

多晶与单晶 X-射线衍射联合表征晶体择优生长方向

► 孙杨 梁同玲

(分析测试中心 X 射线衍射组 [Tel: 010-62628187](tel:010-62628187) Email: sy0471103@iccas.ac.cn, ltl@iccas.ac.cn)

结晶是重要的传质分离单元操作，广泛应用于化工过程。为了得到特定需求的结晶产品，需要控制影响晶体性质的相关技术指标，如晶型（即晶体的微观堆积方式）、晶体的宏观外形和晶粒度的分布等。

在制药和材料领域，同样的分子结构却存在多种晶型，即所谓的“多晶型”现象，是一个重要的研究方向，因为不同的晶型常常导致最终产品的物理性能和药效上有差异。本组在单晶测试中曾经遇到过一个多晶型的案例，同一个化合物能结晶出 3 种颜色形貌有差别的晶体，通过对每一种晶体都进行了数据收集和结构解析，得到了如下表 1 的测试结果。可以看出，3 种晶型的空间群差别较大，表明分子堆积结构差别较大，这个结果为科研人员进一步研究 3 种晶型的固态性质奠定了结构基础。

表 1. 多晶型测试结果

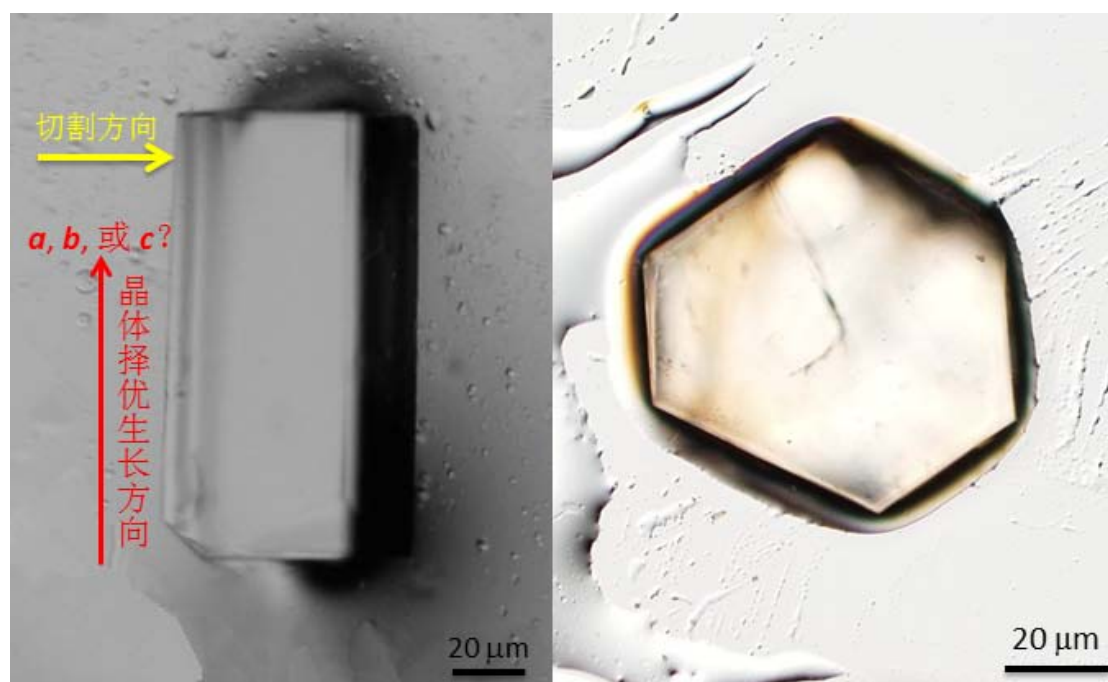
多晶型编号	晶体颜色	晶体外型	空间群
I	黄色	薄片	$P2_12_12_1$
II	橙红色	块体	$P2_1/c$
III	橙黄色	块体	$P-1$

除了多晶型外，即使同种晶型（即微观结构完全相同）的晶体，其宏观外形也可能有差异，因为晶体外形的变化除受其微观结构影响外，还与晶体的生长环境有很大关系。因而，虽然晶体外形是晶体微观结构对称性的外在反映，但是，不同工艺流程生产的晶体外形还是可能存在多种变化，并且影响主体密度、机械强度、粒子的流动性、聚合性和混合特性及后续工艺(如过滤、清洗和干燥)的效率。在某些溶液场合，晶体外形还会影响再溶解性，如果是药物晶体，则影响到它的药效。近年来，一些制药、农药化肥和颜料等专业化工过程开始关注寻找预测和控制晶型及晶体外形的方法。

同种晶型，也即微观结构完全相同，但是晶体外形不同，会导致晶体的性质

不同，这是因为不同外形的晶体外露的晶面不同，而不同晶面上的原子分布情况必然不同，所以会引起的晶体性质的差异。那么，如何知道这些外露晶面上的原子分布情况呢？答案是需要进行两方面的测试：第一是晶体微观结构测定，也就是确定晶胞参数 a , b , 和 c （注意 a , b , c 是向量）的大小和方向，以及晶胞内的原子坐标；第二是测定外露晶面相对 a , b , 和 c 的取向，也即晶面的 Miller 指数。比如，如果某个外露晶面的指数是 (100)，那么就on知道这个晶面的法向即为 a ，根据晶胞中的原子坐标，可以进一步得到该晶面上的原子分布。在基础研究中，测定晶体的外露晶面指数对深入探讨晶体生长机理和调控晶体宏观性质有重要的意义。

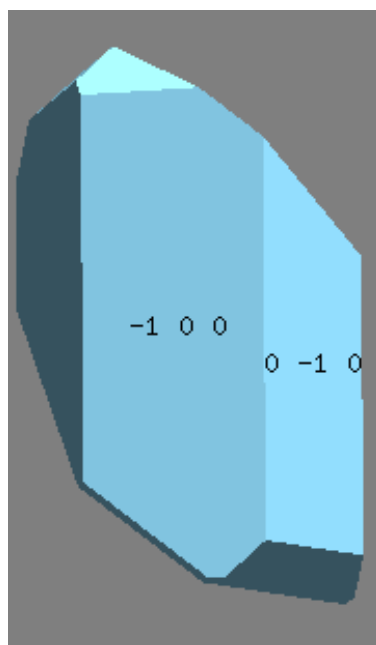
在本文中，研究人员经实验培养得到单晶，晶体外观呈六棱柱形状，如图 1 所示。在研究过程中，研究人员想要确定晶体宏观上沿六棱柱的择优生长方向相应于微观上晶胞的 a , b , 或 c 的方向。我们采用单晶与多晶 X-射线衍射联合表征的方法，最终确定了晶体择优生长方向。



● 图 1. 晶体的六棱柱外观照片（左），以及切割后的截面照片（右）。

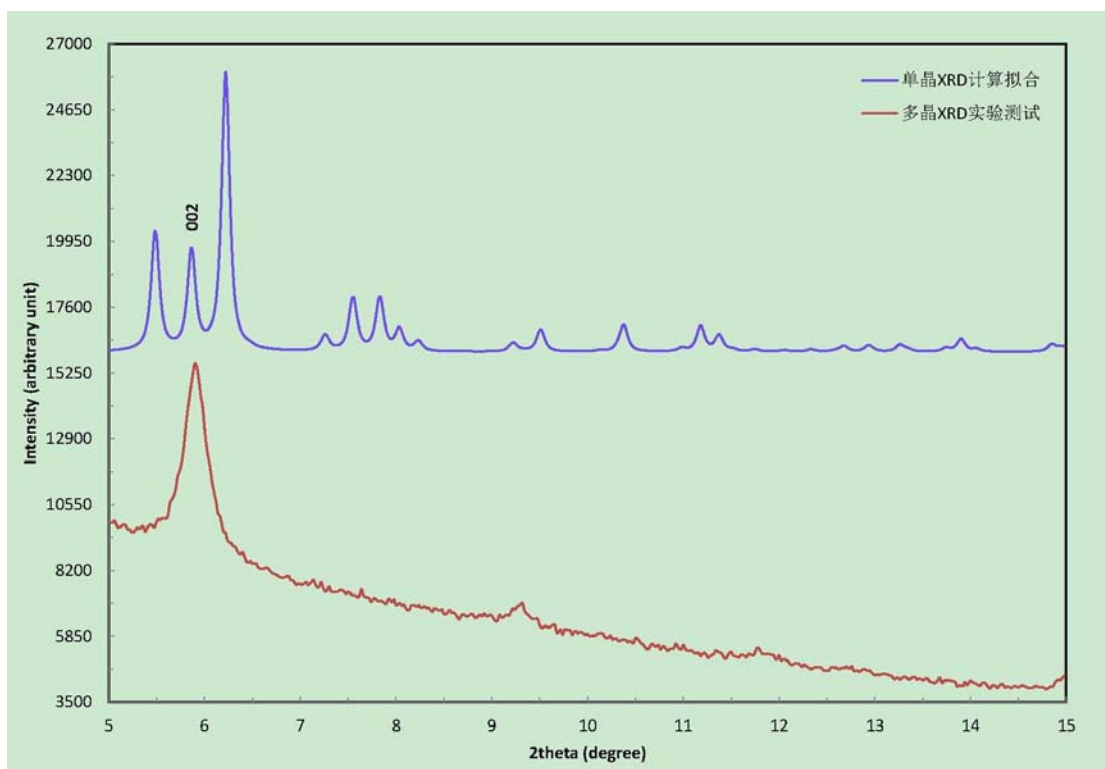
首先采用单晶 X-射线衍射方法，获得取向矩阵，然后通过 Rigaku R-Axis (crystal shape measurement) 软件，拟合出晶体外形，如图 2 所示。由于单晶测试要求晶体尺寸在一个合理的范围内，因此需要对研究人员提供的晶体进行切

割，故拟合得到的晶体外形与晶体六棱柱的外观照片存在一些差异，但是有 2 个晶面，即 $(-1\ 0\ 0)$ 和 $(0\ -1\ 0)$ 晶面，可以清晰看到，据此可基本推断出晶体沿六棱柱的择优生长方向相应于晶胞的 c 方向。



● 图 2. 采用单晶 X-射线衍射方法拟合得到的晶体外形图，以及两个晶面的 Miller 指数。

为了进一步验证这一结论，我们又进行了多晶 X-射线衍射测试。具体方法为：沿棱柱方向将晶体切下一片很薄的六方片状晶体，参看图 1 所示；然后将此薄片状晶体水平放置于零背景单晶硅样品架进行测试，采用的测试几何为 Bragg-Brentano 反射法，扫描方式为 θ/θ 对称扫描，测试中样品保持水平不动。测试结果显示（参看图 3），在全部扫描范围内，只有 $2\theta = 5.91^\circ$ 处有一个强衍射峰，表明切割的薄片状晶体强烈择优。通过与单晶衍射计算拟合得到的图谱比对（参看图 3），可以看出，该衍射峰的指数为 002，据此推断图 1 右侧照片拍摄的六方晶面为晶体的 (001) 晶面，即研究人员欲知的晶体沿棱柱择优生长方向相应于晶胞的 c 方向。



● 图 3. 单晶 XRD 计算拟合曲线与多晶 XRD 实验测试曲线对比图。

综上所述，通过单晶与多晶 X-射线衍射联合表征的方法，确定了晶体的择优生长方向为 c 方向。

致谢：

晶体照片在分析测试中心光谱组完成拍摄，并由王春儒组秦玉、李永健提供。

