Кристаллохимия Рентгеновский фазовый анализ



1

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





Рентгеновское излучение

Жесткое (коротковолновое) электромагнитное излучение

λ ~ 5 - 0.5 нм
(50 - 5 Å)мягкое
рентгеновскоеλ ~ 100 - 5 пм
(1 - 0.05 Å)E ~ 300 - 3000 эВИзлучениеЕ ~ 10 - 200 кэВ

жесткое рентгеновское излучение

λ(Å) ≈ 12.40/ Е(кэВ)



1895: Вильгельм Конрад Рентген, открытие Х-лучей



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

1907, Вин: оценка длины волны рентгеновского излучения ~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 (у–излучатели)
- Рентгеновские трубки: (а) с неподвижным анодом
 (б) с вращающимся анодом
- 3. Ускорители легких частиц, лазеры на свободных электронах (СИ: синхротронное излучение)

Рентгеновская трубка (схема)



фотопластинка







Рентгеновская дифрактометрия

Виды излучения, используемые в дифрактометрии

	λ, Á	f(q)	среда	теория
овское	0.5 – 2.5	убыв., ~Z	воздух	есть
ы	~1 co	nst, независ. от Z	воздух	есть
НЫ	0.02-0.05	убыв., ~Z ^{1/3}	вакуум	будет

λ=h/mv соотношение де Бройля

Рассеяние на кристалле: формула Брегга – Вульфа









УРАВНЕНИЕ ВУЛЬФА-БРЭГА

Рентгеновская дифрактометрия

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

Кристаллический порошок (все ориентации кристаллов), монохроматическое излучение (λ=const) – порошковая дифрактометрия, или рентгенофазовый анализ (РФА)

Элемент	Элемент		λ, Å	
анода	фильтра	Και	K _{a2}	Κα
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 Х-лучей по Брэггу



где d – межплоскостное расстояние, θ – угол между пучком X-лучей и плоскостью, λ – 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











Георгий Викторович Вульф (1863-1925)

Координатная сетка для стереографической проекции (сетка Вульфа)

1913 г: независимый вывод формулы Брегга-Вульфа: 2d_{hkl}sinθ = nλ



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 (гониометр)
- 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.



Порошковая дифрактометрия





Подготовка образца для съемки



Порошковый дифрактометр



Вертикальный гониометр<mark>θ—θ</mark>юметрией



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

Порошковый рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA





12-ти позиционный пробоподатчик



Порошковая дифрактограмма YTaO4





- Определение средних размеров кристаллов, зерен в
 образце или распределение их по размерам
- Банк данных РОГ
 Определение средних размеров кристаллов,
- Банк данных PDF

- анализ, исследование фазовых переходов и химических реакций
- пространственной группы • Качественный и количественный фазовый
- Определение параметров элементарной ячейки,
- металлические изделия)
- Рентгенофазовый анализ (РФА) • Поликристаллические образцы (порошки, минералы,







Peaklist [Ran	nge 1 : 2Theta	= 27.000 12	0.000 0.040 In	max = 1259]				
D	2Theta	I(rel)	I(abs)	I(int)	FWHM	Н	K	L
3.139509	28.4058	100.00	1242	0.00	0.1600			
1.921110	47.2771	50.49	627	0.00	0.2000	-	a fue	TOO
1.638227	56.0949	26.30	327	0.00	0.2400		Jeoye	ГСЯ
1.358272	69.0988	6.56	81	0.00	0.1600	12 March 1	-	
1.246372	76.3453	9.98	124	0.00	0.1600	инли		вание
1.108797	88.0091	11.54	143	0.00	0.1600			
1.045409	94.9258	6.68	83	0.00	0.1200	ne	MARAK	COR
0.960196	106.6873	4.24	53	0.00	0.1600	pe	up i c i	COB
0.918102	114.0720	6.86	85	0.00	0.1600			



Порошковая дифрактограмма NaCl

 $d_{hkl} = d_{nh'nk'nl'} = \lambda/(2\sin\theta) \frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$ 200 $(d_{i+1}:d_i)^2$ 400 ------d, Å I, % 2**0**. ° 220 Интенсивность рассеяния, произв. ед. 27.63 2.4 3.2284 3:44:831.98 100.0 2.7985 45.72 13.6 1.9844 300 54.07 1.6960 0.6 И Т.Д. 56.71 1.6232 2.7 400 66.53 1,4055 8.1 75.51 3.4 1.2591 200 a = 5.64 A84.32 1.4 1.1486 90.66 1.0840 0.6 101.36 0.9965 1.1 420 0.9396 110.27 2.5 100 222 0.8914 119.74 1.1 111 422 130.10 11.2 0.8503 0 90 10 20 30 40 50 60 70 80 100 110 120 130 140 угол 20, град.

индицирование дифрактограммы

Автоматическое индицирование NaCl





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

http://www.crystalimpact.com/match/download.

htmдобавления файла лицензии установленного программного обеспечения и загрузки пакетов ниже служит в качестве демоверсии: 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)	Readme.txt	Match-3-windows-x64-installer.exe	288 MB
Windows XP, Vista, 7, 8 или 10 (32 бита)	Readme.txt	Match-3-windows-x32-installer.exe	277 Мбайт
			1

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

Eile Edit View Pattern Peaks Search Entries Database Tools Help



	loud.	Febru		Nerre Nerre	Dinestone		Tecale Fri	LOwert (%)	1 Feb
COIOI	Qua.	Divy		Experimental pattern: m 001 (m 001 2.mb)	1.0000	1.0000	1.0000	- Construction	1.0000
	1	01-073-1402	Mo 52 03 (H2 0)6	Magnesium Sulfate Hydrate	0.2387	0.8271	0.1980	L/Ic avail	0.834
		01-070-0859	Ca8.5 Na Al6 018	Calcium Sodium Aluminum Oxide	0.1899	0.8497	0.5014	L/Ic avail.	0.833
	I	01-086-1943	Ag8 (Ge3 010)	Silver Germanium Oxide	0.2350	0.7869	0.3419	I/Ic aval.	0.831
	8	01-083-1359	Ca8.393 Na0.875 (Al5.175 Fe0.45 5i0.375 O18)	Calcium Sodium Aluminum Iron Silicon Oxide	0.1854	0.8371	0.5401	I/Ic avail.	0.830
		01-087-1489	K2Co(SIO4)	Potassium Cobalt Silcate	0.2308	0.8720	0.5580	I/Ic aval.	0.829
		01-087-0442	Cs2 Mn3 Te4	Cesium Manganese Telluride	0.2099	0.9011	0.2203	I/Ic avail.	0.826
		01-087-0831	Cs2 Mn3 Te4	Cesium Manganese Telluride	0.1751	0.9034	0.2091	I/Ic avail.	0.826
		01-074-0856	N Te2 05	Nickel Tellurate	0.2095	0.8117	0.2679	I/Ic avail,	0.826
Inter	sitv				Zibeta	Intensity	FWHM 0	1-071-3272	
100	0 T	1 1		Experimental nativers in 201 (n. 201 2 mb)	4.38	33.5	0.5548	A	
00				Calculated pattern: (Pow 19.0 %)	6.04	93.8	0.9000		
	1			[01-071-3272] Er (B O3) Erbium Borate	7.51	58.6	0.9000		
90	0				9.22	24.8	0.1500	0.2	
85	0-				9.51	176.4	0.9000	0.2	
					11.41	68.8	0.9000		
80	°1				12.01	69.2	0.3781		
75	0-		Searching/Matching	please wait !	12.31	38.3	0.3404		
-					12.60	213.2	0.2360	1.0	
10	1				12.21	66.6	0.5013		
					10.01				
65	0-				13.97	156.3	0.2998		
65			Best Pp so far:	Cancel Candidate Entries:	13.97	156.3 81.7	0.2998 0.6043	0.9	
65 60	0-		Best Rip to far:	Cancel Cendidate Entries: 2528	13.97 14.40 15.29	156.3 81.7	0.2998	0.9	
65 60 55	0-		Best Rp to far:	Cancel Candidate Entries: 2528	13.97 14.40 15.29 16.13	156.3 81.7 240.4	0.2998 0.6043 0.5530	0.9 0.2 11.0	
65 60 55 50	0-		Best Rp to far:	Cancel Candidate Entries: 2528	13.97 14.40 15.29 16.13 17.13	156.3 81.7 240.4 53.6	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068	0.9 0.2 11.0	
65 60 55 50	0-		Best Rp so far: 0.61	Cancel Z528	13.97 14.40 15.29 16.13 17.13 17.38	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068 0.2453	0.9 0.2 11.0	
65 60 55 50 45	0-		Best Rp so far: 0.61	Cancel Candidate Entries: 2528	13.97 14.40 15.29 16.13 17.13 17.38 17.71	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7 117.6	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068 0.2453 0.8700	0.9 0.2 11.0	
65 60 55 50 45 40	0- 0- 0-		Best Rp to far:	Cancel Candidate Entries: 2528	13.97 14.40 15.29 16.13 17.13 17.38 17.71 19.00	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7 117.6 256.9	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068 0.2453 0.8700 0.2725	0.9 0.2 11.0 0.2	
65 60 55 50 45 40	0-		Best Rp to far: 0.61	Cancel Candidate Entries: 2528	13.97 14.40 15.29 16.13 17.13 17.38 17.71 19.00 19.69	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7 117.6 256.9 34.0	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068 0.2453 0.8700 0.2725 0.9000	0.9 0.2 11.0 0.2 3.7	
65 60 55 50 45 40 35	0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -		Best Rp to far: 0.81	Cancel Candidate Entries: 2528	13.97 14.40 15.29 16.13 17.13 17.38 17.71 19.00 19.69 20.20	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7 117.6 256.9 34.0 112.4	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068 0.2453 0.8700 0.2725 0.9000 0.9000	09 02 11.0 02 37 966	
65 60 55 50 45 40 35 30	0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -		Bet Rp to far: 081	Cancel Z528	13.97 14.40 15.29 16.13 17.13 17.78 17.71 19.00 19.69 20.20 21.37	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7 117.6 256.9 34.0 112.4 306.1	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068 0.2453 0.8700 0.2725 0.9000 0.9000 0.4945	09 02 11.0 02 37 966	
65 60 55 50 45 40 35 30	0-		Best Rp to far:	Cancel Z528	13.97 14.40 15.29 16.13 17.13 17.78 19.00 19.69 20.20 21.37 21.80	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7 117.6 256.9 34.0 112.4 306.1 131.3	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068 0.2453 0.8700 0.2725 0.9000 0.2725 0.9000 0.4945 0.5620	09 02 11.0 02 37 966 02	
65 60 55 50 45 40 35 30 25	0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -		Best Pp to far: UST	Cancel Candidate Entries: 2528	13.97 14.40 15.29 16.13 17.13 17.13 17.78 17.71 19.00 19.69 20.20 21.37 21.80 22.82	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7 117.6 256.9 34.0 112.4 306.1 131.3	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068 0.2453 0.8700 0.2725 0.9000 0.9000 0.9000 0.4945 0.5620	09 02 11.0 02 37 966 02 14	
65 60 55 50 45 40 35 30 25 20			Best Rp to far: UST	Cancel 2528	13.97 14.40 15.29 16.13 17.13 17.78 17.71 19.00 19.69 20.20 21.37 21.80 22.62 23.86	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7 117.6 256.9 34.0 112.4 306.1 112.4 306.1 131.3 27.7	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068 0.2453 0.8700 0.2725 0.9000 0.9000 0.4945 0.9520 0.6862	09 02 11.0 02 37 966 02 14 02	
65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15	0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -		Bet Rp to far: UST	Carcel Candidate Entries: 2528	13.97 14.40 15.29 16.13 17.13 17.38 17.71 19.00 19.69 20.20 21.37 21.60 22.62 23.86 24.23 36 24.23	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7 117.6 256.9 34.0 112.4 306.1 131.3 27.7 520.9	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068 0.2453 0.8700 0.2725 0.9000 0.9000 0.9000 0.4545 0.5620 0.6862 0.3214 0.3214	09 02 11.0 02 37 966 02 14 02	
65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15	0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -		Best Rp to far:	Cancel Z528	13.97 14.40 15.29 16.13 17.71 17.38 17.71 19.00 19.69 20.20 21.37 21.80 22.82 23.86 24.23 25.36	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7 117.6 256.9 34.0 112.4 306.1 131.3 27.7 520.9 118.2	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068 0.2453 0.8700 0.2725 0.9000 0.9000 0.9000 0.9000 0.9000 0.9000 0.4945 0.5620 0.3214 0.2155	09 02 11.0 02 37 966 02 1.4 02 02 02	
65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10	0		Best Pp to far: UST	Cancel Candidate Entries: 2528	13.97 13.97 14.40 15.29 16.13 17.13 17.78 17.71 19.00 19.69 20.20 21.37 21.80 22.82 23.86 24.23 25.36 25.60	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7 117.6 256.9 34.0 112.4 306.1 112.4 306.1 131.3 27.7 520.9 118.2 96.2	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068 0.2453 0.8700 0.2725 0.9000 0.4945 0.5520 0.5520 0.3214 0.2765 0.3214 0.2765	09 02 11.0 02 37 966 02 14 02 02 02 02 07 7 7	
65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5			Best Rp to far: UST	Cancel Candidate Entries: 2528	13.97 13.97 14.40 15.29 16.13 17.13 17.38 17.71 19.00 19.69 20.20 21.37 21.80 22.62 23.86 24.23 25.36 25.60 26.43	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7 117.6 256.9 34.0 112.4 306.1 112.4 306.1 131.3 27.7 520.9 118.2 96.2	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068 0.2453 0.8700 0.2725 0.9000 0.4945 0.5620 0.3214 0.3214 0.3215 0.3214 0.2165	0.9 02 11.0 02 37 966 02 14 02 02 02 07 19 02	
65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5		which the	Best Rp to far: UST	Cancel Candidate Entries: 2528	13.97 14.40 15.29 16.13 17.13 17.38 17.71 19.00 19.69 20.20 21.37 21.80 22.82 23.86 24.23 25.36 25.36 25.60 26.43 27.59 26.43	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7 117.6 256.9 34.0 112.4 306.1 131.3 27.7 520.9 118.2 96.2 96.2 303.7 46.0	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068 0.2453 0.8700 0.2725 0.9000 0.4945 0.5620 0.6862 0.3214 0.2146 0.2146 0.2100 0.9000 0.9000 0.2540	09 02 11.0 02 37 966 02 14 02 02 02 07 19 51.6	
65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5			Best Pp to far: UST	Carcel 2528	13.97 14.40 15.29 16.13 17.13 17.78 17.71 19.00 19.69 20.20 21.37 21.80 22.82 23.86 24.23 25.66 26.43 27.59 28.86	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7 117.6 256.9 34.0 112.4 306.1 131.3 27.7 520.9 118.2 96.2 303.7 46.0	0.2998 0.6043 0.5530 0.3058 0.2453 0.8700 0.2725 0.9000 0.9000 0.4945 0.5620 0.4945 0.5620 0.6862 0.3214 0.2165 0.9000 0.2165 0.9000	09 02 11.0 02 37 966 02 14 02 02 07 19 51.6	
65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5			Best Pp to far: UST	Cancel Candidate Entries: 2528	13.97 14.40 15.29 16.13 17.13 17.73 17.71 19.00 19.69 20.20 21.37 21.80 22.82 23.86 24.23 25.36 25.60 26.43 27.59 28.86 29.50	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7 117.6 256.9 34.0 112.4 306.1 131.3 27.7 520.9 118.2 96.2 303.7 46.0 135.3	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068 0.2453 0.8700 0.2725 0.9000 0.4945 0.5520 0.3214 0.2562 0.3214 0.32165 0.9000 0.3214 0.32165 0.9000 0.32140 0.3214000000000000000000000000000000000000	09 02 11.0 02 37 966 02 14 02 02 07 1.9 51.6 0.9 51.6	
65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5			Best Pp to far: UST	Cancel Candidate Entries: 2528	13.97 14.40 15.29 16.13 17.13 17.38 17.71 19.00 19.69 20.20 21.37 21.80 22.62 23.86 24.23 25.36 25.60 26.43 27.59 28.06 29.50 30.90	156.3 81.7 240.4 53.6 47.7 117.6 256.9 34.0 112.4 306.1 131.3 27.7 520.9 118.2 96.2 303.7 46.0 135.3	0.2998 0.6043 0.5530 0.3068 0.2453 0.8700 0.2725 0.9000 0.4945 0.5620 0.6682 0.3214 0.5620 0.2165 0.9000 0.2164 0.9000 0.2164 0.9000	0.9 02 11.0 02 37 966 02 1.4 02 02 07 1.9 51.6 09 174.2	

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 | 1 of 1 | Next 20 ► | Last ► ► | Display 5 20 50 100 200 300 500 1000 entrie

COD ID 🔺	Links	Formula 🔺	Space group ▲	Cell parameters	Cell volume ▲	
<u>1509392</u>	CIF	Ag I3 Rb2	<u>Pnma</u>	10.258; 4.886; 20.063 90; 90; 90	1005.57	Brown, I.D.; The crystal st <u>Canadian Jon</u>
<u>1509877</u>	CIF	Ag4 I5 Rb	<u>P 43 3 2</u>	11.19; 11.19; 11.19 90; 90; 90	1401.17	Greene, P.D.; Relationship <u>Transactions</u>
<u>1509878</u>	CIF	Ag4 I5 Rb	<u>R 3 2 :R</u>	11.17; 11.17; 11.17 90.1; 90.1; 90.1	1393.66	Geller, S. Low tempera <u>Physical Rev</u>
<u>1509879</u>	CIF	Ag4 I5 Rb	<u>P 41 3 2</u>	11.24; 11.24; 11.24 90; 90; 90	1420.04	Geller, S. Crystal Struc Science, 196
<u>7209315</u>	CIF	Ag Au3 I8 Rb2	<u>C 1 2/c 1</u>	13.324; 7.48; 21.029 90; 101.08; 90	2056.76	Werner, W.; S Darstellung u Zeitschrift fu



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 а, b, c существует математическая зависимость. Для каждой сингонии эта зависимость может быть представлена своим уравнением

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



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

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

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} &= \frac{A}{B}, \text{где } B = 1 + 2 \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma \\ A &= \frac{h^2 \cdot \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \cdot \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \cdot \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2 \cdot h \cdot k \cdot (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma)}{a \cdot b} + \frac{2 \cdot k \cdot l \cdot (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha)}{b \cdot c} + \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot (\cos \gamma \cdot \cos \alpha - \cos \beta)}{a \cdot c} \end{aligned}$$
(триклинная ячейка).

ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР







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

К — 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).

d — средний размер кристаллов;

Определение размера частиц. Формула Шеррера

$$d = rac{K\lambda}{eta\cos heta}$$



Информация, зашитая в дифрактограмме



параметры элементарной ячейки

«отпечаток пальцев» вещества 43



Фрагмент рентгенограммы аморфного объекта





Рентгенограмма аморфного образца имеет характерный вид - это широкая линия (галло) с угловой шириной 20 = 10-20°. 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, Г) = ширина пика на половине высоты
- интегральная ширина (Integral Breadth,
 β) = 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 hightarrow Lorentzian $\rightarrow \beta = (\pi/2) \Gamma$ hightarrow 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»