

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ.— Δομές εκ διασποράς εις την κρυσταλλική κατάσταση όδηγούσες εις μακροσκοπικές ταλαντώσεις, υπό Παύλου Ν. Δημοτάκη*, διά του 'Ακαδημαϊκού κ. Γεωργίου Καραγκούνη.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Θερμοδυναμική μακράν τῆς Ἴσορροπίας

Διά τῆς Κλασικῆς Θερμοδυναμικῆς ἐρευνῶνται οἱ ἐνεργειακῆς μεταβολῆς τῶν συστημάτων ἀπό μία κατάσταση ἰσορροπίας σέ ἄλλη καὶ τοῦτο θεωρεῖται ὅτι γίνεται κατὰ τρόπον ἀντιστρεπτόν. Ἡ σύγχρονη ἄποψη, ὅπως διευτώθη ἀπό τὸν Pya Prigogine¹ ἐξετάζει τὰ μὴ ἀντιστρεπτὰ φαινόμενα καὶ ἰδιαίτερα τὰ συστήματα, τὰ ὁποῖα εὐρίσκονται μακρὰ ἀπὸ τῆς θέσης ἰσορροπίας^{2,3}. Εἰς αὐτὰ ἐμφανίζονται μικρομοριακῶς ὀργανωμένους δομές, τῶν ὁποίων ἡ ὑπαρξὴ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἀνάλωση ἐνεργείας ἢ ὕλης, παρεχομένων ἐκ τοῦ περιβάλλοντος, δεδομένου ὅτι τὸ σύστημα θεωρεῖται «ἀνοικτὸν» εὐρισκόμενον σὲ ἄμεση ἐπαφὴ μαζύ του. Αὐτὲς οἱ δομές ἐκ διασποράς ὠνομάσθησαν ἐπίσης ἀναλίσκουσες δομές καὶ σήμερα ἀποτελοῦν τὴν βασικὴν ἔννοιαν διὰ τὴν θεωρητικὴν ἐρμηγίαν τῶν ταλαντώσεων εἰς τὰ ἀνοικτὰ συστήματα^{4,5}. Ἡ μὴ παραδοσιακὴ αὐτὴ κινητικὴ ἐφαρμόζεται σὲ πλῆθος βιοχημικῶν καὶ χημικῶν συστημάτων, τῶν ὁποίων ὁ ἀριθμὸς αὐξάνει ὀλοένα⁶. Εἰς τὴν κρυσταλλικὴν κατάστασιν, τὴν περιέχουσα ἐλαττώματα ἐξ ἀκτινοβολήσεων ἢ ἄλλων αἰτιῶν, δὲν εἶχαν παρατηρηθεῖ ἀνάλογα φαινόμενα ταλαντώσεων καὶ ἡ παροῦσα ἐργασία ἀποτελεῖ ἀκριβῶς τὴν συνεισφορὰ τῆς πυρηνικῆς ἐπιστήμης καὶ ἐκείνης τῆς κρυσταλλικῆς καταστάσεως εἰς τὴν θερμοδυναμικὴν τῶν μὴ ἀντιστρεπτῶν διεργασιῶν. Πάντα τὰ ἀναφερθησόμενα προέρχονται ἐξ ἐργασιῶν τοῦ συγγραφέως μόνου ἢ μετὰ τῶν συνεργατῶν του, τόσον εἰς τὸ Πανεπιστήμιον τοῦ Καϊμπριτζ τῆς Ἀγγλίας ὅσον καὶ εἰς τὸ Κέντρον Πυρηνικῶν Ἐρευνῶν Δημόκριτος καὶ τελικῶς εἰς τὸ Πανεπιστήμιον Πατρῶν.

Πυρηνικὲς Ἀντιδράσεις καὶ Χημικὲς Μεταβολῆς

Ἀκολουθώντας τις πρωτοποριακῆς ἐργασίαι τοῦ Fermi καὶ τῆς ομάδος του τῆς Ρώμης εἰς τὴν αὐγὴν τῆς πυρηνικῆς ἐποχῆς οἱ Leo Szilard καὶ T. A. Chalmers ἀνεκοίνωσαν τὸ 1934 τὴν πρώτην χημικὴν μετατροπὴν, ποὺ δημιουργεῖται ὡς συνέ-

* PAUL N. DIMOTAKIS, **Dissipative structures in crystalline state leading to Macroscopic Oscillations.**

πεια πυρηνικῶν φαινομένων⁷. Δι' ἀκτινοβολήσεως μὲ νετρόνια αἰθυλοϊωδιδίου, μιᾶς ὀργανικῆς ἐνώσεως τοῦ ἰωδίου ἐπέτυχαν νὰ διαχωρίσουν τὸ πυρηνικῶς δημιουργούμενον ραδιοϊώδιον ὑπὸ ἀνόργανον μορφήν δεδομένου ὅτι κατὰ τὴν πυρηνικὴν ἀντίδρασή του τοῦτο ἔθραυε τὸν χημικὸν δεσμὸν εἰς τὸ ὀργανικὸν μόριον συνεπεῖα τῆς ἀρχῆς διατηρήσεως τῆς ὀρμῆς. Ἐκτοτε τὸ φαινόμενον αὐτὸ ἀνευρέθη εἰς μεγάλον ἀριθμὸν ὀργανικῶν καὶ ἀνοργάνων ἐνώσεων τόσον εἰς τὴν στερεὰ ὅσον καὶ τὴν ὑγρὰν καὶ ἀέριον κατάστασι. Ἐκ διαφόρων λόγων, ἐν ποσοστὸν τῶν νέων δημιουργουμένων ραδιοατόμων εἰς τὸ ἀκτινοβολημένον σύστημα, εὐρίσκεται ὑπὸ τὴν μητρικὴ μορφή καὶ τοῦτο καλεῖται «συγκράτησι».

Ἄ κ τ ι ν ο β ὀ λ ῆ σ η Κ ρ υ σ τ α λ λ ι κ ῶ ν Σ υ σ τ ῆ μ ἄ τ ω ν

Οἱ κρυσταλλικὲς ἐνώσεις εἶναι γνωστὸν ὅτι περιέχουν κατὰ τὸ μάλλον καὶ ἤττον ἓνα ἀριθμὸν ἀτελειῶν λόγῳ μὴ ἰδανικῶν συνθηκῶν κρυσταλλώσεως. Πολὺ περισσότερον, μετὰ τὴν ἀκτινοβόλησίν τους, ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐλαττωμάτων πού δημιουργοῦνται εἶναι σημαντικὸς καὶ τοῦτο ἀποτελεῖ ἓνα τῶν προβλημάτων τῆς σύγχρονης πυρηνικῆς τεχνολογίας τῶν ὑλικῶν. Ἔτσι ἡ ἐντὸς πυρηνικοῦ ἀντιδραστήρου ἀκτινοβόλησι μιᾶς στερεᾶς χημικῆς ἐνώσεως δημιουργεῖ ἀφ' ἐνός διὰ τῶν θερμικῶν νετρονίων νέες χημικὲς καταστάσεις, ὑπὸ τις ὁποῖες ἀνευρίσκονται τὰ σχηματιζόμενα ραδιοϊσότοπα, ἀφ' ἐτέρου δὲ ἀταξίες ἐκ τῶν ἰονιζουσῶν ἀκτινοβολιῶν καὶ ταχέων νετρονίων. Τὰ ἐλαττώματα αὐτὰ συνίστανται εἰς μετατοπίσεις ατόμων εἰς νέες θέσεις μεσοπλεγματικῆς, δημιουργία κενῶν θέσεων τοῦ πλέγματος, παραμορφώσεις περιοχῶν καὶ ζωνῶν, αὐξανομένης ἔτσι τῆς ἐντροπίας τοῦ συστήματος. Γενικῶς ἡ ἀναλογία τῶν ἐλαττωμάτων ἐκ πυρηνικῶν ἀντιδράσεων ὡς πρὸς ἐκεῖνα ἐκ φαινομένων ἰονισμού, προσκρούσεων καὶ μετατοπίσεων, εἶναι 1:1000 ἢ ἀκόμη 1 : 10.000. Τοῦτο δημιουργεῖ ἀπὸ πλευρᾶς συγκεντρώσεως ραδιοϊσοτόπων μία κατάσταση μάλλον ἰχνηθέτου εὐρισκομένου εἰς περιοχὰς ἀταξιῶν τοῦ πλέγματος.

Ἐ π α ν α φ ο ρ ᾶ τ ο ῦ Κ ρ υ σ τ α λ λ ι κ ο ῦ Π λ ῆ γ μ α τ ο ς

Εἶναι γνωστὸν ἀπὸ παλαιὰ ὅτι κάθε διαταραχὴ τοῦ πλέγματος ἐνός στερεοῦ προερχόμενη ἐκ διαφόρων αἰτίων, αἴρεται διὰ προσφορᾶς ἐνεργείας καὶ ἡ διὰ θερμάνσεως ἀποκατάστασι καλεῖται «ἀνόπτισι». Ἔτσι ἀκτινοβολημένες διὰ νετρονίων κρυσταλλικὲς χημικὲς ἐνώσεις, πού περιέχουν ἓνα ἢ περισσότερα ραδιοϊσότοπα ὑπὸ διαφόρους χημικὰς καταστάσεις, ὅταν θερμανθοῦν αὐξάνουν τὸ ποσοστὸ τῆς συγκρατήσεως⁸, ἥτοι τὰ ἀνακρουσθέντα ἄτομα ἐπανερχονται εἰς τὴν μητρικὴν τῶν ἐνωσι. Τοῦτο ἀπέτέλεσε τρόπον μελέτης τῶν μετὰ τὴν ἀκτινοβόλησι προκαλουμένων χημικῶν μετατροπῶν εἰς τις κρυσταλλικὲς ἐνώσεις, ἡ δὲ κινητικὴ τοῦ φαινομένου ἐθε-

ωρήθη εις τὸ παρελθὸν μονότονος. Ἦτοι, μετὰ τὴν ἀρχικῶς ταχεία αὔξηση τῆς συγκρατήσεως ἀκολουθεῖτο αὐτὴ ἀπὸ βραδεία, διὰ σειρά δὲ ἰσοθέρμων τὸ ἐπιτυγχανόμενον («πλατῶ») ἦτο ἀνώτερον εἰς μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

Περίθλαση Νετρονίων ὑπὸ Κρυσταλλικοῦ Πλέγματος

Ὁ ὑπὸ τῶν Bragg, πατρὸς καὶ υἱοῦ, εὑρεθεὶς νόμος τῆς περιθλάσεως τῶν ἀκτίνων - X ὑπὸ κρυσταλλικοῦ πλέγματος, συνδέει τὸ μῆκος κύματος λ τῆς ἀκτινοβολίας μετὰ τῆς ἀποστάσεως d τῶν ἀνακλόντων τὴν δέσμη κρυσταλλικῶν ἐπιπέδων καὶ τῆς γωνίας φ προσπτώσεως τῆς δέσμης διὰ τῆς γνωστῆς σχέσεως $n\lambda = 2d\eta\mu\theta$, ὅπου n εἶναι ἀκέραιος ἀριθμὸς. Λόγω τῆς ὑπὸ τοῦ De Broglie εὑρεθείσης δυαδικότητος σωματίου - κύματος, ἀνάλογη περίθλαση συμβαίνει καὶ διὰ τὰ νετρόνια ὅταν ἡ ἐνέργειά τους εὑρίσκεται εἰς χαμηλὰ ἐπίπεδα, ὅποτε τὸ ἀντιστοιχοῦν μῆκος κύματος εἶναι τῆς τάξεως τοῦ ἐνὸς \AA (ἀτομικῶν ἀποστάσεων). Ἡ περίθλαση τῶν νετρονίων ὑπὸ κρυστάλλων ἐρμηνεύεται σήμερα διὰ δύο θεωριῶν. Ἡ μία καλούμενη κινηματική, θεωρεῖ τὴν σκέδαση τῶν νετρονίων ἀπὸ κάθε στοιχειώδη ὄγκο ὅτι εἶναι ἀνεξάρτητη ἀπὸ τὸ σύνολον, ἐνῶ ἡ ἄλλη, ἡ δυναμικὴ θεωρία λαμβάνει ὑπ' ὄψην ὅλες τὶς κυματικὰς ἀλληλεπιδράσεις μέσα εἰς τὸ πλέγμα καὶ ἔχει ἐφαρμογὴ κυρίως κατὰ τὴν μελέτη μεγάλων τέλειων μονοκρυστάλλων^{9,10}. Ἀπὸ τὰ μέχρι τοῦδε γνωστὰ εἰς τὸν χῶρον τῆς περιθλάσεως νετρονίων οὐδὲν ἦτο γνωστὸν ὡς πρὸς τὴν συμπεριφορὰ τοῦ πλέγματος κατὰ τὴν ἰσόθερμον ἀνόπτηση ἀκτινοβολημένων μεγάλων μονοκρυστάλλων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Πρῶτες Ἐνδείξεις

Ἦδη ἀπὸ τοῦ 1960 καὶ ἐνῶ δεκάδες δημοσιεύσεων μέχρι τότε παρουσίαζαν τὶς ἰσόθερμες καμπύλες ἐπαναφορᾶς ἀκτινοβολημένων διὰ νετρονίων κρυσταλλικῶν ἐνώσεων, ὡς ἔχουσες μονότονον μορφήν, παρατηρήσαμε κατὰ τὴν λεπτομερῆ διερεύνηση τῶν καμπυλῶν, ὅτι ἡ κινητικὴ τους δὲν συνίστατο μόνον ἀπὸ πρώτης τάξεως ἀντιδράσεις ἀλλὰ ὅτι παρουσίαζαν μέγιστα καὶ ἐλάχιστα. Ἐκτοτε, κατὰ τὴν ἐξέταση διαφόρων χημικῶν ἐνώσεων, εἰς τὶς ὁποῖες διαφορετικὲς πυρηνικὲς ἀντιδράσεις ἐδημιούργουν διαφορετικὰ ραδιοϊσότοπα, ἐγεννήθη ἡ ἰδέα ὅτι οἱ διακυμάνσεις τῆς συγκρατήσεως, ὅπου ἄλλοτε ἠῦξανε καὶ ἄλλοτε ἐλαττοῦτο, ἔπρεπε νὰ ὡφείλοντο εἰς μίαν γενικὴν ιδιότητα τοῦ ἀκτινοβολημένου κρυσταλλικοῦ πλέγματος, ἐκδήλωση τῆς ὁποίας παρουσίαζαν οἱ εἰς συγκέντρωση ἰχνηθετῶν χημικὲς ἐπανασυνδέσεις-διασπάσεις τῶν ραδιοϊσοτόπων¹¹⁻²⁰. Τὴν ὑπαρξὴ τῶν ἀνωμαλιῶν κατὰ τὴν

ισόθερμο άνόπτηση έπεβεβαίωσαν έν συνεχεία και άλλοι έρευνηταί²¹⁻²⁷. Έν συνεχεία πρós διερεύνηση τής γενικότητος τού φαινομένου έξετάσαμε διά τελείως φυσικής μακροσκοπικής μεθόδου τήν ταλαντούμενη ιδιότητα τών περιεχόντων έλαττώματα κρυσταλλικών πλεγμάτων. Πράγματι διά τής μεθόδου τής περιθλάσεως νετρονίων ή σκεδαζομένη δέσμη ύπό ένός έπιπέδου Bragg τού άκτινοβολημένου μονοκρυστάλλου παρείχε, διά τών αύξομειώσεων τής έντάσεώς της ύπό ίσοθέρμους συνθήκας, εικόνα περιοδικής μεταβολής τού άριθμού τών κρυσταλλικών μονάδων, που προκαλούν τó φαινόμενο τής περιθλάσεως. Τοϋτο κατ' άρχήν παρατηρήθη κατá τήν έξέταση άκτινοβολημένων μονοκρυστάλλων συμπλόκων ένώσεων τού κοβαλτίου²⁸, οί όποίες διά ραδιοχημικής ανάλυσεως είχαν ήδη άποδείξει τήν ύπαρξη φαινομένου ταλαντώσεως τής συγκρατήσεως¹⁸.

Περαιτέρω Άποτελέσματα

Μετά τήν διαπίστωση διά τών δύο μεθόδων, τής ραδιοχημικής και εκείνης τής περιθλάσεως νετρονίων, ότι εύρισκόμεθα πρò νέου φαινομένου τής στερεάς καταστάσεως, έπιχειρήσαμε τήν διερεύνηση και διά τρίτης μεθόδου, τής μετρήσεως τετραπολικής ροπής πυρήνων άτόμων περιεχομένων εις άκτινοβολημένην στερεά ένωση ύπό ίσοθέρμους συνθήκας, όπότε παρατηρήθη ή ίδια συμπεριφορά εις τελείως διαφορετική κρυσταλλική ένωση (παρα-διχλωροβενζόλιον)²⁹. Έν συνεχεία ή διερεύνηση διά τής περιθλάσεως νετρονίων έπεξετάθη εις πλέον άπλές κρυσταλλικές ένώσεις όπως είναι ó Φθορίτης CaF_2 ³⁰, τó χλωριούχο νάτριο, NaCl και τó χλωριούχο κάλι, KCl ³¹, άκόμη δέ και εις στοιχειακό πλέγμα όπως είναι έκείνο τού πυριτίου, Si . Όλες οί περιπτώσεις τών άκτινοβολημένων μονοκρυστάλλων παρέσχον κατá τήν ίσόθερμο έξέταση διά τής περιθλάσεως νετρονίων τήν αύτήν εικόνα καμπυλών ταλαντώσεων τής έντάσεως τής δέσμης τών σκεδαζομένων νετρονίων. Η επίδραση διαφόρων συνθηκών επί τής μορφής τής ταλαντώσεως διεπιστώθη κατ' άρχήν διά τήν θερμοκρασίαν. Τόσον οί κρυσταλλικές ένώσεις οί έξεταζόμενες διά ραδιοχημικών μεθόδων, όσον και οί μονοκρύσταλλοι κατá τá πειράματα περιθλάσεως νετρονίων, παρουσίαζαν αύξηση τής συχνότητος τής ταλαντώσεως δι' αύξήσεως τής θερμοκρασίας, πράγμα άναμενόμενον. Επίσης ή συγκέντρωση έλαττωμάτων δι' άκτινοβολήσεως είχε θετικήν επίδραση επί τής ταλαντώσεως.

Πρόσφατα Άποτελέσματα

Η μέχρι σήμερα πειραματική μαρτυρία τού φαινομένου και ιδιαίτερα, διά τών προσφάτων άποτελεσμάτων³²⁻³⁷ και εκ πολυπληθών άδημοσιεύτων, συνοψίζεται

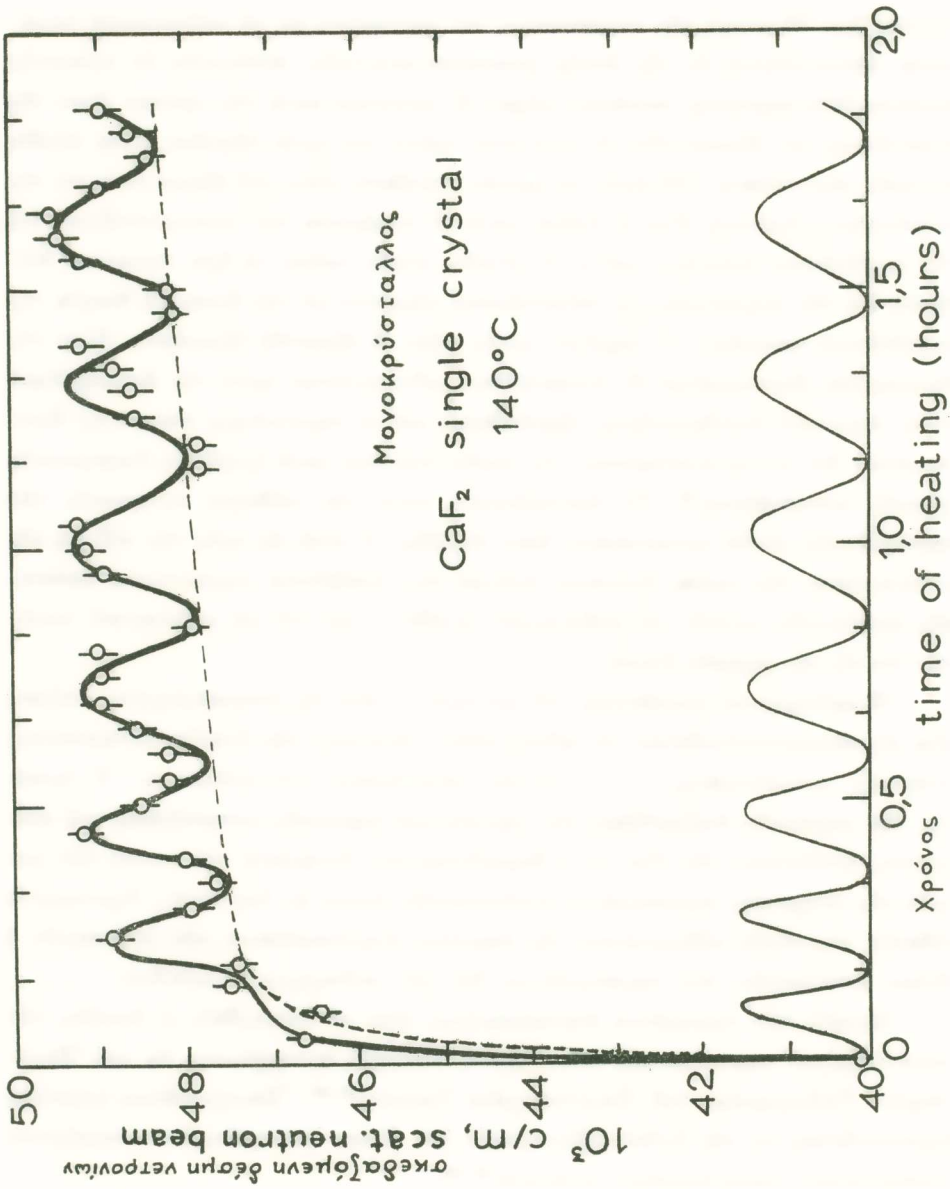
είς τὰ ἐξῆς: Ἡ μορφή τῆς ταλαντώσεως τοῦ φαινομένου εἰς τὰ ραδιοχημικά πειράματα, ἀπομονούμενη ἐκ τῆς ἀπλῆς μονοτόνου κινητικῆς, συνίσταται ἐκ κανονικῆς ἡμιτονοειδοῦς καμπύλης τεσσάρων μέχρῃς ἐξ μεγίστων κατὰ τὴν πρώτην ὥραν τῆς ἀνοπτῆσεως καὶ ἐξακολουθεῖ νὰ ὑφίσταται ἀκόμη καὶ μετὰ πάροδον, ὅπως εὑρέθη εἰς τρεῖς περιπτώσεις, 120 ὥρῶν μὲ μικρὰν ἀπόσβεση τόσον τοῦ εὗρους ὅσον καὶ τῆς συχνότητος. Ἀνάλογη εἶναι ἡ εἰκόνα κατὰ τὰ πειράματα τῶν μονοκρυστάλλων διὰ τῆς περιθλάσεως νετρονίων καίτοι τὸ μέγεθος αὐτῶν πρέπει νὰ ἔχει σημαντικὴ ἐπίδραση ἐπὶ τῆς συχνότητος τῆς ταλαντώσεως σύμφωνα μὲ τὴν δυναμικὴ θεωρίαν τῆς περιθλάσεως νετρονίων. Ὁ παράγων αὐτὸς μέλει νὰ ἐξετασθῇ ἰδιαιτέρως. Πλὴν τῆς δημιουργίας ἐλαττωμάτων ἐξ ἀνακρούσεων ραδιοϊσοτόπων κατὰ τὴν ἀκτινοβόληση ἐντὸς πυρηνικοῦ ἀντιδραστήρου, ἐξητάσθησαν καὶ οἱ περιπτώσεις εἰσαγωγῆς ἐλαττωμάτων διὰ συγκρυσταλλώσεως τῆς κυρίας ἐνώσεως μετὰ ἰχνηθέντου διαφορετικῆς χημικῆς καταστάσεως³⁴. Τὰ ἀποτελέσματα κατὰ τὴν ἰσόθερμη κατεργασία τῶν κρυσταλλικῶν αὐτῶν καταστάσεων ἦσαν ἀκριβῶς τὰ αὐτὰ ὡς πρὸς τὴν αὐξηση τῆς ραδιενεργείας τῆς κυρίας ἐνώσεως, πράγμα ποὺ ἀπεδείκνυε μηχανισμοὺς ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς μεταξύ τοῦ ραδιενεργοῦ ἰχνηθέντου καὶ τοῦ μὴ ραδιενεργοῦ ἰσοτόπου του εἰς τὴν χημικὴν ἔνωση.

Ἡ ραδιοχημικὴ προσέγγιση τοῦ φαινομένου, εἴτε εἰς ἀκτινοβολημένες ἐνώσεις εἴτε εἰς συγκρυσταλλωθεῖσες μὲ ραδιοἰχνηθέντη, δεικνύουν τὴν ὑπαρξὴ δευτερευούσης κινητικῆς προκαλουμένης ἐκ τῆς γενικῆς ταλαντώσεως τοῦ πλέγματος. Ἡ ὁμοιότης τῶν καμπυλῶν ἀνεξαρτήτως τῆς χημικῆς καὶ πυρηνικῆς καταστάσεως τοῦ πλέγματος, ὑποβάλλουν τὴν ἰδέαν ὅτι ἡ θερμοδυναμικῶς ἐπιτρεπτὴ ταλάντωση τῶν μακρὰν τῆς ἰσοροπίας εὐρισκομένων ἀναλίσκουσῶν δομῶν ἐκ διασπορᾶς, δημιουργοῦν πιθανῶς περιοδικὰς ἀύξομειώσεις τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως τῶν ἰσοτοπικῶν ἢ ἄλλων ἀνταλλαγῶν, ποὺ παρατηροῦνται διὰ τῶν ραδιοχημικῶν μεθόδων.

Μεταξὺ τῶν προσφάτων ἀποτελεσμάτων δέον νὰ ἀναφερθοῦν οἱ δεκάδες τῶν ταλαντουμένων καμπυλῶν εἰς διδακτορικὰς διατριβὰς προερχόμενες ἐκ τοῦ Ἔργαστηρίου Ραδιοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Πατρῶν³⁸⁻⁴⁰. Ἐπιπροσθέτως καμπύλες δημοσιευθεῖσες εἰς τὴν διεθνή βιβλιογραφία ὑπὸ ἄλλων ἐρευνητῶν, ἐπανεκτιμώμενες ἀποκαλύπτουν ταλαντούμενην κινητικὴν⁴¹⁻⁴⁵.

Κατωτέρω παραθέτομε ἀντιπροσωπευτικὰς καμπύλες ἐξ ὄλων τῶν ἐρευνητικῶν μεθόδων.

Εἰκόνα 1. — Ἰσόθερμος μεταβολὴ τῆς ἐντάσεως τῆς σκεδαζομένης μονοχρωματικῆς δέσμης νετρονίων ὑπὸ τῶν κρυσταλλικῶν ἐπιπέδων (111) μονοκρυστάλλου Φθορίτη, CaF_2 , ἀκτινοβολημένου εἰς πυρηνικὸν ἀντιδραστήρα. Θερμοκρασία 140°C . Ἡ ταλάντωση ἐμφανεστάτη, ἔχει εὖρος κατὰ πολὺ ὑπερβαῖνον τὸ στατιστικὸν



Εικόνα 1

σφάλμα τῶν μετρήσεων. Διάταξη περιθλάσεως νετρονίων MAN πυρηνικοῦ ἀντιδραστήρα ΚΠΕ Δημόκριτος.

Εἰκόνα 2.—'Ισόθερμος μεταβολὴ τῆς ἐντάσεως τῆς σκεδαζομένης δέσμης νετρονίων ὑπὸ κρυσταλλικοῦ ἐπιπέδου (111) μονοκρυστάλλου χλωριούχου καλίου, KCl, ἀκτινοβολημένου εἰς πυρηνικὸν ἀντιδραστήρα. Θερμοκρασία 155°C. Τὸ εὔρος τῆς ταλαντώσεως ὑπερβαίνει τὸ τριπλάσιον τοῦ στατιστικοῦ σφάλματος. Ἡ ἰδία διάταξη περιθλάσεως νετρονίων.

Εἰκόνα 3.—'Ισόθερμος μεταβολὴ τῆς ἐντάσεως τῆς σκεδαζομένης δέσμης νετρονίων ὑπὸ κρυσταλλικοῦ ἐπιπέδου (111) μονοκρυστάλλου χλωριούχου νατρίου NaCl ἀκτινοβολημένου εἰς πυρηνικὸν ἀντιδραστήρα. Θερμοκρασία 160°C. Μικροτέρα βεβαιότης χαράξεως τῆς καμπύλης. Ἡ ἰδία διάταξη περιθλάσεως νετρονίων.

Εἰκόνα 4.—'Ισόθερμος μεταβολὴ τοῦ σήματος ἐκ τετραπολικῆς ροπῆς εἰς κατάλληλη διάταξη μετρήσεων, τῶν πυρήνων Cl^{35} καὶ Cl^{37} , εἰς τὸ Ἔργαστήριον Φυσικῆς τοῦ ΚΠΕ Δημόκριτος (ὑπεύθυνος Φ. Μηλιά). Ὑλικόν: Κρυσταλλικὸν παραδιχλωροβενζόλιον ἀκτινοβολημένον εἰς πυρηνικὸν ἀντιδραστήρα. Θερμοκρασία 100°C. Ἐκ τῆς πειραματικῆς καμπύλης δι' ἀφαιρέσεως τῆς μονοτόνου μεταβολῆς τοῦ σήματος προκύπτει κανονικὴ ἡμιτονοειδῆς καμπύλη ἐλαφρῶς ἀποσβενύμενης ταλαντώσεως.

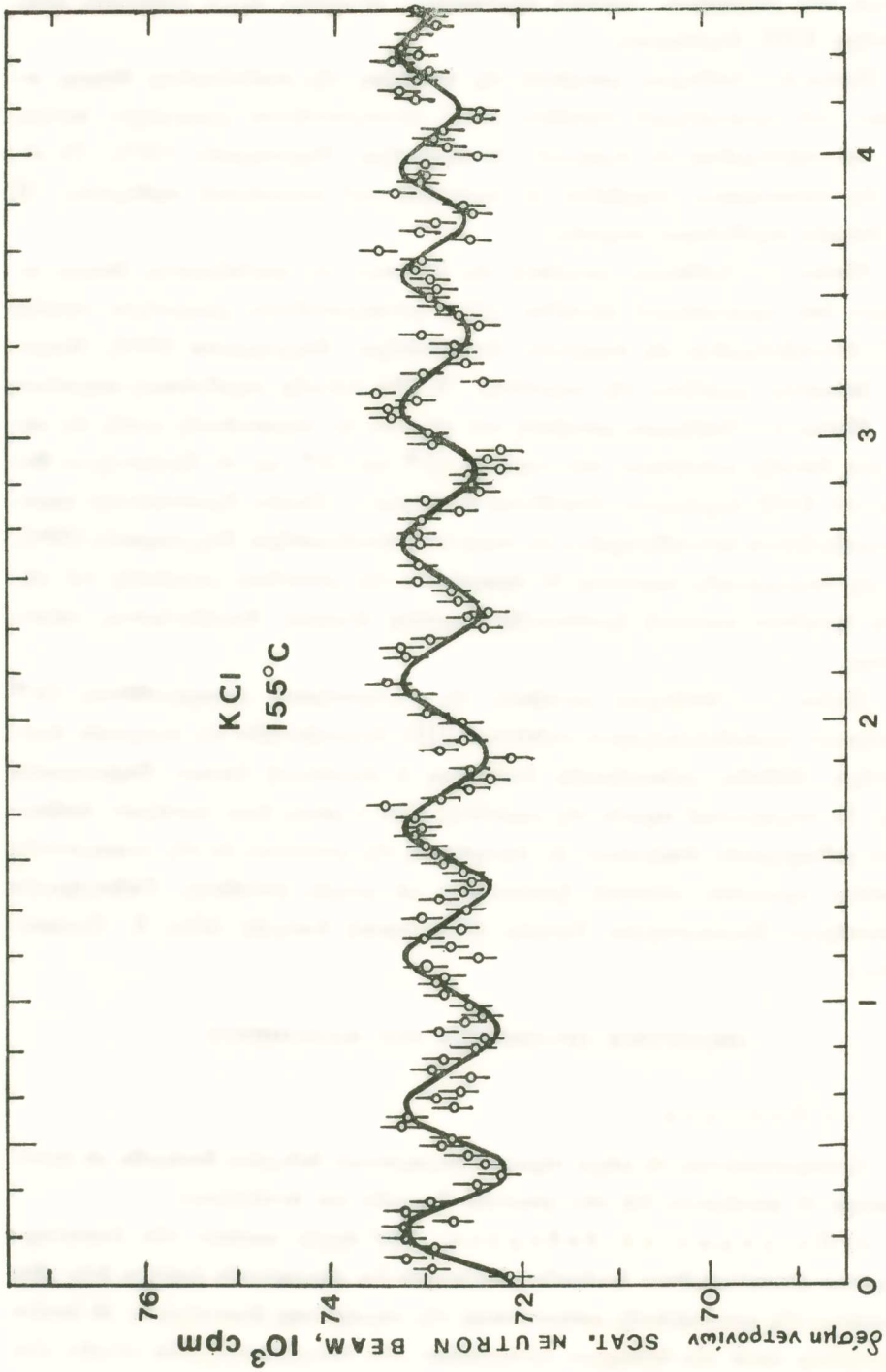
Εἰκόνα 5.—'Ισόθερμος μεταβολὴ τῆς συγκρατήσεως ἀνακρουσθέντος Co^{60} εἰς νιτρικὸν τρισαιθυλενοδιαμινο-κοβάλτιον (III) ἀκτινοβοληθὲν εἰς πυρηνικὸν ἀντιδραστήρα. Μέθοδος ραδιοχημικῆς ἀναλύσεως ἢ ἀνταλλαγῆς ἰόντων. Θερμοκρασία 80°C. Τὰ πειραματικὰ σημεῖα τῆς καμπύλης εἶναι ὁ μέσος ὅρος τεσσάρων ἀνεξαρτήτων ραδιοχημικῶν ἀναλύσεων. Δι' ἀφαιρέσεως τῆς μονοτόνου ἐκ τῆς πειραματικῆς καμπύλης προκύπτει κανονικὴ ἡμιτονοειδῆς μὲ μικρὰν ἀπόσβεση. Ραδιοχημικὸν Ἔργαστήριον Πανεπιστημίου Πατρῶν (διδακτορικὴ διατριβὴ Δίδος Ε. Παπαευθυμίου).

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ

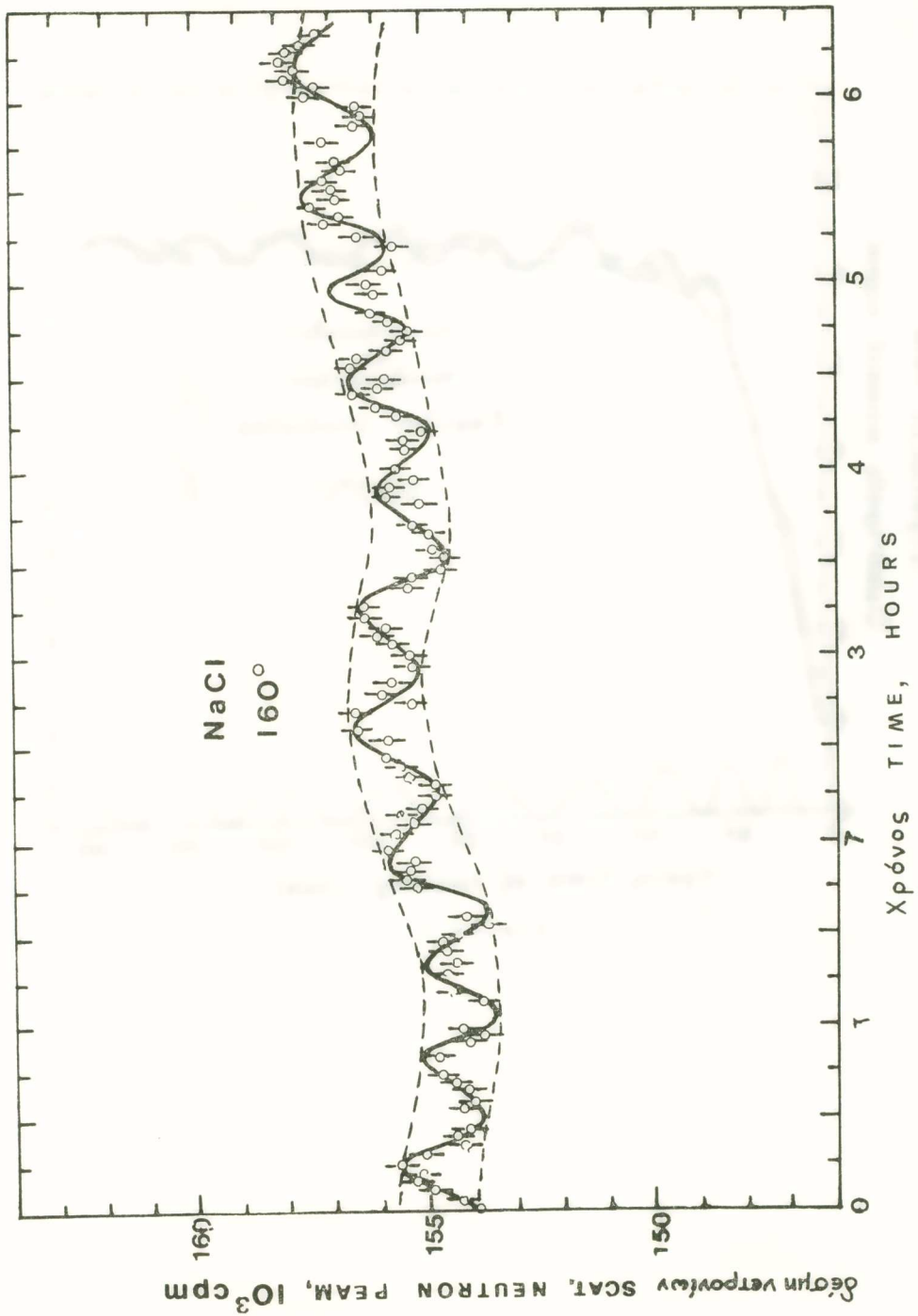
Γενικὴ Θεώρηση

Χρησιμοποιώντας τὰ μέχρι σήμερον πειραματικὰ δεδομένα δυνάμεθα νὰ προσεγγίσωμε τὸ φαινόμενον διὰ τῶν γνωστῶν θεωριῶν καὶ ἀντιλήψεων.

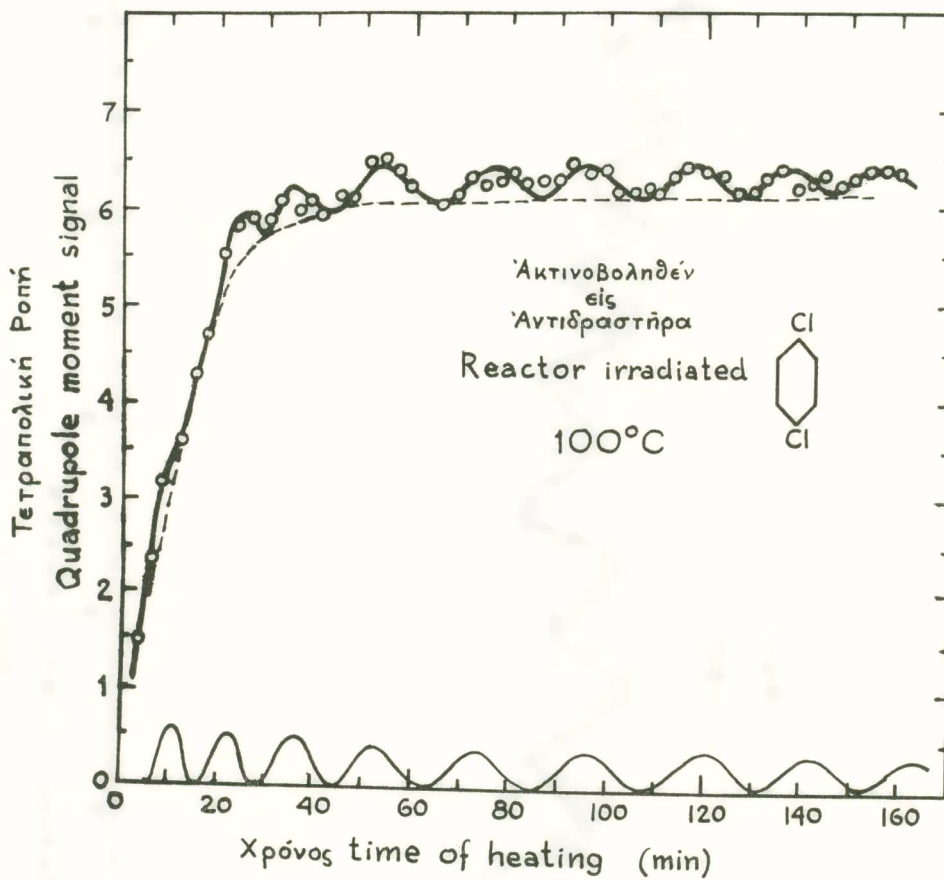
α) Πειραματικὰ δεδομένα. Κατ' ἀρχὴν κατόπιν τῶν ἐπαναλαμβανομένων ἀποτελεσμάτων δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν ὅτι εὕρισκόμεθα ἐνώπιον ἐνὸς νέου φαινομένου τῆς κρυσταλλικῆς καταστάσεως τῆς περιεχούσης ἐλαττώματα, τὸ ὁποῖον διαπιστοῦται κατὰ τὴν ἰσόθερμον κατεργασίαν εἴτε πολυκρυσταλλικῶν οὐσιῶν εἴτε



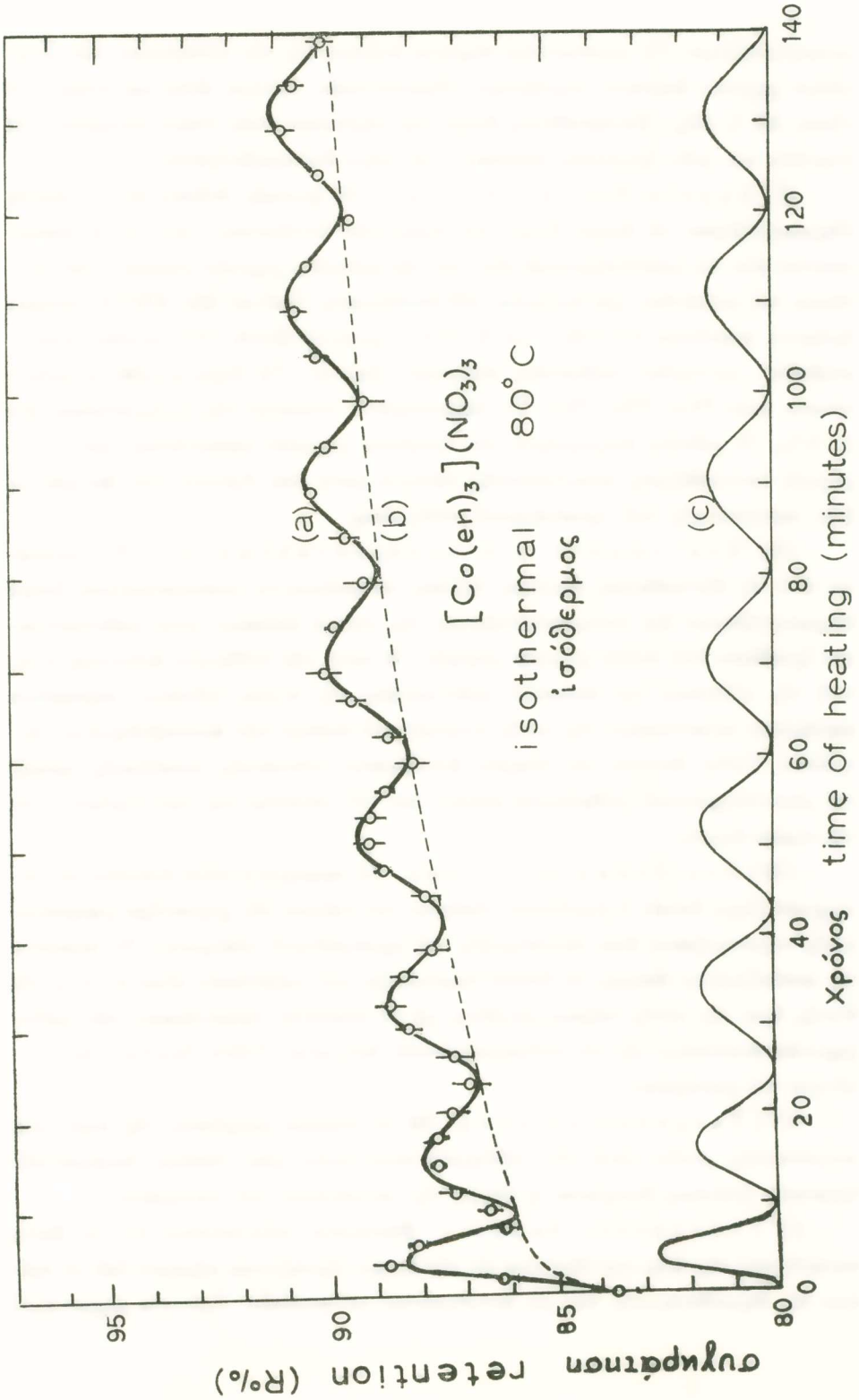
Εικόνα 2



Εικόνα 3



Εικόνα 4



Εικόνα 5

μονοκρυστάλλων. Τὰ κρυσταλλικά σώματα ανήκουν εις τὴν κατηγορίαν τῶν ἀνοργάνων χημικῶν ενώσεων, συμπλόκων, ὀξυανιοντικῶν ἀλάτων, ἀλλὰ καὶ ἀπλῶν τοῦ τύπου AB ἢ AB_2 . Ἐπιπροσθέτως ἔχομε τὴν περίπτωση ἑνὸς ἀπλοῦ στοιχείου, τοῦ πυριτίου καὶ μιᾶς ὀργανικῆς ἐνώσεως, τοῦ παρα-διχλωροβενζολίου.

(I) Χημεία θερμοῦν ἀτόμων. Οἱ χημικὲς ἐνώσεις εἰς τὶς ὁποῖες ἐδημιουργήθησαν τὰ θερμὰ ἄτομα διὰ πυρηνικῶν ἀντιδράσεων καὶ τελικὰ ἀνευρίσκονται εἴτε ὡς μεσοπλεγματικά εἴτε ὑπὸ τὴν μητρικὴν χημικὴν μορφήν, ἦσαν σύμπλοκα τοῦ κοβαλτίου (μὲ ἄμμωνία, αἰθυλενοδιαμίνη, ὀξαλικὸ ὀξύ, EDTA, χλώριο, βρώμιο), σύμπλοκα τοῦ ἰνδίου (μὲ EDTA) χρωμικὰ ἄλατα (τοῦ νατρίου, καλίου, ρουβιδίου, μαγνησίου, ἄσβεστίου, στροντίου, βαρίου). Τὰ δημιουργηθέντα ραδιοϊσότοπα ἦσαν ^{60}Co , ^{116}In , ^{51}Cr . Τὸ ταλαντούμενον ποσοστὸν τῆς συγκρατήσεως ἦτο 2 - 6 %. Ἡ μέθοδος διαχωρισμοῦ τῶν διαφόρων χημικῶν καταστάσεων ἦτο ραδιοχημικὴ (συγκραθίξις, ἰονανταλλαγὴ) πάντοτε μετὰ ἀπὸ διάλυση τῶν δειγμάτων, ἦτοι καταστροφῆς τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος.

(II) Ἐλαττώματα διὰ συγκρυσταλλώσεως. Εἰς ὀρισμένες ἀπὸ τὶς ἐξετασθεῖσες ἀνωτέρω ἐνώσεις τὰ ραδιενεργὰ μεσοπλεγματικά ἄτομα ἐδημιουργήθησαν διὰ συγκρυσταλλώσεως τῆς κυρίας ἐνώσεως μετὰ ραδιοϊσοτοπικοῦ ἰχνηθέντου ὑπὸ ἀπλῆν χημικὴν μορφήν. Ἡ κατὰ τὴν ἰσόθερμον ἀνόπτηση κινητικὴ τῆς αὐξήσεως τοῦ ποσοστοῦ ραδιενεργείας τῆς κυρίας ἐνώσεως, παρουσίασε φαινόμενον ταλαντώσεως τῆς αὐτῆς κινητικῆς μὲ ἐκείνην τῶν ἀκτινοβολημένων δειγμάτων. Τοῦτο δεικνύει τὴν ὑπαρξὴ ἀντιδράσεων ἰσοτοπικῆς ἀνταλλαγῆς μεταξὺ τοῦ μεσοπλεγματικοῦ ραδιενεργοῦ ἀτόμου καὶ τοῦ ἰσοτόπου του ποῦ εὐρίσκεται εἰς τὴν κυρίαν ἔνωση.

(III) Περὶ θλαση νετρονίων. Τὰ πειράματα αὐτὰ ἐγένοντο εἰς μονοκρυστάλλους ἀπλῶν ἢ συμπλόκων ἐνώσεων καὶ ἐνέχουν τὸν χαρακτήρα μακροσκοπικῆς παρατηρήσεως ἄνευ καταστροφῆς τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος. Τὸ ποσοστὸν τῆς σκεδαζομένης δέσμης, τὸ ὁποῖον παρουσιάζει τὴν ταλάντωσιν εἶναι 2 - 3 % τῆς ὀλικῆς ἦτοι τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους μὲ τὸ ποσοστὸν ταλαντώσεως τῶν ραδιοχημικῶν ἀναλύσεων εἰς τὰ πολυκρυσταλλικὰ δείγματα. Τοῦτο δεικνύει τὴν γενικότητα τοῦ φαινομένου.

(IV) Τετραπολικὴ ροπή. Μὲ τὸ πείραμα μετρήσεως τῆς πυρηνικῆς τετραπολικῆς ροπῆς κατὰ τὴν ἰσόθερμον κατεργασία μίας τελείως διαφορετικῆς ὀργανικῆς ἐνώσεως ἐνισχύεται ἡ ἄποψη τῆς γενικότητος τοῦ φαινομένου.

β) Ὑπάρχουσες θεωρίαι. Φαινόμενα ταλαντώσεων εἰς τὶς ἄλλες καταστάσεις τῆς ὕλης καὶ ἰδιαίτερα εἰς τὴν ὑγρὰν, ἐξετάζονται σήμερον ὑπὸ τὸ πρίσμα τῆς θερμοδυναμικῆς τῶν μὴ ἀντιστρεπτῶν μετατροπῶν. Πρότυπα μηχανισμοῦ

ταλαντουμένων συστημάτων δύο μεταβλητών έχουν προταθεί κατά καιρούς και ιδιαίτερα εκείνο των Lotka-Volterra έχει γενικότερη θεωρητική χρήση. Από πλευράς κρυσταλλικής καταστάσεως, αλληλεπιδράσεις κυματικών φαινομένων κατά την περίθλαση ακτίνων και σωματιδίων προβλέπει ή δυναμική θεωρία της περιθλάσεως. Η ύπαρξη ελαττωμάτων εξ ακτινοβολήσεως εις κρυστάλλους αντιμετωπίζεται υπό της θεωρίας της διαχύσεως.

Κινητική 'Απεικόνιση του Φαινομένου

Ήδη μετά την διαπίστωση ότι ή ισόθερμος ανόπτηση εμφανίζει κινητικώς κανονικήν ταλάντωση εγένετο προσπάθεια να αποδοθῆ ή κινητική της μαθηματικώς δι' εμπειρικῆς εξισώσεως³¹⁻³⁶. Γενικώς ή μορφή εξισώσεως περιεχούσης μονότονον ὄρον καὶ ταλαντούμενον ὄρον δύναται να γραφῆ ὡς

$$y(t) = C + \sum_{i=1}^n D_i(t) + A(t) P[t, \omega(t)]$$

ὅπου C εἶναι σταθερά, $D_i(t)$ εἶναι μία μονοτόνως αὐξανόμενη συνάρτηση καὶ $A(t)$ εἶναι μία ἐκθετικῶς ἐλαττουμένη συνάρτηση τοῦ εύρου καὶ $P[t, \omega(t)]$ εἶναι περιοδική συνάρτηση με ἐκθετικῶς ἐλαττουμένη συχνότητα.

Ἐφαρμόζοντας τὴν ἐξίσωση εις τὰ ραδιοχημικῶς ἐξεταζόμενα συστήματα, ὅπου ή συγκράτηση R % εἶναι ή ἐξεταζόμενη συνάρτηση ὡς πρὸς χρόνον, δυνάμεθα να γράψωμε ταύτην ὡς ἐξῆς:

$$R = R_0 + R_1 (1 - e^{-\lambda_1 t}) + R_2 (1 - e^{-\lambda_2 t}) + \Delta R_{osc}$$

ὅπου R_0 εἶναι ή ἀρχική συγκράτηση εις $t = 0$, R_1 καὶ R_2 εἶναι τὰ ποσοστά, τὰ ὅποια μετέχουν εις μονότονον ταχεῖαν καὶ βραδεῖαν κινητικὴν με σταθερὰς ἀντιστοίχως λ_1 καὶ λ_2 . Ὁ ὅρος τῆς ταλαντώσεως ΔR_{osc} γράφεται

$$\Delta R_{osc} = \frac{1}{2} [R_4 + (R_3 - R_4) e^{-\lambda_3 t}] [1 - \text{syn}((\omega_0 e^{-\mu t} + \omega_\infty) t + \pi)]$$

ὅπου R_3 εἶναι τὸ ἀρχικῶς λαμβάνον μέρος εις τὴν ταλάντωση ποσοστὸν τῆς συγκρατήσεως καὶ R_4 τὸ τελικῶς μετὰ τὴν ἐκθετικὴν μείωση τῆς διαφορᾶς με σταθερὰν λ_3 καὶ ω_∞ εἶναι ή τελικὴ συχνότητα τῆς ταλαντώσεως μετὰ τὴν ἐκθετικὴ μείωση τῆς συχνότητος ω_0 .

Ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωση ἐφηρμόσθη εις πολλὰ συστήματα δι' ἠλεκτρονικοῦ ὑπολογιστοῦ καὶ εὔρεθησαν οἱ παράμετροι καὶ οἱ σταθερές της, ἀπὸ τις ὁποῖες συγκριτι-

κῶς ἐξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα, ὅπως εἶναι ἡ ἐπίδραση τῆς θερμοκρασίας καὶ οἱ συντελεστὲς ἀποσβέσεως τοῦ εὗρους καὶ τῆς συχνότητος τῆς ταλαντώσεως³⁶.

Ἡ ἐφαρμογὴ τοῦ ταλαντουμένου ὄρου τῆς ἀνωτέρω ἐξισώσεως εἰς τὰ πειραματικὰ δεδομένα τῆς περιθλάσεως νετρονίων³⁰ εἶχε ὡς ἐξῆς:

$$\Delta I = \frac{1}{2} [\Delta I_f + (\Delta I_i - \Delta I_f) e^{-\lambda t}] [1 + \text{syn}((\omega_0 e^{-\mu t} - \omega_\infty) t + \pi)]$$

ὅπου ΔI εἶναι ἡ μεταβολὴ τῆς ἐντάσεως τῆς σκεδαζομένης δέσμης νετρονίων καὶ ΔI_i , ΔI_f , εἶναι τὸ ἀρχικὸ καὶ τελικὸ εὖρος τῆς ταλαντώσεως, τῆς διαφορᾶς των μειουμένης μὲ σταθερὰν λ καὶ ω_∞ εἶναι ἡ τελικὴ συχνότης ἐνῶ ἡ ω_0 εἶναι τὸ μέρος τῆς συχνότητος, τὸ ὁποῖο μειοῦται ἐκθετικῶς μὲ σταθερὰ μ .

Πρότυπον Μηχανισμοῦ τῆς Ταλαντώσεως

Ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὰ ραδιοχημικὰ πειράματα, τὰ ὁποῖα ἀποκαλύπτουν ταλάντωση τῆς συγκρατήσεως τῶν ἀνακρουομένων ραδιενεργῶν ἀτόμων, δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμε ἐπὶ τοῦ παρόντος τὸ πρότυπον τῶν Lotka-Volterra.

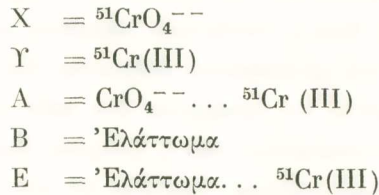
(α) Μηχανισμὸς Lotka-Volterra. Ἐνα τῶν μηχανιστικῶν προτύπων, ὅπως ἐλέχθη, τὸ ὁποῖο ἔχει εὐρυτάτη χρῆση, τόσον εἰς τὴν Θερμοδυναμικὴν τῶν μὴ ἀντιστρεπτῶν μετατροπῶν ὅσον καὶ εἰς ἀπτὰ προβλήματα χημείας καὶ βιολογίας εἶναι ὁ ἐν λόγῳ μηχανισμὸς. Αὐτὸς περιλαμβάνει δύο μεταβλητὰς X καὶ Y καὶ συνίσταται ἐκ τριῶν ὁμογενῶν ἀντιδράσεων, κατὰ τὶς ὁποῖες οἱ συγκεντρώσεις τῶν A καὶ B παραμένουν πρακτικῶς σταθερές.



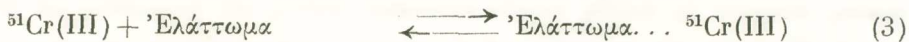
Ἐκ τῶν ἀντιδράσεων αὐτῶν οἱ δύο πρῶτες εἶναι αὐτοκαταλυόμενες. Σύμφωνα μὲ τὸ σχῆμα αὐτὸ οἱ συγκεντρώσεις τῶν δύο μεταβλητῶν X καὶ Y θὰ ταλαντοῦνται μὲ τὸν χρόνον μὲ διαφορὰ φάσεως. Τὸ πρότυπο προστάθη τὸ 1920 ἀπὸ τὸν χημικὸ Lotka καὶ ἀργότερα ἐπεξετάθη ἐν συνεργασίᾳ μὲ τὸν Volterra εἰς βιολογικὰ οἰκισυστήματα, ὅπως εἶναι ἐκεῖνο τῆς ἀλληλεπιδράσεως «κυνηγοῦ-θηράματος» (π.χ. ἀλεπού-λαγός), ὅπου ὁ πληθυσμὸς τους ἀκολουθεῖ μὲ τὸν χρόνον ταλαντώσεις ἐν φάσει εὐρισκόμενες.

(β) Ἐφαρμογὴ εἰς τὴν ταλάντωση ἀκτινοβολημένων κρυστάλλων. Τὸ ἀνωτέρω πρότυπον ἐχρησιμοποιήθη ὑφ' ἡμῶν διὰ

τὴν μηχανιστικὴν ἐρμηνείαν τῆς ταλαντώσεως ἐπαναφορᾶς εἰς ἀκτινοβοληθεῖσες διὰ νετρονίων κρυσταλλικὲς ἐνώσεις χρωμικῶν ἀλάτων καὶ συμπλόκων κοβαλτίου ^{36,37}. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταλαντουμένης ἐπαναφορᾶς ⁵¹Cr εἰς χρωμικὰ ἄλατα δυνάμεθα θέτοντες



νὰ διατυπώσωμε τὸ ἀνάλογον ἐκ τριῶν ἀντιδράσεων σχῆμα:



Κατ' αὐτὸ εἰς τὴν ἐξίσωσιν (1) τὸ ἀνακρουσθὲν ⁵¹Cr(III) ἔλκεται ὑπὸ ἰόντος CrO₄⁻⁻ εἰς παραμορφωμένην περιοχὴ τοῦ πλέγματος καὶ δι' αὐτοκαταλυομένης ἀντιδράσεως δύναται νὰ ἀνταλλαγῇ μὲ τὸ μὴ ραδιενεργὸν ἰσότοπόν του. Ἐὰν ὁ κρυστάλλος διαλυθῇ εἰς αὐτὸ τὸ στάδιον παρατηρεῖται αὐξήσῃ τῆς συγκρατήσεως τοῦ ⁵¹CrO₄⁻⁻. Διὰ τῆς ἐξίσωσεως (2) δυνάμεθα ὁμοίως νὰ ἔχωμε καὶ τὴν ἀντίστροφη ἀνταλλαγὴ τῶν ἰσοτόπων, προκαλουμένης ἔτσι μειώσεως τῆς συγκρατήσεως, διὰ τῆς ἀπελευθερώσεως τοῦ ⁵¹Cr(III), τὸ ὁποῖον ἐν συνεχείᾳ συλλαμβάνεται ὑπὸ ἐλαττώματος (ἐξίσωσιν (3)) καὶ ἠμπορεῖ νὰ συνεχίσῃ ἐκ νέου τὸν κύκλον ἐλκόμενον ὑπὸ ἄλλου ἰόντος CrO₄⁻⁻ τοῦ πλέγματος. Καίτοι οἱ κινητικὲς ἐξισώσεις τοῦ προτύπου αὐτοῦ εἶναι διαφορετικὲς τῆς ἐμπειρικῆς ἐξίσωσεως τὴν ὁποίαν χρῆσιμοποιοῦμε, ἐν τούτοις τὸ μηχανιστικὸ αὐτὸ σχῆμα παρέχει ἐπὶ τοῦ παρόντος μίαν σχετικῶς ἱκανοποιητικὴν εἰκόνα μηχανισμοῦ τῆς ταλαντώσεως ὅσον ἀφορᾷ ὅμως τὸ ραδιοχημικὸν μέρος τῆς ἐρεύνης.

Τ α λ ἄ ν τ ω σ η Σ κ ε δ α ζ ο μ ἔ ν η ς Δ ἑ σ μ η ς Ν ε τ ρ ο ν ῖ ω ν

Τὰ μακροσκοπικῶς προκύπτοντα δεδομένα ταλαντώσεως τῆς ἐντάσεως τῆς σκεδαζομένης δέσμης ὑπὸ κρυσταλλικοῦ ἐπιπέδου, εἰς τὰ πειράματα περιθλάσεως νετρονίων, δύναται νὰ ἐρμηνευθοῦν ἐπὶ τοῦ παρόντος προσεγγιστικῶς. Κατ' ἀρχὴν ἡ ἐξίσωσιν Bragg, $n\lambda = 2d\eta\mu\theta$, θὰ ἔπρεπε, ἐφ' ὅσον διατηροῦνται σταθερὰ ἡ γωνία θ καὶ τὸ μῆκος κύματος λ τῶν νετρονίων, νὰ ἐξετασθῇ κατὰ πόσον ἡ ἀπόστασιν d τῶν ἐπιπέδων τοῦ πλέγματος μεταβάλλεται περιοδικῶς μὲ τὸν χρόνον. Καὶ ἡ μὲν

γωνία θ ἀπεδείχθη πειραματικῶς ὅτι παραμένει σταθερά, τὸ δὲ μῆκος κύματος λ εἶναι δεδομένον. Ἡ ἀπομένουσα κρυσταλλική παράμετρος d εὐρέθη δι' εὐαισθήτου συσκευῆς μετρήσεως τοῦ ὄγκου, ὅτι δὲν μεταβάλλεται περιοδικῶς. Ἀποκλειομένης ἔτσι τῆς ἐρμηνείας διὰ τῆς ἐξισώσεως Bragg συμπεραίνομεν ὅτι ἡ ταλάντωση τῆς σκεδαζομένης δέσμης ὑποδεικνύει περιοδική μεταβολή τοῦ ἀριθμοῦ τῶν σκεδαζουσῶν μονάδων τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος. Καί διὰ μὲν τὴν κινηματικὴν θεωρίαν ἢ σκέδαση θεωρεῖται ὅτι προέρχεται ἀπὸ κάθε στοιχειώδη ὄγκο τοῦ κρυστάλλου ἀνεξαρτήτως τῶν ὑπολοίπων, ἐνῶ ἡ δυναμικὴ θεωρία ἐφαρμοζομένη εἰς τὴν μελέτην μεγάλων μονοκρυστάλλων, λαμβάνει ὑπ' ὄψη ὅλες τις κυματικὲς ἀλληλεπιδράσεις ἐντὸς τῆς κρυσταλλικῆς μονάδος, ὡς ἀποτέλεσμα τοῦ ὅλικοῦ κυματικοῦ πεδίου μέσα εἰς τὸν κρυστάλλον. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν περιεχόντων ἐλαττώματα κρυστάλλων τὸ φάσμα τῶν φωνονίων διαφοροποιεῖται ἐκ τῆς ὑπάρξεως ἰόντων μακρὰν τῆς θέσεώς των εἰς τὸ πλέγμα, ἢ περιοδικότης ὅμως τῶν ἰδιοτήτων ἐν γένει τοῦ πλέγματος, ἀποτελεῖ ὡς ἐλέχθη σκοπὸν περαιτέρω ἐρεύνης τοῦ φαινομένου καὶ ἰδιαίτερα δι' ἐξετάσεως τῶν κρυστάλλων ἐντὸς μικρῶν γωνιῶν σκεδάσεως τῶν νετρονίων.

Τελικὸν Συμπέρασμα

Ἡ θερμοδυναμικὴ τῶν μὴ ἀντιστρεπτῶν φαινομένων ἔχει, ὡς ἐλέχθη, συμβάλλει τὰ μέγιστα εἰς τὴν ἐρμηνείαν τῶν χημικῶν ταλαντώσεων. Λόγω τοῦ περιορισμένου τῆς παρουσίας ἀνακινώσεως εἴμεθα ἀναγκασμένοι νὰ ἀναφερθῶμεν ἀπλῶς εἰς τὴν βασικὴν ἔννοια τοῦ ἀνοικτοῦ θερμοδυναμικῶς συστήματος, τὸ ὁποῖο δύναται νὰ ἀνταλλάσῃ ἔνθα καὶ ἐνέργεια μὲ τὸ περιβάλλον. Τὰ ἐπισυμβαίνοντα μὴ ἀντιστρεπτά φαινόμενα δι' ἀναλώσεως ἐνεργείας ὑπὸ τῶν δομῶν ἐκ διασποράς ἐπιτρέπουν ὅταν τὸ σύστημα εὐρίσκειται μακρὰν τῆς ἰσορροπίας τὴν ταλάντωση ὀρισμένων ἰδιοτήτων γύρω ἀπὸ τίς λεγόμενες σταθερὲς καταστάσεις. Δεδομένου ὅτι πειραματικῶς εὐρεθέντα ταλαντούμενα συστήματα, ὅπως εἶναι ἡ ἀντίδραση Zhabotinski⁴⁶ ὅπου διαλύματα τρισθενοῦς καὶ τετρασθενοῦς δημητρίου παρουσία μηλονικοῦ καὶ βρωμικοῦ ὀξέως παρουσιάζουν περιοδικὴ μεταβολὴ τῆς συγκεντρώσεώς των μὲ περίοδο 2 περίπου λεπτῶν, καθὼς καὶ ἄλλα χημικὰ καὶ βιοχημικὰ συστήματα, ἔχομε τὴν πεποίθησιν ὅτι τὸ ἀναφερθὲν φαινόμενον, μὲ περίοδο ταλαντώσεως τῆς τάξεως τῶν 10 περίπου λεπτῶν ἀλλὰ εἰς τὴν κρυσταλλικὴν κατάστασιν, ἐπισυμβαίνει λόγω ἀναλόγων θερμοδυναμικῶν καταστάσεων. Ἡ γενικὴ ἰδιότης τῆς ταλαντώσεως τοῦ περιέχοντος ἐλαττώματα κρυσταλλικοῦ πλέγματος παρέχει προφανῶς ὡς κινούσα δύναμις εἰς τὰ ραδιοχημικὰ συστήματα, κατὰ πολὺ μικροτέρας συγκεντρώσεως, τὴν δυνατότητα νὰ ταλαντοῦνται διὰ περιοδικῆς μεταβολῆς τῆς ἐνεργείας ἐνεργοποιήσεως τῶν ἐπὶ μέρους ἰσοτοπικῶν ἀντιδράσεων. Πιστεύομεν ὅτι τοιαῦτα γενικὰ φαι-

νόμενα είναι δυνατόν να προκαλοῦν καὶ ἄλλα δευτερεύοντα, τῶν ὁποίων ἡ γνώση κατὰ τὴν σημερινὴν ἐποχὴ τῆς καλπάζουσας τεχνολογίας πιθανὸν νὰ εἶναι ἀποφασιστικῆς σημασίας.

Εὐχαριστίες. Ὁ συγγραφεὺς τῆς παρούσης εὐχαριστεῖ τὸν Ἀκαδημαϊκὸν Καθηγητὴν κ. Γ. Καραγκούνην διὰ τὸ ἔργον τῆς ἀνακοινώσεως, διὰ τὸν ἐποικοδομητικὸν διάλογον σχετικῶς μὲ τὸ ἐν λόγω φαινόμενον καθὼς καὶ διὰ τὴν διάλεξή του εἰς τὴν Ἀκαδημία Ἀθηνῶν τῆς 22.2.1983 ἐπὶ τῆς Συναδελφώσεως Τύχης καὶ Αἰτιοκρατικῆς Ἀναγκαιότητος, ἡ ὁποία συνέβαλε κατὰ πολὺ εἰς τὴν γενικότερη κατανόησιν τῶν δομῶν ἐκ διασπορᾶς.

Ἐπίσης εἶναι εὐλόγον νὰ τονισθῇ ἡ συμβολὴ τῶν κατὰ καιροὺς συνεργατῶν τοῦ συγγραφέως, χωρὶς τὴν κοπιώδη καὶ προσεκτικὴν ἐργασία τῶν ὁποίων, πολλὰ θὰ ἦσαν ἀκόμη ἄγνωστα ἐπὶ τοῦ φαινομένου.

S U M M A R Y

DISSIPATIVE STRUCTURES IN CRYSTALLINE STATE LEADING TO MACROSCOPIC OSCILLATIONS

The crystalline state containing defects by irradiation or by doping radioactive atoms oscillates when heated isothermally. This has been revealed by radiochemical methods or macroscopically by neutron diffraction in single crystals. The radiochemical aspect consists of an oscillatory mode of a part of the annealing of recoil atoms in crystalline cobaltic complexes or chromates irradiated into a nuclear reactor or the transfer annealing of doped interstitial atoms. The percentage of the total radioactivity taking part in the oscillatory mode is 2 - 6%. By neutron diffraction apart of some complexes were also examined simple chemical compounds like fluorite, sodium and potassium chloride, as well as an elemental lattice i.e. silicon. The pattern of the oscillation is of a sinusoidal form with a slight damping in amplitude and frequency. The percentage of the oscillatory scattered neutron beam is 2 - 3% of the total and possibly can be interpreted by the dynamical theory of neutron diffraction. The kinetics of the phenomenon is represented by an empirical mathematical equation the parameters and constants of which allow the comparison of the experimental curves. The mechanism of the radiochemical systems is explained by using the Lotka-

Volterra model. Thermodynamically the irradiated systems are considered as being far from equilibrium and the dissipative structures of the lattice by dissipating energy from the surrounding oscillate around some steady states leading to oscillatory properties revealed by the above methods.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. I. Prigogine, "Études Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles", De-soer, Liège (1947).
2. I. Prigogine, "Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes" 3rd Edition, Interscience, Wiley, New York (1967).
3. P. Glansdorff, I. Prigogine, "Thermodynamic Theory of Structure, Stabil and Fluctuations", Interscience, Wiley, London (1971).
4. G. Nicolis, Adv. Chem. Phys. **19**, 209 - 324 (1971).
5. R. Noeys, R. Field, Ann. Rev. Phys. Chem. 95 - 119 (1974).
6. G. Nicolis, J. Portnow, Chem. Rev., **73**, 365 - 384 (1973).
7. L. Szilard, T. A. Chalmers, Nature, **134**, 462 (1934).
8. J. Green, A. G. Maddock, *ibid.* **164**, 788 (1949).
9. P. Ewald, Acta Cryst. **11**, 888 (1958).
10. R. W. James, "Solid State Physics" Ed. F. Seitz and D. Turnbull, Vol. 15, 53 - 220, Acad. Press, New York (1963).
11. P. N. Dimotakis, S. S. Kontis, Radioch. Acta, **2**, 85 (1963).
12. P. N. Dimotakis, Thesis, Cambridge University U.K. 1964.
13. P. N. Dimotakis, A. G. Maddock, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1503 (1964).
14. P. N. Dimotakis, M. I. Stamouli, *ibid.* **26**, 2045 (1964).
15. C. P. Demetroulas, P. N. Dimotakis, *ibid.* **28**, 2756 (1966).
16. P. N. Dimotakis, M. I. Stamouli, Z. Phys. Chem., **55**, 197 (1967).
17. P. N. Dimotakis, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 29 (1968).
18. P. N. Dimotakis, A. G. Maddock, B. Vassos, Radioch. Acta. **8**. 38 (1967).
19. P. N. Dimotakis, B. P. Papadopoulos, J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 1071 (1970).
20. P. N. Dimotakis, B. P. Papadopoulos, Chimica Chronica-New Series, Hellas, **1**, 48 (1972).
21. T. Andersen, H. E. Lundager Madsen, K. Olesen, Trans. Faraday Soc. **62**, 2909 (1966).
22. T. Costea, I. Negulescu, P. Vasudev, R. Wiles, Canad. J. Chem., **44**. 885 (1966).
23. L. Kronrad, V. Kacena, Radioch. Acta **6**, 181 (1966).
24. F. Baumgärtner, R. P. Randle, IV Int. Conf. Hot Atom Chem., Kyoto, 1967.

25. M. Vlatkovic, S. Kaucic, Lj. Dumija, Int. Symp. Chem. Effects Nucl. Transf. Cambridge, 1969.
26. L. Kronrad, V. Kačena, *ibid.* Cambridge, 1969.
27. E. Ianovici, N. Zaitseva, J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 2669 (1969).
28. P.N. Dimotakis, Nature, **224**, 1198 (1969).
29. P.N. Dimotakis, F. Milia, (unpublished work).
30. P.N. Dimotakis, Rad. Effects Lett., **68**, 45 - 49 (1982).
31. P.N. Dimotakis, Materials Research Soc., Strasbourg Conf. 5 - 8 June 1984.
32. P.N. Dimotakis, H. Papaefthymiou, Radioch. Radionol. Lett. **48**, 263 - 70 (1981).
33. P.N. Dimotakis, H. Papaefthymiou, *ibid.* **50**, 131 - 38 (1981).
34. P.N. Dimotakis, B.D. Symeopoulos, *ibid.* **52**, 185 - 92 (1982).
35. P.N. Dimotakis, M. Soupioni, *ibid.* **54**, 309 - 16 (1982).
36. P.N. Dimotakis, H. Papaefthymiou, B.D. Symeopoulos, Radiation Effects, **91**, 39 - 51 (1985).
37. P.N. Dimotakis, B.D. Symeopoulos (subm. Radioch. Acta).
38. H. Papaefthymiou, Thesis, Patras University, Greece, 1983.
39. B. D. Symeopoulos, Thesis, *ibid.* (1984).
40. M. Soupioni, Thesis, *ibid.* 1985.
41. G. Albarrán, C. Archundia, A.G. Maddock, Radioch. Acta, **35**, 183 - 184 (1980).
42. S. Mishra, A. Patnaik, R. Sharma, D. Wagley, *ibid.* **34**, 189 - 193 (1983).
43. S. Mishra, R. Sharma, Radioch. Radioanal. Lett. **44**, 227 - 238 (1981).
44. T. Ladrielle, M. Cogneau, D. Apers, Radioch. Acta, **22**, 65 - 70 (1975).
45. R.S. Lokhande, Thesis, University of Poona, India, 1982.
46. A.M. Zhabotinski, Russ. J. Phys. Chem., **42**, 1649 (1968).