

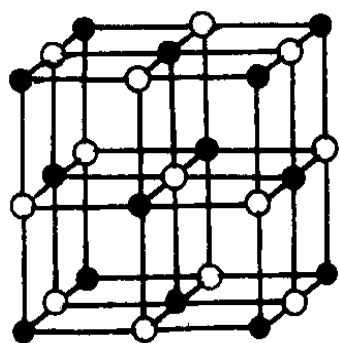
晶体衍射与结构分析

Lec-02

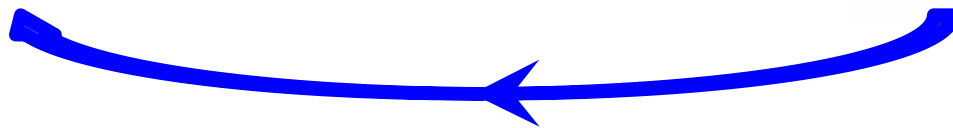
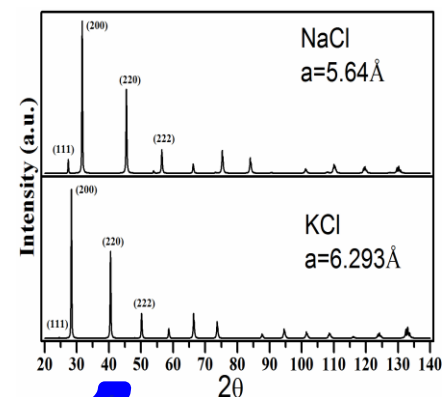
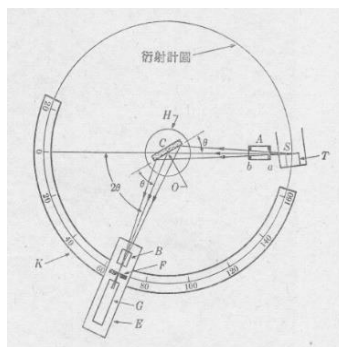
Crystal Diffraction and Structure Analysis

刘 泉 林

北京科技大学材料科学与工程学院



NaCl



晶体学与衍射技术

Crystallography and Diffraction

空间点阵 晶胞 晶向 晶面 晶体定向

几何晶体学

晶体的对称分类

晶系 名称	特征对称
立方	四个3次轴
六方	一个6次轴
四方	一个4次轴
三方	一个3次轴
正交	三个互相垂直的2次轴或对称面或它们的组合，而无更高次轴
单斜	只具有一个二次轴或对称面或它们的组合，而无更高次轴
三斜	不具有对称轴和对称面，只能含一次对称轴和对称中心

高级

中级

低级

1.2.3.2 点群推导与符号

1	2	222	3	32	4	422	6	622	23	432
$\bar{1}$	$2/m$	mmm	$\bar{3}$	$\bar{3}m$	$4/m$	$4/mmm$	$6/m$	$6/mmm$	$m3$	$m3m$
	m	$mm2$		$3m$	$\bar{4}$	$\bar{4}2m, 4mm$	$\bar{6}$	$\bar{6}2m, 6mm$		$\bar{4}3m$

晶体学点群 (32)

32 点群

中心对称晶类 (11) :

$$\bar{1}, \frac{2}{m}, mmm, \frac{4}{m}, \frac{4}{m} mm, \bar{3}, \bar{3}m, \frac{6}{m}, \frac{6}{m} mm, m3, m3m$$

非中心对称晶类 (21) :

极性晶类 (10) :

$$1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm$$

非极性晶类 (11) :

$$222, \bar{4}, 422, \bar{4}2m, 32, \bar{6}, 622, \bar{6}2m, 23, 432, \bar{4}3m$$

1.2.4 晶体的宏观物理性质和晶体对称性的关系

——Neumann原理

晶体的任何宏观物理性质的对称元素，必须包括晶体所属点群的全部对称元素。

C-C C=C 键

1.3 空间点阵 Lattice

晶体宏观对称是由内部原子排列的周期性决定的。空间点阵理论正确地反映了晶体内在结构的基本特性，它是晶体学的基础。

1.3 空间点阵

早在1611年大天文学家刻卜勒(Kappler)就从对具有美丽外形的雪花的研究，推测雪花外形规则性可能是由相等的小砖一样的单元规则地排列引起的。

Haüy根据当时对晶体的知识及晶体的解理现象提出这样的概念：晶体由相同的基元重复地规则排列而成，只是他把基元看成实心的，这一点和现代概念有分歧。

1.3 空间点阵

1850年，布喇菲（**Bravais**）提出空间点阵理论，这个理论就是现代公认的关于晶体内部结构特征的正确理论，可将晶体内部结构概括为：相同的点在空间作周期性无限分布，其中一个点代表一个原子或离子或分子或它们形成的基团，这样周期分布的点总体称为点阵。

晶体结构 \leftrightarrow 空间点阵 + 结构基元

Structure \leftrightarrow Lattice + Basis

More is Different

Philip W. Anderson

将万事万物还原成简单的基本规律的能力，并不蕴含着从这些规律出发重建宇宙的能力……面对尺度与复杂性的双重困难，重建论的假设就崩溃了。由基本粒子构成的巨大的和复杂的集聚体的行为并不能依据少数粒子的性质做简单外推就能理解。正好相反，在复杂性的每一个层次之中会呈现全新的性质，而要理解这些新行为所需要做的研究，就其基础性而言，与其他研究相比毫不逊色。

NaCl型结构

Fm3m

$a=5.640 \text{ \AA}$

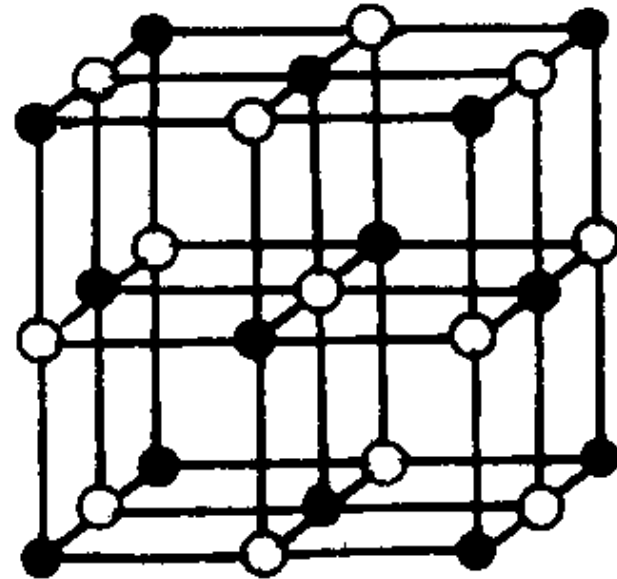
Na 4a (0,0,0)

Cl 4b (0.5,0.5,0.5)

Z=4

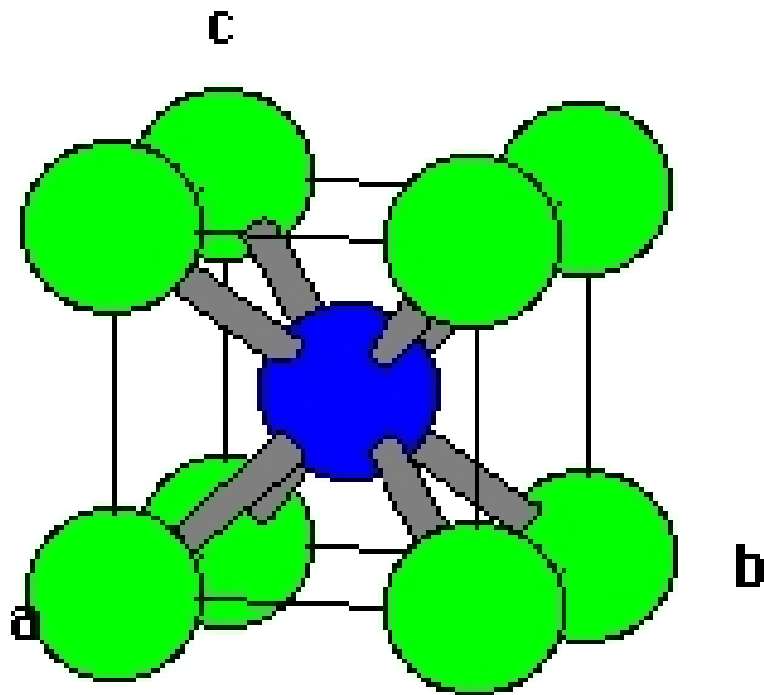
NaCl型结构

KCl: $a=6.2901 \text{ \AA}$



NaCl

CsCl型结构



Pm3m

$a=4.11 \text{ \AA}$

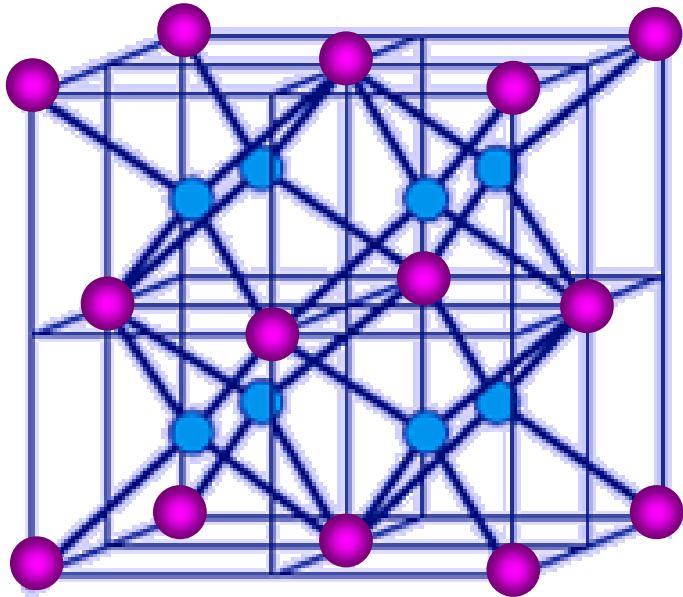
Cl 1a (0,0,0)

Cs 1b (0.5,0.5,0.5)

Z=1

CsCl型结构

Fluorite (萤石型结构)



● Ca^{2+}

● F^-

Fluorite: CaF_2

$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$

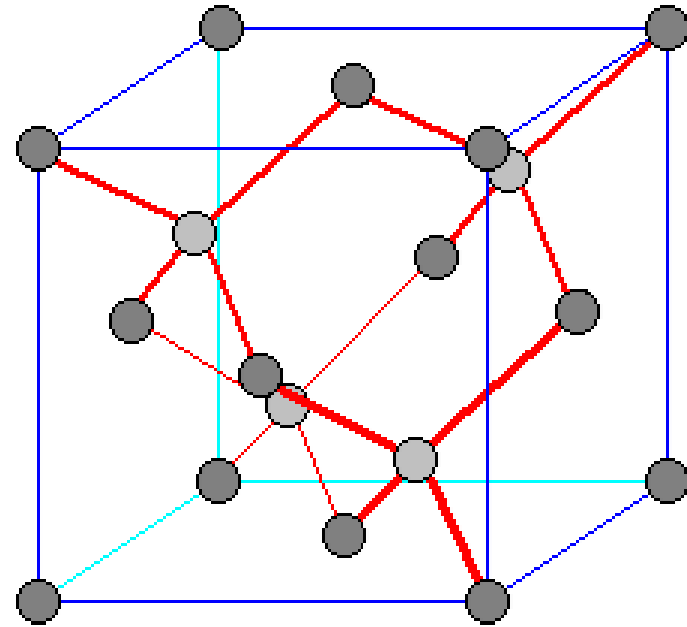
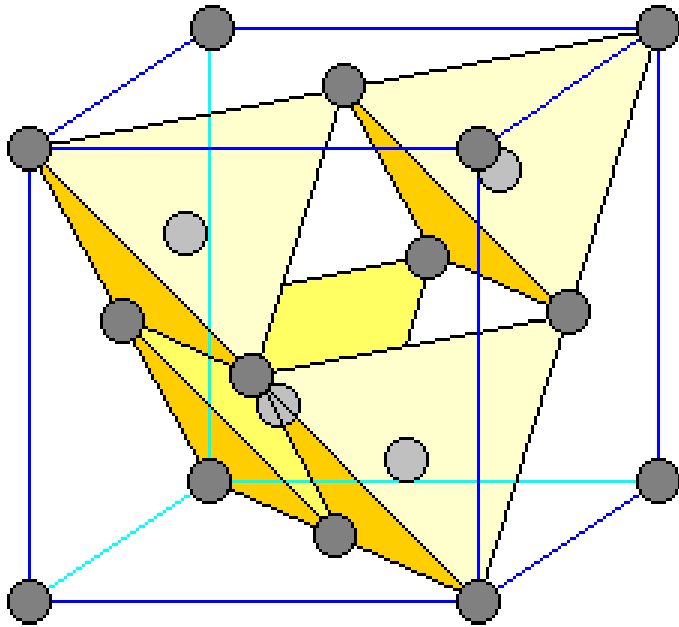
$a=5.450 \text{ \AA}$

Ca $4a (0,0,0)$

F $8c(0.25,0.25,0.25)$

$Z=4$

Diamond (金刚石型结构)



Fd3m , $a=3.570 \text{ \AA}$

C 8a (0,0,0) (3/4,1/4,3/4)

Z=8

Rutile (金红石型结构)

金红石, TiO_2 ,

空间群 $P4_2/mnm$

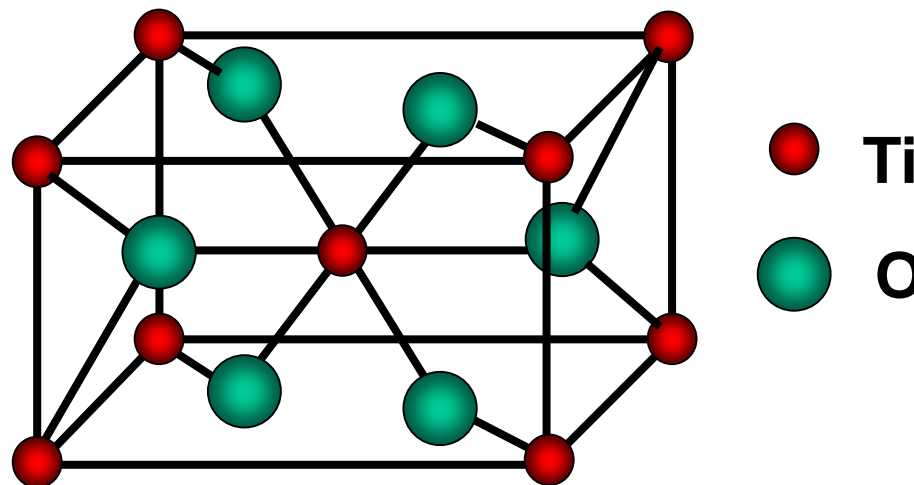
$a=4.593$, $c=2.959\text{\AA}$

单位晶胞内有4个 O^{2-} ,

2个 Ti^{4+} , $Z=2$ 。

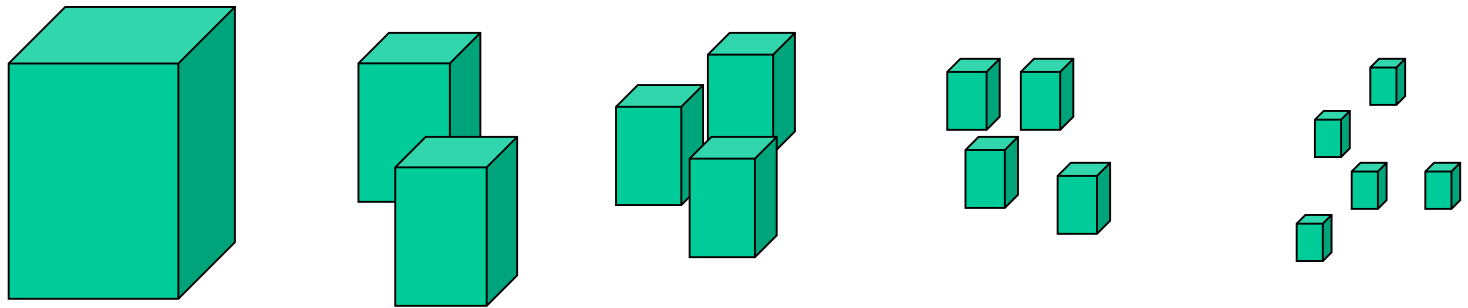
Ti 2a (0, 0, 0)

O 4f (0.302, 0.302, 0)

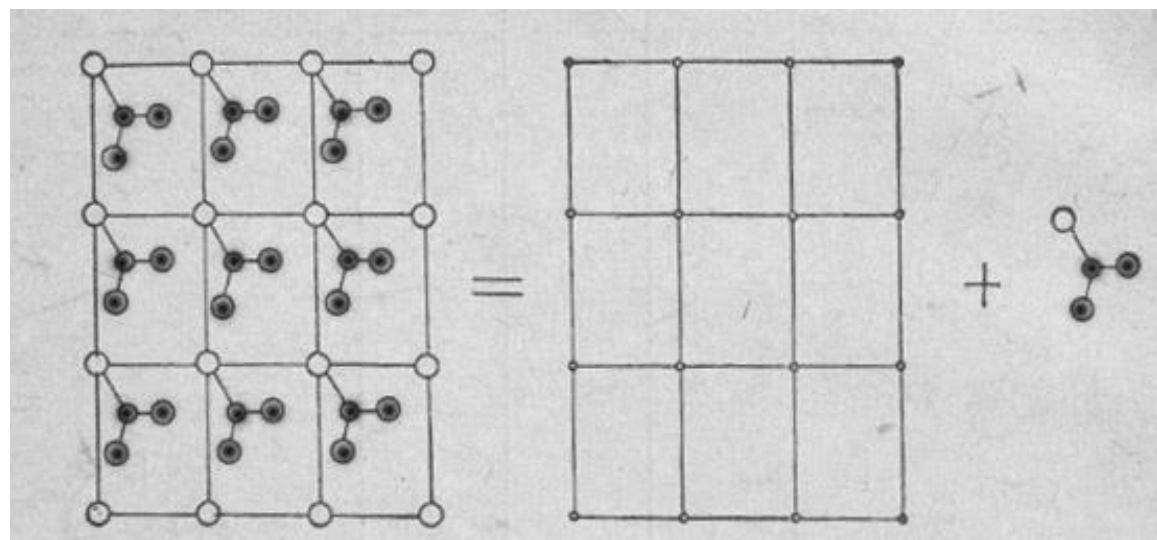
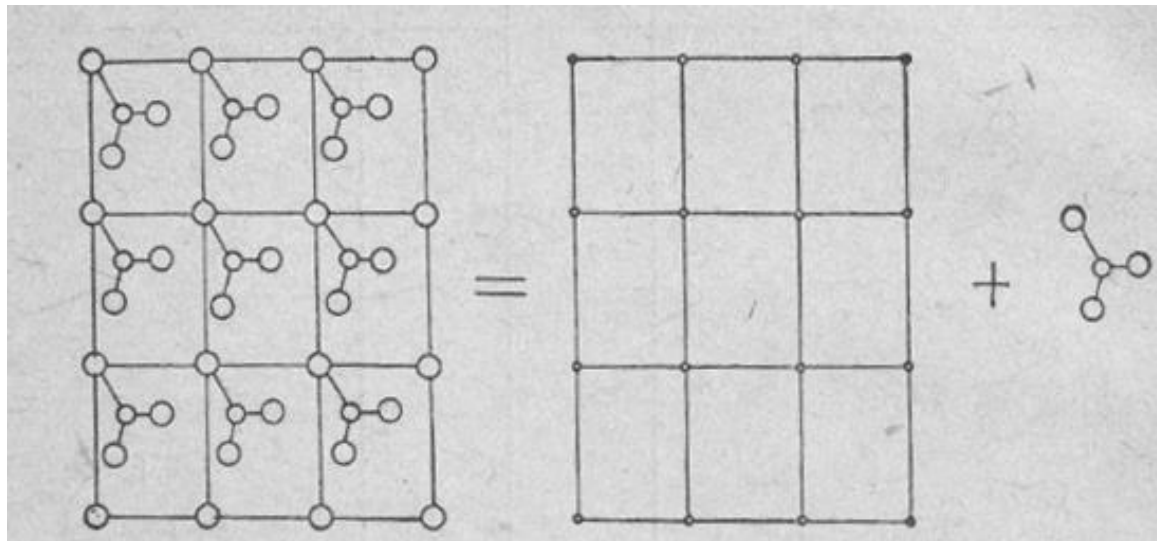


空间点阵

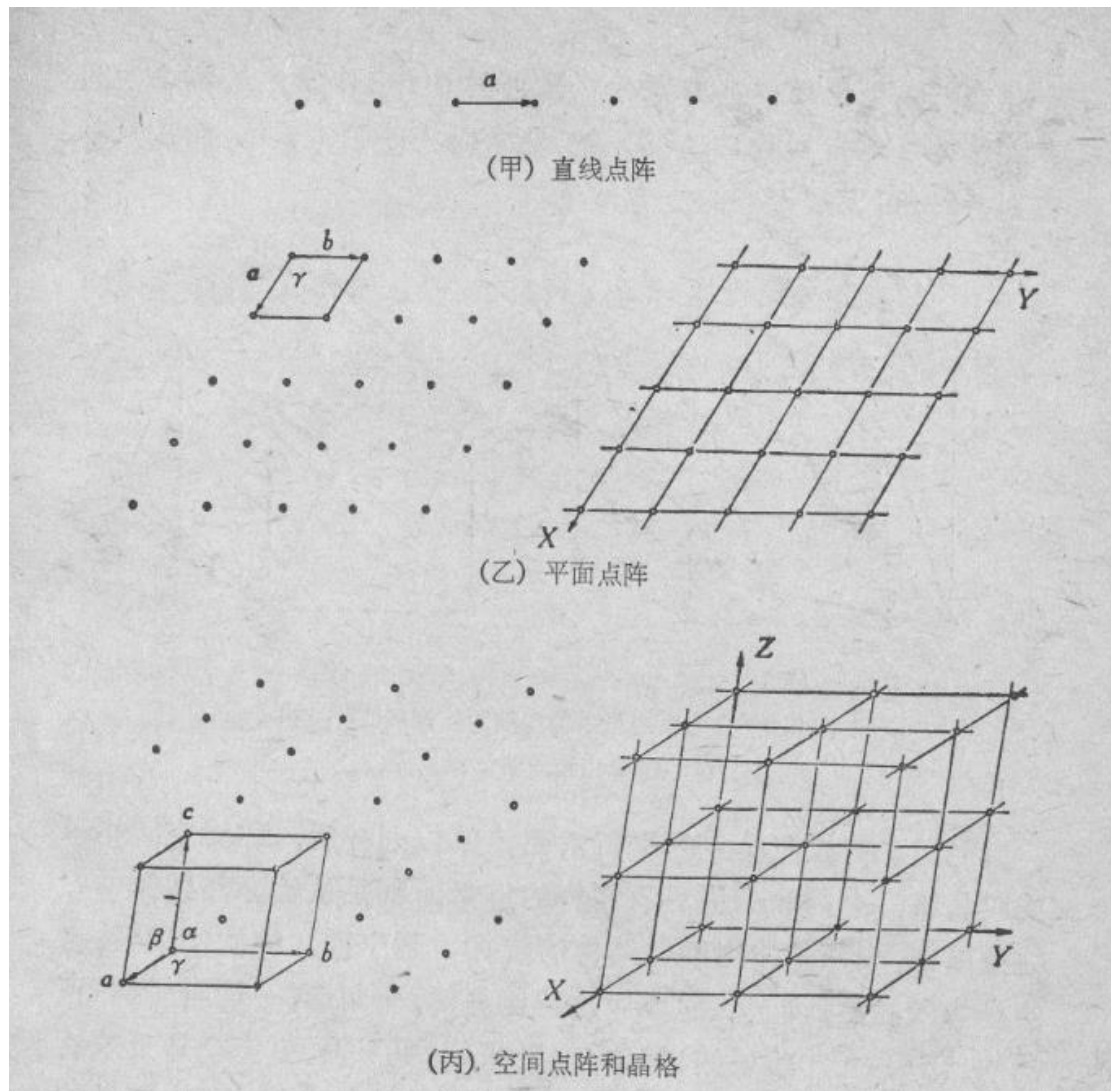
1784年R.J.Hauy提出晶体结构是由相同的组成分子所构成的，并给出了精美的堆积图解，这一思想与现代的空间点阵概念十分类似。



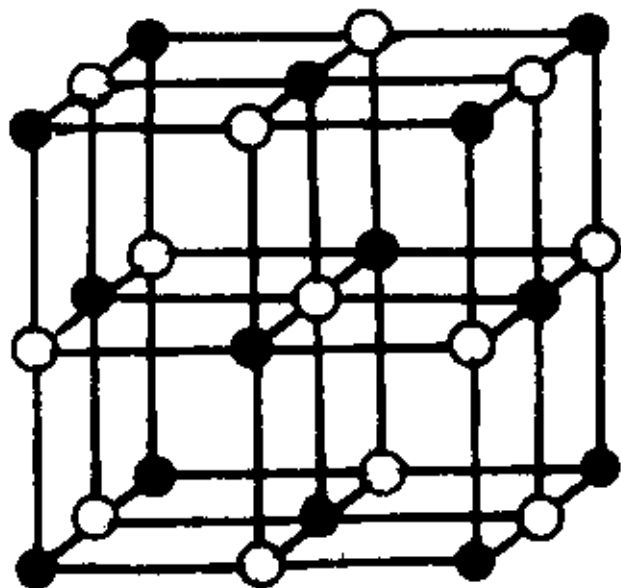
晶体结构 \leftrightarrow 空间点阵 + 结构基元
Crystal \leftrightarrow **Lattice** + **Basis**



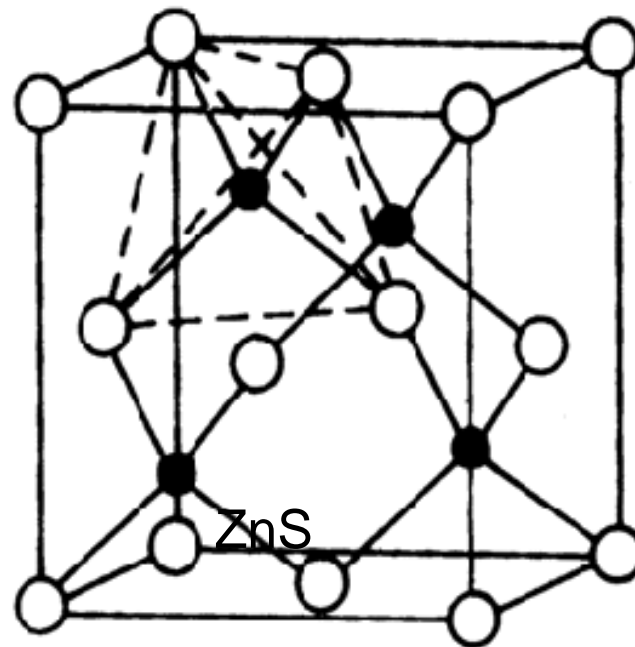
空间点阵：晶胞



同一Bravais点阵，不同晶体结构



NaCl



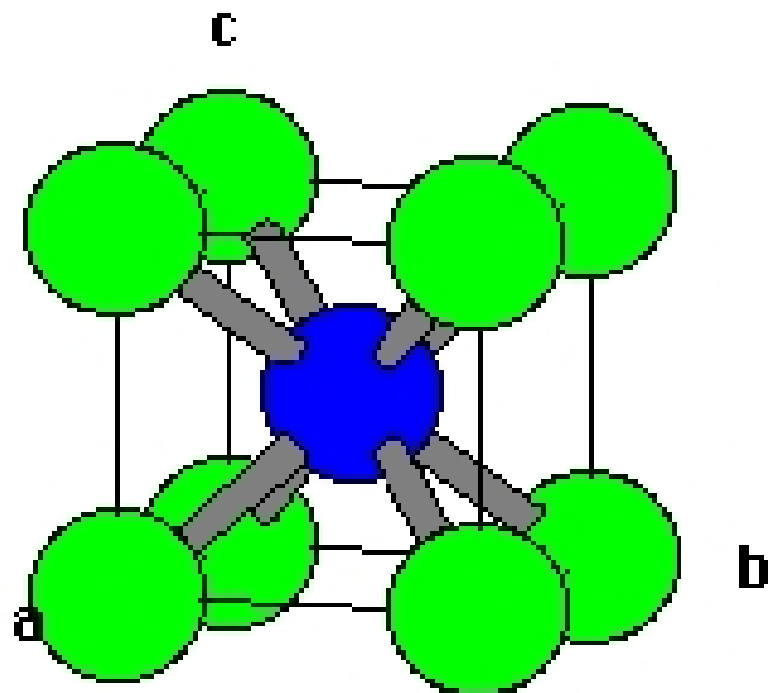
空间点阵：晶胞

结构类型	r ₊ /r ₋	实例（右边数据为 r ₊ /r ₋ 比值）							
CsCl 型	1.000~0.732	CsCl	0.91	CsBr	0.84	CsI	0.75		
NaCl 型	0.732~0.414	KF	1.00	SrO	0.96	BaO	0.96	RbF	0.89
		RbCl	0.82	BaS	0.82	CaO	0.80	CsF	0.80
		PbBr	0.76	BaSe	0.75	NaF	0.74	KCl	0.73
		SrS	0.73	RbI	0.68	KBr	0.68	BaTe	0.68
		<u>SrSe</u>	0.66	CaS	0.62	KI	0.61	SrTe	0.60
		MgO	0.59	LiF	0.59	CaSe	0.56	NaCl	0.54
		NaBr	0.50	<u>CaTe</u>	0.50	MgS	0.49	NaI	0.44
		LiCl	0.43	MgSe	0.41	LiBr	0.40	LiF	0.35
ZnS 型	0.414~0.225	<u>MgTe</u>	0.37	BeO	0.26	BeS	0.20	BeSe	0.18
		BeTe	0.17						

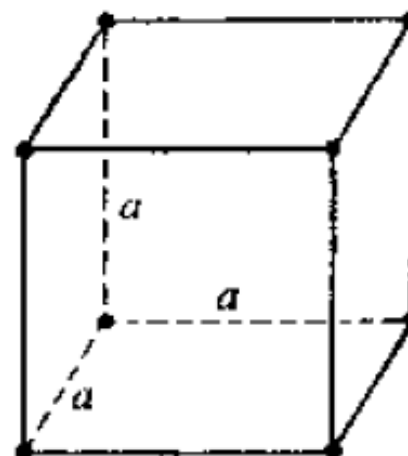
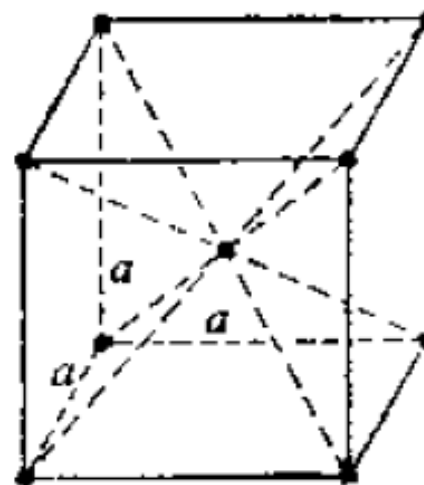
空间点阵
(点阵参数不同)

结构基元

CsCl的空间点阵？



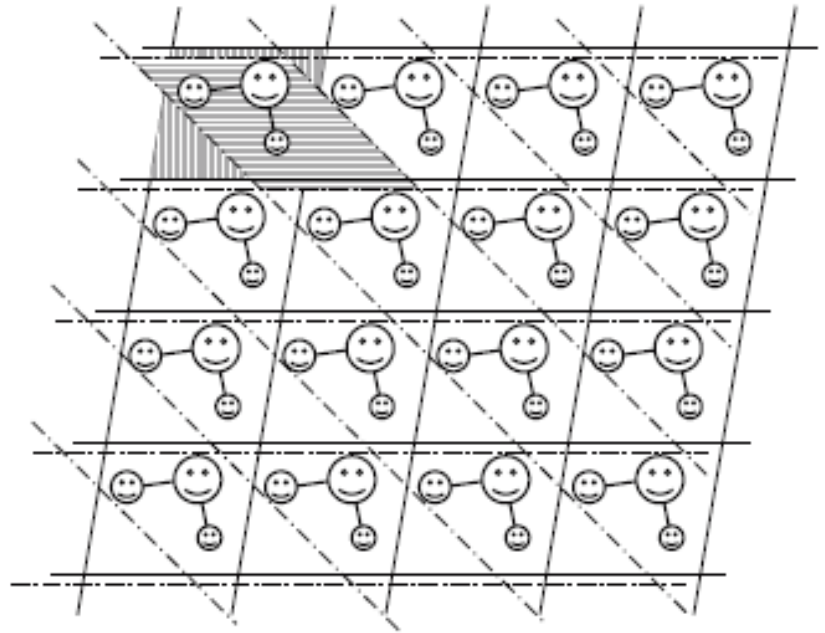
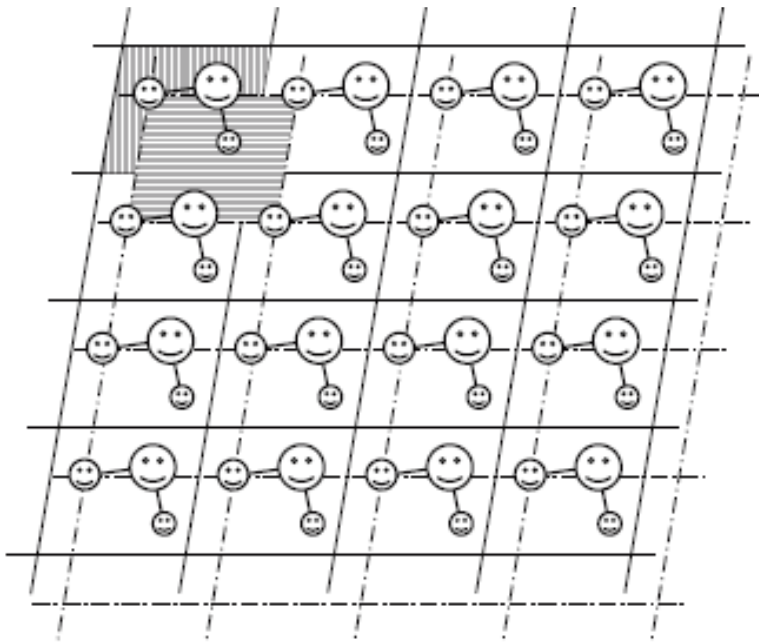
b



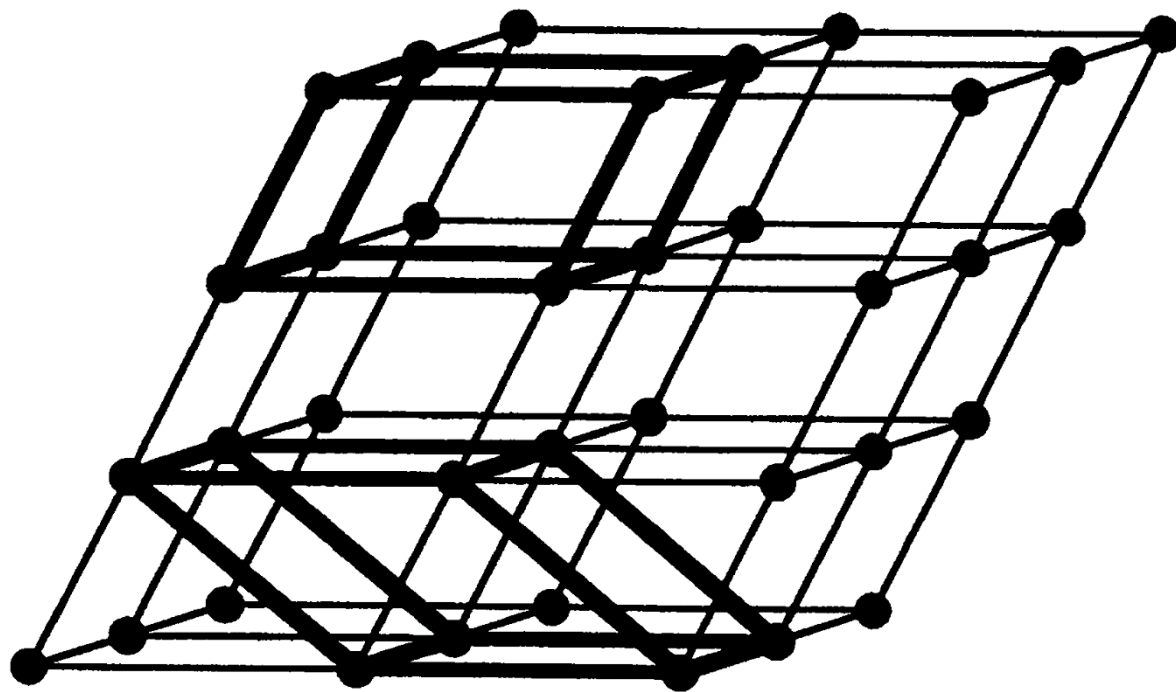
空间点阵：晶胞

通过点阵的结点，可以作许多互相平行的直线族，这样，点阵就称为网格，如图，故点阵也称为晶格。由于晶体点阵的周期性，可在其中取一个结点为顶点，以点阵直线上周期为边长的平行六面体作为重复单元，来概括晶体结构的特征。这样的重复单元称为**晶胞**。

晶胞原点、形状和大小选择的任意性



晶胞选择多样性



空间点阵：晶胞

重复单元的取法可以有无穷多种，为反映点阵的周期性特征，可取体积最小的重复单元为晶胞(**unit cell**)。（固体物理也叫原胞 **primitive cell**）

沿点阵中连接任意两个阵点的矢量进行平移后，均能使点阵复原。点阵的周期性也就是其平移对称性。

晶胞的三个边长的长度和方向就是平移矢量的长度和方向，以矢量 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 表示这平移矢量组，称为点阵基矢 **lattice vector**（又称为晶轴 **crystal axis**）。

空间点阵：晶胞

原则上点阵中任意3个不共面的阵点直线（在晶体外形上可表现为晶棱）都可以选作晶轴。晶轴的选择应尽可能地体现晶体地全面对称关系，并能够给出各种不同晶面间最简单的数学关系式。

晶胞：周期性+对称性

晶体的定义：晶体有别于非晶物质，它的内部所有原子、离子或分子具有严格的三维有规则的周期性排列。

空间点阵：晶胞

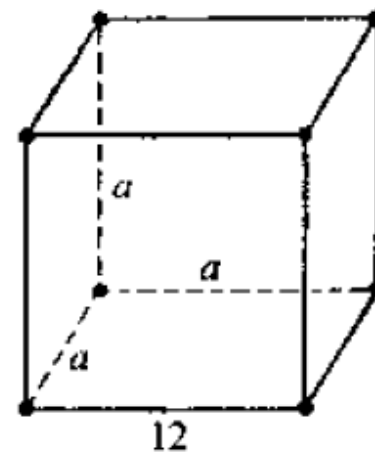
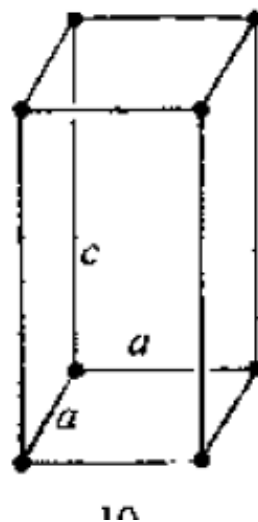
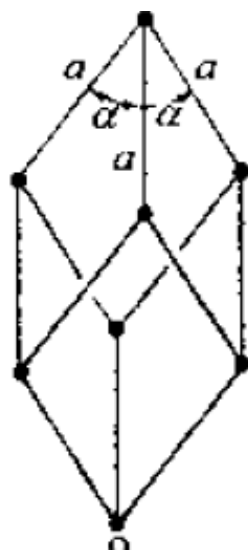
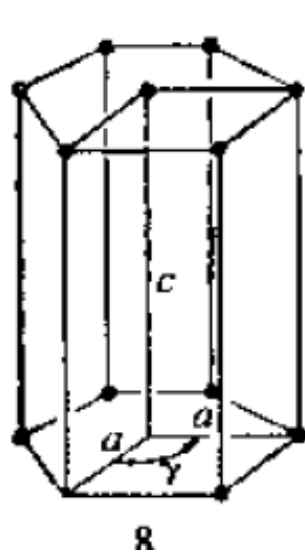
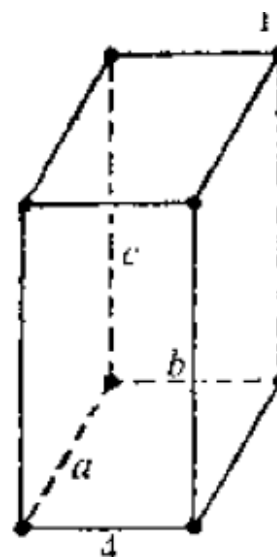
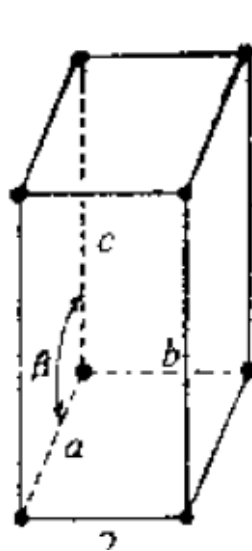
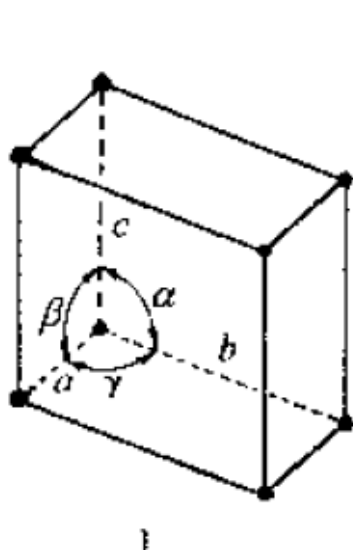
晶轴的取向采用右手轴系。 a 轴正方向指向观察者， b 轴正方向指向右， c 轴正方向指向上，轴间夹角 α, β, γ 。

晶胞有六个参量，轴长和轴间夹角。这六个参量称为晶胞参数。因为晶胞能够决定整个点阵，所以这些量又称为点阵参数。

所选取的晶胞需满足晶体空间点阵的两个条件：
周期性条件和对称性条件。

晶系名称	特征对称	晶胞形状
立方	四个3次轴	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
六方	一个6次轴	$a=b\neq c,$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
四方	一个4次轴	$a=b\neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
三方	一个3次轴	$a=b\neq c, \alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$
正交	三个互相垂直的2次轴或 对称面或它们的组合，而 无更高次轴	$a\neq b\neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
单斜	只具有一个二次轴或对称 面或它们的组合，而无更 高次轴	$a\neq b\neq c, \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$
三斜	不具有对称轴和对称面， 只能含一次对称轴和对称 中心	$a\neq b\neq c, \alpha\neq\beta\neq\gamma$

七种晶系：初基晶胞



布拉维点阵

布拉维点阵

(**Bravais**, 布喇菲点阵, 布喇菲格子)

布拉维（在1848年？1850年？）发表了对这个问题的研究成果。他证明共可归纳为14种，这14种点阵后人称为布拉维点阵。到目前为止，用X射线结构分析方法研究过成千上万种晶体的结构，结果完全证实只有14种点阵的结论。



Auguste Bravais
(1811-1863)

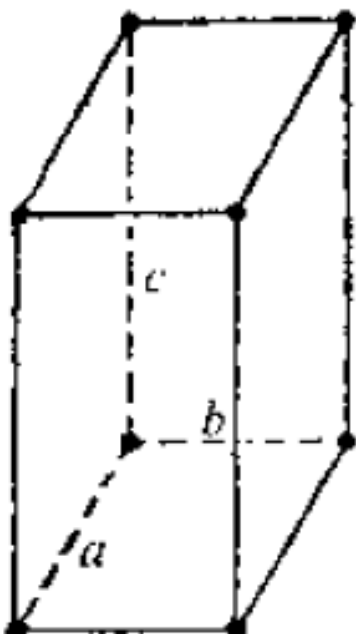
初基晶胞和非初基晶胞

周期性条件是点阵中每个结点有完全相同的周围环境，
对称性条件是每一个晶系有一个晶胞形状。

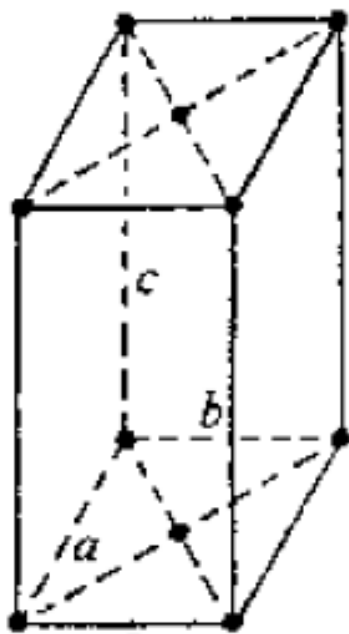
只有晶胞顶点有结点的点阵能满足这两个条件。除晶胞顶点有结点外，或者在晶胞中心再有一个结点（体心晶胞 **I**），或者底面中心再有一个结点（底心晶胞 **C**），或者晶胞三个面中心再各有一个结点（面心晶胞 **F**）。上述三种带心的晶胞也满足点阵的周期性和对称性条件。

只有顶点有结点的晶胞称为初基晶胞（或简单晶胞 **P primitive**）（初基平移），三种带心的晶胞(**centring**)称为非初基晶胞（或复杂晶胞）（非初基平移）。

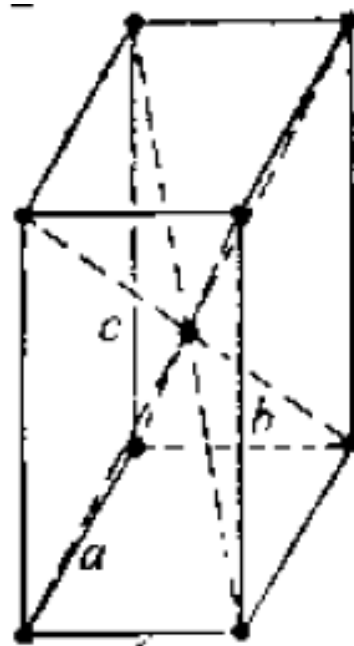
初基晶胞和非初基晶胞



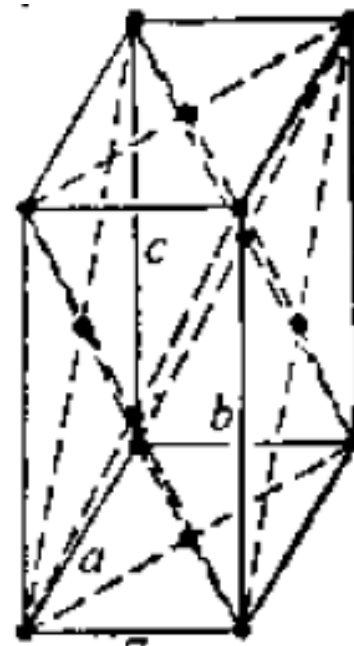
Primitive P



c-centred C

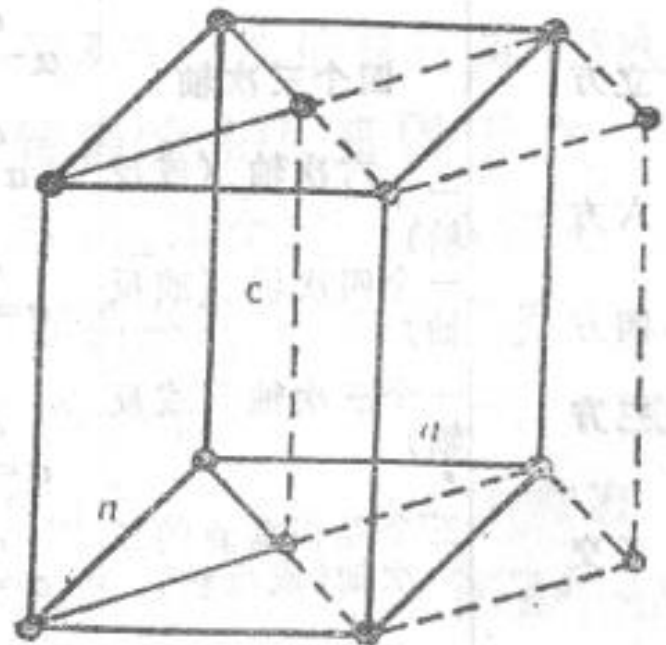
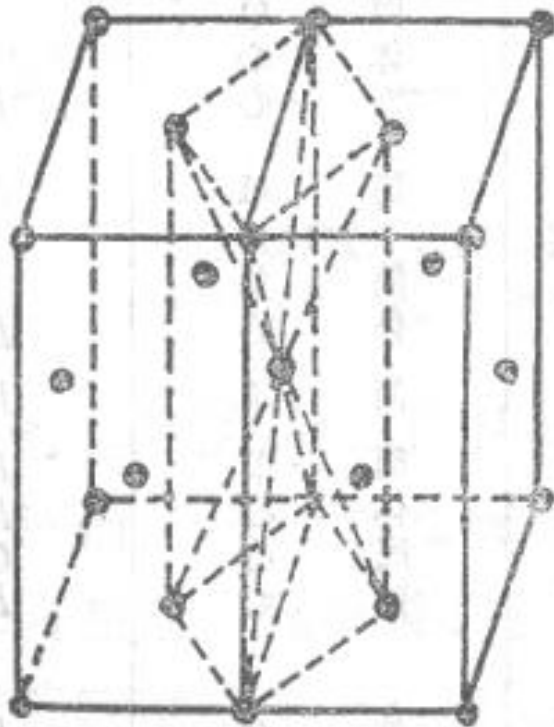


body-centred I

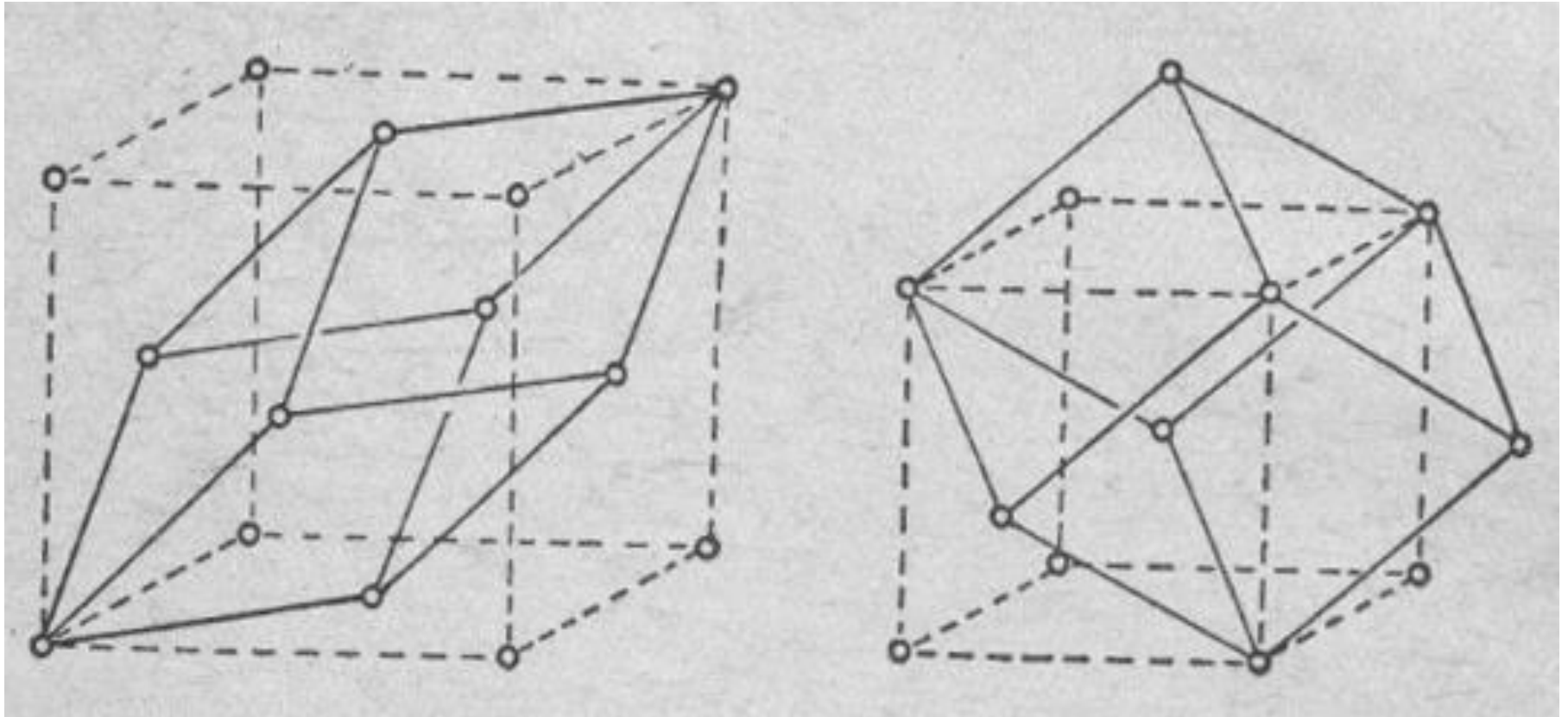


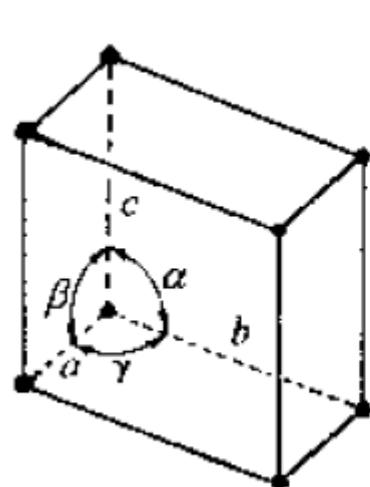
face-centred F

初基晶胞和非初基晶胞

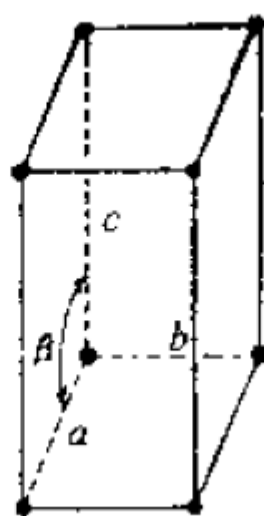


初基晶胞和非初基晶胞

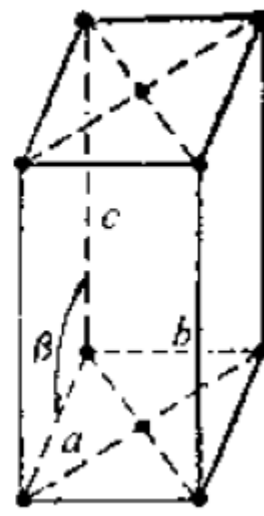




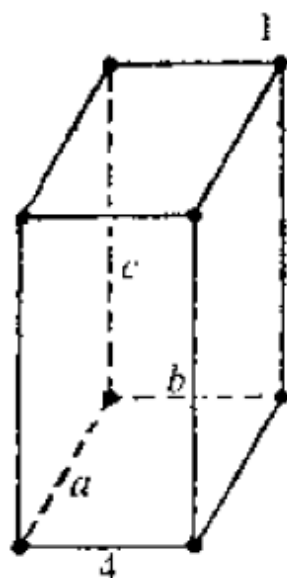
1



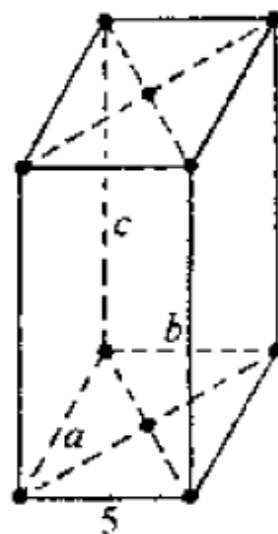
2



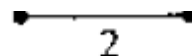
3



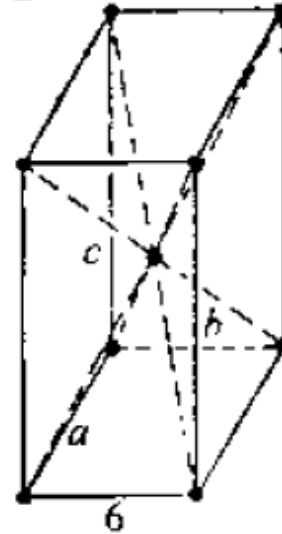
4



5

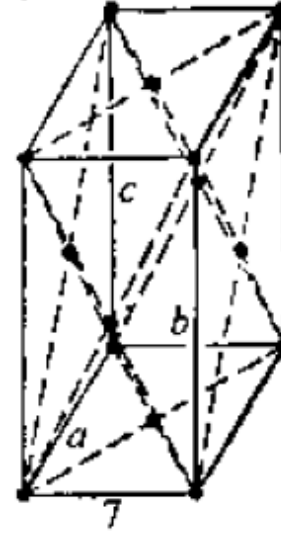


6

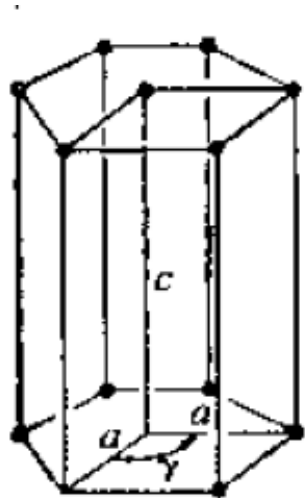


7

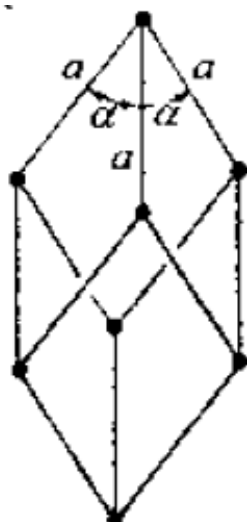
8



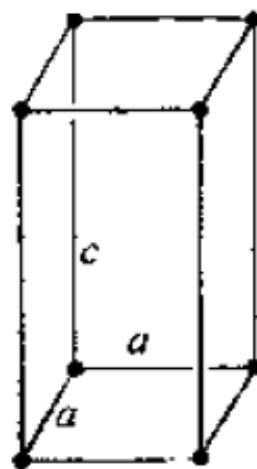
9



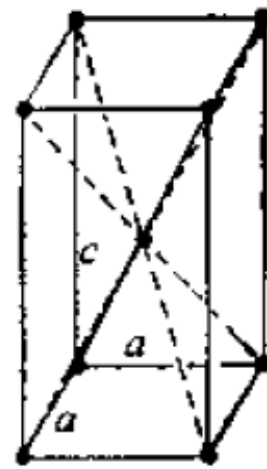
8



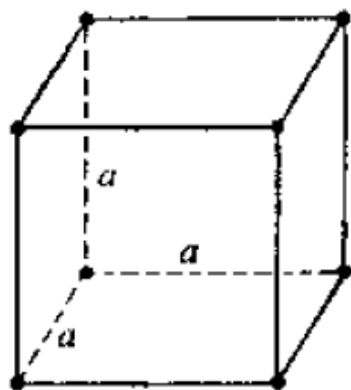
9



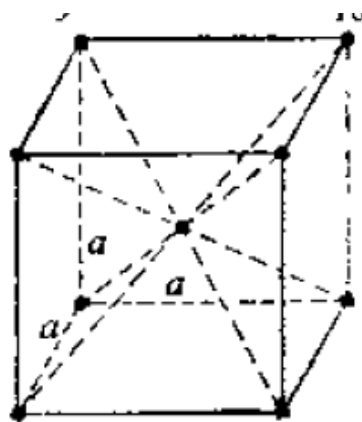
10



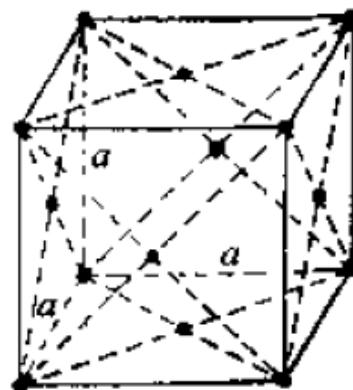
11



12

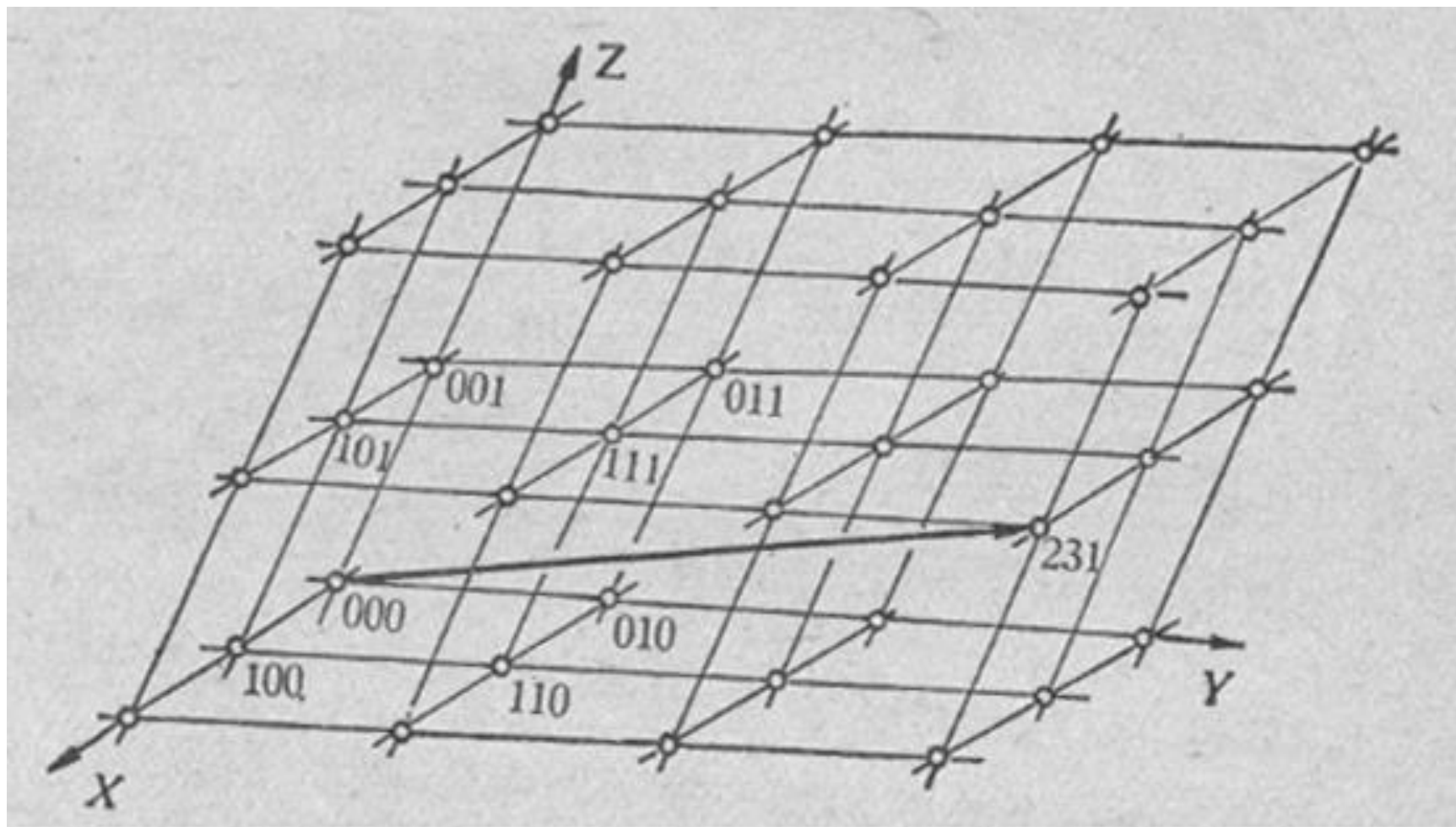


13



14

点、线、方向的表示





1.4 32种点群国际符号 和晶体定向

点群的符号表示

国际符号（Hermann—Mauguin）扼要地概括了点群中对称元素的配置情况，包含信息较多，已被国际晶体学界通用。

（1）利用数字1, 2, 3, 4, 6表示不同次数的旋转对称轴；而用

$\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ 表示相应的反演轴； $\bar{1}$ 对称中心，m 对称面。

（2）国际符号一般由3个位序组成，但三角晶系由2个位序组成，单斜和三斜晶系由1个位序表示。每一个位序都代表一个与特征对称元素取向有一定联系的方向。

晶系 名称	晶胞形状	国际符 号 位序	位序所代表 的方向 与基矢方向 的关系	晶体定向基 矢 与对称元素 关系
立 方	$a=b=c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1 2 3	$a[100]$ $b[010]c[001]$ $a+b+c [111]$... $a+b [110]...$	4个三次旋转 轴对应体对 角线方向
六方	$a=b \neq c,$ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	1 2 3	$c[001]$ $a[100] \ b[010]$ $2a+b [120]...$	6次旋转轴对 应c

四方	$a=b \neq c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1 2 3	$c[001]$ $a[100] \quad b[010]$ $a+b \quad [110] \dots$	4次旋转轴对应c
三方 (R点阵)	$a=b=c,$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	1 2	$a+b+c \quad [111]$ $a-b \quad [1-10]$	3次轴对应 $a+b+c$ 方向
三方 H点阵	$a=b \neq c,$ $\alpha=\beta=90^\circ, \quad \gamma=120^\circ$	1 2	$c[001]$ $a[100] \quad b[010]$	3次旋转轴对应c

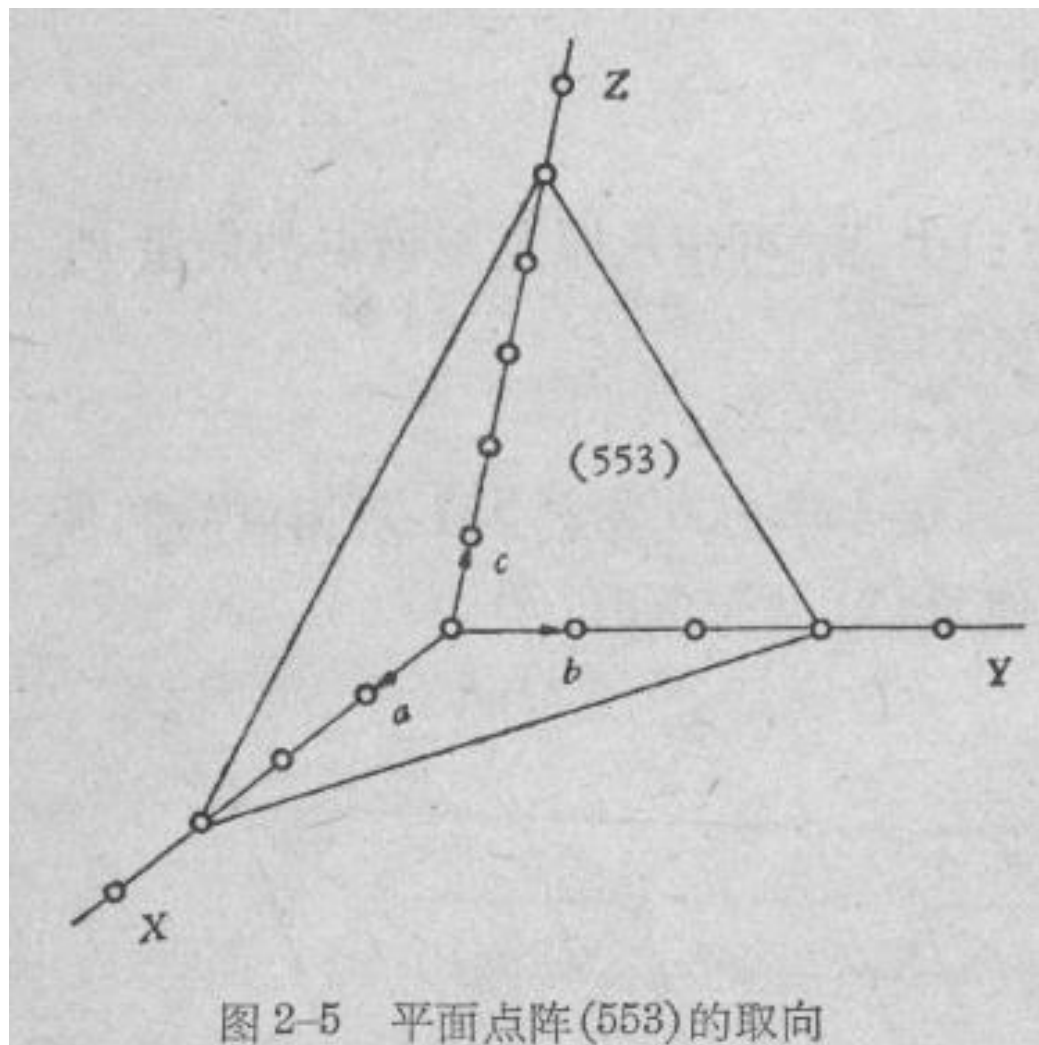
正交	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1 2 3	a [100] b[010] c[001]	三个互相垂直的对称元素分别对应a, b, c
单斜	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	1	b[010]	仅有的对称元素对应b轴
三斜	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1		

表 4-1-5 32 点群

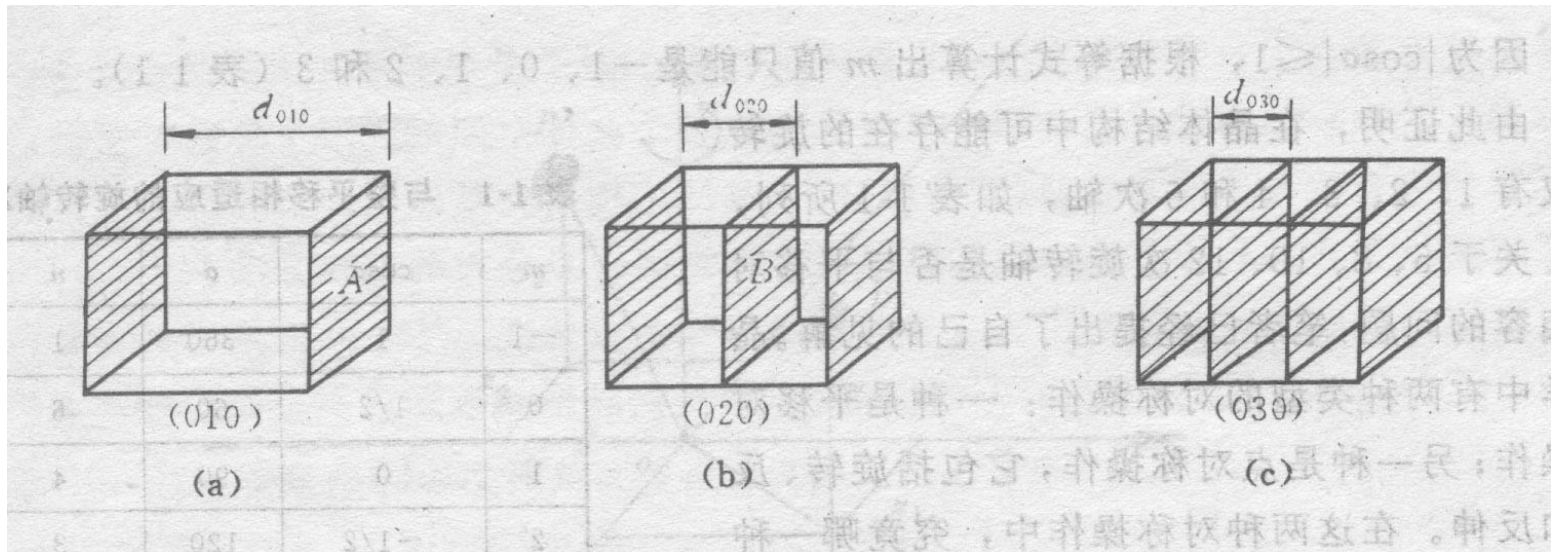
晶系	点群符号	点群符号中的 对称元素方位	本质对称元素	晶胞参数关系
三斜	1 $\bar{1}$	—— (a)	——	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
单斜	2 m, 2/m	b (a, c)	一个二次轴或对称面	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
正交	222 mm2	a, b, c,	三个正交的二次轴	$a \neq b \neq c$
四方		mmm	或二次反轴	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	4 $\bar{4}, 4/m$	c, a, a + b,	一个四次轴或四次	$a = b \neq c$
	422 $\bar{4}2m$		反轴	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
		4mm 4/mmm		
三方 * * *	3 $\bar{3}$	a + b + c	一个三次轴或三次	$a = b = c$
(R)	32 $3m, \bar{3}m$		反轴	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
六方	6 $\bar{6}, 6/m$	c, a, 2a + b	一个六次轴或六次	$a = b \neq c$
	622 $\bar{6}m2$		反轴	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
		6mm 6/mmm		
立方	23 m3	a, a + b + c, a + b	四个三次轴	$a = b = c$
	432 $\bar{4}3m$			$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
		m3m		
	* * *			

* 第一类点群列；* * 第二类点群列；* * * 三方晶系中尚可取六方定向

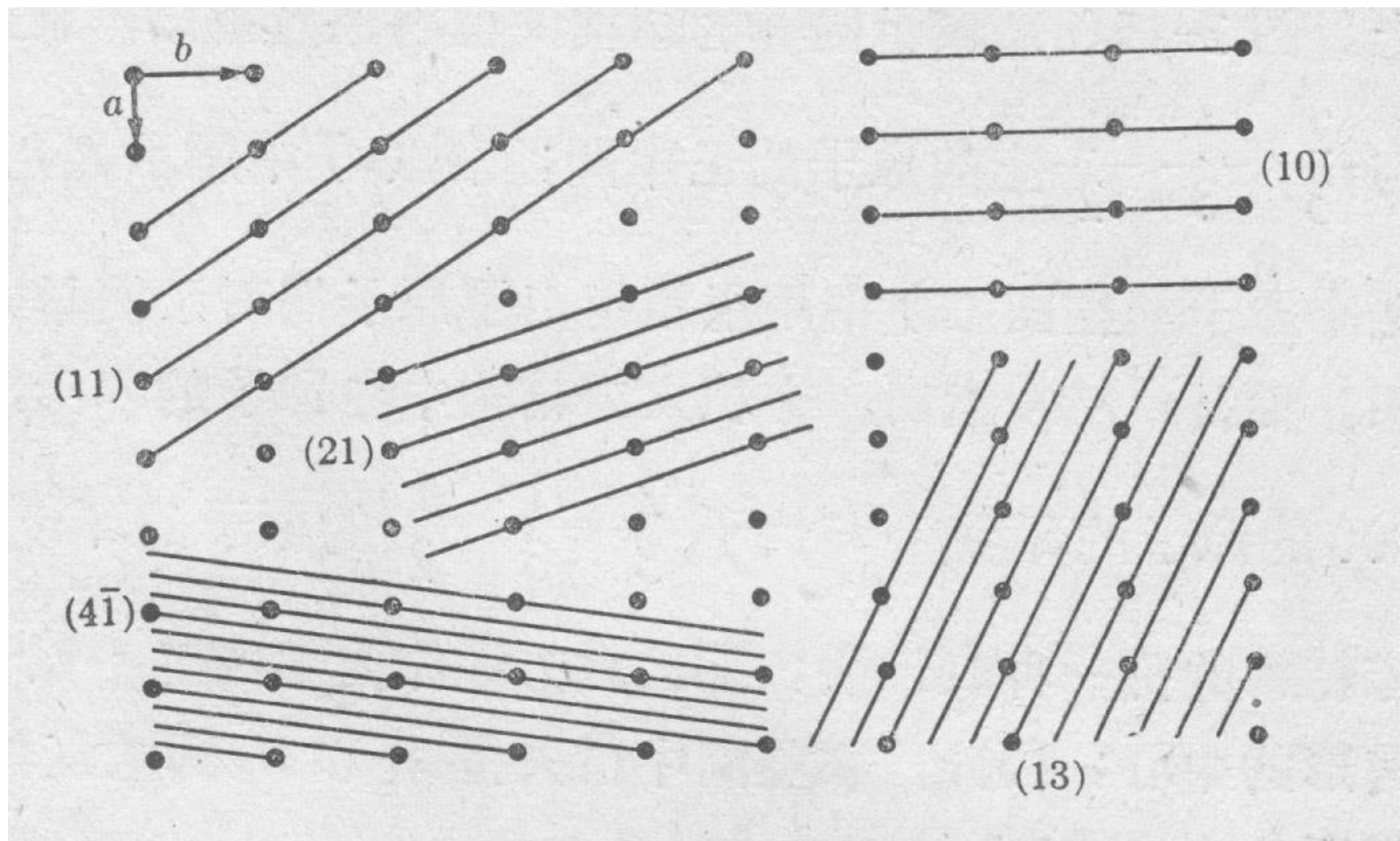
面的表示



平面族



平面族



平面点阵(面网)及指标

在点阵中任意三个不共线的点阵点可确定出一点阵平面. 通过全部点阵点的一族平行的平面, 是一族等间距的相同的平面.

(hkl) 称为这一族平面点阵的指标

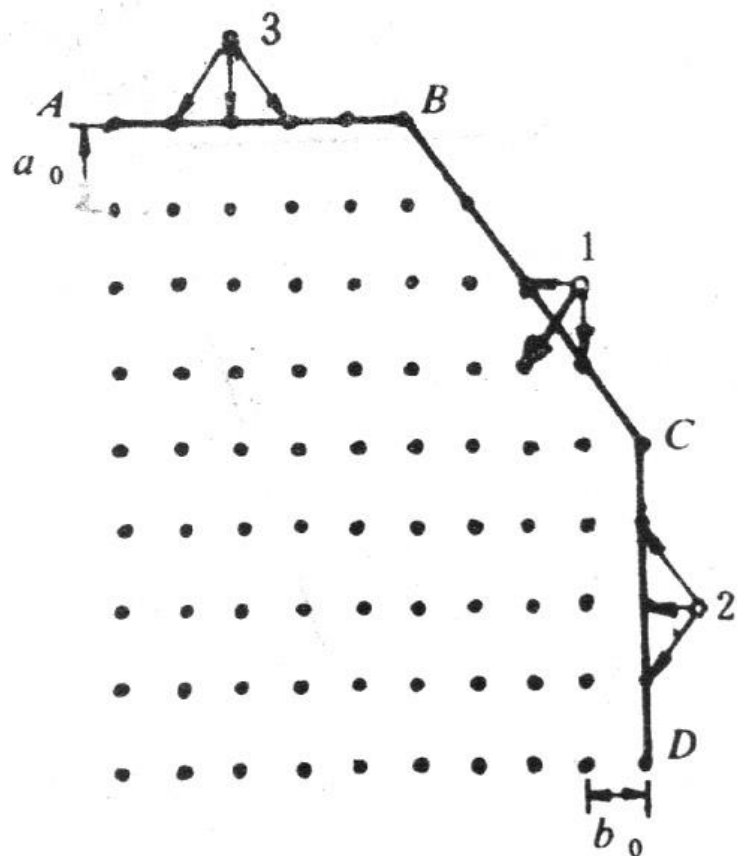
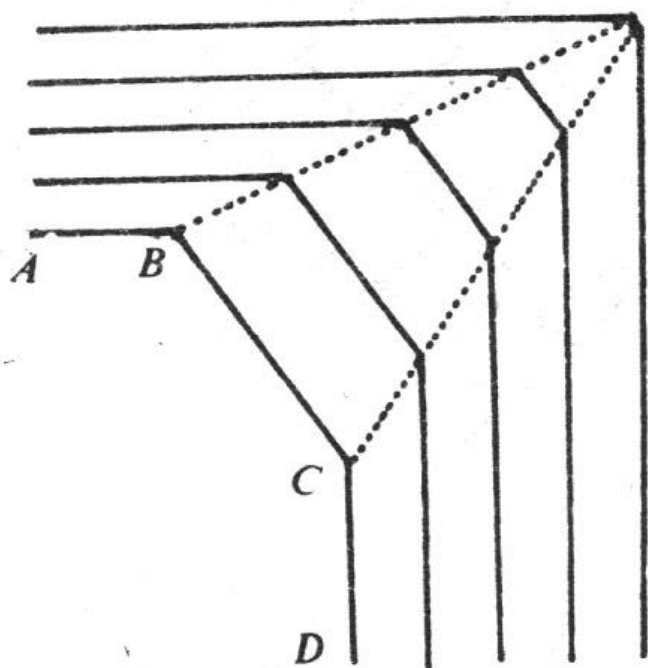
(hkl) 是一族包含全部点阵点在内的平面点阵(面网)的指标, 这组平面点阵通过点阵中所有的点阵点, 相邻两个平面点阵的距离为 d_{hkl} . **(hkl) 值确定了, 则这族平行平面的基本特性, 即方向和间距就确定了.**

平面点阵(面网)及指标

若三个指标包含共因子 n , 则表示这些平面仅有 $1/n$ 是通过点阵点的, 而其余的平面是不通过点阵点的. 这族平面的指标为 $(hknkn1)$, 相邻平面间的距离为

$$d_{(nhnkn1)} = \frac{1}{n} d_{hkl}$$

晶体生长



面网间距

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

面网间距

$$V = abc, \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c, \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$

面网间距

$$\begin{aligned}\frac{1}{d^2} = & \frac{1}{V^2} \{ h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 c^2 a^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma \\ & + 2abc[kla(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \\ & + lhb(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \\ & hkc(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)] \}\end{aligned}$$

已知晶胞参数，若(hkl)值确定了，则这族平行平面的基本特性，即方向和间距就确定了。
这对应于布拉格方程，衍射线的位置。

点群的Schönflies符号

C_n : 具有一个n次旋转轴的点群.

C_{nh} : 具有一个n次旋转轴和一个垂直于该轴的水平对称面的点群.

C_{nv} 具有一个n次旋转轴和通过它的n个对称面的点群.

D_n : 具有一个n次旋转主轴和n个垂直于此主轴的二次轴的点群.

d: 通过二次轴平分角的对称面.

S_n : 具有一个n次反演转轴的点群.

T: 具有4个三次轴和3个二次轴的四面体点群.

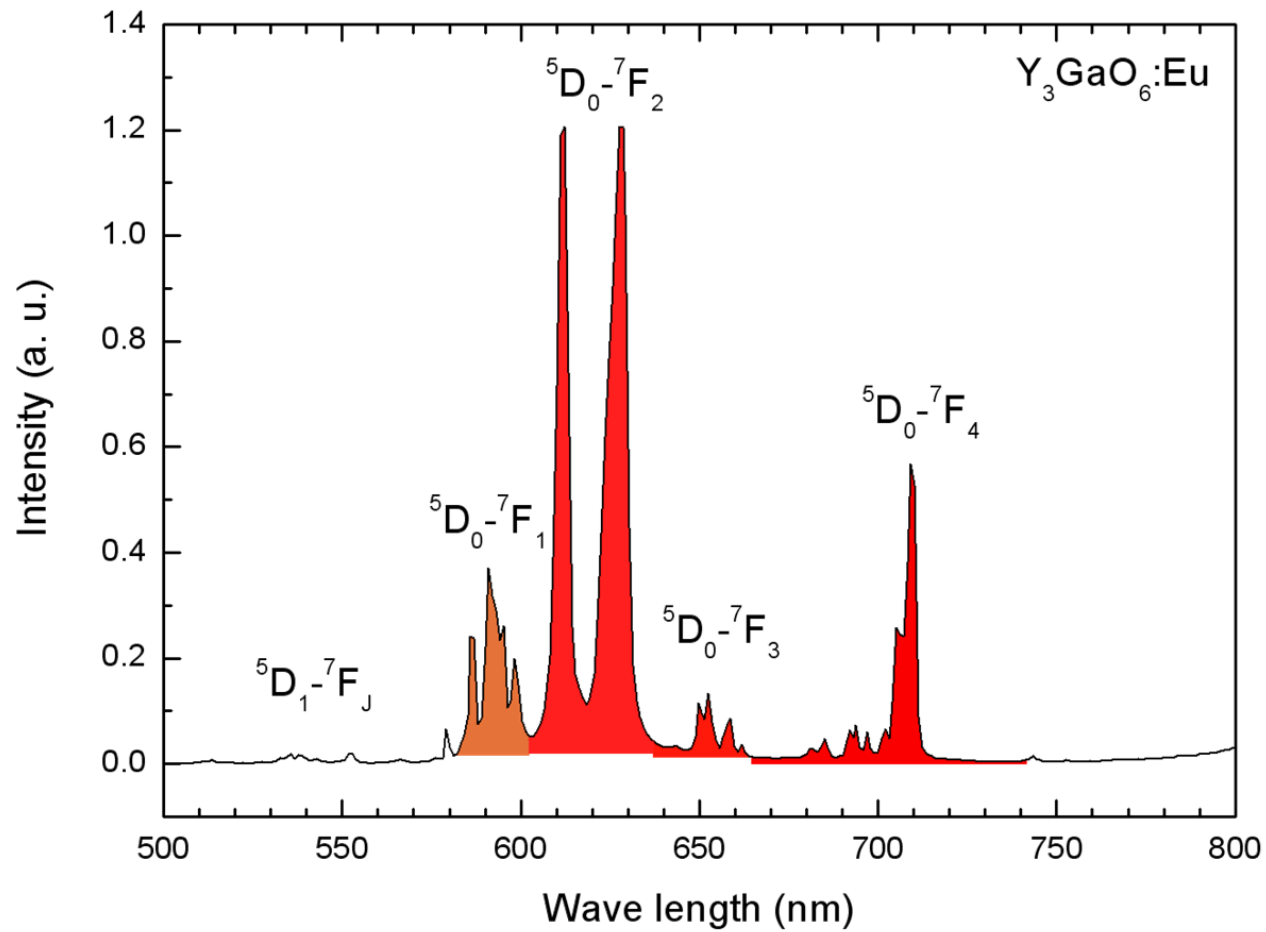
O: 具有3个四次轴, 4个三次轴和6个二次轴的八面体点群.

i: 一个反演.

晶体学点群：国际符号和Schönflies符号

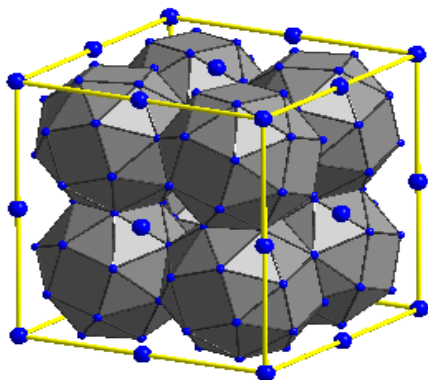
1	2	222	3	32	4	422	6	622	23	432
C_1	C_2	D_2	C_3	D_3	C_4	D_4	C_6	D_6	T	O
$\bar{1}$	$2/m$	mmm	$\bar{3}$	$\bar{3}m$	$4/m$	$4/mmm$	$6/m$	$6/mmm$	$m\bar{3}$	$m\bar{3}m$
C_i	C_{2h}	D_{2h}	C_{3i}	D_{3d}	C_{4h}	D_{4h}	C_{6h}	D_{6h}	T_h	O_h
	m	$mm2$		$3m$	$\bar{4}$	$\bar{4}2m, 4mm$	$\bar{6}$	$\bar{6}2m, 6mm$		$\bar{4}3m$
	C_s	C_{2v}		C_{3v}	S_4	D_{2d}, C_{4v}	C_{3h}	D_{3h}, C_{6v}		T_d

点群简单应用举例



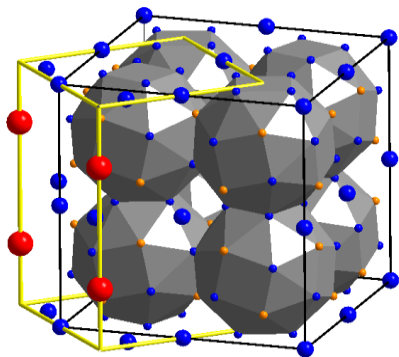
点群简单应用举例

从晶体结构特点的分析出发，提出通过原子占位有序化实现晶体结构对称性降低的可能性



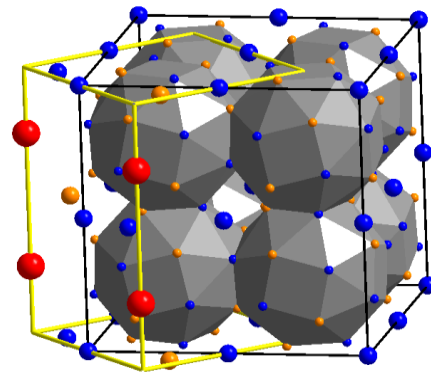
Fm3c

($R(T,M)_{13}$)

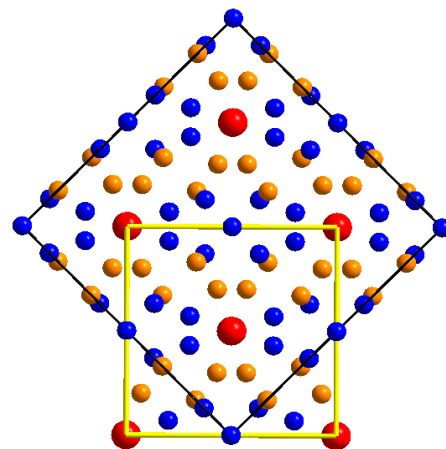
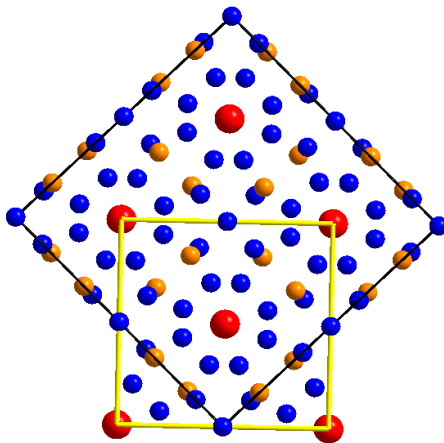
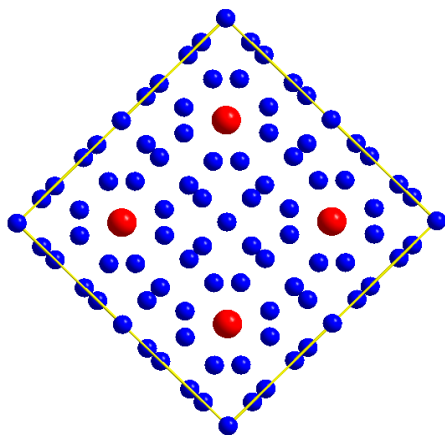


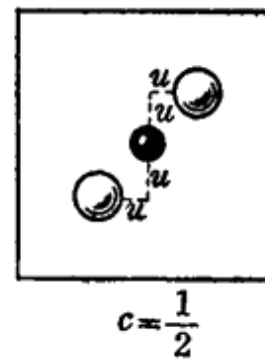
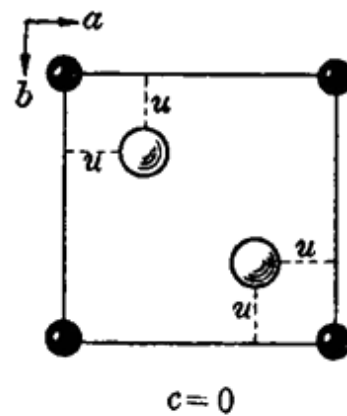
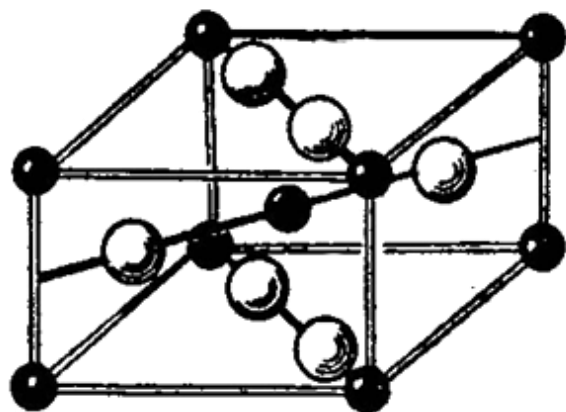
I4/mcm

(RT_9M_4)



Ibam





P42/mnm

