



Факультет Химии НИУ «ВШЭ»

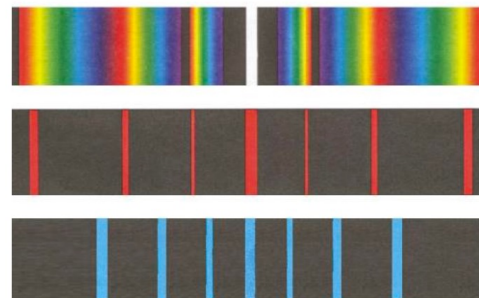
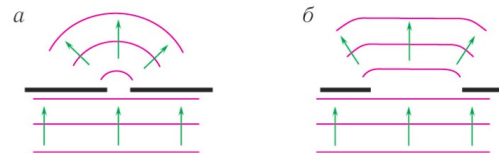
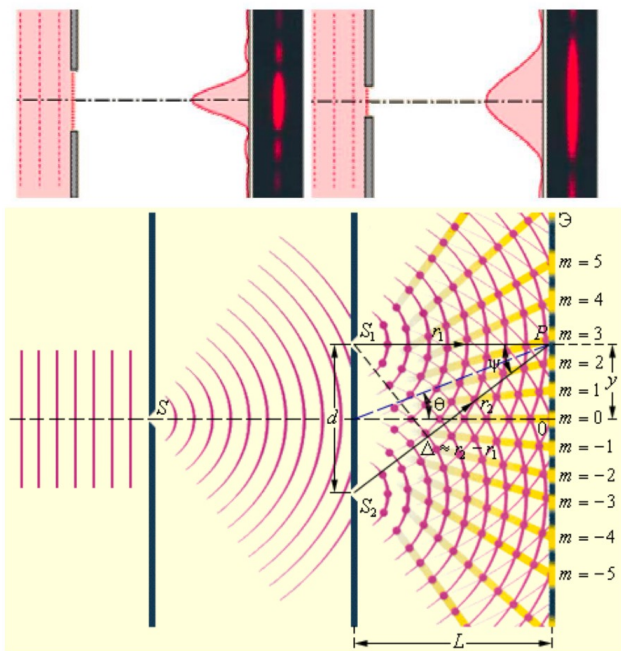
ИОНХ РАН



Рентгенофазовый анализ

Дифракция и интерференция

Огибание и наложение



Рентгеновское излучение

Рентгеновское излучение (X-Rays) –
 электромагнитное излучение
 $\lambda = 5 \times 10^{-2} \dots 10^2 \text{ \AA}$ ($E = 250 \text{ кэВ} \dots 100 \text{ эВ}$).

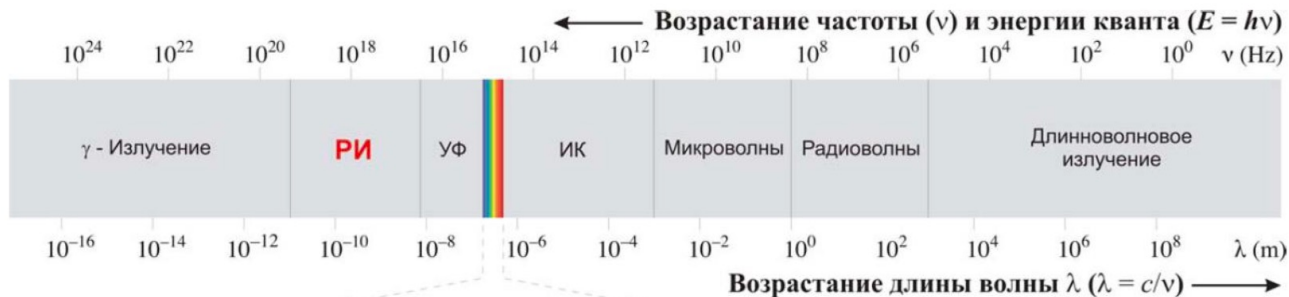
$$\lambda[\text{\AA}] = \frac{12.4}{E[\text{кэВ}]}$$



Вильгельм Конрад
 Рёнтген
 1-я Нобелевская премия
 по физике (1901)

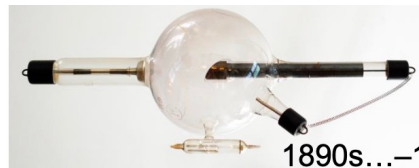


Рентгенограмма
 левой руки Анны
 Берты Людвиг
 Рёнтген (1895)



Источники рентгеновского излучения

Схема рентгеновской трубки



1890s...–1920

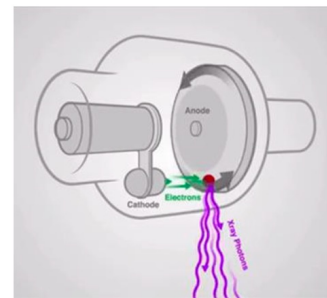
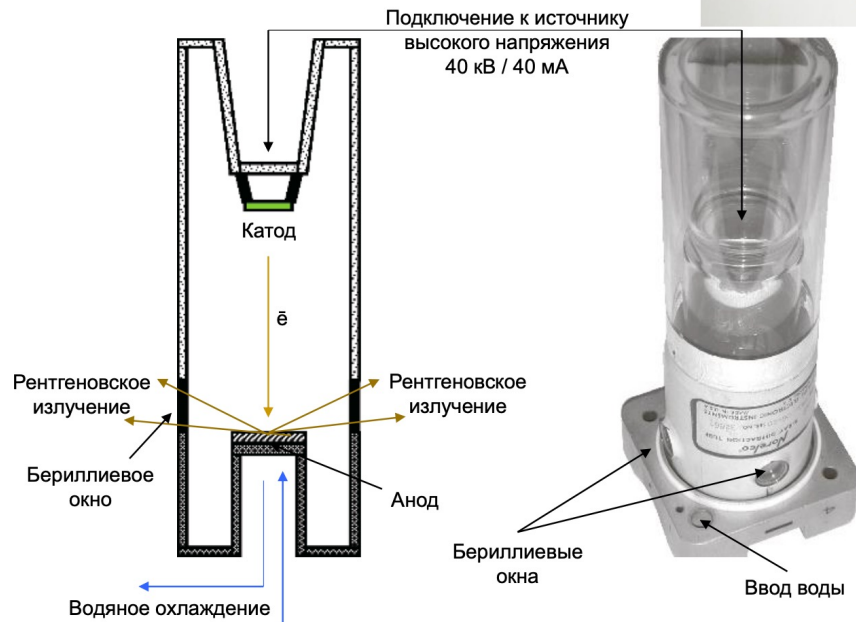


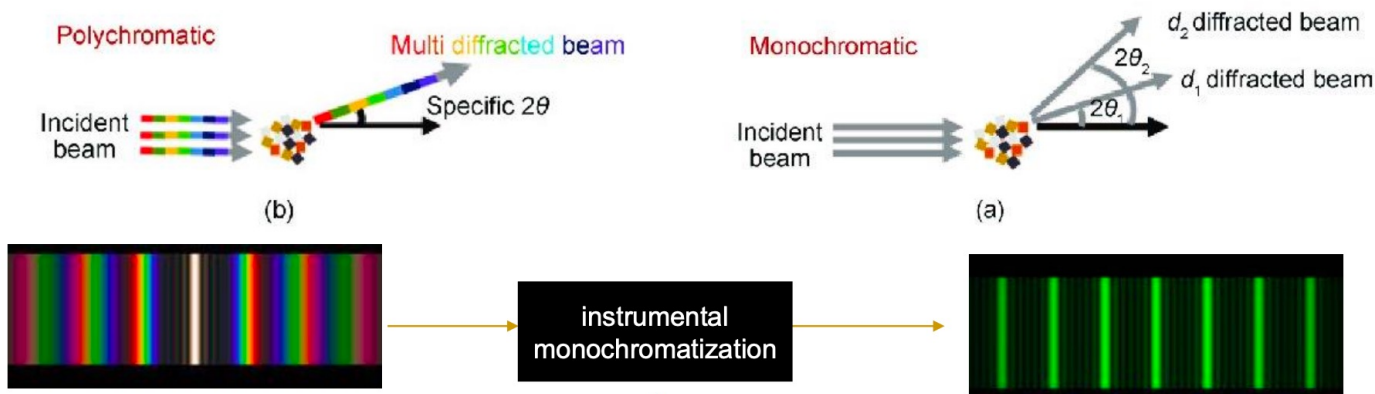
Схема современной рентгеновской трубки с вращающимся анодом

Размер фокального пятна 0.4×12 мм

$$I \approx i_p \left[\frac{E_0 - E_c}{E_0} \right]^n \approx i_p [U - 1]^n$$

$$I_{cm} \approx i_p Z \left[\frac{E_0 - E_c}{E_c} \right] \approx i_p Z (U - 1)$$

Как работает монохроматор? Какие они бывают?



- Using a β -filter (conventional X-ray sources only).
- Using diffraction from a crystal monochromator (any source, including neutrons).
- Pulse height selection using a proportional counter (X-rays).
- Energy resolution using a solid-state detector (X-rays).

Детекторы рентгеновского излучения

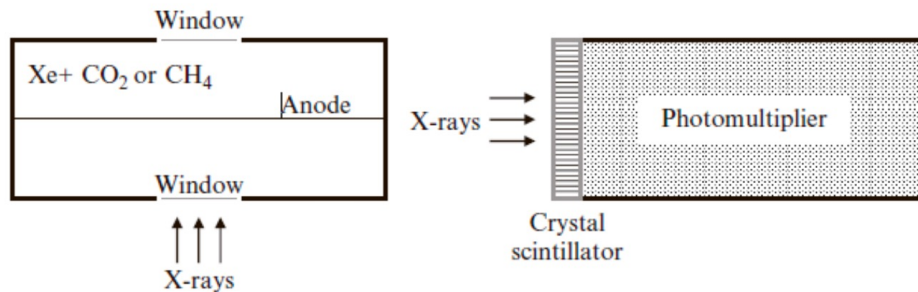
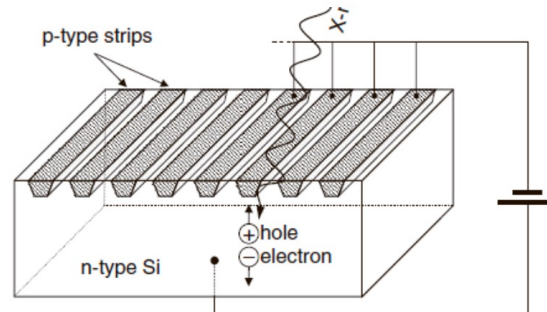
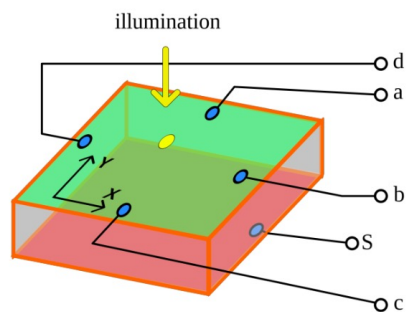


Fig. 6.9 The schematics of the gas-proportional counter (*left*) and the scintillation (*right*) detectors of X-rays.

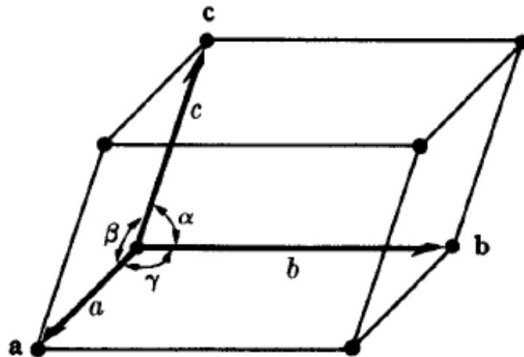


Кристалл

Кристалл – твердое тело, в котором атомы расположены периодически в трех измерениях.

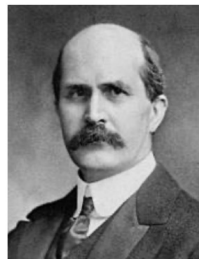
В каждом кристалле можно выделить наименьший объем, трансляции (параллельный перенос) которого в трех измерениях позволяют восстановить исходный кристалл

Элементарная ячейка

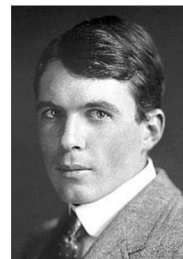


Закон (условие) Вульфа-Брэгга

Основной закон дифракции



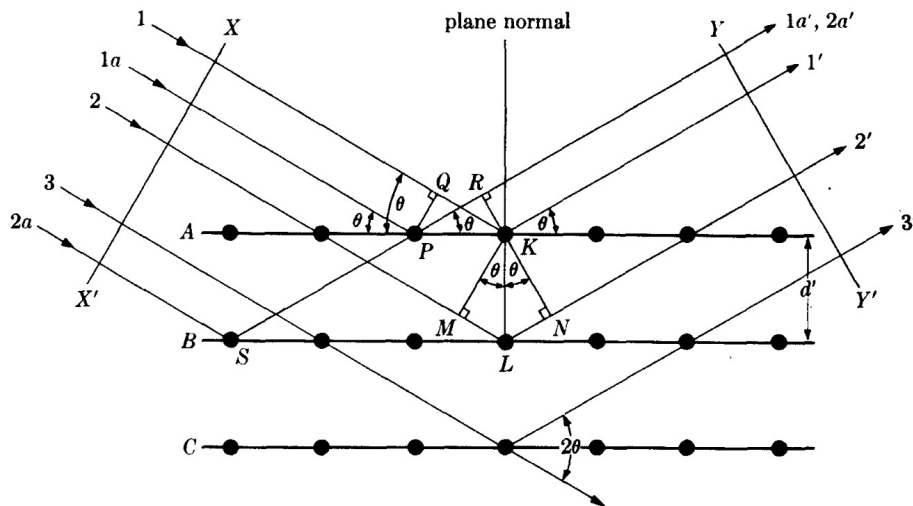
сэр Уильям
Генри Брэгг



сэр Уильям
Лоренс Брэгг



чл.-корр. РАН
Георгий
Викторович Вульф





Закон (условие) Вульфа-Брэгга

Основной закон дифракции

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

где

d — межплоскостное расстояние,

θ — дифракционный угол (**НЕ 2θ !!!**),

n — порядок отражения,

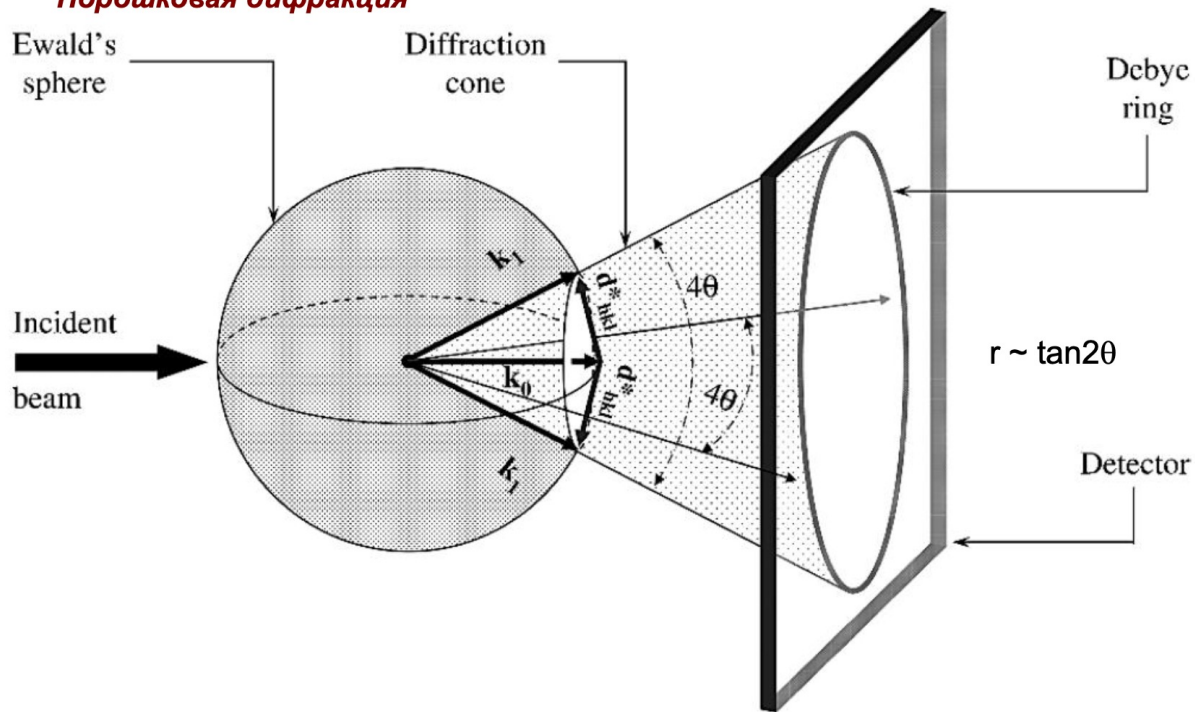
λ — длина волны

$$d_{hkl} = nd_{nhnknl}$$

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

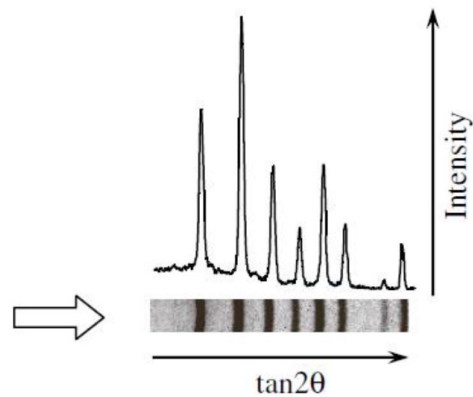
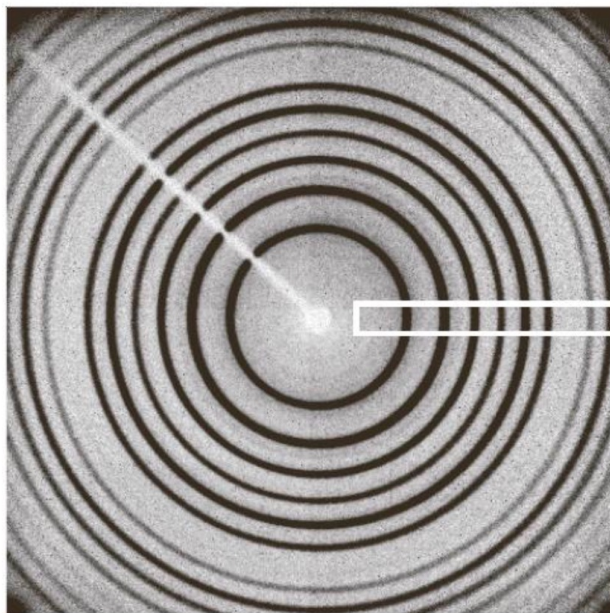
Методики дифракционных измерений

Порошковая дифракция



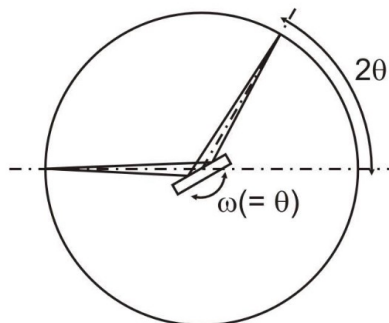
Методики дифракционных измерений

Порошковая дифракция

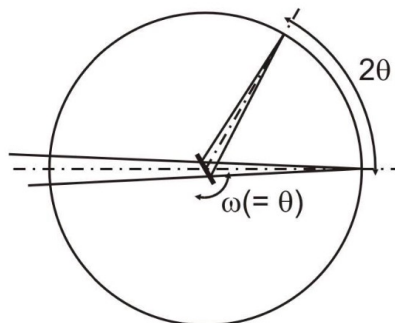


Геометрия съемки

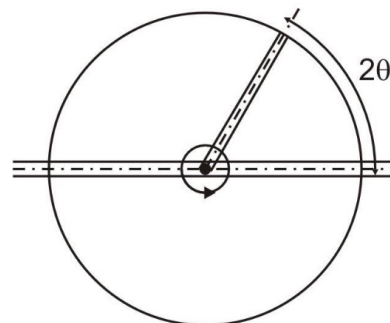
Геометрия Брэгга-Брентано



На отражение

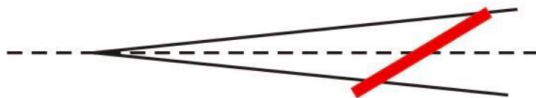


На просвет

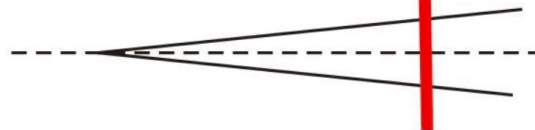


Дебая-Шеррера

$2\theta = \min$

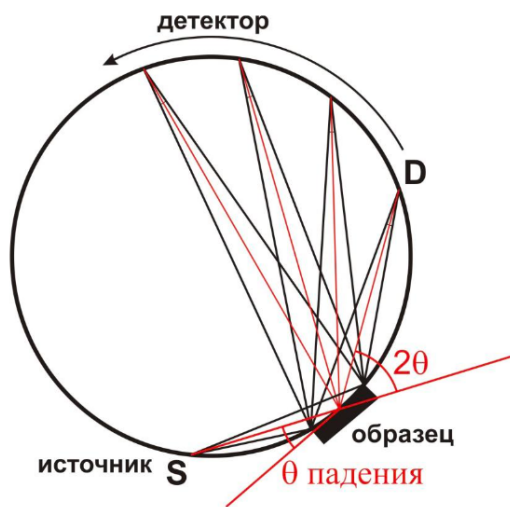


$2\theta = \max$

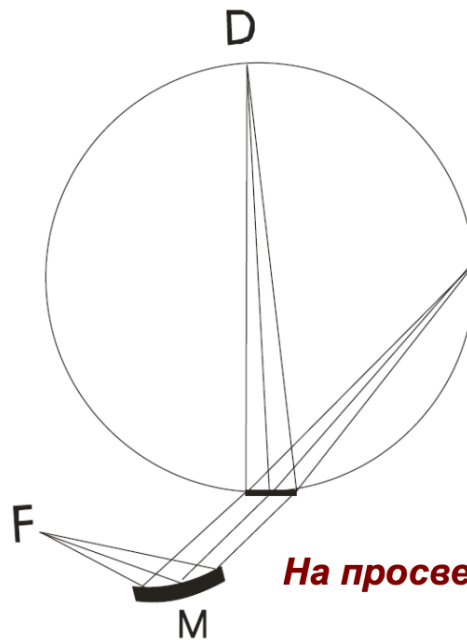


Геометрия съемки

Геометрия Зеемана-Болина



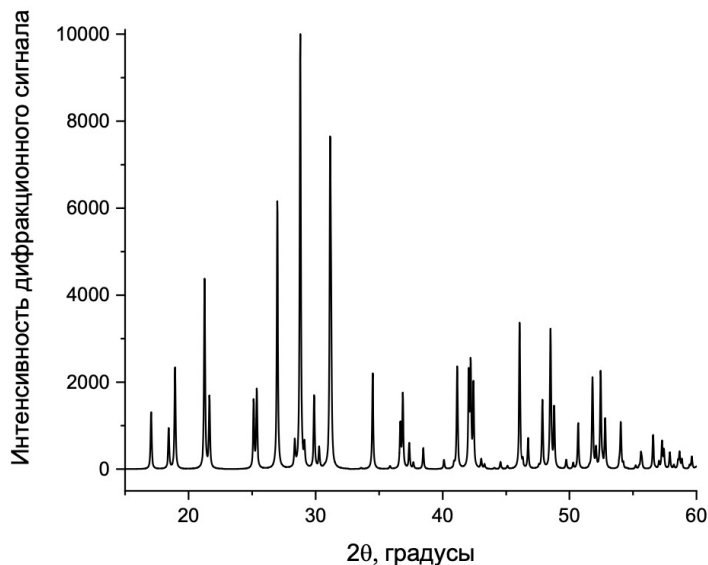
На отражение



На просвет (Гинье)

Виды анализа дифракционных данных

Дифрактограмма – $I(2\theta)$,
«картинка с пиками».
Что из нее можно получить?



1. **Фазовый анализ** – какие пики к каким фазам относятся. Может быть **качественным и количественным**.
2. Анализ **формы** пиков → **размер** кристаллитов, **микронапряжения**, ...
3. Анализ **положения и интенсивностей** пиков, $I(F^2)$ → **структура** (параметры решетки, Ритвельд, радиальная функция распределения)

Качественный рентгенофазовый анализ

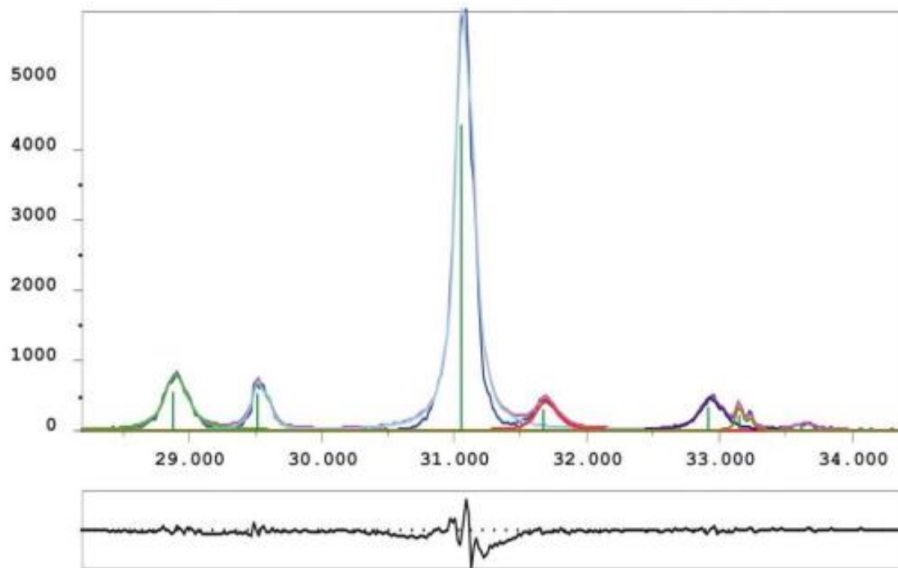
Дифрактограмма = «отпечаток пальцев» кристаллической фазы.

Дифрактограмма смеси фаз = суперпозиция дифрактограмм отдельных фаз.

Относительные интенсивности максимумов от разных фаз связаны с содержанием фаз в смеси – ключ к количественному РФА.



Профильный анализ



Профильный анализ проводят с целью определения основных параметров рефлексов.

Уточняемые параметры:

- Функция фона (+гало)
- Профильные функции рефлексов
- Положения, полуширины, интенсивности рефлексов

2 основных подхода:

- Анализ формы отдельных пиков
- Полнопрофильный анализ

Параметры дифракционного пика

Положение линий определяется

- параметрами элементарной ячейки
- симметрией решётки
- погрешностями эксперимента

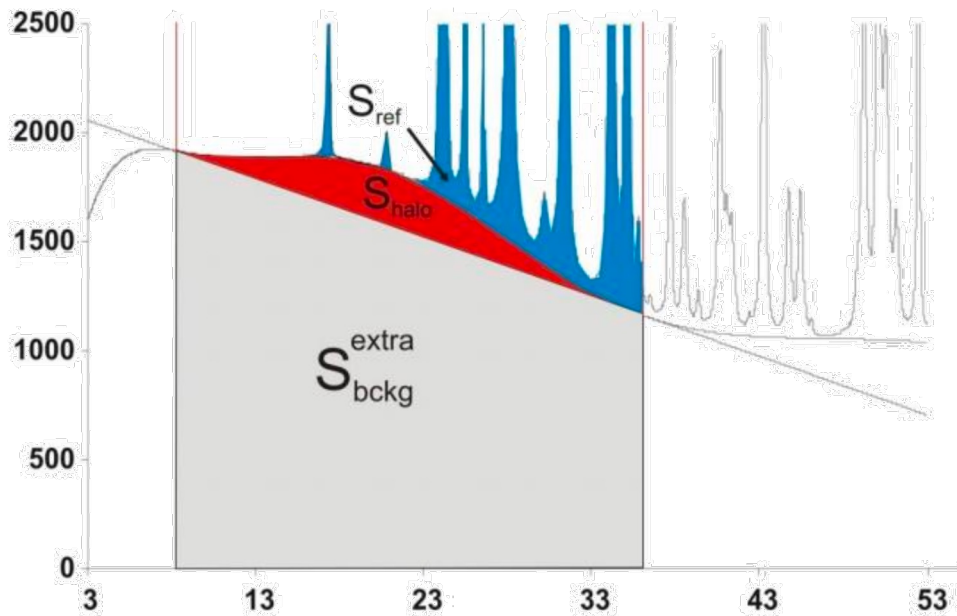
Интенсивность линий определяется

- положением и типом атомов в элементарной ячейке
- наличием текстуры

Ширина пика определяется

- параметрами дифрактометра
- микроструктурой образца

Влияние фона

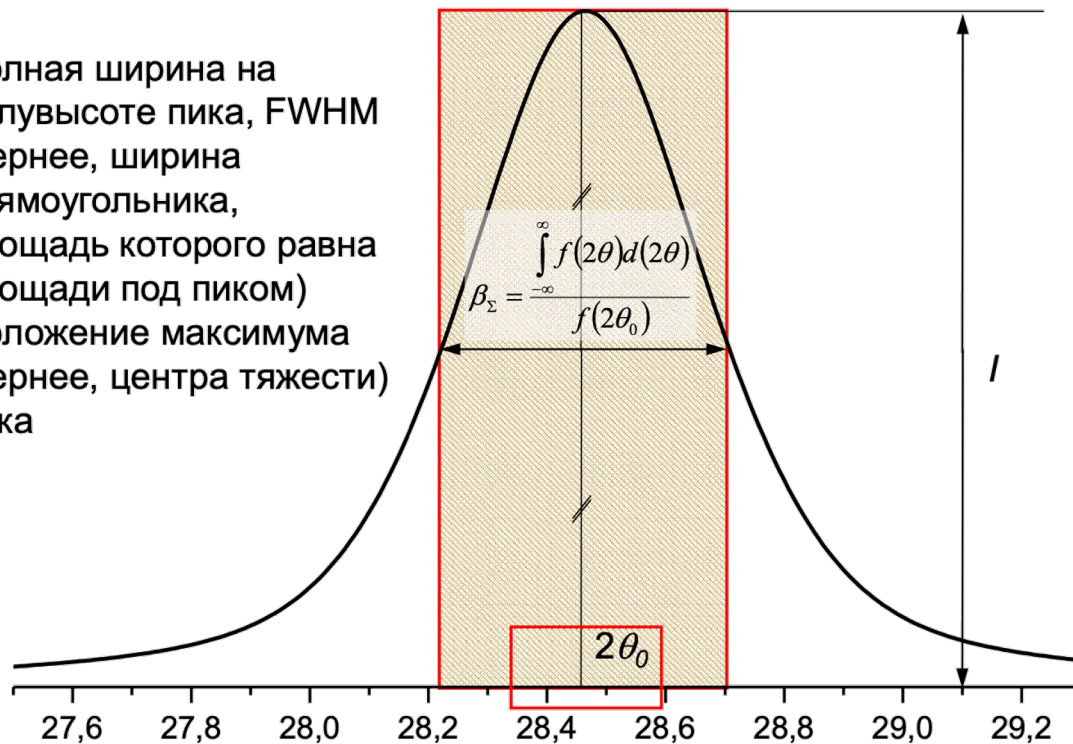


Фон обычно уточняют гладкой полиномиальной функцией (полиномы Лежандра и Чебышёва).

Профильный анализ

Параметры дифракционного пика

1. Полная ширина на полувысоте пика, FWHM (вернее, ширина прямоугольника, площадь которого равна площади под пиком)
2. Положение максимума (вернее, центра тяжести) пика



Выбор функции для описания профиля дифракционного пика

Функция Гаусса

$$G(\theta) = \frac{2A}{\omega_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\frac{4 \ln 2 (\theta - \theta_0)^2}{\omega_G^2}\right]$$

Функция Лоренца (Коши)

$$L(\theta) = \frac{2A}{\pi} \left[\frac{\omega_L}{4(\theta - \theta_0)^2 + \omega_L^2} \right]; \quad L_n(\theta) = \frac{2A}{\pi} \left[\frac{\omega_L}{4(\theta - \theta_0)^2 + \omega_L^2} \right]^n, \quad n = \frac{3}{2}, 2$$

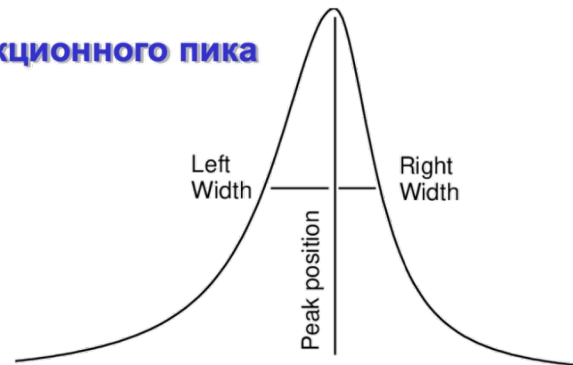
Псевдофункция Фокта (I и II типа)

$$pV(\theta) = \frac{2cA}{\pi} \left[\frac{\omega_L}{4(\theta - \theta_0)^2 + \omega_L^2} \right] + \frac{2(1-c)A}{\omega_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\frac{4 \ln 2 (\theta - \theta_0)^2}{\omega_G^2}\right] = c \cdot L(\theta) + (1-c) \cdot G(\theta)$$

Функция Pearson-VII

$$P_{VII}(\theta) = \frac{\Gamma(C(2\theta))}{\Gamma(C(2\theta) - \frac{1}{2})} \frac{2\sqrt{2^{\frac{1}{C(2\theta)}} - 1}}{\omega_p \sqrt{\pi}} \left[1 + 4 \left(2^{\frac{1}{C(2\theta)}} - 1 \right) \cdot (\theta - \theta_0)^2 \right]^{-C(2\theta)}, \quad C(2\theta) = A_0 + \frac{A_1}{2\theta} + \frac{A_2}{(2\theta)^2}$$

...



+ асимметричные функции...



Программы для профильного анализа дифрактограмм

- MAUD (Material Analysis Using Diffraction)
- JANA2000, JANA2006
- Fityk
- Bruker DIFFRACplus TOPAS



Факультет Химии НИУ «ВШЭ»

ИОНХ РАН



Спасибо за внимание