

# Ενόργανες Μέθοδοι Ανάλυσης Ορυκτών Υλών

---

## Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ

ΔΙΔΑΣΚΟΝΤΕΣ

Ιωάννης Ηλιόπουλος, *Επίκουρος Καθηγητής*

Σταύρος Καλαϊτζίδης, *Επίκουρος Καθηγητής*

*Ακαδημαϊκό Έτος 2015-2016*

## Εισαγωγικά στοιχεία

---

- Ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Röntgen.
- Ονομάστηκαν X-rays λόγω της άγνωστης φύσης τους.
- Αόρατες – μεταδίδονται σε ευθείες γραμμές – επιδρούν σε φωτογραφικό φιλμ.
- Πρώτη χρήση των ακτίνων Χ → Ραδιογραφία
- Χρήσιμη ως τα  $10^{-3}\text{mm}$
- Περίθλαση → πληροφορίες για την εσωτερική δομή  $\sim 10^{-7}\text{mm}$

## Ιστορική αναδρομή

---

- Προ – ακτίνων Χ: η μελέτη των κρυσταλλικών δομών εξαρτάται από υποθέσεις που βασίζονται στην εξωτερική μορφή, τις οπτικές ιδιότητες, τις φυσικές ιδιότητες, κα.

1/2/2016

3

## Ιστορική αναδρομή

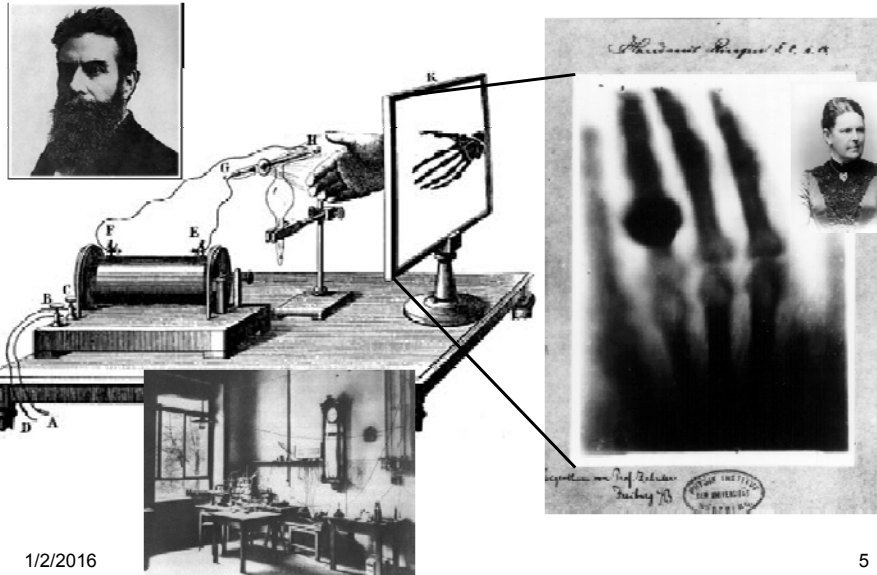
---

- Προ – ακτίνων Χ: η μελέτη των κρυσταλλικών δομών εξαρτάται από υποθέσεις που βασίζονται στην εξωτερική μορφή, τις οπτικές ιδιότητες, τις φυσικές ιδιότητες, κα.
- 1895: Ο Roentgen ανακαλύπτει τις ακτίνες Χ (high energy/short wavelength radiation). Πως; Πειραματιζόμενος με ένα καθοδικό σωλήνα παράγαγε ακτίνες Χ που προκάλεσαν το φθορισμό ενός παρακείμενου αντικειμένου! (βραβείο Nobel, 1901)

1/2/2016

4

## Ιστορική αναδρομή



## Ιστορική αναδρομή

- Προ – ακτίνων X: η μελέτη των κρυσταλλικών δομών εξαρτάται από υποθέσεις που βασίζονται στην εξωτερική μορφή, τις οπτικές ιδιότητες, τις φυσικές ιδιότητες, κα.
- 1895: Ο Roentgen ανακαλύπτει τις ακτίνες X (high energy/short wavelength radiation). Πως; Πειραματιζόμενος με ένα καθοδικό σωλήνα παρήγαγε ακτίνες X που προκάλεσαν το φθορισμό ενός παρακείμενου αντικειμένου! (βραβείο Nobel, 1901)
- 1911: Ο von Laue παρατηρεί απουσία περίθλασης ακτίνων X σε δικτυώματα τοποθετημένα για να προκαλούν περίθλαση του ορατού φωτός και προτείνει ότι τα άτομα σε μία κρυσταλλική δομή είναι πιθανόν τοποθετημένα έτσι ώστε να προκαλούν περίθλαση (βραβείο Nobel, 1914).

1/2/2016

6

## Ιστορική αναδρομή

---

- Προ – ακτίνων X: η μελέτη των κρυσταλλικών δομών εξαρτάται από υποθέσεις που βασίζονται στην εξωτερική μορφή, τις οπτικές ιδιότητες, τις φυσικές ιδιότητες, κα.
- 1895: Ο Roentgen ανακαλύπτει τις ακτίνες X (high energy/short wavelength radiation). Πως; Πειραματιζόμενος με ένα καθοδικό σωλήνα παράγαγε ακτίνες X που προκάλεσαν το φθορισμό ενός παρακείμενου αντικειμένου! (βραβείο Nobel, 1901)
- 1911: Ο von Laue παρατηρεί απουσία περίθλασης ακτίνων X σε δικτυώματα τοποθετημένα για να προκαλούν περίθλαση του ορατού φωτός και προτείνει ότι τα άτομα σε μία κρυσταλλική δομή είναι πιθανόν τοποθετημένα έτσι ώστε να προκαλούν περίθλαση (βραβείο Nobel, 1914).
- 1913: Ο Sir William Henry Bragg και ο Sir William Lawrence Bragg χρησιμοποιούν περίθλαση ακτίνων X για να προσδιορίσουν τη κρυσταλλική δομή του ZnS (βραβείο Nobel, 1915)

1/2/2016

7

## Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

---

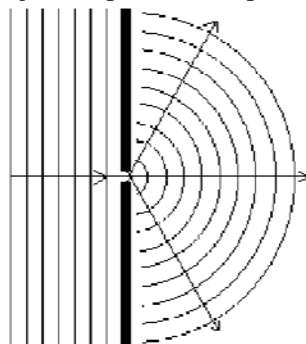
- Μήκος κύματος  $10^{-9}$  και  $10^{-15}$  m
- 1 Ångstrom (Å) =  $10^{-10}$  m (δηλ.  $10\text{Å} = 1\text{nm}$ )
- Για ανάλυση με ακτίνες X χρησιμοποιούμε: 1 – 10 Å
- Για ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X: 0,5-2,5 Å (ορατό φώς ~6000 Å)

1/2/2016

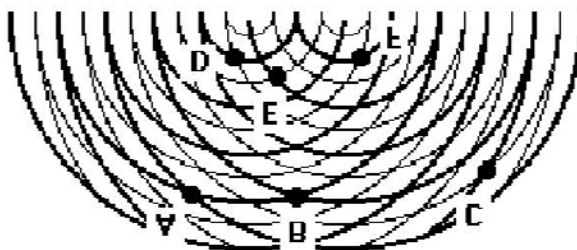
8

## Περίθλαση

Aperture larger than wavelength



Περίθλαση: κάμψη ενός μετώπου κυμάτων που διέρχεται ένα εμπόδιο.

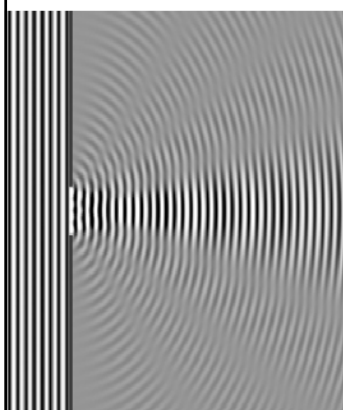


Δύο γειτονικές πηγές κυμάτων παράγουν μία σχηματομορφή (pattern) περίθλασης καθώς τα κύματα συμβάλλουν θετικά (δηλ. προσθέτουν τα πλάτη τους).

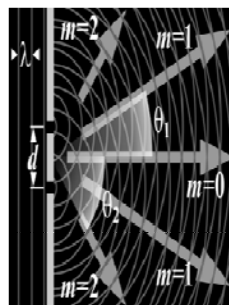
1/2/2016

9

## Περίθλαση



Περίθλαση: κάμψη ενός μετώπου κυμάτων που διέρχεται ένα εμπόδιο.



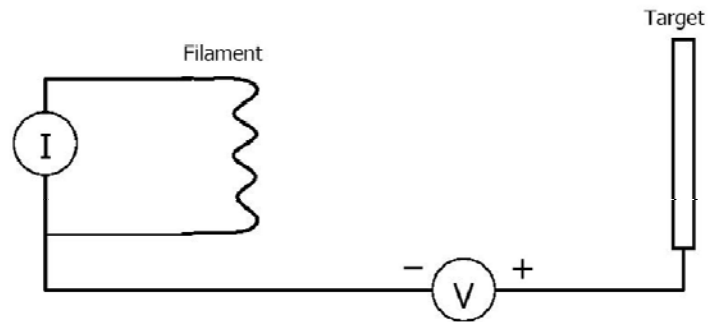
Δύο γειτονικές πηγές κυμάτων παράγουν μία σχηματομορφή (pattern) περίθλασης καθώς τα κύματα συμβάλλουν θετικά (δηλ. προσθέτουν τα πλάτη τους).

1/2/2016

10

## Πηγή των ακτίνων X

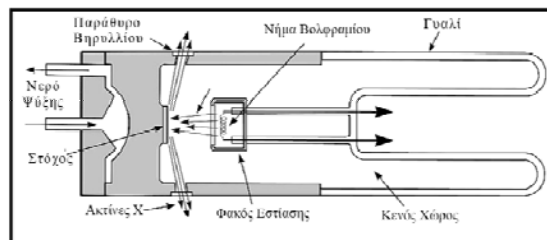
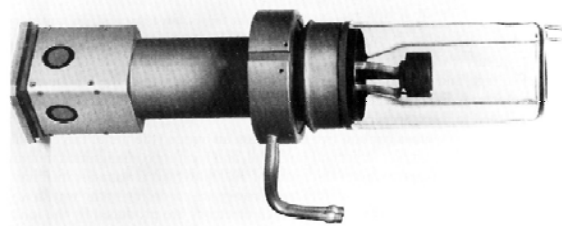
Ένα νήμα (κάθοδος) θερμαίνεται ώστε να ενεργοποιηθούν ηλεκτρόνια, τα οποία στη συνέχεια επιταχύνονται και προσκρούουν στο στόχο (αντικάθοδος).



1/2/2016

11

## Πηγή των ακτίνων X



Σχήμα 1: Τοπική λογία παραγωγής ακτίνων-X

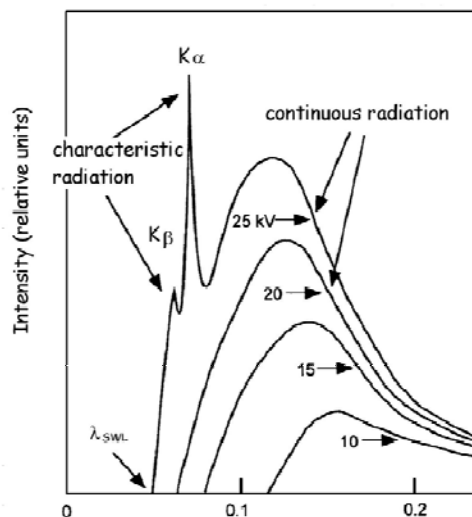
1/2/2016

12

## Συνεχής και ασυνεχής ακτινοβολία

Η συνεχής ακτινοβολία προκύπτει από την γρήγορη επιβράδυνση των ηλεκτρονίων λόγω της πρόσκρουσης επάνω στην αντικαθόδο,

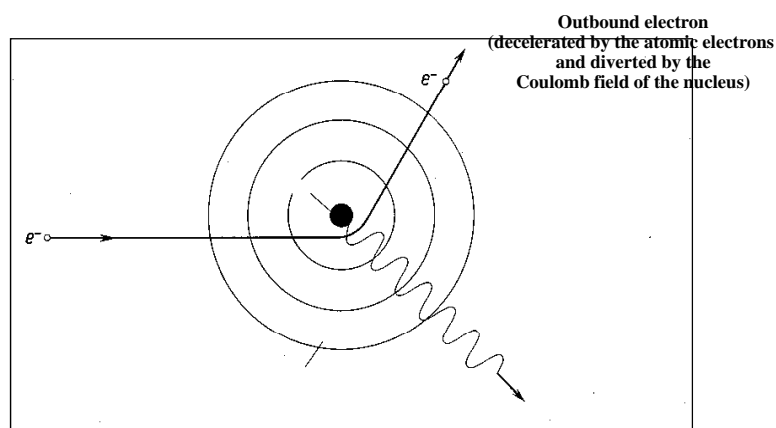
ενώ η χαρακτηριστική ακτινοβολία οφείλει την ύπαρξή της στα άτομα του υλικού της αντικαθόδου.



1/2/2016

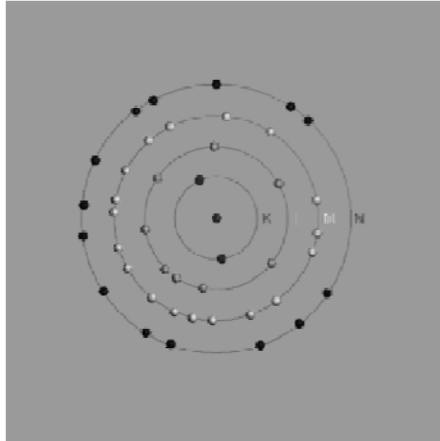
13

### Continuous radiation



1/2/2016

14



1/2/2016

15

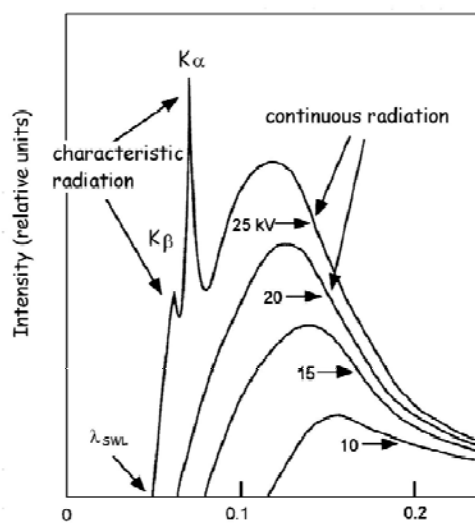
## Συνεχής ακτινοβολία

Κατά την πρόσκρουση η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων:

$$KE = eU = \frac{1}{2}mv^2,$$

Αν δηλαδή η εφαρμοζόμενη τάση ήταν 30.000 volts  $\rightarrow v \sim 1/3$  της ταχύτητας του φωτός.

Μόνον 1% της KE μετατρέπεται σε ακτίνες X !!!



1/2/2016

16



## Συνεχής ακτινοβολία

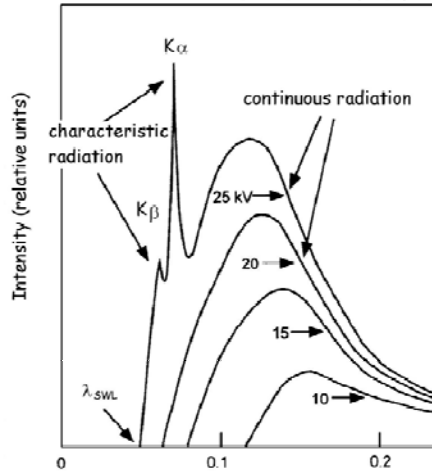
Η ακτινοβολία που προέρχεται από τον στόχο αποτελείται από ένα μίγμα διαφόρων μηκών κύματος.

Η μεταβολή της έντασης με το μήκος κύματος είναι συνάρτηση της τάσης.

Μέγιστο καμπύλης  $\sim 3/2 \lambda_{SWL}$   
(οριακό μήκος κύματος)

$$\lambda_{SWL} = \frac{c}{\nu_{max}} = \frac{hc}{eU}, \quad \lambda_{SWL} = \frac{12,400}{V}$$

Πολυχρωματική, συνεχής ή λευκή ακτινοβολία.



1/2/2016

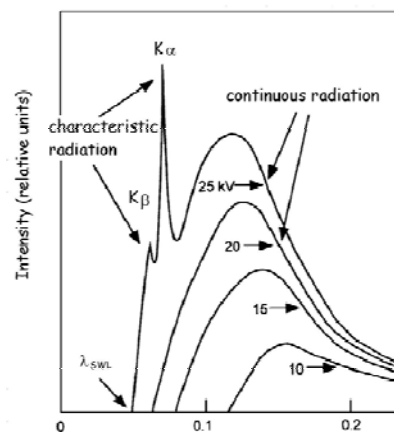
17

## Ασυνεχής ακτινοβολία

Όταν η τάση υπερβεί μία κρίσιμη τιμή (κρίσιμο δυναμικό διέγερσης), σε συγκεκριμένα μήκη κύματος υπερτίθενται της συνεχούς ακτινοβολίας χαρακτηριστικές ραβδώσεις – μέγιστα εντάσεως.

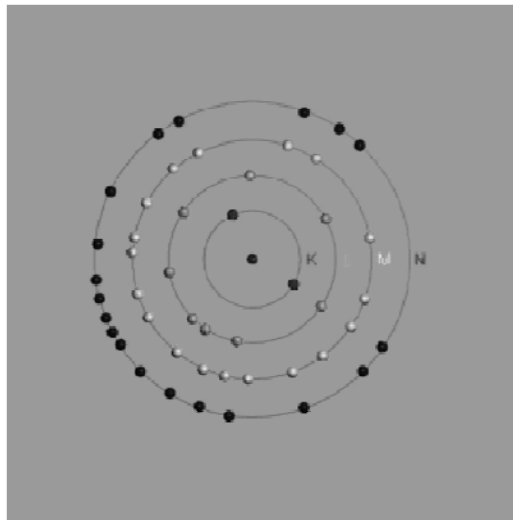
Εμφανίζονται διάφορες ακολουθίες τέτοιων γραμμών: K, L, M, κλπ.

Όλες μαζί αποτελούν την χαρακτηριστική ακτινοβολία του μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε ως στόχος.



1/2/2016

18



1/2/2016

19

## Ασυνεχής ακτινοβολία

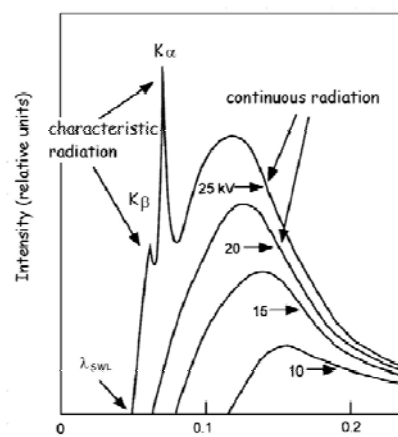
Στην περιθλασιμετρία ακτίνων Χ χρησιμοποιούνται κυρίως οι  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  και  $K\beta_2$  και για το Mo είναι:

$$\begin{aligned} K\alpha_1: & \quad 0.70926\text{\AA}, \\ K\alpha_2: & \quad 0.71354\text{\AA}, \\ K\beta_1: & \quad 0.63225\text{\AA}. \end{aligned}$$

$$K\alpha_1 \sim 2 K\alpha_2$$

$K\alpha_1 \sim 5 K\beta_2$  (εξαρτάται όμως και από Z)

$$\lambda_{K\alpha} = (2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2})/3$$



1/2/2016

20

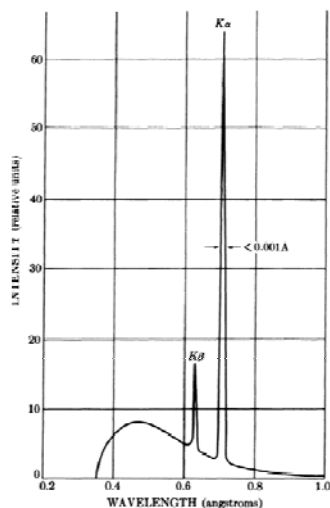
## Ασυνεχής ακτινοβολία

Αύξηση της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού πέρα από το κρίσιμο δυναμικό διέγερσης επιφέρει αύξηση της έντασης των χαρακτηριστικών ραβδώσεων σε σχέση με το συνεχές φάσμα, άλλα δεν μεταβάλλει το μήκος κύματος στο οποίο εμφανίζονται!

Moseley: το μήκος κύματος κάθε χαρακτηριστικής γραμμής μειώνεται καθώς ο ατομικός αριθμός του μετάλλου του στόχου αυξάνεται.

Νόμος του Moseley:  $\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma)$

1/2/2016



Spectrum of Mo at 35 kv (schematic). Line widths not to scale.

21

## Ασυνεχής ακτινοβολία

Κενά που δημιουργούνται στη στοιβάδα K μπορούν να καλυφθούν είτε από ένα L είτε από ένα M ηλεκτρόνιο, αλλά πιθανότερο από το L  
→ Κα ισχυρότερη από την Kβ

Με το ίδιο σκεπτικό και ένα ηλεκτρόνιο που διεγείρει την K στοιβάδα θα διεγείρει και όλες τις άλλες  
→ αδύνατον να έχουμε την K ακτινοβολία χωρίς να συνοδεύεται από όλες τις υπόλοιπες.

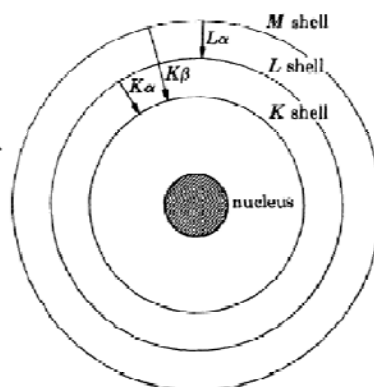
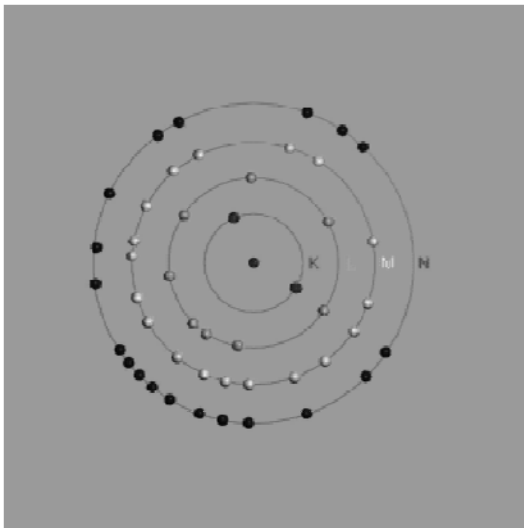


FIG. 1-7. Electronic transitions in an atom (schematic). Emission processes indicated by arrows.

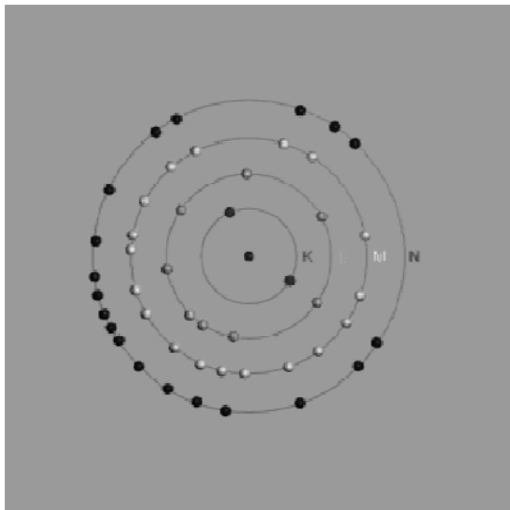
1/2/2016

22



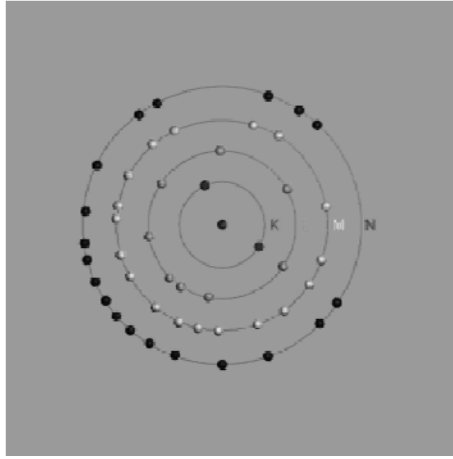
1/2/2016

23



1/2/2016

24



1/2/2016

25

## Ασυνεχής ακτινοβολία

**ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1.** Περιέχονται οι αντικάθοδοι, οι τιμές των μηκών κύματος (σε Å) τους  $K_{\alpha_1}$ ,  $K_{\alpha_2}$ ,  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ , και η ελάχιστη τάση διέγερσης του σωλήνα σε Volts. (International Tables vol. III, 1962).

Αντικάθοδος	$K_{\alpha_1}$	$K_{\alpha_2}$	$K_{\alpha}$ Μέση τιμή	$K_{\beta}$	Ελάχιστη τάση διέγερσης σε KV
Cr	2,28962	2,29351	2,29092	2,08480	5,989
Fe	1,93597	1,93991	1,93728	1,75653	7,111
Co	1,78892	1,79278	1,79021	1,62075	7,709
Cu	1,54051	1,54433	1,54178	1,39217	8,981
Mo	0,70926	0,71354	0,71069	0,63225	20,00
Ag	0,55936	0,56378	0,56083	0,49701	25,52
Ni	1,65784	1,66169	1,65912	1,50010	8,331
W	0,2090	0,2138	0,211	0,184	69,500

Πηγές ακτινοβολίας (αντικάθοδοι) που χρησιμοποιούνται για τα ακτινογραφήματα που λαμβάνουμε από τα κρυσταλλικά σώματα.

1/2/2016

26

## Ασυνεχής ακτινοβολία

**ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2.** Περιέχονται οι αντικάθοδοι, οι κατάλληλοι ηθμοί για την αντίστοιχη αντικάθοδο, το πάχος του ηθμού σε mm, η ποσότητα της ουσίας του ηθμού ανά cm<sup>2</sup> (gr/cm<sup>2</sup>) και το ποσοστό της διερχόμενης ακτινοβολίας K<sub>α</sub>.

Αντικάθοδος	Ηθμός	Πάχος mm	gr / cm <sup>2</sup>	Ποσοστό διερχόμενης ακτινοβολίας K <sub>α</sub>
Cr	Βαναδίου	0,016	0,009	0,50
Fe	Μαγγανίου	0,016	0,012	0,46
Co	Σιδήρου	0,018	0,014	0,44
Cu	Νικελίου	0,021	0,019	0,40
Mo	Ζιρκονίου	0,108	0,069	0,31

Με τη χρήση των παραπάνω ηθμών →  $I_{K\beta}/I_{K\alpha} \sim 1/600$

1/2/2016

27

## Συνθήκες περίθλασης

- Η πραγματική διάταξη των ατόμων ή ιόντων ή ριζών στο εσωτερικό των κρυστάλλων παρέμεινε άγνωστη μέχρι την ανακάλυψη της περίθλασης των ακτίνων X από τους κρυστάλλους (Laue et al, 1912).
- Ο Laue χρησιμοποίησε τα κρυσταλλικά πλέγματα ως περιθλαστικά φράγματα των ακτίνων X.
- Η δέσμη των ακτίνων X που προσβάλλει το κρυσταλλικό πλέγμα προκαλεί διέγερση των ηλεκτρονίων των ατόμων, τα οποία γίνονται κέντρα σφαιρικών κυμάτων.

1/2/2016

28

## Συνθήκες περίθλασης

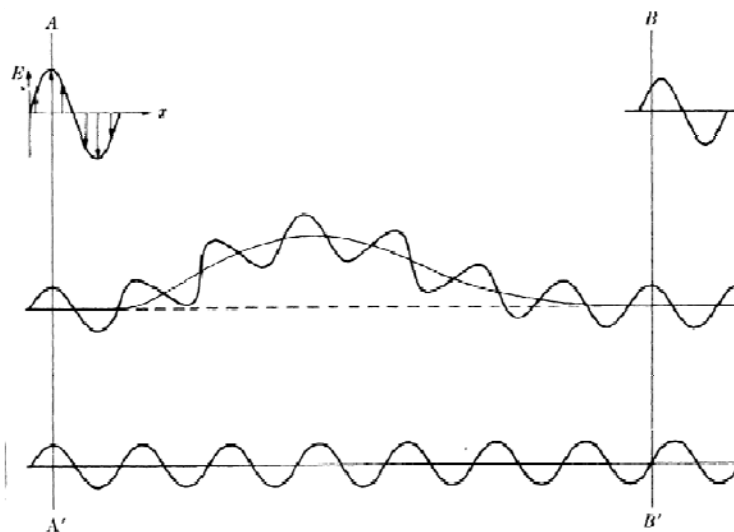
Η δέση των ακτίνων  $X$  που προσβάλλει το κρυσταλλικό πλέγμα προκαλεί διέγερση των ηλεκτρονίων των ατόμων, τα οποία γίνονται κέντρα σφαιρικών κυμάτων (σχήμα 3.5). Αυτά διαδίδονται προς όλες τις διευθύνσεις στο χώρο. Η θετική συμβολή των κυμάτων γίνεται προς ορισμένη διεύθυνση που είναι διαφορετική από την προσπίπτουσα. Για να συμβάλουν θετικά δύο κυμάτισεις πρέπει η διαφορά πορείας των να είναι ίση με ακέραιο αριθμό κυμάτων.



1/2/2016

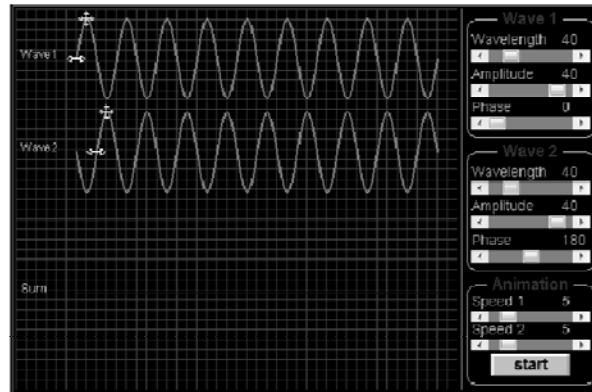
29

## Συνθήκες περίθλασης



1/2/2016

30



1/2/2016

31

## Συνθήκες περίθλασης

Ο **Laue** έδειξε ότι μόνο κάτω από ορισμένες συνθήκες είναι δυνατό να περιθλασθεί μια «**μονοχρωματική**» δέσμη ακτίνων **X**, από ένα σύστημα παραλλήλων δικτυωτών επιπέδων (**hkl**), σ' ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτές οι συνθήκες του **Laue** ισχύουν μόνο, όταν η προσπίπτουσα και η περιθλωμένη δέσμη των ακτίνων **X** έχουν τέτοια θέση, ως προς το σύστημα των δικτυωτών επιπέδων (**hkl**) που προκαλεί την περίθλαση, ώστε να μοιάζει με «**ανάκλαση**» φωτεινής δέσμης επάνω σε κάτοπτρο. Έτσι επικράτησε οι **περιθλώμενες ακτίνες X** να καλούνται «**ανακλάσεις**». Η αναλογία είναι απλά γεωμετρική και δεν έχει καμία σχέση με το **φαινόμενο της ανάκλασης**.

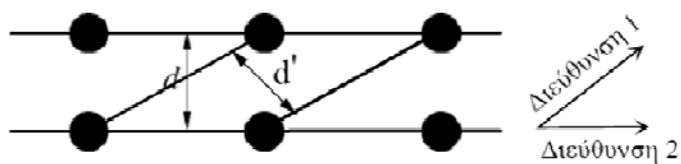
1/2/2016

32



## Ο νόμος του Bragg

Ο *Bragg* παρατήρησε ότι ο συνδυασμός μήκους κύματος και διεύθυνσης πρόσπτωσης των ακτίνων-Χ επιφέρει έντονες κορυφές στην παρατηρούμενη σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Κάθε κρυσταλλικό υλικό αποτελείται από παράλληλα πλεγμιακά επίπεδα που ισαπέχουν απόσταση  $d$



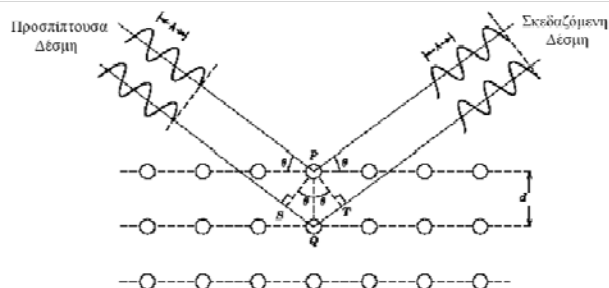
1/2/2016

33

## Ο νόμος του Bragg

Θεώρησε ότι οι ακτίνες-Χ ανακλώνται από τα κρυσταλλικά αυτά επίπεδα και συμβάλλουν ενισχυτικά για συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης,  $\theta$ . Η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή προκύπτει από την προϋπόθεση: η διαφορά οπτικού δρόμου δύο ή περισσότερων ακτίνων-Χ ανάμεσα σε δύο παράλληλα επίπεδα να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Στο σχήμα 4 η διαφορά οπτικού δρόμου ισούται με  $SQ+QT=2d\sin\theta$  και η παραπάνω συνθήκη γράφεται

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



1/2/2016

34

## Πως προκύπτει ο νόμος του Bragg;

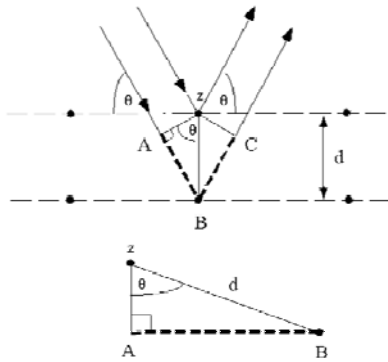


Fig. 1 Deriving Bragg's Law using the reflection geometry and applying trigonometry. The lower beam must travel the extra distance (AB + BC) to continue traveling parallel and adjacent to the top beam.

Εύκολα, αν θεωρήσουμε τις αναγκαίες συνθήκες για οδηγήσουμε τις φάσεις της ακτίνας σε συμβολή όταν η προσπίπτουσα γωνία και η περιθλώμενη είναι ίσες. Οι ακτίνες της προσπίπτουσας ακτινοβολίας βρίσκονται πάντα σε φάση και είναι παράλληλες, έως ότου η πάνω ακτίνα συναντήσει το πάνω επίπεδο σε ένα άτομο z. (Εικ. 1). Η δεύτερη ακτίνα συνεχίζει προς το επόμενο επίπεδο όπου και σκεδάζεται από το άτομο B. Η δεύτερη ακτίνα θα πρέπει να διανύσει την επιπλέον απόσταση AB + BC εάν οι δύο ακτίνες πρόκειται να συνεχίσουν να ταξιδεύουν μαζί και εν παραλλήλω. Αυτή η επιπλέον απόσταση θα πρέπει να είναι το ακέραιο (n) πολλαπλάσιο του μήκους κύματος ( $\lambda$ ) ώστε οι δύο ακτίνες να συνεχίσουν να βρίσκονται σε φάση:  
 $n\lambda = AB + BC$  (2).

Text by Paul Schields

## Πως προκύπτει ο νόμος του Bragg;

Αναγνωρίζοντας το d ως την υποτείνουσα του ορθογωνίου τριγώνου ABz, μπορούμε μέσω της τριγωνομετρίας να συσχετίσουμε τα d και  $\theta$  με την απόσταση (AB + BC). Η απόσταση AB βρίσκεται απέναντι από την  $\theta$  και συνεπώς,

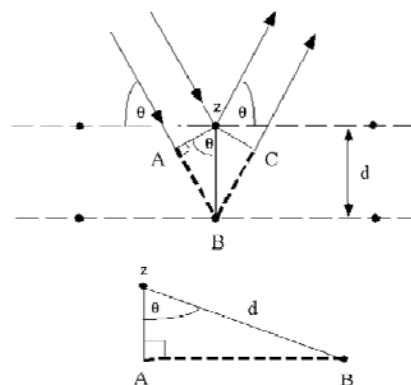
$$AB = d \sin\theta \quad (3).$$

Επειδή  $AB = BC$  η εξίσωση (2) μπορεί να γραφεί:

$$n\lambda = 2AB \quad (4)$$

Αντικαθιστώντας την (3) στην (4) έχουμε,

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



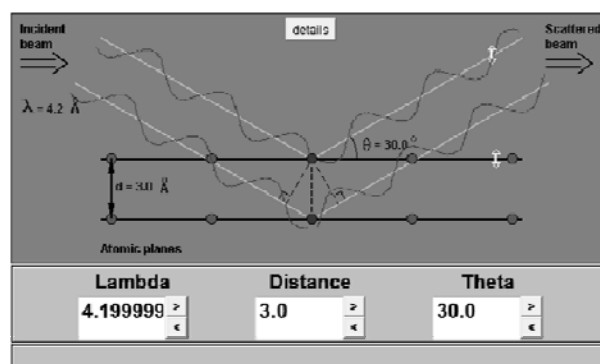
## Ο νόμος του Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

όπου  $\lambda$  είναι το προσπίπτον μήκος κύματος της ακτινοβολίας-Χ και  $n$  ακέραιος που παριστάνει την τάξη της ανάκλασης. Σε διαφορετικές κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις (δηλαδή διαφορετικές  $\theta$ ) αντιστοιχούν διαφορετικές ενδοπλεγματικές αποστάσεις (Σχήμα 3α) και επομένως πρόσθετες κορυφές στη σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Μετρώντας λοιπόν τον αριθμό φωτονίων της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από ένα κρύσταλλο σε διάφορες γωνίες  $I(\theta)$ , μπορούμε να καταγράψουμε το φάσμα των ακτίνων-Χ του κρυστάλλου.

1/2/2016

37



1/2/2016

38

## Διαγράμματα Debye - Scherrer

Τα διαγράμματα Debye - Scherrer αποτελούν το ασφαλέστερο μέσο **ταυτοποίησης** ενός υλικού σώματος με **σύγκριση προς διαγράμματα γνωστών υλικών σωμάτων**. Ως διαγνωστικό μέσο, τα διαγράμματα Debye - Scherrer, βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στην Ορυκτολογία, στην Εδαφολογία και γενικά σε κάθε διαγνωστική έρευνα, που δεν είναι δυνατόν να εφαρμοσθούν οι άλλες γνωστές φυσικές και χημικές μέθοδοι.

1/2/2016

39

## Διαγράμματα Debye - Scherrer

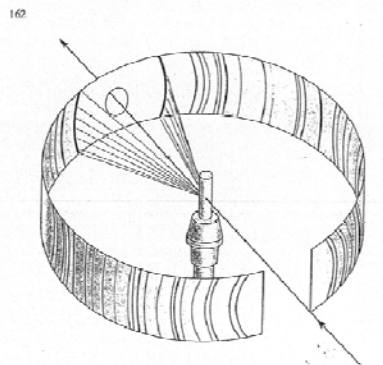
Το υλικό σώμα, που θα ακτινογραφηθεί, κονιοποιείται σε γουδί από **αχάτη** μέχρι να γίνει **πέρα πολύ λεπτή σκόνη**, συνήθως της τάξης του **1μ**. Η αρχή της μεθόδου είναι η εξής:

Ο άξονας στροφής του παρασκευάσματος της κρυσταλλικής σκόνης συμπίπτει με τον άξονα του κυλινδρικού θαλάμου της συσκευής ακτινογράφησης. Επάνω στα εσωτερικά τοιχώματα του κυλινδρικού θαλάμου προσσαρμόζεται κατάλληλο φιλμ. (σχήμα 3.7).

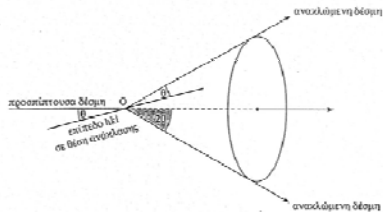
1/2/2016

40

## Διαγι



Σχ. 3.7. Σχηματική παράσταση συσκευής λήψης διαγράμματος Debye - Scherrer.



Σχ. 3.8. Το σύνολο των ακτίνων  $\kappa$  που περιβάλλονται από το δικτυωτό επίπεδο  $hkl$  σχηματίζουν κωνική επιφάνεια.

1/2/2016

41

## Διαγράμματα Debye - Scherrer

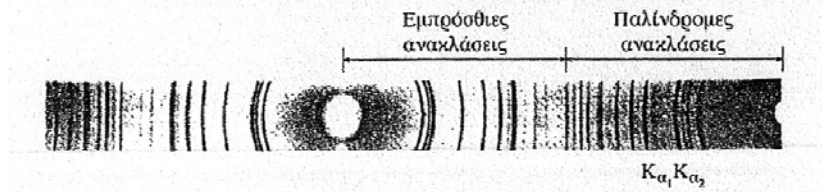
Από ένα άνοιγμα του τοιχώματος της συσκευής διαβιβάζεται **λεπτή μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X** μέσα από **κατευθυντήρα**. Τότε τα απειράριθμα κρυσταλλικά τεμαχίδια του παρασκευάσματος, λόγω του τυχαίου τους προσανατολισμού έρχονται σε θέση "**ανάκλασης**" όλα τα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου, ως προς την **προτογενή μονοχρωματική δέσμη**. Έστω ότι υπάρχει ένα σύστημα δικτυωτών επιπέδων με δείκτες  $hkl$  και με σταθερή μεταξύ των απόσταση  $d_{hkl}$ . Για γωνία πρόσπτωσης  $\theta$  των ακτίνων **X** ένα σύνολο κρυσταλλικών τεμαχιδίων, λόγω του τυχαίου προσανατολισμού και της στροφής, θα φέρει το σύστημα των δικτυωτών επιπέδων σε θέση "**ανάκλασης**". Αυτές οι "**ανακλώμενες**" ακτίνες **X**, θα σχηματίζουν γωνία  $2\theta$  με την **προσπίπτουσα δέσμη**. Το σύνολο των "**ανακλωμένων**" ακτίνων θα σχηματίζει **κωνική επιφάνεια**, της οποίας ο άξονας θα συμπίπτει με την κατεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης. Το άνοιγμα του κώνου θα ισούται με τη γωνία  $4\theta$  (σχήμα 3.8).

1/2/2016

42

## Διαγράμματα Debye - Scherrer

Επομένως κάθε σύστημα δικτυωτών επιπέδων θα δώσει μία κωνική επιφάνεια ανακλωμένων ακτίνων  $X$ . Το άνοιγμα  $4\theta$  του κώνου θα είναι συνάρτηση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ( $\lambda$ ) και της **ισαπόστασης των δικτυωτών επιπέδων ( $d_{hkl}$ )**. Οι κώνοι **μεγάλου ανοίγματος αντιστοιχούν σε δικτυωτά επίπεδα μικρού  $d_{hkl}$  και αντίστροφα**. Κάθε κώνος όταν συναντά το φιλμ στα τοιχώματα του κυλινδρικού θαλάμου αποτυπώνει μία καμπύλη που είναι η τομή του κώνου με τον κύλινδρο (σχήμα 3.7 και σχήμα 3.9).



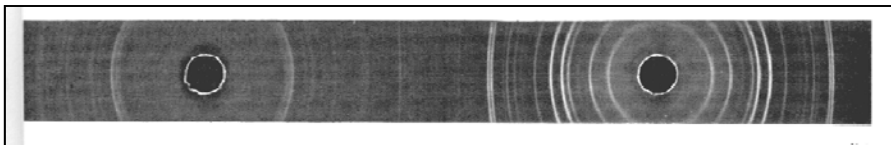
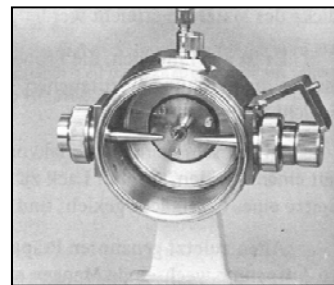
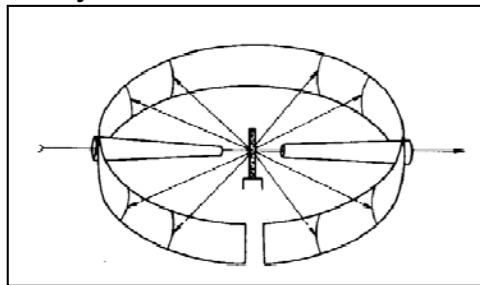
Σχ. 3.9. Διάγραμμα κρυσταλλικής σκόνης  $ZnO$  με ακτινοβολία  $Cu_{K\alpha}$  και ηθμό  $Ni$ .

1

3

## Θάλαμος Debye - Scherrer

Debye Scherrer Camera



1/2/2016

44

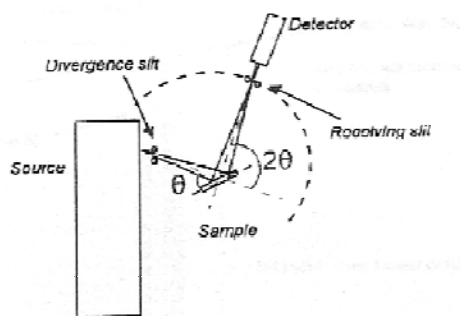
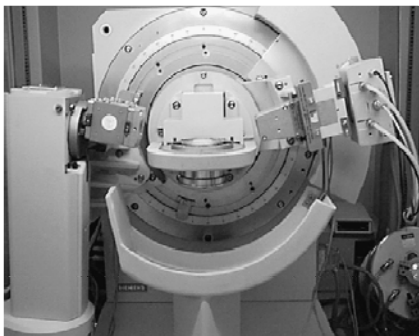
## Αυτόματο περιθλασίμετρο



1/2/2016

45

## Αυτόματο περιθλασίμετρο



1/2/2016

46

## Μέτρηση ανακλάσεων

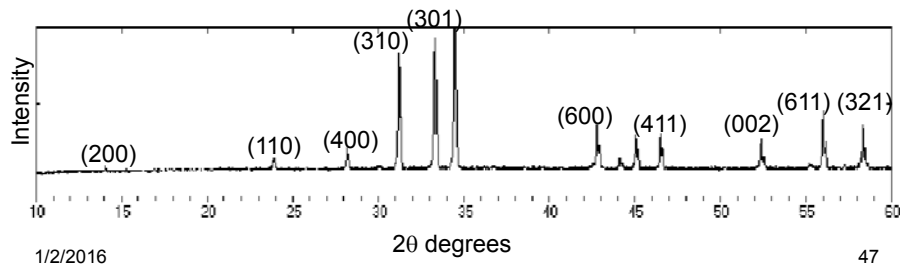
Ο ανιχνευτής καταγράφει τις γωνίες στις οποίες οι οικογένειες πλεγματικών επιπέδων σκεδάζουν (ανακλούν) τις ακτίνες - X, και τις εντάσεις των σκεδαζόμενων ακτίνων - X

Ο ανιχνευτής σαρώνεται γύρω από το δείγμα καταμήκος ενός νοητού κύκλου, έτσι ώστε να συλλέξει όλες τις σκεδαζόμενες ακτίνες - X

Η γωνιακή θέση ( $2\theta$ ) και οι εντάσεις των σκεδαζόμενων κορυφών της ακτινοβολίας (ανακλάσεις ή *peaks*) παράγουν ένα pattern δύο διαστάσεων

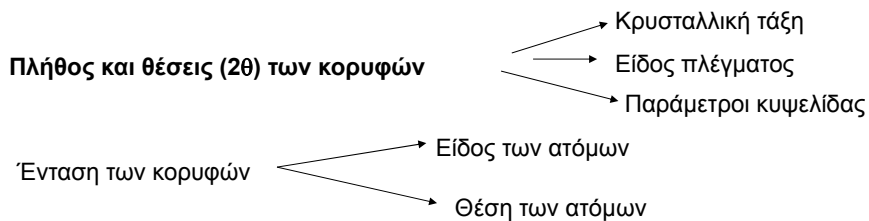
Κάθε ανάκλαση αντιπροσωπεύει την ακτίνα - X που σκεδάστηκε από μια συγκεκριμένη οικογένεια πλεγματικών επιπέδων ( $hkl$ )

Αυτό το pattern είναι το χαρακτηριστικό αποτύπωμα του αναλυμένου υλικού



## Εφαρμογές και ερμηνεία των δεδομένων

Λαμβάνονται πληροφορίες από:



- ← Identification of unknown phases
- ← Determination of phase purity
- ← Determination and refinement of lattice parameters
- Determination of crystallite size
- Structure refinement
- Investigation of phase changes

1/2/2016

48



## Ακτινογραφική Ταυτοποίηση

Η ταυτοποίηση ενός αγνώστου κρυσταλλικού σώματος, με τη βοήθεια των ακτινογραφημάτων της κρυσταλλικής σκόνης, γίνεται με τη μέθοδο **PDF (Powder Diffraction File = Αρχείο Ακτινογραφημάτων Κρυσταλλικής Σκόνης)**. Η μορφή του ακτινογραφήματος κάθε κρυσταλλικού υλικού, δηλαδή η θέση και η ένταση των «ανακλάσεων», καθορίζεται από τη διάταξη των ατόμων σ' αυτό και χαρακτηρίζει μονοσήμαντα το υλικό, όπως τα δακτυλικά αποτυπώματα χαρακτηρίζουν τον άνθρωπο. Δύο **ισότυπα** κρυσταλλικά σώματα μπορεί να παρουσιάζουν ακτινογραφήματα που να μοιάζουν, ποτέ όμως δε θα είναι ακριβώς τα ίδια. Σε περίπτωση που δύο ακτινογραφήματα ταυτίζονται απολύτως, τότε προέρχονται από το ίδιο υλικό. Αν υπήρχε ένα αρχείο ακτινογραφημάτων κρυσταλλικής σκόνης από όλα τα γνωστά κρυσταλλικά υλικά, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για ταυτοποίηση υλικού, κατ' ανάλογο τρόπο προς το αρχείο δακτυλικών αποτυπωμάτων.

1/2/2016

49

## Ακτινογραφική Ταυτοποίηση

4-0726 MINOR CORRECTION											
d	2.67	1.89	1.09	1.087	KF						
4-0726						POTASSIUM FLUORIDE					
I/I <sub>1</sub>	100	63	29	29		d Å	1/l <sub>1</sub>	hkl	d Å	1/l <sub>1</sub>	hkl
Ref. CuKα <sub>1</sub>	λ 1.5406	Filter Ni				3.087	29	111			
Dis.	Cut off	Coll.				2.671	100	200			
I/I <sub>1</sub>	Gu. Gu. DIFFRACTOMETER	d (cent. abs.)				1.890	63	220			
Ref.	SWANSON AND TATOE, J.C. FEL. REPORTS, NBS	1950				1.612	10	311			
Sym. Cubic		S.G. C <sub>2</sub> v - Fm3m				1.542	17	322			
a	b	c	A	C		1.337	8	400			
Ref. I010			Z 4			1.227	2	351			
						1.196	11	420			
						1.0912	8	422			
						1.0397	3	511			
						0.9452	3	440			
						.9097	4	521			
						.8915	5	600			
						.8485	5	620			
						.8060	4	622			
NBS ANALYSIS SHOWS ABOUT 0.1% Na IN SAMPLE.											
AT 25°C											
TO REPLACE 1-1056, 1-1069, 2-0966											

1/2/2016

50

## Ακτινογραφική Ταυτοποίηση

Υπάρχουν τέσσερις τόμοι εγχειριδίων, που χρησιμοποιούνται για την αναζήτηση των κρυσταλλικών ενώσεων. Ο πρώτος τόμος περιλαμβάνει στοιχεία καρτελών ανοργάνων υλικών, ταξινομημένα κατά το σύστημα **Hanawalt**, ενώ ο δεύτερος, ανάλογα στοιχεία κατά το σύστημα **Fink**. Στον τρίτο τόμο ταξινομούνται τα ανόργανα υλικά με βάση το ονομά τους. Εξεχωριστά τμήματα του τρίτου τόμου αποτελούν τον αλφαβητικό κατάλογο των σπουδαιότερων ορυκτών και τον κατάλογο των συνηθεστέρων ανοργάνων φάσεων κατά το σύστημα **Hanawalt**. Στον τέταρτο τόμο των οργανικών υλικών, έχουμε πρώτα την ταξινόμηση των ακτινογραφικών στοιχείων κατά **Hanawalt**, έπειτα τον **αλφαβητικό κατάλογο** και τέλος τον κατάλογο των **εμπειρικών χημικών τύπων**, με συνεχώς αυξανόμενο αριθμό ατόμων άνθρακος.

1/2/2016

51

## Κατάλογος Hanawalt του PDF

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3. Σελίδα του καταλόγου Hanawalt του αρχείου PDF.

2.69 - 2.65

	File No.	Fiche No.
i 2.65 <sub>9</sub> 1.92 <sub>3</sub> 3.29 <sub>x</sub> 1.76 <sub>1</sub> 1.85 <sub>7</sub> 1.55 <sub>6</sub> 1.20 <sub>6</sub> 1.66 <sub>4</sub> <chem>TbBO3</chem>	24-1272	I-186-E10
2.65 <sub>4</sub> 1.92 <sub>3</sub> 3.10 <sub>x</sub> 1.66 <sub>2</sub> 1.50 <sub>2</sub> 1.40 <sub>2</sub> 1.90 <sub>2</sub> 3.35 <sub>1</sub> <chem>Ba2ZnGe2O7</chem>	12-358	I-47-B 12
2.70 <sub>x</sub> 1.91 <sub>x</sub> 3.10 <sub>x</sub> 1.21 <sub>x</sub> 1.10 <sub>x</sub> 1.56 <sub>6</sub> 1.63 <sub>3</sub> 1.35 <sub>3</sub> <chem>(Se2Se4)S</chem>	18-1160	I-98-F 7
2.70 <sub>x</sub> 1.91 <sub>x</sub> 2.76 <sub>x</sub> 2.24 <sub>1</sub> 2.00 <sub>8</sub> 4.01 <sub>3</sub> 3.81 <sub>2</sub> 0.00 <sub>1</sub> <chem>(NH4)2MnCl4·2H2O</chem>	2-852	I-8-F 10
* 2.70 <sub>x</sub> 1.91 <sub>5</sub> 2.72 <sub>4</sub> 1.56 <sub>1</sub> 1.56 <sub>2</sub> 3.82 <sub>1</sub> 1.57 <sub>1</sub> 1.35 <sub>1</sub> <chem>CaTiO3</chem>	22-153	I-146-C12
2.70 <sub>5</sub> 1.91 <sub>4</sub> 2.57 <sub>x</sub> 1.53 <sub>1</sub> 1.74 <sub>1</sub> 1.46 <sub>1</sub> 1.35 <sub>1</sub> 0.00 <sub>1</sub> <chem>(Sn)2U</chem>	18-1380	I-100-F11
2.70 <sub>x</sub> 1.91 <sub>6</sub> 2.20 <sub>x</sub> 1.35 <sub>1</sub> 1.15 <sub>x</sub> 3.83 <sub>5</sub> 1.71 <sub>5</sub> 1.56 <sub>5</sub> <chem>(Cr24P11rC)5C</chem>	18-391	I-91-F 8
* 2.70 <sub>x</sub> 1.91 <sub>4</sub> 1.56 <sub>3</sub> 4.08 <sub>7</sub> 2.74 <sub>1</sub> 2.20 <sub>1</sub> 4.24 <sub>1</sub> 1.35 <sub>1</sub> <chem>Ca3Al2O6</chem>	8-5	I-26-F 11
* 2.70 <sub>x</sub> 1.91 <sub>8</sub> 1.56 <sub>8</sub> 2.20 <sub>7</sub> 1.35 <sub>6</sub> 1.02 <sub>5</sub> 1.21 <sub>4</sub> 0.85 <sub>4</sub> <chem>SrClO3</chem>	20-1192	I-128-B 7
2.70 <sub>x</sub> 1.91 <sub>8</sub> 1.55 <sub>6</sub> 1.35 <sub>6</sub> 3.80 <sub>5</sub> 2.29 <sub>2</sub> 2.25 <sub>2</sub> 1.74 <sub>2</sub> <chem>NaNiF3</chem>	16-24	I-71-E 7
2.69 <sub>x</sub> 1.91 <sub>x</sub> 2.97 <sub>x</sub> 1.65 <sub>x</sub> 3.21 <sub>8</sub> 1.55 <sub>8</sub> 1.25 <sub>8</sub> 0.92 <sub>7</sub> <chem>(BiO·WO·BiO·WO)</chem>	20-171	I-118-E 5
i 2.69 <sub>x</sub> 1.91 <sub>7</sub> 2.72 <sub>x</sub> 1.56 <sub>6</sub> 1.57 <sub>4</sub> 2.22 <sub>3</sub> 1.34 <sub>3</sub> 3.82 <sub>1</sub> <chem>LaCoO3</chem>	25-1060	I-198-F 5
2.68 <sub>x</sub> 1.91 <sub>8</sub> 5.98 <sub>6</sub> 1.83 <sub>6</sub> 1.51 <sub>6</sub> 3.25 <sub>5</sub> 2.03 <sub>5</sub> 1.88 <sub>5</sub> <chem>InSeCl</chem>	17-851	I-87-D 10
* 2.68 <sub>x</sub> 1.91 <sub>8</sub> 2.71 <sub>x</sub> 1.56 <sub>6</sub> 3.82 <sub>6</sub> 2.21 <sub>6</sub> 1.54 <sub>6</sub> 1.36 <sub>6</sub> <chem>LaCoO3</chem>	9-358	I-33-B 7
2.65 <sub>x</sub> 1.91 <sub>6</sub> 4.97 <sub>3</sub> 2.94 <sub>3</sub> 1.67 <sub>3</sub> 2.86 <sub>3</sub> 2.19 <sub>3</sub> 3.48 <sub>2</sub> <chem>Ca3(La)2(TiAlFe)B6Si4O2</chem>	24-137	I-175-E 6
i 2.64 <sub>x</sub> 1.91 <sub>4</sub> 3.31 <sub>2</sub> 1.55 <sub>2</sub> 1.84 <sub>2</sub> 2.07 <sub>1</sub> 1.44 <sub>1</sub> 1.25 <sub>1</sub> <chem>Zr2SbP</chem>	25-1238	I-200-D 8
2.70 <sub>x</sub> 1.90 <sub>2</sub> 4.37 <sub>x</sub> 3.81 <sub>2</sub> 4.87 <sub>1</sub> 4.05 <sub>1</sub> 2.30 <sub>1</sub> 1.56 <sub>1</sub> <chem>Na3VO4</chem>	22-1405	I-158-C 4
2.70 <sub>x</sub> 1.90 <sub>8</sub> 3.04 <sub>x</sub> 2.84 <sub>2</sub> 2.47 <sub>6</sub> 1.80 <sub>6</sub> 1.66 <sub>6</sub> 1.26 <sub>6</sub> <chem>Ca3SiO4·H2O</chem>	3-594	I-12-E 6
2.70 <sub>x</sub> 1.90 <sub>x</sub> 2.88 <sub>x</sub> 2.30 <sub>1</sub> 1.47 <sub>8</sub> 1.37 <sub>8</sub> 0.96 <sub>6</sub> 0.93 <sub>6</sub> <chem>(Cd3N2)80B</chem>	10-253	I-36-B 7
2.70 <sub>x</sub> 1.90 <sub>4</sub> 2.20 <sub>x</sub> 1.20 <sub>8</sub> 1.56 <sub>6</sub> 1.55 <sub>6</sub> 1.27 <sub>6</sub> 2.62 <sub>3</sub> <chem>(V7AsC)H</chem>	19-85	F-103-E 10

1/2/2016

52

## Κατάλογος Hanawalt του PDF

* 2.69 <sub>x</sub>	1.90 <sub>5</sub>	3.11 <sub>x</sub>	6.22 <sub>3</sub>	3.25 <sub>3</sub>	3.81 <sub>2</sub>	1.62 <sub>2</sub>	5.39 <sub>2</sub>	Rb <sub>2</sub> TeBr <sub>6</sub>	9-378	I-33-C	4
i 2.69 <sub>4</sub>	1.90 <sub>4</sub>	3.11 <sub>x</sub>	1.62 <sub>2</sub>	4.40 <sub>1</sub>	2.88 <sub>1</sub>	2.54 <sub>1</sub>	2.30 <sub>1</sub>	TiOF	24-1306	I-187-B	5
i 2.69 <sub>5</sub>	1.90 <sub>5</sub>	3.09 <sub>x</sub>	1.62 <sub>4</sub>	1.54 <sub>2</sub>	1.33 <sub>3</sub>	1.22 <sub>2</sub>	1.04 <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	13-225	I-52-F	9
2.68 <sub>5</sub>	1.90 <sub>5</sub>	3.25 <sub>x</sub>	3.18 <sub>4</sub>	2.47 <sub>4</sub>	2.44 <sub>4</sub>	1.86 <sub>6</sub>	1.64 <sub>4</sub>	RbVF <sub>4</sub>	21-1050	I-140-D	5
2.68 <sub>1</sub>	1.90 <sub>x</sub>	3.22 <sub>x</sub>	1.89 <sub>x</sub>	2.44 <sub>8</sub>	3.05 <sub>6</sub>	2.46 <sub>6</sub>	2.03 <sub>6</sub>	(Ni <sub>7</sub> Te <sub>2</sub> )10M	19-848	I-110-D11	
i 2.68 <sub>1</sub>	1.90 <sub>1</sub>	2.87 <sub>5</sub>	2.29 <sub>1</sub>	1.46 <sub>4</sub>	1.36 <sub>3</sub>	0.93 <sub>2</sub>	0.96 <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CrO <sub>2</sub>	22-1358	I-157-E	11
* 2.68 <sub>1</sub>	1.90 <sub>1</sub>	2.72 <sub>2</sub>	2.65 <sub>2</sub>	1.54 <sub>4</sub>	3.39 <sub>3</sub>	1.56 <sub>3</sub>	1.67 <sub>4</sub>	InRhC <sub>3</sub>	21-409	I-134-E	4
i 2.68 <sub>1</sub>	1.90 <sub>8</sub>	1.55 <sub>8</sub>	1.34 <sub>6</sub>	1.20 <sub>6</sub>	1.02 <sub>4</sub>	2.19 <sub>4</sub>	1.10 <sub>4</sub>	SrCeC <sub>3</sub>	24-1158	I-185-D12	
* 2.67 <sub>1</sub>	1.90 <sub>1</sub>	3.38 <sub>4</sub>	1.52 <sub>x</sub>	1.34 <sub>x</sub>	1.19 <sub>x</sub>	2.76 <sub>6</sub>	2.62 <sub>4</sub>	YGaO <sub>3</sub>	20-1409	I-130-B	8
2.67 <sub>1</sub>	1.90 <sub>8</sub>	3.12 <sub>x</sub>	6.26 <sub>7</sub>	1.56 <sub>5</sub>	1.62 <sub>4</sub>	3.83 <sub>4</sub>	2.47 <sub>3</sub>	Rh <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Br <sub>11</sub>	11-669	I-43-E	10
i 2.67 <sub>1</sub>	1.90 <sub>3</sub>	1.53 <sub>3</sub>	2.62 <sub>2</sub>	1.88 <sub>2</sub>	2.75 <sub>1</sub>	1.69 <sub>2</sub>	3.39 <sub>1</sub>	YCrO <sub>3</sub>	25-1078	I-199-B	5
2.66 <sub>1</sub>	1.90 <sub>4</sub>	3.10 <sub>x</sub>	4.24 <sub>3</sub>	3.04 <sub>3</sub>	3.02 <sub>3</sub>	2.54 <sub>3</sub>	6.06 <sub>3</sub>	KZnWO <sub>4</sub>	20-1447	I-130-D	4
2.66 <sub>1</sub>	1.90 <sub>x</sub>	3.09 <sub>x</sub>	1.61 <sub>x</sub>	2.71 <sub>7</sub>	1.63 <sub>6</sub>	1.88 <sub>6</sub>	1.55 <sub>4</sub>	Pb <sub>3</sub> Nh <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	16-104	I-72-D	2
2.66 <sub>1</sub>	1.90 <sub>4</sub>	3.05 <sub>x</sub>	1.86 <sub>4</sub>	3.13 <sub>3</sub>	1.60 <sub>3</sub>	1.62 <sub>2</sub>	1.59 <sub>1</sub>	Tb <sub>2</sub> WO <sub>12</sub>	23-1420	I-173-B	12
* 2.65 <sub>x</sub>	1.90 <sub>8</sub>	3.09 <sub>x</sub>	1.60 <sub>8</sub>	2.71 <sub>6</sub>	1.88 <sub>6</sub>	1.63 <sub>6</sub>	1.23 <sub>5</sub>	Pb <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	20-599	I-122-E	2
2.64 <sub>1</sub>	1.90 <sub>4</sub>	3.20 <sub>x</sub>	2.73 <sub>2</sub>	1.60 <sub>2</sub>	2.85 <sub>2</sub>	1.60 <sub>2</sub>	3.34 <sub>1</sub>	Nd <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	18-856	I-96-B	12
2.69 <sub>1</sub>	1.89 <sub>5</sub>	3.12 <sub>x</sub>	3.81 <sub>3</sub>	1.61 <sub>3</sub>	6.18 <sub>1</sub>	1.54 <sub>2</sub>	3.26 <sub>1</sub>	Cs <sub>2</sub> MoBr <sub>6</sub>	21-216	I-132-F	9
* 2.69 <sub>1</sub>	1.89 <sub>8</sub>	1.52 <sub>8</sub>	3.42 <sub>5</sub>	2.85 <sub>5</sub>	1.92 <sub>5</sub>	1.86 <sub>5</sub>	1.74 <sub>4</sub>	TmRhO <sub>3</sub>	25-973	I-198-B	5
2.68 <sub>1</sub>	1.89 <sub>x</sub>	4.24 <sub>9</sub>	2.99 <sub>1</sub>	1.73 <sub>7</sub>	2.44 <sub>4</sub>	1.66 <sub>3</sub>	2.26 <sub>2</sub>	(IrAs <sub>3</sub> ) <sub>32</sub> B	17-895	I-87-F	10

1/2/2016

53

## Κατάλογος Hanawalt του PDF

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3. Συνόχεια

									File No.	Fiche No.	
2.68 <sub>1</sub>	1.89 <sub>6</sub>	1.56 <sub>6</sub>	1.53 <sub>6</sub>	1.20 <sub>6</sub>	0.85 <sub>6</sub>	0.85 <sub>6</sub>	0.81 <sub>6</sub>	CdTiO <sub>3</sub>	3-818	I-13-D	6
* 2.68 <sub>1</sub>	1.89 <sub>4</sub>	1.55 <sub>4</sub>	2.19 <sub>1</sub>	3.78 <sub>1</sub>	1.20 <sub>1</sub>	1.69 <sub>1</sub>	1.34 <sub>1</sub>	PtCuO <sub>4</sub>	25-1069	I-198-F	10
2.68 <sub>1</sub>	1.89 <sub>5</sub>	1.54 <sub>4</sub>	1.34 <sub>4</sub>	1.10 <sub>4</sub>	4.10 <sub>3</sub>	3.79 <sub>3</sub>	1.62 <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> Ca(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1-1064	I-5-F	11
2.67 <sub>x</sub>	1.89 <sub>x</sub>	3.09 <sub>x</sub>	1.61 <sub>x</sub>	1.54 <sub>x</sub>	6.18 <sub>x</sub>	5.34 <sub>x</sub>	3.79 <sub>x</sub>	Rb <sub>2</sub> SbBr <sub>6</sub>	2-583	I-8-B	7
* 2.67 <sub>x</sub>	1.89 <sub>6</sub>	3.09 <sub>3</sub>	1.54 <sub>3</sub>	1.20 <sub>3</sub>	1.61 <sub>3</sub>	1.34 <sub>3</sub>	1.09 <sub>3</sub>	KF	4-726	I-16-D	2
i 2.67 <sub>1</sub>	1.89 <sub>3</sub>	3.09 <sub>1</sub>	1.61 <sub>8</sub>	1.20 <sub>8</sub>	1.23 <sub>8</sub>	1.09 <sub>8</sub>	1.54 <sub>8</sub>	PbO <sub>2</sub>	22-389	I-148-D	7
i 2.67 <sub>1</sub>	1.89 <sub>1</sub>	3.09 <sub>1</sub>	6.15 <sub>4</sub>	3.78 <sub>4</sub>	1.61 <sub>4</sub>	2.18 <sub>4</sub>	2.06 <sub>4</sub>	Cs <sub>2</sub> NbOBr <sub>5</sub>	22-195	I-146-E	10
2.67 <sub>1</sub>	1.89 <sub>2</sub>	3.08 <sub>2</sub>	1.61 <sub>2</sub>	3.61 <sub>1</sub>	1.54 <sub>2</sub>	6.20 <sub>3</sub>	3.23 <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	17-457	I-83-F	10
2.67 <sub>1</sub>	1.89 <sub>4</sub>	2.80 <sub>4</sub>	1.57 <sub>6</sub>	1.20 <sub>6</sub>	3.44 <sub>3</sub>	2.24 <sub>3</sub>	1.64 <sub>3</sub>	YbOB <sub>3</sub>	18-1465	I-101-E	11
2.67 <sub>1</sub>	1.89 <sub>x</sub>	2.78 <sub>x</sub>	1.61 <sub>x</sub>	2.06 <sub>x</sub>	2.05 <sub>x</sub>	2.02 <sub>x</sub>	3.60 <sub>x</sub>	Nd-Ni-O	10-281	I-36-C	8
2.66 <sub>1</sub>	1.89 <sub>1</sub>	3.84 <sub>2</sub>	2.19 <sub>6</sub>	1.63 <sub>4</sub>	1.61 <sub>4</sub>	1.54 <sub>4</sub>	4.01 <sub>1</sub>	Tl <sub>2</sub> TeBr <sub>6</sub>	21-1414	I-143-F	3
2.66 <sub>1</sub>	1.89 <sub>3</sub>	3.08 <sub>3</sub>	1.61 <sub>3</sub>	1.22 <sub>3</sub>	1.54 <sub>3</sub>	1.34 <sub>3</sub>	1.19 <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	20-1362	I-129-E	5
i 2.66 <sub>1</sub>	1.89 <sub>4</sub>	1.54 <sub>4</sub>	1.45 <sub>4</sub>	1.33 <sub>3</sub>	1.27 <sub>3</sub>	1.73 <sub>3</sub>	2.27 <sub>3</sub>	C <sub>30</sub> 25GeN <sub>2</sub>	25-135	I-190-C	12
i 2.64 <sub>6</sub>	1.89 <sub>6</sub>	3.03 <sub>6</sub>	1.84 <sub>6</sub>	1.59 <sub>2</sub>	3.13 <sub>4</sub>	1.62 <sub>4</sub>	1.57 <sub>4</sub>	Er <sub>22</sub> W <sub>6</sub> O <sub>51</sub>	22-178	I-147-D	4
2.70 <sub>x</sub>	1.88 <sub>x</sub>	4.58 <sub>x</sub>	7.65 <sub>x</sub>	6.18 <sub>x</sub>	4.32 <sub>x</sub>	4.20 <sub>x</sub>	3.39 <sub>x</sub>	TeCl <sub>4</sub>	19-1323	I-114-F	9
2.70 <sub>1</sub>	1.88 <sub>1</sub>	3.17 <sub>1</sub>	3.12 <sub>3</sub>	1.60 <sub>3</sub>	1.33 <sub>3</sub>	1.33 <sub>3</sub>	1.32 <sub>3</sub>	CoBr <sub>2</sub>	17-944	I-88-D	2
2.68 <sub>1</sub>	1.88 <sub>x</sub>	3.97 <sub>x</sub>	3.88 <sub>x</sub>	3.55 <sub>x</sub>	3.54 <sub>x</sub>	2.67 <sub>x</sub>	1.92 <sub>x</sub>	(Mo <sub>84</sub> W <sub>6</sub> 0 <sub>32</sub> ) <sub>12</sub> O <sub>235</sub>	9-225	I-32-B	3
o 2.68 <sub>1</sub>	1.88 <sub>4</sub>	3.47 <sub>4</sub>	2.64 <sub>4</sub>	5.79 <sub>3</sub>	3.02 <sub>3</sub>	2.10 <sub>3</sub>	1.84 <sub>2</sub>	Pb(SbO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	11-47	I-38-C	6
2.66 <sub>1</sub>	1.88 <sub>6</sub>	4.34 <sub>6</sub>	2.26 <sub>8</sub>	2.19 <sub>8</sub>	2.16 <sub>8</sub>	1.53 <sub>6</sub>	1.33 <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> LiAlF <sub>5</sub>	20-1117	I-127-D	1
2.66 <sub>1</sub>	1.88 <sub>9</sub>	4.23 <sub>6</sub>	1.71 <sub>6</sub>	1.64 <sub>6</sub>	2.24 <sub>4</sub>	2.96 <sub>4</sub>	1.33 <sub>4</sub>	(RhAs <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C	9-295	I-32-D	10

1/2/2016

54

## Κατάλογος Hanawalt του PDF

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.4. Σελίδα του αλφαβητικού καταλόγου του αρχείου PDF.

				File No.	Fiche No.
Potassium Chromium Oxide Hydrate Strontium	$3(\text{Sr}, \text{K}_2)\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.23 <sub>x</sub>	2.84 <sub>y</sub>	1.97 <sub>z</sub>	1-719 I-4-E 5
Potassium Chromium Phosphate Hydrate:	$\text{KCr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	10.7 <sub>x</sub>	3.84 <sub>y</sub>	5.36 <sub>z</sub>	22-809 I-152-D 3
Potassium Chromium Sulfate:	$\text{K}_3\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$	3.25 <sub>x</sub>	7.40 <sub>y</sub>	2.76 <sub>z</sub>	3-479 I-12-C 9
Potassium Chromium Sulfate:	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	3.68 <sub>x</sub>	2.38 <sub>y</sub>	8.10 <sub>z</sub>	3-325 I-11-F 6
Potassium Chromium Sulfate Hydrate:	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.64 <sub>x</sub>	4.24 <sub>y</sub>	4.11 <sub>z</sub>	18-1006 I-97-D 6
* Potassium Chromium Sulfate Hydrate:	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	4.31 <sub>x</sub>	3.26 <sub>y</sub>	4.06 <sub>z</sub>	7-14 I-23-F 6
* Potassium Chromium Sulfide:	$\text{KCrS}_2$	2.70 <sub>x</sub>	2.02 <sub>y</sub>	1.81 <sub>z</sub>	10-290 I-36-C 12
o Potassium Cobalt Amide Acetate:	$\text{C}_6\text{H}_8\text{CoK}_3\text{N}_4\text{O}_8$	3.30 <sub>x</sub>	3.34 <sub>y</sub>	9.71 <sub>z</sub>	21-1289 I-142-E 5
Potassium Cobalt Cyanide:	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$	3.78 <sub>x</sub>	3.07 <sub>y</sub>	2.94 <sub>z</sub>	22-1220 I-156-D 5
Potassium Cobalt Cyanide:	$\text{K}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)$	4.08 <sub>x</sub>	3.04 <sub>y</sub>	2.29 <sub>z</sub>	15-586 I-68-E 8
* Potassium Cobalt Fluoride:	$\text{KCoF}_3$	2.88 <sub>x</sub>	2.04 <sub>y</sub>	1.66 <sub>z</sub>	18-1006 I-97-D 9
* Potassium Cobalt Nitride:	$\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$	2.63 <sub>x</sub>	2.15 <sub>y</sub>	3.72 <sub>z</sub>	9-404 I-33-D 7
* Potassium Cobalt Phosphate:	$\text{KCo}(\text{PO}_3)_3$	3.73 <sub>x</sub>	2.75 <sub>y</sub>	1.59 <sub>z</sub>	19-947 I-111-D 6
Potassium Cobalt Phosphate:	$\text{KCoPO}_4$	3.27 <sub>x</sub>	3.30 <sub>y</sub>	3.24 <sub>z</sub>	20-337 I-120-C 1
* Potassium Cobalt Phosphate:	$\text{K}_2\text{Co}(\text{PO}_3)_4$	8.22 <sub>x</sub>	2.73 <sub>y</sub>	2.79 <sub>z</sub>	20-872 I-125-B 12
* Potassium Cobalt Phosphate:	$\text{KCo}(\text{PO}_3)_3$	5.09 <sub>x</sub>	2.73 <sub>y</sub>	5.48 <sub>z</sub>	20-871 I-125-B 12
Potassium Cobalt Phosphate Hydrate:	$\text{KCoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.3 <sub>x</sub>	2.72 <sub>y</sub>	4.11 <sub>z</sub>	20-338 I-120-C 2
* Potassium Cobalt Sulfate:	$\text{K}_2\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$	3.14 <sub>x</sub>	2.65 <sub>y</sub>	3.00 <sub>z</sub>	20-873 I-125-C 1
Potassium Cobalt Sulfate:	$\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$	8.92 <sub>x</sub>	2.90 <sub>y</sub>	2.99 <sub>z</sub>	18-1002 I-97-D 7
* Potassium Cobalt Sulfate Hydrate:	$\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.69 <sub>x</sub>	4.16 <sub>y</sub>	4.06 <sub>z</sub>	21-632 I-136-E 3
Potassium Cobalt Sulfate Hydrate:	$\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.24 <sub>x</sub>	2.98 <sub>y</sub>	5.56 <sub>z</sub>	18-1093 I-97-D 7
* Potassium Cobalt Sulfate Hydrate:	$\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5.83 <sub>x</sub>	3.26 <sub>y</sub>	6.61 <sub>z</sub>	21-247 I-133-C 12
Potassium Copper Acetate:	$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{Cu}_2\text{K}_4\text{O}_8$	9.58 <sub>x</sub>	6.30 <sub>y</sub>	11.6 <sub>z</sub>	21-301 I-133-E 6
* Potassium Copper Chloride:	$\text{KCuCl}_3$	6.89 <sub>x</sub>	3.06 <sub>y</sub>	2.86 <sub>z</sub>	20-874 I-125-C 2
Potassium Copper Chloride Hydrate:	$\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.64 <sub>x</sub>	5.40 <sub>y</sub>	2.71 <sub>z</sub>	1-1073 I-6-B 3

1/2/2016

55

## Ταυτοποίηση άγνωστων κρυστ. υλικών

Βασική προϋπόθεση για την ταυτοποίηση αποτελούν οι ακριβείς τιμές  $d_{\text{hkl}}$  και η ορθή εκτίμηση των σχετικών εντάσεων.

Η γενική πορεία ακολουθεί τα εξής στάδια:

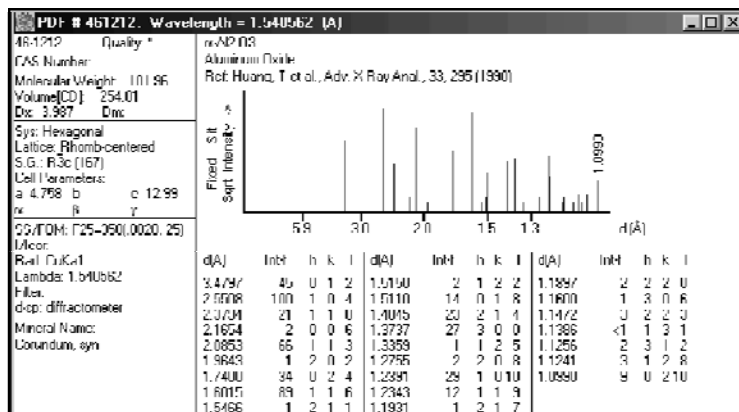
- Μετράμε με ακρίβεια τις "ανακλάσεις" του ακτινογραφήματος και υπολογίζουμε τις τιμές των  $d_{\text{hkl}}$  όλων των "ανακλάσεων".  
Συγχρόνως εκτιμούμε τις σχετικές τιμές των εντάσεων με τιμή 100 για την ισχυρότερη "ανάκλαση".
- Επιλέγονται οι τιμές  $d_1, d_2, d_3$  των τριών ισχυρότερων "ανακλάσεων" με ελαττούμενες εντάσεις.
- Με την τιμή  $d_1$  της ισοστάσης εντοπίζεται η υποομάδα Hanawalt στο γενικό κατάλογο.
- Μέσα στην υποομάδα Hanawalt εντοπίζονται οι τιμές των ισοστάσεων  $d_2$  και  $d_3$ .
- Όταν επιτευχθεί η συμφωνία των τριών τιμών των ισοστάσεων  $d_1, d_2, d_3$  με τις αντίστοιχες τιμές του καταλόγου, συγκρίνονται και οι σχετικές εντάσεις.
- Συμφωνία των τιμών των ισοστάσεων  $d_{\text{hkl}}$  και των εντάσεων σημαίνει ταυτοποίηση, η οποία επιβεβαιώνεται με τη σύγκριση όλων των τιμών των ισοστάσεων  $d_{\text{hkl}}$  του άγνωστου ακτινογραφήματος με τις αντίστοιχες τιμές ισοστάσεων  $d_{\text{hkl}}$  της καρτέλας.

1/2/2016

56

## Αρχείο PDF - Powder Diffraction File

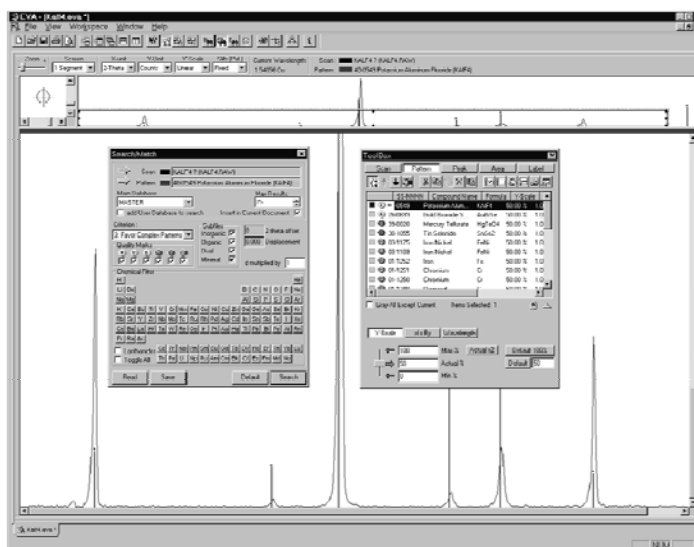
A collection of patterns of inorganic and organic compounds  
Data are added annually (2008 database contains 211,107 entries)



1/2/2016

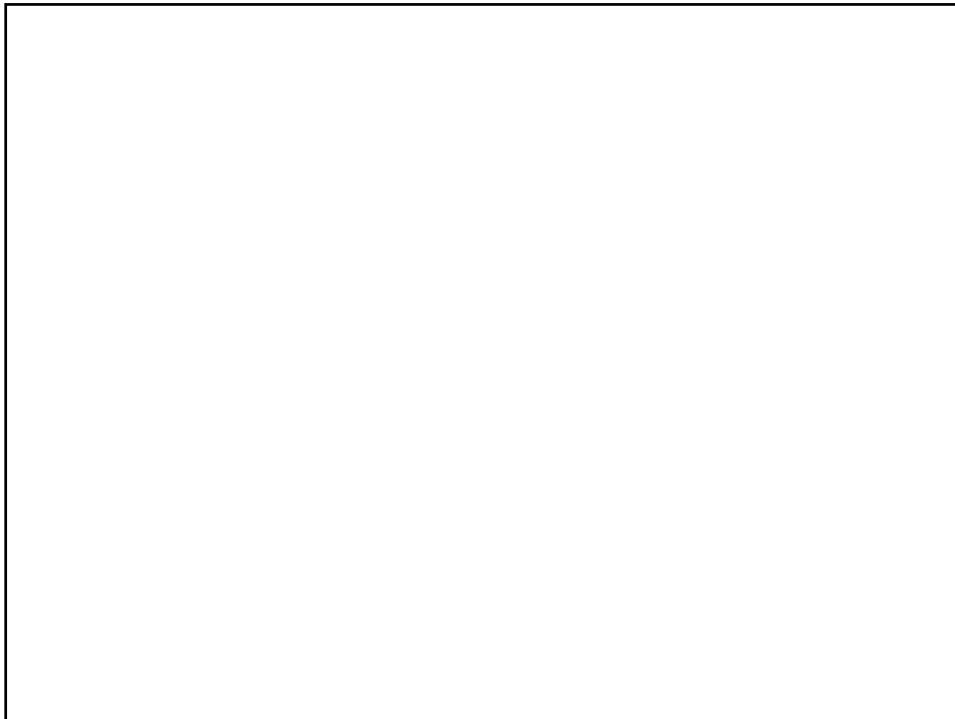
57

## Αρχείο PDF - Powder Diffraction File



1/2/2016

58



### ***Identification of compounds***

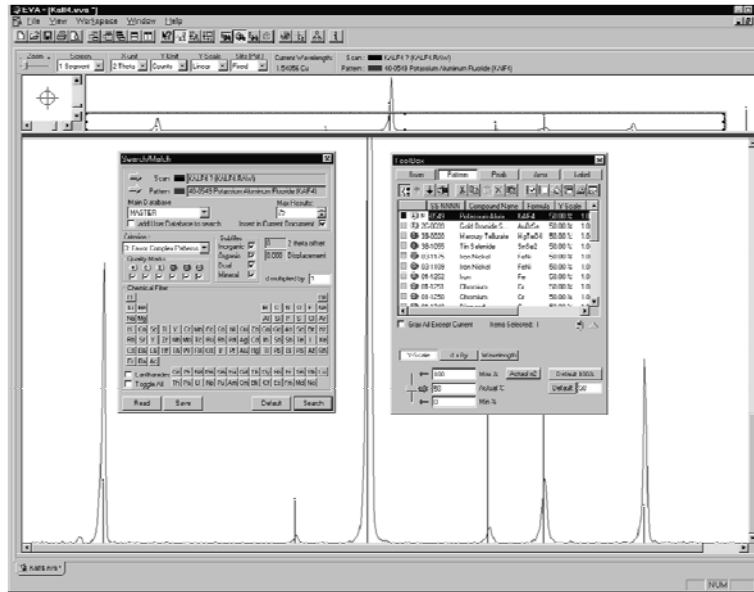
***The powder diffractogram of a compound is its 'fingerprint' and can be used to identify the compound***

Powder diffraction data from known compounds have been compiled into a **database (PDF)** by the Joint Committee on Powder Diffraction Standard, (JCPDS)

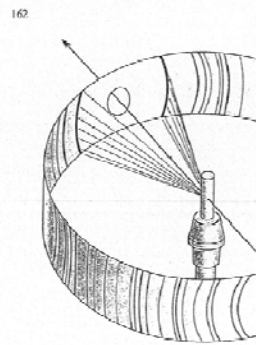
'Search-match' programs are used to **compare** experimental diffractograms with patterns of known compounds included in the database

This technique can be used in a variety of ways

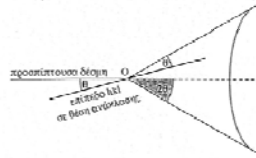
## Example of Search-Match Routine



## Διαγράμ



Σχ. 3.7. Διάγραμμα κρυσταλλικής σκόνης

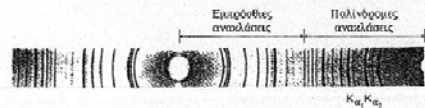


Σχ. 3.8. Το σφάλμα των ακτίνων x που περιβάλλονται σχηματίζουν κανονική σειρά

1/2/2016

163

και της ισοπλάσιας των δικτυωτών επιπέδων ( $d_{hkl}$ ). Οι κώνοι μεγάλου ανοίγματος αντιστοιχούν σε δικτυωτά επίπεδα μικρού  $d_{hkl}$  και αντίστροφα. Κάθε κώνος είναι συναντά το φάσμα στα τοιχώματα του κυλινδρικού θαλάμου αποτελώντας μια καμπύλη που είναι η τομή του κώνου με τον κύλινδρο (σχήμα 3.7 και σχήμα 3.9).



Σχ. 3.9. Διάγραμμα κρυσταλλικής σκόνης ZnO με ακτινοβολία  $Cu_{K\alpha}$  και φάσι Ni.

Για γωνίες πρόσπτωσης της πρωτογενούς δέσμης  $\theta$  μέχρι  $45^\circ$  οι καμπύλες στρέφουν το κοίλο μέρος προς την έξοδο της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X (αμφρόθεις «αναστάσεις») (σχήμα 3.9).

Για γωνίες της πρωτογενούς δέσμης μεγαλύτερες των  $45^\circ$  οι καμπύλες στρέφουν το κοίλο μέρος προς την είσοδο των ακτίνων X (παλινδρομες «αναστάσεις») (σχήμα 3.9).

Η θύελλα της ουσίας με τη μονοχρωματική παράλληλη δέσμη των ακτίνων X που προσπίπτει επάνω στο λεπτό κυλινδρικό παρασκεύασμα της κρυσταλλικής σκόνης της ουσίας και η οποία περιβάλλεται από τα κρυσταλλάκια που αποτελούν το παρασκεύασμα, γίνεται με τη βοήθεια της σχέσης του Bragg.

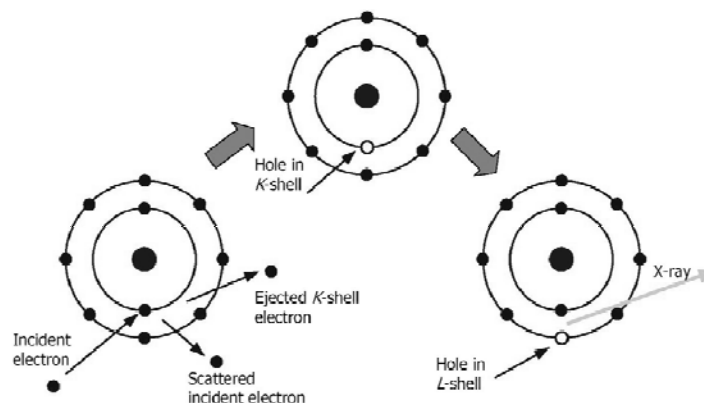
$$n\lambda = 2d_{hkl}\theta \quad (3.6)$$

Η σχέση Bragg περιγράφει την περίθλαση των ακτίνων X ως «ανάκλαση» από δικτυωτό επίπεδο  $hkl$  με ισοστάση  $d_{hkl}$ . Η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας και της «ανασταμένης» δέσμης ακτίνων X είναι  $2\theta$ . Η σταθερή η παριστάνει την τάξη της «ανάκλασης» και συνήθως παραλείπεται, αφού εννοιασμένεται στους διέτες του δικτυωτού επιπέδου.

Για την έρευνα των κρυσταλλικών ουσιών χρησιμοποιούμε το αυτόματο περιθλασίμετρο κρυσταλλικής σκόνης (σχήμα 3.10), με το οποίο παίρνουμε διαγράμματα με αυτογραφική μέθοδο, αντί του θαλάμου Debye - Scherrer που θεωρείται σήμερα παλαιά τεχνολογία. Η διάταξη

## Γένεση των ακτίνων Χ

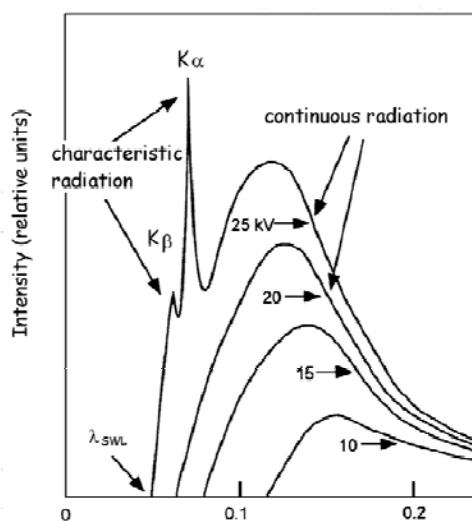
- Οι ακτίνες Χ δημιουργούνται αποκολλώντας ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων του μεταλλικού στόχου.
- Ηλεκτρόνια των ενεργειακά υψηλότερων στοιβάδων υποβιβάζονται για να καλύψουν το κενό της χαμηλότερη ενεργειακά στοιβάδα.



63

## Συνεχής και ασυνεχής ακτινοβολία

Η αντικάθοδος εκπέμπει ένα ευρύ φάσμα ακτίνων Χ διαφόρων μηκών κύματος. Το περισσότερο από αυτό εμποδίζεται από ένα φίλτρο και μόνο η μεγαλύτερη ένταση, ενός σχεδόν μοναδικού μήκους κύματος διατηρείται.



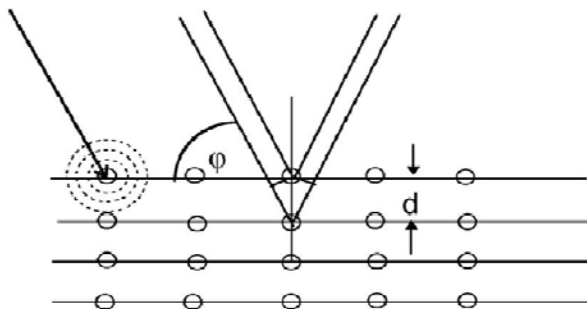
1/2/2016

64



## Το φάσμα των ακτίνων Χ

- Οι εισερχόμενες ακτίνες Χ προσπίπτουν στο ορυκτό
- Οι ακτίνες Χ διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των ατόμων του ορυκτού που αναλύεται.
- Τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων σκεδάζουν πίσω τις ακτίνες Χ καθώς πραγματοποιούνται μεταβάσεις ηλεκτρονίων μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων.



1/2/2016

65