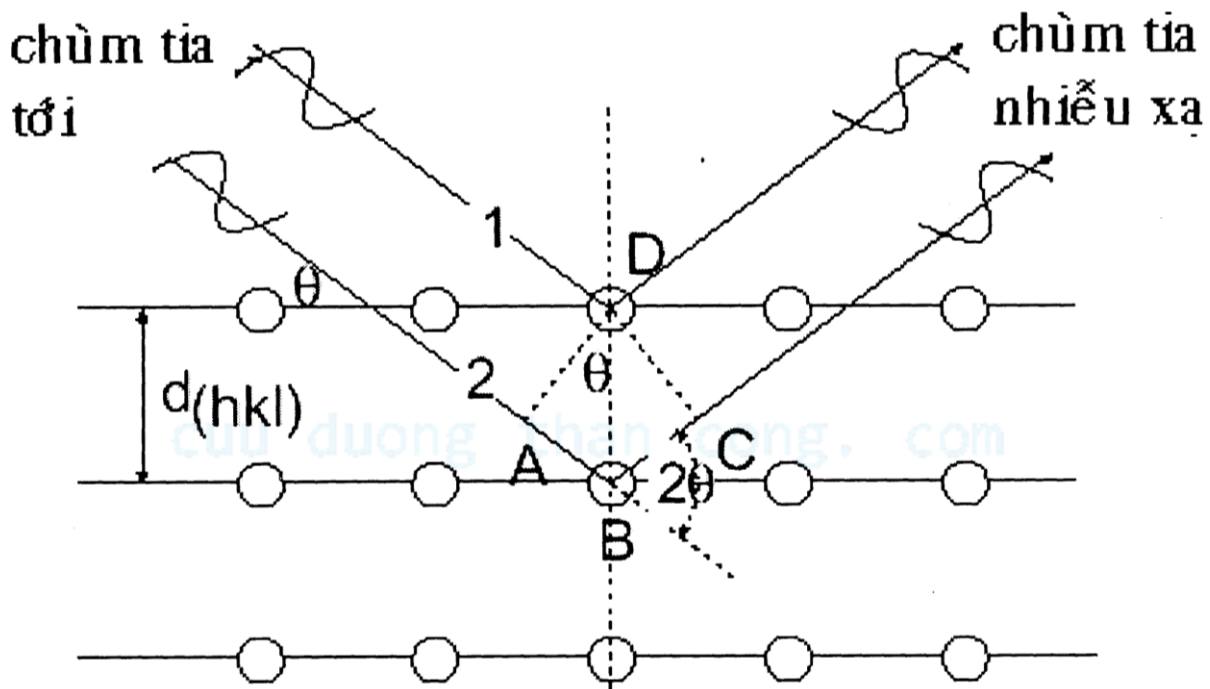


PHỔ NHIỀU XẠ TIA X

LÝ THUYẾT CƠ SỞ

1. Phương trình Vulf-Bragg và phản xạ có chọn lọc:

- 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 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:*



hiệu quang lộ giữa tia 1 và tia 2: $AB + CD = 2AB = 2d_{hkl}\sin\theta$

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

- 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-Bragg thì mới quan sát được *cực đại giao thoa-tia nhiễu xạ*

2. cường độ tia nhiễu xạ 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:

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

I_0 - cường độ chùm tia ban đầu

$A(\theta)$ - số nhân hấp thụ: μ, θ là hệ số hấp thụ của mẫu và góc phản xạ Bragg tương ứng

$$L(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$$

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

e^{-2M} số nhân nhiệt độ: do dao động nhiệt của các nguyên tử quanh vị trí

cân bằng $\overline{U_s^2}$ trong đó $\overline{U_s^2}$ là thành phần dịch chuyển trung bình theo 3 phương

p – (cũng thường được kí hiệu là m)-tác nhân lặp lại: 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

3. Cường độ tán xạ trên một tinh thể nhỏ:

- Trong phần này sẽ xem xét cường độ tia nhiễu xạ trên một hạt tinh thể và ảnh hưởng của kích thước hạt đến bề rộng profile nhiễu xạ
- Cường độ tán 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

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

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

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

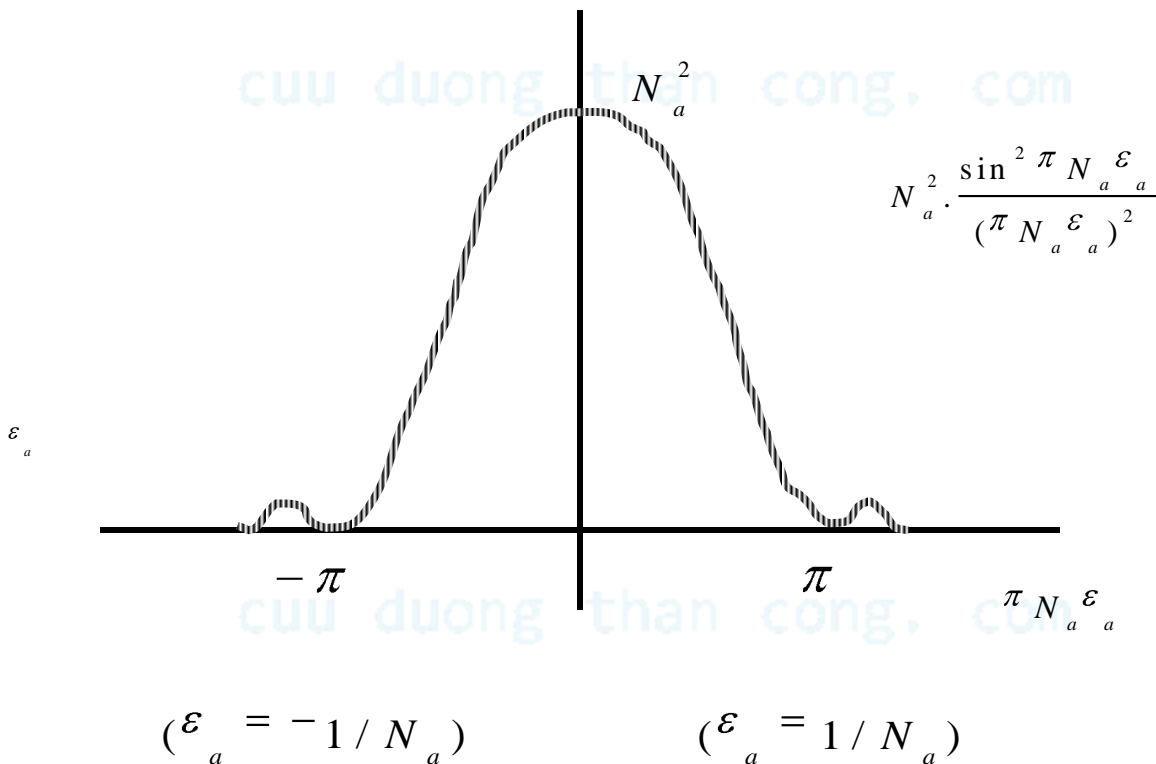
N là tổng số nguyên tử trong tinh thể hoặc tổng số ô mạng có trong tinh thể (đối với ô đơn giản)

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

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

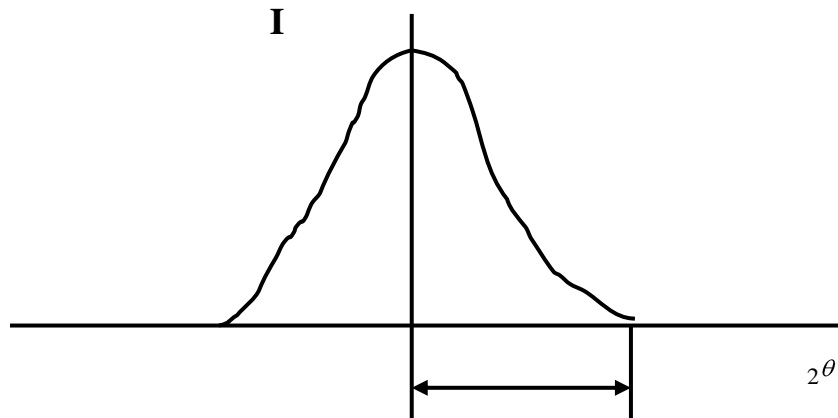
xét một phần đồ thị của hàm (2) theo ε_a :

$$\frac{\sin^2 \pi N_a \varepsilon_a}{\sin^2 \pi \varepsilon_a} \approx N_a^2 \cdot \frac{\sin^2 \pi N_a \varepsilon_a}{(\pi N_a \varepsilon_a)^2} \quad (\text{do } \varepsilon_a \text{ rất bé})$$



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. Tóm lại, tại góc $\theta = 0$ và lân cận nó, cường độ tia nhiễu xạ phân bố theo đồ thị sau:



4. mạng nghịch và cầu nhiễu xạ Ewald:

- mạng nghịch là mạng liên hiệp phức của mạng thuận được đặc trưng bởi 3
→ → →

vectơ cơ sở a^*, b^*, c^* . Mạng nghịch có 3 tính chất cơ bản:

- mỗi bán kính vectơ mạng nghịch chỉ phương của hệ mặt mạng thuận, vuông góc với hệ mặt này
- trị tuyệt đối của bán kính vectơ mạng nghịch bằng nghịch đảo của d_{hkl} (khoảng cách giữa những mặt song song của hệ mặt mạng thuận)

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

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

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

- tích của những vectơ mạng nghịch và mạng thuận cùng tên bằng 1, khác tên bằng 0

- kích thước của một nút mạng nghịch tỉ lệ nghịch với kích thước hạt tinh thể và được xác định theo biểu thức sau:

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

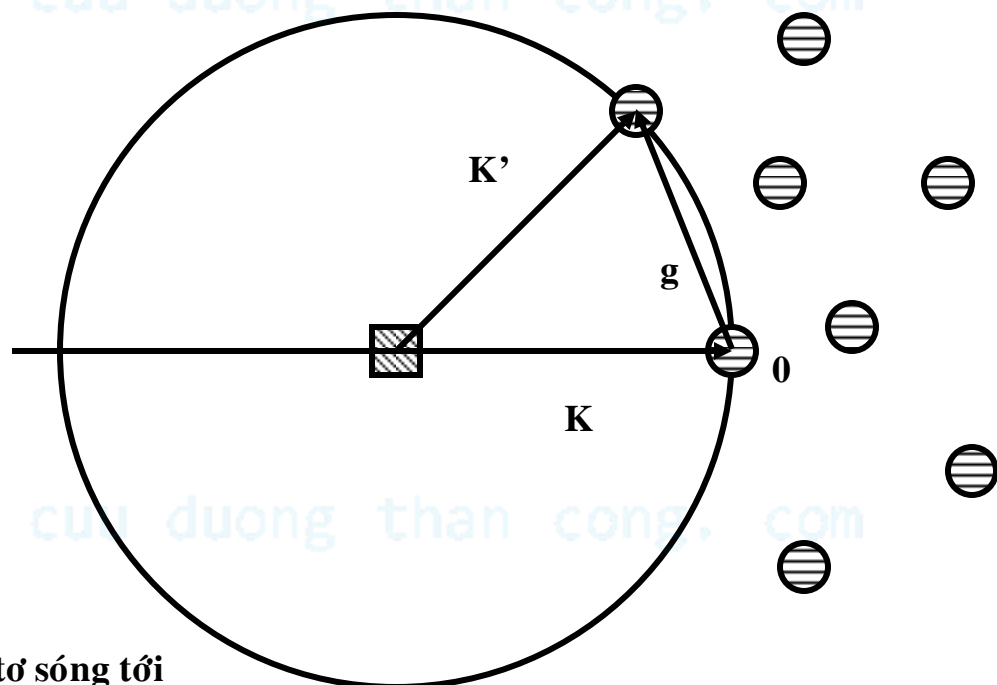
N_a, N_b, N_c là kích thước hạt tinh thể theo chiều a, b, c

- cầu nhiễu xạ Ewald: là một mặt cầu có bán kính bằng $\frac{1}{\lambda}$

-Nếu mẫu ở tại vị trí tâm mặt cầu thì tia tới đi qua tâm mặt cầu (đi qua mẫu) và cắt cầu tại nút số 0 của mạng nghịch, đây cũng chính là gốc tọa độ của mạng nghịch.

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

-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

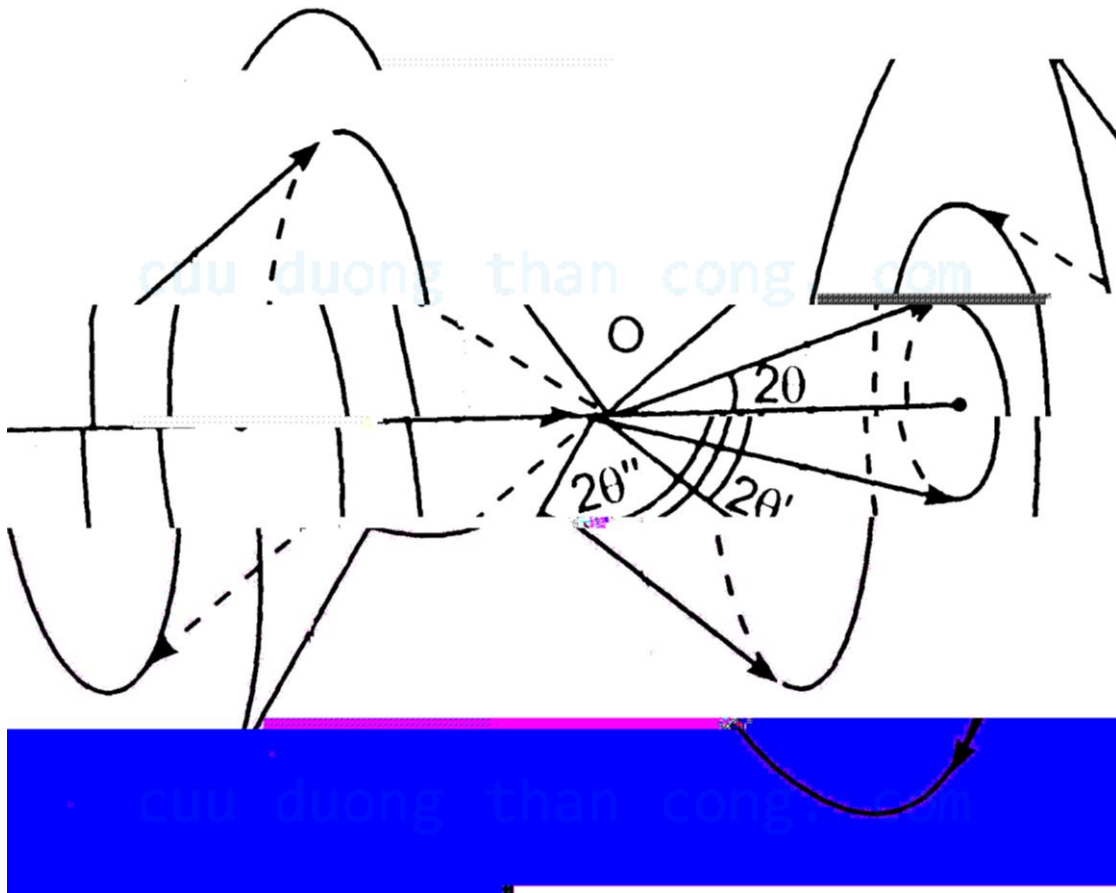


K, K' là vectơ sóng tới

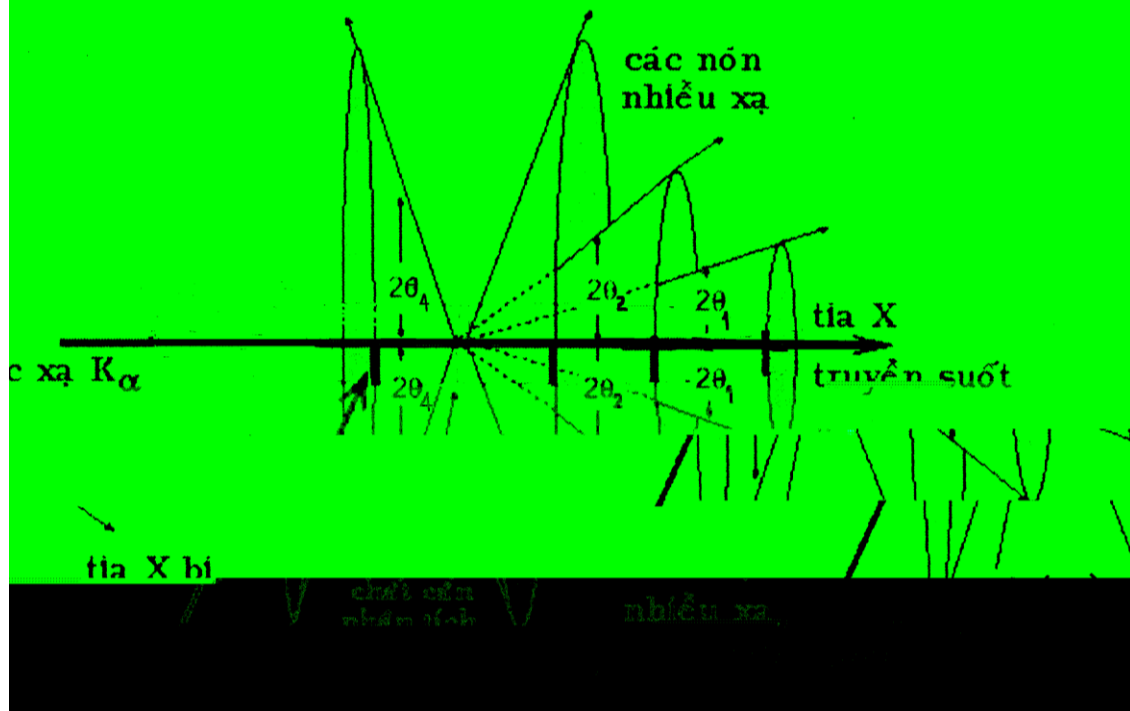
và sóng tán xạ-phương của tia nhiễu xạ

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

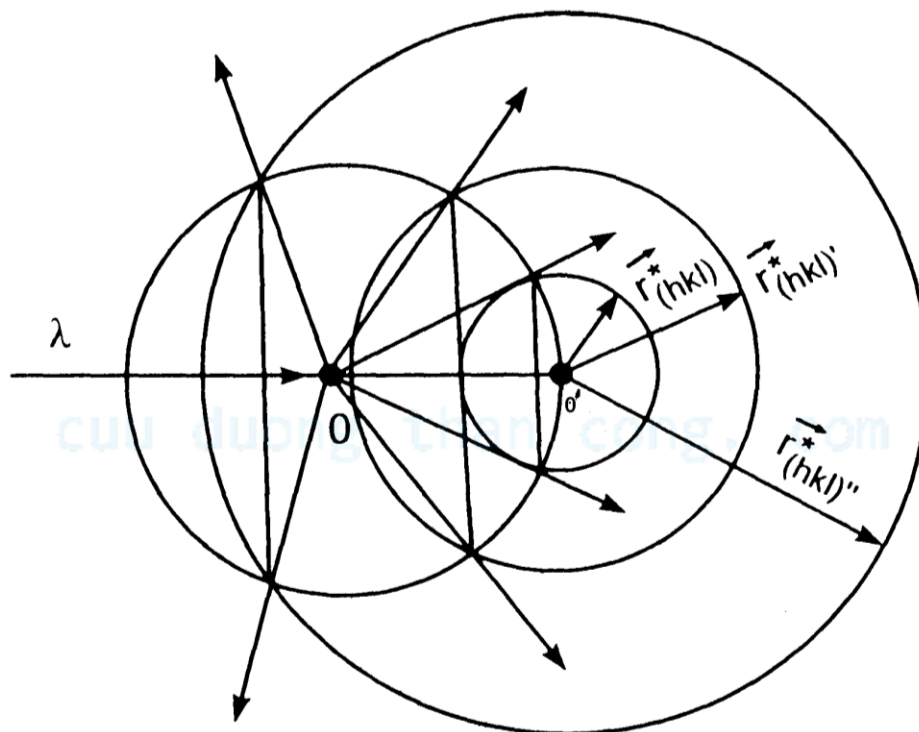
- Ngoài mặt (hkl) còn có các mặt $(hkl)'$, $(hkl)''$ Thỏa mãn điều kiện vuf-bragg với các góc nhiễu xạ khác nhau $2d_{hkl}\sin\theta'=n\lambda$,
 $2d_{hkl}\sin\theta''=n\lambda$, $2d_{hkl}\sin\theta'''=n\lambda$ vì vậy ngoài nón 4θ còn có những nón $4\theta'$, $4\theta''$, $4\theta'''$...



Phương pháp nhiễu xạ tia X Debye - Scherrer



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



mặt (hkl) của các hạt tinh thể khác nhau không song song với nhau và định

$\rightarrow *$

hướng một cách bất kì trong không gian, vì vậy vectơ r_{hkl} của các hệ mặt đó đều xuất phát từ một gốc mạng nghịch $0'$ nhưng định hướng theo mọi phương và

$\rightarrow *$

các nút đảo (ngọn của vectơ r_{hkl}) 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 trục là tia sơ cấp.

6. cấu tạo và nguyên lý hoạt động của nhiễu xạ kế:



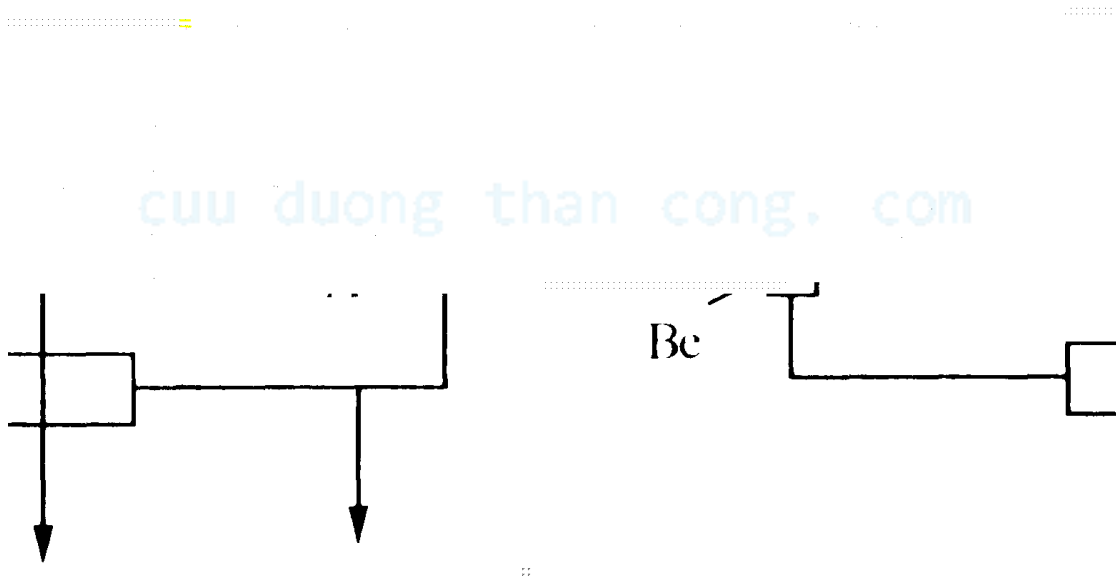
gồm có những bộ phận chính sau đây:

-ống phát tia X

-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

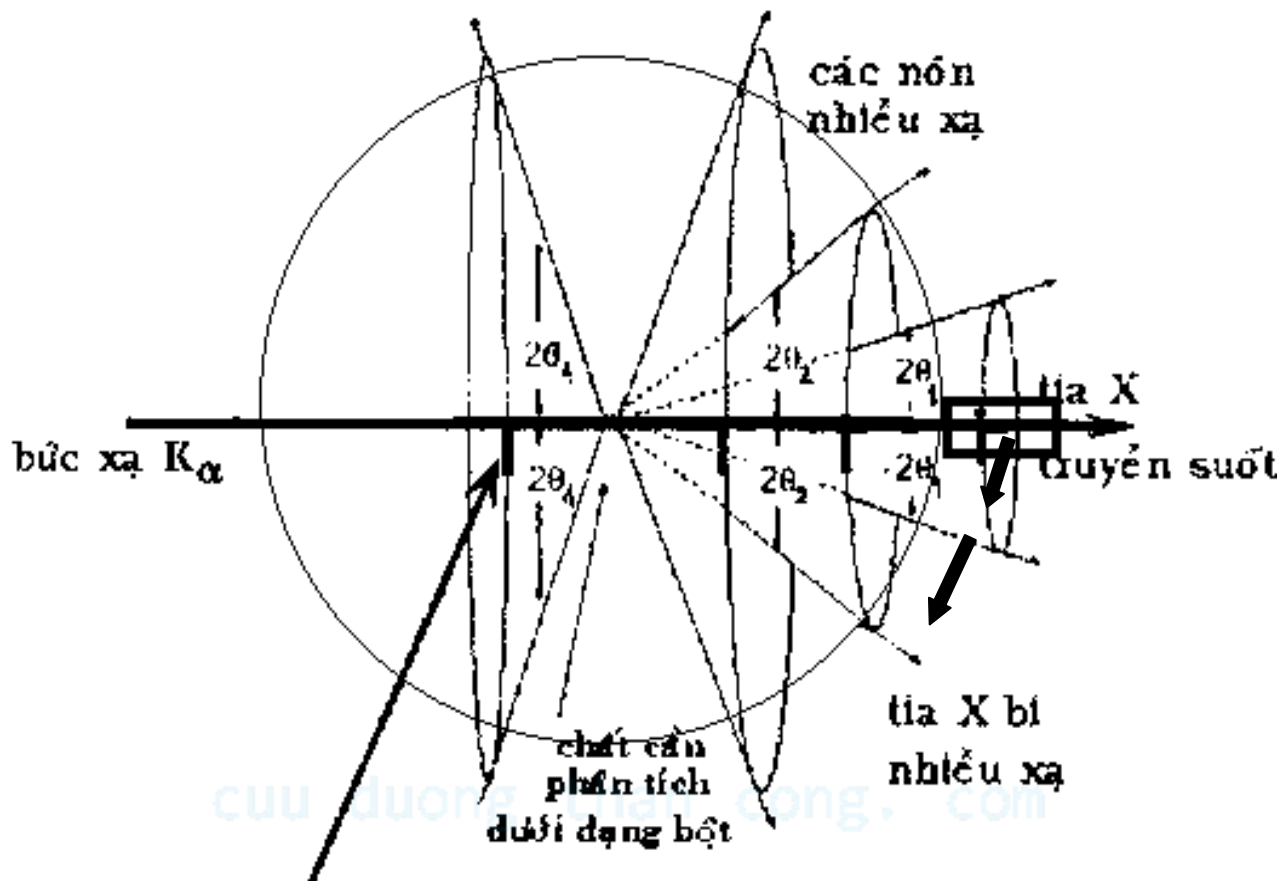
-giá đỡ mẫu: gồm curvet với nhiều kích thước khác nhau để chứa mẫu bột hoặc mẫu khối mỏng được cắt ra từ vật liệu đa tinh thể. Giá đỡ mẫu cùng với mẫu có thể quay quanh vị trí để các hệ mặt đều rơi vào góc nhiễu xạ

-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

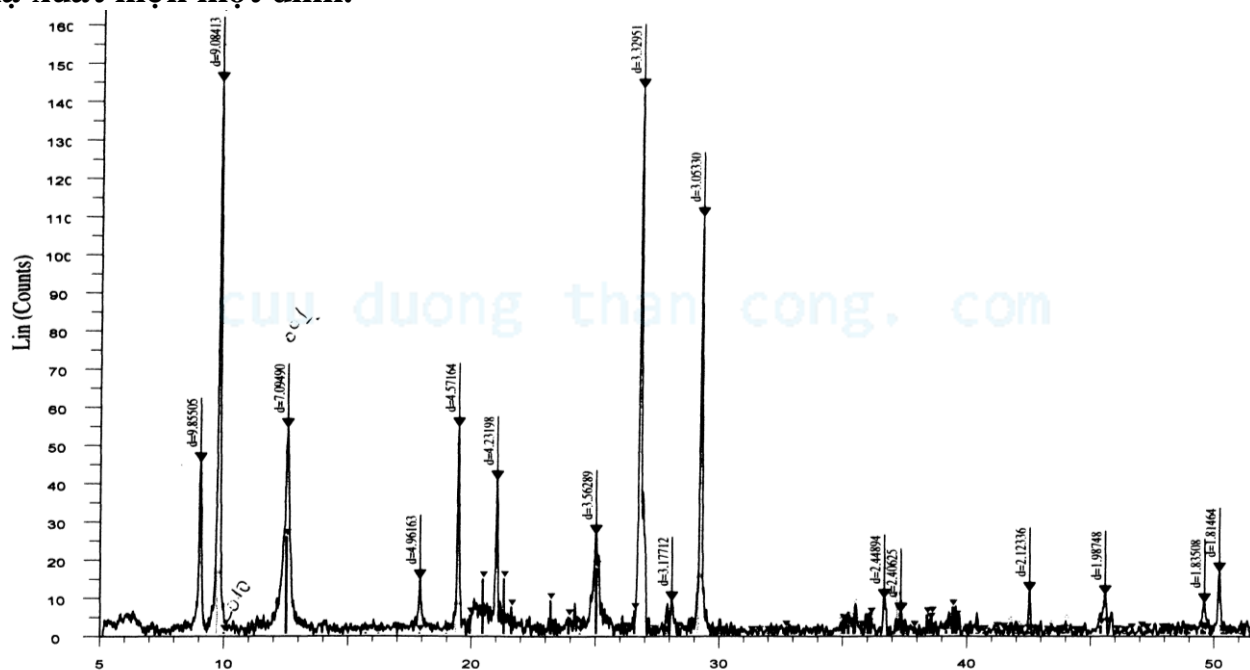


là một buồng trụ chứa khí trơ (Ar, Xe..) trong có 2 điện cực Anode và Katode. Dòng điện bên ngoài xuất hiện phụ thuộc vào mức độ iôn hóa của chùm tia X nhiễu xạ đi vào ống.

-ống đếm quay từ góc 0^0 (vị trí của chùm xuyên thẳng) đến góc 180^0 , khi đó tất cả các nón nhiễu xạ từ mẫu (nhiễu xạ từ các họ (hkl)) được ghi lại dưới dạng phổ



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



cuu duong than cong. com

cuu duong than cong. com