

同步辐射X-射线衍射技术在材料化学教学中的引入探索

李伟^{1,*}, 冯国强², 常泽¹

¹南开大学材料科学与工程学院, 天津 300350

²湖北第二师范学院物理与机电工程学院, 武汉 430205

摘要: X-射线衍射是表征材料结构的一类重要技术, 在材料化学教学中具有举足轻重的地位。随着新型材料的不断发现, 相应的先进X-射线衍射技术也应运而生。本文基于当前材料化学学科前沿, 对高压同步辐射X-射线衍射技术、微焦斑X-射线衍射技术和同步辐射X-射线对分布函数三种先进技术进行介绍, 旨在加深学生理解X-射线衍射相关基础知识的同时, 能够拓宽科研视野, 并提高解决问题的能力。

关键词: X-射线衍射; 高压; 微焦斑; 对分布函数

中图分类号: G64; O6

Teaching Reform of X-ray Diffraction Using Synchrotron Radiation in Materials Chemistry

Wei Li^{1,*}, Guoqiang Feng², Ze Chang¹

¹ School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China.

² Department of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Hubei University of Education, Wuhan 430205, China.

Abstract: X-ray diffraction is a pivotal technique for material structure analysis, playing a fundamental role in materials chemistry. In light of the continuous discovery of novel materials, advanced X-ray diffraction methods have emerged at the forefront of materials chemistry. This paper introduces a teaching reform incorporating three advanced X-ray techniques into materials chemistry instruction: high-pressure synchrotron X-ray diffraction, micro-focus X-ray diffraction, and X-ray pair distribution function analysis. We anticipate that such a teaching reform will empower students to deepen their grasp of X-ray diffraction techniques, broaden their academic horizons, and refine their problem-solving skills.

Key Words: X-ray diffraction; High-pressure; Micro-focus; Pair distribution function

1 引言

X-射线衍射(XRD)技术作为一种重要的结构表征手段, 在材料化学研究中得到了非常广泛的应用。目前大部分材料化学专业本科课程都会系统介绍基础的晶体学知识和典型化合物的晶体结构信息, 相对应的实验课程通常包括粉末X-射线衍射以及单晶结构解析等实践内容。新型配位聚合物、共价-有机框架和杂化有机-无机钙钛矿等材料的开发与研究对结构表征技术提出更高的要求, 进而推动结构表征技术的发展和变革, 基于X-射线衍射技术的先进表征方法也应运而生。

同步辐射是电子在高速曲线运动时沿轨道切线方向产生的电磁辐射。因是在电子同步加速器上

首次观察到, 故称为同步辐射^[1]。同步辐射光源相对于传统X光具有高能量、高亮度、高准直、高偏振、窄脉冲等多种优点, 为实现更高分辨率和更详细的材料结构研究提供了有力的工具, 已被广泛用于探索材料的构效关系等研究中。例如, 利用同步辐射光源, 研究高压下物质的生成和相变, 拓展了研究的广度; 基于微焦斑X-射线衍射技术, 聚焦在材料的微纳米区域, 可以研究材料表面和边界的结构畸变、界面反应和吸附现象、薄膜材料的应变分布等信息, 提高了研究的精度; 基于X-射线全散射技术得到的对分布函数(pair distribution function, PDF)图谱可以有效地获取非晶物质的结构信息, 结合拟合方法抽取的结构模型能够直观地反映该类物质的整体结构, 强化了研究的深度。

目前, 我国同步辐射经过了三代发展, 正逐渐向第四代发展, 2023年3月14日, 第四代同步辐射光源, 高能同步辐射光源(HEPS)直线加速器成功满能量出束, 成功加速第一束电子束, 这是中国同步辐射发展历程中的又一重要里程碑^[2]。HEPS和现有光源将为我国前沿基础科学领域的创新提供坚实技术支撑。因此, 在本科材料化学课程中介绍同步辐射X-射线衍射技术在新材料结构表征中的应用, 不仅可以拓宽学生的视野, 也有利于培养在实践过程中解决问题的能力。本文将介绍几种先进的同步辐射X-射线衍射技术, 分别对其原理和应用进行阐述。

2 同步辐射X-射线衍射技术

2.1 同步辐射高压衍射技术

目前应用最为广泛的同步辐射高压装置是金刚石压砧(diamond anvil cell, DAC)装置^[3] (图1a)。

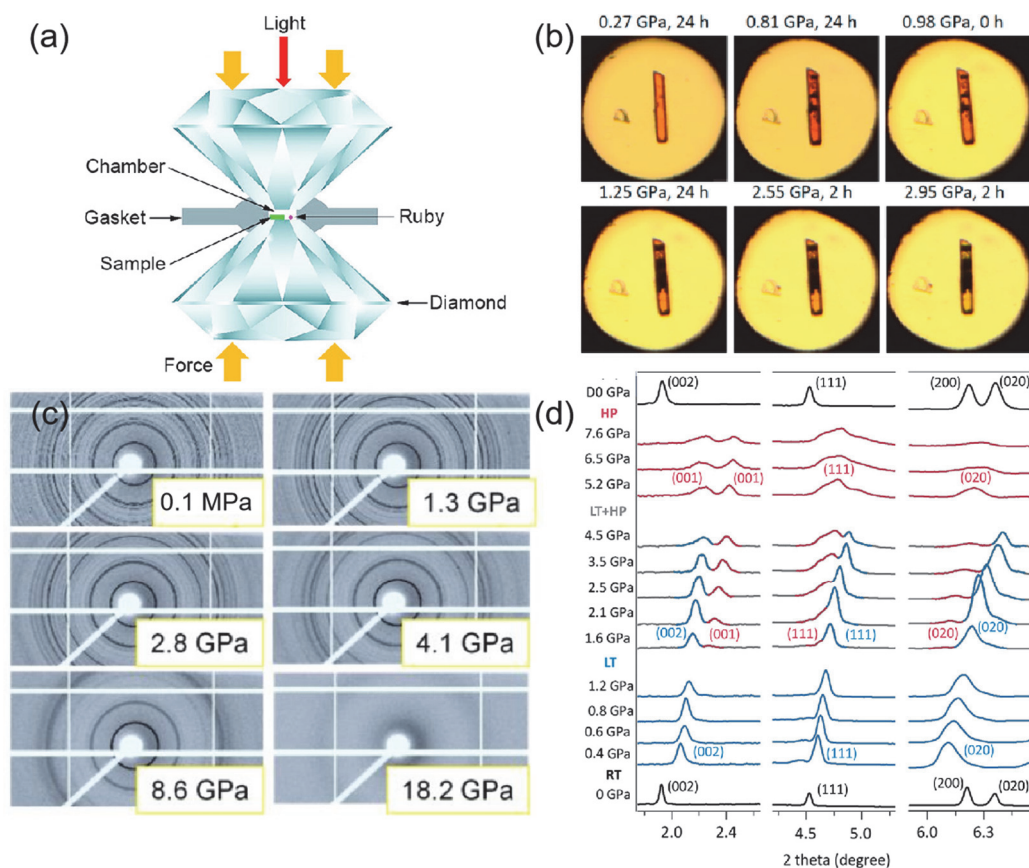


图1 HP-XRD所用装置及实验结果

(a) 金刚石压砧装置示意图; (b) MAPbBr_3 单晶在DAC腔中的照片, 说明了“暗”相随压力和时间的演化过程; (c) S-[4APEA]PbI_4 在代表性的压力点下的二维衍射图像; (d) BA_2PbI_3 在三个代表性的 2θ 范围内的原位高压同步加速器粉末XRD谱图

该装置主要由两块标准切割的金刚石、垫片、标定物红宝石和传压介质四部分组成。其中，最主要的对顶砧材料为光学透明度高、硬度高、热导率高的两块圆锥形金刚石，其直径一般为0.05–1.2 mm，高度为2–3 mm。金刚石根据其内部的杂质含量和性质主要分为两类：Ia型和IIa型，Ia型金刚石含有氮杂质，会在紫外及红外区域有很强的吸收，IIa型不含有氮，则更适用于高压光谱研究^[4]。在两块金刚石中间会放置一块中间打有圆孔，厚度约为30–50 μm的金属垫片，用于封装样品，同时也能起到支撑作用，在高压条件下保护金刚石。垫片一般选用抗屈强度较高的金属铌、T301不锈钢，也可根据不同的实验需求选用钨、铜、铍、硼、合金等。在进行实验时，还需要加入标定物对施加的压力进行标定，可选用红宝石、石英、天青石、菱镁矿等。在高压实验中常用的为红宝石压标，红宝石在室温条件下有两个荧光峰，对其施加压力时，其中两峰的峰位会随压力呈线性变化，可用该线性关系推测计算样品腔中的压力。此外，由于样品腔内压力分布不均匀，会产生压力梯度，还需要加入具有流体静力学的传压介质。传压介质需满足流动性强、传压性好、化学惰性和不对样品型号进行干扰^[4]。甲醇、乙醇、硅油等液体及其混合物，氯化钾、溴化钾、氯化银等固体，液化氩气均可以作为理想的传压介质。

高压单晶XRD不仅可以捕获到样品相变时衍射峰的变化，也可以观察到样品在三维空间的衍射信息。不仅可用于确定晶体结构，还可以得到电荷密度和化学键等相关信息，为基础构效关系研究提供有效参考。高压是改变晶体结构的有效方法之一，可以触发结构变化。将压力调变，与常用的温度参数调变结合，可将结构的变化扩展到二维空间。然而，高压本质上增强了分子和离子之间的相互作用，从而减缓了结构中的动力学和某些转变。压力的这种影响强调了动力学过程的重要性，但在环境压力下往往被忽略，同样也突出了高压研究的重要性。例如，Andrzej等^[5]在24 h的高压单晶XRD数据收集过程中发现在0.81 GPa下MAPbBr₃ (MA = 甲基铵)单晶会形成“暗”相，即形成了一个未知的新相(图1b)，这可能与其大的晶格应变有关。最重要的是，“暗”相的成核和生长既依赖于压力，也依赖于时间，很可能是因为其非常缓慢的动力学，这一过程容易被忽视。据此识别出与性质相关的结构特征是改善材料性能的基础。

粉末XRD技术发展成熟，对样品的要求较为宽松，适用范围广，数据处理方便快捷，因此，粉末XRD是目前高压研究中最常用的衍射方法。Li等^[6]对S-[4APEA]PbI₄ (4APEA = 4-氨基苯乙铵)进行了高压X-射线衍射(HP-XRD)测试，如图1c加压过程的几个压力下的二维衍射图所示，衍射环随着压力的增加，逐渐由环境压力下的清晰变宽，直到18.2 GPa时衍射环逐渐消失，对应的衍射峰也随之逐渐消失，表明S-[4APEA]PbI₄粉末在压力下实现了从晶态到非晶态的转化。Yin等^[7]报道了二维(BA)₂PbI₄ (BA = 丁基铵)晶体结构和光学性质的压力响应行为。如图1d所示，原位高压粉末XRD证实了两种相变的存在。初始室温下Pbca结构在0.1 GPa时转变为低温Pbca相，然后在约1.6 GPa时转变为P2₁/a空间群。当压力高于5 GPa时，衍射峰的减弱和变宽以及几个弱峰的消失表明晶体由于严重的晶格畸变而开始非晶化，这在不同尺寸金属卤化物钙钛矿的高压研究中很常见。

2.2 同步辐射微焦斑X-射线衍射

同步辐射硬X-射线微焦斑(微探针)技术具有高空间分辨率、高灵敏度、可在水环境下测量等优势，广泛应用于材料、化学、环境、生物等领域^[8]。微焦斑X-射线衍射(micro focus X-ray diffraction, μ -XRD)是常用的微焦斑研究方法之一，对微/纳尺寸样品和微/纳区域结构的样品进行微焦斑衍射，能获得具有超高空间分辨率的样品结构信息(如晶体结构、应变等)，从而分析样品上的微小区域特征。 μ -XRD采用准直性好、亮度高、相干性强的同步辐射光源，可在聚焦元件的处理下(如反射镜K-B聚焦镜、多毛细管组合元件、复合折射透镜等)，将分辨率从微米级提高至纳米级。

上海同步辐射光源(SSRF)硬X-射线微聚焦及应用光束(BL15U1)线站是实现微/纳束X-射线衍射研究的重要科研平台之一，光束线布局及实验站主要设备实物图^[9]如图2a。BL15U1线站具有高性能、多用途的硬X-射线扫描微探针装置，采用真空混合波荡器作为辐射光源，周期数为80，周期长度为2.5 cm，可产生1–11次谐波，能量范围覆盖5–20 keV，磁隙范围7.1–30 mm，能量分辨 1.37×10^{-4} 。

在K-B系统聚焦方案^[10]下样品处光通量 $1.1 \times 10^{11} \text{ phs}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\mu\text{m}^{-2}$ 。该线站光学系统主要包括准直镜、液氮冷却双晶单色器、聚焦镜等，采用两步聚焦方案获得微尺寸聚焦光束，能够实现聚焦和非聚焦两种模式。聚焦模式下，光斑大小为 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (K-B聚焦)；非聚焦模式下，光斑大小为 $20\text{--}300 \mu\text{m}^2$ 。

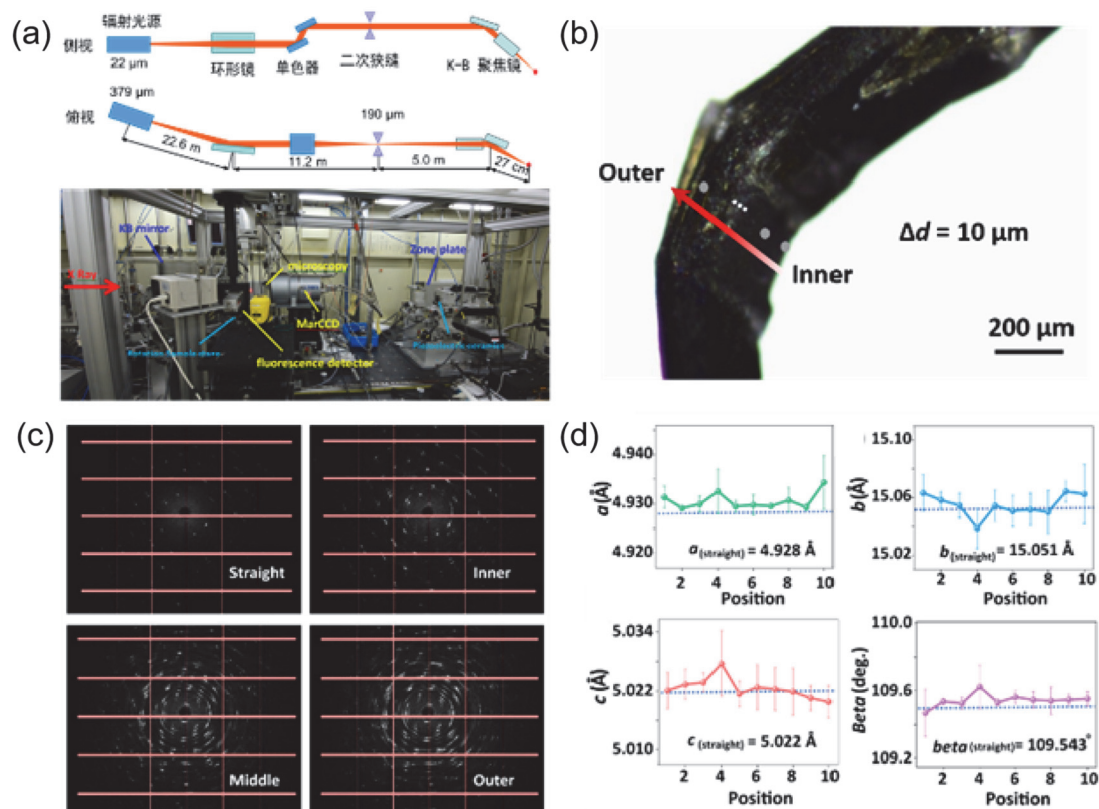


图2 微/纳聚焦X-射线衍射(μ -XRD)装置及数据处理

(a) 上海同步辐射光源(SSRF)BL15U1线站光学布局示意图(上)及实验站主要设备(下); (b) Cu-Trz晶体 μ -XRD实验方案; (c) Cu-Trz晶体不同位置(竖直部分、弯曲内侧、弯曲中间、弯曲外侧)的 μ -XRD衍射图案; (d) Cu-Trz晶体弯曲部分内侧到外侧的晶胞参数变化($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$)

以柔性可弯曲晶体Cu-Trz的原位同步辐射 μ -XRD实验为例^[11]。为了探究柔性晶体的弯曲机理，通过 μ -XRD测试得到晶体弯曲处的结构信息，利用记录的衍射图案解析出晶体弯曲区域晶胞参数变化，确定晶体弯曲处受力情况。如图2b和2c所示，将微尺寸聚焦光束分别聚焦在Cu-Trz (Trz = 1,2,3-三氮唑)晶体的竖直部分、弯曲内侧、弯曲中间以及弯曲外侧，随着晶体弯曲，长程有序性被打破；晶体弯曲区域从内到外“拖尾”现象加剧，衍射点转变为衍射环，意味着晶体质量逐渐恶化。如图2d所示，提取相应位置定量的晶胞参数。表明晶胞参数的增大源于内外两侧拉伸力的作用，说明中间部分的晶体结构为既不受拉力也不受压力的“中性态”。

2.3 同步辐射X-射线全散射与对分布函数

X-射线衍射分析是表征晶态材料结构的重要方法，但衍射方法的应用范围局限于结晶度较高的单晶与多晶材料，不适用于玻璃、非晶态聚合物、液体等缺少长程有序特征的材料。基于硬X-射线的全散射分析是非晶态结构表征的重要方法，能够对材料的短程序构进行较为直接的表征。通过对全散射谱进行数据变换能够获得对分布函数，进行非晶态材料的反蒙特卡罗(Reverse Monte Carlo, RMC)模拟，从而得到非晶态材料的结构模型^[12,13]。对该类表征手段的学习能够弥补材料化学教学中非晶态结构分析方法的空白，激发学生学习兴趣并开阔科研视野。

全散射谱包含中子全散射谱与X-射线全散射谱两类^[14]。在X-射线全散射谱中，X-射线会与原子核外电子产生散射作用，其中相干散射的部分可以被用于提取PDF信息。相比于中子全散射，X-射线全散射测试避免了非相干散射的干扰，但在后处理中需要扣除荧光与康普顿散射的成分，并考虑电子的空间分布对原子位置评估的影响。X-射线全散射谱需要具有高能量的硬X-射线作为激发源，高能同步辐射X-射线源能够提供高于实验室级Ag、Mo射线源的能量，并获得质量更高的PDF分析结果。

PDF是描述原子周边短中程距离范围其他原子分布均一性的函数(图3a)，由于散射测试的特点，PDF反映了不同种类原子平均化的分布模式，一般用 $D(r)$ 或 $g(r)$ 表示：

$$D(r) = 4\pi\rho r \sum_{m,n} c_m c_n b_m b_n (g_{mn}(r) - 1)$$

其中， ρ 代表结构中的原子密度， r 为原子间距， m 与 n 代表不同的原子对， c_m 与 c_n 分别代表不同原子的占比， b_m 与 b_n 分别代表不同原子的散射因子， $g_{mn}(r)$ 是描述原子位置相关性的函数，当原子完全随机分布时 $g_{mn}(r) = 1$ 。散射函数 $S(Q)$ 的方程可由Debye方程给出：

$$S(Q) = \frac{1}{N} \sum_{m,n} b_m b_n \frac{\sin(Qr_{jk})}{Qr_{jk}}$$

其中， Q 是散射粒子出射与入射波矢量量差的模。若提取 $S(Q)$ 中不同原子散射的贡献，我们能够获得 $i(Q)$ ：

$$i(Q) = 4\pi\rho \int \sum_{m,n} c_m c_n b_m b_n r^2 \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr$$

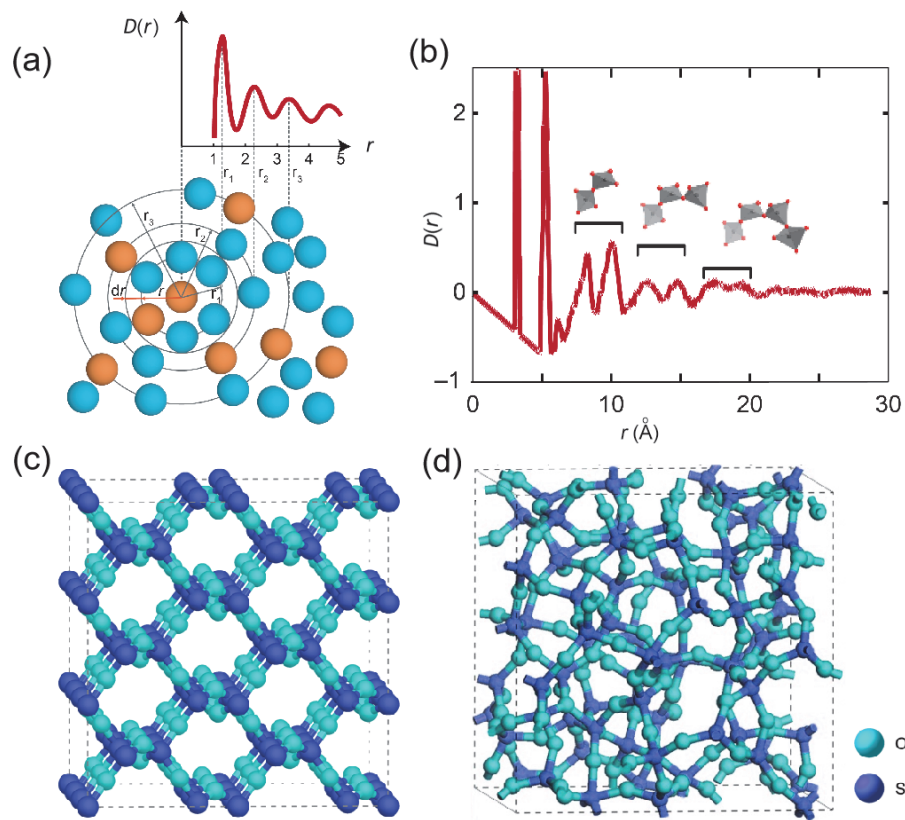


图3 非晶态结构的PDF分析及其拟合模型

(a) 原子配位环境与PDF $D(r)$ 的关系示意图；(b) 非晶 SiO_2 的PDF曲线；(c) 晶态 SiO_2 的结构模型；(d) 非晶态 SiO_2 的结构模型

从PDF分析中提取出 $D(r)$ 与 $i(Q)$ ，通过傅里叶变换相互转换，并对 $D(r)$ 进行积分，可以获得原子的配位数信息并用于结构分析。非晶材料与晶态材料的短程有序性(包括键长键角、配位数、原子间距等)具有一定程度的相似性，这种短程有序能够在 $D(r)$ 中得以体现^[15,16]。如图3b所示，该谱图反映了非晶SiO₂的原子分布信息。短程范围内的主峰对应Si与邻近O和Si之间的距离，尖锐的峰型体现了其短程结构的有序性。中程范围的峰信号则代表了不同四面体中原子间的距离关系。其数目显著增加，且峰型出现一定程度的宽化，显示出结构无序程度的增加。在长程范围内峰型弥散，表明结构长程有序性的消失。

非晶态结构的无序模型可以直观反映材料的序构特点，因此在非晶态材料研究中占据重要地位。RMC是一种通过调节模型结构拟合PDF等实验数据，从而获得一个或多个结构模型的模拟方法。RMC通常以基于晶体超胞、分子动力学模拟等方法构建的结构为初始模型，拟合X-射线全散射谱获得的PDF $D(r)$ 、 $S(Q)$ 与 $i(Q)$ 等数据，从而获得无机材料如SiO₂^[17]、Zn(CN)₂等材料的玻璃态结构(图3c, 3d)，或用于建立一些杂化有机-无机材料的无序结构模型。通过PDF数据可以定性分析结构的微观变化，而RMC则可以通过数学处理，直观地将得到的图谱转换为三维结构。但RMC方法也有其局限性，RMC的有效性受初始结构的原子分布与尺寸影响，同样的实验数据也可能获得多个拟合结果较好但结构差异较大的结构模型。

3 结语

本文针对材料化学表征方法的前沿发展，介绍了高压同步辐射X-射线衍射技术、微焦斑X-射线衍射技术、同步辐射X-射线全散射与对分布函数在材料结构表征中的重要作用。结合应用实例进行分析，希望促进学生对于X-射线相关理论知识的深层次理解与运用，达到学以致用目的。

X-射线技术是材料化学学科的重点难点内容，但学生仅从经典理论讲解难以获得对这一先进技术的立体感知。通过对前沿X-射线技术的介绍与讲解，不仅可以提升学生对于课本理论知识和基础学科的学习兴趣，还有利于提高学生解决科研问题的能力，拓宽科研视野，同时，引导学生关注国家大事及科技发展，为“大国重器”的研究添砖加瓦。

参 考 文 献

- [1] 杨传铮, 程国峰, 黄月鸿. 理化检验(物理分册), **2008**, No. 44, 28.
- [2] 我国首台高能同步辐射光源成功加速第一束电子束. [2023-03-15]. https://news.gmw.cn/2023-03/15/content_36430165.htm
- [3] Zhang, L.; Wang, K.; Lin, Y.; Zou, B. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 4693.
- [4] 张龙. 高压下铋基卤化物钙钛矿的结构与光电性质调控[博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [5] Szafranski, M.; Katrusiak, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2496.
- [6] Gao, F. F.; Li, X.; Qin, Y.; Li, Z. G.; Guo, T. M.; Zhang, Z. Z.; Su, G. D.; Jiang, C. Y.; Muhammad, A.; Li, W.; *et al. Adv. Optical Mater.* **2021**, *9*, 2100003.
- [7] Yin, T. T.; Liu, B.; Yan, J. X.; Fang, Y. N.; Chen, M. H.; Chong, K. W.; Jiang, S. J.; Kuo, J.-L.; Fang, J. Y.; Liang, P.; *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1235.
- [8] 邓彪, 余笑寒, 徐洪杰. 核技术, **2007**, No. 5, 397.
- [9] Zhang, L. L.; Yan, S.; Jiang, S.; Yang, K.; Wang, H.; He, S. M.; Liang, D. X.; Zhang, L.; He, Y.; Lan, X. Y.; *et al. Nucl. Sci. Tech.* **2015**, *26*, 3.
- [10] Kikpatrick, P.; Baez, A. V. *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, *38*, 766.
- [11] An, L. C.; Li, X.; Li, Z. G.; Li, Q.; Beldon, P. J.; Gao, F. F.; Li, Z. Y.; Zhu, S. L.; Di, L.; Zhao, S. C.; *et al. Nat. Commun.* **2022**, *13*, 6645.
- [12] Keen, D. A.; Goodwin, A. L. *Nature* **2015**, *521*, 303.

- [13] Terban, M. W.; Billinge, S. J. L. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1208.
- [14] Dove, M. T.; Li, G. *Nucl. Anal.* **2022**, *1*, 2773.
- [15] Haines, J.; Levelut, C.; Isambert, A.; Hebert, P.; Kohara, S.; Keen, D. A.; Hammouda, T.; Andraut, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12333.
- [16] Bennett, T. D.; Goodwin, A. L.; Dove, M. T.; Keen, D. A.; Tucker, M. G.; Barney, E. R.; Soper, A. K.; Bithell, E. G.; Tan, J. C.; Cheetham, A. K. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 115503.
- [17] Moreno, J. J. G.; Pan, K.; Wang, Y.; Li, W. J. *Langmuir* **2020**, *36*, 5680.