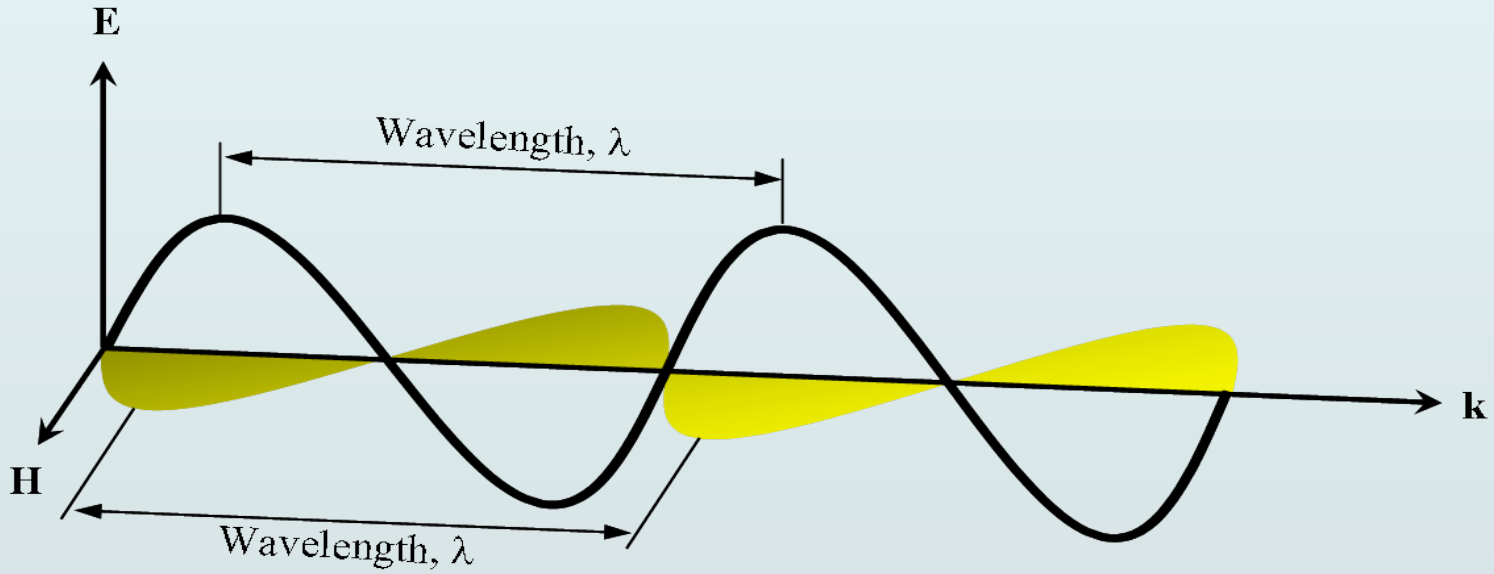
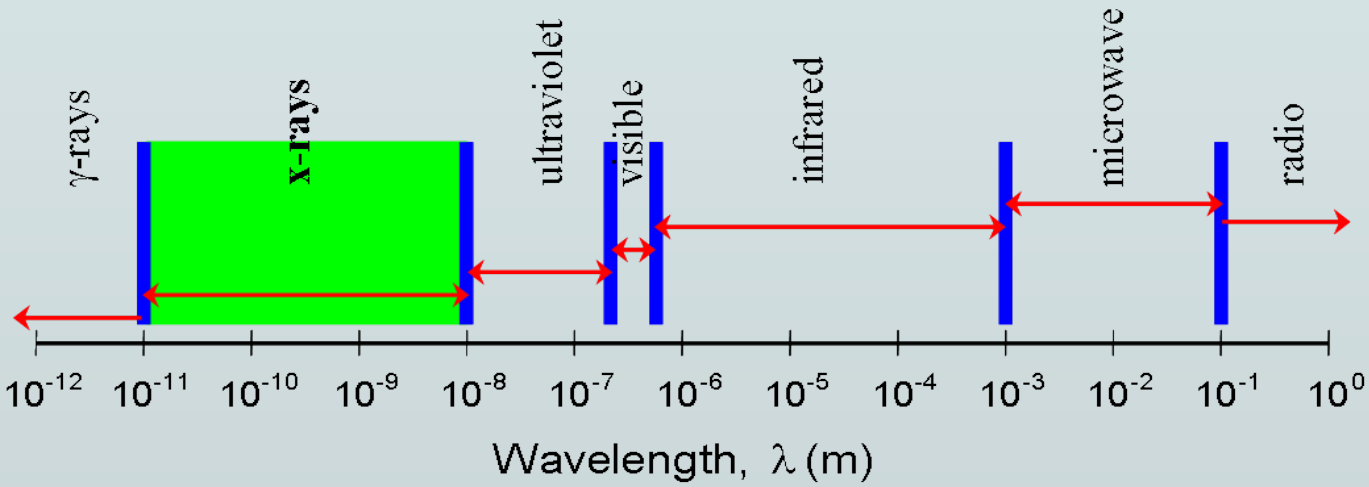
# Введение в рентгеновскую дифракцию

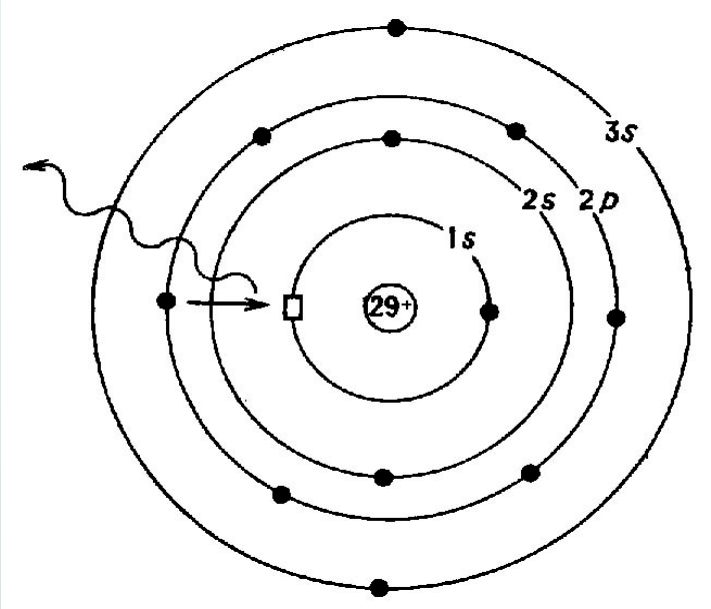
Е.В. Антипов
Химический факультет МГУ

## Литература:


1. V.K. Pecharsky & P.Y. Zavalij ”Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials”
2. А. Вест Химия твёрдого тела, т.1.
3. Л.М. Ковба, В.К. Трунов «Рентгенофазовый анализ»
4. "The Rietveld method" (Edited by R.A.Young)
5. "Structure Determination from Powder Diffraction Data" (Edited by W.I.F. David *et al.*)
6. www.ccp14.ac.uk


E
Wavelength, λ
k
H
Wavelength, λ


γ-rays
x-rays
ultraviolet
visible
infrared
microwave
radio
10-12 10-11 10-10 10-9 10-8 10-7 10-6 10-5 10-4 10-3 10-2 10-1 100
Wavelength, λ (m)




$K_\alpha$ - излучение 2p → 1s

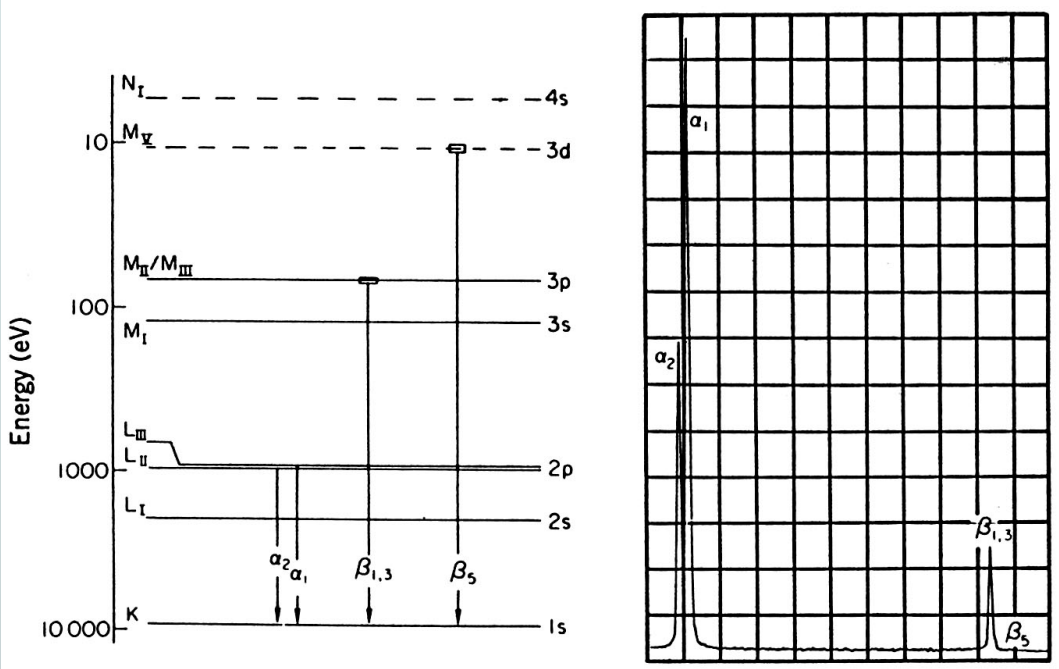
$K_\beta$ - излучение 3p → 1s

Закон Мозли (для К-серии):

$1/\lambda = R(Z-1)^2 \times (1-1/n^2)$ см$^{-1}$

R=109737 (конст.Ридберга)

n=2,3....



Характеристическое излучение:

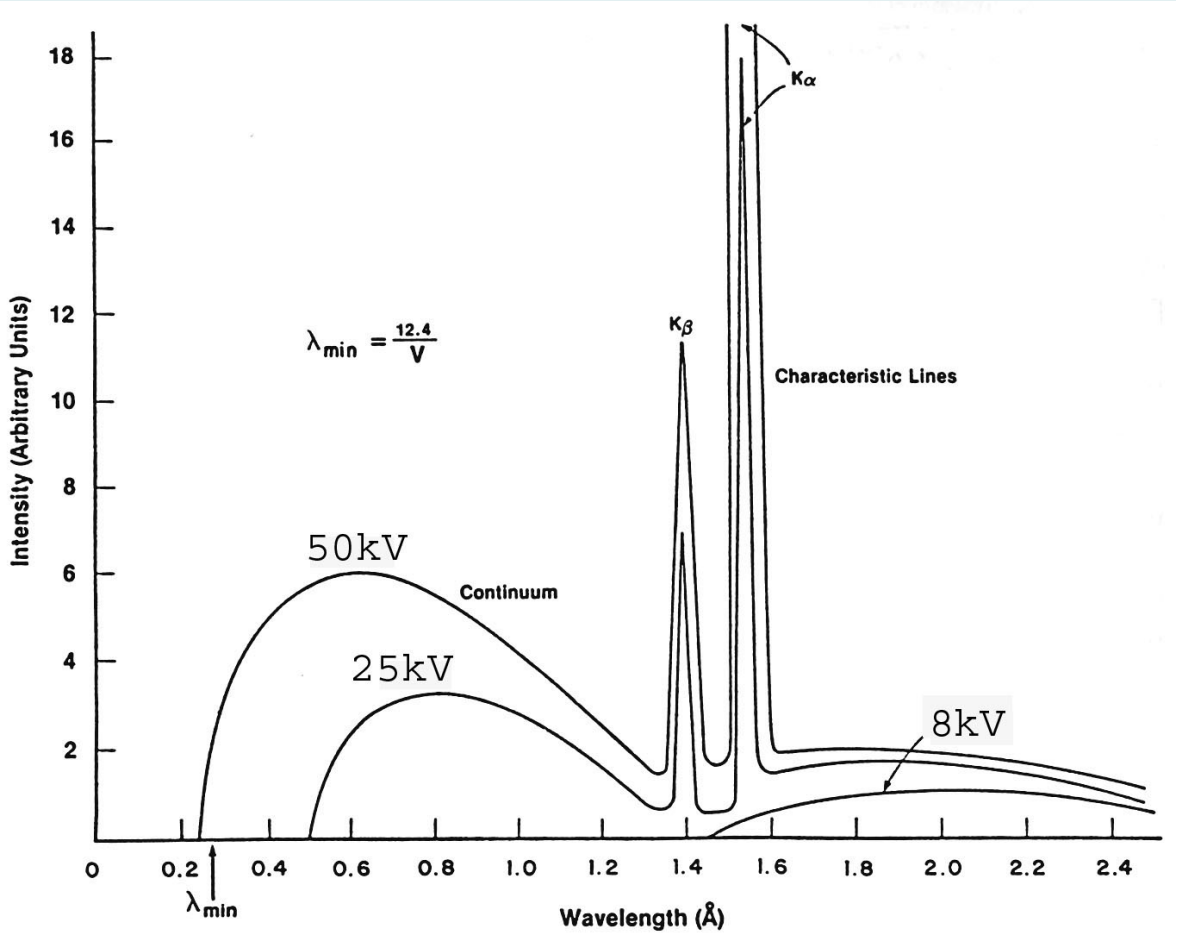
$$I=\alpha i(U-U_0)^n \quad \text{для } U<4U_0$$

$U_0$ - потенциал возбуждения

U - напряжение на трубке

i - сила тока

$$1.6<n<2$$

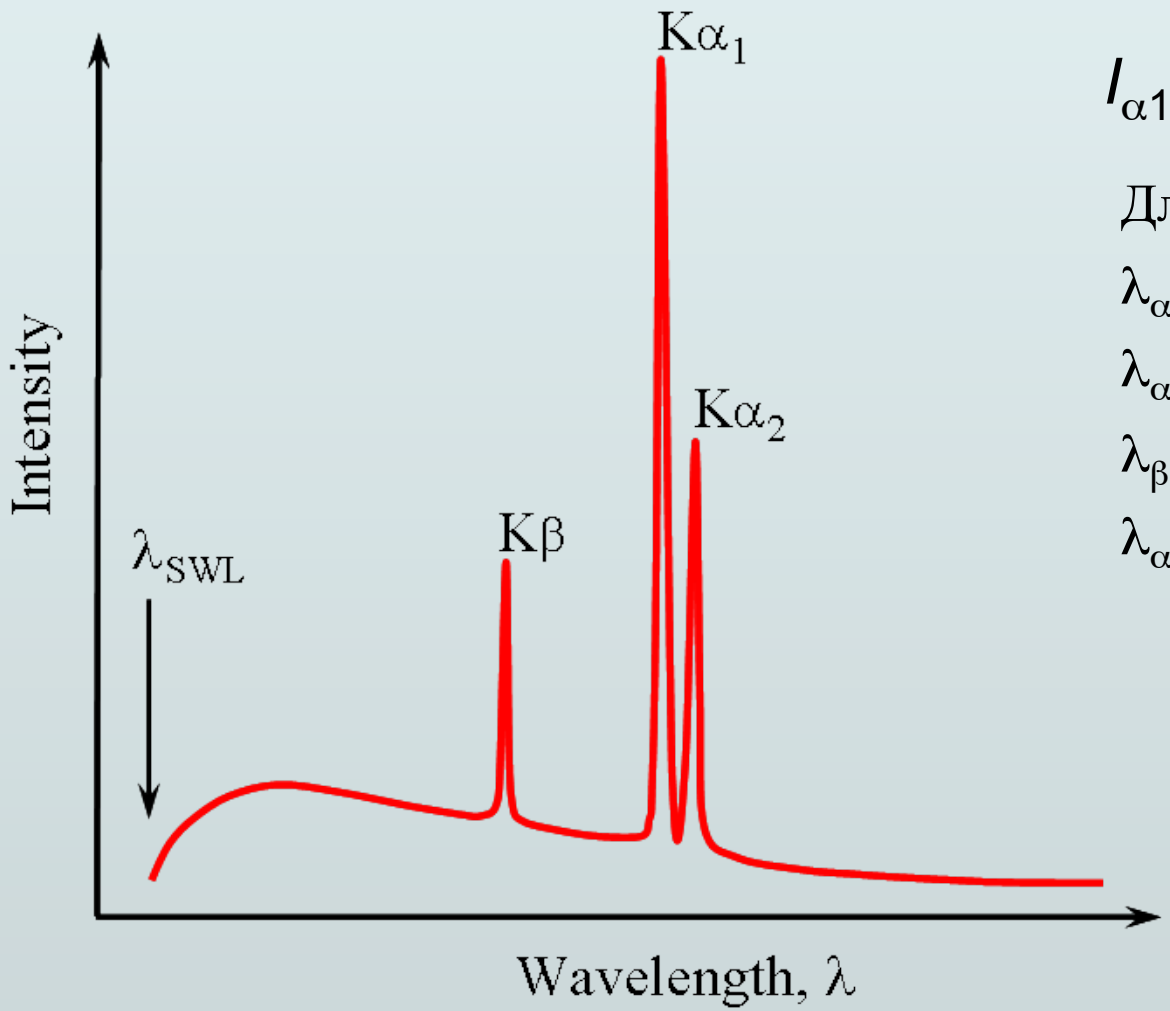



Белое излучение:

$$I=kiU^2Z$$

Для медного излучения $U_0 \approx 9$ kV

# Спектр испускания рентгеновских лучей




$I_{\alpha 1}:I_{\alpha 2}:I_{\beta 1}\approx 10:5:2$

Для Cu-излучения:

$\lambda_{\alpha 1}$= 1.540598 Å

$\lambda_{\alpha 2}$ = 1.5444 Å

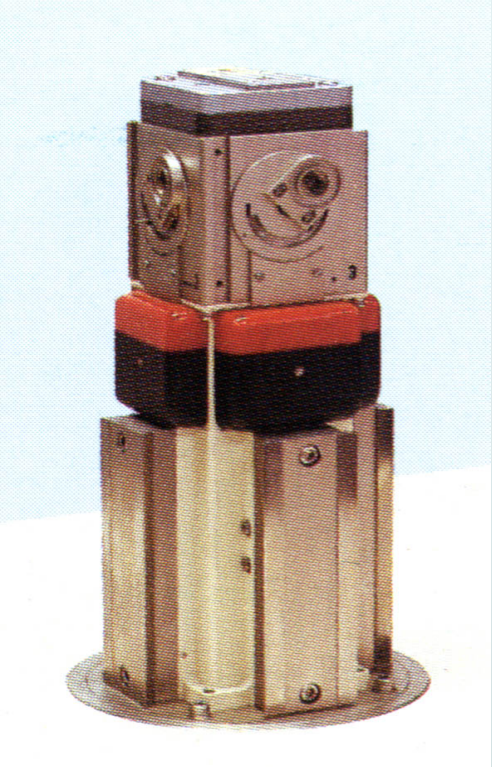
$\lambda_{\beta 1}$ = 1.393 Å

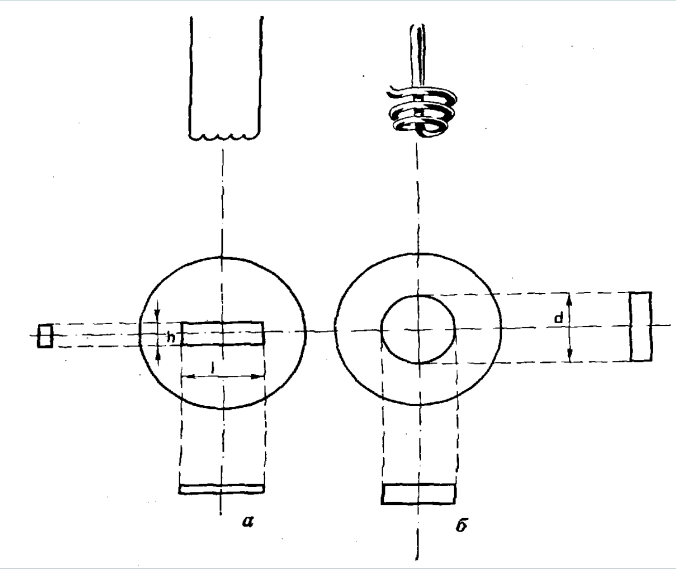
$\lambda_{\alpha}$ = 1.54184 Å

$\lambda_{\alpha 1}$ для

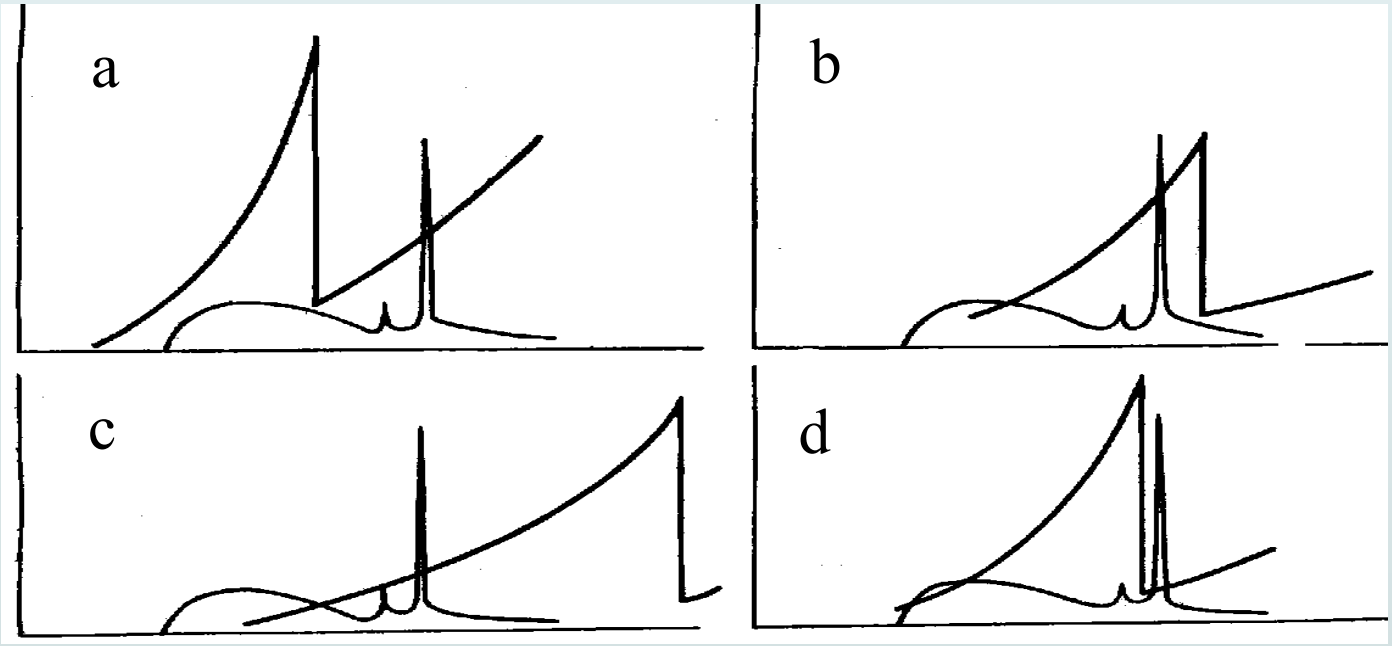
| | |
|---|---|
| Ag | 0.559407 Å |
| Mo | 0.709300 Å |
| Co | 1.788965 Å |
| Fe | 1.936042 Å |
| Cr | 2.289700 Å |

# Рентгеновские трубки





# Выбор излучения и фильтра




a, c - правильно; b - неправильно; d - выбор фильтра

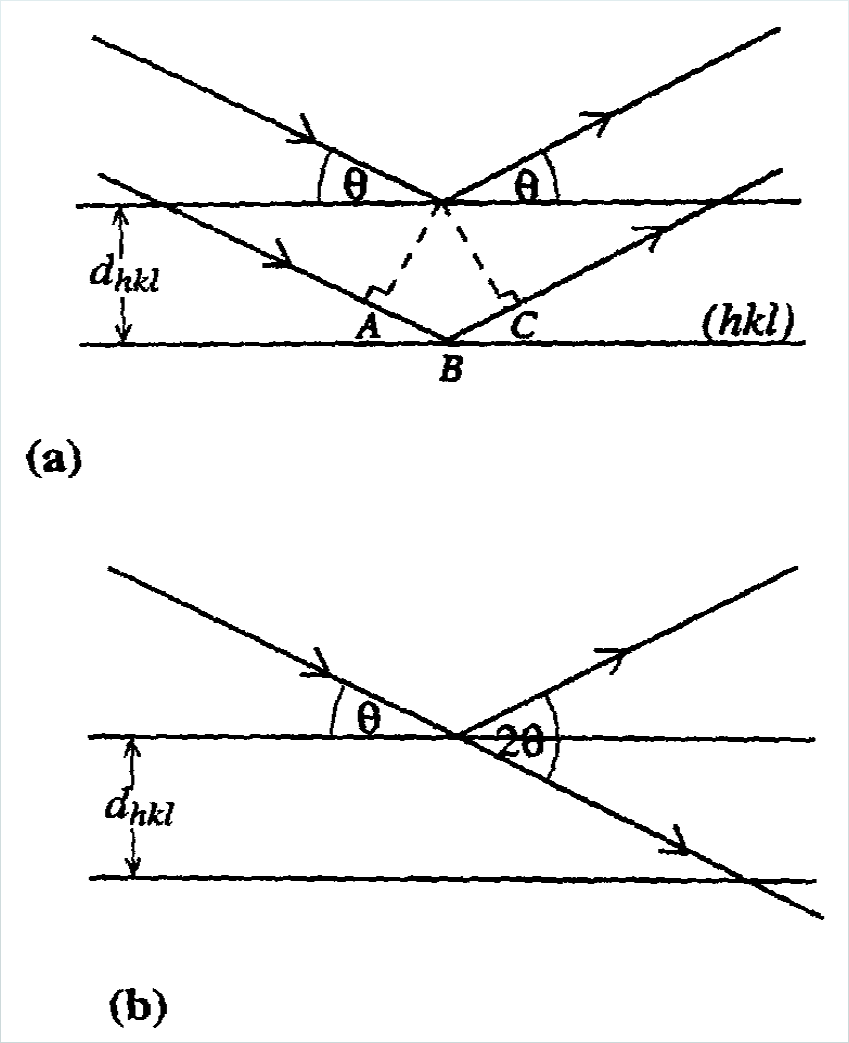
$\lambda_\beta < \lambda_{фил} < \lambda_\alpha$ - условие выбора фильтра

**Рентгенограмма** - набор межплоскостных расстояний (d, Å) и соответствующих интенсивностей (I)

| ! D | 2Theta | I(rel) | I(abs) | I(int) | FWHM | H | K | L | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 14.248472 | 6.1981 | 3.04 | 33 | 7.68 | 0.1781 | 0 | 1 | 0 | |
| 9.814859 | 9.0027 | 6.16 | 66 | 14.78 | 0.1694 | 1 | 0 | 0 | |
| 9.587812 | 9.2164 | 2.66 | 28 | 6.36 | 0.1688 | 1 | 1 | 0 | |
| 7.140107 | 12.3866 | 4.38 | 47 | 9.89 | 0.1596 | -1 | 1 | 0 | M |
| 5.121028 | 17.3024 | 24.07 | 258 | 50.16 | 0.1472 | -1 | -1 | 1 | |
| 4.758203 | 18.6331 | 25.94 | 278 | 52.98 | 0.1443 | 0 | 1 | 1 | |
| 3.736961 | 23.7913 | 68.18 | 729 | 130.34 | 0.1350 | 0 | -3 | 1 | |

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

$\theta$ – зависит от $\lambda$




$$AB+BC=n\lambda$$

$$AB=BC=d_{hkl}\sin\theta$$

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$$

$$2d_{100}\sin\theta=2\lambda$$

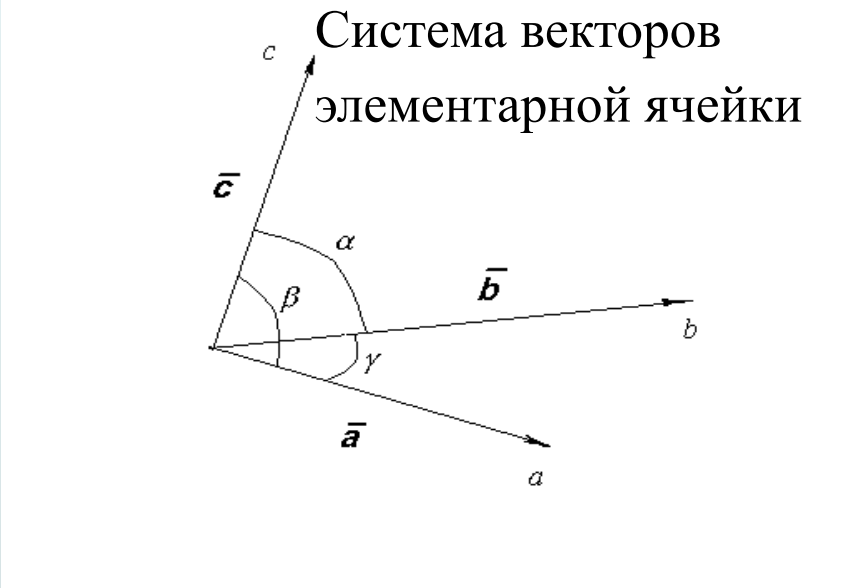
$$\Downarrow$$

$$2(d_{100}/2)\sin\theta=\lambda$$

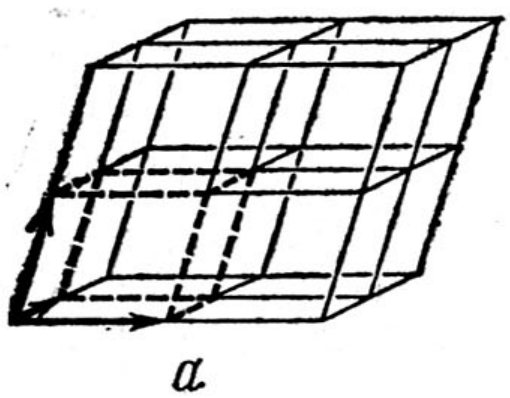
$$\Downarrow$$

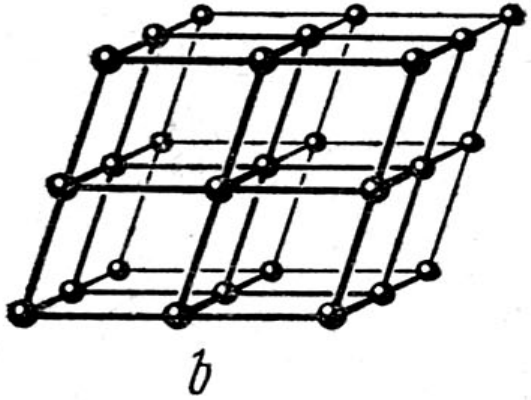
$$2d_{200}\sin\theta=\lambda$$

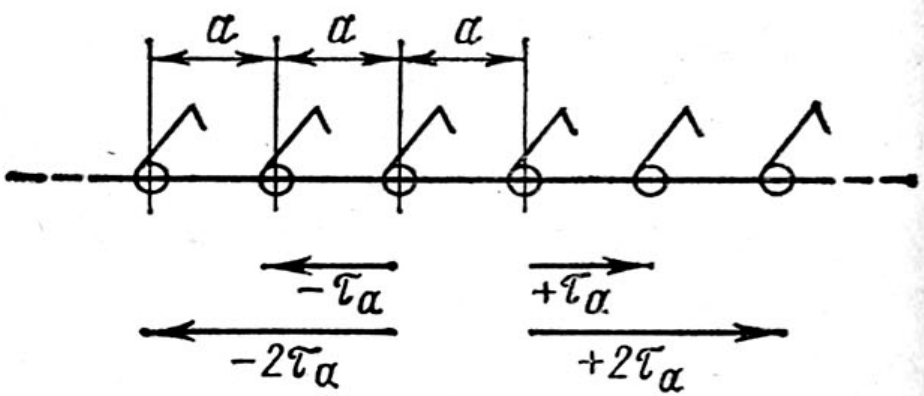
$$\boldsymbol{\lambda=2d_{hkl}\sin\theta}$$

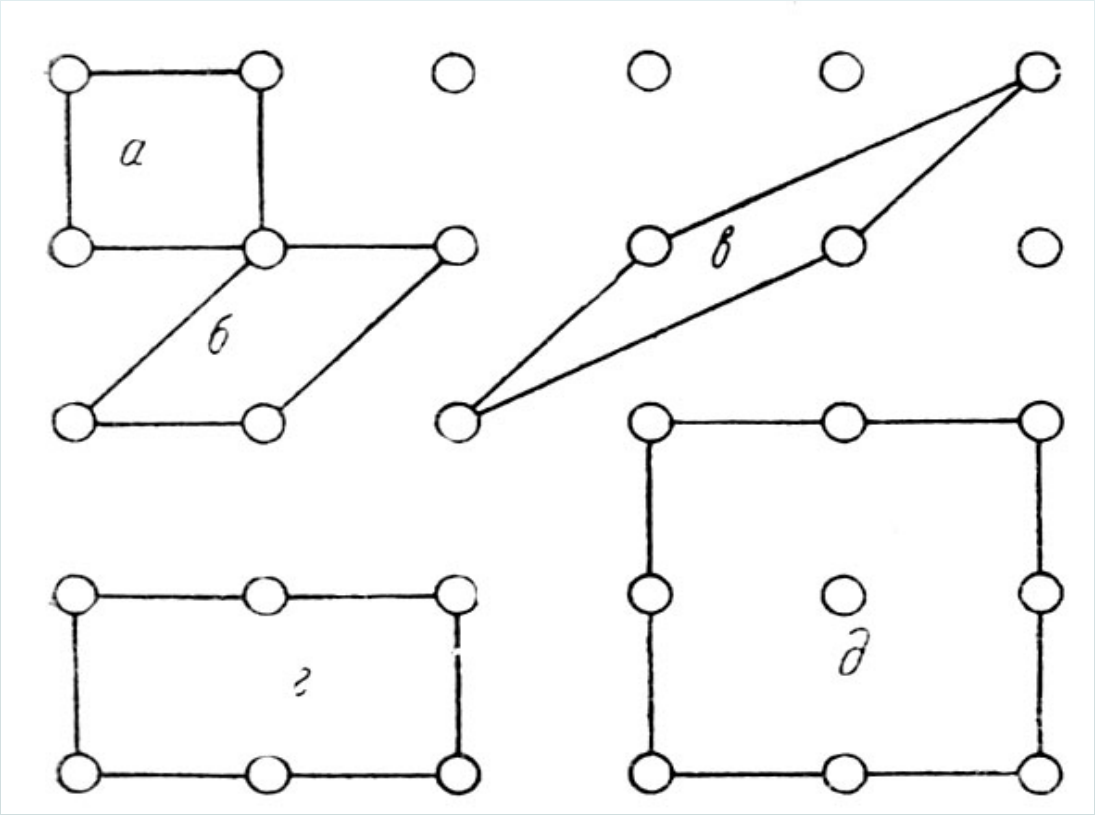



Элементарная ячейка – это условно выбранный трехмерный полиэдр, основанный на трех некомпланарных векторах, смещение которого на величину и в направлении любого из этих векторов показывает среднее расположение атомов в новой ячейке.





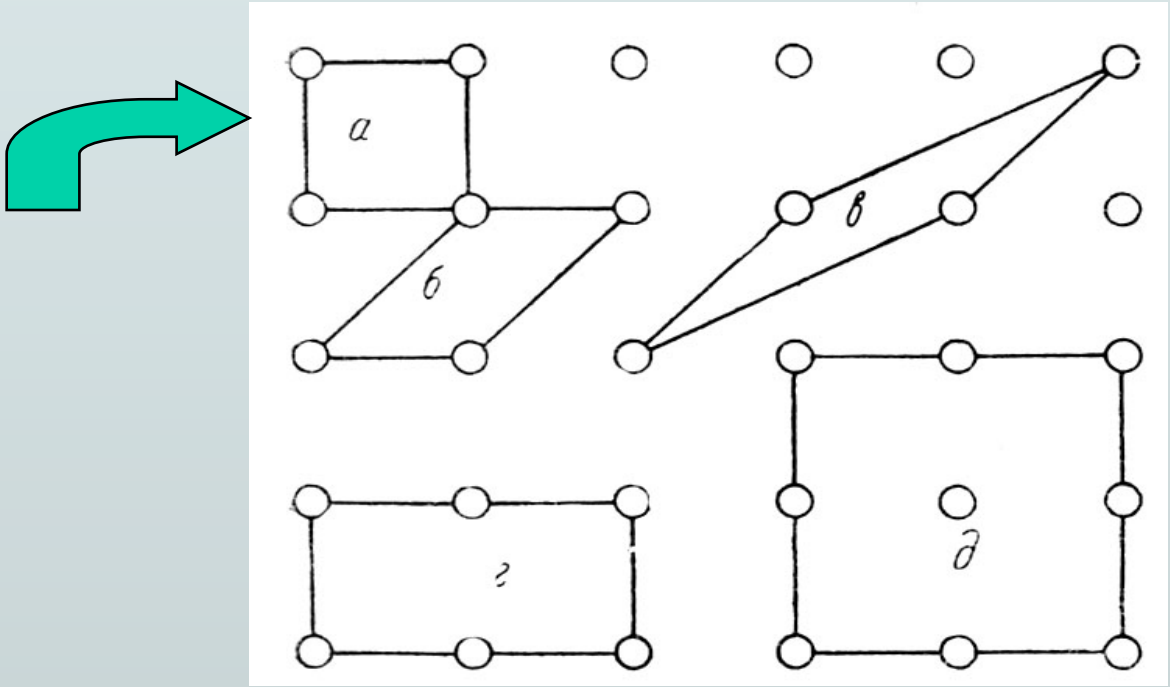

Какой же из них?

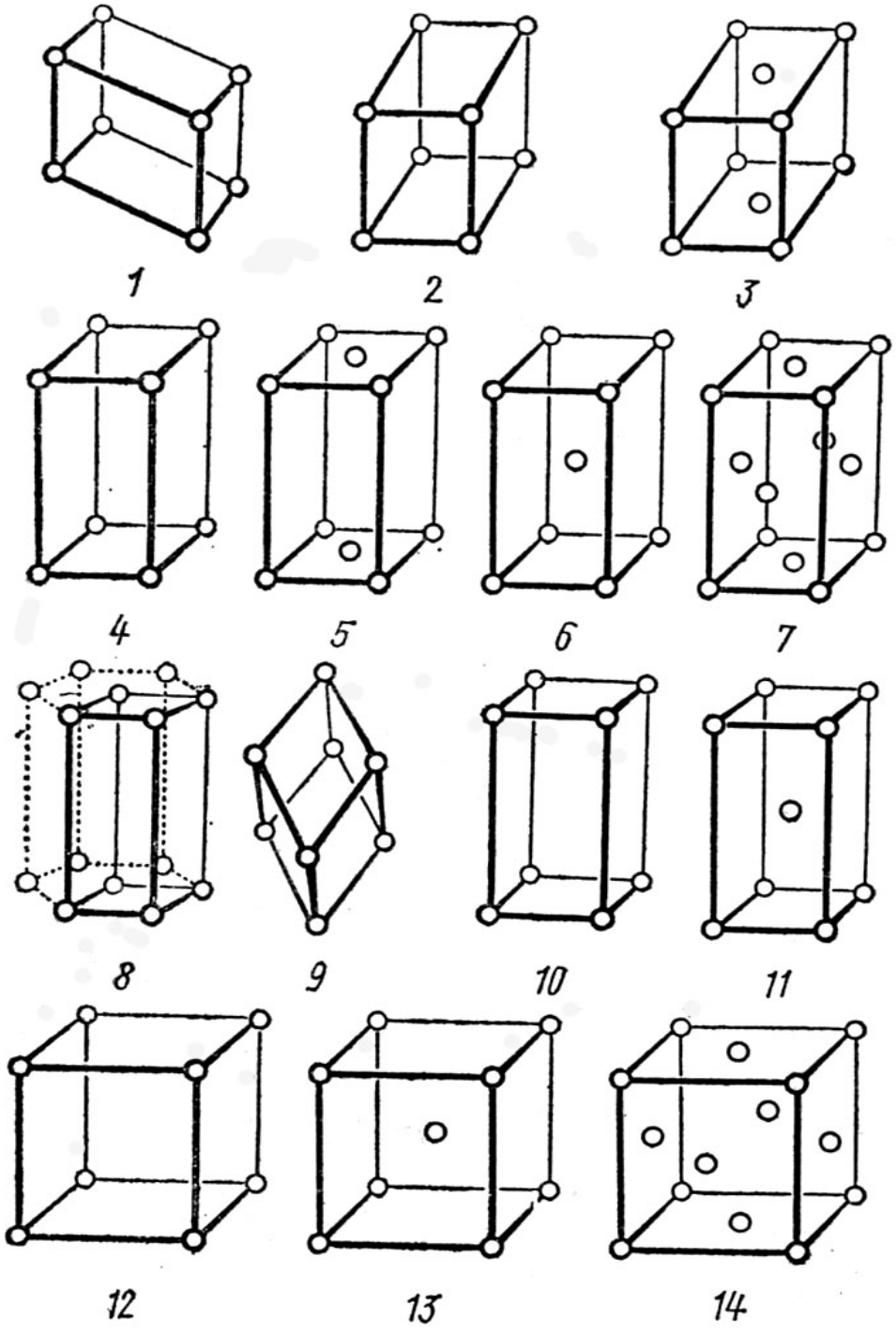
# Правила выбора элементарной ячейки

1. Симметрия ячейки такая же, как и симметрия решётки

2. Число прямых углов максимально

3. Объём минимальный при соблюдении 1 и 2.






# Решётки Бравэ

1 – триклинная

2,3 – моноклинная

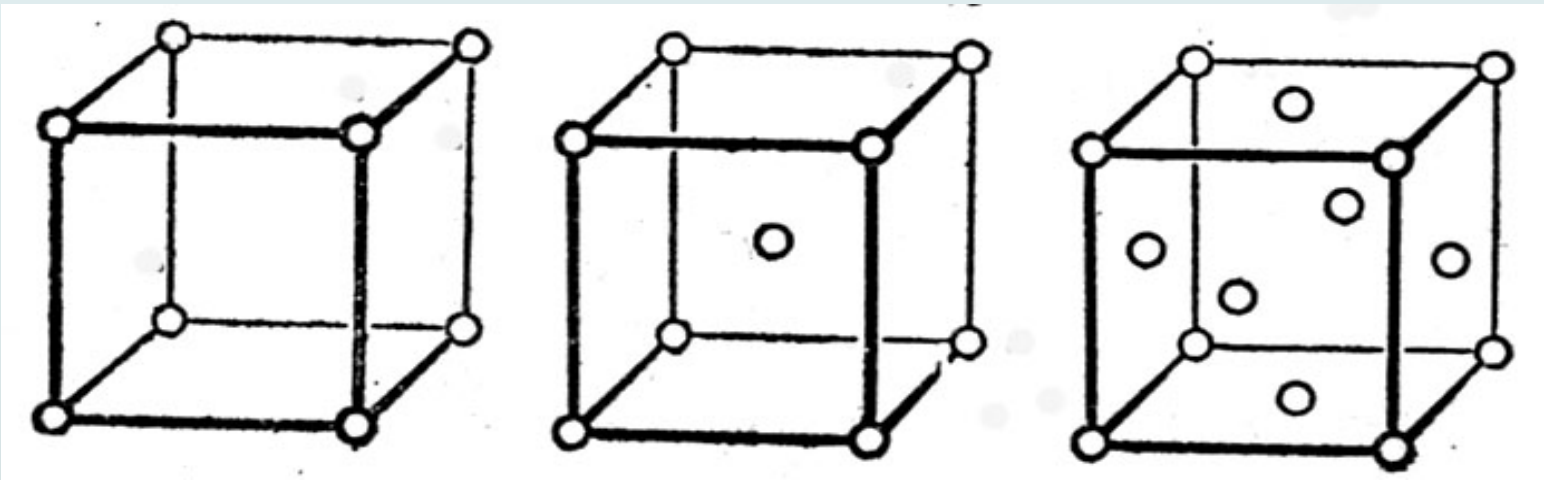
4-7 – (орто)ромбическая

8,9 – гексагональная

10,11 – тетрагональная

12-14 - кубическая

**P** **I** **F**



Примитивный

Объёмно-центрированный

½ ½ ½

Гране-центрированный

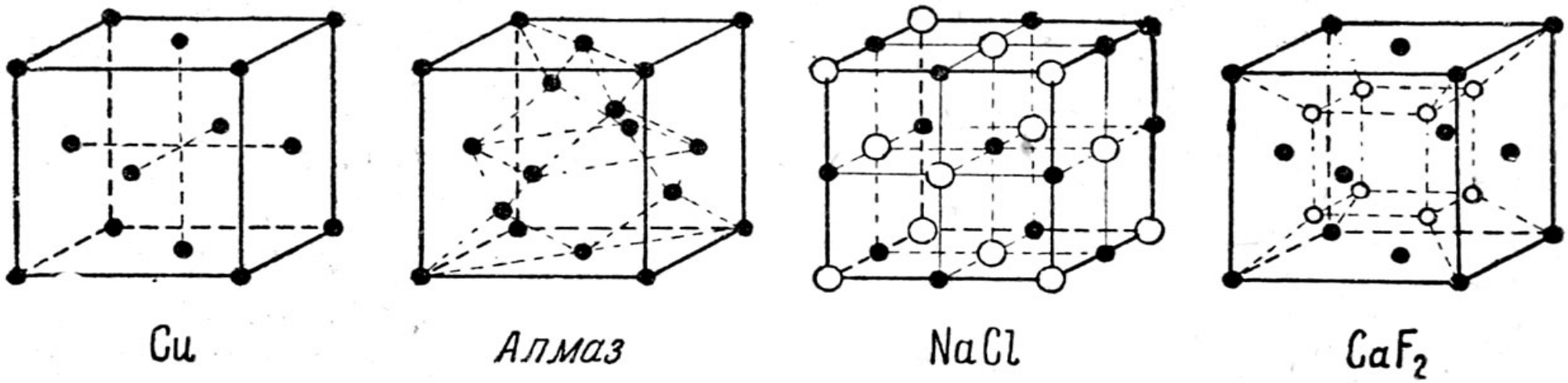
½ ½ 0

½ 0 ½

0 ½ ½

Дополнительные трансляции в кубической ячейке

# Разные структуры с одинаковой решёткой Бравэ



# Соотношение параметров и углов элементарных ячеек для различных сингоний

| Симметрия | Соотношения параметров |
|---|---|
| триклинная | $a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$ |
| моноклинная | $a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq 90° \; \gamma = 90°$ |
| ромбическая | $a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$ |
| гексагональная | $a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90° \; \gamma = 120°$ |
| тетрагональная | $a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$ |
| кубическая | $a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$ |

14 решёток Бравэ

+

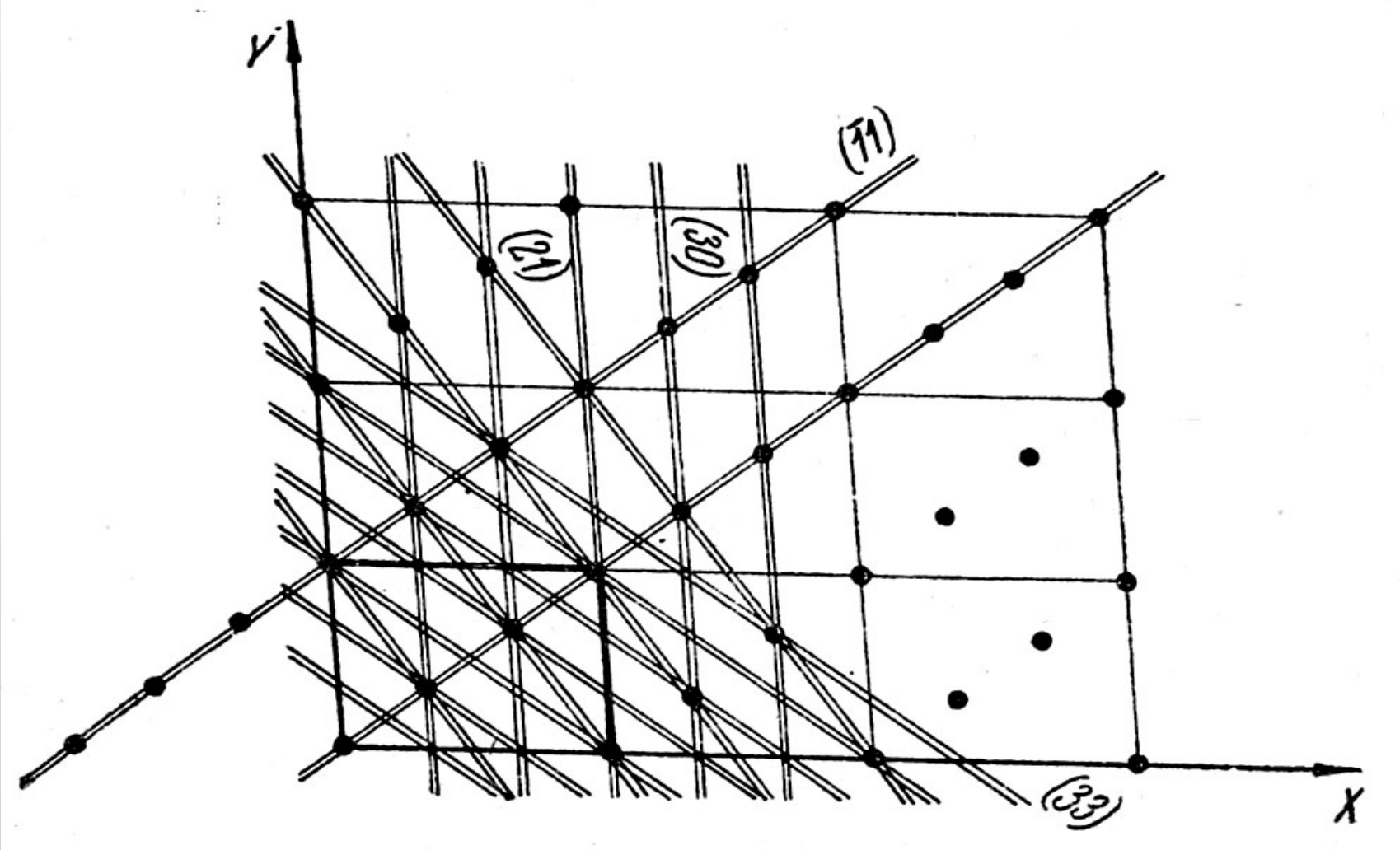
элементы симметрии

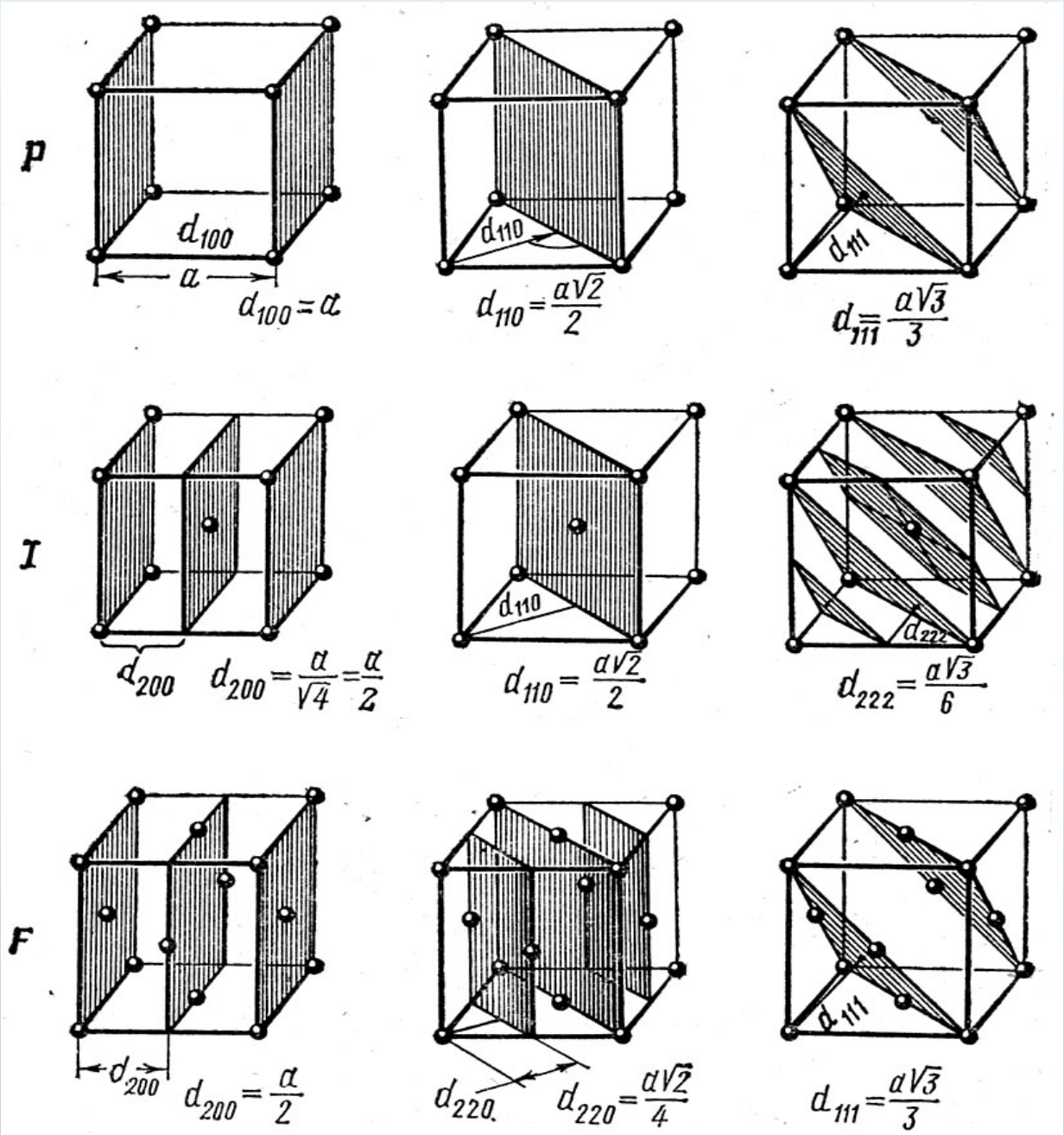
⇩

230 пространственных групп

| Симметрия | Типы центрировки |
|---|---|
| триклинная | P |
| моноклинная | P, C |
| ромбическая | P, C, I, F |
| гексагональная | P, R |
| тетрагональная | P, I |
| кубическая | P, I, F |

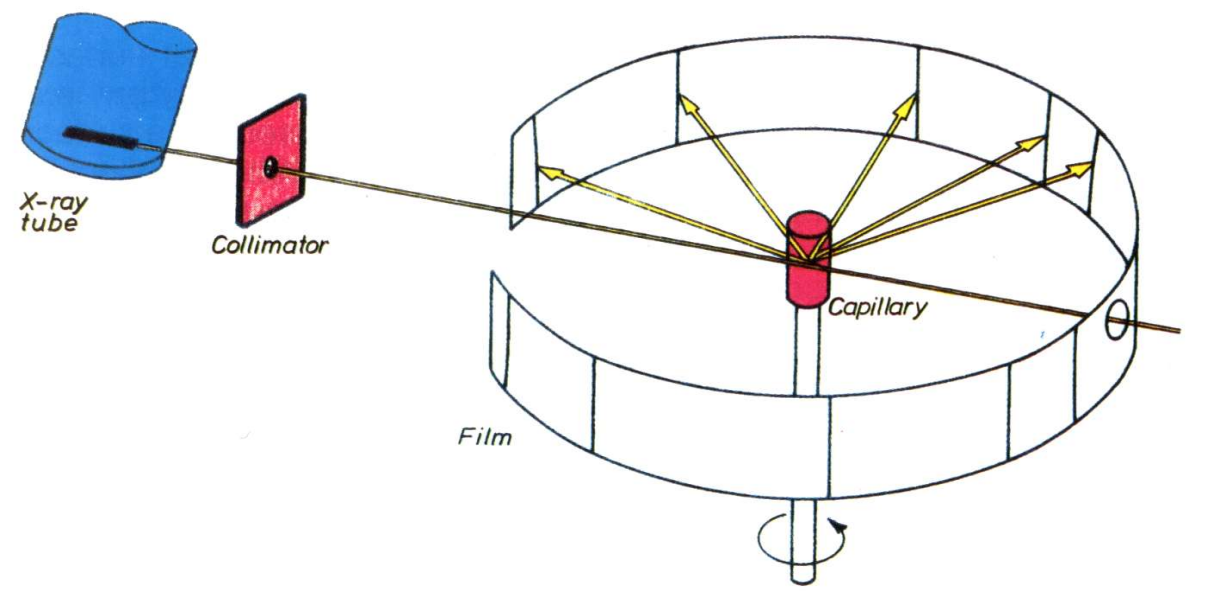
# Индексы Миллера






Плоскости с максимальными d в кубических ячейках

# Рентгеновские дифракционные методы




**ФОТО**

**СЧЁТЧИК**

## Рентгеновские камеры

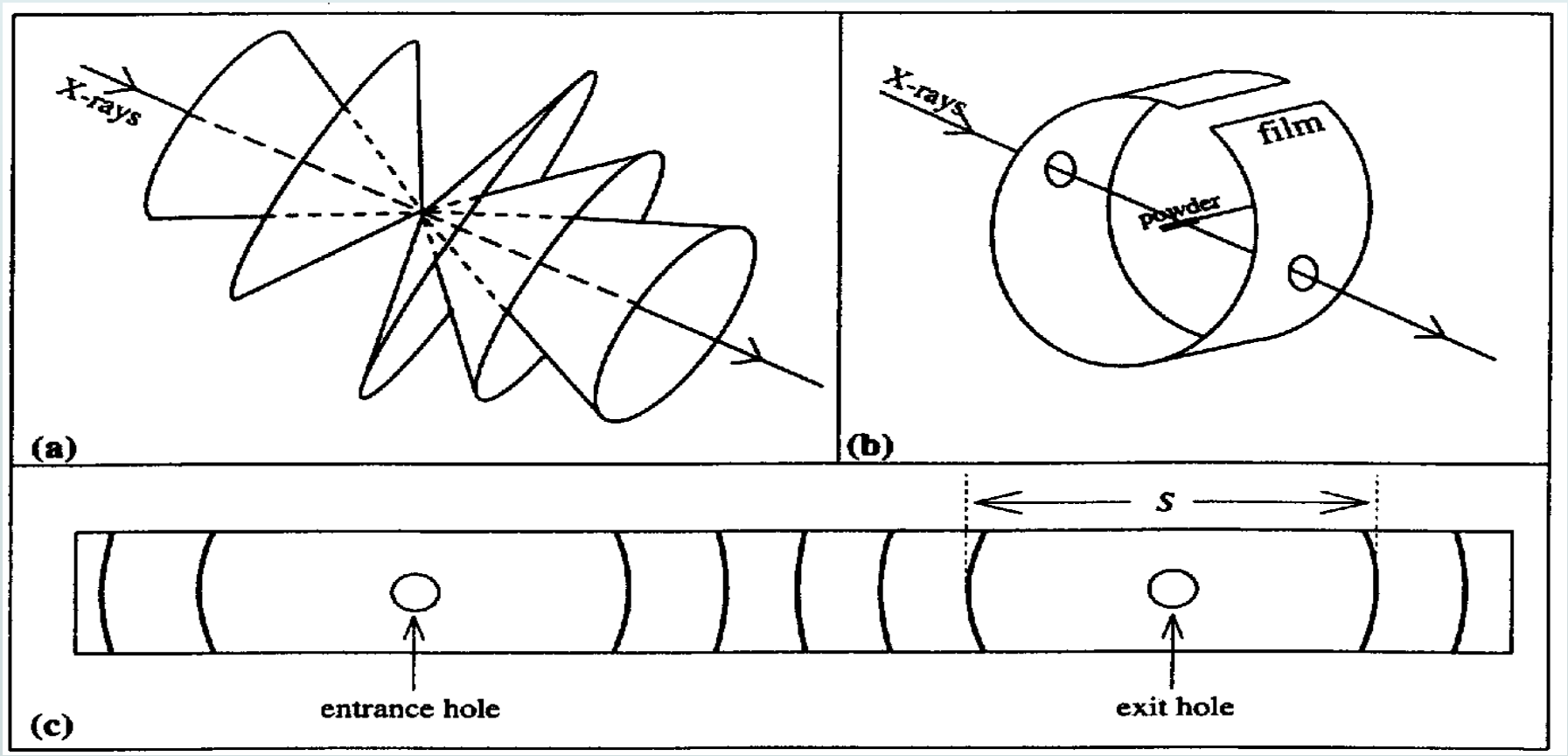
Дебая-Шерера
Гинье

Гандольфи
(Монокристальные камеры)

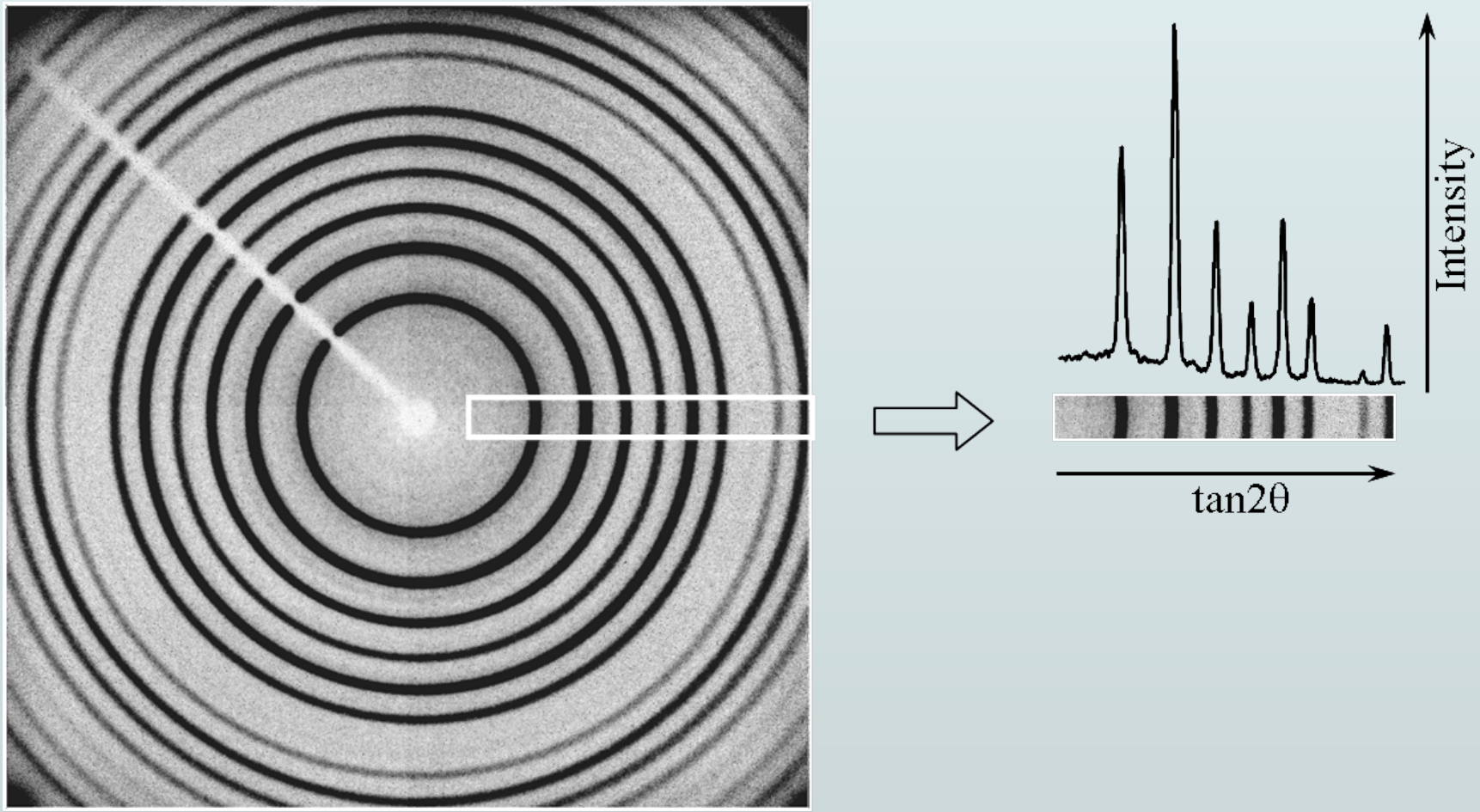
## Дифрактометры

Геометрия:
- на отражение
- на прохождение

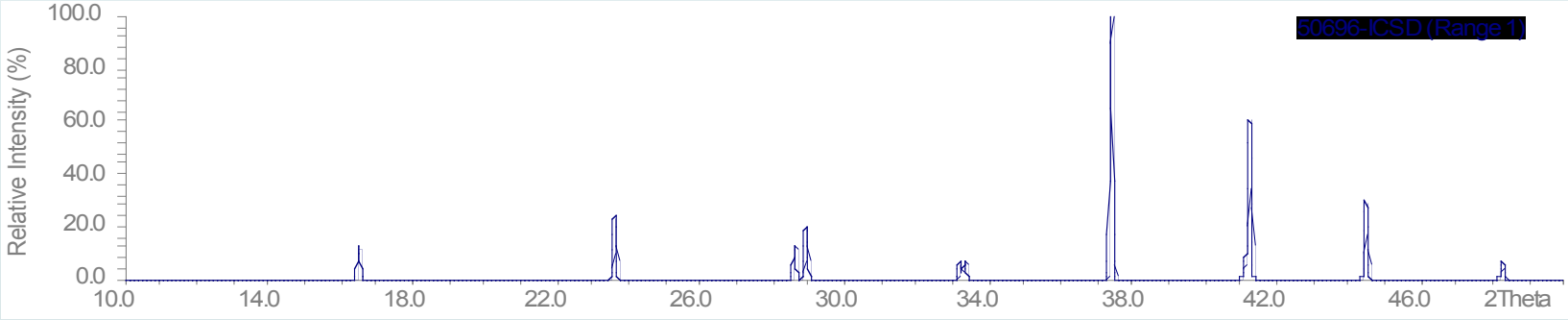
Гинье-тип
Дебая Шерера-тип
(Монокристальные)



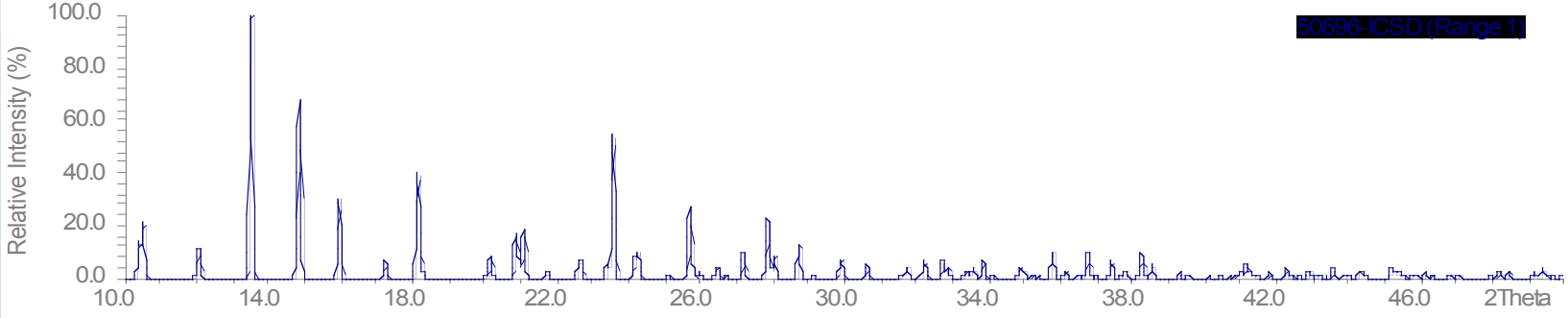

$$\frac{S}{2\pi R} = \frac{4\theta}{360}$$


Intensity
tan2θ

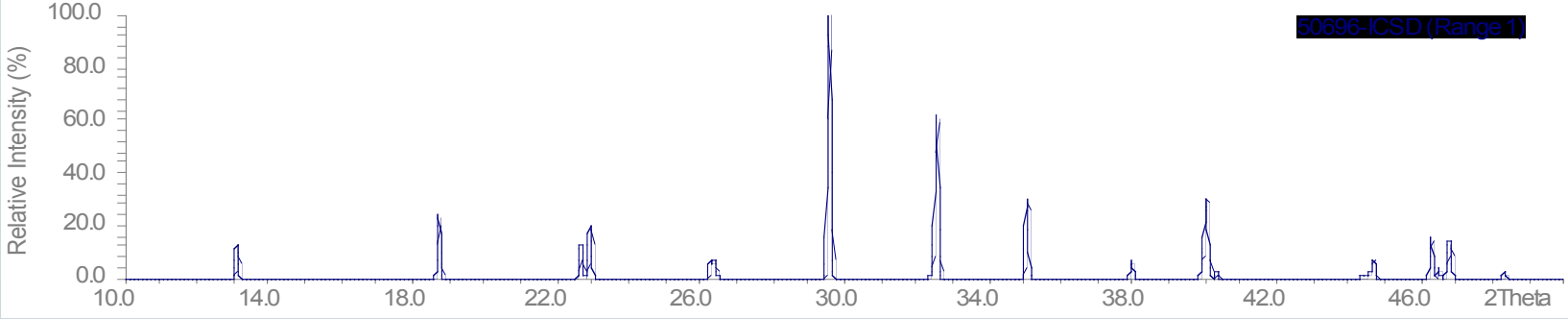
# Выбор длины волны для порошкового эксперимента




Fe

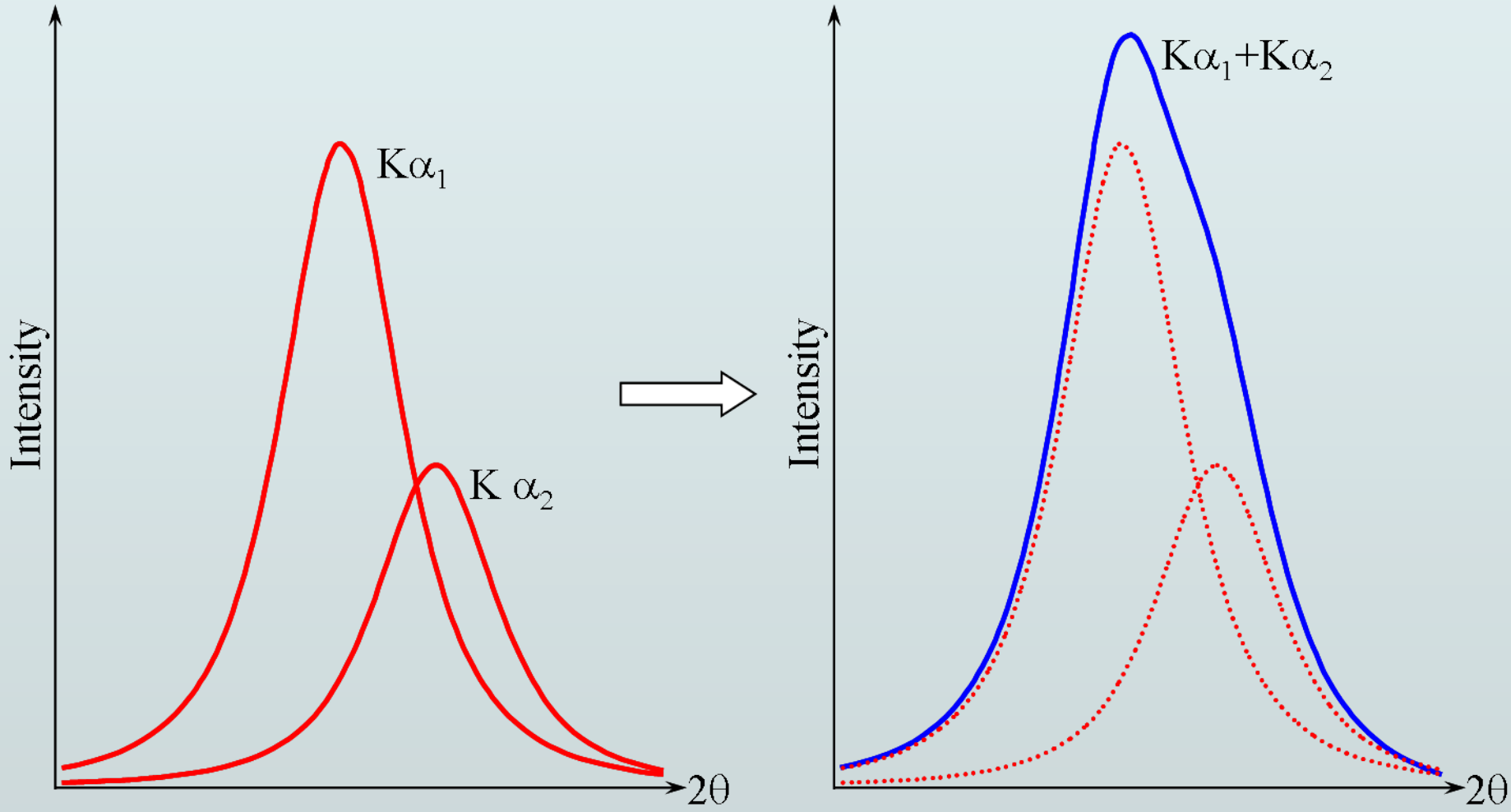



Mo

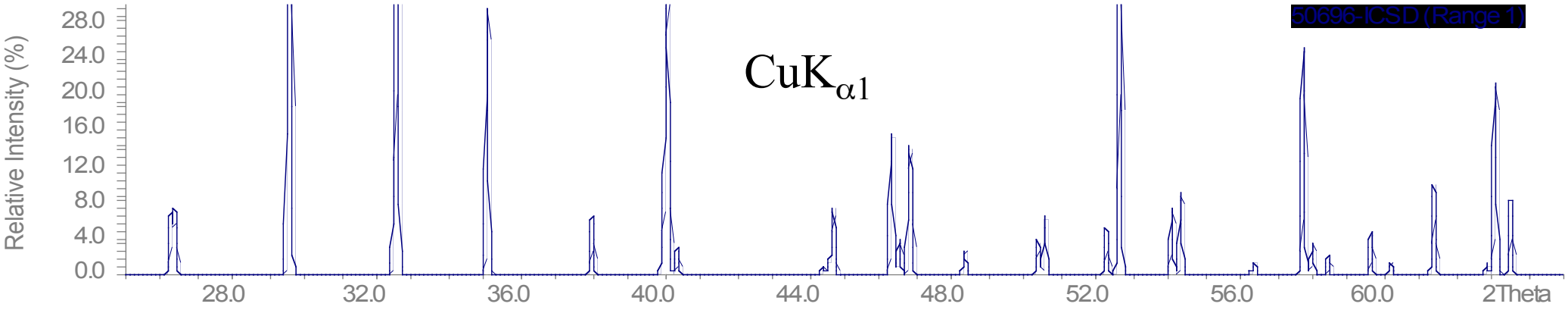


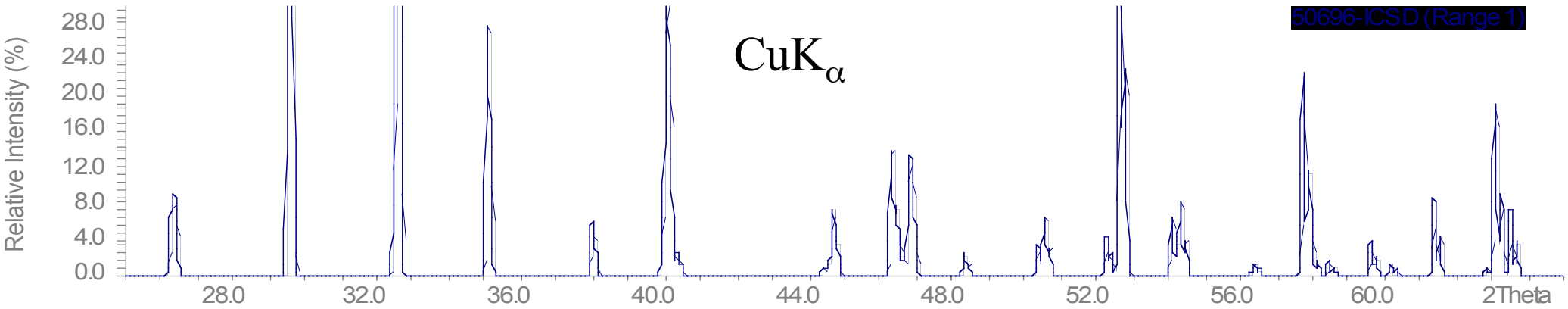

Cu

Mo, Cu, Fe ???

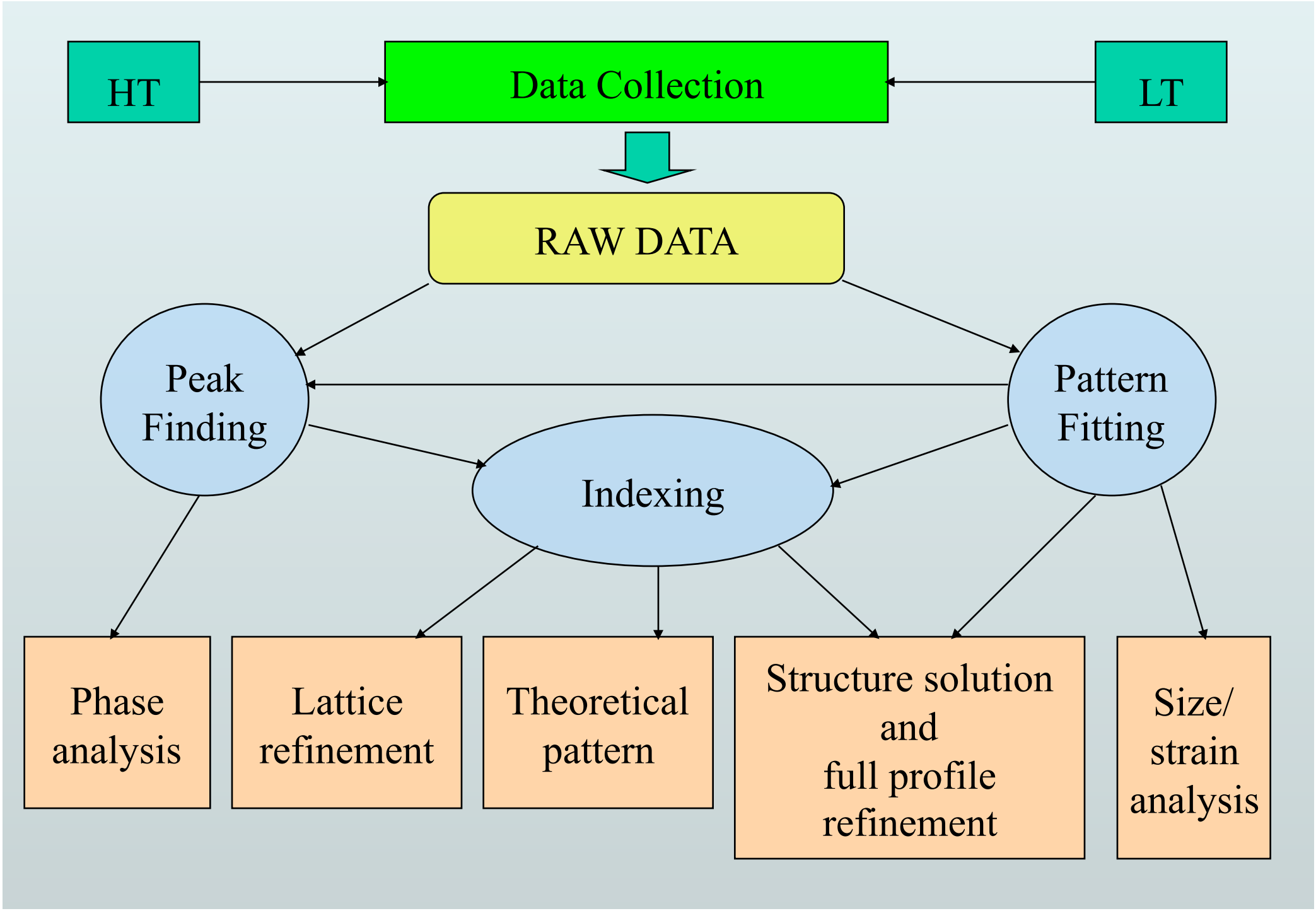

Intensity
Kα1
K α2
2θ
Intensity
Kα1+Kα2
2θ

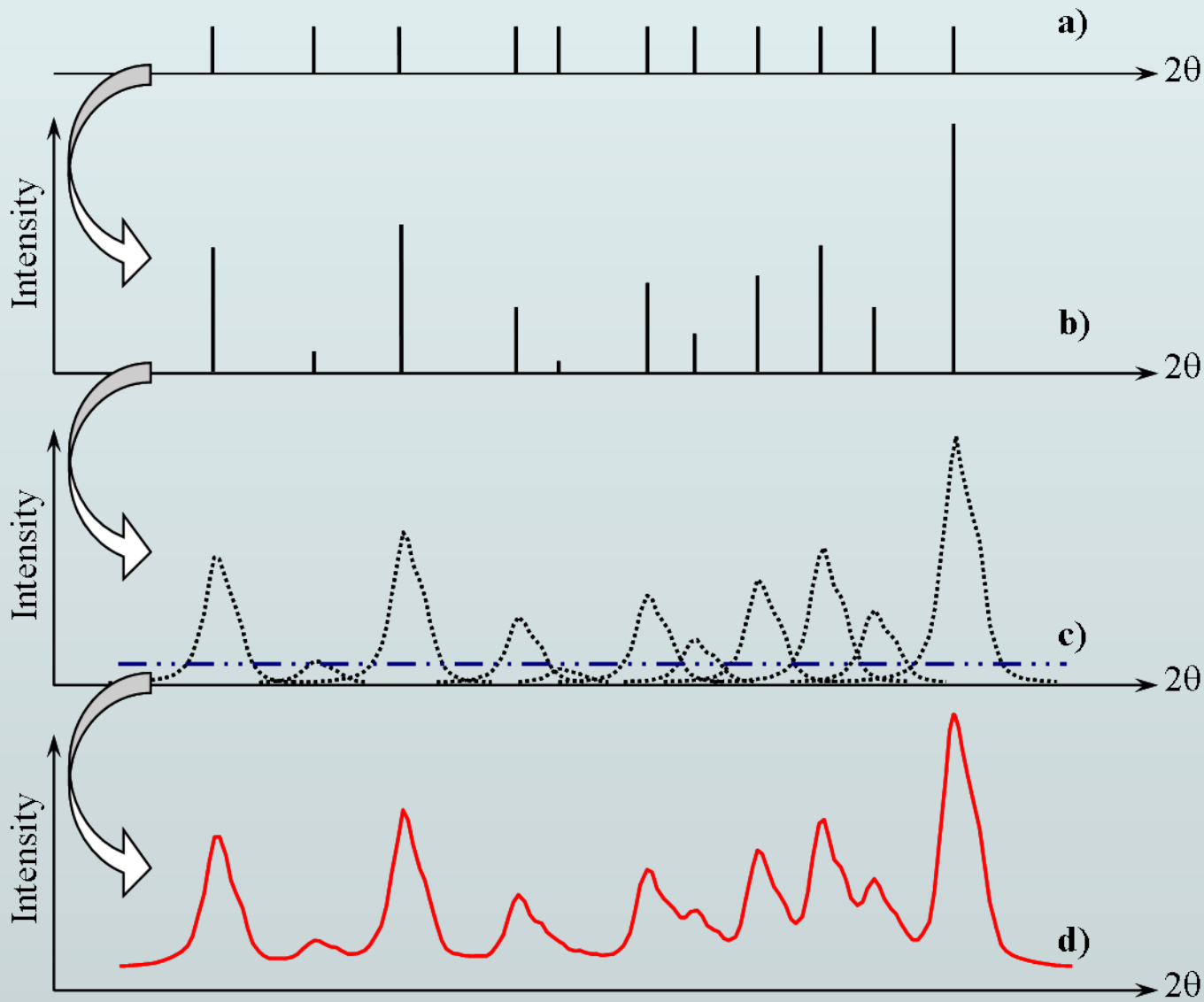
# Влияние типа излучения на вид рентгенограммы




$CuK_{\beta}$ ???


HT
Data Collection
LT
RAW DATA
Peak Finding
Pattern Fitting
Indexing
Phase analysis
Lattice refinement
Theoretical pattern
Structure solution and full profile refinement
Size/ strain analysis


a)
2θ
Intensity
b)
2θ
Intensity
c)
2θ
Intensity
d)
2θ

# Качественный РФА

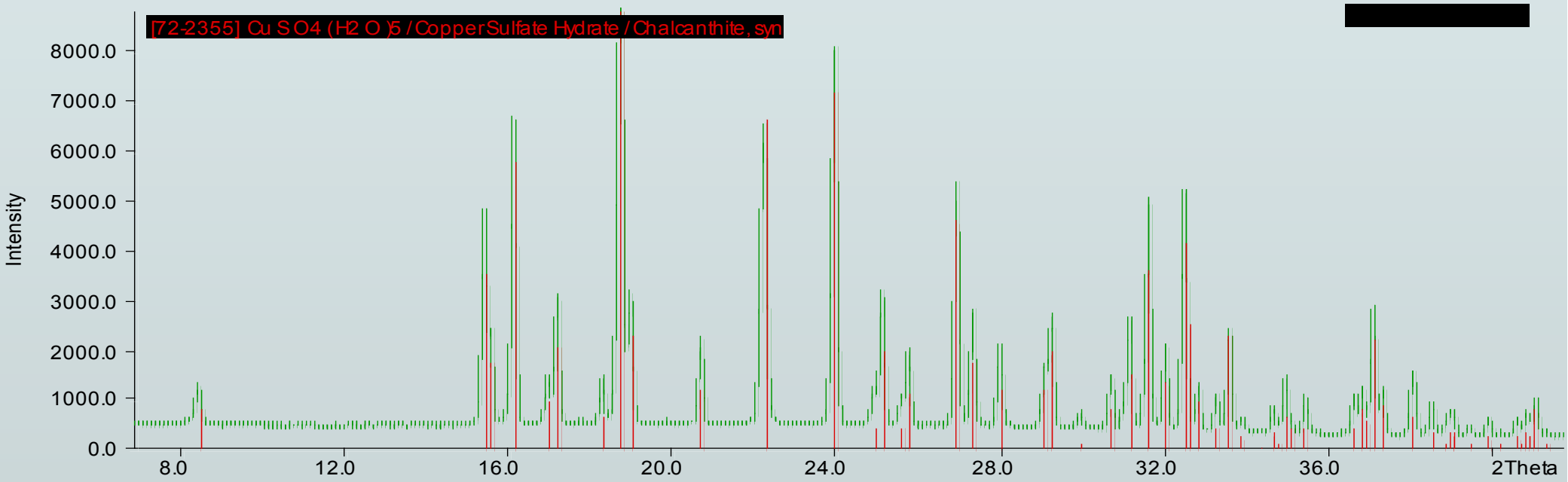
<u>Область применения:</u>

Идентификация известных соединений.

Построение фазовых диаграмм.

Поиск новых соединений.

Контроль технологических процессов



# Количественный РФА

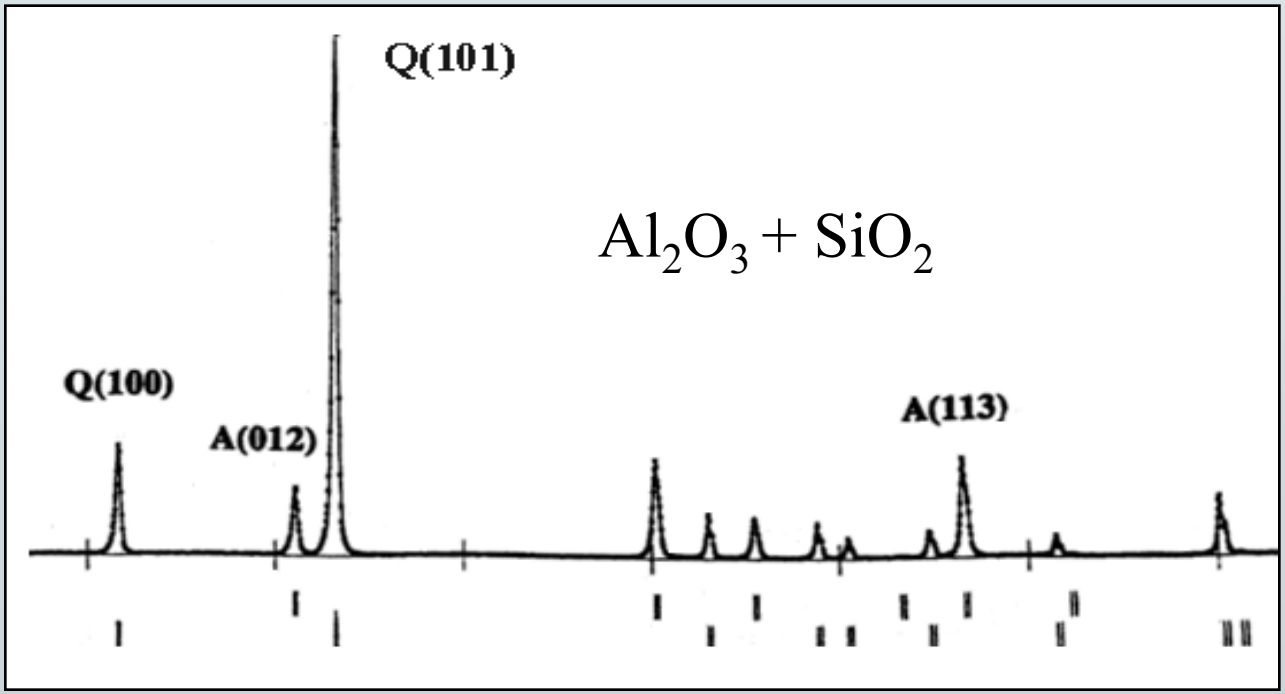
$$I_{i\alpha}=K_{i\alpha}X_{\alpha}/\mu_{\rho}$$

$I_{i\alpha}$ - интенсивность линии на рентгенограмме;

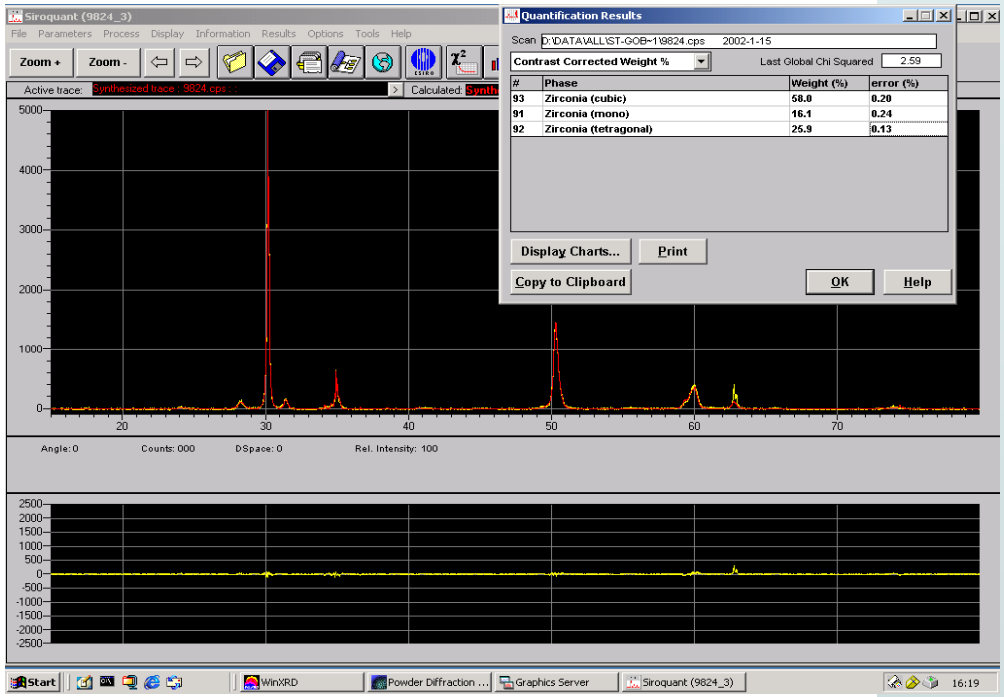
$K_{i\alpha}$ - константа, зависит от структуры, экспериментальных условий и т.д.

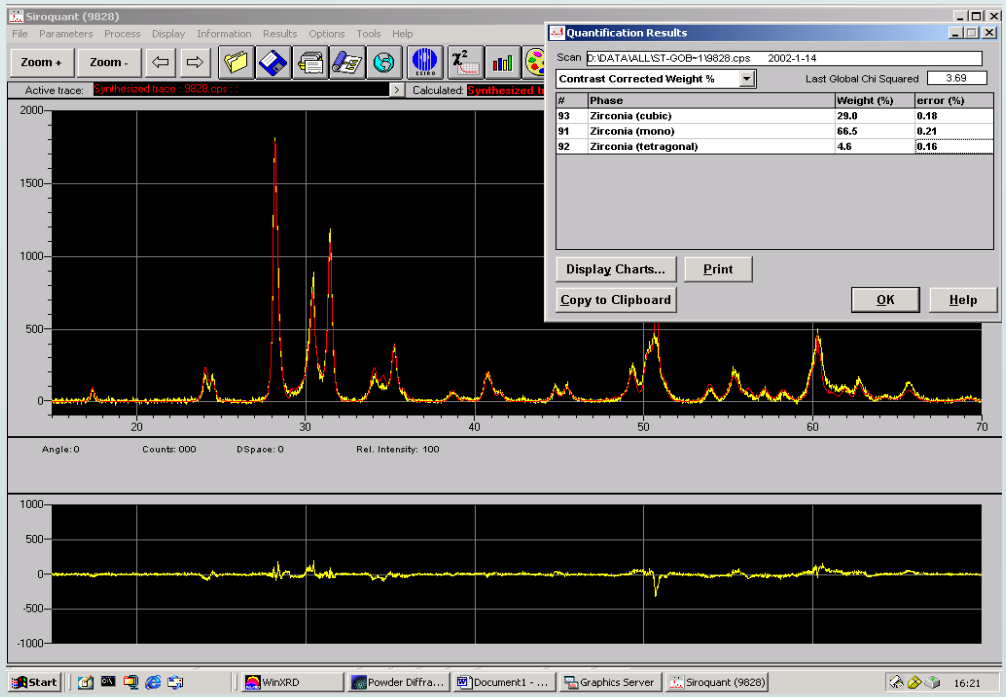
$X_{\alpha}$ - весовая доля вещества $\alpha$;

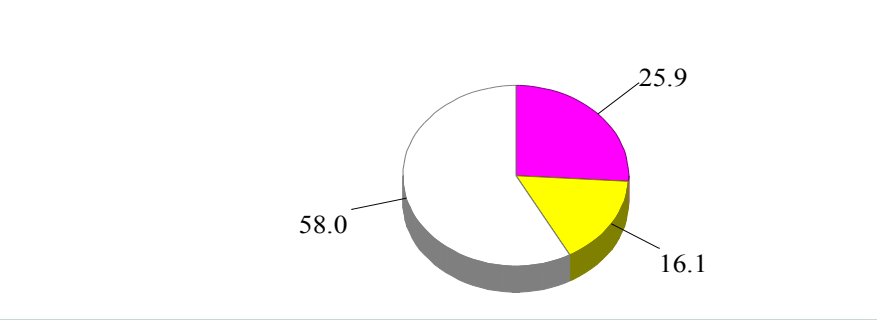
$\mu_{\rho}$ - массовый коэффициент поглощения смеси.



# Количественный анализ полиморфизма $ZrO_2$



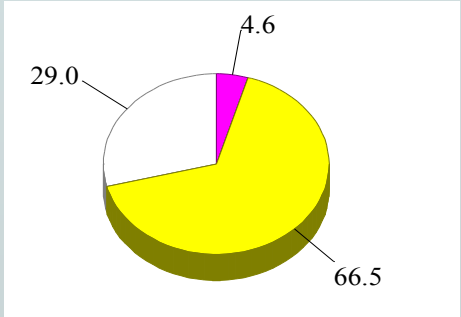




Zirconia (cubic)

Zirconia (mono)

Zirconia (tetra)



# Определение параметров элементарных ячеек

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^* + 2lhc^*a^*\cos\beta^*$$

где:

$d_{hkl}$ - межплоскостное расстояние

$$a^* = \frac{bc\sin\alpha}{V} \qquad b^* = \frac{ca\sin\beta}{V} \qquad c^* = \frac{ba\sin\gamma}{V}$$

$$\begin{cases} Ah_1^2 + Bk_1^2 + Cl_1^2 + Dh_1k_1 + Ek_1l_1 + Fh_1l_1 = Q_1 + \varepsilon_1 \\ Ah_2^2 + Bk_2^2 + Cl_2^2 + Dh_2k_2 + Ek_2l_2 + Fh_2l_2 = Q_2 + \varepsilon_2 \\ \dots\dots\dots\dots \\ Ah_m^2 + Bk_m^2 + Cl_m^2 + Dh_mk_m + Ek_ml_m + Fh_ml_m = Q_m + \varepsilon_m \end{cases}$$

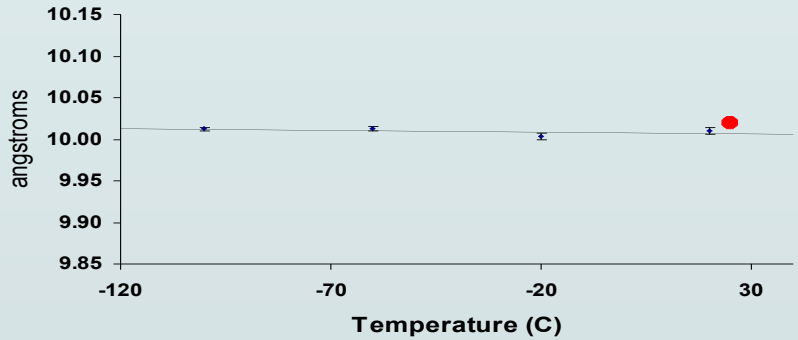
Аналитические методы индицирования

Использование компьютерных программ

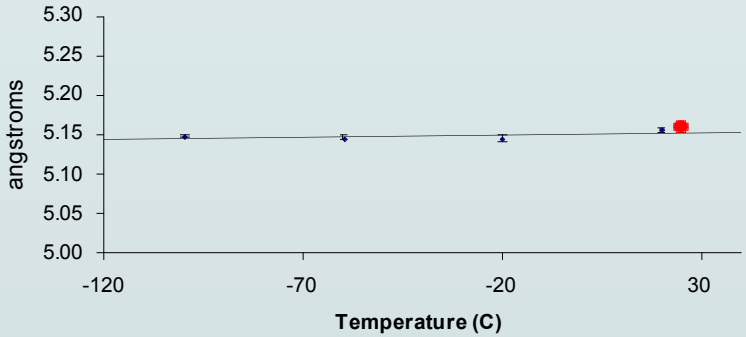
Уточнение параметров методом МНК

Анализ систематических погасаний $\Rightarrow$ возм. пространственная группа

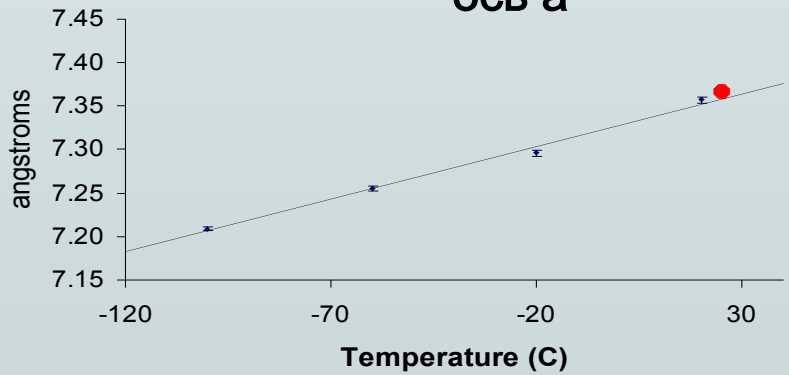
# Анизотропное термическое расширение



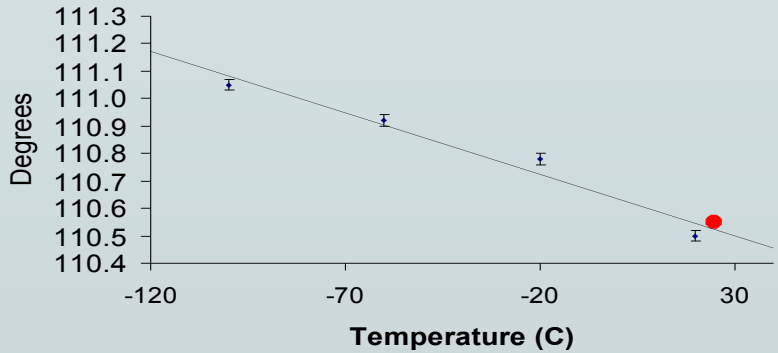

ось a




ось b

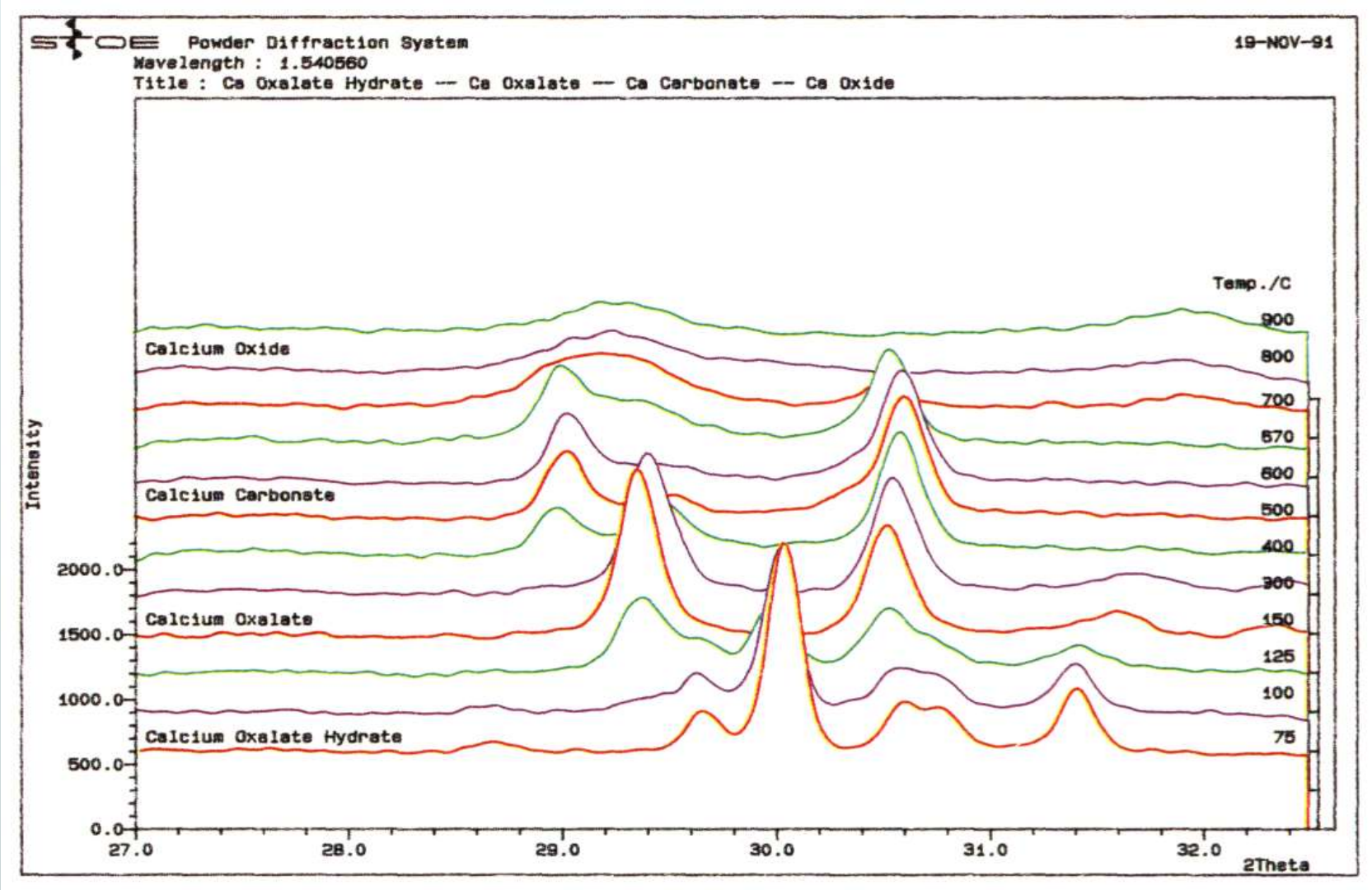



ось c

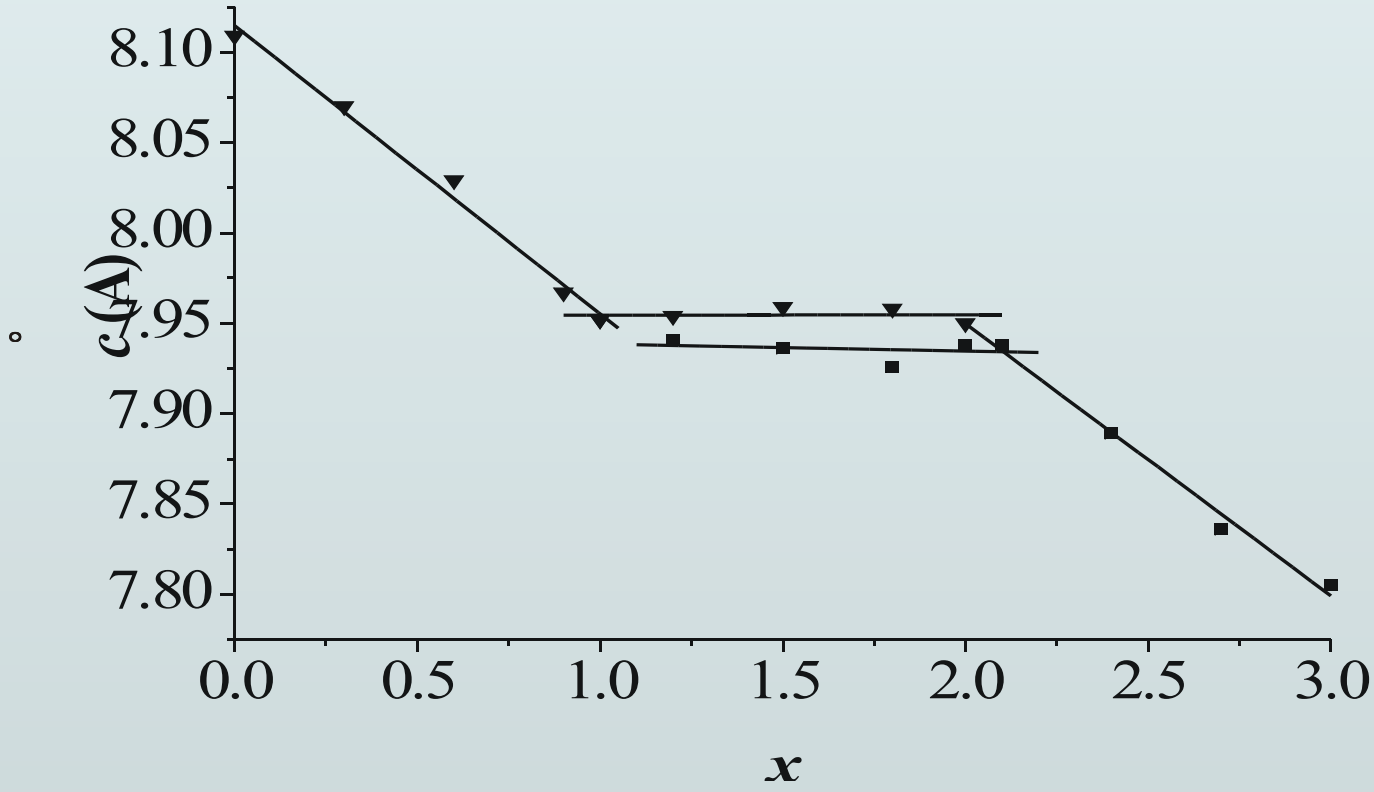



угол β

# Изучение фазовых превращений при изменении температуры



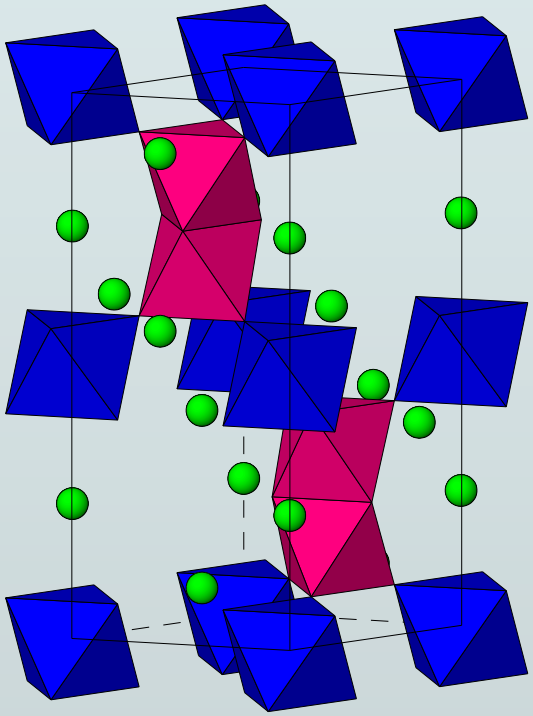
# Изучение образования твёрдых растворов

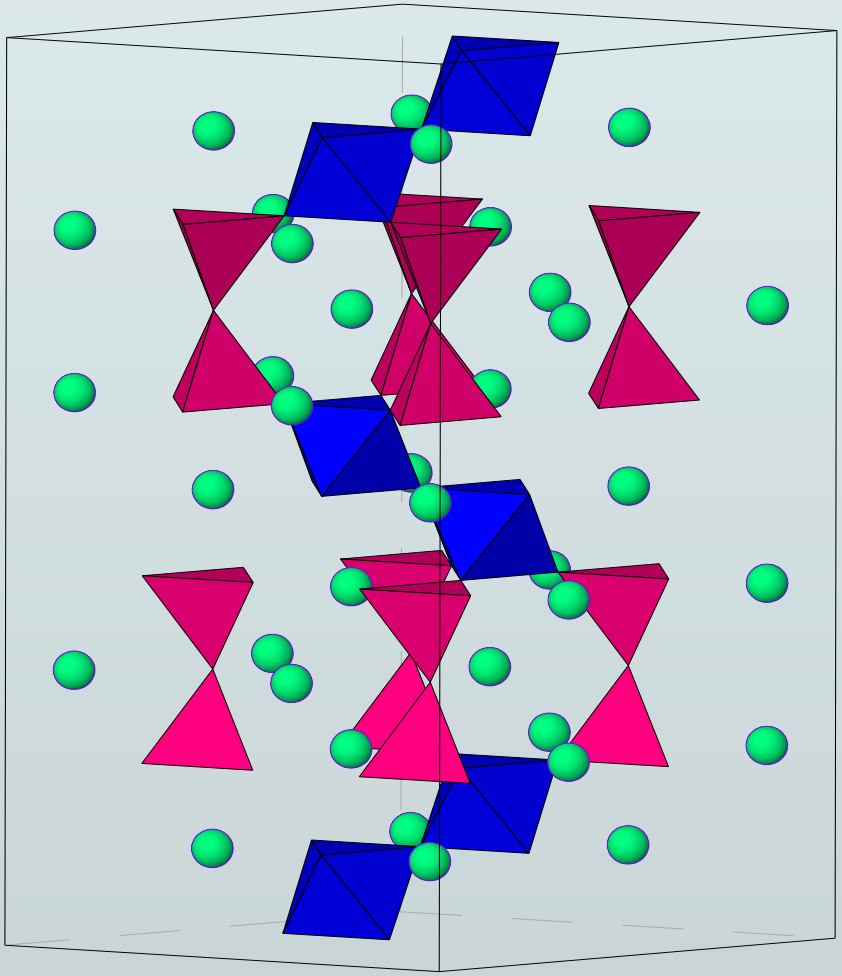



Зависимость параметра *c* твердых растворов $Hg_2P_xAs_{3-x}Br$ от состава *x*

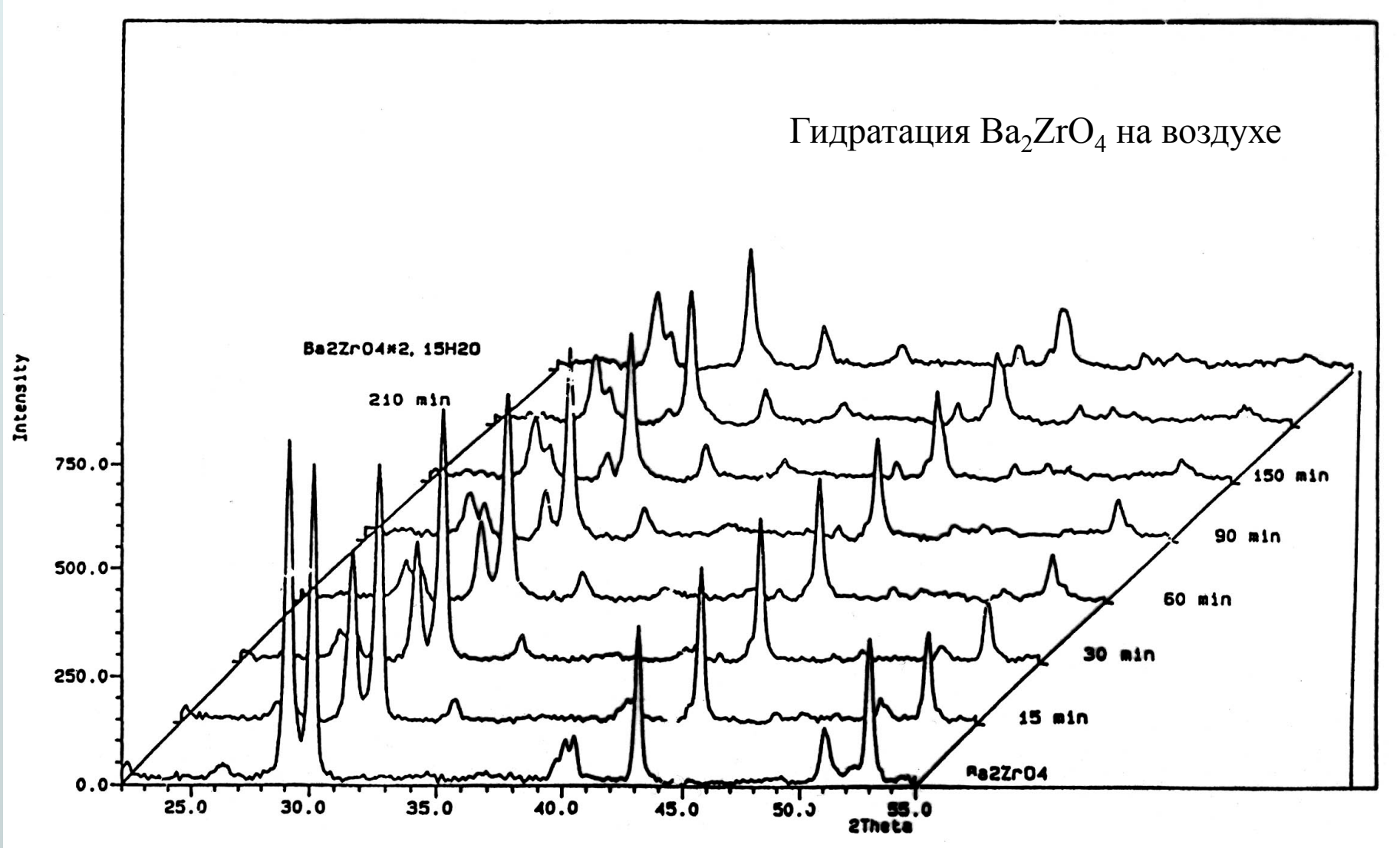
# Определение кристаллических структур соединений

Определение модели структуры с использованием интегральных интенсивностей или других методов

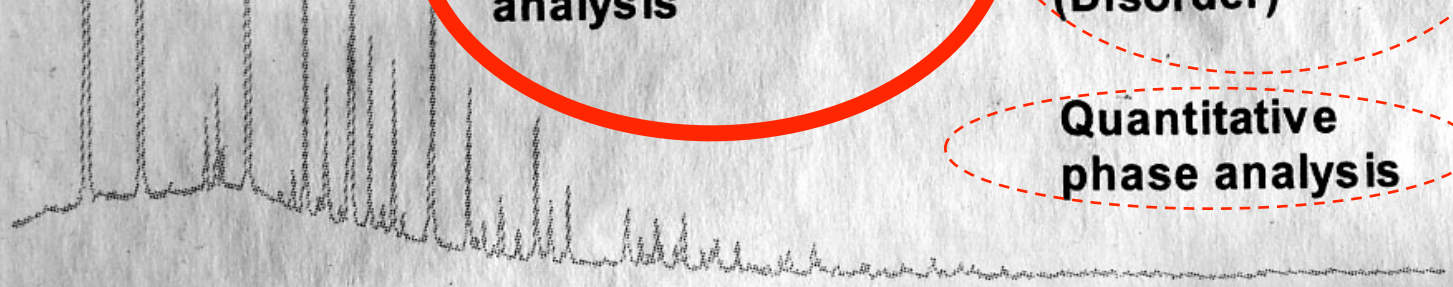




# Исследование кинетики фазовых превращений и твёрдофазных реакций



# Information content of a powder pattern

- Background
  - Sample
    - Compton scattering
    - Thermal diffuse scattering
  - Scattering from sample holder, air etc.
- Reflections
  - Position
    - Lattice parameters, Space group:
    - Qualitative phase analysis
  - Intensity
    - Crystal structure
    - Atomic positions
    - Temperature factor
    - Occupancy (Disorder)
    - Quantitative phase analysis
  - Profile (FWHM, peak shape)
    - Instrument function
    - Sample broadening
      - Real structure:
      - Strain,
      - Domain size,...

Amorphous fraction
Pair distribution function:
local order/ disorder