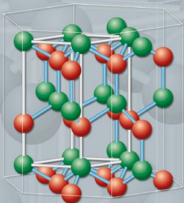


Αναγνώστης Χ. Στεργίου  
Τμήμα Φυσικής Α.Π.Θ.

# Μέθοδοι Κρυσταλλοδομής

Από τον Laue στον Rietveld



ISBN 960-431-832-2

© Copyright: Αναγνώστης Στεργίου, Εκδόσεις Ζήτη, Ιανουάριος 2003, Θεσσαλονίκη

---

*Το παρόν έργο πνευματικής ιδιοκτησίας προστατεύεται κατά τις διατάξεις του Ελληνικού νόμου (Ν.2121/1993 όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει σήμερα) και τις διεθνείς συμβάσεις περί πνευματικής ιδιοκτησίας. Απαγορεύεται απολύτως η άνευ γραπτής άδειας του εκδότη κατά οποιοδήποτε τρόπο ή μέσο αντιγραφή, φωτοανατύπωση και εν γένει αναπαραγωγή, εκμίσθωση ή δανεισμός, μετάφραση, διασκευή, αναμετάδοση στο κοινό σε οποιαδήποτε μορφή (ηλεκτρονική, μηχανική ή άλλη) και η εν γένει εκμετάλλευση του συνόλου ή μέρους του έργου.*

---



Φωτοστοιχειοθεσία  
Εκτύπωση

**Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ**

18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαιάς

Τ.Θ. 171 • Νέοι Επιβάτες Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19

Τηλ.: 23920 72.222 (5 γραμ.) - Fax: 23920 72.229

e-mail: [info@ziti.gr](mailto:info@ziti.gr)

Βιβλιοπωλείο

**ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ**

Αρμενοπούλου 27 • 546 35 Θεσσαλονίκη

Τηλ. 2310 203.720, Fax 2310 211.305

e-mail: [sales@ziti.gr](mailto:sales@ziti.gr)

**[www.ziti.gr](http://www.ziti.gr)**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

---

Σκοπός του βιβλίου " **ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΔΟΜΗΣ** " είναι να δώσει στον μελετητή μια συνολική εικόνα της πορείας που ακολουθείται, συνήθως, όταν γίνεται προσπάθεια προσδιορισμού της δομής ενός κρυσταλλικού υλικού.

Για λόγους διδακτικών και λειτουργικών περιελήφθησαν στο Εισαγωγικό Κεφάλαιο κάποιες βασικές αρχές της Κρυσταλλοδομής, εμπλουτισμένες με βασικούς Κρυσταλλογραφικούς Πίνακες.

Για πρακτικούς λόγους, χωρίστηκαν τα μελετώμενα υλικά σε δύο ομάδες. Η μία περιλαμβάνει τα μονοκρυσταλλικά και η άλλη τα πολυκρυσταλλικά. Με βάση το διαχωρισμό αυτό περιγράφονται, σε αντίστοιχα Κεφάλαια, οι Μέθοδοι, τα Όργανα και οι Διατάξεις που χρησιμοποιούνται.

Σε αυτοτελή Κεφάλαια αναπτύσσονται οι αρχές λειτουργίας και οι εφαρμογές των αυτόματων περιθλασιμέτρων δύο κύκλων (κρυσταλλικής σκόνης) και τεσσάρων κύκλων (μονοκρυστάλλου).

Επίσης σε αυτοτελές Κεφάλαιο εξετάζονται οι τρόποι επεξεργασίας και προετοιμασίας των Δεδομένων, για την παραπέρα χρησιμοποίησή τους.

Σε ειδικό Κεφάλαιο αναλύονται μερικές από τις μεθόδους Προσδιορισμού της δομής των κρυσταλλικών υλικών.

Σε χωριστό Κεφάλαιο αναπτύσσονται οι τρόποι βελτιστοποίησης των παραμέτρων της δομής, η γεωμετρία και η αξιολόγηση αυτής.

Τέλος, στο τελευταίο μέρος αναπτύσσεται αρκετά αναλυτικά μία από τις πιο σύγχρονες μεθόδους προσδιορισμού της δομής των κρυσταλλικών και αμόρφων υλικών, η μέθοδος *Rietveld*, που βασίζεται σε δεδομένα περίθλασης από πολυκρυσταλλική σκόνη. Στο τέλος του μέρους αυτού δίνονται δύο παραδείγματα με εφαρμογή της μεθόδου.

Σημειώνουμε ακόμη ότι δεν ήταν δυνατό, στα πλαίσια ενός μαθήματος προπτυχιακού επιπέδου, να περιγραφούν με πολλές λεπτομέρειες οι Μέθοδοι μέτρησης-επεξεργασίας-προσδιορισμού της δομής. Αντ' αυτού προτιμήθηκε να δοθεί μια αρκετά εκτενής αναφορά σε Βιβλία-Άρθρα-Προγράμματα που σήμερα χρησιμοποιούνται από πολλούς ερευνητές ανά τον κόσμο, ώστε ο μελετητής να έχει τη δυνατότητα να επεκταθεί περισσότερο.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

### *ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ* *ΕΙΣΑΓΩΓΗ*

#### **1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ - ΠΙΝΑΚΕΣ**

1.1	Είδη Ακτινοβολιών – Μέσα Αποτύπωσης και Μέτρησης .....	15
1.2	Μέγεθος, Ποιότητα και Προετοιμασία του Υλικού .....	16
1.3	Τύποι Δειγμάτων Υλικών .....	16
1.4	Προετοιμασία του Μονοκρυσταλλικού Δείγματος Γωνιομετρική Κεφαλή – Οπτικό Γωνιόμετρο .....	18
1.5	Ευθύ Πλέγμα - Κυψελίδα – Κρυσταλλικά Συστήματα Δείκτες Miller – Αντίστροφο Πλέγμα .....	20
1.6	Περίθλαση των ακτίνων Χ από κρύσταλλο – Εξίσωση Bragg .....	24
1.7	Γεωμετρική Σημασία της Εξίσωσης Bragg. Σφαίρα Ανάκλασης ή Σφαίρα του Ewald .....	25
1.8	Κρυσταλλογραφικοί Πίνακες .....	27

### *ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ* *ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΥΛΙΚΩΝ* *ΟΡΓΑΝΑ – ΜΕΘΟΔΟΙ*

#### **2. ΜΕΘΟΔΟΣ LAUE**

2.1	Περιγραφή της Διάταξης Laue Μορφή των Διαγραμμάτων .....	39
2.2	Γεωμετρία της Μεθόδου Laue .....	41
2.3	Εξήγηση της Μορφής των Διαγραμμάτων Laue .....	44
2.4	Αποτελέσματα Πολυχρωματικής Ακτινοβολίας .....	46
2.7	Χρησιμότητα των Διαγραμμάτων Laue .....	50

#### **3. ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ**

3.1	Περιγραφή της Διάταξης Στροφής – Μορφή των Διαγραμμάτων .....	51
-----	---	----

3.2	Προσανατολισμός του Κρυστάλλου – Διορθώσεις.....	54
3.3	Εξήγηση της Μορφής των Διαγραμμάτων Στροφής.....	55
3.4	Διαγράμματα Αιώρησης.....	56
3.5	Γεωμετρία της Μεθόδου Στροφής.....	57
3.6	Διαγράμματα Στροφής και Συμμετρία του Κρυστάλλου .....	59
3.7	Δεικτοδότηση των Διαγραμμάτων Στροφής .....	59
3.8	Χρησιμότητα των Διαγραμμάτων Στροφής - Αιώρησης.....	60
<b>4.</b>	<b>ΜΕΘΟΔΟΣ WEISSENBERG</b>	
4.1	Περιγραφή και λειτουργία της Διάταξης – Μορφή των Διαγραμμάτων.....	61
4.2	Γεωμετρία της Μεθόδου Weissenberg.....	63
4.3	Διαγράμματα Weissenberg Ανώτερης Τάξης ( <i>Upper Level</i> ) .....	66
4.4	Δεικτοδότηση των Διαγραμμάτων Weissenberg Μηδενικής τάξης ( <i>Zero Level</i> ) .....	69
4.5	Δεικτοδότηση των Διαγραμμάτων Weissenberg Ανώτερης τάξης ( <i>Upper Level</i> ) .....	73
4.6	Υπολογισμός των Σταθερών της Κυψελίδας.....	73
4.7	Χρησιμότητα των Διαγραμμάτων Weissenberg.....	74
<b>5.</b>	<b>ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ (PRECESSION)</b>	
5.1	Γενικά .....	75
5.2	Περιγραφή της Διάταξης Μετάπτωσης – Μορφή των Διαγραμμάτων .....	76
5.3	Προσανατολισμός του Κρυστάλλου .....	77
5.4	Γεωμετρία των Διαγραμμάτων Μετάπτωσης.....	80
5.5	Υπολογισμός των Σταθερών της Κυψελίδας.....	83
5.6	Πρακτικές Υποδείξεις.....	86
5.7	Διαγράμματα Μετάπτωσης Ανώτερης Τάξης ( <i>Upper Level</i> ) .....	87
5.8	Δεικτοδότηση των Διαγραμμάτων Μετάπτωσης Μηδενικής και Ανώτερης τάξεως ( <i>Zero and Upper Level</i> ) .....	90
5.9	Χρησιμότητα των Διαγραμμάτων Μετάπτωσης .....	91
<b>6.</b>	<b>ΑΥΤΟΜΑΤΟ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟ ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ ΤΕΣΣΑΡΩΝ ΚΥΚΛΩΝ</b>	
6.1	Περιγραφή – Λειτουργία .....	95
6.2	Γεωμετρία του Περιθλασιμέτρου Τεσσάρων Κύκλων .....	97
6.3	Κέντρωση του Κρυστάλλου.....	100
6.4	Προσδιορισμός της Κυψελίδας - Δεικτοδότηση .....	100
6.5	Συλλογή Δεδομένων ( <i>Data Collection</i> ).....	101
6.6	Τρόποι Μέτρησης ( <i>Scan Mode</i> ) .....	102

**ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ**  
**ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΛΥΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**  
**ΟΡΓΑΝΑ – ΜΕΘΟΔΟΙ**

**7. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΚΟΝΗΣ**

7.1 Μέθοδος Debye-Scherrer. Περιγραφή της Διάταξης. Μορφή των Διαγραμμάτων .....	107
7.2 Γεωμετρία της Μεθόδου Debye-Scherrer .....	109
7.3 Μέθοδος Guinier Περιγραφή της Διάταξης - Μορφή των διαγραμμάτων .....	110
7.4 Γεωμετρία της Μεθόδου Guinier .....	112
7.5 Δεικτοδότηση των Διαγραμμάτων Σκόνης.....	114
7.6 Χρησιμότητα των Διαγραμμάτων Σκόνης - Εφαρμογές .....	115

**8. ΑΥΤΟΜΑΤΟ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟ ΣΚΟΝΗΣ ΔΥΟ ΚΥΚΛΩΝ**  
**ΜΕΘΟΔΟΣ BRAGG-BRENTANO**

8.1 Περιγραφή - Λειτουργία.....	117
8.2 Γεωμετρία του Περιθλασιμέτρου Δύο Κύκλων .....	120
8.3 Αποτίμηση των Διαγραμμάτων Περιθλασιμέτρων Σκόνης.....	122
8.4 Χρησιμότητα των Διαγραμμάτων Σκόνης.....	122

**ΜΕΡΟΣ ΤΕΤΑΡΤΟ**  
**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ**  
**ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ**

**9. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ (DATA REDUCTION)**

9.1 Γενικά .....	129
9.2 Διόρθωση των Εντάσεων .....	130
9.3 Διερεύνηση των Εντάσεων - Στατιστική Wilson .....	132
9.4 Στατιστική Wilson και Κέντρο Συμμετρίας .....	135

**10. ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ**

10.1 Γενικά .....	139
10.2 Συνάρτηση της Ηλεκτρονικής Πυκνότητας – Ιδιότητες .....	141
10.3 Χάρτης της Ηλεκτρονικής Πυκνότητας ( <i>Fourier Map</i> ) .....	142
10.4 Διερεύνηση των Μεγίστων της Ηλεκτρονικής Πυκνότητας ( <i>Peak Search</i> ) .....	142

**11. ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΟΥ ΒΑΡΕΩΣ ΑΤΟΜΟΥ - ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ PATTERSON**

11.1 Γενικά .....	145
11.2 Συνάρτηση Patterson .....	145
11.3 Ιδιότητες της Συνάρτησης Patterson .....	147
11.4 Συνάρτηση Patterson και Συμμετρία του Κρυστάλλου .....	149
11.5 Πρακτική Πορεία της Μεθόδου Βαρέως Ατόμου .....	151

**12. ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΟΚΙΜΗΣ (Trial and Error)**

12.1 Ανάλυση της Μεθόδου .....	155
--------------------------------	-----

**13. ΑΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ**

13.1 Γενικά .....	157
13.2 Κανονικοποιημένοι Παράγοντες Δομής .....	158
13.3 Αμετάβλητες της Δομής και Ανακλάσεις Ορισμού της Αρχής ( <i>Structure Invariants and Origin-Fixing Reflections</i> ) .....	159
13.4 Σχέση Τριπλού Γινομένου Προσήμων ( <i>Triple Product Sign Relationship</i> ) .....	162
13.5 Σχέση $\Sigma_2$ ( $\Sigma_2$ formula) .....	164
13.6 Συμμετρία του Παράγοντα Δομής και Συμμετρία της Φάσης .....	166
13.7 Επιλογή των Ανακλάσεων .....	166

**14. ΜΕΘΟΔΟΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ -  
ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΤΟΥ ΜΟΡΙΟΥ**

14.1 Βελτιστοποίηση των Παραμέτρων της δομής με τη Μέθοδο Ελαχίστων Τετραγώνων ( <i>Least Squares Refinement</i> ) .....	173
14.2 Γεωμετρία του Μορίου .....	175

**ΜΕΡΟΣ ΠΕΜΠΤΟ**  
**ΜΕΘΟΔΟΣ RIETVELD**

**15 Η ΜΕΘΟΔΟΣ RIETVELD**

15.1 Γενικά .....	181
15.2 Τρόποι λήψης δεδομένων .....	183
15.3 Εφαρμογή της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων .....	183
15.4 Ολοκληρωμένη ένταση .....	184
15.5 Ένταση σε κάποιο σημείο του διαγράμματος .....	185
15.6 Ανάλυση των παραγόντων $y_{bi}$ , $\Phi$ , $P_K$ , $F_K$ , $S_R$ της εξίσωσης (15.5) .....	187
15.7 Ποσοτική ανάλυση των φάσεων .....	200

15.8	Συμβολή της μεθόδου <i>Rietveld</i> στον προσδιορισμό δομών των υπεραγωγών υψηλής θερμοκρασίας.....	201
15.9	Δείκτες αξιοπιστίας προσδιορισμού δομής.....	201
15.10	Σχόλια σχετικά με τη σημασία των δεικτών R.....	205
15.11	Ακρίβεια προσδιορισμού.....	206
15.12	Στρατηγική προσδιορισμού δομής.....	206
15.13	Τρόποι διακοπής λειτουργίας προγραμμάτων <i>Rietveld</i> .....	209
15.14	Στρατηγική συλλογής δεδομένων.....	210
15.15	Επιλογή του μήκους κύματος.....	211
15.16	Βασικές απαιτήσεις για την ανάλυση του προτύπου.....	213
15.17	Μίξη πολλών φάσεων.....	214
15.18	Πλεονεκτήματα της ανάλυσης του ολικού προτύπου.....	214
15.19	Επίδραση των δομικών ατελειών στο εύρος και τη μορφή των ανακλάσεων.....	216
15.20	Ανάλυση του εύρους των ανακλάσεων σε σχέση με τον προσδιορισμό <i>Rietveld</i> και την ανάλυση προτύπου.....	216
15.21	Προσέγγιση του ολικού προφίλ σε δύο στάδια.....	218
15.22	Τεχνικές επίλυσης δομής με δεδομένα περίθλασης σκόνης.....	219
15.23	Γενικές απαιτήσεις καθορισμού δομής.....	221
15.24	Προσδιορισμός δομής με δεδομένα σκόνης. Εμπειρικές μέθοδοι.....	222
15.25	Εξ αρχής ( <i>ab initio</i> ) καθορισμός δομής με δεδομένα περίθλασης σκόνης.....	224
<b>16</b>	<b>ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ RIETVELD</b>	
16.1	Πρόγραμμα "DBWS-9411".....	229
16.2	Πρόγραμμα " <i>RIETAN</i> ".....	247
16.3	Πρόγραμμα ' <i>RIETAN-2000</i> '.....	262
16.4	Εφαρμογή του προγράμματος ' <i>RIETAN</i> ' στον προσδιορισμό της δομής του φθοριοαπατίτη.....	263
	<i>Βιβλιογραφία</i> .....	297
	<i>Ευρετήριο όρων</i> .....	301



## Γενικές Αρχές - Πίνακες

### 1.1 Είδη Ακτινοβολιών – Μέσα Αποτύπωσης και Μέτρησης

Όπως είναι γνωστό, το *φαινόμενο της περίθλασης* είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας και ύλης.

Οι μέθοδοι που περιγράφονται στο παρόν βιβλίο αξιοποιούν *τα αποτελέσματα της περίθλασης*, που προκύπτουν όταν επί κρυσταλλικών υλικών προσπέσει δέσμη *ακτίνων X*, ή δέσμη *ακτίνων γ*, ή δέσμη *νετρονίων*. Για κάθε περίπτωση χρησιμοποιούνται ανάλογες διατάξεις και όργανα, που διατηρούν, όμως, τις βασικές αρχές των μεθόδων.

Οι ακτίνες X παράγονται, από ειδικές διατάξεις, με σχετική ευκολία και σχετικά χαμηλό κόστος, σε εργαστηριακό επίπεδο. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο με την παραγωγή δέσμης νετρονίων, για την οποία χρειάζεται πυρηνικός αντιδραστήρας, ή ακτινοβολίας γ, για την οποία χρειάζεται επιταχυντής σύγχροτρον, που ανεβάζουν το κόστος παραγωγής σε απρόσιτα ποσά.

Ανάλογα με τον τρόπο λήψης των αποτελεσμάτων της περίθλασης χωρίζουμε τις μεθόδους σε *φωτογραφικές* και *ψηφιακής εγγραφής*.

Στις *φωτογραφικές μεθόδους* οι περιθλώμενες δέσμες αποτυπώνονται πάνω σε κατάλληλο *film* με μορφή *κηλίδων* ή *γραμμών*.

Στις μεθόδους *ψηφιακής εγγραφής*, που χρησιμοποιούνται κυρίως από τα *αυτόματα περιθλασίμετρα* (δύο ή τεσσάρων κύκλων), οι περιθλώμενες δέσμες ανιχνεύονται και μετρούνται με ευαίσθητους *ανιχνευτές-μετρητές (detectors)*, όπως ο μετρητής *Geiger*, ή όργανα *πολλαπλής μέτρησης (multidetectors)*, ή *ηλεκτρονικές διατάξεις γραμμικής απορρόφησης (linear absorption detectors)*. Η συλλογή των μετρήσεων γίνεται με τη βοήθεια ηλεκτρονικών υπολογιστών σε μαγνητικούς δίσκους-δισκέττες-CD.

## 1.2 Μέγεθος, Ποιότητα και Προετοιμασία του Υλικού

**Το μέγεθος, ή ο όγκος,** του μετρούμενου υλικού εξαρτάται από το είδος και το εύρος της δέσμης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, από τη μέθοδο που εφαρμόζουμε και φυσικά από τις δυνατότητες παρασκευής του υλικού.

Για να έχουμε κάποια αίσθηση του μεγέθους του δείγματος αναφέρουμε ότι στην περίπτωση **ακτίνων X** χρειάζεται **μονοκρύσταλλος** διαστάσεων **0.05-0.5mm**, ή κρυσταλλική σκόνη **0.01-0.5 cm<sup>3</sup>**, ενώ στην περίπτωση νετρονίων χρειάζεται **μονοκρύσταλλος** διαστάσεων **3-5mm**, ή **0.5-1cm<sup>3</sup>** κρυσταλλικής σκόνης. Σε κάθε περίπτωση πάντως το υλικό πρέπει να λούζεται κυριολεκτικά από την προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων.

Είναι αυτονόητο ότι τα υλικά πρέπει να είναι **γνωστής χημικής σύστασης και υψηλής καθαρότητας και ποιότητας**. Η άγνοια της χημικής σύστασης οδηγεί στην αβεβαιότητα, ενώ η ύπαρξη ξένων προσμίξεων δημιουργεί πρόσθετα προβλήματα που δυσχεραίνουν, αν δεν καθιστούν αδύνατο, το έργο του ερευνητή.

Στην περίπτωση **μονοκρυσταλλικών μεθόδων** επιβάλλεται, ακόμη, να εξετασθεί ο κρύσταλλος με ιδιαίτερη προσοχή, με τη βοήθεια του **πολωτικού μικροσκοπίου**, μήπως παρουσιάζει **σχισμό ή διδυμία-πολυδυμία**. Σε αυτή την περίπτωση ο κρύσταλλος είναι ακατάλληλος για μέτρηση και μελέτη. Πάντως καλό είναι να προτιμούνται κρύσταλλοι που έχουν ευκρινή **περατωτικά στοιχεία (έδρες-ακμές)**.

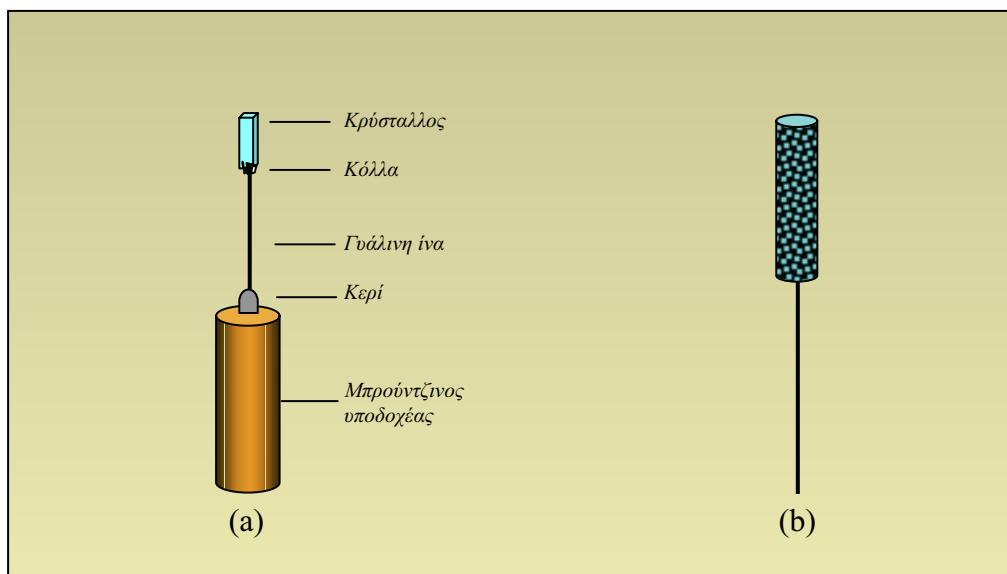
Στην περίπτωση **μεθόδων σκόνης** το κρυσταλλικό υλικό τρίβεται καλά σε ειδικό **γουδί από αχάτι ή από ανοξείδωτο χάλυβα**, μέχρι να γίνει **αναφής σκόνη**. Εάν οι κόκκοι της σκόνης είναι μεγάλοι, τότε, λόγω του μικρού πλήθους αυτών, οι δυνατοί τυχαίοι προσανατολισμοί είναι περιορισμένοι, οπότε προκύπτουν κακής ποιότητας και σχετικά χαμηλής έντασης γραμμές (κοκκώδεις και ασαφείς). Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι ενδεχόμενο να έχουμε ακόμη και μείωση του πλήθους των γραμμών.

## 1.3 Τύποι Δειγμάτων Υλικών

Στην περίπτωση των **μονοκρυσταλλικών μεθόδων (Laue, στρεφομένου κρυστάλλου, Weissenberg, precession, περιθλασίμετρο τεσσάρων κύκλων)** ο κρύσταλλος που επιλέγεται κολλιέται προσεκτικά, με ειδική κόλλα ταχείας πήξης, στο άκρο μιας γυάλινης ίνας (*Εικ.1.1a*). Εάν ο κρύσταλλος είναι βελονοειδής ή πλακίδιο, συνήθως, κολλιέται έτσι, ώστε ο άξονάς του ή η επιφάνειά του, αντίστοιχα, να είναι παράλληλη ή κάθετη (ανάλογα με την περίπτωση) προς τον άξονα της γυάλινης ίνας. Ο τρόπος αυτός κόλλησης μας διευκολύνει σημαντικά στη διεργασία του προσανατολισμού του κρυστάλλου. Άλλοτε, για να έχουμε ομοιόμορφη απορρόφηση της ακτινοβολίας, διαμορφώνουμε τον κρύσταλλο σε σφαιρίδιο. Σε αυτή την περίπτωση ο προσανατολισμός γίνεται μόνο ακτινογραφικά.

Στην περίπτωση των **πολλοκρυσταλλικών μεθόδων (σκόνης)** διαμορφώνουμε το δείγμα ανάλογα με τη μέθοδο και το είδος της μετρητικής διάταξης.

Συγκεκριμένα, όταν πρόκειται για τη φωτογραφική μέθοδο **Debye-Scherrer**, το δείγμα διαμορφώνεται κυλινδρικά, ως εξής. Βουτάμε το άκρο μιας γυάλινης ίνας σε βάλσαμο του Καναδά και την κυλάμε μέσα στην κρυσταλλική σκόνη πιέζοντάς την ελαφρά με το δάχτυλο, μέχρι να κολλήσει ομοιόμορφα και κυλινδρικά αρκετή ποσότητα γύρω από την ίνα (Εικ.1.1b).

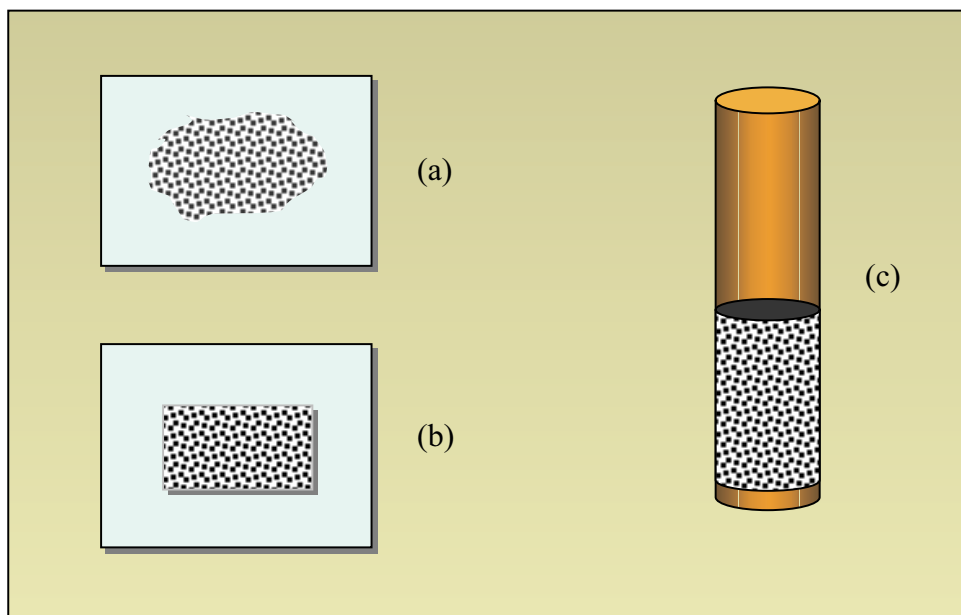


**Εικ. 1.1** α) Δείγμα μονοκρυσταλλικών μεθόδων.  
 b) Δείγμα κρυσταλλικής σκόνης (Debye-Scherrer)

Όταν πρόκειται για **περιθλασίμετρο δύο κύκλων (μέθοδος Bragg-Brentano)**, με ένα **μετρητή και με ανακλωμένη δέσμη**, ακολουθούμε δυο τρόπους. Κατά τον πρώτο, αλοιφούμε πάνω σε πλακίδιο γυαλιού κόλλα και πριν στεγνώσει ρίχνουμε (πασπαλίζουμε) κρυσταλλική σκόνη μέχρι να κολλήσει, κατά το δυνατό ομοιόμορφα, αρκετή ποσότητα (Εικ.1.2α). Κατά τον δεύτερο, κατασκευάζουμε ορθογώνιο πλακίδιο (συνήθως πλαστικό, αλουμίνιο ή γυαλί), πάχους **2-3mm**, με ορθογώνια κοιλότητα στο κέντρο του, την οποία στη συνέχεια γεμίζουμε με την υπό μελέτη κρυσταλλική σκόνη. Για να έχουμε ισοπαχές στρώμα πατάμε την επιφάνεια της σκόνης με γυάλινο πλακίδιο (Εικ.1.2b), ώστε να γίνει η επιφάνεια πυκνή και επίπεδη. Ακόμη, σαν δείγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί συμπαγές πολυκρυσταλλικό πλακίδιο (ελάσματα κραμάτων, πλακίδια πολυμερών κλπ).

Όταν πρόκειται για **περιθλασίμετρο που βασίζεται στην μέθοδο Guinier**, με ένα **μετρητή, αλλά διερχομένη δέσμη**, ακολουθούμε τον εξής τρόπο. Παίρνουμε ένα κομμάτι celotape και ρίχνουμε (πασπαλίζουμε) κρυσταλλική σκόνη μέχρι να κολλήσει, κατά το δυνατό ομοιόμορφα, αρκετή ποσότητα, όχι όμως πολλή, προς αποφυγή έντονης απορρόφησης (Εικ.1.2α). Στη συνέχεια κολλάμε το celotape στην δειγματοδόχο της διάταξης.

Στην περίπτωση, τέλος, **περιθλασιμέτρων δύο κύκλων με πολυμετρητές (multidetectors)** το δείγμα διαμορφώνεται σε κυλινδρικό, τοποθετούμενο μέσα σε μικρό κυλινδρικό δοχείο. Το δοχείο αυτό συνήθως διαμέτρου περίπου **0.5cm** και ύψους **1.5cm** είναι γυάλινο όταν πρόκειται για δέσμη ακτίνων  $X$ , ή διαμέτρου **1cm** και ύψους **2cm** από λεπτό φύλλο Βαναδίου όταν πρόκειται για δέσμη νετρονίων (Εικ.1.2c).



**Εικ. 1.2.** Δείγματα κρυσταλλικής σκόνης για περιθλασίμετρα δύο κύκλων με ένα μετρητή

- a) στρώμα σκόνης κολλημένης σε γυάλινο πλακίδιο,  
 b) στρώμα σκόνης τοποθετημένης στην εσοχή πλαστικού πλακιδίου.  
 c) Δείγμα κρυσταλλικής σκόνης για περιθλασίμετρα δύο κύκλων με πολυμετρητές

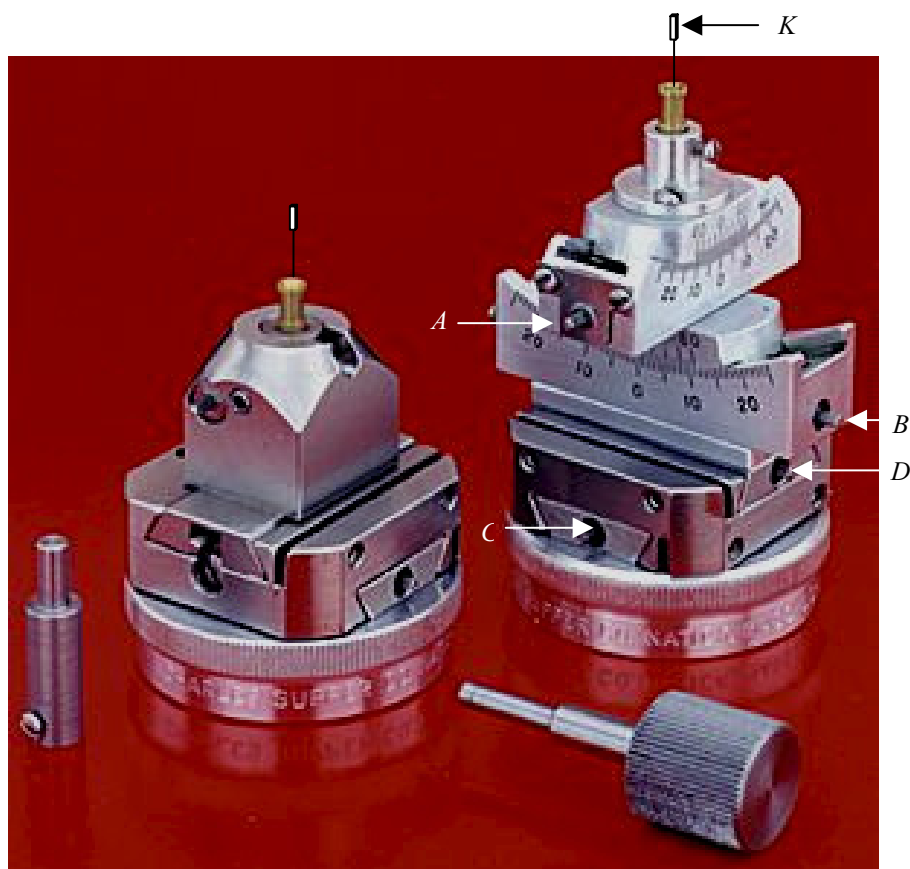
## 1.4 Προετοιμασία του Μονοκρυσταλλικού Δείγματος

### Γωνιομετρική Κεφαλή – Οπτικό Γωνιόμετρο

Για την προετοιμασία του δείγματος των μονοκρυσταλλικών μεθόδων ακολουθούνται τα εξής τέσσερα στάδια:

- i) **Επιλογή** κρυστάλλου καλής ποιότητας, χωρίς διδυμίες, ή σχισμούς και με ευκρινή περατωτικά στοιχεία (έδρες, ακμές). Η επιλογή γίνεται με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου.
- ii) **Κόλληση** του κρυστάλλου στο άκρο γυάλινης ίνας και **στερέωση** (με κερί) του άλλου άκρου της σε κυλινδρικό υποδοχέα (**pin**) (Εικ.1.3a). Εάν ο κρύσταλλος είναι βελονοειδής ή πλακίδιο κολλιέται, όπως ήδη αναφέρθηκε, με τον άξονά του ή την επιφάνειά του παράλληλα προς τον άξονα της γυάλινης ίνας. Ο τρόπος αυτός κόλλησης μας βοηθά σημαντικά στον προσανατολισμό του κρυστάλλου.

- iii) **Προσαρμογή και στερέωση** του δείγματος (κρύσταλλος-γυάλινη ίνα-pin) στον υποδοχέα  $Y$  της **γωνιομετρικής κεφαλής (goniometric head)** (Εικ.1.3). Η γωνιομετρική κεφαλή είναι έτσι κατασκευασμένη ώστε, εύκολα και αποτελεσματικά, να επιτυγχάνεται ο προσανατολισμός του κρυστάλλου.



Εικ. 1.3 Γωνιομετρικές κεφαλές

Για το σκοπό αυτό έχει τους κοχλίες  $A$  και  $B$  των καθέτων τόξων, για τη ρύθμιση της κλίσης του κρυστάλλου ως προς τον άξονα στροφής. Ακόμη, έχει τους κοχλίες  $C$  και  $D$  των δύο καθέτων τραπεζών, για την παράλληλη μετατόπιση του κρυστάλλου (πάνω-κάτω, δεξιά-αριστερά).

- iv) **Οπτικός προσανατολισμός** του κρυστάλλου. Αυτός γίνεται με τη βοήθεια του **οπτικού γωνιομέτρου** (Εικ.1.4), που φέρει υποδοχή  $S$ , όπου κοχλιώνεται η βάση της γωνιομετρικής κεφαλής. Με τη βοήθεια δύο καθέτων κύκλων, του  $V$  (*vertical*) και του  $H$  (*horizontal*), η κεφαλή μπορεί να στρέφεται, έτσι ώστε να παίρνει διάφορες θέσεις στο χώρο. Η θέση του κρυστάλλου παρακολουθείται συνεχώς με τη βοήθεια της διόπτρας  $T$ , ενώ η φωτεινή πηγή  $F$  βοηθά στον δι' ανακλάσεως έλεγχο του προσανατολισμού.

Ο αρχικός προσανατολισμός γίνεται με διαδοχικές ρυθμίσεις των κοχλιών  $A$ ,  $B$ ,  $C$  και  $D$  της γωνιομετρικής κεφαλής, μέχρις ότου ο κρύσταλλος στρεφόμενος να φαίνεται ακίνητος.



Εκ. 1.4 Οπτικό γωνιόμετρο

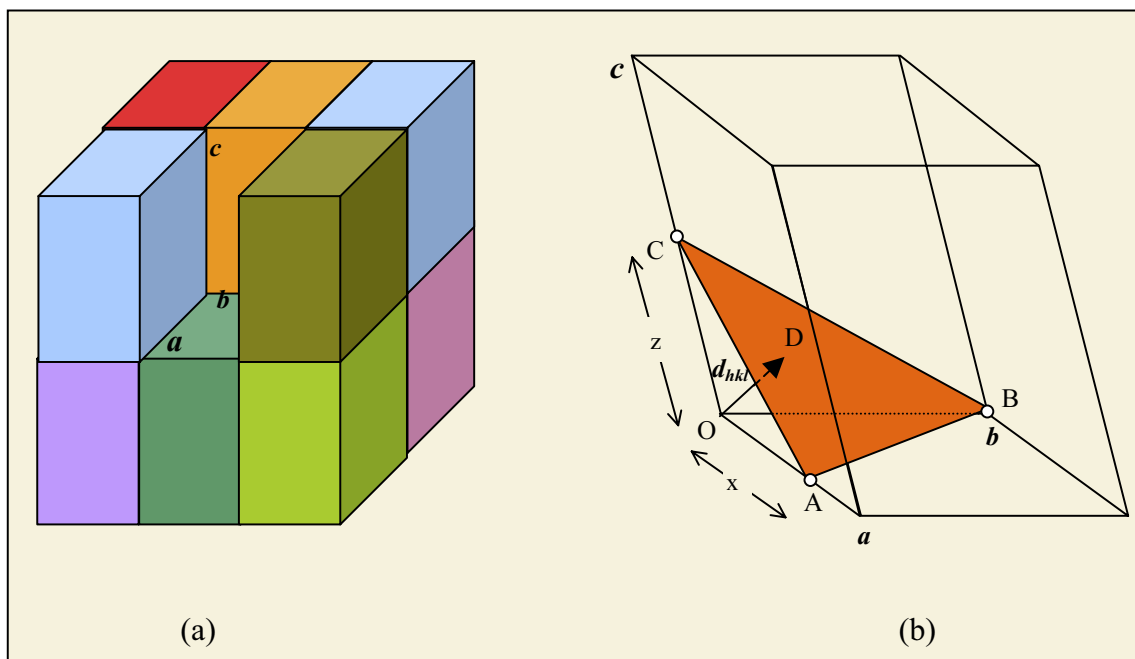
Επειδή όμως ο προσανατολισμός του κρυστάλλου δεν είναι πάντοτε ικανοποιητικός, γι' αυτό ο τελικός προσανατολισμός του επιτυγχάνεται με μικρορρυθμίσεις των κοχλίων, μετά από λήψη διαδοχικών ακτινογραφημάτων (*Laue* ή *αιώρησης*).

## 1.5 Ευθύ Πλέγμα - Κυψελίδα – Κρυσταλλικά Συστήματα Δείκτες Miller – Αντίστροφο Πλέγμα

Το **ευθύ πλέγμα (ε.π.)** είναι μια τριδιάστατη περιοδική επανάληψη επιπέδων, με διάφορο προσανατολισμό, τα οποία τεμνόμενα μεταξύ τους σχηματίζουν διάφορα παραλληλεπίπεδα (Εικ.1.5a). Το ελάχιστο παραλληλεπίπεδο, που επαναλαμβανόμενο κατά τις τρεις διαστάσεις του χώρου, δίνει ολόκληρο τον κρύσταλλο ονομάζεται **κυψελίδα (unit cell)**. Η κυψελίδα ορίζεται από τα τρία μη συνεπίπεδα διανύσματα ***a, b, c*** (Εικ.1.3). Τα μέτρα τους ***a, b, c*** και οι μεταξύ τους γωνίες ***α, β, γ*** ονομάζονται **σταθερές ή παράμετροι της κυψελίδας**. Ανάλογα με τις σχέσεις μεταξύ των σταθερών της κυψελίδας ο κρύσταλλος κατατάσσεται σε ένα από τα **εφτά Κρυσταλλικά Συστήματα: Κυβικό, Τετραγωνικό, Ρομβικό, Εξαγωνικό, Τριγωνικό (Ρομβοεδρικό), Μονοκλινές και Τρικλινές** (1.1, § 1.8). Κάθε κρυσταλλικό επίπεδο ***ABC*** (Εικ.1.5b) μπορεί να χαρακτηριστεί

από τρεις απλούς ακέραιους αριθμούς ( $hkl$ ) που λέγονται **δείκτες Miller** και ορίζονται ως εξής:

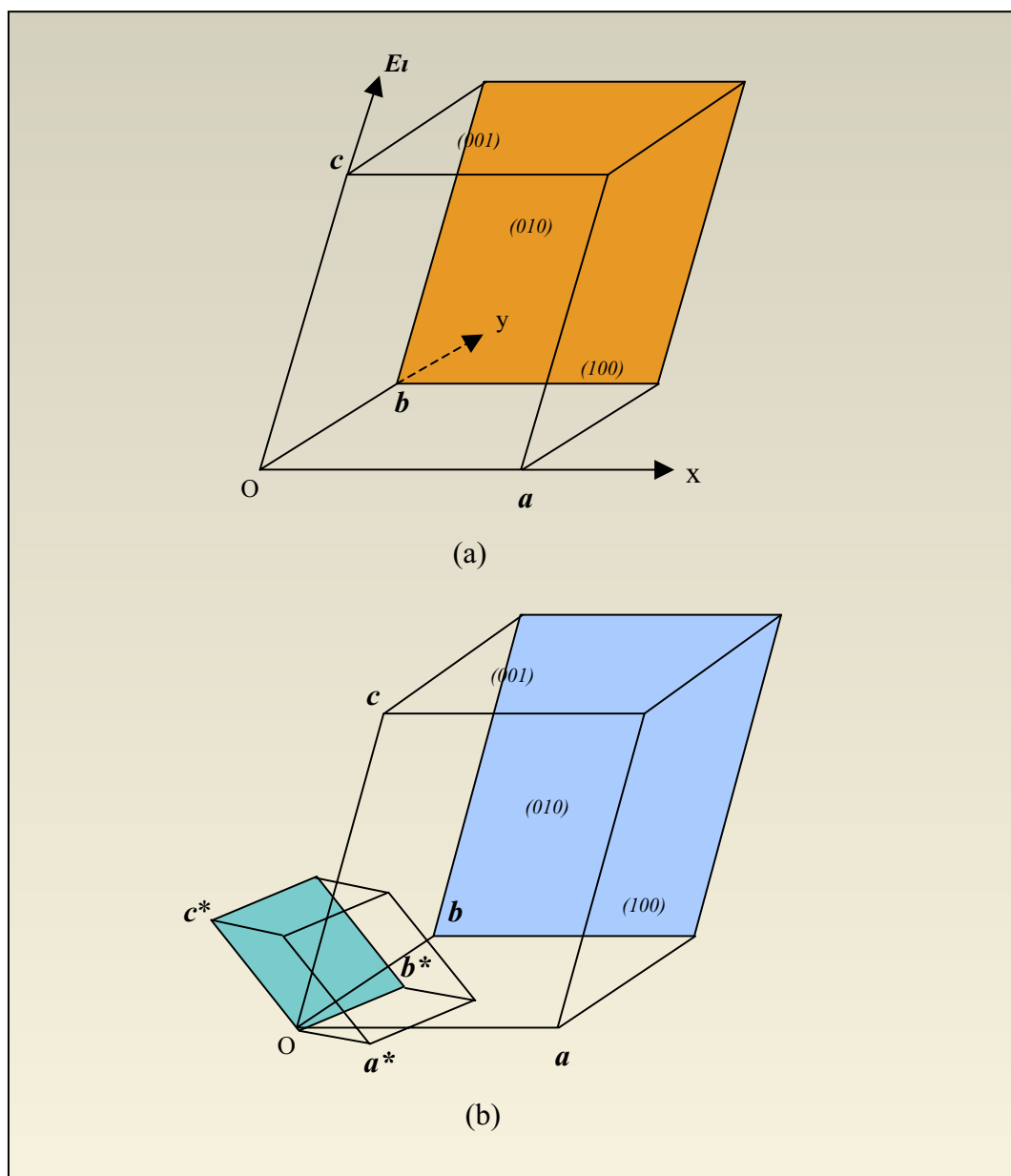
$$h = a/x \quad k = b/y \quad l = c/z \quad (1.1)$$



**Εικ. 1.5** α) Ευθύ πλέγμα-κυψελίδα  
β) Ορισμός των δεικτών Miller

όπου  $x, y, z$  οι συντεταγμένες του επιπέδου  $ABC$  ως προς την αρχή, δηλαδή οι συντεταγμένες των σημείων τομής του με τους άξονες  $a, b, c$  του κρυστάλλου. Από τον ορισμό αυτό προκύπτει, ότι οι δείκτες των επιπέδων των παραλλήλων προς τους άξονες  $b$  και  $c$ ,  $c$  και  $a$ ,  $a$  και  $b$  είναι αντίστοιχα οι  $(h00)$ ,  $(0k0)$ ,  $(00l)$ , ενώ των παραλλήλων προς τους άξονες  $a, b, c$  είναι  $(0kl)$ ,  $(h0l)$ ,  $(hk0)$ . Τα τρία επίπεδα  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$ , χαρακτηρίζονται ως **θεμελιώδη επίπεδα** και ταυτίζονται με τις βασικές έδρες της κυψελίδας. Θα μπορούσαμε επομένως να ορίσουμε ως **κυψελίδα του ε.π.** το παραλληλεπίπεδο που έχει ως ακμές τα τρία διανύσματα  $a, b, c$  και ως έδρες τα επίπεδα  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$  (Εικ.1.6α).

Η **διεύθυνση OD** (Εικ.1.7b), η αγόμενη από την αρχή  $O$ , κάθετα στο επίπεδο  $ABC$ , ορίζει μια συγκεκριμένη διεύθυνση, που μπορεί να χαρακτηριστεί από την ίδια τριάδα ακεραίων αριθμών  $hkl$ , τους οποίους θέτουμε μέσα σε αγκύλη, δηλ.  $[hkl]$ . Έτσι ορίζονται οι τρεις **θεμελιώδεις διευθύνσεις**  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ , που ταυτίζονται στις περιπτώσεις ορθογωνίων Κρυσταλλικών Συστημάτων με τις διευθύνσεις των τριών κρυσταλλογραφικών αξόνων  $a, b, c$ .



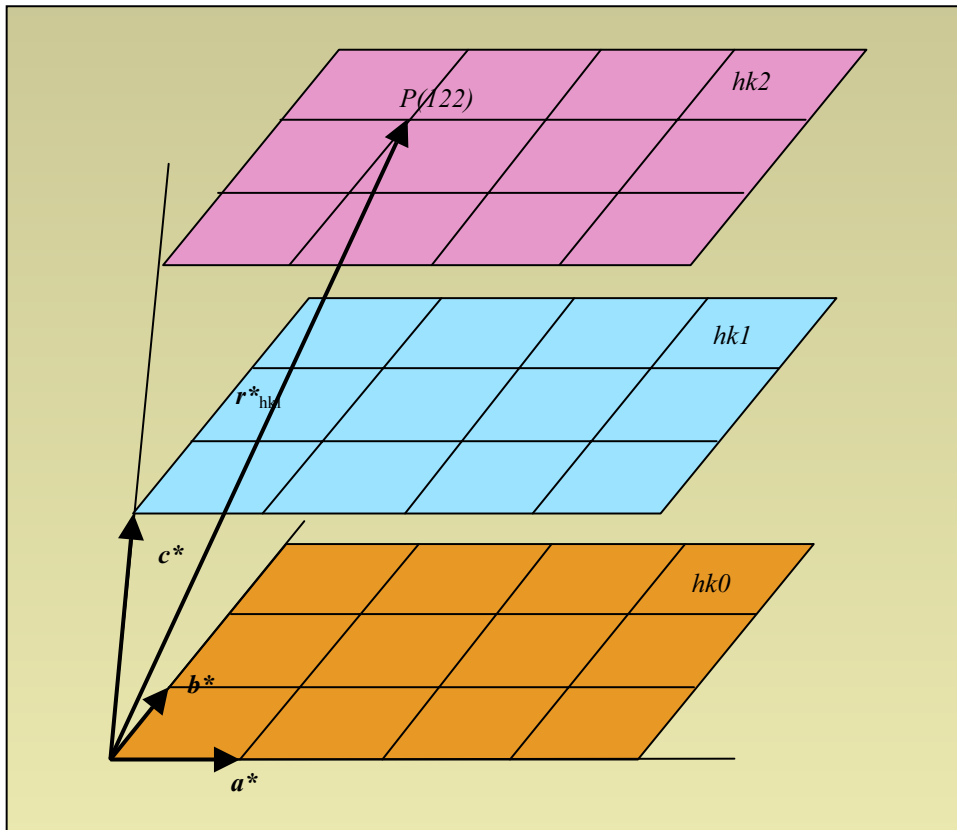
Εικ. 1.6 Κυψελίδα α) του ε.π. β) του α.π.

Εξ άλλου, επειδή το επίπεδο  $ABC$  είναι ορισμένο στο σύστημα  $O,xyz$  του κρυστάλλου, θα είναι επίσης ορισμένο και το κάθετο στο επίπεδο αυτό διάνυσμα  $\mathbf{OD}=\mathbf{d}_{hkl}$ . Το μέτρο  $d_{hkl}$  του διανύσματος αυτού εκφράζει την **ισαπόσταση** ( $d$ -space) μεταξύ δύο ομοίων διαδοχικών παραλλήλων επιπέδων.

Ακόμη, επειδή η σχετική θέση του συνόλου των επιπέδων του ε.π. είναι ορισμένη, ως προς το σύστημα  $O,xyz$  του κρυστάλλου, θα είναι επίσης ορισμένη στο ίδιο σύστημα και η σχετική θέση των ποδών των καθέτων, που άγονται από την αρχή  $O$  επί όλα τα



επίπεδα του ε.π.. Συνδέοντας τους πόδες μεταξύ τους σχηματίζεται ένα νέο πλέγμα, που ονομάζεται **αντίστροφο πλέγμα (α.π.)**. Αναλυτικότερα, σε κάθε επίπεδο  $(hkl)$  του ε.π. αντιστοιχεί ένα σημείο του α.π. που ονομάζεται **δεσμός  $(hkl)$**  του α.π., ενώ σε κάθε ομάδα παραλλήλων ισαπεχόντων επιπέδων του ε.π. (με δείκτες ανάλογους  $nh, nk, nl$ ) αντιστοιχεί μια σημειοσειρά που ονομάζεται **στοίχος του α.π.**



Εικ. 1.7 Διάγραμμα θέσης δεσμού του α.π.

Ως κυψελίδα του α.π. ορίζεται, όπως και στο ε.π., το ελάχιστο παραλληλεπίπεδο του α.π. που επαναλαμβανόμενο στο χώρο δίνει ολόκληρο το α.π.. Η κυψελίδα αυτή ορίζεται από τα τρία διανύσματα  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  κατά τις διευθύνσεις  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ , δηλ. κάθετα αντίστοιχα επί τα επίπεδα  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$  του ε.π. (Εικ.1.6b). Τα διανύσματα αυτά είναι τα μικρότερα μη συνεπίπεδα διανύσματα, από τα οποία με περιοδική επανάληψη προκύπτει το α.π., ενώ τα μέτρα τους δίνονται από τις σχέσεις:

$$a^* = 1/d_{100} = d_{100}^* \quad b^* = 1/d_{010} = d_{010}^* \quad c^* = 1/d_{001} = d_{001}^* \quad (1.2)$$

Η θέση κάθε δεσμού  $(hkl)$  στο α.π. (Εικ.1.5) ορίζεται από τις συντεταγμένες του

$$x = ha^* \quad y = kb^* \quad z = lc^* \quad (1.3)$$

ή από το διάνυσμα θέσης του

$$r^* = ha^* + kb^* + lc^* \quad (1.4)$$

Με τις σχέσεις (1,3), (1,4) απλουστεύονται σημαντικά τα σύνθετα υπολογιστικά προβλήματα, που εμφανίζονται συχνότατα στην επίλυση μιας κρυσταλλικής δομής.

## 1.6 Περίθλαση των ακτίνων X από κρύσταλλο. Εξίσωση Bragg

Όταν δέσμη ακτίνων X πέφτει πάνω σε ένα κρύσταλλο διεγείρει τα άτομα αυτού προς εκπομπή σύμφωνης ακτινοβολίας προς όλες τις κατευθύνσεις. Τα κύματα που εκπέμπονται συμβάλλουν μεταξύ τους μόνο προς ορισμένες εκλεκτικές διευθύνσεις. Το φαινόμενο αυτό καλείται περίθλαση των ακτίνων X από κρύσταλλο και ανάγεται στο πρόβλημα της αλληλεπίδρασης ακτίνων X και ύλης. Απλοποιημένη ερμηνεία του φαινομένου δίνεται παρακάτω.

Ας θεωρήσουμε ομάδα παραλλήλων κρυσταλλικών επιπέδων, με ίδιο περιεχόμενο ατόμων, και πρόσπτωση δέσμης παραλλήλων ομοφασικών ακτίνων X υπό γωνία  $\theta$  ( $\theta = \text{γωνία επιπέδων-δέσμης}$ ). Τα περιθλώμενα κύματα κατά τη διεύθυνση διάδοσης έχουν επίσης την ίδια φάση. Το φαινόμενο είναι ανάλογο της ανάκλασης του ορατού φωτός δηλ. η γωνία πρόσπτωσης (όπως ορίστηκε παραπάνω) είναι ίση με τη γωνία ανάκλασης. Όπως φαίνεται στην *Εικ.1.8*, το μέρος της δέσμης που περιθλάται από το δεύτερο επίπεδο διανύει μεγαλύτερη διαδρομή από εκείνη του πρώτου. Αν η διαφορά του δρόμου

$$FG + GH = 2FG = 2d \sin \theta \quad (1.5)$$

είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος ( $n\lambda$ ), τότε όλα τα περιθλώμενα κύματα, αφού έχουν την ίδια φάση στο μέτωπο διάδοσης, συμβάλλουν. Έτσι προκύπτει η συνθήκη συμβολής των κυμάτων η γνωστή ως **εξίσωση Bragg**

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.6)$$

όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος

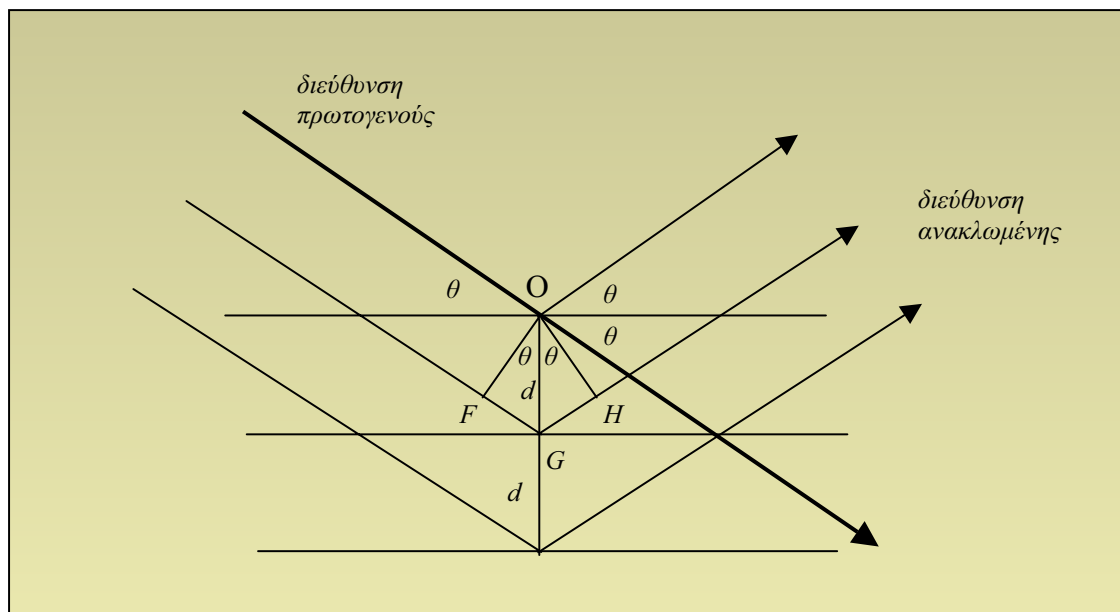
$n$  ακέραιος αριθμός

$d$  η ισαπόσταση των παραλλήλων επιπέδων

$\theta$  η γωνία πρόσπτωσης (γωνία περίθλασης ή γωνία Bragg)

Η εξίσωση Bragg, βασικότατη στην μελέτη των κρυσταλλικών σωμάτων, εκφράζει τη συνθήκη που πρέπει να πληρούνται για να προκύψει ανάκλαση. Ο ακέραιος αριθμός  $n$  συμβολίζει την τάξη της ανάκλασης. Για  $n=1,2,3,\dots$  έχουμε την πρώτη, δεύτερης, τρίτης κ.ο.κ τάξης ανάκλαση. Επί πλέον, όπως φαίνεται στην *Εικ.1.8*, για γωνία πρόσπτωσης  $\theta$  η διεύθυνση της ανακλωμένης σχηματίζει πάντοτε γωνία  $2\theta$  με τη διεύ-

θυνση της προσπίπτουσας δέσμης. Αυτό σημαίνει ότι η ανακλωμένη μπορεί να ανιχνευθεί σε θέση που αποκλίνει από την προσπίπτουσα κατά γωνία  $2\theta$ .



Εικ. 1.8 Ερμηνεία της εξίσωσης Bragg

**Παρατήρηση.** Συνήθως επειδή δεν ενδιαφέρει η τάξη αλλά αυτή καθεαυτή η ανάκλαση, λαμβάνεται  $n=1$ , δηλαδή

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad (1,7)$$

όπου το  $d_{hkl}$  εκφράζει την απόσταση του επιπέδου  $(hkl)$  από την αρχή των αξόνων και  $\theta_{hkl}$  την αντίστοιχη γωνία Bragg του ίδιου επιπέδου  $(hkl)$ .

## 1.7 Γεωμετρική Σημασία της Εξίσωσης Bragg. Σφαίρα Ανάκλασης ή Σφαίρα του Ewald

Η επινόηση και η χρήση του α.π. εκτός του ότι απλουστεύει τη λύση των πολύπλοκων υπολογιστικών προβλημάτων της δομής της ύλης, ερμηνεύει ταυτόχρονα ικανοποιητικότερα και τα φαινόμενα της περίθλασης. Το α.π. χρησιμοποιείται επίσης στην αποσαφήνιση της γεωμετρικής σημασίας της εξίσωσης Bragg, την οποία παρουσιάζει με ένα πολύ παραστατικό τρόπο.

Για να γίνει κατανοητό αυτό το τελευταίο, θεωρούμε τον κρύσταλλο  $K$  στη διεύθυνση της δέσμης ακτίνων  $X$ , μήκους κύματος  $\lambda$ , και μια τομή του α.π., π.χ.  $a, c$  (Εικ. 1.9). Θεωρούμε, επίσης, περιφέρεια κέντρου  $K$  και διαμέτρου  $BO=2/\lambda$ . Με τη βοήθεια της Εικ. 1.9 αποδεικνύεται εύκολα ότι κάθε σημείο  $P$  του α.π. που βρίσκεται πάνω στην

περιφέρεια αυτή, πληροί την εξίσωση Bragg. Πράγματι αν  $PBO = \theta_{hkl}$  τότε  $PKO = 2\theta_{hkl}$ , ενώ από το ορθογώνιο τρίγωνο  $PBO$  έχουμε :

$$\sin\theta_{hkl} = (OP)/(OB) = (OP)/(2/\lambda) = (OP)(\lambda/2) \quad (1.8)$$

Επειδή όμως το  $P$  είναι δεσμός του α.π.

$$OP = r_{hkl}^* = 1/d_{hkl} \quad (1.9)$$

οπότε η (1.5) γίνεται

$$\sin\theta = \lambda/2d_{hkl}$$

και τέλος

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (1.10)$$

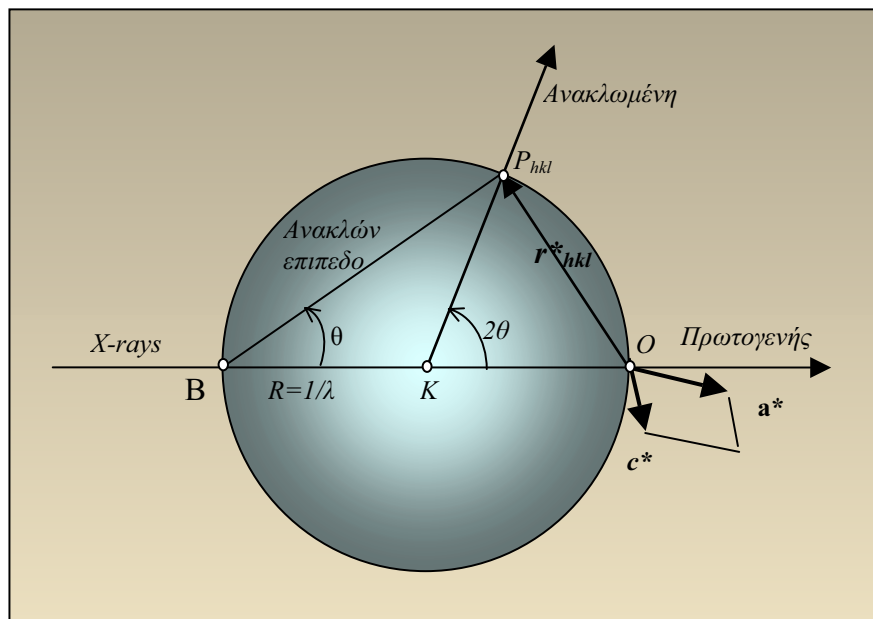
η σχέση (1.10) είναι ταυτόσημη με τη σχέση (1.7), δηλαδή είναι η εξίσωση Bragg.

Τώρα, εάν περιστρέψουμε την περιφέρεια γύρω από την διάμετρο  $BO$ , παίρνουμε μια σφαίρα, κέντρου  $K$  και ακτίνας  $1/\lambda$ , που ονομάζουμε **σφαίρα ανάκλασης** ή **σφαίρα Ewald** (1945).

**Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό της σφαίρας Ewald είναι ότι κάθε σημείο της επιφάνειάς της επαληθεύει την εξίσωση Bragg.** Δηλαδή, όταν ένας δεσμός του α.π. έρθει πάνω στην επιφάνειά της, τότε **προκύπτει υποχρεωτικά ανάκλαση**.

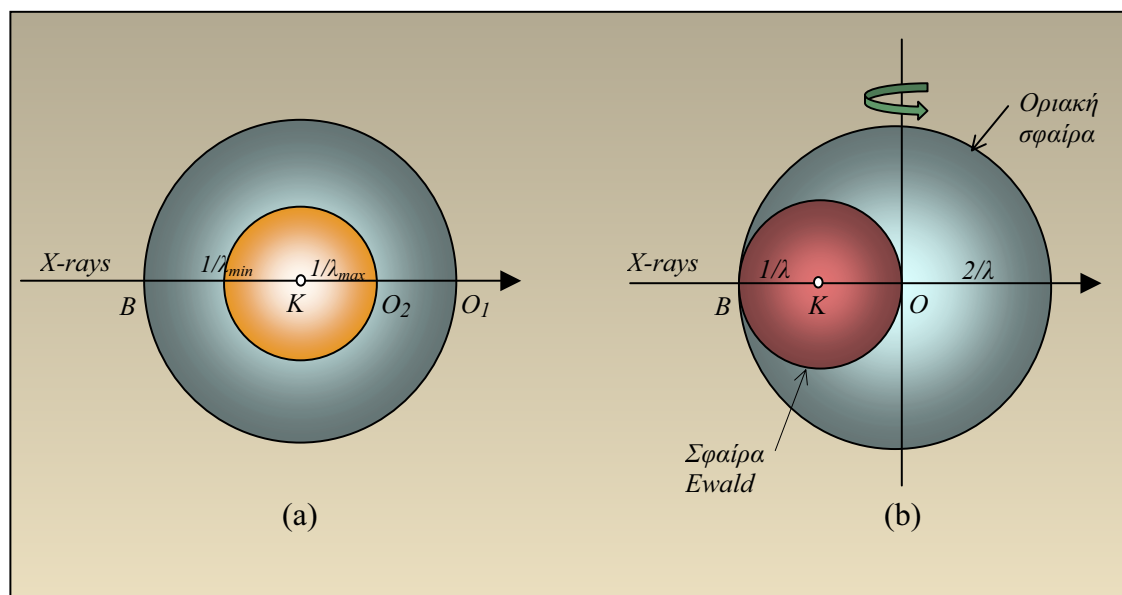
Όπως φαίνεται στην *Εικ. 1.9*, το σημείο  $O$  παριστάνει την **αρχή** του α.π., η  $BP$  το **ανακλών επίπεδο** ( $hkl$ ) του ε.π., η  $KP$  την **ανακλώμενη δέσμη** και τέλος η  $OP$  το **διάνυσμα θέσης**  $r_{hkl}^*$  του δεσμού  $P(hkl)$  του α.π. .

Όταν η ακτινοβολία είναι πολυχρωματική λαμβάνονται τόσες ομόκεντρες σφαίρες ανάκλασης όσα και τα διάκριτα μ.κ., που, όπως φαίνεται στην *Εικ.1.10α*, περιλαμβάνονται μεταξύ της ελάχιστης, που αντιστοιχεί στο  $\lambda_{max}$ , και της μέγιστης, που αντιστοιχεί στο  $\lambda_{min}$ .



**Εικ. 1.9** Αντίστροφο πλέγμα και σφαίρα ανάκλασης

Αν θεωρήσουμε ότι η δέσμη με τον κρύσταλλο στρέφονται στο χώρο έτσι, ώστε η διεύθυνση **BK** να διέρχεται σταθερά από το σημείο *O*, τότε όλες οι αντίστοιχες σφαίρες ανάκλασης διέρχονται από το σημείο *O* και περιβάλλονται από την **οριακή σφαίρα** ( **$O, 2/\lambda$** ) (Εικ.1.10b). Η σφαίρα αυτή περικλείει τους δεσμούς του α.π., που έχουν τη δυνατότητα να μας δώσουν ανακλάσεις για το συγκεκριμένο μήκος κύματος. Είναι φανερό ότι **το πλήθος των δεσμών αυτών, άρα και των δυνατών ανακλάσεων είναι ανάλογο του όγκου της οριακής σφαίρας, δηλαδή αντιστρόφως ανάλογο του  $\lambda^3$** , και είναι εύκολο να υπολογιστεί με τη βοήθεια των σταθερών της κυψελίδας του α.π..



Εικ. 1.10 α) Μήκος κύματος και μέγεθος σφαίρας ανάκλασης  
β) Οριακή σφαίρα ανάκλασης

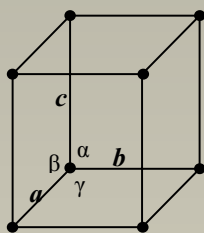
## 1.8 Κρυσταλλογραφικοί Πίνακες

Για την εύκολη χρήση των σχέσεων μεταξύ των διαφόρων κρυσταλλογραφικών μεγεθών, προτιμήθηκε η ομαδοποίηση των Πινάκων, ώστε η προσπέλαση από Πίνακα σε Πίνακα να γίνεται άνετα και χωρίς χρονοτριβή. Για τους ίδιους λόγους δίνονται στο χώρο αυτό και τα **14 Πλέγματα Bravais**, όπως κατανέμονται στα **εφτά Κρυσταλλικά Συστήματα** (Εικ. 1.11), ενώ στην Εικ. 1.12 δίνεται το ρομβοεδρικό πλέγμα και η εξαγωνική του περιγραφή.

Ο **Πίνακας 1.1** δίνει τα **εφτά Κρυσταλλικά Συστήματα**, με τις αντίστοιχες σχέσεις των σταθερών των κρυστάλλων, καθώς και τις αντίστοιχες θεμελιώδεις διευθύνσεις.

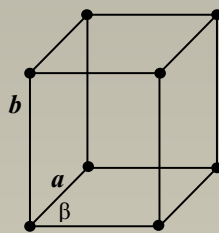
Ο **Πίνακας 1.2** δίνει τα **εφτά είδη Πλεγμάτων** καθώς και τις μετατοπίσεις που εισάγει το καθένα.

## ΤΡΙΚΛΙΝΕΣ

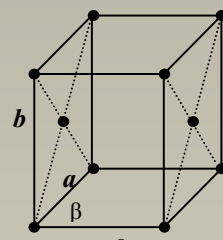


ΑΠΛΟ (P)

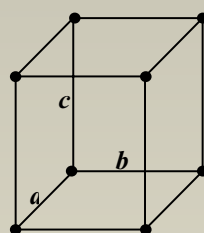
## ΜΟΝΟΚΛΙΝΕΣ



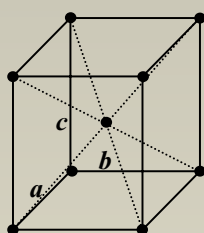
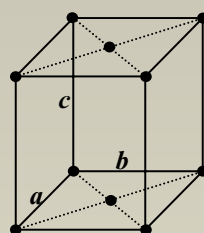
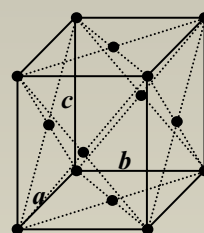
ΑΠΛΟ (P)

ΜΟΝΟΕΔΡΙΚΑ  
ΚΕΝΤΡΩΜΕΝΟ (C)

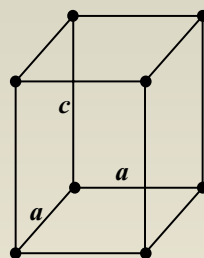
## ΡΟΜΒΙΚΟ



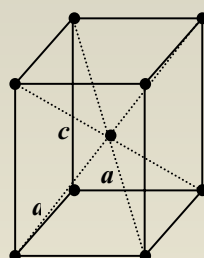
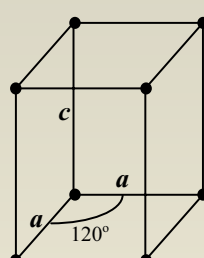
ΑΠΛΟ (P)

ΕΝΔΟ-  
ΚΕΝΤΡΩΜΕΝΟ (I)ΜΟΝΟΕΔΡΙΚΑ  
ΚΕΝΤΡΩΜΕΝΟ (C)ΟΛΟΕΔΡΙΚΑ  
ΚΕΝΤΡΩΜΕΝΟ (F)

## ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΟ



ΑΠΛΟ (P)

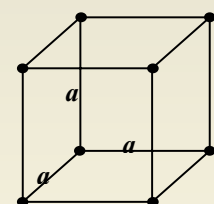
ΕΝΔΟ-  
ΚΕΝΤΡΩΜΕΝΟ (I)

ΑΠΛΟ (P)

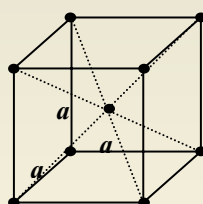
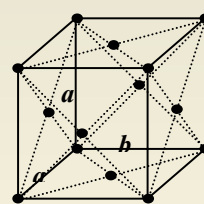


ΡΟΜΒΟΕΔΡΙΚΟ (R)

## ΕΞΑΓΩΝΙΚΟ

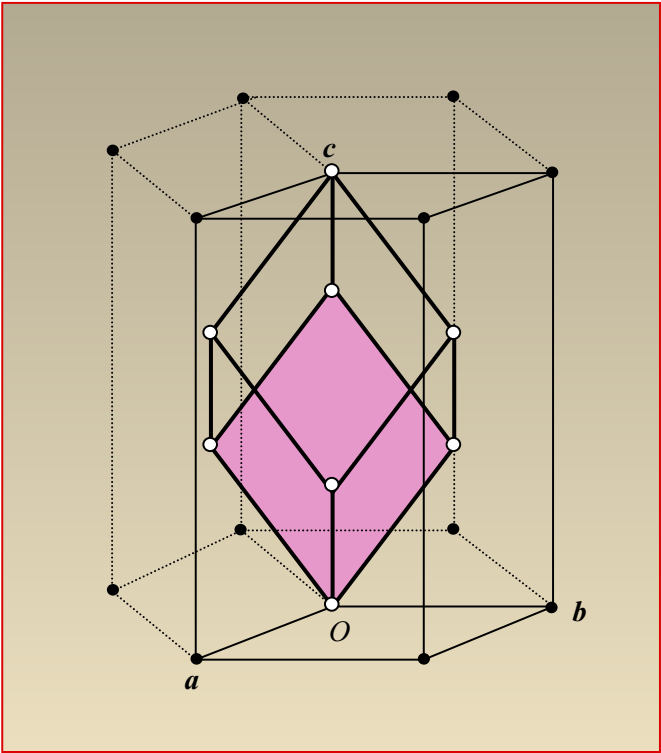


ΑΠΛΟ (P)

ΕΝΔΟ-  
ΚΕΝΤΡΩΜΕΝΟ (I)ΟΛΟΕΔΡΙΚΑ  
ΚΕΝΤΡΩΜΕΝΟ (F)

## ΚΥΒΙΚΟ

Εικ. 1.11 Τα 14 πλέγματα Bravais



Εικ. 1.12 . Απλό Ρομβοεδρικό πλέγμα  $R$  και η Εξαγωνική περιγραφή του ( $Rhex$ )

Πίνακας 1.1. Κρυσταλλικά Συστήματα, σχέσεις σταθερών και θεμελιώδεις διευθύνσεις.

1	Κυβικό	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$[100], [111], [110]$
2	Τετραγωνικό	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$[001], [100], [110]$
3	Ρομβικό	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$[100], [010], [001]$
4	Εξαγωνικό	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	$[001], [110], [100]$
5	Τριγωνικό (Ρομβοεδρικό)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\leq 120^\circ\neq 90^\circ$	$[111], [110], [112]$
6	Μονοκλινές	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ, \beta\neq 90^\circ$	$[010]$
7	Τρικλινές	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma$ ( $\alpha,\beta,\gamma\neq 90^\circ$ )	ακαθόριστη

**Πίνακας 1.2.** Είδη Πλεγμάτων και οι αντίστοιχα εισαγόμενες μετατοπίσεις.

1	P	Απλό	0 0 0
2	A	Μονοεδρικά κεντρωμένο	0 0 0, 0 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
3	B	Μονοεδρικά κεντρωμένο	0 0 0, <sup>1</sup> / <sub>2</sub> 0 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
4	C	Μονοεδρικά κεντρωμένο	0 0 0, <sup>1</sup> / <sub>2</sub> <sup>1</sup> / <sub>2</sub> 0
5	F	Ολοεδρικά κεντρωμένο	0 0 0, <sup>1</sup> / <sub>2</sub> <sup>1</sup> / <sub>2</sub> 0, <sup>1</sup> / <sub>2</sub> 0 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> , 0 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
6	I	Ενδοκεντρωμένο	0 0 0, <sup>1</sup> / <sub>2</sub> <sup>1</sup> / <sub>2</sub> <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
7	R	Ρομβοεδρικό	0 0 0, <sup>1</sup> / <sub>3</sub> <sup>2</sup> / <sub>3</sub> <sup>2</sup> / <sub>3</sub> , <sup>2</sup> / <sub>3</sub> <sup>1</sup> / <sub>3</sub> <sup>1</sup> / <sub>3</sub>

Ο **Πίνακας 1.3** δίνει το τετράγωνο του αντιστρόφου της ισαπόστασης  $d_{hkl}$ , σε σχέση με τις σταθερές του κρυστάλλου και τους αντίστοιχους δείκτες του επιπέδου, για όλα τα Συστήματα.

**Πίνακας 1.3.** Ισαπόσταση  $d_{hkl}$  σε σχέση με τις σταθερές της κυψελίδας και τους δείκτες.

Κυβικό	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Τετραγωνικό	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ρομβικό	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Εξαγωνικό	$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ρομβοεδρικό	$\frac{1}{d^2} = \frac{(1 + \cos a) \{ (h^2 + k^2 + l^2) - [1 - \tan^2(a/2)](hk + kl + lh) \}}{a^2 (1 + \cos a - 2 \cos^2 a)}$
Μονοκλινές	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
Τρικλινές	$\frac{1}{d^2} = \frac{s_{11}h^2 + s_{22}k^2 + s_{33}l^2 + 2s_{12}hk + 2s_{23}kl + 2s_{31}lh}{V^2}$

όπου  $V^2 = a^2b^2c^2(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)$

$s_{11}=b^2c^2\sin^2\alpha$   
 $s_{12}=abc^2(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)$

$s_{22}=a^2c^2\sin^2\beta$   
 $s_{23}=a^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)$

$s_{33}=a^2b^2\sin^2\gamma$   
 $s_{31}=b^2c(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)$



Ο **Πίνακας 1.4** δίνει τις σχέσεις μεταξύ των σταθερών του ε.π. και α.π. τρικλινούς κρυστάλλου

**Πίνακας 1.4.** Σχέσεις των σταθερών της κυψελίδας του ε.π. και του α.π. της γενικής περίπτωσης τρικλινούς κρυστάλλου.

$a^* \perp b, c$	$a \perp b^*, c^*$
$b^* \perp c, a$	$b \perp c^*, a^* \quad c^* \perp a, b \quad c \perp a^*, b^*$
$r^* \perp (hkl)$	$(hkl) \perp r^*$
$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}$	$a = \frac{b^* c^* \sin \alpha^*}{V^*}$
$b^* = \frac{ac \sin \beta}{V}$	$b = \frac{a^* c^* \sin \beta^*}{V^*}$
$c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}$	$c = \frac{a^* b^* \sin \gamma^*}{V^*}$
$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}$	$\cos \alpha = \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \beta^* \sin \gamma^*}$
$\cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}$	$\cos \beta = \frac{\cos \alpha^* \cos \gamma^* - \cos \beta^*}{\sin \alpha^* \sin \gamma^*}$
$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$	$\cos \gamma = \frac{\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*}{\sin \alpha^* \sin \beta^*}$
$V = \frac{1}{V^*} = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$	
$V^* = \frac{1}{V} = a^* b^* c^* \sqrt{1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos^2 \alpha^* \cos^2 \beta^* \cos^2 \gamma^*}$	

Ο **Πίνακας 1.5** δίνει τα είδη των αξόνων ελίκωσης, των επιπέδων ολίσθησης και των κεντρωμένων πλεγμάτων, σε σχέση με τις αντίστοιχα εισαγόμενες μετατοπίσεις, καθώς και τις συνθήκες που πρέπει να πληρούν **οι δυνατές ανακλάσεις (κατασβέσεις)**.

Ο **Πίνακας 1.6** δίνει τον συμβολισμό των 32 ομάδων συμμετρίας σημείου (*Laue Groups*) κατά *Hermann-Mauguin* και *Schoenflies*, καθώς και την αντίστοιχη ονομασία τους που βασίζεται στο πλήθος των εδρών ή το σχήμα του στερεού που παράγουν, όπως αυτά κατανέμονται στα επτά Κρυσταλλικά Συστήματα.

Ο **Πίνακας 1.7** δίνει τις 230 ομάδες συμμετρίας χώρου (*O.S.X., space groups*) όπως κατανέμονται στα επτά Κρυσταλλικά Συστήματα.

**Πίνακας 1.5.** Μετατοπίσεις εισαγόμενες από άξονες ελίκωσης, επίπεδα ολίσθησης, κεντρωμένα πλέγματα και αντίστοιχες συνθήκες δυνατών ανακλάσεων.

άξονας	παράλληλος προς	μετατόπιση	τύπος ανακλάσεων	συνθήκες δυνατών ανακλάσεων
2 <sub>1</sub> , 4 <sub>2</sub> , 6 <sub>3</sub>	a	a/2	h00	h=2n
	b	b/2	0k0	k=2n
	c	c/2	00l	l=2n
3 <sub>1</sub> , 3 <sub>2</sub> , 6 <sub>2</sub> , 6 <sub>4</sub>	c	c/3	00l	l=3n
4 <sub>1</sub> , 4 <sub>3</sub>	a	a/4	h00	h=4n
	b	b/4	0k0	k=4n
	c	c/4	00l	l=4n
6 <sub>1</sub> , 6 <sub>5</sub>	c	c/4	00l	l=6n
<b>επίπεδο</b>	<b>παράλληλο προς</b>			
b	b,c	b/2	0kl	k=2n
c	c/2	l=2n		
n	b/2+c/2	k+l=2n		
d	b/4+c/4	k+l=4n		
α	a,c	a/2	h0l	h=2n
c	c/2	l=2n		
n	a/2+c/2	h+l=2n		
d	a/4+c/4	h+l=4n		
α	a,b	a/2	hk0	h=2n
b		b/2		k=2n
n		a/2+b/2		h+k=2n
d		a/4+b/4		h+k=4n
<b>πλέγμα</b>	<b>κεντρωμένη έδρα</b>			
A	b,c	b/2+c/2	hkl	k+l=2n
B	c,a	c/2+a/2		h+l=2n
C	a,b	a/2+b/2		h+k=2n
F	a,b b,c c,a	a/2+b/2, b/2+c/2, c/2+a/2		h,k,l άρτια ή περιττά
I	κέντρο στερεού	a/2+b/2+c/2		h+k+l=2n
R		(a+2b+2c)/3, (2a+b+c)/3		-h+k+l=3n

**Πίνακας 1.6** Οι 32 ομάδες συμμετρίας σημείου (Laue Groups) κατά Schoenflies και Hermann-Mauguin.

Σύστημα	α/α	Ονομασία ομάδας	Hermann-Mauguin	Schoenflies
Τρικλινές	1	ημιεδρία	1	C <sub>1</sub>
	2	ολοεδρία	$\bar{1}$	C <sub>i</sub>
Μονοκλινές	3	ολαξονική ημιεδρία	2	C <sub>2</sub>
	4	ανθημιεδρία	m	C <sub>s</sub>
	5	ολοεδρία	2/m	C <sub>2h</sub>
Ρομβικό	6	ολαξονική ημιεδρία	2 2 2	V = D <sub>2</sub>
	7	ανθημιεδρία	m m 2 (m m)	C <sub>2v</sub>
	8	ολοεδρία	2/m 2/m 2/m (m m m)	V <sub>h</sub> =D <sub>2h</sub>
Τετραγωνικό	9	τεταρτοεδρία	4	C <sub>4</sub>
	10	σφηνοεδρική τεταρτοεδρία	$\bar{4}$	S <sub>4</sub>
	11	παρημιεδρία	4/m	C <sub>4h</sub>
	12	ολαξονική ημιεδρία	4 2 2	D <sub>4</sub>
	13	ανθημιεδρία	4 m m	C <sub>4v</sub>
	14	σφηνοεδρική ανθημιεδρία	$\bar{4}$ 2 m	D <sub>2d</sub>
	15	ολοεδρία	4/m 2/m 2/m (4/m m m)	D <sub>4h</sub>
Τριγωνικό	16	τεταρτοεδρία	3	C <sub>3</sub>
	17	παρημιεδρία	$\bar{3}$	C <sub>3i</sub>
	18	ολαξονική ημιεδρία	3 2	D <sub>3</sub>
	19	ανθημιεδρία	3m	C <sub>3v</sub>
	20	ρομβοεδρική ολοεδρία	$\bar{3}$ 2/m ( $\bar{3}$ m)	D <sub>3d</sub>
Εξαγωνικό	21	τεταρτοεδρία	6	C <sub>6</sub>
	22	τριγωνοεδρική ημιεδρία	$\bar{6}$	C <sub>3h</sub>
	23	παρημιεδρία	6/m	C <sub>6h</sub>
	24	ολαξονική ημιεδρία	6 2 2	D <sub>6</sub>
	25	ανθημιεδρία	6 m m	C <sub>6v</sub>
	26	τριγωνοεδρική ολοεδρία	$\bar{6}$ m 2	D <sub>3h</sub>
	27	ολοεδρία	6/m 2/m 2/m (6/m m m)	D <sub>6h</sub>
Κυβικό	28	τεταρτοεδρία	2 3	T
	29	παρημιεδρία	2/m $\bar{3}$ (m 3)	T <sub>h</sub>
	30	ολαξονική ημιεδρία	4 3 2 (4 3)	O
	31	ανθημιεδρία	$\bar{4}$ 3 m	T <sub>d</sub>
	32	ολοεδρία	4/m $\bar{3}$ 2/m (m 3 m)	O <sub>h</sub>

**Πίνακας 1.7** Οι 230 ομάδες συμμετρίας χώρου (Ο.Σ.Χ.) όπως κατανέμονται στα επτά Κρυσταλλικά Συστήματα.

### ΤΡΙΚΛΙΝΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ

1	$P1$	2	$P\bar{1}$
---	------	---	------------

### ΜΟΝΟΚΛΙΝΕΣ ΣΥΣΤΗΜΑ

3	$P2$	4	$P2_1$	5	$C2$	6	$Pm$	7	$Pc$
8	$Cm$	9	$Cc$	10	$P2/m$	11	$P2_1/m$	12	$C2/m$
13	$P2/c$	14	$P2_1/c$	15	$C2/c$				

### ΡΟΜΒΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

16	$P222$	17	$P222_1$	18	$P2_12_12$	19	$P2_12_12_1$	20	$C222_1$
21	$C222$	22	$F222$	23	$I222$	24	$I2_12_12_1$	25	$Pmm2$
26	$Pmc2_1$	27	$Pcc2$	28	$Pma2$	29	$Pca2_1$	30	$Pnc2$
31	$Pmn2_1$	32	$Pba2$	33	$Pna2_1$	34	$Pnn2$	35	$Cmm2$
36	$Cmc2_1$	37	$Ccc2$	38	$Amm2$	39	$Abm2$	40	$Ama2$
41	$Aba2$	42	$Fmm2$	43	$Fdd2$	44	$Imm2$	45	$Iba2$
46	$Ima2$	47	$Pmmm$	48	$Pnnn$	49	$Pccm$	50	$Pban$
51	$Pmma$	52	$Pnna$	53	$Pmna$	54	$Pcca$	55	$Pbam$
56	$Pccn$	57	$Pbcm$	58	$Pnnm$	59	$Pmmn$	60	$Pbcn$
61	$Pbca$	62	$Pnma$	63	$Cmcm$	64	$Cmca$	65	$Cmmm$
66	$Cccm$	67	$Cmma$	68	$Ccca$	69	$Fmmm$	70	$Fddd$
71	$Immm$	72	$Ibam$	73	$Ibca$	74	$Imma$		

### ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

75	$P4$	76	$P4_1$	77	$P4_2$	78	$P4_3$	79	$I4$
80	$I4_1$	81	$P\bar{4}$	82	$I\bar{4}$	83	$P4/m$	84	$P4_2/m$
85	$P4/n$	86	$P4_2/n$	87	$I4/m$	88	$I4_1/a$	89	$P422$
90	$P42_12$	91	$P4_122$	92	$P4_12_12$	93	$P4_222$	94	$P4_22_12$
95	$P4_322$	96	$P4_32_12$	97	$I422$	98	$I4_122$	99	$P4mm$
100	$P4bm$	101	$P4_2cm$	102	$P4_2nm$	103	$P4cc$	104	$P4nc$
105	$P4_2mc$	106	$P4_2bc$	107	$I4mm$	108	$I4cm$	109	$I4_1md$
110	$I4_1cd$	111	$P\bar{4}2m$	112	$P\bar{4}2c$	113	$P\bar{4}2_1m$	114	$P\bar{4}2_1c$

115	$P\bar{4}m2$	116	$P\bar{4}c2$	117	$P\bar{4}b2$	118	$P\bar{4}n2$	119	$I\bar{4}m2$
120	$I\bar{4}c2$	121	$I\bar{4}2m$	122	$I\bar{4}2d$	123	$P4/mmm$	124	$P4/mcc$
125	$P4/nbm$	126	$P4/nnc$	127	$P4/mbm$	128	$P4/mnc$	129	$P4/nmm$
130	$P4/ncc$	131	$P4_2/mmc$	132	$P4_2/mcm$	133	$P4_2/nbc$	134	$P4_2/nnm$
135	$P4_2/mbc$	136	$P4_2/mnm$	137	$P4_2/nmc$	138	$P4_2/ncm$	139	$I4/mmm$
140	$I4/mcm$	141	$I4_1/amd$	142	$I4_1/acd$				

**ΤΡΙΓΩΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ**

143	$P3$	144	$P3_1$	145	$P3_2$	146	$R3$	147	$P\bar{3}$
148	$R\bar{3}$	149	$P312$	150	$P321$	151	$P3_112$	152	$P3_121$
153	$P3_212$	154	$P3_221$	155	$R32$	156	$P3m1$	157	$P31m$
158	$P3c1$	159	$P31c$	160	$R3m$	161	$R3c$	162	$P\bar{3}1m$
163	$P\bar{3}1c$	164	$P\bar{3}m1$	165	$P\bar{3}c1$	166	$R\bar{3}m$	167	$R\bar{3}c$

**ΕΞΑΓΩΝΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ**

168	$P6$	169	$P6_1$	170	$P6_5$	171	$P6_2$	172	$P6_4$
173	$P6_3$	174	$P\bar{6}$	175	$P6/m$	176	$P6_3/m$	177	$P622$
178	$P6_122$	179	$P6_522$	180	$P6_222$	181	$P6_422$	182	$P6_322$
183	$P6mm$	184	$P6cc$	185	$P6_3cm$	186	$P6_3mc$	187	$P\bar{6}m2$
188	$P\bar{6}c2$	189	$P\bar{6}2m$	190	$P\bar{6}2c$	191	$P6/mmm$	192	$P6/mcc$
193	$P6_3/mcm$	194	$P6_3/mmc$						

**ΚΥΒΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ**

195	$P23$	196	$F23$	197	$I23$	198	$P2_13$	199	$I2_13$
200	$Pm3$	201	$Pn3$	202	$Fm3$	203	$Fd3$	204	$Im3$
205	$Pa3$	206	$Ia3$	207	$P432$	208	$P4_232$	209	$F432$
210	$F4_132$	211	$I432$	212	$P4_332$	213	$P4_132$	214	$I4_132$
215	$P\bar{4}3m$	216	$F\bar{4}3m$	217	$I43m$	218	$P\bar{4}3n$	219	$F\bar{4}3c$
220	$I\bar{4}3d$	221	$Pm3m$	222	$Pn3n$	223	$Pm3n$	224	$Pn3m$
225	$Fm3m$	226	$Fm3c$	227	$Fd3m$	228	$Fd3c$	229	$Im3m$
230	$Ia3d$								