

X射线衍射分析原理



-
- 衍射的本质是晶体中各原子相干散射波叠加（合成）的结果。
 - 衍射波的两个基本特征——衍射线（束）在空间分布的方位（衍射方向）和强度，与晶体内原子分布规律（晶体结构）密切相关。

第一节 衍射方向

- 1912年劳埃（M. Van. Laue）用X射线照射五水硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）获得世界上第一张X射线衍射照片，并由光的干涉条件出发导出描述衍射线空间方位与晶体结构关系的公式（称劳埃方程）。
- 随后，布拉格父子（W. H. Bragg与W. L. Bragg）类比可见光镜面反射安排实验，用X射线照射岩盐（NaCl），并依据实验结果导出布拉格方程。

一、布拉格方程

1. 布拉格实验

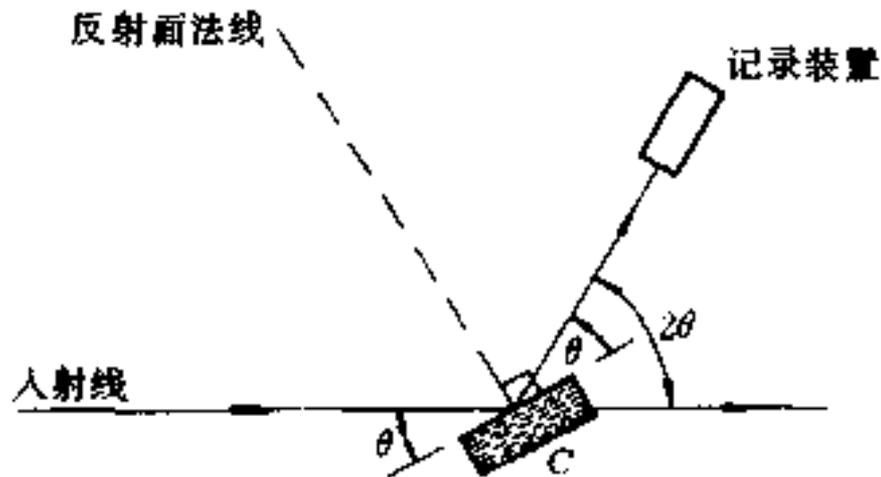


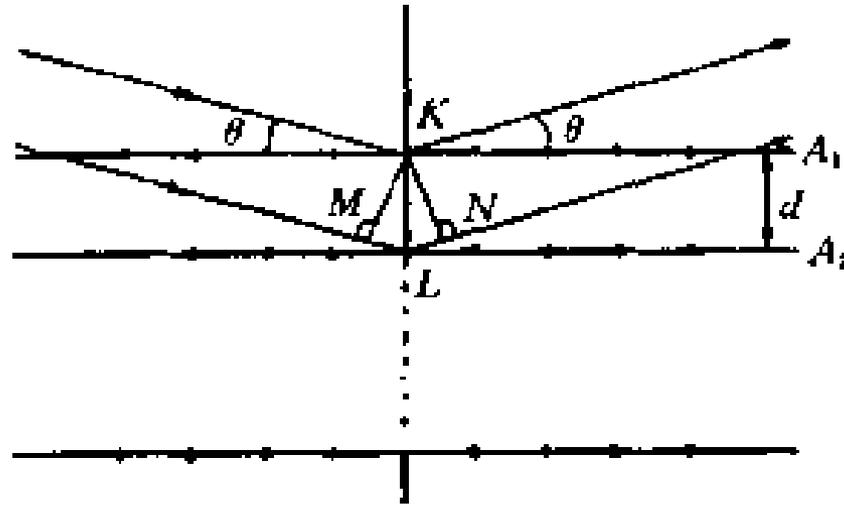
图5-1 布拉格实验装置

- 设入射线与反射面之夹角为 θ ，称掠射角或布拉格角，则按反射定律，反射线与反射面之夹角也应为 θ 。

-
- 布拉格实验得到了“选择反射”的结果，即当X射线以某些角度入射时，记录到反射线（以Cu $K\alpha$ 射线照射NaCl表面，当 $\theta=15^\circ$ 和 $\theta=32^\circ$ 时记录到反射线）；其它角度入射，则无反射。

2. 布拉格方程的导出

- 考虑到：
- ①晶体结构的周期性，可将晶体视为由许多相互平行且晶面间距 (d) 相等的原子面组成；
- ②X射线具有穿透性，可照射到晶体的各个原子面上；
- ③光源及记录装置至样品的距离比 d 数量级大得多，故入射线与反射线均可视为平行光。
- 布拉格将X射线的“选择反射”解释为：
- 入射的平行光照射到晶体中各平行原子面上，各原子面各自产生的相互平行的反射线间的干涉作用导致了“选择反射”的结果。



- 设一束平行的X射线（波长 λ ）以 θ 角照射到晶体中晶面指数为（ hkl ）的各原子面上，各原子面产生反射。
- 任选两相邻面（ A_1 与 A_2 ），反射线光程差 $\delta=ML+LN=2d\sin\theta$ ；干涉一致加强的条件为 $\delta=n\lambda$ ，即

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

- 式中： n ——任意整数，称反射级数， d 为（ hkl ）晶面间距，即 d_{hkl} 。

3. 布拉格方程的讨论

- (1) 布拉格方程描述了“选择反射”的规律。产生“选择反射”的方向是各原子面反射线干涉一致加强的方向，即满足布拉格方程的方向。
- (2) 布拉格方程表达了反射线空间方位 (θ) 与反射晶面面间距 (d) 及入射线方位 (θ) 和波长 (λ) 的相互关系。
- (3) 入射线照射各原子面产生的反射线实质是各原子面产生的反射方向上的相干散射线，而被接收记录的样品反射线实质是各原子面反射方向上散射线干涉一致加强的结果，即衍射线。
- 因此，在材料的衍射分析工作中，“反射”与“衍射”作为同义词使用。

- (4) 布拉格方程由各原子面散射线干涉条件导出，即视原子面为散射基元。原子面散射是该原子面上各原子散射相互干涉（叠加）的结果。

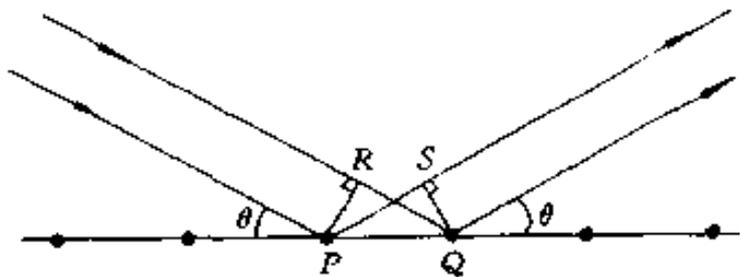


图5-3 单一原子面的反射

- (5) 干涉指数表达的布拉格方程

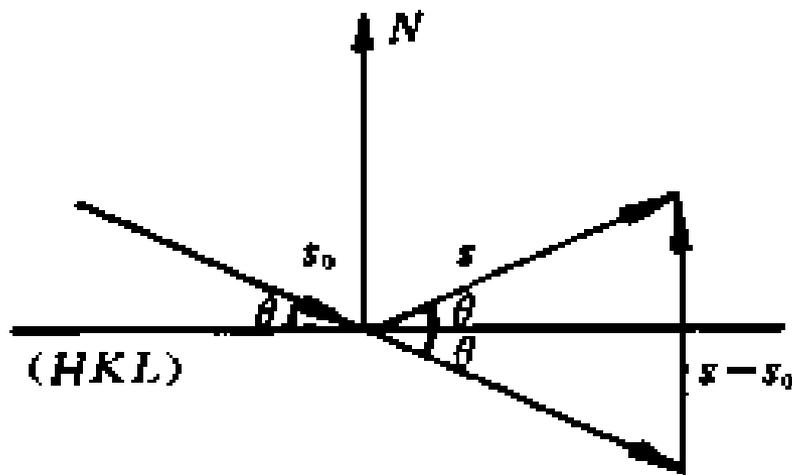
$$2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin \theta = \lambda \quad (5-2)$$

$$2d_{HKL} \sin \theta = \lambda \quad (5-3)$$

-
- (6) 衍射产生的必要条件 “选择反射”即反射定律+布拉格方程是衍射产生的必要条件。
 - 即当满足此条件时有可能产生衍射；若不满足此条件，则不可能产生衍射。

二、衍射矢量方程

- 由“反射定律+布拉格方程”表达的衍射必要条件，可用一个统一的矢量方程式即衍射矢量方程表达。
- 设 s_0 与 s 分别为入射线与反射线方向单位矢量， $s-s_0$ 称为衍射矢量，则反射定律可表达为：
- s_0 及 s 分居反射面（ HKL ）法线（ N ）两侧，且 s_0 、 s 与 N 共面， s_0 及 s 与（ HKL ）面夹角相等（均为 θ ）。据此可推知 $s-s_0 \parallel N$ （此可称为反射定律的数学表达式），如图所示。



- 由图亦可知 $|\mathbf{s}-\mathbf{s}_0|=2\sin\theta$ ，故布拉格方程可写为 $|\mathbf{s}-\mathbf{s}_0|=\lambda/d$ 。综上所述，“反射定律+布拉格方程”可用衍射矢量 $(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)$ 表示为

$$\mathbf{s}-\mathbf{s}_0 // N \quad |\mathbf{s}-\mathbf{s}_0| = \frac{\lambda}{d_{HKL}}$$

- 由倒易矢量性质可知， (HKL) 晶面对应的倒易矢量 $\mathbf{r}^*_{HKL} // N$ 且 $|\mathbf{r}^*_{HKL}|=1/d_{HKL}$ ，引入 \mathbf{r}^*_{HKL} ，则上式可写为

$$(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)/\lambda = \mathbf{r}^*_{HKL} (|\mathbf{r}^*_{HKL}|=1/d_{HKL})$$

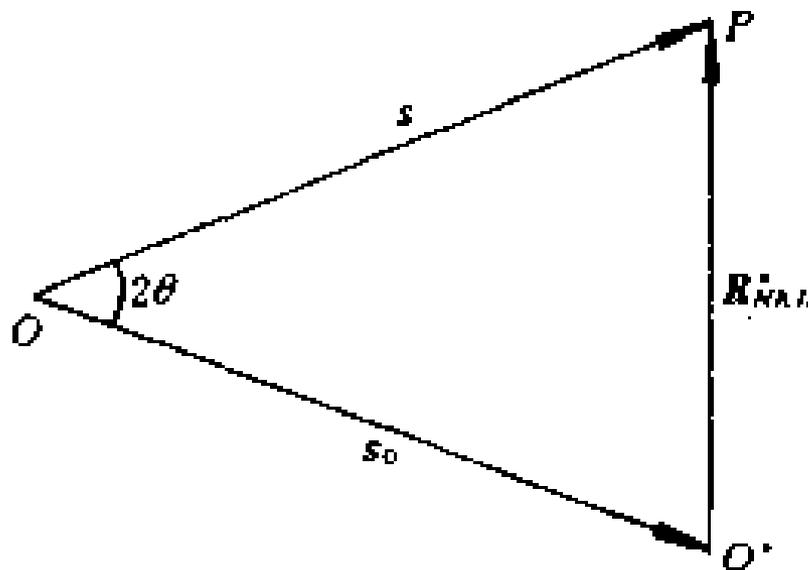
- 此式即称为衍射矢量方程。
- 若设 $\mathbf{R}^*_{HKL} = \lambda \mathbf{r}^*_{HKL}$ (λ 为入射线波长，可视为比例系数)，则上式可写为

$$\mathbf{s}-\mathbf{s}_0 = \mathbf{R}^*_{HKL} (|\mathbf{R}^*_{HKL}| = \lambda/d_{HKL})$$

- 此式亦为衍射矢量方程。

三、厄瓦尔德图解

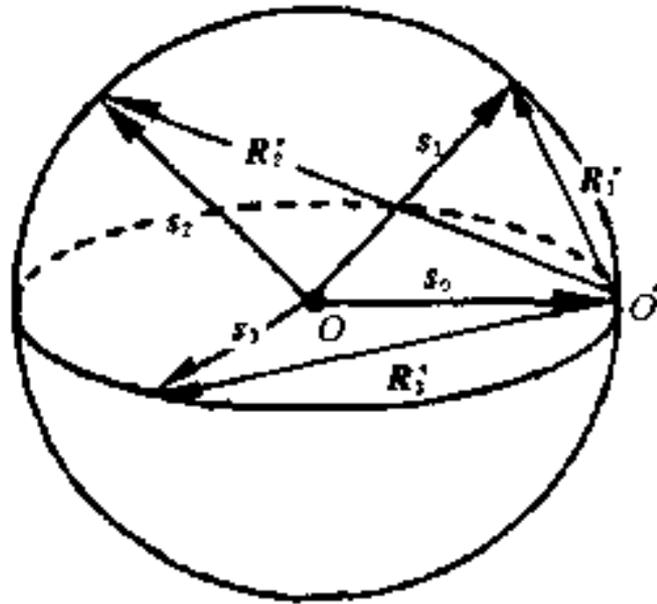
- 讨论衍射矢量方程的几何图解形式。



衍射矢量三角形——衍射矢量方程的几何图解

-
- 入射线单位矢量 s_0 与反射晶面 (HKL) 倒易矢量 \mathbf{R}^*_{HKL} 及该晶面反射线单位矢量 s 构成矢量三角形 (称衍射矢量三角形)。
 - 该三角形为等腰三角形 ($|s_0|=|s|$) ; s_0 终点是倒易 (点阵) 原点 (O^*) , 而 s 终点是 \mathbf{R}^*_{HKL} 的终点, 即 (HKL) 晶面对应的倒易点。
 - s 与 s_0 之夹角为 2θ , 称为衍射角, 2θ 表达了入射线与反射线的方向。
 - 晶体中有各种不同方位、不同晶面间距的 (HKL) 晶面。
 - 当一束波长为 λ 的X射线以一定方向照射晶体时, 哪些晶面可能产生反射? 反射方向如何? 解决此问题的几何图解即为厄瓦尔德 (Ewald) 图解。

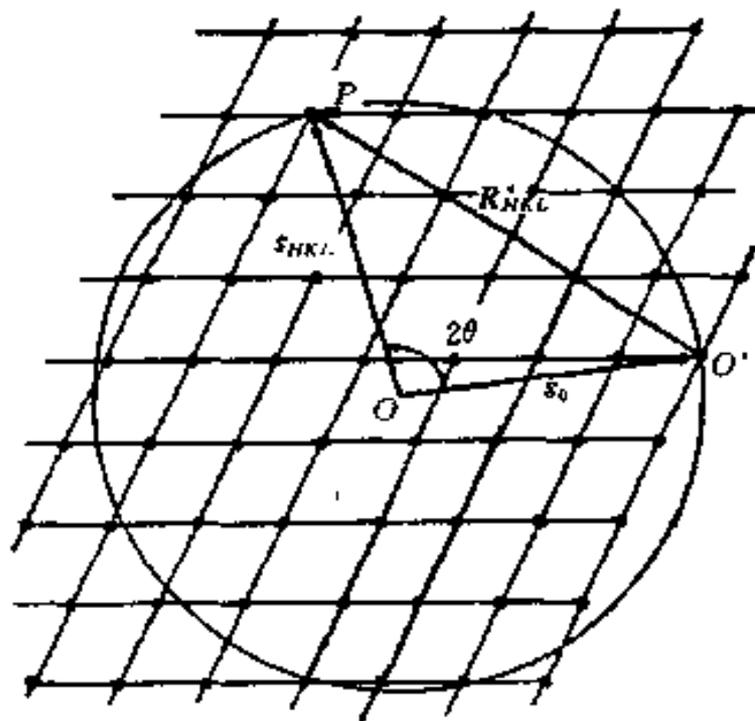
- 按衍射矢量方程，晶体中每一个可能产生反射的（ HKL ）晶面均有各自的衍射矢量三角形。各衍射矢量三角形的关系如图所示。



同一晶体各晶面衍射矢量三角形关系

脚标1、2、3分别代表晶面指数 $H_1K_1L_1$ 、 $H_2K_2L_2$ 和 $H_3K_3L_3$

- 由上述分析可知，可能产生反射的晶面，其倒易点必落在反射球上。据此，厄瓦尔德做出了表达晶体各晶面衍射产生必要条件的几何图解，如图所示。



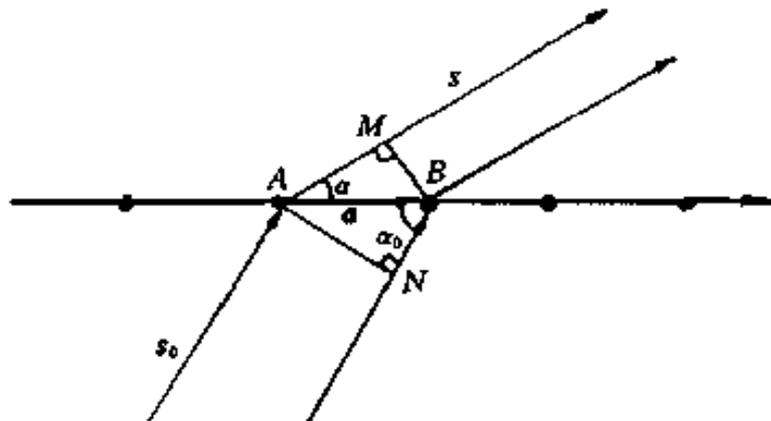
厄瓦尔德图解

-
- 厄瓦尔德图解步骤为：
 - 1.作 $OO^*=s_0$ ；
 - 2.作反射球（以 O 为圆心、 $|OO^*|$ 为半径作球）；
 - 3.以 O^* 为倒易原点，作晶体的倒易点阵；
 - 4.若倒易点阵与反射球（面）相交，即倒易点落在反射球（面）上（例如图中之 P 点），则该倒易点相应之 (HKL) 面满足衍射矢量方程；反射球心 O 与倒易点的连接矢量（如 OP ）即为该 (HKL) 面之反射线单位矢量 s ，而 s 与 s_0 之夹角 (2θ) 表达了该 (HKL) 面可能产生的反射线方位。

四、劳埃方程

- 由于晶体中原子呈周期性排列，劳埃设想晶体为光栅（点阵常数为光栅常数），晶体中原子受X射线照射产生球面散射波并在一定方向上相互干涉，形成衍射光束。

1. 一维劳埃方程



一维劳埃方程的导出

- 设 s_0 及 s 分别为入射线及任意方向上原子散射线单位矢量， a 为点阵基矢， α_0 及 α 分别为 s_0 与 a 及 s 与 a 之夹角，则原子列中任意两相邻原子（ A 与 B ）散射线间光程差（ δ ）为

$$\delta = AM - BN = a \cos \alpha - a \cos \alpha_0$$

-
- 散射线干涉一致加强的条件为 $\delta=H\lambda$ ，即

$$a(\cos\alpha-\cos\alpha_0)=H\lambda$$

- 式中： H ——任意整数。
- 此式表达了单一原子列衍射线方向（ α ）与入射线波长（ λ ）及方向（ α_0 ）和点阵常数的相互关系，称为一维劳埃方程。
- 亦可写为

$$a (s-s_0)=H\lambda$$

2. 二维劳埃方程

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = H\lambda$$

$$b(\cos\beta - \cos\beta_0) = K\lambda$$

□ 或

$$a(s - s_0) = H\lambda$$

$$b(s - s_0) = K\lambda$$

3. 三维劳埃方程

$$a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = H\lambda$$

$$b(\cos \beta - \cos \beta_0) = K\lambda$$

$$c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = L\lambda$$

□ 或

$$a (s-s_0) = H\lambda$$

$$b (s-s_0) = K\lambda$$

$$c (s-s_0) = L\lambda$$

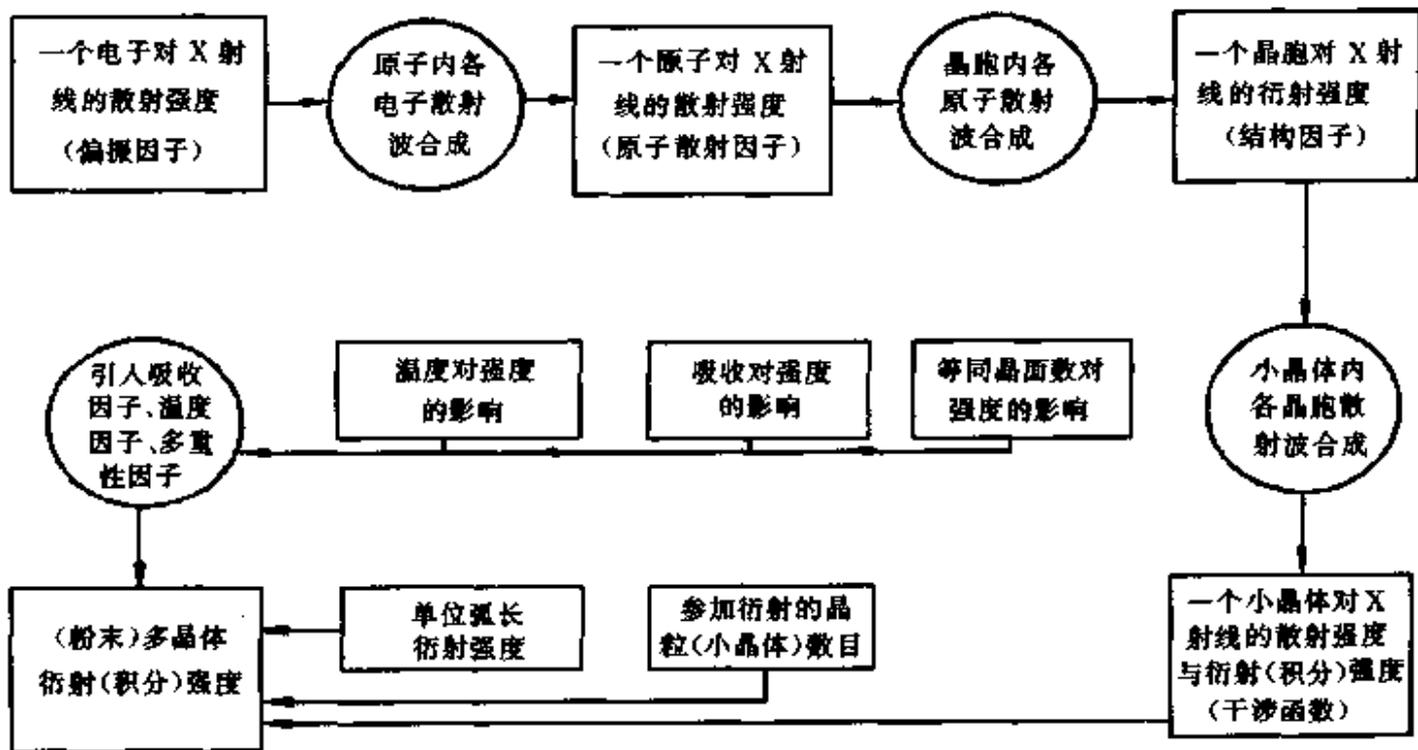
劳埃方程的约束性或协调性方程

$$\cos^2 \alpha_0 + \cos^2 \beta_0 + \cos^2 \gamma_0 = 1$$

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

第二节 X射线衍射强度

- X射线衍射强度理论包括运动学理论和动力学理论，前者只考虑入射X射线的一次散射，后者考虑入射X射线的多次散射。
- X射线衍射强度涉及因素较多，问题比较复杂。一般从基元散射，即一个电子对X射线的（相干）散射强度开始，逐步进行处理。
- 一个电子的散射强度
- 原子散射强度
- 晶胞衍射强度
- 小晶体散射与衍射积分强度
- 多晶体衍射积分强度



X射线衍射强度问题的处理过程

系统消光与衍射的充分必要条件

- 晶胞沿 (HKL) 面反射方向散射即衍射强度 $(I_b)_{HKL} = |F_{HKL}|^2 I_e$,
- 若 $|F_{HKL}|^2 = 0$, 则 $(I_b)_{HKL} = 0$, 这就意味着 (HKL) 面衍射线的消失。
- 这种因 $|F|^2 = 0$ 而使衍射线消失的现象称为系统消光。
- 例如：体心点阵, $H+K+L$ 为奇数时, $|F|^2 = 0$, 故其 (100) 、 (111) 等晶面衍射线消失。
- 由此可知, 衍射产生的充分必要条件应为：衍射必要条件(衍射矢量方程或其它等效形式)加 $|F|^2 \neq 0$ 。
- 晶胞衍射波 F 称为结构因子, 其振幅 $|F|$ 为结构振幅。
- F 值只与晶胞所含原子数及原子位置有关而与晶胞形状无关。

-
- 系统消光有**点阵消光**与**结构消光**两类。
 - **点阵消光**取决于晶胞中原子(阵点)位置而导致的 $|F|^2=0$ 的现象。
 - 实际晶体中，位于阵点上的结构基元若非由一个原子组成，则结构基元内各原子散射波间相互干涉也可能产生 $|F|^2=0$ 的现象，此种在点阵消光的基础上，因结构基元内原子位置不同而进一步产生的附加消光现象，称为**结构消光**。
 - 各种布拉菲点阵的 $|F|^2$ 值可参见有关参考书。

影响衍射强度的其它因素

- **多重性因子**：晶体中各 (HKL) 面的等同晶面(组)的数目称为各自的多重性因子(P_{HKL})。
- 以立方系为例， (100) 面共有6组等同晶面，故 $P_{100}=6$ ； (111) 面有8组等同晶面，则 $P_{111}=8$ 。 P_{HKL} 值越大，即参与 (HKL) 衍射的等同晶面数越多，则对 (HKL) 衍射强度的贡献越大。
- **吸收因子**：设无吸收时， $A(\theta)=1$ ；吸收越多，衍射强度衰减程度越大，则 $A(\theta)$ 越小。
- **温度因子**：热振动随温度升高而加剧。在衍射强度公式中引入温度因子以校正温度(热振动)对衍射强度的影响。