

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

ΑΚΤΙΝΕΣ Χ

- Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος (10^{-5} - 100 \AA)
- Συνήθως χρησιμοποιούνται ακτίνες Χ με μήκος κύματος $0.1-25 \text{ \AA}$



ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ



Διέγερση πυρήνα (ακτίνες γ)

Διέγερση εσωτερικών Ηλεκτρονίων (ακτίνες Χ)

Διέγερση δεσμικών Ηλεκτρονίων (απορρόφηση)

Περιστροφή & δόνηση μορίων (απορρόφηση IR-Raman)

Στροφορμή πυρήνων σε μαγνητικό πεδίο (πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός)

Στροφορμή ηλεκτρονίων σε μαγνητικό πεδίο (συντονισμός ηλεκτρονικής στροφορμής)



ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

- ❖ Αόρατες
- ❖ Εκπέμπονται σε ευθείες γραμμές με ταχύτητα $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, όπως το φως
- ❖ Δεν επηρεάζονται από ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία
- ❖ Απορροφούνται διαφορετικά κατά τη διέλευση τους μέσα από ουσίες διαφορετικής σύστασης, πυκνότητας ή πάχους
- ❖ Ικανότητα ιονισμού αερίου
- ❖ Ικανότητα επηρεασμού των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των στερεών και υγρών
- ❖ Ικανότητα αμαύρωσης μιας φωτογραφικής πλάκας
- ❖ Ικανότητα ελευθέρωσης φωτοηλεκτρονίων και ηλεκτρονίων ανάκρουσης (recoil electrons)
- ❖ Ικανότητα παραγωγής βιολογικών αντιδράσεων, π.χ. καταστροφή ζωντανών κυττάρων και παραγωγή γενετικών μεταλλάξεων
- ❖ Εκπέμπονται με τη μορφή συνεχούς φάσματος του οποίου το μικρό όριο μήκους κύματος (short-wavelength limit) προσδιορίζεται μόνο από το δυναμικό του σωλήνα παραγωγής
- ❖ Εκπέμπονται επίσης με γραμμικό φάσμα χαρακτηριστικό των χημικών στοιχείων
- ❖ Βρέθηκε ότι έχουν φάσμα απορρόφησης χαρακτηριστικό των χημικών στοιχείων.



Κατάταξη τεχνικών ακτίνων Χ

	Διέγερση	Μέτρηση
Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (<i>X-Ray Fluorescence, XRF</i>)	Φωτόνια, ηλεκτρόνια	Φωτόνια
Φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων Χ (<i>X-Ray Absorption</i>)	Φωτόνια	
Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων Χ (<i>X-Ray Diffraction, XRD</i>)	Φωτόνια	
Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων Χ (<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS</i>)	Φωτόνια	Ηλεκτρόνια
Ηλεκτρονική φασματοσκοπία Auger (<i>Auger Electron Spectroscopy, AES</i>)	Φωτόνια, ηλεκτρόνια	



ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

- Οι κλασικές αναλυτικές μέθοδοι ακτίνων-Χ περιλαμβάνουν:
 - α) τη φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού (ΦΑΧΦ)- XRF
 - β) την περιθλασιομετρία ακτίνων-Χ (ΠΑΧ)- XRD και
 - γ) τη ραδιογραφία με ακτίνες-Χ (ΡΑΧ).
- Παρά το κοινό τους όνομα, διαφέρουν πολύ στις φυσικές αρχές που βασίζονται, στο είδος της πληροφορίας που λαμβάνεται και στις συσκευές:
 - με τη ΦΑΧΦ λαμβάνουμε ποιοτική και ποσοτική πληροφορία των χημικών στοιχείων,
 - με την ΠΑΧ (X-ray Diffraction) παίρνουμε την κρυσταλλογραφική δομή των κρυστάλλων και
 - με τη ΡΑΧ (X-ray Radiography) παίρνουμε τη δομή ολόκληρου του αντικειμένου όπως στην ακτινογραφία.
- Και οι τρεις μέθοδοι μπορούν να είναι μη καταστροφικές, δηλαδή τα ανόργανα δείγματα δεν αλλοιώνονται από την αναλυτική διαδικασία, γι' αυτό χρησιμοποιούνται συχνά στην αρχαιολογία και στις καλές τέχνες.





ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

- Η τεχνική του φθορισμού των ακτίνων - X (X - Ray Fluorescence) είναι μια καθιερωμένη αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται σήμερα σε ένα ευρύ φάσμα διεπιστημονικών εφαρμογών.
- Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τεχνικής XRF είναι **ο ταυτόχρονος και γρήγορος προσδιορισμός στοιχείων από όλο σχεδόν τον περιοδικό πίνακα ($Z = 14 - 92$), αλλά και η μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση με ανιχνευτικά όρια που κυμαίνονται συνήθως στην περιοχή των mg/L (ppm).**



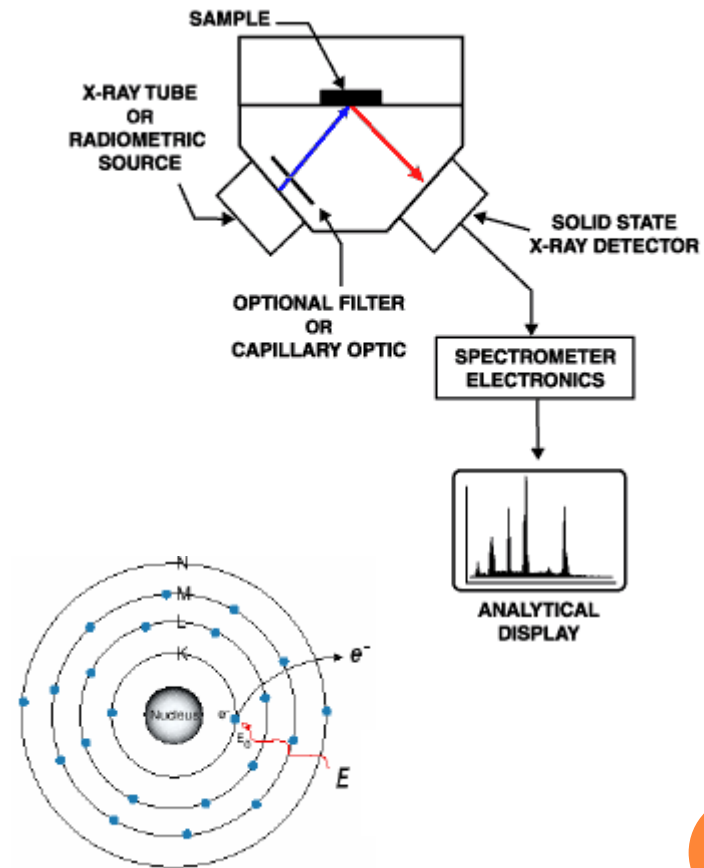
ΘΕΩΡΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ - Χ

- Κατά την ακτινοβολήση ενός ατόμου με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας μπορούμε να απομακρύνουμε ένα ηλεκτρόνιο από την ατομική του τροχιά.
- **Βασική προϋπόθεση:** Η ενέργεια των φωτονίων ($h\nu$) πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια δεσμού του ηλεκτρονίου με τον πυρήνα.
- Όταν ένα εσωτερικό ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από το άτομο, ένα ηλεκτρόνιο από ανώτερη στοιβάδα, υψηλότερης ενέργειας μεταφέρεται στην στοιβάδα του απομακρυσμένου ηλεκτρονίου και καλύπτει το κενό.
- Κατά την μετάβαση αυτή είναι πιθανή η εκπομπή ενός φωτονίου από το άτομο. Αυτό το φθορίζων φως καλείται χαρακτηριστική ακτίνα – Χ του στοιχείου.
- Έτσι με καθορισμό της ενέργειας της εκπεμπόμενης ακτίνας – Χ από ένα άγνωστο στοιχείο, μπορούμε να βρούμε την ταυτότητα του.



ΔΙΑΤΑΞΗ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ - X

- Στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων - X υψηλής ενέργειας φωτόνια εκπέμπονται από μια πηγή (X - ray tube) και «χτυπάνε» τον στόχο - δείγμα υπό εξέταση.
- Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας ακτίνων - X περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων - X) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας του δείγματος. Τα πρωτογενή φωτόνια από την πηγή ακτίνων - X (X-ray tube) έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να καταφέρουν να απομακρύνουν ηλεκτρόνια από τις εσωτερικές στοιβάδες K ή L ατόμου του στόχου - δείγματος. Όταν αυτό συμβεί τα άτομα του στόχου - δείγματος γίνονται ιόντα τα οποία είναι ασταθή. Αυτό το φαινόμενο καλείται **φωτοηλεκτρική απορρόφηση**.



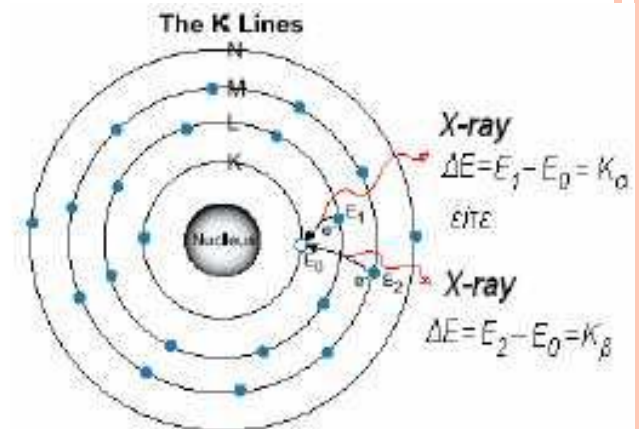
ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ – X

- Ένα ηλεκτρόνιο από μια εξωτερική στοιβάδα L ή M μετακινούμενο στο κενό που έχει δημιουργηθεί στις εσωτερικές στοιβάδες K ή L θα καταφέρει να επαναφέρει τη σταθερότητα στο άτομο. Κατά τη διαδικασία αποδιέργεσης το άτομο εκπέμπει την διαφορά ενέργειας μέσω δυο κυρίως ανταγωνιστικών μηχανισμών:

την εκπομπή ηλεκτρονίου Auger και την εκπομπή χαρακτηριστικής ακτίνας – X.

- Οι ενέργειες των ηλεκτρονίων Auger ή των χαρακτηριστικών ακτίνων – X εξαρτώνται από τις στοιβάδες μεταξύ των οποίων παρατηρείται η ηλεκτρονιακή μετάπτωση. Κατά την διαδικασία της αποδιέργεσης, η προσλαμβάνουσα ενέργεια μεταφέρεται σε ένα από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου του στόχου - δείγματος, προκαλώντας την εκτίναξη του από το άτομο (**ηλεκτρόνιο Auger**). Καθώς λοιπόν γίνεται αυτή η μετάβαση έχουμε την εκπομπή ενός φωτονίου, γνωστή ως δευτερεύουσα ακτίνα – X. Αυτό το φαινόμενο καλούμε **φθορισμό**.

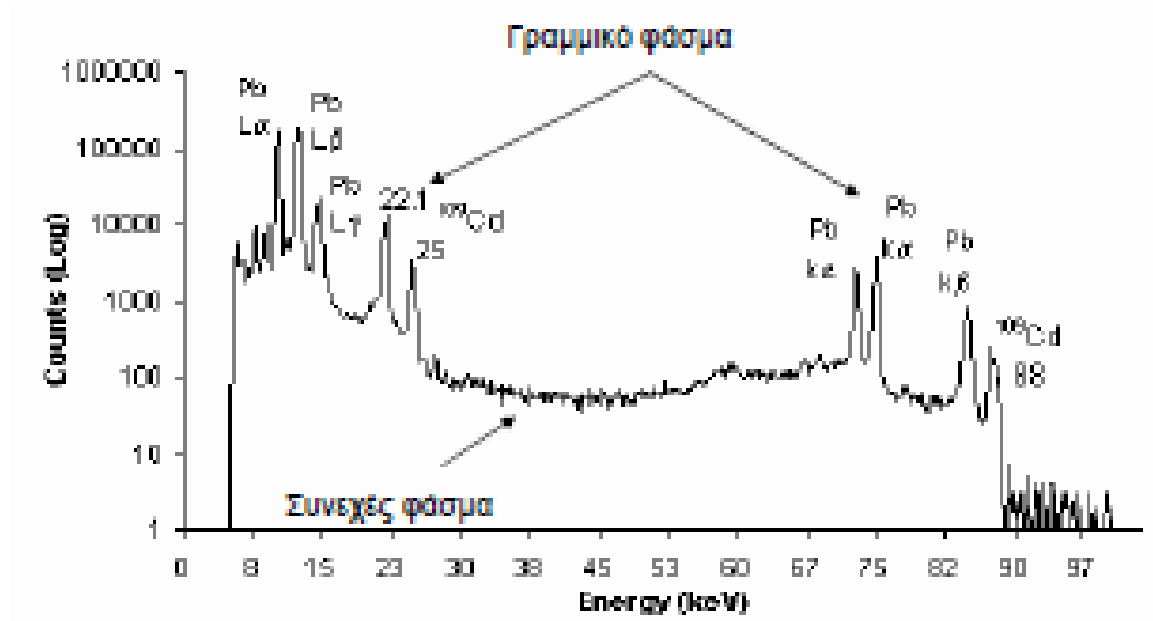
- Η δευτερεύουσα ακτίνα – X που παράγεται είναι χαρακτηριστική του εκάστοτε υπό εξέταση στοιχείου του στόχου - δείγματος. Η ενέργεια, E της εκπεμπόμενης ακτίνας – X καθορίζεται από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των στοιβάδων που συμμετείχαν στην μετάβαση.



- Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων X είναι μια τεχνική ανάλυσης ολικού δείγματος (bulk analysis). Το βάθος του δείγματος που αναλύεται κυμαίνεται από λιγότερο από 1 mm έως 1 cm ανάλογα με την ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων X και τη σύσταση του δείγματος.
- Τα στοιχεία που συνήθως αναλύονται είναι από το Na μέχρι το U.
- Ελαφρύτερα στοιχεία από το B έως το F μπορούν επίσης ν' ανιχνευτούν.



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ



Από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»

Συνεχές φάσμα (ακτινοβολία αναχαίτισης): οφείλεται σε μετατροπή της ενέργειας των ηλεκτρονίων σε φωτόνια λόγω επιβράδυνσης

Γραμμικό φάσμα: εκπομπή φωτονίων λόγω μετάπτωσης ηλεκτρονίων σε στιβάδες κατώτερης ενέργειας



ΓΡΑΜΜΙΚΟ ΦΑΣΜΑ

- Το γραμμικό φάσμα είναι χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο ανεξάρτητα από τη φυσική και χημική του κατάσταση
- Οι φασματικές γραμμές παίρνουν το κύριο συμβολισμό τους (K, L, ...) από τη στιβάδα που μεταπίπτει το ηλεκτρόνιο
- Οι φασματικές γραμμές περιγράφονται από το μήκος κύματος, λ , είτε από την ενέργεια, E , όπου: $E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$
- Η ενέργεια των φασματικών γραμμών αυξάνει με τον ατομικό αριθμό
- Σε κάθε στοιχείο η ενέργεια των φασματικών γραμμών ελαττώνεται από τις K προς τις L γραμμές

Μήκη κύματος (σε μm) των εντονότερων γραμμών εκπομπής μερικών τοπικών στοιχείων

Στοιχεία	Ατομικός αριθμός	Στιβά K		Στιβά L	
		α_2	β_1	α_2	β_1
Na	11	11,909	11,617	-	-
K	19	3,743	3,434	-	-
Cr	24	2,290	2,085	21,714	21,323
Rb	37	0,926	0,829	7,318	7,075
Cs	55	0,401	0,355	2,892	2,683
W	74	0,209	0,184	1,426	1,282
U	92	0,126	0,111	0,911	0,720

Από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενέργειας Ανάλυσης»



ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ MOSELEY

Βασική Θεωρία

- Οι ενέργειες των ακτίνων X που εκπέμπονται από το άτομο ενός στοιχείου μεταβάλλονται με τον ατομικό αριθμό Z του στοιχείου σύμφωνα με το νόμο του Moseley:

$$E = C \cdot (Z - \sigma)^2 \quad \text{ή} \quad 1/\lambda = C(Z - \sigma)^2$$

- Η ποσότητα σ ονομάζεται σταθερά προάσπισης, εξαρτάται όπως και η σταθερά C από την ομάδα που ανήκει η εκπεμπόμενη χαρακτηριστική ακτίνα X (K α , K β , L α), ενώ στην προσέγγιση υδρογονοειδούς ατόμου είναι ανεξάρτητη του ατομικού αριθμού. Ειδικότερα για την ομάδα K α , η σταθερά σ ισούται με τη μονάδα και η σταθερά $C = 0.0102$



ΠΗΓΕΣ ΠΡΩΤΟΓΕΝΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

- Η πρωτογενής ακτινοβολία προέρχεται συνήθως από ραδιοϊσοτοπικές πηγές ή λυχνίες ακτίνων - X.
- Στην περίπτωση ραδιοϊσοτοπικών πηγών, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία έχει συγκεκριμένη ενέργεια, με αποτέλεσμα κάθε ραδιενεργός πηγή να διεγείρει επιτυχώς ορισμένα μόνο στοιχεία.
- Κατά συνέπεια, στις περισσότερες διατάξεις XRF χρησιμοποιούνται συνδυασμοί ραδιενεργών πηγών προκειμένου να αναλυθούν στοιχεία από ευρύ φάσμα του περιοδικού πίνακα.

Ισότοπο	Χρόνος ημιζωής	Ακτινοβολία	Ενέργεια (keV)	Διεγείρομενα στοιχεία
Fe-55	2,7 γ	Mn K	5,9	Al-Cr
Co-57	270 d	Fe K γ γ Γ	6,4 14,4 122 136	<Cf
Cd-109	1,3 γ	Ag K Γ	22,2 88	Ca-Tc W-U
Am-241	470 γ	Np L Γ	14-21 26	Sn-Tm

ΠΗΓΕΣ ΠΡΩΤΟΓΕΝΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

- Εναλλακτικά, για την ακτινοβολήση ενός δείγματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί το συνεχές φάσμα λυχνίων ακτίνων - Χ. Αναλόγως με τα στοιχεία που πρόκειται να αναλυθούν, επιλέγεται το υλικό της ανόδου της λυχνίας.

Υλικό ανόδου	Τάση ανόδου (kV)	Ρεύμα (mA)	Διεγερόμενα στοιχεία
Ca (ακτίνες K)	8-10	0,1-1	P, S, Cl
Pd (ακτίνες L)	3-5	0,1-1	P, S, Cl
Pd (ακτίνες K)	35	0,1-1	K-Sn (ακτίνες K), Cd-U (ακτίνες L)
Ti (ακτίνες K)	10	0,1-1	Cl, K, Ca
Mo (ακτίνες K)	30	0,1-1	K-Y (ακτίνες K), Cd-U (ακτίνες L)
W	35	0,1-1	K-Sn (ακτίνες K), Tb-U (ακτίνες L)
W	50	0,1-1	Zn-Ba (ακτίνες K), Tb-U (ακτίνες L)

ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΑΚΤΙΝΩΝ – X

- Η ανίχνευση της δευτερογενούς ακτινοβολίας X γίνεται ως επί το πλείστον μέσω ανιχνευτών στερεάς κατάστασης. Ανιχνευτές τύπου Si(Li) και HPGe, που λειτουργούν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, χρησιμοποιούνται κατά παράδοση λόγω της υψηλής διακριτικής τους ικανότητας.
- Τα τελευταία χρόνια καθιερώθηκε επίσης η χρήση μικρού μεγέθους ημιαγωγών, όπως HgI₂, Si-PIN, Si-DRIFT και CdZnTe, οι οποίοι ψύχονται μέσω θερμοηλεκτρικών κυκλωμάτων (Peltier) σε θερμοκρασίες ~ - 30°C. Παρότι η διακριτική τους ικανότητα είναι εν γένει κατώτερη εκείνης των ανιχνευτών Si(Li) και HPGe, η ευκολία ψύξης και οι μικρές διαστάσεις τους, τους καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικούς σε φορητές διατάξεις φασματοσκοπίας XRF.

	Si(Li)	HPGe	Si-PIN	CdZnTe	HgI ₂
Διακριτική ικανότητα (eV) (FWHM στα 5,9 keV)	140	150	180	280	200
Ενεργειακή περιοχή (keV)	1-50	1-120	2-25	2-100	2-120
Ψύξη	Υγρό N ₂	Υγρό N ₂	Peltier	Peltier	Peltier

ΚΟΡΥΦΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΜΕΤΡΗΣΗ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ - Χ

- Κατά την διαδικασία μέτρησης φασμάτων φθορισμού παρατηρούμε στα φάσματα και άλλες κορυφές εκτός από τις χαρακτηριστικές.

Γραμμές σκέδασης Rayleigh

Γραμμές σκέδασης Compton

Γραμμές διαφυγής (Escape peaks)

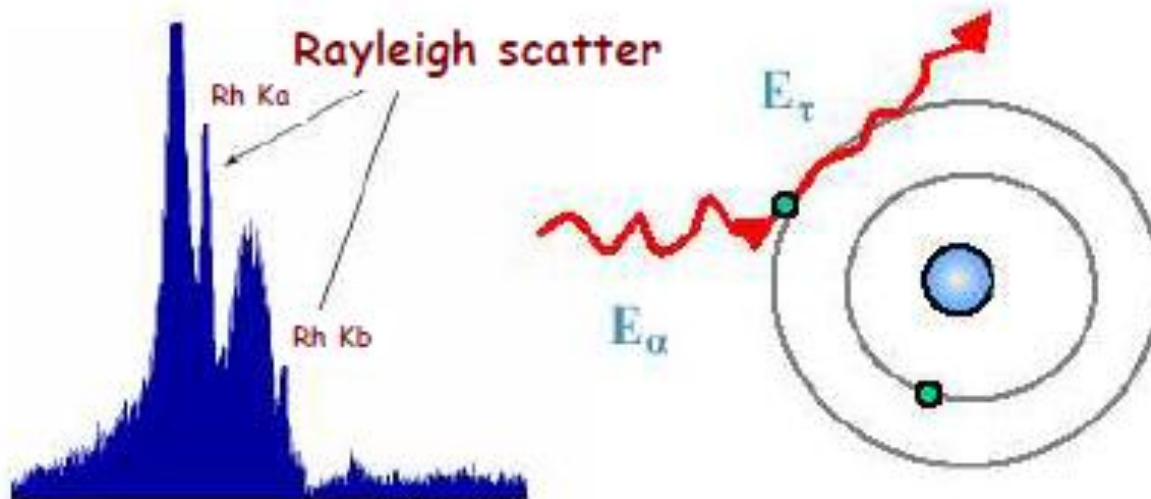
Γραμμές αθροίσματος (Sum peaks)

Το συνεχές φάσμα εκπομπής ακτίνων – Χ – Γραμμές εμπέδησης (Bremstrahlung)



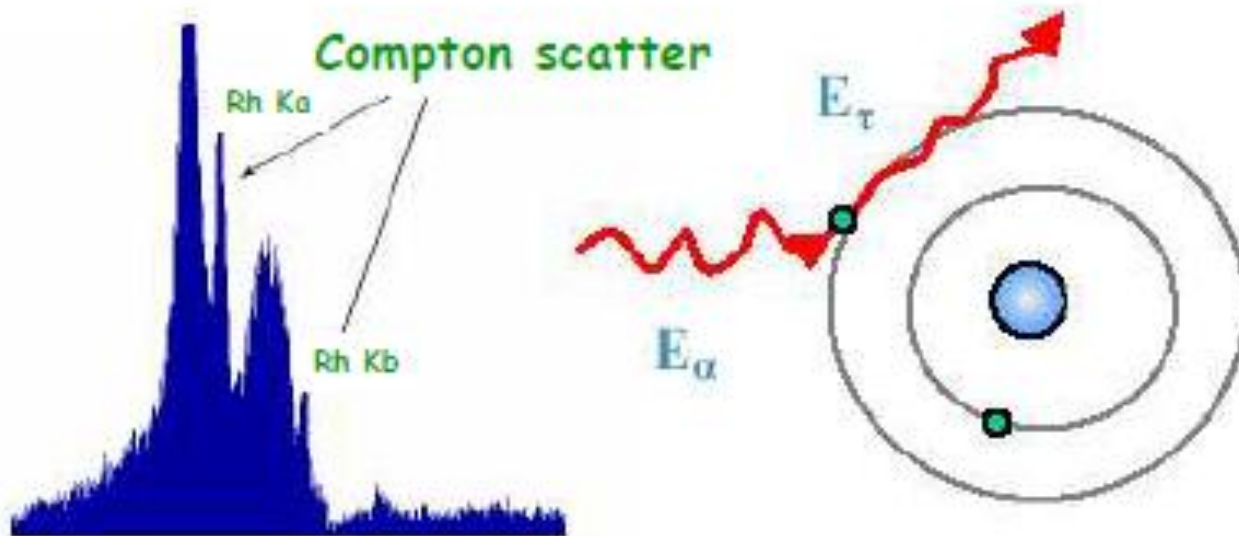
ΓΡΑΜΜΕΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ RAYLEIGH

- Τέτοιες ακτίνες – X προέρχονται από την πηγή ή το στόχο, οι οποίες δεν έχουν προκαλέσει φθορισμό. Η ενέργεια τους δεν χάνεται κατά τη σύγκρουση. Εμφανίζονται ως κορυφές της πηγής στο φάσμα και μιλάμε για ελαστική σκέδαση.



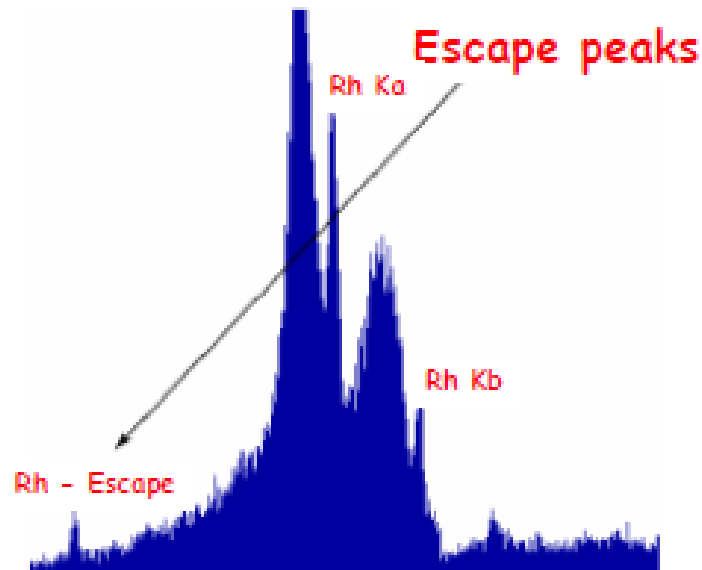
ΓΡΑΜΜΕΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ COMPTON

- Τέτοιες ακτίνες – X προέρχονται από την πηγή ή το στόχο χωρίς να έχουν προκαλέσει φθορισμό. Η ενέργεια τους χάνεται κατά την σύγκρουση ($E_{\alpha} > E_{\tau}$). Εμφανίζονται ως κορυφές της πηγής στο φάσμα, ασθενέστερες ενεργειακά σε σχέση με τις ακτίνες – X και μιλάμε για ανελαστική σκέδαση.



ΓΡΑΜΜΕΣ ΔΙΑΦΥΓΗΣ (ESCAPE PEAKS)

- Μερικός φθορισμός του πυριτίου του ανιχνευτή στην επιφάνεια του διαφεύγει και δεν συλλέγεται από τον ανιχνευτή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας κορυφής στο φάσμα με ενέργεια Εστόχου – Si keV (1,74 keV).



ΓΡΑΜΜΕΣ ΑΘΡΟΙΣΜΑΤΟΣ (SUM PEAKS)

- Όταν δυο φωτόνια «χτυπήσουν» τον ανιχνευτή την ίδια χρονική στιγμή, ο φθορισμός τους ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή και αναγνωρίζεται ως ένα φωτόνιο με διπλή ενέργεια. Κατά συνέπεια η εμφανιζόμενη κορυφή έχει διπλάσια ενέργεια X (Element keV).



ΤΟ ΣΥΝΕΧΕΣ ΦΑΣΜΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ – Χ ΓΡΑΜΜΕΣ ΕΜΠΕΔΗΣΗΣ (BREMSTRAHLUNG)

- Όταν ηλεκτρόνια «κτυπούν» ένα μεταλλικό στόχο, το μεγαλύτερο μέρος από την κινητική τους ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα.
- **Γιατί?** Λόγω συγκρούσεων μεταξύ των εισβαλλόμενων ηλεκτρονίων και των ηλεκτρονίων σθένους μέσα στο μεταλλικό στόχο.
- Από τις βασικές γνώσεις που ξέρουμε από τη Φυσική, όταν τα ηλεκτρόνια αρχικά επιταχύνονται από υψηλό δυναμικό, κάποιο μέρος από την ενέργεια τους ακτινοβολείται εκτός στόχου με φωτόνια χαμηλής ενέργειας. Ωστόσο, όταν ηλεκτρόνια κινούνται με ενέργεια 35 keV μέσα στο μεταλλικό στόχο, επιβραδύνονται σε πολύ μικρή απόσταση, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίων με σχετικά μεγάλη ενέργεια (ακτίνες - X).
- Άλλες κρούσεις είναι ασθενέστερες και έχουν ως αποτέλεσμα μόνο μια μικρή μείωση της κινητικής ενέργειας των προσπίπτωντων ηλεκτρονίων. Αυτές οι κρούσεις παράγουν φωτόνια χαμηλής ενέργειας (π.χ. UV ακτινοβολίας). Αφού ο βαθμός της επιβράδυνσης είναι διαφορετικός για κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο έτσι τα φωτόνια που εκπέμπονται έχουν ενέργειες διαφόρων τιμών.



ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Πλεονεκτήματα

- Μη καταστροφική
- Ταχεία
- Μικρή προκατεργασία δείγματος
- Ανίχνευση ιχνοστοιχείων
- Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τεχνικής XRF είναι ο ταυτόχρονος και γρήγορος προσδιορισμός στοιχείων από όλο σχεδόν τον περιοδικό πίνακα ($Z = 14 - 92$).
- Η μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση με ανιχνευτικά όρια που κυμαίνονται συνήθως στην περιοχή των mg/L (ppm).

Μειονεκτήματα

- Χαμηλή ευαισθησία ($> 1\text{ppm}$)
- Υψηλό κόστος



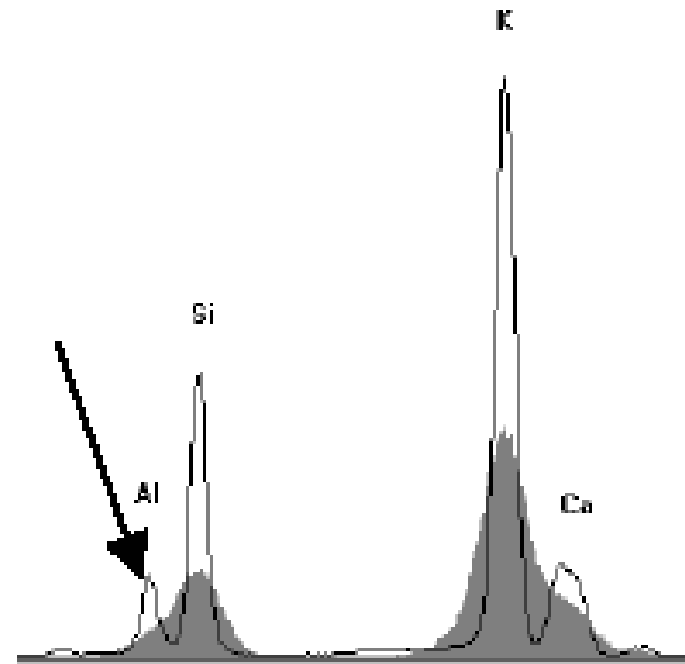
ΠΑΡΕΜΒΟΛΕΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΜΕΤΡΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΧRF

- **Φασματικές παρεμβολές**
- **Περιβαντολογικές παρεμβολές**
- **Παρεμβολές μήτρας**



ΦΑΣΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΒΟΛΕΣ

- Πρόκειται για κορυφές που επικαλύπτουν τις κορυφές ενδιαφέροντος (του στόχου). Για παράδειγμα:
 - α. αλληλοεπικάλυψη γραμμών K και L για τα S και Mo, Cl και Rh, As και Pb.
 - β. αλληλοεπικάλυψη γειτονικών κορυφών στοιχείων Al και Si, S και Cl, K και Ca.
- Με κατάλληλη ανάλυση του ανιχνευτή μπορούμε να διαχωρίσουμε τις επικαλυπτόμενες φασματικές γραμμές.



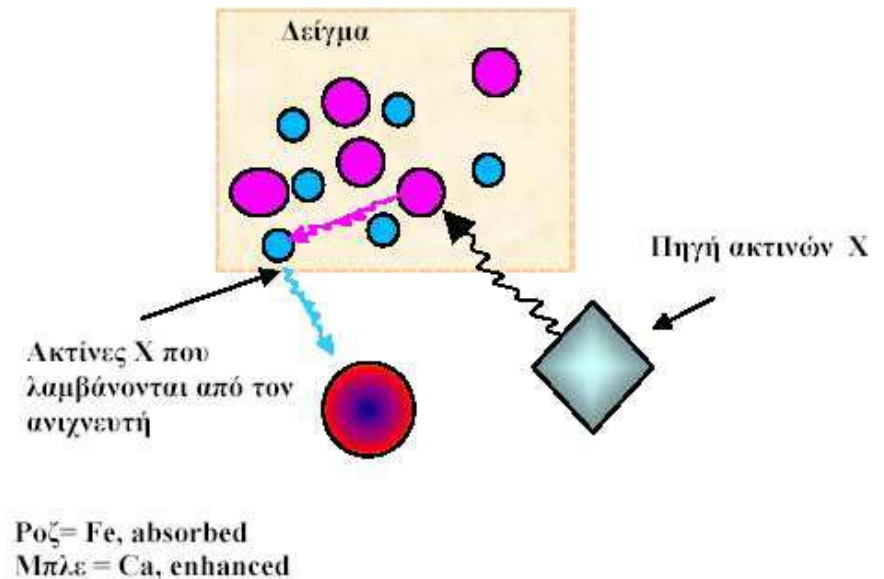
ΠΕΡΙΒΑΝΤΟΛΛΟΓΙΚΕΣ ΠΑΡΕΜΒΟΛΕΣ

- Τα ελαφρά στοιχεία (Na – Cl) εκπέμπουν ακτίνες – X, που εύκολα απορροφούνται από τον αέρα. Μπορούμε όμως να τις ανιχνεύσουμε αν εμπλουτίσουμε τον αέρα με He (μικρότερης πυκνότητας από ότι ο αέρας κατά συνέπεια μικρότερη εξασθένηση) ή εκκενώνοντας τον χώρο μέτρησης με κατάλληλη αντλία κενού.



ΠΑΡΕΜΒΟΛΕΣ ΜΗΤΡΑΣ

- Φαινόμενα απορρόφησης / ενίσχυσης: **απορρόφηση** έχουμε όταν ένα στοιχείο του στόχου απορροφά ή σκεδάζει τον φθορισμό του στοιχείου που ενδιαφερόμαστε, ενώ **ενίσχυση έχουμε** όταν χαρακτηριστικές κορυφές ενός στοιχείου διεγείρουν ένα άλλο στοιχείο, ενισχύοντας το σήμα του.
- **Συντελεστές επιρροής ή αλλιώς αντιστάθμισης** χρησιμοποιούνται για να διορθώσουν μαθηματικά τις παρεμβολές μήτρας.
- Για παράδειγμα, κατά την διέγερση ενός στόχου, ο οποίος αποτελείται από σίδηρο και ασβέστιο, οι προσπίπτουσες ακτίνες - X διεγείρουν το σίδηρο, του οποίου ο φθορισμός είναι ικανός να διεγείρει το ασβέστιο. Έτσι μπορούμε να ανιχνεύσουμε το ασβέστιο και όχι το σίδηρο. Η ανταπόκριση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης κάθε στοιχείου.



ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ

- Για ποσοτική μελέτη με τη μέθοδο XRF απαιτείται βαθμονόμηση του συστήματος με πρότυπα δείγματα, γνωστής περιεκτικότητας, στην περιοχή συγκεντρώσεων του υπό εξέταση δείγματος. Η ακρίβεια της βαθμονόμησης εξαρτάται ισχυρά από τη μορφολογία του δείγματος, η οποία πρέπει να συμπίπτει κατά το δυνατόν με εκείνη του προτύπου. Σημαντικό είναι επίσης να διατηρείται σταθερή η γεωμετρία κατά την παρασκευή και τοποθέτηση των δειγμάτων στο σύστημα XRF.
- Εναλλακτικά, ποσοτικές αναλύσεις μπορούν να γίνουν μέσω της μεθόδου **Θεμελιωδών Παραμέτρων (Fundamental parameters technique)**, η οποία στηρίζεται σε θεωρητικούς υπολογισμούς που λαμβάνουν υπόψη τις αλληλεπιδράσεις της πρωτογενούς ακτινοβολίας με τα άτομα του δείγματος. Για τον ακριβή προσδιορισμό της περιεκτικότητας ενός δείγματος, είναι απαραίτητη η γνώση της ποιοτικής του σύστασης.



ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΕΝΤΑΣΗ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

- **Κβαντική απόδοση, Φ**

Μεγαλύτερη κβαντική απόδοση, μεγαλύτερος φθορισμός.

- **Ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας, I_0**

Θεωρητικά, μεγαλύτερη ένταση, μεγαλύτερος φθορισμός. Στην πράξη, πιθανότητα φωτοαποδόμησης.

- **Συντελεστής μοριακής απορρόφησης, ϵ**

Μεγαλύτερη μοριακή απορρόφηση, μεγαλύτερος φθορισμός.



ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΟΥ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

Φωτοχημική αποδόμηση

- Καταστροφή του φθορίζοντος συστατικού από το διεγείρον υπεριώδες φως,
- Βαθμιαία ελάττωση της έντασης.

Τρόποι αποφυγής φωτοχημικής αποδόμησης

- i) Χρήση μεγαλύτερου μήκους κύματος διέγερσης,
- ii) Μέτρηση φθορισμού αμέσως μετά τη διέγερση (μικρός χρόνος αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας - δείγματος),
- iii) Προστασία των χημικά ασταθών δειγμάτων από το ηλιακό φως και την υπεριώδη ακτινοβολία.

Ιξώδες

- Ιξώδες του μέσου (Φθορισμός συστατικού),
- Αύξηση μεταφοράς ενέργειας με την αύξηση του αριθμού των μοριακών κρούσεων,
- Αύξηση φθορισμού με τη χρήση διαλύτη μεγάλου ιξώδους.

Απόσβεση

Μείωση φθορισμού ως αποτέλεσμα αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε ένα χρωμόφορο και μια άλλη ουσία.



ΣΥΝΗΘΕΣΤΕΡΟΙ ΤΥΠΟΙ ΑΠΟΣΒΕΣΗΣ

Θερμοκρασιακή απόσβεση

Μείωση του φθορισμού με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Απόσβεση λόγω προσμίξεων

- Παρουσία προσμίξεων, σε μη αμελητέες συγκεντρώσεις,
- Απόσβεση εκπεμπόμενου φθορισμού λόγω συγκρούσεων και μεταφοράς ενέργειας.

Απόσβεση λόγω συγκέντρωσης

- Για αραιά διαλύματα, αύξηση της έντασης συναρτήσει της συγκέντρωσης.
- Για μεγάλες συγκεντρώσεις
 - i) Μεγάλη απορρόφηση, παρεμπόδιση της διέλευσης του φωτός που θα επάγει φθορισμό,
 - ii) Μεταφορά ενέργειας μεταξύ μορίων του δείγματος,
 - iii) Δημιουργία διμερών ή πολυμερών (μεγαλύτερα μήκη κύματος εκπομπής των διεργεμένων διμερών σε σχέση με τα μονομερή).



ΟΡΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ

Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις που είναι δυνατόν να προσδιοριστούν μέσω της φασματοσκοπίας ΧRF, καθορίζονται τόσο από **τα όρια ανίχνευσης του ανιχνευτικού συστήματος** όσο και από **τα όρια ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου** (π.χ. προετοιμασία του δείγματος, χρονική διάρκεια της μέτρησης κλπ.). Ανάλογα με το είδος του στοιχείου που προσδιορίζεται και τη μήτρα του δείγματος τα κατώτερα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 10 και 100 ppm.



ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Οι μέθοδοι προετοιμασίας των δειγμάτων ποικίλουν ανάλογα με το είδος της μελέτης (επιτόπια ή επεμβατική). Η ομοιογένεια του δείγματος είναι σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα της ανάλυσης. Δείγματα σε μορφή λεπτών κόκκων διαμορφώνονται συνήθως σε λεπτά δισκία με τη βοήθεια υδραυλικού πιεστηρίου. Η ξήρανση των δισκίων είναι απαραίτητη εφόσον το ποσοστό υγρασίας ανέρχεται σε 20 %, λόγω των αλλαγών που προκαλούνται στη μήτρα του δείγματος. Τα υγρά δείγματα τοποθετούνται σε διαφανή για τις ακτίνες - X δοχεία (πολυαιθυλενίου, Καρτον, Mylar κλπ.). Τα στερεά δείγματα είναι προτιμότερο να έχουν λεία επιφάνεια.



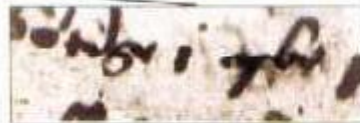
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

- **Αρχαιολογία και αρχαιομετρία:** χρήση φορητών διατάξεων XRF για μελέτες σε μουσεία και χώρους ανασκαφών.
- **Επιστήμες της Τέχνης:** ανάλυση έργων τέχνης (πινάκων ζωγραφικής, γλυπτών κλπ.) με σκοπό τη μελέτη και συντήρησή τους.



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Σουηδία, 1499



Πλαστογράφηση με μελάνη
υψηλής περιεκτικότητας σε Ca

Αρχική μελάνη υψηλής
περιεκτικότητας σε Zn



ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

Επιλεκτικότητα

Επιλεκτική διέγερση φθοριζόντων ιχνηθετών και ανίχνευση ανάμεσα σε μείγμα διαφόρων μορίων

- i) 10% των ουσιών που απορροφούν εκπέμπουν φωτεινή ακτινοβολία,
- ii) Αξιοποίηση δύο μηκών κύματος (διέγερσης και εκπομπής)
 - α. Δύο ουσίες που απορροφούν στην ίδια φασματική περιοχή μπορεί να εκπέμπουν σε διαφορετικά μήκη κύματος,
 - β. Ουσίες που εκπέμπουν στο ίδιο μήκος κύματος μπορεί να απορροφούν σε διαφορετικά μήκη κύματος.

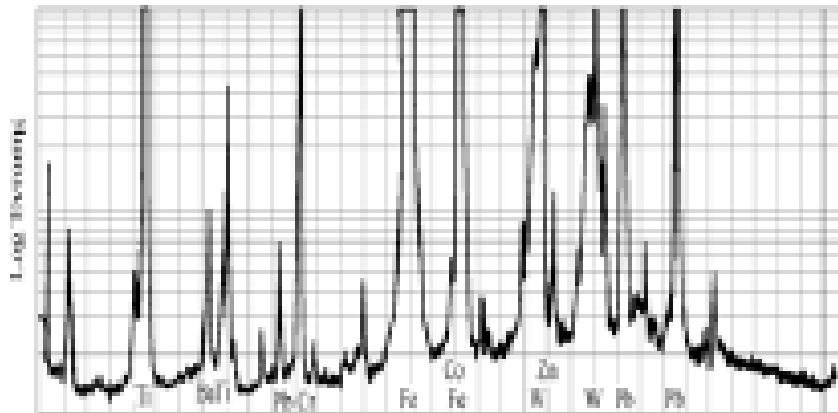
Ευαισθησία

- i) Ανίχνευση μικρού αριθμού φθοριζόντων μορίων (50 μόρια στον όγκο ενός κυβικού μικρομέτρου ενός ατόμου με μικροσκόπια φθορισμού),
- ii) Μετατόπιση Stokes (Διαχωρισμός εκπεμπόμενων φωτονίων από φωτόνια διέγερσης).



ΠΟΙΟΤΙΚΗ & ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΧRF

Φάσμα φθορισμού ακτίνων Χ από χαρτονόμισμα



Ζη (αίγιση ρεοφόρου)

H																Ho	
Li	Ba											Bi	C	N	O	F	Mo
Ma	Mg	K edges in air										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Ra
Fr	Ra	Ac	L edges in air														
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενέργειας Ανάλυσης»

- Για την ανίχνευση των στοιχείων αρκεί η ανεύρεση 1-2 χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής της K ή L σειράς
- Η διαδικασία περιπλέκεται από αλληλοεπικαλύψεις γραμμών
- Το πρόβλημα επιλύεται με τη χρήση και επιπλέον άλλων γραμμών
- Στη ποσοτική ανάλυση παρατηρούνται φαινόμενα επίδρασης της μήτρας του δείγματος
- Απαιτείται βαθμονόμηση με πρότυπα με σύσταση παρόμοια με του δείγματος ή η χρήση εσωτερικού προτύπου

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ & ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ

1. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της ΦΑΧΦ είναι ότι η απευθείας ανάλυση του αντικειμένου, χωρίς προηγούμενη απόσπαση μικρού δείγματος, την καθιστά μη καταστροφική.
2. Αμυδρή αμαύρωση στο σημείο της εστίασης της ακτινοβολίας παρατηρείται μόνο σε γυαλιά ή εφυσλωμένες επιφάνειες και μόνο μετά από μεγάλη έκθεση στην ακτινοβολία. Η αμαύρωση απομακρύνεται σε μερικές μέρες και οποιοδήποτε υπόλοιπο παραμένει εξαφανίζεται με θέρμανση στους 200 °C.
3. Η ανάλυση με ΦΑΧΦ περιορίζεται σε επιφάνεια 2 – 200 μικρόμετρων, ώστε να μην είναι κατάλληλη για επιφάνειες μεταλλικών αντικειμένων, εκτός αν υπάρχει ομοιογένεια στην κατασκευή τους. Στα μεταλλικά αντικείμενα θα πρέπει να αναλύονται αρκετά μέρη μη διαβρωμένα και να εξετάζεται η ομοιογένεια.
4. Με σύγχρονα όργανα ακτίνων-Χ θεωρητικά όλα τα χημικά στοιχεία από το βηρύλλιο (Be-7) μέχρι το ουράνιο (U-238) μπορούν να αναλυθούν. Η ανάλυση ενεργειών κάτω από 3 - 5 keV απαιτεί κενό ή ατμόσφαιρα ηλίου (He). Αυτό επηρεάζει όλα τα ελαφρά χημικά στοιχεία (= στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό), καθώς και πολλές φασματικές γραμμές εκπομπής από τις ηλεκτρονικές στοιβάδες L και M των χημικών στοιχείων με μέσο και μεγάλο ατομικό αριθμό.
5. Οι συγκεντρώσεις ορισμένων ιχνοστοιχείων μέχρι το κατώτερο όριο των 10 - 100 ppm μπορούν να ανιχνευτούν, αλλά αυτό εξαρτάται από το είδος του υλικού και το χημικό στοιχείο που μετριέται. Πάντως αυξανόμενου του χρόνου μέτρησης 4 φορές, το κατώφλι του ορίου ανίχνευσης μικραίνει 2 φορές. Φυσικά, αυτό δεν σημαίνει ότι μπορούμε να ανιχνεύσουμε απεριόριστα ελάχιστα ίχνη στοιχείων, αφού άλλοι παράγοντες απορροφούν τις α-Χ και εμποδίζουν την ανίχνευση ακόμη πιο χαμηλά.



ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ & ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ

6. *Για ακριβείς ποσοτικές αναλύσεις, η επιφάνεια πρέπει να είναι **επίπεδη** και **ίδιου μεγέθους με το σταθερό υλικό αναφοράς που βαθμονομείται η συσκευή**. Επίσης, το αντικείμενο και το υλικό αναφοράς τοποθετούνται στο φασματόμετρο σε ίδιες θέσεις και σε ίδιες γωνίες σε σχέση με τον κατευθυντήρα και τη δέσμη πρωτογενών α-Χ.*
7. Με αρκετά αρχαιολογικά αντικείμενα δεν είναι δυνατή η εξασφάλιση όλων αυτών των συνθηκών (στο 6), με συνέπεια την εισαγωγή σφαλμάτων στα λαμβανόμενα αναλυτικά δεδομένα.
8. *Αυτές οι ανακρίβειες, μαζί με το γεγονός ότι μόνο ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα του αντικειμένου αναλύεται, περιορίζουν τη χρήση της μη καταστροφικής μεθόδου ΦΑΧΦ σε γυαλιά και εφυσλωμένες επιφάνειες (κατασκευασμένα γυαλιά, οψιανοί), αν και με ιδιαίτερη προσοχή μπορεί να δώσει ασφαλή αποτελέσματα και σε κεραμικά, φαγεντιανή, σφραγιδόλιθους κ.ά.*
9. Περαιτέρω αναλύσεις γίνονται με την απόσπαση μικρού δείγματος από το υλικό, π.χ. μέταλλο, το οποίο γίνεται διάλυμα, στη συνέχεια εξατμίζεται πάνω σε χαρτί φίλτρου που αναλύεται. Σε κεραμικό δείγμα βάρους 100 χιλιοστών του γραμμαρίου, 2 γραμμάρια τρίβονται στη μορφή λεπτής σκόνης στην οποία προστίθεται κατάλληλο υλικό σε σκόνη και συντήκονται δημιουργώντας γυάλινη χάντρα με ομοιόμορφη σύνθεση. Αυτή ακολούθως αναλύεται με τη ΦΑΧΦ.





ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΟΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ- XRD

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

- **Wilhelm Conrad Röntgen (1)**
 - 1895: Discovery of X-ray
 - 1901: awarded first Nobel prize winner for Physics
- **M.T.F. von Laue (2)**
 - 1912: X-ray diffraction from single crystals, in cooperation with Friedrich and Knipping
 - Terms: Laue equation, Laue reflections
 - 1914: Nobel prize for Physics
- **C.G. Darwin**
 - 1912: Dynamical scattering theory
 - Term: Darwin width
- **W.H. and W.L. Bragg**
 - 1914: x-ray diffraction from powder samples
 - Terms: Bragg's equation, Bragg reflections
 - 1915: Nobel prize for Physics
- **P.P. Ewald (3)**
 - 1916: Theoretical description of X-ray diffraction
 - Terms: Ewald construction, reciprocal space



(1)



(2)



(3)

ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ

- Η περίθλαση, περιγράφεται στη φυσική, ως το φαινόμενο της διάχυσης των κυμάτων προς όλες τις κατευθύνσεις όταν αυτά προσπίπτουν σε ένα φράγμα ή οπή με διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος. Το φράγμα αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d , και θα πρέπει να ισχύει ο περιορισμός $d \leq \lambda$.



ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Έχει την δυνατότητα να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με:

- i. Την σύνθεση και τον δομικό χαρακτηρισμό ενώσεων, με έμφαση στα υλικά νέων τεχνολογιών
- ii. Την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της περιεκτικότητας του εξεταζόμενου δείγματος.
- iii. Την ανάλυση της σύστασης ορυκτών και χημικά επεξεργασμένων ορυκτών προϊόντων.
- iv. Την ανάλυση της σύστασης και δομής κεραμικών και άλλων σύνθετων υλικών, κρυσταλλικών και άμορφων, με μεγάλο τεχνολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον.

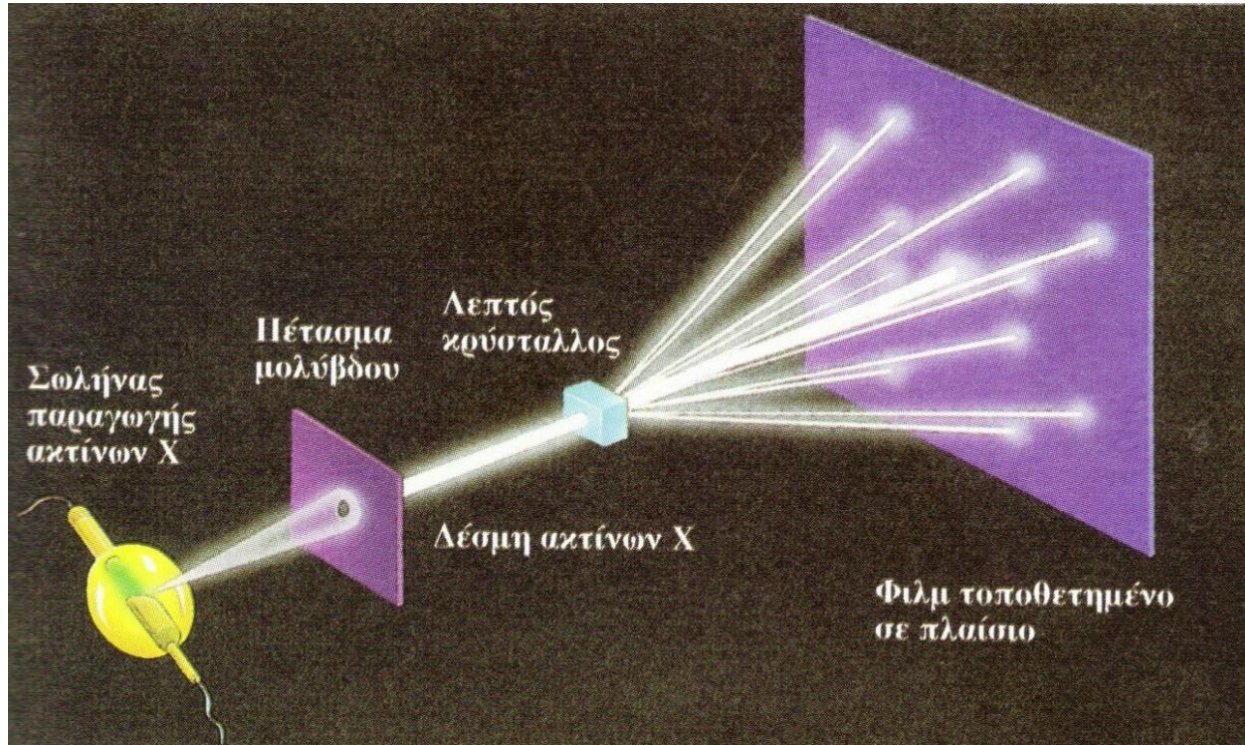


ΕΙΣΑΓΩΓΗ

- Η περίθλαση των ακτίνων X των κρυστάλλων ενεργούν σαν φυσικά τρισδιάστατα φράγματα. Η χρησιμοποίηση αυτή των κρυστάλλων είναι άμεση συνέπεια της θεώρησης του φαινομένου της περίθλασης από τον Bragg (υιό) σαν ισοδύναμου με ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου.
- Η περίθλαση των ακτίνων X είναι μία από τις πιο σημαντικές εξελίξεις της επιστήμης. Η περίθλαση μελετάται περισσότερο στην κρυσταλλογραφία, κι αυτό γιατί τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι περίπου ίσα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο.
- Ο William L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες X συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Η διασπορά από ένα μέσο συνεχές σε δύο διαστάσεις, όπως ένα επίπεδο ατόμων σε μια δομή κρυστάλλου, καλείται ανάκλαση. Εντούτοις, οι όροι περίθλαση και ανάκλαση μπορούν να χρησιμοποιηθούν αδιακρίτως και οι δύο. Έτσι αν ακτίνες X πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνιση τους.



ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ



Σε ένα πείραμα περίθλασης ακτίνων Χ, οι περισσότερες ακτίνες Χ διέρχονται διαμέσου του κρυστάλλου χωρίς να σκεδαστούν, ορισμένες όμως υφίστανται σκέδαση, σχηματίζοντας ένα διαμόρφωμα συμβολής. Με τον τρόπο αυτόν το φιλμ εκτίθεται σε ένα διαμόρφωμα που σχετίζεται με τη διάταξη των σχετικών θέσεων των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο, το οποίο και αποτυπώνει

ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ BRAGG

- Στο XRF, όπως και στο XRD (περίθλαση ακτίνων X), ισχύει ο νόμος του Bragg:

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

όπου :

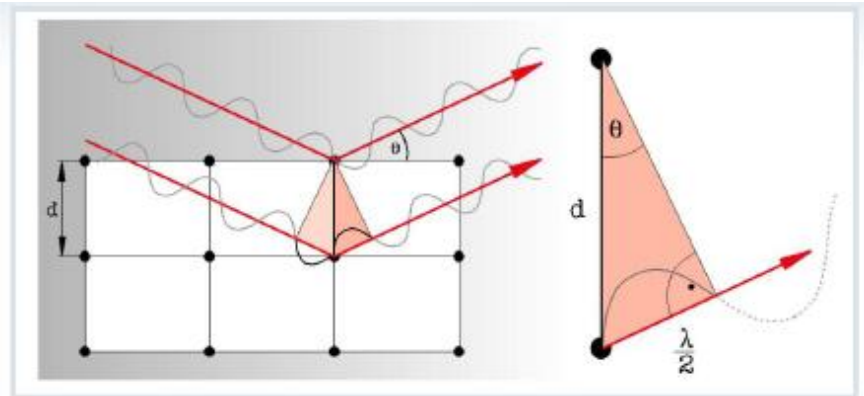
n = ακέραιος αριθμός παίρνει τιμές 0, 1, 2, 3, 4 και αναφέρεται στα διαδοχικά παράλληλα νοητά κρυσταλλικά επίπεδα, που όλα παράγουν ενισχυτική συμβολή

λ = μήκος κύματος ακτίνων X

d = απόσταση δικτυωτών επιπέδων ενός κρυστάλλου

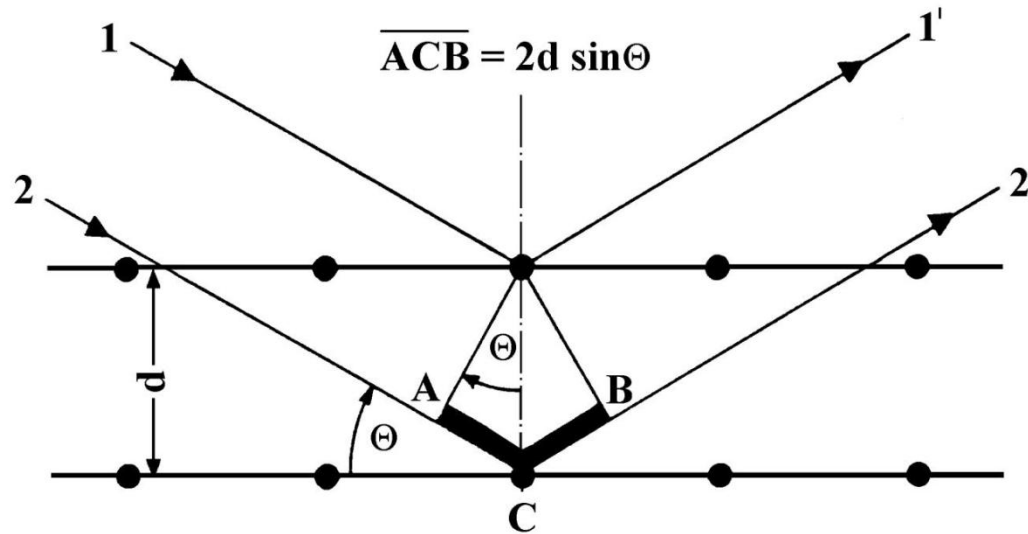
θ = γωνία περίθλασης

- Η μελέτη της δομής, απαιτεί την εφαρμογή του νόμου της σκέδασης ή συνθήκη του Bragg, που συνδέει το μήκος κύματος, λ , της ακτινοβολίας, τη γωνία περίθλασης, θ , και την πλεγματική απόσταση (interplanar distance), d μεταξύ των ατόμων σε ένα κρύσταλλο



ΑΝΑΚΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

- Η a ακτίνα ανακλάται από το πρώτο επίπεδο, η b από το δεύτερο και η c από το τρίτο κ.τ.λ. Αυτές οι ακτίνες όμως βρίσκονται σε φάση.



Στη μέθοδο XRD αναζητούμε τη δομή του δείγματος (d) ενώ στη μέθοδο XRF τη σύσταση (λ) του δείγματος.



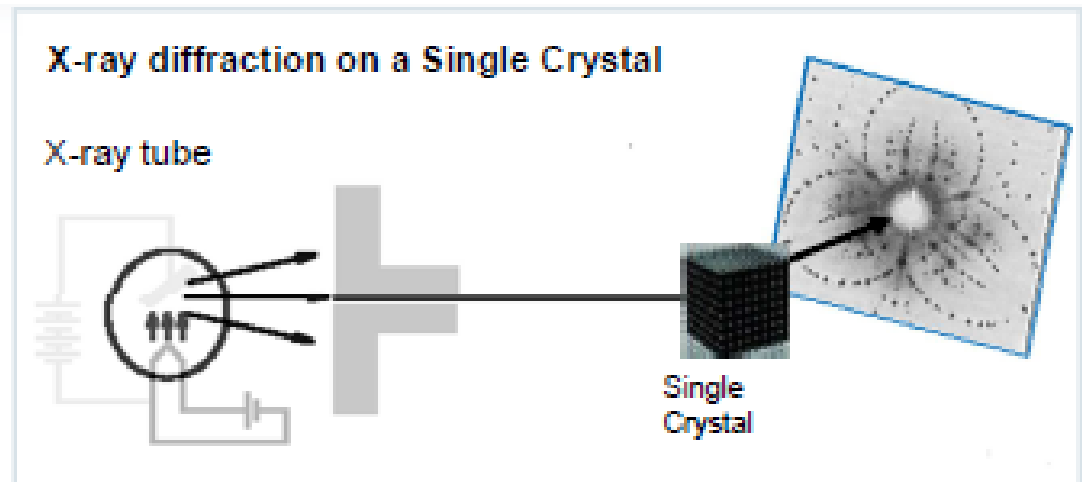
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

- Οι παράμετροι είναι το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας και η γωνία θ . Ζητούμενο είναι τα διαφορετικά d . Έτσι είτε μεταβάλλεται το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με σταθερή γωνία είτε η γωνία με σταθερό μήκος κύματος μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση:
- Διατηρείται σταθερό το θ και μεταβάλλεται το λ (Μέθοδος Laue)
- Διατηρείται σταθερό το λ και μεταβάλλεται η γωνία θ (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής).



ΜΕΘΟΔΟΣ LAUE

- Κατά την μέθοδο αυτή, η οποία είναι κατάλληλη μόνον για μονοκρυστάλλους, ο κρύσταλλος τοποθετείται σε συγκεκριμένη θέση και υπό γνωστή γωνία ως προς την δέσμη των ακτίνων X. Η μέθοδος απαιτεί γνώση της δομής του κρυστάλλου, δηλαδή γνωρίζουμε εκ των προτέρων τα μεγέθη d όπως και την γωνία ακτίνων θ με την οποία προσπίπτει επί της επιφανείας του κρυστάλλου.
- Η μέθοδος Laue χρησιμοποιείται: για τον προσδιορισμό του προσανατολισμού μεγάλων μονοκρυστάλλων, για την εκτίμηση της τελειότητας του κρυστάλλου.
- Η δέσμη ακτίνων X καθώς περιθλάται παράγει μία απεικόνιση αποτελούμενη από κηλίδες οι οποίες είναι ενδεικτικές της συμμετρίας στο εσωτερικό του κρυστάλλου.



ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ

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



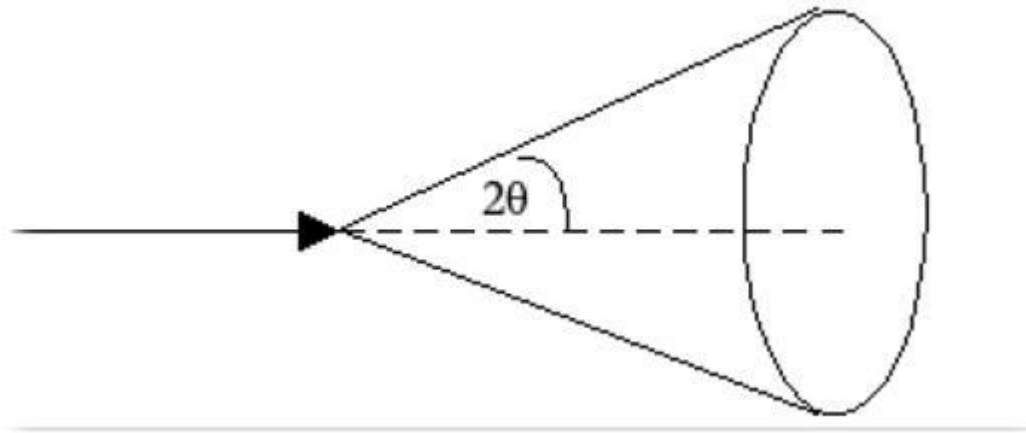
ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΟΝΕΩΣ (DEBYE- SCERRER)

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



ΜΕΘΟΔΟΣ ΚΟΝΕΩΣ (DEBYE- SCERRER)

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



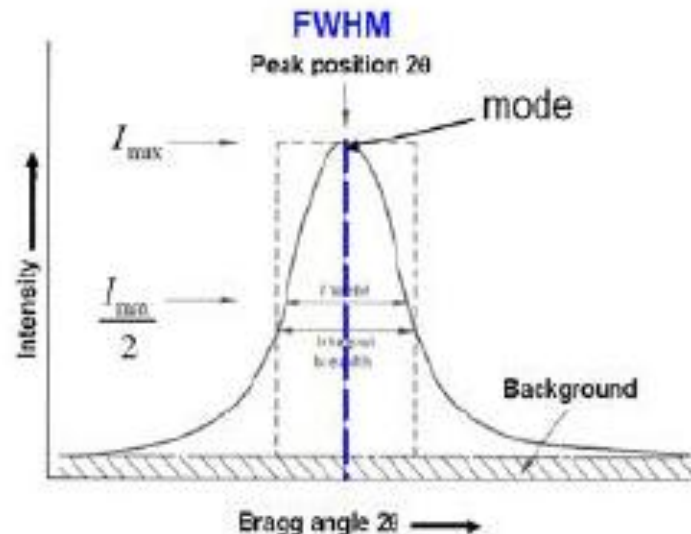
ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΤΩΝ ΚΟΚΚΩΝ

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

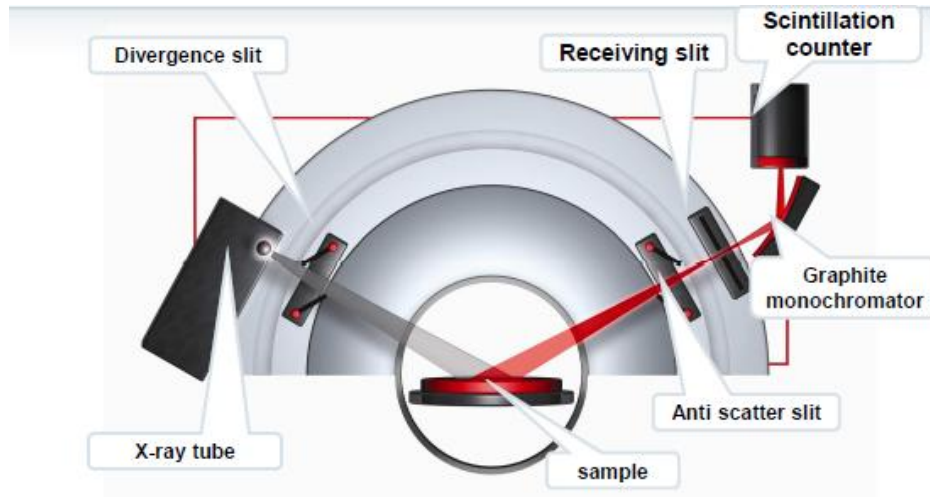
Το μέγεθος d ενός κόκκου δίνεται από την προσεγγιστική σχέση

$$d = \frac{0.9\lambda}{\Delta \cos \theta}$$

Όπου
 λ , το μήκος κύματος,
 θ , η γωνία Bragg,
 Δ , FWHM της κορυφής.



ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ



- Ένα περιθλασίμετρο ακτίνων X αποτελείται κυρίως από:

- I. Το σύστημα πηγής διέγερσης και παραγωγής ακτίνων X.
- II. Δυο φράγματα των ακτίνων X με μεταβαλλόμενη γεωμετρία.
- III. Το σύστημα εισαγωγής ή τοποθέτησης του δείγματος.
- IV. Το μονοχρωμάτορα, το σύστημα διασποράς και το γωνιομετρικό μηχανισμό.
- V. Το σύστημα ανίχνευσης και συλλογής των δεδομένων.



ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Οι εφαρμογές των μεθόδων περίθλασης ακτίνων Χ είναι ευρύτατες, σε ποικίλα επιστημονικά πεδία. Βρίσκουν ιδιαίτερη εφαρμογή στην κρυσταλλοδομή αλλά και στην ανάλυση φάσεων σε διάφορα φυσικά, βιολογικά και τεχνητά υλικά. Είναι πολύ διαδεδομένη αναλυτική τεχνική και χρησιμοποιείται σε πολυκρυσταλλικά δείγματα για:

➤ **προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής**

Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής βασίζεται στο γεγονός ότι οι γωνίες των ανακλάσεων εξαρτώνται από τον τύπο της δομής και οι εντάσεις τους από το είδος των ατόμων που βρίσκονται σε κάθε θέση. Το διάγραμμα περίθλασης παρέχει πληροφορίες που σχετίζονται με τις σταθερές της κυψελίδας του κρυστάλλου, καθώς προσδιορίζονται από τις γωνίες ανάκλασης ενώ από την ένταση των κορυφών είναι δυνατό να υπολογιστεί η κρυσταλλική δομή που παράγει το συγκεκριμένο διάγραμμα περίθλασης.



ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

➤ **ποιοτική ανάλυση**

Ο προσδιορισμός των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα υλικό, καθώς και οι μορφές τους, είναι εφικτός με την περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Μεγάλος αριθμός κρυσταλλογραφικών δεδομένων για τις γνωστές κρυσταλλικές δομές έχουν καταγραφεί σε βάσεις δεδομένων (JCPDS - Powder Diffraction File), και χρησιμοποιούνται ως μέτρο σύγκρισης για τα λαμβανόμενα φάσματα από το υπό εξέταση υλικό.

Προσδιορίζονται οι ενώσεις και οι μορφές τους, καθώς οι βάσεις δεδομένων περιλαμβάνουν δεκάδες χιλιάδες εγγραφές για ορυκτά, ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Μετράμε τη γωνία θ και τη σχετική ένταση των ισχυρότερων κορυφών και συγκρίνουμε με αυτές τις πιθανές φάσεις, για να προσδιοριστεί η δομή του δείγματος.

➤ **ποσοτική ανάλυση**

Κάθε κρυσταλλική φάση δίνει τις δικές της ανακλάσεις στο διάγραμμα. Η σχετική ένταση των ανακλάσεων δύο ή περισσότερων φάσεων στο ίδιο διάγραμμα εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους το υλικό, οπότε είναι δυνατό να υπολογιστεί το ποσοστό κάθε φάσης.



ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

➤ προσδιορισμό μεγέθους και προσανατολισμού κρυσταλλιτών

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών είναι αντιστρόφως ανάλογο του πλάτους των ανακλάσεων στο διάγραμμα περίθλασης, καθώς όσο μικρότερο είναι το μέγεθος τους, τόσο διευρύνεται η κορυφή. Επίσης, ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών στο δείγμα επηρεάζει την εμφάνιση ορισμένων κορυφών στο διάγραμμα περίθλασης εάν δεν είναι τυχαίος. Έτσι κάποιες ενισχύονται ενώ άλλες μειώνονται ή εξαφανίζονται.

➤ ταυτοποίηση υλικών και πρώτων υλών

Για πολύπλοκα υλικά (όπως π.χ. πηλός, τσιμέντο) το διάγραμμα περίθλασης είναι επίσης πολύπλοκο, δεν παύει όμως να είναι χαρακτηριστικό του υλικού. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σύγκριση και ταυτοποίηση του υλικού, χωρίς να χρειαστεί να προσδιοριστούν οι συγκεκριμένες ενώσεις που περιέχει.



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΙΚΑ

- 1) Η ανάλυση των φασμάτων από τις δευτερογενείς ακτινοβολίες α-Χ φθορισμού προσδιορίζει τη συγκέντρωση των χημικών στοιχείων,
- 2) τα αποτελέσματα βασίζονται στον αριθμό των παλμών (ένταση από τα φωτόνια) ανά περιοχή ενέργειας,
- 3) η στατιστική των μετρήσεων βελτιώνεται με αύξηση του χρόνου μέτρησης,
- 4) στόχος είναι η υψηλή ακρίβεια με μικρά σφάλματα,
- 5) τα ανιχνεύσιμα χημικά στοιχεία χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της σύστασης των αρχαιολογικών υλικών, ενώ μπορούν επίσης να εντοπίσουν ομάδες παρόμοιας σύστασης υλικών και
- 6) προσδιορίζονται χημικά στοιχεία σε πληθώρα αρχαιολογικών αντικειμένων, καθώς και χρωστικές σε κεραμική με διακόσμηση ή πίνακες ζωγραφικής και τοιχογραφίες.



ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΑΠΟ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΕΣ

- Η απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα άτομο ενωμένο με άλλα άτομα σε μόριο, μπορεί να μεταβάλει μόνιμα τη χημική του κατάσταση. Αν διασπασθεί ή μεταβληθεί ένας μεγάλος αριθμός δεσμών, τότε συμβαίνει ένα ορατό φαινόμενο. Το κιτρίνισμα ή αμαύρωση είναι το σύνηθες χρώμα (π.χ. στο γυαλί), ενώ ορισμένα υλικά (όπως το χαρτί ή τα συνθετικά) γίνονται εύθραυστα, μπορούν ακόμη και να σπάσουν (μηχανική αποσύνθεση).
- Οποιοδήποτε είδος ακτινοβολίας μπορεί να δημιουργήσει αυτά τα αποτελέσματα, συμπεριλαμβανομένου του ορατού φωτός, της υπεριώδους, των ακτίνων-X ή των σωματιδίων (ηλεκτρόνια).
- Στην περίπτωση των ακτίνων-X, η πιθανότητα μια πρωτογενής αλληλεπίδραση από φωτόνιο με άτομο -με τον ιονισμό εσωτερικών ηλεκτρονικών στοιβάδων- να αφήσει μόνιμη καταστροφή είναι πολύ μικρή.
- Πάντως, ο μεγάλος αριθμός δευτερογενών φωτονίων (φθορισμού) και ηλεκτρονίων που εκπέμπονται κατά τη διάρκεια φαινομένων χαλάρωσης (αποδιέγερσης) έχουν καταστροφική δράση. Αυτά συμβαίνουν όσον αφορά ισχυρές δέσμες ακτίνων-X φθορισμού από ανοιχτές κυρίως πηγές και διάρκεια έκθεσης αρκετών ωρών.