晶体结构与衍射指标标定

20171302030 材料化学 霍丙南

#### 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，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。

#### 晶体衍射技术综述

对于晶体的结构的研究方式有很多种，其中就包括了晶体的衍射分析。晶体的衍射分析是指利用粒子束的波动性质作用于不同结构的晶体时发生衍射现象，通过对衍射现象进行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[1]、压电晶体[2]、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[3]。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[4]。 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[5]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)[6]、旋进电子衍射断层重构(precession-assisted electron diffraction tomography, PEDT)[7]、微电子衍射(MicroED)[8]和连续旋转电子衍射(continuous rotation electron diffraction, cRED)[9]。

#### 晶体X射线衍射指标分析综述

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[10]：

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[11]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。

#### 参考文献

1. Fuechsle M，Mahapatra S，Zwanenburg F A，et al．Spec-troscopy of few－electron single－crystal silicon quantum dots[J]．Nature Nanotechnology，2010，Volume: 5 : Pa-ges: 502 – 505.
2. Wada S，Kakemoto H，Tsurumi T. Enhanced Piezoelectric Properties of Piezoelectric Single Crystalsby Domain[J]．Engineering Materials Transactions，2004，45 ( 2) : 178 －187
3. 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. 内蒙古农业大学学报：自然科学版[J]，2014，35（3）：132 – 135
4. 包立夫. 浅谈晶体结构分析技术——中子衍射与Rietveld结构精修法. 甘肃科技[J]. 2016，32（6）：11 – 13
5. 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. 中国科学：化学[J]. 2020，50（10）：1384 – 1397
6. Zhang D，Oleynikov P，Hovmoller S，Zou X. Z für Kristallogr[J]. 2010，225：94–102
7. Mugnaioli E，Gorelik T，Kolb U. Ultramicroscopy[J]，2009，109：758–765
8. Shi D，Nannenga BL，Iadanza MG，Gonen T. eLife[J]，2013，2: e01345
9. 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. 核电子学与探测技术[J]. 2012，32（1）：83 – 111
10. 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