

X射线晶体学

X射线晶体学

- X射线的物理基础
- X射线与物质的相互作用（原子散射因子、晶体结构因子）
- 衍射的产生（布拉格方程、劳厄方程、艾瓦球）
- 衍射图谱与晶体结构的关系
- 衍射强度的校正
- 单晶和多晶衍射
- X射线衍射技术的应用（物相分析，晶胞参数的精确测定）

X射线晶体学



- 1895年，德国伦琴作阴极射线实验时发现一种不可见射线，称X射线。
- 1909年，巴克拉（Barkla）发现X射线的产生与靶物质的原子序数相关，由此发现标识X射线，认为此X射线是原子内层电子跃迁产生。
- 1908~1909年，德国物理学家Walte.Pohl，将X射线照金属（相当于光栅），产生了干涉条纹。
- 1910年，Ewald发现新散射现象，劳埃由此得出：散射间距（即原子间距）近似于1Å数量级。

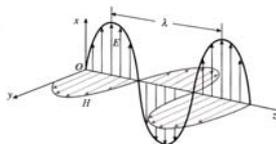
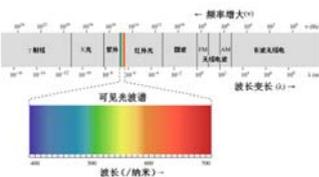


X射线晶体学

- 1912年，劳埃提出非凡预言：X射线照射晶体时，将产生衍射。随后，为解释衍射图象，提出了劳埃方程；
- 1913年，布拉格父子导出了简单实用的布拉格方程；随后，厄瓦尔德把衍射变成了图解的形式：厄瓦尔德图解。
- 1913~1914年，莫塞莱定律的发现，并最终发展成为X射线光谱分析及X射线荧光分析。

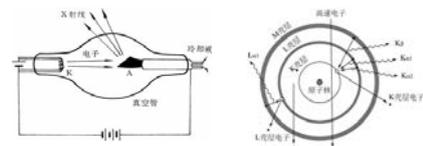
X射线的物理基础

- X射线的本质——电磁波
- 物质波： $\epsilon = h \gamma = h c / \lambda$
 $P = h / \lambda$



X射线的物理基础

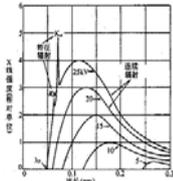
- X射线谱
- 2种X射线的辐射过程——韧致辐射和特征辐射
 特征辐射： $h \gamma_{n2 \rightarrow n1} = \epsilon_{n2} - \epsilon_{n1}$
 $\lambda_{n2 \rightarrow n1} = h c / (\epsilon_{n2} - \epsilon_{n1})$



X射线的物理基础

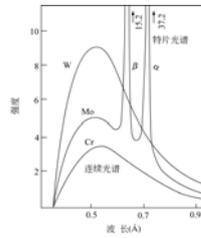
- 2种X射线谱：连续谱和标示谱

- 连续谱存在强度极大值，且在短波方向有短波限 λ_0 。
- 随管电压增大，强度 I 普遍增大，短波限向短波方向移动；强度最高的射线波长为 λ_m 减小。



X射线的物理基础

- 管压 U 和管电流 I 保持一定，改变阳极物质，随阳极原子序数 Z 增大，各种波长的相对强度 I 增高，整个曲线向上方移动，但 λ_0 、 λ_m 均不变。即 λ_0 、 λ_m 只与加速电压有关，与阳极材料无关。

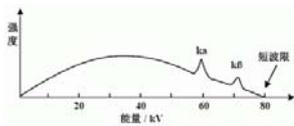


X射线的物理基础

- X射线连续谱：短波限 λ_0 ，包顶部对应约 $1.5 \lambda_0$ 外加电压 U ，最大转换： eU 全部转换为一个光子

$$eU = h \lambda_{\max} = hc / \lambda_0$$

$$\lambda_0 = 1.2 / U$$



X射线的物理基础

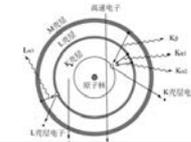
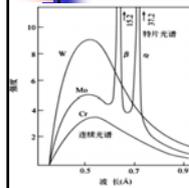
- X射线标示谱：Mo靶 $U > 20kV$ 如欲击出K层电子（与原子和结合能 E_K ，或逸出功 W_K ），电子能量至少为：

$$eU_K = -E_K = W_K$$

决定了临界激发电压

$$U h \lambda_{\max} = hc / \lambda_0$$

$$\lambda_0 = 1.2 / U$$



X射线的物理基础

- 内层电子击出，外层电子向内层跃迁，同时辐射X射线。

谱线定义：

不同外层电子 \rightarrow 同一内层（同一线系，K、L、M系）

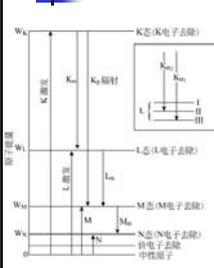
电子跃迁跨越的电子级数， α 、 β 、 γ

$L \rightarrow K$ 、 $M \rightarrow K$ K系 K_α 、 K_β

$M \rightarrow L$ 、 $N \rightarrow L$ L系 L_α 、 L_β

波长关系：

$$\lambda_K < \lambda_L < \lambda_M, \quad \lambda_{K\gamma} < \lambda_{K\beta} < \lambda_{K\alpha}$$



X射线的物理基础

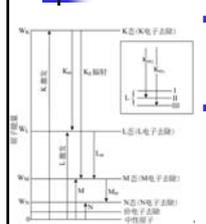
- 不同靶材的同名特征线——莫塞莱定律。波长 λ 随靶材原子序数 Z 的增大而变短

$$(1/\lambda)^{1/2} \approx K(Z - \sigma)$$

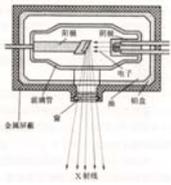
- 原子同一壳层电子处于若干亚能级状态。

L: L_I 、 L_{II} 、 L_{III} 存在微小能量差值，按选择定则跃迁时，导致存在 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 两根谱线。

$L_{II} \rightarrow K$ 跃迁几率两倍于 $L_I \rightarrow K$ ，两谱线强度比也接近2倍，且波长差在 $10^{-4}nm$ 量级，一般情况分辨不开， K_α 波长采用加权平均。

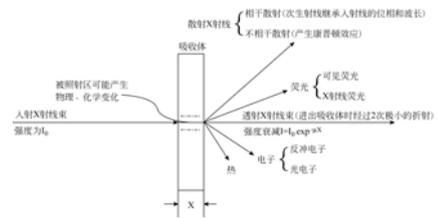


X射线的物理基础



- L、M系谱线波长较长，易被物质吸收，一般衍射常用K系谱线。
- 轻元素K系波长较长，太重元素波长太短且连续谱占比较大。
- 单色辐射的衍射实验厂采用Cr、Fe、Co、Cu、Mo等靶材。

X射线与物质的相互作用

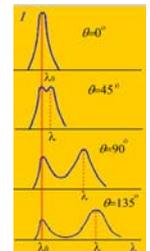
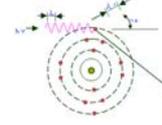


X射线与物质的相互作用

- X射线与物质的相互作用
 - (1). X射线的散射：相干与非相干散射
- 相干散射：
X射线通过物质时，在入射线的交变电场的作用下，电子将受迫振动，频率与入射X射线的频率相同，即发射与入射线频率相同的电磁波，相当于电子将入射X射线散射到四周。
经典散射 汤姆森散射（衍射基础）

X射线与物质的相互作用

非相干散射：X射线与物质中束缚较弱的电子发生碰撞，后者获得能量而改变运动状态，称反冲电子；入射X射线损失部分能量，因而振动频率降低，并改变了运动方向。

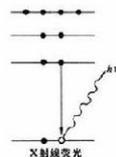


Mo K_α 照射石墨的散射光谱图

X射线与物质的相互作用

- (2). X射线的真吸收（电子跃迁引起的吸收）
光电效应+俄歇电子+热效应

a. 光电效应——吸收限的产生机制
激发二次特征辐射，入射能量被击出的电子吸收，转变为电子动能而使电子逸出，同时辐射出次级标识X射线。
光电子、荧光X射线
亦存在K系、L系等荧光辐射，标示方法同前。

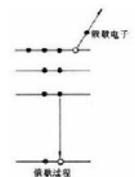


X射线与物质的相互作用

b. 俄歇效应

内层电子被激发，外层电子越迁到内层，另一种能量释放方式：多余能量传给另一外层电子使之成为二次电子。
若K能级一个电子被击出，L₁能级的一个电子填充K能级的电子空位；同时将能量给了一个L₂电子，使其有足够的能量这出试样表面，称KL₁L₂俄歇电子。

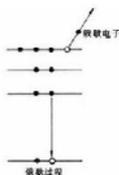
$$\Delta E = E_K - E_{L1} - E_{L2}$$



X射线与物质的相互作用

b. 俄歇效应

轻元素Auger电子发射几率较荧光X-Ray大
能量较低，几百eV，表面几Å深度范围。



X射线与物质的相互作用

X射线的衰减

如入射线束强度为 I_0 ，通过厚度为 d 的物质后衰减为 I ，

$$I = I_0 \exp(-\mu d)$$

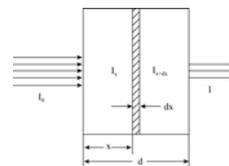
线衰减系数 μ ：单位体积物质对X射线的衰减程度。

$$I = I_0 \exp[-(\mu/\rho)\rho d]$$

$$= I_0 \exp[-\mu_m \rho d]$$

μ_m —质量衰减系数

ρt —质量厚度



X射线与物质的相互作用

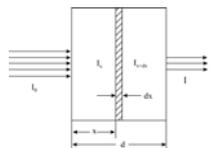
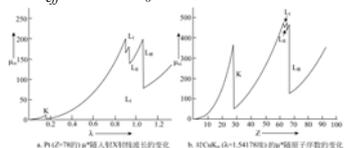
X射线的衰减

复杂物质（化合物、混合物、合金或溶液）的质量衰减系数：加权平均

$$\mu_m = \sum (\mu_i/\rho) w_i$$

连续谱的 μ_m ： $\lambda_{eff} = 1.35 \lambda_0$ 短波限

吸收限问题



衍射的产生

劳厄方程式（一维原子列）

相邻原子A、B在散射线方向上的光程差：

$$\delta = AC - DB$$

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

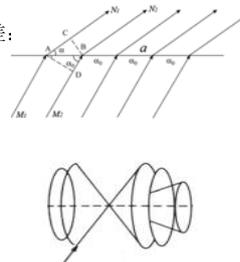
在 N_1, N_2 方向上，散射线加强条件：

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

H：劳厄第一干涉指数

取值0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$

散射线分布：同轴圆锥面，锥顶角 2α



衍射的产生

劳厄方程式（二维原子网）

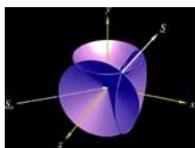
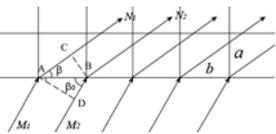
在衍射方向上，衍射加强条件：

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

K：劳厄第二干涉指数

必须同时满足第一和第二方程。

散射线分布：两系列圆锥族的交线或公共切线



衍射的产生

劳厄方程式（三维衍射）

同理必须同时满足：

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

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

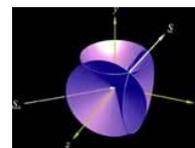
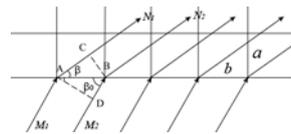
$$c (\cos \gamma - \cos \gamma_0) = L \lambda$$

约束条件：

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

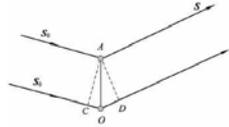
求解该方程组？一般不可能

（即单色X射线照射不动的晶体，一般不可能获得衍射。）



衍射的产生

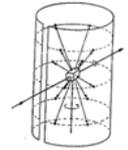
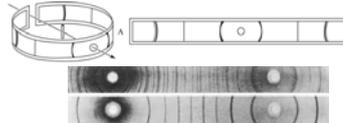
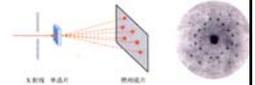
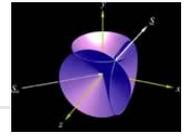
- 衍射的矢量方程
经过O、A两原子后的光程差：
 $CO + OD = \mathbf{R}_A \cdot (-\mathbf{S}_0) + \mathbf{R}_A \cdot \mathbf{S}$
 $= \mathbf{R}_A \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$
衍射条件： $\mathbf{R}_A \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = H\lambda$



取原子O为原点，任一原子A的位矢 $\mathbf{R}_A = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ 。 \mathbf{S}_0 和 \mathbf{S} 分别为入射和衍射束的单位矢量。

衍射的产生

- 获得衍射花样的方法（引入第四个变量）
 - 劳厄法（连续X射线，静止晶体）
三个衍射锥的交线为一直线。
 - 周转晶体法（单色X射线，转动晶体）
 - 粉末法（单色X射线，多种晶体取向）

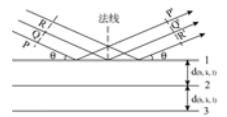


衍射的产生

- 布拉格方程
晶体可看成由平行原子面组成，衍射线是由原子面的衍射线叠加而得。更详细的研究得出，能够保留下来的那些衍射线相当于某些网平面的反射线。
将衍射当成反射来考虑。

衍射的产生

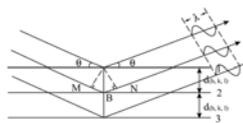
- 布拉格方程
晶面间距 $d_{(hkl)}$ ，平行X射线射到 hkl 晶面族，入射角为 θ 。
对于每一个晶面散射波的最大干涉强度的条件应该是：
入射角 = 散射角，且入射线、散射线和平面法线在同一平面内（此条件下光程一样。）



s_0 在P、Q、R处的相位相同，散射线在P'、Q'、R'处仍同相。

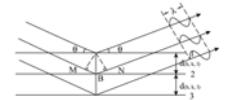
衍射的产生

- 布拉格方程：相邻晶面的衍射
入射线和散射线的光程差：
 $MB + BN, MB = BN = d_{hkl} \sin \theta_n$
光程差为 $2 d_{hkl} \sin \theta_n$ ，
由此，晶面族产生衍射的条件为：
 $2 d_{hkl} \sin \theta_n = n \lambda$
 $n = 1, 2, 3, \dots$
 θ_n ：相应某一 n 值的衍射角
 n ：衍射级数。



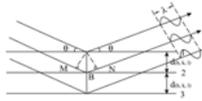
衍射的产生

- 布拉格方程：讨论
选择反射：不是任意入射角都能产生，只有符合布拉格方程的条件才能发生。
获得衍射的必要条件（非充分条件）
a. 反射级数
 $2 d_{100} \sin \theta_n = 2 \lambda$?
 $2 (d_{100} / 2) \sin \theta_n = \lambda$
 $2 d_{200} \sin \theta_n = \lambda$
将(100)的二级反射看作是(200)的一级反射
 $2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda$



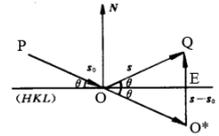
衍射的产生

- b. 干涉面指数
晶面 (hkl) 的 n 级反射面 $n(hkl)$, 示为 (HKL)
 $H = n h, \dots$
(HKL)为问题简化引入的虚拟晶面。
- c. 掠射角 θ
- d. 衍射极限条件
 $|\sin \theta| \leq 1$
受此条件限制, 并非所有干涉面都能参与衍射。
一般采用短波X射线, 使参与反射的干涉面增多。



衍射的产生

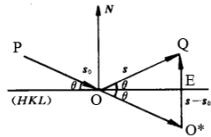
- 衍射的矢量方程
讨论相干散射波:
 $|s_0| = |s| = 1/\lambda$
将矢量 s_0 沿PO方向平移至 OO^* , 则:
 $s - s_0 = g$
 $|s_0| = |s|$, 入射角 = 反射角 = θ ,
 OO^*Q 等腰三角形, $QO^* \perp OE$,
 $QE = EO^*$, 所以
 $|g| = 2 |s| \sin \theta$ ($|s| = 1/\lambda$)
 $\lambda = 2 \sin \theta / |g|$



入射波照射到试样晶面间距为 d 的晶面族 $\{hkl\}$, s_0 为入射波波矢, s 为衍射波波矢

衍射的产生

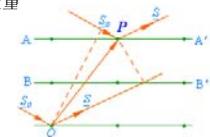
- 先决条件是入射线与 $\{hkl\}$ 晶面之间夹角满足布拉格定律, 所以
 $1/|g| = d$ d 为晶面间距
 g 是衍射波矢与入射波矢量之差, 方向垂直于反射面 (hkl) , 大小等于 $1/d$ 。
- 结论: 当 (hkl) 与入射波 s_0 满足Brag条件, 则 $g = s - s_0$
在已知 g 和 s_0 条件下, 可知 g 所代表的 (hkl) 晶面是否有反射线出现, 如果有其方向也能画出。



入射波照射到试样晶面间距为 d 的晶面族 $\{hkl\}$, s_0 为入射波波矢, s 为衍射波波矢

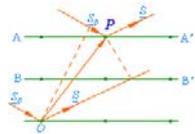
衍射的产生

- 劳厄方程与布拉格方程的一致性
设X射线入射和衍射方向的单位矢量分别为 S_0 、 S ; 空间点阵的三个单位平移矢量为 a 、 b 和 c , 劳埃方程可写成:
 $a \cdot (S - S_0) = h \lambda$
 $b \cdot (S - S_0) = k \lambda$
 $c \cdot (S - S_0) = l \lambda$
由此可得: $(b/k - a/h) \cdot (S - S_0) = 0$
 $(c/l - b/k) \cdot (S - S_0) = 0$
 $(a/h - c/l) \cdot (S - S_0) = 0$



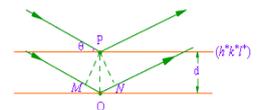
衍射的产生

- $S - S_0$ 与矢量 AB 、 BC 、 CA 垂直, 即 $(S - S_0) \perp \triangle ABC$, 即与 (hkl) 垂直。
- 若矢量 $OP = x a + y b + z c$
应用Laue方程, 光程差
 $\Delta = (x a + y b + z c) \cdot (S - S_0)$
 $= h \lambda x + k \lambda y + l \lambda z$
 $= n \lambda$



衍射的产生

- 如采用 d_{hkl} 和 θ_n 表示两相邻平面点阵衍射X射线的光程差。
 $\Delta = MQ + NQ = 2 d_{hkl} \sin \theta_n$
- 结合上面两式, 则得
 $2 d_{hkl} \sin \theta_n = n \lambda$



衍射图谱与晶体结构的关系

- 倒易点阵与厄瓦尔德图解
改写布拉格方程:

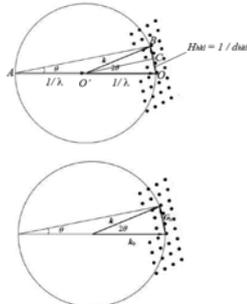
$$\sin \theta_{hkl} = (1/d_{hkl}) / [2(1/\lambda)]$$

直角边? 斜边?

O'C晶面 hkl 的几何位置
O'B反射束方向

$$H_{hkl} = 1/d_{hkl}$$

只要 H_{hkl} 端点落在球面上, 即满足布拉格衍射条件



衍射图谱与晶体结构的关系

- 将倒易点阵与衍射线方向联系起来—厄瓦尔德球

- 劳厄法 (连续X射线, 静止晶体)
- 周转晶体法 (单色X射线, 转动晶体)
- 粉末法 (单色X射线, 多种晶体取向)

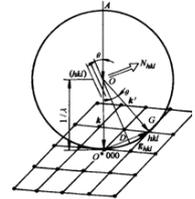
- 正、倒空间关系

$$|H_{hkl}| = k/d_{hkl}$$

$k = c$, 可为1或X射线波长

前章节所定义的关系: $\Omega^* = (2\pi)^3/\Omega$

$$d_{hkl} = 2\pi/|K_h|$$



衍射图谱与晶体结构的关系

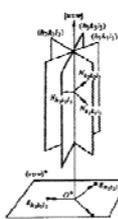
- 带轴定律: 与晶体中某一晶向平行的晶面属于同一晶带。
如(100) (010) (110)...(200) (020) (220) ...
(1-10) ... 属于[001]晶带;
(001) (1-10) (1-11) ... 属[110]晶带。
- 令晶带轴方向为:

$$r = ua + vb + wc$$

属于该晶带的所有晶面都平行于 r , 代表各晶面的倒易矢量

$$g_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*$$

必与 r 垂直, 即 $g \cdot r = 0$



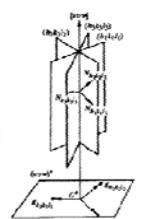
衍射图谱与晶体结构的关系

- $g \cdot r = (ha^* + kb^* + lc^*) \cdot (ua + vb + wc) = 0$
展开得:

$$hu + kv + lw = 0 \quad \text{晶带定律}$$

- 属于[001]晶带的晶面对应的倒易点为200 020 220 2-20 ...
倒易点都处在过原点000与[001]垂直的二维倒易面上。

- 所以, 属于同一晶带的倒易点, 一定处于过倒易原点的二维倒易平面上, 该二维平面与晶带轴垂直。



衍射图谱与晶体结构的关系

- 带轴的确定
如已知过倒易原点的二维倒易面上二个倒易矢量 g_1 和 g_2 , 可以确定晶带轴 $[uvw]$

$$\text{令 } g_1 = (h_1 a^* + k_1 b^* + l_1 c^*)$$

$$g_2 = (h_2 a^* + k_2 b^* + l_2 c^*)$$

$$\text{则 } h_1 u + k_1 v + l_1 w = 0$$

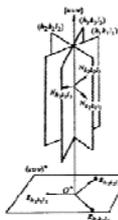
$$h_2 u + k_2 v + l_2 w = 0$$

只需求出 u, v, w 之比即可

$$u = k_1 l_2 - l_1 k_2$$

$$v = l_1 h_2 - h_1 l_2$$

$$w = h_1 k_2 - k_1 h_2$$



衍射图谱与晶体结构的关系

- 广义带轴定律

与[001]垂直的倒易面中, 除零层倒易面外, 还有不过原点的第二层、第四层 ... 倒易平面, 其倒易矢量不与 r 垂直。

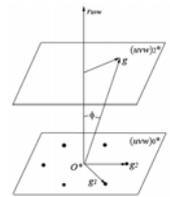
此时

$$r_{uvw} \cdot g = |r_{uvw}| \cdot |g| \cos \phi$$

正点阵与倒易点阵互为倒易, 所以

$$|r_{uvw}| = 1/d_{(uvw)}^*$$

$d_{(uvw)}^*$ 是001 011 101等构成的面与过原点的的面之间的面间距。



衍射图谱与晶体结构的关系

第二层面与零层面的面间距为 $d_{(uvw)}$ *

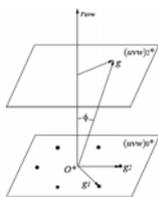
即 $|\mathbf{g}| \cos \phi = 2 d_{(uvw)}$ *

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{g} = hu + kv + lw = 2$$

所以根据 \mathbf{g} 的端点所处的层数 0, 1, 2, 3...

$$hu + kv + lw = N$$

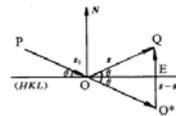
广义晶带轴定律



衍射图谱与晶体结构的关系

衍射条件

$$(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) / \lambda = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = \mathbf{H}_{hkl}$$



衍射强度及其校正

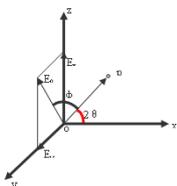
一个电子对X射线的散射

电磁波的电场强度 E_0 垂直于传播方向。由经典电动力学，电子在 P 点处散射波的振幅为 (汤姆逊公式)：

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m R c^2} \right)^2 \sin^2 \phi$$

e 电荷， m 自由电子质量， c 光速， ϕ 散射与入射方向 X 射线电场矢量振动方向的夹角， ϵ_0 真空介电常数， $R = op$ 距离

此公式为偏振化的 X 射线



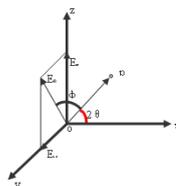
衍射强度及其校正

一个电子对X射线的散射

对于非偏振化的 X 射线：

$$I_e = I_{pp} + I_{pc} = I_0 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m R c^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

$(1 + \cos^2 2\theta) / 2$ 称偏振因数或极化因数，表明 **电子散射非偏振化 X 射线的散射波强度，在空间的分布有方向性。**



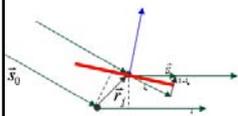
衍射强度及其校正

一个原子对X射线的散射

X 射线的照射使所有电子和原子核产生受迫振动，但原子核质量远大于电子，故振动可忽略。

原子散射指所有电子对 X-ray 的散射。

X-ray 波长与原子尺度同一数量级，不能认为所有电子集中在一点，因此散射波之间存在相位差。



衍射强度及其校正

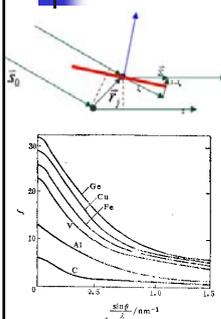
原子内 Z 个电子，空间瞬时分布情况用矢量 \mathbf{r}_j 表示，整个原子散射波振幅的瞬时值为：

$$A_a = A_e [e^{i\phi_1} + e^{i\phi_2} + \dots + e^{i\phi_Z}]$$

$$A_a = f A_e \quad I_a = f^2 I_e$$

实际测量的为原子散射的平均状态：可将电子看作连续分布的电子云，积分求解。

f 为 **原子散射因子**，原子散射能力，与电子数及其分布有关，是 $(\sin \theta) / \lambda$ 的函数。



衍射强度及其校正

一个晶胞对X射线的散射

在任一所考虑的散射方向上，散射波的总振幅是晶胞中各个原子在该方向上散射波振幅按周相加和。

A 为晶胞内任一原子核 j ，坐标矢量：

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$$

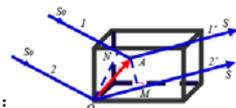
\mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 晶胞基矢

x_j 、 y_j 、 z_j 第 j 个原子 A 的坐标。

O —晶胞角顶原子，取为坐标原点

\mathbf{k}_0 入射波方向的单位波矢

\mathbf{k} 散射波方向的单位波矢



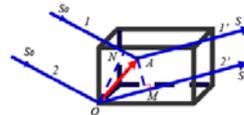
衍射强度及其校正

O 原子散射波 $2'$ 和第 j 个原子 A 散射波 $1'$ 之间的光程差为 δ_j ，得到

$$\delta_j = \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{s} - \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{s}_0 = \mathbf{r}_j \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$$

所以两支波周相差 ϕ_j 为

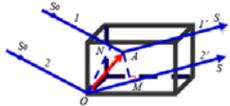
$$\begin{aligned} \phi_j &= 2\pi \delta_j / \lambda = 2\pi \mathbf{r}_j \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) / \lambda \\ &= 2\pi \mathbf{r}_j \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \end{aligned}$$



衍射强度及其校正

Notice: 推导该公式时未用布拉格条件，所以此式对不满足布拉格条件的两个散射波同样适用。

第 j 个原子和原点上的原子可以是不同种类的原子，此时两个原子散射振幅 f_a 不同。



衍射强度及其校正

当满足干涉条件时：

$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) / \lambda = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = H\mathbf{h}kl = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*$$

$$\phi_j = 2\pi (x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}) \cdot (H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*)$$

$$= 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j)$$

若晶胞内 n 个原子的散射因子为：

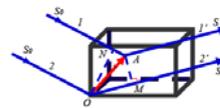
$$f_1, f_2, \dots, f_j, \dots, f_n;$$

各原子散射波与入射波的位相差：

$$\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_j, \dots, \phi_n;$$

则 n 个原子散射的合成振幅：

$$A_b = A_c \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j}$$



衍射强度及其校正

结构振幅 F_{HKL} ：

$$F_{HKL} = \frac{A_b}{A_c} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j}$$

由于 $e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$

将 $\phi_j = 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j)$ 带入结构振幅表达式可得：

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^n f_j [\cos 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j) + i \sin 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j)]$$

衍射强度 I_{HKL} 正比于 $|F_{HKL}|^2$ (结构因素)

$$|F_{HKL}|^2 = \left\{ \sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right\}^2 + \left\{ \sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right\}^2$$

衍射强度及其校正

结构因素的应用

(a). 确定布拉菲点阵晶体的系统消光规律

出现衍射 = 布拉格方程 + $|F_{HKL}|^2 \neq 0$

简单点阵：每个晶胞含1个原子，坐标000， f

$$|F_{HKL}|^2 = f^2 [\cos^2 2\pi (0) + i \sin^2 2\pi (0)] = f^2$$

各 (HKL) 晶面都能产生衍射。

衍射强度及其校正

底心点阵:

两个原子, 坐标000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, f$

$$|F_{HKL}|^2 = f^2 [1 + \cos \pi (H + K)]^2$$

$$H + K = \text{偶数}, |F_{HKL}|^2 = 4f^2$$

$$H + K = \text{奇数}, |F_{HKL}|^2 = 0$$

即底心点 $H + K = \text{偶数}$ 时, 才能出现反射

衍射强度及其校正

体心立方点阵:

两个原子, 坐标000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, f$

$$|F_{HKL}|^2 = f^2 [1 + \cos \pi (H + K + L)]^2$$

$$H + K + L = \text{偶数}, |F_{HKL}|^2 = 4f^2$$

$$H + K + L = \text{奇数}, |F_{HKL}|^2 = 0$$

即体心立方在 $H + K + L = \text{偶数}$ 时, 才能出现反射

衍射强度及其校正

面心立方点阵:

4个原子, 坐标000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, f$

$$|F_{HKL}|^2 = f^2 \{ \cos 2\pi (0) + \cos 2\pi [(H + K)/2] + \cos 2\pi [(H + L)/2] + \cos 2\pi [(K + L)/2] \}^2$$

$$H, K, L \text{全奇全偶}, |F_{HKL}|^2 = 16f^2$$

$$H, K, L \text{奇偶混杂}, |F_{HKL}|^2 = 0$$

即体心立方在 $H, K, L \text{全奇全偶}$ 时, 出现反射

衍射强度及其校正

点阵类型	简单	底心	体心立方	面心立方	密积六方
结构因数 F_{HKL}	f^2	$H+K=\text{偶数}$ $4f^2$	$H+K+L=\text{偶数}$ $4f^2$	$H, K, L \text{全奇全偶}$ $16f^2$	$H+2K=3n, L=\text{奇数}$ 0
		$H+K=\text{奇数}$ 0	$H+K+L=\text{偶数}$ 0	$H, K, L \text{奇偶混杂}$ 0	$H+2K=3n, L=\text{偶数}$ $4f^2$
					$H+2K=3n+1, L=\text{奇数}$ $3f^2$
					$H+2K=3n+1, L=\text{偶数}$ f^2

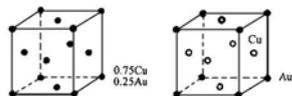
衍射强度及其校正

(b). 超点阵结构的判定

AuCu₃在395°C以上, 无序固溶体, 原子位置上为Au和Cu的几率为0.25和0.75, $f = 0.25f_{Au} + 0.75f_{Cu}$, 面心消光

395°C以下缓慢冷却, 有序态, Au顶角+Cu面心

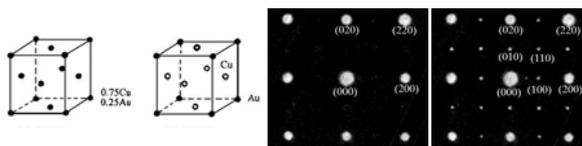
Au 000, Cu $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$



衍射强度及其校正

当 H, K, L 全奇全偶: $|F_{HKL}|^2 = (f_{Au} + 3f_{Cu})^2$

当 H, K, L 奇偶混杂: $|F_{HKL}|^2 = (f_{Au} - f_{Cu})^2$



衍射强度及其校正

- 一个小晶体对X射线的散射及其积分强度理想情况：
 - 小单晶体
 - (hkl)晶面与入射X射线方向满足布拉格定律
 - 问题简化为一个晶胞的散射（散射波之间没有周相差）
 - 含 N 个晶胞的小晶体总散射振幅即为 NF 。

衍射强度及其校正

- 某小块薄晶体，沿三个晶轴方向分别有 N_x 、 N_y 、 N_z 个晶胞参与衍射，某一晶胞的位置矢量为：

$$\mathbf{R}_n = n_x \mathbf{a} + n_y \mathbf{b} + n_z \mathbf{c}$$

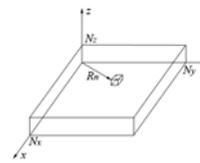
n_x 、 n_y 、 n_z 为该晶胞的坐标，只能为整数

- 由 $a_j = 2\pi \delta_j / \lambda$

$$= 2\pi \mathbf{r}_j \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) / \lambda = 2\pi \mathbf{r}_j \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$$

任一晶胞与原点 O 上晶胞散射波的周相差

$$a = 2\pi (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_n$$

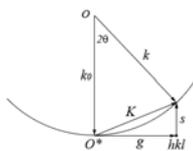


衍射强度及其校正

- 偏离Bragg条件的倒易点不在反射球上

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{K} = \mathbf{g} + \mathbf{s}$$

\mathbf{s} 为偏离参量，偏离Bragg条件的程度



- 将 \mathbf{K} 以倒易点阵坐标表示：

$$\mathbf{K} = (h+s_x)\mathbf{a}^* + (k+s_y)\mathbf{b}^* + (l+s_z)\mathbf{c}^*$$

\mathbf{K} 的意义是：从倒易原点到 hkl 倒易点附近的矢量。

满足Bragg条件时， $\mathbf{s} = 0$ ， $\mathbf{K} = \mathbf{g}$ ，矢量端点落在反射球上。

- 根据 $a = 2\pi (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_n$

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{K} = \mathbf{g} + \mathbf{s}$$

$$\mathbf{K} = (h+s_x)\mathbf{a}^* + (k+s_y)\mathbf{b}^* + (l+s_z)\mathbf{c}^*$$

可以得到

$$a = 2\pi \{n_x(h+s_x) + n_y(k+s_y) + n_z(l+s_z)\}$$

因为 hkl 为整数， $e^{2\pi i h} = e^{2\pi i k} = e^{2\pi i l} = 1$

周相因子： $e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_n} = e^{2\pi i \{n_x s_x + n_y s_y + n_z s_z\}}$

衍射强度及其校正

- 小晶体的衍射振幅为：

$$\phi = F \sum e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} = F (\sum e^{2\pi i n_x s_x} \cdot e^{2\pi i n_y s_y} \cdot e^{2\pi i n_z s_z})$$

刮号内以 \mathbf{G} 表示，则

$$\phi = F \mathbf{G}$$

$$\phi^2 = I = F^2 |\mathbf{G}|^2 \quad I \text{ 为散射波强度}$$

- 考察 \mathbf{G} 内各项： $\mathbf{G}_1 = \sum e^{2\pi i n_x s_x}$ 等比级数，展开得到：

$$\mathbf{G}_1 = (1 - e^{2\pi i N_x s_x}) / (1 - e^{2\pi i s_x})$$

- 利用欧拉公式和三角变换可得到

$$|\mathbf{G}_1|^2 = \sin^2(\pi N_x s_x) / \sin^2(\pi s_x)$$

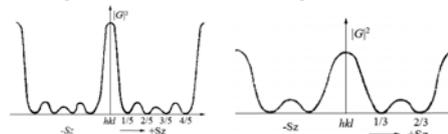
衍射强度及其校正

- 同理可得 $|\mathbf{G}_2|^2$ 、 $|\mathbf{G}_3|^2$ ，于是

$$|\mathbf{G}|^2 = \sin^2(\pi N_x s_x) / \sin^2(\pi s_x) \cdot \sin^2(\pi N_y s_y) / \sin^2(\pi s_y) \cdot \sin^2(\pi N_z s_z) / \sin^2(\pi s_z)$$

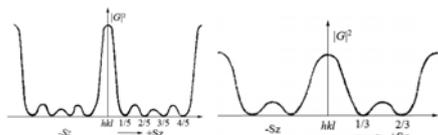
$|\mathbf{G}|^2$ 即干涉函数，为几何因素， $|\mathbf{G}|^2$ 随 \mathbf{s} 值的变化仅取决于小晶体的形状和大小。

- $s_x = s_y = 0$ ， $N_z = 5$ (左图) 和3 (右图)，沿 s_z 方向 $|\mathbf{G}|^2$ 的分布

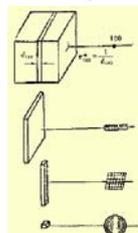
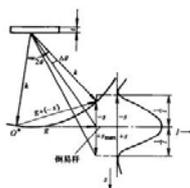


衍射强度及其校正

- (1) 小晶体的衍射线强度存在一个分布范围，相当于在正空间中偏离Bragg角 $\Delta\theta$ ，仍有一定强度的衍射线出现（即在 $s_z = \pm 1/N_z$ 范围内衍射线的强度不为零）。
- (2) 随着晶体尺寸减小，允许偏离值 s_z 增大，但最大强度 $|G|^2_{max}$ 减小（ $|G|^2_{max} = N^2$ ）。

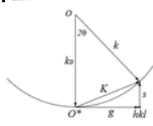


衍射强度及其校正

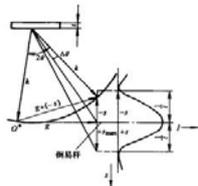


- 倒易点周围存在衍射强度不为0的选择反射区，区域边缘扩展到 $H \pm 1/N_x$ 、 $K \pm 1/N_y$ 、 $L \pm 1/N_z$ 。晶体的尺寸与形状决定了选择反射区的大小和形状（倒数关系）。
- (1). $N = N_x N_y N_z$ 很大，反射区紧缩
- (2). 某一方向 N 小，倒易点在该方向上扩展为一直线；两个方向少 \rightarrow 片；三维方向少 \rightarrow 漫散射为倒易球
- 选择反射区与反射球相交，产生衍射

衍射强度及其校正



- 小晶体的衍射线方向：
 $k = k_0 + g + s$
衍射束的强度为 I_{ab}



衍射强度及其校正

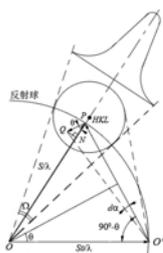
- 一个小晶体对X射线的散射及其积分强度
- 实际情况：
- (1). 实际晶体非单晶体，由存在方位差的小晶块组成。
 - (2). 入射线束的单色性和发散。

衍射强度及其校正

- **嵌镶块模型**更切合实际晶体结构：

 - (1). 由许多尺度在 10^{-5} cm 的小嵌镶块组成，取向角差 $1 \sim 30$ 分。块内完整，块间晶体点阵不连续。（ HKL ）非平直，不同部位的方位和间距不同；
 - (2). 入射线照射的体积中可能包含多个嵌镶块，即无贯穿整个晶体的完整晶面；
 - (3). X射线的干涉只能在嵌镶块内，嵌镶块之间没有严格的相位关系，不发生干涉作用；
 - (4). 晶体的反射强度是各晶块衍射强度的机械叠加。

衍射强度及其校正



- 考虑转动模型：晶体绕垂直于入射光束、且过反射晶面的轴线转动（实验时晶体存在转动，或多晶体各晶粒取向无规则分布，满足该情况）
- 晶体的转动使发散的入射光束的每一条线和浸在入射光束中的晶体的每一个亚晶块，都有机会一严格满足布拉格条件参加衍射，独立贡献衍射强度。

衍射强度及其校正

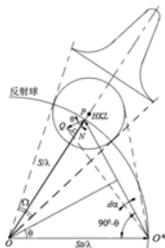
- 由反射球心指向选择反射区和反射球相交区域的立体角 Ω 范围内均有 $|\mathbf{G}|^2 \neq 0$ 的衍射线, $|\mathbf{G}|^2$ 需在 Ω 内积分:

$$I_{\Omega} = \int_{\Omega} I_M d\Omega = I_e F^2 \int_{\Omega} |G|^2 d\Omega$$

- 当晶体转动, 相当于倒易矢 \mathbf{K}_{HKL} 绕 O^* 转动 α 角度, 此时含多个镶嵌块晶体衍射的积分强度为:

$$I_{\text{晶粒}} = I_e F^2 \int_{\Omega} |G|^2 d\alpha d\Omega$$

$d\Omega$ 角在半径为 $1/\lambda$ 的反射球面上截取的面积 $dS = d\Omega / \lambda^2$.



衍射强度及其校正

- 晶体转动 $d\alpha$, dS 位移 $NP = PQ \cos \theta$
 $PQ \approx O^*P d\alpha = 2 \sin \theta / \lambda d\alpha$
- 当晶体转动时, dS 在倒空间中扫过体积:
 $dV^* = 2 \sin \theta \cos \theta / \lambda d\alpha dS$
 $= \sin 2\theta / \lambda^3 d\alpha d\Omega$

$$\therefore d\alpha d\Omega = \lambda^3 / \sin 2\theta dV^*$$



衍射强度及其校正

- 假定晶胞为直角平行六面体, 则

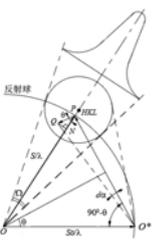
$$dV^* = a^* ds_x \cdot b^* ds_y \cdot c^* ds_z$$

$$= V_{\text{胞}}^* ds_x ds_y ds_z = 1 / V_{\text{胞}} ds_x ds_y ds_z$$

$$\therefore I_{\text{晶粒}} = I_e F^2 \frac{\lambda^3}{V_{\text{胞}} \sin 2\theta} \iiint |G|^2 ds_x ds_y ds_z$$

$|G|^2$ 的三重积分可写为

$$\int \frac{\sin^2 \pi N_x s_x}{\sin^2 \pi s_x} ds_x \int \frac{\sin^2 \pi N_y s_y}{\sin^2 \pi s_y} ds_y \int \frac{\sin^2 \pi N_z s_z}{\sin^2 \pi s_z} ds_z$$



衍射强度及其校正

- 首项 $\int \frac{\sin^2 \pi N_x s_x}{\sin^2 \pi s_x} ds_x$, 因 s_x 很小, $\sin^2 \pi s_x$ 用 $(\pi s_x)^2$ 替代可证明

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \pi N_x s_x}{(\pi s_x)^2} ds_x = \frac{N_x}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \pi N_x s_x}{(\pi N_x s_x)^2} d(\pi N_x s_x) = N_x$$

同理可导出 $|G|^2$ 的三重积分 = $N_x N_y N_z = N$

如晶粒体积为 ΔV , $N = \Delta V / V_{\text{胞}}$

所以

$$I_{\text{晶粒}} = I_e \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \frac{\Delta V}{V_{\text{胞}}^2} |F_{HKL}|^2$$

衍射强度及其校正

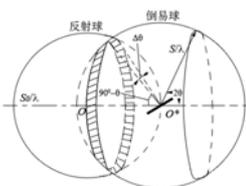
- 粉末多晶体衍射的积分强度

a. 晶粒数对积分强度的影响

晶粒任意取向, 同一 (HKL) 倒易球端点 **布满一倒易球面**;

由反射球心向两球交接线的连线构成 **衍射圆锥**;

由倒易球心指向交接圆的方向, 为满足布拉格条件的反射晶面的 **法线圆锥**;



衍射强度及其校正

- 实际偏离 $\Delta \theta$ 也参与衍射

交接圆 \rightarrow 圆环带

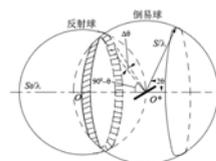
晶面法线指向环带的晶面, 参与衍射
圆环面积 / 倒易球表面积 = 参与衍射晶粒数百分比

如倒易球半径 r^* ,

环带面积: $2\pi r^* \sin(90^\circ - \theta) \times r^* \Delta \theta$

倒易球面积: $4\pi (r^*)^2$

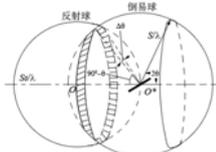
$$\text{参与衍射晶粒百分数} = \frac{2\pi r^* \sin(90^\circ - \theta) r^* \Delta \theta}{4\pi (r^*)^2} = \frac{\cos \theta}{2} \Delta \theta$$



衍射强度及其校正

$$\text{参与衍射晶粒百分数} = \frac{2\pi^* \sin(90^\circ - \theta)r^* \Delta\theta}{4\pi(r^*)^2} = \frac{\cos\theta}{2} \Delta\theta$$

粉末多晶的衍射强度与参与衍射的晶粒数目（即 $\cos\theta$ ）成正比



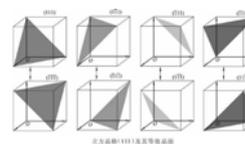
衍射强度及其校正

b. 多重性因数

等同晶面：面指数类似， $d_{hkl} F_{HKL}$ 相等，通过对称操作可复原的一族晶面。

如立方系 $\{111\}$ ，等同晶面数8；

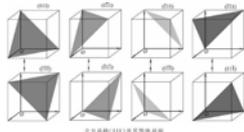
等同晶面衍射角相同，衍射线重叠在同一衍射圆环上，相当于参加衍射的晶粒数增多。



衍射强度及其校正

b. 多重性因数

如某 (hkl) 有 P 个等同晶面，该面反射几率将为原有的 P 倍。



	h00	0k0	00l	kkk	kk0	hh0	OkI	hOl	hkl	hkl
立方	6			8	12	24*			24	48*
六方和四方	6	2		6	12*	12*	12*	12*	24*	
正方	4	2		4	8*	8	8	8	16*	
斜方	2	2	2		4	4	4		8	
单斜	2	2	2		4	4	2		4	
三斜	2	2	2		2	2	2		2	

衍射强度及其校正

由式 $I_{\text{晶粒}} = I_e \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \frac{\Delta V}{V_{\text{晶}}^2} |F_{HKL}|^2$ ，考虑参与衍射晶粒

数，可得整个衍射圆环的积分强度。

如试样体积 V ，一个晶粒体积 ΔV ，则实际参与衍射晶粒数为： $V / \Delta V \cdot P \cdot (\cos\theta) / 2 \Delta\theta$

$$I_{\text{环}} = I_e \frac{1}{\sin 2\theta} \frac{\lambda^3}{V_{\text{晶}}^2} |F_{HKL}|^2 VP \frac{\cos\theta}{2} = I_e \frac{\lambda^3}{V_{\text{晶}}^2} \frac{1}{4\sin\theta} |F_{HKL}|^2 VP$$

衍射强度及其校正

c. 单位弧长的衍射强度

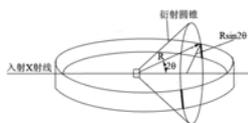
如衍射环至试样距离 R ，圆环半径为 $2\pi R \sin\theta$ ，单位弧长的积分强度为：

$$I_{\text{单位}} = I_{\text{环}} / 2\pi R \sin\theta$$

则得到：

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{V_{\text{晶}}^2} P |F_{HKL}|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos\theta}$$

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos\theta} \text{ 称为角因数}$$

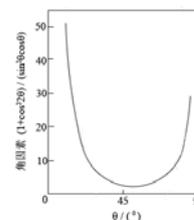


衍射强度及其校正

$$\text{角因数} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos\theta}$$

由两部分组成：一为电子散射的偏振因素，其他为引入晶体尺寸、晶粒个数及单位弧长的影响有关的三个 θ 相关因素，归并到洛仑兹因数中：

$$\text{洛仑兹因数} = \frac{1}{\sin 2\theta} \cdot \cos\theta \cdot \frac{1}{\sin\theta} = \frac{1}{4\sin^2 \theta \cdot \cos\theta}$$



衍射强度及其校正

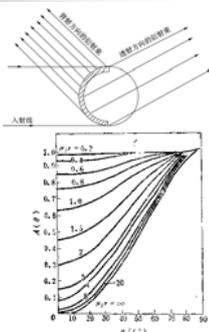
影响衍射强度的其他因素

a. 吸收对衍射强度的影响

(1) 圆柱试样的吸收因数

试样半径 r 和 μ 较大, 只有表层物质参与衍射;

吸收因数 $A(\theta)$ 为 θ 和 μ, r 的函数



衍射强度及其校正

影响衍射强度的其他因素

a. 吸收对衍射强度的影响

(2) 平板试样的吸收因数

对称布拉格配置 $A(\theta) = 1/2 \mu_l$

衍射强度及其校正

影响衍射强度的其他因素

b. 温度因数: 原子热振动偏离平衡位置, 使相干散射产生周相差, 积分强度中乘以 e^{-2M} 。

e^{-2M} 物理意义: 一个在温度 T 下热振动的原子的散射因数等于该原子在绝对零度下原子散射因数的 e^{-2M} 倍; 按此原子散射强度将降低 e^{-2M} 。

衍射强度及其校正

$$\text{可导出 } M = \frac{6h^2}{m_a k \Theta} \left[\frac{\phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4} \right] \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

h — 普朗克常数

m_a — 原子质量

k — 波尔兹曼常数

Θ — 以热力学温度表示的晶体特征温度平均值

x — $x = \Theta / T$

$\phi(x)$ — 德拜函数

θ — 半衍射角

λ — X射线波长

衍射强度及其校正

$$M = \frac{6h^2}{m_a k \Theta} \left[\frac{\phi(\chi)}{\chi} + \frac{1}{4} \right] \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$$T, M \nearrow \rightarrow e^{-2M} \searrow$$

$$T \text{ 一定, } \theta, M \nearrow \rightarrow e^{-2M} \searrow$$

随 $\theta \nearrow$, 温度因数减弱, 对于圆柱样, 二者影响大致可抵消。无精确要求时, e^{-2M} 和 $A(\theta)$ 可忽略。

热振动增强了非布拉格角方向上的散射, 即衍射花样背底增高。

衍射强度及其校正

多晶衍射的积分强度公式

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{V_{\text{晶}}} P |F_{HKL}|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} A(\theta) e^{-2M}$$

P — 多重性因数

$|F_{HKL}|^2$ — 结构因数 (包含了原子散射因数)

$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$ — 角因数 (包含偏振及洛仑兹因数)

e^{-2M} 、 $A(\theta)$ — 温度因数和吸收因数

衍射强度及其校正

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{V_0^2} P |F_{HKL}|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} A(\theta) e^{-2M}$$

绝对积分强度，一般只考虑强度的相对值。

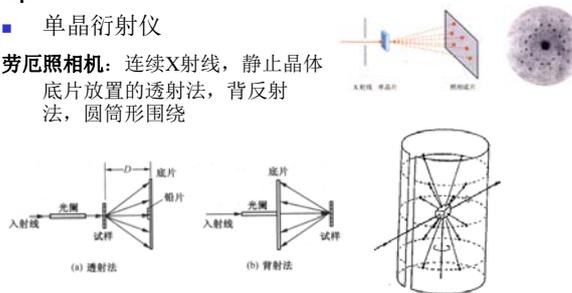
同一衍射花样，同一物相各衍射线有 $I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{V_0^2}$ 相同

$$I_{\text{相对}} = P |F_{HKL}|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} A(\theta) e^{-2M}$$

单晶和多晶衍射

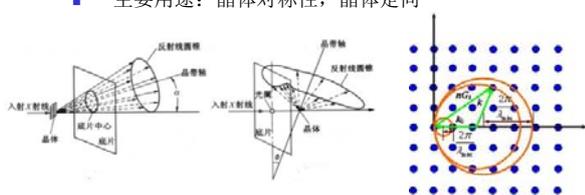
单晶衍射仪

劳厄照相法：连续X射线，静止晶体
底片放置的透射法，背反射
法，圆筒形围绕



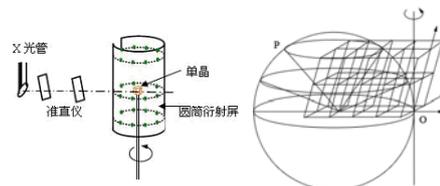
单晶和多晶衍射

- 劳厄锥与底片一般成斜角相交。
- 连续X射线，哪些晶面参与反射？
- 主要用途：晶体对称性，晶体定向



单晶和多晶衍射

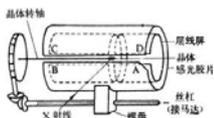
- 旋转和回摆相机：**单色X射线，晶体绕固定轴（与入射方向垂直）转动
- 一般转轴平行于晶胞某条棱，底片上的衍射点分布呈一系列平行直线，称层线：0层线，1层线...



单晶和多晶衍射

魏森堡照相法：单色，转晶

劳厄法衍射点互相重叠，难指标化；
回转法可指标化，但测到的衍射点较少。



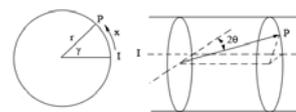
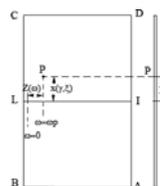
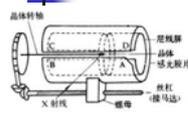
- 层线屏：晶体与底片之间的金属屏，有一狭缝，目的为只让某一层线的衍射通过狭缝到达底片。
- 和回转法的区别？与晶体的转动同步，**底片左右移动**，以获得二维衍射图形。

单晶和多晶衍射

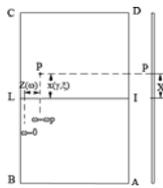
- 底片移动与晶体转动同步，z为 ω 函数
 ω 将倒格点带到反射位置，晶体需转角
 $\gamma / \chi = 360^\circ / 2\pi r$

r — 相机半径

γ — 衍射角 2θ 在与转轴垂直的平面上的投影



单晶和多晶衍射

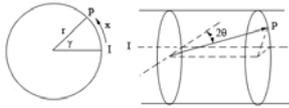


$$\gamma = 360^\circ x / 2\pi r = C_1 x$$

C_1 — 相机常数

$$\omega = C_2 z$$

C_2 — 另一仪器常数



单晶和多晶衍射

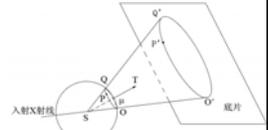
■ 旋进法: 倒易点阵平面无畸变像

假定某晶轴沿ST方向
入射线的延长线与ST交角 μ

绕ST旋转, S为反射球, 每层倒易面
(与ST垂直) 将给出衍射锥。

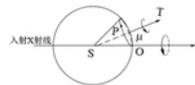
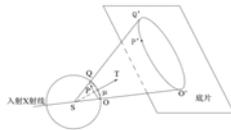
考虑0层衍射, 与反射球交线OPQ。平
板底片与0层平行, $O'P'Q'$ 为OPQ的
像, $P'Q'$ 距离正比于PQ距离。

$$O'P' / OP = \text{常数}$$



单晶和多晶衍射

- 实际晶体旋转时, 各层衍射均存在, 适当设置层线屏 (环形狭缝), 可以只允许某层衍射通过。
- 绕ST自转同时, 绕入射束方向旋进, 即可获得未畸变的像。



单晶和多晶衍射

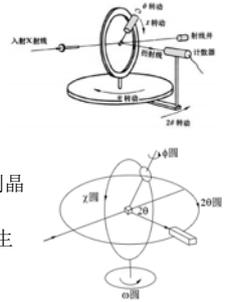
■ 四圆衍射仪法:

- ϕ 圆: 晶体绕晶轴自转
- x 圆: 垂直圆, 测角头运动
- ω 圆: 使 x 圆绕竖直直径转动
- 2θ 圆: 与 ω 圆共轴, 探测器转动

ϕ 圆 + x 圆: 调节晶体取向, 使待测晶
面法线处于水平面内。

ω 圆: 此晶面族绕垂直轴转动到发生
反射的角度。

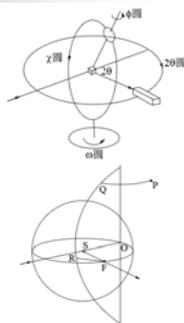
2θ 圆: 探测器转到接收反射位置。



单晶和多晶衍射

- 测量时, 令 x 圆所在平面平分入射
线与反射线夹角, 即平分配置。

倒格点 $P \rightarrow \phi$ 圆 $\rightarrow Q \rightarrow x$ 圆 $\rightarrow R$
 $\rightarrow \omega$ 圆 $\rightarrow F$ (反射球上)



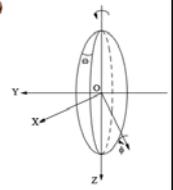
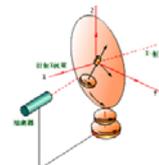
单晶和多晶衍射

■ 定义实验室坐标:

X轴沿入射X射线方向
Z轴垂直向上

Y轴: 右手螺旋法则定

原点在晶体中心, 即仪器中心



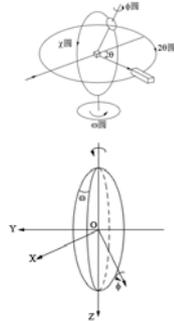
单晶和多晶衍射

- 定义实验室坐标:

2θ : 探测器绕+Z轴顺时针旋转角度;
如正对入射线, $2\theta = 0$

ω : x 圆绕其竖直直径转动角度

χ : ϕ 轴与此直径的夹角, ϕ 轴竖直向上, $\chi = 0$



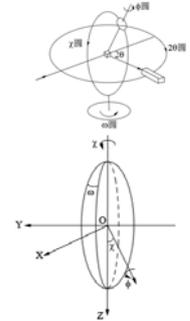
单晶和多晶衍射

- 定义实验室坐标:

x 圆所在平面与x轴垂直时, $\omega = 0$

$\chi = 0$ 时, 顺+Z方向看 x 圆顺时针转动表示 ω 为正。

ϕ 角为晶体绕测角头轴线转动角度, 该轴正方向沿+Z, 该角度依赖于晶体在测角头上的取向, 规定晶体的参考取向为: 晶体的c轴向上(沿测角头轴的正向), a^* 轴沿+X方向, 此时 $\phi = 0$; 顺+Z方向看, 晶体顺时针方向转动表示 ϕ 为正。



单晶和多晶衍射

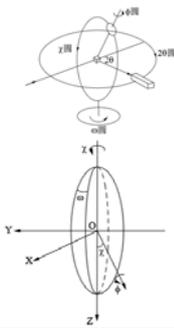
- 取向矩阵A给出倒易点阵晶胞相对于x、y、z的取向:

$$A = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix}$$

矩阵元分别代表三个倒易基矢沿x、y、z的分量, $\mathbf{a}_x^* = a_x^* \cos(\mathbf{a}_x^*, \mathbf{x})$

倒易点在x、y、z坐标系中的位置为

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$



单晶和多晶衍射

- 所以:
$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = A^{-1} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

A^{-1} 为A的逆阵。

根据任一衍射(即倒格点 hkl)在x、y、z中的位置, 可得该衍射所要求的转角:

$$\phi = \tan^{-1}\left(-\frac{x}{y}\right) \quad \chi = \tan^{-1}\left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2}}\right)$$

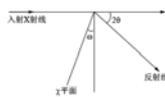
$$\omega = \theta = \sin^{-1}\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2}\right)$$

单晶和多晶衍射

$$\phi = \tan^{-1}\left(-\frac{x}{y}\right) \quad \chi = \tan^{-1}\left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2}}\right)$$

$$\omega = \theta = \sin^{-1}\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2}\right)$$

- 平分配置条件下得到
x 平面转角为 ω
反射线转角为 2θ
反射线转角为镜面法线转角的两倍
 $\omega = \theta$



单晶和多晶衍射

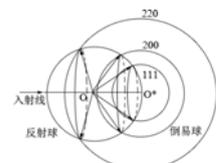
- 多晶(粉末)衍射

- 德拜-谢乐法: 单色X射线

晶粒线度在 10^{-3} mm, X射线照射体积分约 1mm^3 , 含大量随机取向晶粒。

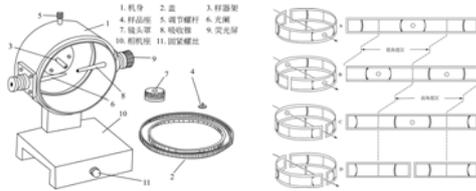
倒易球面: 衍射圆锥; 法线圆锥;

λ 一定, d 过小导致倒易球太大, 无法与反射球相交: $d \geq \lambda/2$



单晶和多晶衍射

德拜相机



单晶和多晶衍射

德拜相机的分辨本领

即一定波长X射线照射到两个晶面间距相近的晶面时，底片上相应两根衍射线条的分离距离。 $\phi = \Delta L d / \Delta d$

由相机几何关系： $2L = R \cdot 4\theta$

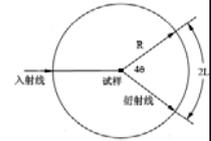
$$\Delta L = 2R \Delta \theta$$

布拉格方程： $\sin \theta = n \lambda / 2d$ 微分

$$\cos \theta \Delta \theta = -\frac{n\lambda}{2d^2} \Delta d = -\sin \theta \frac{\Delta d}{d}$$

即

$$\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg} \theta \Delta \theta$$



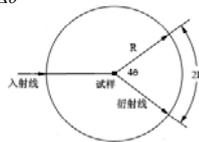
单晶和多晶衍射

或
$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\sqrt{1 - \sin^2 \theta}}{\sin \theta} \Delta \theta = -\frac{\sqrt{1 - \left(\frac{n\lambda}{2d}\right)^2}}{\frac{n\lambda}{2d}} \Delta \theta$$

整理得到
$$\phi = 2R \frac{n\lambda}{\sqrt{4d^2 - (n\lambda)^2}}$$

大直径，长波辐射，**晶面间距**

$$\frac{\Delta d}{d} = \text{ctg} \theta \Delta \theta$$
 讨论： d 值微小变化在高角区的反映



单晶和多晶衍射

以下内容自修：

- 德拜相机的误差及修正
- 立方、四方和六方晶系晶体衍射的指标化
- 平行光束型多晶衍射仪的衍射角测值容易进行校正，样品需用量可很少；但
- 角度分辨能力受光束的直径和发散度的限制，且光源能量的利用效率极差。

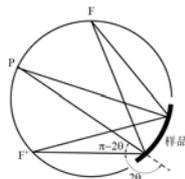
单晶和多晶衍射

对称聚焦照相法

光源、试样和反射线聚焦在同一聚焦圆上
狭缝光阑P为虚光源
试样内表面与腔体同一曲率

发散X射线照射样品表面，每一点产生的同一(HKL)反射线与对应入射线都形成 $\pi - 2\theta$ 圆周角。

故反射线必在F和F'上聚焦，拍照时间短，分辨本领为同直径德拜相机两倍。



单晶和多晶衍射

背射平板照相法

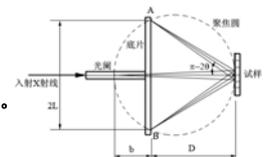
衍射线在底片上聚焦条件为：

试样、光阑、A和B四点共圆，且试样表面与聚焦圆相切。

$$L = D \text{tg} (180^\circ - 2\theta)$$

$$b = D \text{tg}^2 (180^\circ - 2\theta)$$

适于研究晶粒大小，择优取向，晶体完整性，亦可用于点阵参数的精确测定。



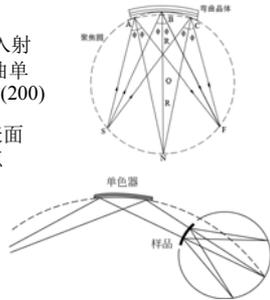
单晶和多晶衍射

- 晶体单色器：去除连续辐射
通过布拉格关系来调整晶体与入射线角度，获得单色光，通常弯曲单晶反射效率高。石英(101)、LiF(200)

S光源，照射面积ABC，晶体表面ABC任一点的晶面法线均过N点（即晶体各反射面的曲率中心）

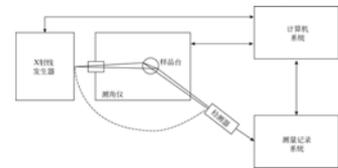
$$\phi = 90^\circ - \theta$$

纪尼叶相机



单晶和多晶衍射

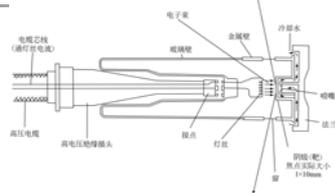
- X射线衍射仪
- 组成
X射线发生器
测角仪
检测器
测量记录系统
计算机系统



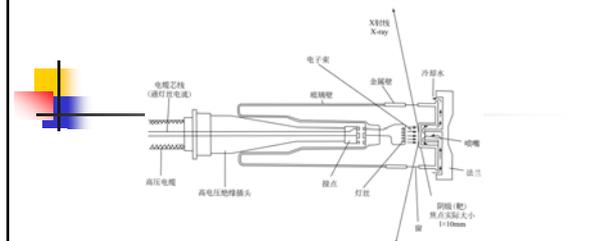
单晶和多晶衍射

- X射线发生器
- X射线管
- 高压发生器
- 管压管流稳定电路
- 保护电路

衍射用X射线管属于热电子二极管，有密封式和转靶式两种。前者最大功率不超过2.5KW，视靶材料的不同而异；后者为获得高强度的X射线而设计的，一般功率在10KW以上。



- 阴极接负高压，阳极接地；
- 灯丝附近的控制栅，使热电子聚焦轰击到靶面；
- 阳极上受电子束轰击的焦点为X射线源；
- 金属管壁上有四个出射窗口，云母片或Be片。
- 管内真空 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ mmHg，延长钨灯丝寿命。

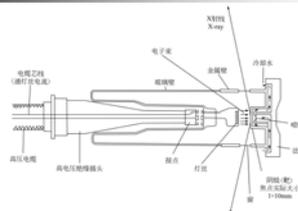


单晶和多晶衍射

- 阳极靶面的焦点呈细长矩形（即线焦点或线焦点）
- 由出射窗中心射出的X射线的掠出角为 6° 。
- 因此，由出射窗可观察到两种不同形状的焦点：
线状，称**线光源**；
点状，称**点光源**。
- 三种规格：细焦点 $0.4 \times 8\text{mm}^2$ ；
普通焦点 $1 \times 10\text{mm}^2$ ；大焦点 $2 \times 12\text{mm}^2$

单晶和多晶衍射

- X射线管转换效率很低，99%以上都转化为热能。
- 工作时必须用水流从靶面后面加以冷却，以免靶面熔化毁坏。

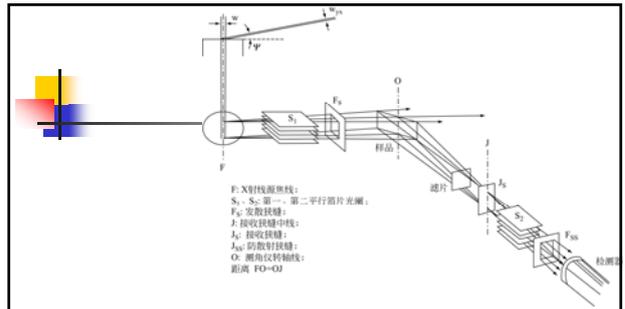
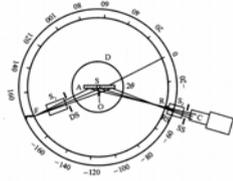


单晶和多晶衍射

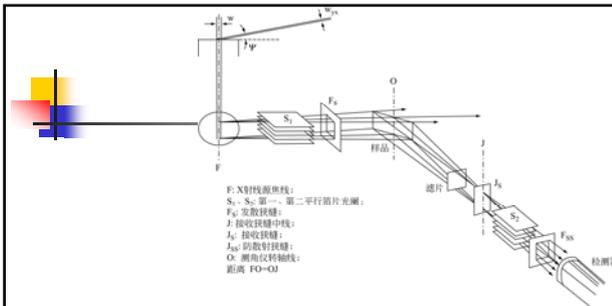
X射线测角仪

D 样品台 F 线光源 S 样品
C 计数管 DS SS 狭缝

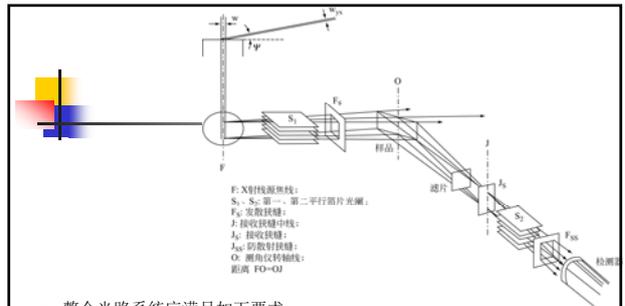
θ 和 2θ 的机械联动, 保证X射线相对于平板样品的“入射角”和“反射角”始终相等, 即满足布拉格条件的反射始终聚焦。



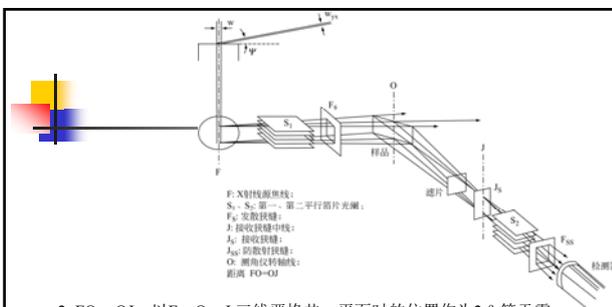
- (1) Sollarr 狭缝: S1、S2, 平行薄片光阑, 一组平行等间距、平面与射线源焦点垂直的金属薄片; 限制X射线在测角仪轴方向的发散, 使X射线束可近似看作仅在扫描圆平面上发散的发散束。



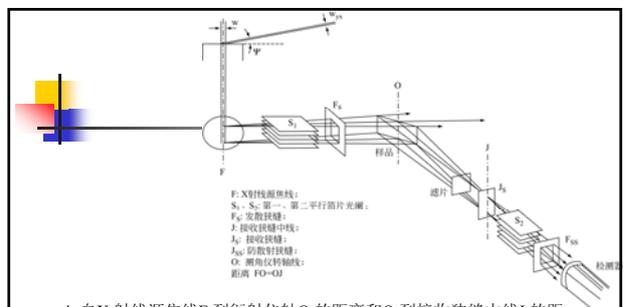
- (2) 发散狭缝: 即FS, 限制发散光束的宽度。
- (3) 接收狭缝: 即JS, 限制所接收的衍射光束的宽度。
- (4) 防散射狭缝: 即FSS, 防止一些附加散射 (如各狭缝光阑边缘的散射, 光路上其它金属附件的散射) 进入检测器, 有助于减低背景。



- 整个光路系统应满足如下要求:
 1. 发散、接收、防散射等各狭缝的中线、X射线源焦点以及Sollarr狭缝的平行箔片的法线等均应与衍射仪轴平行, 且它们的高度的中点以及检测器的窗口中心、样品的中心、滤波片的中心等均应在衍射仪的扫描平面上。



- 2. $FO = OJ$, 以F、O、J三线严格共一平面时的位置作为 2θ 等于零度的位置。发散狭缝的中线亦应在这个平面上。
- 3. 样品表面平面以轴O转动, 且恒与轴O重合。当J作连续转动时, 其转动的角速度与样品表面转的角速度之比为2:1, 以样品表面平面与F及J严格共一平面时的位置为接收狭缝对样品作2:1跟随转动的起始位置(亦称 θ 的零度位置)。



- 4. 自X射线源焦点F到衍射仪轴O的距离和O到接收狭缝中线J的距离相等: $FO = OJ$, 以F、O、J三线严格共一平面时的位置作为 2θ 等于零度的位置。发散狭缝的中线亦应在这个平面上。

F: X射线焦点
 A'B': 样品表面
 O: 旋转轴
 圆O: 样品表面(半径R)
 半径为R
 圆O': 聚焦面, 半径为r
 $r = R \cdot 2 \sin \theta$
 J: 接收狭缝
 F₀: 实际焦点
 距离 FO-O'

- 测角仪的聚焦几何
接收狭缝J与样品中心的距离是固定的, $OJ = R = OF$
只有当聚焦圆半径:
 $r = R / 2 \sin \theta$
时, 衍射角为 θ 的衍射线才能聚焦在J处, 进入接收狭缝, 即要求样品表面的曲率半径r要随 θ 的不同而改变。

F: X射线焦点
 A'B': 样品表面
 O: 旋转轴
 圆O: 样品表面(半径R)
 半径为R
 圆O': 聚焦面, 半径为r
 $r = R \cdot 2 \sin \theta$
 J: 接收狭缝
 F₀: 实际焦点
 距离 FO-O'

- 表面的曲率半径r要随 θ 的不同而改变? 难以做到, 但当R取值较大并且限制光束发散角 α 不太大, 近似处理: 平试样表面代替弯表面, 即以切线段A'B'代替弧段AB。
- 由此引起聚焦点的发散和位移并不严重, 测角仪设计的近似处理。

F: X射线焦点
 A'B': 样品表面
 O: 旋转轴
 圆O: 样品表面(半径R)
 半径为R
 圆O': 聚焦面, 半径为r
 $r = R \cdot 2 \sin \theta$
 J: 接收狭缝
 F₀: 实际焦点
 距离 FO-O'

- 当入射线与样品的夹角 θ 自 0° 附近开始增加时, 如果有衍射产生, 聚焦点J应自FO的延长线上的P点($OP = R = OF$, 此位置 $2\theta = 0^\circ$) 附近开始, 沿以O为中心、R为半径的圆周运动。
- 弧线段AB也O为轴转动, 并改变着曲率, 且OJ与弧线段AB在O点的切线段A'B'的夹角恒为 θ , 所以OJ转过的角度即为 2θ 。

F: X射线焦点
 A'B': 样品表面
 O: 旋转轴
 圆O: 样品表面(半径R)
 半径为R
 圆O': 聚焦面, 半径为r
 $r = R \cdot 2 \sin \theta$
 J: 接收狭缝
 F₀: 实际焦点
 距离 FO-O'

- 因此, 只需:
检测器与样品以同一转轴O转动;
样品平面与O轴重合, 并要求 $OJ \equiv R \equiv OF$;
当样品表面转过 θ 角时, 检测器转过 2θ 角。
 即可保证样品表面在任意的 θ 位置时OJ与样品表面(A'B')间的夹角也为 θ , 如此便能保持近似聚焦条件。

单晶和多晶衍射

- X射线检测器
盖格计数器GC
正比计数器PC
闪烁计数器SC
半导体检测器SSD

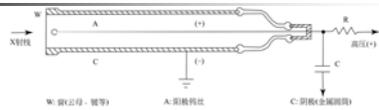
正比计数管(PC)、电离室和盖革计数管都是气体器件, 后两者在X射线分析仪器中已不常使用。

单晶和多晶衍射

W: 窗(云母、铍等)
 A: 阳极钨丝
 C: 阴极(金属圆筒)

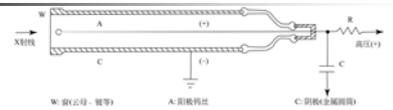
- 正比计数器
金属圆筒——阴极
圆筒中心钨丝——阳极
内充0.5~1个大气压氩气或氙气, 含10%左右的淬灭气体(一般为 CH_4 、乙醇或 Cl_2)。
云母片或铍片的X射线窗口

单晶和多晶衍射

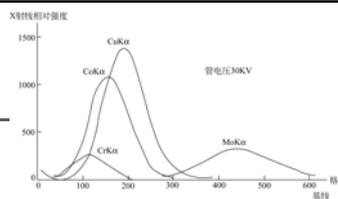


- 两电极间加1000至2000伏的直流高压。
- 被X射线照射，气体电离，初始产生的离子对数目与X射线的量子能量成比例。
- 在极间电压的作用下，离子定向运动且不断碰撞其它中性气体分子，由此产生电子雪崩或气体放电，电离的数目大量增殖。
- 最后所有电荷聚集电极上，放电停止，每次放电的时间约0.2~0.5微秒。

单晶和多晶衍射



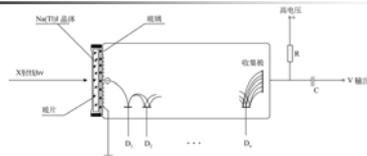
- 因此，当有一个X射线量子进入计数管时，两极间将有一脉冲电流通过。
- 正比计数管工作在气体放电的正比区，脉冲电流在负载电阻上产生的平均电压降(即脉冲电压幅度)与入射X射线的量子能量成正比，故称正比计数管。



- PC接收单一波长的射线时，每个X射线量子产生的电脉冲幅度实际非严格相同，分布在以平均幅度为中心的较窄范围内。
- 根据PC的放电特性，平均幅度的大小由入射X射线的量子能量决定；脉冲分布的宽度越窄，能量分辨能力就越好。
- 能量分辨率 η :

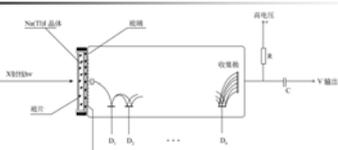
$$\eta = \frac{\text{分布的半高宽 } W}{\text{平均脉冲幅度 } h} \times 100\%$$

单晶和多晶衍射



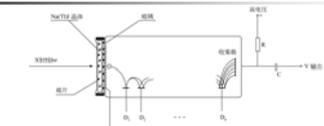
- NaI(Tl)闪烁计数管(SC)
- 闪烁体一般为掺Tl的NaI晶体。三部分：闪烁体、光电倍增管和前置放大器。

单晶和多晶衍射

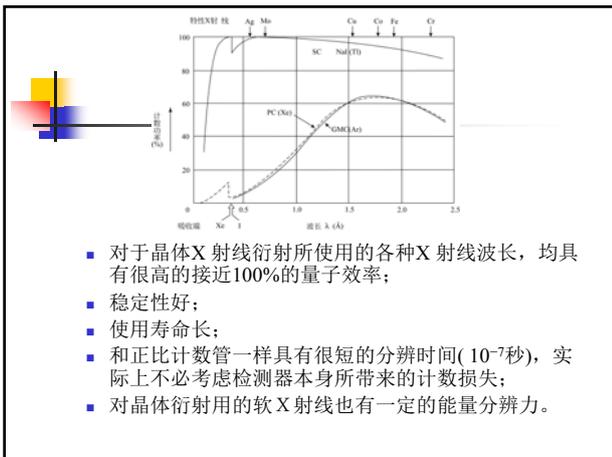


- NaI: 0.5%Tl闪烁体置于密封盒中以防受潮。密封盒的一面为薄铍片(不透光)的X射线窗口；另一面是对蓝紫光透明的光学玻璃片。
- 密封盒的透光面贴在端窗式光电倍增管的光阴极窗面上，界面涂有光学硅脂以增加界面光导率。

单晶和多晶衍射



- 经X射线激发，NaI发出4200埃(蓝紫色)的可见光。
- 每个入射X射线量子使晶体产生一次闪烁，每次闪烁将激发倍增管阴极产生光电子。
- 一次光电子被第一级打拿极(D₁)收集并激发出更多的二次电子，再被下一级打拿极(D₂)收集；
- 经10级打拿极的倍增作用，最后收集极能获得约为初始电子数目10⁵倍的电子，形成可检测电脉冲信号。

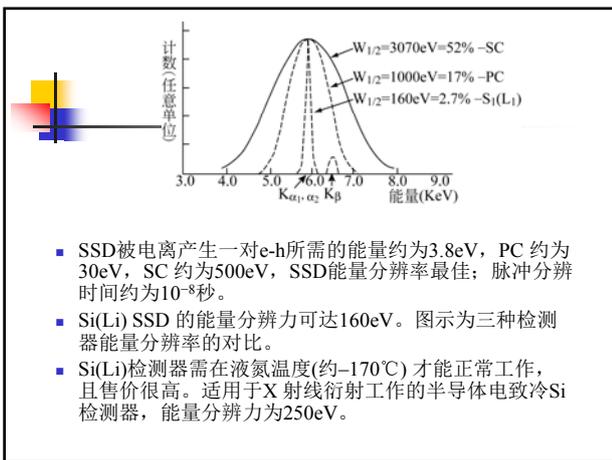


- 对于晶体X射线衍射所使用的各种X射线波长，均具有很高的接近100%的量子效率；
- 稳定性好；
- 使用寿命长；
- 和正比计数管一样具有很短的分辨时间(10⁻⁷秒)，实际上不必考虑检测器本身所带来的计数损失；
- 对晶体衍射用的软X射线也有一定的能量分辨力。

单晶和多晶衍射

- 固体检测器(SSD)

半导体检测器
X射线的电离作用产生e-h对，本征区产生的e-h对在电极间的电场作用下，分别集中在n区和p区，其结果将有一股小脉冲电流向外电路输出，本征区起“电离箱”的作用。



- SSD被电离产生一对e-h所需的能量约为3.8eV，PC约为30eV，SC约为500eV，SSD能量分辨率最佳；脉冲分辨时间约为10⁻⁸秒。
- Si(Li) SSD的能量分辨力可达160eV。图示为三种检测器能量分辨率的对比。
- Si(Li)检测器需在液氮温度(约-170℃)才能正常工作，且售价很高。适用于X射线衍射工作的半导体电致冷Si检测器，能量分辨力为250eV。

单晶和多晶衍射

- 测量记录系统
- 脉冲幅度分析器：利用检测器的能量分辨本领对X射线按波长进行有选择的测量。

检测器的能量分辨本领，指检测器接收某一能量的量子(某一波长射线的光量子)，所输出脉冲信号的平均幅度与入射量子的能量成正比的特性。

可根据脉冲的幅度对K_α线，K_β线、连续光谱和试样本身的荧光X射线等信号进行甄别。

单晶和多晶衍射

- 脉冲幅度分析器：利用检测器的能量分辨本领对X射线按波长进行有选择的测量。

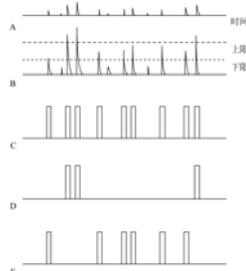
检测器的能量分辨本领，指检测器接收某一能量的量子(某一波长射线的光量子)，所输出脉冲信号的平均幅度与入射量子的能量成正比的特性。

可根据脉冲的幅度对K_α线，K_β线、连续光谱和试样本身的荧光X射线等信号进行甄别。

- 即脉冲电压幅度鉴别器
- 由上限鉴别电路、下限鉴别电路和异或门(反符合线路)组成。上、下限鉴别电路的线路相同，但触发电平的设置不一样。
- 两鉴别电路触发电平之差称为“道宽”或“窗宽”。

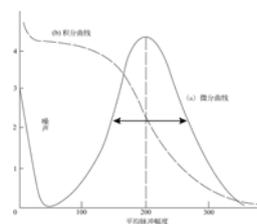
单晶和多晶衍射

- 如某段时间, 有幅值约几十毫伏的随机脉冲信号序列自检测器输入(A点), 信号的幅值和时间间隔不规则, 经过放大后到2~3伏(B点);
- 脉冲 < 阈值:
上限 > 脉冲 > 阈值:
脉冲 > 上限。
- 异或门, 当仅有一个输入端有输入时才有信号输出; 输出端E点, 只有幅值在上限与下限之间的脉冲才能输出。
- 当确定阈值和道宽后, 只有某种波长的X射线产生的信号才能通过脉冲幅度分析器。



单晶和多晶衍射

- 对强度恒定的射线, 只规定下限而上限不加限制 (即道宽无限大) 进行脉冲计数, 即积分测量。
- 当下限值自零附近开始逐步增加, 此时可以进行积分测量, 得到信号幅度大小的分布曲线, 称积分分布曲线。
- 当采用小道宽 (如用最大阈值的1/100), 而下限值自零附近开始逐步增加, 此时进行的脉冲计数测量叫微分测量或脉冲幅度分析。

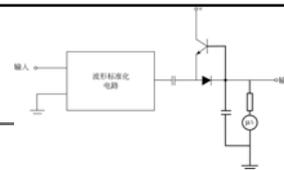


单晶和多晶衍射

- 测量记录系统
- 技术率表

X射线强度以脉冲计数率表示 (每秒脉冲数, cps)。即单位时间输出的平均脉冲数, 直接决定于检测器在单位时间接收的光子数。

如检测器量子效率为100%, 而系统 (放大器和脉冲幅度分析器等) 无漏计, 每秒脉冲数即每秒光子数。



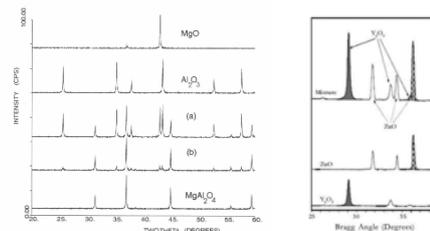
- 频率~电压线性变换电路, 将随机输入脉冲平均计数率转换为与之成正比的直流电压模拟值, 用mV记得到衍射曲线。
- 脉冲序列 → 波形标准化电路 → 每个脉冲有相等的幅度 V_i → T、D 构成的晶体管泵电路 → 给积分RC电路的电容以同样的电荷
- 所以, 电容器C的电压 V_0 (或通过漏电阻R的电流) 正比于单位时间作用在输入端的脉冲平均数目N, $V_0 = C \cdot R \cdot N \cdot V_i$ 。记录 V_0 或R直接用计数率 (脉冲数/秒) 为单位来刻度。

X射线衍射技术的应用

- 物相分析
物质: 元素组成 + 如何组成 (即物相或结构)
如 SiO_2 , 存在石英、方石英、鳞石英、白硅石和无定形等多种物相。
- 分析依据:
 - 布拉格方程: $2d \sin \theta = n \lambda$
 - 衍射强度: $I = I_0 \cdot K \cdot |F|^2 \cdot V$
- * d 值与 a_0 、 b_0 、 c_0 、 α 、 β 、 γ 相关, 决定衍射方向;
- * $|F|^2$ 与晶体结构相关, 决定衍射强度;

X射线衍射技术的应用

- * 混合物图谱为其组成各物相的简单叠合。



X射线衍射技术的应用

- 定性物相分析
- 待鉴别样品的X射线谱图，与已知相标准数据比较：
- 图谱直接比较法
 - 数据对比法：PDF卡片
 - 软件检索：PDFWIN

X射线衍射技术的应用

- 粉末衍射卡的内容及其索引
- 由ICDD (International Centre for Diffraction Data) 编纂的《粉末衍射卡片集》(PDF)
 - 1942年ASTM与美国晶体学会联合出版，第一版ASTM卡片。

54-1139									
(NH ₄) ₂ AlF ₆ ·2H ₂ O									
dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl	dÅ
4.9948	1	100	2.2461	11	400				
4.1824	100	011	2.1899	3	212,214				
3.5271	29	111	2.1696	1	410				
2.7517	5	111	2.1009	5	104				
4.5770	53	002	2.0829	<1	133				
4.0177	4	012	2.0707	2	304				
3.8013	43	120	2.0606	3	033				
3.6740	47	202	2.0550	5	124				
3.3920	54	121	2.0429	9	041,330				
3.0798	22	122	2.0055	5	232,223				
2.9944	<1	300	1.9978	14	233,413				
2.9276	<1	313	1.9799	3	420				
2.8829	29	311,202	1.9699	3	141				
2.8206	25	310	1.9417	10	153				
2.7880	33	122	1.9288	8	331				
2.7745	44	221	1.8993	4	240,241				
2.7255	14	212	1.8783	2	124				
2.7064	5	213	1.8673	<1	204				
2.6850	23	212	1.8564	1	324,421				
2.5697	<1	113	1.8474	2	423				
2.5396	<1	311	1.8371	4	115				
2.5153	3	133	1.8215	6	214,242				
2.3889	12	132	1.8012	1	134				
2.3803	12	004	1.7883	10	105				
2.2701	1	302,123	1.7690	<1	034,233				

X射线衍射技术的应用

- 第1部分表示面间距和相对强度
- 第2部分为三根最强衍射线的的面间距和相对强度
- 第3部分为试样的最大面间距和相对强度；
- 第4部分 物相的化学式和名称。右上角标号★表示数据高度可靠；○表示可靠性较低；无符号者表示一般；!表示已指数化和估计强度，但不如有符号的卡片可靠；有c表示数据为计算值。
- 第5部分所用实验条件

54-1139									
(NH ₄) ₂ AlF ₆ ·2H ₂ O									
dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl	dÅ
4.9948	1	100	2.2461	11	400				
4.1824	100	011	2.1899	3	212,214				
3.5271	29	111	2.1696	1	410				
2.7517	5	111	2.1009	5	104				
4.5770	53	002	2.0829	<1	133				
4.0177	4	012	2.0707	2	304				
3.8013	43	120	2.0606	3	033				
3.6740	47	202	2.0550	5	124				
3.3920	54	121	2.0429	9	041,330				
3.0798	22	122	2.0055	5	232,223				
2.9944	<1	300	1.9978	14	233,413				
2.9276	<1	313	1.9799	3	420				
2.8829	29	311,202	1.9699	3	141				
2.8206	25	310	1.9417	10	153				
2.7880	33	122	1.9288	8	331				
2.7745	44	221	1.8993	4	240,241				
2.7255	14	212	1.8783	2	124				
2.7064	5	213	1.8673	<1	204				
2.6850	23	212	1.8564	1	324,421				
2.5697	<1	113	1.8474	2	423				
2.5396	<1	311	1.8371	4	115				
2.5153	3	133	1.8215	6	214,242				
2.3889	12	132	1.8012	1	134				
2.3803	12	004	1.7883	10	105				
2.2701	1	302,123	1.7690	<1	034,233				

X射线衍射技术的应用

- 第6部分 物相的结晶学数据
- 第7部分 物相的光学性质数据
- 第8部分 化学分析、试样来源、分解温度、转变点、热处理、实验温度等
- 第9部分 面间距、相对强度和干涉指数

54-1139									
(NH ₄) ₂ AlF ₆ ·2H ₂ O									
dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl	dÅ
4.9948	1	100	2.2461	11	400				
4.1824	100	011	2.1899	3	212,214				
3.5271	29	111	2.1696	1	410				
2.7517	5	111	2.1009	5	104				
4.5770	53	002	2.0829	<1	133				
4.0177	4	012	2.0707	2	304				
3.8013	43	120	2.0606	3	033				
3.6740	47	202	2.0550	5	124				
3.3920	54	121	2.0429	9	041,330				
3.0798	22	122	2.0055	5	232,223				
2.9944	<1	300	1.9978	14	233,413				
2.9276	<1	313	1.9799	3	420				
2.8829	29	311,202	1.9699	3	141				
2.8206	25	310	1.9417	10	153				
2.7880	33	122	1.9288	8	331				
2.7745	44	221	1.8993	4	240,241				
2.7255	14	212	1.8783	2	124				
2.7064	5	213	1.8673	<1	204				
2.6850	23	212	1.8564	1	324,421				
2.5697	<1	113	1.8474	2	423				
2.5396	<1	311	1.8371	4	115				
2.5153	3	133	1.8215	6	214,242				
2.3889	12	132	1.8012	1	134				
2.3803	12	004	1.7883	10	105				
2.2701	1	302,123	1.7690	<1	034,233				

X射线衍射技术的应用

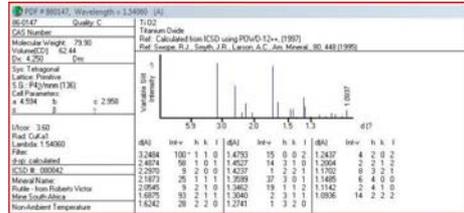
54-1139									
(NH ₄) ₂ AlF ₆ ·2H ₂ O									
dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl	dÅ
4.9948	1	100	2.2461	11	400				
4.1824	100	011	2.1899	3	212,214				
3.5271	29	111	2.1696	1	410				
2.7517	5	111	2.1009	5	104				
4.5770	53	002	2.0829	<1	133				
4.0177	4	012	2.0707	2	304				
3.8013	43	120	2.0606	3	033				
3.6740	47	202	2.0550	5	124				
3.3920	54	121	2.0429	9	041,330				
3.0798	22	122	2.0055	5	232,223				
2.9944	<1	300	1.9978	14	233,413				
2.9276	<1	313	1.9799	3	420				
2.8829	29	311,202	1.9699	3	141				
2.8206	25	310	1.9417	10	153				
2.7880	33	122	1.9288	8	331				
2.7745	44	221	1.8993	4	240,241				
2.7255	14	212	1.8783	2	124				
2.7064	5	213	1.8673	<1	204				
2.6850	23	212	1.8564	1	324,421				
2.5697	<1	113	1.8474	2	423				
2.5396	<1	311	1.8371	4	115				
2.5153	3	133	1.8215	6	214,242				
2.3889	12	132	1.8012	1	134				
2.3803	12	004	1.7883	10	105				
2.2701	1	302,123	1.7690	<1	034,233				

X射线衍射技术的应用

- PDF卡索引
- 字母索引：英文名称第一个字母
- 哈氏数值索引：20° < 90°的三强线的d值及其相对强度
- 芬克无机物索引：八强线，少于8根以0.00补足
- d₁d₂d₃ d₂d₃d₁ d₃d₁d₂形式出现3-6次。
- d₁d₂d₃ d₄d₅d₆ d₇d₈
- d₂d₃d₄d₅d₆ d₇d₈d₁
- d₃ d₄d₅d₆ d₇d₈d₁d₂的形式出现8次
- 应用实例：自学，知道如何查找即可

X射线衍射技术的应用

- 软件检索
 - 一般X射线衍射仪均附有相关软件，根据图谱给出可能的物相，人工判定。
- 脱机检索软件 PDFWIN



X射线衍射技术的应用

- X射线衍射物相定量分析
 - 衍射强度与物相含量的关系
 - 假定晶粒粒度足够细小，取向随机；样品对X射线完全透明，此时：

$$I = I_0 \cdot K \cdot |F|^2 \cdot V$$

即同条件下，晶体的任一衍射线强度与实际参加衍射的晶粒总体积V成正比，所以：

$$I = I_0 \cdot K' \cdot V$$

K'为包含|F|^2在内的系数，取决于实验条件及晶体结构，对于指定某一衍射线且同一实验条件下为常数。

X射线衍射技术的应用

- 对含多物相样品，若某一组成物相i的体积分数为 f_i ，则i相的某一衍射线(hkl)的衍射强度 $I_i(hkl)$ ：

$$I_i(hkl) = I_0 \cdot K' \cdot V \cdot f_i$$

如纯物相i的hkl线强度为 $I_{i,p}(hkl)$ ，则

$$I_{i,p}(hkl) = I_0 \cdot K' \cdot V$$

所以

$$I_i(hkl) = I_{i,p}(hkl) \cdot f_i$$

X射线衍射技术的应用

- 考虑吸收：
 - 衍射仪条件下，吸收的影响仅于试样本身的总吸收性质和被测定物相的吸收性质有关，与 θ 无关，可以推导出定量分析基本公式：

$$I_i(hkl) = I_{i,p}(hkl) \cdot \frac{\mu_i^*}{\mu^*} \cdot x_i$$

式中“平均质量吸收系数”定义为：

$$\bar{\mu}^* = \sum_{j=1}^n (x_j \cdot \mu_j^*)$$

X射线衍射技术的应用

$$\bar{\mu}^* = \sum_{j=1}^n (x_j \cdot \mu_j^*)$$

- 某组分i的某衍射线(hkl)的强度 $I_i(hkl)$ ，一般并不正比于该相物质所占的重量分数 x_i ，因为样品的“平均质量吸收系数”是样品组成的函数，称为**基体效应**。

X射线衍射技术的应用

- 比强度法：内标方程

含n相样品中某物相i的含量，若样品中先掺入已知量的参考物s作为第(n+1)个相，仍以 x_i 表示掺入s后的样品中物相i的重量百分数，则内标方程为：

$$I_s(h_i k_i l_i) = I_{i,p}(h_i k_i l_i) \cdot \frac{\mu_s^*}{\mu^*} \cdot x_s$$

$$\frac{I_i(hkl)}{I_s(h_i k_i l_i)} = k_i \cdot \frac{x_i}{x_s}$$

其中 $k_i = \frac{I_{i,p}(hkl)}{I_{s,p}(h_i k_i l_i)} \cdot \frac{x_i}{x_s}$ 称为物质i对于s的比强度。

X射线衍射技术的应用

- 比强度 $k_i = \frac{I_{i,p}(hkl)}{I_{s,p}(h_i k_i l_i)} \cdot x_i$

决定于物质*i*和参考物*s*本身的组成和结构，**与样品的总吸收性质无关。**

- 比强度*k*类似于比热、比重，物相*i*的比强度*k_i*以参考物*s*的*I_s(h_ik_il_i)*为参照，表示物相*i*的某一条衍射线的强度。
- 实验时需加参考物解决基体效应，又称基体冲洗法。

X射线衍射技术的应用

- 比强度法：外标方程

含*n*个物相的多相样品，如各组成物相均有一衍射线其比强度能够被测定，且在该样品中这些衍射线的强度分别为*I₁*，*I₂*，*I₃*，...，*I₁*，...，*I_n*，使用公式

$$I_i(hkl) = I_{i,p}(hkl) \cdot \frac{\mu_{i,p}^*}{u} \cdot x_i$$

其中任一相*i*的重量分数*x_i*的表达式为方程组：

$$x_1 = \frac{I_1}{k_1'} \cdot \frac{k_1'}{I_1} \cdot x_i \quad x_2 = \frac{I_2}{k_2'} \cdot \frac{k_2'}{I_2} \cdot x_i \quad , \quad , \quad , \quad x_n = \frac{I_n}{k_n'} \cdot \frac{k_n'}{I_n} \cdot x_i$$

其中 $k_i' = I_{i,p} \cdot \mu_{i,p}^*$

X射线衍射技术的应用

- 方程组左右相加，又*x₁* + *x₂* + ... + *x_i* + ... + *x_n* = 1，同时以比强度*k*替代*k'*，可得外标方程

$$x_i = \frac{\frac{I_i}{k_i}}{\sum_{j=1}^n \frac{I_j}{k_j}}$$

无需先将参考物掺入，只需**事先测定样品各组分物相对某一共同参考物的比强度**即可。

X射线衍射技术的应用

- 参考比强度 *I* / *I_{col}*
- JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)协会规定：

刚玉 (α - Al₂O₃) 为参考物质

以各物相的最强线对于刚玉的最强线的比强度 *I* / *I_{col}* 为“参考比强度”(RIR)

并将RIR数据收入PDF卡片中。

还有推荐**红锌矿 (ZnO)**，**金红石 (TiO₂)**，**Cr₂O₃**以及**CeO₃**等作为参考物质以供选择，对于不同参考物质的RIR，均可换算成相对于刚玉的RIR。

X射线衍射技术的应用

- 比强度法必须有比强度数据，即必须有被测定物相的纯样品（所谓标准样品）。无法得到可纯样品？

$$I_i(hkl) = I_{i,p}(hkl) \cdot \frac{\mu_{i,p}^*}{u} \cdot x_i$$

- 无标样法、吸收/衍射直接定量法、微量直接定量法和Compton 散射校正法等，不如比强度法应用普遍。
- X射线衍射物相定量方法由于衍射强度一般较弱，对量少的或吸收系数大的物相不灵敏，一般最低检出限不会优于1%。

X射线衍射技术的应用

- 晶胞参数的精确测定
- 理论依据：晶面间距
布拉格方程

已知 λ，hkl，2θ，
即可计算？

立方晶系： $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$

正方晶系： $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ 或者 $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2(c/a)^2}}$

六方晶系： $\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$

正交晶系： $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

单斜晶系： $\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$

三斜晶系： $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} [S_1 h^2 + S_2 k^2 + S_3 l^2 + 2S_4 hk + 2S_5 hl + 2S_6 kh]$

$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$

$S_1 = b^2 c^2 \sin^2 \alpha \quad S_2 = a^2 c^2 \sin^2 \beta \quad S_3 = a^2 b^2 \sin^2 \gamma$

$S_4 = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$

$S_5 = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$

$S_6 = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$

X射线衍射技术的应用

- 误差来源:

测角仪加工精度、几何调整误差
 试样放置误差: 表面与测角仪轴不重合
 峰位测定误差
 平板试样误差: 非与聚焦圆重合的弯曲样品
 透射误差: 衍射线非严格由表面射出
 入射X射线轴向(垂直)发散
 实验条件(扫描速度, 时间常数等)
 温度及其他物理因素

X射线衍射技术的应用

- 误差来源:

加工精度提高, 单色器, 步进扫描及计算机的应用, 使衍射仪法精度达到5~10万分之一, 取代了德拜法。

X射线衍射技术的应用

- 衍射线角位置(峰位)的确定

微分布拉格方程: $\sin \theta = \lambda / 2d$ 可得
 $\cos \theta \Delta \theta = -\lambda \Delta d / 2d^2$
 $\Delta d / d = -\text{ctg} \theta \Delta \theta$
 对于立方晶系: $\Delta a / a = -\text{ctg} \theta \Delta \theta$

X射线衍射技术的应用

- $\Delta d / d = -\text{ctg} \theta \Delta \theta$
- 高角区衍射, $\Delta \theta$ 不变时 Δd 值较小;
 $\theta \rightarrow 90^\circ, \Delta d \rightarrow 0;$

当 $\Delta \theta = 0.01^\circ$ 时, 对于不同衍射角的晶面所引入的 d 值测定的相对误差 $\Delta d / d$

θ (度)	10	20	40	60	80
$\Delta d / d$ (%)	0.099	0.048	0.021	0.010	0.003

X射线衍射技术的应用

- 高角区衍射的衍射角对晶体 d 值的变化更加敏感。所以, 原则上尽可能使用高角度衍射线的数据。在测定时, 需选择适当射线波长, 使样品能在背射区域内有强度较高的线条可供测量。

当 $\Delta d / d = 0.001$ 时, 不同衍射角的衍射线的位移 $2\Delta\theta$

θ (度)	$-2\Delta\theta$ (度)	线的位移 (mm) (对于 57.3mm 的 Debye 相机)	CuK α_1 -CuK α_2 双重线间的间距 (2 θ 度)
10	0.020	0.01	0.05
20	0.042	0.02	0.10
40	0.096	0.05	0.24
60	0.198	0.10	0.49
80	0.650	0.325	1.61

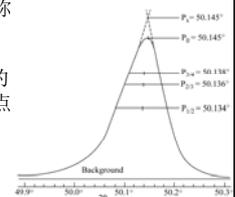
X射线衍射技术的应用

- (1) 峰值法和切线法

原始数据经平滑和背底扣除, 由于光源的发散及仪器因素, 任一峰都有一定的宽度, 一般不对称或不完全对称

峰值法: P_0 点

切线: 在衍射峰的两翼最接近直线的部分, 各引一条延长线, 以它们交点的 2θ 位置为峰位 (P_x 点)。适用于峰形较对称, 较窄的衍射峰。



X射线衍射技术的应用

(2) 抛物线拟合法

抛物线法：找到近似顶点及左右间距相等的两个点，此三点就抛物线函数拟合。一般用于宽而弥散峰的峰位。

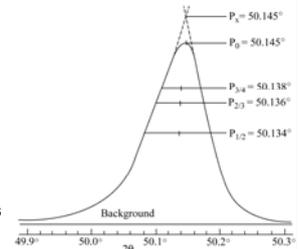
X射线衍射技术的应用

(3) 弦中点和弦中线法

弦中点法：以衍射峰的半高宽（在背景线以上衍射峰高度的一半处之峰宽）之中点（点 $P_{1/2}$ ）为峰位。

或以峰高2/3处宽度的中点或3/4峰高处宽度的中点（点 $P_{2/3}$ 和点 $P_{3/4}$ ）为峰位。

连接上述三点相交于P，弦中线法。



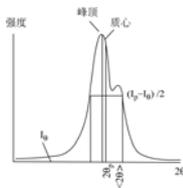
X射线衍射技术的应用

(4) 质心法

以背景线之上整个衍射峰面积之质心 2θ 为峰位，重心的 2θ 记为 $\langle 2\theta \rangle$ ，定义为

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int 2\theta \cdot I_{2\theta} d(2\theta)}{\int I_{2\theta} d(2\theta)}$$

式中 $I_{2\theta}$ 为 2θ 处扣除背景的衍射强度。



X射线衍射技术的应用

(5) 倒数法：软件处理，一级或二级倒数法

原则上**峰位可从数据的一级导数符号从正变负的位置来确定**；或者从数据的**二级导数负区绝对值最大点的位置来确定**。

软件算法：峰位按二级导数负区绝对值最大来确定；取最大值点及左右相邻的各3个点、共7个点通过抛物线拟合曲线后，内插法求抛物线顶点的位置，作为峰位来提高峰位 2θ 的读出精度。

X射线衍射技术的应用

误差处理：衍射角测量的系统误差

(1) 用标准物质进行校正

晶胞参数被精确测定过的“标准”物质。

掺入被测样品，参数比较求 2θ 校正值，不能获得比标准物质更准确的数据。

X射线衍射技术的应用

误差处理：衍射角测量的系统误差

(2) 实验测量的组织及适当的数据处理方法

精细校验仪器和特别精确的实验条件

晶胞参数修正方法

$$\Delta d / d = -\text{ctg } \theta \Delta \theta$$

$$\theta \rightarrow 90^\circ, \Delta d \rightarrow 0;$$

通过外推求出接近 90° 时 θ 数据。

X射线衍射技术的应用

- 对立方晶系，晶胞参数 a_0 的实验值 a_θ 包含有系统误差 Δa_θ ：

$$\Delta a_\theta = E(\theta)$$

- 已证明：

对于Debye 法，

$$E(\theta) \propto [(\cos^2 \theta / \sin \theta) + (\cos^2 / \theta)]$$

对于衍射仪法，

$$E(\theta) \text{ 近似} \propto \cos^2 \theta \text{ 或 } \cos \theta \cdot \text{ctg} \theta$$

- 由每个已知(hkl) 衍射线的 θ 值可计算得到一个 a_θ ，
 $a_\theta = a_0 + E(\theta)$

X射线衍射技术的应用

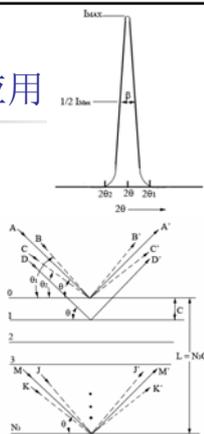
- 将实验得到的各 a_θ 值（尽可能用高角区数据）对 $E(\theta)$ 作图，应在一条直线附近，外推至 $E(\theta) = 0$ ，即 $\theta = 90^\circ$ 时得到的 a_θ 值应该等于或者最接近真实值 a_0 。
- 对于其它晶系，通常不使用图解法外推，解析法求出当 $\theta = 90^\circ$ 时的实验值。

X射线衍射技术的应用

- 晶粒尺度与微观应力测定

某亚晶块，沿基矢 a 、 b 、 c 方向上有 $N_1 \times N_2 \times N_3 = N$ 个晶胞参与衍射，设反射面垂直于基矢 c ，该晶体有 N_3 层反射晶面。

当X射线偏离 $\Delta \theta$ 入射，相邻晶面反射产生附加周相差。反射晶面并非无穷多个，这些方向的散射线不能完全相消。



X射线衍射技术的应用

$$I = 0 \quad 2\theta_1 \quad 2\theta_2$$

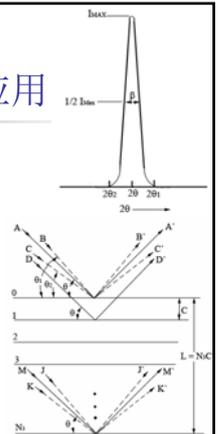
$\Delta \theta$ 偏离到 θ_1 、 θ_2 方向入射时，第一层晶面的 BB' 、 CC' 线束

和

第 N_3 层晶面对应的 JJ' 、 KK' 线束

累积光程差为 $(N_3 \pm 1) \lambda$

这样使得晶体**正中间那层晶面**沿 θ_1 、 θ_2 方向反射线，正好与第一层晶面的 BB' 、 CC' 线束差 $1/2$ 个波长而相消，使得上下部分各层的反射依次对应相消。



X射线衍射技术的应用

- 可近似认为：

$$\beta = (2\theta_1 - 2\theta_2) / 2 = \theta_1 - \theta_2$$

θ_1 、 θ_2 角入射的累积光程差为：

$$2L \sin \theta_1 = (N_3 + 1) \lambda$$

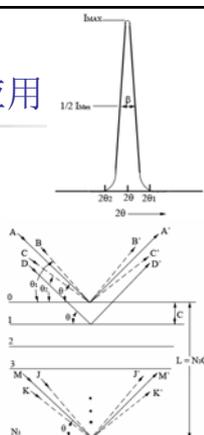
$$2L \sin \theta_2 = (N_3 - 1) \lambda$$

相减可得：

$$L \sin(\theta_1 - \theta_2) = \lambda$$

即

$$2L \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda$$



X射线衍射技术的应用

- θ_1 、 θ_2 偏离 θ 很小，可认为

$$\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta$$

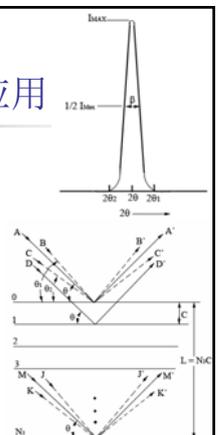
$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \approx \frac{\theta_1 - \theta_2}{2}$$

所以

$$2L \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos \theta = \lambda$$

$L = N_3 C$ ，最终得到**谢乐公式**

$$\beta = \frac{\lambda}{N_3 C \cos \theta} = \frac{\lambda}{L \cos \theta}$$



X射线衍射技术的应用

- 谢乐公式的一般形式： $\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$
- 如谱线为高斯型，晶块为小立方体，由干涉函数可推导出 $K = 0.94$

X射线衍射技术的应用

- 微观应力（点阵畸变）的宽化效应

由于显微应力（点阵畸变）导致同一(HKL)在样品不同区域的 d_{hkl} 不同，导致衍射峰在 $2\theta \pm \Delta 2\theta$ 范围内宽化。

畸变量 $\varepsilon = \Delta d / d$ 服从统计规律，且无方向性，峰对称宽化，峰位无变化。

布拉格方程取对数再微分得：

$$\Delta \theta = -\operatorname{tg} \theta \cdot \frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{tg} \theta \cdot \varepsilon$$

X射线衍射技术的应用

- 采用 2θ 座标，只考虑绝对值大小，衍射峰宽度：

$$\beta = 2(\Delta 2\theta) = 4\varepsilon \cdot \operatorname{tg} \theta$$

X射线衍射技术的应用

- 几种线形宽化及其关系
- 物理宽化：晶粒细化及点阵畸变
- 几何宽化：衍射仪光源尺寸、发散、平板样品的聚焦、接受狭缝大小及仪器调整精度，即以其宽化。
- 一般以条件相同情况测量标样，测得衍射线形的峰宽定为以其宽度。

X射线衍射技术的应用

- 仪器宽化线形函数 $g(x)$

如果晶体衍射线形由纯物理宽化因素决定，按物理宽化函数 $f(x)$ 分布，则待测样品的实测线形函数 $h(x)$ 为 $g(x)$ 和 $f(x)$ 函数的卷积合成：

$$h(\eta) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x)f(\eta - x)dx$$

- 假定 $g(x)$ 在 $f(x)$ 影响下仅进一步增宽，并不改变此线的积分强度。
- 可将 $g(x)$ 曲线划分为窄条面积元，按 $f(x)$ 展宽而保持面积不变，展宽后叠加即可得 $h(x)$ 。

X射线衍射技术的应用

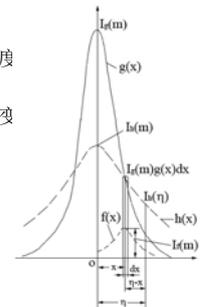
- 设 B 为待测样品积分宽度（综合宽度）
 b 为标准样品衍射积分宽度（仪器宽度）
 β 为物理宽化积分宽

小面积元 $I_g(m) g(x)dx$ 按 $f(x)$ 展开后面积不变
若展开后的小峰峰值强度为 $I_f(m)$ ，则应

$$I_f(x) \int f(x)dx = I_g(m)g(x)dx$$

所以

$$I_f(m) = \frac{I_g(m)g(x)dx}{\int f(x)dx}$$



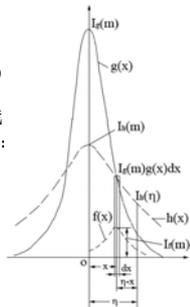
X射线衍射技术的应用

- 此时距坐标原点 η 处 $f(x)$ 线的强度为

$$I_f(\eta) = I_g(m) f(\eta - x) = \frac{I_g(m) g(x) dx}{\int f(x) dx} \cdot f(\eta - x)$$

- 将 $g(x)$ 各面积元经物理展宽后的各 $f(x)$ 线形，强度叠加可得 $h(x)$ 。 $\eta = 0$ 强度极大：

$$I_h(m) = \frac{I_g(m) \int g(x) f(-x) dx}{\int f(x) dx}$$



X射线衍射技术的应用

- $h(x)$ 与 $g(x)$ 峰形面积应相等

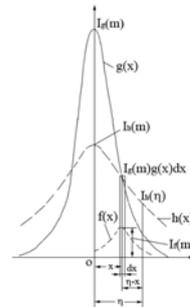
$$I_g(m) \int g(x) dx = I_h(m) \cdot B$$

$$\text{故 } B = \frac{I_g(m) \int g(x) dx}{I_h(m)}$$

$$\text{于是 } B = \frac{\int g(x) dx \cdot \int f(x) dx}{\int g(x) f(x) dx}$$

根据积分宽度定义

$$B = \frac{\beta \cdot b}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(x) f(x) dx}$$



X射线衍射技术的应用

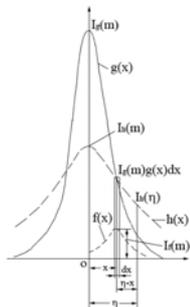
- 同理可认为物理宽化函数 $f(x)$ 是晶粒细化增宽函数 $M(x)$ 和点阵畸变增宽函数 $N(x)$

的卷积合成：

$$f(\eta) = \int_{-\infty}^{+\infty} M(x) N(\eta - x) dx$$

同理

$$\beta = \frac{m \cdot n}{\int_{-\infty}^{+\infty} M(x) N(x) dx}$$

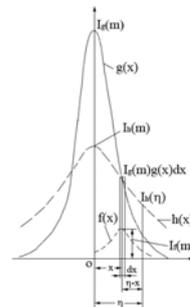


X射线衍射技术的应用

- 真实峰宽的测定
- K_{α} 双线增宽及分离

实验衍射峰是 K_{α_1} 和 K_{α_2} 双重线，低角度区域严重重叠，仅在高度角区域才能分离。

Rachinger 分离法： K_{α_1} 和 K_{α_2} 的重叠为简单代数相加，衍射线的强度比大约是 2:1；对于指定晶面，其各自衍射角之差为已知，因此可将 K_{α_2} 强度从双重线强度数据中简单扣除，求得“纯” K_{α_1} 线的衍射数据。



X射线衍射技术的应用

- 仪器宽化和物理宽化的分离
近似函数法、Voigt函数法等

