

晶体结构测定方法

郑奇靖

中国科学技术大学，物理系

zqj@ustc.edu.cn

2024 年 3 月 11 日

1 X 射线衍射理论

2 影响衍射强度的因素

3 X 射线实验方法

4 附录

背景介绍

- ✿ 晶体中的原子间距在 $\sim 1 \text{ nm}$ 的量级，而可见光的波长范围是 $\lambda = 400 - 700 \text{ nm}$ ，根据瑞利判据 (Rayleigh Criteria)，分辨率极限是

$$d = 0.61 \frac{\lambda n}{\text{NA}}; \quad \text{NA} \sim 1 \quad (1)$$

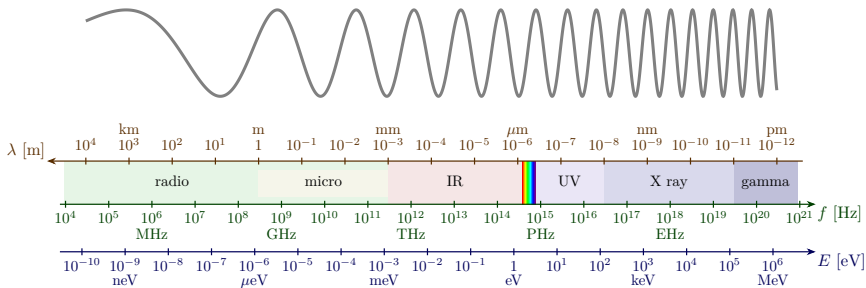


图 - 电磁波频谱

- ✿ X 射线波长范围 $\lambda = 0.01 - 10 \text{ nm}$ ，然而没有合适的透镜可以聚焦 X 射线!
- ✿ 可以利用衍射现象获得晶体在倒易空间上的“照片”!

X 射线衍射 (XRD) 历史简介



Röntgen discovers X-ray
(Nobel prize in *physics*, 1901)



Max von Laue diffracts
X-Rays from single crystal
(Nobel prize in
physics, 1914)

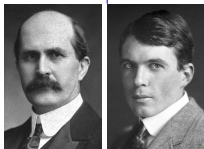
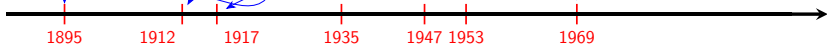


One of the
copper sulfate
XRD patterns
in Laue's 1912
paper.



P.P. Ewald develops
dynamical theory of
X-Ray diffraction

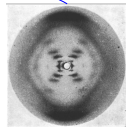
Establishment of the
Joint Committee on
Powder Diffraction
Standards (JCPDS), now
International Center for
Diffraction Data (ICDD)



Braggs developed theory to determine
crystal structures from diffraction pattern
(shared Nobel prize in *physics*, 1915)

First commercial powder
diffractometer

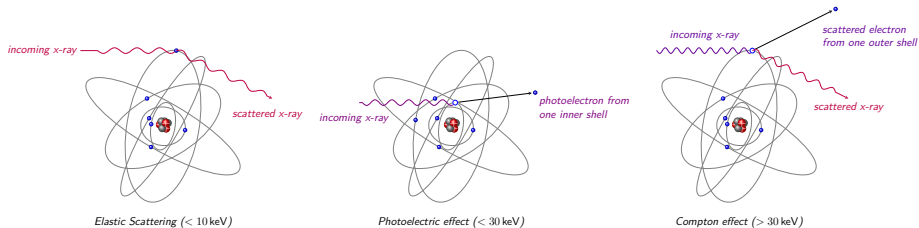
X-Ray powder diffractometer
developed by Le Galley



DNA structure solved by
Watson, Crick and Wilkins
(Nobel prize in *Physiology or Medicine*, 1962)

X 射线和电子相互作用

✿ X 射线主要和原子中的**电子**发生相互作用

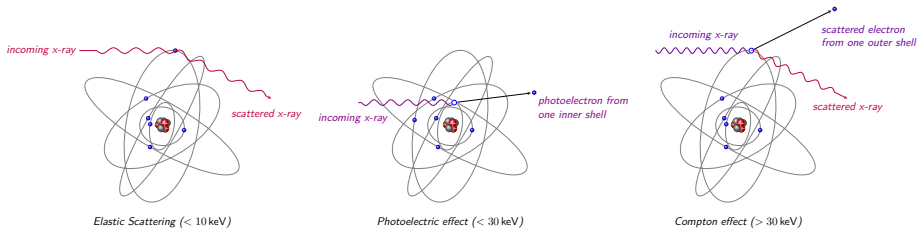


✿ 按照 X 射线能量从低到高，主要的相互作用方式：

¹<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff1/scaten.htm>

X 射线和电子相互作用

✿ X 射线主要和原子中的电子发生相互作用



✿ 按照 X 射线能量从低到高，主要的相互作用方式：

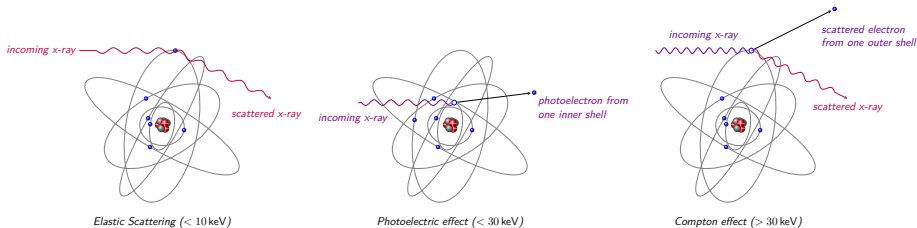
- ✿ **弹性散射 (elastic scattering)**：X 射线的方向发生偏转，能量并没有改变（所谓的弹性散射），散射强度正比与原子中的电子数 Z 。¹

X 射线衍射主要是弹性散射引起的！

¹<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff1/scaten.htm>

X 射线和电子相互作用

❁ X 射线主要和原子中的电子发生相互作用



❁ 按照 X 射线能量从低到高，主要的相互作用方式：

- ❁ **弹性散射 (elastic scattering)**：X 射线的方向发生偏转，能量并没有改变（所谓的弹性散射），散射强度正比与原子中的电子数 Z 。¹

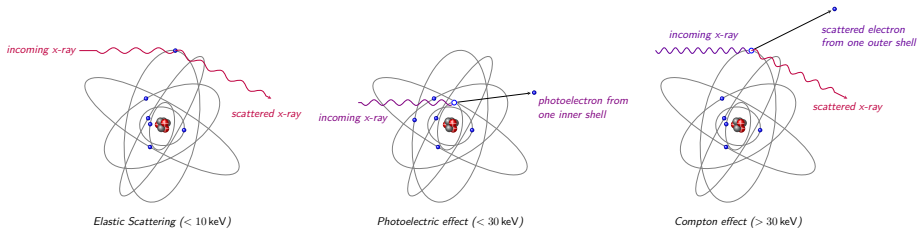
X 射线衍射主要是弹性散射引起的！

- ❁ **光电效应 (photoelectric effect)**：原子内壳层电子吸收 X 射线光子的能量形成光电子，外壳层电子驰豫到内壳层有可能形成俄歇电子或者发出辐射。

¹<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff1/scaten.htm>

X 射线和电子相互作用

✿ X 射线主要和原子中的电子发生相互作用



✿ 按照 X 射线能量从低到高，主要的相互作用方式：

- ✿ **弹性散射 (elastic scattering)**：X 射线的方向发生偏转，能量并没有改变（所谓的弹性散射），散射强度正比与原子中的电子数 Z 。¹

X 射线衍射主要是弹性散射引起的！

- ✿ **光电效应 (photoelectric effect)**：原子内壳层电子吸收 X 射线光子的能量形成光电子，外壳层电子驰豫到内壳层有可能形成俄歇电子或者发出辐射。
- ✿ **康普顿效应 (Compton effect)**：X 射线将外壳层的电子打出，同时损失一部分能量。

¹<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff1/scaten.htm>

X 射线和电子的弹性散射

- X 射线是一种电磁波，电子在电磁波的电场作用下振动，发出同频率的次级辐射 (*secondary radiation*)²

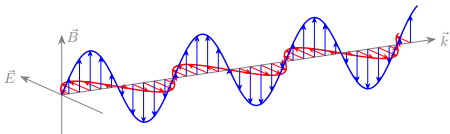
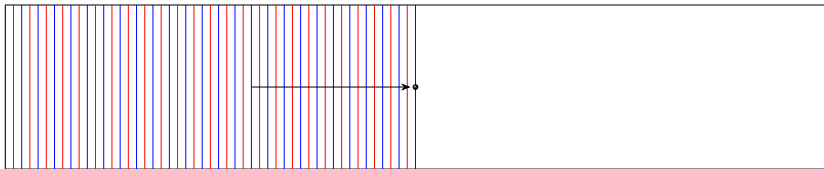


图 - 电磁波中的电场和磁场

- 入射的 X 射线可以认为是一个平面波，每个电子的次级辐射都是一个球面波



²<https://opengeology.org/Mineralogy/12-x-ray-diffraction-and-mineral-analysis/>

³https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/archivos_05/reciprocal-space.gif

X 射线和电子的弹性散射

- ✿ X 射线是一种电磁波，电子在电磁波的电场作用下振动，发出同频率的次级辐射 (*secondary radiation*)²

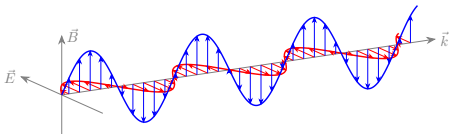
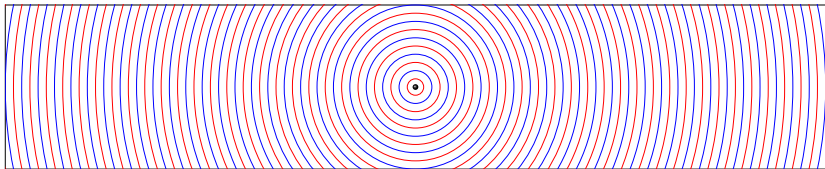


图 - 电磁波中的电场和磁场

- ✿ 入射的 X 射线可以认为是一个平面波，每个电子的次级辐射都是一个球面波



²<https://opengeology.org/Mineralogy/12-x-ray-diffraction-and-mineral-analysis/>

³https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/archivos_05/reciprocal-space.gif

X 射线和电子的弹性散射

- X 射线是一种电磁波，电子在电磁波的电场作用下振动，发出同频率的次级辐射 (*secondary radiation*)²

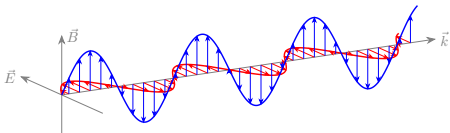
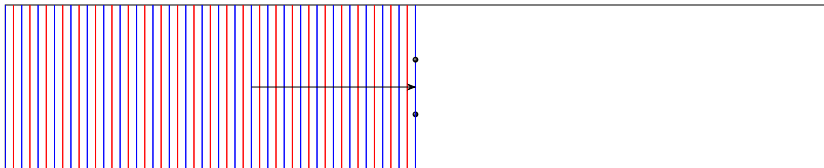


图 - 电磁波中的电场和磁场

- 入射的 X 射线可以认为是一个平面波，每个电子的次级辐射都是一个球面波



²<https://opengeology.org/Mineralogy/12-x-ray-diffraction-and-mineral-analysis/>

³https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/archivos_05/reciprocal-space.gif

X 射线和电子的弹性散射

- ✿ X 射线是一种电磁波，电子在电磁波的电场作用下振动，发出同频率的次级辐射 (*secondary radiation*)²

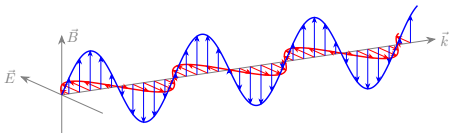
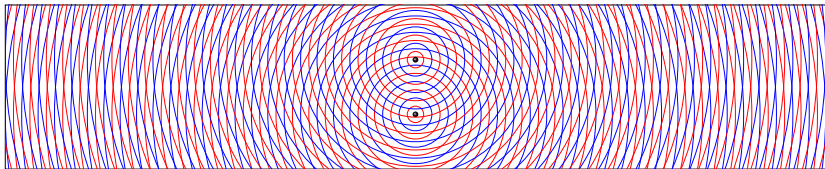


图 - 电磁波中的电场和磁场

- ✿ 入射的 X 射线可以认为是一个平面波，每个电子的次级辐射都是一个球面波



- ✿ X 射线衍射图样 (X-ray diffraction) 就是不同源的 X 射线弹性散射相干叠加的结果³

²<https://opengeology.org/Mineralogy/12-x-ray-diffraction-and-mineral-analysis/>

³https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/archivos_05/reciprocal-space.gif

✿ 两个处于 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 处的发射源在 \mathbf{r} 处的强度为

$$A_1 \frac{\cos(k|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1| - \omega t + \varphi_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} + A_2 \frac{\cos(k|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2| - \omega t + \varphi_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} \quad (2)$$

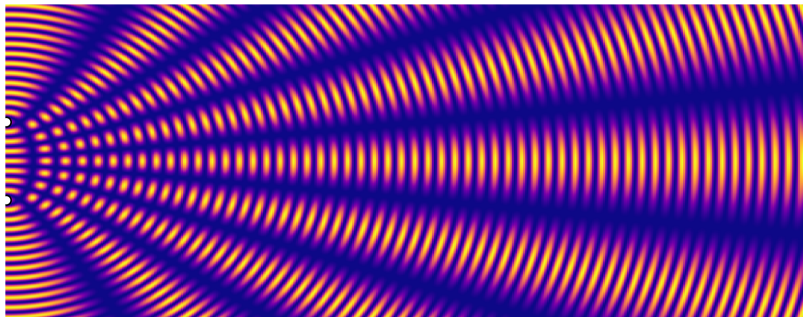
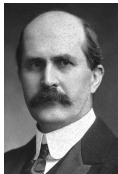


图 - 两个不同中心的球面波的干涉图样, 假设 $A_1 = A_2$, 且初始相位 $\varphi_1 = \varphi_2$ 。⁴

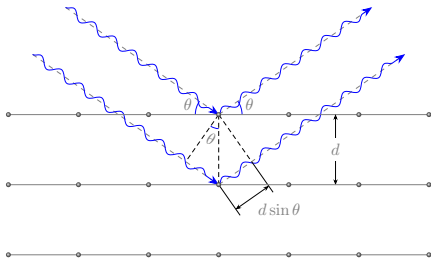
⁴<http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/crystaldiffraction/interference2d.php>

布拉格定律

- ✿ 布拉格父子把晶体对 X 光的衍射当作由**原子平面的反射**⁵，在反射方向上，一个平面内所有原子的散射波相位 (phase) 相同、相互叠加 (**增强干涉**)，当不同原子平面间的辐射波符合布拉格关系时，散射波在反射方向得到加强。



Sir William H. Bragg
(father)



Sir William L. Bragg
(son)

- ✿ **布拉格定律 (The Bragg Law)** :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda; \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3)$$

⁵因此，示意图中其实没必要把原子也画上；如要画上原子，则两个原子连线刚好要跟原子平面垂直，否则总有一个入射光没遇到原子就反射，就会比较诡异。

☞ X 射线衍射的实质是晶体中各个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相当于原子面对入射波的反射，才得以使用布拉格条件，不能因此混淆平面反射和晶体衍射之间的本质区别。

☞ 根据布拉格定律(3)，X 射线衍射产生的条件是

$$\lambda \leq 2d_{hkl} \quad \text{or} \quad d_{hkl} \geq \frac{\lambda}{2} \quad (4)$$

比如，常用的铜靶的 K_{α} 线特征波长是 1.54 \AA 、钼靶 K_{α} 线波长 0.71 \AA 、银靶 K_{α} 线波长 0.56 \AA ⁶

☞ 为应用方便，通常把公式中的 n 隐去，得到简化的布拉格方程

$$2d_{HKL} \sin \theta = \lambda \quad (5)$$

θ 一般称为布拉格角 (2θ 是入射和出射光的夹角)。

上面简化公式的意义是，把 (hkl) 晶面的 n 级衍射看成是与 (hkl) 晶面平行、且晶面间距为 $d_{HKL} = d_{hkl}/n$ 的晶面的 1 级衍射。

✿ 不同晶系下，布拉格角跟晶面指数 (hkl) 之间的关系

立方晶系 $\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} [h^2 + k^2 + l^2], \quad (a = b = c)$

四方晶系 $\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[(h^2 + k^2) + \frac{a^2}{c^2} l^2 \right], \quad (a = b \neq c)$

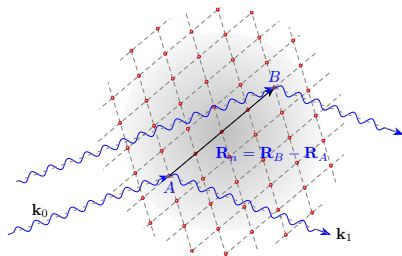
六角晶系 $\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2 \right], \quad (a = b \neq c)$

正交晶系 $\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \right], \quad (a \neq b \neq c)$

☞ X 射线衍射图样不仅跟单胞**形状**有关，还跟单胞的**大小**有关系。

衍射条件的劳厄解释

- ✿ 假设晶格中的任意两点 A 和 B ，其格矢分别是 \mathbf{R}_A 和 \mathbf{R}_B ，且 $\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A$ ，电磁波中的电场可以写成 $\mathbf{E}(t) = \mathcal{E} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$

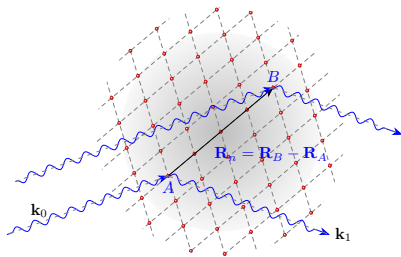


- ✿ 光从源 O 到达 A 和 B 点，相位差是

$$\phi_B - \phi_A = \mathbf{k}_0 \cdot (\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_O) - \mathbf{k}_0 \cdot (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_O) = \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_n$$

衍射条件的劳厄解释

- ✿ 假设晶格中的任意两点 A 和 B ，其格矢分别是 \mathbf{R}_A 和 \mathbf{R}_B ，且 $\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A$ ，电磁波中的电场可以写成 $\mathbf{E}(t) = \mathcal{E} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$

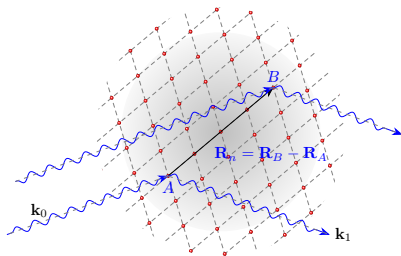


- ✿ 光从达 A 和 B 点到达观察点 D ，总的电场可以写成

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(t) &= \mathcal{E}_1 e^{i[\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{R}_D - \mathbf{R}_A) - \omega t + \phi_A]} + \mathcal{E}_1 e^{i[\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{R}_D - \mathbf{R}_B) - \omega t + \phi_B]} \\ &= \mathcal{E}_1 e^{i[\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{R}_D - \mathbf{R}_A) - \omega t + \phi_A]} \left[1 + e^{i[-\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R}_n + \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_n]} \right] \end{aligned}$$

衍射条件的劳厄解释

- ✿ 假设晶格中的任意两点 A 和 B ，其格矢分别是 \mathbf{R}_A 和 \mathbf{R}_B ，且 $\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A$ ，电磁波中的电场可以写成 $\mathbf{E}(t) = \mathcal{E}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$



- ✿ 显然，增加干涉的条件是

$$e^{i[-\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R}_n + \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_n]} = 1 \quad \Rightarrow \quad (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{R}_n = 2m\pi \quad (m \in \mathbb{N}) \quad (6)$$

上式也是倒格矢的定义，即

$$\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1 = \mathbf{G}_m \quad (7)$$

式(7)就是劳厄方程 (Laue Equation)

✿ $\mathbf{G}_m = 0$ 一定满足劳厄方程。如果 \mathbf{G}_m 满足劳厄方程，显然 $-\mathbf{G}_m$ 也满足条件

✿ 将式子(7)重组，可以得到新的形式

$$\begin{aligned}
 \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1 &= \mathbf{G}_m \\
 -\mathbf{k}_1 &= \mathbf{G}_m - \mathbf{k}_0 \\
 \Rightarrow \mathbf{k}_1^2 &= (\mathbf{G}_m - \mathbf{k}_0)^2 \\
 &= \mathbf{k}_0^2 - 2\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{G}_m + \mathbf{G}_m^2 \\
 \Rightarrow 2\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{G}_m &= \mathbf{G}_m^2 \quad (|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_1|) \quad (8)
 \end{aligned}$$

式(8)也是布里渊区的边界方程!

✿ \mathbf{G}_m 方向对应于某晶面 (hkl) 的法线方向，且 $|\mathbf{G}_m| = n \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ 。假设 \mathbf{k}_0 和 \mathbf{G}_m 夹角为 φ ，那么布拉格角 $\theta = 90^\circ - \varphi$ ，式(8)可以写成

$$\begin{aligned}
 2k_0 G_m \cos \varphi &= G_m^2 \quad \Rightarrow \quad 2 \frac{2\pi}{\lambda} \cos \varphi = n \frac{2\pi}{d_{hkl}} \\
 \Rightarrow 2d_{hkl} \sin \theta &= n\lambda \quad (9)
 \end{aligned}$$

我们得到了布拉格方程!

厄瓦尔德图解

劳厄方程给出了衍射方向和入射方向的关系，那么如何确定可能的衍射方向呢？

- ✿ 我们知道 $G = 0$ 的倒格点（记为 Γ 点）必定满足劳厄方程！
- ✿ 从 Γ 点出发，沿着 $-k_0$ 或者 k_0 方向（ k_0 是入射波的波矢）到达 O 点⁷。然后以 O 为圆心，以 $|k_0|$ 位半径作一个圆。因为 X 射线的波长要比晶格间距小，因此 $k_0 \propto \lambda^{-1} > a^{-1}$ 。
- ✿ 凡是落在球面上的倒格点必定满足劳厄方程，从 O 到该倒格点就是可能的衍射方向！⁸

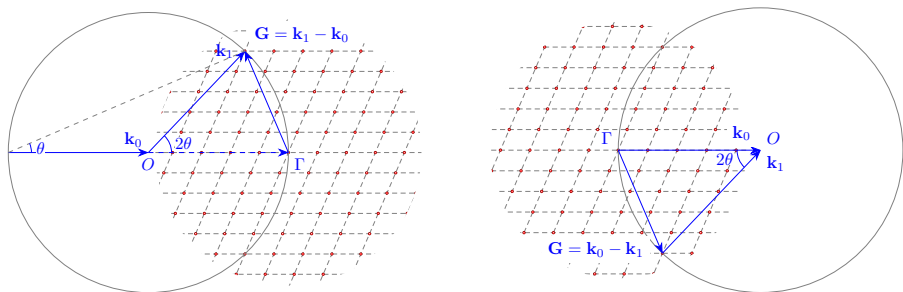


图 - 两种厄瓦尔德图解作图方法，分别对应 $k_1 = k_0 + G$ 和 $k_1 = k_0 - G$

⁷ 反过来说，从 O 出发，沿 k_0 或 $-k_0$ 到达 Γ 点。

⁸ 参见该网址上的两个动画：https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05-en.html

☞ X 射线衍射图样是倒格子的投影!

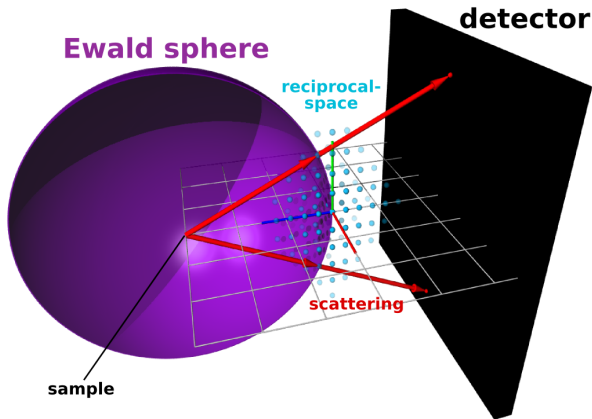


图 - 图片来自GISAXS

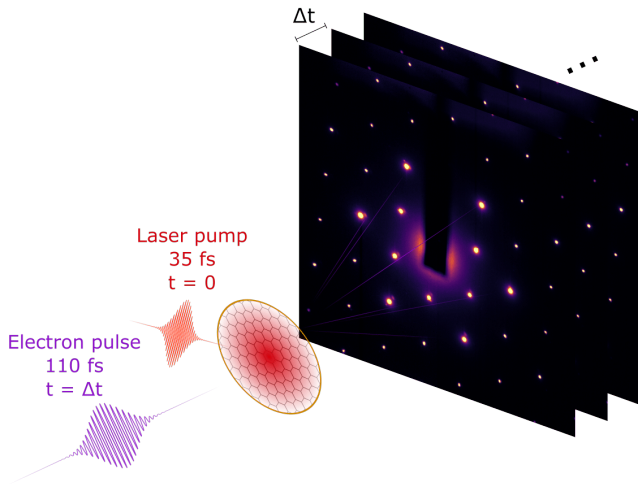


图 - 时间分辨超快电子衍射

1 X 射线衍射理论

2 影响衍射强度的因素

3 X 射线实验方法

4 附录

单个带电粒子对电磁波的散射

- ✿ 假设自由带电粒子的质量为 m ，电荷为 q 。当频率为 ω 的电磁波入射时，带电粒子收到电磁波驱动（主要是其中的电场，磁场可以忽略），发生强迫振动，形成一个按照频率 ω 变化的偶极子，发出同频率的次级辐射⁹，这就是汤姆森散射（*Thomson scattering*）。¹⁰

对入射光的偏振方向进行平均，可以得到散射光的强度公式为¹¹

$$I_q = I_0 \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \quad (10)$$

其中， I_0 是入射光的强度， φ 是入射光和散射光之间的夹角。

- ✿ 可以看到，散射强度跟电荷的质量平方成反比，质子和电子散射强度比值为

$$\frac{I_p}{I_e} = \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^2 = \frac{9.109\,383\,56 \times 10^{-31}}{1.672\,621\,898 \times 10^{-27}} = 2.9661 \times 10^{-7} \quad (11)$$

- ☞ 因此，可以认为原子对 X 射线的弹性散射主要是由电子贡献的！

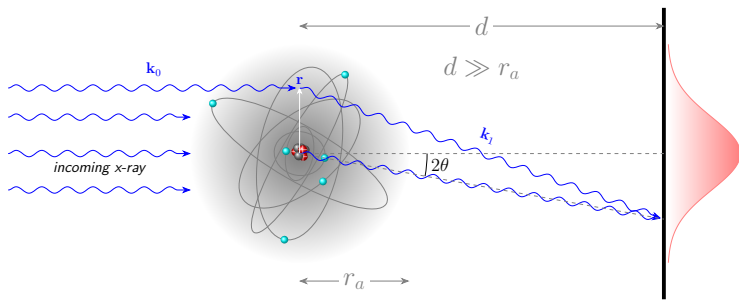
⁹电偶极辐射: <https://wuli.wiki/online/DipRad.html>

¹⁰汤姆森散射是电磁波对自由电荷的弹性散射，强度跟波长无关；而瑞利散射（Rayleigh scattering）是对束缚电荷的弹性散射，强度反比于 λ^4

¹¹<https://farside.ph.utexas.edu/teaching/jk1/Electromagnetism/node107.html>

原子散射因子

- 我们知道原子对 X 射线的散射是由其中的电子贡献的，然而实际上原子中的电子也有一定的分布 $\rho(\mathbf{r})$



- 参考劳厄方程的推导，以原子核的中心为参考点，在 \mathbf{r} 处 $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ 电子的贡献为 $\rho(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ ，对电子分布进行积分，我们可以得到

$$I(\mathbf{q}) = I_0 |f(\mathbf{q})|^2 \Rightarrow f(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0) \quad (12)$$

$f(\mathbf{q})$ 称为**原子散射因子 (atomic scattering factor)**，从上式可知其实际上就是**电子密度的傅里叶变换 (Fourier transform)**。

原子散射因子的一些结论

✿ 当 $q = 0$ 时, 我们可以得出结论 $f(\mathbf{q} = 0) = Z$, 其中 Z 是原子核所带的电子数。

✿ 假设电子密度分布是中心对称的, 即 $\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$, 则原子散射因子可以写成

$$\begin{aligned} f(q) &= \int \rho(r) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \int_{r=0}^{\infty} \int_{\Theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \rho(r) e^{iqr \cos \Theta} r^2 \sin \Theta d\Theta d\phi dr \\ &= \int_{r=0}^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \end{aligned} \quad (13)$$

因为 $q = 2k_0 \sin \theta = 2\pi \frac{2\sin \theta}{\lambda}$ (注意这个 θ 和上面 Θ 的区别), 因此一般 $f(q)$ 作图时以 $\frac{2\sin \theta}{\lambda}$ 或 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ 为横坐标。

✿ 如果电子密度分布是高斯函数, 则原子散射因子也是高斯分布

$$\rho(r) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi}\sigma)^3} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \Rightarrow f(q) = \exp\left(-\frac{q^2\sigma^2}{2}\right) \quad (14)$$

✿ 若电子密度分布指数衰减, 则原子散射因子则为洛伦兹分布

$$\rho(r) = \frac{1}{8\pi\sigma^3} e^{-r/\sigma} \Rightarrow f(q) = \frac{\sigma}{1 + q^2\sigma^2} \quad (15)$$

原子散射因子的高斯展开

✿ 当 $0 < q < 25 \text{ \AA}^{-1}$ 时, X 射线原子散射因子可以用一组高斯函数展开¹²

$$f(q) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp \left[-b_i \left(\frac{q}{4\pi} \right)^2 \right] + c \quad (16)$$

其中, 展开系数 a_i 、 b_i 和 c 可以从 *International Tables for Crystallography* 查到。

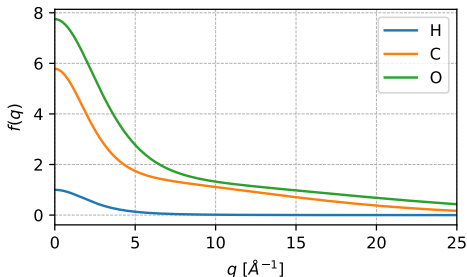


图 - 用高斯函数展开氢、碳和氧原子的原子散射因子

☞ 可以看到氢原子对 X 射线的散射能力很低! 在很多情况下 (比如水中的氢), 氢原子甚至会失去电子变成裸露的质子, 散射能力进一步降低!

¹²<http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/crystalldiffraction/atomicformfactors/formfactors.php>

✿ 我们把散射对象从一个原子变成整个晶体，晶体的电荷密度是一个周期性函数，可以写成

$$\rho_c(\mathbf{r}) = \sum_p^N \sum_{\alpha}^n \rho_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p - \boldsymbol{\tau}_{\alpha}) \quad (17)$$

其中 N 中晶体单胞的数目， n 是单胞中原子的数目， α 为原子指标，可以得到（推导见附录）

$$F(\mathbf{q}) = \int \rho_c(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \propto \sum_{\alpha}^n \tilde{\rho}_{\alpha}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\tau}_{\alpha}} \delta_{\mathbf{q},\mathbf{G}} \quad (18)$$

- ✿ 可以看到， $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ 只能取倒格矢 \mathbf{G} ，跟劳厄方程的结论一致。
- ✿ $F(\mathbf{G})$ 称为晶体的几何结构因子 (*geometric structure factor*)
- ✿ 假设 $\tilde{\rho}_{\alpha}(\mathbf{G}) \approx f_{\alpha}$,

$$I(\mathbf{G}) \propto |F(\mathbf{G})|^2 = \left| \sum_{\alpha} f_{\alpha} e^{i\mathbf{G}\cdot\boldsymbol{\tau}_{\alpha}} \right|^2 = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} f_{\alpha}^* f_{\beta} e^{i\mathbf{G}\cdot(\boldsymbol{\tau}_{\beta} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha})} \quad (19)$$

我们知道倒格矢跟某一组晶面 $(h_1 h_2 h_3)$ 联系起来，即 $\mathbf{G} = m \sum_{j=1}^3 h_j \mathbf{b}_j$ ，而原子在单胞内的坐标也可以写成 $\boldsymbol{\tau}_{\alpha} = \sum_{i=1}^3 x_j^{\alpha} \mathbf{a}_j$ ，则

$$I(\mathbf{G}) \propto \left| \sum_{\alpha} f_{\alpha} \exp \left[2m\pi \sum_{j=1}^3 h_j x_j^{\alpha} \right] \right|^2 \quad (20)$$

立方晶系的几何结构因子

- ✿ 简单立方：单胞内只有一个原子，坐标为 $(0, 0, 0)$ ，则

$$I(\mathbf{G}) \propto |f_{\alpha}|^2 \quad (21)$$

- ✿ 体心立方：单胞内有两个原子，坐标为 $(0, 0, 0)$ 和 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ，假设原子种类相同，则

$$I(\mathbf{G}) \propto f^2 \left| 1 + \exp \left[im\pi \sum_{j=1}^3 h_j \right] \right|^2 \quad (22)$$

- ✿ $\sum_j h_j$ 为偶数，则 $I(\mathbf{G}) \propto 4f^2$

- ✿ $\sum_j h_j$ 为奇数，则 $I(\mathbf{G}) = 0$

- ✿ 面心立方：单胞内有四个原子，坐标为 $(0, 0, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 和 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ，假设原子种类相同，则

$$I(\mathbf{G}) \propto f^2 \left| 1 + \exp [im\pi(h_1 + h_2)] + \exp [im\pi(h_2 + h_3)] + \exp [im\pi(h_3 + h_1)] \right|^2 \quad (23)$$

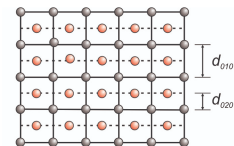
- ✿ h_j 全部为奇数或者全部为偶数，则 $I(\mathbf{G}) \propto 16f^2$

- ✿ h_j 奇偶混杂 (2 奇 1 偶或 2 偶 1 奇) 的情况，则 $I(\mathbf{G}) = 0$

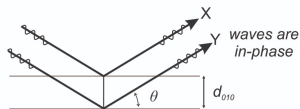
- ✿ 任意晶胞的几何结构因子计算参见该链接：

<http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/crystaldiffraction/atomicformfactors/neutronstructurefactor.html>

✿ 以上几何结构因子为零的情况称为**系统消光 (Systematic Absence)** 或**Extinction**。¹³



a. cubic unit cells with atoms at corners and centers



b. diffraction by (010) planes



c. diffraction by (010) planes and planes of atoms between them

图 - 系统消光解释示意图。

13 惯用晶胞比原胞大，因此在倒空间惯用晶胞的倒格子比原胞的要小，导致有些格点并不在原胞的倒格点上！

系统消光例子：KCl 和 KBr 的粉末衍射图样

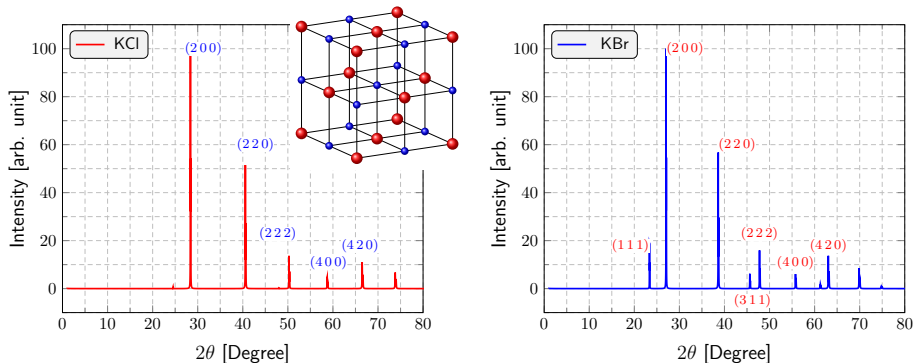


图 - KCl (左) 和 KBr (右) 的粉末样品 X 射线衍射谱。

- ✿ 在 KCl 中，由于 K^+ 和 Cl^- 离子的电子数相等，因此原子散射因子也基本相等，因此对于 X 射线来说，相当于一个晶格常数为 $a/2$ 的单原子简立方晶格；
- ✿ K^+ 和 Br^- 离子的原子散射因子 f 相差很多（极端一点，我们假设其中一种离子的 $f=0$ ），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。

- ❁ **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, 使衍射峰展宽变大, 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**

✿ 由于微观粒子具有波粒二象性，比如电子和中子的物质波波长为¹⁴

$$\Lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (24)$$

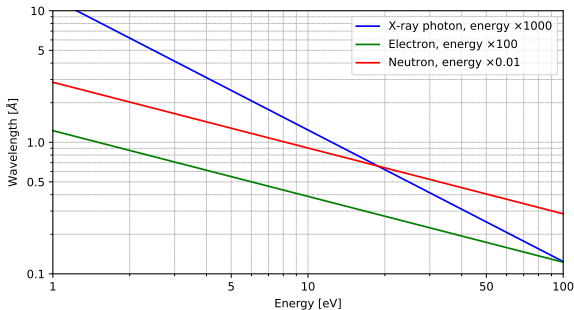


图 - 不同能量下的 X 射线、电子以及中子的波长

📖 合适能量范围的电子和中子同样可以用于衍射技术来测定晶体结构!

¹⁴光子波长和能量的关系 $\lambda = hc/E$, 其中 $hc \approx 1240 \text{ eV nm}$

中子衍射

- ❁ 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如容易获得，并且对散射角度的依赖比较小。同时中子散射**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。

中子衍射

- ❁ 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如容易获得，并且对散射角度的依赖比较小。同时中子散射**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

- ❁ 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** ($2d\sin\theta = n\lambda$)。¹⁵
- ❁ 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**。
- ❁ 没有合适的透镜可以聚焦 X 射线，但是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”**。

¹⁵<https://phys.org/news/2015-08-ultrafast-electron-diffraction-reveals-rapid.html>

① X 射线衍射理论

② 影响衍射强度的因素

③ X 射线实验方法

④ 附录

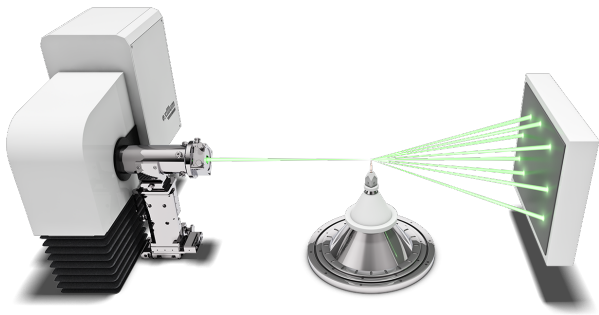


图 - X 射线衍射实验装置简单示意图

电子衍射

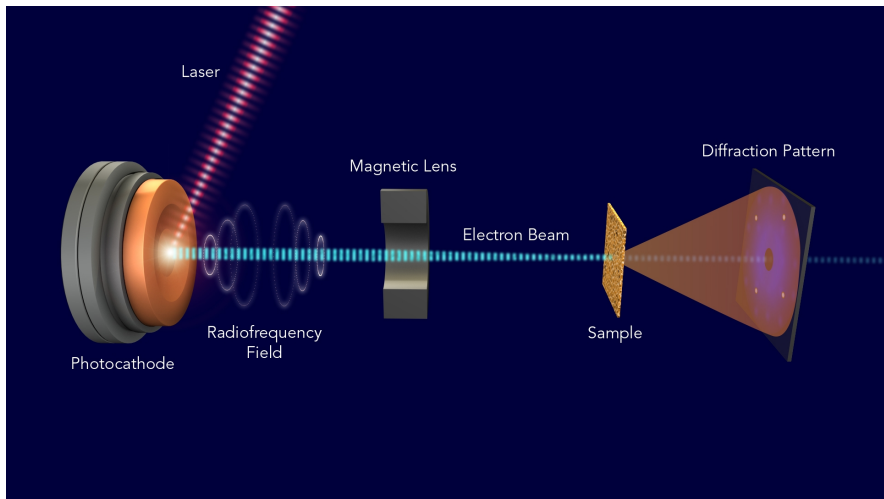
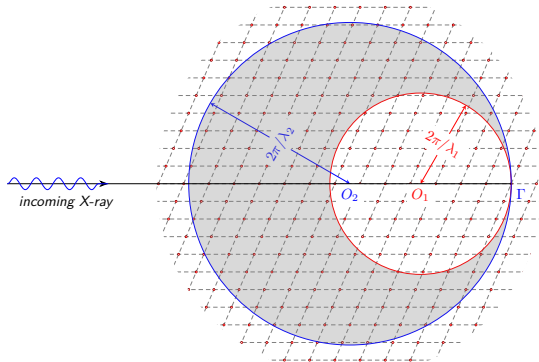


图 - 超快电子衍射实验设备示意图¹⁶

劳厄方法

- 如果用单色的 X 射线，则刚好落在厄瓦德球上的倒格点比较少，导致衍射斑点也比较少。
- 劳厄方法利用¹⁷一束连续波长 ($\lambda_1 > \lambda > \lambda_2$) 的 X 射线入射一个单晶样品，则落在两个厄瓦德球中的格点 (图中阴影区) 都满足衍射条件，因此可以产生比较多的衍射斑点。



- 若入射方向跟晶体的对称轴平行，则衍射斑点会体现晶体的对称性，因此该方法常用于单晶定向。劳厄方法并不能得到晶格常数！

¹⁷https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_06-en.html

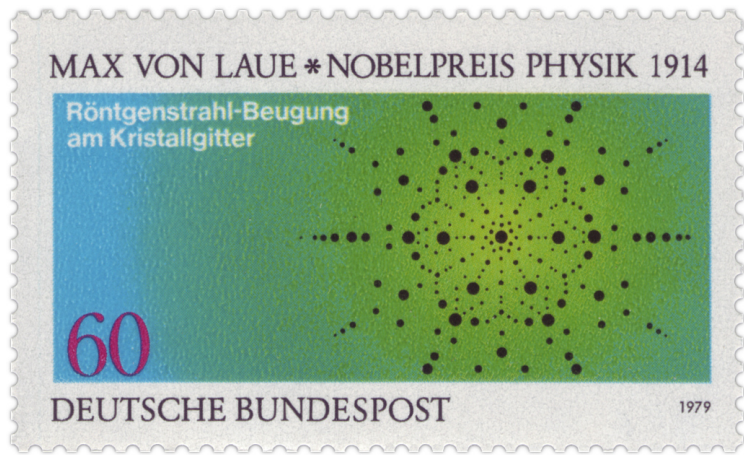
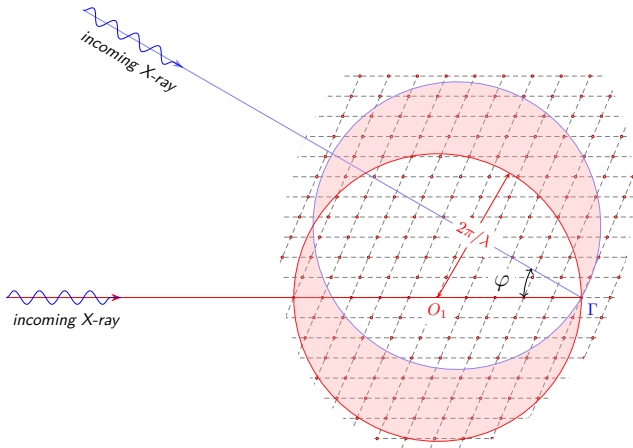


图 - 德国在 1979 年发行的纪念诺贝尔奖的邮票之一，图中的图样就是劳厄衍射图样。

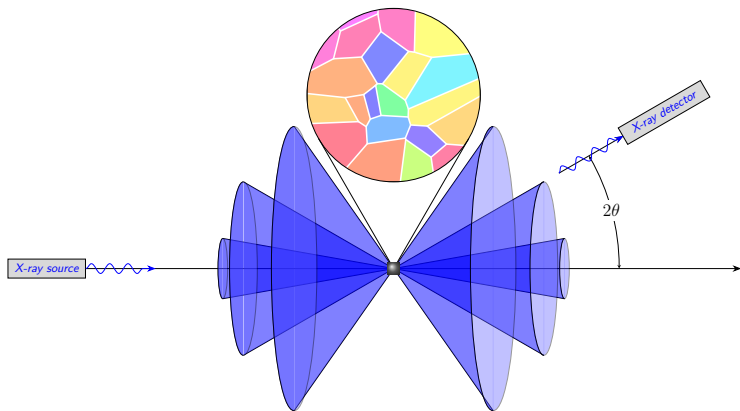
旋转晶体法

- ✿ 旋转晶体法从另外一个角度出发，用单色 X 射线照射在旋转的单晶上。旋转头让晶体来回做小角度旋转，数学上等价于让厄瓦德球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点（图中阴影区），产生更多的衍射斑点。



粉末衍射方法

- 这种方法使用**单色X射线**照射**粉末多晶**样品！由于多晶中晶面随机分布，相当于厄瓦德球在所有方位角旋转，使得各个晶面的衍射条件都能得到满足。



- 这种方法对样品要求比较小（不需要大单晶），因此常用于物相分析：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。

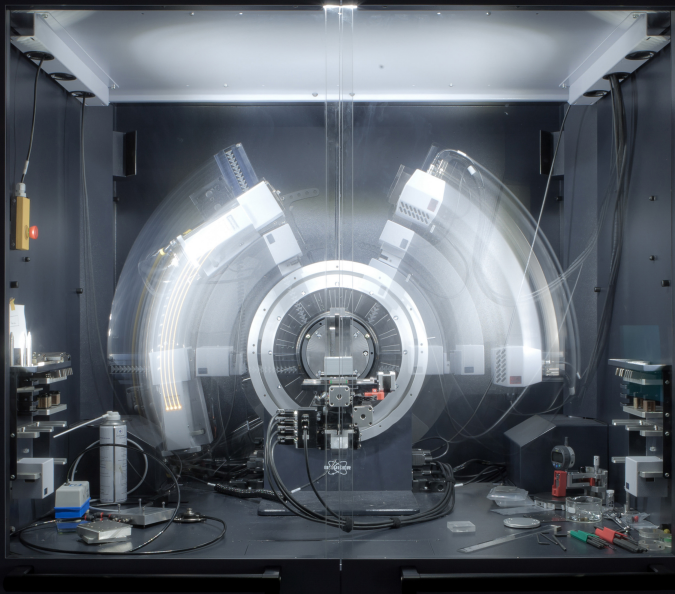


图 - 运行中的粉末 X 射线衍射仪 (图源wikipedia)

✿ 若已知晶体结构，可以利用 Vesta¹⁸等模拟粉末 XRD 图。¹⁹

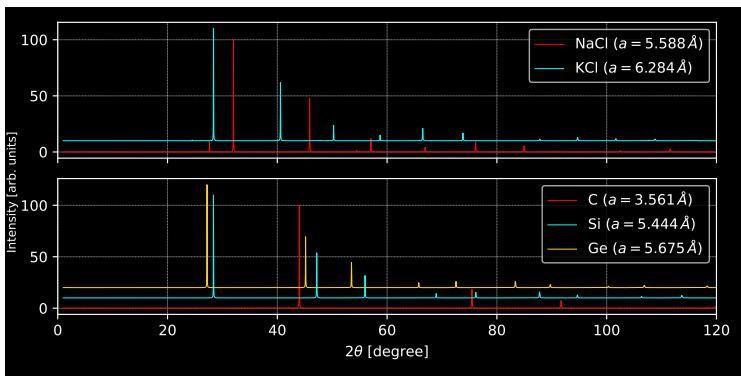


图 - 几种晶体的粉末 XRD 模拟图，入射 X 射线波长为 1.54 \AA 。

✿ 已知入射 X 射线波长 λ 和衍射角度 2θ ，可以很方便地根据布拉格定律得出层间距 d 。

¹⁸<https://jp-minerals.org/vesta/en/download.html>

¹⁹用 Vesta 打开结构文件，然后在菜单栏上 Utilities → Powder Diffraction Pattern，选择入射的 X 射线波长和强度，然后点击 Calculate。当然，Material Projects 上也可以模拟 XRD，不过需要登录。

X 射线光源

✿ **X 射线管**：高速电子撞击金属靶面产生 X 射线，包括连续的韧致辐射（bremsstrahlung）和特征辐射（与所选靶材相关）。

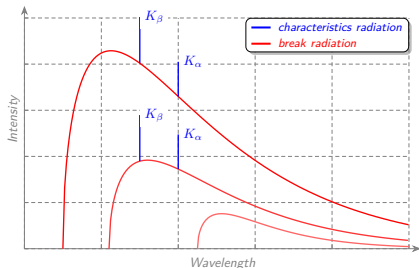
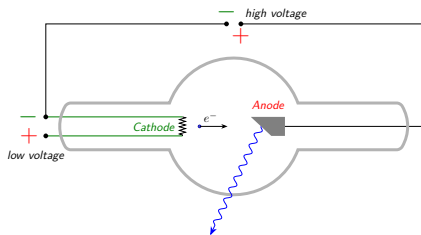


图 - X 射线管结构示意图，以及典型的 X 射线发射谱

- 特征 X 射线的塞格巴恩记号 (Siegbahn notation) : 当电子从 L 壳层跃迁到 K 壳层时发出的 X 射线称为 K_{α} 线, 从 M 壳层到 K 壳层的跃迁发出的辐射称为 K_{β} 线, 以此类推。

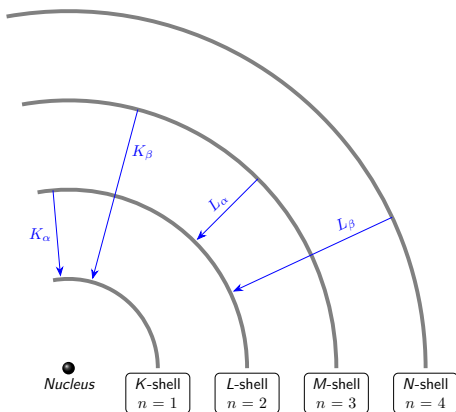
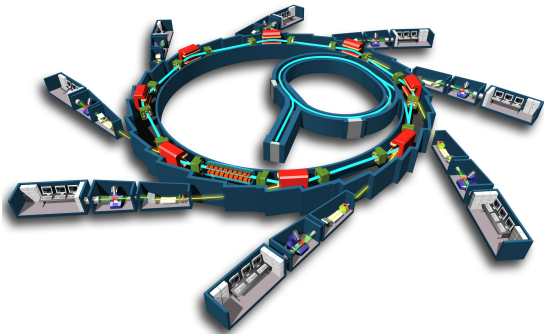


图 - 特征 X 射线的塞格巴恩记号示意图。

X 射线光源

- ✿ **同步辐射光源**：速度接近光速的带电粒子在磁场中作圆周运动时，会沿着偏转轨道切线方向发射连续谱的电磁波。



同步辐射光具有频谱宽且连续可调（具有从远红外、可见光、紫外直到 X 射线范围内的连续光谱）、亮度高（第三代同步辐射光源的 X 射线亮度是 X 光机的上亿倍）、高准直度、高偏振性、高纯净性、窄脉冲、精确度高以及高稳定性、高通量、微束径、准相干等独特的性能。

- ✿ **X 射线激光**：1981 年，美国在地下核试验中进行核泵浦 X 射线激光实验获得成功，极大地推动了开展实验室 X 射线激光的研究。水窗的饱和 X 射线激光是目前唯一能够对生物活体细胞进行无损伤三维全息成像和显微成像的光源，借助于它有可能解开生命之谜。美、英、日、法、德、俄罗斯和中国等国的许多著名实验室都相继作了部署。1994 年，美国利弗莫尔实验室用世界上功率最大的激光器的 3000 焦激光能量泵浦钽靶，产生了波长 15.5 纳米的饱和 X 射线激光。1996 年底，中国旅英青年学者张杰领导的联合研究组，在英国卢瑟福实验室利用多路激光器轰击钽靶，在泵浦能量仅为 150 焦的情况下，成功地获得了波长为 7.3 纳米的 X 射线激光饱和增益输出，为在“水窗”波段实现增益饱和输出的 X 射线激光带来了巨大的希望。
- ✿ **X 射线自由电子激光**：自由电子激光是一种以相对论优质电子束为工作媒介、在周期磁场中以受激辐射方式放大短波电磁辐射的强相干光源（其“周期磁场”由波荡器产生），具有波长范围大、波长易调节、亮度高、相干性好、脉冲可超短等突出优点，尤其是高增益短波长自由电子激光，普遍被看好是下一代光源的代表，具有巨大的发展潜力和重大的应用前景。
- ✿ **激光等离子体光源**：当高强度 ($10^{14}\sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$) 激光脉冲聚焦打在固体靶上时，靶的表面迅速离化形成高温高密度的等离子体，进而发射 X 射线。

1 X 射线衍射理论

2 影响衍射强度的因素

3 X 射线实验方法

4 附录

✿ 晶体的电荷密度可以写成

$$\rho_c(\mathbf{r}) = \sum_p^N \sum_\alpha^n \rho_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p - \boldsymbol{\tau}_\alpha) \quad (25)$$

其中 N_p 中晶体单胞的数目, n 是单胞中原子的数目, α 为原子指标, \mathbf{R}_p 是单胞的坐标, $\boldsymbol{\tau}_\alpha$ 是原子在单胞内的坐标。

✿ 对电荷密度进行傅里叶变换

$$\tilde{\rho}_c(\mathbf{q}) = \int \rho_c(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \int \sum_p^N \sum_\alpha^n \rho_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p - \boldsymbol{\tau}_\alpha) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (26)$$

$$= \int \sum_p^N \sum_\alpha^n \rho_\alpha(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_p} e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\tau}_\alpha} d\mathbf{r}' \quad \Leftarrow \quad \mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r} - \mathbf{R}_p - \boldsymbol{\tau}_\alpha \quad (27)$$

$$\propto \sum_\alpha^n e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\tau}_\alpha} \delta_{\mathbf{G},\mathbf{q}} \left[\int \rho_\alpha(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right] \quad \Leftarrow \quad \sum_p e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_p} \propto \delta_{\mathbf{G},\mathbf{q}} \quad (28)$$

$$\propto \sum_\alpha^n e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\tau}_\alpha} \tilde{\rho}_\alpha(\mathbf{G}) \delta_{\mathbf{G},\mathbf{q}} \quad (29)$$

谢谢!