

ΑΡΧΕΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑΣ

A. ΜΑΥΡΙΑΔΗ

Είσαγωγή

Τόν Νοέμβριο τοῦ 1895 ὁ W. C. Röntgen ἀνακάλυψε τὶς ἀκτίνες X¹. Εἶναι ἴσως ἀπὸ τὶς λίγες ἀνακαλύψεις ποὺ μῆταν πρακτικὰ ἀμέσως στὴν ὑπηρεσία τοῦ ἀνθρώπου γιὰ καθαρὰ ἀνθρωπιστικούς σκοπούς. Ἡ ἱατρικὴ σημασία τῶν ἀκτίνων X εἶναι πάρα πολὺ γνωστὴ καὶ δὲν πρόκειται νὰ μᾶς ἀπασχολήσῃ στὴ συζήτηση ποὺ ἀκολουθεῖ. Ἐκεῖνο δὲμὸς ποὺ ἴσως δὲν εἶναι πολὺ γνωστὸ εἶναι ἡ πραγματικὰ τεράστια σημασία καὶ συνεισφορὰ τῶν ἀκτίνων X στὸν τομέα τῆς Φυσικῆς - Χημείας καὶ ἡ σημασία ποὺ ἐπαιζᾶν καὶ ἐξακολουθοῦν νὰ παίζουν στὴ λεπτομερῆ διερεύνηση τῶν σωμάτων στερεᾶς (κρυσταλλικῆς) καταστάσεως.

Κρυσταλλικὰ ὄρυκτὰ εἶναι γνωστὰ καὶ ἔχουν περιγραφεῖ πρὶν ἀρκετὲς χιλιάδες χρόνια. Τὸν ἐνδέκατο αἰῶνα π.Χ. μὴ κινεζικὴ φαρμακολογία δίνει τὸ διάγραμμα ἐνὸς κρυστάλλου (βλέπε παραπομπὴ 2, σ. 3). Ἡ μακροσκοπικὴ κρυσταλλογραφία ἀρχίζει σὰν ἐπιστῆμη τὸ 1669, ὅταν ὁ Δανὸς γιατρός N. Steno ἀνακάλυψε ὅτι ἂν καὶ οἱ κρυστάλλοι χαλαζίου διαφέρουν ὁ ἕνας ἀπὸ τὸν ἄλλο στὴν ἐξωτερικὴ τους ἐμφάνιση, οἱ γωνίες μεταξὺ τῶν ἀντιστοιχῶν ἐπιφανειῶν παραμένουν πάντοτε οἱ ἴδιες. Ἀναμφίβολα ὁμὸς ὁ πατέρας τῆς μακροσκοπικῆς κρυσταλλογραφίας θεωρεῖται ὁ Ἀββᾶς R. J. Haüy (1743-1826) ποὺ εἰσήγαγε καὶ τὴν ἰδέα ὅτι ὁ μακροσκοπικὸς κρυστάλλος πιθανὸν νὰ «χτίζεται» ἀπὸ στοιχειώδεις «λί-

θους» ποὺ ἂν καὶ εἶναι ἴδιοι μεταξὺ τους, ὀδηγοῦν σὲ διαφορετικὴ ἐξωτερικὴ μορφολογία. Τὸ 1891-2 δημοσιεύεται ἀπὸ τὸν A. Schoenflies³ καὶ ἀνεξάρτητα ἀπὸ τὸν E. von Fedorov⁴ ἡ κλήρης θεωρία τῶν ὁμοίων χώρου, θεωρία ἀπαραίτητη γιὰ τὴ μελέτη καὶ βαθύτερη κατανόηση τῶν κρυστάλλων. Παρ' ὅλα αὐτὰ, τίποτα πειραματικὰ δὲν ἦταν θεμελιωμένο γιὰ τὴν ἐσωτερικὴ δομὴ τῶν κρυσταλλικῶν στερεῶν. Ἡ μεγάλη ὄθηση πρὸς τὴ κατεύθυνση αὐτὴ δόθηκε ἀπὸ τὴν ἀνακάλυψη τοῦ W. C. Röntgen καὶ κατόπιν ἀπὸ τὴν ἀνακάλυψη τῆς περιθλάσεως τῶν ἀκτίνων X τὸ 1912 ἀπὸ τοὺς M. von Laue, W. Friedrich καὶ P. Knipping^{5,6}. Μὲ τὸ πείραμα αὐτὸ ἀποδείχτηκαν συγχρόνως δύο πράγματα: ὅτι οἱ ἀκτίνες X ἔχουν κυματικὴ ὑπόσταση καὶ ὅτι οἱ κρυστάλλοι ἀποτελοῦνται ἀπὸ περιοδικὴ διάταξη ἀτόμων. Τὸ τελευταῖο αὐτὸ συμπέρασμα ἦταν θεμελιωδὲς γιὰ τὴν ἀνάπτυξη τῆς δομικῆς (ἢ μικροσκοπικῆς) κρυσταλλογραφίας, καθὼς ἐπίσης καὶ τὴν ἀνάπτυξη τῆς ἐπιστῆμης τοῦ «στερεοῦ σώματος», τῆς ὁποίας ἡ κρυσταλλογραφία* ἀποτελεῖ ὑποσύνολο.

Οἱ κρυσταλλικὲς δομὲς τῶν ἀλάτων NaCl, KCl, KBr καὶ KJ δημοσιεύτηκαν σχεδὸν ἀμέσως (1913) μετὰ τὴν ἀνακοίνωση τῶν Laue, Friedrich καὶ Knipping ἀπὸ τὸν W. L. Bragg⁷. Ἀπὸ τὸ 1912-3 μέχρι σήμερα ἡ ἀνάπτυξη τῆς κρυσταλλογραφίας εἶναι τεράστια: μετὰ τὴ λύση τῆς δομῆς σχετικὰ ἀπλῶν ἀνοργάνων ἀλάτων ποὺ ἀποτελοῦνται ἀπὸ μικρὸ ἀριθμὸ ἀτόμων, ἀκολουθοῦν πολὺπλοκα ὀργανικὰ μόρια μὲ 10-50 ἄτομα σὲ κάθε μόριο, καὶ κατόπιν ἡ λύση τῆς δομῆς(**) πρωτεϊνῶν μὲ μερικὲς χιλιάδες ἄτομα σὲ κάθε μόριο (1962)⁸. Ἦδη γίνεται πρόοδος στὶς δομὲς τῶν ἰδῶν μὲ μοριακὸ βᾶρος μερικῶν ἑκατομμυρίων.

Εἶναι οὐσιαστικὰ ἀδύνατο σὲ μερικὲς σελίδες νὰ δοθῇ καὶ συζητηθῇ μὲ κάποια πληρότητα ἡ θεωρία τῆς κρυσταλλογραφίας. Ὑπάρχουν θαυμάσια βιβλία ποὺ μποροῦν νὰ συμβουλευτοῦν αὐτοὶ ποὺ θὰ ἐνδιαφεροῦν περισσότερο: μερικὰ ἀπ' αὐτὰ καὶ σὲ σειρά ἀξαναμόμηνης δυσκολίας δίνονται στὴ βιβλιογραφία⁹⁻¹⁷.

α. Συμμετρία

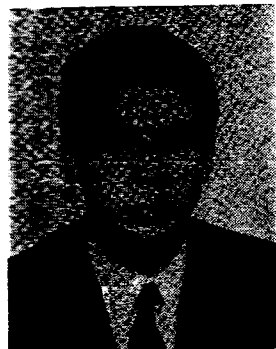
Βασικὴ ἰδέα τῆς κρυσταλλογραφίας εἶναι ἡ συμμετρία μεταφορᾶς. Ὁ κρυστάλλος ἀποτελεῖται ἀπὸ συνεχῆ ἐπανάληψη στὸ χῶρο ἀπόλυτα ἴδιων «δομικῶν μονάδων». Ἡ δομικὴ μονὰς μπορεῖ ν' ἀποτελεῖται ἀπὸ ἓνα ἄτομο (συνήθως στὰ μέταλλα), μέχρι 10⁴-10⁵ ἄτομα στοὺς κρυστάλλους πρωτεϊνῶν καὶ γενικῶς μακρομορίων. Ἡ μονάδα τῆς μεταφορᾶς ὀρίζεται μὲ τρία γενικῶς μὴ ὀρθογώνια

→ → →

διανύσματα a, b καὶ c, ποὺ ὀνομάζονται κρυσταλλογραφικοὶ ἄξονες (στὰ βιβλία τῆς φυσικῆς στερεοῦ σώματος οἱ ἄξονες a, b καὶ c ὀνομά-

→ → →

ζονται συνήθως a₁, a₂ καὶ a₃ ἀντιστοιχῶς). Τὸ παραλ-



Ὁ A. Μαυρίδης γεννήθηκε τὸν Δεκέμβριο τοῦ 1944. Τελεῖωσε τὸ Χημικὸ Τμῆμα τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν τὸ 1969 καὶ ἐν συνεχείᾳ ἐργάστηκε μέχρι τὸ 1970 στὸ Κ.Π.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ», πῆρε τὸ διδακτορικὸ του δίπλωμα τὸ 1973 ἀπὸ τὸ πολιτικὸ Πανεπιστήμιον τοῦ MICHIGAN.

ληλεπίπεδο που ορίζεται από τους τρεις άξονες a , b και c είναι ο μικρότερος δυνατός όγκος που επαναλαμβάνόμενος στο χώρο δημιουργεί το κρύσταλλο. Ονομάζεται μοναδιαία κυψελίς και ο όγκος της δίδεται από τη σχέση.

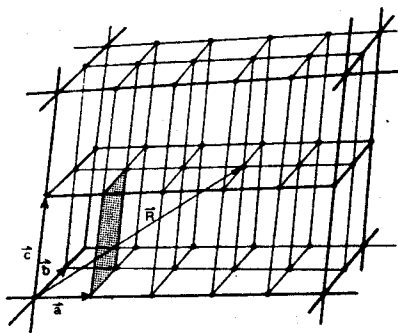
$$V = a \cdot b \times c \quad (1)$$

Το πλέγμα του κρυστάλλου ορίζεται χρησιμοποιώντας τα τρία θεμελιώδη διανύσματα a , b και c από τη σχέση

$$R = n_1 a + n_2 b + n_3 c \quad (2)$$

όπου, n_1 , n_2 και n_3 είναι άκεραιοι.

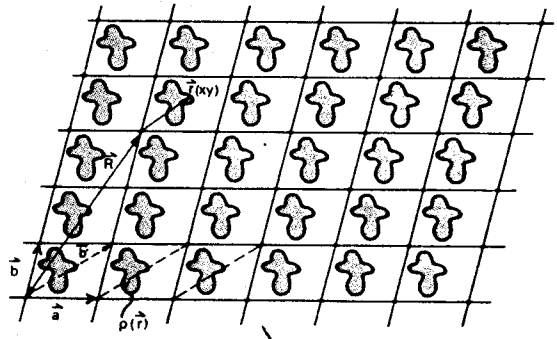
Μεταβάλλοντας την τριάδα των αριθμών (n_1 , n_2 , n_3) κινούμεθα σ' οποιοδήποτε σημείο του πλέγματος θέλουμε. Το Σχ. 1 δείχνει ένα τριδιάστατο πλέγμα, μία μοναδιαία κυψελίδα (σκιασμένο μέρος του χώρου), τα θεμελιώδη διανύσματα a , b και c καθώς και το διάνυσμα πλέγματος R που έχει συντεταγμένες τους αριθμούς (3, 1, 1), δηλαδή είναι $R = 3a + b + c$.



Σχ. 1. Τριδιάστατο πλέγμα και στοιχειώδης κυψελίδα όγκου $a \cdot b \times c$. Το διάνυσμα πλέγματος R έχει συντεταγμένες (3, 1, 1)

Ίσως στο σημείο αυτό είναι σκόπιμο να τονισθώ ότι το πλέγμα είναι ένα μαθηματικό κατασκεύασμα, και ότι άτομα σπάνια τοποθετούνται στα σημεία του πλέγματος που ορίζονται από το διάνυσμα R . Το Σχ. 2 δείχνει ένα διδιάστατο πλέγμα: το ασύμμετρο σχήμα που βρίσκεται μέσα στη διδιάστατη μοναχαιώδη κυψελίδα μπορεί να παριστάνη ένα όσοδήποτε πολύπλοκο μόριο, ή πιο γενικά, μία πυκνότητα φορτίου $\rho(r)$ στο «χώρο». Οι συντεταγμένες (x_j , y_j , z_j) καθορίζουν τη θέση του ατόμου j (ως προς κάποια αρχή) μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα. Ο ακριβής προσδιορισμός των συντεταγμένων (x_j , y_j , z_j) του διανύσματος $r_j = ax_j + by_j + cz_j$ είναι ο πρω-

ταρχικός σκοπός μιάς κρυσταλλογραφικής μελέτης. Από το Σχ. 2 μπορούμε επίσης να δούμε ότι η έκλογή της μοναδιαίας κυψελίδας είναι αυθαίρετη: οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν το περίγραμμα μιάς άλλης κυψελίδας με άξονες a και b' . Παρατηρούμε όμως, ότι η επιφάνεια είναι η ίδια (και αντίστοιχα ο όγκος στις τρεις διαστάσεις) με της προηγούμενης κυψελίδας, καθώς και η μοριακή περιεκτικότητα. Δηλαδή υπάρχουν άπειροι τρόποι για να διαλέξει κανείς μιά μοναδιαία κυψελίδα, αλλά κάθε φορά διαλέγουμε εκείνη που για λόγους συμμετρίας διευκολύνει τη λύση του εκάστοτε προβλήματος.



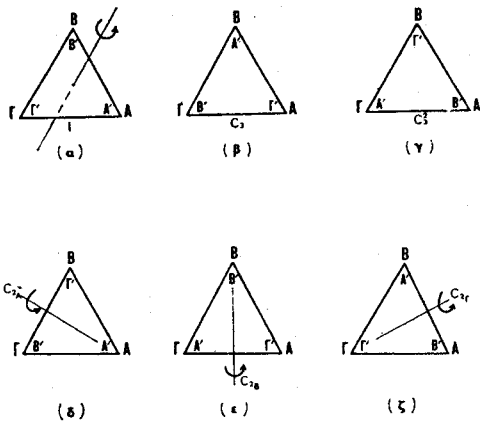
Σχ. 2. Διδιάστατος «κρύσταλλος». Οι μοναδιαίες κυψελίδες με άξονες (a , b) και (a , b') είναι απόλυτως ισοδύναμες.

Σ' αυτά που ακολουθούν, για να διευκρινήσουμε το νόημα της συμμετρίας και των στοιχείων συμμετρίας θα συζητήσωμε ένα απλό παράδειγμα. Θεωρείστε ένα ισόπλευρο τρίγωνο (Σχ. 3α) και μία ευθεία κάθετη στο επίπεδο του τριγώνου και που διέρχεται από το σημείο τομής των διαμέσων (τα γράμματα ΑΒΓ δεν ανήκουν στο τρίγωνο, ενώ τα Α'Β'Γ' ανήκουν, δηλαδή κινούνται μαζί του). Εάν τώρα περιστρέψουμε το γεωμετρικό αυτό σχήμα γύρω από την κάθετη ευθεία με μία ορισμένη φορά, π.χ. αντίθετα από τη φορά της κίνησης των δεικτών του ώρολογίου, και κατά $\frac{2\pi}{3} = 120^\circ$ ή νέα θέση του τριγώνου

δίνεται στο Σχ. 3β. Παρατηρούμε ότι η νέα θέση του τριγώνου δε διακρίνεται από την προηγούμενη (τα Α', Β', Γ' είναι άλλως ένδεικτικά της κίνησης). Πιο παραστατικά, αν ο παρατηρητής γυρίσει την πλάτη του σ' αυτόν που εκτελεί την περιστροφή, και μετά γυρίσει και παρατηρήσει το τρίγωνο, δεν είναι δυνατόν να καταλάβη αν έγινε περιστροφή ή όχι. Η ευθεία γύρω από την οποία εκτελείται η περιστροφή ονομάζεται άξονας περιστροφής, και στην προκειμένη περίπτωση είναι 3ης τάξεως, συμβολίζεται δὲ με C_3 . Γενικότερα, αν κάποιο αντικείμενο περιστραφῆ κατά $\frac{2\pi}{n}$ (n άκεραιος) γύρω από κάποιο άξονα και είναι αδύνατο με οποιονδήποτε τρόπο να ἐλέγξουμε αν πραγματικά έγινε ή περι-

στροφή ή όχι, τότε έχουμε άξονα περιστροφικής συμμετρίας η τάξεως που συμβολίζεται με C_n .

Στο τρίγωνο που εξετάζουμε, αν εκτελέσουμε μια καινούργια περιστροφή κατά 120° , γύρω από τον ίδιο άξονα και με την ίδια φορά, θα καταλήξουμε στο Σχ. 3γ, που επίσης δεν είναι δυνατό να διακριθώ από το 3α ή 3β. Η δεύτερη αυτή περιστροφή συμβολίζεται με C_3^2 : μια τρίτη (ίδιες συνθήκες) θα οδηγήσει στο άρχικό σχήμα, και τα πάντα είναι όπως όταν ξεκινήσαμε, και μαθηματικώς πλέον μπορούμε να γράψουμε, $C_3^3 = I$. Παρατηρούμε ότι από το στοιχείο συμμετρίας C_3 «γεννήθηκαν» τρεις πράξεις συμμετρίας: η πράξη I (αφήνουμε το αντικείμενο απείραχτο), η πράξη C_3^1 (περιστρέφουμε κατά 120°) και η πράξη C_3^2 (περιστρέφουμε κατά 240°).



Σχ. 3. Στοιχεία και πράξεις συμμετρίας σ' ένα ισόπλευρο τρίγωνο.

Τα στοιχεία συμμετρίας του ισόπλευρου τριγώνου δεν εξαντλούνται με τον άξονα C_3 : υπάρχουν τρεις άξονες περιστροφής 2ας τάξεως που συμπίπτουν με τις διαμέσους και οι οποίοι υπαγορεύουν περιστροφές κατά $\frac{2\pi}{2} = 180^\circ$. Τα σχήματα 3δ, 3ε και 3ζ δείχνουν τους άξονες C_{2A} , C_{2B} και $C_{2\Gamma}$ αντίστοιχως. Οι πράξεις συμμετρίας I, C_3^1 , C_3^2 , C_{2A} , C_{2B} και $C_{2\Gamma}$ ανήκουν στην ομάδα συμμετρίας D_3 .

Τα στοιχεία συμμετρίας (και οι αντίστοιχες πράξεις συμμετρίας) δεν είναι μόνο άξονες περιστροφής, αλλά και «έπιπεδα ανακλάσεως» και «κέντρα αναστροφής». Το ισόπλευρο τρίγωνο που εξετάζουμε π.χ. έχει τρία έπιπεδα ανακλάσεως που διέρχονται από το μέσο κάθε πλευράς, διχοτομούν την απέναντι γωνία και περιέχουν τον C_3 άξονα: δεν έχει όμως κέντρο αναστροφής. Σε κάπως ποιο μαθηματική γλώσσα θα λέγαμε, ότι «κάθε πράξη συμμετρίας είναι ένας τελεστής ο οποίος αφήνει αμετάβλητο το σύστημα επί του οποίου δρα».

Όλα τα μόρια, οργανικά και άνοργανα, ανάλογα με τα στοιχεία συμμετρίας που έχουν, μπορούν να καταταγούν σε κάποια ομάδα συμμετρίας, σύμφωνα με ορισμένους άπλους κανόνες¹⁸. Γενικά η

μελέτη ενός μοριακού συστήματος διευκολύνεται πολύ με την καταταγή του σε κάποια ομάδα σημείου. Οι ομάδες αυτές, που φυσικά είναι αποτέλεσμα της γενικότερης «θεωρίας ομάδων», καλούνται ομάδες σημείου (σ' αντίθεση με τις ομάδες χώρου), διότι τα στοιχεία συμμετρίας τέμνονται σε κάποιο κοινό σημείο το οποίο δεν μεταφέρεται στο χώρο κατά τη διάρκεια της εκτελέσεως των πράξεων συμμετρίας. Στο παράδειγμα του τριγώνου το σημείο αυτό είναι το σημείο τομής των διαμέσων.

Ο αριθμός των ομάδων σημείου που αντιστοιχούν σε μόρια είναι άπεριόριστες. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο με τις ομάδες σημείου της μοναδιαίας κυψελίδας. Έδώ, τα στοιχεία συμμετρίας πρέπει να είναι «συνεπή» με τη συμμετρία μεταφοράς του πλέγματος: έτσι η συμμετρία μεταφοράς δεν επιτρέπει π.χ. άξονες 5ης τάξεως (C_5) στη μοναδιαία κυψελίδα, αλλά αυτό δεν σημαίνει ότι μόρια με άξονα συμμετρίας C_5 δεν κρυσταλλώνονται, απλώς δε διατάσσονται μέσα στην κυψελίδα με συμμετρία C_5 . Οι περιορισμοί του κρυσταλλικού πλέγματος μειώνουν τις ομάδες σημείου από ουσιαστικά άπειρες σε 32, και καλούνται κρυσταλλογραφικές ομάδες σημείου ή πιο σωστά κρυσταλλογραφικές τάξεις. Οι 32 κρυσταλλογραφικές τάξεις κατανομούνται σε 7 κρυσταλλικά συστήματα: τρικλινές, μονοκλινές, ορθορομβικό, τετραγωνικό, ρομβοεδρικό (τριγωνικό), εξαγωνικό και κυβικό.

Ο πίνακας I περιέχει τα 7 κρυσταλλικά συστήματα, τους περιορισμούς που υπάρχουν στους άξονες και στις γωνίες μεταξύ των άξόνων και τις 32 κρυσταλλογραφικές τάξεις με τα δύο είδη συμβόλων που χρησιμοποιούνται, καθώς και τον αριθμό πράξεων συμμετρίας που περιέχει κάθε ομάδα. Στόν πίνακα I,

a, b και c συμβολίζουν τα μήκη των άξόνων a, b και c αντίστοιχως, και τα α, β και γ τα μεγέθη των γωνιών μεταξύ των άξόνων (b, c), (a, c) και (a, b) αντίστοιχως. Λεπτομέρειες για τα κρυσταλλικά συστήματα και τις κρυσταλλογραφικές τάξεις και πώς παράγονται μπορεί κανείς να βρή στο βιβλίο του M. J. Buerger¹⁹.

Στις 32 τάξεις συμμετρίας είναι κατανομημένες 230 κρυσταλλογραφικές ομάδες χώρου^{3,4}, οι οποίες προκύπτουν από τη σύζευξη των 32 τάξεων συμμετρίας και στοιχείων συμμετρίας μεταφοράς στον τριδιάστατο χώρο. Οι μεταφορές γίνονται κάτω από ορισμένους περιορισμούς (βασικούς για την ύπαρξη περιοδικού στερεού, δηλαδή κρυστάλλου) και το αποτέλεσμα είναι οι 230 ομάδες χώρου¹⁹⁻²¹. Έξαιρητικές λεπτομέρειες για τις ομάδες χώρου, μαζί με διάφορες άλλες κρυσταλλογραφικές πληροφορίες, δίνονται στους «Διεθνείς Πίνακες Κρυσταλλογραφίας»²². Θα πρέπει επίσης να προστεθεί ότι στα 7 κρυσταλλικά συστήματα κατανέμονται 14 είδη πλέγματος, τα πλέγματα Bravais, και με τη σειρά τους οι 230 ομάδες χώρου κατανέμονται στα 14 πλέγματα Bravais. Δηλαδή με κάθε μία από τις

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	ΜΟΝΑΔΙΑΙΑ ΚΥΨΕΛΙΣ	ΣΥΜΒΟΛΟ ΚΑΤΑ SCHOENFLIES	ΔΙΕΘΝΕΣ ΣΥΜΒΟΛΟΝ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΠΡΑΞΕΩΝ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ	ΑΡΙΘΜΗΣΙΣ
Τρικλινές	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	C_1	1	1	1
		$S_2 (Ci)$	$\bar{1}$	2	2
Μονοκλινές	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$C_{2h} (Cs)$	m	2	3
		C_2	2	2	4
		C_{2h}	$\bar{2}$ m	4	5
Όρθορομβικό	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	C_{2v}	2mm	4	6
		$D_2 (V)$	222	4	7
		$D_{2h} (Vh)$	$\bar{2} \quad \bar{2} \quad \bar{2}$ m m m	8	8
Τετραγωνικό	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	C_4	4	4	9
		S_4	$\bar{4}$	4	10
		C_{4h}	4 m	8	11
		$D_{2d} (Vd)$	$\bar{4}2m$	8	12
		C_{4v}	4mm	8	13
		D_4	422	8	14
		D_{4h}	$\bar{4} \quad \bar{4} \quad \bar{4}$ m m m	16	15
Ρομβοεδρικό (τριγωνικό)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$	C_3	3	3	16
		$S_6 (C3i)$	$\bar{3}$	6	17
		C_{3v}	3m	6	18
		D_3	32	6	19
		D_{3d}	$\bar{3} \quad \bar{2}$ m	12	20
Έξαγωνικό	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	C_{3h}	$\bar{6}$	6	21
		C_6	6	6	22
		C_{6h}	6 m	12	23
		D_{3h}	$\bar{6}m2$	12	24
		C_{6v}	6mm	12	25
		D_6	622	12	26
		D_{6h}	6 m	24	27
Κυβικό	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	T	23	12	28
		T_h	$\bar{2} \quad \bar{3}$ m	24	29
		T_d	$\bar{4}3m$	24	30
		O	432	24	31
		O_h	$\bar{4} - \bar{2}$ $\bar{3}$ m m	48	32

ομάδες χώρου είναι συνδεδεμένο ένα ορισμένο πλέγμα καθές και μία από τις 32 τάξεις συμμετρίας.

Άακαραίτητη προϋπόθεση για τή λύση μιās κρυσταλλικής δομής, και ουσιαστικά τὸ πρώτο βήμα, είναι ὁ κροσδιορισμὸς τῆς ομάδας χώρου πού ἀνήκει ὁ κρύσταλλος: γιά πολὺ ἀπλές ἐνώσεις καὶ μόνο ἢ κληροφορία αὐτὴ εἶναι πολλές φορές ἀρκετὴ γιά νὰ μιās καθορίση μὲ ἀκρίβεια τὶς συντεταγμένες τῶν ἀτόμων ἐνὸς μοριακοῦ συστήματος.

β. Οἱ Ἐξισώσεις Laue - Νόμος Bragg.

Όταν ἀκτινοβολία μήκους κύματος τῆς τάξεως ἐνδοατομικῆς ἀποστάσεως ($\sim 1\text{\AA}$) προσπίπτει στὴν ἐπιφάνεια ἐνὸς κρυστάλλου, ἢ «λούζει» ὀλόκληρο τὸν κρύσταλλο, τότε γιά ὀρισμένες γωνίες προσπτώσεως (πού θὰ ὀρίσουμε παρακάτω) ἔχουμε τὸ φαινόμενο τῆς περιθλάσεως, δηλαδὴ τὸ φαινόμενο τῆς «σκεδάσεως ἐν φάσει». Θεωροῦμε κρυσταλλικὸ πλέγμα πού ὀρίζεται ἀπὸ τὴν ἐξίσωση (2) στὸ κάθε σημεῖο τοῦ ὁποῖου ἔχουμε «τοποθετήσῃ» μιὰ μονάδα σκεδάσεως, π.χ. ἓνα ἠλεκτρόνιο (βλέπε παραπομπὴ 14, σ. 3). Ἡ ἀναγωγή μιās πολὺπλοκης μοριακῆς μονάδας τοῦ κρυστάλλου σ' ἓνα σημεῖο μὲ ἰκανότητα σκεδάσεως γίνεται, διότι τώρα μιās ἐνδιαφέρει ἢ κατεύθυνση πρὸς τὴν ὁποία ἔχουμε περιθλάση καὶ ὄχι ἢ ἐνταση τῆς ἀκτινοβολίας πού περιθλάται. Ὅπως ὀμως θὰ δοῦμε ἀμέσως σ' αὐτὰ πού ἀκολουθοῦν, ἢ ἐνταση τῆς ἀκτινοβολίας πού περιθλάται εἶναι συνάρτηση τοῦ τρόπου κατανομῆς τῆς ἠλεκτρονικῆς πυκνότητος στὸ χῶρο. Ὅς ὑποθέσουμε τώρα ὅτι παρὰλλῆλος καὶ μόνοχρωματικὴ ἀκτινοβολία μήκους κύματος λ προσπίπτει ἐπὶ τοῦ πλέγματος, καὶ ἢ διεύθυνση προσπτώσεως ὀρίζεται ἀπὸ διάνυσμα

\vec{S}_0 μεγέθους $|\vec{S}_0| = 1/\lambda$. Τὸ ἠλεκτρικὸ πεδίο \vec{E} τῶν ἀκτίνων X θέτει σὲ ταλάντωση τὰ ἠλεκτρόνια τὰ ὁποῖα μὲ τὴ σειρά τους δροῦν σὰν πηγὴ δευτερογενῶς ἀκτινοβολίας τοῦ ἰδίου μήκους κύματος μὲ τῆς ἀρχικῆς. Γιά νὰ μελετήσουμε τὴν περιθλάση πρέπει νὰ δοῦμε τί συμβαίνει μὲ τὶς διαφορὲς φάσεις τῆς δευτερογενῶς ἀκτινοβολίας πρὸς ὄλες τὶς κατευθύνσεις. Θεωροῦμε μιὰ κατεύθυνση πού ὀρίζεται ἀπὸ τὸ διάνυσμα \vec{S} τὸ ὁποῖο ἐπίσης ἔχει μεγέθος $|\vec{S}| = 1/\lambda$ (ὑποθέσαμε ἐλαστικὴ σκέδαση), καὶ δύο σημεῖα τοῦ πλέγματος A καὶ B πού ἀπέχουν κατὰ ἓνα διάνυσμα κλέγματος \vec{R} (Σχ. 4). Οἱ γραμμὲς AM καὶ BN ὀρίζουν τὸ μέτωπο τῆς προσπίπτουσας καὶ περιθλώμενης (δευτερογενῶς) ἀκτινοβολίας ἀντιστοίχως. Ἡ διαφορὰ δρόμου μεταξὺ τῶν δύο σκεδαζομένων ἀκτίνων εἶναι:

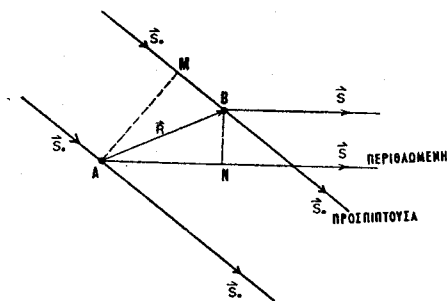
$$(\vec{AN} - \vec{BM}) = \lambda(\vec{R} \cdot \vec{S} - \vec{R} \cdot \vec{S}_0) = \lambda \vec{R} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = \lambda \vec{R} \cdot \vec{H} \quad (3)$$

ἔπου $\vec{H} = \vec{S} - \vec{S}_0$ (διάνυσμα σκεδάσεως).

Γιά νὰ εἶναι οἱ σκεδαζόμενες ἀκτίνες «ἐν φάσει» ἢ

διαφορὰ δρόμου ($\vec{AN} - \vec{BM}$) θὰ πρέπει νὰ εἶναι ἀκέραιος ἀριθμὸς κυμάτων, δηλαδὴ

$$\begin{aligned} \vec{\lambda R} \cdot \vec{H} &= \lambda(n_1 a + n_2 b + n_3 c) \cdot \vec{H} = \text{ἀκέραιος} \times \lambda \\ \vec{H} &= (n_1 a + n_2 b + n_3 c) \cdot \vec{H} = \text{ἀκέραιος}. \end{aligned} \quad (4)$$



Σχ. 4. Σκέδασις ἀπὸ δύο σημεῖα πλέγματος A καὶ B .

Γιά νὰ ἰσχύη ἢ ἐξίσωση (4) ὅταν τὰ (n_1, n_2, n_3) μεταβάλλονται κατ' ἀκέραιες μονάδες, κάθε γινόμενο χωριστὰ πρέπει νὰ εἶναι.

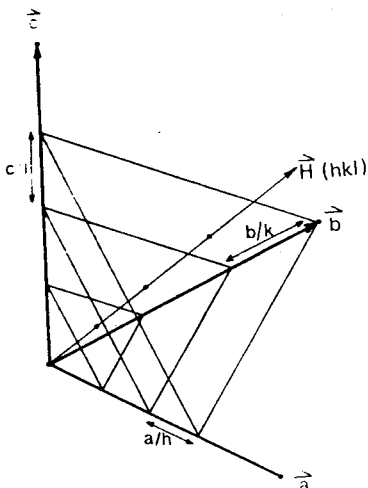
$$\left. \begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{H} &= h \\ \vec{b} \cdot \vec{H} &= k \\ \vec{c} \cdot \vec{H} &= l \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ἔπου τὰ h, k καὶ l εἶναι ἀκέραιοι. Οἱ ἐξισώσεις (5) εἶναι γνωστὲς σὰν ἐξισώσεις Laue καὶ μόνο ὅταν ἰκανοποιοῦνται ταυτόχρονα ἔχουμε περιθλάση. Ὁ γνωστὸς νόμος τῆς περιθλάσεως τοῦ Bragg (ἐξίσωση 8) δὲν εἶναι παρὰ διαφορετικὴ ἔκφραση τῶν ἐξισώσεων (5). Οὐσιαστικά ὁ W. L. Bragg ἔδειξε ὅτι ἢ περιθλάση μπορεῖ νὰ θεωρηθῇ σὰν «ἀνάκλαση» ἀπὸ ἐπίπεδα, τὰ ὁποῖα ἀπέχουν μεταξὺ τους ἀπόσταση $d(hkl)^{23}$. Οἱ δεῖκτες hkl ὀρίζουν πλήρως τὰ ἐπίπεδα «ἀνακλάσεως», πού εἶναι παράλληλες ἐπιφάνειες, οἱ ὁποῖες κόβουν τοὺς κρυσταλλογραφικοὺς ἄξονες a, b καὶ c σὲ ἀπόσταση ἀπὸ τὴν ἀρχὴ τῶν ἄξόνων $1/h, 1/k$ καὶ $1/l$ ἀντιστοίχως. Μιὰ σειρά ἀπὸ τέτοια ἐπίπεδα Bragg δείχνεται στὸ σχῆμα 5. Ἀποδεικνύεται εὐκόλα ὅτι ἢ ἀπόσταση $d(hkl)$ μεταξὺ τῶν ἐπιπέδων

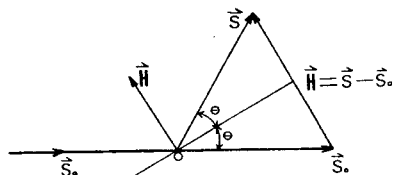
Bragg καὶ τὸ μήκος τοῦ διανύσματος \vec{H} εἶναι «ἀντίστροφες» ποσότητες (βλέπε παραπομπὴ 14, σ. 5).

$$d(hkl) = \frac{1}{|\vec{H}(hkl)|} \quad (6)$$

Ἀπὸ τὸ Σχ. 6 πού οὐσιαστικά εἶναι τὸ ἴδιο μὲ τὸ Σχ. 4 μποροῦμε νὰ ὑπολογίσουμε τὸ μέγεθος $|\vec{H}|$. Τὸ τρίγωνο OSS_0 εἶναι ἰσοσκελὲς διότι $|\vec{S}| = |\vec{S}_0| = 1/\lambda$.



Σχ. 5. Παράλληλα επίπεδα «ανάκλασης Bragg» (hkl) τα οποία απέχουν κατά $d(hkl)$. Ειδικά εδώ είναι τα επίπεδα (543).



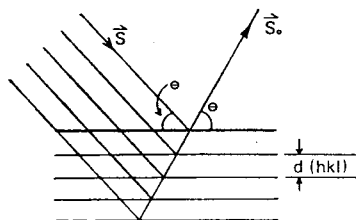
Σχ. 6. Το διάνυσμα $H = S - S_0$, καλείται διάνυσμα σκεδάσεως και είναι κάθετο στα επίπεδα «ανάκλασης» (hkl).

Άρα, $|H|/2 = \sin\theta |S| = \sin\theta/\lambda \Rightarrow |H| = 2\sin\theta/\lambda$ (7).

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (6) και (7) έχουμε το νόμο της περιθλάσεως του Bragg:

$$2d(hkl) \sin\theta(hkl) = \lambda \quad (8)$$

Η εξίσωση (8) δεν είναι τίποτε άλλο παρά η λύση των εξισώσεων Laue, η αν θέλουμε ή μετατροπή διανυσματικών εξισώσεων σε μη διανυσματική μορφή. Η φυσική σημασία της εξισώσεως Bragg είναι ότι δίνει τις συνθήκες κάτω από τις οποίες μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η προσπίπτουσα ακτινοβολία ανάκλαται από μία σειρά παραλλήλων επιπέδων, στα οποία η διεύθυνση και η θέση μέσα στην κυψελίδα είναι πλήρως καθορισμένη με τους δείκτες h, k, l¹¹. Θα πρέπει όμως να τονισθεί ότι δεν γίνεται «ανάκλαση» με τη συνηθισμένη έννοια της ανάκλασεως,



Σχ. 7. Συμμετρική διάταξις «ανάκλασεως» κατά Bragg. ☐

ότι δεν έχουμε περιθλάση από την επιφάνεια του κρυστάλλου και ότι η ακτινοβολία που ανάκλαται είναι δευτερογενής. Ακολουθήσαμε τον κατά κάποιο τρόπο πιο πολύπλοκο δρόμο χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Laue, για να αποφύγουμε τη συνηθισμένη απόδειξη του νόμου του Bragg με τα επίπεδα «ανάκλασεως», που πολλές φορές μεταδίδουν λανθασμένη την εικόνα της περιθλάσεως. Για πληρότητα το Σχ. 7 δείχνει και την πιο συνηθισμένη αυτή εικόνα.

γ. Ένταση ανάκλωμενης ακτινοβολίας

Όπως ήδη είπαμε, ο νόμος του Bragg δίνει απλώς τη γεωμετρία προσπίπτουσας και ανάκλωμενης. Έκείνο όμως που έχει πρωταρχική σημασία για τη διερεύνηση μιάς δομής, είναι η ένταση της ανάκλωμενης ακτινοβολίας, η οποία είναι συνάρτηση της ήλεκτρονιακής κατανομής στη μοναδιαία κυψελίδα. Για τη γεωμετρία του Σχ. 7 και για μονοκρυσταλλο μικρού όγκου (~10⁻⁵-10⁻⁶ cm³) ο οποίος «λούζεται» από μονοχρωματική, παράλληλη και μη πολωμένη ακτινοβολία, η ενέργεια E της περιθλώμενης δίνεται από τη σχέση (βλέπε παραπομπή 15, σ. 44)

$$E = \frac{I_0}{\omega} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{\lambda^3 \delta V}{V^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2\sin^2 2\theta} |F(hkl)|^2 \quad (9)$$

όπου:

- I_0 : ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας
- ω : η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του κρυστάλλου δια μέσου της θέσεως ανάκλασεως (γωνία Bragg).
- e : το φορτίον του ηλεκτρονίου
- m : η μάζα του ηλεκτρονίου
- δV : ο όγκος του κρυστάλλου
- V : ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας
- $F(hkl)$: ο παράγων δομής και $|F(hkl)|^2 = F(hkl) \cdot F(hkl)^*$.

Ο συνδυασμός $\frac{E\omega}{I_0} = J$ δίνει την «όλοκληρωμένη δύναμη ανάκλασεως» και η σχέση (9) μπορεί να γραφτεί ως

$$J = C \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2\sin^2 2\theta} |F(hkl)|^2 \quad (10)$$

όπου C σταθερά ποσότης για τον ίδιο κρύσταλλο και σταθερές πειραματικές συνθήκες.

Ο παράγων δομής $F(hkl)$ (τόν οποίο ορίζουμε αμέσως παρακάτω) είναι η ποσότητα η οποία έχει τη μεγαλύτερη σημασία για τον προσδιορισμό μιάς κρυσταλλικής δομής. Οί δείκτες (hkl) είναι οί ίδιοι δείκτες που χρησιμοποιήθηκαν για τις εξισώσεις Laue και τόν καθορισμό τών επιπέδων Bragg. Διευκρινίζουμε, ότι κάθε συνδυασμός τών (hkl) αντιστοιχεί σε διαφορετική ανάκλαση, ή μέτρηση της ποσότητος J (εξίσωση 10) της περιθλώμενης ακτινοβολίας, από τόν κρύσταλλο. Για δομές οργανικών ενώσεων με μέσο μοριακό βάρος 200 - 500 μονάδες, και μήκος αξόνων της μοναδιαίας κυψελίδας 10 - 15 Å, ο αριθμός τών ανάκλασεων που είναι άρκετός για σχετικά ακριβή προσδιορισμό της δομής

κυμαίνεται μεταξύ 1000 και 4000. Για μεγαλομοριακά συστήματα, όπως οι πρωτεΐνες, ή μοναδιαίας κυψελίδα είναι πολύ πιο μεγάλη (μήκη αξόνων ~100Å) και ο αριθμός των ανακλάσεων που πρέπει να μετρηθούν αυξάνει κατά μία «τάξη» μεγέθους, δηλαδή απαιτούνται ~10000-40000 ανακλάσεις. Αυτό και μόνο δείχνει τις πειραματικές δυσκολίες αυτών των συστημάτων, παρ' όλη την ανάπτυξη αυτόματων κρυσταλλογραφικών οργάνων με υψηλή ταχύτητα μετρήσεως²⁴.

δ. Παράγων Δομής

Ο παράγων δομής $F(hkl)$ ορίζεται από την εξίσωση.

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_{j=1}^N f_j(hkl) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \\ &= \sum_{j=1}^N f_j(hkl) \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sum_{j=1}^N f_j(hkl) \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\bar{F}(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) \quad (12)$$

όπου

$$\left. \begin{aligned} A &= \sum_{j=1}^N f_j(hkl) \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \\ B &= \sum_{j=1}^N f_j(hkl) \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \\ i &= \sqrt{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

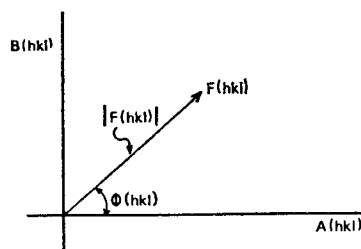
N είναι ο αριθμός των ατόμων στη στοιχειώδη κυψελίδα (x_j, y_j, z_j), είναι οι «κλασματικές» συντεταγμένες ($0 \leq x_j \leq 1, 0 \leq y_j \leq 1, 0 \leq z_j \leq 1$) ως προς τους κρυσταλλογραφικούς άξονες a, b και c του ατόμου j και τὸ

διάνυσμα $r_j = x_j a + y_j b + z_j c$ ορίζει με ακρίβεια τὴ θέση τοῦ ατόμου j στὴ μοναδιαία κυψελίδα. Ἡ θέση τοῦ ατόμου j στὸν κρύσταλλο ορίζεται ἀπὸ τὸ διάνυσμα $R_j = R + r_j$. Στὸ διδιάστατο «κρύσταλλο» τοῦ

Σχ. 2 τὸ διάνυσμα R καθορίζει τοῦ σημείου τοῦ πλέγματος με συντεταγμένες (1,3) καὶ τὸ διάνυσμα r τις συντεταγμένες (x, y) κάποιου ατόμου μέσα στὴ μοναδιαία κυψελίδα. $f_j(hkl)$, εἶναι ὁ ἀτομικὸς παράγων σκεδάσεως τοῦ ατόμου j , τὸν ὁποῖο θὰ συζητήσουμε σὲ λίγο.

Ἡ μεγάλη σημασία τοῦ παράγοντος $F(hkl)$ ἐγκοιται στὸ γεγονός ὅτι εἶναι «ἡ μοναδικὴ ποσότης στις κρυσταλλογραφικὲς μας μετρήσεις, ἡ ὁποία περιέχει τις συντεταγμένες τῶν ατόμων», καὶ ἄς μὴν ξεχνᾶμε ὅτι ὁ προσδιορισμὸς αὐτῶν τῶν συντεταγμένων εἶναι καὶ ὁ τελικὸς σκοπός. Θὰ πρέπει νὰ παρατηρήσουμε ἐπίσης ὅτι ὁ παράγων $F(hkl)$ εἶναι

γενικὰ ποσότης μιγαδική, δηλαδή ἔχει ἕνα πραγματικὸ μέρος A καὶ ἕνα φανταστικὸ B (βλέπε ἐξ. (12),



Σχ. 8. Διάγραμμα Argand τοῦ παράγοντα δομῆς $F(hkl)$.

Ἐκφράζοντας διαφορετικὰ τὸ $F(hkl)$ ἔχουμε:

$$\begin{aligned} F(hkl) &= A + iB = (A^2 + B^2)^{1/2} \exp(i\Phi) = \\ &= |F(hkl)| \exp[i\Phi(hkl)] \end{aligned} \quad (14)$$

$$\Phi(hkl) = \tan^{-1} \frac{B(hkl)}{A(hkl)} \quad \text{φάσις τῆς ἀνακλώμενης ἀπὸ τὸ ἐπίπεδο (hkl)}$$

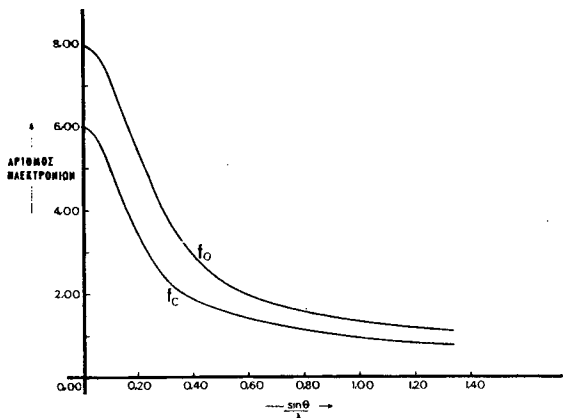
Ἡ γεωμετρικὴ σημασία τῶν ὄρων A, B καὶ Φ δίνεται στὸ διάγραμμα Ἄrgand, Σχ. 8. Συγκρίνοντας τις ἐξισώσεις (10) καὶ (14), παρατηροῦμε ὅτι πειραματικῶς μὲν ὁ ἢ ποσότης $|F(hkl)|$, ἡ ὁποία εἶναι ἀνάλογη τοῦ $(J)^{1/2}$, μπορεῖ νὰ προσδιορισθῆ, καὶ ὄχι ὁ πλήρης παράγων δομῆς $F(hkl)$. Δηλαδή ἡ φάση Φ παραμένει ἄγνωστη ἢ ἂν ἐκφρασθοῦμε μὲ ἄλλο τρόπο, ἡ μέτρηση τῆς ποσότητος J μᾶς δίνει «ἐλλειπείς» πληροφορίες γιὰ τὸν παράγοντα $F(hkl)$. Αὐτὸ καλεῖται πρόβλημα τῶν φάσεων στὴν κρυσταλλογραφία, καὶ τὸ μέγεθος τῆς σημασίας του γιὰ τὸν προσδιορισμὸ μιάς δομῆς θὰ φανῆ σ' αὐτὰ ποῦ ἀκολουθοῦν.

Ὁ ἀτομικὸς παράγων σκεδάσεως $f(hkl)$ ἐκφράζει τὴ «δύναμη» σκεδάσεως κάθε ατόμου. Ὁ ἀριθμὸς ἤλεκτρονίων κάθε ατόμου (ἢ ἰόντος) καὶ ὁ τρόπος κατανομῆς του προσδιορίζουν τὸν ἀτομικὸ παράγοντα σκεδάσεως ὁ ὁποῖος μεταβάλλεται σὰν συνάρτηση τῆς μεταβλητῆς $\frac{\sin\theta}{\lambda}$. Τὸ Σχ. 9 δίνει δύο τυπικὲς καμπύλες σκεδάσεως γιὰ τὰ ἄτομα τοῦ ἄνθρακος (C) καὶ ὀξυγόνου (O)²². Παρατηροῦμε ὅτι γιὰ

τὴν τιμὴ $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0$ ἢ $\theta = 0$, ἡ ἀριθμητικὴ τιμὴ τοῦ $f(hkl)$ ἰσοῦται μὲ τὸν ἀριθμὸ ἤλεκτρονίων τοῦ ἀντίστοιχου ατόμου.

Οἱ ἀτομικοὶ παράγοντες σκεδάσεως γιὰ ὅλα τὰ ἄτομα τοῦ περιοδικοῦ πίνακος καὶ γιὰ εὐρὸ φάσμα

της παραμέτρου $\sin\theta/\lambda$ έχουν υπολογισθεί θεωρητικά (κυματομηχανικά) και βρίσκονται υπό μορφή πινάκων στον τόμο III των Διεθνών Κρυσταλλογραφικών Πινάκων²².



Σχ. 9. Άτομικοί παράγοντες σχεδιάσεως των ατόμων άνθρακος (fc) και όξυγόνου (fo).

ε. Σύνθεση Fourier και Δομή

Όπως ήδη έχουμε αναφέρει ο κρύσταλλος είναι τριδιάστατη περιοδική (ως προς το διάνυσμα του πλέγματος R) πυκνότης φορτίου $\rho(r)$. Μαθηματικώς ή περιοδικότης αυτή εκφράζεται ως

$$\rho(r+R) = \rho(r) \tag{15}$$

και φυσικά δεν περιορίζεται μόνο στην ηλεκτρονική κατανομή, αλλά μπορεί να είναι οποιαδήποτε ιδιότης του κρυστάλλου, π.χ. δείκτης διαθλάσεως, συντελεστής άγωγιμότητας κ.τ.λ.

Μιά περιοδική συνάρτηση, όπως ή (15), μπορεί να παρασταθί με σειρά Fourier (ή ιδέα ότι ή ηλεκτρονική πυκνότης στον κρύσταλλο μπορεί να εκφρασθί ως σειρά Fourier αποδίδεται στον W.H. Bragg²⁵, πατέρα του W. L. Bragg). Μπορούμε δηλαδή να γράψουμε ότι

$$\rho(xyz) = \rho(r) = \sum_{v_1} \sum_{v_2} \sum_{v_3} K(v_1 v_2 v_3) \exp[-2\pi i(v_1 x + v_2 y + v_3 z)] \tag{16}$$

Η σειρά (16) είναι τριδιάστατη σειρά Fourier με συντελεστές $K(v_1 v_2 v_3)$ και όπου οί δείκτες $v_1 v_2 v_3$ μεταβάλλονται από $-\infty$ έως $+\infty$. Άποδεικνύεται αρκετά αυστηρά (βλέπε παραπομπή 26, σ. 342) ότι οί συντελεστές $K(v_1 v_2 v_3)$ δεν είναι ουσιαστικά τίποτα άλλο παρά οί παράγοντες δομής $F(hkl)$. Όσως ή εξίσωση (16) μπορεί να γραφτή ως

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \tag{17}$$

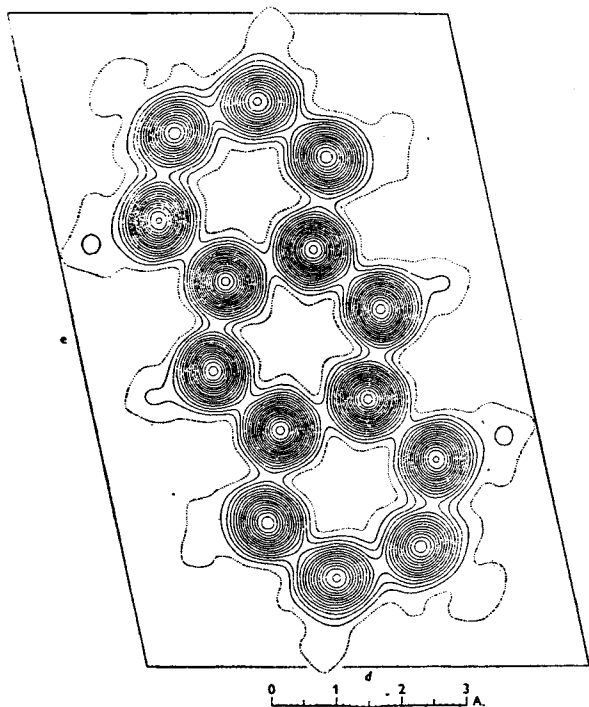
Η εξίσωση (17) είναι ή «καρδιά της κρυσταλλογραφίας». Κάθε όρος της σειράς παριστάνει και μία

όρισμένη κατανομή σκεδάσεως μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα. Έάν οί παράγοντες δομής $F(hkl)$ ενός κρυστάλλου είναι γνωστοί (μέτρο $|F(hkl)|$), και φάσις $F(hkl)$ τότε ή σειρά Fourier μπορεί να συντεθί για οποιοδήποτε σημείο x, y, z της κυψελίδας. Αυτό και γίνεται στην πράξη: ό κάθε άξονας χωρίζεται σε ίσο αριθμό μερών, π.χ. 20, 20, 20 για τούς a, b και c αντίστοιχως. Η σειρά Fourier άθροίζεται για $20 \times 20 \times 20 = 8000$ σημεία (x,y,z) και τά όρια της άθροίσεως καθορίζονται από τούς δείκτες h,k,l , πού φυσικά δεν παίρνουν τιμές από $-\infty$ έως $+\infty$, αλλά περιορίζονται από φυσικούς παράγοντες (μέγεθος κυψελίδας, μήκος κύματος της άκτινοβολίας κ.τ.λ.). Μία τυπική τιμή και για τούς τρεις δείκτες είναι από -10 έως $+10$. Με αυτές τις τιμές και καλύπτοντας όλη την κυψελίδα ή σειρά (17) έχει $8000 \times 20 \times 20 \times 20 = 64.000.000$ όρους. Η σύνθεση της σειράς θα δώση την πλήρη και ακριβή άπεικόνιση της ηλεκτρονικής κατανομής της κυψελίδας και βέβαια όλου του κρυστάλλου, αφού ό κρύσταλλος είναι επανάληψη της κυψελίδας. Συνήθως οί όροι πού άθροίζονται μειώνονται σημαντικά γιατί λαμβάνεται ύπ' όψη και ή συμμετρία του πλέγματος. Είναι όμως φανερό ότι ή άθροιση άπαιτεί πάρα πολύ χρόνο, τουλάχιστον στις τρεις διαστάσεις, και έδω ύπεισέρχεται ό ρόλος του ηλεκτρονικού υπολογιστού²⁴.

Μετά τη σύνθεση Fourier και τη γραφική της παράσταση (ας μήν ξεχνάμε ότι οί φάσεις πρέπει να είναι γνωστές), οί συντεταγμένες των ατόμων μπορούν να προσδιορισθούν με σχετική ακρίβεια, να ελεγχθούν θεωρητικά και ν' ακολουθήση μαθηματική βελτίωση και διάφορες διορθώσεις, οί όποιες δέ θα μάς άπασχολήσουν έδω. Τό ουσιαστικό αποτέλεσμα θα είναι μία σειρά από συντεταγμένες των διαφόρων ατόμων της ένώσεως πού εξετάζουμε, και φυσικά οί άποστάσεις και γωνίες μεταξύ των ατόμων με άπόλυτη ακρίβεια, πού πολλές φορές μπορεί να φθάση πέντε χιλιοστά του Α και μερικά έκατοστά της μοίρας αντίστοιχως. Τό Σχ. 10 παριστάνει μία σύνθεση Fourier σε δύο διαστάσεις, της οργανικής ένώσεως άνθρακένιο²⁷. Οί όμόκεντοι κύκλοι είναι ισουψείς καμπύλες ηλεκτρονικής πυκνότητος οί όποιες και άντιστοιχούν στα άτομα του άνθρακος. Οί διάχυτες διακεκομμένες γραμμές όφείλονται στα άτομα του ύδρογόνου τά όποια έχουν τη μικρότερη ικανότητα σκεδάσεως. Έάν οί μετρήσεις μας είναι μεγάλης ακρίβειας μπορούμε να προσδιορίσουμε και τόν αριθμό ηλεκτρονίων πού άνήκουν σε κάθε άτομο, και να βρούμε τό «χαρακτήρα» του χημικού δεσμού μεταξύ δύο ατόμων (όμοιοπολικό, έτεροπολικό κ.τ.λ.).

Τελειώνοντας, θ' αναφέρουμε συνοπτικά τά «βήματα» πού συνήθως ακολουθούμε για τόν κρυσταλλογραφικό προσδιορισμό μιάς δομής:

1) Κρυστάλλωσις της ένώσεως. Άν και για μόρια μέσου μοριακού βάρους (200 - 500 μονάδες) τά όποια είναι στερεά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος (20 - 25°C) έπιτυγχάνουμε κρυστάλλους σχετικά εύκολα, τό πρώτο (και άπαραίτητο) αυτό βήμα παρουσιάζει πολλές φορές σχεδόν άνυπέρβλητες δυσκολίες για



Σχ. 10. Σύνθεση Fourier για τον κρύσταλλο του άνθρακένιου (παραπομπή 27).

ορισμένα μοριακά συστήματα (μεγαλομόρια, άεριες ενώσεις).

2) Προσδιορισμός τής ομάδας χώρου στην οποία ανήκει ο κρύσταλλος.

3) Μέτρησις των δλοκληρωμένων εντάσεων $J(hkl)$. Παλαιότερα οι μετρήσεις γίνονταν με φωτογραφικές μεθόδους και απαιτούσαν πολύ χρόνο (μήνες ή και έτη καμιά φορά). Τώρα πλέον οι μετρήσεις γίνονται με ειδικά αυτόματα όργανα μεγάλης ταχύτητας και ακρίβειας.

4) Διόρθωση και μετατροπή των δλοκληρωμένων εντάσεων J στους αντίστοιχους παράγοντες δομής F , με τή βοήθεια τής εξίσωσης (10).

5) Προσδιορισμός των φάσεων Φ . Το πιο δύσκολο και πολλές φορές ανυπέρβλητο βήμα σ' όλη τή διαδοχή του προσδιορισμού μιάς δομής. Πριν από το 1935 οι μέθοδοι για τή αντιμετώπιση του προβλήματος των φάσεων ήταν «προσπάθεια και άποτυχία», ή «φαντασία και διαίσθησις» του έρευνητή κ.τ.λ. Μετά τή δημοσίευση των δύο βασικών εργασιών του A. L. Patterson^{28, 29} ή κατάσταση βελτιώθηκε σημαντικά αλλά εξακολουθούσε (και πολλές φορές εξακολουθεί) να παρουσιάζη πολλές δυσκολίες. Τήν τελευταία είκοσαετία όμως και με τήν εμφάνιση των ηλεκτρονικών ύπολογιστών, εφαρμόζον-

* Από τó σημείο αυτό και πέρα ή λέξη κρυσταλλογραφία θά σημαίνη «δομική» ή «μικροσκοπική» κρυσταλλογραφία, έχει δέ πολύ μικρή σχέση με τήν «περιγραφική» ή «μακροσκοπική» κρυσταλλογραφία.

** Με τή λέξη «δομή» έννοούμε τήν ακριβή θέση των ατόμων στον τριδιάστατο χώρο. Η θέση κάθε ατόμου σέ

μιά λυμένη δομή δίνεται από ένα διάνυσμα r με καθορισμένη άρχή μέσα στην μοναδική κυψελίδα.

ται τεχνικές με τή γενική όνομασία ά π' ε υ θ ε ί α ς μέθοδοι^{30, 33}, οι όποτες είναι στατιστικής προελεύσεως και δίνουν λύση στις περισσότερες περιπτώσεις. Οι τεχνικές αυτές δέν εφαρμόζονται, τουλάχιστον άκόμη, στα μεγαλομόρια.

6) Σύνθεση Fourier και διάφορες μαθηματικές βελτιώσεις.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. «Fifty Years of X-ray Diffraction», Edited by P.P. Ewald. N.V. A. Oosthoek's Uitgevermaatschappij Utrecht, The Netherlands (1962).
2. Charles Kittel, «Introduction to Solid State physics», I. Wiley and Sons, New York-London (1971).
3. A. Schoenflies, «Krystallssysteme und Krystallstructur», Leipzig (1891).
4. E. von Fedorov, Z. Krist. 20, 25 (1892)
5. W. Friedrich, P. Knipping, and M. Laue, Sitzber. Math.-Physik, Kl. Bayer. Acad. Wiss., p. 303 (1212) M. Laue, ibid., P. 363 (1912).
6. W. Friedrich, P. Knipping and M. Laue, Ann. Physik 41, 971 (1913).
7. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. (London) A89, 248 (1913).
8. J.C. Kendrew, Science 139, 1259 (1963) M.F. Perutz, ibid. 140, 863 (1963).
9. M.J. Buerger «Contemporary Crystallography», Mc Graw-Hill, New York (1970).
10. W. L. Bragg, «The Crystalline State-vol I. A General Survey», G. Bell and Sons, Ltd., London (1933).
11. A. J. C. Wilson, «Elements of X-ray Crystallography», Addison-Wesley Publishing Co (1970).
12. M.J. Buerger, «Crystal structure Analysis», J. Wiley and Sons, New York-London (1960).
13. M.M. Woolfson, «Introduction to X-ray Crystallography», Cambridge, University Press (1970).
14. H. Lipson, and W. Cochran, «The Crystalline State-vol. III. The Determination of Crystal Structures», G. Bell and Sons, Ltd., London (1948).
15. B. E. Warren, «X-ray Diffraction», Addison-Wesley Publishing Co (1969).
16. W. H. Zachariase-, «The theory of X-ray Diffraction in Crystals, J. Wiley and Sons, New York (1945).
17. L. V. Azaroff, R. Kaplow, N. Kato, R.J. Weiss, A.J.C. Wilson and A.R. Young, «X-ray Diffraction», Mc Graw Hill, Inc., New York (1974).
18. A.F. Cotton, «Chemical Applications of Group Theory», J. Wiley and Sons, New York (1970).
19. M.J. Buerger, «Elementary Crystallography», J. Wiley and Sons, New York-London (1963).
20. G.F. Koster, «Space Groups and Their Representations», Solid State Physics 5, 173 (1957).
21. J. C. Slater, «Symmetry and Energy Bands in Crystals» Dover, New York (1972).
22. «International Tables for X-ray Crystallography», Vols I-III. The Kynoch Press, Birmingham, England (1952).
23. W.L. Bragg, Proc. Camb. Phil. Soc. 17, 43 (1913).
24. W.C. Hamilton, Science 169, 133 (1970)
25. W.H. Bragg, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) SerA215, 153 (1915)
26. R.W. James «The Crystalline State-vol. III. The Optical Principles of X-rays». Cornell University Press, New York (1965).
27. A. Mc L. Mathieson, J. Monteath Robertson, and V.C. Sinclair, Acta Cryst. 3, 245 (1950).
28. A.L. Patterson, Phys. Rev. 46, 372 (1934).
29. A.L. Patterson, Zeit. für Krist. 90, 517 (1935)
30. D. Harker and J.S. Kasper, Acta Cryst. 1, 70 (1948)
31. D. Sayre, Acta Cryst. 5, 60 (1952).
32. H.Hauptman and J. Karle, «Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal.» A.C.A. Monograph No 3. Brooklyn: Polycrystal Book Service (1953).
33. J. Karle, «The phase Problem in Structure Analysis», Advances in Chemical Physics 16, 131 (1969).