

# 第七章

## **X**射线衍射原理与应用



# 引言

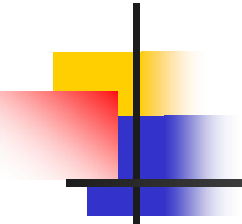
- 利用X射线研究晶体结构中的各类问题，主要是利用X射线的基本性质-晶体衍射现象。
- X射线衍射的根源是  
X射线的相干散射

- 晶体所产生的衍射花样都反映出**晶体内部原子分布的规律**。概括地讲，一个衍射花样的特征由两个方面组成：一是**衍射线在空间的分布规律**（称为**衍射几何**），另一是**衍射线束的强度**。
- 衍射几何由晶胞的大小、形状和位向决定。
- 衍射线的强度则取决于原子在晶胞中的位置、数量和种类。

A diagram illustrating the relationship between diffraction patterns and crystal structure information. It consists of two rectangular boxes connected by a double-headed arrow. The left box is labeled '衍射花样' (Diffraction Pattern) in red text. The right box is labeled '晶体内部结构信息（由两方面决定）' (Crystal internal structure information (determined by two aspects)) in blue text. Above the arrow, the word '反映' (Reflect) is written in red. Below the arrow, the word '决定' (Determine) is written in blue.
- X射线衍射理论所要解决的中心问题：**在衍射现象与晶体结构之间建立起定性和定量的关系。**

- 那么晶体的哪些要素对X射线衍射产生影响呢？为此，有须对晶体几何学作一简单介绍。
- 晶体几何学：范围很广，在此只讨论最简单的问题：
  1. 晶体中的原子是如何排列及其排列方式的表示方法！
  2. 不同排列方式会给X射线衍射结果带来什么样的影响。





## 第一节

# 晶体几何学简介

## 第一节 晶体几何学简介

- **晶体**：原子、离子或分子在三维空间按一定周期性重复排列所构成的固体物质。
- 不同的晶体，原子、离子或分子的排列方式各不相同，呈现出各种不同的性质。
- **晶体**：有**单晶**、**多晶**、**微晶**、**纳米晶**等。但并不是所有固体都是晶体。
- **非晶体**(amorphous)：原子排列不规则，**近程有序**而**远程无序**的无定性体。如**玻璃**就是**非晶体**。
- **单晶体**：整个晶体中原子按一定周期性重复排列的。
- **多晶体**：许多小单晶按不同取向聚集而成的晶体物质。



# 一、空间点阵（1）

## 1. 阵点（lattice point）

**结构基元：**晶体中的原子、离子、分子或其基团在三维空间中作有规则的重复排列，作为基本结构单元的原子、离子或其基团称为**结构基元**。

**阵点：**为反映晶体中原子排列周期性。用一个几何点表示一个**结构基元**，此几何点称为“**阵点**”或“**结点**”。

- 点阵中任一阵点：都具有完全相同的**几何环境**与**物理化学环境**，即**阵点应是等同环境的点**。



# 一、空间点阵 (2)

## 2. 空间点阵 (space lattice)

将相邻结点按一定的规则用线连接，便构成了空间点阵(space lattice)或晶体点阵，简称点阵。

## 3. 单位点阵或单胞：

整个空间点阵可由一个最简单的六面体在三维方向上重复排列而得。

称此六面体为单位点阵(unit lattice)或单胞(unit cell)或晶胞。

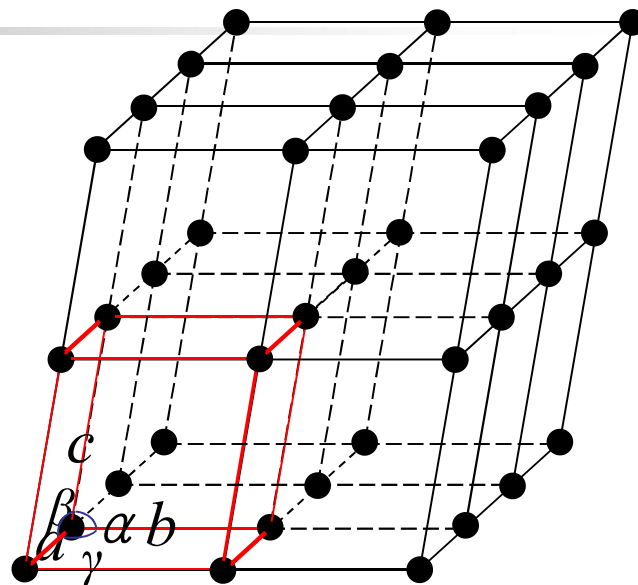
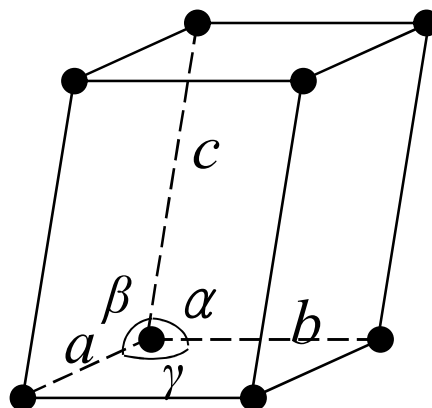


图2-1 空间点阵示意图



单位点阵或单胞 (晶胞)



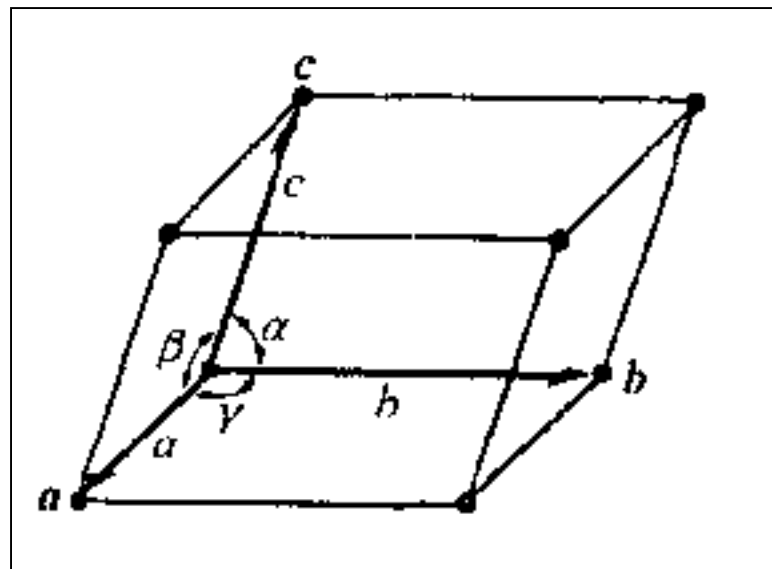
## 一、空间点阵 (3)

### 4. 基本矢量 (单位矢量) :

- 任取一结点为坐标原点，并在空间三方向上选取重复周期 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ 。矢量 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ 称为基本矢量或基矢。由3个基矢构成的平行六面体称为单位晶胞或单胞。

### 5. 点阵参数或晶格常数:

- 单胞大小和形状: 用3个基矢长度 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ 及相应夹角 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 来表示。
- $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ 以及 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 称为点阵参数或晶格常数(lattice constant或lattice parameter)。



## 二、晶系

- 按照点阵的对称性，晶体划分为七种晶系。每个晶系最多可包括 4 种点阵。
- 1848年，法国晶体学家布拉菲（Bravais.M.A）推导证实了七种晶系中总共可有14种点阵，称此为“布拉菲点阵”。

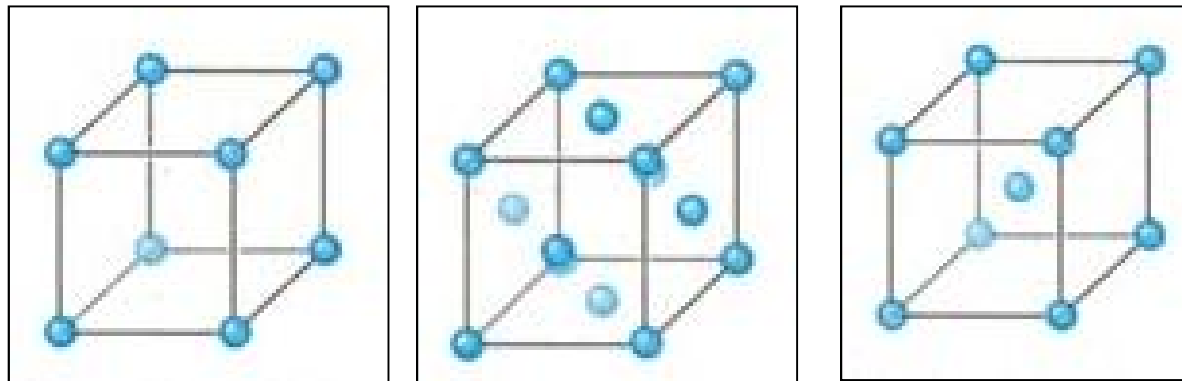
晶 系		点 阵 常 数	
立 方	cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
正 方	tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
斜 方	orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
菱 方	Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
六 方	hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
单 斜	monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
三 斜	triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

### 三、布拉菲点阵 (1)

#### ■ 1. 立方晶系： (cubic)

$$a = b = c$$

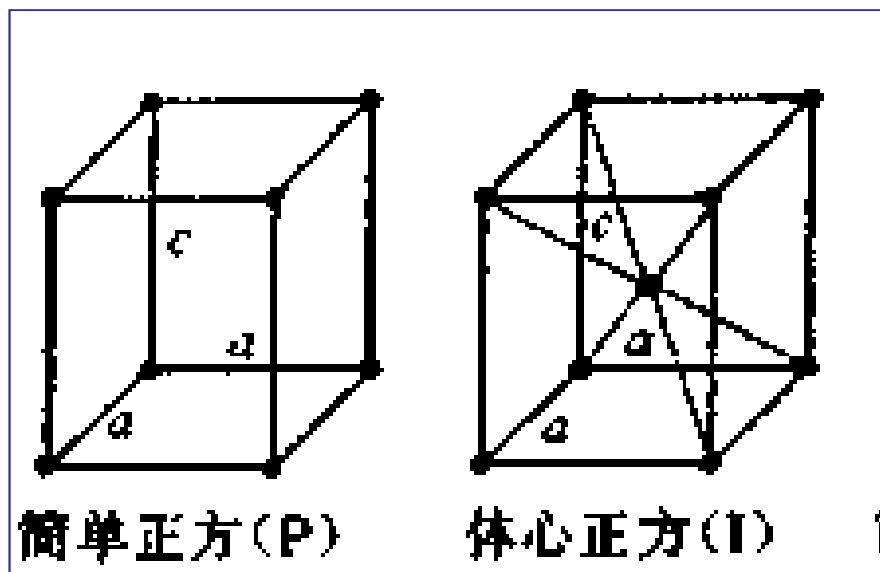
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



#### ■ 2. 正方晶系 (四方) (tetragonal)

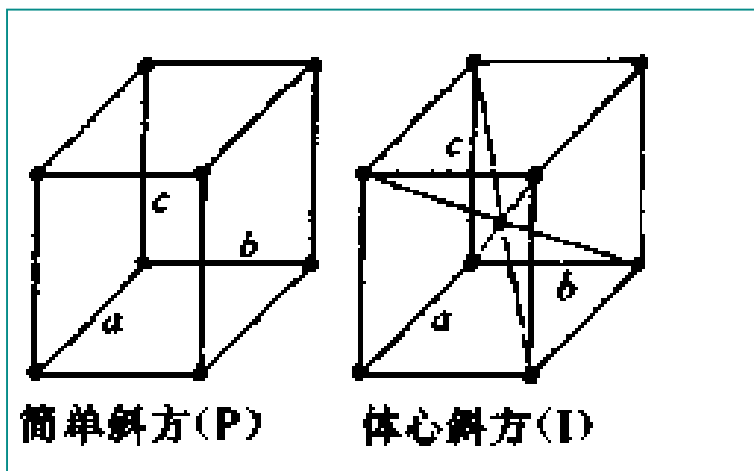
$$a = b \neq c$$

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



### 三、布拉菲点阵 (2)

- 3. 斜方晶系: (正交) (orthorhombic)  $a \neq b \neq c$



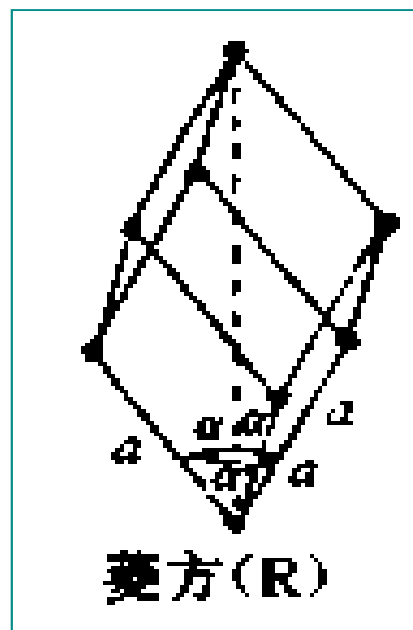
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

- 4. 菱方晶系: (三方)

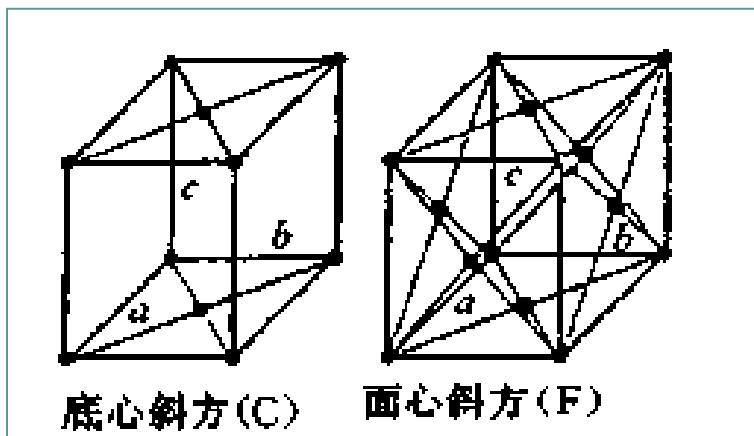
(rhombohedral)

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

$$a = b = c$$



简单菱方



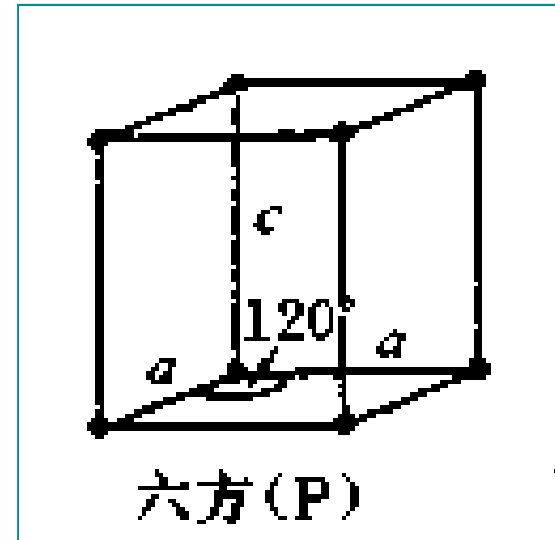
### 三、布拉菲点阵 (3)

#### ■ 5. 六方晶系: (hexagonal)

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

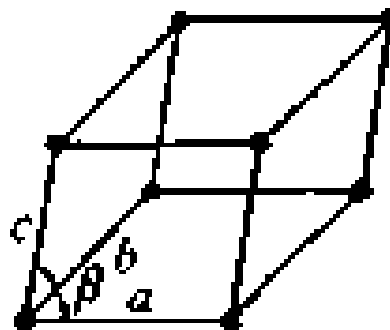
简单六方



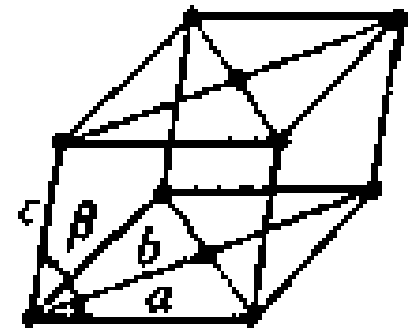
#### ■ 6. 单斜晶系: monoclinic

$$a \neq b \neq c$$

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



简单单斜(P)



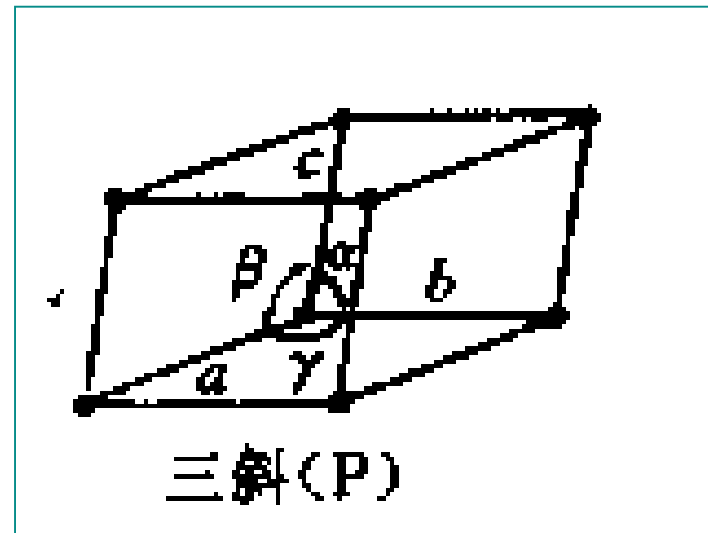
底心单斜(C)

### 三、布拉菲点阵（4）

- 7. 三斜晶系：（triclinic）

$$a \neq b \neq c$$

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



- 七种晶系特点：所有结点均位于单胞的角上。



### 三、布拉菲点阵（5）

晶 系	点阵常数	布拉菲点阵	点阵符号	阵点数	结点坐标
立 方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方	P	1	000
		体心立方	I	2	000 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
		面心立方	F	4	000 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
正 方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单正方	P	1	000
		体心正方	I	2	000 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
斜 方	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单斜方	P	1	000
		体心斜方	I	2	000 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
		底心斜方	C	2	000 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
		面心斜方	F	4	000 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

表2-1 七个晶系及其所属的布拉菲点阵

### 三、布拉菲点阵（6）

晶 系	点阵常数	布拉菲点阵	点阵符号	阵点数	结点坐标
菱 方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单菱方	R	1	000
六 方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$	简单六方	P	1	000
单 斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	简单单斜	P	1	000
		底心单斜	C	2	$000 \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
三 斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三斜	P	1	000

表2-1 七个晶系及其所属的布拉菲点阵

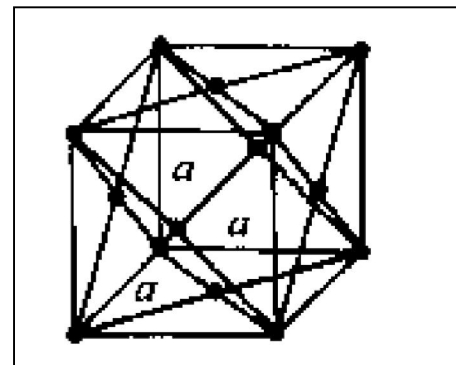




## 四、单胞结点数 $N$

- 一个单胞的结点数 $N$ 可由下式计算：

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8}$$



$N_i$  — 单胞内结点数，位于单胞内部，完全属于该单胞；

$N_f$  — 单胞面上结点数，结点位于单胞面上，属于两单胞；

$N_c$  — 单胞角上结点数，位于单胞角上，属于8个单胞。



## 五、单胞的选择原则及结点坐标

- 对同一点阵，**单胞的选择原则**：“两多一小”
- 1) **最能反映点阵对称性**，基矢长度相等的要**多**；
- 2) 三个方向基矢为 $90^\circ$ 角要**多**； 3) 晶胞体积要**最小**。
- 由这些条件选择出的晶胞，其几何关系、计算公式最简单，称为**布拉菲 (Bravais.M.A) 晶胞**。
- **单胞中结点坐标的表示原则为**：  
以单胞的任一顶点为**坐标原点**，以与原点相交的三个棱边为**坐标轴**，用点阵参数(a、b、c)为**度量单位**。显然，单胞顶点的坐标为000。
- 复杂点阵的某些结点的向量，其分量未必是单位向量的整数倍。如：体心的结点坐标为 $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ 。



## 六、晶体结构与空间点阵（1）

- **晶体结构**和**空间点阵**：既不同又相互关联的。
- **晶体结构**：物质实体（原子、离子或基团）在空间的周期性排列。其种类繁多且复杂。
- **空间点阵**：从晶体结构中抽象出来的几何点在空间按周期性排列的无限大的几何图形，**空间点阵只有14种**（即**14种布拉菲点阵**）。
- **晶体结构可表示为：**
- **空间点阵 + 结构基元**  $\longrightarrow$  **晶体结构**。
- 1. **完全相同的一种原子组成的晶体**：原子排列与点阵重合，此点阵就是“**晶格**”。（如**纯金属**）



## 六、晶体结构与空间点阵 (2)

2. **多种原子构成晶体：**各结构基元中相同原子都可构成相应的点阵。因此，每种晶体都有其特有的晶体结构。
3. **不同种类晶体具有不同的结构基元，但可具有同种类型的空间点阵。**如：NaCl、KCl、LiCl等。  
如：以下**三种不同的晶体结构，同属于一种布拉菲点阵。**

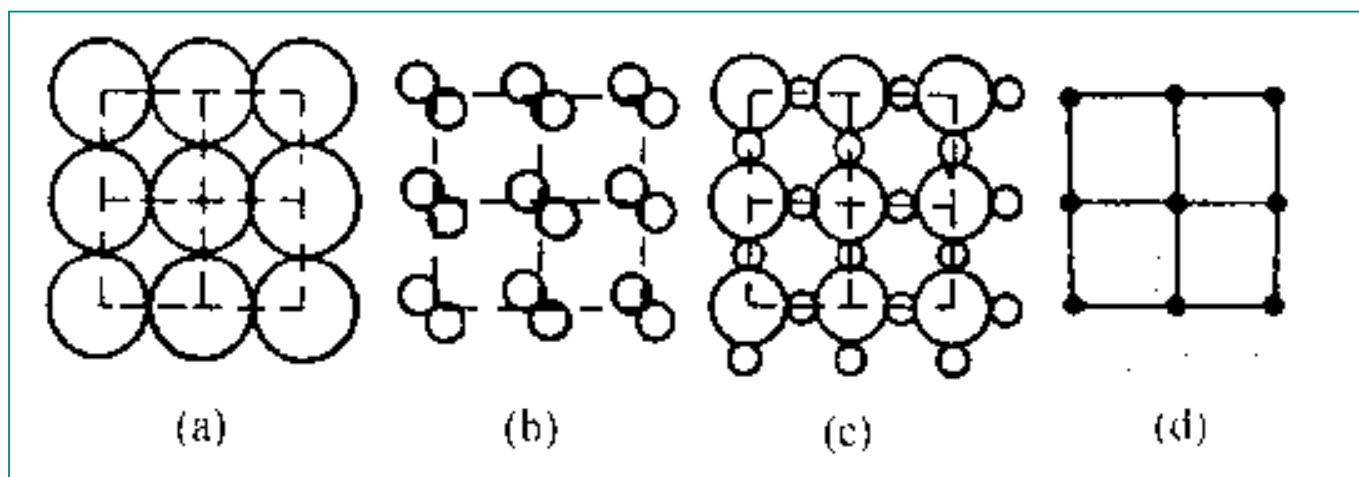


图2-4 晶体结构与空间点阵的关系



## 七、常见金属的晶体结构

- **单质金属**：晶体结构最简单，原子处在布拉菲点阵的结点上而形成（密排六方晶体除外）。
- **常见的金属晶体结构**：
  1. **面心立方（fcc）**：银、铝、金、铂、铜、镍、 $\gamma$ -铁等；
  2. **体心立方（bcc）**：铬、钨、钼、钽、铌、钒、 $\alpha$ -铁等；
  3. **密排六方（hcp）**：镉、镁、锌、 $\alpha$ -钛、 $\alpha$ -钴等；
  4. **菱方结构**：铟、铋、汞等；
  5. **正方结构**：铀、 $\beta$ -锡等；
  6. **斜方结构**：镓、 $\alpha$ -铈等。

## 八、晶体学指数（一）

### （一）晶面指数（Miller指数）

- 晶体点阵可在任意方向上分解为相互平行一组阵点平面。
  1. 同一取向阵点平面：相互平行、间距相等、阵点排布相同。
  2. 不同取向阵点平面：阵点排布特征各异。
- 在晶体学上，称这阵点平面为“晶面”。
- 习惯用（**hkl**）来表示一组晶面，称为“晶面指数”或米勒（Miller.W.H）指数。
- 其中，**h**、**k**、**l**是晶面在三个坐标轴上截距倒数的互质比。

## 八、晶体学指数（二）

### 晶面指数求法

1. 求晶面与三坐标轴截距；
2. 用轴单位量度截距所得的整数倍；
3. 取倒数；
4. 再化成互质整数比；
5. 加上圆括号得  $(hkl)$ 。

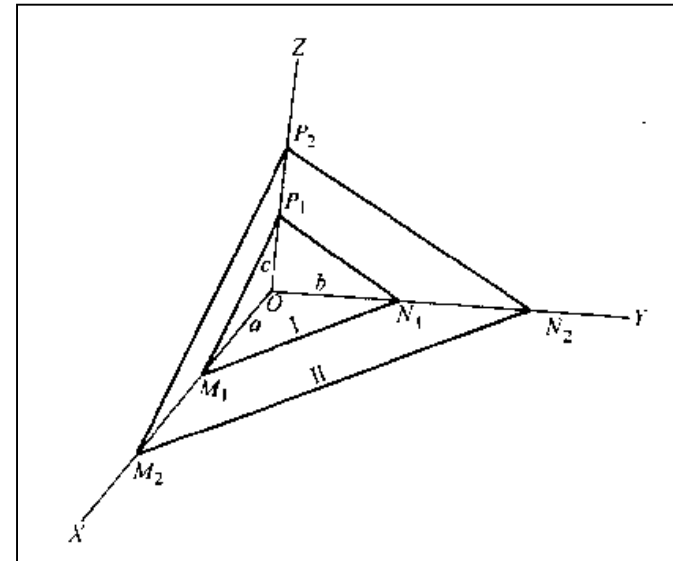
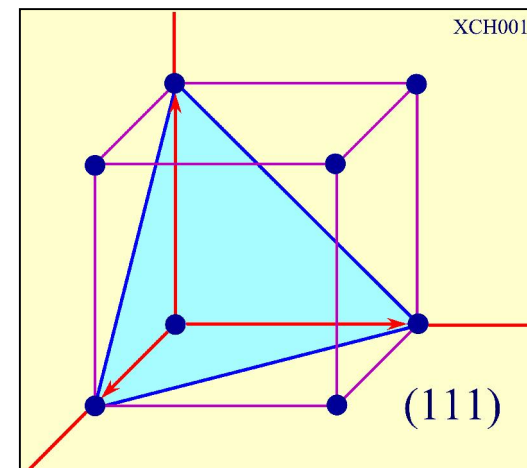
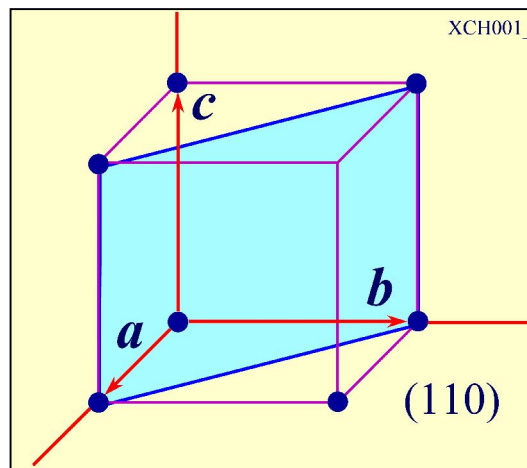
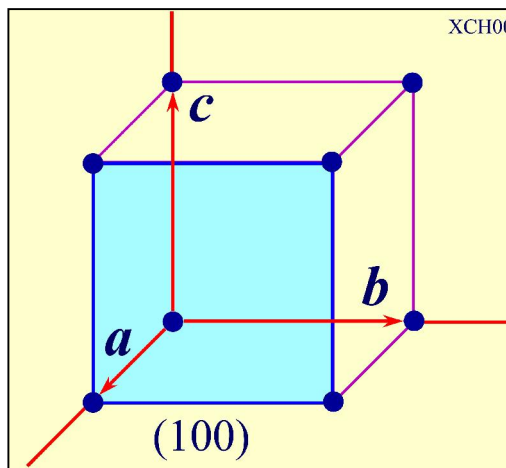


图2-3 晶面指数的导出图

- 一般地，已知晶面中任三点的坐标，即可求出该平面的晶面指数。

## 八、晶体学指数（三）

- **低指数晶面**：原子密度大，晶面间距  $d$  也较大，在X射线衍射中有较大的重要性。
- 如：(100)、(110)、(111) 等。

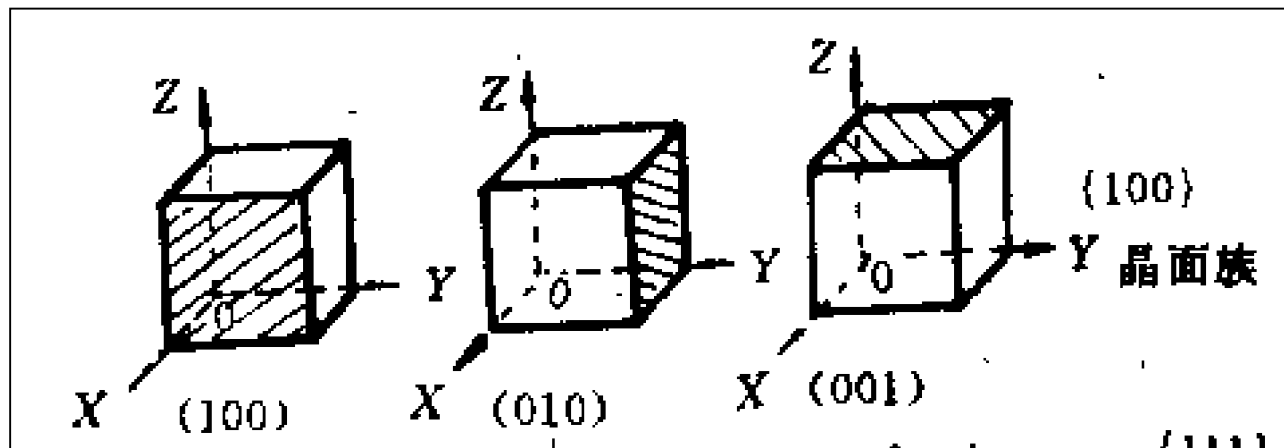


立方晶系中常见的晶面及其Miller指数



## 八、晶体学指数（四）

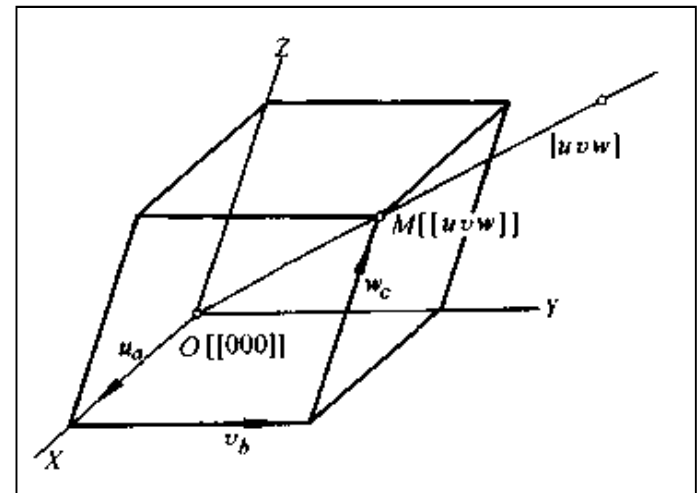
- **等同晶面**：晶面间距相等、晶面上阵点的排列规则、分布密度完全相同的晶面。
- **晶面族**：某晶面指数 ( $hkl$ ) 代表一组相互平行的同位向晶面。而那些**等同晶面**虽位向不同，但可归同一晶面族，用符号 **$\{hkl\}$** 表示。
- $\{100\}$ 晶面族：(100)、(010)、(001)、(-100)、(0-10)、(00-1)等六个等同晶面。



## 八、晶体学指数（五）

### ■ （二）晶向指数

- **晶向**：晶体点阵可在任一方向分解为互相平行的结点直线组，结点等距离地分布在这些直线上，位于一条直线上的结点构成一个**晶向**。
- 同一**晶向**上结点分布完全相同，不同方向的直线组：其结点分布各异；
- **晶向**用**晶向指数** $[uvw]$ 来表示，其中 $u$ 、 $v$ 、 $w$ 三个数字是晶向矢量在坐标系各轴上的矢量分量经等比例化简而得出。



## 八、晶体学指数（六）

- **晶向指数确定方法：**
- 在OP上任一结点O作为坐标原点；
- 把另一结点P的坐标经等比例化简；
- 按X、Y、Z轴顺序写在 [ ] 内；
- 则[uvw]即为OP的**晶向指数**。
- 已知晶体中任二点坐标  $(X_1 \ Y_1 \ Z_1)$  及  $(X_2 \ Y_2 \ Z_2)$ ，则过此二点的直线指数即可确定。分别为相应坐标差的最小整数比即为**晶向指数**。

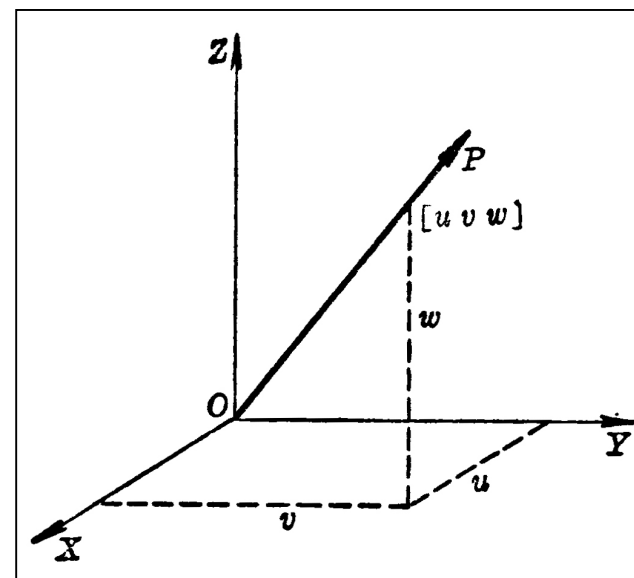


图3-5 晶向指数的确定

$$(X_2 - X_1) : (Y_2 - Y_1) : (Z_2 - Z_1) = u : v : w$$

## 八、晶体学指数（七）

- **晶向族**：晶体中原子排列相同，但空间位向不同的所有晶向归为同一**晶向族**，用  $\langle uvw \rangle$  表示。
- 同一晶向族中不同晶向的指数，数字组成相同。
- 已知一个晶向指数后，对 $\pm u$ 、 $\pm v$ 、 $\pm w$ 进行排列组合，就可得出此晶向族所有晶向的指数。如
- $\langle 111 \rangle$  晶向族共有 8个不同的晶向。  
[111]、[-111]、[1-11]、[11-1]、[-1-11]、[1-1-1]、  
[-11-1]、[-1-1-1]。
- $\langle 110 \rangle$  晶向族：共有6个不同的晶向。  
[100]、[010]、[001]、[-100]、[0-10]、[00-1]
- $\langle 110 \rangle$  晶向族共有12个不同的晶向。

## 八、晶体学指数（八）

### ■ （三）六方晶系的晶面指数：

#### ■ 1、三轴制表示法：

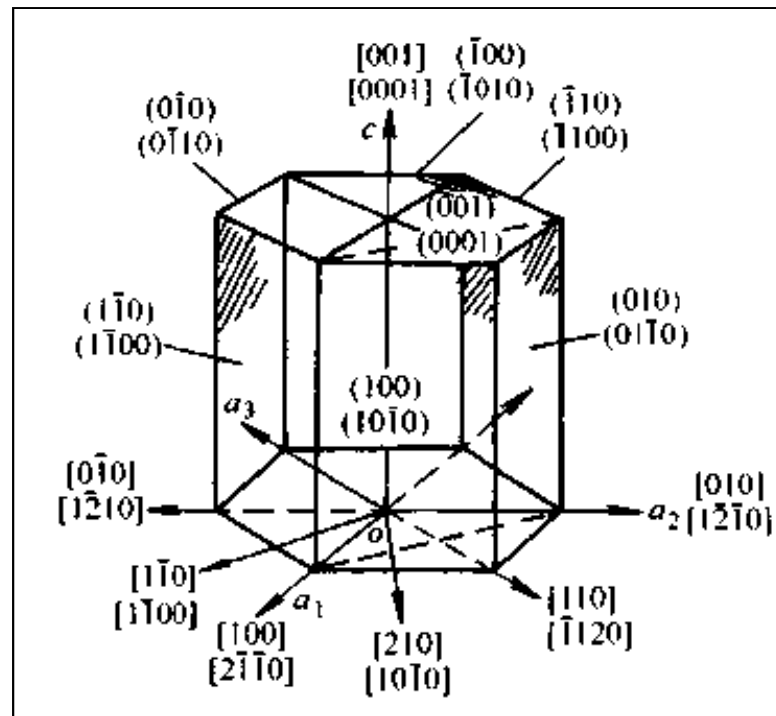
- 用三个指数标定其晶面和晶向。  
即取 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $c$ 作为坐标轴（ $a_1$ 、 $a_2$ 夹角 $120^\circ$ ）。

- **缺点：**不能显示晶体的六次对称及等同晶面和晶向关系。

- 如：**等同晶面**（六个柱面）

$(100)$     $(010)$     $(-110)$ 、  
 $(-100)$     $(0\bar{1}0)$     $(1\bar{1}0)$

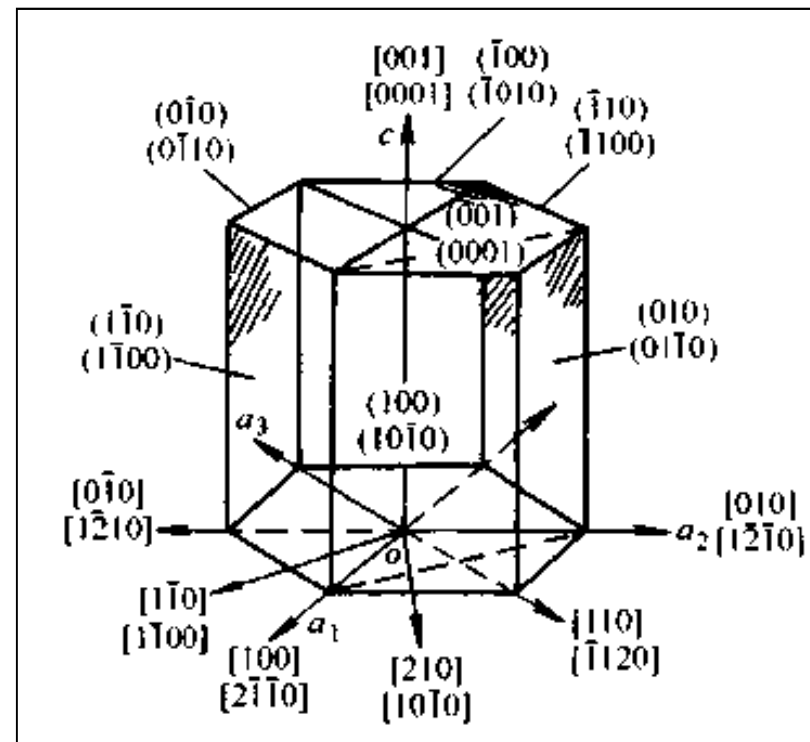
- $\{100\}$  与  $\{110\}$  为**等同晶向**



## ■ 2、四轴制表示法：

- 取 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  坐标轴，其夹角互为 $120^\circ$ ， 再选与三轴垂直的 $c$ 轴，则晶面指数用（ $hki$ ）表示。

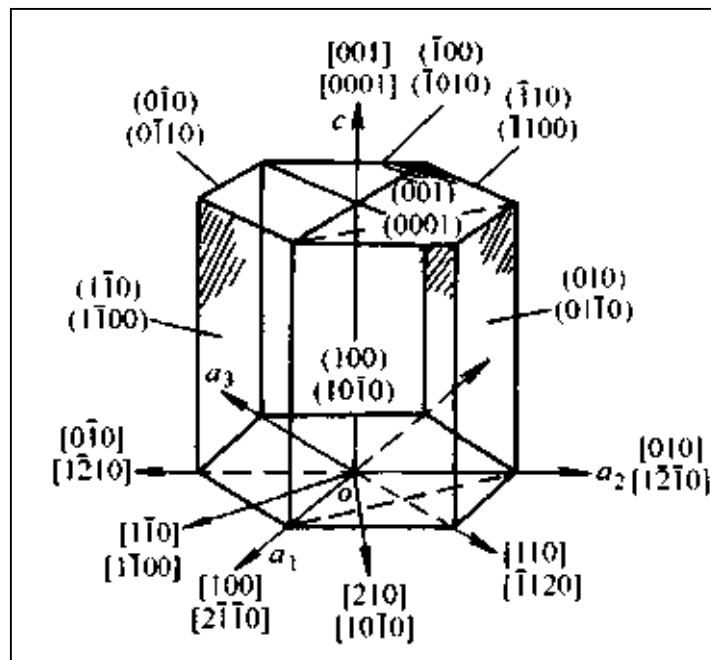
- 等同的六个柱面指数：  
 $(10\bar{1}0)$     $(01\bar{1}0)$   
 $(\bar{1}100)$     $(\bar{1}010)$   
 $(0\bar{1}10)$     $(1\bar{1}00)$ ，  
 便具明显等同性，归入  
 $\{1\bar{1}00\}$  晶面族。



- 在四轴制中，前三个指数只有两个是独立的，其关系：

$$i = -(h + k)$$

- 因第三个指数由前两个指数求得，故可略去成  $(hk \cdot l)$ 。





#### ■ （四）六方晶系的晶向指数：

■ 四轴制中，晶向指数用 $[uvw]$ 表示，其中  $t = -(u+v)$ 。

#### ■ 晶向指数确定方法：

- 1、从原点出发，沿平行于四个晶轴方向依次移动，最后到达欲确定的方向上的点。
- 2、移动时需选择适当路线，使沿 $a_3$ 轴移动距离等于沿 $a_1$ 、 $a_2$ 移动距离之和但方向相反。
- 3、将上述距离化成最小整数，加上方括号，即可成 $[uvw]$ 。



- **六方晶系晶向指数确定方法：**
- 四轴制确定晶向指数，不如确定晶面指数那么简单、直观。在三轴制中确定晶向指数是很容易的。
- 通常作法：先求出三轴制晶向指数，利用三轴制和四轴制晶向指数间关系，换算出四轴晶向指数。
- 三轴晶向指数[UVW]和四轴晶向指数[uvw]之间的关系：

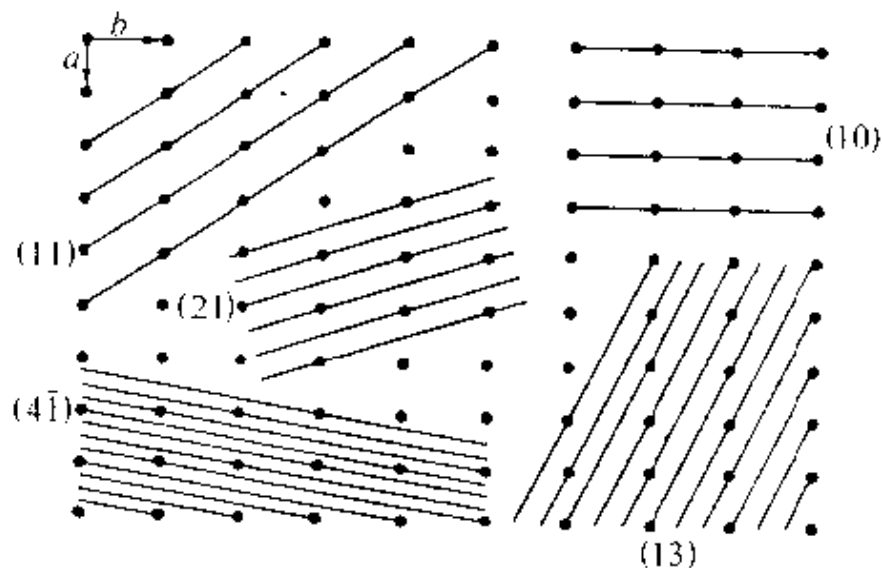
$$\begin{aligned}U &= u - t, \\V &= v - t, \\W &= w\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}u &= \frac{2}{3}U - \frac{1}{3}V, \\v &= \frac{2}{3}V - \frac{1}{3}U \\t &= -\frac{1}{3}(U + V) \\w &= W\end{aligned}$$

- **简单点阵的晶面间距的计算公式：**
- 晶面间距：指两相邻晶面间的垂直距离。 $d_{(hkl)}$ 表示。
- 一般规律是，晶面指数越小，晶面间距  $d$  越大，晶面结点密度越大，其X射线衍射强度越大，其衍射峰越易出现。
- 晶面间距  $d$  在X射线分析中是十分重要的。

- 在二维情况下的晶面指数与面间距的定性关系如图，
- 在三维情况下也完全相同。



- 立方晶系的面间距:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

- 正方晶系:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{1}{c^2}}}$$

- 斜方（正交）晶系:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

- 六方晶系:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

## 晶面夹角的计算公式:

- **晶面夹角:** 用晶面法线间夹角表示。以下公式也可计算晶向与晶面、晶向间的夹角。

- 立方晶系: 
$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$$

- 正方晶系: 
$$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \sqrt{\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}}}$$

- 六方晶系: 
$$\cos \varphi = \frac{\frac{4}{3a^2} [h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1)] + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{4}{3a^2} (h_1^2 + h_1 k_1 + k_1^2) + \frac{l_1^2}{c^2}} \sqrt{\frac{4}{3a^2} (h_2^2 + h_2 k_2 + k_2^2) + \frac{l_2^2}{c^2}}}$$



---

## 第二节 布拉格方程

# X射线衍射原理 (1)

- **1. 波的干涉：**振动方向相同、波长相同的两列波叠加，将在某些固定区域产生**加强或减弱**。
- **干涉加强的必要条件：**相位相同或波程差为波长整数倍。
- **X射线在晶体中的相干散射**也应基本满足这些条件

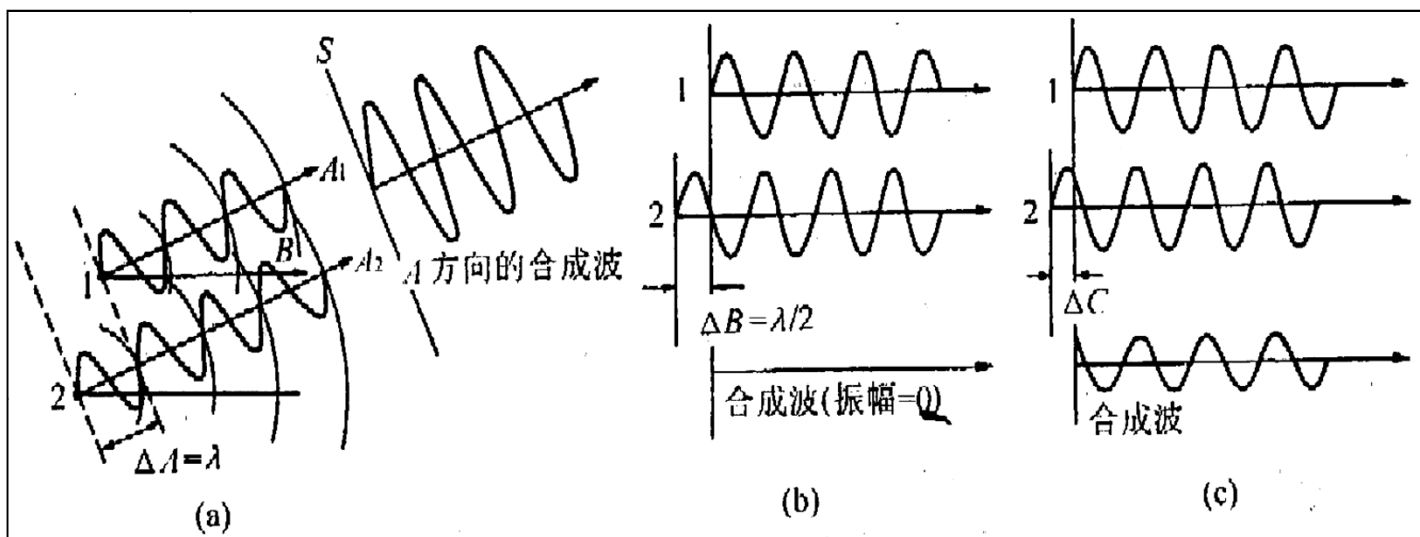


图2-10 波的合成示意图

## X射线衍射原理（2）

2. **X射线在晶体中的相干散射**还需作以下近似或假设：

- a. X射线是平行光，且只有单一波长（单色）；
- b. 电子皆集中在原子中心；
- c. 原子不作热振动，即假设原子间距无任何变化。

- **X射线照射晶体**  $\longrightarrow$  内层电子受迫振动产生相干散射  
 $\longrightarrow$  原子内各电子散射波干涉形成**原子散射波**。
- 晶体内各原子呈周期排列，故**各原子散射波**间位相固定，则在**某些方向上**发生**相长干涉**，即形成了**衍射波**。
- **X射线衍射本质**：**晶体中各原子相干散射波叠加（合成）**。



## X射线衍射原理（3）

- **1912年**，**德国物理学家劳埃**指出：若在某方向获得衍射干涉加强，须满足**劳埃方程**，即在**晶体中三个相互垂直方向上**，**相邻原子散射线的波程差为波长的整数倍**。
- 晶体由平行原子面组成，**衍射线**是由原子面的衍射线叠加而得。其中一部分干涉加强，而大部分被抵消。
- 因此，**晶体对X射线的衍射**：可视为晶体中某些原子面对X射线的**“反射”**。
- 将**衍射看成“反射”**，是导出**布拉格方程**的基础。这一方程首先由**英国物理学家布拉格**在**1912年**导出。





# 一、布拉格方程导出

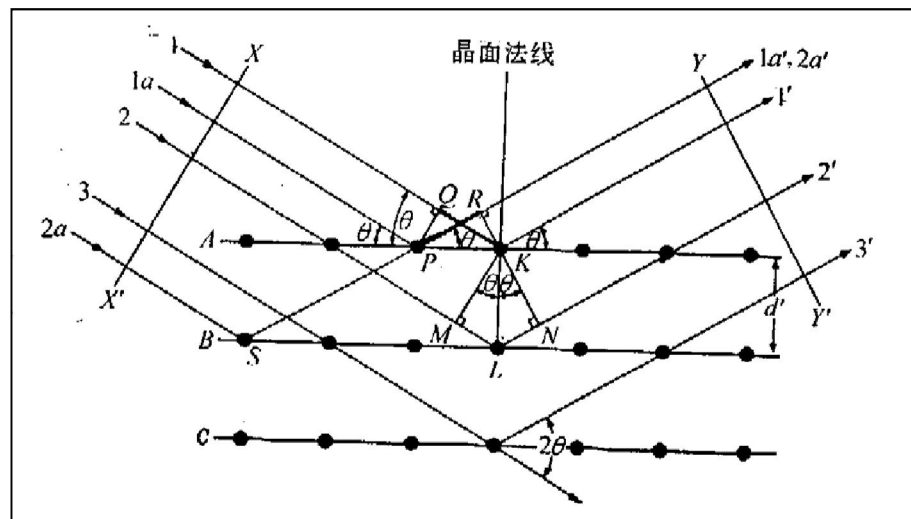
波1和2分别被K、L原子散射，波程差为：

$$ML + NL = d' \sin \theta + d' \sin \theta = 2d' \sin \theta$$

若波程差为波长的整数倍，即

$$2d' \sin \theta = n\lambda (n = 1, 2, 3, \dots) \quad \text{则散射波干涉互相加强。}$$

上式就是**布拉格方程**  
(Bragg' law)，它是X射线衍射的最基本的定律。



# 一、布拉格方程导出

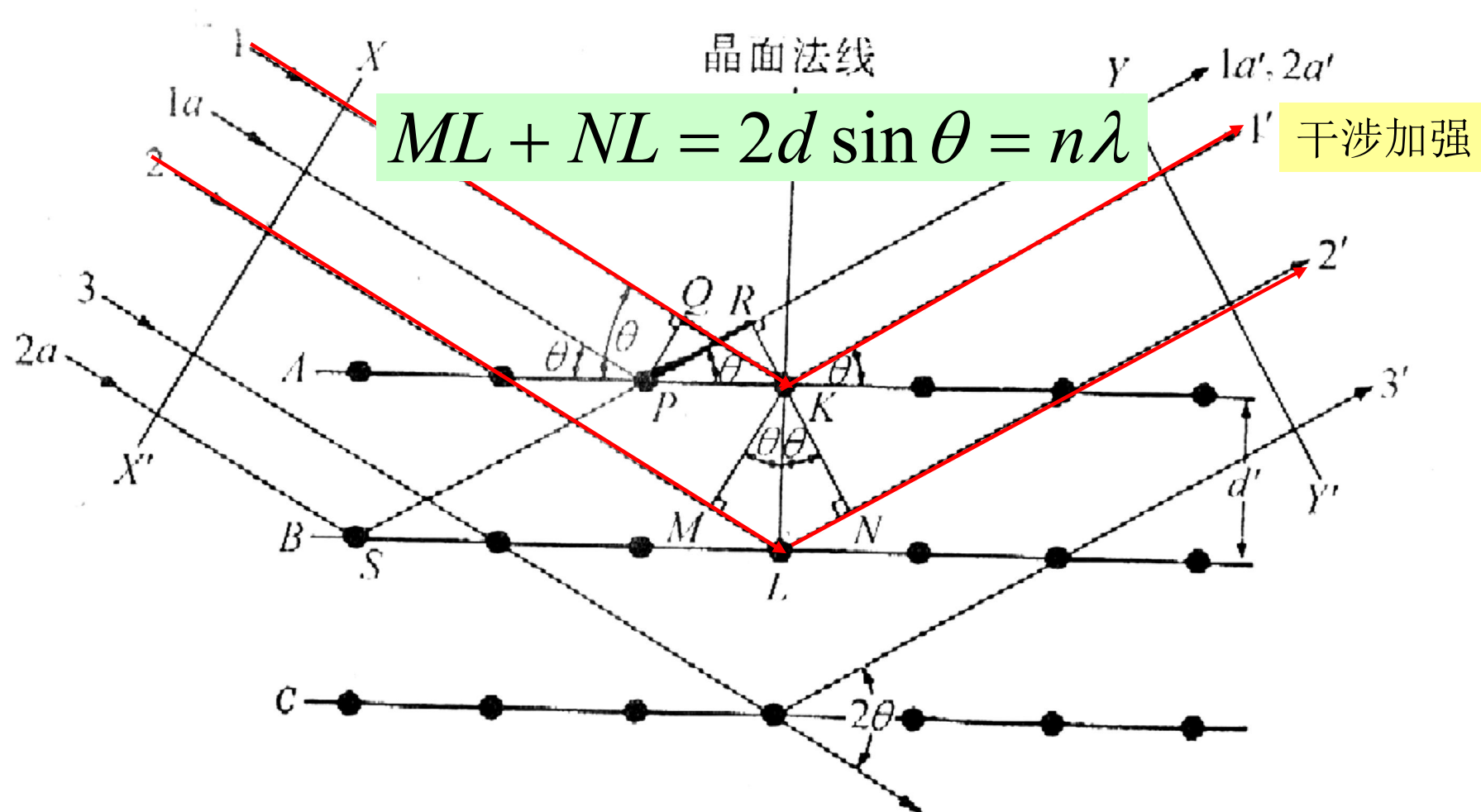


图2-11 晶体对X射线的衍射



# 相长干涉与相消干涉

■ 布拉格方程:  $2d \sin \theta = n\lambda (n = 1, 2, 3, \dots)$

① 凡满足布拉格方程的晶面上所有原子散射波：位相相同，相互干涉，振幅加强。则与入射线成 $2\theta$ 角方向，衍射线干涉加强，称“相长干涉”。

② 其它方向：散射波振幅抵消，强度减弱或为零，称“相消干涉”。

- $\theta$  —— 为入射线与晶面的夹角，称为布拉格角或掠射角。
- $2\theta$  —— 入射线与衍射线间夹角称为“衍射角”。

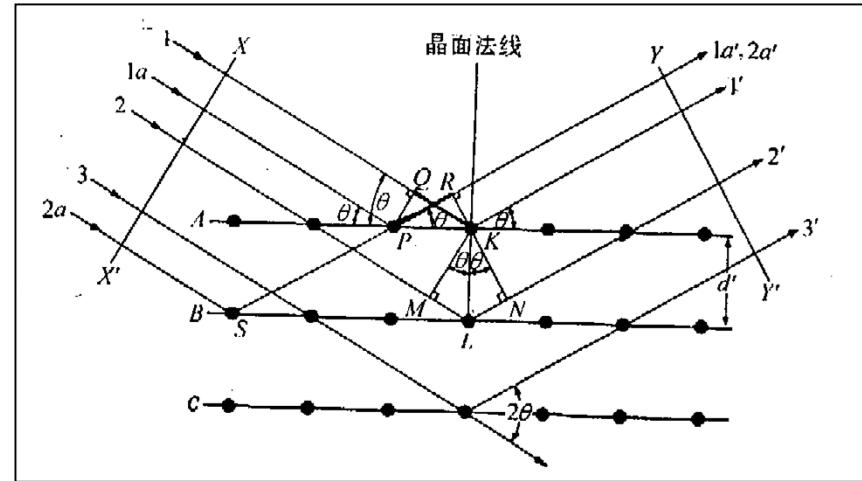


# 反射级数 $n$

反射级数：

■ 布拉格方程：

$$2d \sin \theta = n\lambda (n = 1, 2, 3, \dots)$$



$n$  为整数、称为**反射级数**（order of reflection）。

- **反射级数  $n$** ：数值上为相邻两平行晶面反射出的X射线束，其波程差用波长去度量所得的整份数。
- **$n=1$ ，一级反射**，波1'和2'波程差为波长的一倍；  
 **$n=2$ ，二级反射**，波1'和3'波程差为波长的两倍；  
 .....以此类推。



# “衍射”和“反射”的区别（1）

- X射线衍射和光的镜面反射异同。

## 1. 相似处：

入射束、反射束、反射面法线处同一平面；入射角=反射角。  
故也称 X 射线衍射为 X 射线反射(reflection)。

## 2. 相异处：有四个方面本质区别。

- a. X射线衍射：由入射线在晶体中所经路程上的所有原子散射波干涉的结果；  
光的反射：在极表层上产生，且仅在两介质界面上。



## “衍射”和“反射”的区别（2）

- b. **X射线衍射**只在**满足布拉格定律**的若干个特殊角度上产生（**选择性反射**）；**光的反射**：可在任意角度。
- c. 光镜面反射效率近100%；而**X射线衍射强度却很弱**。
- d. **X射线衍射的反射角**不同于光的反射角；**X射线衍射的入射线与反射线的夹角永远是 $2\theta$** 。

**X射线衍射**由晶体中**大量原子（内层电子）**参与散射的结果。**原子的周期性排列**，使得衍射线必然反映着晶体结构的特征。





## 二、布拉格方程的讨论

# 布拉格方程的讨论

布拉格方程:  $2d \sin \theta = n\lambda (n = 1, 2, 3, \dots)$

- **布拉格方程**: 描述了“选择反射”的规律, 联系了晶面间距 (**d**)、掠射角 ( **$\theta$** )、反射级数 (**n**) 和**X**射线波长 ( **$\lambda$** ) 的相互关系。
- **布拉格方程**只是发生衍射的“必要条件”而非“充分条件”。
- **衍射线实质**: 各原子面在反射方向上的散射线干涉加强的结果。  
因此, 在材料衍射分析中, “反射”与“衍射”等同使用。





## (一) 选择反射

- 根据 $2d \sin \theta = \lambda$ ，当波长 $\lambda$ 一定时，变量只有 $d$ 和 $\theta$ 。
- 不同的晶面 $d \rightarrow$ 有不同的 $\theta$ 。
- X射线在晶面上的所谓“反射”，实质上是所有受X射线照射原子（包括表面和晶体内部）的散射线干涉加强而形成。
- 而且，只有在满足布拉格方程的某些特殊角度下才能“反射”，是一种有选择的反射。

## (二) 干涉指数 (1)

### 1. 干涉指数:

- 布拉格方程  $2d'\sin\theta = n\lambda$  表示面间距为  $d'$  的  $(hkl)$  晶面上产生了  $n$  级衍射，但关心的不是级数。为此引入干涉面与干涉指数概念。

- 布拉格方程改写成:  $2(d/n)\sin\theta = \lambda$

表示面间距为  $d/n$  实际存在或不存在假想晶面的一级反射。

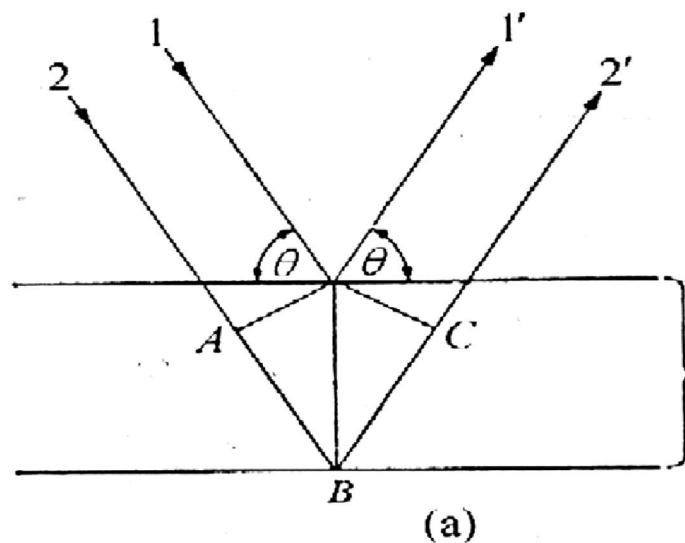
称此晶面为干涉面，其面指数称干涉指数，用“ $HKL$ ”表示。  
干涉指数与晶面指数的关系为：

$$H = nh, \quad K = nk, \quad L = nl$$

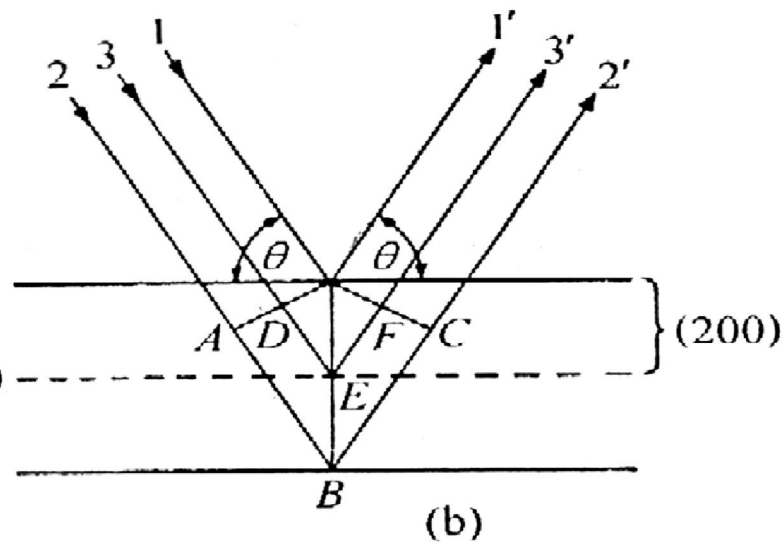


## (二) 干涉指数 (2)

**2级(100)反射(a)和1级(200)反射(b)的等同性**



- 设 (100) 晶面 2 级反射，波程差 **ABC** 为波长的 2 倍。



- (200) 晶面 1 级反射，波程差 **DEF** 为波长的一倍，为 200 反射。
- 同样，把 **300**、**400** 反射看作是 (100) 晶面的第 3 级、第 4 级反射。



## (二) 干涉指数 (3)

### 2. 干涉指数与晶面指数的差别:

**干涉指数**: 有公约数, **晶面指数**: 互质的整数。

当干涉指数也互为质数时, 就代表一族真实的晶面, 故**干涉指数是广义的晶面指数**。常将HKL混为hkl来讨论问题,  $d_{HKL} = d_{hkl} / n$ 。

$$2(d_{hkl} / n) \sin \theta = \lambda \longrightarrow 2d_{HKL} \sin \theta = \lambda$$

上式为**布拉格方程的一级反射形式**。

即把 **(hkl)** 的 **n** 级反射看成是与 **(hkl)** 晶面平行、面间距为其 **1/n** 的晶面**(HKL)**的一级反射。



### (三) 衍射产生的条件 (1)

- 因为 $\sin\theta < 1$ ，可得产生衍射的必要条件：

$$2d \sin \theta = n\lambda (n = 1, 2, 3, \dots) \longrightarrow \lambda < 2d$$

可见，只有X射线波长 $\lambda < 2d$ 时才能产生衍射；它说明用波长为 $\lambda$ 的X射线照射晶体时，晶体中只有面间距 $d > \lambda/2$ 的晶面才能产生衍射。

- 大部分金属： $d'$ 在 $0.2 \sim 0.3 \text{ nm}$ 范围；
- X射线的波长： $\lambda$ 常用 $0.05 \sim 0.25 \text{ nm}$ 为宜。
- 当波长 $\lambda$ 太小时，衍射角 $\theta$ 也非常小，难用普通手段测定。



### (三) 衍射极限条件 (2)

- 右式也说明:  $\lambda < 2d$

可见, 对一定波长 $\lambda$ 的X射线, 晶体中有可能参加反射的晶面族也是有限的, 须满足:

$$d > \lambda / 2$$

即: 只有那些晶面间距 $d$ 大于入射X射线半波长的晶面才能发生衍射。当然用短波X射线, 能参与反射的晶面会增多。



- **掠射角 $\theta$** ：极限范围 $0^\circ \sim 90^\circ$ 、过大或过小会使衍射探测困难，使得**反射级数  $n$  受到限制**：因  $|\sin\theta| \leq 1$

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

$$n = \frac{2d}{\lambda} \sin \theta \leq \frac{2d}{\lambda}$$

- 当  $d$  一定时， **$\lambda$ 减少**， $n$  可增大。
- 说明对同一种晶面，当**采用短波X射线照射时**，可获得较多的**衍射线**，即衍射花样变得复杂。

- 实际衍射分析用的X射线波长与晶体的晶格常数较为接近。
- 例如： $\alpha$ -Fe中(110) 0.202nm, (200) 0.143, (211) 0.117, (220) 0.101, (310) 0.090, (222) 0.083, (321) 0.076。铁靶的 $K\alpha$ : 0.194nm
- 则 $\lambda/2=0.097\text{nm}$ ，因此由 $d \geq \lambda/2$ ，只有(110), (200), (211), (220)能发生衍射。



## (四) 布拉格方程应用

- 布拉格方程在实验上有两种用途。

### 1. 晶体结构分析

利用已知波长的特征 X 射线，通过测量  $\theta$  角，可算出晶面间距  $d$ ，此为结构分析(structure analysis)。

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

### 2. X 射线光谱学

利用已知晶面间距  $d$  的晶体，通过测量  $\theta$  角，从而求出未知 X 射线波长。即 X 射线光谱学(X-ray spectroscopy)。如电子探针波谱分析、X 射线荧光分析，可定性、定量分析材料所含元素。

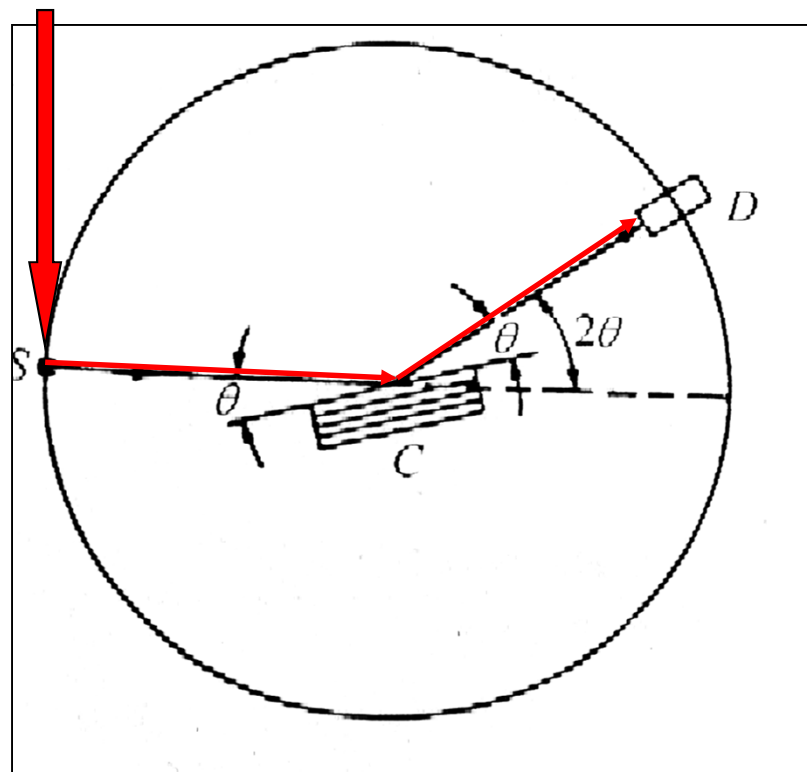


# X射线光谱仪原理

## ■ X射线光谱仪的原理图。

1. **X射线**照射**试样 S**，从试样 S 放出**二次X射线**。
- 二次X射线经**分光晶体 C**衍射后通过**计数管 D**进行检测，以**确定 $2\theta$ 值**，最后进行**波长分析**（**荧光光谱仪**）。
2. 若 **S 为X射线管**，一次 X射线照射到晶体**C**，则还可**测出一次X射线的波长**。

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



X射线光谱仪原理图



## 五、衍射方向

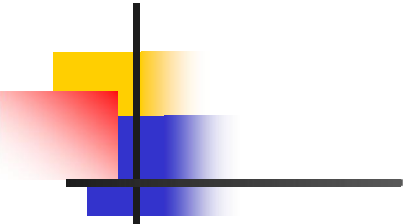
- 将晶体晶面间距公式与布拉格方程联立，可得该晶系的衍射方向表达式。
- 如：立方晶系面间距  $d$ ：代入布拉格方程

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \longrightarrow \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

——X射线的衍射方向公式。  $a$  为  $\{hkl\}$  晶面晶格常数、 $\lambda$  为X射线波长。

表明：衍射方向决定于晶胞的大小与形状。即通过测定衍射束的方向，可测出晶胞的形状和尺寸。

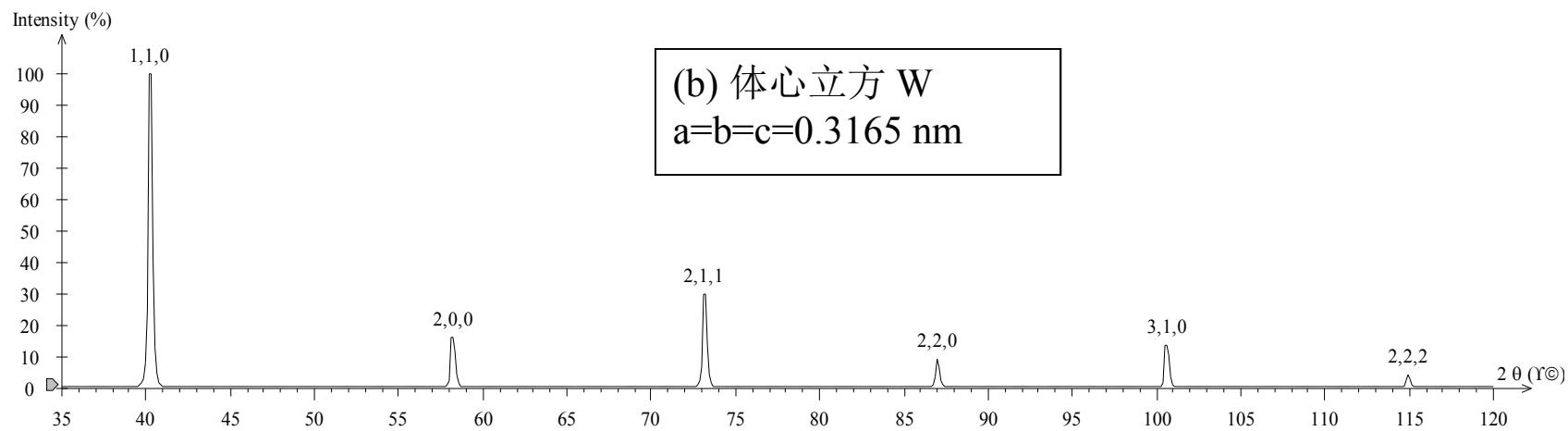
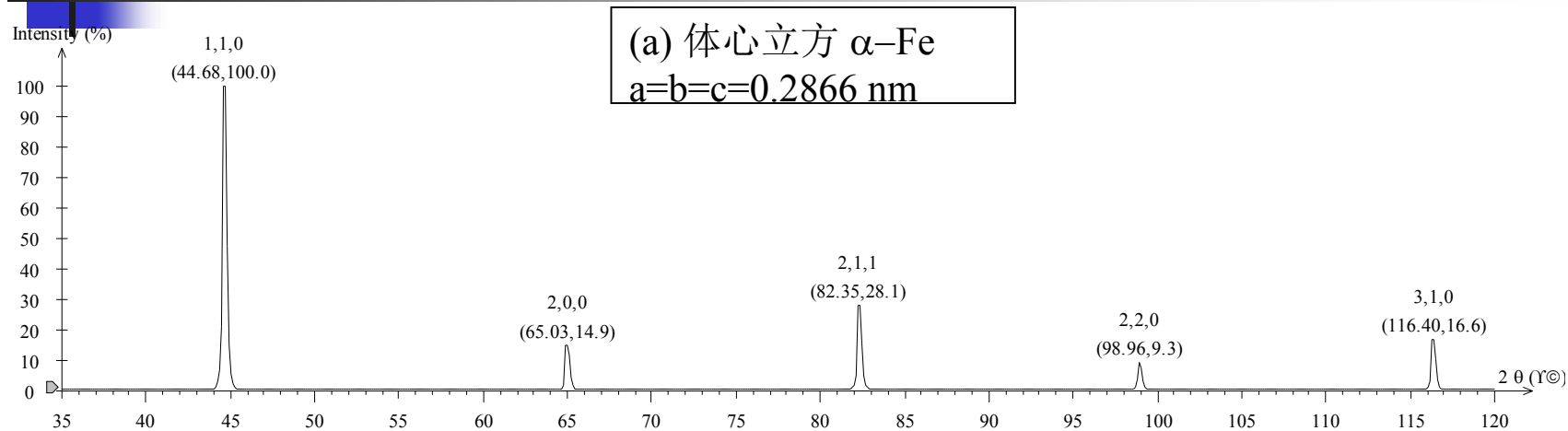



$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2) \quad \text{立方晶系}$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{b^2} \right) \quad \text{正方晶系}$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2} \right) \quad \text{斜方晶系}$$

从上面三个公式可以看出，波长选定后，不同晶系或同一晶系而晶胞大小不同的晶体，其衍射线束的方向不相同。因此，研究衍射线束的方向，可以确定晶胞的形状大小。另外，从上述三式还能看出，衍射线束的方向与原子在晶胞中的位置和原子种类无关，只有通过衍射线束强度的研究，才能解决这类问题。



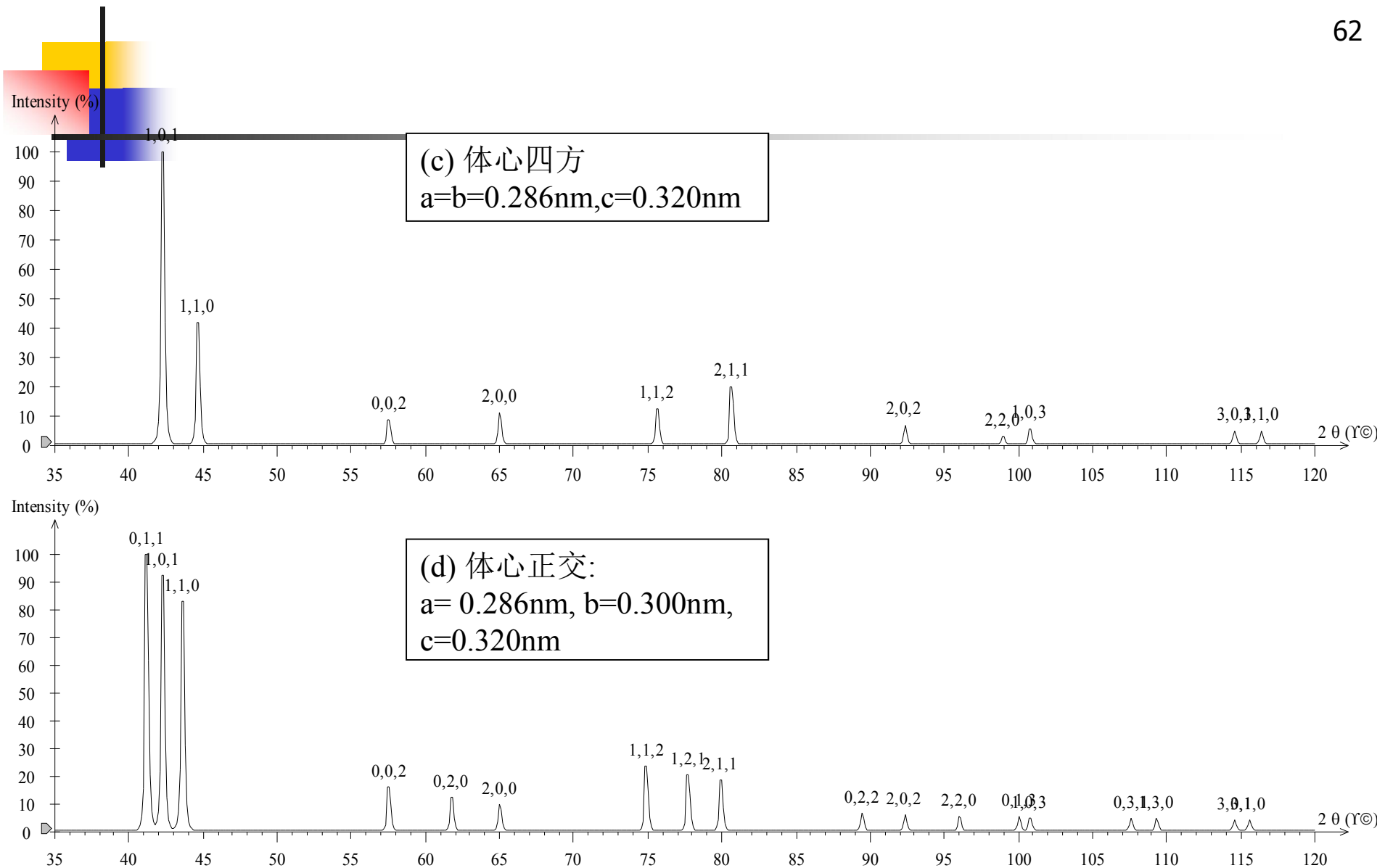
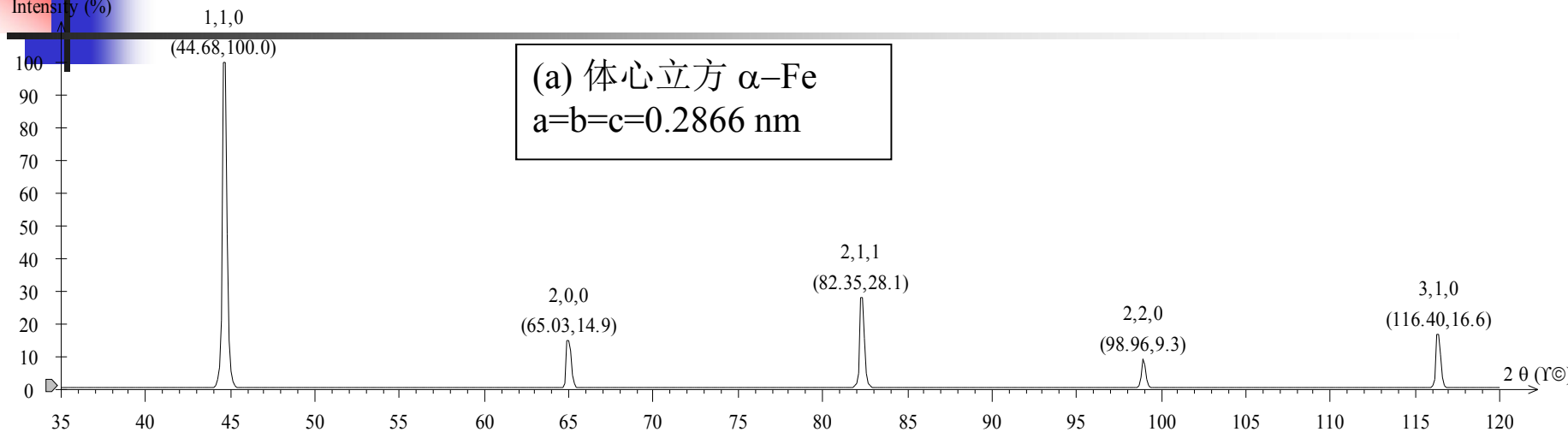
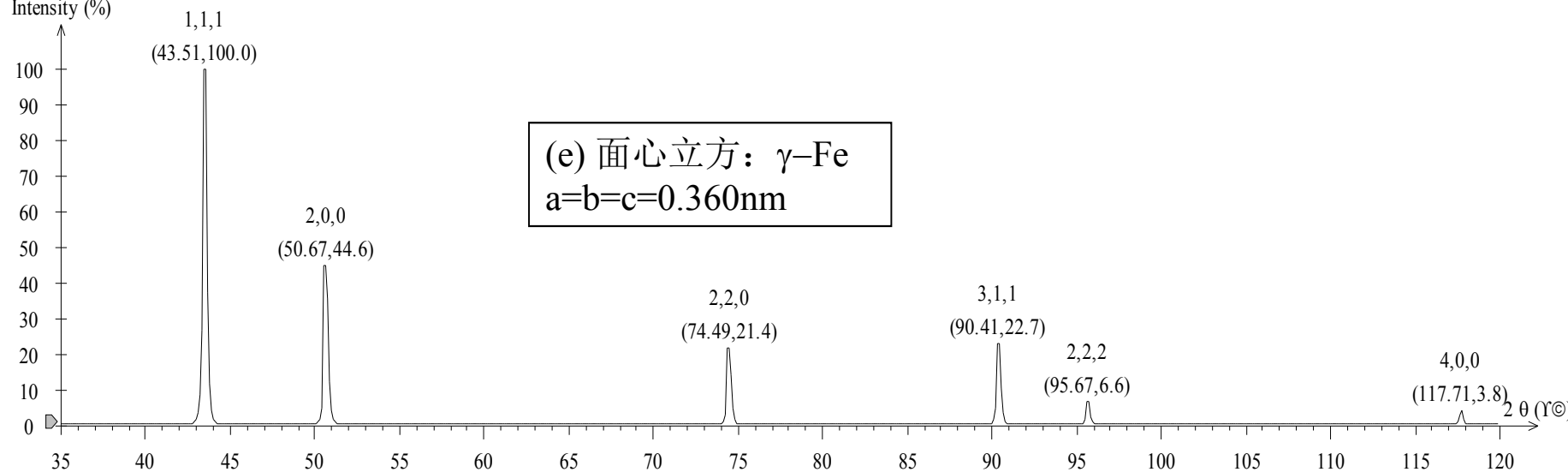


图3- X射线衍射花样与晶胞形状及大小之间的关系

Intensity (%)



Intensity (%)





---

## 第三节 **X**射线衍射方法



### 第三节 X射线衍射方法

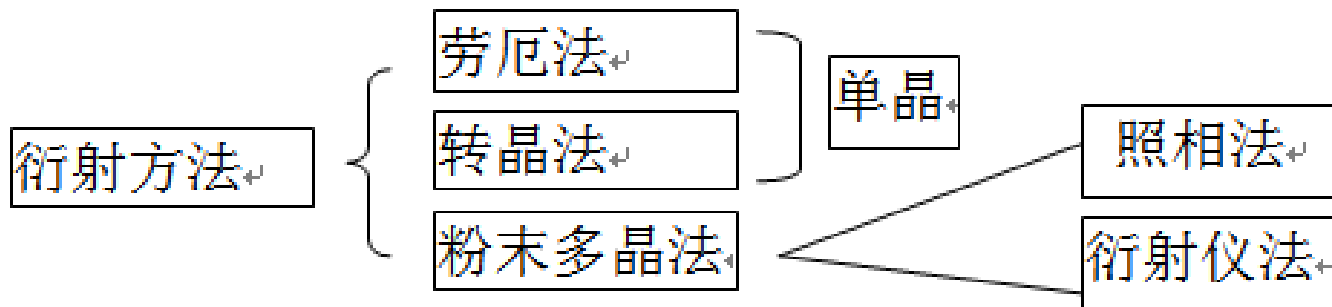
- **衍射现象：**只要满足**布拉格方程** $\lambda = 2d\sin\theta$ 时，衍射就有可能发生。
- 不论何种晶体衍射，其中 $\lambda$ 与 $\theta$ 依赖关系是很严格的。应考虑满足布拉格方程的实验方法：
  1. 连续地改变 $\lambda$ ;
  2. 连续地改变 $\theta$ 。
- 由此可派生出**三种主要的衍射方法**，如图2-1。



# X射线衍射分析方法

## X射线衍射分析方法

方 法	晶 体	$\lambda$	$\theta$
劳厄法 (Laue method)	单晶体	变 化	不变化
转晶法 (rotating-crystal method)	单晶体	不变化	变化(部分)
粉末多晶法 (powder method)	多晶体	不变化	变 化



# 一、劳厄法实验原理（1）

劳厄法是德国物理学家劳埃在1912年首先提出的，是最早的X射线分析方法，它用垂直于入射线的平底片记录衍射线而得到劳厄斑点。

如图20所示，图中A为透射相，B为背射相，目前劳厄法用于单晶体取向测定及晶体对称性的研究。

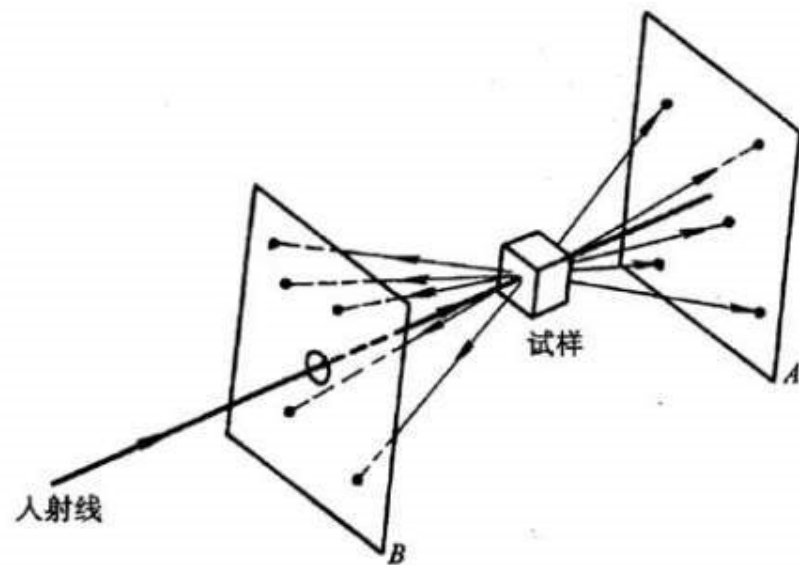


图20 透射及背反射劳厄法的实验原理

## 一、劳埃法实验原理（2）

- 劳埃法：每一晶面只反射入射线中能满足布拉格条件的特定波长的衍射方法。适用于单晶体，晶体不动，采用连续X射线照射。
- 由X光源、晶体、底片位置不同分：透射法和反射法两种。
- 底片：为平板型，与入射线垂直放置。

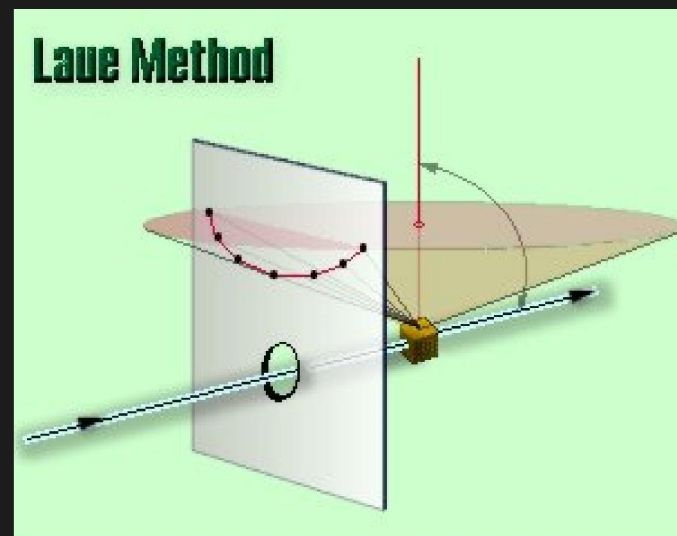
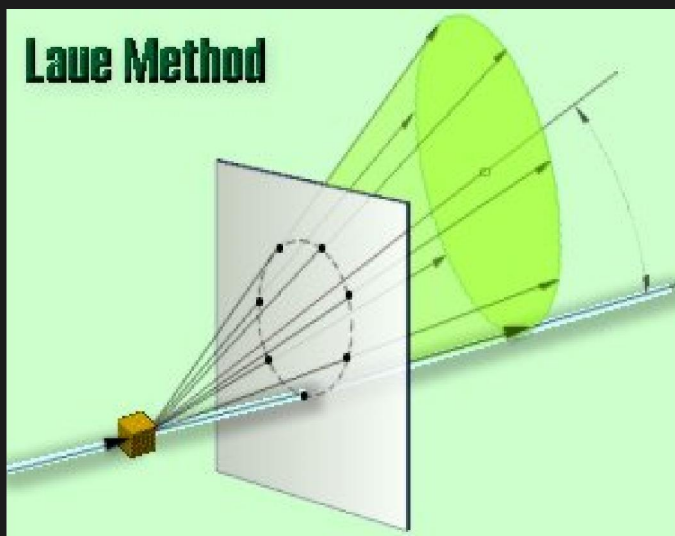


图2-16 透射及背反射劳埃法的实验原理



# 一、劳埃法实验原理 (3)

- **单晶体特点**：每一 ( $hkl$ ) 晶面只有一组；单晶体固定后，任一晶面与入射线的方位即  $\theta$  角一定。
- 如：某晶面 ( $h_1k_1l_1$ )  $\rightarrow$  面间距  $d_1$   $\rightarrow$  有一合适波长  $\lambda_1$  的X射线发生衍射，在  $2\theta_1$  衍射方向产生衍射斑点  $P_1$ 。

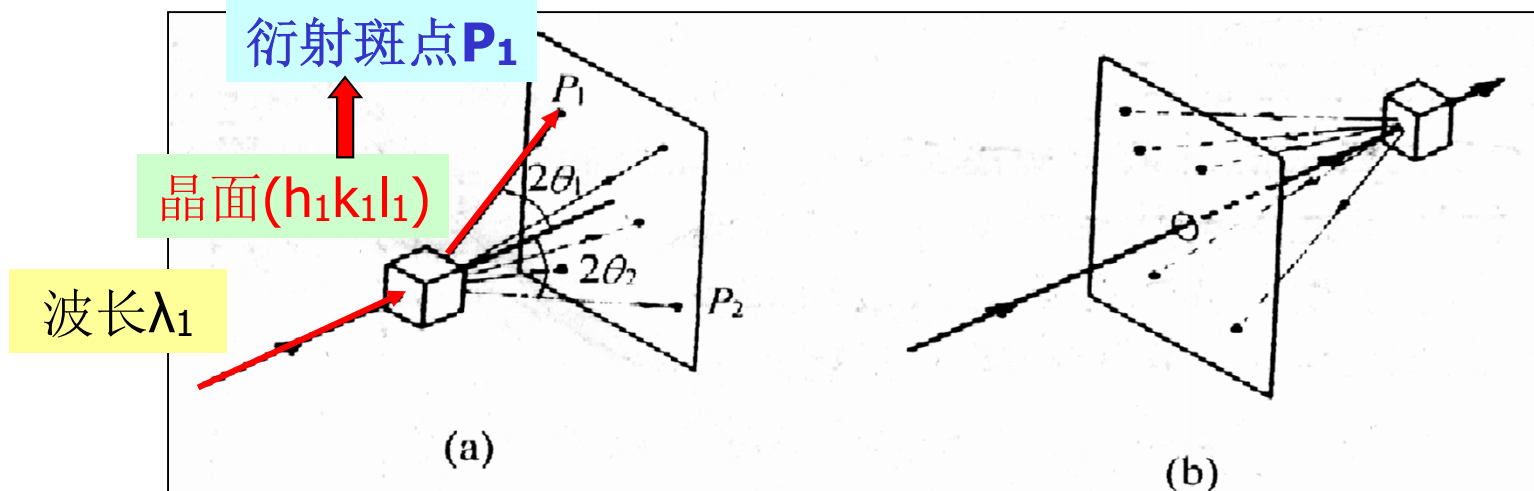


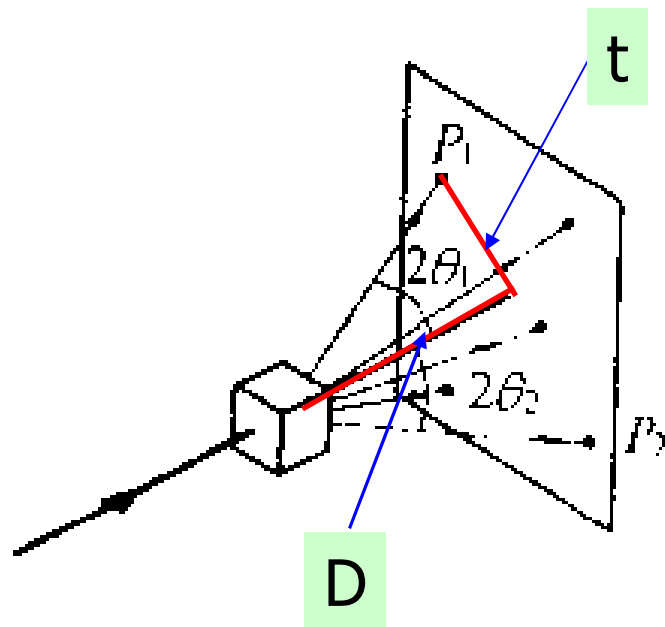
图2-16 透射及背反射劳埃法的实验原理



# 一、劳埃法实验原理（3）

- 由照片上各斑点到底片中心距离  $t$  可计算出  $2\theta$  角（ $d$ 值）。

$$\tan 2\theta = \frac{t}{D}$$

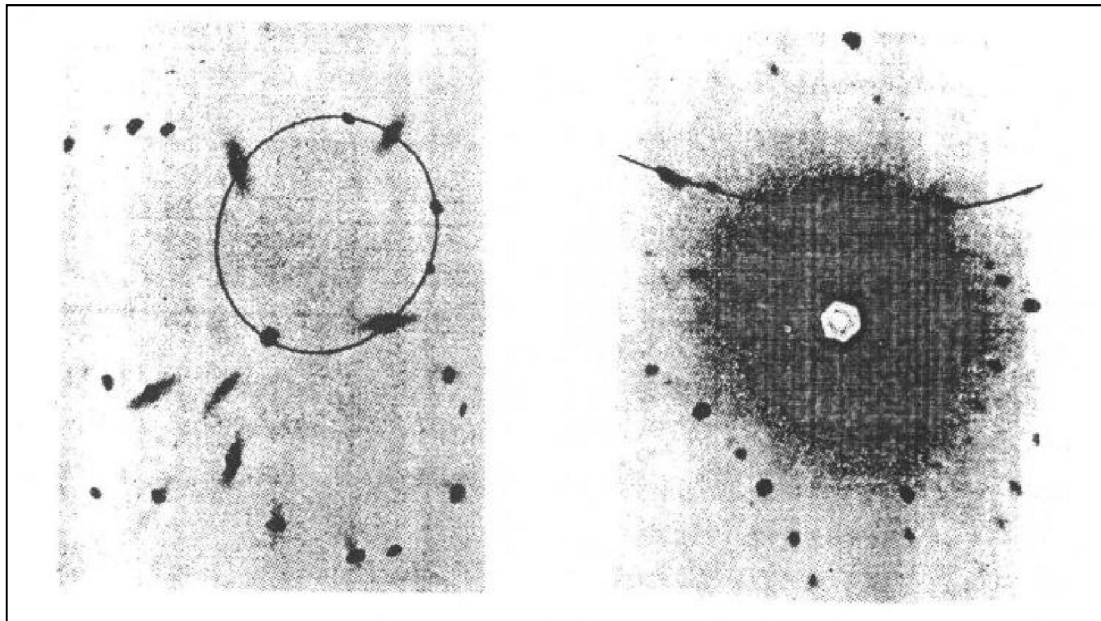


- D——试样到底片距离。
- 再由  $d$ 值 可得各斑点对应的是晶面；进一步可得到晶体结构、取向等信息。



## 一、劳埃法实验原理（4）

- 由衍射在底片上形成了规则排列的斑点，叫做“劳埃斑”(pattem)。劳埃斑均排列成椭圆或双曲线的轨迹。
- 分析表明：同一曲线上的劳埃斑即为同一晶带的反射。



铝单晶的透射和背反射劳埃照片



## 二、周转晶体法（1）

- **转晶法：**是采用单色X射线束照射转动着的单晶的方法。特点是依靠旋转单晶体以连续改变各个晶面与入射线的 $2\theta$ 角来满足布拉格条件。
- 用单色X射线照射单晶体。
- **光学布置：**
- **单晶体：**某一晶轴或某一重要的晶向垂直于X射线；
- **底片：**在单晶体四周围成圆筒形。
- **摄影：**晶体绕选定的晶向（轴）旋转。转轴与圆筒状底片的中心轴重合。

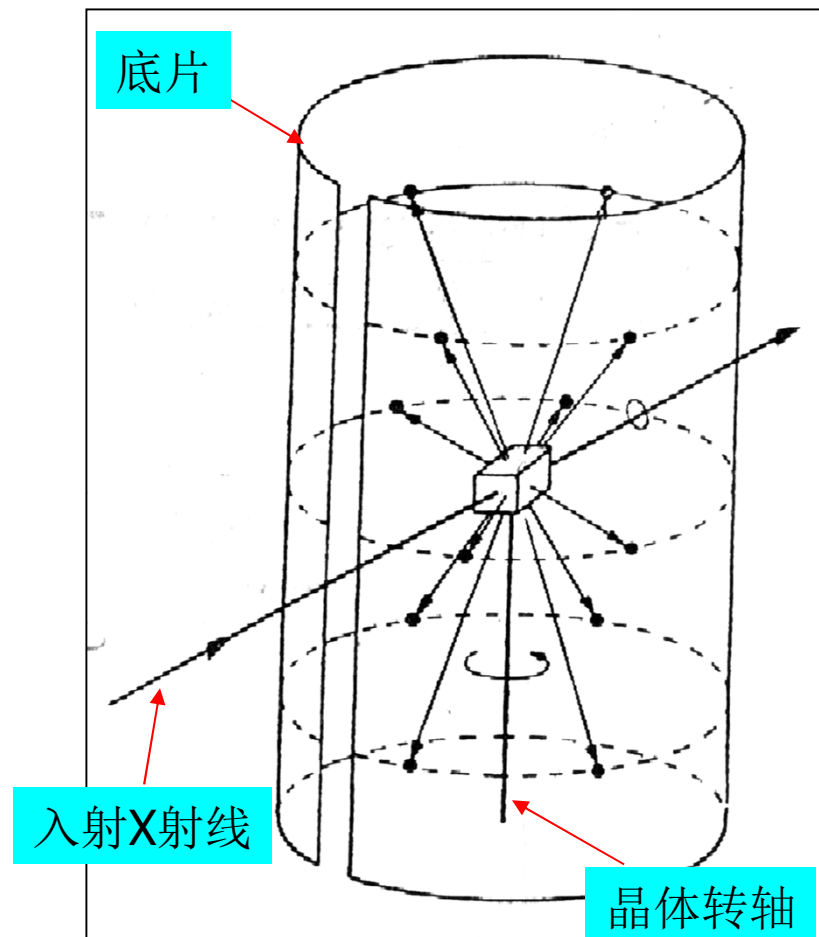


图2-18 周转晶体法



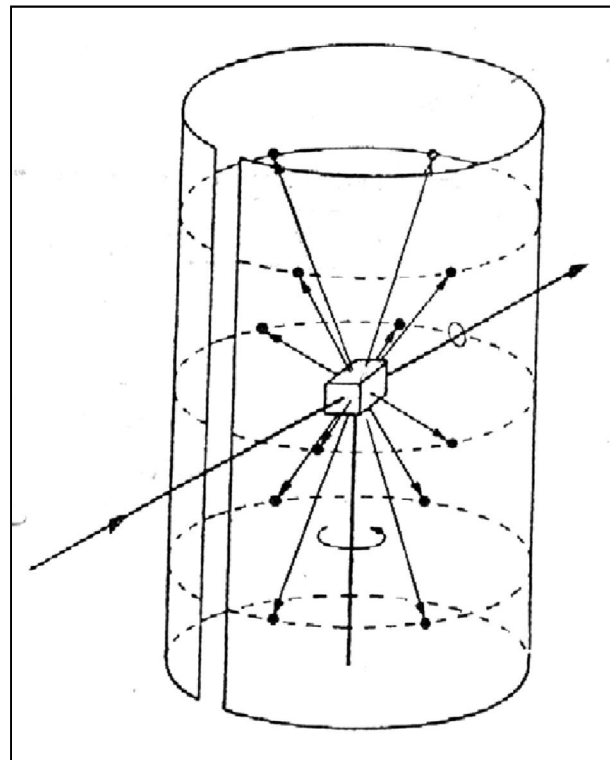
## 二、周转晶体法（2）

- **周转晶体法特点：**

- 用**单色X光**，靠**旋转单晶体**以**连续改变**各晶面与入射线的 **$\theta$ 角**，来满足布拉格方程。

- 旋转单晶体时，某组晶面在某瞬间恰好满足布拉格角，产生衍射，底片上出现**一个感光点**。

- **衍射花样：**呈层状分布，

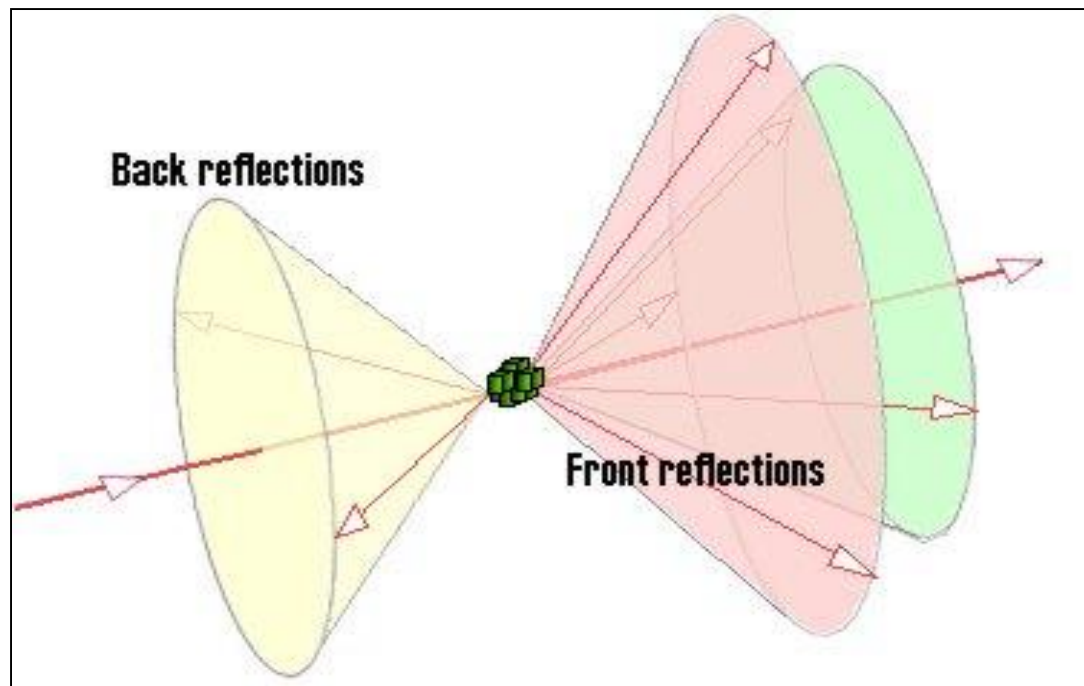


- **主要用途：**确定未知晶体的晶体结构，是研究晶体学的主要工具。
- **单晶衍射的主要目的：**确定晶体结构，晶体不完整性，晶体取向等。——应用不多。常用的是粉末多晶法。



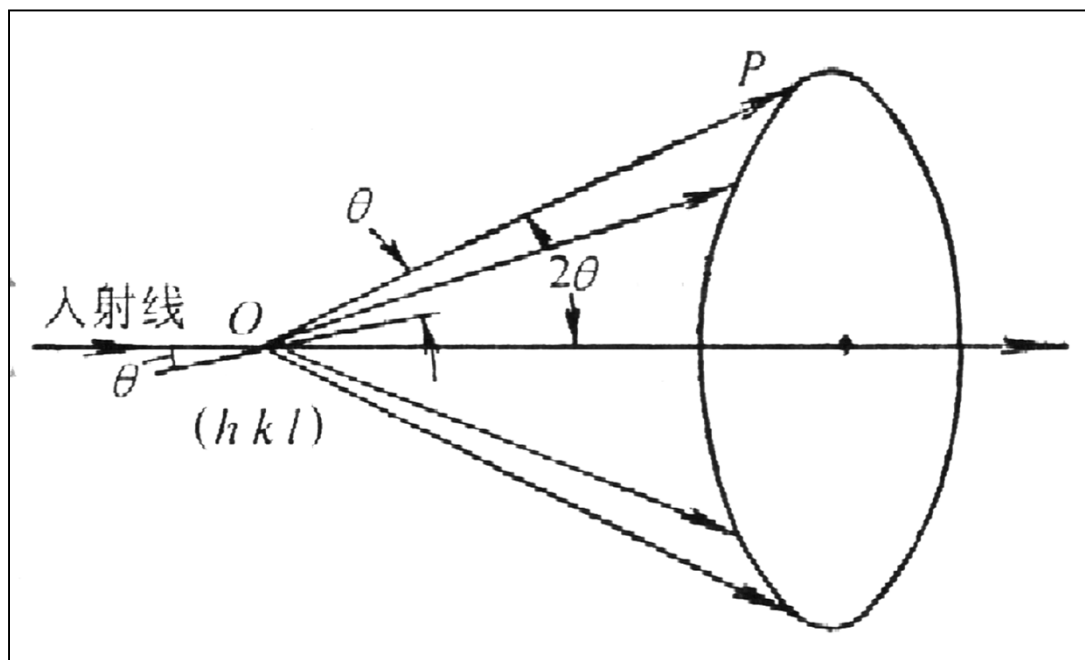
### 三、粉末法（1）

- **粉末法**：用**单色X射线**照射**多晶体**试样，由数量众多的各晶粒的不向取向来改变  $2\theta$ ，以满足布拉格方程。
- **多晶体试样**：如**粉末**、**多晶块状**、**板状**、**丝状**等。



### 三、粉末法（2）

- 当单色X射线以掠射角 $\theta$ 射到单晶体O的一组晶面(hkl)时，在满足布拉格条件下，产生衍射线OP，在照片上得到一个斑点P。

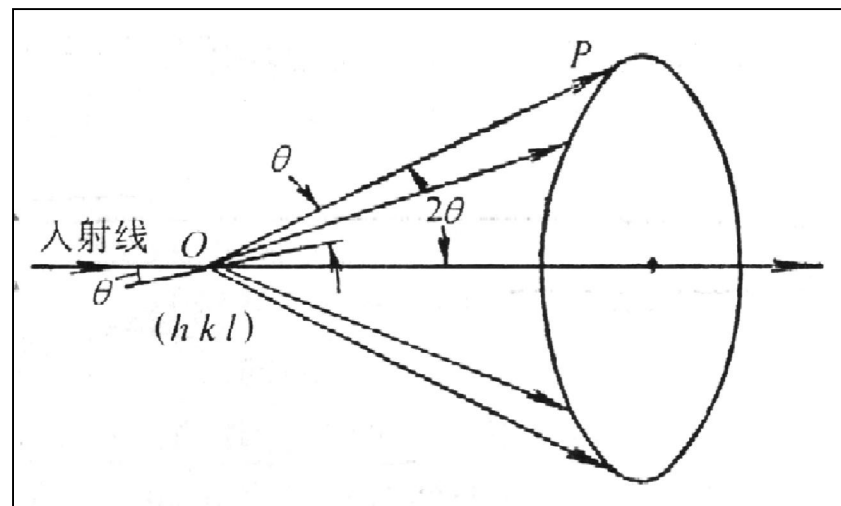


多晶体试样衍射圆锥的形成



### 三、粉末法 (3)

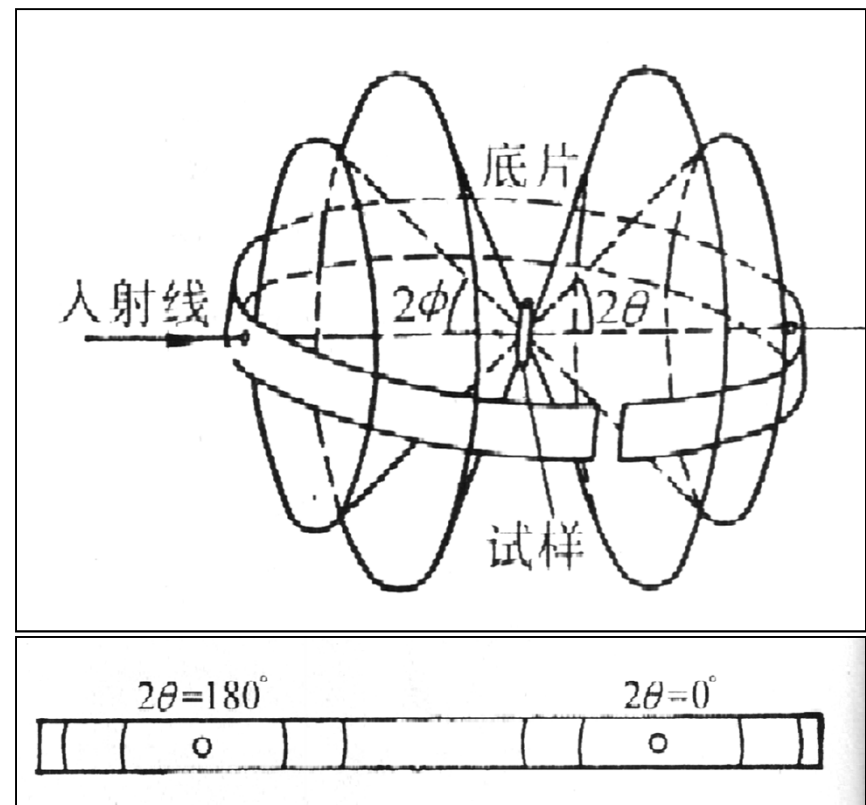
- 衍射圆锥形成:
- 粉末或多晶块样: 无数个晶粒和(hkl)晶面, 在空间随机分布, 处于不同方位, 当X射线照射后, 总会有足够多(hkl)晶面满足布拉格方程, 在 $2\theta$ 方向上产生衍射, 即形成衍射圆锥。
- 优点: 试样不必转动, 即可在满足布拉格条件的任何方向上找到反射线, 如同晶面旋转一样。
- 衍射线: 分布在 $4\theta$ 顶角的圆锥上。



多晶体试样衍射圆锥的形成

### 三、粉末法 (4)

- 当一定 $\lambda$ ，对 $(h_1k_1l_1)$ 晶面有一相应的 $4\theta_1$ 角圆锥；
- 同样，对 $(h_2k_2l_2)$ 晶面也有另一相应的 $4\theta_2$ 角圆锥。
- 测定时，长条底片以试样为中心围成圆筒；所有衍射圆锥都和底片相交，感光出衍射圆环的部分弧段。
- 底片展开后得如图所示的图样。
- 此方法称为德拜-谢乐法。



粉末法摄照示意图

### 三、粉末法（5）

- 粉末法是衍射分析中最常用的一种方法。
- 主要特点：试样获得容易、衍射花样反映晶体的信息全面，可进行物相定性、定量分析、点阵参数测定、应力测定、织构分析、晶粒度测定等。
- 粉末法可分为：
  - 粉末（德拜）照相法；
  - 粉末衍射仪法。





---

## 第四节 **X**射线衍射束的强度



## 【重点掌握内容】

1. 结构因子，包括单个电子、单个原子和单个晶胞对X射线的散射和消光规律等。

2. 多晶体对样品的衍射强度。包括多重性因子、罗仑兹因子、吸收因子、温度因子以及粉末法中影响X射线衍射强度的所有因素。

## 【了解内容】

1. 结构因子的计算。

2. 积分强度的计算。





# 学习要求

---

- 掌握简单、体心、底心、面心点阵系统的消光规律
- 理解影响X射线衍射强度的各个因子的物理意义

# 引言

在进行晶体结构分析时，主要获得两类信息：

第一类是衍射方向，即  $\theta$  角。衍射方向反映了晶胞的大小以及形状因素，可以用布喇格方程来描述。

第二类是衍射强度，物质内部原子的类型以及在晶胞中的位置不同反映在衍射结果上，标线在衍射线的强度大小。而布拉格方程是无法描述强度问题的。



## 第三章 X射线衍射强度

---

- § 3-1 引言
- § 3-2 结构因子
  - 一、一个电子对X射线的散射
  - 二、一个原子对X射线的散射
  - 三、一个晶胞对X射线的散射
  - 四、结构因子的计算例
- § 3-3 多晶体的衍射强度
- § 3-4 积分强度计算举例

晶体结构分析：主要把握两类信息。

## 第一类：衍射方向（即 $\theta$ 角）

由布拉格方程来描述。入射波 $\lambda$ 一定时， $\theta$ 角取决于 $d$ 。  
反映晶胞大小和形状。

## 第二类：衍射强度

结晶物质种类千差万别，不仅晶格常数不同，还与组成晶体的原子种类及原子在晶胞中的位置不同所造成的；

衍射结果上表现：反射线的有、无或强度的大小。

# X射线衍射强度

**布拉格方程：**无法描述衍射强度问题。但许多衍射分析中如：**合金定性、定量分析、固溶体点阵有序化、点阵畸变**等信息，均与**衍射强度**有关。

## **X射线衍射强度：**

**衍射仪法：**衍射峰高低（或衍射线包围的面积）；

**照相法：**底片的黑度。

严格地说：单位时间内通过与衍射方向相垂直的单位面积上的**X射线光量子数目**。

**相对衍射强度：**用同一衍射图各衍射线强度（积分强度或峰高）的相对比值。

## 衍射强度曲线

如：钢中**马氏体 (200)  $\alpha$** 和**残奥 (200)  $\gamma$** 的局部衍射曲线。

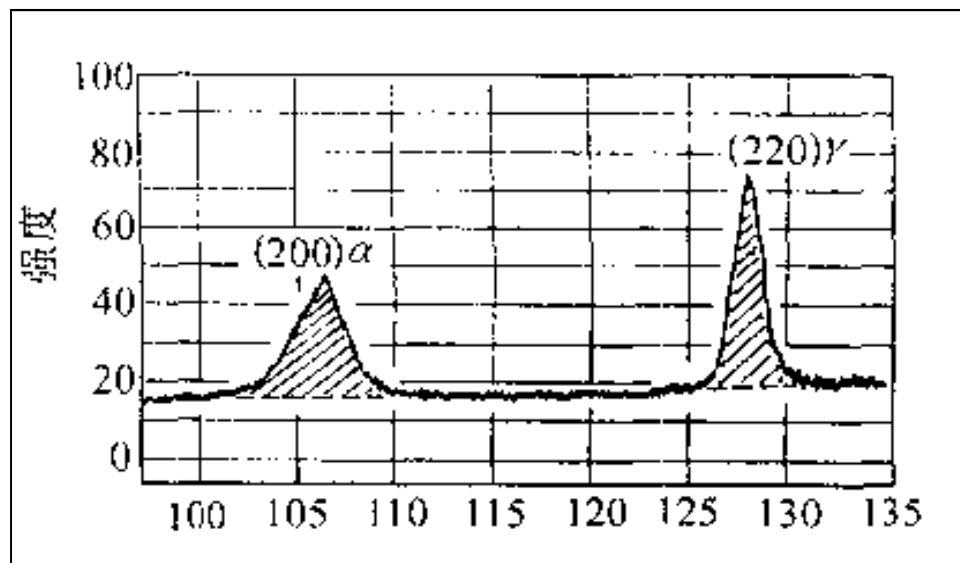


图3-1衍射线强度曲线

- 各衍射峰曲线所包围面积即为其**积分强度**，这两积分强度大小比较，可算出**残奥 γ**的含量。



# 本章的目的

---

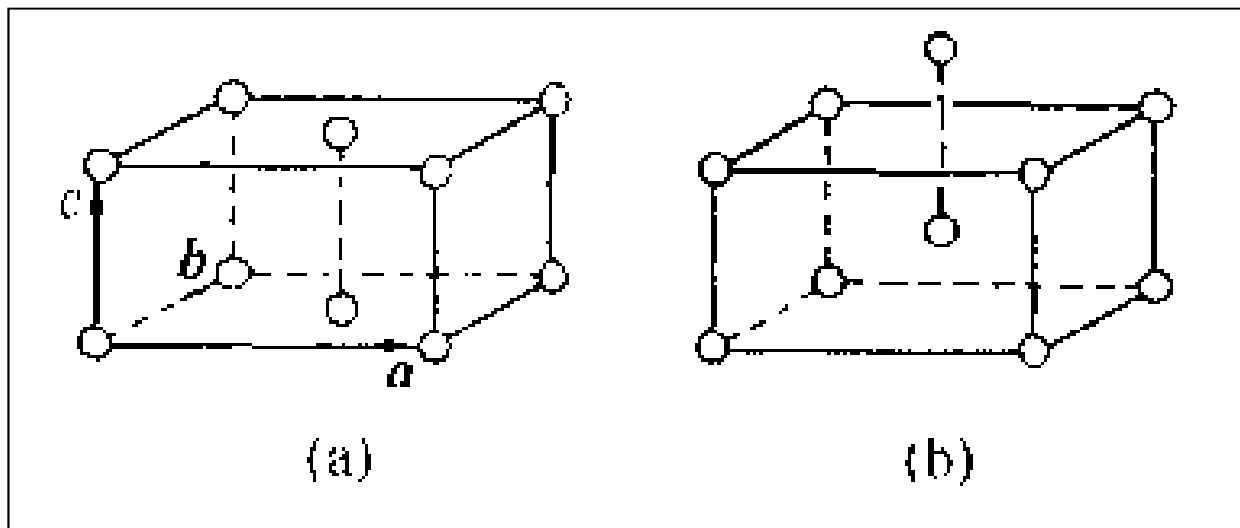
- 影响衍射强度的因素有多种。
- 本章目的：分析这些影响因素的来源及其对衍射强度的影响规律。
- 为此，我们将从
  - 一个电子
  - 一个原子
  - 一个晶胞，讨论晶胞的衍射强度，
- 然后，再讨论粉末多晶体的衍射强度问题。

## § 3-2 结构因子

晶胞内原子位置不同，衍射强度将发生变化。如图两晶胞：

相同：① 均为同种原子，② 原子数 **$N=2$** ；

区别：有一个原子移动了 **$1/2c$** 的距离，即多一个**(200)**晶面。现考察：其**(001)**面上衍射情况。



底心斜方（正交）晶胞（a）与体心斜方晶胞（b）比较



## (001) 面的衍射情况考察

- **底心斜方**：若波**1'**和**2'**波程差 ( $\mathbf{AB+BC} = \lambda$ )，则在 $\theta$ 方向上产生衍射加强。
- **体心斜方**：则波**1'**与波**3'**波程差 ( $\mathbf{DE+EF} = \lambda / 2$ )，故相邻层波**1'**、波**3'**产生相消干涉而抵消。
- 同理，波**2'**和波**4'**相消.....。直至**001**反射强度变为零。

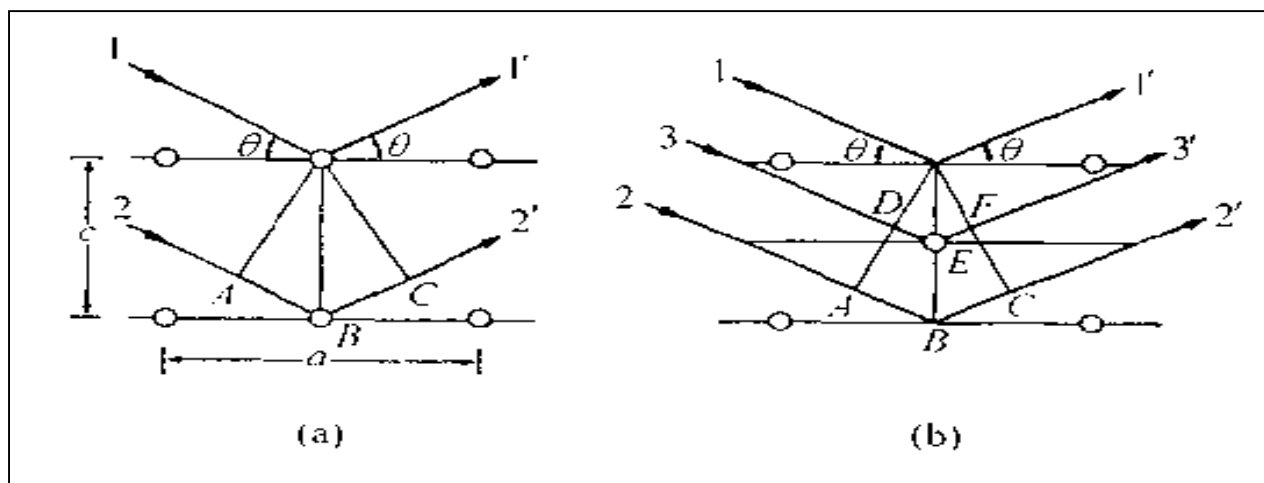


图3-3 底心斜方晶胞(a)和体心斜方晶胞(b) (001) 面的衍射

## 系统消光

- 可见，晶体中原子仅改变一点排列方式，就使原有衍射线消失。
- 说明：**布拉格方程**是反射的必要条件，而不是充分条件。
- 同样，若晶格中**A**原子**换为**另一种类的**B**原子，因A、B原子种类不同，X射线散射波振幅也不同，干涉后强度要减小。在某些情况下，强度甚至为零，衍射线消失。
- **“系统消光”：**
- 对复杂点阵单胞，其散射波振幅为单胞中各原子散射波振幅的矢量合成。因原子在晶体中位置或种类不同，其散射波的相互干涉，使某些方向衍射线强度加强，而某些方向的强度减弱甚至消失的现象。

# 结构因数

- 由系统消光规律及测定衍射线强度的变化就可推断出原子在晶体中的位置。
- 结构因数(structure factor):
- 定量表征原子排布以及原子种类对衍射强度影响规律的参数。
- 对“结构因数”本质上的理解可按下列层次进行分析:
  1. 一个电子对X射线的散射强度。
  2. 一个原子对X射线的散射强度。
  3. 一个晶胞对X射线的散射强度。



## 一、一个电子对X射线的散射

# 一、一个电子对X射线的散射

- 晶体中的电子散射包括：相干散射与非相干散射。

## 1. 相干散射：

- 指入射光子与原子内层电子发生弹性碰撞作用，仅使运动方向改变而无能量损失。又称弹性散射或汤姆逊散射。

## 2. 非相干散射：

- 指入射光子与原子外层电子或晶体中自由电子发生非弹性碰撞作用，不仅运动方向改变，且有能量损失，又称为非弹性散射或康普顿散射。

主要讨论的是一个电子对X射线的相干散射。

# 1. 相干散射（汤姆逊散射）

- 汤姆逊（J.J.Thomson）首先用经典电动力学方法，研究了相干散射的现象。
- 指出：被电子散射的X射线是射向四面八方的，其强度  $I$  的大小与入射束强度  $I_0$  和散射角度有关，即偏振化。
- 非偏振光——其光矢量（电场矢量  $E_0$ ）在垂直于传播方向的固定平面内指向方向任意的。
- 偏振光——其光矢量只沿一个固定的方向振动。

## 散射波的强度—汤姆逊公式

- 衍射分析：常采用非偏振X射线。
- 可证：一个电子对强度为  **$I_0$**  的非偏振入射X射线散射后，在距电子为  $R$  处的**散射波的强度  $I_e$**  为：

$$I_e = \frac{I_0}{R^2} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left( \frac{e^2}{m} \right)^2 \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

- 这就是一个电子对X射线散射的**汤姆逊公式**。
- 上式推导参见左演声主编的《材料现代分析方法》 p26、p74~75。

## 汤姆逊 (J.J.Thomson) 公式

$$I_e = \frac{I_0}{R^2} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left( \frac{e^2}{m} \right)^2 \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \text{——汤姆逊公式}$$

此项称**偏振因子**或**极化因子**

- 上式中:
- $I_0$ —入射X射线的强度;
- $e$  —电子电荷;
- $m$  —电子质量;
- $c$  —光速;
- $2\theta$  — 散射线与入射线的夹角;
- $R$  — 散射线上任意一点到电子的距离;



# 偏振因子

- 结果表明：
- 一束非偏振X射线经电子散射后，散射强度在空间各方向上变得不相同了，即被偏振化了。
- 偏振化的程度：取决于 $2\theta$ 角。
- 称 $[1 + (\cos 2\theta)^2]/2$ 为偏振因子，也叫极化因子(polarization factor)。在所有强度计算中都要使用这一项因子。

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

- **一个电子对X射线的散射强度：**就是X射线散射强度的自然单位，所有对散射强度的定量处理都基于这一约定。
- **汤姆孙公式：**给出了散射线强度的绝对值 ( $\text{J} / (\text{m}^2 \cdot \text{s})$ )。
- 绝对数值计算和测量是困难的，所有衍射问题，取**相对强度值**就足够了。
- 一般地，除**极化因子**外，其它因子在实验条件一定时，均为定值，可设法除去。

$$I_e = \frac{I_0}{R^2} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left( \frac{e^2}{m} \right)^2 \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$



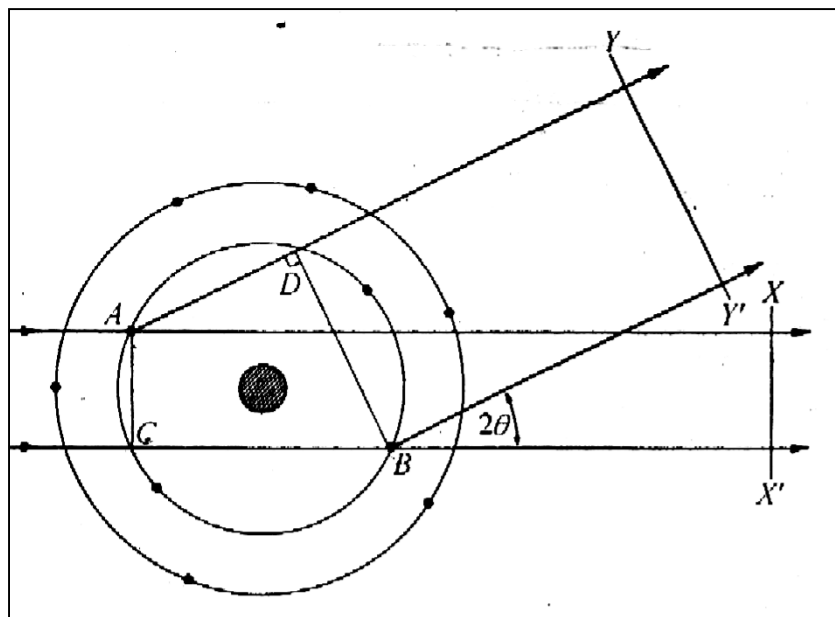
## 2. 一个原子对X射线的散射强度

- 原子散射波振幅 ( $\mathbf{A}_a$ ) :

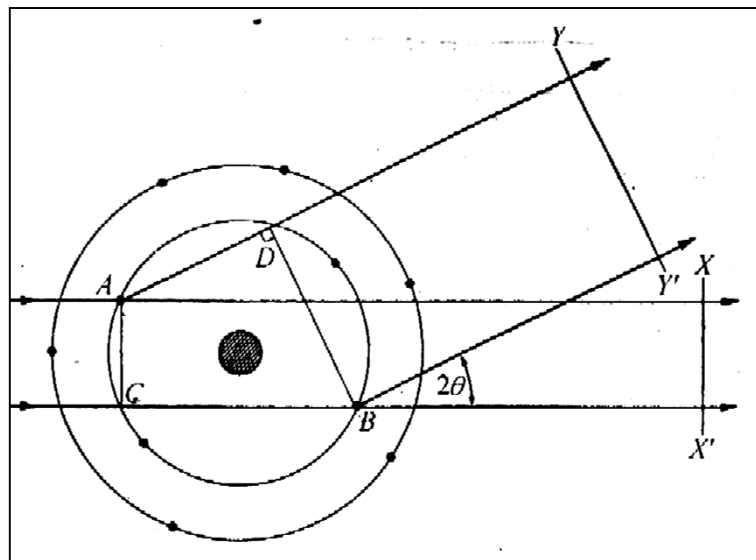
而原子散射强度:

$$I_a = A_a^2,$$

则  $\mathbf{I}_a = \mathbf{Z}^2 \mathbf{I}_e$



- 2. 在讨论衍射方向时，按此“理想”情况假设，但事实上，X射线波长与晶胞中原子间距同一数量级，因此，在讨论衍射强度时，此假设显得过分粗略。
- 3. 原子中 $Z$ 个电子按电子云规律分布在原子空间的不同位置上，故同一原子中各电子在某方向上散射波相位不尽相同。



## 原子散射强度 (2)

### ■ 原子对X射线的散射情况:

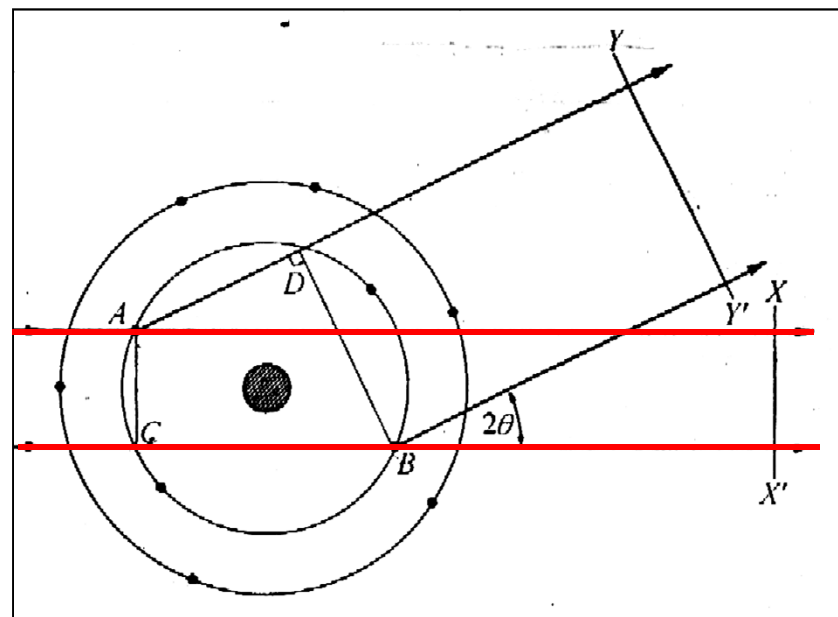
- 入射X射线分别照射到原子中任意两电子A和B。

#### 1. 在XX'方向散射波:

因 $2\theta=0$ , 散射前后所经路程相同; 或当入射线波长远大于原子半径时, 可认为位相差为0。

此时, 相当于Z个电子集中于一点, 则原子散射强度为:

$$I_a = Z^2 I_e$$



X射线受一个原子的散射

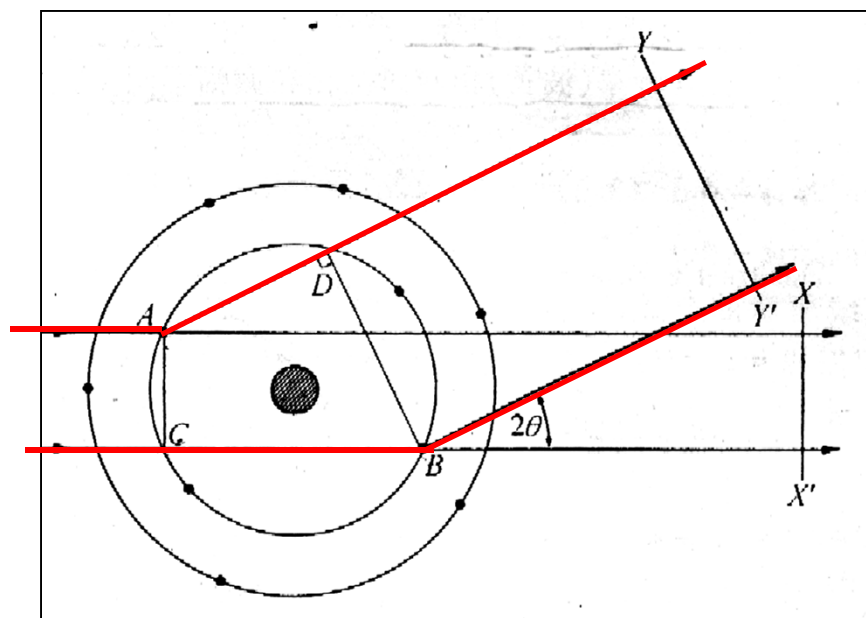
# 原子散射强度 (3) — 原子散射因子 $f$

## 2. 在任意方向 ( $2\theta \neq 0$ ) 如 $YY'$ 方向上:

不同电子对X射线散射波存在光程差, 又因原子半径比X射线波长 $\lambda$ 要小, 故不能产生波长整数倍的位相差, 导致电子波合成强度减低。

即原子散射波强度:

$$I_a < Z^2 I_e$$



X射线受一个原子的散射

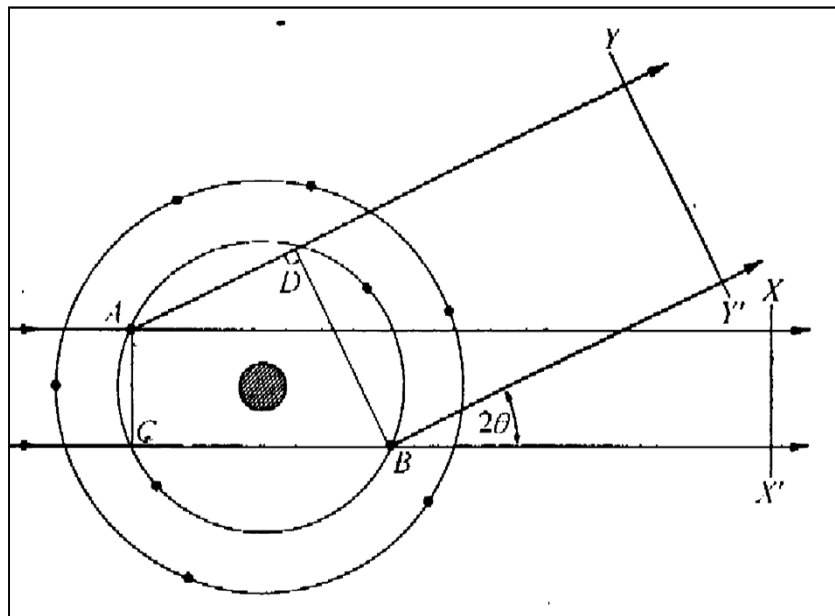
## 原子散射强度 (4) — 原子散射因数 $f$

### 3. 原子散射因数 $f$ :

为评价原子对X射线的散射能力，而引入原子散射因数  $f$  。它考虑了原子中各电子散射波的位相差后，各散射波合成的结果。则原子散射强度表达为：

$$I_a = f^2 I_e$$

与  $I_a < Z^2 I_e$  比较，  
显然：  $f \leq Z$  。





# 原子散射因子 **f** (1)

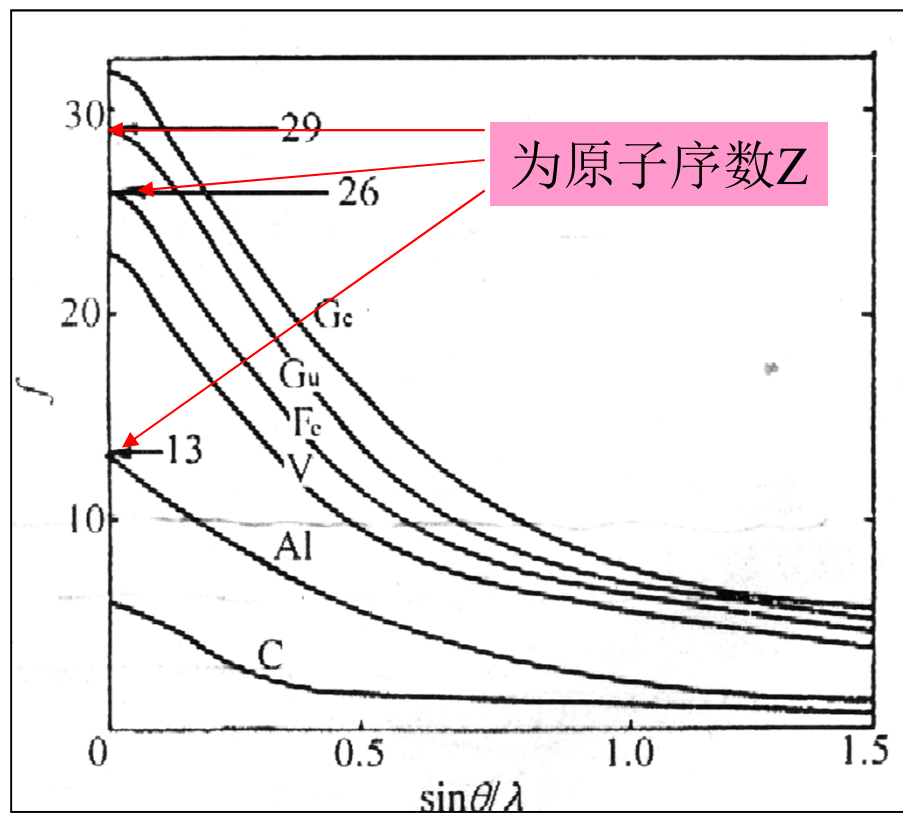
- **原子散射因数  $f$  定义为：**在相同条件下，一个原子散射波与一个电子散射波的**波振幅或强度之比**。

$$f = \frac{A_a}{A_e} = \left( \frac{I_a}{I_e} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- 式中： **$A_a$ 、 $A_e$** 分别为原子和电子散射波振幅。且有  
 **$I_a=A_a^2$ 、 $I_e=A_e^2$** 。
- **$f$**  也可理解为：以一个电子散射波振幅为单位，来度量一个原子的散射波振幅，也叫**原子散射波振幅**。

## 原子散射因子 $f$ (2)

- $f$  反映了一个原子将X射线向某个方向散射的效率，它与原子中电子分布密度及衍射方向 $\theta$ 和波长( $\sin\theta/\lambda$ )有关。
- $f$  曲线：将 $\theta$ 及 $\lambda$ 对  $f$  的影响表示为  $f$ - $\sin\theta/\lambda$  曲线。
  - 可见，随 $\sin\theta/\lambda$ 减少， $f$  值增大。
  - 当 $\sin\theta=0$ 时， $f=Z$ ，
  - 一般地， $f \leq Z$ 。
  - $f$  值可由附录查得。



原子散射因数曲线或称 $f$ - $\sin\theta/\lambda$  曲线

- 需要指出：产生相干散射的同时也存在非相干散射。
- 非相干散射强度与相干散射强度比值：与原子中结合力弱的电子所占比例有密切关系。
- 结合力弱的所占比例越大，比值就增大。
- 因此，原子序数  $Z$  越小，非相干散射越强。
- 衍射实验中，难以得到含有碳、氢、氧等轻元素有机化合物满意的衍射花样，理由就在于此。



### 3. 一个晶胞对X射线的散射强度

### 三、一个晶胞对X射线的散射（1）

#### 1. 波的合成原理

a. 两个衍射波场强  $E$  随时间  $t$  变化情况：

波长相同

位相和振幅不同，

可用正弦周期函数方程式表示：

$$E_1 = A_1 \sin(2\pi\nu t - \phi_1)$$

$$E_2 = A_2 \sin(2\pi\nu t - \phi_2)$$

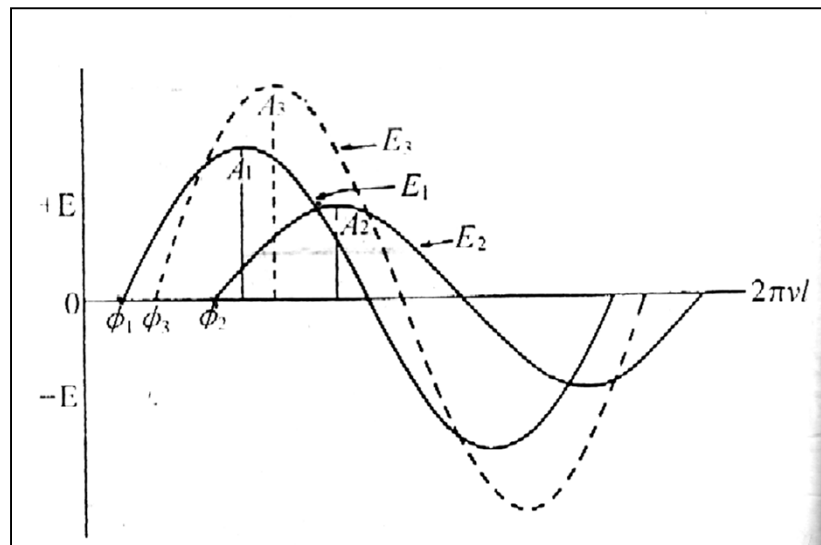


图3-6 位相和振幅不同的正弦波的合成

可见：合成波：也是正弦波，但振幅和位相发生变化。

### 三、一个晶胞对X射线的散射（2）

**b. 振幅和位相不同：**波合成用波向量作图法很方便。

**c. 波及其合成复数方法：**解析运算更简单。

在复平面上画出波向量，  
波振幅——向量长度 $A$ ；  
波位相——向量与实轴夹角 $\phi$ 。  
于是，波向量解析表达式可用  
复三角函数式表示：

$$A \cos \phi + Ai \sin \phi$$

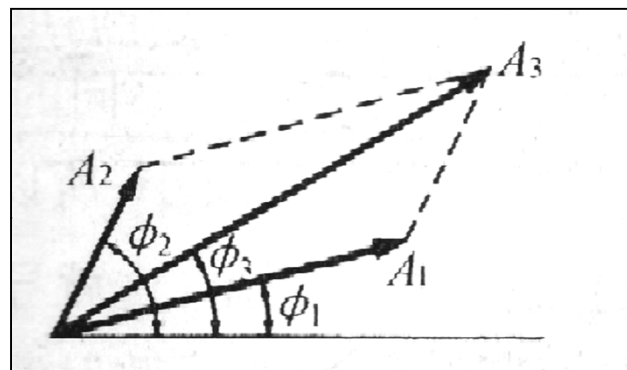


图3-7 波的向量合成方法

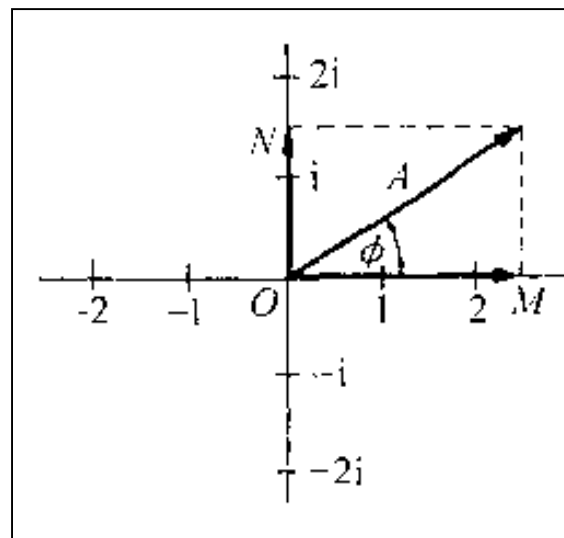


图3-8 复数平面内的向量合成

### 三、一个晶胞对X射线的散射 (3)

根据幂级数的展开式，可有如下关系：

$$e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi \quad (\text{欧拉公式})$$

d. **波**也可用复指数形式表示，比较上两式，有

$$Ae^{i\phi} = A \cos \phi + Ai \sin \phi$$

波向量合成：
$$\sum Ae^{i\phi} = \sum (A \cos \phi + iA \sin \phi)$$

e. **波强度**正比于振幅平方：用复数形式表示时，**波强度**值为复数乘以共轭复数， $Ae^{i\phi}$  的共轭复数为  $Ae^{-i\phi}$ ；

$$|Ae^{i\phi}|^2 = Ae^{i\phi} \cdot Ae^{-i\phi} = A^2$$

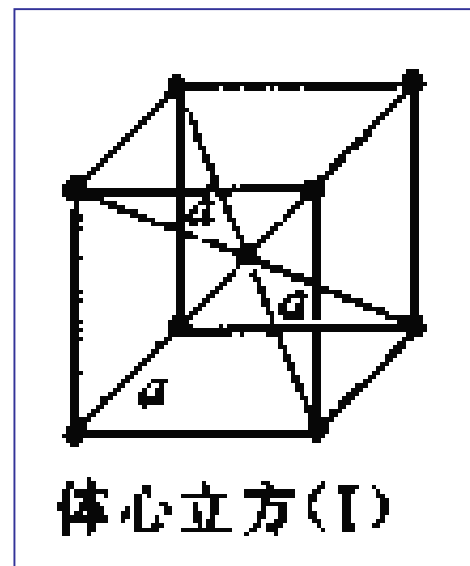
$$\ominus A(\cos\phi + i\sin\phi) \cdot A(\cos\phi - i\sin\phi) = A^2(\cos^2\phi + \sin^2\phi) = A^2$$

### 三、一个晶胞对X射线的散射 (4)

#### 2. 晶胞内各原子相干散射波合成波振幅:

单胞对X射线的散射: 晶胞内各原子散射波合成的结果。

- 因晶胞内各原子散射波振幅和位相各不相同。所以, 散射波振幅合成: 不是各原子散射波振幅简单地相加, 而是和
- 各原子散射能力 (原子散射因子 $f$ ) ;
- 原子相互间位相差 $\varphi$ ;
- 单胞中原子数  $n$  等因素有关。





### 三、一个晶胞对X射线的散射 (5)

- 若单胞中各原子散射波振幅分别为：

$$f_1 A_e, f_2 A_e, \Lambda, f_j A_e, \Lambda, f_n A_e$$

- 它们与入射波的相位差分别为：

$$\phi_1, \phi_2, \Lambda, \phi_j, \Lambda, \phi_n$$

- 晶胞内所有原子相干散射波的合成振幅  $A_b$  为：

$$A_b = A_e (f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + \Lambda + f_n e^{i\phi_n})$$

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

结构振幅  $F_{hkl}$

- **$A_e$** ：一个电子散射的相干散射波振幅。

# 结构因数 (1)

3. 为此，引入一个以电子散射能力为单位、反映单胞散射能力的参量——**结构振幅**，用  **$F_{hkl}$**  表示。

■ **结构振幅  $F_{hkl}$** ：以一个电子散射波振幅  **$A_e$**  为单位所表征的晶胞散射波振幅  **$A_b$** ，即

$$F = \frac{A_b}{A_e} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j}$$

各原子间位相差

4. 可证，晶胞中原子(**坐标为  $uvw$** )与原点处原子(000)间的散射波**位相差  $\phi$** ，可用下式表示：

$$\phi = 2\pi(hu + kv + lw)$$

这一公式对任何晶系都是适用的。

## 结构因子 (2)

5. 对hkl晶面的结构振幅 **$F_{hkl}$** ，其复指数表达式：

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)}$$

计算时要把晶胞中所有原子考虑在内。

6. **晶胞散射波的强度**：与结构振幅的平方 **$|F_{HKL}|^2$** 成正比，其值

$$|F_{HKL}|^2 = F_{HKL} \cdot F_{HKL}^*$$

7. 一般地， **$|F_{HKL}|^2$** 称为**结构因数**，表征了晶胞内原子种类、原子个数、原子位置对（HKL）晶面衍射方向上**衍射强度**的影响。

# 几个常用的关系式

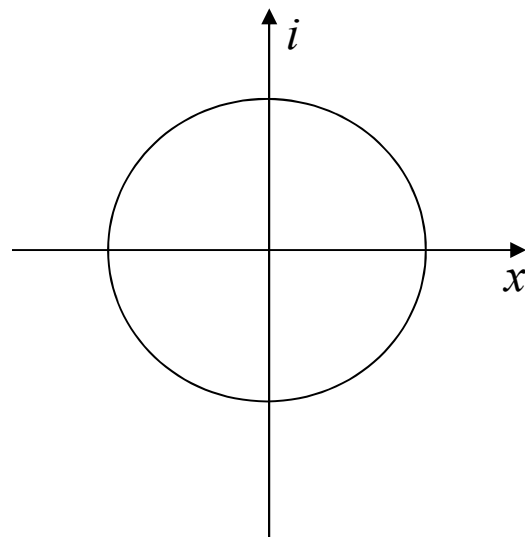
$$F_{hkl} = \sum_1^n f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)}$$

- 在计算晶胞结构因数时，常用的几个关系式： $n$ 为整数

$$e^{\pi i} = e^{3\pi i} = e^{5\pi i} = -1$$

$$e^{2\pi i} = e^{4\pi i} = e^{6\pi i} = +1$$

$$e^{n\pi i} = (-1)^n$$



# 1. 简单晶胞的结构因数

## 1. 简单晶胞的结构因数

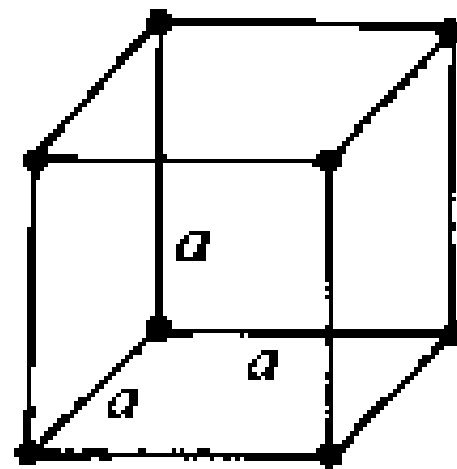
最简单的例子是：晶胞内只有一个原子，位于坐标原点000处、那么**结构因数 F**：

$$F = f e^{2\pi i(0)} = f$$

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)}$$

$$|F|^2 = f^2$$

可见，此时 $|F|^2$ 与 hkl 无关，  
对所有的反射面都有衍射。

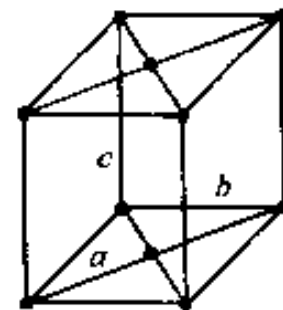


## 2. 底心立方晶胞的结构因数

### 2. 底心立方晶胞结构因数

晶胞内有两个同种原子，分别位于000和  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$

$$F = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2})} = f[1 + e^{\pi i(h+k)}]$$



- (1) 当h、k为同性数，其和必是偶数， $e^{\pi i(h+k)} = 1$

$$F = 2f$$

$$F^2 = 4f^2$$

- (2) 当h、k为异性数，其和必是奇数， $e^{\pi i(h+k)} = -1$

$$F = 0$$

可知：指数  $l$  的取值对结构因子无影响，底心点阵有001反射。

### 3. 体心立方晶胞的结构因数

#### 3. 体心立方晶胞的结构因数

- 单胞内有两个同种原子，分别位于000和  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  则

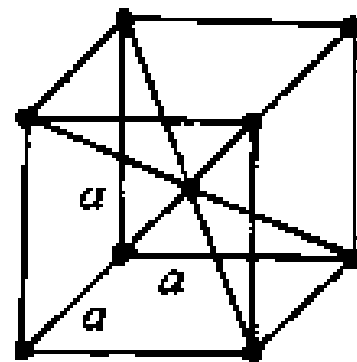
$$F = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2})} = f[1 + e^{\pi i(h+k+l)}]$$

(1) 当  $(h+k+l)$  为偶数时：

$$F = 2f \quad F^2 = 4f^2$$

(2) 当  $(h+k+l)$  为奇数时：

$$F = 0 \quad F^2 = 0$$



- 因此，底心点阵有001反射，但体心点阵中却不存在，今后，考虑哪些反射存在或不存在时，应用结构因子去计算。

## 4. 面心立方晶胞的结构因数

### 4. 面心立方晶胞的结构因数

单胞内四个同种原子，分别位于  $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  则

$$F = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2})} + fe^{2\pi i(\frac{k}{2} + \frac{l}{2})} + fe^{2\pi i(\frac{l}{2} + \frac{h}{2})}$$

$$= f[1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(l+h)}]$$

(1) 当  $h, k, l$  为同性数， $(h+k)(k+l)(l+h)$  必为偶数，则

$$F = 4f$$

$$F^2 = 16f^2$$

(2) 当  $h, k, l$  为异性数，三个指数函数的和为  $-1$ 。则

$$F = 0$$

$$F^2 = 0$$

如：**111、200、220、311、222、400**等反射存在；

而**100、210、112**、等反射不存在。





## 值得注意

---

### 结构因数:

结构因子中不包含点阵常数。因此，只与原子种类及在单胞中位置有关，而与晶胞的形状和大小无关。

例如：只要是体心晶胞，则体心立方、体心正方、体心斜方，系统消光规律是相同的。

# 各种布拉菲晶胞与衍射花样之间的相关性

## 反射线消光规律

布拉菲点阵	衍射	消光
简单	全部	没有
底心	$h+k$ 偶数	$h+k$ 奇数
体心	$(h+k+l)$ 偶数	$(h+k+l)$ 奇数
面心	$h$ 、 $k$ 、 $l$ 同性数	$h$ 、 $k$ 、 $l$ 异性数

# 三点阵晶体经系统消光后衍射线分布状况

- 能够出现衍射的晶面指数平方和之比是：

- (一)简单点阵：

$$m_1:m_2:m_3:m_4:m_5... = 1:2:3:4:5:6:8:9:10: \dots$$

- (二)体心点阵

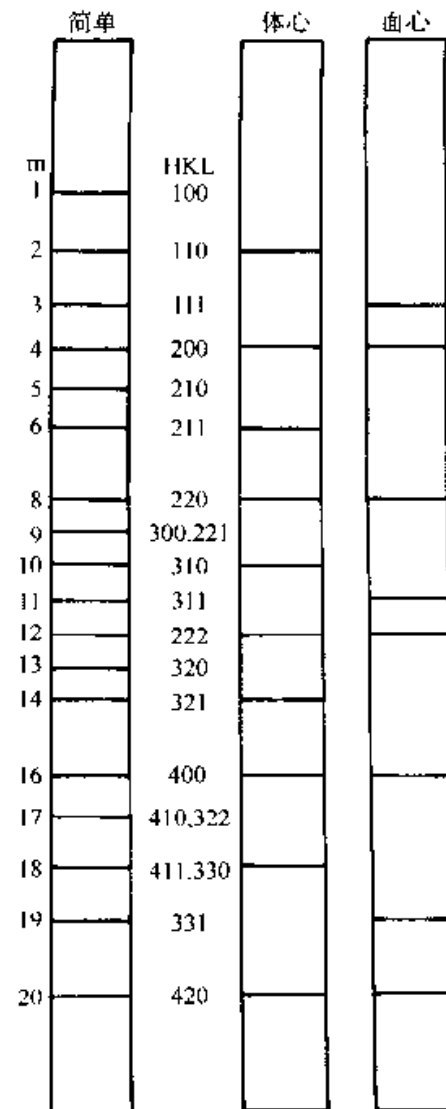
$$m_1:m_2:m_3:m_4:m_5... = 1:2:3:4:5:6:7:8:9:10: \dots$$

- (三)面心点阵

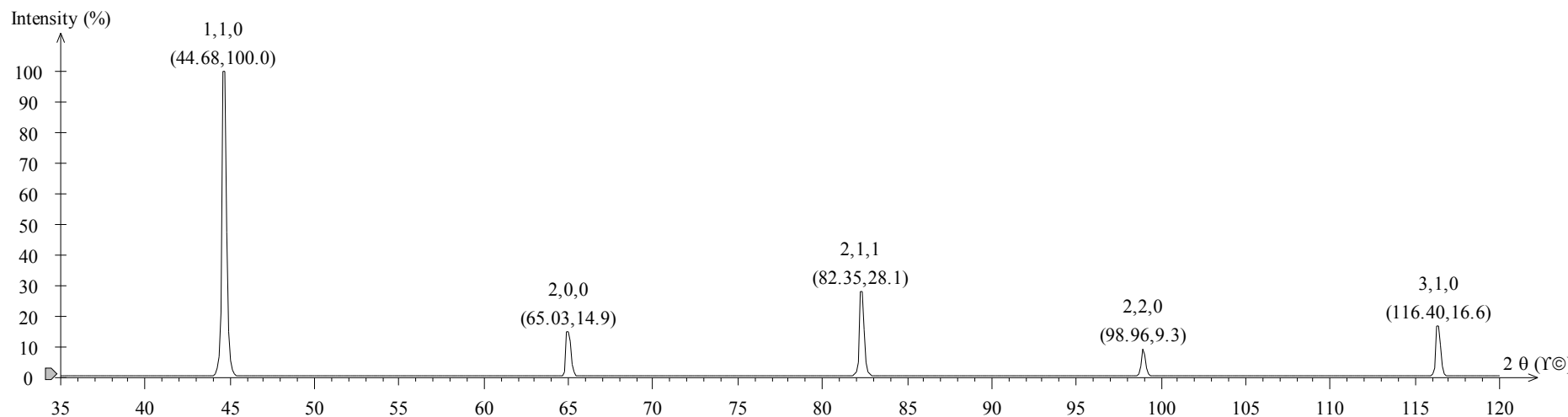
$$m_1:m_2:m_3:m_4:m_5... = 1:1.33:2.67:3.67:4: \dots$$

- 其中： $m = H^2 + K^2 + L^2$

- 右图为三种点阵的晶体经系统消光后的衍射线分布状况。



- 如a-Fe, 体心立方, 衍射线条指数
- 110, 200, 211, 220, 310, 222, 321, 400, 411 (330)



$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2)$$



产生衍射的充分条件：

满足布拉格方程且  $F_{HKL} \neq 0$ 。

## 系统消光

因原子在晶体中位置不同或原子种类不同而引起的某些方向上衍射线消失（ $F_{HKL}=0$ ）的现象，称为系统消光。

根据系统消光结果以及通过测定X射线强度的变化可以推断出原子在晶体中的位置。

它分为：点阵消光  
结构消光



只决定于晶体点阵类型的系统消光规律，称**点阵消光规律**。

对于结构复杂的晶体，布喇菲点阵的一个阵点与一群原子相对应，这群原子散射波干涉的结构，可能增强或减弱，甚至相消，因此会引入附加的消光规律，称**结构消光**。

（因点阵消光和结构消光同时并存，使衍射线数目比仅有点阵消光时少。如：金刚石结构虽然是面心立方，但因结构消光，其衍射线比面心立方衍射线少。）

**结构消光，在X射线衍射分析中，是判断点阵类型，基点阵点坐标等重要的依据，晶体结构不同，消光规律亦不同，要求熟练掌握。**



## 粉末法中影响X射线强度的因子

---

- 在粉末法中，影响X射线强度的因数有如下五项：
- (1) 结构因数；
- (2) 多重性因数；
- (3) 罗仑兹因数(罗仑兹因子与极化因子即“角因数”)；
- (4) 吸收因数；
- (5) 温度因数。

## 二、多重性因数 (1)

- 在晶体学中，晶面间距相同、晶面上原子排列规律相同的晶面称为等同晶面。
- 如：立方晶系  $\{100\}$  晶面族：有6个等同晶面

$(100)$ 、 $(010)$ 、 $(001)$ 、 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(00\bar{1})$

而立方晶系  $\{111\}$  晶面族有8个等同晶面。

- 在布拉格条件下，等同晶面都可参与衍射，形成同一个衍射圆锥。故一个晶面族中，等同晶面越多，参加衍射的概率就越大，此晶面族的衍射强度也就越大。

在不同晶面族的衍射强度比较时，要考虑等同晶面的影响。



## 二、多重性因数（2）

### ■ 多重性因数：

将等同晶面个数对衍射强度的影响因子叫**多重性因数**，用 **P** 来表示，**P** 表示为等同晶面的数目。

如：**立方系**  $\{100\}$  的多重性因数为  $P=6$ ，

$\{111\}$  的多重性因数为  $P=8$ 。

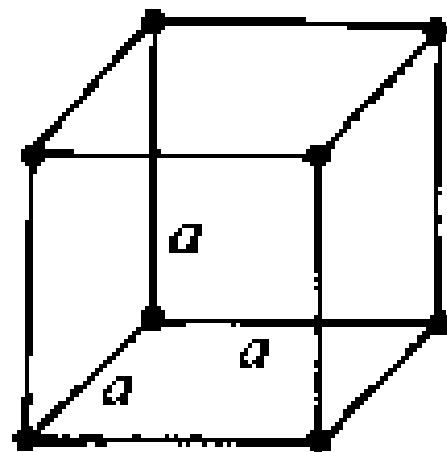
注意：**P**值是按晶系的不同而不同的。

如：**正方系**因 $(100)$ 和 $(001)$ 的面间距不同，

故  $\{100\}$ ： $P=4$ ，

$\{001\}$ ： $P=2$ 。

各类晶系的多重性因数见附录5





### 三、角因子

- 因为实际晶体不一定是完整的，存在大小、厚薄、形状等不同；另外X射线的波长也不是绝对单一，入射束之间也不是绝对平行，而是有一定的发散角。
- 这样X射线衍射强度将受到X射线入射角、参与衍射的晶粒数、衍射角的大小等因素的影响。



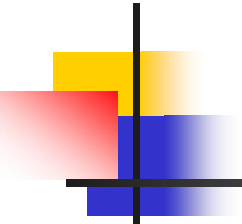
将上述几种因素合并在一起，有

$$(1/\sin^2 \theta) (\cos \theta) (1/\sin^2 \theta) = \cos \theta / \sin^4 \theta \\ = 1/4 \sin^2 \theta \cos \theta。$$

与极化因子合并，则有：

$$\phi(\theta) = (1 + \cos^2 \theta) / \sin^2 \theta \cos \theta$$

这就是罗仑兹极化因子。它是  $\theta$  的函数，所以又叫角因子。定性地说，衍射峰的峰高随角度的增加而降低；其宽度随衍射角增加而变宽。

- 
- 所以，角因子是反映衍射线强度随衍射角而变化的因素，从物理意义上来说，它反映的是不同方向上原子及晶胞的散射强度是不同的以及能参与衍射的晶粒数目也是不同的。

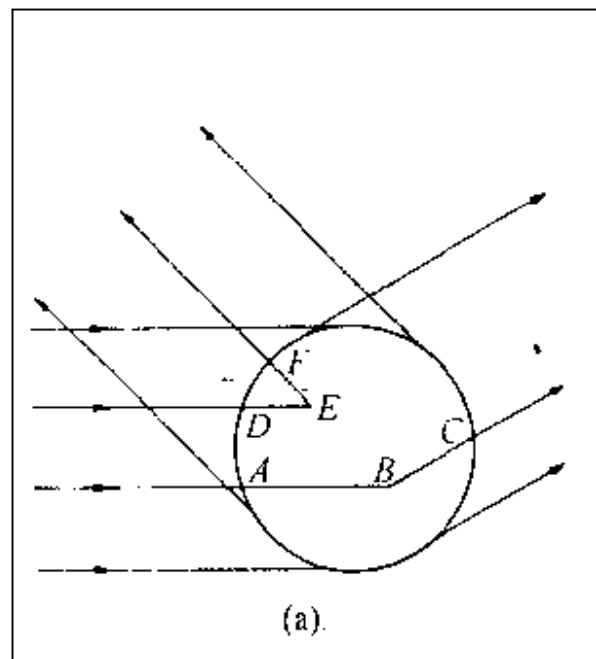
## 四、吸收因子

晶体的X射线吸收因子取决于所含元素种类和X射线波长，以及晶体的尺寸和形状。

X射线在试样中穿越，必然有一些被试样所吸收。试样的形状各异，X射线在试样中穿越的路径不同，被吸收的程度也就各异。

**1)** 圆柱试样的吸收因素，反射和背反射的吸收不同。所以这样的吸收与 $\theta$ 有关。

**2)** 平板试样的吸收因素，在入射角与反射角相等时，吸收与 $\theta$ 无关。



## 五、温度因子

- 在推导布拉格方程和衍射强度公式时，都假设晶体中**原子是静止不动**的。
- 在实际晶体中，原子始终围绕其平衡位置作**热振动**。
- 即便在绝对零度时仍如此，**热振动振幅随温度的升高而加大**，此振幅与原子间距相比不可忽视。
- 如：**铝（Al）**在室温下原子偏离平衡位置平均距离可达**0.017nm**，相当于原子间距的**6%**。

## 五、温度因子

- 原子热振动给衍射带来影响：

- ① 温度升高引起晶胞膨胀

晶胞膨胀：导致 $d$ 值和 $2\theta$ 变化（ $\Delta d$ 与弹性模量 $E$ 有关），利用此原理可测定晶体的热膨胀系数。

- ② 衍射线强度减小

热振动：使原子面产生一定的“厚度”，某原子面瞬间偏离平衡位置，在衍射方向产生附加位相差，使衍射强度减弱。

对高 $\theta$ 角衍射线温度影响大，因高角衍射线，晶面 $d$ 值小。

但是，热振动不会改变布拉格角，不会使衍射线条变宽。

为此引入“温度因子”以修正其强度，温度因子 $<1$ 。



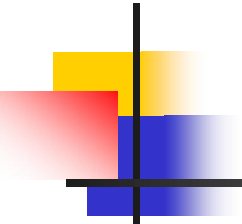
## 五、温度因子

综合考虑，得：温度因子为： $e^{-2M}$

$$M = \pi^2 \bar{u}^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

以指数的形式来表示这种强度的衰减，其中M与原子偏离其平衡位置的均方位移  $\bar{u}^2$  有关：





热运动使衍射线的强度减弱。这是由于晶面上原子的热振动，各原子散射的x射线位相不完全相同，因而使衍射强度减弱。而且衍射指数 $hkl$ 越大，这种影响也越大。

温度因子 $e^{-2M}$ 随  $\theta$  增大而减小，而吸收因子随  $\theta$  增大而增大，作用相互抵消，对于一般计算衍射相对强度时，可忽略两者的影响。但对于精确的x射线衍射分析，必须考虑温度因子 $e^{-2M}$ 的影响。

## 六、粉末法的衍射线强度（1）

- 多晶体(粉末)试样衍射积分强度公式:
- 若以波长  $\lambda$ 、强度  $I_0$  的X射线, 照射到单胞体积  $V_0$  的多晶样品, 被照射体积为  $V$ , 在与入射线成  $2\theta$  方向, 产生指数为  $(HKL)$  晶面的衍射。
- 则在距试样  $R$  处, 衍射线单位长度上的积分强度  $I$  为:

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

结构因子

多重性因子

角因子

吸收因子

温度因子

## 六、粉末法的衍射线强度（2）

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

- 上式，**积分强度 I**：以入射线强度  $I_0$  的多少分之一形式给出，故是**绝对积分强度**。
- 实际工作中，一般只需要强度相对值，即**相对积分强度**；

# 1. 德拜-谢乐法的衍射强度

- **相对强度计算：**在同一衍射花样中，同一物相各根衍射线相对积分强度可简化，则相对强度简化公式：

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

简化为：

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

- 1、实际上，**衍射线强度  $I$**  还与试样被照射体积  $V$  成正比。
- 2、**比较同一衍射花样中不同物相衍射线：**还要考虑各物相被照射体积  $V$  和晶胞体积  $V_0$ 。

## 2. 衍射仪法的衍射强度

3、**德拜法**：吸收因数与温度因数对强度影响规律相反，常将  $A(\theta)$ 、 $(e^{-2M})$  两项忽略。

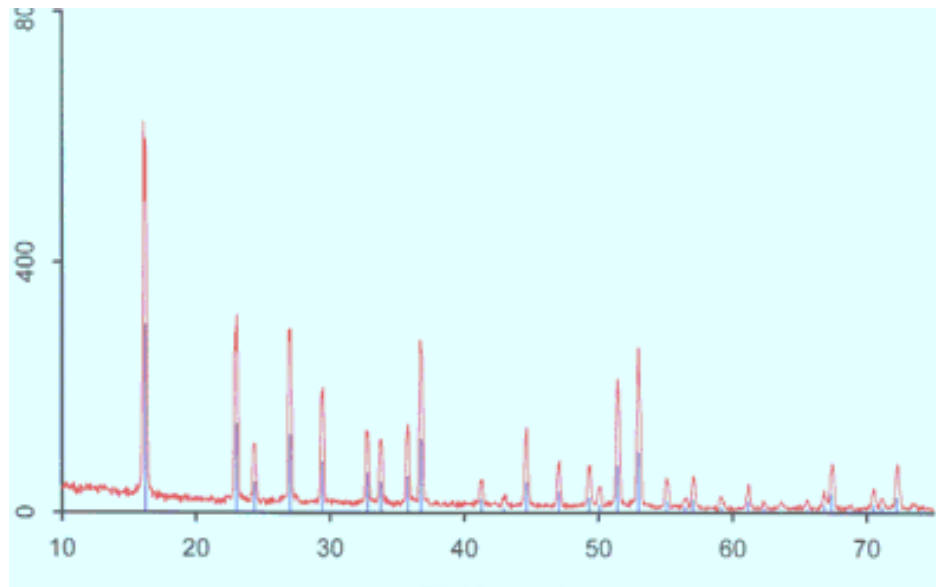
$$I_{\text{相对}} = P \cdot |F_{HKL}|^2 \cdot \left( \frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \cdot A(\theta) \cdot e^{-2M}$$

4、**衍射仪法**：因吸收因子  $A(\theta)$  与  $\theta$  无关，计算时可不计，若也不考虑温度因数  $e^{-2M}$ ，则衍射相对强度公式简化为：



$$I_{\text{相对}} = P \cdot |F_{HKL}|^2 \cdot \left( \frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$$

## 第五节 X射线衍射分析方法

- 一. **Debye** 相机和**X**射线衍射仪
- 二. **X**射线衍射方法的应用

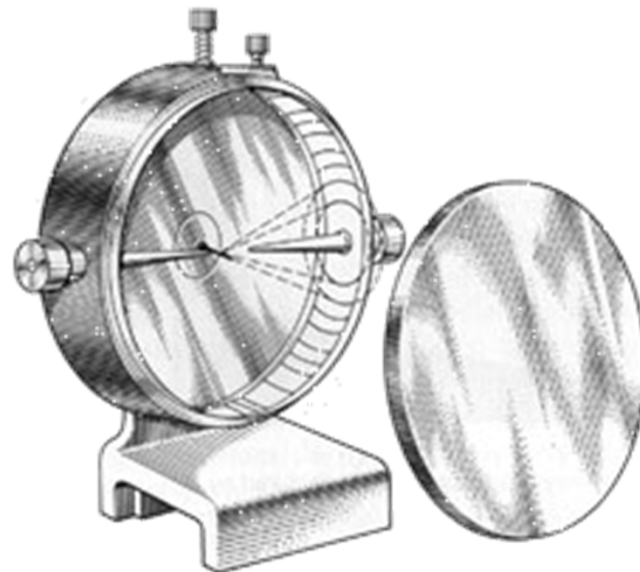
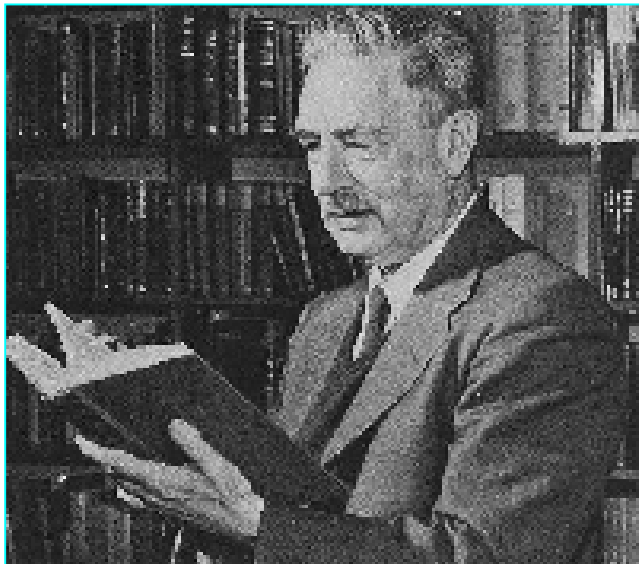


# 一. Debye 相机和X射线衍射仪

- 1.1 德拜相机 
- 1.2 X射线衍射仪 
- 1.3. 衍射仪和Debye相机的区别 

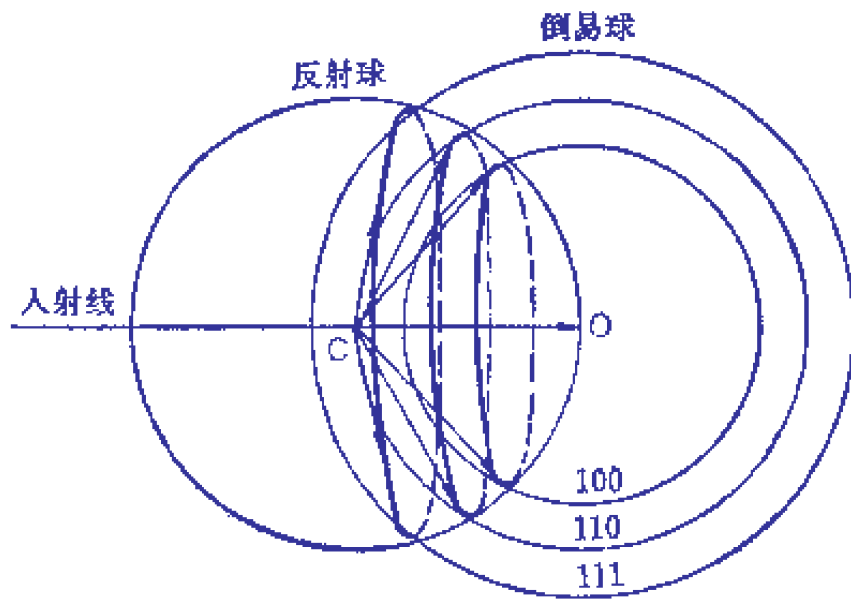


# 1.1 德拜相机



- 荧光屏用来调准射线进入相机
- 为减少相机中空气的散射，德拜相机可抽成真空。充以氢气或氦气





# 立方晶系指标化

- 立方晶体的面间距公式为，

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

- 代入布喇格方程有： $\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$
- $\frac{\lambda^2}{4a^2}$  常数
- 
- $(h^2 + k^2 + l^2)$  与  $\sin^2 \theta$  是一一对应的

■ 令  $N = (h^2 + k^2 + l^2)$  则有：

$$\sin^2 \theta_1 : \sin^2 \theta_2 : \sin^2 \theta_3 : \cdots \sin^2 \theta_n = N_1 : N_2 : N_3 : \cdots N_n$$

可以根据测得的 $\theta$ 值，计算出：

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_1}, \frac{\sin^2 \theta_2}{\sin^2 \theta_1}, \frac{\sin^2 \theta_3}{\sin^2 \theta_1}, \cdots$$

得到一个序列，然后与表 3-1 对比，就可以确定衍射物质是哪种立方结构。再根据  $N$  值给出对应的晶面指数(HKL)。

值得注意的是粗看起来简单立方和体心立方的  $N_i/N_1$  的序列顺序是相同的, 但仔细观察可以发现简单立方中没有 7, 序列是 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9…。而体心立方的序列中有 7, 序列是 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, …。

表 3-1 立方晶系的点阵消光规律

衍射线 序号	简单立方			体心立方			面心立方		
	HKL	N	$N_i/N_1$	HKL	N	$N_i/N_1$	HKL	N	$N_i/N_1$
1	100	1	1	110	2	1	111	3	1
2	110	2	2	200	4	2	200	4	1.33
3	111	3	3	211	6	3	220	8	2.66
4	200	4	4	220	8	4	311	11	3.67
5	210	5	5	310	10	5	222	12	4
6	211	6	6	222	12	6	400	16	5.33
7	220	8	8	321	14	7	331	19	6.33
8	300,221	9	9	400	16	8	420	20	6.67
9	310	10	10	411,330	18	9	422	24	8
10	311	11	11	420	20	10	333,511	27	9

全部出现

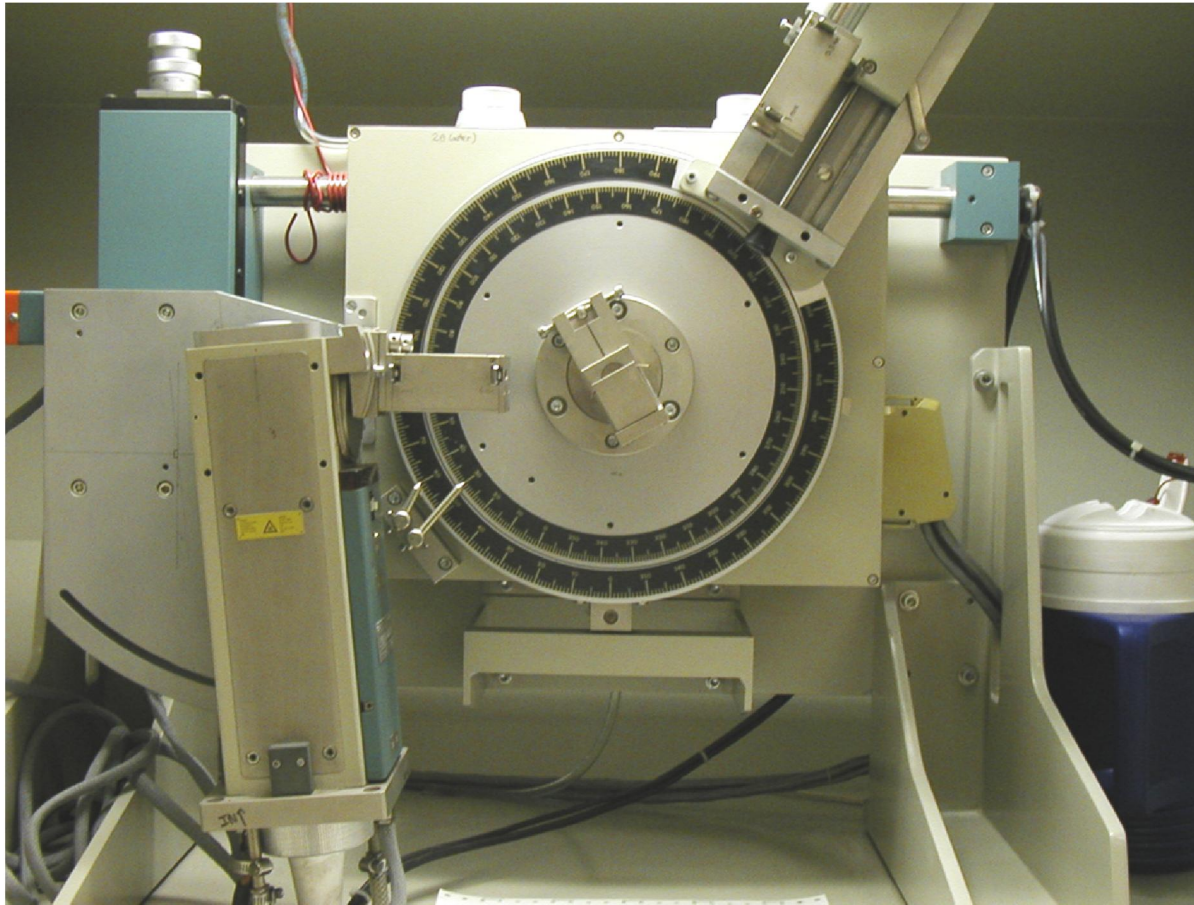
$h+k+l$  为偶数

$h, k, l$  全奇或全偶

简单	体心	面心
1	100	
2	110	
3	111	
4	200	
5	210	
6	211	
8	220	
9	300,221	
10	310	
11	311	
12	222	
13	320	
14	321	
16	400	
17	410,322	
18	411,330	
19	331	
20	420	

## 1.2 X射线衍射仪

149

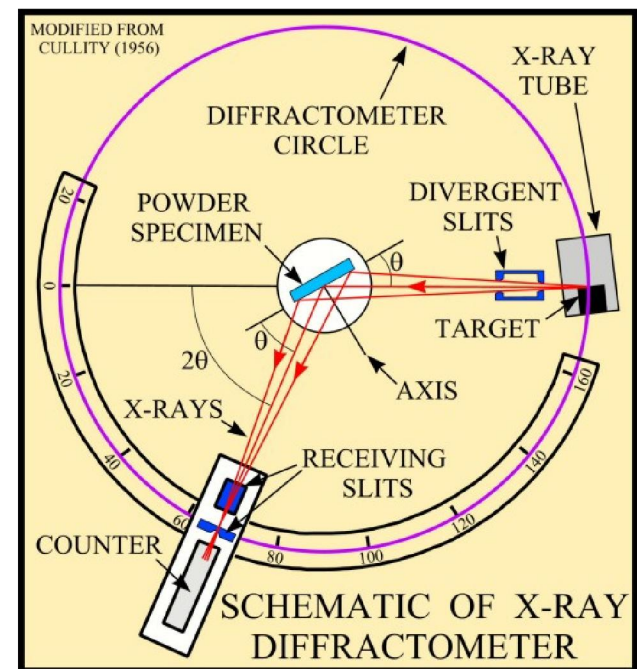
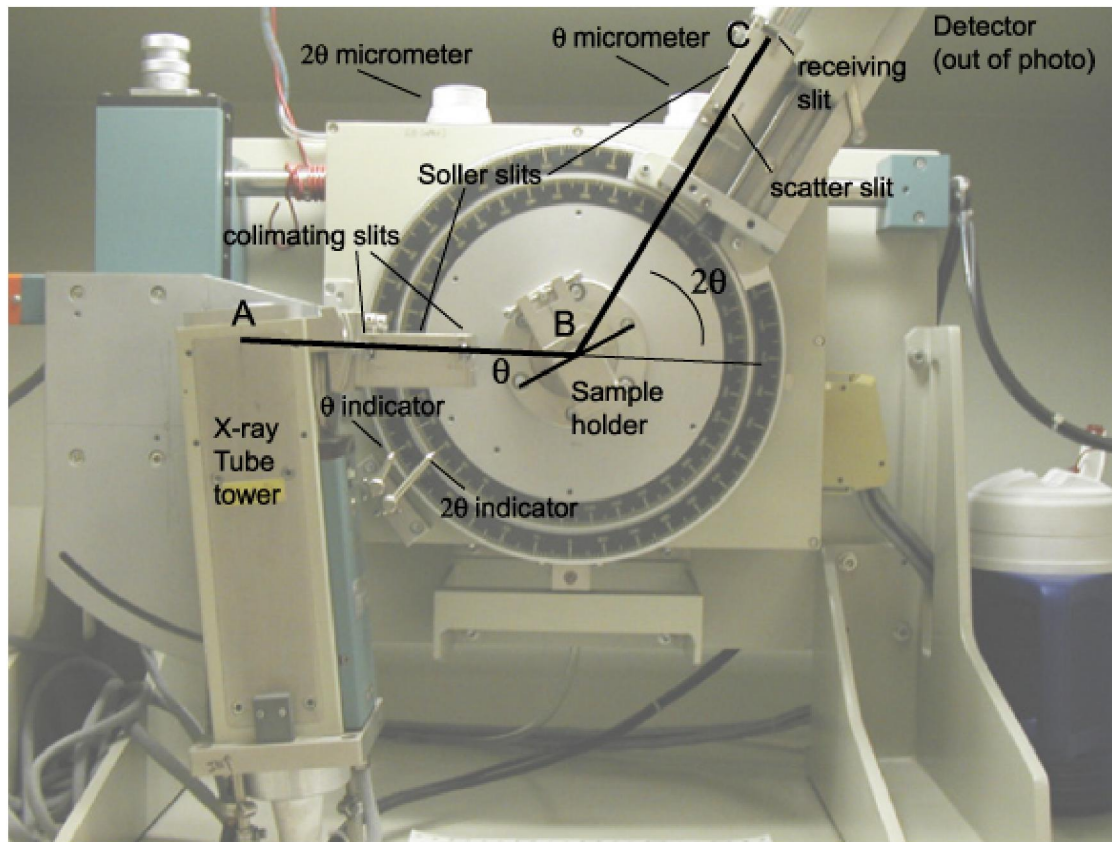




## 1.2.1 装置

- X射线仪是以特征X射线照射多晶体或粉末样品，用射线探测器和测角仪来探测衍射线的强度和位置，并将它们转化为电信号，然后借助于计算机技术对数据进行自动记录、处理和分析的仪器。
- 现代X射线衍射仪由X射线发生器、X射线测角仪、辐射探测器和辐射探测电路4个基本部分组成。

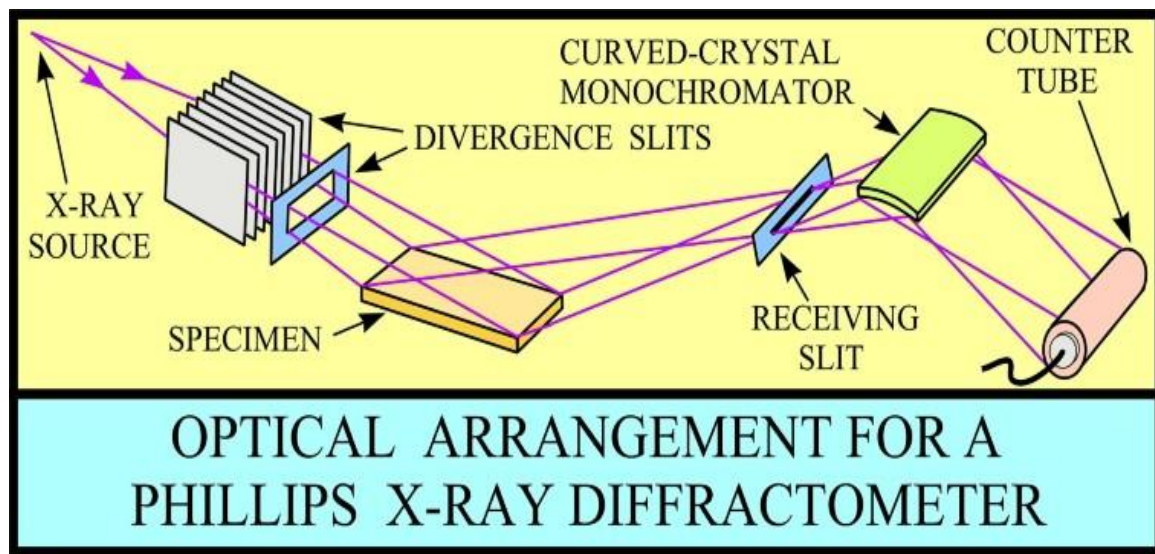
## 1.2.2 工作原理



只测量平行于样品表面的晶面,试样和测角仪以1:2的角速度转动



## 1.2.3 衍射仪光路图



梭拉狭缝由一纪等距平行的重金属薄片组成，用来限制由焦点F发出的射线的水平发散角。

接收狭缝用以排除非衍射线进入计数管和限制衍射束在水平方向上的发散度，使衍射线背底得到改善。



## 1.3. 衍射仪和Debye相机的区别

### 区别:

- **A**首先，在接收X射线方面衍射仪用辐射探测器，德拜法用底片感光。
- **B**其次，试样形状不同，衍射仪试样是平板状，德拜法的试样是细丝。试样形状及接受X射线的方法不同，则X射线的衍射强度公式中的吸收项 $\mu$ 的影响就不一样。
- **C**第三，衍射仪法中逐一接收衍射线，衍射仪中只有平行于晶体表面的晶面才参加衍射。德拜法中底片是同时接收衍射，记录所有反射圆锥的位置和强度。
- 相比之下，衍射仪法使用更方便，自动化程度高，尤其是与计算机结合，使得衍射仪在强度测量、花样标定和物相分析等方面具有更好的性能。



## 二. X射线衍射方法的应用

---

1. 物相定性分析
2. 点阵常数的精确测定
3. 宏观应力测定





## 二. X射线衍射方法的应用

---

### 1. 物相定性分析

1. 1 定性分析原理

1. 2 PDF卡片

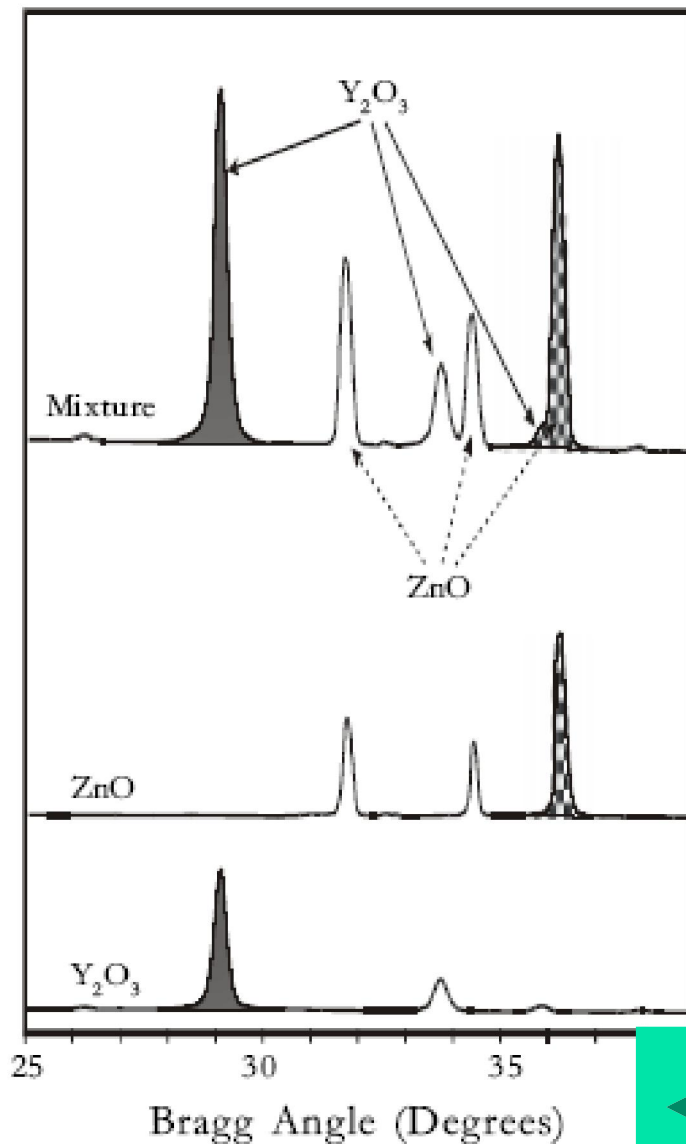
1. 3 索引

1. 4 单相、多相物质的定性分析



- X射线物相分析是以晶体结构为基础，通过比较晶体衍射花样来进行分析的。
- 对于晶体物质来说，各种物相都有自己特定的结构参数(点阵类型、晶胞大小、晶胞中原子或分子的数目、位置等)，结构参数不同则它们也就具有各自特有的衍射花样。
- 所以通过比较X射线衍射花样可以区分出不同的物相。

- 多相物质的衍射花样是各相衍射花样的机械叠加，相互独立不干扰。



## 1.2粉末衍射卡片 (PDF)

- 多晶体的衍射花样是鉴定物质的根据。
- Hanawalt早在30年代就开始搜集了上千种物质的衍射花样，保存为标准卡片——粉末衍射卡片 (PDF) 。
- 每年补充更新。
- 既包括实验测量的数据，又包括由计算得到的数据。

1	2	3	4								
5-628											
d	2.82	1.99	1.63	3.26	NaCl	★ Sodium Chloride (Halite)					
I/I <sub>1</sub>	100	55	15	13							
5	Rad. CuKα <sub>1</sub> λ 1.5405 Filter Ni Dia. Cut off I/I <sub>1</sub> Diffractometer I/I cor. Ref. Swanson and Fuyai, NBS Circular 539, Vol. 2, 41 (1953)					d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
6	Sys. Cubic S.G. Fm3m (225) a <sub>0</sub> 5.6402 b <sub>0</sub> c <sub>0</sub> A Z 4 C Dx 2.164 α β γ										
7	εα n α β 1.542 εγ Sign 2V D mp Color Colorless Ref. Ibid.										
8	An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid. X-ray pattern at 26°C. Merck Index, 8th Ed., p. 956.										

- 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; i表示已指数化和估计强度, 但不如有星号的卡片可靠; 有c表示数据为计算值。
- 第5部分所用实验条件

<div> <div>1</div> <div>2</div> <div>3</div> <div>4</div> </div>									
5-628									
d	2.82	1.99	1.63	3.26	NaCl				
I/I <sub>1</sub>	100	55	15	13	Sodium Chloride				
					(Halite) ★				
Rad. CuKα λ 1.5405 Filter Ni Dia.					d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>
Cut off I/I <sub>1</sub> Diffractometer I/I cor.					3.258	13	111		
Ref. Swanson and Puyat, NBS Circular 539, Vol. 2, 41 (1953)					2.821	100	200		
Sys. Cubic					1.994	55	220		
S.G. Fm3m (225)					1.701	2	311		
a <sub>0</sub> 5.6402 b <sub>0</sub> c <sub>0</sub> A C					1.628	15	222		
α β γ Z 4 Dx 2.164					1.410	6	400		
Ref. Ibid.					1.294	1	331		
ea n ω β 1.542 ε γ Sign					1.261	11	420		
2V D mp Color Colorless					1.1515	7	422		
Ref. Ibid.					1.0855	1	511		
An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid.					0.9969	2	440		
X-ray pattern at 26°C.					.9533	1	531		
Merck Index, 8th Ed., p. 956.					.9401	3	600		
					.8917	4	620		
					.8601	1	533		
					.8503	3	622		
					.8141	2	444		

FORM M-1



- 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

<div> <div>1</div> <div>2</div> <div>3</div> <div>4</div> </div>									
5-628									
d	2.82	1.99	1.63	3.26	NaCl				
I/I <sub>1</sub>	100	55	15	13	Sodium Chloride				
					(Halite)				
Rad. CuKα, λ 1.5405 Filter Ni Dia. 1.5405					d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>
Cut off I/I <sub>1</sub> Diffractometer I/I cor.					3.258	13	111		
Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. 2, 41 (1953)					2.821	100	200		
					1.994	55	220		
					1.701	2	311		
					1.628	15	222		
Sys. Cubic S.G. Fm3m (225)					1.410	6	400		
a <sub>0</sub> 5.6402 b <sub>0</sub> c <sub>0</sub> A Z 4 C Dx 2.164					1.294	1	331		
Ref. Ibid.					1.261	11	420		
					1.1515	7	422		
					1.0855	1	511		
εα nωβ 1.542 εγ Sign					0.9969	2	440		
2V D mp Color Colorless					.9533	1	531		
Ref. Ibid.					.9401	3	600		
An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid.					.8917	4	620		
X-ray pattern at 26°C.					.8601	1	533		
Merck Index, 8th Ed., p. 956.					.8503	3	622		
					.8141	2	444		

FORM M-1



## 1.3 索引

---

- 编制索引，以便从数以万计的卡片中迅速取出所需卡片。
- 索引分为
  - 字母索引
  - 数字索引

# 1.4 单相、多相物质的定性分析

- 当被测物质由多个物相组成时会有多套衍射峰交织在一起。
- 利用数字索引对各衍射强峰的不同组合进行检索核对，直至找到一种组分相。
- 从衍射图中减掉该相所有衍射峰的强度，对剩余峰的强度作标准化处理（最强峰为100）
- 重复以上两步，直至找到所有组分相。

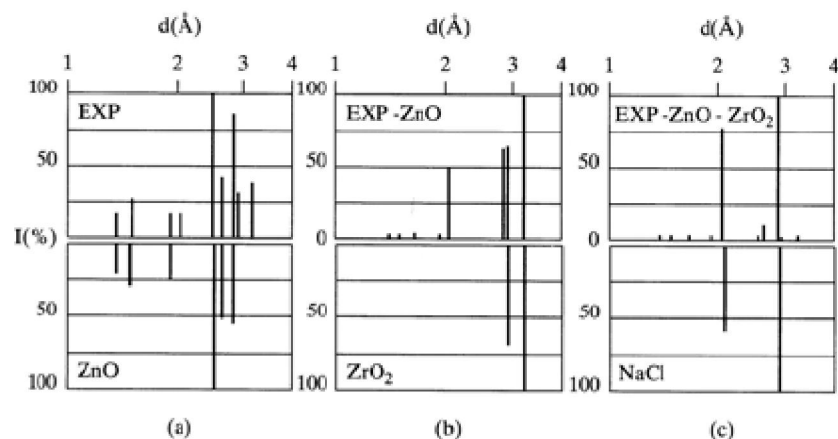
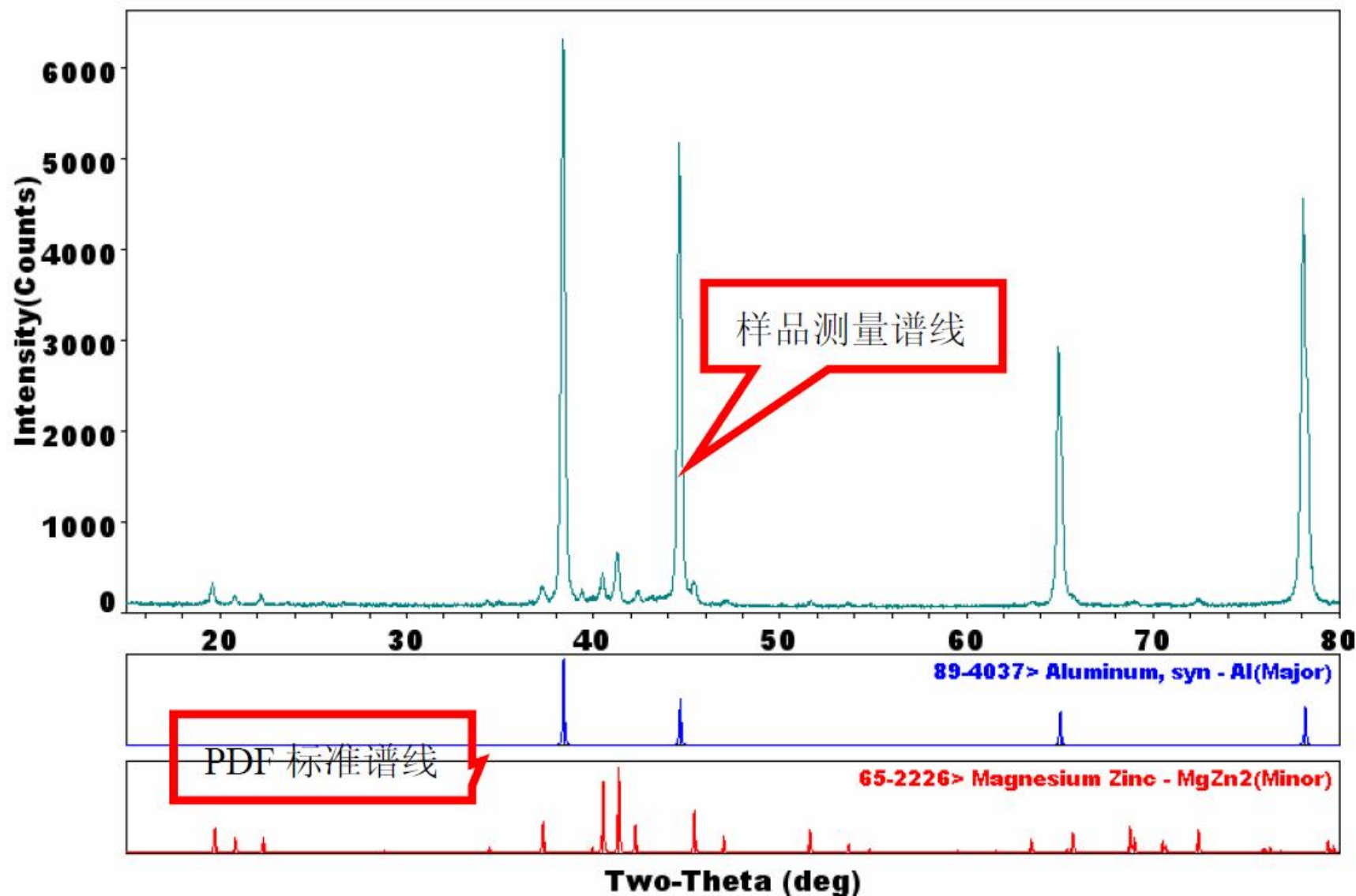
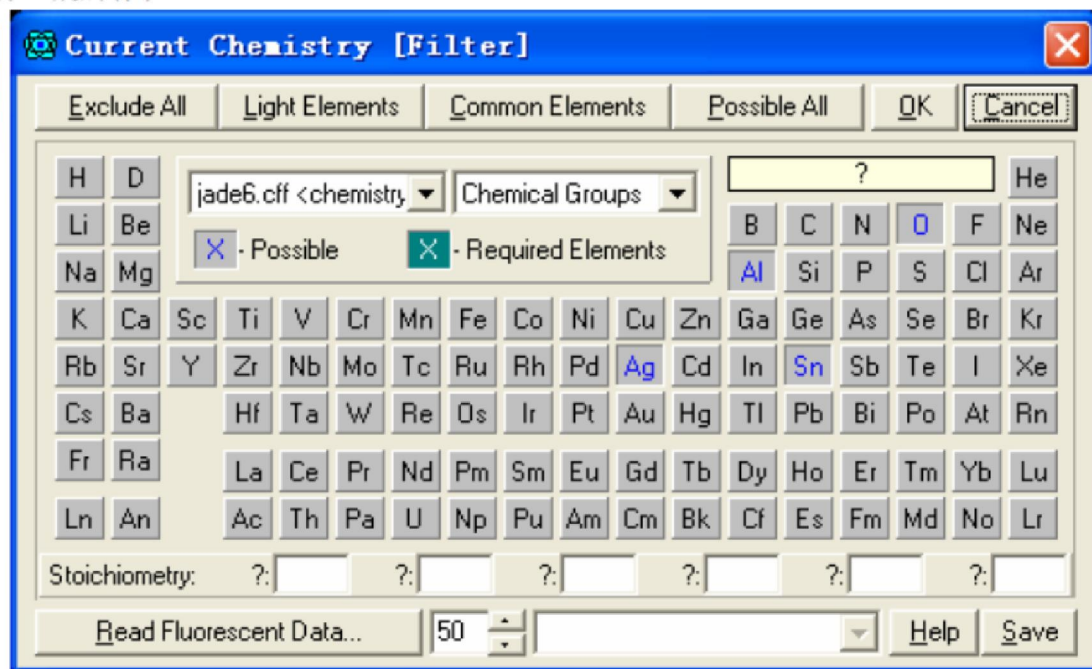


TABLE 9.7 NUMERICAL ILLUSTRATION OF THE GRAPHICAL SUBTRACTIONS IN FIG. 9-3\*

Line	Unknown	36-1451	Remain.	Renorm.	37-1484	Remain.	Renorm.	5-628
10	2.47 <sub>x</sub>	2.476 <sub>x</sub>	0	—	—	—	—	—
6	2.80 <sub>83</sub>	2.814 <sub>57</sub>	26	2.80 <sub>65</sub>	—	65	2.80 <sub>x</sub>	2.82 <sub>x</sub>
8	2.60 <sub>86</sub>	2.603 <sub>44</sub>	2	2.60 <sub>05</sub>	—	5	2.50 <sub>08</sub>	—
4	3.15 <sub>40</sub>	—	—	3.15 <sub>x</sub>	3.16 <sub>x</sub>	0	—	—
27	1.62 <sub>31</sub>	1.625 <sub>32</sub>	-1	—	—	—	—	—
33	1.48 <sub>19</sub>	1.477 <sub>29</sub>	0	—	—	—	—	—
5	2.84 <sub>17</sub>	—	—	2.84 <sub>68</sub>	2.84 <sub>68</sub>	0	—	—
37	1.38 <sub>22</sub>	1.378 <sub>22</sub>	0	—	—	—	—	—
19	1.99 <sub>20</sub>	—	—	1.99 <sub>50</sub>	—	50	1.99 <sub>77</sub>	1.99 <sub>55</sub>
20	1.91 <sub>20</sub>	1.911 <sub>23</sub>	-3	—	—	—	—	—

[2.raw]





已检索到的卡片列表:

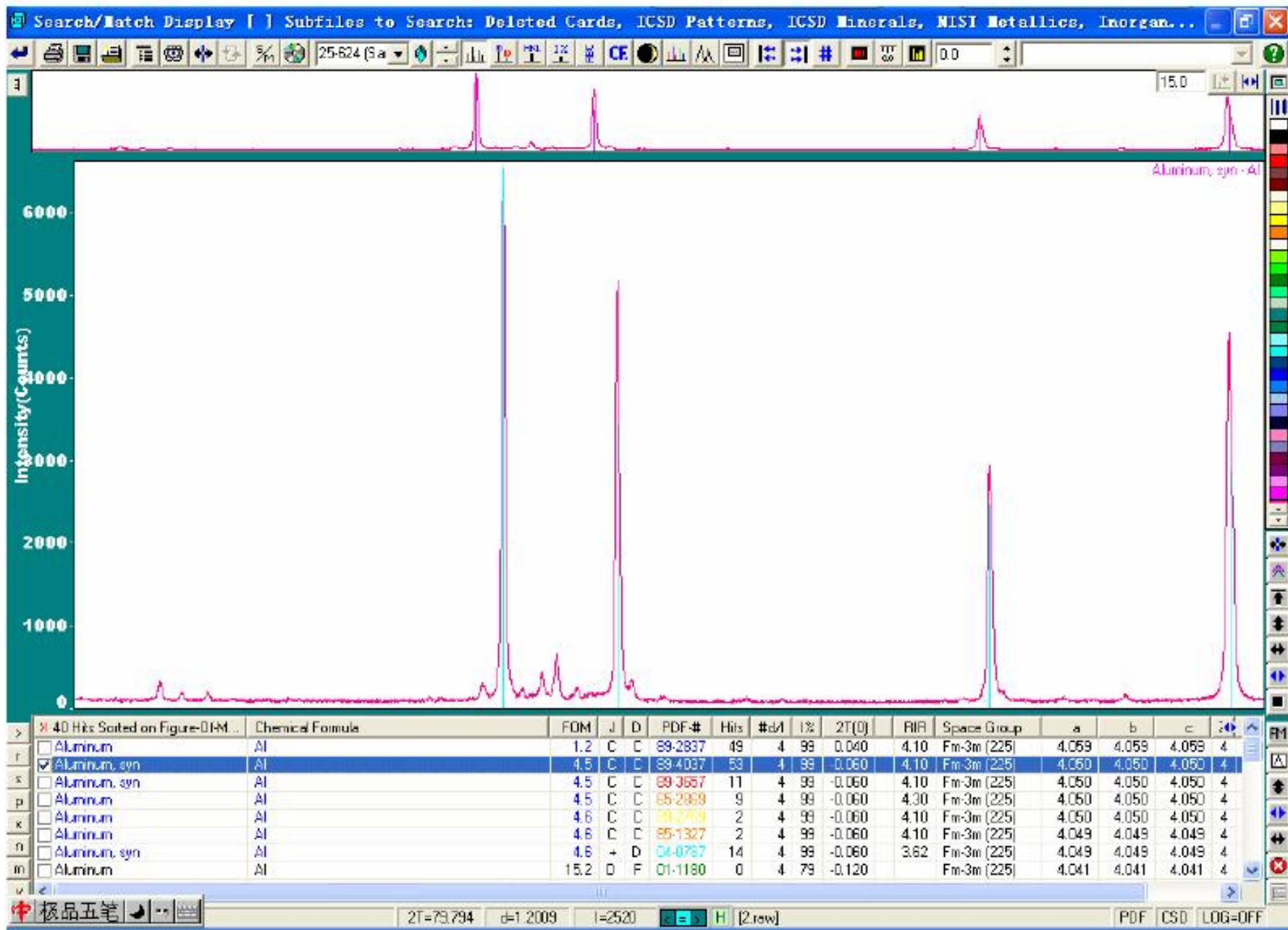
PDF Overlay List (drag to shuffle, click on its colu...)

Close | d-I Peak | d-I File | [Icons] | CF | [Icons] | 9 | 0

☐ All ☐ Phase ID ☐ File ID ☐ d(?) ☐ 2-Theta ☐ I% ☐ hkl ☐ Seq-# ☒ Line Marker ☒ Vertical

Phase ID (8 Overlays)	Chemical Formula	File ID	I%	2T(0)	d/d(0)	RIR
<input checked="" type="checkbox"/> Gypsum, syn	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	PDF#33-0311	11.0	0.000	1.0000	1.83
<input checked="" type="checkbox"/> Quartz low	SiO <sub>2</sub>	PDF#87-2096	99.0	-0.040	1.0000	2.88
<input checked="" type="checkbox"/> Manganese Vanadi...	MnV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	PDF#47-0147	6.0	-0.060	1.0000	?
<input checked="" type="checkbox"/> Muscovite-1M, syn	KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	PDF#07-0025	4.0	0.040	1.0000	?
<input checked="" type="checkbox"/> Manganese Vanadi...	Mn <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3H <sub>2</sub> O	PDF#47-0148	4.0	0.120	1.0000	?
<input checked="" type="checkbox"/> Iron Hydrogen Arse...	FeHAsO <sub>4</sub>	PDF#22-0340	3.0	0.020	1.0000	?
<input checked="" type="checkbox"/> Zinc Molybdenum ...	Zn <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	PDF#20-1444	3.0	0.030	1.0000	?
<input checked="" type="checkbox"/> Magnesium Ammin...	[Mg(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	PDF#31-0785	100.0	0.000	1.0000	?

物相名称 | 物相分子式 | 卡片号 | K 值



## 2.点阵常数的精确测定

- 为什么要精确测定 $a$ ?
- 当外界条件(如温度、压力)以及化学成分、内应力等发生变化时, 点阵常数  $a$  都会随之改变。
- 这种点阵常数变化是很小的, 通常在 $10^{-5}\text{nm}$ 量级。
- 精确测定这些变化对研究材料的相变、固溶体含量及分解、晶体热膨胀系数、内应力、晶体缺陷等诸多问题非常有作用。



## 2.点阵常数的精确测定

### ■ 1. 测定原理：

- 以立方晶体为例，其晶面间距公式为

$$a = d\sqrt{(H^2 + K^2 + L^2)}$$

- 入布喇格方程 $2d\sin\theta=\lambda$ ，则有：
$$a = \frac{\lambda\sqrt{(H^2 + K^2 + L^2)}}{2\sin\theta}$$

- 式中， $\lambda$ ——是经过精确测定的，有效数字可达7位，对于一般分析测定工作精度已经足够了。 $HKL$ ——干涉指数是整数无所谓误差。所以影响点阵常数精度的关键因素是 $\sin\theta$ 。



## 2. 点阵常数的精确测定

### ■ 1) 三角函数图解:

当 $\theta$ 角趋近于 $90^\circ$ 时, 尽管存在同样大小的 $\Delta\theta$ 的测量误差, 对应的 $\Delta\sin\theta$ 的误差却趋近于零。

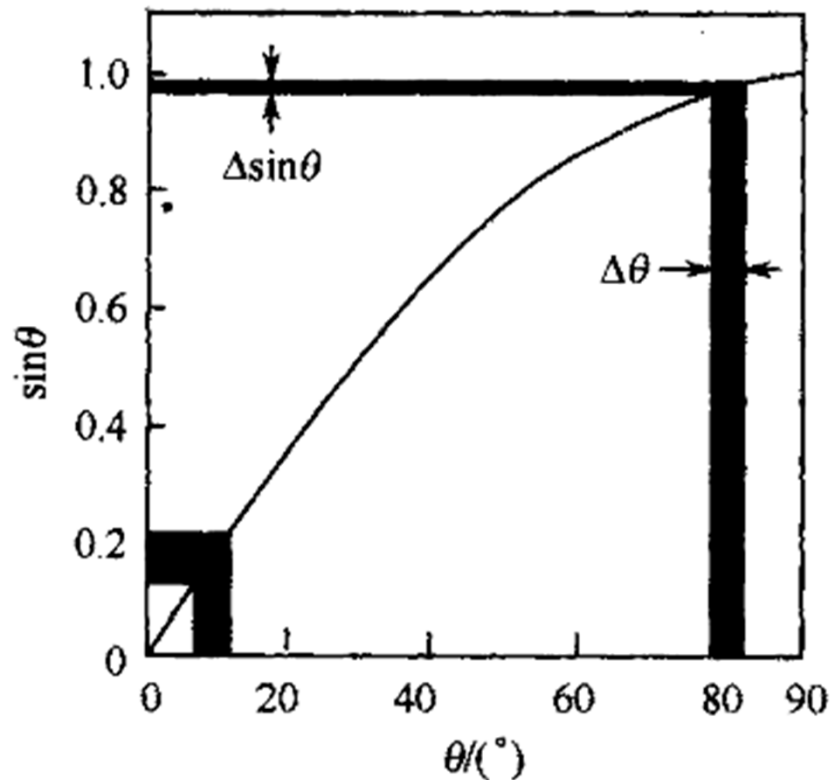


图 4-1  $\theta - \sin\theta$  关系曲线

## 2.点阵常数的精确测定

- 2) 微分法:  $\Delta \sin \theta \sim \theta$
- 对布喇格方程进行微分, 可以求出:

$$\Delta d = -\frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta} \Delta \theta, \text{ 则有:}$$

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

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\Delta \theta \cot \theta \cdot \frac{2}{\lambda}$$

- 当  $\theta \rightarrow 90^\circ$  时:  $\frac{\Delta a}{a} \rightarrow 0$

- 3) 直线图解外推法:
- 要获得 $\theta=90^\circ$ 的衍射线条是不可能的。
- 于是人们考虑采用“外推法”来解决问题。
- 所谓“外推法”是以 $\theta$ 角为横坐标，以点阵常数 $a$ 为纵坐标，求出一系列衍射线条的 $\theta$ 角及其所对应的点阵常数 $d$ ，在所有点阵常数 $a$ 坐标点之间作一条直线交于 $\theta=90^\circ$ 处的纵坐标轴上，从而获得 $\theta=90^\circ$ 时的点阵常数，这就是精确的点阵常数。
- 作图外推法难免会掺入主观因素。为避免划直线时出现人为误差，一种方法是引入一种外推函数。

- 对于德拜照相法,
- 通过误差分析发现
- $(\Delta d/d) = k \cos^2 \theta$

- $(\Delta a/a) = (\Delta d/d) = k \cos^2 \theta$
- $(\Delta a/a)$  和  $\cos^2 \theta$  成正比

- 当  $\theta = 90^\circ$  时  $\rightarrow \cos^2 \theta = 0$ ,  $(\Delta a/a) = 0$

- 如图: 采用  $(\Delta d/d) = k \cos^2 \theta$  外推函数, 图解法求得  $a = 0.49506 \text{ nm}$ 。

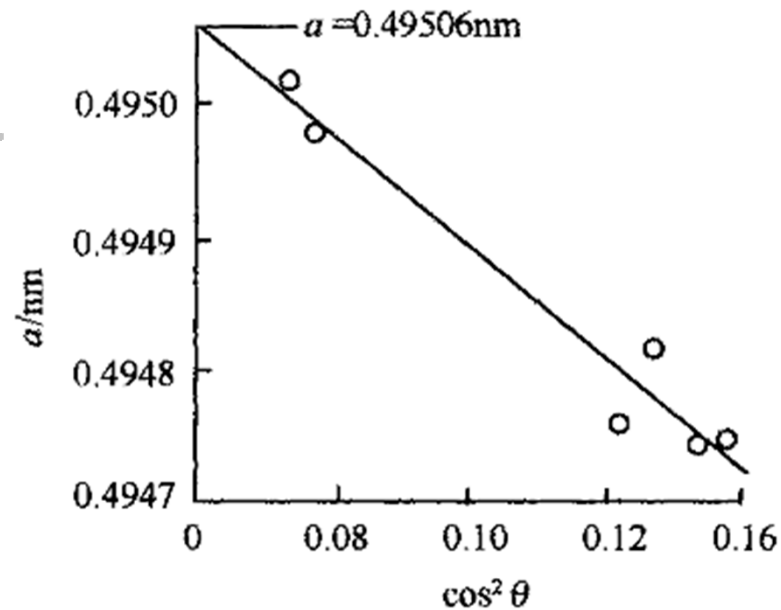


图 4-2 用外推法测纯铅的点阵常数  
(25.0°C, CuK $\alpha$ )

- 4) 最小二乘法：（数值分析方法）
- 直线图解外推法仍存在一些问题：
- 首先，在各个坐标点之间划一条最合理的直线同样存在主观因素；
- 其次，坐标纸的刻度不可能很精确。
- 为避免这些问题，另一种方法是采用最小二乘法。
- 这种数据处理的数学方法是由柯恩(M. U. Cohen)最先引入到点阵常数精确测定中的，所以也常常称之为柯恩法。
- 最小二乘法的原理：误差平方和最小的直线是最佳直线。 Oringe7.5软件



### 3.宏观应力测定

---

- 金属材料及其制品在冷、热加工（如切削、装配、冷拉、冷轧、喷丸、铸造、锻造、热处理及电镀等）过程中，常常产生残余应力。残余应力对制品的疲劳强度、抗应力腐蚀疲劳、尺寸稳定性和使用寿命有着直接的影响。研究和测定材料中的宏观残余应力有巨大的实际意义。

### 3.宏观应力测定

- 测定残余应力的方法有电阻应变片法、机械引伸仪法、小孔松弛法、超声波、光弹性复膜法和X射线法等。
- 但是用X射线测定残余应力有以下**优点**:
  - (1)X射线法测定表面残余应力为**非破坏性试验方法**。
  - (2)塑性变形时晶面间距并不变化，也就不会使衍射线位移。因此，**X射线法测定的是纯弹性应变**。用其他方法测得的应变，实际上是弹性应变和塑性应变之和，两者无法分辨。
  - (3)X射线法可以测定1mm-2mm以内的**很小范围内的应变**，而其他方法测定的应变，通常为20mm-30mm范围内的平均值。
  - (4)可以测量材料中的**3类应力**。



### 3.宏观应力测定

---

- 宏观应力测定原理：
- 测定应力作用下产生的应变→再按胡克定律计算应力



### 3.宏观应力测定

- **1) 宏观残余应力:**在整个工件范围或相当大的范围内达到平衡的残余应力, 称宏观残余应力或第一类应力, 对应地在工件的宏观尺寸上也存在着应变。
  - 压应力,  $d$ 将减少
  - 张应力,  $d$ 将增加
- }  $\theta$ 角发生变化, 从而使衍射线位移。
- 就是根据衍射线位移  $\rightarrow$  求出面间距 $d$ 的相对变化  $\rightarrow$  表示应变  $\rightarrow$  再应用胡克定律求出宏观残余应力。

### 3.宏观应力测定

- **2) 微观残余应力:**在一个或几个晶粒范围内平衡的残余应力，称微观应力或第二类应力。
- 使不同区域、不同晶粒内的同一面族{HKL}的面间距有不同的数值，各晶粒的同一面族{HKL}的面间距将分布在 $d_1$ - $d_2$ 范围内 $\rightarrow \theta_1$ - $\theta_2 \rightarrow$ 即衍射线变宽。
- 就是根据衍射线半高宽的变化 $\rightarrow$ 测定微观应力。



## 3.宏观应力测定

- **3) 点阵静畸变应力:**在一个晶粒内上百个或几千个原子之间达到平衡的残余应力,称点阵静畸变应力或第三类应力。
- 产生点阵静畸变时, 原子偏离理想位置, 导致衍射线强度降低。
- 根据衍射线的强度下降 → 测定第三类应力。



## 4.定峰方法

- 测定宏观残余应力是根据衍射线的位移进行的，因此，衍射线峰位的确定直接影响测量精度。由于试样和实验条件的差别，将得到形状各异的衍射线。定峰方法很，有重心法、切线法、半高宽度法和中心连线法等。
- 常用的是半高宽法和3点抛物线法。

## 4. 定峰方法

- 半高法：
- 是以峰高 $1/2$ 处的宽度的中心作为衍射峰的位置。
- 其作法是自衍射峰底两旁的背底曲线作切线 $ab$ ，过衍射峰最高点 $p$ 作 $x$ 轴的垂线，交直线 $ab$ 于 $p'$ 点。在 $pp'/2$ 处作平行于 $ab$ 的直线，该直线交衍射谱线于 $M, N$ 两点。 $MN$ 线段的中点 $O$ 对应的横坐标 $2\theta$ 就是要定的峰位。

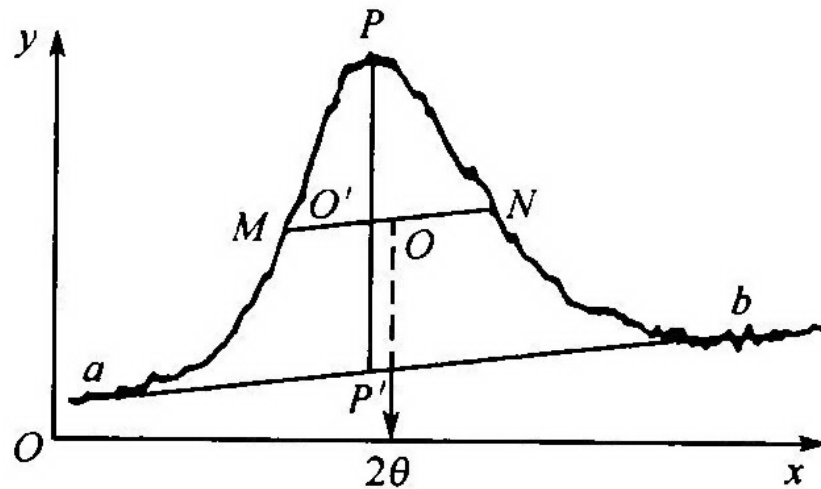


图 4-12 半高宽定峰位

## 4. 定峰方法

- 抛物线法：
- 将衍射线顶部近似为抛物线，故将抛物线的对称轴作为衍射峰的位置。
- 其作法是在顶峰选一点  $A(2\theta_2, I_2)$  在其左右等距离处各选一点  $B(2\theta_1, I_1)$ 、 $C(2\theta_3, I_3)$ ，最后用  $ABC$  三点坐标计算峰位：

$$2\theta_p = 2\theta_1 + \frac{\Delta 2\theta}{2} \left( \frac{3a + b}{a + b} \right)$$

- 

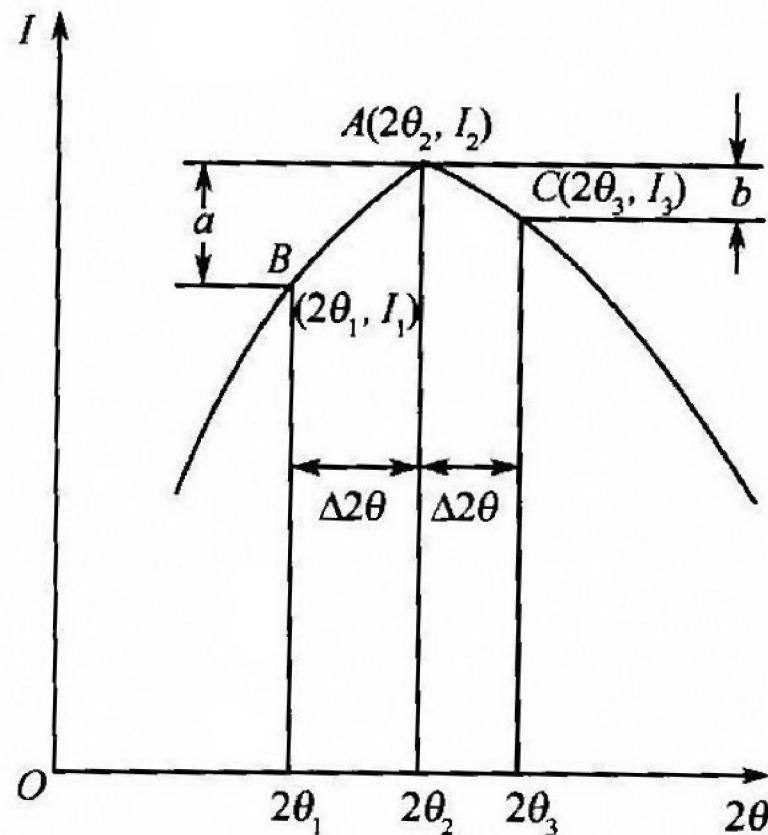


图 4-13 3 点抛物线法定峰位示意图

X射线的产生

X射线与物质的相互作用

三种常用的实验方法

X射线衍射仪的工作方式和特点

定性分析原理

定量分析原理