

AAVDP 软件使用手册

Version 1.0.0, Jul 1, 2024

Edit by

Yan Zhang

Ruifeng Zhang

M I C I D

Materials Integrated Computation and Intelligent Design

目录

1 AAVDP 简介.....	3
2 AAVDP 的配置和使用.....	4
3 AAVDP 理论背景.....	6
3.1 理论基础.....	6
3.1.1 晶体点阵和布拉格方程.....	6
3.1.2 倒易点阵和衍射方程.....	7
3.2 X 射线和中子衍射.....	8
3.3 电子衍射.....	11
3.3.1 衍射强度.....	12
3.3.2 衍射花样.....	17
3.3.3 取样与映射.....	19
3.4 结构有序分析.....	21
4 AAVDP 语法和功能.....	22
4.1 X 射线衍射 (X-ray Diffraction)	23
4.2 中子衍射 (Neutron Diffraction)	24
4.3 选区电子衍射 (Selected-area Electron Diffraction)	26
4.4 运动学菊池衍射 (Kinematic Kikuchi Diffraction)	28
4.5 动力学菊池衍射 (Dynamic Kikuchi Diffraction)	29
4.6 径向分布函数 (Radial Distribution Function)	30
4.7 静态结构因子 (Static Structure Factor)	31
5 应用实例.....	32

5.1 NaCl 和 ZnO 晶体 X 射线衍射	32
5.2 FeCo 和 LaCrGe ₃ 晶体中子衍射	33
5.3 Ni 和 Fe 和 Zr 和 Al ₂ O ₃ 晶体电子衍射	35
5.4 Ni 和 Fe 和 Zr 晶体运动学菊池衍射	38
5.5 Ni 和 Fe 和 Zr 晶体动力学菊池衍射	41
5.6 Cu-Zr 熔液径向分布函数	42
5.7 Cu-Zr 熔液静态结构因子	43
参考文献.....	45

1 AAVDP 简介

AAVDP (Automatic Analysis of Virtual Diffraction Pattern) 是一款由北京航空航天大学 MICID 团队设计和开发的原子级晶体结构衍射模拟和分析程序。该程序致力于解决在晶体学、物理学、化学和材料科学等领域中衍射模拟和分析的种种不便，助力分析各类晶体结构、晶体缺陷等。尽管现有的相关程序提供了部分衍射模拟功能，但往往受限于功能扩展性、自动化程度和可视化工具的多重限制。比如，LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)^[1]作为分子动力学模拟程序的典型代表，虽然附加了 X 射线衍射和电子衍射模拟功能，但是缺乏相关的运动学和动力学菊池衍射模拟功能，以及对模拟结果的原位可视化功能；现有的第三方衍射模拟软件尽管提供了该方面的衍射分析和可视化功能，但安装依赖库和使用过程较为繁杂，对新用户不够友好，如 EMSOFT^[2]。AAVDP 则弥补了这些不足，它提供了简洁易用的轻量级用户界面和强大的衍射模拟分析功能，使得研究者可以迅速而准确地完成晶体衍射的模拟和分析。

AAVDP 的编写基于 C/C++ 语言，体量小，具有高效和稳定等特点；程序支持在 linux、macOS 或 windows 系统下运行，呈现出强大的可移植性和跨平台特征；AAVDP 的前后处理采用一体化流程设计，能够便捷地提取原子级模拟结构并执行衍射模拟和数据分析，并原位生成图片，大大提升数据处理和分析的效率；此外，作为高通量控制子模块，AAVDP 可以轻松集成到 MICID 研究组的集成化平台 SPaMD^[3]中，为用户提供自动化衍射分析功能。

总之，AAVDP 作为一款功能强大、操作简便的原子级衍射模拟和分析软件，将为广大研究者提供有力的技术支持，推动晶体学、材料科学、物理学和化学

等领域的研究进展。

2 AAVDP 的配置和使用

获取 AAVDP 安装包

- (1) 直接从 MICID 网站下载，链接如下：<http://micid.top/software/aavdp>
- (2) 发送注册表到 zrfcms@buaa.edu.cn，获取百度网盘链接。
- (3) 直接从 github 下载，链接如下：<https://github.com/zrfcms/aavdp>

在 Linux 系统下安装步骤

在 Linux 系统下需要默认已经安装完成 gcc、g++和 make 编译器（GNU 版本）。

```
>>tar -xvf AAVDP-x.x.x.tar.gz
```

```
>>cd AAVDP-x.x.x.
```

```
>>make
```

安装完成的 AAVDP 保存在 bin 文件夹下。为了方便应用，建议将 AAVDP 的绝对路径添加到环境变量中。可以按照如下步骤操作：

```
>>pwd //获取当前所在路径
```

```
>>echo 'export PATH=当前所在路径:$PATH' >> ~/.bashrc
```

```
>>source ~/.bashrc
```

在 MAC 系统下安装步骤

在 Mac 系统下需要默认已经安装完成 gcc、g++（clang 版本）、gfortran 和 make 编译器（GNU 版本）。

```
>>tar -xvf AAVDP-x.x.x.tar.gz
```

```
>>cd AAVDP-x.x.x.
```

```
>>make
```

安装完成的 AAVDP 保存在 bin 文件夹下。关于路径的设置与 Linux 类似。

在 Win 系统下安装步骤

如需要在 win 环境下使用 AAVDP，请先安装 Cygwin 软件，加载组件 gdb（The GNU Debugger）、gcc-g++（GNU Compiler Collection (C++)）、gcc-gfortran（GNU Compiler Collection (Fortran)）、make（The GNU version of the ‘make’ utility）、binutils（GNU assembler, linker, and similar utilities）。随后进入安装路径下的 home 文件夹，将 AAVDP-x.x.x.tar.gz 复制到该文件夹下。

启动程序 Cygwin64 终端，在新窗口中输入：

```
>>tar -xvf AAVDP-x.x.x.tar.gz
```

```
>>cd AAVDP-x.x.x.
```

```
>>make
```

安装完成的 AAVDP 保存在 bin 文件夹下。

3 AAVDP 理论背景

衍射是波在传播途中遇到障碍物时偏离原来直线传播的物理现象。由于晶体内部原子排列的周期性，入射波遇到晶体时产生的衍射以及入射波、衍射波之间的干涉会生成衍射花样和菊池花样等重要晶体学“指纹”，用于揭示样品结构、物相、取向等信息。根据入射波的种类，衍射分析技术分为 X 射线衍射（XRD, X-ray Diffraction）、中子衍射（SND, Selected-area Neutron Diffraction）和电子衍射（SED, Selected-area Electron Diffraction）。

虚拟衍射分析技术是在虚拟晶体或非晶体等材料模型系统上进行衍射模拟和数据分析的方法，在科学研究和技术应用中扮演着举足轻重的角色。它不仅是研究晶体结构的关键手段，更是深入探索晶体性质、性能及其应用的基石。在晶体学、材料科学等多个领域，虚拟衍射分析技术都展现出了广泛的应用价值，为科研工作者提供了强大的技术支持。

3.1 理论基础

3.1.1 晶体点阵和布拉格方程

实际晶体结构可视为完整无缺的理想晶体，其中的每个质点（原子、离子等）抽象为规则排列于空间的具有完全相同环境的几何点，即阵点。由阵点在三维空间规则排列的阵列称为点阵。假设晶体点阵的基矢为 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} ，点阵矢量 \mathbf{r} 如下：

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (3.1.1)$$

约化的 $[uvw]$ 表示一晶向，与 $[uvw]$ 晶向垂直的晶面用 (hkl) 表示， $hu + kv +$

$wl = 0$ 。

研究晶体结构主要依靠分析入射线与晶体相互作用产生的衍射现象。衍射分析的基础是布拉格方程：

$$2d_{HKL} \sin \theta = \lambda \quad (3.1.2)$$

其中， (HKL) 是干涉指数，与晶面指数 (hkl) 的关系是： $H = nh$ ， $K = nk$ ， $L = nl$ ， n 为整数， d_{HKL} 是 (HKL) 干涉面间距； θ 是半衍射角，等于入射线和衍射线（反射线）之间的夹角的一半； λ 是入射线波长。 (HKL) 干涉面是 (hkl) 真实晶面的扩展， (HKL) 干涉面的一级衍射等同于 (hkl) 晶面的 n 级衍射。当半衍射角 θ 和干涉面间距 d_{HKL} 满足布拉格方程，相邻干涉面上的衍射线干涉加强；当半衍射角 θ 和干涉面间距 d_{HKL} 偏离布拉格方程，相邻干涉面上的衍射线干涉减弱。

3.1.2 倒易点阵和衍射方程

倒易点阵是在晶体点阵基础上按照一定的数学转换公式建立起来的空间点阵，假设倒易点阵的基矢为 \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* ，两者数学关系如下：

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \\ \mathbf{b}^* &= \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \\ \mathbf{c}^* &= \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

相应地，倒易矢量 \mathbf{g} 可表示如下：

$$\mathbf{g} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (3.1.4)$$

据此可推断出倒易矢量 \mathbf{g}_{hkl} 的两个基本性质，倒易矢量 \mathbf{g}_{hkl} 垂直于晶体点阵中的 (hkl) 晶面；倒易矢量 \mathbf{g}_{hkl} 的模等于 (hkl) 晶面间距的倒数。

若入射线单位矢量 \mathbf{s}_0 与衍射线单位矢量 \mathbf{s}_1 之间的几何关系表达为衍射矢量

$\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0$ ，布拉格方程可表达为衍射矢量方程：

$$\frac{\mathbf{s}_1}{\lambda} - \frac{\mathbf{s}_0}{\lambda} = \mathbf{g}_{HKL} \quad (3.1.5)$$

更进一步，若入射线和衍射线表达为波矢量 \mathbf{k}_0 和 \mathbf{k}_1 ，衍射矢量方程成立的时候，

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g}_{HKL} \quad (3.1.6)$$

假设 \mathbf{k}_0 的起端为 C，末端为倒易空间的坐标原点 O^* ，以 C 为球心在倒易空间内生成一半径为 $\frac{1}{\lambda}$ 的球面，基于衍射矢量方程可知，凡是与球面相交的倒易阵点均满足干涉加强条件；与球面不相交的倒易阵点均偏离干涉加强条件，此即厄瓦尔德图解。

3.2 X 射线和中子衍射

自 1912 年由德国物理学家劳厄发现 X 射线衍射现象以来，X 射线衍射技术经历多次技术突破与拓展，从劳厄法、德拜-谢乐照相法到粉末衍射仪法，目前是物质结构分析最有效和应用最广泛的手段之一。

X 射线本身是波长范围大约在 $0.1 \sim 10 \text{Å}$ 、以光速直线传播的电磁波，由高能电子束撞击金属靶产生，比如，Cu 靶的 K_α 射线源自 Cu 靶被撞击后原子内部 L 层电子向 K 层跃迁时辐射的光子， $\lambda = 1.54184 \text{Å}$ 。X 射线照射样品时，在原子内受原子核束缚较紧的电子上发生相干散射，散射波与入射波波长相同，各电子的散射波波长相同且彼此具有确定的相位关系，可产生干涉现象；或者与自由电子或受原子核束缚较弱的电子碰撞，发生非相干散射，散射波与入射波波长不同。前者与布拉格方程一起构成了 X 射线衍射分析的理论基础。

X 射线衍射具有无损试样、强穿透力、不受电磁场影响的特征，主要应用物相分析、点阵常数的精确测定、宏观内应力测定、结晶度测定等。基于实验

支持和理论推导，特定 $\{hkl\}$ 晶面的 X 射线相对衍射强度如下：

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 P_{hkl} L_p(\theta) A(\theta) e^{-2M} \quad (3.2.1)$$

包含下述因子：

- 1) 结构因子 F_{hkl} ：基于 X 射线照射晶胞衍射几何推导得到的一个晶胞内所有原子散射的相干散射波振幅与一个电子散射的相干散射波振幅的比值，与原子种类（主要是原子序数，也就是电荷密度）、几何位置相关；
- 2) 多重性因子 P_{hkl} ：同一 $\{hkl\}$ 晶面族中等同晶面组数；
- 3) 洛伦兹-偏振因子 $L_p(\theta)$ ：洛伦兹因子基于 X 射线衍射几何特征推导得到，随衍射几何变化，比如，小晶体的洛伦兹因子为 $1/\sin 2\theta$ ，粉末多晶体的洛伦兹因子为 $1/(\cos(\theta) \sin^2(\theta))$ 。偏振因子量化一束非偏振 X 射线照射单一电子产生的相干散射中的偏振化现象，恒定为 $(1 + \cos^2(2\theta))/2$ ；
- 4) 温度因子 e^{-2M} ：量化热振动原子偏离理想位置的程度，随温度变化；
- 5) 吸收因子 $A(\theta)$ ：量化衍射强度由于样品对 X 射线的吸收发生的衰减现象，与样品线吸收系数、样品尺寸、衍射角 2θ 有关。若样品线吸收系数与样品尺寸乘积足够小，可基本保持恒定。

基于衍射矢量方程，可推出，对于倒易点阵内的任一波矢量 \mathbf{k} ，X 射线衍射强度 $I_x(\mathbf{k})$ 计算如下^[4]：

$$I_x(\mathbf{k}) = L_p(\theta) \cdot \frac{F(\mathbf{k}) \cdot F(\mathbf{k})^*}{N} \quad (3.2.2)$$

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{|\mathbf{k}|}{2}$$

其中， $F(\mathbf{k})$ 是结构因子， N 是总原子数， $F(\mathbf{k})$ 公式如下：

$$F(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^N f_j(\theta) \cdot \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (3.2.3)$$

其中， $f_j(\theta)$ 是第 j 个原子的原子散射因子， θ 是半衍射角， \mathbf{r}_j 是第 j 个原子的空间

几何位置。原子散射因子计算如下：

$$f_j(\theta) = e^{-M_j(\theta)} f_j^0(\theta) \quad (3.2.4)$$

$f_j^0(\theta)$ 为绝对零度时的原子散射因子，无具体物理公式，但是可基于实验原子散射因子数据曲线拟合得到如下近似高斯公式^[5]：

$$f_j^0\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_i^4 a_i \exp\left(-b_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + c \quad (3.2.5)$$

其中，211 种原子和离子类型的 a_i 、 b_i ($i = 1, 2, \dots, 5$) 和 c 参照 [Atomic form factors \(tugraz.at\)](http://tugraz.at)^[6]网站。 $e^{-M_j(\theta)}$ 为校正原子散射因子的温度因子：

$$M_j\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = B_j(T) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (3.2.6)$$

其中， $B_j(T)$ 为德拜-沃勒因子^[7]， T 为温度，单位为 K。

通过统计等价 \mathbf{K} 的数量可进一步计算 $I_x(\theta)$ 。以衍射角 2θ 为自变量时，根据上述公式可生成 $I - 2\theta$ 曲线， I 一般以相对值量化，单位是 a.u. (Arbitrary Units)。单晶的 $I - 2\theta$ 曲线在特定衍射角 2θ 呈现细长的衍射峰，具有随机晶粒取向的多晶会在多个衍射角 2θ 呈现弥散的衍射峰，可用由 Giacovazzo 等人提出的 pseudo-Voigt 公式描述宽化的衍射峰^[8]：

$$I_x(\theta) = I_x(\theta_k) \left[\eta \frac{\sqrt{C_0}}{\pi \omega_k} \frac{1}{1 + C_0 X_k^2} + (1 - \eta) \frac{\sqrt{C_1}}{\sqrt{\pi} \omega_k} e^{-C_1 X_k^2} \right] \quad (3.2.7)$$

其中， $C_0 = 4$ ， $C_1 = 4 \ln 2$ ； η 为混合参数， $\eta = 1$ 时，为纯洛伦兹公式， $\eta = 2$ 时，为纯高斯公式； $X_k \equiv 2(\theta - \theta_k)/\omega_k$ ， ω_k 是衍射峰 k 的半高宽，可根据谢乐公式获取：

$$\omega_k(\text{RAD}) = \frac{0.90\lambda}{D \cos \theta_k} \quad (3.2.8)$$

θ_k 是衍射峰 k 的衍射角。

中子衍射是另一项物质结构分析的重要技术。中子本身是电中性、比光子

稍重的粒子，具备磁偶极矩，德布罗意波长约为 1.0\AA ，相当于原子间距。中子束与原子核相互作用产生弹性散射，入射中子方向改变但不损失能量；和非弹性散射，入射中子方向改变且损失能量。中子衍射具有强穿透力、样品尺寸要求低的特征，同时，由于散射源是原子核而不是核外电子，中子衍射强度 $I_n(\mathbf{k})$ 相比 $I_x(\mathbf{k})$ 主要有两处不同，包括^[8]：一是仅需考虑衡量衍射几何特征的洛伦兹因子，无需考虑偏振因子；二是 $f_j^0(\theta)$ 恒定为相干散射长度 b_j^c ，具体可参照[Neutron scattering lengths and cross sections \(nist.gov\)](https://www.nist.gov/pml/scattering/neutron-scattering-lengths-and-cross-sections)^[9]网站， b_j^c 对元素或者同位素的敏感性很高，因此，中子衍射更适用于过渡金属或合金的化学有序研究，能弥补 X 射线无法识别同位素的缺陷。

3.3 电子衍射

电子衍射技术的基础原理相比 X 射线、中子衍射更加复杂。电子本身是带电粒子，质量约是光子或中子的 $1/2000$ ，因此，电子有易受电场影响、相对论效应等特征，更重要的是，电子的德布罗意波长约在 10^{-2}\AA 量级，一般采用 $\lambda = 0.0251\text{\AA}$ （等同于加速电压 200kV ），小量级的波长导致电子衍射相比 X 射线和中子衍射有两项显著不同：一是厄瓦尔德球半径很大，衍射角很小；二是原子散射概率高，衍射强度大。入射电子与样品原子间的相互作用有原子核对入射电子的弹性散射和核外电子对入射电子的非弹性散射，非弹性散射会生成特征 X 射线、二次电子等信号。

电子衍射的主要应用有透射电子显微镜（Transmission Electron Microscope, TEM）、扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscope, SEM）及其搭载的电子背散射衍射（Electron Back-scattered diffraction, EBSD），用于结构、形貌、

成分、取向分析等。电子衍射花样有斑点花样和菊池花样，能够直观反映晶体结构和取向关系等。前者的衍射斑点强度和分布用于确定第二相、孪晶、有序化、取向关系等，后者的成对菊池线的间距、夹角等参数可用于衬度、结构、相变分析以及晶体的精确取向等。

3.3.1 衍射强度

简单模式下的电子衍射强度 I_e 与 $I_x(\mathbf{k})$ 类似，但有两点不同：一是不考虑洛伦兹-偏振因子和温度因子；二是原子散射因子 $f_j(\theta)$ 采用如下高斯公式^[10]：

$$f_j\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_i^5 a_i \exp\left(-b_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (3.3.1)$$

其中，电子衍射下 98 种原子类型的 a_i 和 b_i （ $i = 1, 2, \dots, 5$ ）由 Peng 等^[11]提供。

复杂模式下的电子衍射强度 I_e 计算需经由薛定谔方程推导，推导过程如下：

首先，加速电压为 E 的高能电子束散射可由经相对论改正的定态薛定谔方程描述，公式如下：

$$\Delta\Psi + 4\pi^2 K_0^2 \Psi = -4\pi^2 U(\mathbf{r})\Psi \quad (3.3.2)$$

$$U(\mathbf{r}) \equiv \frac{2me}{h^2} V(\mathbf{r}) = \frac{\sigma}{\pi\lambda} V(\mathbf{r})$$

其中， K_0 是相对论波数，基于德布罗意方程可推出 K_0 与加速电压 E 相关； $m = m_0\gamma$ ， m 是相对论电子质量， $\gamma = 1 + \frac{eE}{m_0c^2}$ ， m_0 是电子的静止质量， $m_0 = 9.109389 \times 10^{-31}\text{kg}$ ， e 是电子电荷， $e = 1.602177 \times 10^{-19}\text{C}$ ， h 是普朗克常量， $h = 6.626075 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ ， c 是光速， $c = 2.99792458 \times 10^8\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ； σ 是相互作用常数， $\sigma \equiv \frac{2\pi me\lambda}{h^2}$ ， $V(\mathbf{r})$ 是静电晶格势。该方程准确描述了高能电子束散射相关的所有相对论效应，即相对论波数和相对论电子质量。

其次，静电晶格势 $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + iW(\mathbf{r})$ 可经傅里叶转换 $f(\mathbf{r}) =$

$\mathcal{F}^{-1}[f(\mathbf{g})] \equiv \iiint f(\mathbf{g})e^{2\pi i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{g}$ 将实空间转换为倒空间，结果如下：

$$V(\mathbf{r}) = V_0 + V'(\mathbf{r}) + iW(\mathbf{r}) = V_0 + \sum_{\mathbf{g} \neq 0} V_{\mathbf{g}}e^{2\pi i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{g}} W_{\mathbf{g}}e^{2\pi i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.3.3)$$

其中， V_0 是正内电位， $V_{\mathbf{g}}$ 和 $W_{\mathbf{g}}$ 是傅里叶系数，分别描述电子弹性散射和非弹性散射效应，可基于 Weickenmeier-Kohl 方法^[12]计算。由此可得到经相对论改正和傅里叶变换的描述高能电子动力学散射的薛定谔方程，公式如下：

$$\Delta\Psi + 4\pi^2k_0^2\Psi = -4\pi^2[U + iU']\Psi \quad (3.3.4)$$

$$U(\mathbf{r}) = \frac{2me}{h^2} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} V_{\mathbf{g}}e^{2\pi i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}$$

$$U'(\mathbf{r}) = \frac{2me}{h^2} \sum_{\mathbf{g}} W_{\mathbf{g}}e^{2\pi i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}$$

其中， $k_0 \equiv \frac{\sqrt{2me\Phi_c}}{h}$ ， $\Phi_c = \Phi + \gamma V_0$ ， Φ 为相对论改正后的加速电位，与加速电压 E 相关； $U + iU'$ 是复晶格势，假设 \mathbf{q} 为任意倒易阵点， $U + iU'$ 可傅里叶展开为如下公式：

$$U + iU' = \sum_{\mathbf{q}} (U_{\mathbf{q}} + iU'_{\mathbf{q}})e^{2\pi i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.3.5)$$

最后，电子衍射强度 I_e 在运动学和动力学理论的指导下分别导向不同的结果：运动学理论认为入射波和衍射波之间无相互作用，且样品对入射波仅散射一次、无吸收效应，因此， I_e 与 $|V_{\mathbf{g}}|^2$ 成正比；动力学理论需要考虑入射波和衍射波之间的相互作用以及入射波通过样品时所产生的多次散射和吸收效应，需要求解傅里叶转换的薛定谔方程，求解过程如下：

假设高能电子束沿 \mathbf{e}_z 方向垂直照射厚度为 z_0 的样品带的条件下，波函数 $\Psi(\mathbf{r})$ 可展开为如下两种形式：

一是布拉格条件限制下，电子仅沿入射波 \mathbf{k}_0 和衍射波 $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g}$ 运动，波

函数 $\Psi(\mathbf{r})$ 平面波展开如下：

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \psi_{\mathbf{g}} e^{2\pi i(\mathbf{k}_0 + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \quad (3.3.6)$$

其中， \mathbf{g} 为厄瓦尔德球面上的所有倒易阵点。假设 \mathbf{g}' 为不在厄瓦尔德球面上的所有倒易阵点， $\mathbf{g}' - \mathbf{g}$ 可替换 \mathbf{q} 。再经高能近似和完美晶体假设，薛定谔方程可转换为如下描述任意衍射束振幅随样品深度的变化的方程：

$$\frac{d\psi_{\mathbf{g}}}{dz} - 2\pi i s_{\mathbf{g}} \psi_{\mathbf{g}} = i\pi \sum_{\mathbf{g}'} \frac{e^{i\theta_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'}}}{q_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'}} \psi_{\mathbf{g}'} \quad (3.3.7)$$

$$s_{\mathbf{g}} \equiv \frac{k_0^2 - (\mathbf{k}_0 + \mathbf{g})^2}{2|\mathbf{k}_0 + \mathbf{g}| \cos \alpha}$$

$$\frac{1}{q_{\mathbf{g}}} \equiv \frac{1}{\xi_{\mathbf{g}}} + i \frac{e^{i\beta_{\mathbf{g}}}}{\xi'_{\mathbf{g}}}$$

其中， $s_{\mathbf{g}}$ 是沿样品法线方向 \mathbf{e}_z 评估倒易阵点和厄瓦尔德球面的偏差参数，用于分辨 \mathbf{g} 和 \mathbf{g}' ； α 是 \mathbf{e}_z 和 $\mathbf{k}_0 + \mathbf{g}$ 的夹角； $\beta_{\mathbf{g}} = \theta'_{\mathbf{g}} - \theta_{\mathbf{g}}$ ， $\theta_{\mathbf{g}}$ 和 $\theta'_{\mathbf{g}}$ 分别是 $U_{\mathbf{g}}$ 和 $U'_{\mathbf{g}}$ 的相位； $\xi_{\mathbf{g}}$ 是消光距离， $\xi'_{\mathbf{g}}$ 是吸收长度：

$$\frac{1}{\xi_{\mathbf{g}}} \equiv \frac{|U_{\mathbf{g}}|}{|\mathbf{k}_0 + \mathbf{g}| \cos \alpha}, \frac{1}{\xi'_{\mathbf{g}}} \equiv \frac{|U'_{\mathbf{g}}|}{|\mathbf{k}_0 + \mathbf{g}| \cos \alpha} \quad (3.3.8)$$

二是不做布拉格条件限制情况下， $\Psi(\mathbf{r})$ 可转换成如下布洛赫波：

$$\Psi(\mathbf{r}) = C(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}} e^{2\pi i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \quad (3.3.9)$$

其中， \mathbf{k} 为布洛赫波矢量， $C_{\mathbf{g}}$ 是布洛赫波系数。与 $\psi_{\mathbf{g}}$ 不同， $C_{\mathbf{g}}$ 不依赖原子位置。将布洛赫波代入薛定谔方程可构建布洛赫波矢量 \mathbf{k} 和入射电子能量（与 \mathbf{k}_0 相关）的色散关系：

$$[k_0^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2] C_{\mathbf{g}} + \sum_{\mathbf{h} \neq \mathbf{g}} U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} C_{\mathbf{h}} = 0 \quad (3.3.10)$$

N 波束且考虑吸收效应的条件下，有 $2N$ 个布洛赫波矢量 $\mathbf{k}^{(j)} = \mathbf{k}_0 + \Gamma^{(j)} \mathbf{n}$ ，

$\Gamma^{(j)} = \gamma^{(j)} + iq^{(j)}$, $\mathbf{n} = -\mathbf{e}_z$, $\Psi(\mathbf{r})$ 可转换成如下布洛赫波:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_j \alpha^{(j)} \sum_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}}^{(j)} e^{2\pi i(\mathbf{k}^{(j)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}} \quad (3.3.11)$$

其中, $\alpha^{(j)}$ 是第 j 个布洛赫波的激活振幅, 结合布拉格条件下 $\Psi(\mathbf{r})$ 的平面波展开, 可推出 $\alpha^{(j)}$ 是 $C^{(j)}$ 的逆。高能近似条件下, 仅考虑正向散射, 有 N 个布洛赫波矢量, 上述色散关系可转变如下:

$$2k_0 s_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}}^{(j)} + \sum_{\mathbf{h} \neq \mathbf{g}} U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} C_{\mathbf{h}}^{(j)} = 2k_n \Gamma^{(j)} C_{\mathbf{g}}^{(j)} \quad (3.3.12)$$

等同于如下本征值方程:

$$\begin{pmatrix} iU'_0 & U_{-\mathbf{g}} + iU'_{-\mathbf{g}} & \dots & U_{-\mathbf{h}} + iU'_{-\mathbf{h}} \\ U_{\mathbf{g}} + iU'_{\mathbf{g}} & 2k_0 s_{\mathbf{g}} + iU'_0 & \dots & U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} + iU'_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{\mathbf{h}} + iU'_{\mathbf{h}} & U_{\mathbf{h}-\mathbf{g}} + iU'_{\mathbf{h}-\mathbf{g}} & \dots & 2k_0 s_{\mathbf{h}} + iU'_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_0^{(j)} \\ C_{\mathbf{g}}^{(j)} \\ \vdots \\ C_{\mathbf{h}}^{(j)} \end{pmatrix} = 2k_n \Gamma^{(j)} \begin{pmatrix} C_0^{(j)} \\ C_{\mathbf{g}}^{(j)} \\ \vdots \\ C_{\mathbf{h}}^{(j)} \end{pmatrix} \quad (3.3.13)$$

其中, $k_n = \mathbf{n} \cdot \mathbf{k}_0$, 该方程定义了强衍射波 \mathbf{g} 之间的相互作用。若将偏离布拉格条件的弱衍射波 \mathbf{g}' ($|s_{\mathbf{g}}| \gg \lambda |U_{\mathbf{g}}|$) 与强衍射波 \mathbf{g} 之间的相互作用纳入考量, 可得到如下方程:

$$\begin{pmatrix} \bar{\eta}_0^{(j)} + i\bar{U}'_0 & \bar{U}_{-\mathbf{g}} + i\bar{U}'_{-\mathbf{g}} & \dots & \bar{U}_{-\mathbf{h}} + i\bar{U}'_{-\mathbf{h}} \\ \bar{U}_{\mathbf{g}} + i\bar{U}'_{\mathbf{g}} & \bar{\eta}_{\mathbf{g}}^{(j)} + i\bar{U}'_0 & \dots & \bar{U}_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} + i\bar{U}'_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{U}_{\mathbf{h}} + i\bar{U}'_{\mathbf{h}} & \bar{U}_{\mathbf{h}-\mathbf{g}} + i\bar{U}'_{\mathbf{h}-\mathbf{g}} & \dots & \bar{\eta}_{\mathbf{h}}^{(j)} + i\bar{U}'_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_0^{(j)} \\ C_{\mathbf{g}}^{(j)} \\ \vdots \\ C_{\mathbf{h}}^{(j)} \end{pmatrix} = 0 \quad (3.3.14)$$

$$\bar{U}_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} \equiv U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}} - \sum_{\mathbf{h}'} \frac{U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}'} U_{\mathbf{h}'-\mathbf{h}}}{\eta_{\mathbf{h}'}^{(j)}}$$

$$\bar{\eta}_{\mathbf{g}}^{(j)} \equiv \eta_{\mathbf{g}}^{(j)} - \sum_{\mathbf{h}'} \frac{|U_{\mathbf{g}-\mathbf{h}'}|^2}{\eta_{\mathbf{h}'}^{(j)}}$$

其中, $\eta_{\mathbf{g}}^{(j)} \equiv 2[k_0 s_{\mathbf{g}} - k_n \Gamma^{(j)}]$, 基于该方程可求解布洛赫波激活振幅 $\alpha^{(j)}$ 和布洛赫波系数 $C_{\mathbf{g}}^{(j)}$ 。基于布洛赫波的概率解释, 可得到如下经样品内 N 个等价原子群 S 散射的厚度平均强度(概率):

$$I(E, z_0) = \sum_n \sum_{i \in S_n} \left[\frac{1}{z_0} \int_0^{z_0} \Psi^*(\mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_i) dz \right] = \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\mathbf{h}} S_{\mathbf{gh}} L_{\mathbf{gh}} \quad (3.3.15)$$

其中， $S_{\mathbf{gh}}$ 是描述入射波和衍射波之间的相互作用的因子：

$$S_{\mathbf{gh}} \equiv \sum_n \sum_{i \in S_n} Z_n^2 e^{-M_{\mathbf{h}-\mathbf{g}}^{(n)}} e^{2\pi i(\mathbf{h}-\mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}_i} \quad (3.3.16)$$

其中， Z_n 是等价原子群 S_n 的原子序数， $e^{-M_{\mathbf{h}-\mathbf{g}}^{(n)}}$ 是温度因子， $M_{\mathbf{h}-\mathbf{g}}^{(n)} = dw_n \left(\frac{\mathbf{h}-\mathbf{g}}{2}\right)^2$ ，与前式等同。 $L_{\mathbf{gh}}$ 是描述入射波通过样品时所产生的多次散射和吸收效应的因子：

$$L_{\mathbf{gh}} \equiv \sum_j \sum_k C_{\mathbf{g}}^{(j)*} \alpha^{(j)*} \mathcal{M}_{jk} \alpha^{(k)} C_{\mathbf{h}}^{(k)} \quad (3.3.17)$$

其中， $\mathcal{M}_{jk}(E)$ 公式如下：

$$\mathcal{M}_{jk}(E) \equiv \frac{1}{z(E)} \int_0^{z(E)} \lambda(E, z) e^{-2\pi(\alpha_{jk} + i\beta_{jk})z} dz \quad (3.3.18)$$

$$\alpha_{jk} = q^{(j)} + q^{(k)}$$

$$\beta_{jk} = \gamma^{(j)} - \gamma^{(k)}$$

其中， $z(E)$ 和 $\lambda(E, z)$ 是背散射电子的积分深度和散射概率，由蒙特卡罗模拟获取，如图 1 所示：每一入射电子进入样品后不断重复随机移动和随机散射两个过程，电子能量遵循 CSDA 近似（Continuous Slowing Down Approximation，电子能量 E_i 仅与 $|\mathbf{s}_i|$ 相关），直到电子损失能量超出预设值，或者电子离开样品。

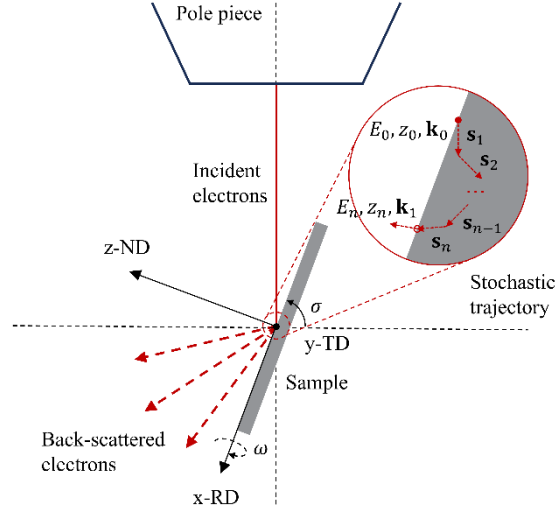


图 1 蒙特卡罗模拟入射电子束照射样品产生背散射电子的过程

3.3.2 衍射花样

入射电子与不同厚度的样品相互作用时产生不同的衍射花样：样品较薄时，出现明锐的衍射斑点；样品较厚时，出现一明一暗的菊池线对，即菊池带。

根据厄瓦尔德图解，落在厄瓦尔德球面上的倒易阵点均严格满足布拉格条件。如图 2 所示，以 C 点为厄瓦尔德球心，厄瓦尔德半径为 $\frac{1}{\lambda}$ ，以 O^* 为倒易空间坐标原点，将待搜索倒易阵点限制在倒易球内，倒易球半径为 $|\mathbf{k}|_{\max}$ ，在厄瓦尔德球面与倒易球相交区域截取垂直晶带轴 $[uvw]$ 、厚度为 t 的切片空间，切片空间内部的倒易阵点与厄瓦尔德球面存在程度不一的偏离，被映射到屏幕上形成的斑点衍射强度相应受到影响。一般情况下，由于厄瓦尔德球的半径很大， $\frac{1}{\lambda} \gg |\mathbf{k}|_{\max}$ ，在截取的厄瓦尔德球面可近似为一平面，因此该影响可忽略。

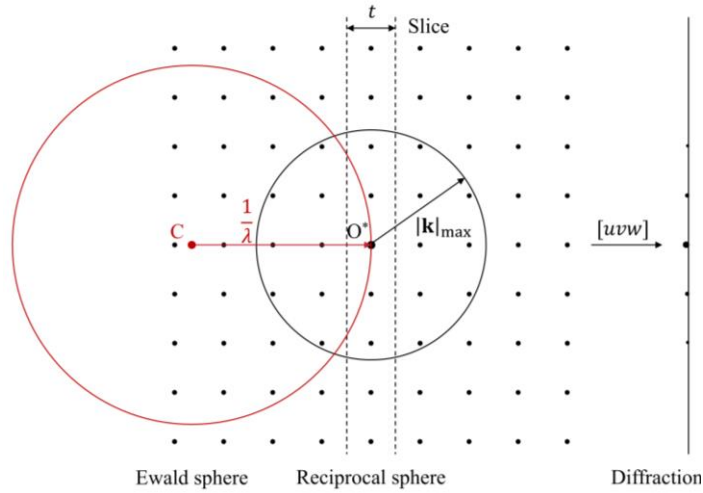


图 2 电子衍射斑点花样产生机理

入射电子中有一部分电子发生非弹性散射后，能量损失较小，可继续参与晶面衍射。与入射电子不同的是，非弹性散射电子的散射方向不同，入射到相同晶面发生布拉格衍射时，其衍射方向形成一圆锥面。如图 3 所示，以波矢量 \mathbf{k} 为中心轴生成 Kossel 锥与投影屏幕相交生成菊池线，有如下特征：由于电子衍射的衍射角很小，菊池线一般接近为直线；由于 (hkl) 晶面有对应的平行 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 晶面，菊池球面上的 \mathbf{k} 菊池线成对出现，形成菊池带；由于非弹性散射电子散射角越大，能量损失越大，形成菊池带的非弹性散射电子的能量损失一般情况下呈现一小一大的状态，导致菊池线对呈现一明一暗的状态。

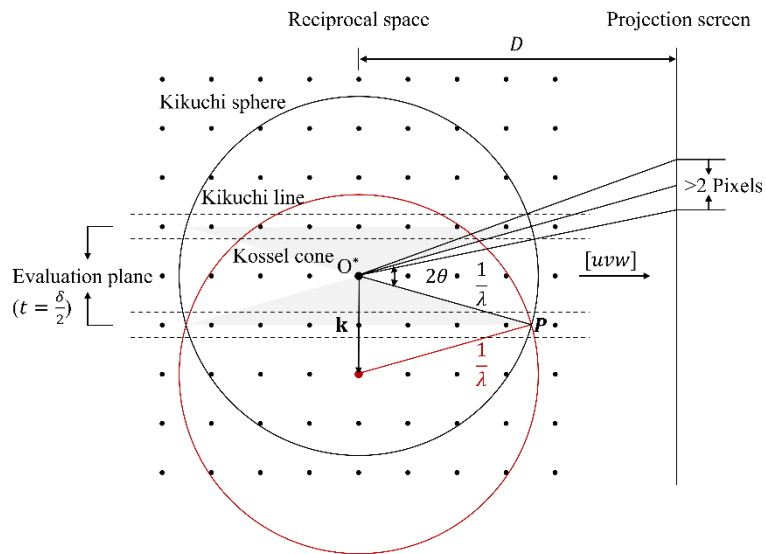


图 3 电子衍射菊池花样产生机理

3.3.3 取样与映射

斑点花样和菊池花样在模拟过程中均涉及到波矢量 \mathbf{k} 的取样和映射，波矢量 \mathbf{k} 取样方案有如下两种：一是直接自定义倒易网格，优势是适用于任意晶体模型，缺陷是需要自行调整合适的倒易网格间距，且计算量随之变化；二是基于晶胞点群的对称性构建取样方案，优势是计算量大大减少，且无需自行输入参数，缺陷是仅适用于完美晶体。

三维倒易阵点和菊池球需映射到二维平面上生成衍射花样，对于斑点花样，仅需将切片空间的倒易阵点直接投影到平行屏幕上即可；对于菊池花样，有两种映射方案，一是如图 3 所示，采用球面投影，以 O^* 为起点，菊池线上的一点为终点建立矢量，延长该矢量到屏幕上，生成投影点，该投影方法需进一步改良保证生成清晰的菊池花样：避免邻近平行菊池线重叠，假设菊池带间距为 δ ， δ 需满足如下公式：

$$\frac{|\mathbf{k}|}{2} - \frac{\delta}{2} < \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{P}}{|\mathbf{k}| \lambda |\mathbf{P}|} < \frac{|\mathbf{k}|}{2} + \frac{\delta}{2} \quad (3.3.19)$$

为保证投影屏幕上的菊池线至少有两个像素点的宽度（避免信号丢失），这要求其分辨率（每英寸像素点个数）足够大：

$$Resolution \geq \frac{4}{D\delta\lambda} \quad (3.3.20)$$

二是，通过修正的 Lambert 映射构建二维正方形或六边形网格和三维球面等面积网格之间的双向映射，假设一半边长为 $L = \sqrt{\pi/2}$ 的 $(2N+1) \times (2N+1)$ 正方形网格上一网格点 (a, b) 与北半球面上一网格点 (x, y, z) 对应（ $(0, 0)$ 与 $(0, 0, 1)$ 对应），两者转换关系如下：

$$(x, y, z) = \begin{cases} \left(\frac{2a}{\pi} \sqrt{\pi - a^2} \cos \frac{b\pi}{4a}, \frac{2a}{\pi} \sqrt{\pi - a^2} \sin \frac{b\pi}{4a}, 1 - \frac{2a^2}{\pi} \right) & 0 < |b| \leq |a| \leq L \\ \left(\frac{2b}{\pi} \sqrt{\pi - b^2} \sin \frac{a\pi}{4b}, \frac{2b}{\pi} \sqrt{\pi - b^2} \cos \frac{a\pi}{4b}, 1 - \frac{2b^2}{\pi} \right) & 0 < |a| \leq |b| \leq L \end{cases} \quad (3.3.21)$$

$$(a, b) = \begin{cases} \text{sign}(x) \sqrt{2(1-z)} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2}, \frac{2}{\sqrt{\pi}} \tan^{-1} \frac{y}{x} \right) & 0 \leq |y| \leq |x| \\ \text{sign}(y) \sqrt{2(1-z)} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \tan^{-1} \frac{x}{y}, \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) & 0 < |x| \leq |y| \end{cases} \quad (3.3.22)$$

假设一边长为 $L = 2\sqrt{\pi}3^{-3/4}$ 的六边形网格上网格点 (a, b) 根据如下规则可划分为六个区域:

$$\begin{aligned} I_0 &= \left\{ (a, b) \in \mathbb{R}^2, 0 \leq a, -\frac{a}{\sqrt{3}} \leq b \leq \frac{a}{\sqrt{3}} \right\} \\ I_1 &= \left\{ (a, b) \in \mathbb{R}^2, 0 \leq a, \frac{a}{\sqrt{3}} \leq b \right\} \\ I_2 &= \left\{ (a, b) \in \mathbb{R}^2, a \leq 0, -\frac{a}{\sqrt{3}} \leq b \right\} \\ I_3 &= \left\{ (a, b) \in \mathbb{R}^2, a \leq 0, \frac{a}{\sqrt{3}} \leq b \leq -\frac{a}{\sqrt{3}} \right\} \\ I_4 &= \left\{ (a, b) \in \mathbb{R}^2, a \leq 0, b \leq \frac{a}{\sqrt{3}} \right\} \\ I_5 &= \left\{ (a, b) \in \mathbb{R}^2, 0 \leq a, b \leq -\frac{a}{\sqrt{3}} \right\} \end{aligned} \quad (3.3.23)$$

并且可映射到圆形网格点 (\tilde{a}, \tilde{b}) (半径 $R = \sqrt{2}$), 两者转换关系如下:

$(a, b) \in I_0 \cup I_3$:

$$(\tilde{a}, \tilde{b}) = 3^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} a \left(\cos \frac{b\pi}{2\sqrt{3}a}, \sin \frac{b\pi}{2\sqrt{3}a} \right)$$

$(a, b) \in I_1 \cup I_4$:

$$(\tilde{a}, \tilde{b}) = \frac{3^{\frac{1}{4}}}{\sqrt{2\pi}} (a + \sqrt{3}b) \left(\sin \frac{2\pi a}{3(a + \sqrt{3}b)}, \cos \frac{2\pi a}{3(a + \sqrt{3}b)} \right)$$

$(a, b) \in I_2 \cup I_5$:

$$(\tilde{a}, \tilde{b}) = \frac{3^{\frac{1}{4}}}{\sqrt{2\pi}}(a - \sqrt{3}b) \left(\sin \frac{2\pi a}{3(a - \sqrt{3}b)}, -\cos \frac{2\pi a}{3(a - \sqrt{3}b)} \right)$$

$$(\tilde{a}, \tilde{b}) \in I_0 \cup I_3:$$

$$(a, b) = 3^{-\frac{1}{4}} \sqrt{\tilde{a}^2 + \tilde{b}^2} \text{sign}(\tilde{a}) \left(\sqrt{\frac{\pi}{2}}, \sqrt{\frac{6}{\pi}} \tan^{-1} \frac{\tilde{b}}{\tilde{a}} \right)$$

$$(\tilde{a}, \tilde{b}) \in I_1 \cup I_4:$$

$$(a, b) = \frac{3^{\frac{1}{4}} \sqrt{\tilde{a}^2 + \tilde{b}^2}}{\sqrt{2\pi}} \text{sign}(\tilde{a}) \left(\sqrt{3} \left(\frac{\pi}{6} - \tan^{-1} \frac{\tilde{b} - \sqrt{3}\tilde{a}}{\tilde{a} + \sqrt{3}\tilde{b}} \right), \frac{\pi}{2} + \tan^{-1} \frac{\tilde{b} - \sqrt{3}\tilde{a}}{\tilde{a} + \sqrt{3}\tilde{b}} \right)$$

$$(\tilde{a}, \tilde{b}) \in I_2 \cup I_5:$$

$$(a, b) = \frac{3^{\frac{1}{4}} \sqrt{\tilde{a}^2 + \tilde{b}^2}}{\sqrt{2\pi}} \text{sign}(\tilde{a}) \left(\sqrt{3} \left(\frac{\pi}{6} + \tan^{-1} \frac{\tilde{b} + \sqrt{3}\tilde{a}}{\tilde{a} - \sqrt{3}\tilde{b}} \right), -\frac{\pi}{2} + \tan^{-1} \frac{\tilde{b} + \sqrt{3}\tilde{a}}{\tilde{a} - \sqrt{3}\tilde{b}} \right) \quad (3.3.24)$$

网格点 (\tilde{a}, \tilde{b}) 与北半球面上一网格点 (x, y, z) 对应（ $(0, 0)$ 与 $(0, 0, 1)$ 对应），两者转换关系如下：

$$(x, y, z) = \left(\frac{a}{2} \sqrt{4 - (\tilde{a}^2 + \tilde{b}^2)}, \frac{b}{2} \sqrt{4 - (\tilde{a}^2 + \tilde{b}^2)}, 1 - \frac{1}{2}(\tilde{a}^2 + \tilde{b}^2) \right) \quad (3.3.25)$$

$$(\tilde{a}, \tilde{b}) = \sqrt{\frac{2}{1+z}}(x, y) \quad (3.3.26)$$

3.4 结构有序分析

描述结构有序程度的常用分析技术有径向分布函数和静态结构因子。径向分布函数 $g_{ij}(r)$ 描述的是在距离 i 原子 r 、厚度 Δr 的球壳内发现 j 原子的概率，与 j 原子在整个模拟体系中均匀分布的概率之比，公式如下：

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{\rho_j} \frac{\sum_i^{N_i} n_{ij}(r)}{N_i V(r)} \quad (3.4.1)$$

$$V(r) = \frac{4}{3}\pi \left(r + \frac{1}{2}\Delta r\right)^3 - \frac{4}{3}\pi \left(r - \frac{1}{2}\Delta r\right)^3 \quad (3.4.2)$$

其中, ρ_j 为单位体积的 j 原子数, $n_{ij}(r)$ 为距离 i 原子 $r - \frac{1}{2}\Delta r$ 到 $r + \frac{1}{2}\Delta r$ 的球壳内的 j 原子数, $V(r)$ 为相应的球壳体积。明显地, $g_{ij}(r)$ 是无量纲的。基于 $g_{ij}(r)$ 曲线分析可得到一系列重要参数: 最近邻原子平均距离, 即第一峰值; 最近邻配位数, 即第一半峰面积的两倍; 等等^[13]。

静态结构因子 $S_{ij}(\mathbf{q})$ 一般公式^[14]如下:

$$S_{ij}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N_i} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \sum_{j=1}^{N_j} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \right\rangle \quad (3.4.3)$$

其中, 波矢 \mathbf{q} 的增量为 $\Delta\mathbf{q} = (2\pi/L_x, 2\pi/L_y, 2\pi/L_z)$, L_x 、 L_y 、 L_z 为受周期性边界条件限制的模拟体系的尺寸, 任何小于 $\Delta\mathbf{q}$ 的波矢是不具有实际物理意义的。

可将 $S_{ij}(\mathbf{q})$ 重新表示为 $S_{ij}(q)$ (q 为 \mathbf{q} 的模), 通过对相同 q 的 $S_{ij}(\mathbf{q})$ 求平均, 可得到 $S_{ij}(q)$ 。 $S_{ij}(q) - 1$ 与径向分布函数 $g_{ij}(r) - 1$ 互为傅里叶转换, 公式如下:

$$S_{ij}(q) - 1 = 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin(qr)}{qr} [g_{ij}(r) - 1] r^2 dr \quad (3.4.4)$$

同样地, 基于 $S_{ij}(q)$ 曲线分析可得到一系列重要信息: 液态金属分类, 根据第二峰位和第一峰位比值, 可将液态金属分为 3 种类型, 大部分的液态金属比值为 1.86, Ga、Sn、Bi 等比值为 1.96, In、Tl 比值为 1.88; Hansen-Verlet 凝固判据, 统计发现, 液态结构因子在熔点附近时, 第一峰值均达到相同高度 (大约 2.8); 等等^[13]。

4 AAVDP 语法和功能

本手册将介绍 AAVDP 基本命令行使用方法, 包括衍射模拟、结构分析等。

AAVDP 通用语法格式和规则如下:

General Syntax:

```
AAVDP <--mode> (inputfile) <-parameter> [value]
```

Description:

在该命令行格式中，`--mode` 代表运行模式标签，采用“--”作为前缀，比如`--xrd`、`--snd`、`--sed`、`--kkd`、`--dkd`、`--rdf`、`--ssf` 等，`inputfile` 代表输入的材料模型文件。`-parameter` 代表对应运行模式需要的参量标签，其格式采用“-”作为前缀，比如`-e`、`-l` 等，`value` 代表具体的参数值，比如：`-e` 指定模型原子类型，`-l` 指定入射波波长 λ 。

4.1 X 射线衍射 (X-ray Diffraction)

Mode: xrd

Syntax:

```
AAVDP --xrd [inputfile] -e [type1] [type2] ... [typeN] -dw [DW1] [DW2] ... [DWN]
```

```
-l [lambda] -2t [min_2theta] [max_2theta] -lp [lorentz_type] -c [c1] [c2] [c3] -
```

```
auto/manu
```

```
AAVDP --xrd [inputfile] -e [type1] [type2] ... [typeN] -dw [DW1] [DW2] ... [DWN]
```

```
-l [lambda] -2t [min_2theta] [max_2theta] -lp [lorentz_type] -c [c1] [c2] [c3] -
```

```
auto/manu -pk [peak_parameter] -D [grain_diameter] -dt [2theta_step]
```

Description:

该模式用于模拟入射 X 射线与晶体样品相互作用产生的衍射现象，要求输入晶体模型文件 `inputfile` (LAMMPS Data 格式)，以两种模式输出同目录下的 `[inputfile_name].xrd` 和相应的 `[inputfile_name].png`：

一是衍射线模式，输出干涉指数、衍射角、衍射强度、归一化衍射强度信息，其中，参量标签-e 和-dw 分别指定晶体模型文件里的 N 个原子类型（共 211 种，包含 H-Cf 多种元素和离子，具体参见 [Atomic form factors \(tugraz.at\)](http://tugraz.at) 网站）和对应的特定温度的德拜-沃勒因子^[7]，前者无默认值，后者默认为 0.0\AA^2 ，即不计算温度因子；-l 指定入射波波长 λ ，默认为 1.54184\AA ；-2t 指定衍射角 2θ 最小值和最大值，用于限制倒易球半径范围，默认为 0° 和 180° ；-lp 指定洛伦兹-偏振因子计算类型，0 表示不计算洛伦兹-偏振因子，1 表示仅计算偏振因子，2 表示计算小晶体的洛伦兹-偏振因子，3 表示计算随机晶粒取向的多晶的洛伦兹-偏振因子，默认类型为 3；-c 用于指定倒易空间内三轴方向上的倒易阵点间距，-auto 表示基于晶体模型三轴尺寸自动计算倒易阵点间距， c_1 、 c_2 、 c_3 是缩放因子，默认为 1.0，-manu 表示手动设置倒易阵点间距， c_1 、 c_2 、 c_3 是倒易阵点间距，默认为 0.1\AA^{-1} 。

二是衍射峰模式，根据衍射角扫描步长输出衍射角、衍射强度和归一化衍射强度，其中，参量标签-pk 指定 pseudo-Voigt 公式混合参数，0 表示纯高斯曲线，1 表示纯洛伦兹曲线；-D 指定晶粒尺寸，默认为 400000\AA ；-dt 指定衍射峰曲线步长，默认为 0.02° 。

4.2 中子衍射（Neutron Diffraction）

Mode: ned

Syntax:

```
AAVDP --ned [inputfile] -e [type1] [type2] ... [typeN] -dw [DW1] [DW2] ... [DWN]
-l [lambda] -2t [min_2theta] [max_2theta] -lp [lorentz_type] -c [c1] [c2] [c3] -
```

auto/manu

AAVDP --ned [inputfile] -e [type1] [type2] ... [typeN] -dw [DW1] [DW2] ... [DWN]

-l [lambda] -2t [min_2theta] [max_2theta] -lp [lorentz_type] -c [c1] [c2] [c3] -

auto/manu -pk [peak_parameter] -D [grain_diameter] -dt [2theta_step]

Description:

该模式用于模拟入射中子束与晶体样品相互作用产生的衍射现象，要求输入晶体模型文件 inputfile（LAMMPS Data 格式），以两种模式输出同目录下的 [inputfile_name].ned 和相应的[inputfile_name].png:

一是衍射线模式，输出干涉指数、衍射角、衍射强度、归一化衍射强度信息，其中，参量标签-e 和-dw 分别指定晶体模型文件里的 N 个原子类型（336 种，包含 H-Cm 多种元素和同位素，具体可参照 [Neutron scattering lengths and cross sections \(nist.gov\)](https://www.nist.gov/pml/scattering/scattering-lengths/cross-sections)网站）和对应的特定温度的德拜-沃勒因子^[7]，前者无默认值，后者默认为 0.0\AA^2 ，即不计算温度因子；-l 指定入射波波长 λ ，默认为 1.54184\AA ；-2t 指定衍射角 2θ 最小值和最大值，用于限制倒易球半径范围，默认为 0° 和 180° ；-lp 指定洛伦兹-偏振因子计算类型，0 表示不计算洛伦兹因子，1 表示仅计算小晶体的洛伦兹因子，2 表示计算随机晶粒取向的多晶的洛伦兹因子，默认类型为 2；-c 用于指定倒易空间内三轴方向上的倒易阵点间距，-auto 表示基于晶体模型三轴尺寸自动计算倒易阵点间距， c_1 、 c_2 、 c_3 是缩放因子，默认为 1.0，-manu 表示手动设置倒易阵点间距， c_1 、 c_2 、 c_3 是倒易阵点间距，默认为 0.1\AA^{-1} 。

二是衍射峰模式，根据衍射角扫描步长输出衍射角、衍射强度和归一化衍射强度，其中，参量标签-pk 指定 pseudo-Voigt 公式混合参数，0 表示纯高斯曲线，1 表示纯洛伦兹曲线；-D 指定晶粒尺寸，默认为 400000\AA ；-dt 指定衍射

峰曲线步长，默认为 0.02° 。

4.3 选区电子衍射 (Selected-area Electron Diffraction)

Mode: sed

Syntax:

```
AAVDP --sed [inputfile] -e [type1] [type2] ... [typeN] -l [lambda] -q [Kmax] -c [c1]
[c2] [c3] -auto/manu -z [u_z] [v_z] [w_z] -x [u_x] [v_x] [w_x] -y [u_y] [v_y] [w_y] -t
[thickness] -thr [intensity_threshold] -vtk
```

```
AAVDP --sed [inputfile] -e [type1] [type2] ... [typeN] -l [lambda] -q [Kmax] -c [c1]
[c2] [c3] -auto/manu -thr [intensity_threshold] -vtk
```

Description:

该模式用于模拟入射电子波与晶体样品相互作用产生的衍射现象。要求输入晶体模型文件 `inputfile` (LAMMPS Data 格式)，以两种模式输出：

一是二维模式，默认输出同目录下的`[inputfile_name].uvw.sed` 和 `[inputfile_name].uvw.png`，其中包含二维衍射矢量、衍射强度、归一化衍射强度。参量标签`-e` 指定晶体模型文件里的 N 个原子类型（共 98 种，包含 H-Cf 多种元素），无默认值；`-l` 指定入射波波长 λ ，默认为 0.0251\AA （等同于加速电压 200kV）；`-q` 指定倒易矢量 \mathbf{K} 最大波矢值 $|\mathbf{K}|_{max}$ ，默认为 1.70\AA^{-1} ($h^2 + k^2 + l^2 < 20$)，该参数用于限制倒易球半径；`-z` 指定二维平面法线方向对应的三维空间晶向指数，即晶带轴，`-x` 和`-y` 分别指定二维平面 x 轴和 y 轴对应的三维空间晶向指数，默认情况下，`-x` 取距离透射斑点最近的衍射斑点晶向指数，`-y` 则根据右手法则计算得到，晶向指数均属于立方晶系；`-t` 指定与预设晶带轴`[uvw]`

垂直的厄瓦尔德球截面厚度 t ，默认为 0.1\AA^{-1} ；**-c** 用于指定倒易空间内三轴方向上的倒易阵点间距：**-auto** 表示基于晶体模型三轴尺寸自动计算倒易阵点间距， c_1 、 c_2 、 c_3 是倒易阵点间距的缩放因子，默认为 1.0；**-manu** 表示手动设置倒易阵点间距， c_1 、 c_2 、 c_3 是倒易阵点间距，默认为 0.1\AA^{-1} ；**-thr** 指定衍射强度阈值，默认为 0.001，表示仅输出大于 0.001 的衍射强度；参量标签**-vtk** 表示是否输出同目录下的 `[inputfile_name].vtk`（要求晶体模型为正交体系），`.vtk` 文件为三维可视化文件，可用 `paraview` 软件可视化和后处理。

二是三维模式，默认输出同目录下的`[inputfile_name].sed`，其中包含三维衍射矢量、衍射强度、归一化衍射强度。

生成的`.vtk` 文件格式如下：

```
# vtk DataFile Version 3.0 [1]文件头

ELECTRON DIFFRACTION INTENSITY DISTRUBUTION [2]标题

ASCII [3]数据类型，ASCII

DATASET STRUCTURED_POINTS [4]数据集类型，结构化点

DIMENSIONS 51 51 51 [5]数据空间尺寸，必须大于 1

ASPECT_RATIO 0.070045 0.070045 0.070045 [6]数据点间距，必须大于 0.0

ORIGIN -1.75112 -1.75112 -1.75112 [7]数据空间原点

POINT_DATA 132651 [8]数据点数目

SCALARS intensity float [9]标量，数据点属性名为 intensity，属性类型为 float

LOOKUP_TABLE default [10]查找表，用于查找数据点的标量属性，数据点无属性默认为-1

-1

...
```

4.4 运动学菊池衍射（Kinematic Kikuchi Diffraction）

Mode: kkd

Syntax:

```
AAVDP --kkd [inputfile] -e [type1] [type2] ... [typeN] -l [lambda] -q [Kmax] -c [c1]
[c2] [c3] -auto/manu
```

```
AAVDP --kkd [restartfile] -z [u] [v] [w] -d [distance] -dpi [resolution] -w [width] -h
[height] -thr [intensity_threshold]
```

```
AAVDP --kkd [restartfile] -d [distance] -dpi [resolution] -w [width] -h [height] -thr
[intensity_threshold]
```

Description:

该模式用于模拟入射电子波与晶体样品相互作用产生的菊池衍射现象，模拟过程分为两步：（1）模拟三维模式下的选区电子衍射，要求输入晶体模型文件 `inputfile`（LAMMPS Data 格式），默认输出存储选区电子衍射信息的中间文件 `[inputfile_name].restart`，包含入射波波长、三维衍射矢量（即 Kossel 锥中心轴）、衍射强度（即菊池线强度）。参量标签 `-e` 指定晶体模型文件里的 N 个原子类型（共 98 种，包含 H-Cf 多种元素），无默认值；`-l` 指定入射波波长 λ ，默认为 0.0251\AA （等同于加速电压 200kV）；`-q` 指定倒易矢量 \mathbf{K} 最大波矢值 $|\mathbf{K}|_{\max}$ ，默认为 1.70\AA^{-1} （ $h^2 + k^2 + l^2 < 20$ ），该参数用于限制倒易球半径；`-z` 指定二维平面法线方向对应的三维空间晶向指数，即晶带轴，`-x` 和 `-y` 分别指定二维平面 x 轴和 y 轴对应的三维空间晶向指数，默认情况下，`-x` 取距离透射斑点最近的衍射斑点晶向指数，`-y` 则根据右手法则计算得到，晶向指数均属于立方晶系；`-t` 指定与预设晶带轴 $[uvw]$ 垂直的厄瓦尔德球截面厚度 t ，默认为 0.1\AA^{-1} ；`-c` 用

于指定倒易空间内三轴方向上的倒易阵点间距：**-auto** 表示基于晶体模型三轴尺寸自动计算倒易阵点间距，**c₁**、**c₂**、**c₃** 是倒易阵点间距的缩放因子，默认为 1.0；**-manu** 表示手动设置倒易阵点间距，**c₁**、**c₂**、**c₃** 是倒易阵点间距，默认为 0.1Å⁻¹；

(2) 构建菊池球面，执行三维-二维菊池球面强度映射，以两种模式输出菊池花样图片：一是二维模式，默认输出[inputfile_name].uvw.png，参量标签-z 指定晶带轴[uvw]，也是入射波方向；-d 指定投影屏幕距离，默认为 3.0 英寸；-dpi 指定投影屏幕分辨率，默认为 300；-w 和-h 投影屏幕宽度和高度，默认为 6.0 英寸和 4.0 英寸；-thr 指定贡献菊池球面的菊池线强度阈值，默认为 0.001，表示仅输出大于 0.001 的衍射强度；二是三维模式，默认输出[inputfile_name].png。

4.5 动力学菊池衍射 (Dynamic Kikuchi Diffraction)

Mode: dkd

Syntax:

```
AAVDP --dkd [inputfile] -e [type1] [type2] ... [typeN] -dw [DW1] [DW2] ... [DWN]
-en [EkeV] -ex [Emin] -z0 [zmax] -dz [zstep] -ne [nume] -np [nump] -d [dmin] -c [c1]
[c2] -rg [c_rg] -sg [c_sg] -w [width] -dpi [resolution]
```

Description:

该模式用于模拟入射电子波与晶体样品相互作用产生的菊池衍射现象，要求输入晶体模型文件 inputfile (LAMMPS Data 格式)，默认输出背散射电子衍射菊池花样图片文件[inputfile_name].uvw.png。模拟分析过程分为三步：(1) 分析输入晶体模型文件的原子、结构、对称性信息，参量标签-e 指定原子类型 (H-Cf)，-dw 指定德拜-沃勒因子^[15]；(2) 获取入射电子束生成的背散射电

子的能量、空间分布，参量标签`-en`和`-ex`分别指定入射电子能量和电子能量最小值，默认为 20.0keV 和 19.0keV，`-z0`和`-dz`分别指定电子入射样品深度最大值和电子入射样品深度步长，默认为 100.0nm 和 1.0nm，`-ne`指定入射电子数量，默认为 20000，`-np`指定能量分布阵列尺寸，默认为 501，要求为奇数；（3）获取最终的背散射电子衍射菊池花样，参量标签`-d`指定面间距最小值，默认为 0.1nm，`-c`指定区分强弱衍射波的 c_1 和 c_2 ，是 r_g 的分区值，`-rg`和`-sg`分别指定 s_g 和 r_g 的截断值， s_g 是沿样品法线方向 \mathbf{e}_z 评估倒易阵点和厄瓦尔德球面的偏差参数， $r_g = k_n |s_g| / |U_g|$ 是评估衍射波强弱的参数，具体详见 3.3.1， r_g 越小，衍射波越强， r_g 小于 c_1 ，为强衍射波， r_g 在 c_1 和 c_2 之间时，为弱衍射波，大于 c_2 时，该衍射波被忽略，默认值为 4.0、8.0、50.0、1.0。参量标签`-w`指定图片宽度，默认为 6 英寸，高度与宽度一致，`-dpi`指定图片分辨率，默认为 300。

4.6 径向分布函数（Radial Distribution Function）

Mode: rdf

Syntax:

```
AAVDP --rdf [inputfile] -r [rmax] -n [nbin] -partial
```

Description:

该模式用于计算径向分布函数，要求输入晶体模型文件 `inputfile`（LAMMPS Data 格式），默认输出可视化数据文件 `[inputfile_name].rdf`，其中包含半径和对应的径向分布函数信息。参量标签`-r`指定径向分布函数径向半径最大值，默认为 5.0Å；`-n`指定径向分布函数半径分区数，默认为 200；`-partial`指定是否计算对径向分布函数。

4.7 静态结构因子 (Static Structure Factor)

Mode: ssf

Syntax:

```
AAVDP --ssf [inputfile] -q [qmax] -n [nbin] -partial
```

Description:

该模式用于计算静态结构因子，要求输入晶体模型文件 `inputfile` (LAMMPS Data 格式)，默认输出可视化数据文件 `[inputfile_name].ssf`，其中包含波矢模和对应的静态结构因子信息。参量标签 `-q` 指定静态结构因子波矢的模的最大值，默认为 5.0\AA ；`-n` 指定静态结构因子波矢的模的分区数，默认为 200；`-partial` 指定是否计算对静态结构因子。

5 应用实例

5.1 NaCl 和 ZnO 晶体 X 射线衍射

这里选取两种典型的晶体材料作为演示，说明 AAVDP 程序的 X 射线衍射分析功能，包括立方 NaCl 和六方 ZnO，衍射分析命令行如下：

```
>>AAVDP --xrd ./examples/NaCl_xrd/NaCl.lmp -e Na Cl -dw 1.72 1.41 -l 1.54056 -  
2t 20.0 90.0 -auto
```

```
>>AAVDP --xrd ./examples/NaCl_xrd/NaCl.lmp -e Na Cl -dw 1.72 1.41 -l 1.54439 -  
2t 20.0 90.0 -auto
```

```
>>AAVDP --xrd ./examples/ZnO_xrd/ZnO.lmp -e Zn O -2t 15.0 75.0 -auto -pk 0.5 -D  
294
```

选取的 NaCl 空间群为 $Fm\bar{3}m$ ，晶格常数为 5.6407\AA ，测试样品为约 $45\mu\text{m}$ 颗粒尺寸的粉末状晶体，测试条件为室温（ 290K ），X 射线为铜靶的 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 射线，衍射角步长为 0.05° 。由于 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 射线波长不同（一般分别为 1.54056\AA 和 1.54439\AA ）， $I - 2\theta$ 易在高角度出现明显双线分离现象，因此最终衍射强度由两者积分强度按照 2:1 计算得到。表 1 给出 NaCl 实验和计算衍射强度的对比情况，可看出 AAVDP 给出与实验基本一致的结果。

表 1 NaCl 实验和计算衍射强度

{hkl}	{111}	{200}	{220}	{311}	{222}	{400}	{331}	{420}	{422}
exp. ^[8]	9.50	100.0	59.57	2.06	17.27	7.05	0.90	17.68	11.18
AAVDP	8.63	100.0	59.74	1.95	17.48	6.97	0.87	16.90	11.42

选取的 ZnO 为六方纤锌矿结构，空间群为 $P6_3mc$ ，由于文献中并未列明晶

格常数，因此选取环境条件同样为室温的六方 ZnO 结构^[16]，晶格常数为 3.2500 Å 和 5.2600 Å，测试样品为约 294nm 晶粒尺寸的纳米晶，X 射线为铜靶的 K α 射线。由于测试条件为室温，温度影响较小，且氧元素室温的德拜-沃勒因子尚未有明确数值，因此，计算的衍射强度并未计入温度影响。如图 4 所示，可看出 AAVDP 给出与实验基本一致的结果，且晶粒尺寸导致衍射峰的宽化。

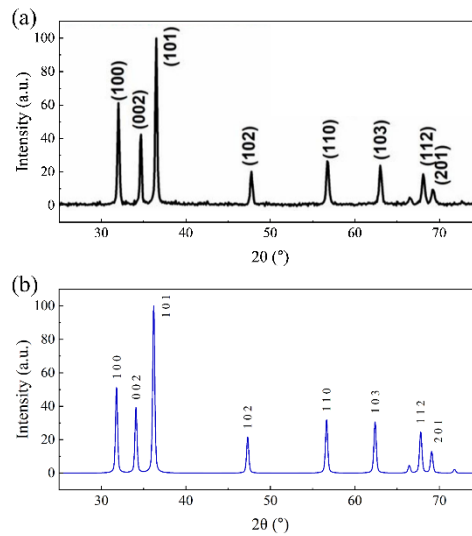


图 4 (a) ZnO 晶体实验 X 射线衍射图谱^[17]； (b) ZnO 晶体计算 X 射线衍射图谱 (AAVDP)

5.2 FeCo 和 LaCrGe₃ 晶体中子衍射

这里选取 FeCo 和 LaCrGe₃ 晶体作为示例，说明 AAVDP 程序的中子衍射分析功能，衍射分析命令行如下：

```
>>AAVDP --xrd ./examples/FeCo_ned/FeCo.lmp -e Fe Co -dw 0.5500 0.5500 -2t 0.0
150.0 -l 1.5400 -auto

>>AAVDP --ned ./examples/FeCo_ned/FeCo.lmp -e Fe Co -dw 0.5500 0.5500 -2t 0.0
150.0 -l 1.5400 -auto
```

```
>>AAVDP --xrd ./examples/FeCo_ned/FeCo_random.lmp -e Fe Co -dw 0.5500
```

```
0.5500 -2t 0.0 150.0 -l 1.5400 -auto -c 10 10 10
```

```
>>AAVDP --ned ./examples/FeCo_ned/FeCo_random.lmp -e Fe Co -dw 0.5500
```

```
0.5500 -2t 0.0 150.0 -l 1.5400 -auto -c 10 10 10
```

```
>>AAVDP --ned ./examples/LaCrGe3_ned/LaCrGe3.lmp -e La Cr Ge -dw 0.7646
```

```
0.1028 0.2458 -2t 10.0 80.0 -l 2.43955 -auto -pk 0.0 -D 500
```

选取的 FeCo 空间群为 $Pm\bar{3}m$ ，晶格常数为 2.8571\AA ，Fe 和 Co 的德拜-沃勒因子均是 0.5500\AA^2 (290K)，X 射线和中子束波长均选择默认值 1.54184\AA ，以比较 X 射线和中子衍射模拟结果。如图 5a 和 5b，每条衍射线对应特定的晶面指数，中子衍射相比 X 射线衍射能识别更多 FeCo 有序合金的晶面，且晶面的区分度更高。为进一步比较两种衍射技术，将 FeCo.lmp 以 $10 \times 10 \times 10$ 扩展，并无序化生成 FeCo_random.lmp，如图 5c 和 5d，由于 Fe、Co 原子序数相近（分别为 26 和 27），X 射线衍射难以区分 FeCo 有序和无序合金，但是中子衍射可以区分 FeCo 有序和无序合金，可看出中子衍射在合金的化学有序研究上的优势。

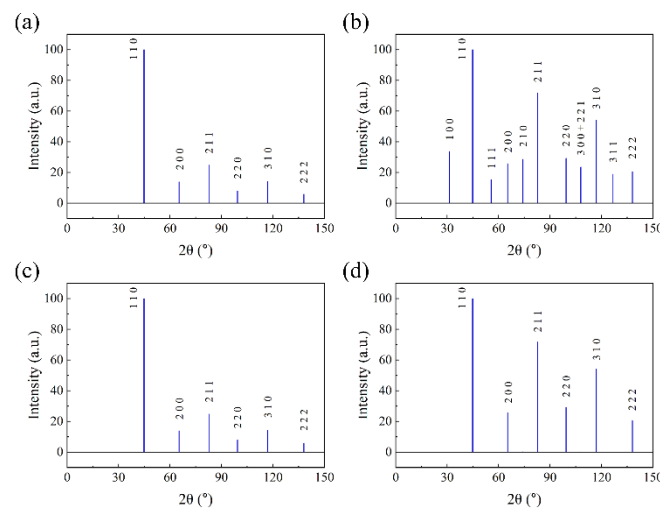


图 5 (a) FeCo 有序合金 X 射线衍射图谱 (AAVDP)；(b) FeCo 有序合金中

子衍射图谱（AAVDP）；（c）FeCo 无序合金 X 射线衍射图谱（AAVDP）；
（d）FeCo 无序合金中子衍射图谱（AAVDP）

选取的 LaCrGe_3 空间群为 $P6_3/mmc$ ，晶格常数为 6.1721\AA 和 5.7421\AA ，测试样品为粉末状晶体，测试条件为低温（120K），中子束波长为 2.43955\AA 。
 LaCrGe_3 的颗粒尺寸未知，但据图 6a 所示，各个晶面指数的衍射峰存在宽化现象，因此考虑选取一定的颗粒尺寸。如图 6 所示，可看出 AAVDP 给出与实验基本一致的结果。

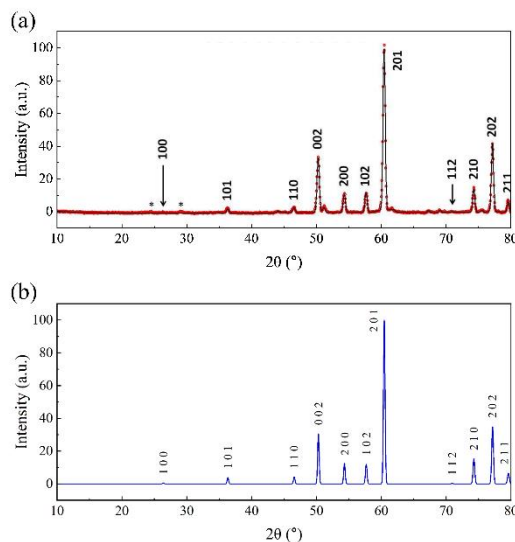


图 6 （a） LaCrGe_3 中子粉末衍射图谱^[18]；（b） LaCrGe_3 晶体中子衍射图谱（AAVDP）

5.3 Ni 和 Fe 和 Zr 和 Al_2O_3 晶体电子衍射

这里选取四种典型的晶体材料作为演示，说明 AAVDP 程序的电子衍射分析功能，包括面心立方 Ni、体心立方 Fe、密排六方 Zr 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，衍射分析命令行如下：

```
>>AAVDP --sed ./examples/Ni_sed/Ni.lmp -e Ni -auto -z 0 1 1 -x 0 1 -l -y 1 0 0
```

```
>>AAVDP --sed ./examples/Fe_sed/Fe.lmp -e Fe -auto -z 0 1 1 -x 0 1 -1 -y -1 0 0
```

```
>>AAVDP --sed ./examples/Zr_sed/Zr_Ort.lmp -e Zr -auto -z 0 0 1 -x 1 0 0 -y 0 1 0
```

```
>>AAVDP --sed ./examples/Al2O3_sed/Al2O3.lmp -e Al O -auto -z 0 0 1
```

```
>>AAVDP --sed ./examples/Al2O3_sed/Al2O3_Ort.lmp -e Al O -auto -z 1 0 0 -x 0 0
```

1

附注：Zr_Ort.lmp 和 Al2O3_Ort.lmp 是分别基于原胞 Zr.lmp 和 Al2O3.lmp 经晶向变换生成的正交体系下的晶胞模型，x、y 和 z 轴对应原胞六方晶系下的晶向指数[210]、[010]和[001]。

选取 Ni 晶格常数为 3.5200Å，Fe 晶格常数为 2.8553Å，Zr 晶格常数为 3.2320Å和 5.1820Å。图 7 给出了面心立方 Ni 晶带轴[011]、体心立方 Fe 晶带轴[011]、密排六方 Zr 晶带轴[0001]的模拟电子衍射斑点花样，通过标定和测量，AAVDP 能够分别给出与面心立方、体心立方、密排六方晶体标准衍射花样完全一致的结果。

α -Al₂O₃ 俗称刚玉，空间群为R $\bar{3}c$ ，晶格常数为 4.7589 Å和 12.9910Å，图 8 给出了 α -Al₂O₃ 的模拟衍射花样并对比了两种晶带轴[0001]和[10 $\bar{1}$ 0]情况下的模拟和实验结果，可以发现：晶带轴[0001]的衍射花样基本一致；晶带轴[10 $\bar{1}$ 0]衍射斑点存在缺失，该衍射斑强度较小，可能是由于二次衍射导致的，需要由动力学理论描述。

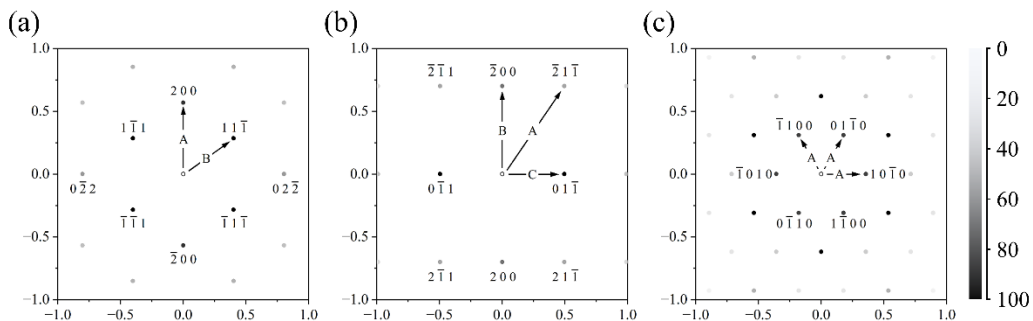


图 7 (a) Ni 晶体电子衍射花样，晶带轴为 $[011]$ ， $A/B=1.155$ (AAVDP)，A 与 B 之间夹角为 35.26° ；(b) Fe 晶体电子衍射花样，晶带轴为 $[011]$ ， $A/C=1.732$ ， $B/C=1.414$ (AAVDP)，A 与 B 之间夹角为 35.26° ，A 与 C 之间夹角为 54.74° ；(c) Zr 晶体电子衍射花样，晶带轴为 $[0001]$ (AAVDP)

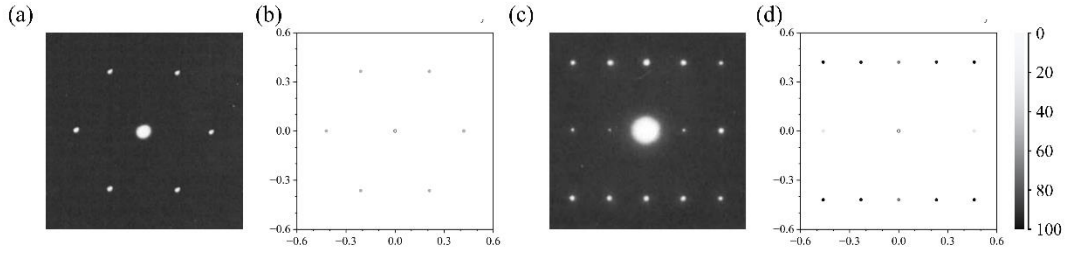


图 8 (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 电子衍射花样，晶带轴为 $[0001]$ ^[19] (实验)；(b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 模拟电子衍射花样，晶带轴为 $[0001]$ (AAVDP)；(c) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 电子衍射花样，晶带轴为 $[10\bar{1}0]$ ^[19] (实验)；(d) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 模拟电子衍射花样，晶带轴为 $[10\bar{1}0]$ (AAVDP)。

这里选取 $\text{Ni}\{111\}\langle 112\rangle$ 和 $\text{Fe}\{112\}\langle 111\rangle$ 孪晶模型作为演示，说明 AAVDP 程序的孪晶电子衍射分析功能以及孪晶衍射斑点花样特点，衍射分析命令行如下：

```
>>AAVDP --sed ./examples/Ni_twin_sed/Ni_twin.lmp -e Ni -auto -z 0 1 0 -x 0 0 1 -
thr 10
```

```
>>AAVDP --sed ./examples/Fe_twin_sed/Fe_twin.lmp -e Fe -auto -z 0 1 0 -x 0 0 1 -
thr 1
```

附注：Ni_twin.lmp 和 Fe_twin.lmp 构建分别需要原胞 Ni.lmp 和 Fe.lmp 经晶向变换（分别是 $x\text{-}[11\bar{2}]$ 、 $y\text{-}[1\bar{1}0]$ 、 $z\text{-}[111]$ 和 $x\text{-}[11\bar{1}]$ 、 $y\text{-}[1\bar{1}0]$ 、 $z\text{-}[112]$ ，x 轴为孪生方向，z 轴为孪生面法线）、扩包（分别是 $1 \times 1 \times 6$ 和 $1 \times 1 \times 3$ ）、孪生面镜面对称生成。

孪晶衍射斑点花样实际上是由基体衍射斑点花样和绕晶带轴旋转 180° 后的基体衍射斑点花样重叠而成，因此，孪晶衍射斑点花样沿孪生面对应的倒易矢量对称。如图 9 所示， $\text{Ni}\{111\}<112>$ 孪晶衍射斑点花样是由基体晶带轴为 $[1\bar{1}0]$ 的衍射斑点花样和绕晶带轴 $[1\bar{1}0]$ 旋转 180° 后的斑点花样重叠而成，沿孪生面 (111) 对称； $\text{Fe}\{112\}<111>$ 孪晶衍射斑点花样是由基体晶带轴为 $[1\bar{1}0]$ 的衍射斑点花样和绕晶带轴 $[1\bar{1}0]$ 旋转 180° 后的斑点花样重叠而成，沿孪生面 (112) 对称，与标准衍射花样基本一致^[20]。

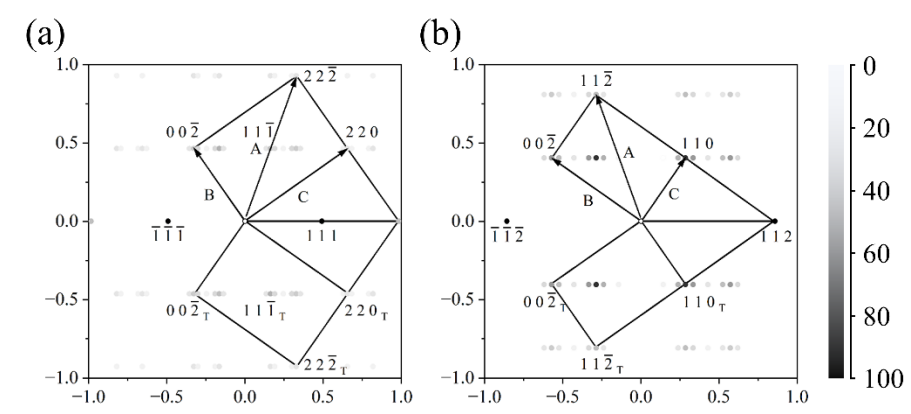


图 9 (a) $\text{Ni}\{111\}<112>$ 孪晶电子衍射花样，晶带轴为 $[1\bar{1}0]$ ， $A = 2\sqrt{3}/a_{\text{Ni}}$ ， $B = 2/a_{\text{Ni}}$ ， $C = 2\sqrt{2}/a_{\text{Ni}}$ (AAVDP)；(b) $\text{Fe}\{112\}<111>$ 孪晶电子衍射花样，晶带轴为 $[1\bar{1}0]$ ， $A = \sqrt{6}/a_{\text{Fe}}$ ， $B = 2/a_{\text{Fe}}$ ， $C = \sqrt{2}/a_{\text{Fe}}$ (AAVDP)。

5.4 Ni 和 Fe 和 Zr 晶体运动学菊池衍射

这里选取三种典型的晶体材料作为演示，说明 AAVDP 程序的运动学菊池衍射分析功能，包括面心立方 Ni、体心立方 Fe、密排六方 Zr，衍射分析命令行如下。

```
>>AAVDP --kkd ./examples/Ni_kkd/Ni.lmp -e Ni -auto
```

```
>>AAVDP --kkd ./examples/Ni_kkd/Ni.restart -z 0 1 1 -d 3.0 -w 1.5 -h 1.5 -dpi 600
```

```
>>AAVDP --kkd ./examples/Fe_kkd/Fe.lmp -e Fe -auto
```

```
>>AAVDP --kkd ./examples/Fe_kkd/Fe.restart -z 0 1 1 -d 3.0 -w 1.5 -h 1.5 -dpi 600
```

```
>>AAVDP --kkd ./examples/Zr_kkd/Zr.lmp -e Zr -auto
```

```
>>AAVDP --kkd ./examples/Zr_kkd/Zr.restart -z 0 0 1 -d 3.0 -w 1.5 -h 1.5 -dpi 600
```

菊池花样上每条菊池线对应一满足衍射条件的晶面，因此，菊池线的交点（菊池极）是对应两个晶面的相交线（晶带轴），菊池线的夹角是对应两个晶面的夹角，菊池带的间距是晶面间距的倒数的两倍，菊池线的强度对应晶面的衍射强度。如图 10 所示，经标定和测量，AAVDP 能够给出与标准衍射花样^[21]完全一致的结果。

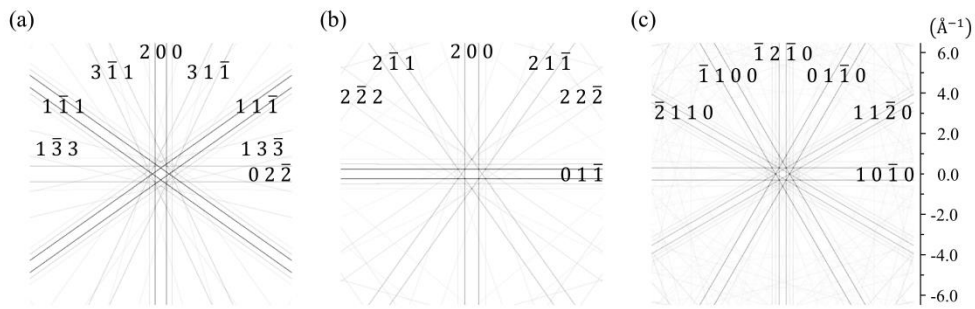


图 10 (a) Ni 模拟电子菊池花样，晶带轴为[011]（AAVDP）；（b）Fe 模拟电子菊池花样，晶带轴为[011]（AAVDP）；（c）Zr 模拟电子菊池花样，晶带轴为[0001]（AAVDP）

为了揭示缺陷结构对菊池花样的影响，下面以嵌入位错环的 Ni 晶体模型为例：

```
>>AAVDP --kkd ./examples/Ni_loop/Ni_5x25x10.lmp -e Ni -auto
```

```
>>AAVDP --kkd ./examples/Ni_loop/Ni_5x25x10.restart -z 1 0 0 -d 3.0 -w 1.5 -h 1.5  
-dpi 600
```

```
>>AAVDP --kkd ./examples/Ni_loop/Ni_5x25x10.restart -z 0 1 0 -d 3.0 -w 1.5 -h 1.5
```



```
-dpi 600
```

```
>>AAVDP --kkd ./examples/Ni_loop/Ni_5x25x10.restart -z 0 0 1 -d 3.0 -w 1.5 -h 1.5
```

```
-dpi 600
```

```
>>AAVDP --kkd ./examples/Ni_loop/Ni_loop.lmp -e Ni -auto
```

```
>>AAVDP --kkd ./examples/Ni_loop/Ni_loop.restart -z 1 0 0 -d 3.0 -w 1.5 -h 1.5 -dpi
```

```
600 -thr 10
```

```
>>AAVDP --kkd ./examples/Ni_loop/Ni_loop.restart -z 0 1 0 -d 3.0 -w 1.5 -h 1.5 -dpi
```

```
600 -thr 10
```

```
>>AAVDP --kkd ./examples/Ni_loop/Ni_loop.restart -z 0 0 1 -d 3.0 -w 1.5 -h 1.5 -dpi
```

```
600 -thr 10
```

附注：Ni_loop.lmp 构建需要原胞 Ni.lmp 经晶向变换（x-[11 $\bar{2}$]、y-[1 $\bar{1}$ 0]、z-[111]）、扩包 $5 \times 25 \times 10$ 后生成 Ni_5x25x10.lmp，在 Ni_5x25x10.lmp 中心插入伯氏矢量为(0.0,2.489,0.0)（即 $\frac{1}{2}(111)[1\bar{1}0]$ ）、法线方向为 x 轴、半径为 20\AA 的位错环生成 Ni_loop.lmp，设置泊松比为 0.33。

如图 11 所示，由于位错环为全位错且在滑移面(111)上，晶带轴[11 $\bar{2}$]的菊池花样仅(111)晶面菊池带不受影响，其余菊池带消失；晶带轴[1 $\bar{1}$ 0]的菊池花样仅(11 $\bar{3}$)晶面菊池带强度削弱，可能是由于(11 $\bar{3}$)与(11 $\bar{2}$)最为接近，而(11 $\bar{2}$)晶面指数不满足面心立方衍射条件；晶带轴[111]的菊池花样除了基体的菊池花样，还叠加了一套相似的晶带轴[111]的菊池花样，该套菊池花样原本(2 $\bar{2}$ 0)菊池带位置附近出现了新的菊池带，原本(20 $\bar{2}$)和(02 $\bar{2}$)菊池带位置出现间距减小的菊池带。

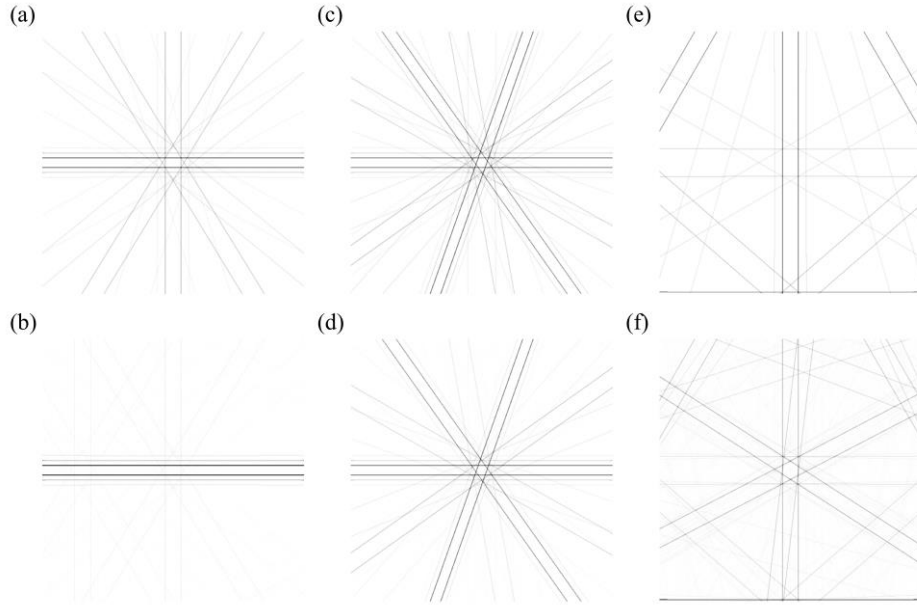


图 11 (a) Ni 晶体模型模拟电子菊池花样，晶带轴为 $[11\bar{2}]$ (x 轴) (AAVDP)；(b) Ni 位错环模型模拟电子菊池花样，晶带轴为 $[11\bar{2}]$ (x 轴) (AAVDP)；(c) Ni 晶体模型模拟电子菊池花样，晶带轴为 $[1\bar{1}0]$ (y 轴) (AAVDP)；(d) Ni 位错环模型模拟电子菊池花样，晶带轴为 $[1\bar{1}0]$ (y 轴) (AAVDP)；(e) Ni 晶体模型模拟电子菊池花样，晶带轴为 $[111]$ (z 轴) (AAVDP)；(f) Ni 位错环模型模拟电子菊池花样，晶带轴为 $[111]$ (z 轴) (AAVDP)；

5.5 Ni 和 Fe 和 Zr 晶体动力学菊池衍射

这里选取三种典型的晶体材料作为演示，说明 AAVDP 程序的动力学菊池衍射分析功能，包括面心立方 Ni、体心立方 Fe、密排六方 Zr，衍射分析命令行如下。

```
>>AAVDP --dkd ./examples/Ni_dkd/Ni.lmp -e Ni -dw 0.0035
```

```
>>AAVDP --dkd ./examples/Fe_dkd/Fe.lmp -e Fe -dw 0.0032
```

```
>>AAVDP --dkd ./examples/Zr_dkd/Zr.lmp -e Zr -dw 0.0056
```

图 12 给出了相应的菊池花样对比情况，可以看出，AAVDP 能够给出与 EMSOFT 基本一致的结果。由于是菊池球的全局映射，菊池花样上有各个晶带轴的菊池花样类型。如图 12b 所示，红圈内为晶带轴[001]的菊池极类型，蓝圈内为晶带轴[011]的菊池极类型，绿圈内为晶带轴[111]的菊池极类型，图 12d 和 12f 类似，可对照标准投影图找出对应晶带轴位置。

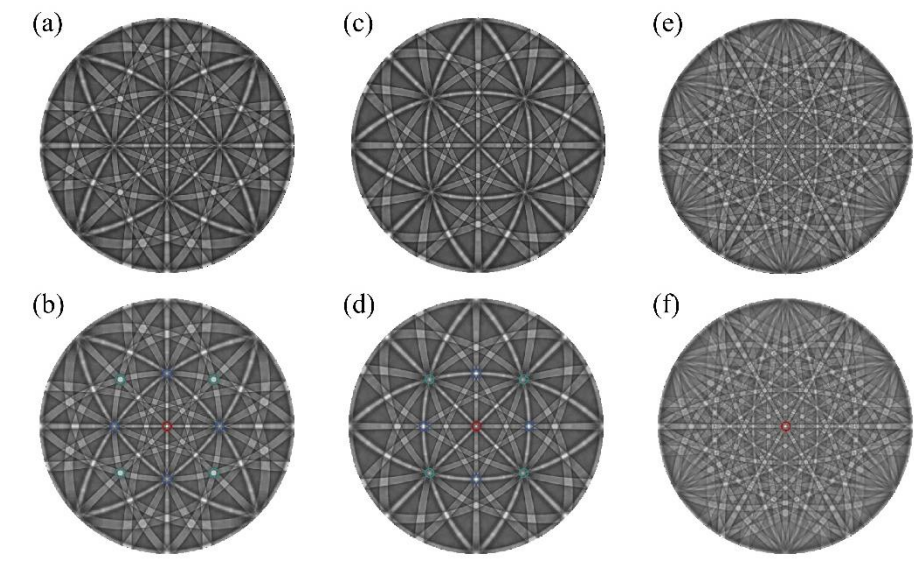


图 12 (a) Ni 模拟电子菊池花样^[2] (EMSOFT)；(b) Ni 模拟电子菊池花样 (AAVDP)；(c) Fe 模拟电子菊池花样^[2] (EMSOFT)；(d) Fe 模拟电子菊池花样 (AAVDP)；(e) Zr 模拟电子菊池花样^[2] (EMSOFT)；(f) Zr 模拟电子菊池花样 (AAVDP)

5.6 Cu-Zr 熔液径向分布函数

这里选取 Cu-Zr 熔液作为演示，说明 AAVDP 程序的径向分布函数分析功能，函数分析命令行如下。

```
>>AAVDP --rdf ./examples/CuZr_rdf/Cu50Zr50.liquid.lammps -r 10.0 -n 100 -partial
```

图 11 给出了相应的径向分布函数对比情况，可以看出，AAVDP 能够给出基本一致的结果。由于液体具有近程有序、长程无序的特点，因此，Cu-Zr 熔液的径向分布函数在近距离出现一个明显的峰，在远距离趋于平均分布。径向分布函数的第一个峰的位置对应 A-B 之间的最可几距离，高度和尖锐程度对应 A-B 之间的结构有序度，如图 13 所示，最可几距离的排序是 Zr-Zr > Cu-Zr > Cu-Cu，结构有序度的排序是 Cu-Zr 明显大于 Cu-Cu 和 Zr-Zr。

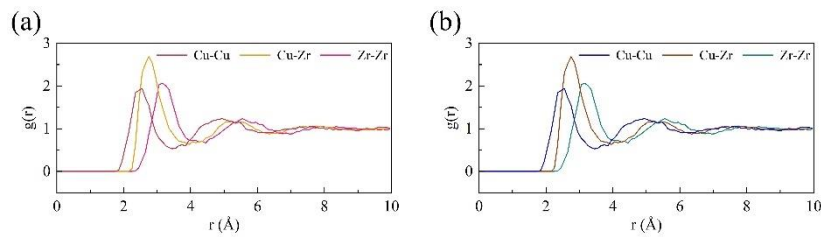


图 13 (a) Cu-Zr 熔液径向分布函数^[22] (OVITO)；(b) Cu-Zr 熔液径向分布函数 (AAVDP)；

5.7 Cu-Zr 熔液静态结构因子

这里选取 Cu-Zr 非晶作为演示，说明 AAVDP 程序的静态结构因子分析功能，函数分析命令行如下。

```
>>AAVDP --ssf ./examples/CuZr_ssf/Cu50Zr50.liquid.lammps -q 10.0 -n 100 -partial
```

图 14 给出了相应的静态结构因子对比情况，可以看出，AAVDP 能够给出基本一致的结果。由于非晶具有近程有序、长程无序的特点，因此，Cu-Zr 非晶的径向分布函数在近距离出现一个明显的峰，在远距离趋于平均分布。另外，Cu-Cu 相比 Cu-Zr 和 Zr-Zr 出现了明显的预峰特征，说明 Cu-Cu 有明显的中程序结构特征。

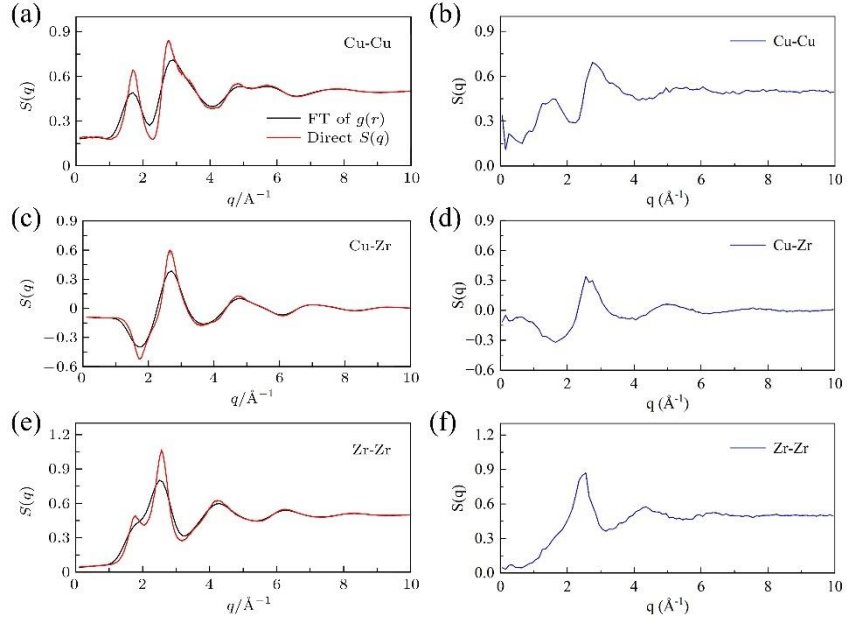


图 14 (a) Cu-Zr 熔液 Cu-Cu 静态结构因子^[14] (武振伟、汪卫华等人)； (b) Cu-Zr 熔液 Cu-Cu 静态结构因子； (c) Cu-Zr 熔液 Cu-Zr 静态结构因子^[14] (武振伟、汪卫华等人)； (d) Cu-Zr 熔液 Cu-Zr 静态结构因子； (e) Cu-Zr 熔液 Zr-Zr 静态结构因子^[14] (武振伟、汪卫华等人)； (f) Cu-Zr 熔液 Zr-Zr 静态结构因子；

参考文献

- [1] Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics[J]. Journal of Computational Physics, 1995, 117(1): 1–19.
- [2] Singh S, Ram F, Graef M D. EMsoft: open source software for electron diffraction/image simulations[J]. Microscopy and Microanalysis, 2017, 23(S1): 212–213.
- [3] Liu Z R, Yao B N, Zhang R F. SPaMD studio: An integrated platform for atomistic modeling, simulation, analysis, and visualization[J]. COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE, Amsterdam: Elsevier, 2022, 210: 111027.
- [4] Coleman S P, Spearot D E, Capolungo L. Virtual diffraction analysis of Ni [0 1 0] symmetric tilt grain boundaries[J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, IOP Publishing, 2013, 21(5): 055020.
- [5] Brown P J, Fox A G, Maslen E N, O’Keefe M A, Willis B T M. Intensity of diffracted intensities[J]. urn:isbn:978-1-4020-1900-5, International Union of Crystallography, 2006, C: 554–595.
- [6] Doyle P A, Turner P S. Relativistic Hartree–Fock X-ray and electron scattering factors[J]. Acta Crystallographica Section A, 1968, 24(3): 390–397.
- [7] Peng L-M, Ren G, Dudarev S L, Whelan M J. Debye–Waller Factors and Absorptive Scattering Factors of Elemental Crystals[J]. Acta Crystallographica Section A, 1996, 52(3): 456–470.
- [8] Graef M, McHenry M. Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry[A]. 2004.

- [9] Sears V F. Neutron scattering lengths and cross sections[J]. Neutron News, Taylor & Francis, 1992, 3(3): 26–37.
- [10] Colliex C, Cowley J M, Dudarev S L, Fink M, Gjønnnes J, Hilderbrandt R, Howie A, Lynch D F, Peng L M, Ren G, Ross A W, Smith V H J, Spence J C H, Steeds J W, Wang J, Whelan M J, Zvyagin B B. Electron diffraction[J]. urn:isbn:978-1-4020-1900-5, International Union of Crystallography, 2006, C: 259–429.
- [11] Peng L-M, Ren G, Dudarev S L, Whelan M J. Robust Parameterization of Elastic and Absorptive Electron Atomic Scattering Factors[J]. Acta Crystallographica Section A, 1996, 52(2): 257–276.
- [12] Weickenmeier A, Kohl H. Computation of absorptive form factors for high-energy electron diffraction[J]. Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography, 1991, 47(5): 590–597.
- [13] 张世良, 威力, 高伟, 冯士东, 刘日平. 分子模拟中常用的结构分析与表征方法综述[J]. 燕山大学学报, 2015, 39(3): 213–220.
- [14] 武振伟, 汪卫华. 非晶态物质原子局域连接度与弛豫动力学[J]. 物理学报, 2020, 69(6): 206–221.
- [15] Peng L-M, Ren G, Dudarev S L, Whelan M J. Debye–Waller Factors and Absorptive Scattering Factors of Elemental Crystals[J]. Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography, 1996, 52(3): 456–470.
- [16] Akyol M, Ekicibil A, Fırat T, Kıymaç K. The Structural and Magnetic Properties of $\text{Zn}_{0.8-4x}\text{Dy}_x\text{O}_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.10$) Compounds Prepared by Solid-State Reactions[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2013, 26(7): 2439–2445.

- [17] Angelin M D, Rajkumar S, Merlin J P, Xavier A R, Franklin M, Ravichandran A T. Electrochemical investigation of Zr-doped ZnO nanostructured electrode material for high-performance supercapacitor[J]. *Ionics*, 2020, 26(11): 5757–5772.
- [18] Cadogan J M, Lemoine P, Slater B R, Mar A, Avdeev M. Neutron Diffraction Study of the Hexagonal Perovskite-Type Compound LaCrGe_3 [J]. *Solid State Phenomena*, Trans Tech Publications Ltd, 2013, 194: 71–74.
- [19] Lee W E, Lagerlof K P D. Structural and electron diffraction data for sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)[J]. *Journal of Electron Microscopy Technique*, 1985, 2(3): 247–258.
- [20] 张栩瑞, 陈亮维, 叶成, 鲍瑞, 虞澜, 刘斌. 立方晶系孪晶的电子衍射花样特征[J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 48(6): 25–29.
- [21] 杨成超, 陈亮维, 骆婉君, 梁琦, 宋宏远, 刘斌, 虞澜. 电子背散衍射花样的数学特征[J]. *人工晶体学报*, 2022, 51(8): 1437–1444.
- [22] Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool[J]. *MODELLING AND SIMULATION IN MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*, 2010, 18(1).