

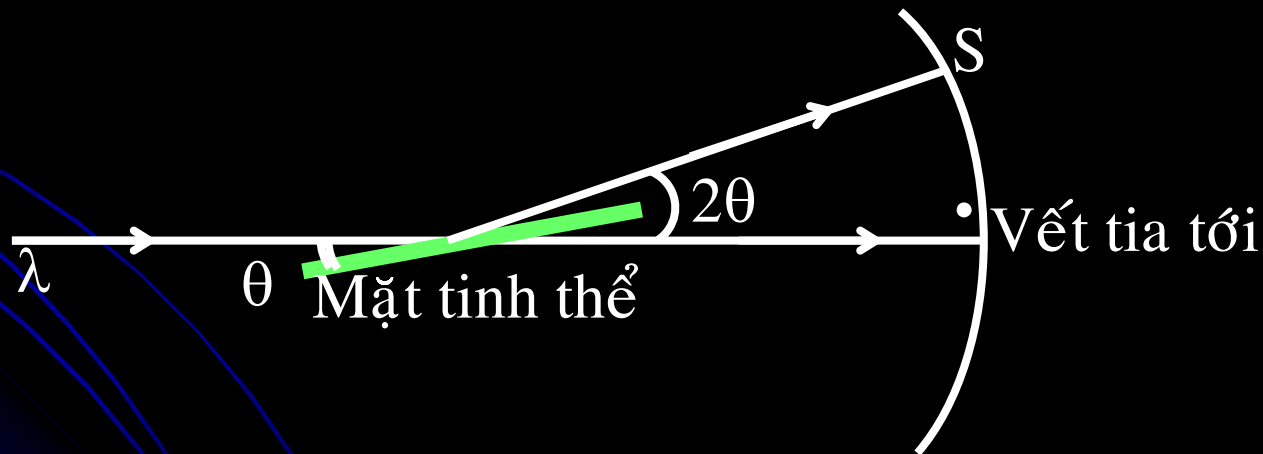
PHẦN II

PHÂN TÍCH CẤU TRÚC TINH THỂ BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỀU XẠ TIA X

I. CÔNG THỨC NHIỀU XẠ CỦA VULF – BRAGG

1. NHẬN XÉT CHUNG

Để nghiên cứu cấu trúc của tinh thể ta phải chiếu vào tinh thể các bức xạ có bước sóng nhỏ hơn hay bằng khoảng cách giữa các nguyên tử trong tinh thể, tức là: $\lambda \leq \overset{\circ}{\text{Å}} \Rightarrow$ tia X, tia γ .



Nhưng tia X cho hình ảnh rõ nét với độ chính xác cao hơn
 \Rightarrow Dùng tia X.

Tia X được tạo ra nhờ ống phát tia X. Bước sóng ngắn nhất mà ống có thể phát ra liên quan tới hiệu điện thế giữa anod và catod của ống phát tia bởi công thức:

$$\frac{hc}{\lambda_{\min}} = eU \Rightarrow \lambda_{\min} = \frac{hc}{eU}$$

Với $U = 10^4 \text{ V}$ thì :

$$\lambda_{\min} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^4} = 1,24 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,24 \text{ \AA}$$

2. Công thức nhiễu xạ của Vulf – Bragg:

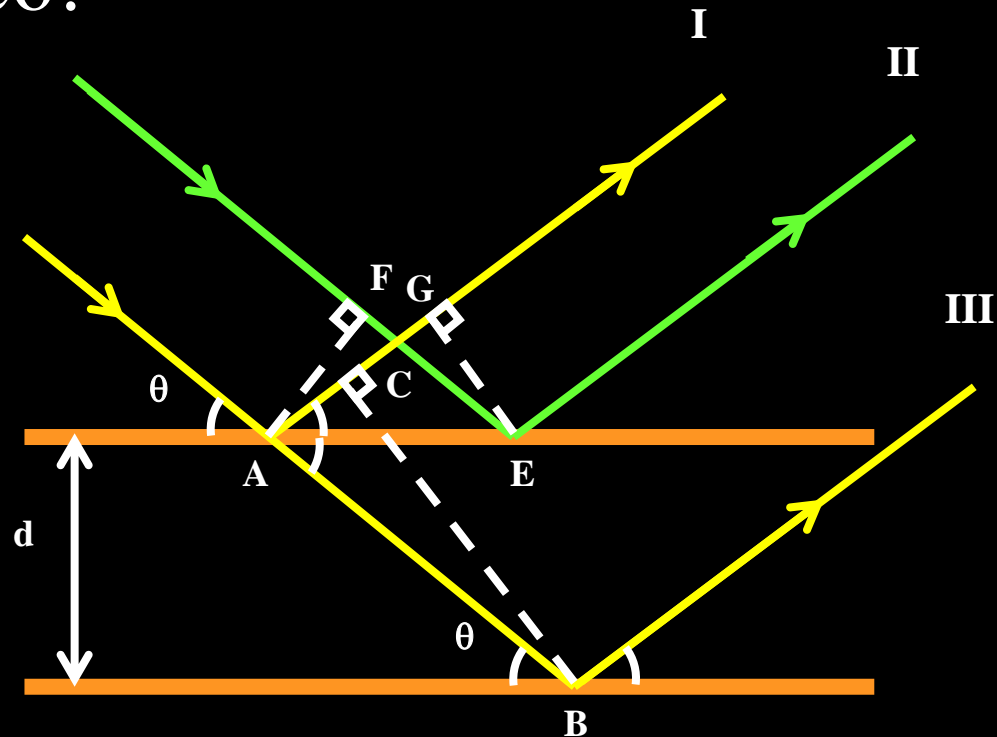
Chiếu một chùm tia X song song và đơn sắc (có λ xác định) lên một tinh thể dưới góc trượt θ đối với một họ mặt mạng nào đó.

Chùm tia X sẽ phản xạ trên các mặt thuộc cùng họ đó dưới cùng góc θ . Ta có:

Các tia phản xạ từ cùng 1 mặt mạng (tia I, II) có hiệu đường đi:

$$\delta = AG - FE = 0$$

\Rightarrow Các tia phản xạ trên cùng 1 mặt mạng cùng pha nhau.



Gọi δ là hiệu đường đi của các tia phản xạ từ các mặt lân cận nhau ta có:

$$\delta = AB - AC$$

$$\text{mà : } AB = d/\sin \theta; AC = AB \cos 2\theta$$

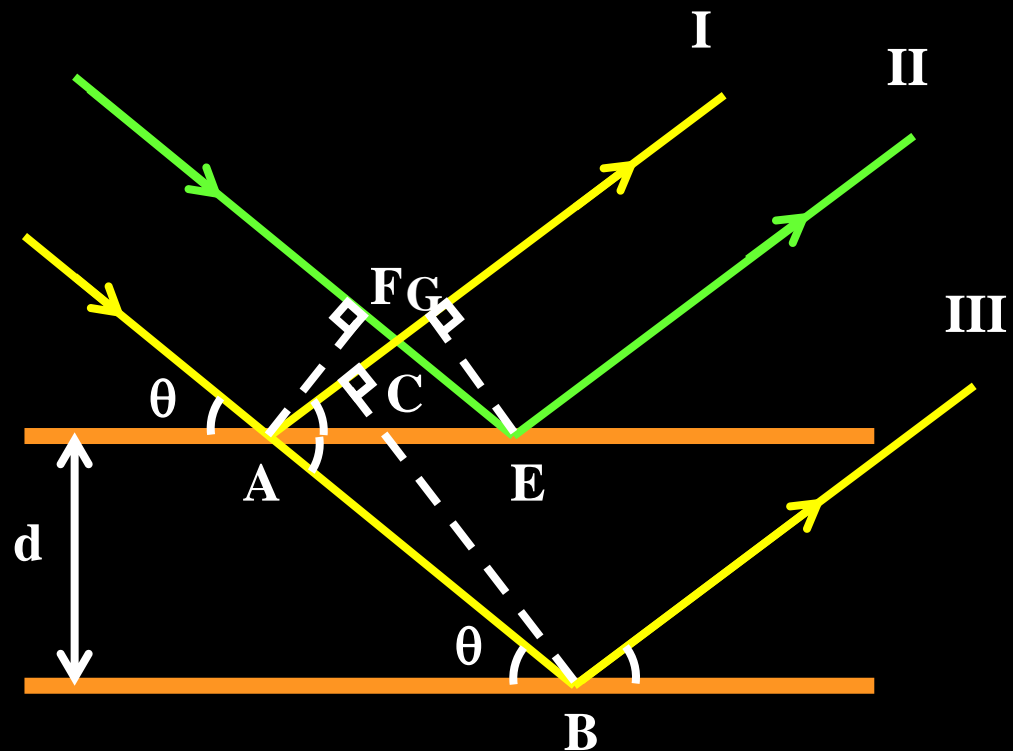
$$\Rightarrow \delta = d(1 - \cos 2\theta)/\sin \theta = 2d \sin^2 \theta / \sin \theta$$

$$\Rightarrow \delta = 2d \sin \theta$$

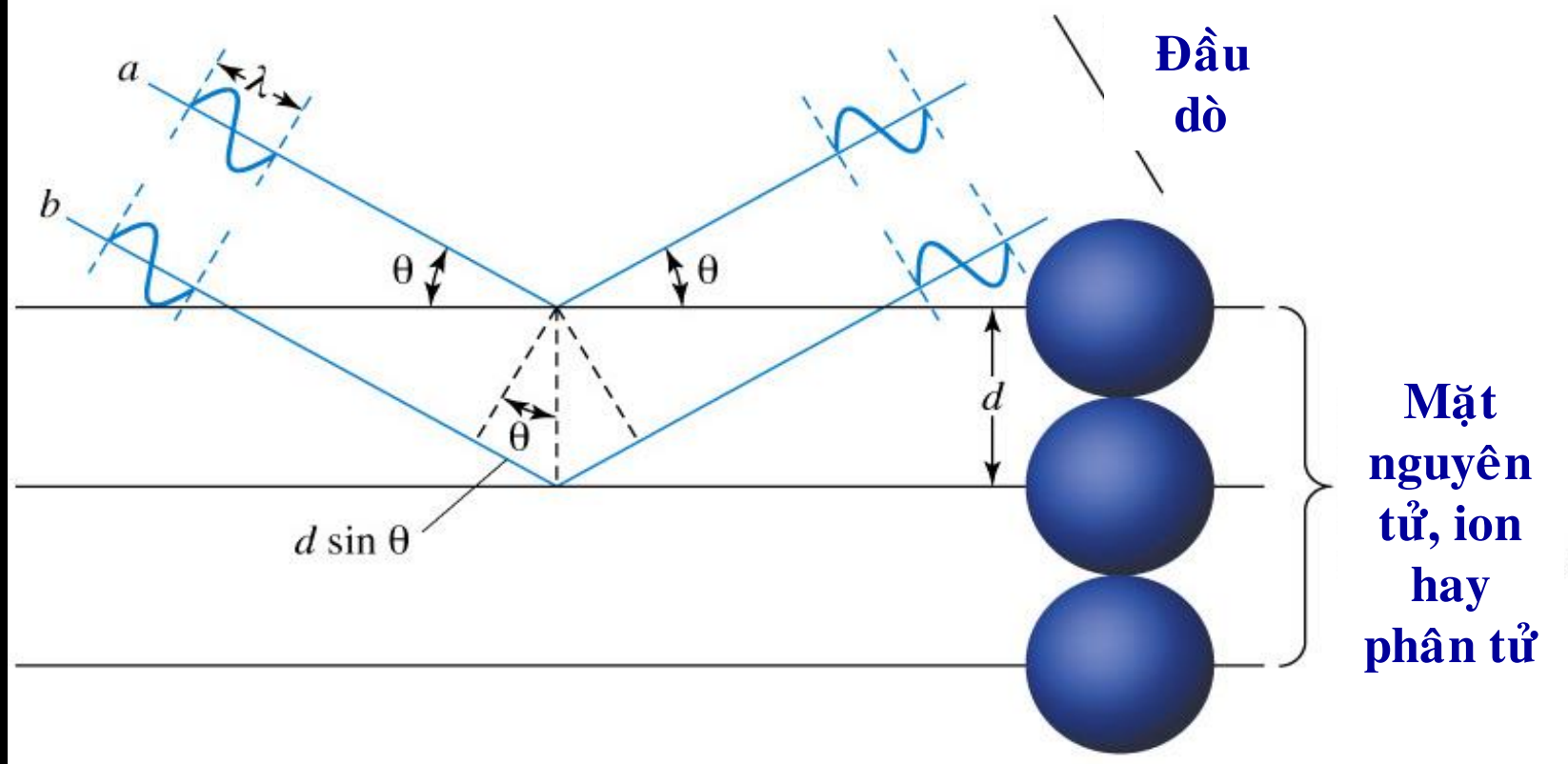
Trong quang học, điều kiện để các tia sóng có cùng bước sóng có cực đại giao thoa là:

$$\Delta \varphi = \frac{2\pi \delta}{\lambda} = 2n\pi$$

$$\Rightarrow \delta = n\lambda, n \in \mathbb{Z}$$



$2d \sin \theta = n\lambda$: điều kiện nhiễu xạ của Vulf – Bragg



NHẬN XÉT

- Thực nghiệm chứng tỏ công thức Vulf – Bragg có độ chính xác rất cao. Mặc dù công thức này suy ra từ một điểm xuất phát rõ ràng không đúng về mặt vật lý, đó là sự phản xạ tia X trên những mặt nguyên tử tưởng tượng.
- Chỉ những phép đo thật chính xác mới phát hiện được những sai lệch của công thức, những sai lệch đó liên quan tới hiện tượng khúc xạ của tia X trong tinh thể.

II. CẦU PHẢN XẠ CỦA EWALD

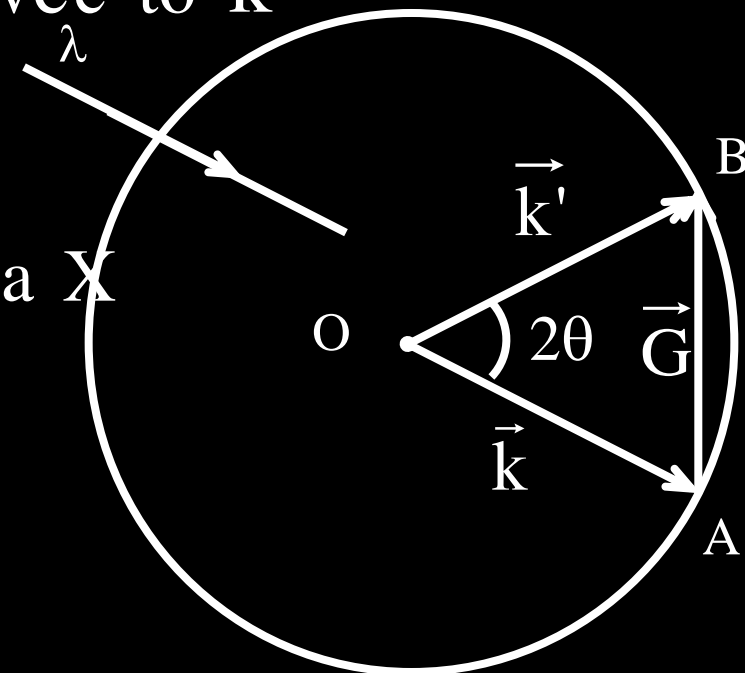
Ewald đưa ra một phương pháp đơn giản vào việc giải quyết bài toán sau:

Cho một chùm tia X tới, bước sóng λ rơi trên một tinh thể đặt ở một hướng cho trước. Hỏi có tia phản xạ nào không? Hướng của nó như thế nào?

Lấy 1 điểm bất kì làm gốc O, vẽ véc tơ \vec{k} thỏa:

- gốc tại O.
- phương trùng với phương của tia X tới.
- độ lớn của k :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$



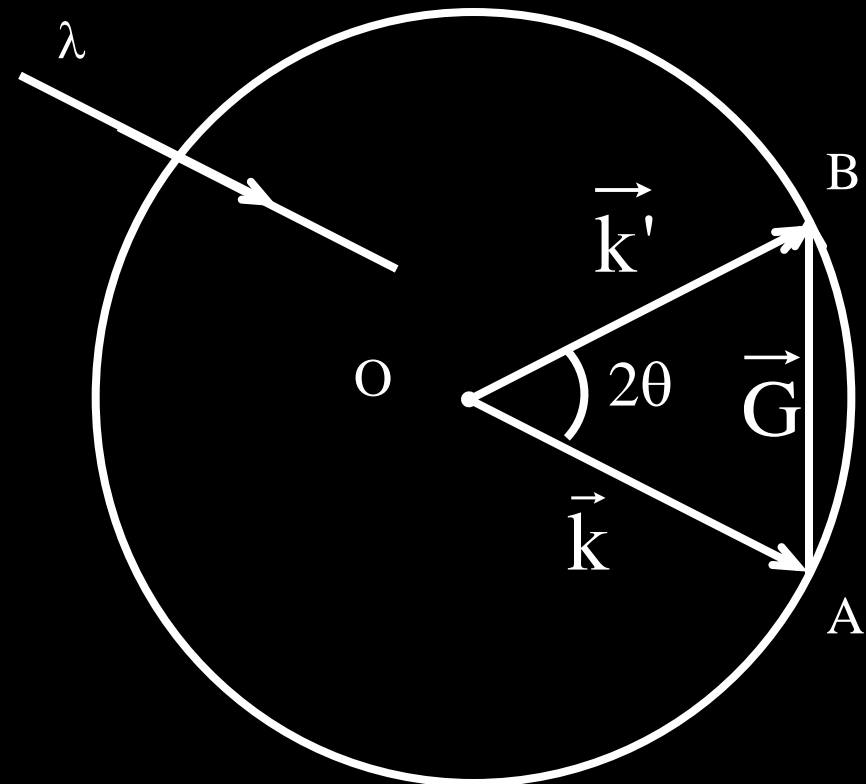
- Tưởng tượng đặt tinh thể tại vị trí ngọn của \vec{k} . Gọi A là ngọn của vectơ \vec{k} . Lấy A làm gốc vẽ mạng ngược của tinh thể đó.

- Từ O vẽ một mặt cầu tâm O, bán kính bằng $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Điều kiện nhiễu xạ Vulf – Bragg sẽ thỏa, tức là sẽ có tia nhiễu xạ nếu có nút của mạng ngược nằm trên mặt cầu này.

Giả sử có nút của mạng ngược nằm trên mặt cầu này tại B.

- Vẽ vectơ $\vec{G} = \vec{AB}$ vectơ nối 2 nút của mạng ngược. Tia nhiễu xạ sẽ truyền theo chiều của vectơ \vec{k}' thỏa:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$$



CHỨNG MINH

Theo tính chất của mạng ngược :

\vec{G} là một véctơ mạng ngược của họ mặt mạng(hkl)

Do đó:

+ $\vec{G} \perp$ họ mặt mạng thuận(hkl)

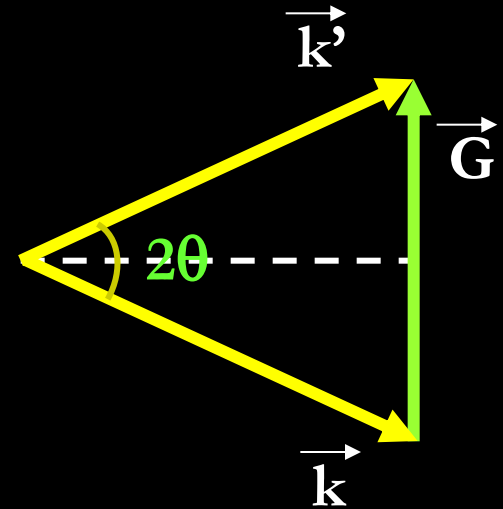
$$+ |\vec{G}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (1)$$

Mặt khác, từ hình vẽ:

$$|\vec{G}| = 2.k.\sin\theta = 2.\frac{2\pi}{\lambda}.\sin\theta \quad (2)$$

Từ (1) và (2) suy ra:

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



DẠNG TỔNG QUÁT CỦA ĐIỀU KIỆN NHIỀU XẠ VULF - BRAGG

Công thức Vulf – Bragg có thể viết dưới dạng tổng quát sau:

$$\vec{k} = \vec{k} + \vec{G}$$
$$\Rightarrow (\vec{k})^2 = (\vec{k} + \vec{G})^2$$

$$\text{Vì } k = k' \text{ nên } 2.\vec{k}.\vec{G} + \vec{G}^2 = 0$$

⇒ Tia phản xạ sẽ ứng với những nút nào của mạng ngược nằm trên mặt cầu Ewald.

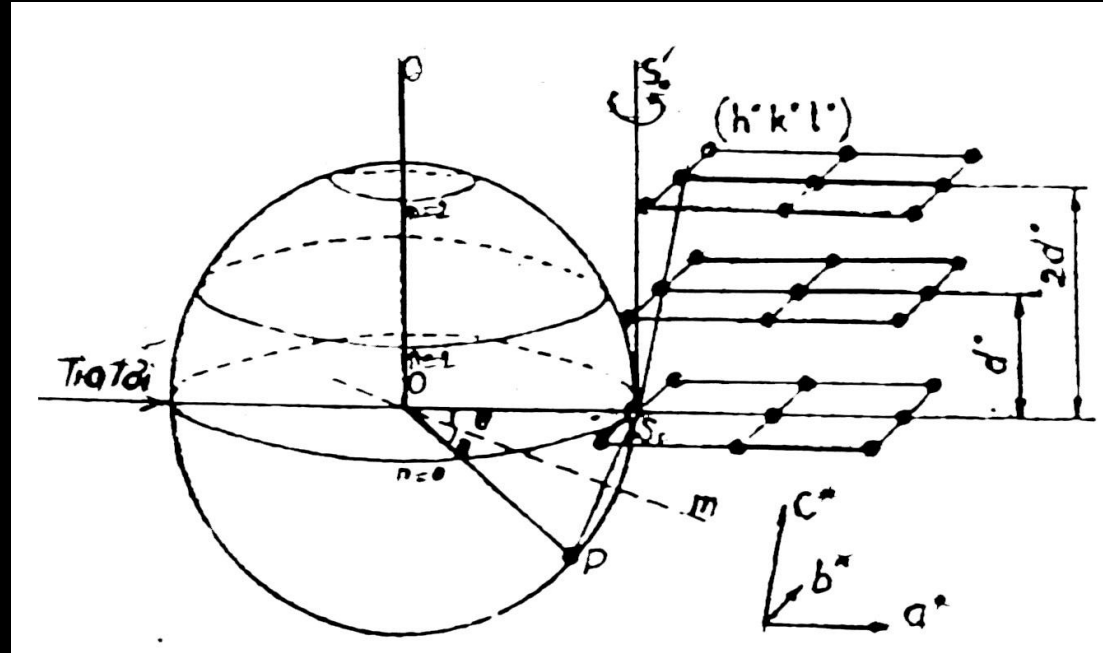
Nếu không có nút nào trên mặt cầu, tức không có tia nhiễu xạ. Nhưng nếu quay tinh thể quanh A, lúc đó mạng ngược quay theo, vì vậy bao giờ cũng có thể đưa một nút bất kì G_{hkl} lên mặt cầu nếu $G_{hkl} \leq 4\pi/\lambda$.

NHẬN XÉT

➤ Dựng cầu Ewald cho phép tìm bằng hình học những tia nhiễu xạ gây bởi một tia tới cho trước trên một tinh thể'.

➤ Đây là phương pháp đại cương khai thác của ảnh nhiễu xạ.

➤ Công thức Vulf – Bragg đúng với mọi loại sóng truyền trong môi trường tuần hoàn. Vì vậy, trong nhiều trường hợp còn có thể dùng chùm electron hay chùm nơtron có năng lượng thích hợp vào việc phân tích cấu trúc tinh thể.



III. CÁC PHƯƠNG PHÁP CHỤP TÍNH THỂ BẰNG TIA X

- Mỗi tinh thể của một loại vật chất có d đặc trưng riêng cho mình không lẫn với các chất khác dù các tinh thể khác loại có cùng cấu trúc.
- Trong phân tích cấu trúc: biết λ , đo θ bằng thực nghiệm (ảnh nhiễu xạ) \Rightarrow Xác định được d.
- Một chùm tia tới S rơi trên một họ mặt mạng θ với một góc α bất kì nói chung không cho tia nhiễu xạ S' vì điều kiện Vulf – Bragg chưa thỏa. Muốn thu được chùm tia nhiễu xạ người ta dùng một trong hai cách sau:
- Giữ cố định tinh thể và tia tới: thay đổi λ của chùm tia tới \Rightarrow dùng tia trắng: **phương pháp Laue.**
- Giữ $\lambda = \text{const}$, vị trí tia tới cố định: xoay tinh thể để góc α thay đổi từ $0 \rightarrow 90^\circ$ sẽ có một vị trí phù hợp điều kiện Vulf – Bragg \Rightarrow thu được tia nhiễu xạ: **phương pháp Debye - Scherrer, phương pháp đơn tinh thể xoay.**

1. PHƯƠNG PHÁP LAUE

- Dùng chùm tia X trắng chiếu qua một diaphragm rọi vào một đơn tinh thể gắn trên giá.
- Ứng với mỗi họ mặt mạng bất kì làm với tia tới một góc θ nào đó sẽ có một bước sóng λ thích hợp để thỏa điều kiện Vulf – Bragg \Rightarrow cho ảnh nhiễu xạ.
- Qua ảnh nhiễu xạ ta có thể xác định được:
 - Tính đối xứng của tinh thể.
 - Áp dụng được cho các tinh thể có hình dạng không hoàn chỉnh.
 - Định hướng được tinh thể.
 - Nghiên cứu lệch mạng: vết nhiễu xạ dài \Rightarrow lệch mạng.

BUỒNG CHỤP LAUE

- Gồm đầu giác kế, nơi đặt đơn tinh thể với định hướng xác định so với chùm tia tới và buồng phim phẳng đặt trực giao với chùm tia tới.
- Nếu mẫu đủ mỏng để tia X xuyên qua, người ta chụp theo sơ đồ truyền qua và ảnh nhiễu xạ nhận được gọi là ảnh Laue truyền qua, gọi tắt là ảnh Laue.
- Nếu mẫu dày, chụp theo sơ đồ phản xạ và ảnh nhiễu xạ nhận được gọi là ảnh Laue ngược hay còn gọi là epigram.

ỐNG PHÁT TIA

Ống phát tia làm việc ở chế độ bức xạ liên tục, tức điện áp đủ bé để bức xạ đặc trưng hoặc chưa có hoặc có nhưng với cường độ thấp.

Nhờ bức xạ liên tục, chùm tia đa sắc có bước sóng thay đổi từ :

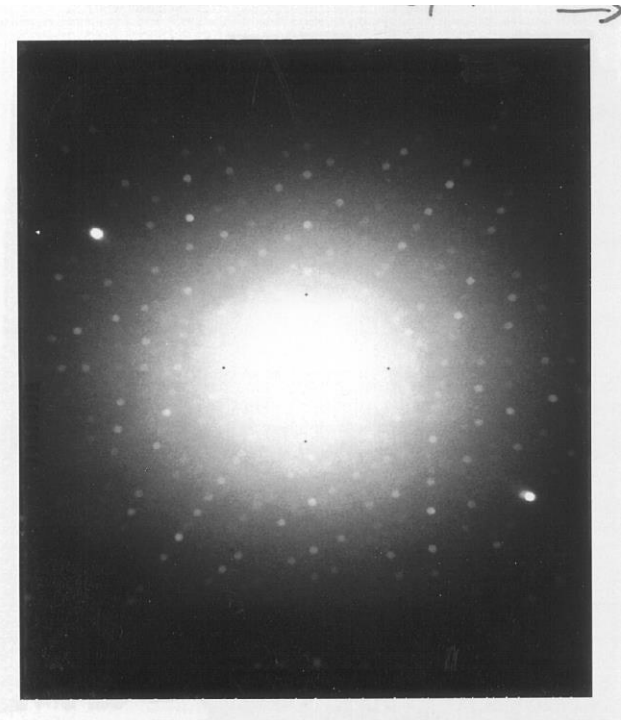
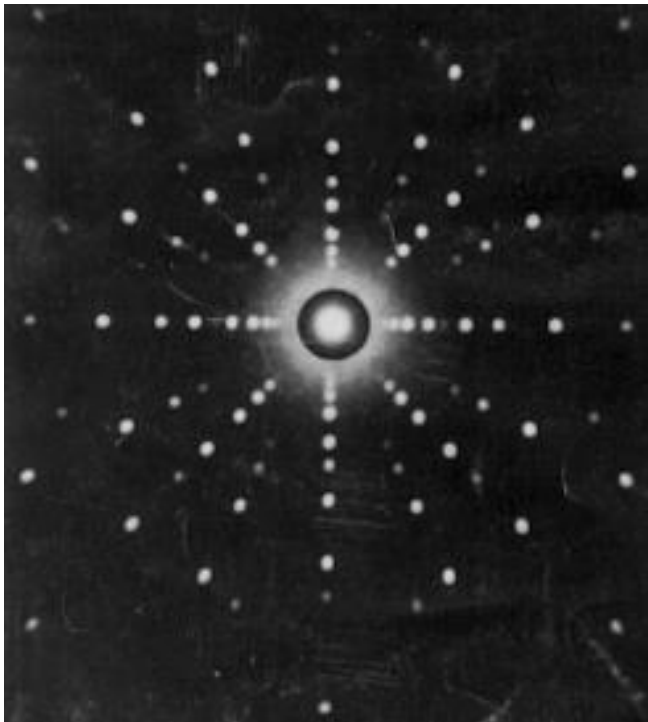
$$\lambda_{\min} = 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ m đến } \lambda_{\max} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

ẢNH NHIỀU XẠ

Ảnh nhiễu xạ gồm một loạt các vết nhiễu xạ. Các vết này thể hiện tính đối xứng của tinh thể theo cách định hướng tinh thể lúc chụp.

Phương pháp Laue thường dùng để xác định hướng trục tinh thể và tính đối xứng của tinh thể.

THIẾT BỊ CHỤP PHỔ BẰNG PHƯƠNG PHÁP LAUE



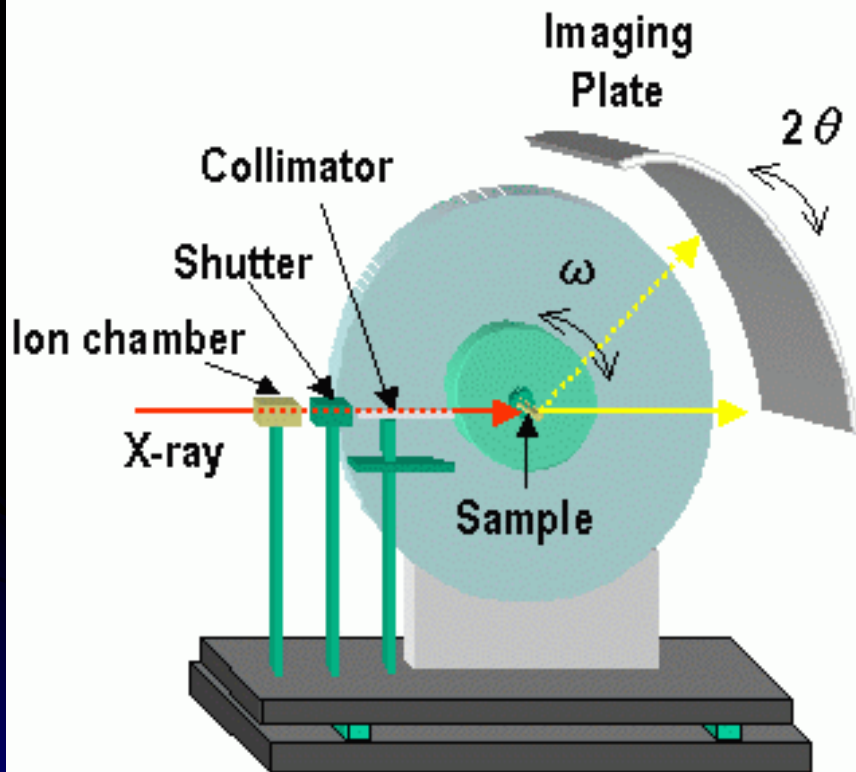
2. PHƯƠNG PHÁP ĐƠN TINH THỂ QUAY

- Dùng tia X đơn sắc chiếu qua diaphragm tới tinh thể nằm ở trục của buồng chụp có bán kính 57,3 mm.
- Tinh thể quay quanh trục với tốc độ 2 vòng/phút.
- Dùng phương pháp này để xác định thông số mạng T của chuỗi trùng với trục quay của tinh thể. Khi đó chỉ cần quay tinh thể dao động từ $\pm 5^\circ \rightarrow \pm 15^\circ$.
- Trường hợp cần chỉ số hóa các vết nhiễu xạ ta phải xoay tinh thể toàn vòng.
- Chú ý khi lắp tinh thể phải trùng trục quay với một trục quan trọng của tinh thể.
- Người ta thường chụp ba ảnh nhiễu xạ với trục quay trùng với trục $[100]$, $[010]$ và $[001]$.

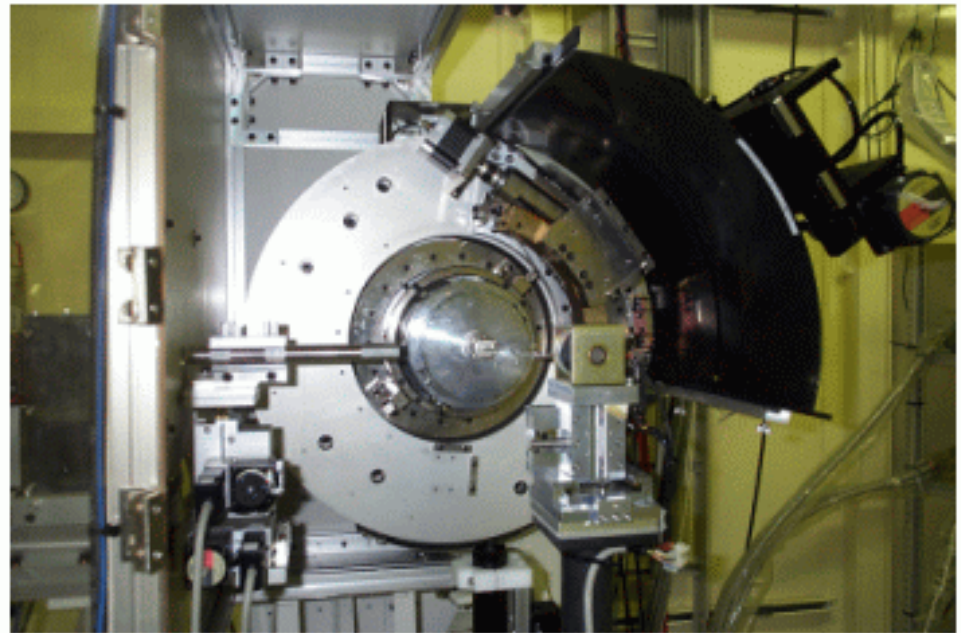
3. PHƯƠNG PHÁP CHỤP PHIM DEBYE – SHERRER (PHƯƠNG PHÁP BỘT)

- Khi chiếu một chùm tia X vào mẫu với bước sóng λ , bao giờ cũng có những mảnh tinh thể ngẫu nhiên nằm theo hướng sao cho mặt mạng d của chúng thỏa điều kiện Vulf – Bragg \Rightarrow Khi đó nó sẽ cho tia nhiễu xạ. Các tia này nằm trên đường sinh của một nón tròn xoay có đỉnh là mẫu trực là tia tới với nửa góc ở đỉnh là 2θ .
 - Ứng với những họ mặt mạng d khác của tinh thể ta có các mặt nón tia nhiễu xạ khác nhau với điều kiện $d \geq \lambda/2$ (để $\sin\theta \leq 1$).
- \Rightarrow Phương pháp bột cho phép xác định được góc θ của tia nhiễu xạ bởi các họ mặt mạng khác nhau
- \Rightarrow tính được d qua điều kiện Vulf – Bragg.

BUỒNG CHỤP TRONG PHƯƠNG PHÁP DEBYE-SCHERRY

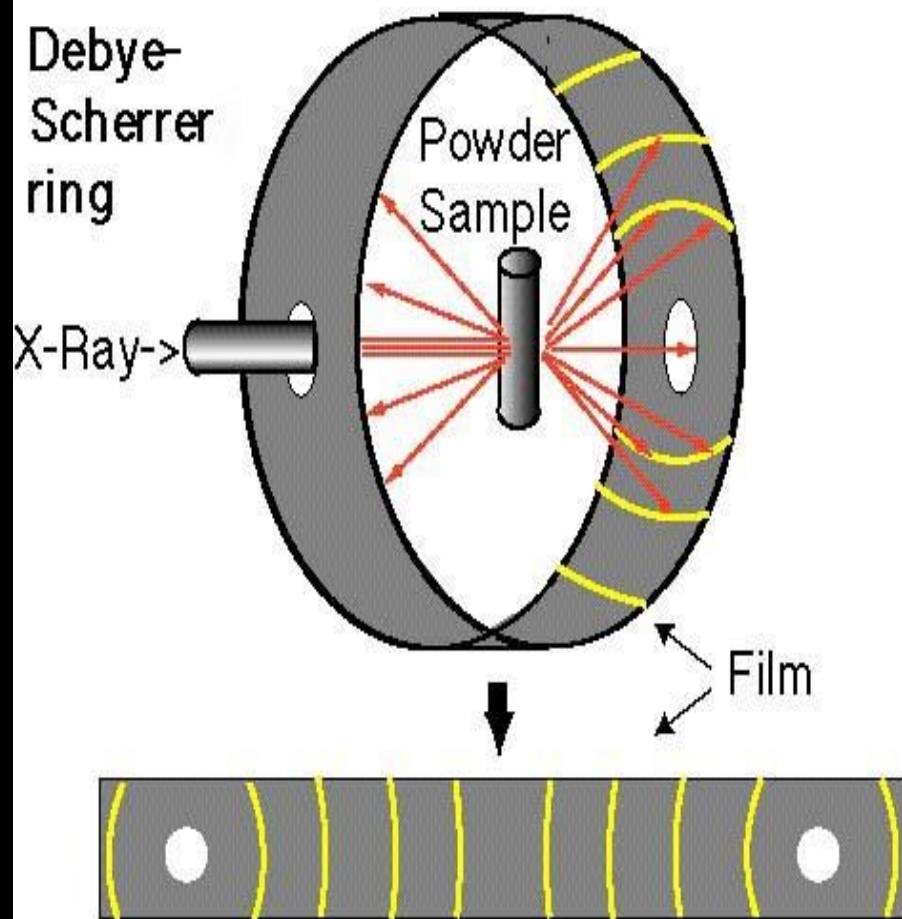


(a) The schematic view



(b) The photograph

- Buồng chụp bằng kim loại có một diaphragm xuyên qua thành để có một chùm tia X song song mảnh từ ngoài rơi vào cột mẫu.
- Đối diện với diaphragm là một màn huỳnh quang nhỏ để điều chỉnh buồng chụp cho tia X rơi vuông góc mẫu.
- Mẫu đa tinh thể dạng bột hoặc một số lớn các mảnh tinh thể nhỏ cỡ $1/100 - 1/1000$ mm phân bố hỗn độn được nén thành khối, thông thường có dạng mẫu trụ, đường kính 5 – 8 mm. Ngoài ra có thể dùng mẫu phẳng.



Phim được lắp sát thành trong buồng chụp và buồng chụp được che tối hoàn toàn.

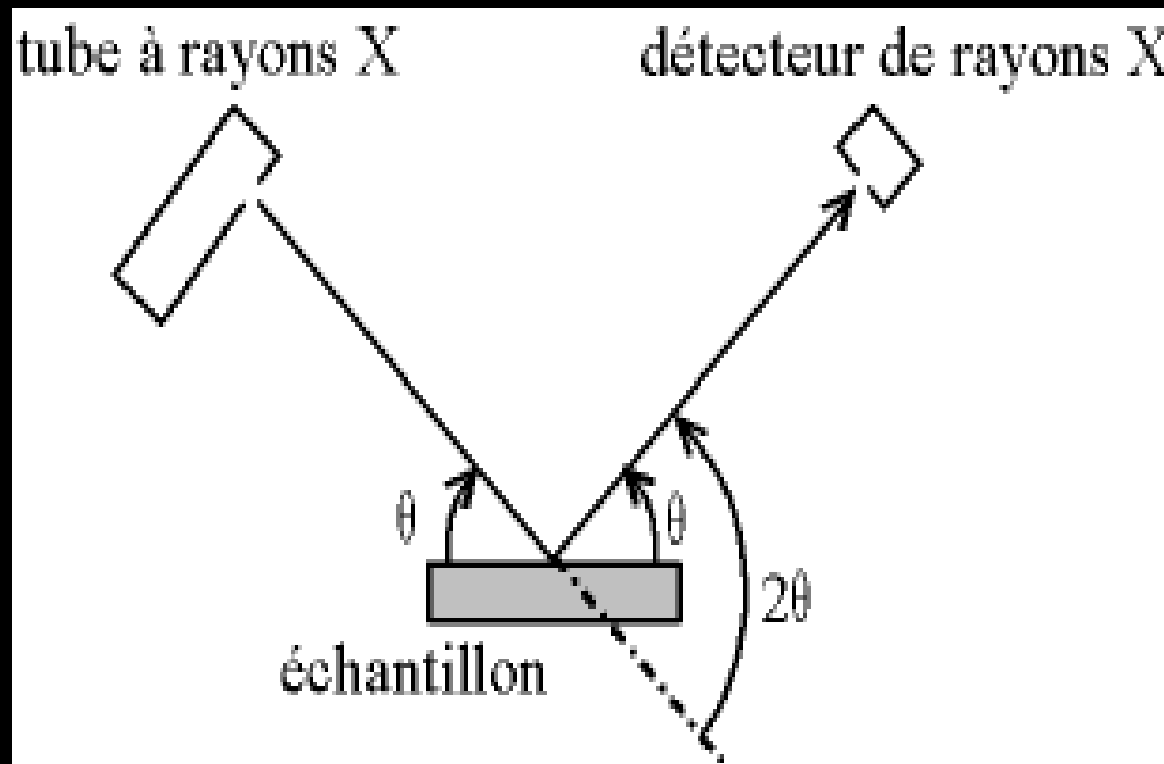
Với các họ mặt mạng dhkl thỏa điều kiện Vulf – Bragg ta sẽ thu được trên phim các tia nhiễu xạ là các vạch hình trụ đối xứng qua vết tia tới.

4. PHƯƠNG PHÁP NHIỀU XẠ KẾ (diffractometer) (PHƯƠNG PHÁP ĐẾM XUNG)

- Là phương pháp ghi nhận ảnh nhiễu xạ Röntgen bằng cách đếm số lượng xung (hoặc tốc độ tạo xung) sinh ra trong ống đếm kiểu ion hoá hoặc kiểu nhấp nháy.

Ưu điểm:

- Cho phép trong vòng vài chục phút ghi được toàn bộ biểu đồ nhiễu xạ của vật liệu, trong khi đó theo phương pháp chụp ảnh phải mất vài giờ hoặc lâu hơn.
- Quá trình phân tích, gia công số liệu thực nghiệm cũng đơn giản, nhanh chóng và chính xác hơn.



- **Mẫu:** có dạng đĩa phẳng tròn $\phi \sim 2 \text{ cm}$, dày $1 - 2 \text{ mm}$ khi chụp mẫu quay trong mặt phẳng quanh trục của nó.
- **Ống đếm:** Tại vị trí nhận tia nhiễu xạ.
- **Góc xoay:** θ thay đổi từ $0 \rightarrow 90^\circ$, buồng ion hóa xoay theo với tốc độ góc 2θ .
- Vị trí của ống đếm có độ chính xác tới $0,01^\circ$. Vì chỉ ghi các vạch nhiễu xạ nằm ở một phía tia tới nên vị trí góc 0° phải thật chính xác (hiệu chỉnh góc 0° dựa vào mẫu chuẩn đã biết trước).
- Dùng nhiễu xạ kế cho phép xác định cường độ tia nhiễu xạ của một vạch theo thời gian.
- Bằng phương pháp ion hoá, dựa vào số lượng xung tạo ra trong một đơn vị thời gian có thể đánh giá được cường độ của tia Röntgen.

