5%) και τούτο διότι η μετατροπή της ισχύος των ακτίνων-Χ σε φωτεινή ισχύ γίνεται έμμεσα· τα φωτόνια ακτίνων-Χ απορροφώνται από εσωτερικά ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού, τα οποία στη συνέχεια μεταφέρουν την ενέργεια προς τα κέντρα φθορισμού, κατά τη διάρκεια δε της μεταφοράς αυτής σημαντικό μέρος της ενέργειας χάνεται σε μη φθοριστικές διεργασίες.

β) Φωτογραφικές πλάκες

Οι φωτογραφικές πλάκες οι οποίες χρησιμοποιούνται για τις ακτίνες-Χ, είναι διπλού επιστρώματος AgBr και μετρούν έκθεση σε ακτινοβολία και όχι ένταση ακτινοβολίας.

Η αναγωγή της αμαυρώσεως της φωτογραφικής πλάκας, που προέρχεται από την απορρόφηση ακτινοβολίας, σε ένταση, γίνεται μετά από βαθμολόγηση και με τη βοήθεια φωτομετρικών διατάξεων. Αν και η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί από την ανακάλυψη των ακτίνων-Χ, εξακολουθεί και σήμερα να είναι κατ' εξοχήν χρήσιμη, κυρίως στην περίπτωση που μελετώνται μορφολογικά στοιχεία ή ατέλειες ενός κρυστάλλου. Ο συνδυασμός της φωτογραφικής πλάκας με φθορίζον διάφραγμα, αυξάνει την απόδοση της διατάξεως και την ευκρίνεια



του ειδώλου, ώστε να χρησιμοποιείται ευρύτατα σε ένα πλήθος εφαρμογών, όπως π.χ. στις κλασικές διατάξεις Laue, στην ακτινοδιαγνωστική κ.ά.

Διάφοροι τύποι ανιχνευτών ακτίνων-Χ με αέρια

Οι ακτίνες-Χ, ως ιονίζουσα ακτινοβολία, ιονίζουν το αέριο το οποίο τις απορροφά, έτσι ώστε με την παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου να συλλέγεται το παραγόμενο φορτίο και να επιτυγχάνεται η ανίχνευση και η μέτρηση των ακτίνων-Χ. Ο τρόπος αξιοποίησής του φορτίου που έχει συλλεγεί και το μέγεθος της εντάσεως του πεδίου σε συνδυασμό με την γεωμετρία του ανιχνευτή και το αέριο μέσα σ'αυτό, καθορίζουν το συγκεκριμένο ανιχνευτή.

γ) Θάλαμος ιονισμού

Στην περίπτωση του θαλάμου ιονισμού, η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι τέτοια ώστε να συλλέγονται όλα τα ιόντα χωρίς να επιταχύνονται σε σημείο που να δημιουργηθεί το φαινόμενο της χιονοστιβάδας. Επειδή το ολικό φορτίο είναι ανάλογο της ολικής ενέργειας που απορροφά το αέριο, το ρεύμα που διαρρέει ένα γαλβανόμετρο συνδεδεμένο εν σειρά με το θάλαμο είναι ανάλογο της εντάσεως της δέσμης. Ο θάλαμος ιονισμού, αν και αρχικά χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα στην ανίχνευση των ακτίνων-Χ, σήμερα έχει περιορισμένη χρήση σε μετρήσεις που σχετίζονται με τη δοσομετρία από ισχυρές δέσμες καθώς επίσης ως μόνιτορ σε δέσμες συγχρότρου.

δ) Ανιχνευτής Geiger-Müller

Ο ανιχνευτής Geiger-Müller είναι ο πρώτος που πέτυχε την ανίχνευση μεμονωμένων φωτονίων, ανοίγοντας το δρόμο για μετρήσεις ακριβείας ακόμη και στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται πάρα πολύ ασθενείς δέσμες. Η διαφορά μεταξύ ενός θαλάμου ιονισμού και ενός ανιχνευτή Geiger-Müller έγκειται στο ότι στο δεύτερο, η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι ικανή να δημιουργήσει φαινόμενο χιονοστιβάδας δημιουργώντας εκκένωση, η οποία έχει ως έναυσμα το ζεύγος ιόντων που δημιουργείται από την απορρόφηση του φωτονίου. Η συνδεσμολογία είναι τέτοια, ώστε το ρεύμα που δημιουργείται να προκαλεί στιγμιαία πτώση τάσεως, οπότε η τάση στα άκρα του ανιχνευτή να ελαττώνεται κάτω από την τιμή που χρειάζεται για να συνεχισθεί η εκκένωση. Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται ένας παλμός, του οποίου το μέγεθος είναι ανεξάρτητο από την ενέργεια του φωτονίου και ο ανιχνευτής επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση έτοιμος για να καταμετρήσει άλλο φωτόνιο. Είναι προφανές ότι κατά τον χρόνο που διαρκεί η εκκένωση, η απορρόφηση ενός νέου φωτονίου ουδεμία αλλαγή επιφέρει και επομένως δεν καταγράφεται. Για το λόγο

αυτό ο χρόνος που απαιτείται για να επανέλθει ο ανιχνευτής στην αρχική του κατάσταση είναι γνωστός ως **νεκρός χρόνος** του απαριθμητή και είναι της τάξεως του msec. Για την ελάττωση του νεκρού χρόνου προστίθεται στο αέριο του ανιχνευτή, που συνήθως είναι ένα ευγενές αέριο, μια μικρή ποσότητα μεθανίου (CH_4). Η απόδοση ενός ανιχνευτή Geiger-Müller εξαρτάται από τις διαστάσεις του σωλήνα, το αέριο που περιέχει και την ενέργεια του φωτονίου. Στους Geiger-Müller που χρησιμοποιούνται στην κρυσταλλογραφία, η απόδοση φθάνει στο 90% με μίγμα 90% Xe και 10% CH_4 . Ο μεγάλος νεκρός χρόνος, συνδυαζόμενος με την ανεξαρτησία του ύψους του παλμού από την ενέργεια του φωτονίου, είναι ο κύριος λόγος της περιορισμένης χρήσης του Geiger-Müller σήμερα, αν και απαιτεί απλά, σχετικά, ηλεκτρονικά κυκλώματα.

ε) Αναλογικός ανιχνευτής

Ο αναλογικός ανιχνευτής διαφέρει, κατ' αρχή, από τον Geiger-Müller μόνο στο δυναμικό λειτουργίας του, η τιμή του οποίου είναι μικρότερη εκείνης που απαιτείται για την δημιουργία εκκενώσεως. Αυτό έχει ως συνέπεια, το ολικό φορτίο από τον ιονισμό που προκαλεί το φωτόνιο που απορροφήθηκε να είναι ανάλογο της ενέργειάς του και έτσι, ο παλμός που παράγεται κατά την απορρόφηση φωτονίου να είναι ανάλογος της ενέργειας του φωτονίου. Ο εν λόγω παλμός είναι της τάξεως μερικών mV και απαιτεί ειδική προσοχή στην ενίσχυσή του. Η υπεροχή των αναλογικών ανιχνευτών σχετικά με τους Geiger-Müller έγκειται στο μικρό νεκρό χρόνο και στην ενεργειακή διακριτική τους ικανότητα. Για τα παραπάνω, οι αναλογικοί ανιχνευτές χρησιμοποιούνται στη μέτρηση της ροής δεσμών υψηλής εντάσεως με σύγχρονη απαλλαγή από το υπόστρωμα, δίνοντας μεγάλες τιμές στον λόγο: σήμα προς υπόστρωμα.

στ) Σπινθηριστές

Η διεργασία της φωταύγειας είναι μια πολύπλοκη διεργασία (όπως εξηγεί η Φυσική Στερεάς Καταστάσεως), που λαμβάνει χώρα σε μονωτές με προσμίξεις όπως π.χ. NaI με προσμίξεις TI. Κατά την διεργασία αυτή, το φωτοηλεκτρόνιο που προέρχεται από την απορρόφηση του φωτονίου ακτίνων-Χ, προκαλεί ένα μεγάλο αριθμό από ακτινοβολούσες μεταπτώσεις μεταξύ διεγερμένων και θεμελιωδών ενεργειακών καταστάσεων. Επομένως ο αριθμός των μεταπτώσεων είναι ανάλογος της ενέργειας του φωτονίου που απορροφήθηκε. Η διεργασία αυτή που διαρκεί περίπου 10^{-8} sec, έχει ως τελικό αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός "σπινθήρα", του οποίου η ολική ενέργεια είναι ανάλογη της ενέργειας του φωτονίου ακτίνων-Χ. Ο "σπινθήρας" αυτός μετατρέπεται σε ηλεκτρικό παλμό (παλμό ηλεκτρικού φορτίου) με τη βοήθεια ενός φωτοπολλαπλασιαστή.



ζ) Ανιχνευτές στερεάς καταστάσεως

Στην περίπτωση του ανιχνευτή στερεάς καταστάσεως, το απορροφούμενο φωτόνιο ακτίνων-Χ δημιουργεί ζεύγη "οπών-ηλεκτρονίων" σε ημιαγωγούς υψηλής καθαρότητας, των οποίων ο αριθμός είναι ίσος με το λόγο της ενέργειας του φωτονίου προς την ενέργεια δημιουργίας του ζεύγους. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ένας ηλεκτρικός παλμός, του οποίου το ύψος είναι ανάλογο της ενέργειας του φωτονίου των ακτίνων-Χ. Οι ανιχνευτές αυτοί παρουσιάζουν απόδοση που πλησιάζει τη μονάδα και ενεργειακή διακριτική ικανότητα μόνο κατά 10^2 μικρότερη αυτής του κρυσταλλικού φασματοσκοπίου Bragg. Μόνο το υψηλό σχετικά κόστος και η ανάγκη υπάρξεως χαμηλών θερμοκρασιών κατά τη λειτουργία τους (δηλ. η χρήση υγρού αζώτου) δεν επιτρέπει ακόμη την αντικατάσταση όλων των άλλων ανιχνευτών από ανιχνευτές στερεάς καταστάσεως.

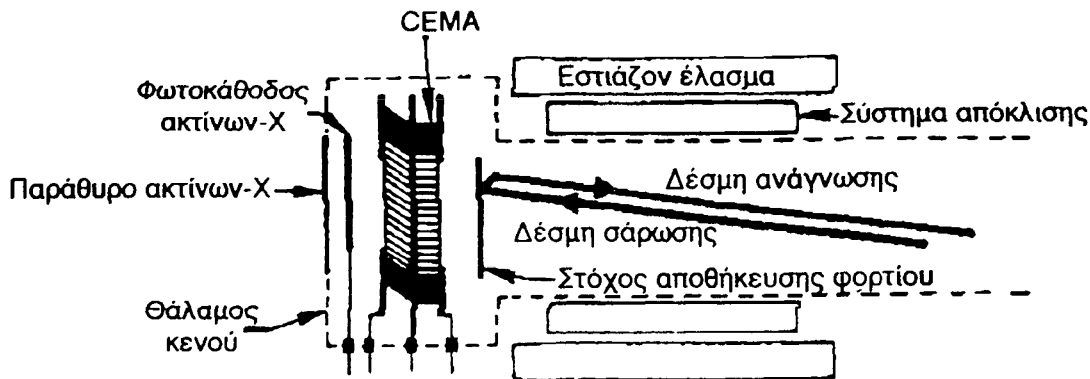
η) Ανιχνευτές με ευαισθησία θέσεως

Οι ανιχνευτές που έχουν περιγραφεί στις παραγράφους γ,δ,ε,στ και ζ δεν παρουσιάζουν καμιά χωρική διακριτική ικανότητα, δηλαδή δεν δίνουν καμιά πληροφορία για το σημείο που απορροφήθηκε το φωτόνιο και επομένως είναι ακατάλληλοι για την απεικόνιση ειδώλων. Η σύγχρονη τεχνολογία έδωσε λύση στο βασικό αυτό πρόβλημα με μια σειρά νέων ανιχνευτών, των οποίων η χωρική διακριτική ικανότητα φθάνει σε 20 μm .

Ο απλούστερος ανιχνευτής θέσεως είναι μιας διαστάσεως ή αλλιώς λεγόμενος γραμμικός, ο οποίος στην απλούστερή του μορφή είναι ένας αναλογικός κυλινδρικός απεριθμητής αερίου, του οποίου το σήμα από την απορρόφηση φωτονίων λαμβάνεται από τα δύο άκρα της ανόδου. Το σχετικό ύψος των δύο αυτών παλμών προσδιορίζει τη θέση του σημείου της ανόδου, επί του οποίου κατέληξε το σμήνος των ηλεκτρονίων που παρήχθησαν δευτερογενώς μετά την απορρόφηση του φωτονίου.

Εξέλιξη της προηγούμενης διατάξεως είναι ο ανιχνευτής πολλαπλών ανόδων, όπου ένα πλέγμα παράλληλων ανεξάρτητων συρμάτων αποτελεί την άνοδο ενώ ένα όμοιο πλέγμα με το επίπεδό του παράλληλο προς αυτό της ανόδου και με διεύθυνση των συρμάτων κάθετη προς αυτή των συρμάτων της ανόδου, αποτελεί την κάθοδο. Οι παλμοί που αναφαίνονται στα άκρα των συρμάτων της ανόδου κατά την απορρόφηση φωτονίου, επεξεργάζονται με όμοιο τρόπο, όπως και στη περίπτωση των γραμμικών ανιχνευτών ευαισθησίας θέσεως. Η διάταξη αυτή αποτελεί ανιχνευτή ευαισθησίας θέσεως δύο διαστάσεων.





Σχήμα 2.28 Ανιχνευτής ευαισθησίας θέσεως και επαυξήσεως της φωτεινότητας του ειδώλου. Το είδωλο των ακτίνων-Χ μετατρέπεται σε είδωλο κατανομής φορτίου στην επιφάνεια της φωτοκαθόδου. Στη συνέχεια το είδωλο κατανομής φορτίου επαυξάνεται με συντελεστή 10^7 με τη βοήθεια μιας σειράς ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστών διωρύγων μικρών διαστάσεων (CEMA)³⁵. Το αυξημένης ηλεκτρονικής πυκνότητας είδωλο σχηματίζεται πάνω σε στόχο αποθήκευσης φορτίου, από τον οποίο και μετατρέπεται σε ηλεκτρονικό σήμα. Το τελικό είδωλο σχηματίζεται σε οθόνη τηλεοράσεως.

Έχουν επινοηθεί ανιχνευτές ευαισθησίας θέσεως δύο διαστάσεων στηριζόμενοι σε περισσότερο περίπλοκους μηχανισμούς, μερικοί των οποίων επιτρέπουν τη δημιουργία φωτεινότερων ειδώλων. Ένας τέτοιος ανιχνευτής είναι αυτός του σχήματος 2.28 για την απεικόνιση δεσμών ακτίνων-Χ πολύ μικρής εντάσεως, όπως αυτές με τις οποίες ασχολείται η αστροφυσική των ακτίνων-Χ. Όπως φαίνεται στο σχήμα, το προσπίπτον φωτόνιο εξάγει φωτοηλεκτρόνια από το πίσω μέρος της φωτοκαθόδου, τα οποία στη συνέχεια πολλαπλασιάζονται σε έναν από τους ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστές διώρυγας της σειράς. Ο παλμός των ηλεκτρονίων σε φύλλο από ημιαγωγικό υλικό και η θέση που έπεσε αυτό το σμήνος των ηλεκτρονίων εντοπίζονται μέσω δέσμης σαρώσεως μιας λυχνίας όμοιας με αυτή που χρησιμοποιείται στις συσκευές λήψεως τηλεοράσεως.

Προηγμένη μορφή ανιχνευτή ευαισθησίας θέσεως είναι αυτός της σειράς ψηφίδων του σχήματος 2.29, γνωστός και ως **ανιχνευτής συζεύξεως φορτίου** (διάταξη CCD).

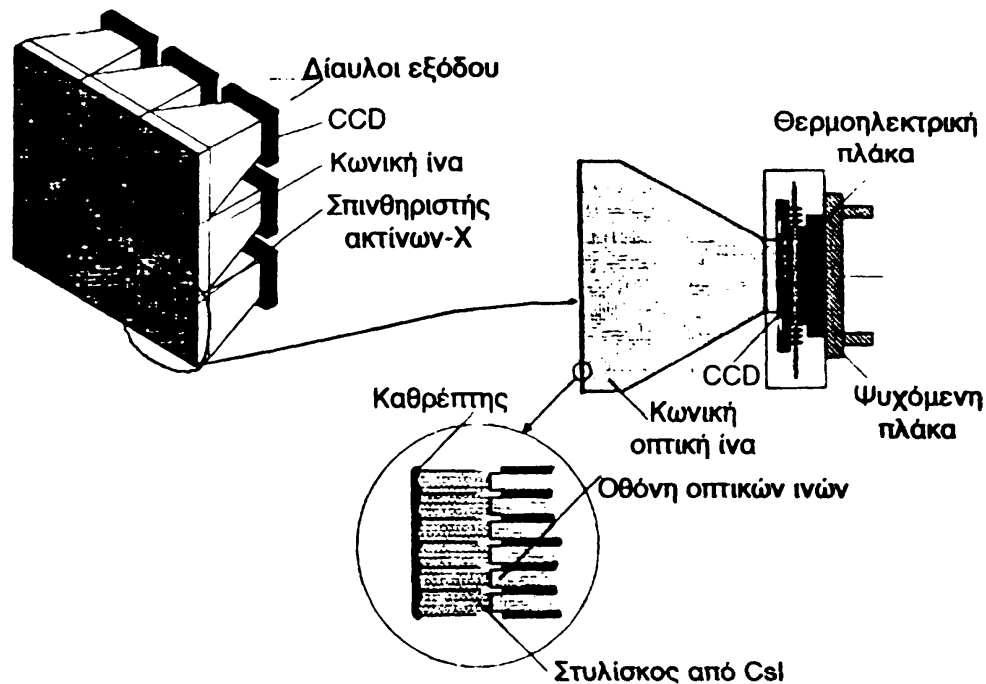
Στην πραγματικότητα πρόκειται περί ενός μεγάλου αριθμού ψηφίδων σπινθηριστών μικρών διαστάσεων, που είναι τοποθετημένες η μια πλησίον της άλλης. Η λεπτομερής πάντως περιγραφή αυτών των ανιχνευτών είναι έξω από το σκοπό του παρόντος και ο αναγνώστης που ενδιαφέρεται θα πρέπει να ανατρέξει στην σχετική βιβλιογραφία.

Η αξιοποίηση των παλμών που δημιουργούνται κατά την απορρόφηση των φωτονίων ακτίνων-Χ γίνεται με μια σειρά ηλεκτρονικών κυκλωμάτων υψηλής

³⁵ CEMA είναι τα αρχικά των λέξεων Channeltron Electron Multiplier Array. Ο όρος αυτός θα μπορούσε στα Ελληνικά να αποδοθεί ως Σειρά Ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστών Διώρυγας. Ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής διώρυγας αποτελείται από λεπτό γυάλινο ημιαγωγικό σωλήνα με εσωτερική επένδυση από ουσία υψηλής εκπομπής δευτερογενών ηλεκτρονίων.



τεχνολογίας και ειδικεύσεως, που αναλύονται σε άλλα, περισσότερο ειδικευμένα συγγράμματα.



Σχήμα 2.29 Ανιχνευτής ευαισθησίας θέσεως, γνωστός ως διάταξη συζεύξεως φορτίου (CCD). Σχηματική παράσταση ενός ανιχνευτή ψηφιδών 3x3 συζεύξεως φορτίου (CCD)³⁶. Η κάθε ψηφίδα αποτελείται από ένα κρυσταλλίτη σπινθηριστών CsI, όπου τα απορροφούμενα φωτόνια ακτίνων-Χ δημιουργούν ένα σμήνος φωτονίων του ορατού φάσματος (φωτεινό παλμό), ο οποίος με οπτικές ίνες οδηγείται σε έναν CCD, ο οποίος τον μετατρέπει σε παλμό ηλεκτρικού φορτίου.

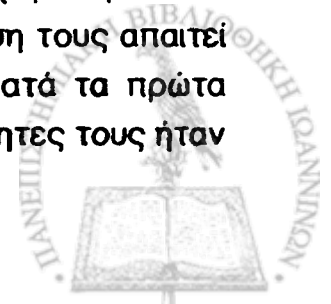
Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί, ότι η επιλογή του κατάλληλου ανιχνευτή απαιτεί να ληφθεί υπόψη ένα πλήθος παραγόντων και αυτή πολλές φορές δεν είναι μονοσήμαντη. Οι παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη, εκτός από τις ιδιαιτερότητες του πειράματος, είναι όλοι εκείνοι που αναφέρονται στα μεγέθη που χαρακτηρίζουν κάθε ανιχνευτή και τέλος σε κατασκευαστικά και οικονομικά δεδομένα.

2.3 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΚΤΙΝΟΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Γενικά

Όσο πιο προηγμένο και αποτελεσματικό είναι ένα εργαλείο, τόσο περισσότερες γνώσεις και περισσότερη προσοχή απαιτεί από το χειριστή του. Οι ακτίνες-Χ αποτελούν τη βάση για πλήθος εφαρμογών και η χρήση τους απαιτεί πλήρη ενημέρωση και ιδιαίτερη προσοχή. Είναι αλήθεια ότι κατά τα πρώτα χρόνια μετά την ανακάλυψή τους ο ενθουσιασμός για τις δυνατότητες τους ήταν

³⁶ CCD είναι το αρχικό της λέξεως Charge Coupling Device.



τέτοιος ώστε ουδεμία σκέψη έγινε για πιθανές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Χαρακτηριστικό είναι ότι στις αρχές του αιώνα μας, χρησιμοποιούσαν συσκευές ακτίνων-Χ στα καταστήματα υποδημάτων ώστε ο πελάτης να βλέπει άνετα τα πόδια του μέσα στο παπούτσι πριν το αγοράσει. Πιθανόν, τα πρώτα θύματα από ακτινοβολία να είναι άτυχοι υπάλληλοι των καταστημάτων αυτών, οι οποίοι παρουσίαζαν περίεργα εγκαύματα. Τα δεύτερα θύματα ήταν οι ακτινολόγοι, οι οποίοι εξέταζαν τους ασθενείς τους χωρίς να λαμβάνουν καμία πρόνοια για τη συνεχή έκθεσή τους στην ακτινοβολία. Τέλος δεν πρέπει να είναι λίγα τα άδικα θύματα μεταξύ των ασθενών, πολλοί από τους οποίους έχασαν τη ζωή τους από τις υπερβολικές δόσεις ακτινοβολίας που πήραν, στην προσπάθεια ανευρέσεως της νόσου από την οποία έπασχαν και η οποία κάλλιστα μπορεί να μην ήταν και θανατηφόρα.

Σήμερα είναι παραδεκτό ότι καμιά δόση ακτινοβολίας δεν είναι ακίνδυνη· αντίθετα έχει προσθετικό χαρακτήρα, η δε χρήση των ακτίνων-Χ πρέπει να γίνεται με εξαιρετική προσοχή και λογικές προφυλάξεις. Δεν είναι δυνατό να τονισθεί όσο χρειάζεται η ανάγκη προφυλάξεων μέσα σε εργαστήριο ακτίνων-Χ, ιδίως εκεί που υπάρχουν ανοιχτές δέσμες.

Η μέχρι σήμερα όμως εμπειρία είναι αρκετή για να είναι δυνατός ο υπολογισμός της ελάχιστης εκείνης δόσης, κατά περίπτωση, η οποία είναι ανεκτή από τον οργανισμό χωρίς να δημιουργεί υπολογίσιμο κίνδυνο για την υγεία. Έτσι, υπό την προϋπόθεση ότι λαμβάνονται τα κατάλληλα μέτρα ακτινοπροστασίας, μπορεί να αξιοποιούνται οι δυνατότητες που παρέχουν οι δέσμες των ακτίνων-Χ στον ερευνητή, χωρίς να τον εκθέτουν σε υπολογίσιμο κίνδυνο.

Η Διεθνής Επιτροπή για Ακτινολογικές Μονάδες και Μετρήσεις ορίζει τις μονάδες που χρησιμοποιούνται στην ακτινοπροστασία ενώ η Διεθνής Επιτροπή Ακτινοπροστασίας (ICRP) ορίζει τα όρια ασφάλειας για έκθεση σε ακτινοβολία.

Οι μέγιστες επιτρεπόμενες δόσεις ανά ημερολογιακό τρίμηνο³⁷, με την έννοια ότι δεν έχουν παρατηρηθεί νοσογόνες αλλοιώσεις οφειλόμενες στην ακτινοβολία, είναι οι ακόλουθες, για τα διάφορα μέρη του σώματος :

α) Για ολόκληρο το σώμα: κεφαλή, αιματοποιητικά όργανα, μάτια, γάγγλια και γεννητικά όργανα : 1.25 rem

β) Χέρια, καρποί, πατούσες και αστράγαλοι : 18.75 rem

γ) Δέρμα ολόκληρου του σώματος : 7.5 rem

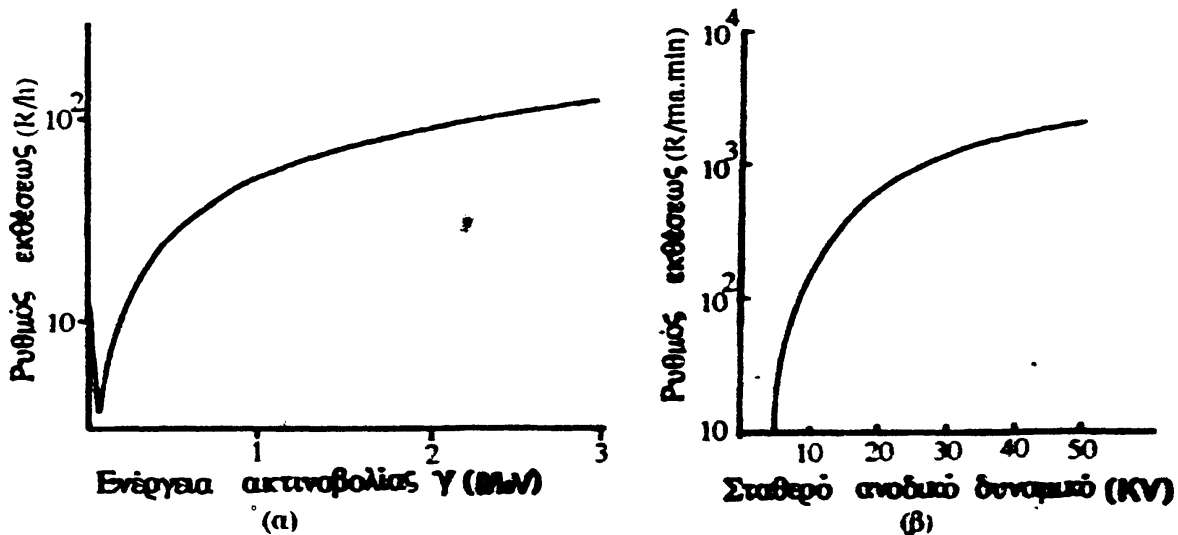
³⁷ Σύμφωνα με τα ισχύοντα στα εργαστήρια Bell Labs των ΗΠΑ.



2.3.1. Σχέση μεταξύ πηγής ακτινοβολίας και ρυθμού εκθέσεως σε ακτινοβολία.

Για την αποτελεσματικότερη ακτινοπροστασία και τον υπολογισμό κατάλληλης θωρακίσεως, πρέπει να είναι γνωστά τόσο το είδος όσο και η μορφή της πηγής. Η ανάπτυξη του θέματος στη γενική μορφή του είναι έξω από το περιεχόμενο αυτής της παραγράφου, η οποία θα ασχοληθεί περιληπτικά μόνο με το θέμα, στις απλούστερες περιπτώσεις σημειακής ραδιενεργού πηγής ακτίνων-γ και σημειακής πηγής ακτίνων-X.

Το σχήμα 2.30 τονίζει την αυξημένη προστασία που απαιτεί η χρήση των ακτίνων-X. Η καμπύλη του σχήματος 2.30α δίνει το ρυθμό εκθέσεως σε απόσταση 10cm από σημειακή ραδιενεργό πηγή 1Ci ως συνάρτηση της ενέργειας των φωτονίων, ενώ η καμπύλη του σχήματος 2.30β δίνει τον ρυθμό αυτό ως συνάρτηση της ανοδικής τάσεως της λυχνίας ακτίνων-X ανοδικού ρεύματος 1mA.



Σχήμα 2.30 Ο ρυθμός εκθέσεως σε ακτινοβολία σε απόσταση 10 cm: (α) από σημειακή κλειστή ραδιενεργό πηγή 1Ci και (β) από λυχνία ακτίνων-X με παράθυρο Be πάχους 1mm. Για ακριβείς υπολογισμούς συνιστάται στον αναγνώστη να καταφύγει στο Handbook of Radiological Protection έκδοση Her Majesty's Stationary Office, Λονδίνο 1971.

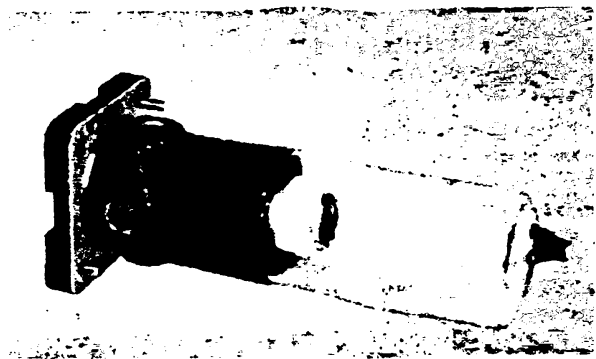
Υπενθυμίζεται στον αναγνώστη ότι στην περίπτωση της σημειακής πηγής, ο ρυθμός εκθέσεως μεταβάλλεται, σε πρώτη προσέγγιση, αντιστρόφως ανάλογα με το τετράγωνο της αποστάσεως από την πηγή. Έτσι, σε απόσταση 1m οι ρυθμοί έχουν ελαττωθεί τουλάχιστον στο 1/100 των τιμών του διαγράμματος.



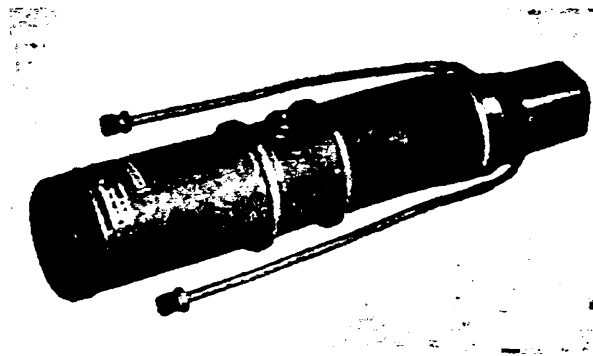
2.3.2. Ακτινοπροστασία σε εργαστήρια ακτίνων-Χ

Είναι σχεδόν καθιερωμένο για όλες τις τυποποιημένες συσκευές καθώς επίσης για τους πειραματικούς χώρους των εγκαταστάσεων συγχρότρου, να μην ενεργοποιούνται οι δέσμες ακτίνων-Χ εάν προηγουμένως δεν έχει κλείσει η προστατευτική θωράκιση, ώστε να ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος εκθέσεως σε ακτινοβολία. Στις περιπτώσεις αυτές και υπό την προϋπόθεση ότι τηρούνται οι οδηγίες που δίνονται από τους κατασκευαστές και έχει προηγηθεί σχετική επιθεώρηση από ειδικευμένο προσωπικό, ο χειριστής ελάχιστα έχει να ασχοληθεί με θέματα ακτινοπροστασίας, περιοριζόμενος στην χρήση του δοσιμέτρου του. Στην περίπτωση όμως ανοικτών δεσμών και κυρίως κατά την ρύθμιση οργάνων, απαιτείται ιδιαίτερη επαγρύπνηση, ώστε να είναι βέβαιο ότι σε καμιά περίπτωση δεν θα εκτεθεί ο χειριστής σε δέσμη από πηγή ακτίνων-Χ. Επειδή οι δέσμες αυτές έχουν κατά κανόνα υψηλή κατευθυντικότητα, τα δοσίμετρα παύουν να είναι πλήρως αξιόπιστα και η αξιοπιστία τους περιορίζεται στο μέρος εκείνο της εκθέσεως που προέρχεται από σκεδαζόμενες δέσμες. Τέλος, οι δέσμες μεγάλης εντάσεως πιθανόν να εγκυμονούν κινδύνους για την υγεία του πειραματιστή επειδή προκαλούν ισχυρό ιονισμό στον αέρα από τον οποίο διέρχονται. Για το σκοπό αυτό συνιστάται καλός αερισμός όταν υπάρχουν ισχυρές δέσμες στον αέρα.

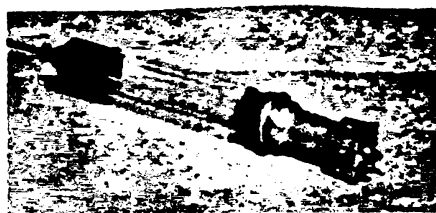




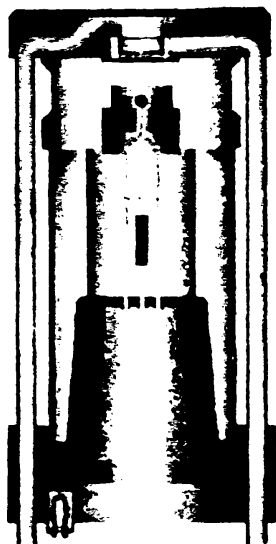
Λυχνία περιθλασιμέτρου της Philips



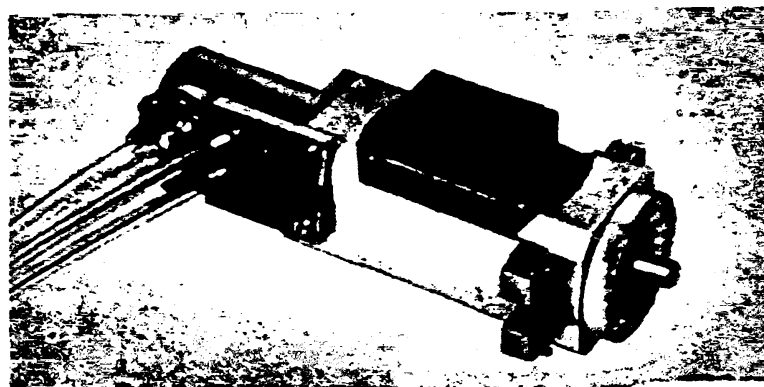
Φασματοσκοπική λυχνία της Siemens



Μία από τις πρώτες λυχνίες περιθλασιμέτρου της Machlett



Ξύγχρονη κεραμική λυχνία περιθλασιμέτρου της Philips

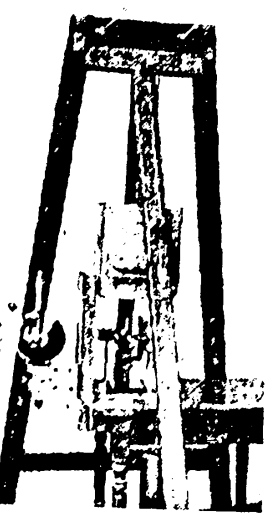


Αναλογικός απαριθμητής με ροή αερίου της Siemens



W. P. K. S. O. N. I. I. I.
Aktivac-X

KAISER WILHELM
INSTITUT FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE
UND ELEKTROCHEMIE



ΜΕΡΟΣ 3. ΧΩΡΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΥΛΗΣ ΜΕ ΑΚΤΙΝΕΣ-Χ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

3.1 ΕΛΑΣΤΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΩΣ ΜΕΣΟ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

Γενικά

- 3.1.1 Γεωμετρική θεωρία περιθλάσεως
- 3.1.2 Συνθήκη Bragg στον αντίστροφο χώρο - Σφαίρα Ewald
- 3.1.3 Πολλαπλή περίθλαση ή περίθλαση κατά Renninger
- 3.1.4 Σκέδαση ακτίνων-Χ από άτομα- Ατομικός παράγων σκεδάσεως
- 3.1.5 Σκέδαση ακτίνων-Χ από μικρό κρύσταλλο - Παράγων δομής
- 3.1.6 Κινηματική θεωρία περιθλάσεως ακτίνων-Χ
- 3.1.7 Δυναμική θεωρία περιθλάσεως ακτίνων -Χ
- 3.1.8 Φαινόμενο Borrmann
- 3.1.9 Συμβολομετρία ακτίνων-Χ

3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ

Γενικά

- 3.2.1 Μέθοδος Laue
- 3.2.2 Μέθοδος Debye-Scherrer
- 3.2.3 Εσπιάζον περιθλασίμετρο σκόνης
- 3.2.4 Μέθοδος σκεδάσεως από σκόνες σε εγκαταστάσεις συγχρότρου

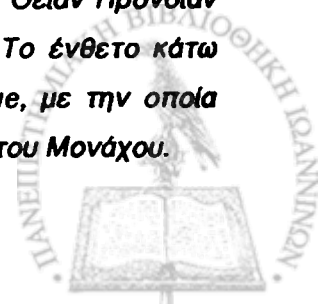
3.3 ΔΟΜΙΚΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ

Γενικά

- 3.3.1 Εφαρμογές της κινηματικής και της δυναμικής θεωρίας περιθλάσεως ακτίνων -Χ στον προσδιορισμό των κρυσταλλικών ατελειών
- 3.3.2 Τοπογραφία ακτίνων -Χ

Φωτογραφία σελίδας 107.

Φωτογραφία του Max Von Laue καθώς εξέρχεται από το Ινστιτούτο Wilhelm Kaiser, το σημερινό Fritz-Haber του Max-Planck του Βερολίνου. Ο καθηγητής Laue κατά τη διδασκαλία του στο Πανεπιστήμιο του Βερολίνου, το 1931, έλεγε ότι " οφείλει χάριτας εις την Θείαν Πρόνοιαν διότι αύτη ηυδόκησεν, όπως εις το Γυμνάσιον διδαχθή αρχαία Ελληνικά ". Το ένθετο κάτω αριστερά είναι η φωτογραφία της συσκευής των Friedrich, Knipping και Laue, με την οποία παρατηρήθηκε το πρώτο ακτινογράφημα Laue. Η συσκευή βρίσκεται σε μουσείο του Μονάχου.



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το πείραμα των M. Laue, W. Friedrich και P. Knipping, το 1912, αποτελεί το λυκόφως της προϊστορίας και το λυκαυγές της ιστορίας της φυσικής του στερεού σώματος. Τα πειράματα του Laue και των συνεργατών του αρχικά και στη συνέχεια των δύο Bragg, πατέρα και γιου, επέτρεψαν την ποσοτική μελέτη της στερεάς καταστάσεως σε ατομικές διαστάσεις και επί δεκαετίες οι ακτίνες-Χ, ως σχεδόν μοναδικό πεδίο έρευνας και εφαρμογών είχαν τον προσδιορισμό της χωρικής δομής των κρυσταλλικών στερεών.

Τουτο πρέπει να αποδοθεί στη διαθέσιμη τεχνολογία παραγωγής και απεικόνισεως των δεσμών ακτίνων-Χ. Οι μικρής εντάσεως πηγές και οι μικρής ευαισθησίας φωτογραφικές πλάκες και οθόνες φθορισμού επέτρεπαν τη μελέτη μόνο των φαινομένων εκείνων, των οποίων η δραστική διατομή αλληλεπιδράσεως είχε μία σημαντική τιμή και τέτοια είναι η ελαστική σκέδαση των ακτίνων-Χ μήκους κύματος της τάξεως του Angstrom, (\AA), από κρυστάλλους. Το γεγονός αυτό, συνδυαζόμενο με την από πολλού τελειοποιηθείσα μαθηματική κρυσταλλογραφία και την επέκτασή της στη συνέχεια στον αντίστροφο χώρο, επέτρεψε την, με σχετικά απλά πειράματα και υπολογιστικές μεθόδους, εύρεση της σχετικής θέσεως των ατόμων ενός κρυστάλλου. Στη συνέχεια επινοήθηκε ένας σημαντικός αριθμός θαλάμων, όπου συνδυάζοντας κίνηση κρυστάλλου και φωτογραφικής πλάκας, επιτυγχάνεται πρακτικά η απεικόνιση του αντίστροφου πλέγματος του κρυστάλλου απευθείας στη φωτογραφική πλάκα. Σύντομα όμως έγινε αντιληπτό, ότι τα ακτινογραφήματα περιείχαν και πλήθος άλλων πληροφοριών, εκτός της θέσεως των σκεδαζόντων ατόμων· έτσι δεν άργησαν να αναπτυχθούν πολυπλοκότερες και πληρέστερες θεωρίες. Η πλέον επιτυχημένη είναι αυτή της δυναμικής σκεδάσεως που συνέβαλε ώστε να γίνει κατανοητό ένα πλήθος φαινομένων της στερεάς καταστάσεως. Παράλληλα επεκτάθηκε η μελέτη της δομής στη μη κρυσταλλική ύλη. Τέλος έγινε κατανοητό, ότι τα ακτινογραφήματα στην περιοχή των μικρών γωνιών σκεδάσεως περιέχουν πληροφορίες για συσσωματώματα, διαστάσεων πολλών ενδοπλεγματικών αποστάσεων.

Η βελτίωση των ανιχνευτικών και ηλεκτρονικών διατάξεων καταγραφής ακτινοβολίας, που υπαγόρευσαν οι ανάγκες της πυρηνικής φυσικής κατά την προσπάθεια της κατασκευής της ατομικής βόμβας, έδωσε νέα ώθηση στη μελέτη της χωρικής δομής της ύλης με ακτίνες-Χ. Η φωτογραφική πλάκα αντικαταστάθηκε από απαριθμητές και οι θάλαμοι των ακτίνων-Χ παραχώρησαν



τη θέση τους στα περιθλασίμετρα μονοκρυστάλλου, τα οποία συνέβαλαν τα μέγιστα στην ταχύτερη εξέλιξη της κρυσταλλογραφίας.

Η διαθέσιμη σήμερα τεχνολογία παραγωγής και απεικονίσεως ακτίνων-Χ, σε συνδυασμό με την χωρίς όρια υπολογιστική ικανότητα, επιτρέπει, όχι μόνο τη στατική μελέτη της συμπυκνωμένης ύλης, αλλά τη δυναμική της, αφού είναι δυνατό να προσδιορίζονται οι θέσεις των δομικών της λίθων με ρυθμούς μέχρι και 10^8 φορές το δευτερόλεπτο.

3.1 ΕΛΑΣΤΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΩΣ ΜΕΣΟ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ.

Γενικά

Όπως αναφέρθηκε ήδη, τα πρώτα πειράματα που αφορούσαν τη σκέδαση ή περίθλαση ακτίνων-Χ από κρυστάλλους έγιναν από τον M. Laue και τους συνεργάτες του το 1912. Ήταν βέβαια γνωστό ότι παρόμοια φαινόμενα μπορούν να επιτευχθούν με το ορατό φως που προσπίπτει σ'ένα φράγμα, του οποίου οι χαραγές ή οι ανακλαστικές λωρίδες έχουν μεταξύ τους απόσταση της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός. Η αναλογία με τα πειράματα της κρυσταλλογραφίας είναι προφανής, αφού οι ακτίνες-Χ έχουν μήκος κύματος της ίδια τάξης μεγέθους με την απόσταση των κέντρων σκεδάσεως σ'έναν κρύσταλλο. Τα εν λόγω κέντρα σκεδάσεως είναι το νέφος των ηλεκτρονίων του κάθε ατόμου του κρυστάλλου¹ και ως γνωστό, εκείνο που χαρακτηρίζει το κρυσταλλικό πλέγμα είναι η επαναληπτικότητα αυτών των κέντρων σκεδάσεως.

Τα διαγράμματα που λαμβάνονται από την περίθλαση ακτίνων-Χ από κρυστάλλους¹, γνωστά ως ακτινογραφήματα, παρουσιάζουν μέγιστα περιθλάσεως σε ορισμένες θέσεις οι οποίες καθορίζονται από το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ και τις μεσοατομικές αποστάσεις. Η ένταση αυτών των μεγίστων, που είναι συνήθως διαφορετική για τα διάφορα μέγιστα, σχετίζεται άμεσα με το σχήμα της μοναδιαίας κυψελίδας και τα άτομα που την αποτελούν. Έτσι λοιπόν, αυτά τα διαγράμματα περιθλάσεως ακτίνων-Χ από κρυστάλλους, περιέχουν πληροφορίες για την εσωτερική δομή των κρυστάλλων, αποτελούν δηλαδή ένα είδος "δακτυλικού αποτυπώματος" για κάθε κρύσταλλο και χρησιμοποιούνται στον προσδιορισμό των θέσεων των ατόμων στους κρυστάλλους.

¹ Τα διαγράμματα περιθλάσεως μπορούν να αποτελούνται από φωτεινές κηλίδες ή φωτεινές γραμμές σε σκούρο φόντο, οι οποίες αντιστοιχούν σε μέγιστα περιθλάσεως ή μπορούν να είναι η άμεση καταγραφή της θέσεως και της εντάσεως της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.



Αρχικά τα διαγράμματα περιθλάσεως (ακτινογραφήματα), τα αποτελούσαν μαύρες κηλίδες ή γραμμές πάνω σε λευκό φόντο φωτογραφικής πλάκας, προερχόμενες από αντίστοιχα μέγιστα της περιθλώμενης δέσμης.

Έχει επικρατήσει να λέγεται ότι οι κρύσταλλοι **ανακλούν** τις ακτίνες -Χ. Πρέπει να σημειωθεί εδώ, ότι ο όρος ανάκλαση των ακτίνων-Χ από κρύσταλλο είναι παραπειστικός στις περισσότερες των περιπτώσεων, διότι ο κρύσταλλος περιθλά τις ακτίνες-Χ μόνο για μερικές διακριτές τιμές της γωνίας προσπτώσεως, σε αντίθεση με την ανάκλαση του ορατού φωτός, η οποία λαμβάνει χώρα για κάθε γωνία προσπτώσεως.

Οι .i.ακτίνες-Χ ανακλώνται; σύμφωνα με τους νόμους της γεωμετρικής οπτικής μόνο για πολύ μικρές γωνίες προσπτώσεως², της τάξεως 10^{-3} rad, οι οποίες εξαρτώνται από το ανακλόν υλικό και την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου. Στην περιοχή των ακτίνων-Χ λαμβάνει χώρα υπό ορισμένες προϋποθέσεις το φαινόμενο της **ολικής ανακλάσεως**, γιατί όλα τα στερεά είναι οπτικώς ελαφρώς αραιότερα του κενού στη φασματική αυτή περιοχή. Ο δείκτης διαθλάσεως, $1-\mu$, για τις ακτίνες-Χ, είναι σχεδόν ίσος με τη μονάδα, δίνεται δε από τη σχέση³ :

$$1-\mu = 1 - \frac{N\lambda^2 e^2}{2\pi m c^2} \quad 3.1$$

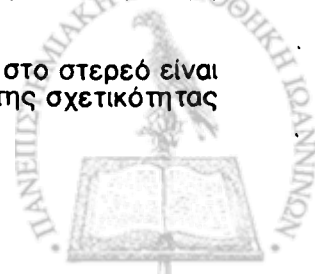
όπου N ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου και λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Για να λάβει χώρα ολική ανάκλαση πρέπει η γωνία προσπτώσεως να είναι μικρότερη από μια ορική γωνία, θ_c , για την οποία ισχύει:

$$\cos\theta_c = 1-\mu \quad \text{ή} \quad \theta_c = \sqrt{2\mu} \quad 3.2$$

Επειδή το μ είναι της τάξεως 10^{-6} και επομένως $\theta_c \approx 10^{-3}$ rad, για την ανάκλαση δεσμών ακτίνων-Χ κάποιας διατομής, απαιτούνται εξεζητημένα κάτοπτρα μεγάλων διαστάσεων από υλικά υψηλής καθαρότητας και με τελείως λείες επιφάνειες. Οι σύγχρονες ανάγκες για την εστίαση των πολυχρωματικών

² Στη περιοχή των ακτίνων-Χ ως γωνία προσπτώσεως, ορίζεται η γωνία μεταξύ κυματανύσματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και της ανακλώσας επιφάνειας, είναι δηλαδή η συμπληρωματική της γωνίας προσπτώσεως της οπτικής.

³ Το γεγονός αυτό δεν σημαίνει ότι η ταχύτητα διαδόσεως των ακτίνων-Χ μέσα στο στερεό είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα του φωτός στο κενό, σε αντίθεση με τη θεωρία της σχετικότητας (βλέπε Alonso-Finn, Τόμος III, 1967).



δεσμών των εγκαταστάσεων συγχρότρου είχαν σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη της τεχνολογίας κατόπτρων ακτίνων-Χ πολλαπλών στρωμάτων. }

3.1.1 Γεωμετρική θεωρία περιθλάσεως

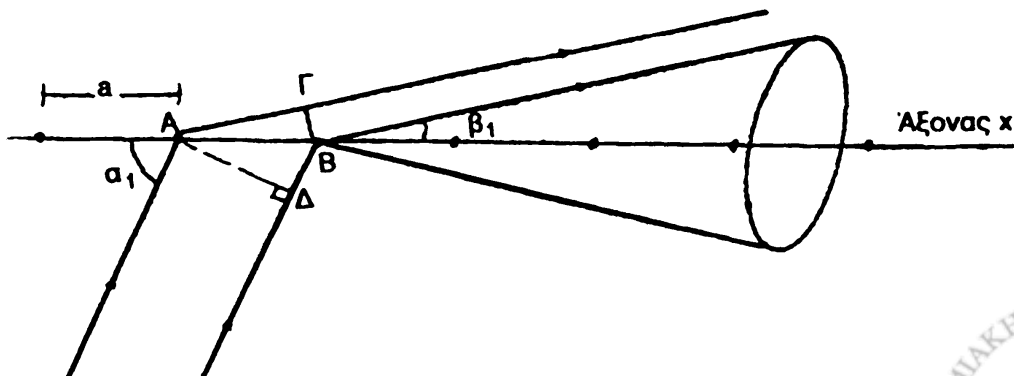
Η γεωμετρική θεωρία περιθλάσεως αποτελεί την απλούστερη και παλαιότερη θεωρία κατά την οποία παραβλέπονται οι διαστάσεις των κέντρων σκεδάσεως και η κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητάς τους, λαμβάνεται δε υπόψη μόνο η διαφορά φάσεως που εισαγάγει η διαφορά δρόμου των διάφορων σκεδαζομένων δεσμών από τα κέντρα αυτά. Πιο αναλυτικά, η γεωμετρική θεωρία περιθλάσεως θεμελιώνεται με τις εξής α priori συνθήκες:

- α) Το ηλεκτρομαγνητικό κύμα σκεδάζεται από ακίνητα σημειακά κέντρα.
- β) Η ταχύτητα διαδόσεως των ακτίνων-Χ, μέσα και έξω από τον κρύσταλλο, είναι ίση με αυτή του φωτός.
- γ) Το προσπίπτον και το σκεδαζόμενο κύμα θεωρούνται επίπεδα κύματα.
- δ) Τα κύματα αυτά, προσπίπτον και σκεδαζόμενο, δεν αλληλεπιδρούν.
- ε) Η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας θεωρείται αμελητέα.

Η γεωμετρική θεωρία περιθλάσεως αναπτύσσεται κατά τρεις παραλλήλους τρόπους: με τις Εξισώσεις του Laue, τη σχέση του Bragg και τη σφαίρα του Ewald, προσδιορίζει δε μόνον τις αναγκαίες συνθήκες περιθλάσεως οι οποίες ισοδυναμούν με τη διατήρηση της ορμής μεταξύ κρυσταλλικού πλέγματος και ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

α) Εξισώσεις Laue για την περίθλαση ακτίνων-Χ από κρυστάλλους

Ας θεωρηθεί μια σειρά σημειακών κέντρων σκεδάσεως κατά μήκος μιας ευθείας, τα οποία απέχουν μεταξύ τους κατά απόσταση a και αποτελούν ένα ευθύγραμμο πλέγμα (σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1 Περιθλαση πρώτης τάξεως παράλληλης μονοχρωματικής δέσμης από μονοδιάστατο πλέγμα.



Στο πλέγμα αυτό προσπίπτει μια παράλληλη μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ, η οποία σχηματίζει με τη διεύθυνση του πλέγματος των κέντρων σκεδάσεως γωνία α_1 . Ενισχυτική συμβολή παρατηρείται κατά γωνία β_1 , για την οποία η διαφορά δρόμου, δ , μεταξύ των ακτίνων-Χ που σκεδάζονται από δύο διαδοχικά κέντρα σκεδάσεως, ισούται με το μήκος κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, δηλαδή ισχύει η σχέση:

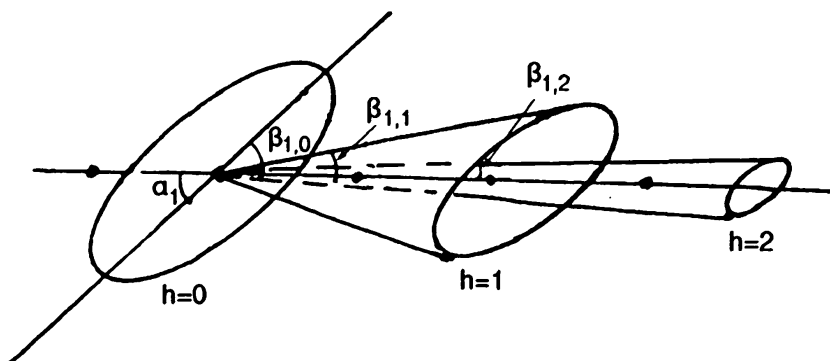
$$\delta = A\Gamma - B\Delta = a (\cos\beta_1 - \cos\alpha_1) = \lambda \quad 3.3a$$

Η εξίσωση αυτή ικανοποιείται από τη γενέτειρα κώνου που έχει άξονα τη γραμμή των κέντρων σκεδάσεως (άξονας x) και γωνία κορυφής ίση με $2\beta_1$. Στην περίπτωση που η διαφορά δρόμου $\delta=2\lambda$, τότε προφανώς δημιουργείται ένας άλλος κώνος και γενικά υπάρχουν τόσοι κώνοι ή αλλιώς τόσες γωνίες ενισχυτικής συμβολής (γωνίες σκεδάσεως $\beta_{1,h}$), όσες επιτρέπει η σχέση:

$$\delta = h\lambda = a (\cos\beta_{1,h} - \cos\alpha_1) \quad 3.3\beta$$

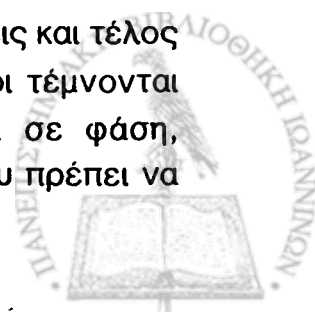
όπου h ακέραιος αριθμός.

Για διάφορες τιμές των $\beta_{1,h}$ θα υπάρχει ένας αριθμός τέτοιων ομόκεντρων και ομοαξονικών κώνων που ο καθένας αντιστοιχεί σε τάξη περιθλάσεως h και έχει γωνία κορυφής $2\beta_{1,h}$ (σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.2 Περιθλάση διαφόρων τάξεων μονοχρωματικής παράλληλης δέσμης από ευθύγραμμο πλέγμα κατά τον άξονα των x .

Τα ανωτέρω μπορούν ασφαλώς να επεκταθούν σε δύο διαστάσεις και τέλος σε τρεις διαστάσεις. Για τις διευθύνσεις εκείνες που οι τρεις κώνοι τέμνονται κατά κοινή ευθεία, η τρισδιάστατη σειρά σκεδαστών σκεδάζει σε φάση, παράγοντας σκεδαζόμενη δέσμη τάξης hkl . Οι τρεις εξισώσεις που πρέπει να



ικανοποιούνται για να παρατηρούνται μέγιστα περιθλάσεως από ένα τρισδιάστατο πλέγμα ως σύνολο, είναι γνωστές ως εξισώσεις Laue και είναι οι εξής:

$$\begin{aligned} a (\cos\beta_{1,h} - \cos\alpha_1) &= h\lambda \\ b (\cos\beta_{2,k} - \cos\alpha_2) &= k\lambda \\ c (\cos\beta_{3,\ell} - \cos\alpha_3) &= \ell\lambda \end{aligned} \quad 3.4$$

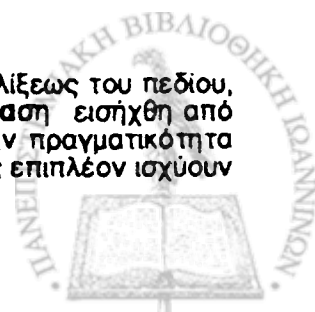
Είναι προφανές ότι οι εξισώσεις 3.4 επιβάλλουν τις αναγκαίες συνθήκες, ώστε για μια δεδομένη ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων με σταθερές a, b, c και ένα ορισμένο μήκος κύματος, λ , ακτίνων-Χ, να εμφανιστούν μέγιστα περιθλάσεως. Αποτελούν δηλαδή κανόνες επιλογής για τις διευθύνσεις στις οποίες αναμένεται να εμφανιστεί μέγιστο εντάσεως της περιθλώμενης ακτινοβολίας.

Η σύγχρονη ικανοποίηση των τριών εξισώσεων του Laue επιτυγχάνεται με κατάλληλη επιλογή του μήκους κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων-Χ ή της γωνίας προσπτώσεως. Με βάση τις δύο προηγούμενες δυνατότητες οι πειραματικές μέθοδοι περιθλάσεως ακτίνων-Χ από κρυστάλλους χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με το αν η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική ή πολυχρωματική συνεχούς φασματικής κατανομής. Στην πρώτη περίπτωση (μέθοδος σκόνης, Weissenberg κ.α.) μεταβάλλεται κατά διαφόρους τρόπους η γωνία προσπτώσεως, στη δε δεύτερη (μέθοδος Laue), ο προσανατολισμός του κρυστάλλου είναι σταθερός και η ακτινοβολία συνεχής.

β) Περίθλαση⁴ κατά Bragg των ακτίνων-Χ

Η αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ με κρύσταλλο είναι σύνθετη διαδικασία που συχνά περιγράφεται, όπως είδαμε, ως φαινόμενο περιθλάσεως από σημειακά κέντρα, αν και, υπό αυστηρή έννοια, πρόκειται περί συνδυασμού φαινομένων σκεδάσεως και συμβολής από μη σημειακά κέντρα. Η ερμηνεία από τους Bragg του φαινομένου της περιθλάσεως ακτίνων-Χ από μονοκρυστάλλους αν και αποτελεί μια υπεραπλούστευση της πλήρους διαδικασίας, προσδιορίζει πλήρως τις θέσεις των αναμενόμενων μεγίστων περιθλάσεως, δηλαδή καθορίζει τη δυνατή χωρική κατανομή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

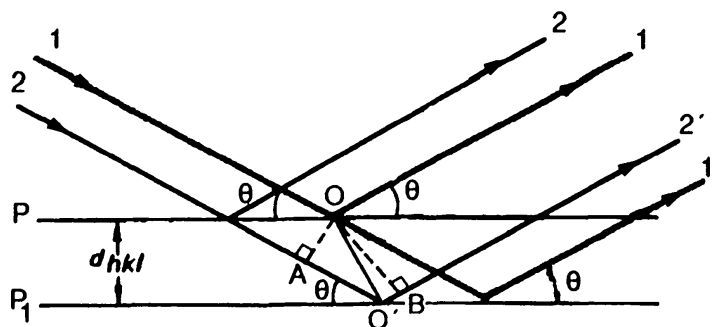
⁴ Υπάρχει μια σύγχυση στην ορολογία που έχει τις ρίζες της στην ιστορία εξελίξεως του πεδίου, όπου το φαινόμενο αναφέρθηκε και ως ανάκλαση κατά Bragg. Ο όρος ανάκλαση εισήχθη από το οπτικό ανάλογο, αλλά ο όρος περίθλαση είναι ο ακριβέστερος, διότι στην πραγματικότητα πρόκειται περί ενισχυτικής συμβολής κατά ορισμένες διευθύνσεις για τις οποίες επιπλέον ισχύουν και οι νόμοι της γεωμετρικής οπτικής για την ανάκλαση.



Λίγους μήνες μετά την ανακοίνωση των πειραματικών αποτελεσμάτων του Laue και των συνεργατών του, ο W. L. Bragg διαπίστωσε ότι το φαινόμενο αυτό της περιθλάσεως των ακτίνων-Χ μπορούσε να θεωρηθεί ως ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα πλεγματικά (κρυσταλλικά) επίπεδα, τα οποία συμπεριφέρονται ως διαδοχικά φύλλα ατομικών κατόπτρων. Έτσι ανέπτυξε μια μαθηματική σχέση για την συνθήκη της "ανακλάσεως" η οποία είναι ισοδύναμη με την ταυτόχρονη ισχύ των τριών εξισώσεων Laue, αλλά που παρέχει μια απλούστερη και πιο εύχρηστη έκφραση της αναγκαίας συνθήκης για την περίθλαση των ακτίνων-Χ από κρυστάλλους. Κατά τον Bragg, όταν μια δέσμη ακτίνων-Χ προσπίπτει σε μια επιφάνεια κρυστάλλου η οποία είναι παράλληλη προς μία οικογένεια πλεγματικών επιπέδων και "ανακλάται", το φαινόμενο δεν είναι ανάκλαση από την επιφάνεια αυτή, κατά τη συνήθη έννοια, αλλά συμβολή μεγάλου αριθμού σκεδαζομένων κυμάτων από τα πλεγματικά σημεία. Οι αναγκαίες συνθήκες για να επιτυγχάνεται ενισχυτική συμβολή, ώστε όλα τα πλεγματικά σημεία της οικογένειας των επιπέδων (hkl) να συνεισφέρουν στην περίθλαση, είναι, εκτός των δύο συνθηκών για ανάκλαση στην ορατή περιοχή⁵, να ισχύει η σχέση:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad 3.5a$$

όπου n ακέραιος, το δε πρώτο μέλος της 3.5a είναι φανερό ότι ισούται με τη διαφορά δρόμου των δύο ανακλωμένων σε γειτονικά επίπεδα δεσμών⁶(σχήμα 3.3).



Σχήμα 3.3 Σχηματικό διάγραμμα για την "ανάκλαση" ακτίνων-Χ από παράλληλα πλεγματικά επίπεδα που απέχουν κατά d . Η διαφορά δρόμου των ακτίνων 1 και 2' είναι η $\delta = AO' + O'B$. Προφανώς οι ακτίνες που ανακλώνται από διαφορετικά σημεία του ίδιου πλεγματικού επιπέδου έχουν διαφορά δρόμου ίση με μηδέν. Παρ' όλα αυτά στην απεικόνιση της σκεδάσεως Bragg το τέλος του κυματανύσματος προσπτώσεως και η αρχή του κυματανύσματος ανακλάσεως συμπίπτουν με το ίδιο πλεγματικό σημείο.

⁵ Υπενθυμίζεται ότι οι εν λόγω συνθήκες είναι: α) Το επίπεδο προσπτώσεως και ανακλάσεως να ταυτίζονται και β) η γωνία προσπτώσεως να ισούται με τη γωνία ανακλάσεως.

⁶ Στην πραγματικότητα, η ταχύτητα διαδόσεως των ακτίνων-Χ μέσα και έξω από τον κρύσταλλο δεν είναι ακριβώς ίδια, οπότε η γωνία Bragg, θ , προσδιορίζεται ακριβέστερα από τη σχέση $2d\sin(\theta) \left[1 - \frac{4(1-\mu)d^2}{n^2\lambda^2} \right] = n\lambda$, όπου $1-\mu$ ο δείκτης διαθλάσεως του υλικού για τις ακτίνες-Χ.

Αυτή είναι η εξίσωση Bragg^{7, 8} που ορίζει τις συνθήκες για "ανάκλαση" των ακτίνων-Χ από μια ομάδα παράλληλων πλεγματικών επιπέδων, που απέχουν μεταξύ τους απόσταση d (σχήμα 3.3). Στην εν λόγω εξίσωση, n είναι η τάξη της ανακλάσεως Bragg.

Χρησιμοποιώντας τη σχέση (1.5) η σχέση Bragg μπορεί να γραφεί ως:

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = \lambda \quad 3.5\beta$$

Από την 3.5β συνάγεται ότι κάθε ανάκλαση Bragg ανωτέρας τάξεως από ένα κρύσταλλο, μπορεί να θεωρηθεί ως πρώτης τάξεως ανάκλαση από την οικογένεια επιπέδων (hkl) , η οποία προσδιορίζεται μονοσήμαντα από τους γενικούς δείκτες Miller της.

Είναι εύκολο να αποδειχθεί χρησιμοποιώντας απλή γεωμετρία, ότι οι δύο προαναφερθείσες μέθοδοι σκεδάσεως ακτίνων-Χ από κρυστάλλους είναι ισοδύναμες.

3.1.2 Συνθήκη Bragg στον αντίστροφο χώρο-Σφαίρα Ewald

Έστω ότι k_0 και k είναι τα κυματανύσματα⁹ κατά τη διεύθυνση μιας δέσμης ακτίνων-Χ, που προσπίπτει και σκεδάζεται αντίστοιχα σ' έναν κρύσταλλο, τα οποία σχηματίζουν γωνία θ με μια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων (hkl) ενός κρυστάλλου. Εάν μεταξύ της μεσοπλεγματικής αποστάσεως και του μήκους κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ισχύει η σχέση του Bragg, $2\sin\theta = \lambda / d_{hkl}$, από το σχήμα 3.4 προκύπτει για τη διανυσματική διαφορά:

$$k - k_0 = (2 k_0 \sin\theta)n \quad 3.6a$$

⁷ Μερικές φορές αναφέρεται ως νόμος του Bragg.

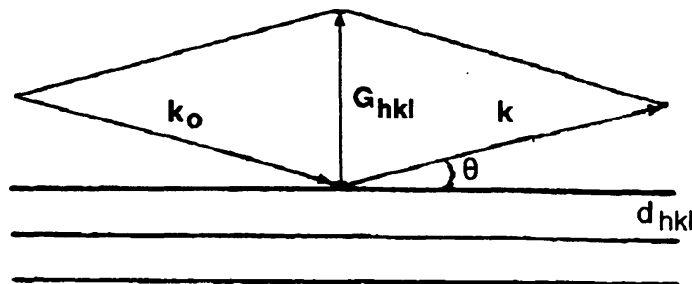
⁸ Πρέπει να μη διαφύγει της προσοχής του αναγνώστη ότι ενώ στο μονοδιάστατο πλέγμα για κάθε γωνία προσπτώσεως μπορεί να υπάρξει σκεδαζόμενη δέσμη, σε κάποια διεύθυνση, στην περίπτωση του τρισδιάστατου πλέγματος, μόνο για γωνίες προσπτώσεως που πληρούν τις συνθήκες Bragg εμφανίζεται σκεδαζόμενη δέσμη.

⁹ Κατά την διάρκεια αναπτύξεως της κρυσταλλογραφίας και της φυσικής στερεάς καταστάσεως, ένα πλήθος διαφορετικών συμβόλων έχει χρησιμοποιηθεί για τα ίδια φυσικά μεγέθη. Έτσι στη βιβλιογραφία επικρατεί σύγχυση στο συμβολισμό των χαρακτηριστικών μεγεθών της προσπίπτουσας και της "ανακλώμενης" δέσμης". Στο βιβλίο αυτό θεωρείται σκόπιμο να χρησιμοποιείται το κυκλικό κυματάνυσμα, k , της αντίστοιχης δέσμης, δηλαδή άνυσμα με διεύθυνση και φορά αυτές της δέσμης και μέτρο $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Επομένως μεταξύ S , που είναι το μοναδιαίο άνυσμα κατά την αντίστοιχη διεύθυνση και k ισχύει: $k = \frac{2\pi}{\lambda} S$ και αυτό το άνυσμα k , για συντομία, θα αποκαλείται στη συνέχεια, κυματάνυσμα.

όπου \mathbf{n} μοναδιαίο άνωσμα κάθετο στα επίπεδα $(h\ k\ \ell)$, εάν δε ληφθεί υπ' όψη ότι:

$$|\mathbf{H}_{hkl}| = |\mathbf{h}\mathbf{a}^* + \mathbf{k}\mathbf{b}^* + \ell\mathbf{c}^*| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

και ότι ικανοποιείται η σχέση του Bragg, τότε:



Σχήμα.3.4 Σχέσεις ανυσμάτων που χρησιμοποιούνται στην ανυσματική έκφραση του νόμου του Bragg.

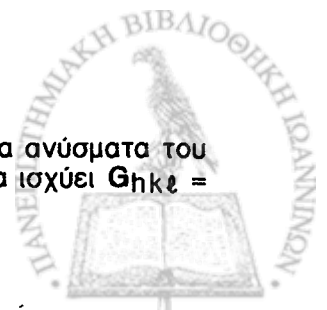
$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = 2k_0 \sin\theta = \frac{2\pi}{d_{hkl}} = 2\pi |\mathbf{H}_{hkl}| = |\mathbf{G}_{hkl}| \quad 3.6\beta$$

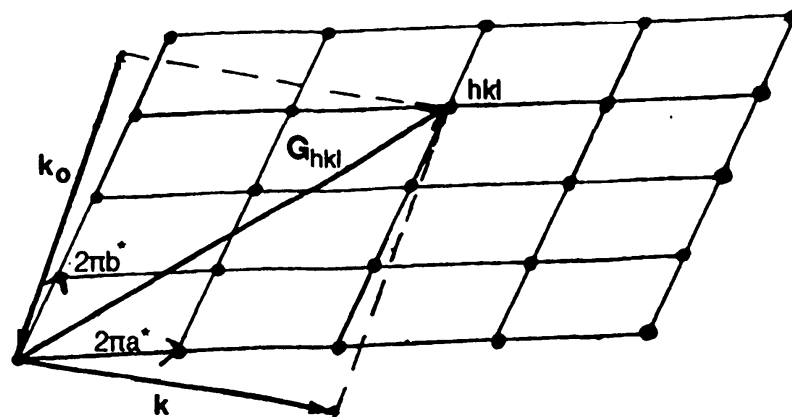
και τέλος από τις 3.6α και 3.6β προκύπτει:

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = 2\pi \mathbf{H}_{hkl} = \mathbf{G}_{hkl} \quad 3.6\gamma$$

Η ανυσματική εξίσωση 3.6γ εκφράζει τον νόμο του Bragg¹⁰ στο αντίστροφο πλέγμα, το οποίο έχει ήδη αναφερθεί στην ανάπτυξη της θεωρίας της χωρικής δομής της συμπυκνωμένης ύλης και γραφικά παριστάνεται στο σχήμα 3.5. Το σχήμα αυτό δείχνει ότι, για να υπάρχει σκέδαση κατά Bragg μιας προσπίπτουσας δέσμης της οποίας το κυματόνυσμα \mathbf{k}_0 καταλήγει στην αρχή του αντίστροφου πλέγματος, πρέπει η διαφορά $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ να συμπίπτει με το άνωσμα του αντίστροφου πλέγματος \mathbf{G}_{hkl} , που έχει ως αρχή την αρχή του πλέγματος και τέλος το σημείο hkl του αντίστροφου πλέγματος.

¹⁰ Προκειμένου να χρησιμοποιούνται τα κυκλικά κυματόνυμα είναι ανάγκη τα άνωσματα του αντίστροφου πλέγματος \mathbf{H}_{hkl} να αντικατασταθούν με τα \mathbf{G}_{hkl} για τα οποία ισχύει $\mathbf{G}_{hkl} = 2\pi\mathbf{H}_{hkl}$

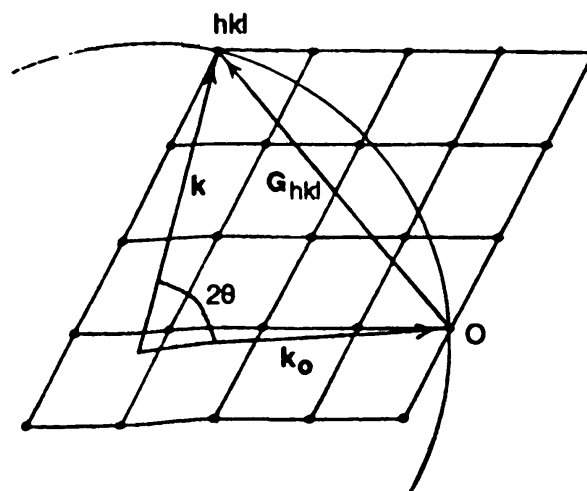




Σχήμα. 3.5 Σχηματική παράσταση στο αντίστροφο πλέγμα του νόμου Bragg για ανάκλαση από μια οικογένεια επιπέδων (hkl) .

Για δεδομένο λ υπάρχουν προφανώς διάφορες διευθύνσεις της σκεδαζόμενης δέσμης στο χώρο οι οποίες ικανοποιούν την εξίσωση (3.6γ), εάν το επίπεδο των k_0 και k περιστραφεί γύρω από το G_{hkl} .

Μια άμεση εφαρμογή των ανωτέρω για τον προσδιορισμό των δυνατών ανακλάσεων, αποτελεί η **σφαίρα ανακλάσεως** ή **σφαίρα του Ewald**, Εγγράφοντας μια σφαίρα, ακτίνας k_0 και κέντρου την αρχή του ανύσματος k_0 του οποίου το άκρο ευρίσκεται στην αρχή του αντίστροφου πλέγματος, μέσα στο αντίστροφο πλέγμα, είναι προφανές ότι κάθε σημείο hkl του αντίστροφου πλέγματος που κείται πάνω στη σφαίρα, ορίζει μια διεύθυνση κατά την οποία μπορεί να υπάρξει ανάκλαση Bragg. Αυτό γίνεται φανερό από το σχήμα 3.6, που δείχνει ένα μέγιστο κύκλο της σφαίρας αυτής, όπου η διαφορά $k-k_0$ είναι άνυσμα του αντίστροφου πλέγματος, για το οποίο ισχύει η εξίσωση 3.6γ.



Σχήμα. 3.6 Διδιάστατη αναπαράσταση της σφαίρας του Ewald στο αντίστροφο πλέγμα.



Από τον τρόπο εγγραφής της σφαίρας στο αντίστροφο πλέγμα εξασφαλίζεται ότι μόνο η αρχή του κείται επάνω στην επιφάνειά της, όχι όμως ότι και κάποιο άλλο σημείο του αντίστροφου πλέγματος θα ευρίσκεται πάνω σ' αυτήν, κάτι που αντιστοιχεί με το γεγονός ότι όταν μονοχρωματική παράλληλη δέσμη πέσει πάνω σε μονοκρυστάλλο κατά μια τυχούσα γωνία, θα "ανακλαστεί αναγκαστικά". Οπότε, για να λάβει χώρα περίθλαση κατά Bragg, πρέπει ο κρύσταλλος να μετατοπιστεί, διατηρουμένου σταθερού του σημείου αρχής του αντίστροφου πλέγματος, έτσι ώστε ένα ή περισσότερα σημεία του αντίστροφου πλέγματος, να βρεθούν επί της σφαίρας. Είναι προφανές ότι για κάθε σημείο του αντίστροφου πλέγματος, hkl , που ευρίσκεται επί της σφαίρας, η αντίστοιχη οικογένεια επιπέδων ικανοποιεί τη συνθήκη του Bragg στη θέση αυτή προσπίπτουσας δέσμης και κρυστάλλου. Τέλος είναι φανερό ότι στην περίπτωση που $2|k_0| < |G_{\min}|$ όπου $|G_{\min}|$ είναι το μέτρο του μικρότερου δυνατού ανύσματος του αντίστροφου πλέγματος, δεν λαμβάνει χώρα ανάκλαση Bragg. Αυτό αντιστοιχεί σε τιμές των λ και d για τις οποίες $\lambda/2d > 1$ και επομένως δεν ισχύει η εξίσωση 3.5 για καμία γωνία προσπτώσεως.

3.1.3. Πολλαπλή περίθλαση¹¹ ή Περίθλαση κατά Renninger

Τόσο στη σκέδαση κατά Laue όσο και στη σκέδαση κατά Bragg υπάρχουν μόνο δύο δέσμες ακτίνων-Χ μέσα στον κρύσταλλο: μια προσπίπτουσα και μια περιθλώμενη, η διατήρηση δε της ορμής επιτυγχάνεται με την αλληλεπίδραση με ένα μόνο άνυσμα του αντίστροφου πλέγματος που χαρακτηρίζει μια σειρά πλεγμάτων επιπέδων (hkl), έτσι ώστε να ισχύει η σχέση:

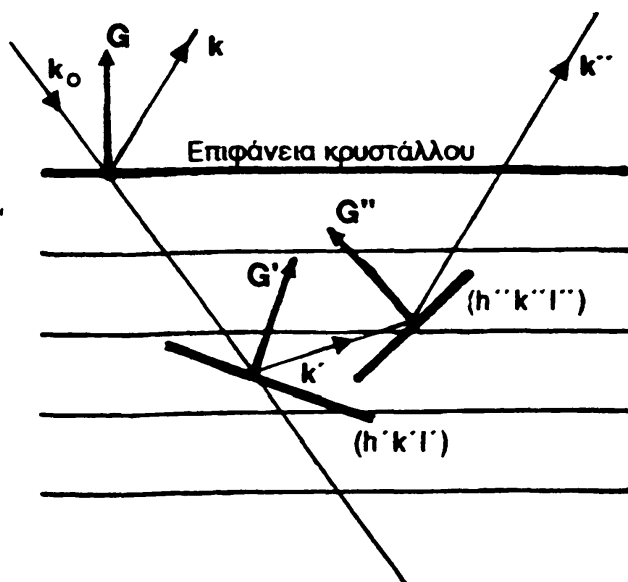
$$k = k_0 + G_{hkl}$$

3.7

Είναι όμως δυνατό με κατάλληλο προσανατολισμό του κρυστάλλου να υπάρξουν περισσότερες δέσμες. Αυτό μπορεί να συμβεί όταν η ίδια προσπίπτουσα δέσμη σκεδάζεται και από μια άλλη οικογένεια επιπέδων ($h' k' \ell'$) και η δέσμη που σκεδάζεται από αυτά προσπίπτει σε μια τρίτη οικογένεια επιπέδων ($h'' k'' \ell''$) για να προκύψει τελικά μια δέσμη με κυματόνυσμα παράλληλο στο k (σχήμα 3.7).

¹¹ Με τον όρο αυτό αποδίδουμε τον αγγλικό όρο multiple diffraction scattering.





Σχήμα. 3.7 Σχηματική παράσταση, της περιθλασης αρχικής δέσμης k_0 από τρεις οικογένειες κρυσταλλικών επιπέδων $hk\ell$, $h'k'\ell'$ και $h''k''\ell''$ (περιθλαση Rensinger).

Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, πάνω σε κρύσταλλο κομμένο παράλληλα προς τα επίπεδα $(hk\ell)$ προσπίπτει δέσμη ακτίνων-X κυματανύσματος k_0 , που πληροί συγχρόνως τη σχέση του Bragg τόσο για τα επίπεδα $hk\ell$ όσο και για τα επίπεδα¹² $(h'k'\ell')$. Από την πρώτη οικογένεια επιπέδων εξέρχεται, όπως αναμένεται, η "ανακλώμενη" κατά Bragg δέσμη k , από τη δεύτερη οικογένεια επιπέδων εμφανίζεται εντός του κρυστάλλου μια δεύτερη "ανακλώμενη" δέσμη k' η οποία αποτελεί την προσπίπτουσα δέσμη για τα επίπεδα $(h''k''\ell'')$ με τελική "ανακλώμενη" δέσμη την k'' η οποία είναι και παράλληλη προς την k . Η περιγραφή του φαινομένου αυτού με τη χρήση της σφαίρας του Ewald απαιτεί όπως, εκτός του σημείου $hk\ell$ να κείνται πάνω στη σφαίρα και άλλα δύο σημεία του αντίστροφου πλέγματος, τα $h'k'\ell'$ και $h''k''\ell''$, για τα οποία να ισχύουν οι σχέσεις¹³

$$k - k_0 = G, \quad k' - k_0 = G' \quad \text{και} \quad k'' - k' = G''. \quad 3.8$$

Αφαιρώντας από την πρώτη το άθροισμα των δύο άλλων και λαμβάνοντας υπόψη ότι $k=k''$, προκύπτει η σχέση¹⁴ :

¹² Για την απλούστευση του σχήματος μόνο ένα τέτοιο επίπεδο έχει σχεδιαστεί.

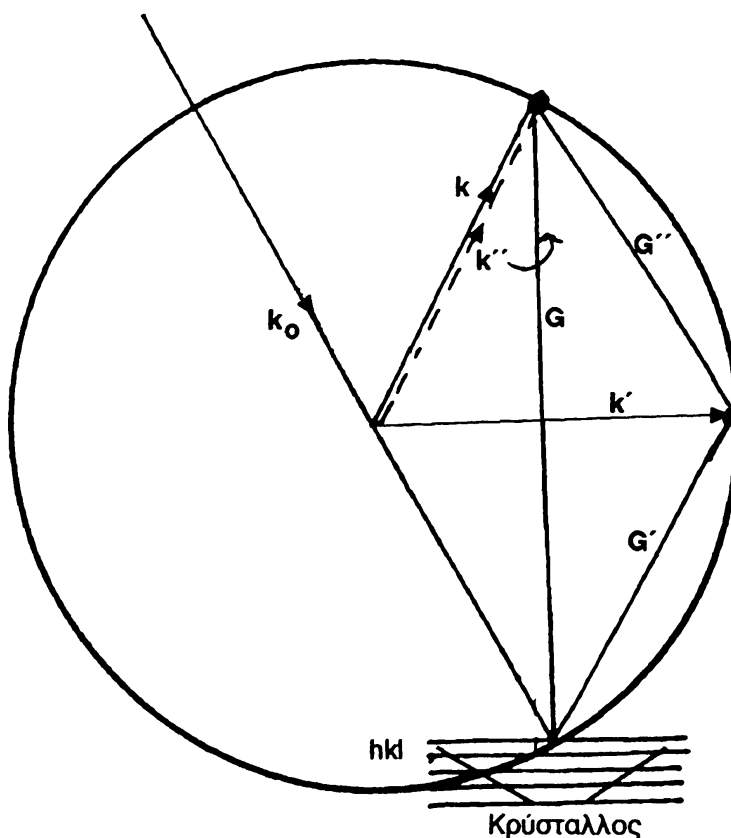
¹³ Για την απλούστερη γραφή των εξισώσεων και του σχήματος 3.8 χρησιμοποιείται το σύμβολο G αντί του $G_{hk\ell}$ και αντιστοίχως τα G' και G'' .

¹⁴ επικράτησε πως η ορολογία για τις αντίστοιχες "ανακλάσεις": η "ανάκλαση" από το επίπεδο $(hk\ell)$ να λέγεται πρωτεύουσα ή πρωτογενής, οι δε "ανακλάσεις" από τα $(h'k'\ell')$ και $(h''k''\ell'')$, δευτερεύουσες ή δευτερογενείς.

$$G_{hkl} = G_{h'k'l'} + G_{h''k''l''}$$

3.9

Τέλος, όταν συμπέσουν περισσότερα σημεία του αντίστροφου πλέγματος, τότε μέσα στον κρύσταλλο συνυπάρχουν ισάριθμες δέσμες. Η περίθλαση αυτή, η οποία πρώτα μελετήθηκε από τον Renninger το 1937, είναι γνωστή ως **πολλαπλή περίθλαση**. Το σχήμα 3.8 παριστάνει πώς ένας κρύσταλλος που έχει ευθυγραμμιστεί ώστε να περιθλά κατά Bragg για τα επίπεδα (hkl) πρέπει να στρέφεται γύρω από το άνυσμα G_{hkl} έτσι ώστε να έλθει πάνω στη σφαίρα και άλλο σημείο του αντίστροφου πλέγματος και έτσι να παρατηρηθεί περίθλαση κατά Renninger.

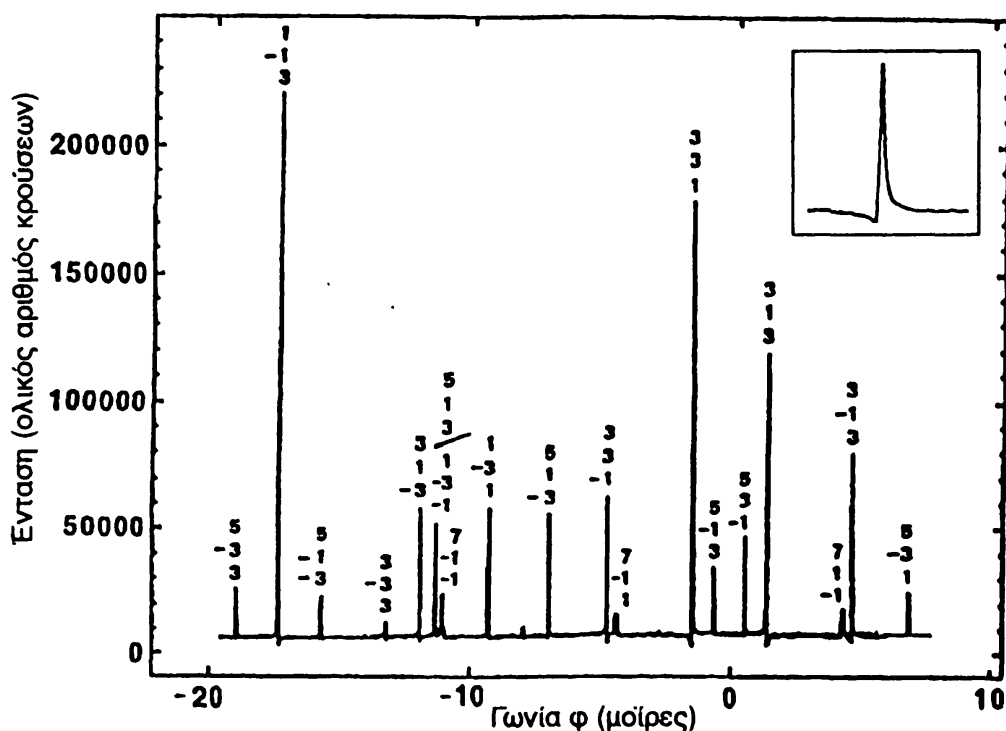


Σχήμα 3.8 Σχηματική παράσταση σφαίρας του Ewald και του σκεδάζοντος κρυστάλλου στην περίπτωση σκεδάσεως τριών δεσμών. Η "ανακλώμενη" από τα επίπεδα (h'k'l') (άνυσμα G') δέσμη k' , αποτελεί την προσπίπτουσα δέσμη για τα επίπεδα (h''k''l'') (άνυσμα G''), με σκεδαζόμενη δέσμη k'' παράλληλη προς την k . Η σχετική ένταση των δύο αυτών δεσμών εξαρτάται από τους παράγοντες δομής των επιπέδων που παίρνουν μέρος στη διεργασία.

Η στροφή του κρυστάλλου με άξονα το G έχει ως αποτέλεσμα η ένταση της εξερχόμενης δέσμης να μεταβάλλεται δημιουργώντας ένα διάγραμμα



περιθλάσεως¹⁵ που θυμίζει το διάγραμμα περιθλάσεως από σκόρες με τη διαφορά ότι, αντί η ανεξάρτητη μεταβλητή να είναι η γωνία Bragg τώρα να είναι η αζιμουθιακή γωνία, φ , κατά την οποία περιστρέφεται ο κρύσταλλος γύρω από το G. Η παρατήρηση αυτή έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον όταν η ανάκλαση από τα επίπεδα (hkl) είναι μια απαγορευμένη ανάκλαση, οπότε περιστρέφοντας τον κρύσταλλο γύρω από το G, η ένταση της εξερχόμενης δέσμης μεταβάλλεται, όπως δείχνει το σχήμα 3.9.



Σχήμα 3.9 Ακτινογράφημα σκεδάσεως Renninger από κρύσταλλο Si τομής 222 που έχει ληφθεί με πολωμένη ακτινοβολία ακτίνων-Χ με $\lambda=1,497 \text{ \AA}$. Το ένθετο δείχνει την κορυφή 5 1-3 σε ανεπτυγμένη κλίμακα για λεπτομερή παρατήρηση. Η ασυμμετρία της καμπύλης αυτής περιέχει πληροφορίες για το φανταστικό μέρος του παράγοντα δομής της απαγορευμένης ανακλάσεως.

Τέτοια διαγράμματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής κρυστάλλου, όπως και αυτά των Bragg και Laue. Επίσης μπορούν να αξιοποιηθούν οι ισχυρές "ανακλάσεις" Renninger για την κατασκευή φασματοσκοπίων υψηλής αποδόσεως και διακριτικής ικανότητας. Το μεγάλο όμως ενδιαφέρον των διαγραμμάτων αυτών έγκειται στις πληροφορίες που περιέχουν για τις δυναμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρομαγνητικών πεδίων των δεσμών ακτίνων-Χ εντός των κρυστάλλων. Αν και το θέμα έχει μεγάλο ενδιαφέρον, τόσο θεωρητικό, όσο και από απόψεως εφαρμογής, η

¹⁵ Γνωστό ως ακτινογράφημα Renninger.

ανάπτυξη του είναι πέρα από τον σκοπό του παρόντος και ο αναγνώστης παραπέμπεται στη βιβλιογραφία.

3.1.4 Σκέδαση ακτίνων-Χ από άτομα - Ατομικός παράγων σκεδάσεως

Η γεωμετρική θεωρία περιθλάσεως, η οποία με πολλή επιτυχία προβλέπει τις διευθύνσεις κατά τις οποίες συμβαίνει ενισχυτική συμβολή, δεν μπορεί ούτε καν ποιοτικά να εξηγήσει γιατί η περιθλώμενη δέσμη από τις διάφορες οικογένειες επιπέδων δεν έχει την ίδια ένταση. Δεν εξηγεί επίσης γιατί παρουσιάζεται περιθλώμενη ακτινοβολία γύρω από τη γωνία Bragg, όπως και μια σειρά άλλων φαινομένων. Οι συνθήκες Laue και Bragg στον κανονικό χώρο και στο χώρο του αντίστροφου πλέγματος που αναφέρθηκαν ως τώρα, προβλέπουν τις αναμενόμενες διευθύνσεις ενισχυτικής συμβολής και επομένως τις θέσεις όπου αναμένονται μέγιστα εντάσεως της περιθλώμενης ακτινοβολίας είναι συνεπώς αναγκαίες συνθήκες, όπως ήδη αναφέρθηκε. Μια από τις αιτίες αυτής της αδυναμίας της γεωμετρικής θεωρίας θα πρέπει να αναζητηθεί στην υπεραπλούστευση που εισαγάγει η έννοια του σημειακού κέντρου σκεδάσεως, δοθέντος ότι στην πραγματικότητα τα κέντρα σκεδάσεως έχουν διαστάσεις συγκρίσιμες με αυτές του μήκους κύματος της ακτινοβολίας. Για το λόγο αυτό είναι ανάγκη να μελετηθεί η συμπεριφορά των κέντρων σκεδάσεως και το πώς εξαρτάται η κατανομή της περιθλώμενης ακτινοβολίας από τα μη σημειακά άτομα και τον τρόπο που είναι διατεταγμένα στη μοναδιαία κυψελίδα¹⁶.

Σε μια κρυσταλλική δομή η φύση και η διάταξη των ατόμων μιας μοναδιαίας κυψελίδας, που προσδιορίζουν τη σχετική ένταση της περιθλώμενης δέσμης, περιγράφονται με τον παράγοντα σκεδάσεως, στα δε επόμενα θα αναπτυχθεί ο τρόπος υπολογισμού των σχετικών εντάσεων των αναμενόμενων μεγίστων σε δομές στις οποίες είναι γνωστές οι θέσεις των ατόμων στην κυψελίδα. Απαραίτητη για τον σκοπό αυτό είναι η γνώση του τρόπου με τον οποίο σκεδάζει κάθε άτομο.

Όπως σε όλα τα φαινόμενα περιθλάσεως, έτσι και η μελέτη της σκεδάσεως ακτίνων-Χ από άτομα μπορεί να γίνει με τη βοήθεια της αρχής του Huygens, θεωρώντας κάθε σημείο του ατόμου σαν δευτερογενή πηγή ακτινοβολίας, τη δε σκεδαζόμενη ακτινοβολία ως συμβολή των σφαιρικών κυμάτων που εκπέμπονται κατά τις εξαναγκασμένες ταλαντώσεις των στοιχειωδών ηλεκτρικών φορτίων των ηλεκτρονίων, των οποίων το φορτίο είναι κατεσπαρμένο μέσα στο άτομο σε

¹⁶ Στο οπτικό ανάλογο, οι εντάσεις προσδιορίζονται στο διάγραμμα περιθλάσεως από τις διαστάσεις των στοιχείων του φράγματος περιθλάσεως.



ακτίνα της τάξεως του \AA . Επομένως απαιτείται η έκφραση της έντασεως της σκεδαζόμενης από σημειακό φορτίο ακτινοβολίας. Η κλασική ηλεκτροδυναμική¹⁷ αποδεικνύει ότι ένα υλικό σημείο μάζας m και φορτίου e , το οποίο ευρίσκεται στην αρχή των αξόνων, πάνω στο οποίο προσπίπτει κατά τον άξονα των x ένα πολωμένο ηλεκτρομαγνητικό κύμα, συχνότητας ν και πλάτους ηλεκτρικού πεδίου E_0 , δημιουργεί ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα της αυτής συχνότητας, σ'ένα σημείο P που βρίσκεται σε απόσταση R , επί του επιπέδου xy , του οποίου κύματος οι συνιστώσες του πλάτους του ηλεκτρικού πεδίου είναι:

$$E_y = \left(\frac{e^2}{mc^2 R} \right) E_{0y} \cos\phi \quad 3.10a$$

$$E_z = \left(\frac{e^2}{mc^2 R} \right) E_{0z} \quad 3.10b$$

όπου ϕ η γωνία που σχηματίζει η επιβατική ακτίνα R του P με τον άξονα x και E_{0y} , E_{0z} οι συνιστώσες του προσπίπτοντος πεδίου, E_0 . Στην περίπτωση μη πολωμένου ηλεκτρομαγνητικού κύματος, το άνυσμα E_0 παίρνει με την ίδια πιθανότητα όλες τις διευθύνσεις πάνω στο επίπεδο yz . Η ένταση της ακτινοβολίας στο σημείο P είναι το άθροισμα των μέσων τιμών $\langle E_y^2 \rangle + \langle E_z^2 \rangle$ και συνεπώς η ένταση του σκεδαζόμενου ηλεκτρομαγνητικού

κύματος είναι¹⁸ :

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \left[\frac{(1 + \cos^2\phi)}{2} \right] \quad 3.11$$

¹⁷ Αν και είναι γνωστό ότι η σκέδαση των ακτίνων-Χ δεν ακολουθεί την κλασική θεωρία, εντούτοις γίνεται αυτή η θεώρηση εδώ διότι: α) η ένταση της ελαστικά και μη ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ακτίνων-Χ από κάθε ηλεκτρόνιο, ισούται με την ένταση της ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας που υπολογίζεται από την κλασική θεωρία, β) η πόλωση της ελαστικής και μη ελαστικής σκεδάσεως δίνεται ορθά από την κλασική περιγραφή και γ) η μονάδα που έχει επικρατήσει στην κρυσταλλογραφία για την έκφραση της έντασεως της σκεδαζόμενης από ένα δείγμα ακτινοβολίας είναι η eu (electron unit), που ορίζεται ως ο λόγος της έντασεως της ακτινοβολίας που σκεδάζεται από ένα ηλεκτρόνιο, προς την ένταση που προσπίπτει σ' αυτό.

¹⁸ Ο αναγνώστης για περισσότερες λεπτομέρειες παραπέμπεται σε βιβλία ηλεκτρομαγνητισμού όπως π.χ. Ροϊλός Μ. "Ηλεκτρομαγνητισμός" Πάτρα, 1992



Ο παράγων $\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2$ είναι η δραστική διατομή σκεδάσεως κατά Thomson, που στην κρυσταλλογραφία καλείται και παράγων Thomson, έχει διαστάσεις επιφάνειας και τιμή¹⁹ $8 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$, ο δε παράγων $\frac{1+\cos^2\phi}{2}$ είναι γνωστός ως παράγων πολώσεως. Η σχέση 3.11, που δίνει την ένταση της ακτινοβολίας που σκεδάζεται από ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο σύμφωνα με την κλασική θεώρηση, γνωστή ως εξίσωση σκεδάσεως Thomson, αποδεικνύεται ότι δίνει το άθροισμα της ελαστικά και μη ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας της κβαντικής θεωρήσεως. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα δέσμια ηλεκτρόνια δεν μπορούν να θεωρηθούν ως σημειακά φορτία για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος της τάξεως του \AA , αλλά ως μια κατανομή φορτίου στο χώρο. Η πυκνότητα αυτού του φορτίου περιγράφεται από μια συνάρτηση²⁰ $\rho(r)$, όπου r η επιβατική ακτίνα της θέσεως ως προς το κέντρο του φορτίου. Το ηλεκτρικό πεδίο του ηλεκτρομαγνητικού κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας-Χ, είναι η υπέρθεση των στοιχειωδών ηλεκτρικών πεδίων που προέρχονται από την σκέδαση στοιχειωδών φορτίων, $\rho(r)dV$. Έτσι το μέτρο του πλάτους E του ηλεκτρικού πεδίου, που σκεδάζεται σε σημείο που απέχει R από το κέντρο ενός δέσμιου ηλεκτρονίου, πάνω στο οποίο προσπίπτουν πολωμένες ακτίνες-Χ, με πλάτος ηλεκτρικού πεδίου E_0 , δίνεται από τη σχέση:

$$E = \frac{e^2}{mc^2} \frac{E_0}{R} \int \exp [i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}] \rho(r) dV \quad 3.12$$

Το ολοκλήρωμα $f_e = \int \exp [i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}] \rho(r) dV$ είναι γνωστό ως ηλεκτρονικός παράγων σκεδάσεως, η δε ένταση της σκεδαζόμενης δέσμης προκύπτει τετραγωνίζοντας την σχέση 3.12.

Θεωρώντας ότι η κατανομή φορτίου του ηλεκτρονίου έχει σφαιρική συμμετρία²¹ και παίρνοντας ως αρχή των αξόνων το κέντρο του ατόμου, ο παράγων σκεδάσεως της σχέσης 3.12 μετασχηματίζεται:

¹⁹ $10^{-24} \text{ cm}^2 = \text{barn}$

²⁰ Η πυκνότητα κατανομής φορτίου στο χώρο ενός δέσμιου ηλεκτρονίου βρίσκεται από την αντίστοιχη κυματοσυνάρτησή του.

²¹ Η έλλειψη της πλήρους σφαιρικής συμμετρίας στην κατανομή των ηλεκτρονίων μερικών ατόμων π.χ. άνθρακα, επιτρέπει ασθενείς ανακλάσεις Bragg από τον αδάμαντα, οι οποίες δεν θα υπήρχαν αν η κατανομή αυτή είχε πλήρη σφαιρική συμμετρία.



$$f_e = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{\pi} \exp [i k r \cos \varphi] \rho(r) 2\pi r^2 \sin \varphi d\varphi dr \quad 3.13a$$

όπου $|\mathbf{k}-\mathbf{k}_0| = \kappa = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, (όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.1.2), θ το μισό της γωνίας σκεδάσεως μεταξύ της θεωρούμενης σκεδαζομένης δέσμης και της προσπίπτουσας και φ η αζιμουθιακή γωνία. Τελικά,

$$f_e = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin \kappa r}{\kappa r} dr \quad 3.13\beta$$

Για ένα άτομο, τέλος, που περιέχει Z ηλεκτρόνια, το πλάτος της ελαστικής σκεδάσεως ανά άτομο θα ισούται προφανώς με το άθροισμα των αντίστοιχων πλατών ανά ηλεκτρόνιο:

$$f_a = \sum_{n=1}^Z f_{en} = \sum_{n=1}^Z \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_n(r) \frac{\sin \kappa r}{\kappa r} dr \quad 3.14a$$

Η 3.14a δίνει τον ατομικό παράγοντα σκεδάσεως²², f_a , ο οποίος προσδιορίζει το πλάτος του κύματος της ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από το άτομο, προς το πλάτος του προσπίπτοντος κύματος. Μεταξύ της εντάσεως της ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και του ατομικού παράγοντα σκεδάσεως ισχύει η σχέση:

$$I_{\epsilon} = I_e f_a^2 \quad 3.14\beta$$

όπου I_e είναι η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από το σημειακό ηλεκτρόνιο στο οποίο προσπίπτει ακτινοβολία I_0 , ίδια και με τις αυτές συνθήκες με αυτή που προσπίπτει πάνω στο σκεδάζον άτομο. Η σχέση 3.11 για μη πολωμένη ακτινοβολία γράφεται, συναρτήσει των I_e και I_0 , όταν $\varphi=2\theta$ (περίπτωση σκεδάσεως κατά Bragg):

²² Στη αγγλόγλωσσα βιβλιογραφία ο όρος αυτός αποδίδεται ως Atomic scattering factor ή Atomic form factor ή ως efficiency of scattering.



$$I_e = I_0 r_e^2 \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \quad 3.14\gamma$$

όπου r_e η κλασική ακτίνα του ηλεκτρονίου (2.818×10^{-15} m).

Για να υπολογιστεί ο f_a πρέπει να είναι γνωστή η ακτινική εξάρτηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας στο άτομο, που υπολογίζεται από τις αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις. Οι τιμές του f_a συναρτήσει του $\sin\theta/\lambda$ για τα διάφορα άτομα έχουν υπολογιστεί από τις αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις και δίνονται σε πίνακες²³.

Όσα αναφέρθηκαν ήδη για τον ατομικό παράγοντα σκεδάσεως προκύπτουν από την εξίσωση της εξαναγκασμένης ταλαντώσεως των ηλεκτρονίων απουσία αποσβέσεως, η οποία είναι μια υπεραπλουστευμένη προσέγγιση, αρκετά καλή πάντως, όταν το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ είναι μακριά από παρυφή απορροφήσεως του στοιχείου. Όταν όμως δεν συμβαίνει αυτό, όποτε και έχουμε ισχυρή απορρόφηση των ακτίνων-Χ, τότε η σχέση 3.14α είναι ελλιπής και συμπληρώνεται ως εξής :

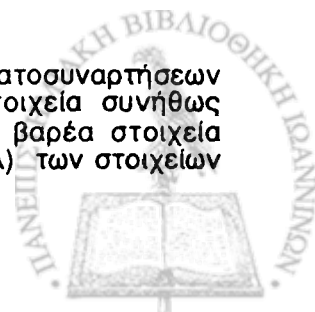
$$f_a = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad 3.15$$

όπου f_0 είναι η τιμή που υπολογίζεται από την εξίσωση 3.14, είναι καταχωρημένη σε πίνακες και αντιστοιχεί στον ατομικό παράγοντα σκεδάσεως για σφαιρική κατανομή των ελεύθερων ηλεκτρονίων του ατόμου και $\Delta f'$, $\Delta f''$ είναι το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διορθώσεως διασποράς. Το φανταστικό μέρος, $\Delta f''$, παριστάνει μια μικρή διαφορά φάσεως στην σκεδαζόμενη ακτινοβολία.

Μένει τέλος να υπολογιστεί, στο πλαίσιο των ατομικών παραγόντων σκεδάσεως, η ένταση της μη ελαστικής σκεδάσεως ακτίνων-Χ, δεχόμενοι ότι, όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα, για κάθε ατομικό ηλεκτρόνιο, το άθροισμα της εντάσεως της ελαστικής και μη ελαστικής σκεδάσεως κατά την κβαντομηχανική ισούται με την ένταση της σκεδάσεως ανά ελεύθερο ηλεκτρόνιο, σύμφωνα με την κλασική θεωρία, δηλαδή:

$$I_e = I_{ME} + I_E \quad 3.16\alpha$$

²³ Διάφορες προσεγγίσεις χρησιμοποιήθηκαν στον υπολογισμό αυτό των κυματοσυναρτήσεων που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς των f_a . Για τα ελαφρά στοιχεία συνήθως χρησιμοποιείται η μέθοδος Hartree του αυτοσυνεπούς πεδίου, ενώ για τα βαρέα στοιχεία χρησιμοποιείται η προσεγγιστική μέθοδος Thomas-Fermi. Πίνακες των $f_a(\sin\theta/\lambda)$ των στοιχείων υπάρχουν και στους International Tables of X-ray Crystallography, Vol. III.



όπου I_{ME} και I_E η ένταση της μη ελαστικής και ελαστικής σκεδάσεως ανά ατομικό ηλεκτρόνιο αντίστοιχα, οι οποίες δίνονται από τις σχέσεις:

$$\begin{aligned} I_E &= I_e f_{en}^2 \\ I_{ME} &= I_e (1-f_e)^2 = I_e (1-f_{en}^2) \end{aligned} \quad 3.16\beta$$

Για ένα άτομο με Z ηλεκτρόνια, η ολική ένταση της μη ελαστικής σκεδάσεως είναι ίση με το άθροισμα των μεμονωμένων εντάσεων από κάθε ηλεκτρόνιο:

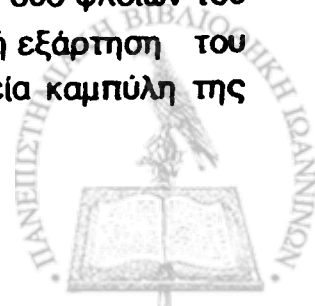
$$I_{ME}(Z) = I_e \left[Z - \sum_{n=1}^Z f_{en}^2 \right] \quad 3.17\alpha$$

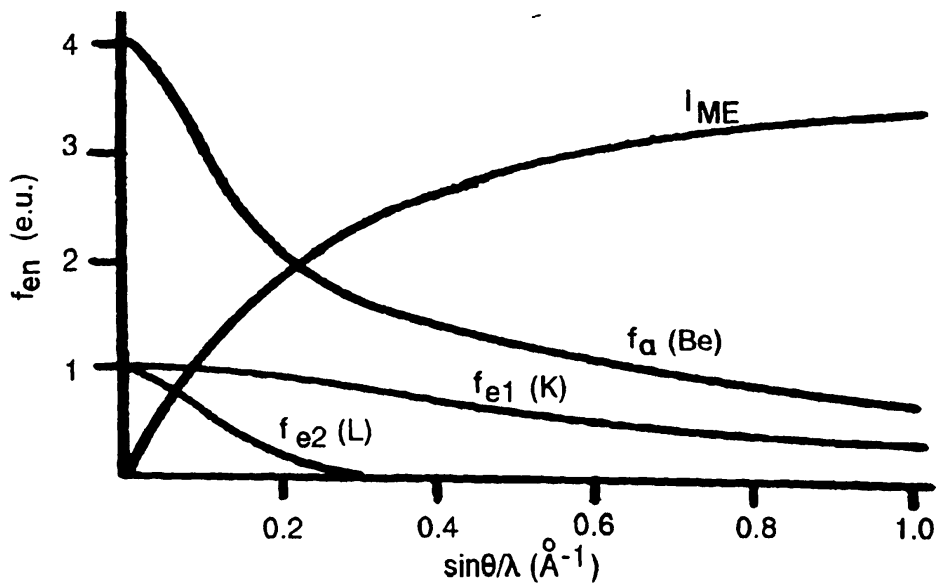
Με ακριβέστερους υπολογισμούς οι οποίοι λαμβάνουν υπόψη την απαγορευτική αρχή του Pauli, η σχέση 3.17α γίνεται:

$$I_{ME}(Z) = Z - \sum f_{en}^2 - \sum f_{ij}^2 \quad 3.17\beta$$

$$\text{όπου } f_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Η σχέση αυτή αν και έχει προκύψει από υπεραπλουστευμένες ημικλασικές προσεγγίσεις, είναι αρκετή για τις κρυσταλλογραφικές ανάγκες, στις οποίες η μη ελαστική σκέδαση θεωρείται ως ενοχλητικό υπόστρωμα και έχει σημαντική τιμή για σχετικά μεγάλες τιμές $\sin\theta/\lambda$. Εντούτοις, κάτω από τις συνθήκες της περιθλάσεως ακτίνων-Χ από κρυστάλλους, η μη ελαστική σκέδαση γενικώς αγνοείται. Αυτό βέβαια εξηγείται από το γεγονός ότι για τον υπολογισμό της εντάσεως της ελαστικής σκεδάσεως προστίθενται ανυσματικά τα πλάτη των ηλεκτρικών πεδίων που προέρχονται από τη σκέδαση των διαφόρων ατόμων (και επομένως η σκέδαση παρουσιάζει γωνιακή εξάρτηση), ενώ αντίθετα, στην περίπτωση της μη ελαστικής σκεδάσεως, προστίθενται τα τετράγωνα των πλατών (εντάσεις) και επομένως δεν υπάρχει γωνιακή εξάρτηση και η μη ελαστική σκέδαση συμβάλλει ως παρασιτικό φαινόμενο. Στο παράδειγμα που ακολουθεί (σχήμα 3.10) παριστάνεται ο παράγων σκεδάσεως των δύο φλοιών του Be ως συνάρτηση του $\sin\theta/\lambda$. Αξίζει να σημειωθεί η μικρή γωνιακή εξάρτηση του f_{e1} των ηλεκτρονίων της στιβάδας K σε αντίθεση με την οξεία καμπύλη της στιβάδας L.





Σχήμα 3.10 Ηλεκτρονικοί παράγοντες σκεδάσεως για τους υποφλοιούς K και L του Be και ο ατομικός παράγων σκεδάσεως αυτών (πάνω καμπύλη).

Η μη ελαστικά σκεδαζόμενη ακτινοβολία υπολογίζεται εάν από την τιμή 4 ($=Z$) αφαιρεθούν οι αντίστοιχοι παράγοντες σκεδάσεως, δηλαδή,

$$I_{ME}(4) = 4 - 2f_{e1}^2 - 2f_{e2}^2 \quad 3.17\gamma$$

Από το σχήμα 3.10 και την προηγούμενη σχέση είναι φανερό ότι για μεγάλες τιμές του $\sin\theta/\lambda$, η ένταση της μη ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας παραμένει σχεδόν αμετάβλητη και ίση περίπου με 4.

3.1.5. Σκέδαση ακτίνων-Χ από μικρό κρύσταλλο - Παράγων δομής

Μετά από όσα αναπτύχθηκαν στα προηγούμενα, πρέπει τώρα να μελετηθούν οι επιπτώσεις πάνω στην ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από τη διάταξη των ατόμων σε μια κρυσταλλική δομή.

Για το σκοπό αυτό, θεωρείται μια πολωμένη κάθετα στο επίπεδο της σελίδας δέσμη ακτίνων-Χ, μήκους κύματος λ και εντάσεως $I_0 = \frac{c}{8\pi} (E_0)^2$, η οποία προσπίπτει σ' έναν πολύ μικρό μονοκρύσταλλο.

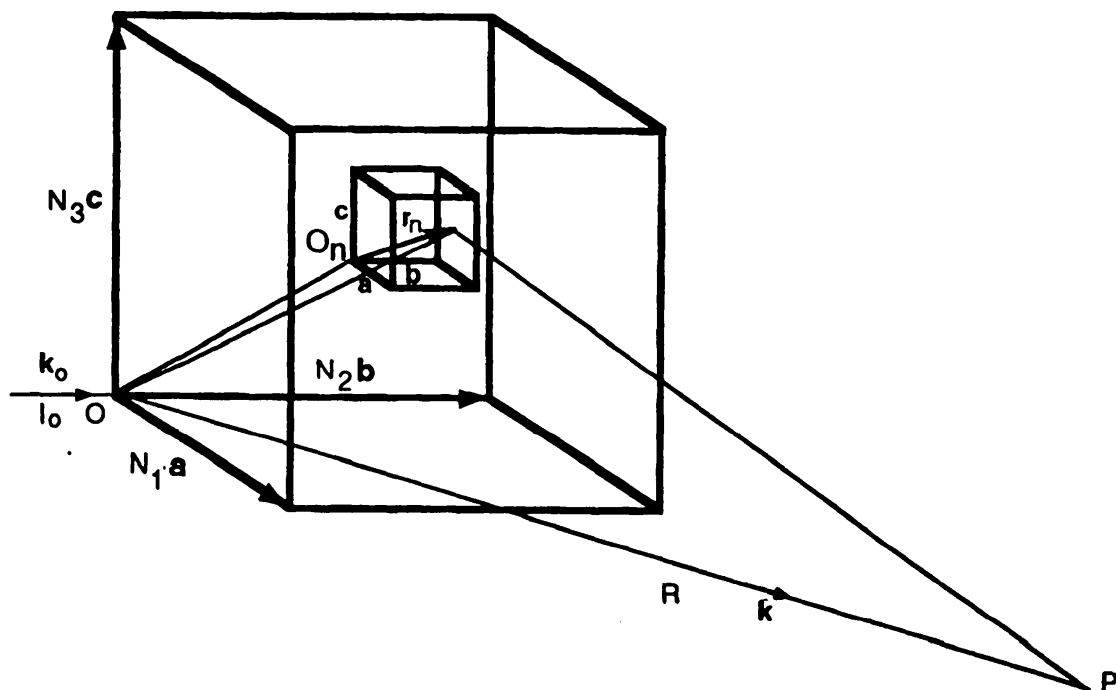
Εάν O είναι η αρχή των αξόνων του κρυστάλλου, τότε η θέση του n -οστού ατόμου σε μια μοναδιαία κυψελίδα, που η αρχή της, O_n έχει συντεταγμένες X, Y, Z , δίνεται από το άνυσμα θέσεως:

$$R_n = Xa + Yb + Zc + r_n$$

(3.18)



όπου a, b, c είναι τα θεμελιώδη ανύσματα της κυψελίδας και r_n είναι το άνυσμα θέσεως του ατόμου σε σχέση με τη μοναδιαία αυτή κυψελίδα, το οποίο ισούται με $r_n = x_n a + y_n b + z_n c$ όπου x_n, y_n, z_n είναι οι κλασματικές συντεταγμένες του ατόμου, οι οποίες παίρνουν τιμές μεταξύ 0 και 1 (σχήμα 3.11).



Σχήμα 3.11 Σκέδαση ακτίνων-X από μικρό κρύσταλλο. Στο σημείο τομής των ανυσμάτων a, b, c της μοναδιαίας κυψελίδας αντιστοιχούν οι συντεταγμένες X, Y, Z .

Σύμφωνα με όσα αναπτύχθηκαν στα προηγούμενα, η στιγμιαία τιμή της εντάσεως, E_p , του ηλεκτρικού πεδίου σ' ένα σημείο P , που απέχει από τον κρύσταλλο απόσταση R (πολύ μεγαλύτερη από τις διαστάσεις του κρυστάλλου), σε διεύθυνση που ορίζεται από το κυμαάνυσμα k , λόγω ελαστικής σκεδάσεως από το n -οστό αυτό άτομο της XYZ κυψελίδας, είναι:

$$E_p = E_0 \frac{e^2}{mc^2 R} f_{an} \exp\{i [\omega t - kR + (k - k_0) \cdot R_n]\} \quad 3.19$$

Επομένως το ολικό πεδίο στο P λόγω ελαστικής σκεδάσεως από όλα τα άτομα όλων των μοναδιαίων κυψελίδων του κρυστάλλου, θα δίνεται από τη σχέση²⁴:

²⁴ Για απλούστευση έχει θεωρηθεί ο κρύσταλλος ως παραλληλεπίπεδο με ακμές $N_1 a, N_2 b, N_3 c$, παράλληλες στους κρυσταλλογραφικούς άξονες a, b, c . Όταν όμως αντί εντάσεως του ηλεκτρικού πεδίου χρησιμοποιείται η πειραματικά παρατηρούμενη ποσότητα της ολικής περιθλώμενης ισχύος (ολοκληρωμένη ένταση) της δέσμης, το σχήμα του μικρού κρυστάλλου δεν έχει σημασία.

$$E_p = E_0 \frac{e^2}{mc^2 R} \exp[i(\omega t - kR)] \sum_n f_{a_n} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_n] \\ \sum_{x=0}^{N_1-1} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot X\mathbf{a}] \sum_{y=0}^{N_2-1} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot Y\mathbf{b}] \sum_{z=0}^{N_3-1} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot Z\mathbf{c}] \quad 3.20$$

Στη σχέση 3.20 ο παράγων :

$$F = \sum_n f_{a_n} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_n] \quad 3.21$$

που εκφράζει το πλάτος του κύματος που σκεδάζεται από όλα τα άτομα μιας μοναδιαίας κυψελίδας, σε e.u, ονομάζεται **παράγων δομής** και παίζει σημαντικότατο ρόλο στον προσδιορισμό κρυσταλλικών δομών, αφού εξαρτάται από τις θέσεις, r_n , των διαφόρων ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα, είναι όμως ανεξάρτητος του μεγέθους και του σχήματος της μοναδιαίας κυψελίδας.

Η ένταση της σκεδαζόμενης στο σημείο P δέσμης είναι $E_p E_p^*$ και τελικά (μετά τη μαθηματική επεξεργασία) προκύπτει: (James, 1962).

$$I_p = I_e F^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\mathbf{k} - \mathbf{k}_0}{2} \cdot N_1\mathbf{a}\right) \sin^2\left(\frac{\mathbf{k} - \mathbf{k}_0}{2} \cdot N_2\mathbf{b}\right) \sin^2\left(\frac{\mathbf{k} - \mathbf{k}_0}{2} \cdot N_3\mathbf{c}\right)}{\sin^2\left(\frac{\mathbf{k} - \mathbf{k}_0}{2} \cdot \mathbf{a}\right) \sin^2\left(\frac{\mathbf{k} - \mathbf{k}_0}{2} \cdot \mathbf{b}\right) \sin^2\left(\frac{\mathbf{k} - \mathbf{k}_0}{2} \cdot \mathbf{c}\right)} \quad 3.22$$

όπου η I_e δίνεται από τη σχέση 3.11 για τη γενική περίπτωση της μη πολωμένης προσπίπτουσας δέσμης.

Στην περίπτωση περιθλάσεως κατά Bragg από μια οικογένεια επιπέδων (hkl), οπότε $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}_{hkl}$, η σχέση 3.21 γίνεται:

$$F_{hkl} = \sum_n f_{a_n} \exp[2\pi i (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (x_n\mathbf{a} + y_n\mathbf{b} + z_n\mathbf{c})] = \\ \sum_n f_{a_n} \exp[2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)]$$



Η σχέση 3.23 δίνει τη γνωστότερη και πλέον χρήσιμη μορφή του παράγοντα δομής, διότι συνήθως στην πράξη υπολογίζονται οι παράγοντες αυτοί, άρα και οι εντάσεις της ανακλώμενης ακτινοβολίας, όταν οι κλασματικές ατομικές συντεταγμένες x_n, y_n, z_n είναι γνωστές για συγκεκριμένους δείκτες ανακλάσεως h, k, ℓ , ή αντίθετα, από τις εντάσεις της ανακλώμενης δέσμης από ένα κρυσταλλικό επίπεδο (h, k, ℓ) προσδιορίζονται οι κλασματικές ατομικές συντεταγμένες, x_n, y_n, z_n . Είναι προφανές ότι όταν $F_{hke} = 0$, η ένταση για τη συγκεκριμένη ανάκλαση θα είναι μηδέν (αφού εξ ορισμού $F =$ πλάτος ακτινοβολίας που σκεδάζεται από το επίπεδο (h, k, ℓ) σε e.u.. Με την μέθοδο αυτή (των απαγορευμένων ανακλάσεων) μπορεί να επαληθευτεί αν ένας κρύσταλλος έχει πλέγμα Bravais απλό, χωροκεντρωμένο κ.λ.π. Για παράδειγμα, σ'έναν κρύσταλλο με χωροκεντρωμένο πλέγμα, όπου για κάθε άτομο με κλασματικές συντεταγμένες x_n, y_n, z_n , θα υπάρχει άλλο ένα όμοιο άτομο με συντεταγμένες: $x_n + 1/2, y_n + 1/2, z_n + 1/2$, ο παράγων δομής είναι:

$$F_{hke} = \sum_{n/2} f_{a_n} \exp\{[2\pi i (hx_n + ky_n + \ell z_n)] + \exp [(2\pi i h(x_n + 1/2) + k(y_n + 1/2) + \ell(z_n + 1/2))]\} \quad 3.24a$$

ή απλούστερα :

$$F_{hke} = \{1 + \exp [\pi i (h+k+\ell)]\} \sum_{n/2} f_{a_n} \exp [2\pi i (hx_n + ky_n + \ell z_n)] \quad 3.24b$$

Οι τιμές που παίρνει ο F_{hke} εξαρτώνται προφανώς από τις τιμές των h, k, ℓ και είναι²⁵ :

$$\text{Όταν } h+k+\ell = 2\nu : \quad F_{hke} = 2 \sum_{n/2} f_{a_n} \exp [2\pi i (hx_n + ky_n + \ell z_n)] = 2f_{a_n} \quad 3.25a$$

$$\text{Όταν } h+k+\ell = 2\nu+1 : \quad F_{hke} = 0 \quad 3.25b$$

Από τις 3.25a και 3.25b προκύπτει ότι $F^2 = 4 f_{a_n}^2$ και $F^2 = 0$ αντίστοιχα. Έτσι, ανεξάρτητα από τις τιμές των x_n, y_n, z_n , ο παράγων δομής $F_{hke} = 0$ για κάθε ανάκλαση από μία μοναδιαία κυψελίδα όταν το άθροισμα $h+k+\ell$ είναι περιττός

²⁵ Λαμβανομένου υπόψη ότι : $\exp (i\pi m) = (-1)^m$.



αριθμός σε έναν κρύσταλλο με χωροκεντρωμένο πλέγμα Bravais και αυτός είναι ο τρόπος με τον οποίο μπορεί να αναγνωρισθεί το εν λόγω πλέγμα .

Με παρόμοιους υπολογισμούς καταλήγει κανείς στα εξής:

Για το απλό πλέγμα Bravais (η μοναδιαία κυψελίδα είναι η θεμελιώδης), με άτομα σε θέσεις x_n, y_n, z_n , ο παράγων δομής, $F=f_{\alpha_n}$, ανεξαρτήτως της τιμής των h, k, ℓ και είναι ίδιος για όλες τις ανακλάσεις.

Για το βασικεντρωμένο πλέγμα Bravais με όμοια άτομα σε θέσεις με κλασματικές συντεταγμένες x_n, y_n, z_n και $x_n + 1/2, y_n + 1/2, 0$, ο παράγων δομής, $F=2 f_{\alpha_n}$ όταν οι h και k είναι άρτιοι ή περιττοί και $F=0$ όταν οι h και k είναι ανάμικτοι (ο ένας άρτιος και ο άλλος περιττός), ενώ η τιμή του δείκτη ℓ δεν επηρεάζει την τιμή του παράγοντα δομής²⁶.

Τέλος, για το εδροκεντρωμένο πλέγμα Bravais με όμοια άτομα σε θέσεις $x_n, y_n, z_n, x_n + 1/2, y_n + 1/2, z_n, x_n + 1/2, y_n, z_n + 1/2, x_n, y_n + 1/2, z_n + 1/2$, ο παράγων δομής $F=4f_{\alpha_n}$ όταν οι h, k, ℓ είναι όλοι άρτιοι ή περιττοί και $F=0$ όταν οι h, k, ℓ είναι ανάμικτοι.

Βεβαίως τα ανωτέρω διαφοροποιούνται όταν στην κυψελίδα περιέχονται περισσότερα όμοια άτομα από όσα προαναφέρθησαν, οπότε και δεν παρατηρούνται αναμενόμενες ανακλάσεις. Για παράδειγμα αναφέρεται η περίπτωση του αδάμαντα, που έχει εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα Bravais με 8 άτομα C ανά μοναδιαία κυψελίδα. Από τα προηγούμενα συνάγεται ότι ο παράγων δομής δεν είναι μηδέν στην περίπτωση που οι δείκτες h, k, ℓ είναι άρτιοι ή περιττοί, αλλά παρατηρείται ότι μερικές ανακλάσεις, όπως π.χ., 200, 222, 420 κλπ λείπουν²⁷, κάτι που είναι ενδεικτικό της θέσης των ατόμων στην κυψελίδα.

Όταν τα άτομα στην κυψελίδα είναι ανόμοια και περισσότερα, υπάρχουν διαφορές στην ένταση της ανακλάσεως, π.χ. στην περίπτωση του NaCl, όπου η κυβική εδροκεντρωμένη κυψελίδα περιέχει 4 άτομα Na και 4 άτομα Cl σε θέσεις που αναφέρονται στο πρώτο κεφάλαιο ²⁸. Ο παράγων δομής, σύμφωνα με τα προηγούμενα, είναι διάφορος του μηδενός όταν οι h, k, ℓ , είναι άρτιοι ή περιττοί. Επί πλέον όμως συμβαίνει όταν οι h, k, ℓ , είναι άρτιοι, $F_{hkl} = 4(F_{Cl} + F_{Na})$ και όταν οι h, k, ℓ , είναι περιττοί, $F_{hkl} = 4(F_{Cl} - F_{Na})$. Επομένως, η ύπαρξη περισσότερων ατόμων δεν ευθύνεται για απουσία ανακλάσεων που αναμένονται στην

²⁶ Αυτό το συμπέρασμα αφορά κυψελίδα με πλεγμικά σημεία όπως στο σχήμα 1.14. Αν παρουσιάζεται ανάκλαση όταν οι h και ℓ είναι άρτιοι ή περιττοί ή όταν οι k και ℓ είναι άρτιοι ή περιττοί, τότε η αντίστοιχη κυψελίδα θα έχει πλεγμικά σημεία στα κέντρα των εδρών B και A.

²⁷ Το γεγονός ότι οι υπάρχουσες ανακλάσεις γίνονται με h, k, ℓ άρτια ή περιττά και όχι ανάμικτα είναι απόδειξη ότι το πλέγμα είναι εδροκεντρωμένο.

²⁸ Ας θεωρηθεί ότι το Cl βρίσκεται στο $(0, 0, 0)$ και στα ισοδύναμά του σημεία και στο $(1/2, 1/2, 1/2)$ και τα ισοδύναμά του σημεία υπάρχει Na.



περίπτωση της εδροκεντρωμένης κυψελίδας, αλλά για τη μείωση της εντάσεως της ανακλάσεως.

Όπως θα έχει ήδη διαπιστωθεί, η έκφραση για τον παράγοντα δομής προήλθε με την προϋπόθεση ότι οι θέσεις των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα είναι ανεξάρτητες του χρόνου. Είναι όμως γνωστό, ότι τα άτομα ταλαντώνονται γύρω από τη θέση ισορροπίας τους με μεγάλη συχνότητα. Η ταλάντωση αυτή της οποίας το πλάτος εξαρτάται από τη θερμοκρασία, έχει ως συνέπεια ο παράγων δομής να ελαττώνεται κατά έναν παράγοντα, όπως δείχνει η σχέση:

$$F^2_T = F^2 e^{-2M}$$

3.26

όπου ο παράγων e^{-2M} είναι ο παράγων θερμοκρασίας Debye και $M = B \sin^2 \theta / \lambda^2 = 8\pi^2 \langle u^2_s \rangle \sin^2 \theta / \lambda^2$, όπου u_s είναι η συνιστώσα της μετατόπισης των ατόμων η κάθετη στα επίπεδα περιθλάσεως. Προφανώς το B που περιέχει τη μέση μετατόπιση του ατόμου από τη μέση θέση του, εξαρτάται από το είδος του ατόμου και τον προσανατολισμό των ανακλώντων επιπέδων του κρυστάλλου. Είναι προφανές ότι μόνο η ένταση των μεγίστων στο διάγραμμα περιθλάσεως μεταβάλλεται αν ληφθεί υπόψη η θερμική ταλάντωση των ατόμων, ενώ η θέση του παραμένει η ίδια. Η ελάττωση του F^2 κατά τον παράγοντα e^{-2M} έχει ως συνέπεια η ένταση της κατά Bragg περιθλώμενης δέσμης να ελαττωθεί και το υπόλοιπο της ισχύος να σκεδαστεί σε γωνίες διάφορες της γωνίας Bragg. Η σκεδαζόμενη κατ' αυτόν τον τρόπο ακτινοβολία είναι γνωστή ως **Θερμική διάχυτη σκεδαζόμενη ακτινοβολία (Θ.Δ.Σ) [(T.D.S.)**, από την αγγλόφωνη ορολογία, Thermal Diffuse Scattering]. Η θερμική διάχυτη σκεδαζόμενη ακτινοβολία προέρχεται από διεργασία μη ελαστικής σκεδάσεως εφ' όσον η σκέδαση συνδυάζεται με τη δημιουργία ή την εξαφάνιση ενός φωνονίου των πλεγματικών ταλαντώσεων και επομένως η ενέργεια ω του σκεδαζόμενου φωτονίου είναι διάφορη από αυτήν του προσπίπτοντος, ω_0 , κατά την ενέργεια ενός φωνονίου Ω (της τάξεως 10^{-2} eV). Λόγω της μικρής διαφοράς ενέργειας, $\omega - \omega_0$, μη μετρήσιμης για πολλά χρόνια, η θερμική διάχυτη σκεδαζόμενη ακτινοβολία θεωρούνταν ως σύμφωνη ακτινοβολία η οποία δεν παρουσιάζει φαινόμενα συμβολής. Η κατανομή της όμως στο χώρο, καθώς και η εξάρτησή της από τη θερμοκρασία, περιέχουν πληροφορίες για την ενεργειακή κατανομή των φωνονίων του σκεδαστή και η Θ.Δ.Σ χρησιμοποιείται για τη μελέτη των πλεγματικών ταλαντώσεων. Η πρόσφατη εξέλιξη της φασματοσκοπίας των ακτίνων-Χ που επιτρέπει προσδιορισμό διαφοράς ενεργειών της τάξεως 10^{-1} eV, αναμένεται να δώσει νέα ώθηση σ' αυτό το πεδίο.

Πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι προκειμένου να συγκριθούν πειραματικές και θεωρητικές τιμές του παράγοντα δομής, η ένταση μιας ανακλάσεως πρέπει να διορθωθεί ώστε να απαλλαγεί από τα συστηματικά σφάλματα τα οποία εισαγάγει η μεθοδολογία μετρήσεως. Τέτοια σφάλματα δίνονται από: τον παράγοντα απορροφήσεως που η αναλυτική του μορφή εξαρτάται από την γεωμετρία του δείγματος αλλά είναι παρών σε όλες τις μεθόδους, τον παράγοντα Lorentz που είναι σημαντικός σε κινούμενο κρύσταλλο, κ.α.

3.1.6 Κινηματική θεωρία περιθλάσεως ακτίνων-Χ

Η γεωμετρική θεωρία δεν εξηγεί το γεγονός ότι, κατά την ελαστική σκέδαση μίας παράλληλης δέσμης ακτίνων-Χ από ένα κρύσταλλο, η περιθλωμένη δέσμη είναι ελαφρώς αποκλίνουσα καθώς επίσης γιατί η ένταση των περιθλωμένων δεσμών δεν είναι η ίδια για όλα τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Για την ερμηνεία του φαινομένου αυτού απαιτείται μία παρέκκλιση από την ισχυρή συνθήκη του "όλα ή τίποτε"²⁹ στην σφαίρα του Ewald. Δηλαδή από την συνθήκη του ότι, ένα σημείο του αντίστροφου πλέγματος ή βρίσκεται ακριβώς στην σφαίρα του Ewald ή δεν βρίσκεται πάνω σε αυτή. Η τροποποίηση αυτή αποτελεί μία από τις βασικές παραδοχές της κινηματικής θεωρίας περιθλάσεως. Τα αξιώματα της θεωρίας αυτής είναι:

α) Οι ακτίνες-Χ σκεδάζονται από μη σημειακά κέντρα σκεδάσεως, των οποίων το κέντρο βάρους του ηλεκτρικού φορτίου συμπίπτει με τα σημεία του κρυσταλλικού πλέγματος.

β) Η ταχύτητα διαδόσεως των ακτίνων-Χ μέσα και έξω από τον κρύσταλλο είναι αυτή της ταχύτητας του φωτός, c .

γ) Τα προσπίπτοντα και τα περιθλώμενα κύματα θεωρούνται επίπεδα.

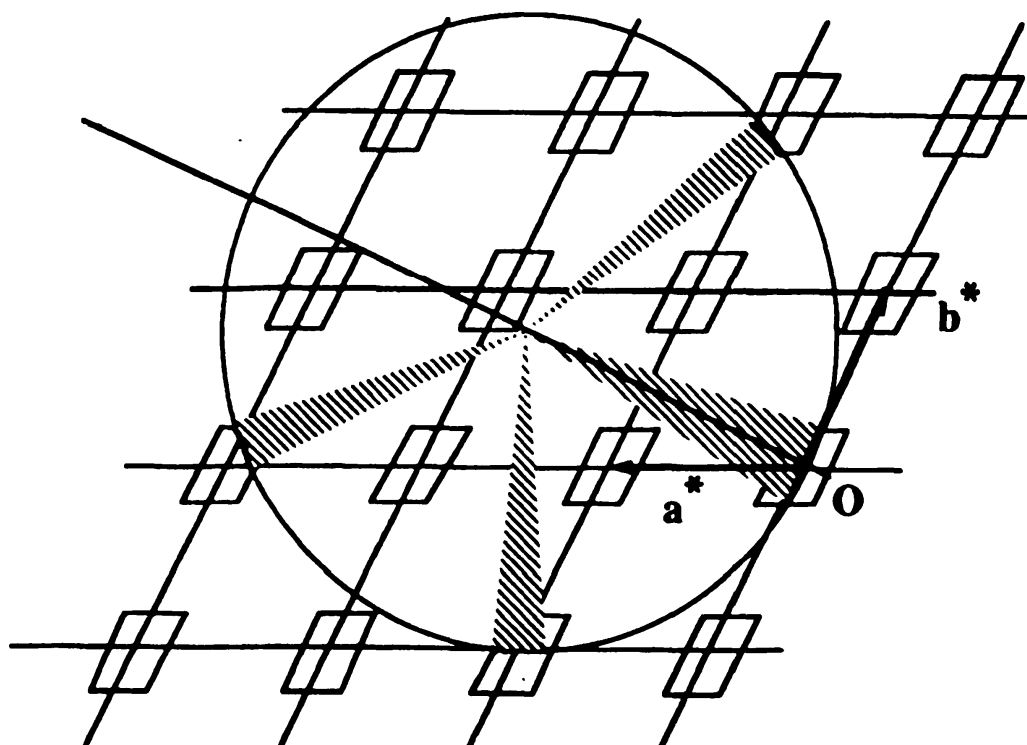
δ) Κάθε είδους απορρόφηση των ακτίνων-Χ από τον κρύσταλλο θεωρείται αμελητέα κατά την διαδικασία της περιθλάσεως και

ε) Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία από κάθε κέντρο σκεδάσεως του κρυστάλλου είναι ανεξάρτητη από την ύπαρξη άλλων τέτοιων κέντρων. Θεωρείται έτσι αμελητέα η αλληλεπίδραση μεταξύ προσπίπτουσας και περιθλώμενης ακτινοβολίας, γεγονός που προσεγγιστικά συμβαίνει για κρυστάλλους πολύ μικρού πάχους. Για το λόγο αυτό και η κινηματική προσέγγιση χαρακτηρίζεται και ως προσέγγιση του λεπτού κρυστάλλου.

²⁹ Ο χαρακτηριστικός αυτός όρος χρησιμοποιήθηκε από τον ίδιο τον P. Ewald. σε ομιλία του το 1968.



Η παραδοχή της κατανομής του ηλεκτρικού φορτίου γύρω από τα κέντρα σκεδάσεως του κρυστάλλου έχει ως συνέπεια ότι, κάθε κρυσταλλικό επίπεδο (hkℓ) στον αντίστροφο χώρο δεν θα παριστάνεται από ένα σημείο, αλλά από μία περιοχή γύρω από αυτό το σημείο και η κατασκευή Ewald θα έχει τη μορφή του σχήματος 3.12.



Σχήμα 3.12 Η σφαίρα του Ewald στον αντίστροφο χώρο για πλέγμα όπως θεωρείται από την κινηματική θεωρία. Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές υποδηλώνουν τις διευθύνσεις που παρατηρείται περιθλώμενη ένταση. Από το σχήμα αυτό και από τον τρόπο κατασκευής της σφαίρας του Ewald, είναι φανερό ότι για κάθε προσπίπτουσα μονοχρωματική δέσμη που ικανοποιεί την σχέση του Bragg, υπάρχουν άπειρες σφαίρες του Ewald της αυτής ακτίνας, αφού υπάρχουν περιοχές γύρω από κάθε σημείο του αντίστροφου πλέγματος.

Αυτό σημαίνει ότι και οι ακτίνες που προέρχονται από γειτονικές διευθύνσεις από αυτή που προσδιορίζει η σχέση του Bragg, θα έχουν πεπερασμένη ένταση, επομένως η περιθλώμενη από τον κρύσταλλο ακτινοβολία θα σχηματίζει μία μικρή κωνική δέσμη.

Ο λόγος της εντάσεως της περιθλώμενης δέσμης, I , ως προς την ένταση της προσπίπτουσας παράλληλης δέσμης I_0 , ορίζεται ως **καμπύλη ανακλάσεως**³⁰, $R(\theta)$:

³⁰ Στην περίπτωση που η προσπίπτουσα δέσμη είναι αποκλίνουσα, η ίδια συνάρτηση συναντάται στην βιβλιογραφία ως συντελεστής ανακλάσεως.



$$R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0} \quad 3.27$$

Το σχήμα της καμπύλης $R(\theta)$ εξαρτάται από τον βαθμό τελειότητας του κρυστάλλου. Λόγω των πειραματικών δυσκολιών στη μέτρηση του $I(\theta)$, κατά την εποχή της αναπτύξεως της κινηματικής θεωρίας, χρησιμοποιήθηκε το φυσικό μέγεθος:

$$P(\theta) = \frac{1}{I_0} \frac{dE}{dt}$$

όπου η ανακλαστική ισχύς P του κρυστάλλου για δεδομένη οικογένεια επιπέδων ορίζεται από την σχέση:

$$P = \int_{\theta_B - \Delta\theta}^{\theta_B + \Delta\theta} P(\theta) d\theta = \int_{\theta_B - \Delta\theta}^{\theta_B + \Delta\theta} \frac{1}{I_0} \frac{dE}{dt} d\theta \quad 3.28$$

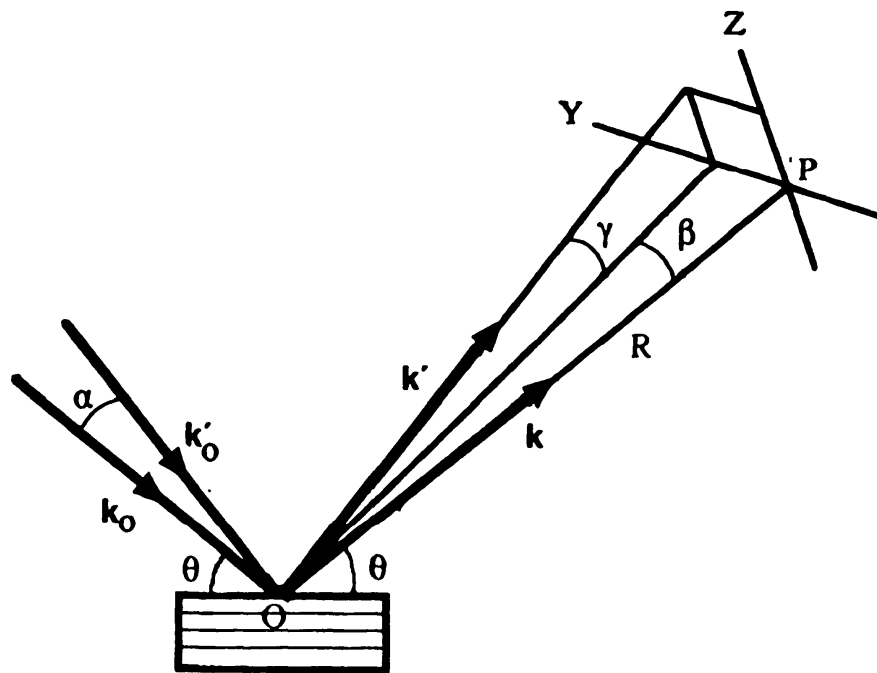
όπου θ_B η γωνία Bragg, το $\Delta\theta$ είναι της τάξης μεγέθους της μοίρας και το ϵ ορίζεται στην συνέχεια. Το μέγεθος αυτό χαρακτηρίζει την περίθλαση και προσδιορίζεται πειραματικά περιστρέφοντας τον κρύσταλλο με σταθερή γωνιακή ταχύτητα, Ω , γύρω από έναν άξονα παράλληλο στα επίπεδα ($hk\ell$) και κάθετο στην προσπίπτουσα δέσμη, οπότε η σχέση (3.28) γίνεται:

$$P = \frac{\epsilon \cdot \Omega}{I_0} \quad 3.29$$

όπου ϵ είναι η συνολική ενέργεια που περιθλάται από τον κρύσταλλο κατά την περιστροφή του γύρω από την γωνία Bragg για μία δεδομένη ανάκλαση $hk\ell$.

Στην περίπτωση κρυστάλλου μικρών διαστάσεων επί του οποίου προσπίπτει με γωνία Bragg δέσμη κυματανύσματος k_0 (σχήμα 3.13), η περιθλώμενη δέσμη είναι ελαφρώς αποκλίνουσα γύρω από την διεύθυνση του κυματανύσματος k , που σχηματίζει γωνία Bragg με την επιφάνεια του κρυστάλλου. Έστω ότι η περιθλώμενη αυτή δέσμη προσπίπτει επάνω στο κάθετο στο k επίπεδο YPZ , που βρίσκεται σε απόσταση r από τον κρύσταλλο.





Σχήμα 3.13 Η γεωμετρία για τον υπολογισμό της ολοκληρωμένης εντάσεως από ένα μικρό κρύσταλλο, ο οποίος περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα γύρω από άξονα κάθετο στο επίπεδο του σχήματος.

Από το σχήμα 3.13 προκύπτει ότι η συνολική ενέργεια \mathcal{E} που προσπίπτει στο επίπεδο YPZ δίνεται από τη σχέση:

$$\mathcal{E} = \int \int \int I_p dt dA = \int \int \int I_p dt r^2 d\beta d\gamma \quad 3.30$$

όπου η I_p δίνεται από τη σχέση 3.22 και A είναι η επιφάνεια του επιπέδου YPZ η οποία δέχεται την περιθλώμενη ακτινοβολία.

Η ανωτέρω περιστροφή ισοδυναμεί με το να θεωρηθεί ότι ο κρύσταλλος παραμένει σταθερός και ότι η διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα Ω . Έστω ότι η τυχαία διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης συμβολίζεται με το κυματόνισμα k'_0 , που σχηματίζει γωνία α με την διεύθυνση του k_0 . Ο χρόνος κατά τον οποίο η προσπίπτουσα δέσμη βρίσκεται μεταξύ των τιμών α και $\alpha+d\alpha$ είναι:

$$dt = d\alpha / \Omega$$

Η συνολική περιθλώμενη ενέργεια τότε θα δίνεται από την:

$$\mathcal{E} = \frac{r^2}{\Omega} \int \int \int I_p d\alpha d\beta d\gamma \quad 3.31a$$

η οποία, αντικαθιστώντας το I_p από την σχέση 3.22 και υπολογίζοντας το τριπλό ολοκλήρωμα μετατρέπεται στην:



$$\epsilon = I_e \frac{r^2 |F_{hkl}|^2 \lambda^3 N}{\omega V_c \sin 2\theta_B} \quad 3.31\beta$$

όπου N ο αριθμός των μοναδιαίων κυψελίδων του κρυστάλλου και V_c ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας του. Αν τεθεί $NV_c = \delta V$, όπου δV είναι ο ακτινοβολούμενος όγκος του κρυστάλλου και αντικατασταθεί το I_e από την σχέση 3.11, τότε η τελική έκφραση που δίνει την ολική περιθλώμενη ενέργεια από ένα μικρό κρύσταλλο, όταν αυτός περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα Ω γύρω από την θέση Bragg, έχει τη μορφή³¹:

$$\epsilon = \frac{I_0}{\Omega} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta_B}{2} \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta_B} \frac{\delta V}{V_c^2} |F_{hkl}|^2 \quad 3.32$$

Από τις σχέσεις 3.29 και 3.32 προκύπτει ότι, για μία μη πολωμένη δέσμη των ακτίνων-Χ, η ανακλαστική ισχύς ενός κρυστάλλου κατά την κινηματική θεωρία, είναι:

$$P = Q \delta V \quad 3.33$$

όπου:

$$Q = \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta_B}{2} \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta_B} \frac{1}{V_c^2} |F_{hkl}|^2 \quad 3.34$$

και έχει διαστάσεις αντίστροφου μήκους. Μία πρώτη θεώρηση της σχέσης (3.33) οδηγεί στο εσφαλμένο συμπέρασμα ότι, η ανακλαστική ισχύς ενός κρυστάλλου αυξάνεται με τον όγκο του. Αυτό δεν αληθεύει γιατί, όπως αναπτύσσεται στην παράγραφο 3.3.1, λόγω της απορροφήσεως των ακτίνων-Χ από τον κρύσταλλο, υπάρχει μία μέγιστη τιμή του δV πάνω από την οποία το υπόλοιπο του κρυστάλλου δεν συμμετέχει.

Η μέχρι τώρα ανάπτυξη δεν συμπεριέλαβε την υπαρκτή απορρόφηση των ακτίνων-Χ από τον κρύσταλλο, η οποία στη συνέχεια θα θεωρηθεί ως διόρθωση στον προσδιορισμό της ϵ . Στην περίπτωση συμμετρικής ανακλάσεως³², στην επιφάνεια του κρυστάλλου, θεωρείται ότι προσπίπτει μία παράλληλη δέσμη,

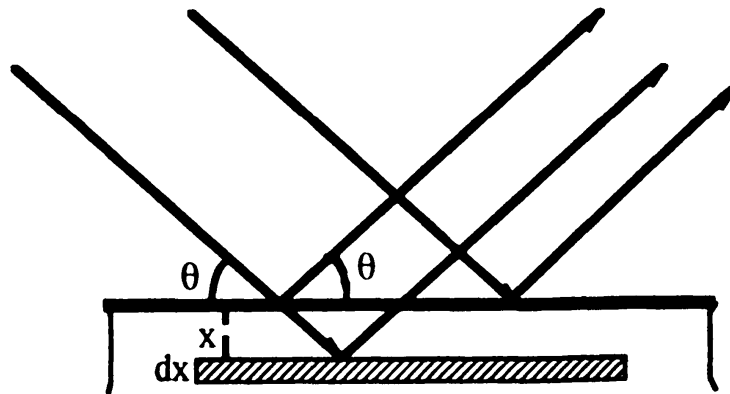
³¹ Ο όρος $\frac{\lambda^3}{\sin 2\theta_B}$ καλείται παράγων Lorentz.

³² Συμμετρική ανάκλαση ορίζεται η περίπτωση για την οποία η επιφάνεια του κρυστάλλου είναι παράλληλη με τα σκεδάζοντα πλεγματικά επίπεδα (hkl).



επιφάνειας κάθετης διατομής S και εντάσεως I_0 . (σχήμα 3.14). Σε βάθος x εντός του κρυστάλλου, η ένταση μειώνεται σε $I_0 \exp(-\mu x / \sin\theta)$ όπου μ είναι ο γραμμικός συντελεστής απορροφήσεως. Ο όγκος που ακτινοβολείται στο στρώμα πάχους dx είναι:

$$dV = S \frac{dx}{\sin\theta} \quad 3.35$$



Σχήμα 3.14 Περιθλωμένη ένταση από ένα ημίπαιρο παχύ κρύσταλλο για συμμετρική ανάκλαση.

και η ενέργεια που περιθλάται από τον dV είναι $d\mathcal{E}$, από δε τις σχέσεις (3.29) και (3.33) προκύπτει:

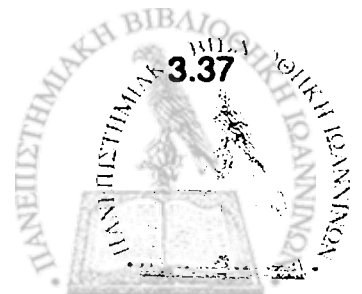
$$\frac{d\mathcal{E}}{I_0} \Omega = Q S \frac{dx}{\sin\theta} \exp\left(-\frac{\mu x}{\sin\theta}\right) \quad 3.36a$$

Η ενέργεια όμως αυτή, λόγω της απορροφήσεως και της περιθλωμένης δέσμης μειώνεται σε $d\mathcal{E}$, οπότε:

$$\frac{d\mathcal{E}}{I_0} \Omega = Q S \frac{dx}{\sin\theta} \exp\left(-\frac{2\mu x}{\sin\theta}\right) \quad 3.36\beta$$

Έτσι για όλο τον κρύσταλλο, η συνολική ενέργεια που ανιχνεύεται μετά την περίθλαση, είναι:

$$\mathcal{E} = \int_{x=0}^{x=\infty} d\mathcal{E} = \frac{I_0}{\Omega} \frac{Q S}{2\mu}$$



Η ανακλαστική ισχύς με τη βοήθεια των σχέσεων (3.29) και (3.37) προκύπτει ότι είναι:

$$P = \frac{Q}{2\mu} S \quad 3.38$$

Η σχέση αυτή βρίσκει πειραματική επαλήθευση είτε σε πολύ λεπτούς κρυστάλλους (πάχος $< 1\mu\text{m}$) είτε σε κρυστάλλους που αποτελούνται από μικρές περιοχές που σκεδάζουν την αρχική ακτινοβολία ανεξάρτητα η μια από την άλλη (ιδανικά ατελείς κρύσταλλοι).

3.1.7 Δυναμική θεωρία περιθλάσεως ακτίνων-Χ

Συμπλήρωση της κινηματικής θεωρίας για την περίπτωση των μεγάλων τέλειων κρυστάλλων αποτελεί η δυναμική θεωρία. Η θεωρία αυτή περιορίζει τις απλουστεύσεις της κινηματικής, έτσι ώστε να βρίσκεται πλησιέστερα στις πραγματικές συνθήκες της περιθλάσεως ακτίνων-Χ. Τα αξιώματα επί των οποίων στηρίζεται η ανάπτυξη της δυναμικής θεωρίας περιθλάσεως, είναι:

- α) Η ταχύτητα διαδόσεως της ακτινοβολίας μέσα στον κρύσταλλο είναι διάφορη αυτής του κενού και εξαρτάται από την διεύθυνση διαδόσεώς της.
- β) Η απορρόφηση των ακτίνων-Χ από τον κρύσταλλο δεν είναι αμελητέα.
- γ) Οι εντός του κρυστάλλου δέσμες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Οι παραπάνω παραδοχές αντιστοιχούν στο ότι ο κρύσταλλος είναι ένα ανισότροπο μέσο, μέσα στο οποίο η διάδοση και η αλληλεπίδραση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων της περιοχής των ακτίνων-Χ, τόσο μεταξύ τους όσο και με το ηλεκτρικό φορτίο, περιγράφονται από τις εξισώσεις του Maxwell, με οριακή συνθήκη τον νόμο του Bragg. Επομένως για την πλήρη μελέτη του φαινομένου της περιθλάσεως από τέλειο κρύσταλλο στα πλαίσια της κλασικής ηλεκτροδυναμικής, ο κρύσταλλος περιγράφεται από ανισότροπη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά³³ της μορφής:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_1(\mathbf{k}) + i \epsilon_2(\mathbf{k}) \quad 3.39a$$

Μεταξύ της διηλεκτρικής σταθεράς και του παράγοντα δομής ισχύει η σχέση:

³³ Το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς σχετίζεται με την απορρόφηση των ακτίνων-Χ από τον κρύσταλλο.



$$\varepsilon(\mathbf{k}) = 1 - \Gamma \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} \exp[-2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad 3.39\beta$$

$$\text{όπου } \Gamma = \frac{e^2}{mc^2} \frac{\lambda^2}{\pi V_c}.$$

Κατά συνέπεια και ο δείκτης διαθλάσεως, που συνδέεται με την διηλεκτρική σταθερά με την σχέση:

$$n(\mathbf{k})^2 = \varepsilon(\mathbf{k}) \quad 3.40$$

θα είναι ένα ανισότροπο και μιγαδικό μέγεθος, το οποίο εξαρτάται από την διεύθυνση του κύματος στον κρύσταλλο.

Έτσι τα κυματανύσματα θεωρούνται μιγαδικά μεγέθη της μορφής:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' - i \mathbf{k}'' \quad 3.41$$

Για όλες τις περιπτώσεις που ενδιαφέρουν την περίθλαση των ακτίνων-Χ έχει αποδειχθεί ότι $|\mathbf{k}''| / |\mathbf{k}'| \approx 10^{-5}$, έτσι ώστε η διεύθυνση του κυματανύσματος να είναι ουσιαστικά αυτή της πραγματικής του συνιστώσας.

Από τα προηγούμενα γίνεται προφανές ότι υπάρχει διαφορά μεταξύ του κυματανύσματος μέσα στον κρύσταλλο και το αντίστοιχο στο κενό. Οι διαφορές αυτές για τα κυματανύσματα των προσπιπτόντων και των σκεδαζόμενων κυμάτων δίνονται από τις σχέσεις:

$$\xi_0 = (\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{k}_0)^{1/2} - k(1 - \frac{1}{2}\Gamma F_0) \quad 3.42a$$

$$\xi_G = (\mathbf{k} \cdot \mathbf{k})^{1/2} - k(1 - \frac{1}{2}\Gamma F_0) \quad 3.42\beta$$

όπου k το μέτρο του κυματανύσματος στο κενό και F_0 ο παράγων δομής για το επίπεδο $(hkl) = (000)$, δηλαδή για το επίπεδο που αντιστοιχεί στο σημείο της αρχής του αντιστρόφου πλέγματος³⁴.

Κατά την γεωμετρική κατασκευή της σφαίρας Ewald το κέντρο της A (σχήμα 3.15) ορίζεται από την τομή δύο σφαιρών, μιας με κέντρο την αρχή του αντιστρόφου πλέγματος (O) και της άλλης, με κέντρο το σημείο hkl και με ακτίνες $|\mathbf{k}_0|$ και $|\mathbf{k}|$ αντίστοιχα. Δεδομένου ότι, με βάση τα παραπάνω, υπάρχουν

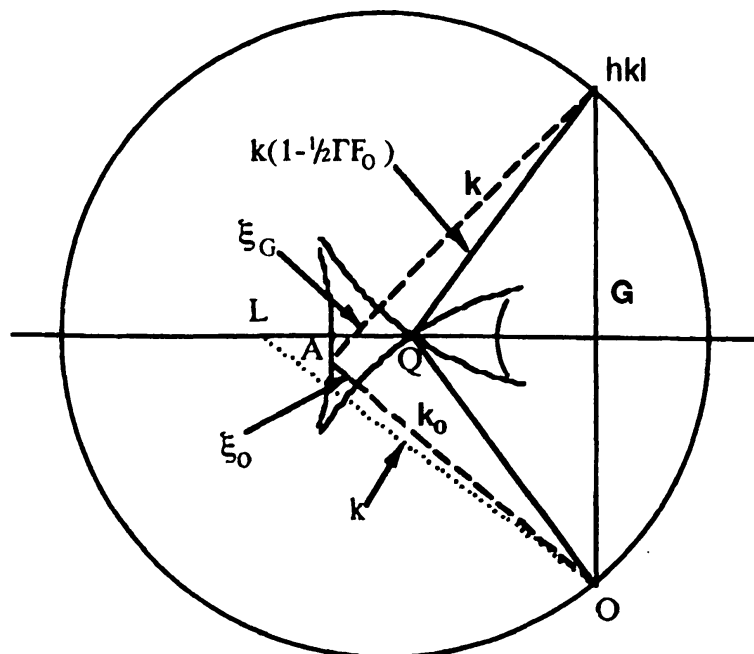
³⁴ Ο παράγων δομής F_{000} ισούται με $F_{000} = \int_V \rho(r) dV$ και παριστάνει το συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων στη μοναδιαία κυψελίδα.



άπειρα κυματανύσματα εντός του ανομοιογενούς κρυστάλλου που ικανοποιούν την σχέση του Bragg, τα κέντρα των σφαιρών που ορίζονται κατά αυτόν τον τρόπο αποτελούν ένα γεωμετρικό τόπο, που είναι ένα υπερβολοειδές το οποίο δίνεται από την σχέση:

$$\xi_0 \xi_G = 1/4 k^2 \pi^2 \Gamma^2 F_G F_{-G} \quad 3.43$$

όπου το π είναι ο παράγων πολώσεως ο οποίος παίρνει την τιμή 1 για σ-πόλωση και την τιμή $\cos 2\theta_B$ για π-πόλωση. Η ανωτέρω σχέση είναι η θεμελιώδης σχέση της δυναμικής θεωρίας και περιγράφει την επιφάνεια διασποράς των σημείων απ' όπου ξεκινούν τα επιτρεπτά κυματανύσματα μέσα στον κρύσταλλο. Κάθε σημείο της επιφάνειας διασποράς λέγεται **δεσμικό σημείο**. Το ξ_0 είναι η απόσταση του σημείου A από την σφαίρα που έχει κέντρο την αρχή του αντιστρόφου πλέγματος και ακτίνα $k(1 - \frac{1}{2}\Gamma F_0)$. Το ξ_G είναι η αντίστοιχη απόσταση του σημείου A από τη σφαίρα που έχει κέντρο το σημείο hkl.



Σχήμα 3.15 Γεωμετρική παράσταση της επιφάνειας διασποράς στον αντίστροφο χώρο. $LQ=k$ είναι το κυματόνισμα στο κενό, όπως ορίζεται από την σφαίρα του Ewald, $QO=k(1 - \frac{1}{2}\Gamma F_0)$ είναι το κυματόνισμα, όπως προκύπτει από την διόρθωση λόγω του μέσου δείκτη διαθλάσεως, AQ είναι το κυματόνισμα μέσα στον κρύσταλλο, όπως προκύπτει από την δυναμική θεωρία, του οποίου η αρχή, A, βρίσκεται στην επιφάνεια διασποράς.

Στην εξίσωση (3.43) που περιγράφει την επιφάνεια διασποράς, αφού τα F_G και F_{-G} είναι μιγαδικά μεγέθη, συνάγεται ότι και τα ξ_G και ξ_0 είναι μιγαδικά μεγέθη. Τα πραγματικά τους μόνο μέρη σχεδιάζονται στον αντίστροφο χώρο διότι είναι



αυτά που σχετίζονται με τις μεταβολές του μήκους κυματος μέσα στον κρύσταλλο (π.χ. μεταβολή του δείκτη διαθλάσεως). Τα φανταστικά μέρη των ξ_0 και ξ_G σχετίζονται με την απορρόφηση.

Ο παράγων δομής για την $(-h-k-\ell)$ περίθλαση εμφανίζεται στην (3.43) ακόμη και αν θεωρείται ότι συμβαίνει η $hk\ell$ ανάκλαση, διότι το κύμα με κυματόνισμα k σκεδάζεται από τα πλεγματικά επίπεδα και προς την αντίθετη φορά της διεύθυνσεως του κυματόνισματος k_0 .

Ο λόγος των πλατών των ηλεκτρικών πεδίων των περιθλωμένων κυμάτων ως προς των προσπιπτόντων, δίνεται ότι είναι:

$$E_G/E_0 = -2\xi_0/k\pi^2 F_G = -k\pi^2 F_G/2\xi_G \quad 3.44$$

όπου E_G και E_0 είναι τα πλάτη των ηλεκτρικών πεδίων για μια δεδομένη κατάσταση πολώσεως που χαρακτηρίζεται από το Π .

Ο συντελεστής ανακλάσεως δίνεται από την σχέση:

$$R(\theta) = \frac{I_G}{I_0} = \left| \frac{E_G}{E_0} \right|^2 = |b| \left| u \pm (u^2 - 1)^{1/2} \right|^2 \quad 3.45a$$

όπου:

$$u = \frac{b \Delta\theta \sin 2\theta_B + \frac{1}{2} \Gamma F_0(1-b)}{\Gamma \pi |b|^{1/2} [F_G F_G]^{1/2}} \quad 3.45\beta$$

και b είναι ο παράγων ασυμμετρίας του κρυστάλλου που ορίζεται ως:

$$b = \frac{\sin(\theta_B + a)}{\sin(\theta_B - a)} \quad 3.45\gamma$$

όπου a είναι η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της επιφάνειας του κρυστάλλου και των "ανακλώντων" ($hk\ell$) κρυσταλλικών επιπέδων.

Συνοπτικά τα συμπεράσματα της δυναμικής θεωρίας είναι τα εξής:

α) Περίθλαση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-Χ από οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων γίνεται για μία περιοχή της γωνίας προσπτώσεως μετατοπισμένη ως προς την γωνία Bragg³⁵, όπως δείχνει το σχήμα 3.16.

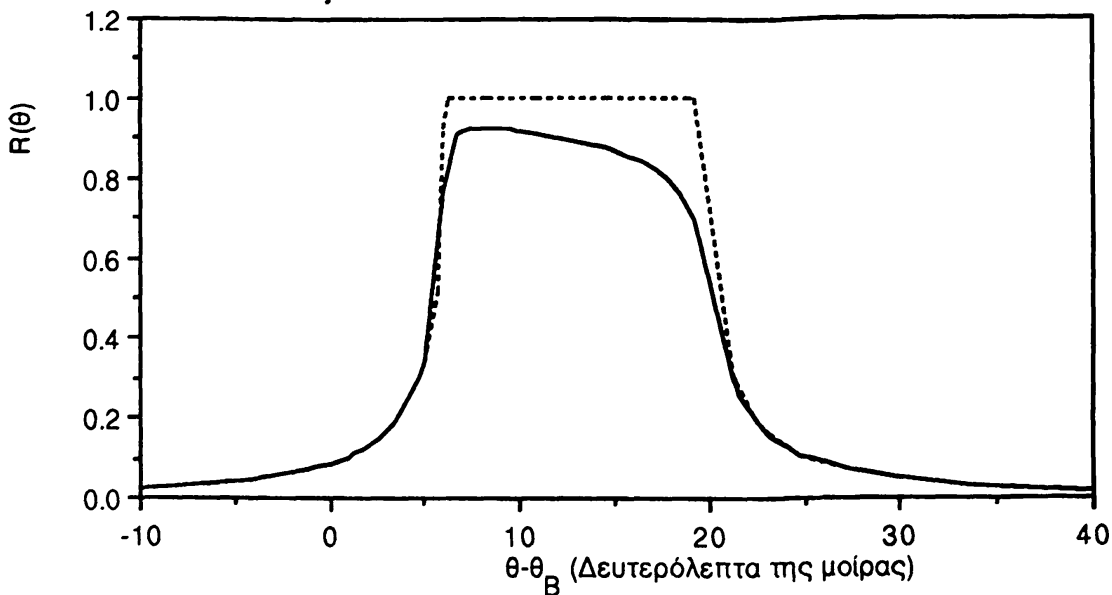
β) Το πλάτος της γωνιακής περιοχής περιθλάσεως των ακτίνων-Χ είναι πάντοτε μικρό, της τάξης μεγέθους μερικών δευτερολέπτων της μοίρας για τους

³⁵ Η μετατόπιση αυτή εξαρτάται από τον δείκτη διαθλάσεως και χρησιμοποιείται για την μέτρησή του.



τέλειους κρυστάλλους και είναι ανάλογο της ανακλαστικής ισχύος του κρυστάλλου.

Σχήμα 3



Σχήμα 3.16 Χαρακτηριστική καμπύλη ανακλάσεως, όπως υπολογίζεται από την δυναμική θεωρία για κρύσταλλο Ge (111) και ακτινοβολία CuKα₁. Η διακεκομμένη καμπύλη αναφέρεται όταν η απορρόφηση δεν λαμβάνεται υπόψη στους υπολογισμούς, ενώ η συνεχής όταν λαμβάνεται.

Η ανακλαστική ισχύς για ημίπειρο κρύσταλλο χωρίς απορρόφηση δίνεται από τη σχέση:

$$P = \frac{8}{3\pi} \frac{e^2}{mc^2} \frac{1 + \cos 2\theta_B}{2 \sin 2\theta_B} \frac{\lambda^2}{V_c} |F_{hkl}| \quad 3.46$$

Η παραπάνω σχέση είναι τελείως διαφορετική από την αντίστοιχη σχέση (3.33) που δίνεται από την κινηματική θεωρία για την ανακλαστική ισχύ.

3.1.8 Φαινόμενο Borrmann

Το φαινόμενο αυτό, το οποίο συναντάται και ως φαινόμενο της **ανώμαλης διελεύσεως** ανακαλύφθηκε από τον G. Borrmann και ερμηνεύθηκε από τον Laue, προέρχεται δε από την επαλληλία προσπίπτοντος και περιθλωμένου ηλεκτρομαγνητικού κύματος μέσα σ' έναν τέλειο κρύσταλλο. Η λεπτομερής ανάπτυξη του φαινομένου, που είναι ένα από τα πλέον ενδιαφέροντα και εκτενή θέματα της δυναμικής θεωρίας σκεδάσεως, είναι πέρα από τους σκοπούς του βιβλίου, έτσι η ανάπτυξή του θα περιοριστεί σε φαινομενολογικό επίπεδο και στην ποιοτική ερμηνεία του.



Στην περίπτωση που μονοχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ εντάσεως I_0 προσπέσει πάνω σε πλακίδιο μονοκρυστάλλου, η ένταση της διερχόμενης δέσμης, I_δ , προσδιορίζεται από την ένταση της προσπίπτουσας δέσμης, το γραμμικό συντελεστή απορροφήσεως και το δρόμο που διανύει η δέσμη μέσα στον κρύσταλλο, σύμφωνα με τη σχέση:

$$I_\delta = I_0 \exp(-\mu t / \cos\theta)$$

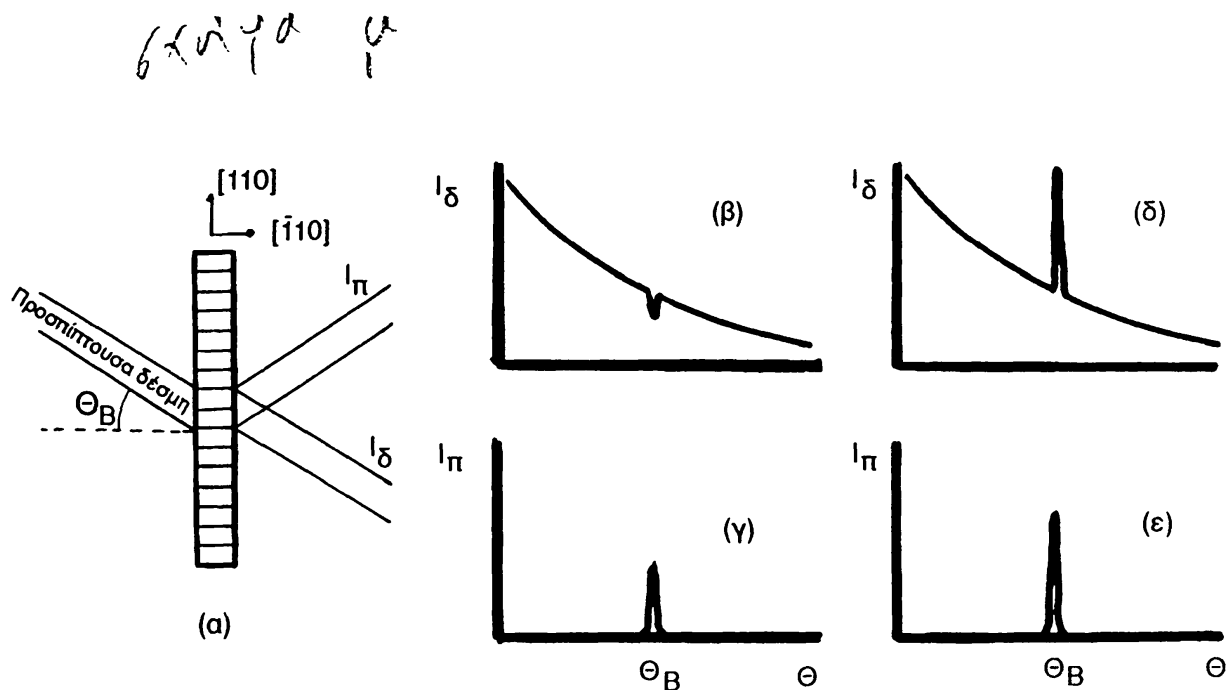
3.47

όπου θ η γωνία μεταξύ k_0 και της κάθετης στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Αύξηση της γωνίας θ συνεπάγεται ελάττωση της εντάσεως I_δ , σύμφωνα με την παραπάνω σχέση. Για κρύσταλλο όμως ειδικής κοπής και προσανατολισμού, όπως είναι αυτός του σχήματος 3.17, η ένταση αναμένεται να παρουσιάσει μία επιπλέον ελάττωση όταν η θ λάβει την τιμή της γωνίας Bragg, θ_B , για τα οριζόντια επίπεδα, οπότε δημιουργείται μια περιθλώμενη από αυτά δέσμη, η οποία παίρνει ένα μέρος της ενέργειας της προσπιπτούσας δέσμης. Τούτο πράγματι συμβαίνει στην περίπτωση ενός ιδανικά ατελούς κρυστάλλου. Στην περίπτωση όμως που ο κρύσταλλος είναι τέλει παρατηρείται απότομη αύξηση της εντάσεως στη θέση Bragg. Από πληρέστερη μελέτη προκύπτει ότι: α) η ένταση των δύο δεσμών, διερχόμενης, I_δ και περιθλώμενης, I_π , έχουν την αυτή περίπου τιμή. β) και οι δύο δέσμες είναι πολωμένες με την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου κάθετη στο επίπεδο προσπτώσεως και γ) οι δύο δέσμες εξέρχονται από το ίδιο σημείο της επιφάνειας του κρυστάλλου, που είναι συμμετρικό του σημείου που προσπίπτει η δέσμη. Το φαινόμενο αυτό είναι το **φαινόμενο Borrmann**.

Η αύξηση της εντάσεως της διερχόμενης δέσμης που παρατηρήθηκε, σημαίνει ότι ο συντελεστής απορροφήσεως παρουσιάζει σημαντική ελάττωση και φθάνει να γίνει ως και 40 φορές μικρότερος. Η ελάττωση αυτή οφείλεται στη δημιουργία στάσιμων κυμάτων μέσα στον τέλει κρύσταλλο από συμβολή του προσπίπτοντος και των σκεδασθέντων κυμάτων. Οι δεσμοί των στάσιμων αυτών κυμάτων συμπίπτουν με τις θέσεις των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα, με αποτέλεσμα να μην παρουσιάζεται φωτοηλεκτρική απορρόφηση από τα άτομα.

Το φαινόμενο Borrmann εκτός του μεγάλου θεωρητικού ενδιαφέροντος έχει βρει πλήθος από εφαρμογές στην κατασκευή μονοχρωματόρων και πολωτών και αναλυτών για τις ακτίνες -Χ.



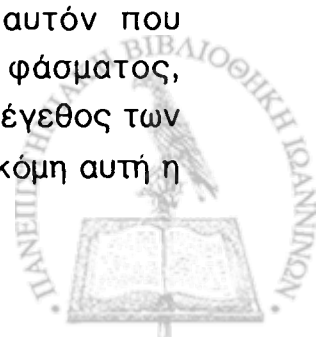


Σχήμα 3.17 α) Όταν πάνω σε τέλειο κρύσταλλο, κοπής όπως του σχήματος, προσπέσει μονοχρωματική παράλληλη δέσμη εντάσεως I_0 και κυματανύσματος k_0 το οποίο να σχηματίζει γωνία Bragg με τα οριζόντια επίπεδα (110) , εξέρχονται συμμετρικά δύο πολωμένες δέσμες I_δ (διερχόμενη), I_π (περιθλώμενη) της αυτής περίπου εντάσεως (φαινόμενον Borrmann). Τα σχήματα (β) και (γ) παριστάνουν την εξάρτηση της εντάσεως I_δ και I_π στη περίπτωση του ιδανικά μη τέλειου κρυστάλλου συναρτήσει της γωνίας προσπτώσεως θ , τα δε σχήματα (δ) και (ε) είναι τα αντίστοιχα στην περίπτωση τέλειου κρυστάλλου.

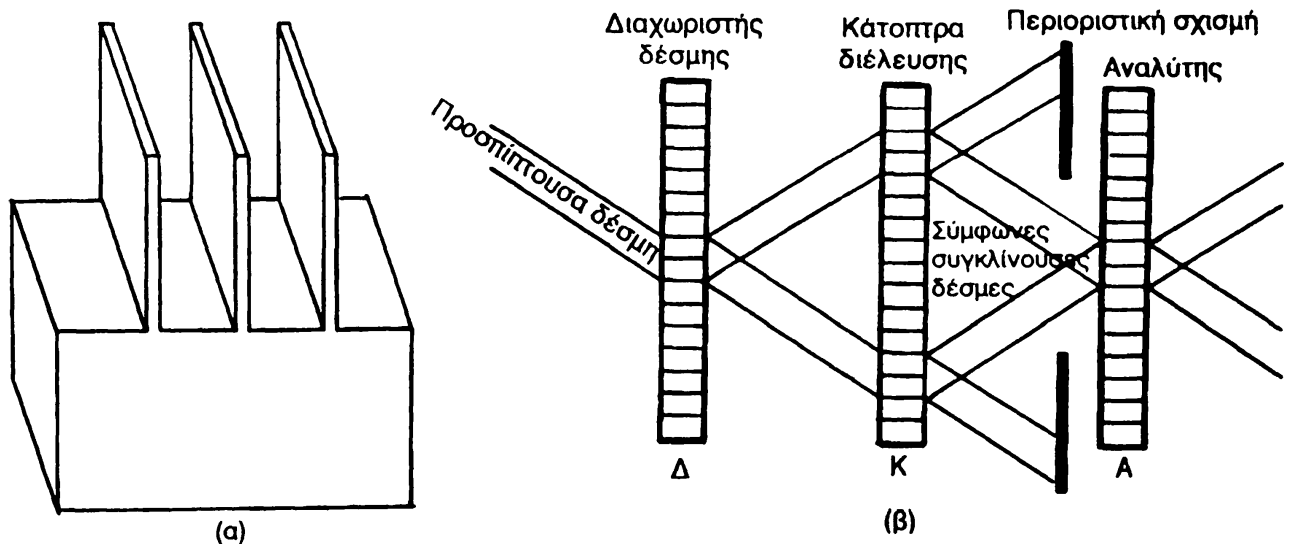
3.1.9 Συμβολομετρία Ακτίνων-Χ

Το ηλεκτρομαγνητικό κύμα των ακτίνων -Χ περιέχει πληροφορίες, τόσο στο πλάτος του και στη συχνότητά του, όσο και στη φάση του. Οι τρόποι όμως που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του επιτρέπουν την αξιοποίηση των πληροφοριών που περιέχονται μόνο στο μέτρο του πλάτους του κύματος, δεδομένου ότι μετράται μόνο το τετράγωνό του ως συνάρτηση της συχνότητας του κύματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να χάνονται πλείστες όσες άλλες πληροφορίες και να περιορίζεται έτσι η χρήση των ακτίνων -Χ ως ανιχνευτικού μέσου. Ο προσδιορισμός του πλάτους ως ανυσματικού μεγέθους και της φάσης του κύματος επιτυγχάνεται με συμβολομετρικές μετρήσεις.

Τα φαινόμενα συμβολής, ως γνωστόν, απαιτούν διαφορές οπτικών δρόμων της τάξεως του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, γεγονός που σε πρώτη εκτίμηση θα οδηγούσε στο συμπέρασμα ότι η κατασκευή **συμβολομέτρων** ακτίνων-Χ είναι αδύνατη. Τούτο βέβαια είναι αληθές, στην περίπτωση κατασκευής συμβολομέτρων ακτίνων-Χ σχεδιασμού ομοίου με αυτόν που χρησιμοποιείται στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, δοθέντος ότι κατασκευή κατοπτρικών επιφανειών με ανωμαλίες, το μέγεθος των οποίων να μην υπερβαίνει μερικά \AA , είναι αδύνατη. Αλλά και εάν ακόμη αυτή η



αδυναμία δεν υπήρχε, θα εμφανιζόταν το πρόβλημα της μετακίνησης κατόπτρων κατά βήματα της τάξεως του \AA . Τις δυσκολίες αυτές παρέκαμψαν οι Borse και Hart κατασκευάζοντας συμβολόμετρο ακτίνων -Χ πάνω σε μονόλιθο μονοκρυστάλλου Si και χρησιμοποιώντας τμήματα αυτού του κρυστάλλου ως οπτικά στοιχεία και βάση του συμβολομέτρου (σχήμα 3.18α)



Σχήμα 3.18 α) Συμβολόμετρο ακτίνων-Χ από μονόλιθο Si β) Διαδρομή ακτίνων-Χ στο συμβολόμετρο.

Στο σχήμα 3.18β φαίνεται η διαδρομή των ακτίνων-Χ στο συμβολόμετρο. Για απλούστευση, ας υποθεθεί μία μονοχρωματική παράλληλη δέσμη ακτίνων-Χ, η οποία προσπίπτει πάνω στο τμήμα Δ του μονοκρυστάλλου, με τη διεύθυνσή της να σχηματίζει γωνία Bragg με τα επίπεδα $(h k \ell)$. Η δέσμη αυτή διαχωρίζεται σε δύο, μία περιθλώμενη και μία διερχόμενη (κατά τα εκτεθέντα στην προηγούμενη παράγραφο) κατά τη διέλευσή της από το τμήμα αυτό του κρυστάλλου, το οποίο παίζει το ρόλο του διαχωριστή της δέσμης στα οπτικά συμβολόμετρα. Οι δέσμες αυτές είναι σύμφωνες αποκλίνουσες δέσμες μέχρι να συναντήσουν τα επίπεδα $h k \ell$ του τμήματος Κ που παίζουν το ρόλο των κατόπτρων των οπτικών συμβολομέτρων, οπότε μεταβάλλονται σε συγκλίνουσες. Τέλος οι συγκλίνουσες αυτές δέσμες συμβάλλουν στη θέση του τρίτου κρυσταλλικού πλακιδίου Α που επέχει τη θέση αναλυτή, από τον οποίον εξέρχονται δέσμες ομογενούς εντάσεως εφ' όσον οι οπτικοί δρόμοι των δύο δεσμών είναι ίδιοι και ο κρύσταλλος είναι τέλειος. Σε περίπτωση που στο δρόμο της μιας των δεσμών παρεμβληθεί κάτι το οποίο εισαγάγει διαφορά δρόμου και κατά συνέπεια διαφορά φάσεως, τότε η κατανομή της εντάσεως των εξερχόμενων δεσμών ομοιάζει με εκείνη των **διαγραμμάτων Moiré** της οπτικής.

Η φαινομενολογική αυτή περιγραφή του θέματος³⁶ δίνει αρκετά στοιχεία αφ' ενός για την κατανόηση της λειτουργίας των συμβολομέτρων ακτίνων-Χ και αφ' ετέρου για την εκτίμηση των δυνατών εφαρμογών τους. Συμβολομετρικές τεχνικές έχουν εφαρμοσθεί: α) στην ακριβή μέτρηση του δείκτη διαθλάσεως ακτίνων-Χ, β) σε τεχνικές μικροσκοπίας ακτίνων-Χ, γ) σε φασματομετρικές τεχνικές και δ) στον ακριβή προσδιορισμό του βαθμού πολώσεως δεσμών ακτίνων-Χ.

3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ

Γενικά

Ο όρος προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής, έχει αλλάξει περιεχόμενο κατά την εξέλιξη της κρυσταλλογραφίας. Αρχικά, ο προσδιορισμός της συμμετρίας του κρυστάλλου ικανοποιούσε τις τότε ανάγκες, αλλά στη συνέχεια οι απαιτήσεις επεκτάθηκαν στην ακριβή μέτρηση των πλεγματικών σταθερών, για να καταλήξει να παρέχει και τις κατανομές των ηλεκτρονικών πυκνοτήτων στον πραγματικό χώρο, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.19.



Σχήμα 3.19 Καμπύλη ισοκατανομής ηλεκτρικού φορτίου στο χώρο (διδιάστατη ηλεκτρονική πυκνότητα), όπως εξάγεται από μετρήσεις ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

Για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής έχει αναπτυχθεί μια σειρά μεθόδων και τεχνικών, κάθε μια από τις οποίες παρουσιάζει ιδιαίτερη επίδοση στην επίλυση συγκεκριμένων προβλημάτων. Οι κυριότερες από τις μεθόδους αυτές είναι:

- α) Μέθοδος Laue
- β) Μέθοδος Kössel ή μέθοδος της αποκλίνουσας δέσμης

³⁶ Λεπτομερή ανάπτυξη του θέματος στα πλαίσια της δυναμικής θεωρίας μπορεί ο αναγνώστης να βρεί στη δημοσίευση Bonse U. και Hart M. Zeitschrift für Physik 188, 154-164 (1965)



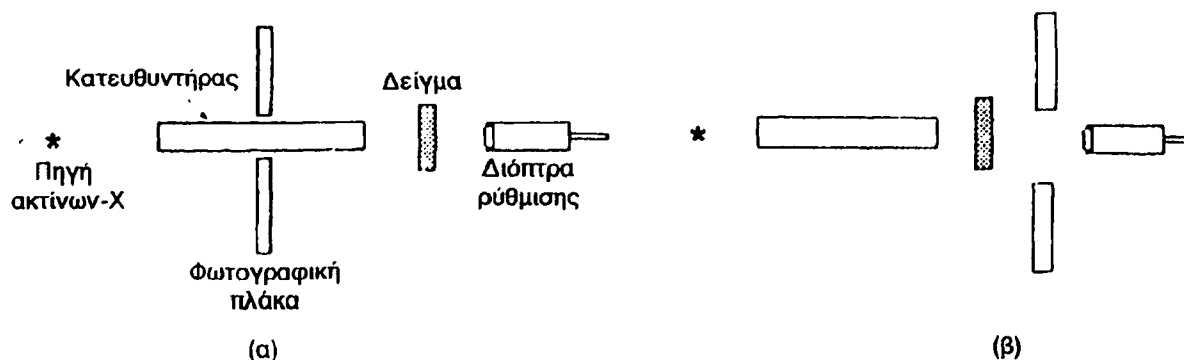
- γ) Μέθοδος περιστρεφόμενου ή ταλαντευόμενου κρυστάλλου με ακίνητη φωτογραφική πλάκα
- δ) Μέθοδος Buerger-Supper
- ε) Μέθοδος Weissenberg με φωτογραφική πλάκα ή με ανιχνευτή
- στ) Μέθοδος Debye-Scherrer
- ζ) Μέθοδοι περιθλασιμέτρων δύο και τριών κύκλων

Οι τρεις πρώτες μέθοδοι και η έκτη έχουν κοινό χαρακτηριστικό ότι η φωτογραφική πλάκα που χρησιμοποιούν είναι σταθερή στο χώρο, ενώ στις δύο άλλες, τόσο ο κρύσταλλος όσο και η φωτογραφική πλάκα κινούνται σε συγχρονισμό ώστε να απεικονίζεται απευθείας επί της φωτογραφικής πλάκας το αντίστροφο πλέγμα του κρυστάλλου και να είναι δυνατός ο προσδιορισμός των πλεγματικών σταθερών και της ομάδας συμμετρίας χώρου του κρυστάλλου. Με εξαίρεση την πρώτη μέθοδο, όπου, όπως εκτίθεται στην επόμενη παράγραφο, απαιτείται η προσπίπτουσα δέσμη να είναι πολυχρωματική, και τη δεύτερη που απαιτείται μονοχρωματική αποκλίνουσα δέσμη, σε όλες τις άλλες μεθόδους απαιτείται προσπίπτουσα μονοχρωματική παράλληλη δέσμη. Τα περιθλασίμετρα τόσο των δύο κύκλων όσο και των τριών, λειτουργούν με την ίδια βασική αρχή μιας των μεθόδων γ, δ, ε ή στ, έχουν όμως ως πλεονέκτημα την επιλογή της θέσεως που γίνεται η μέτρηση και της ολοκληρωμένης εντάσεως των αντίστοιχων ανακλάσεων. Τέλος η σύγχρονη τεχνολογία των ανιχνευτών δύο διαστάσεων με ευαισθησία θέσεως επιτρέπει την αντικατάσταση των φωτογραφικών πλακών σε όλες τις μεθόδους, καθιστώντας δυνατή την ταυτόχρονη μέτρηση πολλών ανακλάσεων και επομένως την ελάττωση του χρόνου μετρήσεων. Αν και η λεπτομερής ανάπτυξη των μεθόδων και τεχνικών της κρυσταλλογραφίας παρουσιάζει ενδιαφέρον, τόσο για τον έξυπνο τρόπο που αντιμετωπίζονται τα επιμέρους προβλήματα όσο και από την πλευρά των εφαρμογών, δεν μπορεί να συμπεριληφθεί σε βιβλίο της εκτάσεως του παρόντος και ο αναγνώστης παραπέμπεται σε εξειδικευμένα επί των μεθόδων βιβλία της διεθνούς βιβλιογραφίας, όπως π.χ. αυτό του M.J. Buerger "Crystal Structure analysis", 1967.

3.2.1 Μέθοδος Laue

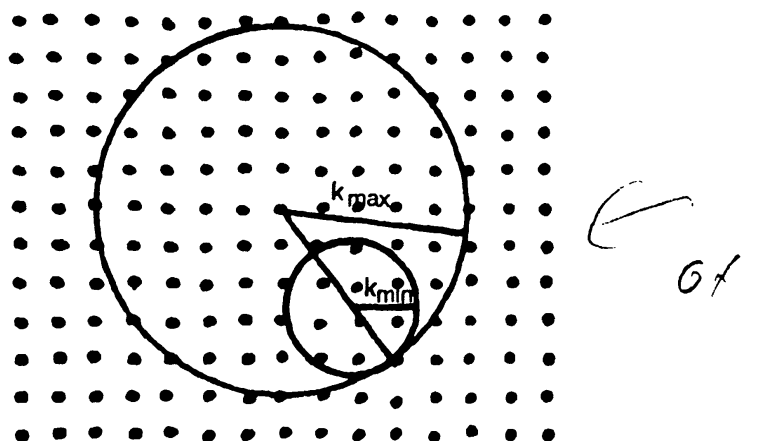
Η μέθοδος αυτή είναι η παλαιότερη και απλούστερη πειραματική μέθοδος που έχει χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα για τον προσδιορισμό της δομής και τον προσανατολισμό των κρυστάλλων. Η αρχή της μεθόδου σκιαγραφείται στο σχήμα 3.20, όπου φαίνεται, ότι, τόσο στη περίπτωση της οπισθοσκεδάσεως (σχήμα 3-20α), όσο και στη περίπτωση της εμπροσθοσκεδάσεως (σχήμα 3-20β), ο

κρύσταλλος και η φωτογραφική πλάκα έχουν σταθερή θέση ως προς την παράλληλη πολυχρωματική³⁷ προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων-Χ.



Σχήμα. 3.20 Γεωμετρία της μεθόδου Laue: α) οπισθοσκεδάσεως και β) εμπροσθοσκεδάσεως.

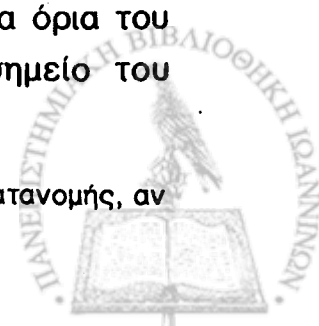
Οι αναγκαίες συνθήκες για να λάβει χώρα περίθλαση ικανοποιούνται λόγω της πολυχρωματικότητας της προσπίπτουσας δέσμης, που τροποποιεί τη γνωστή γεωμετρία και κατασκευή Ewald για μονοχρωματική ακτινοβολία όπως δείχνει το σχήμα 3.21.



Σχήμα 3.21 Σχηματική παράσταση της γεωμετρίας και κατασκευής Ewald για τη μέθοδο Laue.

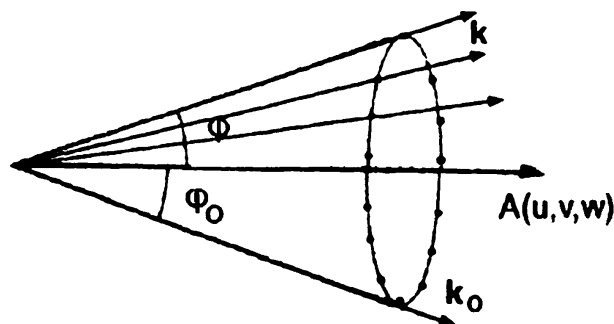
Στην περίπτωση της πολυχρωματικής δέσμης τα σημεία του αντίστροφου πλέγματος που ευρίσκονται στο χώρο μεταξύ δύο σφαιρών οι οποίες εφάπτονται στην αρχή του αντίστροφου πλέγματος και έχουν ακτίνες k_{min} και k_{max} , ικανοποιούν τις συνθήκες περιθλάσεως. Τα k_{min} και k_{max} είναι τα όρια του φάσματος της προσπίπτουσας δέσμης. Το γεγονός ότι ένα σημείο του

³⁷ Ο όρος "παγχρωματική" περιγράφει πλήρως μια δέσμη συνεχούς φασματικής κατανομής, αν και ο όρος "πολυχρωματική" χρησιμοποιείται ευρύτατα.



αντίστροφου πλέγματος βρίσκεται στο χώρο μεταξύ των δύο σφαιρών σημαίνει ότι υπάρχει ένα κυματόνισμα που επαληθεύει την συνθήκη του Bragg.

Εστω ότι μια παράλληλη πολυχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ, που περιέχει κυματόνισμα k_{i0} ($k_{\min} \leq k_{i0} \leq k_{\max}$), σχηματίζει γωνία φ με τον άξονα ζώνης A επί της οποίας βρίσκεται το ανακλόν το κυματόνισμα k_i , επίπεδο (hkl) . Για το επίπεδο αυτό θα ισχύει η σχέση του Bragg: $k_i - k_{i0} = G_{hkl}$, η οποία αν πολλαπλασιαστεί εσωτερικά επί A δίνει $A \cdot k - A \cdot k_0 = A \cdot G$. Δεδομένου ότι τα ανύσματα A και G είναι κάθετα μεταξύ τους, $A \cdot G = 0$ και $A \cdot k_i = A \cdot k_{i0}$ ή αλλιώς $\varphi = \varphi_0$, επομένως όπως φαίνεται στο σχήμα 3.22 όλα τα κρυσταλλικά επίπεδα τα οποία ανήκουν στη ζώνη A περιθλούν κατά τη διεύθυνση γενέτειρων κώνου, του οποίου η γωνία της κορυφής είναι διπλάσια αυτής που σχηματίζουν ο άξονας της ζώνης με τη διεύθυνση ανακλάσεως της δέσμης από το επίπεδο (hkl) .

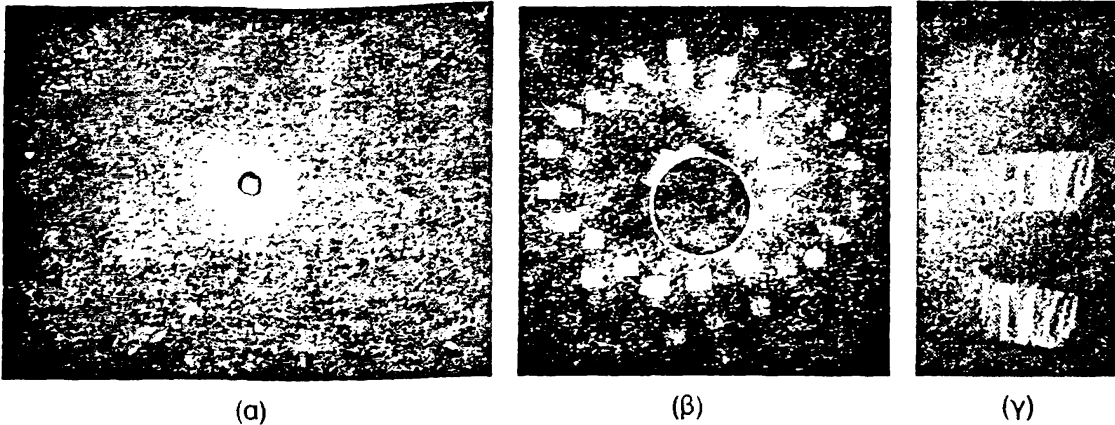


Σχήμα 3.22 Πάνω στον κώνο με κορυφή την αρχή του αντίστροφου πλέγματος και γωνία κορυφής 2φ κείνται οι ανακλάσεις από τα επίπεδα της ζώνης με άξονα $A[u, v, w]$. Η φ είναι η γωνία που σχηματίζει ο άξονας της ζώνης με το κυματόνισμα k της προσπίπτουσας δέσμης.

Αυτό σημαίνει ότι το ακτινογράφημα Laue (σχήμα 3.23α) αποτελείται από κουκίδες, που είναι τα ίχνη των k_i επί του επιπέδου της φωτογραφικής πλάκας, και ευρίσκονται επί γραμμών κωνικών τομών. Μεταξύ των ιχνών αυτών και των πόλων της στερεογραφικής προβολής των επιπέδων που ανακλούν την αντίστοιχη δέσμη, υπάρχει μια αμφιμονοσήμαντη απεικόνιση, η οποία επιτρέπει τον προσδιορισμό των διεδρων γωνιών που σχηματίζουν μεταξύ τους τα κρυσταλλικά "ανακλώντα" επίπεδα, από τη θέση των κουκίδων στο ακτινογράφημα. Οι κουκίδες των ακτινογραφημάτων Laue έχουν το σχήμα της τομής της προσπίπτουσας δέσμης, η δε αμαύρωσή τους και επομένως η κατανομή της εντάσεως της σκεδαζόμενης δέσμης, εξαρτάται από το είδος και την πυκνότητα ατελειών του κρυστάλλου (σχήμα 3.23β).

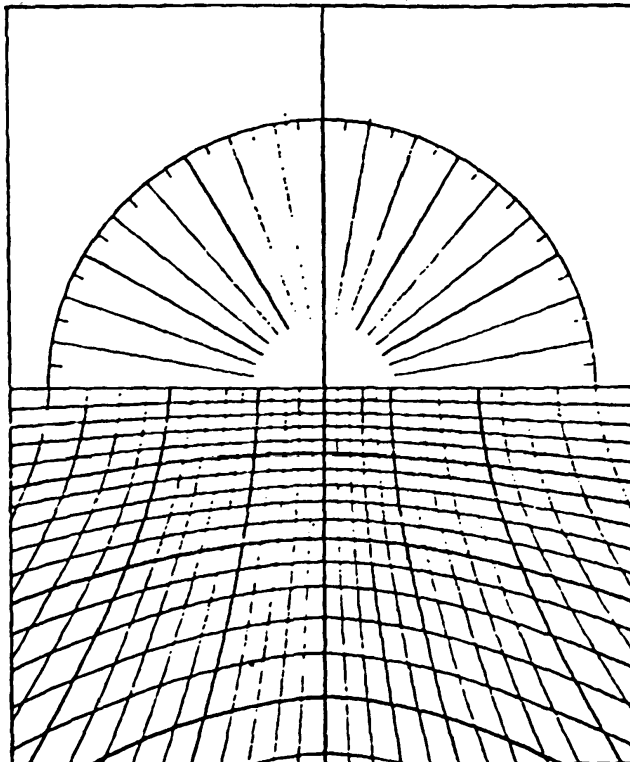


σχήμα 0



Σχήμα 3.23 α) Ακτινογράφημα Laue εμπροσθοσκεδάσεως, όπου κάθε κουκίδα είναι το ίχνος δέσμης που περιθλάται από οικογένεια επιπέδων. Ιχνη από οικογένειες αυτής της ζώνης βρίσκονται σε κωνικές τομές. Το σχήμα και η κατανομή εντάσεως της κάθε κουκίδας εξαρτάται από το σχήμα της διατομής της δέσμης, με το οποίο είναι όμοιο, η δε κατανομή εντάσεως εξαρτάται από το είδος και την πυκνότητα των ατελειών του κρυστάλλου. β) Ακτινογράφημα Laue εμπροσθοσκεδάσεως από μονοκρύσταλλο Nb με δέσμη μεγάλης διατομής. γ) Μεγέθυνση τριών γειτονικών κουκίδων του ακτινογραφήματος (β), στις οποίες φαίνεται η κατανομή της περιθλώμενης εντάσεως. Ακτινογραφήματα όπως αυτό χρησιμοποιούνται στην τοπογραφία των ακτίνων-Χ.

Για την απευθείας μέτρηση των διεδρων γωνιών αναπτύχθηκαν διάφορες γραφικές τεχνικές με επικρατέστερη αυτή του A.B.Greninger. Το σχήμα 3.24 είναι το **διάγραμμα (chart) Greninger** για τον προσδιορισμό των διεδρων γωνιών από ακτινογραφήματα Laue οπισθοσκεδάσεως.



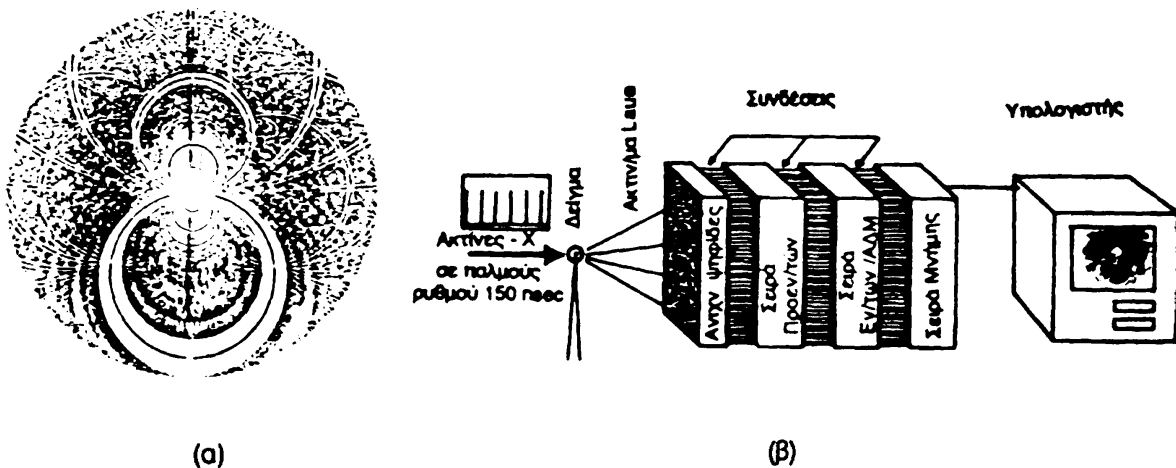
Σχήμα 3.24 Διάγραμμα (chart) Greninger.



Οι πραγματικές διαστάσεις του διαγράμματος εξαρτώνται από την απόσταση μεταξύ φωτογραφικής πλάκας και κρυστάλλου. Τυποποιημένα διαγράμματα υπάρχουν για αποστάσεις 3cm και 5cm.

Στην παρατήρηση των κουκίδων των ακτινογραφημάτων Laue στηρίζεται τοπογραφική μέθοδος γνωστή ως τοπογραφία ακτίνων-Χ συνεχούς φάσματος³⁸ η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα σε εγκαταστάσεις ακτινοβολίας συγχρότρου. Στο σχήμα 3.23γ φαίνονται σε μεγέθυνση "κουκίδες" ενός ακτινογραφήματος Laue. Από το ακτινογράφημα αυτό εξάγονται συμπεράσματα για τις ατέλειες μιας οικογένειας κρυσταλλικών επιπέδων.

Αντιστάθμισμα της πειραματικής απλότητας της μεθόδου είναι ότι ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής με τη μέθοδο Laue είναι εκτενής και επίπονος και για τον λόγο αυτό μετά τις πρώτες θεαματικές εφαρμογές της σ' αυτόν τον τομέα, περιορίστηκε μόνο στον προσανατολισμό κρυστάλλων γνωστής δομής. Η ευρεία χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών και η εισαγωγή της ακτινοβολίας συγχρότρου και των ανιχνευτών ευαισθησίας θέσεως, επαναδραστηριοποίησε τη μέθοδο, ώστε σήμερα να εφαρμόζεται ακόμα και για τις πλέον περίπλοκες δομές, όπως αυτές των πρωτεϊνών, από ακτινογραφήματα όπως αυτό του σχήματος 3.25α, τα οποία είναι δυνατό να λαμβάνονται σε χρόνους κλάσματος του msec με διατάξεις όπως αυτή του σχήματος 3.25β.

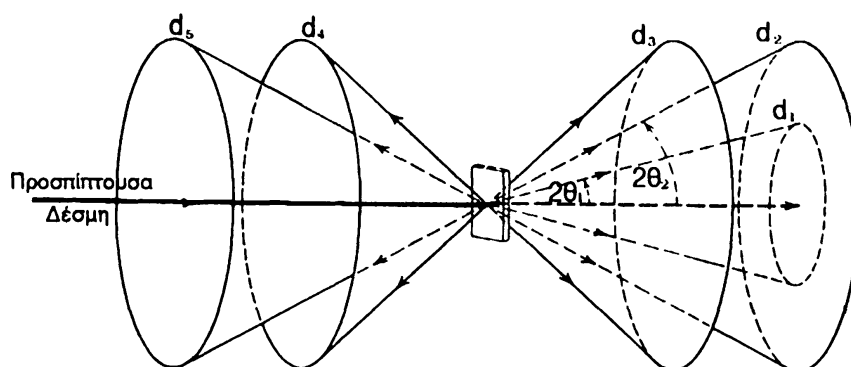


Σχ.3.25 α) Ακτινογράφημα Laue εμπροσθοσκεδάσεως πρωτεΐνης β) Διάταξη για τη λήψη επανειλημμένων ακτινογραφημάτων Laue. Παλμική δέσμη Ακτίνων-Χ προερχόμενη από διάταξη συγχρότρου περιθλάται από το δείγμα και το στιγμιαίο ακτινογράφημα Laue σχηματίζεται πάνω σε μια σειρά ανιχνευτικών ψηφίδων. Το από τις ψηφίδες παραγόμενο σήμα ενισχύεται, μετατρέπεται σε ψηφιακό και αποθηκεύεται στη μνήμη για επεξεργασία στον υπολογιστή. Ο ρυθμός λήψεως ακτινογραφημάτων φθάνει έως και ένα κάθε 150 nsec. Η διάταξη αυτή επιτρέπει την παρακολούθηση των μεταβολών της δομής των βιολογικής σημασίας πρωτεϊνών. Η ίδια διάταξη χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής άλλων φαινομένων, όπως π.χ. άλλης φάσεως κτλ.

³⁸ Στη αγγλόγλωσση βιβλιογραφία αναφέρεται ως **White Beam Synchrotron X-ray Topography. (WBSXT)**.

3.2.2 Μέθοδος Debye-Scherrer³⁹

Η μέθοδος αυτή, γνωστή και ως σκέδαση ακτίνων-Χ από σκόνη, βασίζεται στο γεγονός ότι όταν μια μονοχρωματική παράλληλη δέσμη ακτίνων-Χ προσπέσει πάνω σε ένα δισκίο συμπιεσμένης σκόνης κρυσταλλικού υλικού, μερικοί κόκκοι της σκόνης έχουν τέτοιο προσανατολισμό ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg για κάποια οικογένεια επιπέδων. Το σχήμα 3.26 δείχνει την κατανομή της σκεδαζομένης ακτινοβολίας στο χώρο.



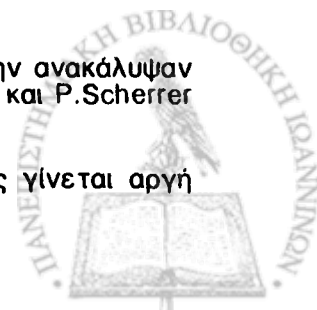
Σχήμα 3.26 Σκέδαση μονοχρωματικής παράλληλης δέσμης από ένα δισκίο συμπιεσμένης μονοκρυσταλλικής σκόνης

Για κάθε δυνατή ανάκλαση Bragg υπάρχουν κόκκοι κατάλληλα προσανατολισμένοι ώστε να ανακλούν τις ακτίνες-Χ κατά τις γενέτειρες κώνου με γωνία κορυφής 4θ , όπου $\theta = \arcsin \frac{\lambda}{2d}$, υπάρχουν δε τόσες κωνικές επιφάνειες όσες και οι ενδοπλεγματικές αποστάσεις. Στην περίπτωση που το σκεδάζον δισκίο ευρίσκεται στον άξονα ενός κυλίνδρου, τότε οι τομές των επιφανειών των κώνων του σχήματος 3.26 και του κυλίνδρου θα είναι τα ίχνη της ακτινοβολίας που σκεδάζεται από το δείγμα (σχήμα 3.27).

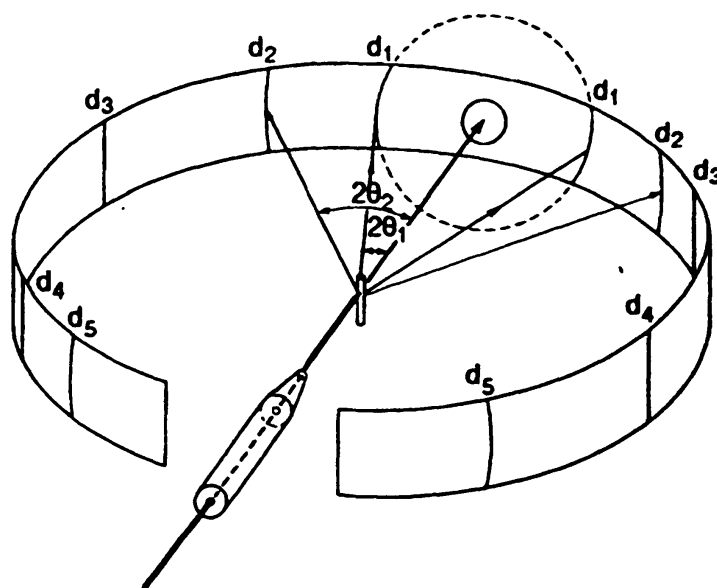
Αυτή ακριβώς είναι η αρχή του θαλάμου Debye-Scherrer, που αποτελείται από έναν μεταλλικό κύλινδρο μικρού ύψους, στην εσωτερική επιφάνεια του οποίου τοποθετείται κατάλληλη φωτογραφική πλάκα και στον άξονα του κυλίνδρου⁴⁰ τοποθετείται το προς μελέτη δείγμα, η δε δέσμη προσπίπτει καθέτως πάνω στον άξονα. Επιλέγοντας κατάλληλα τη διάμετρο της κυλινδρικής

³⁹ Η μέθοδος αυτή αναφέρεται και ως μέθοδος Hull-Debye-Scherrer επειδή την ανακάλυψαν σχεδόν συγχρόνως και ανεξάρτητα από τον A.W.Hull στην Αμερική, οι P.Debye και P.Scherrer στη Γερμανία.

⁴⁰ Στην πράξη, προκειμένου να επιτευχθούν ίχνη ομοιόμορφης αμαυρώσεως γίνεται αργή περιστροφική κίνηση του δείγματος περί τον άξονά του.



φωτογραφικής πλάκας μπορεί να μετρηθεί απευθείας η γωνία Bragg η οποία αντιστοιχεί στο ίχνος της ανακλώμενης δέσμης.



Σχ. 3.27 Αρχή του θαλάμου Debye-Scherrer, όπου το προς μελέτη δείγμα τίθεται υπό μορφή κυλινδρικού δισκίου κατά μήκος του άξονα κυλινδρικής φωτογραφικής πλάκας.

Στη συνέχεια εφ' όσον είναι γνωστό το μήκος κύματος της δέσμης, προσδιορίζονται οι αντίστοιχες μεσοπλεγματικές αποστάσεις της ουσίας του δείγματος. Από τις αποστάσεις αυτές είναι κατ' αρχήν δυνατός ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής του σκευαστή, πράγμα για το οποίο χρησιμοποιήθηκε ο θάλαμος στις δεκαετίες 1920-1950. Σήμερα η μέθοδος χρησιμοποιείται εκτεταμένως με άλλη διάταξη, όπως αυτή του σχήματος 3.28.

Δεδομένου ότι η θέση και η σχετική ένταση των γραμμών Debye, όπως επεκράτησε να αποκαλούνται τα ίχνη των σκεδαζομένων δεσμών πάνω στη φωτογραφική πλάκα, είναι μονοσήμαντα συνδεδεμένες με την σκεδάζουσα ουσία, είναι δηλαδή τα "δακτυλικά αποτυπώματα" της ουσίας από τα οποία μπορεί να ανιχνευτεί, για τον λόγο αυτό τα ακτινογραφήματα Debye χρησιμοποιούνται για την χημική ανάλυση των κρυσταλλικών ανόργανων και οργανικών ουσιών. Προς το σκοπό αυτό έχουν καταχωρηθεί⁴¹ σε βιβλία, κάρτες και δισκέτες τα χαρακτηριστικά των ακτινογραφημάτων Debye για όλες τις γνωστές ουσίες, ώστε να είναι δυνατή η άμεση αναγνώριση μιας ουσίας από το ακτινογράφημά της, μετά από σύγκριση με τα υπάρχοντα.

⁴¹ Η πληρέστερη καταχώρηση των ουσιών είναι αυτή του JCPDS του International Centre for Diffraction Data.

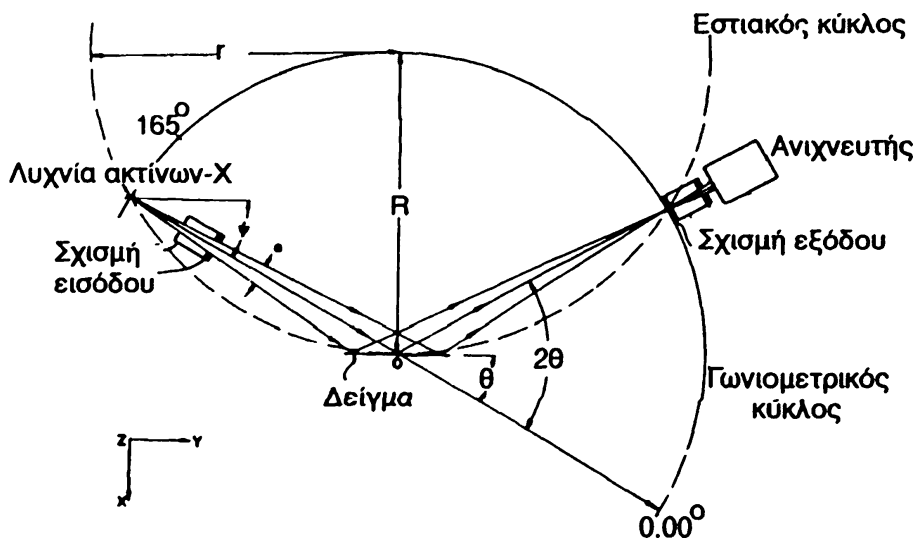


Την εφεύρεση του θαλάμου Debye-Scherrer ακολούθησε κατασκευή πλήθος άλλων διατάξεων και θαλάμων, οι οποίοι επιτυγχάνουν ακτινογραφήματα μεγαλύτερης γωνιακής διακριτικής ικανότητας. Μεταξύ αυτών είναι ο θάλαμος οπισθοσκεδάσεως, ο θάλαμος Seemann-Bohlin, ο θάλαμος Guinier, το περιθλασίμετρο σκόνης κ.ά.

Τα ακτινογραφήματα Debye παρέχουν και πληροφορίες τόσο για τις διαστάσεις των κόκκων όσο και για τον τυχαίο ή μη προσανατολισμό τους στο δείγμα, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται για τη μελέτη και άλλων στοιχείων της ουσίας. Για παράδειγμα, από το γωνιακό πλάτος των γραμμών προσδιορίζεται το μέγεθος των σκεδαζόντων κόκκων, από δε την καταμετρούμενη σχετική ολοκληρωμένη ένταση των γραμμών γνωστής ουσίας, προσδιορίζεται ο προτιμητέος προσανατολισμός των συσσωματωμάτων αυτής. Η τελευταία παρατήρηση είναι άκρως χρήσιμη στη μεταλλουργία ελασμάτων.

3.2.3 Εστιάζον περιθλασίμετρο σκόνης.

Η εισαγωγή των ανιχνευτών Geiger στη μέτρηση της εντάσεως των δεσμών των ακτίνων-Χ, είχε ως αποτέλεσμα τη χρήση περισσότερο πολύπλοκων διατάξεων για την αποτύπωση των ακτινογραφημάτων με μεγαλύτερη ακρίβεια και διακριτική ικανότητα. Ένα από τα πιο επιτυχημένα όργανα αυτού του τύπου είναι και το εστιάζον περιθλασίμετρο σκόνης του οποίου η αρχή λειτουργίας σκιαγραφείται στο σχήμα 3.28.

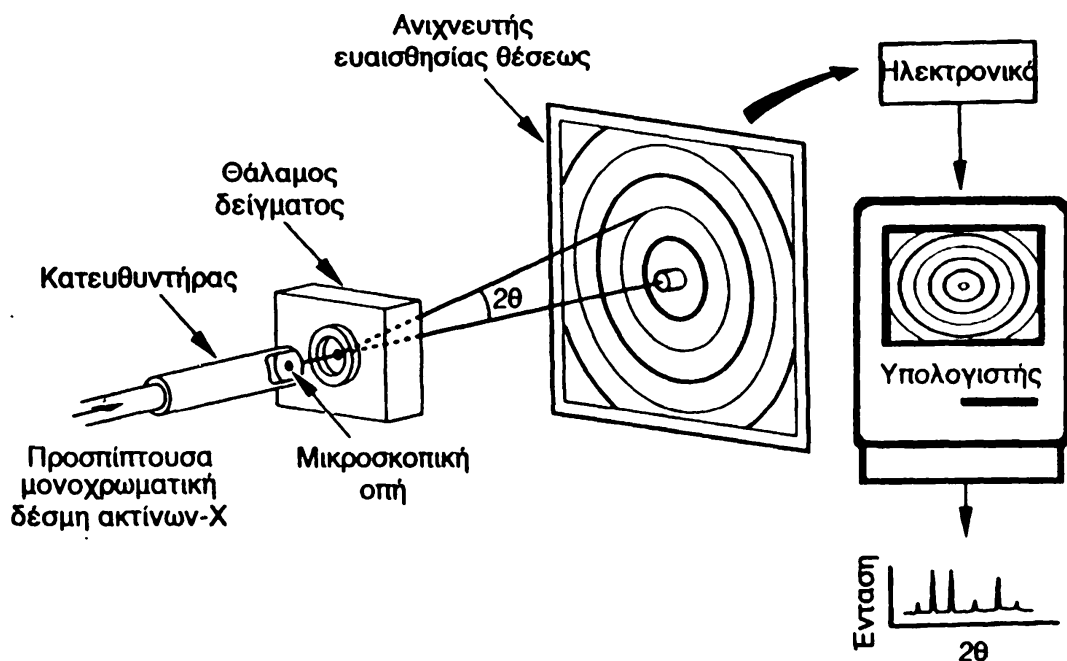


Σχ. 3.28 Γεωμετρία του εστιάζοντος περιθλασίμετρου σκόνης ακτίνων-Χ.

Επί περιφέρειας κύκλου ακτίνας R τοποθετείται κάθετα η γραμμική αντικάθοδος της λυχνίας ακτίνων-Χ, από την οποία εκπορεύεται μια δέσμη⁴² που διέρχεται συμμετρικά από το κέντρο του κύκλου. Στην ίδια περιφέρεια κινείται ανιχνευτής με γωνιακή ταχύτητα 2ω , όπου ω η γωνιακή ταχύτητα του προς μελέτη δείγματος, το οποίο υπό μορφή δισκίου σχήματος παραλληλεπιπέδου τοποθετείται στον άξονα περιστροφής του ανιχνευτή, καθέτως επί του επιπέδου του γωνιακού κύκλου και στο κέντρο αυτού. Τα ίχνη της αντικαθόδου του άξονα και μιας σχισμής τοποθετημένης στο εμπρόσθιο τμήμα του απαριθμητή, όταν είναι σε θέση να δέχεται την ανακλώμενη κατά Bragg από τη σκόνη δέσμη ακτίνων-Χ, ορίζουν έναν κύκλο, γνωστό ως κύκλο εστίασεως.

3.2.4 Μέθοδος σκεδάσεως από σκόνες σε εγκαταστάσεις συγχρότρου.

Όπως στη μέθοδο Laue, με τη χρησιμοποίηση δέσμης ακτίνων-Χ στις εγκαταστάσεις συγχρότρου σε συνδυασμό με ανιχνευτές ψηφίδων, έτσι και στη μέθοδο της σκόνης (μέθοδος Debye-Scherrer) έχει επιτευχθεί σημαντική βελτίωση, με τροποποίηση για την αξιοποίηση των νέων αυτών συστημάτων.



Σχήμα 3.29 Γεωμετρία της μεθόδου σκεδάσεως από σκόνες όπως έχει διαμορφωθεί με τη χρήση ανιχνευτών ψηφίδων. Η δέσμη ακτινοβολίας συγχρότρου μονοχρωματίζεται, παραλληλίζεται και προσπίπτει στο δείγμα που ευρίσκεται σε κατάλληλο θάλαμο ελέγχου πίεσεως και θερμοκρασίας. Οι ανακλώμενες δέσμες αποτυπώνονται σε ανιχνευτή ευαισθησίας θέσεως δύο διαστάσεων.

⁴² Η δέσμη αυτή μονοχρωματίζεται κατά το δυνατό με τη χρήση κατάλληλων φίλτρων.

Η βελτιωμένη μέθοδος όπως έχει αναπτυχθεί σε εγκαταστάσεις συγχρότρου σκιαγραφείται στο σχήμα 3.29 όπου η κυλινδρική φωτογραφική πλάκα του θαλάμου Debye-Scherrer έχει αντικατασταθεί με επίπεδο ανιχνευτή ψηφίδων, υψηλής χωρικής διακριτικής ικανότητας.

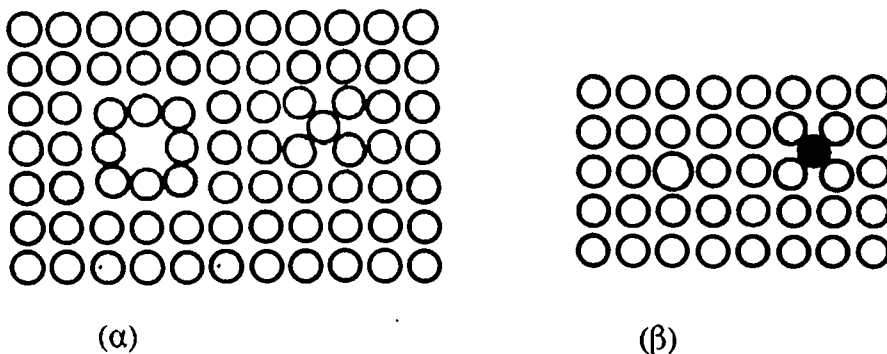


3.3 ΔΟΜΙΚΕΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΤΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ.

Γενικά

Η μέχρι τώρα ανάπτυξη έχει περιστραφεί γύρω από μία υπεραπλουστευμένη μορφή κρυστάλλου, στην οποία όλα τα άτομα βρίσκονται πάνω (ή ταλαντώνονται γύρω) από σημεία πλεγματικών επιπέδων άπειρων διαστάσεων. Η εξιδανικευμένη αυτή μορφή κρυστάλλου γνωστή ως τέλειος κρύσταλλος ή ιδανικός κρύσταλλος δεν υπάρχει σε θερμοκρασίες $T \neq 0\text{C}$, όπως προβλέπει η θερμοδυναμική (D.Hull 1965, Π.Βαρώτσος, Κ.Αλεξόπουλος 1994). Η ανυπαρξία τέλειου κρυστάλλου αποτελεί ευτυχές γεγονός, όσο και αν αυτό έρχεται σε αντίθεση με τον έμφυτο ανθρώπινο θαυμασμό για το τέλειο, διότι ένα τέτοιο υλικό είναι σχεδόν άχρηστο για κάθε πρακτική εφαρμογή.

Οι μακροσκοπικές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των κρυσταλλικών στερεών εξαρτώνται καθοριστικά από το είδος και τη συγκέντρωση των ατελειών του κρυσταλλικού πλέγματος. Ένας τέλειος κρύσταλλος, π.χ. Si ή Ge χωρίς πλεγματική ατέλεια ή πρόσμιξη, δεν παρουσιάζει καμία από τις απαιτούμενες ηλεκτρικές ιδιότητες για την κατασκευή κρυσταλλικών διόδων, τριόδων, ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και λοιπών ηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Κάτι αντίστοιχο ισχύει για τις μηχανικές κατασκευές από μέταλλα σε μορφή τέλειων κρυστάλλων.



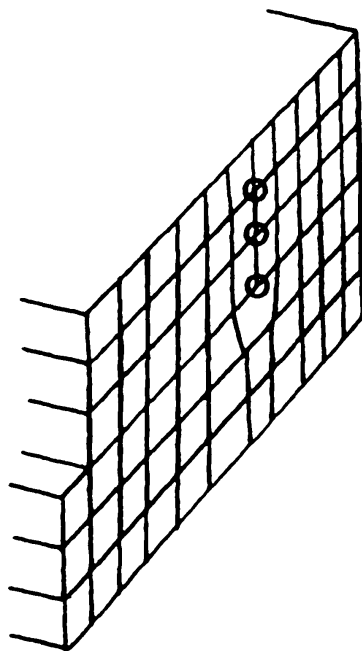
Σχήμα 3.30 α) Σημειακή ατέλεια πλεγματικών κενών (αριστερά) και μεσοπλεγματική ατέλεια, (δεξιά) β) Άτομο προσμίξεως σε πλεγματικό κενό (αριστερά) και άτομο προσμίξεως σε μεσοπλεγματική θέση (δεξιά).



Οι απλούστερες των πλεγματικών ατελειών είναι οι σημειακές όπως αυτές του σχήματος 3.30α, όπου ένα πλεγματικό σημείο εγκαταλείπει τη θέση του για να μεταβεί στην επιφάνεια ή σε κάποια άλλη θέση μέσα στο πλέγμα, δημιουργώντας ένα πλεγματικό κενό (αριστερά στο σχήμα), ή ένα πλεγματικό κενό και ένα μεσοπλεγματικό σημείο, (στο ίδιο σχήμα δεξιά).

Όταν υπάρχουν προσμίξεις σε έναν κρύσταλλο, τα άτομα των προσμίξεων αυτών καταλαμβάνουν θέσεις μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του μητρικού στοιχείου, που είναι, ή πλεγματικά κενά (σχήμα 3.30β, αριστερά) ή μεσοπλεγματικά σημεία (στο ίδιο σχήμα δεξιά).

Άλλη κατηγορία πλεγματικών ατελειών είναι οι γραμμικές ατέλειες ή εξάρθρωσεις, όπου ένα κρυσταλλικό επίπεδο δεν εκτείνεται σε όλο το μήκος του κρυστάλλου αλλά τελειώνει σε μια γραμμή μέσα στον κρύσταλλο (σχήμα 3.31).



Σχήμα 3.31 Γραμμική εξάρθρωση ακμής.

Οι γραμμικές εξάρθρωσεις υποδιαιρούνται σε κατηγορίες όπως εξάρθρωση ακμής όπως αυτή του σχήματος 3.31 ελικοειδής μετατόπιση κ.α.

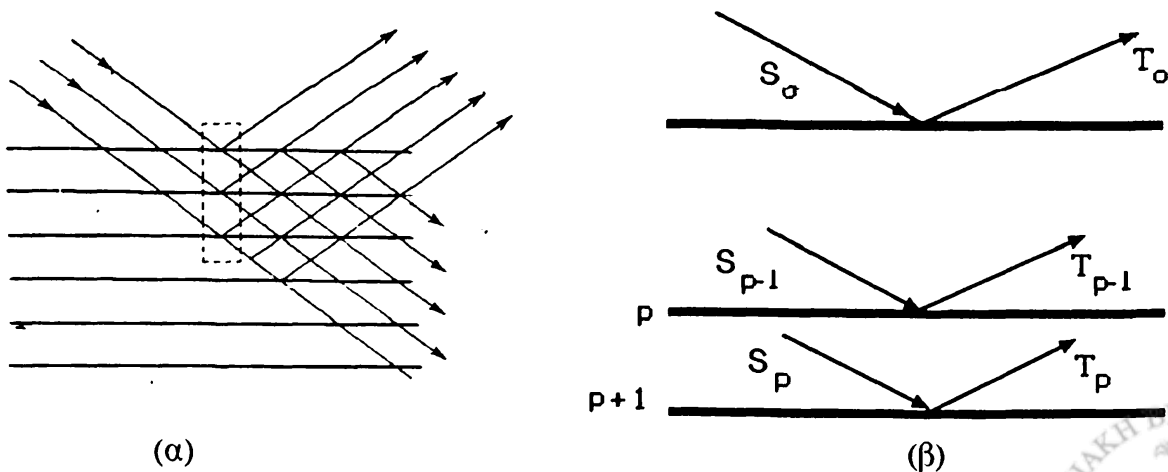
Οι μηχανισμοί δημιουργίας και μετακινήσεως των ατελειών μέσα στον κρύσταλλο είναι πολύπλοκοι και παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ελαστικότητα, στην πλαστική παραμόρφωση και στη θραύση των κρυσταλλικών στερεών. Πέντε βασικές τεχνικές έχουν αναπτυχθεί για τη μελέτη των ατελειών και της κινητικής των ατελειών μέσα στον κρύσταλλο, οι οποίες χρησιμοποιούν κάθε είδους μικροσκοπία και ελαστική σκέδαση ακτίνων-Χ, οι αρχές των οποίων εκτίθενται περιληπτικώς στην επομένη παράγραφο.



3.3.1 Εφαρμογές της κινηματικής και της δυναμικής θεωρίας περιθλάσεως ακτίνων-Χ στον προσδιορισμό των κρυσταλλικών ατελειών.

Η κινηματική θεωρία που συζητήθηκε στην παράγραφο 3.1.6 δέχεται στους υπολογισμούς της, ότι το πλάτος των κυμάτων που συμβάλλουν μέσα στον κρύσταλλο είναι μικρό και η αλληλεπίδραση μεταξύ του προσπίπτοντος κύματος και των σκεδαζομένων κυμάτων είναι αμελητέα, κάτι που δεν ισχύει στην περίπτωση του τέλει κρυστάλλου. Τότε, ένας μεγάλος αριθμός από σκεδαζόμενα κύματα είναι συμφασικά και τελικά το πλάτος του περιθλώμενου κύματος είναι συγκρίσιμο με του προσπίπτοντος και επομένως υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο κυμάτων, γεγονός το οποίο λαμβάνει υπόψη η δυναμική θεωρία. Για να γίνει κατανοητό αυτό, θα πρέπει να εξετάσει κανείς την πορεία των ακτίνων-Χ μέσα σ'έναν τέλει κρύσταλλο.

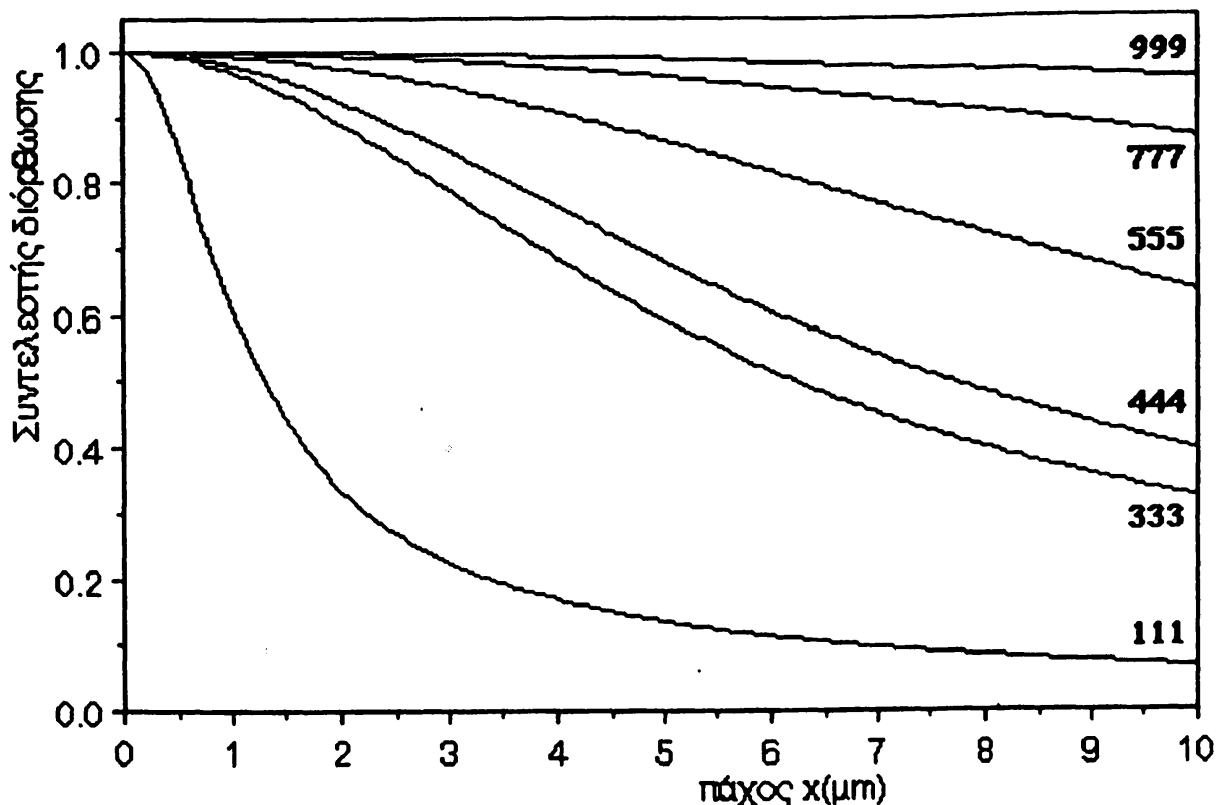
Όταν παράλληλη μονοχρωματική δέσμη προσπίπτει υπό γωνία θ_B σε μια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων, μέρος της περιθλάται και μέρος της διαδίδεται κατά την ίδια διεύθυνση (σχήμα 3.32α). Επομένως μέσα στον κρύσταλλο υπάρχουν κύματα που διαδίδονται, άλλα κατά την διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης και άλλα κατά την διεύθυνση της περιθλώμενης δέσμης, διότι κάθε φορά που μια ακτίνα συναντά ένα πλεγματικό επίπεδο, δημιουργούνται δύο κύματα, ένα διερχόμενο και ένα περιθλώμενο, τα οποία συμβάλλουν με τα άλλα κύματα που υπάρχουν στο χώρο. Για παράδειγμα, το κύμα που διαδίδεται στο χώρο μεταξύ των επιπέδων $p-1$ και p (σχήμα 3.32β) κατά τη διεύθυνση του περιθλώμενου κύματος, είναι αποτέλεσμα συμβολής του κύματος που προέρχεται από την περίθλαση του κύματος S_{p-1} πάνω στο επίπεδο p , του T_{p-1} και αυτού που προέρχεται από το διερχόμενο μέσω του ίδιου επιπέδου p , του κύματος T_p .



Σχήμα 3.32 α) Διάδοση των ακτίνων-Χ μέσα σε τέλει κρύσταλλο β) Μεγέθυνση του διακεκομμένου πλαισίου του σχήματος (α).



Η διαδικασία αυτή των διαδοχικών περιθλάσεων έχει ως αποτέλεσμα να ελαττώνεται πολύ γρηγορότερα το προσπίπτον κύμα από ότι θα περίμενε κανείς από τη μείωση λόγω της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης. Η διαδικασία αυτή της μείωσης της ενέργειας του προσπίπτοντος κύματος, καλείται **πρωτεύουσα απόσβεση**⁴³ και έχει ως συνέπεια το βάθος διεισδύσεως⁴⁴ των ακτίνων-Χ κατά την διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης να είναι μικρότερο⁴⁵ από εκείνο το οποίο θα είχε αν γινόταν μόνο οι διεργασίες απορρόφησης της παραγράφου 2.1.4. Για παράδειγμα, το μικρότερο βάθος διεισδύσεως της προσπίπτουσας δέσμης έχει ως συνέπεια να περιορίζεται η ορθότητα της σχέσης 3.33, αφού μόνο μέρος του όγκου του κρυστάλλου συμμετέχει στην περιθλαση, με αποτέλεσμα η

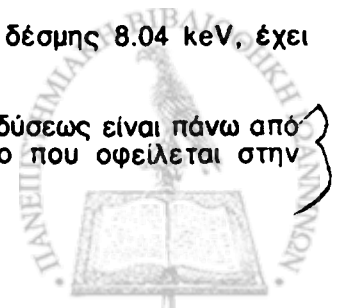


Σχήμα 3.33 Ο λόγος της ανακλαστικής ισχύος βάσει της δυναμικής θεωρίας, ως προς την ανακλαστική ισχύ βάσει της κινηματικής θεωρίας, ως συνάρτηση του πάχους, x , του κρυστάλλου, για κρύσταλλο Ge και για ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha_1$.

⁴³ Ελεύθερη απόδοση του αγγλικού όρου primary extinction.

⁴⁴ Για την περίπτωση κρυστάλλου Ge και ενέργεια προσπίπτουσας δέσμης 8.04 keV, έχει μετρηθεί το βάθος διεισδύσεως ότι είναι 10^4 μεσοπλεγματικές σταθερές.

⁴⁵ Για κρύσταλλο NaCl (200) και ακτινοβολία 17.50keV, το βάθος διεισδύσεως είναι πάνω από 300 φορές μικρότερο λόγω πρωτεύουσας απόσβεσεως, από εκείνο που οφείλεται στην απορρόφηση.



ανακλαστική ισχύς του κρυστάλλου που υπολογίζεται με βάση τη δυναμική θεωρία να είναι μικρότερη από αυτήν που υπολογίζεται από την κινηματική θεωρία.

Η ποσοτική απόκλιση της ανακλαστικής ισχύος που υπολογίζεται από τις δύο θεωρίες, υπολογίζεται με την αντικατάσταση στη σχέση (3.33) της συναρτήσεως Q με μία άλλη Q' , όπου:

$$Q' = Q \frac{\tanh \left\{ 2x \left[\frac{Q \cot(\theta)}{\lambda (1 + \cos^2 2\theta)} \right]^{1/2} \right\}}{2x \left[\frac{Q \cot(\theta)}{\lambda (1 + \cos^2 2\theta)} \right]^{1/2}} \quad 3.48$$

Ο συντελεστής διορθώσεως, (Q'/Q) , που είναι ίσος με τη μονάδα για μικρές τιμές του x , μειώνεται καθώς το x αυξάνεται (σχήμα 3.33), ιδιαίτερα όταν ο παράγων δομής είναι μεγάλος.

Τέλος για ημίπειρο κρύσταλλο, κομμένο παράλληλα στα (hkl) επίπεδα, η ανακλαστική ισχύς είναι:

$$P_\delta = \frac{8}{3\pi} \frac{e^2}{mc^2} \frac{1 + \cos 2\theta_B}{2 \sin 2\theta_B} \frac{\lambda^2}{V_c} |F_{hkl}| \quad 3.49a$$

και σύμφωνα με την κινηματική θεωρία⁴⁶:

$$P_\kappa = \frac{1}{2\mu\rho} \frac{e^4}{m^2c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta_B}{2 \sin 2\theta_B} \frac{\lambda^3}{V_c^2} |F_{hkl}|^2 \quad 3.49\beta$$

Οι δύο αυτές σχέσεις βρίσκουν πειραματική επαλήθευση σε δύο οριακές περιπτώσεις. Η μεν δυναμική θεωρία επαληθεύεται σε κρυστάλλους που δεν έχουν ατέλειες, δηλαδή στους **ιδανικούς ή τέλειους κρυστάλλους**, η δε κινηματική θεωρία επαληθεύεται σε κρυστάλλους που αποτελούνται από πολύ μικρά κομμάτια τέλειων κρυστάλλων (**κρυσταλλίτες ή κρυσταλλικές ψηφίδες**) τα οποία είναι αποπροσανατολισμένα μεταξύ τους, δηλαδή στους **ιδανικά ατελείς κρυστάλλους**. Οι κρύσταλλοι που αναπτύσσονται στη φύση ή στο εργαστήριο αποτελούν μία ενδιάμεσα κατάσταση, είναι κρύσταλλοι με ατέλειες των οποίων ο προσδιορισμός γίνεται με τη μέτρηση της ανακλαστικής ισχύος τους.

Έστω ότι ένας κρύσταλλος αποτελείται από πολύ μικρούς κρυσταλλίτες, τέτοιους ώστε να μην υπάρχει πρωτεύουσα απόσβεση και ότι όλοι είναι

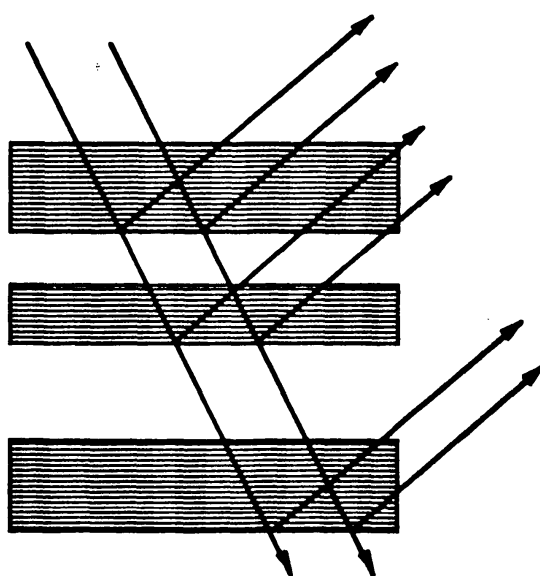
⁴⁶ Ο λόγος των τιμών της ανακλαστικής ισχύος που προκύπτουν από τις σχέσεις 3.49a και 3.49β για το γραφίτη και ενέργεια 17.5 keV, είναι της τάξεως 2×10^2 .



παράλληλοι μεταξύ τους αλλά μη ισαπέχοντες, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.34. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, όλοι οι κρυσταλλίτες είναι σε θέση ανακλάσεως για κάποιο συγκεκριμένο προσανατολισμό του δείγματος. Η προσπίπτουσα ένταση μειώνεται σε κάποιο πάχος dx , όχι μόνο λόγω των διεργασιών αποροφήσεως της παραγράφου 2.1.4, αλλά και επειδή μέρος της ενέργειας έχει ήδη περιθλαστεί από τους κρυσταλλίτες που βρίσκονται μέσα στο στρώμα πάχους dx . Η ελάττωση αυτή της ενέργειας για μία μονοχρωματική παράλληλη δέσμη μοναδιαίας διατομής και εντάσεως I_0 , που προσπίπτει υπό γωνία θ , είναι: $I_0 Q (dx/\sin\theta)$. Από τα προηγούμενα είναι φανερό ότι η ένταση της διερχόμενης δέσμης από έναν κρύσταλλο όπως αυτόν του σχήματος 3.34, δεν υπολογίζεται από την σχέση 2.6β αλλά από μια τροποποιημένη, η οποία όπως αποδεικνύεται στη θέση του μ έχει $\mu+Q$. Τέλος δε η ανακλαστική ισχύς παίρνει τη μορφή:

$$P = \frac{Q}{2(\mu+Q)} \quad 3.50$$

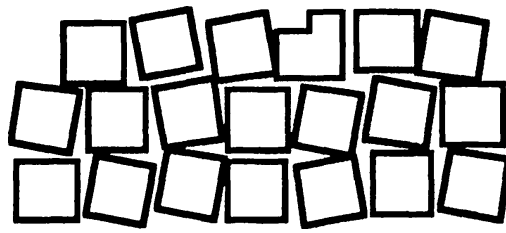
και η τιμή της είναι μικρότερη από αυτή που υπολογίζεται από την κινηματική θεωρία (3.38), δηλαδή για ιδανικά ατελή κρύσταλλο.



Σχήμα 3.34 Κρύσταλλος με παράλληλα αλλά μη ισαπέχοντα πλεγματικά επίπεδα.

Το φαινόμενο αυτό μείωσης της ενέργειας του προσπίπτοντος κύματος λόγω αυτής της διαδικασίας, καλείται **δευτερεύουσα απόσβεση**.





Σχήμα 3.35 Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει τη μωσαϊκή δομή ενός κρυστάλλου.

Σε μία μωσαϊκή δομή κρυστάλλου, όπου οι κρυσταλλίτες δεν είναι παράλληλοι (σχήμα 3.35) και μόνο ένας από αυτούς είναι κάθε φορά σε θέση περιθλάσεως, ενώ οι άλλοι δρουν σαν ένα στρώμα μόνο φωτοηλεκτρικής απορροφήσεως για την προσπίπτουσα ακτινοβολία λόγω του φαινομένου της δευτερεύουσας αποσβέσεως, η ανακλαστική ισχύς γράφεται:

$$P = \frac{Q}{2(\mu + gQ)} \quad 3.51$$

όπου το g είναι ένας συντελεστής, ο οποίος, όταν όλοι οι κρυσταλλίτες είναι παράλληλοι είναι μονάδα και είναι μηδέν όταν ο προσανατολισμός τους είναι τυχαίος (ιδανικά ατελής κρύσταλλος). Αφού το gQ είναι ανάλογο του F^2 (σχέση 3.34), η επίδραση της δευτερεύουσας αποσβέσεως θα είναι ισχυρότερη στις ισχυρές ανακλάσεις⁴⁷.

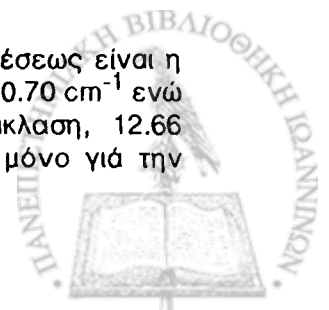
Με βάση τη σχετική σημασία των διαφόρων μηχανισμών ελαττώσεως της διερχόμενης δέσμης από τον κρύσταλλο σε θέση Bragg, οι κρύσταλλοι κατατάσσονται σε μία από τις ακόλουθες κατηγορίες:

α) Ιδανικοί ή τέλει κρύσταλλοι, που έχουν τέλεια πλεγματική διάταξη, στους οποίους κατά την περίθλαση των ακτίνων-Χ, η ένταση της ακτινοβολίας υφίσταται μόνο ισχυρή πρωτεύουσα απόσβεση.

β) Κρύσταλλοι με μεγάλους κρυσταλλίτες τελείως αποπροσανατολισμένους μεταξύ τους (τέλεια έλλειψη προσανατολισμού), στους οποίους κατά την περίθλαση των ακτίνων-Χ, η ένταση της ακτινοβολίας υφίσταται ισχυρή πρωτεύουσα και ασθενή δευτερεύουσα απόσβεση.

γ) Κρύσταλλοι με μεγάλους κρυσταλλίτες ελαφρώς αποπροσανατολισμένους μεταξύ τους, στους οποίους κατά την περίθλαση των ακτίνων-Χ, η ένταση της ακτινοβολίας υφίσταται ισχυρή πρωτεύουσα και ισχυρή δευτερεύουσα απόσβεση.

⁴⁷ Χαρακτηριστικό παράδειγμα της διορθώσεως λόγω της δευτερεύουσας αποσβέσεως είναι η περίπτωση για κρύσταλλο NaCl, στην οποία για ακτινοβολία $RhK\alpha$, το μ είναι ίσο με 10.70 cm^{-1} ενώ η απορρόφηση βρέθηκε πειραματικά να είναι ίση με 16.72 cm^{-1} για την (200) ανάκλαση, 12.66 cm^{-1} για την (400) ανάκλαση και 10.72 cm^{-1} για την (600) ανάκλαση. Δηλαδή μόνο για την τελευταία περίπτωση η δευτερεύουσα απόσβεση είναι αμελητέα.



δ) Κρύσταλλοι με μικρούς κρυσταλλίτες ελαφρώς αποπροσανατολισμένους μεταξύ τους, στους οποίους κατά την περίθλαση των ακτίνων-Χ, η ένταση της ακτινοβολίας υφίσταται ασθενή πρωτεύουσα και ισχυρή δευτερεύουσα απόσβεση.

ε) Ιδανικά ατελείς κρύσταλλοι, δηλαδή κρύσταλλοι με μικρούς κρυσταλλίτες τελείως αποπροσανατολισμένους μεταξύ τους, στους οποίους κατά την περίθλαση των ακτίνων-Χ, η ένταση της ακτινοβολίας υφίσταται ασθενή πρωτεύουσα και δευτερεύουσα απόσβεση.

Η δυναμική θεωρία περιθλάσεως των ακτίνων-Χ βρίσκει καλή εφαρμογή σε κρυστάλλους της πρώτης κατηγορίας. Σε κρυστάλλους της τελευταίας κατηγορίας βρίσκει καλή εφαρμογή η κινηματική θεωρία περιθλάσεως των ακτίνων-Χ⁴⁸.

Τα συμπεράσματα της κινηματικής και της δυναμικής θεωρίας περιθλάσεως των ακτίνων-Χ, έχουν βρει εφαρμογή στον προσδιορισμό των ειδών και της πυκνότητας των ατελειών του κρυσταλλικού πλέγματος και αποτελούν τη βάση της τοπογραφίας των ακτίνων-Χ.

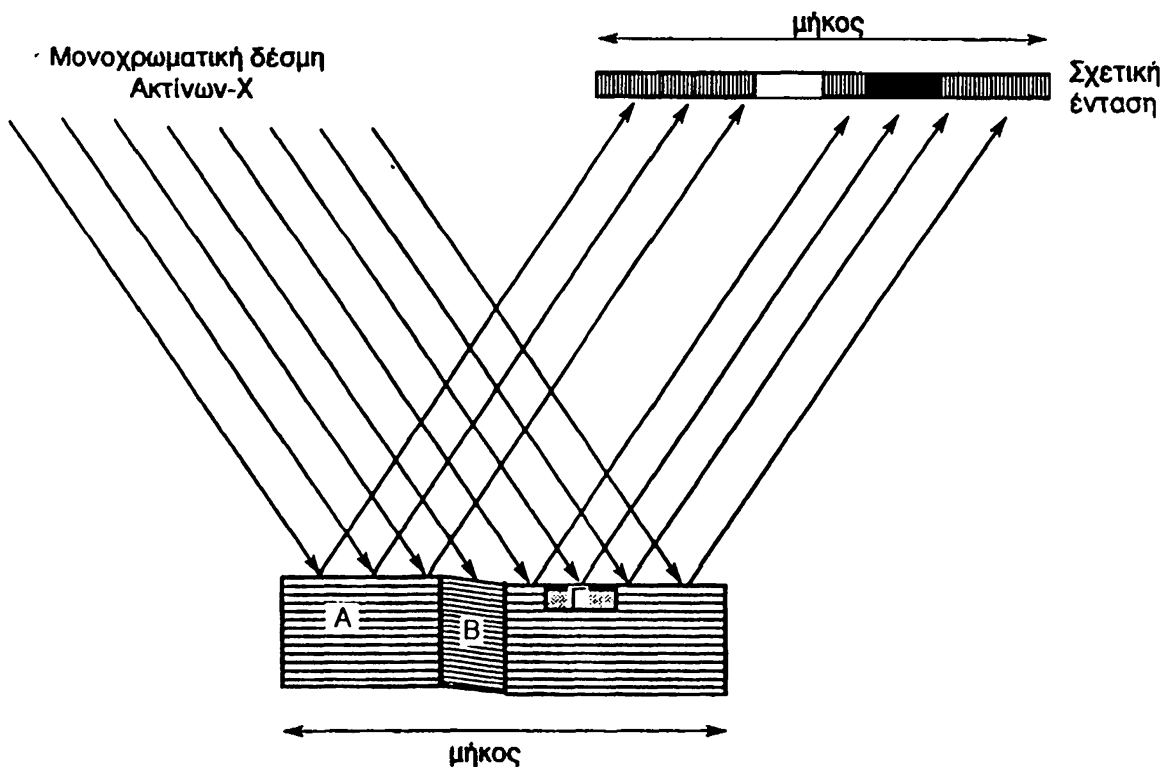
3.3.2 Τοπογραφία ακτίνων-Χ

Η περίθλαση ακτίνων-Χ από μονοκρυστάλλους χρησιμοποιείται εκτός από τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής για τον προσδιορισμό των ατελειών του μονοκρυστάλλου τόσο στην επιφάνειά του, όσο και στο εσωτερικό του. Για τον σκοπό αυτό αναπτύχθηκε μία ολόκληρη τεχνική, γνωστή με το όνομα **τοπογραφία περιθλάσεως ακτίνων-Χ**, που σκοπό έχει την χαρτογράφηση των πλεγματικών ατελειών του κρυστάλλου και η οποία βρίσκει ευρύτατη χρήση στην τεχνολογία των νέων υλικών. Ο προσδιορισμός των ατελειών ενός κρυστάλλου επιτυγχάνεται είτε με περίθλαση κατά Bragg είτε με περίθλαση κατά Laue από τον κρύσταλλο και στηρίζεται στη μελέτη των κρυσταλλικών επιπέδων του κρυστάλλου και όχι των εξωτερικών του χαρακτηριστικών.

Η αρχή της τοπογραφίας περιθλάσεως ακτίνων-Χ βασίζεται στο ότι μία μονοχρωματική ομογενής παράλληλη δέσμη ακτίνων-Χ σκεδάζεται ομοιόμορφα από έναν τέλειο κρύσταλλο, έτσι ώστε, η ένταση της περιθλώμενης δέσμης να είναι η ίδια σε όλα τα σημεία (περιοχή Α στο σχήμα 3.36). Αυτό δεν συμβαίνει όταν υπάρχουν ατέλειες στον κρύσταλλο. Αν υπάρχει μία περιοχή του κρυστάλλου όπου συμβαίνει αποπροσανατολισμός των κρυσταλλικών επιπέδων (περιοχή Β στο σχήμα 3.36), τότε δεν περιθλώνονται οι ακτίνες-Χ. Επίσης αν σε

⁴⁸ Δεν θα πρέπει να διαφεύγει το γεγονός, ότι αν και η κινηματική θεωρία προέκυψε θεωρώντας τον κρύσταλλο τέλειο, τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι βρίσκει καλή εφαρμογή στους ιδανικά ατελείς κρυστάλλους.

κάποια περιοχή ο κρύσταλλος παρουσιάζει μωσαϊκή δομή (περιοχή Γ στο σχήμα 3.36) τότε η σκεδαζόμενη ένταση είναι μεγαλύτερη από την ένταση που σκεδάζεται από το τέλειο μέρος του κρυστάλλου. Αυτό συμβαίνει διότι η σκεδαζόμενη ένταση από τη μωσαϊκή δομή του κρυστάλλου είναι ανάλογη με το τετράγωνο του παράγοντα δομής (σχέση 3.48β), ενώ η σκεδαζόμενη ένταση από το τέλειο μέρος του κρυστάλλου είναι ανάλογη με τον παράγοντα δομής (σχέση 3.48α)



Σχήμα 3.36 Σχηματική παράσταση της αρχής της τοπογραφίας περιθλάσεως των ακτίνων-Χ από μονοκρύσταλλο.

Η καταγραφή της εντάσεως γίνεται είτε με τη βοήθεια φωτογραφικής πλάκας, είτε με τη χρήση ανιχνευτή θέσεως, ή τέλος με σάρωση συστήματος σχισμής-ανιχνευτών.

Οι περισσότερο διαδεδομένες μέθοδοι της τοπογραφίας ακτίνων-Χ είναι οι εξής:

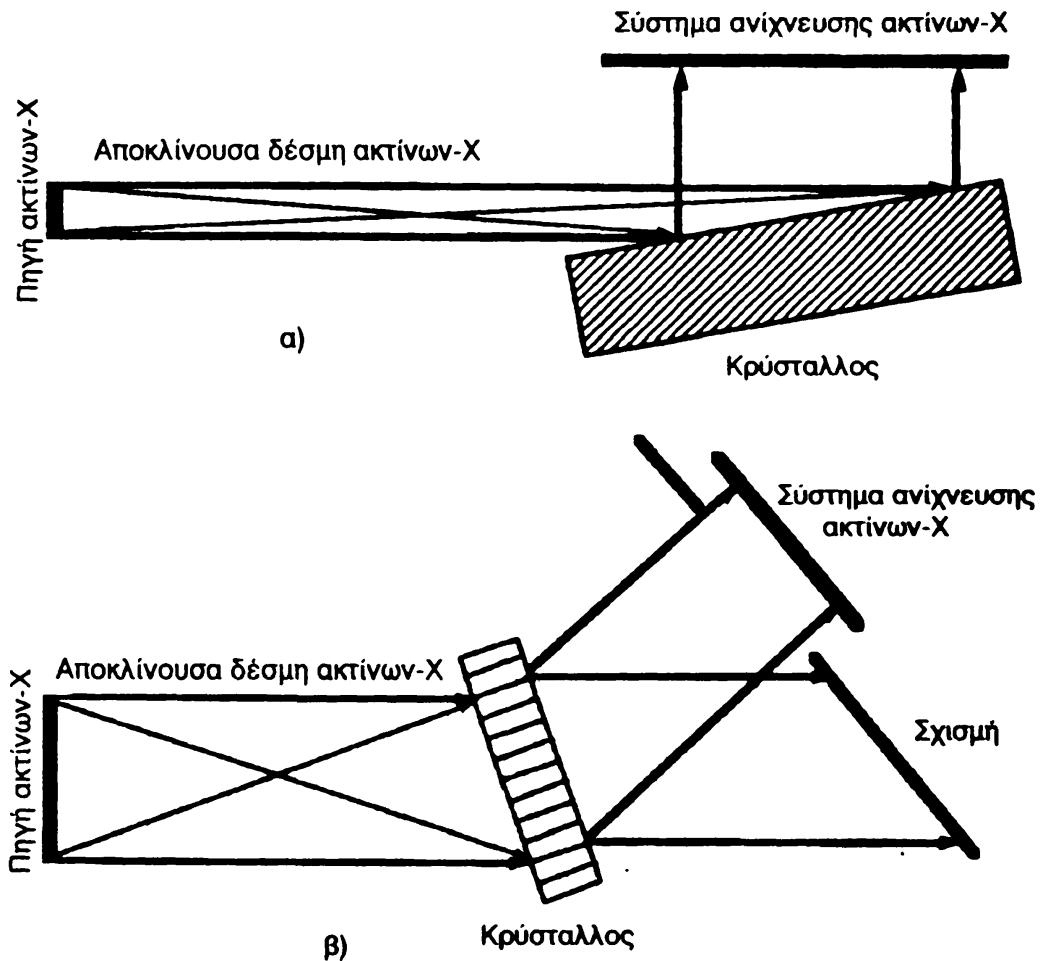
- α) Η μέθοδος Berg-Barrett.
- β) Η μέθοδος Lang.
- γ) Η μέθοδος διπλού κρυστάλλου.

α) Μέθοδος Berg-Barrett.

Η πρώτη μέθοδος είναι αυτή των Berg-Barrett σε περίθλαση Bragg και σε περίθλαση Laue. Η βασική διάταξη των δύο αυτών τεχνικών φαίνεται στο σχήμα



3.37. Ο κρύσταλλος τίθεται έτσι ώστε να περιθλά τις ακτίνες-Χ για μια συγκεκριμένη ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων από μία μονοχρωματική πηγή μεγάλου γωνιακού εύρους.



Σχήμα 3.37 Πορεία των ακτίνων-Χ στην τοπογραφική μέθοδο Berg- Barett α) σε περίθλαση Bragg και β) σε περίθλαση Laue.

Στην τεχνική Berg-Barrett σε περίθλαση Bragg, το σύστημα ανιχνεύσεως της εντάσεως της περιθλώμενης ακτινοβολίας τοποθετείται σε μικρή απόσταση από τον κρύσταλλο και καταγράφονται οι ακτίνες που προέρχονται από τις περιοχές του κρυστάλλου που ικανοποιούν τον νόμο του Bragg. Στην περίπτωση που στον κρύσταλλο υπάρχει περιοχή με μωσαϊκή δομή, τότε η σκεδαζόμενη δέσμη θα παρουσιάζει αύξηση στην έντασή της. Έτσι συμβαίνουν σημαντικές αλλαγές στην ένταση της περιθλώμενης δέσμης, με αποτέλεσμα να καταγράφεται το είδωλο από την περιοχή με μωσαϊκή δομή.

Επίσης αν υπάρχουν εξαρθρώσεις στο πλέγμα του κρυστάλλου, τότε η περιοχή τους δεν θα περιθλά τις ακτίνες-Χ (ή θα περιθλά μέρος της προσπίπτουσας δέσμης λόγω του μεγάλου εύρους της πηγής). Λόγω όμως της χρήσεως πηγής, μεγάλου γωνιακού εύρους, η μέθοδος αυτή είναι σχετικά μη

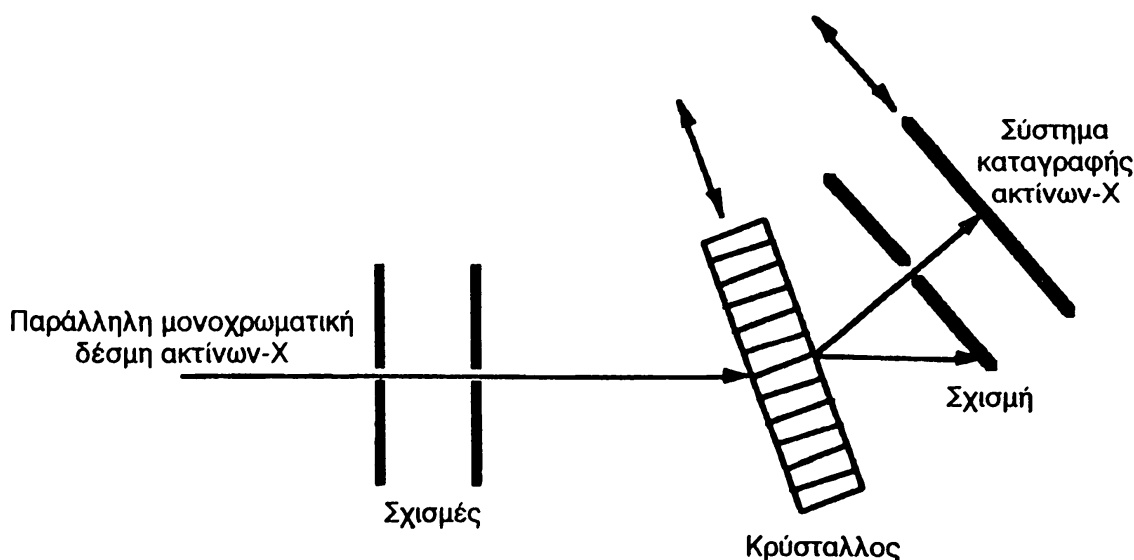
ευαίσθητη στις μεταβολές της εντάσεως λόγω πλεγματικών εξαρθρώσεων. Έτσι, μόνο μεγάλες απορυθμίσεις του κρυστάλλου, της τάξεως μιας μοίρας (10^{-2} rad), επηρεάζουν την σκεδαζόμενη ένταση. Λόγω της μικρής ευαισθησίας της μεθόδου αυτής, σήμερα χρησιμοποιείται για προκαταρτικές μετρήσεις στον προσδιορισμό των κρυσταλλικών ατελειών.

Η τεχνική Berg-Barrett σε περίθλαση Laue έχει περισσότερα προβλήματα από την Berg-Barrett σε περίθλαση Bragg, διότι θα πρέπει να απομονωθεί η διερχόμενη ακτινοβολία από την περιθλώμενη, με την βοήθεια σχισμής. Η τοποθέτηση όμως της σχισμής έχει ως αποτέλεσμα, το σύστημα που καταγράφει την ένταση να τοποθετείται μακριά από τον κρύσταλλο, με συνέπεια την ελάττωση της εντάσεως της ακτινοβολίας. Η μέθοδος αυτή όμως εξακολουθεί να χρησιμοποιείται για τη μελέτη των κυρτωμένων κρυστάλλων.

β) Μέθοδος Lang

Η μέθοδος Lang (σχήμα 3.38) είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική στην τοπογραφία ακτίνων-Χ σε θέση διελεύσεως.

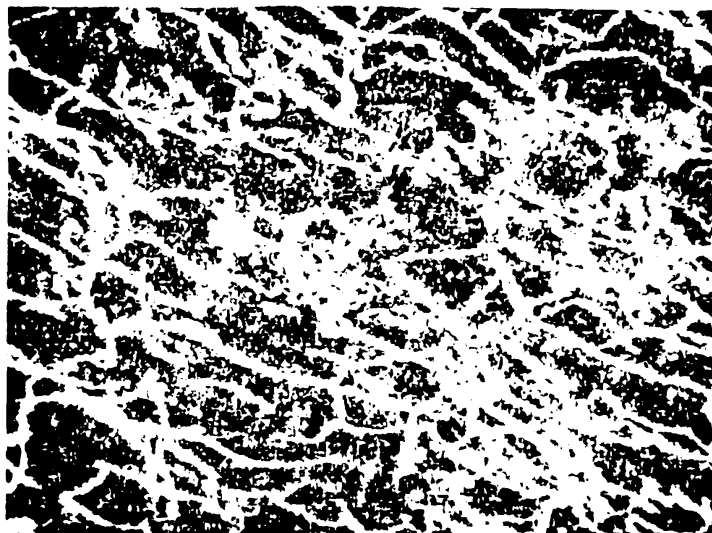
Η πηγή των ακτίνων-Χ είναι μονοχρωματική και η δέσμη παράλληλη με κατευθυντήρα, έτσι ώστε να προσπίπτει σε μία περιοχή του υπό εξέταση κρυστάλλου.



Σχήμα 3.38 Πορεία των ακτίνων-Χ στην τεχνική Lang.

Για την εξέταση όλου του κρυστάλλου πρέπει να μετακινείται ο κρύσταλλος ταυτόχρονα με το καταγραφικό σύστημα της εντάσεως, προς την ίδια κατεύθυνση.



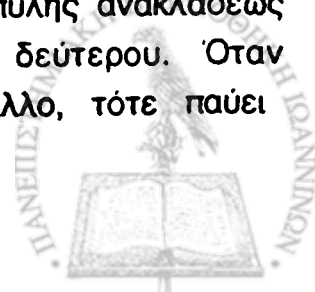


Σχήμα 3.39 Τοπογράφημα από λεπτό κρύσταλλο Si με την τεχνική Lang. Τα 15 mm της φωτογραφίας αντιστοιχούν σε μήκος κρυστάλλου 100 μm .

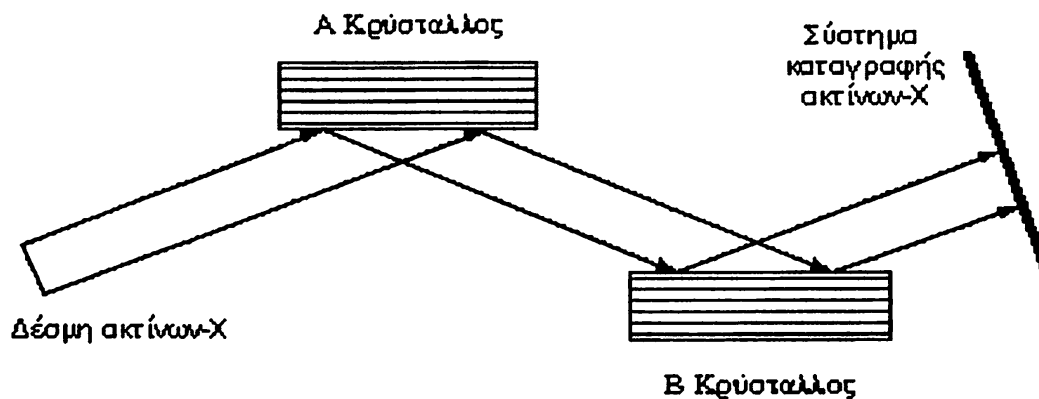
Με τη διάταξη αυτή είναι δυνατό να ανιχνευθούν απορυθμίσεις κατά δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από ότι με τη μέθοδο Berg-Barrett, δηλ. 5×10^{-4} rad, γεγονός που οφείλεται στο μικρότερο γωνιακό άνοιγμα της προσπίπτουσας δέσμης. Η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό των εξαρθρώσεων στο εσωτερικό ενός κρυστάλλου. Χαρακτηριστικό τοπογράφημα από κρύσταλλο Si φαίνεται στο σχήμα 3.39, όπου οι λευκές περιοχές είναι οι εξαρθρώσεις που έχει ο κρύσταλλος, οι οποίες δεν περιθλούν τη δέσμη των ακτίνων-Χ.

γ) Μέθοδος διπλού κρυστάλλου

Τέλος, η πιο ευαίσθητη μέθοδος, είναι αυτή του διπλού κρυστάλλου. Σχηματικό διάγραμμα της μεθόδου αυτής φαίνεται στο σχήμα 3.40 για παράλληλη θέση των κρυστάλλων. Τα πλεγματικά επίπεδα των δύο κρυστάλλων πρέπει να έχουν την ίδια πλεγματική σταθερά. Οι δύο κρύσταλλοι είναι ρυθμισμένοι έτσι ώστε να δίνουν την περίθλαση Bragg. Μ' αυτή τη διάταξη είναι δυνατό να προσδιοριστούν μικρές παραμορφώσεις της πλεγματικής σταθεράς. Όταν οι δύο κρύσταλλοι περιθλούν κατά Bragg τη δέσμη των ακτίνων-Χ, τότε συμβαίνει υπέρθεση των δύο καμπυλών ανακλάσεως και η ένταση της δέσμης είναι αποτέλεσμα διαπλάτυνσεως της καμπύλης ανακλάσεως του πρώτου κρυστάλλου με την καμπύλη ανακλάσεως του δεύτερου. Όταν όμως υπάρχει μία τοπική απορύθμιση στο δεύτερο κρύσταλλο, τότε παύει

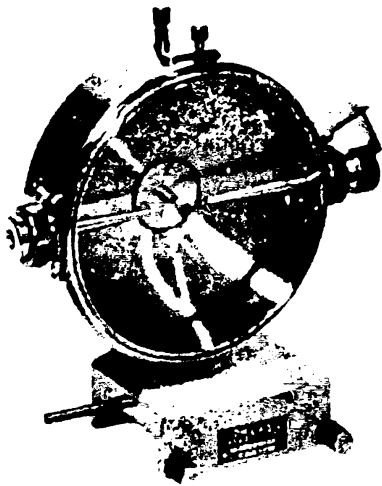


να υπάρχει υπέρθεση των δύο καμπυλών ανακλάσεως, με αποτέλεσμα να επέρχεται μείωση της εντάσεως της περιθλώμενης ακτινοβολίας.

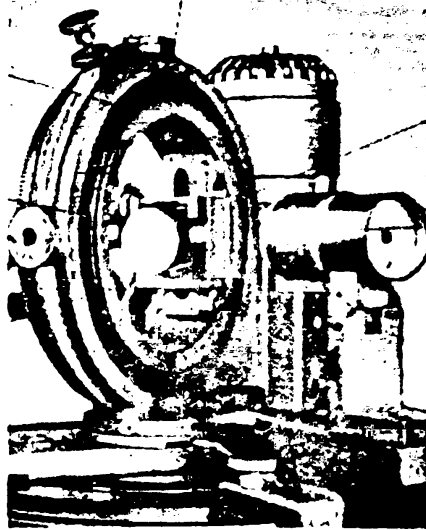


Σχήμα 3.40 Πορεία των ακτίνων-Χ στη μέθοδο του διπλού κρυστάλλου σε παράλληλη διάταξη.

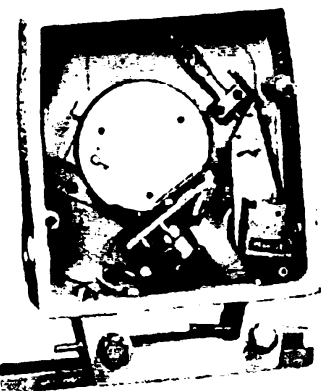
Συνήθως ο δεύτερος κρύσταλλος τοποθετείται λίγα δευτερόλεπτα της μοίρας μακριά από την κορυφή της καμπύλης ανακλάσεώς του, έτσι ώστε η μεταβολή της εντάσεως να συνδέεται άμεσα με τη μεταβολή της πλεγματικής σταθεράς, οπότε η σχετική αλλαγή της εντάσεως της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μπορεί να συσχετισθεί με ατέλειες του πλέγματος. Ο συσχετισμός αυτός γίνεται με τη βοήθεια των διαγραμμάτων DuMond. Οι απορυθμίσεις του κρυστάλλου που μπορούν να ανιχνευθούν με τη μέθοδο αυτή μπορούν να είναι της τάξης μεγέθους του δευτερολέπτου της μοίρας.



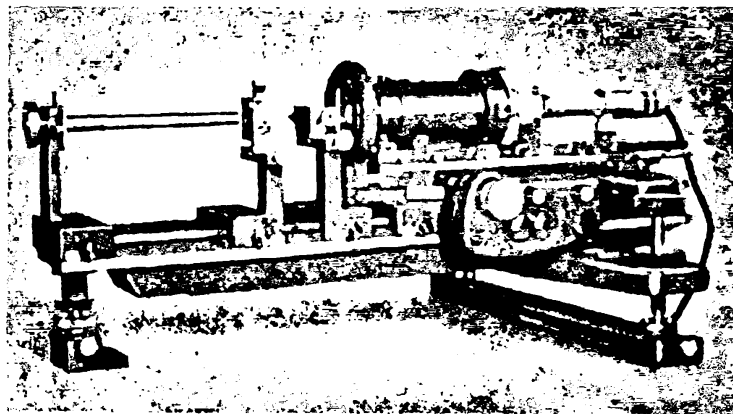
Μετρητής Debye-Scherrer για
μετρήσεις από σκόνη της Philips



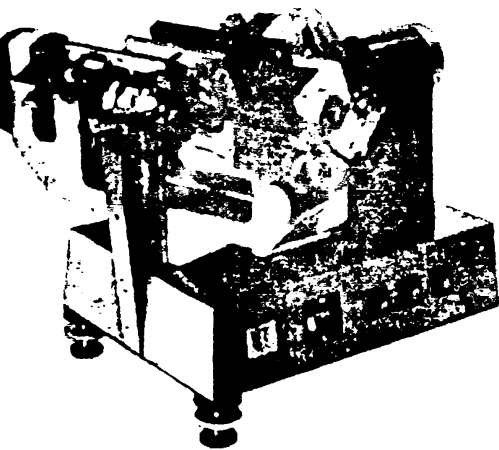
Περιθλασίμετρο τριών κύκλων
Siemens με την κατακόρυφη λυχνία.



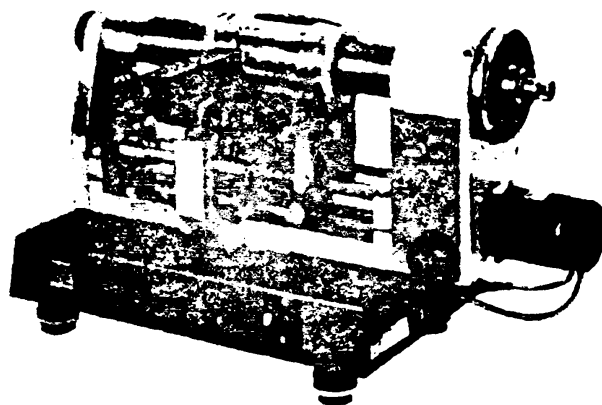
Θάλαμος Guinier για μεγάλης
ακριβείας προσδιορισμό των
πλεγματικών σταθερών
από σκόνη, της Philips



Περιθλασίμετρο μικρών γωνιών της Rigaku



Θάλαμος Burger της Siemens



Θάλαμος Weissenberg της Siemens

Μεγάλη Εργασία, όπου
συμπυκνώμενη
με ακτίνες-Χ



ΜΕΡΟΣ 4 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ ΜΕ ΑΚΤΙΝΕΣ-Χ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

4.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

Γενικά

4.1.1 Φασματοσκόπια διασκεδασμού ενέργειας

4.1.2 Φασματοσκόπια διασκεδασμού μήκους κύματος

4.1.3 Γραφική μέθοδος μελέτης φασματοσκοπίου-Διάγραμμα DuMond

4.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΤΗΣ ΜΗ ΕΛΑΣΤΙΚΑ ΣΚΕΔΑΖΟΜΕΝΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ-Χ

Γενικά

4.2.1 Κινηματική θεωρία της μη ελαστικής σκεδάσεως

4.2.2 Δυναμική θεωρία της μη ελαστικής σκεδάσεως

4.2.3 Μη ελαστική σκέδαση ακτίνων-Χ από δέσμια ηλεκτρόνια. Φαινόμενο
Raman και Raman συντονισμού ακτίνων-Χ

4.2.4 Πειραματικές διατάξεις

4.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΡΡΟΦΟΥΜΕΝΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

Γενικά

4.3.1 Φασματοσκοπική μέθοδος προσδιορισμού δομής μικρής εμβέλειας.

4.3.2 Κυκλικός μαγνητικός διχρωϊσμός ακτίνων-Χ (ΚΜΔ)

4.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.

Φωτογραφία σελίδας 173

Χρήση της ακτινοβολίας φθορισμού ακτίνων-Χ για την "in situ" μη καταστρεπτική χημική ανάλυση των υλικών σε έργα τέχνης, όπως διαφήμιζε τη μέθοδο στα πρώτα της βήματα, η εταιρεία Kenex-ray.



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ορόσημο της εμφανίσεως της φασματοσκοπίας ακτίνων Χ πρέπει να θεωρηθεί η κατασκευή του πρώτου φασματοσκοπίου ακτίνων-Χ από τον W. Bragg¹. Το φασματοσκόπιο αυτό αποτελείται από μια ορθογώνια ξύλινη βάση πάνω στην οποία στηρίζεται ένας κατευθυντήρας, ένας γωνιομετρικός κύκλος πάνω στον οποίο στηρίζεται ο αναλυτής κρύσταλλος και ένα οπτικό σύστημα μετρήσεως γωνιών². Η απλότητα του οργάνου είναι αντιστρόφως ανάλογη προς την επίδραση που είχε το όργανο αυτό στην εξέλιξη της Φυσικής. Μετά την εφεύρεσή του αναπτύχθηκε μια μεθοδολογία και μια τεχνική που συνέβαλαν αποφασιστικά στην κατανόηση της ατομικής υφής της ύλης, δημιουργώντας το απαιτούμενο πειραματικό υπόβαθρο για την ανάπτυξη της κβαντομηχανικής και οι οποίες σήμερα εφαρμόζονται στη διερεύνηση της ενεργειακής δομής της συμπυκνωμένης ύλης και έχουν αμέτρητες εφαρμογές από τη Βιολογία έως τη Μεταλλουργία. Η ανάπτυξη της τεχνολογίας των ανιχνευτών συνδυασμένη με την εξέλιξη των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων καταμετρήσεως και αυτοματισμού στην δεκαετία του 1960 καθώς και με την αποτυχία άλλων μεθόδων να δώσουν απάντηση σε υπαρκτά προβλήματα της Φυσικής, έδωσε μια νέα ώθηση στη φασματοσκοπία ακτίνων-Χ κατά τα τελευταία χρόνια. Η ισχυρότερη όμως ώθηση δόθηκε στα μέσα της δεκαετίας του 1970, με την εισαγωγή των πηγών ακτινοβολίας συγχρότρου, που οδήγησε στη νέα χρυσή εποχή του ερευνητικού αυτού πεδίου. Η χρήση των πηγών υψηλής λαμπρότητας, συνδυαζόμενη με τα υψηλής αποδόσεως και διακριτικής ικανότητας συστήματα ανιχνεύσεως και καταγραφής και η ανάπτυξη τέλειων κρυστάλλων με διαστάσεις και σχήμα που υπαγορεύονται μόνο από τις απαιτήσεις του πειράματος, επιτρέπουν σήμερα τη διεξαγωγή φασματικών μετρήσεων ακρίβειας και πιστότητας καλύτερης κάθε άλλης τεχνικής. Οι κυριότερες φασματοσκοπικές μέθοδοι των ακτίνων-Χ που χρησιμοποιούνται στη μελέτη της συμπυκνωμένης ύλης είναι:

- α) Φασματοσκοπία της εκτεταμένης λεπτής δομής στην περιοχή της παρυφής του συντελεστή απορροφήσεως των ακτίνων-Χ (EXAFS).
- β) Φασματοσκοπία πλησίον της ακμής του συντελεστή απορροφήσεως των ακτίνων-Χ (XANES).
- γ) Φασματοσκοπία της μη ελαστικής σκεδάσεως ακτίνων-Χ (IXSS).
- δ) Παλμική φασματοσκοπία ακτίνων-Χ.

¹ Ο sir William Bragg και ο γιος του sir Lawrence Bragg τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel Φυσικής του 1915 για την έρευνά τους αυτή.

² Το όργανο αυτό εκτίθεται στο Μουσείο Επιστημών του Λονδίνου.



ε) Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ.

στ) Ισοχρωματική φασματοσκοπία ακτινοβολίας πεδήσεως (BIS).

Υπάρχει επίσης μια σειρά τεχνικών μελέτης της συμπυκνωμένης ύλης, οι οποίες αποτελούνται από συνδυασμό φασματοσκοπικών μεθόδων ακτίνων-Χ και ηλεκτρονίων.

4.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

Γενικά

Τα φασματοσκόπια των ακτίνων-Χ κατατάσσονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες (σχήμα 4.1): σε εκείνα που στηρίζονται στον ενεργειακό διασκεδασμό (ή άλλως ενεργειακή διασπορά) του αναλυτή τους και σε εκείνα που στηρίζονται στο διασκεδασμό μήκους κύματος του αναλυτή³ τους. Στη δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνονται τα όργανα μονοκρυστάλλου⁴, τα οποία στη συνέχεια κατατάσσονται ανάλογα με το σχήμα των κρυσταλλικών επιπέδων σε φασματοσκόπια επιπέδου, απλής κυρτώσεως κυρτού και διπλής κυρτώσεως κυρτού κρυστάλλου.



Σχήμα 4.1 Κατηγορίες φασματοσκοπιών ακτίνων-Χ

Ανεξαρτήτως από την αρχή στην οποία στηρίζεται η λειτουργία ενός

³ Μερικά από τα όργανα αυτά συναντώνται και με το όνομα μονοχρωμάτορες ακτίνων-Χ, στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται στην απομόνωση μιας συνιστώσας ενός πολυχρωματικού φάσματος για τη δημιουργία μονοχρωματικής δέσμης.

⁴ Στην περιοχή των πολύ μαλακών ακτίνων-Χ χρησιμοποιούνται στα φασματοσκόπια αυτής της κατηγορίας φράγματα ανάλογα εκείνων της οπτικής φασματοσκοπίας, αλλά πολύ μικρότερης σταθεράς, ως αναλυτές.

φασματοσκοπίου τα χαρακτηριστικά του μεγέθη είναι :

η **απόδοση**, η οποία ορίζεται ως η πιθανότητα που έχει ένα φωτόνιο ενέργειας $h\omega$ να καταγραφεί από το φασματοσκόπιο ως φωτόνιο της ενέργειας αυτής. Η απόδοση των φασματοσκοπίων διασκεδασμού ενέργειας, για μεγάλες ροές φωτονίων, δεν παραμένει σταθερή. Οι ροές πάνω από τις οποίες παύει να είναι γραμμικός ο ανιχνευτής εξαρτάται από το είδος του ανιχνευτή και τα κατασκευαστικά του δεδομένα.

η **διακριτική ικανότητα**, η οποία ορίζεται ως ο λόγος $R = \frac{\omega}{\Delta\omega}$, όπου ω είναι η ενέργεια φωτονίου⁵ μονοενεργειακής δέσμης και $\Delta\omega$ το πλάτος στο μέσο ύψος (ΠΜΥ)⁶ της φασματικής γραμμής (ω) όπως καταγράφεται από το φασματοσκόπιο. Μια φασματική γραμμή που έχει μορφή $\delta(\omega)$, όταν παρατηρείται μέσω ενός φασματοσκοπίου, εμφανίζεται σαν μια καμπύλη κατά προσέγγιση μορφής Gauss, και επομένως το $\Delta\omega$ είναι η ελάχιστη ενεργειακή απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών φασματικών μονοχρωματικών γραμμών, που διακρίνονται ως ξεχωριστές γραμμές.

η **διασκεδαστική ικανότητα**, η οποία ορίζεται από τη σχέση $d\omega / dx$, όπου x το μετρούμενο μέγεθος επί του φασματοσκοπίου π.χ. η γωνία Bragg στο ομώνυμο φασματοσκόπιο.

η **φασματική περιοχή**, την οποία καλύπτει και η οποία ορίζεται από την ελάχιστη και μέγιστη ενέργεια την οποία μπορεί να αναλύει.

4.1.1 Φασματοσκόπια διασκεδασμού ενέργειας

α) Αναλογικός Ανιχνευτής⁷

Το σύστημα αυτό είναι είναι το απλούστερο φασματοσκόπιο ενεργειακού διασκεδασμού. Αποτελείται από ένα θάλαμο αερίου μέσα στον οποίο υπάρχει το ηλεκτρόδιο της ανόδου και μεταξύ αυτού και του περιβλήματος εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο της τάξεως kV/cm. Το φορτίο που συσσωρεύεται στα δύο ηλεκτρόδιά του και επομένως το ύψος του ηλεκτρικού παλμού που προκύπτει, είναι το φορτίο των ζευγών ηλεκτρονίων-ιόντων που παράγονται κατά την απορρόφηση του φωτονίου, με συνέπεια το ύψος του παλμού να είναι ανάλογο της ενέργειας του φωτονίου.

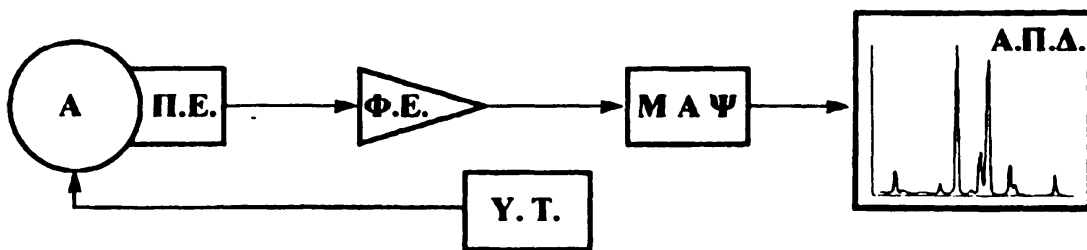
⁵ Στη συνέχεια θα ακολουθείται το σύστημα των ατομικών μονάδων, a.u, που ορίζεται από τις σχέσεις $\hbar = m = e = 1$ οπότε $c = 137.036$ a.u ταχύτητας, $1 \text{ a.u μήκους} = 5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}$, $1 \text{ a.u ενέργειας} = 27.212 \text{ eV}$ και $1 \text{ a.u ορμής} = 1.99929 \times 10^{-24} \text{ Kgms}^{-1}$.

⁶ Κατ' αντιστοιχία με το FWHM (Full Width at Half Maximum).

⁷ Οι όροι ανιχνευτής και απ αριθμητής χρησιμοποιούνται εξίσου συχνά στη βιβλιογραφία, αν και ο όρος ανιχνευτής είναι ο πλέον ευδόκιμος.



Όταν ένα φωτόνιο ενέργειας ω απορροφάται σε μια διεργασία φωτοαπορροφήσεως από άτομο αερίου, εκπέμπει φωτοηλεκτρόνιο με αρχική κινητική ενέργεια $E_{\text{KIV}} = \omega - E_{\text{I0V}}$, όπου E_{I0V} η ενέργεια ιονισμού του αερίου. Η κινητική αυτή ενέργεια του φωτοηλεκτρονίου καταναλώνεται σε δευτερογενείς ιονισμούς κατά τις συγκρούσεις του με ουδέτερα άτομα. Σε μια υπεραπλουστευμένη θεώρηση, δημιουργούνται δύο αντίθετα φορτία $q_+ = -q_- \approx \frac{\omega - E_{\text{I0V}}}{E_{\text{I0V}}} e$, και το ηλεκτρικό πεδίο της τάξεως kV/cm που εφαρμόζεται μέσα στον σωλήνα τα συγκεντρώνει στα ηλεκτρόδια του ανιχνευτή, δημιουργώντας ηλεκτρικό παλμό ανάλογο της ενέργειας του απορροφούμενου φωτονίου. Η παρουσία όμως πολλών ενεργειακών σταθμών που μετέχουν στο φωτοϊονισμό και δευτερογενών ιονισμών κάνει την προηγούμενη σχέση μεταξύ ενέργειας φωτονίου και ηλεκτρικού φορτίου που εναποτίθεται, να είναι μόνο μια πρώτη προσέγγιση. Για την αξιοποίηση της εξαρτήσεως του ύψους του ηλεκτρικού παλμού από την ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου, απαιτείται μια σειρά ηλεκτρονικών διατάξεων όπως δείχνει το σχήμα 4.2, η οποία περιλαμβάνει τον



Σχήμα 4.2 Λογικό διάγραμμα διατάξεως φασματοσκοπίου διασκεδασμού ενέργειας. Α αναλογικός ανιχνευτής Π.Ε προενισχυτής Φ.Ε. γραμμικός φασματικός ενισχυτής, ΜΑΨ μετατροπέας αναλογικού σήματος σε ψηφιακό, Α.Π.Δ. αναλυτής πολλών διαύλων ή άλλως αναλυτής πολλών καναλιών. Υ.Τ. πηγή συνεχούς υψηλής τάσεως.

προενισχυτή, το γραμμικό φασματοσκοπικό ενισχυτή, τη μονάδα που μετατρέπει το αναλογικό σήμα σε ψηφιακό και τον αναλυτή πολλών διαύλων. Επί πλέον είναι απαραίτητη μια μονάδα υψηλής τάσεως για τη δημιουργία του ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ των ηλεκτροδίων του ανιχνευτή.

Η απόδοση των αναλογικών απ αριθμητών εξαρτάται από το αέριο και την ενέργεια των φωτονίων και μπορεί να φθάσει σχεδόν τη μονάδα, η δε διακριτική τους ικανότητα είναι αισθητά χαμηλότερη από εκείνη των ανιχνευτών στερεάς καταστάσεως, οι οποίοι θα αναπτυχθούν σε επόμενη παράγραφο⁸. Εξέλιξη του αναλογικού ανιχνευτή αποτελούν, ο ανιχνευτής ευαισθησίας θέσεως (χωρικής

⁸ Στη βιβλιογραφία αναφέρονται περιπτώσεις που με κατάλληλη επιλογή αερίου, ηλεκτρικού πεδίου και ηλεκτρονικών διατάξεων η διακριτική ικανότητα του αναλογικού ανιχνευτή είναι συγκρίσιμη με αυτή του ανιχνευτή της στερεάς καταστάσεως.

διακριτικής ικανότητας) και ο ανιχνευτής των πολλαπλών ανόδων. Στο γραμμικό ανιχνευτή με ευαισθησία θέσεως συγκρίνονται οι παλμοί στις δύο άκρες της ανόδου και από το σχετικό πλάτος προσδιορίζεται η θέση εναποθέσεως του αρνητικού φορτίου και κατ' επέκταση η κατά προσέγγιση θέση απορροφήσεως του φωτονίου. Για τη βελτίωση της χωρικής διακριτικής ικανότητας θέσεως, ο κυλινδρικός θάλαμος αντικαθίσταται με παραλληλεπίπεδο μέσα στον οποίο τοποθετούνται περισσότερες από μία άοδοι σε διδιάστατο πλέγμα.

β) Ανιχνευτής σπινθηρισμού

Το σύστημα αυτό αποτελείται από δύο στοιχεία, το σπινθηρίζοντα κρύσταλλο και το φωτοπολλαπλασιαστή. Το πρώτο, είναι ένας κρύσταλλος, κατά προτίμηση NaI με προσμίξεις Th, όπου απορροφάται το φωτόνιο των ακτίνων-Χ και παράγεται μια ριπή φωτονίων του ορατού φάσματος (σπινθήρας), τα οποία παράγουν φωτοηλεκτρόνια στη φωτοκάθοδο του φωτοπολλαπλασιαστή, τα οποία στη συνέχεια πολλαπλασιάζονται ώστε να δώσουν μετρήσιμο ηλεκτρικό παλμό στην άνοδό του⁹. Η ολική ενέργεια της φωτεινής αναλαμπής που εμφανίζεται κατά την απορρόφηση του φωτονίου υψηλής ενέργειας, είναι ίση με αυτή του φωτονίου, ο δε αριθμός των φωτοηλεκτρονίων που εκπέμπονται αρχικά από τη φωτοκάθοδο, είναι ανάλογος της ολικής ενέργειας της φωτεινής αναλαμπής.

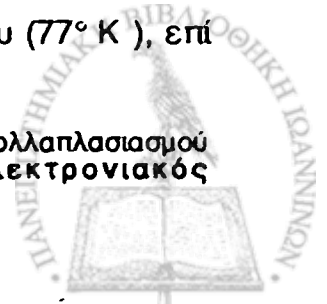
Αποτέλεσμα των διεργασιών αυτών είναι η εμφάνιση ενός παλμού ηλεκτρικού φορτίου, ο οποίος είναι ανάλογος προς την ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου των ακτίνων-Χ. Ο παλμός στη συνέχεια υφίσταται τη συνηθισμένη ενίσχυση και ανάλυση όπως και στην περίπτωση του αναλογικού απαριθμητή. Οι ανιχνευτές σπινθηρισμού παρουσιάζουν υψηλή απόδοση για εκτεταμένα τμήματα του φάσματος ακόμη και στην περιοχή των σκληρών ακτίνων-Χ, αλλά η διακριτική τους ικανότητα είναι σημαντικά μικρότερη εκείνης των αναλογικών απαριθμητών.

Τόσο οι αναλογικοί ανιχνευτές όσο και αυτοί των σπινθηρισμών, μόνο σε περιορισμένο αριθμό εφαρμογών χρησιμοποιούνται ως φασματοσκόπια. Αυτοί καθεαυτοί χρησιμοποιούνται συνήθως σε συνδυασμό με τα κρυσταλλικά φασματοσκόπια για να περιορίσουν το υπόστρωμα της παρασιτικής ακτινοβολίας.

γ) Ανιχνευτής στερεάς καταστάσεως.

Οι ανιχνευτές αυτοί, οι οποίοι αναπτύχθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1960 και βρήκαν ευρύτατη διάδοση, αποτελούνται σήμερα από έναν τέλειο κρύσταλλο Ge υψηλής καθαρότητας, σε θερμοκρασία υγρού Αζώτου (77°K), επί

⁹ Όπως περιγράφεται, δεν πρόκειται περί πολλαπλασιασμού φωτός αλλά περί πολλαπλασιασμού φωτοηλεκτρονίων και επομένως θα ήταν ορθότερο να αποκαλείται ηλεκτρονικός πολλαπλασιαστής.



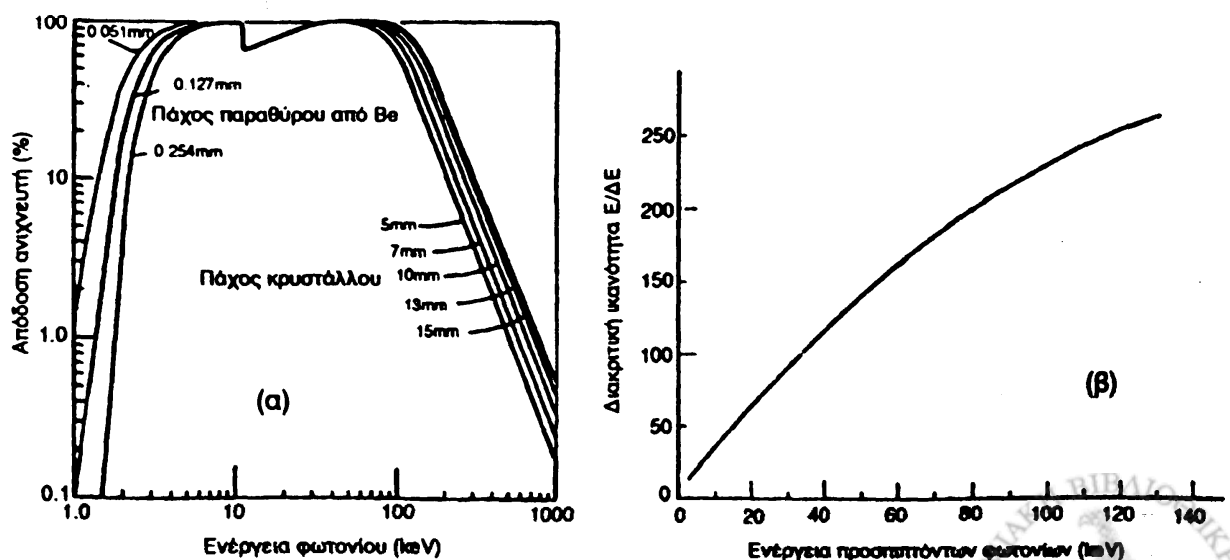
του οποίου εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο. Στην αρχική τους μορφή οι ανιχνευτές στερεάς καταστάσεως χρησιμοποίησαν μονοκρυστάλλους Si με προσμίξεις Li. Η κινητική ενέργεια του φωτοηλεκτρονίου που ελευθερώνεται κατά την απορρόφηση του φωτονίου των ακτίνων-Χ, καταναλώνεται σε ενέργεια δημιουργίας ζευγών οπών-ηλεκτρονίων εντός του κρυστάλλου. Το ολικό φορτίο το οποίο δημιουργείται μέσα στον κρύσταλλο και το οποίο συλλέγεται λόγω του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται, είναι:

$$q_+ = - q_- \cong \frac{\omega}{\epsilon_x} e$$

όπου ω η ενέργεια του φωτονίου, ϵ_x η ενέργεια δημιουργίας ζεύγους ηλεκτρονίου οπής και e το φορτίο του ηλεκτρονίου. Ο παραγόμενος παλμός ενισχύεται και αναλύεται όπως και στις προηγούμενες δύο περιπτώσεις. Το σχήμα 4.3α δείχνει την εξάρτηση της αποδόσεως του ανιχνευτή από την ενέργεια των φωτονίων, το δε σχήμα 4.3β δείχνει την εξάρτηση της διακριτικής ικανότητας ανιχνευτή Ge ως συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου. Η διακριτική ικανότητα, R , των ανιχνευτών στερεάς καταστάσεως υπολογίζεται από το πλάτος του παλμού και δίνεται σε πρώτη προσέγγιση από τη σχέση:

$$R \cong \frac{\omega}{\Delta\omega} = 0.425 \sqrt{\frac{\omega}{F\epsilon_x}} \quad 4.1$$

όπου F ένας συντελεστής γνωστός ως συντελεστής F_{ano} του κρυστάλλου.

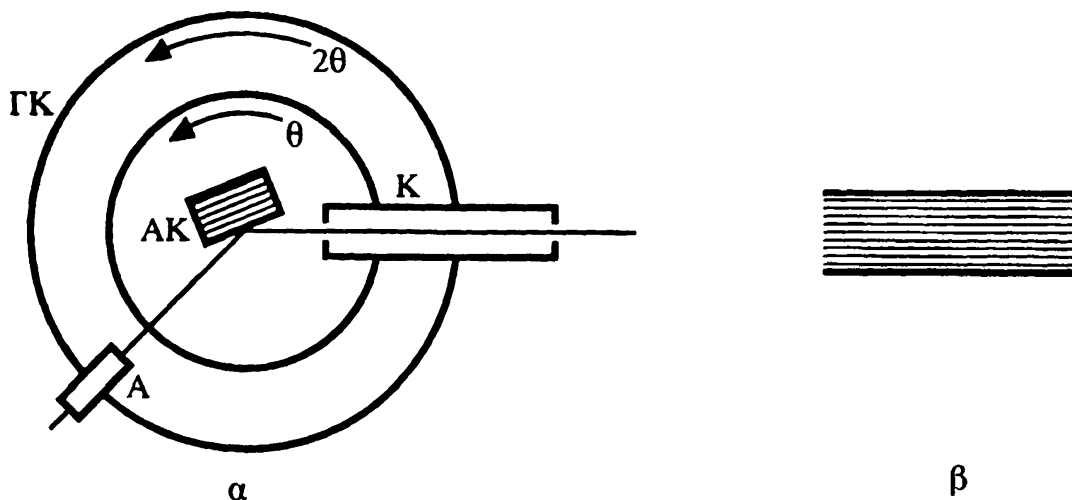


Σχήμα 4.3 (α) Απόδοση ανιχνευτή Ge ως συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου για διάφορα πάχη κρυστάλλων. (β) Διακριτική ικανότητα ανιχνευτή Ge ως συνάρτηση της ενέργειας.

Η διακριτική ικανότητα των φασματοσκοπίων αυτών είναι ικανοποιητική για το διαχωρισμό των φασμάτων φθορισμού και έτσι χρησιμοποιούνται στον προσδιορισμό της χημικής ανάλυσεως ουσιών. Τέλος οι ανιχνευτές στερεάς καταστάσεως χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με ηλεκτρονικά μικροσκόπια σαρώσεως, για μικροανάλυση, καθώς επίσης στα φασματοσκόπια Compton ακτίνων-γ.

4.1.2 Φασματοσκόπια διασκεδασμού μήκους κύματος¹⁰

α) Φασματοσκόπια επίπεδου κρυστάλλου¹¹. Το απλούστερο φασματοσκόπιο αυτής της κατηγορίας είναι το Φασματοσκόπιο Bragg, το οποίο στη βασική του μορφή αποτελείται από δύο ομόκεντρους γωνιομετρικούς δίσκους, που περιστρέφονται γύρω από τον ίδιο άξονα, κάθετο στο επίπεδό τους, σε μια $\theta - 2\theta$ κίνηση, έναν ακίνητο κατευθυντήρα και τον αναλυτή κρύσταλλο (σχήμα 4.4).



Σχήμα 4.4 (α) Φασματοσκόπιο Bragg, όπου ΓΚ σύστημα δύο ομοαξονικών γωνιομετρικών δίσκων, από τους οποίους ο εσωτερικός κινείται με γωνιακή ταχύτητα Ω και ο έξω, στερεωμένος σε σταθερά ακίνητη βάση, ΑΚ ο αναλυτής επίπεδου μονοκρυστάλλου, στερεωμένος επί του εσωτερικού δίσκου, ο άξονας περιστροφής του οποίου κείται στην επιφάνεια του κρυστάλλου και Α ανιχνευτής των ακτίνων-Χ, στερεωμένος επί του εξωτερικού δίσκου. (β) Κατευθυντήρας σχισμών Soller.

¹⁰ Οι όροι διασκεδασμός μήκους κύματος κύματος και διασκεδασμός ενέργειας πιθανόν να φαίνεται ότι ταυτίζονται δεδομένου ότι η σχέση μεταξύ ενέργειας φωτονίου και μήκους κύματος μιας δέσμης φωτονίων ακτίνων-Χ είναι $\omega \propto 1/\lambda$ και επομένως ο προσδιορισμός του ενός μεγέθους έχει ως συνέπεια και τον προσδιορισμό του άλλου. Οι όροι αυτοί χρησιμοποιούνται επιτυχώς για να υποδηλώσουν την πρωταρχική φυσική διεργασία που στην περίπτωση του διασκεδασμού ενέργειας είναι η δημιουργία ηλεκτρικού παλμού ανάλογου προς την ενέργεια του φωτονίου, ενώ στην περίπτωση του διασκεδασμού μήκους κύματος είναι η εξάρτηση της αποκλίσεως της σκεδαζόμενης δέσμης από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

¹¹ Τα όργανα αυτά συναντώνται σε διάφορες εφαρμογές και ανάλογα με την εφαρμογή τους έχουν αντίστοιχο όνομα. Στην κρυσταλλογραφία, όπου είναι γνωστό το μήκος κύματος της δέσμης και αναζητούνται οι κρυσταλλικές σταθερές, το όργανο αναφέρεται ως περιθλασίμετρο. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται για την απομόνωση μιας ενεργειακής συνιστώσας από μια πολυχρωματική δέσμη, το όργανο αναφέρεται ως μονοχρωμάτορας (αν και θα έπρεπε να λέγεται μονοχρωματιστής) και τέλος όταν χρησιμοποιείται για τη μελέτη φάσματος αναφέρεται ως φασματοσκόπιο.



Ο αναλυτής κρύσταλλος πακτώνεται στο κέντρο του εσωτερικού δίσκου με το ανακλαστικό του επίπεδο κάθετο στο επίπεδο των ομόκεντρων κύκλων.

Δύο είναι οι αιτίες για τις οποίες το όργανο αυτό παραμορφώνει (διαπλατύνει) μια φασματική γραμμή: η γωνιακή απόκλιση του κατευθυντήρα και η καμπύλη ανακλάσεως του κρυστάλλου. Μια μονοχρωματική φασματική γραμμή μηδενικού φυσικού πλάτους, όταν παρατηρείται με έναν υποθετικό κρύσταλλο που και αυτού το πλάτος της καμπύλης ανακλάσεως έχει μηδενικό πλάτος, παραμορφώνεται σε μια γραμμή, σχήματος κατά προσέγγιση ισοσκελούς τριγώνου, λόγω της γωνιακής αποκλίσεως που εισαγάγει ο κατευθυντήρας. Η ίδια αυτή φασματική γραμμή και εάν ακόμη η δέσμη ήταν αυστηρά παράλληλη, θα παραμορφώνονταν, με τελικό σχήμα αυτό της καμπύλης ανακλάσεως του αναλυτή κρυστάλλου. Η τελική παραμόρφωση που εισαγάγει το όργανο, είναι το αποτέλεσμα της αναδιπλώσεως των δύο αυτών παραμορφώσεων, της πρώτης που είναι γνωστή ως **γεωμετρική παραμόρφωση** και οφείλεται στη μη παραλληλία των δεσμών και της δεύτερης, γνωστής ως **παραμόρφωση κρυστάλλου**, η οποία οφείλεται στην καμπύλη ανακλάσεως του κρυστάλλου. Τέλος, αν ληφθεί υπόψη και το φυσικό πλάτος της φασματικής γραμμής, το πλάτος στο μέσο ύψος της παρατηρούμενης γραμμής, $W_{ολ}$, σε μια καλή προσέγγιση, δίνεται από τη σχέση:

$$W_{ολ} = \sqrt{w_{\phi}^2 + w_r^2 + w_k^2} \quad 4.2$$

όπου w_r , w_k είναι τα πλάτη στα μέσα ύψη, της **γεωμετρικής διαπλατύνσεως** της καμπύλης ανακλάσεως του κρυστάλλου, και w_{ϕ} το φυσικό πλάτος της φασματικής γραμμής.

Σε περίπτωση που η πληροφορία για το πλάτος της φασματικής γραμμής δεν είναι αρκετή αλλά χρειάζεται και η γνώση της μορφής της, απαιτείται τότε η άρση της αναδιπλώσεως. Εάν $\sigma(x)$ είναι η **συνάρτηση διαπλατύνσεως** του φασματοσκοπίου¹², $\phi(x)$ η μορφή της φασματικής γραμμής και $f(x)$ η μορφή του φάσματος όπως αυτή παρατηρείται με το φασματοσκόπιο, μεταξύ αυτών ισχύει η σχέση:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(x_0) \phi(x-x_0) dx_0$$

¹² Η μορφή του φάσματος μιας γραμμής αυστηρώς μονοενεργειακής κατανομής, $\delta(\omega)$, όπως παρατηρείται με το φασματοσκόπιο.



Η απουσία φακών¹³ στη φασματική περιοχή των ακτίνων-Χ, περιορίζει το ρόλο του κατευθυντήρα απλώς στο να αποκόπτει τις ακτίνες που παρουσιάζουν απόκλιση από τη διεύθυνσή του, με αποτέλεσμα μόνο ένα μικρό μέρος της δέσμης να αξιοποιείται. Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι ο μόνος τρόπος να αυξηθεί η απόδοση του φασματοσκοπίου Bragg χωρίς την σύγχρονη ελάττωση της διακριτικής του ικανότητας, είναι η τοποθέτηση και άλλων παράλληλων κατευθυντήρων. Ένα τέτοιο σύστημα πολλών παραλλήλων κατευθυντήρων είναι το σύστημα σχισμών Soller (σχήμα 4.4.β) με το οποίο επιτυγχάνεται αύξηση της διατομής της δέσμης χωρίς την αύξηση της γωνιακής της διαπλάτυνσεως. Άλλοι τρόποι αύξησεως της διατομής της δέσμης επιτυγχάνονται με αντικατάσταση του κατευθυντήρα με έναν επίπεδο κρύσταλλο, δεδομένου ότι όταν μια αποκλίνουσα μονοχρωματική δέσμη πέσει πάνω στην επιφάνειά του, μόνο οι ακτίνες που σχηματίζουν γωνία $\theta_B \pm \frac{1}{2} w_K$ ανακλώνται, σχηματίζοντας έτσι μια ανακλώμενη σχεδόν παράλληλη δέσμη γωνιακής αποκλίσεως w_K . Η αντικατάσταση του κατευθυντήρα στο φασματοσκόπιο Bragg με κρύσταλλο, οδηγεί στην κατασκευή του επιπέδου δικρυσταλλικού φασματοσκοπίου, το οποίο παρουσιάζει υψηλή απόδοση και διακριτική ικανότητα. Οι ιδιότητες αυτές συνδυασμένες και με το σχετικά απλό μηχανικό σύστημα σαρώσεως, είναι οι κύριοι λόγοι της ευρύτατης χρήσης του δικρυσταλλικού φασματοσκοπίου. Αύξηση της διακριτικής ικανότητας του δικρυσταλλικού φασματοσκοπίου επιτυγχάνεται με την ασύμμετρη κοπή, γνωστή και ως κοπή Fankuchen, του μονοκρυστάλλου κατευθυντήρα. Στην περίπτωση που η κρυσταλλική επιφάνεια σχηματίζει γωνία α με τα κρυσταλλικά επίπεδα, η δέσμη που ανακλάται από τον κατευθυντήρα κρύσταλλο κατά Bragg, παρουσιάζει γωνιακή απόκλιση w'_K , η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$w'_K = \frac{\sin(\theta - \alpha)}{\sin(\theta + \alpha)} w_K \quad 4.4$$

Τα χαρακτηριστικά μεγέθη ενός πολυκρυσταλλικού φασματοσκοπίου εξαρτώνται μονοσήμαντα από αντίστοιχες ιδιότητες των κρυστάλλων που χρησιμοποιούνται.

¹³ Η παρουσία θερμοβαθμίδας κατά μήκος κυρτού κρυστάλλου δημιουργεί τέτοιες συνθήκες, ώστε ο κρύσταλλος να μοιάζει με συγκλίνοντα φακό (ερευνητική προσπάθεια σε εξέλιξη).

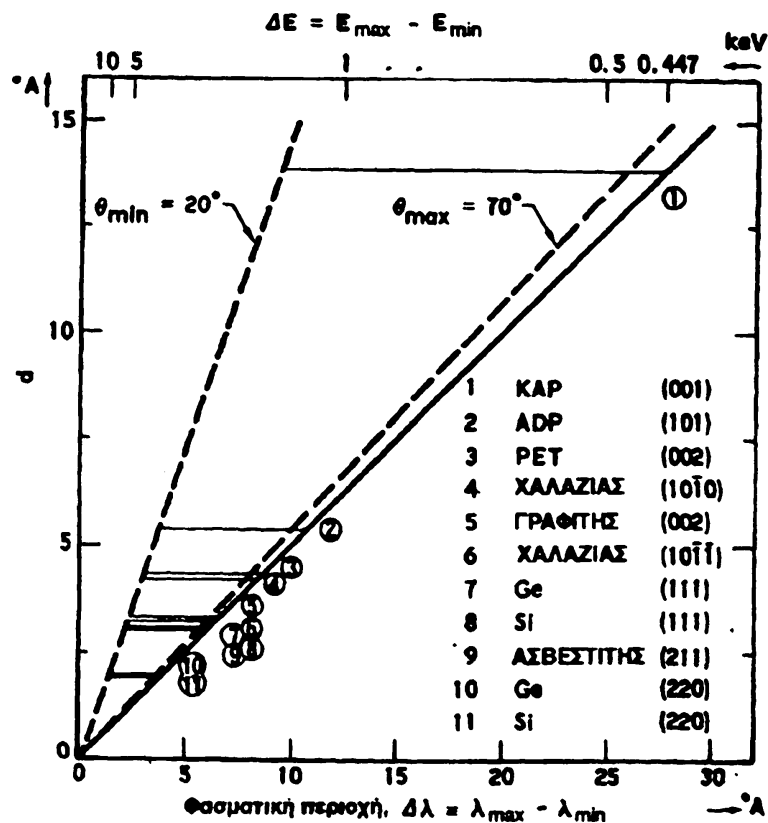


Η ενεργειακή φασματική περιοχή που καλύπτει το φασματοσκόπιο εξαρτάται από το $2d$ του κρυστάλλου¹⁴ και δίνεται σε keV από τη σχέση:

$$\frac{12.4}{2d\sin\theta_{\max}} \leq \omega \leq \frac{12.4}{2d\sin\theta_{\min}} \quad 4.5$$

όπου θ_{\min} και θ_{\max} η ελάχιστη και η μέγιστη τεχνικώς επιτυγχανόμενη γωνία.

Το σχήμα 4.5 είναι μια γραφική απεικόνιση των φασματικών περιοχών που καλύπτονται με τους ευρύτερα χρησιμοποιούμενους σήμερα στη φασματοσκοπία ακτίνων-Χ, κρυστάλλους.

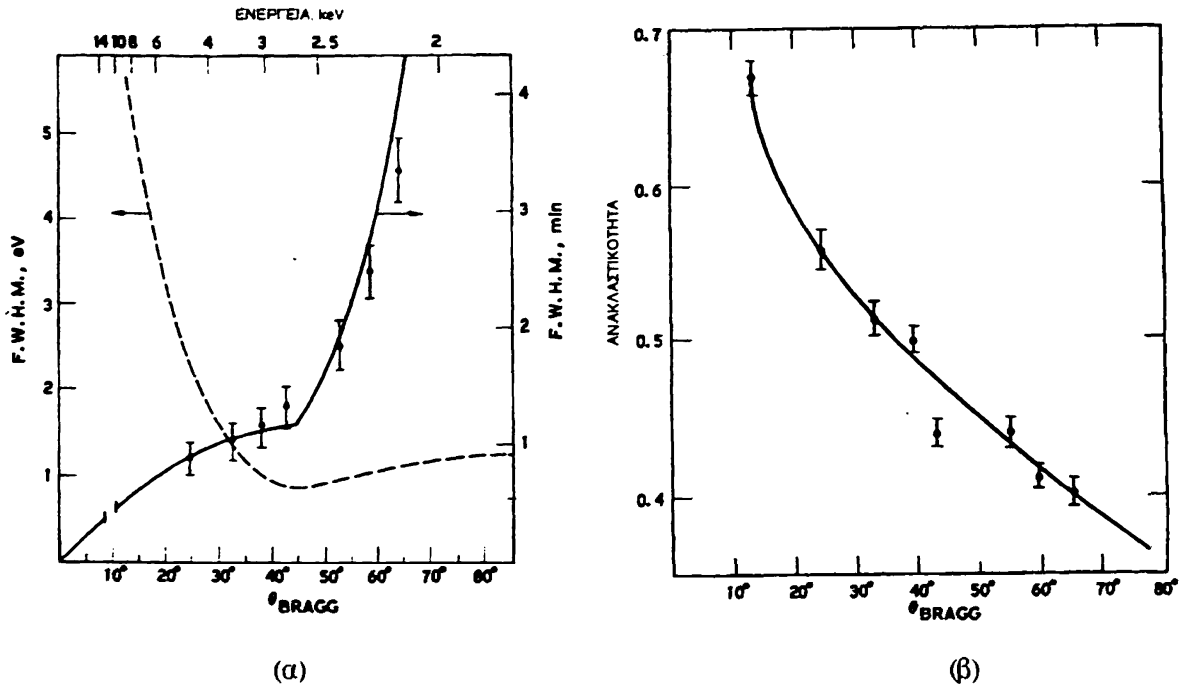


Σχήμα 4.5 Τα όρια των φασματικών περιοχών που καλύπτονται με τους κοινότερους εν χρήσει σήμερα κρυστάλλους

Η διακριτική ικανότητα του φασματοσκοπίου εξαρτάται από το πλάτος της καμπύλης ανακλάσεως του κρυστάλλου, το οποίο είναι συνάρτηση της ενέργειας των φωτονίων. Η εξάρτηση αυτή δίνεται από τη δυναμική θεωρία σκεδάσεως, η οποία στην προσέγγιση Darwin δίνει για το Ge(111) τις καμπύλες του σχήματος 4.6α.

¹⁴ Εάν χρησιμοποιούνται περισσότεροι του ενός κρύσταλλοι, η ενεργειακή φασματική περιοχή του οργάνου είναι η στενότερη όλων των κρυστάλλων του.





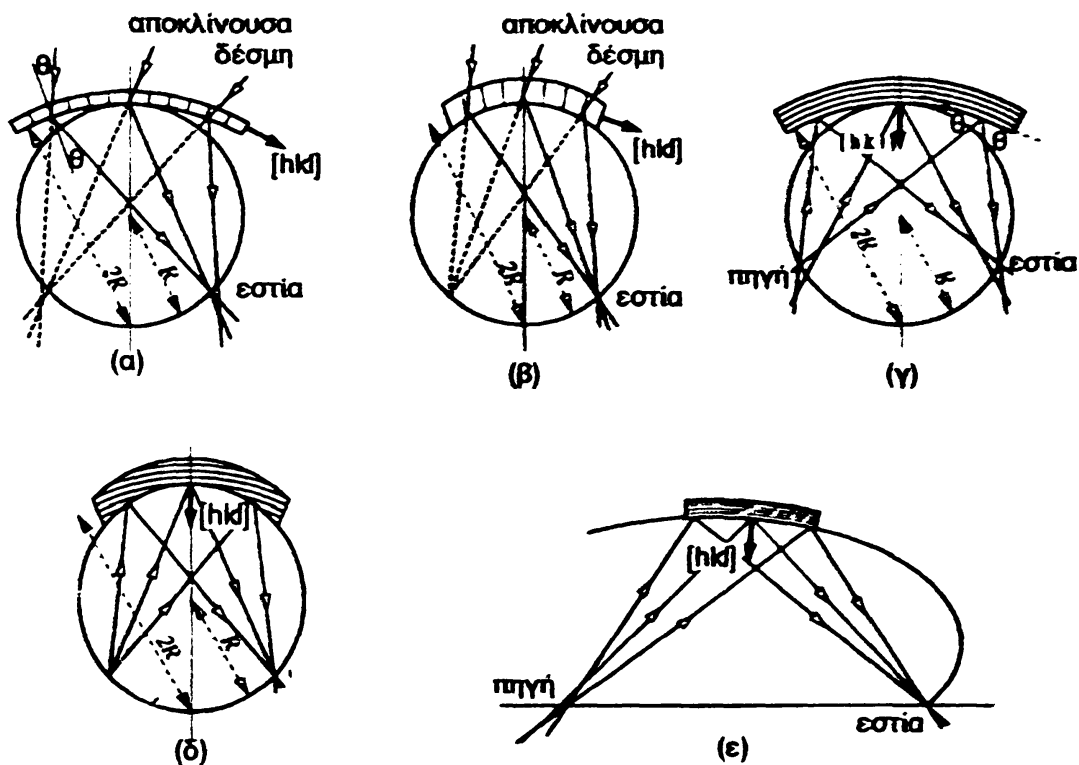
Σχήμα 4.6 α) Πλάτος στο μέσο ύψος (FWHM) της καμπύλης ανακλάσεως Ge(111) ως συνάρτηση της ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου (κλίμακα κορυφής) ή γωνίας Bragg (κλίμακα βάσης) Η συνεχής γραμμή αντιστοιχεί σε τιμές του πλάτους σε γωνίες, ενώ η διακεκομμένη, σε eV. Τα σημεία της καμπύλης υποδεικνύουν πειραματικές μετρήσεις. Τέλος, το χάσμα στο κάτω μέρος της συνεχούς γραμμής υποδεικνύει τη φασματική περιοχή της ακμής απορροφήσεως του Ge για την οποία ο κρύσταλλος δεν ενδείκνυται να χρησιμοποιείται. β) Ανακλαστικότητα κρυστάλλου Ge (111) ως συνάρτηση της γωνίας Bragg. Καμπύλες σαν αυτές είναι απαραίτητες για το σχεδιασμό φασματοσκοπίων.

Τέλος η απόδοση του φασματοσκοπίου εξαρτάται από την ανακλαστικότητα του κρυστάλλου, η οποία μεταβάλλεται με την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου. Το σχήμα 4.6β δίνει την πειραματικά προσδιορισθείσα απόδοση του κρυστάλλου Ge τομής (111).

β) Φασματοσκόπια κυρτού κρυστάλλου (ή εστιάζοντα φασματοσκόπια)

Μια πλειάδα φασματοσκοπίων έχει αναπτυχθεί, τα οποία χρησιμοποιούν ως στοιχείο διασποράς κυρτό μονοκρύσταλλο. Η επιφάνεια του κρυστάλλου μπορεί να είναι κυλινδρική, σφαιρική ή τέλος ελλειπτική, δημιουργώντας έτσι γεωμετρίες οι οποίες εστιάζουν αποκλίνουσες δέσμες, ώστε να επιτυγχάνονται φωτεινότερα είδωλα. Το σχήμα. 4.7 παρουσιάζει τις πλέον διαδεδομένες γεωμετρίες κυρτού κρυστάλλου απλής κυρτώσεως. Στα όργανα αυτά, το μονοχρωματικό είδωλο μιας πολυχρωματικής γραμμικής πηγής είναι μία γραμμή παράλληλη στην πηγή. Αύξηση της φωτεινότητας του ειδώλου επιτυγχάνεται με τη βοήθεια κρυστάλλων αναλυτών διπλής κυρτώσεως, όπως π.χ. σφαιρικών κρυστάλλων, οι οποίοι δημιουργούν σημειακό είδωλο.



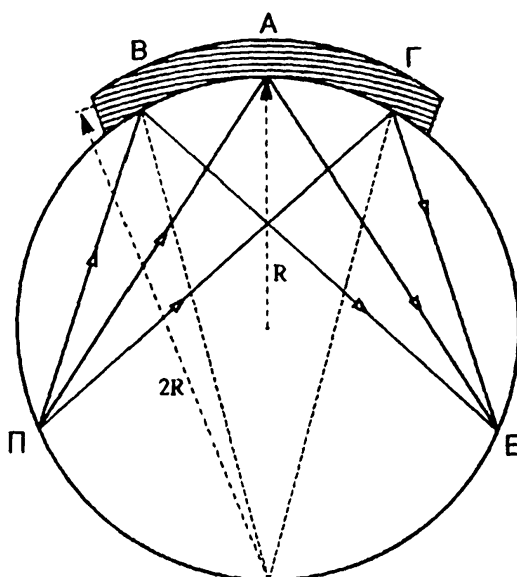


Σχήμα 4.7 α) Φασματοσκόπιο γεωμετρίας Cauchy: μια συγκλίνουσα δέσμη περιθλάται κατά Bragg σε θέση διελεύσεως μέσω λεπτού κυλινδρικού κρυστάλλου ακτίνας R και εστιάζεται για κάθε μήκος κύματος επί διαφορετικής γενέτειρας της επιφάνειας κυλίνδρου ακτίνας R , ο οποίος εφάπτεται του κρυστάλλου στη μέση. β) Φασματοσκόπιο γεωμετρίας DuMond και Kirkpatrick αποτελούμενο από έναν αριθμό κρυσταλλικών πλακιδίων τοποθετημένων καθέτως στο επίπεδο του οργάνου, σε μικρή μεταξύ τους απόσταση γ) Φασματοσκόπιο γεωμετρίας Johann δ) Φασματοσκόπιο γεωμετρίας Johansson και ε) Φασματοσκόπιο κρυστάλλου λογαριθμικής κυρτώσεως.

Με τη βοήθεια του σχήματος 4.8 γίνεται κατανοητός ο τρόπος λειτουργίας των φασματοσκοπίων κυρτού κρυστάλλου. Το φασματοσκόπιο αυτό γνωστό ως φασματοσκόπιο Johansson αποτελείται από έναν κρύσταλλο του οποίου η ανακλώσα επιφάνεια έχει αρχικά υποστεί κατεργασία, με τελική μορφή μια κυλινδρική επιφάνεια ακτίνας $2R$ και στη συνέχεια τα κρυσταλλικά του επίπεδα κυρτώνονται σε ακτίνα $2R$, ώστε η τελικά ανακλώσα (ελεύθερη) επιφάνεια του κρυστάλλου να είναι κυλινδρική, ακτίνας R . Η τομή της επιφάνειας αυτής με το επίπεδο της προσπτώσεως αποτελεί τόξο του κύκλου ακτίνας R , γνωστού ως κύκλου του Roland. Όταν μια παγχρωματική σημειακή πηγή (Π) τοποθετηθεί σε ένα σημείο επί της περιφέρειας του κύκλου, μόνο το μήκος κύματος για το οποίο η γωνία που σχηματίζει η χορδή PA με την εφαπτομένη του κύκλου στο σημείο A ικανοποιεί τη σχέση του Bragg, σκεδάζεται στο σημείο E , συμμετρικό του Π . Στο ίδιο σημείο σκεδάζονται και όλες οι ακτίνες που προσπίπτουν στην επιφάνεια του κρυστάλλου μεταξύ των σημείων B και Γ , για τα οποία οι εφαπτόμενες σχηματίζουν με την εφαπτόμενη στο σημείο A γωνία $\psi_k/2$ (ψ_k : πλάτος της καμπύλης ανακλάσεως του κρυστάλλου). Αυτό είναι κατανοητό διότι η ακτίνα

κατά τη διεύθυνση της χορδής ΠΒ σχηματίζει γωνία $\Theta_B + \omega\kappa/2$ με εκείνο το τμήμα των κρυσταλλικών επιπέδων.

Εάν το ζητούμενο είναι η λήψη του φάσματος της σημειακής πηγής, τότε αυτή θα πρέπει να κινείται επί της περιφέρειας, έτσι ώστε το συμμετρικό της κάθε στιγμή να είναι το είδωλό της για διαφορετικό μήκος κύματος. Είναι αυτονόητο ότι η κίνηση της σημειακής πηγής ταυτίζεται με την τοποθέτηση μη σημειακής πηγής, οπότε συμμετρικά σε κάθε σημείο της πηγής δημιουργείται το είδωλό του για το αντίστοιχο μήκος κύματος.



Σχήμα 4.8 Μια σημειακή παγχρωματική πηγή ακτίνων-Χ τοποθετημένη στο σημείο Π σχηματίζει είδωλο Ε για ένα μόνο μήκος κύματος στο σημείο Ε, για το οποίο η γωνία μεταξύ χορδής ΠΑ και εφαπτόμενης του κύκλου στο σημείο Α είναι η γωνία Bragg για αυτό το μ.κ. Για τη λήψη του φάσματος πολυχρωματικής σημειακής πηγής απαιτείται η μετατόπισή της επί της περιφέρειας.

4.1.3 Γραφική μέθοδος μελέτης φασματοσκοπίου - Διάγραμμα DuMond

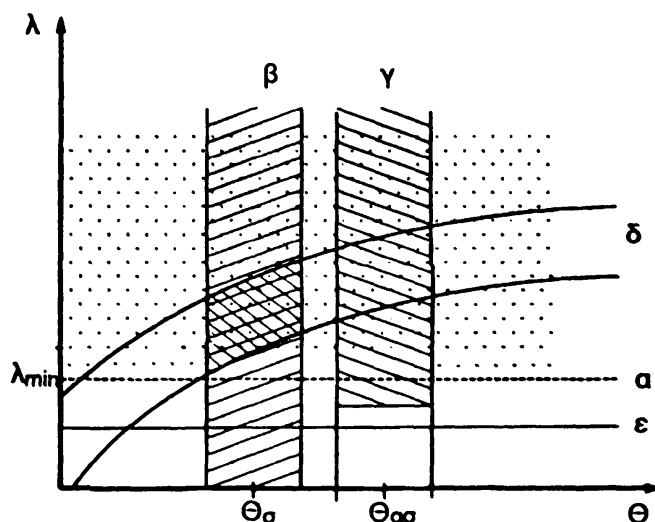
Κατά τον σχεδιασμό των φασματοσκοπίων ακτίνων-Χ, όπως σε κάθε άλλη οπτική διάταξη, μελετάται η πορεία των ακτίνων και η επίδραση των διαφόρων ενεργών¹⁵ και παθητικών στοιχείων της διατάξεως. Η μελέτη αυτή γίνεται είτε με αναλυτικούς υπολογισμούς χρησιμοποιώντας πίνακες, είτε με γραφικές μεθόδους. Δύο είναι οι χρησιμοποιούμενες σήμερα γραφικές μέθοδοι: η μια βασίζεται σε διάγραμμα θέσης- γωνίας και είναι γνωστή **μέθοδος των φάσεων**, η δε δεύτερη βασίζεται σε διάγραμμα μήκους κύματος-γωνίας και είναι γνωστή ως

¹⁵ Ενεργό στοιχείο θεωρείται εκείνο το οποίο εκτρέπει ή αναλύει τη δέσμη των ακτίνων-Χ π.χ. ένας κρύσταλλος. Μη ενεργό (παθητικό) στοιχείο χαρακτηρίζεται ένα στοιχείο που απλώς περιορίζει τη δέσμη, π.χ. μια σχισμή.



μέθοδος DuMond¹⁶, η οποία αν και απλούστερη έχει ευρύτατες εφαρμογές. Τα διαγράμματα DuMond είναι επί του ίδιου διαγράμματος (λ, θ), η γραφική παράσταση $\lambda = (\theta)$ για κάθε στοιχείο του οργάνου.

Σε ένα διάγραμμα με οριζόντιο άξονα τη γωνία και κατακόρυφο το μήκος κύματος (σχήμα 4.9, διάγραμμα DuMond), μια σημειακή πηγή ακτινοβολίας πεδήσεως που εκπέμπει ακτινοβολία προς όλες τις διευθύνσεις, καλύπτει το χώρο του διαγράμματος για $\lambda \geq \lambda_{\min}$ και για όλες τις γωνίες (εστιγμένη περιοχή), μια μονοενεργειακή σημειακή πηγή παριστάνεται με μια γραμμή παράλληλη προς τον άξονα των γωνιών, ενώ η ακτινοβολία συγχρότρου για διεύθυνση κάθετη στο επίπεδο της τροχιάς¹⁷ παριστάνεται από μια λωρίδα παράλληλη στον άξονα των λ και εύρος $\gamma = \frac{mc^2}{E}$ rad. Τέλος ένας επίπεδος μονοκρυστάλλος παριστάνεται με μια λωρίδα ημιτονικού σχήματος και γωνιακό εύρος ίσο με το γωνιακό εύρος της ανακλαστικής καμπύλης του κρυστάλλου για το αντίστοιχο μήκος κύματος.



Σχήμα 4.9 Διάγραμμα DuMond. α) Σημειακή πηγή ακτινοβολίας πεδήσεως που εκπέμπει προς όλες τις κατευθύνσεις όλες τις ενέργειες τις μικρότερες μιας δεδομένης, παριστάνεται από την επιφάνεια που ορίζεται από τη διακεκομμένη γραμμή α και τον άξονα των λ . β) Σχισμή εύρους $\Delta\theta$ στη θέση θ_σ παριστάνεται από τη γραμμοσκιασμένη λωρίδα. γ) Η ακτινοβολία συγχρότρου παριστάνεται από τη γραμμοσκιασμένη λωρίδα γ στη θέση $\theta_{\sigma\sigma}$ δ) Ένας επίπεδος μονοκρυστάλλος παριστάνεται από λωρίδα το πλάτος της οποίας παριστάνεται από το FWHM της καμπύλης ανακλάσεως του κρυστάλλου και ορίζεται από τις δύο γραμμές $\lambda = 2d \sin(\theta + w_k/2)$ και $\lambda = 2d \sin(\theta - w_k/2)$ και ε) μονοενεργειακή σημειακή πηγή που εκπέμπει προς όλες τις κατευθύνσεις παριστάνεται με γραμμή παράλληλη στον άξονα των γωνιών, τη συνεχή ευθεία ε.

Με τη βοήθεια του διαγράμματος DuMond προσδιορίζεται πλήρως η φασματική¹⁸ και χωρική κατανομή των ακτίνων-Χ, οι οποίες διέρχονται μέσω ενός

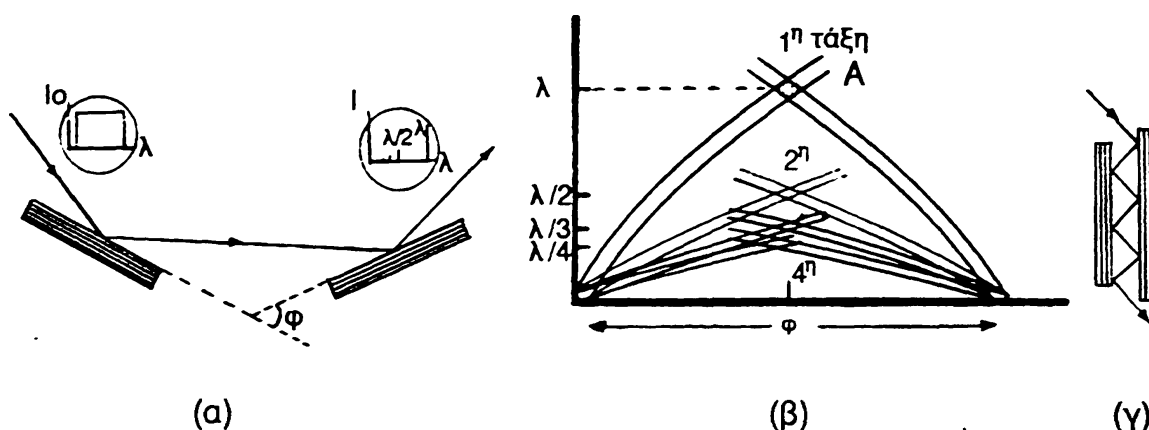
¹⁶ DuMond Phys. Rev. 52, 872 (1937).

¹⁷ Για διεύθυνση επί του επιπέδου της τροχιάς καταλαμβάνει όλο το χώρο όπως στην περίπτωση της σημειακής πηγής ακτινοβολίας πεδήσεως.

¹⁸ Αυτό είναι αληθές όταν έχουν ληφθεί οι αναγκαίες συνθήκες ώστε να απομακρυνθούν οι ανώτερες αρμονικές με $\lambda \eta$ όπου η ακέραιος.



συστήματος που περιέχει περισσότερα από ένα στοιχεία. Για ένα φασματοσκόπιο Bragg που αποτελείται από μία σχισμή και έναν επίπεδο μονοκρύσταλλο, διέρχονται μήκη κύματος προς τις κατευθύνσεις που ορίζονται από το παραλληλόγραμμο της τομής των δύο λωρίδων β και δ του σχήματος 4.9 (διπλά γραμμοσκιασμένη περιοχή). Η ζώνη διελεύσεως ή άλλως η φασματική περιοχή, που διέρχεται από ένα δικρυσταλλικό φασματοσκόπιο σε αντιπαράλληλη θέση κρυστάλλων (σχήμα 4.10α) όταν η προσπίπτουσα δέσμη έχει συνεχή φασματική κατανομή, συναρτήσει της γωνίας φ που σχηματίζουν οι επιφάνειες των δύο κρυστάλλων, προσδιορίζεται από το διάγραμμα DuMond του σχήματος 4.10β.



Σχήμα 4.10. α) Διάταξη δικρυσταλλικού φασματοσκοπίου. Οι κρύσταλλοι τοποθετούνται σε αντιπαράλληλη θέση ώστε να επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη δυνατή διασπορά. β) Διάγραμμα Du Mond του δικρυσταλλικού φασματοσκοπίου. γ) Δικρυσταλλικό φασματοσκόπιο διαυλικού μονοκρυστάλλου και πορεία ακτίνων σ' αυτό.

Από το παραπάνω διάγραμμα είναι φανερό ότι εκτός από τη φασματική περιοχή γύρω από το λ , την οποία προσδιορίζει η γραμμοσκιασμένη περιοχή A που διέρχεται από το φασματοσκόπιο, υπάρχουν και η άλλες περιοχές για $\lambda/2, \dots, \lambda/n$ γνωστές ως αρμονικές. Επομένως η εξερχόμενη από το μονοχρωμάτορα δέσμη δεν είναι μονοχρωματική, αλλά όμως, εάν η ένταση της εισερχόμενης δέσμης ήταν ίδια για όλα τα μήκη κύματος, δεν ισχύει το ίδιο για την εξερχόμενη, δεδομένου ότι η ολοκληρωμένη ανακλαστική ικανότητα ενός τέλει κρυστάλλου είναι ανάλογη του $(\lambda/n)^2 |F_{hkl}| e^{-M}$ και επομένως ελαττώνεται κατά n^2 . Η παραπάνω παρατήρηση οδηγεί σε έναν τρόπο απαλλαγής των αρμονικών με τη μέθοδο των πολλαπλών ανακλάσεων σε κρύσταλλο κοπής διαύλου, όπως αυτός του σχήματος 4.10γ.



4.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΤΗΣ ΜΗ ΕΛΑΣΤΙΚΑ ΣΚΕΔΑΖΟΜΕΝΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ-Χ

Γενικά

Ο όρος μη ελαστική¹⁹ ή ασύμφωνη ή διαμορφωμένη σκεδαζόμενη ακτινοβολία ακτίνων-Χ, περιλαμβάνει ένα πλήθος αλληλεπιδράσεων των φωτονίων των ακτίνων-Χ με τα ηλεκτρόνια της συμπυκνωμένης ύλης. Το κοινό χαρακτηριστικό όλων αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι ότι η συχνότητα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι διαφορετική, συνήθως μικρότερη²⁰, εκείνης της ακτινοβολίας που προσπίπτει. Η πρώτη και η πλέον μελετημένη από όλες αυτές τις αλληλεπιδράσεις είναι η αλληλεπίδραση φωτονίων με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, γνωστή ως σκέδαση κατά Compton, αυτός δε είναι ο λόγος που ο όρος σκέδαση κατά Compton, χρησιμοποιείται πολλές φορές ως συνώνυμος του όρου μη ελαστική σκέδαση.

Η μορφή του φάσματος Compton²¹ εξαρτάται από την κατανομή ορμών των ηλεκτρονίων και όχι από την κατανομή ενέργειάς τους· έτσι, η φασματοσκοπία Compton είναι η μόνη φασματοσκοπική μέθοδος που δίνει απευθείας πληροφορίες για την κατανομή των ηλεκτρονικών ορμών και επομένως αποτελεί πολύτιμο μέσο για τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής της συμπυκνωμένης ύλης²². Πάντως, η κύρια υπεροχή της φασματοσκοπίας της μη ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ακτίνων-Χ, έγκειται στο ότι η μελέτη της καταστάσεως των ηλεκτρονίων της ύλης γίνεται με τη βοήθεια ενός ερευνητικού μέσου, ενός διερευνητή (probe), του οποίου η σχέση μεταξύ ορμής k και ενέργειας ω απεικονίζεται στο σχήμα 4.11. Όλοι οι συνδυασμοί ω , k που απεικονίζονται σε σημεία μέσα στη γραμμοσκιασμένη περιοχή του σχήματος είναι δυνατοί, με κατάλληλη επιλογή των ω_1 και Φ , ώστε να ταυτίζονται με την $\varepsilon(p)$ του σκεδάζοντος ηλεκτρονίου.

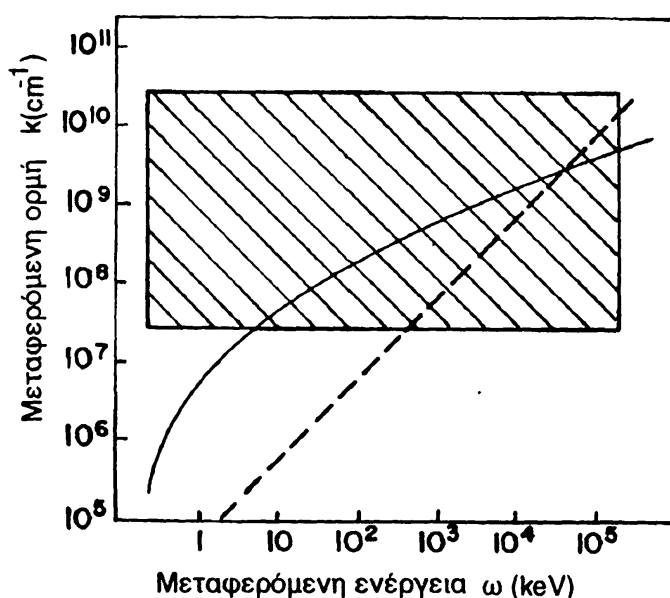
¹⁹ Ο όρος "μη ελαστική" είναι ο επιτυχέστερος, με την έννοια ότι η ενέργεια του φωτονίου δεν διατηρείται, πριν και μετά την σκέδαση (βλ. υποσημείωση 7 σελ. 62).

²⁰ Από την αρχή διατήρησης ορμής και ενέργειας επιτρέπεται τόσο η ελάττωση όσο και η αύξηση της ενέργειας του σκεδαζόμενου φωτονίου. Αύξηση της ενέργειας δεν παρατηρείται κατά τη σκέδαση με τα ηλεκτρόνια των στερεών, δεδομένου ότι οι κατώτερες ενεργειακές καταστάσεις τους είναι πλήρως κατειλημμένες και επομένως δεν είναι επιτρεπτή η ελάττωση της αρχικής ενέργειας των ηλεκτρονίων. Σε άλλες όμως περιπτώσεις, η ενέργεια του ηλεκτρονίου μπορεί να ελαττωθεί· το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και αναφέρεται στη βιβλιογραφία, ως αντί Compton ή ανάστροφο Compton, σ' αυτό δε στηρίζεται και η νέα μέθοδος παραγωγής ακτίνων-γ, LEGS (Laser-Electron-Gama-Source) όπου μια δέσμη Laser σκεδάζεται πάνω σε δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας.

²¹ Με την αυστηρή σημασία του όρου όπως περιγράφεται σε επόμενη παράγραφο.

²² Άλλη μέθοδος που παρέχει παρόμοιες πληροφορίες είναι η εξαύλωση των ποζιτρονίων.

Για καλύτερη κατανόηση των προηγούμενων ας θεωρήσουμε ένα φωτόνιο ακτίνων-Χ, το οποίο αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο. Μεταξύ φωτονίου και ηλεκτρονίου θα λάβει χώρα εκείνη μόνο η αλληλεπίδραση, η οποία επιτρέπει μεταφορά ορμής και ενέργειας από το ένα σωματίο στο άλλο. Δεδομένου όμως ότι η σχέση μεταξύ ενέργειας και ορμής ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου είναι $\epsilon \propto p^2$, τα σωματία θα αλληλεπιδράσουν όταν η μεταβολή της ενέργειας και της ορμής του φωτονίου συνδέονται με την ίδια σχέση. Είναι π.χ. αδύνατον ένα φωτόνιο να απορροφηθεί από ελεύθερο ηλεκτρόνιο, διότι η ενέργεια του φωτονίου είναι ανάλογη της ορμής του, κάτι που δεν συμβαίνει με το ηλεκτρόνιο.

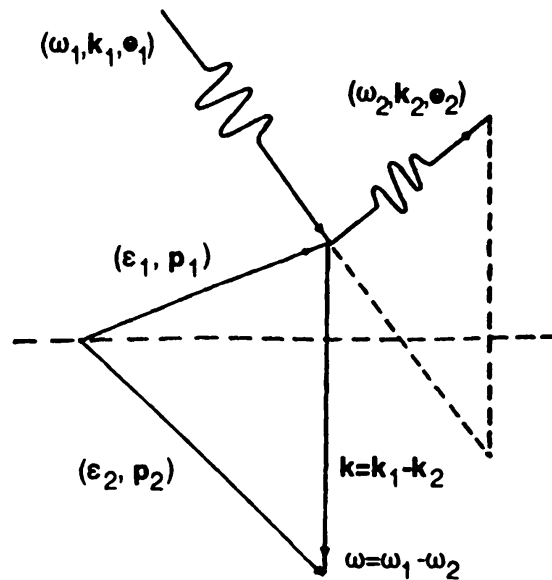


Σχήμα 4.11 Σχέση διασποράς μεταξύ της μεταφερόμενης ενέργειας, $\omega = \omega_1 - \omega_2$ και μεταφερόμενης ορμής, $k = |k_1 - k_2|$ του διερευνητή. Η γραμμοσκιασμένη επιφάνεια αντιστοιχεί στις ενέργειες και ορμές που επιτυγχάνονται με κατάλληλους συνδυασμούς των ω_1 και Φ . Τα όρια της περιοχής που χρησιμοποιούνται συνήθως, σχεδιάστηκαν από την ελάχιστη (5.4 keV, CrK α) ως τη μέγιστη (412 KeV, ^{198}Au) τιμή της ω_1 . Η σχέση διασποράς για το ελεύθερο ηλεκτρόνιο είναι η συνεχής παραβολική γραμμή, ενώ για το φωτόνιο η διακεκομμένη ευθεία γραμμή.

Έστω λοιπόν ότι το προσπίπτον φωτόνιο έχει ενέργεια ω_1 και ορμή k_1 και σκεδάζεται από ένα ηλεκτρόνιο ενέργειας ϵ_1 και ορμής p_1 το οποίο καταλήγει με ενέργεια ϵ_2 και ορμή p_2 , το δε σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει ενέργεια ω_2 και ορμή k_2 οπότε η μεταφερόμενη στο ηλεκτρόνιο ενέργεια είναι $\omega = \omega_1 - \omega_2$ και η μεταφερομένη ορμή²³ $k = k_1 - k_2$ (σχήμα 4.12).

²³ Δεν πρέπει να διαφύγει του αναγνώστη η αλλαγή των συμβόλων. Στο προηγούμενο κεφάλαιο το κυματόνισμα της προσπίπτουσας δέσμης συμβολίζεται με το k_0 , ενώ εδώ συμβολίζεται με k_1 και αντίστοιχα το k με το k_2 . Εδώ το k συμβολίζει την διαφορά των δύο κυματανυσμάτων, $k_1 - k_2$.





Σχήμα 4.12 Αρχή της μη ελαστικής σκεδάσεως φωτονίου από κινούμενο ελεύθερο ηλεκτρόνιο (Φαινόμενο Compton).

Η σχέση μεταξύ ω και k , $\omega(k)$, σ' αυτή την περίπτωση, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως μία σχέση διασποράς του διερευνητή, προκύπτει εφαρμόζοντας τις αρχές διατηρήσεως ορμής και ενέργειας για την αρχική και την τελική κατάσταση των ηλεκτρονίων και φωτονίων, οι οποίες διατυπώνονται ως ακολούθως:

$$k = k_1 - k_2 = \hbar^{-1} (p_2 - p_1), \quad \text{αρχή διατηρήσεως ορμής και}$$

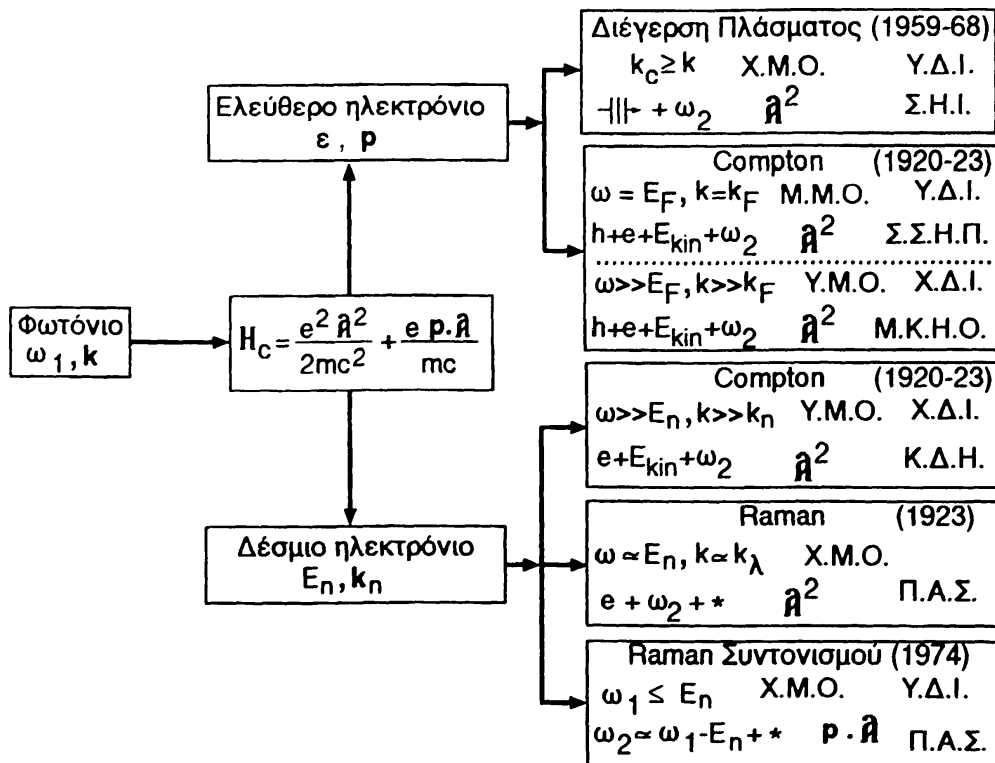
$$\omega = \omega_1 - \omega_2 = \left(\frac{1}{2m\hbar} \right) (p_2^2 - p_1^2), \quad \text{αρχή διατηρήσεως ενέργειας.}$$

Από τις σχέσεις αυτές προκύπτει η σχέση μεταξύ της μεταβολής ενέργειας του φωτονίου, ω και της μεταβολής της ορμής του, k , συναρτήσει της αρχικής ορμής του ηλεκτρονίου:

$$\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{k \cdot p_1}{m} \quad (4.6)$$

Στην περίπτωση κατά την οποία το ηλεκτρόνιο ευρίσκεται αρχικά σε κατάσταση ηρεμίας ($\varepsilon_1 = p_1 = 0$), από τη σχέση 4.6 προκύπτει η σχέση $\omega(k) \propto k^2$, δεδομένου δε ότι $\varepsilon_2 = \omega$ και $p_2 = k$, προκύπτει ότι η σχέση μεταξύ ενέργειας και ορμής (σχέση διασποράς) για το ελεύθερο ανεξάρτητο ηλεκτρόνιο, είναι: $\varepsilon \propto p^2$. Προκειμένου δε να επαληθευθεί πειραματικά, απαιτείται μία σειρά πειραμάτων, στα οποία οι μεταβλητές να είναι ή η ω_1 ή η Φ . Τα παραπάνω μπορούν να επεκταθούν και στην περίπτωση που η σχέση ορμής και ενέργειας ηλεκτρονίου είναι μία περίπλοκη συνάρτηση, η οποία έχει ιδιαίτερη σημασία στη θεωρία των ενεργειακών ζωνών των στερεών.

Στο σχήμα 4.13 εκτίθενται όλες οι δυνατές μη ελαστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ φωτονίων ακτίνων-Χ και ηλεκτρονίων της συμπυκνωμένης ύλης. Επιλέγοντας τα ω_1 και k_1 της προσπίπτουσας παράλληλης μονοχρωματικής δέσμης καθώς επίσης τη διεύθυνση του k_2 , (διεύθυνση της σκεδαζόμενης δέσμης με την επιλογή της Φ), είναι δυνατή η μελέτη της αντίστοιχης αλληλεπιδράσεως από τη φασματική κατανομή της σκεδαζόμενης δέσμης.



Σχήμα 4.13 Λογικό διάγραμμα των κυριότερων αλληλεπιδράσεων φωτονίων ενέργειας ω_1 και ορμής k_1 που σκεδάζονται από ηλεκτρόνια της συμπυκνωμένης ύλης. Σε κάθε πλαίσιο αναγράφονται: αριστερά οι προϋποθέσεις για να λάβει χώρα μία αλληλεπίδραση και τα αποτελέσματά της, στο μέσο οι πληροφορίες για την περιοχή των μεταφερόμενων ορμών και τον ισχυρότερο όρο της χαμιλτονιανής συζεύξεως και δεξιά, πάνω η χρονολογία ανακαλύψεως της αλληλεπιδράσεως, στο μέσο η απαιτούμενη διακριτική ικανότητα για παρατήρηση του φαινομένου και κάτω η αλληλεπίδραση. Το αστεράκι (*) υποδεικνύει ότι το άτομο παραμένει διεγερμένο.

Επεξήγηση συντομογραφιών: ΥΜΟ, ΜΜΟ, ΧΜΟ: Υψηλές, Μεσαίες, Χαμηλές Μεταφερόμενες Ορμές, αντίστοιχα. Η σύγκριση αφορά το k και τη ορμή του σκεδάζοντος ηλεκτρονίου στη θεμελιώδη του κατάσταση. ΥΔΙ, ΜΔΙ, ΧΔΙ: Υψηλή, Μέτρια, Χαμηλή Διακριτική Ικανότητα, αντίστοιχα. ΣΗΙ: Συλλογικές Ηλεκτρονικές Ιδιότητες. ΣΣΗΠ: Συσχετισμός Συναρτήσεων Ηλεκτρονικών Πυκνοτήτων. ΜΚΗΟ: Μονοδιάστατη Κατανομή Ηλεκτρονικών Ορμών. ΚΔΗ: Κυματοσυναρτήσεις Δέσμιων Ηλεκτρονίων. ΠΑΣ: Πολλαπλές Αλληλεπιδράσεις στο Στερεό.

Σήμερα η χρήση της ακτινοβολίας συγχρότρου, επιτρέπει την πλήρη αξιοποίηση του ενδογενούς πλεονεκτήματος της μεθόδου αυτής στη μελέτη της ενεργειακής δομής της συμπυκνωμένης ύλης.

4.2.1 Κινηματική θεωρία της μη ελαστικής σκεδάσεως

Ο όρος κινηματική θεωρία της μη ελαστικής σκεδάσεως χρησιμοποιείται κατ' αντιστοιχία προς τον όρο κινηματική θεωρία σκεδάσεως της περιπτώσεως



της ελαστικής σκεδάσεως του προηγούμενου κεφαλαίου. Με αυτή προσδιορίζεται η θέση των φασματικών γραμμών και το σχήμα των φασματικών ζωνών, με βάση τις αρχές διατηρήσεως ορμής και ενέργειας, και την "a priori" παραδοχή ότι όλα τα ηλεκτρόνια έχουν την ίδια δραστική διατομή σκεδάσεως, ίση με $7.94 \times 10^{-26} \text{cm}^2$, ανεξάρτητα από την αρχική και τελική τους κατάσταση. Προϋπόθεση για να ισχύει η προηγούμενη παραδοχή είναι, η μεταφερόμενη ορμή k να είναι πολύ μεγαλύτερη από την ορμή Fermi του ηλεκτρονίου²⁴ ($k \gg p_F$), οπότε το ηλεκτρόνιο μπορεί να θεωρηθεί ως ελεύθερο και ότι η αλληλεπίδραση λαμβάνει χώρα όπως περιγράφεται στο σχήμα 4.12. Στην περιοχή των μεγάλων μεταφερόμενων ορμών (M.M.O), τα ηλεκτρόνια του στερεού θεωρούνται ότι συμπεριφέρονται ως ελεύθερα και το φαινόμενο, που είναι γνωστό ως Compton, αφορά την πρώτη και περισσότερο μελετηθείσα μορφή των φαινομένων της μη ελαστικής σκεδάσεως. Μορφολογικά, η ζώνη του φάσματος Compton χαρακτηρίζεται από ένα μέγιστο, του οποίου η θέση εξαρτάται μόνο από την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου, ω_1 και τη γωνία σκεδάσεως²⁵. Φ . Η φασματική κατανομή της ζώνης Compton όμως εξαρτάται²⁶ τόσο από τα ω_1 και Φ , όσο και από την κατανομή ορμών των σκεδαζόντων ηλεκτρονίων (σχήμα 4.14). Η φασματική κατανομή της ζώνης Compton ως συνάρτηση της φασματικής μεταβλητής q , δίνεται από τη σχέση:

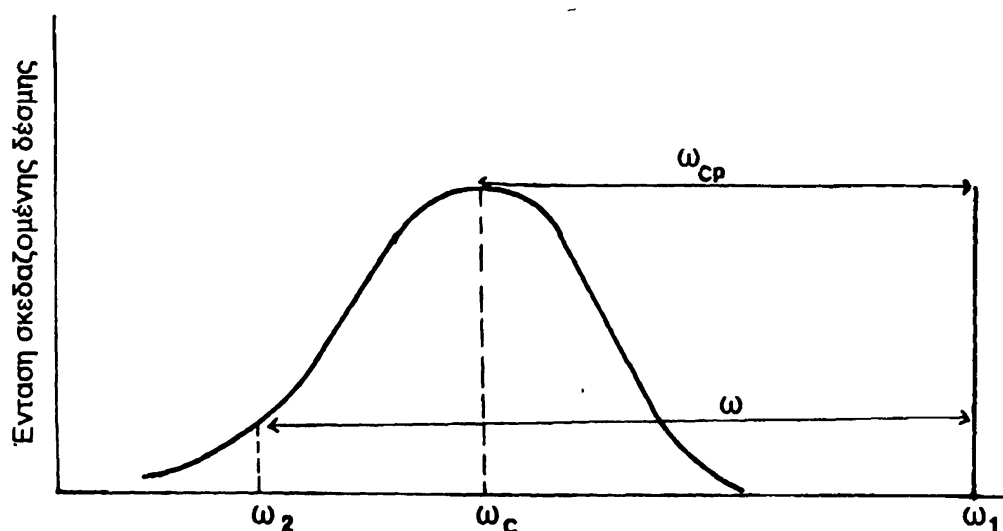
$$J(q) = \frac{1}{2} \int_{|q|}^{\infty} \frac{I(p)}{p} dp \quad 4.7$$

όπου $I(p)$ είναι η πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο με γραμμική ορμή μεταξύ p και $p+dp$.

²⁴ Άλλος τρόπος οριοθέτησεως των αλληλεπιδράσεων που αναφέρονται στο σχήμα 4.13 επιτυγχάνεται συγκρίνοντας το k μένα τυπικό μήκος, λ , που χαρακτηρίζει την ομάδα των ηλεκτρονίων που αλληλεπιδρά με το πεδίο της ακτινοβολίας. Σε μια πρώτη προσέγγιση, το λ μπορεί να είναι η δια-σωματιδιακή απόσταση για τα ηλεκτρόνια σθένους και η τροχιακή ακτίνα για ηλεκτρόνια εσωτερων στιβάδων, οπότε η αλληλεπίδραση μπορεί να θεωρηθεί ως: Μεγάλων Μεταφερομένων Ορμών για $k\lambda \gg 1$, Μέσων Μεταφερομένων Ορμών για $k\lambda \approx 1$ και Μικρών Μεταφερομένων Ορμών για $k\lambda \ll 1$.

²⁵ Στη περίπτωση που οι μεταβλητές του φάσματος Compton, αντί εντάσεως σκεδαζόμενης ακτινοβολίας-ενέργειας φωτονίου, είναι ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας- μήκος κύματος αυτής, η θέση της κορυφής εξαρτάται μόνο από τη γωνία σκεδάσεως. Από αυτό γίνεται κατανοητό γιατί απαιτείται φασματοσκόπιο υψηλής διακριτικής ικανότητας στις μετρήσεις που η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μεγάλου σχετικά μήκους κύματος, της τάξεως μερικών \AA .

²⁶ Από το 1945, μια νέα φασματική μεταβλητή έχει εισαχθεί, η προβολή της ορμής των ηλεκτρονίων στο άνωμα σκεδάσεως, q , ούτως ώστε η μορφή του φάσματος Compton (Compton Profile), $J(q)$, να εξαρτάται μόνο από τις κατανομές των ενεργειακών καταστάσεων των ηλεκτρονίων του δείγματος και όχι από τις πειραματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες έχει ληφθεί το φάσμα (Duncanson, W.E. and C.A.Coulson, 1945, Proc. Phys., Soc. 57 190). Η εξάρτηση της q από τα ω_1 , ω_2 , ω_c και Φ δίνεται στη σχέση 4.13β.



Σχήμα 4.14 Μορφή του φάσματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και χαρακτηριστικά μεγέθη της ζώνης Compton ελεύθερων ηλεκτρονίων.

Η ελάττωση της μεταφερόμενης ορμής, k , η οποία για δεδομένη ενέργεια ω_1 του προσπίπτοντος φωτονίου επιτυγχάνεται ελαττώνοντας τη γωνία σκεδάσεως, οδηγεί σε παραμόρφωση του κλασικού παραβολικού σχήματος του φάσματος Compton του σχήματος 4.14. Όταν δε τελικά $k < k_{TF}^{27}$, το φάσμα αποτελείται από μια πολύ στενή γραμμή, που είναι αποτέλεσμα απορροφήσεως ενέργειας για τη διέγερση πλασμονίων στη ζώνη σθένους. Το πλάτος της γραμμής αυτής εξαρτάται από το χρόνο αποσβέσεως της ταλάντωσης του πλάσματος. Στην περίπτωση αυτή η αρχή της διατηρήσεως ορμής και ενέργειας δεν εφαρμόζεται μεταξύ φωτονίου και ενός μόνο ηλεκτρονίου, αλλά μεταξύ φωτονίου και ολόκληρου του "ηλεκτρονικού αερίου", το οποίο τίθεται σε κβαντισμένη ταλάντωση. Η εν λόγω φασματική γραμμή ευρίσκεται στη θέση $\omega_1 - \omega_{\pi}$, που εξαρτάται από την ενέργεια των πλασμονίων, ω_{π} , του υλικού που σκεδάζει. Στην απλούστερη περίπτωση ενός εκφυλισμένου αερίου ηλεκτρονίων, η σχέση διασποράς μεταξύ της ενέργειας των πλασμονίων, ω_{π} , και της ορμής τους, k_{π} , σε πρώτη προσέγγιση είναι:

$$\omega_{\pi}(k_{\pi}) = \omega_{\pi}(0) + \frac{3}{10} \frac{U_F^2 k_{\pi}^2}{\omega_{\pi}(0)} + \dots \quad (4.8)$$

όπου $\omega_{\pi}(0)$ είναι η ενέργεια πλασμονίων για $k=0$ και U_F η ταχύτητα Fermi των ηλεκτρονίων. Με κατάλληλες ρυθμίσεις, έτσι ώστε $k=k_{\pi}$ και $\omega=\omega_p$, η δεσπόζουσα αλληλεπίδραση που καταγράφεται είναι η διέγερση του πλάσματος. Έτσι η

²⁷ k_{TF} είναι η ορμή Thomas-Fermi. Ως όριο σε άλλες περιπτώσεις χρησιμοποιείται η ορμή Fermi.



σκέδαση σ'αυτή την περιοχή χαμηλών μεταφερόμενων ορμών, αποτελεί μια μοναδική τεχνική στη μελέτη των πλασμονίων, ειδικά για υλικά ευαίσθητα στο κενό και σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η προηγούμενη αλληλεπίδραση, όπου ($k < k_{TF}$), θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα στην περιοχή των χαμηλών μεταφερόμενων ορμών (X.M.O). Τα όρια των δύο περιοχών που προαναφέρθηκαν, της σκεδάσεως κατά Compton και της διεγέρσεως του πλάσματος, είναι καλά ορισμένα μόνο σε υπεραπλουστευμένα μοντέλα. Στην πραγματικότητα, μεταξύ των δύο αυτών περιοχών υπάρχει μια ευρεία περιοχή που ονομάζεται περιοχή ενδιάμεσων μεταφερόμενων ορμών (E.M.O.), η οποία παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον γιατί παρέχει πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων της ζώνης σθένους.

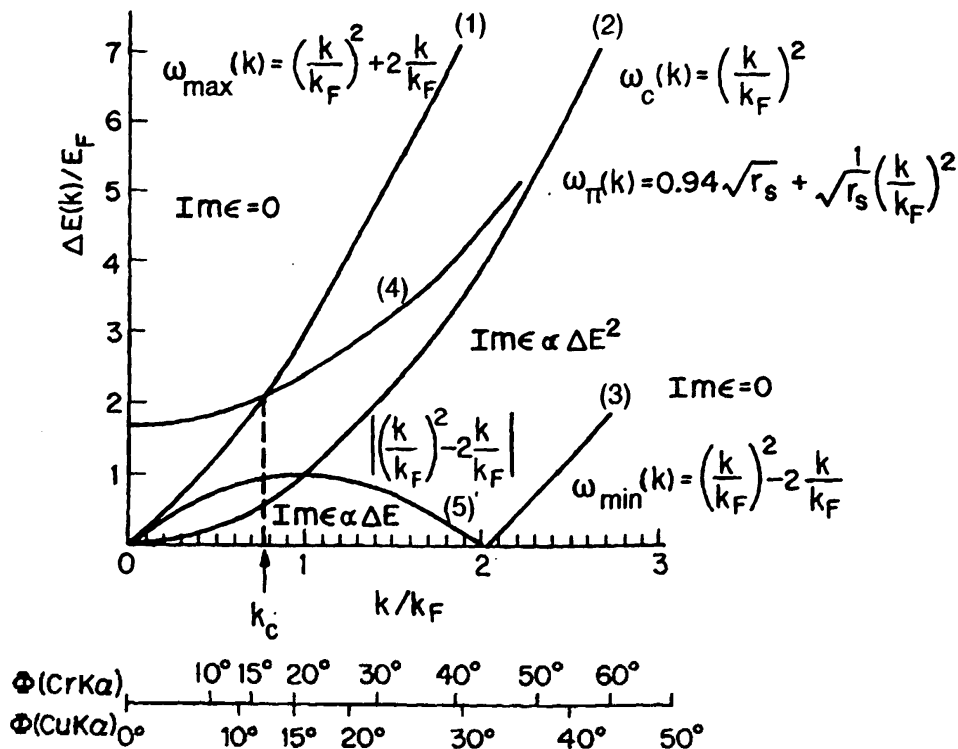
Άλλα φαινόμενα στα οποία δεν ισχύει κατά την αλληλεπίδραση η διατήρηση της ορμής μεταξύ φωτονίου και του σκεδάζοντος ηλεκτρονίου, αλλά μεταξύ του προσπίπτοντος φωτονίου και ολόκληρου του ατόμου στο οποίο ανήκει το ηλεκτρόνιο, είναι το Raman και το Raman συντονισμού.

Τα φαινόμενα αυτά θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα στην περιοχή χαμηλών μεταφερόμενων ορμών, αν και η μεταφερόμενη ορμή είναι αρκετά μεγάλη συγκρινόμενη με την ορμή που μεταφέρεται κατά τη σκέδαση Compton από ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τα φασματικά χαρακτηριστικά των δύο αυτών φαινομένων εξαρτώνται κυρίως από την αρχική και τελική ενεργειακή κατάσταση των σκεδαζόντων ηλεκτρονίων και όχι από τις πειραματικές συνθήκες²⁸. Τα δέσμια ηλεκτρόνια με ενέργεια ιονισμού $E_{ion} < \omega$, δίνουν ένα ευρύ φάσμα Compton με ελαφρώς μετατοπισμένη κορυφή και με ασυνέχεια στο σημείο $\omega = E_{ion}$.

Το σχήμα 4.15 είναι γραφική παράσταση, μεταξύ ω και k σε ανηγμένες τιμές, των ορίων των φασματικών ζωνών των διαφόρων διεγέρσεων ενός αερίου ελεύθερων ηλεκτρονίων, των οποίων χαρακτηριστικές παράμετροι είναι η ενέργειά τους και ορμή τους Fermi. Η καμπύλη (1) π.χ. της οποίας η αναλυτική έκφραση αναγράφεται στην αριστερή της πλευρά, παριστάνει το όριο της καμπύλης 4.14 για μεγάλες τιμές του ω , ως συνάρτηση του k . Δηλαδή δίνει την μεγαλύτερη τιμή της μεταβολής της αρχικής ενεργείας, ω_1 , του προσπίπτοντος φωτονίου, όταν η μεταβολή της ορμής του είναι k σε μια σκέδαση κατά Compton από "αέριο ελεύθερων ηλεκτρονίων" ενέργειας Fermi E_F και ορμής, k_F . Η καμπύλη (4) παριστάνει τη σχέση διασποράς των πλασμονίων, η δε τομή των δύο καμπυλών (1) και (4) προσδιορίζει τις πειραματικές συνθήκες για τις οποίες δεν παρατηρείται πλέον διεγερση πλάσματος, αλλά σκέδαση κατά Compton. Η καμπύλη (5) περιγράφει αλληλεπιδράσεις στις οποίες μόνο μέρος των

²⁸ Στην περίπτωση του Raman με ακτίνες-Χ, η ένταση εξαρτάται από τη γωνία σκεδάσεως σύμφωνα με τη σχέση $(1 + \cos\theta) \sin^2(\theta/2)$.

ηλεκτρονίων σθένους λαμβάνει μέρος λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli.



Σχήμα 4.15 Οριοθέσια των διεγέρσεων "του αερίου ελεύθερων ηλεκτρονίων" στην προσέγγιση τυχαίας φάσεως. Καμπύλη (1): η μέγιστη δυνατή ελάττωση της ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου συναρτήσει της μεταφερόμενης ορμής. Καμπύλη (2): η κορυφή της γωνίας Compton. Καμπύλη (3): η αντίστοιχη για την ελάχιστη ελάττωση. Η ζώνη Compton οριοθετείται μεταξύ των δύο αυτών ορίων. Καμπύλη (4): η σχέση διασποράς κατά τη διεγέρση πλασμονίων. Η παράλληλη προς τον άξονα των Χ κλίμακα γωνιών, υποδεικνύει την αναγκαία γωνία σκεδάσεως, Φ, για δύο χαρακτηριστικές ενέργειες ακτίνων-Χ.

4.2.2 Δυναμική θεωρία²⁹ της μη ελαστικής σκεδάσεως

Στην παράγραφο αυτή, μελετάται η μορφή των φασματικών ζωνών με βάση τη θεωρία των διαταραχών, στα όρια της οποίας η διαφορική δραστική διατομή σκεδάσεως δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{e^2}{mc^2} \frac{\omega_2}{\omega_1} \sum \sum |M_{fi}|^2 (E_f - E_i - \omega) \quad (4.9)$$

όπου M_{fi} είναι το στοιχείο:

²⁹ Η παράγραφος αυτή που αναφέρεται ως δυναμική θεωρία της μη ελαστικής σκεδάσεως σε αντιστοιχία με τη δυναμική θεωρία σκεδάσεως στην περίπτωση της ελαστικής σκεδάσεως, είναι η γνωστή κβαντομηχανική θεώρηση για την οποία υπάρχει εκτεταμένη βιβλιογραφία, μία πλήρη ανασκόπηση της οποίας ο αναγνώστης μπορεί να βρει στο άρθρο του M. J. Cooper: "Compton Scattering and Electron Momentum Distribution", Rep. Prog. Phys, 48, 415-481, 1985.



$$\begin{aligned}
M_{fi} &= \langle f | \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) + \\
&\frac{1}{m} \sum \frac{\langle f | \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{p} \exp(-i \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}) | n \rangle \langle n | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_1 \exp(i \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) | i \rangle}{E_n - E_i - \omega_1 - i \Gamma_0} + \\
&+ \frac{1}{m} \sum \frac{\langle f | \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{p} \exp(-i \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}) | n \rangle \langle n | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_2 \exp(i \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}) | i \rangle}{E_n - E_i - \omega_2 - i \Gamma_0}
\end{aligned} \quad (4.10)$$

όπου $|i\rangle$ και $|f\rangle$ είναι η αρχική και τελική ηλεκτρονική κατάσταση αντίστοιχα, $|n\rangle$ είναι μια εικονική ηλεκτρονική κατάσταση και Γ_0 είναι ο χρόνος ζωής της οπής που δημιουργείται κατά τη διέγερση. Στη μη σχετιστική διαταραχή πρώτης τάξεως, ο κύριος όρος της χαμιλτονιανής είναι ο πρώτος που περιέχει A^2 , οι δύο άλλοι, ο δεύτερος και ο τρίτος όρος στην εξίσωση (4.10) συμβάλλουν ελάχιστα, μακριά από κατάσταση συντονισμού, στη δραστική διατομή σκεδάσεως και μπορούν να αγνοηθούν στη περίπτωση της κατά Compton σκεδάσεως, έτσι ώστε η εξίσωση (4.10) να απλοποιείται στην:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \sum \sum |\langle f | \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \omega) \quad (4.11)$$

η οποία δίνει τη λεγόμενη ακριβή δραστική διατομή Compton. Το σφάλμα από την παράλειψη του όρου $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ είναι της τάξεως E_i/ω και είναι αμελητέο ιδίως στη φασματοσκοπία Compton ακτίνων-γ.

Η εξίσωση (4.11) απλοποιείται, μέσα στα όρια της Προσεγγίσεως Αστραπιαίας Αλληλεπιδράσεως³⁰ (Impulse Approximation) στη σχέση 4.12, που αναφέρεται στη μορφή της ζώνης Compton και της μονοδιάστατης συναρτήσεως κατανομής της ορμής των ηλεκτρονίων:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = 2\pi\sigma_T \frac{\omega_2}{\omega_1} \frac{m}{k} \sum_{|q|}^{\infty} \int |\chi_i(\mathbf{p})|^2 \rho d\mathbf{p} \quad (4.12)$$

όπου $\chi_i(\mathbf{p})$ η κυματοσυνάρτηση στο χώρο των ορμών της αρχικής καταστάσεως του σκεδάζοντος ηλεκτρονίου της i ζώνης, σ_T η δραστική διατομή σκεδάσεως κατά Thomson και \mathbf{q} είναι η προβολή της ορμής του ηλεκτρονίου, \mathbf{p} , στη

³⁰ Η φυσική σημασία της ΠΑΑ είναι ότι ο χρόνος που το φωτόνιο αλληλεπιδρά με το ηλεκτρόνιο είναι πολύ μικρότερος από το χρόνο που απαιτείται για να μεταβληθεί η ενεργειακή κατάσταση του συστήματος από την δημιουργούμενη οπή. Η ΠΑΑ πρωτοχρησιμοποιήθηκε από τον Jauchey το 1925, αλλά η ποσοτική θεμελίωσή της έγινε πολύ αργότερα (1970-71).

διεύθυνση του ανύσματος σκεδάσεως, \mathbf{k} , ($\mathbf{k}=\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2$), όπως φαίνεται στη σχέση:

$$q = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{k}}{|\mathbf{p}| \cdot |\mathbf{k}|} \quad (4.13a)$$

Η μεταβλητή q συνδέεται με τις πειραματικά προσδιοριζόμενες ποσότητες³¹ ω_1 , ω_c , ω_2 , και Φ με τη σχέση:

$$q \propto \frac{(\omega_c - \omega_2)\omega_1}{\omega_c \omega_2 \sin(\Phi/2)} \quad (4.13\beta)$$

Στην περίπτωση που το ενδιαφέρον εστιάζεται στα ηλεκτρόνια μιας ζώνης ή μιας στιβάδας, η 4.12 απλοποιείται στην:

$$J_i(q) = 2\pi \int_0^\infty |X_i(p)|^2 p dp \quad (4.14)$$

η οποία χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της ζώνης Compton από δέσμια ηλεκτρόνια και σε άλλη μορφή γράφεται ως :

$$|X_i(p)|^2 = \left| \frac{2}{2\pi q} \frac{dJ_i(q)}{dq} \right| \quad (4.15)$$

Η προηγούμενη σχέση υποδηλώνει ότι επιτρέπεται κατ' αρχήν ο προσδιορισμός του $|X_i(p)|$ από την κλίση της ζώνης Compton. Αυτό, όμως, αν και επιθυμητό, δεν αποτελεί μέχρι σήμερα μια εφαρμόσιμη τεχνική³² και τούτο διότι τα στατιστικά σφάλματα κατά την επεξεργασία των πρωτογενών πειραματικών δεδομένων για να προκύψει η μορφή $J(q)$, διαδίδονται με πολύ γρήγορο ρυθμό. Η συνηθέστερη τεχνική που εφαρμόζεται σήμερα είναι: τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα τα οποία είναι η ένταση της σκεδαζόμενης δέσμης σε c/sec ως συνάρτηση της ενέργειας ω , μετά από αλλαγή μεταβλητών και μία σειρά διορθώσεων, να καταλήγουν στην "πειραματική" μορφή $J(q)$, η οποία συγκρίνεται με αυτή που

³¹ Με την εισαγωγή της νέας αυτής μεταβλητής επιτυγχάνεται η παρουσίαση των πειραματικών δεδομένων σε μια ανηγμένη μορφή, ανεξάρτητη από τις πειραματικές συνθήκες (ω_1 και Φ). Η σταθερά αναλογίας στην εξίσωση 4.13 εξαρτάται από τις μονάδες. Όταν το q εκφράζεται σε ατομικές μονάδες ορμής και οι ω_1 , ω_2 , ω_c σε keV, η αριθμητική τιμή αυτής της σταθεράς είναι 68,5. Δεν πρέπει να διαφεύγει της προσοχής ότι το q είναι συνάρτηση του p .

³² Η εφαρμογή της θα απαιτούσε άρση της αναδιπλώσεως των πρωτογενών πειραματικών δεδομένων κάνοντας χρήση μετασχηματισμών Fourier της σχέσης 4.3, όπου τα όρια $\pm \infty$ των ολοκληρωμάτων θα πρέπει να αντικατασταθούν με τα εφικτά από τις πειραματικές συνθήκες όρια στα μετρούμενα φάσματα, εισάγοντας έτσι σημαντικά σφάλματα.

προέρχεται από θεωρητικούς υπολογισμούς. Τέτοιοι θεωρητικοί υπολογισμοί έχουν γίνει για τα δέσμια ηλεκτρόνια όλων σχεδόν των στοιχείων και έχουν καταχωρηθεί σε πίνακες (Biggs et al, 1975). Για τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους η μορφή της ζώνης Compton υπολογίζεται κατά περίπτωση.

Από τα μέχρι τώρα εκτεθέντα θα πρέπει να έχει γίνει σαφές, ότι υπάρχουν δισεπίλυτα προβλήματα στον υπολογισμό της διαφορικής δραστηρικής διατομής της μη ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, χωρίς τη χρήση κάποιας προσεγγίσεως, της οποίας η ισχύς δεν είναι πάντοτε αφ' εαυτής φανερή. Αυτό οδηγεί στην αναζήτηση λύσεων που να μην περιέχουν προσεγγίσεις. Η πλέον ορθολογιστική είναι εκείνη η οποία συνδέει το φάσμα της μη ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας με κάποιο άλλο πειραματικά ενδιαφέρον φυσικό μέγεθος, που η συσχέτιση του να αποδεικνύεται με βασικές αρχές.

Μια τέτοια αντιμετώπιση αποτελεί η συσχέτιση του φάσματος της μη ελαστικής σκεδάσεως ακτίνων Χ από ένα υλικό, με τη συνάρτηση της διηλεκτρικής του σταθεράς $E(k, \omega)$, η οποία καταλήγει στη σχέση:

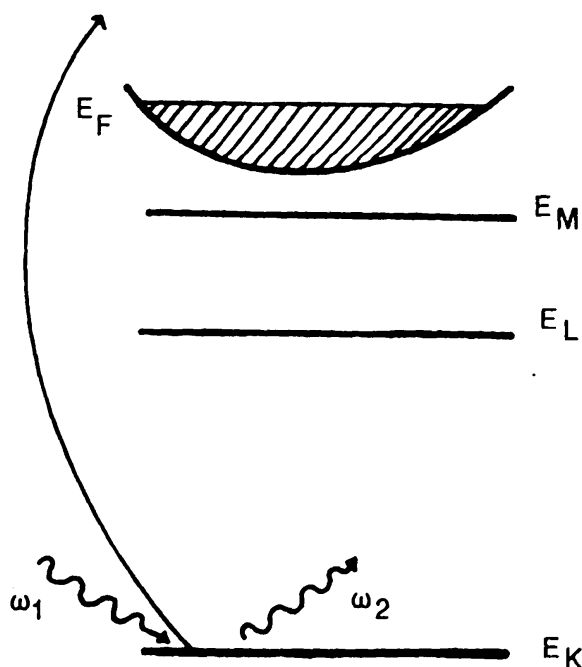
$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = -\sigma_T \frac{hk^2}{4\pi^2 e n_0} \text{Im } E^{-1}(k, \omega) \quad (4.16)$$

Η σχέση αυτή σε συνδυασμό με την σχέση των Kramers-Kroning η οποία επιτρέπει τον προσδιορισμό του $\text{Re } E^{-1}(k, \omega)$ από την $\text{Im } E^{-1}(k, \omega)$, έχει εφαρμογή στην περιοχή των χαμηλών και μέσων μεταφερομένων ορμών κατά τη χρησιμοποίηση της μη ελαστικής σκεδάσεως στη μελέτη των στερεών. Με άλλα λόγια, η φασματική κατανομή της μη ελαστικής σκεδάσεως στην περιοχή των μεσαίων μεταφερόμενων ορμών, είναι μια άμεση μέτρηση της διηλεκτρικής συναρτήσεως του στερεού, στην περιοχή κυκλικών συχνοτήτων πέραν του υπεριώδους. Μετρήσεις αυτού του είδους προσδιορίζουν τις αλληλεπιδράσεις πολλών σωματίων των ηλεκτρονίων του στερεού. Από τα φάσματα των κατά Compton σκεδαζόμενων ακτίνων-Χ προσδιορίζεται ουσιαστικά η προβολή της τρισδιάστατης κατανομής ορμών στο επίπεδο σκεδάσεως. Η πληροφορία αυτή είναι αρκετή για ισοτροπικά στερεά, ως προς την κατανομή ορμών. Για ανισότροπα στερεά, η μελέτη της τρισδιάστατης κατανομής ορμών απαιτεί περισσότερα δεδομένα, όπως π.χ. τη μέτρηση του φάσματος Compton κατά διάφορες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις. Τον ίδιο σκοπό επιτελεί συνδυασμός φασματοσκοπίας Compton και ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας, με την οποία προσδιορίζεται το άνυσμα της ορμής του ηλεκτρονίου μετά τη σκέδαση.



4.2.3 Μη ελαστική σκέδαση ακτίνων-Χ από δέσμια ηλεκτρόνια. Φαινόμενο Raman και Raman συντονισμού ακτίνων -Χ

Η σχέση μεταξύ του σχήματος της ζώνης Compton από δέσμια ηλεκτρόνια και των ατομικών ηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεών τους σε μια προσέγγιση της τάξεως³³ E_{ion}/ω , είναι η ίδια όπως στην περίπτωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων, (εξίσωση 4.14), υπό την προϋπόθεση ότι $\omega \gg E_{\text{ion}}$ ή $k\lambda \gg 1$. Όταν οι συνθήκες αυτές δεν πληρούνται, τότε δεν ικανοποιούνται οι προϋποθέσεις για την προσέγγιση της αστραπιαίας αλληλεπίδρασεως, (ΠΑΑ), συγχρόνως δε η συνεισφορά των δύο τελευταίων όρων της διαφορικής δραστηκής διατομής σκεδάσεως της εξισώσεως 4.10, είναι σημαντική. Στην περίπτωση δε που $\omega \cong E_{\text{ion}}$ και $k\lambda \cong 1$, οι όροι $\rho \cdot A$ είναι οι σημαντικότεροι για την αλληλεπίδραση η οποία λαμβάνει χώρα μεταξύ του φωτονίου και ολόκληρου του ατόμου. Το φαινόμενο στην περίπτωση $\omega \geq E_{\text{ion}}$ είναι γνωστό ως φαινόμενο **Raman** ακτίνων-Χ, και σκιαγραφείται στο σχήμα 4.16

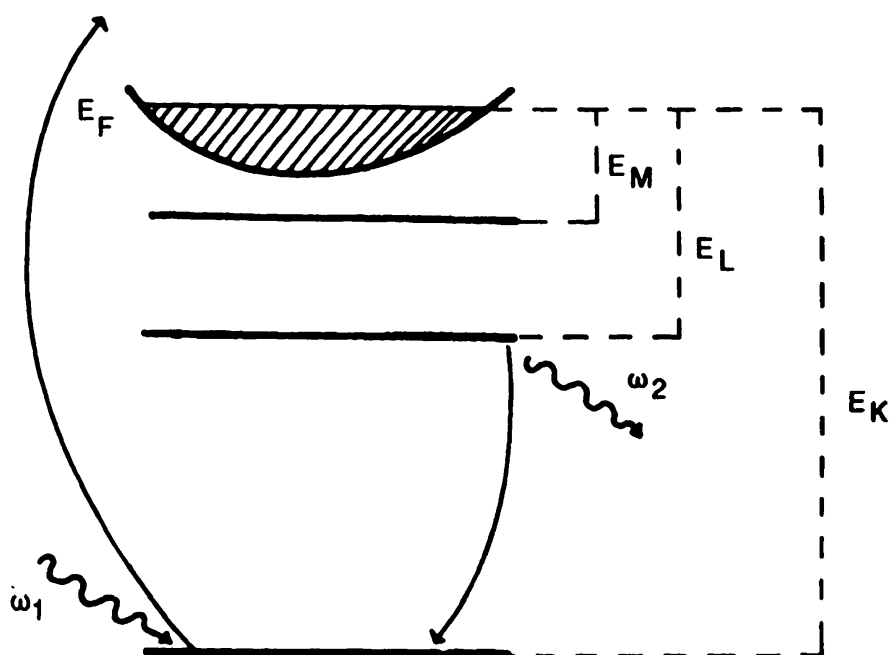


Σχήμα 4.16 Διάγραμμα φαινομένου Raman ακτίνων-Χ. Φωτόνιο $\omega_1 > E_K$ απορροφάται από εσωτερική στιβάδα, εκδιώκοντας ηλεκτρόνιο υπεράνω της στάθμης Fermi, με σύγχρονη εκπομπή φωτονίου ω_2 με ενέργεια $\omega_2 \leq \omega_1 - E_K$.

Το προσπίπτον φωτόνιο δημιουργεί μια οπή σε μια εσωτερική στιβάδα π.χ. την K, φέρνοντας το ηλεκτρόνιο πάνω από τη στάθμη Fermi και εκπέμποντας συγχρόνως ένα άλλο φωτόνιο με ενέργεια $\omega_2 \leq \omega_1 - E_K$. Το ενεργειακό φάσμα που προκύπτει είναι συνεχές, διότι η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου

³³ E_{ion} είναι η ενέργεια ιονισμού της στιβάδας του σκεδάζοντος ηλεκτρονίου. Εκτενέστερη παρουσίαση ο αναγνώστης θα βρει στο κεφάλαιο 15 του βιβλίου: Handbook of Synchrotron Radiation, vol. 3, ed.G. Brown and D. E. Moncton, Elsevier Sc. Publ., 1991.

μοιράζεται μεταξύ του εκπεμπόμενου φωτονίου και του σκεδάζοντος ηλεκτρονίου, με μια ασυνέχεια για $\omega_2 = \omega_1 - E_K$ και μία λεπτή φασματική δομή πλησίον της ασυνέχειας. Η λεπτή αυτή δομή εξαρτάται από την αρχική κυματοσυνάρτηση του σκεδάζοντος ηλεκτρονίου, από την πυκνότητα καταστάσεως στο κενό τμήμα της ζώνης αγωγιμότητας και το δυναμικό της οπής την οποία δημιούργησε το ηλεκτρόνιο που έχει σκεδαστεί. Αυτό έχει ως συνέπεια να κάνει τον υπολογισμό της μορφής του φάσματος Raman εξόχως πολύπλοκο και είναι απαραίτητη η συσχέτιση του φάσματος Raman με άλλο φάσμα. Ένα τέτοιο είναι το φάσμα απορροφήσεως των ακτίνων-Χ.



Σχήμα 4.17 Ενεργειακό διάγραμμα σκεδάσεως Raman συντονισμού ακτίνων-Χ, όπου $\omega_1 < E_K$, η δε ενέργεια $\omega_1 - E_L$ κατανέμεται μεταξύ εκπεμπόμενου φωτονίου ω_2 και του σκεδασθέντος ηλεκτρονίου, δίνοντας μια συνεχή κατανομή για το ω_2 .

Οι δραστικές διατομές των δύο αυτών φαινομένων συνδέονται με τη σχέση:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\text{μη ελ}} \sim \frac{1}{\omega} \left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)_{\text{απορ}} \quad (4.17)$$

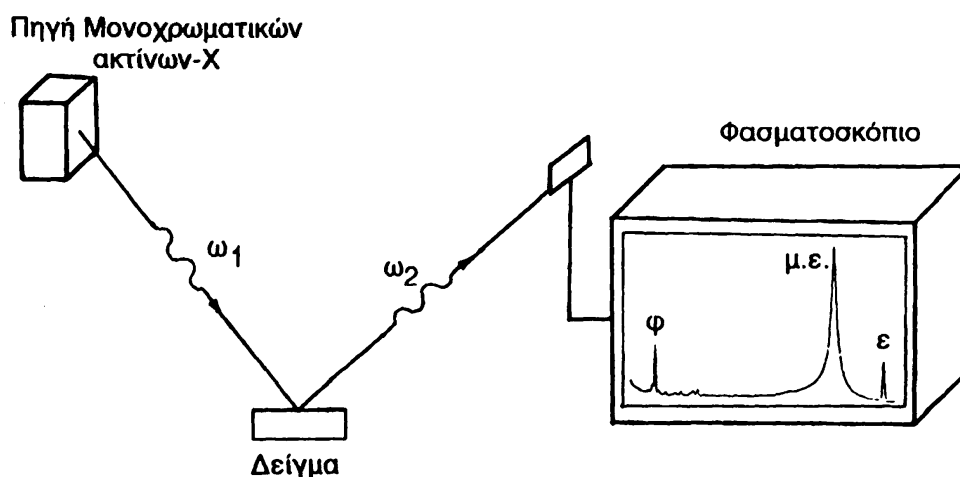
Ο δεύτερος και ο τρίτος όρος της σχέσης 4.10 περιέχουν και μια άλλη αλληλεπίδραση φωτονίου με δέσμιο ατομικό ηλεκτρόνιο. Κατά τη διεργασία αυτή, φωτόνιο ενέργειας $\omega_1 \approx E_K$ απορροφάται από δέσμιο ηλεκτρόνιο π.χ. της στιβάδας K (σχήμα 4.17) και μέσω μιας ενδιάμεσης καταστάσεως $|n\rangle$ μεταβαίνει πάνω από τη στάθμη Fermi, με σύγχρονη πλήρωση της οπής από ηλεκτρόνιο ανώτερης στιβάδας π.χ. της L και εκπομπής ενός φωτονίου ενέργειας ω_2 . Η

φασματική κατανομή της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας δεν είναι γραμμική, όπως στην περίπτωση της ακτινοβολίας φθορισμού, αλλά συνεχής και τούτο διότι μέρος της ενέργειας $E_K - E_L$ καταναλώνεται στο σκεδαζόμενο ηλεκτρόνιο για να φτάσει πάνω από τη στάθμη Fermi και το υπόλοιπο της ενέργειας εκπέμπεται ως φωτόνιο ενέργειας ω_2 . Δεδομένου δε ότι η ενέργεια του ηλεκτρονίου πάνω από τη στάθμη Fermi δεν είναι κβαντισμένη, αυτό έχει ως συνέπεια το ενεργειακό φάσμα της εκπεμπόμενης ενέργειας να είναι συνεχές. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως **Raman συντονισμού ακτίνων-Χ** και παρατηρήθηκε στην αρχή της δεκαετίας 1970. Η διαφορική δραστική του διατομή δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \propto \frac{\omega_2}{(E_f - E_f - \omega_2)^2} \quad (4.18)$$

4.2.4. Πειραματικές Διατάξεις

Η μελέτη των φασμάτων των μη ελαστικά σκεδαζόμενων ακτίνων-Χ επιτυγχάνεται κυρίως με μία διάταξη όπως αυτή που σκιαγραφείται στο σχήμα 4.18 και συνίσταται από μία πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων-Χ ή ακτίνων-γ, το υπό μελέτη δείγμα και ένα κατάλληλο φασματοσκόπιο. Στην κλασική αυτή μέθοδο, μια μονοχρωματική, σχεδόν παράλληλη δέσμη φωτονίων ενέργειας ω_1 , σκεδαζείται από το υπό μελέτη δείγμα και το φάσμα της σκεδαζόμενης κατά μια διεύθυνση δέσμης, προσδιορίζεται μετρώντας την έντασή της σε διάφορες τιμές της ω_2 .



Σχήμα 4.18 Αρχή των διατάξεων που χρησιμοποιούνται στη μελέτη των φασμάτων των μη ελαστικά σκεδαζόμενων ακτίνων-Χ και ακτίνων-γ. Η μικρή κορυφή (ϵ) στο δεξιό άκρο οφείλεται στην ελαστικά σκεδαζόμενη ακτινοβολία, η δεσπόζουσα δεύτερη διαπλατυσμένη ζώνη ($\mu.\epsilon.$) είναι αυτή που οφείλεται στη μη ελαστικά σκεδαζόμενη ακτινοβολία, που αποτελεί το αντικείμενο της έρευνας, η δε συστάδα (ϕ) στο αριστερό άκρο είναι το φάσμα φθορισμού του δείγματος.

Σχεδόν όλα τα είδη φασματοσκοπιών έχουν χρησιμοποιηθεί σε κάποιο απ' τα



πειράματα της μελέτης των μη ελαστικά σκεδαζόμενων ακτίνων-Χ. Η επιτυχία ή αποτυχία ενός πειράματος στην περιοχή αυτή εξαρτάται από τον επιτυχή συμβιβασμό δύο αντιφατικών απαιτήσεων: α) υψηλή διακριτική ικανότητα και β) υψηλή απόδοση. Αυτό προκύπτει από το ότι κοινό χαρακτηριστικό όλων των φαινομένων μη ελαστικής σκεδάσεως είναι η πολύ χαμηλή δραστική διατομή σκεδάσεως: π.χ. για την κατά Compton σκέδαση η ενεργός αυτή διατομή είναι της τάξεως του barn και για τη διέγερση πλάσματος είναι δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη, με αποτέλεσμα να απαιτείται η πλήρης αξιοποίηση της υπάρχουσας τεχνολογίας για να γίνει δυνατή η διερεύνηση των ορίων της εφαρμογής της μεθόδου αυτής στη μελέτη της συμπυκνωμένης ύλης.

Η εισαγωγή των ρυθμιζόμενων μονοχρωματόρων υψηλής διακριτικής ικανότητας στις δέσμες της ακτινοβολίας συγχρότρου, είχε ως αποτέλεσμα την τροποποίηση της αρχικής μεθοδολογίας μετρήσεως των φασμάτων της μη ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Στη νέα μεθοδολογία, η ενέργεια των φωτονίων της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο υπό μελέτη δείγμα μεταβάλλεται, ενώ η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας προσδιορίζεται για μια μόνο ενέργεια ω_2 , ενώ συγχρόνως προσδιορίζεται για κάθε τιμή του ω_1 η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης. Δηλαδή κατά τη λήψη του φάσματος της μη ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, η σάρωση επιτυγχάνεται με τη μεταβαλλόμενη προσπίπτουσα δέσμη και όχι με την ενεργειακή σάρωση της σκεδαζόμενης. Η καινοτομία αυτή απλοποιεί τη διεξαγωγή των πειραμάτων, δοθέντος ότι σε όλες τις δέσμες των εγκαταστάσεων συγχρότρου υπάρχουν κατάλληλοι μονοχρωμάτορες που εξασφαλίζουν μονοχρωματικές παράλληλες δέσμες, ρυθμιζόμενης ενέργειας φωτονίων και η μέτρηση του φάσματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας δεν απαιτεί σάρωση. Η ενεργειακή διακριτική ικανότητα των μετρήσεων εξαρτάται από τη διακριτική ικανότητα του μονοχρωμάτορα, που σε μερικές περιπτώσεις, [των μονοχρωματόρων Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας (M.Y.Δ.Ι)], φτάνει στα ± 100 meV για ενέργεια 15 keV και από τον τρόπο προσδιορισμού της ενέργειας ω_2 . Κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα εργαστηριακά τεχνάσματα για τον ακριβέστερο προσδιορισμό της ενέργειας ω_2 . Ένα τέτοιο τέχνασμα είναι ο προσδιορισμός της ω_2 με τη βοήθεια του φαινομένου του πυρηνικού συντονισμού, το οποίο επιτρέπει τον προσδιορισμό της ω_2 με ακρίβεια ± 0.5 meV. Δυστυχώς όμως το τέχνασμα αυτό εφαρμόζεται για ελάχιστες τιμές της ω_2 , διότι κατά τον πυρηνικό συντονισμό, δέσμη ακτίνων-Χ απορροφάται από τον πυρήνα εφόσον υπάρχουν πυρηνικές ενεργειακές στάθμες οι οποίες όμως είναι πολύ λεπτότερες των αντίστοιχων ατομικών. Ο διεγερμένος πυρήνας επανεκπέμπει τα απορροφηθέντα φωτόνια μετά από ένα χρονικό διάστημα, που για την περίπτωση του ^{57}Fe είναι 141 ns. Με

το τέχνασμα αυτό η ένταση της σκεδαζόμενης δέσμης για ενέργεια 14.413 keV μετράται με τη βοήθεια ενός φύλου ^{57}Fe και ενός πολύ γρήγορου ανιχνευτή, που λειτουργεί σε συγχρονισμό με την παλμική δέσμη της ακτινοβολίας συγχρότρου.

4.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΡΡΟΦΟΥΜΕΝΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

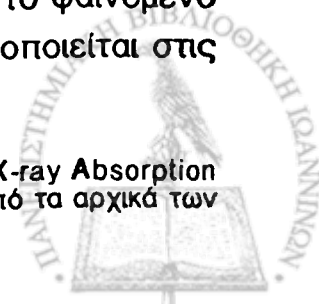
Γενικά

Τα φάσματα απορρόφησης των ακτίνων-Χ, έχουν βρει κατά καιρούς ένα πλήθος εφαρμογών. Στα αέρια έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη των εξωτερικών μη κατειλημμένων ενεργειακών σταθμών, ενώ στα στερεά χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων της ζώνης αγωγιμότητας. Προβλήματα όπως αυτά που έχουν ήδη αναφερθεί προηγουμένως, καθώς επίσης ή μη υπαρξη ισχυρών πηγών ακτίνων-Χ συνεχούς φασματικής κατανομής, δεν επέτρεψαν την εξέλιξη του πεδίου. Μετά όμως την εισαγωγή της ακτινοβολίας συγχρότρου και των νέων τεχνολογιών, η χρήση των φασμάτων απορρόφησης των ακτίνων-Χ στη μελέτη της συμπυκνωμένης ύλης επαναδραστηριοποιήθηκε, προς το παρόν, προς δύο κυρίως κατευθύνσεις. Η πρώτη είναι η φασματοσκοπία της εκτεταμένης δομής του συντελεστή απορρόφησης των ακτίνων-Χ για τη μελέτη της χωρικής δομής των στερεών και η δεύτερη αφορά τη μελέτη της ενεργειακής δομής των μαγνητικών υλικών.

4.3.1 Φασματοσκοπική μέθοδος προσδιορισμού δομής μικρής εμβέλειας.

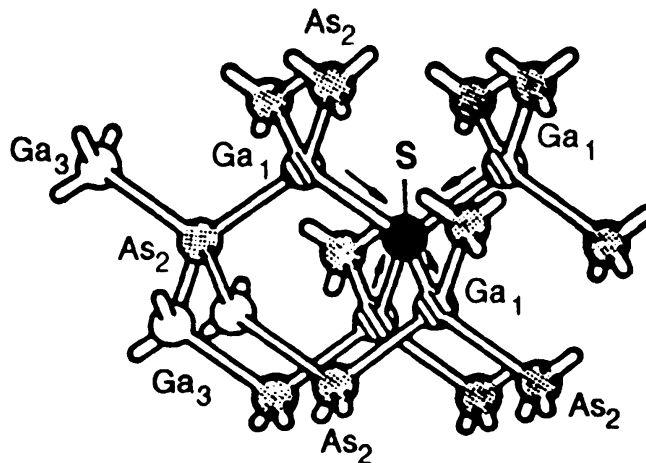
Η Φασματοσκοπία εκτεταμένης λεπτής δομής (ή λεπτής υφής) στην περιοχή της παρυφής του συντελεστή απορρόφησης των ακτίνων-Χ (EXAFS)³⁴ είναι η μόνη φασματοσκοπική μέθοδος που εφαρμόζεται στη μελέτη της χωρικής δομής της συμπυκνωμένης ύλης. Η φασματοσκοπική αυτή μέθοδος των ακτίνων-Χ αποτελεί πιθανώς, το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα της σημασίας των τεχνικών δυνατοτήτων στη μελέτη και κατανόηση των φαινομένων της Φυσικής. Οι πρώτες παρατηρήσεις και θεωρίες της λεπτής δομής του συντελεστή απορρόφησης έγιναν στις αρχές της δεκαετίας του 1920, αλλά το φαινόμενο άρχισε να γίνεται κατανοητό, να ερμηνεύεται ποσοτικά και να αξιοποιείται στις

³⁴ Από τα αρχικά του τίτλου της μεθόδου στην αγγλική ορολογία Extended X-ray Absorption Fine Structure. Κατ' αναλογία θα μπορούσαμε να την αποκαλούμε (ΕΛΥΣΑ) από τα αρχικά των λέξεων Εκτεταμένη Λεπτή Υφή του Συντελεστή Απορρόφησης.



αρχές της δεκαετίας του 1970.

Οι μέθοδοι ελαστικής σκεδάσεως ακτίνων-Χ που χρησιμοποιούνται στον προσδιορισμό της δομής των κρυστάλλων, οι οποίες αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, επιτρέπουν τον προσδιορισμό της περιοδικότητας μεγάλης εμβέλειας και μόνο περιορισμένες πληροφορίες για την περιοδικότητα μικρής εμβέλειας, δηλαδή για το άμεσο περιβάλλον του ατόμου, είναι δυνατό να εξαχθούν. Η υπό συζήτηση μέθοδος, επιτρέπει τον προσδιορισμό της τοπικής δομής γύρω από ένα άτομο, έστω και αν αυτό είναι άτομο προσμίξεως σε μικρή περιεκτικότητα (p.p.m.), π.χ. πρόσμιξη όπως αυτή που φαίνεται στο σχήμα 4.19 όπου ένα άτομο S λαμβάνει θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα του GaAs και επηρεάζει τις θέσεις των ατόμων As και Ga στο χώρο που το περιβάλλει.

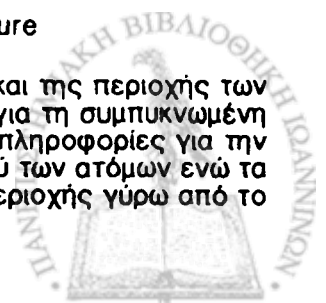


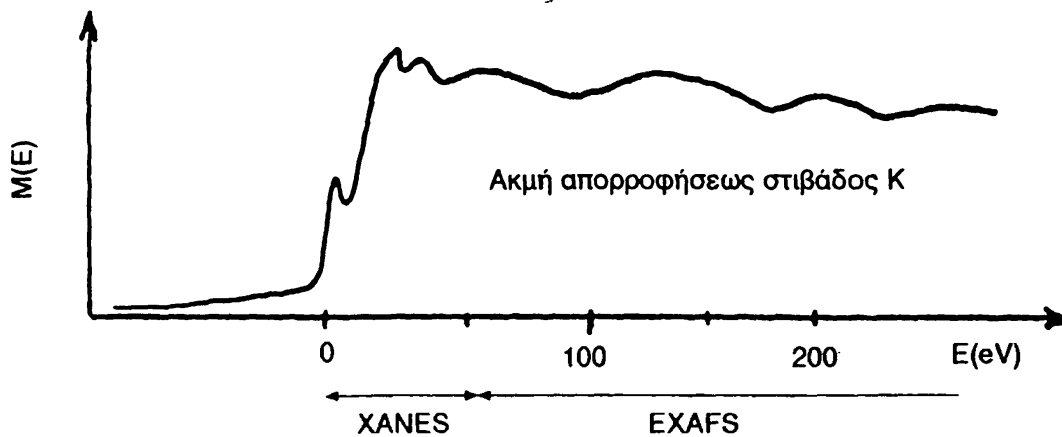
Σχήμα 4.19 Πλέγμα GaAs όπου έχει τοποθετηθεί ένα άτομο S ως πρόσμιξη.

Έχει ήδη λεχθεί (2.1.4) ότι ο συντελεστής απορροφήσεως των ακτίνων-Χ παρουσιάζει ασυνέχεια για ενέργειες φωτονίων ίσες με την ενέργεια ιονισμού των ατομικών στιβάδων του απορροφητή. Λεπτομερής φασματοσκοπική μελέτη του συντελεστή απορρόφησης στην περιοχή της παρυφής, μια τέτοιας ασυνέχειας, παρουσιάζει μια λεπτή δομή η οποία εκτείνεται μέχρι και 1000 eV πάνω από την ενέργεια ιονισμού της αντίστοιχης ατομικής στιβάδας (σχήμα 4.20). Η φασματική περιοχή μέχρι 50 eV πάνω από την ενέργεια ιονισμού είναι γνωστή ως **XANES**³⁵ η δε πέρα από αυτή, ως **EXAFS**³⁶.

³⁵ Από τα αρχικά των Αγγλικών λέξεων X-ray Absorption Near Edge Structure

³⁶ Αρχικά ο όρος EXAFS κάλυπτε όλη την περιοχή συμπεριλαμβανομένης και της περιοχής των XANES. Ο διαχωρισμός επιβλήθηκε από το γεγονός ότι οι συλλεγόμενες για τη συμπυκνωμένη ύλη γνώσεις ποικίλουν στις δύο περιοχές. Τα φάσματα XANES περιέχουν πληροφορίες για την πυκνότητα των μη κατειλημμένων καταστάσεων και για τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων ενώ τα φάσματα EXAFS περιέχουν πληροφορίες για τη χωρική δομή μιας μικρής περιοχής γύρω από το άτομο και για τις θερμικές ταλαντώσεις του ατόμου.





Σχήμα 4.20 Σχηματική παράσταση της εξαρτήσεως του γραμμικού συντελεστή απορροφήσεως από την ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου στην περιοχή της ακμής (παρυφής) απορροφήσεως. Η περιοχή από 0 eV έως περίπου 50 eV πάνω από την ενέργεια ιονισμού της αντίστοιχης στιβάδας, είναι η περιοχή γνωστή ως XANES ενώ η περιοχή από 50 eV έως 1000 eV είναι η περιοχή EXAFS. Ο άξονας ενέργειας του σχήματος παριστάνει την κινητική ενέργεια του φωτοηλεκτρονίου, $E_{κιν} = \omega - E_{ιον}$.

Σύμφωνα με το νόμο του Beer, ο συντελεστής απορροφήσεως ισούται με το γινόμενο του αριθμού n των ατόμων που λαμβάνουν μέρος στη διεργασία της απορρόφησης επί τη δραστική διατομή της φωτοαπορροφήσεως, για την οποία ισχύει:

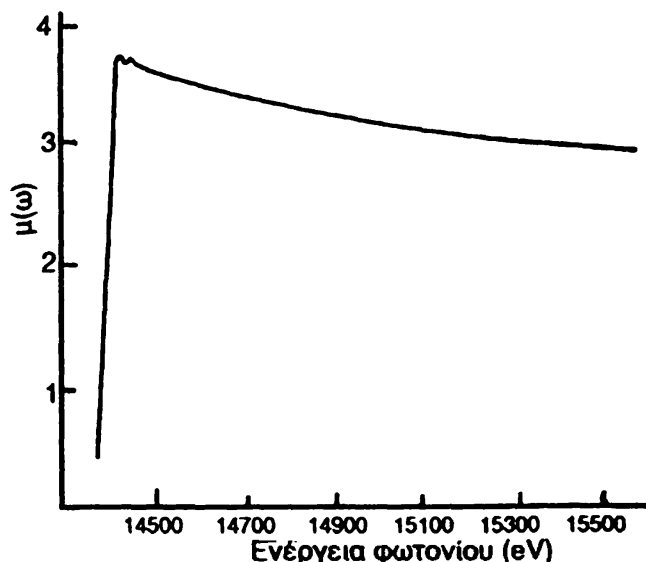
$$\tau_{pe} = (4/3\pi^2) a |M|^2 N(E) \quad 4.19$$

όπου a ένας συντελεστής ο οποίος εξαρτάται από την ενέργεια του φωτονίου, $M = \langle \Psi_T | r | \Psi_a \rangle$ είναι στοιχείο του πίνακα απορροφήσεως, Ψ_a η κυματοσυνάρτηση του δέσμιου ηλεκτρονίου στην αρχική του κατάσταση, Ψ_T η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου στην τελική του κατάσταση και $N(E)$ η πυκνότητα των μη κατειλημμένων ενεργειακών καταστάσεων πάνω από την ενέργεια Fermi. Στην περίπτωση που το άτομο που απορροφά το φωτόνιο είναι ελεύθερο και η Ψ_T είναι η κυματοσυνάρτηση ενός εξωτερικού ατομικού ή ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου, ο συντελεστής απορροφήσεως δεν παρουσιάζει κάποια δομή στη φασματική περιοχή των EXAFS, όπως π.χ. στην περίπτωση της παρυφής απορροφήσεως της K στιβάδας του αερίου Kr (σχήμα 4.21).

Στην περίπτωση όμως που το άτομο περιβάλλεται από άλλα άτομα, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των στερεών και των υγρών, τότε το κύμα De Broglie του εξερχόμενου φωτοηλεκτρονίου σκεδάζεται από τα γύρω άτομα δημιουργώντας φαινόμενα όμοια με εκείνα που θα περίμενε κανείς στην ιδιάζουσα περίπτωση των LEED³⁷, στην οποία, πηγή και ανιχνευτής συνευρίσκονται στο ίδιο σημείο μέσα στο στερεό.

³⁷ Περιθλαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (Low Energy Electron Diffraction)



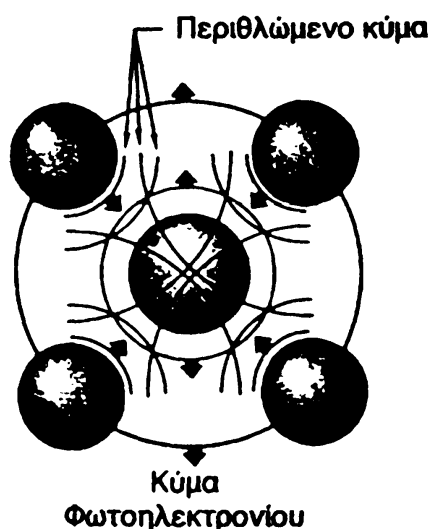


Σχήμα 4.21 Ο συντελεστής απορροφήσεως του αερίου Kr ως συνάρτηση της ενέργειας του φωτονίου στην περιοχή της παρυφής απορροφήσεως της στιβάδας K.

Το μήκος κύματος de Broglie ηλεκτρονίου το οποίο έχει κινητική ενέργεια: $E_{κιν} = \omega - E_{ιον}$ δίνεται από τη σχέση:

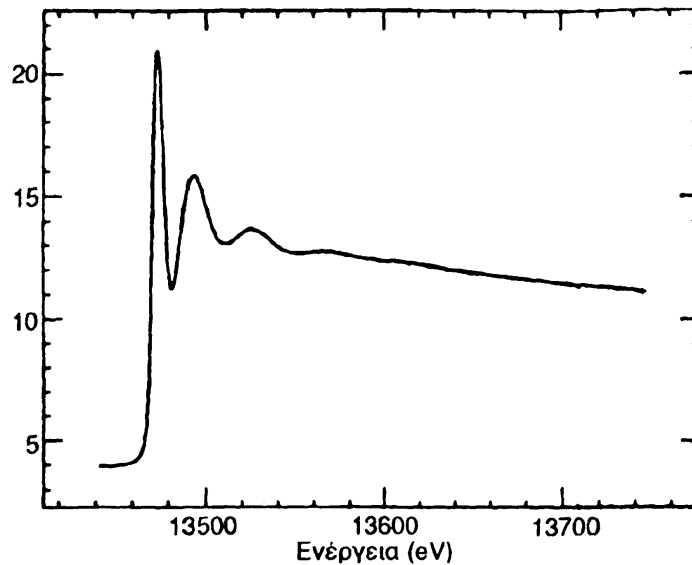
$$\lambda = h [2m(\omega - E_{ιον})]^{-1/2} \quad 4.20$$

όπου ω η ενέργεια του φωτονίου και $E_{ιον}$ η ενέργεια ιονισμού του ατόμου. Εάν η τιμή του λ είναι της τάξεως μεγέθους που αντιστοιχεί σε μεσοατομικές αποστάσεις, τότε το φωτοηλεκτρόνιο σκεδάζεται από τα γειτονικά άτομα όπως φαίνεται στο σχήμα 4.22.



Σχήμα 4.22 Σχηματική παράσταση σκέδασης του κύματος De Broglie του φωτοηλεκτρονίου από γειτονικά άτομα. Το κύμα De Broglie του φωτοηλεκτρονίου, που προέκυψε από την απορρόφηση φωτονίου από το άτομο στο κέντρο, σκεδάζεται από τα περιβάλλοντα άτομα, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η πιθανότητα απορροφήσεως του φωτονίου από το εάν θα σχηματιστούν ή όχι στάσιμα κύματα γύρω από το κεντρικό άτομο.

Αποτέλεσμα της συμβολής των διάφορων αυτών κυματικών δεσμών είναι η εμφάνιση της λεπτής δομής γύρω από την παρυφή απορρόφησης, όπως παραστατικά εμφανίζεται στο σχήμα 4.23.



Σχήμα 4.23 Ο συντελεστής απορρόφησης του GeCl_4 στην περιοχή της παρυφής απορρόφησης της K στιβάδας του Ge.

Η ποσοτική μελέτη του φαινομένου βασίζεται στον υπολογισμό του στοιχείου πίνακα M της σχέσης 4.19, όπου η κυματοσυνάρτηση της τελικής καταστάσεως του φωτοηλεκτρονίου, Ψ_T , είναι το αποτέλεσμα της υπερθέσεως της κυματοσυναρτήσεως του φωτοηλεκτρονίου πριν την σκέδαση από τα γειτονικά άτομα Ψ_0 και της Ψ_σ μετά τη σκέδαση, δηλαδή $\Psi_T = \Psi_0 + \Psi_\sigma$, οπότε το $|M|^2$ της σχέσης 4.19 γίνεται:

$$|M|^2 \propto \Psi_0^2 r^2 \Psi_\alpha^2 + 2\Psi_0 \Psi_\sigma r^2 \Psi_\alpha^2 + \Psi_\sigma^2 r^2 \Psi_\alpha^2 \quad 4.21$$

Ο δεύτερος προσθετός στη σχέση 4.21 είναι ο όρος συμβολής που περιέχει τις πληροφορίες για τη σχετική θέση των γειτονικών ατόμων.

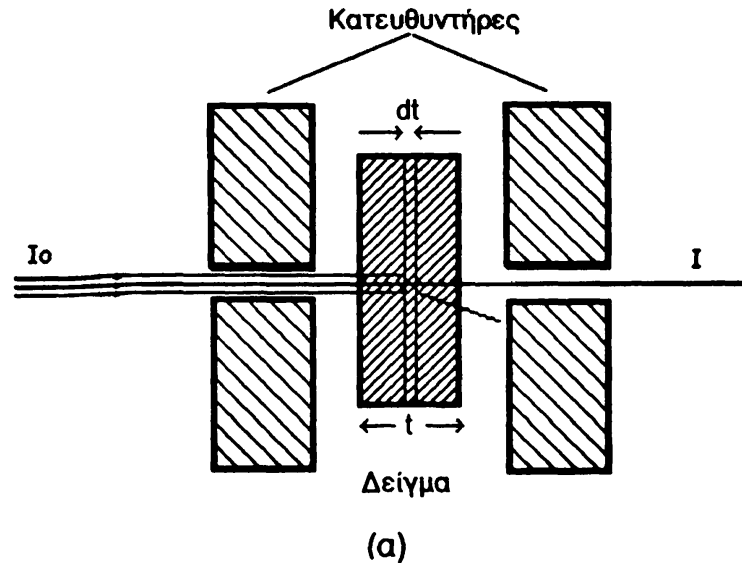
Η λεπτή δομή στην περιοχή της παρυφής απορρόφησης δίνει την κατανομή ηλεκτρονικών φορτίων στη γειτονιά ενός ατόμου σε μία περιοχή που δεν υπερβαίνει τα 10 \AA , δηλαδή την ακτινική κατανομή και επομένως δεν υποκαθιστά άλλες κρυσταλλογραφικές μεθόδους που δίνουν την τρισδιάστατη ηλεκτρονική κατανομή φορτίων.

Η μέθοδος αυτή οφείλει την ευρύτατη διάδοσή της στο ότι σε συνδυασμό με τη χρησιμοποίηση ακτινοβολίας συγχρότρου επιλύει ένα πλήθος προβλημάτων διότι:

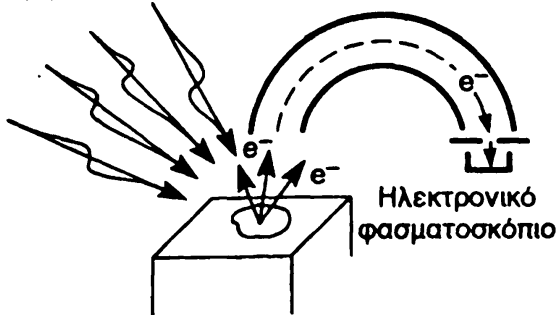


α) η εφαρμογή της δεν απαιτεί μονοκρυστάλλους.

β) εφαρμόζεται εξ ίσου αποτελεσματικά, στα στερεά, κρυσταλλικά και άμορφα, στα κράματα, στα διαλύματα, στα υγρά, στις οργανικές και ανόργανες ουσίες και,



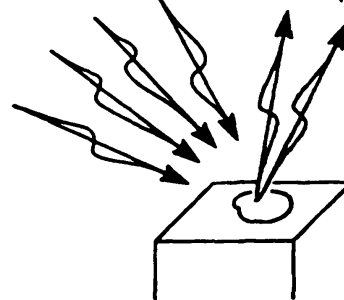
Μονοχρωματική
δέσμη ακτίνων-Χ



(β)

Μονοχρωματική
δέσμη ακτίνων-Χ

Ακτινοβολία φθορισμού
υπό μελέτη ατόμου



(γ)

Σχήμα 4.24 Βασικές μέθοδοι μετρήσεως της απορροφούμενης από δείγμα ακτινοβολίας ακτίνων-Χ. Κοινό χαρακτηριστικό των μεθόδων είναι η δημιουργία προσπίπτουσας μονοενεργειακής δέσμης ρυθμιζόμενης ενέργειας μέσω μονοχρωμάτορα, ο οποίος τοποθετείται μεταξύ πηγής ακτίνων-Χ συνεχούς φάσματος και δείγματος.

α) Μέτρηση της εντάσεως της προσπίπτουσας μονοενεργειακής παράλληλης δέσμης και της κατά την ίδια διεύθυνση εξερχόμενης (κλασσικός τρόπος μετρήσεως). Η απορρόφηση που προσδιορίζεται με αυτό τον τρόπο οφείλεται σε φωτοηλεκτρονικό ιονισμό των ατομικών στιβάδων του δείγματος, καθώς επίσης σε σκέδαση, ελαστική και μη ελαστική, των φωτονίων από τα ηλεκτρόνια του δείγματος. Οι χρήσιμες πληροφορίες περιέχονται μόνο στον προσθετό της δραστικής διατομής της φωτοηλεκτρονικής απορροφήσεως.

β) Μέτρηση της εντάσεως της προσπίπτουσας δέσμης και μέτρηση της ροής της δέσμης των μονοενεργειακών φωτοηλεκτρονίων ή των ηλεκτρονίων Auger.

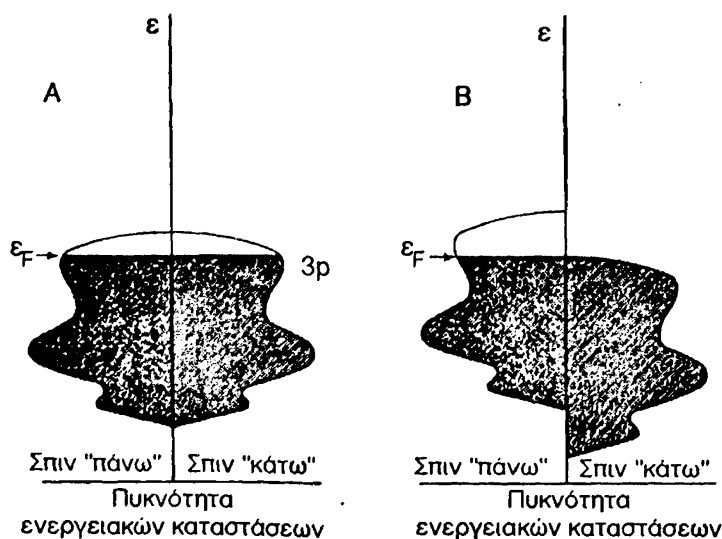
γ) Η μέθοδος αυτή διαφέρει από την προηγούμενη στο ότι αντί της ροής των ηλεκτρονίων μετράται η ένταση φθορισμού των ακτίνων-Χ. Οι δύο τελευταίες μέθοδοι προσδιορίζουν τη φωτοηλεκτρονική απορρόφηση μιας μόνο ατομικής στιβάδας.

γ) λόγω της παλμικής μορφής της ακτινοβολίας συγχρότρου, επιτρέπεται η παρακολούθηση της χρονικής εξαρτήσεως της ηλεκτρονικής πυκνότητας κατά την εξέλιξη των φαινομένων. Η πληροφορία αυτή είναι απαραίτητη για την

κατανόηση της εξελίξεως πλήθους όσων φυσικών, χημικών και βιολογικών φαινομένων. Οι διάφορες τεχνικές καθώς οι υπολογιστικές μέθοδοι είναι εξειδικευμένες και πέρα από τα πλαίσια του παρόντος, ο δε αναγνώστης για την εξοικείωσή του θα πρέπει να καταφύγει σε ειδικά συγγράματα της διεθνούς βιβλιογραφίας. Οι βασικές αρχές για τη λήψη του φάσματος απορρόφησης σκιαγραφούνται στο σχήμα 4.24, όπου μια πολυχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ κατά προτίμηση από δακτύλιο συσσωρεύσεως, μονοχρωματίζεται από μονοχρωμάτορα υψηλής διακριτικής ικανότητας και στη συνέχεια προσπίπτει στο υπό μελέτη δείγμα. Ακολούθως μετράται είτε η ένταση της διερχόμενης δέσμης (σχήμα 4.24α), είτε η ροή των φωτοηλεκτρονίων από εσωτερικές στιβάδες του ατόμου (σχήμα 4.24β), είτε μετράται η ένταση φθορισμού του υπό μελέτη ατόμου του δείγματος ή της προσμίξεως (σχήμα 4.24γ). Η ανεξάρτητη μεταβλητή και στις τρεις περιπτώσεις είναι η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου, που ρυθμίζεται από το μονοχρωμάτορα.

4.3.2. Κυκλικός μαγνητικός διχρωϊσμός ακτίνων-Χ (ΚΜΔ)

Οι μαγνητικές ιδιότητες της κρυσταλλικής ύλης εξαρτώνται από τις πυκνότητες καταστάσεως σπιν των ενεργειακών ζωνών τους, όπως π.χ. στην περίπτωση του Ni που σκιαγραφείται στο σχήμα 4.25.



Σχήμα 4.25 Πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων σπιν της ζώνης σθένους του Ni, A πάνω από τη θερμοκρασία Curie, B κάτω από αυτή τη θερμοκρασία.

Το σχήμα 4.25A παριστάνει την πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων του Ni συναρτήσει της ενέργειας για δύο καταστάσεις του σπιν (πάνω-κάτω) όταν

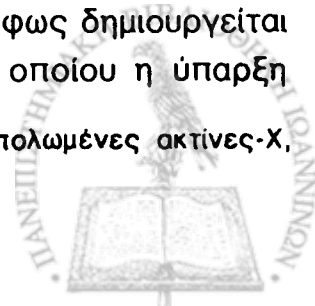


τούτο ευρίσκεται πάνω από τη θερμοκρασία Curie και επομένως είναι στην παραμαγνητική του φάση. Τόσο οι κατελιημμένες όσο και οι κενές ενεργειακές καταστάσεις και για τις δύο κατευθύνσεις του σπιν είναι ισοπληθείς. Αυτό δε συμβαίνει στην περίπτωση της σιδηρομαγνητικής φάσης, που σκιαγραφείται στο σχήμα 4.24B, όπου η ενεργειακή ζώνη για μια κατάσταση του σπιν (σπιν κάτω) είναι τελείως γεμάτη ενώ για την άλλη κατάσταση δεν είναι. Το παράδειγμα αυτό πείθει ότι η μελέτη της συμπυκνωμένης ύλης με την κλασική μέθοδο της φασματοσκοπίας Compton³⁸ που δίδει την πυκνότητα ορμών δεν αρκεί για τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων της ύλης. Καταλληλότερο φαινόμενο για αυτή τη μελέτη είναι το φαινόμενο του Κυκλικού Μαγνητικού Διχρωϊσμού.

Το φαινόμενο του κυκλικού μαγνητικού διχρωϊσμού, δηλαδή το φαινόμενο κατά το οποίο η απορρόφηση των κυκλικά πολωμένων ακτίνων-Χ εξαρτάται από την κατάσταση πολώσεως της δέσμης και τη μαγνήτιση του υλικού, δεν είναι το πρώτο "μαγνητο-οπτικό", φαινόμενο το οποίο παρατηρήθηκε, είναι όμως το πλέον μελετημένο και χρησιμοποιούμενο στη μελέτη της συμπυκνωμένης ύλης μαγνητο-οπτικό φαινόμενο στη φασματική περιοχή των ακτίνων-Χ. Το πρώτο φαινόμενο που παρατηρήθηκε είναι το φαινόμενο του Γραμμικού Μαγνητικού Διχρωϊσμού, το οποίο έχει μόλις δέκα χρόνια ζωής, ενώ αντίστοιχα φαινόμενα στην περιοχή του ορατού φάσματος έχουν παρατηρηθεί από τις αρχές του περασμένου αιώνα.

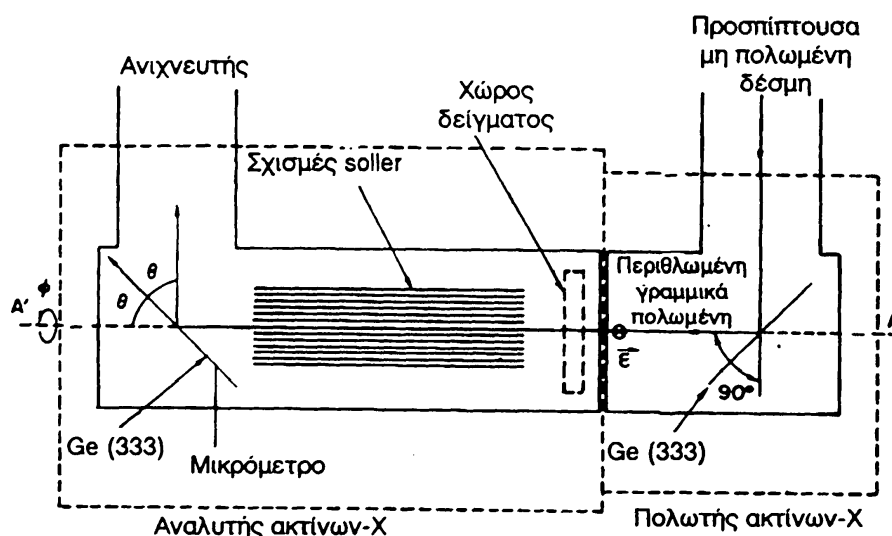
Θα πρέπει να διερωτηθεί κανείς γιατί στην εκατονταετή συνεισφορά των ακτίνων-Χ στην επιστημονική έρευνα και τεχνολογία δεν έχει απαντηθεί το βασικό ερώτημα το οποίο είχε τεθεί από τα πρώτα χρόνια της ανακαλύψεως των ακτίνων-Χ και το οποίο είναι: εμφανίζονται και στις ακτίνες-Χ φαινόμενα πολώσεως ανάλογα αυτών που εμφανίζονται στην περιοχή του ορατού φωτός; Η απάντηση στο ερώτημα αυτό πρέπει να αναζητηθεί στις πειραματικές αδυναμίες για την παραγωγή και ανίχνευση των πολωμένων ακτίνων-Χ πριν από την εφεύρεση των εγκαταστάσεων ακτινοβολίας συγχρότρου οι οποίες παράγουν πολωμένο φως. Το γραμμικά πολωμένο ορατό φως μπορούσε να δημιουργηθεί πριν από την εφεύρεση των Laser από φυσικό φως: α) μετά από ανάκλαση κατά τη γωνία Brewster $\theta = \tan^{-1}n$, όπου n ο δείκτης διαθλάσεως του ανακλώντος μέσου β) μετά από επιλεκτική απορρόφηση της ακτινοβολίας διαφόρων καταστάσεων πολώσεως (διχρωϊσμός) γ) μετά από σκέδαση κατά 90° και δ) μετά από δίοδο του φυσικού φωτός από διπλοθλαστικό υλικό και απομόνωση της μιας από τις δύο εξερχόμενες ακτίνες. Στην ίδια περιοχή, κυκλικά πολωμένο φως δημιουργείται όταν γραμμικά πολωμένο περάσει από πλακίδιο $\lambda/4$, του οποίου η ύπαρξη

³⁸ Το μαγνητικό Compton, δηλαδή η φασματοσκοπία Compton με πολωμένες ακτίνες-Χ, χρησιμοποιείται ήδη στη μελέτη των μαγνητικών υλικών.



στηρίζεται στο φαινόμενο της διπλοθλαστικότητας. Το γεγονός ότι ο δείκτης διαθλάσεως για τις ακτίνες-Χ είναι πρακτικώς μονάδα για όλες τις ουσίες, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το φαινόμενο της διπλοθλαστικότητας θα πρέπει να είναι, αν υπάρχει, κάτω από τα πειραματικά όρια του προσδιορισμού του. Για τον ίδιο λόγο υπάρχει αδυναμία δημιουργίας γραμμικά πολωμένων ακτίνων-Χ από ανάκλαση και τέλος δεν μπορούν να υπάρξουν πλακίδια $\lambda/4$, τουλάχιστον με τη γνωστή από την οπτική μορφή τους³⁹. Ο πρώτος και για πολλά χρόνια μοναδικός πολωτής-αναλυτής βασίζεται στη σκέδαση κατά 90° και σε βελτιωμένη, ως προς την απόδοση μορφή, στην περίθλαση κατά 90° .

Το σχήμα 4.26 παριστάνει ένα σύστημα πολωτή - αναλυτή για ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha$, βασισμένο στην περίθλαση κατά Bragg σε 90° από κρύσταλλο Ge (333).



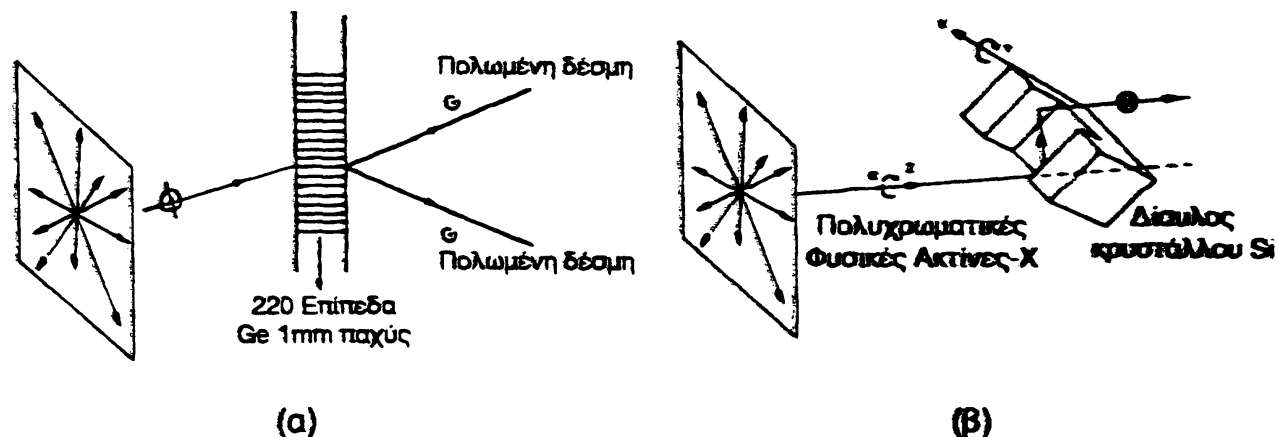
Σχήμα 4.26 Σύστημα πολωτή-αναλυτή ακτίνων-Χ. Οι ακτίνες $\text{CuK}\alpha$ από λυχνία αντικαθόδου χαλκού σκεδάζονται κατά Bragg σε γωνία 90° , από κρύσταλλο Ge (333), πολωμένες (κάτω μέρος του σχήματος πολωτής). Ένα φασματοσκόπιο επίπεδου κρυστάλλου με σχισμές Soller και με επίπεδο κρύσταλλο που ανακλά κατά Bragg σε 90° είναι ο αναλυτής.

Η ανάπτυξη τέλειων κρυστάλλων κατά τα τελευταία χρόνια είχε ως αποτέλεσμα την αξιοποίηση του φαινομένου Borrmann στην κατασκευή λειτουργικών πολωτών-μονοχρωματόρων στην περιοχή των ακτίνων-Χ 10^4 KeV. Κατά την αλληλεπίδραση της περιθλώμενης δέσμης με την προσπίπτουσα σε τέλειο κρύσταλλο σε θέση που πληρούνται οι συνθήκες του Laue, δημιουργούνται στάσιμα κύματα και η ενέργεια ρέει κυρίως κατά μήκος των ατομικών επιπέδων

³⁹ Παρ' όλα αυτά, πρόσφατα έχει επιτευχθεί η κατασκευή πλακιδίου $\lambda/4$ στην περιοχή των 2 keV, αποτελούμενο από μονοκρύσταλλο Si πάχους 16μm.



του κρυστάλλου, με ελαττούμενη απορρόφηση για πόλωση κάθετη προς το επίπεδο προσπτώσεως. Έτσι η σκεδαζόμενη και η διερχόμενη δέσμη είναι μονοεργειακές και πολωμένες με το επίπεδο πολώσεως κάθετο στο επίπεδο προσπτώσεως (σχεδιάσεως, σχήμα 4.27α).



Σχήμα 4.27 α) Πόλωση ακτίνων-Χ από κρύσταλλο Borrmann. β) Πόλωση ακτίνων-Χ με διπλή ανάκλαση κατά Bragg σε 90° από κρύσταλλο τομής διαύλου.

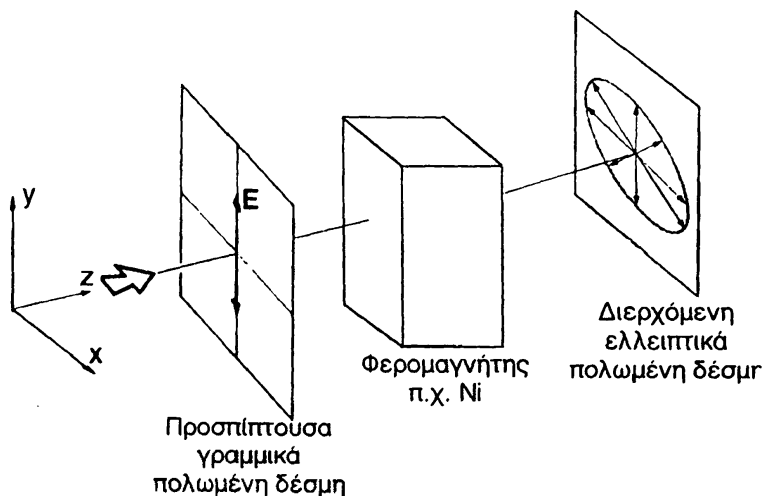
Συνήθεις εργαστηριακές λυχνίες ακτίνων-Χ Cu με κρύσταλλο Si πάχους 1mm, δημιουργούν δέσμες της τάξεως ροής 10^4 rh/ s.mm² για τη γραμμή CuKα₁ ανά kVA ισχύος της λυχνίας, στην περίπτωση της διατάξεως Borrmann. Τέλεια κρύσταλλοι κοπής διαύλου σε διπλή ανάκλαση Bragg σε $\theta_B = 45^\circ$ είναι επίσης μονοχρωμότερες πολωτές και δημιουργούν δέσμες διατομής 0.5×10 mm² ροής μέχρι 10^6 rh/s.mm² για την CuKα₁ ανά kVA καταναλώσεως στη λυχνία (σχήμα 4.27β). Και οι δύο αυτές τεχνικές έχουν περιορισμένες εφαρμογές, δεδομένου ότι εξαρτώνται από την ανάγκη υπάρξεως λυχνίας η οποία να εκπέμπει μήκη κύματος για τα οποία οι υπάρχοντες κρύσταλλοι να περιθλούν σε περιορισμένο εύρος γωνιών και έτσι δεν επιτρέπεται η μελέτη εκτεταμένου ενεργειακού φάσματος.

Απόπειρες δημιουργίας ελλειπτικά πολωμένων ακτίνων-Χ με συνδυασμό κρυστάλλων και εργαστηριακών λυχνιών δεν πέτυχαν να δώσουν ροές μεγαλύτερες από 1rh/s.mm². Έτσι μέχρι πρόσφατα, πηγές κυκλικά πολωμένων ακτίνων-Χ ήταν μερικοί ραδιενεργοί πυρήνες όπως αυτός του ⁵⁷Co που εκπέμπει ακτίνες-γ, 14.4 keV και 122 KeV, λόγω μαγνητικών διπολικών μεταβάσεων στον πυρήνα.

Η εισαγωγή των δακτυλίων συσσωρεύσεως ως πηγή ακτινοβολίας συγχρότρου και ειδικότερα αυτών της τρίτης γενιάς με ένθετες διατάξεις τους ελίτροχους μικρής περιόδου (undulators) ειδικής κατασκευής για την παραγωγή πολωμένων δεσμών γραμμικά, κυκλικά ή ελλειπτικά πολωμένων ακτίνων-Χ κατά βούληση, ρυθμιζόμενης ενέργειας, επανέφερε στην επικαιρότητα το από την

ανακάλυψη των ακτίνων-Χ βασικό ερώτημα "Εμφανίζονται και στις ακτίνες-Χ φαινόμενα πολώσεως όπως αυτά που τόσο εκτενώς έχουν μελετηθεί στην περιοχή του ορατού φωτός;" Και εάν ναι, είναι δυνατόν κανείς να χειρίζεται τις πολωμένες δέσμες ακτίνων-Χ με ανάλογο τρόπο όπως αυτόν της οπτικής περιοχής; Και τέλος πώς μπορούν τα ανωτέρω να αξιοποιηθούν στη μελέτη της συμπυκνωμένης ύλης;

Στις εγκαταστάσεις της ESRF στη Grenoble έχουν εγκατασταθεί δύο ένθετες διατάξεις Helos I και Helos II, για τη μελέτη των φαινομένων που σχετίζονται με πολωμένες ακτίνες-Χ. Η ροή φωτονίων στις διατάξεις αυτές είναι 8-10 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες εκείνων που είχαν επιτευχθεί με τις κλασικές μεθόδους.

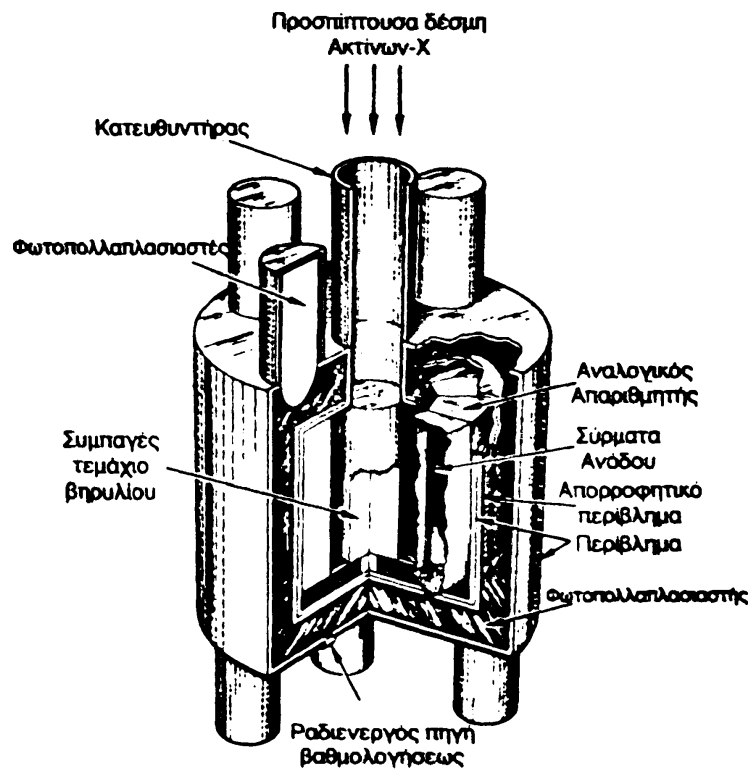


Σχήμα 4.28 Γραμμικά πολωμένη δέσμη που μπορεί να θεωρηθεί ως υπέρθεση δεξιόστροφης και αριστερόστροφης σύμφωνης δέσμης του αυτού πλάτους λόγω επιλεκτικής απορροφήσεως των δύο συνιστωσών, εξέρχεται με άλλη κατάσταση πολώσεως.

Το σχήμα 4.28 σκιαγραφεί πείραμα αρχής οπτικής δραστηριότητας στην περιοχή των ακτίνων-Χ. Μια γραμμικά πολωμένη δέσμη, που μπορεί να θεωρηθεί ως υπέρθεση δύο κυκλικά πολωμένων σύμφωνων δεσμών, μιας δεξιόστροφης και μια αριστερόστροφης, διέρχεται από ένα σιδηρομαγνητικό υλικό όπως π.χ. Νί, το οποίο παρουσιάζει το φαινόμενο του μαγνητικού διχρωϊσμού. Λόγω της διαφορετικής απορροφήσεως των δύο κυκλικά πολωμένων δεσμών, η διερχόμενη δέσμη είναι ελλειπτικά πολωμένη. Είναι φανερό ότι δεν υπάρχει πλέον πρόβλημα για την εξασφάλιση προσπίπτουσας γραμμικά πολωμένης δέσμης, εξακολουθεί όμως να υπάρχει το πρόβλημα του προσδιορισμού των χαρακτηριστικών της διερχόμενης δέσμης. Ούτε το πλάτος της εντάσεως E του ηλεκτρικού πεδίου του ηλεκτρομαγνητικού κύματος των ακτίνων-Χ, ούτε η φάση του είναι δυνατό να προσδιοριστούν εύκολα και για όλα τα μήκη κύματος, με την υπάρχουσα σήμερα

τεχνολογία. Η επιλογή πολωσιμέτρου για τη μελέτη της καταστάσεως πολώσεως μιας δέσμης ακτίνων-Χ είναι άκρως περιορισμένη και η ίδια για πολλές δεκαετίες.

Το σχήμα 4.29 είναι η πλέον εξελιγμένη μορφή πολωσιμέτρου Barkla, το οποίο στηρίζεται στον προσδιορισμό του βαθμού πολώσεως μιας γραμμικά πολωμένης δέσμης από τη σχετική ένταση της σκεδαζόμενης δέσμης σε δύο διευθύνσεις κάθετες μεταξύ τους. Το πολωσίμετρο αυτό, κατάλληλο για μετρήσεις μεγάλου ενεργειακού φάσματος ακτίνων-Χ, υστερεί τόσο σε ευαισθησία όσο και σε ακρίβεια. Άλλα πολωσίμετρα είναι, αυτό που στηρίζεται στη σκέδαση κατά Bragg σε γωνία $\theta_B=45^\circ$ και αυτό με κρύσταλλο Bohrmann, τα οποία είναι κατάλληλα για στενές περιοχές του φάσματος.



Σχήμα 4.29 Πολωσίμετρο ακτίνων-Χ, βασιζόμενο στο φαινόμενο της πολώσεως από σκέδαση σε γωνία 90° . Η προς μελέτη δέσμη ακτίνων-Χ σκεδάζεται από τεμάχιο βηρυλλίου και η ένταση των ακτίνων που σκεδάζονται προς διάφορες κατευθύνσεις, μετράται με αναλογικούς απαριθμητές, οι οποίοι τοποθετούνται περιμετρικά. Η κατάσταση πολώσεως της προσπίπτουσας δέσμης προσδιορίζεται από το λόγο των εντάσεων των διαφόρων απαριθμητών.

Το μέγεθος το οποίο προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια είναι η ένταση της δέσμης, δηλαδή το E^2 , με τις μεθόδους που σκιαγραφούνται στο σχήμα 4.24 της προηγούμενης παραγράφου.

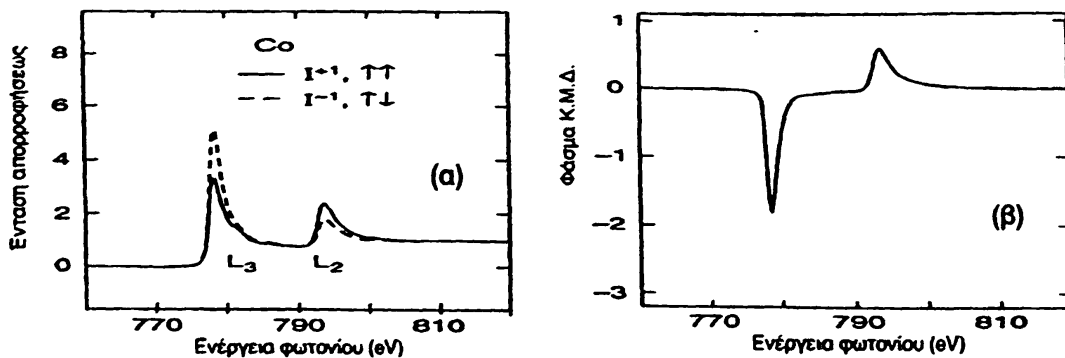
Επανερχόμενοι στο φαινόμενο που περιγράφεται στο σχήμα 4.28, καταλήγει κανείς στο συμπέρασμα ότι λόγω των τεχνικών αδυναμιών, διαπιστώνεται ότι

είναι δυνατό να υπάρξουν μερικές πληροφορίες για το εξερχόμενο ελλειπτικά πολωμένο κύμα, εάν μετρηθεί ξεχωριστά η ένταση της δεξιόστροφης και αριστερόστροφης, κυκλικά πολωμένης ακτινοβολίας, η οποία απορροφάται (σχήμα 4.30).



Σχήμα 4.30 Ξεχωριστή μέτρηση της δεξιόστροφα και αριστερόστροφα κυκλικά πολωμένης ακτινοβολίας.

Η μελέτη του φαινομένου του Κ.Μ.Δ. βρίσκεται στο στάδιο της εξελίξεως και υπάρχει ακόμη μια ρευστότητα σε θέματα συμβολισμών και εκτιμήσεως του ποιά πειραματικά μεγέθη είναι τα πλέον χρήσιμα για τη θεωρητική επεξεργασία, αν και τα πρωτογενή, με κλασικές μεθόδους μετρούμενα μεγέθη είναι η ένταση της προσπίπτουσας $I(\omega)$ και διερχόμενης $I(\omega)$ δέσμης, μεταξύ των οποίων ισχύει η σχέση $I_{\delta}(\omega) = I(\omega)e^{-\mu x}$. Η διαφορά των δύο αυτών εντάσεων είναι η απορροφούμενη⁴⁰ ένταση $I(\omega) = I_0(\omega) - I_{\delta}(\omega)$.



Σχήμα 4.31 Απορροφούμενη ένταση γύρω από τις ακμές απορροφήσεως L_{II} και L_{III} του Co για δεξιόστροφα και αριστερόστροφα κυκλικά πολωμένες δέσμες (α) και η διαφορά τους (β). Η διαφορά αυτή αποκαλείται, από μερικούς ερευνητές, ως φάσμα κυκλικού μαγνητικού διχρωισμού ακτίνων-Χ.

Η διαφορά αυτή μετράται ως συνάρτηση της ενέργειας των φωτονίων της προσπίπτουσας δέσμης, στην περιοχή παρυφής απορροφήσεως του υπό εξέταση

⁴⁰ Η ένταση της απορροφούμενης δέσμης προσδιορίζεται απευθείας εάν χρησιμοποιηθούν οι τεχνικές του σχήματος 4.24β ή 4.24γ.

στοιχείου. Αν και το φαινόμενο του ΚΜΔ ανακαλύφθηκε με μετρήσεις γύρω από την παρυφή Κ του Fe, το πεδίο σήμερα εστιάζει το ενδιαφέρον του σε μετρήσεις φασμάτων στις περιοχές L και M, όπου το φαινόμενο εμφανίζεται εντονότερα. Στο σχήμα 4.31 φαίνεται ένα από τα πρώτα και τα πλέον χαρακτηριστικά φάσματα.

Σε άλλα πειράματα του ΚΜΔ προσδιορίζονται οι γραμμικοί συντελεστές απορροφήσεως ως συνάρτηση της ενέργειας των φωτονίων στην περιοχή της ακμής απορροφήσεως, $\mu^+(\omega)$ και $\mu^-(\omega)$, για κυκλικά πολωμένες ακτίνες με σπιν παράλληλο (-) και αντιπαράλληλο προς τη διεύθυνση του σπιν του φωτονίου. Η προτίμηση της χρήσης των συντελεστών απορροφήσεως αντί για την απορροφούμενη ένταση, οφείλεται στο ότι το εξαρτώμενο από το σπιν προφίλ απορροφήσεως, $(\mu^+ - \mu^-) / (\mu^+ + \mu^-)$, είναι ανεξάρτητο του πάχους του υλικού και αποτελεί "δακτυλικό αποτύπωμα" αυτού. Σε άλλες περιπτώσεις, αντί των συντελεστών απορροφήσεως χρησιμοποιούνται οι ανάλογες προς αυτούς ποσότητες των δραστικών διατομών. Ανομοιομορφία υπάρχει και ως προς τη θέση του προσήμου (+ ή -), που από άλλους χρησιμοποιείται ως δείκτης και από άλλον ως εκθέτης. Τέλος υπάρχει σύγχυση και ως προς τον συμβολισμό του σχετικού προσανατολισμού του σπιν του φωτονίου: σε άλλες περιπτώσεις συγκρίνεται με τη διεύθυνση της μαγνητίσεως του υλικού και σε άλλες με τη διεύθυνση του σπιν των ηλεκτρονίων πλειονότητας.

Η παραπάνω ποικιλία συμβολισμών και ορισμών είναι δικαιολογημένη από το γεγονός ότι στην εξέλιξη του πεδίου συμβάλλουν ερευνητές ποικίλης επιστημονικής εμπειρίας, οι οποίοι φέρνουν μαζί τους μαζί με τη μεθοδολογία και τους αντίστοιχους συμβολισμούς, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα μια επιπρόσθετη δυσκολία στη σύγκριση αποτελεσμάτων διάφορων ερευνητών.

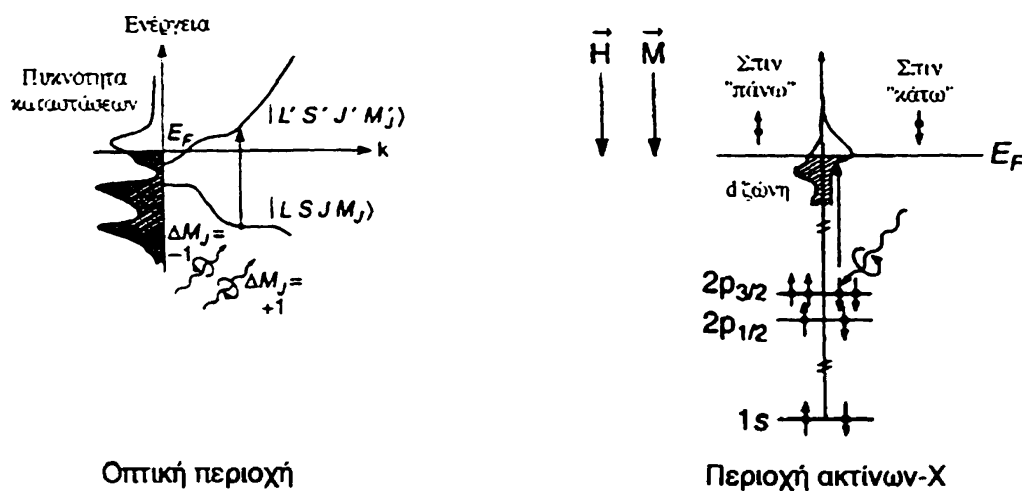
Άλλα φαινόμενα αλληλεπίδρασεως πολωμένων ακτίνων-Χ και συμπυκνωμένης ύλης τα οποία θα μελετηθούν στο άμεσο μέλλον, είναι τα φαινόμενα εκείνα στα οποία η ένταση και όχι η κατάσταση πολώσεως της εξερχόμενης δέσμης περιέχει την πληροφορία για την αλληλεπίδραση.

Η θεωρία του φαινομένου του Κ.Μ.Δ. βρίσκεται και αυτή στο στάδιο της εξελίξεως, ασχολούμενη, με σχετικά απλουστευμένα μοντέλα και παραβλέποντας ένα πλήθος αλληλεπιδράσεων.

Προς το παρόν πειραματικά δεδομένα Κ.Μ.Δ. συλλέγονται με ρυθμούς οι οποίοι αυξάνονται συνεχώς και η θεωρητική επεξεργασία τους επιτυγχάνεται με μοντέλα τα οποία συνεχώς γίνονται πληρέστερα για να συμπεριλάβουν ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις οι οποίες δεν είχαν εντοπισθεί στα πρώτα πειράματα. Αν και απλά μοντέλα εξηγούν ημιτελή πειράματα, είναι χρήσιμο να γίνει κατανοητή η εμφάνιση της επιλεκτικής απορροφήσεως των ακτίνων-Χ με

συλλογισμούς όμοιους με αυτούς που γίνονται σε αντίστοιχο φαινόμενο της οπτικής περιοχής κάνοντας χρήση των κανόνων επιλογής.

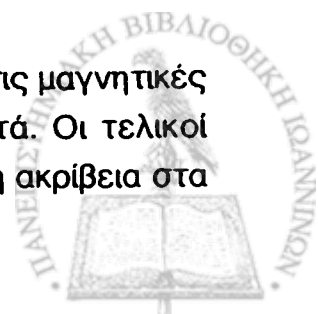
Το σχήμα 4.32 σκιαγραφεί το απλούστερο μοντέλο που δικαιολογεί την ύπαρξη του ΚΜΔ με βάση τους κανόνες επιλογής και την ανομοιογένεια στην πυκνότητα καταστάσεων σπιν στη ζώνη αγωγιμότητας. Όταν ένα ηλεκτρόνιο αρχικής καταστάσεως $|S J M_J\rangle$, υπό την επίδραση κυκλικά πολωμένης ακτινοβολίας μεταβαίνει στην κατάσταση $|L' S' J' M_J'\rangle$, οι κανόνες επιλογής επιβάλλουν $\Delta M_J = M_J - M_J' = +1$ προκειμένου για δεξιόστροφα πολωμένο "φως" και $\Delta M_J = -1$ για αριστερόστροφα πολωμένο "φως".



Σχήμα 4.32 Ποιοτική ερμηνεία του Κ.Μ.Δ. με βάση τους κανόνες διπολικής επιλογής.

Έτσι η απορρόφηση της δέσμης εξαρτάται από την κατάσταση πολώσεως της και τη σχετική πυκνότητα καταστάσεων σπιν στην αρχική και τελική ζώνη. Στην περίπτωση των ακτίνων-Χ, η αρχική κατάσταση είναι κατάσταση δέσμιου ηλεκτρονίου και το φαινόμενο του ΚΜΔ προσεγγίζεται καλύτερα με το μοντέλο των δύο βημάτων, το οποίο καταλήγει σε ποσοτικές σχέσεις για το ΚΜΔ φάσμα. Κατά το πρώτο βήμα διεγείρονται σπιν-πολωμένα ηλεκτρόνια εσωτερικής στιβάδας από την απορροφούμενη πολωμένη ακτινοβολία και κατά το δεύτερο βήμα τα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν σε κενές ενεργειακές καταστάσεις, με πιθανότητα που εξαρτάται από την πυκνότητα των μαγνητικών αυτών καταστάσεων.

Πρόσφατοι υπολογισμοί συνδέουν τα φάσματα του Κ.Μ.Δ. με τις μαγνητικές ροπές εκ περιφοράς και σπιν και διπολική ανισοτροπία, ξεχωριστά. Οι τελικοί τύποι οι οποίοι έτυχαν πειραματικής επαληθεύσεως με ικανοποιητική ακρίβεια στα 3d μέταλλα μεταπτώσεως είναι:



$$\frac{\int_{L_2+L_3} [I_+(\omega) - I_-(\omega)] d\omega}{\int_{L_2+L_3} [I_+(\omega) + I_0(\omega) + I_-(\omega)] d\omega} = -\frac{1}{2h} \langle L_z \rangle$$

$$\frac{\int_{L_3} [I_+(\omega) - I_-(\omega)] d\omega - 2 \int_{L_3} [I_+(\omega) - I_-(\omega)] d\omega}{\int_{L_2+L_3} [I_+(\omega) + I_0(\omega) + I_-(\omega)] d\omega} = \frac{2}{3h} \langle S_z \rangle + \frac{7}{3h} \langle T_z \rangle \quad 4.22$$

όπου I_+ και I_- ή απορροφηθείσα ένταση για τη μετάβαση $2p-3d$ για δεξιόστροφα και αριστερόστροφα κυκλικά πολωμένο φως και I_0 η αντίστοιχη ένταση για γραμμικά πολωμένο φως κατά τη διεύθυνση μαγνητίσεως.

Το φάσμα του ΚΜΔ βρίσκει ένα πλήθος εφαρμογών στη μελέτη των υψηλού τεχνολογικού ενδιαφέροντος μαγνητικών υλικών, μερικές των οποίων είναι:

1) σε αντίθεση με τις μετρήσεις με νετρόνια, όπου προσδιορίζεται η ολική μαγνητική ροπή των ηλεκτρονίων, ο Κ.Μ.Δ. επιτρέπει το διαχωρισμό των μαγνητικών ροπών εκ περιφοράς και εκείνων εκ περιστροφής (σπιν).

2) μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των υλικών έντονης ανισοτροπίας π.χ. των υπέρλεπτων πλακιδίων, πλακιδίων πολλαπλών επιστρώσεων.

3) προσδιορισμός της μαγνητίσεως στρωμάτων μερικών ατομικών επιπέδων των μαγνητικών υλικών.

4) μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των επιφανειών και διεπιφανειών.

5) μελέτη των τοπικών μαγνητικών ροπών με επιλογή θέσεως και ατομικών σταθμών. (Χρησιμοποιώντας ακτινοβολία στην ακμή απορροφήσεως είναι δυνατή η μελέτη κάθε στιβάδας ξεχωριστά).

6) προσδιορισμός των τοπικών μαγνητικών ροπών σε διαλύματα (1%) μαγνητικών προσμίξεων σε σιδηρομαγνητικό περιβάλλον.

7) μέτρηση του τοπικού βρόχου υστερήσεως.

8) μετρήσεις των μαγνητικών ιδιοτήτων των υλικών ως συνάρτηση του χρόνου, της πίεσεως και της θερμοκρασίας.

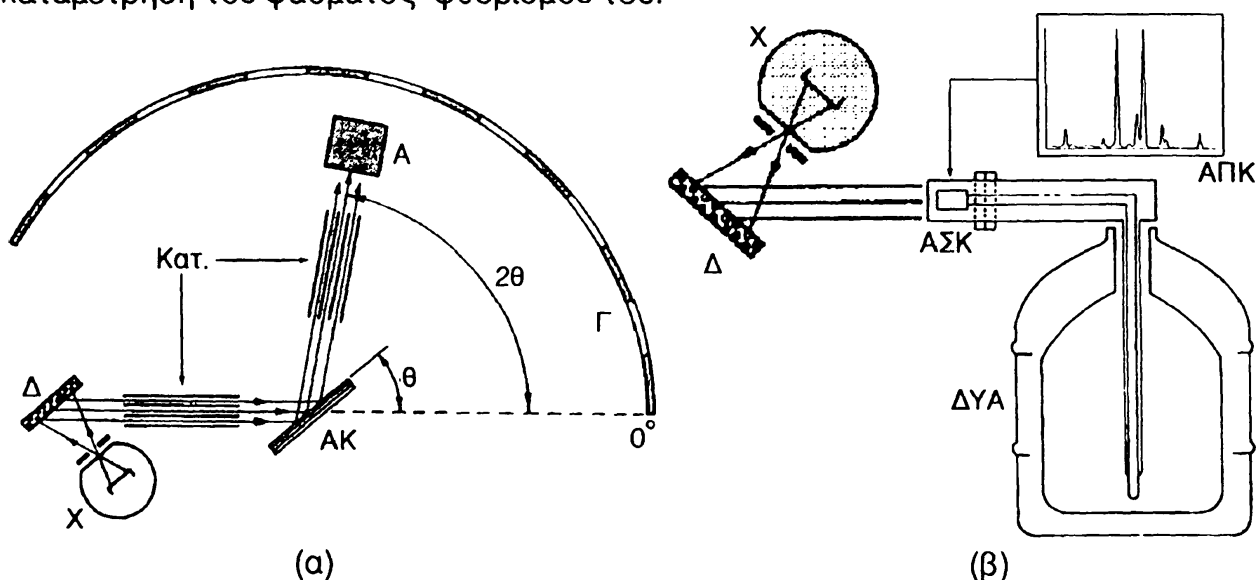
4.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΣΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.

Η ανακάλυψη του H.G.J. Moseley το 1913 για τη συσχέτιση του μήκους κύματος των χαρακτηριστικών γραμμών ακτίνων-Χ με τον ατομικό αριθμό του



εκπέμποντος στοιχείου, αποτέλεσε τη βάση της μεθόδου προσδιορισμού της χημικής συστάσεως μιας ουσίας⁴¹ από το φάσμα φθορισμού ακτίνων-Χ. Δοθέντος ότι η εκπεμπόμενη χαρακτηριστική ακτινοβολία ακτίνων-Χ από κάθε άτομο είναι ανεξάρτητη από τη συνύπαρξη άλλων ατόμων, προκύπτει ότι η ένταση κάθε φασματικής γραμμής εξαρτάται: α) από την ένταση της διεγείρουσας δέσμης, β) από τη δραστική διατομή διεγέρσεως και ιονισμού των σωματίων της διεγείρουσας δέσμης, γ) από την απόδοση φθορισμού της στάθμης του εκπέμποντος ατόμου και δ) από την απορρόφηση των φωτονίων που εκπέμπονται από τα λοιπά στοιχεία του δείγματος. Είναι επομένως δυνατός ο προσδιορισμός της σχετικής περιεκτικότητας των στοιχείων του δείγματος από τη σχετική ένταση των χαρακτηριστικών γραμμών.

Η μέθοδος της "Χημικής αναλύσεως με φθορισμό ακτίνων-Χ" συνίσταται κατ' αρχή, από μια πρωτογενή δέσμη ακτίνων-Χ, που διεγείρει σε φθορισμό ακτίνων-Χ τα στοιχεία στο υπό χημική ανάλυση δείγμα και την καταμέτρηση του φάσματος φθορισμού του.

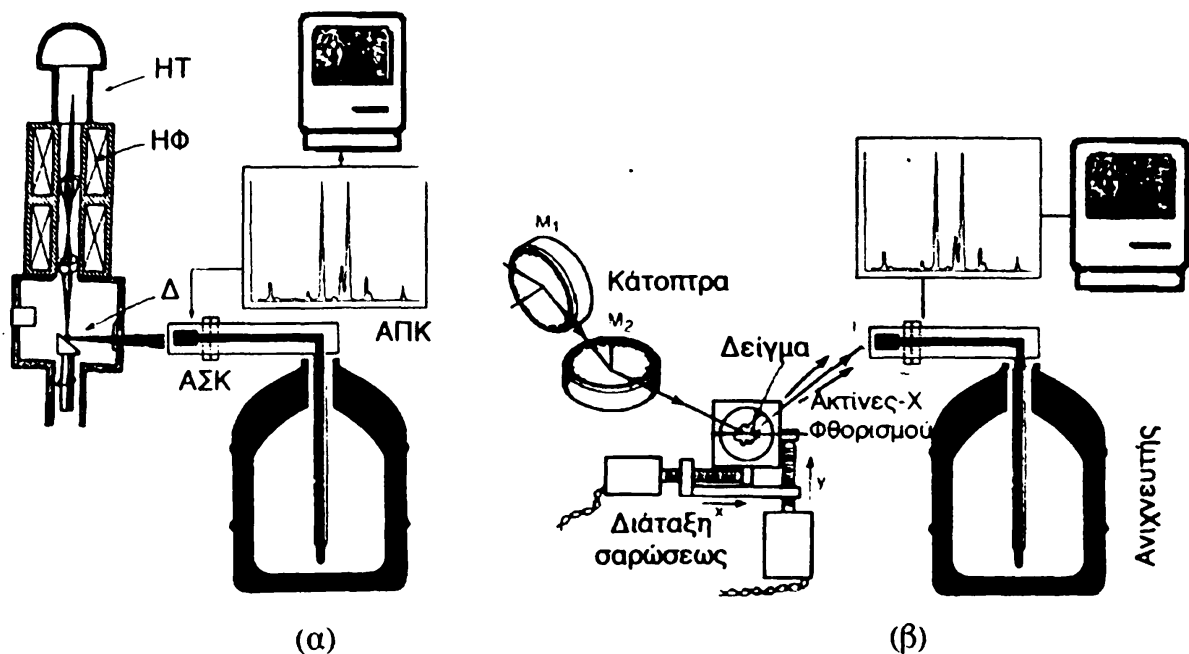


Σχήμα 4.33 α) Κλασική διάταξη η οποία χρησιμοποιείται στη χημική ανάλυση στοιχείων με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων-Χ. Μια φασματοσκοπική λυχνία ακτίνων-Χ ευρείας αντικαθόδου από στοιχείο μεγάλου ατομικού αριθμού (X) διεγείρει σε φθορισμό τα στοιχεία του δείγματος (Δ). Το φάσμα της ακτινοβολίας φθορισμού στην περιοχή των ακτίνων-Χ αναλύεται με τη βοήθεια φασματοσκοπίου επίπεδου αναλύτη κρυστάλλου (AK) με κατευθυντήρες Soller (Kat) και ανιχνευτή (A). Από τη θέση των φασματικών γραμμών προσδιορίζονται τα στοιχεία τα οποία περιέχει το δείγμα (ποιοτική ανάλυση) και από την ολοκληρωμένη ένταση των φασματικών γραμμών, μετά από βαθμονόμηση, η σχετική περιεκτικότητα των στοιχείων στο δείγμα (ποσοτική ανάλυση) β) Στη διάταξη αυτή το φασματοσκόπιο του επίπεδου κρυστάλλου έχει αντικατασταθεί με φασματοσκόπιο διασποράς ενέργειας το οποίο συνίσταται από έναν ανιχνευτή στερεάς καταστάσεως (ΑΣΚ). Αυτό αποτελεί σημαντική βελτίωση, διότι όλο το φάσμα καταγράφεται συγχρόνως σε αναλύτη πολλών καναλιών ΑΠΚ, με αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλής στατιστικής. Το ΔΥΑ είναι ένα δοχείο Dewar που περιέχει υγρό άζωτο απαραίτητο για να κρατά τον κρύσταλλο του ανιχνευτή σε χαμηλή θερμοκρασία.

Το σχήμα 4.33α σκιαγραφεί την απλούστερη και πλέον διαδεδομένη διάταξη που

⁴¹ Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζονται τα στοιχεία που υπάρχουν στο δείγμα και όχι οι χημικές ενώσεις σ' αυτό.

χρησιμοποιείται στην ποιοτική και ποσοτική χημική ανάλυση, όπου η καταγραφή του φάσματος φθορισμού γίνεται με φασματοσκόπιο επίπεδου κρυστάλλου. Μετά την εισαγωγή του ανιχνευτή στερεάς καταστάσεως, το φασματοσκόπιο αυτό έχει αντικατασταθεί από ανιχνευτή στερεάς καταστάσεως και αναλύτη πολλών καναλιών (σχήμα 4.33β). Η χρήση του ανιχνευτή στερεάς καταστάσεως ως φασματοσκοπίου επέκτεινε τη μέθοδο για "in situ" μη καταστρεπτική ανάλυση (βλέπε εικόνα σελίδων 173 και 224) και διευκόλυνε την εφαρμογή της μεθόδου στη μικροανάλυση των ανομοιογενών δειγμάτων. Στις περιπτώσεις που απαιτείται η γνώση της τοπικής χημικής συστάσεως του δείγματος, αυτό επιτυγχάνεται με περιορισμό της γεωμετρικής διατομής της διεγείρουσας ακτινοβολίας και σαρώσεως με τη δέσμη αυτή της επιφάνειας του δείγματος. Ως τέτοια διεγείρουσα δέσμη αρχικά χρησιμοποιήθηκε η δέσμη ηλεκτρονίων⁴² ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (σχήμα 4.34α) σε μια διάταξη γνωστή ως ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως, το οποίο έπαιξε και παίζει σημαντικό ρόλο στη μικροανάλυση, στη βιομηχανία των ηλεκτρονικών και γενικότερα στην έρευνα και τεχνολογία των νέων υλικών.

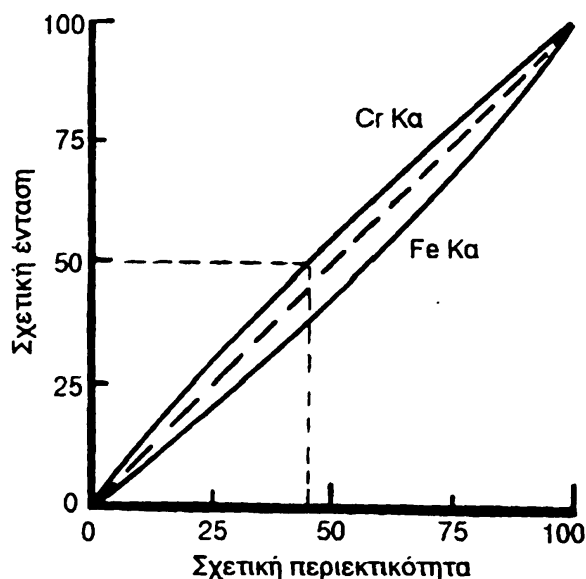


Σχήμα 4.34 Μέθοδοι μικροανάλυσεως για τοπικά ανομοιογενή δείγματα. α) Η δέσμη ηλεκτρονίων ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σαρώσεως εστιάζει πάνω σε μικρή περιοχή του δείγματος από την οποία εκπέμπεται η χαρακτηριστική ακτινοβολία ακτίνων -Χ, η οποία αναλύεται από τον ανιχνευτή στερεάς καταστάσεως. Η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος επιτυγχάνεται με την ηλεκτρονική μετακίνηση της δέσμης των ηλεκτρονίων. β) Στην περίπτωση αυτή, η διεγείρουσα δέσμη είναι δέσμη ακτίνων -Χ ακτινοβολίας συγχρότρου μετά από εστίαση με τη βοήθεια σφαιρικών κατόπτρων πολλαπλής επιστρώσεως. Η σάρωση σ' αυτή την περίπτωση επιτυγχάνεται με μικρομετρική μετατόπιση του δείγματος.

⁴² Ως διεγείρουσες δέσμες έχουν χρησιμοποιηθεί και δέσμες πρωτονίων στις περιπτώσεις που απαιτείται βελτίωση του λόγου σήματος προς θόρυβο, διότι η ακτινοβολία πεδύσεως του πρωτονίου είναι κατά 2000 φορές ασθενέστερη από εκείνη των ηλεκτρονίων.

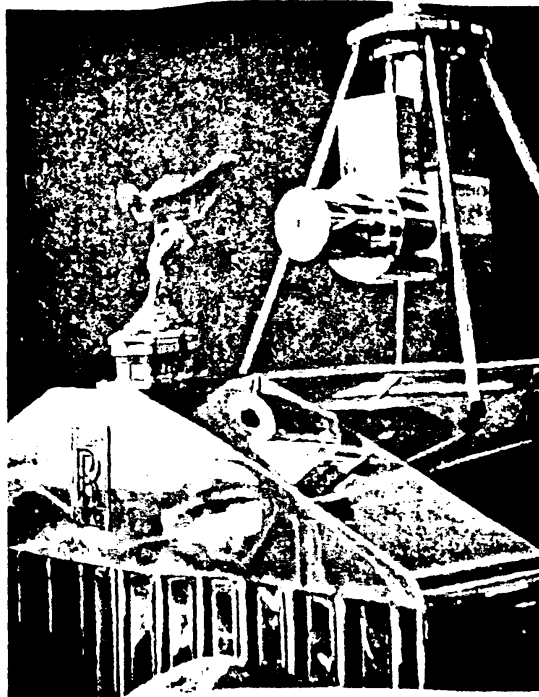
Η χρήση πάντως της δέσμης ηλεκτρονίων για τη διέγερση περιορίζει σημαντικά την εφαρμογή της μεθόδου, διότι απαιτεί την τοποθέτηση του δείγματος σε υψηλό κενό, με αποτέλεσμα να εισάγονται χρονοβόρες διαδικασίες προετοιμασίας και τοποθετήσεώς του, αλλά κυρίως δεν επιτρέπει τη χρησιμοποίηση της μεθόδου στα ασταθή στο κενό δείγματα. Άλλος περιοριστικός παράγων για τη μέθοδο αυτή είναι ότι το δείγμα πρέπει να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα αφ' ενός και αφ' ετέρου να μη είναι ευαίσθητο στην τοπική θέρμανση που προκαλεί η δέσμη των ηλεκτρονίων.

Απαλλαγμένη από τα παραπάνω μειονεκτήματα είναι η μέθοδος που σκιαγραφείται στο σχήμα 3.34β, όπου η διεγείρουσα δέσμη είναι πολυχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ μεγάλης πυκνότητας ροής φωτονίων και μικρής γεωμετρικής διατομής.

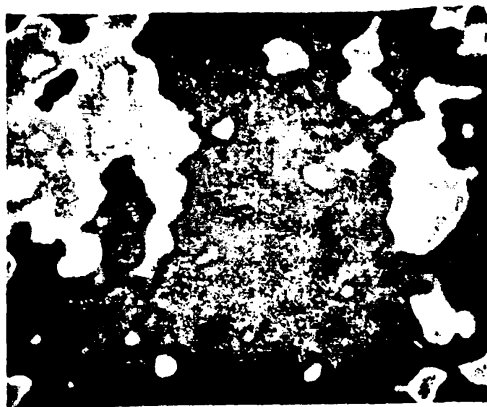


Σχήμα 4.35 Καμπύλη βαθμονομήσεως για την ανάλυση κράματος Fe-Cr. Η σχετική ένταση των FeKa και CrKa είναι σχεδιασμένη ως συνάρτηση της κατά βάρος περιεκτικότητας του κράματος. Η απόκλιση από την αναμενόμενη γραμμική σχέση (εσπινμένη διαγώνια) οφείλεται σε δευτερογενές φαινόμενο. Η ένταση της FeKa είναι ελαττωμένη λόγω της έντονης απορροφήσεώς της από το Cr. Όταν π.χ. η περιεκτικότητα του δείγματος είναι 45% σε Cr τότε η σχετική ένταση της CrKa είναι 50% της ολικής εντάσεως, διότι μέρος της ακτινοβολίας FeKa απορροφάται από το Cr το οποίο διεγείρει σε φθορισμό.

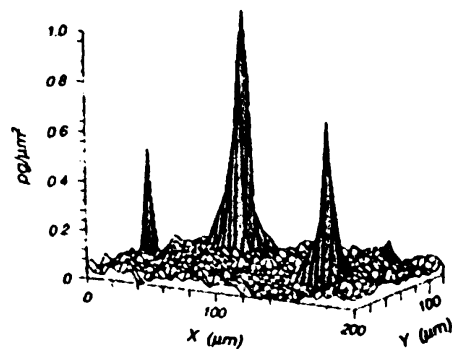
Απαραίτητη σε κάθε περίπτωση χημικής αναλύσεως με ακτινοβολία φθορισμού ακτίνων-Χ, είναι η βαθμονόμηση της συσκευής. Η βαθμονόμηση αυτή συνίσταται στον πειραματικό προσδιορισμό μιας καμπύλης σχετικής εντάσεως των γραμμών των ακτίνων-Χ, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του δείγματος στα αντίστοιχα στοιχεία. Προς το σκοπό αυτό μετά από μία κατά προσέγγιση ανάλυση του προς μελέτη δείγματος για τον προσδιορισμό της συστάσεώς του, παρασκευάζονται μια σειρά δειγμάτων με παραπλήσια συστάση με τα υπό προσδιορισμό στοιχεία και μετράται η σχετική ένταση των φασματικών τους γραμμών (σχήμα 4-35).



Μία από τις πρώτες επιδείξεις της εταιρίας KeveX-ray, των εφαρμογών των ανιχνευτών στερεάς καταστάσεως Si(Li) στη μη καταστρεπτική χημική ανάλυση.



(α)



(β)

- α) Απεικόνιση επί της οθόνης ηλεκτρονικού υπολογιστή των αποτελεσμάτων χημικής μικροανάλυσεως από φάσματα φθορισμού ακτίνων-Χ. Στην οθόνη του υπολογιστή οι περιοχές που ευρίσκονται τα διάφορα στοιχεία απεικονίζονται με αντίστοιχα χρώματα η δε περιεκτικότητα υποδεικνύεται με τον φωτισμό της εικόνας.
- β) Τρισδιάστατο διάγραμμα της μικροανάλυσεως.



Παράρτημα α'**Αντιπροσωπευτική βιβλιογραφία της πρώτης φάσης της κρυσταλλογραφίας.**

1. Robert Hooke. Micrographia. (London, 1665)
2. Nicolaus Steno (Niels Stensen). Nicolai Stenonis de solido intra solidum naturaliter contento dissertationis prodromus. (Florence 1669).
3. Jean Baptiste Louis Romé de l'Isle. Essai de crystallographie, ou description des figures géométriques, propres à différents corps du règne minéral, connus vulgairement sous le nom de cristaux (Paris, 1772)
4. René Just Haüy . Extrait d'une mémoire sur la structure des cristaux de grenat, présenté a l'Academie royale des sciences, approuvé par le 21 Fevrier 1781. J. Phs. (May, 1782)
5. Jean Baptiste Louis Romé de l'Isle . Crytallographie, ou description des formes propres à tous les corps du règne minéral (Paris, 1783) 4 volumes.
6. Christian Samuel Weiss. Dissertatio de Indagando formarum cristallarum caractere geometrico principali. (Dissertation University of Leipzig, 1808)
7. M. l'abbé (René Just) Haüy. Traité de cristallographie (Bachelier et Huzard, Paris, 1822)
8. W.H. Miller. A treatise on crystallography. (Deighton, Bell, and Co., Cambridge, 1839).
9. M.L. Frankenheim. Systeme der Krystalle. (Grass, Barth and Co., Breslau, 1842)
10. A. Bravais. Mémoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace. Journal de l'École Polytechnique Cahier 33, Tome XIX, 1-128 (Paris, 1850)
11. C.Jordan. Mémoire sur les groupes des mouvements. (Brioschi and Cremona's) Annali de Matematica, Series II,2 (1869)
12. Leonhard Sohncke. Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur. (B.G. Teubner, Leipzig, 1879).
13. Pierre Curie. Sur les questions d'ordre. Bull. soc.min. de France 7 (1884) 89-111.
14. Arthur Schoenflies. Krystallsysteme und Krystallstruktur. (B.G. Teubner, Leipzig 1891)
15. E.von Fedorow. Theorie der Krystallstruktur . Z. Krist. 24 (1895) 209-252, 25(1896) 113-224



Παράρτημα β'

Συμβολισμός στοιχείων συμμετρίας

1) Επίπεδα συμμετρίας κάθετα στο επίπεδο προβολής.

Επίπεδο συμμετρίας (κατοπτρικό επίπεδο), m Επίπεδο ολισθήσεως ($\frac{1}{2}$ παράλ. μετατ. ως προς το επ. προβ.), $a, b, \eta \text{ c}$ Επίπεδο ολισθήσεως ($\frac{1}{2}$ κάθ. μετατ. ως προς το επ. προβ.), $a, b \eta \text{ c}$ Επίπεδο ολισθήσεως διαγώνιο (συνδυασμός των προηγούμενων), n Επίπεδο ολισθήσεως αδάμαντα ($\frac{1}{4}$ παράλ. μετατ. συνδυαζομένης με $\frac{1}{4}$ κάθ. μετατ. ως προς το επίπεδο προβολής), d

2) Άξονες συμμετρίας κάθετοι στο επίπεδο προβολής

Άξονας περιστροφής 1ης τάξεως, 1

Άξονας περιστροφής 2ας τάξεως, 2

Άξονας ελικώσεως 2ας τάξεως, 2_1 ($a_s = \pi, t_s = \frac{1}{2} T$)

Άξονας περιστροφής 3ης τάξεως, 3

Άξονας ελικώσεως 3ης τάξεως, 3_1 ($a_s = \frac{2\pi}{3}, t_s = \frac{1}{3} T$)Άξονας ελικώσεως 3ης τάξεως, 3_2 ($a_s = \frac{2\pi}{3}, t_s = \frac{2}{3} T$)

Άξονας περιστροφής 4ης τάξεως, 4

Άξονας ελικώσεως 4ης τάξεως, 4_1 ($a_s = \frac{\pi}{2}, t_s = \frac{1}{4} T$)Άξονας ελικώσεως 4ης τάξεως, 4_2 ($a_s = \frac{\pi}{2}, t_s = \frac{2}{4} T$)

Άξονας ελικώσεως 4ης τάξεως, 4_3 ($a_s = \frac{\pi}{2}$, $t_s = \frac{3}{4} T$)

Άξονας περιστροφής 6ης τάξεως, 6

Άξονας ελικώσεως 6ης τάξεως, 6 ($a_s = \frac{\pi}{3}$, $t_s = \frac{1}{6} T$)

Άξονας ελικώσεως 6ης τάξεως, 6_2 ($a_s = \frac{\pi}{3}$, $t_s = \frac{2}{6} T$)

Άξονας ελικώσεως 6ης τάξεως, 6_3 ($a_s = \frac{\pi}{3}$, $t_s = \frac{3}{6} T$)

Άξονας ελικώσεως 6ης τάξεως, 6_4 ($a_s = \frac{\pi}{3}$, $t_s = \frac{4}{6} T$)

Άξονας ελικώσεως 6ης τάξεως, 6_5 ($a_s = \frac{\pi}{3}$, $t_s = \frac{5}{6} T$)

Κέντρο αναστροφής, $\bar{1}$

Άξονας στροφοαναστροφής 3ης τάξεως, $\bar{3}$

Άξονας στροφοαναστροφής 4ης τάξεως, $\bar{4}$

Άξονας στροφοαναστροφής 6ης τάξεως, $\bar{6}$

Άξονας περιστροφής 2ας τάξεως με κέντρο συμμετρίας, $2/m$

Άξονας ελικώσεως 2ας τάξεως με κέντρο συμμετρίας, $2_1/m$

Άξονας περιστροφής 4ης τάξεως με κέντρο συμμετρίας, $4/m$

Άξονας ελικώσεως 4ης τάξεως με κέντρο συμμετρίας, $4_2/m$

Άξονας περιστροφής 2ης τάξεως με κέντρο συμμετρίας, $6/m$

Άξονας ελικώσεως 6ης τάξεως με κέντρο συμμετρίας, $6_3/m$



Παράρτημα γ'

Ενδοπλεγματικές αποστάσεις $1/d_{hkl}$ συναρτήσει δεικτών Miller των επιπέδων και διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας.

Κρυσταλλικό Σύστημα	$\frac{1}{d_{hkl}^2}$
Κυβικό	$\frac{1}{a^2} (h^2+k^2+\ell^2)$
Τετραγωνικό	$\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2}$
Ορθορομβικό	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2}$
Εξαγωνικό	$\frac{4}{3a^2} (h^2+hk+k^2) + \frac{\ell^2}{c^2}$
Τριγωνικό	$\frac{1}{a} \frac{(h^2+k^2+\ell^2) \sin^2\alpha + 2(hk+k\ell+\ell h) (\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{1-2\cos^2\alpha + 3\cos^2\alpha}$
Μονοκλινές	$\frac{\frac{h^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2} - \frac{2h\ell \cos\beta}{ac}}{\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2}$
Τρικλινές	$[1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma]^{-1} \times$ $\times \left[\frac{h^2}{a^2} \sin^2\alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2\beta + \frac{\ell^2}{c^2} \sin^2\gamma + \frac{2hk}{ab} (\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) + \right.$ $\left. \frac{2k\ell}{bc} (\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) + \frac{2\ell h}{ca} (\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta) \right]$



Παράρτημα δ'

Γωνίες μεταξύ δύο ομάδων επιπέδων δεικτών $(h_1k_1\ell_1)$ και $(h_2k_2\ell_2)$ για τα διάφορα κρυσταλλικά συστήματα.

Κυβικό:

$$\cos(\varphi) = \frac{h_2h_1 + k_2k_1 + \ell_2\ell_1}{\sqrt{h_1^2+k_1^2+\ell_1^2}\sqrt{h_2^2+k_2^2+\ell_2^2}}$$

Τετραγωνικό:

$$\cos(\varphi) = \frac{\ell_2\ell_1a^2 + h_2h_1c^2 + k_2k_1c^2}{\sqrt{\ell_1^2a^2 + h_1^2c^2 + k_1^2c^2}\sqrt{\ell_2^2a^2 + h_2^2c^2 + k_2^2c^2}}$$

Ορθορομβικό:

$$\cos(\varphi) = \frac{\ell_2\ell_1a^2b^2 + k_2k_1a^2c^2 + h_2h_1b^2c^2}{\sqrt{\ell_1^2a^2b^2 + k_1^2a^2c^2 + h_1^2b^2c^2}\sqrt{\ell_2^2a^2b^2 + k_2^2a^2c^2 + h_2^2b^2c^2}}$$

Εξαγωνικό:

$$\cos(\varphi) = \frac{3\ell_2\ell_1a^2 + 2(h_2h_1 + h_1k_2 + h_2k_1 + 2k_2k_1)c^2}{\sqrt{3\ell_1^2a^2 + 4(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1)c^2}\sqrt{3\ell_2^2a^2 + 4(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2)c^2}}$$



Τριγωνικό:

$$\cos(\varphi) = \frac{\frac{h_1 k_2 + h_2 k_1 + h_1 \ell_2 + k_1 \ell_2 + h_2 \ell_1 + k_2 \ell_1}{1 - \sec \alpha} + h_2 h_1 + k_2 k_1 + \ell_2 \ell_1}{\sqrt{2 \frac{h_1 k_1 + h_1 \ell_1 + k_1 \ell_1}{1 - \sec \alpha} + h_1^2 + k_1^2 + \ell_1^2} \sqrt{2 \frac{h_2 k_2 + h_2 \ell_2 + k_2 \ell_2}{1 - \sec \alpha} + h_2^2 + k_2^2 + \ell_2^2}}$$

Μονοκλινές:

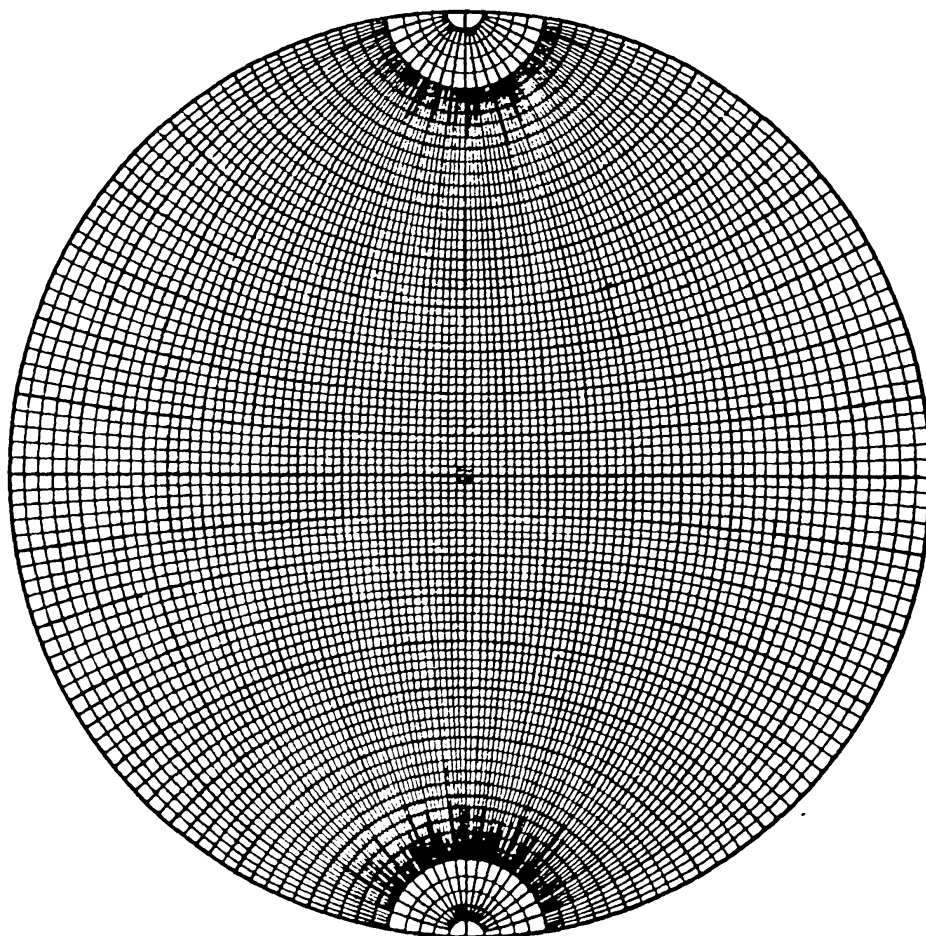
$$\cos(\varphi) = \frac{k_2 k_1 \alpha^2 c^2 (\sin \beta)^2 - (h_1 \ell_2 + h_2 \ell_1) a b c^2 \cos \beta \sin \beta + \ell_2 \ell_1 \alpha^2 b^2 + h_2 h_1 b^2 c^2}{\sqrt{k_1^2 \alpha^2 c^2 (\sin \beta)^2 + \ell_1^2 \alpha^2 b^2 + h_1^2 b^2 c^2 - 2 h_1 \ell_1 a b^2 c \cos \beta}}$$

$$\times \frac{1}{\sqrt{k_2^2 \alpha^2 c^2 (\sin \beta)^2 + \ell_2^2 \alpha^2 b^2 + h_2^2 b^2 c^2 - 2 h_2 \ell_2 a b^2 c \cos \beta}}$$



Παράρτημα ε'

Δίκτυο Wulff



Τόσο οι μεσημβρινοί όσο και οι παράλληλοι γίνονται ανά 2° .

Για να σχεδιαστεί στερεογραφική προβολή, γράφεται σε διαφανές χαρτί κύκλος ακτίνας ίσης με του δικτύου Wulff και τοποθετείται πάνω από το δίκτυο με σύμπτωση των κέντρων. Στη συνέχεια στρέφεται το σχέδιο πάνω στο δίκτυο, περί το κέντρο του, αυτή δε η στροφή ισοδυναμεί με στροφή της στερεογραφικής προβολής περί μια διάμετρο κάθετη στο ισημερινό επίπεδο που δεν μεταβάλλει τις αποστάσεις των σημείων που βρίσκονται σ' αυτή. Με την στροφή του σχεδίου σε κατάλληλη θέση ως προς το δίκτυο Wulff λύνονται διάφορα προβλήματα που αναφέρονται στη στερεογραφική προβολή. π.χ. για το σχεδιασμό της ζώνης δύο δοθέντων πόλων στρέφεται το σχέδιο μέχρις ότου οι πόλοι πέσουν επί του αυτού μεσημβρινού, ο οποίος και αντιγράφεται στο σχέδιο.



Παράρτημα ζ'

Πίνακας συντελεστών για τον υπολογισμό του συντελεστή απορροφήσεως των ακτίνων-Χ

Η βιβλιογραφία των μαζικών συντελεστών απορροφήσεως ακτίνων-Χ είναι εκτεταμένη και ο αριθμός των σχετικών πινάκων είναι μεγάλος. Εδώ περιοριζόμαστε να παραθέσουμε την πλέον εύχρηστη μέθοδο υπολογισμού του μαζικού συντελεστή απορροφήσεως στοιχείων για ενέργειες προσπίπτουσας ακτινοβολίας από 1keV έως 1MeV. Οι υπολογισμοί αυτοί δεν εφαρμόζονται για τιμές ενέργειας ακτινοβολίας στην περιοχή των ακμών απορροφήσεως.

Η δραστική διατομή απορροφήσεως, $\sigma(n)$, από ηλεκτρόνια μιας ηλεκτρονικής στιβάδας ή από ελαστική ή μη ελαστική σκέδαση δίνεται σε barns/atom από τον ημιεμπειρικό τύπο:

$$\ln \sigma(n) = \sum_{i=0}^3 A(n)_i (\ln \omega)^i \quad \zeta-1$$

όπου $A(n)_i$ συντελεστές για κάθε αλληλεπίδραση και ω η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε keV. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι συντελεστές $A(n)_i$ για μερικά στοιχεία.

Η ολική δραστική διατομή απορροφήσεως, $\sigma_{ολ}$, δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma_{ολ} = \sum \sigma(n) \quad \zeta-2$$

σε b/a . Τέλος μεταξύ της ολικής δραστικής διατομής απορροφήσεως σε barns/atom (b/a) και του μαζικού συντελεστή απορροφήσεως, μ/ρ , σε cm^2/g , ισχύει η σχέση:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sigma_{ολ} \cdot \frac{N}{A} \cdot 10^{-24} \quad \text{ή} \quad \frac{\mu}{\rho} = 0.06 \frac{\sigma_{ολ}}{A} \quad \zeta-3$$

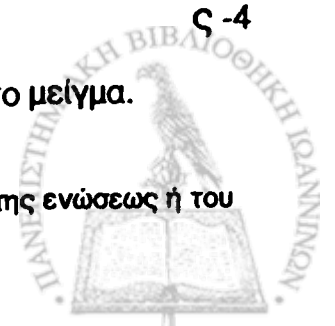
όπου A το ατομικό βάρος και N ο αριθμός Avogadro $N = 6.0225 \times 10^{23}$ a/mole.

Ο μαζικός συντελεστής απορροφήσεως, μ/ρ , μιας χημικής ενώσεως ή ενός ομογενούς μείγματος δίνεται από τη σχέση:

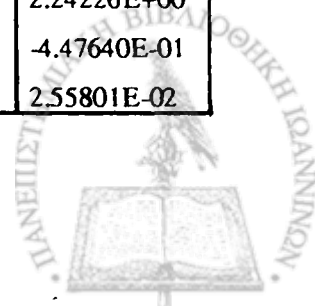
$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i w_i \frac{\mu_i}{\rho_i} \quad \zeta-4$$

όπου w_i είναι το σχετικό βάρος¹ του στοιχείου i στην ένωση ή το μείγμα.

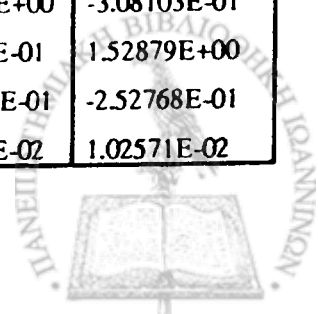
¹ Λόγος του βάρους του στοιχείου στην ένωση ή το μείγμα προς το βάρος της ενώσεως ή του μείγματος.



ΣΤΟΙΧΕΙΟ	A _i	ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ			ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΠΟ ΣΚΕΔΑΣΗ	
		Στιβάδα M	Στιβάδα L	Στιβάδα K	Ελαστική	Μη Ελαστική
1 H	A ₀			2.44964E+00	-1.19075E-01	-2.15772E+00
	A ₁			-3.34953E+00	-9.37086E-01	1.32685E+00
	A ₂			-4.71370E-02	-2.00538E-01	-3.05620E-01
	A ₃			7.09962E-03	1.06587E-02	1.85025E-02
3 Li	A ₀			7.75370E+00	1.34366E+00	-1.08749E+00
	A ₁			-2.81801E+00	1.81557E-01	1.03368E+00
	A ₂			-2.41738E-01	-4.23981E-01	-1.90377E-01
	A ₃			2.62542E-02	2.66190E-02	7.79955E-03
4 Be	A ₀			9.04511E+00	2.00860E+00	-6.90079E-01
	A ₁			-2.83487E+00	-4.61920E-02	9.46448E-01
	A ₂			-2.10021E-01	-3.37018E-01	-1.71142E-01
	A ₃			2.29526E-02	1.86939E-02	6.51413E-03
6 C	A ₀			1.06879E+01	3.10861E+00	-9.82878E-01
	A ₁			-2.71400E+00	-2.60580E-01	1.46693E+00
	A ₂			-2.00530E-01	-2.71974E-01	-2.93743E-01
	A ₃			2.07248E-02	1.35181E-02	1.56005E-02
7 N	A ₀			1.12765E+01	3.47760E+00	-1.23693E+00
	A ₁			-2.65400E+00	-2.15762E-01	1.74510E+00
	A ₂			-2.00445E-01	-2.88874E-01	-3.54660E-01
	A ₃			2.00765E-02	1.51312E-02	1.98705E-02
8 O	A ₀			1.17130E+01	3.77239E+00	-1.73679E+00
	A ₁			-2.57229E+00	-1.48539E-01	2.17686E+00
	A ₂			-2.05893E-01	-3.07124E-01	-4.49050E-01
	A ₃			1.99244E-02	1.67303E-02	2.64733E-02
9 F	A ₀			1.20963E+01	4.00716E+00	-1.87570E+00
	A ₁			-2.44148E+00	-5.60908E-02	2.32016E+00
	A ₂			-2.34461E-01	-3.32017E-01	-4.75412E-01
	A ₃			2.19537E-02	1.87934E-02	2.80680E-02
10 Ne	A ₀			1.24485E+01	4.20151E+00	-1.75510E+00
	A ₁			-2.45819E+00	4.16247E-02	2.24226E+00
	A ₂			-2.12591E-01	-3.56754E-01	-4.47640E-01
	A ₃			1.96489E-02	2.07585E-02	2.55801E-02



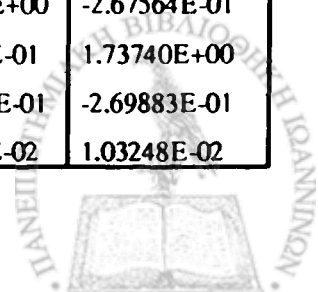
ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΑΙ	ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ			ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΠΟ ΣΚΕΔΑΣΗ	
		Στιβάδα Μ	Στιβάδα L	Στιβάδα Κ	Ελαστική	Μη Ελαστική
11 Na	A0		1.02355E+01	1.26777E+01	4.26374E+00	-9.67717E-01
	A1		-2.55905E+00	-2.24521E+00	1.34662E-01	1.61794E+00
	A2		-1.19524E-01	-2.74873E-01	-3.70080E-01	-2.87191E-01
	A3		0.	2.50270E-02	2.14467E-02	1.31526E-02
13 Al	A0		1.08711E+01	1.31738E+01	4.51995E+00	-4.39322E-01
	A1		-2.77860E+00	2.18203E+00	1.40549E-01	1.30867E+00
	A2		1.75853E-01	-2.58960E-01	-3.52441E-01	-2.11648E-01
	A3		0.	2.22840E-02	1.93692E-02	7.54210E-03
14 Si	A0		1.12237E+01	1.32682E+01	4.64678E+00	-4.14971E-01
	A1		-2.73694E+00	-1.98174E+00	1.62780E-01	1.34868E+00
	A2		1.27557E-01	-3.16950E-01	-3.58563E-01	-2.22315E-01
	A3		0.	2.13928E-02	1.96926E-02	8.41959E-03
16 S	A0		1.18181E+01	1.37394E+01	4.92707E+00	-6.56419E-01
	A1		-2.64618E+00	-2.04786E+00	1.65746E-01	1.65408E+00
	A2		-9.68049E-02	-2.73259E-01	-3.59424E-01	-2.98623E-01
	A3		0.	2.29976E-02	1.95505E-02	1.42979E-02
17 Cl	A0		1.20031E+01	1.36188E+01	5.07222E+00	-7.18627E-01
	A1		-2.41694E+00	-1.71937E+00	1.49127E-01	1.74294E+00
	A2		-2.40897E-01	-3.54154E-01	-3.52858E-01	-3.19429E-01
	A3		0.	2.90841E-02	1.89439E-02	1.58429E-02
20 Ca	A0		1.27044E+01	1.42950E+01	5.32375E+00	-9.82420E-02
	A1		-2.55011E+00	-1.88644E+00	2.06685E-01	1.32829E+00
	A2		-9.43195E-02	-2.83647E-01	-3.61664E-01	-2.13747E-01
	A3		0.	2.26263E-02	1.93328E-02	7.73065E-03
22 Ti	A0		1.31075E+01	1.43506E+01	5.55039E+00	-2.30573E-01
	A1		-2.53576E+00	-1.66322E+00	1.97697E-01	1.45848E+00
	A2		-9.57177E-02	-3.31539E-01	-3.57694E-01	-2.39160E-01
	A3		0.	2.62065E-02	1.89866E-02	9.38528E-03
23 V	A0		1.32514E+01	1.47601E+01	5.65514E+00	-3.08103E-01
	A1		-2.49765E+00	-1.88867E+00	1.99533E-01	1.52879E+00
	A2		-1.06383E-01	-2.71861E-01	-3.57487E-01	-2.52768E-01
	A3		0.	2.15792E-02	1.89691E-02	1.02571E-02



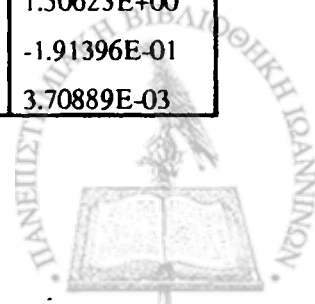
ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΑΙ	ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ			ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΠΟ ΣΚΕΔΑΣΗ	
		Στιβάδα Μ	Στιβάδα L	Στιβάδα Κ	Ελαστική	Μη Ελαστική
24 Cr	A0		1.34236E+01	1.48019E+01	5.77399E+00	-3.87641E-01
	A1		-2.51532E+00	-1.82430E	2.03858E-01	1.59727E+00
	A2		-1.01999E-01	-2.79116E-01	-3.59 699E-01	-2.66240E-
	A3		0.	2.17324E-02	1.92225E-02	011.11523E-02
26 Fe	A0		1.36696E+01	1.43456E+01	5.93292E+00	-3.42379E-01
	A1		-2.39195E+00	-1.23491E+00	2.25038E-01	1.57245E+00
	A2		-1.37648E-01	-4.18785E-01	-3.61748E-01	-2.53198E-01
	A3		0.	3.21662E-02	1.93024E-02	9.85822E-03
27 Co	A0		1.38699E+01	1.47047E+01	6.01478E+00	-4.28804E-01
	A1		-2.50669E+00	-1.38933E+00	2.37959E-01	1.64129E+00
	A2		-8.69945E-02	-3.86631E-01	-3.64056E-01	-2.66013E-01
	A3		0.	3.03286E-02	1.94754E-02	1.06512E-02
28 Ni	A0		1.39848E+01	1.42388E+01	6.09204E+00	-5.04360E-01
	A1		-2.48080E+00	-9.67736E-01	2.52277E-01	1.70040E+00
	A2		-8.88115E-02	-4.78070E-01	-3.66568E-01	-2.76443E-01
	A3		0.	3.66138E-02	1.96586E-02	1.12628E-02
29 Cu	A0		1.42439E+01	1.45808E+01	6.17739E+00	-5.70210E-01
	A1		-2.58677E+00	-1.18375E+00	2.73123E-01	1.75042E+00
	A2		-6.67398E-02	-4.13850E-01	-3.72360E-01	-2.84555E-01
	A3		0.	3.12088E-02	2.01638E-02	1.16930E-02
30 Zn	A0	1.20597E+01	1.43221E+01	1.44118E+01	6.23402E+00	-4.20535E-01
	A1	-1.10258E+00	-2.62384E+00	-9.33083E-01	2.84312E-01	1.63400E+00
	A2	0.	-2.64926E-02	-4.77357E-01	-3.72143E-01	-2.53646E-01
	A3	0.	0.	3.62829E-02	2.00525E-02	9.27233E-03
31 Ga	A0	1.22646E+01	1.44795E+01	1.36182E+01	6.28298E+00	-3.58218E-01
	A1	-2.68965E+00	-2.54469E+00	-3.18459E-01	2.91334E-01	1.60050E+00
	A2	0.	-7.57204E-02	-6.11348E-01	-3.69391E-01	-2.44908E-01
	A3	0.	0.	4.58138E-02	1.97029E-02	8.61898E-03
32 Ge	A0	1.24133E+01	1.46813E+01	1.39288E+01	6.33896E+00	-3.34383E-01
	A1	-2.53085E+00	-2.69285E+00	-4.796.13E-01	2.91512E-01	1.60237E+00
	A2	0.	-2.08355E-02	-5.72897E-01	-3.65643E-01	-2.45555E-01
	A3	0.	0.	4.31277E-02	1.92896E-02	8.71239E-03



ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΑΙ	ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ			ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΠΟ ΣΚΕΔΑΣΗ	
		Στιβάδα Μ	Στιβάδα L	Στιβάδα Κ	Ελαστική	Μη Ελαστική
33 As	Α ₀	1.25392E+01	1.46431E+01	1.34722E+01	6.39750E+00	-3.39189E-01
	Α ₁	-2.41380E+00	-2.48397E+00	-7.73513E-02	2.88866E-01	1.62535E+00
	Α ₂	0.	-796180E-02	-6.60456E-01	-3.61747E-01	-2.50783E-01
	Α ₃	0.	0.	4.92177E-02	1.88788E-02	9.09103E-03
35 Br	Α ₀	1.27612E+01	1.48136E+01	1.32273E+01	6.51444E+00	-4.48001E-01
	Α ₁	-2.37730E+00	-2.42347E+00	1.37130E-01	2.86324E-01	1.76082E+00
	Α ₂	0.	-9.14590E-02	-6.83203E-01	-3.57027E-01	-2.85099E-01
	Α ₃	0.	0.	4.95424E-02	1.83557E-02	1.17865E-02
36 Kr	Α ₀	1.28898E+01	1.49190E+01	1.35927E+01	6.57129E+00	-3.91810E-01
	Α ₁	-2.26021E+00	-2.42418E+00	-3.05214E-02	2.87711E-01	1.73010E+00
	Α ₂	0.	-8.76447E-02	-6.51340E-01	-3.56311E-01	-2.76824E-01
	Α ₃	0.	0.	4.77616E-02	1.82470E-02	1.11280E-02
38 Sr	Α ₀	1.31565E+01	1.50114E+01	1.35888E+01	6.62203E+00	7.99161E-02
	Α ₁	-2.36655E+00	-2.28169E+00	2.20194E-03	3.24559E-01	1.38397E+00
	Α ₂	0.	-1.26485E-01	-6.38940E-01	-3.61651E-01	-1.92225E-01
	Α ₃	0.	0.	4.60070E-02	1.84800E-02	4.78611E-03
40 Zr	Α ₀	1.34508E+01	1.52906E+01	1.27538E+01	6.72275E+00	3.66697E-02
	Α ₁	-2.50201E+00	-2.38703E+00	6.97409E-01	3.23964E-01	1.45207E+00
	Α ₂	0.	-9.12292E-02	-7.89307E-01	-3.59463E-01	-2.08122E-01
	Α ₃	0.	0.	5.64531E-02	1.81890E-02	5.95139E-03
41 Nb	Α ₀	1.35434E+01	1.52088E+01	1.33843E+01	6.79013E+00	2.02289E-04
	Α ₁	-2.50135E+00	-2.20278E+00	2.81028E-01	3.11282E-01	1.49347E+00
	Α ₂	0.	-1.36759E-01	-6.86607E-01	-3.55233E-01	-2.17419E-01
	Α ₃	0.	0.	4.86607E-02	1.78231E-02	6.62245E-03
42 Mo	Α ₀	1.36568E+01	1.53494E+01	1.39853E+01	6.84600E+00	-5.62860E-02
	Α ₁	-2.48482E+00	-2.26646E+00	-1.17426E-01	3.02797E-01	1.55778E+00
	Α ₂	0.	-1.16881E-01	-5.91094E-01	-3.51131E-01	-2.33341E-01
	Α ₃	0.	0.	4.17843E-02	1.74403E-02	7.85506E-03
46 Pd	Α ₀	1.41392E+01	1.55649E+01	1.39389E+01	7.03216E+00	-2.67564E-01
	Α ₁	-2.57206E+00	-2.17229E+00	1.64528E-01	3.49838E-01	1.73740E+00
	Α ₂	0.	-1.27652E-01	-6.62170E-01	-3.70099E-01	-2.69883E-01
	Α ₃	0.	0.	4.76289E-02	1.89983E-02	1.03248E-02



ΣΤΟΙΧΕΙΟ	A _i	ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ			ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΠΟ ΣΚΕΔΑΣΗ	
		Στιβάδα Μ	Στιβάδα L	Στιβάδα Κ	Ελαστική	Μη Ελαστική
47 Ag	A ₀	1.41673E+01	1.56869E+01	1.33926E+01	7.06446E+00	-1.66475E-01
	A ₁	-2.48078E+00	-2.22636E+00	4.41380E-01	3.63456E-01	1.65794E+00
	A ₂	0.	-1.12223E-01	-6.93711E-01	-3.73597E-01	-2.48740E-01
	A ₃	0.	0.	4.82085E-02	1.92478E-02	8.66218E-03
48 Cd	A ₀	1.43497E+01	1.59668E+01	1.25254E+01	7.09856E+00	-5.16701E-02
	A ₁	-2.52756E+00	-2.38363E+00	1.07714E+00	3.72199E-01	1.57426E+00
	A ₂	0.	-8.01104E-02	-8.31424E-01	-3.75345E-01	-2.27646E-01
	A ₃	0.	0.	5.79120E-02	1.93481E-02	7.05650E-03
49 In	A ₀	1.44115E+01	1.62101E+01	1.18198E+01	7.12708E+00	-8.17283E-03
	A ₁	-2.49401E+00	-2.51838E+00	1.45768E+00	3.82082E-01	1.55865E+00
	A ₂	0.	-5.40061E-02	-8.88529E-01	-3.76855E-01	-2.24492E-01
	A ₃	0.	0.	6.05982E-02	1.94151E-02	6.85776E-03
52 Te	A ₀	1.47125E+01	1.61087E+01	1.16656E+01	7.23464E+00	-4.07579E-02
	A ₁	-2.54324E+00	-2.27876E+00	1.71052E+00	3.82493E-01	1.64267E+00
	A ₂	0.	-9.29405E-02	-9.48281E-01	-3.72715E-01	-2.47897E-01
	A ₃	0.	0.	6.53213E-02	1.89194E-02	8.80567E-03
53 I	A ₀	1.47496E+01	1.64086E+01	1.21075E+01	7.27415E+00	-4.04420E-02
	A ₁	-2.48179E+00	-2.48214E+00	1.43635E+00	3.77223E-01	1.65596E+00
	A ₂	0.	-5.07179E-02	-8.82038E-01	-3.69728E-01	-2.51057E-01
	A ₃	0.	0.	6.03575E-02	1.86280E-02	9.04874E-03
56 Ba	A ₀	1.50844E+01	1.66217E+01	1.02250E+01	7.35812E+00	3.44376E-01
	A ₁	-2.56341E+00	-2.48972E+00	2.67835E+00	3.79361E-01	1.38742E+00
	A ₂	0.	-4.49623E-02	-1.12648E+00	-3.64099E-01	-1.86356E-01
	A ₃	0.	0.	7.62669E-02	1.79817E-02	4.24917E-03
68 Er	A ₀	1.60672E+01	1.77988E+01	1.20195E+01	7.80643E+00	2.15233E-01
	A ₁	-2.67587E+00	-2.74671E+00	1.84815E+00	3.73226E-01	1.48545E+00
	A ₂	0.	-2.87580E-03	-9.39582E-01	-3.49147E-01	-1.91908E-01
	A ₃	0.	0.	6.38106E-02	1.65710E-02	3.95645E-03
73 Ta	A ₀	1.63038E+01	1.72410E+01	8.65271E+00	7.94534E+00	1.96871E-01
	A ₁	-2.47214E+00	-2.30313E+00	3.73117E+00	3.87299E-01	1.50623E+00
	A ₂	0.	-5.91006E-02	-1.26359E+00	-3.47926E-01	-1.91396E-01
	A ₃	0.	0.	8.23539E-02	1.63299E-02	3.70889E-03

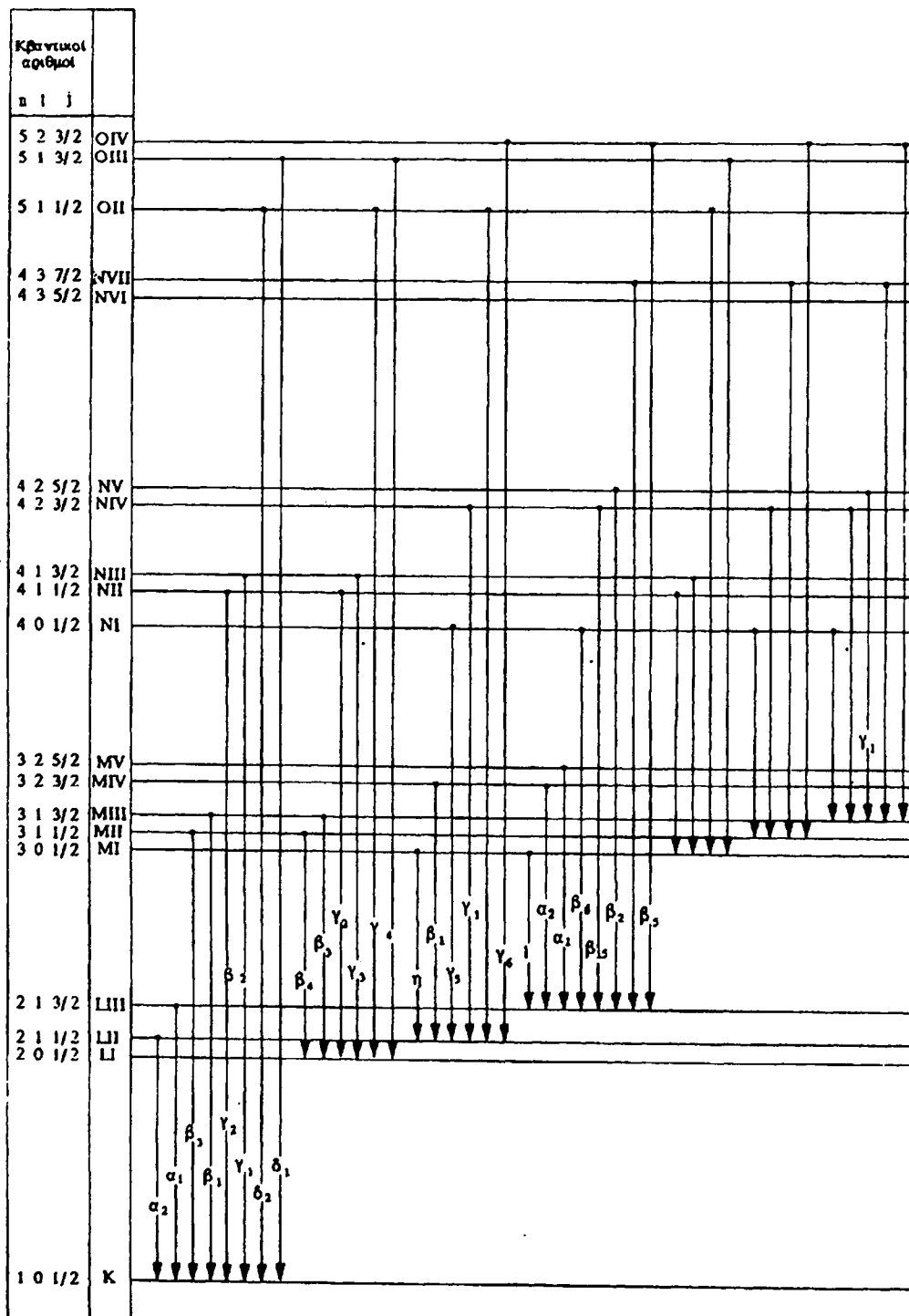


ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΑΙ	ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ			ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΠΟ ΣΚΕΔΑΣΗ	
		Στιβάδα Μ	Στιβάδα L	Στιβάδα Κ	Ελαστική	Μη Ελαστική
74 W	Α ₀	1.62613E+01	1.72533E+01	7.57541E+00	7.97266E+00	1.97266E+00
	Α ₁	-2.60672E+00	-2.23874E+00	4.28874E+00	3.87704E-01	1.51240E+00
	Α ₂	0.	-7.27338E-02	-1.34998E+00	-3.47155E-01	-1.91922E-01
	Α ₃	0.	0.	8.65200E-02	1.62372E-02	3.71450E-03
79 Au	Α ₀	1.64734E+01	1.72240E+01	4.96352E+00	8.10524E+00	1.56916E-02
	Α ₁	-2.57834E+00	-2.23911E+00	5.79212E+00	4.00576E-01	1.65406E+00
	Α ₂	0.	-6.63720E-02	-1.61842E+00	-3.49340E-01	-2.20982E-01
	Α ₃	0.	0.	1.02911E-01	1.63264E-02	5.70751E-03
80 Hg	Α ₀	1.65903E+01	1.71857E+01	1.97594E+01	8.12542E+00	1.14587E-01
	Α ₁	-2.60670E+00	-2.08470E+00	-1.97990E+00	4.05858E-01	1.58076E+00
	Α ₂	0.	-8.53294E-02	-2.76981E-01	-3.50329E-01	-2.02968E-01
	Α ₃	0.	0.	2.68856E-02	1.63772E-02	4.35692E-03
82 Db	Α ₀	1.67131E+01	1.77963E+01	8.63374E+00	8.15996E+00	1.82167E-01
	Α ₁	-2.61538E+00	-2.37691E+00	3.69400E+00	4.18031E-01	1.54661E+00
	Α ₂	0.	-4.55883E-02	-1.21312E+00	-3.52330E-01	-1.95793E-01
	Α ₃	0.	0.	7.74601E-02	1.64660E-02	3.90772E-03
83 Bi	Α ₀	1.67078E+01	1.75348E+01	9.44293E+00	8.17489E+00	1.89860E-01
	Α ₁	-2.58648E+00	-2.23353E+00	3.44965E+00	4.27916E-01	1.56125E+00
	Α ₂	0.	-5.96161E-02	-1.19886+00	-3.55068E-01	-2.00932E-01
	Α ₃	0.	0.	7.83484E-02	1.66601E-02	4.36768E-03
90 Th	Α ₀	1.70483E+01	1.85481E+01	1.34336E+01	8.27843E+00	1.70890E-01
	Α ₁	-2.58569E+00	-2.61281E+00	1.34805E+00	4.79056E-01	1.65561E+00
	Α ₂	0.	-7.90574E-03	-8.13282E-01	-3.67657E-01	-2.29702E-01
	Α ₃	0.	0.	5.55664E-02	1.74621E-02	6.92516E-03
92 V	Α ₀	1.70353E+01	1.75258E+01	1.37951E+01	8.33010E+00	1.08277E-01
	Α ₁	-2.56903E+00	-2.07237E+00	1.23983E+00	4.78314E-01	1.74158E+00
	Α ₂	0.	-7.23932E-02	-8.01545E-01	-3.67250E-01	-2.54104E-01
	Α ₃	0.	0.	5.53596E-02	1.74129E-02	8.95056E-03
94 Pu	Α ₀	1.72953E+01	1.75519E+01	1.82787E+01	8.38174E+00	3.88791E-02
	Α ₁	-2.62164E+00	-2.02162E+00	-1.17371E+00	4.77085E-01	1.82229E+00
	Α ₂	0.	-8.22940E-02	-3.68344E-01	-3.66556E-01	-2.76009E-01
	Α ₃	0.	0.	2.98738E-02	1.73422E-02	1.07392E-02



Παράρτημα ζ'

Ενεργειακό διάγραμμα βολφραμίου



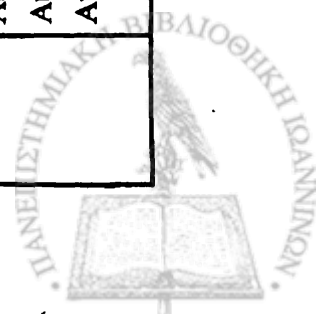
Παράρτημα η'

Χαρακτηριστικές παράμετροι γραμμών ακτίνων-Χ μερικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται ως αντικάθοδοι.

Λιχνία Αντικαθόδου	Φασματική Γραμμή	Ενέργεια keV	Πάχος Γραμμής eV	Σχετική Ενταση	Φίλτρο	πλ στα 50 kV	Απόδοση Φθορισμού ωκ	Απόδοση Φθορισμού ωλ	Απόδοση ακτινοβ. πεδήσεως 50 KeV	Απόδοση ακτινοβ. πεδήσεως 100KeV
Cr	Cr Ka ₁	5.415	1.95	100	V	0.041	2.81x10 ⁻¹	3x10 ⁻³	2.02x10 ⁻³	3.52x10 ⁻³
	Cr Ka ₂	5.405	2.41	50						
	Cr Kb ₁	5.947	2.52	20						
Mn	Mn Ka ₁	5.8987	2.46	100	Cr		3.00x10 ⁻¹		2.13x10 ⁻³	3.71x10 ⁻³
	Mn Ka ₂	5.8876	2.96	50						
	Mn Kb ₁	6.490	3.04	13						
Fe	Fe Ka ₁	6.404	2.65	100	Mn		3.45x10 ⁻¹	3.5x10 ⁻³	2.24x10 ⁻³	3.91x10 ⁻³
	Fe Ka ₂	6.391	3.0	51						
	Fe Kb ₁	7.058	3.59	13						
Co	Co Ka ₁	6.930	2.37	100	Fe				2.35x10 ⁻³	4.10x10 ⁻³
	Co Ka ₂	6.915	3.14	51						
	Co Kb ₁	7.649	4.36	20						
Cu	Cu Ka ₁	8.0478	2.26	100	Ni	0.018	4.45x10 ⁻¹	5.6x10 ⁻³	2.56x10 ⁻³	4.48x10 ⁻³
	Cu Ka ₂	8.027	3.08	51						
	Cu Kb	8.977	5.84	21						
Mo	Mo Ka ₁	17.479	5.20	100	Zr	0.002	7.64x10 ⁻¹	6.7x10 ⁻²	4.41x10 ⁻³	7.17x10 ⁻³
	Mo Ka ₂	17.374	5.87	53						
	Mo Kb ₁	19.608		29						
Z=42	Mo La ₁	22.93		100*						
	Mo La ₂	2.289		11*						

Χαρακτηριστικές παράμετροι γραμμών ακτίνων-Χ μερικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται ως αντικάθοδοι (συνέχεια).

Ag Z=47	Ag Kα ₁	22.163	8.75	100	Rh		8.34x10 ⁻¹	5.6x10 ⁻²	4.71x10 ⁻³	8.29x10 ⁻³
	Ag Kα ₂	21.990	9.01	53						
	Ag Kβ	24.942		31						
	Ag Lα ₁	2.984		100*						
	Ag Lα ₂	2.978		11*						
W Z=74	W Kα ₁	59.318		100						
	W Kα ₂	57.982		58						
	W Kα ₃	57.42		0.04						
	W Kβ ₁	65.223		22						
	W Kβ ₂	67.013		9	Ta		9.57x10 ⁻¹	3x10 ⁻¹	8.44x10 ⁻³	1.47x10 ⁻²
	W Lα ₁	8.398		100*						
	W Lα ₂	8.335		11*						
	W Lβ _{2,15}	9.948		23*						
W Lβ ₅	10.200		0.5*							
Au Z=79	Au Kα ₁	68.804		100						
	Au Kα ₂	66.989		58						
	Au Kα ₃			23						
	Au Kβ ₁	77.984		0.76x10 ⁻³						
	Au Kβ ₂	77.580		0.09	Pt		9.64x10 ⁻¹	3.20x10 ⁻¹	9.18x10 ⁻³	1.60x10 ⁻²
	Au Lα ₁	9.713		100*						
	Au Lα ₂	9.628		11*						
	Au Lβ _{2,15}	11.585		25*						
Au Lβ ₅	11.916		2*							



Παράρτημα θ'

Σχετική ένταση φασματικών γραμμών

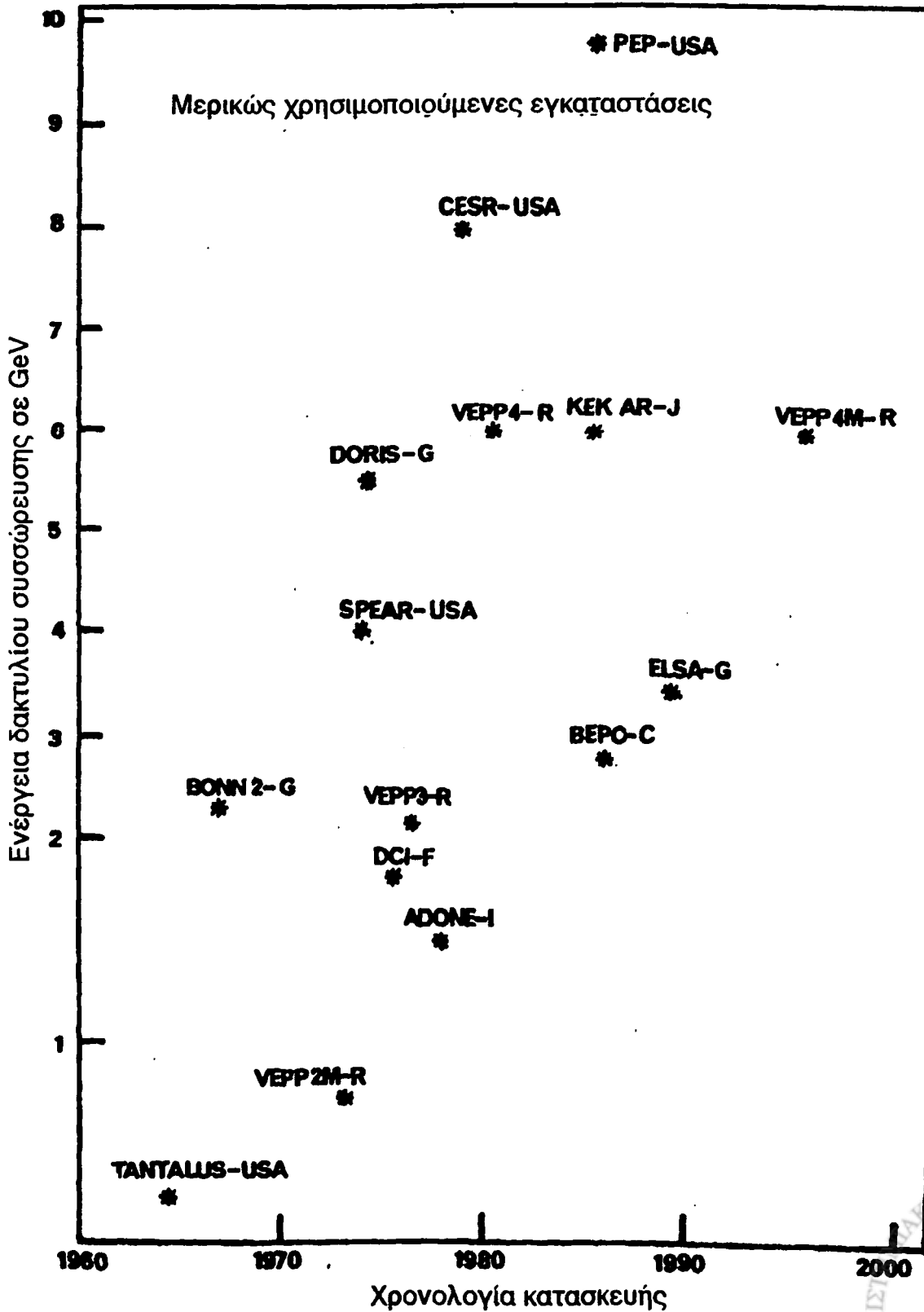
Στοιχείο	$\frac{I(K\alpha_2)}{I(K\alpha_1)}$	$\frac{I(K\beta)}{I(K\alpha)}$ ⁽²⁾	Στοιχείο	$\frac{I(K\alpha_2)}{I(K\alpha_1)}$	$\frac{I(K\beta)}{I(K\alpha)}$
Ca Z=20	0.503	0.128	Ce Z=58	0.545	0.241
Ti Z=22	0.504	0.133	Nd Z=60	0.548	0.246
Cr Z=24	0.505	0.133	Sm Z=62	0.552	0.250
Fe Z=26	0.507	0.134	Gd Z=64	0.555	0.254
Ni Z=28	0.508	0.135	Dy Z=66	0.559	0.257
Zn Z=30	0.510	0.135	Er Z=68	0.563	0.261
Ge Z=32	0.512	0.148	Yb Z=70	0.567	0.264
Se Z=34	0.514	0.158	Hf Z=72	0.571	0.267
Kr Z=36	0.516	0.168	W Z=74	0.575	0.270
Sr Z=38	0.518	0.177	Os Z=76	0.579	0.272
Zr Z=40	0.520	0.185	Pt Z=78	0.583	0.275
Mo Z=42	0.522	0.193	Hg Z=80	0.588	0.277
Ru Z=44	0.525	0.201	Pb Z=82	0.592	0.279
Pd Z=46	0.527	0.208	Po Z=84	0.597	0.281
Cd Z=48	0.530	0.214	Rn Z=86	0.602	0.283
Sn Z=50	0.533	0.220	Ra Z=88	0.607	0.285
Te Z=52	0.536	0.226	Th Z=90	0.612	0.287
Xe Z=54	0.539	0.231	U Z=92	0.617	0.288
Ba Z=56	0.542	0.236	Pu Z=94	0.622	0.290

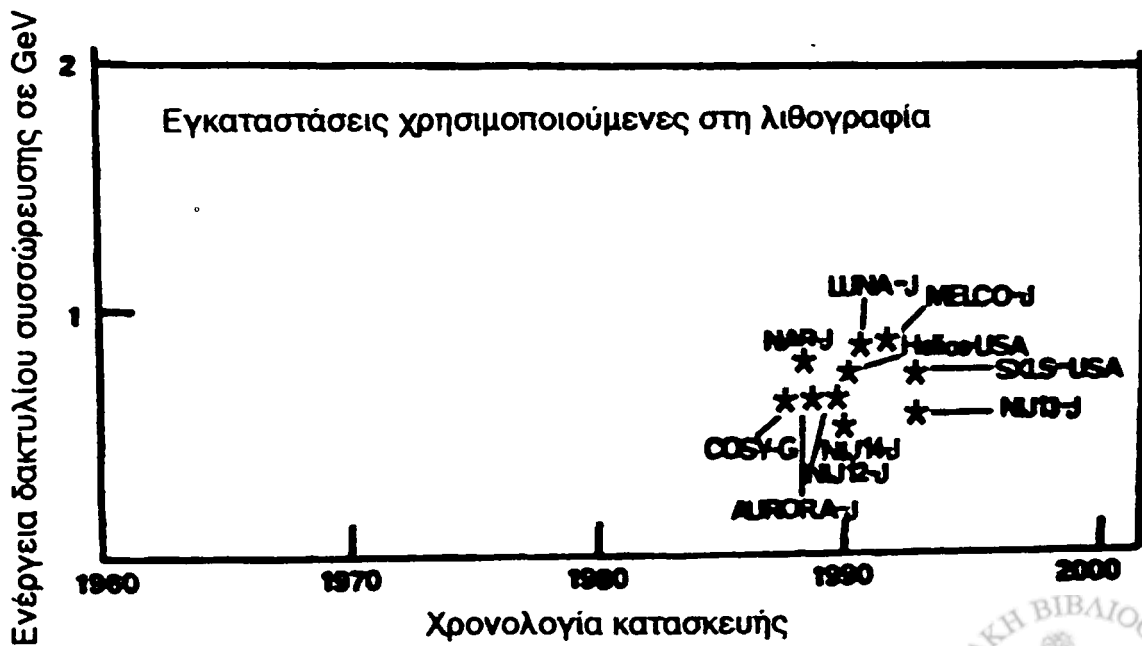
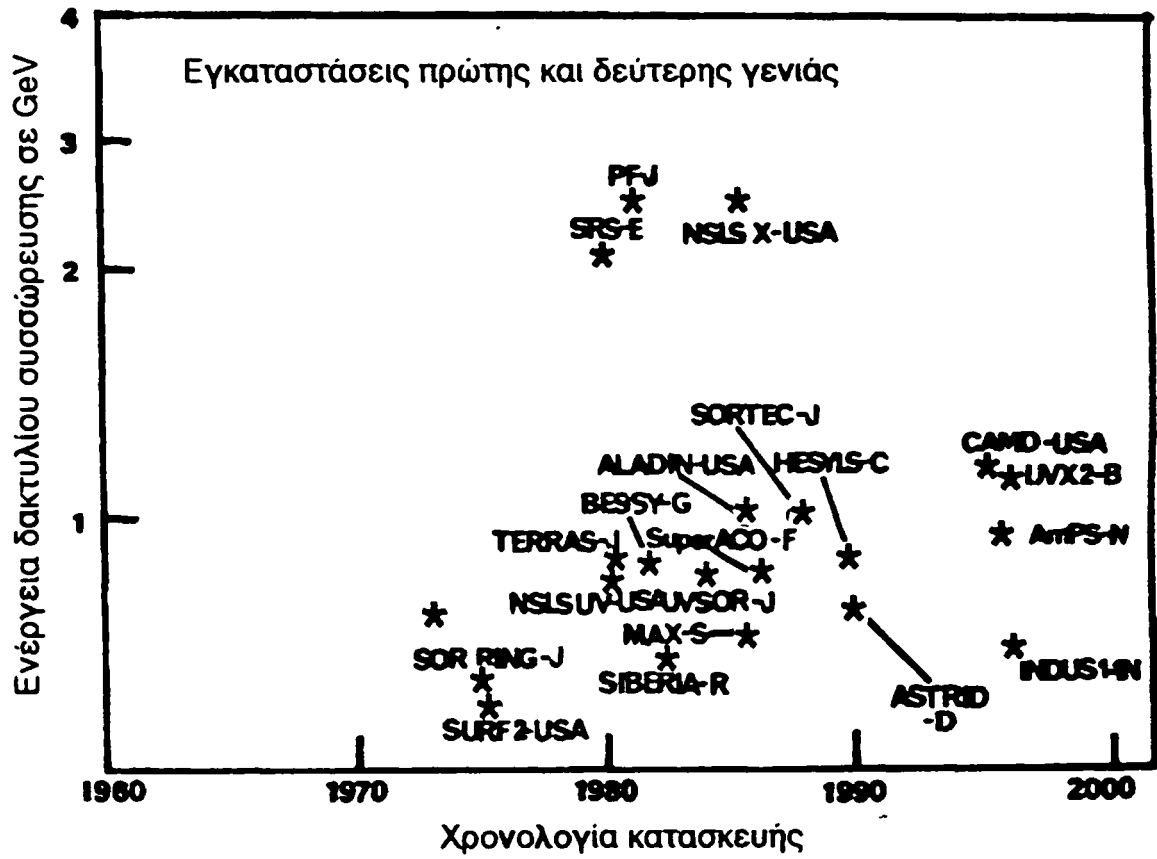
² Σαν μήκος κύματος της $K\alpha$ επεκράτησε να χρησιμοποιείται το $\lambda_{K\alpha} = \frac{1}{3} (2\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2})$

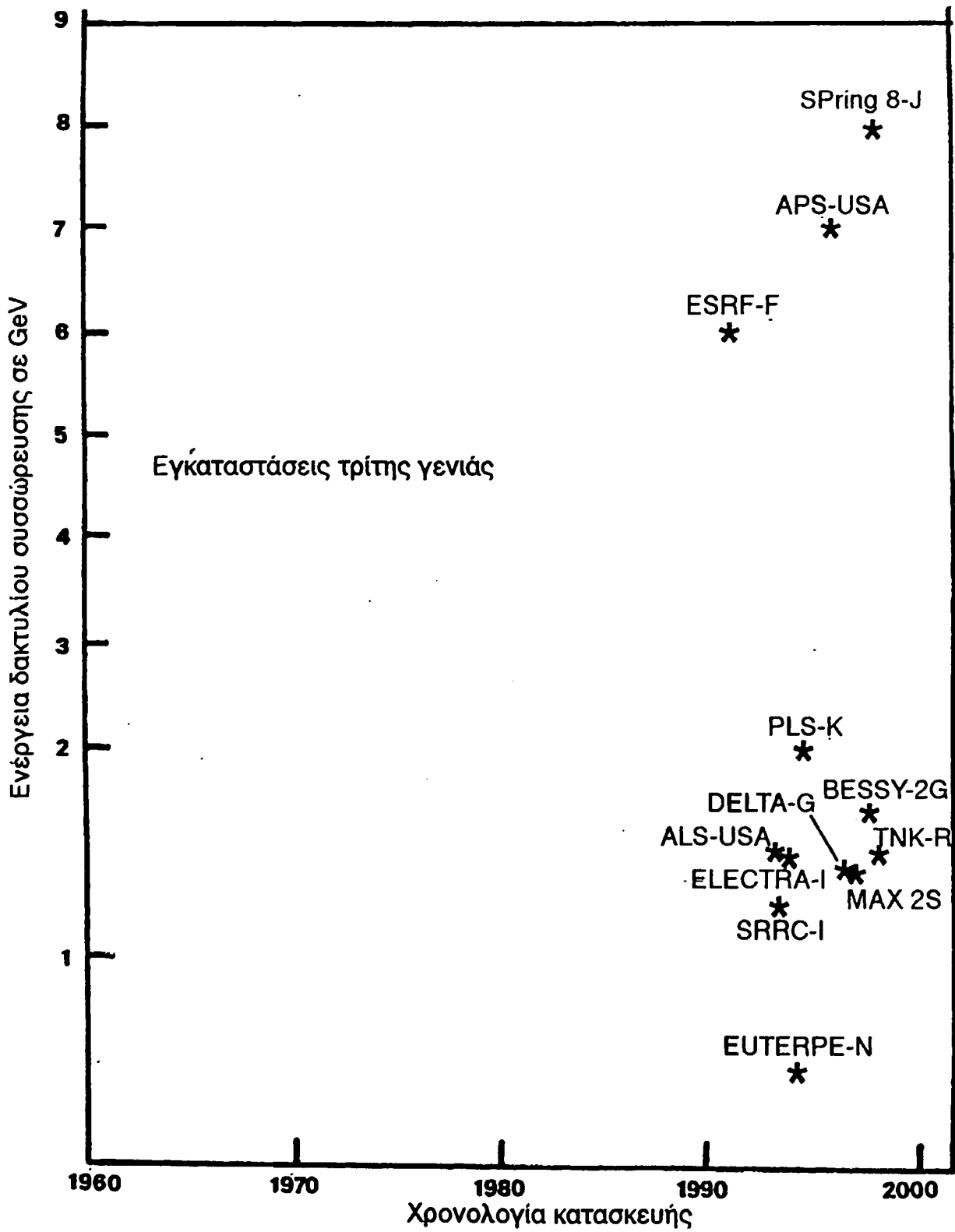


Παράρτημα ι'

Εγκαταστάσεις ακτινοβολίας σύγχροτου ανά τον κόσμο.







Παράρτημα ια'

Εφαρμογές ακτινοβολίας συγχρότρου

Πίνακας Ι

Εφαρμογές της ακτινοβολίας συγχρότρου στην έρευνα

1.	Λεπτή δομή του συντελεστή απορροφήσεως στην περιοχή των ακτίνων-Χ (EXAFS)
2.	Απορρόφηση των ακτίνων-Χ πλησίον της αιχμής απορροφήσεως (XANES)
3.	Φασματοσκοπία μη ελαστικής σκέδασεως ακτινοβολίας Χ (IXSS)
4.	Σκέδαση ακτίνων-Χ στην περιοχή των Μικρών γωνιών (SAS)
5.	Σκέδαση ακτίνων-Χ από μονοκρύσταλλο
6.	Τοπογραφία ακτίνων-Χ
7.	Μικροσκοπία στην περιοχή των Μαλακών ακτίνων-Χ
8.	Φασματοσκοπία με χρονική ανάλυση
9.	Φασματοσκοπία φθορισμού
10.	Ηλεκτρονική φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-Χ (XPS)
11.	Ηλεκτρονική φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδεις (UPS)
12.	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (PES)
13.	Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Compton με γωνιακή ανάλυση (ARCRES)
14.	Ηλεκτρονική φάσματοσκοπία για Χημική ανάλυση (ESCA)



Πίνακας II

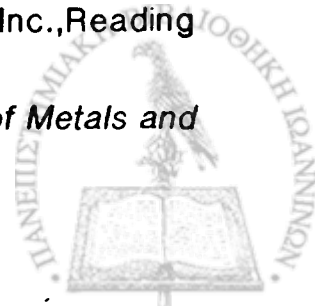
Τεχνολογικές Εφαρμογές της ακτινοβολίας συγχρότρου στην τεχνολογία

1.	Μικροαπεικόνιση-μικροανάλυση: Χαρτογραφεί στοιχεία μεταξύ $20 \leq z \leq 40$ σε ποσότητα μερικών fg (10 ⁻¹⁵ gr) σε χρόνο 30 sec με χωρική διακριτική ικανότητα 2μm.
2.	Μικροτομογραφία: Με τη βοήθεια υπολογιστή ανάδειξη τρισδιάστατου ειδώλου από μετρήσεις απορροφήσεως σε δύο μ.κ. πάνω και κάτω από την αιχμή απορροφήσεως.
3.	Μικροσκόπια ακτίνων-Χ : διακριτική ικανότητα 700 °Α
4.	Φασματοσκόπια απορροφήσεως ακτίνων-Χ (XANES, EXAFS, SEXAFS)
5.	Παλμική ή στροβοσκοπική φασματοσκοπία ακτίνων-Χ
6.	Τοπογραφία
7.	Λιθογραφία ακτίνων-Χ: Ελαττώνει τις ελάχιστες διαστάσεις των σχηματισμών στα ολοκληρωμένα κυκλώματα σε 0.25μm
8.	Μικρομηχανική
9.	Νανοκατασκευές



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Auleytner J., *X-Ray Methods in the Study of Defects in Single Crystals*, Pergamon Press, Oxford, 1967.
- Αλεξόπουλος Κ. Δ., Μαρίνος Δ. Ι., *Γενική Φυσική τομος τρίτος, Ατομική και Πυρηνική Φυσική*, εκδ. Ολυμπία, Αθήνα 1995.
- Ασημακόπουλος Π., *Πυρηνική Φυσική τόμος II*. Ιωάννινα, 1984.
- Βαρώτσος Π. Α., Αλεξόπουλος Κ. Δ., *Φυσική Στερεάς Κατάστασης*, εκδ. Σαββάλας, Αθήνα, 1994.
- Biggs F., Mendelson L. B., Mann J. B., *Hartree-Fock Compton Profiles for the Elements*, Atomic Data and Nuclear Data Tables, **16**, 201-309, 1975.
- Birks L. S., *Electron Probe Microanalysis*, Interscience Publishers, N.Y. and London, 1963.
- Bloss F. D., *Crystallography and Crystal Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1971.
- Blokhin M. A., *Methods of X-Ray Spectroscopic Research*, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1965.
- Bogdankevich O. V. and Nikolaev F. A., *Methods in Bremsstrahlung Research*, Academic Press, N.Y.-London, 1966.
- Bragg L. sir., *The Crystalline State, a general survey*, G Bell and Sons Ltd, London, 1962.
- Brumberger H., editor, *Small-Angle X-Ray Scattering*, Gordon and Breach, Science Publishers, N.Y., London, Paris, 1967.
- Buerger M. J., *Crystal Structure Analysis*, John Wiley & Sons, N.Y., 1960.
- Chang S. L., *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, N.Y., Tokyo, 1984.
- Clark G. L., *Applied X- Rays*, Mc Graw Hill Book Company. N. Y., Toronto, London, 1955.
- Cohen J. B., *Diffraction Methods in Material Science*, The Macmillan Company, N.Y., 1966.
- Compton A. H. and Allison S. K., *X-Rays in Theory and Experiment*, 2nd ed., D Van Nostrand Company Inc, Princeton N.J., 1935 (14th printing).
- Cosslett V. E. and Nixon W. C., *X-Ray Microscopy*, Cambridge at the University Press, Cambridge, 1960.
- Cullity B. D., *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publ. Company. Inc., Reading Mass., 1956.
- Fabian D. J., *Soft X-Ray Band Spectra and the Electronic Structure of Metals and Materials*, Academic Press, London and N.Y., 1968



- Flügge S., editor, *Encyclopedia of Physics vol. XXX X-Rays*, Springer-Verlag, Berlin-Gottingen-Heidelberg, 1957.
- Gay P., *The Crystalline State*, Oliver & Boyd, Edinburgh, 1972.
- Guinier A., *X-Ray Diffraction*, W.H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1963.
- Hann T., Shmueli. U., Wilson A. J. C., eds, *International Tables for Crystallography*, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, Boston, London, 1993.
- Hermann A., *The New Physics*, Inter Nationes, Bonn-Bad- Godesberg, 1979.
- Hilton H., *Mathematical Crystallography and the Theory of Groups and Movements*, Dover Publ. Inc., N.Y., 1963.
- Hull D., *Introduction to Dislocations*, Pergamon Press, Oxford-London- Edinburgh, 1965.
- James R. W., *The Optical Principles of the Diffraction of X - Rays*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1965.
- Klug H. P. and Alexander L. E., *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley and Sons Inc., N.Y.-London, 1954.
- Koch E-E., editor., *Handbook of Synchrotron Radiation vol.s I & II*, North Holland Publ. Company, Amsterdam-N.Y.-Oxford, 1983.
- Κόκκορος Π. Α., *Γενική Ορυκτολογία*, 7η έκδοση, Θεσσαλονίκη, 1966.
- Κουμέλης Χ. Ν. *Η Στερεογραφική και η Γνωμονική Προβολή*, Αθήναι, 1993.
- Ladd M. F. C. and Palmer R. A., *Structure Determination by X- Ray Crystallography*, Plenum Press, New York and London, 1977.
- Macgillavry C. H., *Symmetry Aspects of M.C. Escher's Periodic Drawings*, ed. International Union of Crystallography, 1965.
- Nuffield E. W., *X-Ray Diffraction Methods*, J. Wiley & Sons Inc., New York, London, Sydney, 1966.
- Phillips F. C., *An Introduction to Crystallography*, Oliver & Boyd, Edinburgh, (fourth ed.) 1971.
- Ρεντζεπέρης Π. Ι., *Εισαγωγή στην Κρυσταλλοδομή και τη Φυσική των Ακτίνων - X*, εκδ. Γιαχουδη-Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη, 1985.
- Ροϊλός Μ., *Ηλεκτρομαγνητισμός*, εκδ. Παν/μιου Πατρών, 1992.
- Tanner B. K., *X-Ray Diffraction Topography*, Pergamon Press, Oxford, 1976.
- Teo B. K. and Joy D. C., editors, *EXAFS Spectroscopy, Techniques and Applications*, Plenum Press, N.Y. and London, 1981.
- Tsoufanides N., *Measurement and detection of radiation*, McGraw-Hill, N.Y., 1983
- Vainshtein B. K., *Modern Crystallography vols I and II*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981.



- Warren B. E., *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publ. Company, Reading, Mass, 1969.
- Weiss R. I., *X-Ray Determination of Electron Distributions*, John Wiley & Sons, N.Y., 1966.
- Wilson A.J . C., *Elements of X - Ray Crystallography*, Addison -Wesley Publ. Company, Reading, Mass. 1970.
- Winick H. and Doniach S., editors, *Synchrotron Radiation Research*, Plenum Press, N.Y. and London, 1980.
- Woolfson M. M., *An Introduction to X - Ray Crystallography*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1970.
- Zachariasen W. H., *Theory of the X-Ray Diffraction in Crystals*, Dover Publications Inc, N.Y., 1967, (1rst ed. 1945).



ΑΛΦΑΒΗΤΙΚΟ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ

Να ζητηθεί το W στο B, το G στο Γκ, το C στο Κ, και το Β στο Μπ.

α

- αιχμές(ακμές, παρυφές) απορροφήσεως , 66
- ακτινοβολία αποδιεγερμένων ατόμων, 68
- ακτινοβολία βήτατρου, 76
- ακτινοβολία πεδήσεως, 67,72, 74,84
- ακτινοβολία συγχρότρου, 67, 74,76
- ακτινογράφημα, 110
- ακτινογράφημα Debye, 156, 157
- ακτινογράφημα Laue, 152, 154
- ακτινογράφημα Renninger, 122
- ακτινοπροστασία, 102
- αλληλεπιδράσεις ακτίνων-Χ, 57
- αλληλεπιδράσεις φωτονίων-ηλεκτρονίων συμπυκνωμένης ύλης, 193
- αλλοτροπικά στοιχεία, 31
- άμορφα υλικά, 45
- ανάκλαση, 6, 8,10
- ανάκλαση συμμετρική κρυστάλλου, 139
- ανάκλαση ολική ακτίνων-Χ, 111
- ανακλαστική ισχύς κρυστάλλου, 137, 145, 163, 164
- αναλυτής, 176, 148
- αναστροφή ως προς κέντρο συμμετρίας, 8,11
- ανιχνευτής ακτίνων-Χ με αέρια, 98
- ανιχνευτής αναλογικός , 99, 177
- ανιχνευτής ευαισθησίας θέσεως, 100, 178
- ανιχνευτής Geiger-Müller, 98
- ανιχνευτής πολλαπλών ανόδων, 100, 179
- ανιχνευτής στερεάς καταστάσεως, 100, 179
- ανιχνευτής συζεύξεως φορτίου, 101
- ανιχνευτής σπινθηρισμού , 179
- ανιχνευτής χωρικής διακριτικής ικανότητας, 178
- άνοδος (αντικάθοδος) λυχνίας, 83
- αντίστροφο πλέγμα, 23
- άξονες ελικώσεως, 14



άξονας ζώνης, 21
άξονας περιστροφής (συμμετρίας) η τάξεως, 9
άξονας περιστροφής, 7
άξονας στροφοαναστροφής, 12
άξονας στροφοκατοπτρικός, 12
απόδοση (απολαβή) ακτινοβολίας πεδήσεως, 72
απόδοση ανιχνευτή, 95
απόδοση φασματοσκοπίου, 177, 185
αποδόση φθορισμού, 70
απορρόφηση ακτίνων-Χ., 63
απορροφούμενη δόση, 95
απόσβεση δευτερεύουσα, 164
απόσβεση πρωτεύουσα, 162
αριθμός συντάξεως, 31
ασύμφωνη, σκέδαση, 62, 190
ατομικό σύστημα μονάδων, 177
ατομικός παράγων καλύψεως, 31
ατομικός παράγων σκεδάσεως, 126

β

βάση, 8
βασικός κύκλος, 28
βήτατρο, 74
wiggler, 81

γ

γραμμικότητα ανιχνευτή, 95
γεωμετρική διαπλάτυση, 182
γεωμετρική θεωρία περιθλάσεως, 112
γεωμετρική παραμόρφωση κρυστάλλου, 182
γωνία μεταξύ διευθύνσεων, 22

δ

δακτύλιος συσσωρεύσεως, 90
δείκτης διαθλάσεως για ακτίνες-Χ, 111
δείκτες Miller, 21
δείκτες Miller-Bravais, 22



- δείκτες Weiss, 20
δεσμικό σημείο, 143
διάγραμμα DuMond, 171, 187, 188, 189
διάγραμμα (chart) Greninger, 153
διαγράμματα Moiré, 148
διακριτική ικανότητα ανιχνευτή Ge, 180
διακριτική ικανότητα φασματοσκοπίου, 177, 184
διακριτική ικανότητα ανιχνευτών στερεάς καταστάσεως, 188
διαμετρικό επίπεδο, 28
διασκεδαστική ικανότητα φασματοσκοπίου, 177
διασκεδασμός ενεργειακός, 176
διασκεδασμός μήκους κύματος, 176
διάταξη μετατοπίσεως μήκους κύματος, 80
διαχωριστής δέσμης, 148
διεργασία ταυτότητας, 10
διερευνητής, 190, 192
διχρωματική δέσμη ακτίνων-Χ, 56
δομή αδάμαντα - Fd3m, 35
δομή α-ZnS - F43m, 38
δομή β-ZnS- P63 mc, 39
δομή γραφίτη - P63/mmc, 36
δομή εδροκεντρωμένη κυβική, 32
δομή εξαγωνική πυκνής τοποθετήσεως, 33
δομή CaF₂ - Fm3m, 39
δομή CsCl - Pm3m, 37
δομή NaCl - Fm3m, 37
δομή Nias, 41
δομή TiO₂, 40
δομή μωσαϊκή κρυστάλλου, 165
δομή χωροκεντρωμένη κυβική - Im3m, 32
δραστική διατομή Compton, ακριβής, 198
δραστική διατομή Compton, διαφορική, 200
δραστική διατομή σκεδάσεως Thomson, 125
δυναμική θεωρία, 141, 161
δυναμική θεωρία της μη ελαστικής σκεδάσεως, 197

ε



έκθεση σε ακτινοβολία, 94
ελικοειδής μετατόπιση, 160
ελίτροχος μεγάλης περιόδου, 81
ελίτροχος μικρής περιόδου, 81
εμπροσθοσκέδαση ακτίνων-Χ, 150
εναντιόμορφα αντικείμενα, 11
ενεργειακή διακριτική ικανότητα ανιχνευτή, 95
ενεργειακή φασματική περιοχή φασματοσκοπίου, 184
ενεργό στοιχείο διατάξεως, 187
ένταση δέσμης ακτίνων-Χ, 93
ένταση φασματικών γραμμών, 70
εξαγωγικό κρυσταλλικό σύστημα, 13
εξαρθρώσεις, 160
εξισώσεις Laue, 114
εξίσωση Bragg, 116
εξίσωση σκεδάσεως Thomson, 125
επίπεδα ολισθήσεως, 14
επίπεδο ανακλάσεως, 6
επίπεδο συμμετρίας, 10
επιφάνεια διασποράς, 143

ζ

ζώνη, 21

η

ηλεκτρονική φασματοσκοπία για χημική ανάλυση,(ESCA), 61
ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως, 222
ηλεκτρονικός παράγων σκεδάσεως, 125

θ

θάλαμος ιονισμού, 98
θάλαμος Guinier, 157
θάλαμος Seemann-Bohlin, 157
θάλαμος Debye-Scherrer, 155
θεμελιώδη ανύσματα, 9
θερμική διάχυτη σκεδαζόμενη ακτινοβολία, 134



ι

- Ισοδύναμη δόση, 95
Ισοχρωματική φασματοσκοπία ακτινοβολίας πεδήσεως ,(BIS), 176
ισχύς ακτινοβολίας (ολική), 79

κ

- κάθοδος λυχνίας, 83
καμπύλη ανακλάσεως, 136, 145, 182
κατανομή ακτινοβολίας συγχρότρου στο χώρο, 76
κατανομή ισχύος της ακτινοβολίας πεδήσεως, 72
κατευθυντήρας, 183
κάτοπτρα ακτίνων-Χ, 112
κατοπτρικό επίπεδο, 10
κατοπτρισμός ως προς επίπεδο, 8
κέντρο αναστροφής, 11
κέντρο συμμετρίας, 8, 11
κινηματική θεωρία, 135,161
κινηματική θεωρία της μη ελαστικής σκεδάσεως, 193
κοπή Fankuchen, 183
κρυσταλλικά συστήματα, 13
κρυσταλλικές τάξεις, 8, 13
κρυσταλλικές ψηφίδες, 163
κρυσταλλικού επιπέδου απόσταση , 22
κρυσταλλίτες, 163
κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις, 16
κρύσταλλοι υγροί , 46
κρύσταλλος, 3
κρύσταλλος ιδανικά ατελής , 163, 166
κρύσταλλος ιδανικός (τέλειος), 163, 165
κρύσταλλος κοπής διαύλου, 189
κυβικό κρυσταλλικό σύστημα, 13
κυκλικός μαγνητικός διχρωϊσμός, 211
κύκλος εστίασεως, 158
κύκλος Roland, 186
κυματόνυμα, 116
κυφελίδα βασικεντρωμένη, 18
κυφελίδα εδροκεντρωμένη, 18



κυψελίδα θεμελιώδης, 16
κυψελίδα μοναδιαία, 16,19
κυψελίδα χωροκεντρωμένη, 18
κυψελίδα Wigner-Seitz, 16

λ

λαμπρότητα πηγής, 94
λυχνίες ακτίνων-Χ ψυχρής καθόδου, 87
λυχνίες Crookes, 54,82,83
λυχνίες Coolidge, 54,83

μ

μέγιστος κύκλος, 28
μέθοδος Berg-Barrett., 167
μέθοδος Debye-Scherrer (σκόνης), 155
μέθοδος διπλού κρυστάλλου, 170
μέθοδος DuMond, 188
μέθοδος Lang, 169
μέθοδος Laue, 150
μέθοδος σκεδάσεως από σκόνες σε εγκ. συγχρότρου, 158
μέθοδος των φάσεων, 187
μετασχηματισμός δεικτών διευθύνσεως, 26
μετασχηματισμός δεικτών επιπέδου, 25
μετατόπιση, 8
μεταφερόμενες ορμές, 194, 196
μήκος κύματος Compton, 62
μηχανισμοί παραγωγής ακτίνων-Χ, 67
μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα, 13
μονοχρωμάτορας, 181, 204
Booster, 90
Bragg W.L., 175
μωσαϊκή δομή, 165

ν

νεκρός χρόνος απαριθμητή, 99
νόμος Beer, 207
νόμος του Bragg στο αντίστροφο πλέγμα, 117



νόμος του Moseley, 68,85

ο

οικογένεια διευθύνσεων, 22

ολοσυμμετρική ομάδα συμμετρίας, 14

ομάδες συμμετρίας σημείου, 13

ομάδες συμμετρίας χώρου, 13, 15

οπισθοσκέδαση ακτίνων-Χ, 150

ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα, 13

όρια φασματικών περιοχών, 184

π

παλμική φασματοσκοπία ακτίνων-Χ, 175

παράγων ασυμμετρίας, 144

παράγων δομής, 129, 131, 132

παράγων θερμοκρασίας Debye, 134

παράγων πολώσεως, 125

παράγων Thomson, 125

παραμόρφωση κρυστάλλου, 182

περίθλαση ακτίνων-Χ, 114

περιθλασίμετρο, 181

περιθλασίμετρο σκόνης εστιάζον, 157

περιστροφή γύρω από άξονα, 9

πίνακας μετασχηματισμού, 25

πλάτος καμπύλης ανακλάσεως, 186

πλάτος φασματικής γραμμής, 72

πλέγμα Bravais, 8, 17

πλεγματικά επίπεδα, 20

πλεγματικές ατέλειες, 160

πλεγματικές διευθύνσεις, 20,21

πλεγματικές σταθερές, 16

πλεγματικό κενό, 160

πολλαπλή περίθλαση (Renninger), 119, 121

πόλοι επιπέδων, 27

πόλωση ακτινοβολίας συγχρότρου, 77

πόλωση ακτίνων-Χ, 214, 217



πολωτής ακτίνων-Χ, 213
 πολυμερή, 46
 πολύμορφες ενώσεις, 31
 προσέγγιση αστραπιαίας αλληλεπιδράσεως, 198
 προσέγγιση Darwin, 184

ρ

rad, 95
 rem, 95
 Roentgen W.C., 53
 Roentgen, 94
 ροή ενέργειας, 93
 ροή φωτονίων, 93
 ρυθμός διεγέρσεως ιονισμού, 70
 ρυθμός ροής ενέργειας, 93
 ρυθμός ροής φωτονίων, 93
 ρυθμός φασματικής ροής, 93

σ

σκέδαση ελαστική (σύμφωνη), 58, 63, 190
 σκέδαση μη ελαστική (ασύμφωνη), 62, 127, 190
 σκέδαση κατά Compton, 62, 190
 σκέδαση κατά Rayleigh, 63
 σπινθηριστές, 99
 σταθερές πλέγματος, 16
 στερεά διαλύματα αντικαταστάσεως, 43
 στερεά διαλύματα μεσοπλεγματικά, 42
 στερεά διαλύματα τυχαία, 44
 στερεογραφική προβολή, 27
 στοιχεία συμμετρίας, 12, 13
 στροφοαναστροφή, 12
 στροφοκατοπτρισμός, 11
 στρώματα πυκνής τοποθετήσεως, 34
 σύγχροτρο, 89
 συμβολόμετρα ακτίνων-Χ, 147
 συμβολισμός Siegbahn, 69
 συμμετρία, 6



συμμετρία ολοεδρική, 14
συνάρτηση διαπλατύνσεως φασματοσκοπίου, 182
συντελεστής ανακλάσεως, 136, 144
συντελεστής απορροφήσεως γραμμικός, μ , 64
συντελεστής απορροφήσεως μαζικός, μ/ρ , 64
συντελεστής διορθώσεως, 163
συντελεστής Fano κρυστάλλου, 180
σύστημα Hermann-Mauguin, 12
σύστημα Schoenflies, 12
σφαίρα ανακλάσεως (Ewald), 118, 136
σφαίρα προβολής, 27
σφαιρική προβολή, 28
σχέση διασποράς, 191, 192
σχισμές Soller, 183

τ

τάξη ανακλάσεως Bragg., 116
τάξη μεγάλης αποστάσεως, 44
τάξη μικρής αποστάσεως, (τοπική), 45
τετραγωνικό κρυσταλλικό σύστημα, 13
τοπογραφία ακτίνων-Χ συνεχούς φάσματος, 154
τοπογραφία περιθλάσεως ακτίνων-Χ, 166
τριγωνικό (ή ρομβοεδρικό) κρυσταλλικό σύστημα, 13
τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα, 13

υ

υπερπλέγμα, 44

φ

φαινόμενο Αντι-Compton, 190
φαινόμενο Auger, 70
φαινόμενο Borrmann (ανώμαλης διελεύσεως), 145,
φαινόμενο Compton, 192
φαινόμενο Raman, 196, 201, 203
φαινόμενο Raman συντονισμού, 203
φάσμα Compton, 194, 200



- φάσμα Raman, 202, 203
φάσμα K.M. Δ (εφαρμογές), 220
φασματική κατανομή της ακτινοβολίας ακτίνων-Χ, 84
φασματική κατανομή της ακτινοβολίας πεδήσεως, 73
φασματική περιοχή φασματοσκοπίου, 177
φασματοσκόπια ακτίνων-Χ, 176
φασματοσκόπια Compton ακτίνων-γ, 181
φασματοσκόπια διασκεδασμού ενέργειας, 177
φασματοσκόπια διασκεδασμού μήκους κύματος, 181
φασματοσκόπια επίπεδου κρυστάλλου, 181, 222
φασματοσκόπια κυρτού κρυστάλλου, 185
φασματοσκοπία εκτεταμένης λεπτής δομής στην περιοχή της παρυφής του συντελεστή απορροφήσεως των ακτίνων-Χ (EXAFS), 175, 202, 209
φασματοσκοπία μη ελαστικής σκεδάσεως ακτίνων-Χ (IXSS), 175
φασματοσκοπία πλησίον της ακμής του συντελεστή απορροφήσεως των ακτίνων-Χ (XANES), 175
φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ, 176
φασματοσκοπική κατανομή της ακτινοβολίας συγχρότρου, 78
φασματοσκόπιο Bragg, 181
φασματοσκόπιο Cauchy, 186
φασματοσκόπιο δικρυσταλλικό, 183, 189
φασματοσκόπιο DuMond και Kirpatrick, 186
φασματοσκόπιο Johann, 186
φασματοσκόπιο Johansson, 186
φασματοσκόπιο κρυστάλλου λογαριθμικής κυρτώσεως, 186
φθορίζοντα διαφράγματα, 96
φωτεινότητα διαφράγματος, 97
φωτογραφικές πλάκες, 97
φωτοβολία πηγής, 94
φωτοϊονισμός, 60

Χ

- χαρακτηριστική ακτινοβολία ακτίνων-Χ, 85
χημική ανάλυση με φθορισμό ακτίνων-Χ, 221
χωρική διακριτική ικανότητα, 96



ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΕΣ

ΘΕΟΔΩΡΙΔΗ

ΒΑΛΑΩΡΙΤΟΥ 25 - ΙΟΑΝΝΙΝΑ

Τηλ. (0651) 77358



Copyright : Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Απαγορεύεται η μερική ή ολική ανατύπωση, καθώς και η λήψη φωτοαντιγράφων από το βιβλίο χωρίς τη γραπτή άδεια του Τμήματος Δημοσιευμάτων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και του συγγραφέα.

Διατίθεται και στο Βιβλιοπωλείο του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Δομπόλη, 451 10 Ιωάννινα τηλ. 21801.

ΔΙΑΝΕΜΕΤΑΙ ΔΩΡΕΑΝ στους φοιτητές.

