

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΣΚΕΔΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (**XRD, X RAYS DIFFRACTION**)

Το θεωρητικό μέρος της Άσκησης στηρίζεται σε μεγάλο βαθμό στις σημειώσεις του καθηγητή του ΑΠΘ κ. Γ. Στεργιούδη. Επεξεργασία – προσαρμογή: Α. Βραδής

Μερικά σύντομα ιστορικά

Η ανακάλυψη των ακτίνων Χ οφείλεται στον Γερμανό φυσικό **Wilhelm Conrad Röntgen** (το 1895). Κατά τη διάρκεια πειραμάτων ιονισμού

Στις 8 Νοεμβρίου του 1895, ο Γερμανός καθηγητής **Wilhelm Conrad Röntgen** (Ραίντγκεν, 1845-1923), στο πανεπιστήμιο Wuerzburg (Franken), ανακάλυψε τις ακτίνες Χ ενώ εκτελούσε πειράματα για τη μελέτη φαινομένων ιονισμού λόγω πρόσκρουσης. Κατά τη διάρκεια αυτών των πειραμάτων, που διεξάγονταν με πολύ υψηλές τάσεις (30-50kV), ο ερευνητής παρατήρησε ότι ένα χαρτί καλυμμένο με φθορίζον υλικό έλαμπε όση ώρα λειτουργούσε ο καθοδικός σωλήνας, ακόμα και όταν το χαρτί αυτό μεταφερόταν σε διπλανή αίθουσα. Κάποια στιγμή ο Röntgen είδε να απεικονίζεται στη φθορίζουσα οθόνη το χέρι του, όπου τα οστά απορροφούσαν περισσότερο την ακτινοβολία απ' ότι ο περιβάλλον ιστός. Αυτή η (άγνωστη) ακτινοβολία ονομάστηκε καταρχήν Χ, και μετά το θάνατο του ερευνητή, ακτινοβολία Röntgen. Για την ανακάλυψη του αυτή βραβεύτηκε με βραβείο Nobel Φυσικής το 1901, ενώ το χρηματικό έπαθλο (περίπου \$40,000) το δώρισε στο πανεπιστήμιο.

Η αναγγελία της ανακάλυψης δημιούργησε στην κοινότητα των φυσικών ένα είδος επιστημονικής έξαρσης. Όλα σχεδόν τα ευρωπαϊκά ερευνητικά εργαστήρια εφοδιάστηκαν με καθοδικούς σωλήνες και επαγωγικά πηνία για τη δημιουργία υψηλής τάσης και οι φυσικοί αφοσιώθηκαν σε σχετικές έρευνες. Το έτος 1896 δημοσιεύτηκαν πάνω στο αντικείμενο αυτό περισσότερες από 1000 επιστημονικές εργασίες.

Αμέσως μετά την ανακάλυψη, οι ερευνητές της δομής της ύλης συνειδητοποίησαν ότι, με τις ακτίνες Χ, διέθεταν ένα εξαιρετικό μέσο για τη μετατροπή του αέρα σε σώμα ηλεκτρικά αγωγίμο, ασύγκριτα ανώτερο από οποιοδήποτε ανάλογο του παρελθόντος. Την αμέσως επόμενη χρονιά, το έτος δηλαδή 1896 λίγο πριν την εδραίωση της πεποίθησης για «κύπαρξη του σωματιδίου ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟ», ο J.J. Thomson και ο μαθητής του **Ernest Rutherford** χρησιμοποίησαν τις ακτίνες για να ερευνήσουν σε μεγαλύτερο βάθος την αγωγιμότητα των αερίων. Απέδειξαν ότι, όπως και η αγωγιμότητα των υδατικών διαλυμάτων, οφείλεται σε μικροσκοπικά φορτισμένα σωματίδια θετικά και αρνητικά ίσως όχι μεγαλύτερα από τα μόρια. Τα σωματίδια στα διαλύματα ονομάζονταν IONTA και το ίδιο όνομα δόθηκε και στα σωματίδια των αερίων ενώ από τότε εδραιώθηκε και ο όρος ΙΟΝΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ.

Δεκαεπτά χρόνια μετά την ανακάλυψη, το έτος δηλαδή 1912, ο νεαρός τότε καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Μονάχου **Max von Laue** συνέλαβε την ιδέα να αξιοποιήσει τις ακτίνες Χ για να ερευνήσει τη διάταξη των ατόμων στο εσωτερικό των μετάλλων. Η ερευνητική του δραστηριότητα είχε διπλή επιτυχία. Εδειξε ότι οι

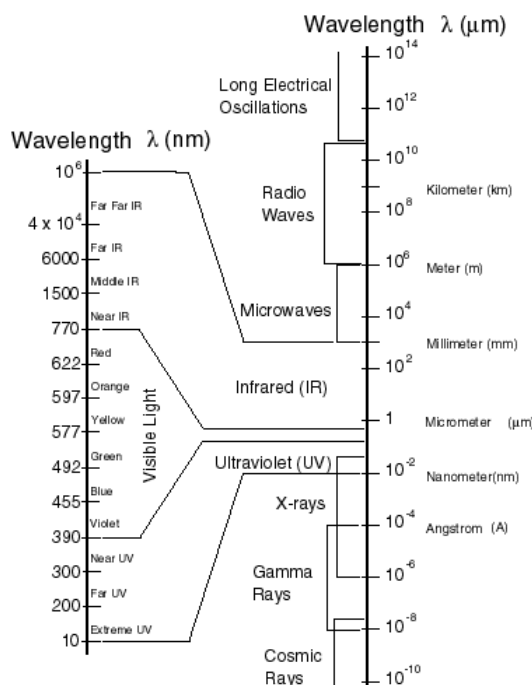
ακτίνες X ήταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος πολύ μικρότερο από το φως, ενώ παράλληλα αποκάλυψε ότι στο εσωτερικό των στερεών η συγκρότηση των δομικών μονάδων παρουσιάζει μία εκπληκτική αρχιτεκτονική, αυτό που από τότε ονομάζουμε κρυσταλλική δομή. Η συγκεκριμένη ερευνητική τεχνική επέτρεψε στην επιστήμη να ερευνήσει την ενδοχώρα της ύλης. Σαράντα περίπου χρόνια αργότερα με ανάλογη μέθοδο ανακαλύφθηκε και η δομή του DNA.

Οι ακτίνες X συνιστούν από τότε μία συγκεκριμένη περιοχή του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Στα επόμενα χρόνια οι γερμανόφωνοι θα τις αποκαλούν Röntgenstrahlung οι γαλλόφωνοι Rayons - X, οι αγγλόφωνοι - X rays, οι Ιταλοί Raggi - X, οι Έλληνες συνήθως ακτίνες - X και σπανιότερα ακτίνες Röntgen (Ραϊντγκεν).

Εικοσιοκτώ χρόνια μετά την ανακάλυψη, το έτος δηλαδή 1923, ο αμερικανός φυσικός **Arthur Compton** χρησιμοποίησε τις ακτίνες X για να πραγματοποιήσει το εγκυρότερο ίσως από πειράματα που εδραίωσαν την άποψη για την ύπαρξη φωτονίων. Η ιδέα του ήταν το να ερευνήσει τη σύγκρουση ενός φωτονίου με ένα ηλεκτρόνιο. Ξέροντας ότι θα μπορούσε να το πετύχει με φωτόνια μεγάλης ενέργειας, σε σχέση με την ενέργεια ιονισμού των ηλεκτρονίων των ελαφρών στοιχείων, επέλεξε ακτίνες X με τις οποίες βομβάρδισε ένα κομμάτι γραφίτη για να διαπιστώσει ότι τα φωτόνια σκεδάζονταν από ελεύθερα ηλεκτρόνια σαν να ήταν σωματίδια με ενέργεια και ορμή. Διαπίστωσε επίσης ότι η συχνότητα άρα και η ενέργεια κάθε σκεδαζομένου φωτονίου ελαττώνεται όσο αυξάνει η γωνία σκέδασης και ότι η ελάττωση συμπίπτει με αυτή που προβλέπει η θεωρητική εφαρμογή της διατήρησης της ενέργειας και της ορμής του συστήματος «φωτόνιο – ηλεκτρόνιο». Το εν λόγω φαινόμενο λέγεται και φαινόμενο Compton.

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητικής φύσεως, πολύ μικρού μήκους κύματος το οποίο περιλαμβάνεται στην περιοχή από 10 έως 0.01 nm. Τα όρια αυτά επιπροσθούν με δύο άλλες περιοχές των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων: την περιοχή των υπεριώδων ακτίνων και την περιοχή των ακτίνων γ αντιστοίχως. Για μία εποπτική εικόνα των ορίων του μήκους κύματος των ακτίνων – X παρατίθεται το σχήμα 1. Η μόνη διαφορά αυτών των ακτίνων από τις ακτίνες X του ίδιου μήκους κύματος, είναι ο διαφορετικός τρόπος παραγωγής τους. Οι ακτίνες γ εκπέμπονται κυρίως κατά τη μεταστοιχείωση ραδιενεργών ατόμων, οι υπεριώδης ακτίνες ακτινοβολούνται από πολύ θερμά σώματα ή εκπέμπονται από ιονισμένα αέρια, ενώ οι ακτίνες-X παράγονται κυρίως κατά την πρόσκρουση ταχύτατα κινούμενων ηλεκτρονίων σε μεταλλικό σώμα. Κατά την απότομη μεταβολή της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων, ποσοστό περίπου 99% μετατρέπεται σε θερμότητα, ενώ μόλις το 1% αυτής

ακτινοβολία
επίσης να
δευτερογενώς
πρωτογενούς
(φθορισμός).



εκπέμπεται ως
X. Ακτίνες X μπορούν
παραχθούν και
κατά την πρόσπτωση
δέσμης σε ένα σώμα

Σχήμα 1: Μήκη κύματος διαφόρων ακτινοβολιών

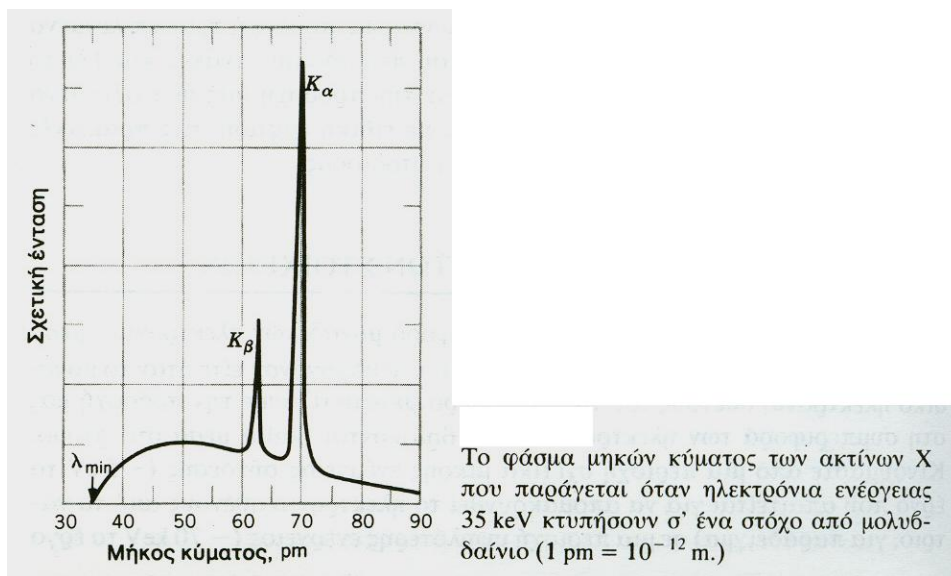
Στη έρευνα της δομής των κρυστάλλων χρησιμοποιούνται ακτίνες X με μήκος κύματος που βρίσκεται σε εξαιρετικά μικρή περιοχή, συνήθως από 0.5 έως 3 Å. Ακτίνες των οποίων το μήκος κύματος είναι μεγαλύτερο από 2 Å όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω χαρακτηρίζονται ως «μαλακές», ενώ όσες έχουν μήκος κύματος μικρότερο του 1Å σαν «σκληρές». Οι πρώτες απορροφούνται ευκολότερα και για το λόγο αυτόν είναι περισσότερο επικίνδυνες για τους ζώντες οργανισμούς. Στην ιατρική χρησιμοποιούνται ακτίνες X με μ.κ. μικρότερο του 0.1 Å. Της ίδιας τάξης μήκους κύματος είναι και οι ακτίνες X που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία για τον έλεγχο χυτών αντικειμένων, συγκολλήσεων κλπ.

Ιδιότητες που έχουν οι ακτίνες X και δεν έχουν οι άλλες φωτεινές ακτίνες είναι:

1. Η μεγάλη διαπεραστική τους ικανότητα, που οφείλεται στο πολύ μικρό μήκος κύματος που έχουν. Όταν βομβαρδίσουμε ένα υλικό σώμα, π.χ. έναν ανθρώπινο οργανισμό με ακτίνες X, το διαπερνούν σε βαθμό που εξαρτάται από το μήκος κύματός τους και από την πυκνότητα του σώματος. Τα κόκαλα π.χ. έχουν πιο μεγάλη πυκνότητα από τις σάρκες και γι' αυτό οι ακτίνες X, ενώ διαπερνούν τις σάρκες, δεν διαπερνούν τα κόκαλα.
2. Ιονίζουν τα σώματα που διαπερνούν κι έτσι προκαλούν βιολογικές επιδράσεις στους ζωντανούς ιστούς.
3. Προκαλούν το φθορισμό διαφόρων σωμάτων

ΦΑΣΜΑ ΑΚΤΙΝΩΝ – X

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η ακτινοβολία X αποτελεί τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, που περιλαμβάνεται κυρίως μεταξύ 10^3 και 10^{-2} Å. Για την μελέτη του, χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα το φασματόμετρο ακτίνων-X, που επινοήθηκε από τον πατέρα Bragg και η αντίστοιχη παραλλαγή του για φωτογραφικές πλάκες. Πολύ νωρίς διαπιστώθηκε ότι το φάσμα εκπομπής των ακτίνων X από μια αντικάθοδο ήταν δύο ειδών (ΣΧΗΜΑ 2):



Σχήμα 2: Φάσμα μηκών κύματος ακτίνων Χ

Συνεχές φάσμα, με μορφή πλατειάς ταινίας με σαφώς καθορισμένο όριο προς την πλευρά των μικρών μηκών κύματος ($\lambda_{\min}$). Το συνεχές αυτό φάσμα ονομάζεται «λευκή» ακτινοβολία σε αναλογία με την ορατή περιοχή. Το καθορισμένο αυτό κάτω όριο ($\lambda_{\min}$), δίνεται από την σχέση Einstein:

$$\lambda = hc/Ve = 12400/V \text{ (Å)}$$

όπου, V η τάση σε Volts

c η ταχύτητα του φωτός

e το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο και

h η σταθερά του Planck

B) Γραμμικό φάσμα, το οποίο υπό μορφή ραβδώσεων εμφανίζεται πάνω στο συνεχές υπόβαθρο με πολύ μεγαλύτερη ένταση. Οι ραβδώσεις αυτές μπει να είναι οργανωμένες σε μια ή περισσότερες ομάδες έντονων γραμμών. Κάθε ομάδα αποτελείται από μικρό αριθμό γραμμών διαφορετικής εντάσεως, οι οποίες αντιστοιχούν σε ορισμένα μήκη κύματος, χαρακτηριστικά του στοιχείου της αντικαθόδου. Γι' αυτό, αυτά τα μήκη κύματος ονομάζονται χαρακτηριστική ακτινοβολία της αντικαθόδου. Κάθε ομάδα απέχει σημαντικά από την επόμενη. Αρχίζοντας από τα μικρότερα προς τα μεγαλύτερα μήκη κύματος οι ομάδες ονομάζονται κατά σειρά K, L, M, N....και αντιστοιχούν στις στιβάδες του ατομικού μοντέλου Bohr. Από αυτές τις ομάδες η K είναι πολύ πιο έντονη των άλλων και αποτελείται από δύο γειτονικές ραβδώσεις την K_{α} και K_{β} με σχέση εντάσεων $I_{K_{\alpha}}/I_{K_{\beta}} = 6.5$ και $\lambda_{K_{\alpha}} > \lambda_{K_{\beta}}$. Με κατάλληλο φίλτρο απορρόφησης της K_{β} , απομονώνεται η K_{α} . Η K_{α} χρησιμοποιείται αποκλειστικά στις ακτινογραφικές έρευνες των κρυστάλλων που απαιτούν μονοχρωματική ακτινοβολία. Η συχνότητα f των χαρακτηριστικών γραμμών κάθε στοιχείου συνδέεται με τον ατομικό αριθμό Z με την σχέση:

$$\sqrt{f} = k_1 \cdot (Z - k_2)$$

(νόμος του Moseley)

Όπου k_1 και k_2 σταθερές που εξαρτώνται από την τάξη της ομάδας στον περιοδικό πίνακα στοιχείων.

Συνήθως και τα δύο είδη ακτινοβολίας X συνυπάρχουν στην δέσμη από μια αντικαθόδο. Για χαμηλές όμως τάσεις λειτουργίας του σωλήνα, είναι δυνατό η χαρακτηριστική ακτινοβολία να είναι τόσο μεγάλου μήκους κύματος, δηλαδή τόσο μαλακή, ώστε να απορροφάται τελείως από το παράθυρο του σωλήνα και να μην εμφανίζεται στο φάσμα.

Το φάσμα απορρόφησης των ακτίνων X είναι αξαιρετικά απλό για όλα τα στοιχεία και αποτελείται από ελάχιστες μόνο χαρακτηριστικές γραμμές. Οι γραμμές απορρόφησης ονομάζονται συνήθως ακμές απορρόφησης.

Πολλά πειράματα για την μελέτη των ακτίνων X, έγιναν χρησιμοποιώντας κρυστάλλους. Ο Von Laue μάλιστα, ανακάλυψε ότι ένα κρύσταλλος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φράγμα περίθλασης για τις ακτίνες X. Έτσι ο Bragg σε συνεργασία με τον γιο του, για να εξετάσει καλύτερα την αντανάκλαση των ακτίνων αυτών από τους κρυστάλλους, ανέπτυξε το φάσμα των ακτίνων X.

Από τα παραπάνω καθίσταται φανερό πως οι ακτίνες – X αντιδρούν με την ύλη όταν προσπίπτουν σε αυτή. Η ύλη απορροφά μέρος των ακτίνων – X, και κατά μεγάλο μέρος τις σκεδάζει ή τις περιθλά ή τις ανακλά. Αναλόγως με το τι συμβαίνει κατά την αλληλεπίδραση ακτίνων –X και ύλης εμφανίζονται τα εξής φαινόμενα:

1. Compton. Πρόκειται για φαινόμενο σκέδασης των ακτίνων –X, όταν αυτές προσπίπτουν στην ύλη. Στο φαινόμενο αυτό το μήκος κύματος των ακτίνων – X μεταβάλλεται με αποτέλεσμα να μην υπάρχει σύμπτωση μήκους κύματος εισερχομένων με μήκος κύματος εξερχομένων ακτίνων – X. Το φαινόμενο δεν απασχολεί την Επιστήμη της Δομής της Ύλης αλλά άλλους κλάδους.
2. Bragg σκέδαση ή Thomson φαινόμενον. Ο νόμος Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$ είναι η βάση επιλύσεως της πλειοψηφίας των κρυσταλλογραφικών προβλημάτων. Εδώ έχουμε σταθερό μήκος ακτίνων –X κατά την είσοδο τους και κατά την έξοδο τους από την ύλη.
3. Fluorescence (Φθορισμός). Η ιδιότητα του φθορισμού της ύλης όταν αυτή αντιδρά με ακτίνες – X είναι πολύ σημαντική και βοηθά στην επίλυση πολλών προβλημάτων. Έχει δε τεράστιο πεδίο εφαρμογών. Κατά την εκδήλωση του φαινομένου αυτού το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μεταβάλλεται
4. Φαινόμενο Beer Ο νόμος Beer ($I = I_0 e^{-\mu d}$) αναφέρεται στην απορρόφηση των ακτίνων – X από την ύλη. Η απορρόφηση είναι σημαντικός παράγοντας στην εξέταση υλικών με ακτίνες – X και εξετάζεται ενδελεχώς από τη επιστημονική κοινότητα που ασχολείται με ακτίνες – X. Αυτή καθαυτή η απορρόφηση έχει ευρύ πεδίο εφαρμογών.
5. Δημιουργία Photoelectrons. Η δημιουργία φωτοηλεκτρονίων κατά την επίδραση ακτίνων – X και ύλης δεν απασχολεί τον τομέα έρευνας της Κρυσταλλογραφίας.

Όλα τα παραπάνω φαινόμενα εκδηλώνονται ταυτοχρόνως όταν ακτίνες – X προσπίπτουν στην ύλη. Απλώς κάθε επιστημονικός τομέας ανιχνεύει και εξετάζει το φαινόμενο του δικού του ενδιαφέροντος

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΚΤΙΝΩΝ – X

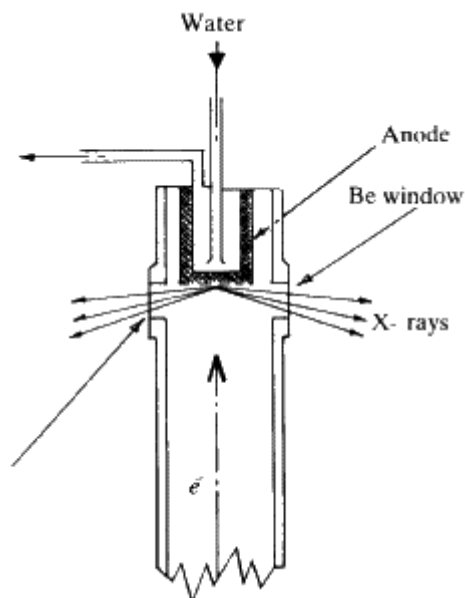
Οι ακτίνες X παράγονται κατά το βομβαρδισμό μιας μεταλλικής επιφάνειας με ηλεκτρόνια που κινούνται με μεγάλη ταχύτητα. Η μεταλλική επιφάνεια κατασκευάζεται από διάφορα μέταλλα και συνήθως ονομάζεται αντικάθοδος. Στον πίνακα I φαίνονται τα συνηθέστερα στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται ως αντικάθοδοι παραγωγής ακτίνων –X σε βιομηχανική κλίμακα και τα αντίστοιχα μήκη ακτινοβολιών, τις οποίες παράγουν. Πέραν αυτών ευρύτατα χρησιμοποιείται κυρίως για ιατρικές εφαρμογές η αντικάθοδος Βολφραμίου W, με την οποία παράγεται «λευκή» ακτινοβολία (όχι συγκεκριμένου μήκους κύματος αλλά συνεχούς φάσματος) Στον πίνακα I εμφανίζεται και η ακτινοβολία K_β , η οποία επίσης παράγεται κατά την πρόσπτωση ηλεκτρονίων σε μεταλλική επιφάνεια.

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι

Τα συνηθέστερα στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται ως αντικαθόδοι παραγωγής ακτίνων –X σε βιομηχανική κλίμακα και τα αντίστοιχα μήκη ακτινοβολιών, τις οποίες παράγουν.

Στοιχείο/Είδος Ακτινοβολίας	$K_{\alpha} = K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha 1}$	K_{β}
Cr	2.2909 Å ⁰	2.29352 Å ⁰	2.28962 Å ⁰	2.08479 Å ⁰
Fe	1.9373	1.93991	1.93597	1.75654
Co	1.7902	1.79279	1.78890	1.62073
Ni	1.6591	1.66168	1.65783	1.50008
Cu	1.5418	1.54434	1.54050	1.39217
Mo	0.7107	0.71354	0.70926	0.63225

Όταν λοιπόν ηλεκτρόνια χτυπήσουν την επιφάνεια του μετάλλου- αντικαθόδου, η ταχύτητά τους μηδενίζεται. Σύμφωνα με την αρχή διατηρήσεως, η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μετατρέπεται κατά το πιο μεγάλο της μέρος σε θερμότητα και ένα πολύ μικρό μόνο μέρος της μετατρέπεται σε ακτινοβολία X. Τα φαινόμενα αυτά λαμβάνουν χώρα υπό κενό μέσα σε ειδικούς σωλήνες παραγωγής ακτίνων X (Σχήμα 3) . Οι πρώτες σοβαρές προσπάθειες εμπορικής παραγωγής διατάξεων ακτίνων – X έγινε με χρησιμοποίηση σωλήνων Κούλιτζ (Coolidge) κατά το έτος 1914 . Μέσα σ' αυτούς το παραγόμενο κενό ήταν από 104 μέχρι 106 mmHg πράγμα που βοηθά μεν στην ανάπτυξη μεγαλύτερης ταχύτητας στα ηλεκτρόνια, αλλά δημιουργεί δευτερογενή προβλήματα αλληλεπιδράσεων. Βεβαίως η απαραίτητη ταχύτητα των ηλεκτρονίων οφείλεται κυρίως στη συνεχή τάση που εφαρμόζεται στα άκρα (αντικαθόδος - κάθοδος) του σωλήνα και της οποίας οι τιμές κυμαίνονται από 30.000 μέχρι 300.000 Volts. Με χαμηλές τιμές τάσεως παίρνουμε τις λεγόμενες μαλακές ακτίνες X, σχετικά μεγάλου μήκους κύματος, (>2 Å) και μικρής συχνότητας, ενώ με υψηλή τάση τις λεγόμενες σκληρές ακτίνες X μικρού μήκους κύματος (<1Å) και μεγάλης συχνότητας.



Σχήμα 3: Απλός σωλήνας παραγωγής ακτίνων X.

Το νερό χρησιμοποιείται για την ψύξη της επιφάνειας του μετάλλου της αντικαθόδου (άνοδος στο σχήμα) διότι όπως γίνεται αντιληπτό, αφού το μεγαλύτερο μέρος της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμότητα, οι αναπτυσσόμενες θερμοκρασίες είναι πολύ μεγάλες και η συνεχής ψύξη καθίσταται απαραίτητη. Επειδή οι ακτίνες – X απορροφώνται έντονα από την ύλη, για να εξέλθουν από την διάταξη παραγωγής και να χρησιμοποιηθούν απαιτούνται ειδικά παράθυρα κατασκευασμένα από υλικά, τα οποία επιτρέπουν να διέλθουν οι ακτίνες – X μέσα από αυτά με ελάχιστη απορρόφηση άρα μικρή απώλεια της ισχύος των. Τέτοιο υλικό είναι το Βηρύλιο και αυτό κατά κανόνα χρησιμοποιείται ως παράθυρο εξόδου των ακτίνων – X στις κλασσικές διατάξεις.

ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X

Οι ακτίνες Röntgen δεν είναι ορατές, γι' αυτό για να διαπιστώσουμε αν υπάρχουν χρησιμοποιούμε ορισμένες μεθόδους. Τέτοιες είναι τα φθορίζοντα διαφράγματα που στηρίζονται στο γεγονός ότι μερικές ουσίες, όταν προσβληθούν από ακτίνες X, φθορίζουν, δηλαδή εκπέμπουν φως, π.χ. οι φωτογραφικές πλάκες, που στηρίζονται στο ότι όπως προσβάλλονται από τις φωτεινές ακτίνες έτσι προσβάλλονται και από τις ακτίνες Röntgen, ο θάλαμος ιονισμού και τέλος ειδικά όργανα που λέγονται απαριθμητές.

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ X

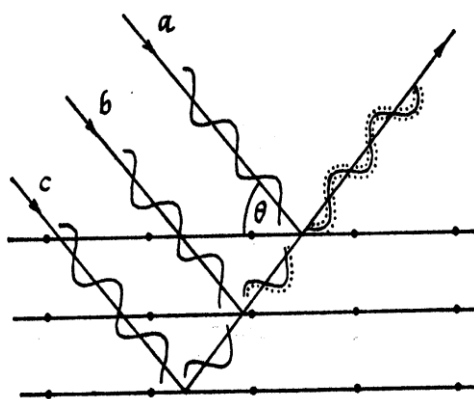
Στη οπτική περιοχή, η μελέτη του φάσματος και της κατανομής της ενέργειας στα διάφορα μήκη κύματος επιτυγχάνεται κυρίως με δύο μεθόδους:

1. της διάθλασης από πρίσματα και
2. της περίθλασης από κατάλληλο φράγμα.

Επειδή όμως και οι δύο μέθοδοι παρουσιάζουν δυσκολίες, η κυριότερη μέθοδος έρευνας του φάσματος στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους οι οποίοι ενεργούν σαν φυσικά τρισδιάστατα φράγματα. Η χρησιμοποίηση αυτή των κρυστάλλων είναι άμεση συνέπεια της θεώρησης του φαινομένου της περίθλασης από τον Bragg (υιό) σαν ισοδύναμου με ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου.

Η περίθλαση των ακτίνων X είναι μία από τις πιο σημαντικές εξελίξεις της επιστήμης. Όπως ήδη ειπώθηκε η περίθλαση μελετάται περισσότερο στην κρυσταλλογραφία, κι αυτό γιατί τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι περίπου ίσα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο.

Ο William L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες X συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Η διασπορά από ένα μέσο συνεχές σε δύο διαστάσεις, όπως ένα επίπεδο ατόμων σε μια δομή κρυστάλλου, καλείται ανάκλαση. Εντούτοις, οι όροι περίθλαση και ανάκλαση μπορούν να χρησιμοποιηθούν αδιακρίτως και οι δύο. Έτσι αν ακτίνες X πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνιση τους. Αυτό μπορούμε να το δούμε και στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 4)



Σχήμα 4: Ανάκλαση ακτίνων X από παράλληλα επίπεδα

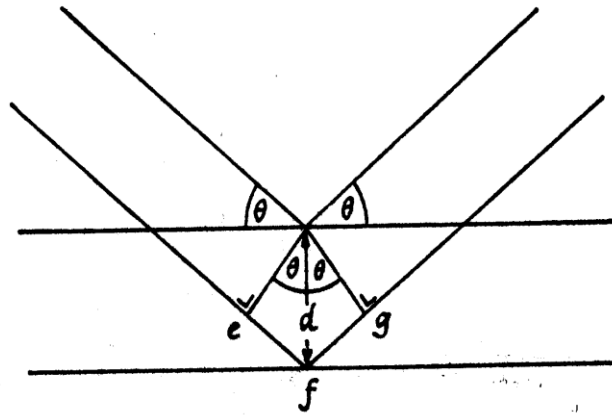
Από το παραπάνω σχήμα βλέπουμε ότι η a ακτίνα ανακλάται από το πρώτο επίπεδο, η b από το δεύτερο και η c από το τρίτο κ.τ.λ. Αυτές οι ακτίνες όμως βρίσκονται σε φάση. Οι περιθλωμένες ακτίνες που βρίσκονται σε φάση πρέπει να ικανοποιούν τον νόμο του Bragg :

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

όπου:

n ακέραιος αριθμός,
 λ το μήκος κύματος των ακτίνων X,
d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και
 θ η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

Αυτό μπορούμε να το δούμε και στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 5).



Σχήμα 5: Ανάκλαση ακτίνων X

Οι παράμετροι λοιπόν που βρίσκονται στην διάθεση ενός πειραματικού ερευνητή είναι το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας και η γωνία θ . Ζητούμενο είναι τα διαφορετικά d . Έτσι τυπικά μπορεί κανείς να μεταβάλλει είτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με σταθερή γωνία είτε τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση. Έτσι είτε:

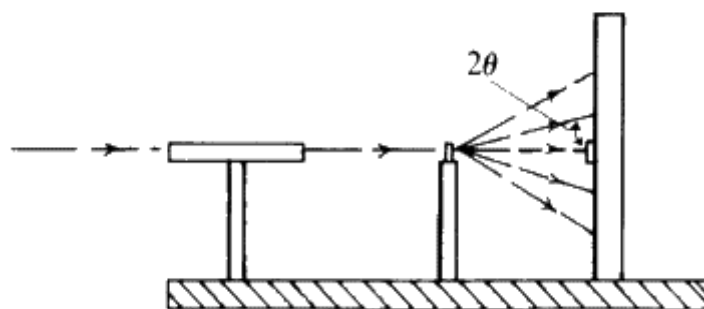
- κρατούμε σταθερό το θ και μεταβάλλουμε το λ (Μέθοδος Laue)
- κρατούμε σταθερό το λ και μεταβάλλουμε τη γωνία θ (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής).

Μέθοδος Laue

Κατά την μέθοδο αυτή, η οποία είναι κατάλληλη μόνον για μονοκρυστάλλους, ο κρύσταλλος τοποθετείται σε συγκεκριμένη θέση και υπό γνωστή γωνία ως προς την δέσμη των ακτίνων X. Η μέθοδος απαιτεί γνώση της δομής του κρυστάλλου, δηλαδή γνωρίζουμε εκ των προτέρων τα μεγέθη d όπως και την γωνία ακτίνων – X με την οποία προσπίπτει επί της επιφανείας του κρυστάλλου.

Η μέθοδος Laue χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό του προσανατολισμού μεγάλων μονοκρυστάλλων. Μια άλλη χρήση της μεθόδου είναι η εκτίμηση της τελειότητας του κρυστάλλου. Σήμερα η μέθοδος είναι χρήσιμη και για πολλές προεργασίες για μετρήσεις οι οποίες γίνονται σε διατάξεις SYGROTRON.

Η δέσμη ακτίνων X καθώς περιθλάται παράγει μία απεικόνιση αποτελούμενη από κηλίδες οι οποίες είναι ενδεικτικές της συμμετρίας στο εσωτερικό του κρυστάλλου. (Σχήμα 6).



Σχήμα 6: Transmission Laue camera (Κάμερα Laue διελεύσεως ακτίνων –X)

Στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιούμε «λευκές» ακτίνες X, δηλαδή μια συνεχή κατανομή μηκών κύματος. Όμως μόνο συγκεκριμένα μήκη κύματος θα δώσουν σύμφωνη σκέδαση, δηλαδή κάθε ομάδα επιπέδων επιλέγει συγκεκριμένο λ , ώστε να πληρούται η συνθήκη (νόμος) Bragg. Στη πράξη βέβαια ενδέχεται να χρησιμοποιήσουμε φίλτρα για να αφαιρέσουμε μεγάλα μήκη κύματος που μπορούν να προκαλέσουν ζημιά λόγω θέρμανσης. Αν το δείγμα έχει γνωστή σύσταση (και κρυσταλλική δομή), τότε βρίσκουμε τον προσανατολισμό του με μία σειρά αρκετά πολύπλοκων διεργασιών.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου Laue είναι η ταυτόχρονη περίθλαση από μεγάλο τμήμα του αντιστρόφου πλέγματος, πράγμα που σημαίνει ότι σε μια ή λίγες εικονες μπορούμε να έχουμε τουλάχιστον ένα μεγάλο τμήμα των μετρήσεων που χρειαζόμαστε για να εξηγήσουμε σε αδρές γραμμές τη δομή του κρυστάλλου. Επίσης σημαίνει ότι δεν χρειαζόμαστε μεγάλους χρόνους έκθεσης (όπως στην μέθοδο της κόνεως) γιατί έχουμε πολύ μεγαλύτερο μέρος του κρυστάλλου να συνεισφέρει και όχι μόνο τα κομμάτια που τυχαίνει να είχαν το σωστό προσανατολισμό. Στην πράξη με ακτινοβολία σύγχροτρον 3^{rd} γενιάς, οι χρόνοι έκθεσης είναι της τάξης των milliseconds.

Το γεγονός όμως ότι έχουμε ταυτόχρονα περίθλαση από ένα μεγάλο αριθμό κρυσταλλικών επιπέδων, είναι συγχρόνως και μειονέκτημα στην ανάλυση των εντάσεων, γιατί σημαίνει πιθανή επικάλυψη των κουκίδων τους. Τέλος, ένα άλλο μειονέκτημα είναι ότι όλα τα μήκη κύματος συνεισφέρουν στο background ακτινοβολίας στο φίλμ, ενώ ένα πολύ μικρότερο μέρος στις κουκίδες (σύμφωνες σκεδάσεις) στο φίλμ, κάτι που με τη σειρά του μειώνει τον λόγο S/n (Signal to Noise). Το αποτέλεσμα είναι ότι η μέθοδος Laue δεν είναι πολύ γενική και πρέπει να χρησιμοποιείται όταν υπάρχει απαίτηση γρήγορης συλλογής δεδομένων, πχ όταν θέλουμε να μελετήσουμε την κινητική μέσα στον κρύσταλλο (πχ τις χημικές αντιδράσεις).

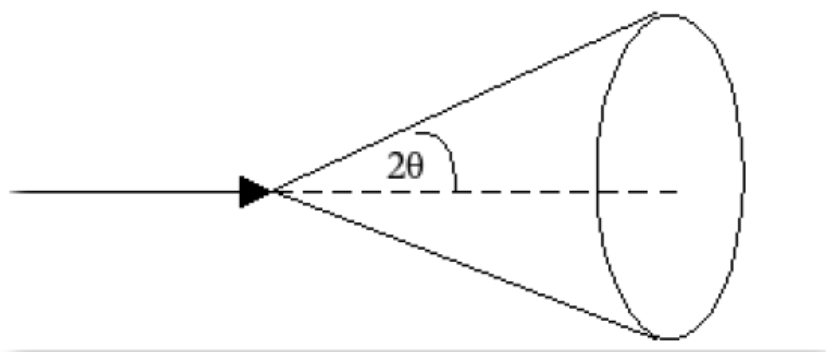
Μέθοδος περιστροφής

Με την μέθοδο αυτή χρησιμοποιούμε μονοχρωματική ακτινοβολία και περιστρέφουμε τον κρύσταλλο και ένα φίλμ γύρω από κάποιον άξονα. Η διαδικασία μπορεί φυσικά να γίνει για πολλούς διαφορετικούς άξονες.

Μέθοδος Κόνεως (Debye- Scherrer)

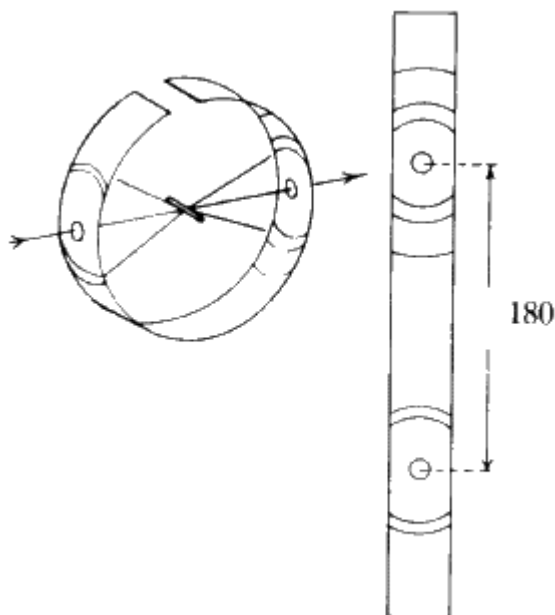
Στη μέθοδο αυτή ο κρύσταλλος αλέθεται σε σκόνη, έτσι ώστε να αποτελείται από μικρούς (της τάξεως μερικών μm), κόκκους με τυχαίους προσανατολισμούς. Αυτό σημαίνει ότι για μονοχρωματική ακτινοβολία εδώ, κάθε κόκκος θα δώσει σύμφωνη σκέδαση για συγκεκριμένες γωνίες. Θα συμπεριφέρεται δηλαδή σαν ανεξάρτητος κρύσταλλος. Όμως τυχαία θα υπάρχουν αρκετές ομάδες κόκκων με τον ίδιο πάντα προσανατολισμό. Στη μέθοδο αυτή όμως ως σημείο αναφοράς για τις γωνίες πρόσπτωσης θ λαμβάνεται η εξωτερική επιφάνεια του δείγματος. Έτσι όταν οι ακτίνες – Χ προσπίπτουν στο δείγμα με συγκεκριμένη γωνία τότε μόνον οι κόκκοι οι οποίοι τυχαία συμβαίνει να έχουν παράλληλα με την επιφάνεια εκείνα τα επίπεδα ισαπόστασης d , ώστε για την γωνία πρόσπτωσης θ να επαληθεύεται η εξίσωση Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$ θα δώσουν σήμα (ανάκλαση). Η ανάκλαση αυτή (για την συγκεκριμένη γωνία) θα προέρχεται μόνον από την ομάδα επιπέδων τα οποία είναι παράλληλα με την επιφάνεια του δείγματος. Καθώς το δείγμα θα περιστρέφεται θα ελθουν άλλες ομάδες επιπέδων (άλλοι κόκκοι) σε θέση ώστε τα νέα επίπεδα να δώσουν ανάκλαση. Έτσι θα έχουμε ανακλάσεις για πολλά επίπεδα πάντα βέβαια σε διαφορετικές γωνίες. Πόσα επίπεδα θα έχουμε εξαρτάται από το πλήθος των κόκκων στους οποίους έχει θρυμματισθεί κατά τη άλεση ο αρχικός κρύσταλλος. Αν είχαμε ενιαίο μονοκρύσταλλο και μονοχρωματική ακτινοβολία θα παίρναμε μία μόνον ανάκλαση εφόσον περιστρέφαμε τον κρύσταλλο μόνο κατά έναν άξονα. Όταν αναφερόμαστε σε μία ανάκλαση εννοούμε μία ζώνη ανακλάσεων. Π.χ. όταν πρόκειται για την 200 εννοούμε και τις 400, 600. κ.λ.π. ή όταν πρόκειται για την 111 εννοούμε και συμπεριλαμβάνουμε όλα τα πολλαπλάσια της 222, 333, κ.λ.π.

Αν έχουμε μια μονοχρωματική δέσμη, ανεξάρτητα από την γωνία με την οποία προσπίπτει στο δείγμα, πάντα θα υπάρχουν ορισμένοι κόκκοι με τον κατάλληλο προσανατολισμό ώστε να ικανοποιούν την συνθήκη Bragg και να δώσουν έτσι σύμφωνη σκέδαση. Στη μέθοδο της σκόνης έχουμε μεταβολή της γωνίας μεταξύ της προσπίπτουσας και της σκεδασμένης δέσμης (2θ). Ένα συγκεκριμένο επίπεδο μπορεί να έχει οποιοδήποτε προσανατολισμό. Στην πραγματικότητα έχουμε τέτοια επίπεδα με κάθε δυνατό προσανατολισμό. Συνεπώς ο γεωμετρικός τόπος σκεδαζόμενων δεσμών είναι ένας κώνος με κορυφή το δείγμα και άνοιγμα γωνίας 4θ για καθεμιά από τις γωνίες θετικής συμβολής.



Σχήμα 7: Μέθοδος Κόνεως: Μεταβολή της γωνίας μεταξύ της προσπίπτουσας και της σκεδασμένης δέσμης (2θ).

Μια τεχνική που χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με περίθλαση σκόνης είναι να τυλίξουμε ένα φωτογραφικό φίλμ γύρω από το δείγμα ώστε το φωτογραφικό φίλμ να σχηματίζει έναν δίσκο με κέντρο το δείγμα. (Σχήμα 8). Ο κώνος τέμνει το φωτογραφικό φίλμ και η τομή του κώνου με το φίλμ είναι τόξα στο φίλμ (με μεγάλη καμπυλότητα για μικρά θ και σχεδόν ίδιες γραμμές για μεγάλα θ). Το φίλμ αμαυρώνεται λόγω της μεγάλης έντασης της δέσμης στην είσοδο ($2\theta=180^\circ$) και έξοδο ($\theta=0$). Οι υπόλοιπες γραμμές αμαύρωσης του φιλμ είναι συμμετρικές γύρω από $\theta=0$. Η γωνία βρίσκεται εύκολα από το φίλμ γιατί είναι $2\theta/180 = (\text{απόσταση από } \theta=0)/2\pi R$, με R την ακτίνα θέσης του φιλμ από το δείγμα (κέντρο του κύκλου). Αφού το λ είναι γνωστό (πχ χρήση ακτινοβολίας $K\alpha$), το θ είναι αρκετό για τον υπολογισμό του d .



Σχήμα 8: Μέθοδος Κόνεως: Φωτογραφικό φίλμ

Το γεγονός ότι το ίχνος της καθεμιάς ανάκλασης δεν είναι μία κουκίδα αλλά ολόκληρος κύκλος εξηγείται με τη βοήθεια του σχήματος 7. Αν φαντασθούμε ένα δείγμα το οποίο αποτελείται από μεγάλο αριθμό κόκκων και το υλικό έχει αναδευτεί επαρκώς θα υπάρξει κατανόηση των κόκκων προς όλες τις διευθύνσεις έτσι ώστε να καλύπτεται όλος κύκλος (Τομή του κώνου) από την ίδια ανάκλαση, η οποία προέρχεται από διαφορετικούς βέβαια μικρούς κόκκους, αλλά από το ίδιο επίπεδο. Ένα άλλο επίπεδο θα δώσει σε διαφορετική γωνία άλλο ίχνος (κύκλο) ανακλάσεων και ούτω καθεξής.

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Οι ακτίνες Χ παρουσιάζουν τρεις διαφορετικές ιδιότητες που βρίσκουν πρακτική εφαρμογή στην ανάλυση των υλικών. Αυτές είναι:

1. Απορρόφηση
2. Φθορισμός
3. Περίθλαση

Απορρόφηση

Η ικανότητα των ακτίνων Χ να διαπερνούν την ύλη, και η διαφορετική απορρόφησή τους από τα υλικά ανάλογα το πάχος τους, οδήγησε στην τεχνική της ραδιοακτινολογίας με εφαρμογές τόσο στην ιατρική όσο και στη βιομηχανία. Για παράδειγμα, εφαρμόζονται στην ακτινολογία για ακτινογραφίες και ακτινοσκοπήσεις, εφαρμόζονται στην τομογραφία ακτίνων – Χ με εφαρμογές στην Ιατρική και στην Επιστήμη των Υλικών κ.λ.π.

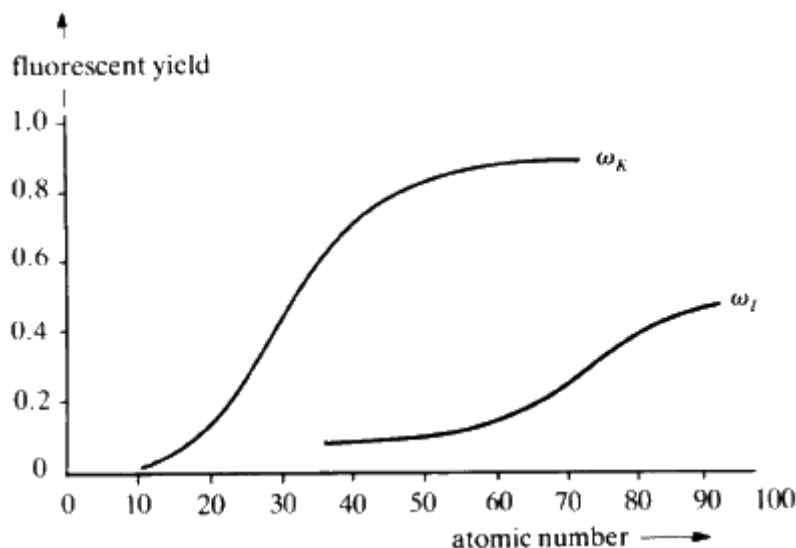
Επιπλέον, βοηθούν στην βαθύτερη κατανόηση της δομής, ανάπτυξης και λειτουργίας του ανθρώπινου οργανισμού.

Χρησιμοποιούνται πολύ στη μεταλλουργία, για τον έλεγχο της εσωτερικής συνέχειας ενός μεταλλικού υλικού. Είναι δυνατό π.χ. να ακτινοβοληθεί μέταλλο και να διαπιστωθεί αν υπάρχουν κενοί χώροι ή κοιλότητες στο εσωτερικό του (στις ηλεκτροσυγκολλήσεις για παράδειγμα), οι οποίες σχηματίστηκαν κατά την πήξη του μετάλλου.

Με ακτίνες Χ ελέγχονται οι πολύτιμοι λίθοι και αναγνωρίζονται, αν είναι γνήσιοι ή απομιμήσεις. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για συνεχή έλεγχο του πάχους κυλινδρικών φύλλων και ελασμάτων καθώς και επιστρώσεων μεταλλικών φύλλων. Κάθε αλλαγή στο πάχος θα εμφανιστεί ως διαφορά στην ένδειξη του καταγραφέα. Υπάρχει και σωρεία ακόμη εφαρμογών και ο χορός των νέων ανακαλύψεων και εφαρμογής νέων τεχνικών ακτίνων – Χ δεν έχει τέλος.

Φθορισμός

Τα άτομα κάθε στοιχείου όταν διεγερθούν κατάλληλα εκλύουν μια χαρακτηριστική ακτινοβολία της οποίας το μήκος κύματος είναι συνάρτηση του αντιστρόφου του τετραγώνου του ατομικού αριθμού Z του στοιχείου. Έτσι, είναι δυνατόν να αναγνωρίσουμε τα στοιχεία ενός δείγματος εάν διεγείρουμε τα άτομά του και μετρήσουμε το μήκος κύματος της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας Χ που εκπέμπεται. Η απόδοση (The Fluorescent Yield) της εκπομπής εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Η απόδοση είναι υψηλή στα άτομα με μεγάλο ατομικό αριθμό και πέφτει δραστικά όταν ο ατομικός αριθμός γίνεται μικρότερος του 20 (Σχήμα 9).



Σχήμα 9: Εξάρτηση της απόδοσης φθορισμού από τον ατομικό αριθμό.

Αυξάνοντας την περιεκτικότητα κάποιου στοιχείου σε ένα μείγμα, αυξάνεται ανάλογα και η ένταση της ακτινοβολίας φθορισμού για το στοιχείο αυτό. Έτσι η μέθοδος φθορισμού ακτίνων X είναι συγχρόνως ποιοτική και ποσοτική τεχνική, ιδανική για μη καταστροφική ανάλυση κραμάτων.

. Περίθλαση

Η πιο σημαντική βιομηχανική και εργαστηριακή (ερευνητική) χρήση της περίθλασης των ακτίνων X είναι μέσω της τεχνικής της μεθόδου κόνεως. Βεβαίως το δείγμα δεν πρέπει απαραίτητα να βρίσκεται σε μορφή σκόνης για να εξετασθεί. Απλώς οι κόκκοι οι οποίοι το αποτελούν πρέπει να είναι μικρού μεγέθους της τάξεων ολίγων μικρών (μm). Με πολλή ευκολία και καλά αποτελέσματα εξετάζονται και δείγματα σε μορφή ελασμάτων.

Η περίθλαση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για:

- Ποιοτική ανάλυση
- Ποσοτική ανάλυση
- Ανάλυση δομής
- Προσδιορισμό τάσης στα μέταλλα
- Προσδιορισμό μεγέθους μορίων
- Αναγνώριση και αξιολόγηση πρώτων υλών

ΑΝΑΚΑΛΥΨΕΙΣ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Πολλές ανακαλύψεις στην φυσική τη χημεία και την ιατρική, έγιναν με την χρήση ακτίνων Χ. Οι πιο σημαντικές από αυτές, οι οποίες τιμήθηκαν με βραβείο Νόμπελ είναι οι ακόλουθες:

1901 - *W. C. Röntgen*, στη φυσική για την ανακάλυψη των ακτίνων-Χ.

1914 - *M. von Laue*, στη φυσική, για την ανακάλυψη των ακτίνων – Χ από κρυστάλλους.

1915 - *W. H. Bragg and W. L. Bragg*, στη φυσική, για τον προσδιορισμό κρυσταλλικών δομών με την χρήση ακτίνων – Χ.

1917 - *C. G. Barkla*, στη φυσική για την ανακάλυψη της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας ακτίνων- Χ από στοιχεία.

1924 - *M. Siegbahn*, στη φυσική, για ανακαλύψεις στο πεδίο της φασματοσκοπίας ακτίνων-Χ.

1927 - *A. H. Compton*, στην φυσική, για την ανακάλυψη της σωματιδιακής φύσης των ακτίνων Χ με τα πειράματα σκεδασμού τους από ηλεκτρόνια.

1936 - *P. Debye*, στη χημεία, για τον προσδιορισμό της μοριακής δομής με περίθλαση ακτίνων Χ σε αέρια.

1962 - *M. F. Perutz and J. C. Kendrew*, στην χημεία , για προσδιορισμό της δομής της αιμογλοβίνης και μυογλοβίνης.

1962 - *F. Crick, J. Watson and M. Wilkins*, στην ιατρική, για ανακαλύψεις που αφορούν στην μοριακή δομή νουκλεϊνικών οξέων και της ιδιαίτερης σημασίας της στην μεταφορά πληροφορίας στους ζωντανούς οργανισμούς.

1964 - *D. Crowfoot Hodgkin*, στην χημεία, για τον προσδιορισμό της δομής της πενικιλίνης και άλλων σημαντικών βιοχημικών ουσιών.

1976 - *W. N. Lipscomb*, στην χημεία, για τον προσδιορισμό των βορανίων.

1979 - *A. M. Cormack and G. N. Hounsfield*, στην ιατρική, για την ανάπτυξη της τομογραφίας με H/Y.

1981 - *M. Siegbahn*, στη φυσική, για την ανάπτυξη της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας υψηλής ανάλυσης.

1985 - *H. A. Hauptman and J. Karle*, στη χημεία, για την ανάπτυξη μεθόδων άμεσου προσδιορισμού κρυσταλλογραφικών δομών με την χρήση ακτίνων-Χ.

1988 - *J. Deisenhofer, R. Huber and H. Michel*, στην χημεία, για τον προσδιορισμό της δομής των πρωτεϊνών που είναι σημαντικές στην διαδικασία της φωτοσύνθεσης.

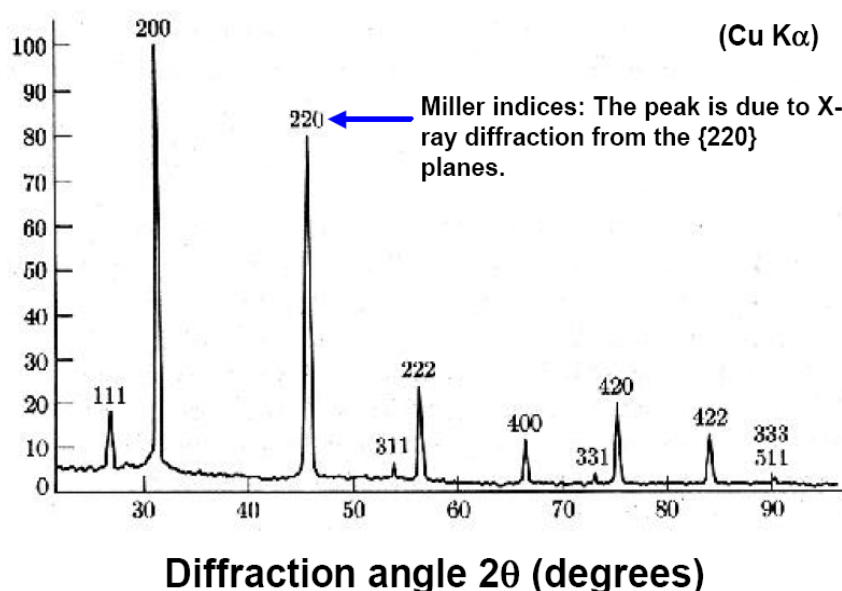
Στα επόμενα κεφάλαια θα αναπτυχθούν περαιτέρω μερικές από τις δυνατότητες των τεχνικών των ακτίνων – Χ, οι οποίες έχουν ευρύτατες εφαρμογές.

ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΕΩΣ ΑΚΤΙΝΩΝ –Χ (XRD)

Όταν ακτινοβοληθεί μονοκρύσταλλος για να δώσει όλες τις δυνατές ανακλάσεις πρέπει να περιφερθεί κατά τρεις διαφορετικές διαστάσεις ώστε σταδιακά να έλθουν σε γωνία ανακλάσεως (σχέση Bragg) όλα τα επίπεδα και να δώσει όλες τις δυνατές

ανακλάσεις. Εάν συμβεί να ακτινοβοληθεί μία μόνον επιφάνεια του κρυστάλλου, η οποία μπορεί να περιστρέφεται γύρω από άξονα παράλληλο προς αυτήν, δηλαδή να υπάρχει δυνατότητα μεταβολής της γωνίας θ (γωνία Bragg), τότε ουσιαστικά ένα μόνον επίπεδο θα έλθει σε γωνία ανακλάσεως και θα επαληθεύει την σχέση Bragg, δίνοντας την αντίστοιχη ανάκλαση. Στην πράξη εμφανίζονται οι ανακλάσεις ζώνης, δηλαδή η ανάκλαση πρώτης τάξεως και τα πολλαπλάσια τους. Για παράδειγμα εάν η ακτινοβολούμενη επιφάνεια μονοκρυστάλλου είναι παράλληλη προς το επίπεδο (111), τότε θα εμφανισθούν οι ανακλάσεις (111) (222) (333) κ.λ.π. με κατάλληλη περιστροφή του κρυστάλλου περί άξονα. Εάν συμβεί να είναι η επιφάνεια παράλληλη με άλλο κρυσταλλογραφικό επίπεδο τότε θα εμφανισθούν οι ανακλάσεις, οι οποίες θα ανήκουν στην ζώνη εκείνου του επιπέδου. Ποτέ όμως μονοκρύσταλλος περιφερόμενος μόνον γύρω από έναν άξονα δεν μπορεί να δώσει ανακλάσεις όπως π.χ. (111) (200) (220) κ.λ.π. Αυτό αντίθετα συμβαίνει με υλικά πολυκρυσταλλικά όπως θα περιγραφεί παρακάτω.

Εάν λοιπόν πολυκρυσταλλικό υλικό ακτινοβοληθεί με ακτίνες-X δίνει διάγραμμα όπως αυτό του σχήματος 11.

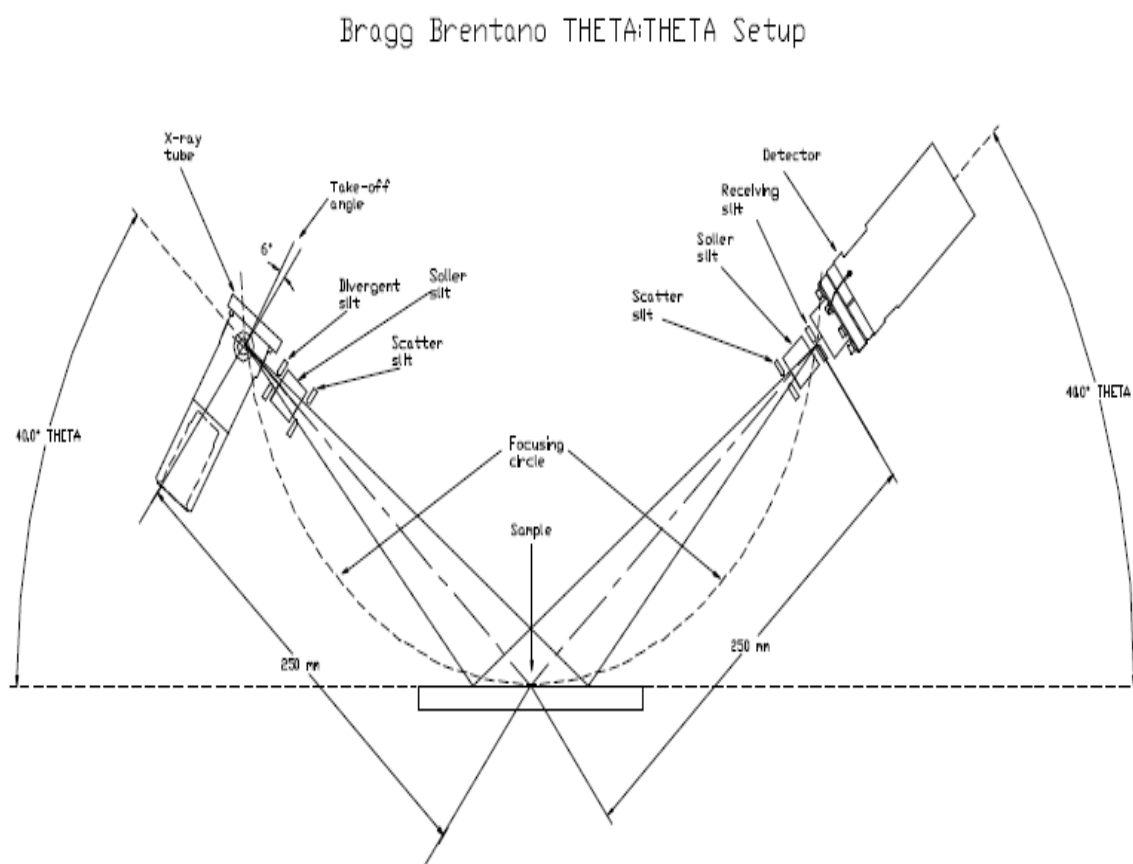


ΣΧΗΜΑ 11 Διάγραμμα ακτίνων -X, το οποίο πάρθηκε με ακτινοβολία Χαλκού από υλικό που κρυσταλλώνεται σε κυψελίδα τύπου F

Το διάγραμμα του σχήματος 11 πάρθηκε με Περιθλασίμετρο κόνεως, το οποίο χρησιμοποιεί την τεχνική Bragg-Brentano. Η μέθοδος αυτή (Γεωμετρία Bragg-Brentano αποκαλείται συνήθως) είναι η συνηθέστερη στην λήψη διαγραμμάτων κόνεως και συνίσταται στα εξής: (σχήμα 12)

Στη διάταξη αυτή αποκλίνουσα δέσμη ακτίνων - X αφού υποστεί τους κατάλληλους περιορισμούς με διαφράγματα ή με πιο πολύπλοκες διατάξεις (divergent slit, soller slit scatter slit στο σχήμα 12), προσπίπτει στο δείγμα (sample σχήμα 12) περιθλάται (ανακλάται), καθίσταται συγκλίνουσα και κατευθύνεται στον ανιχνευτή (Detector), όπου περισυλλέγεται. Αν η γωνία προσπτώσεως της δέσμης επί του δείγματος είναι θ , τότε η γωνία προσπίπτουσας με την ανακλωμένη δέσμη είναι πάντα 2θ . Οι

δυνατότητες των οργάνων για τη γεωμετρία Bragg-Brentano είναι να χρησιμοποιούν κάθετη διάταξη $\theta/2\theta$, οριζόντια $\theta/2\theta$ ή κάθετη θ/θ . Δεν πρέπει εδώ να γίνεται σύγχυση με την σχέση $\theta/2\theta$, η οποία αφορά στη γωνία μεταξύ προσπίπτουσας – ανακλώμενης και η οποία είναι πάντα σταθερή. Στη δεύτερη περίπτωση η γωνία θ είναι πάλι η γωνία πρόσπτωσης, δηλαδή η γωνία, την οποία σχηματίζει η δέσμη ακτίνων – X με την επιφάνεια του δείγματος, αλλά η γωνία 2θ ή θ είναι η γωνία που σχηματίζει ο μετρητής με το μηδέν του οργάνου. Δηλαδή στην περίπτωση χρησιμοποίησης οργάνου με διάταξη $\theta/2\theta$, τότε ενώ η προσπίπτουσες γωνίες είναι θ , ο μετρητής τις καταγράφει σαν 2θ , γεγονός το οποίο πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στην επεξεργασία των μετρήσεων διότι η εξίσωση Bragg ($\lambda=2d\sin\theta$) απαιτεί οι γωνίες να δίνονται σε θ και όχι σε 2θ . Στην



Σχήμα 12. Σχηματική διάταξη Γεωμετρία Bragg-Brentano

περίπτωση διατάξεως θ/θ ο ανιχνευτής καταγράφει αμέσως την τιμή της γωνίας προσπτώσεως.

Οι διατάξεις θ/θ οι οποίες είναι πολύπλοκότερες σε ότι αφορά την κατασκευή τους, αλλά και την ρύθμιση τους χρησιμοποιούνται κυρίως όταν πρόκειται να εξετασθούν υγρά διότι στην περίπτωση αυτή το δείγμα παραμένει μονίμως σταθερό και σε απολύτως οριζόντια θέση. Κινείται δε η πηγή παραγωγής ακτίνων – X καθώς και ο

ανιχνευτής. Μία γενική άποψη για την μορφή των παραπάνω διατάξεων μπορεί κανείς να αποκτήσει από το σχήμα 12.

Επανερχόμενοι στο σχήμα 11, παρατηρούμε ότι εμφανίζονται ανακλάσεις, οι οποίες ανήκουν σε διαφορετικές ζώνες όπως η (111) η (200) και ούτω καθεξής. Αυτό συμβαίνει διότι το πολυκρυσταλλικό υλικό θεωρητικώς περιέχει άπειρους κόκκους. Στην πράξη για να συμβεί να δώσει ανακλάσεις πολλών ζωνών πρέπει να περιέχει τόσους κόκκους ώστε να υπάρχει ικανός αριθμός από κάθε ομάδα κρυσταλλιτών, οι οποίοι θα έχουν παράλληλο με την ακτινοβολούμενη επιφάνεια κάποιο επίπεδο πάντα διαφορετικό. Έτσι θα υπάρχουν κόκκοι οι οποίοι θα έχουν για παράδειγμα παράλληλο το επίπεδο (110) με την ακτινοβολούμενη επιφάνεια, άλλη ομάδα κόκκων θα έχει το επίπεδο (111) παράλληλο με την ακτινοβολούμενη επιφάνεια κ.ο.κ. Έτσι κάθε φορά και καθώς το υλικό περιστρέφεται γύρω από άξονα θα υπάρχει δυνατότητα να έλθουν σε γωνία ανάκλασης όλα τα επίπεδα, τα οποία είναι παράλληλα με την εξωτερική επιφάνεια του υλικού επαληθεύοντας διαδοχικά την εξίσωση Bragg.

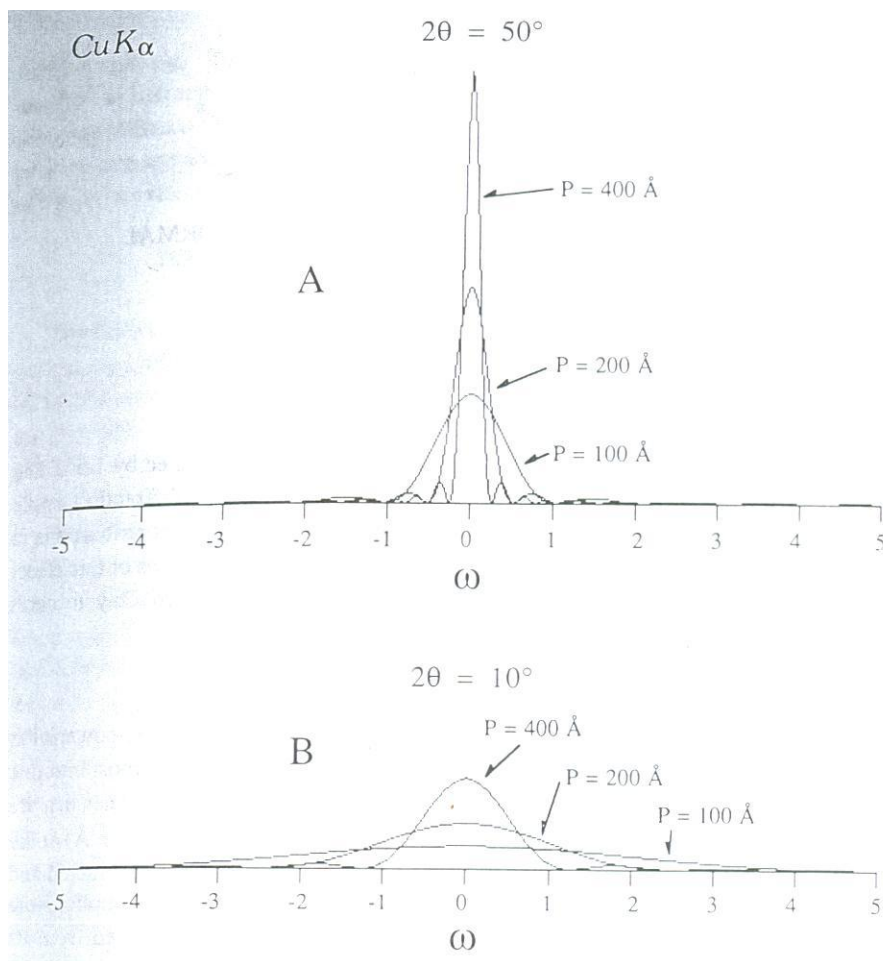
Τα εμφανιζόμενα μέγιστα στην περίπτωση ακτινοβολήσης πολυκρυσταλλικού υλικού διακρίνονται:

- A) από τη μορφή τους
- B) από τη θέση τους
- Γ) από το εύρος τους
- Δ) από την ένταση τους

Καθένα από τα χαρακτηριστικά αυτά προσφέρει μία ή περισσότερες πληροφορίες με βάσει τις οποίες προχωρεί η ανάλυση των και ο χαρακτηρισμός διαγραμμάτων. Οι πληροφορίες αυτές θα εξετασθούν παρακάτω:

Η μορφή και η ένταση της ανακλώμενης (σκεδανύμενης) ένταση των ακτίνων – X εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων (κρυσταλλιτών) από τους οποίους αποτελείται το εξεταζόμενο υλικό. Στο σχήμα 13 φαίνεται για κάποιο υλικό πως αλλάζει η ανακλώμενη δέσμη σε συνάρτηση με το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Το ίδιο φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί αν υλικό με κρυσταλλίτες έντονα ανομοιογενούς σχήματος περιστρέφεται γύρω από γωνία ω , ενώ διατηρείται σταθερή η γωνία προσπτώσεως θ (γωνία Bragg). Το φαινόμενο αυτό επίσης περιγράφεται στο σχήμα 13, αλλά συμβαίνει μόνον στην περίπτωση κατά την οποία ενώ το υλικό περιστρέφεται κάποιοι κρυσταλλίτες έστω σχήματος ράβδου λαμβάνουν διαδοχικά θέσεις ώστε κάποια φορά να ακτινοβολείται η πλευρά που έχει μήκος $100 \text{ \AA}$ άλλοτε εκείνη με $200 \text{ \AA}$ και μετά η άλλη με $400 \text{ \AA}$.

Το αριθμητικό παράδειγμα χρησιμοποιήθηκε αυθαίρετα γιατί στη φύση σπανίως σχηματίζονται υλικά, τα οποία έχουν τέτοιους κανονικούς κόκκους όπως θα ήταν μία ράβδος (ένα πρίσμα) διαστάσεων $100 \times 200 \times 400 \text{ \AA}$. Στην πραγματικότητα τα πράγματα είναι πιο πολύπλοκα γιατί οι κόκκοι σχηματίζονται σε διάφορα σχήματα και η μορφή των ανακλάσεων ύστερα από ακτινοβολήση τέτοιων υλικών αλλάζει έντονα.



Σχήμα 13 Μεταβολή της εντάσεως και του εύρους των μεγίστων για την ίδια ανάκλαση όταν αυτή προέρχεται από διαφορετικού μεγέθους κρυσταλλίτες και όταν το δείγμα ακτινοβολείται σε διάφορες θέσεις.

Πέρα από τις τυχόν διαφοροποιήσεις οι οποίες συναντώνται σε διαγράμματα όπως του σχήματος 11, γενικώς τέτοια διαγράμματα χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των ισαποστάσεων κρυσταλλικών επιπέδων με τη βοήθεια της εξίσωσης Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$. Για τον σκοπό αυτό απαραίτητη είναι η μέτρηση της θέσης (η γωνία) στην οποία εμφανίσθηκαν τα μέγιστα.

Η περίθλαση των ακτίνων -X συμβαίνει, όπως είναι γνωστόν, μόνον όταν ικανοποιείται η εξίσωση Bragg για μία συγκεκριμένη ομάδα κρυσταλλογραφικών επιπέδων καθορισμένης ισαπόστασης d οπότε και το αποτέλεσμα της περίθλασης εμφανίζεται ως μέγιστο σε γωνία θ . Έτσι μέσα από τη σχέση Bragg έχοντας μετρήσει την γωνία θ και για γνωστό μήκος κύματος λ , υπολογίζουμε την ισαπόσταση d , άρα γνωρίζουμε ποιο επίπεδο έδωσε την συγκεκριμένη ανάκλαση (περίθλαση). Με τον τρόπο αυτό προχωρούμε στην **ταυτοποίηση φάσεων**, διαδικασία η οποία είναι από τις σπουδαιότερες στην χρήση της τεχνικής της περίθλασης λ -X

Η ταυτοποίηση των φάσεων επιτυγχάνεται ως εξής:

Στάδιο πρώτο. Παίρνουμε το διάγραμμα ακτίνων –X από κάποιο δείγμα ύστερα από μέτρηση με ακτίνες - X. Σχήμα 11 (**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΚΤΙΝΩΝ –X**)

Στάδιο δεύτερο. Μετρούνται οι γωνίες όπου εμφανίσθηκαν μέγιστα και με την βοήθεια της εξισώσεως Bragg υπολογίζονται οι ισαποστάσεις **d**, των επιπέδων από τα οποία προήλθαν τα αντίστοιχα μέγιστα. Συνήθως οι γωνίες δίνονται σε 2θ , ενώ η σχέση **Bragg** ($\lambda=2d\sin\theta$) απαιτεί γωνία θ (δηλαδή το μισό από αυτό το οποίο μετράται από το διάγραμμα του σχήματος 11).

Στάδιο τρίτο. Συγκρίνονται οι ισαποστάσεις που βρέθηκαν από τους υπολογισμούς με γνωστά δεδομένα, τα οποία είναι αποθηκευμένα σε τράπεζες δεδομένων. (**JCPDS file**) και γίνεται ταυτοποίηση του υλικού, δηλαδή βρίσκεται σε ποιο κρυσταλλικό σύστημα ανήκει, σε ποια ομάδα συμμετρίας κ.λ.π.. Το στάδιο αυτό τα τελευταία χρόνια με την εξέλιξη των δυνατοτήτων των υπολογιστών γίνεται εύκολα με χρήση ειδικού λογισμικού.

Εννοείται πως για την διαδικασία της ταυτοποίησης έχουμε δεδομένα την χημική σύσταση του προς εξέταση υλικού και γνώση για τις πιθανές φάσεις που σχηματίζει το υλικό κάτω από τις συνθήκες που παρασκευάσθηκε.

Παράδειγμα δεικτοδότησης υλικού χωρίς χρήση προγραμμάτων λογισμικού: Ακολουθείται η πορεία του σταδίου 2. Αφού γνωρίζουμε την ομάδα συμμετρίας του υλικού και το κρυσταλλογραφικό σύστημα στο οποίο ανήκει εύκολα καταλήγουμε στην δεικτοδότηση, δηλαδή την εύρεση των ανακλάσεων (hkl), οι οποίες αντιστοιχούν σε δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου, τα οποία έδωσαν τα αντίστοιχα μέγιστα, όπως φαίνεται στο σχήμα 11. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με την βοήθεια των κατασβέσεων στις οποίες υπακούει η υπό εξέταση κυψελίδα. Στην προκειμένη περίπτωση αρκεί η γνώση του είδους του πλέγματος μόνον.

Για παράδειγμα κρύσταλλος, ο οποίος ανήκει σε πλέγμα P εμφανίζει όλες τις ανακλάσεις (hkl) με αύξουσα αριθμητική σειρά πλην της έβδομης. Οι ανακλάσεις εμφανίζονται με σειρά τέτοια ώστε η παράσταση ($h^2+k^2+l^2$) να δίνει τους αριθμούς 1,2,3,4,5,6,8 κ.λ.π. Π.χ. η ανάκλαση (111) αντιστοιχεί στον αριθμό 3.

Κρύσταλλοι ανήκοντες σε διαφορετικά πλέγματα εμφανίζουν ανακλάσεις οι οποίες υπακούουν στους κανόνες κατασβέσεων για τα πλέγματα αυτά. Π.χ. υλικό κρυσταλλούμενο σε κυψελίδα I κυβικού συστήματος εμφανίζει μόνον τις ανακλάσεις, οι οποίες πληρούν τις συνθήκες κατασβέσεων $h+k+l=2n$ όπου **2n άρτιος αριθμός**, ενώ υλικό κυβικού συστήματος με κυψελίδα τύπου F εμφανίζει μόνον τις ανακλάσεις, οι οποίες πληρούν συγχρόνως τις συνθήκες κατασβέσεων $h+k=2n$, $h+l=2n$, $k+l=2n$.

Με λίγα λόγια αν έχουμε προς εξέταση διάγραμμα, το οποίο έδωσε τα πέντε πρώτα μέγιστα, (δηλαδή ακτινοβολήθηκε με ακτίνες – X κάποιος κρύσταλλος και οι συνθήκες ήταν τέτοιες ώστε να ληφθούν μόνον τα πέντε πρώτα μέγιστα, τότε θα βρούμε πέντε μόνον ανακλάσεις), οι οποίες αντιστοιχούν σε πέντε δικτυωτά επίπεδα.

Έστω το υλικό αυτό ανήκει στην κυψελίδα P του κυβικού συστήματος, οι πέντε αντίστοιχες ανακλάσεις προέκυψαν από τα επίπεδα: **(100), (110), (111), (200), (210).**

Ανάλογα βρίσκουμε και τις ανακλάσεις άλλων κυψελίδων που υπόκεινται σε περιορισμούς (κατασβέσεις). Εννοείται πως στις περιπτώσεις αυτές δεν θα εμφανισθούν όλες οι ανακλάσεις όπως συμβαίνει στην κυψελίδα P.

Επίσης μπορούμε να υπολογίσουμε την σταθερά της κυψελίδας του υλικού με την βοήθεια της σχέσεως:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2. \quad (1)$$

Προς το σκοπό αυτό απαιτείται να υπολογισθούν με την βοήθεια της εξισώσεως Bragg οι ισαποστάσεις **d**, των επιπέδων τα οποία έδωσαν τα αντίστοιχα μέγιστα. Γνωρίζοντας το είδος της κυψελίδας του υλικού υπολογίζουμε την σταθερά κυψελίδας με την βοήθεια των αντιστοίχων κατασβέσεων και της σχέσεως (1)

Άσκηση: Αν το διάγραμμα του σχήματος 11 προέκυψε από υλικό που ανήκει στο κυβικό σύστημα με σταθερά κυψελίδας $a=4,04 \text{ \AA}$, να ευρεθεί το είδος της κυψελίδας, όπου ανήκει και να υπολογισθούν οι τιμές των ισαποστάσεων **d** των επιπέδων που δίνουν τα έξι πρώτα μέγιστα.

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ -X

Από τα σημαντικότερα προβλήματα, τα οποία εμφανίζονται κατά την εξέταση των υλικών με ακτίνες-X είναι όπως ήδη αναφέρθηκε η απορρόφηση των ακτίνων - X από τα υλικά, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό της διεισδυτικότητας των ακτίνων -X σε ικανό βάθος και κατά συνέπεια η μη άντληση ικανών στοιχείων, τα οποία είναι χρήσιμα για την ποιοτική και κυρίως την ποσοτική ανάλυση του εξεταζόμενου υλικού.

Κατά την διέλευση των ακτίνων - X από υλικό μεγάλο μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται. Η μείωση **dI** της προσπίπτουσας έντασης **I** δέσμης ακτίνων-X είναι ανάλογη της διανυόμενης απόστασης **x** και δίνεται από τη σχέση (2)

$$-dI/I = \mu \, dx \quad (2)$$

όπου **μ** γραμμικός συντελεστής απορρόφησης ακτίνων - X, ο οποίος εξαρτάται από το είδος του υλικού, πόσο συμπαγές είναι, αλλά και από το μήκος κύματος των ακτίνων-X. Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (3) έχουμε:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (3)$$

Όπου **I₀**: ένταση της προσπίπτουσας δέσμης και **I_x**: ένταση μετά από διαδρομή **x** δια μέσου του υλικού. Ο γραμμικός συντελεστής απορρόφησης είναι ευθέως ανάλογος της πυκνότητας **ρ** των υλικών, το οποίο σημαίνει ότι το πηλίκον **μ/ρ** είναι σταθερό για κάθε υλικό και ανεξάρτητο από τη φυσική του κατάσταση. Η ποσότητα **μ/ρ** καλείται **μαζικός συντελεστής απορρόφησης (μ_m)** και συνήθως το μέγεθος αυτό απαντάται σε διεθνείς πίνακες (Δές πίνακα II) Σε περίπτωση κατά την οποία ζητείται ο μαζικός συντελεστής κάποιας ουσίας, η οποία ευρίσκεται υπό μορφή μείγματος, διαλύματος, ή χημικής ενώσεως τότε συντελεστής της είναι το άθροισμα των επιμέρους συστατικών της ουσίας και δίνεται από τη σχέση (4)

$$\mu_m = \mu/\rho = \beta_1(\mu/\rho)_1 + \beta_2(\mu/\rho)_2 + \beta_3(\mu/\rho)_3 + \dots (4)$$

όπου β_i : τα αντίστοιχα κλάσματα των επιμέρους συστατικών της εξεταζόμενης ουσίας.

Από τον πίνακα (II) παρατηρείται πως ο μαζικός συντελεστής απορρόφησης μεταβάλλεται τόσο από υλικό σε υλικό για το ίδιο μήκος κύματος ακτίνων $-X$, αλλά και από μήκος κύματος σε μήκος κύματος για το ίδιο υλικό.

Της προαναφέρθηκε το πάχος t δείγματος, αποτελεί βασικό παράγοντα κατά την εξέταση των υλικών διότι πέραν της χημικής σύστασης των υλικών και της χρησιμοποιούμενης δέσμης των ακτίνων $-X$, είναι αυτό το οποίο καθορίζει το τελικό αποτέλεσμα της διείσδυσης των ακτίνων $-X$. Είναι λοιπόν χρήσιμο αλλά και κρίσιμο πριν προχωρήσει η διαδικασία εξέτασης υλικού με ακτίνες $-X$ να υπολογισθεί το βάθος διείσδυσης των χρησιμοποιούμενων ακτίνων $-X$ για το συγκεκριμένο υλικό.

Στην περίπτωση κατά την οποία χρησιμοποιείται η μέθοδος της διερχόμενης δέσμης τότε το μέγιστο πάχος το οποίο πρέπει να έχει το εξεταζόμενο δείγμα δίνεται από την προσεγγιστική σχέση.

$$\mu t = 1 \quad (5) \quad [* \text{ Η ποσότητα } t \text{ μετρείται σε cm}]$$

όπου μ : γραμμικός συντελεστής απορρόφησης, ο οποίος υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας τον μαζικό συντελεστή, τον οποίο παίρνουμε από τον πίνακα (I) επί την πυκνότητα του εξεταζόμενου υλικού,

Στην περίπτωση γεωμετρίας Bragg-Brentano, δηλαδή όταν έχουμε ανακλώμενη δέσμη τότε η σχέση (5) διαφοροποιείται και γίνεται:

$$t = (3.45 \sin \theta) / \mu \quad (6)$$

Οι σχέσεις αυτές είναι εν πολλοίς αυθαίρετες και προκύπτουν ύστερα από παραδοχή ότι οι μετρήσεις με ακτίνες $-X$ διατηρούν την αξιοπιστία τους μέχρι του ορίου κατά το οποίο η εξερχόμενη από το δείγμα και περισυλλεγόμενη ένταση των ακτίνων $-X$ δεν είναι περισσότερο από 1000 φορές μικρότερη από την προσπίπτουσα ένταση.

Παράδειγμα: Έστω ότι εξετάζεται δείγμα NaCl με τη μέθοδο Bragg-Brentano. Ζητείται να βρεθεί το βέλτιστο πάχος του δείγματος και η γωνία έναρξης των μετρήσεων, ώστε να ληφθούν τουλάχιστον 5 ανακλάσεις (οι πέντε πρώτες στη σειρά) όταν το NaCl ακτινοβολείται με δέσμη ακτίνων $-X$ μήκους κύματος $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ (Cu). Δίνονται: Μοριακό Βάρος (NaCl) = $5.628 \text{ \AA}^\circ$.

$\rho_{\text{NaCl}} = 2.16 \text{ gr/cm}^3$ Ομάδα συμμετρίας Fm3m [$h+k = 2n$, $h+l = 2n$, $k+l = 2n$]

$\beta_{\text{Na}} = 0,4$ και $\beta_{\text{Cl}} = 0,6$ $\mu_m(\text{Na}) = 30.1$ και $\mu_m(\text{Cl}) = 106$

Καταρχήν βρίσκονται οι πρώτες 5 ανακλάσεις του NaCl με τη βοήθεια της παράστασης ($h^2 + k^2 + l^2$) και των κατασβέσεων [$h+k = 2n$, $h+l = 2n$, $k+l = 2n$]
Αυτές είναι: (111), (200), (220), (311), (222).

Κατόπιν υπολογίζονται οι ισαποστάσεις d των επιπέδων στα οποία αντιστοιχούν αυτές οι ανακλάσεις. Τούτο γίνεται με τη βοήθεια της σχέσεως (6)

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 \quad (6)$$

Θέτουμε αλληλοδιαδόχως τις ανακλάσεις (111), (200), (220), (311), (222) στη σχέση (6) καθώς και την τιμή του a και βρίσκουμε (με προσέγγιση δευτέρου δεκαδικού)

$$d(111) = 3.25 \text{ \AA}, \quad d(200) = 2.81 \text{ \AA}, \quad d(220) = 1.99 \text{ \AA}, \quad d(311) = 1.69 \text{ \AA}, \\ d(222) = 1.62 \text{ \AA}$$

Με τη βοήθεια της εξίσωσης Bragg $\lambda = 2d\sin\theta$

Βρίσκεται για την πρώτη ανάκλαση $\theta(111) = 13.70^\circ$ και για την πέμπτη $\theta(222) = 28.38^\circ$.

Στη συνέχεια αρχίζουμε τη διαδικασία υπολογισμού του γραμμικού συντελεστού απορρόφησης μ .

Από τη σχέση (3) βρίσκουμε: $\mu_m(\text{Na Cl}) = 75.64$. Πολλαπλασιάζοντας την ποσότητα αυτή επί την πυκνότητα $\rho_{\text{NaCl}} = 2.16 \text{ gr/cm}^3$ βρίσκουμε:

$$\mu(\text{Na Cl}) = 163.38 \text{ cm}^{-1}$$

Τοποθετώντας στη σχέση (5) τις τιμές:

$$\mu(\text{Na Cl}) = 163.38 \text{ cm}^{-1} \text{ και}$$

$$\sin 28.38 = 0.47$$

βρίσκουμε ότι το βέλτιστο πάχος για πέντε ανακλάσεις είναι περίπου 100 μm .

ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ..

Η ακτινοβολία X, η οποία εκπέμπεται από λυχνία ακτίνων – X είναι χαρακτηριστική του μεταλλικού στοιχείου, το οποίο έχει θέση αντικαθόδου στη λυχνία, πάνω στην οποία αντικάθοδο προσκρούουν με μεγάλη ταχύτητα ηλεκτρόνια και δίνουν γένεση σε ακτίνες –X. Γενικώς τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα από 22 (Τιτάνιο) έως 42 (Μολυβδαίνιο) εκτός της σειράς 31 (Γάλλιο) έως 36 (Υτριο) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντικάθοδοι διότι παράγουν ακτινοβολία –X, όταν σ' αυτά προσπέσει με μεγάλη ταχύτητα δέσμη ηλεκτρονίων. Στην πράξη όμως λίγα στοιχεία χρησιμοποιούνται για παραγωγή ακτίνων –X. Αυτά είναι το χρώμιο, ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το νικέλιο, ο χαλκός και το μολυβδαίνιο. Κάθε ένα από τα στοιχεία αυτά παράγει χαρακτηριστική ακτινοβολία. Για παράδειγμα το χρώμιο παράγει ακτινοβολία μήκους κύματος $K_\alpha = 2.2909 \text{ \AA}$, ενώ το μολυβδαίνιο ακτινοβολία $K_\alpha = 0.7107$.

Η ακτινοβολία K_α είναι η συνισταμένη δύο ακτινοβολιών, οι οποίες παράγονται συγχρόνως της $K_{\alpha 1}$ και της $K_{\alpha 2}$. Η διαφορά μήκους κύματος των δύο αυτών ακτινοβολιών είναι μικρή και ανιχνεύσιμη μόνον για μεγάλες γωνίες ανάκλασης και

για καλή ποιότητα κρυστάλλων. Έτσι για μετρήσεις σε δείγματα κόνεως στην εξίσωση Bragg ως μήκος κύματος υπολογίζεται ο μέσος όρος των δύο ακτινοβολιών αφού όμως συνυπολογισθεί και το γεγονός ότι οι εντάσεις των δύο ακτινοβολιών δεν είναι ίσες με εκείνη της $K_{\alpha 1}$ να εμφανίζει περίπου διπλάσια ένταση από την αντίστοιχη της $K_{\alpha 2}$.

Εάν η $K_{\alpha 2}$ μπορεί κατά κάποιο τρόπο να «συγχωνεύεται» με την $K_{\alpha 1}$ δίχως να επηρεάζεται η επεξεργασία των μετρήσεων η ακτινοβολία K_{β} είναι εντόνως ενοχλητική και πρέπει οπωσδήποτε να απομακρυνθεί. Η εξουδετέρωση της γίνεται με ειδικά για κάθε είδος αντικαθόδου φίλτρα. Τα φίλτρα αυτά μειώνουν σημαντικά την ένταση της ακτινοβολίας K_{β} , ώστε πρακτικά αυτή να μην επηρεάζει τις μετρήσεις. Στον πίνακα III φαίνονται ποια στοιχεία χρησιμοποιούνται για κάθε αντικάθοδο ως φίλτρα. Δίνονται επίσης το επιθυμητό πάχος, αλλά και η πυκνότητα των φίλτρων ώστε η μείωση της K_{β} να είναι τέτοια ώστε η τελική σχέση εντάσεως K_{β}/K_{α} να είναι 1/600.

Πρέπει να σημειωθεί ότι κάθε είδος ακτινοβολίας δεν είναι κατάλληλη για οποιοδήποτε στοιχείο. Δηλαδή όταν ακτινοβοληθεί Τιτάνιο με ακτίνες – X, οι οποίες δημιουργήθηκαν από αντικάθοδο Χρωμίου τότε το διάγραμμα θα εμφανίζει ατέλειες, οι οποίες θα προκαλέσουν προβλήματα στην επεξεργασία και ερμηνεία των διαγραμμάτων. Στην τελευταία στήλη φαίνονται ποια στοιχεία είναι ασύμβατα με ορισμένες ακτινοβολίες.

ΠΙΝΑΚΑΣ III

Τα συνηθέστερα στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται ως αντικάθοδοι παραγωγής ακτίνων –X σε βιομηχανική κλίμακα και τα κατάλληλα φίλτρα για κάθε αντικάθοδο.

Στοιχείο	$K_{\alpha} = K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$	Στοιχείο Φίλτρου	Πυκνότητα φίλτρο g/cm^3	Πάχος φίλτρου σε mm	Στοιχεία τα οποία είναι ασύμβατα με τις αντίστοιχες ακτινοβολίες της πρώτης στήλης
Cr	2.2909 $\text{\AA}^0$	V	0.009	0.016	Ti, Sc, Ca
Fe	1.9373	Mn	0.012	0.016	Cr, V, Ti
Co	1.7902	Fe	0.014	0.018	Mn, Cr, V
Ni	1.6591	Co	0.014	0.013	Fe, Mn, Cr
Cu	1.5418	Ni	0.019	0.021	Co, Fe, Mn
Mo	0.7107	Zr	0.069	0.108	Y, Sr, Ru

ΑΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑ ΑΚΤΙΝΩΝ – X ΜΕ ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ

Πέρα από την ασυμβατότητα κάποιων στοιχείων με ορισμένες ακτινοβολίες, υπάρχει και η ακαταλληλότητα ακτινοβολιών για εξέταση στοιχείων και ενώσεων. Δηλαδή όλες οι παραπάνω ακτινοβολίες δεν είναι κατάλληλες για να χρησιμοποιηθούν για όλες τις ενώσεις. Για παράδειγμα εάν οι χρησιμοποιούμενες ακτίνες-X έχουν μικρό

μήκος κύματος (περίπτωση Μολυβδαινίου) τότε αναλόγως και με το μέγεθος της κυψελίδας του εξεταζόμενου κρυστάλλου ενδέχεται η πλειοψηφία των ανακλάσεων να σωρευθεί σε περιοχή μικρών γωνιών και η ανάλυση των αποτελεσμάτων να είναι δύσκολη έως ακατόρθωτη. Αυτό γίνεται εύκολα κατανοητό κάνοντας μία απλή διερεύνηση της εξισώσεως Bragg ($\lambda = 2d\sin\theta$).

Γενικώς για ανόργανους κρυστάλλους με μέγεθος κυψελίδας όχι ασυνήθιστα μεγάλο ή μικρό βρίσκεται πως η ακτινοβολία χαλκού ($\lambda=1.5418$) είναι η πλέον κατάλληλη εκτός και εάν υφίστανται άλλοι περιορισμοί όπως π.χ. εκείνοι του Πίνακα ΙΙΙ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ Η ΚΟΚΚΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΟΜΗΣ ΥΦΗΣ (TEXTURE ANALYSIS) :

Εύρεση προτιμητέου προσανατολισμού

Ένα υπαρκτό πρόβλημα κατά την ανάλυση δειγμάτων με ακτίνες – X είναι η ύπαρξη προτιμητέου προσανατολισμού των κόκκων ενός δείγματος. Για να υπάρχουν συνθήκες καλών μετρήσεων αλλά και αξιόπιστης ανάλυσης τους πρέπει ο προσανατολισμός των κόκκων στο δείγμα να είναι τυχαίος. Πρέπει σε ιδανικές συνθήκες να υπάρχει ίσος αριθμός κόκκων προσανατολισμένος σε κάθε κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Τότε και μόνον τότε θα συλλεγούν οι κατάλληλες πληροφορίες, ώστε η ανάλυση η ποιοτική αλλά κυρίως η ποσοτική του δείγματος να είναι ακριβής. Η κατανομή όμως του προσανατολισμού των κρυσταλλιτών μέσα στο δείγμα δεν είναι συνήθως τυχαία. Υπάρχουν ή δημιουργούνται συνθήκες για προτιμητέες διευθύνσεις προσανατολισμού των κρυσταλλιτών. Έτσι μερικές κορυφές στο διάγραμμα περίθλασης είναι ενδεχόμενο να μην εμφανίζονται και κατά συνέπεια να μην γίνεται υπολογισμός για τα αντίστοιχα επίπεδα από τα οποία προέκυψαν αυτές οι κορυφές. Υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες ο προτιμητέος προσανατολισμός μπορεί να τροποποιήσει πλήρως την μορφή ενός διαγράμματος περίθλασης και καταστήσει πολύ δύσκολη έως αδύνατη την ερμηνεία του.

Προς αποφυγή ή περιορισμό του φαινομένου και των συνεπειών του προτιμητέου προσανατολισμού κατά τις μετρήσεις υλικών με ακτίνες –X συνιστάται:

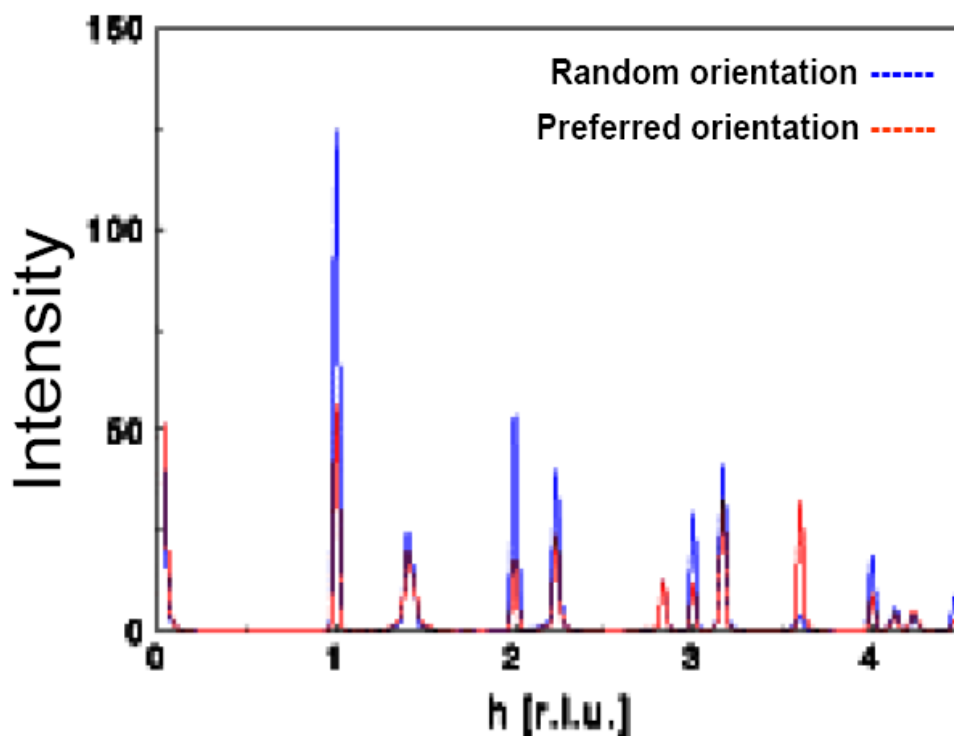
-προσεκτική προετοιμασία του δείγματος

Ο προτιμητέος προσανατολισμός (preferred orientation) των κρυσταλλιτών σε πολυκρυσταλλικά υλικά αναφέρεται και δομή υφής (**Texture**).

Ο προτιμητέος προσανατολισμός γίνεται εμφανής με την σύγκριση του πρότυπου διαγράμματος που δίνει κάποιο υλικό με εκείνο στο οποίο φαίνονται διαφοροποιήσεις. Εάν στο δεύτερο εμφανίζονται μία ή περισσότερες ανακλάσεις με διαφορετικό ύψος μεγίστων από ότι τα αντίστοιχα μέγιστα του προτύπου διαγράμματος, η δυσαναλογία υψών, τότε υπάρχουν υπόνοιες για προτιμητέο προσανατολισμό. Σχήμα 14. Με βεβαιότητα μπορεί κανείς να αναφερθεί σε προτιμητέο προσανατολισμό και να προχωρήσει σε ασφαλή συμπεράσματα για τη μορφή και την έκταση της (Δομής **Texture**) με περισσότερο πολύπλοκα και χρονοβόρα στη λήψη τους διαγράμματα.

Η ανάλυση τέτοιας δομής γίνεται κυρίως με τη γνωστή διεθνώς μέθοδο των polefigures. Η polefigure μέθοδος συνίσταται στην μέτρηση των εντάσεων μίας δεδομένης ανάκλασης περιστρέφοντας το δείγμα έτσι ώστε να σαρώσει η δέσμη όλη την επιφάνεια. Δηλαδή διατηρούνται σταθερές οι γωνίες προσπτώσεως και ανακλάσεως και μεταβάλλεται σταδιακά ο προσανατολισμός του δείγματος ώστε αυτό να ακτινοβοληθεί προς όλες τις διευθύνσεις του επιπέδου του (της επιφανείας του). Εάν ο κρύσταλλος αποτελείται από κρυσταλλίτες τυχαίου προσανατολισμού,

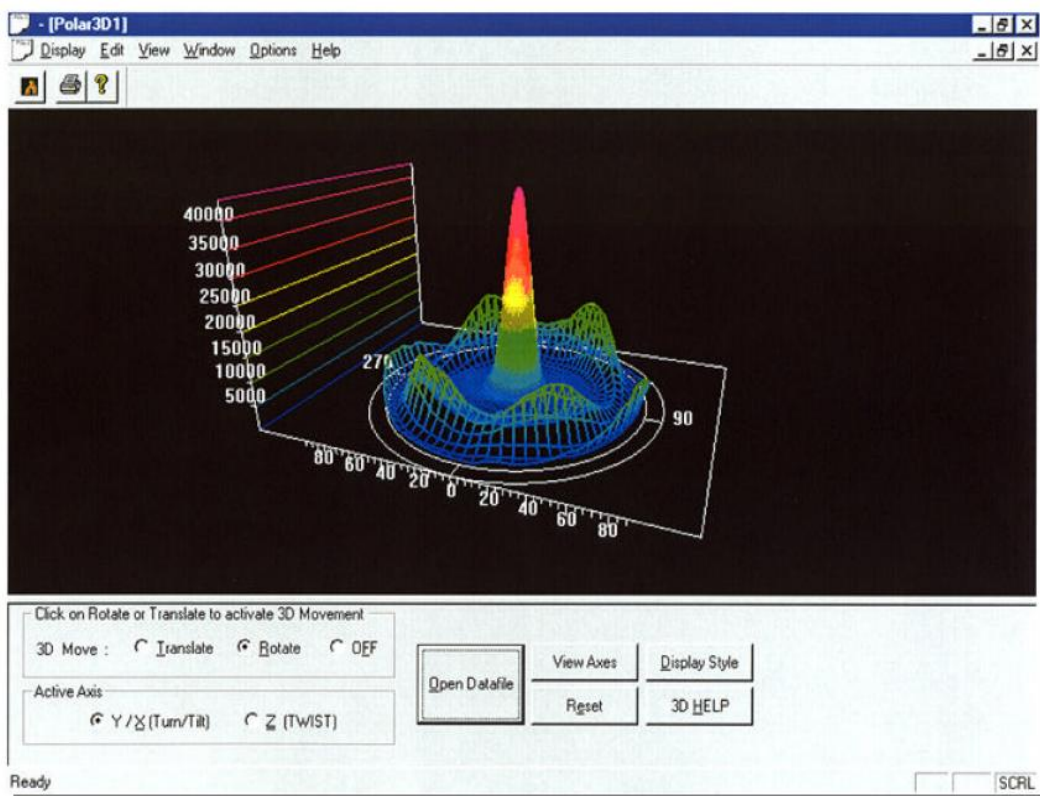
όλες οι διευθύνσεις του για δεδομένη ανάκλαση θα δίνουν ίδια ένταση. Άρα δεν υπάρχει προτιμητέος προσανατολισμός και κατά συνέπεια ουδεμία ανάλυση **Texture** απαιτείται. Εάν όμως μέσα στο επίπεδο του δείγματος (το γεωμετρικό αυτό που αφορά την επιφάνεια του δείγματος) όταν για δεδομένη ανάκλαση παρατηρήσουμε ότι στις 0 μοίρες η ένταση είναι διαφορετική από εκείνη που συναντάται στις 40° π.χ. και ούτω καθεξής μέχρι να σαρωθεί όλο το δείγμα (360°), τότε υπάρχει προτιμητέος προσανατολισμός.



Σχήμα 14. Δύο διαγράμματα ακτίνων – Χ. Ένα με τυχαίο προσανατολισμό (πρότυπο) και το άλλο με προτιμητέο.

Στη περίπτωση αυτή τα μέγιστα εμφανίζονται όπως στο σχήμα 15. Ουσιαστικά πρόκειται για ένα μέγιστο που προέρχεται από συγκεκριμένη δέσμη ομοίων επιπέδων (από ένα επίπεδο όπως συνηθίζεται να αναφέρεται), αλλά απλώς οι εντάσεις της ανακλάσεως είναι διαφορετικές όταν προέρχονται από διαφορετικές περιοχές του κρυστάλλου και έτσι εμφανίζεται η εικόνα του σχήματος 15

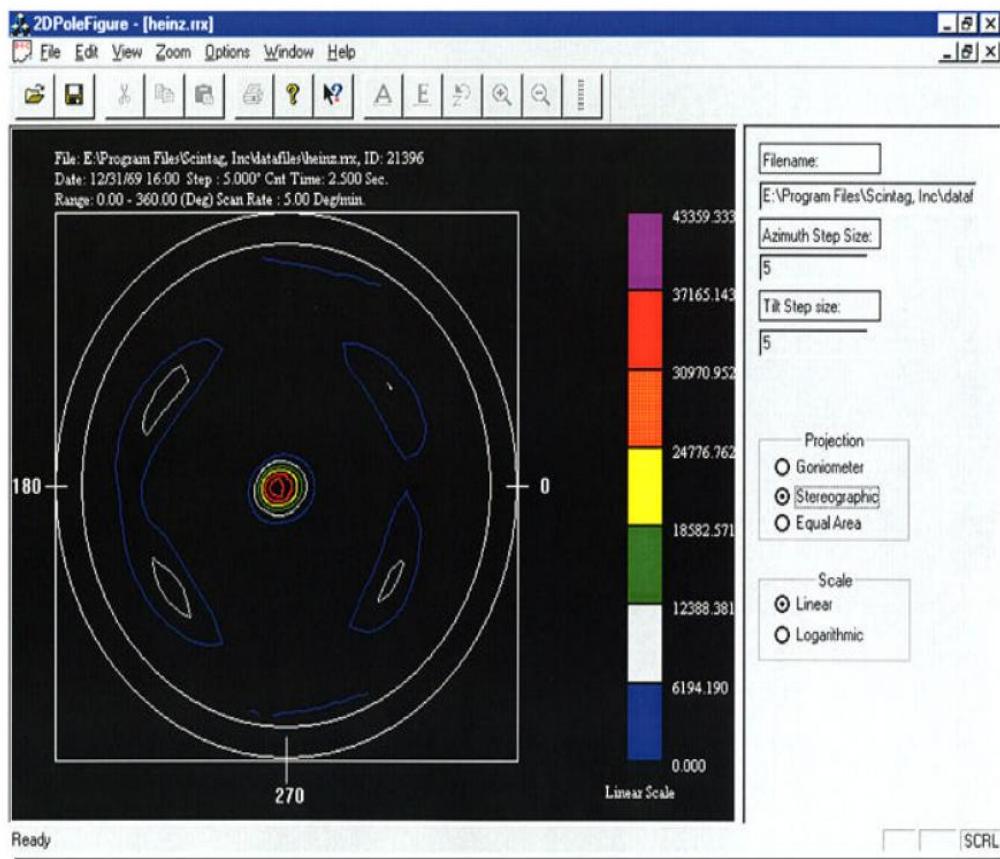
Για να ολοκληρωθεί η μελέτη προτιμητέου προσανατολισμού πρέπει να εξετασθεί μεγάλος αριθμός ανακλάσεων και με συνδυασμό των αποτελεσμάτων να σχηματισθεί η **orientation distribution function (ODF)** των κρυσταλλιτών του υλικού.



Σχήμα 15. Απεικόνιση στον χώρο μορφής διαγράμματος ακτίνων – X που πάρθηκε με τη μέθοδο polefigures

Η ανάλυση (ODF) είναι όχι μόνον χρήσιμη αλλά και αναγκαία διαδικασία για υλικά τεχνολογίας, όπου η μεταβολή των ιδιοτήτων τους με τον προσανατολισμό κρυσταλλιτών συνδέονται σταθερά.

Τέτοιου είδους ανάλυση φαίνεται στην εικόνα 16. Εδώ βρίσκεται και απεικονίζεται ο προτιμητέος προσανατολισμός των υπό εξέταση κρυσταλλιτών στις διάφορες διευθύνσεις της επιφανείας του κρυστάλλου. Δηλαδή αν εξετασθούν οι κρυσταλλίτες που έχουν ένα κρυσταλλογραφικό επίπεδο, έστω το (200) παράλληλο προς την επιφάνεια του κρυστάλλου, το διάγραμμα του σχήματος 16 θα δείξει ποιες περιοχές του δείγματος καταλαμβάνουν αυτοί οι συγκεκριμένοι κρυσταλλίτες. Με το ίδιο τρόπο μπορεί να βρεθεί ποιες περιοχές καταλαμβάνουν κρυσταλλίτες άλλου προσανατολισμού και ούτω καθεξής.



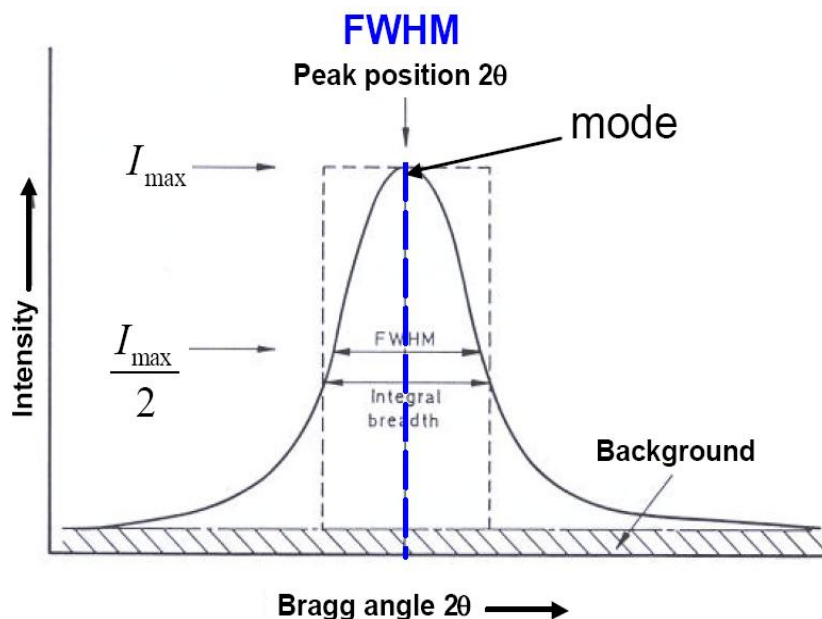
Σχήμα 16. Διάγραμμα στοιχειώδους ανάλυσης (ODF).

ΕΥΡΕΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΑΓΝΩΣΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.

Η διαδικασία αυτή αναφέρεται στην εύρεση της δομής των υλικών διαδικασία η οποία διεθνώς αναφέρεται ως CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS και δεν θα αναλυθεί εδώ

ΕΥΡΕΣΗ ΤΗΣ ΜΟΡΦΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΟΚΚΩΝ

Καθώς το μέγεθος των κόκκων μειώνεται τα μέγιστα διευρύνονται Σχήμα 17.



ΣΧΗΜΑ 17. Ανάκλαση με διευρυνμένο μέγιστο προερχόμενο από δείγμα με μικρούς κόκκους (κρυσταλλίτες)

Το εύρος των μεγίστων δίνει πληροφορίες σχετικές με:

-Μέγεθος των κρυσταλλιτών, οι οποίοι απαρτίζουν το υλικό

Η ανάλυση χρησιμοποιεί το πλάτος του σήματος στο μισό του μεγίστου (**Full Width at Half Maximum FWHM**)

Για τον υπολογισμό είτε του μεγέθους των κρυσταλλιτών χρησιμοποιούνται διάφορα λογισμικά προγράμματα. Το κεφάλαιο αυτό είναι εξειδικευμένο και δεν θα αναπτυχθεί περαιτέρω. Σε ότι αφορά την μορφή των κόκκων των κρυστάλλων αυτή επηρεάζει το σχήμα των μεγίστων των ανακλάσεων μεταβάλλοντας τα από το κανονικό. Υπάρχουν ειδικά πρότυπα καταχωρημένα σε ειδικούς τόμους κρυσταλλογραφικών δεδομένων τα οποία βοηθούν στην ανάλυση και διάγνωση της μορφής των κρυσταλλιτών ενός κρυστάλλου κάνοντας σύγκριση των διαγραμμάτων ακτίνων – X.

Οι τεχνικές υπολογισμού του μεγέθους των κρυσταλλιτών ή των συσσωμάτων τα οποία αποτελούν κάποιο υλικό αναπτύχθηκαν και απέκτησαν περισσότερο ενδιαφέρον μετά την εξέλιξη της τεχνολογίας των αμόρφων υλικών και των υλικών νανοτεχνολογίας. Για να αποκτήσουμε μικρή μόνο εικόνα γύρω από το θέμα παρατίθεται παρακάτω παράδειγμα υπολογισμού υπολογισμού του μεγέθους συσσωματώματος αμόρφου υλικού.

Τόσο το πάχος όσο και η απόσταση των δακτυλίων από το κέντρο, χαρακτηρίζουν το άμορφο υλικό από το οποίο προέρχονται. Έτσι, μετρώντας το πάχος των δακτυλίων,

βρίσκουμε το μέγεθος των συσσωματώσεων που αποτελούν το άμορφο υλικό. Οι συσσωματώσεις αυτές βρίσκονται σε μια κατάσταση "τάξεως", τέτοιας που μπορεί να θεωρηθεί "κρυσταλλική κατάσταση" σε εύρος ορισμένων ατόμων. Επί πλέον, η θέση των δακτυλίων βοηθάει στον υπολογισμό της αποστάσεως των γειτονικών ατόμων στο συσσωμάτωμα.

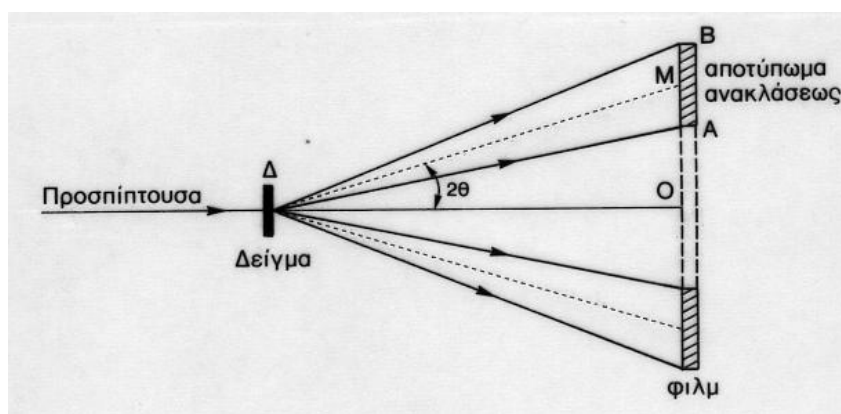
Το μέγεθος L μιας συσσωμάτωσης δίνεται από την προσεγγιστική σχέση

$$L = \frac{0.9\lambda}{\cos\theta \cdot \Delta(2\theta)}$$

Όπου λ το μήκος κύματος,

θ η γωνία Bragg

$\Delta(2\theta)$ σε rad το γωνιακό πάχος δακτυλίου.



Σχήμα 18. Σχηματική παράσταση με την οποία είναι δυνατός ο υπολογισμός του μεγέθους συσσωματώσεων αμόρφων υλικών.

Το $\Delta(2\theta)$ βρίσκεται διαιρώντας το πραγματικό πάχος AB του δακτυλίου, όπως αποτυπώνεται στο φιλμ, με την απόσταση ΔM του μέσου του δακτυλίου από το δείγμα (Σχ.18).

Με παρόμοιο τρόπο και με τη βοήθεια του σχήματος 17 βρίσκεται όχι μόνον το μέγεθος συσσωματώσεων αλλά και η διάμετρος μικρών ή μεγάλων κρυσταλλιτών, οι οποίοι αποτελούν το δείγμα. Βεβαίως η ανάλυση των μετρήσεων απαιτεί όπως αναφέρθηκε λογισμικά προγράμματα ώστε να υπάρχουν καλύτερα και πλέον αξιόπιστα αποτελέσματα.

ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ

Πρόκειται για την κλασσική ανάλυση κατά την οποία μετρώνται οι γωνίες και υπολογίζονται ακολούθως οι ισαποστάσεις όπως γίνεται στον **Υπολογισμό των ισαποστάσεων κρυσταλλικών επιπέδων με τη βοήθεια της εξίσωσης Bragg $\lambda=2d\sin\theta$** . Η διαφορά εδώ έγκειται στο γεγονός ότι οι προκύπτουσες ισαποστάσεις δεν ανήκουν σε μία και μοναδική φάση, αλλά σε δύο τρείς ή και παραπάνω. Έτσι η ταυτοποίηση καθίσταται δύσκολη αφού πρέπει να διαχωρισθούν οι ισαποστάσεις. Εννοείται βέβαια πως η χημική ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των υλικών που συναποτελούν τις φάσεις είναι γνωστή. Με τον τρόπο αυτόν υπάρχει γνώση ή έστω αρχική εικόνα για το πόσες και ποιες πιθανές φάσεις είναι δυνατόν να ενυπάρχουν στο υλικό. Αυτό δεν σημαίνει πως θα εμφανισθούν όλες στο διάγραμμα. Η λεπτομερής ανάλυση είναι εκείνη η οποία θα βοηθήσει στην εύρεση της σύνθεσης των φάσεων του υλικού. Και εδώ βέβαια χρησιμοποιούνται εξειδικευμένα λογισμικά προγράμματα, αλλά η επεξεργασία είναι αρκετά δύσκολη και χρονοβόρα όσο αυξάνεται ο αριθμός των φάσεων.

Παρακάτω παρατίθεται ένα απλό παράδειγμα διαχωρισμού δύο φάσεων

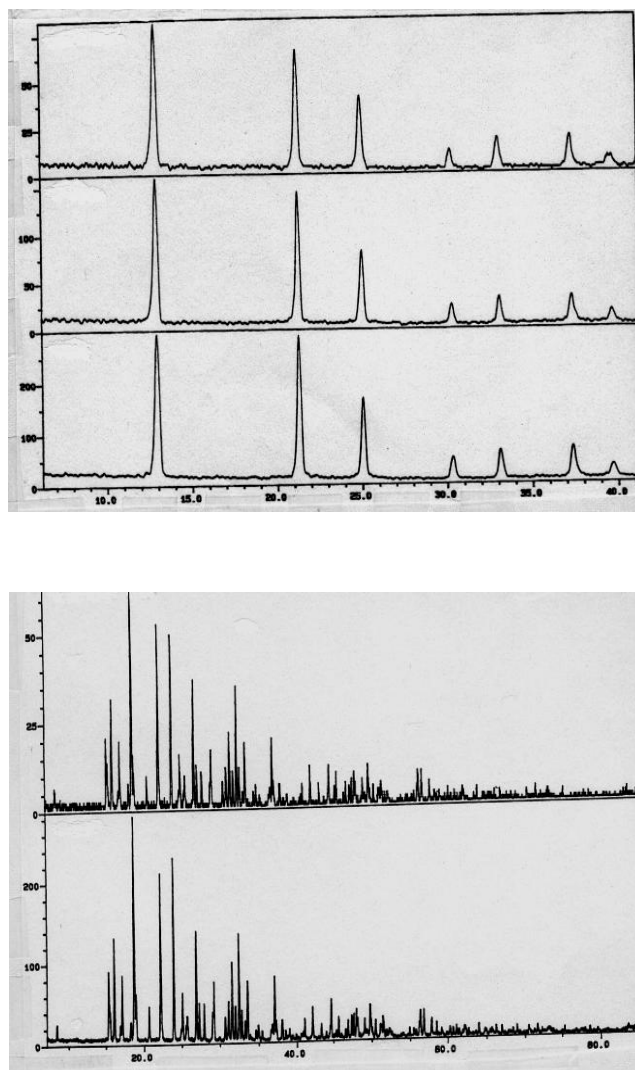
Διαχωρισμός και δεικτοδότηση φάσεων σε διαγράμματα πολυκρυσταλλικών υλικών - Δεικτοδότηση

Έστω διάγραμμα Bragg-Brentano παρόμοιο του σχήματος 20 που προέρχεται από δύο ή περισσότερες γνωστές φάσεις. Επιζητείται ο διαχωρισμός των φάσεων και η δεικτοδότηση των ανακλάσεων. Δηλαδή θέλουμε να βρούμε από ποια φάση προήλθε κάθε κορυφή, ώστε να έχουμε πλήρη εικόνα για τον χαρακτηρισμό του υλικού, το οποίο εξετάσαμε με ακτίνες – Χ. Το πρόβλημα αυτό απαντάται συχνότατα κατά την έρευνα τέτοιων υλικών και είναι καθημερινή απαίτηση στις εφαρμογές η γνώση των φάσεων που περιέχονται σε κάποιο υλικό. Αυτό διότι οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών και γενικώς η συμπεριφορά τους αλλάζει δραματικά με την ύπαρξη μίας ή παραπάνω φάεως στο κράμα. Άλλωστε σπανίως χρησιμοποιούνται υλικά στις εφαρμογές, τα οποία αποτελούνται εκατό τοις εκατό από καθαρό χημικό στοιχείο.

Η επεργασία του διαγράμματος του σχήματος 20 (Εξετάζουμε το 20^α πρώτα) γίνεται ως εξής:

- ❖ Μετρούνται οι γωνίες 2θ όλων των μεγίστων επάνω στο διάγραμμα.
- ❖ Υπολογίζονται οι ισαποστάσεις d
- ❖ Καταρτίζεται Πίνακας με τις ισαποστάσεις d
- ❖ Συγκρίνονται οι τιμές των d του πίνακα (αυτές που υπολογίσαμε δηλαδή) με τις τιμές των d γνωστών φάσεων από τράπεζα δεδομένων και γίνεται η αναγνώριση κάθε φάσεως Σε περίπτωση καλής συμφωνίας η μελετώμενη ανάκλαση χαρακτηρίζεται ότι ανήκει στην αντίστοιχη φάση. Είναι φανερό ότι πρέπει να έχουμε μερικές πρόσθετες

πληροφορίες όπως για την ποιοτική σύσταση του δείγματος το οποίο εξετάζεται. Π.χ. ότι περιέχει Σίδηρο και Βόριο. Τότε περιορίζουμε την σύγκριση μας λαμβάνοντας από την τράπεζα δεδομένων μόνον τις φάσεις οι οποίες σχηματίζονται από τα δύο στοιχεία που περιέχονται στο δείγμα μας. Το πρόβλημα καθίσταται πολυπλοκότερο σε περιπτώσεις κατά τις οποίες έχουμε μείγμα το οποίο αποτελείται από πολλές στοιχεία άρα κατά πάσα πιθανότητα από πολλές φάσεις, οπότε ανατρέχουμε σε πολλά δεδομένα από την τράπεζα και απαιτείται χρόνος και προσοχή.



Σχήμα. 20a -20b. Διαγράμματα ακτίνων – X, τα οποία προέκυψαν από δείγματα με πολλές φάσεις

την ακριβή δεικτοδότηση. Επίσης δυσκολίες αντιμετωπίζονται όταν τα διαγράμματα είναι αρκετά πολύπλοκα όπως εμφανίζονται αυτά του σχήματος 20β.

Για την ολοκλήρωση της δεικτοδότησης απαιτούνται οι σταθερές κυψελίδων στις οποίες ανήκουν οι ανιχνευθείσες φάσεις στα δεδομένα διαγράμματα. Οι σταθερές αυτές βρίσκονται πάλι από την τράπεζα δεδομένων αφού πρώτα με την σύγκριση των τιμών d καταλήξουμε για ποιες φάσεις πρόκειται. Με βάση τις τιμές των d και την βοήθεια των σχέσεων έχοντας γνωστές τις σταθερές a, b, c , δεικτοδοτούνται οι ανακλάσεις των

ευρεθέντων στο διάγραμμα φάσεων, δίνοντας τιμές στα h,k,l . Η διαδικασία είναι ευκολότερη αν είναι γνωστή και η ομάδα συμμετρίας της κάθε φάσεως.

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 \quad \text{για το κυβικό}$$

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2 \quad \text{για το τετραγωνικό}$$

$$1/d_{hkl}^2 = (4/3 a^2)(h^2 + hk + k^2) + l^2/c^2 \quad \text{για το εξαγωνικό.}$$

$$1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 \quad \text{για το ρομβικό}$$

Σχέσεις 20. Με αυτές υπολογίζονται οι ανακλάσεις φάσεων.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ ΠΙΝΑΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΙΚΤΟΔΟΤΗΣΗ (Αρχείο Excel)

peak no	2θ	θ (deg)	θ (rad)	sin θ	sin ² θ	sin ² θ / sin ² θ _{min}	x 1	x 2	x 3	h ² +k ² +l ²	h k l
1	38.43	19.215	0.33536516	0.329114008	0.10831603	1	1	2	3	3	111
2	44.67	22.335	0.389819456	0.380021422	0.144416281	1.333286313	1.333286	2.666573	3.99986	4	200
3	65.02	32.51	0.567406783	0.537447005	0.288849283	2.666726999	2.666727	5.333454	8.00018	8	220
4	78.13	39.065	0.681813165	0.630201857	0.39715438	3.666626063	3.666626	7.333252	10.9999	11	311
5	82.33	41.165	0.718465095	0.658229945	0.43326666	4.000023436	4.000023	8.000047	12.0001	12	222
6	98.93	49.465	0.863327485	0.760009339	0.577614195	5.332675069	5.332675	10.66535	15.998	16	400
7	111.83	55.915	0.97590127	0.828207316	0.685927358	6.332648589	6.332649	12.6653	18.9979	19	331
8	116.36	58.18	1.015432994	0.849708928	0.722005263	6.665728607	6.665729	13.33146	19.9972	20	420
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0		

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ ΓΙΑ ΤΟ ΠΛΕΓΜΑ ?

ΜΕΡΟΣ Β

ΓΩΝΙΟΜΕΤΡΟ-ΓΩΝΙΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ

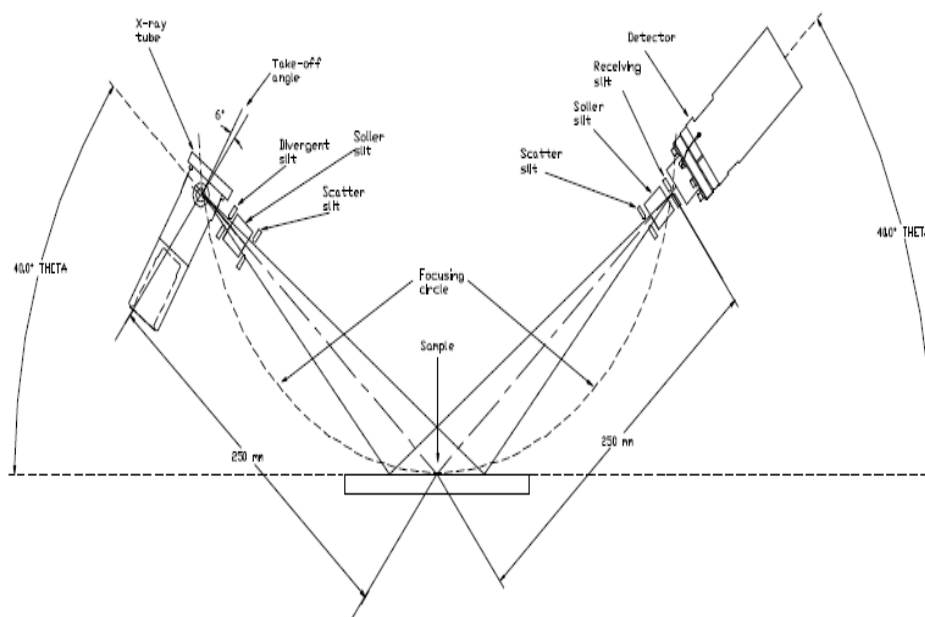
Το πλέον ενδιαφέρον και πολύπλοκο εξάρτημα σε μία διάταξη ακτίνων – X είναι το γωνιόμετρο, όπου υπεισέρχονται και τα περισσότερα σφάλματα. Το σχήμα 22 δείχνει σχεδιάγραμμα γωνιομέτρου. Στο γωνιόμετρο περιλαμβάνονται ο βραχίονας που οδηγεί τις ακτίνες – X, από την πηγή τους στο δείγμα. Στο βραχίονα αυτόν προσαρμόζονται διάφορα διαφράγματα ή μονοχρωμάτορες των ακτίνων – X. Στο γωνιόμετρο επίσης περιλαμβάνεται ο υποδοχέας δειγμάτων, ο βραχίονας του ανιχνευτή και οι απαιτούμενοι κινητήρες. Η απόσταση από το σημείο εξόδου των ακτίνων –X (σημείο A) μέχρι το δείγμα (S) και από το δείγμα στην είσοδο του ανιχνευτή (D) είναι ακριβώς ίσες. Ο ανιχνευτής κινείται στην περιφέρεια υποθετικού κύκλου, ο οποίος έχει κέντρο το σημείο συμβολής των ακτίνων – X επί του δείγματος και ακτίνα την απόσταση πηγής και του σημείου αυτού. Ο κύκλος αυτός λέγεται γωνιομετρικός κύκλος και καθορίζει την ακρίβεια μετρήσεων της κάθε διατάξεως ακτίνων – X, αφού η ανακλώμενη δέσμη ακτίνων μονίμως και σταθερά θα πρέπει να εστιάζεται επί του γωνιομετρικού κύκλου. Τυχόν απόκλιση έστω και ελάχιστη είναι προφανές ότι οδηγεί σε απώλεια μετρήσεων.

Για διάταξη γωνιομέτρου θ -2 θ η λυχνία των ακτίνων – X παραμένει ακίνητη, το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται. Καθώς το δείγμα περιστρέφεται βήμα-βήμα κατά μία τυχαία γωνία, ο ανιχνευτής περιστρέφεται κατά το διπλάσιο αυτής με πολύ υψηλή ακρίβεια. Αυτό επιτυγχάνεται με ειδικούς κινητήρες προσαρμοσμένους στο γωνιόμετρο. Σε αξιόπιστα γωνιόμετρα το βήμα περιστροφής του δείγματος πρέπει να είναι μικρό και συνήθως είναι ένα εκατοστό της μοίρας.

Για διάταξη γωνιομέτρου θ - θ η λυχνία των ακτίνων – X ΚΙΝΕΙΤΑΙ, το δείγμα Παραμένει ακίνητο και ο ανιχνευτής περιστρέφεται κατά ίση γωνία με την πηγή των ακτίνων. Η διάταξη αυτή χρησιμοποιείται όταν πρόκειται να μετρηθούν ρευστά υλικά.

Στις τεχνικές ακτίνων – X με τις οποίες μετρώνται δείγματα πολυκρυσταλλικά οι πηγές ακτίνων – X συνήθως εκπέμπονται από ανοίγματα (παράθυρα) μικρών ή μεγαλύτερων διαστάσεων. Οι ακτίνες διαχέονται προς όλες τις κατευθύνσεις. Οι μετρήσεις απαιτούν δέσμη ακτίνων πολύ καλά εστιασμένη. Προς το σκοπό αυτόν χρησιμοποιούνται ειδικοί κατευθυντήρες και διαφράγματα ή μόνον διαφράγματα. Έτσι περιορίζεται η απόκλιση της δέσμης.

Bragg Brentano THETA:THETA Setup



Σχήμα 25. Παράσταση γωνιομετρικού κύκλου

ΜΕΡΟΣ Γ

ΠΗΓΕΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΙΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΑΚΤΙΝΕΣ-X.

Η αποφυγή των σφαλμάτων κατά την διαδικασία εξέτασης δειγμάτων με ακτίνες – X είναι σημαντικός παράγων για την περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Εμφανίζονται πολλές και διάδορες κατηγορίες σφαλμάτων κυριότερες των οποίων είναι:

Σφάλματα τα οποία εισάγονται λόγω οργάνων όπως:

- Αποευθυγράμμιση του οργάνου
- Μετατόπιση δείγματος
- Λάθος στον υπολογισμό του μηδενός του οργάνου
- Προβλήματα λόγω κακής επιλογής διαφραγμάτων
- Εμφάνιση θορύβων ή και και μεγίστων παρασιτικών
- μετάλλαξη της μορφής του μεγίστου περίθλασης εξ αιτίας μη διαχωρισμού **Kα1** με **Kα2** ή μη καλή αποκοπή της **Kβ**

Σφάλματα τα οποία εισάγονται κατά την διάρκεια προετοιμασίας του δείγματος όπως:

- Μη κατάλληλο μέγεθος των κόκκων του δείγματος
- Κακή τοποθέτηση του δείγματος
- Εισαγωγή παραμορφώσεων ή αλλοιώσεων κατά την παρασκευή των δειγμάτων

Πέραν αυτών στις μετρήσεις αλλά και στους υπολογισμούς υπεισέρχονται και αστάθμητοι παράγοντες οι οποίοι αντιμετωπίζονται από την καλή γνώση των δεδομένων και την εμπειρία του ερευνητή.

Βεβαίως το κεφάλαιο των σφαλμάτων αποτελεί ιδιαίτερο κλάδο της τεχνικής των ακτίνων – X και εδώ απλώς αναφέρεται.

Βιβλιογραφία

1. Γ. Στεργιούδης, «Ακτίνες X (XRD)», ΑΠΘ, 2007-2008.
2. Κ. Καβούνης, Α. Μποζόπουλος, Α. Στεργίου, Γ. Στεργιούδης, «Εργαστήριο Δομής των υλικών», ΑΠΘ, 2006-2007.
3. Φιλομήλα Κομνηνού, «Δομικός χαρακτηρισμός υλικών με τις τεχνικές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας», ΑΠΘ, 2006
4. Παναγιώτης Βαρώτσος, Καίσαρος Αλεξόπουλος, Βιβλίο: «Φυσική Στερεάς Κατάστασης», Εκδόσεις Σαββάλας, 1994
5. Jean Susini, “X-ray optics & X-ray microscopies: new challenges”, European Synchrotron Radiation Facility
6. E. Pereiro-Lopez, M. Howells, S. Ferrer, “X-ray microscopy and biological applications” Colloque SFμ 2007, Grenoble, 5-7 Juin 2007.
7. Ιωάννης Σιανούδης, Ανδρέας Καρύδας, Χαράλαμπος Ζαρκάδας, Ελένη Δρακάκη, «Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF): Μια πρόταση για αξιοποίησή της στην εκπαιδευτική διαδικασία», e-journal of science and technology.
8. Web site: www.en.wikipedia.org
9. Web site: www.amptek.com
10. Web site : www.innov-xsys.com
11. Web site : www.iucr.org/iucr-top/comm/cteach/pamphlets/2/index.html
12. Web site: <http://jan.ucc.nau.edu/~witke/microprobe/xray-MoseleysLaw.html>
13. Modern powder Diffraction D.L. Bish The mineralogical Society of America 1998
14. The powder method in X-ray Crystallography L. Azaroff Mc Graw Hill Company
15. Elements of X- Ray Diffraction B. D. Cullity Addison-Wesley Publishing Company