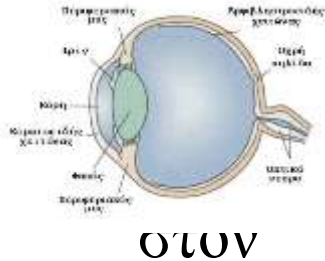


Περίθλαση - Από την ερμηνεία της κυματικής φύσης του φωτός, στις ακτίνες-Χ και στην Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ



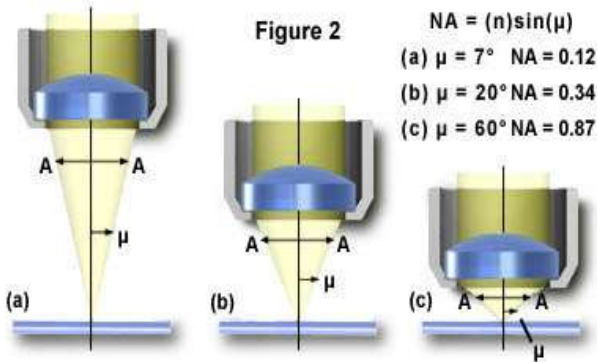
Ελάχιστη απόσταση ώστε να είναι διακριτά δύο αντικείμενα

$$D(0) = 1,22 (\lambda L/d)$$



Ανθρώπινο μάτι: $D(0) = 0,056 \text{ mm}$

(περιορισμός από απόσταση φωτοϋποδοχέων
αμφιβληστροειδή) $\sim 0,1 \text{ mm}$



Οπτικά μικροσκόπια (ιδανικές συνθήκες)

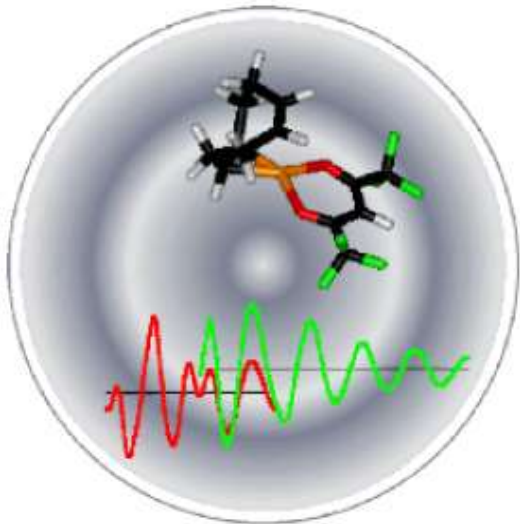
$$D(0) \sim 0,2 \mu\text{m}$$

Η συμφυής περίθλαση του φωτός από τους φακούς θέτει ένα όριο στην ωφέλιμη μεγέθυνση που αυτοί επιτυγχάνουν

ΔΟΜΗ ΜΟΡΙΟΥ

Η μέση απόσταση μεταξύ ομοιοπολικά συνδεδεμένων ατόμων στα βιομόρια είναι περίπου 1,4 Å. ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)

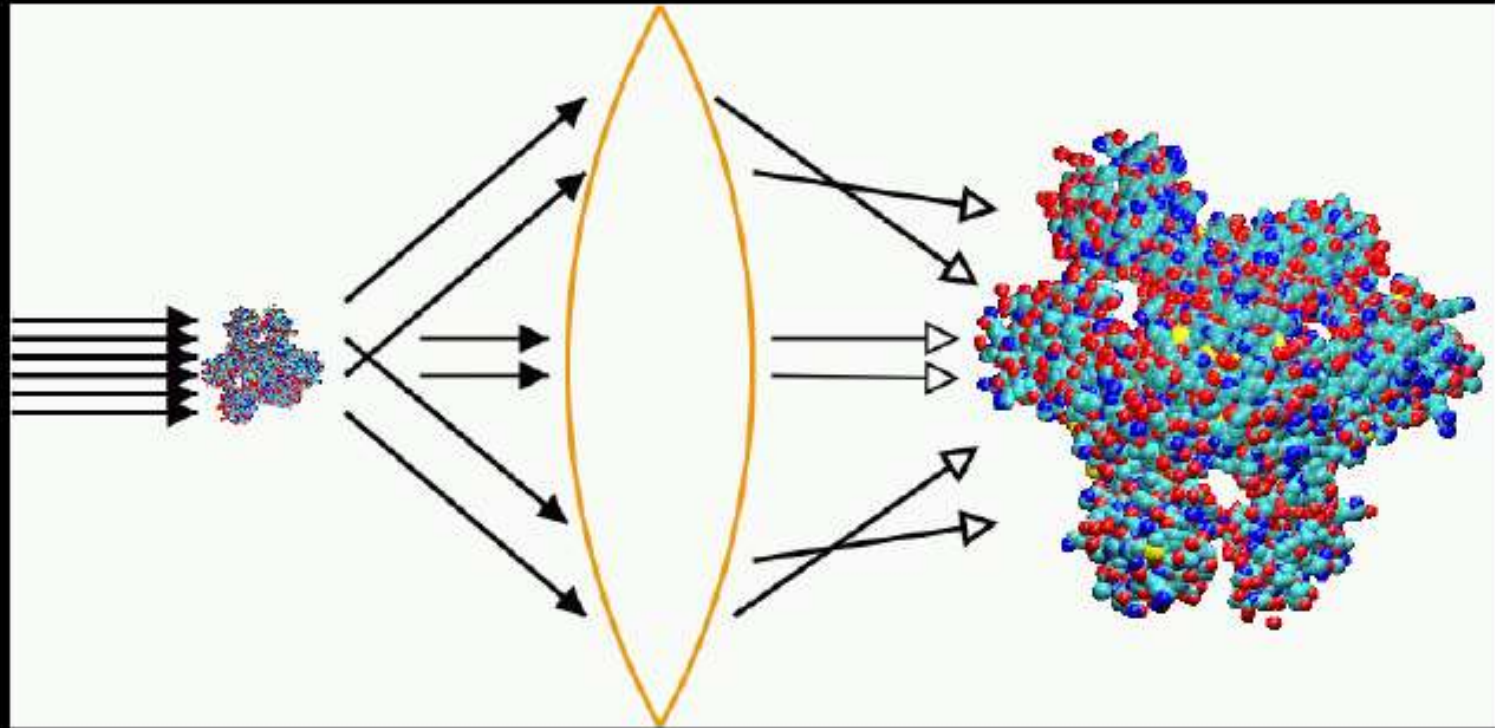
Για να μπορούμε να διακρίνουμε δύο ομοιοπολικά συνδεδεμένα άτομα (atomic resolution – ατομική διακριτότητα) χρειαζόμαστε ακτινοβολία με μήκος κύματος περίπου ίσο με τέτοιου μήκους αποστάσεις, δηλ. $\sim 1 \text{ \AA}$ (αντιστοιχεί στην περιοχή του Η/Μ φάσματος που είναι γνωστή ως ακτίνες-X)



Κατάλληλα μήκη κύματος:

- ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια
- θερμικά νετρόνια
- Ακτίνες -X

Το ιδεατό πείραμα



έχει προβλήματα ...

Προβλήματα ...

- Τι ακτινοβολία πρέπει να χρησιμοποιήσουμε ώστε να είναι εφικτή η ζητούμενη ατομική διακριτικότητα ;
- Πως θα απομονώσουμε ένα και μόνο ένα μόριο και πως θα το σταθεροποιήσουμε σε μια καλά καθορισμένη θέση ;
- Πως θα μπορέσουμε να περιστρέφουμε το μόριο κατά βούληση ώστε να είμαστε σε θέση (από τις διαφορετικές προβολές) να συμπεράνουμε τη δομή του στον τρισδιάστατο χώρο ;
- Θα είναι αρκετά ισχυρό το σήμα από ένα μόνο μόριο ώστε να μπορέσουμε να το "δούμε" ;
- Τι φακούς θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε ;

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

Είδαμε ότι η μικρότερη απόσταση μεταξύ δύο αντικειμένων που μπορεί να διακρίνει ένα οπτικό μικροσκόπιο είναι, κάτω από βέλτιστες συνθήκες, μικρότερη από $\lambda/4$. Για το ορατό φως η διακριτότητα περιορίζεται σε περίπου 200 nm υπό τις βέλτιστες συνθήκες.

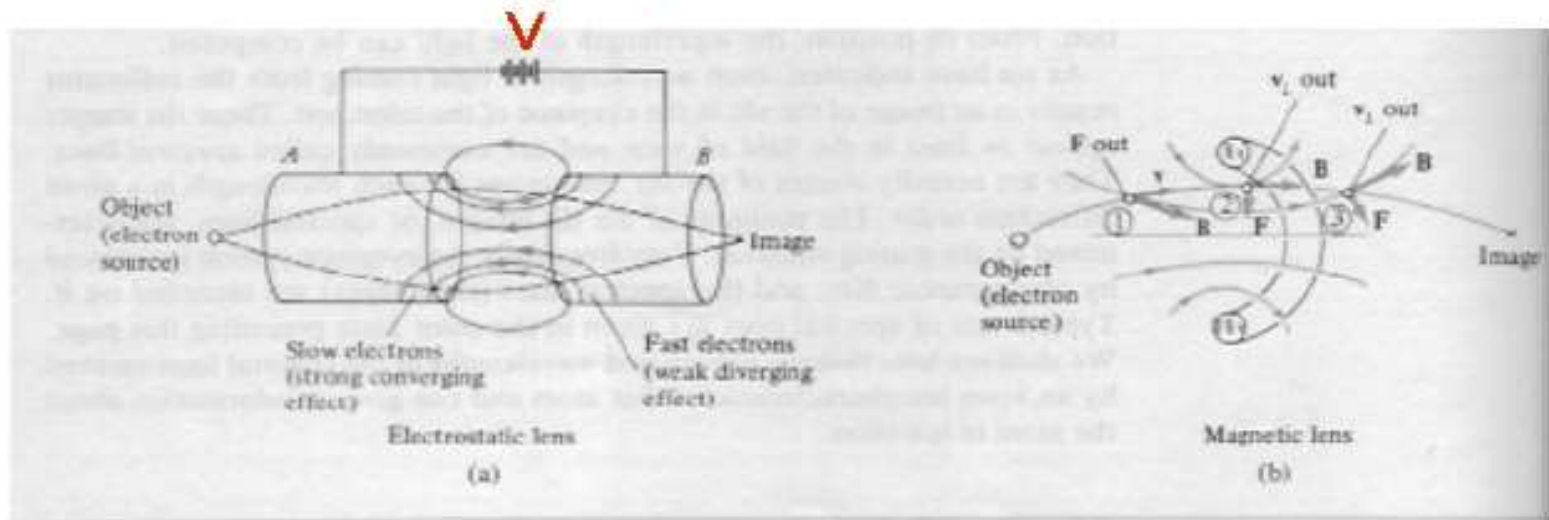
Αν θέλουμε να βελτιώσουμε περαιτέρω αυτό το όριο, θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε ακτινοβολία μικρότερου μήκους κύματος. Αν και έχουν αναπτυχθεί μικροσκόπια που χρησιμοποιούν υπεριώδη ακτινοβολία, η μέθοδος που κατορθώνει να βελτιώσει σημαντικά αυτό το όριο είναι εκείνη που χρησιμοποιεί **δέσμη ηλεκτρονίων αντί φωτός**.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

Σύμφωνα με τη θεωρία της κβαντικής μηχανικής, τα ηλεκτρόνια χαρακτηρίζονται από μήκος κύματος που εξαρτάται από την ορμή τους (ή την ενέργειά τους). Τα ηλεκτρόνια με υψηλότερη ενέργεια έχουν και βραχύτερο μήκος κύματος, όπως συμβαίνει και στα φωτόνια.

Σε ένα τυπικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Electron Microscope – EM) τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται σε διαφορά δυναμικού 50 kV και έχουν μήκος κύματος 0,005 nm προσφέροντας, θεωρητικά, βελτίωση στη διακριτική ικανότητα κατά έναν παράγοντα ίσο με 40.000. Δυστυχώς, χρησιμοποιώντας τέτοια ηλεκτρόνια εμφανίζονται κάποια άλλα προβλήματα που περιορίζουν την πραγματική διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

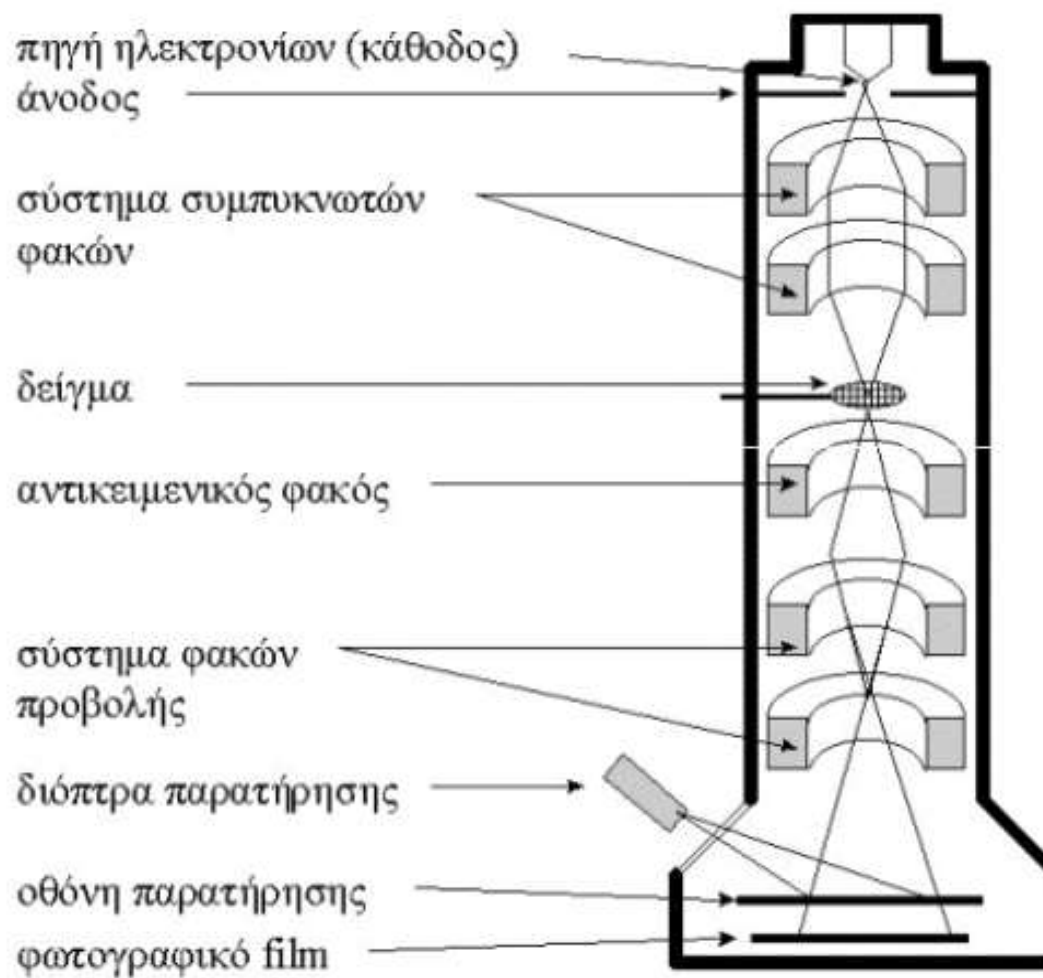
Ηλεκτροστατικοί – Μαγνητικοί φακοί



$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2Vm_e}}$$

$$\lambda_e \ll \lambda_{\text{ορατού φωτός}}$$

ΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ



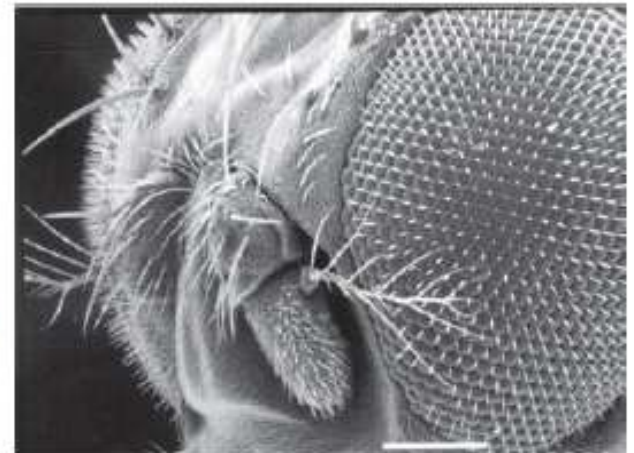
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

Υπάρχουν τρεις κύριοι τύποι ηλεκτρονικού μικροσκοπίου: Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (Transmission Electron Microscope – TEM), το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM) και το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης-Σάρωσης (STEM).

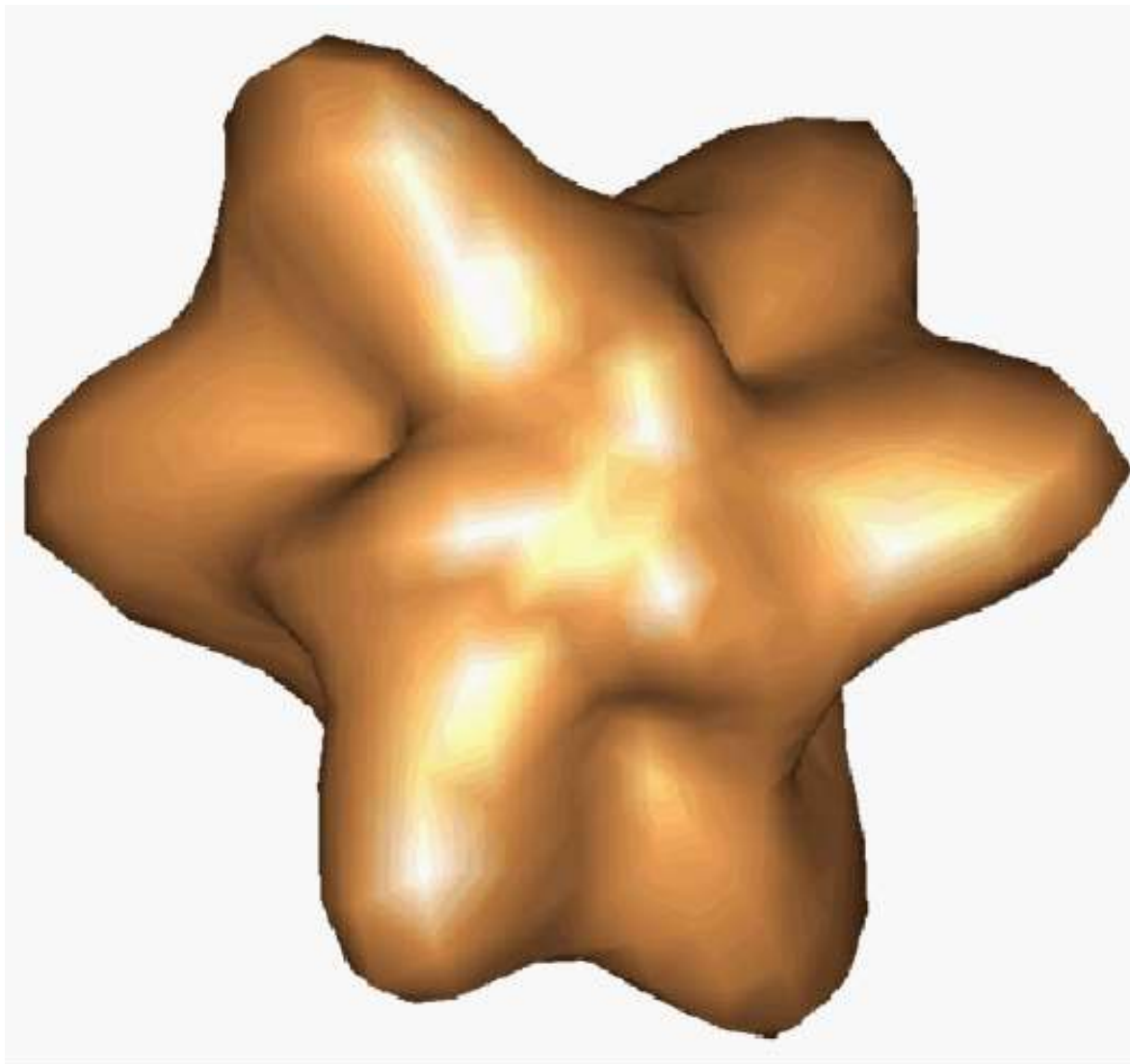


Σχηματική παράσταση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM). **Οι φακοί είναι ηλεκτρομαγνήτες.** Όλη η διαδρομή της δέσμης ηλεκτρονίων γίνεται σε υψηλό κενό. Συνήθεις ανιχνευτές είναι: φθορίζουσες οθόνες, φωτογραφικά φιλμ ή ενισχυτές εικόνας που καταγράφουν ψηφιακές εικόνες.

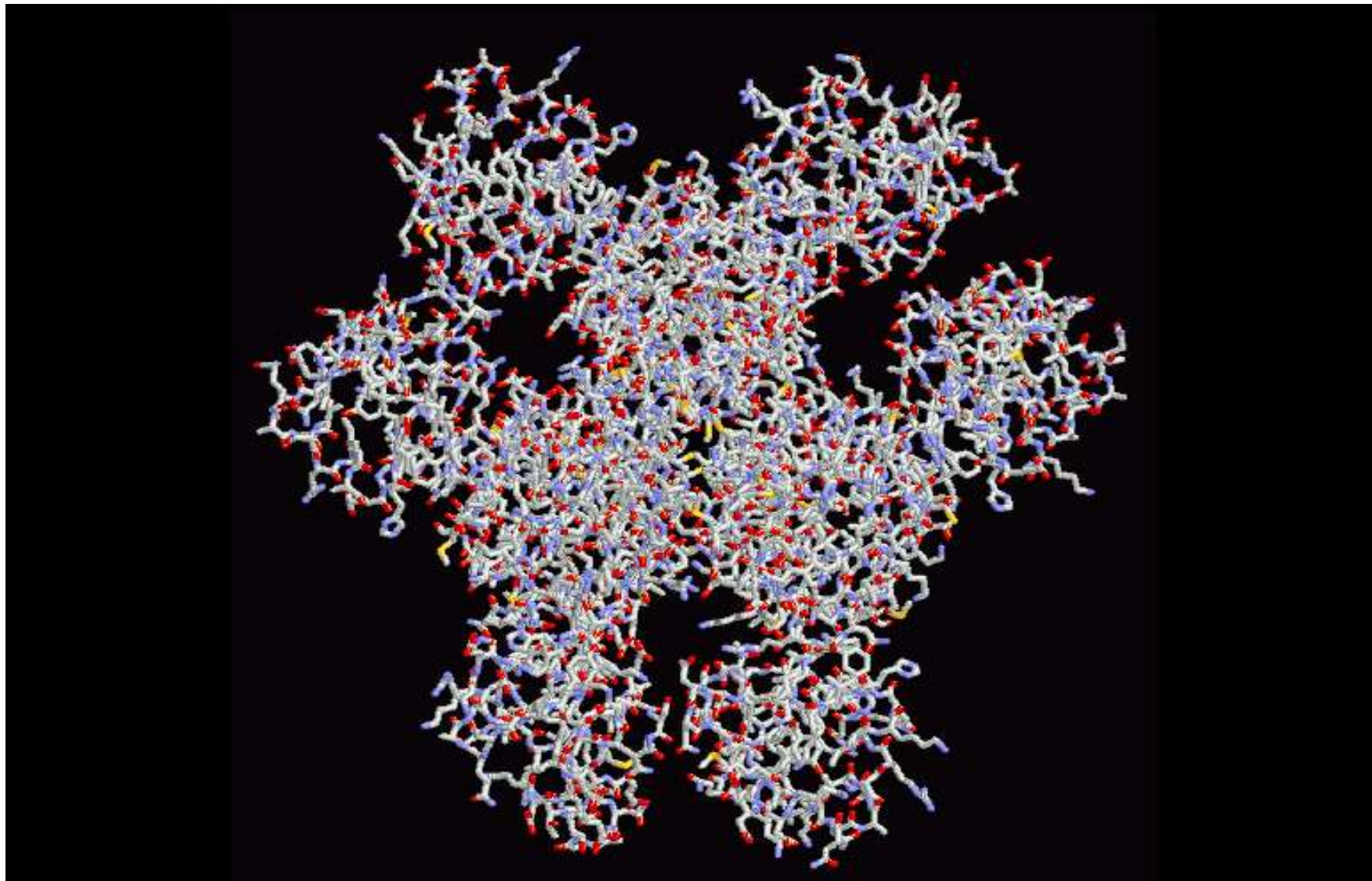
Εικόνα SEM της κεφαλής μιας κοινής οικιακής μύγας σε μεγέθυνση 200× (η λευκή γραμμή κλίμακας αντιστοιχεί σε 100 μm). Η δομή στο δεξιό μέρος της εικόνας είναι το πολυεδρικό της μάτι



Χαμηλή διακριτότητα (Low resolution)



Υψηλή διακριτικότητα (high resolution)

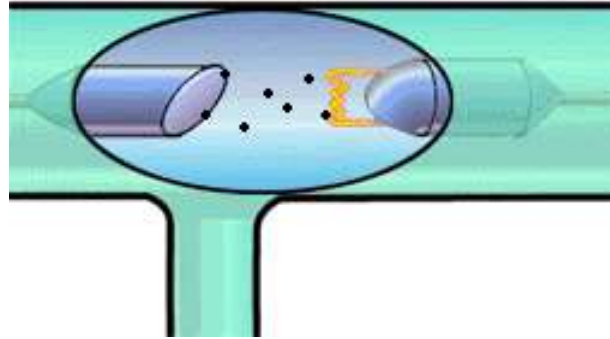


Διακριτότητα (resolution) Å

< 0.8	Υπερ-ατομική διακριτικότητα. Τροχιακά ίσως ορατά.
< 1.4	Ατομική διακριτικότητα. Άτομα μεταξύ τους διακριτά.
< 2.0	Υψηλή διακριτικότητα. Ακριβή ατομικά μοντέλα.
< 3.5	Χαμηλή και μέση διακριτικότητα Ατομικά μοντέλα εφικτά.
< 9.0	Χαμηλή διακριτικότητα. Ατομικά μοντέλα ανέφικτα. α-έλικες ορατές ως κύλινδροι.
> 9.0	Πολύ χαμηλή διακριτικότητα. Μορφή μορίου.

Ακτίνες-X

1895, W. C. Röntgen, ανακάλυψη ακτίνων-x (Nobel, 1901)



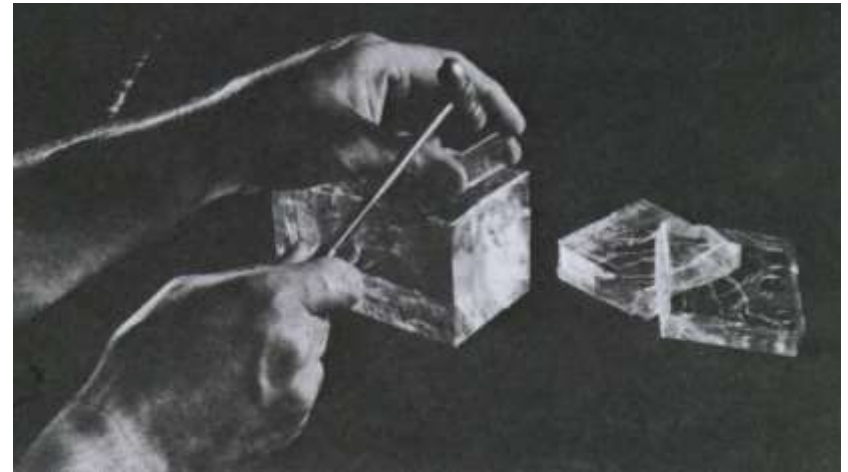
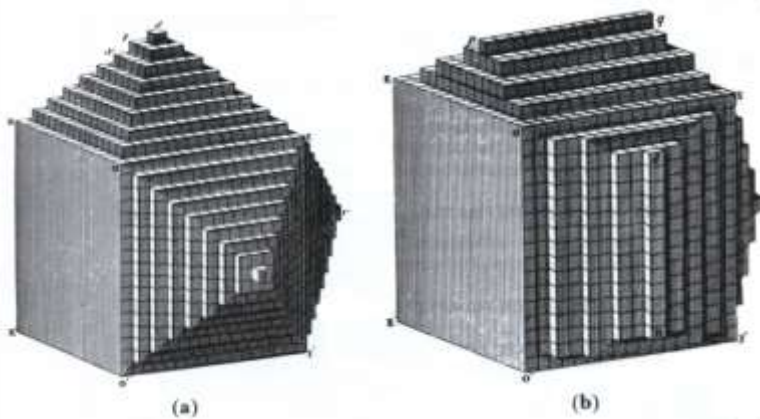
1904-1906, C. G. Barkla, ακτίνες-x → Η/Μ ακτινοβολία (Nobel, 1917)

Διεισδυτική ακτινοβολία K & λιγότερο διεισδυτική ακτινοβολία L – Μήκος κύματος;

Ο συνήθης τρόπος μέτρησης του μήκους κύματος μιας Η/Μ ακτινοβολίας είναι η διέλευση της μέσα από ένα πυκνό φράγμα. Αδύνατο να κατασκευασθεί ένα φράγμα αρκετά πυκνό ώστε να μετρηθούν μήκη κύματος σαν εκείνα των ακτίνων-x.

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΣΤΕΡΕΑ - ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ

Τι γνώριζαν για τους κρυστάλλους:



Πρώτοι παρατηρητές:

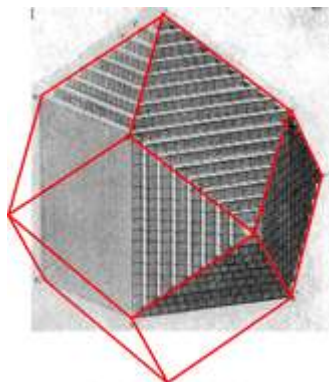
Κανονικότητα της εξωτερικής μορφής των κρυστάλλων

→ οι κρύσταλλοι σχηματίζονται από την κανονική επανάληψη ταυτόσημων δομικών μονάδων.

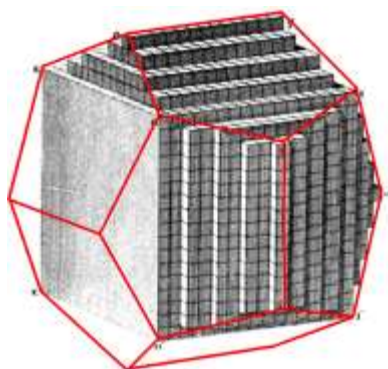
18ος αιώνας: Οι ορυκτολόγοι ανακάλυψαν ότι οι δείκτες των διευθύνσεων όλων των επιφανειών ενός κρυστάλλου είναι ακριβώς ακέραιοι.

19ος αιώνας: Ο Haüy έδειξε ότι η τακτοποίηση των σωματιδίων σε μια τρισδιάστατη περιοδική διάταξη θα μπορούσε να δώσει ένα νόμο σχετικά με τους φυσικούς ή ακέραιους δείκτες.

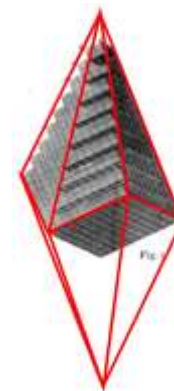
→ *Οι δομικές αυτές μονάδες είναι άτομα ή ομάδες ατόμων, δηλαδή, ένας κρύσταλλος είναι μια τρισδιάστατη περιοδική διάταξη ατόμων.*



Rhomb-dodecahedron



Pentagon-dodecahedron

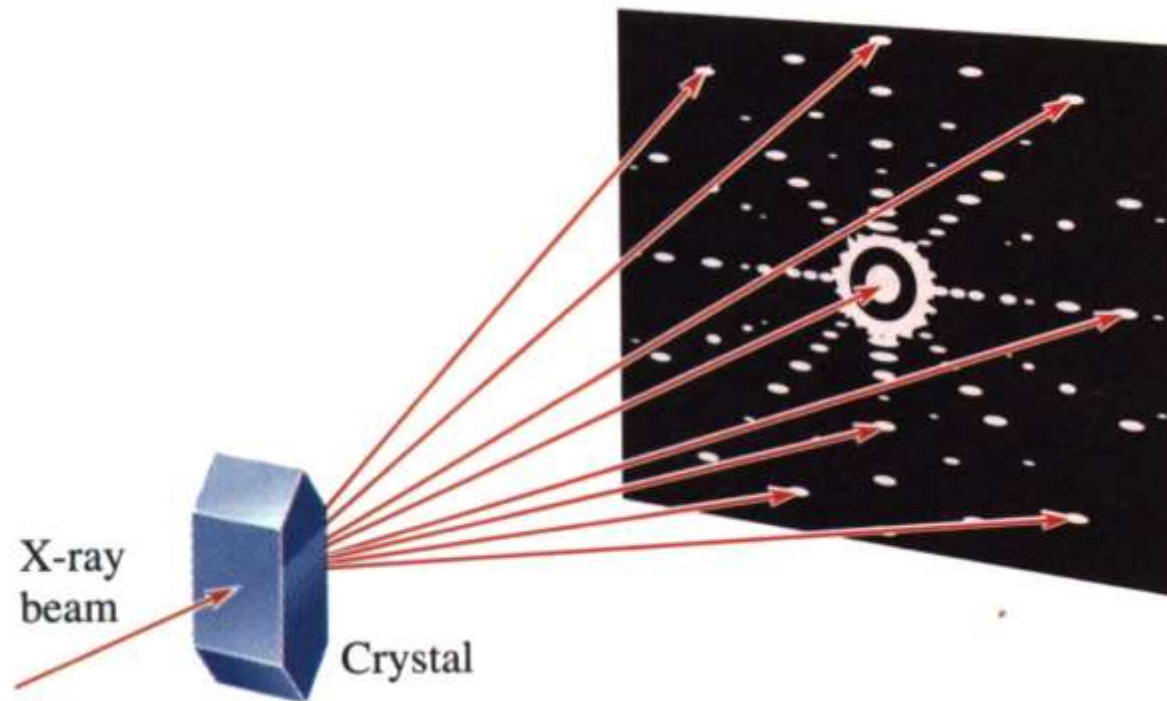


Scaleno-hedron

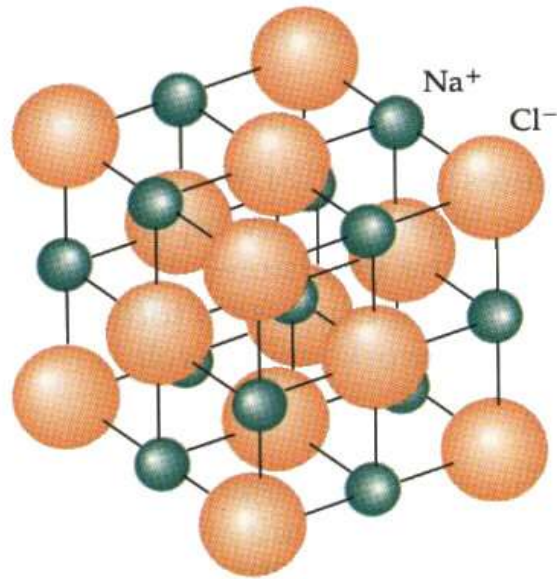
8 Ιουνίου του 1912 [Βαβαρική Ακαδημία Επιστημών του Μονάχου]

Φαινόμενα παρεμβολής με ακτίνες Röntgen

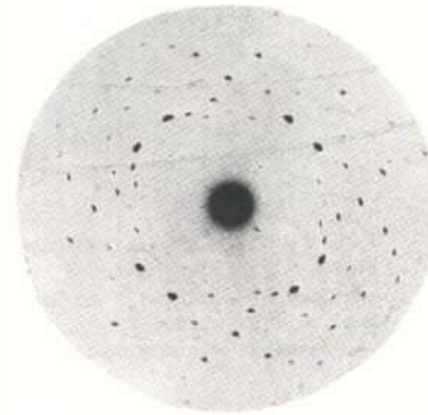
1ο μέρος: Laue (Nobel, 1914) στοιχειώδη θεωρία περιθλάσεως ακτίνων-x από μια περιοδική διάταξη ατόμων (την εποχή εκείνη ορθώς πίστευαν ότι απέχουν μεταξύ τους $0,1 - 0,2\text{nm}$).



2ο μέρος: Friedrich και Kripping ανέφεραν τις πρώτες πειραματικές παρατηρήσεις περιθλάσεως ακτίνων-x από κρυστάλλους.

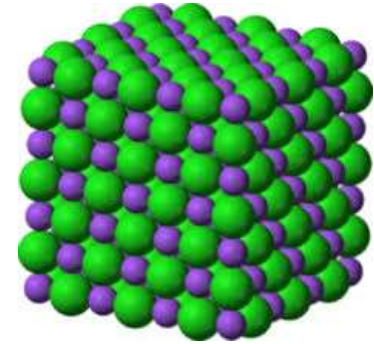


(α)



(β)

Μελέτη της δομής των κρυστάλλων: από τη στιγμή που θα ήταν γνωστό αυτό το μήκος κύματος, η ίδια τεχνική μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της λεπτής δομής των κρυστάλλων.



Με τα πειράματα αυτά αποδείχθηκε:

- ότι **οι ακτίνες-Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία**
- ότι **οι κρύσταλλοι είναι περιοδικά πλέγματα**
[δηλαδή τα μόρια επαναλαμβάνονται στον χώρο]
με περιοδικότητα του μήκους κύματος των ακτίνων-Χ

Πολύ περισσότερο όμως, εφευρέθηκε ένας τρόπος για τον προσδιορισμό της μοριακής δομής: **Η κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ**

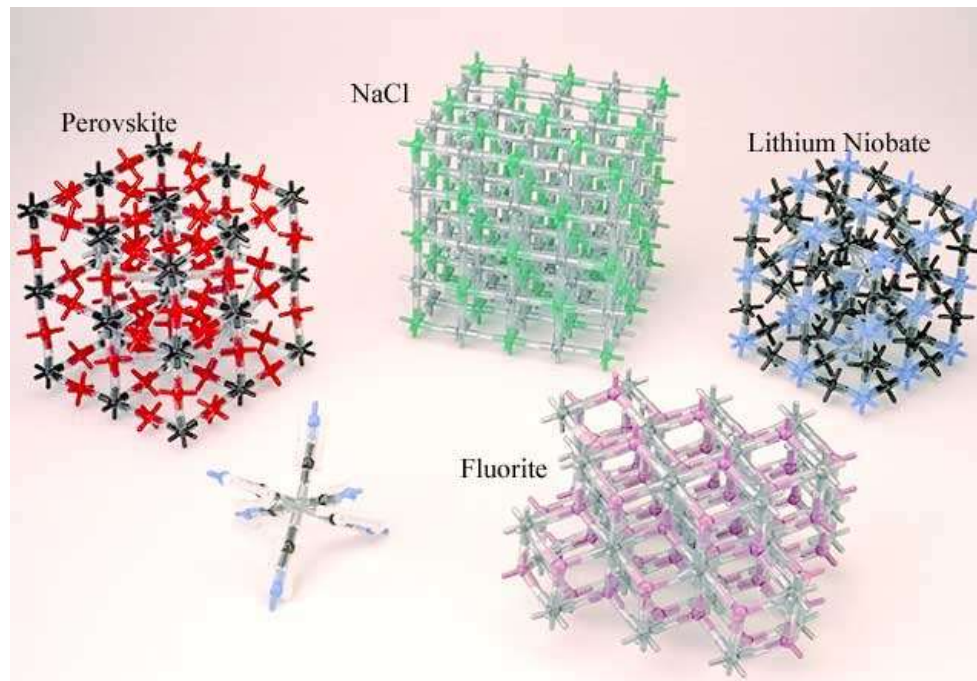
Αμέσως η ομάδα πατέρα-υιού William Henry (1862-1942) και William Lawrence **Bragg** (1890-1971) προσδιόρισε τις κρυσταλλικές δομές μερικών απλών αλάτων (**NaCl, KCl, KBr, KI**) και έθεσε τα **θεμέλια της κρυσταλλογραφίας**.

Ο M. von Laue έλαβε το βραβείο Nobel Φυσικής το 1914

Οι W. H. Bragg και W. L. Bragg έλαβαν τα βραβεία Nobel Φυσικής το 1915.

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ

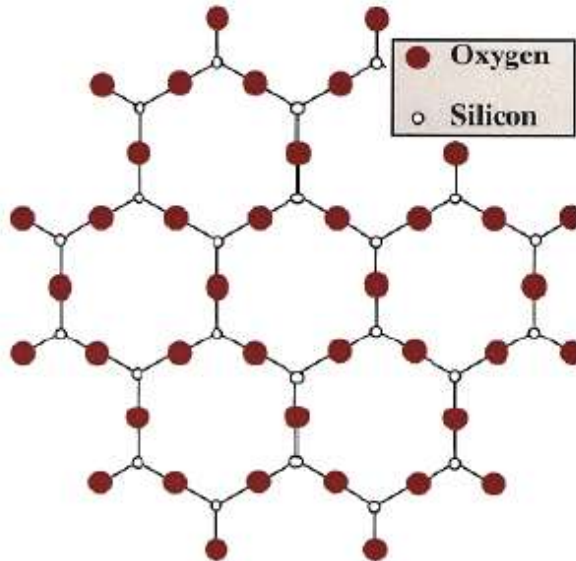
Οι κρύσταλλοι είναι μία φάση της στερεάς κατάστασης που χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη μιας περιοδικής διευθέτησης (στις τρεις διαστάσεις) των ατόμων και μορίων που αποτελούν τον κρύσταλλο.



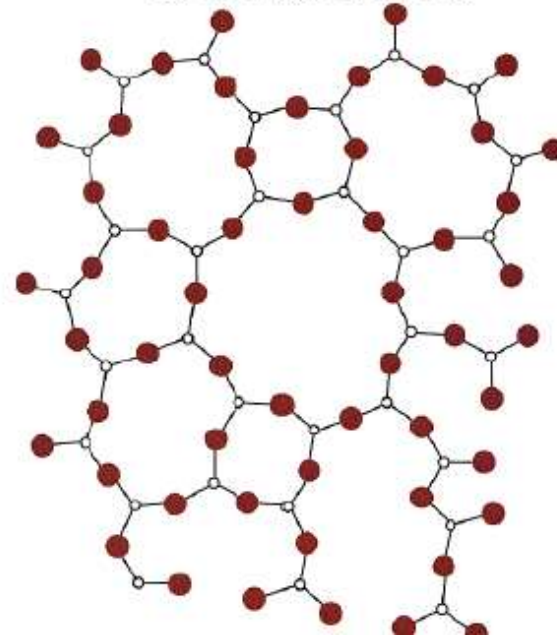
- Εάν η περιοδικότητα εκτείνεται σε όλη την έκταση ενός δείγματος → **Μονοκρύσταλλος**
- Εάν η περιοδικότητα εκτείνεται σε περιοχές της τάξεως των 10^5 περιόδων (δηλ. της τάξεως mm) → **Πολυκρυσταλλικό δείγμα**
- Εάν η περιοδικότητα εκτείνεται σε περιοχή συγκρίσιμη με την περίοδο (συνήθως της τάξεως μερικών Å) → **υαλώδες ή άμορφο υλικό**

Crystalline vs. Amorphous of SiO_2

Quartz: (Crystalline)
Both Short and Long Range Order



Glass: (Amorphous)
Short Range Order Only



Που βρίσκονται οι κρύσταλλοι;

Όλοι ξέρουμε τους πολύτιμους λίθους. Ίσως κρυστάλλους διαφόρων ανοργάνων ουσιών [αλάτι (NaCl), γαλαζόπετρα (CuSO_4) ή οργανικών π.χ. ζάχαρης.



Σπηλιά με γιγαντιαίους κρυστάλλους χαλαζία στο Μεξικό



Κρύσταλλος γαλαζόπετρας



Πολύτιμοι λίθοι

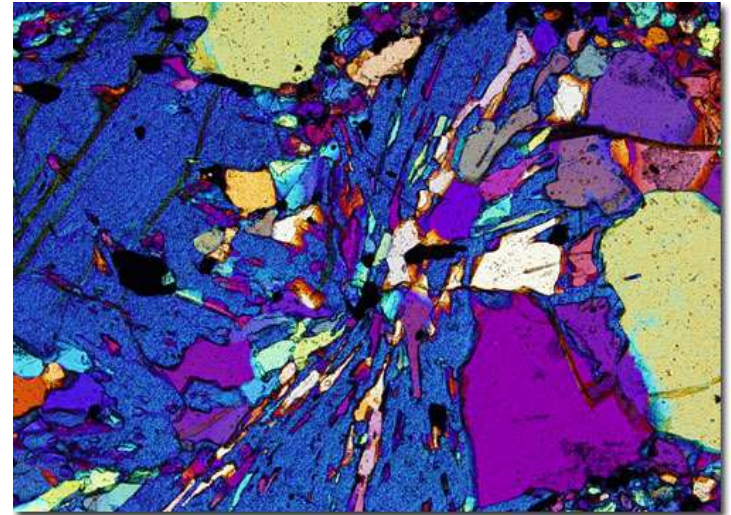
Οι κρύσταλλοι είναι όμως πολύ περισσότερο διαδεδομένοι στην φύση από όσο νομίζουμε:

- Ο πάγος (π.χ **χιονοφιγάδα**) είναι επίσης κρύσταλλος
- Τα περισσότερα **ορυκτά και πετρώματα (π.χ άμμος)** είναι πολυκρυσταλλικά δηλαδή αποτελούνται από μικρούς κρυστάλλους κολλημένους μεταξύ τους
- Τα **μέταλλα** και διάφορα άλλα υλικά όπως οι ημιαγωγοί



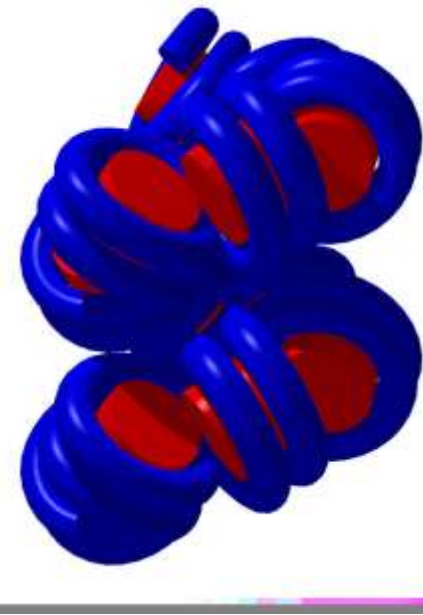
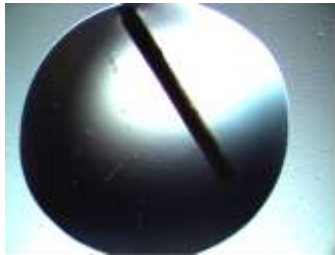
Χιονοφιγάδα

Χαλαζίας



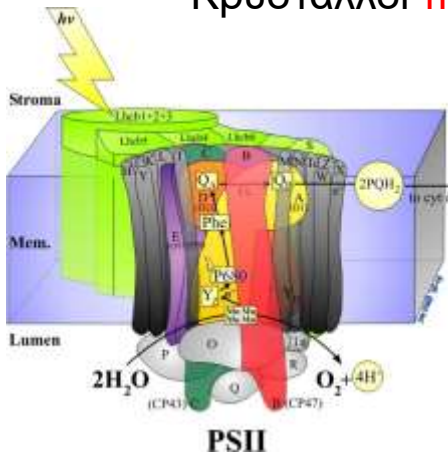
Βισμούθιο

Αλλά και πολύ μεγάλες ενώσεις κρυσταλλώνονται, όπως οι **πρωτεΐνες**, οι ιοί και άλλα μεγάλα σωματίδια όπως το **νουκλεόσωμα** και το **ριβόσωμα**.

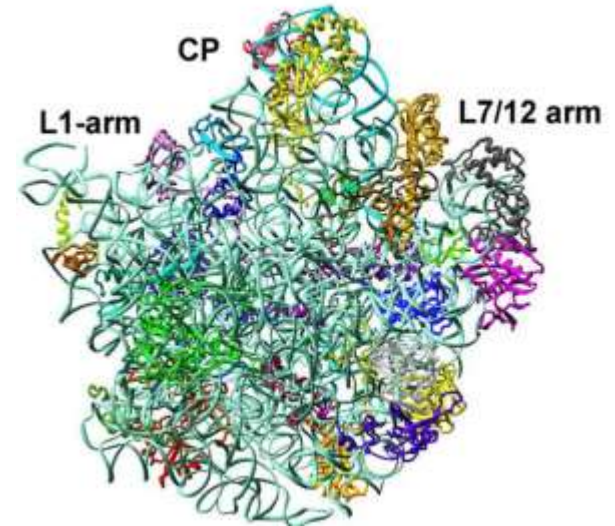
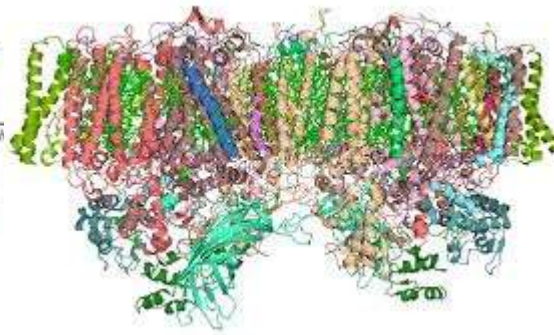


Δομή του **νουκλεοσώματος** (μια ματιά για το πώς πακετάρεται το DNA)

Κρύσταλλοι **πρωτεΐνων**



Φωτοσύστημα II



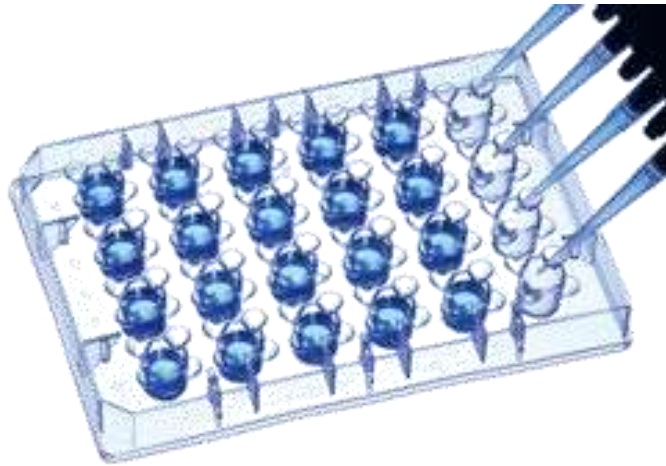
Ριβόσωμα

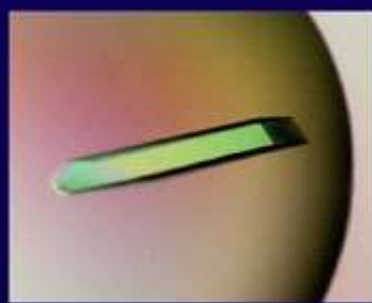
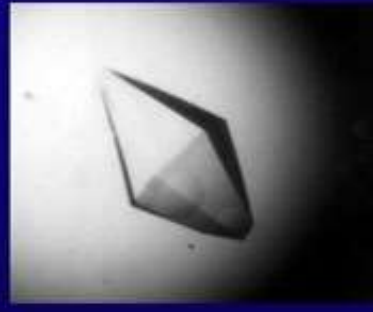
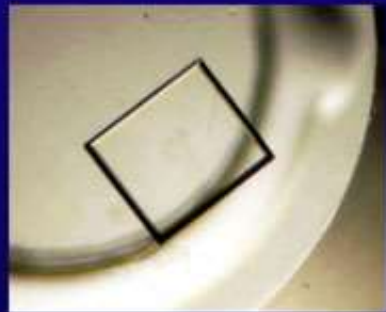
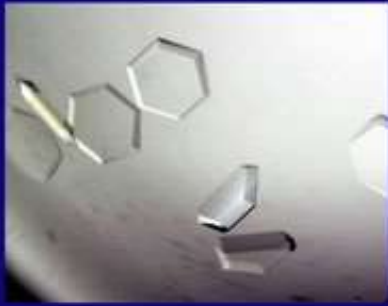
Πως δημιουργούνται οι κρύσταλλοι;

Όταν ένα υγρό μετατρέπεται σε στερεό και οι συνθήκες το επιτρέπουν

Όταν μια ουσία σε ένα κορεσμένο διάλυμα καθιζάνει και οι συνθήκες το επιτρέπουν

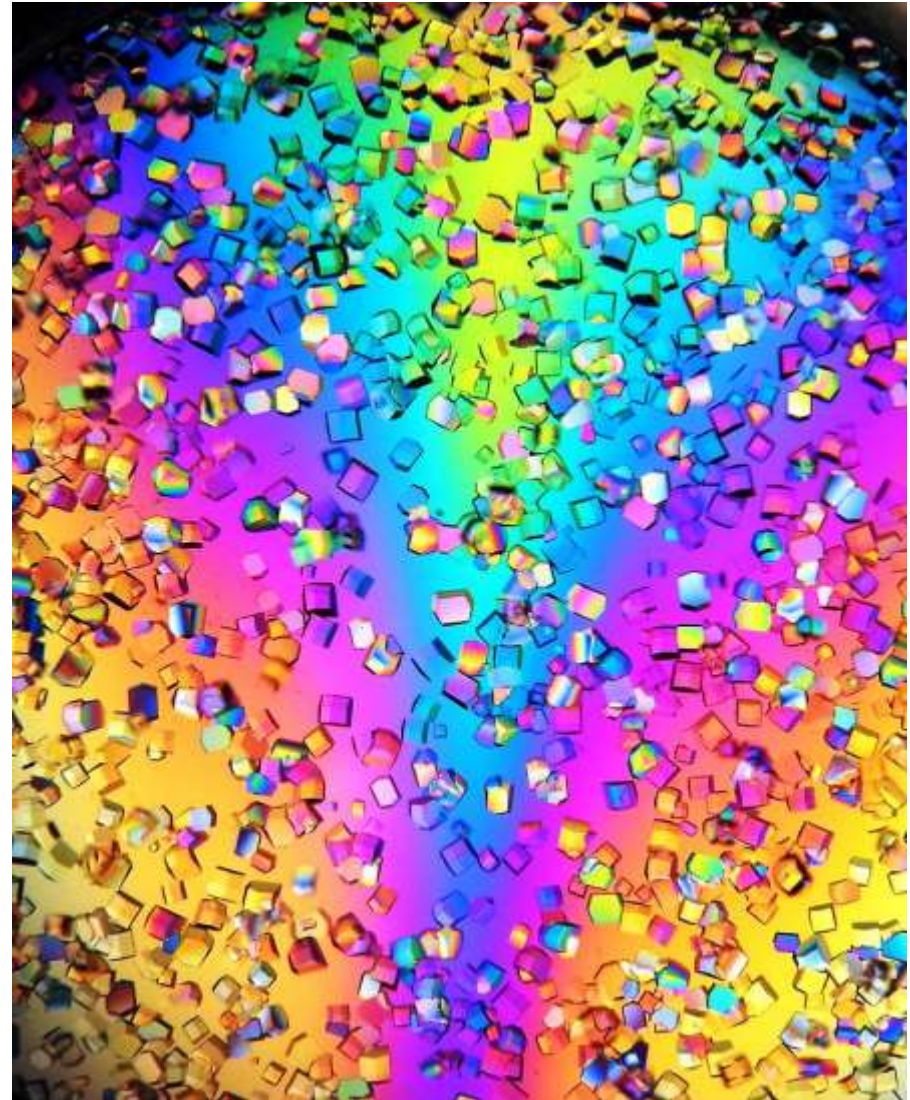
Δημιουργούνται στην φύση από φυσικές διεργασίες ή στο εργαστήριο, τεχνητά







Crystals of proteins grown on the U.S. Space Shuttle or Russian Space Station, Mir.



Lysozyme crystals observed through polarizing filter.

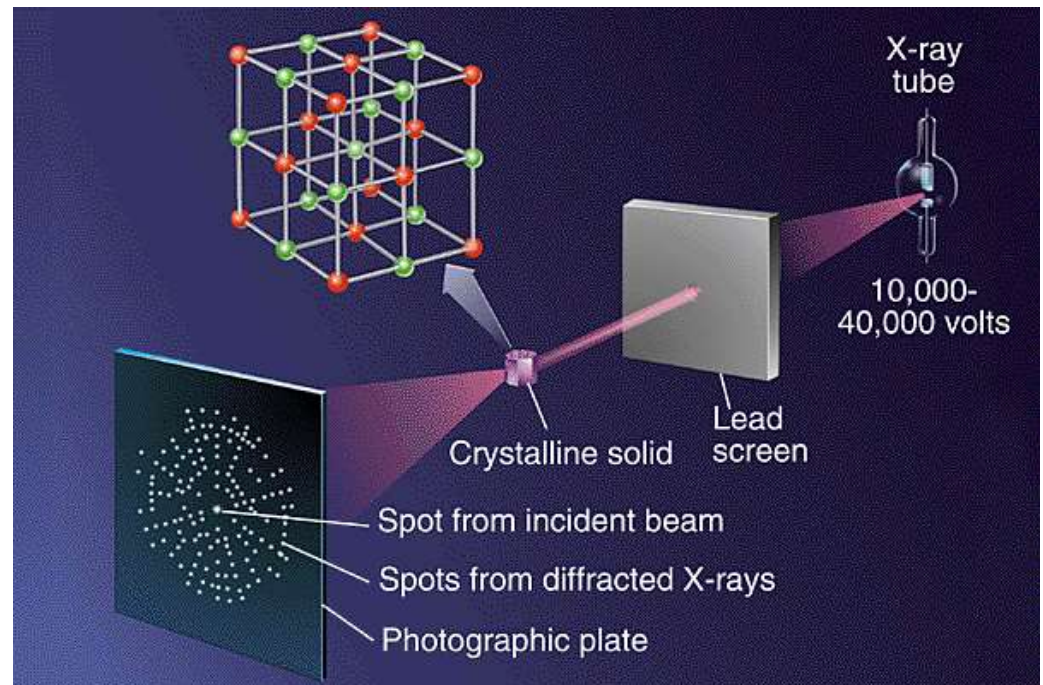
Η κρυσταλλογραφία συμβάλει στη ζωή μας

Η κρυσταλλογραφία είναι η επιστήμη των κρυστάλλων. Οι γνώσεις που προκύπτουν έχουν πολλές πρακτικές εφαρμογές στην ζωή μας ([iyacr2014 video](#))

Τι είναι η κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ;

Η κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ είναι μία πειραματική μέθοδος που μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε τη δομή των κρυσταλλων στον χώρο.

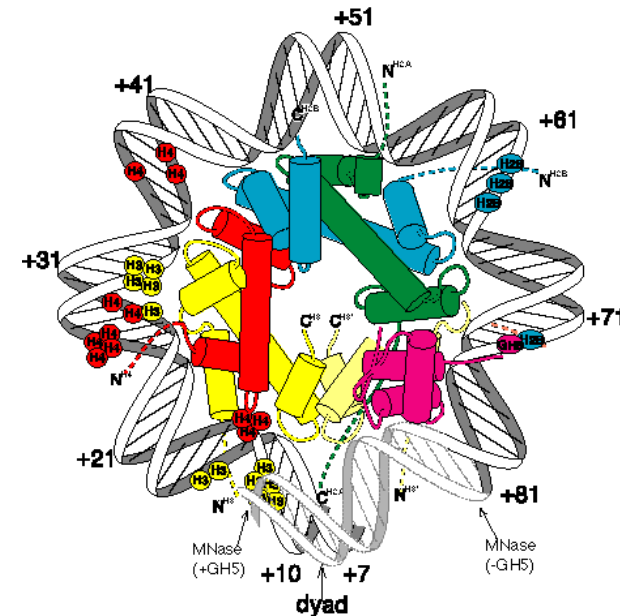
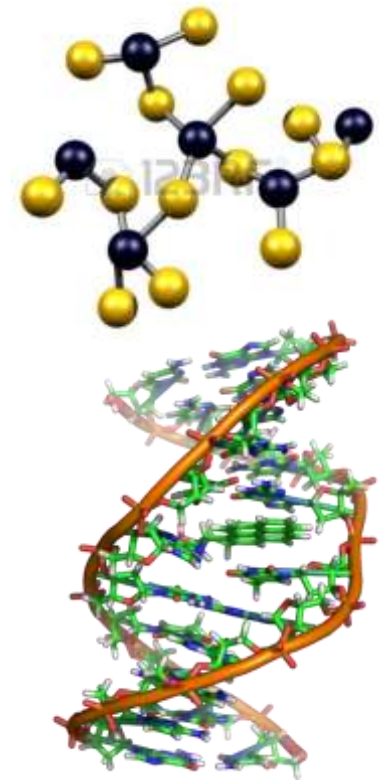
Στην πραγματικότητα «βλέπουμε» τα άτομα και μόρια που βρίσκονται στην κρυσταλλική κατάσταση.



Ποια γνώση έχει προέλθει από την κρυσταλλογραφία;

- Ο,τι γνωρίζουμε για τη γεωμετρία των μορίων (αποστάσεις, γωνίες, διαμορφώσεις κτλ.), παίζει σημαντικό ρόλο στις αντιδράσεις και γενικά στις ιδιότητες τους
- Δομές πολύ σπουδαίων ουσιών (βιταμίνη B12, πενικιλίνη, διάφορα φάρμακα, κ.α.)
- Οι δομές των πρωτεϊνών (97297 γνωστές δομές)
- Δομές νουκλειικών οξέων (DNA , RNA)
- Δομές συμπλόκων και οργανιδίων : το φωτοσύστημα II , ακόμη και οργανίδια όπως το ριβόσωμα
- Δομές ιών

Η κρυσταλλογραφία δημιούργησε καινούριο τρόπο σκέψης στη Βιοχημεία και άνοιξε νέα πεδία έρευνας, άγνωστα μέχρι τότε στον τομέα αυτόν. Σήμερα αποτελεί έναν καινούριο κλάδο της Βιολογίας: την **Δομική Βιολογία**.



Πώς συμβάλλει η κρυσταλλογραφία στη ζωή μας;

- Στην βιομηχανία μεταλλευμάτων και ορυκτών, ως αναλυτική μέθοδος για ανίχνευση κάποιου ορυκτού κτλ.



Το ρομπότ Curiosity ανιχνεύει ορυκτά στον πλανήτη Άρη με κρυσταλλογραφία

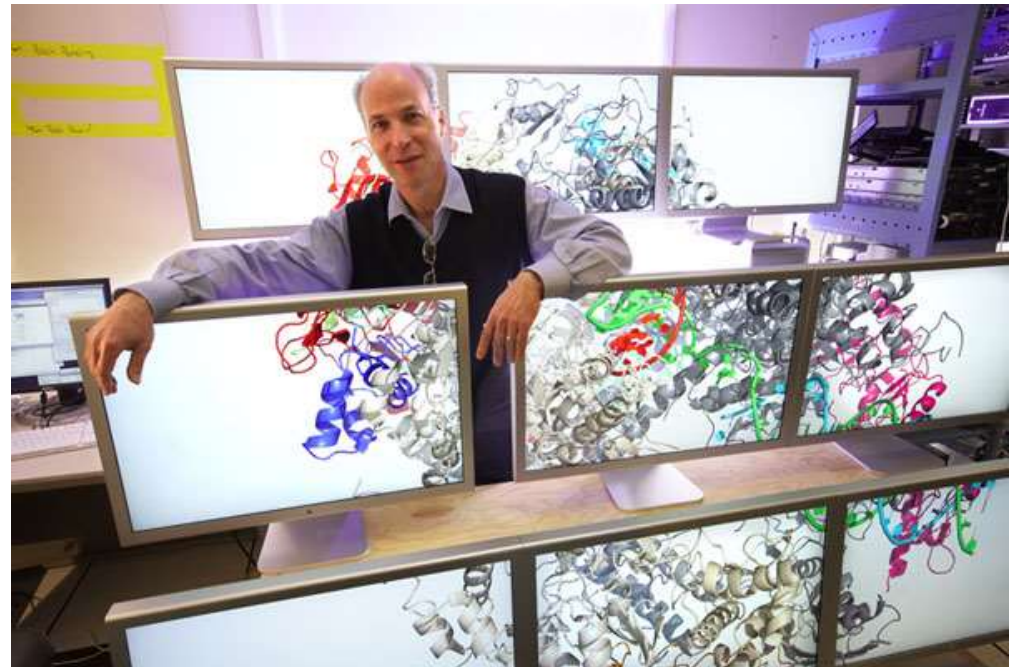
Πώς συμβάλλει η κρυσταλλογραφία στη ζωή μας;

- Στις χημικές βιομηχανίες χρησιμοποιούν κρυσταλλογραφικές τεχνικές στα ερευνητικά τους εργαστήρια με σκοπό τον σχεδιασμό νέων μορίων και προϊόντων όπως υλικών μεγάλης αντοχής, καταλυτών και υλικών για ηλεκτρονικά συστήματα.
- Στις βιομηχανίες τροφίμων και απορρυπαντικών, για νέα προϊόντα τροφίμων, αποτελεσματικότερα προϊόντα καθαρισμού και περιβαλλοντικής προστασίας.
- Σε καινούργιες τεχνολογίες πράσινης ενέργειας και προϊόντα νανοτεχνολογίας.



Πώς συμβάλλει η κρυσταλλογραφία στη ζωή μας;

- Στη βιολογική και ιατρική έρευνα. Μέχρι σήμερα έχουν προσδιορισθεί χιλιάδες δομές πρωτεϊνών και η κρυσταλλογραφία αποτελεί βασικό συντελεστή για την κατανόηση της λειτουργιάς βιολογικών συστημάτων και του τι συμβαίνει όταν κάτι δεν πάει καλά.
- Οι **φαρμακευτικές εταιρείες** χρησιμοποιούν τώρα κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ για το σχεδιασμό νέων φαρμάκων “βάσει προσδιορισμού της μοριακής δομής” των υποδοχέων και του φαρμάκου. Ο λόγος είναι ότι επιταχύνεται κατά πολύ η ανακάλυψη νέων φαρμάκων και η βελτιστοποίησή τους. Επιτυχές παράδειγμα τέτοιας εφαρμογής αποτελούν τα φάρμακα που στοχεύουν στην HIV πρωτεάση για την αντιμετώπιση του AIDS.



CELEBRATING CRYSTALLOGRAPHY 1913-2013

INTERNATIONAL YEAR OF CRYSTALLOGRAPHY
2014

X-ray Crystallography (2014)

Προβλήματα (συνέχεια)

- Πως θα απομονώσουμε ένα μόνο μόριο και πως θα το σταθεροποιήσουμε σε μια καλά καθορισμένη θέση ;

Εάν αντί ενός μορίου έχουμε πολλά επαναλαμβανόμενα αντίγραφα του ίδιου μορίου όλα με τον ίδιο προσανατολισμό (δηλ. έναν κρύσταλλο) τότε

1. δεν απαιτείται πλέον να απομονώσουμε ένα μόνο μόριο, και,

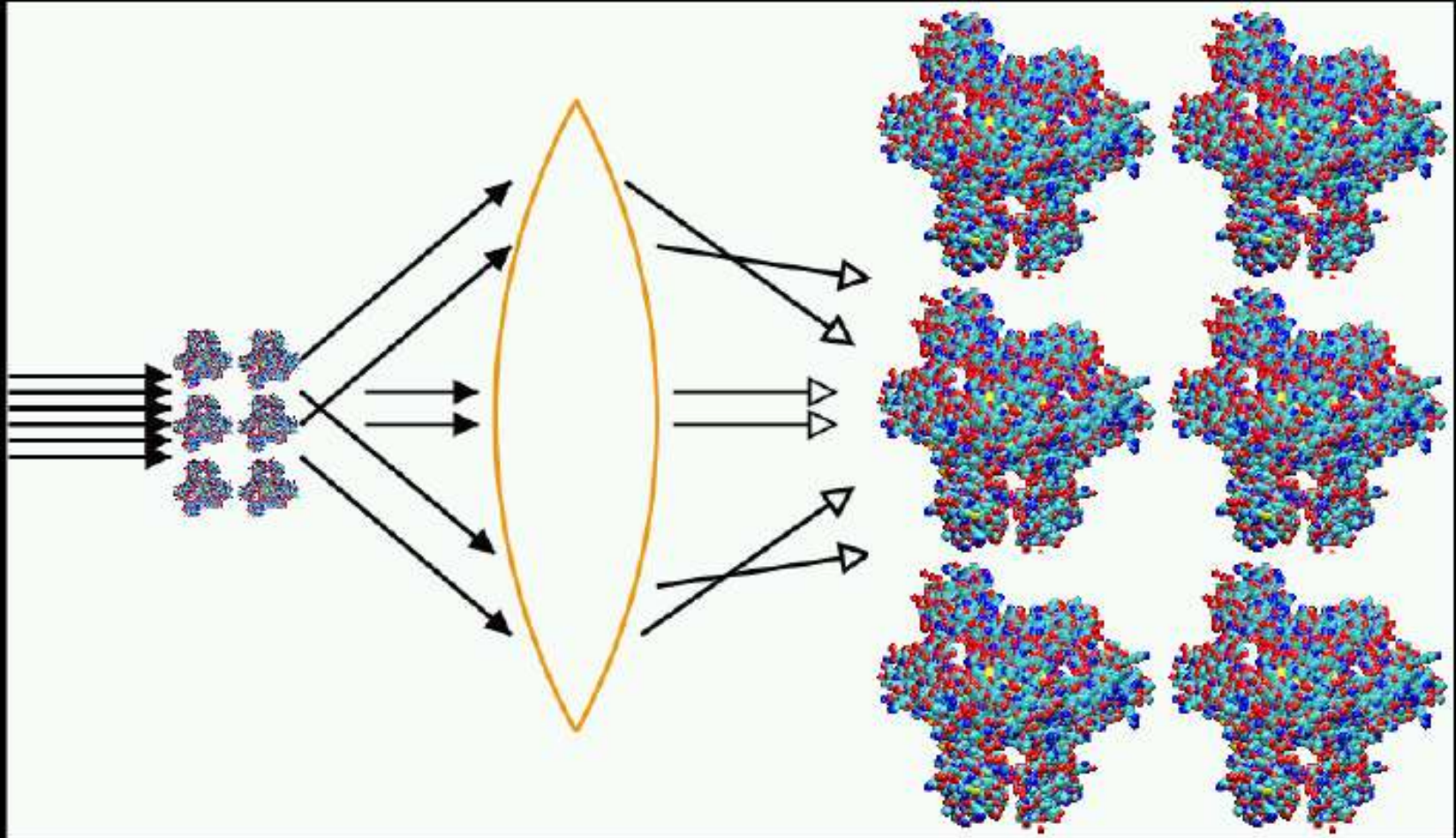
2. μπορούμε να σταθεροποιήσουμε με μεγάλη ακρίβεια αυτήν την συνάθροιση γιατί πρόκειται πλέον για ένα μακροσκοπικό αντικείμενο (συνήθως ορατό με γυμνό μάτι).

Προβλήματα (συνέχεια)

- Πως θα μπορέσουμε να περιστρέψουμε το μόριο κατά βούληση ώστε να είμαστε σε θέση (από τις διαφορετικές προβολές) να συμπεράνουμε τη δομή του στον τρισδιάστατο χώρο ;

Εάν αντί ενός μορίου έχουμε πολλά επαναλαμβανόμενα αντίγραφα του ιδίου μορίου όλα με τον ίδιο προσανατολισμό (δηλ. έναν κρύσταλλο) τότε μπορούμε να περιστρέψουμε με μεγάλη ακρίβεια αυτήν την συνάθροιση γιατί πρόκειται πλέον για ένα μακροσκοπικό αντικείμενο (συνήθως ορατό με γυμνό μάτι).

Το ιδεατό πείραμα (2)



Με ένα σμπάρο, τρία τρυγόνια

- Θα είναι αρκετά ισχυρό το σήμα από ένα μόνο μόριο ώστε να μπορέσουμε να το "δούμε" ;

Εάν έχουμε πολλά επαναλαμβανόμενα αντίγραφα του ίδιου μορίου, και εάν υποθέσουμε ότι οι μεταξύ τους διαφορές οφείλονται σε τυχαίο θόρυβο, τότε μπορούμε να βελτιώσουμε την ποιότητα του ειδώλου του μορίου με το να κάνουμε averaging (να υπολογίσουμε το "μέσο είδωλο"). Η αναμενόμενη βελτίωση του λόγου σήμα/θόρυβος είναι ίση με την τετραγωνική ρίζα του N , όπου N είναι ο αριθμός των αντιγράφων του μορίου.

Με ένα σμπάρο, τρία τρυγόνια, αλλά δε φτάνουν ...

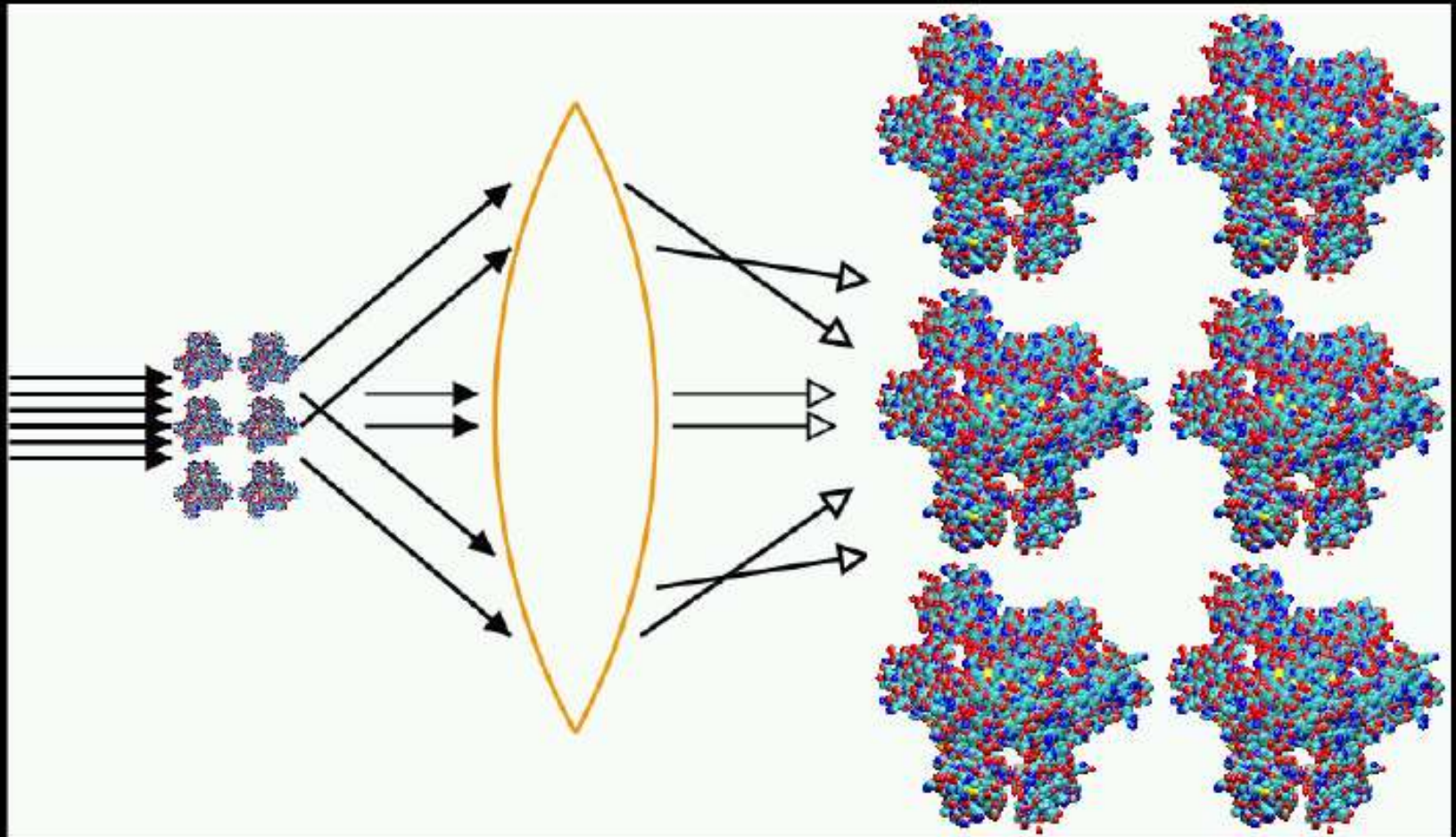
- Τι φακούς θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε ;

Δεν θα χρησιμοποιήσουμε.

Δεν υπάρχει υλικό το οποίο να έχει συντελεστή διάθλασης για τις ακτίνες X (ή τα θερμικά νετρόνια) τέτοιο ώστε να μπορεί να κατασκευαστεί ένας πρακτικά υλοποιήσιμος φακός ακτίνων X που να επιτρέπει υψηλή διακριτικότητα.

Άρα, την πατήσαμε ;

Όχι ακόμα. Στο ιδεατό πείραμα [αριθμός 2] ...



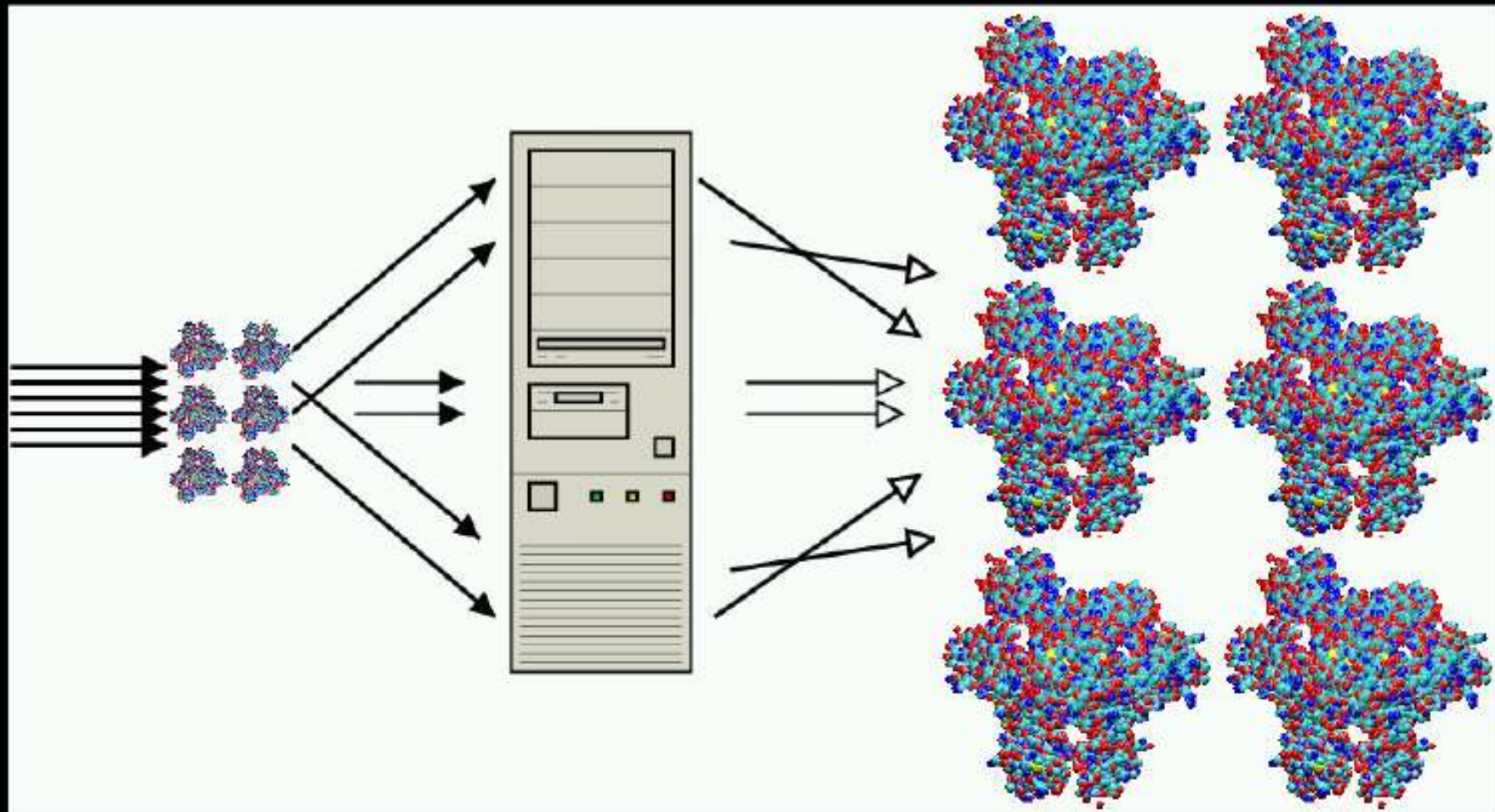
Άρα, την πατήσαμε ;

... το μόνο που κάνει ο φακός (και όπως θα έπρεπε να κάνουν όλοι οι φακοί) είναι να αλλάζει με τρόπο προβλέσιμο την διεύθυνση διάδοσης των κυμάτων που σκεδάστηκαν από το αντικείμενο (τον κρύσταλλο) εστιάζοντας αυτές τις ακτίνες. Άρα, η δράση του φακού είναι αναλυτικά (αλγεβρικά) προσομοιώσιμη,

δηλαδή,

εάν μπορούμε να περιγράψουμε με ακρίβεια το τι συμβαίνει πριν από το φακό, τότε μπορούμε να περιγράψουμε με την ίδια ακρίβεια το τι συμβαίνει μετά το φακό, και συνεπώς μπορούμε να ανακτήσουμε (υπολογιστικά) το είδωλο του αντικειμένου

Το ιδεατό πείραμα (3)



Το ιδεατό πείραμα (3) ...

... το μόνο που απαιτεί είναι να τοποθετήσουμε στη θέση του φακού έναν ανιχνευτή που θα μας επιτρέψει να προσδιορίσουμε το πλάτος, την φάση, και τη διεύθυνση διάδοσης των κυμάτων που σκεδάζονται από το αντικείμενο. Γνωρίζοντας αυτά, μπορούμε να υπολογίσουμε το είδωλο του αντικειμένου.

Μόνο που αυτό δε γίνεται ...

Πάλι ;

Το τελευταίο πρόβλημα :

Για τους λόγους που αναφέραμε, το μήκος κύματος που απαιτείται είναι $\sim 1\text{\AA}$. Η συχνότητα ενός κύματος διαδιδόμενου με την ταχύτητα του φωτός και με μήκος κύματος 1\AA είναι :

$$\begin{aligned} \nu &= c / \lambda = 300.000.000 / 1 \cdot 10^{-10} = \\ &= 3 \cdot 10^{18} \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

δηλαδή το κύμα αλλάζει φάση 3 πεντάκις εκατομμύρια (τρία δισεκατομμύρια δισεκατομμυρίων) φορές το δευτερόλεπτο.

Δυστυχώς, είναι αδύνατο να προσδιοριστεί η φάση ενός κύματος με τόση υψηλή συχνότητα.

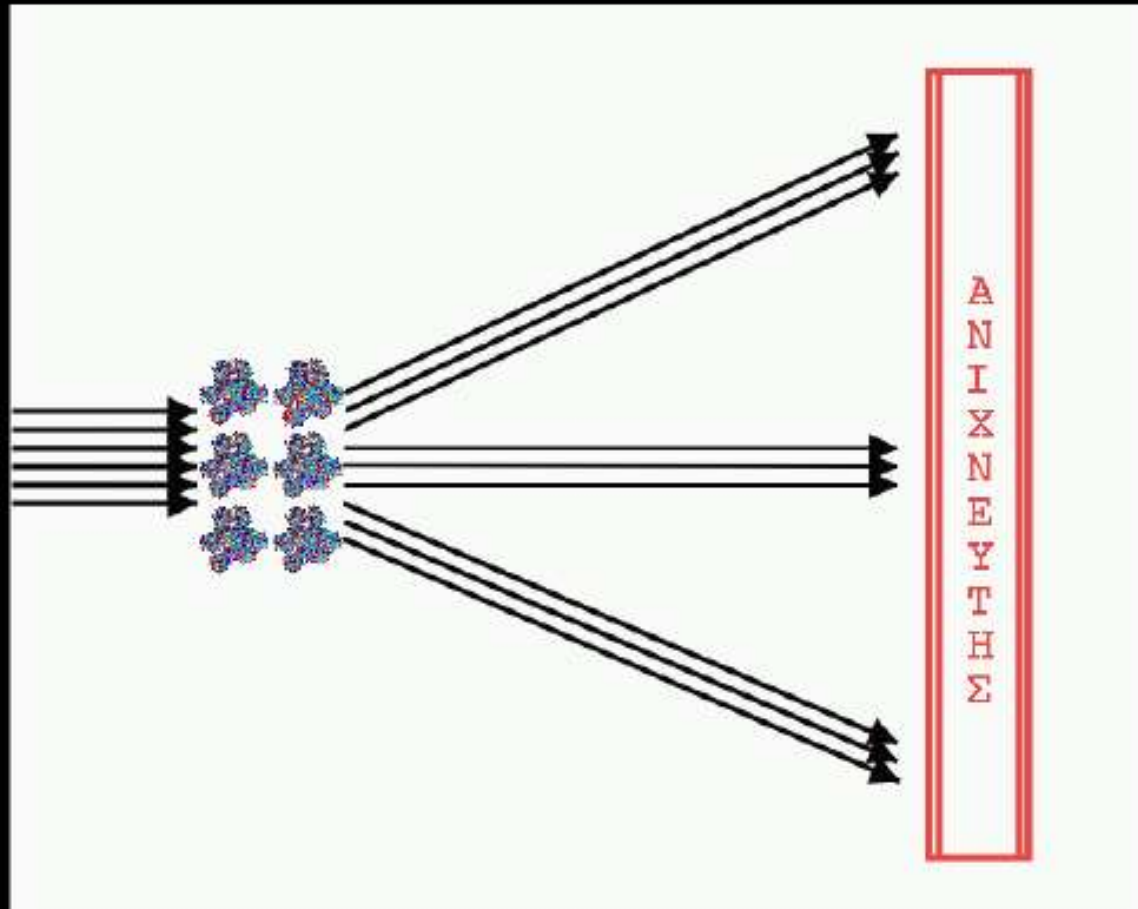
Άρα, την πατήσαμε ;

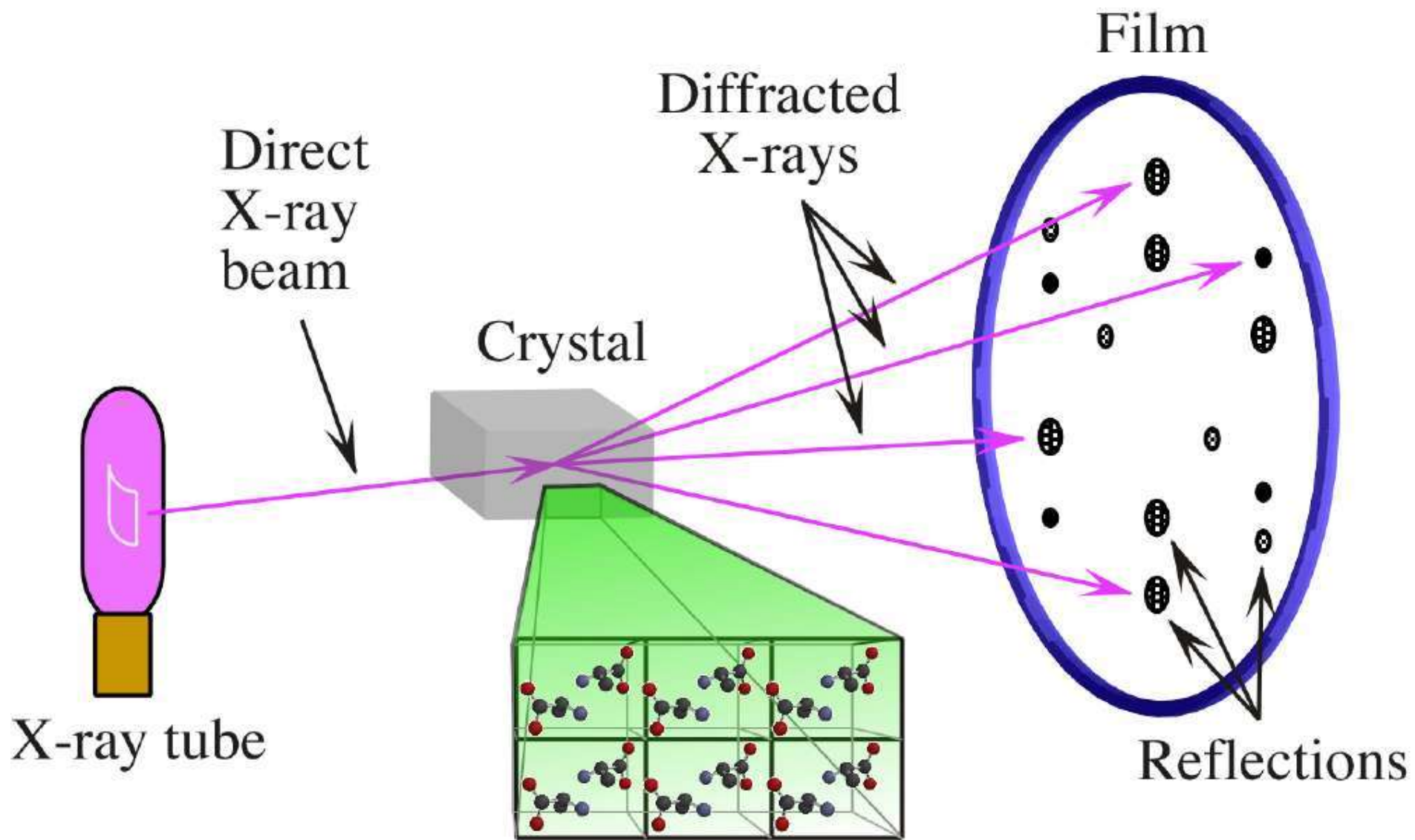
Μάλιστα. Και τόσο άσχημα, που έχει όνομα. Είναι το "πρόβλημα φάσεων" της κρυσταλλογραφίας.

Αυτό έγκειται στο ότι ενώ το πλάτος και η διεύθυνση των σκεδαζόμενων (περιθλώμενων) από τον κρύσταλλο κυμάτων μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά, η φάση (ή έστω η σχετική φάση) αυτών των κυμάτων δεν μπορεί να προσδιοριστεί άμεσα.

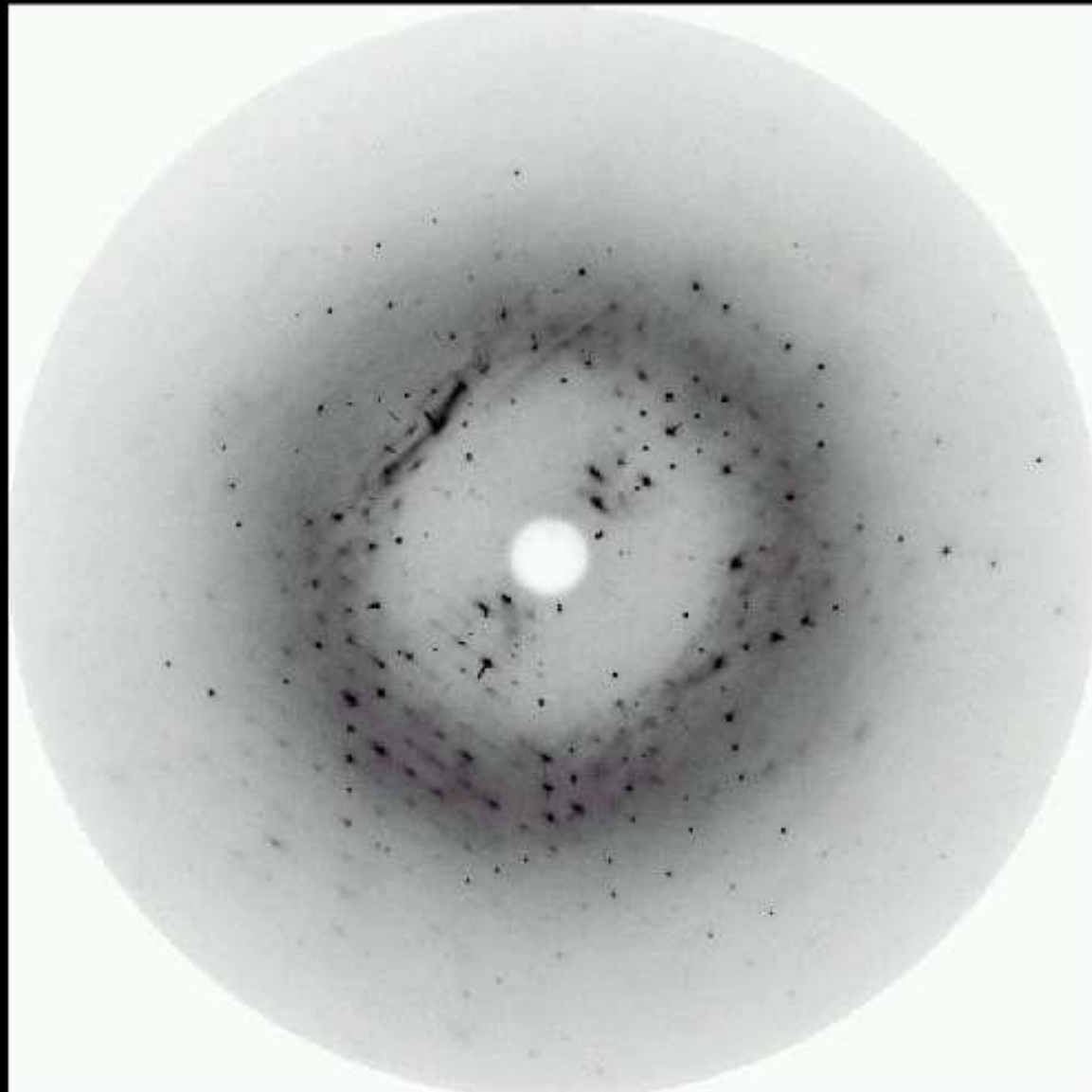
Οι έμμεσοι τρόποι προσδιορισμού αυτών των φάσεων συνιστούν τον πυρήνα της κρυσταλλογραφίας και -μαζί με τη δημιουργία κρυστάλλων- είναι τα περιοριστικά βήματα της διαδικασίας προσδιορισμού δομών μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ.

Το υλοποιήσιμο πείραμα





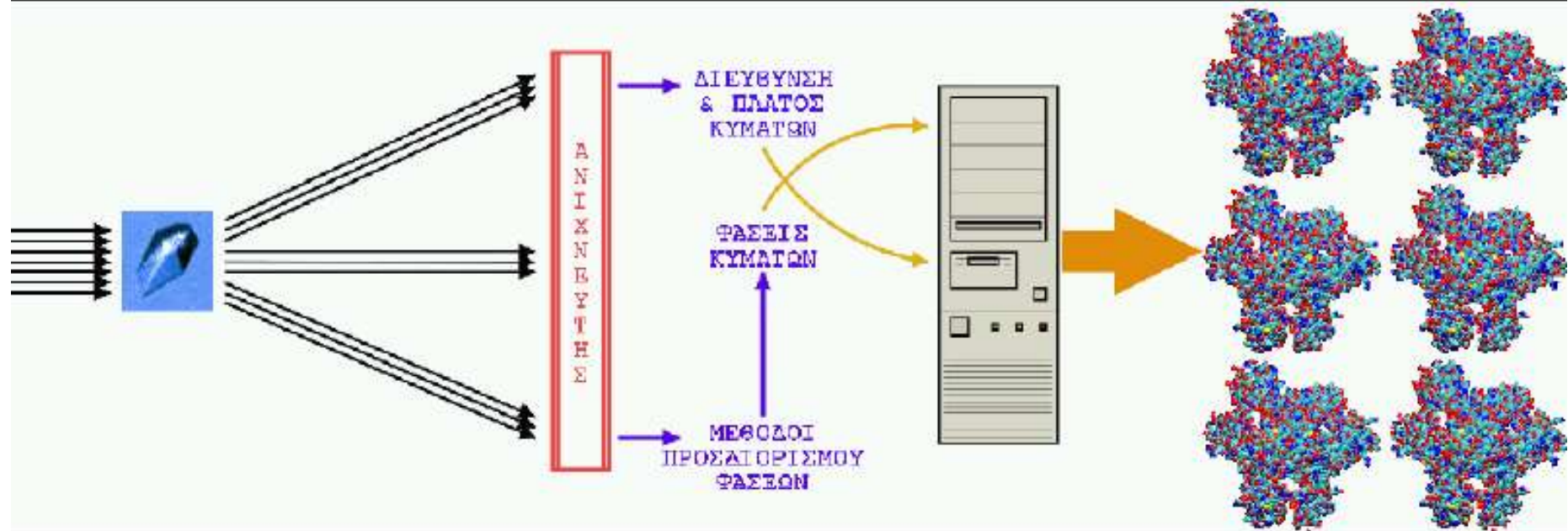
Εικόνες περίθλασης



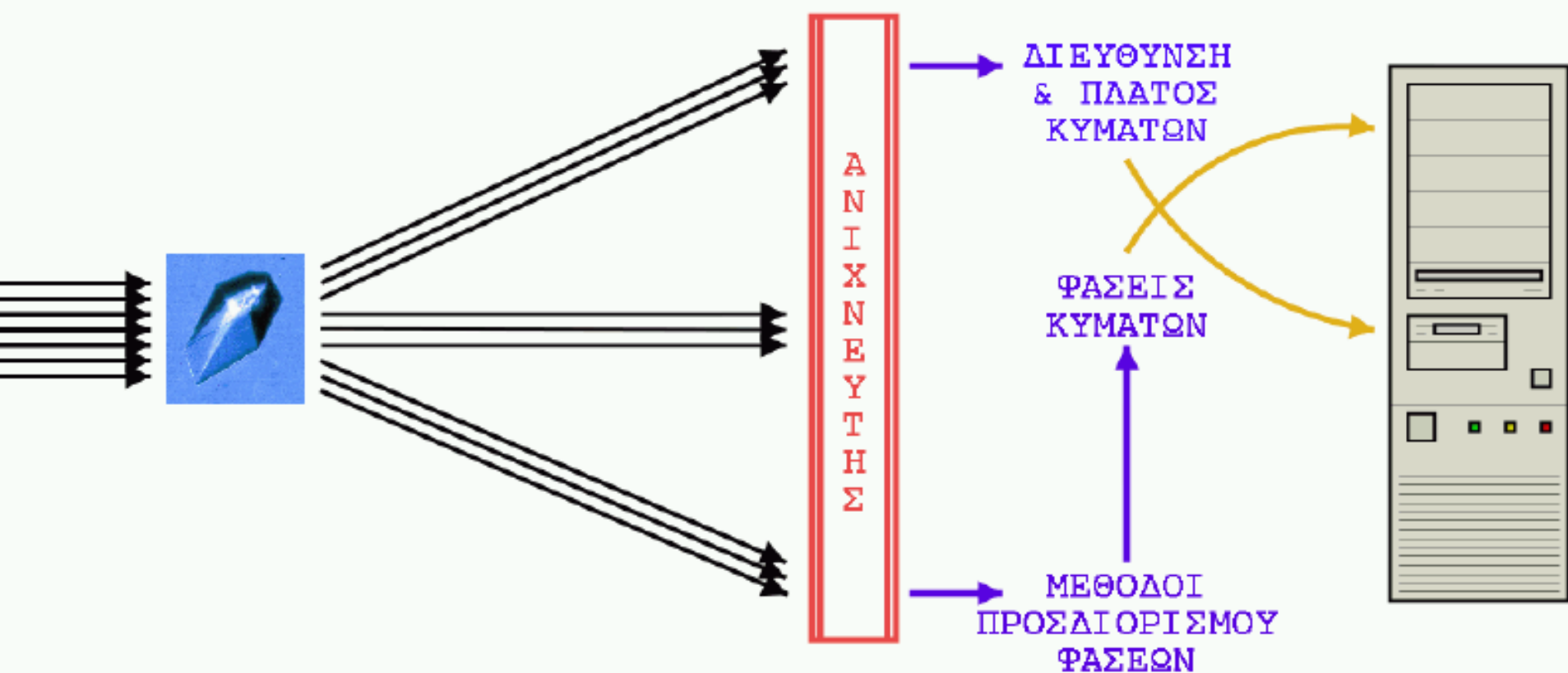
Εικόνες περίθλασης

- Από τη θέση πρόσπτωσης των περιθλώμενων κυμάτων στον ανιχνευτή και τη γνωστή σχετική θέση κρυστάλλου-ανιχνευτή προσδιορίζεται η διεύθυνση διάδοσης των κυμάτων.
- Από την ένταση ("λαμπρότητα") των κυμάτων, προσδιορίζεται το πλάτος τους.
- Εάν (με τη βοήθεια των διαφόρων μεθόδων προσδιορισμού φάσεων) γνωρίζουμε και τις φάσεις τους, μπορούμε να υπολογίσουμε το είδωλο του κρυστάλλου και συνεπώς, τη δομή του μορίου.

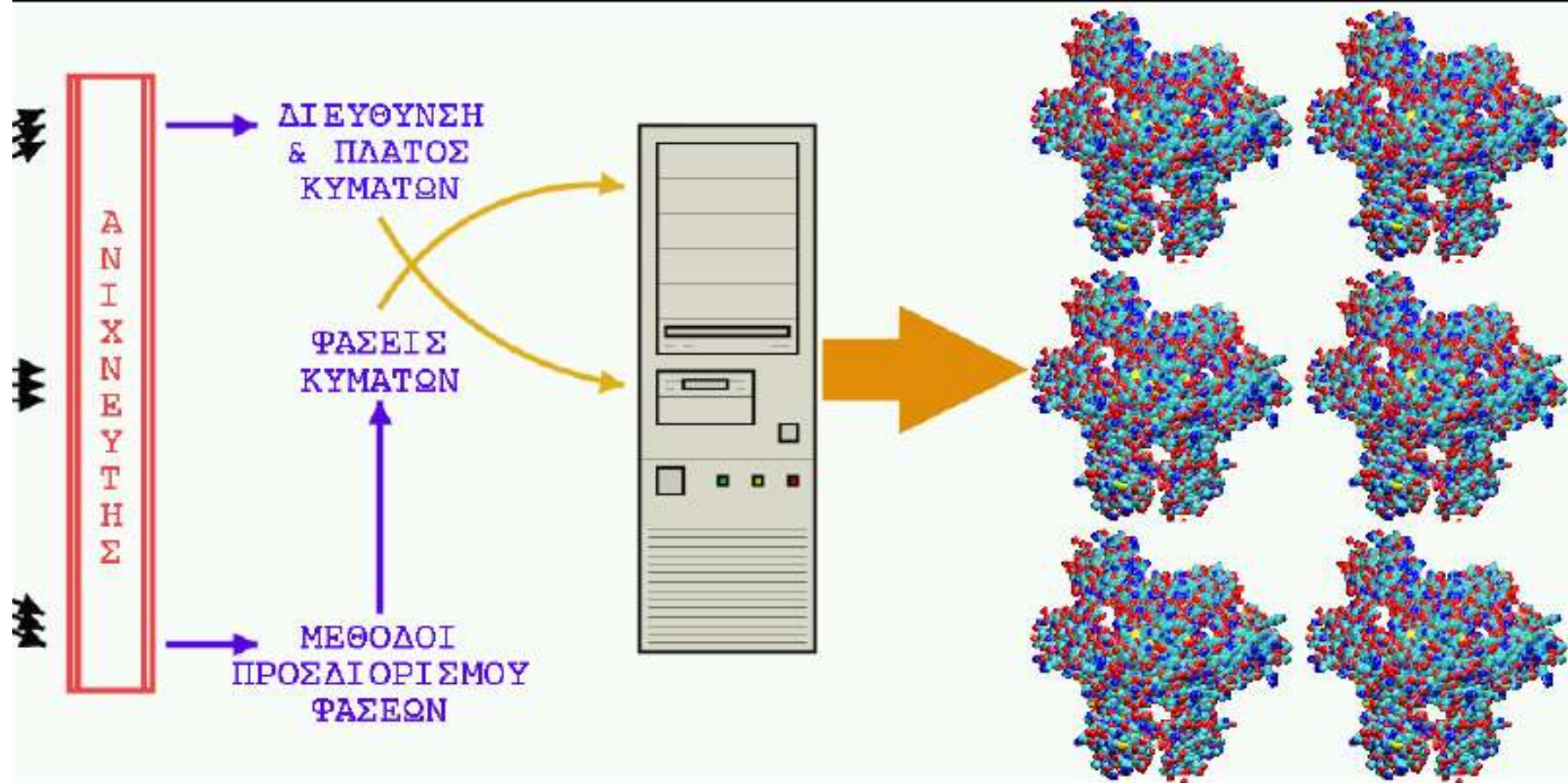
Το κρυσταλλογραφικό πείραμα



Το κρυσταλλογραφικό πείραμα



Το κρυσταλλογραφικό πείραμα



Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

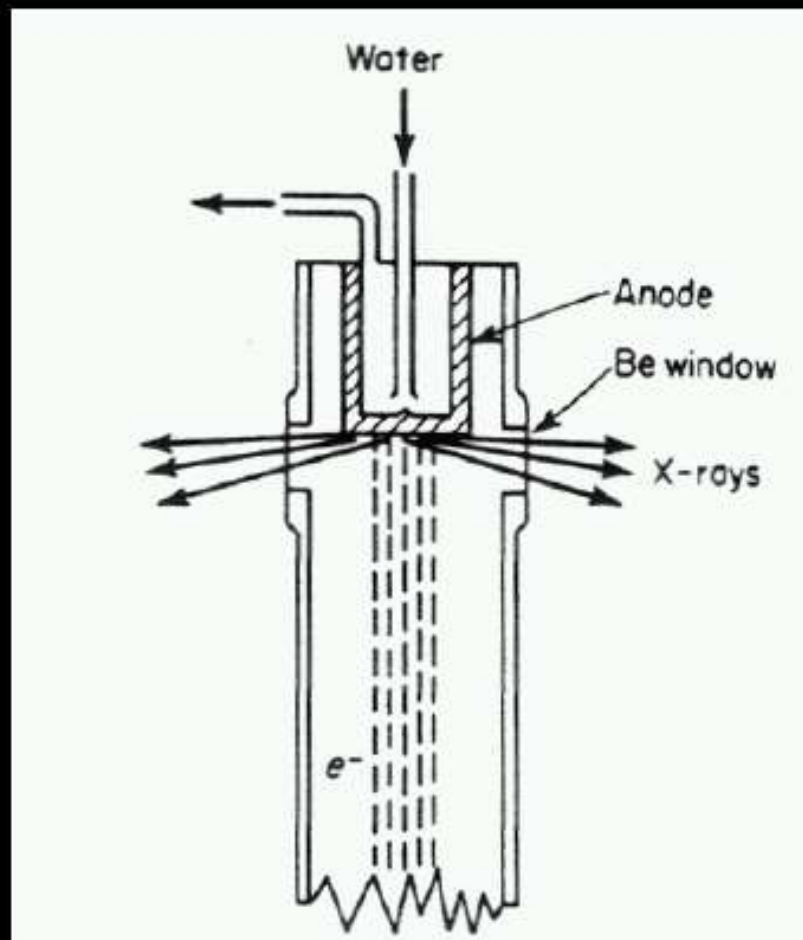
1. Παραγωγή ακτίνων-Χ

Το ζητούμενο είναι μια όσο το δυνατό ισχυρή, παράλληλη, μονοχρωματική και ομοιογενής δέσμη ακτίνων-Χ.

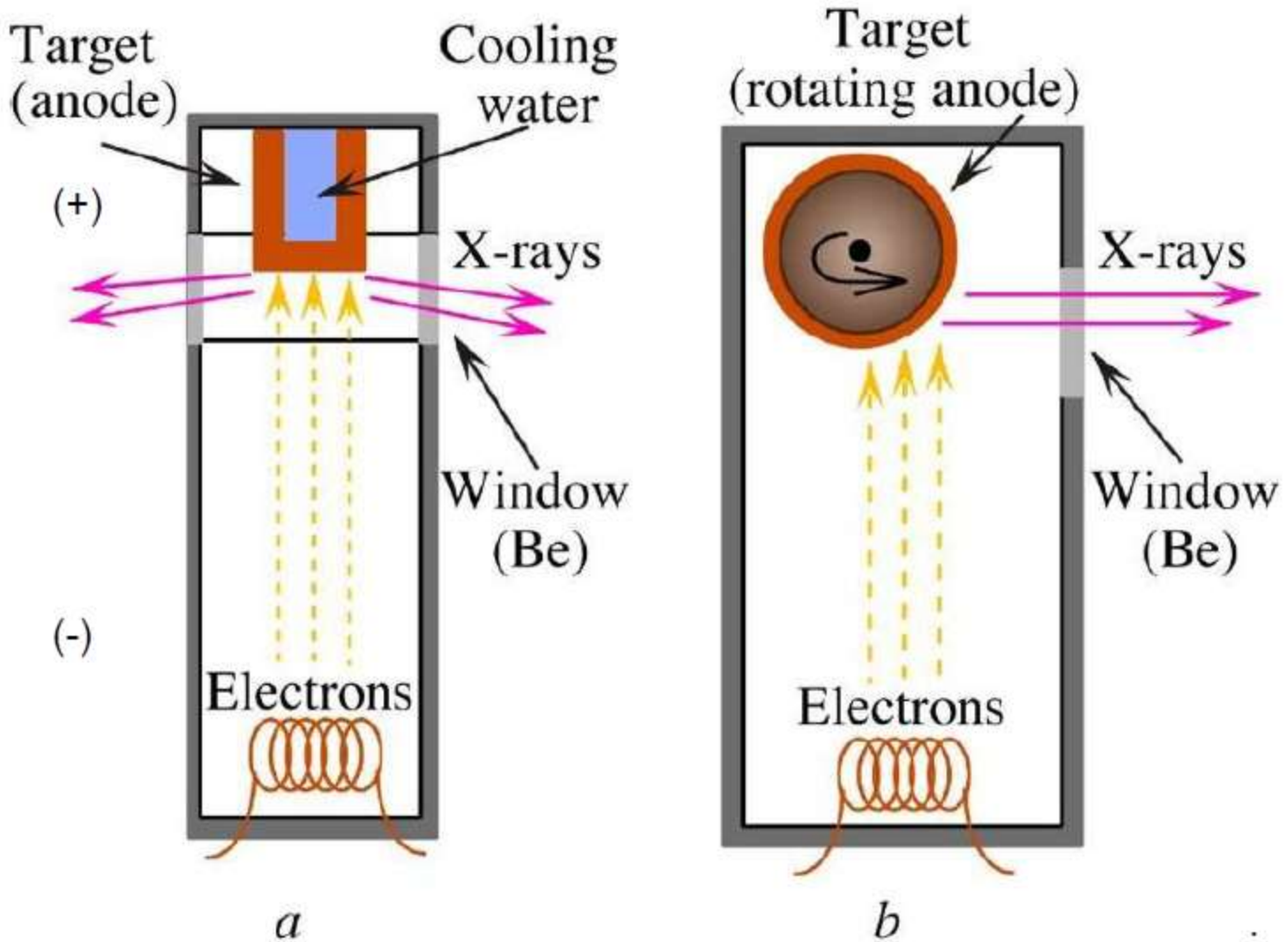
Οι εργαστηριακές πηγές ακτίνων-Χ χρησιμοποιούν την ακτινοβολία που παράγεται όταν ηλεκτρόνια κατάλληλης ενέργειας προσκρούουν σε ένα στόχο (μέταλλο κατάλληλου ατομικού αριθμού, συνηθέστατα χαλκός ή μολυβδαίνιο).

Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

1. Παραγωγή ακτίνων-Χ



Πηγές ακτίνων-Χ



Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

1. Παραγωγή ακτίνων-Χ

Η αποτάχυνση των ηλεκτρονίων λόγω των τυχαίων συγκρούσεων τους με τα άτομα του στόχου δημιουργεί ένα συνεχές πολυχρωματικό φάσμα (white radiation).

Όταν η ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι κατάλληλη, προκαλούνται μεταπτώσεις ηλεκτρονίων εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου-στόχου (π.χ. $K \Rightarrow L$).

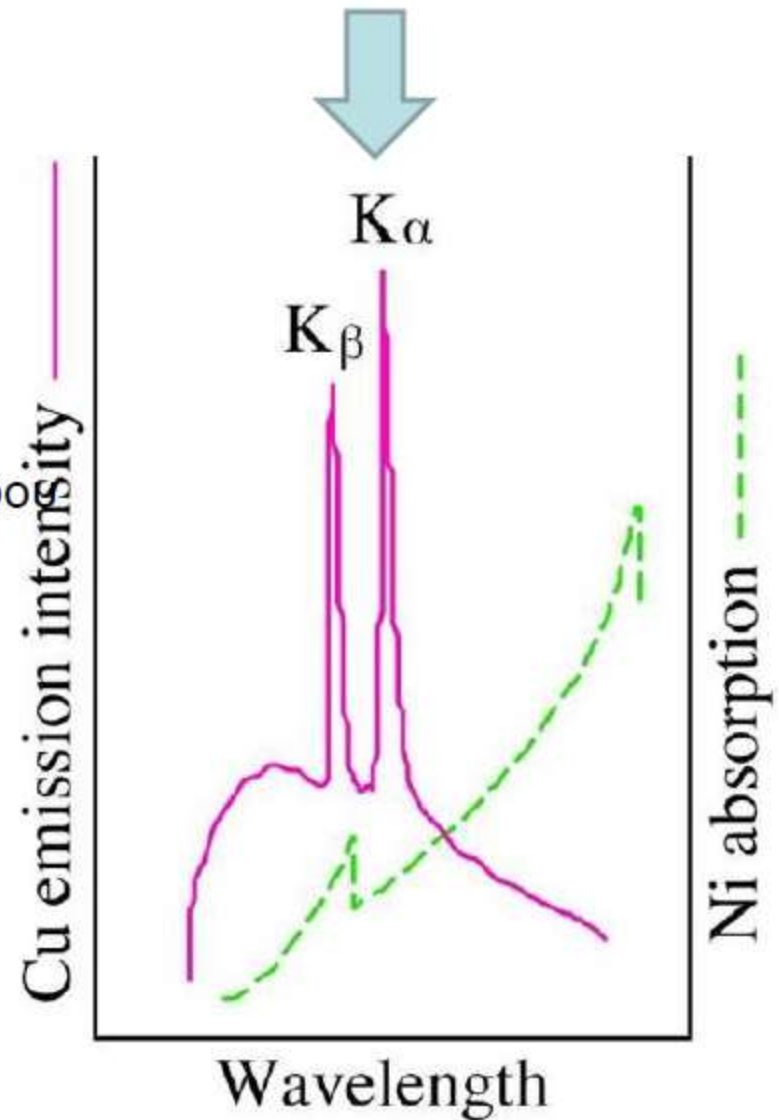
Η αποδιέγερση αυτών των ατόμων (π.χ. $L \Rightarrow K$), γίνεται με εκπομπή μονοχρωματικής ακτινοβολίας η συχνότητα (και συνεπώς, μήκος κύματος) της οποίας εξαρτάται από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των στοιβάδων και είναι χαρακτηριστική των ατόμων του στόχου (φασματικές γραμμές).

Παραγωγή ακτίνων-Χ:

Θερμαινόμενο (-) ηλεκτρόδιο (κάθοδος) εκπέμπει ηλεκτρόνια που επιταχύνονται προς το (+) ηλεκτρόδιο (άνοδος).

Με την πρόσκρουση, τα άτομα της ανόδου διεγείρονται σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη και μετά αποδιεγείρονται εκπέμποντας φωτόνια ακτίνων-Χ. Με χρήση μονοχρωμάτορα συνήθως επιλέγεται και χρησιμοποιείται η γραμμή K_{α} .

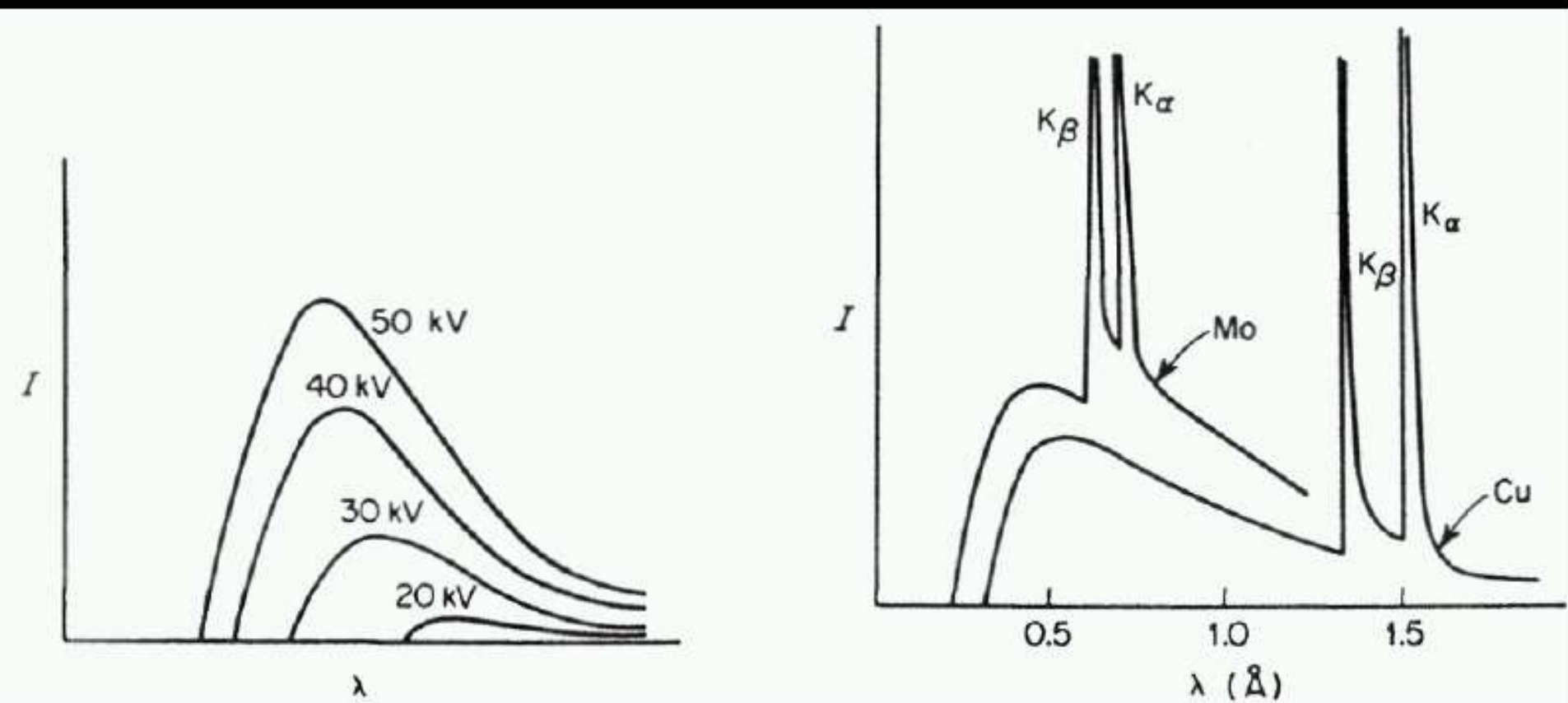
Αν η άνοδος είναι από χαλκό τότε το λ της K_{α} είναι 1,54 Angstrom.



Φάσμα εκπεμπόμενων ακτίνων Χ

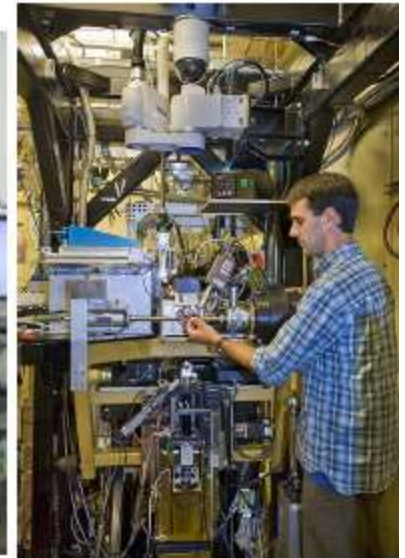
Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

1. Παραγωγή ακτίνων-Χ



Πηγές ακτίνων-Χ synchrotron:

Ηλεκτρόνια κινούνται σε κυκλική τροχιά και εκπέμπουν **εξαιρετικά ισχυρή δέσμη** ακτίνων-Χ
Πλεονεκτήματα: Γρήγορα πειράματα - δεδομένα υψηλής διακριτικής ικανότητας –μεταβλητό λ.
Κατάλληλες για μικρούς κρυστάλλους.



Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

1. Παραγωγή ακτίνων-Χ

Το συνεχές πολυχρωματικό φάσμα (λόγω της μη μονοχρωματικότητας του) δεν είναι κατάλληλο για εργαστηριακά κρυσταλλογραφικά πειράματα και αφαιρείται μέσω της χρήσης φίλτρων, κρυστάλλων μονοχρωματισμού, ...

Οι χαρακτηριστικές φασματικές γραμμές είναι αυτές που χρησιμοποιούνται στα πειράματα.

Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

2. Αλληλεπίδραση ύλης/ακτίνων-Χ

Η ηλεκτρική συνιστώσα του ηλεκτρομαγνητικού κύματος δημιουργεί ένα μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Επειδή η συχνότητα των ακτίνων-Χ είναι τόσο υψηλή, τα ηλεκτρόνια των ατόμων μπορούν σε καλή προσέγγιση να θεωρηθούν ελεύθερα σε αυτό το πεδίο και να θεωρηθεί συνεπώς ότι εκτελούν εξαναγκασμένη ταλάντωση με συχνότητα ίση με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Λόγω αυτής της εξαναγκασμένης ταλάντωσης εκπέμπουν δευτερογενώς ακτινοβολία ιδίου μήκους κύματος με την προσπίπτουσα.

Σκέδαση από ελεύθερο ηλεκτρόνιο - Σκέδαση Thomson

$$I_{2\theta} = I_0 \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

Όπου: e και m , φορτίο και μάζα ηλεκτρονίου, c ταχύτητα φωτός

I_0 ένταση μη πολωμένης προσπίπτουσας δέσμης

$I_{2\theta}$ ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στη διεύθυνση 2θ ανά μονάδα στερεάς γωνίας

$P = (1 + \cos^2 2\theta) / 2$ Παράγοντας πόλωσης

✗ Νετρόνια

✗ Πρωτόνια $(e/m)^2$ 1837^2 μικρότερος των ηλεκτρονίων

Σύμφωνη σκεδαζόμενη ακτινοβολία

$$\frac{I}{I_{eTh}} = f^2$$

f → Παράγοντας Σκέδασης

Σκέδαση από άτομα

$\psi_1(\mathbf{r}), \dots, \psi_Z(\mathbf{r})$: κυματοσυναρτήσεις Z ατομικών ηλεκτρονίων
 $\rho_{ej} d\nu = |\psi_j(\mathbf{r})|^2 d\nu$: πιθανότητα να βρίσκεται το j ηλεκτρόνιο στον όγκο $d\nu$

Αν κάθε συνάρτηση $\psi_j(\mathbf{r})$ θεωρείται ανεξάρτητη από τις άλλες τότε:

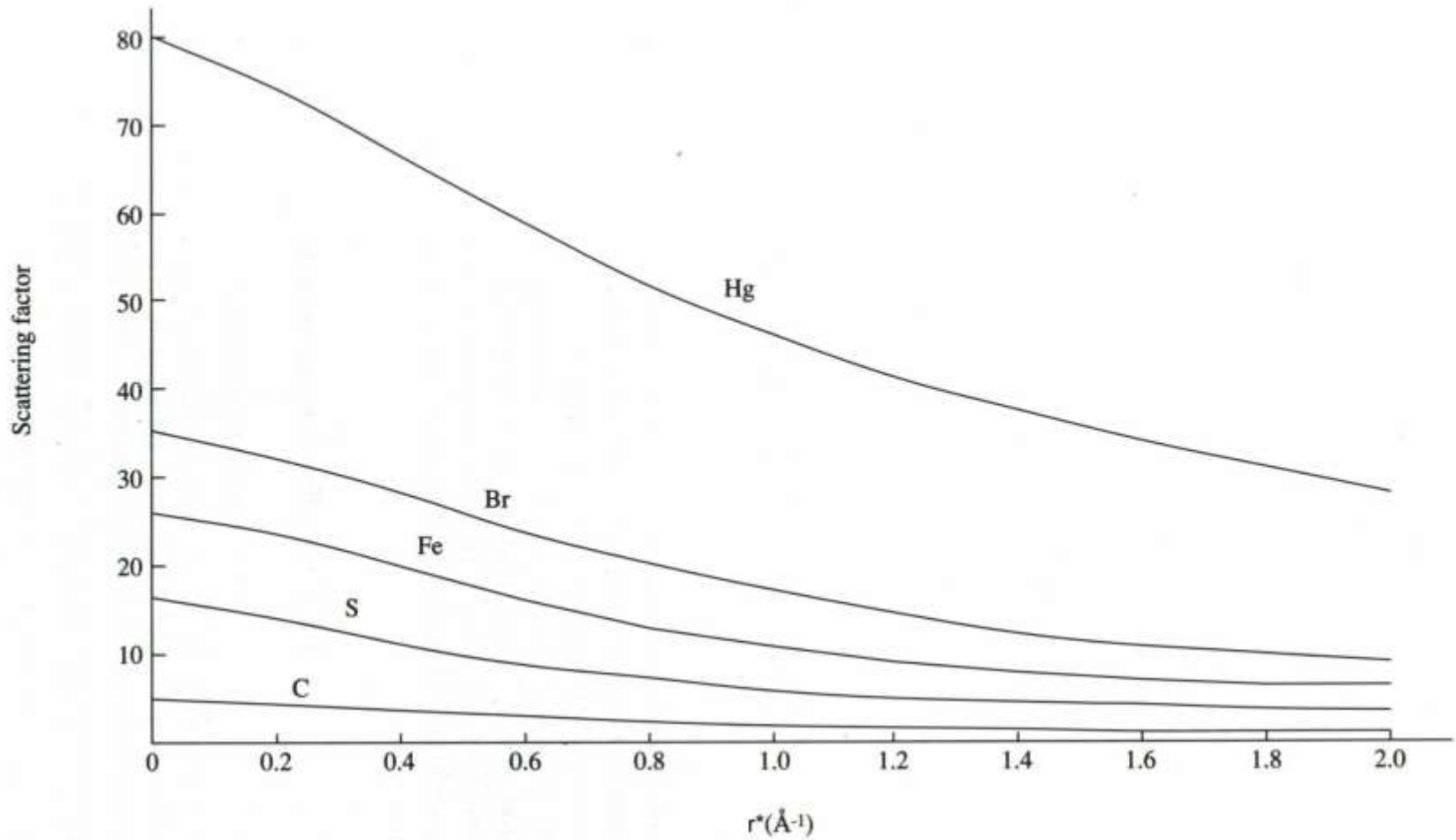
$$\rho_a(\mathbf{r}) d\nu = \left(\sum_{j=1}^Z \rho_{ej} \right) d\nu \quad \text{Πιθανότητα ένα } e^- \text{ να βρίσκεται στον όγκο } d\nu$$

Ατομικός παράγοντας Σκέδασης

Υπόθεση σφαιρικής συμμετρίας

$$f_a(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^Z f_{ej}$$

Ατομικοί παράγοντες σκέδασης συναρτήσει του $H = r^*$



Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

2. Αλληλεπίδραση ύλης/ακτίνων-Χ

Η ολική σκέδαση από το αντικείμενο σε κάποια διεύθυνση είναι το αποτέλεσμα της συμβολής των δευτερογενώς παραγόμενων κυμάτων από κάθε ηλεκτρόνιο του αντικειμένου.

Επειδή οι πυρήνες των ατόμων είναι κατά πολύ βαρύτεροι των ηλεκτρονίων, η συνεισφορά τους στην ολική σκέδαση είναι αμελητέα.

Άρα, η σκέδαση των ακτίνων-Χ από ένα αντικείμενο εξαρτάται μόνο από την κατανομή των ηλεκτρονίων σε αυτό, και μάλιστα από μια συνάρτηση αυτής της κατανομής, τη **συνάρτηση ηλεκτρονικής πυκνότητας $\rho(x,y,z)$** .

Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

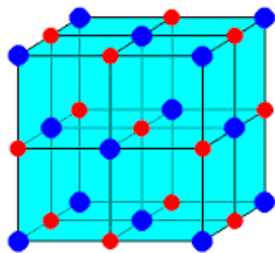
3. Αλληλεπίδραση κρυστάλλων/ακτίνων-Χ

Το μακροσκοπικό αποτέλεσμα της σκέδασης ακτίνων-Χ από κρυστάλλους ονομάζεται περίθλαση.

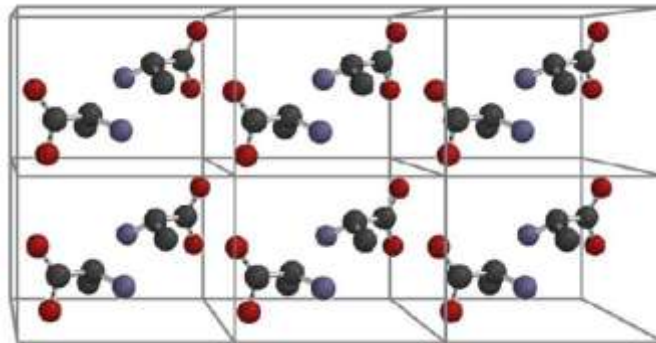
Η βασικότερη διαφορά ανάμεσα στην περίθλαση (από κρυστάλλους) και τη σκέδαση (από μη περιοδικά αντικείμενα) είναι ότι τα φάσματα περίθλασης είναι ασυνεχή (έχουν διακριτά μέγιστα) και συμμετρικά (ως συνέπεια της εσωτερικής συμμετρίας των κρυστάλλων).

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ

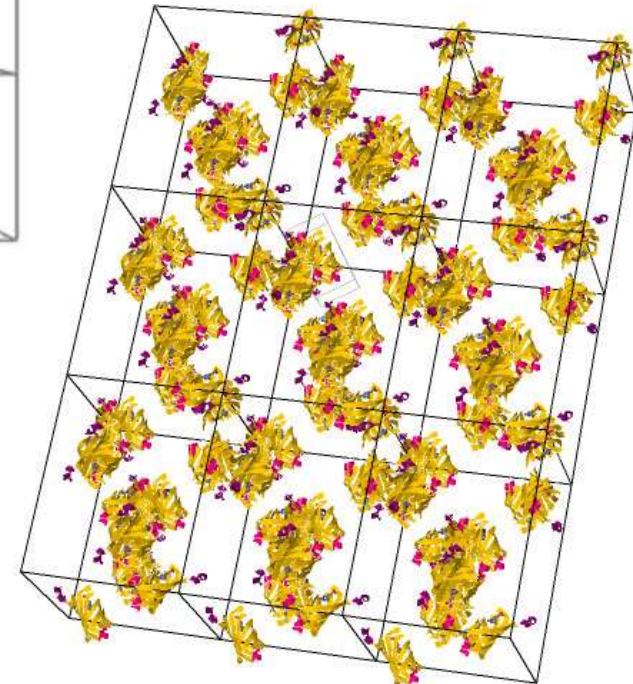
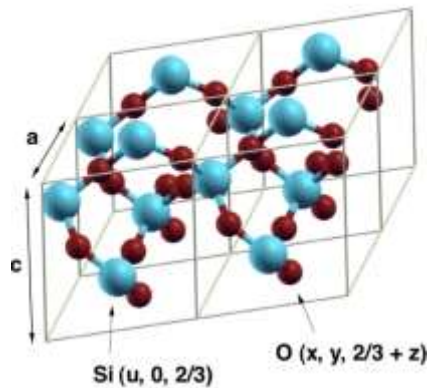
Οι κρύσταλλοι δημιουργούνται μέσω της επανάληψης με απλή μετάθεση (δηλαδή χωρίς περιστροφή) ενός βασικού μοτίβου που έχει το σχήμα ενός παραλληλεπίπεδου το οποίο ονομάζεται **στοιχειώδης ή μοναδιαία κυψελίδα**. Διαδοχικές κυψελίδες (στον τρισδιάστατο χώρο) είναι μεταξύ τους πανομοιότυπες τόσο σε διαστάσεις όσο και σε περιεχόμενα και συγκροτούν το μακροσκοπικό αντικείμενο που ονομάζεται “κρύσταλλος”



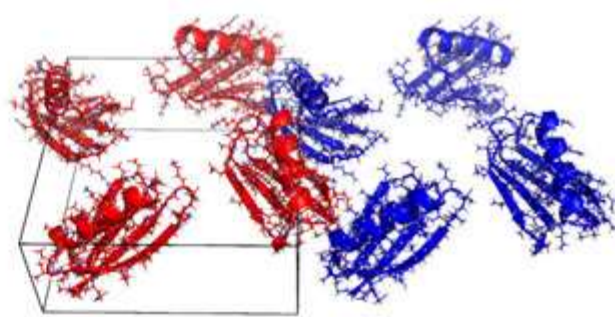
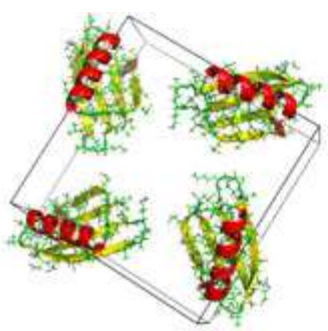
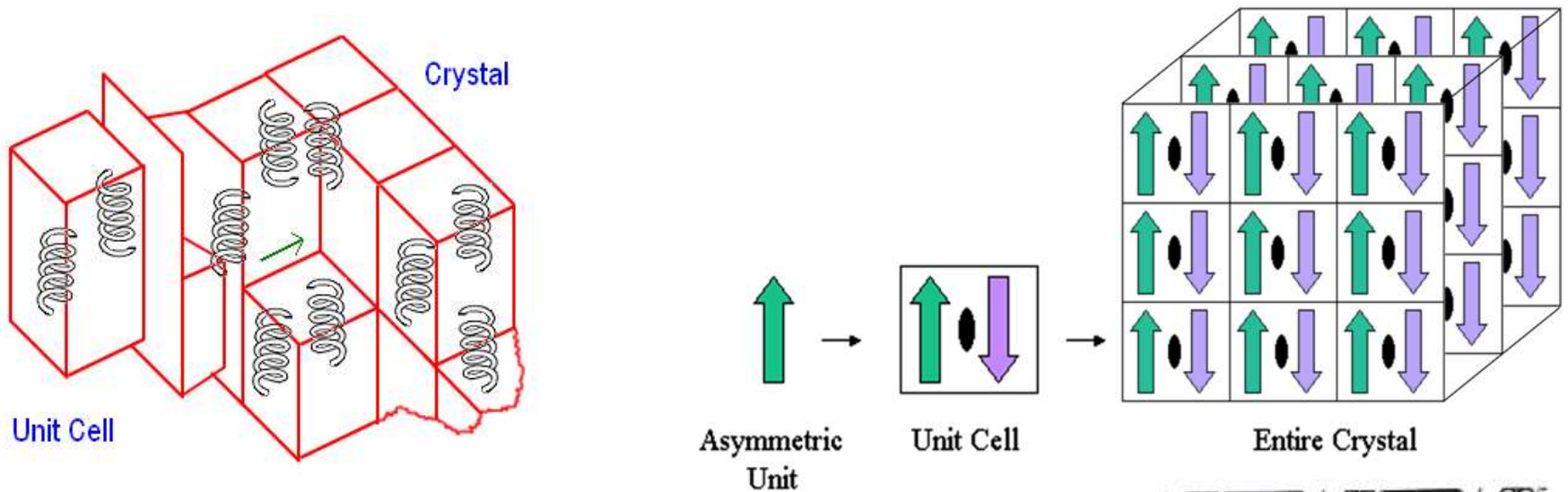
NaCl

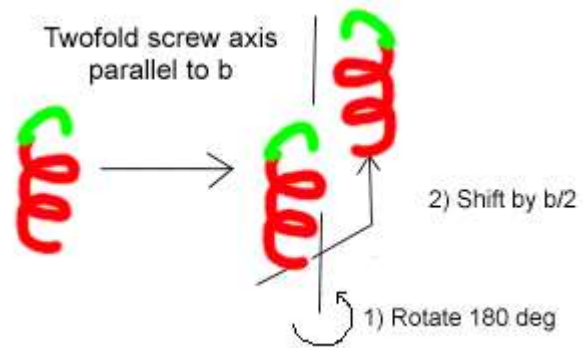
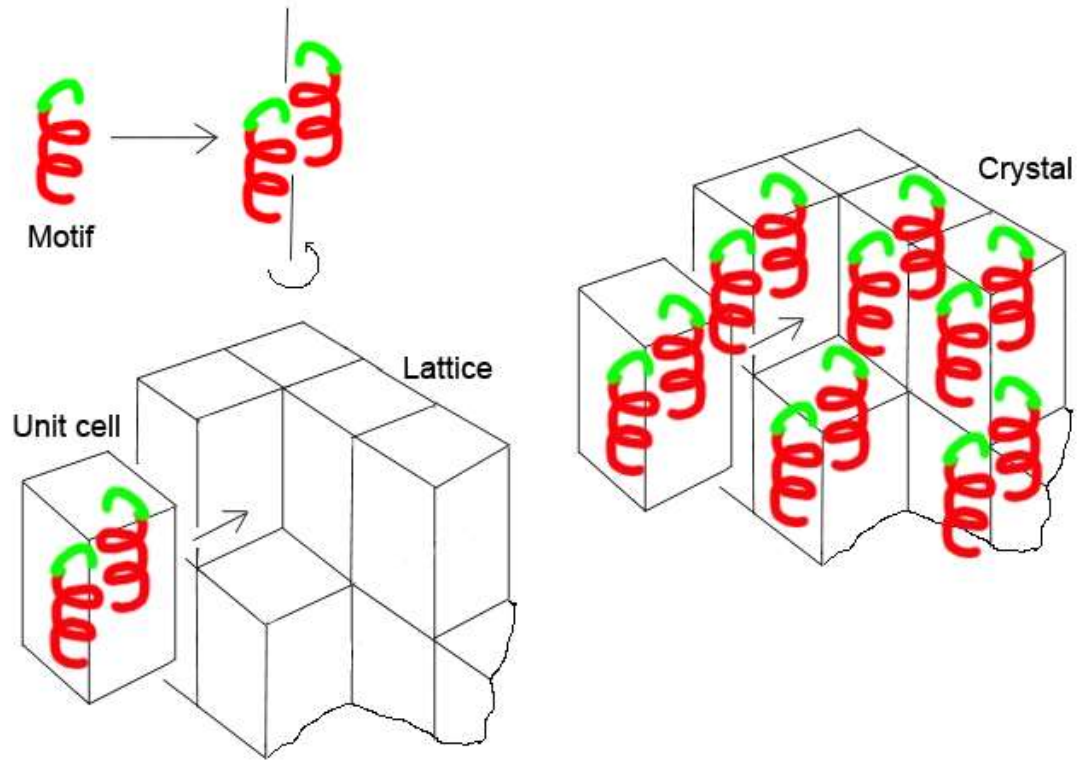


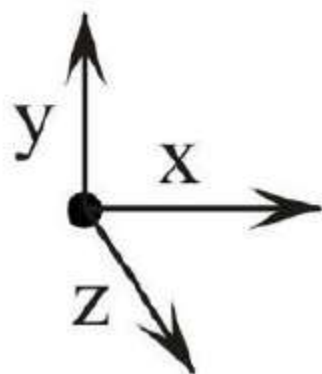
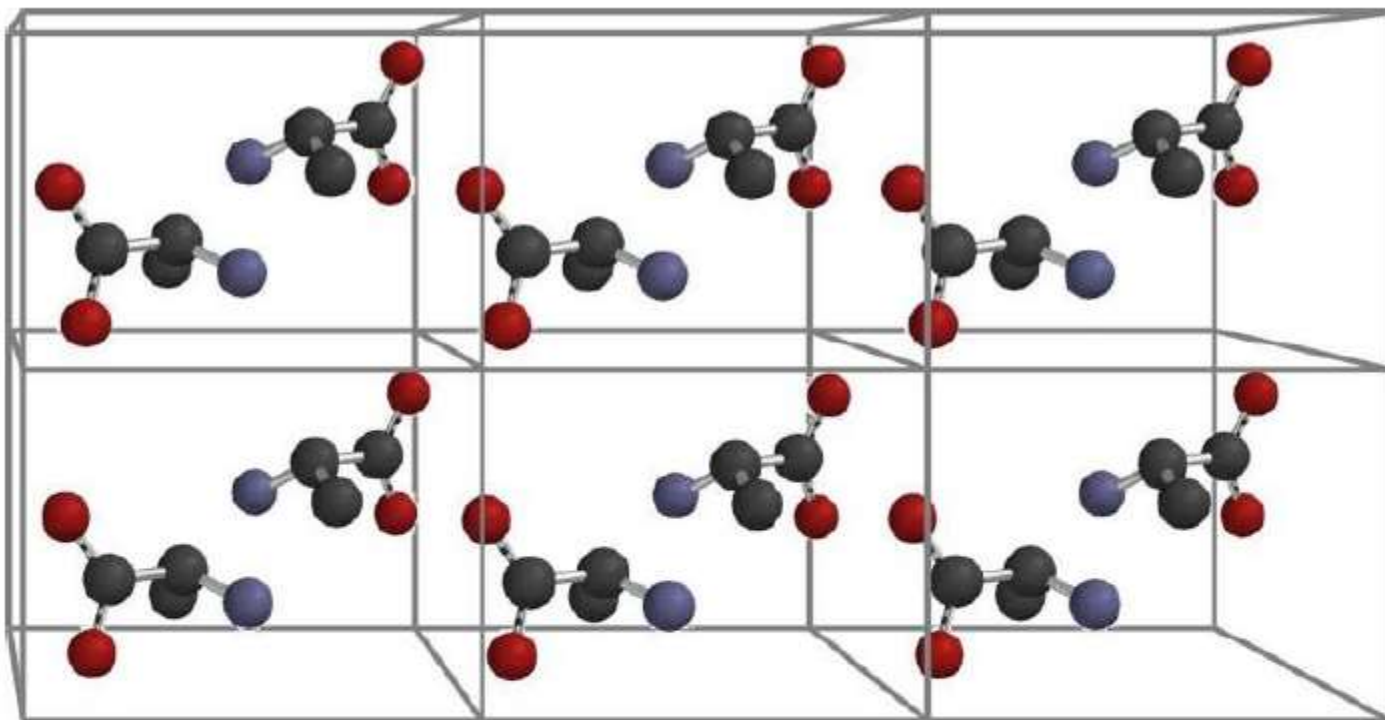
[41 2 2] #98

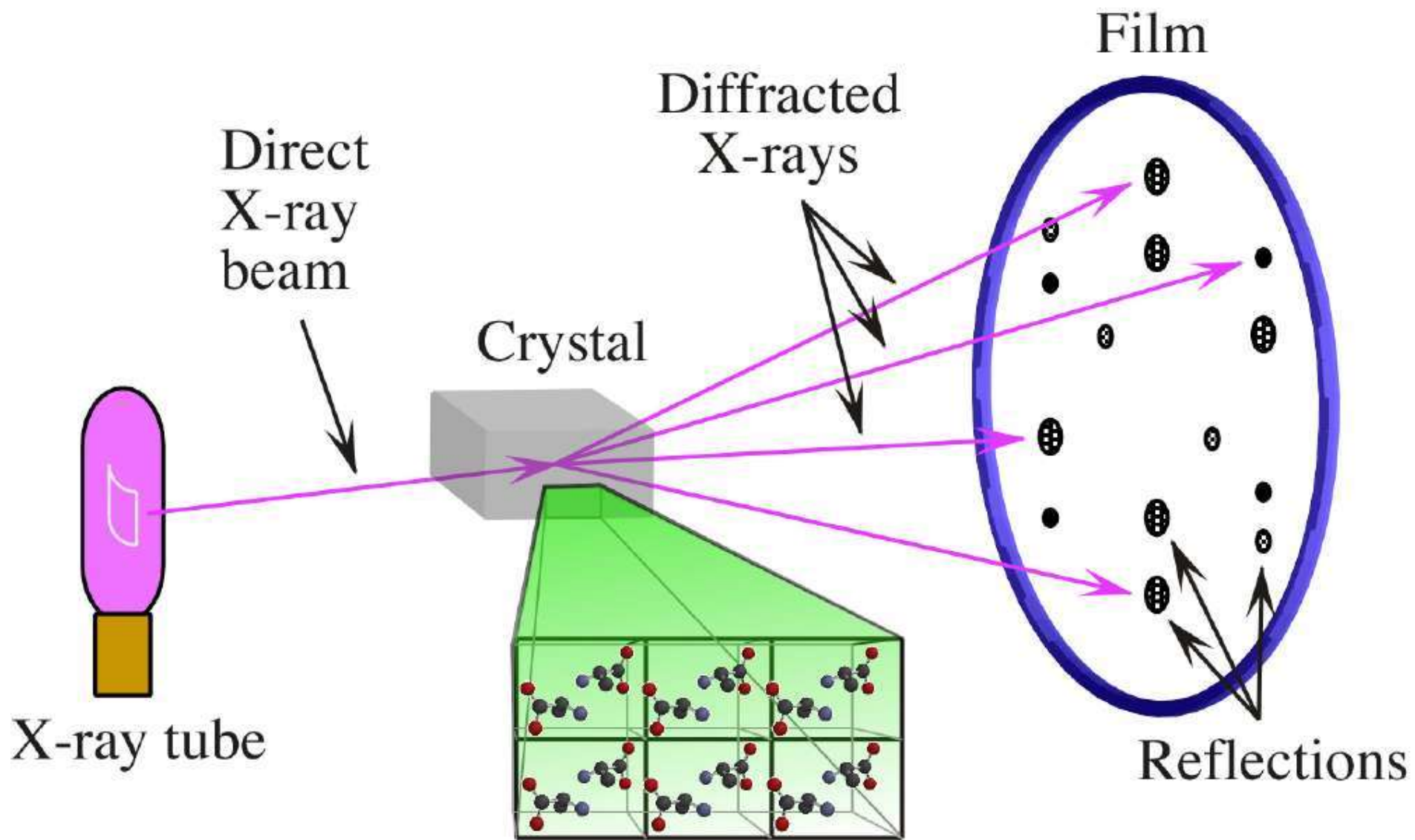


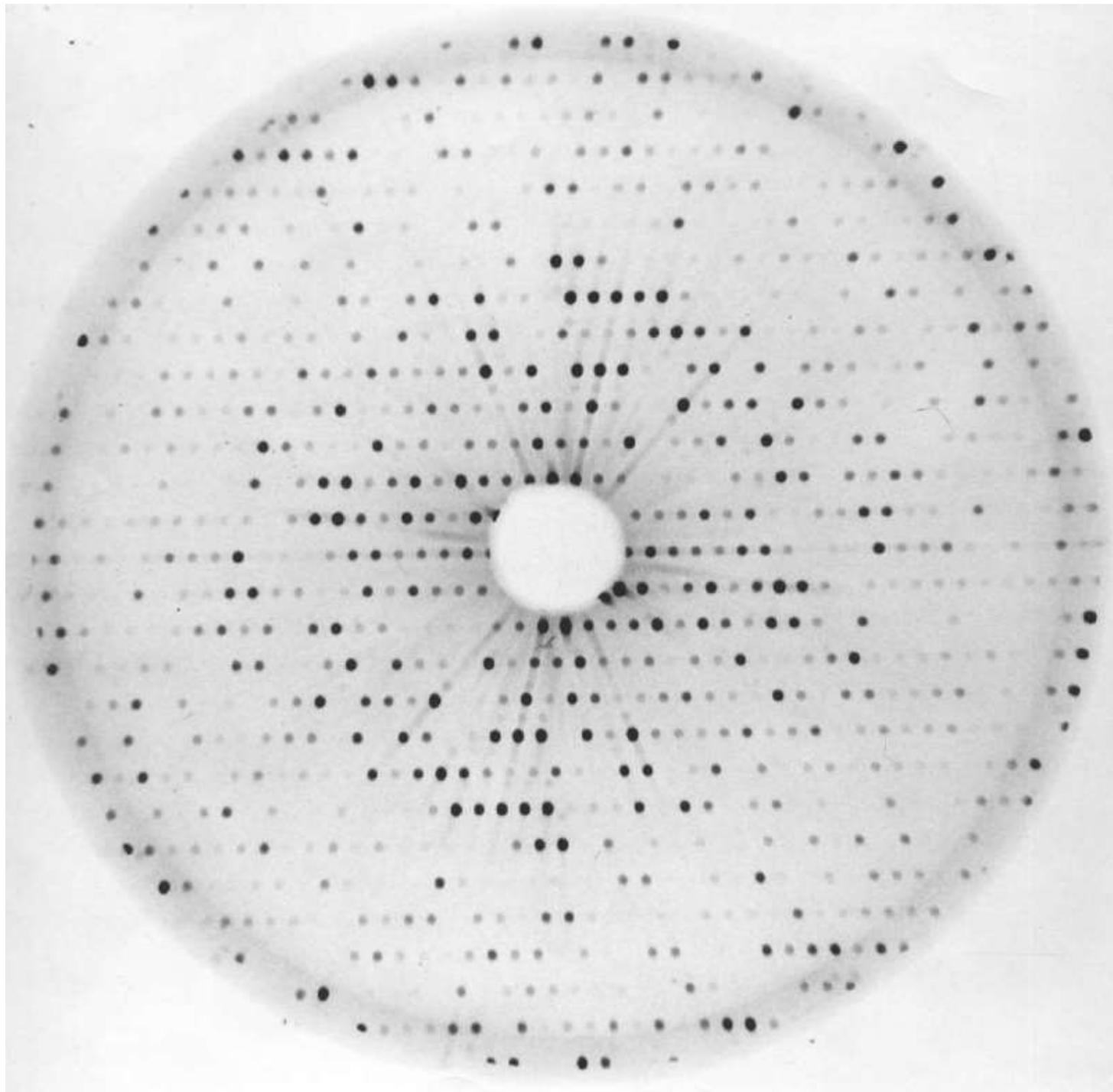
- Δεν είναι απαραίτητο να υπάρχει μόνο ένα μόριο ανά στοιχειώδη κυψελίδα. Αντιθέτως: το πλέον συνηθισμένο είναι να υπάρχουν περισσότερα του ενός πανομοιότυπα μόρια ανά κυψελίδα, τα οποία σχετίζονται μεταξύ τους μέσω της ύπαρξης επιπλέον στοιχείων συμμετρίας.



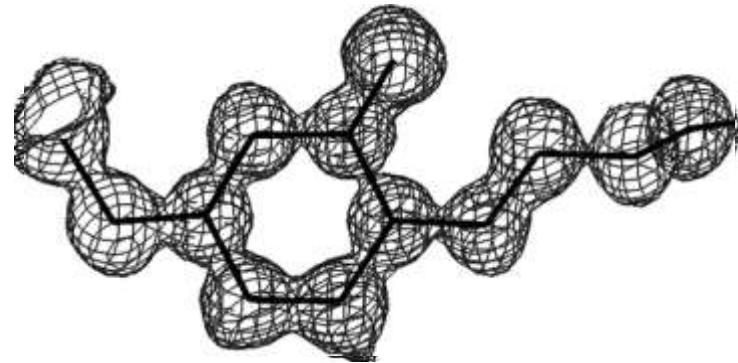
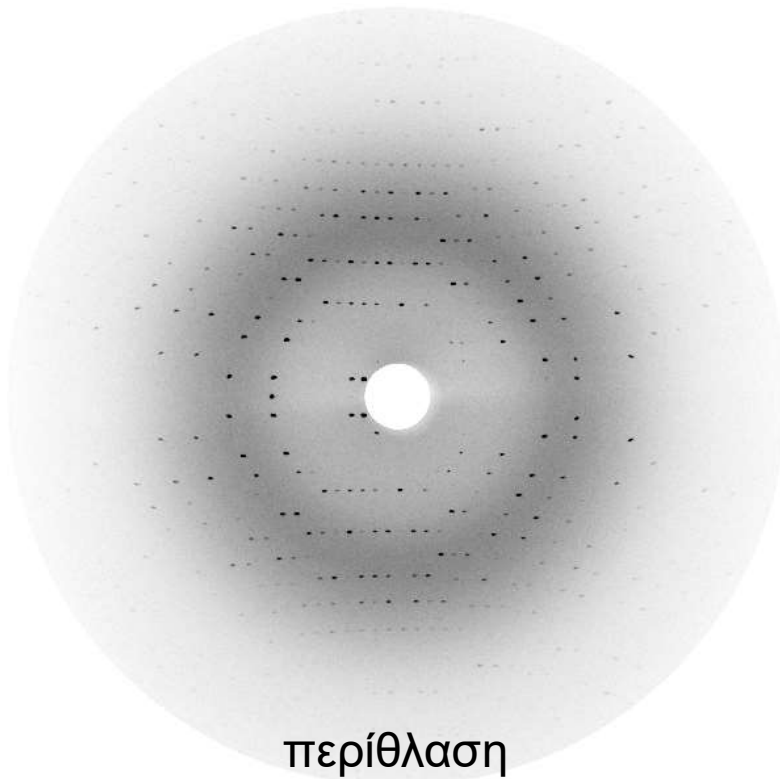








- Η αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ με κρυστάλλους παράγει περίθλαση
- Από την περίθλαση μπορούμε να προσδιορίσουμε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον κρύσταλλο
- Αφού τα ηλεκτρόνια γύρω από τους πυρήνες των ατόμων, η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μας δείχνει την θέση των ατόμων



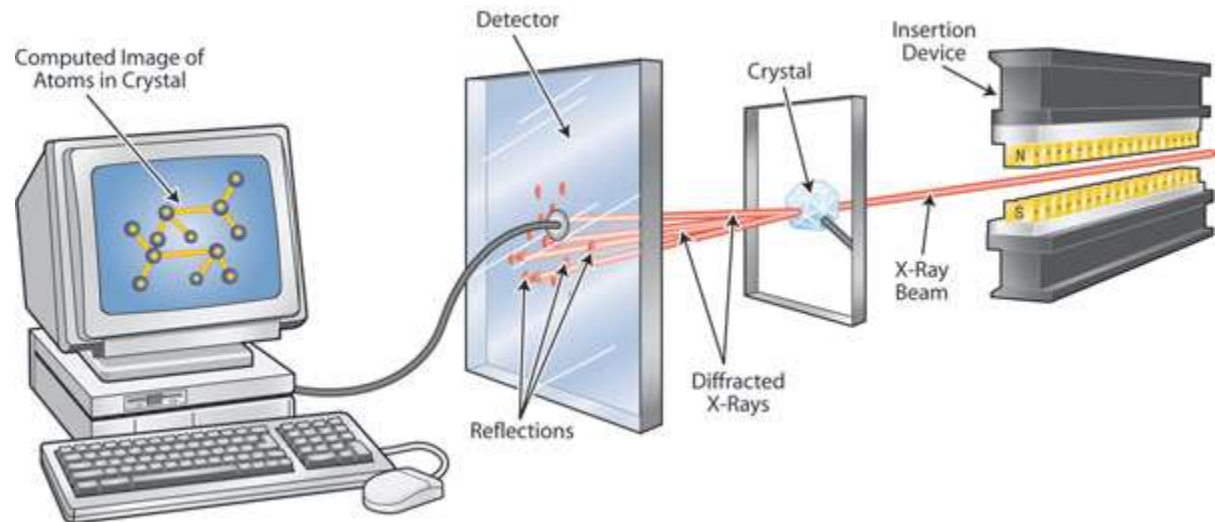
ηλεκτρονιακή πυκνότητα

Πώς από πειράματα περιθλάσης με ακτίνες-X προκύπτει η δομή των μορίων;

- Κάπως απλοποιημένα μπορούμε να διακρίνομε τα εξής στάδια: Αρχίζοντας από ένα πολύ μικρό κρύσταλλο (π.χ. $0.3 \times 0.3 \times 0.3$ mm)
- Μετράμε τις εντάσεις των κηλίδων περιθλάσεως στις 3-διαστάσεις (μπορεί να είναι μερικές χιλιάδες)
- Προσδιορίζουμε το κρυσταλλικό πλέγμα του κρυστάλλου (διαστάσεις, συμμετρία)
- Προσδιορίζουμε τις φάσεις των περιθλομένων ακτίνων (το δυσκολότερο στάδιο που ονομάζεται στην κρυσταλλογραφία το πρόβλημα των φάσεων)
- Από τις εντάσεις και τις φάσεις μπορούμε να υπολογίσουμε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον κρύσταλλο (σε 3-διαστάσεις).
- Από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα κατασκευάζουμε το μοντέλο των μορίων που αποτελούν τον κρύσταλλο.



Το μόριο του αμινοξέως Τρυπτοφάνης στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα



Μοριακή δυναμική

Από αυτή τη σκοπιά, οι καλύτερες δομές (αυτές με την περισσότερη πληροφορία για την δυναμική του μορίου) είναι αυτές που προκύπτουν από τη μέθοδο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), αν και οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής θεωρούνται πλέον αρκούντως αξιόπιστες για την εξαγωγή συμπερασμάτων (ξεκινώντας από κρυσταλλογραφικά προσδιορισμένες δομές).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΚΥΜΑΤΟΣΩΜΑΤΙΔΙΚΟΣ ΔΥΙΣΜΟΣ – ΚΥΜΑΤΑ DE BROGLIE

Ο **de Broglie** στη συνέχεια πρότεινε η θεώρηση του κυματο-σωματιδιακού δυισμού να επεκταθεί και στην ύλη.

$$E = h f = p c$$

και αφού $\lambda f = c$, $p = h / \lambda$

Τα μακροσκοπικά αντικείμενα με $p = m v$ (m : μάζα, v : ταχύτητα) θα χαρακτηρίζονται επομένως από μήκος κύματος de Broglie

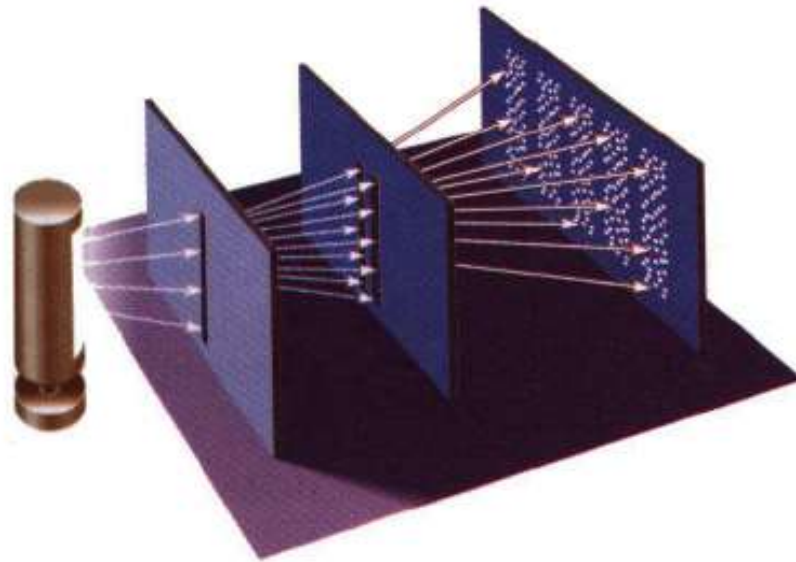
$$\lambda = h / (m v).$$

Ο κυματοσωματιδιακός δυϊσμός της ύλης Η υπόθεση των υλικών κυμάτων

Η κλασική φυσική χαρακτηρίζεται από μια απόλυτη διχοτόμηση του κόσμου σε δύο αλληλοαποκλειόμενες φυσικές οντότητες:

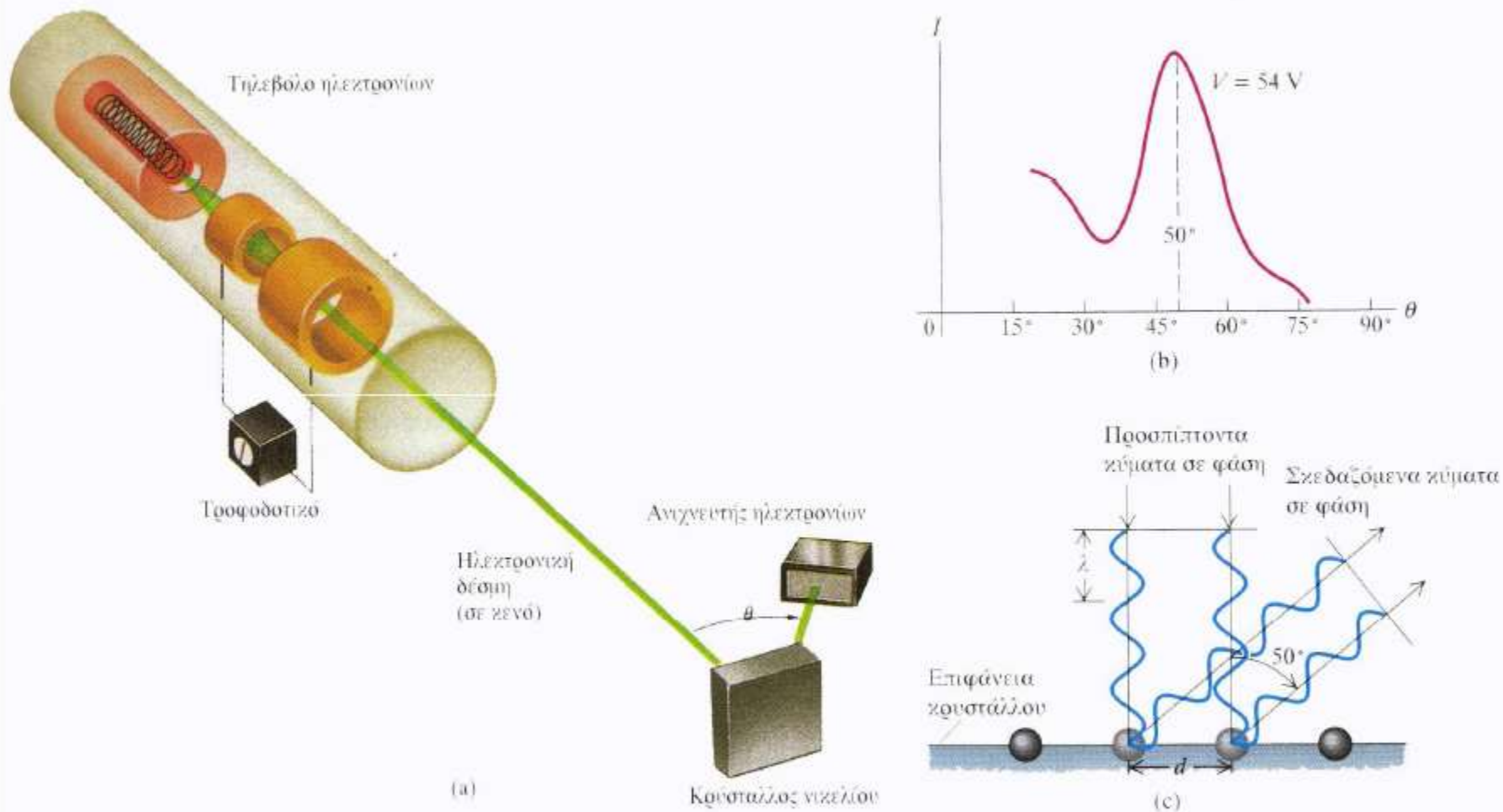
Σωματίδια: Εντοπισμένα και αδιαίρετα

Κύματα: Εκτεταμένα και διαιρετά



ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

1927, Davisson και Germer



Οι γωνιακές θέσεις των μεγίστων εξαρτώνταν από το δυναμικό επιτάχυνσης V που χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή της δέσμης ηλεκτρονίων

ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

Οι Davisson και Germer μπορούσαν να προσδιορίσουν τις ταχύτητες των ηλεκτρονίων v_e και επομένως τις ορμές p_e από το δυναμικό επιτάχυνσης V

$$K = eV = \frac{1}{2} m_e v_e^2 = \frac{p_e^2}{2m_e}$$

$$p_e = \sqrt{2m_e eV}$$

Μήκος κύματος de Broglie:

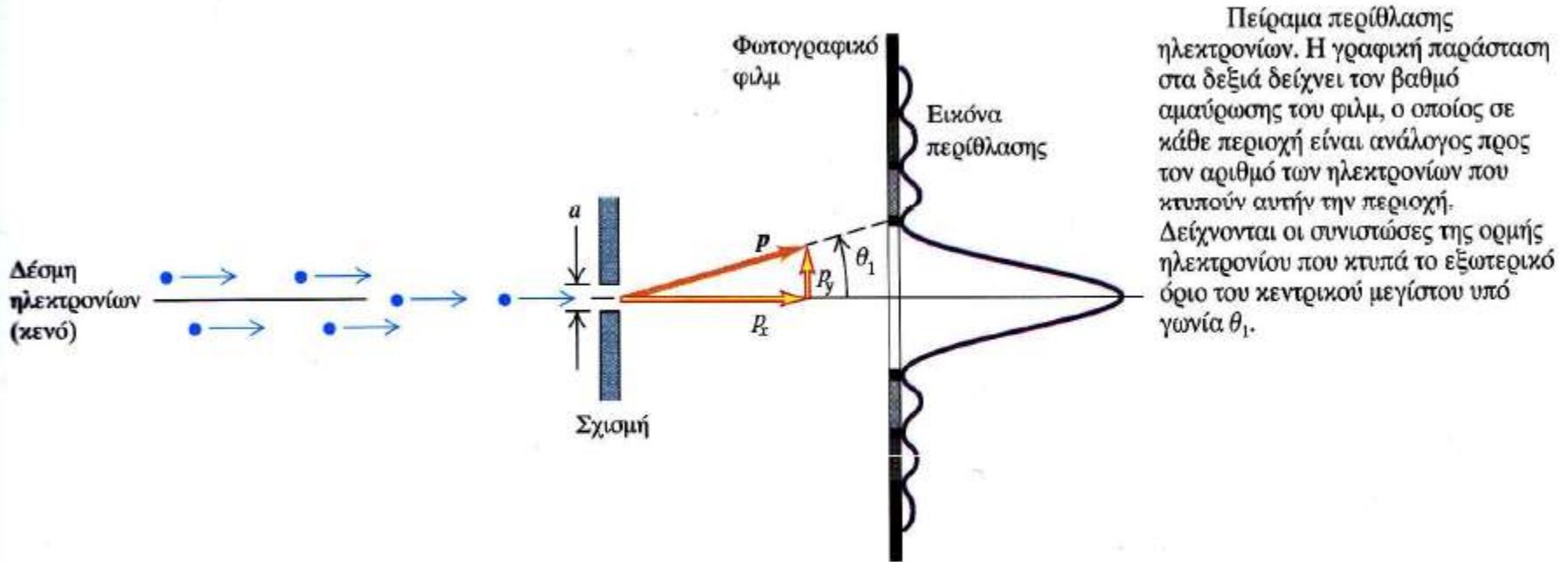
$$\lambda = \frac{h}{p_e} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}}$$

Συνθήκη Bragg (από την περίθλαση ακτίνων-X):

$$d \sin\theta = m\lambda \quad (m = 1, 2, 3, \dots)$$

Οι γωνίες θ που προβλέπονται από αυτήν την εξίσωση, χρησιμοποιώντας το μήκος κύματος de Broglie, βρέθηκαν να συμφωνούν με τις παρατηρούμενες τιμές

ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ



Πείραμα περίθλασης ηλεκτρονίων. Η γραφική παράσταση στα δεξιά δείχνει τον βαθμό αμαύρωσης του φιλμ, ο οποίος σε κάθε περιοχή είναι ανάλογος προς τον αριθμό των ηλεκτρονίων που κτυπούν αυτήν την περιοχή. Δείχνονται οι συνιστώσες της ορμής ηλεκτρονίου που κτυπά το εξωτερικό όριο του κεντρικού μεγίστου υπό γωνία θ_1 .

Γωνία μεταξύ κεντρικού μεγίστου και 1^{ου} ελαχίστου ($m=1$)

$$\sin\theta_1 = \lambda/a \quad (\alpha: \text{πλάτος σχισμής})$$

$$\lambda \ll \alpha \rightarrow \theta_1 \text{ πολύ μικρή} \rightarrow \sin\theta_1 \cong \theta_1$$

$$\theta_1 = \lambda/\alpha$$