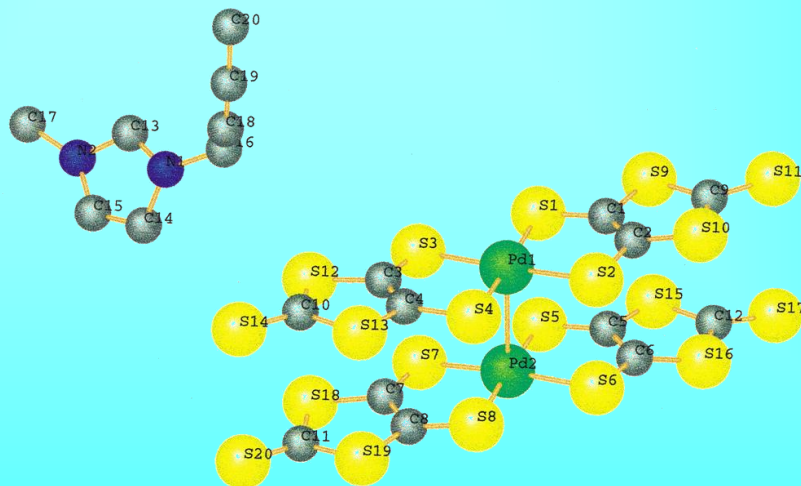


《X射线晶体学》

简介



中国地质大学（北京）晶体结构实验室

主要内容

- 一、衍射分析方法的发展及基本理论
- 二、衍射仪基本结构及发展
- 三、粉晶衍射原理、衍射图的特征及应用
- 四、单晶样品制备
- 五、单晶衍射分析及应用
- 六、晶体结构测定及晶体学参数

一、衍射分析方法的发展及基本理论

- 1、 衍射分析的历史及发展
- 2、 衍射分析的基本概念及基本理论
- 晶体结构与空间格子
- 衍射的概念、劳埃方程、结构因子、
- 3、 倒易点阵及衍射仪设计原理

1、衍射分析技术的发展

• 与X射线及晶体衍射有关的部分诺贝尔奖获得者名单

年份	学科	得奖者	内容
1901	物理	伦琴Wilhelm Conral Rontgen	X射线的发现
1914	物理	劳埃Max von Laue	晶体的X射线衍射
1915	物理	亨利·布拉格Henry Bragg 劳伦斯·布拉格Lawrence Bragg.	晶体结构的X射线分析
1917	物理	巴克拉Charles Glover Barkla	元素的特征X射线
1924	物理	卡尔·西格班Karl Manne Georg Siegbahn	X射线光谱学
1937	物理	戴维森Clinton Joseph Davisson 汤姆孙George Paget Thomson	电子衍射
1954	化学	鲍林Linus Carl Panling	化学键的本质
1962	化学	肯德鲁John Charles Kendrew 帕鲁兹Max Ferdinand Perutz	蛋白质的结构测定
1962	生理医学	Francis H. C. Crick、JAMES d. Watson、 Maurice h. f. Wilkins	脱氧核糖核酸DNA测定
1964	化学	Dorothy Crowfoot Hodgkin	青霉素、B12生物晶体测定
1985	化学	霍普特曼Herbert Hauptman 卡尔Jerome Karle	直接法解析结构
1986	物理	鲁斯卡E. Ruska 宾尼希G. Binnig 罗雷尔H. Rohrer	电子显微镜 扫描隧道显微镜
1994	物理	布罗克豪斯 B. N. Brockhouse 沙尔 C. G. Shull	中子谱学 中子衍射

2、衍射分析的基本概念及基本理论晶体

(1) 结构与空间格子-A

- **晶体** (crystal)

It is solid. The arrangement of atoms in the crystal is periodic.

- **格子** (Lattice)

An infinite array of points in space, in which each point has identical surroundings to all others.

- **晶体结构** (Crystal Structure)

It can be described by associating each lattice point with a group of atoms called the **MOTIF** (**BASIS**)

- **单位晶胞** (Unit Cell) The smallest component of the crystal, which when stacked together with pure translational repetition reproduces the whole crystal

- **晶胞参数** Unit Cell Dimensions

a , b and c are the unit cell edge lengths.

α , β and γ are the angles (α between b and c , β between c and a , γ between a and b c .)

(1) 晶体结构与空间格子-B

- 等同点与结点

- 格子类型

- 格子的对称—点群、劳埃群、衍射群、空间群

(1) 晶体结构与空间格子-C

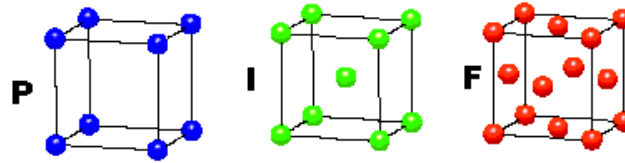
The 14 possible BRAVAIS LATTICES

{note that spheres in this picture represent lattice points, not atoms!}

CUBIC

$$a = b = c$$

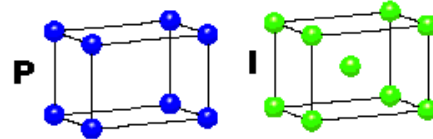
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

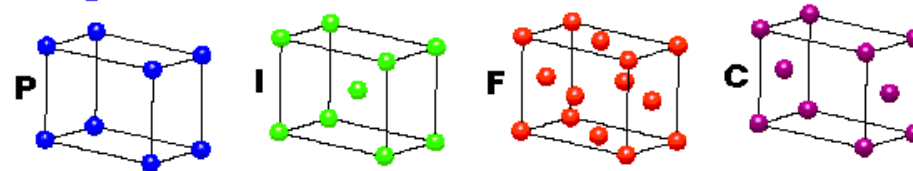
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$

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

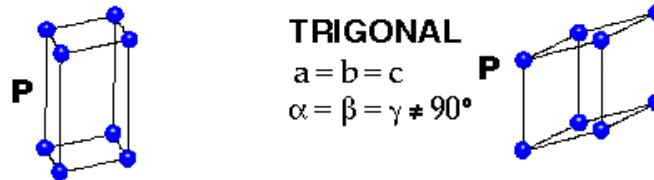


HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

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

$$\gamma = 120^\circ$$



TRIGONAL

$$a = b = c$$

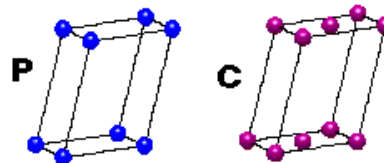
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

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

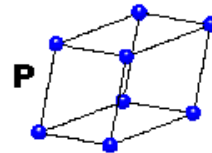
$$\beta \neq 120^\circ$$



TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$

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



4 Types of Unit Cell

P = Primitive

I = Body-Centred

F = Face-Centred

C = Side-Centred

+

7 Crystal Classes

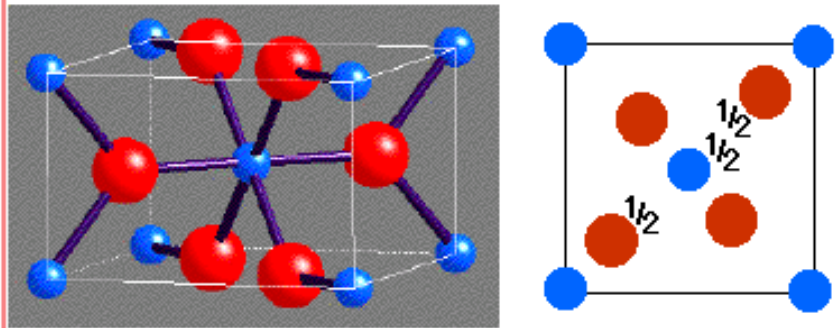
→ 14 Bravais Lattices

7 crystal Classes

Crystal system	Unit cell shape	Essential symmetry	Space lattices
Cubi	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90$	Four threefold axes	P I F
Tetragonal	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90$	One fourfold axis	P I
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90$	Three twofold axes or mirror plane	P I F A(B or C)
Hexagonal	$A=b \neq c$ $\alpha=\gamma=90$ $\beta=120$	One threefold axis	P
Trigonal	$A=b \neq c$ $\alpha=\gamma=90$ $\beta=120$	One threefold axis	P
	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90$	One threefold axis	R
Monoclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=90$ $\gamma \neq 90$	One twofold axis or mirror plane	P C
Triclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$	none	P

金红石的晶体结构

Rutile, TiO_2

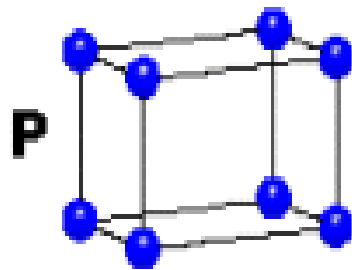


金红石的晶体学参数 →

TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

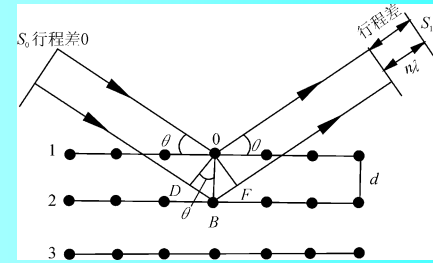
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



2、衍射分析的基本概念及基本理论

- 布拉格方程（衍射方向的条件）

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



- 衍射方向与晶胞参数的关系：

$$\theta \longrightarrow d \longrightarrow a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$$

面网间距：指平行面网中，相邻面网之间的距离，决定于晶胞参数和面网符号。

例：斜方晶系

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

• 结构因子 F_{hkl} --

衍射强度的条件 -- 与晶胞中原子的种类及分布的关系

衍射强度：实验数据，积分强度

结构因子： $F_{hkl} = \sum f_j e^{i\alpha_j} = \sum f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$

结构振幅： $[F_{hkl}]$

结构振幅与衍射强度的关系： $I_{hkl} \propto [F_{hkl}]^2$

• 系统消光-结构因子 F_{hkl} --空间群的关系A

格子类型的作用--体心格子消光条件的推导

晶胞中有一原子坐标为 x_j 、 y_j 、 z_j ，必有坐标为 $1/2+x_j$ 、 $1/2+y_j$ 、 $1/2+z_j$ 的相同原子存在，它们对结构因子的贡献为

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_j e^{i2\pi (hx_j+ky_j+lz_j)} + f_j e^{i2\pi (hx_j+ky_j+lz_j+1/2(h+k+l))} \\ &= f_j e^{i2\pi (hx_j+ky_j+lz_j)} (1 + e^{i\pi (h+k+l)}) \end{aligned}$$

根据欧拉公式：

$$e^{i\pi (h+k+l)} = \cos \pi (h+k+l) + i \sin \pi (h+k+l)$$

由于 $h+k+l$ 为整数，所以： $i \sin \pi (h+k+l) = 0$

因此 $1 + e^{i\pi (h+k+l)} = 1 + \cos \pi (h+k+l)$

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_j e^{i2\pi (hx_j+ky_j+lz_j)} + f_j e^{i2\pi (hx_j+ky_j+lz_j+1/2(h+k+l))} \\ &= f_j e^{i2\pi (hx_j+ky_j+lz_j)} (1 + e^{i\pi (h+k+l)}) \\ &= (1 + \cos \pi (h+k+l)) f_j e^{i2\pi (hx_j+ky_j+lz_j)} \end{aligned}$$

对于晶胞中所有的原子而言

$$F_{hkl} = (1 + \cos \pi (h+k+l)) \sum f_j e^{i2\pi (hx_j+ky_j+lz_j)}$$

由前面的系数项，可以看出，当 $h+k+l=2n+1$ 时，该系数为0， $F_{hkl}=0$ ，那么结构振幅也为0，得不到相应的衍射强度。 $h+k+l=2n+1$ 这就是体心格子的消光条件，也称 $h+k+l=2n$ 为体心格子的衍射条件。

• 系统消光-结构因子 F_{hkl} -空间群的关系B

螺旋轴的作用--螺旋轴消光条件的推导

设晶体在**b**方向由一平移量为1/2的螺旋轴 2_1 处于 $X=0$ 、 $Z=0$ 处，晶胞中由它联系的每对原子的坐标为： x_j 、 y_j 、 z_j ； $-x_j$ 、 $1/2+y_j$ 、 $-z_j$ ，它们对结构因子的贡献为：

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_j e^{i2\pi (hx_j+ky_j+lz_j)} + f_j e^{i2\pi (hx_j+ky_j+lz_j+k/2)} \\ &= f_j e^{i2\pi ky_j} (e^{i2\pi (hx_j+lz_j)} + e^{i\pi (hx_j+lz_j+k/2)}) \end{aligned}$$

当 h 、 l 都为零时：

$$F_{0k0} = f_j e^{i2\pi ky_j} (1 + e^{i\pi k/2})$$

对于晶胞内所有原子：

$$F_{hkl} = (1 + e^{i\pi k/2}) \sum f_j e^{i2\pi ky_j} = (1 + \cos \pi k) \sum f_j e^{i2\pi ky_j}$$

$k=2n+1$ 时，系数为0，这就是 2_1 轴平行**b**轴的消光条件，即在**b**方向存在 2_1 螺旋轴时， $0k0$ 的衍射中， k 为奇数的衍射点都不存在。

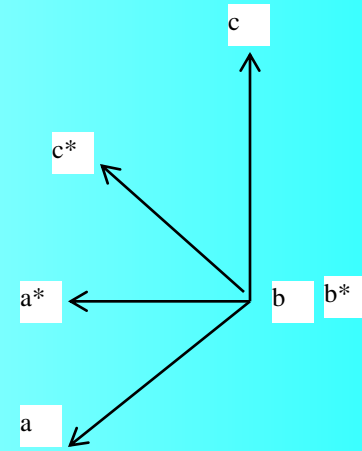
3、倒易点阵 (Reciprocal Space) 及衍射仪设计原理 -倒易点阵概念及性质

倒易点阵的定义：

$$a^* = b \times c / V$$

$$b^* = c \times a / V$$

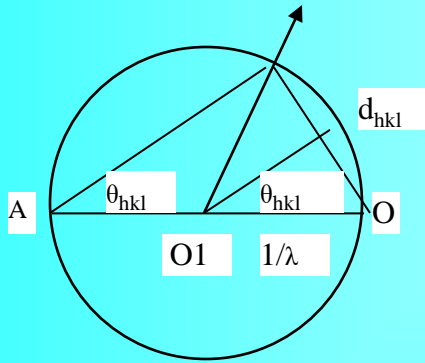
$$c^* = a \times b / V$$



倒易点阵的性质：

- 倒易向量 H_{hkl} 的方向是正点阵 (hkl) 面网的法线方向；
- 倒易向量 H_{hkl} 的长度是正点阵面网间距 d_{hkl} 的倒数 $H_{hkl} = 1 / d_{hkl}$ ；

• 倒易点阵 (Reciprocal Space) 及衍射仪设计原理
 - 反射球及晶体的衍射方向
 (衍射仪的设计原理)

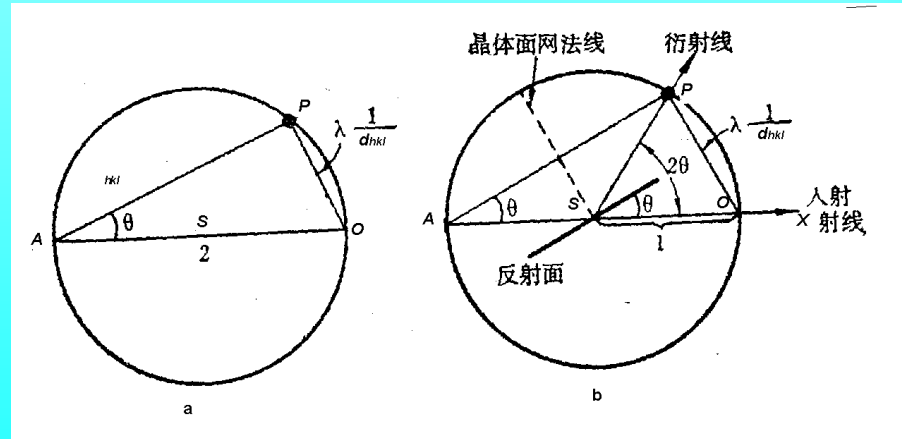


$$\sin \theta = \frac{1}{\frac{1}{\lambda}} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \neq$$

$$\sin \theta = \frac{OP}{AO} = \frac{\frac{\lambda}{2}}{\frac{\lambda}{2d_{hkl}}} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \neq$$



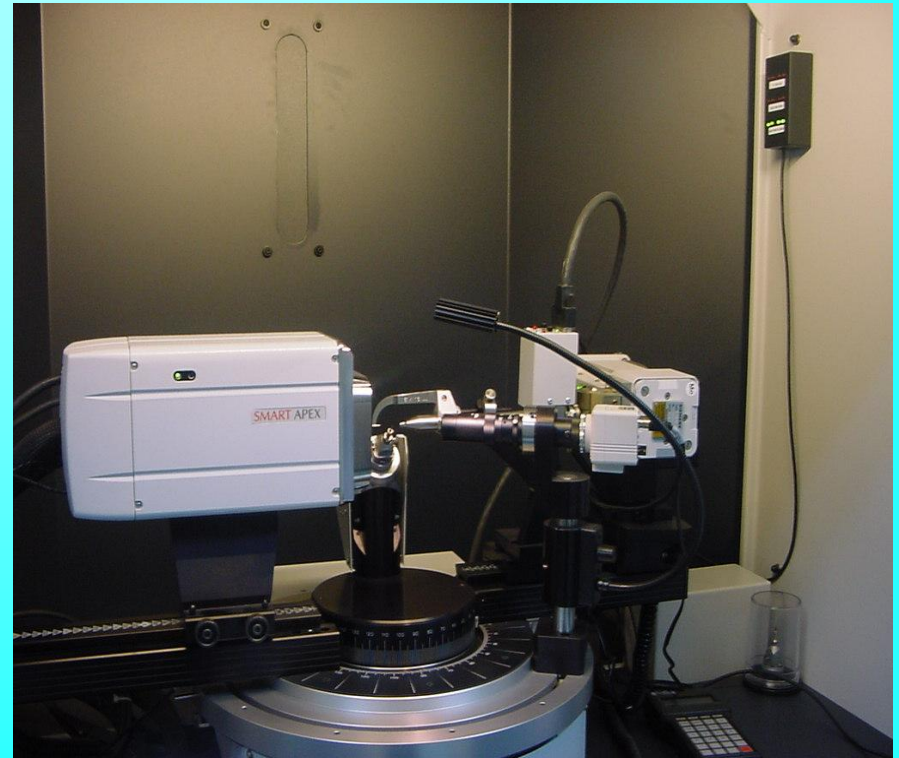
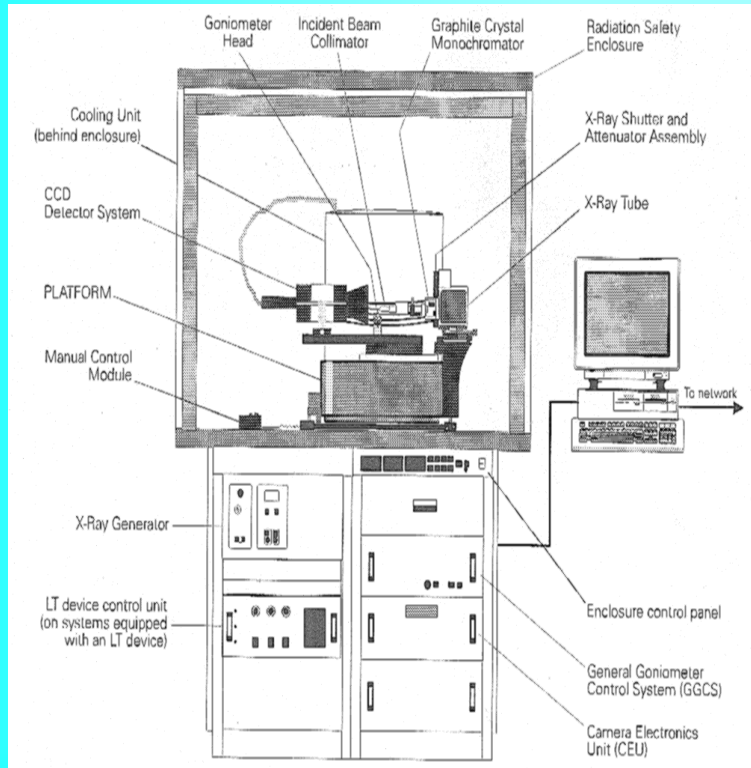
二、衍射仪基本结构及发展

-SMART APEX-CCD衍射仪

基本结构及新型的面探技术

Smart CCD Overview

SMART APEX-CCD探测器



二、衍射仪基本结构及发展

-衍射分析仪器的的发展

- 射线种类：连续射线 → 特征射线 → 电子衍射 → 中子衍射
- 探测技术：胶片 → 闪烁体计数器（点） → (IP) CCD探测器（面）

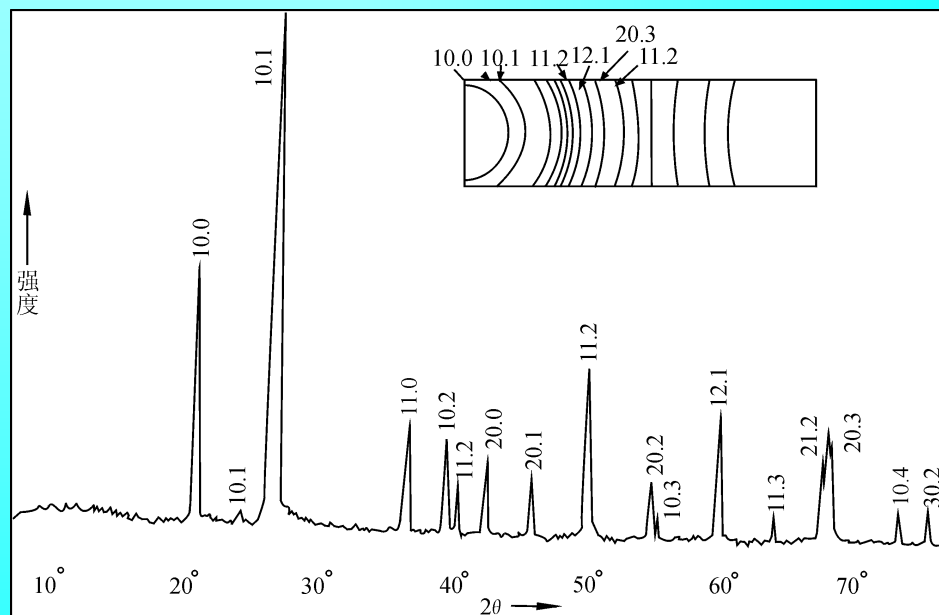
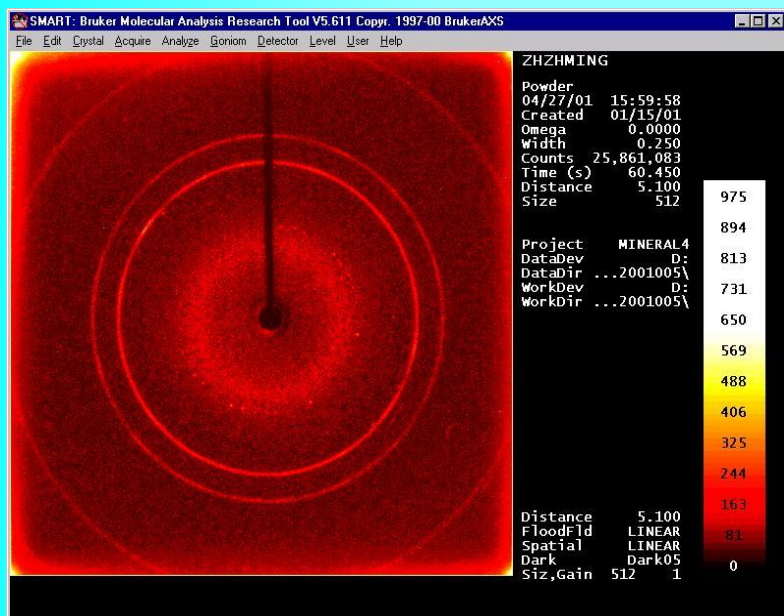
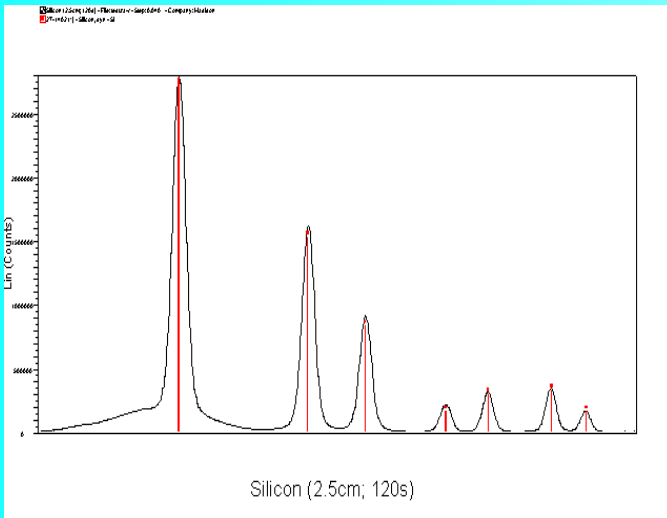
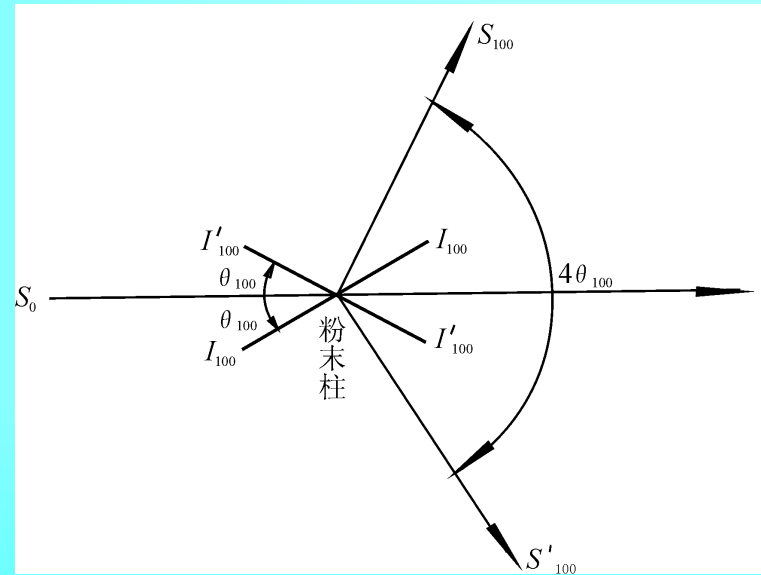
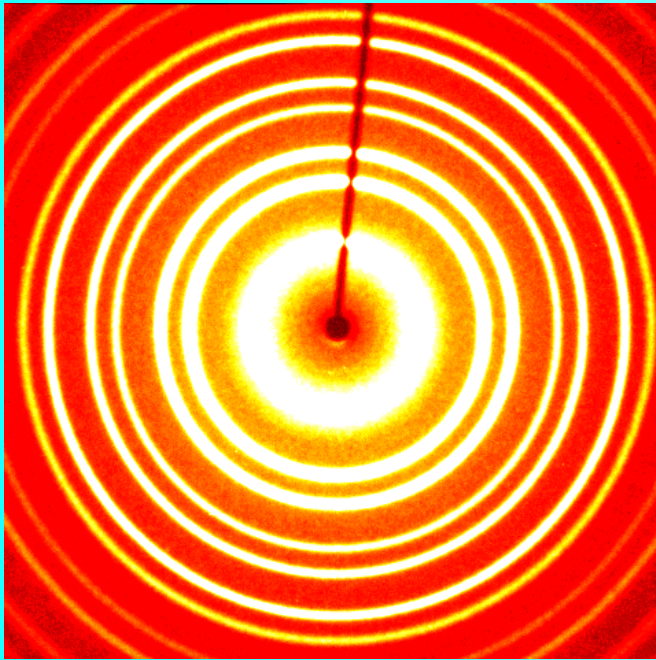


图2-22 石英的衍射仪计数器记录图（部分）

*右上角为石英的德拜图，衍射峰上方为 (hkl) 值， β 代表 $\Delta\theta$ 衍射

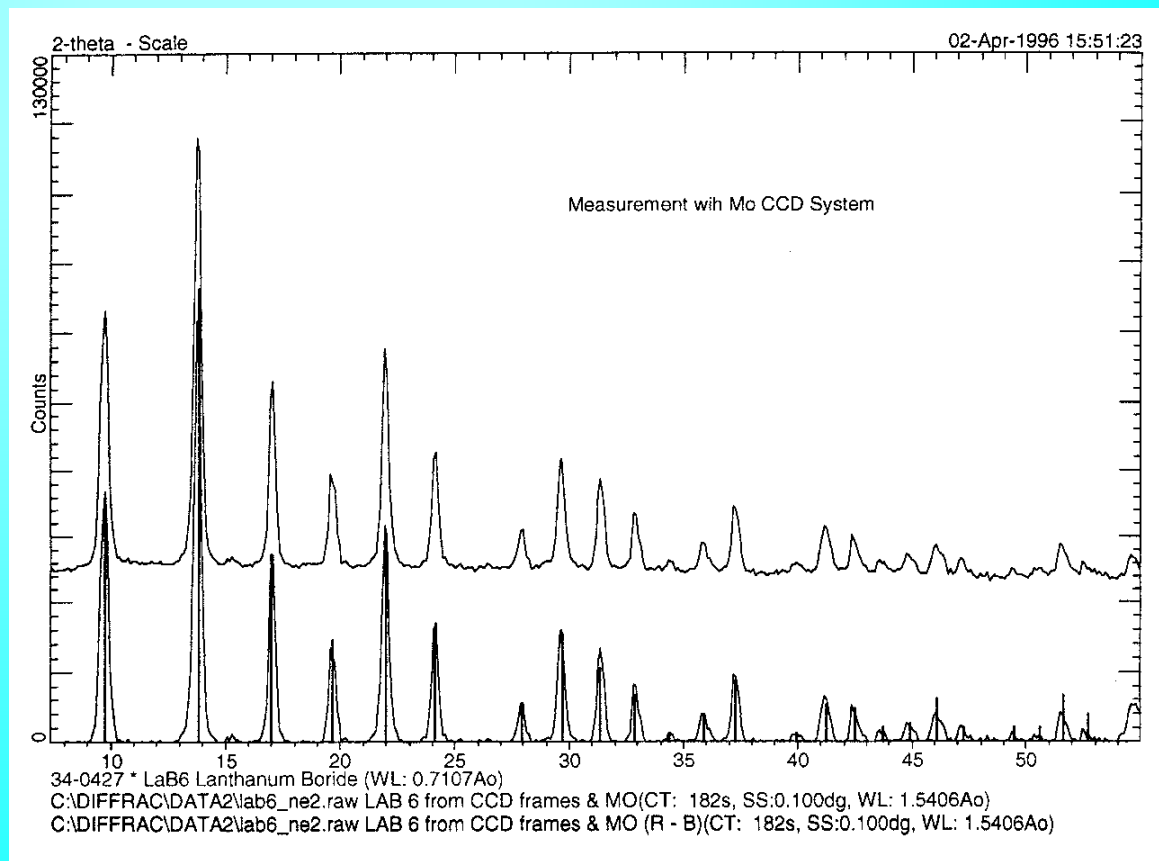
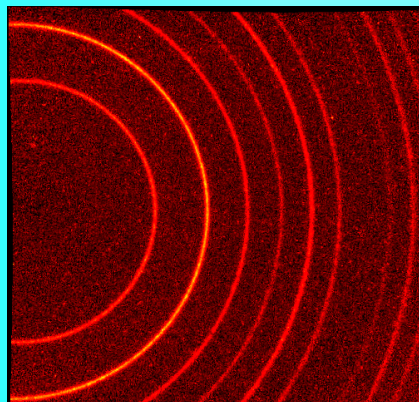
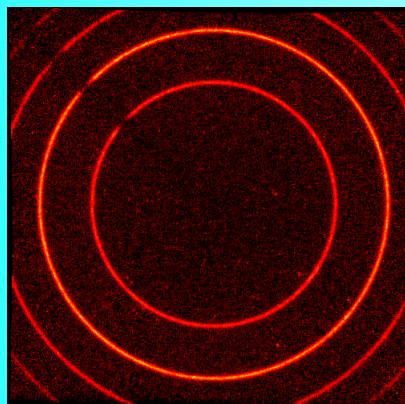
三、粉晶衍射原理、衍射图的特征及应用A



粉晶衍射锥的形成

← 单晶硅的粉晶衍射图谱

GADDS Powder Pattern for LaB₆



三、粉晶衍射原理、衍射图的特征及应用B

1、确定样品中存在的结晶物相的种类（定性分析）

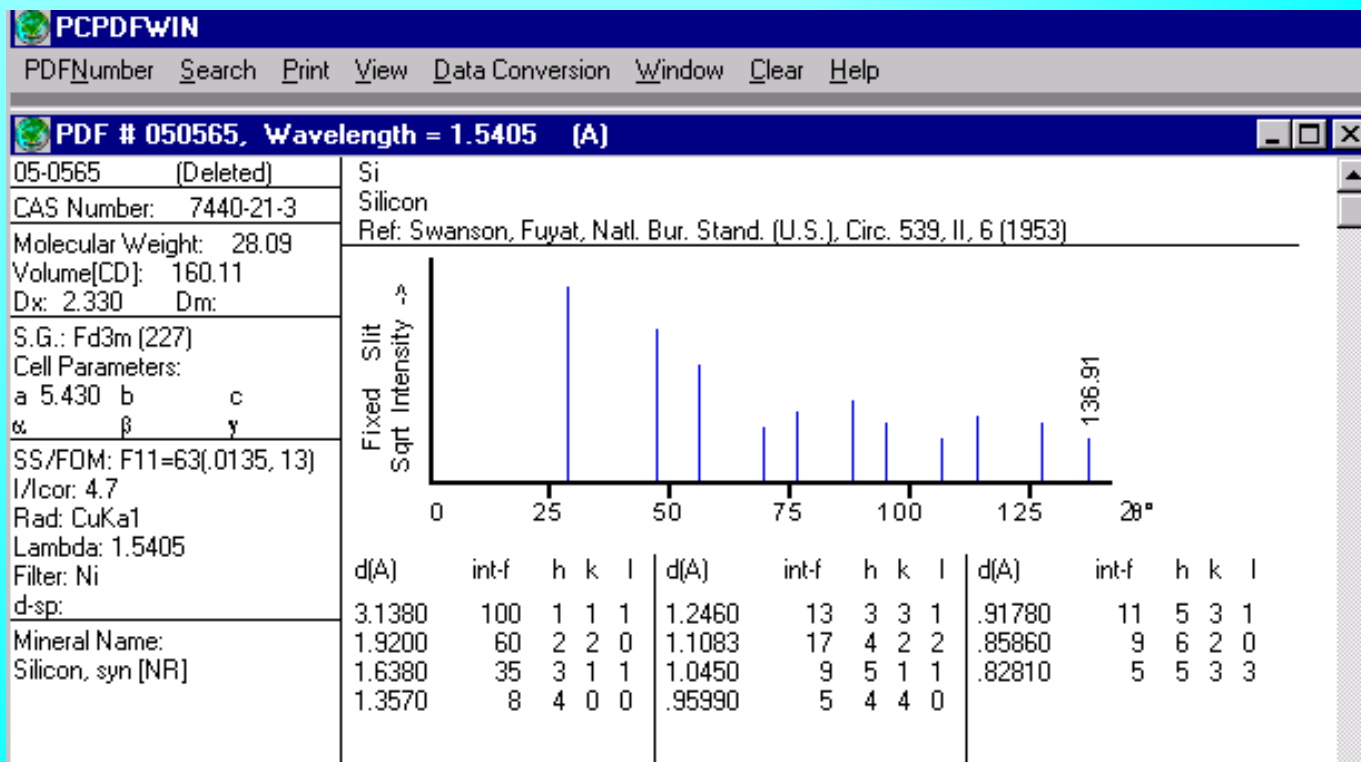
国际通用的标准粉末数据卡（JCPDS）及pcpdfwin软件进行检索

2、确定样品中某物相的百分含量 3、测量晶体的晶格常数

4、测定结晶程度、粒度大小分布、有序度

5、利用粉晶数据进行结构解析 6、进行粘土矿物的定性、定量分析

应用领域：矿
物学、岩石学、
材料合成研究、
药物合成研究、
材料性能研究
（如配合低温、
高温物台的使用
可研究不同
环境下晶格的
变化）。



四、单晶样品制备

1、单晶的概念及识别（晶体结构特征、几何外型特征、光学性质特征

2、单晶分析样品的要求、选择和安装

上机的样品尽可能选择呈球形（粒状）的单晶体或晶体碎片，直径大小在0.1-0.7mm，无解理、无裂纹

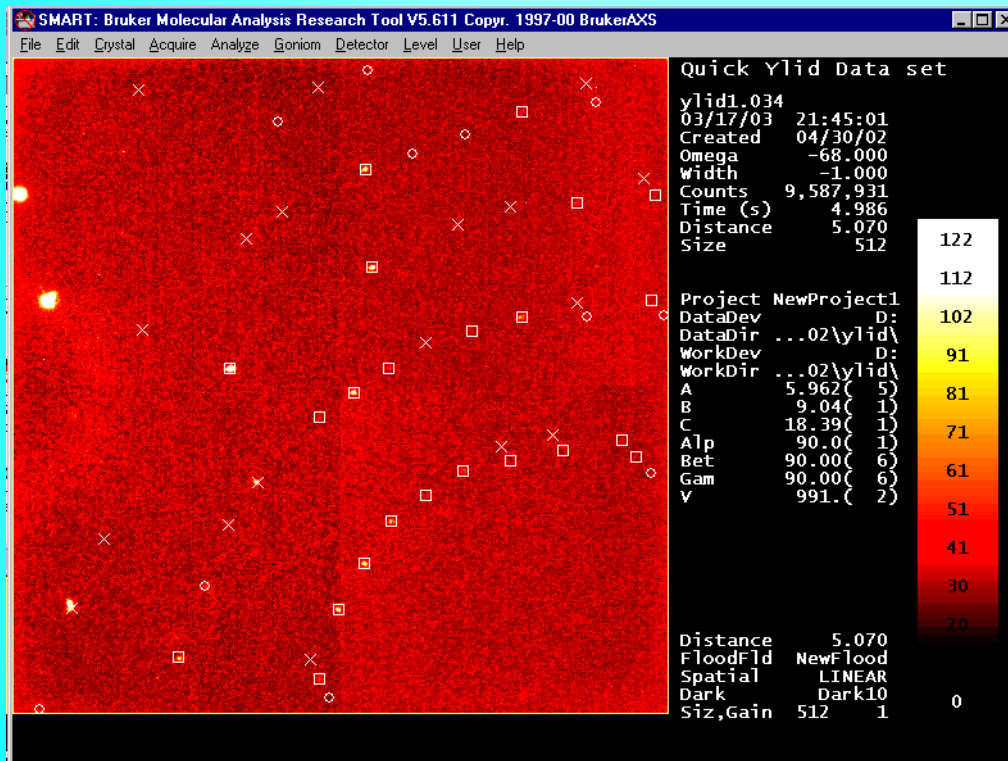
•确保用于单晶衍射的样品代表要鉴定的物相，从晶体的形状、颜色、解理和其他的分析方法给予保证。

五、单晶衍射分析及应用A

- **单晶分析的操作步骤**
- 晶体的获得和晶体的分选
- 晶体的选择和安装
- 样品对中
- 测定初级晶胞参数及定向矩阵（确定是否是单晶）
- 衍射强度数据的收集
- 晶体结构的解析和描述

五、单晶衍射分析及应用B

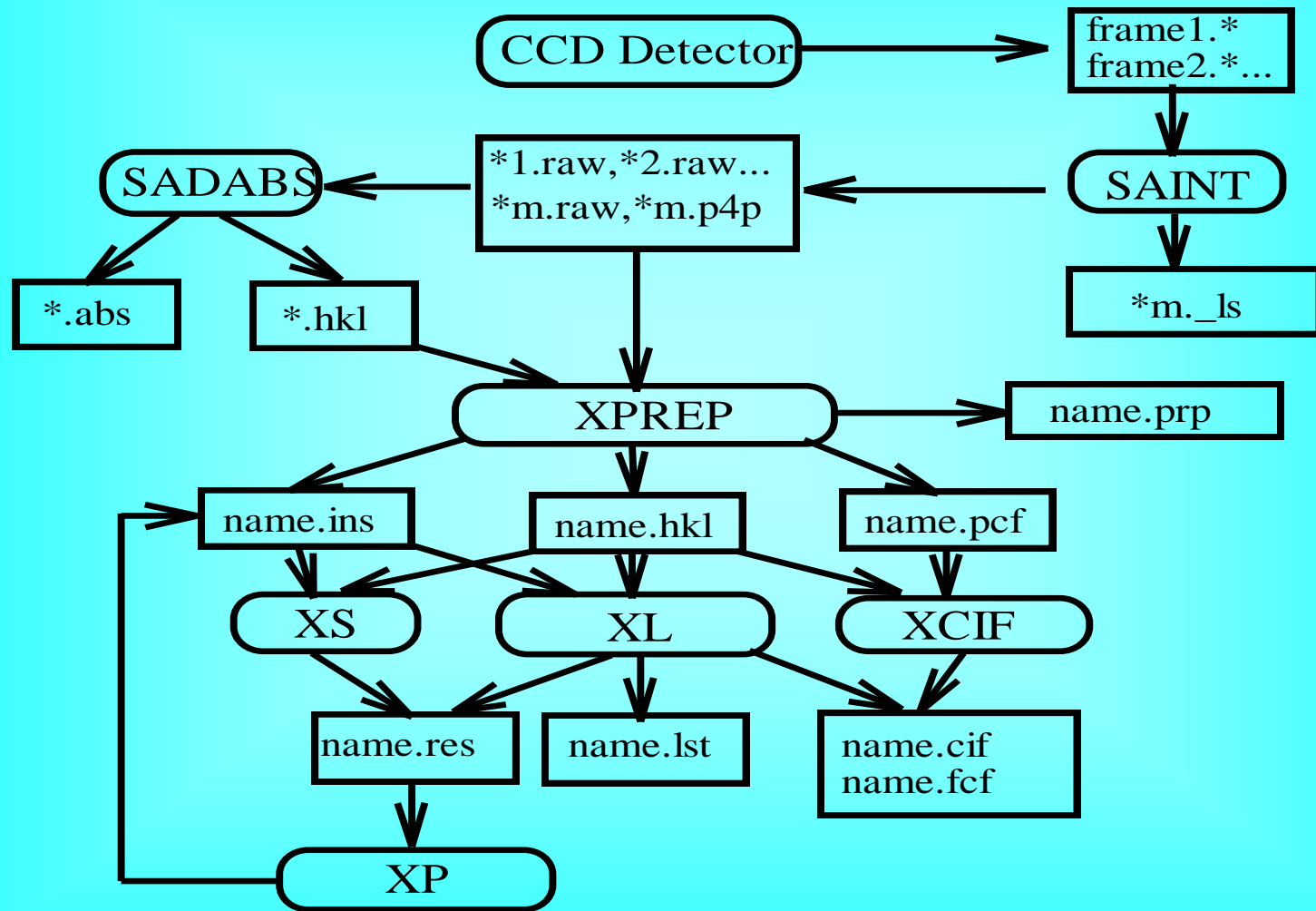
- 测定晶胞参数并鉴定物相
- 收集衍射强度
- 根据衍射强度测定晶体结构



应用领域：晶体结构、
结构化学、矿物学、
材料科学、药物合成、
结构生物学等

六、晶体结构测定及晶体学参数 (1)

—晶体结构解析的步骤



SHLXTL运行图

六、晶体结构测定及晶体学参数 (2)

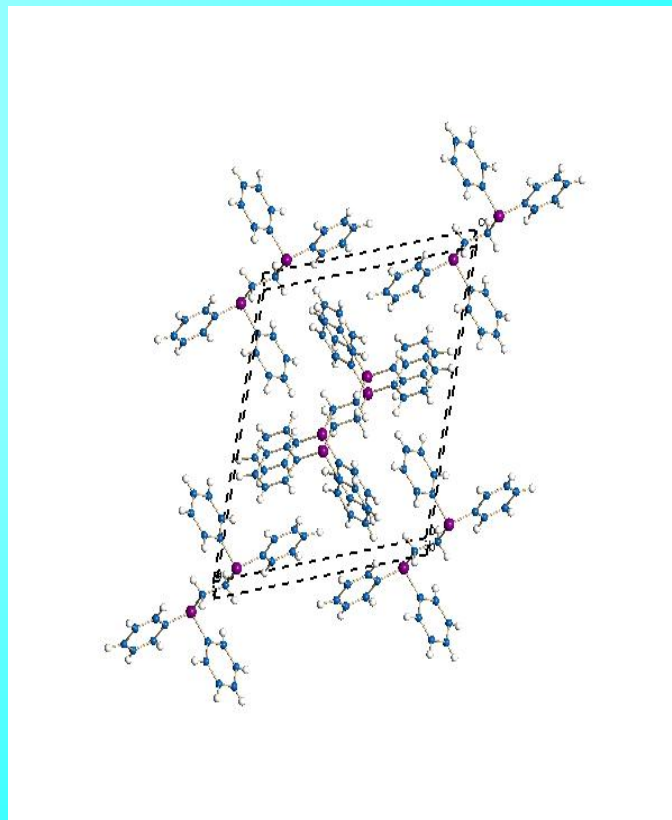
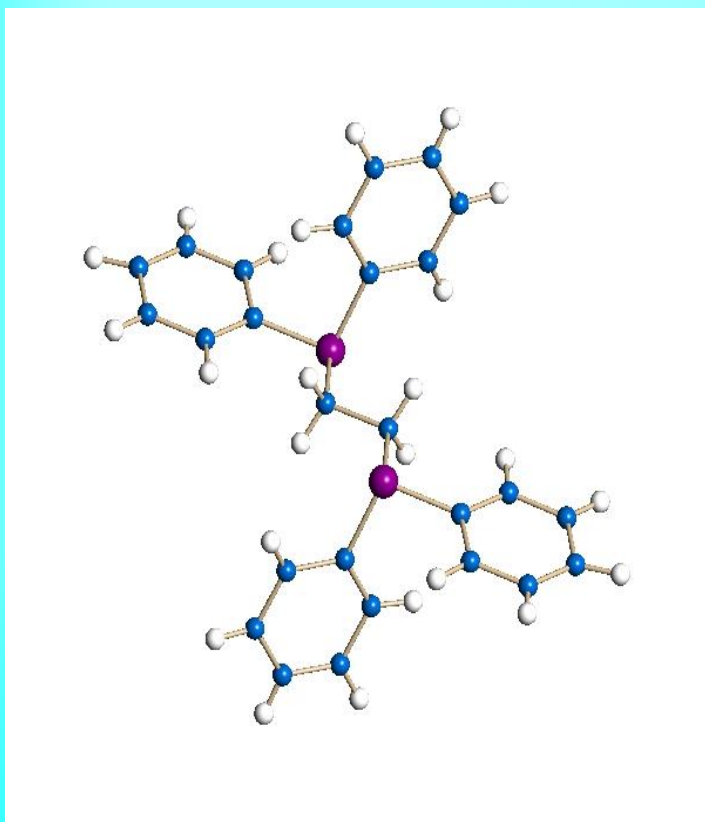
- 结构模型的精度用偏离因子R值来表示，R的表达式：

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

F_o 为实测的各面网的结构因子， F_c 为对应结构因子的计算值，正确的结构模型其R值一般为0.05或更小。

六、某晶体结构测定 及晶体学参数 (3)

[点击此处查看该晶体学数据表](#) 



分子构型图3D 

晶胞内分子的分布