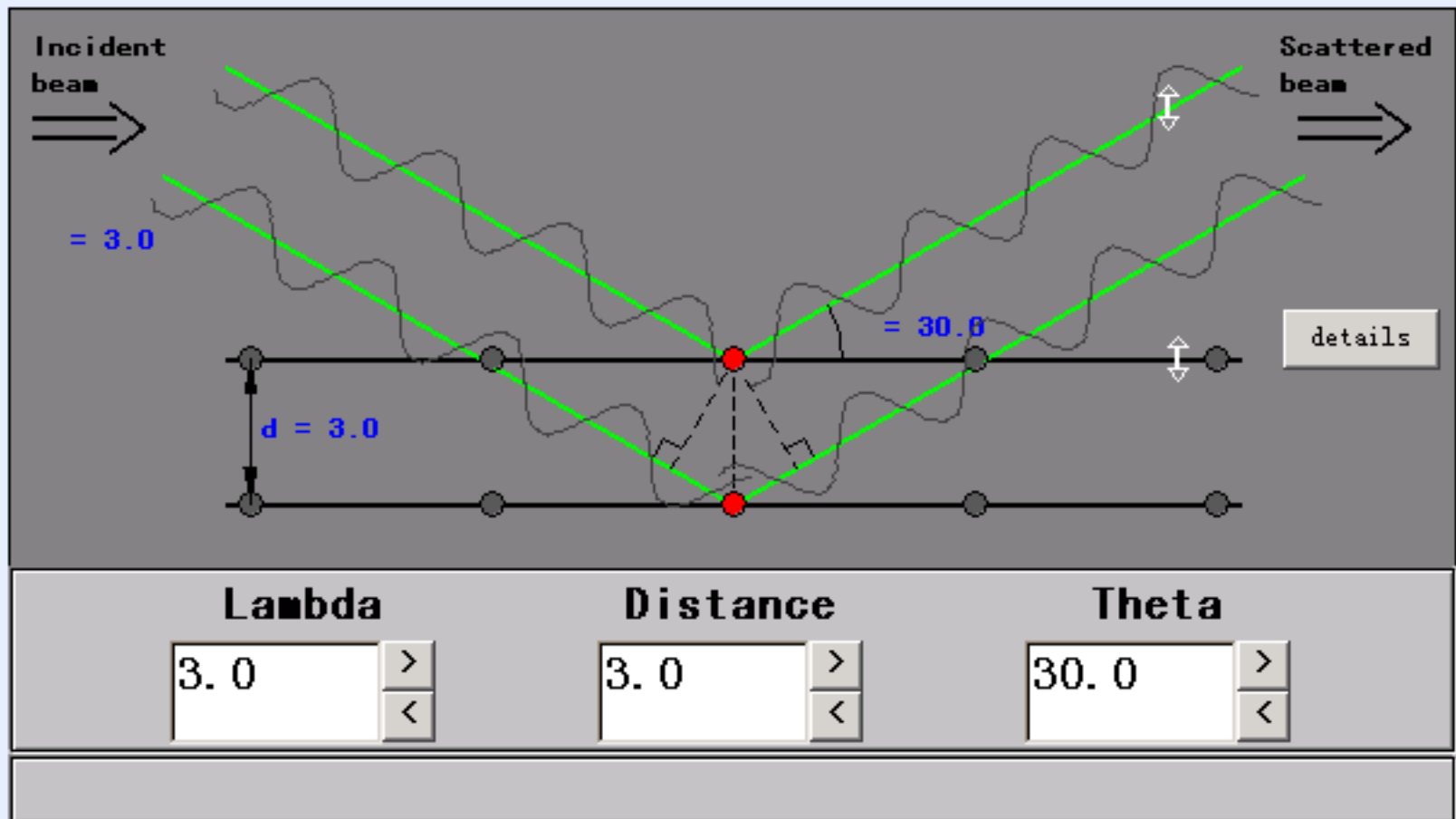


## 第二讲 粉晶X射线衍射及应用

- 晶体的X射线衍射 **X-ray diffraction by crystal**
- X射线通过晶体时产生的次生电磁波互相叠加和干涉而造成强度随方向而变化的散射。于1912年由劳埃 (Laue) 首次发现。为此，他于1914年获得了诺贝尔物理学奖。
- X射线是一种波长很短的电磁波，当它照射到晶体上时，晶体中的电子在电场的作用下发生振动，这些周期振动的电子向周围空间发出电磁波，即产生次生X射线，从而引起散射。散射能力的大小与原子序数及散射方向有关。
- 晶体的X射线衍射有两个要素：(1) 衍射方向，决定于晶体内部结构周期重复的方式和晶体安置的方位。劳埃方程 和布拉格方程 是联系衍射方向和晶胞大小、形状、取向间关系的两个方程；(2) 衍射强度，决定于晶胞中原子的分布及衍射方向。
- 单晶体和多晶体都可使X射线产生衍射，只是衍射图样不同，分别形成单晶衍射法 和多晶衍射法。由这些衍射法可获得有关晶体结构的可靠而精确的数据，用以了解键长、键角、分子的构型和构象等规律，并阐明固体物理和固体化学的许多重要效应。因此，晶体的X射线衍射法已成为化学、物理学、矿物学、冶金学及生物学等学科和技术方面的基础。

## Bragg公式衍射演示

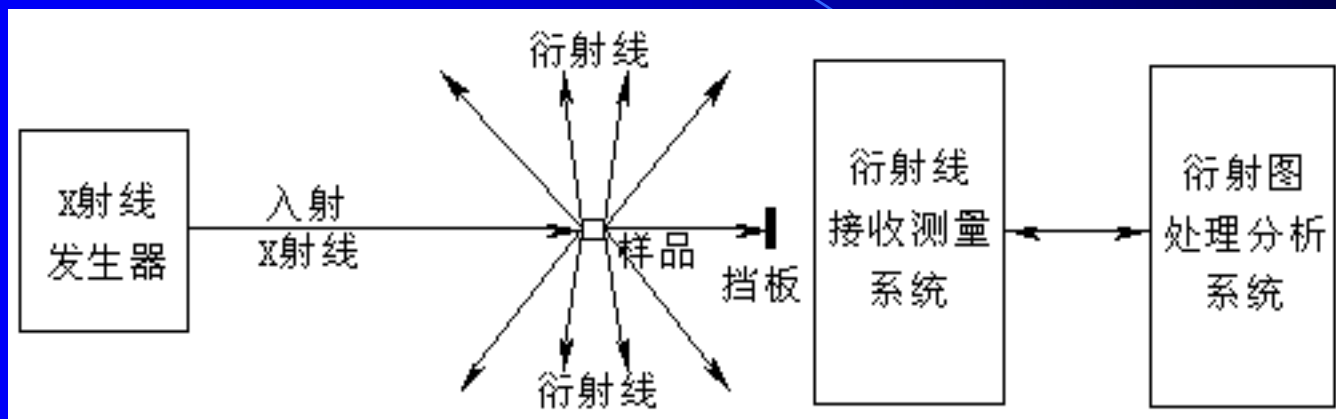


- 衍射法 diffraction method

- 利用晶体对电磁波或微粒流的衍射效应来测定其结构的方法。晶体的周期性结构使它能对X射线、中子流及电子流等产生衍射效应，形成X射线衍射法、中子衍射法及电子衍射法。这些衍射法能获得有关晶体结构可靠而精确的数据。其中最重要的是于1912年问世的X射线衍射法。它是人们认识物质微观结构的重要途径。迄今已测定出近1万种晶体的结构，包括有机物、无机物、金属和合金。同由光谱和能谱等谱学方法获得的能级数据结合，可总结出键长、键角、分子的构型和构象规律，为化学、物理学、生物学、矿物学以及冶金学等提供了丰富的结构信息。很难想象，如果没有X射线衍射法测定出大量的晶体结构，上述学科特别是化学能够发展到今天这样的水平。

- 从七十年代开始，衍射法与计算机技术结合，实现了收集衍射实验数据的自动化，建立了测定结构的计算程序，给X射线衍射法注入新的活力。

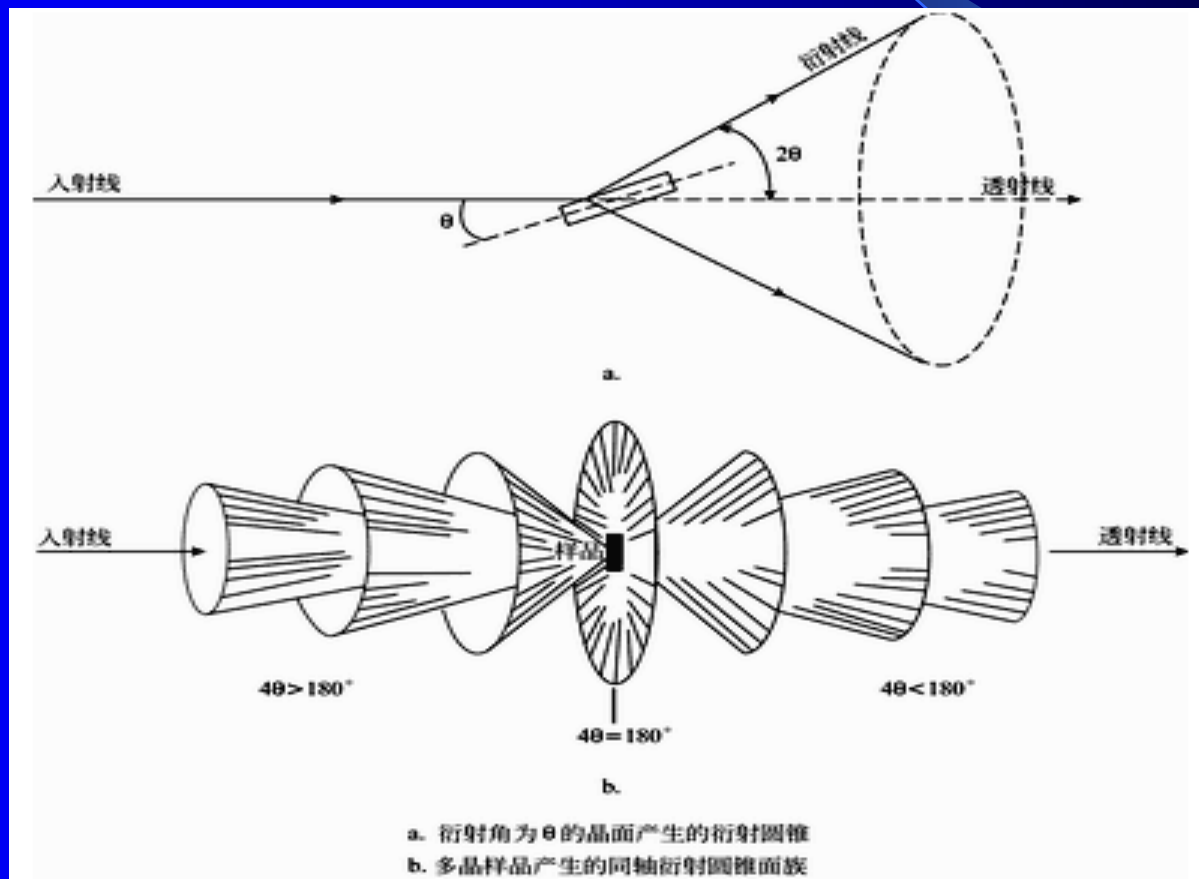
# 多晶衍射仪



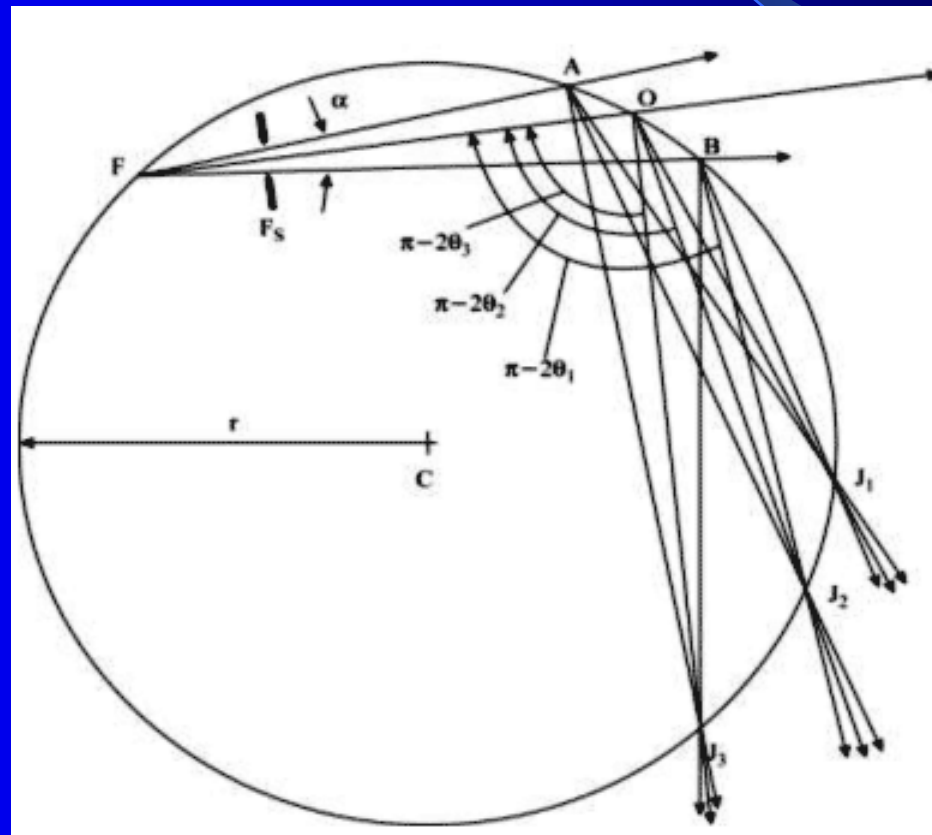
- 1. X射线源（通常是X射线发生器）—— 提供测量时所需的X射线，强度可调节控制。
- 2. 样品及样品位置取向的调整机构系统，样品须是单晶、粉末、多晶或微晶的固体块。
- 3. 衍射线方向和强度的测量系统。
- 4. 衍射图的处理分析系统。现代的X射线衍射仪器一般都带有一套衍射图处理分析系统

# 衍射几何

- 1. 平行光束型

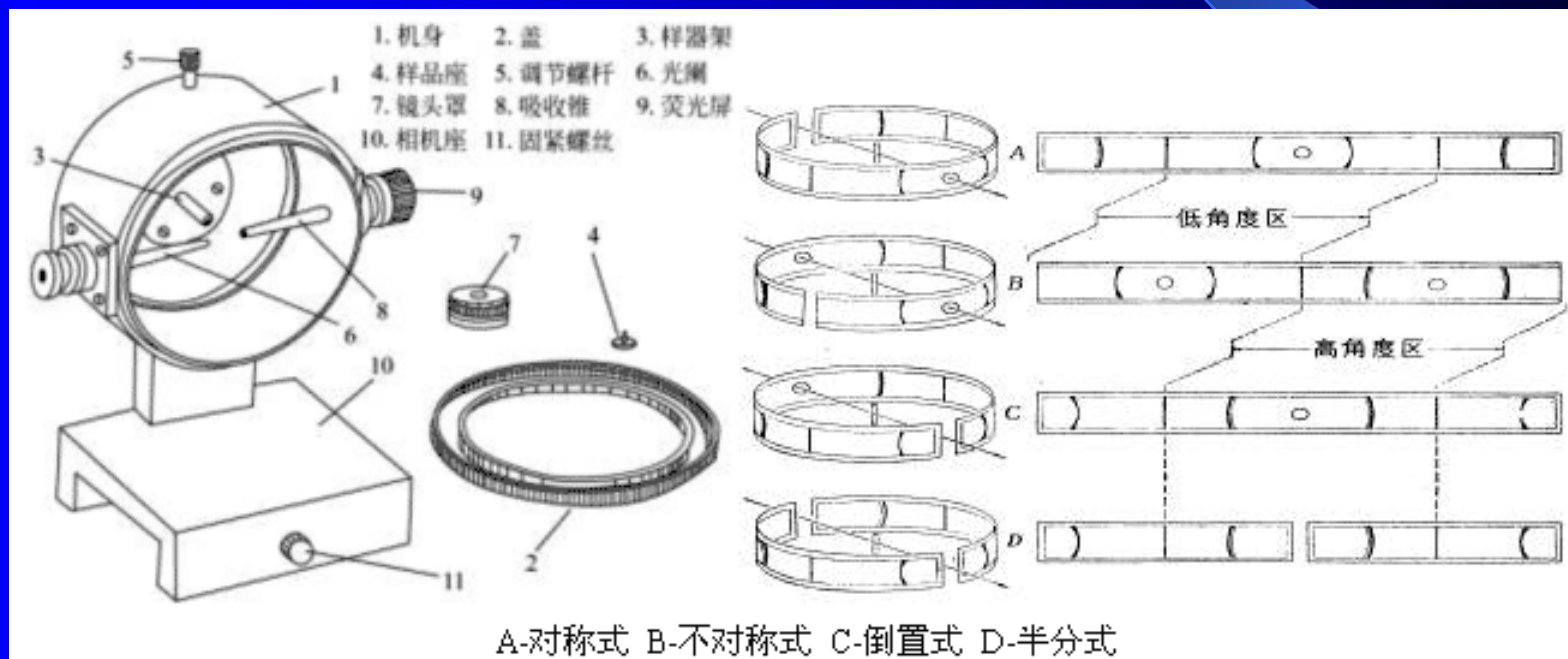


## ● 2. 聚焦光束型

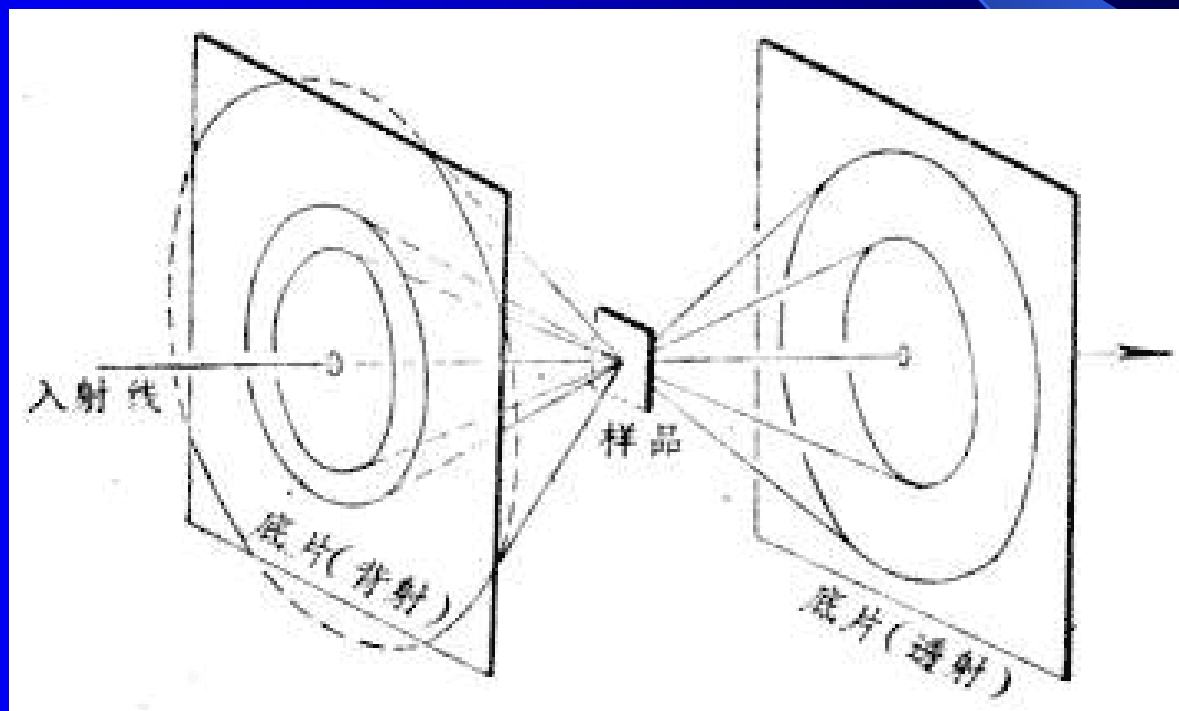


# 记录方式

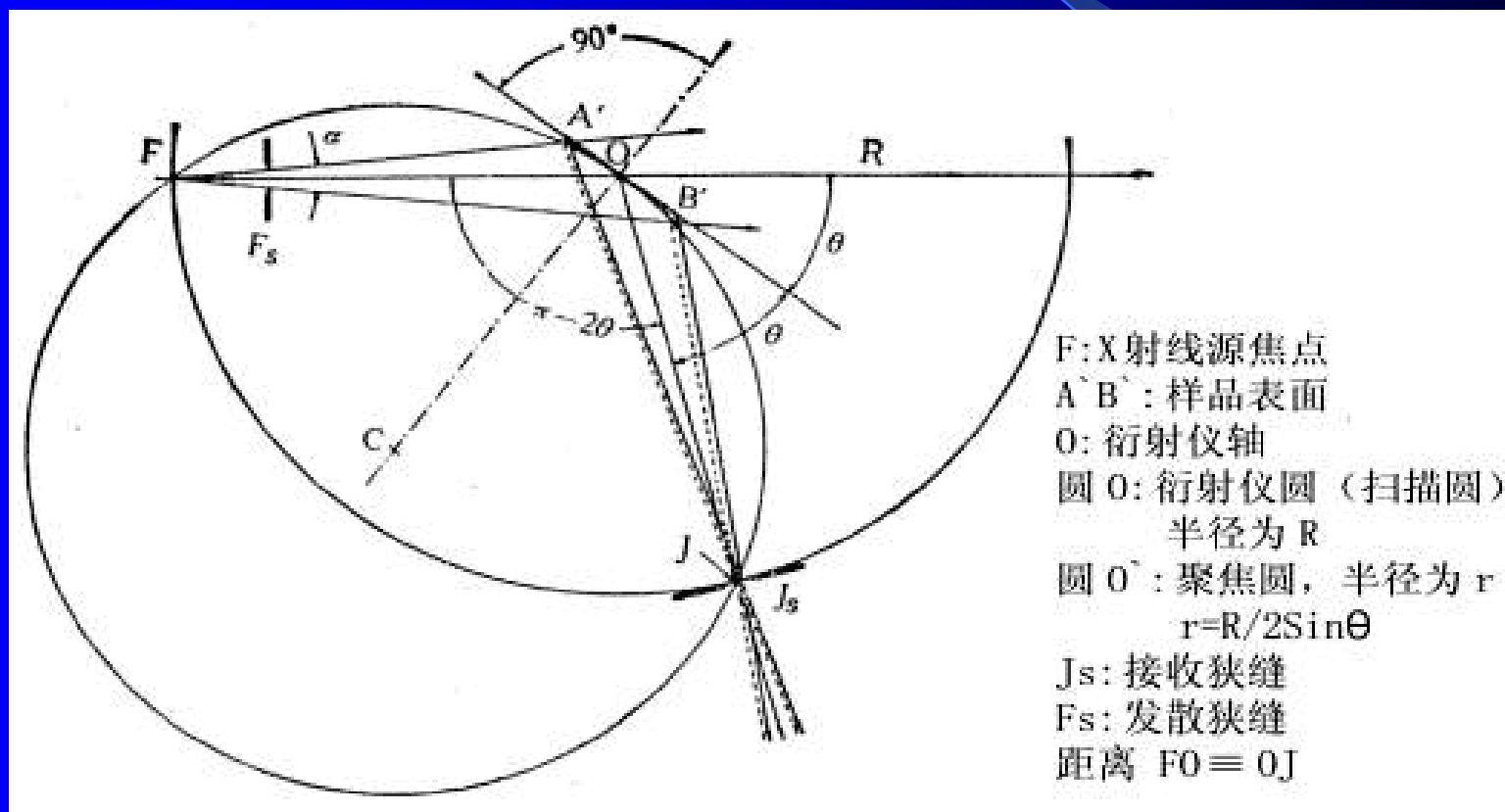
## ● 1.早期照相方法



- 现代CCD(IP)照相方法



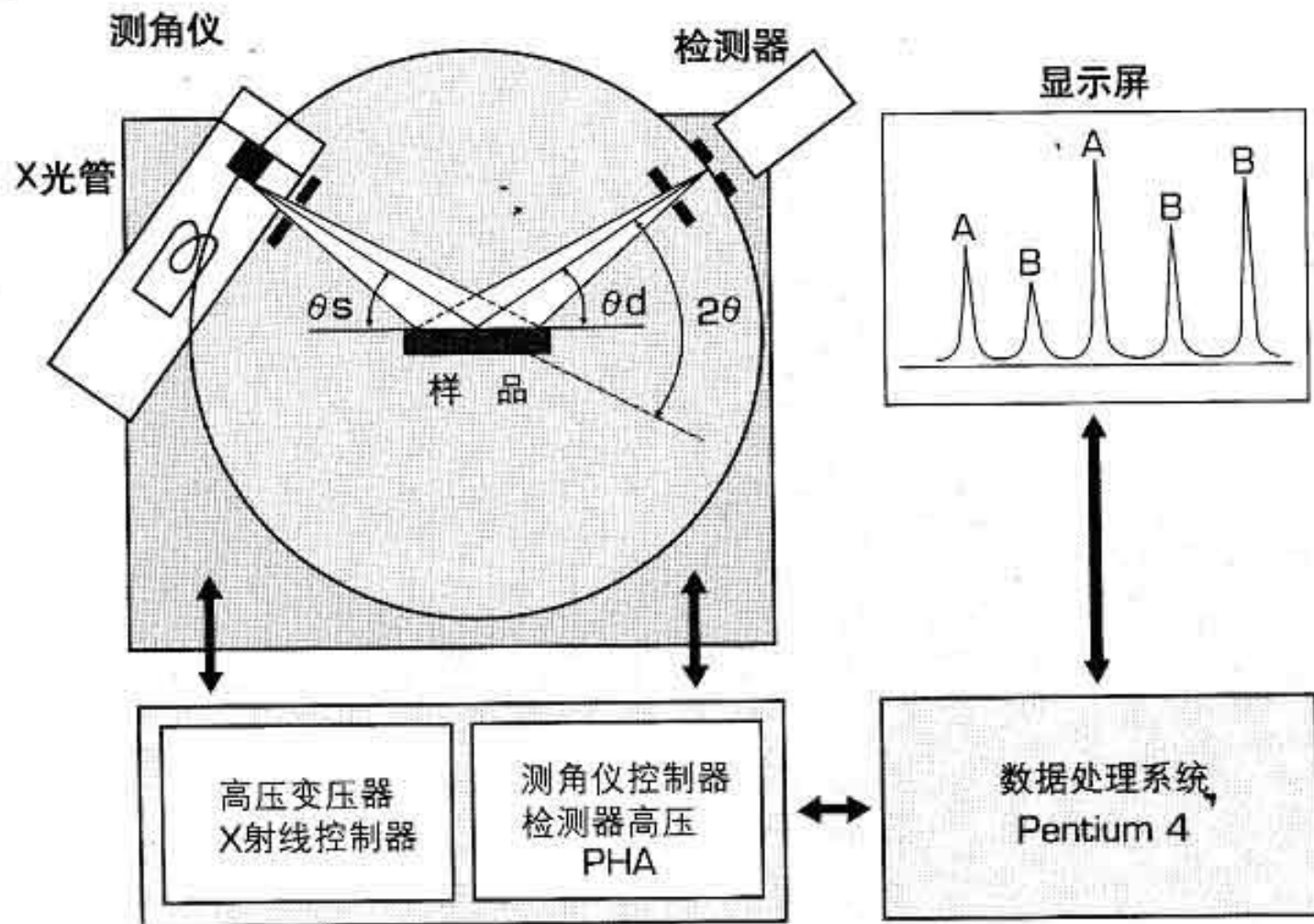
# 粉晶衍射仪法



# X射线衍射仪简介

- 第一台X射线衍射仪的设计是美国海军研究室的Friedman于1945年发表的，随后，Philips公司在美国制造销售，至今已经走过半个世纪的发展历程。
- X射线衍射仪是一种最常见、应用面最广的X射线衍射分析仪器。X射线衍射仪的较确切的名称是多晶X射线衍射仪或称粉末X射线衍射仪。运用它可以获得分析对象的粉末X射线衍射图谱。只要样品是可以制成粉末的固态样品或者是能够加工出一处小平面的块状样品，都可以用它进行分析测定。主要应用于样品的物相定性或定量分析，晶体结构分析，材料的织构分析，宏观应力或微观应力的测定，晶粒大小测定，结晶度测定等等，因此，在材料科学、物理学、化学、化工、冶金、矿物、药物、塑料、建材、陶瓷.....以至考古、刑侦、商检等众多学科、相关的工业、行业中都有重要的应用。是理工科院校和涉及材料研究、生产的研究部门、厂矿的重要的大型分析设备。

# 粉晶衍射仪



# 衍射仪控制及衍射数据采集分析系统

- 
- 一、衍射仪控制操作系统

- 功能主要是用来控制衍射仪的运行，完成粉末衍射数据的采集。主要有6个功能：

- 1. 重叠扫描，有三种扫描方式选择：连续方式、定时步进方式或定数步进方式；

- 2. 强度测量，有两种测量方式选择：定时计数方式或定数计时方式；

- 3. 测角仪转动；

- 4. 测角仪步进或步退；

- 5.  $2\theta$ 显示值的校对；

- 6. 计数率测量；

- 二、衍射数据处理分析系统

由一些常用的衍射图处理程序集成，主要有6项：

- 1. 图谱处理；
- 2. 寻峰；
- 3. 求面积、重心、积分宽；
- 4. 减背景；
- 5. 衍射图比较（多重衍射图的叠合显示）；
- 6. 平滑处理。
- 7. 格式转换：可以把本机采集的衍射数据文件转换成其他数据处理程序（如EXCEL, ORIGIN, GSAS等）能接受的文本格式文件。

- 三、各种X射线衍射分析应用程序

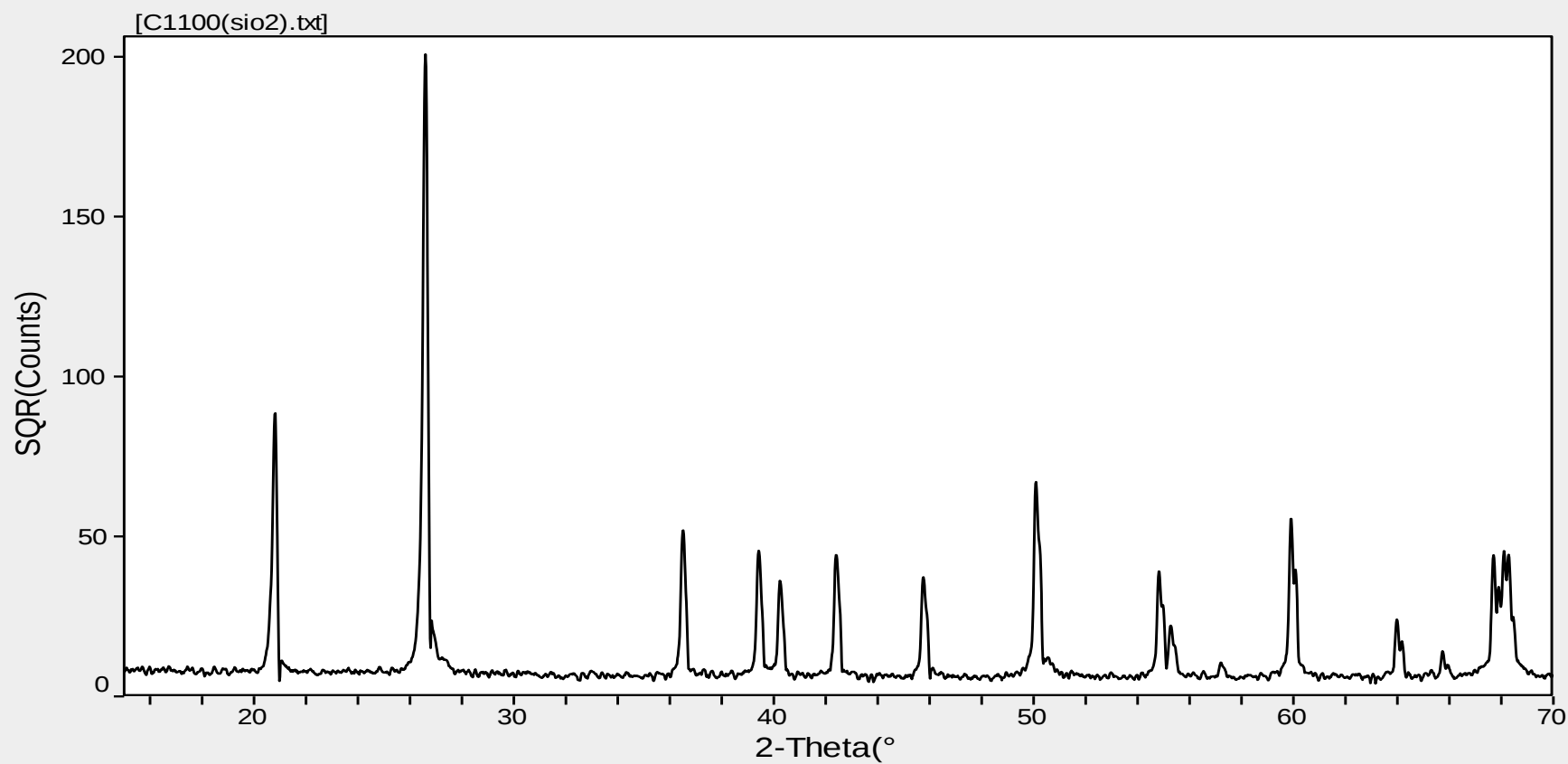
- 1. X射线衍射物相定性分析
- 2. X射线衍射物相定量分析
- 3. 峰形分析
- 4. 晶粒大小测量
- 5. 晶胞参数的精密修正
- 6. 指标化
- 7. 径向分布函数分析

# 衍射数据

si 硅

| $2\theta$ (度) <small>CuK<sub><math>\alpha</math></sub> <math>\lambda=1.54060</math> Å</small> | $D$ (Å) | $I/I_1$ (峰高比) | $hkl$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------|-------|
| 28.44                                                                                         | 3.1355  | 100           | 111   |
| 47.30                                                                                         | 1.9201  | 55            | 220   |
| 56.12                                                                                         | 1.6375  | 30            | 311   |
| 69.13                                                                                         | 1.3577  | 6             | 400   |
| 76.38                                                                                         | 1.2459  | 11            | 331   |
| 88.03                                                                                         | 1.1086  | 12            | 422   |
| 94.95                                                                                         | 1.0452  | 6             | 511   |
| 106.72                                                                                        | 0.9600  | 3             | 440   |
| 114.09                                                                                        | 0.9180  | 7             | 531   |
| 127.55                                                                                        | 0.8587  | 8             | 620   |
| 136.90                                                                                        | 0.8282  | 3             | 533   |

# 衍射图



# X射线物相分析

## phase analysis by X-ray diffraction

- 基于由X射线衍射法获得的粉末图，分析物质的相组成、相含量及其分布情况，称为X射线物相分析。
- 各种物相的粉末图都有其特点：(1) 纯化合物的粉末图各不相同，如同人的指纹一样，每一种晶体都有它自己的一套特征的“d-I”数据；(2) 混合物的粉末图由混合的各个物相的粉末图叠加而成，含量多的相出现粉末线的强度大，含量少的强度弱。有些物相由于本身衍射能力低，含量在5%以下时衍射线几乎不出现；(3) 固溶体的粉末图与其主要组元的衍射图相似，但是由于晶胞参数产生了变化，衍射线条将有移动，移动的方向、大小与其衍射指标有关，规则决定于其所属的晶系。例如，以A为主的AB型固溶体，其粉末图与纯A的粉末图相似，如果它属立方晶系，每一条衍射线将向同一侧位移，位移的大小正比于 $(h^2+k^2+l^2)$ ；(4) 无定形体和液体不出现分立的衍射线，只在某些衍射角上显现出弥散的强度分布。
- 上述各物相粉末图的特点是鉴定物相的基础。将由实验获得的“d-I”数据同标准多晶衍射数据对比，参考样品的化学组成和来源，即可进行物相组成分析。迄今最丰富的多晶衍射数据集是由JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 编辑的《粉末衍射卡片集》(PDF)，可通过查对索引，解释衍射图对应的物相。

# 索引和检索手册

- 由于JCPDS?/FONT>ICDD编辑出版的索引和检索手册有:
- (1) 粉末衍射文件无机物相哈纳瓦特方法检索手册 (Powder Diffraction File Search Manual Hanawalt Method Inorganic)
- (2) 粉末衍射文件有机物相 (哈纳瓦特法、字母法、化学式法) 检索手册 (Powder Diffraction File Organic Phases Search Manual)
- (3) 矿物粉末衍射文件的化学名法、哈纳瓦物数值法、芬克数值法、矿物名法检索手册 (Mineral Powder Diffraction File Serach Manual, Chemical Name, Hanawalt Numerical, Fink Numerical, Mineral Name)
- (4) 粉末衍射文件无机物相字母索引 (Powder Diffraction File Alphabetical Index Inorganic Phases)
- (5) 粉末衍射文件芬克无机物相索引 (Fink Inorganic Index To The Powder Diffraction File)

# 粉末衍射数据卡片

|   |           |           |           |           | 1         | 8         |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|   | <i>2a</i> | <i>2b</i> | <i>2c</i> | <i>2d</i> | <i>8a</i> | <i>8b</i> |
|   | <i>3a</i> | <i>3b</i> | <i>3c</i> | <i>3d</i> |           |           |
| 4 |           |           |           |           | 9         | 9         |
| 5 |           |           |           |           |           |           |
| 6 |           |           |           |           |           |           |
| 7 |           |           |           |           |           |           |

(a)

|   | 1 |   | 8 |
|---|---|---|---|
|   | 2 | 3 | 9 |
| 4 |   |   |   |
| 5 |   |   |   |
| 6 |   |   |   |
| 7 |   |   |   |

(b)

- 1栏为卡片的组号及组内序号；2栏 (相当于老格式的8a) 为试样名和化学式；3栏 (相当于老格式的8b) 为矿物学名称，其上面有“点”式或结构式；4栏为所用的实验条件如辐射、波长、方法等；5栏为晶体学数据等；6栏为光学数据等；7栏为试样的进一步说明，如来源、化学成分等；8栏为衍射数据的质量记号；9栏是试样衍射线的 $d$ 值、 $\theta$ 值及密勒指数。

# 定性相分析的一般步骤

- 制样
- 测量 $d$  和 $I$ 值
- 手工检索未知相的PDF卡片
- 定性相分析的计算机自动检索
-

# 晶胞参数的精确测定及其应用

- (1) 用标准物质进行校正
- (2) 精心的实验测量辅以适当的数据处理方法
- 粗晶胞最小二乘精修
- 分析实验方法的发展