

A vertical decorative strip on the left side of the slide. It features a light green background with a dark green, textured vertical band. Two yellow-orange flowers are positioned on the left side of the strip. In the top left corner, there is a faint cross symbol.

# X-ray Diffraction

化学与化学工程学院  
无机材料实验室

# 概述

- ❖ 1895年，W.C.Roentgen 在研究阴极射线管时发现X射线。——X射线透视技术
- ❖ 1912年，M.Von Laue 以晶体为光栅，发现了X射线的衍射现象，确定了X射线的电磁波性质。X射线是种电磁辐射，波长比可见光短，介于紫外与 $\gamma$ 射线之间。
- ❖ 1913年，Bragg父子测定了第一个晶体结构NaCl，提出Bragg方程。

# 一、X射线基础

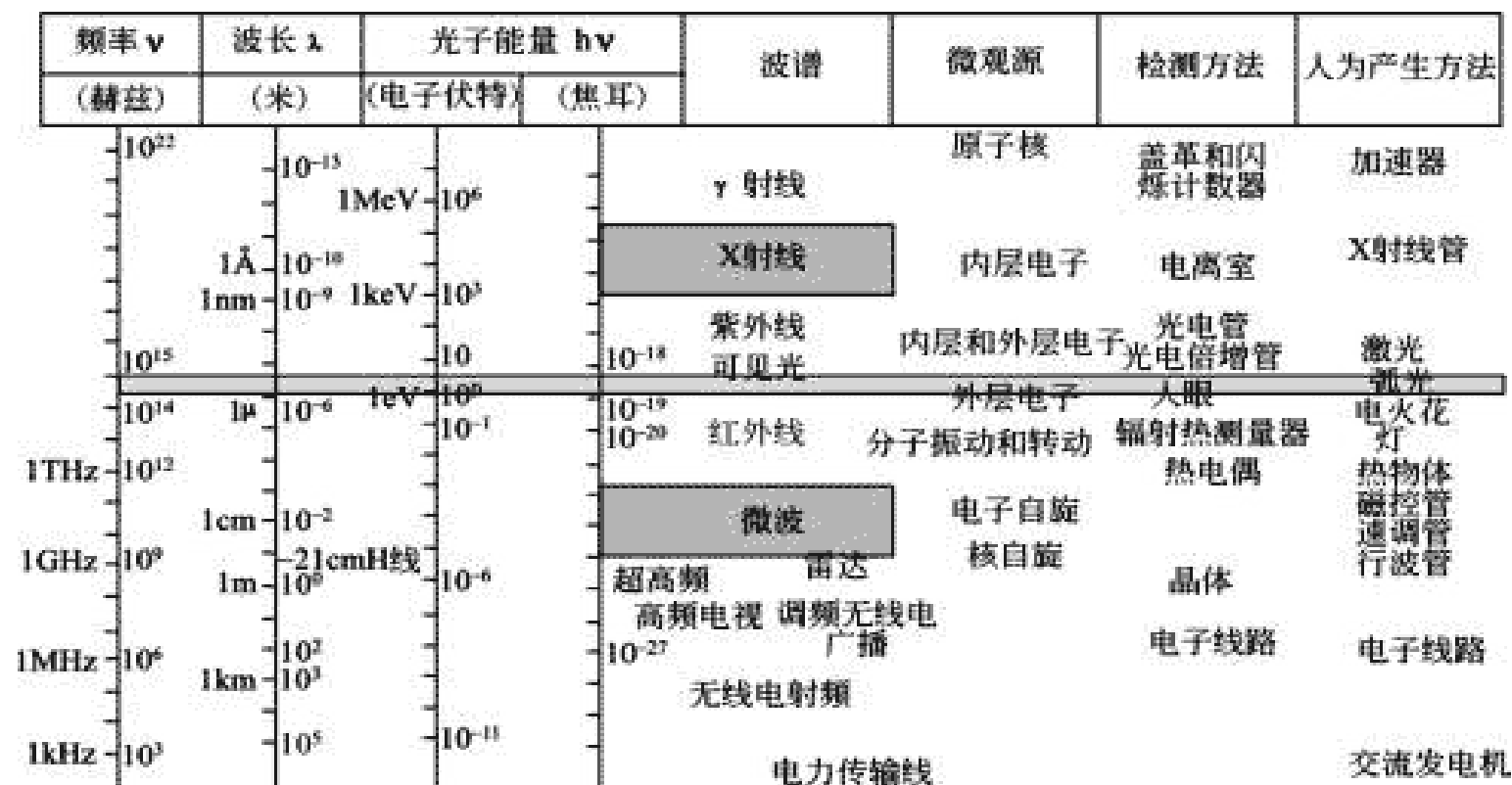


图 1.1 电磁波谱

在物质的微观结构中，原子和分子的距离（**1 ~ 10埃左右**）正好落在X射线的波长范围内（ **$10^{-2}$ 到 $10^2$ 埃**），所以物质（特别是晶体）对X射线的散射和衍射能够传递极为丰富的微观结构信息。可以说，大多数关于X射线光学性质的研究及其应用都集中在散射和衍射现象上，尤其是衍射方面。X射线衍射方法是当今研究物质微观结构的主要方法。

常用的：**0.5~2.5埃**

波长太长：样品和空气对X射线吸收太大

波长太短：衍射线过分集中在低角度区

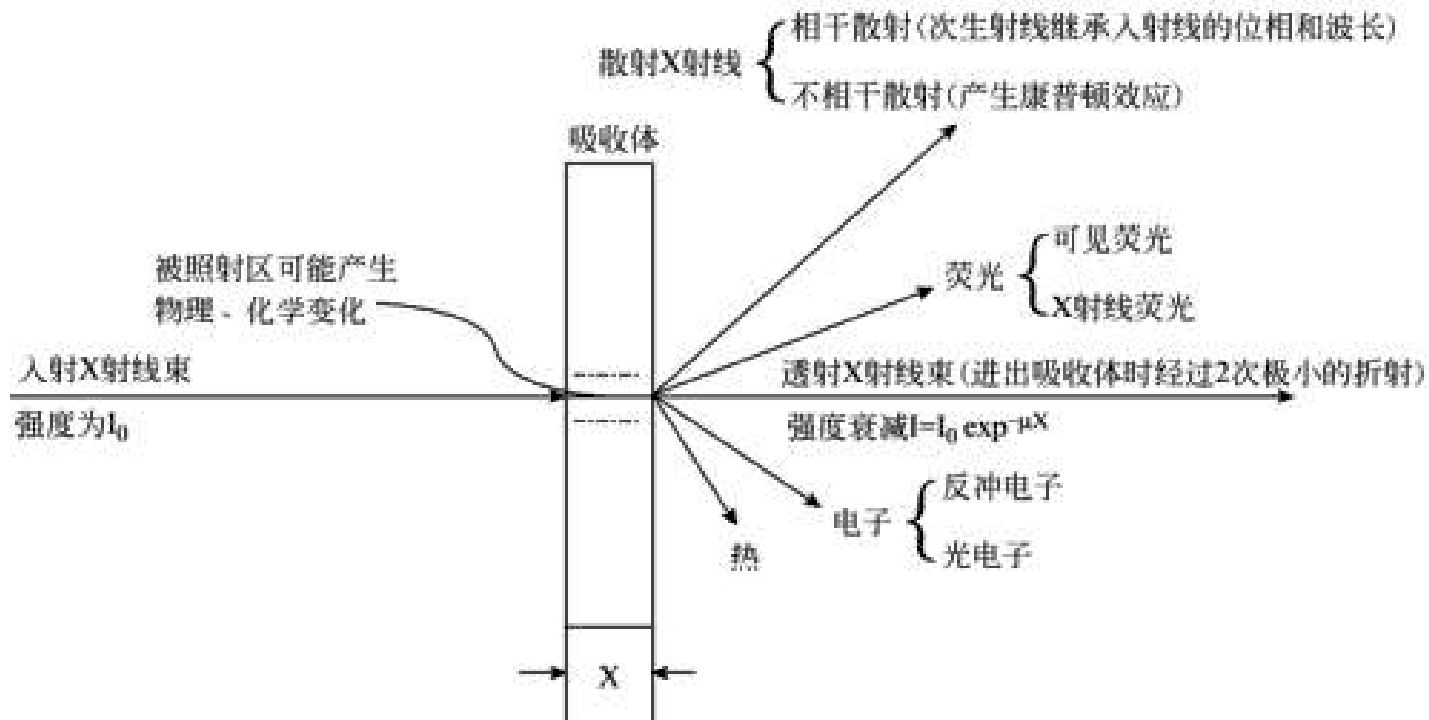


图1.2 X射线的物理性质和穿过物质时的作用

X射线散射的过程又可分为两种，一种是只引起X射线方向的改变，不引起能量变化的散射，称为相干散射，这是X射线衍射的物理基础；另一种是既引起X射线光子方向改变，也引起其能量的改变的散射，称为不相干散射或康普顿散射（或康普顿效应），此过程同时产生反冲电子（光电子）。

2、X射线的产生：用阴极射线（高速电子束）轰击对阴极（靶）表面。——当年伦琴所采用的方法

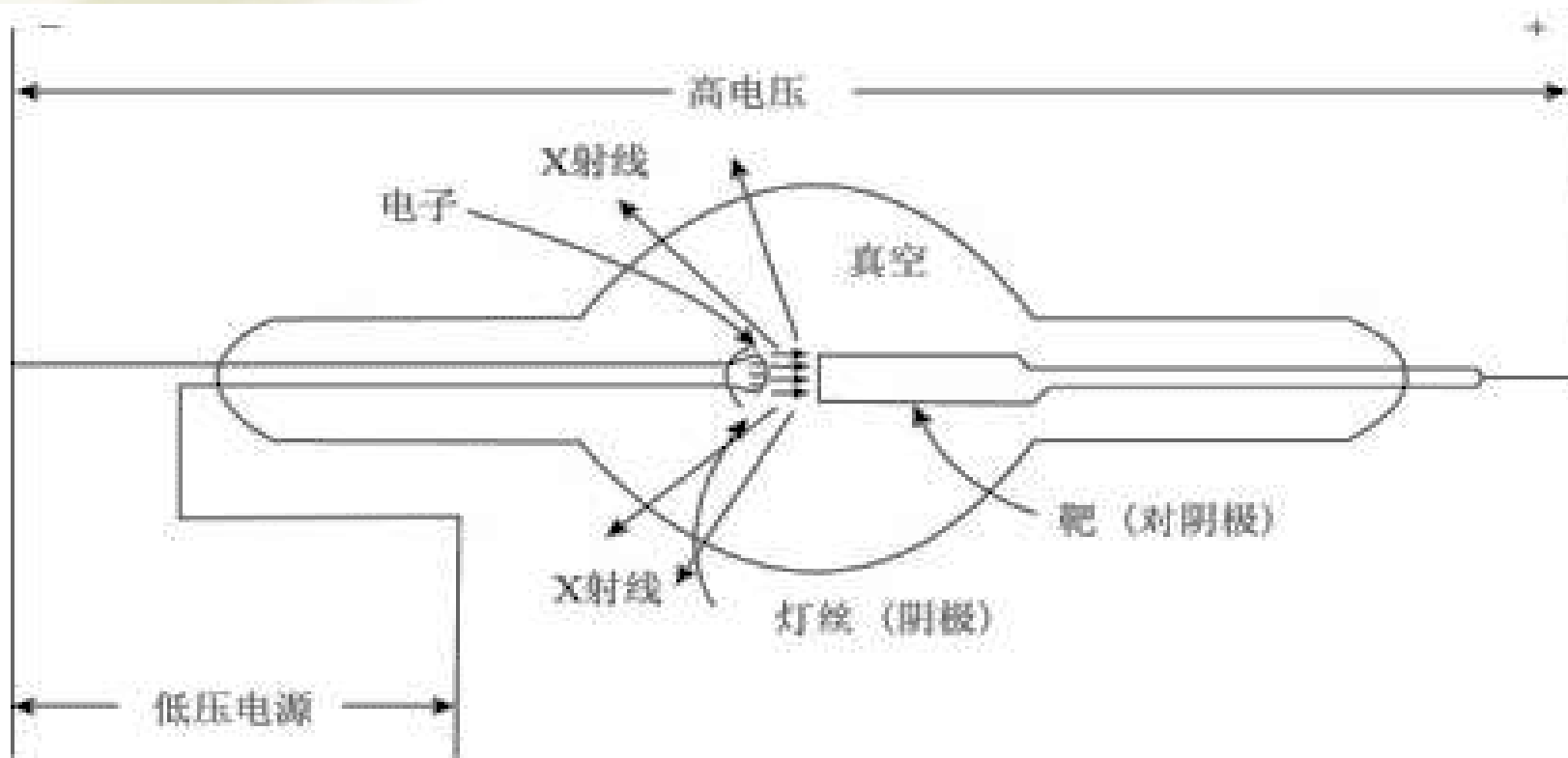
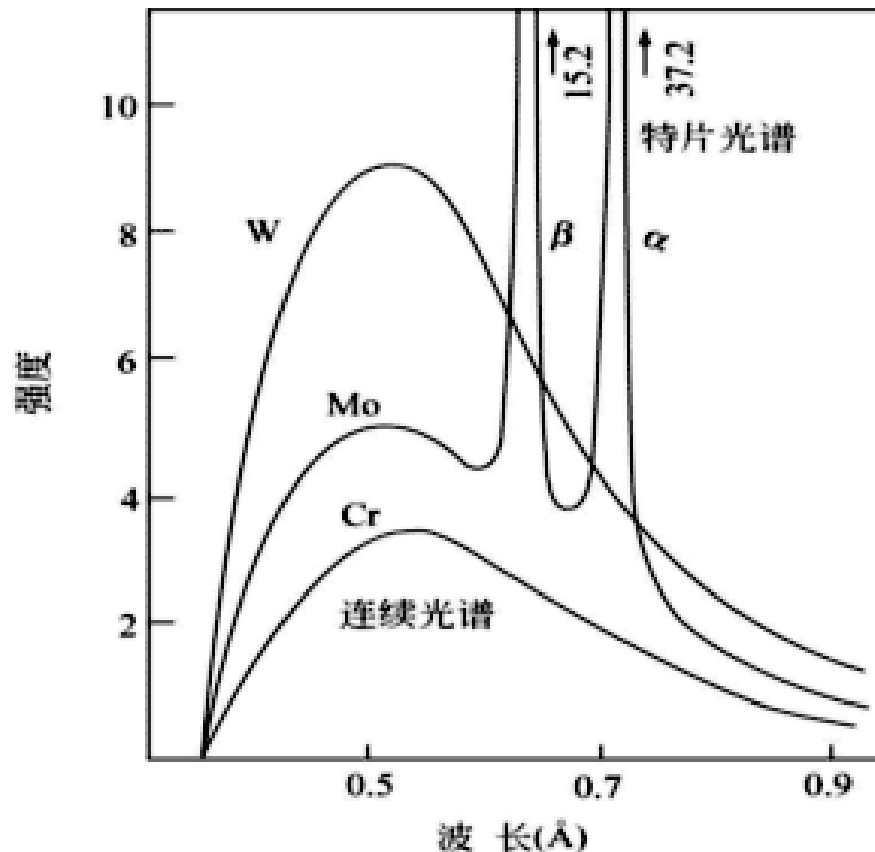


图 1.3 X射线管的工作原理

由X射线管所得到的X射线，其波长组成是很复杂的。按其特征可以分成两部分：连续光谱和特征光谱（图1.5），后者只与靶的组成元素有关。

连续光谱又称为“白色”X射线，包含了从短波限 $\lambda_m$ 开始的全部波长，连续光谱的短波限 $\lambda_m$ 只决定于X射线管的工作高压。在连续光谱上会有几条强度很高的线光谱（图1.5），称为特征光谱，其波长和X射线管的工作条件无关，只取决于对阴极组成元素的种类，是对阴极元素的特征谱线。





# 连续X射线的特征

- ❖ 1: 各种波长辐射的混合体。又称白色或多色
- ❖ 2: 每一种管电压时，在短波长的一边，有一个强度为0的短波长极限；长波长一边却没有明显的极限。
- ❖ 3: 升高电压时：
  - ❖ A: 短波长极限向更短波长方向移动。
  - ❖ B: 所有波长的射线强度普遍增强。
  - ❖ C: 最大强度位置移向更短波长方向。



# 特征X射线的两个特征

- ❖ 1: 在临界K激发电压以上，随着管电压的增加，相对于连续X射线谱来说，特征X射线强度明显增加，并不改变波长。
- ❖ 2: 特征X射线强度大，强度曲线非常窄。
- ❖ 原因:  $n$  |  $l$  |  $j$  三个量子数决定的。

元素的每条线光谱都是近单色的，各系X射线特征辐射都包含几个很接近的频率。例如，K系辐射包含 $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$ 和 $K_{\beta}$ 三个频率， $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$ 波长非常接近，相距0.004埃，在实际使用时常常分不开，统称为 $K_{\alpha}$ 线。

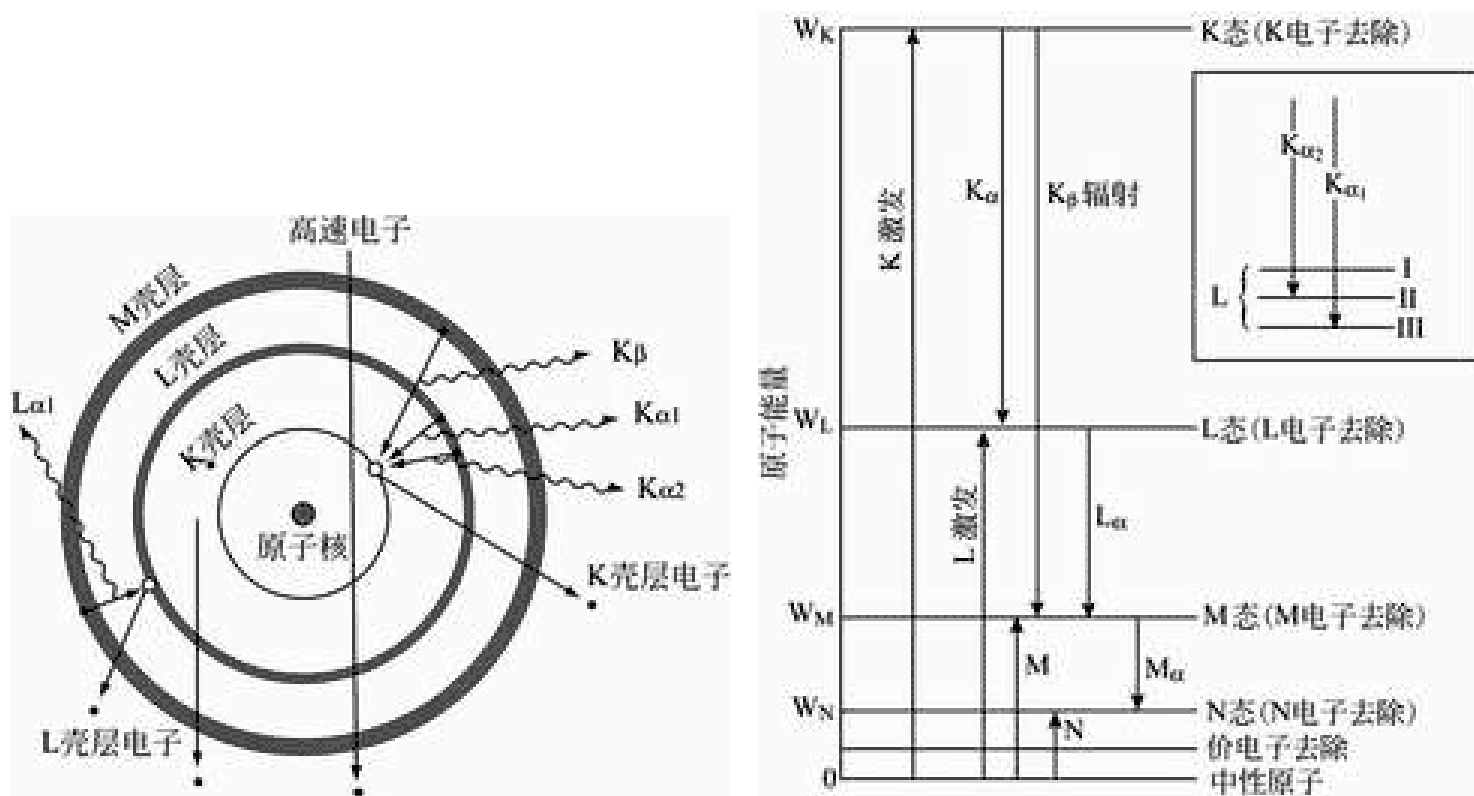


图1.6 元素特征X射线的激发机理

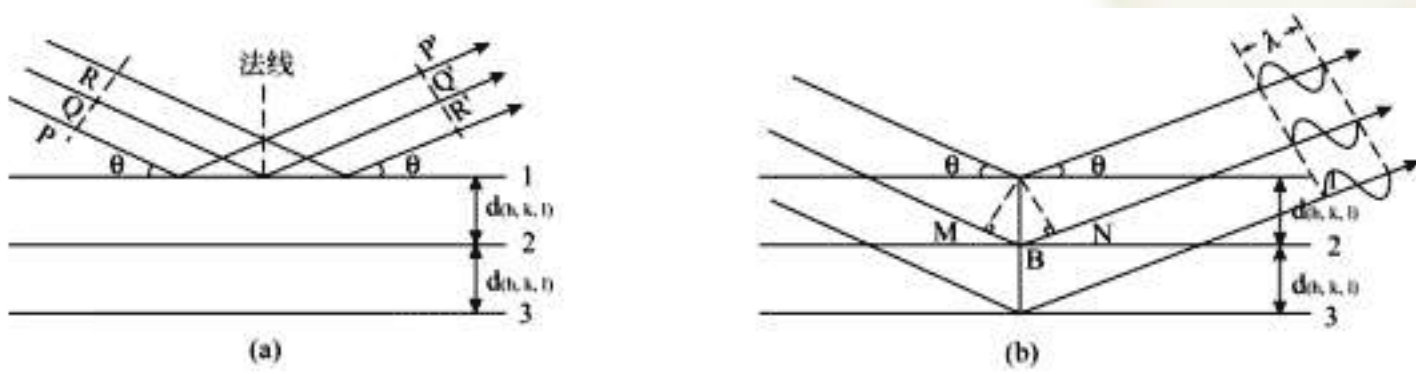
图1.6b表示的是原子的基态和K、L、M、N等激发态的能级图。

Attention: difference from neutron

### 3、晶体对X射线的衍射

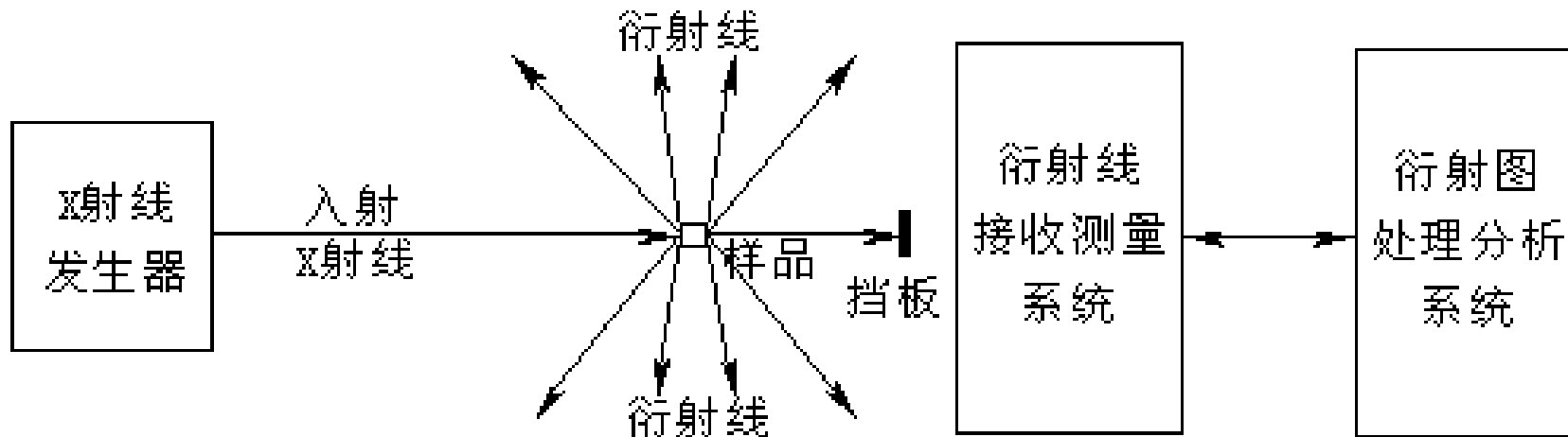
X射线照射到晶体上发生散射，其中衍射现象是X射线被晶体散射的一种特殊表现。晶体的基本特征是其微观结构（原子、分子或离子的排列）具有周期性，当X射线被散射时，散射波中与入射波波长相同的相干散射波，会互相干涉，在一些特定的方向上互相加强，产生衍射线。晶体可能产生衍射的方向决定于晶体微观结构的类型（晶胞类型）及其基本尺寸（晶面间距，晶胞参数等）；而衍射强度决定于晶体中各组成原子的元素种类及其分布排列的坐标。

布拉格方程  $2 d_{(hkl)} \sin\theta_n = n\lambda$      $2 d \sin\theta = \lambda$     ( $d = d/n$ )



式中n为1, 2, 3, .....等整数， $\theta_n$ 为相应某一n值的衍射角，n则称衍射级数

## 二、多晶衍射仪

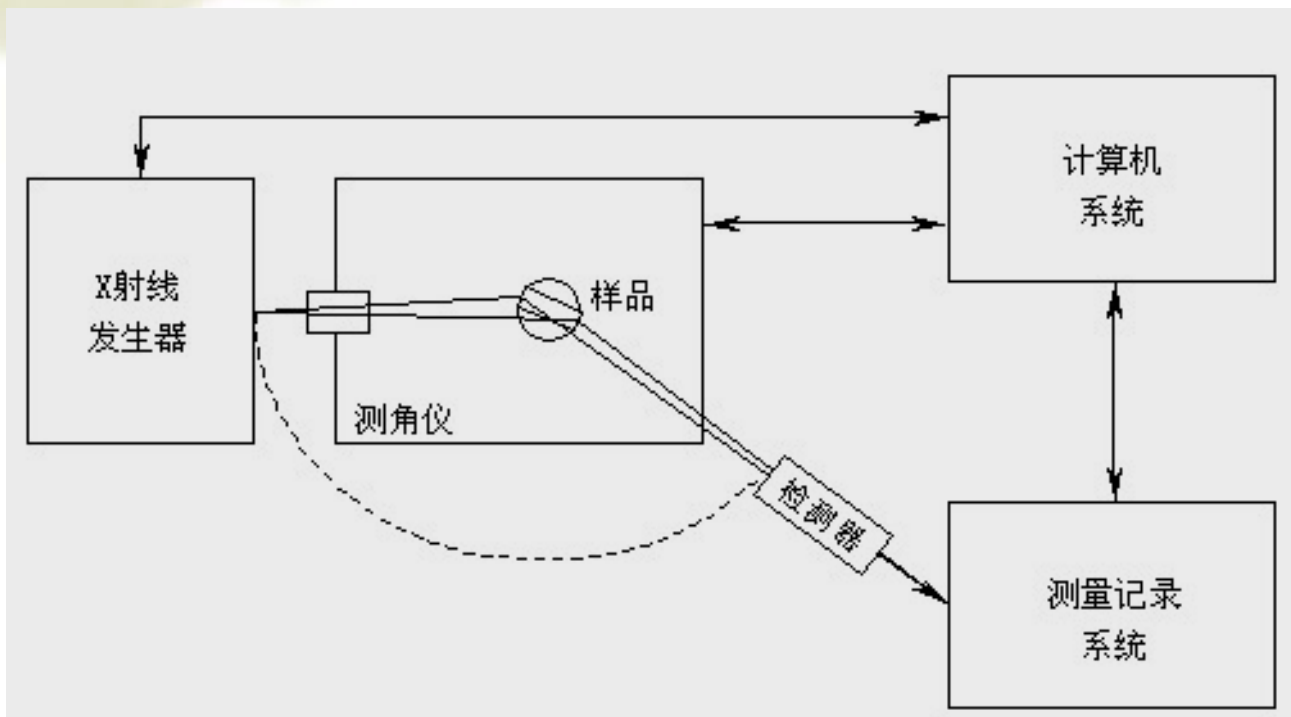


# 为何用多晶？

1. 许多化合物得不到单晶体。
2. 微晶(如nm)材料的性能用单晶结构数据不能完全解释。
3. 缺陷结构，反相畴，层错结构，不能用单晶法。
4. 混合材料，如高分散催化剂，不能用单晶法。

**缺点：** 不能直接得到晶体结构，而是将三维倒易空间投影到一维。使数千衍射点重叠为几十，丢失了一些结构信息。

X射线多晶衍射仪由X射线发生器、测角仪、X射线强度测量系统以及衍射仪控制与衍射数据采集、处理系统四大部分组成。



X射线粉末衍射仪构造示意图

# X射线源

现在通常用于晶体衍射研究的X射线是利用X射线管产生的，此类“X射线发生器”习惯上称为“X光机”。

一般的X射线管制成密封真空管的形式，阳极耗散功率为1至2.5千瓦，需用水冷却，但使用方便。高强度的X射线发生器其阳极不但需要用水冷却，而且要采用高速旋转阳极的方法以避免热量聚集在电子轰击靶面的焦点上，目前功率最高可达到90千瓦。

晶体衍射用X射线管的阳极材料常用的金属有Mo、Cu、Fe、Co、Cr五种，这些元素的特征X射线波长正好在晶体衍射适用的范围内：0.709（Mo）至2.28（Cr），其中以Cu和Mo为靶材的X射线管可以实现的功率为最大，也最为常用。



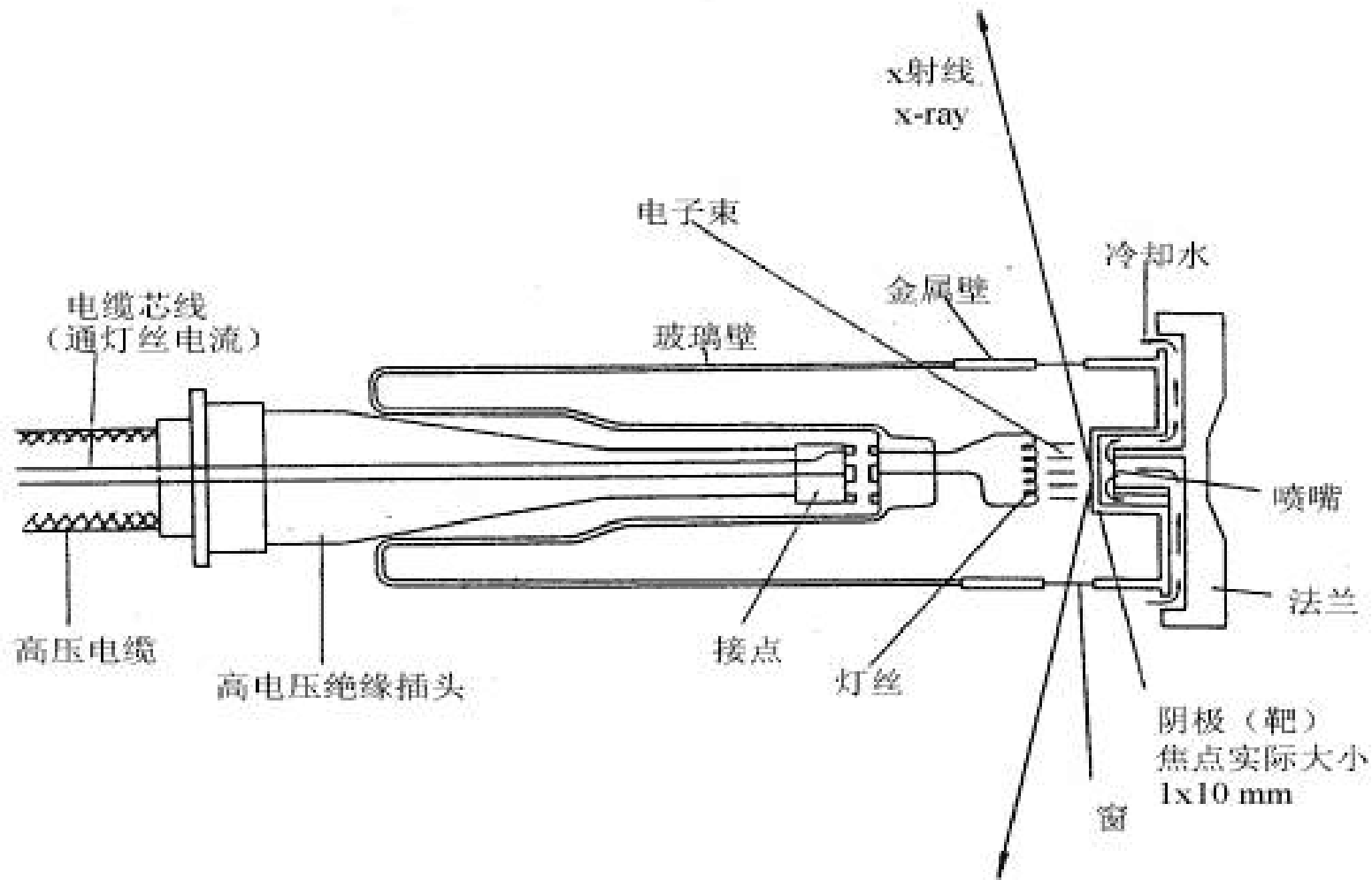
# 满足四个条件

- ❖ 可以发出结构分析所需的波长的X射线。
- ❖ 熔点高
- ❖ 导热率高
- ❖ 在真空中及高压作用下，蒸汽压低，不放出气体。

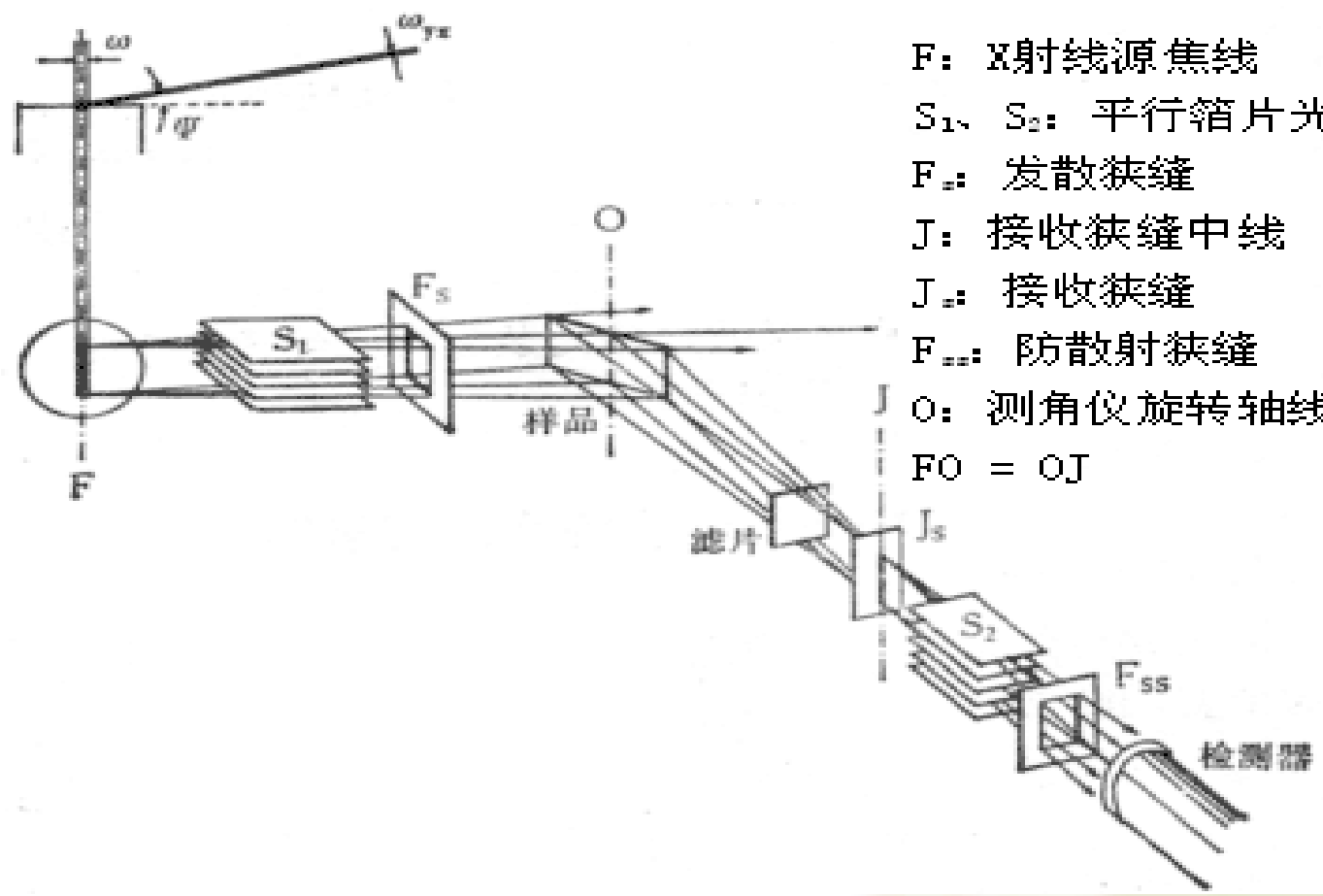
1: X射线发生器源

2: 电子同步加速

3: 放射性同位素



密封式衍射用X射线管结构示意图



测角仪的光路系统

# 三、多晶X射线衍射仪实验技术

## 样品的制备

准备衍射仪用的样品试片一般包括两个步骤：首先，需把样品研磨成适合衍射实验用的粉末；然后，把样品粉末制成有一个十分平整平面的试片。整个过程以及之后安装试片、记录衍射谱图的整个过程，都不允许样品的组成及其物理化学性质有所变化。确保采样的代表性和样品成分的可靠性，衍射数据才有意义。

对于粉末衍射仪，适宜的晶粒大小应在**0.1~10 $\mu\text{m}$** 的数量级范围内。

# 原始数据的初步处理

1. 图谱的平滑
2. 背底的扣除
3. 衍射峰的辨认
4. 各晶面族的衍射角 $2\theta$ 的实验值测定
5. 衍射强度 $I$ 的测量

## 四、粉末衍射方法的应用

### 1、物相分析（X射线衍射方法的依据）

晶体的X射线衍射图谱是对晶体微观结构精细的形象变换，每种晶体结构与其X射线衍射图之间有着一一对应的关系，任何一种晶态物质都有自己独特的X射线衍射图，而且不会因为与其它物质混合在一起而发生变化，这就是X射线衍射法进行物相分析的依据。

每种晶体结构中可能出现的 $d$ 值是由晶胞参数 $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 所决定的，它们决定了衍射的方向。晶胞内原子的性质和原子坐标的函数，决定了衍射的强度。（ $d$ 值与晶面指数 $hkl$ 的关系）

由此可以肯定，混合物的衍射图谱不过是其各组成物质物相图谱的简单叠合，我们必定可以通过对混合物衍射图的解释、辨认，进行物相鉴定。

## 2、物相定性鉴定

通常我们只要辨认出样品的粉末衍射图谱分别和哪些已知晶体的粉末衍射图“相关”，我们就可以判定该样品是由哪些晶体混和组成的。

积累大量的各种已知化合物的衍射图数据资料作为参考标准，作为X射线衍射参考标准谱的基本要求是：它必须是一种纯物质自身以及所用记录方法的真正代表，衍射图必须有良好的重现性；该物质必须是单相的，是经过精密的化学组成分析后确定其化学式的。目前，这种参考标准图不仅能通过实验得到，而且也能通过计算机计算得到。现在，内容最丰富，规模最庞大的多晶衍射数据库是由JCPDS（**Joint Committee on Powder Diffraction Standards**）编篡的《粉末衍射卡片集》（PDF）。

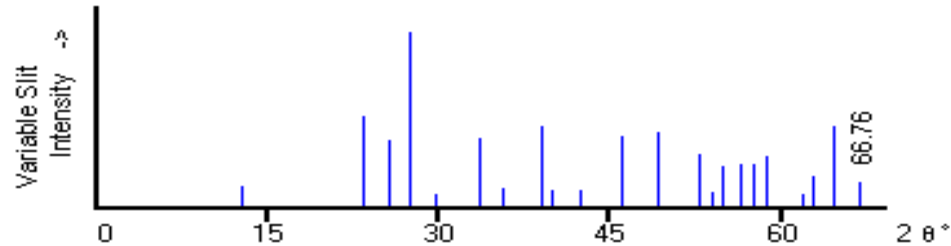
### 物相定量分析

在同一实验条件下，一种晶体的任一衍射线的强度与实际参加衍射的晶粒总体积V成正比。



01-0706 (Deleted)  
 CAS Number:  
 Molecular Weight: 143.94  
 Volume[CD]: 201.93  
 Dx: 4.735 Dm:  
 Sys: Orthorhombic  
 Lattice: Primitive  
 S.G.: Pnma (62)  
 Cell Parameters:  
 a 3.954 b 13.82 c 3.694  
 $\alpha$   $\beta$   $\gamma$

Mo O3  
 Molybdenum Oxide  
 Ref: Hanawalt, et al., Anal. Chem., 10, 475 (1938)

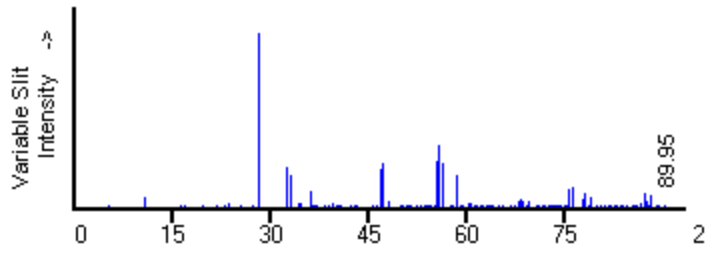


SS/FDM: F18=9(0.047, 42)  
 I/lor:  
 Rad: MoKa  
 Lambda: 0.709  
 Filter: ZrO2  
 d-sp:

2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l
12.819	11	0	2	0	39.855	9				57.557	24	1	7	1
23.390	51				42.401	9	1	4	1	58.763	29	1	3	2
25.726	38	0	4	0	46.034	40	2	0	0	61.797	7	2	6	0
27.420	100				49.211	42	0	0	2	62.726	18	2	5	1
29.756	7				52.879	30	2	1	1	64.677	45	0	6	2
33.666	39	1	1	1	53.886	8	2	2	1	66.761	14	2	7	0
35.597	10	1	2	1	54.935	23	1	0	2					
39.133	45	0	6	0	56.402	24	2	3	1					

71-2086 Quality: C  
 CAS Number:  
 Molecular Weight: 609.9  
 Volume[CD]: 490.21  
 Dx: 8.264 Dm:  
 Sys: Orthorhombic  
 Lattice: Primitive  
 S.G.: Pca2<sub>1</sub> (29)  
 Cell Parameters:  
 a 5.487 b 16.22 c 5.5  
 α β γ  
 I/Cor: 17.00  
 Rad: CuKα1  
 Lambda: 1.54060  
 Filter:  
 d-sp: calculated  
 ICSD #: 014266  
 Mineral Name:  
 Koechlinite

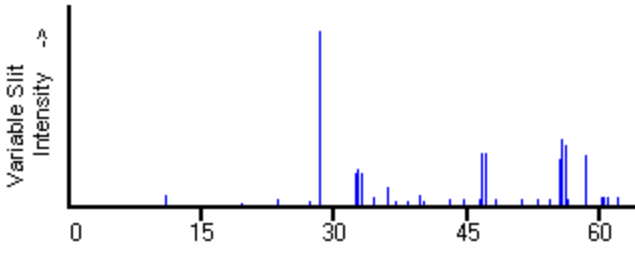
Bi2 Mo O6  
 Bismuth Molybdenum Oxide  
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)  
 Ref: van den Elzen, A.F., Gieck, G.D., Acta Crystallogr., Sec. B, 29, 2436 (1973)



2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v
5.442	0	0	1	0	32.497	19	0	0	2	36.996	2
10.896	6	0	2	0	32.613	23	2	0	0	38.189	1
16.376	0	0	3	0	33.099	18	2	1	0	38.265	0

21-0102 Quality: I  
 CAS Number:  
 Molecular Weight: 609.9  
 Volume[CD]: 489.11  
 Dx: 8.283 Dm:  
 Sys: Orthorhombic  
 Lattice: Primitive  
 S.G.: Pna2<sub>1</sub> (33)  
 Cell Parameters:  
 a 5.502 b 16.21 c 5.5  
 α β γ  
 SS/FOM: F30=20(0.021)  
 I/Cor:  
 Rad: CuKα1  
 Lambda: 1.54056  
 Filter:  
 d-sp: Guinier  
 Mineral Name:  
 Koechlinite, syn

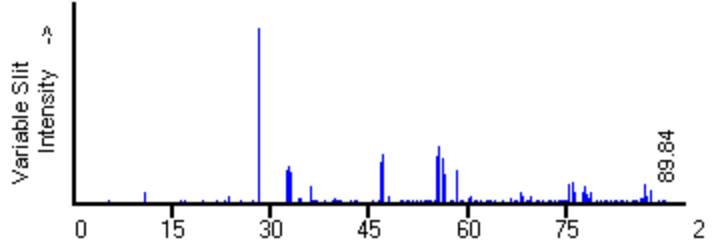
Bi2 Mo O6  
 Bismuth Molybdenum Oxide  
 Ref: Aykan, K., J. Catal., 12, 281 (1968)



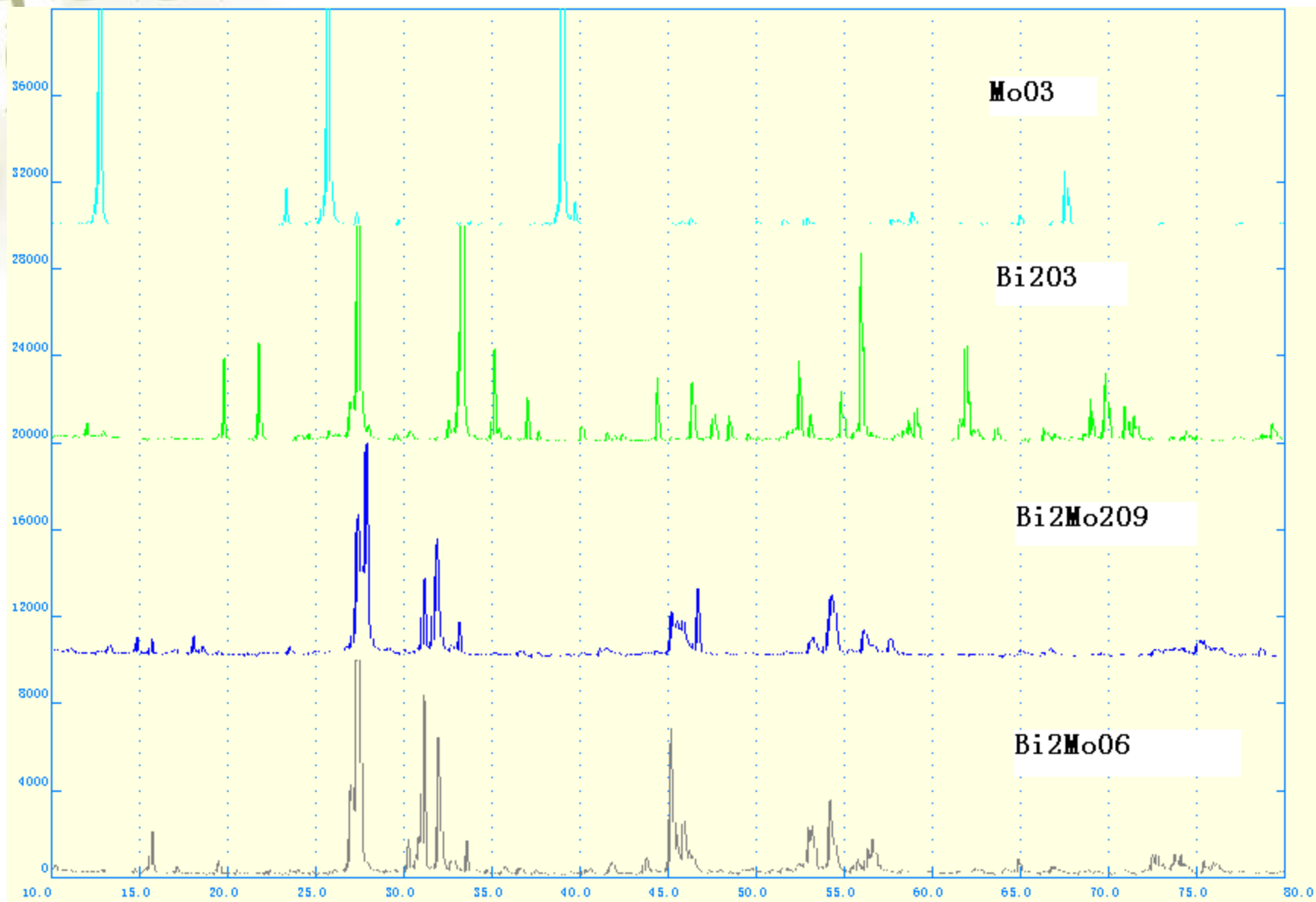
2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l	2θ
10.927	6	0	2	0	39.672	6	0	4	2	55.585
19.537	1	1	2	0	40.208	<3	2	3	1	56.251
23.516	3	1	1	1	43.058	<3	1	4	2	56.402
27.334	2	1	4	0	44.669	<3	0	8	0	58.477
28.309	100	1	3	1	46.358	3	1	5	2	60.327
					46.737	29	2	0	2	60.457
					47.123	16	2	6	0	60.986
					47.175	29	0	6	2	61.981
					48.130	3	2	2	2	65.442
					51.191	4	3	2	0	66.654
					52.879	4	3	1	1	
					53.077	4	1	1	3	
					54.440	4	1	7	2	
					55.439	27	3	3	1	

84-0787 Quality: C  
 CAS Number:  
 Molecular Weight: 609.9  
 Volume[CD]: 491.09  
 Dx: 8.249 Dm:  
 Sys: Orthorhombic  
 Lattice: Primitive  
 S.G.: Pca2<sub>1</sub> (29)  
 Cell Parameters:  
 a 5.489 b 16.22 c 5.5  
 α β γ  
 I/Cor: 16.98  
 Rad: CuKα1  
 Lambda: 1.54060  
 Filter:  
 d-sp: calculated  
 ICSD #: 201685  
 Mineral Name:

Bi2 Mo O6  
 Bismuth Molybdenum Oxide  
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)  
 Ref: Theobald, F., Laarif, A., Hewat, A.W., Ferroelectrics, 56, 219 (1984)



2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v
5.442	0	0	1	0	23.499	3	1	1	1	33.097	18
10.896	6	0	2	0	25.372	0	1	2	1	34.331	2
16.375	0	0	3	0	27.314	1	1	4	0	34.467	2
17.037	0	1	1	0	28.235	100	1	3	1	36.011	9
17.500	1	1	2	0	32.454	10	0	0	2	36.540	0



## 晶胞参数的精确测定及其应用

准确的晶胞参数数据能够反映一种物质的不同样品间在结构上的细微差异，或者一种晶体的结构在外界物理化学因素作用下产生的微小变化。它有很多重要的应用，例如在相图研究、固溶体研究、晶体的密度、热膨胀系数的测定、金属材料中应力的测定以及矿物学中类质同象系列的研究等方面，均需要有精确的晶胞参数数据。

### Scherrer公式

假定晶体结构中并没有其它类型的缺陷，引起衍射线的宽化的原因仅仅是晶粒尺寸效应（即由于晶粒的尺寸很小而导致的剖面宽化），那么，可以证明真实剖面的半高宽 $\beta(2\theta)$ 与垂直于衍射平面方向上的平均晶粒厚度 $L$ 有如下关系：

$$\beta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

式中的 $K$ 为比例系数，其值与推引公式时对晶粒形状的假设以及某些其它简化假设有关，大小接近于1。应用Scherrer公式可以计算由晶粒尺寸效应引起的真实剖面的积分宽度，或者根据真实剖面的积分宽度计算垂直于衍射平面方向上的平均晶粒厚度。

# 仪器介绍:

产品名称: **MSAL-XD 2 型自动X射线粉末衍射仪**

## 仪器的构成

1. 高稳定度X射线发生器及防护机柜
2. 立式/卧式测角仪 ( $\theta/\theta$ 或 $\theta/2\theta$ 方式可选)
3. 数字X射线强度测量系统
4. X射线衍射操作分析系统及实用分析软件包



**Attention: high-temp**

# **Information Contained in a Diffraction Pattern**

## **Peak Positions**

*Crystal System*

*Space Group Symmetry*

*Translational Symmetry*

*Unit Cell Dimensions*

*Qualitative Phase Identification*

## **Peak Intensities**

*Unit Cell Contents*

*Point Symmetry*

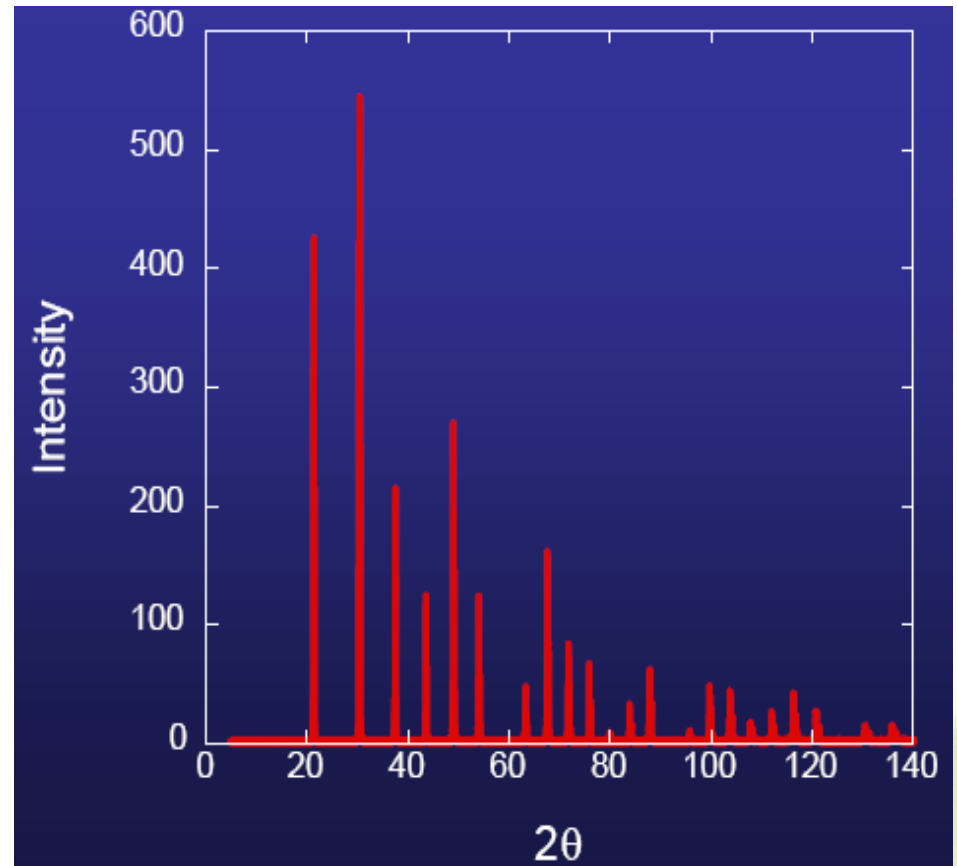
*Quantitative Phase Fractions*

## **Peak Shapes & Widths**

*Crystallite Size (2-200 nm nm)*

*Non-uniform microstrain*

*Extended Defects (stacking faults, antiphase boundaries, etc.)*



# Rietveld 方法

- ❖ 将计算强度数据以一定的峰形函数和实验强度数据拟合，拟合过程中不断调整峰形函数和结构参数的值，直到计算强度和实验强度间的差别最小。拟合一般采用最小二乘法，
- ❖  $M = \sum W_i (y_{oi} - y_{ci})^2$  使M最小的过程也就是峰形和晶体结构的精修过程。



# Final Refinement of New compound of $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$

