晶体结构与衍射指标标定

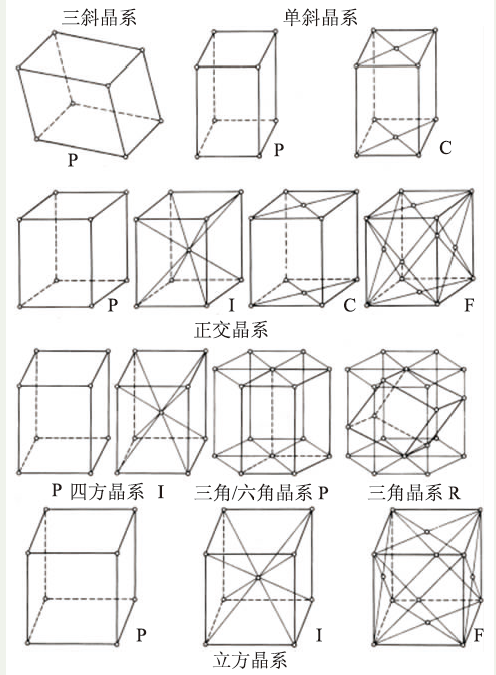
20171302030 材料化学 霍丙南

#### 一、晶体结构综述

晶体是大量微观物质单位（原子、离子、分子）按一定规则有序排列的结构和几何外形，晶体的深入研究需要从原子、分子水平建立起基本的模型——晶胞模型。

在晶胞模型中，我们用分布在三维空间非同一平面的点阵构成空间点阵。在空间点阵中任意取四个点，且任意三点不共线。设，，，由矢量可以确定一个平行六面体[1]。晶胞即为由基矢确定的平行六面体。若确定好三个基矢，那么它们之间的夹角也相继被确定。

由基矢与它们之间的夹角可以划分出14中三维空间格子，即布拉维格子[2]。它们分别为：三斜、单斜、单斜C、正交P、正交C、正交F、正交I、六方P、六方R、四方P、四方I、立方P、立方I、立方F，如图一所示。



图一 十四种布拉维格子[2]

晶胞中的原子的相对位置可以用它所处的坐标来表示，以晶胞三个棱边（三个基矢），，所决定的直线坐标轴，以晶胞基矢，，为量度单位。晶胞中每个微粒为的坐标，显然。这样的坐标也被成为分数坐标。分数坐标和直角坐标可以通过如下运算相互转化。

(1)

分数坐标与坐标系原点无关，分数坐标表述的是原子之间的相对位置，不管坐标系原点如何选取，微粒之间的相对位置是确定的。

晶体这类物质形态具有很好的对称性质。晶体的对称性是晶体学研究的重要内容 [3]。许多晶体的物理和化学性质都与其对称性有关，如晶体的光学性质、电导率、硬度、各种频谱等。晶体的对称性可由晶体所属点群来描述，点群是宏观晶体中所有对称元素的合，晶体中有32个点群，这32个点群与三维空间的平移旋转操作相结合而衍生出230个空间群。对称性在有关晶体的理论计算与模拟中同样十分重要，它可以减少计算中参数的个数，提高计算的速度。因此，了解晶体学点群的具体内容和特点对我们认识晶体结构及其性质，特别是新晶体的制备，计算模拟都具有直接的指导意义。

自然界中许多材料都是以晶体的形式存在，例如近几年发现的性能十分良好的石墨去炔材料就是以晶体的形式存在[4]。二维单层石墨晶体的晶格参数为 = = 0.920–0.948 nm。又如我们常见的金属铜，自然界中的含铜矿石以及金属纯铜都是以晶体的形式存在。纯铜晶体表面具有良好的催化性能[5]，在合成中有着重要的应用。

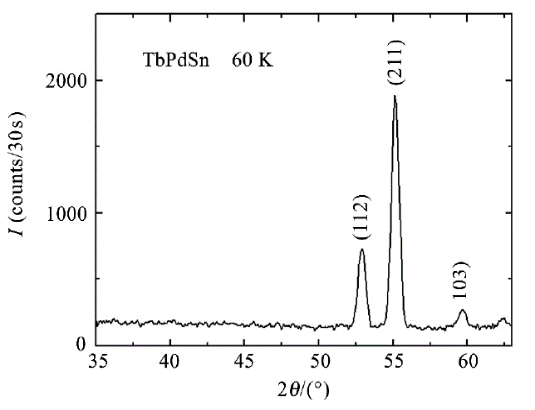
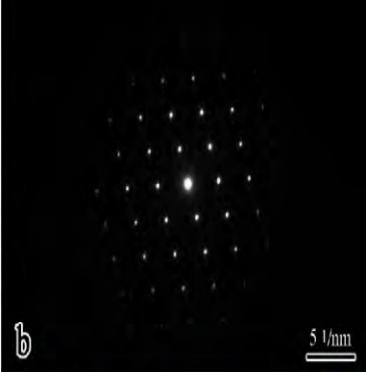
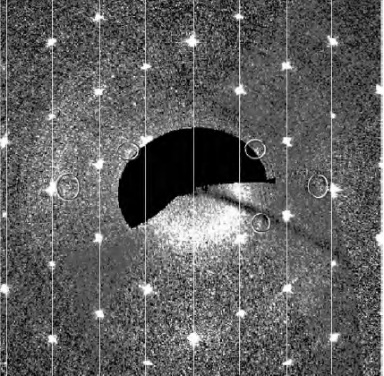
#### 二、晶体结构研究技术综述——衍射分析

结构决定性质，研究晶体的微观结构十分重要。晶体的衍射分析是指利用粒子束的波动性作用于晶体时发生衍射现象，通过对衍射现象的分析即可获得晶体的结构信息。目前最为流行与常见的衍射分析包括：X射线衍射、中子射线衍射和电子射线衍射。

X射线衍射法在材料科学中被广泛应用。尤其，单晶X射线衍射法在晶体结构分析研究中有着重要的用途。单晶( single crystal) ，即晶体内部的微粒在三维空间呈有规律地、周期性地排列，晶轴不随晶体中的位置而改变。单晶材料应用于各种高性能的功能材料，如半导体材料[6]、压电晶体[7]、分光器件以及材料结构的基础研究等。X射线衍射是利用单晶体对X射线的衍射效应来测定晶体结构实验方法。单晶X射线衍射作为晶体结构分析的实验手段已有很长的历史，利用X射线衍射的方法可以研究原子和分子在晶体中的排列，甚至可以从物质的微观结构分析出其物理化学性能[8]。利用X射线衍射的数据可以分析晶体结构，如单胞的尺寸、体积、电子密度分布、原子在单胞中的相对位置、原子的振动情况和原子位置的占有率等。这些因子对功能材料的物理化学性质都。

中子衍射的原理和X射线衍射的原理类似。晶体的结构是内部原子呈现一定的周期性排列。晶体中这种有序排列的原子对于中子波而言相当于一个三维的光栅。 当中子通过这种三维光栅时，会产生衍射现象[9]。 散射波会在特定的散射角形成干涉加强，及形成衍射峰。衍射峰的位置和强度是与晶体中的原子位置、原子排列方式以及各个位置上原子的种类有关。对于材料的分析，中子衍射与 X 射线衍射在研究的侧重点上还是有所不同。 例如，中子衍射侧重于材料磁结构的测定、结构中轻元素的定位或者原子序数相近的元素的分辨等方面。 此外，由于中子能够分辨同位素，尤其是对氢和氘的分辨率非常灵敏。 所以，在有机物、聚合物和生物大分子的结构研究中，中子衍射具有其他分析手段所难以具备的优势。

电子衍射[10]是利用电子与物质相互作用来确定晶体结构的学科. 与X射线晶体学相比, 由于电子与物质的相互作用更强, 可用于研究比X射线衍射所需的尺寸小得多的纳米、亚微米级晶体；其次, 利用电磁透镜可以使电子束聚焦成像, 衍射中丢失的结构因子相位信息可以从高分辨图像中提取出来。这些优势使得电子晶体学与X射线晶体学相互补充, 在结构解析领域承担着越来越重要的作用。晶体的电子衍射最早于1937年由苏联晶体学家Pinsker和Vainshtein提出并开展研究。随着研究的不断开展，现在晶体的电子衍射技术已经是一项十分成熟的技术。科学家们还发展了许多不同的三维电子衍射数据收集策略, 如旋转电子衍射(rotation electron diffraction, RED)[11]、旋进电子衍射断层重构(precession-assisted electron diffraction tomography, PEDT)[12]、微电子衍射(MicroED)[12]和连续旋转电子衍射(continuous rotation electron diffraction, cRED)[13]。



图二 晶体衍射实例

（从左至右依次为X射线衍射[14]、电子衍射[15]、中子衍射[16]）

#### 三、晶体衍射指标分析综述

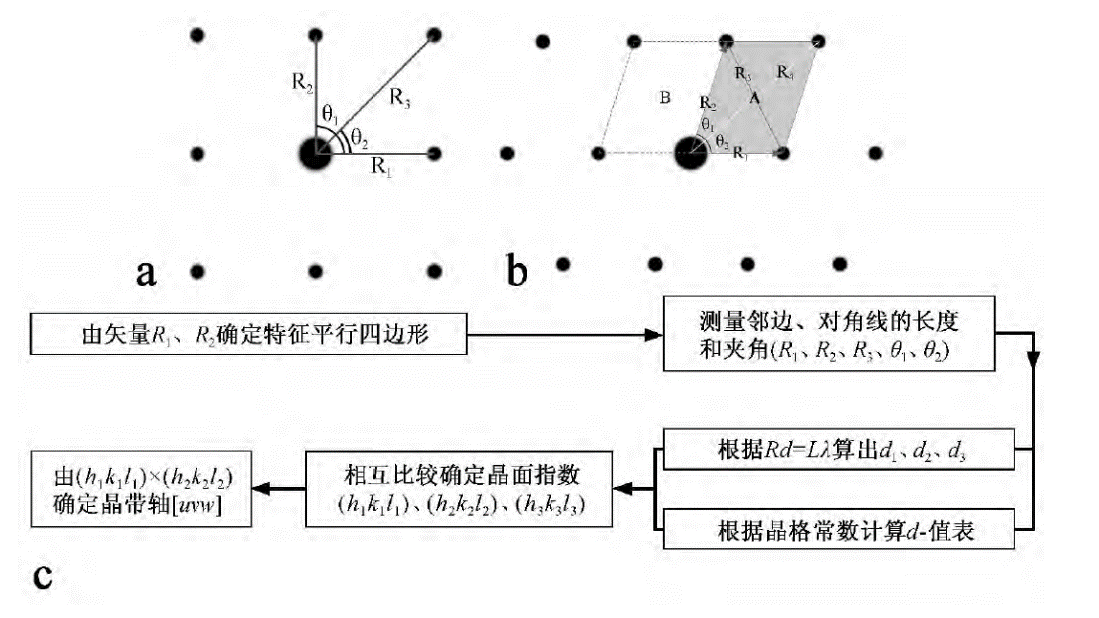
衍射是一种常见的物理现象。晶体结构中原子排列规整有序。当它被一定强度的粒子束照射之后，各个原子散射射线。这些散射的射线符合相干波的条件，所以产生了干涉的现象。所谓晶体的衍射研究其实就是对于射线散射波的干涉进行研究。衍射线空间方位同晶体结构的关系可以利用布拉格方程[17]来表示

其中为晶面间距，为衍射级数，是掠射角，是X射线的波长。因此，通过布拉格方程就能确定衍射峰值所对应的衍射角。

对于X射线衍射来说，由经典电磁场理论可以推导出，对于单晶衍射强度的公式为[18]：

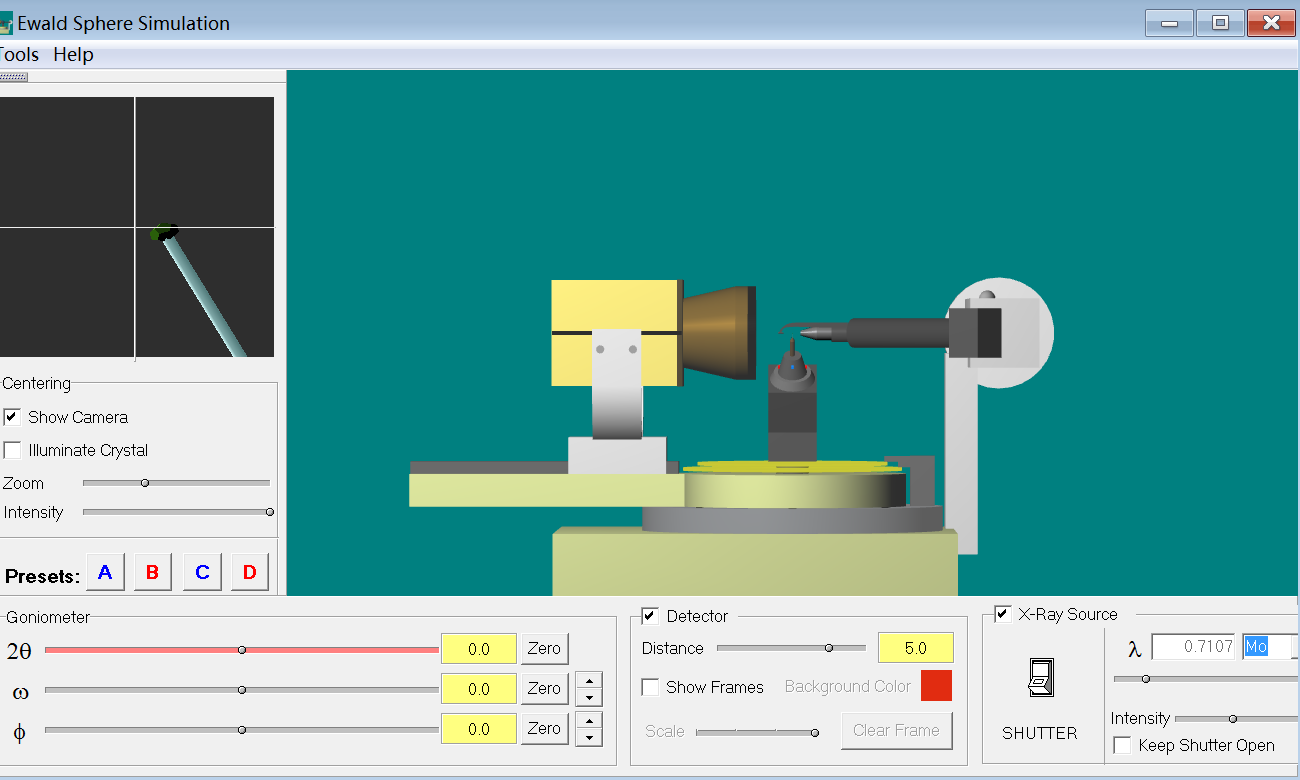
其中为晶面指数，为电子电荷，为电子质量，为光速，为入射X射线强度，为X射线波长，为衍射线的路程，为单位体积内的晶胞数，为多重性因子，w为结构因子，为布拉格角，为温度因子。对同一物相的同一次衍射结果，各衍射线的相对衍射强度除了、、、这四项之外，其余的均为常数项不需要额外的计算。对具有简单点阵，由同名原子所组成，则它的晶胞结构振幅和原子散射因子分别为

其中、和是与晶体结构有关的常数,为掠射角。



图三 已知晶体的衍射指标化分析流程[15]

晶体衍射指标分析是根据晶体衍射图样结合晶体衍射理论对晶体结构进行分析的过程。晶体衍射的图样是一个三维的倒易空间，我们的观察方向与晶带轴方向相反，晶带轴由一些列平行的晶面组成，通过识别这些晶面的米勒指数，再进行叉乘积就能得到晶带轴方向。确定晶带轴方向以及各晶面的指数指认过程称为指标化。衍射花样的指标化包括两种，一种是已知晶体结构的指标化，另一种是未知晶体的指标化。晶体结构理论与晶体衍射分析理论经过实验的检验，目前已经十分成熟。晶体的衍射分析可以使用晶体衍射模拟软件进行。常见的晶体衍射分析与指标化分析软件有Crystal Maker, Ewald Sphere，Olex2[18]等。



图三 EwaldSphere晶体衍射模拟软件

晶体的结构模型，对称性操作等很容易通过矩阵的形式[19]表述。现有理论背景下，已知晶体的衍射指标分析，结构模型构建都可以程序化的实现[20]。但是对于新晶体，如何根据衍射图样确定晶体结构是一项技术难题。在理论计算与模拟方面，可以通过建立起不同的晶体结构模型，再将晶体结构模型进行衍射模拟。将模拟得到的图样与实际衍射图样进行比对，进而一步步的修正晶体结构模型，最终确定晶体的实际结构。若新晶体的衍射指标标定可以程序化的实现，这将加快新晶体的结构分析工作的速度。

#### 参考文献

1. 张克立. 固体无机化学[M]. 第一版. 武汉: 武汉大学出版社. 2005: 3 – 9.
2. 曹则贤. 晶体几何系列之一晶体的点群与空间群[J]. 物理. 2019, 48(2): 13 – 116.
3. 郭丽萍, 艾学斌. 晶体学点群的计算机表达与交互设计[J]. 计算机与应用化学. 2009, 26(2): 250 – 252.
4. 李玉良, 李勇军. 石墨炔-从发现到应用[M]. 北京:科学出版社, 2018.
5. Wang T, Lv HF, Lin F *et al.* Unravelling the Mechanism of Glaser Coupling Reaction On Ag(111) and Cu(111) Surface: a Case for Halogen Substituted Terminal Alkyne[J]. The Joural of Physical Chemistry. 2018, 122(26): 14537 – 14545.
6. Fuechsle M, Mahapatra S, Zwanenburg F A et al．Spec-troscopy of few－electron single－crystal silicon quantum dots[J]．Nature Nanotechnology, 2010, 5: 502 – 505.
7. Wada S, Kakemoto H, Tsurumi T. Enhanced Piezoelectric Properties of Piezoelectric Single Crystalsby Domain[J]．Engineering Materials Transactions, 2004, 45(2) : 178 －187.
8. 王俊, 叶鑫鑫, 李鹏飞等. 单晶X射线衍射在功能材料研究中的应用[J]. 内蒙古农业大学学报:自然科学版, 2014, 35(3): 132 – 135.
9. 包立夫. 浅谈晶体结构分析技术——中子衍射与Rietveld结构精修法[J]. 甘肃科技. 2016, 32(6): 11 – 13.
10. 邱忆, 周钲洋, 孙俊良. 利用电子衍射解析晶体结构的研究进展[J]. 中国科学:化学. 2020, 50(10): 1384 – 1397.
11. Zhang D, Oleynikov P, Hovmoller S, Zou X. Z für Kristallogr[J]. 2010, 225: 94–102.
12. Mugnaioli E, Gorelik T, Kolb U. Ultramicroscopy[J], 2009, 109: 758–765.
13. Shi D, Nannenga BL, Iadanza MG, Gonen T. eLife[J], 2013, 2: e01345.
14. 肖利, 张斯淇, 刘晓静等. 关于X射线在晶体中衍射的理论研究[J]. 核电子学与探测技术. 2012，32(1): 83 – 111.
15. 施洪龙, 雒敏婷, 王文忠. 已知晶体电子衍射指标化中的实际问题[J].. 电子显微学报2015, 34(1): 25 – 32.
16. 韩文泽, 武梅梅, 郭浩等. 水热法合成LiFePO4晶体结构的中子衍射研究[J]. 原子能科学技术. 2017, 51(2)：354 – 359.
17. 林梦海, 吕鑫, 谢兆雄等. 结构化学[M]. 第四版. 北京: 科学出版社. 2019: 188 – 189.
18. 陈迪明. Olex2软件在《X-射线单晶衍射原理与实践》教学中的应用[J]. 化工教育. 2018, 35(2): 57 – 58.
19. 李平. 六方硫化钠晶体的空间群推演[J]. 化学通报. 2016, 79(8): 775 – 783
20. X.-Z.Li. a computer program for visualization and analysis of crystal structures[J]. Journal of Applied Crystallography. 2020, 53(3): 848 – 853.