晶体结构与衍射指标标定

20171302030 材料化学 霍丙南

#### 晶体与晶胞模型

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，晶体都具有固定的熔点，这是区分晶态物质与非晶态物质的显著特征。对于晶体的具体研究需要建立起相应的模型，这其中就包含了最为基础的，描述晶体结构的晶胞模型。在晶胞模型中，我们把物质中的微粒抽象地看作几何上的点，称为点阵点，点阵点在空间上做周期性的排列是晶体物质内部结构的普遍特征，这也是点阵的物理含义。

点阵分为直线点阵、平面点阵与空间点阵。在晶胞模型中，我们最为常用的就是空间点阵，空间点阵就是不处于同一平面上，而是分布在三维空间的点阵成为空间点阵。在空间点阵中任意取四个不在同一个平面上的点，除此之外这四个点还需要满足无三个处于同一直线上的点。设，，，由矢量确定的平行六面体（由点的选取限制条件可得，向量，，必然线性无关，可以构成一组基矢）。而整个空间点阵，则可以看作是由这三个线性无关的向量所构成的平行六面体在空间中平移所得。当然，这组基矢的选取并不唯一。虽不唯一，但是基矢也并不是随意选取的，除了上文所说的最基本的准则外，还需要满足布拉维法则（Brarisa rule）。一旦我们选取好三个基矢，那么三个基矢之间的夹角也就确定了。我们按照标准记：

至此，通过上文六个参数即可描述出一个晶胞的结构信息，通过这六个参数，可以将晶胞划分为14中不同的类别，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。

晶胞中的微粒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，这不一定是直角坐标系，以晶胞基矢，，为量度单位。由此，晶胞中每个微粒的坐标，显然。所以这样的坐标也被成为分数坐标。分数坐标和直角坐标可以相互转化，可以通过如下运算实现：

使用分数坐标可以做到与坐标原点的无关性，不管坐标原点如何选取，微粒之间的相对位

置是确定的。

#### 晶体衍射

衍射是因为存在着某种相位关系的两个或两个以上的波相互叠加所导致的一种物理现象，这些波必须是相干波，即他们的频率（或波长）相同，震动方向相同，相位差恒定，也就是来自相位相等或者相位差恒定的波源——相干波源。这些相干波源在空间某处相遇后，因为相位的不同，相互之间就产生了干涉作用，引起相互的加强或减弱。

晶体是由原子或者原子集团等按照一定规则在空间中有规则的排列构成的固体。当它被X射线照射之后，各个原子散射X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X射线散射波的干涉进行研究。

由经典的电磁场理论可以推导出，对于单晶衍射强度的公式为：

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，每一晶胞中只含有一个原子的晶体，则它的晶胞结构振幅和原子散射因数分别为

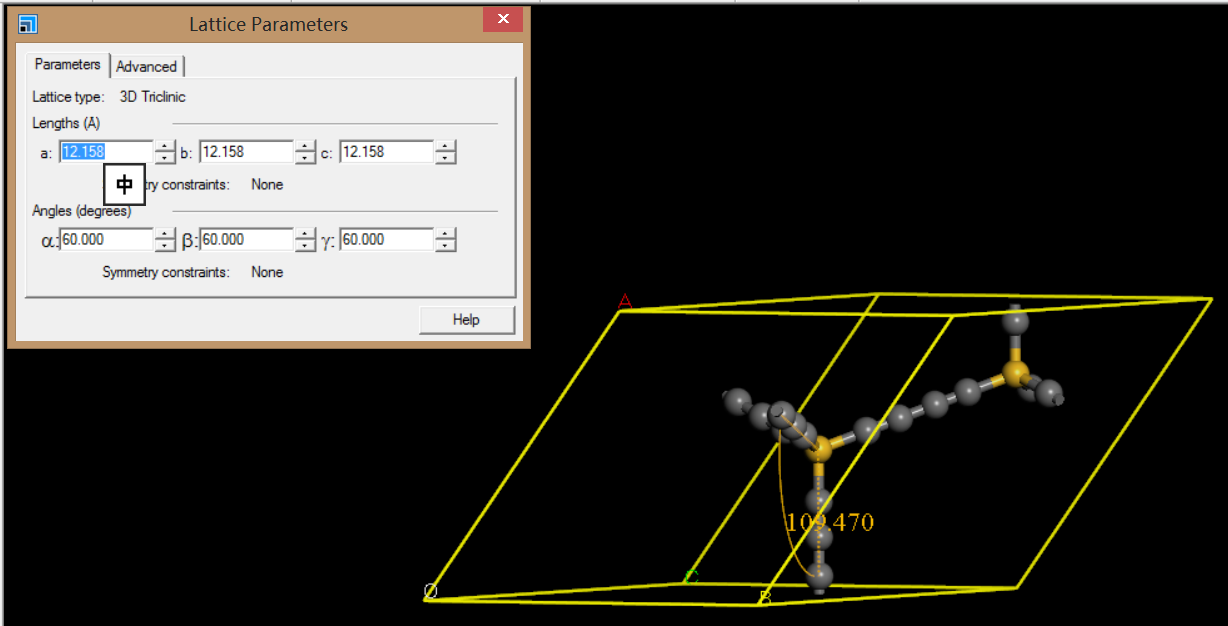
其：

其中、和是与晶体结构有关的常数。衍射线空间方位同晶体结构的关系可以利用布拉格方程来表示

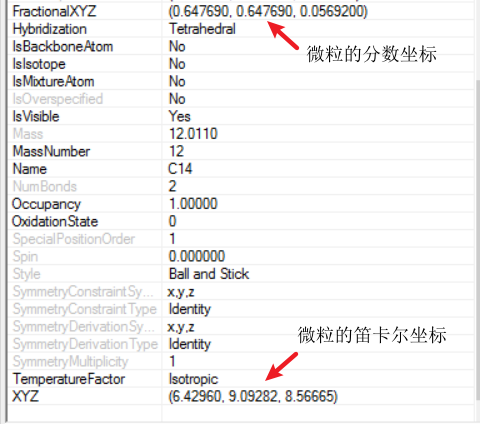
其中为晶面间距，为衍射级数，是掠射角，是X射线的波长。因此，通过布拉格方程就能确定衍射峰值所对应的衍射角。

晶体的衍射是有朝向的，即X射线朝一个晶面发射，并在这个晶面的基础之上发生衍射。来描述这个朝向的量即晶面参数，为了描述晶面或从空间点阵中划分出来的平面点阵的方向，我们采用晶面参数来表示。

#### Material Studio介绍

Materials Studio（以下简称MS）是专门为材料科学领域研究者开发的一款可运行在PC上的模拟软件。它可以帮助你解决当今化学、材料工业中的一系列重要问题。MS使化学及材料科学的研究者们能更方便地建立三维结构模型，并对各种晶体、无定型以及高分子材料的性质及相关过程进行深入的研究。多种先进算法的综合应用使MS成为一个强有力的模拟工具。无论构型优化、性质预测和X射线衍射分析，以及复杂的动力学模拟和量子力学计算，我们都可以通过一些简单易学的操作来得到切实可靠的数据。一般晶体的建模都要通过MS进行。MS对于晶体模型的描述就是采用上文中讲述的晶胞模型，通过MS我们可以清楚的看到一个晶体的相关晶胞参数，包括晶胞基矢和基矢之间的夹角，同时还有晶胞中微粒的分数坐标。

（图一 MS中晶胞参数的展示）



（图二 MS中晶胞微粒参数展示）

对于MS这类软件，它有一定标准的输入文件，通常我们使用CIF文件作为它的输入文件。

CIF文件即晶体信息文件，它是用来描述晶体结构的一类文件，其中保存了晶体基矢长度，基矢之间的夹角以及晶体的对称性信息和晶体中原子的坐标信息，有了这些信息，我们可以还原出一个晶体的晶胞模型。

#### 利用程序进行晶体结构微调