

# 上讲回顾：晶体结构的衍射理论

- 衍射极大条件，仅是必要条件
  - \* Bragg定律
  - \* von Laue方程
- 能否观察到衍射极大
  - \* 与几何结构因子有关
  - \* 消光条件，两类消光

## →视野拓展→由von Laue条件看B区边界

- Brillouin区边界面上的任何矢量都满足衍射极大这个条件→重要性质
  - \* 在电子受原子作用时(因而有晶格也因而存在B区边界), 电子受边界的散射, 连续能级会形成一个能隙→在某些能量区域内, 电子不允许存在
  - \* 物理原因: 电子波函数受Brillouin区边界反射, 反射波与行进波迭加, 形成驻波! 在边界上, 原来自由电子在空间均匀分布的平面波 ( $|\exp(ikx)|^2 = \text{常数}$ ), 形成驻波( $\sin kx, \cos kx$ ), 能量分裂, 受原子核吸引而驻其周围的能量低, 受原子核排斥而驻原子核之间的能量高, 中间留下一段能量空白, 电子不允许具有这种能量!

$$e^{ikx} + e^{-ikx} = 2 \cos kx, \quad e^{ikx} - e^{-ikx} = 2i \sin kx$$

# 本讲目的

- 实验上如何观测晶体结构？

# 第11讲、晶体结构的实验观测

## 1. 晶体结构衍射实验

- \* 原理：Ewald球
- \* 方法：von Laue方法、转动晶体法

## 2. 晶体结构其他实验方法

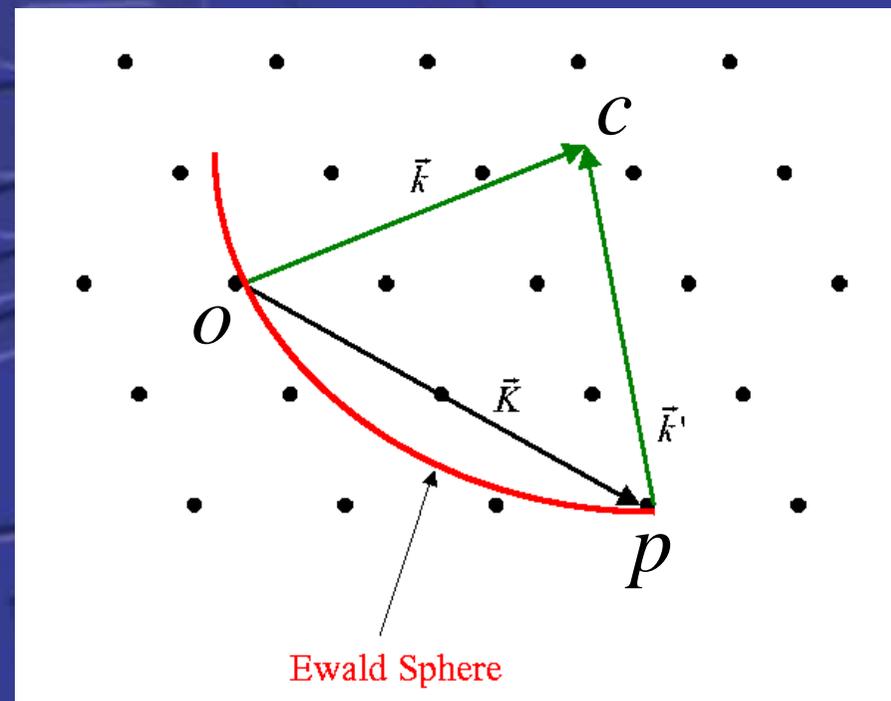
- \* 倒空间：电子衍射，中子衍射
- \* 实空间：FIM, STM
- \* 计算机（模拟）实验

# 1、晶体衍射实验方法

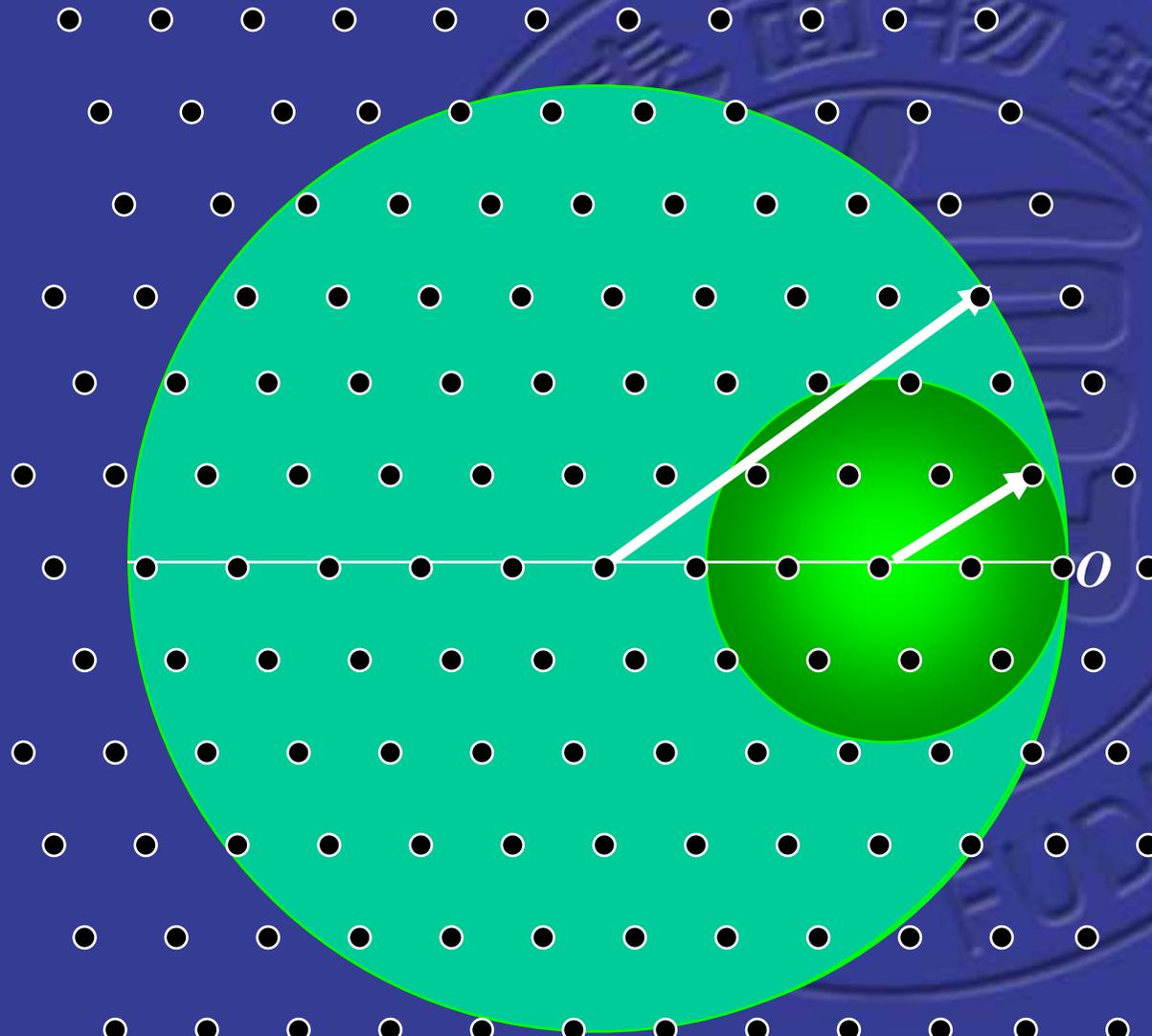
- 原理
  - \* Ewald球构造法
- 实验
  - \* von Laue方法
  - \* 转动单晶法

# Ewald construction 反射球

- 衍射斑点与衍射条件
  - \* 可根据观察到的斑点与结构推断晶体结构
  - \* 理解衍射方法原理
- $CO = 2\pi/\lambda$ ，入射方向，在C以CO为半径作圆，球面上的倒格点P满足衍射条件，将产生衍射，在PC方向可得衍射极大
  - \*  $\mathbf{K}$ 的两端都是倒格点

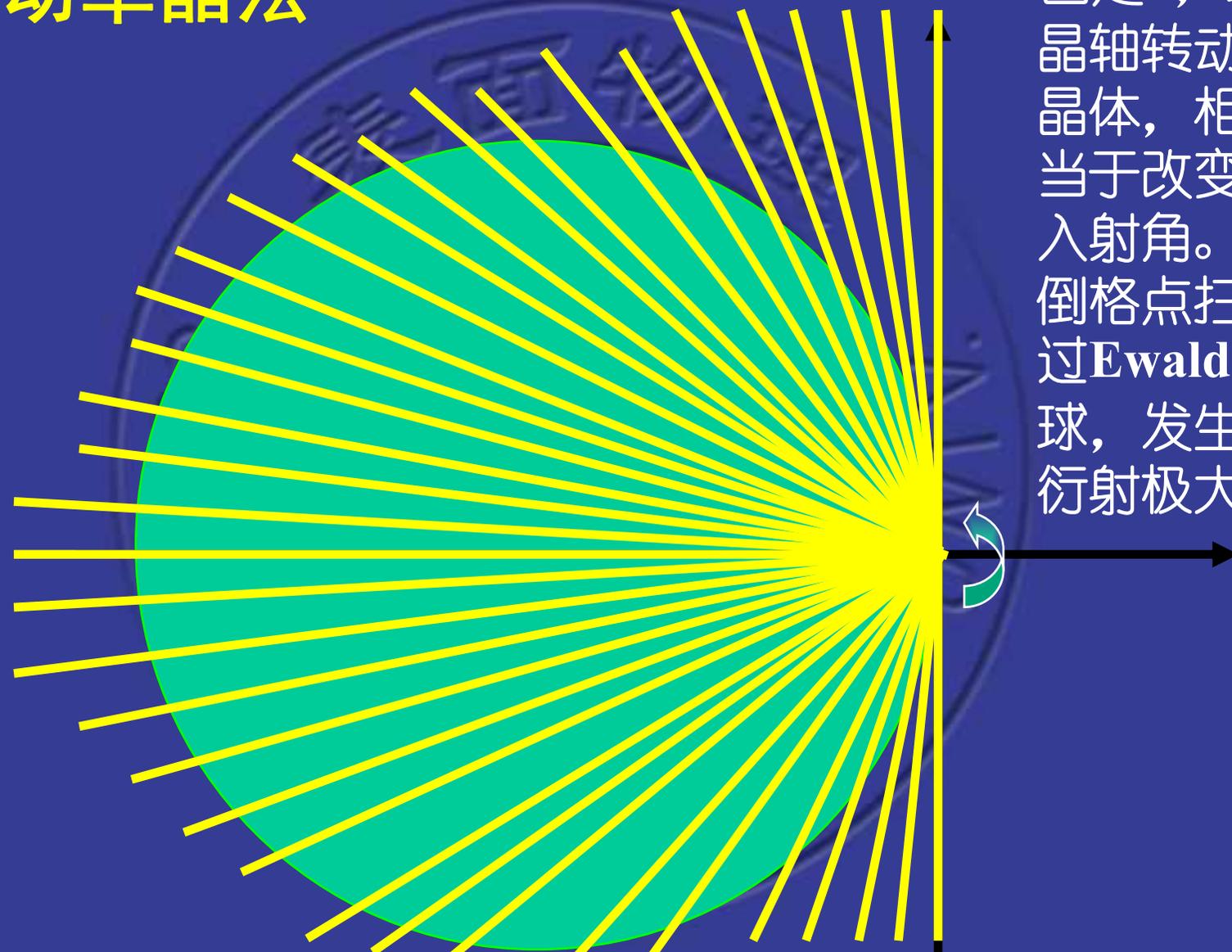


# von Laue方法



- 晶体固定，相当于倒格点固定
- 改变波长，Ewald球增大，球面扫过的倒格点，其延长线方向都会出现衍射极大

# 转动单晶法



固定 $k$ ，绕晶轴转动晶体，相当于改变入射角。倒格点扫过Ewald球，发生衍射极大

## 2、其他晶体结构实验方法

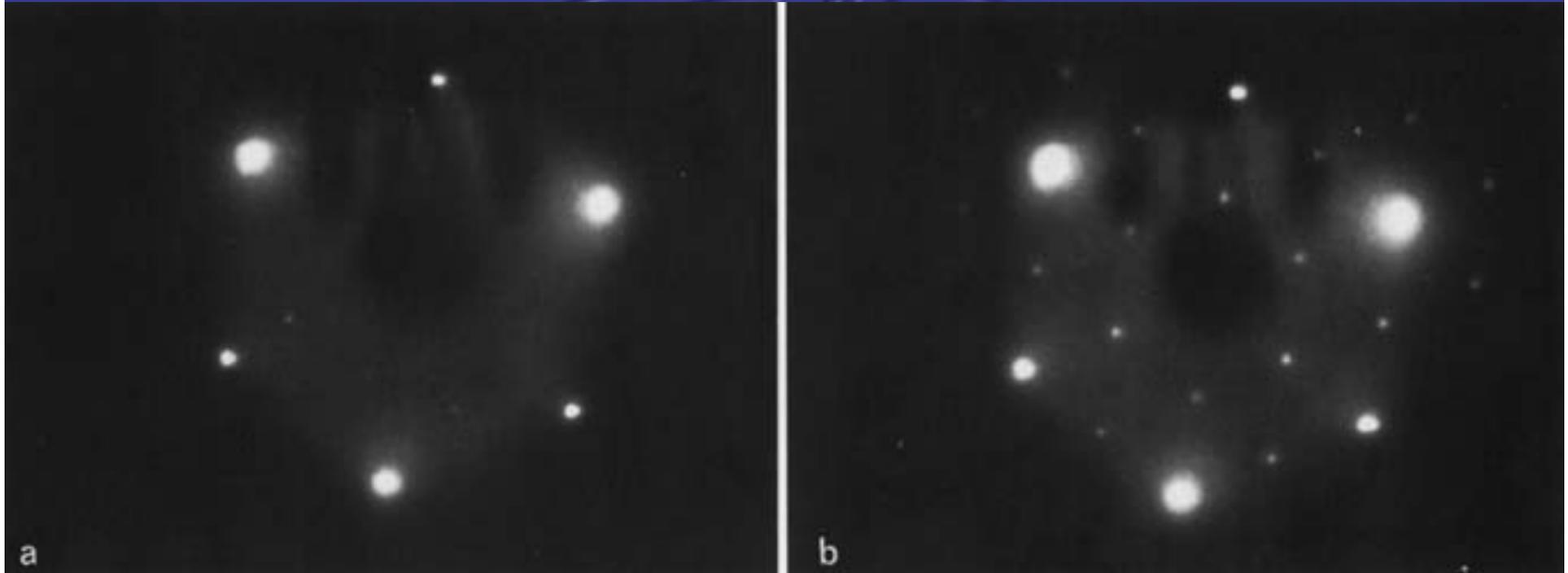
- 倒空间
  - \* 电子衍射
  - \* 中子衍射
- 实空间观察原子的位置
  - \* 显微镜？
    - # 晶格典型间隔  $\rightarrow 10^{-10}$  米
  - \* FIM (场离子显微镜)
  - \* STM (扫描隧道显微镜)

## 电子衍射

$$\lambda \approx 12 / \sqrt{E(\text{eV})}, \text{若 } E \approx 144 \text{ eV 则 } \lambda \approx 1 \text{ \AA}$$

- X射线散射截面较小，电子较大
- 能量约为100eV数量级的电子波长为Å数量级
  - \* 低能电子衍射 (low energy electron diffraction, LEED)
  - \* 电子与原子有强相互作用，易受散射，穿透深度小——适合作表面结构研究
- 高能电子 ( $10^5\text{eV}$ )，波长更短，分辨率高
  - \* 高能易损伤材料
  - \* 掠射入表面，反射高能电子衍射 (Reflect high energy electron diffraction, RHEED)

## 清洁Ni(111)表面和吸附H后的LEED图样



- 左图清洁Ni(111)表面。金属Ni是fcc结构
- 右图是吸附H以后呈2x2再构。表面二维原胞在两个基矢方向扩大一倍，所以是2x2，但在倒空间在两个方向缩小一倍

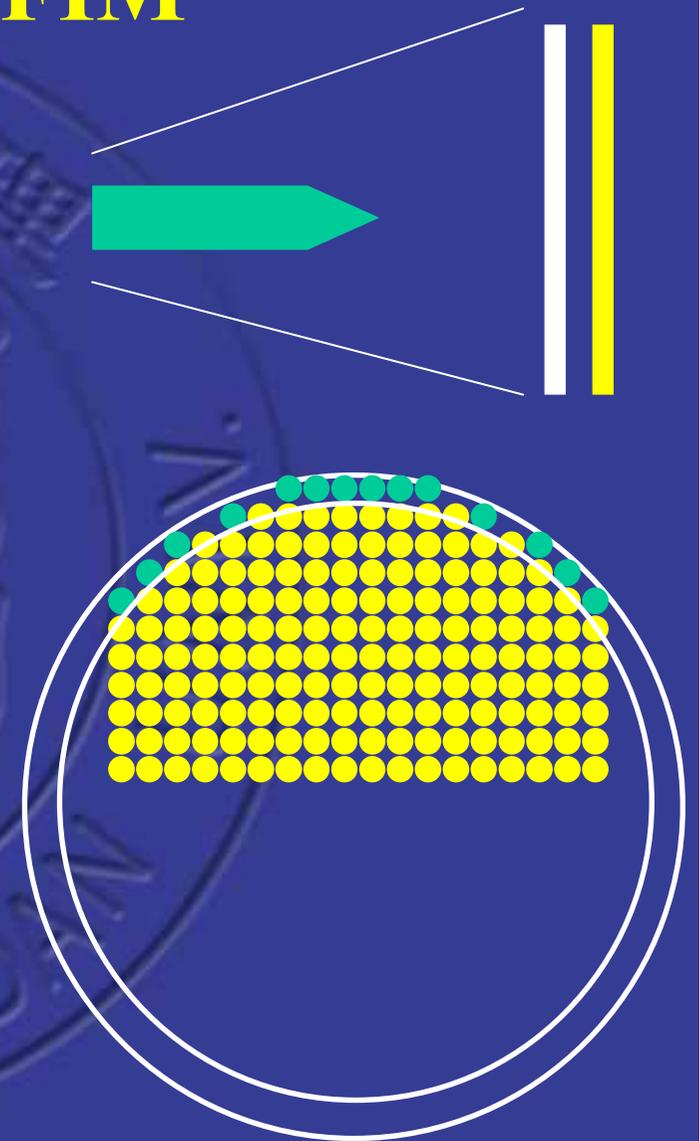
# 中子衍射 $\lambda \approx 0.28 / \sqrt{E(\text{eV})}$ , 若 $E \approx 0.0784 \text{ eV}$ 则 $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$

- 特点

- \* 质量为电子的1800倍，采用低能量：0.1eV量级~1Å波长
- \* 不带电，主要被原子核散射，常被用来测定原子在晶体中的位置
- \* 中子有磁矩，尤其适合于研究测定磁性物质的结构

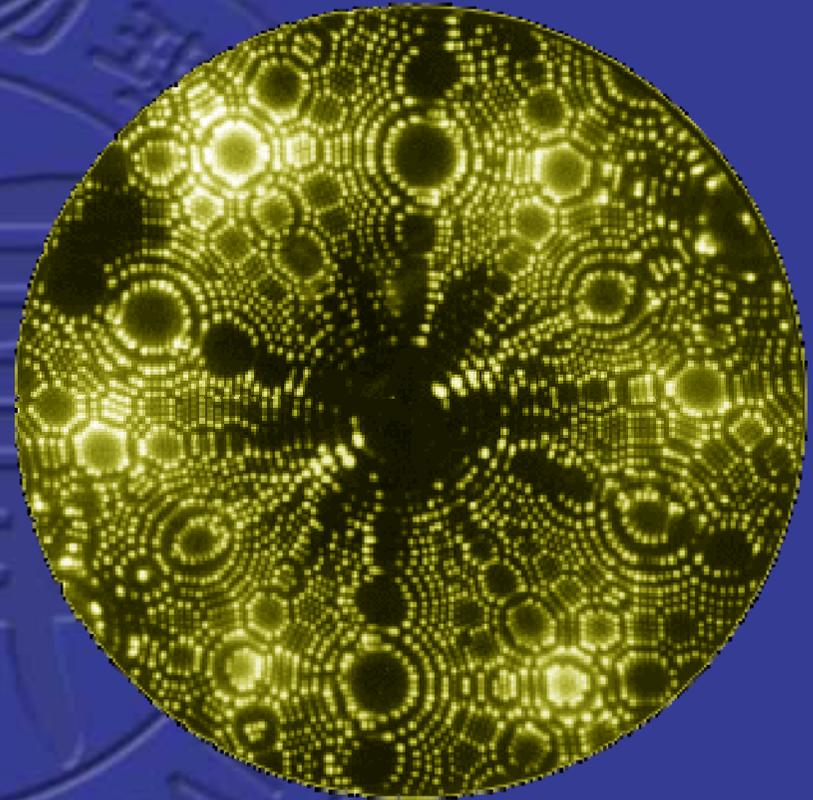
# 实空间：场离子显微镜，FIM

- 样品表面电场强度 $\sim 10^{10}$ 伏/米
- 样品针尖曲率半径 $\sim 500\text{\AA}$
- 容器中低压惰性气体
- 气体原子被强电场极化，吸附在样品表面顶端突起部位，其电子隧穿产生电离
- 偏转磁场使电离物成象，放大
- 场电离容易产生在突起的表面原子上，这样便反映表面结构（球壳模型）
- 分辨率可达原子量级



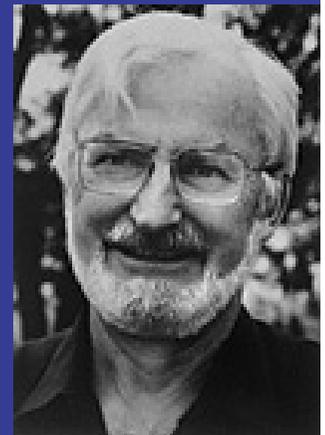
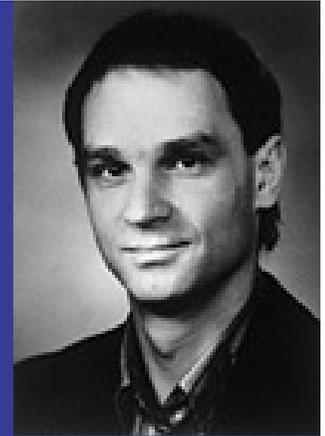
## bcc结构W针尖

- 结构可由球壳模型模拟，与图象对照
- 不同材料同样晶体结构的图象是不是相同？
- 亮度装饰线不同，反映不同材料的不同面的功函数不相同



# 扫描隧道显微镜, STM

- 1982年, 发明了扫描隧道显微镜(STM)
  - \* G. Binnig与H. Rohrer
  - \* 人类第一次能够真实地“看见”单个原子在物质表面的排列情况. 这是电子显微技术的一个重要里程碑
  - \* 1986获诺贝尔物理奖
- STM利用量子力学的隧道效应
  - \* 将原子线度的探针和被研究表面作为两个电极, 当针尖与样品距离非常接近时, 在外加电场作用下, 电子穿过两电极间势垒流向另一电极
  - \* STM可以采取守恒电流扫描模式或守恒高度扫描模式



# 扫描隧道显微镜, STM

- 探针与样品间距 $\sim 1\text{\AA}$
- 工作电压 $\sim 1$ 伏
- 原理: 电子隧穿效应
- 工作方式及精度

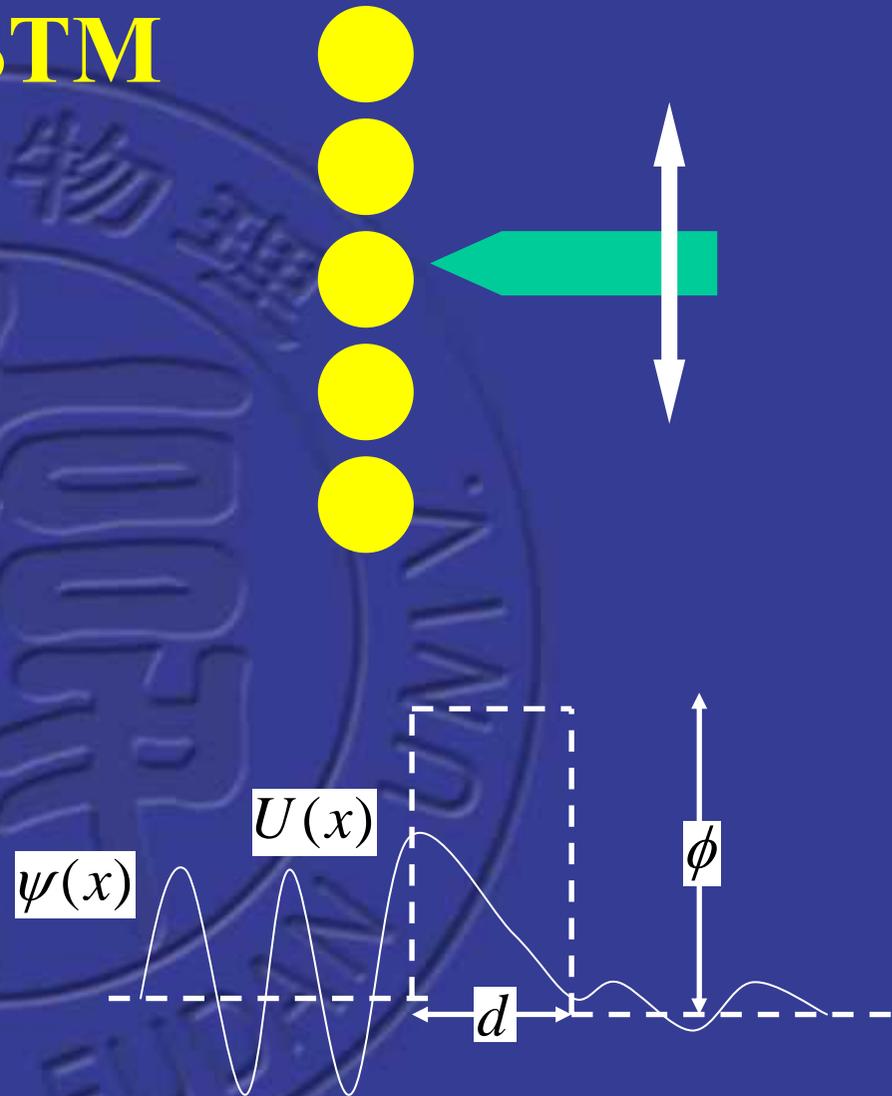
\* 针尖作二维扫描

# 改变针尖和样品距离使隧穿电流恒定

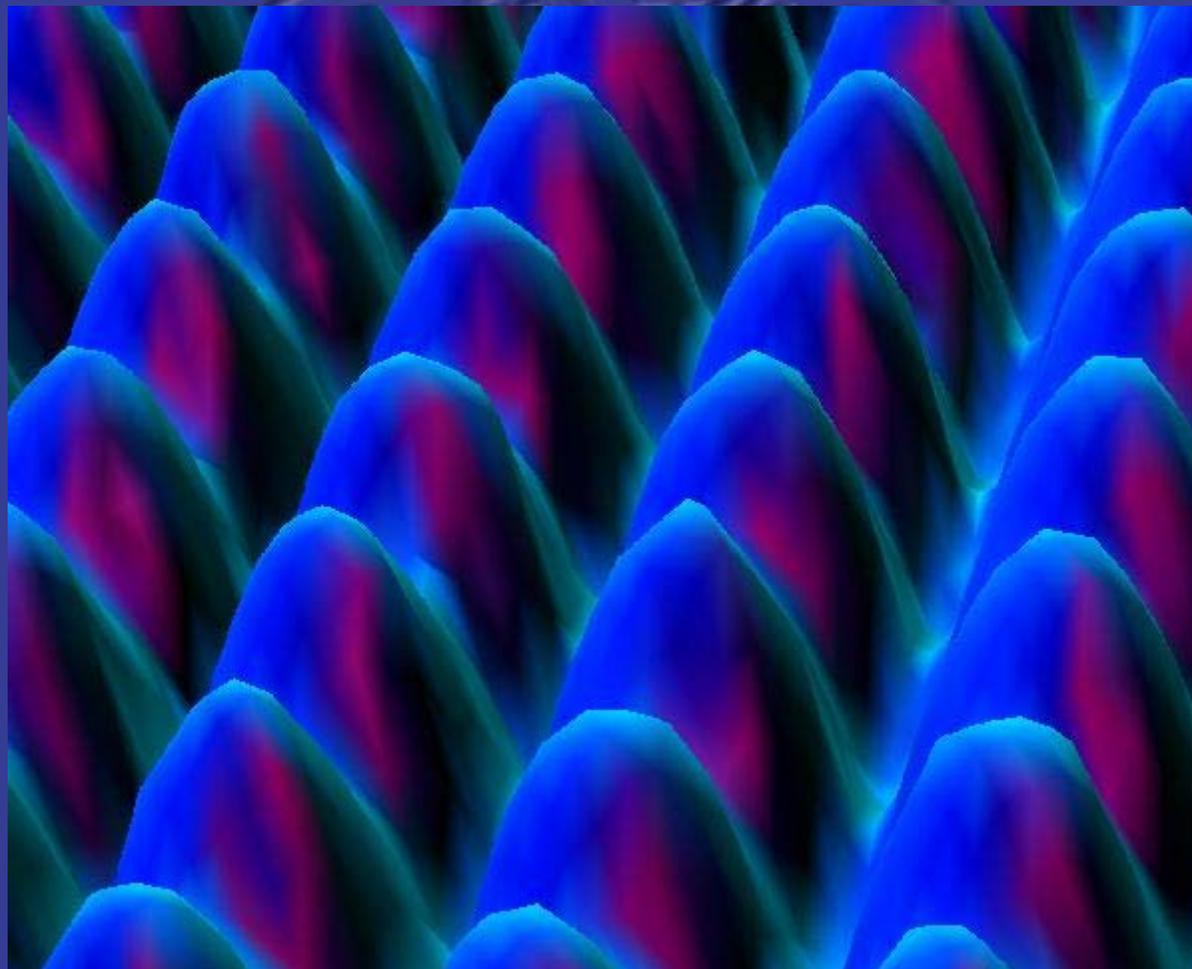
# 固定针尖和样品距离, 测隧穿电流

\* 垂直分辨率:  $0.01\text{\AA}$

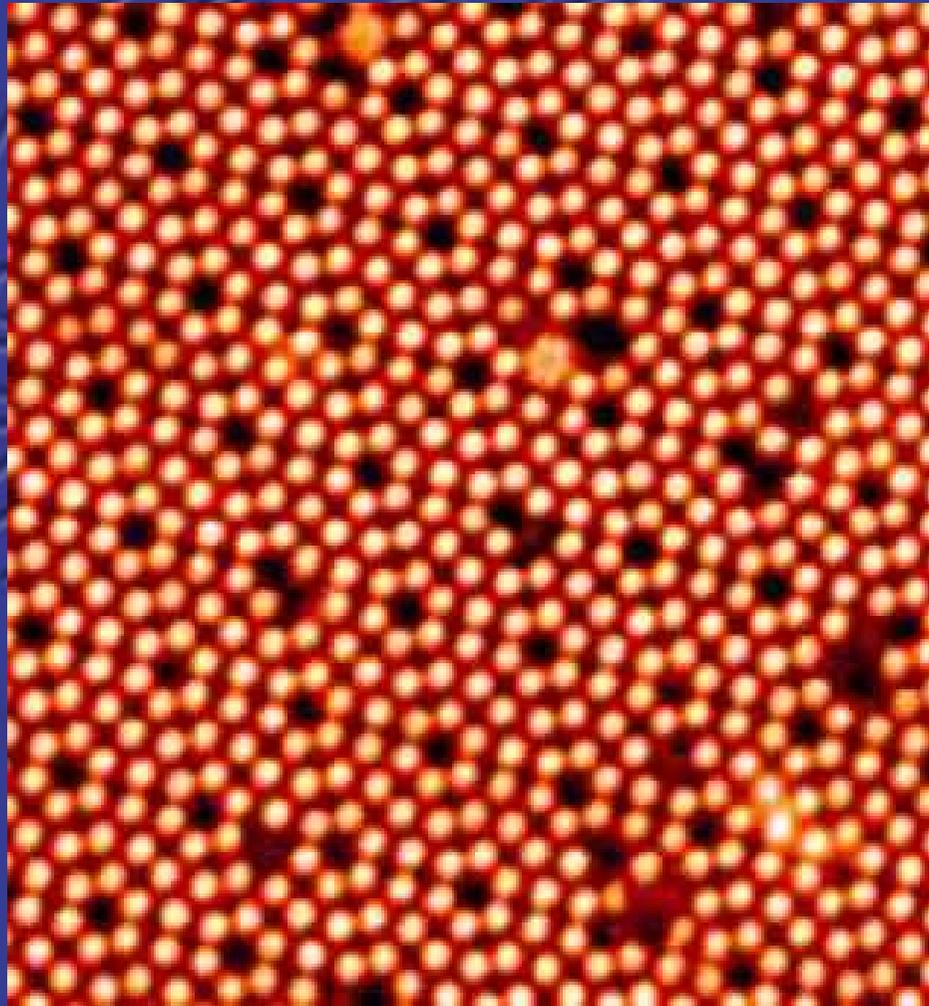
\* 横向分辨率:  $1\text{\AA}$



# Ni(110)

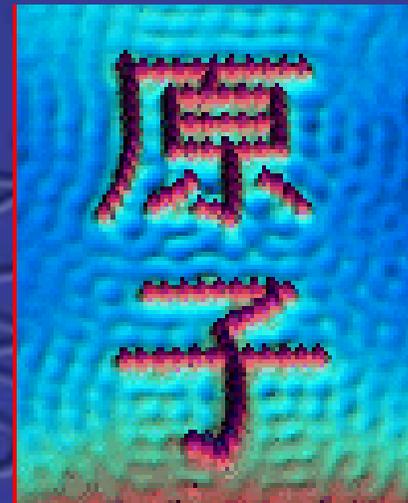


# Si(111) 7x7表面



# 原子力显微镜, AFM

- STM的局限
  - \* STM只能用于导电材料, 绝缘体也须在样品表面镀上导电层
  - \* 测量的是电子云分布
- AFM (atomic force microscopy)
  - \* 结构原理同STM, 也可用于绝缘体
  - \* 通过测量探针与样品之间的原子力来探测表面构型, 通常保持原子力为一常数, 记录探针位置
- AFM操纵使铁原子在Cu(111)面上排列成“原子”字样!

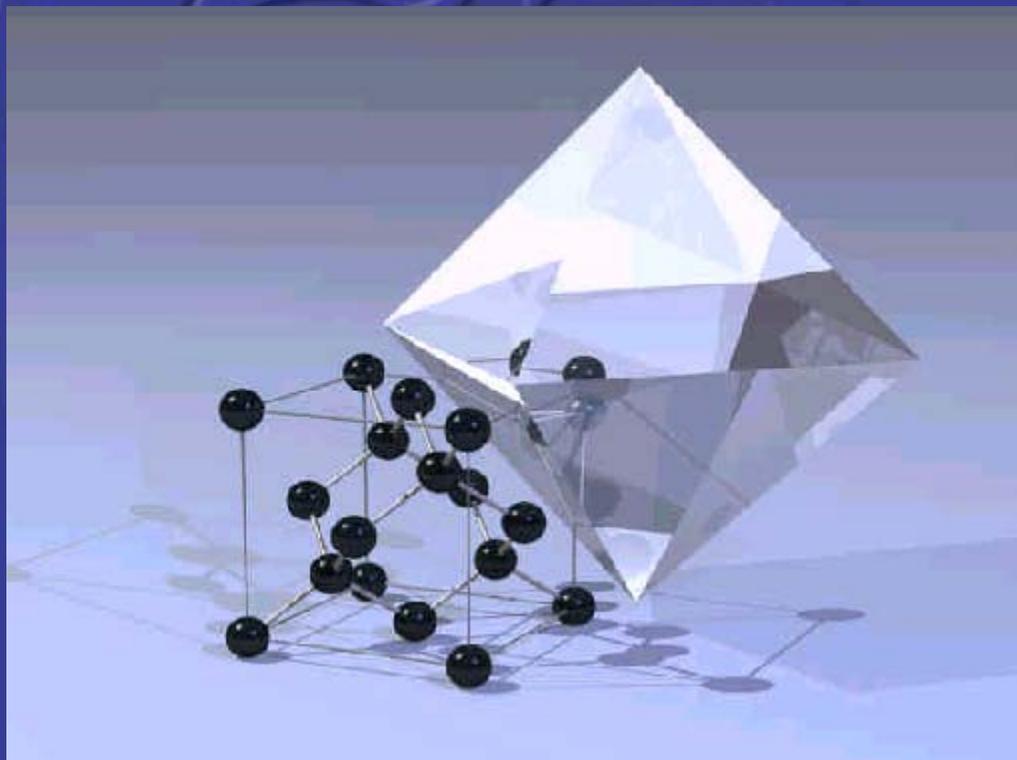


### 3、计算机模拟

- 结构的实验观测
  - \* 周期性结构——倒空间
  - \* 周期或非周期性结构——实空间（表面）
- 计算机模拟的必要性
  - \* 细节难以确定
  - \* 条件非常苛刻
  - \* 代价十分昂贵
  - \* 条约规定限制
  - \* ...

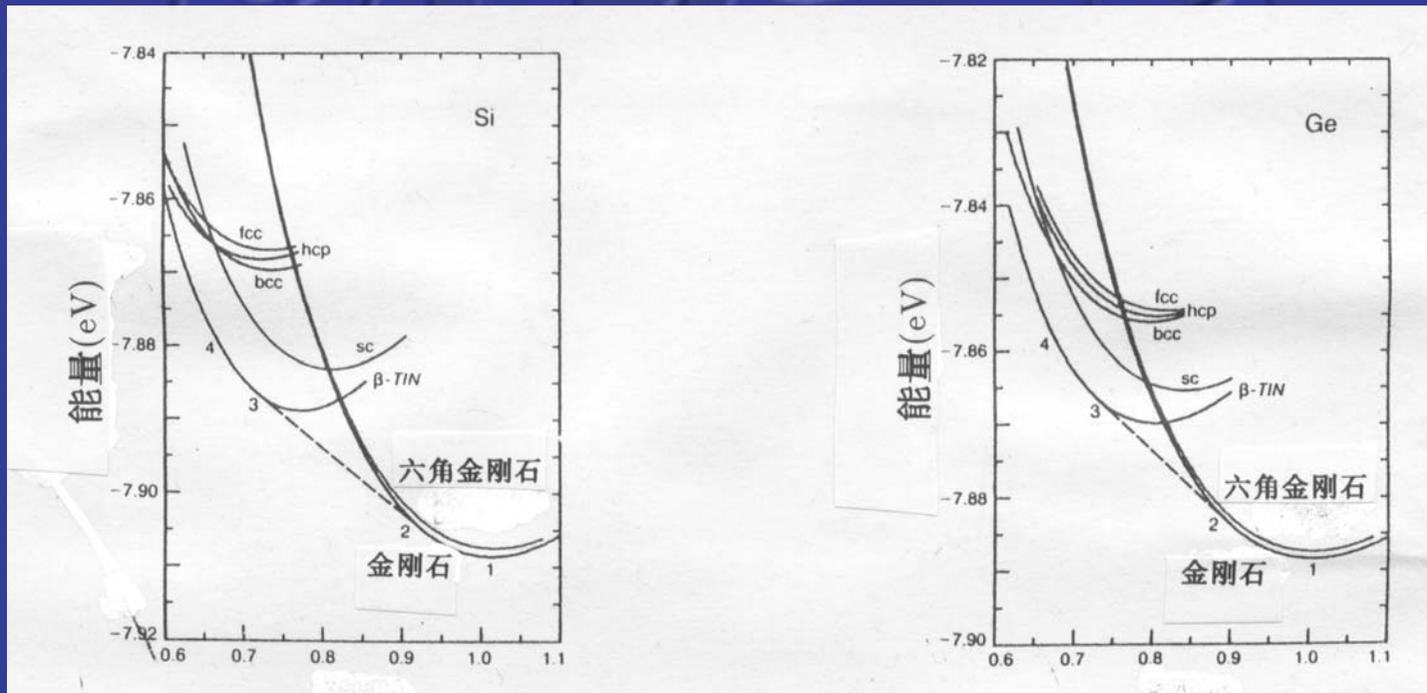
# 计算机模拟（实验）的主要任务

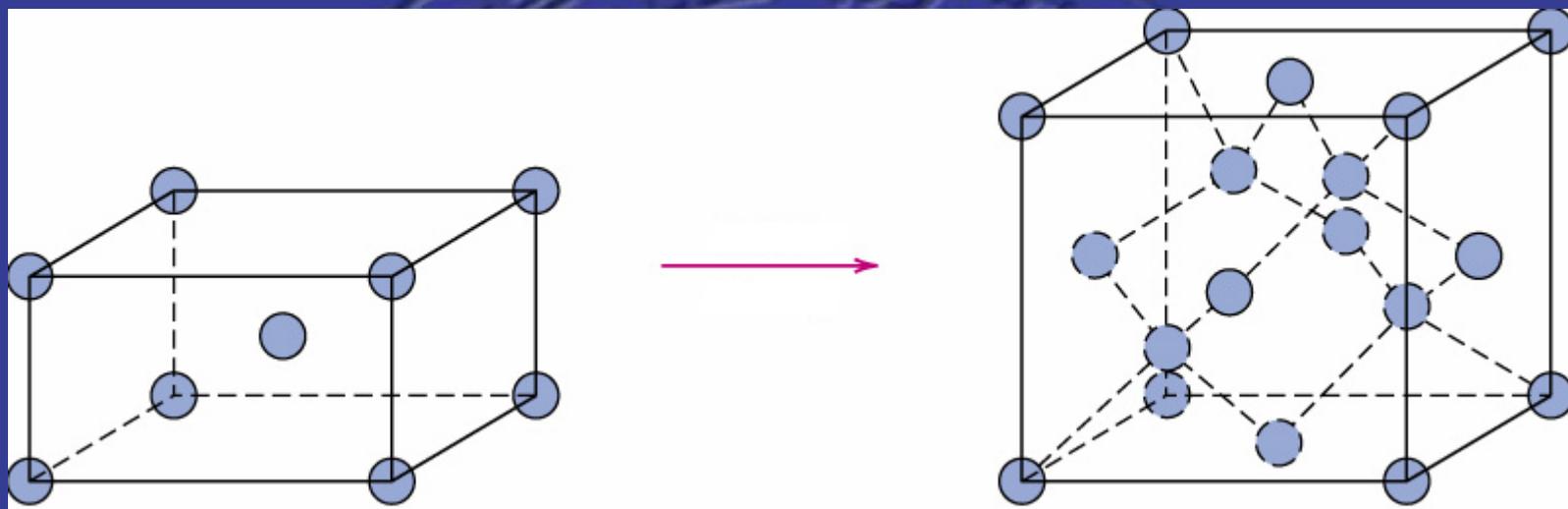
- 解释、了解、预言、...
- 建立结构与性质之间关系的桥梁



# 计算机模拟例子：结构相变

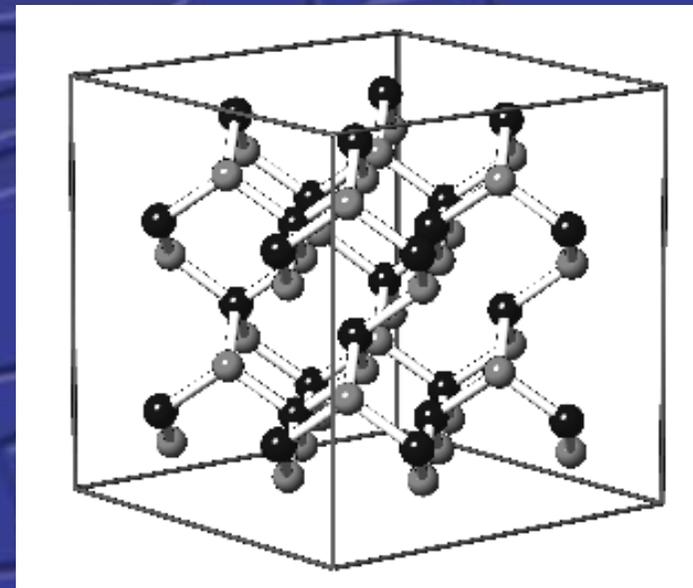
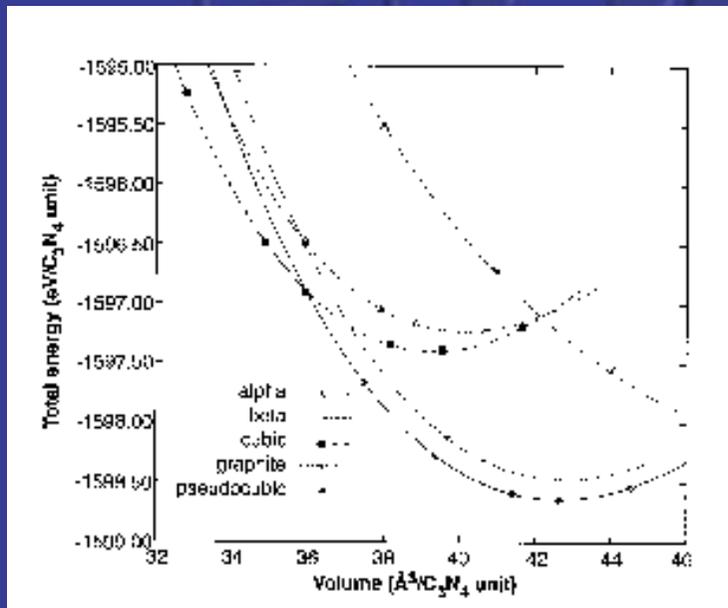
- Si和Ge最稳定的结构是金刚石结构，次稳定结构是六角金刚石结构：PRB26, 5668 (1982)
  - \* 压力导致相变：金刚石 $\rightarrow$ beta锡，而不是六角金刚石



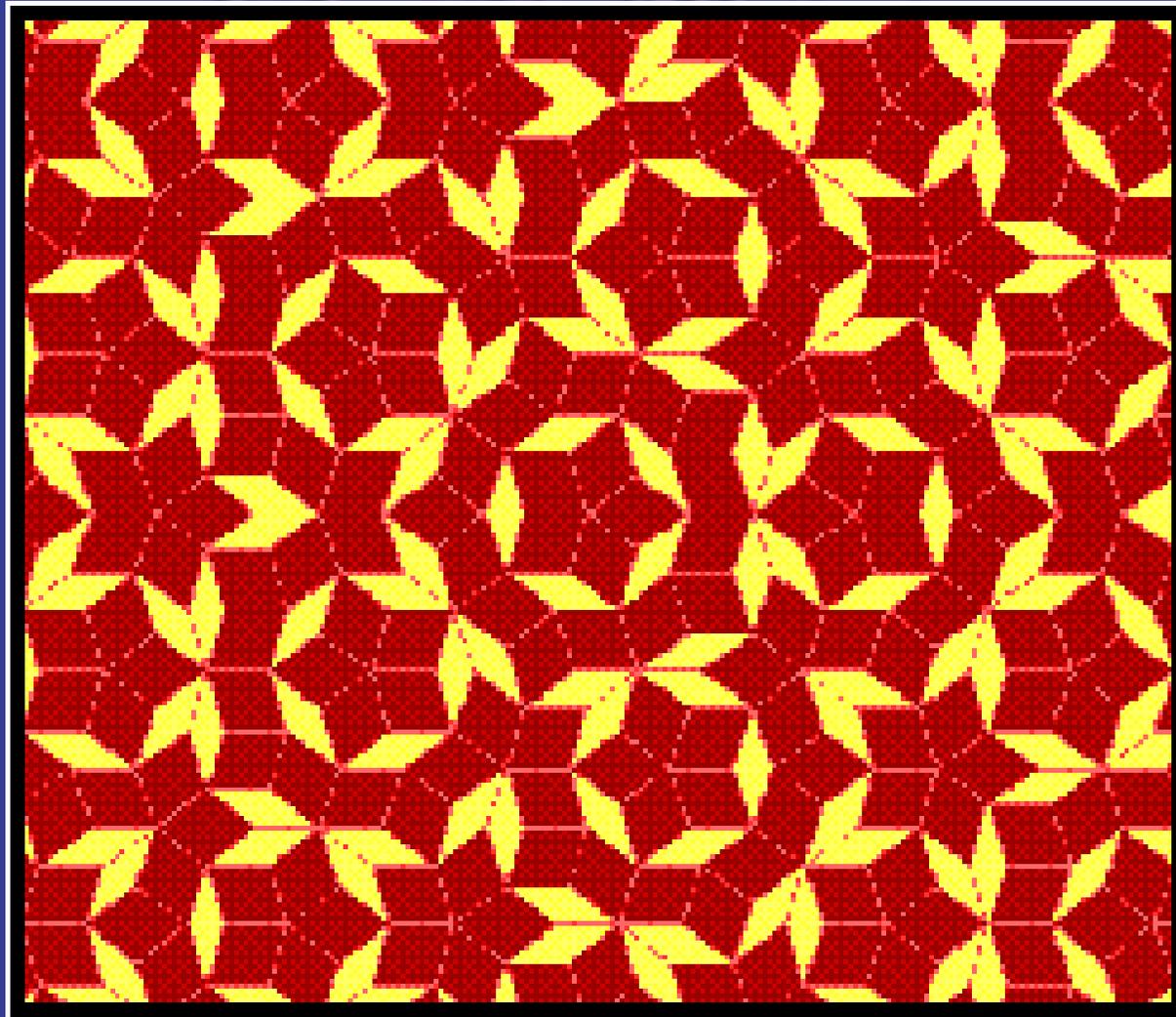


# 计算机模拟例子: $C_3N_4$ 晶体

- 理论预言硬度超过金刚石 ( $B=440\text{GPa}$ )
  - \* 六角,  $B=427\text{GPa}$ : Science 245, 841 (1989)
  - \* 立方,  $B=496\text{GPa}$ : Science 271, 53 (1996)
  - \* 小晶粒已经实现, 是目前世上最硬的材料



→视野拓展→



<http://10.107.0.68/~jgche/>

晶体结构的实验观测

## →视野拓展→准晶，另类有序

- 晶体，具有周期性，衍射的图样是明锐的斑点
- 非晶，无周期性，衍射图样弥散的环，而不是斑点
- 晶体中转动对称轴只可能是1、2、3、4、6度转动轴
- **Shechtman, PRL53, 2477 (1984)**
  - \* 发现Al-Mn合金具有五重对称的衍射斑点，其明锐程度不亚于晶体！？
  - \* 有结构介于晶态和非晶态之间？
  - \* 不能用基元填满整个空间
  - \* 2011年诺贝尔化学奖！

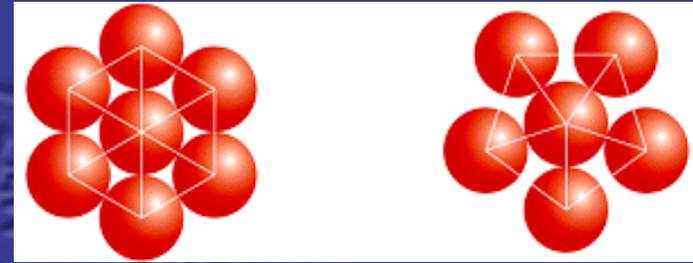
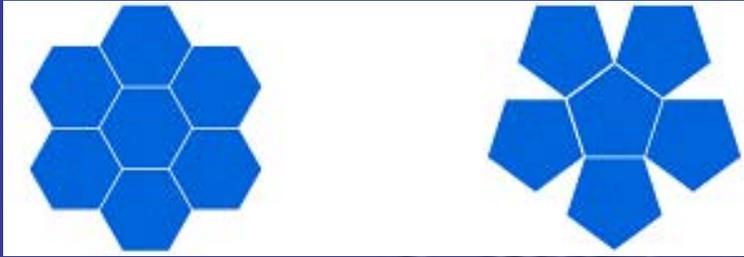
- 这种固体被称为准晶体(quasicrystal)
- 这种固体内部结构虽有严格的位置序，但无严格的**平移周期性**，是一种准周期性晶体
- 什么是准周期？看一个一维的例子

$$f(x) = A \sin \frac{2\pi}{a} x$$

- 这是周期函数。但是下面这个是不是周期函数？

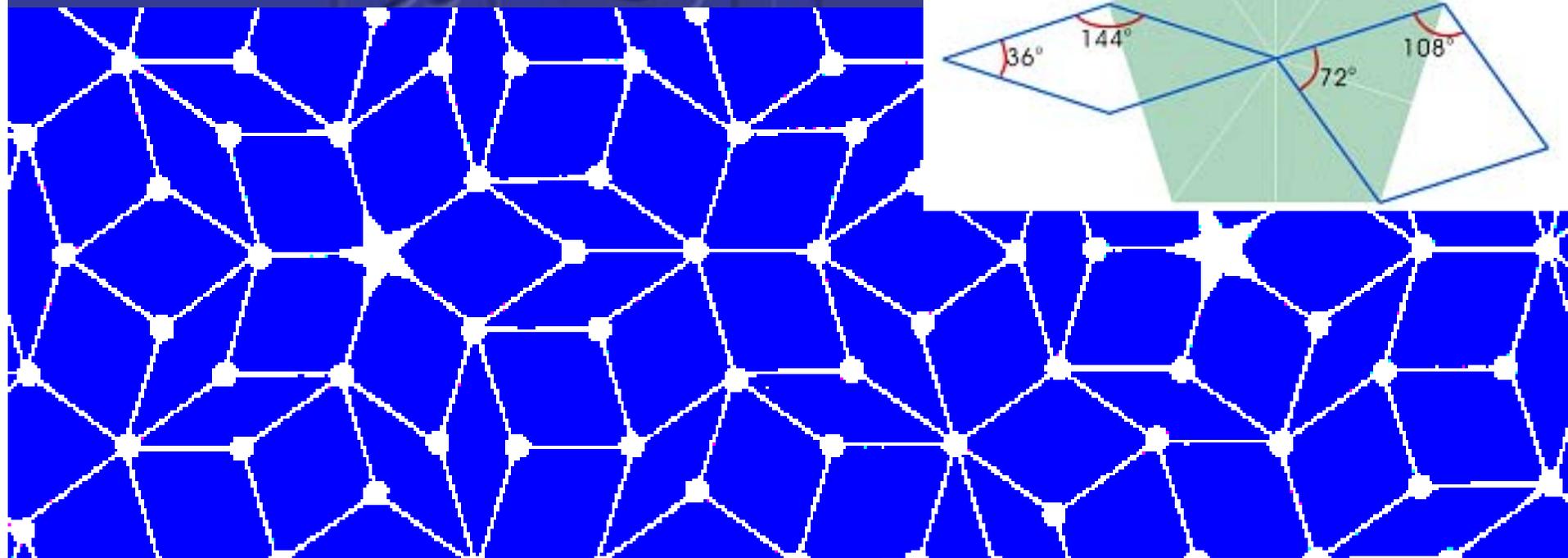
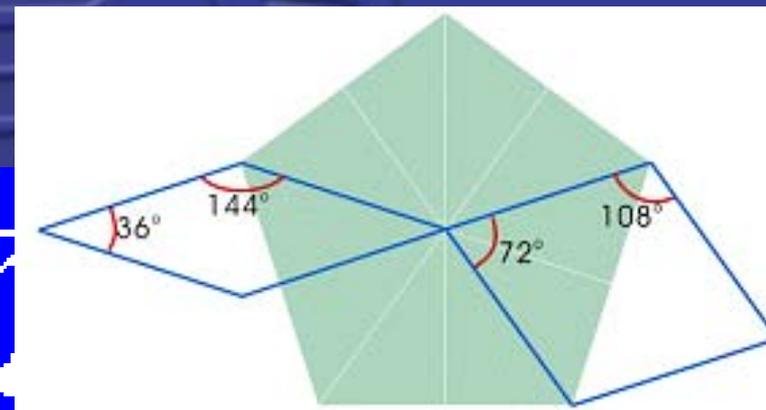
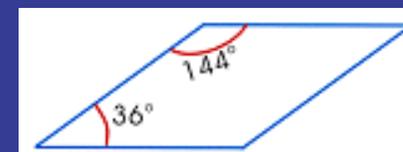
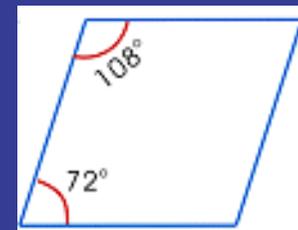
$$f(x) = A \sin \frac{2\pi}{a_1} x + B \sin \frac{2\pi}{a_2} x$$

- 两个分别都是周期函数，但和在一起要看 $a_1$ 和 $a_2$ 之比：有理数 $\rightarrow$ 周期；无理数 $\rightarrow$ 准周期
- 准晶体的发现并没有推翻晶体的转动轴限制，但却拓宽了人类对固体结构的认识
- 什么结构可以使它出现衍射斑点？先看排列



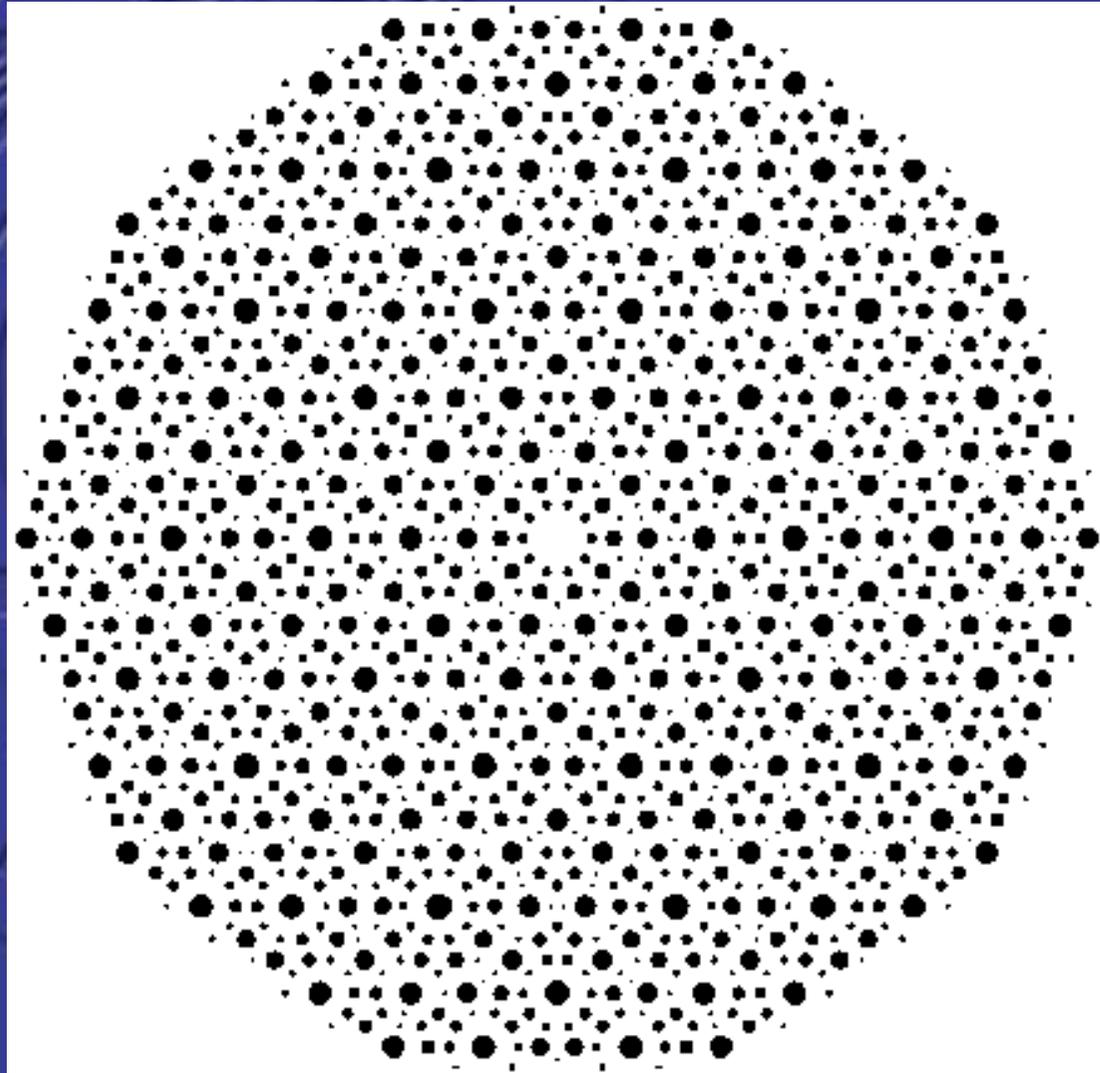
- 正六边形可排满整个空间，但正五边形却不行
- 将它们换成原子，那么原子按六重对称排列可密排成二维晶体，而五重对称性却不行
- 但是，有没有别的办法可以铺砌成具有五重对称性的无空隙地面呢？
- 早在1974年，牛津大学的R. Penrose(数学物理学家)找到一种办法，用两种形状的砖，可以无空隙地铺满整个空间，但铺砌不能只沿两个独立方向重复，即铺砌图案是非周期性的
- 这两种砖分别称为“瘦菱形”和“胖菱形”，二者边长相等但夹角不等

- “瘦菱形”和“胖菱形”虽不是正五边形，却可以从正五边形引伸出来。这由右图和下图看得很清楚
- 由“瘦菱形”和“胖菱形”铺砌成的无空隙地面具有五重对称性(五重对称轴从下图五角星位置穿过并垂直于地面)
- 这是有一定位置序的准晶



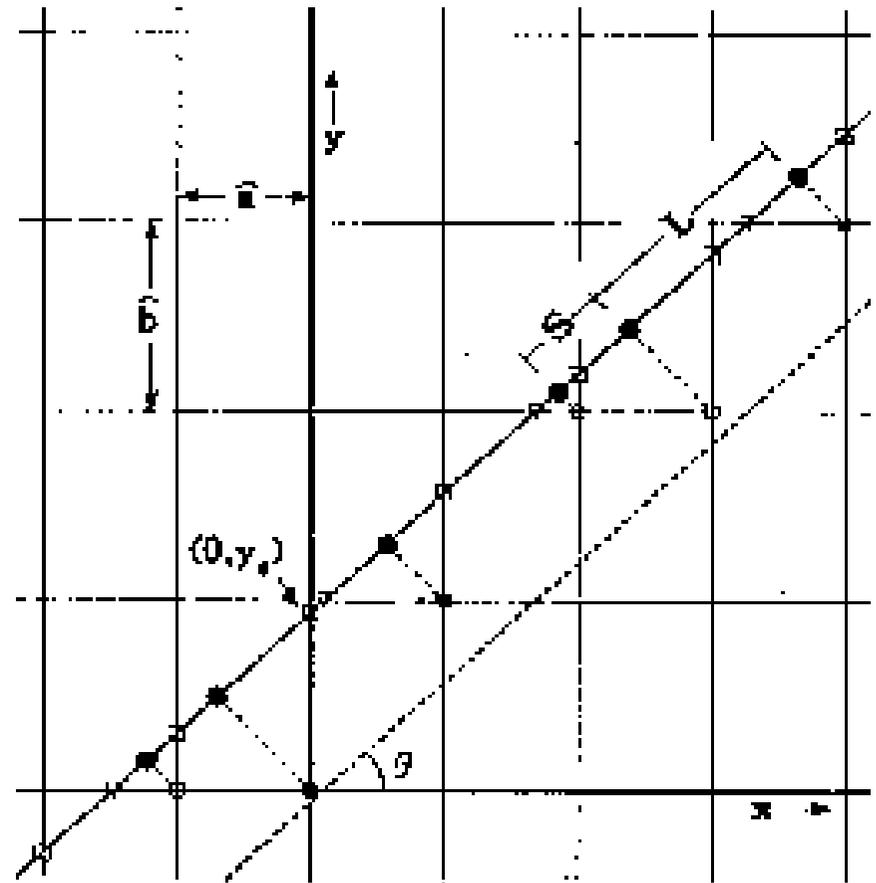
# 计算机模拟的衍射图样

- 既然没有平移周期性这样的准晶体为什么会有衍射图样?
  - \* 倒格矢?
  - \* 衍射极大?
- 实际可看作高维周期结构在低维空间的投影
  - \* 无平移周期的周期性



# 二维晶格的一维限制投影→一维准晶

- 一维准晶：基矢分别为 $a$ 和 $b$ 的2D格子，作平行斜线(斜率是无理数)，其间的格点在实线上的投影就是一种一维准晶
- 即一维准晶可以看作是二维晶格以某种方式在一维空间的投影
  - \* 而投影得到的点构成有序排列，但无平移周期性



# 准晶衍射图样解释

- 如果一维准晶投影点可以是

$$\rho(x) = \sum_n \delta(x - x_n)$$

$$x_n = nS + (L - S)p$$

$$p = \left[ \begin{array}{c} n \\ \tau \end{array} \right] \text{取整函数, } \tau = \cot \vartheta, S = \cos \vartheta, L = \cos \vartheta + \sin \vartheta$$

- 如果没有  $(L - S)p$ , 这是个周期结构
  - \* 现也不是完全无序, 这是一个短程有序结构
- 可以得到它的Fourier变换为

$$\rho(q) = \sum_{n,m} C_m(q) \delta\left(q - \frac{2\pi}{D}(n\tau + m)\right), \text{其中 } D = L + S(\tau - 1)$$

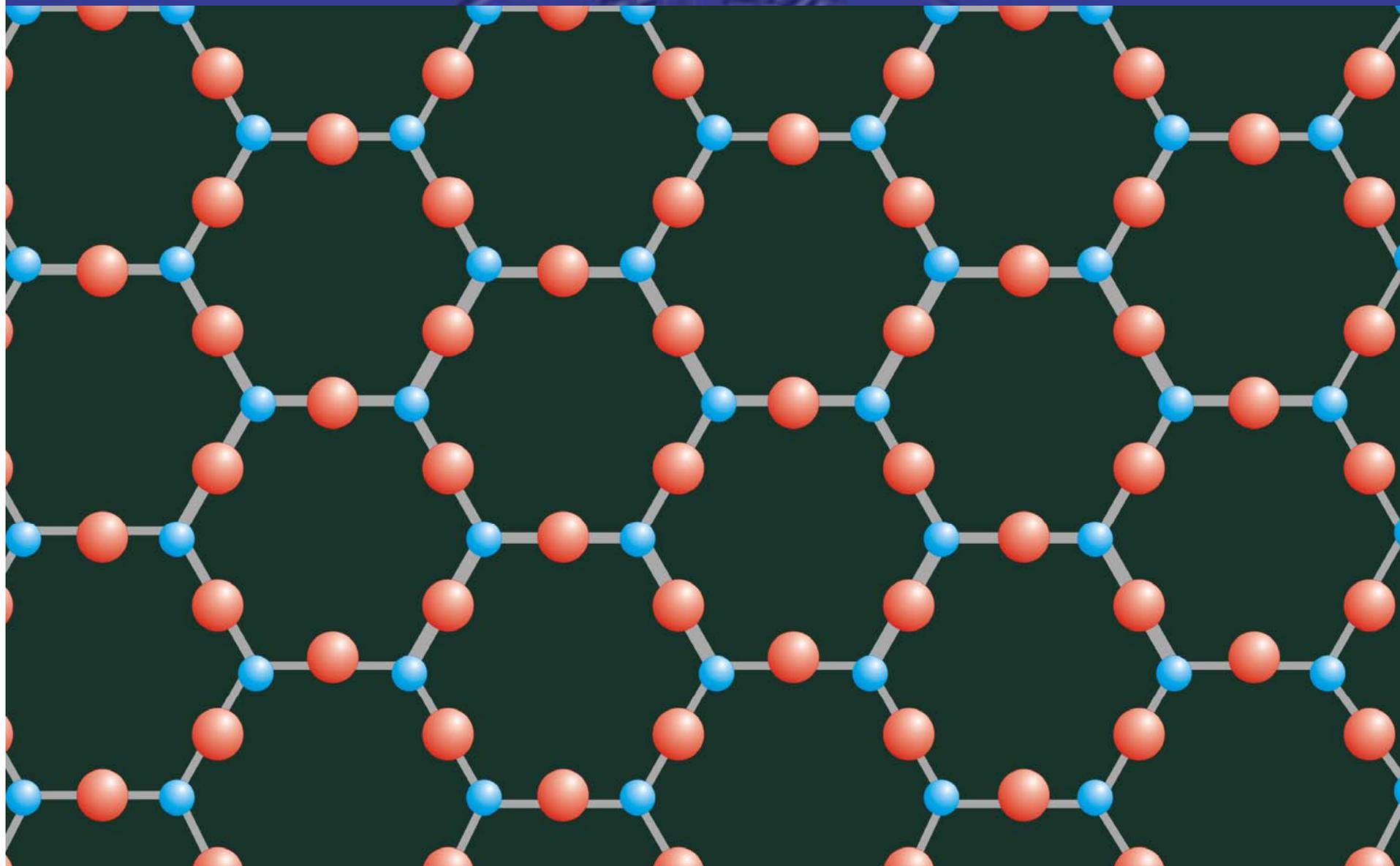
- 满足下式即得衍射极大, 但因为  $C_m(q)$ , 将给出略微展宽的斑点衍射图样

$$k - k' = \frac{2\pi}{D}(n\tau + m)$$

## 第2章小结：晶体=晶格+原胞

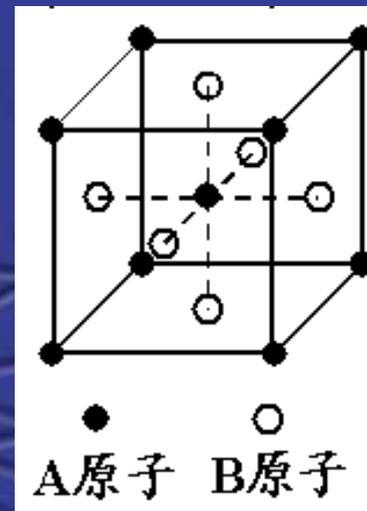
- 实空间
  - \* 晶格(格子、点阵)、格点、原胞、原胞基矢、格矢、晶列、晶列指数、晶面、晶面指数；
  - \* 晶胞、晶胞基矢、结点、晶列指数、密勒指数
- 倒空间
  - \* 倒格子，倒格点，倒格子基矢，倒格矢，布里渊区
- 常见结构
  - \* 简立方，体心立方，面心立方，简单六角，六角密堆积，金刚石，闪锌矿，纤锌矿，...
- 晶体衍射理论
  - \* Bragg定律和von Laue方程
  - \* 衍射极大，衍射强度→几何结构因子

# 例题：原胞？



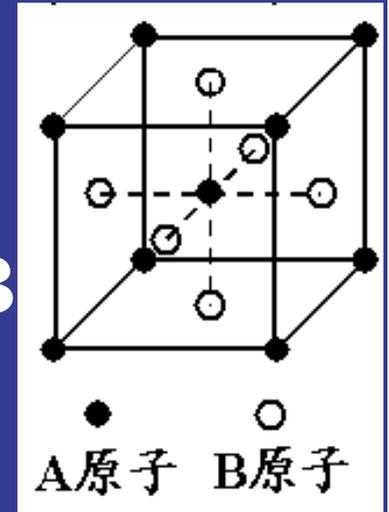
## 例题

- A原子构成体心立方结构，立方体边长为 $a$ ；在A原子构成的体心立方结构的面心上再加上B原子，如图。试：
  - \* 给出它的物理学原胞的基矢、原胞内原子位矢、倒格子基矢；
  - \* 设A和B原子的原子散射因子分别是 $f_A$ 和 $f_B$ ，试确定几何结构因子；



# 解答

- 首先，晶胞内有两个A原子，三个B原子。根据晶胞含整数个原胞，没有更小的公约原子数，所以原胞就是晶胞



$$\mathbf{a} = a\hat{\mathbf{i}}, \quad \mathbf{b} = a\hat{\mathbf{j}}, \quad \mathbf{c} = a\hat{\mathbf{k}},$$

$$\text{A原子: } \boldsymbol{\tau}_1 = 0, \boldsymbol{\tau}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}})$$

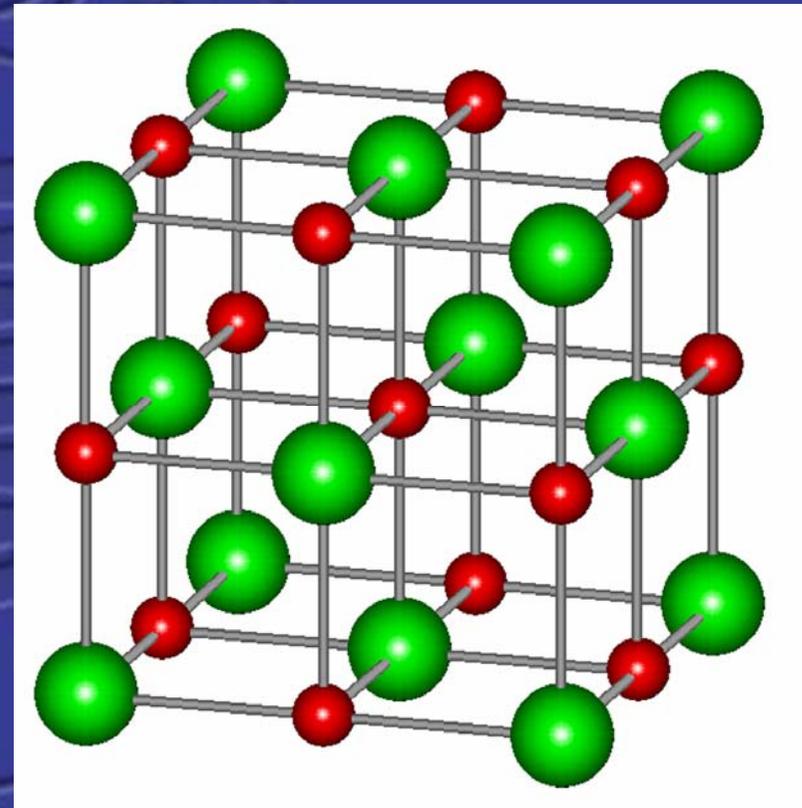
$$\text{B原子: } \boldsymbol{\tau}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}}), \boldsymbol{\tau}_4 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}}), \boldsymbol{\tau}_5 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{k}}),$$

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{i}}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{j}}, \quad \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{k}}$$

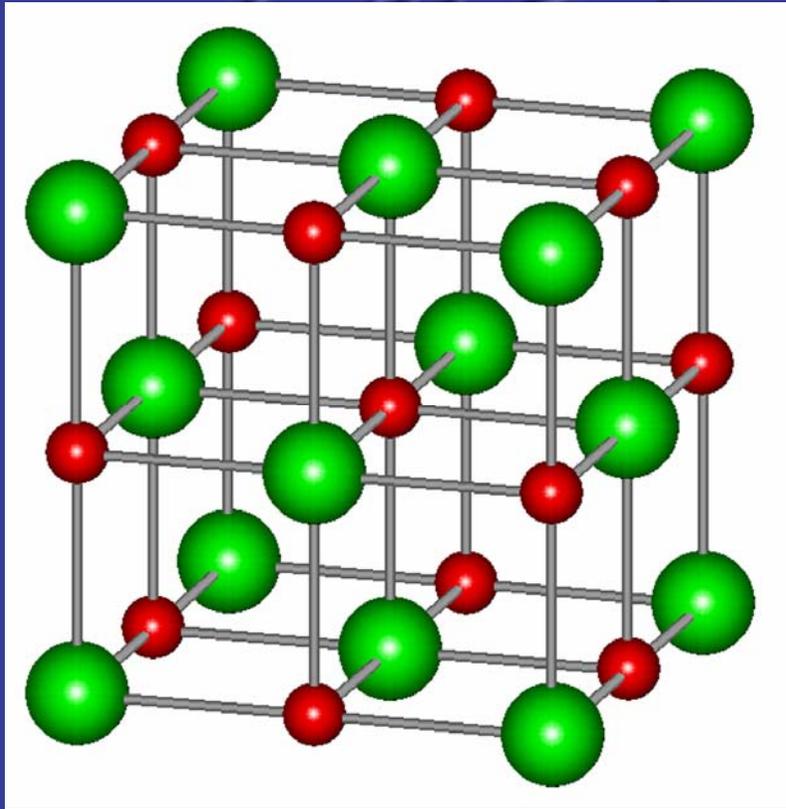
$$S(\mathbf{K}_{hkl}) = f_A \left( 1 + e^{i\pi(h+k+l)} \right) + f_B \left( e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+k)} \right)$$

# 例：确定KCl晶体的几何结构因子

- 如图的KCl结构。试：
  - \* 给出它的物理学原胞的基矢、原胞内原子位矢、倒格子基矢；
  - \* 设A和B原子的原子散射因子分别是 $f_K$ 和 $f_{Cl}$ ，试确定几何结构因子
  - \* 讨论消光条件，如果 $f_K=f_{Cl}$



解：这是面心立方格子



$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}})$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{\mathbf{k}} + \hat{\mathbf{i}})$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}})$$

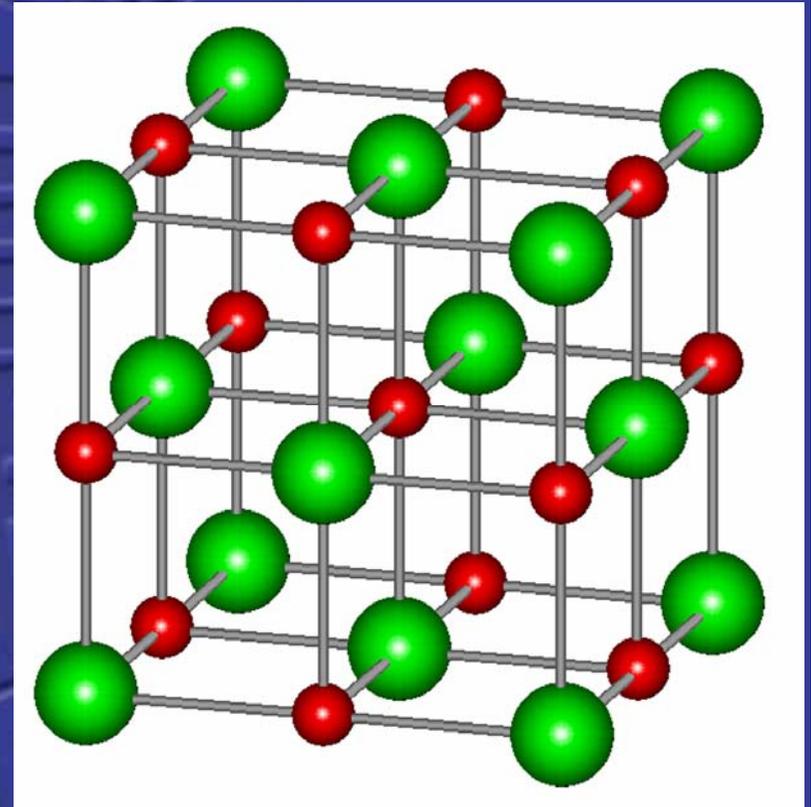
$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (-\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}})$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{\mathbf{i}} - \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{k}})$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}} - \hat{\mathbf{k}})$$

## 但在确定结构因子时，针对晶胞

- 基矢： $\mathbf{a}=\mathbf{a}_i, \mathbf{b}=\mathbf{a}_j, \mathbf{c}=\mathbf{a}_k$
- 晶胞内含4个K，4个Cl原子（用基矢表示）
- K构成面心立方，1个顶角、3对面心原子  
 $(0,0,0); (0,0.5,0.5);$   
 $(0.5,0,0.5); (0.5,0.5,0)$
- Cl可将K的位置沿棱移 $1/2a$ ，可得  
 $(0,0.5,0); (0.5,0,0);$   
 $(0,0,0.5); (0.5,0.5,0.5)$



- 立方晶系，倒结点基矢  $\mathbf{u} = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{i}}, \mathbf{v} = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{j}}, \mathbf{w} = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{k}}$
- 密勒指数对应的倒结点矢量为  $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{a} (h\hat{\mathbf{i}} + l\hat{\mathbf{j}} + k\hat{\mathbf{k}})$
- 晶胞内原子的位置矢量

\*  $\mathbf{K}: (0,0,0); (0,0.5,0.5); (0.5,0,0.5); (0.5,0.5,0)$

\*  $\mathbf{Cl}: (0,0.5,0); (0.5,0,0); (0,0,0.5); (0.5,0.5,0.5)$

- 代入结构因子关系

$$S_{\mathbf{K}} = \sum_i f_i e^{i\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\tau}_i}$$

- 得 
$$S_{\mathbf{K}} = f_{\mathbf{K}} (1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)}) + f_{\mathbf{Cl}} (e^{i\pi h} + e^{i\pi l} + e^{i\pi k} + e^{i\pi(h+l+k)})$$

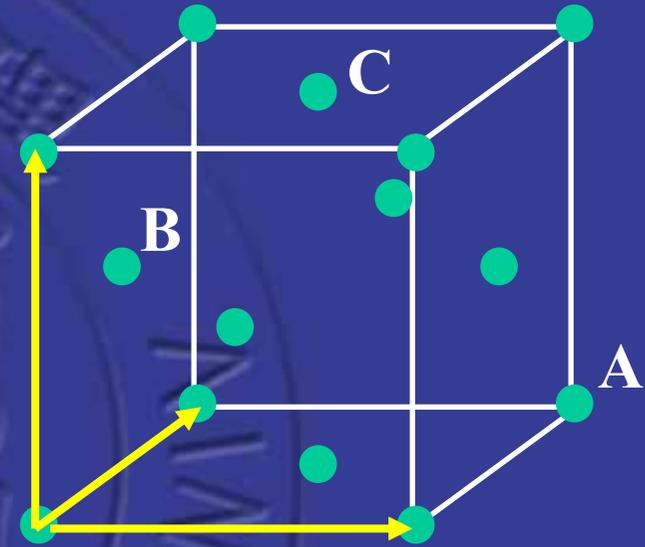
- 当  $f_{\mathbf{K}} = f_{\mathbf{Cl}}$  时，写成面心立方格子加沿棱移动  $1/2a$  两个因子的乘积，再讨论消光条件

$$S_{\mathbf{K}} = \left( 1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} \right) \left( 1 + e^{i\pi h} \right) f$$

- \* 沿棱移动对三个方向都可，故  $h, k, l$  任一为奇数即可

# 习题

11. 如右图所示的面心立方格子。A, B和C分别为面心立方格子的顶角和两个面心的格点, 晶胞基矢如黄色箭头所示。



- ① 试求过AC格点的晶列指数;
- ② 试求过ABC格点的晶面指数;
- ③ 用惯常原胞基矢, 重复上两题;
- ④ 试求用晶胞基矢的密勒指数和用物理学原胞基矢的晶面指数之间的关系。

## 集体讨论题二

- 找出立方体中保持x轴不变的所有对称操作，并计算它们中的任何两个操作的乘积的结果，这说明什么？能总结出什么规律吗？