

X射线衍射基础

王通 博士
XRD应用工程师
Email: tong.wang@bruker.com
布鲁克（北京）科技有限公司

- 引言
- 晶体学简介
- X射线衍射基本原理

引言

X射线的发现及其重要性

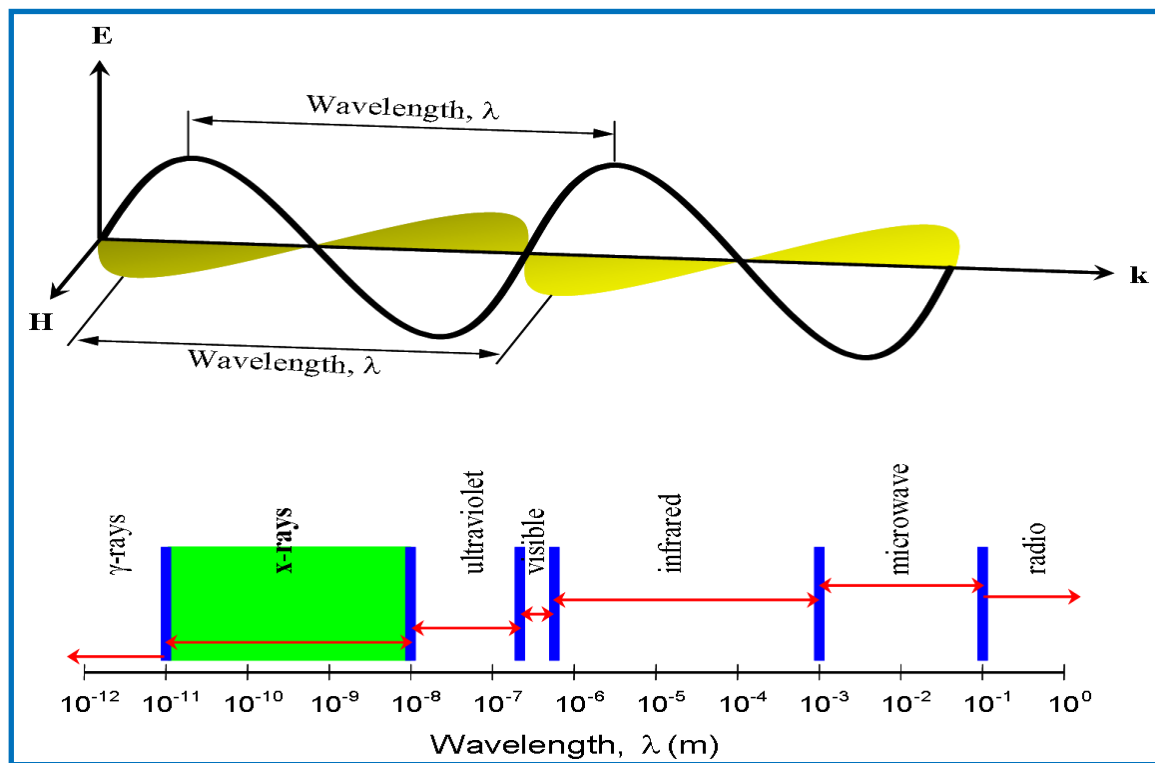


- 1895年 W.C. Roentgen 发现X射线(伦琴射线，第一届Nobel物理学将)以来，广泛用于物理、化学、材料、生命、医学等各个领域。比如，医学成像技术，DNA结构的确定、青霉素的发明、各种材料的结构研究等，X射线分析技术为推动科学技术的发展，做出了重要贡献。
- 分析领域（X射线与物质相互作用的不同）：透射学，光谱学，衍射学。
- X射线衍射：材料微观结构研究的重要方法。1912年 Bragg 父子发现 X射线衍射Bragg公式开创了X射线晶体结构分析的历史。（Noble物理学奖）

X射线的本质



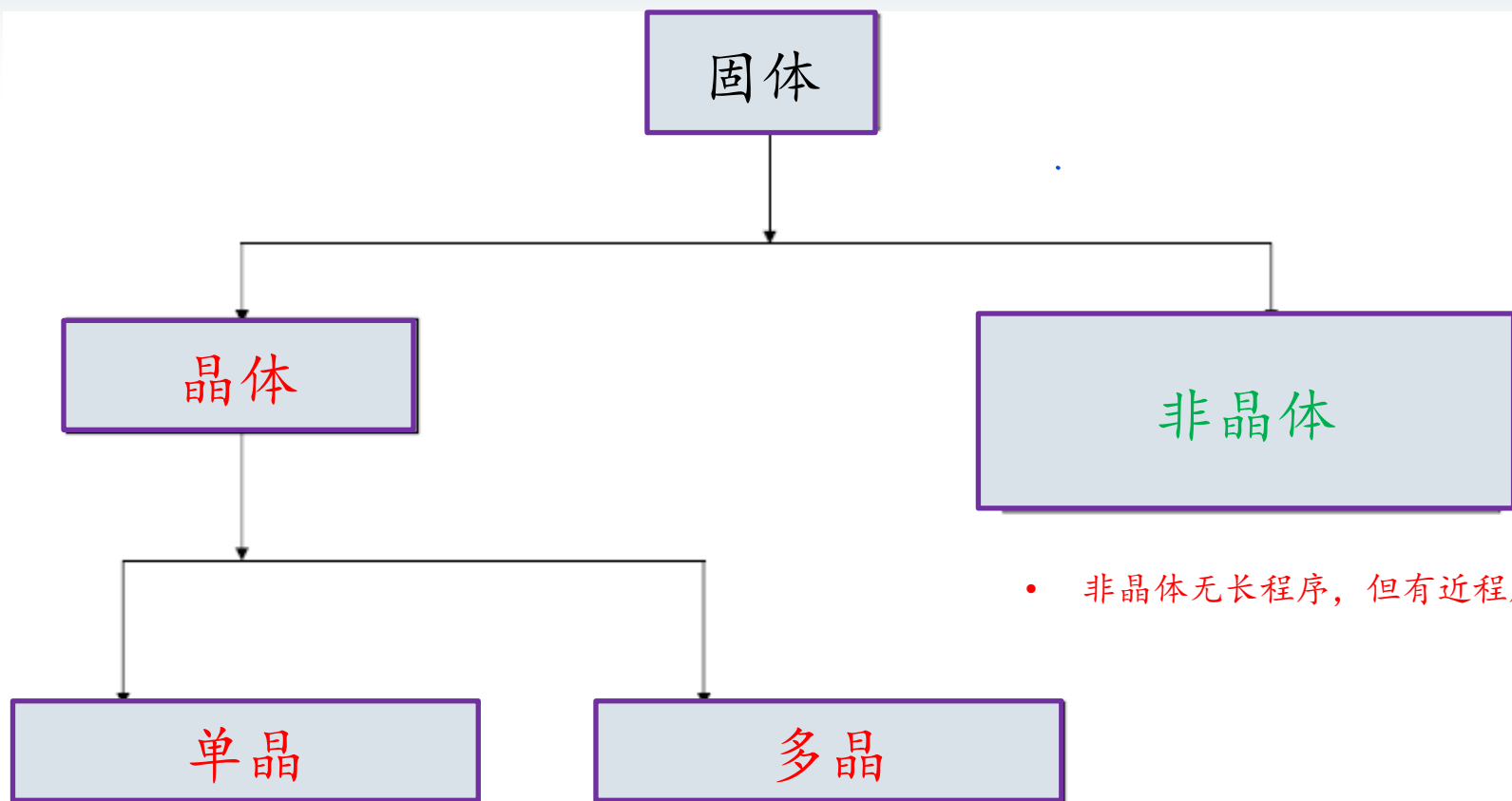
- X射线是一种本质与可见光完全相同的电磁波或电磁辐射，只不过X射线是由高速带电粒子与物质原子中的内层电子作用而产生的，因此能量大，波长短，穿透物质的能力强。



晶体衍射用X射线：0.1~2.5Å

晶体学简介

固态物质的分类

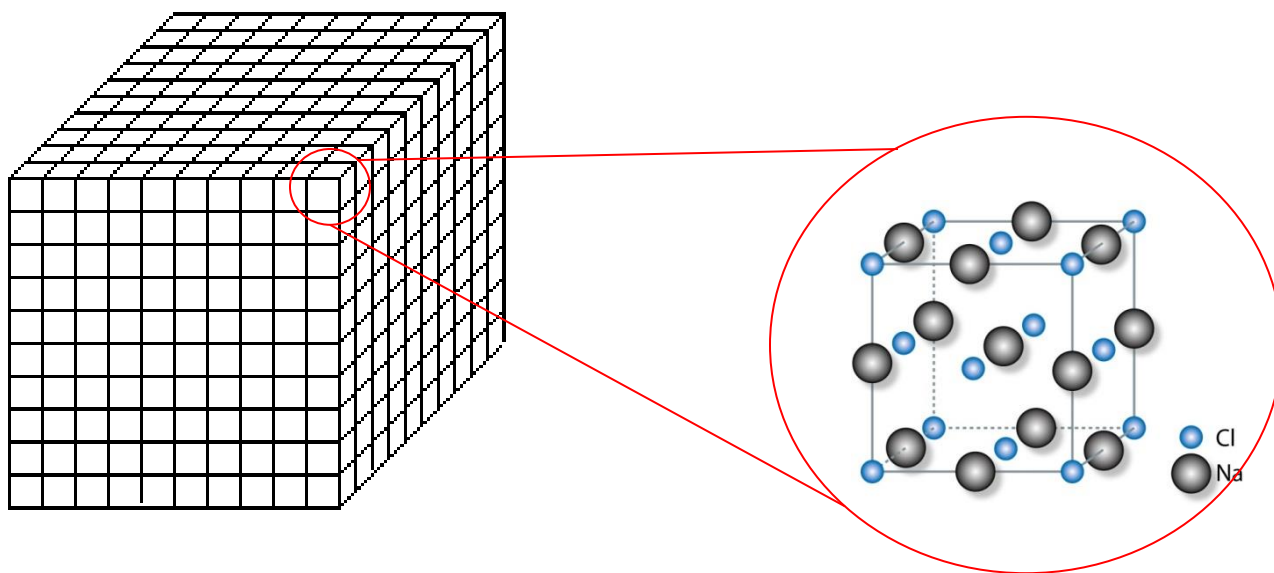


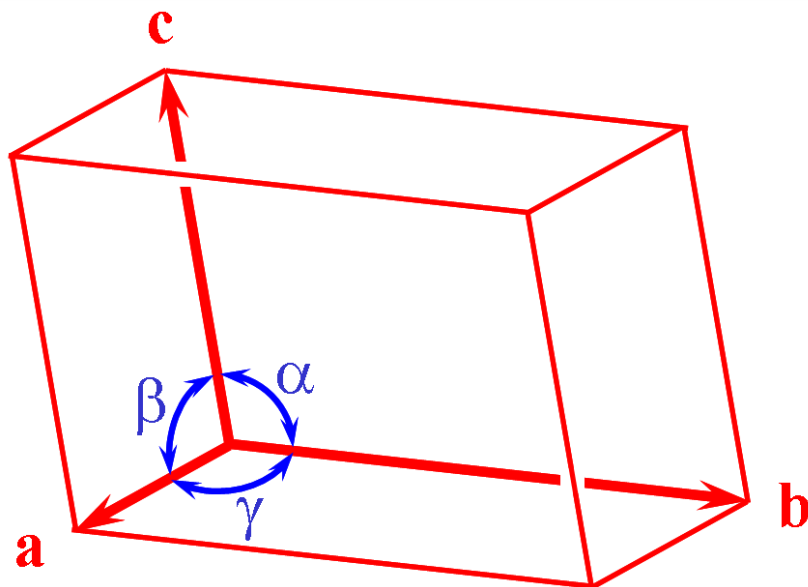
- 非晶体无长程序，但有近程序。

- 晶体是由许多质点（包括原子、离子或原子团）在三维空间呈周期性排列而形成的固体。（长程有序）

- 自然界中百分之95的固体物质为晶态~!!!

- 晶体是由许多质点（包括原子、离子或原子团）在三维空间呈周期性排列而形成的固体。（长程有序）
- 组成晶体的最小重复单元：单胞（晶胞）





一个晶胞的典型结构

- 晶胞：在空间中，能代表空间结构特点的小平行六面体，反映晶格特征的最小几何单元。整个空间点阵可由晶胞作三维的重复堆砌而构成。

晶胞参数： $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

七大晶系和14种Bravais格子

七大晶系



Crystal systems	Lattice Paramater
Cubic (立方)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal (四方)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal (六方)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90, \gamma = 120^\circ$
Rhomboedric (三方)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Orthorhombic (正交)	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclinic (单斜)	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90$
Triclinic (三斜)	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \gamma \neq \beta^\circ$

- 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。

Bravais晶胞：（1848年Bravais证明只有14种）



晶系	原始格子 (P)	底心格子 (C)	体心格子 (I)	面心格子 (F)
三斜		C=I	I=F	F=P
单斜			I=F	F=C
正交				
四方		C=P		F=I
三方		与本晶系对称不符	I=F	F=P
六方		与本晶系对称不符	与空间格子的条件不符	与空间格子的条件不符
立方		与本晶系对称不符		

TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$

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

MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

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

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

ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$

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

TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

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

TRIGONAL

$$a = b = c$$

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

HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

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

$$\gamma = 120^\circ$$

CUBIC

$$a = b = c$$

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

■ 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

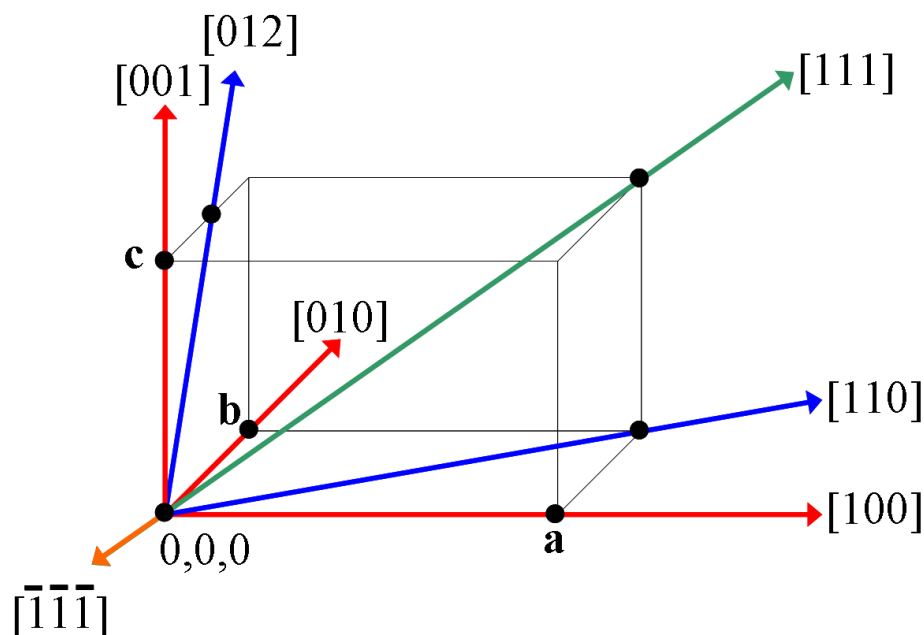
I：体心

F：面心

晶面指数与晶向指数



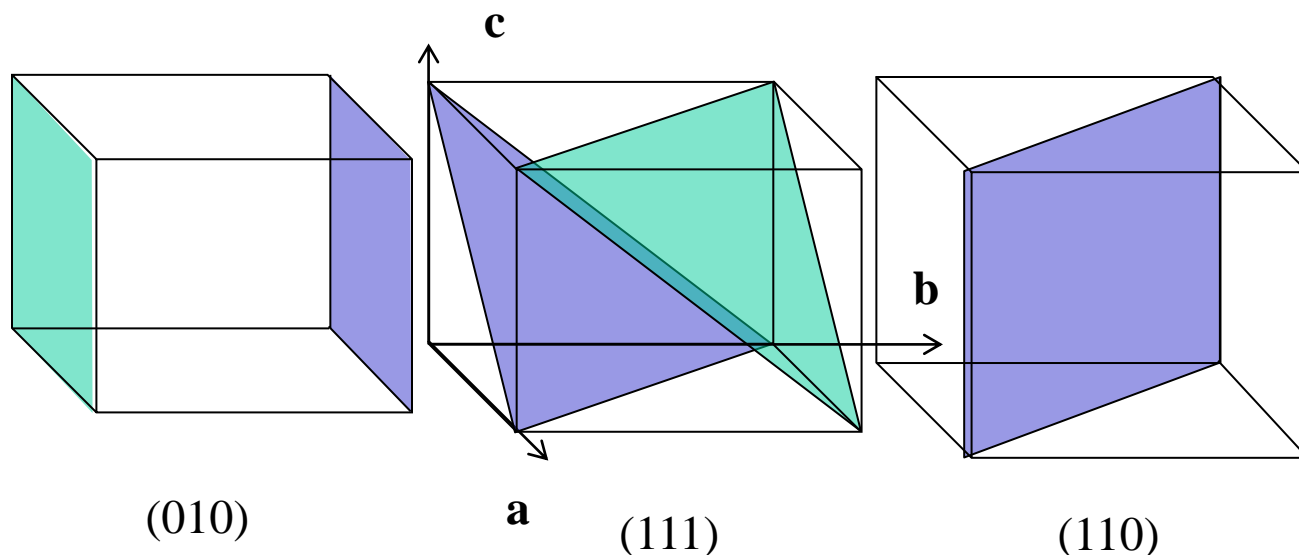
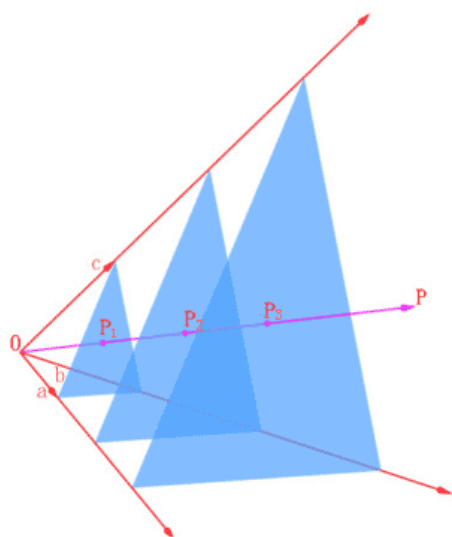
- 晶向：晶体中的某些方向，涉及到晶体中原子的位置，原子列方向，表示的是一组相互平行、方向一致的直线指向，由原点出发，若沿矢量方向经过的最近的、座标为整数的点阵的座标为 u, v, w ，定义此晶向为 $[u\ v\ w]$ 晶向。



晶面指数(米勒指数) ($h k l$)



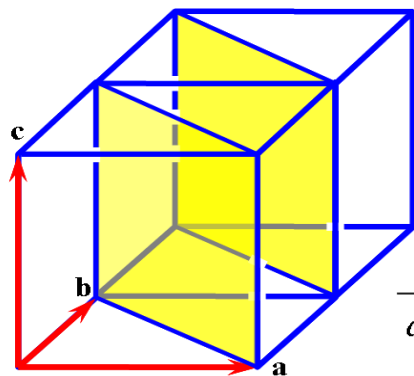
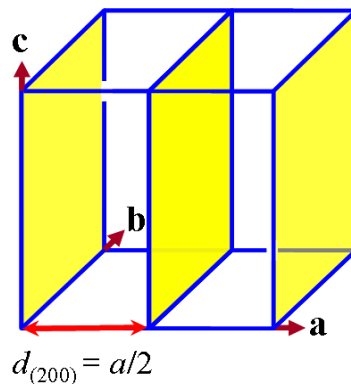
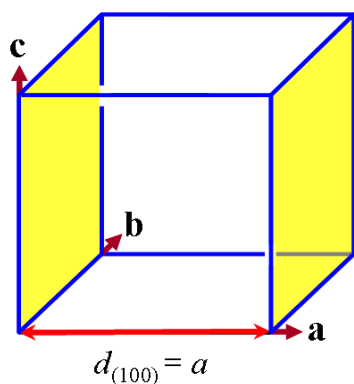
- 晶面：晶体中原子所构成的平面。一般用米勒指数表示。
- 晶面指数(米勒指数) ($h k l$) 晶面指数 $\{hkl\}$ 又称米勒指数, 表示与原点相距最近的阵点平面与 a, b, c 三轴相交于 $a/h, b/k, c/l$ 的那一组晶面, 或 $\{hkl\}$ 以晶面截晶轴的倒数, 乘以最小公倍数表示。它给出该组平行晶面的 空间方位(法向)和面间距。



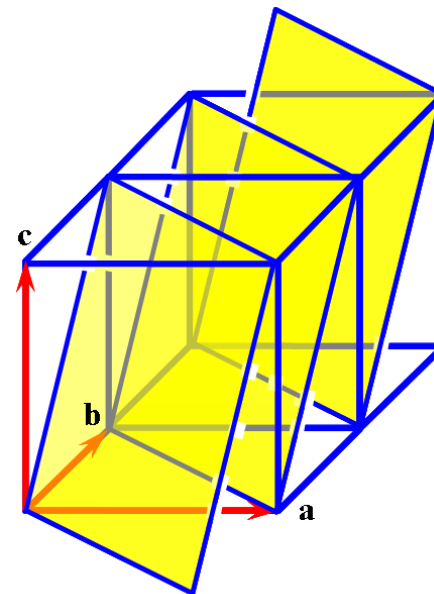
晶面间距-d



- 定义：两个相邻的平行晶面间的垂直距离。
- 一般是晶面指数数值越小，其面间距较大，并且其阵点密度较大，而晶面指数数值较大的则相反。



$$\frac{1}{d_{(110)}^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}$$



$$\frac{1}{d_{(\bar{1}\bar{1}1)}^2} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}$$

七种晶系面间距 d , 晶胞参数与晶面指数 hkl 的关系



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

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)

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

七种晶系面间距 d , 晶胞参数与晶面指数 hkl 的关系



单斜晶系 Monoclinic

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

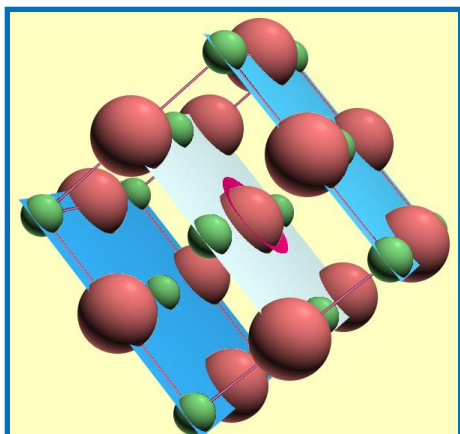
三斜晶系 Triclinic

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

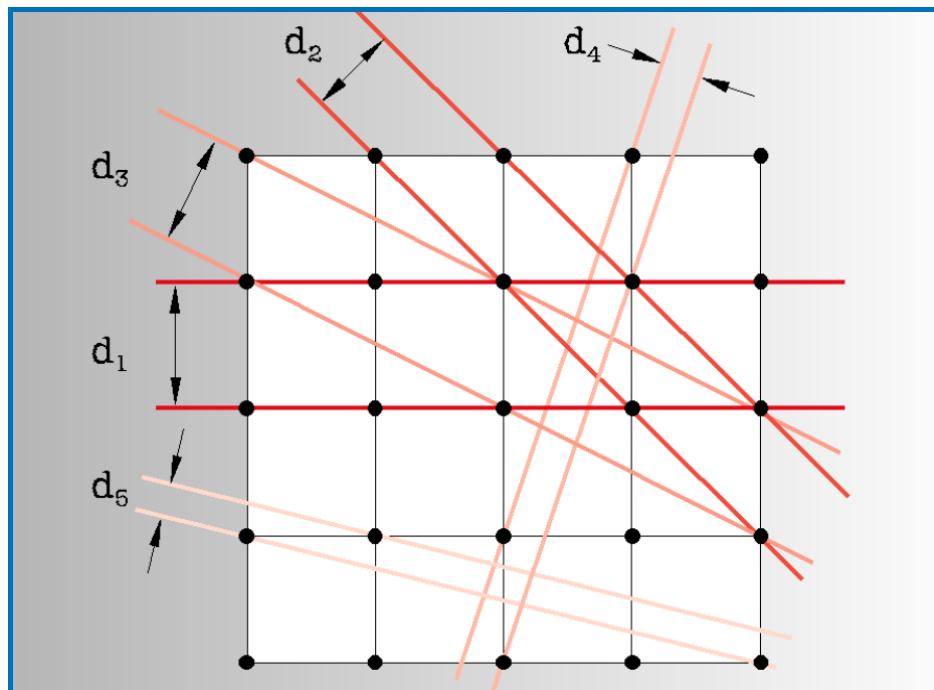
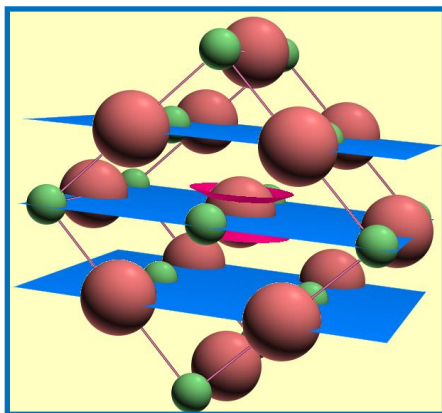
立方晶系晶面 晶面间距与晶胞参数



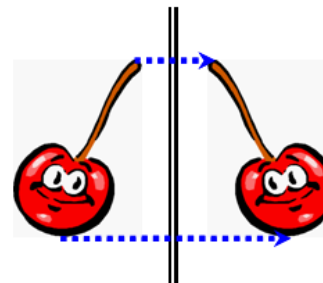
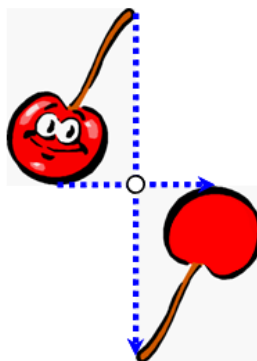
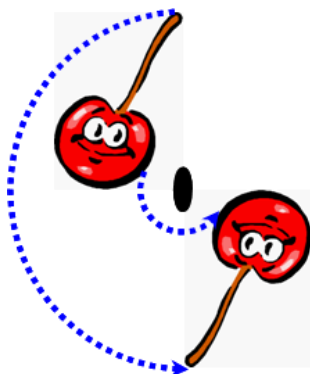
NaCl (200) 晶面



NaCl (220) 晶面



- 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）。



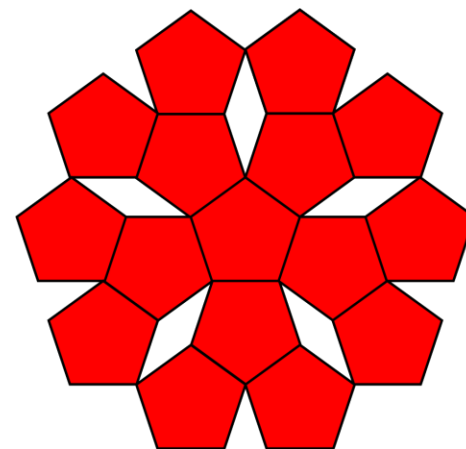
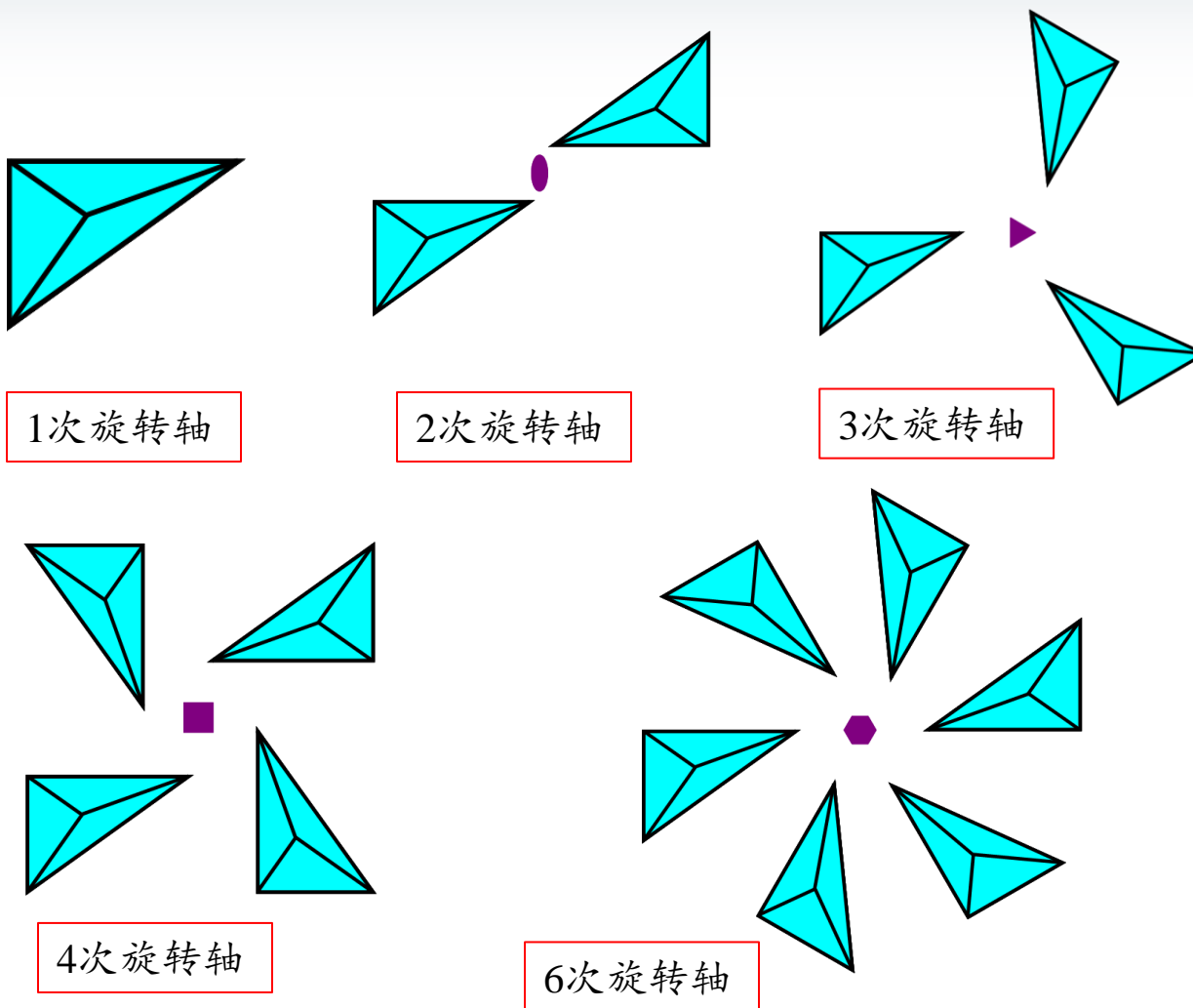
- 对称操作分宏观与微观 2 类。

- n 次旋转轴 $n=1, 2, 3, 4, 6$ 旋转 ($360^\circ/n$) ;
- 反映 (对称面) σ ;
- 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 $-1=i$ 、 $-2=\sigma$ 、 $-3=3+i$ 、 $-6=3+\sigma$, 只有 -4 是独立的;

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

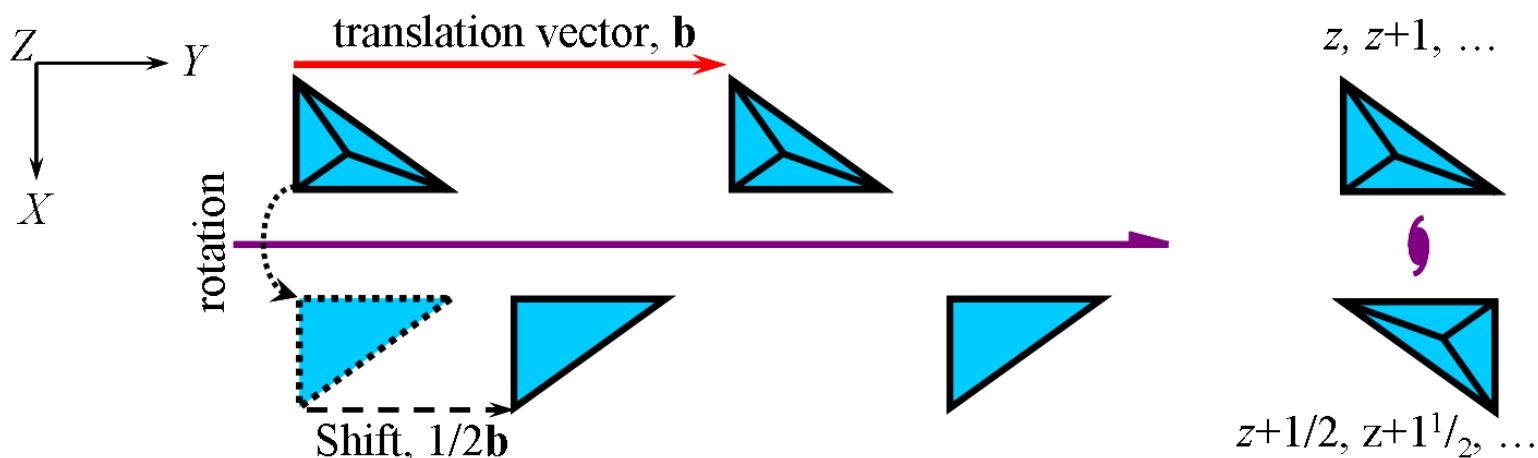
旋转

旋转对称操作 $360^\circ/n$, 旋转轴次 $n=1, 2, 3, 4, 6$



在规则的晶体中
5次旋转轴不存在

- 平移（平移矢量）；
- 旋转-平移（螺旋轴 Ns ）， $N=1、2、3、4、6$ 次旋转轴， s/N 平移距离；
- 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 (Point Group)、空间群 (Space Group)

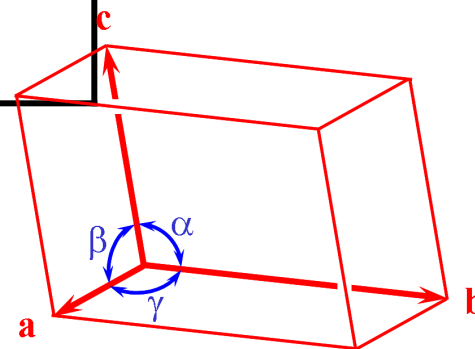


- 点群：任何一种晶体结构所具有多种独立对称元素，其宏观对称元素可能和有效的组合,共有 32种不同类型称点群(对称元素至少相交一点)。操作过程中保持不变。将具有共同对称特征的对称类型（32种点群）合并为一个晶系，则32种点群可划分为七个晶系,见表。
- 空间群S.G：宏观和微观对称元素共同组成对称群称S.G。俄国晶体学家 E.C.Федоров证明 S.G只有230 种。
- 空间群有Schönflies 记号和国际符号 (Hermann-Mauguin)两种符号。

32个点群按对称性特征可分为7个晶系



晶系	要求最低的特征对称元素
三斜	反演中心或无
单斜	一个2次轴或一个镜面
正交	三个正交的2次或二个互相垂直的面
三方	一个3次旋转轴或反轴。
四方	一个4次旋转轴或反轴。
六方	一个6次旋转轴或反轴。
立方	沿晶胞体对角线的四个3次旋转轴或反轴



空间群 (S.G.) :对称性

符号 $LS_1S_2S_3$



- a) 第一字母(L)是点阵描述符号, 指明点阵类型: P, I, F, C, A, B, R。
- b) 其余三个符号($S_1S_2S_3$)表示在特定方向 (对每种晶系分别规定) 上的对称元素。
- c) 如果没有二义性可能, 常用符号的省略形式 (如Pm, 而不用写成P1m1)。

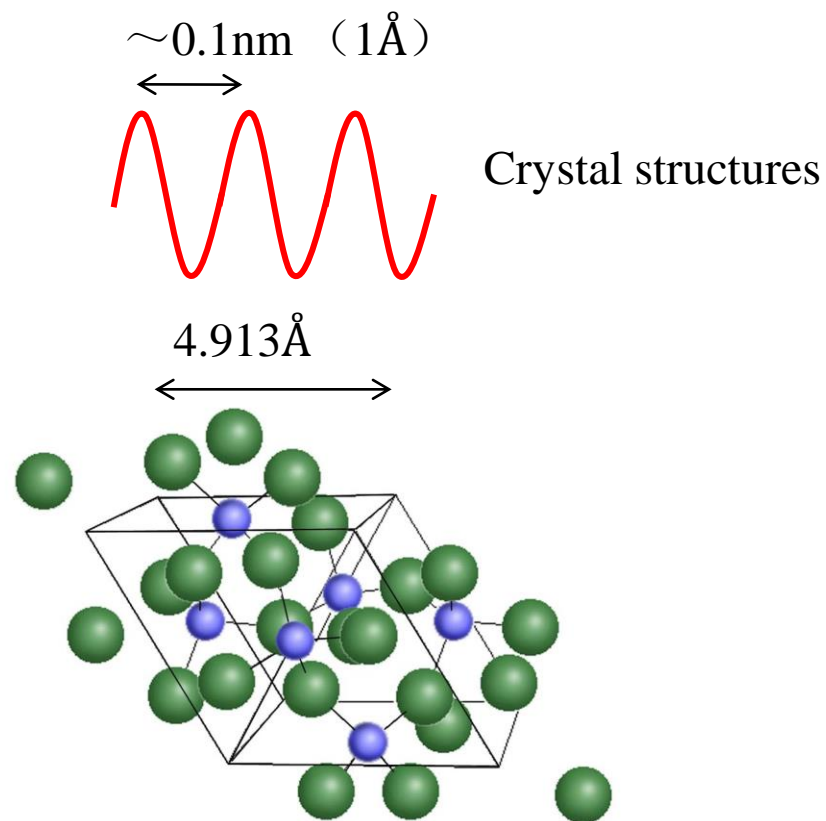
晶系	对称方向		
	第一方向 (S_1)	第二方向(S_2)	第三方向(S_3)
三斜	无		
单斜	b [010]		
正交	a [100]	b [010]	c [001]
四方	c [001]	a [100]/[010]	a+b [110]
六方	c [001]	a [100]/[010]	2a+b [120]
三方 (R)	a+b+c [111]	a-b [1 0]	
立方	a [100]/[010]/[001]	a+b+c [111]	a+b [110]

- $S_1S_2S_3$ 所表示的对称方向

- 四方-第1个对称符号: $4, 4_1, 4_2$ 或 4_3 (如: $P4_12_12$, $I4/m$, $P4/mcc$)
- 立方-第2个对称符号: 3 或 $\bar{3}$ (如: $Ia3$, $Pm3m$, $Fd3m$)
- 六方-第1个对称符号: $6, \bar{6}, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4$ 或 6_5 (如: $P6mm$, $P6_3/mcm$)
- 三方-第1个对称符号: $3, \bar{3}, 3_1$ 或 3_2 (如: $P31m$, $R3$, $R3c$, $P312$)
- 正交-点阵符号后的全部三个符号是镜面, 滑移面, 2次旋转轴或2次螺旋轴 (即 $Pnma$, $Cmc2_1$, $Pnc2$)
- 单斜-点阵符号后有唯一的镜面、滑移面、2次旋转或者螺旋轴, 或者轴/平面符号 (即 Cc , $P2$, $P21/n$)。
- 三斜-点阵符号后是1或(-1)。

X射线衍射原理

X射线是一种波长较短的电磁波



X射线产生与X射线谱

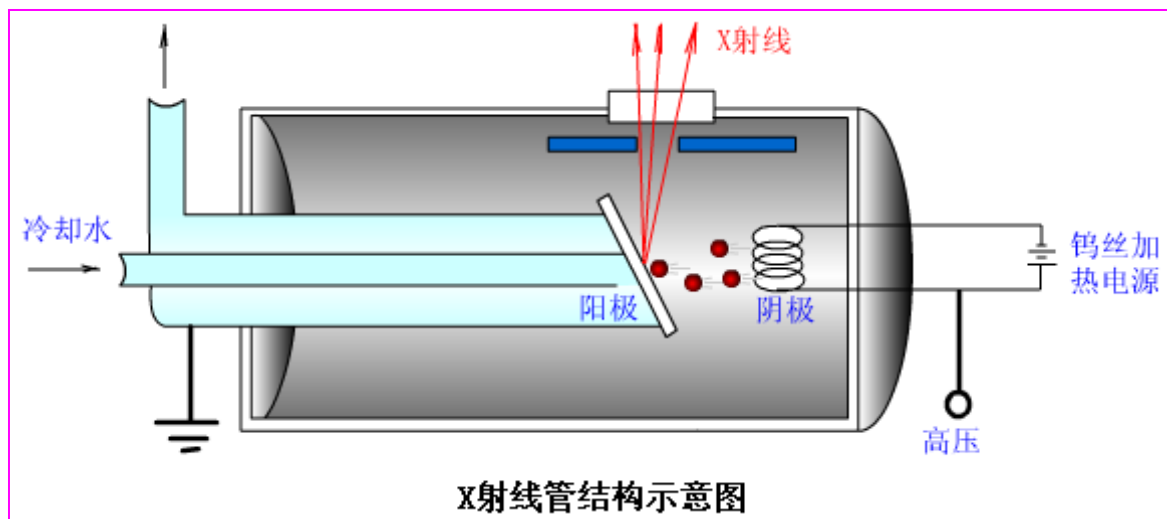


产生原理:

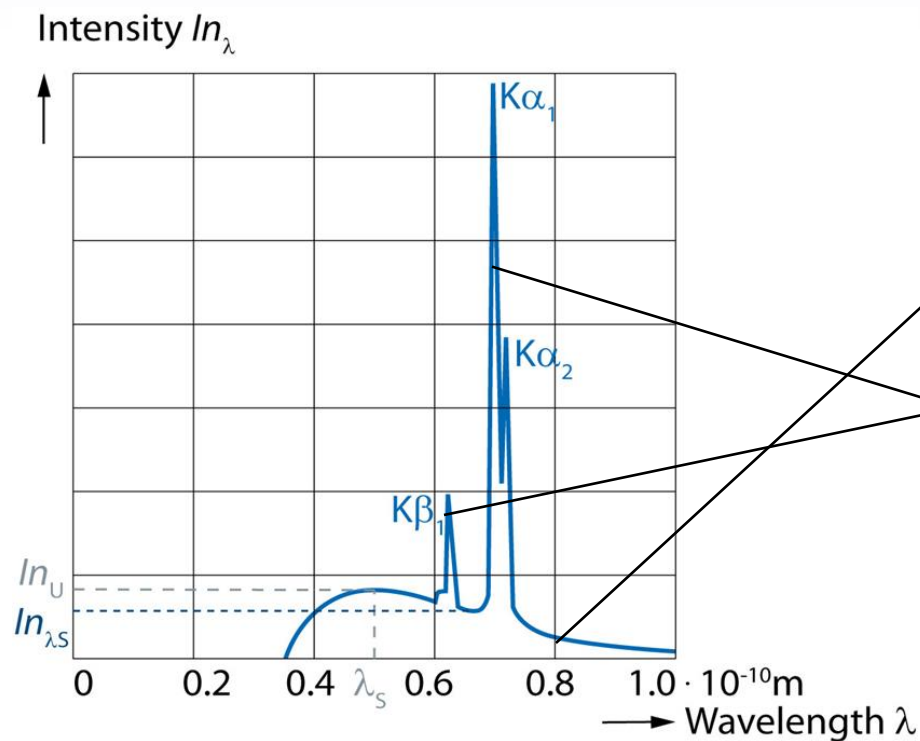
高速运动的电子与物体碰撞时, 发生能量转换, 电子的运动受阻失去动能, 其中一小部分 (1%左右) 能量转变为X射线, 而绝大部分 (99%左右) 能量转变成热能使物体温度升高。

X射线产生的几个基本条件:

电子流、高压、靶面、(真空室、冷却系统)



X射线谱



□ X射线强度随波长而变化的关系曲线。

它由两部分组成：

• 连续X射线谱：特征是各种波长连续变化，与可见光类似，也称白色X射线。

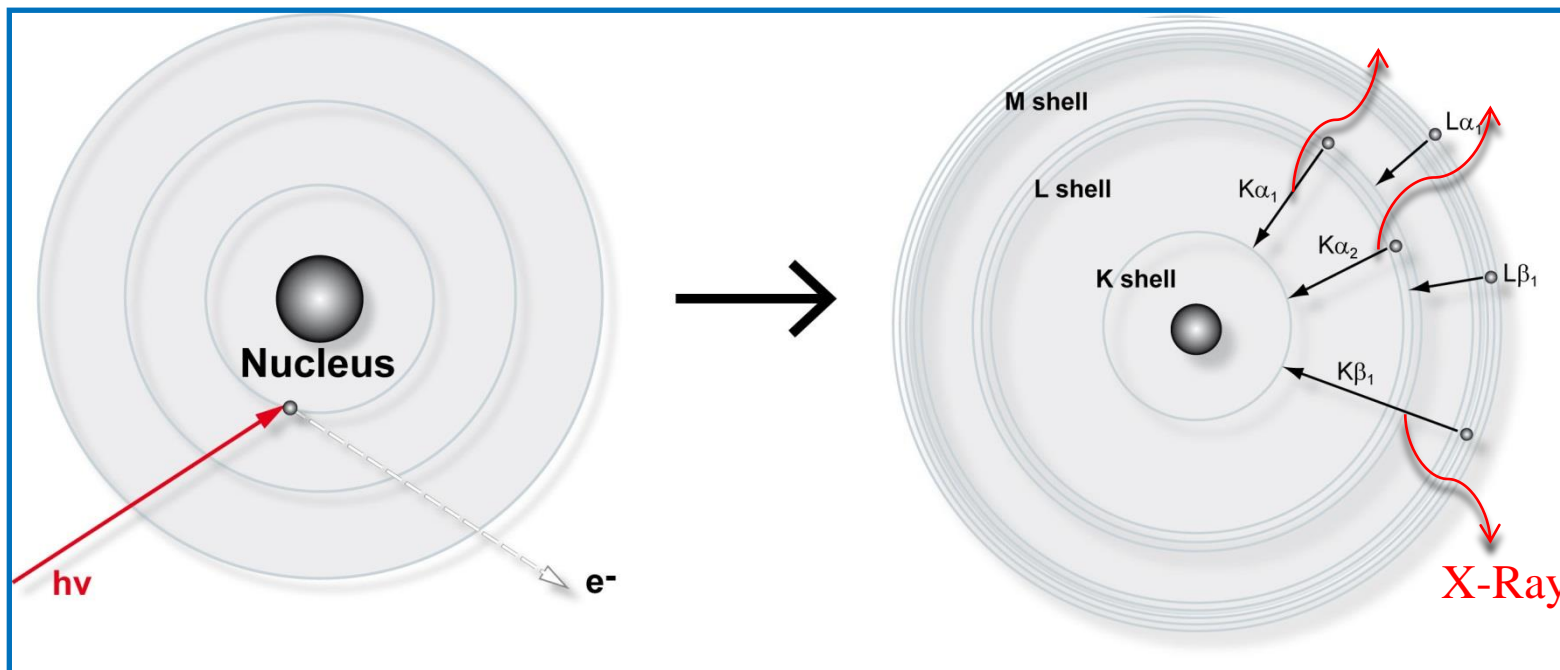
• 特征X射线谱：也称标识谱，特征是某些特定波长，其强度较高并叠加在连续X射线谱上。特征X射线谱线的波长决定于靶子的材料，每个元素有一套一定波长的X射线谱，成为这个元素的标识。

X射线谱



- 产生机理：标识X射线谱的产生机理与阳极物质的原子内部结构紧密相关的。原子的壳层结构与电子的跃迁，放出光子能量。

~ Ratio $K\alpha_1 : K\alpha_2 : K\beta$
100 : 50 : 20



特征X射线谱的几个特点



- 需要最低的管电压 $V_{\text{激}}$ 。
- 各种元素的标识谱具有相似的结构，与元素化学性质无关，不呈现周期性的变化。阳极靶不同，特征X射线谱的波长也不同。
- $V > V_{\text{激}}$ 时,特征X射线谱的波长不变，而强度按 n 次方的规律增大。
- 标识谱的光子能量很大（波长为nm级），比原子外层电子跃迁发出的光谱能量要大 10^3 - 10^4 倍。
- 特征谱中K系 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ ，波长极为相近难分解， K_{β} 可过滤。

X射线分析常用阳极材料K系特征谱线

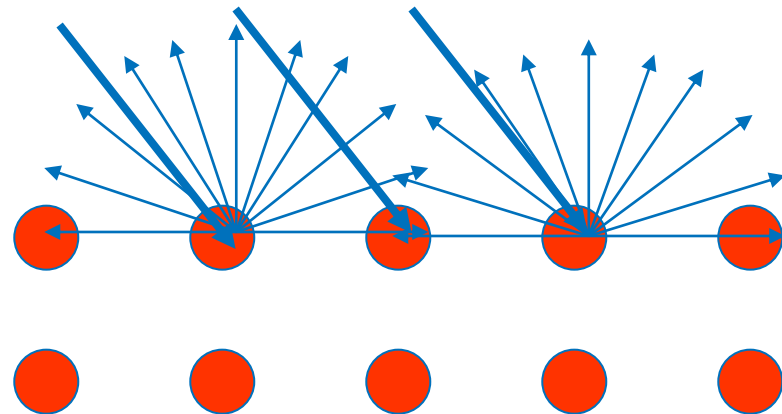
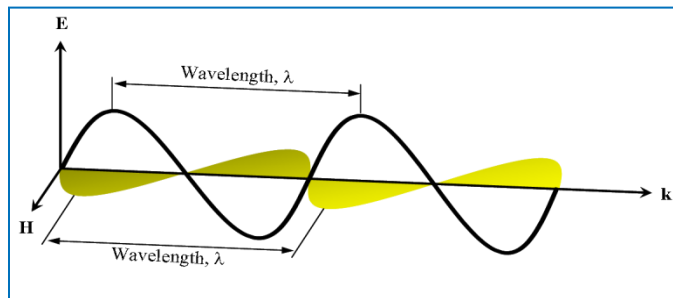


Anode	Ka ₁ (100%)	Ka ₂ (50%)	K _b (20%)
Cu	1.54060 Å	1.54439 Å	1.39222 Å
Co	1.7889 Å	1.7928 Å	1.6209 Å
Cr	2.2897 Å	2.2938 Å	2.0849 Å
Mo	0.70930 Å	0.71359 Å	0.63229 Å

X射线衍射的物理模型与 Bragg 公式



- 物理模型：X射线作为一电磁波投射到晶体中时，受到晶体中原子(电子)的散射，散射波以每一个原子中心发出的散射波(球面波)。由于晶体中原子周期排列，这些散射球面波之间存在着固定的位相关系，在空间产生干涉，导致在某些散射方向的球面波相互加强，某些方向上相互抵消，从而出现衍射现象，即在偏离原入射线方向上，只有在特定的方向上出现散射线加强而存在衍射斑点或Debye 环，其余方向则无。



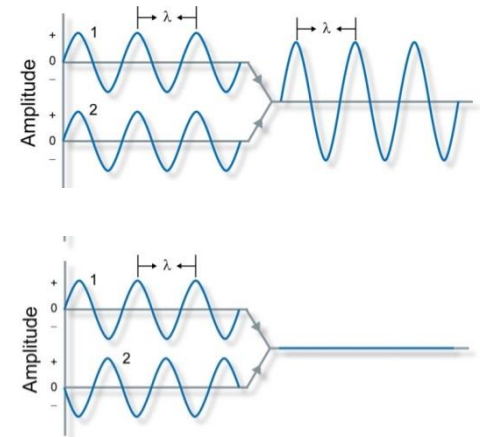
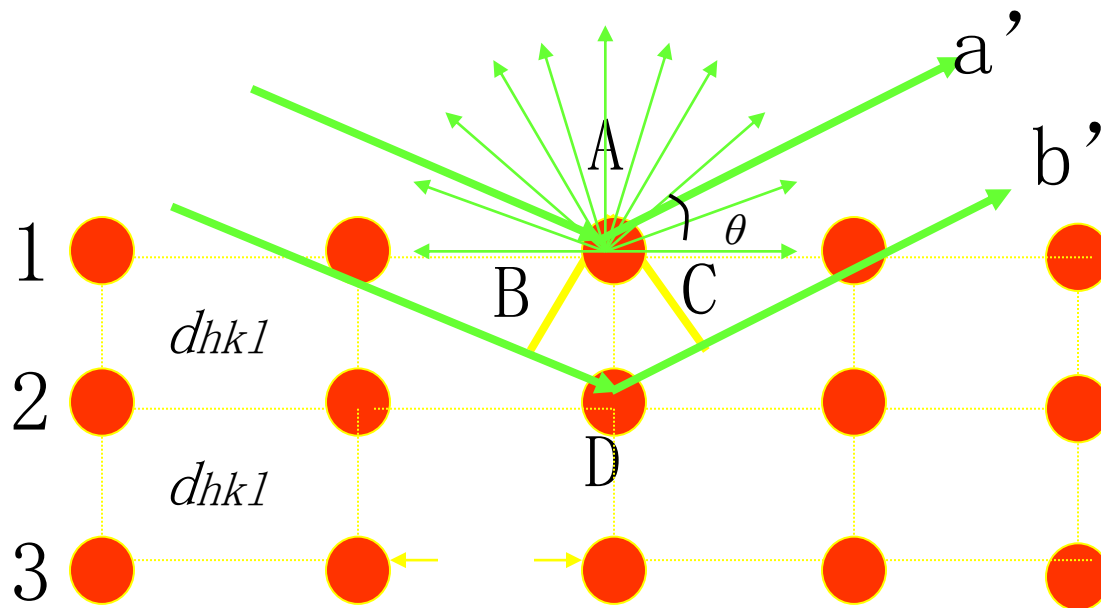
Bragg 方程



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

实质：光程差 δ 等于波长的整数 $n\lambda$ (周相一致)

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



- 在晶体中原子的间距和x射线波长具有相同的数量级（1~10埃），晶格作为光栅产生衍射花样，衍射花样反映晶体结构的特征，并由此推断晶体中质点的排列规律。
- X射线在晶体中的衍射现象，实质上是大量的原子散射波互相干涉的结果，每种晶体所产生的衍射花样都反映出晶体内部的原子分布规律。
- 衍射花样的特征有两方面来定义：
 - 1) 衍射线在空间的分布规律（衍射方向）
它由晶胞的大小、形状、和位向所决定。
 - 2) 衍射线的强度
它取决于原子的种类和它在晶胞中的位置。

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

X射线衍射现象

定性定量关系

晶体结构

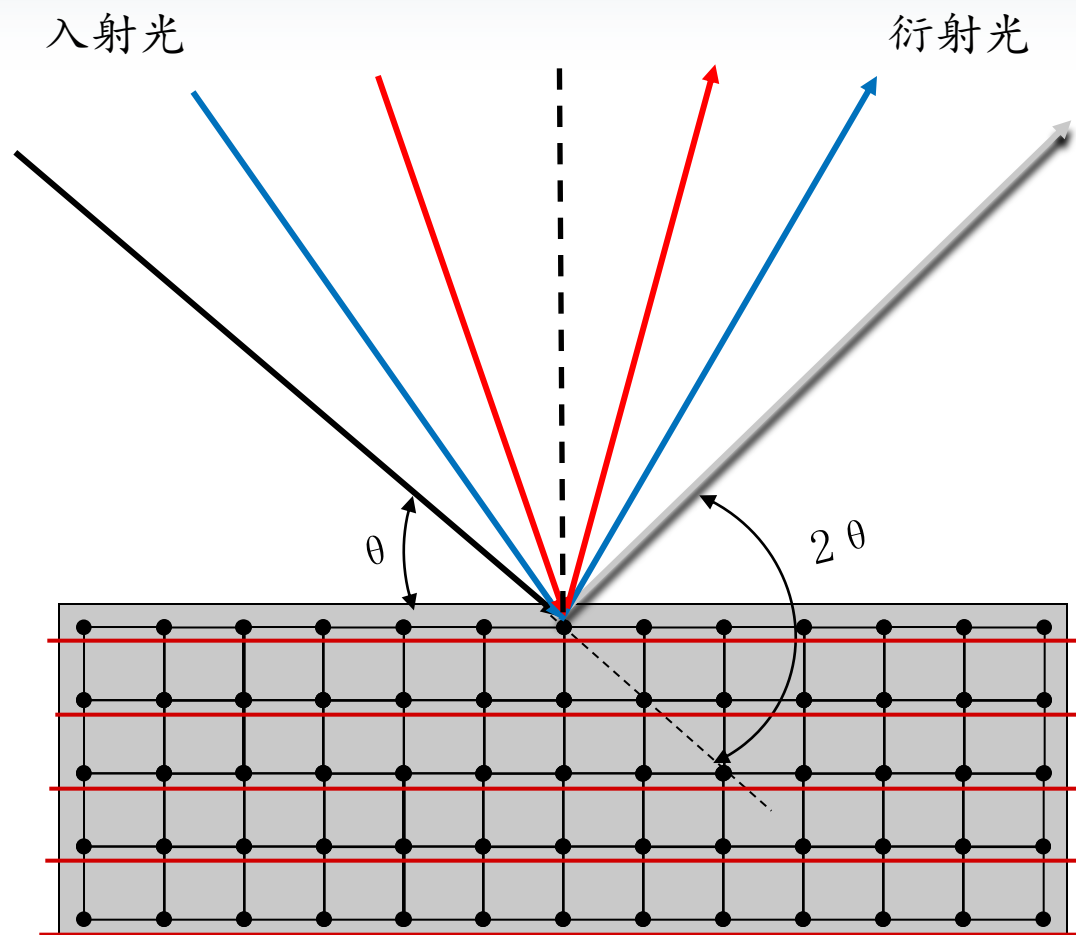
- 将布拉格方程中的 n 隐含在 d 中得到简化的布拉格方程：

$$2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin \theta = \lambda \quad \text{令} \quad d_{HKL} = \frac{d_{hkl}}{n}$$

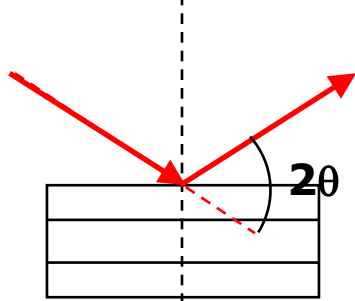
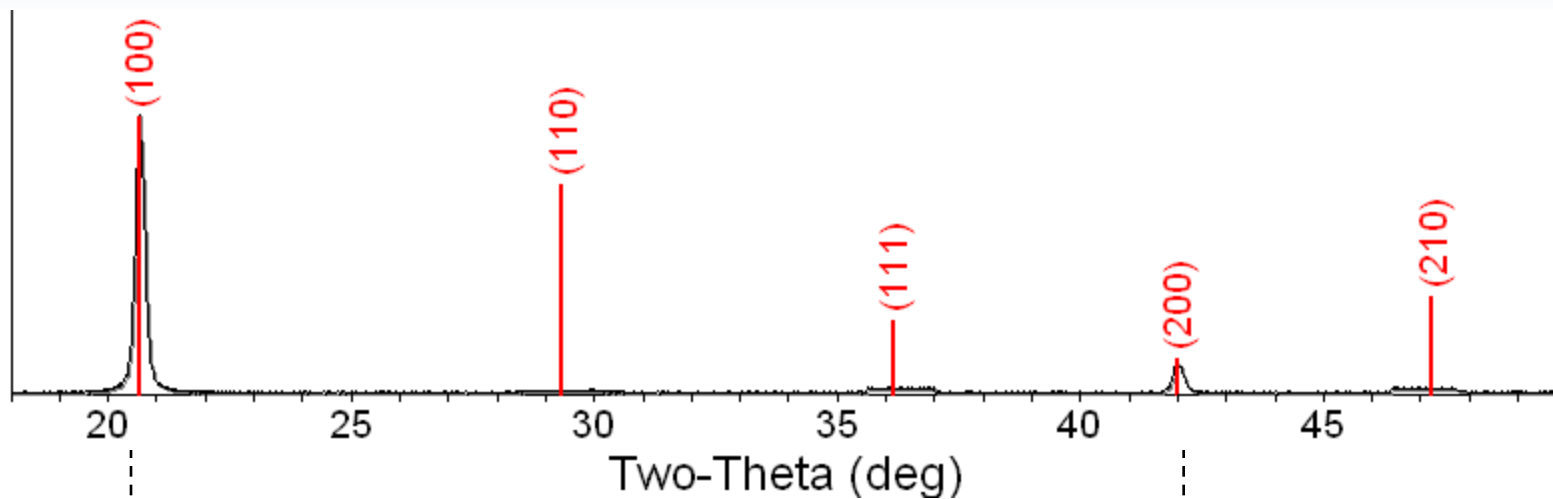
$$2d_{HKL} \sin \theta = \lambda$$

- 把 (hkl) 晶面的 n 级反射看成为与 (hkl) 晶面平行、面间距为 (nh, nk, nl) 的晶面的一级反射。面间距为 d_{HKL} 的晶面并不一定是晶体中的原子面，而是为了简化布拉格方程所引入的反射面，我们把这样的反射面称为干涉面。干涉面的面指数称为干涉指数，通常用 HKL 来表示。根据晶面指数的定义可知： $H=nh$ ， $K=nk$ ， $L=nl$ 。干涉指数与晶面指数之间的明显差别就是干涉指数中有公约数，而晶面指数只能是互质的整数。当干涉指数也为互质数时，它就代表一族真实的晶面。

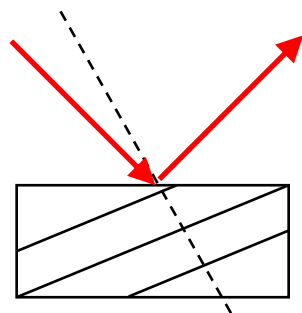
$$2d_{HKL} \sin \theta = \lambda$$



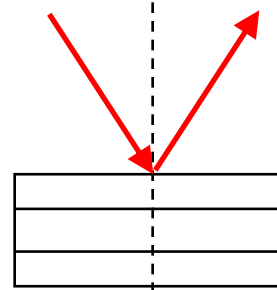
单晶衍射图谱



(100)

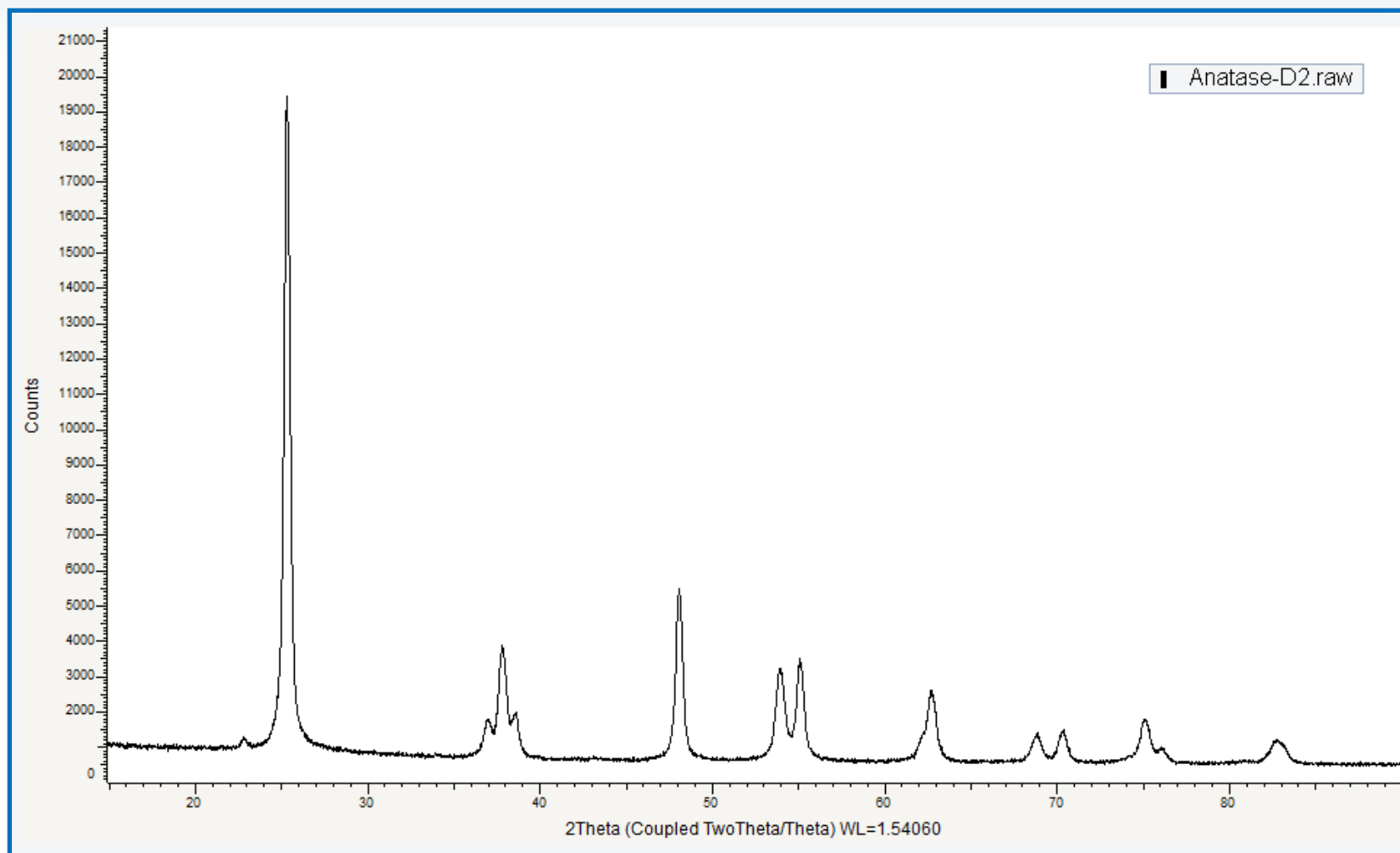


(110)

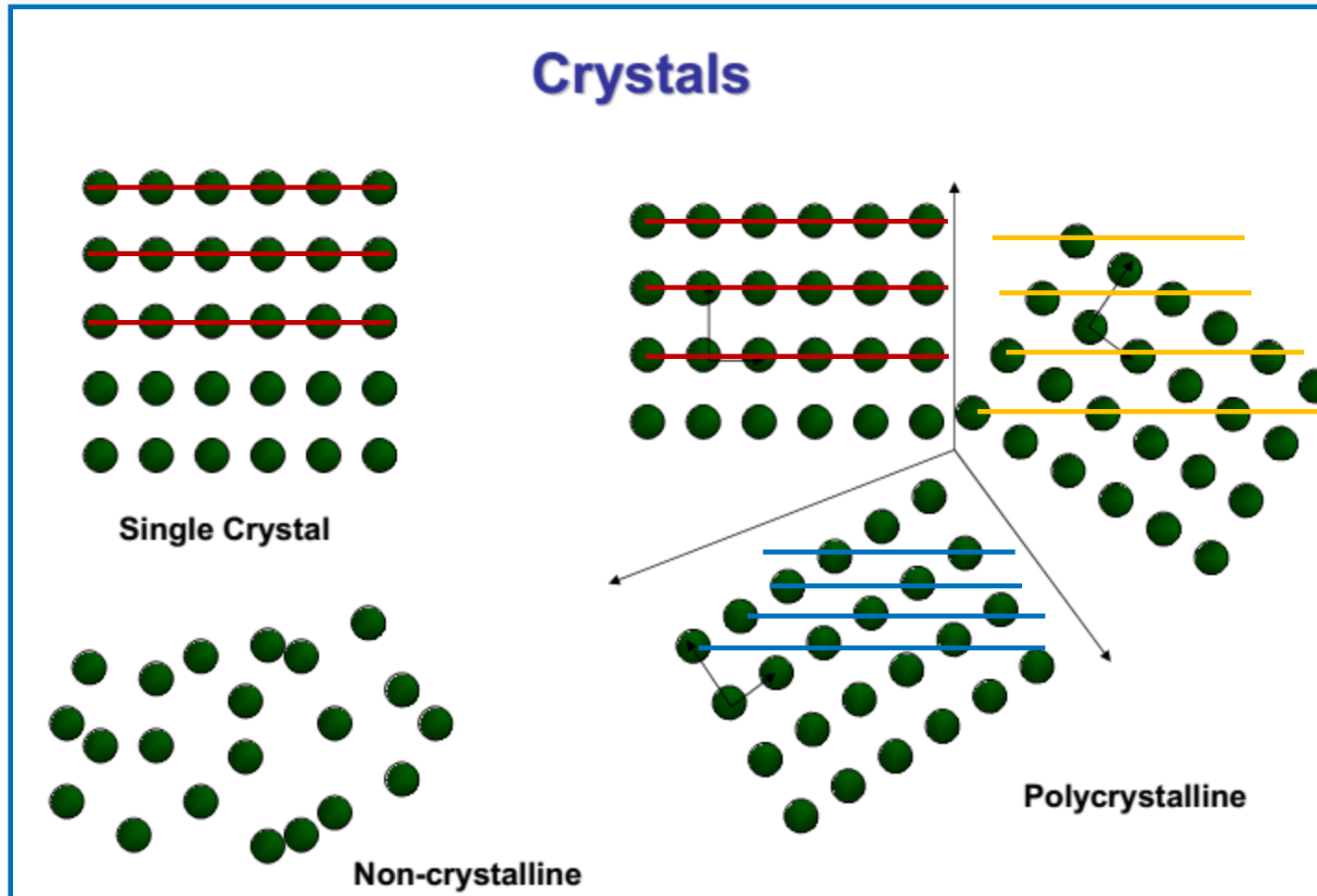


(200)

典型XRD图谱



单晶、多晶、非晶



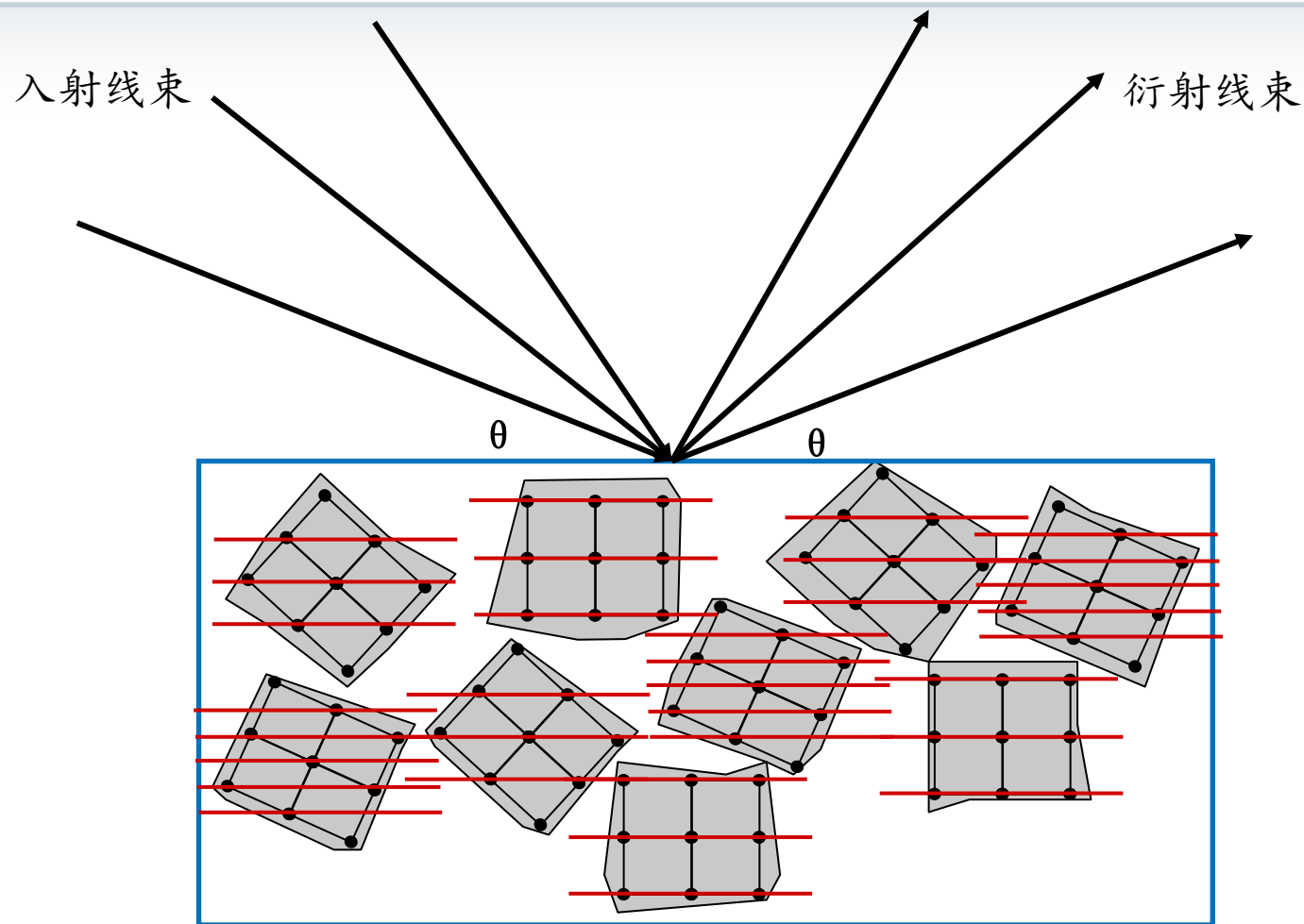
单晶

多晶

颗粒

粉末

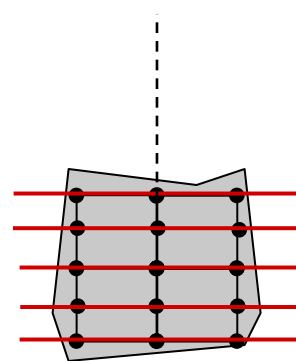
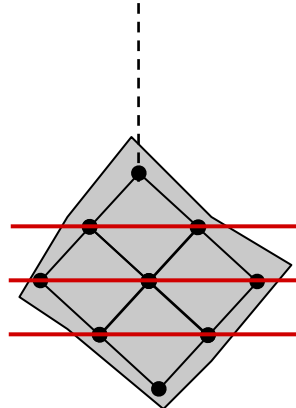
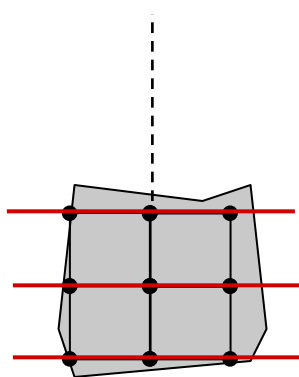
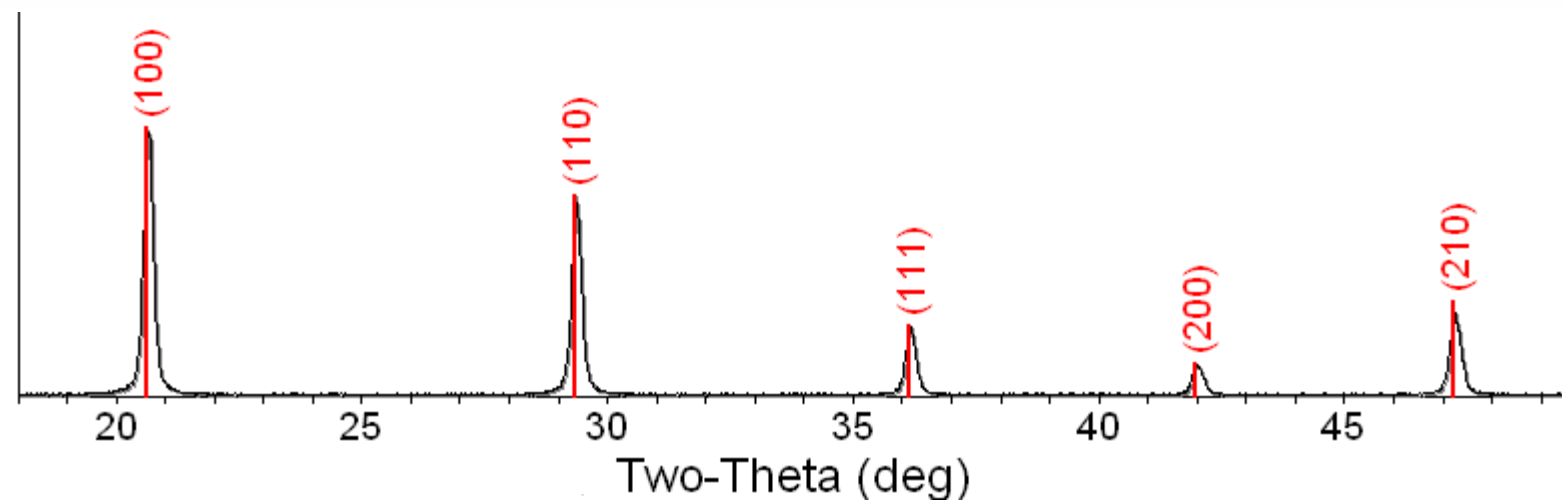
多晶粉末衍射 $2d_{HKL} \sin \theta = \lambda$



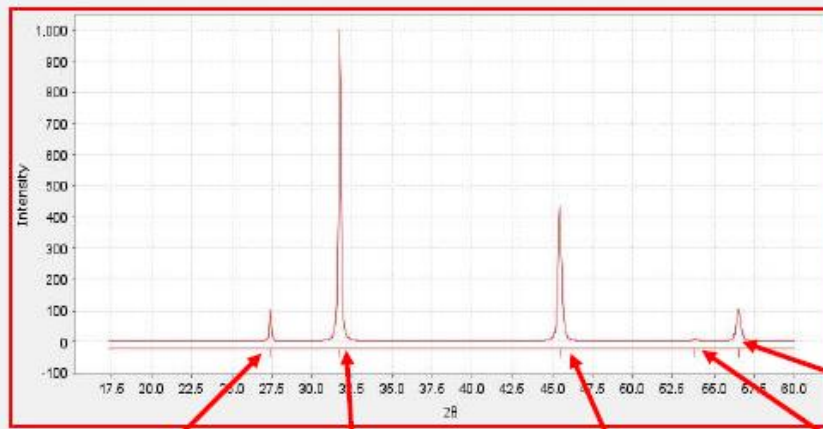
原理：用单色的X射线照射多晶体试样，利用晶体的不同取向来改变 θ ，以满足Bragg方程。

粉末衍射图谱

密勒指数与结构



NaCl粉末图谱

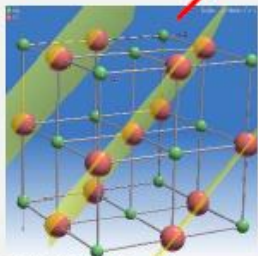


$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ (Cu $K\alpha_1$)
 $a = 5.6404 \text{ \AA}$

Bragg's law prescribes the 2θ angular position for each peak based on the interplanar distance for the planes from which it arises.

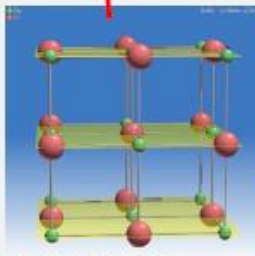
$$2\theta = 2 \arcsin(\lambda/2d)$$

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



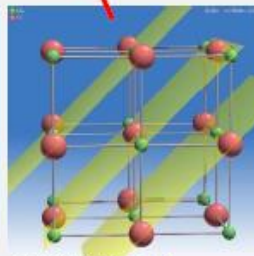
(1 1 1)

$d = 3.256 \text{ \AA}$
 $2\theta = 27.37^\circ$



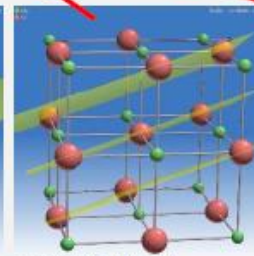
(2 0 0)

$d = 2.820 \text{ \AA}$
 $2\theta = 31.70^\circ$



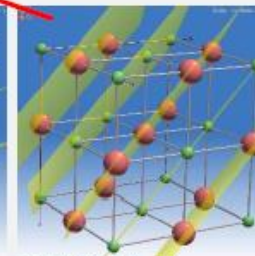
(2 2 0)

$d = 1.994 \text{ \AA}$
 $2\theta = 45.45^\circ$



(3 1 1)

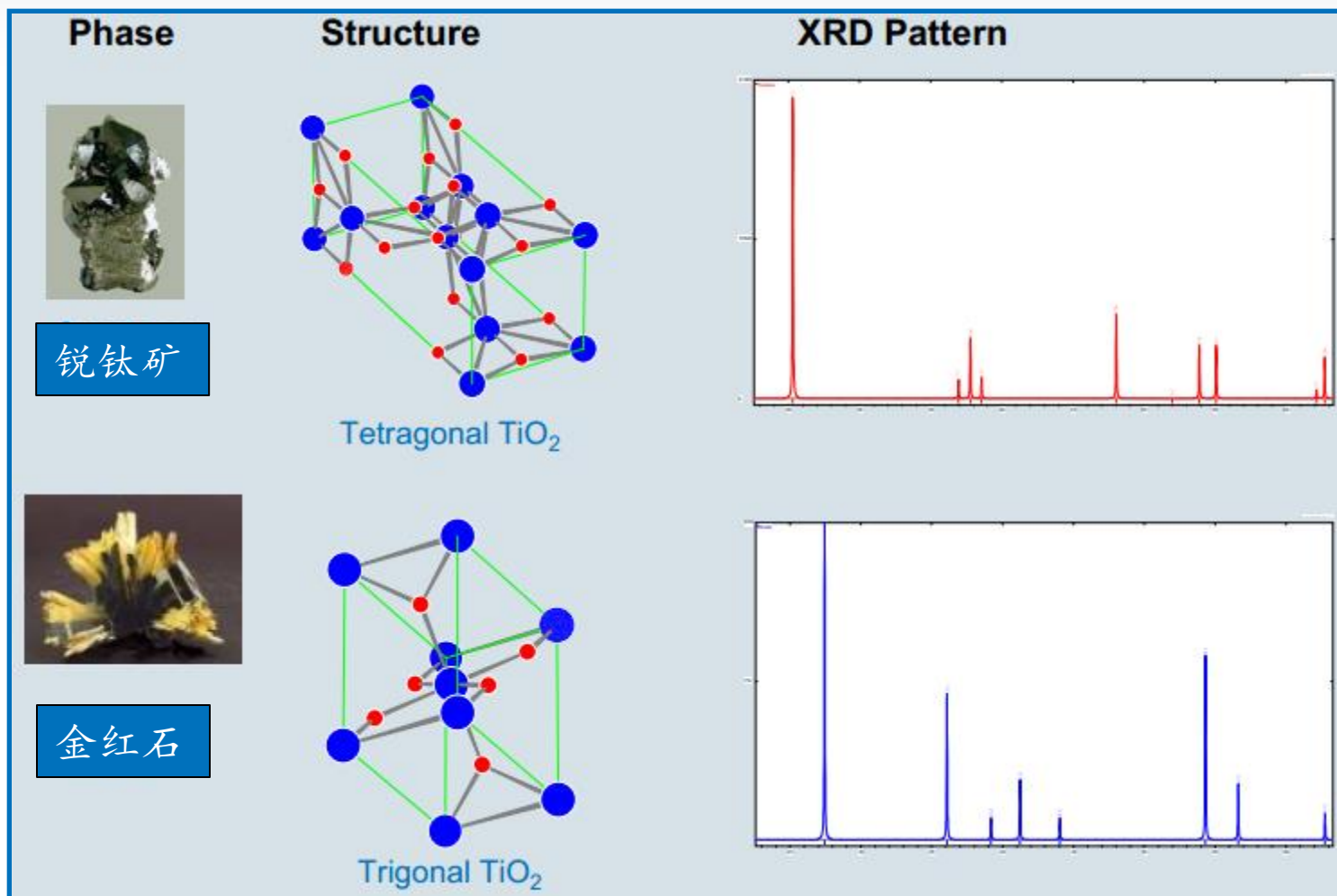
$d = 1.701 \text{ \AA}$
 $2\theta = 53.87^\circ$



(2 2 2)

$d = 1.628 \text{ \AA}$
 $2\theta = 56.47^\circ$

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$$



- X射线的强度是指垂直X射线传播方向的单位面积上在单位时间内所通过的**光子数目的能量总和**。X射线的强度I是由光子能量 $h\nu$ 和它的数目 n 两个因素决定的,即 $I=n h\nu$ 。
- 在X射线衍射仪测量平板状粉末状晶体试样,试样厚度足够时得到的粉末衍射累计强度。在衍射仪上反映的是衍射峰的高低或衍射峰所包围面积的大小。

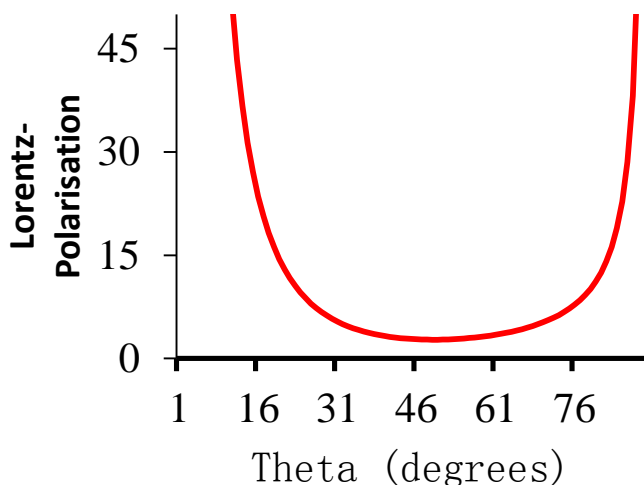
$$I = I_0 \cdot \left(\frac{e^2}{mC^2}\right)^2 \cdot \frac{\lambda^3}{32\pi R} \cdot N_c^2 n |F(hkl)|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} A(\theta) \cdot e^{-2M} V$$

式中 I_0 为X线束, λ 为其波长, m , e 为电子质量和电荷, C 为光速, R 为衍射仪测角台半径, N_c 为单位体积晶胞数; V 为被照射体积; $F(hkl)$ 为结构因子, n 为反射面的多重性因子, $A(\theta)$ 为吸收因子, 在平板试样时, $A(\theta) = \frac{S}{2\mu V}$, μ 为线吸收系数, e^{-2M} 为温度因子, $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ 称为角因数。

多重性因子

晶体中晶面距相同、晶面上原子排列规律相同的晶面，称为等同晶面。在多晶衍射中，等同晶面的所有成员都有机会参与衍射，这些晶面对应的衍射角 2θ 都相等，形成一个衍射锥。一个晶面族中，等同晶面越多，参与衍射的概率就越大，这个晶面族对衍射强度的贡献也就越大。把同族晶面 $\{HKL\}$ 的等同晶面数 P 称为衍射强度的多重因子。

角因数



温度因子

温度的变化实际上影响原子在平衡位置的热振动。原子热振动的结果使点阵中原子排列周期性部分被破坏，即衍射条件部分破坏，造成衍射强度的降低，而且将在非布拉格方向产生散射，——这种现象称之为热漫散射。

结构因子 $F(hkl)$ 和衍射消光规律

$$F(S) = \frac{\text{一个晶胞的相干散射振幅}}{\text{一个电子的相干散射振幅}} = \frac{E_c}{E_e}$$

物理意义就是一个晶胞向由衍射矢量 S 规定的方向，散射的振幅等于 $F(S)$ 个电子处在晶胞原点这同一方向散射的总振幅。

结构因子表达晶胞的散射能力，衍射过程中 hkl 反射结构因子为：

$$F(h\ k\ l) = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

式中 f_j 为第 j 个原子的散射因数； x_j ， y_j ， z_j 为第 j 个原子的位置坐标。可看到， $F(hkl)$ 与晶胞中原子的位置以及晶胞原子种类有关。

$$|F(h\ k\ l)|^2 = |f_j|^2 \cdot \left[\sum_{j=1}^n e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \right]^2$$

- 满足布拉格方程条件, $|F(hkl)|^2=0$, 从而,使上式晶体衍射线强度 I 为零, 这种现象称之为消光。
- 由于晶体所属的点阵类型不同, 使 $|F|^2=0$ 的 h 、 k 、 l 指数规律不同。下表 给出了布拉维点阵的消光规律。

布拉维点阵	出现的衍射	不出现的衍射
简单点阵	全部出现	无
底心点阵	k 及 h 全奇或全偶, $k+h$ 为偶数	$h+k$ 为奇数
体心点阵	$h+k+l$ 为偶数	$h+k+l$ 为奇数
面心点阵	h 、 k 、 l 全奇或全偶	h 、 k 、 l 为奇偶混杂

粉末衍射图谱及相关物理参量

X射线衍射实验技术的开端

三要素：

1. 峰位

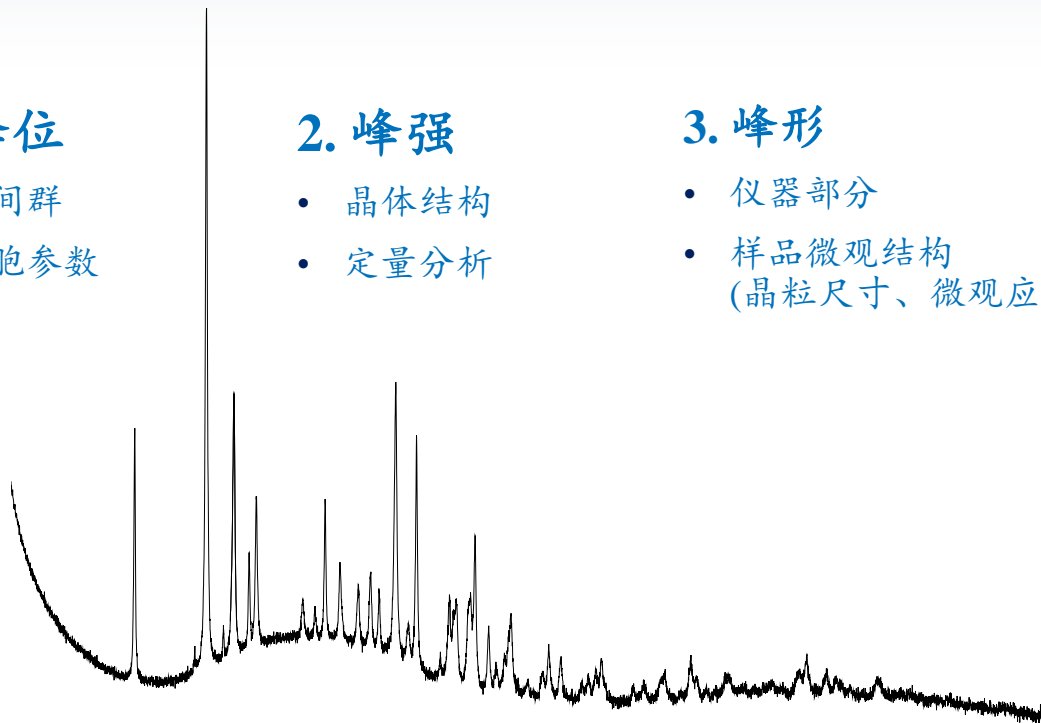
- 空间群
- 晶胞参数

2. 峰强

- 晶体结构
- 定量分析

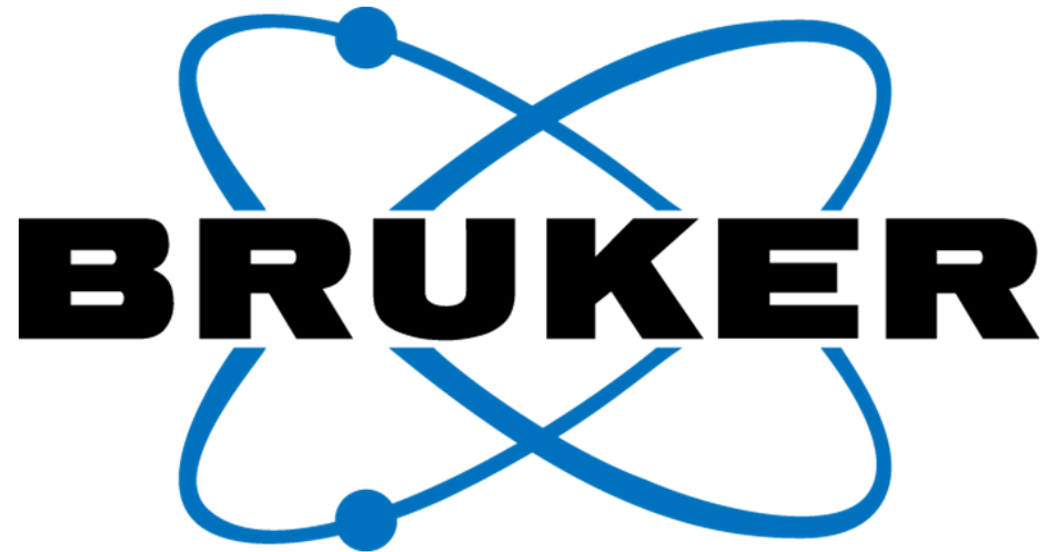
3. 峰形

- 仪器部分
- 样品微观结构
(晶粒尺寸、微观应变、缺陷)



□ 背底

- 空气散射
- 非相干散射
- 非晶漫散峰, “结晶度”



www.bruker.com