



**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии  
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

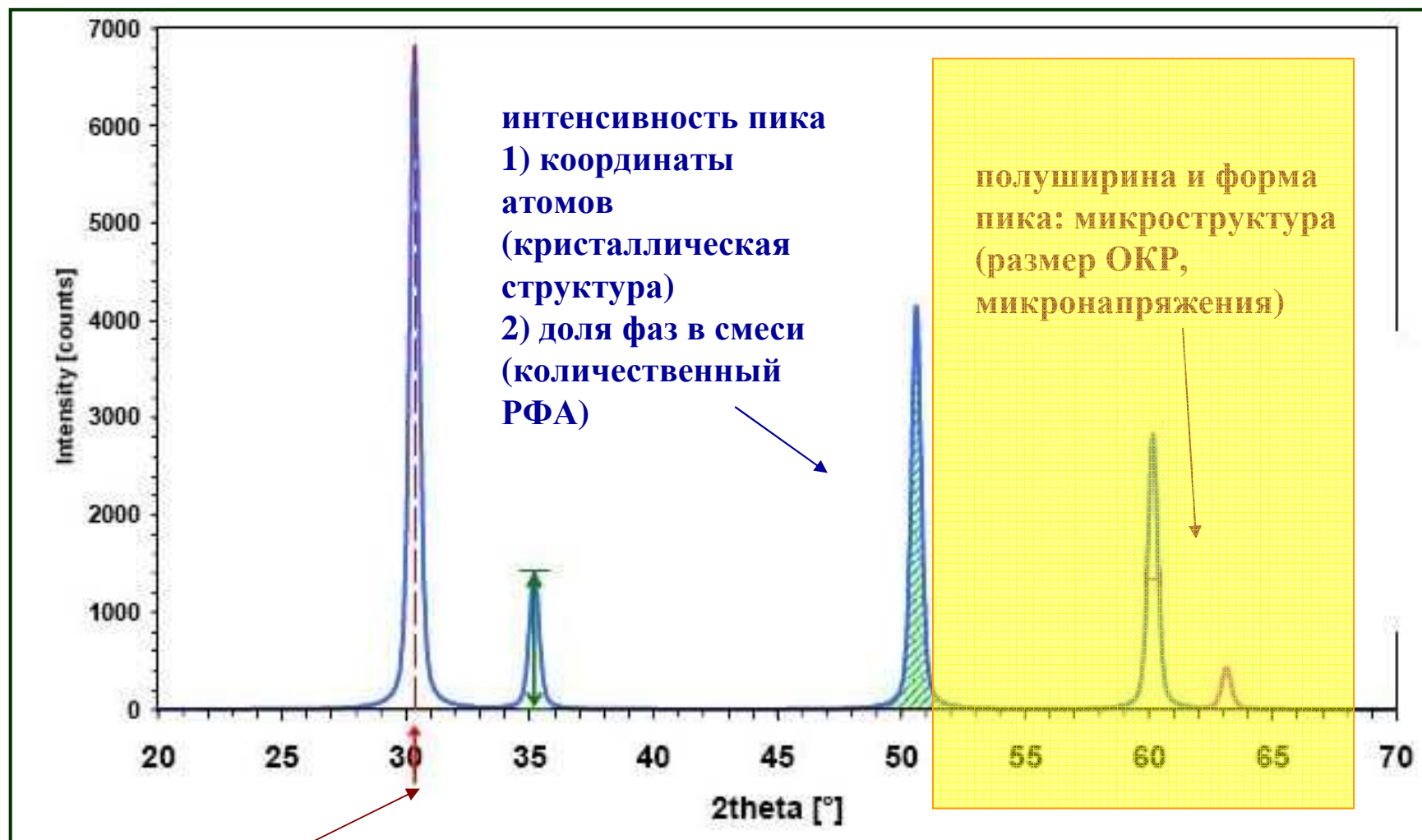
---

**Определение размера ОКР  
методом порошковой дифракции  
(введение)**

---

**Москва 2012**

# Информация, зашита в дифрактограмме



**положение пика:  
параметры  
элементарной ячейки**

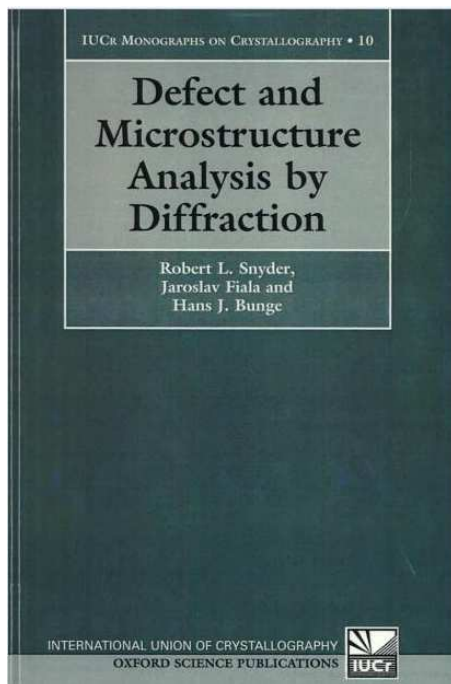
*дифрактограмма –  
«отпечаток пальцев» вещества*

## Предостережение / что почитать?

---

### Size and Strain Parameters from Peak Profiles: Sense and Nonsense\*

*R. Delhez, Th.H. de Keijser, E. J. Mittemeijer and J. I. Langford*

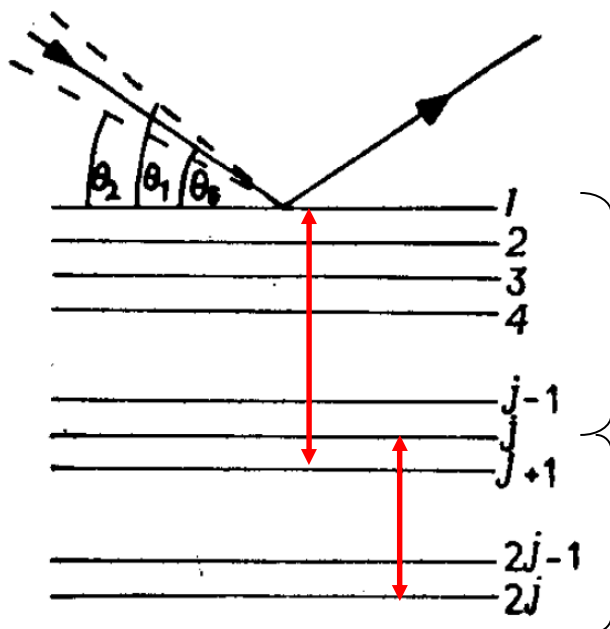


Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample

D. Balzar, N. Audebrand, M. R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J. I. Langford, A. Le Bail, D. Louër, O. Masson, C. N. McCowan, N. C. Popa, P. W. Stephens and B. H. Toby

*J. Appl. Cryst.* (2004). 37, 911–924

# Физическая причина «размерного уширения» - 1



деструктивная  
интерференция



$$I = 0$$

Пусть  $j * \Delta\lambda = \lambda/2$

The additional beam path between consecutive lattice planes at the angle  $\theta + \varepsilon$  is:

$$\begin{aligned} \Delta &= 2d \sin(\theta + \varepsilon) \\ &= 2d(\sin \theta \cos \varepsilon + \cos \theta \sin \varepsilon) \\ &= n\lambda \cos \varepsilon + \sin \varepsilon 2d \cos \theta \\ &\approx n\lambda + \sin \varepsilon 2d \cos \theta \end{aligned} \quad (43)$$

The corresponding phase difference is then:

$$\delta\varphi = 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = 2\pi n + \frac{4\pi}{\lambda} d \cos \theta \sin \varepsilon = \frac{4\pi d \cos \theta \sin \varepsilon}{\lambda} \quad (44)$$

The phase difference between the top and the bottom layer,  $p$  is then:

$$\delta\varphi = p \frac{4\pi d \cos \theta \sin \varepsilon}{\lambda} = \frac{4\pi L_{hkl} \varepsilon \cos \theta}{\lambda} \quad (45)$$

Rearranging Equation (45) leads to:

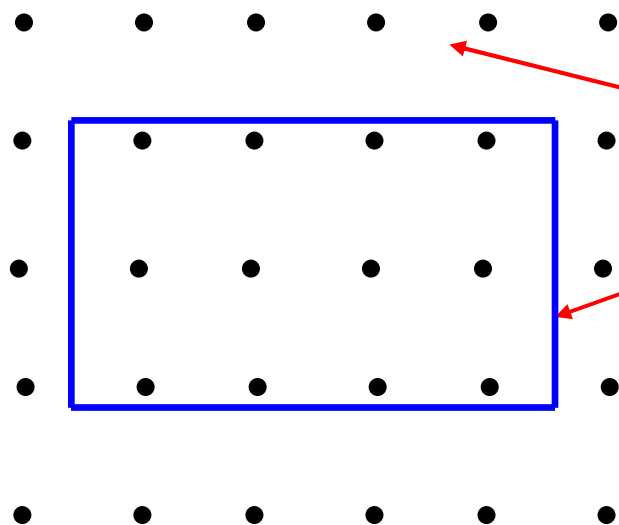
$$\varepsilon = \frac{\lambda \delta\varphi}{4\pi L_{hkl} \cos \theta} \quad (46)$$

...  $I = 0 @ \delta\varphi = \pi$

measured angular width between these points is:

$$\beta_{hkl} = 4\varepsilon = \frac{\lambda}{L_{hkl} \cos \theta} \quad (47)$$

## Физическая причина «размерного уширения» - 2



$\rho_1(x)$  – кристаллическая решетка  
(бесконечный кристалл)

$\rho_2(x)$  – реальная форма кристалла  
(характеристическая функция)

$$\rho = \rho_1 \cdot \rho_2$$

$$f = F(\rho) = F(\rho_1 \cdot \rho_2) = f_1 \otimes f_2$$

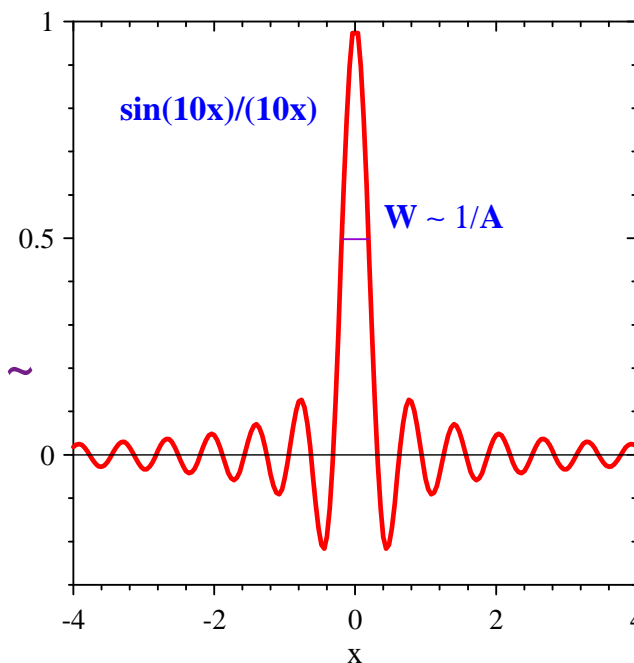
$$f_1(\xi) = F(\rho_1) \sim \delta(\kappa - 2\pi H)$$

$$f_2(H) = \int \rho_2(r) \exp(2\pi i r H) dr$$

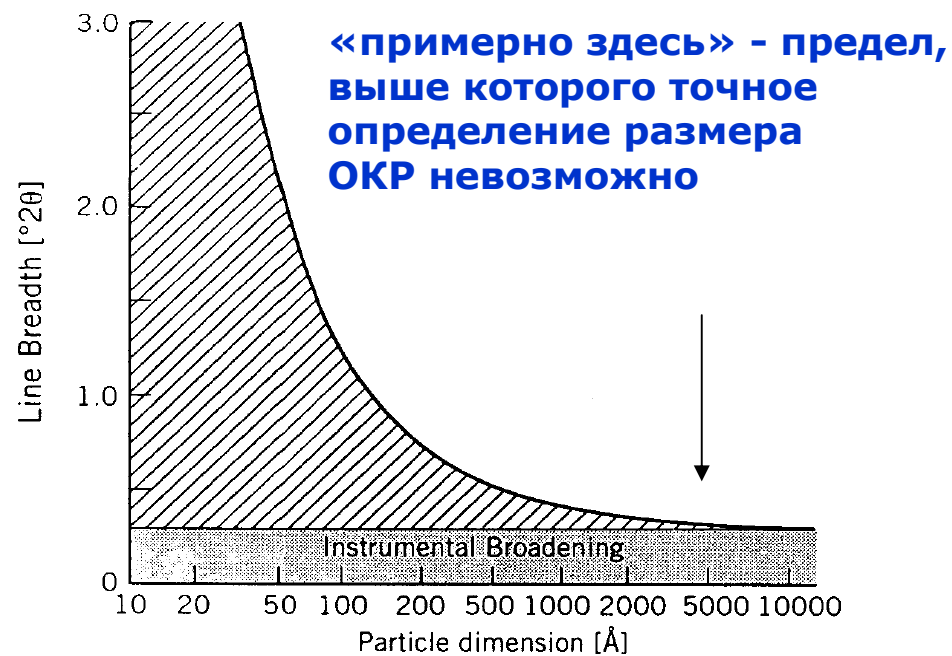
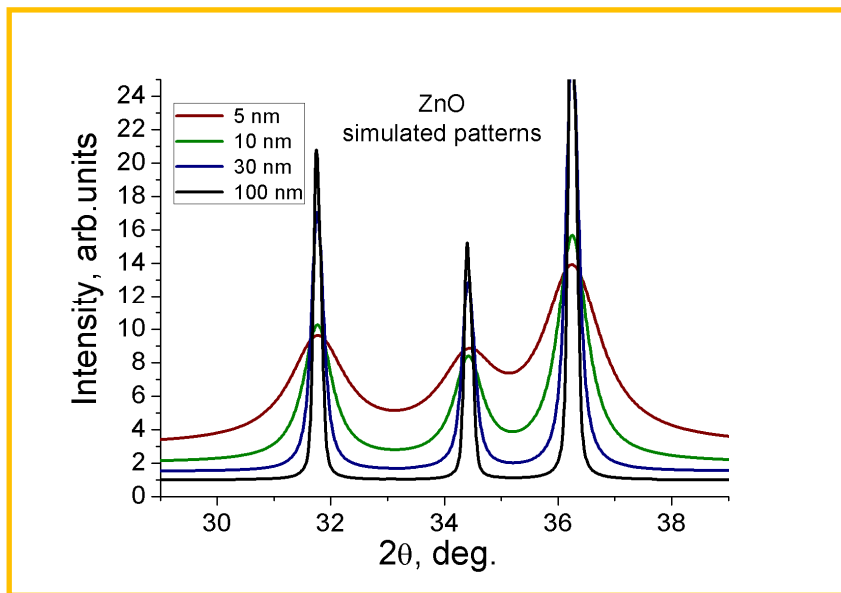
$$f \sim f_2(\kappa - 2\pi H)$$

$$f_2(\xi) = \int_{-A}^A \exp(2\pi i \xi x) dx \sim$$

$$\sim \sin(2\pi A \xi) / (2\pi A \xi)$$



# Как это выглядит?



## Что на самом деле означает «размер частиц» определяемый дифракцией?

---

Измеряется

- 1) некоторым образом усредненная по образцу
- 2) длина «атомной колонки»
- 3) внутри области когерентного рассеяния (ОКР)

**НЕ физический размер частицы**

Другие методы:

- динамическое светорассеяние  
(реально измеряется скорость броуновского движения)
- электронная микроскопия
- ...

*“Obviously any report of microstructural results always requires information about the evaluation method and correction factors employed”  
 (“Topas” manual)*

## Что на самом деле означает «размер частиц» определяемый дифракцией? (продолжение)

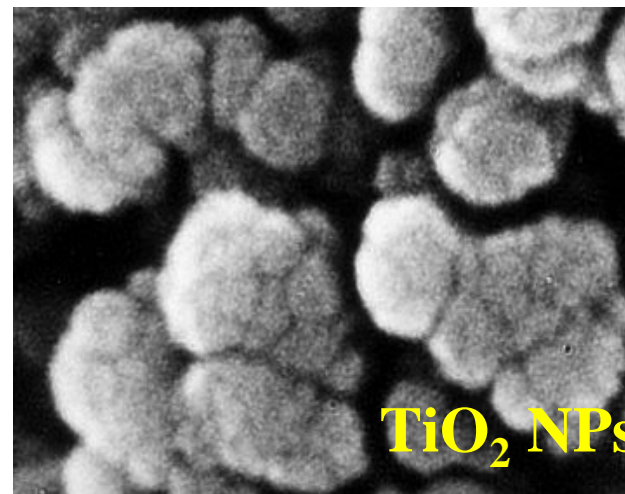
*в агломерате*

*дифракция измеряет  
ПЕРВИЧНЫЙ размер частиц*

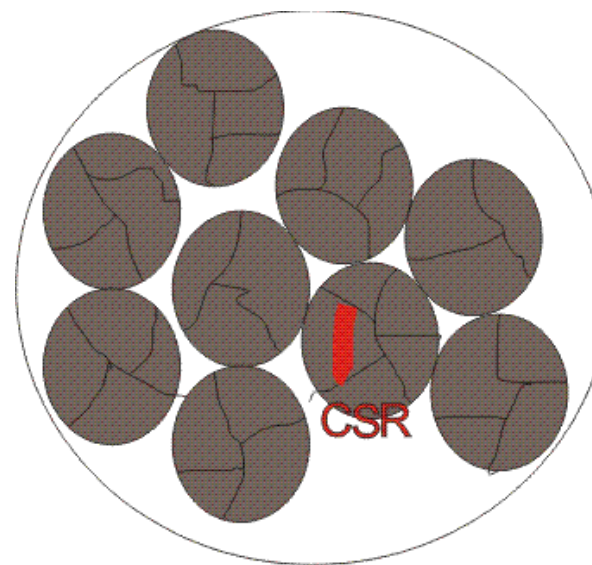
*светорассеяние – размер агломерата*



**МОЖНО ПОСЧИТАТЬ ЧИСЛО ЧАСТИЦ В АГЛОМЕРАТЕ**



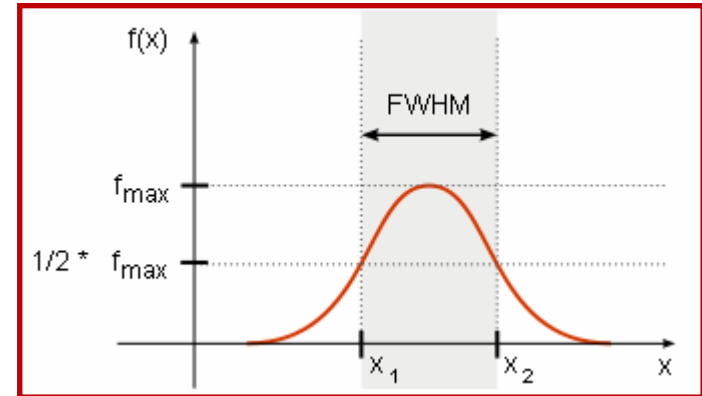
*если частица разбита на  
несколько блоков (ОКР),  
например, протяженными дефектами –  
дифракция измеряет размер блока (ОКР)*





## Меры (количественные характеристики) уширения пика

- «полуширина» (Full Width at Half Maximum, FWHM,  $\Gamma$ ) = ширина пика на половине высоты
- интегральная ширина (Integral Breadth,  $\beta$ ) = 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

➤ Lorentzian  $\rightarrow \beta = (\pi/2) \Gamma$

➤ Gaussian  $\rightarrow \beta = \{\pi/(4 \ln 2)\} 1/2 \Gamma$

➤ Voigt, Pseudo-Voigt  $\rightarrow$  See Delhez et al.,

in “The Rietveld Method”, Ed. by R.A. Young (1993)

## Простейший подход: уравнение Шеррера

---

$$\text{размер} = \frac{k * \lambda}{B * \cos \theta}$$

К – константа Шеррера (обычно  $\sim 0.9$ );  
В - «интегральная ширина»

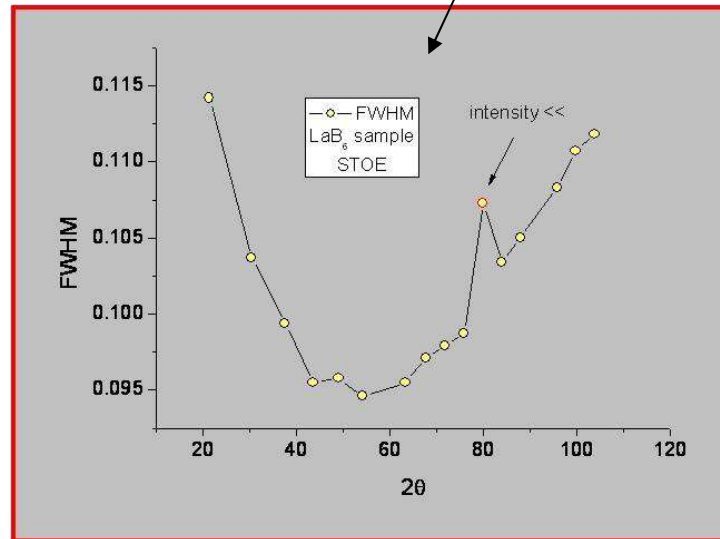
### Вклады в уширение:

- размер ОКР
- микронапряжения (strain)
- «инструмент»

При оценке размера ОКР по уравнению Шеррера предполагается, что есть **ОДИН** вклад – размер ОКР =>  
**уравнение Шеррера дает оценку снизу на размер ОКР**

# Инструментальное уширение

функция разрешения прибора  
(instrument resolution function, IRF)



обычно IRF определяется съемкой  
стандартных образцов  
обычно – LaB<sub>6</sub> (NIST SRM 660b)  
для нейтронов – “NAC” (Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>14</sub>)

для каждой конфигурации  
(щели ++ ) –  
своя калибровка (своя IRF)

может также быть рассчитана –  
т.н. метод фундаментальных параметров (FP)

# Коррекция на инструментальное уширение: deconvolution

---

Методы deconvolution:

1) Фурье (метод Стокса):

$$\begin{array}{ccc} \mathbf{h} = \mathbf{g} \otimes \mathbf{f} & \leftarrow & \text{свертка} \\ \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \text{FT} & & \\ \mathbf{H} = \mathbf{G} * \mathbf{F} & \leftarrow & \text{произведение} \end{array}$$

*Доступное ПО: Fourya, ...*

2) базирующиеся на аналитической форме линии

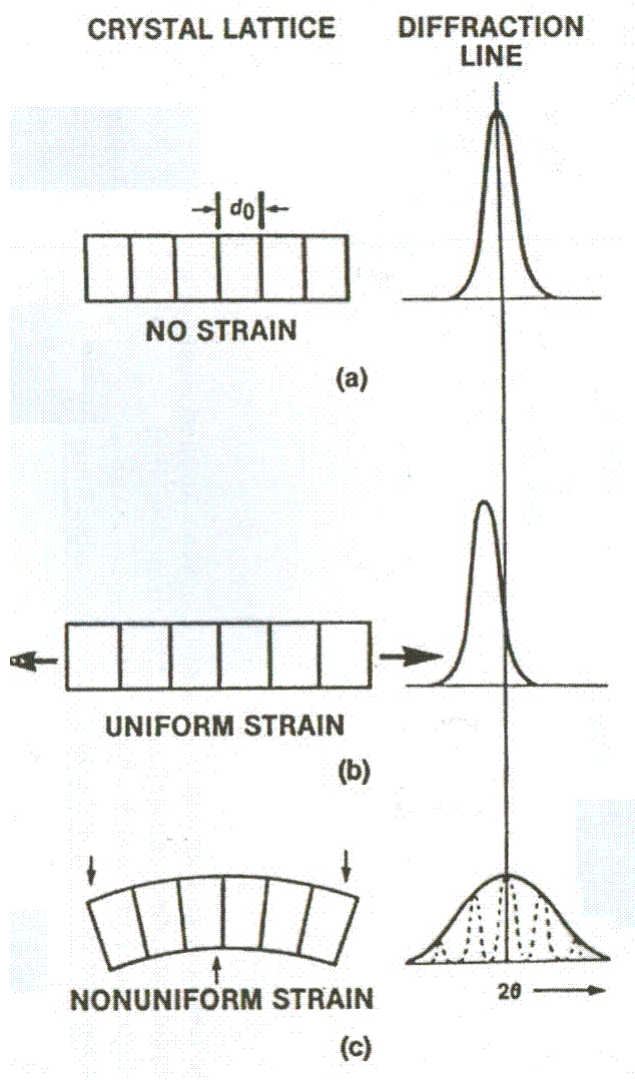
Lorentzian:  $\beta_{\text{obs}} = \beta_{\text{size}} + \beta_{\text{strain}} + \beta_{\text{inst}}$

Gaussian:  $\beta_{\text{obs}}^2 = \beta_{\text{size}}^2 + \beta_{\text{strain}}^2 + \beta_{\text{inst}}^2$

“в реальности” профиль пика – Voigt, pseudo-Voigt, Pearson VII:

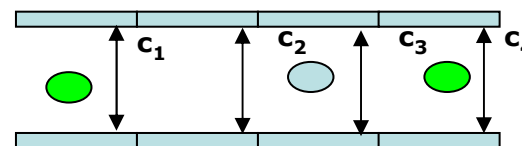
идея – разделяем на Лоренцевскую ( $\Gamma_L$ ) и Гауссовскую ( $\Gamma_G$ ) компоненты

# Что же такое микронапряжения?



обычно в дифракции принято под микронапряжениями понимать просто «все то, что приводит к разбросу параметров элементарной ячейки в образце»

Наглядный пример - интеркаляты (соединения внедрения в графит и т.п.)



$$(c_1 = c_4 \neq c_2) > c_2$$

$$\beta \sim \delta c$$

## Уравнение Стокса-Вильсона (микронапряжения)

---

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



$$\cos\theta \Delta\theta = -\lambda \Delta d / d^2$$



$$\Delta\theta / \operatorname{tg}\theta = -\Delta d / d$$

$\varepsilon$



$$\beta = 2\varepsilon \operatorname{tg}\theta$$

## «Классические» методы разделения вкладов

---

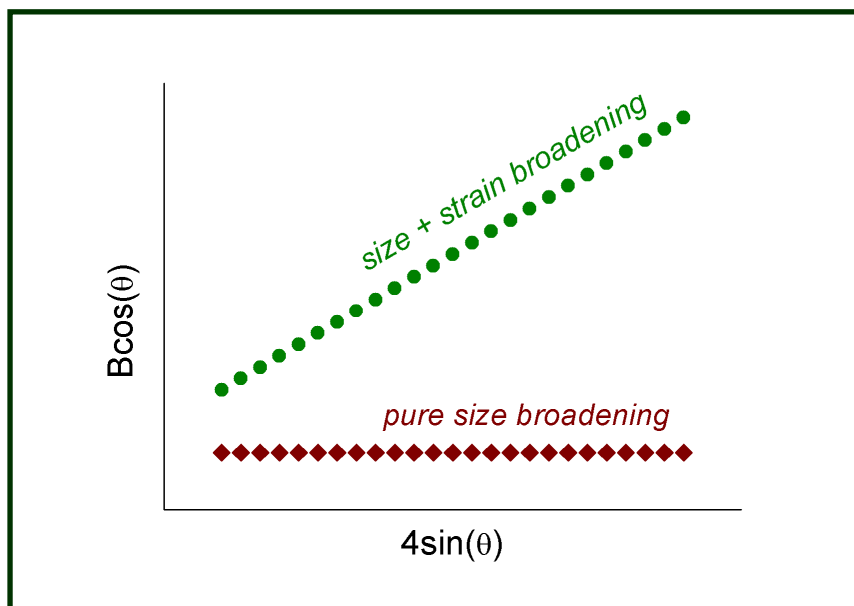
1. Методы Фурье  
(гармонического анализа, Уоррена-Авербаха)
  
2. Методы «интегральной ширины»  
(Integral Breadth, IB methods)

*There are many other methods: Wilson variance method etc.*

## Метод Вильямсона-Холла (WH)

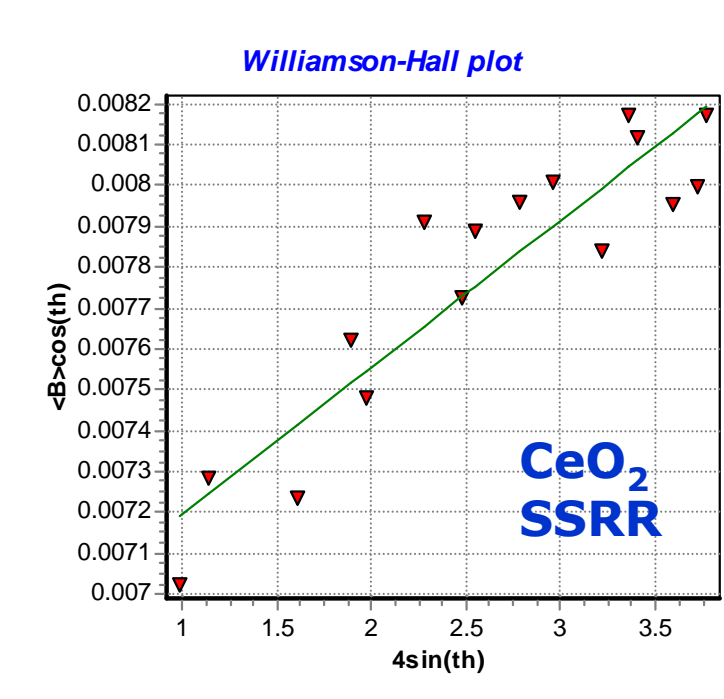
Основа – разделение вкладов по угловой зависимости

$$\langle W_{size} \rangle \sim 1/\cos(\theta) \quad ; \quad \langle W_{strain} \rangle \sim \text{tg}(\theta) \quad \leftarrow \text{уравнение Стокса-Вильсона}$$



“strain”: по наклону прямой

“size”: пересечение с  $Oy$



Примечание:

такое построение предполагает  
Лоренцевскую форму пика;  
для Гауссовского профиля лучше  
использовать  
координаты «в квадрате»

**Critical reviews:**

1) D. Balzar, S. Popovic, *J. Appl. Cryst.*, 29, 26 (1996)

2) P. Scardi, M. Leoni, P. Delhez,  
*J. Appl. Cryst.*, 37, 381 (2004)



## Микроструктурные параметры «для адептов метода Ритвельда»

---

*"Size-strain parameters can be extracted directly from Rietveld peak profile parameters, **with some thought**"*

*P. Woodward*

Gaussian part:  $\Gamma^2 = U \operatorname{tg}^2\theta + V \operatorname{tg}\theta + W + P/(\cos^2\theta)$   
(modified Cagliotti law)

Lorentzian part:  $\Gamma = X/(\cos\theta) + Y \operatorname{tg}\theta$

**X, P** - размер

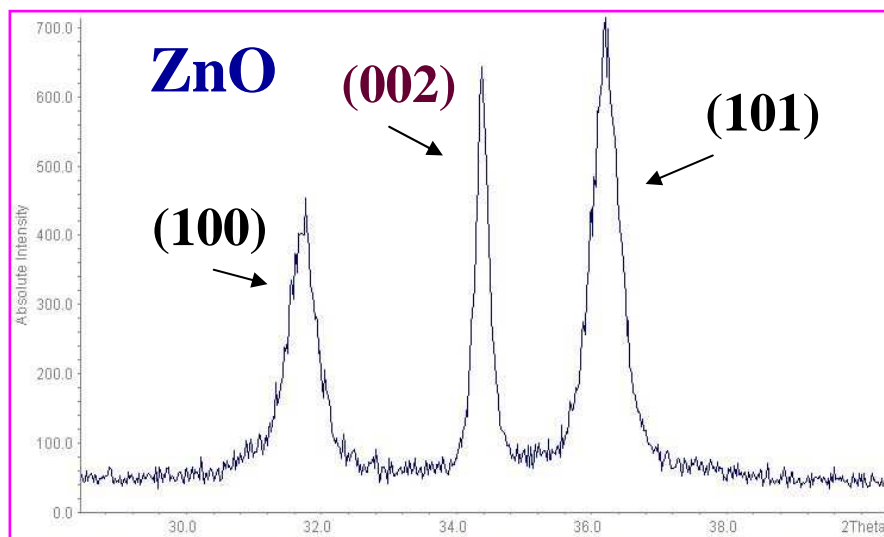
**Y, U** (часть) - микронапряжения

Альтернатива -  
метод фундаментальных параметров  
(Tomas, Jana 2006):

размер ОКР - непосредственно уточняемый параметр

## Анизотропное уширение рефлексов

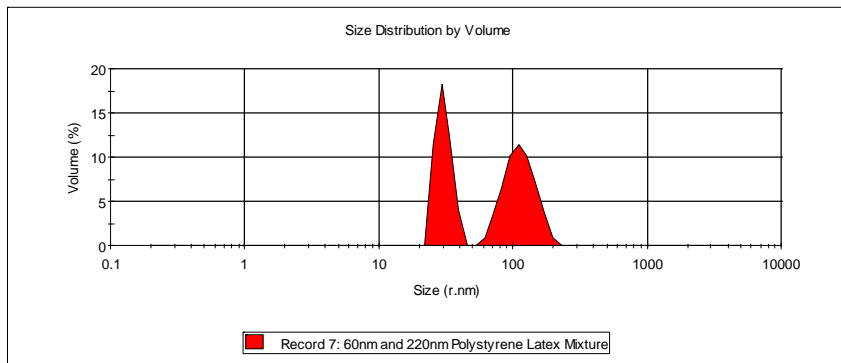
**иногда** отражает анизотропную форму ОКР



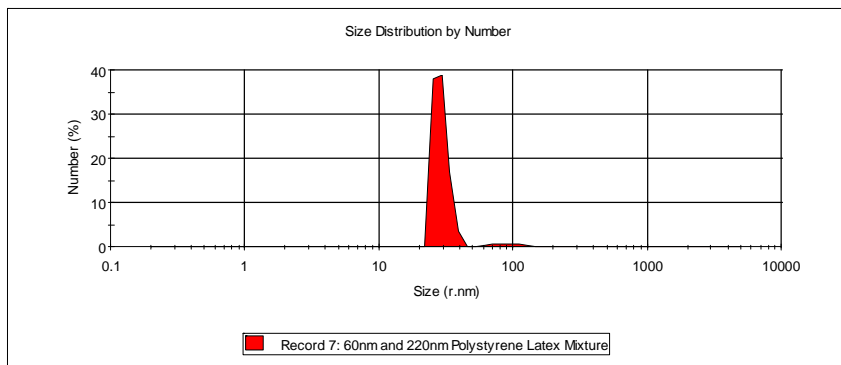
“nanorods”



# Полидисперсные образцы - общие замечания

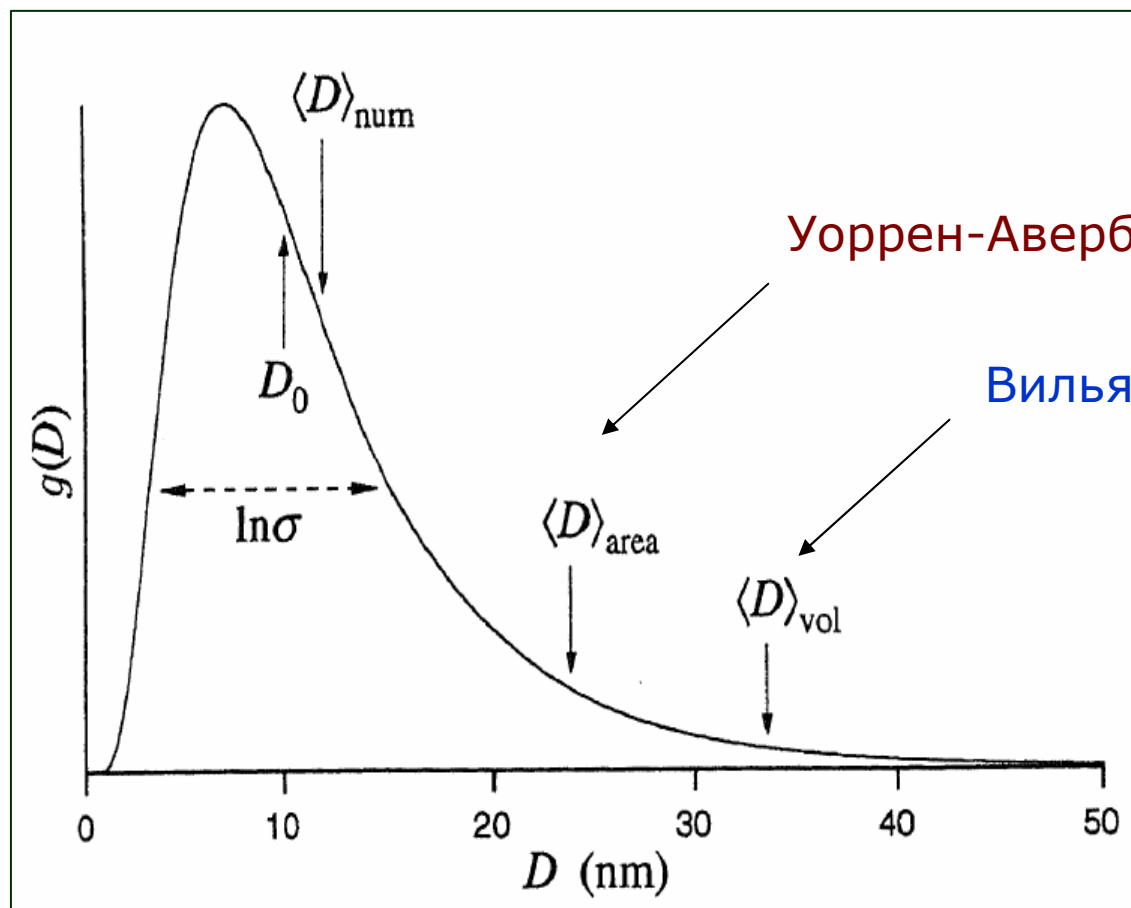


**одна и та же смесь**  $\swarrow$  **volume (weight)**  
 $\searrow$  **number**



*Следствие:  
возможно несколько эквивалентных представлений данных о распределении и несколько различных средних*

# Какую величину «видит» дифракция в полидисперсных образцах?



Уоррен-Авербах

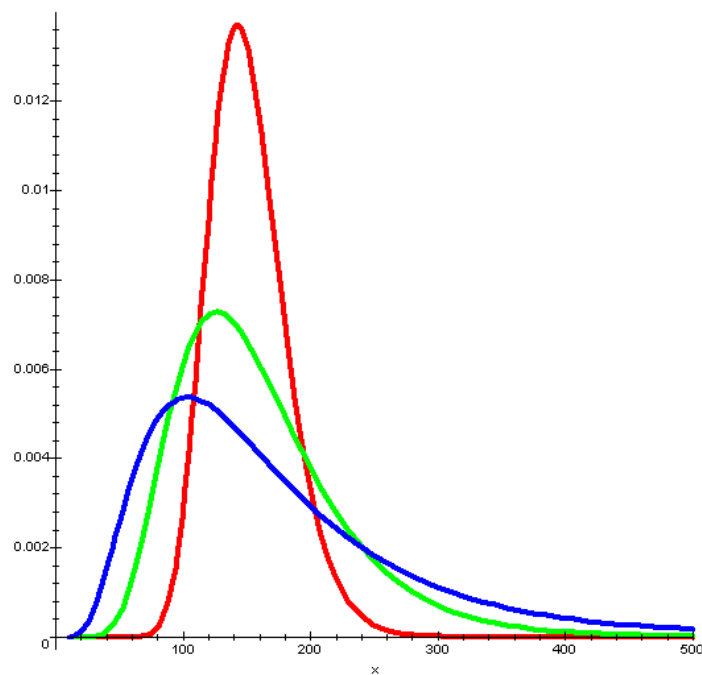
Вильямсон-Холл...

## Логарифмически-нормальное (lognormal) распределение

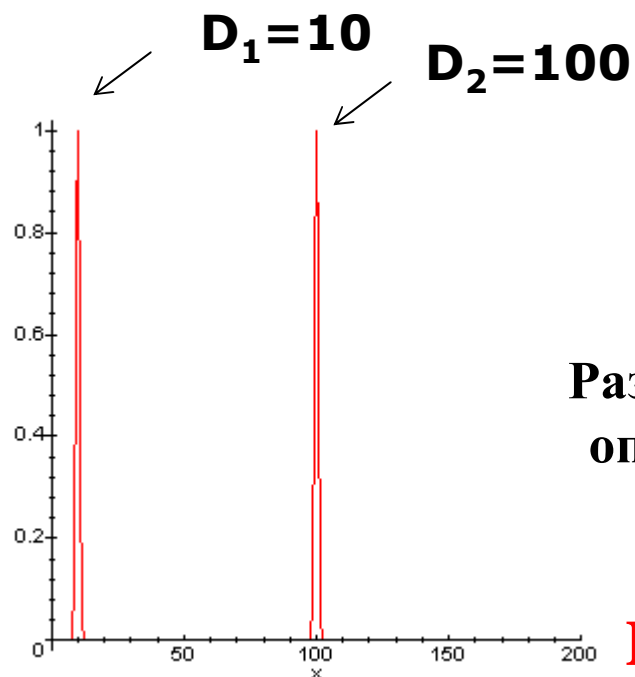
Как правило, постулируется аналитическая форма распределения обычно – логарифмически-нормальное (lognormal, ЛН)

$$g_{LN}(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} D \ln \sigma} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{\ln(D/D_0)}{\ln \sigma} \right]^2 \right\}$$

**внимание:**  
у ЛН-распределения  
есть несколько эквивалентных  
определений, с разным  
обозначением параметров



# Полидисперсные образцы - наглядные примеры



Разные виды средних  
определяются через  
моменты  
распределения:

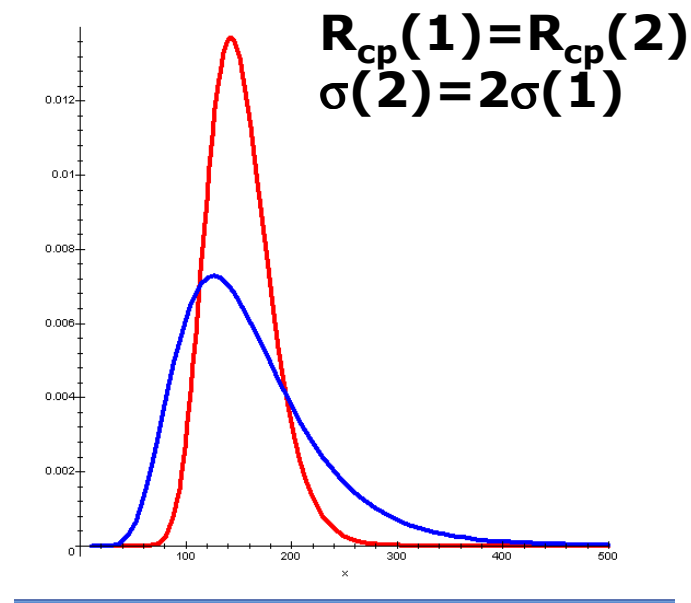
$$D_v = 3M_4 / 4M_3$$

$$D_a = 2M_3 / 3M_2$$



$$D_v = 74.94$$

$$D_a = 66.08$$



$$D_v[1] = 128.04$$

$$D_a[1] = 109.35$$

$$D_v[2] = 194.87$$

$$D_a[2] = 147.60$$

## Можно ли увидеть $\sigma$ невооруженным глазом

---

*(все это, очевидно, применимо только тогда  
когда вкладом в уширение от микронапряжений  
можно пренебречь)*

- 1) **Чем шире распределение, тем больше доля  
Лоренцевой компоненты в профильной функции**
- 2) **чистый Гаусс ( $\eta=0$ )  
не соответствует никакому физическому распределению!!!**
- 3) **чистый Лоренц ( $\eta=1$ ):  $\sigma = 0.698$   
если  $\sigma$  выше  $\rightarrow$  «superlorentzian»  
*[аналогично, мультимодальное распределение]***

## На дворе XXI век...

Suggesting the use of the Scherrer, WH or WA methods in 2011 is like suggesting the use of a typewriter to send an email...

[Matteo Leoni]

Наиболее современный подход:

**Whole Powder Pattern Modeling (WPPM)**

см. например: *M. Leoni, P. Scardi, J. Appl. Cryst., 37, 629 (2004)*

“PM2K”

поддерживает две возможности:

- аналитическая форма распределения (LN, Г)
- распределение как “гистограмма”

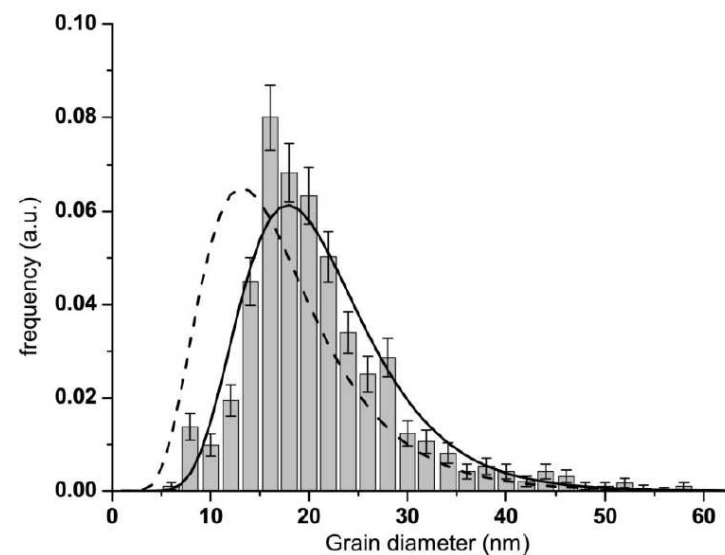


Figure 1  
Grain diameter distribution obtained by: TEM analysis (Armstrong *et al.*, 2004) (histogram), WPPM (line) and WPPF + WA analysis (dashed line).



**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ**