

1.4 晶体结构的实验测定

X 射线谱：晶体的“照片”

晶体衍射的几何理论

光斑亮度：影响衍射强度的因素

实验方法

中子衍射和电子衍射

原子位置的直接观测

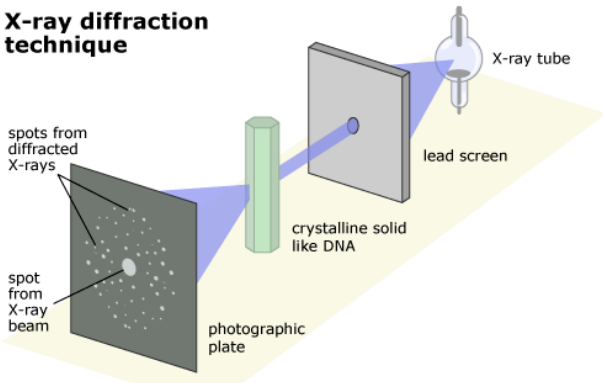
X 射线谱：晶体的“照片”

- 很难直接获得晶体的照片（即晶体中原子/分子在实空间的位置）
 - 粒子间距太小 $\sim \text{\AA}$
只能用波长 \leq 粒子间距的波来探测：X 射线、电子波、中子波…
小孔成像条件：波长 $\lambda \ll$ 孔大小 \ll 观察对象
 - 无合适的 X 光透镜
无法汇聚光线
 - 扫描隧道显微镜可以直接观测晶体表面的原子分布，但是无法观测晶体内部结构
- 可以利用衍射现象获得晶体在倒易空间上的“照片”
晶体内部结构的观测主要还是依靠衍射现象，包括 X 射线衍射，中子衍射和电子衍射。这三种方法原理相同，都是利用衍射现象先获得晶体在倒易空间上的信息，然后再进一步获得实空间信息。这三者各有所长，经常互相配合使用。

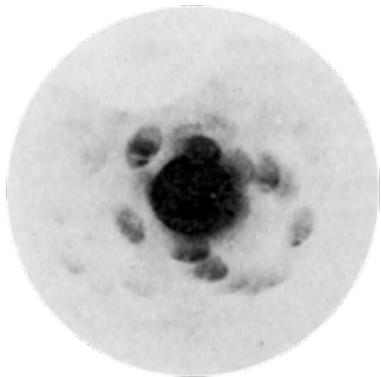
X 射线衍射实验

- X 射线经过有孔的铅板，只留下某个方向的光线通过 \Rightarrow 所有入射光的波矢 \mathbf{k} 具有相同方向。
- 如果不受晶体散射的话，透射波波矢保持 \mathbf{k} ，和入射波同向。只在正向留下光斑。
- 受到晶体散射，出射波的方向发生改变，在 \mathbf{k} 之外的某些特定方向上也有光线，会在感光片上留下光斑。这就是晶体的“照片”。

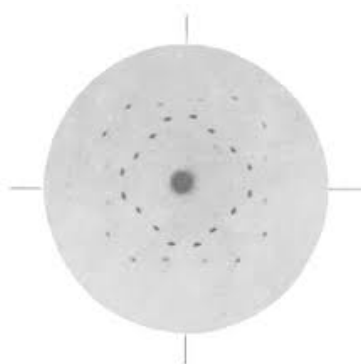
X-ray diffraction technique



X-ray



第一幅 X 衍射图



闪锌矿的 X 衍射图

X 射线衍射实验

- 不发光物体的普通照片主要依靠可见光在物体表面的反射形成的。形成的图片是物体表面实空间图像在底片上的投影。
- X 射线衍射图是由晶体对 X 射线的衍射导致的。形成的图片是晶体倒空间中的图像在底片上的投影。
- 晶体对 X 射线的这种衍射和光栅对可见光的衍射的现象和原理很相似。

当一束 X 射线照射到晶体上时，首先被电子所散射，每个电子都是一个新的辐射源，向空间辐射出与入射波相同频率的电磁波，可以认为一个原子系统的所有电子都近似地从原子中心发出散射波，所以晶体的 X 射线衍射就是晶体中处在不同位置上的原子向外辐射的电磁波相位不同、相互干涉的结果，是晶体原子的有序排列，使某些方向上散射波始终互相叠加、某些方向上的散射波始终相互抵消，而产生衍射线。因此每种晶体的衍射花样都反映出晶体内部原子分布的规律。

X 射线谱：晶体的“照片”

☞ (黑白) 照片：光斑位置和强度 (大小)

- 光斑位置：主要由 Bravais 点阵决定
- 光斑强度：主要由晶胞内容决定

这部分内容我们先介绍决定光斑位置的因素，然后讲影响光斑强度的因素

☞ 正问题：已知结构 \Rightarrow X 射线衍射谱
简单，上课内容

- Bragg 几何光学法
- Laue 散射法

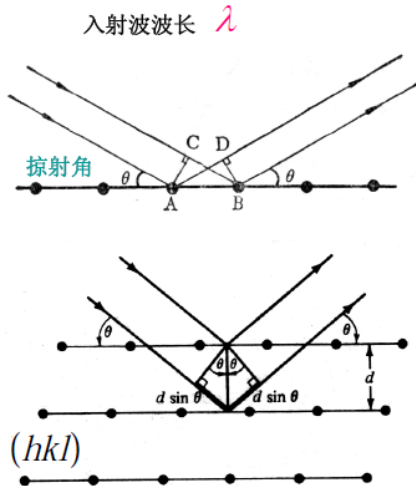
☞ 逆问题：从 X 射线衍射谱 \Rightarrow 结构
复杂，研究课题

晶体衍射的几何理论：衍射光斑的位置

Bragg 把晶体对 X 光的衍射当作原子平面的反射：Bragg 发现入射光斑是圆形，但衍射光斑为椭圆，并且偏心率随衍射角度变化而变化，正如被镜面反射一样 \Rightarrow 利用光学反射理论来解释衍射图案。

- 波长为 λ 的 X 光入射到单晶，同一个平面内所有散射波光程相同，相位相同，相干增强。
 - 不同原子平面散射波光程不同，相位不同。一般情况下，不同平面反射光相干相消，不会在反射方向上产生光斑。
- 当相邻平面光程差为 $n\lambda$ 时，所有平面反射光相位相差都是 2π 整数倍，因此也是相干增强，可以产生光斑。

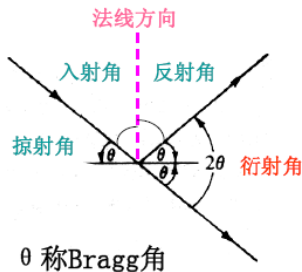
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$



Bragg 方程

Bragg 方程: $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$

- 产生衍射极限条件: $\lambda \leq 2d$
常用 X 射线波长 $\lambda \sim 0.5 - 2.5\text{\AA}$
 - $n = 1, 2, \dots$ 为衍射级数
 - 为了应用中的方便, 经常把公式中的 n 隐含在 d 中得到简化的 Bragg 方程: $2d_{HKL} \sin \theta = \lambda$
(HKL) = (nh, nk, nl)。
- ☞ 把 (hkl) 晶面的 n 级反射看成是与 (hkl) 晶面平行、面间距为 $d_{HKL} = d_{hkl}/n$ 的 (HKL) 晶面的 1 级反射。



Bragg 方程

- Bragg 方程并不是基于一个严格的理论，但因为简单而且正确地反映了衍射斑点的方向，因此然后被广泛使用。
- 发生衍射的 Bragg 条件清楚地反映了衍射方向与晶体结构之间的关系。
- 对于 X 射线，每个晶面只能反射入射辐射的 10^{-3} – 10^{-5} 部分，因而对于一个理想晶体，会有来自 10^3 - 10^5 个晶面的原子对形成 Bragg 反射束有贡献。
- 但衍射的实质是晶体中各原子散射波之间相互干涉的结果，只是由于衍射线的方向恰好和原子面对入射波的反射方向相同，才得以使用 Bragg 条件，不能因此混淆平面反射和晶体衍射之间的本质区别。
- 一个晶体里可能有多个晶面同时满足 Bragg 条件，因此可以有多个衍射光斑。

衍射花样和晶体结构的关系

入射波长： λ ，出射： (HKL) 方向，

格子系 Bragg 条件

立方 $\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2)$

正方 $\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{H^2+K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \right)$

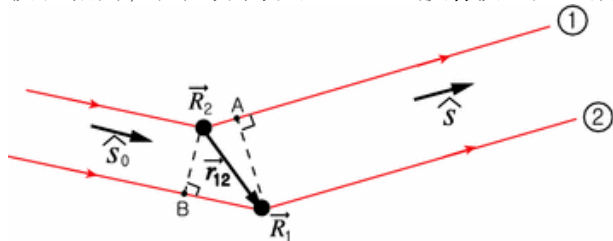
长方 $\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2} \right)$

六方 $\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{4}{3} \frac{H^2+KH+K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \right)$

- 衍射花样由 Bravais 格子决定，不同格子系或者相同格子系但晶胞大小不同的晶体具有不同的衍射花样。
- 衍射花样不反映晶胞内部结构，例如原胞内原子种类、位置和数量 这些信 息体现于衍射光斑强度 / 大小

衍射条件的 Laue 解释

假设每个原胞只有一个原子，处在格点 \mathbf{R}_n 上。入射的 X 射线碰到原子，发生弹性散射 (Thomson 散射)，出射波波长和入射波波长相同，但是方向改变。这些散射波叠加之后形成总散射波。



- 入射波波矢: $\mathbf{k}_i = k\hat{\mathbf{S}}_i = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{\mathbf{S}}_0$, 出射波波矢: $\mathbf{k}_f = k\hat{\mathbf{S}} = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{\mathbf{S}}$
- \mathbf{R}_1 和 \mathbf{R}_2 两个原子散射波光程差:

$$\begin{aligned}\Delta_{12} &= (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1)\hat{\mathbf{S}}_0 - (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1) \cdot \hat{\mathbf{S}} = \mathbf{r}_{12} \cdot (\hat{\mathbf{S}}_0 - \hat{\mathbf{S}}) \\ &= \frac{\mathbf{R}_n}{k} (k\hat{\mathbf{S}}_0 - k\hat{\mathbf{S}}) = \frac{\lambda}{2\pi} \mathbf{R}_n \cdot (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)\end{aligned}$$

☞ 两个原子相对位置为 Bravais 格式

衍射条件的 Laue 解释

- Laue 方程：当这些光程差为 $n\lambda$ 时，相位相差 $2n\pi$ ，散射波相干增强，发生衍射极大

$$n\lambda = \Delta_{12} = \frac{\lambda}{2\pi} \mathbf{R}_n \cdot (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)$$

$$2\pi n = \mathbf{R}_n \cdot (\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \Rightarrow \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f = \mathbf{G}_{HKL}$$

- ☞ 当入射波矢和散射波矢相差一个倒格矢矢量时将发生衍射极大。

- Laue 条件的另一表述：

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{G}_{HKL} \Leftrightarrow \mathbf{k}_f \cdot \mathbf{k}_f = (\mathbf{k}_i - \mathbf{G}_{HKL}) \cdot (\mathbf{k}_i - \mathbf{G}_{HKL})$$

$$k^2 = k^2 - 2 \cdot \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{G}_{HKL} + \mathbf{G}_{HKL}^2$$

$$\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{G}_{HKL} = \frac{\mathbf{G}_{HKL}^2}{2}$$

⇒ 入射波的波矢位于布里渊区边界

从 Laue 方程推导 Bragg 方程

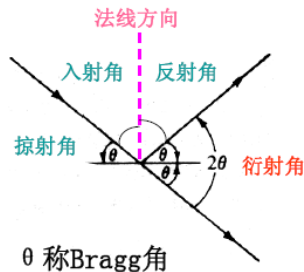
$$\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f = \mathbf{G}_{HKL} \Rightarrow G_{HKL} = 2k \sin \theta$$

$$G_{HKL} = nG_0 = n \frac{2\pi}{d}$$

$$\frac{n2\pi}{d} = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

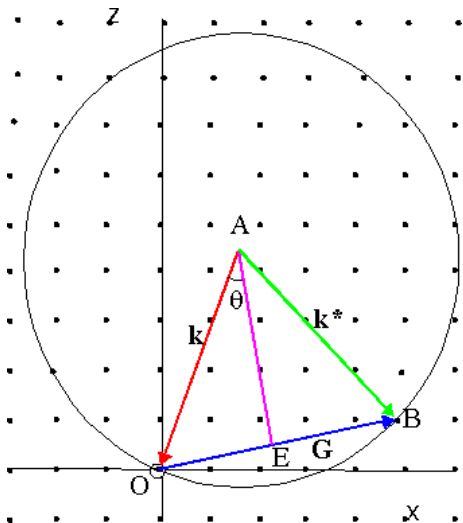
Bragg 条件



Ewald 球面

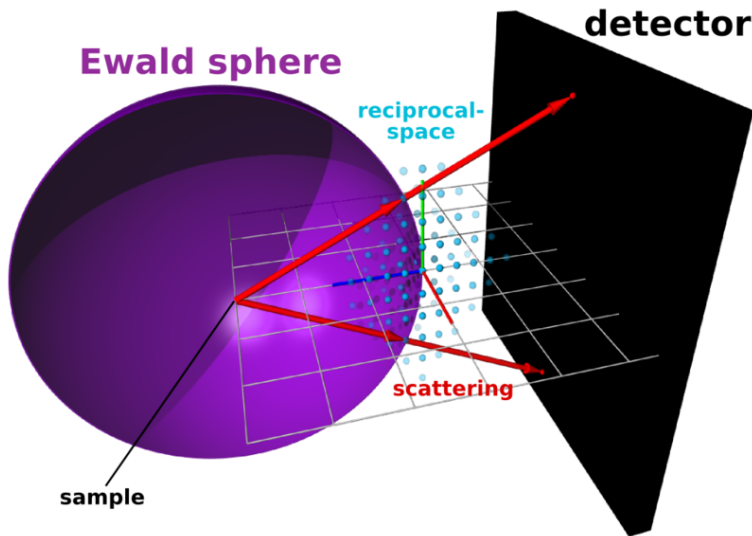
Laue 条件给出了入射波条件，如何确定可能的衍射方向？ \Rightarrow Ewald 球面

- 从倒格子原点 O 出发，画出入射波波矢 $\mathbf{k}_i = -OA$
- 以 A 点为球心， k 为半径做一个球面 \Rightarrow Ewald 球面
- 圆心到 Ewald 球面上的任意点连线是可能的衍射波波矢
- 落在此球面上的倒格点都满足 Laue 方程，因此球心到该倒格点矢量即为衍射方向，例如 AB



衍射斑点是倒格子的投影

衍射波方向为圆心到 Ewald 球面上的倒格点的连线 \Rightarrow 衍射斑点是倒格子的投影 \Rightarrow X 射线衍射图案是晶体在倒空间的“照片”



光斑亮度：影响衍射强度的因素

Thomson 散射：单个带电粒子对电磁波的散射

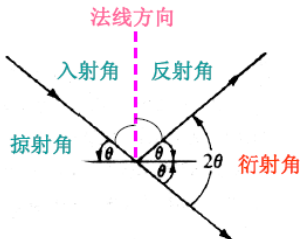
带电粒子质量为 m ，电荷为 q 。频率为 ω 电磁波入射。粒子受电磁波驱动 \Rightarrow 发生受迫振动，振动频率同样为 $\omega \Rightarrow$ 产生频率为 ω 的电磁波辐射，此即 Thomson 散射。

当入射光幅度为 A_0 时，散射光强度：

$$I_q = |A_q|^2 = I_0 \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 \chi}{2}$$

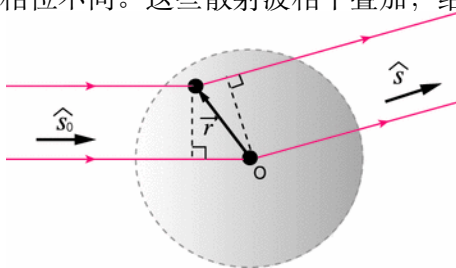
其中 $I_0 = |A_0|^2$ 为入射波光强， A_q 为散射波幅度， χ 是散射角度，即入射波和散射波波矢之间的夹角。 χ 是两倍的 Bragg 角度： $\chi = 2\theta$ 。

☞ 原子核质量远比电子质量大，因此对 X 射线散射贡献主要是电子。



多电子散射

一个原胞内可以有多个不同的电子。不同位置的电子产生的散射波有光程差，相位不同。这些散射波相干叠加，给出总散射波强度。



$$\Delta_{12} = \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{S}} - \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{S}}_0 \quad \boxed{\mathbf{r} \text{ 处电子和原点电子散射波过程差}}$$

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta_{12} = k\mathbf{r} \cdot (\hat{\mathbf{S}} - \hat{\mathbf{S}}_0) = \mathbf{r} \cdot (k_f - k_i) = \mathbf{r} \cdot \mathbf{q} \quad \boxed{\text{相位差}}$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad q = |\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i| = 2k \sin \theta = 4\pi \sin \theta / \lambda$$

N 个电子，第 i 个电子位于 \mathbf{r}_i ，忽略电子间关联，总散射强度

$$A = \sum_{i=1}^N A_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} = \int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) A_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) A_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

原子散射因子 / 原子结构因子

按原子 / 离子将电子分组, 第 a 个原子中心在 \mathbf{r}_a , $\mathbf{r}_i \Rightarrow \mathbf{r}_{ai} = \mathbf{r}_a + \mathbf{r}_i$

$$A = \sum_{a,i} A_q e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{ai}} = \sum_a \sum_{i \in a} A_q e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_a + \mathbf{r}_i)} = A_q \sum_a e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a} \sum_{i \in a} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}$$

$$= A_q \sum_a e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a} \int d\mathbf{r} \sum_{i \in a} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

$\rho_a(\mathbf{r})$: 第 a 个原子的电子密度。

$$= A_q \sum_a e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a} \int \rho_a(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = A_q \sum_a e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a} f_a(\mathbf{q})$$

原子结构因子: 中心在原点的原子对散射的贡献

$$f_a(\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) = \int \rho_a(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

☞ 原子结构因子为电子数密度的 Fourier 变换

$$f_a(\mathbf{q}) = f_a(q) = \int_0^\infty \rho_a(r) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr$$

各向同性 $\rho_a(\mathbf{r}) = \rho_a(r)$

原子散射因子 / 原子结构因子

- Forward scattering ($q = 0$ 时), $f_a = z \Rightarrow$ 重原子对 X 射线衍射贡献远远大于轻原子
- 各向同性时, f_a 是实数, 相位为零。一般情况下 f_a 是复数, 有非零相位。
- $I \propto |f_a|^2$ 可以通过实验测量散射光强得到, 但其相位很难直接获得 \Rightarrow 相位问题

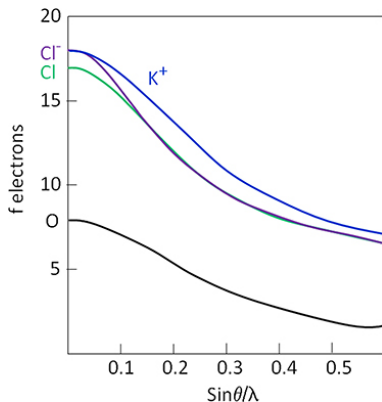
原子散射因子例子:

蓝线: 钾离子 K^+ ;

紫线: 氯离子 Cl^- ;

绿线: Cl 原子;

黑线: 氧原子



Glazer, Fig 3.32

几何结构因子

一个原胞内可能存在多个原子 / 离子。不同原子之间的散射波相干叠加，给出一个原胞的总散射波。一个原胞内所有原子 / 离子的散射振幅和一个电子的散射振幅之比为原胞结构因子： F

$$F(\mathbf{q}) = \sum_a e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a} f_a(\mathbf{q})$$

\mathbf{r}_a 为原胞第 a 个原子位置

不考虑成键，原胞内电子数密度近似为每个原子 / 离子周围电子数的简单叠加

$$F_{HKL} = \sum_a f_a e^{i\mathbf{G}_{HKL}\cdot\mathbf{r}_a}$$

$$I \propto |F_{HKL}|^2 = \left| \sum_a f_a e^{i\mathbf{G}_{HKL}\cdot\mathbf{r}_a} \right|^2$$

几何结构因子

$$F_{HKL} = \sum_a f_a e^{i\mathbf{G}_{HKL} \cdot \mathbf{r}_a} \quad I \propto |F_{HKL}|^2 = \left| \sum_a f_a e^{i\mathbf{G}_{HKL} \cdot \mathbf{r}_a} \right|^2$$

元素晶体，只有一种原子 \Rightarrow 所有的原子结构因子都相同 $f_a \equiv f$

$$F_{HKL} = f \sum_j e^{i\mathbf{G}_{HKL} \cdot \mathbf{r}_a} = f \left[\sum_a \cos \mathbf{G}_{HKL} \cdot \mathbf{r}_a + i \sum_a \sin \mathbf{G}_{HKL} \cdot \mathbf{r}_a \right]$$

$$I \propto |F_{HKL}|^2 = |f_a|^2 \left[\left(\sum_a \cos \mathbf{G}_{HKL} \cdot \mathbf{r}_a \right)^2 + \left(\sum_a \sin \mathbf{G}_{HKL} \cdot \mathbf{r}_a \right)^2 \right]$$

在做 X 射线衍射分析时，通常利用对称性来简化问题，因此习惯上用惯用晶胞来取代原胞，这时对 a 的求和包含惯用晶胞内所有原子。

几何结构因子：简单立方

立方晶系包括简立方，体心立方和面心立方。假设惯用晶胞边长均为 a ，这三者的 X 射线衍射图案的区别如下。

- SC: 每个晶胞里只有一个原子，处在 $\mathbf{r} = (0, 0, 0)$

$$F_{HKL} = f \sum_a e^{i\mathbf{G}_{HKL} \cdot \mathbf{r}_a} = f \neq 0$$

所有 (HKL) 组合 F_{HKL} 都不为零，都可以在衍射图案上出现。

几何结构因子：体心立方的系统消光问题

在惯用晶胞下

- BCC: 每个晶胞里有两个原子, $\mathbf{r}_1 = (0, 0, 0)$, $\mathbf{r}_2 = a(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 。

$$\mathbf{G}_{HKL} = \frac{2\pi}{a} [H\hat{x} + K\hat{y} + L\hat{z}]$$

$$F_{HKL} = f[1 + \cos(H + K + L)\pi + i \sin(H + K + L)\pi]$$

$$= f[1 + \cos(H + K + L)\pi] = \begin{cases} 2f & \text{H+K+L= 偶数} \\ 0 & \text{H+K+L= 奇数} \end{cases}$$

☞ 只有 $H+K+L=$ 偶数的晶面才会显现衍射峰, 而象 (100), (111), (210), (300), (221), (311) 等晶面的衍射峰消失

- 出现系统消光现象是因为我们采取的是惯用晶胞, 在原胞中,

$$G_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} [(k+l)\hat{x} + (l+h)\hat{y} + (h+k)\hat{z}]$$

$$= \frac{2\pi}{a} [H\hat{x} + K\hat{y} + L\hat{z}] = \mathbf{G}_{HKL} \Rightarrow \boxed{H + K + L = 2(h + k + l)}$$

几何结构因子：面心立方的系统消光

- FCC: 每个晶胞内有四个原子, 分别在 $(0, 0, 0)$, $a(1/2, 1/2, 0)$, $a(1/2, 0, 1/2)$, $a(0, 1/2, 1/2)$

$$\begin{aligned} F_{HKL} &= f \left[1 + e^{i(H+K)\pi} + e^{i(H+L)\pi} + e^{i(K+L)\pi} \right] \\ &= f [1 + \cos(H+K)\pi + \cos(H+L)\pi + \cos(K+L)\pi] \\ &= \begin{cases} 4f & \text{HKL 全是奇数或者全是偶数} \\ 0 & \text{HKL 奇偶混杂: 两个奇数一个偶数,} \\ & \text{或者一个奇数两个偶数} \end{cases} \end{aligned}$$

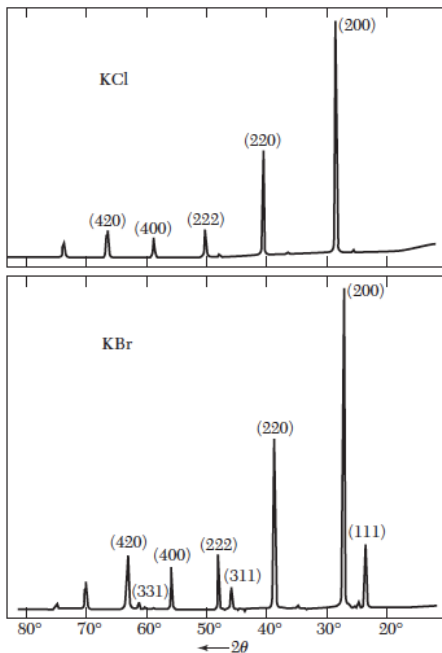
- 在原胞中

$$\begin{aligned} G_{hkl} &= h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} [(-h+k+l)\hat{x} + (h-k+l)\hat{y} + (h+k-l)\hat{z}] \\ &= \frac{2\pi}{a} [H\hat{x} + K\hat{y} + L\hat{z}] \Rightarrow \text{H, K, L 奇偶相同} \end{aligned}$$

- 系统消光现象是因为我们以惯用晶胞的倒格子来考虑有心格子的衍射问题。相同晶格常数时, 有心格子的倒格点数目比简单格子的少, 因此造成系统消光。

系统消光现象的例子：KCl 和 KBr 的粉末 X 射线衍射图

- KCl 和 KBr 两种化合物都属 NaCl 型结构，阳离子 (K^+) 和阴离子 (Cl^{-1} 或者 Br^{-1}) 分别处在立方体的顶点，Bravais 格子是面心立方。
- K^+ 和 Br^{-1} 离子的原子散射因子 f_a 相差很多，面心立方晶格的所有衍射峰都会存在。在惯用晶胞中， HKL 奇偶性相同。
- 但 K^+ 和 Cl^{-1} 离子的电子数目相等，其原子散射因子 f_a 基本相等，对 X 射线来说就如同一个晶格常数为 $a/2$ 的简立方晶格。在惯用晶胞中， HKL 全部为偶数。

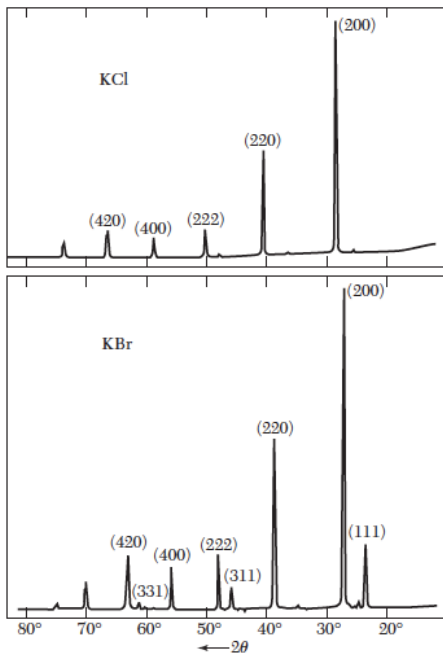


系统消光现象的例子：KCl 和 KBr 的粉末 X 射线衍射图

- 晶格常数为 $a/2$ 简立方格子的倒格子

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{hkl} &= \frac{2\pi}{a/2} (h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z}) \\ &= \frac{4\pi}{a} (h\hat{x} + k\hat{y} + l\hat{z}) \\ &= \frac{2\pi}{a} (2h\hat{x} + 2k\hat{y} + 2l\hat{z}) \\ &= \frac{2\pi}{a} (H\hat{x} + K\hat{y} + L\hat{z}) \\ &= \mathbf{G}_{HKL} \end{aligned}$$

Kittel Fig2.17



系统消光现象的例子：FeCo 有序相和无序相

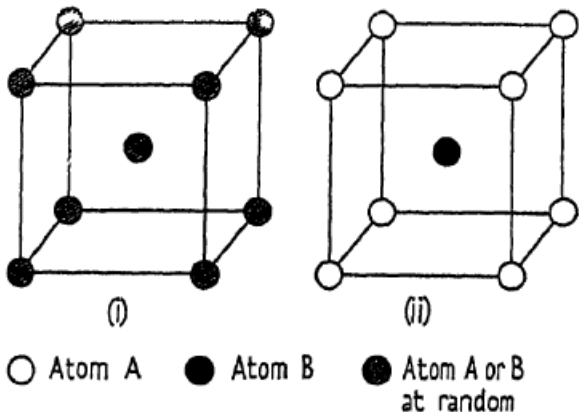
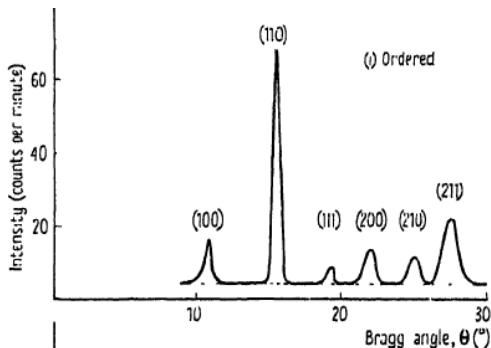


FIG. 118. Disordered (i) and ordered (ii) arrangements of body-centred cubic structure of composition AB.

1023K 下淬火后 FeCo 无序分布是体心立方结构 (a)

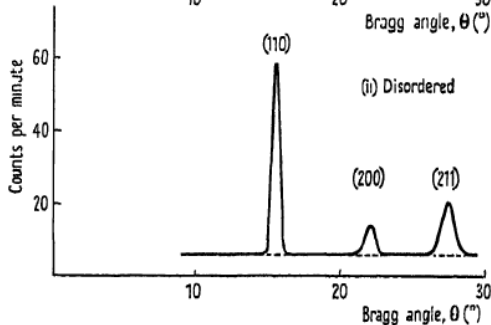
1023K 下缓慢冷却 FeCo 有序分布简立方结构 (b)

FeCo 有序相和无序相的中子衍射图



1023K 下缓慢冷却
FeCo 有序分布
简立方结构
所有衍射峰都出现

Bacon, "Neutron Diffraction", Fig. 119



1023K 下淬火后
FeCo 无序分布
体心立方结构
只有 $h+k+l = \text{偶数}$ 的峰

影响衍射强度的其它因素

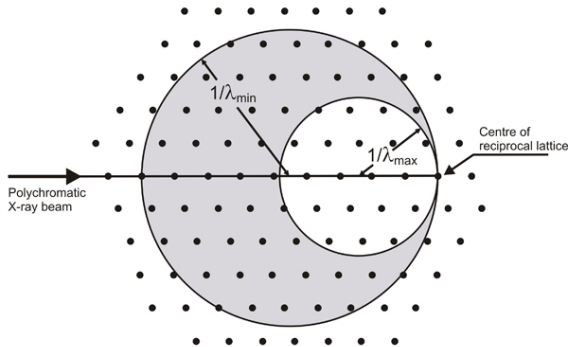
- 晶体的不完整性：对周期性的偏离，引起衍射峰展宽，例如有限大晶体、缺陷
- 温度：晶格振动，使衍射峰值降低
- 吸收影响：晶体原子对入射波的吸收
- 消光效应：X射线在晶体内部多次反射引起的相消干涉
- 偏极化影响

实验方法

一、Laue 方法

目前我们讨论的 X 射线衍射是基于单晶对单色波（入射 X 射线只有一个波长）的衍射。符合条件的倒格矢需要正好落在 Ewald 球面上，因此符合衍射条件倒格矢很少，甚至可能没有，导致几乎没有衍射斑点。

Laue 实验方法是把一个单晶固定在一束连续波长的 X 射线中，每一个波长的 X 射线有一个 Ewald 球面，处在一整个区域里的倒格矢都可以发生衍射，会产生比较多的衍射斑点。



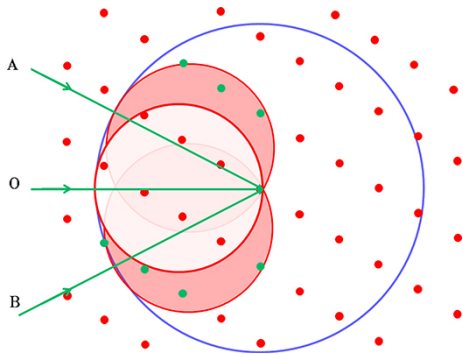
入射波方向如果正好处在晶体的对称轴上时，衍射斑点就会体现出晶体的对称性，因此这个方法常用于单晶样品的定向。

二、振动 / 旋转晶体法

旋转晶体法是从另外一个角度出发，把 **单一波长的 X 射线照射放在旋转头上的晶体**。

旋转头让晶体来回做小角度旋转。数学上等价于把 Ewald 球面 (或者入射光) 做小角度旋转，这样球面可以扫过比较多的倒格矢，让这些倒格矢都产生衍射斑点。

这种方法用于晶体结构测定、确定原子位置最基本的方法。

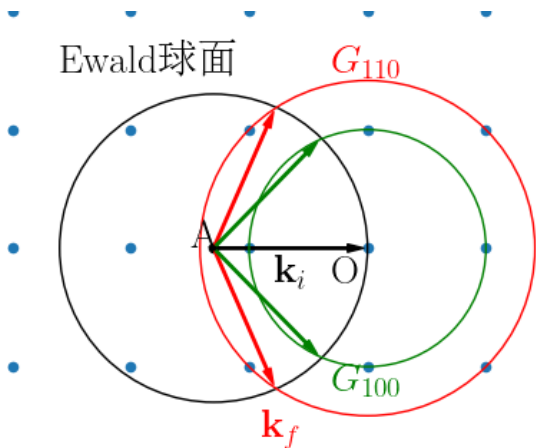


三、粉末衍射方法（Debye-Scherrer 方法）

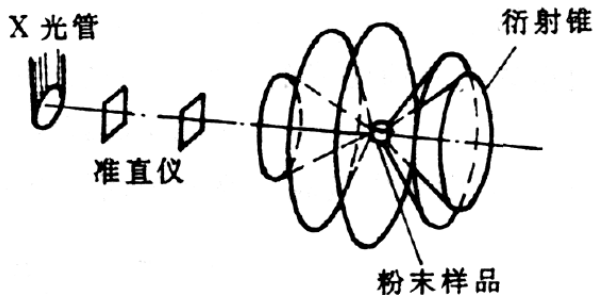
使用单色 X 射线照射粉末样品

粉末的晶体方向随机 \Rightarrow 倒格子方向随机 \Rightarrow 每个倒格点弥散为绕原点的球面

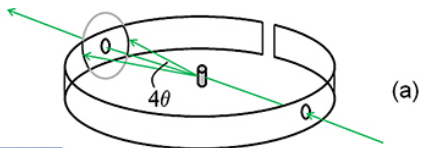
衍射波的方向为 Ewald 球面（这是所有可能出射波方向）和倒格点弥散的球面的相交，为一个圆环 \Rightarrow 粉末衍射图案为圆环



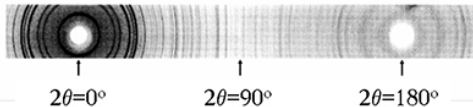
三、粉末衍射方法 (Debye-Scherrer 方法)



三、粉末衍射方法（Debye-Scherrer 方法）



(b)



(c)

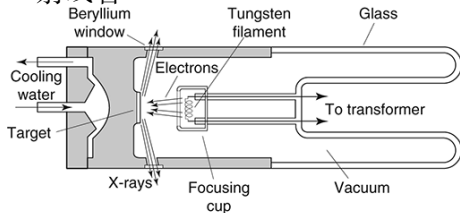
这种方法不需要生长大单晶，条件相对不那么苛刻，因此常用于材料的物相分析。已经收集到超过 25000 多种晶体材料的标准粉末衍射图，只需要将衍射结果和标准图进行比较，即可知道被测材料的结构。

X 衍射谱

- 证明晶体确实为点阵排列
- 探索某种晶体的具体点阵结构
Bragg 利用 X 射线衍射确定了 NaCl 结构
- 探索（生物）大分子结构
 - ↳ 先将其组装成晶体，再用 X 射线衍射方法测量其结构
 - ↳ 典型例子：DNA
 - ↳ 原胞内原子很多，加上相位问题，非常复杂的

X 射线光源

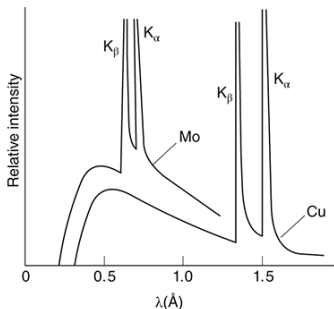
X 射线管



热电子加速后撞击金属即可发出 X 射线。

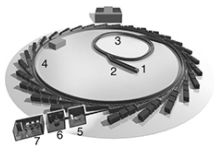
优点：小型，容易建造

缺点：强度低，波长 / 能量范围不够大



X 射线光源

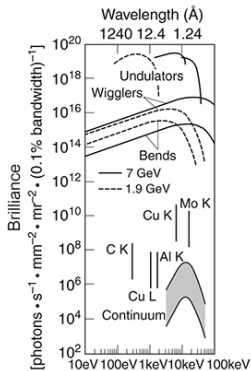
同步辐射加速器



(a)



(b)



电子做圆周运动，产生辐射

优点：强度高，波长 / 能量范围大

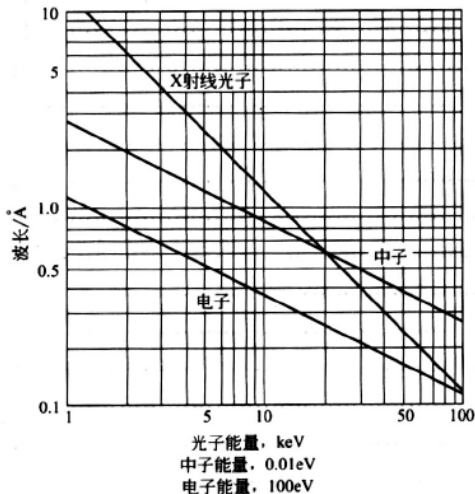
缺点：昂贵，数量有限

X 射线光源

- 自由电子激光
电子做线性加速，通过磁场调控，产生 X 射线

中子衍射和电子衍射

微观粒子具有波动性，合适的波长的粒子同样可以用于衍射技术，测定晶体结构。



波长: $\lambda = h/p$ p : 动量

光子 (X 射线) 能量:

$$\varepsilon = cp = ch/\lambda$$

$$\text{电子: } \varepsilon = p^2/2m_e = h^2/(2m_e\lambda^2)$$

$$\text{中子: } \varepsilon = p^2/2m_n = h^2/(2m_n\lambda^2)$$

低能电子衍射 (LEED), 中子衍射和 X 光衍射都已经成为测定晶体结构的基本手段。

中子衍射、电子衍射的衍射极大条件和 X 射线衍射条件相同, 从 Laue 方法得到

$$\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i = \hbar\mathbf{G}_{hkl} \quad \Rightarrow$$

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

Bragg 条件

中子衍射特点

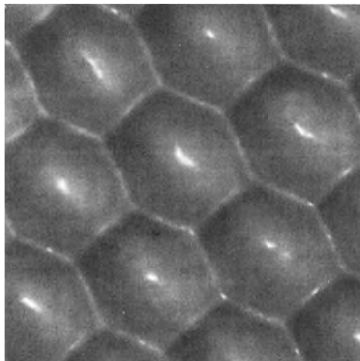
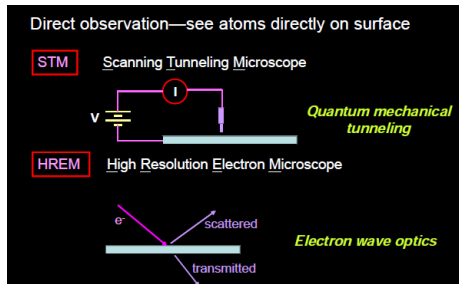
- 中子主要和原子核发生散射。而且散射强度和原子数关系不大，因此可以测定含有重元素原子晶体中轻原子的位置。
- 可以测定原子序数相近的原子组成的晶体结构，可以区分出晶体结构中的同位素原子。
- 中子散射的结构因子比较容易获得，并且对散射角度的依赖比较小，因此数据处理比较方便。
- 中子散射依赖于核的自旋，因此中子衍射谱不仅可以测量晶体里离子 / 原子的位置，还可以测量晶体里的自旋位置，研究磁性结构。
- 可靠的中子源通常需要大型的质子同步辐射加速器。

电子衍射特点

- 相同能量下，电子波的波长比 X 射线的波长短很多，因而电子衍射角度比 X 射线衍射角度小的多。
- 电子的波长的可调范围很大，得到的衍射光斑数目远比 X 射线的衍射光斑多多，反应更多晶体信息。
- 电子和原子中原子核和电子通过库仑作用发生发散。这种相互作用很强，因此晶体对电子的散射能力比对 X 射线的散射能力强的多，导致电子衍射强度比 X 射线衍射强度高得多。
- 可以通过磁场构造电子的“透镜”，从而获得原子在实空间中的“镜像”。

原子位置的直接观测

透射电子显微术 TEM、扫描电子显微术 SEM、扫描隧道显微术 STM、原子力显微术 AFM …



Pt (111) 表面 STM 图