



分析科学现代方法丛书

近代X射线多晶体衍射

——实验技术与数据分析

● 马礼敦 编著



化学工业出版社

分析科学现代方法丛书

近代 X 射线多晶体衍射

——实验技术与数据分析

马礼敦 编著

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

近代 X 射线多晶体衍射: 实验技术与数据分析/马礼敦编著. —北京: 化学工业出版社, 2004
(分析科学现代方法丛书)
ISBN 7-5025-5604-4

I. 近… II. 马… III. ①晶体-X 射线衍射分析-实验 ②晶体-X 射线衍射分析-数据-分析 IV. 0657.39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 050224 号

分析科学现代方法丛书
近代 X 射线多晶体衍射
——实验技术与数据分析
马礼敦 编著

责任编辑: 任惠敏
责任校对: 郑捷
封面设计: 于兵

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京永鑫印刷有限责任公司印刷
三河市东柳装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 19 $\frac{3}{4}$ 字数 624 千字

2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5604-4/TQ·2002

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

《分析科学现代方法丛书》编辑委员会

顾 问	汪尔康	周同惠	
主 编	费 伦		
副主编	潘甦氏	胡继明	王敬尊
编 委	(以姓氏笔画为序)		
	马礼敦	王敬尊	毛希安
	朱 静	刘忠敏	汪正范
	张玉奎	林少凡	胡继明
	费 伦	袁 谷	钱小红
	黄惠忠	董绍俊	潘甦氏

序

与读者见面的这一作品是《分析科学现代方法丛书》中的一本，这套丛书将介绍这个领域的各个侧面，希望大家喜爱它。

在刚刚过去的 100 年中，世界经历了人类历史上空前剧烈和深刻的变化，展望未来，仍将处于飞速的变化中；这种变化在很大程度上是科学技术进步所推动的。比如，计算机技术的广泛应用和通讯的快速发展，正使经济、政治和文化真正具有全球性。社会生产与财富积累方式发生根本性的变化，地域人均 GNP 与财富分布的分散性迅速扩大；同时，人造物品的广泛应用，改变甚而破坏了自我生存环境。要理解和预测未来所展示的可能性，就需要系统地研究这些关键性变化，以及正在使生活改变面貌的各种趋势。变化的基础是知识——知识的发现、它的迅速传播以及利用这种知识所需要的教育。获得并运用知识是经济进步的钥匙。分析科学现代方法正是人类知识宝库中最重要、最活跃的领域之一，它不仅是研究的对象，同时又是观察和探索世界，特别是微观世界的手段，各行各业都离不开它。以 1996 年底的我国国家标准为例，其中分析方法国家标准占国家标准总数 1.7 万多个的 16.5% 左右。可以毫不夸张地说，没有分析科学、分析方法和分析仪器就没有现代工业，没有现代科学技术。

随着社会的变化发展，分析科学现代方法的应用，不断向纵深拓展延伸，同时，又经常面临新需求的挑战，要求改进和发展新分析方法、新分析技术和新概念，提高其灵敏度、准确度和可靠性，从中提取更多的信息，提高测试质量、效率和经济性。特别是材料科学、环境科学和生命科学等的发展，要求从分子、原子和电子等的角度了解物质的结构、组成和功能间的关系，其范围包括从无机到有机、从常量到微量、从成分到结构、从宏观到微观、从静态到动态等测量和表征物质的属性。发现需求并理解其普遍意义，就成为关键性的环节。需求是其发展的基本推动力，

推动其广泛地从科学知识和科学方法中、前沿科研最新成果中及实践经验中，吸取营养，引发启迪，研究运用，寻找解答的途径，达到更高层次的概括，扩大并加深其无止境的疆界。

在建设有中国特色的社会主义社会的实践中，各行各业建立了许多分析测试中心和分析实验室；广大分析测试工作者活跃在国民经济和国防建设的各条战线上，做出了自己的努力、自己的贡献，发表了大量学术论文，积累了丰富的实践经验。在这样的背景下，有必要总结和推广经验，交流成果，不断提高分析测试队伍的业务水平，开阔视野，以适应分析科学与技术的飞速发展和国家需要。为此，在原教委所属高校分析测试中心会议前期准备的基础上，于1996年，中国分析测试协会决定主办并编辑出版这套《分析科学现代方法丛书》，调整了编委会和出版计划，并确定突出实用性、综合性及新颖性作为该丛书编辑的主导思想，以反映国内分析科学的新水平。我们欢迎有兴趣的专家学者，从自己实践的侧面或自己概括的角度，积极参加丛书的撰写工作，丰富其内容，扩延其疆界。

丛书的编辑出版工作得到各界人士、专家学者及中国分析测试协会领导的热情关注和支持，在此谨致衷心感谢，同时亦真诚地欢迎读者的关注和批评指正。

潘甦民

前 言

X射线多晶体衍射是1916年由在德国的Debye和Scherrer首先提出的，至今已有近90年的历史。由于它简单易行，包含的信息丰富，除包含晶体结构本身的信息外，还包含晶体中各种缺陷及多晶聚集体的结构信息，如相结构、晶粒尺寸与分布、晶粒取向、各种层错与反向畴等众多信息，因此成为研究多晶聚集体结构及其与性能间关系的重要手段。某些能用它表征的多晶聚集体的结构是难以用其他方法取代表征的，如晶体的不完整性 and 织构等。因而X射线多晶体衍射在物理、化学、材料、地质等学科及石油、化工、矿产、冶金、建筑材料、信息工业、航空航天、环保、医药等产业部门及司法、商品鉴定等领域都得到广泛的应用。近年，随着各种高新技术的发展，特别是同步辐射及计算机技术的发展，使X射线多晶体衍射的能力有了提高，其应用的广度和深度都有所增加。

同步辐射是一个强有力的X射线源，其强度可以是实验室X射线源的千万倍，甚至几十亿倍，因而在此基础上发展了许多常规实验室无法进行的衍射技术，如角度高分辨、时间高分辨、能量高分辨、空间高分辨（显微）衍射，在极端条件下（超高温、超高压）及各种原位衍射，复合或联合技术等等。使得X射线多晶体衍射从静态测量变为动态过程测量，从平均测量变为定位显微测量，从常规条件下测量变为极端条件下测量，从离线测量变为原位测量等等，完成了许多过去根本无法进行并且难以想像的工作。

计算机技术多晶体衍射中的应用，不仅可使仪器操作自动化，提高实验的速度和质量，更重要的是它在数据处理中的应用。这不但可提高数据处理的速度和准确度，而且还让一些手工运算十分困难、甚至难以进行的算法变得简单易行，发展了一些原来没有的数据处理方法，最重要的就是全谱拟合法，这是对传统的单峰处理方法的一次革命。晶体结构的测定和精修，在过去只能用单晶体衍射进行操作，因为多晶体衍射将三维空间的衍射变为一维的，衍射峰大量重叠，这样就无法满足解晶体结构要求的有大量独立衍射峰的条件。全谱拟合

克服了这一困难，使利用多晶体衍射来精修晶体结构和从头解晶体结构成为可能。全谱拟合也已用于多晶体材料的表征，用全谱拟合法进行物相定性和物相定量分析已成为一种趋势，这不仅可以简化和加快数据处理速度，而且可提高结果的准确度。此外，全谱拟合法还可用来描述实际晶体中存在的各种缺陷，用它来测定各种微结构是其他方法难以办到的。

20世纪50年代后期，在复旦大学化学系周介湘老师的指导下，作者与郑培菊老师一起从事晶体化学及X射线结构分析的教学和研究工作。至60年代中，中断了数年。到70年代初，为配合我国石油化工的发展，参加了化学系催化研究组研制催化剂的工作，又开始用X射线多晶体衍射来做研究工作。改革开放以来，在伟人邓小平的引领下，开放了国门，重新闻到了国外在科技领域突飞猛进的气息，在此万物复苏，重新发芽生长的时刻，高等学校与科研事业也得到了重新发展的机会。在学校的支持下，我们实验室购进了新式的X射线衍射仪，手段的更新使研究工作有了好的基础。为了更快、更准确、更深入地进行研究，必须同时进行分析方法的研究。到70年代后期，在上海市高教局的支持下开始用电子计算机进行自动物相分析的研究；为了在催化剂这些高分散材料及配合物和非晶态材料中研究原子簇的结构，70年代末，在国家自然科学基金的支持下开始进行广延X射线吸收精细结构光谱（EXAFS）的研究；80年代，认识到同步辐射是一种性能特别优良的X射线光源，开始用来进行EXAFS和X射线多晶体衍射测定；90年代初感到全谱拟合是一种新的极好的多晶体衍射数据分析方法，又开始进行学习和研究。在国家自然科学基金的支持下，用全谱拟合法成功地从头解出了几个配位化合物的结构；还用来对纳米氧化锌陶瓷进行表征，提出了用全谱拟合法确定烧结中生成的未知物相（有许多种可能）的准确化学组成的方法。这些研究工作主要是由作者的研究生吕冈、吴宏翔、倪玉华等完成的，作者的同事许自省、王博义、沈孝良、施国顺等都做出了重要的贡献。

近年，有的单位新购置了X射线多晶体衍射设备，有的单位对老设备进行了更新。许多新人参加到X射线领域中来，许多人希望能尽快了解和掌握X射线多晶体衍射领域的新发展、新技术。在国内的许多期刊上，一些前辈与后起之秀已分别撰写文章对X射线多晶体衍射的新发展，新技术、新应用等做过介绍。近年，更有梁敬魁的《粉末衍射法测定晶体结构》，胡家聪的《高分子X射线学》，滕

风恩的《X射线结构分析与材料性能表征》，丛秋滋的《多晶二维X射线衍射》等专著出版，但对于实验技术和数据分析方法尚缺乏比较系统完整的书籍。因此，撰写一本比较系统完整地介绍近年发展的各项新技术的书籍也是客观需要。

中国分析测试协会组织了《分析科学现代方法丛书》的编写工作，把X射线多晶体衍射的发展列入计划，并委托作者负责撰写。本人现已退休，在此总结过去的工作，把一些浅薄的经验贡献给年轻同事的一个最好的机会。本书将在作者近年工作的基础上，尽力追随文献的新发展，除叙述基本原理和方法概貌外，尽可能将查到的有关最新文献介绍给读者。希望读者通过本书对X射线多晶体衍射技术当前的发展前沿有所了解，并可以作为深入学习和开展工作的基础。由于本人工作面较窄，且亦欠深入，对当前的发展了解不够全面、深入，疏漏、错误之处在所难免，诚恳希望读者不吝赐教，以便今后改正。

本书的写作、出版得到了中国分析测试协会及国家科学技术学术著作出版基金委员会的支持；一些友好厂商也提供了一些最新产品的技术资料，给予帮助；众多的同事都给予热情的关怀；王春萍女士和马翔帮助打印了全书稿件。在此，谨向所有帮助过作者的同事和朋友致以由衷的谢意。另外，我特别要感谢的是本书中引用的许多资料的中外作者。正因为他们出色的工作，从各个方面发展了X射线多晶体衍射；这些，也必然会帮助本书的读者了解、掌握和运用这些成果。

自1953年进复旦大学读书，到工作、到退休，本人在复旦大学所度岁月已逾50年。在这半个世纪中，不断受到学校、老师的关怀与教育，同事、同学的支持与帮助，使本人得以完成各项教学与研究的工作，本人感激不尽、永铭肺腑。明年，将迎来母校——复旦大学的百年校庆，谨以此书作为献礼。

马礼敦

2004年3月

内 容 提 要

本书介绍了 X 射线多晶体衍射近年的发展,着重在实验技术和数据分析两个方面。实验技术包括 X 射线源(常规实验室光源和同步辐射源)、探测器(各种点、线、面探测器)、光学元件(单色、聚焦和准直等)以及计算机的应用(数据处理、数据库和网站)。还介绍了各种衍射几何,它们的特点及适用范围。数据分析着重介绍了由 Rietveld 精修发展来的全谱拟合法,其中除了讲述其基本原理、实验要求、精修策略等外,还较详细地叙述了在多晶聚集态结构、精修和从头测定晶体结构以及分析晶体内微结构方面的原理与应用实例。此外,也介绍了实验数据的校正方法及仪器性能评估的方法。

本书可供从事晶体结构研究、X 射线衍射分析工作的研究人员和相关专业学生学习、参考。

目 录

第一章 绪论——X 射线多晶体衍射的发展历程	1
一、初期	2
二、中期	8
三、近代	10
参考文献	13
第二章 X 射线多晶体衍射基本原理	16
一、晶体结构的基本特点	16
(一) 晶体结构的周期性	16
(二) 晶体结构的对称性	27
二、倒易点阵	50
(一) 倒易点阵和正点阵互为倒易	50
(二) 倒易点阵参数和正点阵参数之间的关系	51
(三) 正、倒点阵晶胞对称性的关系	55
(四) 复晶胞的倒易变换	56
三、X 射线衍射基础	58
(一) 原子对 X 射线的散射	59
(二) 理想小晶体对 X 射线的衍射	65
(三) 倒易点阵与 X 射线衍射	74
四、实际晶体的 X 射线衍射	79
(一) 实际小晶体的 X 射线衍射	79
(二) 多晶体试样的 X 射线衍射	88
参考文献	90
第三章 实验室 X 射线发生器	91
一、密封式 X 射线管	91
(一) 一般构造	91
(二) 精密陶瓷 X 射线管	92
(三) 细聚焦 X 射线管	92
(四) 准单色 X 射线管	96
二、旋转阳极 (转靶) X 射线管	97
(一) 转靶 X 射线发生器的一般构造	97

(二) 超高功率转靶 X 射线发生器	99
(三) 低压高电流转靶 X 射线发生器	100
(四) 高能 X 射线发生器	102
(五) 细聚焦转靶 X 射线发生器	102
三、高强度脉冲 X 射线源	104
(一) 等离子体 X 射线源	104
(二) 高能闪光 X 射线源	109
(三) 激光驱动的 X 射线源	114
四、X 射线激光	117
(一) 激光原理	117
(二) X 射线激光	120
参考文献	127
第四章 同步 X 射线源	129
一、引言	129
(一) 同步辐射源的特性及与常规 X 射线源的比较	129
(二) 同步辐射的发展简史	132
(三) 同步辐射装置的现状	136
二、同步辐射发生装置	140
(一) 总体介绍	140
(二) 注入器	142
(三) 电子储存环	146
(四) 插入件	148
(五) 光束线	151
(六) 其他设备	154
三、同步辐射的性能参数	156
(一) 辐射光谱	156
(二) 辐射的强度	161
(三) 辐射的角分布与发射度	163
(四) 辐射的时间结构	165
(五) 辐射的偏振性	166
四、第四代光源与基于加速器的高强脉冲 X 射线源	168
(一) 第四代光源	168
(二) 基于加速器的高强脉冲 X 射线源	176
参考文献	181
第五章 探测器	184
一、探测器的主要性能指标	184

(一) 量子效率 (QE) 和灵敏度	184
(二) 噪声水平	185
(三) 动力学范围	186
(四) 线性计数范围与时间分辨率	186
(五) 能量分辨率	186
二、气体计数管	187
(一) 气体探测器的构造	187
(二) 气体探测器的计数原理	187
三、闪烁计数器	190
(一) 闪烁计数器的原理和构造	190
(二) 闪烁晶体与作用	190
(三) 光电倍增管的放大作用	192
四、固体探测器	192
(一) 固体探测器的构造和计数原理	192
(二) 固体探测器的性能特点	193
(三) 正比计数器、闪烁计数器和固体计数器的主要性能参数	194
五、阵列探测器	195
(一) 一维阵列式探测器	196
(二) 二维阵列面探测器	196
六、位敏探测器	199
(一) 一维位敏探测器	200
(二) 二维位敏面探测器	205
七、影像板	209
(一) 影像板的计数原理	209
(二) 影像板的特性	209
八、电荷耦合探测器	213
(一) CCD 的构造和工作原理	213
(二) CCD 的主要性能指标	216
(三) X 射线 CCD 探测器	217
参考文献	222
第六章 衍射几何与光路	224
一、衍射几何的演变	225
(一) 德拜-谢乐 (D-B) 几何	225
(二) 聚焦几何	227
(三) 布拉格-勃朗泰诺 (B-B) 衍射几何	236
二、光学元件	242

(一) 单晶体元件	242
(二) 毛细管元件	247
(三) 镀膜元件	254
(四) 波带片	265
(五) 硬 X 射线折射透镜	272
三、特定功能的衍射技术	275
(一) 显微衍射	275
(二) 快速衍射	277
(三) 能量色散多晶体衍射	281
(四) 掠入射技术与表面衍射	289
(五) 原位衍射技术	294
(六) 联合技术	305
(七) 多功能衍射仪	311
参考文献	314
第七章 计算机在多晶体衍射中的应用	318
一、实验谱的基本处理	319
(一) 数据处理的目的和步骤	319
(二) 数据的平滑	320
(三) 本底的测定与扣除	322
(四) $K\alpha_2$ 衍射的分离	327
(五) 寻峰	335
(六) 峰位及峰形参数的测定	335
(七) 数据处理对峰形参数的影响	341
二、实验数据的分析与应用	348
(一) 几个软件汇编	349
(二) 计算机自动物相定性分析检索/匹配软件	351
三、机构、网站、数据库	355
(一) 国际的机构、网站与数据库	355
(二) 国内的机构、网站与数据库	364
参考文献	368
第八章 X 射线多晶衍射仪性能的评估	370
一、引言	370
二、衍射数据的校正	372
(一) 衍射线位置 (2θ) 的校正	372
(二) 强度 (I 、 Y) 的校正	377
(三) 衍射峰形的校正	381

(四) 长时间稳定性的校核	386
三、仪器性能指标的评估	389
(一) 衍射峰位置 (2θ 值)	389
(二) 衍射峰强度 (I 及 Y)	392
(三) 仪器的分辨率	394
(四) Shewhart 控制图	395
参考文献	397
第九章 Rietveld 精修与从头晶体结构测定	399
一、引言	399
二、Rietveld 方法	400
(一) 全谱拟合的原理	400
(二) 峰形函数 G_k	403
(三) 峰宽函数 H_k	405
(四) 本底函数 Y_b	405
(五) 择优取向校正	407
三、Rietveld 方法的实验	409
(一) Rietveld 方法对实验的基本要求	409
(二) 影响多晶体衍射谱准确性和分辨率的一些因素	409
(三) 实验装置	416
四、Rietveld 结构精修与应用	419
(一) Rietveld 结构精修的基本条件	419
(二) Rietveld 精修策略	420
(三) 精修步骤	424
(四) Rietveld 精修应用举例	430
五、多晶体衍射从头晶体结构测定	436
(一) 多晶体衍射从头晶体结构测定的一般步骤	438
(二) 晶胞参数的测定与衍射指数的标定	440
(三) 重叠峰的分解	453
(四) 解初始结构	455
(五) 结构的扩展与精修	461
(六) 结构参数的计算、结构的描述与表达	463
(七) 多晶体衍射从头测定晶体结构举例	465
参考文献	472
第十章 全谱拟合表征多晶体结构	475
一、X 射线多晶体衍射物相定性分析	475
(一) 标准数字参比谱全谱匹配顺序检索法	476

(二) 计算谱权重叠加全谱拟合法	478
二、物相定量分析	482
(一) 原理	482
(二) 应用举例	484
三、峰形分析研究晶体的微结构	487
(一) 峰形和峰宽的来源	488
(二) 峰形分析的第一步: $g(2\theta)$ 和 $f(2\theta)$ 的分离	492
(三) 峰形分析的第二步: 从样品峰宽中将尺寸峰宽与应力 峰宽分离	498
(四) 晶粒尺寸分布的求取	505
(五) 全谱拟合测结构参数	510
参考文献	527
第十一章 X射线多晶体衍射的一些应用	530
一、冶金和机械工业	531
(一) 熔焊中的相转变动力学和相图绘制	531
(二) 机械合金化钛铜非晶合金的生成机理	534
(三) 加钕对提高发动机材料 TiAl 合金的高温抗氧化性能 机理的研究	536
(四) 高速钢的耐磨性能与表面喷涂 TiN 微结构的关系	538
(五) 火箭发动机材料 ZrC/W 在发动机试车条件下的热震烧蚀 行为研究	540
二、地球和采矿工业	541
(一) 从 X 射线衍射研究煤的变形变质来推测造山中岩类的 变形变质	541
(二) 高温高压下橄榄石和尖晶石间的相转变——可能引发深部 地震的原因	543
(三) X 射线衍射分析黏土矿物在石油油气田开发中的应用	546
(四) 铀在侏罗纪鱼粪化石中的富集作用研究	548
(五) 新型矿物的鉴定	550
三、生物和医药工业	550
(一) 半水合 L-胱氨酸锌的结构测定	550
(二) 人骨中磷灰石晶粒尺寸的测定	552
(三) TiO ₂ /HA 复合生物膜的制备	554
(四) 药物中的多相态现象	557
四、环保与能源	560
(一) 染料废水的 X 射线衍射分析	560

(二) 用粉煤灰固态合成脱硫吸附剂	562
(三) 掺铝氧化锌透明导电薄膜的结构	562
(四) $Ti_2Cu_{0.8}Ni_{0.2}$ 合金的储氢机理	563
(五) 燃料电池中电解质重结晶的结构	565
五、半导体和微电子工业	567
(一) X 射线反射率表征薄膜的结构	568
(二) 薄膜材料中应力和弹性常数的测定	571
(三) 金属多层膜巨磁阻和结构的关系	574
六、石油和化学工业	577
(一) NiO 在分子筛 NaY 笼中的分散	577
(二) 分子筛中模板分子位置和构象的测定	578
(三) 多孔材料孔内相转变的研究	579
(四) 超细 Ni-B 非晶催化剂的热稳定性	583
(五) 高聚物结构及其与性能的关系	584
七、超导与陶瓷工业	587
(一) 固相反应制造 $YBa_2Cu_3O_7$ 的反应历程	587
(二) 不同掺杂元素对 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ 超导电性的影响	589
(三) 短碳纤维增韧石英复合材料制备条件的研究	590
(四) 激光熔敷氧化镉热障涂层的微观结构	591
(五) 陶瓷考古	593
(六) 水泥生产的在线监控	594
参考文献	595
索引	600