

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X**

**ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»**

**Α' ΕΞΑΜΗΝΟ**

**Πειραματικές Μέθοδοι-I**

**(Συμπυκνωμένης Ύλης & Οπτοηλεκτρονικής)**

**2<sup>η</sup> Άσκηση:**

Εφαρμογή της περίθλασης ακτίνων-X (XRD) για το  
χαρακτηρισμό πολυκρυσταλλικών υλικών.

Υπεύθυνος: Δρ. Β. Ψυχάρης

**ΔΠΜΣ «Φυσικές και Τεχνολογικές Εφαρμογές»**

**ΣΕΜΦΕ**

Η εργαστηριακή αυτή άσκηση παραδίδεται στα πλαίσια του ΔΠΜΣ «Φυσικές και Τεχνολογικές Εφαρμογές» της ΣΕΜΦΕ-ΕΜΠ και αφορά τις Πειραματικές Τεχνικές-I (Συμπυκνωμένης Υλης και Οπτοηλεκτρονικής). Στη παρούσα εργασία παρουσιάζονται οι βασικές αρχές περίθλασης ακτίνων-χ από κρυσταλλικά υλικά. Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων-χ αξιοποιείται σε ένα ευρύτατο πεδίο εφαρμογών που σχετίζεται με τη δομή και τη μικροδομή των υλικών. Η εργασία αυτή πραγματοποιείται στο εργαστήριο Κρυσταλλογραφίας του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» υπό την επίβλεψη του Δρ. Β. Ψυχάρη. Στην συγγραφή της εργασίας συνεργάστηκε και η Φοιτήτρια της ΣΕΜΦΕ Βασιλική Βασιλείου

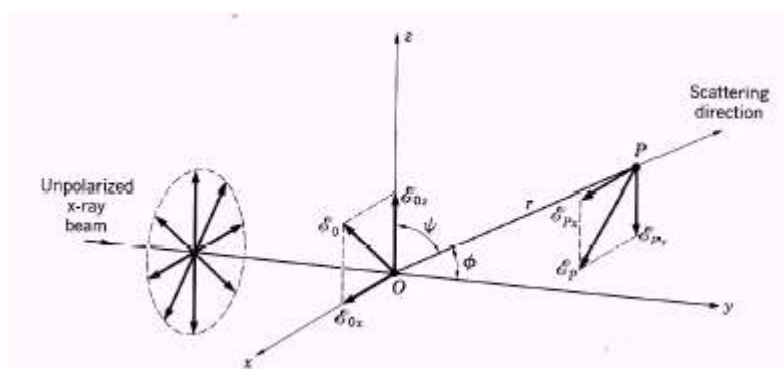
## Περιεχόμενα

<b>ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ: ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ</b>	<b>4</b>
<b>ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ</b>	<b>6</b>
<b>ΑΤΟΜΙΚΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ</b>	<b>7</b>
<b>ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΑΠΟ ΙΔΑΝΙΚΟΥΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ</b>	<b>9</b>
<b>ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΝΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ</b>	<b>10</b>
Περίθλαση ακτίνων-χ από έναν κρύσταλλο	11
Συνάρτηση περίθλασης	13
Αντίστροφο πλέγμα	13
Τελική σχέση έντασης από μικρό κρύσταλλο	14
Περίθλαση ακτίνων-Χ από πολυκρυσταλλικά δείγματα	15
Συμμετρία και κρύσταλλος	21
Πείραμα	47

## ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-X: ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

Η μελέτη της σκέδασης των ακτίνων-X από ένα υλικό δίνει πάρα πολύ σημαντικές πληροφορίες για τη δομή του. Οι ακτίνες-X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια του υλικού. Βάσει για την ερμηνεία και κατανόηση των πειραμάτων περίθλασης ακτίνων-X που σχετίζονται με τη μελέτη της δομής των υλικών αποτελεί η σκέδαση Thomson.

Η μελέτη της σκέδασης των ακτίνων-X σύμφωνα με τη μοντέλο Thomson προϋποθέτει τη κυματική φύση του φωτός. Ένα ηλεκτρόνιο αλληλεπιδρά με τη συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου μιας μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-X, και αποκτά επιτάχυνση. Στη συνέχεια το επιταχυνόμενο ηλεκτρόνιο, γίνεται πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.



Σχήμα 1

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε μια μη-πολωμένη δέσμη ακτίνων-X που διαδίδεται παράλληλα στον άξονα y, όπως στο Σχήμα 1 (μη-πολωμένη σημαίνει ότι η τιμή του ηλεκτρικού πεδίου είναι ίδια παντού) και ότι συναντά ένα ηλεκτρόνιο φορτίου e και μάζας m στο O. Αν η ταχύτητα του ηλεκτρονίου είναι πολύ μικρή σε σχέση με την ταχύτητα του φωτός, θα επιταχυνθεί από το ηλεκτρικό πεδίο. Αυτή την επιτάχυνση **a** μπορούμε να την υπολογίσουμε με τη βοήθεια του νόμου του Νεύτωνα :

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{F}}{m} = \frac{e}{m} \boldsymbol{\xi} \quad (1)$$

Το ηλεκτρικό πεδίο  $E_0$  επιδρά στο ηλεκτρόνιο στο σημείο O. Αν το  $E_0$  έχει μία τυχαία διεύθυνση μέσα στο επίπεδο x,z όπως στο σχήμα 1, τότε στο ηλεκτρόνιο στο σημείο O δρουν οι συνιστώσες  $E_{0x}$  και  $E_{0y}$  παράλληλα στους άξονες x και y αντίστοιχα. Η συνιστώσα  $E_{px}$  του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται γύρω από το επιταχυνόμενο ηλεκτρόνιο, σε ένα σημείο παρατήρησης p (Σχήμα-1) που απέχει απόσταση r από την αρχή των αξόνων δίνεται από τη σχέση:

$$\boldsymbol{\xi}_{px} = \frac{ae}{rc^2} = \frac{\boldsymbol{\xi}_{0x}e^2}{rmc^2} \quad (2)$$

Η συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου που διαδίδεται στο επίπεδο yz πρέπει να είναι κάθετη στη διεύθυνση σκέδασης ακτίνα OP (Σχήμα-1), οπότε η αντίστοιχη συνιστώσα παράλληλα στον άξονα z είναι:

$$\mathcal{E}_{Pz} = \frac{ae}{rc^2} \sin \psi = \frac{\mathcal{E}_{0z}e^2}{rmc^2} \sin \psi \quad (3)$$

ή συναρτήσει της γωνίας  $\phi$ :

$$\mathcal{E}_{Pz} = \frac{\mathcal{E}_{0z}e^2}{rmc^2} \cos \phi \quad (4)$$

Συνεπώς, η ενέργεια ανά μονάδα όγκου στο σημείο P είναι ανάλογη του:

$$\mathcal{E}_P^2 = \mathcal{E}_{Px}^2 + \mathcal{E}_{Pz}^2 = \frac{e^4}{r^2m^2c^4} (\mathcal{E}_{0x}^2 + \mathcal{E}_{0z}^2 \cos^2 \phi) \quad (5)$$

Όμως για μια μη-πολωμένη προσπίπτουσα δέσμη, η μέση τιμή του πεδίου είναι ίδια σε όλες τις διευθύνσεις, οπότε χρησιμοποιούμε τη μέση τιμή :

$$\bar{\mathcal{E}}_{0x}^2 = \bar{\mathcal{E}}_{0z}^2 = \frac{1}{2}\bar{\mathcal{E}}_0^2 \quad (6)$$

$$\bar{\mathcal{E}}_P^2 = \frac{\bar{\mathcal{E}}_0^2 e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 \phi}{2} \right) \quad (7)$$

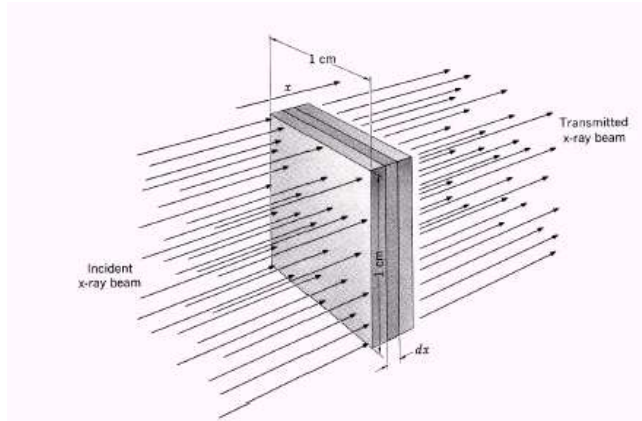
Η ένταση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη του τετραγώνου της μέσης τιμής του πεδίου και δίνεται από τη σχέση:

$$I_s = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 \phi}{2} \right) \quad (8)$$

όπου  $I_0$ , η ένταση της αρχικής δέσμης.

Η ποσότητα μέσα στις παρενθέσεις ονομάζεται παράγοντας πόλωσης, αφού σχετίζεται με τη μεταβολή του μεγέθους του ηλεκτρικού πεδίου στο επίπεδο που περιέχει τη γωνία σκέδασης. Δηλαδή η σκεδαζόμενη δέσμη δεν έχει την ίδια τιμή ηλεκτρικού πεδίου σε όλες τις διευθύνσεις γύρω από τη διεύθυνση διάδοσής της.

## ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-X



Σχήμα 2

Όταν μια δέσμη ακτίνων-X περνάει μέσα από ένα υλικό, η μεταφερόμενη ακτινοβολία εξασθενεί λόγω της σκέδασης των ακτίνων-X από τα ηλεκτρόνια που υπάρχουν μέσα στο υλικό, δηλαδή η ένταση της δέσμης στη διεύθυνση διάδοσης μειώνεται. Η διαφορική έκφραση για τη μείωση της έντασης στη διεύθυνση διάδοσης των ακτίνων μέσα από ένα υλικό πάχους  $dx$  είναι:

$$-\frac{dI}{I} = \mu \, dx \quad (9)$$

όπου  $\mu$  είναι ο γραμμικός συντελεστής απορρόφησης για το συγκεκριμένο υλικό. Ο συντελεστής  $\mu$  εξαρτάται από την συγκεκριμένη ουσία, από την πυκνότητα της και από το μήκος κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας. Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση προκύπτει:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (10)$$

Όπου  $I_0$  η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης και  $I_x$  η ένταση της δέσμης μετά από διαδρομή κατά διάστημα  $x$  μέσα στο υλικό. Ο  $\mu$  μετριέται σε μονάδες  $\text{cm}^{-1}$ . Προκειμένου να εκφρασθεί ο συντελεστής απορρόφησης με τρόπο που να είναι χαρακτηριστικός για κάθε στοιχείο και ανεξάρτητος από την κατάσταση στην οποία βρίσκεται αυτό (στερεά, υγρή ή αέρια) έχουν μετρηθεί και καταχωρηθεί σε πίνακες οι συντελεστές απορρόφησης μάζας ( $\mu/\rho$ ) (μονάδες  $\text{cm}^2/\text{gr}$ ) για τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες πηγές ακτίνων-χ. Με αυτή τη μορφή του συντελεστή απορρόφησης η παραπάνω σχέση γράφεται:

$$I_x = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad (11)$$

Όταν θέλουμε να υπολογίσουμε τον συντελεστή απορρόφησης μάζας για μία ένωση χρησιμοποιούμε τη σχέση:

$$\frac{\mu}{\rho} = w_1 \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_1 + w_2 \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_2 + \dots \quad (12)$$

όπου,  $(\mu/\rho)_i$  και  $w_i$  είναι αντίστοιχα ο συντελεστής απορρόφησης μάζας και το ποσοστό κατά βάρος στη συγκεκριμένη ένωση του στοιχείου  $i$ .

**Παράδειγμα:** Από πίνακες βρίσκουμε ότι για τη χαρακτηριστική ακτινοβολία  $Cu_{K\alpha}$  ο συντελεστής απορρόφησης μάζας για το Al (ατομικό βάρος: 26.982 ) και το O (ατομικό βάρος: 15.999 ) είναι αντίστοιχα 50.23 και 11.03  $\text{cm}^2/\text{gr}$ . Να υπολογιστεί ο συντελεστής απορρόφησης μάζας της ένωσης  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

**Απάντηση:** Πρώτα υπολογίζουμε τα  $w_{\text{Al}}$  και  $w_{\text{O}}$  στην ένωση αυτή:

Μοριακό βάρος  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $2 \times 27 + 3 \times 16 = 102$

$$w_{\text{Al}} = \frac{54}{102} = 0.53 \quad w_{\text{O}} = \frac{48}{102} = 0.47$$

Εφαρμόζοντας τη παραπάνω σχέση θα έχουμε:  $((\mu/\rho)_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.53 \times 50.23 \text{ cm}^2/\text{gr} + 0.47 \times 11.03 \text{ cm}^2/\text{gr} = 31.81 \text{ cm}^2/\text{gr}$ .

### ΑΤΟΜΙΚΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Ο ατομικός παράγοντας σκέδασης ορίζεται σαν το λόγο της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου που σκεδάζεται από ένα άτομο  $E_a$  και αυτής που σκεδάζεται από ένα μεμονωμένο ηλεκτρόνιο  $E_e$ , κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες, δηλ. ,

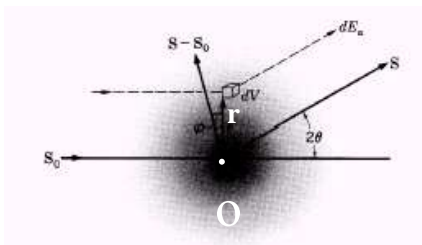
$$f = \frac{E_a}{E_e} \quad (13)$$

Ο ατομικός παράγοντας σκέδασης παίρνει τη μέγιστη τιμή του όταν όλα τα ηλεκτρόνια σκεδάζουν την ακτινοβολία σε φάση.

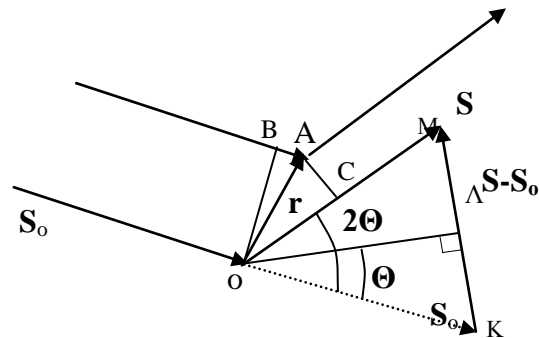
Η ποσότητα φορτίου που περιέχεται σε ένα στοιχειώδη όγκο  $dV$  του ατόμου είναι  $dq = \rho dV$ . Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου που σκεδάζεται από αυτό το στοιχειώδες φορτίο είναι  $dE_e$ . Σύμφωνα με την ηλεκτρομαγνητική θεωρία ο λόγος των εντάσεων του ηλεκτρικού πεδίου στα σκεδαζόμενα κύματα ισούται με το λόγο των φορτίων. Συνεπώς ισχύει:

$$\frac{dE_a}{E_e} = \frac{dq}{e} = \frac{\rho dV}{e} \quad (14)$$

Ο παραπάνω τύπος μας δίνει την ποσότητα  $dE_a$  που σκεδάζεται από ένα στοιχειώδη όγκο  $dV$ . Όταν θέλουμε να αθροίσουμε τη συνεισφορά όλων αυτών των στοιχειωδών όγκων πρέπει να λάβουμε υπόψη τη διαφορά θέσης κάθε σημείου μέσα στο άτομο, δηλαδή ότι το άτομο έχει διαστάσεις. Αυτό μπορεί να γίνει εισάγοντας στην έκφραση για τον ατομικό παράγοντα σκέδασης έναν παράγοντα φάσης που σχετίζεται με τον προσανατολισμό της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης δέσμης ως προς το διάνυσμα θέσης  $\mathbf{r}$  του στοιχειώδους όγκου  $dV$ . Η φυσική που κρύβεται πίσω από αυτή τη διαδικασία είναι απλή και διευκρινίζεται με τα παρακάτω σχήματα. Η διαφορά φάσης οφείλεται στο γεγονός ότι ένα κύμα που σκεδάζεται από ένα στοιχειώδες φορτίο που καταλαμβάνει όγκο  $dV$  και βρίσκεται σε μία θέση  $\mathbf{r}$  από την αρχή των αξόνων θα διανύει διαφορετική διαδρομή σε σχέση με ένα κύμα που σκεδάζεται από αντίστοιχο φορτίο που βρίσκεται στην αρχή των αξόνων. Δηλαδή αν όλο το φορτίο ήταν συγκεντρωμένο στην αρχή των αξόνων όλα τα επιμέρους κύματα θα διαδίδονταν εν φάση και το συνολικό πλάτος θα προέκυπτε από την απλή άθροιση όλων των πλατών. Επομένως η διασπορά του φορτίου στο χώρο αναδεικνύει το φαινόμενο της συμβολής.



α)



β)

Σχήμα-3 Σκέδαση από άτομο.

Στο παραπάνω σχήμα  $\mathbf{S}_0$  είναι το μοναδιαίο διάνυσμα της αρχικής διεύθυνσης, και  $\mathbf{S}$  το μοναδιαίο διάνυσμα στη διεύθυνση σκέδασης. Η διαφορά διαδρομής ενός κύματος που σκεδάζεται από το O από ένα κύμα που σκεδάζεται από το A είναι  $(OC) + (AB) = \mathbf{S} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{r} = (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot \mathbf{r}$ . Οπότε η διαφορά φάσης είναι  $(2\pi/\lambda) (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot \mathbf{r}$ . Σύμφωνα με το σχήμα 3β, το μέτρο του ανύσματος  $(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$  ισούται με  $KM = |(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)| = 2 \sin \theta$ .

Επομένως η συνεισφορά ενός στοιχείου όγκου  $dV$  σε μία θέση  $\mathbf{r}$  από την αρχή των αξόνων, στον ατομικό παράγοντα σκέδασης, θα είναι:

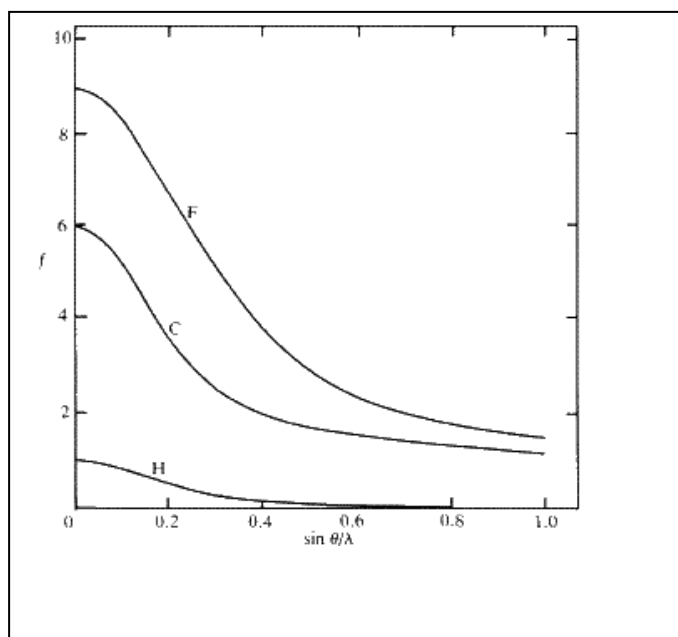
$$df = \frac{\rho(r)}{\epsilon} e^{(2\pi i/\lambda)(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot \mathbf{r}} dV \quad (15)$$

και ολοκληρώνοντας ως προς  $dV$  παίρνουμε:



$$f = \frac{4\pi}{e} \int_0^{\infty} r^2 \rho(r) \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (16)$$

Όπου το  $k$  στην παραπάνω σχέση ισούται με  $2\pi \sin\theta/\lambda$ , και σαν συνάρτηση αυτής της παραμέτρου δίνονται οι τιμές των ατομικών παραγόντων σκέδασης (Σχ.-4). Επειδή ο ατομικός παράγοντας σκέδασης είναι λόγος ιδίων μεγεθών είναι καθαρός αριθμός. Σύμφωνα με ότι είπαμε παραπάνω στην κατευθείαν δέσμη η διαφορά φάσης είναι μηδενική και επομένως ο ατομικός παράγοντας σκέδασης ισούται με τον ατομικό αριθμό  $Z$  του υπό μελέτη στοιχείου (Σχ.-4). Με αύξηση της γωνίας σκέδασης η σκεδαστική συνεισφορά κάθε ατόμου μειώνεται, με αποτέλεσμα σε ένα πείραμα με ακτίνες-Χ η ένταση μειώνεται με τη γωνία σκέδασης.



Σχήμα-4 Οι ατομικοί παράγοντες σκέδασης για τα στοιχεία Υδρογόνου, Άνθρακα και Φθορίου.

### ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΑΠΟ ΙΔΑΝΙΚΟΥΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε σε πειράματα περίθλασης από ένα υλικό. Σύμφωνα με ότι είπαμε παραπάνω για να βρούμε τη σκεδαστική συνεισφορά κάθε ατόμου λάβαμε υπόψη μας τη σκεδαστική συνεισφορά κάθε ηλεκτρονίου και τη διασπορά του στο χώρο. Με την ίδια λογική για να βρούμε τη σκεδαστική συνεισφορά ενός υλικού θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας τη σκεδαστική συνεισφορά κάθε ατόμου και τη διασπορά τους στο χώρο. Στις παραγράφους που

ακολουθούν θα αναφερθούμε κυρίως στα κρυσταλλικά υλικά και γι' αυτό το λόγο θα πρέπει να δώσουμε μία ακριβή περιγραφή ενός κρυστάλλου.

### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΝΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ

Ο κρύσταλλος είναι ένα φυσικό αντικείμενο στο τρισδιάστατο χώρο που ζούμε και με αυστηρή μαθηματική διατύπωση τον θεωρούμε σαν ένα σύνολο σημείων που ονομάζεται Ευθύς Χώρος και συμβολίζεται με  $E^3$ . Κάθε ζεύγος σημείων του φυσικού χώρου τον αντιστοιχίζουμε με ένα άνυσμα ενός διανυσματικού χώρου τριών διαστάσεων με την αυστηρή μαθηματική έννοια του όρου. Με αποτέλεσμα όλα τα χαρακτηριστικά ενός διανυσματικού χώρου να μεταφέρονται στον φυσικό χώρο. Ορίζοντας ένα σημείο του φυσικού χώρου σαν αρχή, τότε η θέση κάθε σημείου του χώρου  $E^3$ , μπορεί να ορισθεί με ένα διάνυσμα:

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} \quad (17)$$

όπου  $X, Y, Z$  πραγματικοί αριθμοί και  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  τα διανύσματα βάσης του διανυσματικού χώρου.

Ακολουθούν μερικοί χρήσιμοι ορισμοί:

**Μοναδιαία κυψελίδα:** το σύνολο των σημείων του χώρου που ορίζονται από τη σχέση

$$x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} \quad (18)$$

με  $x, y, z$  πραγματικούς αριθμούς και να βρίσκονται στο διάστημα  $[0,1]$ .

**Κρυσταλλικό Πλέγμα χώρου:** το σύνολο των σημείων του χώρου που ορίζονται από τη σχέση

$$m_1 \mathbf{a} + m_2 \mathbf{b} + m_3 \mathbf{c} \quad (19)$$

με  $m_1, m_2, m_3$  ακέραιους αριθμούς. Τα σημεία αυτά ονομάζονται **πλεγματικά σημεία**.

**Πλεγματικό επίπεδο ή κρυσταλλογραφικό επίπεδο:** ένα επίπεδο που ορίζεται από τρία μη συγκραμμικά πλεγματικά σημεία.

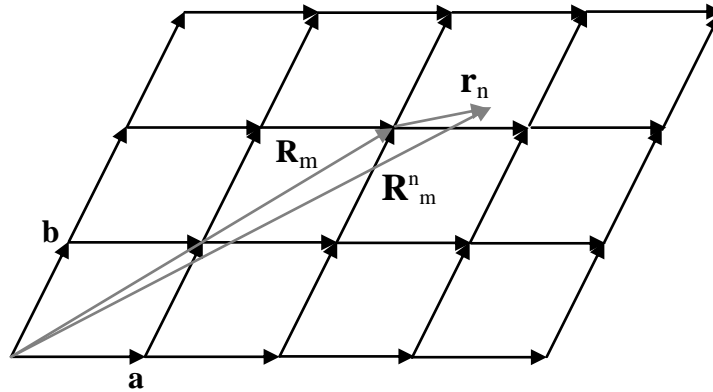
Αποδεικνύεται ότι κάθε πλεγματικό επίπεδο ανήκει σε μία οικογένεια ισαπεχόντων και παράλληλων επιπέδων, που είναι τα γνωστά κρυσταλλογραφικά επίπεδα τα οποία προσδιορίζονται με τους δείκτες Miller.

Η βασική ιδιότητα του κρυστάλλου είναι η τριδιάστατη περιοδικότητα που εμφανίζει στο χώρο. Αυτό το χαρακτηριστικό εκφράζεται με την παραδοχή ότι αν γνωρίζουμε τη θέση και το είδος των ατόμων ενός κρυσταλλικού υλικού σε μία περιοχή του χώρου, στην μοναδιαία κυψελίδα που ορίσαμε παραπάνω, τότε αρκεί να την επαναλάβουμε περιοδικά στο χώρο για να δημιουργήσουμε τον κρύσταλλο.

Τη θέση ενός ατόμου σε μία τυχαία μοναδιαία κυψελίδα μέσα στον κρύσταλλο την ορίζουμε με το διάνυσμα:

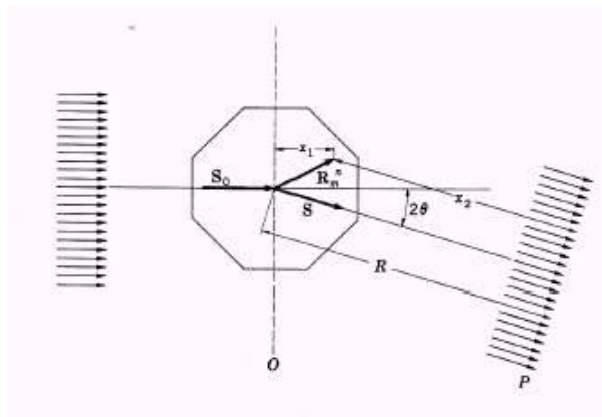
$$\mathbf{R}_m^n = \mathbf{R}_m + \mathbf{r}_n = m_1 \mathbf{a} + m_2 \mathbf{b} + m_3 \mathbf{c} + \mathbf{r}_n \quad (20)$$

κατ' αναλογία με το σχήμα-5 που μας δείχνει μια περιοδική δομή ενός κρυστάλλου στις δύο διαστάσεις.



Σχήμα-5. Θέση ενός ατόμου σε ένα διδιάστατο κρύσταλλο.

**Περίθλαση ακτίνων-γ από έναν κρυστάλλο.**



Σχήμα-6

Η θέση ενός ατόμου μέσα στον κρύσταλλο μπορεί να παρασταθεί με το διάνυσμα:  $\mathbf{R}_m^n = m_1 \mathbf{a} + m_2 \mathbf{b} + m_3 \mathbf{c} + \mathbf{r}_n$ , όπου οι τρεις πρώτοι όροι παριστάνουν ένα διάνυσμα πλέγματος, δηλαδή το διάνυσμα θέσης της αρχής της  $m$  κυψελίδας, ο τέταρτος όρος παριστάνει το διάνυσμα από την αρχή μιας μοναδιαίας κυψελίδας μέχρι το  $n$  άτομο της κυψελίδας και τα  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  είναι τα θεμελιώδη διανύσματα μετατόπισης που ορίζουν τη θεμελιώδη κυψελίδα.

Αν υποθέσουμε ότι οι ακτίνες- $X$  σε μια μονοχρωματική προσπίπτουσα δέσμη έχουν μήκος κύματος  $\lambda$  και σχηματίζουν ένα μέτωπο κύματος στην αρχή  $O$  του

κρυστάλλου. Μέχρι το μέτωπο αυτό κύματος να φτάσει στο άτομο που βρίσκεται στο τέλος του διανύσματος  $R_m^n$ , έχει διανύσει απόσταση  $x_1$ , έτσι ώστε η στιγμιαία τιμή του ηλεκτρικού πεδίου σε αυτό το σημείο να είναι:

$$\varepsilon_0 = E_0 e^{2\pi i[(c/\lambda)t - (1/\lambda)x_1]} \quad (21)$$

όπου  $E_0$  είναι το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου της προσπίπτουσας δέσμης. Το άτομο σκεδάζει την προσπίπτουσα ακτινοβολία, με αποτέλεσμα, όταν αυτή φθάνει το σημείο P, σε απόσταση  $x_2$  από το άτομο (Σχήμα 6), η τιμή του πεδίου να είναι:

$$\varepsilon_P = f_n \frac{e^2 E_0}{mc^2 R} e^{2\pi i[(c/\lambda)t - (1/\lambda)(x_1 + x_2)]} \quad (22)$$

Εκφράζοντας το συνολικό δρόμο  $x_1 + x_2$  συναρτήσει των αποστάσεων  $R, S, S_0, R_m^n$  (Σχήμα 6) παίρνουμε την παρακάτω έκφραση για το πεδίο γύρω από το σημείο P.

$$\varepsilon_P = \frac{e^2 E_0}{mc^2 R} f_n e^{2\pi i \left( \frac{c}{\lambda} t - \frac{1}{\lambda} [R - (S - S_0) \cdot R_m^n] \right)} \quad (23)$$

Τέλος, η στιγμιαία τιμή του πεδίου στο σημείο P, εξαιτίας της σκέδασης από ολόκληρο τον κρύσταλλο δίνεται από τη σχέση:

$$\varepsilon_P = \frac{e^2 E_0}{mc^2 R} \sum_n \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} f_n e^{2\pi i \left[ \frac{c}{\lambda} t - \frac{R}{\lambda} + \left( \frac{S - S_0}{\lambda} \right) \cdot (r_n + m_1 a + m_2 b + m_3 c) \right]} \quad (24)$$

Ξεχωρίζοντας τους όρους που εξαρτώνται από τα  $n, m_1, m_2, m_3$  και εισάγοντας τον παράγοντα δομής που δίνεται από τη σχέση:

$$F = \sum_n f_n e^{(2\pi i/\lambda)(S - S_0) \cdot r_n} \quad (25)$$

η προηγούμενη σχέση μπορεί να γραφεί:

$$\varepsilon_P = \frac{e^2 E_0}{mc^2 R} e^{(2\pi i/\lambda)(ct - R)} F \sum_{m_1} e^{(2\pi i/\lambda)(S - S_0) \cdot m_1 a} \sum_{m_2} e^{(2\pi i/\lambda)(S - S_0) \cdot m_2 b} \sum_{m_3} e^{(2\pi i/\lambda)(S - S_0) \cdot m_3 c} \quad (26)$$

Τελικά καταλήγουμε στη **συνάρτηση περίθλασης** που δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\frac{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (S - S_0) \cdot M_1 a \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (S - S_0) \cdot M_2 b \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (S - S_0) \cdot M_3 c}{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (S - S_0) \cdot a \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (S - S_0) \cdot b \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (S - S_0) \cdot c} \quad (27)$$

Τα τρία κλάσματα στην παραπάνω συνάρτηση είναι της μορφής  $(\sin^2 Mx)/\sin^2 x$ , της οποίας η γραφική παράσταση φαίνεται στο Σχήμα 7. Η συνάρτηση αυτή είναι παντού σχεδόν μηδέν, εκτός από τα σημεία με  $x=n\pi$ , όπου  $n$  ακέραιος από 0 μέχρι άπειρο. Στα σημεία με  $x=n\pi$  παίρνει τη τιμή  $M^2$ . Η ένταση  $I_p$ , λοιπόν, θα είναι σχεδόν παντού 0 εκτός από τότε που και τα τρία κλάσματα πάρουν τη μέγιστη τιμή τους  $M_1^2$ ,  $M_2^2$ ,  $M_3^2$  αντίστοιχα. Επομένως η ένταση παίρνει τη μέγιστη τιμή όταν συναληθεύουν οι τρεις παρακάτω εξισώσεις :

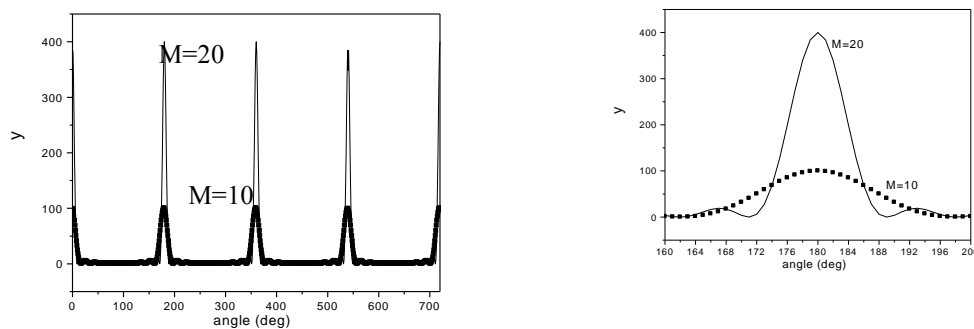
$$(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)\cdot\mathbf{a}=h\lambda \quad \alpha)$$

$$(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)\cdot\mathbf{b}=h\lambda \quad \beta) \tag{28}$$

$$(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)\cdot\mathbf{c}=h\lambda \quad \gamma)$$

που είναι γνωστές ως συνθήκες Laue. Οι  $h,k,l$  είναι ακέραιοι αριθμοί.

**Συνάρτηση περίθλασης:** Η συνάρτηση  $y=(\sin^2 Mx)/\sin^2 x$  είναι γνωστή ως συνάρτηση περίθλασης και βάση αυτής ερμηνεύονται τα πειράματα περίθλασης ακτίνων-X από ένα κρύσταλλο. Η συνάρτηση αυτή προκύπτει σαν αποτέλεσμα του γεγονότος ότι ο κρύσταλλος έχει περιοδικότητα στο χώρο. Το βασικό χαρακτηριστικό αυτής της συνάρτησης είναι οι οξύτερες κορυφές σε συγκεκριμένες διευθύνσεις στο χώρο. Στις θέσεις  $x=n\pi$  εμφανίζει οξύτερες κορυφές με μέγιστη τιμή  $M^2$  και τιμές ημιπλάτους της καμπύλης στο μισό της έντασης ίσο με  $1/M$ . Επομένως όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των περιόδων που συνεισφέρουν στη σκέδαση τόσο οξύτερες είναι οι κορυφές.



Σχήμα-7 Γραφική παράσταση της συνάρτησης περίθλασης  $y=(\sin^2 Mx)/\sin^2 x$ .

**Αντίστροφο πλέγμα:** Οι εξισώσεις Laue είναι η αφορμή για τον ορισμό του αντιστρόφου πλέγματος που είναι μια πολύ χρήσιμη έννοια για την ερμηνεία των πειραμάτων περίθλασης. Συγκεκριμένα το διάνυσμα  $(\mathbf{S}-\mathbf{S}_0)/\lambda$  μπορούμε να θεωρήσουμε ότι είναι ισοδύναμο με το διάνυσμα  $\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$  αν ισχύουν οι σχέσεις:

$$\begin{array}{lll}
\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 1 & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = 0 & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = 0 \\
\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0 & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 1 & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0 \\
\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = 0 & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = 0 & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1
\end{array} \quad (29)$$

Τα διανύσματα  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  αποτελούν τη βάση του αντιστρόφου πλέγματος, και το σύνολο των σημείων που προκύπτει από όλους τους γραμμικούς συνδιασμούς αυτών των διανυσμάτων με τους ακέραιους  $h$ ,  $k$ ,  $l$  αποτελεί το αντίστροφο πλέγμα κατ' αναλογία με το ευθύ πλέγμα που ορίσαμε προηγουμένως. Η ένταση επομένως θα παίρνει υψηλές τιμές μόνο γύρω από τα σημεία  $(h,k,l)$  ή κόμβους του αντιστρόφου πλέγματος. Σε κάθε ένα τέτοιο σημείο ο παράγοντας δομής  $F$  της σχέσης (25) παίρνει τη μορφή:

$$F = \sum_n f_n e^{2\pi i(hx+ky+lz)} = F_{hkl} \quad (30)$$

όπου η άθροιση  $n$  γίνεται πάνω σε όλα τα άτομα της κυψελίδας.

### Τελική σχέση έντασης από μικρό κρύσταλλο

Η έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε ένα σημείο του αντιστρόφου πλέγματος θα δίνεται επομένως από τη σχέση:

$$I_{hkl} = I_e F_{hkl} M^2 \quad (31)$$

Όπου  $M = M_1 M_2 M_3$  είναι ο ολικός αριθμός μοναδιαίων κυψελίδων στο κρύσταλλο.

Η σχέση (31) μας δίνει την ένταση στη κορυφή ενός μεγίστου. Σε μία πειραματική μέτρηση η ένταση γύρω από μία ανάκλαση παρουσιάζει διασπορά με αποτέλεσμα η πειραματική τιμή των μετρούμενων εντάσεων σε κάθε κορυφή να συγκρίνεται με το ολοκλήρωμα της αναμενόμενης έντασης σε όλη την περιοχή ενός μεγίστου ή ενός κόμβου  $(h,k,l)$  του αντιστρόφου πλέγματος. Πρακτικά δηλαδή ολοκληρώνεται η σχέση (27). Το τελικό αποτέλεσμα δίνεται από τη σχέση:

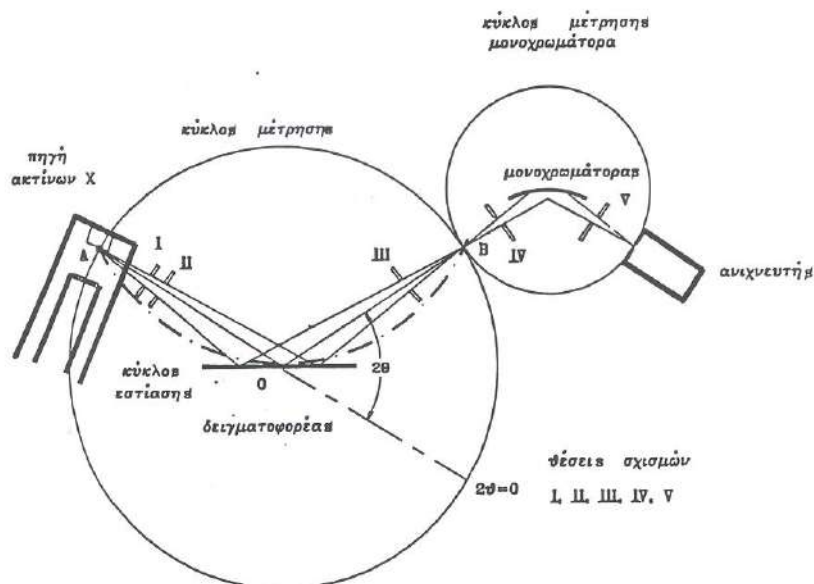
$$R_{hkl} = \frac{\lambda^3 e^4}{m^2 c^4} \frac{1}{V_{\text{cell}}^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta} |F_{hkl}|^2 \Delta V \quad (32)$$

Σε πιο απλή μορφή η παραπάνω σχέση γράφεται  $R_{hkl} = S L_p F_{hkl}^2 \Delta V$ . Όπου  $S = [(\lambda^3 e^4)/(m^2 c^4 V_{\text{cell}}^2)]$  περιλαμβάνει τις σταθερές που υπεισέρχονται στη σχέση της έντασης,  $L_p$  είναι παράγοντας Lorentz και πόλωσης και  $\Delta V$  ο όγκος του ακτινοβολουμένου κρυστάλλου. Η θεωρία που αναπτύχθηκε προηγουμένως για να εξαχθεί η παραπάνω σχέση είναι γνωστή ως κινηματική θεωρία, και προκειμένου να εφαρμοσθεί θα πρέπει ο υπό μελέτη κρύσταλλος να είναι μικρός σε μέγεθος ώστε να είναι δυνατόν να αγνοηθεί η απορρόφηση των ακτίνων- $X$  κατά τη διάδοση τους μέσα από τον κρύσταλλο. Επιπλέον για μεγάλο μέγεθος τέλειο κρύσταλλο η παραπάνω θεωρία είναι ανεπαρκής και για την ερμηνεία των πειραματικά μετρημένων εντάσεων εφαρμόζεται η δυναμική θεωρία. Οι πιο εκτεταμένες πρακτικά εφαρμογές της περίθλασης ακτίνων- $X$  αφορούν τη μελέτη μονοκρυστάλλων όπου εφαρμόζεται το

μοντέλο του μωσαϊκού κρυστάλλου και ή μελέτη δειγμάτων σε πολυκρυσταλλική μορφή. Και στις δύο περιπτώσεις βρίσκουν εφαρμογή τα αποτελέσματα της κινηματικής θεωρίας, που έχουν σαν στόχο τον υπολογισμό των παραγόντων δομής.

### Περίθλαση ακτίνων-X από πολυκρυσταλλικά δείγματα

Σ' αυτή την εργασία θα μελετηθούν πειραματικά πολυκρυσταλλικά δείγματα με ακτίνες-X. Οι μετρήσεις έγιναν στο Ινστιτούτο Επιστημών Υλικών του Εθνικού

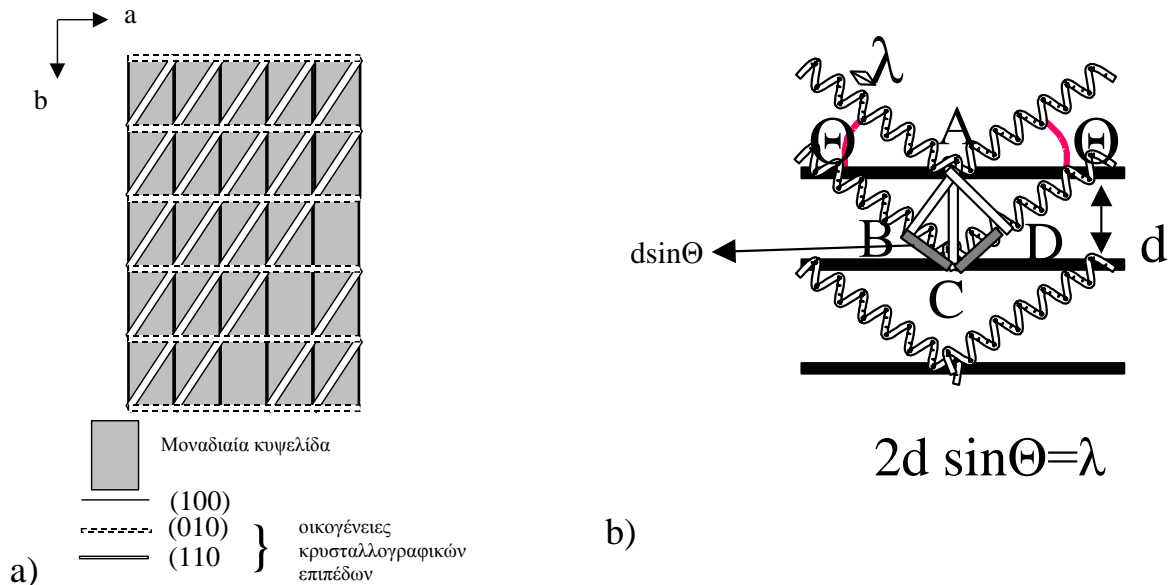


Σχήμα 8 περιθλασίμετρο D500 της SIEMENS,

Κέντρου Ερευνών Φυσικών Επιστημών ``ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ``. Για τη μελέτη των δειγμάτων με περίθλαση ακτίνων X, χρησιμοποιείται το πλήρως αυτοματοποιημένο περιθλασίμετρο D500 της SIEMENS, του οποίου η βασική γεωμετρική διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 8

Συγκεκριμένα, τα κύρια μέρη του περιθλασίμετρου είναι: α) η πηγή ακτίνων-X, β) ο δείγματοφορέας, γ) ο μονοχρωμάτορας και δ) ο ανιχνευτής. Το κάθε κονιορτοποιημένο δείγμα τοποθετείται σε επίπεδο δείγματοφορέα. Μία αποκλίνουσα δέσμη ακτινοβολίας-X από την πηγή, αφού περάσει μέσα από κατάλληλα διαφράγματα B-I και B-II(Σχ. 8), περιθλάται από το δείγμα. Στη συνέχεια, συγκλίνει και περνά από το διάφραγμα B-III, ευθυγραμμίζεται περνώντας μέσα από κατάλληλες διατάξεις (Soller slits), προσπίπτει στο μονοχρωμάτορας (από μονοκρύσταλλο γραφίτη), όπου αφαιρείται η συνεισφορά της ακτινοβολίας  $K_{\beta}$  και στη συνέχεια ανιχνεύεται από τον απαριθμητή (σχισμή B-IV). Η σχισμή του απαριθμητή ( και φυσικά και ο απαριθμητής) κινείται πάνω στον κύκλο μέτρησης M ( σημείο O στο Σχήμα 8), έτσι ώστε να σαρώνει το επιθυμητό εύρος των γωνιών  $2\theta$ . Η σάρωση είναι τύπου  $\theta/2\theta$  δηλαδή αν η επιφάνεια του δείγματοφορέα σχηματίζει γωνία  $\theta$  με την διεύθυνση διάδοσης της αρχικής δέσμης ο ανιχνευτής βρίσκεται πάνω στο κύκλο μέτρησης σε γωνία  $2\theta$  ως προς την αρχική δέσμη. Για να έχουν η επιφάνεια του δείγματος και ο ανιχνευτής σε κάθε χρονική στιγμή αυτή τη γωνιακή σχέση θα πρέπει ο ανιχνευτής να στρέφεται με διπλάσια γωνιακή κίνηση από τον δείγματοφορέα.

Επομένως με τον τύπο σάρωσης  $\Theta/2\Theta$  η πηγή με τον ανιχνευτή βρίσκονται πάντα σε σχέση αντικειμένου ειδώλου, θεωρώντας την επιφάνεια του δειγματοφορέα σαν κάτοπτρο. Η ανάγκη για αυτή τη σχετική κίνηση προέρχεται από το νόμο του Bragg, πάνω στον οποίο βασίζεται η παρούσα τεχνική.



Σχήμα 9. α) Σχηματική παράσταση περιοδικής δομής. Μοναδιαία Κυψελίδα-Οικογένειες κρυσταλλογραφικών επιπέδων. β) Νόμος του Bragg

Τα δείγματα που μελετώνται είναι σε πολυκρυσταλλική μορφή, δηλαδή αποτελούνται από πολλούς μικρούς μονοκρυστάλλους. Ως γνωστόν το χαρακτηριστικό γνώρισμα κάθε μονοκρυστάλλου είναι η περιοδική δομή. Η περιγραφή μιάς περιοδικής δομής (σχ.-9α) μπορεί να γίνει είτε με βάση τη δομική της μονάδα, δηλ. τη μοναδιαία κυψελίδα είτε με βάση τις οικογένειες των κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο κάθε οικογένεια κρυσταλλογραφικών επιπέδων χαρακτηρίζεται από τους δείκτες Miller (hkl) και αποτελείται από ένα σύνολο παράλληλων και ισαπεχόντων επιπέδων. Η απόσταση των διαδοχικών επιπέδων συμβολίζεται με  $d$ . Όπως αποδείχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η εικόνα του κρυστάλλου που βασίζεται στη ιδιότητα της περιοδικότητας είναι χρήσιμη για την εξαγωγή των εξισώσεων που δίνουν την αναμενόμενη ένταση από ένα πείραμα περίθλασης ακτίνων- $\chi$ , ενώ η εικόνα που βασίζεται στην περιγραφή με τις οικογένειες των κρυσταλλογραφικών επιπέδων είναι χρήσιμη για την πραγματοποίηση των πειραμάτων και το σχεδιασμό των πειραματικών συσκευών. Όπως αποδεικνύεται οι δυο περιγραφές είναι ισοδύναμες.

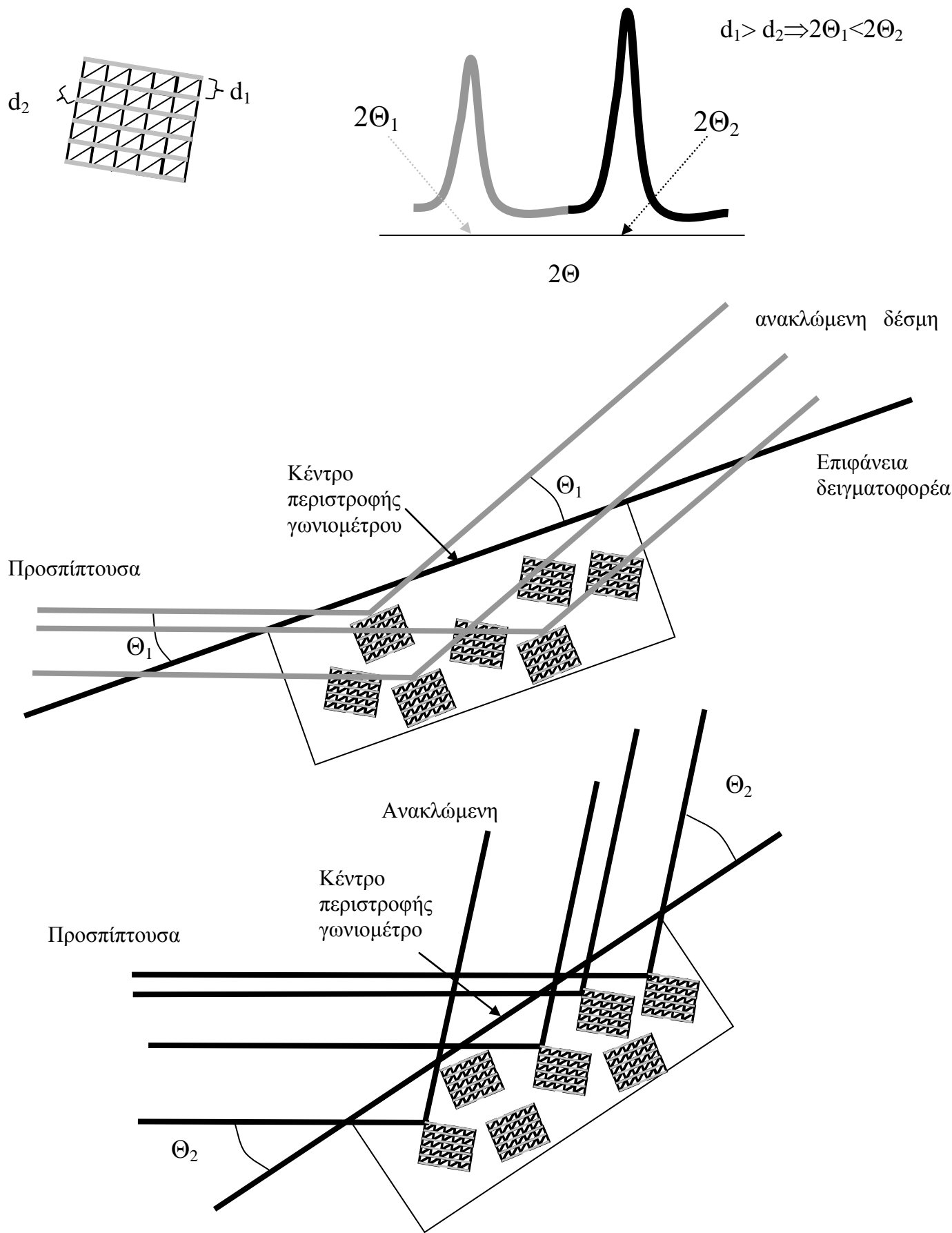
Σύμφωνα με το νόμο του Bragg δύο δέσμες ακτίνων- $X$  θα σκεδάζονται ενισχυτικά από δύο γειτονικά επίπεδα αν η συνολική διαφορά διαδρομής αυτών των δύο κυμάτων ισούται με ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα (σχήμα-9β): επειδή  $AC=d$ ,  $BC+CD=d\sin\Theta+d\sin\Theta=n\lambda \Rightarrow 2 d\sin\Theta= n\lambda$ . Από όπου προκύπτει ότι η σχέση της



προσπίπτουσας με την σκεδαζόμενη δέσμη είναι σχέση προσπίπτουσας με ανακλώμενη δέσμη. Σ' αυτή τη σχέση οφείλουν την ονομασία τους, "ανακλάσεις Bragg", οι χαρακτηριστικές κορυφές ενός περιθλασιγράμματος ακτίνων-X από κρυσταλλικά δείγματα. Η γωνιακή θέση του ανιχνευτή πάνω στο κύκλο μέτρησης καταγράφεται ως προς την διεύθυνση της αρχικής δέσμης, που ορίζει και το μηδέν της κλίμακας των γωνιών. Η γωνιακή θέση εκφράζεται σαν  $2\Theta$ . Το αποτέλεσμα της περίθλασης των ακτίνων-X μέσα από το πολυκρυσταλλικό δείγμα είναι η λήψη του περιθλασιγράμματος (διάγραμμα περίθλασης), το οποίο έχει τη μορφή διαδοχικών κορυφών (Bragg peaks, σχήμα). Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο τυχαίο προσανατολισμό των μικροκρυσταλλιτών μέσα στο δείγμα. Ένα σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής καταγραφής ενός διαγράμματος περίθλασης από πολυκρυσταλλικό δείγμα δίνεται στο σχήμα-10. Η ένταση που μετράμε σε μια γωνία  $\Theta_1$  είναι το αποτέλεσμα της συνεισφοράς πολλών κρυσταλλιτών οι οποίοι έχουν τα αντίστοιχα κρυσταλλογραφικά επίπεδα ( με απόσταση γειτονικών επιπέδων  $d_1$ ) παράλληλα προς την επιφάνεια του δειγματοφορέα. Αυτή η απαίτηση εξασφαλίζει την υψηλή ένταση για μια ανάκλαση από μία οικογένεια κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Για να γίνει αναγωγή της μετρούμενης έντασης από κάθε ανάκλαση του διαγράμματος σε μεγέθη παράγοντας δομής, θα πρέπει ο ίδιος αριθμός κρυσταλλιτών να είναι προσανατολισμένοι σε κάθε μία οικογένεια κρυσταλλογραφικών επιπέδων, όπως σχηματικά παρουσιάζεται στο σχήμα-10. Αυτό εξασφαλίζεται όταν ικανοποιείται η βασική προϋπόθεση για την ανάλυση ενός πολυκρυσταλλικού δείγματος, δηλαδή ο τυχαίος προσανατολισμός των κρυσταλλιτών. Στην αντίθετη περίπτωση το δείγμα εμφανίζει προσανατολισμό και προκειμένου να χρησιμοποιηθεί το διάγραμμα για ανάλυση θα πρέπει να γίνουν κατάλληλες διορθώσεις στις τιμές της έντασης.

Η περίθλαση των ακτίνων-X σε κρυσταλλικά δείγματα σκόνης μας δίνει ουσιαστικά τρεις τύπους πληροφορίας:

- 1. Τη γωνιακή θέση των γραμμών περίθλασης, από την οποία παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με τη γεωμετρία της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυστάλλου.*
- 2. Τις εντάσεις των γραμμών περίθλασης, από τις οποίες παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με τον τύπο των ατόμων που περιέχονται στη μοναδιαία κυψελίδα, τη διάταξή τους καθώς και για το αν υπάρχει προσανατολισμός των σωματιδίων..*
- 3. Το σχήμα των γραμμών περίθλασης, που σχετίζεται με τις διαστάσεις των σωματιδίων και με παραμορφώσεις των κρυσταλλιτών καθώς και με διαπλάτυνση των γραμμών, λόγω του ίδιου του περιθλασίμετρου.*



Σχήμα-10. Σχηματική παρουσίαση της καταγραφής ενός φάσματος περίθλασης από πολυκρυσταλλικό δείγμα σε περίθασίμετρο γεωμετρίας Bragg-Brentano.

Οι δύο πρώτες πληροφορίες βρίσκουν εφαρμογή στη πιο διαδεδομένη χρήση της μεθόδου που είναι η αξιοποίηση ενός διαγράμματος περίθλασης για τον χαρακτηρισμό ενός δείγματος. Ο μη καταστροφικός χαρακτήρας της τεχνικής τη καθιστά μοναδική σαν τεχνική για το χαρακτηρισμό, δηλαδή τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών ενώσεων που απαρτίζουν ένα δείγμα.

Από τη γωνιακή θέση  $2\Theta$  κάθε ανάκλασης Bragg σε ένα διάγραμμα περίθλασης, με εφαρμογή του νόμου του Bragg προσδιορίζεται η τιμή  $d$  της απόστασης της οικογένειας των επιπέδων με δείκτες Miller  $hkl$ .

$$\begin{aligned} 1/d^2 &= Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk, \\ A &= (a^*)^2, B = (b^*)^2, C = (c^*)^2, \\ D &= 2b^*c^* \cos\alpha^*, E = 2a^*c^* \cos\beta^*, F = 2a^*b^* \cos\gamma^*, \end{aligned} \quad (33)$$

Όπου  $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$  οι διαστάσεις της κυψελίδας του αντιστρόφου πλέγματος.

Ένα διάγραμμα περίθλασης παρουσιάζεται με τη μορφή διαγράμματος X-Y, όπου στον άξονα X δίνεται η γωνία  $2\Theta$  και στον άξονα Y ή ένταση των μετρούμενων ακτίνων-X. Ο αριθμός των γεγονότων (ένταση ακτίνων-X) που καταμετρούνται από τον απαριθμητή στο  $i$ -οστό βήμα του γωνιόμετρου (ή στην αντίστοιχη γωνία  $2\Theta_i$ ) δίνεται από τη σχέση:

$$Y_i^{obs} = Y_i^b + \sum_{P=1}^P \sum_{K=1}^K L_{kp} [F_{kp}]^2 T_{kp} m_{kp} G_{kp}(2\Theta_i - 2\Theta_{kp}), \quad (35)$$

όπου  $Y_i^b$  είναι ο αριθμός των γεγονότων του υπόβαθρου στο  $i$ -οστό βήμα,  $P$  είναι ο αριθμός των φάσεων που περιέχονται στο δείγμα και  $K$  είναι ο αριθμός των ανακλάσεων Bragg (ανάκλαση των ακτίνων-X από το κρυσταλλικό δείγμα) που συνεισφέρουν στο  $i$ -οστό βήμα. Η σχέση 35 είναι εφαρμογή της σχέσης 32 στη περίπτωση περίθλασης από πολυκρυσταλλικό δείγμα.

Αναλυτικότερα για κάθε όρο της σχέσης 35 έχουμε:

Παράγοντας κλίμακας  $K$ . Αποτελεί μία ομαδοποίηση διαφόρων φυσικών σταθερών, που εξαρτώνται και από το δείγμα και από το όργανο μέτρησης και είναι χαρακτηριστικό κάθε φάσης. Επίσης εξαρτάται και από την ένταση της αρχικής δέσμης.

Παράγοντας Lorentz-πόλωσης  $L_p$ . Είναι ένας διορθωτικός παράγοντας, που δίνεται από τη σχέση

$$L_{kp}(2\Theta_k) = (1 + C \cos^2(2\Theta_k)) / 2\sin^2\Theta_k \cos\Theta_k, \quad (36)$$

όπου  $C$  είναι μία παράμετρος που διορθώνει την ένταση, λόγω της παρουσίας μονοχρωμάτορα για την αφαίρεση της ακτινοβολίας  $K_\beta$ .

Παράγοντας δομής  $F$ . Ο παράγοντας δομής  $F$  υπολογίζεται από τη σχέση 30.

Παράγοντας πολλαπλότητας  $m$ . Προέρχεται από το γεγονός ότι γενικά υπάρχουν ομάδες επιπέδων(  $hkl$ ) που ενώ έχουν διαφορετικούς προσανατολισμούς μέσα στον κρύσταλλο, έχουν ίδιο  $d$  και ίδιο  $F^2$ . Ο παράγοντας πολλαπλότητας υπολογίζεται, βρίσκοντας τον αριθμό των διαφορετικών  $\pm h, \pm k, \pm l$  που έχουν ίδια  $d$  και  $F^2$ .

Συνάρτηση σχήματος  $G$ . Το αριθμητικό μοντέλο περιγραφής μίας γραμμής περίθλασης( δηλαδή της γραφικής παράστασης που αντιπροσωπεύει το αποτέλεσμα του σκεδασμού ακτίνων- $X$  από τους κρυστάλλους) απαιτεί τη χρήση μίας αριθμητικής συνάρτησης, που ονομάζεται *συνάρτηση σχήματος*( profile shape function ή PSF). Οι συναρτήσεις σχήματος τυπικά καθορίζονται από τρεις παραμέτρους: (1) τη θέση της γραμμής  $2\Theta_k$ , (2) την ένταση της γραμμής  $I_0$  και (3) το πλάτος της γραμμής, εκφρασμένο ως το μέγιστο πλάτος στο μισό του μέγιστου ύψους( full-width at half-maximum, FWHM ή  $H_k$ ). Υπάρχουν αρκετές συναρτήσεις σχήματος με πίο γνωστές την Γκαουσιανή ( $G$ ), που χρησιμοποιείται στην περίθλαση νετρονίων και τη Λορεντζιανή ( $L$ ), αλλά οι πίο αποτελεσματικές στην περίπτωση των ακτίνων- $X$  είναι η Pearson VII και η Pseudo-Voigt, που το σχήμα τους ποικίλει από Γκαουσιανή μέχρι Λορεντζιανή.

## Συμμετρία και κρύσταλλος

Η συμμετρία των κρυστάλλων προκύπτει αν θεωρήσουμε μετασχηματισμούς που κινούν το κρύσταλλο κατά τέτοιο τρόπο ώστε ο κρύσταλλος να πέφτει πάλι πάνω στον ίδιο. Βασικό χαρακτηριστικό ενός τέτοιου μετασχηματισμού των κρυστάλλων είναι, η διατήρηση των αποστάσεων και των γωνιών. Οι μετασχηματισμοί που αφήνουν αναλλοίωτες τις αποστάσεις και συνεπώς και τις γωνίες, ονομάζονται ισομετρίες.

### •Ισομετρία

Μία ισομετρία είναι μια απεικόνιση  $f$ , 1-1 και επί του διανυσματικού χώρου  $V$  πάνω στον εαυτό του τέτοια ώστε, για κάθε  $\vec{u}, \vec{v}$  που ανήκουν στο  $V$ , η απόσταση μεταξύ των άκρων των ανυσμάτων  $\vec{u}$  και  $\vec{v}$  να ισούται με την απόσταση των άκρων των ανυσμάτων  $\vec{u}'$  και  $\vec{v}'$  ( $\vec{u} \xrightarrow{f} \vec{u}'$ ), ( $\vec{v} \xrightarrow{f} \vec{v}'$ )

### •Γραμμική ισομετρία:

Ορισμός: μία ισομετρία  $f$  είναι γραμμική ισομετρία αν για κάθε  $\vec{u}, \vec{v}$  που ανήκουν στον  $V$  και κάθε  $x$  που ανήκει στο  $R$  ισχύει:

$$f(\vec{u} + \vec{v}) = f(\vec{u}) + f(\vec{v}) \text{ και } f(x\vec{v}) = xf(\vec{v})$$

Θεώρημα: Η σύνθεση δύο γραμμικών ισομετριών είναι γραμμική ισομετρία, δηλαδή: αν  $f, g$  είναι γραμμικές ισομετρίες για κάθε  $\vec{u}, \vec{v}$  που ανήκουν στον  $V$  και κάθε  $x$  που ανήκει στο  $R$  θα ισχύει:

$$f \circ g(\vec{u} + \vec{v}) = f \circ g(\vec{u}) + f \circ g(\vec{v}) \text{ και } f \circ g(x\vec{v}) = xf \circ g(\vec{v})$$

όπου το σύμβολο "ο"  $\Rightarrow f \circ g(\vec{v}) = f(g(\vec{v}))$

### •Αναπαράσταση των γραμμικών ισομετριών με πίνακες :

Έστω  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  τα ανύσματα βάσης του διανυσματικού χώρου  $V$  και  $f$  μια γραμμική ισομετρία του  $V \xrightarrow{f} V$ . Η απεικόνιση ενός ανύσματος  $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \in V$  θα γράφεται:

$$\vec{r}' = x'\vec{a} + y'\vec{b} + z'\vec{c} = f(\vec{r}) = xf(\vec{a}) + yf(\vec{b}) + zf(\vec{c})$$

επειδή η  $f$  είναι  $V \xrightarrow{f} V$ , τα  $f(\vec{a}), f(\vec{b}), f(\vec{c})$  είναι ανύσματα του  $V$  επομένως μπορούν να γραφούν :

$$\begin{aligned}\vec{a}' &= f(\vec{a}) = A_{11}\vec{a} + A_{21}\vec{b} + A_{31}\vec{c} \\ \vec{b}' &= f(\vec{b}) = A_{12}\vec{a} + A_{22}\vec{b} + A_{32}\vec{c} \\ \vec{c}' &= f(\vec{c}) = A_{13}\vec{a} + A_{23}\vec{b} + A_{33}\vec{c}\end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας στη παραπάνω τις γραμμικές απεικονίσεις των ανυσμάτων βάσης προκύπτει η ισομετρία  $f$  σε μορφή πίνακα:

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

*Παρατήρηση:* αν τα ανύσματα βάσης συνδέονται με έναν πίνακα  $\mathbf{A}$ , οι συντεταγμένες συνδέονται με τον ανάστροφο  $\mathbf{A}^t$ .

#### • Διεργασίες Συμμετρίας

Με βάση τον ορισμό της ισομετρίας μια Διεργασία Συμμετρίας ορίζεται ως εξής:

Έστω  $B$  ένα υποσύνολο σημείων του χώρου  $E^3$  και  $\mathbf{B}$  το υποσύνολο των ανυσμάτων  $\vec{b}$  του  $V$  που αντιστοιχούν στο υποσύνολο σημείων  $B$ . Αν  $f$  είναι μία ισομετρία τότε  $f(\mathbf{B}) = \{ \vec{b}' / \vec{b} \xrightarrow{f} \vec{b}' \}$ . Η ισομετρία  $f$  είναι μια διεργασία συμμετρίας αν  $f(\mathbf{B}) = \mathbf{B}$ , δηλαδή η ισομετρία  $f$  απεικονίζει το υποσύνολο  $\mathbf{B}$  στον εαυτό του. Η διεργασία συμμετρίας είναι γραμμική ισομετρία.

Θεώρημα: Το σύνολο των ισομετριών που αφήνουν αναλλοίωτο ένα αντικείμενο σχηματίζουν μία Ομάδα Συμμετρίας.

Ορισμός: Κρυσταλλογραφική Ομάδα Συμμετρίας ονομάζεται η ομάδα ισομετριών που αφήνει το ευθύ πλέγμα αναλλοίωτο.

Ορισμός: Κρυσταλλογραφική Ομάδα Συμμετρίας Σημείου (Κ.Ο.Σ.Σ) ονομάζεται η κρυσταλλογραφική ομάδα σημείου που αφήνει αναλλοίωτο ένα σημείο στο χώρο.

Θεώρημα : Οι Κ.Ο.Σ.Σ. έχουν πεπερασμένο αριθμό στοιχείων.

• Το κρυσταλλικό πλέγματα του ευθέως χώρου χωρίζονται σε κεντρωμένα και σε μη-κεντρωμένα. Τα μη-κεντρωμένα πλέγματα περιέχουν ένα πλεγματικό σημείο ανά κυψελίδα, ενώ τα κεντρωμένα περιεχόμενα (έως τέσσερα).

• Με βάση την απεικόνιση των ισομετριών με μορφή πίνακα, προκύπτουν οι δυνατές διεργασίες συμμετρίας οι οποίες είναι συμβιβαστές με ένα μη-κεντρωμένο κρυσταλλικό πλέγμα  $L$ . Έστω  $A$  ο πίνακας που παριστά μία διεργασία συμμετρίας που αφήνει αναλλοίωτο το  $L \Rightarrow \mathbf{r}' = A\mathbf{r}$  όπου  $\mathbf{r}', \mathbf{r}$  ανύσματα πλέγματος. Έπειδη αυτή η

σχέση θα πρέπει να ισχύει για κάθε  $\mathbf{r}'$  και  $\mathbf{r}$ , τα στοιχεία του πίνακα A θα είναι ακέραιοι αριθμοί.

Οι ισομετρίες διατηρούν το μέτρο των ανυσμάτων επομένως:

$\vec{r}' \bullet \vec{r}' = \vec{r} \bullet \vec{r}$ . (Υπενθύμιση: μετρικός τανυστής G για ένα χώρο τριών διαστάσεων είναι ένας συμμετρικός πίνακας 3x3 που έχει σαν στοιχεία τα εσωτερικά γινόμενα των ανυσμάτων βάσης). Με τη βοήθεια του μετρικού τανυστή  $\mathbf{r}' \bullet \mathbf{r}' = \mathbf{r} \bullet \mathbf{r} \Rightarrow \mathbf{r}'^t \mathbf{A} \mathbf{G} \mathbf{A} \mathbf{r} = \mathbf{r}^t \mathbf{G} \mathbf{r}$ . Επειδή η τελευταία σχέση θα πρέπει να ισχύει για κάθε  $\mathbf{r}$ , θα έχουμε:  $\mathbf{G} = \mathbf{A}^t \mathbf{G} \mathbf{A}$ . Όλοι οι πίνακες που ικανοποιούν αυτή τη σχέση για τη βάση με μετρικό τανυστή G είναι διεργασίες συμμετρίας.

Αν πάρουμε την ορίζουσα και στα δύο μέλη τις σχέσης  $\Rightarrow$

$$|\mathbf{G}| = |\mathbf{A}^t| |\mathbf{G}| |\mathbf{A}| \Rightarrow 1 = |\mathbf{A}|^2 \Rightarrow |\mathbf{A}| = \pm 1.$$

Οι διεργασίες συμμετρίας που αντιστοιχούν σε πίνακες με  $|\mathbf{A}|=1$  χαρακτηρίζονται ως τύπου-I και ορίζονται ως στροφές. Ενώ όσες αντιστοιχούν σε ορίζουσες  $-1$ , είναι τύπου II και ονομάζονται στροφοαναστροφές.

Αν θεωρήσουμε ότι το σύστημα συντεταγμένων, είναι ορθογώνιο με ορθοκανονική βάση τότε μια οποιαδήποτε στροφή γύρω από έναν άξονα κατά γωνία  $\alpha$  δίνεται από τον πίνακα:

$$\begin{bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Σε μία αλλαγή βάσης το ίχνος του πίνακα μένει αναλλοίωτο. Αν ο μετασχηματισμός βάσης γίνει από το σύστημα συντεταγμένων ορθοκανονικής βάσης σε σύστημα συντεταγμένων ενός ευθέως πλέγματος τότε ο αντίστοιχος πίνακας όπως αναφέραμε προηγουμένως θα έχει στοιχεία με ακέραιες τιμές. Επομένως αξιοποιώντας την ιδιότητα του αναλλοίωτου του ίχνους ενός πίνακα θα ισχύει:

$$2\cos\alpha + 1 = \text{ακέραιος}$$

Από όπου προκύπτουν οι δυνατές τιμές της γωνίας  $\alpha$  που είναι συμβιβαστές με τις βάσεις ενός ευθέως πλέγματος:

$\alpha$	$60^\circ$	$90^\circ$	$180^\circ$	$240^\circ$	$270^\circ$	$300^\circ$	$360^\circ$
----------	------------	------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Από το συνδιασμό των διεργασιών συμμετρίας τύπου I (στροφές κατα γωνία) και τύπου II (κέντρο συμμετρίας και κατοπτρισμός) προκύπτουν οι 32 Ομάδες Συμμετρίας Σημείου.

• Τα δυνατά πλέγματα προκύπτουν από την απαίτηση να είναι αναλλοίωτα για μία τουλάχιστον από τις 32 Κρυσταλλογραφικές Ομάδες Συμμετρίας Σημείου.

## Κρυσταλλογραφικές Ομάδες Συμμετρίας Σημείου

Κρυσταλλικό Σύστημα	Βασική Συμμετρία	Ομάδα Συμμετρίας Σημείου
Τρικλινές	none	1, <b>-1</b>
Μονοκλινές	2 or m	2, m, <b>2/m</b>
Ορθορομβικό	222 or mm2	222, mm2, <b>mmm</b>
Τετραγωνικό	4 or 4	4, 422, -4, <b>4/m</b> , 4mm, -42m, <b>4/mmm</b>
Τριγωνικό	3 or 3	3, <b>-3</b> , 32, 3m, <b>-3m</b>
Εξαγωνικό	6 or 6	6, -6, 622, <b>6/m</b> , 6mm, -62m, <b>6/mmm</b>
Κυβικό	23	23, <b>m3</b> , 432, -43m, <b>m3m</b>

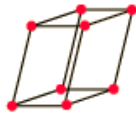
### Τα επτά κρυσταλλογραφικά συστήματα και οι αντίστοιχες κυψελίδες

ΣΥΣΤΗΜΑ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΤΩΝ ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ ΣΕ	ΣΥΜΒΟΛΑ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ	Η ΦΥΣΗ ΤΗΣ ΜΟΝΑΔΙΑΙΑΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΑΞΟΝΕΣ ΚΑΙ ΓΩΝΙΕΣ	ΜΗΚΗ ΚΑΙ ΓΩΝΙΕΣ ΠΟΥ ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΟΡΙΣΘΟΥΝ
	ΣΥΣΤΗΜΑ		ΑΞΟΝΕΣ ΚΑΙ ΓΩΝΙΕΣ	
Τρικλινές	1	<i>P</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a, b, c$ $\alpha, \beta, \gamma$
Μονοκλινές	2	<i>P</i> <i>C</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$a, b, c$ $\beta$
Όρθορομβικό	4	<i>P</i> <i>C</i> <i>I</i> <i>F</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a, b, c$
Τετραγωνικό	2	<i>P</i> <i>I</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a, c$
Ρομβοεδρικό (Τριγωνικό)	1	<i>R</i>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $< 120^\circ, \neq 90^\circ$	$a$ $\alpha$
Έξαγωνικό	1	<i>P</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a, c$
Κυβικό	3	<i>P</i> <i>I</i> <i>F</i>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a$

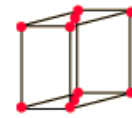
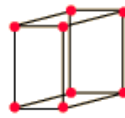


# Τα Δεκατέσσερα Πλέγματα Bravais και οι αντίστοιχες κυψελίδες

## Τρικλινές



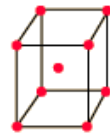
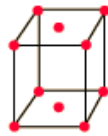
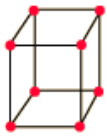
## Μονοκλινές



απλό

Εδροκεντρωμένο-C

## Ορθομομβικό



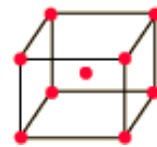
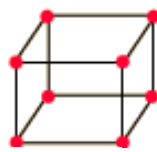
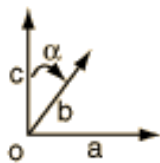
απλό

Εδροκεντρωμένο-C

Χωροκεντρωμένο

Εδροκεντρωμένο

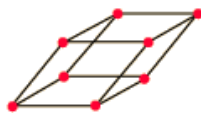
## Τετραγωνικό



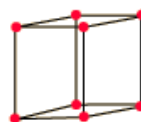
απλό

Χωροκεντρωμένο

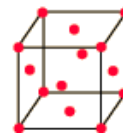
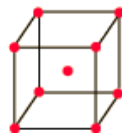
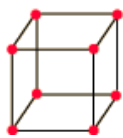
## Ρομβοεδρικό



## Εξαγωνικό



## Κυβικό



απλό

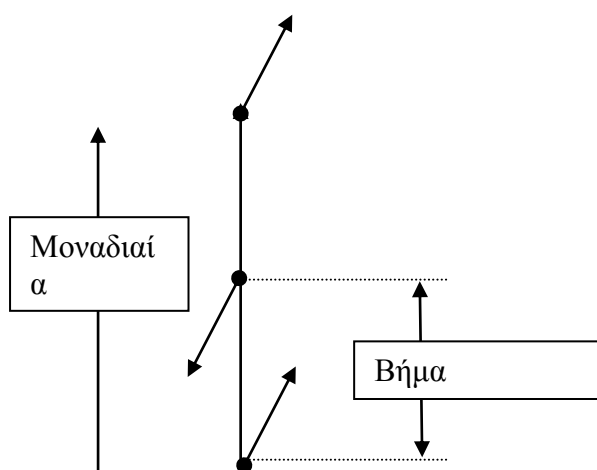
Χωροκεντρωμένο

Εδροκεντρωμένο

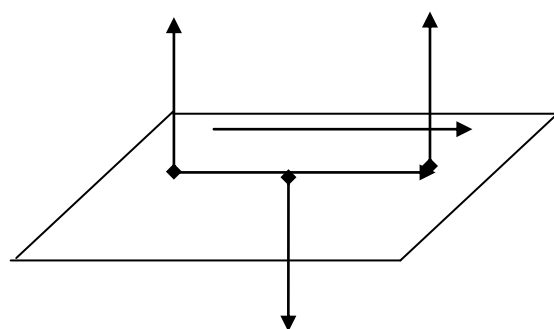
## Ομάδες Συμμετρίας Χώρου (Ο.Σ.Χ.)

-Σε ένα κρύσταλλο που εκτείνεται στο άπειρο επιπλέον από τις συμμετρίες σημείου υπάρχει και η συμμετρία μετατόπισης. Το σύνολο των μετατοπίσεων των συμβιβαστών με ένα κρυσταλλικό πλέγμα είναι μία ομάδα συμμετρίας αβελιανή και άπειρης τάξης.

-Ο συνδιασμός των στροφών και των επιπέδων κατοπτρισμού δημιουργεί δύο νέες διεργασίες συμμετρίας, τον άξονα ελίκωσης και το επίπεδο ολίσθησης



έξονας ελίκωσης 2ης τάξης



επίπεδο ολίσθησης

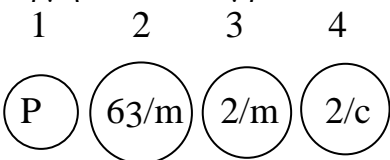
**Αναπαράσταση διεργασιών συμμετρίας των Ο.Μ.Χ.:** Η ύπαρξη διεργασιών συμμετρίας με συνιστώσες μετατόπισης έχει σαν αποτέλεσμα για την πληρέστερη αναπαράστασή τους να χρησιμοποιείται η μορφή του επαυξημένου πίνακα  $(\mathbf{W}, \mathbf{w})$  όπου  $\mathbf{W}$  είναι πίνακας  $(3 \times 3)$  και  $\mathbf{w}$  είναι το άνυσμα μετατόπισης που είναι πίνακας  $(3 \times 1)$ . Η δράση μιας διεργασίας συμμετρίας περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\vec{\mathbf{r}}' = (\mathbf{W}, \mathbf{w})\vec{\mathbf{r}} = \mathbf{W}\vec{\mathbf{r}} + \mathbf{w}$$

Οι Ομάδες Συμμετρίας Χώρου για χώρο με τρεις διαστάσεις είναι 230 και παρουσιάζονται συστηματικά στον τόμο A, των International Tables of Crystallography. Κάθε Ο.Σ.Χ. έχει τον δικό της αριθμό, με τον αριθμό να αυξάνει πηγαίνοντας από τις ομάδες που αντιστοιχούν σε κρυσταλλικά συστήματα χαμηλής συμμετρίας (τρικλινή) σε κρυσταλλικά συστήματα υψηλής συμμετρίας. Σε κάθε Ο.Σ.Χ. αντιστοιχεί ένα σύμβολο το οποίο εμπεριέχει αρκετές πληροφορίες για τις διεργασίες συμμετρίας που το συνθέτουν. Στους πίνακες αυτούς για κάθε Ο.Σ.Χ. δίνονται πολύ χρήσιμες πληροφορίες, οι οποίες είναι απαραίτητες αφενός μεν για τον προσδιορισμό μιας δομής και αφετέρου για να πάρουμε τη μέγιστη δυνατή πληροφορία από μία δομή.

**Σύμβολο Herman-Mauguin (HM).** Υπάρχουν δύο γραφές των Ο.Σ.Χ. η εκτενής και η σύντομη, π.χ. αν το εκτενές σύμβολο είναι  $P\ 63/m\ 2/m\ 2/c$  το αντίστοιχο σύντομο είναι  $P63/mmc$ . Στην εκτενή γραφή του συμβόλου έχουμε τέσσερα σύμβολα

Ερμηνεία των συμβόλων:



Κάθε ένα από αυτά έχει την παρακάτω σημασία:

1-ο πρώτο γράμμα δηλώνει τον τύπο πλέγματος:

$w$  άνυσμα μετατόπισης

- P απλό (0, 0, 0)
- I χωροκεντρομένο (1/2, 1/2, 1/2)
- F εδροκεντρομένο (1/2, 1/2, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2)
- C εδροκεντρομένο στην έδρα C (1/2, 1/2, 0)
- B εδροκεντρομένο στην έδρα B (1/2, 0, 1/2)
- A εδροκεντρομένο στην έδρα A (0, 1/2, 1/2)

Το 2°, 3° και 4° μας δηλώνει τους άξονες και επίπεδα συμμετρίας που υπάρχουν παράλληλα ή κάθετα προς τις πρωτεύουσες, δευτερεύουσες ή τριτεύουσες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις αντίστοιχα.

Κύριες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις για κάθε κρυσταλλογραφικό σύστημα			
Κρυσταλλογραφικό Σύστημα	Κύριες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις		
	Πρωτεύουσα	Δευτερεύουσα	Τριτεύουσα
Τρικλινές	None		
Μονοκλινές	[010]		
Ορθορομβικό	[100]	[010]	[001]
Τετραγωνικό	[001]	[100]/[010]	[110]
Εξαγωνικό/ Τριγωνικό	[001]	[100]/[010]	[120]/[1(-1)0]
Κυβικό	[100]/[010]/ [001]	[111]	[110]

Επεξήγηση για τους άξονες που αναφέρονται στον παραπάνω πίνακα

[100] άξονας παράλληλος ή επίπεδο παράλληλο κάθετο στον άξονα-X

[010] άξονας παράλληλος ή επίπεδο παράλληλο κάθετο στον άξονα-Y

[001] άξονας παράλληλος ή επίπεδο παράλληλο κάθετο στον άξονα-Z

[110] άξονας παράλληλος ή επίπεδο παράλληλο κάθετο προς τη διεύθυνση που βρίσκεται μέσα στο επίπεδο (x,y) και σχηματίζει  $45^\circ$  με τους άξονες x, y αντίστοιχα.

[1(-1) 0] άξονας παράλληλος ή επίπεδο κάθετο προς τη μεγάλη διαγώνιο της εξαγωνικής βάσης μίας κυψελίδας.

[111] – άξονας παράλληλος ή επίπεδο κάθετο προς την κύρια διαγώνιο του κύβου.

Το εκτενές σύμβολο δείχνει και τον άξονα στροφής/ελίκωσης που υπάρχει παράλληλα σε κάθε διεύθυνση και το επίπεδο κατοπτρισμού/ολίσθησης που υπάρχει κάθετα στην ίδια διεύθυνση. Τα δύο σύμβολα χωρίζονται με την /.

Έτσι στο παράδειγμα μας τα σύμβολα  $6_3/m \ 2/m \ 2/c$  δηλώνουν αντίστοιχα : το  $6_3/m$  δηλώνει ότι έχουμε άξονα ελίκωσης  $6_3 //$  προς την κύρια διεύθυνση [001] (c- άξονας κυψελίδας) και επίπεδο κατοπτρισμού κάθετο προς αυτόν, το  $2/m$  δηλώνει άξονα δεύτερης τάξης παράλληλα προς τον [100] άξονα και επίπεδο κατοπτρισμού κάθετα προς αυτόν, το σύμβολο  $2/c$  δηλώνει άξονα δεύτερης τάξης παράλληλα προς τον άξονα [120] και επίπεδο ολίσθησης κάθετο προς αυτόν τον άξονα. Το σύμβολο c για το επίπεδο ολίσθησης δηλώνει ότι η διεύθυνση ολίσθησης είναι παράλληλα προς τον άξονα c. Στις μονοκλινείς ομάδες σημειώνουμε την κύρια διεύθυνση στη δεύτερη θέση αν ο κύριος άξονας είναι παράλληλος στον b άξονα ή στην τρίτη θέση αν η κύρια διεύθυνση είναι παράλληλα προς τον c άξονα.

Στο σύντομο σύμβολο δηλώνεται μόνο το επίπεδο κατοπτρισμού/ολίσθησης κατά μήκος της κύριας, δευτερεύουσας διεύθυνσης και τριτεύουσας διεύθυνσης ή αν δεν υπάρχουν επίπεδα κατοπτρισμού/ολίσθησης μόνο τους άξονες στροφής/ελίκωσης που υπάρχει παράλληλα σε κάθε διεύθυνση. Στις περιπτώσεις του μονοκλινούς, τετραγωνικού και εξαγωνικού κρυσταλλογραφικού συστήματος διατηρούνται και στο σύντομο σύμβολο και οι άξονες στροφής/ελίκωσης και τα επίπεδα κατοπτρισμού/ολίσθησης αλλά μόνο για τη κύρια διεύθυνση.

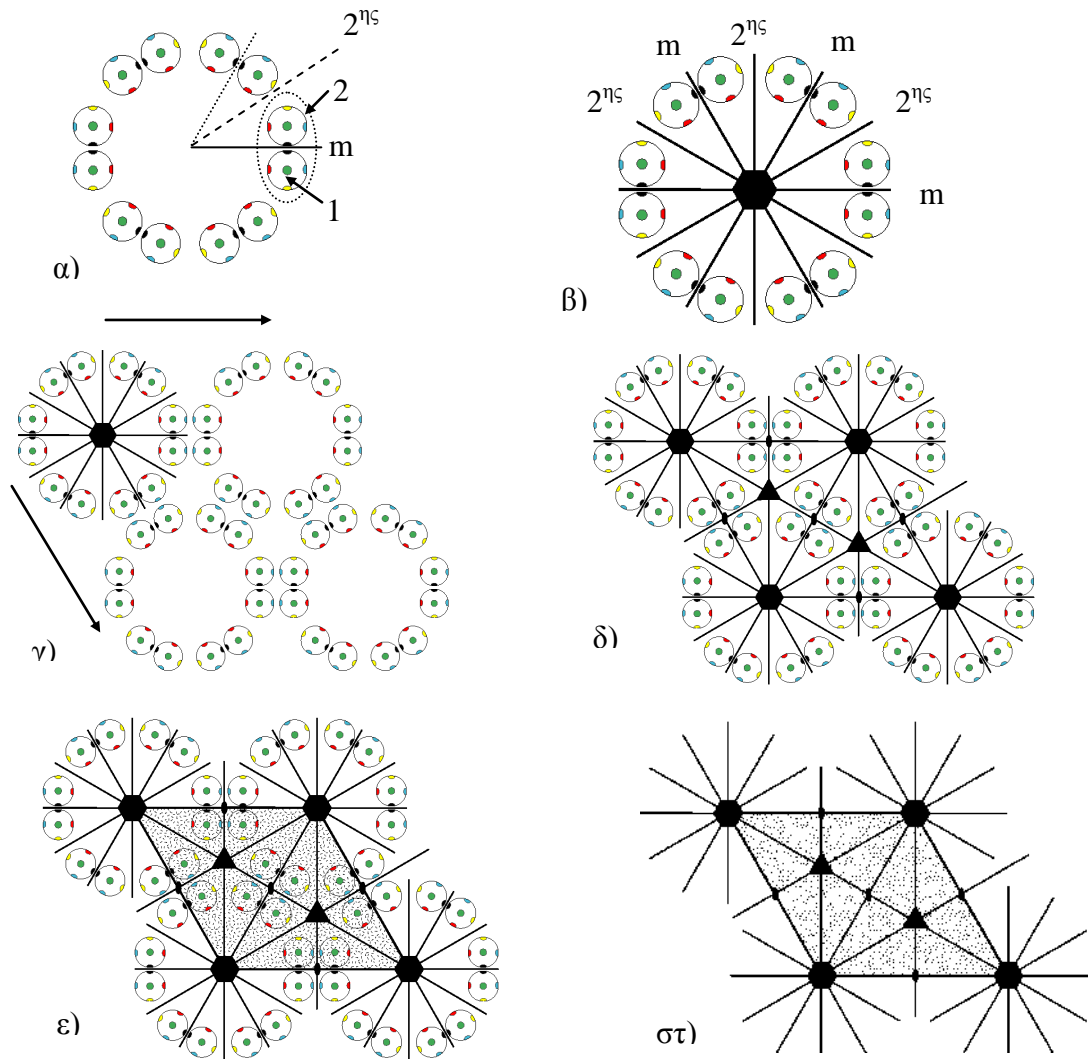
Παραδείγματα:

Εκτενές σύμβολο

Σύντομο σύμβολο

- |                                     |                                  |
|-------------------------------------|----------------------------------|
| • C 1 2/m 1                         | C2/m                             |
| • P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 |
| • P 2/m 2/n 2 <sub>1</sub> /a       | Pmna                             |
| • I 4 <sub>1</sub> /a 2/m 2/d       | I4 <sub>1</sub> /amd             |
| • P 6 <sub>3</sub> /m 2/m 2/c       | P6 <sub>3</sub> /mmc             |
| • F 4/m (-3) 2/m                    | Fm(-3)m                          |

Για την παρουσίαση των Ο.Σ.Χ. χρησιμοποιούμε και γραφικές απεικονίσεις. Ένα παράδειγμα για την κατανόηση του τρόπου γραφικής παρουσίασης μιας Ο.Σ.Χ. δίνεται στο σχήμα.-11. Στο σχ- 11α δίνεται ένα αντικείμενο το οποίο επαναλαμβάνεται στο χώρο γύρω από μία αρχή. Το ανεξάρτητο αντικείμενο είναι η μπάλα 1. Αυτή συνδέεται με επίπεδο κατοπτρισμού κάθετο στο επίπεδο του σχήματος με τη μπάλα 2. Αν στρέψουμε αυτό το ζευγάρι κατά  $60^\circ$  ώστε να καλύψουμε όλο τον κύκλο (6 φορές) θα πάρουμε 12 μπάλες. Κάθε νέο ζευγάρι «κουβαλάει» μαζί του το επίπεδο κατοπτρισμού με αποτέλεσμα να δημιουργούνται άλλα 6 επίπεδα κατοπτρισμού. Τα επίπεδα κατοπτρισμού που συνδέουν ζευγάρια

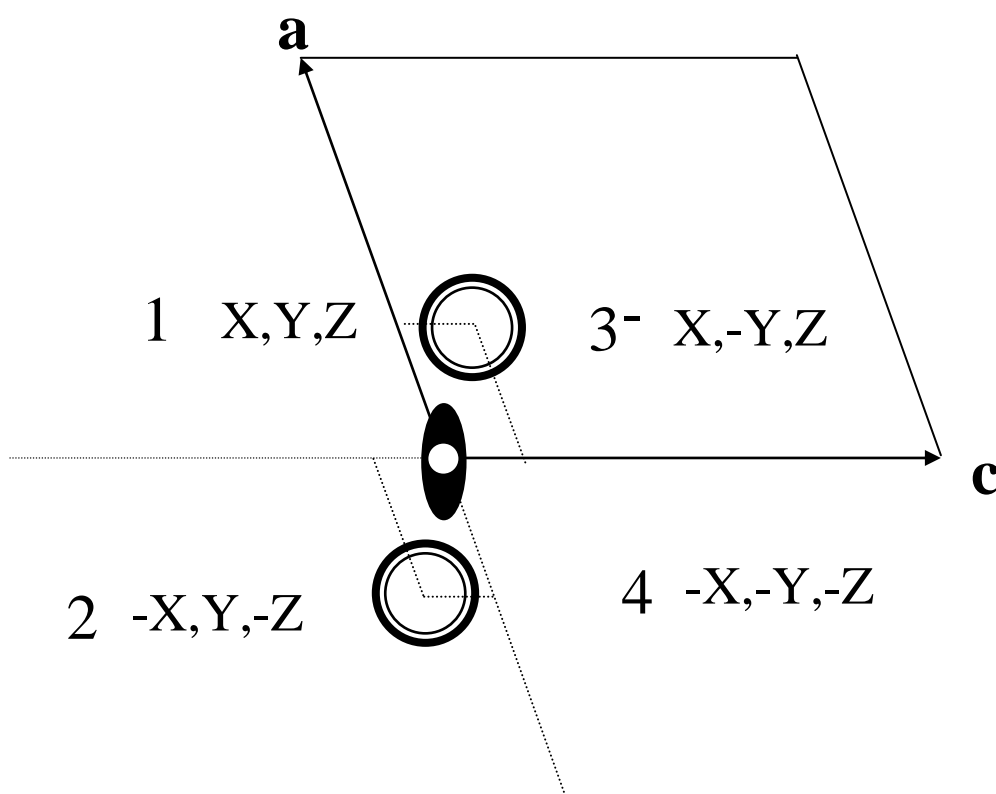


Σχήμα 11. Γραφική παράσταση μίας Ο.Σ.Χ. ( P6mm)

που βρίσκονται σε αντιδιαμετρικά σημεία ταυτίζονται με αποτέλεσμα τα επίπεδα κατοπτρισμού που συνδέουν τις δύο μπάλες να είναι τρία. Το ενδιαφέρον σ' αυτή τη διάταξη με τις 12 μπάλες είναι ότι δημιουργούνται νέα στοιχεία συμμετρίας. Αυτά είναι άξονες δεύτερης τάξης που βρίσκονται μέσα στο επίπεδο του σχήματος. Στο σχ.11- β σημειώνονται τα στοιχεία συμμετρίας που συνδέουν αυτά τα αντικείμενα:  $6^{ns}$  τάξης άξονας κάθετα προς το επίπεδο του σχήματος, επίπεδο κατοπτρισμού



από αυτό το άτομο αν εφαρμόσουμε σε κάθε μία από αυτές τις θέσεις ακέραιες μετατοπίσεις κατά τις τρεις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις. Η ύπαρξη συνιστωσών μετατόπισης σε κάθε διεργασία συμμετρίας δεν επιτρέπει την άμεση αντίληψη των διεργασιών συμμετρίας αλλά το αναφέρουμε σε αυτή τη φάση διότι είναι από τις πρώτες περίπλοκες Ο.Σ.Χ. και επιπλέον η ύπαρξη αυτών των συνιστωσών έχει σημαντικές συνέπειες για την ένταση των ανακλάσεων όπως θα δούμε στη συνέχεια. Για να αντιληφθούμε καλύτερα τις διεργασίες συμμετρίας καθώς και τη σχέση των συνιστωσών μετατόπισης με την ένταση των ανακλάσεων θα συζητήσουμε παράλληλα και την Ο.Σ.Χ. P2/m (εκτενές σύμβολο P1 2/m 1).



Σχήμα. 13. Θέσεις ατόμων στην Ο.Σ.Χ. P2/m. Οι λεπτοί κύκλοι δηλώνουν θέσεις ατόμων πάνω από το επίπεδο ενώ οι παχείς δηλώνουν άτομα κάτω από το επίπεδο του σχήματος.

Ας ξεκινήσουμε με ένα άτομο στη θέση (1) X, Y, Z [λεπτός κύκλος δίπλα στη θέση (1) στο σχήμα 13]. Αν μιλήσουμε με όρους Ομάδας, το άτομο στη θέση (1) το παίρνουμε εφαρμόζοντας την διεργασία συμμετρίας που αποτελεί την ταυτότητα. Σύμφωνα με το εκτενές σύμβολο υπάρχει άξονας 2<sup>ης</sup> τάξης παράλληλα προς τον άξονα b (είναι κάθετος στο επίπεδο του σχήματος με την θετική κατεύθυνση προς τα πάνω). Εφαρμόζουμε αυτή τη διεργασία συμμετρίας και παίρνουμε το άτομο που είναι στη θέση (2) -X, Y, -Z [λεπτός κύκλος δίπλα στη θέση (2) στο σχήμα-13]. Η

δεύτερη διεργασία συμμετρίας είναι ένα επίπεδο κατοπτρισμού κάθετο προς τον άξονα b (ή παράλληλα προς το επίπεδο του σχήματος). Εφαρμόζοντας αυτή τη διεργασία συμμετρίας παίρνουμε το άτομο στη θέση (3) X,-Y,Z [παχύς κύκλος δίπλα στη θέση (3) στο σχήμα 13]. Μέχρι στιγμής έχουμε αναφέρει τρεις διεργασίες συμμετρίας την (1), την (2) και την (3). Προκειμένου αυτές οι διεργασίες να ανήκουν σε μια Ομάδα Συμμετρίας (Ο.Σ.), θα πρέπει στην Ο.Σ. να ανήκει και ο συνδυασμός μεταξύ αυτών των διεργασιών. Νέα διεργασία συμμετρίας προκύπτει από τον συνδυασμό της (2) και (3) διεργασία συμμετρίας, δηλαδή με στροφή κατά  $180^\circ$  (άξονας  $2^{ns}$  τάξης) γύρω από τον άξονα στροφής παίρνουμε  $-X,Y,-Z$  και με διαδοχική εφαρμογή του επιπέδου κατοπτρισμού παίρνουμε το  $-X, -Y, -Z$ . [παχύς κύκλος δίπλα στη θέση (4) στο σχήμα 13]. Αυτή η θέση, η (4) είναι κεντροσυμμετρική ως προς την (1). Ένας πιο πρακτικός τρόπος να βλέπουμε τις διεργασίες συμμετρίας είναι με τις αναπαραστάσεις τους με μορφή πίνακα. Οι τρεις πρώτες διεργασίες συμμετρίας σε μορφή πινάκων είναι:

$$1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad 2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad m = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C}_1 = (\mathbf{W}_1, \mathbf{w}_1) \quad \mathbf{C}_2 = (\mathbf{W}_2, \mathbf{w}_2) \quad \mathbf{C}_3 = (\mathbf{W}_3, \mathbf{w}_3)$$

Για να εξάγουμε την τέταρτη διεργασία συμμετρίας μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τους ανεπτυγμένους πίνακες:

$$\mathbf{C}_4 = \mathbf{C}_3 \mathbf{C}_2 = \begin{pmatrix} \mathbf{W}_3 & \mathbf{w}_3 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{W}_2 & \mathbf{w}_2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{W}_3 \mathbf{W}_2 & \mathbf{W}_3 \mathbf{w}_2 + \mathbf{w}_3 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{W}_4 & \mathbf{w}_4 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow$$

$$\mathbf{C}_4 = (\mathbf{W}_4, \mathbf{w}_4) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$



Με την ίδια μορφή μπορούμε να παρουσιάσουμε του πίνακες για την Ο.Σ.Χ. P2<sub>1</sub>/c.

(1) X,Y,Z; (2) -X,1/2+Y,1/2-Z; (3)-X,-Y,-Z (4) X, 1/2-Y,1/2+Z

$$(1): 1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2): 2_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C}_1 = (\mathbf{W}_1, \mathbf{w}_1) \quad \mathbf{C}_2 = (\mathbf{W}_2, \mathbf{w}_2)$$

$$(3): -1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4): c = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C}_3 = (\mathbf{W}_3, \mathbf{w}_3) \quad \mathbf{C}_4 = (\mathbf{W}_4, \mathbf{w}_4)$$

Και στις δύο περιπτώσεις Ο.Σ.Χ. που εξετάσαμε παραπάνω για κάθε ένα άτομο που καταλαμβάνει μία γενική θέση (X,Y,Z) θα πάρουμε μία τετράδα θέσεων. Επομένως εάν υπάρχουν k ανεξάρτητα διαφορετικά άτομα σε διαφορετικές γενικές θέσεις σε μία μοναδιαία κυψελίδα που έχει μια από αυτές τις συμμετρίες, τότε ο συνολικός αριθμός των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα θα είναι 4k. Τα k συμμετρικά ανεξάρτητα τα ονομάζουμε ασύμμετρη μονάδα της μοναδιαίας κυψελίδας.

### Συστηματικές κατασβέσεις ανακλάσεων.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η περιοδικότητα του κρυστάλλου, έχει σαν αποτέλεσμα σε ένα πείραμα σκέδασης, να μετράμε εντάσεις σε συγκεκριμένες διευθύνσεις, των οποίων οι θέσεις καθορίζονται από τα ανύσματα του αντιστρόφου πλέγματος. Η τιμή της έντασης (σχέση 32) σε κάθε σημείο-κόμβο του αντιστρόφου πλέγματος είναι ανάλογη του τετραγώνου του παράγοντα δομής. Στη συνέχεια θα δούμε ότι και οι συνιστώσες μετατόπισης κάθε διεργασίας συμμετρίας έχουν σαν αποτέλεσμα να περιορίζονται ακόμη περισσότερο οι διευθύνσεις που παρατηρούμε ένταση, συγκεκριμένα θα δούμε ότι για οικογένειες παραγόντων δομής οι τιμές τους και κατά συνέπεια οι αντίστοιχες ανακλάσεις παίρνουν μηδενική τιμή. Αυτές οι οικογένειες ανακλάσεων λέμε ότι εμφανίζουν συστηματική κατάσβεση.

Ο παράγοντας δομής για μία ανάκλαση Bragg με δείκτες (h,k,l) δίνεται από τη σχέση:

$$F(hkl) = \sum_i f_i \exp 2\pi i (h x_i + k y_i + l z_i)$$

Όπου η άθροιση γίνεται πάνω σε όλα τα άτομα της μοναδιαίας κυψελίδας, τα οποία έστω ότι είναι n.

$$\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n$$

Έστω ότι έχουμε k διαφορετικά άτομα (ασύμμετρη μονάδα της κυψελίδας)

$$\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_k$$

στα οποία εφαρμόζουμε τις m διεργασίες συμμετρίας που ανήκουν στη συγκεκριμένη Ο.Σ.Χ.

Η δράση κάθε διεργασίας συμμετρίας  $C_s$  σε κάθε θέση  $\vec{r}_j$

$$\vec{r}_{js} = C_s \vec{r}_j$$

Θα μας δώσει m νέες θέσεις:

$$\vec{r}_{js} = W_s \vec{r}_j + w_s, \quad s = 1, 2, \dots, m$$

Με αυτό το συμβολισμό ο παράγοντας δομής γράφεται

$$F_{\vec{h}} = \sum_j f_j \sum_s \exp[2\pi i (\vec{h} C_s \vec{r}_j)]$$

όπου  $C_s = (W_s, w_s)$

$$= \sum_j f_j \sum_s \exp[2\pi i \vec{h} (W C_s \vec{r}_j + w)] = F_{\vec{h}}$$

Στη συνέχεια υπολογίζουμε την παράσταση

$$F_{\vec{h}} \vec{w} \exp(2\pi i \vec{h} \vec{w})$$

Όπου  $\vec{W}$ ,  $\vec{w}$  μία διεργασία συμμετρίας από την Ο.Σ.Χ. που εξετάζουμε.

$$\begin{aligned} F_{\vec{h}} \vec{w} \exp(2\pi i \vec{h} \vec{w}) &= \sum_j f_j \sum_S \exp[2\pi i (\vec{h} \vec{W} \mathbf{C}_S \vec{r}_j + \vec{h} \vec{w})] = \\ &= \sum_j f_j \sum_S \exp[2\pi i \vec{h} (\vec{W} \mathbf{C}_S \vec{r}_j + \vec{w})] = F_{\vec{h}} \vec{w} \end{aligned}$$

Η τελευταία ισότητα ισχύει επειδή στον εκθέτη ουσιαστικά πολλαπλασιάζουμε με μια διεργασία συμμετρίας που ανήκει στην Ο.Σ.Χ., με αποτέλεσμα μόνο την αναδιάταξη των στοιχείων συμμετρίας στο άθροισμα πάνω σε όλα τα  $S$ .  
Τελικά ισχύει:

$$F_{\vec{h}} \vec{w} \exp(2\pi i \vec{h} \vec{w}) = F_{\vec{h}} \vec{w}$$

Από τη σχέση αυτή προκύπτουν οι συστηματικές κατασβέσεις.

Συγκεκριμένα:

Αν  $\vec{h} \vec{W} = \vec{h}$

τότε ή

$$1 = \exp(-2\pi i \vec{h} \vec{w})$$

ή

$$F_{\vec{h}} \vec{w} = 0$$

Για την ομάδα συμμετρίας χώρου  $P2_1/c$  και τις οικογένειες ανακλάσεων  $(h0l)$ ,  $(00l)$  και  $(0k0)$  θα έχουμε

$(h0l) W_4=(h0l)$  για να είναι  $(h0l) w_4$  ακέραιος θα πρέπει  $l=2n$

$(00l) W_4=(h0l)$  για να είναι  $(00l) w_4$  ακέραιος θα πρέπει  $l=2n$

$(0k0) W_2=(0k0)$  για να είναι  $(0k0) w_2$  ακέραιος θα πρέπει  $k=2n$

Επομένως οι ανακλάσεις  $(h0l)$  [και  $(00l)$ ] με  $l=2n+1$  και οι ανακλάσεις  $(0k0)$  με  $k=2n+1$  θα έχουν μηδενικούς παράγοντες δομής ή μηδενική ένταση. Θα είναι δηλαδή συστηματικά κατασβηνιμένες.

Προκειμένου να πάρουμε το παραπάνω αποτέλεσμα θα πρέπει οι συνιστώσες μετατόπισης να είναι διαφορετικές του μηδενός. Επομένως στη περίπτωση της Ο.Σ.Χ.  $P2/m$ , όπου τα στοιχεία συμμετρίας δεν έχουν συνιστώσα μετατόπισης, δεν θα υπάρχουν συστηματικές κατασβέσεις.

Τα παραπάνω αποτελέσματα εύκολα γενικεύονται. Στην περίπτωση π.χ. ενός χωροκεντρομένου πλέγματος σύμβολο I, από τους πίνακες με τις Ο.Σ.Χ. θα έχουμε για κάθε συμμετρική θέση και την αντίστοιχη που είναι μετατοπισμένη κατά  $(1/2,1/2,1/2)$ . Επομένως για κάθε  $(X,Y,Z)$  θα έχω την  $(X+1/2,Y+1/2,Z+1/2)$ . Για αυτή τη συγκεκριμένη πράξη συμμετρίας θα ισχύει:

$(hkl)W=(hkl)$  και  $(hkl)w=(h/2+k/2+l/2)=(k+k+1)/2$ . Επομένως αν  $h+k+l=2n$  ο παράγοντας δομής είναι διάφορος του μηδενός. Αν  $h+k+l=2n+1$  ο παράγοντας δομής θα μηδενίζεται. Δηλαδή στα χωροκεντρωμένα πλέγματα (Body centered) υπάρχουν μόνο οι ανακλάσεις για τις οποίες  $h+k+l=2n$ . Ανάλογα για τα εδροκεντρωμένα πλέγματα (σύμβολο F), από τους πίνακες έχουμε για κάθε θέση τρεις αντίστοιχες μετατοπισμένες κατά  $(1/2,1/2,0)$  ;  $(1/2,0,1/2)$  ;  $(0,1/2,1/2)$ . Επομένως για τη θέση  $(X,Y,Z)$  θα έχουμε τις αντίστοιχες  $(X+1/2,Y+1/2, Z)$  ;  $(X+1/2,Y,Z+1/2)$  ;  $(X,Y+1/2,Z+1/2)$ . Για κάθε μια από αυτές τις διεργασίες συμμετρίας προκύπτει και μία σχέση που πρέπει να ικανοποιούν ανά ζεύγος οι δείκτες  $h,k,l$ . Συγκεκριμένα αποδεικνύεται ότι

από τις γενικές ανακλάσεις  $(h,k,l)$  υπάρχουν μόνο αυτές για τις οποίες ισχύει  $h+k=2n$ ,  $k+l=2n$  και  $h+l=2n$ . Για κάθε Ο.Σ.Χ. στους International Tables of Crystallography, Volume A, αναφέρονται οι συνθήκες που ικανοποιούν οι διάφορες ανακλάσεις ώστε να υπάρχουν. Επίσης έχουν δημιουργηθεί πίνακες που δίνουν τις συνθήκες που ικανοποιούν οι δείκτες των ανακλάσεων που έχουν ένταση ανάλογα με τη συνιστώσα μετατόπισης της διεργασίας συμμετρίας.

Μη Συστηματικές κατασβέσεις ανακλάσεων

Στοιχείο Συμμετρίας	Οικογένεια ανακλάσεων	Μη αποσβενημένες ανακλάσεις
A κεντρωμένο	$hkl$	$k + l = 2n$
B κεντρωμένο		$h + l = 2n$
C κεντρωμένο		$h + k = 2n$
F κεντρωμένο		$k + l = 2n, h + l = 2n, h + k = 2n$
I κεντρωμένο		$h + k + l = 2n$
R		$h + k + l = 2n$
Επ. Ολίσθησης $\perp \mathbf{a}$	$0kl$	
$b$ Επ. Ολίσθησης		$k = 2n$
$c$ Επ. Ολίσθησης		$l = 2n$
$n$ Επ. Ολίσθησης		$k + l = 2n$
$d$ Επ. Ολίσθησης		$k + l = 4n$
Επ. Ολίσθησης $\perp \mathbf{b}$	$h0l$	
$a$ Επ. Ολίσθησης		$h = 2n$
$c$ Επ. Ολίσθησης		$l = 2n$
$n$ Επ. Ολίσθησης		$h + l = 2n$
$d$ Επ. Ολίσθησης		$h + l = 4n$
Επ. Ολίσθησης $\perp \mathbf{c}$	$hk0$	
$b$ Επ. Ολίσθησης		$k = 2n$
$a$ Επ. Ολίσθησης		$h = 2n$
$n$ Επ. Ολίσθησης		$k + h = 2n$
$d$ Επ. Ολίσθησης		$k + h = 4n$
$c$ Επ. Ολίσθησης $\perp \{110\}$	$hhl$	$l = 2n$ , hexagonal
$c$ Επ. Ολίσθησης $\perp \{110\}$	$hhl$	$l = 2n$ , hexagonal
$c$ Επ. Ολίσθησης $\perp \{110\}$	$hhl, hkk, hkh$	$h = 2n, k = 2n, l = 2n$ , ρομβοεδρικό
Επ. Ολίσθησης $\perp (110), (110)$	$hhl, hhl$	
$c, n$ Επ. Ολίσθησης		$l = 2n$ , tetragonal, cubic
$d$ Επ. Ολίσθησης		$h + k + l = 4n$ , tetragonal, cubic
Επ. Ολίσθησης $\perp (011), (011)$	$hkk, hkk$	
$a, n$ Επ. Ολίσθησης		$h = 2n$ , cubic
$d$ Επ. Ολίσθησης		$h + k + l = 4n$ , cubic
Επ. Ολίσθησης $\perp (101), (101)$	$hkh, hkh$	
$b, n$ Επ. Ολίσθησης		$k = 2n$ , cubic
$d$ Επ. Ολίσθησης		$h + k + l = 4n$ , cubic
Αξ. ελίκωσης $\parallel [100]$	$h00$	

$2_1, 4_2$		$h = 2n$
$4_1, 4_3$		$h = 4n, \text{cubic}$
Αξ. ελίκωσης    [010]	$0k0$	
$2_1, 4_2$		$k = 2n$
$4_1, 4_3$		$k = 4n, \text{cubic}$
Αξ. ελίκωσης    [001]	$00l$	
$2_1, 4_2, 6_3$		$l = 2n$
$4_1, 4_2$		$l = 4n, \text{cubic}$
$3_1, 3_2, 6_2, 6_4$		$l = 3n, \text{trigonal, hexagonal}$
$6_1, 6_5$		$l = 6n, \text{hexagonal}$

O.S.X. P2/m

$P 2/m$

$C_{2h}^1$

$2/m$

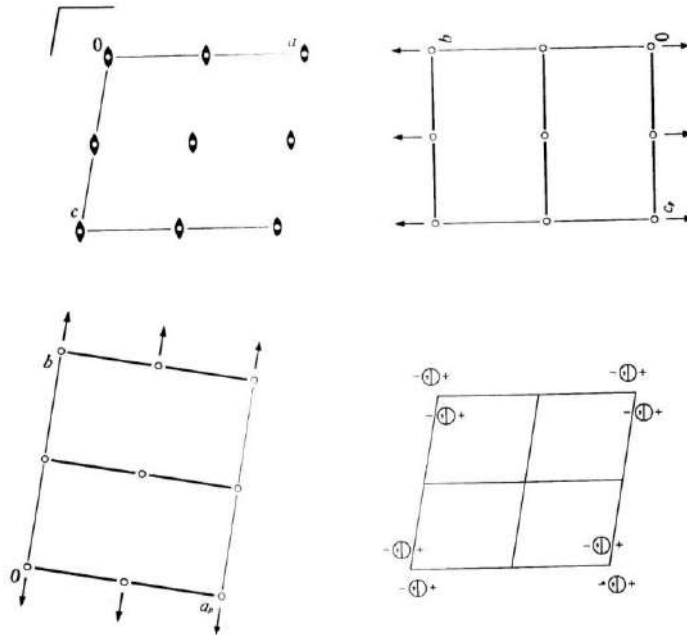
Monoclinic

No. 10

$P 1 2/m 1$

Patterson symmetry  $P 1 2/m 1$

UNIQUE AXIS  $b$



Origin at centre ( $2/m$ )

Asymmetric unit  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

(1) 1 (2)  $2 \parallel 0, y, 0$  (3)  $\bar{1} \parallel 0, 0, 0$  (4)  $m \parallel x, 0, z$

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc  $[2]P 1 2/m 1 (b' = 2b)(P 2/m); [2]P 1 2/m 1 (c' = 2c \text{ or } a' = 2a \text{ or } a' = a + c, c' = -a + c)(P 2/m)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I  $[2]P m m m; [2]P c c m; [2]P m m a; [2]P m n a; [2]P h a m; [2]P n n m; [2]C m m m; [2]C c c m; [2]P 4/m; [2]P 4_2/m; [3]P 6/m$

II  $[2]C 1 2/m 1 (C 2/m); [2]A 1 2/m 1 (C 2/m); [2]I 1 2/m 1 (C 2/m)$

150

**Generators selected** (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ; (2); (3)

**Positions**

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

**Coordinates**

**Reflection conditions**

4 o 1 (1)  $x, y, z$  (2)  $\bar{x}, y, \bar{z}$  (3)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$  (4)  $x, \bar{y}, z$

General:

no conditions

Special: no extra conditions

2 n m  $x, \frac{1}{2}, z$   $\bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{z}$

2 m m  $x, 0, z$   $\bar{x}, 0, \bar{z}$

2 l 2  $\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}$

2 k 2  $0, y, \frac{1}{2}$   $0, \bar{y}, \frac{1}{2}$

2 j 2  $\frac{1}{2}, y, 0$   $\frac{1}{2}, \bar{y}, 0$

2 i 2  $0, y, 0$   $0, \bar{y}, 0$

1 h 2/m  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

1 g 2/m  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$

1 f 2/m  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

1 e 2/m  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

1 d 2/m  $\frac{1}{2}, 0, 0$

1 c 2/m  $0, 0, \frac{1}{2}$

1 b 2/m  $0, \frac{1}{2}, 0$

1 a 2/m  $0, 0, 0$

**Symmetry of special projections**

Along [001]  $p2mm$   
 $a' = a_p$   $b' = b$   
Origin at  $0, 0, z$

Along [100]  $p2mm$   
 $a' = b$   $b' = c_p$   
Origin at  $x, 0, 0$

Along [010]  $p2$   
 $a' = c$   $b' = a$   
Origin at  $0, y, 0$

**Maximal non-isomorphic subgroups**

**I** [2]P 1 2 1 (P2) 1; 2  
[2]P 1 1 1; 3  
[2]P 1 m 1 (Pm) 1; 4

**IIa** none

**IIb** [2]P 1 2<sub>1</sub>/m 1 ( $b' = 2b$ )(P2<sub>1</sub>/m); [2]P 1 2/c 1 ( $c' = 2c$ )(P2/c); [2]P 1 2/a 1 ( $a' = 2a$ )(P2/c);  
[2]B 1 2/a 1 ( $a' = 2a, c' = 2c$ )(P2/c); [2]C 1 2/m 1 ( $a' = 2a, b' = 2b$ )(C2/m);  
[2]A 1 2/m 1 ( $b' = 2b, c' = 2c$ )(C2/m); [2]F 1 2/m 1 ( $a' = 2a, b' = 2b, c' = 2c$ )(C2/m)

(Continued on preceding page)



O.S.X.  $P2_1/c$

$P 2_1/c$

No. 14

UNIQUE AXIS  $b$ , CELL CHOICE 1

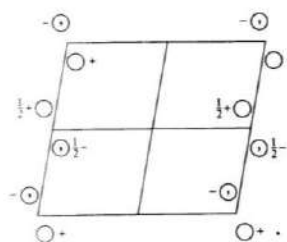
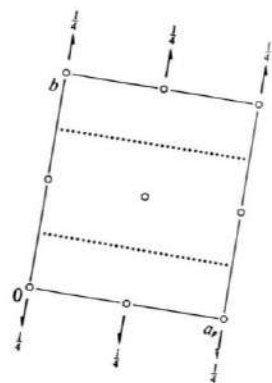
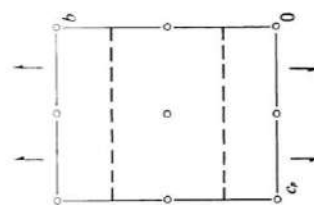
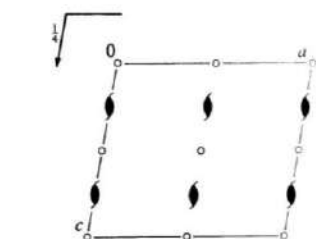
$C_{2h}^5$

$P 1 2_1/c 1$

$2/m$

Monoclinic

Patterson symmetry  $P 1 2/m 1$



Origin at  $\bar{1}$

Asymmetric unit  $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

- (1)  $1$     (2)  $2(0, \frac{1}{2}, 0) \parallel 0, y, \frac{1}{2}$     (3)  $\bar{1} \parallel 0, 0, 0$     (4)  $c \parallel x, \frac{1}{2}, z$

**Generators selected** (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ; (2); (3)

**Positions**

Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

**Coordinates**

**Reflection conditions**

4 e I (1)  $x, y, z$  (2)  $\bar{x}, y+\frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2}$  (3)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$  (4)  $x, \bar{y}+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$

General:

$h0l: l = 2n$

$0k0: k = 2n$

$00l: l = 2n$

Special: as above, plus

2 d  $\bar{1}$   $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

$hkl: k+l = 2n$

2 c  $\bar{1}$   $0, 0, \frac{1}{2}$   $0, \frac{1}{2}, 0$

$hkl: k+l = 2n$

2 b  $\bar{1}$   $\frac{1}{2}, 0, 0$   $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$hkl: k+l = 2n$

2 a  $\bar{1}$   $0, 0, 0$   $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$hkl: k+l = 2n$

**Symmetry of special projections**

Along [001]  $p2gm$

$a' = a_p$   $b' = b$

Origin at  $0, 0, z$

Along [100]  $p2gg$

$a' = b$   $b' = c_p$

Origin at  $x, 0, 0$

Along [010]  $p2$

$a' = \frac{1}{2}c$   $b' = a$

Origin at  $0, y, 0$

**Maximal non-isomorphic subgroups**

I [2] $P12_11(P2_1)$  1; 2  
[2] $P\bar{1}$  1; 3  
[2] $P1c1(Pc)$  1; 4

IIa none

IIb none

**Maximal isomorphic subgroups of lowest index**

IIc [3] $P12_1/c1(b' = 3b)(P2_1/c)$ ; [2] $P12_1/c1(a' = 2a$  or  $a' = 2a, c' = 2a+c)(P2_1/c)$

**Minimal non-isomorphic supergroups**

I [2] $Pnna$ ; [2] $Pmna$ ; [2] $Pcca$ ; [2] $Pbam$ ; [2] $Pccn$ ; [2] $Pbcm$ ; [2] $Pnnc$ ; [2] $Pbcn$ ; [2] $Pbca$ ; [2] $Pnma$ ;  
[2] $Cmca$

II [2] $C12/c1(C2/c)$ ; [2] $A12/m1(C2/m)$ ; [2] $I12/c1(C2/c)$ ; [2] $P12_1/m1(2c' = c)(P2_1/m)$ ;  
[2] $P12/c1(2b' = b)(P2/c)$

## Lattice Geometry

### PLANE SPACINGS

The value of  $d$ , the distance between adjacent planes in the set  $(hkl)$ , may be found from the following equations.

Cubic: 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Tetragonal: 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Hexagonal: 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Rhombohedral:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)\cos^2 \alpha - \cos \alpha}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos \alpha)}$$

Orthorhombic: 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Monoclinic: 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

Triclinic: 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{13}hl + 2S_{23}kl)$$

In the equation for triclinic crystals,

$V$  = volume of unit cell (see below).

$$S_{11} = b^2c^2\sin^2 \alpha,$$

$$S_{22} = a^2c^2\sin^2 \beta,$$

$$S_{33} = a^2b^2\sin^2 \gamma,$$

$$S_{12} = abc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma),$$

$$S_{23} = a^2bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha),$$

$$S_{13} = ab^2c(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta).$$

### A3-2 CELL VOLUMES

The following equations give the volume  $V$  of the unit cell.

*Cubic:*  $V = a^3$

*Tetragonal:*  $V = a^2c$

*Hexagonal:*  $V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} = 0.866a^2c$

*Rhombohedral:*  $V = a^3\sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}$

*Orthorhombic:*  $V = abc$

*Monoclinic:*  $V = abc\sin\beta$

*Triclinic:*  $V = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$

### Σχέση πυκνότητας για κρυσταλλογραφία

Σε μια μοναδιαία κυψελίδα υπάρχουν  $Z$  στοιχειομετρικές μονάδες μίας ένωσης μοριακού βάρους  $W$ . Οι  $Z$  στοιχειομετρικές μονάδες της κυψελίδας θα ζυγίζουν  $ZW/N_A$  όπου  $N_A$  είναι ο αριθμός Avogadro:  $6.02257 \times 10^{23}$ . Επομένως η πυκνότητα δίνεται από τη σχέση:

$$\rho = \frac{ZW}{N_A V}$$

$\rho(\text{gr}/\text{cm}^3)$      $W(\text{gr})$   $V(\text{\AA}^3)$

$\rho = 1.66042 (ZW/V)$

$Fd\bar{3}m$

$O_h^7$

$m\bar{3}m$

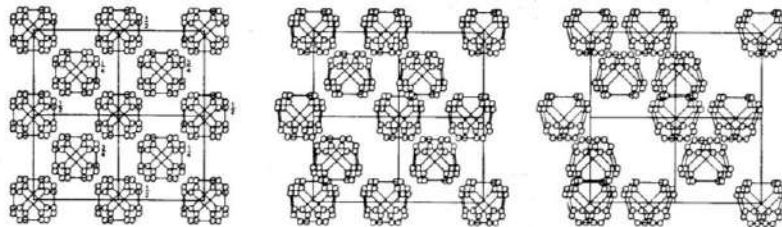
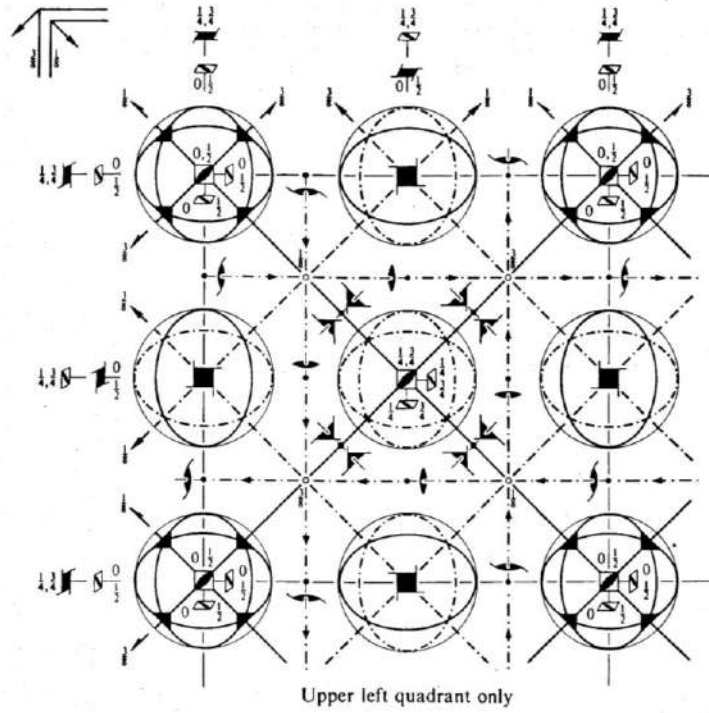
Cubic

No. 227

$F4_1/d\bar{3}2/m$

Patterson symmetry  $Fm\bar{3}m$

ORIGIN CHOICE 1



Origin at  $43m$ , at  $-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  from centre ( $\bar{3}m$ )

Asymmetric unit  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \leq z \leq \frac{1}{2}; y \leq \min(\frac{1}{2}-x, x); -y \leq z \leq y$

Vertices  $0,0,0 \quad \frac{1}{2},0,0 \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2},-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$

Symmetry operations

(given on page 689)

Generators selected (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ;  $t(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ ;  $t(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ ; (2); (3); (5); (13); (25)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates				Reflection conditions	
	(0,0,0)+	(0, $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )+	( $\frac{1}{2}$ ,0, $\frac{1}{2}$ )+	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ ,0)+		
192 <i>i</i> 1	(1) $x,y,z$ (5) $z,x,y$ (9) $y,z,x$ (13) $y+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ (17) $x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ (21) $z+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ (25) $x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ (29) $z+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ (33) $y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ (37) $x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ (41) $z+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ (45) $x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	(2) $\bar{x},\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ (6) $z+\frac{1}{2},\bar{x},\bar{y}+\frac{1}{2}$ (10) $\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},\bar{x}$ (14) $\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ (18) $\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ (22) $z+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ (26) $x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ (30) $\bar{z}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ (34) $y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ (38) $y,x,z$ (42) $x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},\bar{y}$ (46) $\bar{z},y+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$	(3) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z$ (7) $z,\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ (11) $y+\frac{1}{2},z,\bar{x}+\frac{1}{2}$ (15) $y+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ (19) $\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ (23) $z+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ (27) $x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ (31) $z+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ (35) $\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ (39) $\bar{y},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ (43) $x,z,y$ (47) $z+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{x}$	(4) $x+\frac{1}{2},\bar{y},z+\frac{1}{2}$ (8) $z+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{y}$ (12) $\bar{y},z+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ (16) $\bar{y}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ (20) $x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ (24) $z+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$ (28) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ (32) $z+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ (36) $y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$ (40) $y+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},z$ (44) $\bar{x},z+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2}$ (48) $z,y,x$	Reflection conditions $h,k,l$ permutable General: $hkl : h+k=2n$ and $h+l, k+l=2n$ $0kl : k+l=4n$ and $k,l=2n$ $hhl : h+l=2n$ $h00 : h=4n$	
96 <i>h</i> ..2	$\frac{1}{2},y,\bar{y}+\frac{1}{2}$ $\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{2},y$ $y,\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},y$ $y,\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2}$ $\bar{y}+\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2}$ $\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2}$ $\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ $y+\frac{1}{2},\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ $y+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ $y+\frac{1}{2},\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ $y+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2}$ $\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2}$ $\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\bar{y},y+\frac{1}{2}$ $y+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{y}$ $\bar{y},y+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\bar{y}$ $\bar{y},\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ $y+\frac{1}{2},\bar{y},\frac{1}{2}$	Special: as above, plus no extra conditions	
96 <i>g</i> ..m	$x,x,z$ $z,x,x$ $x,z,x$ $x+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ $x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$ $z+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$	$\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ $z+\frac{1}{2},\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2}$ $\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},\bar{x}$ $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ $\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ $z+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$	$\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z$ $z,\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ $x+\frac{1}{2},z,\bar{x}+\frac{1}{2}$ $x+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ $\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$ $z+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$	$x+\frac{1}{2},\bar{x},z+\frac{1}{2}$ $z+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{x}$ $\bar{x},z+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ $\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ $x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ $z+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$	no extra conditions	
48 <i>f</i> 2..mm	$x,0,0$ $\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\bar{x},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$0,x,0$ $x+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\bar{x},\frac{1}{2}$ $\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$0,0,x$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{x}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ $hkl : h=2n+1$ or $h+k+l=4n$
32 <i>e</i> ..3m	$x,x,x$ $\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{x}$ $x+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$ $x+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$	$\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ $x+\frac{1}{2},\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2}$ $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$ $\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$				no extra conditions
16 <i>d</i> ..3m	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$		$hkl : h=2n+1$ or $h,k,l=4n+2$ or $h,k,l=4n$
16 <i>c</i> ..3m	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$		
8 <i>b</i> ..43m	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$				$hkl : h=2n+1$ or $h+k+l=4n$
8 <i>a</i> ..43m	$0,0,0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$				

Symmetry of special projections

Along [001] $p4mm$ $a' = \frac{1}{2}(a-b)$ $b' = \frac{1}{2}(a+b)$ Origin at 0,0,z	Along [111] $p6mm$ $a' = \frac{1}{2}(2a-b-c)$ $b' = \frac{1}{2}(-a+2b-c)$ Origin at x,x,x	Along [110] $c2mm$ $a' = \frac{1}{2}(-a+b)$ $b' = c$ Origin at x,x, $\frac{1}{2}$
--	---	---

## **Πείραμα**

### **1-Προετοιμασία δείγματος-Μέτρηση ενός standard δείγματος**

Μέτρηση του Silicon

### **2-Παρουσίαση βασικών αρχών της τεχνικής.**

Παραγωγή ακτίνων-X. Γεωμετρία συσκευής. Αρχές εστίασης

### **3-Δεικτοδότηση-βελτιστοποίηση (πρόγραμμα checkcell)**

Βελτιστοποίηση των παραμέτρων δομής για το Si. Αιτιολόγηση της απουσίας ανακλάσεων στο διάγραμμα.

Εφαρμογή για τον Γκετίτη (Goethite). Αιτιολόγηση των συστηματικών κατασβέσεων

### **4-Σχέση πυκνότητας για κρυσταλλογραφία**

Υπολογισμός του Z για το Si και τον γκετίτη.

### **5-Ταυτοποίηση άγνωστου δείγματος**

N1724.raw (παράδειγμα)

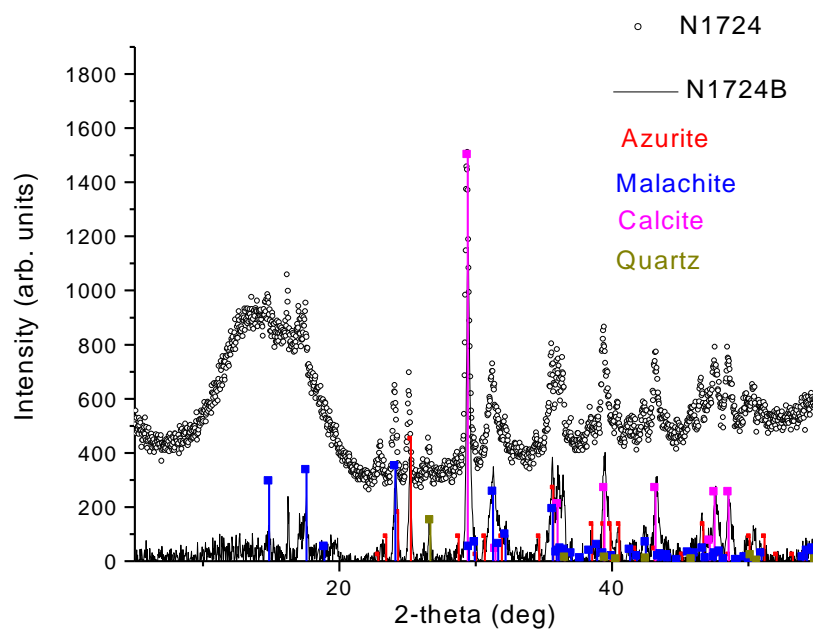
**L597** άγνωστο δείγμα

### 5-Ταυτοποίηση άγνωστου δείγματος.

Σαν παράδειγμα χρησιμοποιούμε δείγμα από προϊόντα διάβρωσης που εμφανίσθηκαν στη πανοπλία του σχήματος-11 που είναι κατασκευασμένη από Cu και φυλάσσεται στο Μουσείο Ναυπλίου.



Σχήμα-14. Χάλκινη Πανοπλία που φυλάσσεται στο Μουσείο Ναυπλίου.



Σχήμα-15. Ταυτοποίηση δείγματος προϊόν διάβρωσης της πανοπλίας.



Τα ορυκτά Αζουρίτη  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  και Μαλαχίτη  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  είναι οι ενώσεις που λογικά προήλθαν από ατμοσφαιρική διάβρωση, ενώ οι ενώσεις Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) και Quartz ( $\text{SiO}_2$ ) είναι υλικά προσθήκης από το περιβάλλον ταφής.

Για την ταυτοποίηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το πακέτο προγραμμάτων που συνοδεύει το περιθλασίμετρο D500 της SIEMENS. Κατά τη διαδικασία ταυτοποίησης το διάγραμμα περιθλασης του άγνωστου δείγματος συγκρίνεται με τα πρότυπα διαγράμματα που περιλαμβάνονται στη Βάση δεδομένων που φέρει την ονομασία Powder Diffraction File και περιλαμβάνει περί τις 70000 πρότυπα διαγράμματα. Παλαιότερα που δεν χρησιμοποιούντο υπολογιστές στη διαδικασία ταυτοποίησης είχαν αναπτυχθεί αρκετά αποδοτικοί αλγόριθμοι για να ψάχνουν τη βάση δεδομένων. Σήμερα κάθε πρότυπο δείγμα καλείται στο πρότυπο διάγραμμα, γίνεται αλλαγή στη κλίμακα και υπολογίζεται ένας δείκτης συμφωνίας. Η διαδικασία αυτή είναι πιο αποτελεσματική αν έχει αφαιρεθεί το υπόβαθρο από το φάσμα. Για κάθε εγγραφή στη βάση δεδομένων έχουν καταχωρηθεί τα στοιχεία που δίνονται στο Σχήμα-13 για την ένωση  $\text{CaCO}_3$ . Επίσης κάθε εγγραφή στη βάση δεδομένων έχει και ένα χαρακτηριστικό αριθμό, π.χ. 5-0586 για την ένωση  $\text{CaCO}_3$  του σχήματος-16.

05-0586		Wavelength= 1.5405											
CaCO3		d(A)					d(A)						
Calcium Carbonate		int	h	k	l	int	h	k	l	int	h	k	l
		3.86	12	0	1	2	1.0118	2	3	0	12		
		3.035	100	1	0	4	.9895	<1	3	2	1		
		2.845	3	0	0	6	.9846	1	2	3	2		
	Calcite, syn	2.495	14	1	1	0	.9782	1	[	1	3	10]	
		2.285	18	1	1	3	.9707	3	1	2	14		
	Rad.: CuKα1, 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:	2.095	18	2	0	2	.9655	2	3	2	4		
	Cut off: Int.: Diffract. I/floor.: 2.00	1.927	5	0	2	4	.9636	4	0	4	8		
	Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II, 51 (1953)	1.913	17	0	1	8	.9562	<1	0	2	16		
		1.875	17	1	1	6	.9429	2	4	1	0		
		1.626	4	2	1	1	.9376	2	2	2	12		
		1.604	8	1	2	2							
		1.587	2	1	0	10							
	Sys.: Rhombohedral S.G.: R3c (167)	1.525	5	2	1	4							
	a: 4.989 b: c: 17.062 A: C: 3.4199	1.518	4	2	0	8							
	α: β: γ: Z: 6 mp:	1.510	3	1	1	9							
	Ref: Ibid.	1.473	2	1	2	5							
		1.440	5	3	0	0							
		1.422	3	0	0	12							
	Dx: 2.711 Dm: 2.710 SS/FOM: F30 = 57 (.0159, 33 )	1.356	1	2	1	7							
		1.339	2	0	2	10							
	ω: 1.487 η: 1.659 κ: Sign: 2V:	1.297	2	1	2	8							
		1.264	1	3	0	6							
	Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 142	1.247	1	2	2	0							
		1.235	2	1	1	12							
		1.1869	<1	3	1	2							
	Color: Colorless	1.1795	3	2	1	10							
	Pattern taken at 26 C. Sample from Mallinckrodt Chemical Works. CAS #: 13397-26-7. Spectroscopic analysis:	1.1728	<1	0	1	14							
	<0.1% Sr <0.01% Ba <0.001% Al, B, Cs, Cu, K, Mg, Na, Si, Sn. <0.0001% Ag, Cr, Fe, Li, Mn. Other form: aragonite.	1.1538	3	1	3	4							
	Pattern reviewed by Parks, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid (1992). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed.	1.1425	1	2	2	6							
	Calcite group, calcite subgroup. PSC: hR10. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 367.78.	1.0613	1	2	0	14							
		1.0473	3	4	0	4							
		1.0447	4	3	1	8							
		1.0352	2	1	0	16							
		1.0234	<1	2	1	13							

Σχήμα 16. Κάρτα προτύπου δείγματος που περιέχει όλη την πληροφορία που είναι καταχωρημένη στη Βάση Δεδομένων για την ένωση Calcite.

Τα βήματα για τη διαδικασία ταυτοποίησης είναι τα εξής:

**I)** αφαίρεση υποβάθρου ( Σχήμα -17). Υπάρχει δυνατότητα χρήσης ειδικών αλγορίθμων, αλλά αρκετά αποδοτική είναι και η μέθοδος που χρησιμοποιούμε συνήθως, να εκτιμούμε το υπόβαθρο οπτικά.

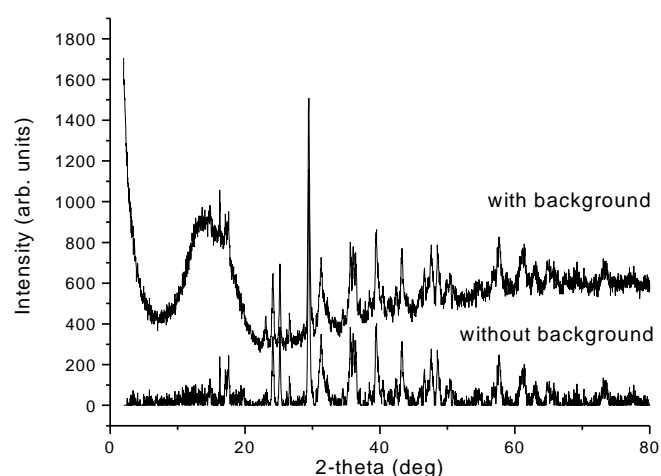
**II)** Τοποθέτηση του προτύπου διαγράμματος μιας εγγραφής σε αντιπαραβολή με το πειραματικό διάγραμμα (Σχήμα-18) . Στην κάρτα (Σχήμα 16) οι ανακλάσεις Bragg για κάθε ένωση είναι καταχωρημένες σε τιμές d και με την ένταση εκφρασμένη επί

τις % της ισχυρότερης. Στο Σχήμα-16 η ισχυρότερη ανάκλαση με τιμή 100 στη στήλη I<sub>int</sub>, αντιστοιχεί στη τιμή d 3.035. Επειδή καταγράφουμε το φάσμα με σάρωση της περιοχής γωνιών 2Θ, το πειραματικό φάσμα είναι καταχωρημένο σε τιμές 2Θ. Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιούμε υπολογίζει από το νόμο του Bragg τις γωνίες για κάθε κορυφή του προτύπου διαγράμματος και το τοποθετεί σε αντιπαραβολή με το πειραματικό διάγραμμα. Στη συνέχεια για τη τιμή του 2Θ<sub>i</sub> της ισχυρότερης ανάκλασης του προτύπου διαγράμματος βρίσκει την τιμή της έντασης του πειραματικού διαγράμματος. Στο επόμενο βήμα πολλαπλασιάζει την ένταση του προτύπου διαγράμματος με τον κατάλληλο συντελεστή ώστε να εξισωθούν οι τιμές του προτύπου διαγράμματος με τις τιμές του πειραματικού (Ταύτιση κλίμακας, Σχήμα-19) . Ταυτόχρονα πολλαπλασιάζει τις τιμές όλων των κορυφών του προτύπου διαγράμματος με τον ίδιο συντελεστή.

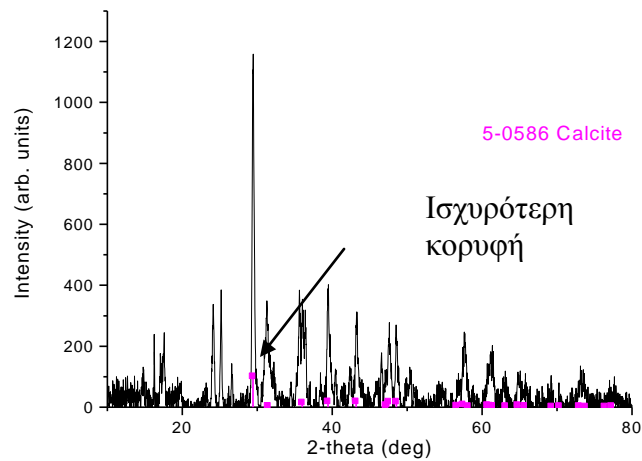
**III)** Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται για κάθε πρότυπο διάγραμμα, και στο τελικό στάδιο εκτυπώνει μία λίστα με σειρά αύξουσας τιμής του δείκτη συμφωνίας R<sub>int</sub>:

$$R_{int} == 100 \times \frac{\sum_i | I_i(\text{πειρ.}) - I_i(\text{προτ.}) |}{\sum_i I_i(\text{πειρ.})}$$

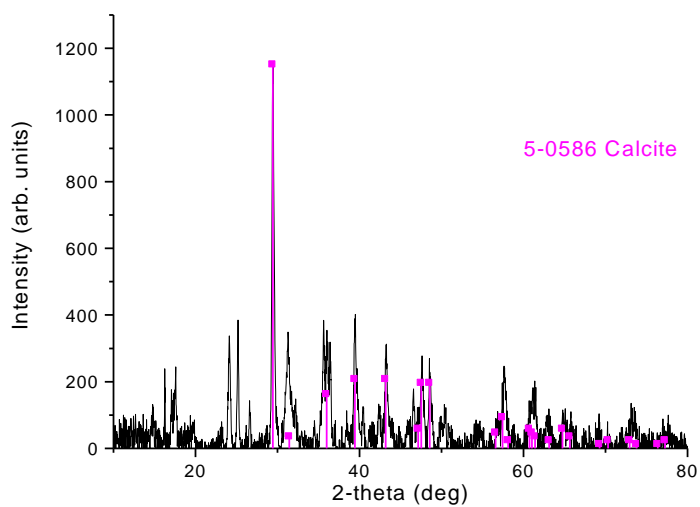
Ο δείκτης R<sub>int</sub> ουσιαστικά εκφράζει την επι τις 100% συμφωνία του προτύπου με το πειραματικό διάγραμμα. Μια τιμή του R<sub>int</sub> κάτω από 10% υποδεικνύει ότι η ένωση αυτή έχει μεγάλες πιθανότητες να υπάρχει στο δείγμα μας.



Σχήμα-17 Αφαίρεση υποβάθρου.



Σχήμα-18. Τοποθέτηση του προτύπου διαγράμματος σε αντιπαραβολή με το πειραματικό φάσμα.



Σχήμα-19. Εξίσωση τιμών έντασης για την ισχυρότερη κορυφή του προτύπου διαγράμματος και του πειραματικού (Ταύτιση κλίμακας).

## Δεύτερη Εφαρμογή

### Ποσοτική ανάλυση

Από το περιθλασίγραμμα, μπορούν να γίνουν ποσοτικές μετρήσεις για ένα δείγμα με τυχαίο προσανατολισμό, αφού η συνολική ολοκληρωμένη ένταση των κορυφών περίθλασης για κάθε φάση, είναι ανάλογη του όγκου της φάσης αυτής (σχέση 32). Η ολοκληρωμένη ένταση από κάθε κορυφή (hkl) της κρυσταλλικής φάσης στην περίπτωση εφαρμογής των σχέσεων 32 και 35 για την ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος, δίνεται από τη σχέση :

(37)

$$I = K \times \frac{R^{hkl} V_x}{2\mu^*},$$

όπου K: σταθερά που εξαρτάται από τις φυσικές σταθερές και τα χαρακτηριστικά της συσκευής μέτρησης,  $V_x$ : η κατ'όγκο περιεκτικότητα της συγκεκριμένης φάσης,  $\mu$ : ο μέσος γραμμικός συντελεστής του μετρούμενου δείγματος και

$$R^{hkl} = \frac{|F|^2 \times m \times Lp}{V_{cell}^2} \quad (38)$$

όπου F: ο παράγοντας δομής, m: η πολλαπλότητα της ανάκλασης hkl,  $V_{cell}$ : ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας της κρυσταλλικής δομής της φάσης από την οποία προέρχεται η συγκεκριμένη ανάκλαση hkl και LP: ο παράγοντας Lorenz-Polarisation, ο οποίος δίνεται από τον τύπο:

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta_{Monok} \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 2\theta \cos \theta}, \quad \text{όπου } \cos^2 2\theta_{Monok} = 0,7998$$

Η συνέχεια της μεθόδου ποσοτικής ανάλυσης ενός δείγματος θα δοθεί με την βοήθεια ενός παραδείγματος, στην αμέσως επόμενη παράγραφο.

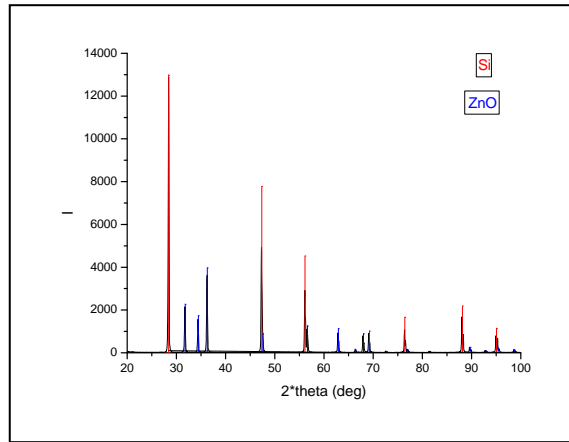
Στο εργαστήριο παρασκευάσαμε ένα δείγμα από πυρίτιο (Si) και οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) με σκοπό τον ποσοτικό προσδιορισμό των συστατικών του.

Η σχέση (37) για την ολοκληρωμένη ένταση που οφείλεται στην ανάκλαση (111) του πυριτίου παίρνει τη μορφή:

$$I_{Si}^{(111)} = \frac{K \cdot R_{Si}^{(111)} \cdot V_{Si}}{2 \cdot \mu^*}$$

Ενώ η ολοκληρωμένη ένταση που οφείλεται στην ανάκλαση (101) του οξειδίου του ψευδαργύρου δίνεται από τη σχέση:

$$I_{ZnO}^{(101)} = \frac{K \cdot R_{ZnO}^{(101)} \cdot V_{ZnO}}{2 \cdot \mu^*}$$



Σχήμα-12. Ταυτοποίηση δείγματος.

Επειδή είναι οι μοναδικές φάσεις στο υπό μελέτη δείγμα ισχύει:

$$V_{Si} + V_{ZnO} = 1$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις σχέσεις της ολοκληρωμένης έντασης για το πυρίτιο και το οξείδιο του ψευδαργύρου έχουμε:

$$\frac{V_{ZnO}}{V_{Si}} = \frac{I_{ZnO}^{(101)} \times R_{Si}^{(111)}}{I_{Si}^{(111)} \times R_{ZnO}^{(101)}}$$

Από όλες τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει για την κατ'όγκο περιεκτικότητα του πυριτίου και του οξειδίου του ψευδαργύρου αντίστοιχα

:

$$V_{Si} = \frac{I_{Si}^{(111)} / R_{Si}^{(111)}}{\frac{I_{Si}^{(111)}}{R_{Si}^{(111)}} + \frac{I_{ZnO}^{(101)}}{R_{ZnO}^{(101)}}} \quad \text{και} \quad V_{ZnO} = \frac{I_{ZnO}^{(101)} / R_{ZnO}^{(101)}}{\frac{I_{Si}^{(111)}}{R_{Si}^{(111)}} + \frac{I_{ZnO}^{(101)}}{R_{ZnO}^{(101)}}}$$

Οι τιμές των  $R_{Si}$ ,  $R_{ZnO}$  υπολογίζονται από τη σχέση 37.

Για το πυρίτιο και το οξείδιο του ψευδαργύρου έχω τα εξής στοιχεία:

	hkl	2θ	F	LP	m	I	V <sub>cell</sub>
Si	111	28,424	59,60	13,8505	8	121,3	160,19
ZnO	101	36,248	34,07	8,265	12	395,1	47,631

Όλα τα παραπάνω στοιχεία τα υπολογίζουμε θεωρητικά για κάθε ανάκλαση και την τιμή της έντασης I από το περιθλασίγραμμα με υπολογισμό του εμβαδού γύρω από κάθε ανάκλαση Bragg. Γι' αυτό το λόγο οι ανακλάσεις που χρησιμοποιούνται δεν θα πρέπει να επικαλύπτονται. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα προκύπτει  $V_{Si} = \dots$  και  $V_{ZnO} = \dots$

Στη συνέχεια, θα προσδιορίσουμε την κατά βάρος σύσταση των συστατικών του υπο μελέτης δείγματος, δηλαδή του πυριτίου και του οξειδίου του ψευδαργύρου. Αν  $\rho^*$  το βάρος του δείγματος, τότε έχουμε:

$$V_{Si} = W_{Si} \times \frac{\rho^*}{\rho_{Si}} \quad \text{και} \quad V_{ZnO} = W_{ZnO} \times \frac{\rho^*}{\rho_{ZnO}}$$

Οπότε η ολοκληρωμένη ένταση για την ανάκλαση του πυριτίου γράφεται:

$$I_{Si}^{(111)} = K \times \frac{R_{Si}^{(111)}}{2\mu^*} \times W_{Si} \times \frac{\rho^*}{\rho_{Si}}$$

και του ψευδαργύρου:

$$I_{ZnO}^{(101)} = K \times \frac{R_{ZnO}^{(101)}}{2\mu^*} \times W_{ZnO} \times \frac{\rho^*}{\rho_{ZnO}}$$

Διαιρώντας κατά μέλη έχουμε:

$$\frac{I_{Si}^{(111)}}{I_{ZnO}^{(101)}} = \frac{R_{Si}^{(111)} \times W_{Si} / \rho_{Si}}{R_{ZnO}^{(101)} \times W_{ZnO} / \rho_{ZnO}} = \frac{R_{Si}^{(111)} \times W_{Si} \times \rho_{ZnO}}{R_{ZnO}^{(101)} \times W_{ZnO} \times \rho_{Si}} \Rightarrow$$

$$\frac{W_{Si}}{W_{ZnO}} = \frac{I_{Si}^{(111)} \times R_{ZnO}^{(101)} \times \rho_{Si}}{I_{ZnO}^{(101)} \times R_{Si}^{(111)} \times \rho_{ZnO}} \quad \text{και επειδή } W_{Si} + W_{ZnO} = 1 \text{ παίρνουμε:}$$

$$W_{Si} = \frac{I_{Si}^{(111)} \times \rho_{Si} / R_{Si}^{(111)}}{I_{Si}^{(111)} \times \rho_{Si} / R_{Si}^{(111)} + I_{ZnO}^{(101)} \times \rho_{ZnO} / R_{ZnO}^{(101)}}$$

Οι πυκνότητες του Si και ZnO είναι αντίστοιχα  $\rho_{Si}=2,329$  και  $\rho_{ZnO}=5,673 \text{ gr/cm}^3$ . Οπότε προκύπτει ότι  $W_{Si}= \dots\dots\dots$  και  $W_{ZnO}= \dots\dots\dots$ . Οι πραγματικές αναλογίες είναι 0.73 και 0.27 αντίστοιχα . Υπάρχει απόκλιση ; Δώστε πιθανές εξηγήσεις.