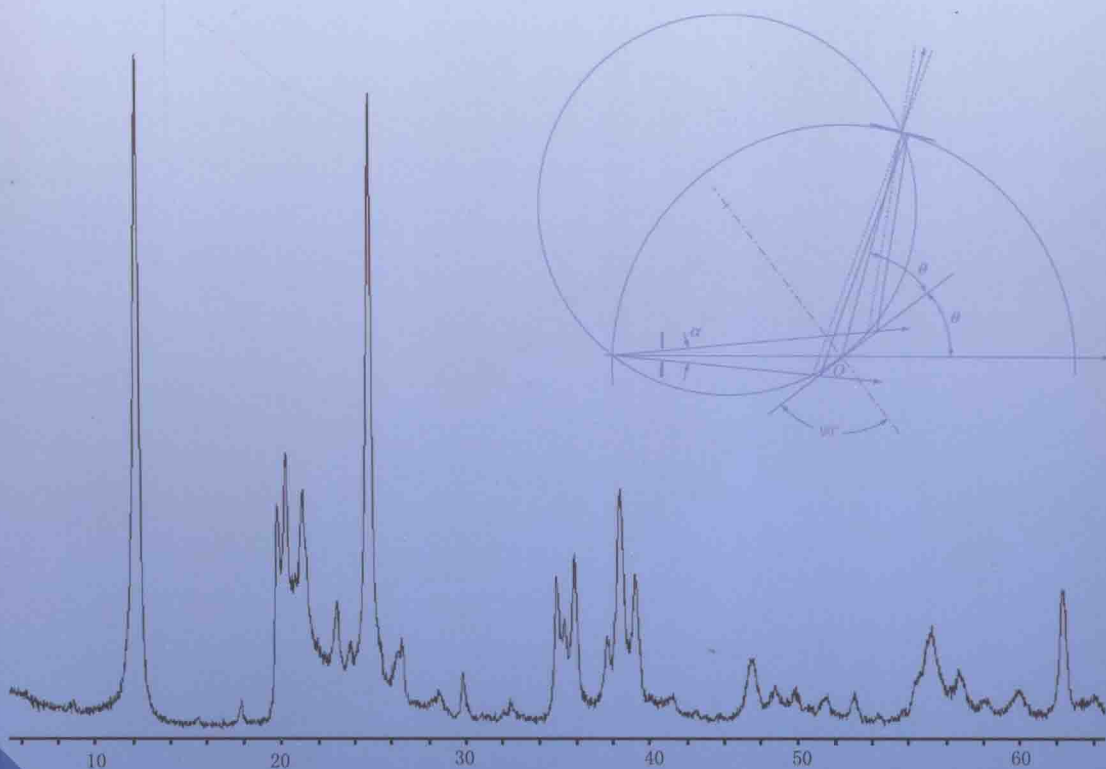


The Technique and Application of Polycrystalline X-ray Diffraction

# 多晶X射线衍射

## 技术与应用

江超华 编著



化学工业出版社

The Technique and Application of Polycrystalline X-ray Diffraction

# 多晶 X 射线衍射 技术与应用

江超华 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统地介绍了多晶 X 射线衍射技术的原理、仪器、方法和应用。全书内容循序渐进,在介绍 X 射线的物理基础、射线强度检测技术及其发展、晶体和晶体衍射的理论知识基础上,着重阐述了 X 射线衍射仪器和多晶衍射仪的原理,详细论述了如何获得正确的衍射数据、如何评估衍射实验数据的可信度以及仪器的工作状态等实验技术问题。之后,又在物相分析、晶面间距或晶胞参数精测、峰形分析三方面深入介绍了多晶衍射数据在各方面的实际应用,列举了一些实例和已发布的应用多晶衍射的测试方法标准。

本书凝结了作者 50 余年的 X 射线仪器研发和应用经验,具有很强的实用性,可供化学、化工、材料、矿冶等领域中从事固体物质材料分析鉴定的研究人员和 X 射线衍射仪器操作的技术人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

多晶 X 射线衍射技术与应用/江超华编著. —北京:  
化学工业出版社, 2014. 2  
ISBN 978-7-122-19145-8

I. ①多… II. ①江… III. ①多晶-X 射线衍射-  
研究 IV. ①O721

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 283732 号

责任编辑: 傅聪智  
责任校对: 吴 静

文字编辑: 颜克俭  
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司  
装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 23 字数 564 千字 2014 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究



# 序

多晶衍射技术是对晶态物质的组成、结构和存在情况进行分析测试的重要方法。它具有下列特点：第一，样品用量少，制备容易，适用范围广泛；第二，它是一种非破坏性分析方法，在分析过程中一般不会使样品受到化学破坏，测试后的样品还可以用于其他测试工作；第三，实验仪器设备不断发展提高，分析方法容易掌握，对一般的应用不要求分析者必须具备专门的高深理论知识，容易普及应用。因此多晶衍射测试方法已广泛地应用于分析工业产品，化学制品、医药材料、电路板、机械焊点、地质取样、水泥混凝土等，甚至一幅名画上颜料的组成和配比，犯罪现场取证等各个方面。在化学、物理学、矿物学、地质学、材料科学、生物学、医药学、考古学、……乃至刑侦、商品检验等现代技术和国民经济的各个领域，如能源、交通、通信、航空、航天、军工、环保、卫生健康等方面都有着重要的应用。

江超华教授在北京大学是一位教授级高工，长期从事多晶衍射技术的研究和教学工作，时间上超过半个世纪，涉及仪器制造、分析测试、人员培训、教材编写等各个方面，在这个领域堪称是一位行家里手。

在 20 世纪 80 年代，江教授曾写过《多晶 X 射线衍射仪实验技术基础》作为多晶衍射仪用户的培训教材。由于它简明实用、篇幅不大，广受读者欢迎。热心的读者还将它编辑转成 PDF 格式的文件，在网上广为传播。这次应化学工业出版社之约，江教授在上述基础上本着简明而不肤浅、实用而说理的原则，根据 X 射线衍射技术的发展和进步，增补了许多新的内容，写就了本书。

全书内容循序渐进，在介绍了 X 射线的物理基础、射线强度检测技术及其发展、晶体和晶体衍射的理论知识基础上，着重阐述了 X 射线衍射仪器和多晶衍射仪的原理，详细论述了如何获得正确的衍射数据、如何评估衍射实验数据的可信度以及仪器的工作状态等实验技术问题。之后，又在物相分析、晶面间距或晶胞参数精测和峰形分析三个方面较深入地介绍了多晶衍射数据在各方面的实际应用，列举了一些实例和已发布的应用多晶衍射的测试方法标准。

这是一本介绍多晶衍射实验技术的好书。全书既注重理论概念的清晰准确，更注重阐述如何通过仪器方法（包括相关软件）来实现、达到分析测试的目的。书中还隐含着这样一条主线：科学发现来源于可靠的实验数据，获得正

确的实验数据的基础，在于对实验方法原理的正确理解与对实验条件的正确把握。例如，书中讲了一个关于物质自发单层分散现象发现的小故事（第8章关于衍射分析的检出限），很有启发意义。

我很高兴看到作者的这本书稿，觉得很适合于多晶衍射仪使用者的需要，也适合于期望应用这一实验工具的人士阅读参考，特予作序推荐。

周公度

2013年6月16日于北大中关村



# 前言

## FOREWORD

大概在 1986 年，我曾写过一份多晶衍射仪的用户培训教材《多晶 X 射线衍射仪实验技术基础》，目的是为了帮助初接触衍射仪使用和应用的生手能够快速入门。写作的原则是简明、实用，其内容侧重衍射仪的实验技术，篇幅不大。那时关于衍射技术的书比较少，书店里也不易找到这方面的新书。后来微构分析实验室有了个网页 (<http://www.msai.net>)，我把这个稿子放到该网站的 [网上资料室] 栏目中，居然获得不少点击量，也被不少网站转载到其资料栏目中。热心的朋友宋友佳，还把这小册子重新编辑并转成 PDF 版，现在在百度文库、仪器信息网、豆丁网、道客巴巴等许多网站都可以免费下载得到。但是这毕竟是 27 年前的文稿了，如果不修改补充，那就愧对用心的读者了。

这次重写，增加了一些内容，为了方便查阅，也增加了一些附录。书名虽改为《多晶 X 射线衍射技术与应用》，但实际上只涉及多晶衍射分析三个方面的应用，其他许多大题目仍无力涉及。此书面向的，仍是欲深入掌握粉末衍射分析实验技术的初学者，希望能够有助于这些朋友入门与提高。X 射线衍射技术的进步，与时俱进；X 射线衍射技术的应用方式以及应用成果，亦是目不暇接，有写不完的篇章，也不是笔者力所能及的。但愿本书能为这些朋友提供较多扎实的入门基础，以利理解粉末衍射分析实验技术的要领，也利于日后自我钻研提高。

本书的写作仍本着简明、实用的原则，保持简明而不肤浅，实用而说理的特点；内容仍是侧重衍射仪实验技术的理解、掌握和应用，而不在仪器的维修。开卷的前两章（第 1、2 章）是学习 X 射线衍射方法的必备知识。一方面是关于 X 射线物理的基础知识和 X 射线强度检测技术及其进展的介绍，另一方面是关于理想晶体、实际晶体与晶体衍射的理论知识。全书以如何获得多晶衍射图和从衍射图可以获得哪些结构信息为主线，着重介绍了多晶衍射仪的原理和如何通过仪器获得正确的衍射数据（第 3~5 章），之后讲解了粉末衍射数据应用面最广、最普及的三个重要的应用方向（第 7~10 章）。各章内容虽互有联系，但又各自独立成章。阅读时可结合自己当前工作的需要，在浏览第 1、2 章之后选择阅读。第 3~5 章从衍射仪器的设计原理到粉末衍射仪的原理；从粉末衍射仪的调整到仪器条件的选择；从样品制备到获得一张好的衍射图到提取有用的衍射数据，不避繁赘，极尽其详。但叙述不流于简单地交待操作步骤，而是依理阐述，以利于读者对实验操作要点的融会贯通。第 6 章专题论述

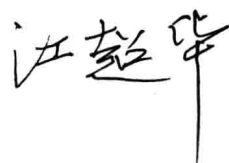
粉末衍射数据的不确定度问题，回答如何评估衍射实验数据的可信度以及仪器的工作状态的优劣的问题。过去评价仪器和实验数据都是用误差理论，而现在国家计量法规要求推广使用不确定度理论。因此，专章讨论衍射数据和衍射仪数据不确定度的评定就很有必要了，也是现有的衍射书籍少有论及的。最后 4 章只涉及粉末衍射应用的三个方面——物相分析、晶面间距或晶胞参数精测、峰形分析，但论述亦尽量深入详细。书末添有较多的附录，主要是为了读者工作时之便，希望能够起到简明手册的作用。

读者如果需要更深入的有关理论知识，可以参阅有关的专著和教科书，在绪论末推荐了几种基本的和较新的参考书，可供有兴趣于更全面深入学习的读者作为首选的参考书。

除了图书馆，结晶学、矿物学和材料科学等与晶体结构信息相关的网络资源，也十分丰富。附录 12 收集了一些著名的晶体结构和矿物学的数据库、学会、协会和仪器技术论坛的简介和网页地址。这些网站由相关机构或个人建立，提供了丰富的结晶学和矿物学方面的资料和信息；这些网站还为学者们就本专业共同关心的问题进行研究和讨论提供了交流平台，提供化合物、矿物或元素分析标准。这些资料和信息对于学习及从事有关晶体学、矿物学和材料学方面的研究工作，都是极其有用的。

几十年来我之能够专心致志于多晶衍射仪技术的钻研，得助于北京大学的环境和师长、同仁们和家庭的支持、鼓励和关爱；还有受到衍射仪同行们为振兴国产科学仪器而努力的坚韧不拔的精神的鼓舞。在此还要特别感谢周公度老师的关心、鼓励、推荐并作序；感谢北京普析通用仪器公司和化学工业出版社的支持，是他们成全了本书的出版。

本书不足之处一定不少，也许还有谬误之处，作者谨请读者给予批评指正。



2014 年 1 月于北大承泽园



## XD-2/XD-3/XD-6多晶X射线衍射仪

X射线衍射仪是对物质和材料的组成和原子级结构进行研究和鉴定的基本手段：

- 确定物质和材料中的各种化合物的各种原子是怎么排列的
- 研究材料和物质的一些特殊性质与其原子排列的关系
- 确定物质和材料含有哪些化合物(物相)
- 确定各种化合物(物相)的百分比
- 测定材料的晶粒大小、材料中的应力、织构、取向度、结晶度等等

### 仪器特点

- XD-3可分析从常规粉末样品、块状样品到超大不规则样品、粘稠液体样品等
- 高精度多功能立式测角仪
- 性能稳定
- 重视安全机构设计
- 使用维护方便
- 多种选购件可以扩展系统功能

### 应用领域

- 环境保护：产业废弃物、矿石、粘土
- 石油化工：催化剂、煤炭、石油、天然气
- 机械冶金：钢铁、有色金属、电子部件、汽车、造船
- 生物医药：医药品、化妆品
- 能源材料：硅酸盐、耐火材料、电池材料

北京普析通用仪器有限责任公司 BEIJING PURKINJE GENERAL INSTRUMENT CO.,LTD. 国内免费服务热线: 800-810-0172 400-610-0172



公司地址  
北京市平谷区平三路3号



公司网址  
[www.pgeneral.com](http://www.pgeneral.com)



销售热线  
010-69910666



传真  
010-69910609



电子邮箱  
[webalexa@pgeneral.com.cn](mailto:webalexa@pgeneral.com.cn)



公司总机  
010-69910114



邮政编码  
101200



# 目 录

## CONTENTS

	绪论.....	1
	0.1 X射线衍射分析法是研究物质微观结构的基本实验方法 .....	1
	0.2 物质的性质性能都是由它的结构决定的 .....	2
	0.3 多晶(粉末)X射线衍射分析法的应用 .....	2
	参考文献 .....	6
Chapter 1	第1章 X射线基础 .....	7
	1.1 X射线性质概述 .....	7
	1.2 X射线的产生 .....	10
	1.3 X射线谱 .....	11
	1.3.1 连续光谱 .....	12
	1.3.2 特征光谱 .....	13
	1.3.3 X射线管的工作条件 .....	16
	1.4 物质对X射线的衰减 .....	17
	1.4.1 衰减公式 .....	17
	1.4.2 质量吸收系数 .....	18
	1.4.3 X射线的光电效应 .....	20
	1.4.4 吸收性质在X射线实验技术中的应用 .....	21
	1.5 X射线的散射 .....	22
	1.5.1 相干散射 .....	22
	1.5.2 非相干散射 .....	23
	1.6 X射线强度的检测技术 .....	24
	1.6.1 荧光板 .....	24
	1.6.2 照相方法 .....	25
	1.6.3 单点检测器 .....	25
	1.6.4 固体阵列检测器 .....	29
	1.6.5 位敏正比计数器 .....	30
	1.6.6 成像板 .....	30
	1.6.7 数字化X射线成像技术 .....	31
	1.7 X射线的防护 .....	32
	参考文献 .....	33

Chapter 2	<b>第 2 章 晶体学基础</b> .....	<b>34</b>
	2.1 晶体与晶体结构的基本知识 .....	34
	2.1.1 晶体的基本特征 .....	34
	2.1.2 点阵结构 .....	36
	2.1.3 晶体的对称性和晶系 .....	40
	2.1.4 晶胞 .....	43
	2.1.5 晶体学空间群和点群 .....	46
	2.1.6 晶体的外形 .....	47
	2.1.7 实际晶体与晶格缺陷 .....	48
	2.2 晶体对 X 射线的衍射 .....	54
	2.2.1 衍射方向 .....	55
	2.2.2 衍射强度 .....	58
	2.2.3 衍射线的峰形 .....	61
	2.3 准晶体的衍射 .....	64
	2.3.1 准晶体 .....	64
	2.3.2 准晶体的衍射 .....	65
	参考文献 .....	65

Chapter 3	<b>第 3 章 多晶 X 射线衍射仪</b> .....	<b>66</b>
	3.1 X 射线衍射仪器设备概述 .....	66
	3.1.1 两种多晶衍射几何 .....	67
	3.1.2 X 射线多晶衍射的记录方法 .....	69
	3.1.3 X 射线源 .....	75
	3.1.4 单色化方法 .....	79
	3.1.5 X 射线光学元件 .....	82
	3.2 X 射线多晶衍射仪 .....	83
	3.2.1 X 射线多晶衍射仪的构成 .....	83
	3.2.2 X 射线发生器 .....	83
	3.2.3 测角仪 .....	84
	3.2.4 X 射线强度测量记录系统 .....	90
	3.2.5 衍射仪控制及衍射数据采集分析系统 .....	93
	3.2.6 样品台附件 .....	95
	3.3 多晶粉末衍射数据库和软件 .....	95
	参考文献 .....	96

Chapter 4	<b>第 4 章 粉末 X 射线衍射图的获取</b> .....	<b>98</b>
	4.1 样品准备与制片 .....	98
	4.1.1 对样品粉末粒度的要求 .....	99
	4.1.2 样品试片平面的准备 .....	100
	4.1.3 样品试片的厚度 .....	101

4.1.4	制样技巧	102
4.1.5	制样小结	104
4.2	数据收集	105
4.2.1	实验波长的选择	105
4.2.2	扫描条件的选择	106
4.2.3	关于实验条件选择的小结与示例	110
4.3	粉末衍射图的初步检查	112
	参考文献	114

Chapter 5 第 5 章 粉末 X 射线衍射数据 115

5.1	粉末 X 射线衍射图的特征数据	115
5.1.1	粉末 X 射线衍射数据	115
5.1.2	衍射峰位置的确定	116
5.1.3	衍射峰强度的表示	118
5.1.4	衍射线的峰形数据	119
5.2	粉末衍射峰位与峰强度数据的提取	120
5.2.1	图谱的平滑	121
5.2.2	背景的扣除和弱峰的辨认	123
5.2.3	$K_{\alpha 2}$ 衍射的分离	125
5.2.4	平滑二阶导数法自动读出峰位, 同时确定峰高和峰宽	128
5.2.5	峰处理程序的流程	130
	参考文献	131

Chapter 6 第 6 章 粉末 X 射线衍射数据的不确定度 132

6.1	测量的不确定度	132
6.1.1	测量结果评价方法的沿革	132
6.1.2	测量不确定度与测量误差	134
6.2	衍射角测量的系统误差及其修正	137
6.2.1	几何因素引入的衍射角测量误差	137
6.2.2	测角仪的测角机械误差	140
6.2.3	物理因素引入的衍射角测量误差	141
6.2.4	粉末衍射角实验值的修正	143
6.3	粉末衍射仪衍射角的测量不确定度	147
6.3.1	衍射仪的衍射角测量不确定度来源的分析	147
6.3.2	衍射仪的衍射角标准测量不确定度各分量的评定	148
6.3.3	衍射仪测定的衍射角合成标准测量不确定度的评定	150
6.4	衍射仪衍射强度的测量误差及其测量不确定度	150
6.4.1	概述	150
6.4.2	计数损失及其修正	151
6.4.3	X 射线强度测值不确定度的统计涨落分量	152

6.4.4	粉末衍射强度实验测值不确定的强度评定	155
6.4.5	粉末衍射强度数据运算中标准不确定度的传递	156
6.5	粉末 X 射线衍射图谱数据的品质指数	157
6.6	多晶衍射仪的验收、性能的评估与常规检查	158
6.6.1	问题的提出	158
6.6.2	衍射角校准用标准物质	159
6.6.3	衍射强度校准用标准物质	161
6.6.4	衍射仪性能指标的评估	163
6.6.5	衍射仪运行状态的质量控制	165
	参考文献	166

## Chapter 7 第 7 章 X 射线衍射物相定性分析 168

7.1	何谓“物相”	168
7.2	何谓“物相分析”	169
7.3	方法的依据	170
7.3.1	原理	170
7.3.2	粉末衍射图数据库	171
7.3.3	PDF-2 粉末衍射卡的内容	173
7.4	参考衍射图的检索与匹配	177
7.4.1	参考衍射图的检索、匹配	177
7.4.2	图、卡比对的方法	178
7.4.3	判定为“匹配”的要领	183
7.5	《MDI Jade》XRD 图谱处理的检索-匹配	188
7.5.1	基于峰形的 S/M 的一般步骤	188
7.5.2	物相检索的输出	192
7.6	检索-匹配结论的不确定性	195
7.7	物相检索-匹配实例	197
7.8	未知物相的鉴定	201
7.8.1	两种情况	201
7.8.2	物相结构测定的一般步骤	202
7.8.3	粉末衍射图指标化	203
7.8.4	未知相晶体结构类型或空间群的确定	205
7.8.5	新标准衍射数据卡的建立	206
7.9	异常衍射图例	206
	参考文献	208

## Chapter 8 第 8 章 X 射线衍射物相定量分析 209

8.1	衍射强度与物相组成的关系	209
8.2	比强度法	211
8.2.1	内标方程、比强度 (K 值) 与内标法	211

8.2.2	外标方程与外标法 .....	213
8.2.3	参考比强度数据库的建立和标准参考物质 .....	214
8.2.4	应用实例 .....	217
8.3	无标样法 .....	219
8.3.1	方法的基本原理 .....	219
8.3.2	样间同相消约的无标样法 .....	220
8.3.3	内标消约的无标样法 .....	223
8.3.4	样内异相消约的无标样法 .....	224
8.4	外标消约无标样定量法 .....	226
8.4.1	外标消约无标样法原理 .....	226
8.4.2	定量参数 ( $K_j^s$ 、 $\mu_s^{*j}$ ) 的测定 .....	229
8.4.3	样品含量分析 .....	231
8.4.4	外标消约增量法 .....	234
8.5	特别方法 .....	234
8.5.1	吸收-衍射直接定量分析法 .....	234
8.5.2	微量直接定量分析方法 .....	235
8.5.3	Compton 散射校正法 .....	237
8.6	衍射全谱拟合物相分析法 .....	237
8.6.1	衍射全谱拟合物相分析法的理论依据 .....	237
8.6.2	衍射全谱拟合的技术要点 .....	238
8.6.3	需要已知晶体结构数据之全谱拟合定量分析法 .....	240
8.6.4	需要物相纯态的标准谱之衍射全谱拟合定量分析法 .....	241
8.7	分析策略与衍射定量方法的构建 .....	242
8.7.1	分析策略的概念 .....	242
8.7.2	内标消约法 .....	244
8.7.3	外标消约法 .....	244
8.7.4	样内异相消约法 .....	245
8.7.5	样间同相消约法 .....	245
8.7.6	样间异相消约法 .....	246
8.7.7	归并 $c$ 值法 .....	246
8.7.8	理论计算 $K$ 值法 .....	247
8.8	衍射定量实验技术要点 .....	247
8.8.1	一般注意事项 .....	248
8.8.2	制样 .....	249
8.8.3	实验条件的选择 .....	250
8.8.4	衍射峰“净”强度的求得 .....	250
8.8.5	全谱拟合方法对实验的基本要求 .....	251
8.9	衍射定量分析结果的不确定度与方法的检出限 .....	254
8.9.1	衍射物相定量分析结果的不确定度 .....	254

8.9.2 物相的检出限 .....	257
8.10 非晶质相的定量 .....	259
8.10.1 非晶质物相含量的估算 .....	259
8.10.2 差值法测定非晶质物相含量 .....	260
8.10.3 结晶度的测定 .....	261
参考文献 .....	264

## Chapter 9 第 9 章 晶胞参数的精测及其应用 ..... 266

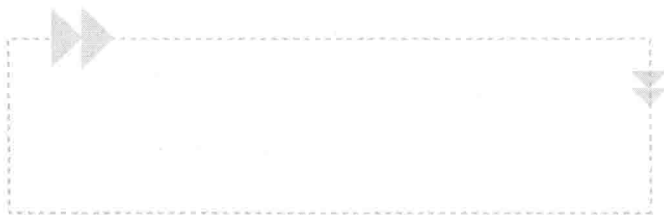
9.1 一般考虑 .....	266
9.1.1 选用高角度的衍射峰 .....	266
9.1.2 测定峰位的方法 .....	268
9.1.3 获得衍射图方法的选择 .....	268
9.2 系统误差的消除 .....	269
9.2.1 图解外推法 .....	269
9.2.2 柯亨最小二乘法 .....	270
9.2.3 线对法 .....	273
9.2.4 内标法 .....	273
9.3 精确晶胞参数的实际测量 .....	273
9.3.1 仪器及其调整和校验 .....	274
9.3.2 制样 .....	274
9.3.3 测量 .....	274
9.3.4 结果计算 .....	275
9.4 精确晶胞参数或晶面间距数据的应用 .....	275
9.4.1 固溶体类型的研究 .....	275
9.4.2 固溶体、类质同象矿物成分的测定 .....	277
9.4.3 X 型、Y 型分子筛 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的测定 .....	280
9.4.4 固溶度的测定 .....	282
9.4.5 晶体有序-无序结构状态的表征 .....	283
9.4.6 测定有关的晶体性质数据 .....	285
9.4.7 金属材料中宏观应力的测量 .....	285
参考文献 .....	287

## Chapter 10 第 10 章 峰形分析及其应用 ..... 288

10.1 概述 .....	288
10.2 衍射线的实测峰形与“真实”峰形 .....	289
10.2.1 卷积的概念 .....	289
10.2.2 衍射线实测峰形的数学表示 .....	291
10.2.3 影响实测峰形的其他因素及其修正 .....	291
10.3 衍射线真实峰形的提取 .....	292
10.3.1 用 Fourier 变换法解卷积 .....	292

10.3.2	用迭代法解卷积	294
10.4	峰形宽化分析	294
10.4.1	真实峰形的积分宽	294
10.4.2	两种宽化效应的关系	295
10.4.3	峰形宽化分析的几种方法	296
10.5	峰形宽化分析的近似函数法	297
10.5.1	应用近似函数法的分析步骤	297
10.5.2	近似函数法求真实峰形的积分宽度	297
10.5.3	峰形近似函数的选择	299
10.6	衍射线真实峰形数据的应用	300
10.6.1	再论 Scherrer 公式	301
10.6.2	微观应力的测定	302
10.6.3	两种宽化效应同时存在的情况	303
10.6.4	《MDI Jade》的“由峰宽化估算晶粒大小和应变”选项	304
10.6.5	“球镍”	307
10.6.6	黏土矿物结构缺陷的表征	313
	参考文献	321

<b>附录</b>		<b>323</b>
附录 1	$\mu t = 1$ 和衍射强度衰减为 10% 时试样的厚度 (计算值)	323
附录 2	常见矿物的质量吸收系数 $\mu^*$ ( $\text{CuK}_\alpha$ )	324
附录 3	晶面间距与点阵参数的关系	325
附录 4	多晶 (粉末) 的衍射强度	326
附录 5	X 射线衍射分析用 X 射线管的特征波长及有关数据	330
附录 6	立方晶系的衍射指标	331
附录 7	Si 粉末试样衍射仪衍射角测值 $2\theta$ 的系统误差	332
附录 8	衍射分析常用参考物质的衍射数据	333
附录 9	常见矿物的 RIR ( $K$ 值)	343
附录 10	黏土矿物结构分类表	344
附录 11	测量不确定度报告及表示, 测量结果及不确定度的有效位数	345
附录 12	X 射线晶体学资料及数据库资源简介	347



# 绪论

## 0.1 X 射线衍射分析法是研究物质微观结构的基本实验方法

人用肉眼一般可以分辨线度大于 0.1mm 以上的物体，小于该尺度的结构细节都归入微观世界，目力不可及了。“微观”对应的英文“microscopic”的字冠是“micro”，原意就是“微小”。“微观”与“宏观”相对。物质微观结构的研究始于显微镜的发明，1674 年列文胡克（Leeuwenhoek）用显微镜观察到了之前人们所不知道的微生物，可以说开创了生物学微观结构研究的先河；借助显微镜，之后有细菌、细胞的重大发现……但是，对于化学物质的微观结构，则远非光学显微镜所能观察到的。化学物质的基元（包括原子、分子、离子以及基团、原子簇、高分子等化学基元），其空间线度一般在 0.1~10nm。因此在当时，道尔顿（John Dalton）的原子论（1803）只是一种推想、假说；在这个时期根据几何晶体学提出的空间点阵理论，即晶体内部的原子、离子、分子等的排列是规则的周期性的排列，也只是一种推想、假说。

1895 年伦琴（W. C. Rontgen）发现了 X 射线，这一伟大发现当即在医学上获得非凡的应用——X 射线透视技术。随后劳埃（Max von Laue）等论证并用实验证实了 X 射线是一种电磁波，同时发现和证实了晶体的 X 射线衍射效应（1912），使人类观测微观世界的的能力大为增强。这些发现解决了三大问题，开辟了两个重要研究领域。

第一，它证实了 X 射线是一种波长很短的电磁波，其波长范围覆盖了化学基元的空间线度（0.1~10nm），因此可以利用晶体衍射来研究这一波长范围的 X 射线的性质，从而建立了 X 射线光谱学，有力地推动了原子结构理论的发展，1913 年莫斯莱（Moseley）定律的建立就是一例。

第二，晶体的 X 射线衍射效应证实了几何晶体学提出的空间点阵假说，即晶体内部的原子、离子、分子等确实是作规则的周期性排列，使这一假说发展为科学理论。

第三，从此诞生了一种可以在原子-分子的尺度上研究化学物质结构的重要实验方法——X 射线衍射分析法。

利用 X 射线晶体衍射效应人们可以研究晶体的结构，根据衍射方向可确定晶胞的形状和大小，根据衍射强度可确定晶体的结构（原子、离子、分子的位置），此即 X 射线晶体



学。这门新学科后来对化学的各分支以及材料科学、生物学等都产生了深远的影响，使人类对物质微观世界的深入得以突飞猛进，积累了极其丰富的晶体结构数据资料。物质对 X 射线产生的衍射效应使人们能够观察到物质微观世界中复杂多彩而不混乱的秩序。晶体物质形形色色，但其结构的共同特点都是周期性的长程有序结构，准晶体物质结构的特点则是非周期性的长程有序结构，而物质其他的凝聚相中总存在着程度不同的短程有序结构。

按数学变换的观点，每张衍射图都是产生此图像的物质微观结构的傅里叶（Fourier）变换，其中原则上应该包含了该物质微观结构的全部信息；如果某结构的傅里叶变换能被完全知晓，那么，通过逆变换就能够得悉原结构的全部详情细节。在此，“微观结构”首先指的是构成该物质的各种化学基元在微观三维空间中相互连接的关系与位置排布的秩序。虽然“逆变换”存在种种困难，但是迄今为止，通过物质的 X 射线衍射图像的解读依然是洞悉微观世界物质结构精细景像的主要手段。现代超高分辨率的电子显微镜其分辨率虽然已可达 0.2nm，能够直接观察到某些重金属的原子和晶体中排列整齐的原子点阵，但仅是在满足一些严格的条件下才能做到，还不能作为一种通行的在原子-分子的尺度上观察微观世界的实验工具。

## 0.2 物质的性质性能都是由它的结构决定的

研究物质微观结构的重要性在于物质的性质、性能都是由它的化学组成和结构决定的。在此，“结构”一词首先是指其各化学组分的分子结构，对于一种晶态物质则是其晶体结构。实际上“结构”一词广义的概念包括：物质材料的元素组成、成分（composition），状态（state），构造、组织（constitution），结构（structure）等含义。“结构”，按其尺度精细的程度又分为微观、介观与宏观结构（micro-, mesoscopic and macro-structure），包括电子结构、分子结构、晶体结构，各种缺陷结构，结构应变，晶粒尺寸与分布，结晶度，材料的织构等。物质的性质和性能，包括力学性能、物理性能、化学性质等，这些种种宏观外在的表现性能、性质归根到底都是由物质的广义结构所决定的，也可以概括为：“物质的性质、性能都是由它的结构决定的”。

这个普遍观点是因果律的直接结果。寻根溯源是基础研究所遵循的基本思路之一，因此在许多研究物质的科学和技术领域中，如物理、化学、矿物学、生物学、药理学特别是材料科学中，其基础研究的一个重要目标就是确定作为其研究对象的物质的结构，并进而定性或定量地研究其与该物质的何种性质存在着怎样的因果关系。

描述物质的分子结构、晶态物质的晶体结构，须分辨的空间尺度应在 0.1~10nm，这是化学中“微观”一般所指的尺度。“宏观”一般指  $>10^{-1}$ mm 的尺度。“介观”指的是介于微观和宏观之间的过渡范围，主要是 nm ( $10^{-6}$ mm) 级的范围。表征如此大尺度范围的种种结构所需的一些必要参量只能用 X 射线衍射分析法得到。

现在，X 射线衍射分析法是现代分析测试技术中的一种重要方法，已成为岩石学、矿物学、无机材料学等传统的以硬物质为研究对象的领域中不可缺少的研究手段，也是研究液晶、高聚物、胶体、膜、颗粒物质、蛋白质、DNA、RNA 等软物质的重要方法。

## 0.3 多晶（粉末）X 射线衍射分析法的应用

大多数固态物质（以及某些液体）都是晶态或者微晶态物质，它们常以粉末、细颗粒或