

**Πανεπιστήμιο Πατρών
Τμήμα Επιστήμης των Υλικών**

**Σημειώσεις του Μαθήματος
«Μελέτη Δομής των Υλικών με Τεχνικές Σκέδασης»**

**Διδάσκων: Δρ. Ανδρέας Καλτζόγλου
Ερευνητής Χημείας, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»**

Εαρινό εξάμηνο 2020

1^ο Μάθημα

Οργάνωση διδασκαλίας

Διδακτικός στόχος: αφομοίωση των βασικών αρχών της κρυσταλλογραφίας. Σύνδεση της γεωμετρικής έννοιας του κρυσταλλικού πλέγματος των στερεών με το φυσικό φαινόμενο του ελαστικού σκεδασμού ακτίνων-Χ, νετρονίων και ηλεκτρονίων με σκοπό την εφαρμογή αυτών στη μελέτη της δομής των υλικών.

Γνωστικό υπόβαθρο: αρχές γεωμετρίας και άλγεβρας (π.χ. τριγωνομετρικές συναρτήσεις, μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων, αριθμητικές σειρές), φύση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και της αλληλεπίδρασης με την ύλη, ομοιοπολικός και ετεροπολικός χημικός δεσμός, κατηγορίες στερεών.

Προτεινόμενο σύγγραμμα: Μέθοδοι κρυσταλλοδομής (Α. Στεργίου)

Σύντομη ιστορική αναδρομή

1839 – Ο William Miller μελετά τα επίπεδα τα κρυσταλλικών υλικών

1848 – Ο Auguste Bravais μελετά τα δυνατά δισδιάστατα και τρισδιάστατα πλέγματα

1895 – Ο Wilhelm Röntgen ανακαλύπτει τις ακτίνες-X

1912 – Οι Max von Laue και William Bragg μελετούν την περίθλαση ακτίνων-X από κρυσταλλικά στερεά

1918 – Ο Paul Scherrer μελετά το μέγεθος των κρυσταλλικών σωματιδίων με την περίθλαση ακτίνων-X

1962 – John Kendrew και Max Perutz μελετούν τη δομή της αιμογλοβίνης με περίθλαση ακτίνων-X

1969 – Ο Hugo Rietveld μελετά την επίλυση κρυσταλλικής δομής από πολυκρυσταλλική σκόνη με περίθλαση νετρονίων

Σκεδασμός των ακτίνων-X από την ύλη

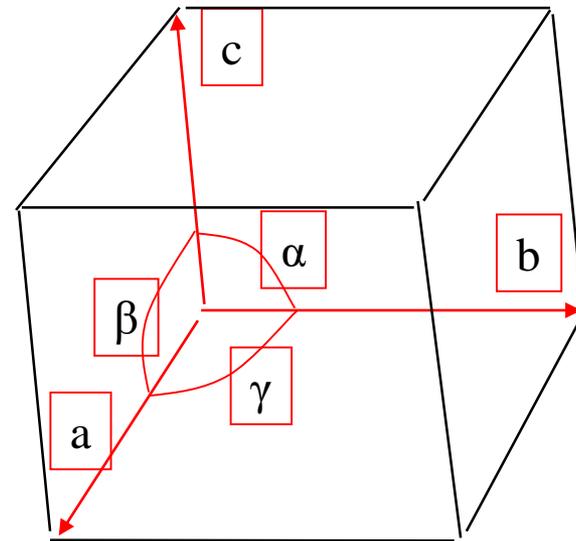
1. Η ραδιογραφία ακτίνων-X βασίζεται στην απορρόφηση ακτίνων-X από αδιαφανή υλικά σχηματίζοντας μεταβλητή εικόνα ανάλογα με την πυκνότητα αυτών.
2. Η φασματοσκοπία ακτίνων-X (π.χ. X-ray fluorescence, X-ray photoelectron spectroscopy) βασίζεται στην εκπομπή ακτινοβολίας διαφορετικού μήκους κύματος μετά την ηλεκτρονική διέγερση της ύλης από τις ακτίνες-X και χρησιμοποιείται κυρίως για στοιχειακή ανάλυση.
3. Η κρυσταλλογραφία ακτίνων-X βασίζεται στην υλική/κυματική φύση των ακτίνων-X και στον ελαστικό σκεδασμό (elastic scattering) τους από την ύλη για να μελετήσει τη δομή των κρυσταλλικών στερεών.

Κρυσταλλικά στερεά

Κρύσταλλος είναι το στερεό του οποίου τα τμήματα (άτομα, μόρια, ιόντα) είναι διατεταγμένα με υψηλή τάξη σχηματίζοντας ένα πλέγμα που εκτείνεται στις 3 διαστάσεις. Χαρακτηριστικό του κρυστάλλου είναι η συμμετρία, σε αντίθεση με το άμορφο στερεό.

Μοναδιαία κυψελίδα (unit cell) είναι το στοιχειώδες παραλληλεπίπεδο ή πρίσμα που καθώς επαναλαμβάνεται στον τρισδιάστατο χώρο μπορεί να αναπαράγει το πλέγμα.

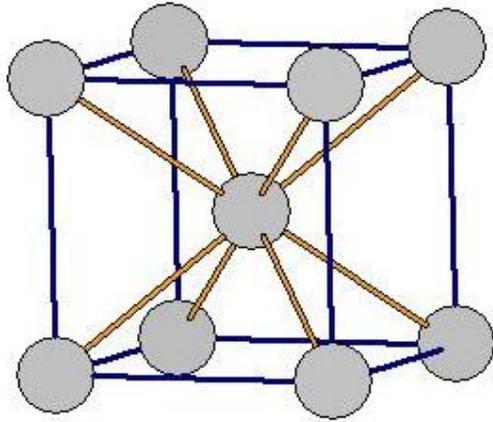
Η μοναδιαία κυψελίδα αποτελείται από έδρες, κορυφές (γωνίες α , β , γ) και ακμές (μήκη a , b , c).



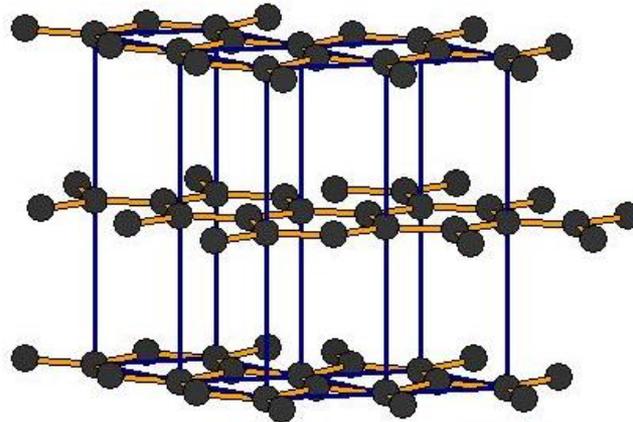
Κρυσταλλικά συστήματα και σταθερές πλέγματος της κυψελίδας

Κρυσταλλικό σύστημα	Μήκη	Γωνίες
Κυβικό (ισομετρικό)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Τετραγωνικό	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ορθορομβικό	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Εξαγωνικό	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Τριγωνικό	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ και $\leq 120^\circ$
Μονοκλινές	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Τρικλινές	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

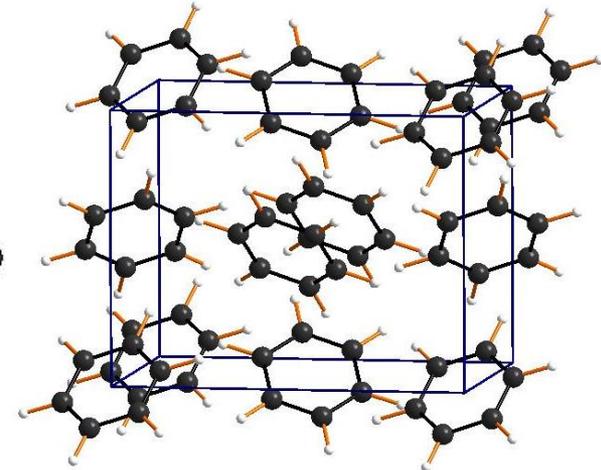
Παραδείγματα κρυσταλλικών στερεών



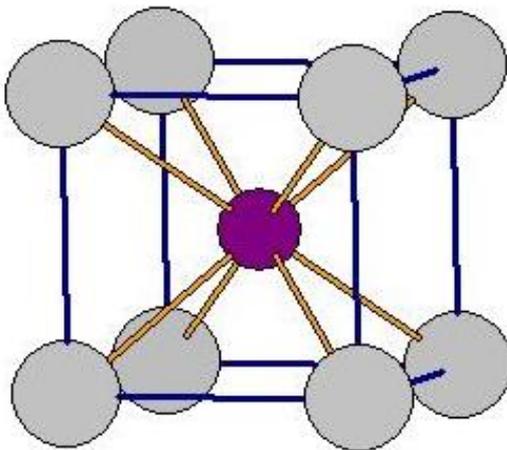
Βάριο (Ba)



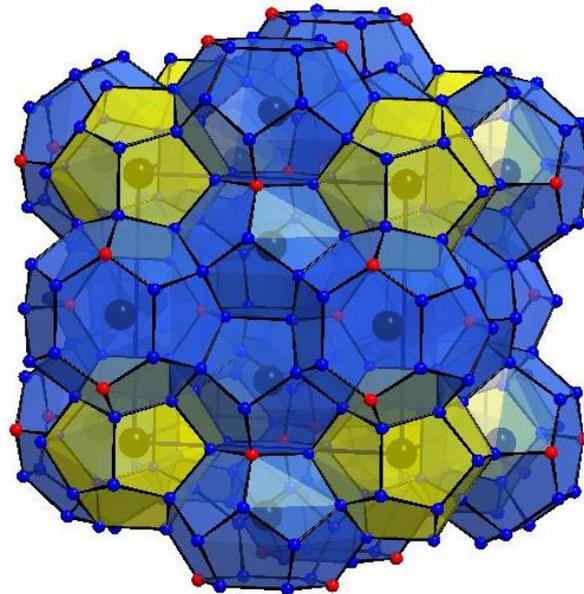
Γραφίτης (C)



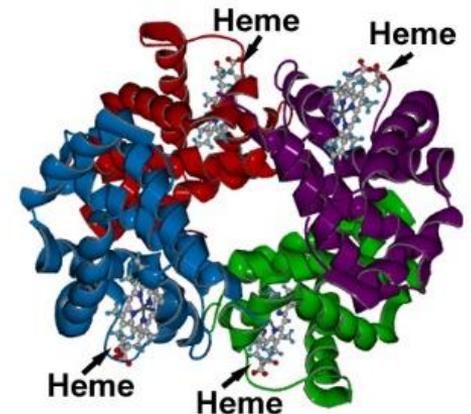
Βενζόλιο (C₆H₆)



CsI



Cs₈Hg₄Sn₄₂ clathrate-I



Αιμογλοβίνη

Σχηματισμός κρυστάλλων

1. Οι μέθοδοι σχηματισμού κρυστάλλων είναι συνήθως: α) καταβύθιση από κορεσμένο διάλυμα, β) διαχωρισμός από τήγμα και γ) αντίδραση διάχυσης σε στερεά κατάσταση.
2. Ο σχηματισμός καλής ποιότητας κρυστάλλων και η προετοιμασία του προς ανάλυση δείγματος είναι το ίδιο σημαντικό με την ανάλυση!
3. Οι κρύσταλλοι περιέχουν πάντα ατέλειες!!!



Κρύσταλλοι $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

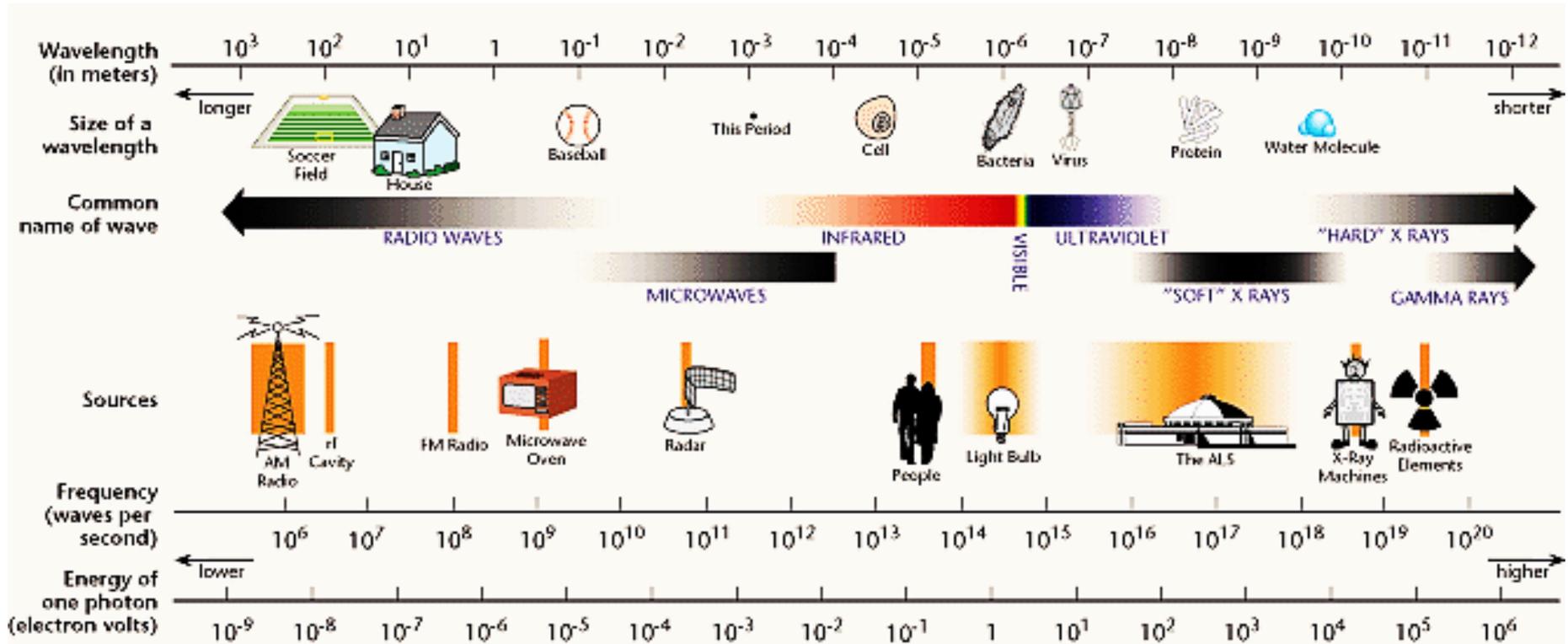
(http://www.stormchaser.ca/Caves/Naica/Naica_02.JPG)



Μονοκρύσταλλος Si με τη μέθοδο Czochralski
(http://what-when-how.com/wpcontent/uploads/2011/07/tmp6C446_thumb2222.jpg)

Περίθλαση των ακτίνων-X από την ύλη

Το φαινόμενο της περίθλασης παρατηρείται όταν η ύλη έχει διαστάσεις της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Έτσι, χρησιμοποιούνται μήκη κύματος $1 - 10 \text{ \AA}$.

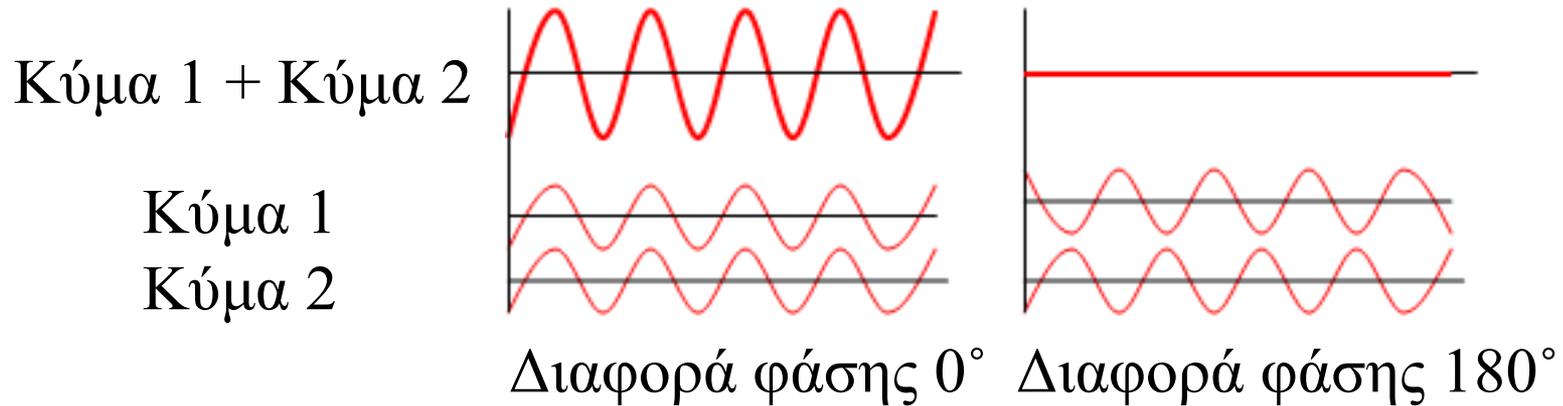


Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

(<http://www2.lbl.gov/MicroWorlds/ALSTool/EMSpec/EMSpec2.html>)

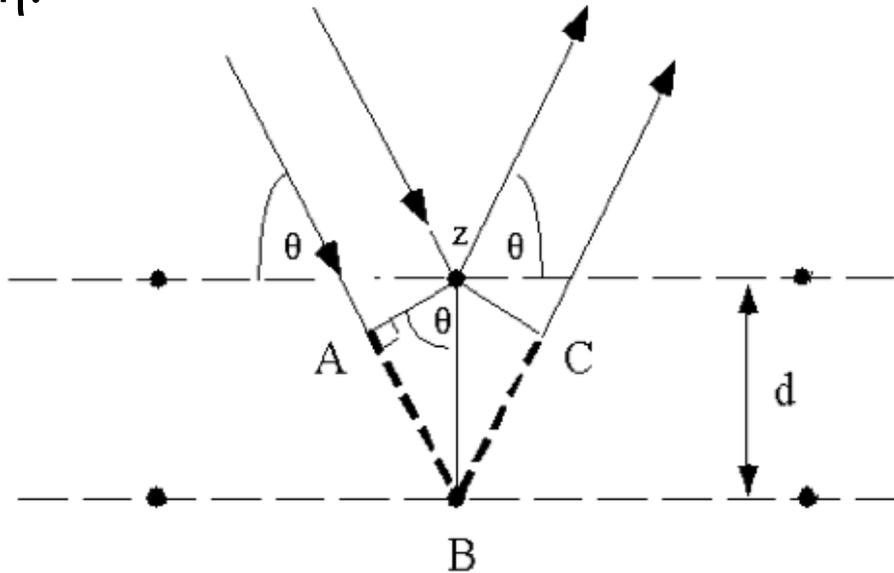
Περίθλαση των ακτίνων-X από την ύλη

Οι ακτίνες-X σκεδάζονται κυρίως από το ηλεκτρονικό νέφος ενός ατόμου παρά από τον πυρήνα αυτού. Η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή (constructive interference) επιβάλλει ότι η διαφορά της οπτικής διαδρομής δύο ή περισσότερων ακτίνων-X ανάμεσα σε δύο παράλληλα επίπεδα να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας.



Εξίσωση Bragg

Για να επιτευχθεί ενισχυτική συμβολή θα πρέπει τα φωτόνια με μήκος κύματος λ να ταξιδέψουν παράλληλα κατά την ανάκλαση και στην ίδια φάση.

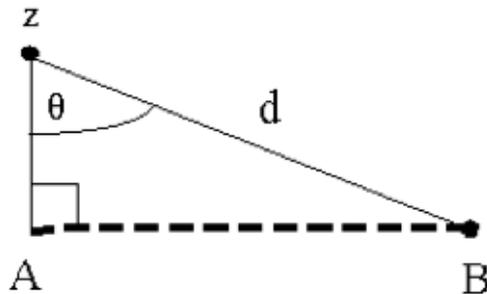


$$\sin\theta = AB/d$$

$$AB = d \sin\theta$$

$$AB + BC = 2d \sin\theta$$

$$n\lambda = 2d \sin\theta \text{ (n ακέραιος)}$$



Δείκτες Miller

Ως κρυσταλλικό πλέγμα (crystal lattice) ορίζεται η γεωμετρική διάταξη σημείων τέτοια ώστε το περιβάλλον γύρω από κάθε σημείο να είναι ακριβώς το ίδιο με εκείνο γύρω από οποιαδήποτε άλλο σημείο.

Οι δείκτες Miller περιγράφουν τον προσανατολισμό ενός πλεγματοειδούς επιπέδου ή μιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης στο τρισδιάστατο πλέγμα. Η γενική μορφή τους είναι (h, k, l) όπου τα h, k, l είναι ακέραιοι αριθμοί αντιστρόφως ανάλογοι στους κρυσταλλικούς άξονες a, b, c .

Δείκτες Miller: $h = a / x \quad k = b / y \quad l = c / z$

Ισαπόσταση d_{hkl} για ένα κυβικό σύστημα με σταθερά κυψελίδας a :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Θέματα ασφαλείας για τη χρήση ακτίνων-X

Γενικά, η ακτινοβολία ακτίνων-X θεωρείται ιονίζουσα και πρέπει να αποφεύγεται η έκθεση σε όλους τους βιολογικούς οργανισμούς καθώς μπορεί μακροπρόθεσμα να προκαλέσει καρκίνο. Στην πράξη, η πλειοψηφία ανθρώπων που εργάζονται σε τέτοιους χώρους λαμβάνουν ποσότητα ακτινοβολίας εντός των επιτρεπτών ορίων. Ωστόσο, ατυχήματα μπορούν πάντα να συμβούν!

Οι τρεις βασικοί κανόνες για την προστασία των ανθρώπων από πηγές ακτίνων-X είναι η ελαχιστοποίηση του χρόνου έκθεσης, μεγιστοποίηση της απόστασης και χρήση υλικών (π.χ. φύλλο μολύβδου) που απορροφούν την ακτινοβολία. Όλα τα σύγχρονα όργανα έχουν γυάλινο ή μεταλλικό περίβλημα και ηλεκτρικά μέσα ασφαλείας (interlocks) που δεν επιτρέπουν στον χρήστη να εκτεθεί άμεσα στην πηγή.

Υπεύθυνος φορέας για την ασφάλεια ακτίνων-X είναι η Ελληνική Επιτροπή Ατομικής Ενέργειας (<https://eeae.gr/>) και αναλαμβάνει επιτόπιες μετρήσεις ακτινοβολίας, δοσίμετρα και αδειοδοτήσεις για χώρους με ακτίνες-X.