

# Chương 2: Nhiễu xạ tia X



## History of X-Ray Diffraction



1895 X-rays discovered by  
Roentgen



1914 First diffraction pattern of a  
crystal made by Knipping  
and von Laue



1915 Theory to determine crystal  
structure from diffraction  
pattern developed by  
Bragg.

1953 DNA structure solved by  
Watson and Crick



Now Diffraction improved by  
computer technology;  
methods used to determine  
atomic structures and in  
medical applications



Năm 1915 hai cha con nhà Bragg được giải thưởng Nobel về những đóng góp trong lĩnh vực phân tích cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.

Năm đó W.L. Bragg mới 25 tuổi, là người trẻ tuổi nhất được giải thưởng lớn này.



**William Lawrence Bragg**  
sinh viên ĐH Cambridge



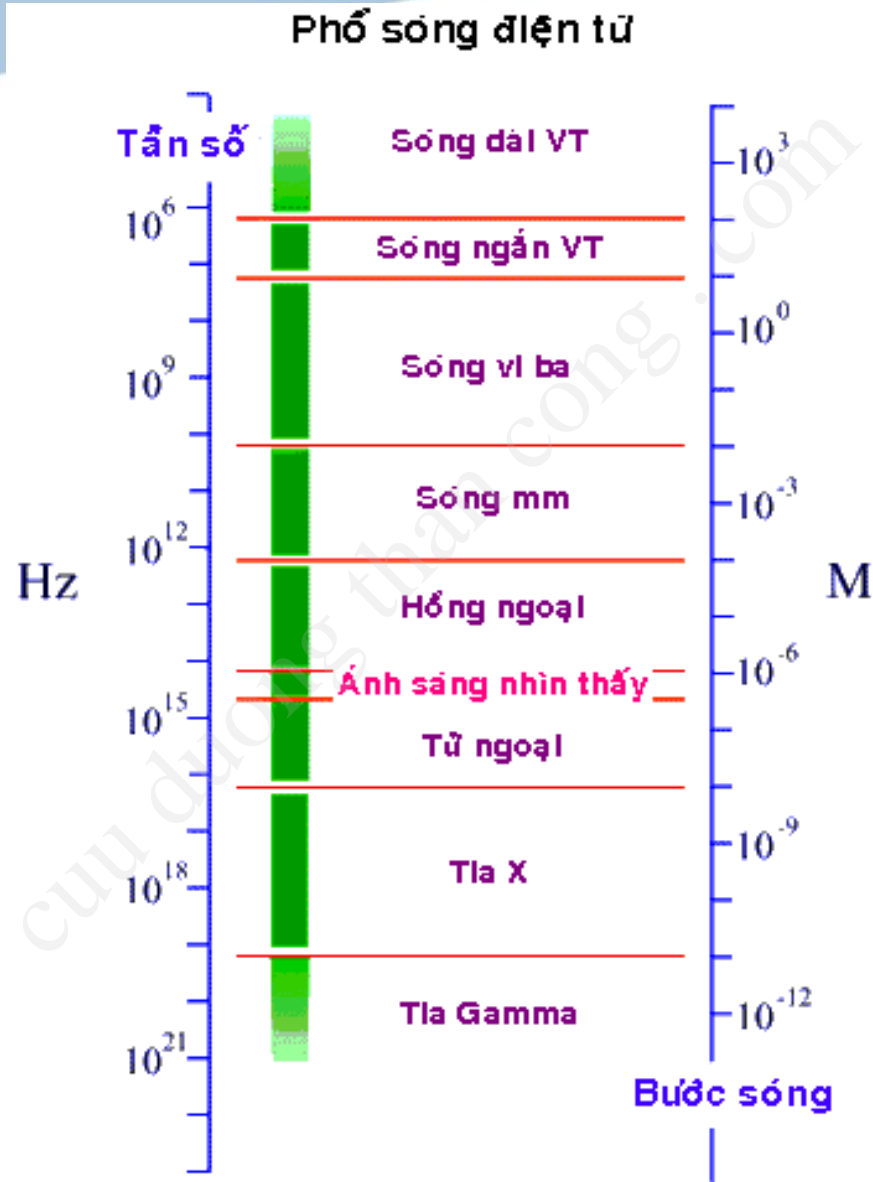
**W.L. and W.H. Bragg**

# Nhiều xạ tia X?

Nhiều xạ là sự thay đổi phương truyền của tia sáng hoặc sóng do gặp chướng ngại vật hoặc do sự xuyên sâu của bức xạ điện từ vào tinh thể có cấu trúc tuần hoàn.



# Tính chất của tia X



## Bước sóng ( $\text{\AA}$ ) của các vạch đặc trưng của các nguyên tố

	$\lambda(K_{\alpha 1})$	$\lambda(K_{\alpha 2})$	$\lambda(K_{\alpha})$	$\lambda(K_{\beta 1})$
Cr	2,28962	2,29352	2,2909	2,08479
Fe	1,93597	1,93991	1,9373	1,75654
Co	1,78890	1,79279	1,7902	1,62073
Cu	1,54050	1,54434	1,5418	1,39217
Mo	0,70926	0,71354	0,7107	0,63225



Một cách trực tiếp nhất để biết dạng của các vật thể là nhìn chúng.

Nếu chúng quá nhỏ ta dùng kính hiển vi.

Tuy nhiên, với kính hiển vi quang học chỉ cho phép phân giải những chi tiết lớn hơn  $10^3 A^0$ , trong khi khoảng cách giữa các nguyên tử trong tinh thể vào khoảng vài  $A^0$ .

**Bước sóng của tia X :  $\sim$  vài chục  $A^0$ .**

Nhưng không thể tạo kính hiển vi tia X để nhìn các phân tử. Có 2 lý do:

- 1) Không có thấu kính cho tia X
- 2) Ngay khi có thấu kính như vậy thì cần chế tạo chúng
  - với sai số rất nhỏ hơn khoảng cách giữa hai nguyên tử.

## Để mô tả hiện tượng nhiễu xạ người ta đưa ra 3 thuật ngữ sau:

- **Tán xạ:** là hiện tượng ánh sáng bị đổi hướng khi gặp các vật cản.
- **Giao thoa:** sự chồng chất của hai hay nhiều sóng tán xạ tạo thành sóng tổng hợp là tổng của sự đóng góp của các sóng phủ nhau.
- **Nhiễu xạ:** sự giao thoa tăng cường của nhiều hơn một sóng tán xạ.

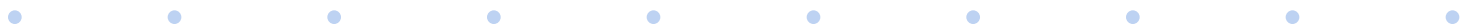




**Khi chùm tia X tương tác với vật chất, những photon không còn trong chùm tia ló, có thể :**

- *Những photon đó bị lệch đường đi:* tán xạ không đổi bước sóng (không mất năng lượng) hoặc tán xạ thay đổi bước sóng (mất năng lượng) - Hiệu ứng Compton.

- *Những photon đó bị các nguyên tử hấp thụ:* Nguyên tử hấp thụ photon được kích thích phát ra những e và những tia huỳnh quang có bước sóng đặc trưng cho nguyên tử bị kích thích - Hiệu ứng Auger.



Để hiểu được hiện tượng nhiễu xạ ta hãy xét điều gì xảy ra khi một sóng tương tác với một hạt.



Các chùm tán xạ tăng cường và triệt nhau một cách hỗn loạn

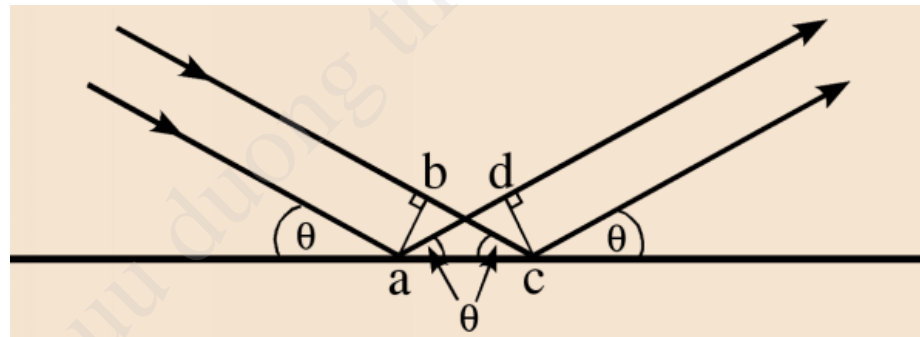


Các chùm tán xạ cộng vào nhau theo một số chiều và tăng cường nhau để cho các chùm nhiễu xạ.

# Định luật Bragg

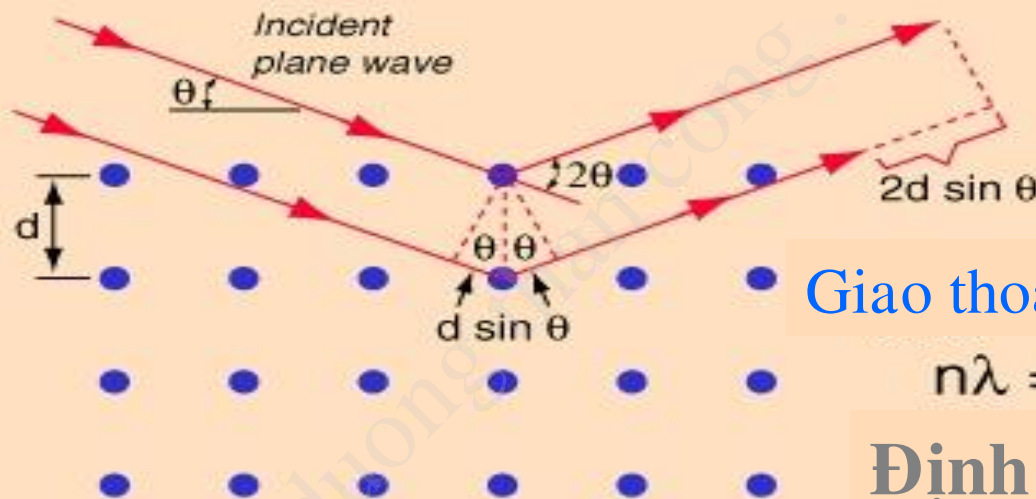
Chiếu chùm tia X song song và đơn sắc lên một tinh thể dưới một góc  $\theta$  đối với một họ mặt mạng, mỗi nút của mạng trở thành một tâm nhiễu xạ.

❖ *Các sóng tán xạ của các nguyên tử trong cùng một mặt mạng*



Nếu chùm tán xạ nằm trong mặt phẳng tới và góc tới bằng góc phản xạ:  $bc = ad$ , các tia tán xạ từ các nguyên tử của cùng một mặt mạng cùng pha.

## ✦ Các sóng tán xạ từ một họ mặt mạng



Giao thoa tăng cường khi

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

**Định luật Bragg**

Công thức Bragg là hệ quả của tính chất cơ bản của tinh thể, là tính tuần hoàn mà không liên quan gì đến thành phần hóa học của tinh thể cũng như cách sắp xếp của các nguyên tử trong những mặt phẳng phản xạ.

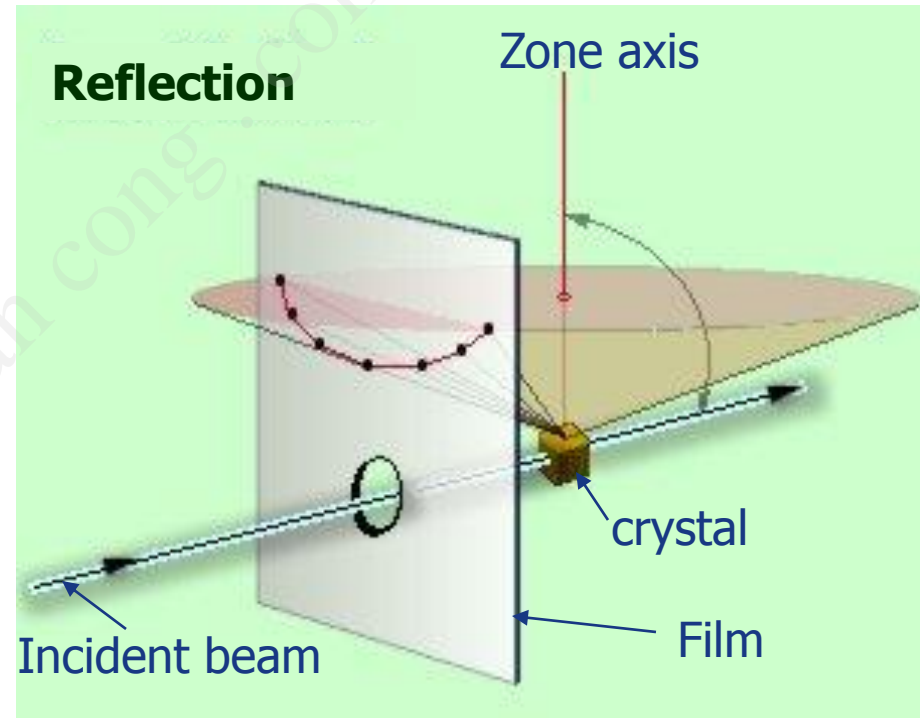
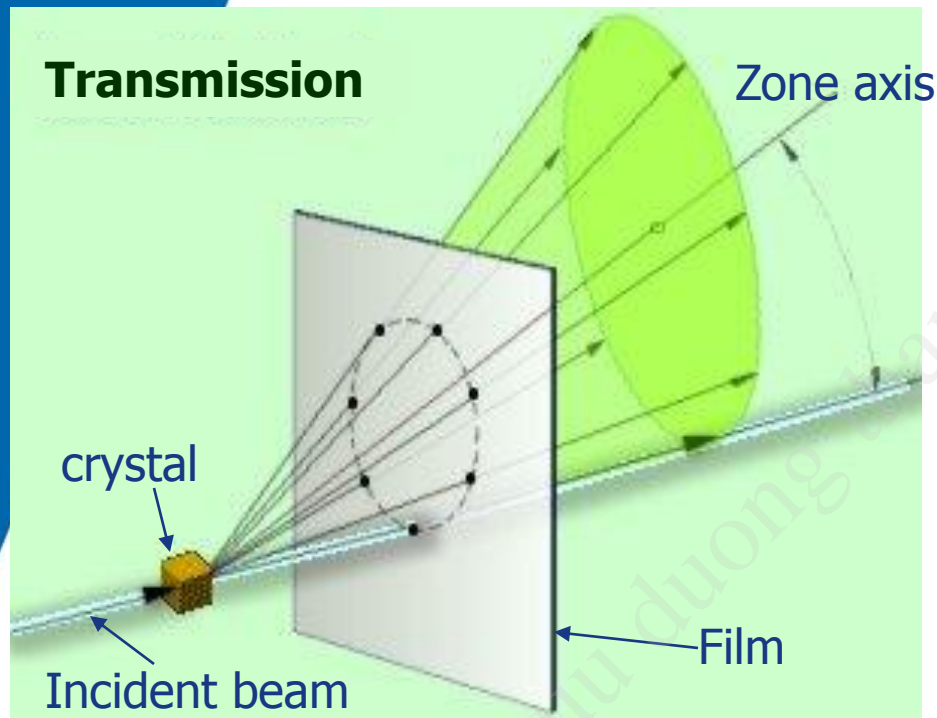
## Từ phương trình Bragg: $n\lambda = 2d \sin\theta$

Một chùm tia X có bước sóng  $\lambda$  rọi đến tinh thể với 1 góc  $\theta$  bất kì. Để có tia phản xạ nghĩa là phải thỏa mãn phương trình Bragg  
→  $\lambda$  hoặc  $\theta$  phải thay đổi một cách liên tục (không gián đoạn).

- Từ nhận xét này, xây dựng được 3 phương pháp nhiễu xạ để phân tích cấu trúc tinh thể.

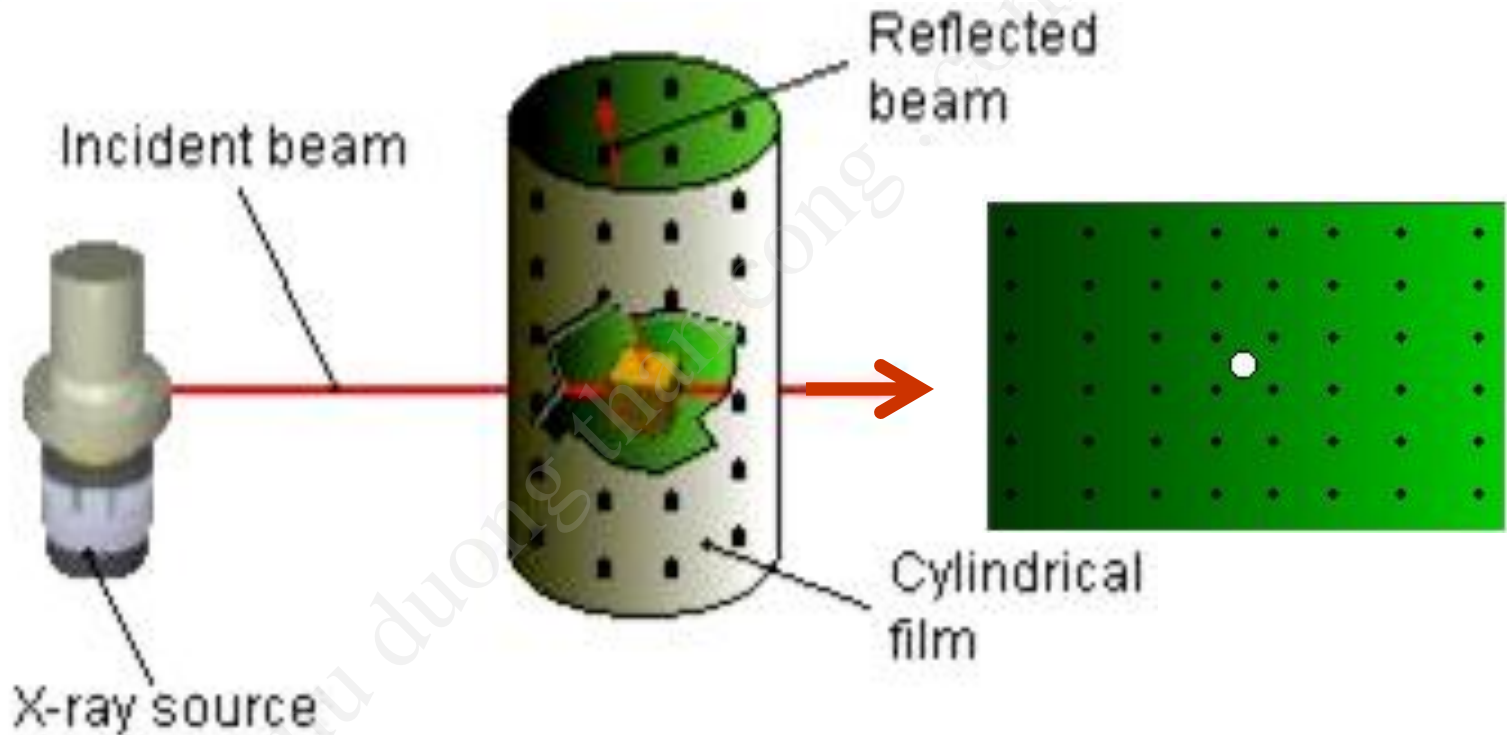
PP	Bước sóng	Góc $\theta$	Mẫu
Laue	Thay đổi	Cố định	Đơn tinh thể
Quay tinh thể	Cố định	Thay đổi	Đơn tinh thể
Debye (pp bột)	Cố định	Thay đổi	Đa tinh thể

# Phương pháp Laue



- Uses Single crystal
- Uses White Radiation
- Used for determining crystal orientation and quality

# Phương pháp quay tinh thể



- Determination of unknown crystal structures

• • • • • • • • • •



# Phương pháp bột

Phương pháp chụp ảnh nhiễu xạ trong buồng hình trụ các mẫu đa tinh thể dạng:

- Bột hoặc khối thường dùng các mẫu trụ đường kính 0.3-0.8mm.
- Ngoài ra có thể dùng mẫu phẳng.



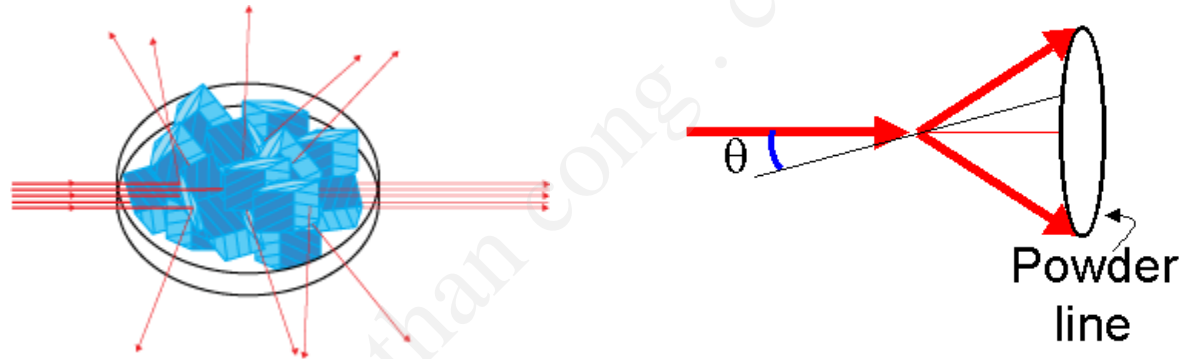


## Ảnh nhiễu xạ Debye của mẫu trụ

**Mẫu:** nghiền đa tinh thể thành bột có kích thước  $10^{-2}$ - $10^{-3}$ mm với mục đích nhiễu xạ hạt tinh thể có định hướng khác nhau để xác suất gặp các mặt hkl có góc định hướng  $\theta$  phù hợp với điều kiện nhiễu xạ Bragg.

- Sau đó nén thành cột mẫu có dạng hình trụ
- Buồng chụp: hình trụ bằng thép
- Mẫu được gắn đồng trục với buồng chụp, ứng với những họ mặt mạng  $d_{hkl}$  thỏa điều kiện nhiễu xạ, các tia này nằm trên đường sinh của một mặt nón tròn xoay có góc ở đỉnh bằng  $4\theta$

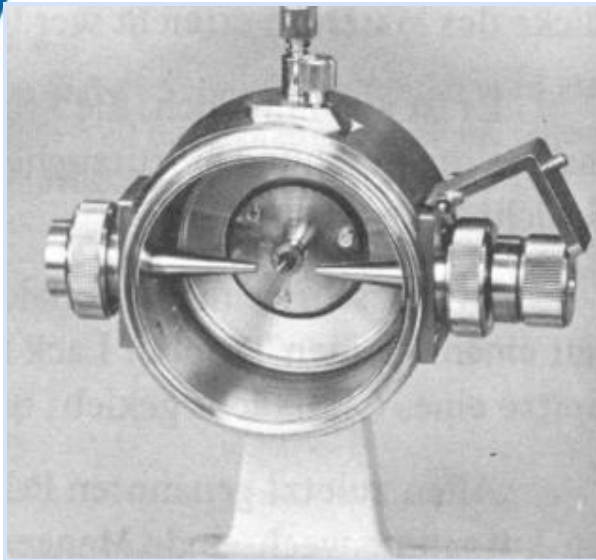
✓ Sử dụng một chùm tia X đơn sắc chiếu vào mẫu bột (gồm các hạt nhỏ đa tinh thể của vật liệu).



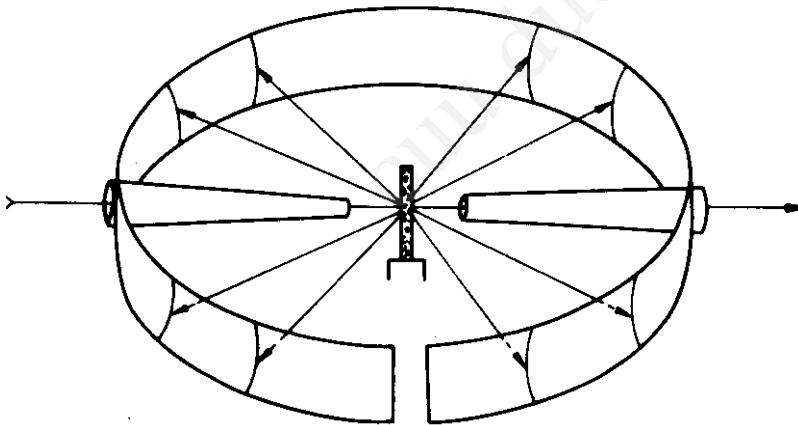
✓ Các tia sẽ nhiễu xạ bởi các hạt tinh thể nhỏ, và vì chúng sắp xếp một cách hỗn độn theo các phương trong không gian nên các tia nhiễu xạ sẽ tạo nên một hình nón có góc ở đỉnh là  $4\theta$  ( $\theta$  là góc nhiễu xạ Bragg). Trục hình nón là phương của chùm tia tới.

✓ Phim chụp được bố trí quanh mẫu dưới dạng mặt bên hình trụ. Ảnh nhiễu xạ sẽ là các vạch cong-là giao tuyến của các mặt trụ và các mặt nón-đồng trục

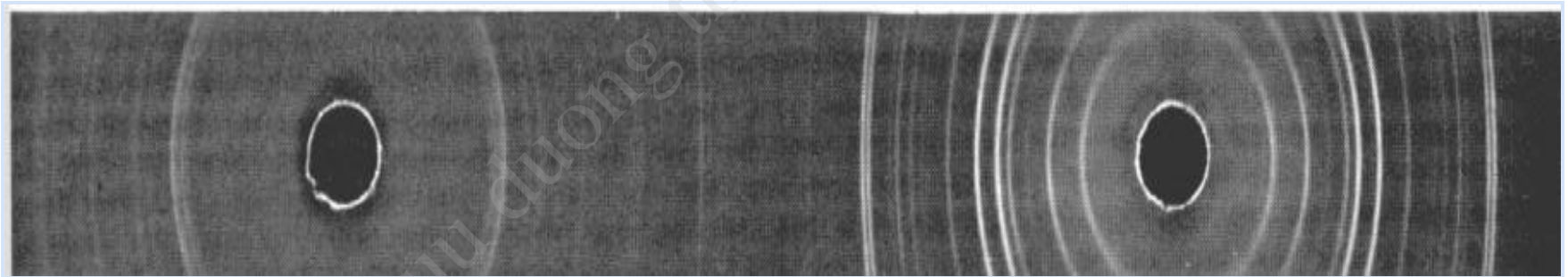
## Ghi nhận tia nhiễu xạ bằng phim



- ✓ Thiết bị: Phim được lót sát vào thành trong của một hộp kim loại hình trụ - gọi là camera. Camera có bán kính xác định.
- ✓ Mẫu được đặt trên một giá đỡ nằm ở trục trung tâm của camera.
- ✓ Kết quả: trên phim có những cung tròn đối xứng qua vết trung tâm.
- ✓ Yêu cầu của phương pháp là vạch nhiễu xạ phải mảnh, có độ đen đều, nên phim phải sáng để đọc được các vạch yếu.

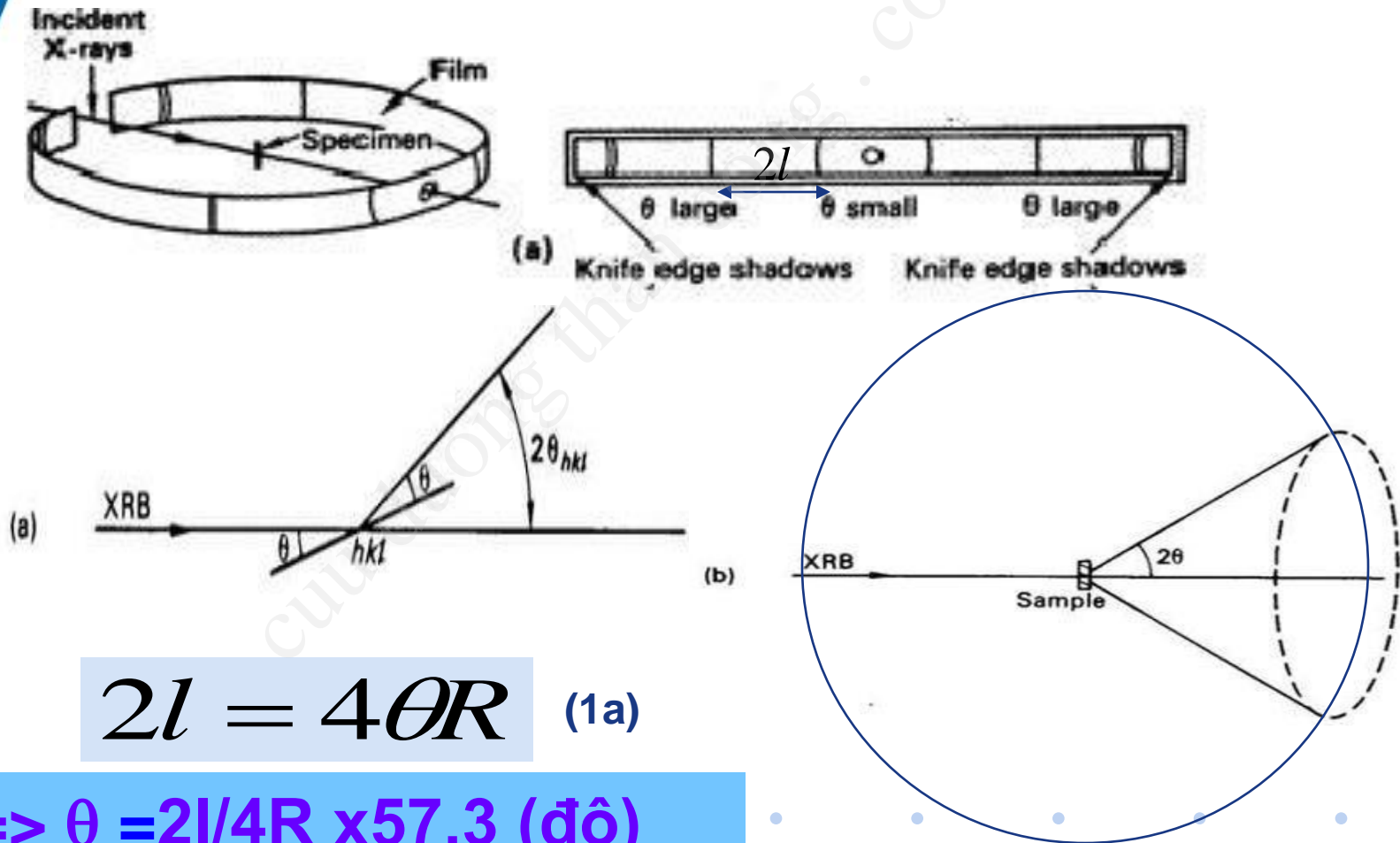


- ✓ Phim được rửa, cắt và trải phẳng
- ✓ Đo khoảng cách tương đối giữa các vạch, tính góc phản xạ, từ đó xác định được các đặc trưng của tinh thể nghiên cứu.



## ▪ Lắp phim vào buồng:

✚ Lắp xuôi : 2 mép phim nằm ở đầu vào của buồng chụp

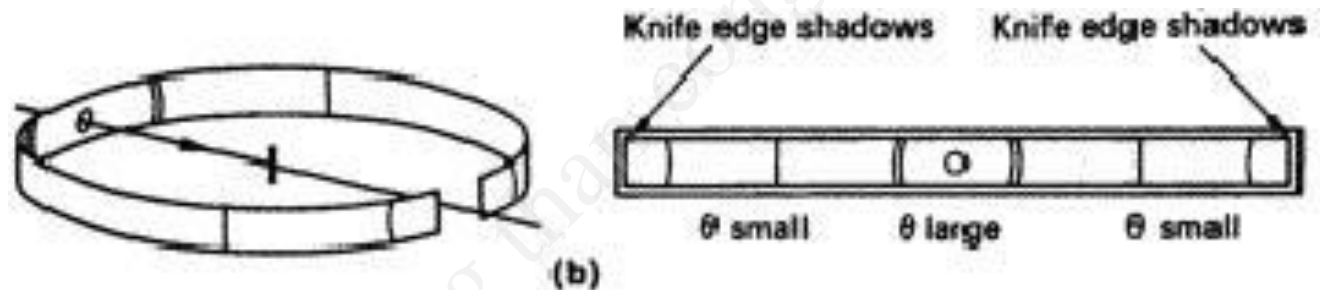


$$2l = 4\theta R \quad (1a)$$

$$\Rightarrow \theta = 2l/4R \times 57,3 \text{ (độ)}$$

## ▪ Lắp phim vào buồng:

+ **Lắp ngược:** 2 mép phim nằm ở đầu ra của buồng chụp



$$2l = (2\pi - 4\theta)R \quad (1b)$$

$$\Rightarrow \theta = (90 - 2l/4R \times 57,3) \text{ (độ)}$$

Khi xác định góc nhiễu xạ  $\theta$ , ta dùng giá trị hiệu dụng  $R_{hd}$  chứ không phải bán kính thực  $R$  của buồng chụp.

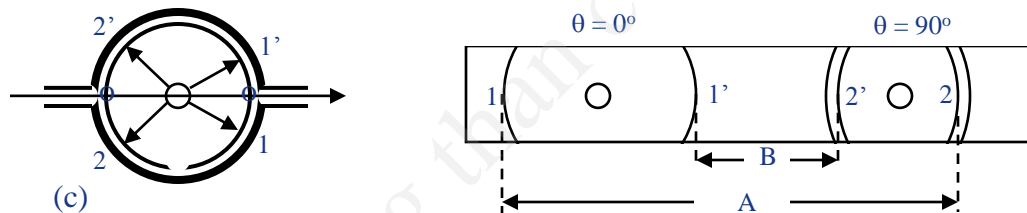
Giá trị hiệu dụng này có thể xác định bằng cách chụp một chất chuẩn có hằng số mạng đã biết chính xác ( ví dụ NaCl). Khi đó ta tính như sau : từ hằng số mạng đã biết, tính góc  $\theta_{tính}$  .

Từ các giá trị này, kết hợp với các khoảng cách đo được trên phim giữa các đường đối xứng, ta xác định được giá trị hiệu dụng của bán kính buồng chụp  $R_{hd}$ .



Trong nhiều trường hợp, người ta dùng cách lắp phim không đối xứng (bên sườn) (theo Straumanis).

Các đường nhiễu xạ trước (ứng với góc  $\theta$  không lớn) khác với các đường sau (ứng với góc  $\theta$  lớn) ở chỗ : các đường trước thường rất hẹp còn các đường sau thường tách thành hai ứng với 2 bước sóng  $K_{\alpha 1}$  và  $K_{\alpha 2}$ .



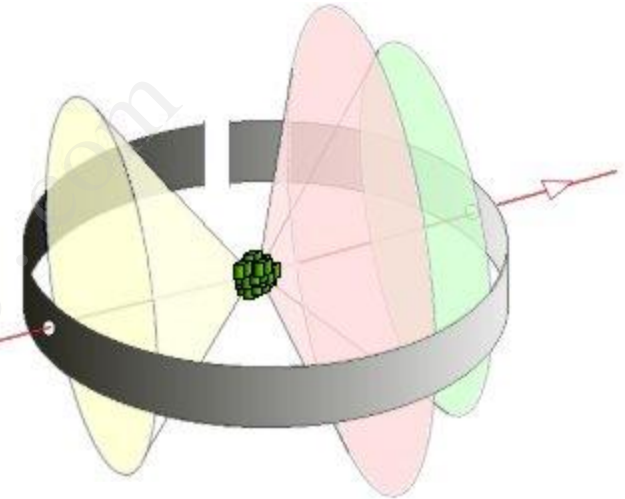
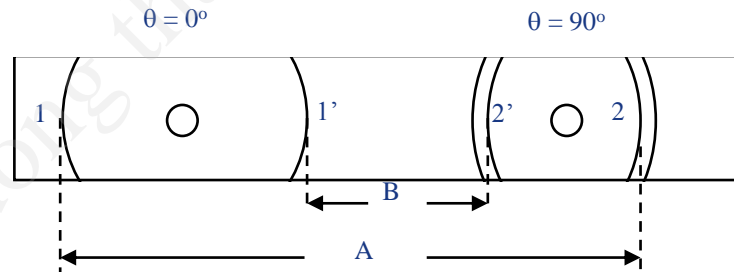
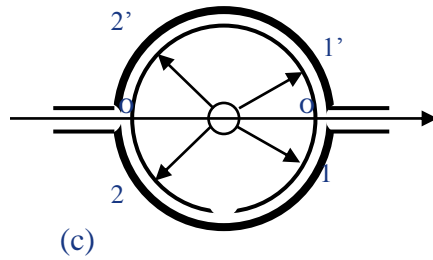
Cách lắp này cho phép xác định  $R_{hd}$  mà không cần chụp mẫu chuẩn. Muốn vậy, đo các khoảng cách A và B . Bán kính hiệu dụng  $R_{hd}$  được xác định từ hệ thức

$$2\pi R_{hd} = A + B$$

Phương pháp này chỉ áp dụng được khi trên phim có các đường rõ nét ứng với các góc  $\theta < 50^\circ$  đến  $60^\circ$ .



## ✚ Lắp bên sườn:



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

## Ảnh nhiễu xạ Debye của mẫu phẳng

- Đặt mẫu nghiêng một góc  $\varphi$  so với chùm tia. Trên phim chỉ nhận được các đường nhiễu xạ do các tia phản xạ từ bề mặt mẫu, do đó ảnh nhiễu xạ chỉ nhận trên một nửa phim.

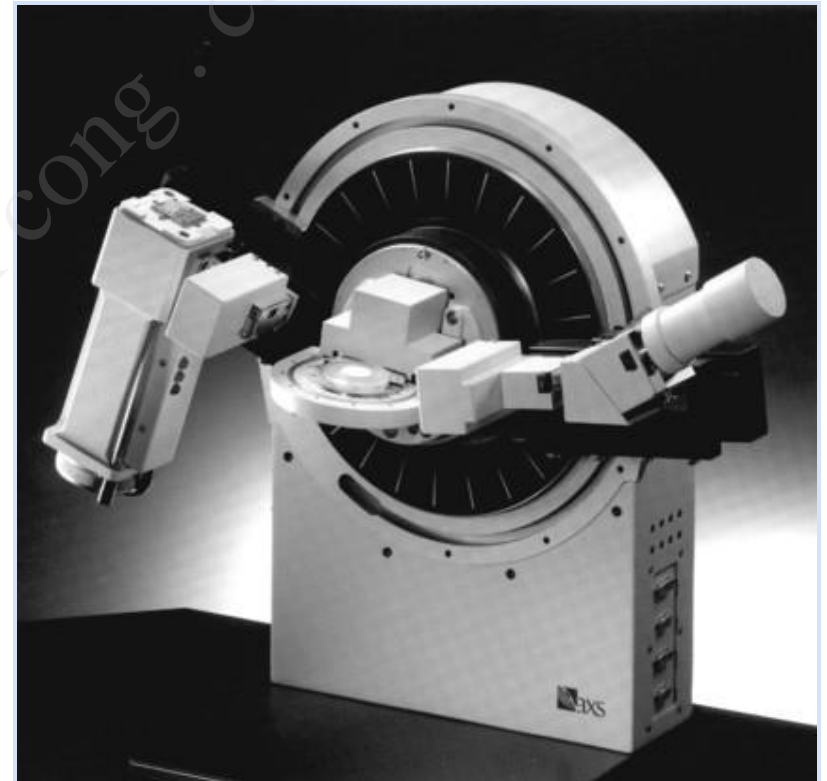
$$\theta_i = \frac{360}{4\pi R} l_i \quad \text{độ}$$

- Đặt mẫu trực giao: bề mặt mẫu phẳng trực giao với chùm tia tới. Sơ đồ đặt mẫu trực giao cho phép nhận các đường nhiễu xạ trong phạm vi góc lớn, góc nhiễu xạ được xác định theo công thức:

$$2l = (2\pi - 4\theta)R \quad (1b)$$

$$\Rightarrow \theta = (90 - 2l/4R \times 57,3) \text{ (độ)}$$

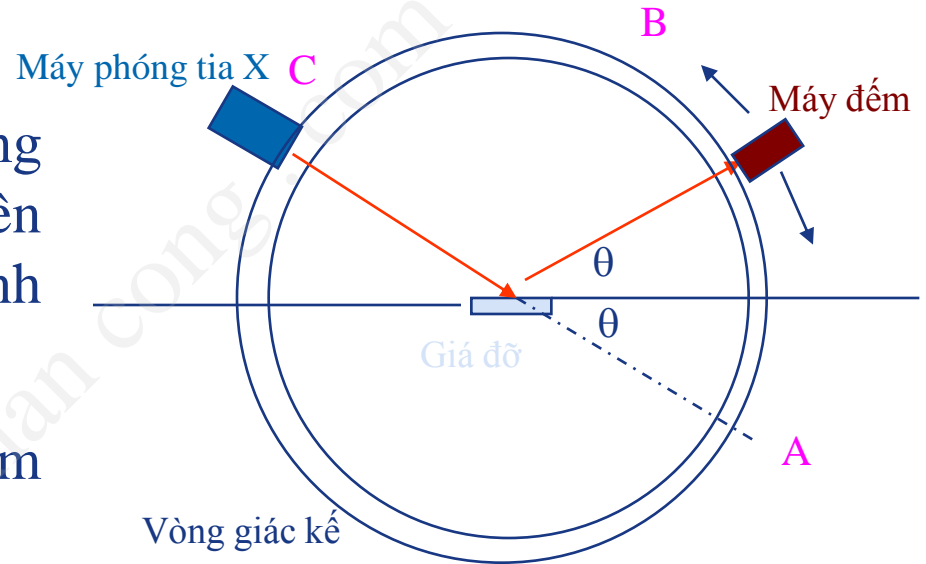
## ▪ Ghi nhận tia nhiễu xạ máy đếm



Máy đo nhiễu xạ tia X hiện đại, có sử dụng máy đếm và kết nối với máy tính.

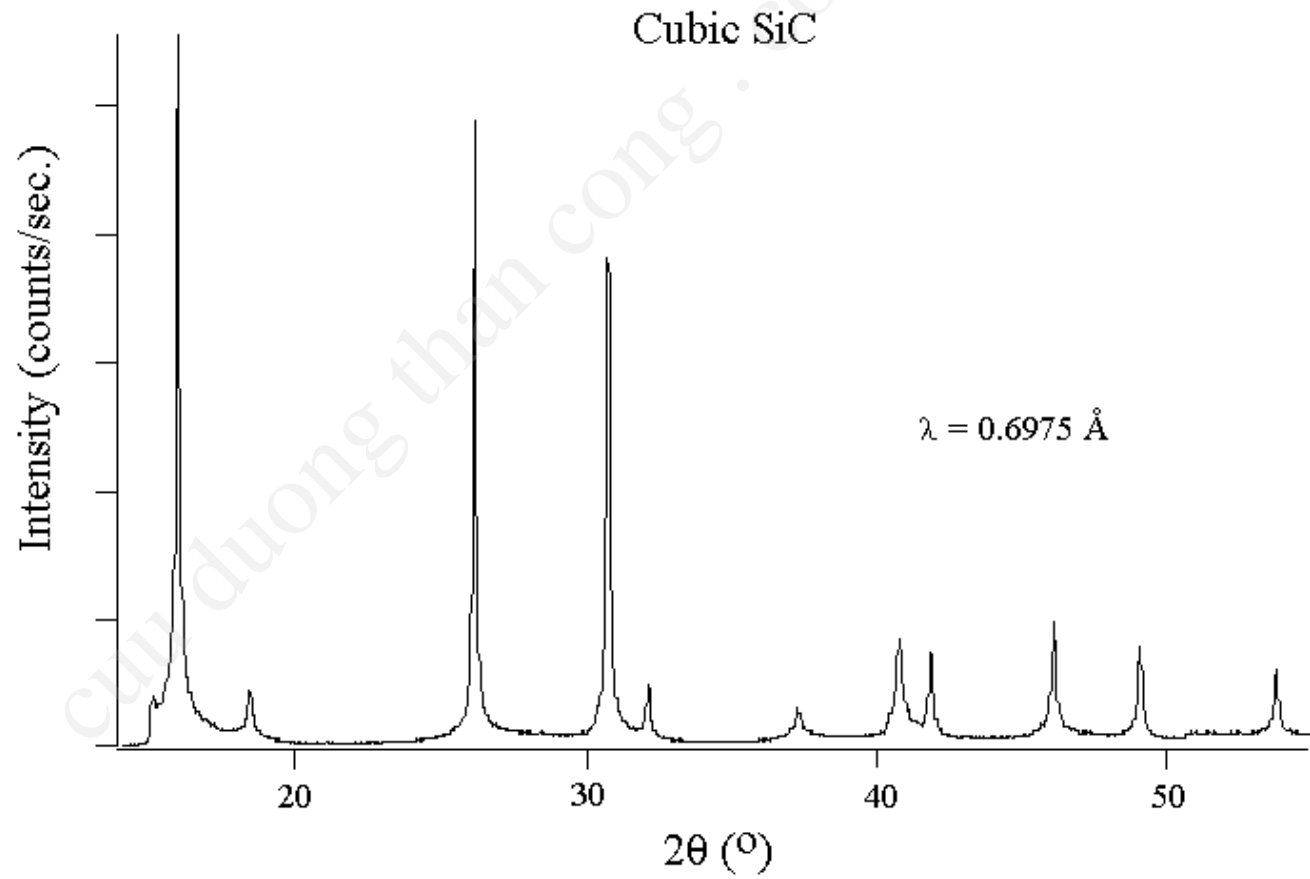
## ▪ Ghi nhận tia nhiễu xạ máy đếm

- ✓ Mẫu được chế tạo lớp mỏng tròn, phẳng, được gắn trên đế, đế này có thể quay quanh trục của nó trên giá đỡ.
- ✓ Máy phóng tia X cho chùm tia X đơn sắc



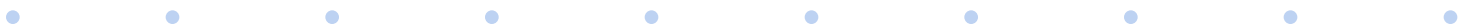
- ✓ Máy đếm được kết nối với giá đựng mẫu bằng một hệ thống cơ khí chính xác và chuyển động trên cung tròn **ABC**. Góc  $\theta$  được đo chính xác và có bước nhảy khoảng  $0,01^\circ$ .
- ✓ Kết quả thu được là một giản đồ nhiễu xạ thể hiện mối quan hệ giữa cường độ (số xung trên một đơn vị thời gian) và góc  $2\theta$  (độ) . .

## ▪ Giải đồ nhiễu xạ tia X:

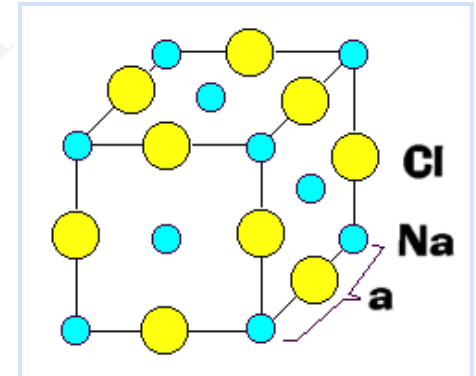
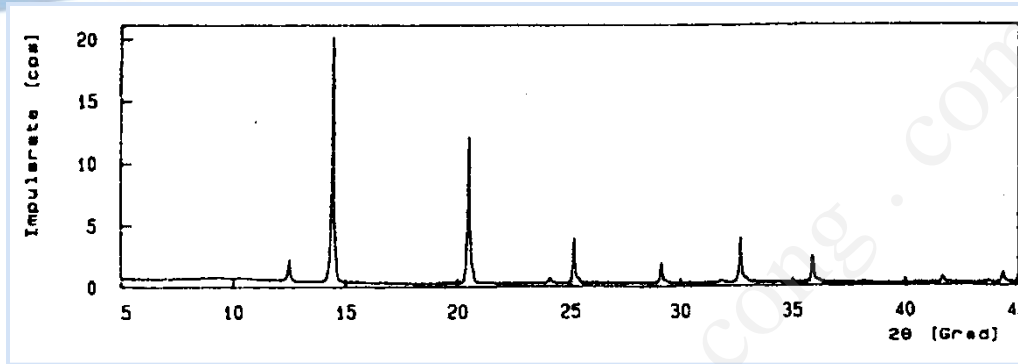


## ▪ Giải đồ nhiễu xạ tia X:

- ✓ Bao gồm các đỉnh có cường độ khác nhau. Mỗi đỉnh tương ứng với một phản xạ của họ mặt (hkl) nào đó.
- ✓ Từ giải đồ nhiễu xạ ta thu được rất nhiều thông tin về khoảng cách giữa các mặt mạng (hkl), cường độ tương đối của mỗi đỉnh ...
- ✓ Hai yếu tố chính quyết định đến hình dạng của giải đồ nhiễu xạ X:
  - (a) Kích thước và hình dạng của ô đơn vị
  - (b) Số nguyên tử và vị trí các nguyên tử trong ô đơn vị.



## ■ Giải đồ nhiễu xạ tia X:



- Khoảng cách  $d$  giữa các mặt mạng phụ thuộc vào kích thước ô cơ sở.
- Bề rộng và hình dạng của đỉnh phụ thuộc vào thiết bị đo và thuộc tính của vật liệu như kích thước hạt, sai hỏng mạng.
- Cường độ của đỉnh phụ thuộc vào sự sắp xếp cấu trúc tinh thể, ví dụ như vị trí của các nguyên tử trong ô cơ sở và sự dao động nhiệt của các nguyên tử.

• • • • • • • • • •

## ▪ Giảm đồ nhiễu xạ tia X:

- ✓ Có thể coi là đặc trưng cho mỗi chất tinh thể
- ✓ Hiện nay, trong hệ thống lưu trữ khoa học của thế giới có bộ chuẩn ASTM (American Standards for Testing Materials). Các thông tin, dữ kiện về mỗi chất tinh thể được ghi dưới dạng giản đồ gốc hoặc dưới dạng phiếu (card), file số liệu, ....





# CẤU TẠO NHIỀU XẠ KẾ

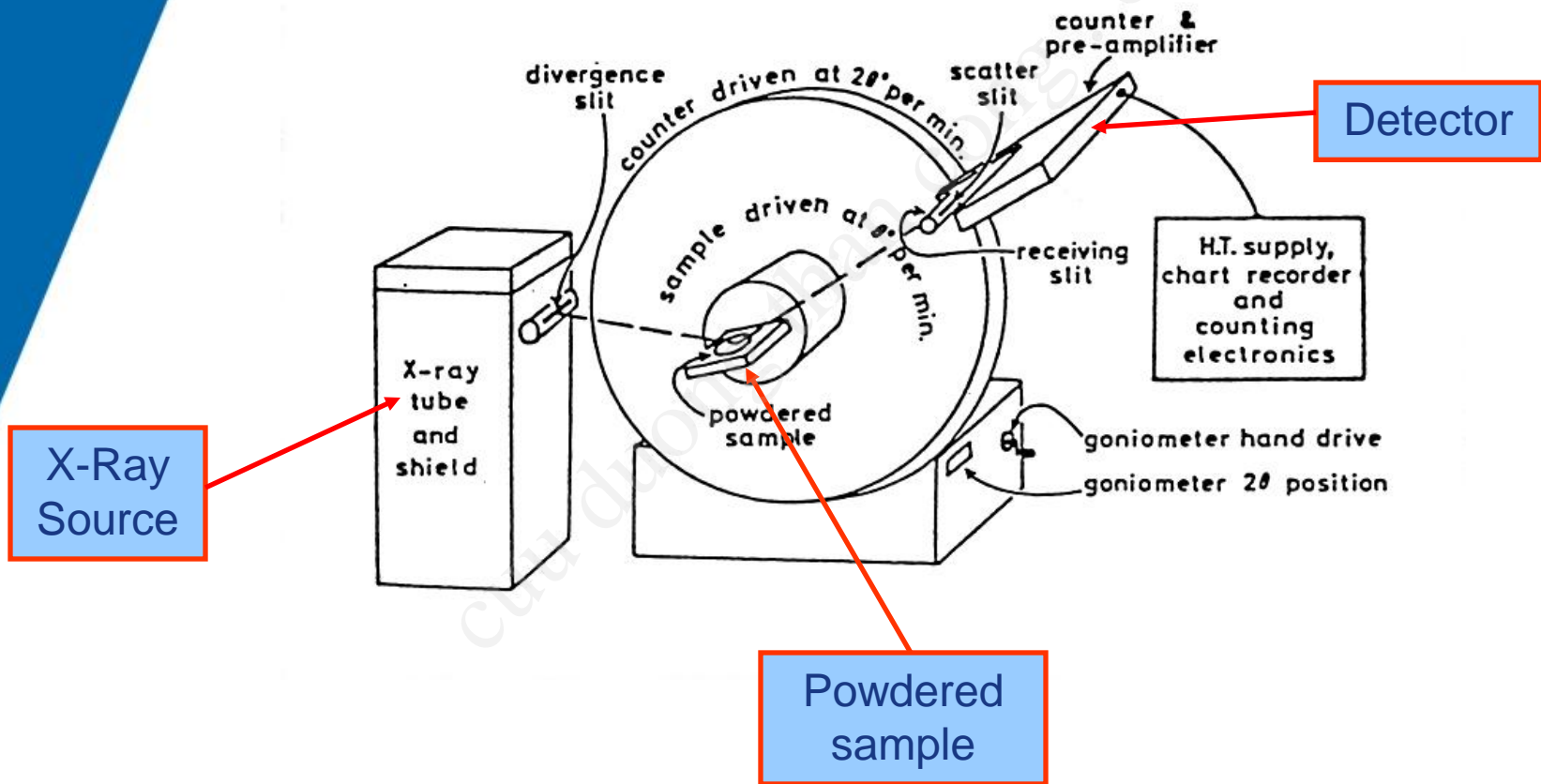
Thiết bị gồm 4 bộ phận chính

- Bộ phận tạo chùm tia X
- Ống chuẩn trực, máy đơn sắc
- Bộ phận đặt m
- Bộ phận thu nhận



# SƠ ĐỒ KHỐI CỦA NHIỀU XẠ KẾ

Diagram of a simple X ray diffractometer with the protective shielding omitted



## Các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả XRD

- ◆ Mẫu không đủ mịn hoặc màng quá mỏng
- ◆ Tốc độ quét quá nhanh (độ/phút)
- ◆ Mẫu gồm nhiều thành phần
- ◆ Độ kết tinh của mẫu chưa cao



## Ứng dụng của phương pháp bột

- Xác định các vật liệu chưa biết.
- Kiểm tra sự đơn pha (độ tinh khiết).
- Xác định kích thước tinh thể.
- Nghiên cứu sự biến đổi nhiệt của vật liệu.
- Xác định cấu trúc tinh thể.



## ▪ Xác định vật liệu chưa biết

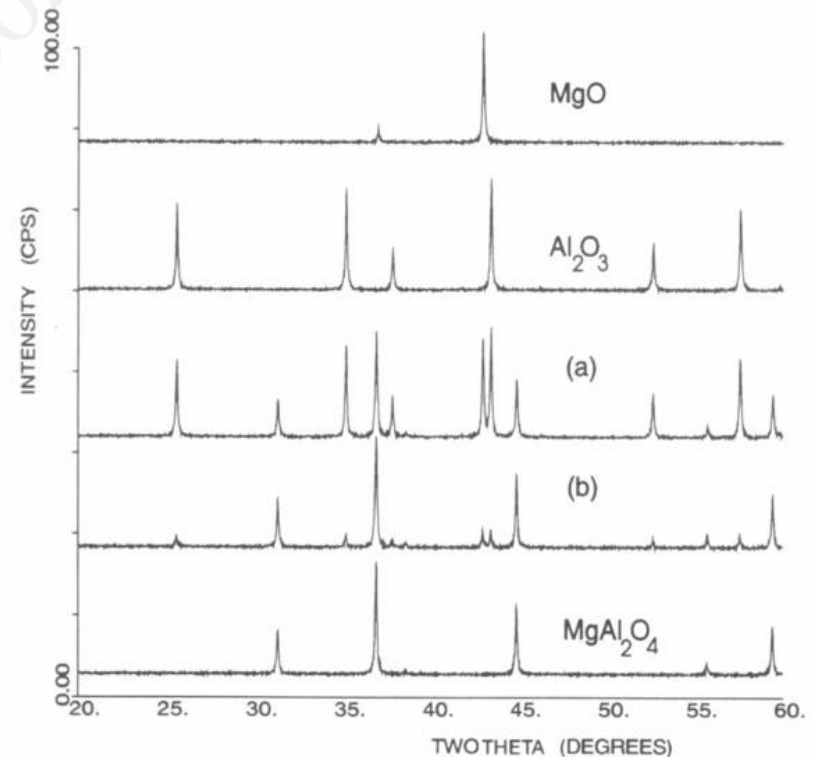
- Ủy ban hợp tác về các tiêu chuẩn nhiễu xạ tia X theo phương pháp bột (Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)) đã biên dịch dữ kiện từ trên 50000 giản đồ nhiễu xạ tia X chuẩn của các hợp chất vô cơ, hữu cơ, cơ kim... thành một bộ cơ sở dữ liệu.
- Dựa vào cơ sở dữ liệu này, ta có thể xác định một loại vật liệu chưa biết nào đó bằng cách so sánh hai hoặc ba đỉnh trong giản đồ nhiễu xạ thực nghiệm với các giá trị trong mẫu chuẩn. Đối với các vật liệu phức tạp hơn ta có thể sử dụng phần mềm trên máy tính để tìm kiếm sự trùng lặp giữa dữ kiện thực nghiệm và cơ sở dữ liệu chuẩn.
- Đối với nhiều vật liệu rắn, phương pháp này cho kết quả nhanh và chính xác.
- Điều trở ngại ở đây là thông tin của hợp chất ta nghiên cứu phải có trong cơ sở dữ liệu chuẩn và vật liệu phải ở trạng thái tinh thể.

## ▪ Kiểm tra sự đơn pha (độ tinh khiết)

Trong một hỗn hợp các hợp chất, mỗi pha tinh thể sẽ đóng góp những peak đặc trưng riêng của mình vào giản đồ nhiễu xạ chung.

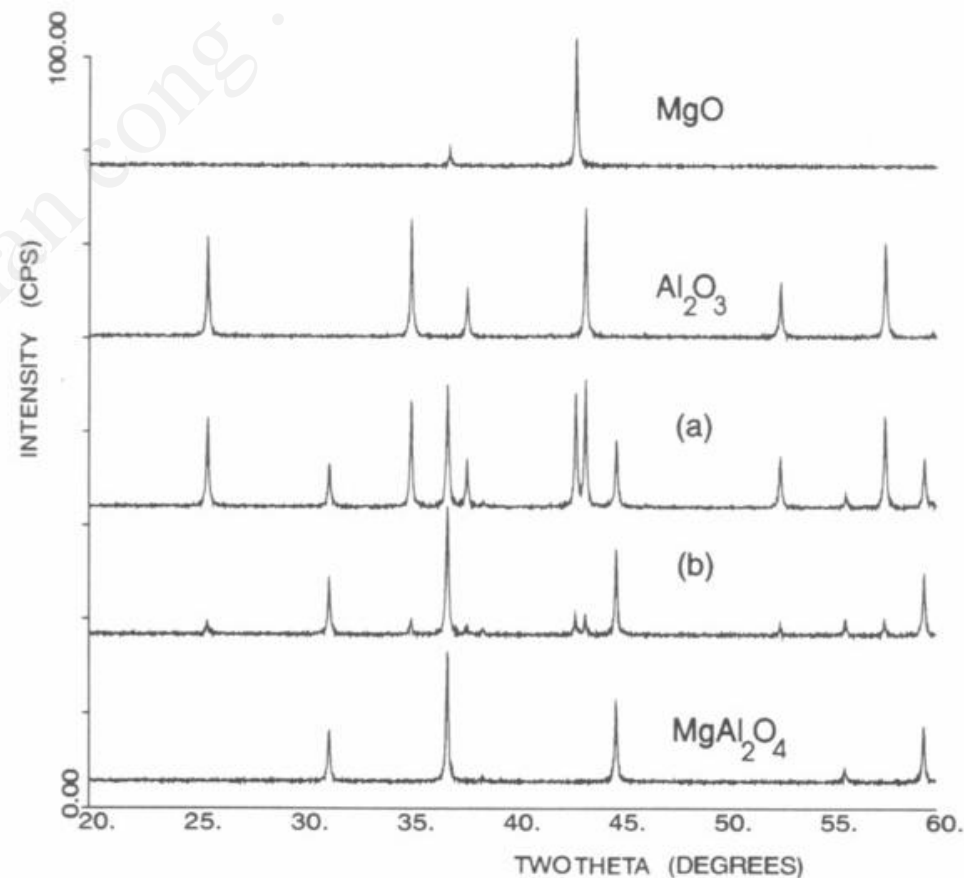
Trong quá trình tổng hợp vật liệu, phương pháp bột được sử dụng để nghiên cứu sự hình thành pha sản phẩm cũng như độ tinh khiết của sản phẩm.

Ví dụ: Phản ứng giữa hai pha rắn  $\text{Al}_2\text{O}_3$  và  $\text{MgO}$  để hình thành pha  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  có thể được theo dõi bằng nhiễu xạ tia X theo phương pháp bột.



## ▪ Kiểm tra sự đơn pha (độ tinh khiết)

- Ở thời điểm ban đầu, giản đồ nhiễu xạ tia X gồm các peak của cả hai pha  $\text{Al}_2\text{O}_3$  và  $\text{MgO}$
- Khi phản ứng diễn ra, ở giản đồ a và b xuất hiện các peak tương ứng với sản phẩm  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , các peak này có cường độ tăng dần theo phản ứng.
- Khi phản ứng kết thúc, giản đồ nhiễu xạ chỉ gồm các peak đặc trưng của  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  nguyên chất.



## ▪ Kiểm tra sự đơn pha (độ tinh khiết)

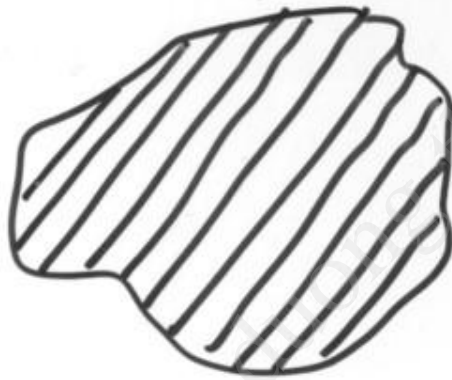
- Các nhà hóa học vật liệu thường dùng nhiễu xạ tia X theo phương pháp bột để theo dõi quá trình phản ứng.
- Phương pháp này cũng được sử dụng rộng rãi để xác định những pha tạp chất và các chất phản ứng còn dư trong sản phẩm.
- Tuy nhiên, để làm được điều này, các pha tạp chất phải ở dạng tinh thể.



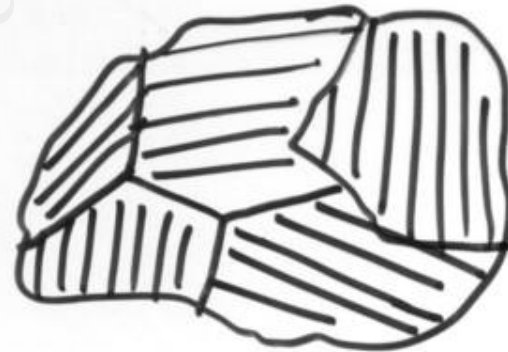


## ▪ Xác định kích thước tinh thể

Một số hiệu ứng có thể làm thay đổi bề rộng của peak nhiễu xạ, đó là: kích thước tinh thể, sự xen phủ của các peak gần nhau, sức căng (microstrain), các khuyết tật điểm và mặt.



1 hạt = một tinh thể



1 hạt = năm tinh thể nhỏ

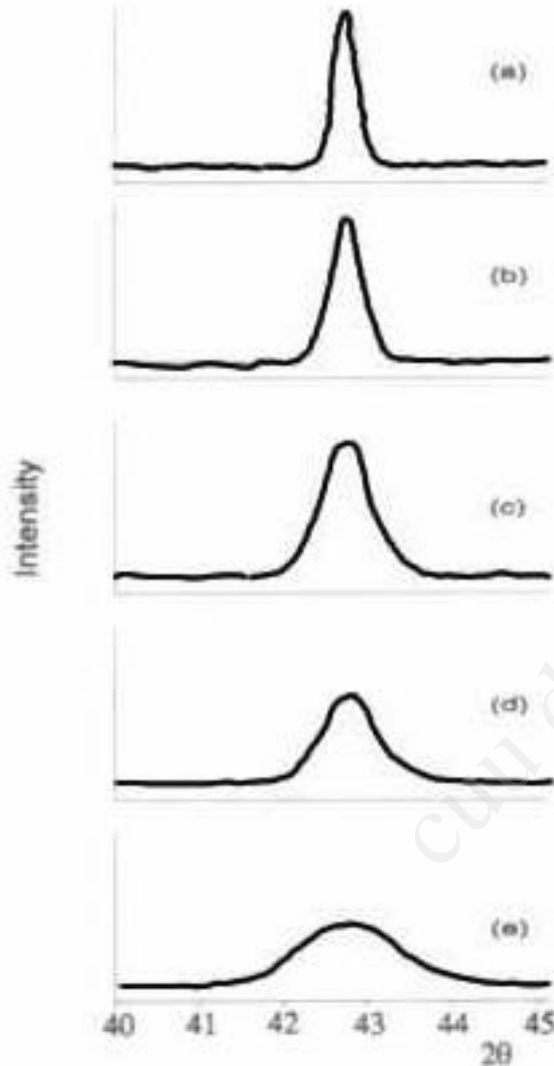
*\*Lưu ý: Nhiễu xạ tia X theo phương pháp bột chỉ xác định kích thước tinh thể, nhưng không xác định được kích thước hạt.*



## ■ Xác định kích thước tinh thể

Để có được các peak nhọn trong giản đồ nhiễu xạ tia X thì tinh thể phải có được kích thước đủ lớn để đảm bảo các phản xạ sai lệch so với góc  $2\theta$  (góc hợp bởi tia nhiễu xạ và tia tới) sẽ không giao thoa tăng cường để tạo thành tia nhiễu xạ.

Ảnh hưởng của kích thước tinh thể đến bề rộng của vạch nhiễu xạ trong phương pháp bột.:



- (a) Mở rộng đỉnh do thiết bị đo
- (b) Peak nhiễu xạ của tinh thể  $1\mu\text{m}$
- (c)  $100\text{ nm}$
- (d)  $10\text{ nm}$
- (e)  $5\text{ nm}$

## ▪ Xác định kích thước tinh thể

Công thức Scherrer

$$d = \frac{0,9.\lambda}{\sqrt{B_m^2 - B_s^2} \cdot \cos\theta}$$

$d$  -- Kích thước tinh thể

$\lambda$  -- Bước sóng

$\theta$  -- Góc nhiễu xạ

$B_m$ ,  $B_s$  – Độ mở rộng vạch của mẫu và độ mở rộng vạch chuẩn

tính theo Radian:  $\vartheta_{rad} = \vartheta_{deg} \times \frac{\pi}{180}$

$B = \sqrt{B_m^2 - B_s^2}$  B: độ rộng vạch nhiễu xạ ở 1/2 cường độ cực đại.

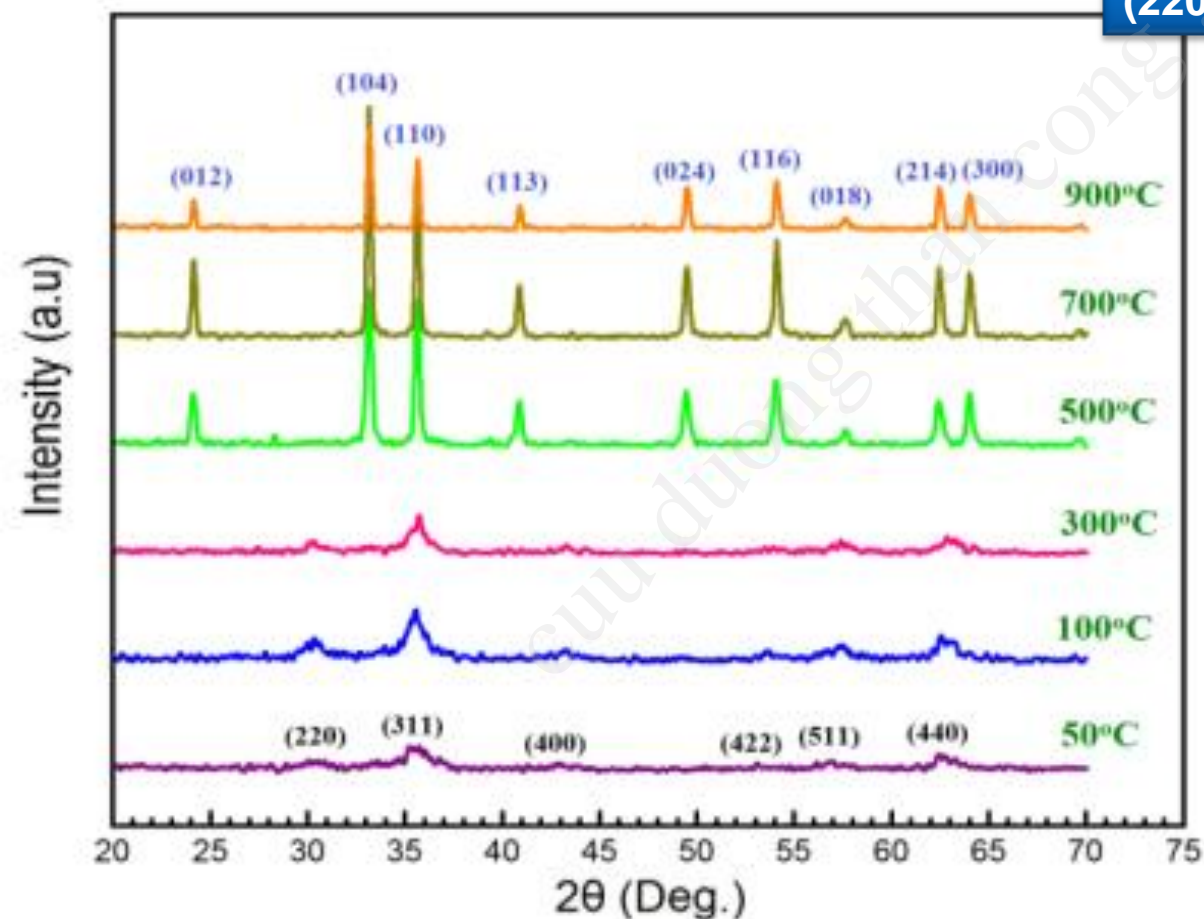
$B_s$  - Cũng còn được coi là độ mở rộng vạch do máy đo

Temp. (°C)	$\Delta(2\theta)$	$2\theta$	Particle size (nm)
50	0.0152	35.21	9.57
100	0.0133	35.53	10.95
300	0.0127	35.78	11.47

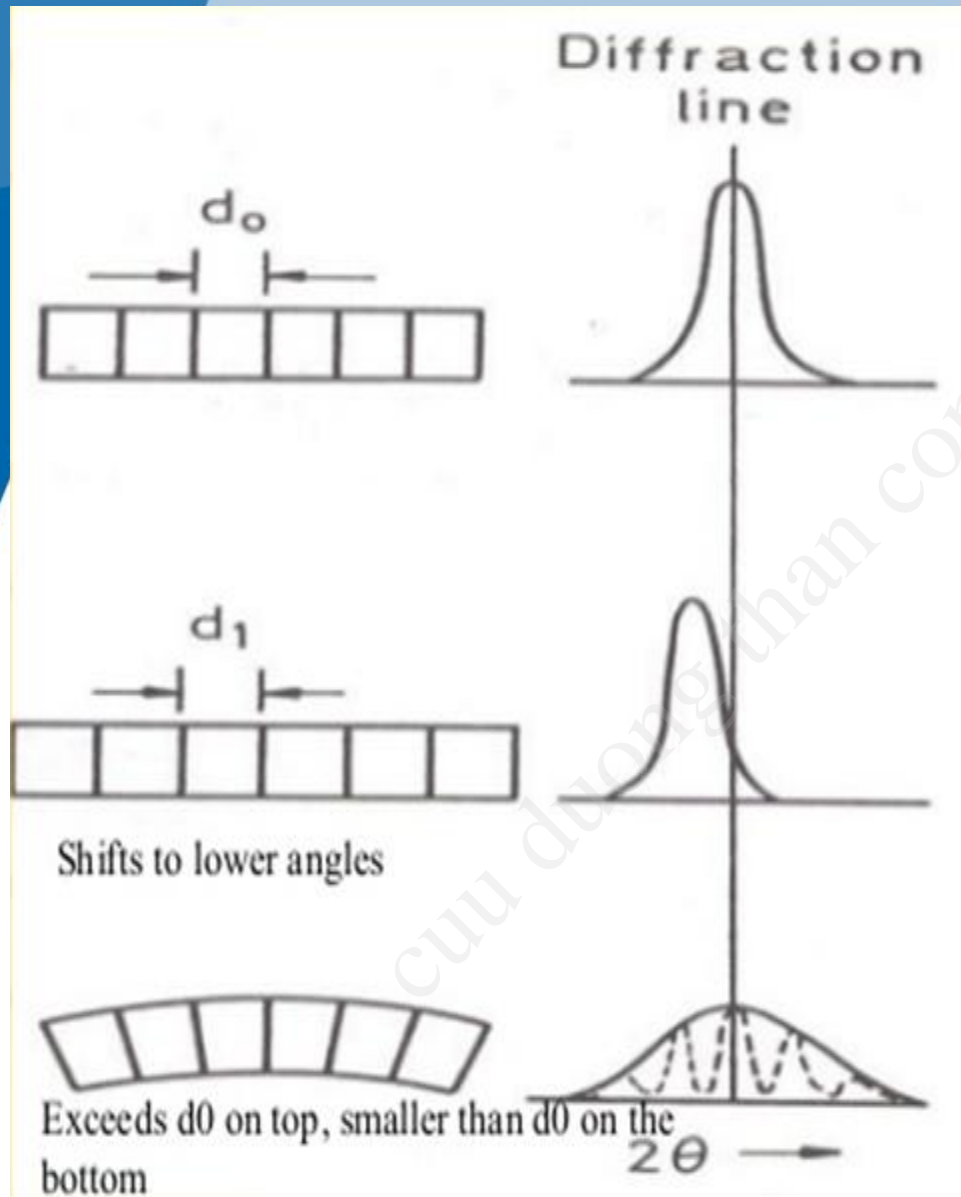
(220), (311), (400), (422), (511), (440)

[3,5]

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$



# Ứng suất trong màng mỏng



□ Không biến dạng

□ Biến dạng đồng bộ

$$(d_1 - d_0)/d_0$$

Có sự dịch chuyển vị trí đỉnh nhưng không biến dạng.

□ Biến dạng không đồng bộ,  $d_1 \neq \text{const.}$

Có sự mở rộng đỉnh.

Từ giản đồ nhiễu xạ XRD có thể đánh giá màng chịu ứng suất căng hoặc nén

$$\sigma_f = \frac{E}{4\nu} \left( \frac{\Delta(2\theta)}{\tan\theta} \right)$$

Với:

*E: suất Young của vật liệu*

*$\nu$ : hệ số Poisson*

*$\Delta(2\theta)$ : độ dịch chuyển của đỉnh nhiễu xạ màng so với đỉnh chuẩn của mẫu bột*

$\sigma_f < 0$ : màng có ứng suất nén

$\sigma_f > 0$ : màng có ứng suất căng

Khi xem xét ảnh hưởng của cả kích thước hạt và ảnh hưởng biến dạng đến độ bán rộng, Williamson and Hall đã đưa ra công thức

$$B = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + 4e \tan \theta$$

$D$  : Kích thước tinh thể

$K$ : hằng số Debye ( $k = 0.9$ )

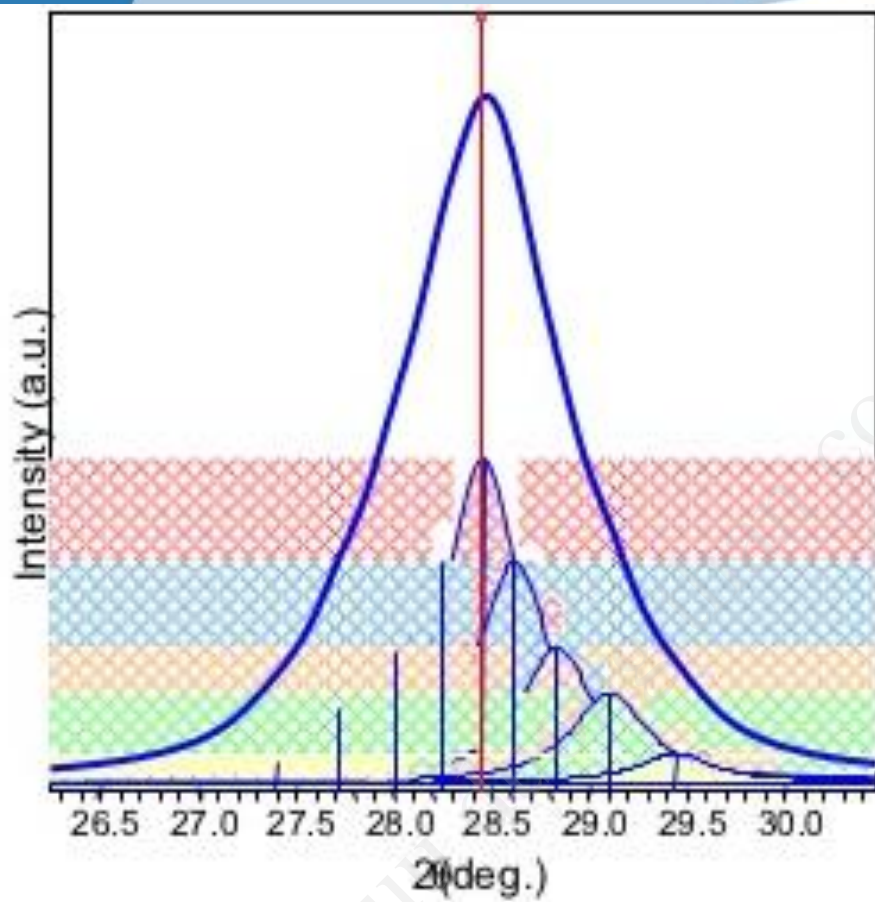
$\lambda$  : Bước sóng tia X

$\theta$  : Góc nhiễu xạ (rad)

$B$ : độ rộng vạch nhiễu xạ ở  $1/2$  cường độ cực đại (rad)

$e = \varepsilon$  : độ biến dạng  $\varepsilon = \frac{d - d_o}{d_o} = \frac{\Delta d}{d_o}$

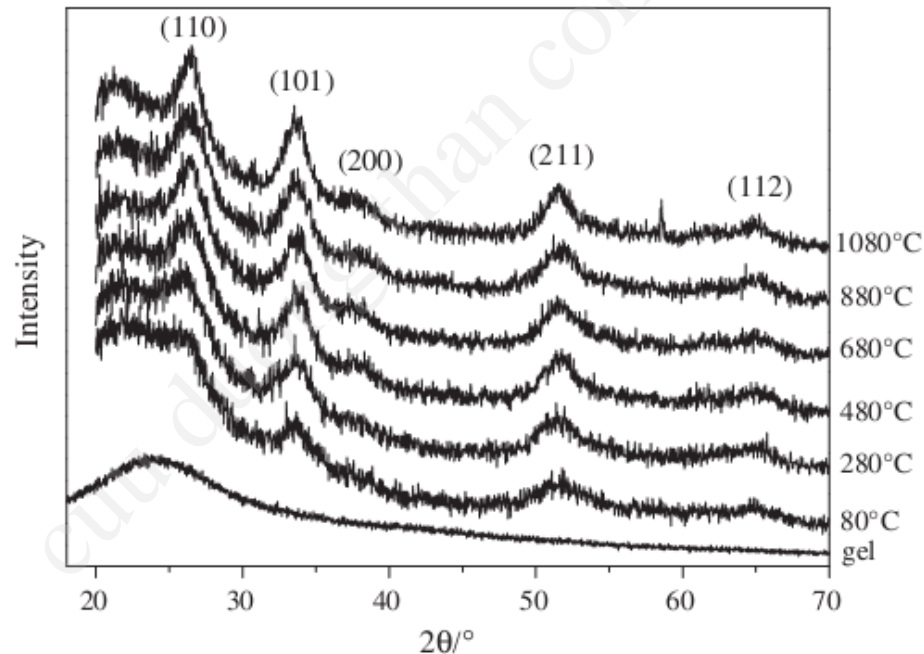






## ■ Nghiên cứu tính chất biến đổi theo nhiệt độ của vật liệu (XRD in-situ)

Kết hợp giữa thiết bị nhiễu xạ tia X và một lò nung hoặc một máy lạnh sẽ cho phép đo được các giản đồ nhiễu xạ của hệ trong một khoảng nhiệt độ rộng → xác định được sự biến đổi pha trong vật liệu và xác định được các hệ số nở nhiệt.



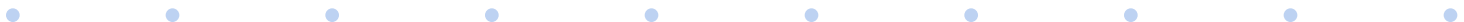
Giản đồ XRD in-situ của gel  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$

♣  $\text{SnO}_2$  bắt đầu chuyển pha (vô định hình → tinh thể) ở khoảng 80°C

## ▪ Xác định cấu trúc tinh thể

- ✓ Nhận biết mạng Bravais
- ✓ Xác định chỉ số Miller
- ✓ Tính hằng số mạng

- Đối chiếu với bảng khoảng cách mặt của các chất đã biết.
- Dựa theo đặc điểm nhiễu xạ của từng kiểu mạng trong từng hệ mạng cụ thể.



Đổi chiều với dữ liệu của giá trị khoảng cách mặt mạng của các chất đã có sẵn

- Từ phương pháp chụp phim hay nhiễu xạ kế  $\rightarrow \theta_i$
- Điều kiện nhiễu xạ W-Bragg  $\rightarrow d_{hkl}$
- Dùng sổ tra cứu có số liệu tất cả các chất đã nghiên cứu thành công.

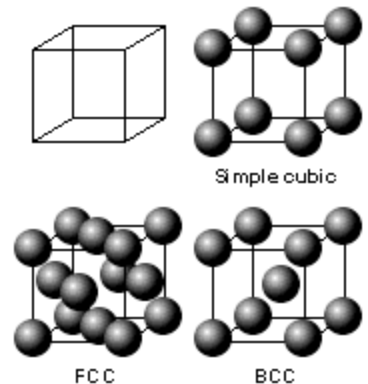
**Ưu điểm:** Đơn giản dễ thực hiện dù các chất có các pha phức tạp

**Nhược điểm:** không thực hiện được với các chất, pha chưa được nghiên cứu.



# HỆ LẬP PHƯƠNG

Trên phim chụp các tinh thể thuộc hệ lập phương, theo lý thuyết, chỉ có thể xuất hiện các vạch có chỉ số Miller cho ở Bảng sau .



$h^2+k^2+l^2$	P	I	F	$h^2+k^2+l^2$	P	I	F
1	(100)	---	---	16	(400)	(400)	(400)
2	(110)	(110)	---	17	(410),(322)	---	---
3	(111)	---	(111)	18	(330),(411)	(330),(411)	---
4	(200)	(200)	(200)	19	(331)	---	(331)
5	(210)	---	---	20	(420)	(420)	(420)
6	(211)	(211)	---	21	(421)	---	---
8	(220)	(220)	(220)	22	(332)	(332)	---
9	(221), (300)	---	---	24	(422)	(422)	(422)
10	(310)	(310)	---	25	(034),(005)	---	---
11	(311)	---	(311)	26	(314),(015)	(015),(314)	---
12	(222)	(222)	(222)	27	(333),(115)	---	(333),(115)
13	(320)	---	---	29	(520),(432)	---	---
14	(321)	(321)	---	30	(521)	(521)	---

## Hệ lập phương:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad \sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2d} = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Ở một bước sóng  $\lambda$  xác định, lập các tỷ số của các  $\sin^2 \theta$

$$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} = K \quad \text{Đặc trưng cho từng kiểu mạng}$$

### Lập phương P :

$$K_{lt} = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, \dots$$

### Lập phương I :

$$K_{lt} = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, \dots$$

### Lập phương F :

$$K_{lt} = 1, 4/3, 8/3, 11/3, 16/3, 19/3, 20/3, 8, 9, \dots$$

Đối chiếu dãy số  $K_{tn}$  thực nghiệm (xác định theo tỷ số các  $\sin^2\theta$  thực nghiệm ) với dãy số  $K_{lt}$  lý thuyết để xác định kiểu mạng của đối tượng nghiên cứu, và sau đó xác định hằng số mạng  $a$  theo công thức:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta_i} \sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}$$

**Chú ý:** để có sự nhầm lẫn giữa mạng P và mạng I vì 6 đường đầu tiên của 2 mạng này có dãy K giống nhau.

**Khắc phục:** - Chọn bước sóng tia X ngắn để nhận được nhiều hơn 6 đường nhiễu xạ.

- Nếu là mạng P thì  $I_2 > I_1$ . Nếu là mạng I thì ngược lại.

• • • • •

## Từ ảnh nhiễu xạ

STT đường	$\theta_i$	Cường độ	$\sin\theta_i$	Loại bức xạ	$\sin^2\theta_i$	$K_{tn}$	hkl	a (Å)
1	25°43'	Tbình	0,4339	$\beta$	-	-	110	2,865
2	28°33'	Rất mạnh	0,4775	$\alpha$	0,2280	1	110	2,864
3	37°50'	Rất yếu	0,6124	$\beta$	-	-	200	2,863
4	42°30'	Tbình	0,6756	$\alpha$	0,4564	2,003	200	2,864
5	48°39'	Yếu	0,7507	$\beta$	-	-	211	2,861
6	55°48'	Rất mạnh	0,8272	$\alpha$	0,6842	3,001	211	2,863
7	59°51'	Rất yếu	0,8647	$\beta$	-	-	220	2,862
8	72°49'	Rất mạnh	0,8554	$\alpha$	0,9130	4,004	220	2,862
9	75°29'	Tbình	0,9695	$\beta$	-	-	310	2,863



Người ta dùng tia X  $\text{Cu\_K}\alpha$  có bước sóng  $\lambda = 1.541\text{\AA}$  chiếu xạ vào mẫu ZnS. Kết quả thu được các vạch phổ ở vị trí góc  $2\theta$  và có cường độ tương ứng được trình bày trong bảng:

Hãy xác định khoảng cách  $d$  giữa các họ mặt mạng, kiểu mạng Bravais, chỉ số Miller cho các vạch nhiễu xạ tương ứng trong bảng và hằng số mạng  $a$  của ZnS.

STT	$2\theta$	Int
1	28.5	100
2	33.0	20
3	47.5	100
4	56.3	90
5	59.0	10
6	69.5	30
7	76.7	50
8	79.1	20
9	88.5	60
10	95.4	50



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

2θ	θ	sin θ	sin <sup>2</sup> (θ)	sin <sup>2</sup> (θ) 1/sin <sup>2</sup> (θ1)	(hkl)-F	h <sup>2</sup> +k <sup>2</sup> +l <sup>2</sup>	d=λ/ (2sinθ)	a
28.5	14.25	0.246031	0.060531	1.0	111	3	3.1333	5.4271
33	16.5	0.283875	0.080585	1.3	200	4	2.7156	5.4313
47.5	23.75	0.402554	0.16205	2.7	220	8	1.9150	5.4165
56.3	28.15	0.471562	0.222371	3.7	311	11	1.6348	5.4220
59	29.5	0.492196	0.242257	4.0	222	12	1.5662	5.4256
69.5	34.75	0.569744	0.324608	5.4	400	16	1.3531	5.4123
76.7	38.35	0.620197	0.384645	6.4	331	19	1.2430	5.4181
79.1	39.55	0.636481	0.405109	6.7	420	20	1.2112	5.4166
88.5	44.25	0.69751	0.48652	8.0	422	24	1.1052	5.4144
95.4	47.7	0.739347	0.546634	9.0	333; 115	27	1.0427	5.4179

a tb

5.4202

• • • • • • • • •