

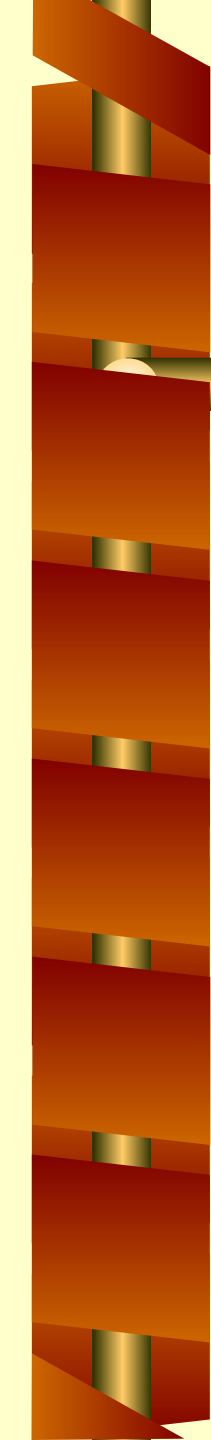
# Кристаллохимия

## Рентгеновский фазовый анализ



## Рентгеновская порошковая дифрактометрия

### Лекция 4



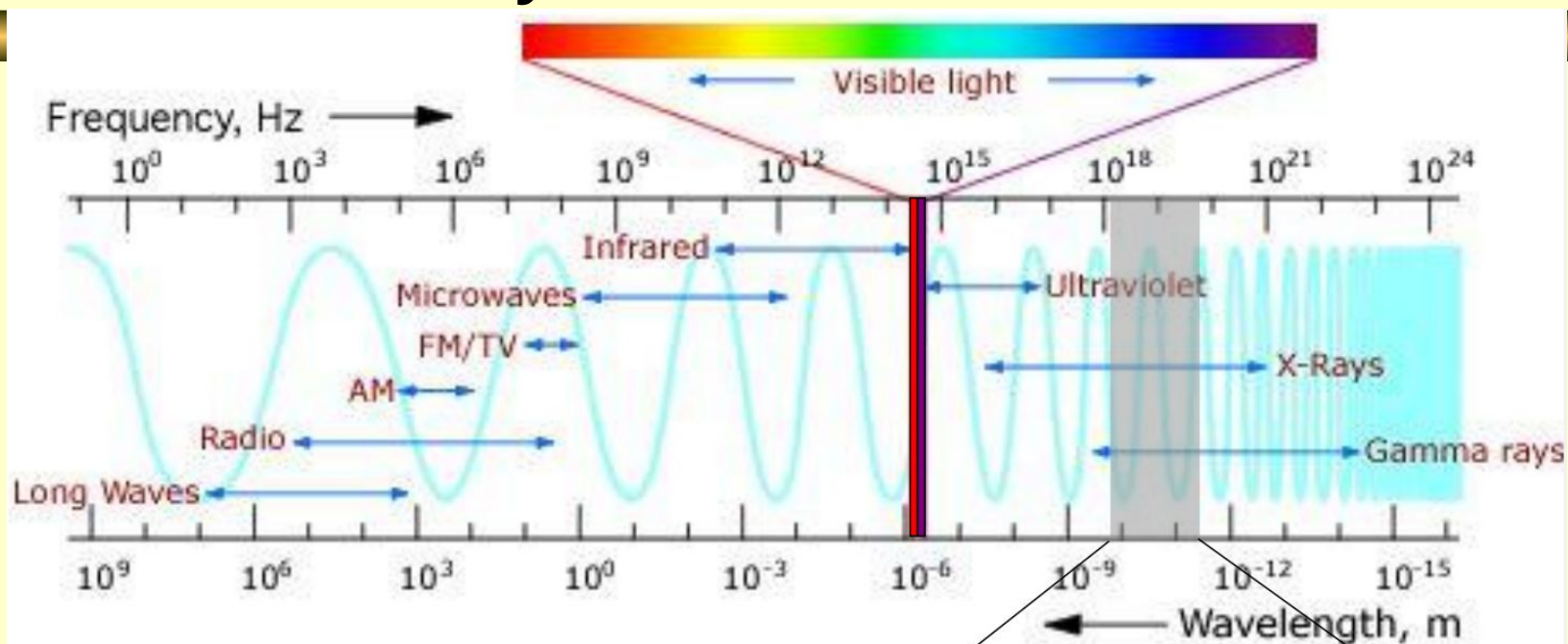
---

**Межсессионная аттестация студентов очного обучения (кроме студентов 4 курса бакалавриата) по каждой учебной дисциплине, включая НПР и НИР с 05 апреля по 10 апреля 2021 года. Пр. 108-П от 22.03.2021.**

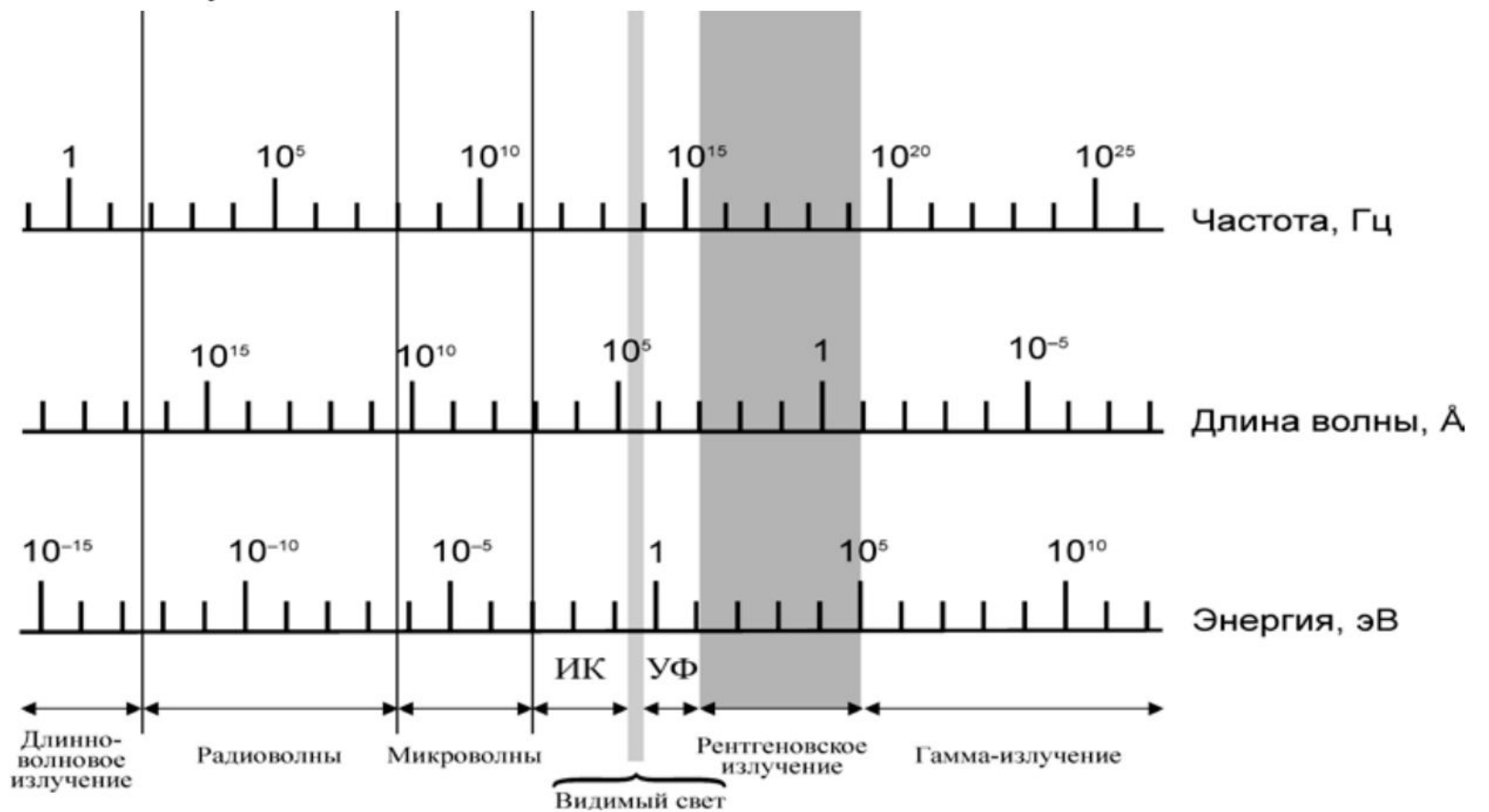
**Учитывая, что последующее занятие у нас будет 12 апреля, аттестацию проводим сегодня!!!**

# Рентгеновское излучение

## Спектр электромагнитного излучения



**«наша» область  
рентгеновского излучения**



# Рентгеновское излучение

Жесткое (коротковолновое) электромагнитное излучение

$\lambda \sim 5 - 0.5 \text{ нм}$   
( $50 - 5 \text{ \AA}$ )

$E \sim 300 - 3000 \text{ эВ}$

мягкое  
рентгеновское  
излучение

$\lambda \sim 100 - 5 \text{ пм}$   
( $1 - 0.05 \text{ \AA}$ )

$E \sim 10 - 200 \text{ кэВ}$

жесткое  
рентгеновское  
излучение

$$\lambda(\text{\AA}) \approx 12.40 / E(\text{кэВ})$$

ВУФ: вакуумный  
ультрафиолет

Рентгеновское излучение  
мягкое **Ж Е С Т К О Е**

$\gamma$ -излучение  
 $E > 0.5 - 1 \text{ МэВ}$

$$\lambda = 0.5 - 2.0 \text{ \AA}$$

используется  
в рентгеновской дифракции

## 1895: Вильгельм Конрад Рентген, открытие X-лучей



1896, Вихерт и Стоукс:  
X-лучи - очень короткие  
электромагнитные волны

1907, Вин: оценка длины волны  
рентгеновского излучения  $\sim 10^{-8}$  см

1910, Лауэ: уравнения для “атомных”  
2D- и 3D-дифракционных решеток

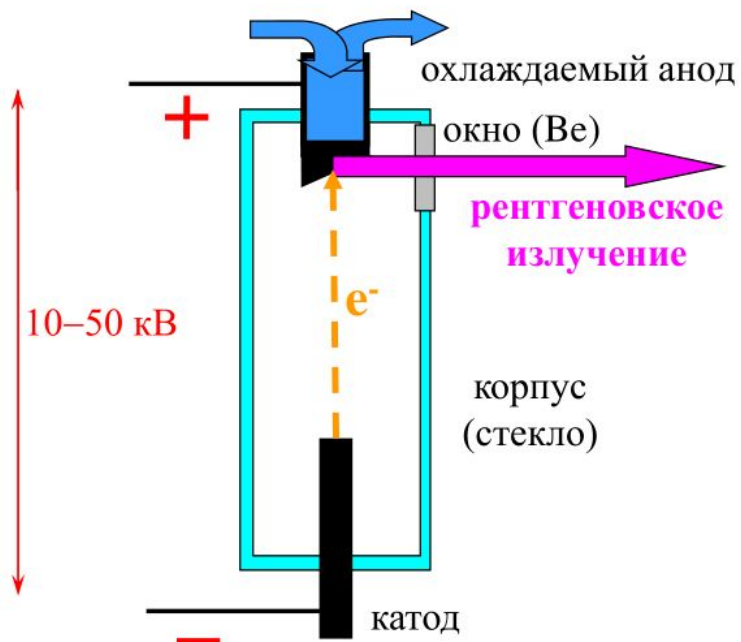
1912, Фридрих и Книппинг:  
первая дифрактограмма

# Источники рентгеновского излучения

1. Радиоактивные изотопы ( $\gamma$ -излучатели)
2. Рентгеновские трубки: (а) с неподвижным анодом  
(б) с вращающимся анодом
3. Ускорители легких частиц, лазеры на свободных электронах (СИ: синхротронное излучение)



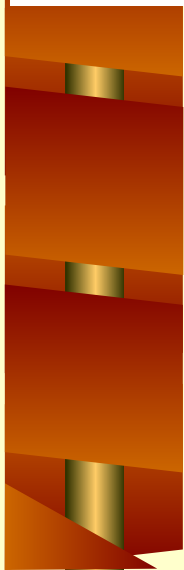
# Рентгеновская трубка (схема)



объект

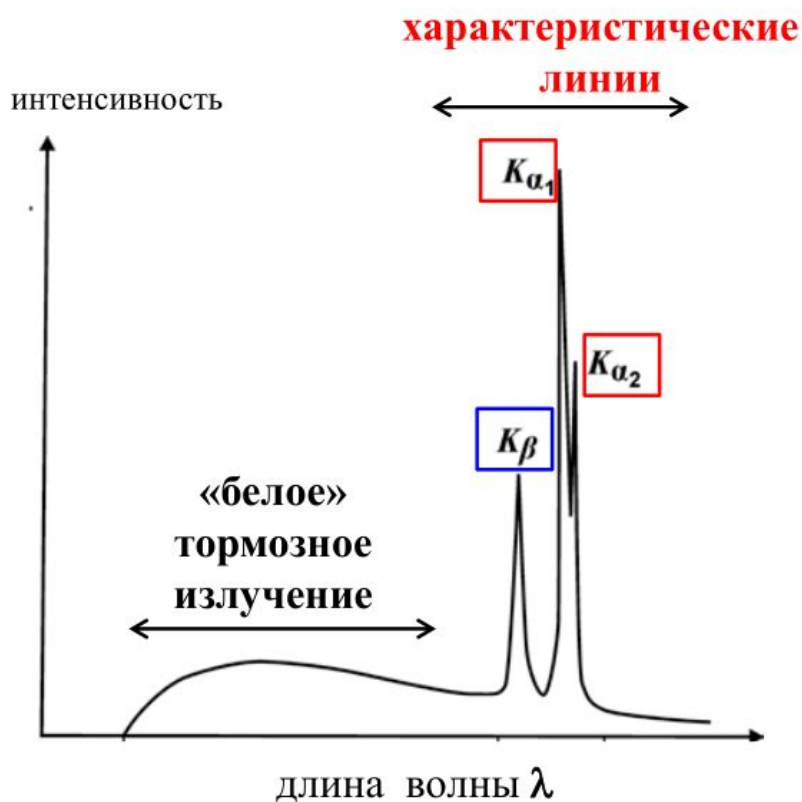


фотопластинка

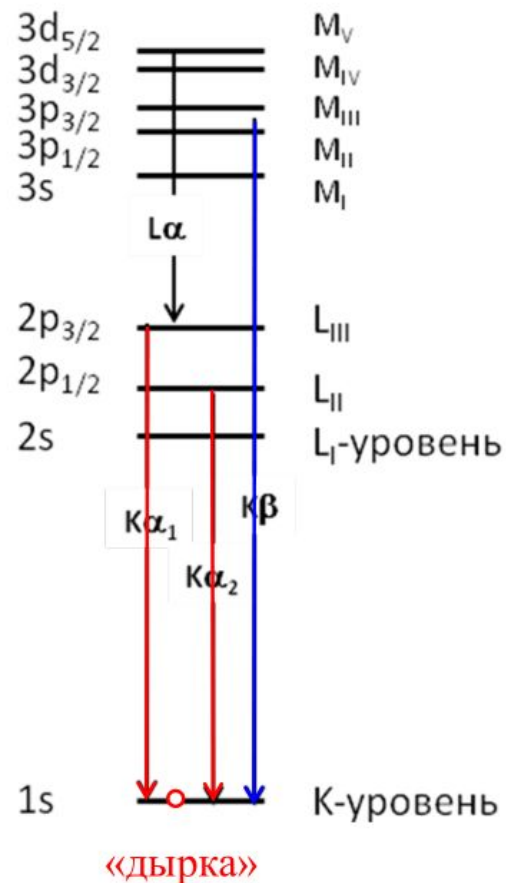




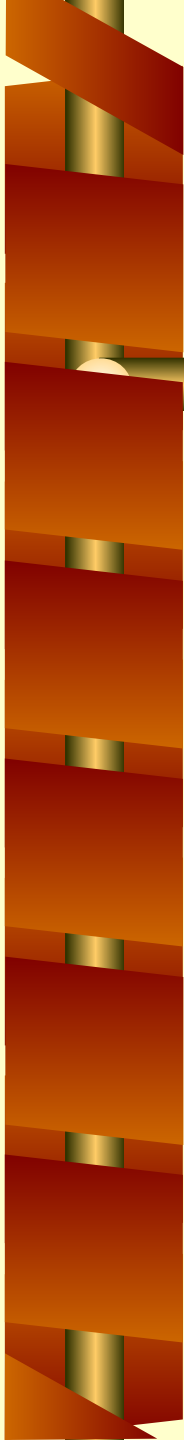
# Вид спектра излучения рентгеновской трубки



# Происхождение линий в спектре



CuK $\alpha$   $\lambda=1.54051\text{\AA}$



# Рентгеновская дифрактометрия

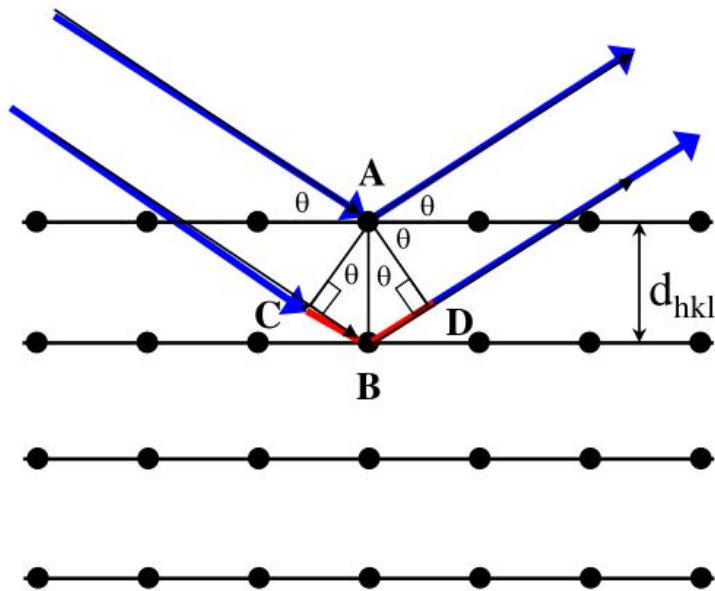
## Виды излучения, используемые в дифрактометрии

	$\lambda, \text{Å}$	$f(q)$	среда	теория
рентгеновское	0.5 – 2.5	убыв., $\sim Z$	воздух	есть
нейтроны	$\sim 1$	const, независ. от $Z$	воздух	есть
электроны	0.02–0.05	убыв., $\sim Z^{1/3}$	вакуум	будет

$$\lambda = h/mv$$

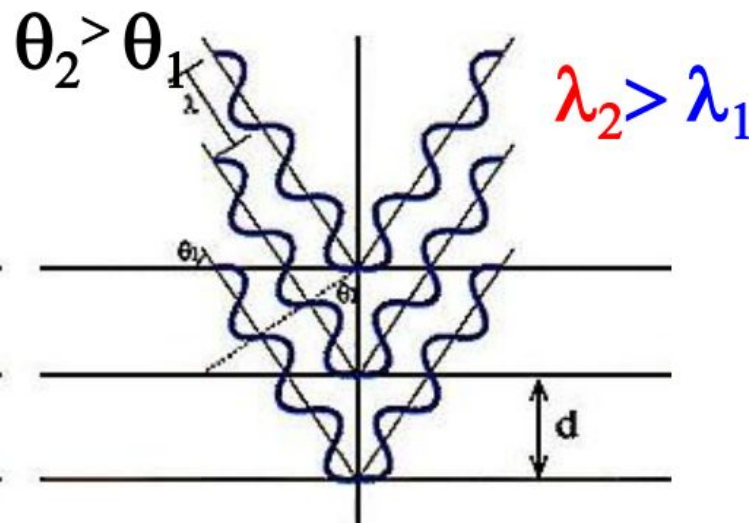
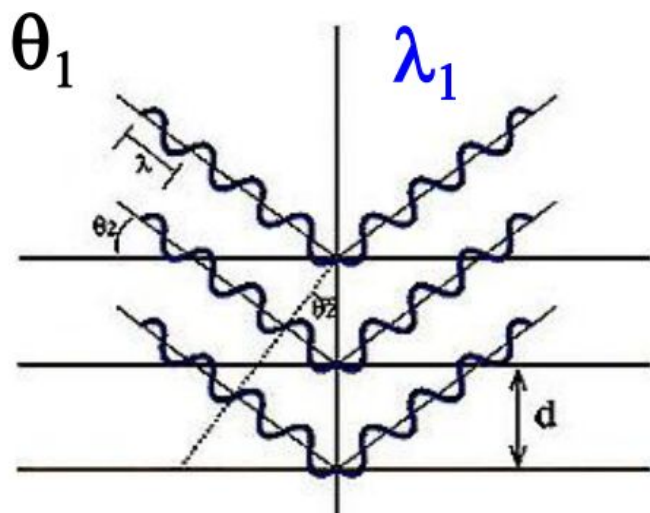
соотношение де Бройля

# Рассеяние на кристалле: формула Брегга - Вульфа



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

( $n = 1, 2, 3 \dots$ )



# УРАВНЕНИЕ ВУЛЬФА-БРЭГА

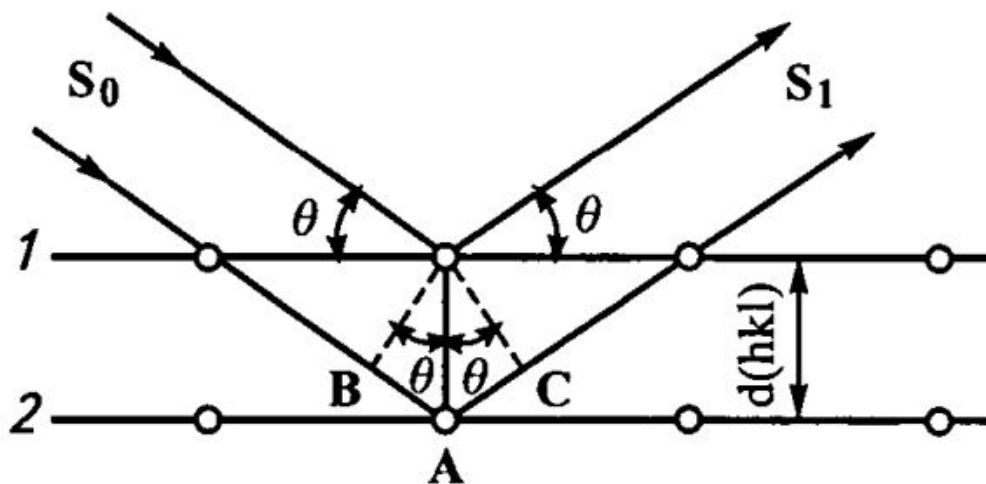
## Рентгеновская дифрактометрия

$$\text{CuK}_\alpha \lambda=1.54051\text{\AA} \quad 2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

Кристаллический порошок (все ориентации кристаллов),  
монохроматическое излучение ( $\lambda=\text{const}$ ) – порошковая  
дифрактометрия, или **рентгенофазовый анализ (РФА)**

Элемент анода	Элемент фильтра	$\lambda, \text{\AA}$		
		$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_\alpha$
Fe	Mn	1.935970	1.939910	1.9373
Co	Fe	1.788920	1.792780	1.7902
Cu	Ni	1.540510	1.544330	1.5418
Mo	Nb	0.709260	0.713543	0.7107

# Модель дифракции X-лучей по Брэггу



Условие  
дифракции

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

где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол между пучком X-лучей и плоскостью,  $\lambda$  – длина волны X-луча,  $n$  – целое число.

На основе эксперимента Лауэ – на высокосимметричных кристаллах цинковой обманки (ZnS) и каменной соли (NaCl).

дифрагированных лучей равна целому числу длин волн, т. е.  $\Delta = n\lambda$ . Из рисунка следует, что  $\Delta = BA_2 + A_2C$ , но  $BA_2 = A_2C = A_1A_2 \cdot \sin \theta = d \cdot \sin \theta$ . Таким образом,  $\Delta = n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$ .

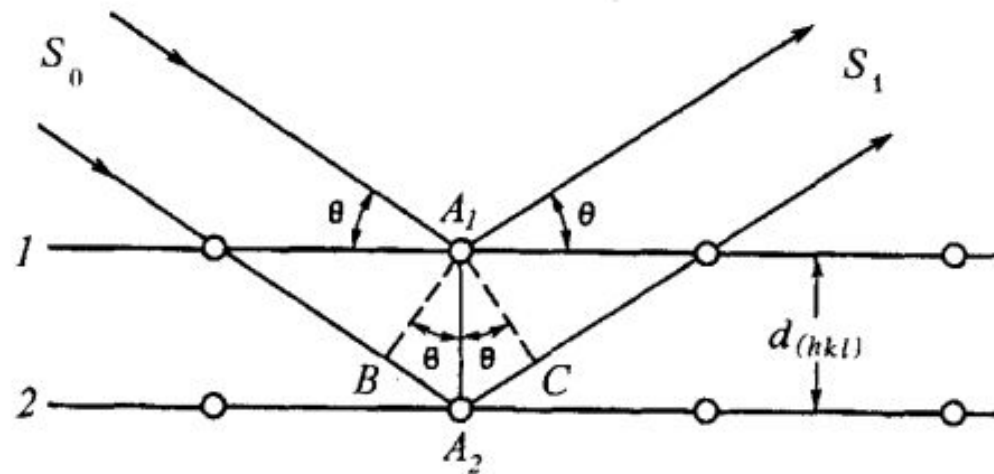
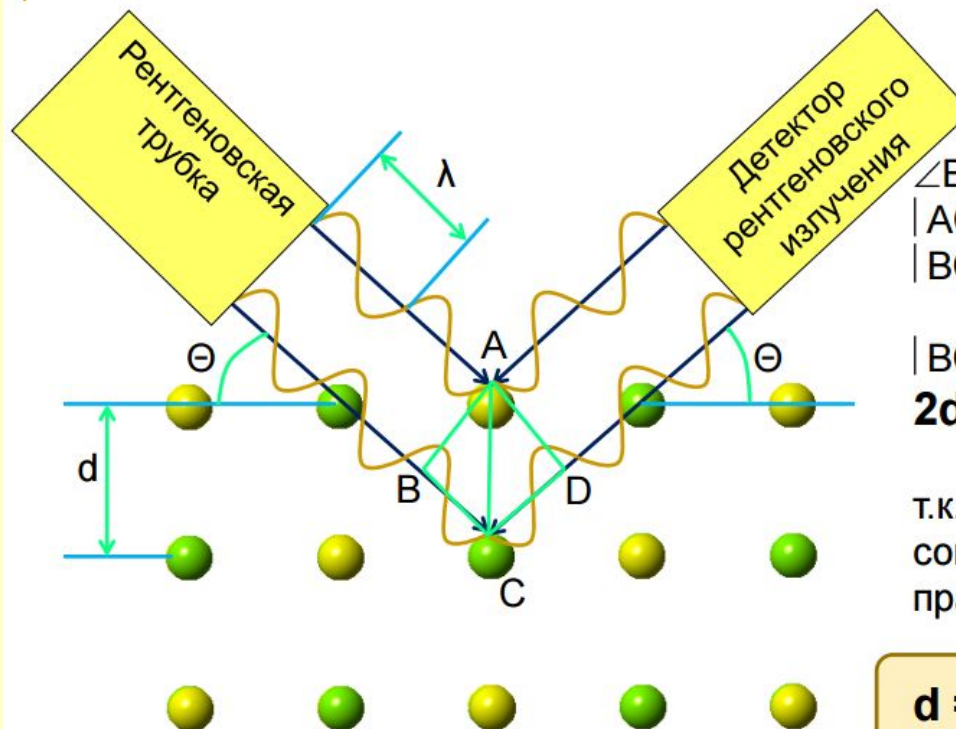


Рис. 8.8. К выводу уравнения Брэгга-Вульфа



## Формула У.Л. Брэгга (1912 г.)



$$\begin{aligned} \angle BAC &= \theta \\ |AC| &= d \\ |BC| &= |CD| = d \cdot \sin \theta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |BC| + |CD| &= n\lambda \\ \mathbf{2d \cdot \sin \theta} &= \mathbf{n\lambda} \end{aligned}$$

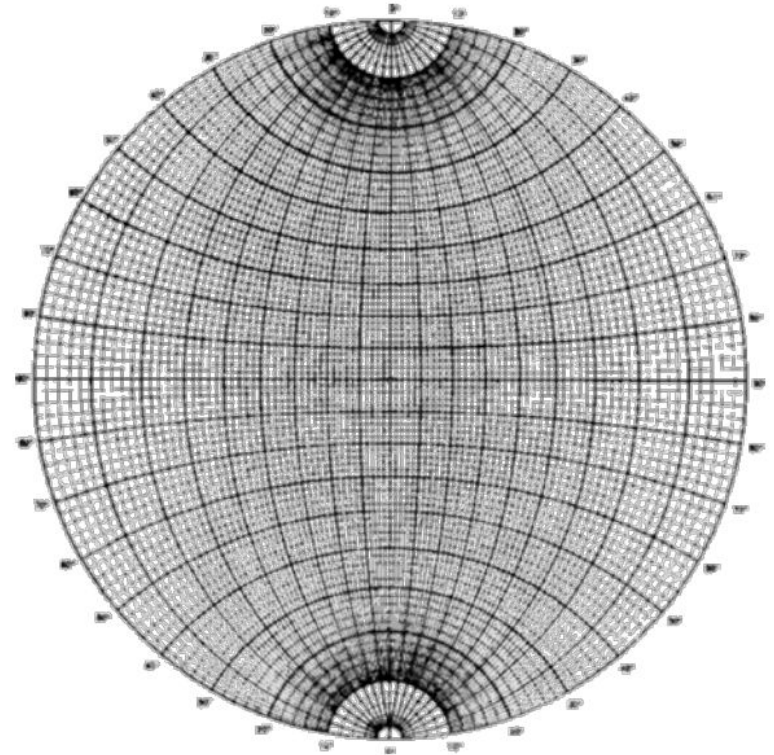
т.к.  $\sin \theta < 1$  и  $d$   
соизмеримо с  $\lambda$ , то на  
практике  $n=1$ . Т.о.

$$\mathbf{d = \lambda / 2 \sin \theta}$$

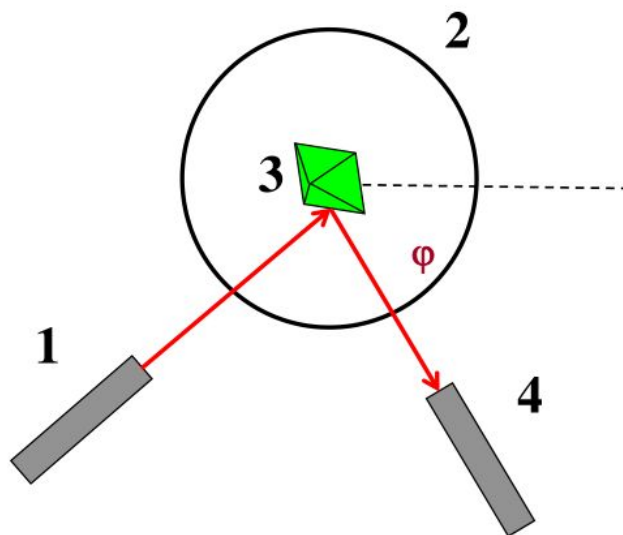


**Георгий Викторович Вульф  
(1863-1925)**

1913 г: независимый вывод формулы  
Брегга-Вульфа:  $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$

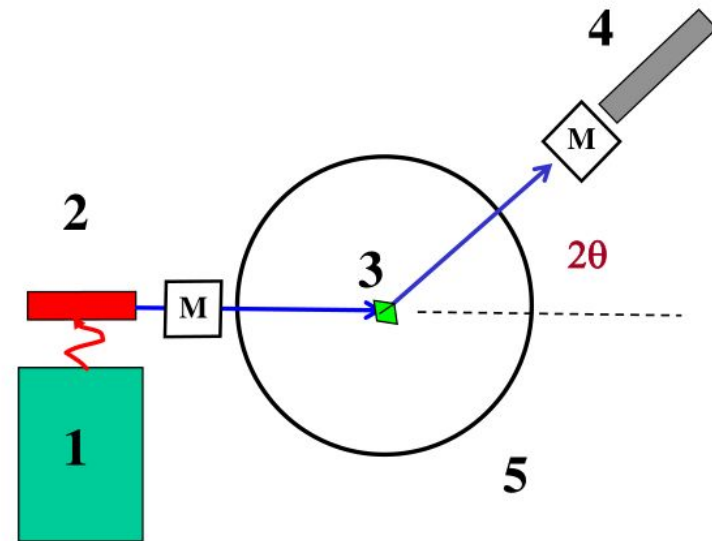


**Координатная сетка для  
стереографической проекции  
(сетка Вульфа)**



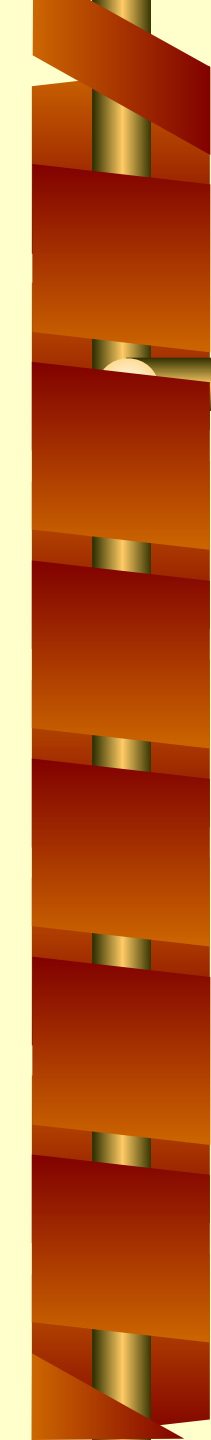
оптический гониометр:

- 1 – источник света
- 2 – механика (лимбы)
- 3 – монокристалл
- 4 – зрительная труба



рентгеновский дифрактометр:

- 1 – высоковольтный генератор
- 2 – рентгеновская трубка
- 3 – образец (монокристалл или кристаллич. порошок)
- 4 – детектор
- 5 – механика (гонометр)
- М – монохроматор



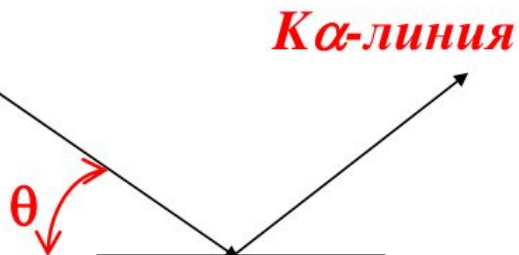
---

**кристалл-монохроматор (М) разделяет пространственно по энергиям полихроматическое излучение, падающее на него из рентгеновской трубки подобно тому, как призма раскладывает белый свет в радужный спектр. После монохроматора устанавливается коллимирующая щель (DS), положение которой соответствует фиксированной длине волны рентгеновского излучений, а поперечный размер – спектральной ширине проходящего сквозь щель пучка.**

# Брегговские монохроматоры

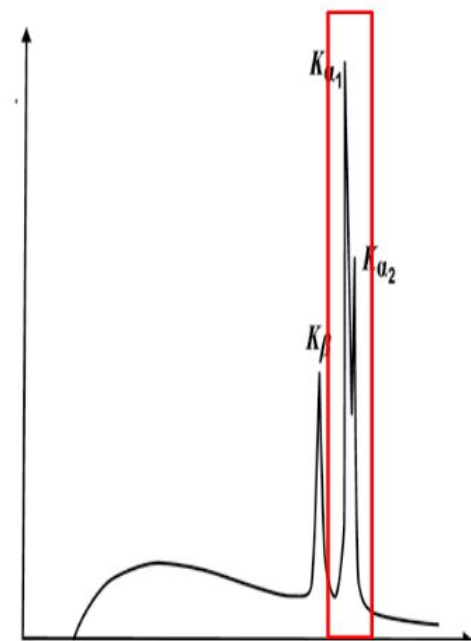
$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

излучение  
рентгеновской  
трубки



кристалл-  
монохроматор

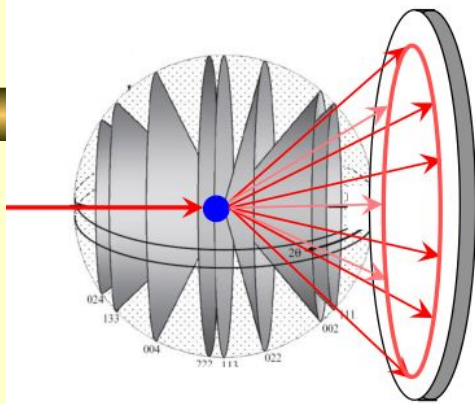
ИНТЕН-  
СИВНОСТЬ



длина волны  $\lambda$



# Порошковая дифрактометрия



Много мелких произвольно ориентированных кристаллов – все системы атомных плоскостей в отражающем положении – «конусы» из рефлексов  $(h_0 k_0 l_0)$  от каждого кристаллита – узкие дифракционные «кольца»

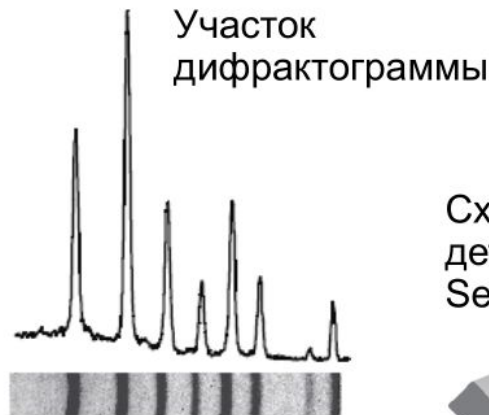
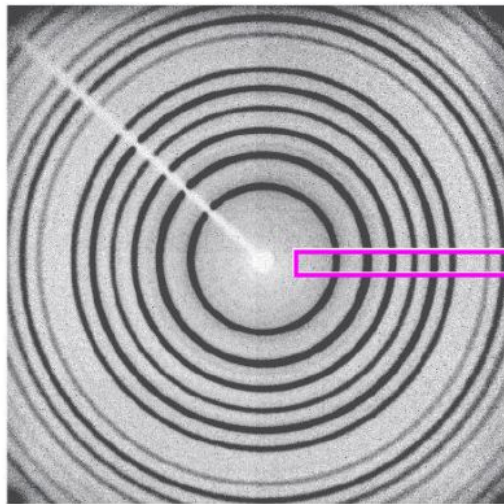
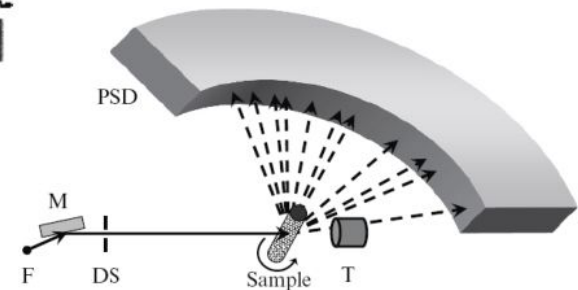
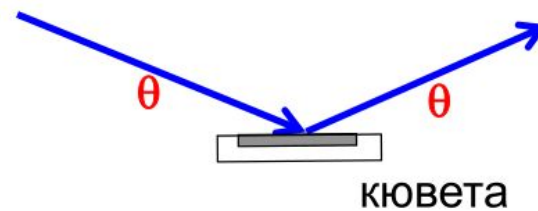
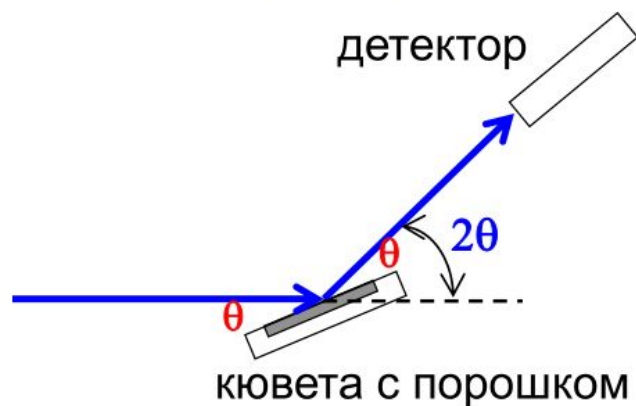


Схема съемки с 1D-детектором (PSD: Position Sensitive Detector)



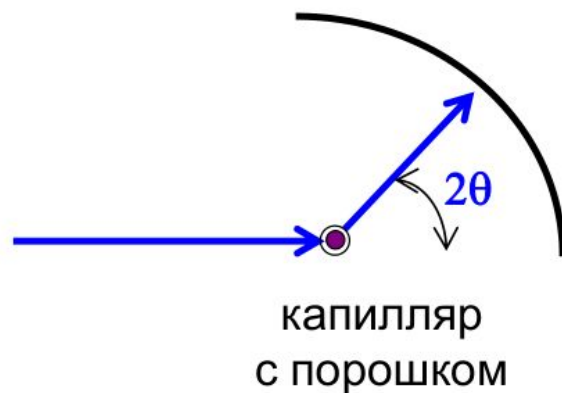
# Геометрия съемки в РФА

На отражение (по Бреггу – Брентано)



геометрия  $\theta - \theta$

На пропускание (по Дебаю – Шереру)



фотопленка  
или детектор



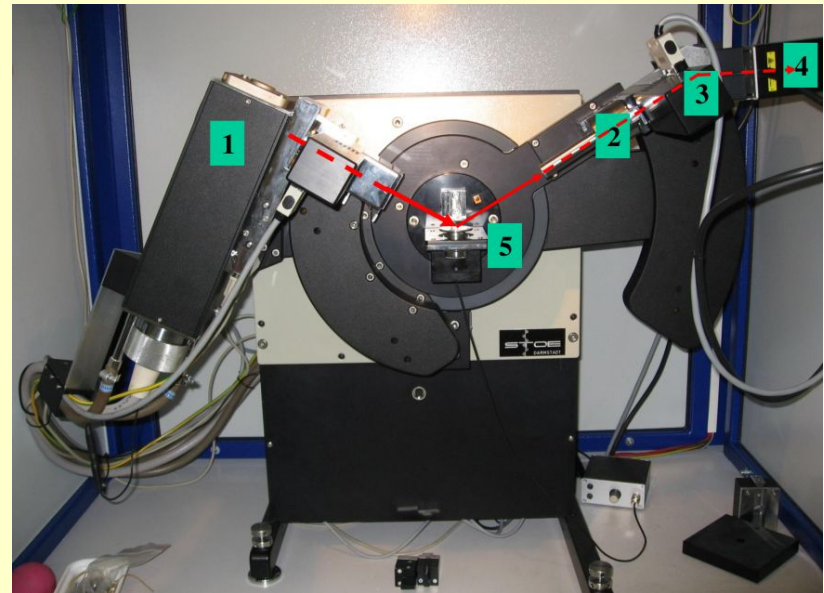
## Подготовка образца для съемки



# Порошковый дифрактометр



# Вертикальный гониометр $\theta-\theta'$ метрией



1 – рентгеновская трубка,  
2 – коллиматор, 3 –  
монокроматор,  
4 – детектор, 5 –  
горизонтально

# Порошковый рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA

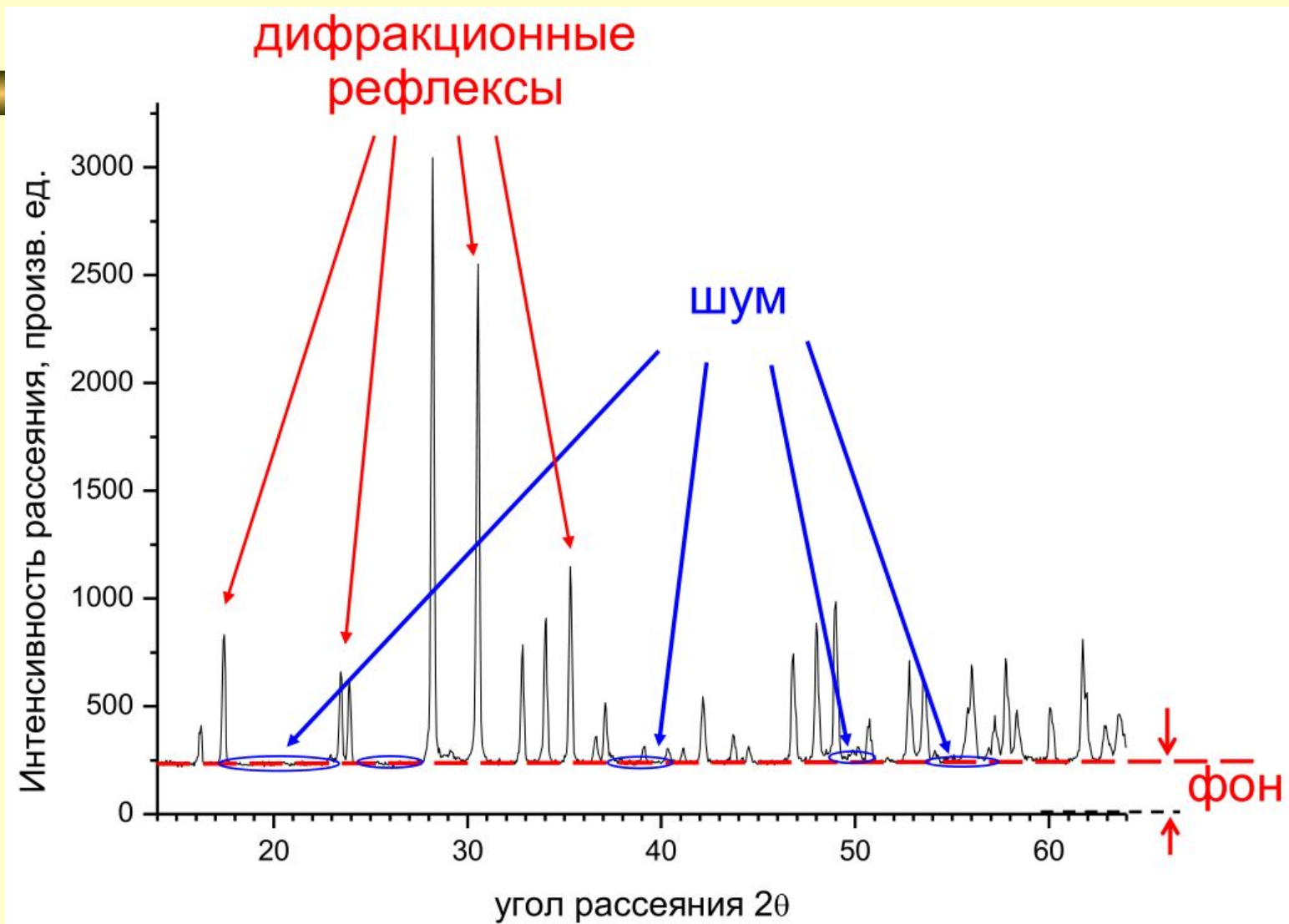


## 12-ти позиционный пробоподатчик

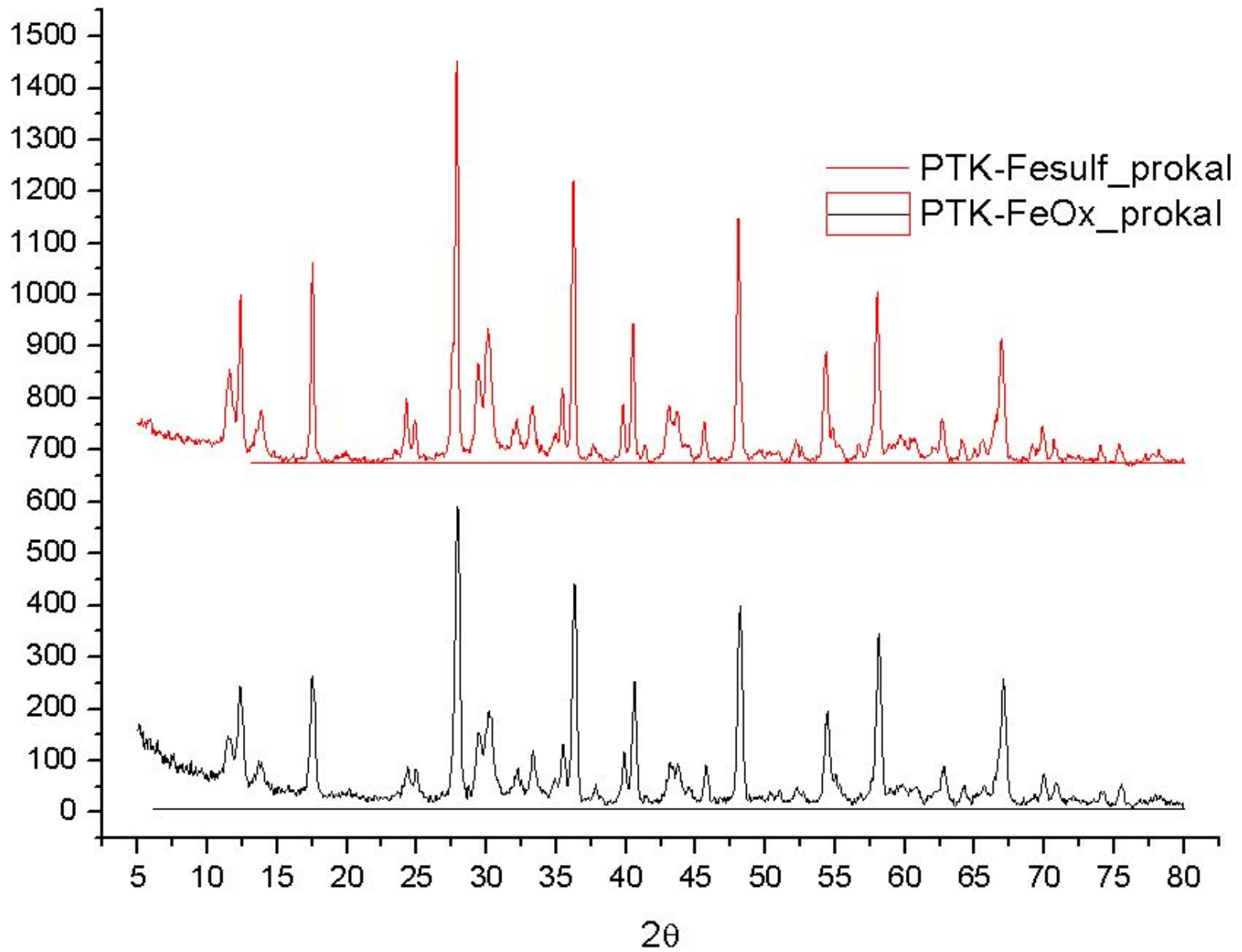


Рис. 6. Схема  $\theta$ - $\theta$  гониометра

# Порошковая дифрактограмма $YTaO_4$



Offset Y values

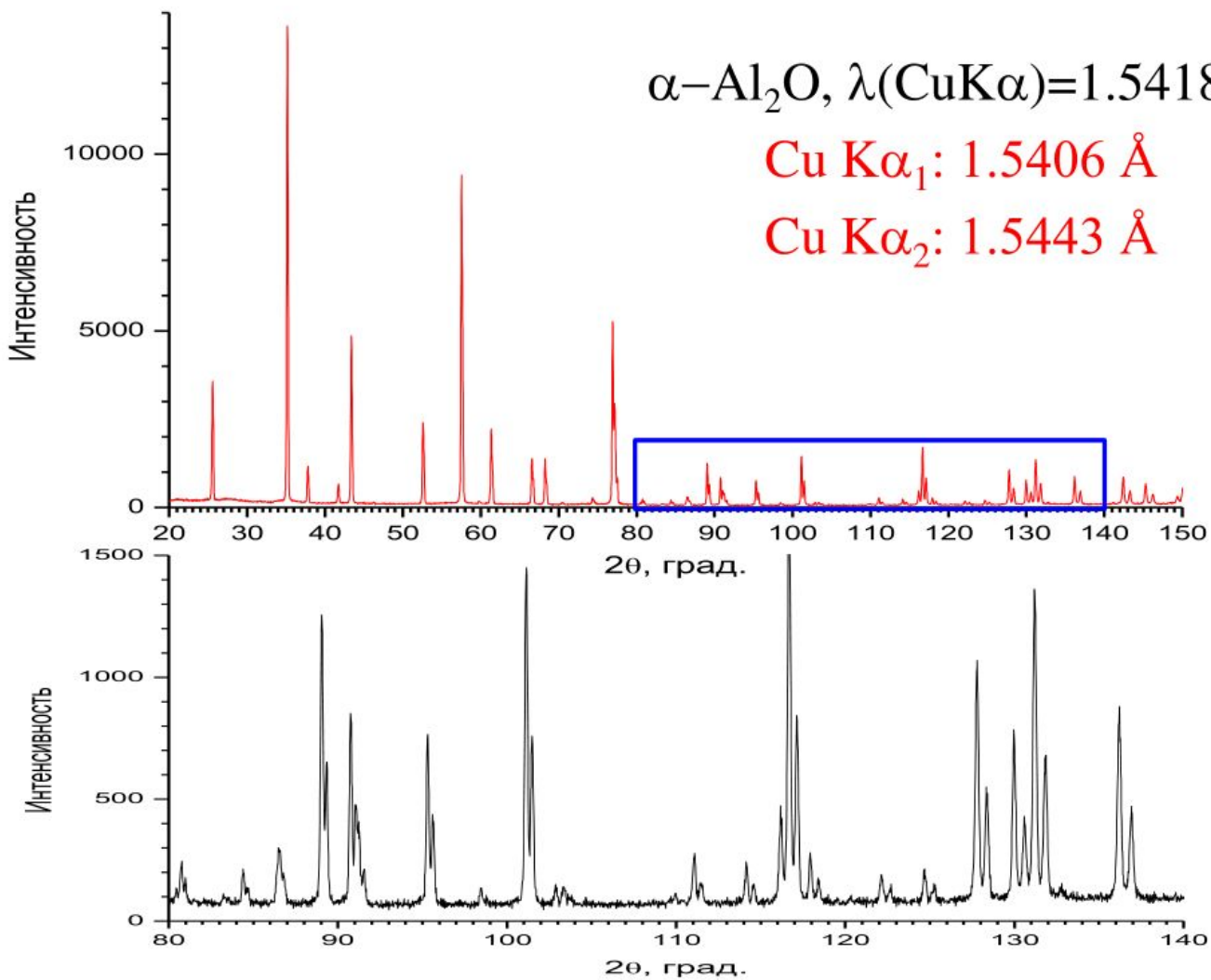


## Рентгенофазовый анализ (РФА)

- Поликристаллические образцы (порошки, минералы, **металлические изделия**)
- Определение параметров элементарной ячейки, пространственной группы
- Качественный и количественный фазовый анализ, исследование фазовых переходов и химических реакций
- Банк данных PDF
- Определение средних размеров кристаллов, зерен в образце или распределение их по размерам

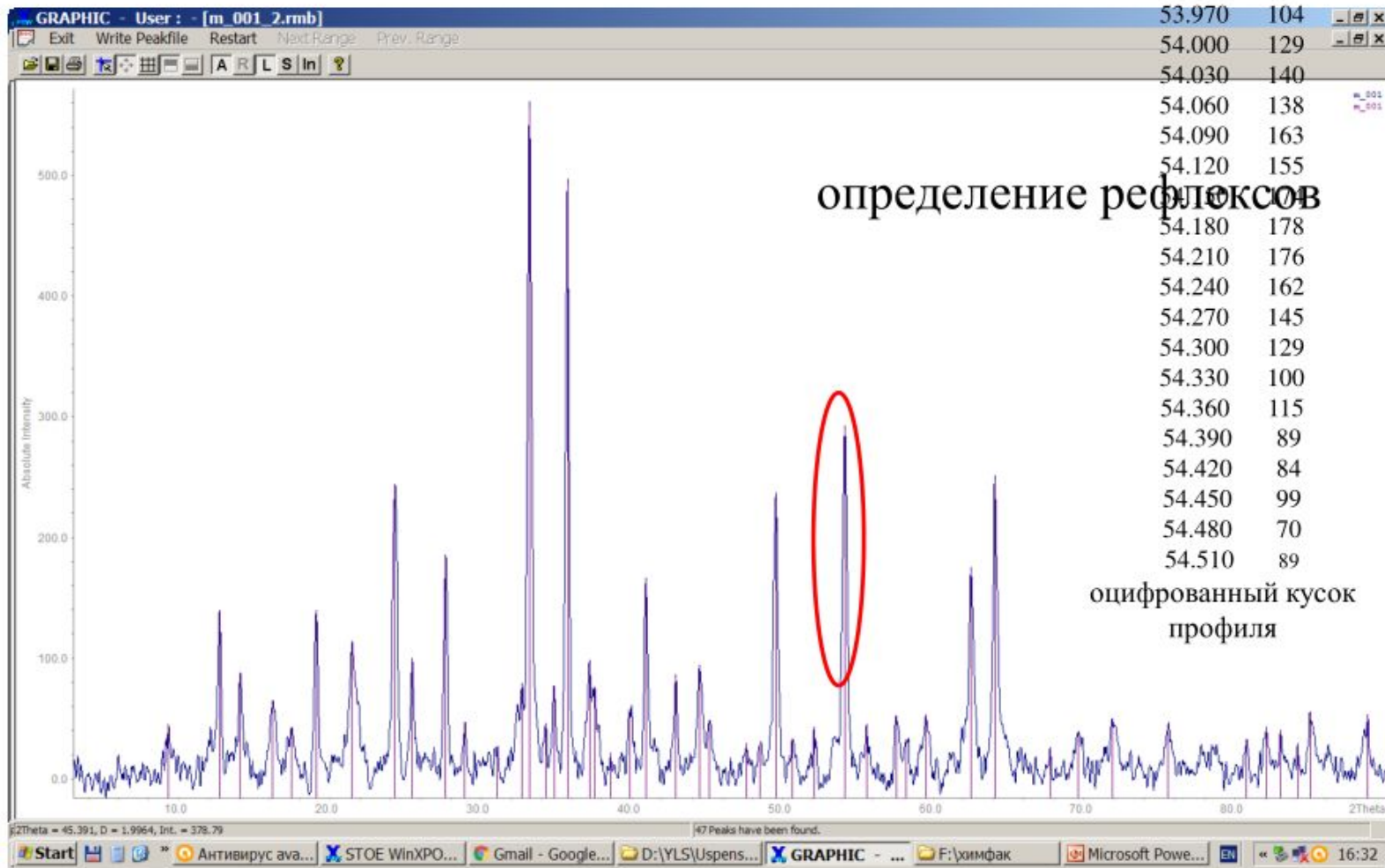


# «Раздвоение» рефлексов на больших углах $2\theta$ : дублет $K\alpha_1/K\alpha_2$





# Обработка дифрактограммы в РФА



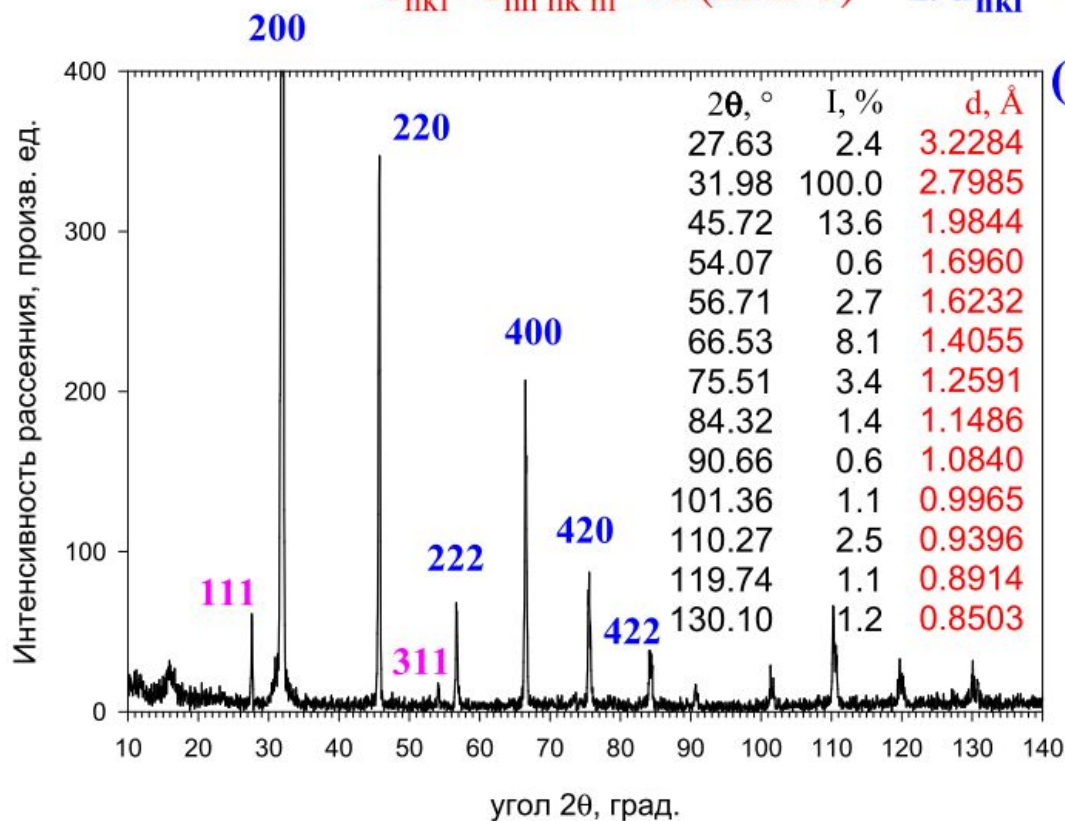
Peaklist [ Range 1 : 2Theta = 27.000 120.000 0.040 Imax = 1259 ]

D	2Theta	I(rel)	I(abs)	I(int)	FWHM	H	K	L
3.139509	28.4058	100.00	1242	0.00	0.1600			
1.921110	47.2771	50.49	627	0.00	0.2000			
1.638227	56.0949	26.30	327	0.00	0.2400			
1.358272	69.0988	6.56	81	0.00	0.1600			
1.246372	76.3453	9.98	124	0.00	0.1600			
1.108797	88.0091	11.54	143	0.00	0.1600			
1.045409	94.9258	6.68	83	0.00	0.1200			
0.960196	106.6873	4.24	53	0.00	0.1600			
0.918102	114.0720	6.86	85	0.00	0.1600			

требуется  
индицирование  
рефлексов

## Порошковая дифрактограмма NaCl

$$d_{hkl} = d_{nh'nk'nl'} = \lambda / (2 \sin \theta) \quad 1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2$$



$(d_{i+1} : d_i)^2$

} 3 : 4  
} 4 : 8

и т.д.

$$a = 5.64 \text{ \AA}$$

**индицирование дифрактограммы**





<http://www.crystalimpact.com/match/Default.htm>

<http://www.crystalimpact.com/match/download.htm>

Без добавления файла лицензии установленного программного обеспечения и загрузки пакетов ниже служит в качестве демо-версии: Функциональность эквивалентна полной версии, в единственным отличием является ограничение по времени: после того, как вы установили программа впервые будет

Текущая версия-3.11.3.192 (выпущена 12 января 2021 года).

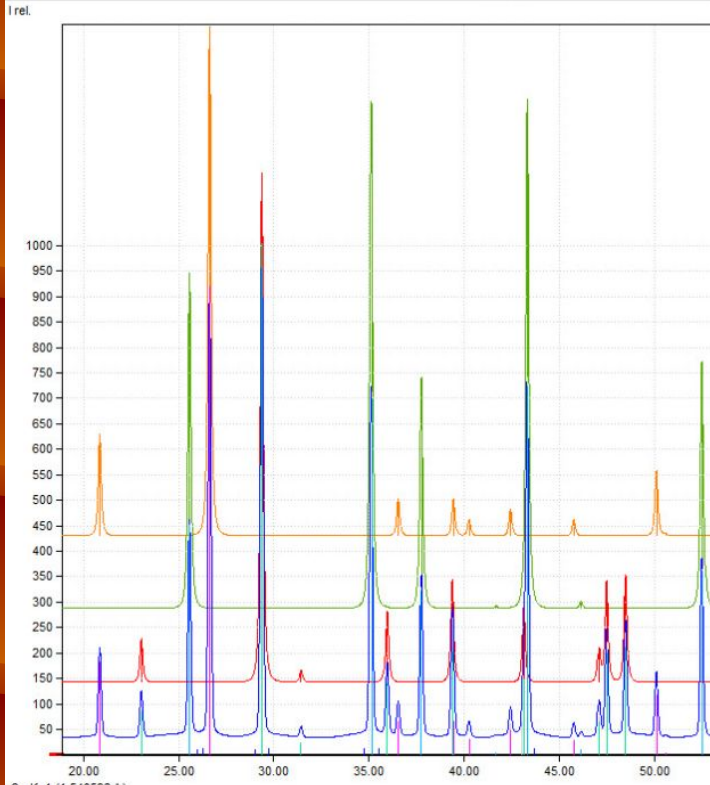
Платформа	Файл Readme	Скачать Пакет	Размер
Windows 7, 8 или 10 (64 бита)	<a href="#">Readme.txt</a>	<a href="#">Match-3-windows-x64-installer.exe</a>	288 МБ
Windows XP, Vista, 7, 8 или 10 (32 бита)	<a href="#">Readme.txt</a>	<a href="#">Match-3-windows-x32-installer.exe</a>	277 Мбайт

Эталонные образцы из...	Имя файла	Записи	Размер	Дата
Открытая база данных кристаллографии (COD)	<a href="#">COD_20201216.zip</a>	462,971	2,8 ГБ	16 декабря 2020 года
Только ХПК неорганические соединения	<a href="#">COD-Inorganics_20201216.zip</a>	75,641	286 МБ	16 декабря 2020 года
Только цементные смеси	<a href="#">Cements_20201127.zip</a>	109	0,3 МБ	27 ноября 2020 года



Match! - quickstart

File Edit View Pattern Peaks Search Entries Database Tools Help



### Add New Entry Data

Please enter the missing entry data (e.g. formula sum, chemical name etc.) below, or import by clicking the button on the

Import from cf-file

Summary General Crystal structure Diffraction pattern Properties / Bibliography

Radiation wavelength [ 1.5418740 A (Cu-Ka) ]  X-rays  Neutron

Max. 2theta value:   I/Ic:

Max. number of peaks:

**2theta [deg]** **Int.**

20.874	183.2
23.072	93.6
25.590	441.1
25.982	11.1
26.282	12.8
26.659	916.4
29.061	10.0
29.424	1000.0
29.792	11.4
31.460	22.8
34.802	13.1
35.170	711.7
35.534	12.7
35.997	151.7
36.573	72.1
37.797	329.5
39.453	269.6

OK Cancel Help

Composition Structure Pr

1a	2a	3b	4b	5b	6b
P1	H				
P2	Li	Be			
P3	Na	Mg			
P4	K	Ca	Sc	Ti	V
P5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
P6	Cs	Ba	La	Hf	Ta
P7	Fr	Ra	Ac		
L	Ce	Pr	Nd		
A	Th	Pa	U		

Element selection by mouse

All  None  Any  Optional

Preset: None / new set

Restraints + Add. entries

Color	Qual.	Entry	Formula	Candidate phase	P(2theta)	P(I/I0)	I scale fct.	I/Ic	FoM
C		96-901-2725	Si	Silicon	0.7454	0.9952	0.0137	4.35	0.6459
C		96-901-1708	Ne	Neon	0.7455	0.9226	0.0186	3.61	0.6406
C		96-901-3131	Se	Selenium	0.5909	0.9988	0.0187	10.27	0.6323
C		96-101-1319	NV	Vanadium(III) nitride	0.6329	0.9994	0.0105	4.63	0.6212
C		96-901-3271	Mg O	Periclase	0.5638	0.9417	0.0190	3.07	0.6131
C		96-900-6494	W	Tungsten	0.6410	0.9970	0.0075	41.88	0.6119

Color	Entry	Formula
Red	96-900-9679	Al2 O3
Cyan	96-900-0096	C Ca O3
Magenta	96-901-2601	O2 Si

Match! - [mix5.mtd]

File View Pattern Peaks Search Entry Tools Help

Color Qual. Entry Formula Name P(peakpos.) P(I,2θ) I scale fct. Quant. (%) FoM

Color	Qual.	Entry	Formula	Name	P(peakpos.)	P(I,2θ)	I scale fct.	Quant. (%)	FoM
				Experimental pattern: m_001 (m_001_2.rmb)	1.0000	1.0000	1.0000	—	1.0000
1	01-073-1402	Mg <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>		Magnesium Sulfate Hydrate	0.2387	0.8271	0.1980	1/c avail.	0.8342
1	01-070-0859	Ca <sub>8</sub> .5NaAl <sub>6</sub> O <sub>18</sub>		Calcium Sodium Aluminum Oxide	0.1899	0.8497	0.5014	1/c avail.	0.8337
1	01-086-1943	Ag <sub>8</sub> (Ge <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )		Silver Germanium Oxide	0.2350	0.7869	0.3419	1/c avail.	0.8311
1	01-083-1359	Ca <sub>8</sub> .393Na <sub>0.875</sub> (Al <sub>5</sub> .175Fe <sub>0.45</sub> Si <sub>0.375</sub> O <sub>18</sub> )		Calcium Sodium Aluminum Iron Silicon Oxide	0.1854	0.8371	0.5401	1/c avail.	0.8304
*	01-087-1489	K <sub>2</sub> Co(SiO <sub>4</sub> )		Potassium Cobalt Silicate	0.2308	0.8720	0.5580	1/c avail.	0.8295
*	01-087-0442	Cs <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>		Cesium Manganese Telluride	0.2099	0.9011	0.2203	1/c avail.	0.8266
*	01-087-0831	Cs <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>		Cesium Manganese Telluride	0.1751	0.9034	0.2091	1/c avail.	0.8261
*	01-074-0856	NiTe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Nickel Tellurite	0.2095	0.8117	0.2679	1/c avail.	0.8260

Intensity

Experimental pattern: m\_001 (m\_001\_2.rmb)  
 Calculated pattern (Rip=19.0 %)  
 [01-071-3272] Er (B O3) Erbium Borate

Searching/Matching...please wait!

Best Rip so far: 0.81

Cancel

Candidate Entries: 2528

2theta	Intensity	FWHM	[01-071-3272]
4.38	33.5	0.9548	
6.04	93.8	0.9000	
7.51	58.6	0.9000	
9.22	24.8	0.1500	0.2
9.51	176.4	0.9000	0.2
11.41	68.8	0.9000	
12.01	69.2	0.3781	
12.31	38.3	0.3404	
12.60	213.2	0.2360	1.0
13.31	66.6	0.5013	
13.97	156.3	0.2998	
14.40	81.7	0.6043	0.9
15.29			0.2
16.13	240.4	0.5530	11.0
17.13	53.6	0.3068	
17.38	47.7	0.2453	
17.71	117.6	0.8700	0.2
19.00	256.9	0.2725	
19.69	34.0	0.9000	3.7
20.20	112.4	0.9000	96.6
21.37	306.1	0.4945	
21.80	131.3	0.5620	0.2
22.82			1.4
23.86	27.7	0.6862	0.2
24.23	520.9	0.3214	
25.36	118.2	0.2165	
25.60	96.2	0.9000	0.7
26.43			1.9
27.59	303.7	0.2540	51.6
28.86	46.0	0.1728	
29.50	135.3	0.9000	0.9
30.90			174.2
30.90			174.2
32.35	142.2	0.4858	0.7

Cu-Kα (1.541874 Å)

2theta

174699 PDF-2/Release 2005 RDB Team EAT

Start PDF-2/Release 2005 RDB Team EAT

Антивирус avas... STOE WinXPO... Gmail - Google ... F:\химфак Microsoft Power... Match! - [mix...

EN 16:51



## Search results

Result: there are 5 entries in the selection

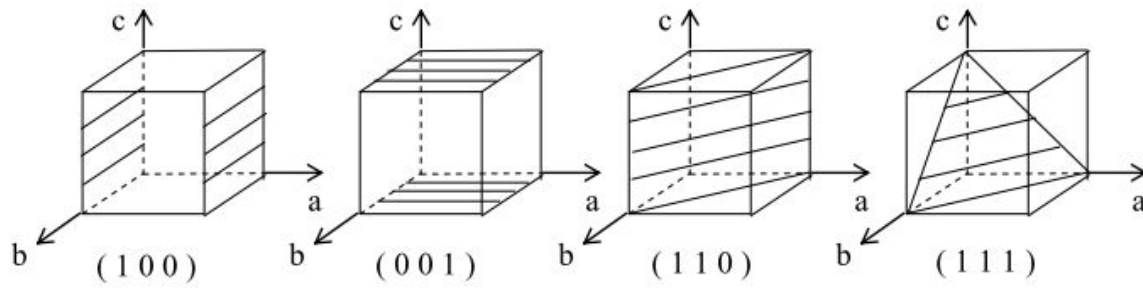
[Switch to the old layout of the page](#)

Download all results as: [list of COD numbers](#) | [list of CIF URLs](#) | [data in CSV format](#) | [archive of CIF files \(ZIP\)](#)

Searching elements including Ag, I, Rb

◀◀ First | ◀ Previous 20 | Page  of 1 | Next 20 ▶▶ | Display 5 20 50 100 200 300 500 1000 entries

COD ID ▲	Links	Formula ▲	Space group ▲	Cell parameters	Cell volume ▲	
<a href="#">1509392</a>	<a href="#">CIF</a>	Ag I3 Rb2	<a href="#">P n m a</a>	10.258; 4.886; 20.063 90; 90; 90	1005.57	Brown, I.D.; The crystal st <a href="#">Canadian Jo</a>
<a href="#">1509877</a>	<a href="#">CIF</a>	Ag4 I5 Rb	<a href="#">P 43 3 2</a>	11.19; 11.19; 11.19 90; 90; 90	1401.17	Greene, P.D.; Relationship <a href="#">Transactions</a>
<a href="#">1509878</a>	<a href="#">CIF</a>	Ag4 I5 Rb	<a href="#">R 3 2 :R</a>	11.17; 11.17; 11.17 90.1; 90.1; 90.1	1393.66	Geller, S. Low tempera <a href="#">Physical Rev</a>
<a href="#">1509879</a>	<a href="#">CIF</a>	Ag4 I5 Rb	<a href="#">P 41 3 2</a>	11.24; 11.24; 11.24 90; 90; 90	1420.04	Geller, S. Crystal Struc <a href="#">Science, 1967</a>
<a href="#">7209315</a>	<a href="#">CIF</a>	Ag Au3 I8 Rb2	<a href="#">C 1 2/c 1</a>	13.324; 7.48; 21.029 90; 101.08; 90	2056.76	Werner, W.; S Darstellung u <a href="#">Zeitschrift für</a>



Ориентация атомных плоскостей в трехмерном пространстве, от которых возможно получить “отражение” рентгеновских лучей, однозначно определяется кристаллографическими индексами плоскости – индексами Миллера (hkl). Под кристаллографическими индексами понимают три целых числа hkl, равных числу частей, на которые делятся ребра элементарной ячейки a, b и c данным семейством плоскостей. Индексы записывают в круглых скобках.

Между индексами (hkl), величиной  $d_{hkl}$  и периодами решетки a, b, c существует математическая зависимость. Для каждой сингонии эта зависимость может быть представлена своим уравнением

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \text{ (кубическая ячейка); } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ (тетрагональная ячейка);}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ (ромбическая ячейка); } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + h \cdot k + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ (гексагональная ячейка);}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \cdot \sin^2 \alpha + 2(h \cdot k + k \cdot l + l \cdot h) \cdot (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)} \text{ (тригональная ячейка);}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{A}{B}, \text{ где } B = 1 + 2 \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma$$

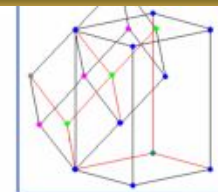
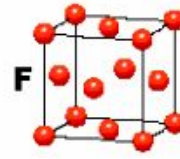
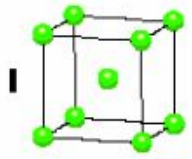
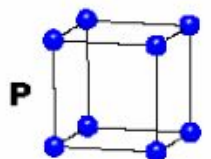
$$A = \frac{h^2 \cdot \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \cdot \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \cdot \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2 \cdot h \cdot k \cdot (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma)}{a \cdot b} + \frac{2 \cdot k \cdot l \cdot (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha)}{b \cdot c} + \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot (\cos \gamma \cdot \cos \alpha - \cos \beta)}{a \cdot c} \text{ (триклинная ячейка).}$$

# ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

## CUBIC

$$a = b = c$$

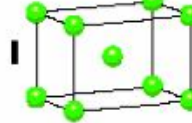
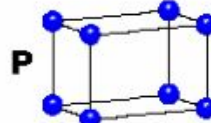
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



## TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

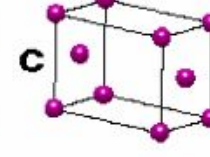
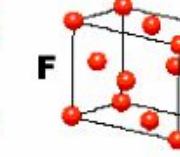
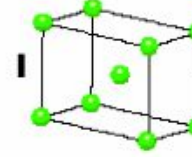
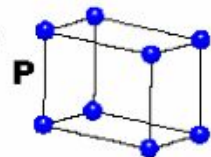


ромбоэдрическая ячейка  
в гексагональной  
установке

## ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

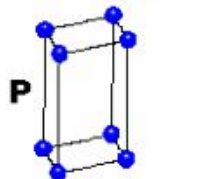


## HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

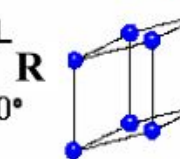
$$\gamma = 120^\circ$$



## TRIGONAL

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



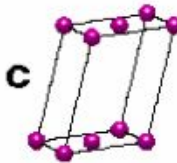
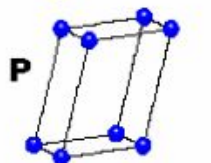
примитивная  
ромбоэдрическа  
я ячейка

## MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

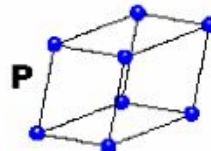
$$\beta \neq 120^\circ$$



## TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



### 4 Types of Unit Cell

P = Primitive

I = Body-Centred

F = Face-Centred

C = Side-Centred

+

7 Crystal Classes

→ 14 Bravais Lattices



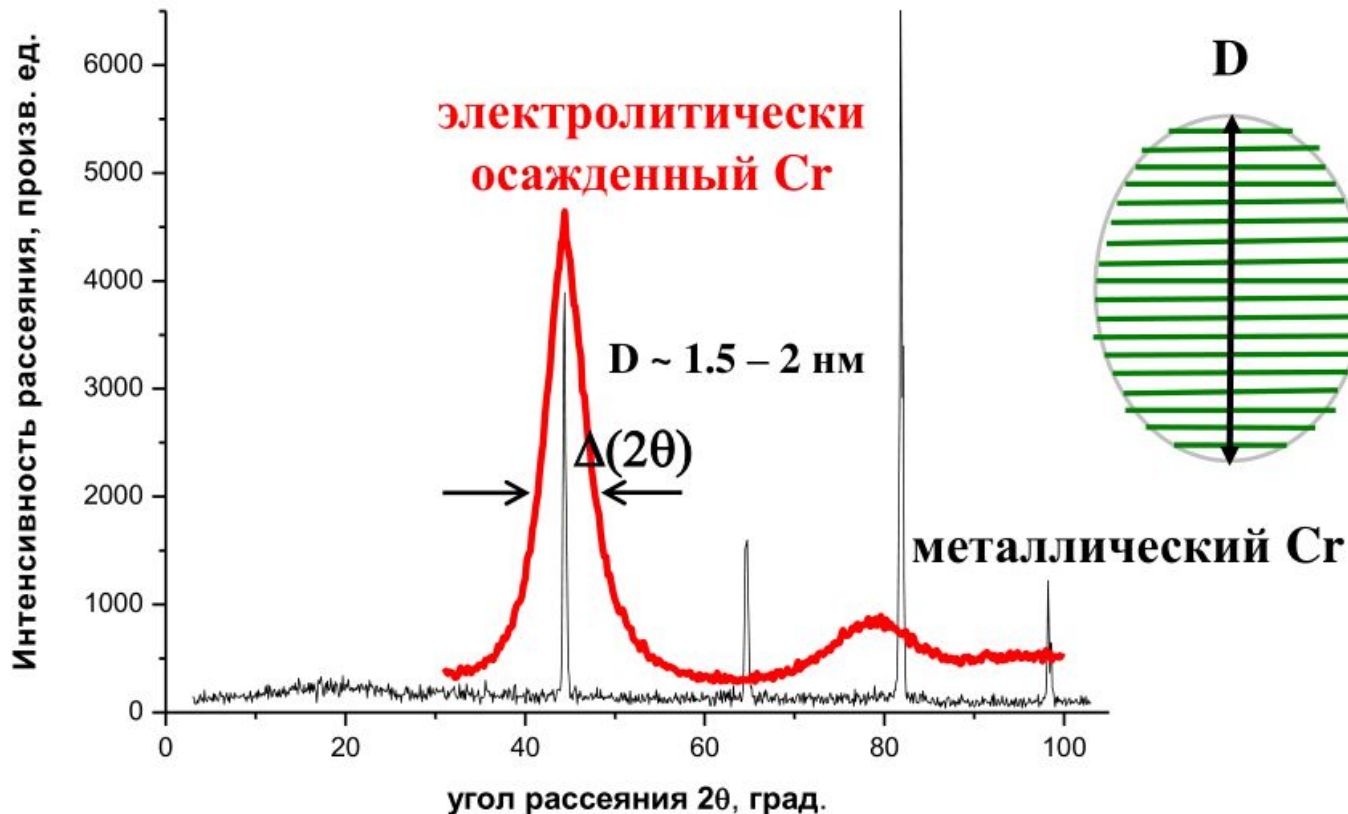
# Формула Шеррера.

«Полуширина» рефлекса: формула Шеррера

$$\Delta(2\theta)(\text{рад}) \approx 0.94\lambda/[D \cdot \cos\theta]$$

**FWHM**: full width at half maximum

$$\lambda(\text{Cu K}\alpha):$$
$$D(\text{\AA}) \sim 100/\Delta(2\theta)(\text{град})$$



## Определение размера частиц. Формула Шеррера

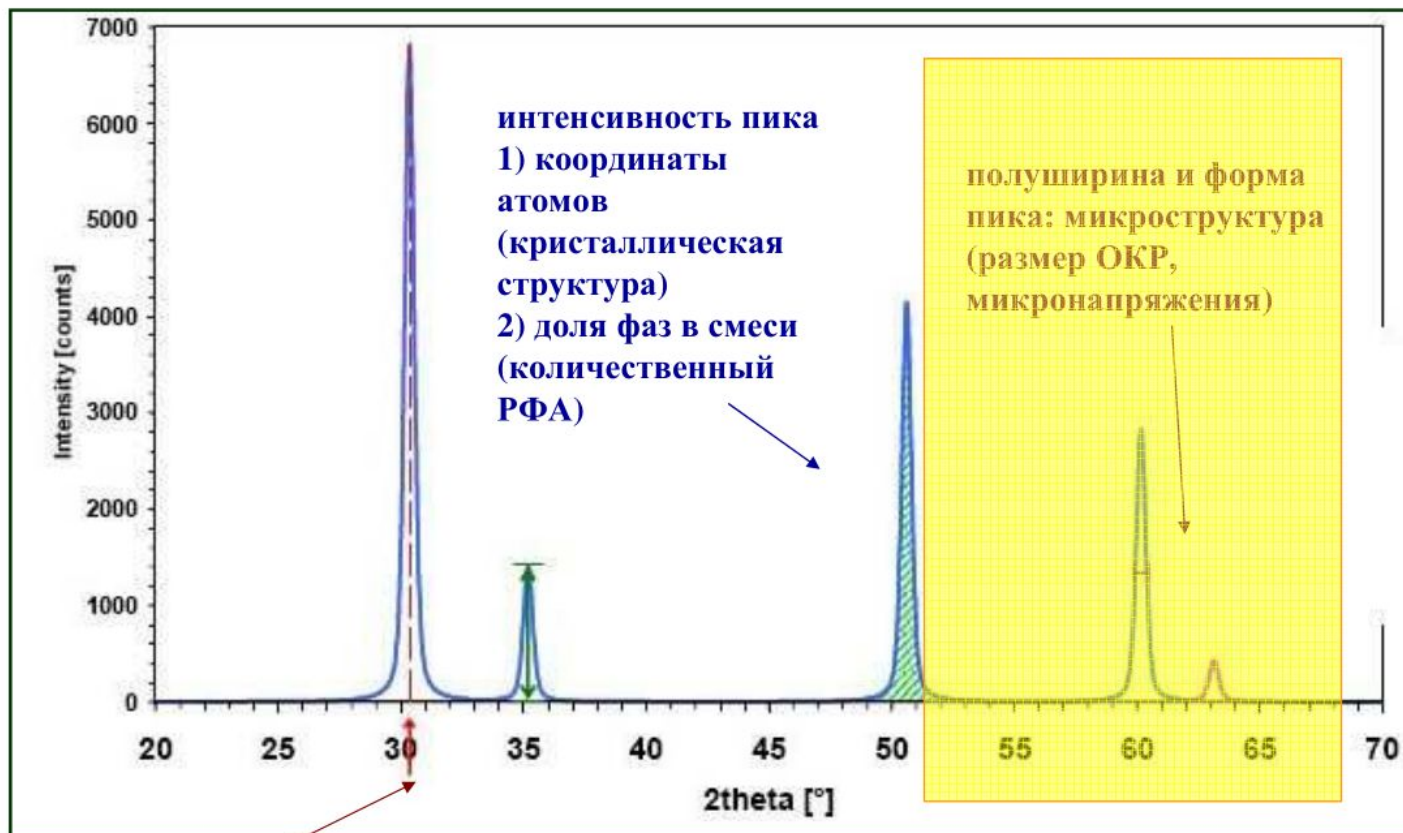
$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

- d** — средний размер кристаллов;  
**K** — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера, 0,94 );  
**λ** — длина волны рентгеновского излучения;  
**β** — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, и в единицах 2θ);  
**θ** — угол дифракции (брэгговский угол).

$$K = \frac{6|h|^3}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}(6h^2 - 2|hk| + |kl| - 2|hl|)}$$

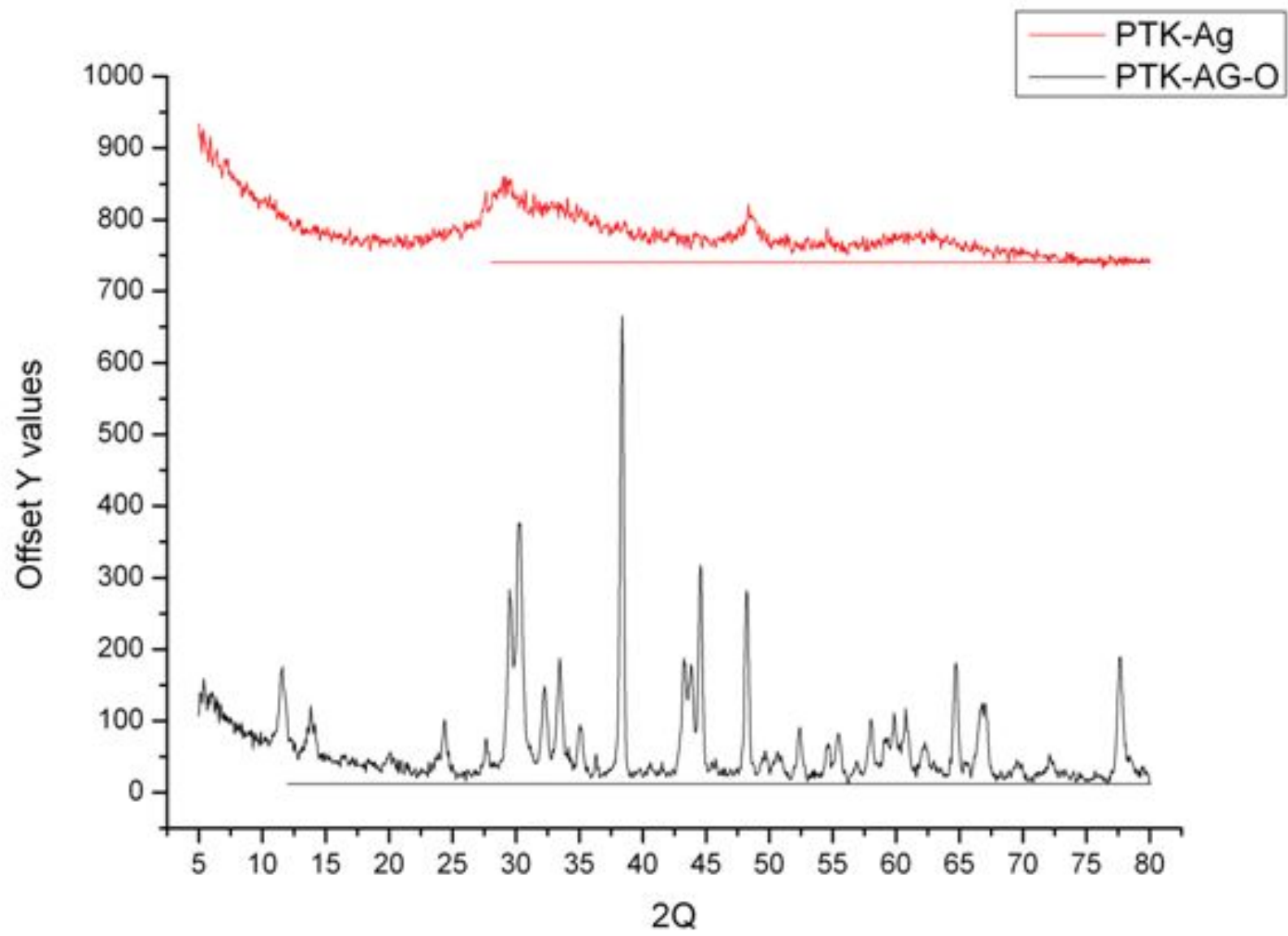


## Информация, зашита в дифрактограмме

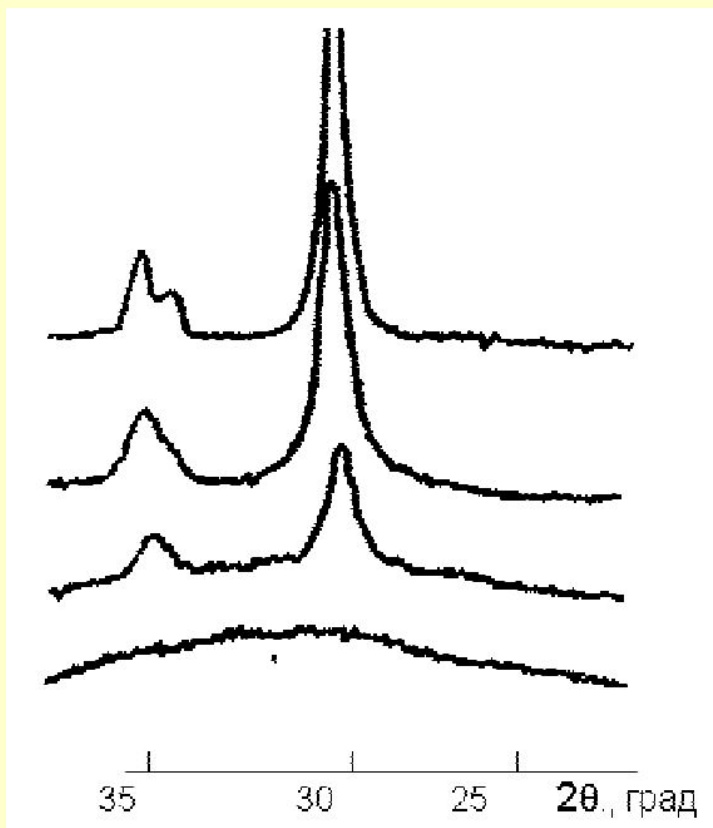


**положение пика:  
параметры  
элементарной ячейки**

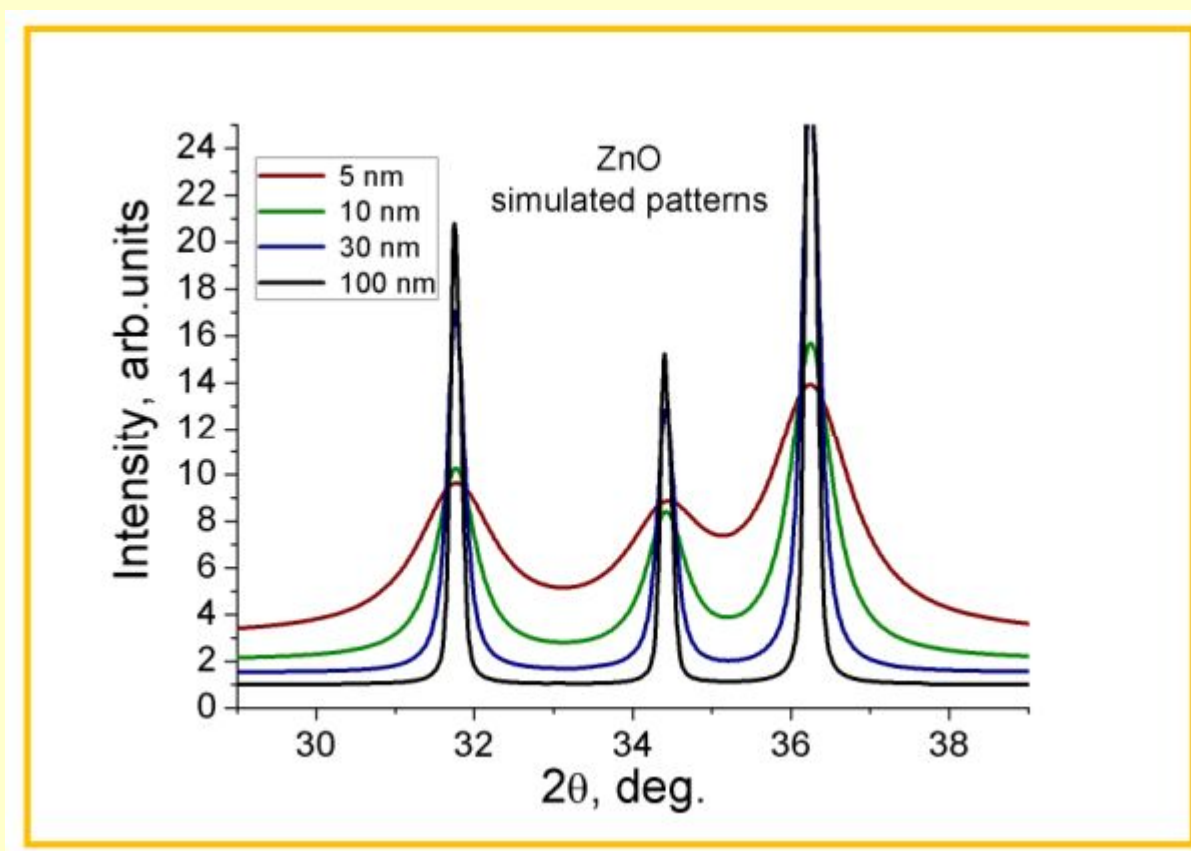
*дифрактограмма –  
«отпечаток пальцев» вещества*



# Фрагмент рентгенограммы аморфного объекта



Рентгенограмма аморфного образца имеет характерный вид - это широкая линия (галло) с угловой шириной  $2\theta = 10-20^\circ$ . Возникают такие отражения за счет существования ближнего порядка в расположении атомов аморфной фазы. В простейшем случае (плотная упаковка сферических атомов) положение первого такого максимума примерно соответствует кратчайшему межатомному расстоянию.



## Концепция “рентгеноаморфности”

---

**Очень часто задаваемый вопрос:  
на рентгенограмме нет пиков – что это значит?**

**Две возможности:**

- 1) образец - аморфный  
(нет дальнего порядка)**
- 2) “эффективный размер частиц”  
очень мал (~3 нм и меньше)**

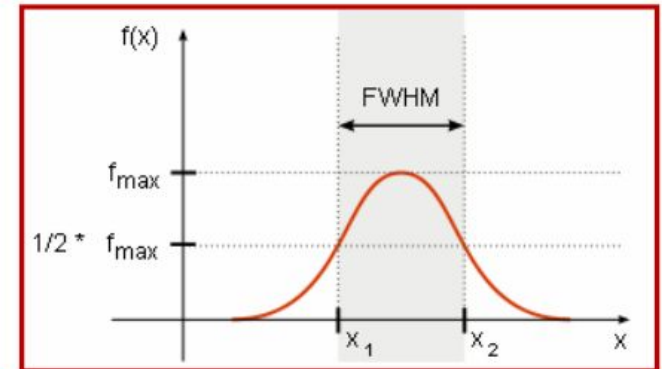


**общий термин  
“рентгеноаморфный  
образец”**



## Меры (количественные характеристики) уширения пика

- «полуширина» (Full Width at Half Maximum, FWHM,  $\Gamma$ ) = ширина пика на половине высоты
- интегральная ширина (Integral Breadth,  $\beta$ ) = ширина прямоугольника той же высоты и той же площади, что и пик (= площадь, деленная на высоту)

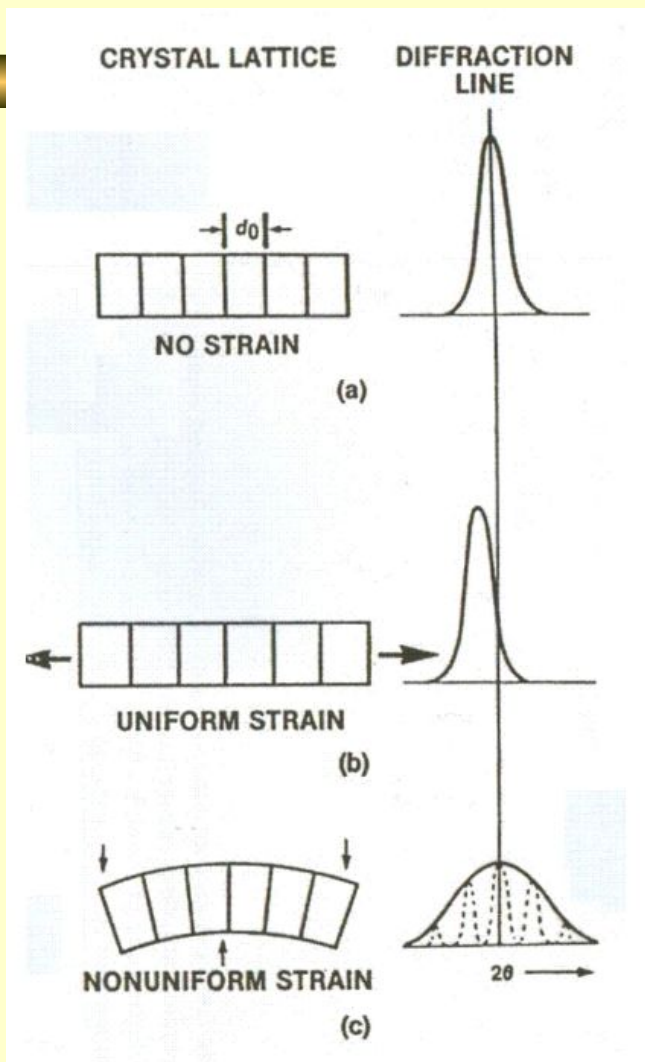


интегральная ширина и полуширина связаны между собой, но разным образом для разных профильных функций

- Lorentzian  $\rightarrow \beta = (\pi/2) \Gamma$
- Gaussian  $\rightarrow \beta = \{\pi/(4 \ln 2)\} 1/2 \Gamma$



# Деформации и микронапряжения



обычно в дифракции принято под микронапряжениями понимать просто «все то, что приводит к разбросу параметров элементарной ячейки в образце»