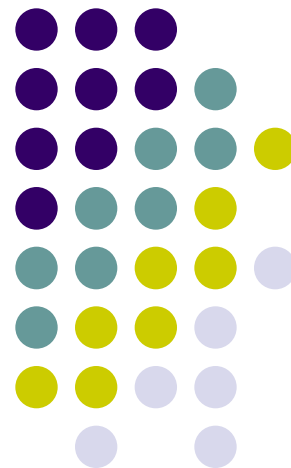
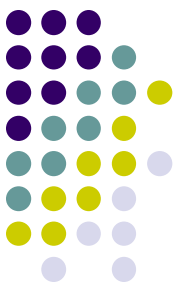


X射线衍射实验

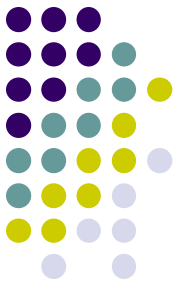
课程设置：南京大学物理学院
实验仪器：德国布鲁克公司
D8 X射线衍射仪





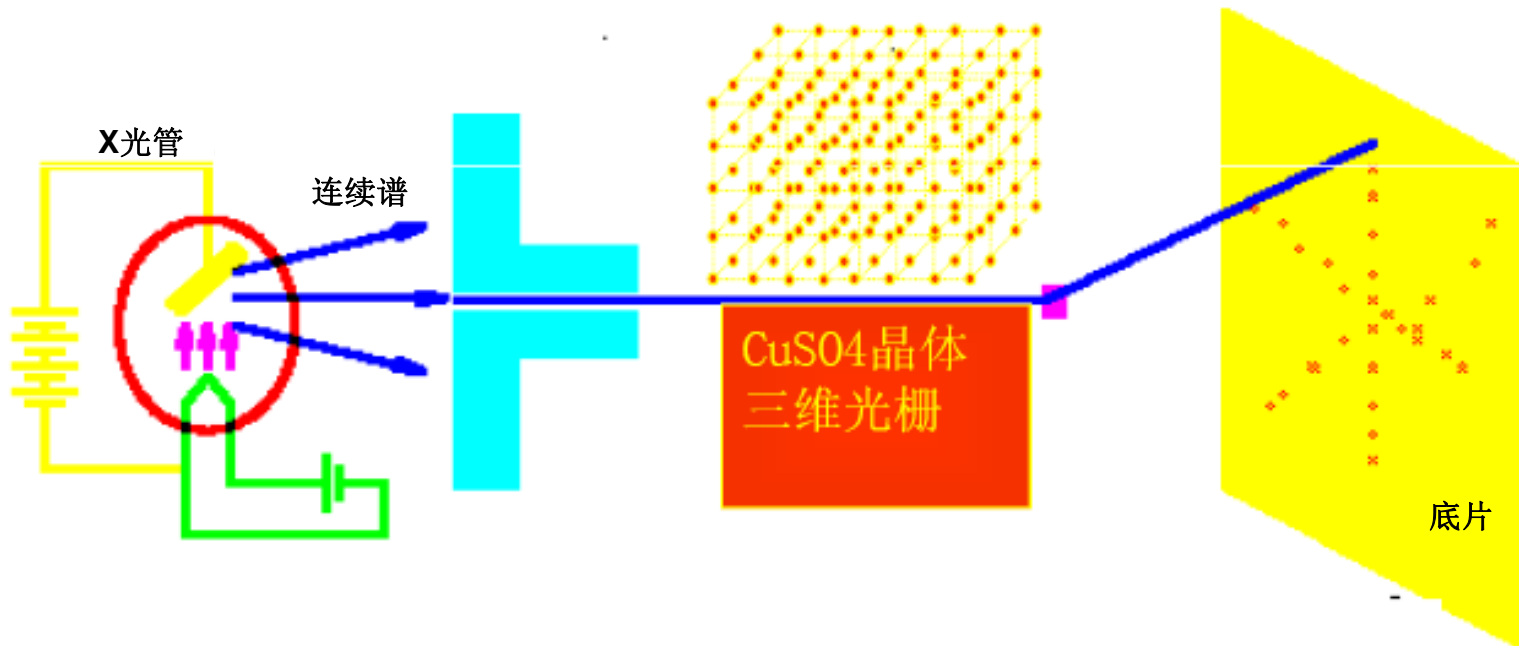
一、X射线发现、发展及应用

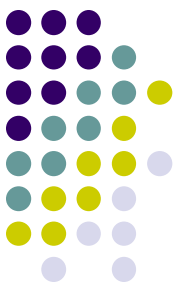
- 1895年德国物理学家W.C. Roentgen 研究阴极射线管时，发现一种有穿透力的肉眼看不见的射线,由于当时人们对这种射线不了解，故称之为X射线(伦琴射线)。
- 1912年德国物理学家 M. Von Laue以晶体为光栅，发现了晶体的X射线衍射现象，证实了X射线的电磁波性和晶体结构的周期性。劳厄的发现揭开了原子理论的新纪元。
- 同年，英国物理学家W.H.Bragg 和 M.L. Bragg 发现X射线衍射Bragg公式,测定了NaCl 晶体的结构,开创了X射线晶体结构分析的历史。



单晶X射线衍射

德国物理学家劳厄利用劳厄照像的方法一箭双雕的证明了X射线具有波动性,晶体中原子（离子或分子）按空间点阵排列的周期性结构。





物理学研究上的主要成果：

- X射线本质----波粒性的验证

1912年劳厄等用X射线照射晶体产生衍射花样，证实了X射线为具有短波长的电磁波。1923年康普顿进行非弹性散射，揭示了它具有粒子。随后电子衍射、中子衍射的相继发现，为波粒性提供了全面的例证。

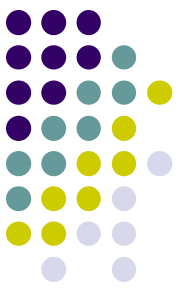
- X射线光谱学的成就

以晶体为分光元件，发展了X射线光谱学。1913年莫塞莱发现了元素特征X射线谱的频率的平方根与原子序数的线性关系，构成了理解元素周期律的一个里程碑，丰富了人们对于原子结构的认识。

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - \sigma)$$

- X射线晶体学的诞生和发展

布拉格父子通过衍射谱揭示晶体的原子结构。发展了结构分析的方法，从最简单的NaCl，KCl，金刚石等开始，一直到复杂的生物大分子，如蛋白质与DNA，这些晶体学的研究为固体物理学、矿物学、分子生物学等学科奠定了基础。



X射线的应用

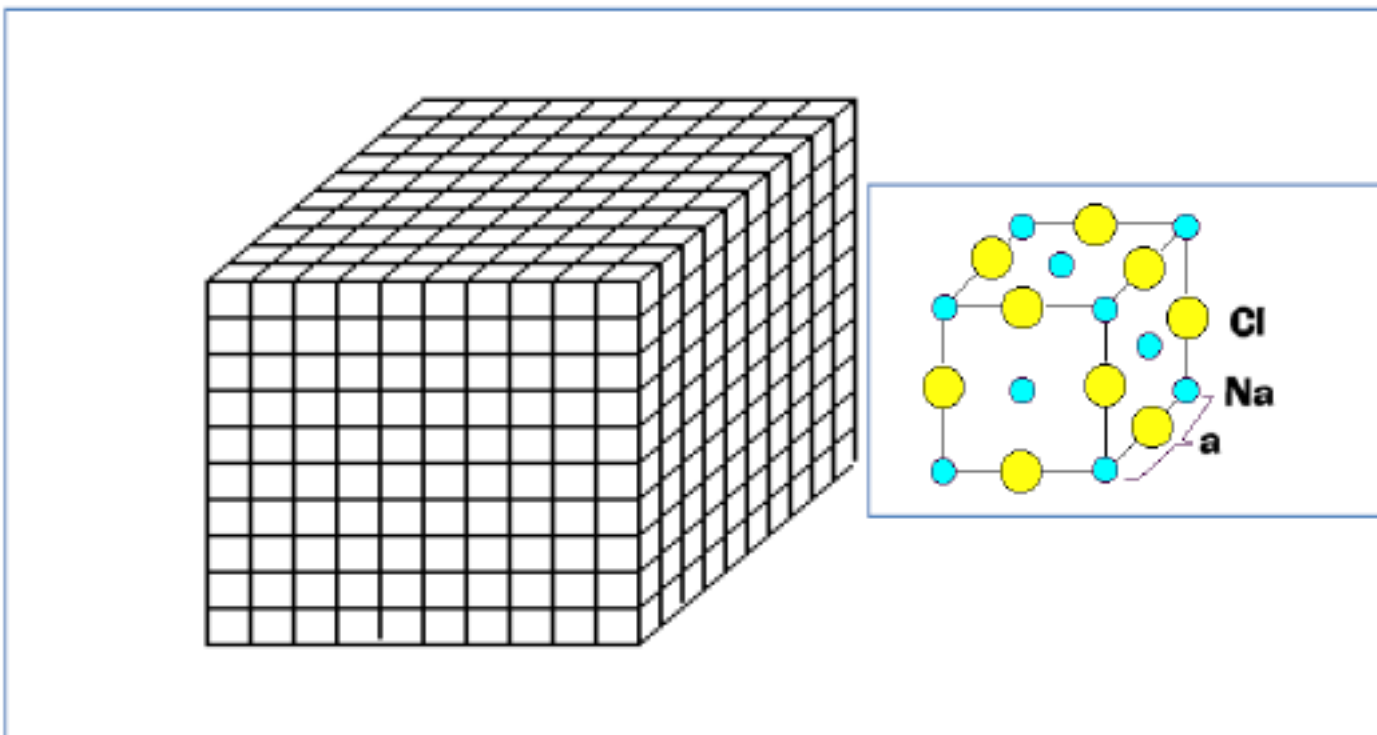
- 从发现X射线到应用解决物理、化学、生命、医学等方面的问题。已有相当长的历史了，从最初的在医学上和工程技术上的应用到如今的，例如，DNA结构的确定、青霉素的发明、各种矿物的确定、超导材料为什么会有超导；生物分子、高分子材料、各种人造晶体和药物的结构必须从其原子排列进行研究；制作集成电路的单晶硅片的质量检查；纳米材料研究都依靠X射线衍射来分析等等，并因此而获得10余次诺贝尔奖。
- 作为结构研究基础的X射线晶体学已趋成熟，相关繁重计算因计算机的使用而成为可行。它的应用日趋富有成效，已成为必不可少的工具。
- 材料科学的基础研究和应用基础研究中，功能意识的加强以及对结构与性能联系规律认识的不断提高，人们期望着实现以性能为导向寻找和设计最适宜结构的最佳化合物，并付诸实施。
- 宏观表象转移至微观认识。结构参数信息带来新观念和生产工艺改进，为研制新材料、建立新理论提供依据有着重要的意义和不可限量的前景。
- 多晶X射线衍射样品易得，样品与实际体系相接近，作为研究物质结构，质量检查的X射线衍射分析技术应用极为广泛。

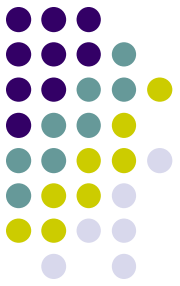


二、晶体结构与空间点阵

自然界中的晶体大小悬殊、形状各异，然而有惊人的一致性。理想晶体结构具有一定对称性、周期性、无限的三维点阵结构。七个晶系分属14中Bravais点阵，32点群，230个空间群。

- 晶体基本特点：质点（结构单元）沿三维空间周期性排列（晶体定义），并有对称性。
- 空间点阵：实际晶体中的几何点，其所处几何环境和物质环境均同，这些“点集”称空间点阵。
- 晶体中原子、离子或分子的构型称为晶体结构。晶体结构=空间点阵+结构单元。





七个晶系（自然界所有结晶物质归属七个晶系）

立方晶系	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
四方晶系	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方晶系	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
三方晶系	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
正交晶系	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
单斜晶系	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90$
三斜晶系	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \gamma \neq \beta^\circ$

空间点阵研究表明，晶体结构中晶体结构周期性与对称性，原子排列的规律分属七个晶系。



七种晶系面间距 d ,点阵参数与晶面指数 hkl 的关系

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{v^2} [H^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + K^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + L^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2 HK abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2 KLa^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2 HLab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)]$$

$$v = abc(1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)^{1/2}$$

立方晶系 Cubic

$$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2}$$

四方晶系 Tetragonal

$$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}$$

正交晶系 Orthorhombic

$$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2}$$

六方晶系 Hex

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{H^2 + HK^2 + K^2}{a^2} \right) + \frac{L^2}{c^2}$$

三方晶系 Trigonal

(Rhombohedral)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(H^2 + K^2 + L^2) \sin^2 \alpha + 2(KH + KL + HL)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$$

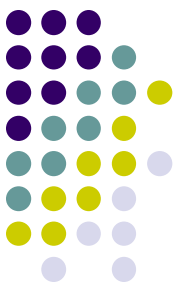


单斜晶系 Monoclinic

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{L^2}{c^2} - \frac{2HL \cos \beta}{ac} \right)$$

三斜晶系 Triclinic

$$\frac{1}{d^2} = \left[\frac{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \right]$$



Bravais点阵

- **Bravais选取晶胞3规则**：空间点阵中选取单胞能反映空间点阵周期性与对称性前提下要求：

- 1) 单胞相等棱与角数最多；
- 2) 满足上述条件棱间直角最多,不为直角者应尽可能接近于直角；
- 3) 晶胞体积最小。

- **14种Bravais点阵分4类**：

P：简单

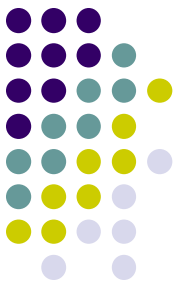
C：底心

I：体心

F：面心

如果只要反映点阵的周期性，晶胞取初基的，即最小体积的平行六面体就行了。但除了周期性外，空间点阵还有一定的对称性。为了同时能反映对称性，在选取晶胞时，不得不放弃初基的要求，即晶胞体积不一定最小。此时在面心或体心位置也可有点阵，这些晶胞称为有心晶胞，可由初基（用**P**表示）进行“加心”操作得到，它们组成的点阵称为有心点阵。初基和有心点阵反映了晶体的各种平移对称性。

加心操作以不破坏点阵条件为原则。要求保持晶系不变又能产生新的对称性以与原点阵有区别。这样只有三种加心操作，即加底心（**A**、**B**或**C**面）、加面心（**F**）和加体心（**I**）。一共可得到**7**种初基点阵合称为**14**种布喇菲点阵（或**14**种平移群）。



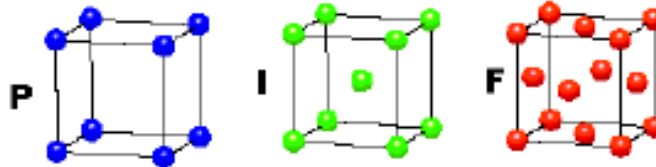
14种Bravais 点阵,七个晶系

立方晶系

CUBIC

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

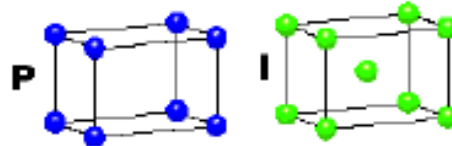


四方晶系

TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

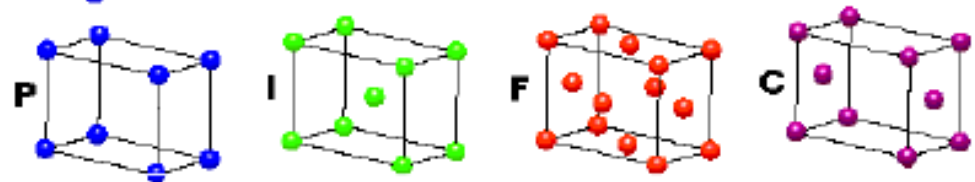


正交晶系

ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



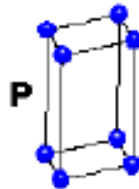
六方晶系

HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

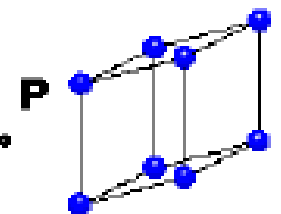


三方晶系

TRIGONAL

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



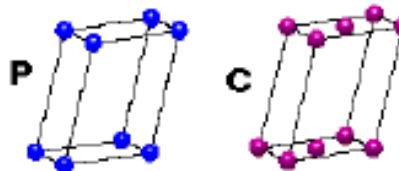
单斜晶系

MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta \neq 120^\circ$$



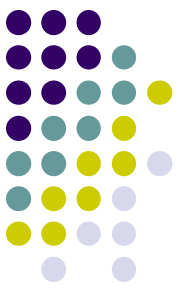
三斜晶系

TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$





晶体对称性,点群,空间群

- 对称性--晶体固有属性;
- 对称操作、对称元素（对称操作凭借的几何元素）;
- 对称操作分宏观与微观2类:

(1) 宏观对称操作七种（2、3、4、6、 m 、 i 、 -4 ）

n 次旋转轴 $n=1, 2, 3, 4, 6$ 旋转（ $360^\circ/n$ ）;

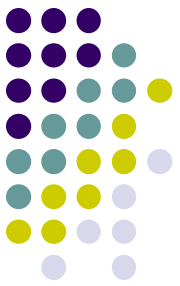
反映（对称面） m ;

反演（对称中心） i 或 Z ;

旋转-反映（旋转-反演对称轴） -1 、 -2 、 -3 、 -4 、 -6 ,

且 $-1=i$ 、 $-2=m$ 、 $-3=3+i$ 、 $-6=3+m$, 只有 -4 是独立的;

上述对称操作计12种，只有七种2,3,4,6, m , i , -4 是独立的。



(2) 微观对称操作

平移（平移矢量）；

旋转-平移（螺旋轴 lp ），只有 $l=1、2、3、4、6$ 次螺旋轴，

p 表示螺旋轴的轴次；

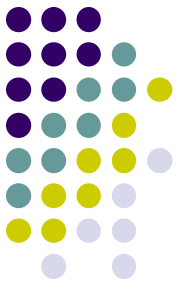
反映平移（滑移） a, b, c, n, d ：

a, b, c ——反映后沿其方向平移一个矢量，

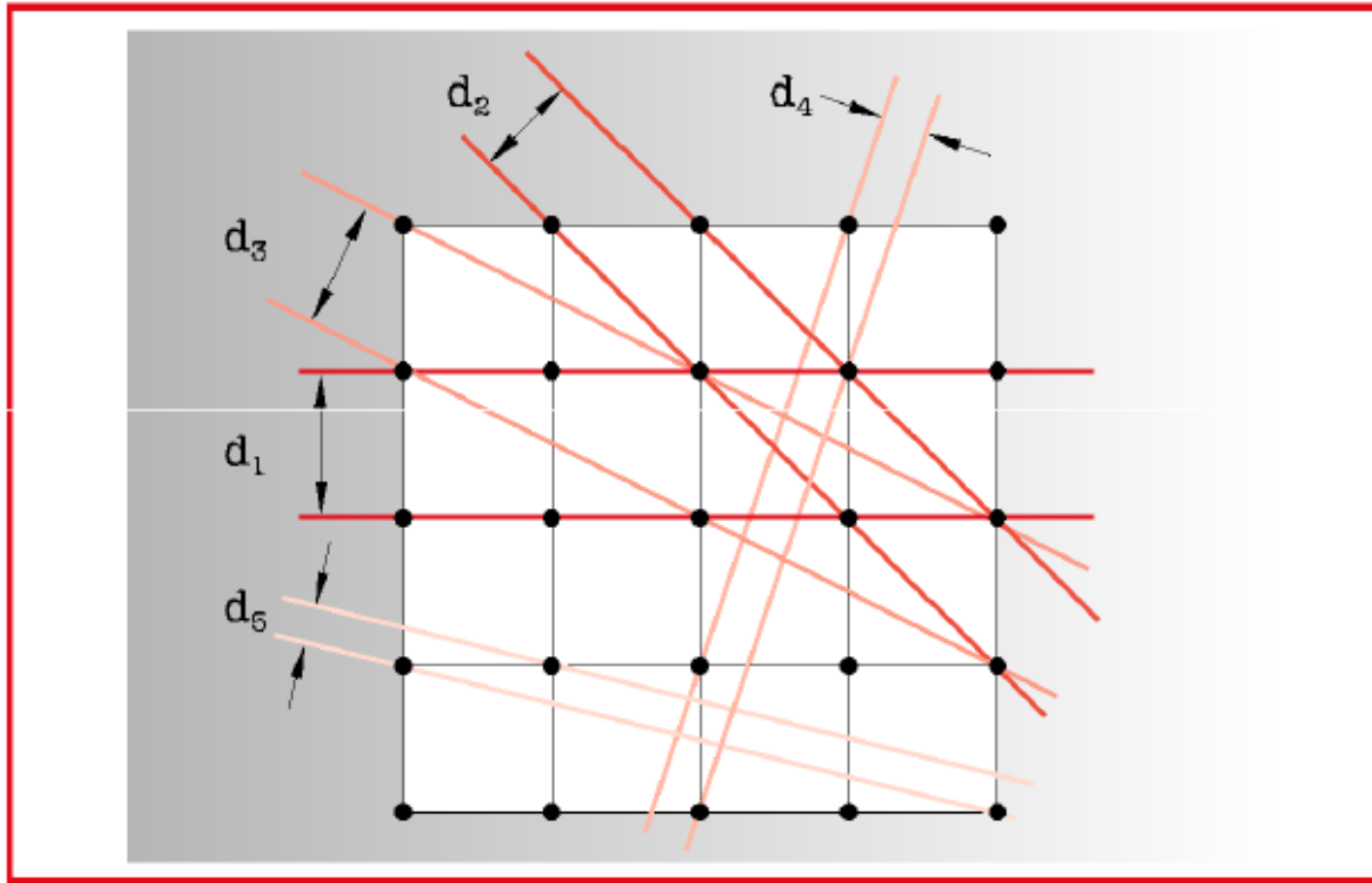
n ——反映后沿对角线平移 $1/2$ ，

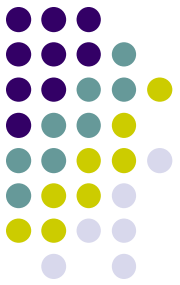
d ——反映后沿对角线平移 $1/4$ 。

- 点群：任何一种晶体结构所具有多种独立对称元素，其宏观对称元素可能和有效的组合，共有32种不同类型称点群(对称元素至少相交一点)。操作过程中保持不变。
- 空间群S.G：宏,微观对称元素共同组成对称群称S.G。俄国晶体学家E.C.Федоров 证明S.G只有230 种。
- 空间群有Schönflies 记号和国际符号(Hermann-Mauguin)两种符号。



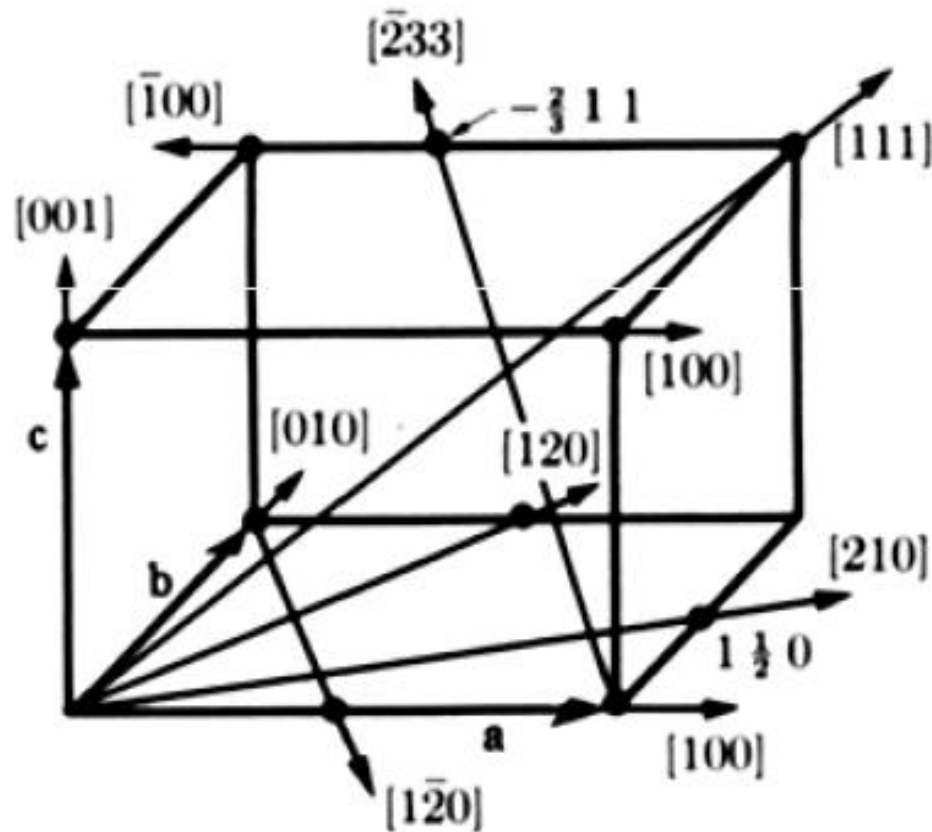
晶向指数 $\langle uvw \rangle$, 晶面指数 $\{hkl\}$

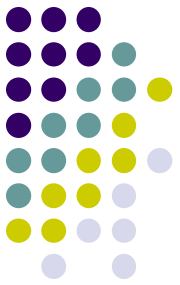




晶向

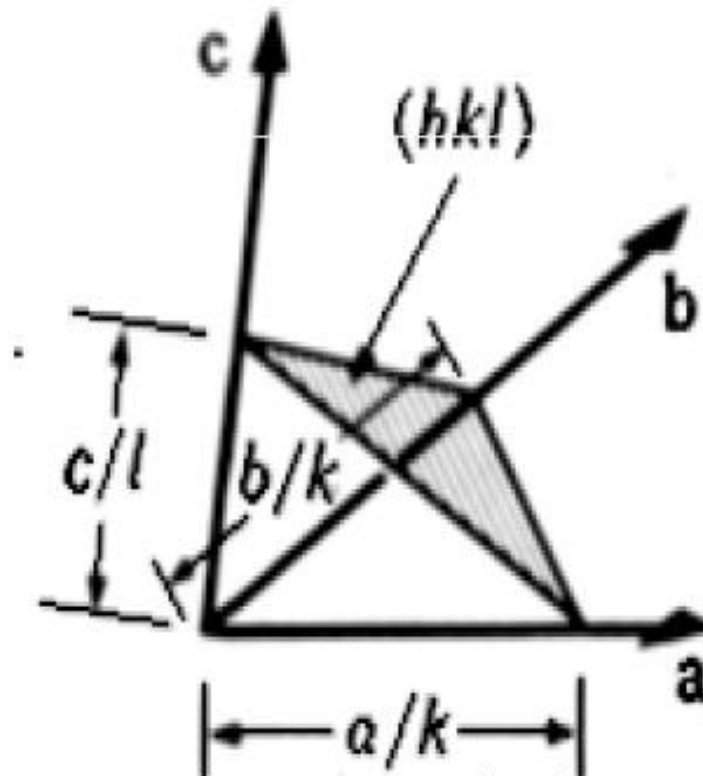
一组相互平行的矢量，由原点出发，若沿矢量方向经过的最近的点阵的座标为整数 u, v, w ，定义晶向为 $[u \ v \ w]$ 。

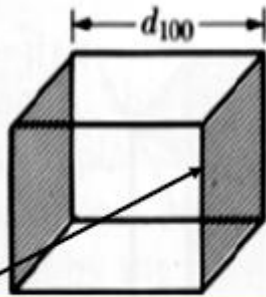
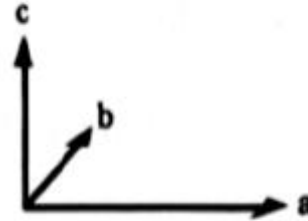
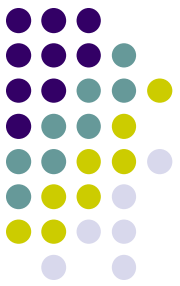




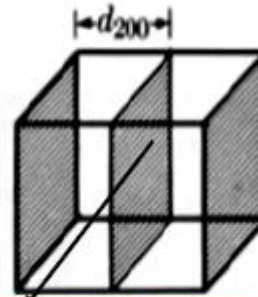
晶面指数(米勒指数) (hkl)

晶面指数 $\{hkl\}$ 又称米勒指数, 表示与原点相距最近的阵点平面与 a, b, c 三轴相交于 $a/h, b/k, c/l$ 的那一组晶面, 或 $\{hkl\}$ 以晶面截晶轴的倒数, 乘以最小公倍数表示。它给出该组平行晶面的空间方位(法向)和面间距。

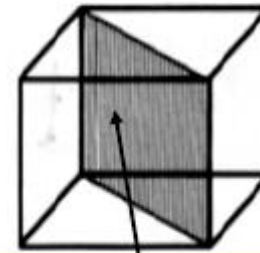




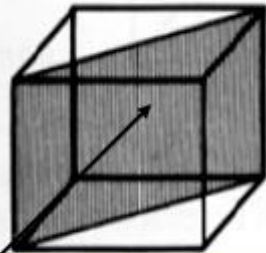
$$(100) = (1/1, 1/\infty, 1/\infty,);$$



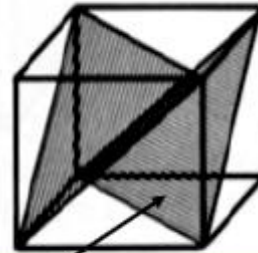
$$(200) = (1/2, 1/\infty, 1/\infty)$$



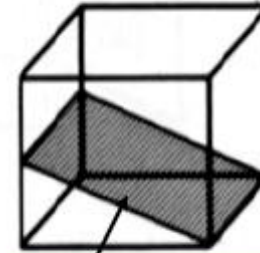
$$(-110) = (1/-1, 1/1, 1/\infty)$$



$$(110) = (1/1, 1/1, 1/\infty)$$



$$(-111) = (1/-1, 1/1, 1/1)$$



$$(102) = (1/1, 1/\infty, 1/2,)$$



晶带

- 定义: 在晶体结构中, 与某一取向平行的所有晶面均属于同一个晶带。同一晶带中所有晶面的交线互相平行, 通过坐标原点的那条直线称为晶带轴。晶带轴的晶向指数即为该晶带的指数。
- 晶带定律: 根据晶带的定义, 同一晶带中所有晶面的法线都与晶带轴垂直。我们可以将晶带轴用正点阵矢量 $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ 表达, 晶面法向用倒易矢量 $\mathbf{r}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*$ 表达。由于 \mathbf{r}^* 与 \mathbf{r} 垂直, 所以:

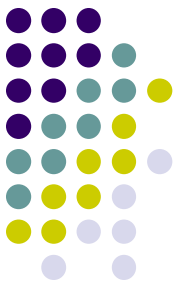
$$\mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r} = (H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*) \cdot (u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}) = 0$$

可得: **$Hu + Kv + Lw = 0$**

凡属于 $[uvw]$ 晶带的晶面, 它们的晶面指数 (HKL) 都必须符合上式的条件。我们把这个关系式叫作晶带定律。



- 晶带定律在晶体中的应用非常广泛
 - a. 可以判断空间两个晶向或两个晶面是否相互垂直；
 - b. 可以判断某一晶向是否在某一晶面上（或平行于该晶面）；
 - c. 若已知晶带轴，可以判断哪些晶面属于该晶带；
 - d. 若已知两个晶带面为 $(h_1 \ k_1 \ l_1)$ 和 $(h_2 \ k_2 \ l_2)$ ，可求出晶带轴；
 - e. 已知两个不平行的晶向，可求出过这两个晶向的晶面；
 - f. 已知一个晶面及其面上的任一晶向，可求出在该面上与该晶向垂直的另一晶向；
 - g. 已知一晶面及其在面上的任一晶向，可求出过该晶向且垂直于该晶面的另一晶面。



三、晶体的X射线衍射

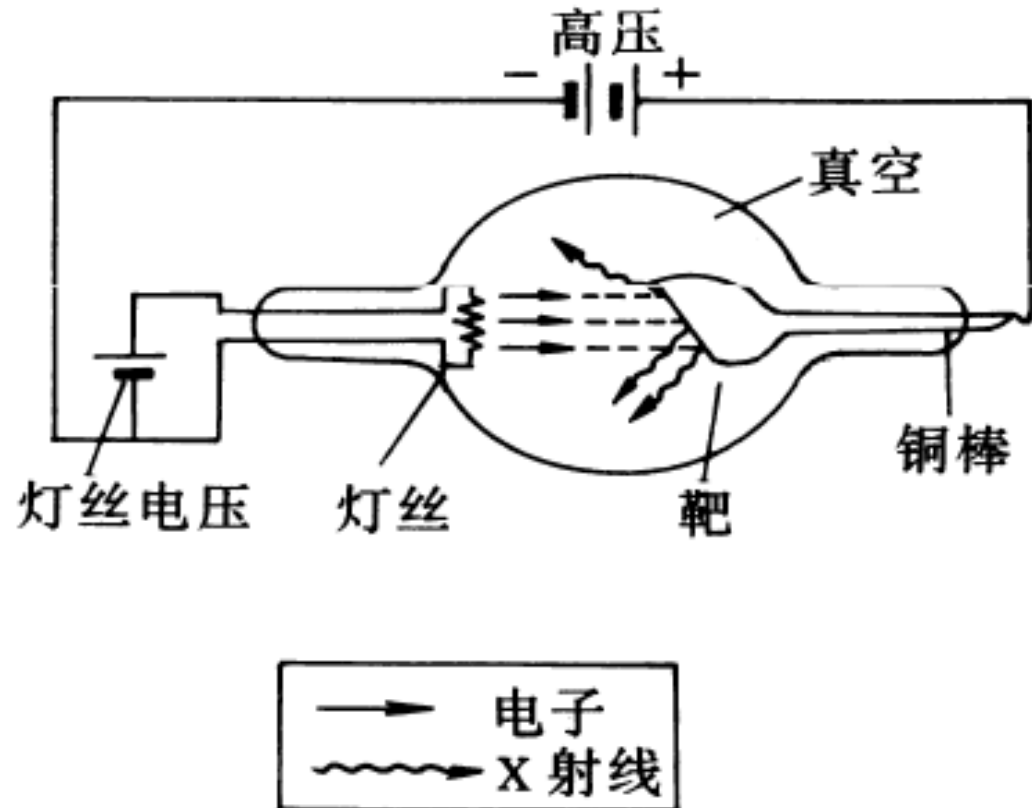
凡是高速运动的电子流或其它高能射流（如 γ 射线，X射线，中子流等）被突然减速时均能产生X射线。

产生条件：电子流、高压、靶面、（真空室、冷却系统）

X射线管的效率 η ，是指电子流能量中用于产生X射线的百分数即

$$\eta = \frac{\text{X射线总强度}}{\text{X射线管功率}} = \frac{K i Z V^2}{i V} = K Z V$$

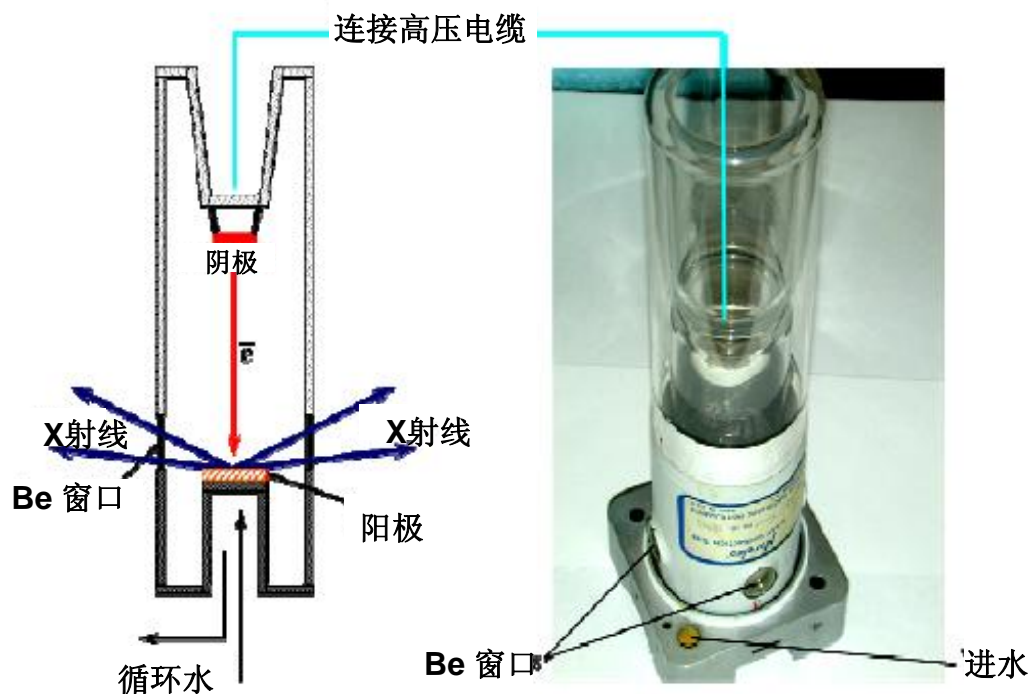
X射线管的效率也仅有1%左右，99%的能量都转变为热能。

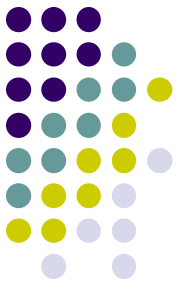




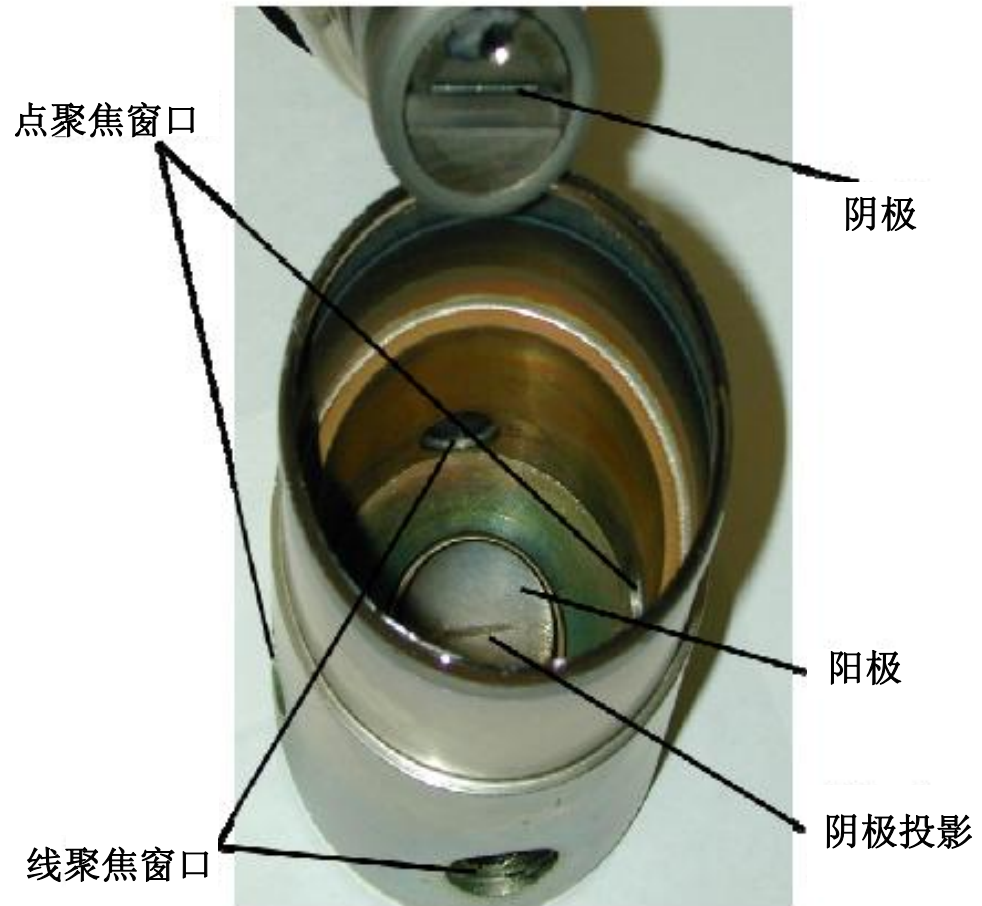
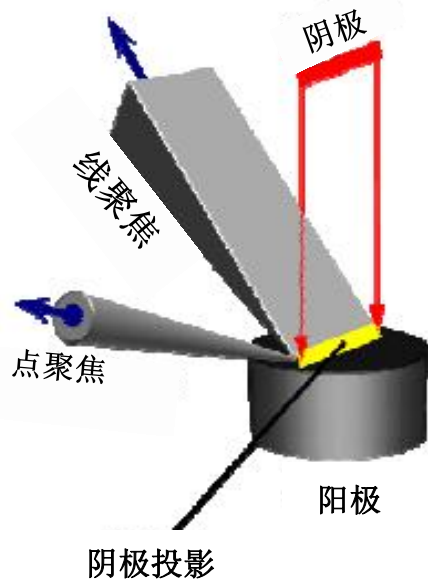
X射线管

封闭管光源靶面用金属做成: Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Mo, Ag, W.
靶材料的原子序数愈大, X射线波长愈短, 能量愈大, 穿透能力愈强.

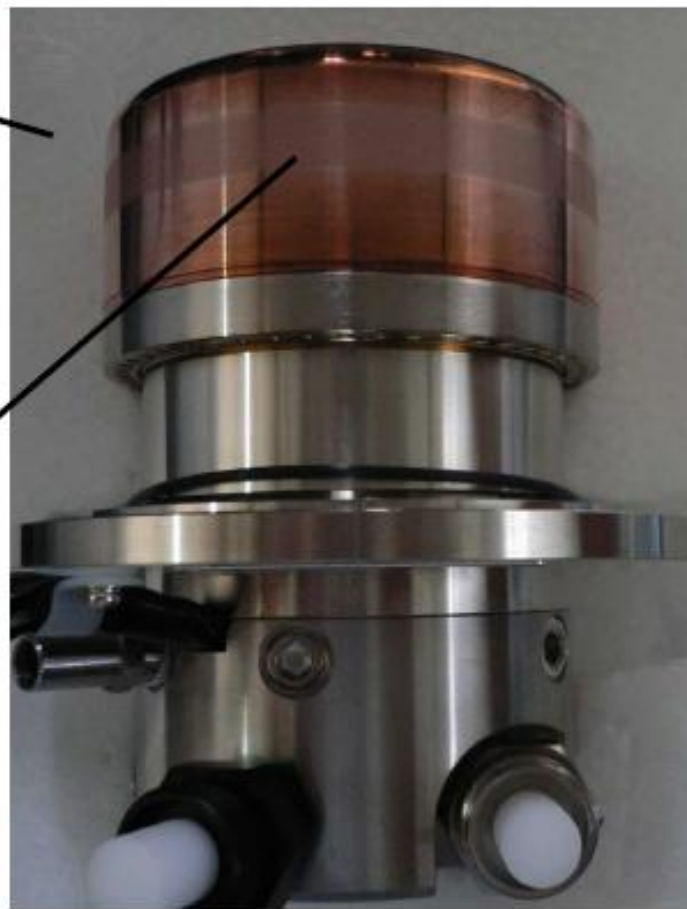
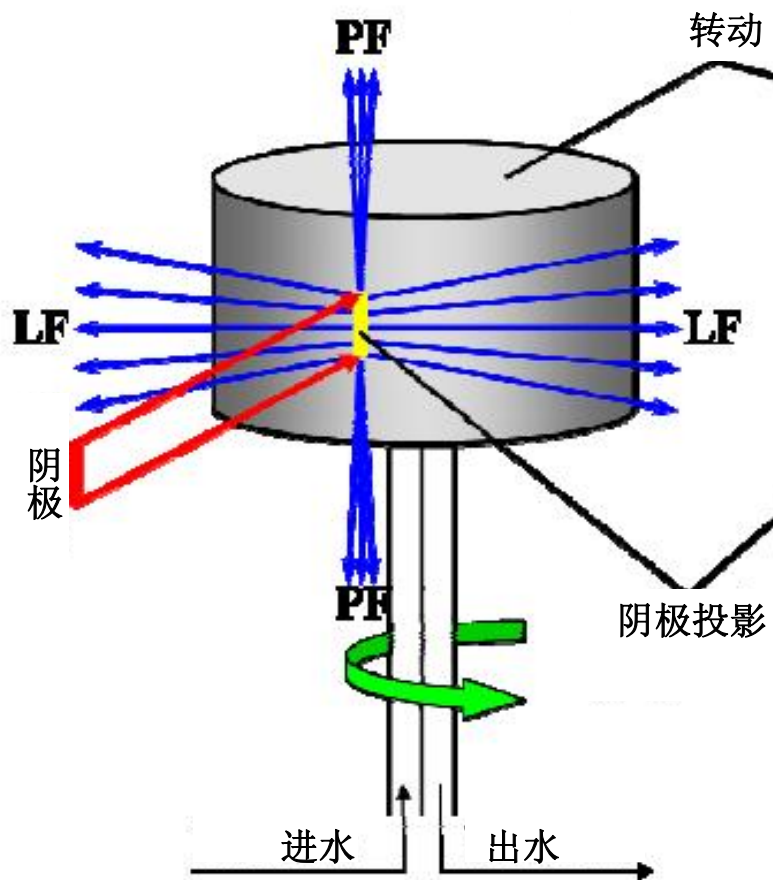




点焦斑与线焦斑（焦斑小，比功率大，线形失真小。）



18kW转靶





X射线谱---连续X射线谱（不同管电压下连续X射线谱）

产生机理: 由阴极灯丝所发射的数量巨大电子以极高的速度撞向阳极靶, 辐射电磁波即释放X射线。这些电子撞向阳极靶上的条件和时间不同, 产生电磁辐射也各不相同, 而形成各种波长的连续X射线谱。

短波限: 短波限 λ_0 只与管电压有关, $V \uparrow$, $\lambda_{\max} \downarrow$, $\lambda_0 \downarrow$

$$eV = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_0}, \quad \lambda_0 = hc/ev : \lambda_0 = 1.24/V \text{ (nm)}$$

当X射线光管电压一定时, 某一个电子的全部动能完全转化为一个X射线的光量子, 此X射线光量子的能量最大, 波长最短。

式中 e ——电子电荷, 等于 4.803×10^{-10} 静电单位;

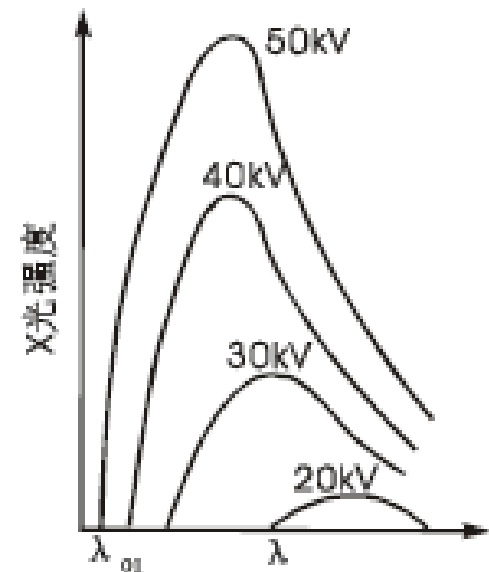
V ——电子通过两极时的电压降 (静电单位);

h ——普朗克常数

连续谱线强度经验表达式:

$$I_{\lambda} = CZ \cdot (1/\lambda^2)(1/\lambda_0 - 1/\lambda)$$

式中 C 为常数, Z 为阳极靶材料的原子序数。

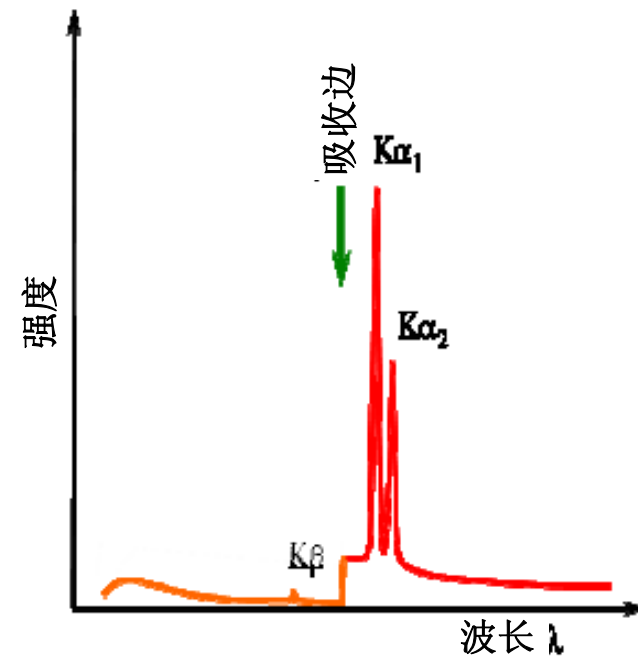
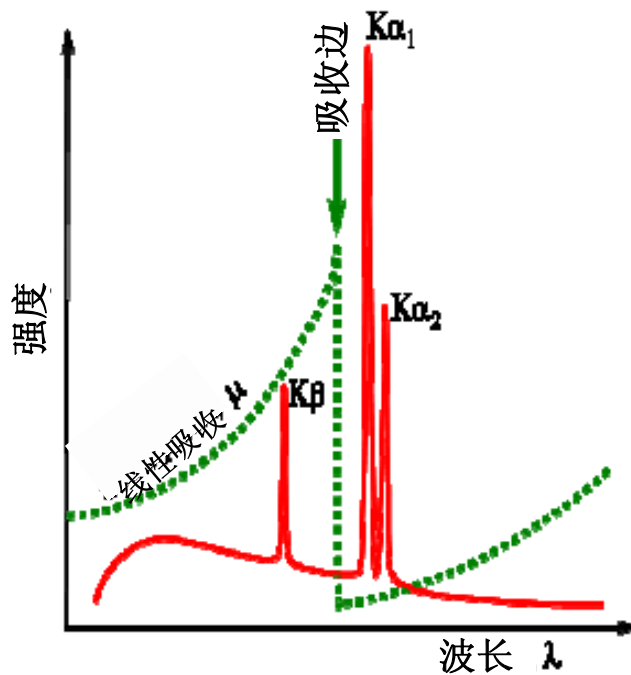




X射线谱---特征谱

- 特征波长在连续谱的某些特定的波长位置上出现的一系列强度很高波长范围很窄的线状光谱，靶材一定，波长恒定。
- 特征谱中K系 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ ，波长极为相近难分解， $K\beta$ 可过滤。

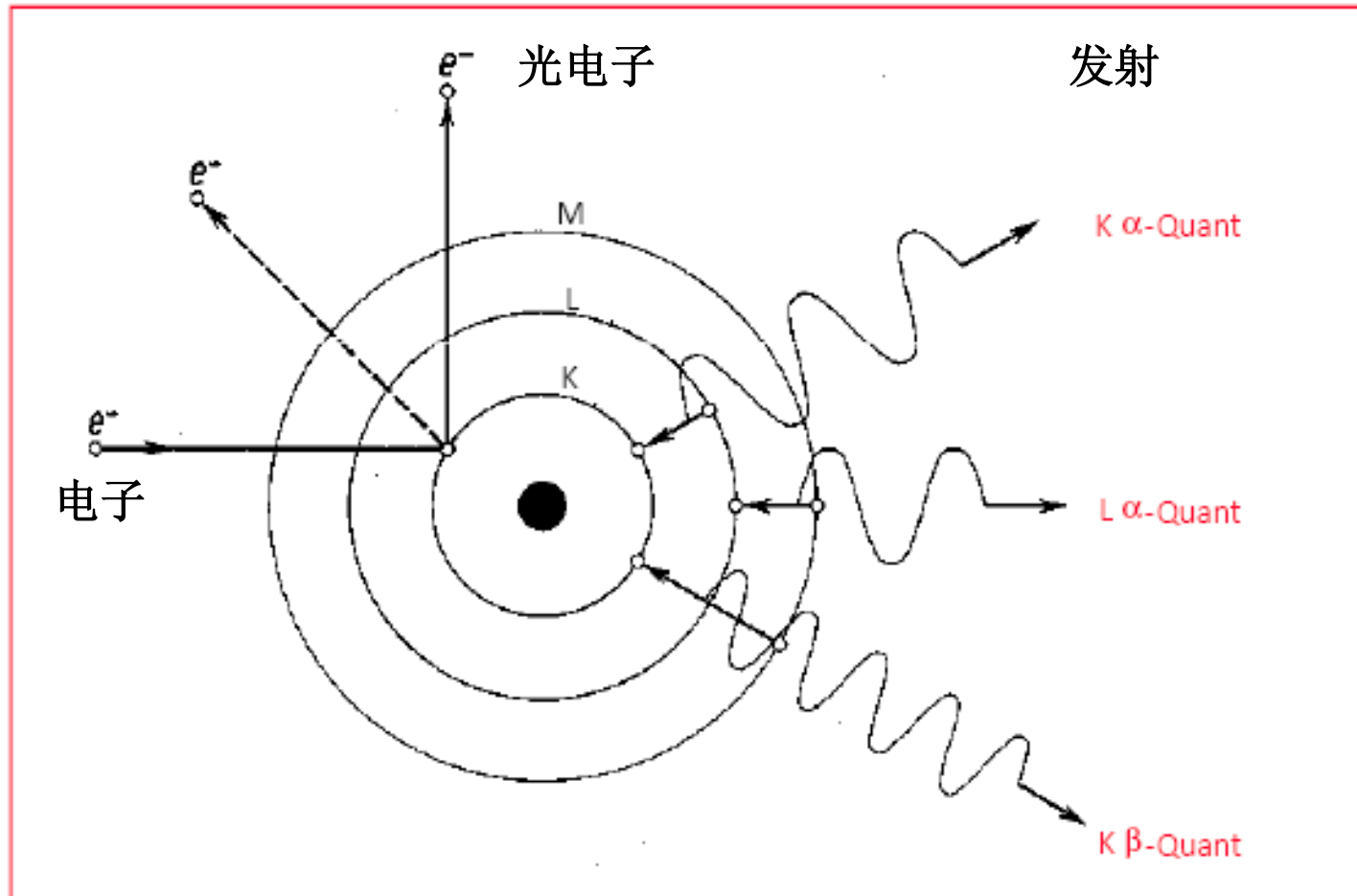
Anode	$K\alpha_1$ (100%)	$K\alpha_2$ (50%)	$K\beta$ (20%)
Cu	1.54060 Å	1.54439 Å	1.39222 Å
Cr	2.28970	2.29361	2.08487
Fe	1.93604	1.93998	1.75661
Co	1.78897	1.79285	1.62079
Mo	0.70930	0.71359	0.63229

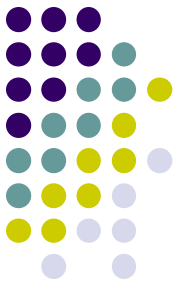




特征谱产生原理

原子的壳层结构与电子的跃迁，放出光子能量



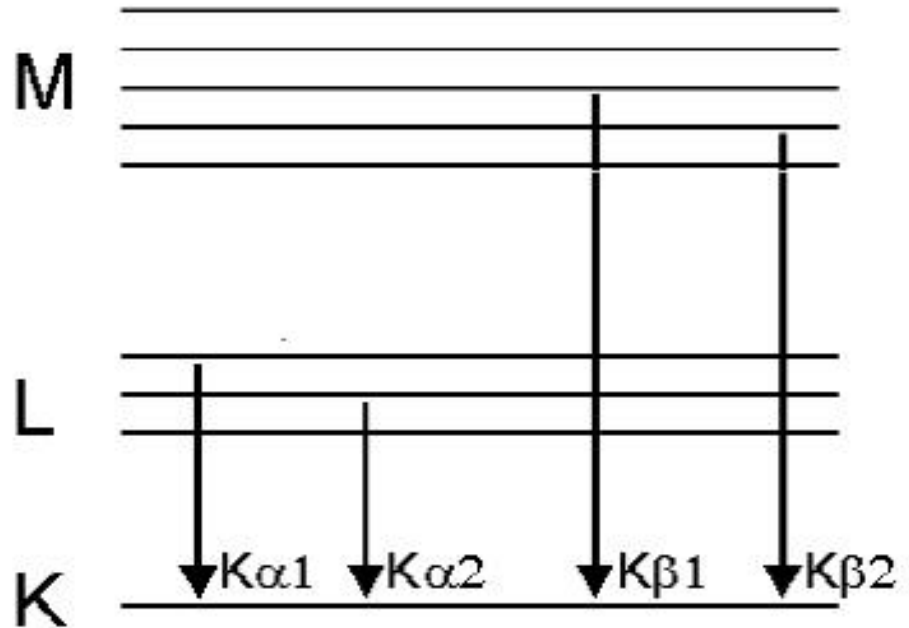
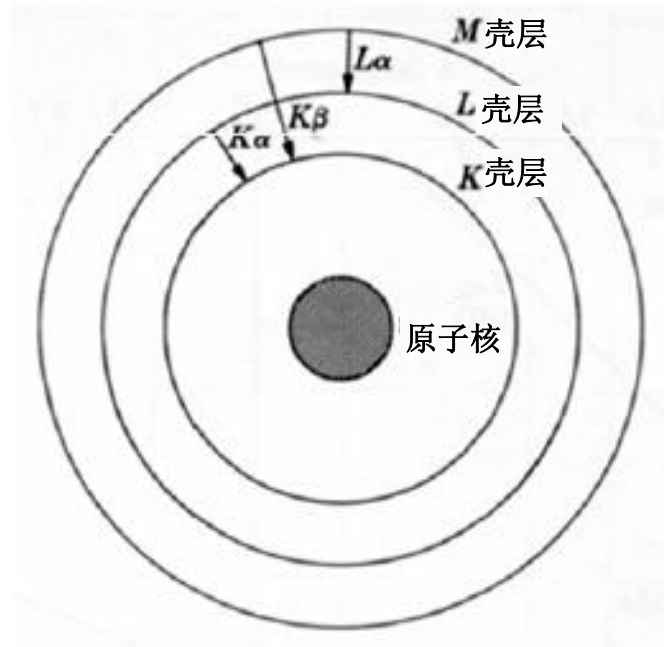


特征X射线的命名分类

K系、L系.....谱线

K系谱线:外层电子填K层空穴产生的特征X射线 $K\alpha$ 、 $K\beta$...

L系谱线:外层电子填L层空穴产生的特征X射线 $L\alpha$ 、 $L\beta$...

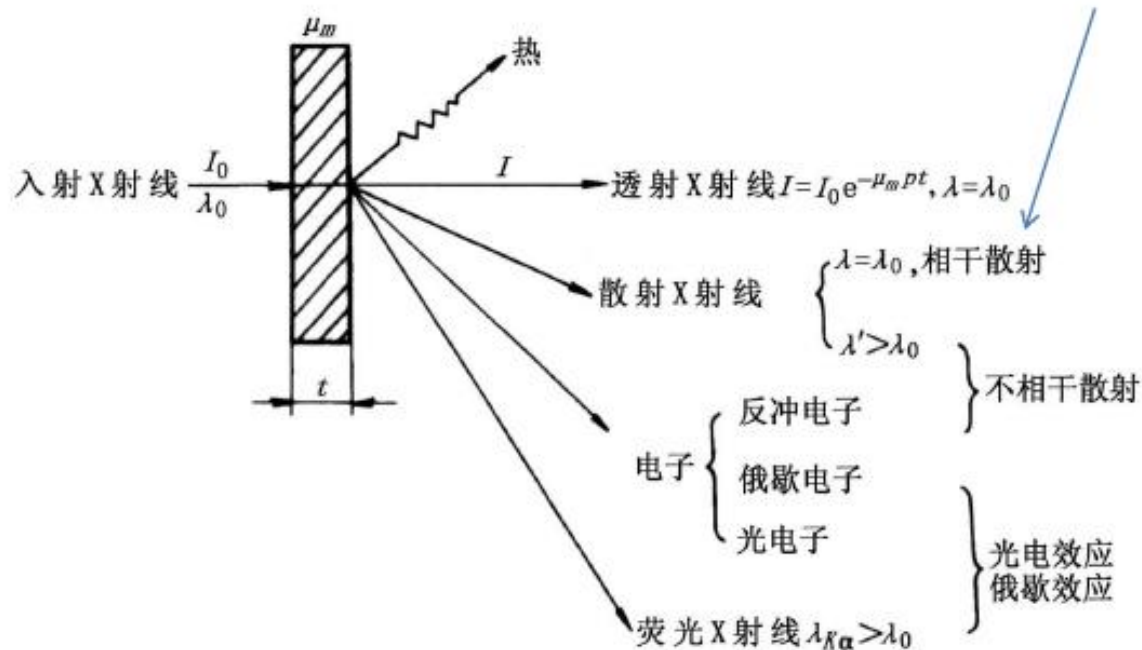




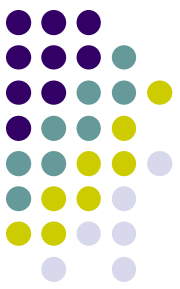
X射线与物质的作用

X射线与物质相互作用产生各种复杂过程。

(相干散射是产生衍射花样原因)



就其能量转换而言，一束X射线通过物质分为三部分：
散射，吸收，透过物质沿原来的方向传播。

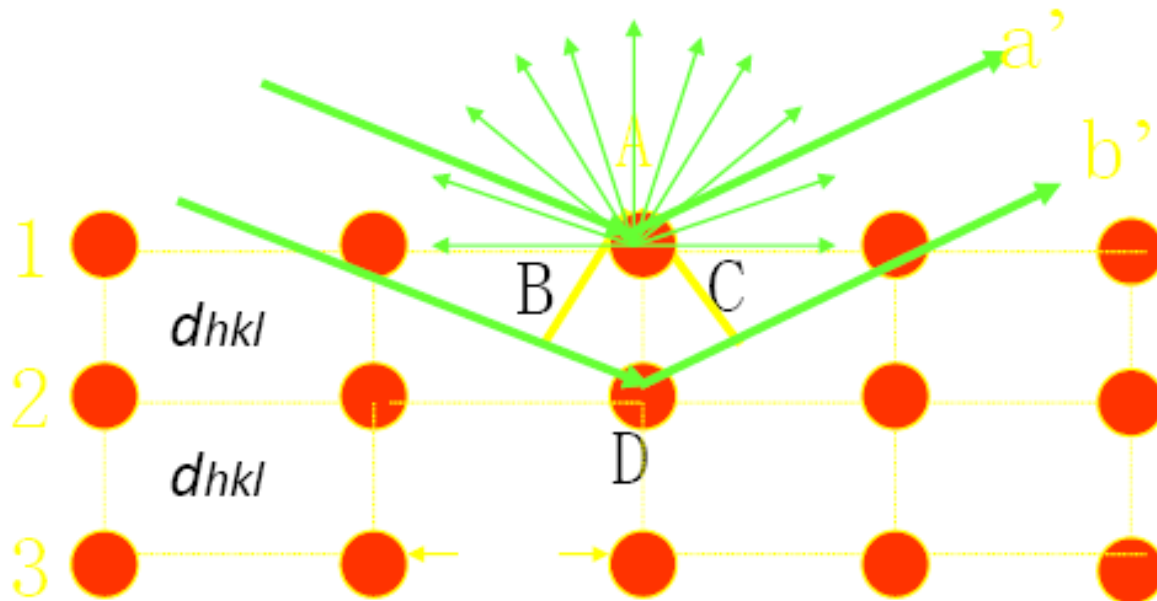
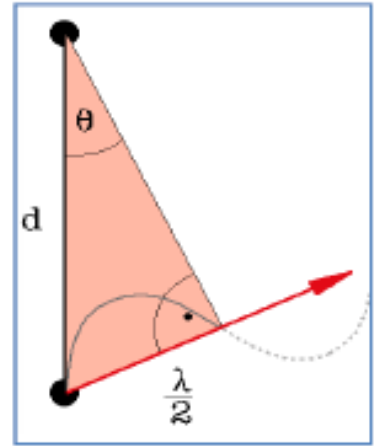


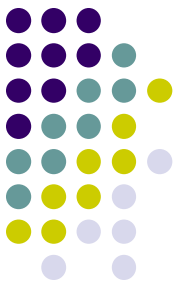
晶体衍射Bragg 公式

$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$ (衍射必要条件)

实质：光程差 δ 等于波长的整倍数 $n\lambda$ (周相一致)

$$BD + DC = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$



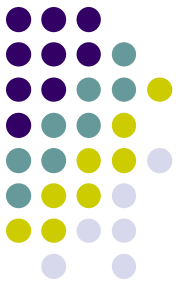
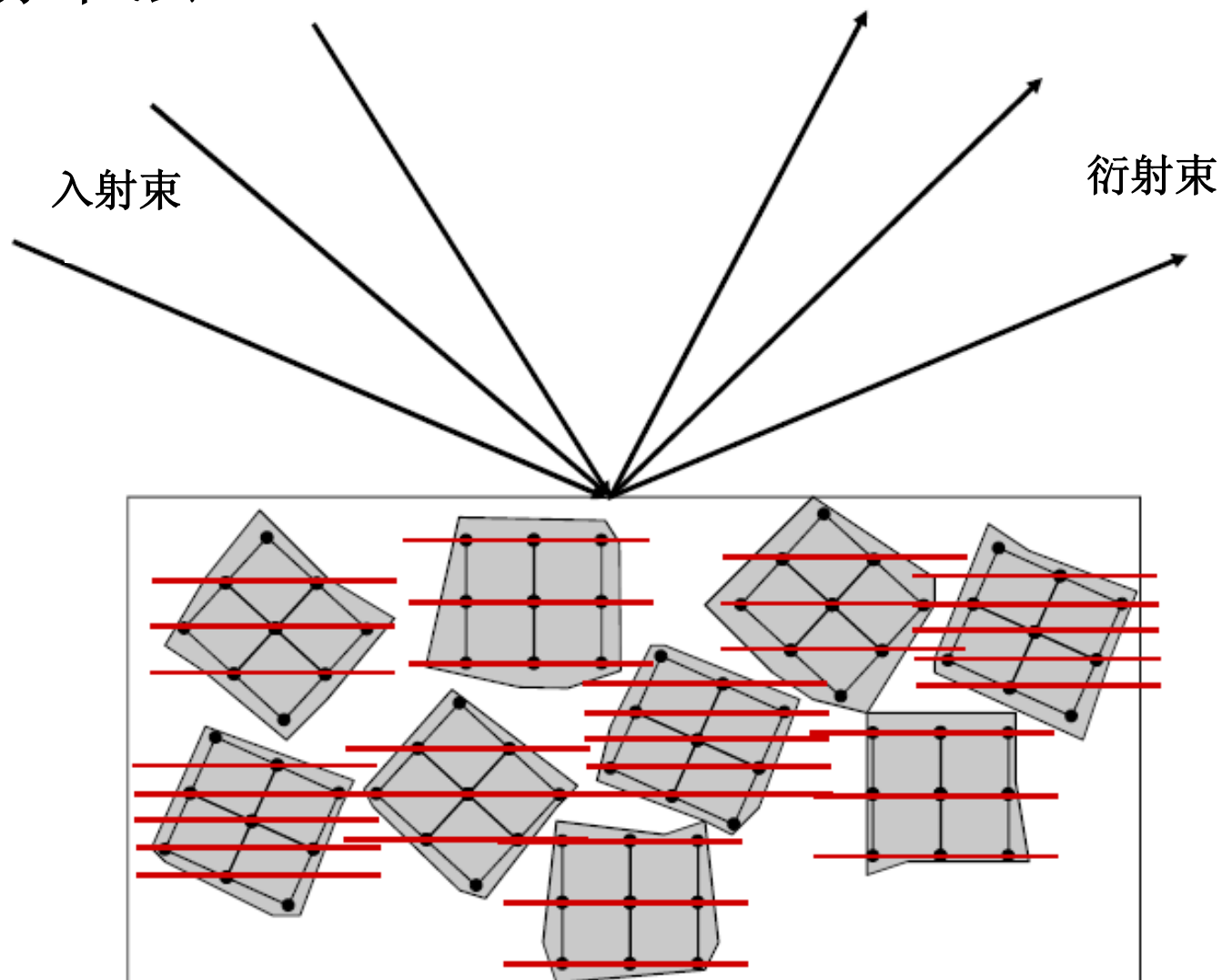


Bragg 公式 $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$ 应用

X射线的衍射几何，主要解决了：产生衍射的条件（满足Bragg方程）与产生衍射方向Bragg方程确定的衍射角 2θ 两个问题。

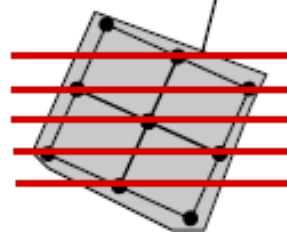
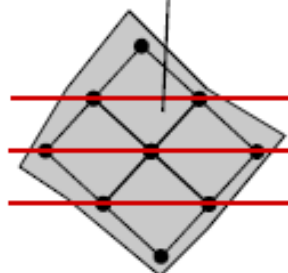
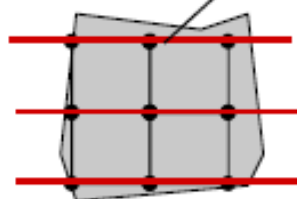
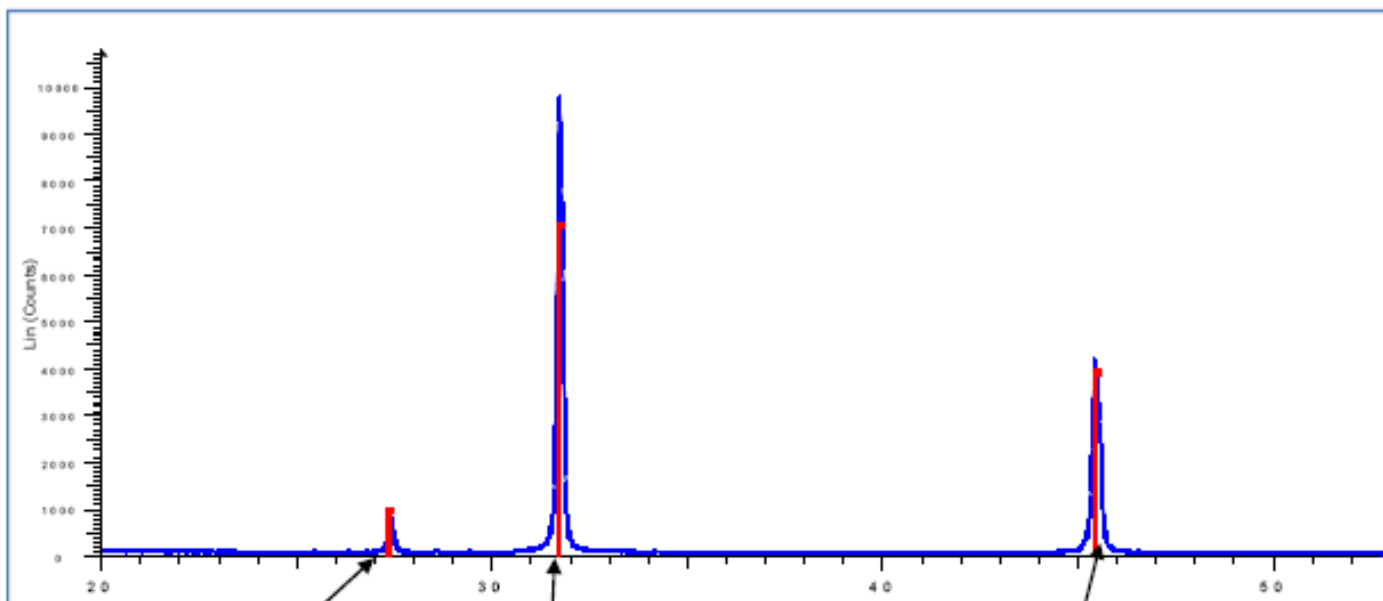
- 将晶体结构周期性（通过 d ）和射线本质（通过 λ ）结合起来，并反映在图像上（通过 θ ）。
- λ 恒定，通过测 θ 求 d （晶体结构分析）
- d 恒定，通过测 θ 求 λ （荧光分析）
- 波粒性 $E=hC/\lambda$ （能谱分析）
- 衍射充要条件 $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$ ， $F^2_{hkl} \neq 0$

粉末法





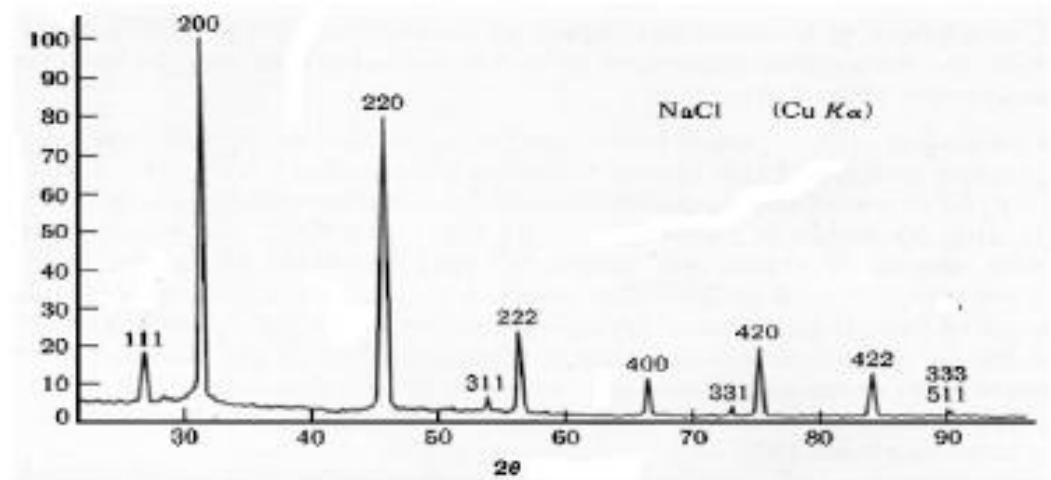
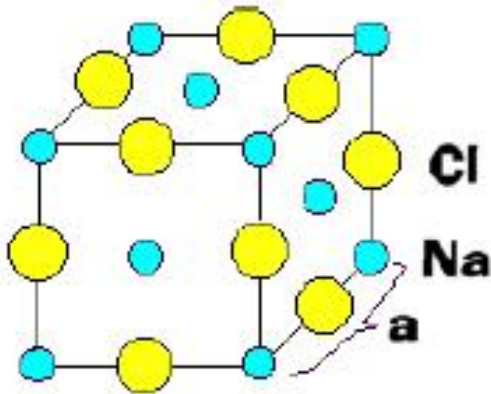
粉末衍射仪图谱

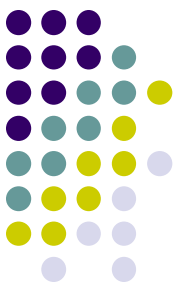




NaCl 的粉末衍射仪图谱(CuK α)

不同物质的晶体结构不同，衍射花样
三要素：峰位、峰强、线形不同。





倒易点阵概念的引入

由晶体的周期性直接抽象出的点阵称为晶体点阵或正点阵，它和实空间相联系。为了更清楚地解释晶体的射线衍射现象，1913~1921年Ewald根据Gibbs的倒易空间概念，提出了倒易点阵及反射球构造方法。倒易点阵也是一种空间点阵，它和倒易空间或傅里叶变换空间相联系，可由正点阵推演出来。利用倒易点阵来解释衍射问题非常方便，并能简化晶体学中许多计算工作。

倒易点阵的引入可以把正点阵中的二维问题化为一维处理，使许多问题得到简化。

至此，每个晶体结构都有两个点阵与之相联系，正点阵和倒易点阵之间存在着傅里叶变换的关系。因此正点阵是实空间（晶体空间）中的点阵，而倒易点阵则是傅里叶变换空间中的点阵。如果说晶体的显微图像是真实晶体结构的映像，则晶体的衍射花样则是它的倒易点阵的映像。



- 定义: $a^* \cdot b = a^* \cdot c = b^* \cdot a = b^* \cdot c = c^* \cdot a = c^* \cdot b = 0$ -----正交性

$$a^* \cdot a = b^* \cdot b = c^* \cdot c = 1 \text{ -----倒易性}$$

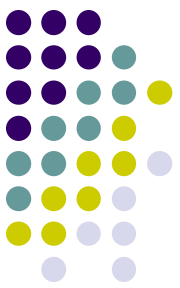
$$a^* = \frac{b \times c}{V}; b^* = \frac{a \times c}{V}; c^* = \frac{a \times b}{V}$$

- 性质: 倒易矢量 $H^* = ha^* + kb^* + lc^*$, h, k, l 均为整数, 则
 $H^* \perp (hkl), \quad |H^*| \cdot |hkl| = 1/d_{hkl}$

表示: a) H^* 方向为正点阵 $\{hkl\}$ 的法线方向,

b) 倒易点阵每一结点的倒易矢量其长度为正点阵 $\{hkl\}$ 面间距倒数。

倒易点阵中的任何一个倒易阵点 hkl , 代表着正点阵中一族同名晶面的取向以及这族晶面的晶面间距。



晶体学上应用: 衍射花样和晶体结构的关系

$$Q = H^* \cdot H^* = |1/d|^2$$

$$= (ha^* + kb^* + lc^*) \cdot (ha^* + kb^* + lc^*)$$

$$= h^2(a^*)^2 + k^2(b^*)^2 + l^2(c^*)^2 + 2hk(a^* \cdot b^*)$$

$$+ 2hl(a^* \cdot c^*) + 2kl(b^* \cdot c^*)$$

可计算七个晶系的 $d_{hkl} = f(hkl, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ 关系式.

从布拉格方程看出, 波长一定衍射线的方向是晶面间距 d 的函数. 如果将各晶系的 d 值代入布拉格方程, 可得:

立方晶系: $\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2)$

正方晶系: $\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \right)$

斜方晶系: $\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2} \right)$

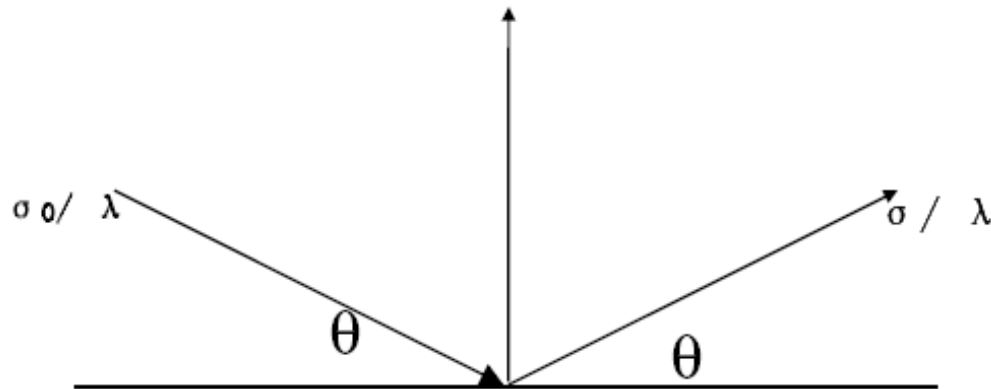


Ewald 球——衍射花样解析工具:

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

布拉格方程反映出晶体结构中晶胞大小及形状变化，但是并未反映出晶胞中原子的品种和位置。

- 衍射矢量方程: $\mathbf{H}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = (\sigma - \sigma_0) / \lambda$

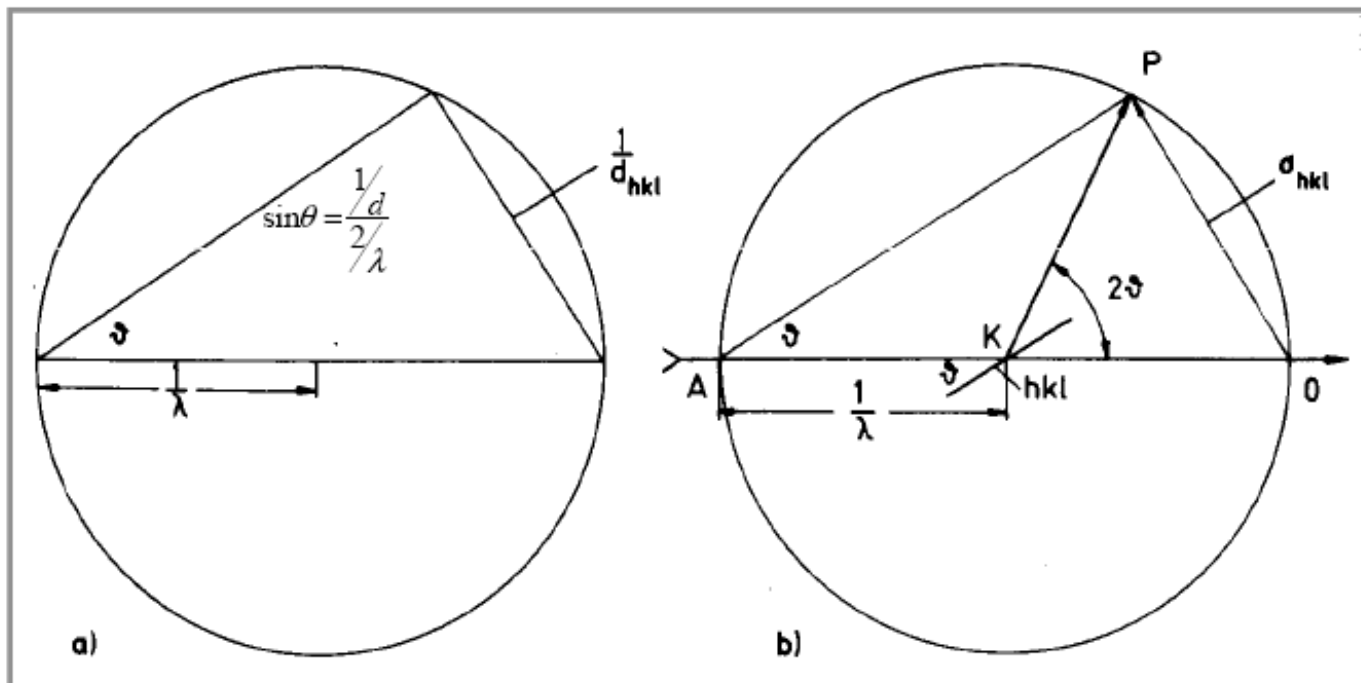
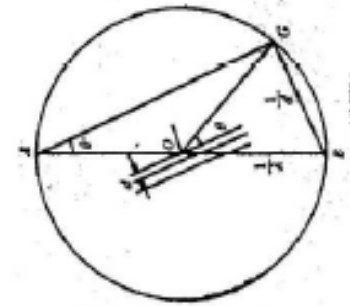


- 物理意义: a) 给出衍射空间, b) Laue法、固转晶体法、粉末法成像原理的直观解释。

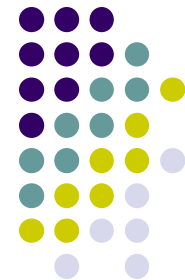


厄瓦尔德图解,衍射花样成象原理

引入倒易点阵概念,用作图形式表达倒易点阵落在Ewald球上是X射线衍射产生的必要条件。



四、核心部件与功能

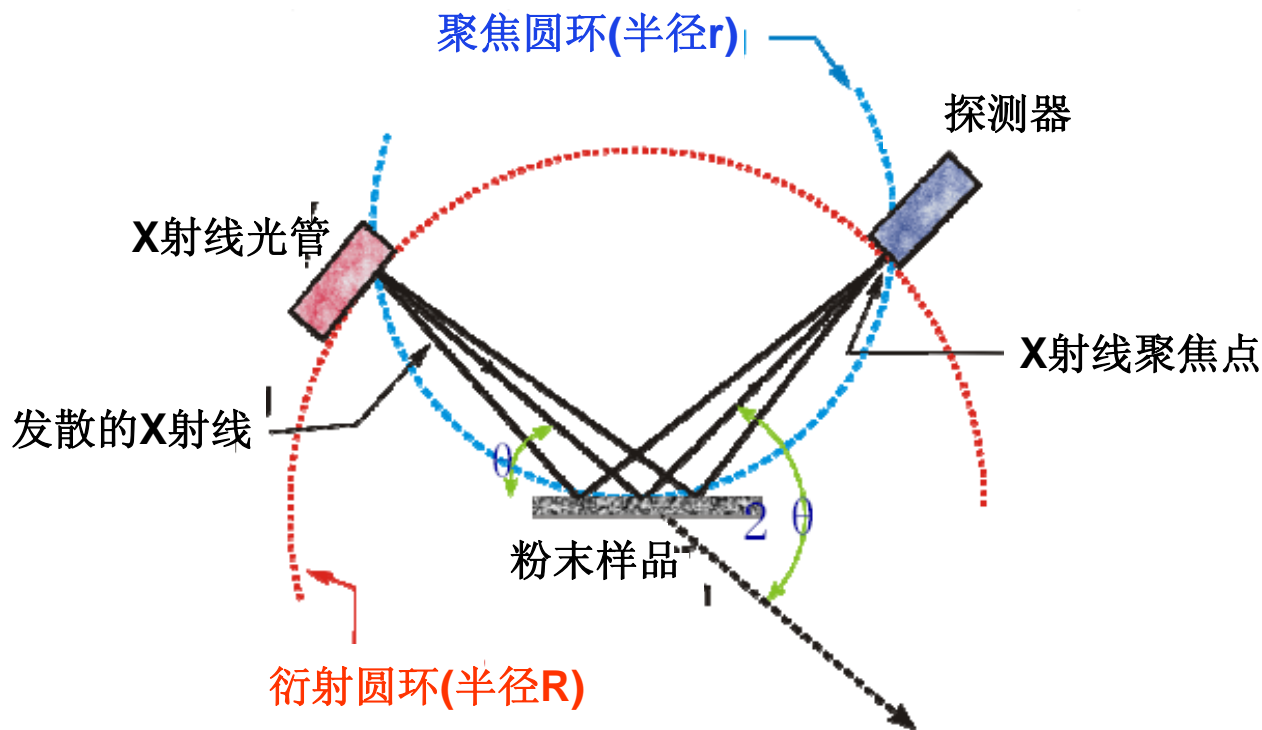


- 1) 高压发生器与X光管
- 2) 精度测角仪与B-B衍射几何
- 3) 光学系统及其参数选择对采集数据质量影响
- 4) 探测器
- 5) 控测、采集数据与数据处理



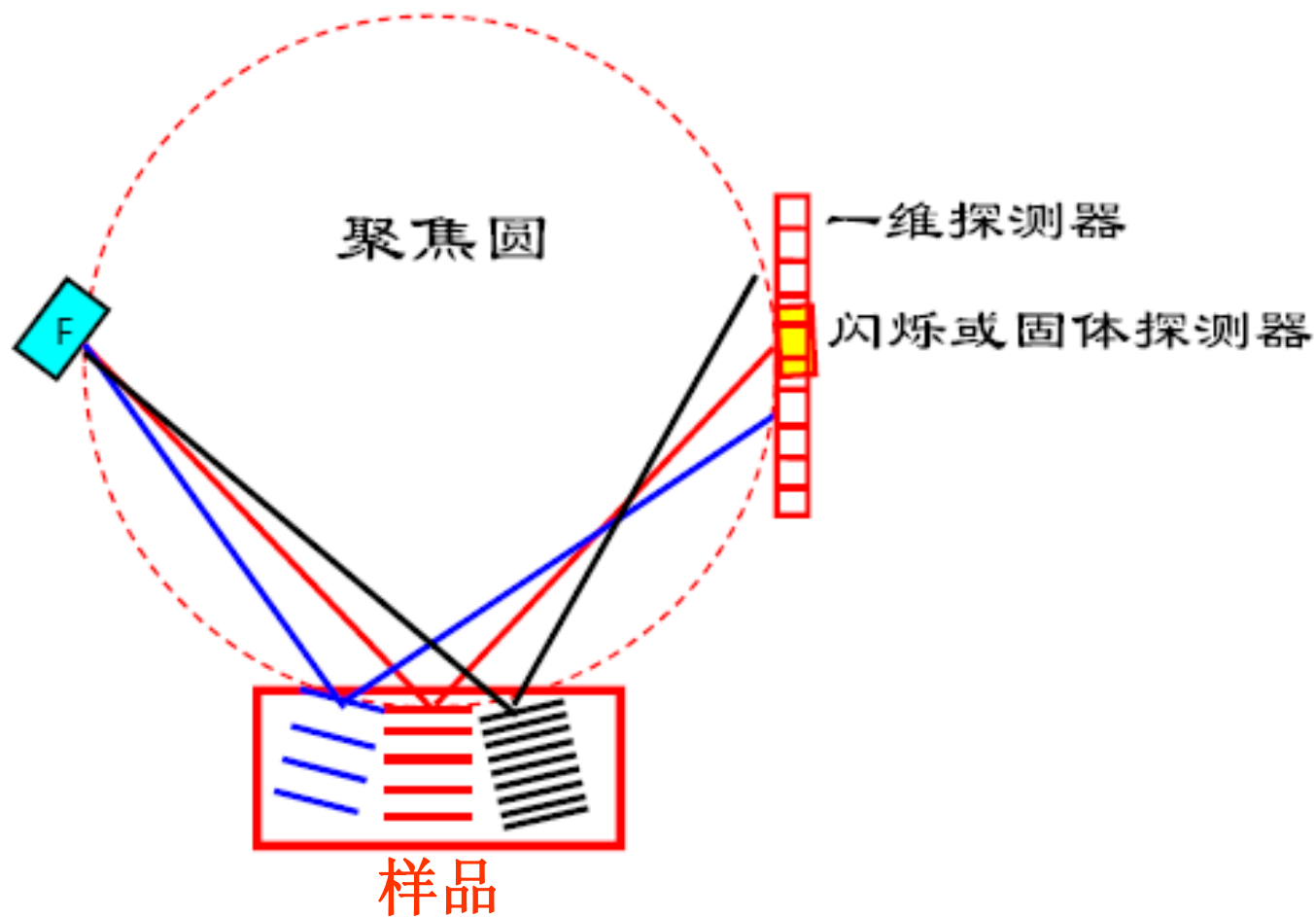
Bragg-Brentano 衍射几何

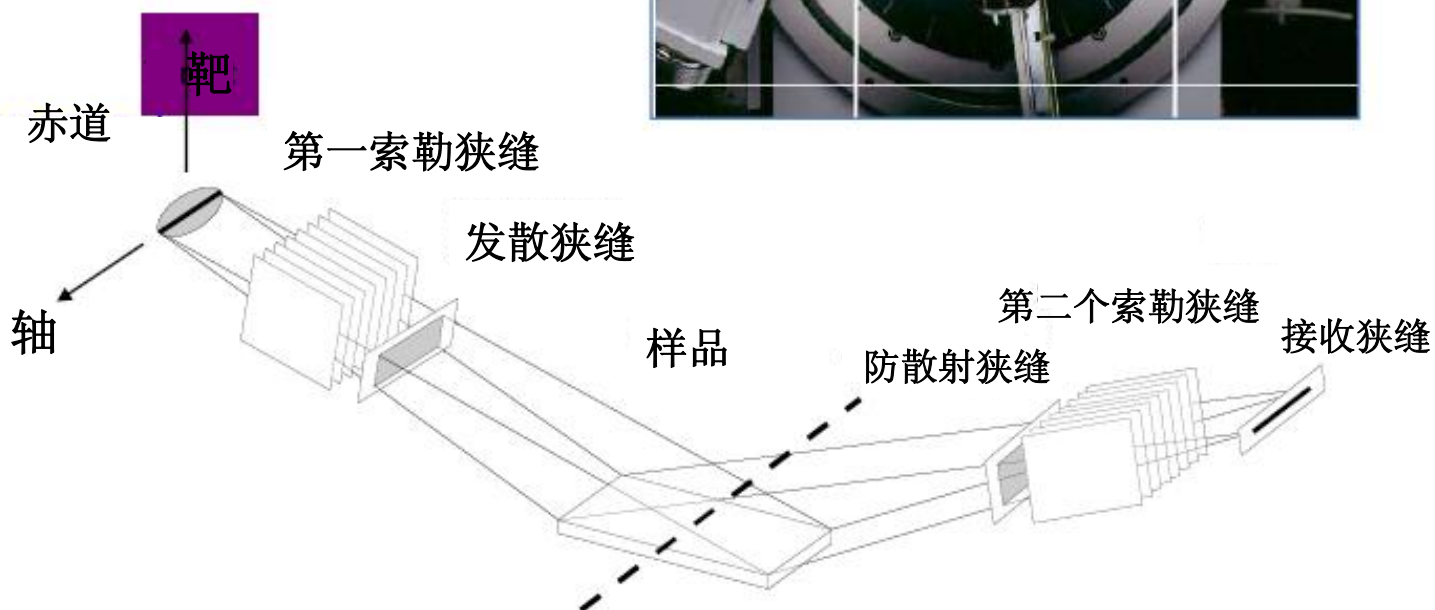
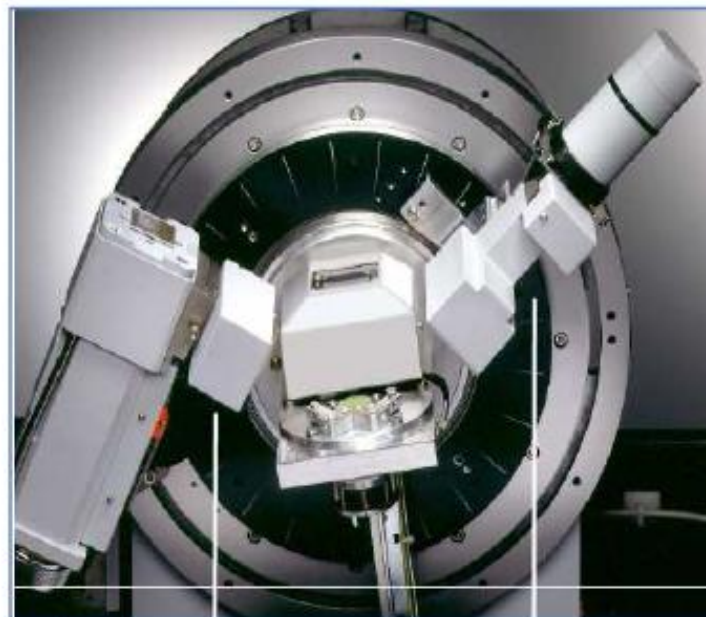
设计原理：试样转 θ 角，探测器转 2θ 角（ $2\theta/\theta$ 偶合）或试样不动，光管转 θ ，探测器转 θ （ θ/θ 偶合）

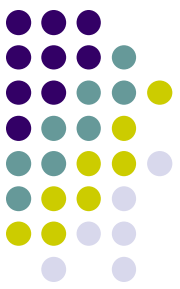


聚焦圆随衍射角大小而变化，衍射角越大、聚焦圆半径 r 越小，当 $2\theta=0$ ，聚焦圆半径 $r=\infty$ ；当 $2\theta=180^\circ$ 时， $r=R/2$ ，且 $r = R/2\sin\theta$ 。

一维阵列探测器







狭缝设置消除平面试样导致的半聚焦效应

- 试样表面的曲率与聚焦圆的半径随衍射角 θ 的变化而改变。采用平面试样“半聚焦”方法衍射线不完全聚焦，出现宽化，入射光束水平发散增大时，更为明显。
- 入射和衍射光路程中，设置各种狭缝，减少因辐射宽化和发散造成的测试误差。**DS**和**SS**称为发散狭缝和防散射狭缝，用以防止线束的宽化；**RS**称为接收狭缝用以减少寄生辐射。
- 入射线和衍射线还存在着垂直发散。**S1**和**S2**称为索勒狭缝，用以防止线束的垂直发散。
- **DS,SS,RS,S1,S2**,狭缝大小的选择将影响衍射线的强度和分辨率，应根据实验目的选取。



光学系统参数选择对采集数据质量影响

- 考虑原则:在保证强度情况下提高分辨率
- 根据实验要求具体考虑
- **D8 Advance DS-SS-RS**光学参数常用设置:
 - 1-1-0.1 高分辨率
 - 1-1-0.2 强度与分辨率
 - 2-1-0.2 强度与分辨率
 - 2-2-0.2 高强度
 - 2-2-0.6 高强度
 - soller slit=2.3 & 4.0
- **LynxEye** 阵列探测器光学系统参数设置:
 - DS 0.2-1; SS 3 to 8mm; RS-free



多晶X射线衍射仪衍射试样要求

---粉晶、块状样均可,表面平整

- 结构精修所需的峰强度准确度 $\pm 2\%$
- 衍射强度再现性需要：小颗粒可改善强度再现性
石英（113）反射的典型强度重现性，光源CuK1,2:
颗粒度1 5—50 μm 5—50 μm 5—15 μm < 5 μm
强度波动18.2% 10.1% 2.1% 1.2%

- 衍射数目与晶粒直径、晶粒数相关

直径	40 μm	10 μm	1 μm
晶粒数/20mm	597.000	38.000.000	3.820.000.000
衍射数目	12	760	38.000

- (过250目~300目筛)



实验仪器

- 德国布鲁克公司D8 X射线衍射仪

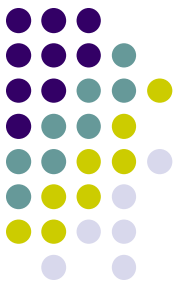
X射线光源: 3kW封闭靶（陶瓷X光管）。

测角仪: 扫描方式 θ/θ 联动测角仪，测角仪的样品台水平放置并保持不动，角度重现性达到 0.0001° 。

驱动方式: 步进马达驱动; 最高定位速度: $1500^\circ/\text{min}$ 狭缝系统: 包括索勒狭缝、发散狭缝、防散射狭缝、接受狭缝等。

LynxEye 探测器: （1）强度增益比常规的闪烁计数器高150倍，同时具有优秀的分辨率及信噪比。（2）超快的测量速度。（3）良好的低角度测量性能。（4）良好的分辨率。

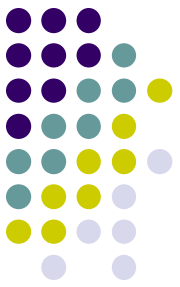
循环水冷系统: 要求连续工作; 控温精度 $\leq \pm 2^\circ\text{C}$; 供水流量, 满足发生器要求, 进水度可调; 过热保护。



实验原理

1. 物相鉴定原理

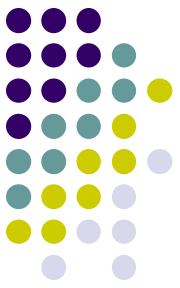
- 任何结晶物质均具有特定晶体结构（结构类型，晶胞大小及质点种类，数目，分布）和组成元素。一种物质有自己独特的衍射谱与之对应，多相物质的衍射谱为各个互不相干，独立存在物相衍射谱的简单叠加。
- 衍射方向是晶胞参数的函数（取决于晶体结构）；衍射强度是结构因子函数（取决于晶胞中原子的种类、数目和排列方式）。任何一个物相都有一套 d - I 特征值及衍射谱图。因此，可以对多相共存的体系进行全分析。



2. 数据标准处理与物相检索软件功能

标准处理包括扣背底，峰值检索，平滑处理， $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 分离，峰高或积分强度，半高宽和积分宽度等，另有谱线整体位移。具体操作：

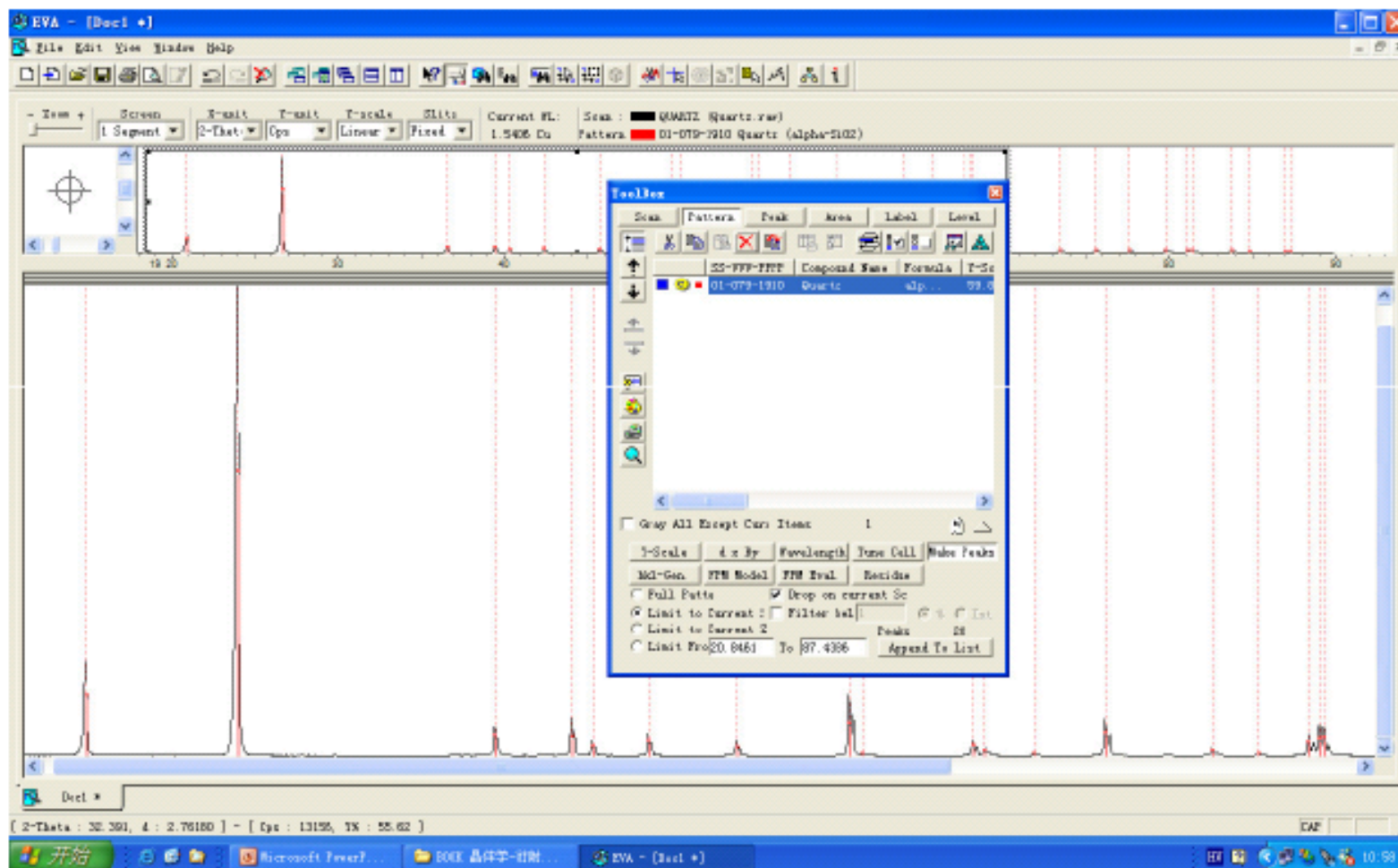
- (1) 点击DIFFRACplues /Eva.exe;
- (2) 点击File /Import/Scan 调入原始数据文件*.raw 进行处理;
点击File/Open调入*.EVA文件。
- (3) 在ToolBox 框内进行数据标样处理:

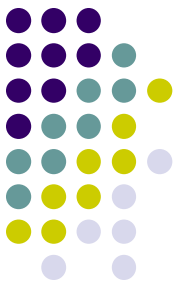


在“Scan”状态下

- 扣背景处理：点击Backgnd,把门槛threshold改为“0”，上下移动滑块调整至合适背景，点击“Replace”显示扣背景处理后数据，点击“Append”则原始数据与处理后数据同时显示；或可点击Bezier设定参数调整背景。
- 寻峰：点击Peak Search，设定寻峰参数参数:门槛threshold与峰宽Width标定，可上下移动滑块进行调整。单击“Append to list”标定全谱衍射数据d值，此时数据在peak状态列于框内。标定漏标峰只需按左键“↓”拖移至峰顶点击既可，删除峰可点击删除峰与“x”。
- 删除 $K\alpha_2$ ：单击Strip $K\alpha_2$ ，上下移动滑块调整至合适,单击Replace。
- 平滑处理.：单击Smooth 或单击“Fourier”，设定需要平滑的参数左右或上下移动滑块进行调整,合适后，单击replace。

在Pattern状态下





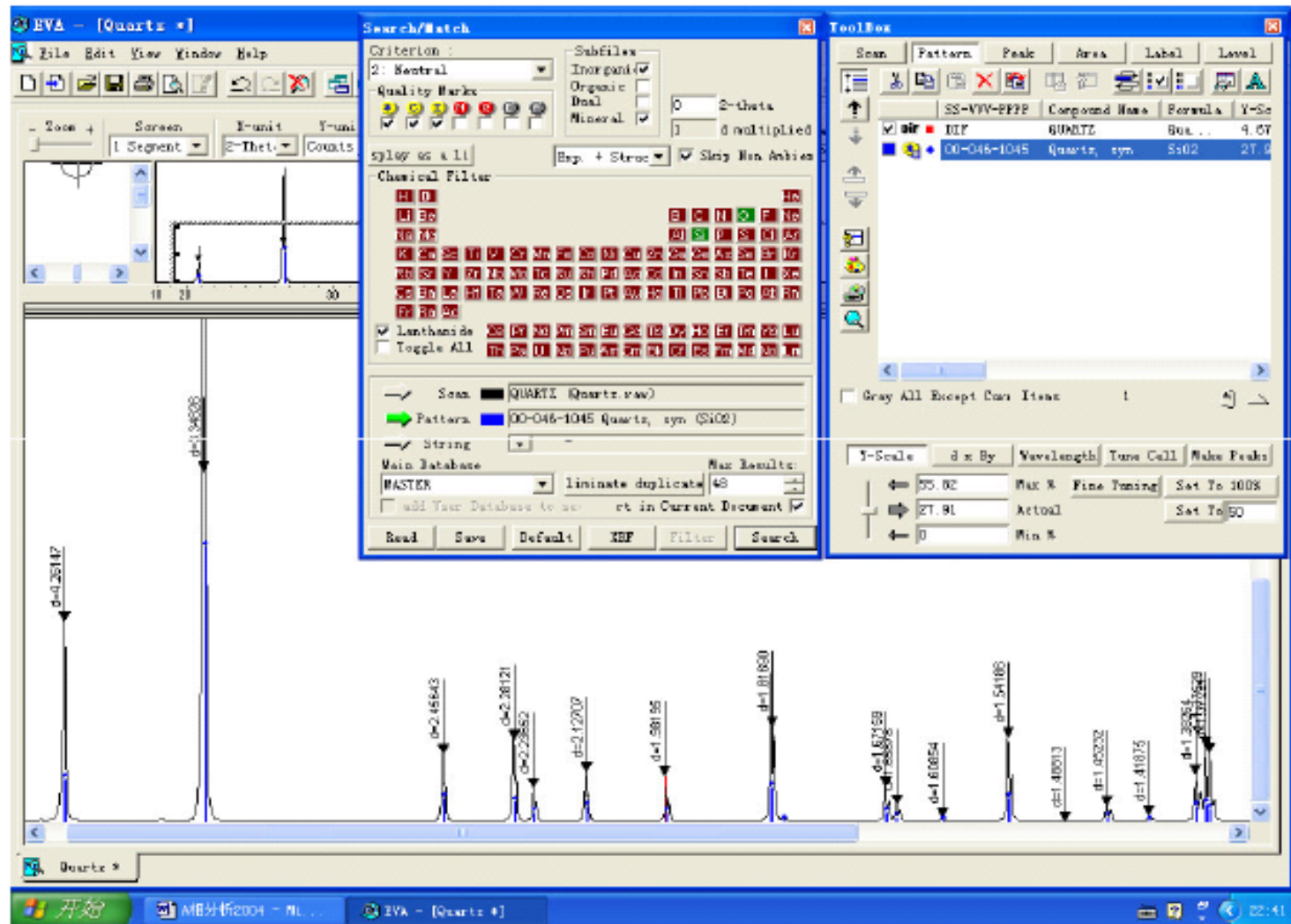
在其他状态下

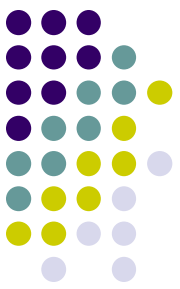
- Toolbox/Peak下标定漏标峰与删除峰，单击“Append to list”标定全谱衍射数据d值，单击Made DIF生成DIF文件。
- Toolbox/Area/Create，鼠标箭头对准衍射峰左右背底，Toolbox框内可查求积分面积、半高宽、d值等。
- Toolbox/Laber下峰注解：
单击VIEW/PT“Label”，按左键“↓”拖移至待标峰顶，输入注解内容；单击OK。



3.惯用的d/I 值物相检索方法

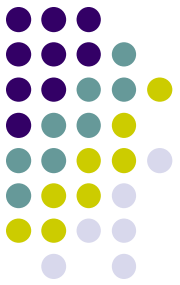
- 测样d/I值与PDF2标样数据库d/I值进行检索、匹配，并可设定化学成分判据等。
- 操作：建立新的检索文件 (*.DIF文件) 进行d/I值检索；
- 调入原始数据文件Import/Scanfile/Tutorial/m3.raw;
- 扣除背底在ToolBox框内Scan状态下点击Backgnd/default/Replace;
- 点击Scan/peak search峰检索；
- 点击Apend list标定d值，手工增减峰；
- 全选，点击Made DIF，建立*.DIF文件；
- 在Search/Match框内点击Partten/Search（可设定化学元素判据），进行检索/匹配。



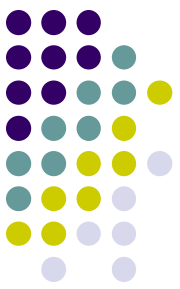


4. Evaluation软件其他功能

- 标准处理包括扣背底，峰值检索，平滑处理， $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 分离，峰高或积分强度，半高宽和积分宽度等，另有谱线整体位移。
- 惯用的d/I值检索：要建立新的检索文件（如*.DIF文件）进行检索。测样d/I值与数据库标样d/I值进行检索/匹配，并可加上花学成分判据等。
- 衍射谱原始数据扣背底直接检索：利用了全谱衍射信息。
- 可对未确定的衍射峰进行物相鉴定，如灵活利用3-8强峰d/I值检索，剩余检索等。
- 调用PDF2卡（如已知卡号或文字索引）对待测样中可能存在的物相进行验证。
- 利用化学元素周期表，点击化学元素“有、无、可能有”（分别彩色表示如绿色、棕色、灰色）作化学元素判据。这样可加快检索速度、极大地减少误检和错检的几率。要注意：选择化学元素并非指式样中所含的元素作全成份设定，而是对式样中存在的物相而言的。
- 其他的判据设定，如难、易情况设定。
- 给出可信度判据。

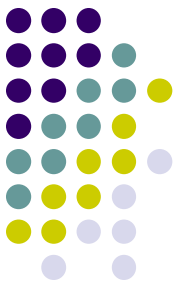


- 直接访问PDF2数据库，对调出的PDF2某物相衍射谱可更换不同波长 λ ， 2θ ， d 等其它表示方法，并可直接打印出来PDF2卡。
- 打印内容的编辑，用户格式编辑，三维表示。
- 可调用PDF2数据库相关参数，对待测样进行{hk1}指标化。



5.物相鉴定方法特点与注意点

- 不是单纯的元素分析，能确定组元所处的化学状态（式样属何物质，那种晶体结构，并确定其化学式）。
- 可区别同素异构物相，尤其是对多型、固体有序-无序转变的鉴别。
- 式样由多组份构成时，可区别是固溶体或是混合相（多组份物相）。
- 可分析粉末状、块状、线状试样。样品易得，耗量少，与实体系相近，应用非常广泛。
- 物相必是结晶态，可检出非晶物。
- 微量相（如 $<1\%wt$ ）物相鉴定可利用物理化学电解分离萃取富集办法，如无法萃取可加大辐射功率，使有可能出现3条衍射峰，即可鉴定物相，如辅之以其它方法更有利判定物相。
- 对分析模棱两可的物相分析，借助试样的历史（如试样来源、化学组分、处理情况等），或者借助其它分析手段如化学分析、金相、电镜等）进行综合判断是绝对必要的。
- 最终人工判断才能得出正确结论。



- 固溶体、类质同构化学成份偏离等的存在，待分析样组成物的衍射数据与PDF数据不一致，允许有较大的偏差。
- 试样的制取及测试备件不同，往往造成试样的 d/I 值有些差别。
- 要以 d 值为依据 I 值作参考，影响 I 值因素主要是试样的择优取向，光源的波长不同。
- 粉末颗粒大于几十微米引起衍射强度的重现性差和强度的较大变化晶粒度小于500nm引起线形宽化。
- 测角仪零位位移，引起全谱系统位移，试样偏心引起低角衍射较大偏移。
- 实测样的 d/I 值应选择高质量的PDF2卡（如☆，c, I标记）作匹配对比。
- 要注意待分析试样中多出的衍射线，可能是杂质（或第二相），同素异构体衍射线，有序相的衍射线。还有强衍射线峰的 K_{β} 线的出现。
- 结晶度良好的试样在高角处的 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 的明显分离形成双峰。

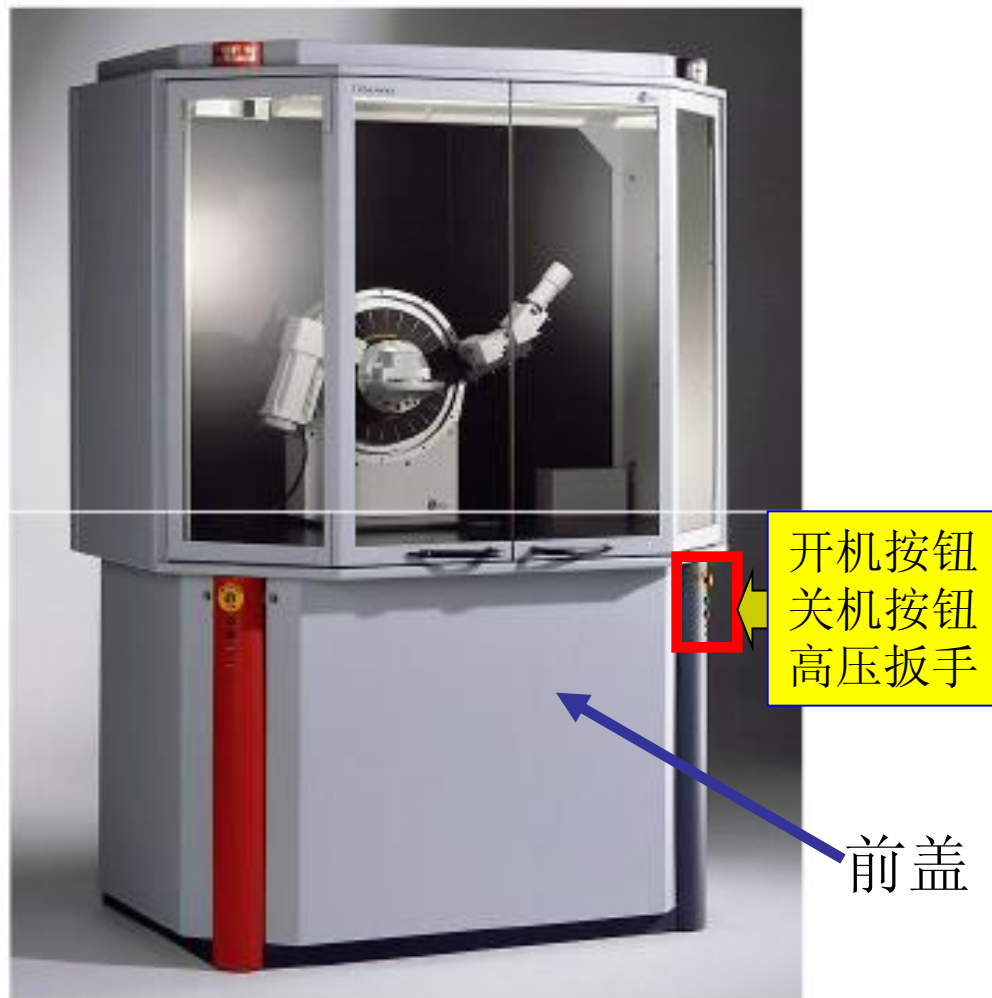


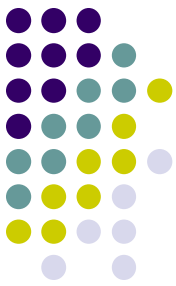
6. 物相鉴定小结

- 物质和材料性能与其含有物相种类、含量、大小和分布密切相关。相的形成又决定于材料的化学成分和工艺处理过程。在材料研制及生产过程、表面强化处理、防腐蚀与抗磨损等研究中，了解材料的相结构和化学元素存在状态是及其重要的。
- 物相鉴定原理与方法确切简便，具有特点和普适性、且应用广泛。
- 物相鉴定要利用软件功能与技巧、相关的材料专业知识，最终加以人工判断才能得出正确结论。

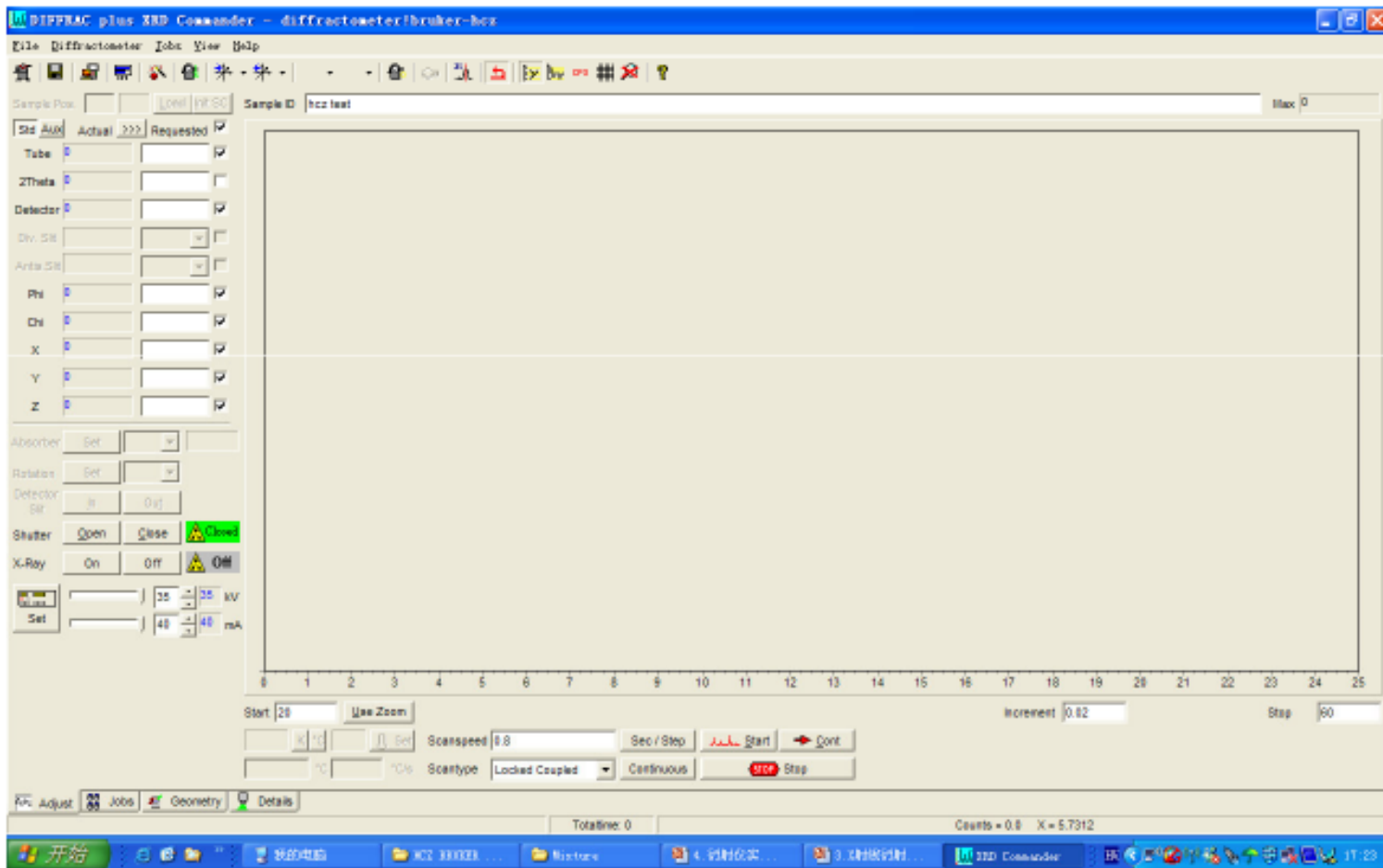
实验步骤:

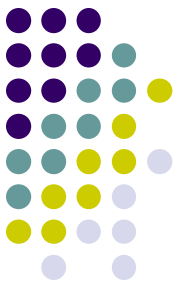
1. 按照D8 X射线衍射仪操作规程开机。
 - (1) 开总电源。
 - (2) 开电脑。
 - (3) 开循环水。
 - (4) 开仪器电源（按绿色按钮，由4灯全亮变成ON和ALARM灯亮）。
 - (5) 开X-ray高压（右侧扳手顺时针向上扳45度保持3~5秒直到Ready灯亮）。
 - (6) 开BIAS（在前盖盘内）。



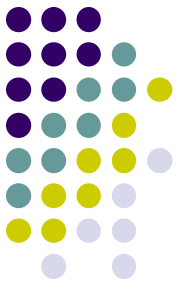


- (7) 开软件XRD Commander。在XRD Commander里升电压和电流，每隔30秒加5kV直到40kV；然后加电流，每隔30秒加5mA直到40mA。如果停机2天以上最好做光管老化：点击D8 Tools主界面/X-ray generator，点击工具栏里的utilities/X-ray.../Tube condition ON/OFF，在右下角的状态栏出现Tube condition ON，电压和电流会逐步升到50kV-5mA。大概需要1小时，等电压和电流回到20kV-5mA，点击Tube condition ON/OFF老化结束。（老化过程可随时终止：点击Tube condition ON/OFF即可。）



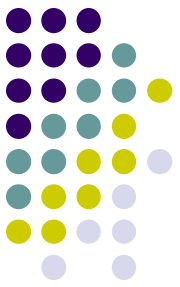


2. 测量。打开XRD Commander，先初始化（点击两个轴上面的选项Requested，选定两个轴，使Tube为20，Detector为20，点击菜单里的初始化图标进行初始化）。做物相分析在Scantype中选Locked Coupled，并且在Detail中将探测器改为1D。在XRD Commander中选择各参数（起始角、终止角、步长等）开始测量。即可获得一张衍射图谱，将其保存为*.raw文件。对于未知的样品：首先，扫描范围0.10~900，步长大些，快速扫描。然后，参照第前面的谱线，把扫描起始角放在第一个峰前一点，把终止角放在最后一个峰后一点。对于一般定性分析用连续扫描。对于定量分析（例如无标样定量相分析等）对强度要求高，就用步进扫描。



3. 按照D8 X射线衍射仪操作规程关机。

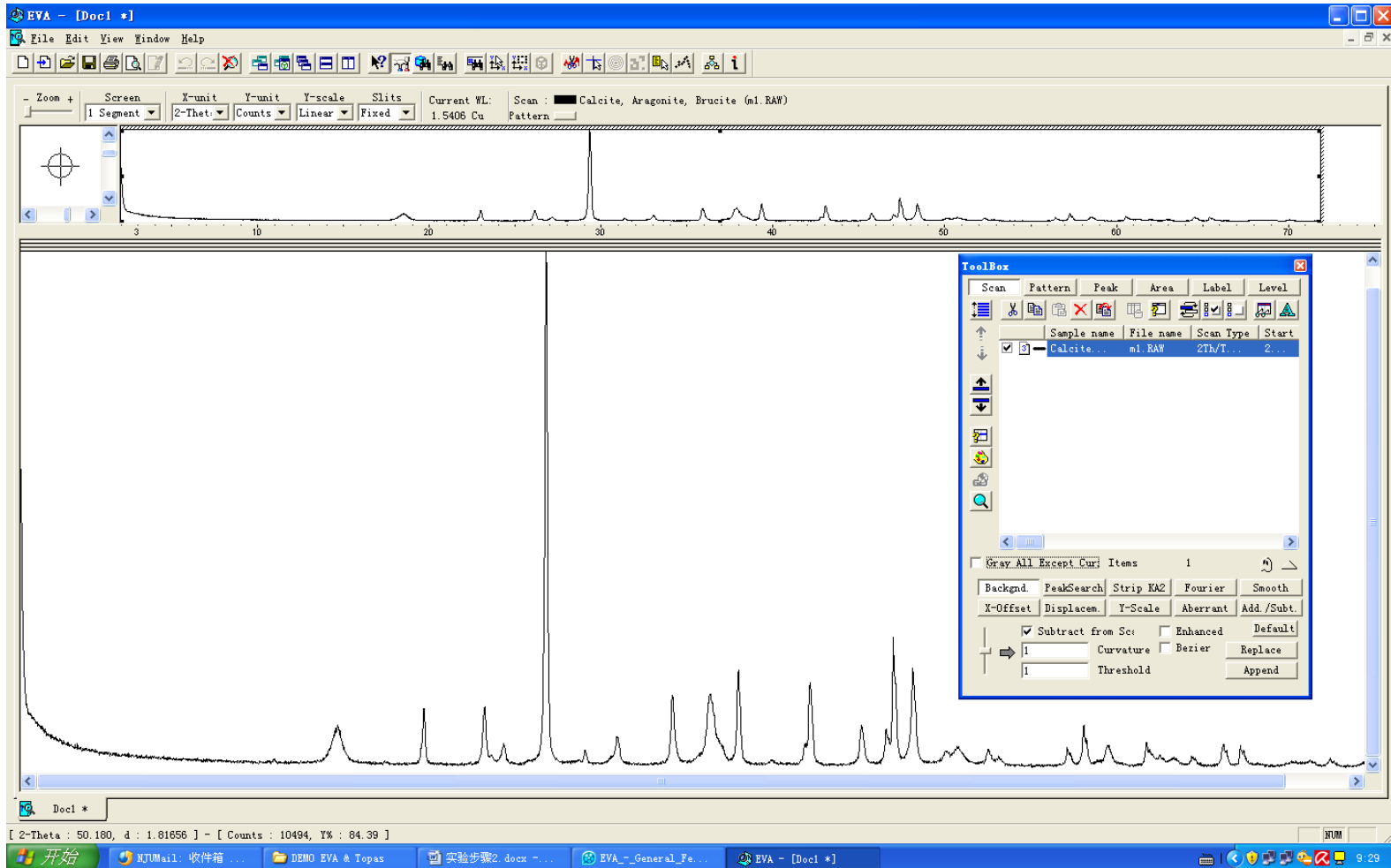
- (1) 在软件里降高压。在软件XRD Commander里将高压调到20kV~5mA，点击“Set”。
- (2) 关软件XRD Commander。
- (3) 关X-ray高压（右侧扳手*逆时针*向上扳45度），再等5分钟。
- (4) 关仪器电源（按红色按钮）。
- (5) 关循环水（关仪器电源后迅速关水）。
- (6) 关BIAS（在前盖盘内）。
- (7) 关电脑。
- (8) 关总电源。

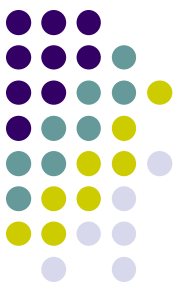


4. 数据处理。

(1) 打开Eva软件。

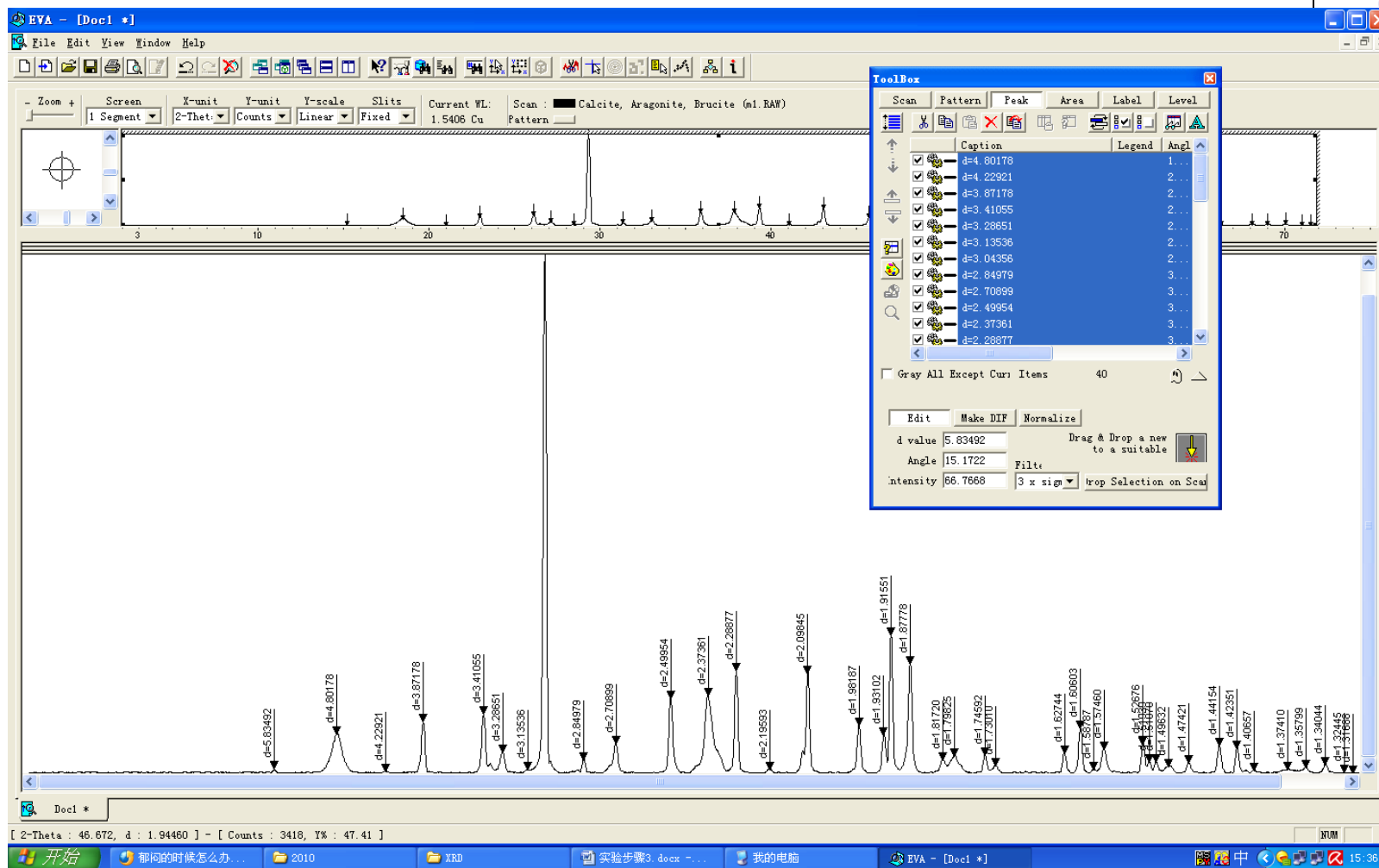
(2) 将待处理的数据文件导入。点击File/Import/Scan调入原始数据文件*.raw进行处理（或点击File/Open调入*.EVA文件进行处理）。

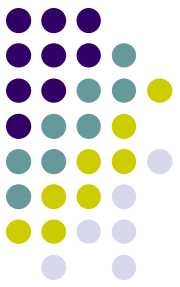




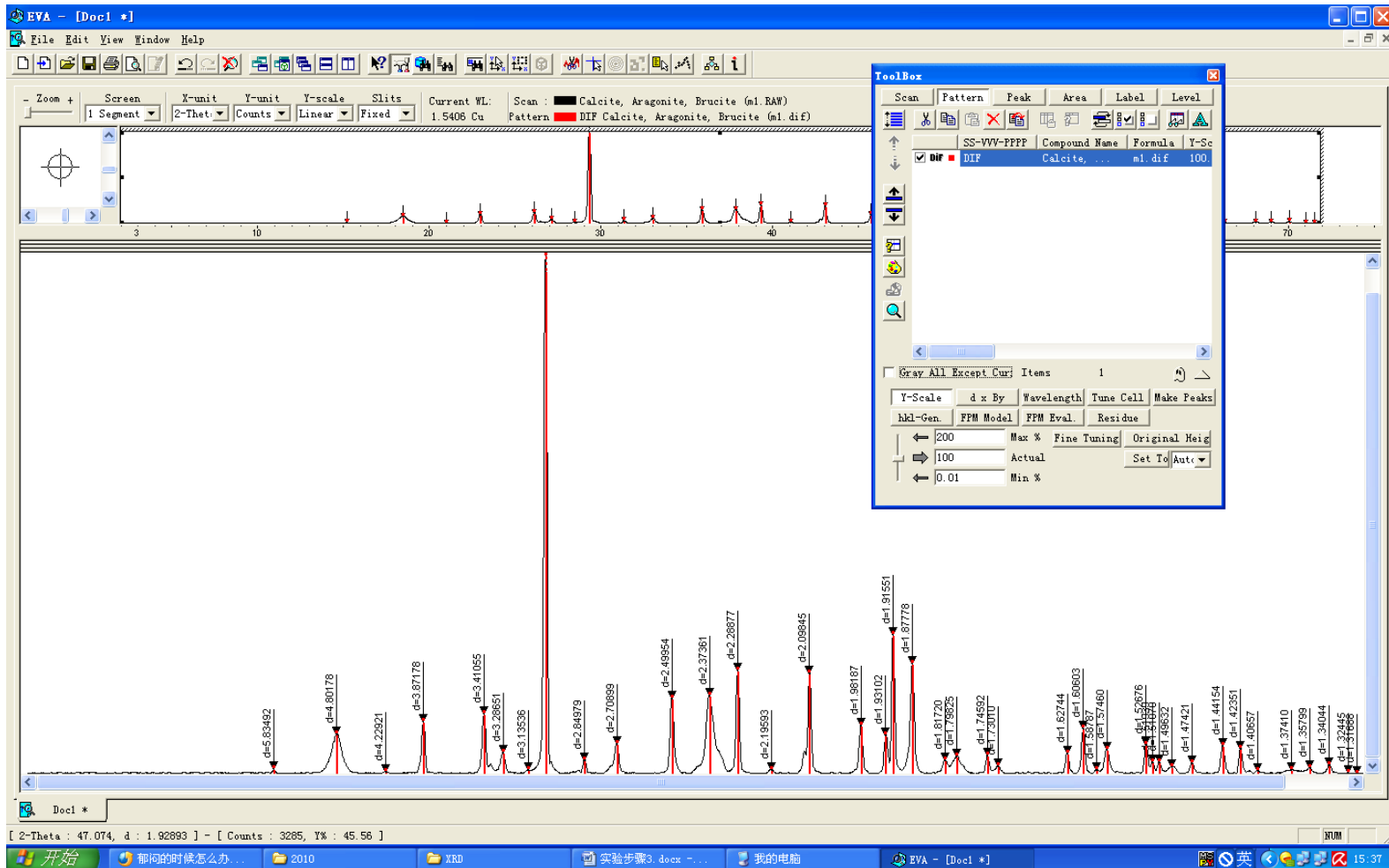
(3) 在ToolBox框内进行数据处理。

- i)扣背景：点击**Backgnd**/点击**Default**/点击**Replace**，显示扣背景处理后的数据（也可以点击**Backgnd**，把门槛**threshold**改为“0”，上下移动滑块，调整至合适背景，点击“**Replace**”，显示扣背景处理后的数据）。
- ii) 删除**k**：点击**Strip k**/点击**Default**/点击**Replace**，显示处理后的数据（也可以上下移动滑块调整至合适，单击**Replace**，显示处理后的数据）。
- iii)平滑处理：单击**Smooth**/点击**Default**/点击**Replace**，显示处理后的数据（也可以设定需要平滑的参数，左右或上下移动滑块进行调整，合适后单击**Replace**，显示处理后的数据）。
- iv)寻峰：点击**Peak Search**，设定寻峰参数（门槛**threshold**与峰宽**Width**标定，可以上下移动滑块进行调整）。点击“**Append to list**”标定全谱衍射**d**值（标定漏峰只需按左键将“↓”拖移至峰顶点击即可，删除峰可点击删除峰与“×”即可），此时数据在**peak**状态列于框内。



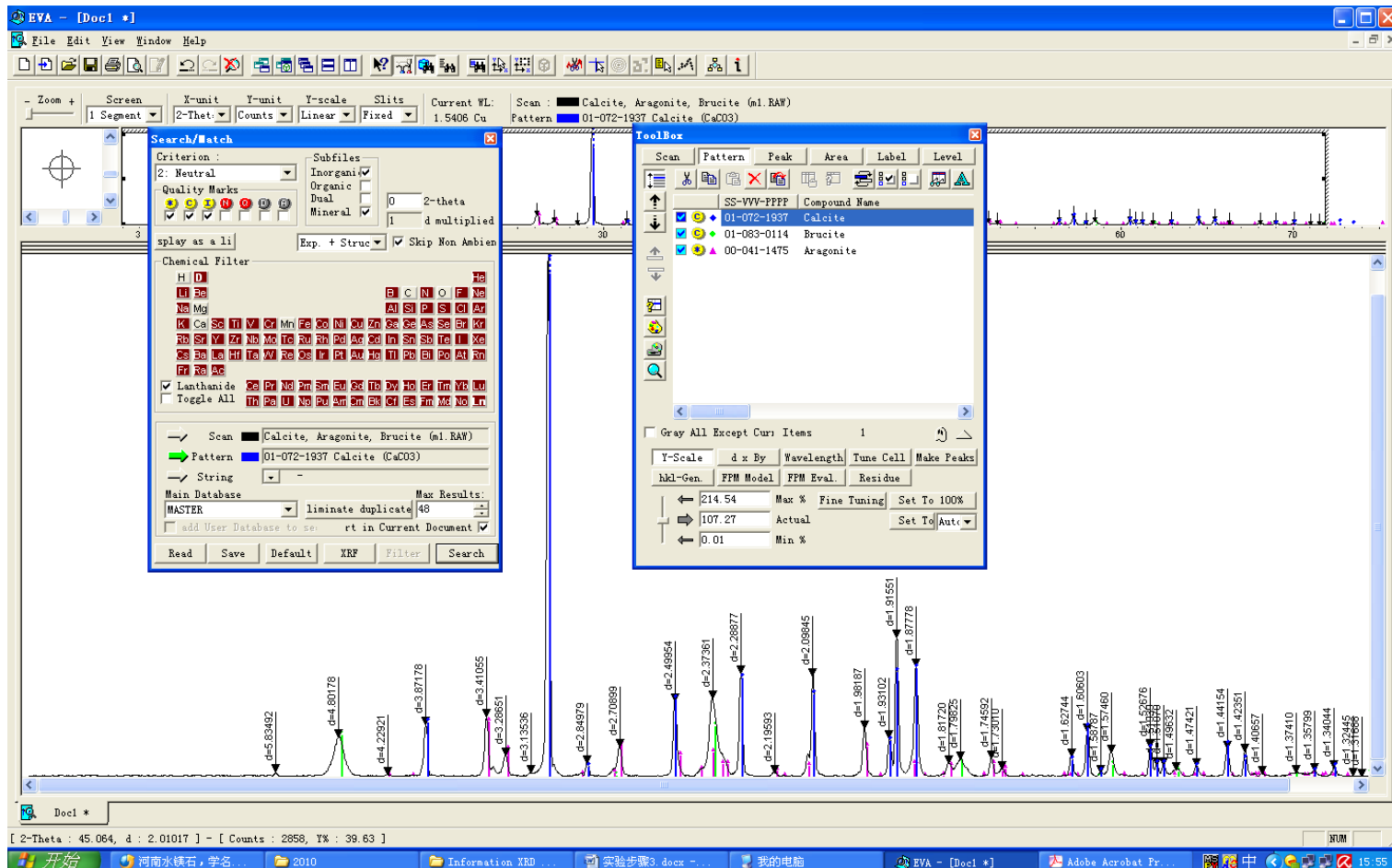


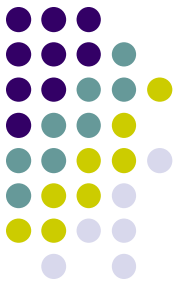
(4) 选定所有的峰，单击Made DIF生成DIF文件。





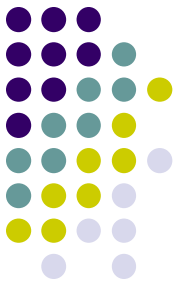
(5) 物相的定性分析：点击**Search/Match**。在**Search/Match**框内选择前三个**Quality Marks**，选择可能的元素，并选择**Pattern**，点击**Search**进行检索/匹配。（先选**Toggle All**/点击左上角的元素“H”可以将所有的元素变为红色，即肯定没有。/选择肯定有的点成绿色。/选择可能有的点成灰色。红色肯定没有。）最后根据列表给出的可能物质通过比较卡片内的谱线和实际测量出谱线的吻合程度来确定组成成分，也就完成了X射线衍射的初步分析工作。





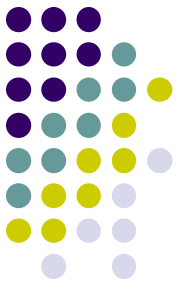
预习要求

1. X射线的产生及其性质。
2. 了解X射线与物质的相互作用。
3. 什么是晶体？为什么衍射实验中使用多晶样品。
4. X射线粉末衍射仪由那些部分组成？各部分的作用。



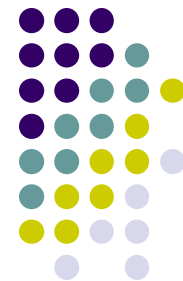
实验思考题

1. X射线在晶体上产生衍射的条件是什么？
2. 为什么实验中要首先开启冷却水？
3. 实验中使用的样品的颗粒度有无要求？为什么？
4. X射线晶体衍射仪的测量精度影响最大的部分是什么？



实验问答题

1. 为什么衍射仪记录的始终是平行于试样表面的衍射？
2. 平行表面的晶面有无衍射产生？
3. 用衍射仪如何区分单晶、多晶和非晶？



谢谢！