

PHÂN TÍCH TINH THỂ BẰNG NHIỀU XẠ TIA X-XRD

Lý thuyết nhiễu xạ tia x

Phân tích phổ nhiễu xạ tia x

Phân tích định tính và định lượng bằng
nhiều xạ tia x

Phân tích các đặc trưng cấu trúc tinh
thể bằng nhiễu xạ tia x

LÝ THUYẾT NHIỀU XẠ TIA X

- Phương trình Vulf-Bragg
- Cường độ tia nhiễu xạ từ một hệ mặt
- Cường độ tia nhiễu xạ từ một tinh thể - lý thuyết về kích thước nút mạng nghịch và quan hệ với kích thước tinh thể
- Mạng nghịch và cầu nhiễu xạ Ewald
- Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của nhiễu xạ kế
- Các đặc trưng của phổ nhiễu xạ tia x

PHƯƠNG TRÌNH VULF-BRAGG

Khi chiếu tia X vào vật chất thành phần điện trường sẽ cưỡng bức các nguyên tử dao động với cùng tần số

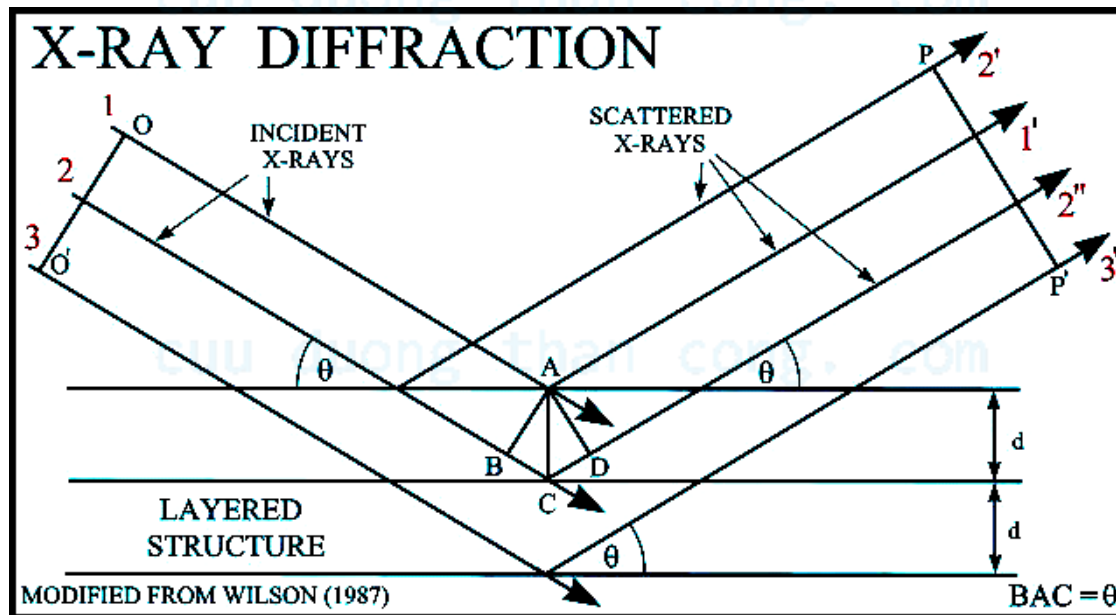
Các nguyên tử trở thành tâm phát sóng kết hợp (tần số dao động bằng tần số của tia X)

Các sóng thứ cấp sẽ giao thoa nhau, sẽ tăng cường hay triệt tiêu lẫn nhau theo một số phương

Sóng thứ cấp chỉ quan sát được theo một số phương mà biên độ sóng tổng hợp được tăng cường-sóng tổng hợp có biên độ bằng tổng biên độ của các sóng phát ra từ nguyên tử-sóng này được gọi là sóng phản xạ hay sóng tán xạ

PHƯƠNG TRÌNH VULF-BRAGG

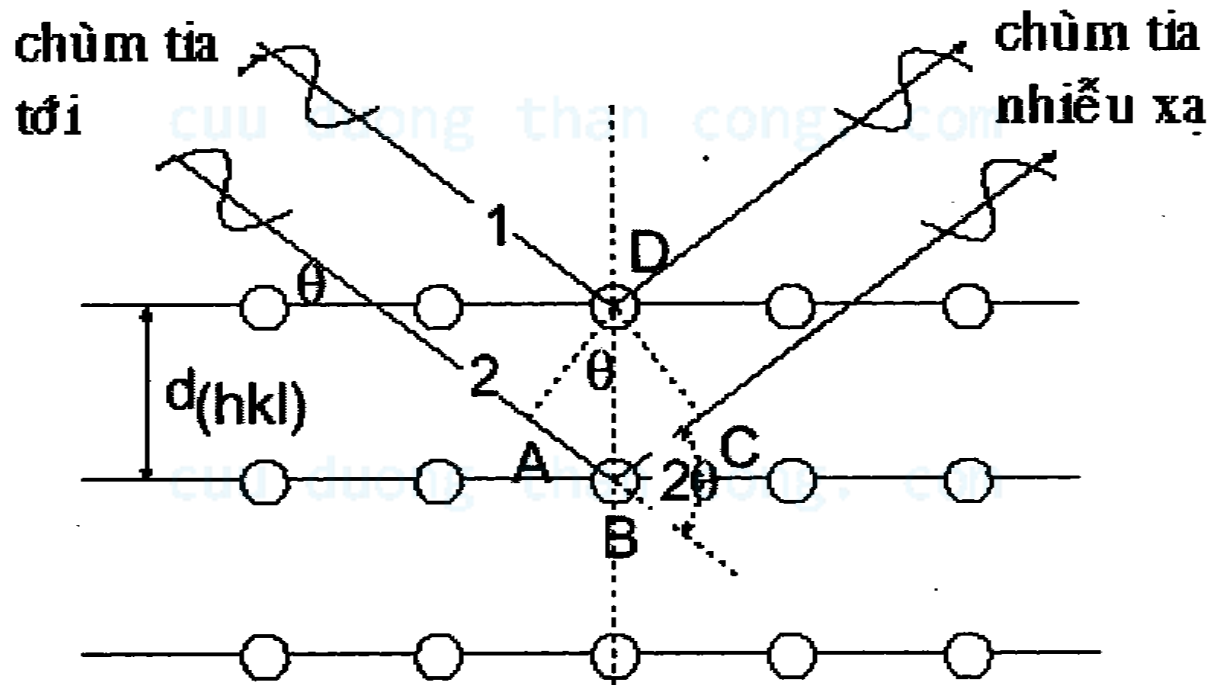
Phương của sóng tán xạ được xác định bởi điều kiện Vulf-Bragg: *hai sóng kết hợp cho cực đại giao thoa khi hiệu quang lộ của chúng bằng một số nguyên lần bước sóng:*



PHƯƠNG TRÌNH VULF-BRAGG

hiệu quang lộ giữa tia 1 và tia 2:

$$AB + CD = 2AB = 2d_{hkl} \sin \theta$$



PHƯƠNG TRÌNH VULF-BRAGG

Để quan sát được tia nhiễu xạ (sóng tán xạ tổng hợp cực đại) thì hiệu này phải bằng một số nguyên lần bước sóng:

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

đây chính là điều kiện nhiễu xạ Vulf-Bragg

PHƯƠNG TRÌNH VULF-BRAGG

Như vậy phản xạ này là có chọn lọc: phụ thuộc vào góc tới θ và khoảng cách d_{hkl} của những mặt song song và bước sóng λ . Khi ba đại lượng trên thỏa mãn đồng thời điều kiện Vulf-Bargg thì mới quan sát được *cực đại giao thoa-tia nhiễu xạ*

CƯỜNG ĐỘ NHIỀU XẠ TỪ MỘT HỆ MẶT THEO ĐÚNG ĐIỀU KIỆN VULF-BRAGG

**Đối với vật liệu đa tinh thể (hoặc dạng bột)
cường độ tích phân của các cực đại nhiễu
xạ được tính theo công thức sau đây:**

$$I(\theta) = I_0 \cdot A(\mu, \theta) \cdot L(\theta) \cdot P(\theta) F_{hkl}^2 e^{-2M} \cdot p \cdot V$$

CƯỜNG ĐỘ NHIỀU XẠ TỪ MỘT HỆ MẶT THEO ĐÚNG ĐIỀU KIỆN VULF-BRAGG

I_0 cường độ chùm tia ban đầu

$A(\mu, \theta)$ - số nhân hấp thụ

μ, θ : là hệ số hấp thụ của mẫu và góc phản xạ Bragg tương ứng

$L(\theta).P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$ là tích của số nhân Lorentz và thừa số phân cực

$F^2(hkl)$ thừa số cấu trúc (còn gọi là biên độ tán xạ cấu trúc) phụ thuộc vào sự phân bố các nguyên tử trong ô cơ sở

CƯỜNG ĐỘ NHIỀU XẠ TỪ MỘT HỆ MẶT THEO ĐÚNG ĐIỀU KIỆN VULF-BRAGG

e^{-2M} số nhân nhiệt độ: do dao động nhiệt của các nguyên tử quanh vị trí cân bằng trong đó là thành phần dịch chuyển trung bình theo 3 phương

p – (cũng thường được kí hiệu là m)-tác nhân lặp lại là số bội của những mặt phẳng nhiễu xạ (nghĩa là số các mặt phẳng có giá trị d như nhau trong một tinh thể)

V - thể tích toàn bộ các tinh thể được tia X chiếu rọi

CƯỜNG ĐỘ NHIỀU XẠ TỪ MỘT TINH THỂ

Cường độ nhiều xạ trên một hạt tinh thể bằng:

$$I = I_e \cdot F^2 \cdot |G|^2$$

$$|G|^2 = \frac{\sin^2 \pi N_a h}{\sin^2 \pi h} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_b k}{\sin^2 \pi k} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_c l}{\sin^2 \pi l} \quad (1)$$

N_a, N_b, N_c là số lượng các nguyên tử theo 3 trục a, b, c (kích thước hạt tinh thể theo 3 chiều của 3 vectơ tịnh tiến của ô cơ sở)

F - thừa số cấu trúc

I_e - cường độ tán xạ bởi điện tử

CƯỜNG ĐỘ NHIỀU XẠ TỪ MỘT TINH THỂ

Nếu h, k, l nguyên, nghĩa là nhiễu xạ theo đúng điều kiện Vulf-Bragg, khi đó:

$$|G|^2 = N_a^2 \cdot N_b^2 \cdot N_c^2 = N^2$$

$$I = I_e \cdot F^2 \cdot N^2$$

N là tổng số nguyên tử trong tinh thể hoặc tổng số ô mạng có trong tinh thể (đối với ô đơn giản)

CƯỜNG ĐỘ NHIỀU XẠ TỪ MỘT TINH THỂ²

Vấn đề quan tâm ở đây là xét sự phân bố cường độ khi không hoàn toàn thỏa mãn điều kiện Vulf-Bragg: , thay vào (1) và đơn giản hoá (lưu ý rằng h, k, l nguyên) ta được:

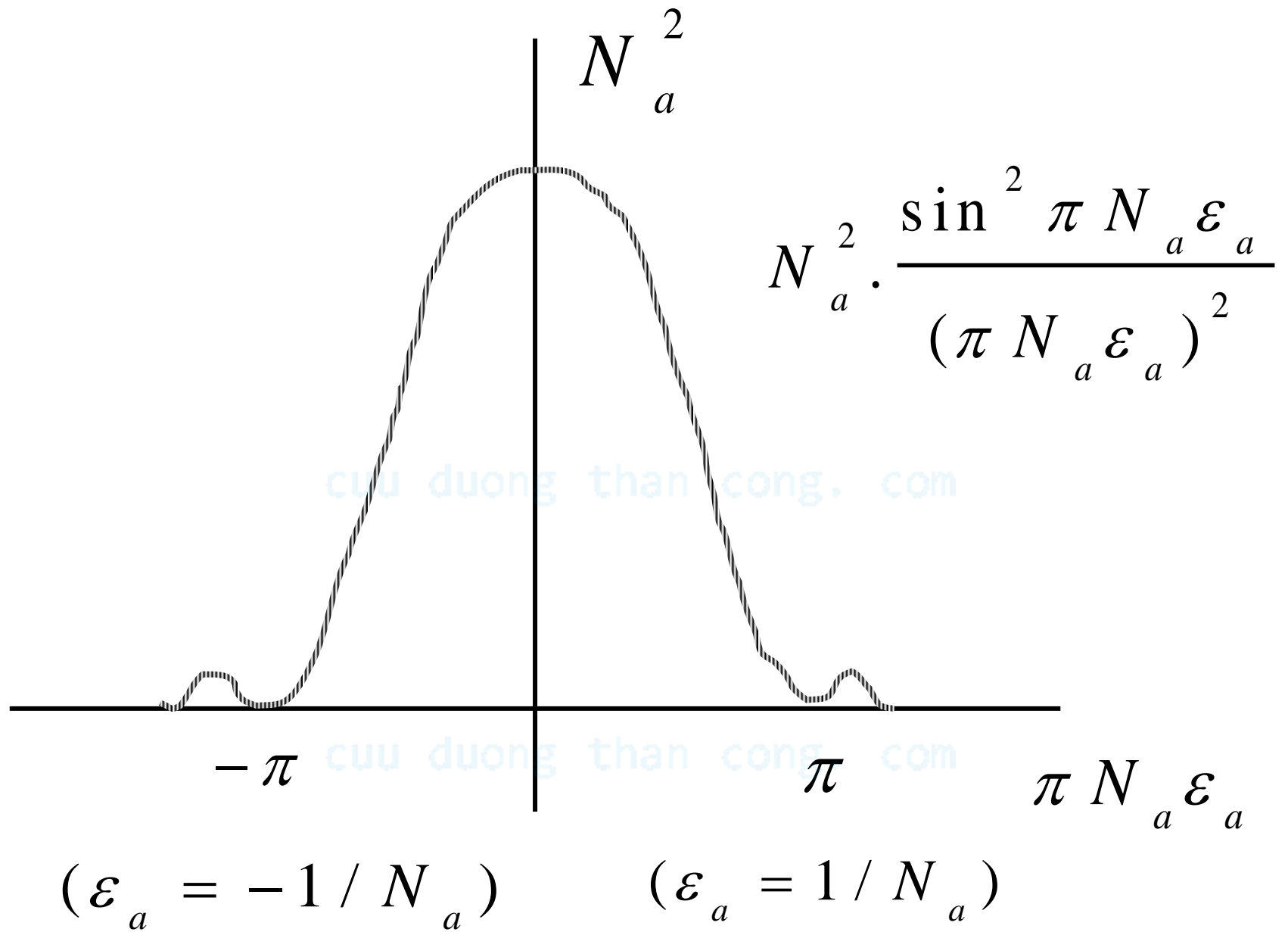
$$|G|^2 = \frac{\sin^2 \pi N_a \varepsilon_a}{\sin^2 \pi \varepsilon_a} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_b \varepsilon_b}{\sin^2 \pi \varepsilon_b} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_c \varepsilon_c}{\sin^2 \pi \varepsilon_c} \quad (2)$$

CƯỜNG ĐỘ NHIỀU XẠ TỪ MỘT TINH THỂ

xét một phần đồ thị của hàm (2) theo ε_a :

$$\frac{\sin^2 \pi N_a \varepsilon_a}{\sin^2 \pi \varepsilon_a} \approx N_a^2 \cdot \frac{\sin^2 \pi N_a \varepsilon_a}{(\pi N_a \varepsilon_a)^2}$$

(do ε_a rất bé)



CƯỜNG ĐỘ NHIỀU XẠ TỪ MỘT TINH THỂ

Từ đồ thị trên thấy rằng hàm $G^2 = 0$ khi

$\varepsilon_a = \pm 1 / N_a$, và khác không khi $-1 / N_a < \varepsilon_a < 1 / N_a$

, nghĩa là cường độ tia nhiễu xạ vẫn khác không khi lệch khỏi điều kiện Vulf-Bragg và nằm trong giới hạn trên. Giới hạn này phụ thuộc rõ ràng vào kích thước hạt tinh thể (N_a, N_b, N_c), lớn khi kích thước hạt bé (N_a, N_b, N_c nhỏ) và ngược lại. Như vậy trong vùng không gian giới hạn bởi

$\frac{2}{N_a}, \frac{2}{N_b}, \frac{2}{N_c}$ tia nhiễu xạ vẫn còn tồn tại.

MẠNG NGHỊCH VÀ CẦU NHIỀU XẠ EWALD

Mạng nghịch là mạng liên hiệp phức của
mạng thuận được đặc trưng bởi 3 vectơ cơ
sở $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ với:

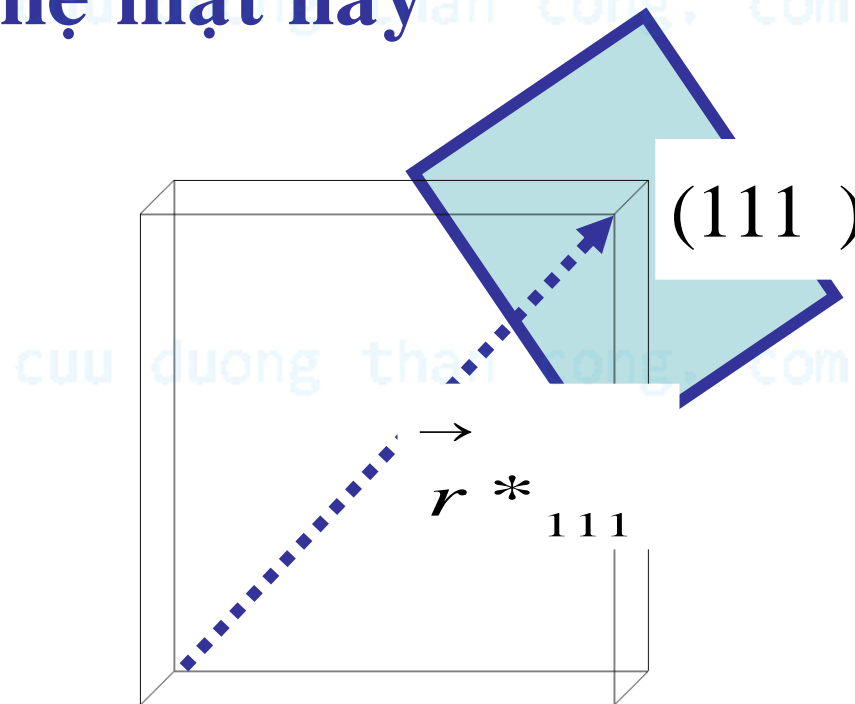
$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \begin{bmatrix} \vec{b} & \vec{c} \end{bmatrix}}; \vec{b}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{c}}{\vec{b} \begin{bmatrix} \vec{a} & \vec{c} \end{bmatrix}}$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c} \begin{bmatrix} \vec{a} & \vec{b} \end{bmatrix}}$$

MẠNG NGHỊCH VÀ CẦU NHIỄU XẠ EWALD

Mạng nghịch có 3 tính chất cơ bản:

1. Mỗi bán kính vectơ mạng nghịch chỉ phương của hệ mặt mạng thuận, vuông góc với hệ mặt này



MẠNG NGHỊCH VÀ CẦU NHIỄU XẠ EWALD

2. Trị tuyệt đối của bán kính vectơ mạng nghịch bằng nghịch đảo của dhkl (khoảng cách giữa những mặt song song của hệ mặt mạng thuận)

$$\left| \overset{*}{\vec{r}}_{hkl} \right| = \frac{n}{d_{hkl}}$$

MẠNG NGHỊCH VÀ CẦU NHIỄU XẠ EWALD

3. Bất kì một bán kính vectơ nào của mạng nghịch cũng có thể được phân tích theo biểu thức sau:

$$\vec{r}_{hkl}^* = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

MẠNG NGHỊCH VÀ CẦU NHIỀU XẠ EWALD

4. Tích của những vectơ mạng nghịch và mạng thuận cùng tên bằng 1, khác tên bằng 0
5. Kích thước của một nút mạng nghịch tỉ lệ nghịch với kích thước hạt tinh thể và được xác định theo biểu thức sau:

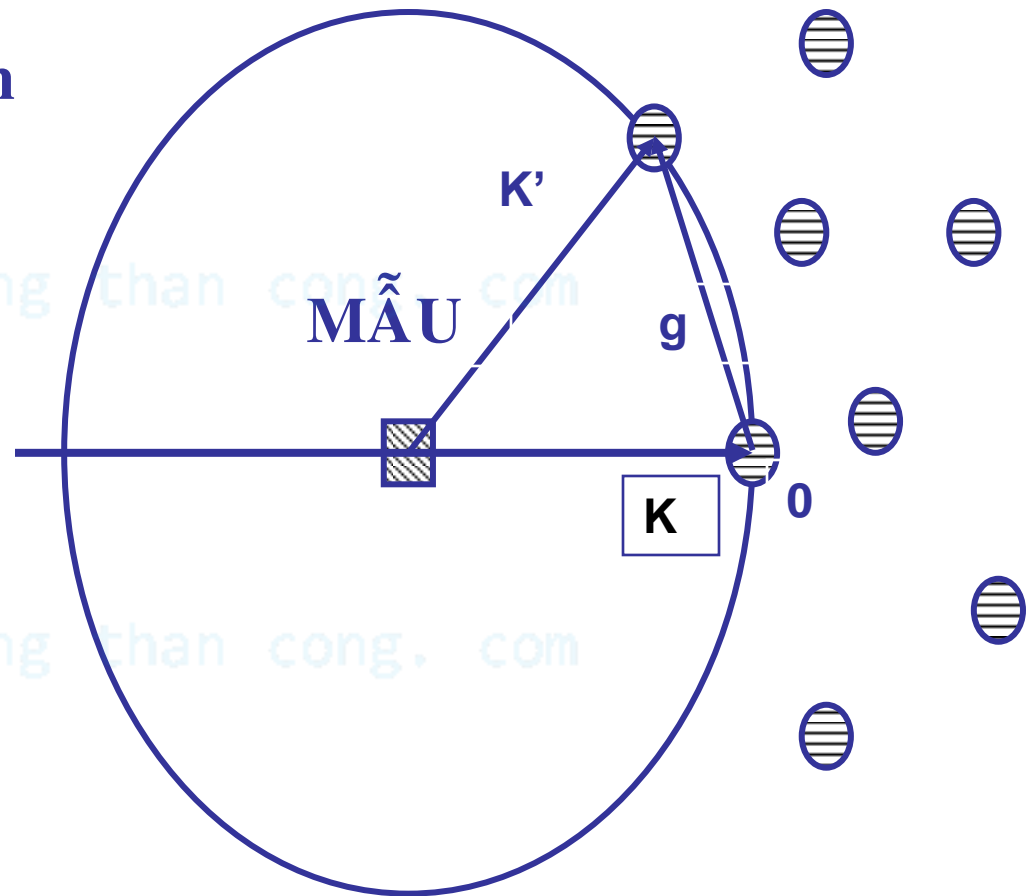
$$\frac{2}{N_a}, \frac{2}{N_b}, \frac{2}{N_c}$$

N_a, N_b, N_c là kích thước hạt tinh thể theo chiều a, b, c

MẠNG NGHỊCH VÀ CẦU NHIỀU XẠ EWALD

Cầu nhiều xạ Ewald:
là một mặt cầu có bán kính bằng
 K , K' là vectơ sóng tới và sóng tán xạ - phương của tia nhiều xạ

g - vectơ mạng nghịch: vuông góc với hệ mặt cho tia nhiều xạ



MẠNG NGHỊCH VÀ CẦU NHIỀU XẠ EWALD

Tia nhiều xạ chỉ có được khi nút mạng nghịch cắt cầu nhiều xạ và đường thẳng nối tâm cầu với vị trí cắt chính là phương của tia nhiều xạ

[cuu duong than cong. com](http://cuuduongthancong.com)

Tiết diện của vết cắt phụ thuộc vào kích thước nút mạng nghịch, hay phụ thuộc trực tiếp vào kích thước hạt tinh thể. Hạt bé tiết diện vết cắt sẽ lớn và ngược lại hạt lớn tiết diện vết cắt sẽ bé

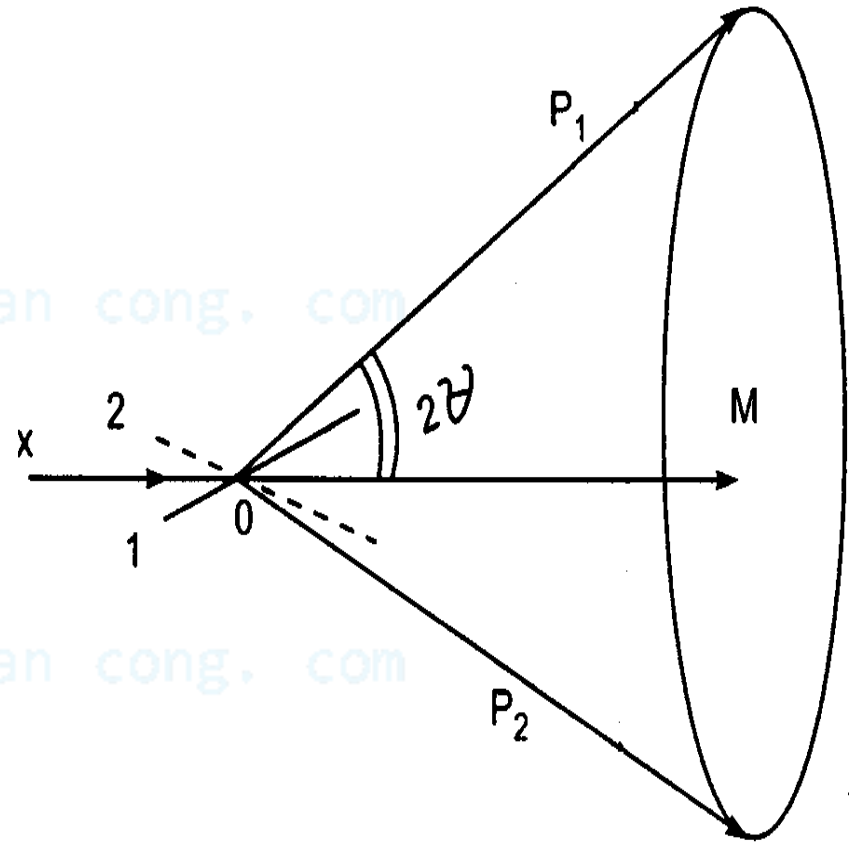
NHIỀU XẠ TỪ VẬT LIỆU ĐA TINH THỂ – PHƯƠNG PHÁP DEBYE

Đa tinh thể bao gồm vô số các hạt tinh thể nhỏ, kích thước cỡ micron hoặc nhỏ hơn. Mỗi hạt đó là một đơn tinh thể. Các hạt định hướng hoàn toàn ngẫu nhiên không trật tự.

Nếu chiếu một tia đơn sắc vào mẫu đa tinh thể đó luôn có thể tìm được một số hạt thỏa mãn điều kiện vulf-bargg $2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$ và cho tia nhiễu xạ.

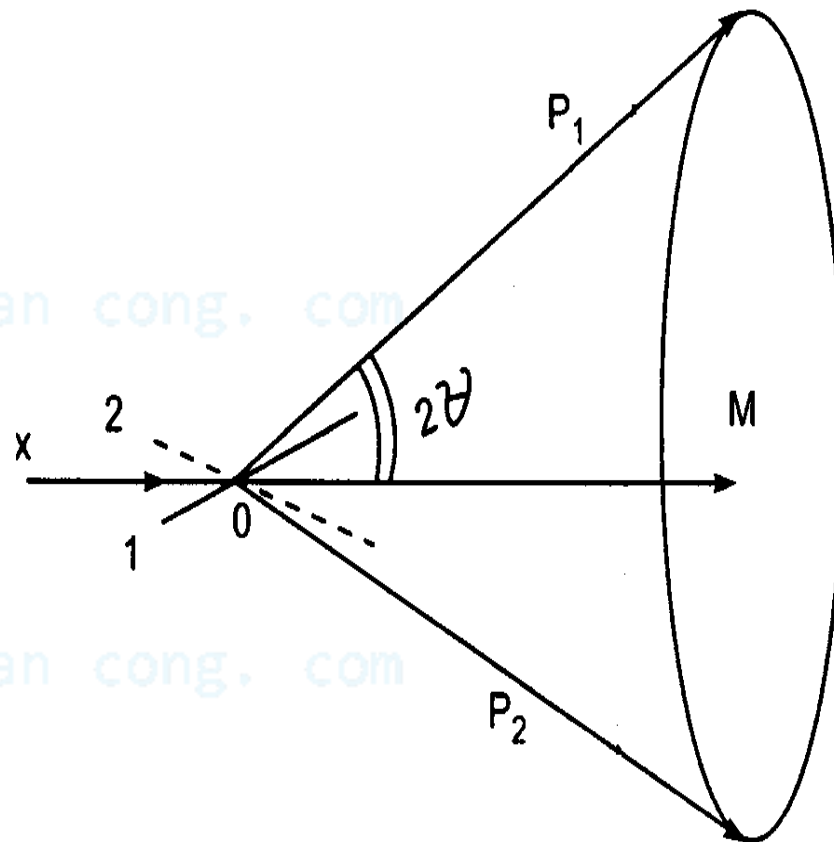
NHIỀU XẠ TỪ VẬT LIỆU ĐA TINH THỂ – PHƯƠNG PHÁP DEBYE

Giả sử có một hạt nào đó có hệ có dhkl thỏa điều kiện trên – mặt 1 và cho tia OP1. Trong mẫu gồm vô số hạt, hoàn toàn có xác suất để cho một hạt khác cũng nằm ở vị trí sao cho chính mặt (hkl) đó (cùng khoảng cách dhkl) thỏa điều kiện vulf-bragg-mặt 2 nằm đối xứng với mặt 1 cho tia OP2



NHIỀU XẠ TỪ VẬT LIỆU ĐA TINH THỂ – PHƯƠNG PHÁP DEBYE

Lý luận tương tự thấy rằng còn rất nhiều hạt khác mà chính hệ (hkl) đó thoả điều kiện vulf-bargg, có thể hình dung chính những mặt (hkl) chiếm những vị trí tương tự của mặt 1 khi xoay mặt đó quanh trục XO trùng với tia sơ cấp. Như vậy các tia nhiễu xạ OP cũng xoay theo và tạo thành một nón nhiễu xạ có góc ở đỉnh là 2θ .



NHIỀU XẠ TỪ VẬT LIỆU ĐA TINH THỂ – PHƯƠNG PHÁP DEBYE

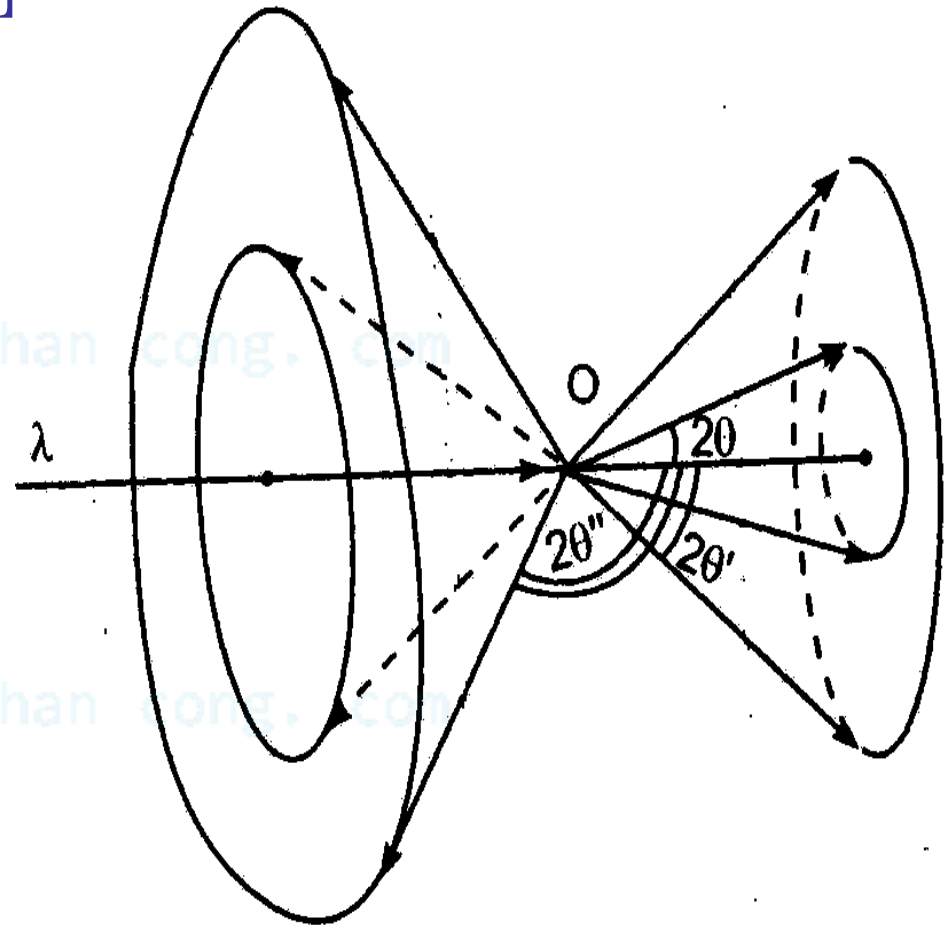
Ngoài mặt (hkl) còn có
các mặt $(hkl)'$, $(hkl)''$
Thoã mãn điều kiện vuf-
bragg với các góc nhiều
xạ khác nhau

$$2dhklsin\theta' = n\lambda,$$

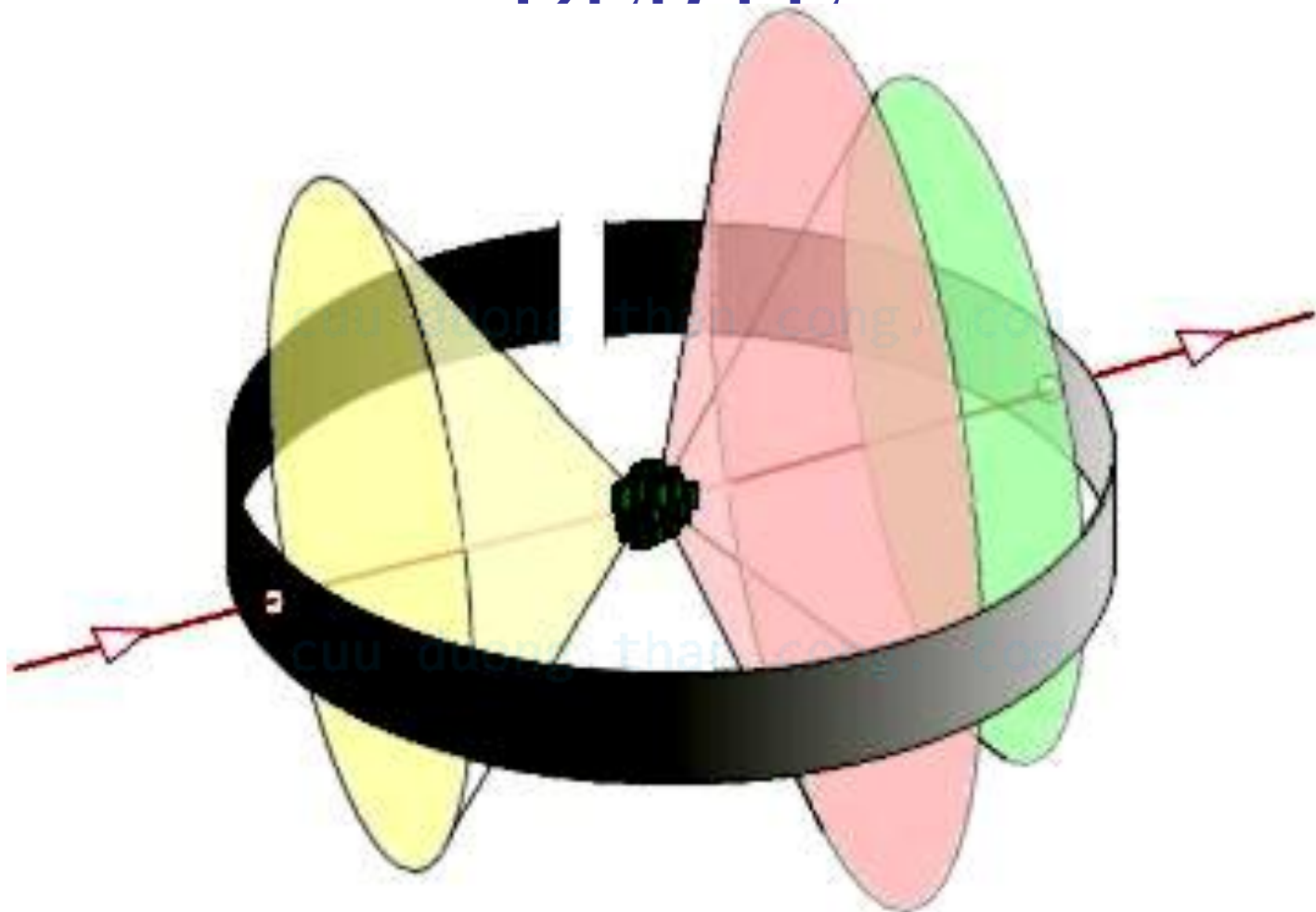
$$2dhklsin\theta'' = n\lambda,$$

$$2dhklsin\theta''' = n\lambda \text{vì vậy}$$

ngoài nón 4θ còn có
những nón $4\theta'$, $4\theta''$,
 $4\theta'''$...

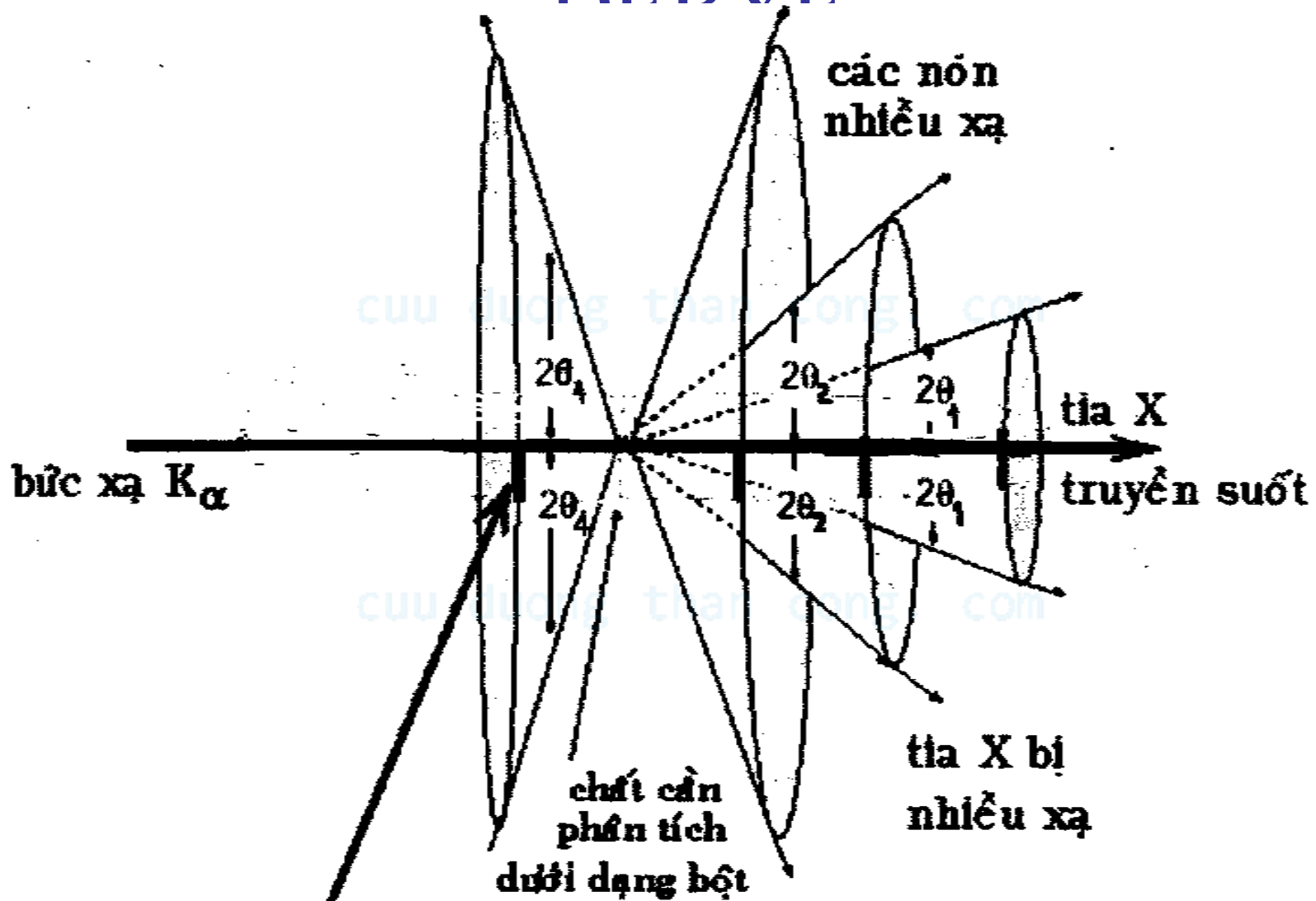


NHIỀU XẠ TỪ VẬT LIỆU ĐA TINH THỂ – PHƯƠNG PHÁP DERYFÉ



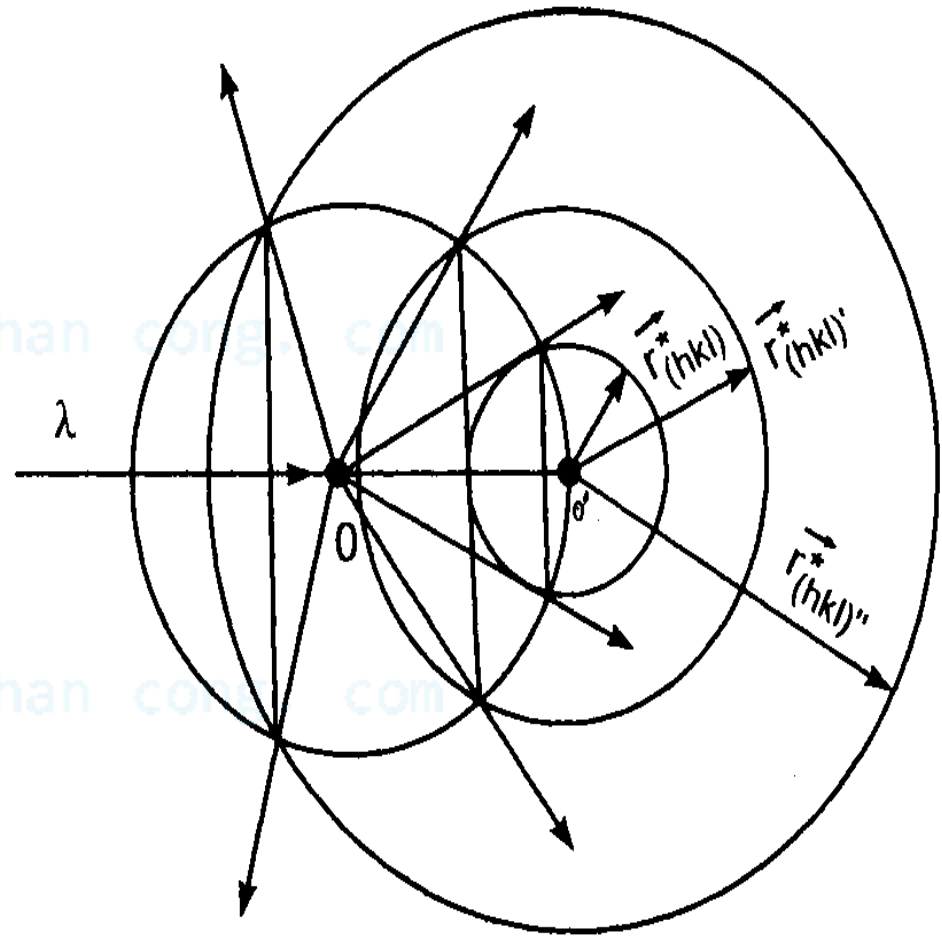
NHIỀU XẠ TỪ VẬT LIỆU ĐA TINH THỂ – PHƯƠNG PHÁP

ĐEDVE



NHIỀU XẠ TỪ VẬT LIỆU ĐA TINH THỂ – PHƯƠNG PHÁP DEBYE

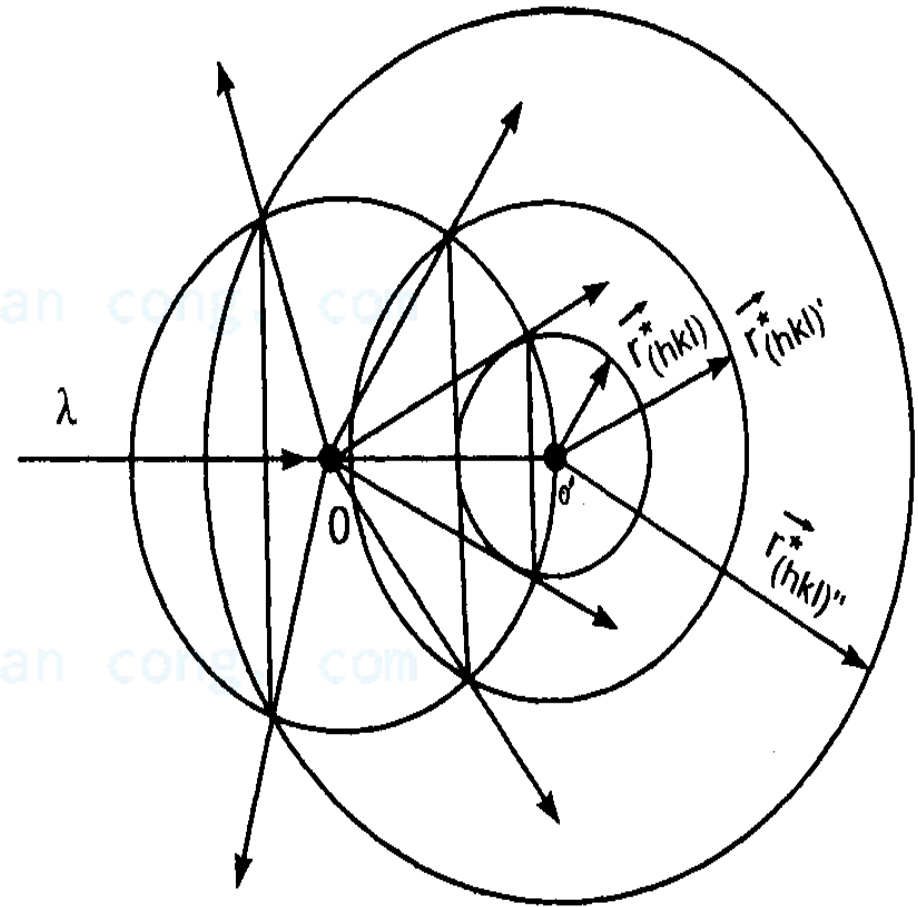
Cũng có thể giải thích
việc xuất hiện những
nón nhiễu xạ bằng
cầu Ewald và mạng
nghịch



NHIỀU XẠ TỪ VẬT LIỆU ĐA TINH THỂ – PHƯƠNG PHÁP

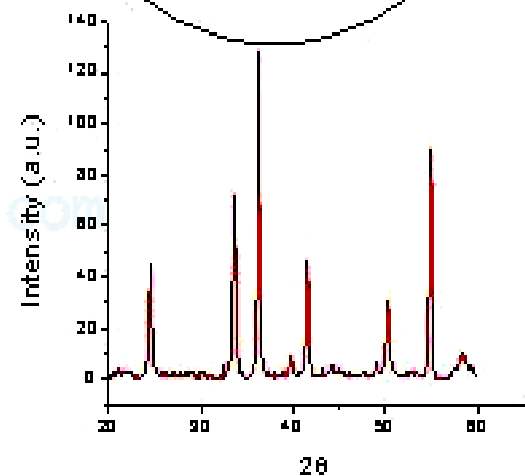
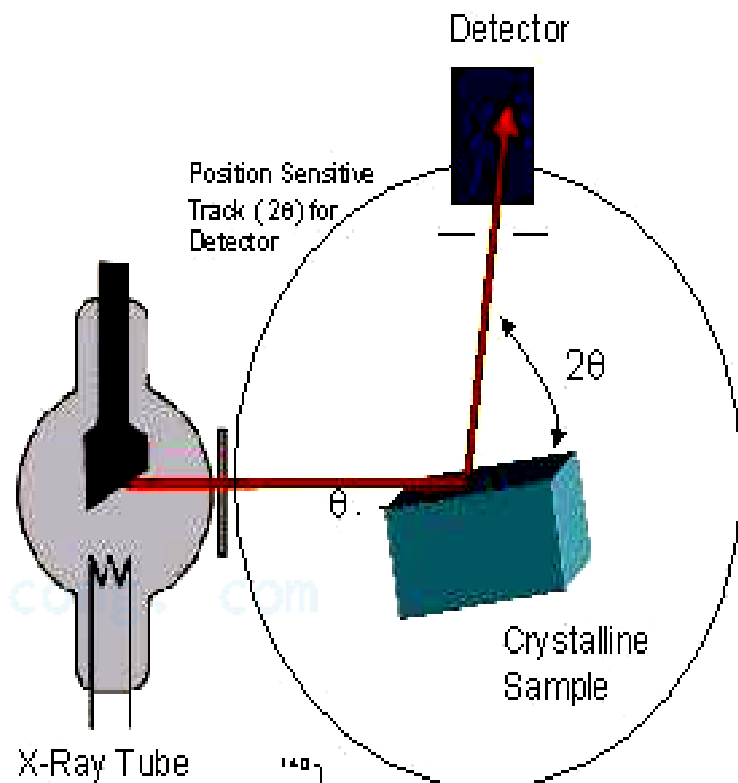
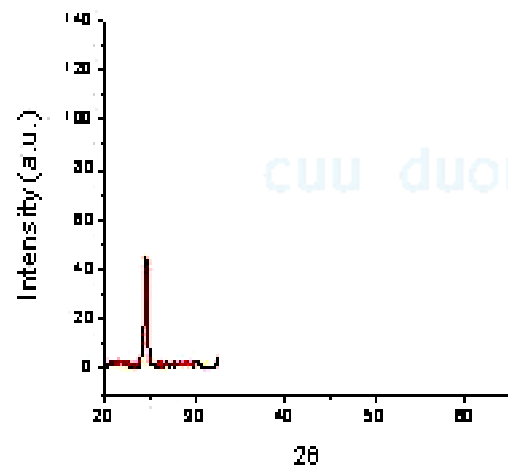
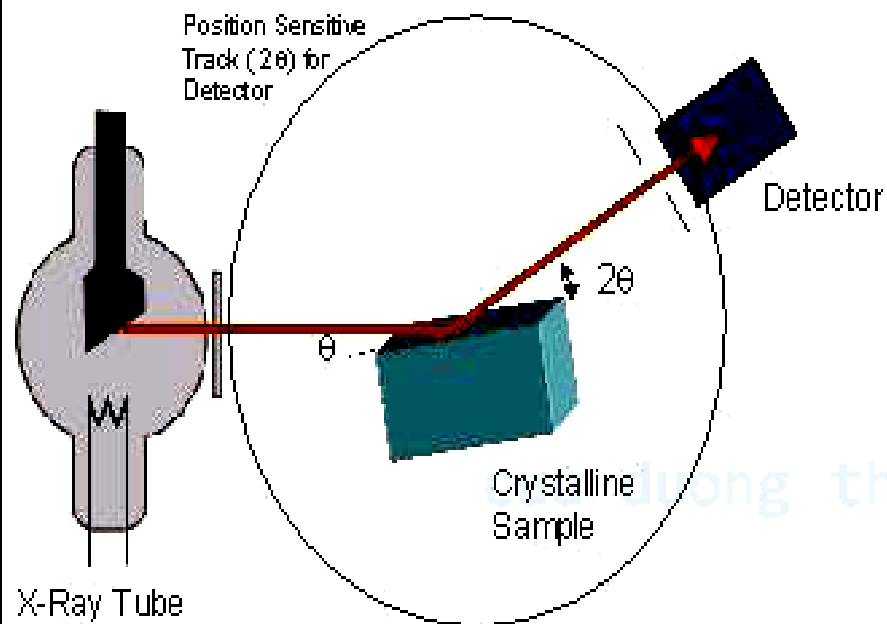
DERYF

Mặt (hkl) của các hạt tinh thể khác nhau không song song với nhau và định hướng một cách bất kì trong không gian, vì vậy vectơ của các hệ mặt đó dù xuất phát từ một gốc mạng nghịch $0'$ nhưng định hướng theo mọi phương và các nút đảo (đầu mút vectơ) vẽ nên một mặt cầu tâm $0'$, mặt cầu này cắt cầu nhiễu xạ theo một giao tuyến hình tròn. Nối tâm 0 của hình cầu Ewald với giao tuyến này (chứa nút đảo) thu được hệ thống các hình nón đỉnh 0 trực là tia sơ cấp.



CẤU TẠO VÀ NGUYÊN LÝ HOẠT ĐỘNG CỦA NHIỀU XẠ KẾ

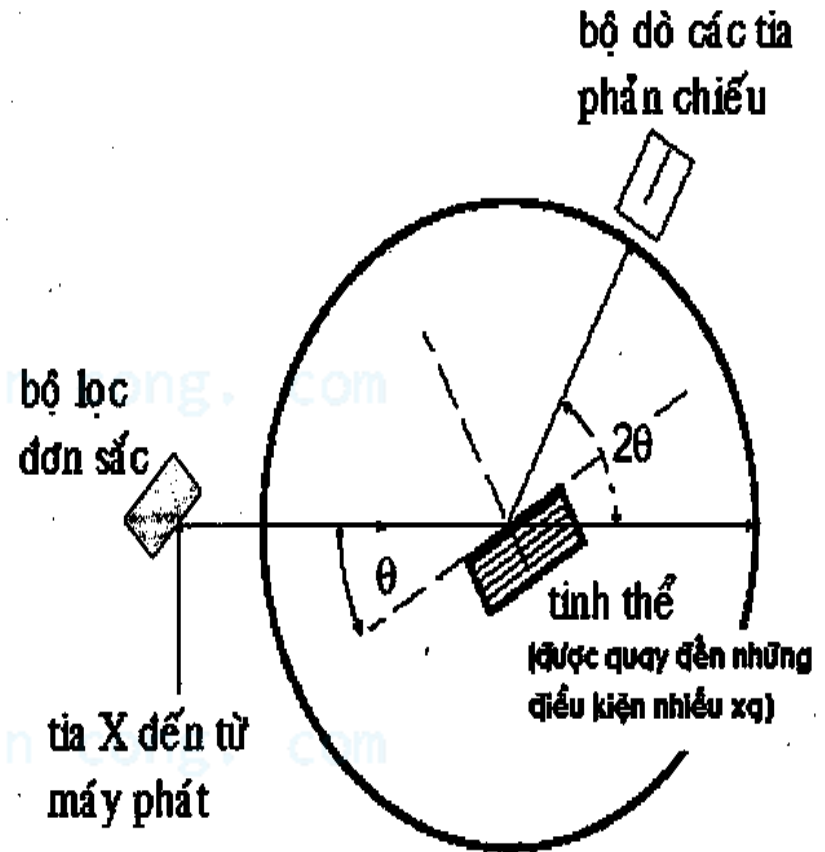




gồm có những bộ phận chính sau đây:

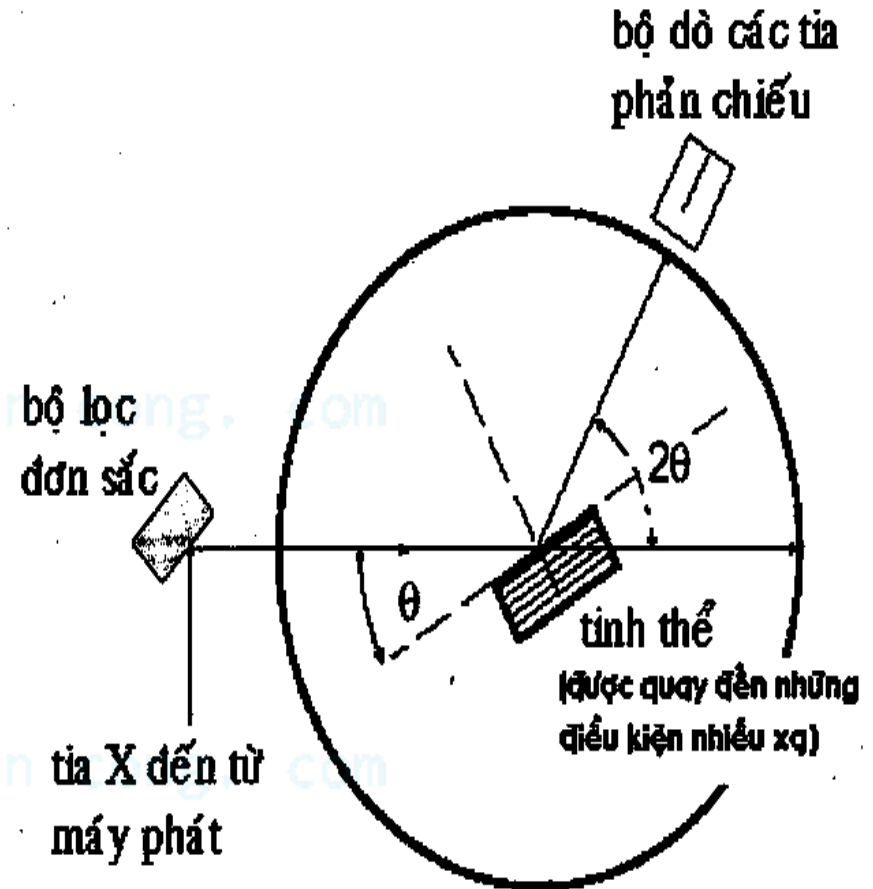
1. ống phát tia X
2. bộ lọc đơn sắc: chùm tia từ ống phát tia X gồm nhiều bước sóng. Thường dùng đơn tinh thể để đơn sắc hoá chùm tia (nghĩa là chùm tia chỉ còn một bước sóng duy nhất). Nguyên lý: trong đơn tinh thể, mỗi hệ mặt sẽ chọn một bước sóng nhất định để nhiễu xạ, chỉ còn chọn lọc một tia nhiễu xạ từ hệ mặt ta sẽ có chùm tia đơn sắc

Sơ đồ nhiễu xạ kế tia X



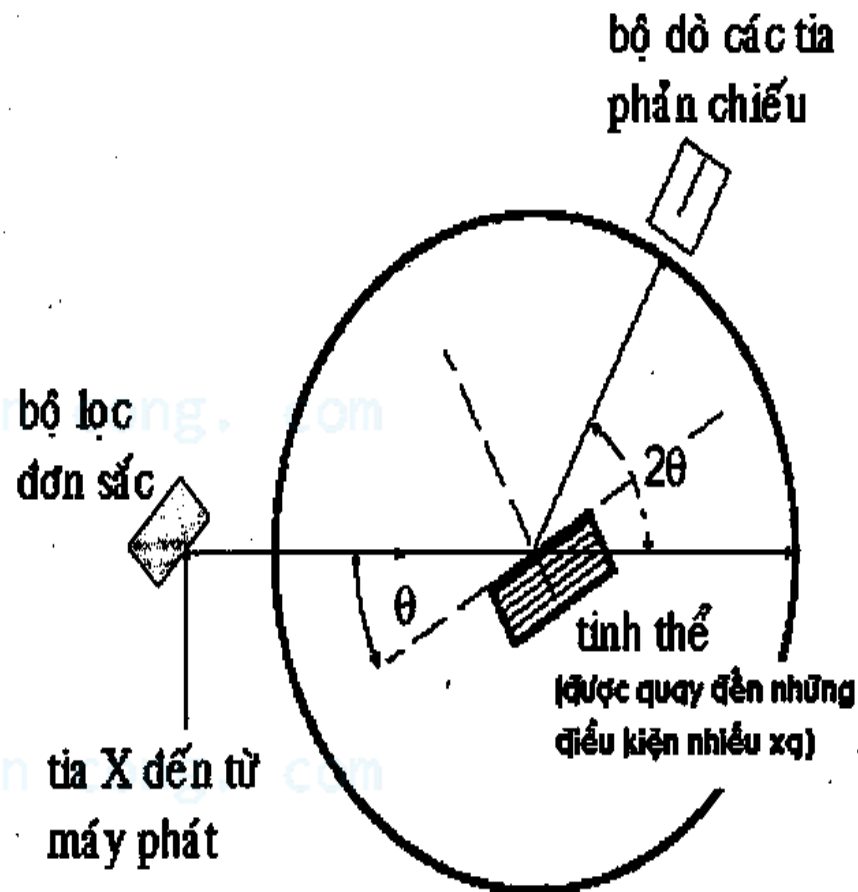
3. *giá đỡ mẫu*: gồm curvet với nhiều kích thước khác nhau để chứa mẫu bột hoặc mẫu khối mỏng được cắt ra từ vật liệu đa tinh thể. Giá đỡ mẫu cùng với mẫu có thể quay quanh vị trí để các hệ mặt đều rơi vào góc nhiễu xạ

Sơ đồ nhiễu xạ kế tia X

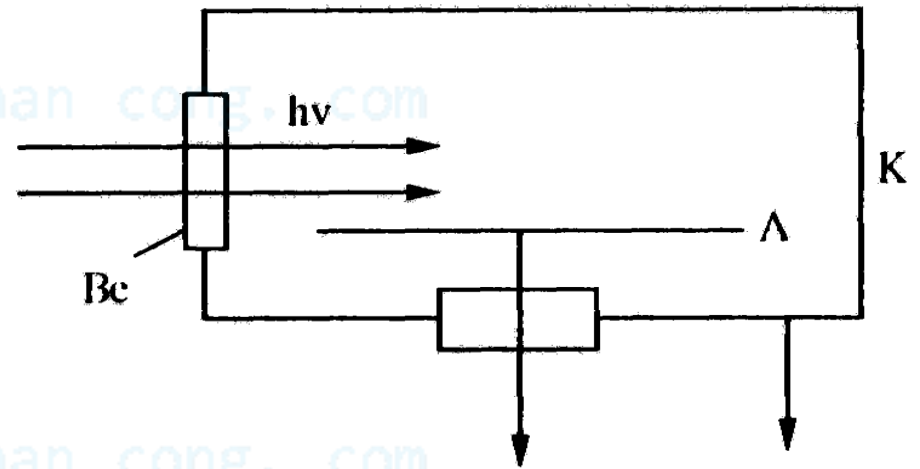


Sơ đồ nhiễu xạ kế tia X

4. *ống đếm*: dùng để ghi cường độ tia nhiễu xạ làm việc dựa trên nguyên lý iôn hoá chất khí chứa trong ống đếm bởi chùm tia X nhiễu xạ

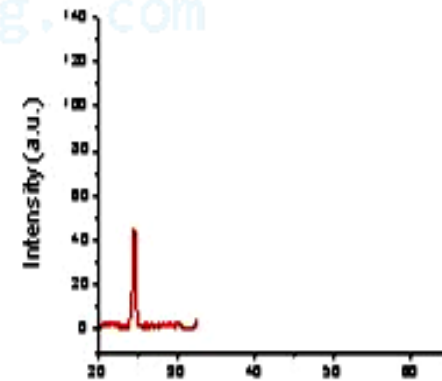
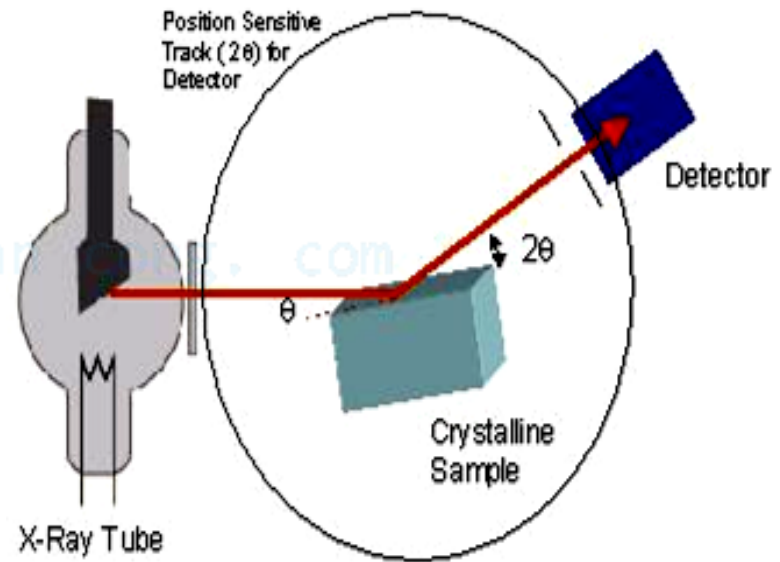


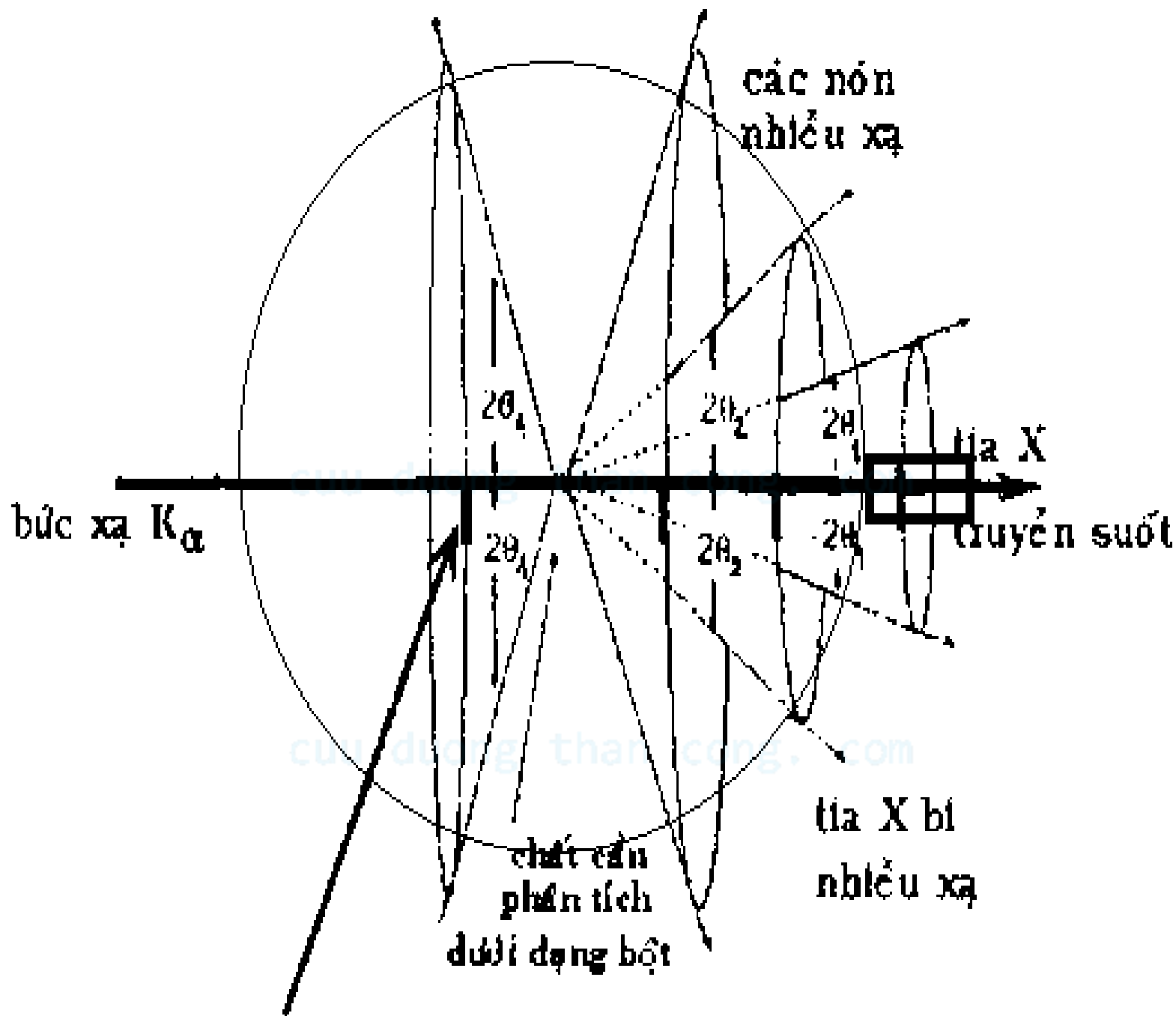
ống đếm: là một buồng
trụ chứa khí trơ (Ar,
Xe..) trong có 2 điện cực
Anode và Katode. Dòng
điện bên ngoài xuất
hiện phụ thuộc vào mức
độ iôn hóa của chùm tia
X nhiều xạ đi vào ống.



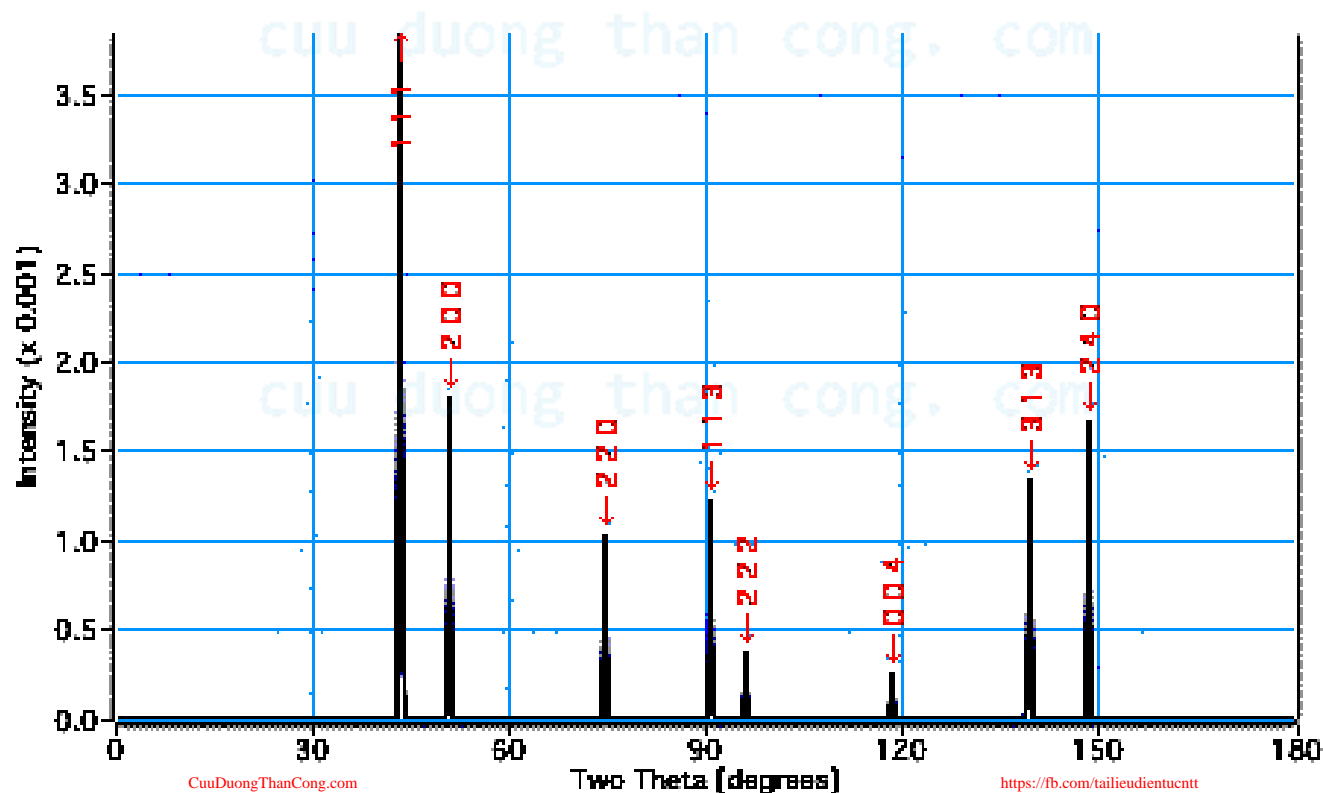
NHIỀU XẠ KẾ

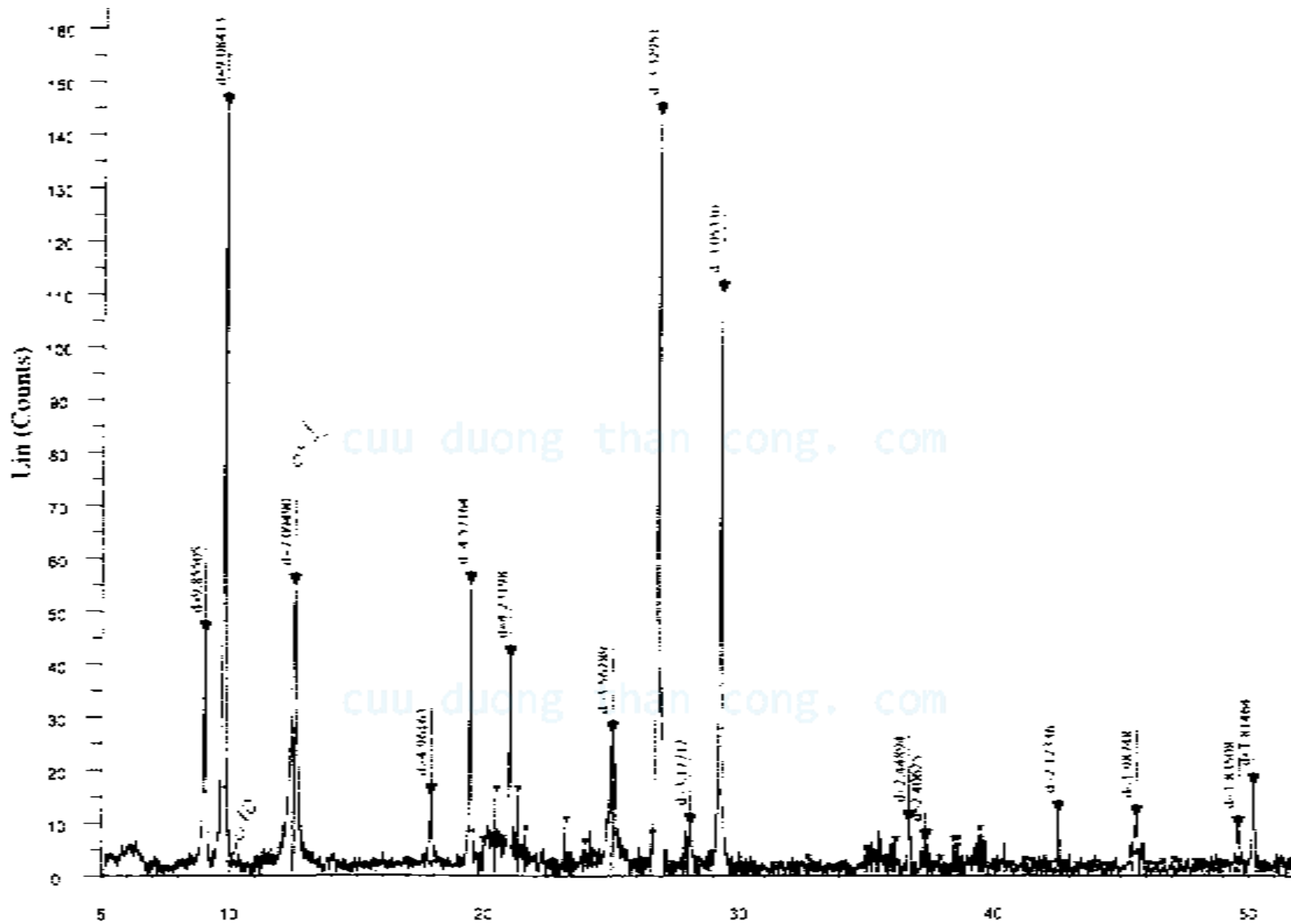
ống đếm quay từ góc 00 (vị trí của chùm xuyên thẳng) đến góc 1800 , khi đó tất cả các nón nhiễu xạ từ mẫu (nh nhiễu xạ từ các họ (hkl)) được ghi lại dưới dạng phổ





khi ống đếm gặp nón nhiều xạ cường độ dòng điện ngoài tăng vọt (do cường độ ở mạch ngoài phụ thuộc vào cường độ chùm tia nhiều xạ) và trên giản đồ nhiễu xạ xuất hiện một đỉnh.





PHÂN TÍCH PHỔ NHIỀU XẠ

- Những đặc trưng của phổ nhiễu xạ tia x
- Cơ sở ô mạng và thừa số cấu trúc
- Phổ chuẩn và ứng dụng trong phân tích định tính chất pha
- Phân tích định lượng pha
- Xác định kích thước nguyên tử, ion và các dạng lỗ hổng mạng tinh thể

NHỮNG ĐẶC TRƯNG CỦA PHỔ NHIỀU XẠ TIA X

- Phổ nhiễu xạ tia X XRD gồm những đỉnh (mũi, peak) mang chỉ số (hkl), các đỉnh này do các hệ nhiễu xạ theo điều kiện Vulf-Bragg
- Các hệ mặt có chỉ số (hkl) khác nhau, hoặc khác về đơn vị cấu trúc cấu tạo nên chúng vẫn nhiễu xạ trên cùng một vạch nếu có d giống nhau

NHỮNG ĐẶC TRƯNG CỦA PHỔ NHIỀU XẠ TIA X

- Các hệ có d lớn sẽ nhiễu xạ ở góc nhỏ và ngược lại. Từ trái qua phải các đỉnh có giá trị d giảm dần
- Trục tung biểu thị cường độ của đỉnh (peak), trục hoành biểu thị góc $2\theta_i$ (nửa nón nhiễu xạ của họ, hệ hoặc khác hệ nhưng cùng d)
- Biết góc $2\theta_i$ của mỗi đỉnh dễ dàng xác định d_i của chúng:

$$d_i = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_i}$$

NHỮNG ĐẶC TRƯNG CỦA PHỔ NHIỀU XẠ TIA X

- Sau khi chụp phổ người ta tính các giá trị d_i và lưu ý giá trị d_i của các vạch có cường độ mạnh
- Tiếp theo, phổ sẽ được phân tích định tính, phân tích cấu trúc (tính chính xác hằng số mạng), phân tích bán định lượng và định lượng. Việc phân tích định tính được hỗ trợ bởi ngân hàng phổ chuẩn chụp sẵn của đơn chất, pha tinh khiết và lưu trữ trong những phần mềm chuyên dụng

CƠ SỞ Ô MẠNG VÀ THỪA SỐ CẤU TRÚC

$$I(\theta) = I_0 \cdot A(\mu, \theta) \cdot L(\theta) \cdot P(\theta) F^2(hkl) e^{-2M} \cdot p \cdot V$$

Với F_{hkl} được tính như sau:

$$F_{hkl} = \sum_{ij} f_j e^{-i 2 \pi (hx_i + ky_i + lz_i)}$$

j : số loại đơn vị cấu trúc khác nhau tạo mạng tinh thể

i, x_i, y_i, z_i số nút cơ sở ô mạng của từng loại đơn vị cấu trúc và tọa độ từng nút

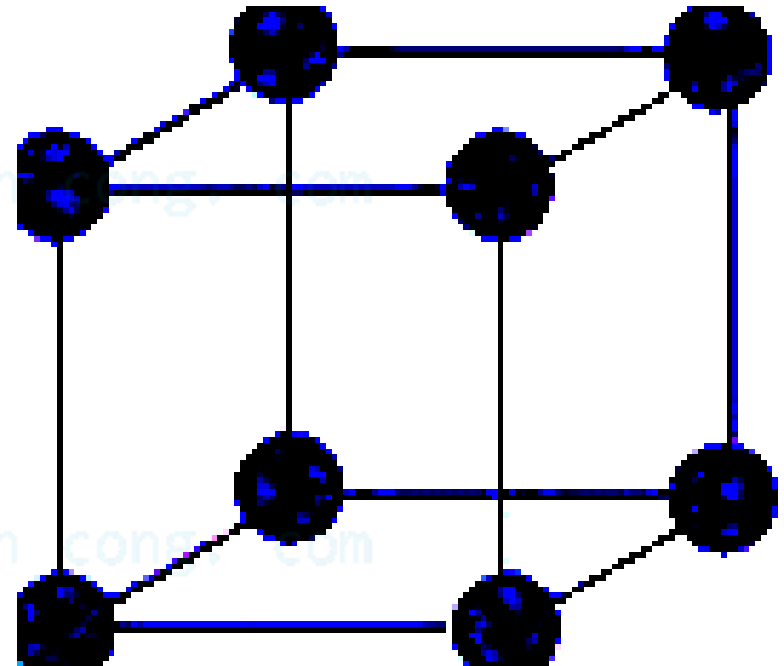
CƠ SỞ Ô MẠNG VÀ THỪA SỐ CẤU TRÚC

- Các hệ mặt có chỉ số h, k, l làm cho $F_{hkl}=0$ thì sẽ không nhiễu xạ được dù thỏa mãn điều kiện Vulf-Bragg (vạch bị tắt, vạch cấm) do:

$$F_{hkl} = 0 \Leftrightarrow I = 0$$

CƠ SỞ Ô MẠNG VÀ THỪA SỐ CẤU TRÚC

- **Bài toán 1**: tìm quy luật nhiễu xạ ô mạng dạng P chất A một loại đơn vị cấu trúc $j=1$
basis: $[[000]]$
 $F_{hkl} = f_A \cdot e^0 = f_A$
 F_{hkl} khác 0 với mọi giá trị h, k, l
tất cả các hệ mặt đều nhiễu xạ được



CƠ SỞ Ô MẠNG VÀ THỪA SỐ CẤU TRÚC

- **Bài toán 2:** tìm quy luật nhiễu xạ mạng tâm khối
chất A, $j=1$ (một loại đvct)

basis:

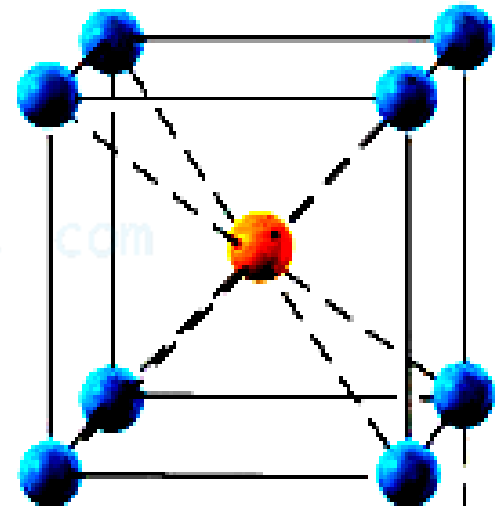
$$[[000]] \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right]$$

$$F_{hkl} = f_A \left(e^0 + e^{-i\pi(h+k+l)} \right)$$

$$F_{hkl} = f_A \left(1 + \cos \pi(h+k+l) \right)$$

$$\cos \pi(h+k+l) = -1 \Leftrightarrow F_{hkl} = 0$$

Do đó những hệ mặt có tổng $(h+k+l)$ lẻ sẽ không nhiễu xạ được như (100) , (010) , (001) , (111) ... (vạch cấm)



CƠ SỞ Ô MẠNG VÀ THỪA SỐ CẤU TRÚC

- **Bài toán 3:** tìm quy luật nhiễu xạ mạng tâm diện chất A, $j=1$ (một loại đvct)

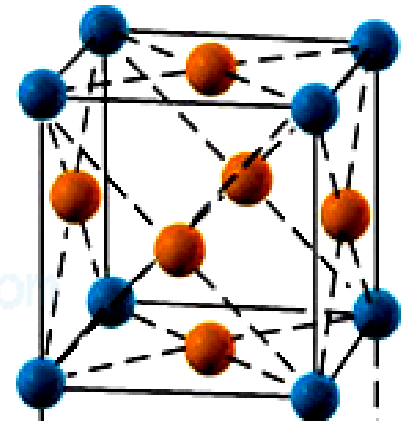
basis:

$$[[000]], \left[\left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right] \right], \left[\left[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right] \right], \left[\left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right]$$

$$F_{hkl} = f_A (1 + \cos \pi (h + k) + \cos \pi (k + l) + \cos \pi (l + h))$$

$$F_{hkl} = 0 \Leftrightarrow h, k, l \text{ có chẵn có lẻ}$$

những họ, hệ có h, k, l có chẵn có lẻ sẽ không nhiễu xạ được như: $(100)(110)(210)\dots$



CƠ SỞ Ô MẠNG VÀ THỪA SỐ CẤU TRÚC

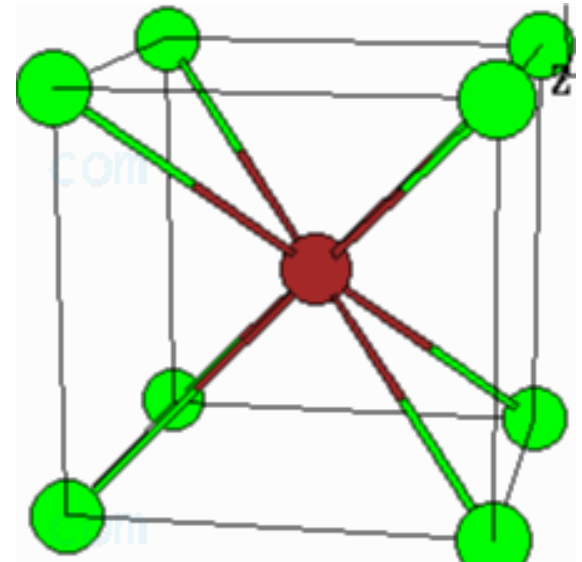
- **Bài toán 4:** tìm quy luật nhiễu xạ mạng CsCl

basis Cl: $[[000]]$; Cs: $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]]$

$$F_{hkl} = f_{Cl} + f_{Cs} \cos \pi (h + k + l)$$

$$F_{hkl} = f_{Cl} \pm f_{Cs} \neq 0$$

F_{hkl} khác 0 với mọi h, k, l
tất cả các hệ nhiễu xạ được



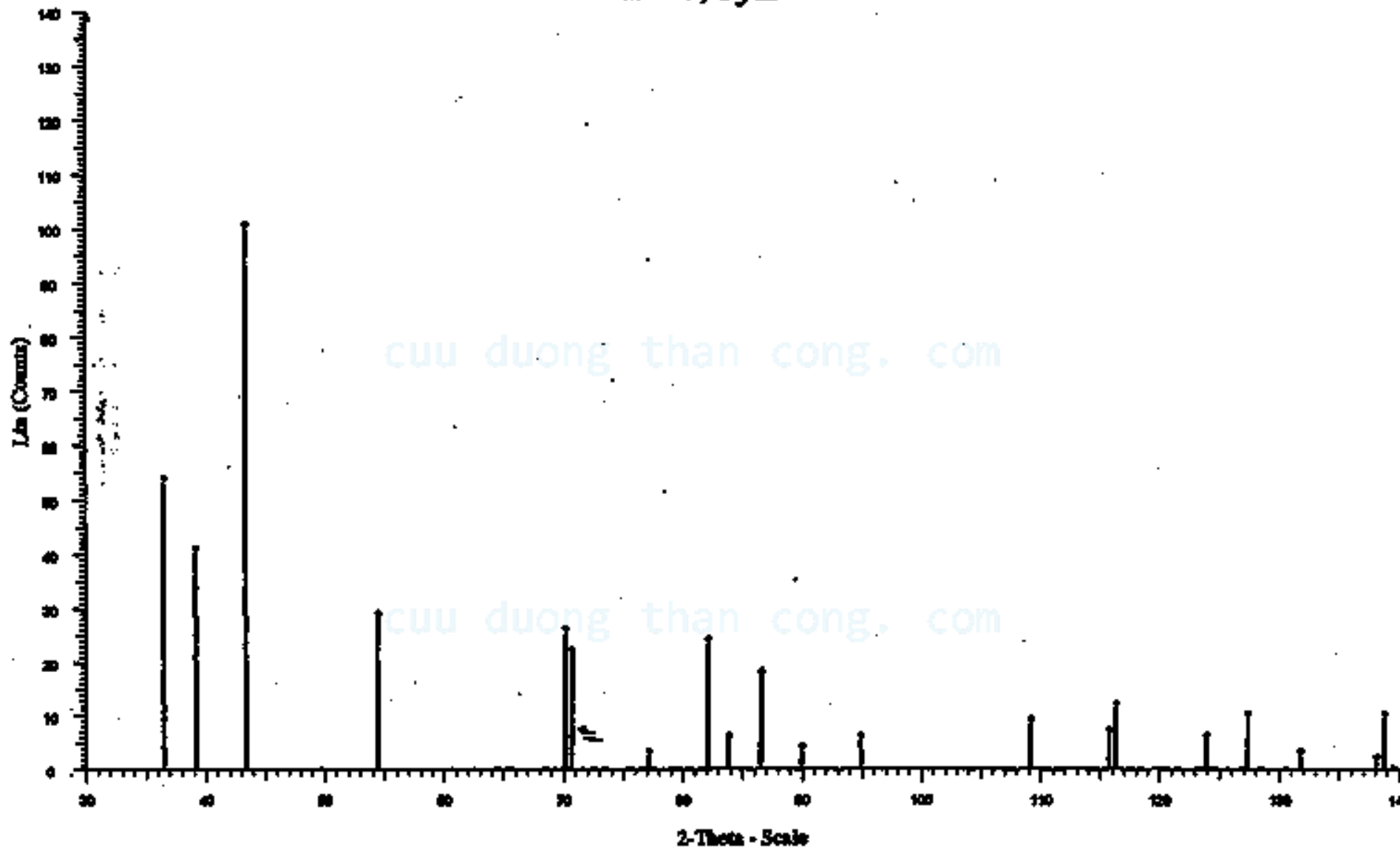
PHỔ CHUẨN

- Phổ chuẩn được chụp trên chất tinh khiết (đơn pha), được tính toán chi tiết các giá trị d_{hkl} và chỉ số (hkl) của từng đỉnh (peak)
- Phổ gồm những vạch là những đường thẳng tại cực trị nhiễu xạ không có bề rộng
- Mỗi phổ được kèm theo một bản thuyết minh, trong đó cho biết chi tiết về cấu trúc mạng, thông số mạng, thứ tự, chỉ số, giá trị d_{hkl} và cường độ từng vạch

PHỔ CHUẨN

- Hiện nay đã có phổ chuẩn của gần vài trăm ngàn chất tinh khiết được lưu trữ trong những phần mềm chuyên dụng
- Phổ chuẩn được ứng dụng chủ yếu trong phân tích định tính pha (chất) và phân tích bán định lượng
- Phổ chuẩn mang thông tin về cấu trúc tinh thể của một chất nên giúp ít rất nhiều trong phân tích pha sau khi định tính

Zinc, syn



③ 00-004-0821 (*) - 2 θ in, deg - Zn - data type 1 - Wavelength 1.5406 - Histogram - x 1.66280 - y 1.66280 - z 4.50780 - slope 93.080 - bias 00.800 - gain 120.880 - ParosPro - P994mm (194) - 2 - 30.4275 - 5th PEP 2.6 - F50x 180.0mm(1.20)

Pattern : 00-004-0831

Refinement = 1.540580

Quality : High

Zn

Zinc
Zinc, syn

Lattice : Hexagonal

S.G. : P6₃/mmc (194)

a = 2.66500

c = 4.94700

Z = 2

Mol. weight = 65.38

Volume /CD/ = 30.43

D_h = 7.136

D₀₀₁ = 7.050

M₀₀₁ = 3.20

θ (°)

i

h

k

l

2.47300

53

0

0

2

2.23800

40

1

0

0

2.09100

100

1

0

1

1.66700

26

1

0

2

1.54200

25

1

0

3

1.39200

21

1

1

0

1.29700

2

0

0

4

1.17200

23

1

1

2

1.15300

5

2

0

0

1.12300

17

2

0

1

1.09040

3

1

0

4

1.04500

5

2

0

2

0.94540

8

2

0

3

0.90930

6

1

0

5

0.90640

11

1

1

4

0.87220

5

2

1

0

0.85800

9

2

1

1

0.84370

2

2

0

4

0.82460

1

0

0

6

0.82250

9

2

1

2

Sample source or locality: Sample from New Jersey Zinc Company, Sterling Hill, New Jersey, USA.

Temperature of data collection: Pattern taken at 26 C.

Wavelength: 420°

Optical data: B=2.58

Color: Bright white

Analytic: Spectroscopic analysis shows hint traces of Pb, Cu, Mg, Si.

Data collection flag: Ambient.

PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH PHA, CHẤT

- **Vật liệu đa tinh thể đơn pha** (một pha) chỉ gồm một bộ vạch duy nhất của pha đó. Việc định tính pha đó tương đối đơn giản. Đầu tiên người ta tính các giá trị d_i của những vạch có cường độ mạnh (không ít hơn 3 vạch mạnh nhất) và so sánh d_i này với các d_i các vạch mạnh nhất của phổ chuẩn, nếu có sự trùng khít cả về giá trị và thứ tự cường độ (vạch mạnh nhất của phổ chuẩn trùng với vạch mạnh nhất của phổ chất nghiên cứu, vạch mạnh thứ 2 của phổ chuẩn trùng với vạch mạnh thứ 2 của phổ chất nghiên cứu, tương tự đối với vạch thứ 3...) lúc đó tên của chất cần định tính chính là tên của chất trên phổ chuẩn

PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH PHA, CHẤT

- **Đối với vật liệu đa tinh thể đa pha** việc định tính phức tạp hơn rất nhiều do những phổ của các pha khác nhau chồng chất trên một phổ chung, chúng ta chưa rõ có bao nhiêu pha và vạch nào là của pha nào., trong trường hợp này ta không thể lấy 3 vạch mạnh nhất trên phổ cần phân tích làm chuẩn trong phép định tính nữa (vì vạch có cường độ yếu có thể là vạch mạnh nhất của pha nào đó và ngược lại, các vạch mạnh nhất trên phổ lại chưa hẳn thuộc về một pha...)

PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH PHA, CHẤT

Việc phân tích định tính vật liệu đa pha ở dạng bột hay khối đều được thực hiện theo những bước sau đây:

- Tính d_i của tất cả các vạch trên phổ
- Lấy d_i của 3 vạch mạnh nhất của phổ chuẩn so sánh với d_i vừa tính được trên phổ nghiên cứu, nếu có sự trùng giá trị với 3 vạch nào đó trên phổ nghiên cứu thì phải trùng theo đúng thứ tự cường độ trong những vạch đã trùng (vạch mạnh nhất phổ chuẩn trùng với vạch mạnh nhất của 3 vạch đã trùng, vạch mạnh thứ 2 của phổ chuẩn phải trùng với vạch mạnh thứ 2 trong 3 vạch đã trùng, tương tự đối với vạch mạnh thứ 3...), khi điều này xảy ra thì tất cả những vạch còn lại của phổ chuẩn sẽ trùng với một loạt vạch khác trên phổ nghiên cứu, ta đã xác định được một pha, chất. Loại bỏ các vạch đã xác định, làm tương tự đối với những vạch còn lại để xác định được tất cả các pha trong mẫu.

PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH PHA, CHẤT

- Sau khi định tính tất cả các pha có mặt trong mẫu, với bảng thuyết minh kèm theo của phổ chuẩn ta sẽ biết được tất cả các thông tin vi cấu trúc của pha đó (kiểu mạng tinh thể, thông số mạng...)

PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG PHA

- Một pha cho một bộ vạch nhất định không phụ thuộc vào sự có mặt của pha khác trong mẫu
- Vạch mạnh nhất của phổ nhiễu xạ của một pha được sử dụng để phân tích định lượng
- Tỷ số cường độ của các vạch mạnh nhất của các pha khác nhau thay đổi tùy thuộc vào hàm lượng của chúng có trong mẫu

$$I(\theta) = I_0 \cdot A(\mu, \theta) \cdot L(\theta) \cdot P(\theta) F^2(hkl) e^{-2M} \cdot p \cdot V$$

PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG PHA

Phương pháp chuẩn ngoài

- Dùng mẫu chuẩn ngoài với hàm lượng đã biết của pha cần phân tích định lượng
- So sánh I_p với $I_{p'}$ của cùng vạch đó (vạch mạnh nhất) trong một mẫu đã biết $C_{p'}$:

$$\frac{I_p}{I_{p'}} = K \cdot \frac{C_p}{C_{p'}}$$

nếu mẫu chuẩn là tinh khiết ta có $C_{p'}=1$ khi đó:

$$\frac{I_p}{I_{p'}} = K \cdot C_p$$

PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG PHA

Phương pháp chuẩn trong

- Người ta cũng so sánh hai mẫu mà trong đó một mẫu chứa một lượng đã biết của pha P. Sau đó người ta trộn vào 2 mẫu này một pha tinh thể làm chuẩn với hàm lượng đã biết C_r và $C_{r'}$
- Chất chọn làm chuẩn phải có vạch rõ nét (thường là Al_2O_3). Ta có quan hệ sau đây:

$$C_P = \left(\frac{C_{P'}}{C_{r'}} \cdot \frac{I_{r'}}{I_{P'}} \right) \cdot C_r \cdot \frac{I_P}{I_r} = K \cdot \frac{I_P}{I_r}$$

XÁC ĐỊNH KÍCH THƯỚC NGUYÊN TỬ, ION, LỖ HỔNG

- Xác định d_{hkl} theo phương xếp chặt nhất từ đó sẽ tính được kích thước ion hay nguyên tử: $d_{hkl}=2r$ từ đó $r=d_{hkl}/2$
- Khi có kích thước của ion hay nguyên tử, việc xác định kích thước lỗ hổng tạo bởi chúng tương đối đơn giản phụ thuộc vào dạng lỗ hổng (4 mặt, 8 mặt, dạng khối...)