



# 晶体的结构

## 4. 晶体结构的测定: 衍射理论和实验

---

冯济

2026 年 3 月 20 日

北京大学 物理学院  
量子材料科学中心

# 目录

1. 布拉格和冯-劳厄理论
2. 衍射实验方法
3. 衍射的运动学理论
4. 现代衍射技术简介



# 布拉格和冯-劳厄理论

---

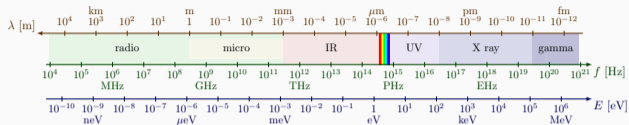
# 基于 X-射线衍射的晶体学的历史发展

- X-ray crystallography: 利用 X 射线来研究晶体中原子排列的实验方法
- X 射线 100 eV -100 keV 的电磁辐射. 伦琴在 1895 年通过阴极射线管制造、探测并报道并命名 X 射线 (X: 未知). 1901 年获得首届诺贝尔物理学奖.
- 1 冯-劳厄猜测电磁波可能在晶体中引起衍射或者干涉现象, 并在 1912 年, X 射线通过晶体的衍射的数学公式, 称为冯-劳厄方程. 1914 年获得诺贝尔奖.
- 1912 年, 22 岁的劳伦斯·布拉格提出晶体衍射的布拉格定律, 建立了 X 射线波长和晶体中晶面间距的关系. 他的父亲威廉·布拉格建造了实验装置, 父子合作, 利用这套装置测定了一系列简单晶体的晶面间距. 1915 年获得诺贝尔奖.

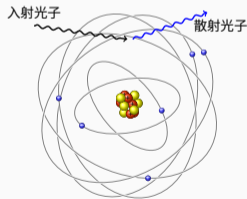


Hand mit Ringen (Hand with Rings): print of Wilhelm Röntgen's first "medical" X-ray, of his wife's hand, taken on 22 December 1895.

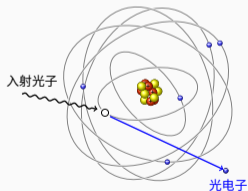
# 电磁波散射



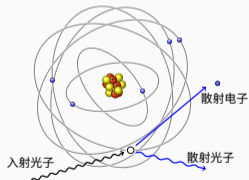
晶体中原子间距为埃数量级, 对应的电磁波能量为  $10^4$  eV 量级: X-射线



**弹性散射**  $< 0.1$  MeV (瑞利散射, 汤姆孙散射): 入射和出射光子的能量相等, 可以有动量转移



**光电效应**  $< 0.5$  MeV: 入射光子的能量轰击出光电子. 可能伴随俄歇过程



**康普顿散射**  $0.1 - 1$  MeV: 入射光子损失一部分能量轰击出外层电子

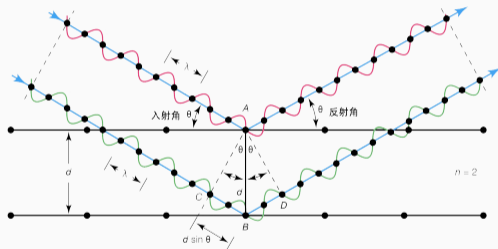
# 布拉格反射

- 劳伦斯·布拉格假设晶体中的晶面会反射 X 光，反射波的相位相同。那么增强干涉的条件是：平行的晶面反射光程差为波长的整数倍。
- 布拉格衍射条件：**

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

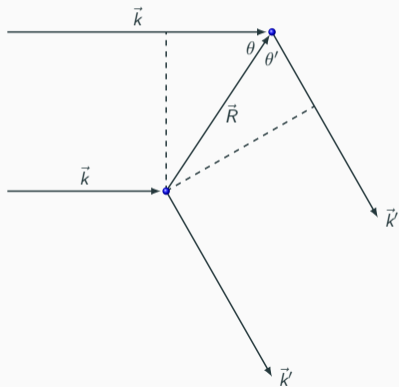
其中， $d$  为晶面间距， $\theta$  为 diffraction angle， $n$  为衍射阶数， $\lambda$  为 X 射线波长。

- 布拉格衍射条件 (布拉格方程) 是冯-劳厄方程的特殊形式。



布拉格反射：平行的晶面反射光程差为波长的整数倍。

# 冯-劳厄方程



- 考虑两个相同的散射源, 连接两点之间的矢量为格矢  $\vec{R}$
- 则经过这个两个格点的散射光子的光程差为  $\vec{R} \cdot (\hat{k}' - \hat{k})$
- 衍射条件:  $\vec{R} \cdot (\hat{k}' - \hat{k}) = n\lambda$
- 弹性散射:  $k = k' = 2\pi/\lambda$ . 由此得到冯-劳厄方程:

$$\vec{q} \cdot \vec{R} = n2\pi \quad (1)$$

这就是说转移动量  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$  为倒格矢时, 晶体散射的电磁波会发生衍射

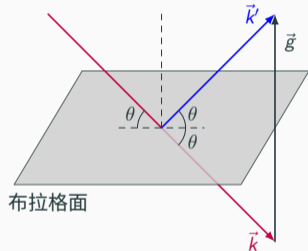
# 冯-劳厄方程和布拉格衍射条件

- 在倒空间, 倒格矢  $\vec{g}$  的垂直平分面称为**布拉格面**, 也就是**布里渊区面**
- 因为  $k = k'$ ,  $\vec{k}$  和  $\vec{k}'$  和与  $\vec{g}$  的布拉格面形成的夹角相等. 因此, 冯劳厄的衍射可以被看做是与  $\vec{g}(hkl)$  对应的晶面系  $(hkl)$  的布拉格反射.
- 设  $\vec{g}_0$  是平行于  $\vec{g}$  的最短倒格矢. 那么, 与  $\vec{g}$  垂直的晶面族的间距为  $d = 2\pi/g_0$

$$\sin \theta = \frac{g/2}{k'} = \frac{ng_0}{2k} = \frac{n\lambda}{2d}$$

这正是布拉格衍射条件. 因此, 布拉格反射和冯劳厄的衍射条件是完全等价的.

- 冯劳厄方程或者布拉格衍射条件确定了出射光方向和晶面距离的关系.



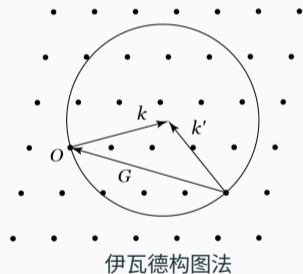
布拉格面: 倒格矢  $\vec{g}$  的垂直平分面

# 衍射实验方法

---

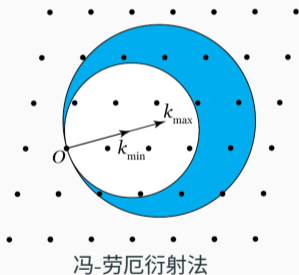
# 伊瓦德构图法

- 如何确定衍射方向？伊瓦德给出一种在倒空间几何作图方案确定衍射方向，称为伊瓦德构图法 (Ewald construction)
- 可以任选倒格点的原点，记作  $O$ 。从  $O$  出发，画出入射波矢  $\vec{k}$ ，再以  $\vec{k}$  的箭头点为中心画半径为  $k$  的球面，这就是伊瓦德球 (ewald sphere)
- 那么，落在伊瓦德球面上的其他倒格点则对应了  $\vec{g} = \vec{k}' - \vec{k}$ 。从  $\vec{g}$  出发到球心的矢量就是  $\vec{k}'$ 。
- 确定了  $\vec{k}'$ ，就确定了对应  $\vec{g}$  倒格矢的衍射方向。因此，伊瓦德构图法可以帮助快速确定给定单色光入射方向和波长，可以发生探测到的衍射方向。



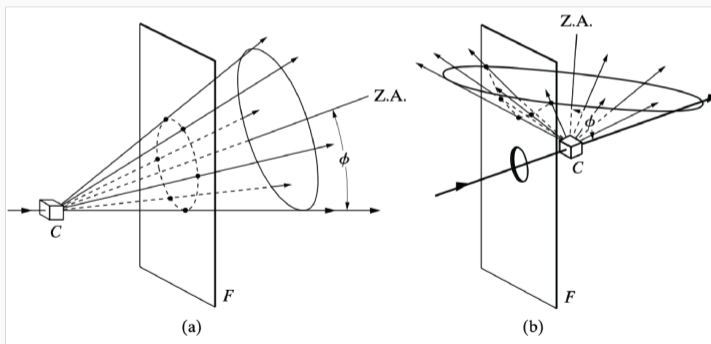
# 冯-劳厄衍射法

- 由于伊瓦德球面在倒空间测度为零, 不难看出满足衍射条件的倒格点即便存在也非常之少
- 在冯-劳厄设计的衍射实验中, 使用了非单色的 X 光, 在 X 射线频率上有连续分布, 对应的入射动量在一定范围内连续分布
- 可以如此理解冯-劳厄衍射法: 可以画无穷多伊瓦德球面, 半径为  $k \in [k_{min}, k_{max}]$ . 这些球面覆盖了倒空间中有限的区域, 区域中的倒格点都符合衍射条件



# 冯-劳厄单晶衍射

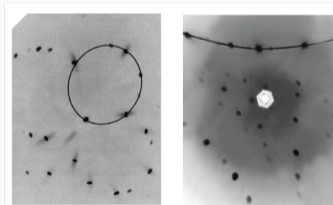
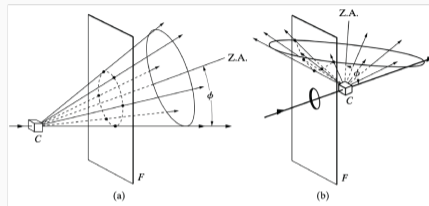
在实际实验中, 冯劳厄法有两种设置: 透射和反射. X 射线管发射具有连续谱的 X 射线, 沿着固定的方向射向固定的单晶样品. 由于所有的晶面取向和入射动量固定, 所以布拉格角也是固定的. 那么, 每一族晶面会选择特定波长, 以满足布拉格衍射条件.



冯-劳厄衍射: (左) 透射和 (右) 反射

# 冯-劳厄单晶衍射：实验设置

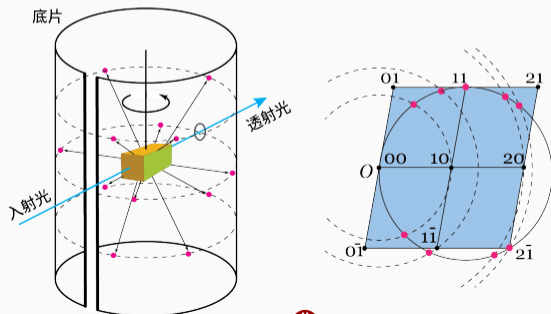
- 在实际实验中，劳厄法有两种设置：透射和反射。X 光射线管发射具有连续谱的 X 射线，沿着固定的方向射向固定的单晶样品。由于所有的晶面取向和入射动量固定，所以布拉格角  $\theta$  也是固定的。那么，每一族晶面会选择特定波长，以满足布拉格衍射条件。
- 早期的实验上采用对 X 光敏感的胶片收集衍射光束信号，现代装置使用电子器件采集衍射信号。
- 信号探测装置可以置于样品背后，采集前散射光束；也可以置于样品背后，采集背散射信号，探测器中央会留一个小孔让入射光束穿过。



单晶衍射图样

# 冯-劳厄单晶衍射：实验设置

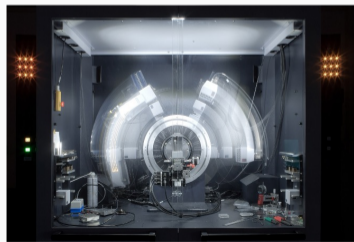
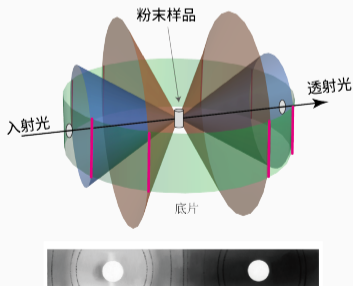
- 在转动晶体法衍射实验中，将单晶样品放置于一旋转轴上，沿垂直于旋转轴的某一方向入射单色 X 射线或中子束至样品，同时转动旋转轴以转动样品，在以旋转轴为轴线的圆柱形底片上记录产生的衍射信号。
- 单晶体转动相当于其对应倒易点阵绕与入射线垂直的轴线转动，使得原来与伊瓦德球面不相交的倒易点在转动过程中划过伊瓦德球面，从而产生衍射光束。



可以通过伊瓦德构图法来理解单色光转动晶体的衍射实验。考虑单斜晶体，晶轴  $\vec{a}_3$  垂直于晶轴  $\vec{a}_1$  和  $\vec{a}_2$ ，在实验中晶体绕  $\vec{a}_3$  轴转动。图中展示了倒空间给定  $l$  的平面，称为  $l$  层，展示了部分倒格子，标注了倒格点  $(hk)$  指标。

# 德拜-雪勒粉末衍射

- 德拜和雪勒 (Scherrer) 分别独立发展了粉末衍射法. 早期的装置是使用环形的底片采集衍射信号. 现代装置通过旋转臂调整电子器件所对应的  $2\theta$  角依次采集信号.
- 通常采用单色光源. 粉末样品包含了各种取向的晶体. 对于入射的 X-光, 任意晶面都有一些小晶体的取向满足衍射条件, 而且满足衍射条件的晶体的取向 (理想情况下) 以入射光为轴均匀分布. 因此, 任意晶面的衍射光束均匀分布在顶角为  $2\theta$  的锥面上



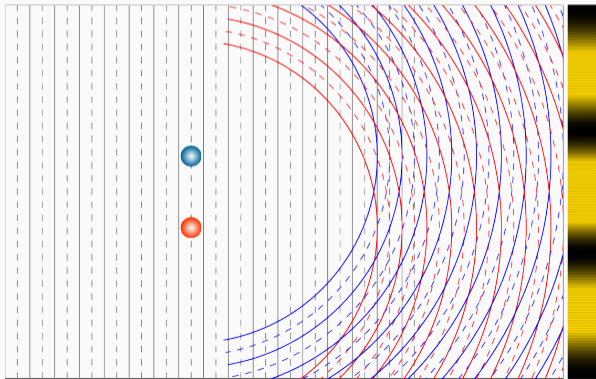
图源: 维某基

# 衍射的运动学理论

---

# 干涉

- 干涉的运动学理论: 考虑弹性散射, 入射波为平面波, 出射波 (在远处) 为球面波; 干涉条纹隐含了干涉器的几何信息
- 运动学 (kinematics) 研究物体运动的几何特性, 而与其受力作用无关



# 弹性散射的运动学理论

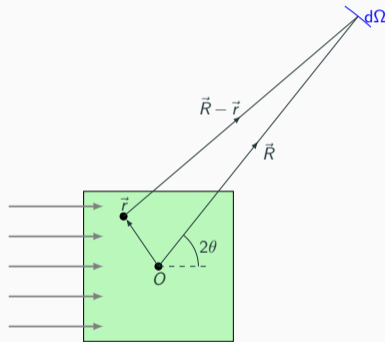
- 考虑处于原点  $O$  的样品和处于远处  $\vec{R}$  的探测器从样品内  $\vec{r}$  处散射波幅

$$A(\vec{r}) = A_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \times f(\vec{r}) \times \frac{e^{i k |\vec{R} - \vec{r}|}}{|\vec{R} - \vec{r}|}$$

- ▶  $A$  为电场 (对于物质波如电子中子, 则是波函数)
  - ▶  $f(\vec{r})$  是  $\vec{r}$  处的物质散射能力密度
- 远场条件  $R \gg r$ :  $k|\vec{R} - \vec{r}| \approx \vec{k}' \cdot (\vec{R} - \vec{r}) \approx kR - \vec{k}' \cdot \vec{r}$

$$A(\vec{r}) \sim A_0 \frac{e^{i(kR - \omega t)}}{R} \times f(\vec{r}) \times e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (2)$$

转移动量:  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$



# 弹性散射的截面

- 进入探测器的光子数/探测器处的场强

$$\frac{d\sigma}{d\hat{k}'} \sim \left| \int_{\text{样品}} d\vec{r} f(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right|^2$$

- 对于晶体, 电子密度主要集中在原子核附近. 忽略原子核的运动,  $f(\vec{r})$  可以写为原子贡献的叠加. 令  $f_a(\vec{r})$  为原子形状因子或原子散射因子,  $a$  是原胞基元中原子指标

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, a} f_a(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_a) \quad (3)$$

- 考虑理想晶体, 占据全部空间. 可以引入傅里叶变换

$$\int d\vec{r} f(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \int d^3r \sum_{\vec{R}, a} f_a(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}_a) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} \sum_a e^{-i\vec{q}\cdot\vec{d}_a} f_a(\vec{q}) = N \sum_{\vec{g}} \delta_{\vec{q}, \vec{g}} F(\vec{g})$$

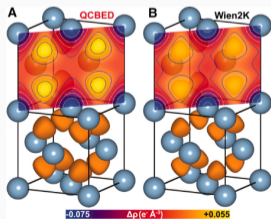


# 弹性散射的截面

- 理想晶体仅在  $\vec{q} = \vec{g}$  处出现散射信号: 衍射
- 衍射信号强度正比于几何结构因子  $F(\vec{q})$  的模方,  $I(\vec{q}) = |F(\vec{q})|^2$

$$F(\vec{q}) = \sum_{a \in \text{基元}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{d}_a} f_a(\vec{q}) \quad (4)$$

- 由于弹性散射中 X 射线主要和电子相互作用, 所以  $f(\vec{r})$  正比于电子的电荷密度. 若将电荷密度近似为原子电荷密度的叠加,  $f_a(\vec{r})$  正比于原子 a 的电子密度.



Al 价电子密度与原子电子密度的差  
*Science* **331**, 6024 (2011).

实验: Convergent beam electron diffraction  
理论: 密度泛函理论

# 几何结构因子 – 系统消光

- 特定几何结构因子因对称性因素为零，从而导致的衍射信号缺失称为**系统性消光**，分为
  - ▶ **点阵消光**：体心、面心等附加点阵引起的结构因子为零
  - ▶ **结构消光**：源于滑移面、螺旋轴等微观结构对称性
- 以体心立方布拉维格子为例
  - ▶ 立方晶胞的倒格矢： $\vec{g} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}[h, k, l]^T$
  - ▶ 基元： $\vec{x}_1 = [0, 0, 0]^T$ ,  $\vec{x}_2 = [1/2, 1/2, 1/2]^T$

$$\begin{aligned} F(\vec{g}) &= f_1 + f_2 e^{-i\pi(h+k+l)} \\ \{f_1 = f_2 = f\} &= f[1 + (-1)^{h+k+l}] \\ &= \begin{cases} 0, & h+k+l = \text{奇数} \\ 2f, & h+k+l = \text{偶数} \end{cases} \end{aligned}$$



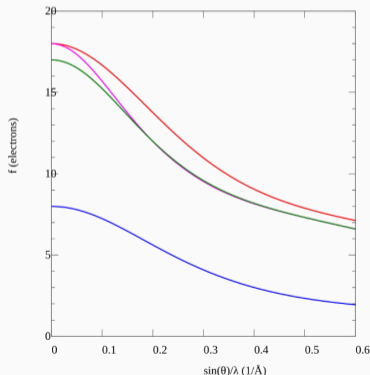
# 原子形状因子

- 假设形状因子正比于孤立原子 (球对称) 的电荷密度

$$\begin{aligned} f_a(q) &\propto \int d\vec{r} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rho_a(r) \\ &= 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^\infty dr r^2 e^{-iqr\cos\theta} \rho_a(r) \\ &= \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty dr r \sin(qr) \rho(r) \end{aligned}$$

- 所以  $f_a(q=0) \propto Z$ . 因此轻质 (氢, 铍) 原子对 X 光的散射极弱, X 光衍射没法确定氢原子位置. 金属铍对 X 光几乎透明

X-ray atomic form factors of oxygen (blue), chlorine (green),  $\text{Cl}^-$  (magenta), and  $\text{K}^+$  (red); smaller charge distributions have a wider form factor.



图源: 维某基

# 现代衍射技术简介

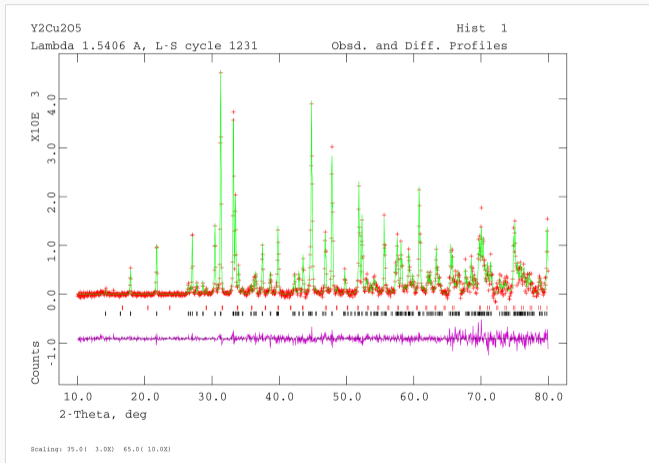
---

# 粉末衍射

- 粉末衍射是指在粉末状样品上进行的衍射实验
- 已知结构晶体: 可以通过粉末衍射确认晶体结构, 解析微小的晶格改变, 已经晶体颗粒形状等

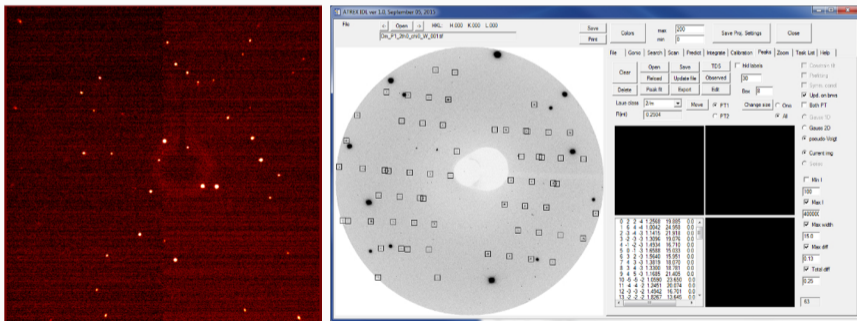
$$2d\sin\theta = n\lambda$$

- 未知结构晶体: 可以通过粉末衍射结合 Ritfeld 分析, 确定晶体结构



# 单晶衍射

- 单晶衍射是指在单晶样品上进行的衍射实验
- 解析未知结构：指标化衍射斑点，确定对称性和晶胞，拟合原子位置



# 探测粒子

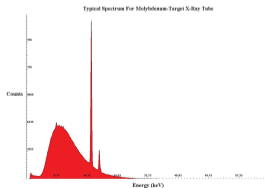
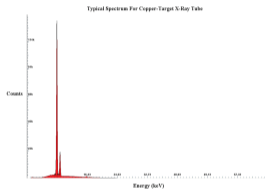
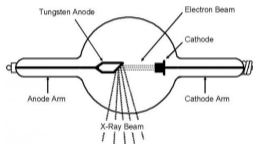
- X 射线的波长在 0.1-100 Å 之间, 与原子间距在 0.5-5 Å 之间, 因此 X 射线衍射可用于解析晶体结构
- X 射线源: X-射线管, 同步辐射, 自由电子激光
- 本节所讨论的基于弹性散射的衍射基本几何理论, 称为衍射的运动学理论. 不管是基于量子力学的散射理论, 或者本节的几何分析, 其实并不限制入射的探测粒子的类型. 只要入射探测粒子能呈现波动性, 且波长略小于典型的原子间距, 就可能通过晶体发生衍射
- 常用于材料衍射实验的探测粒子还有中子和电子. 作为物质波, 电子和中子的波长为反比于其质量和能量

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$



# 实验室 X 射线光源

X-射线管: 电子轰击金属靶 (铜, 钼) 产生 X 射线



Element	K $\alpha$ (weight average)	K $\alpha$ 2 (strong)	K $\alpha$ 1 (very strong)	K $\beta$ (weak)
Cr	0.229100	0.229361	0.228970	0.208487
Fe	0.193736	0.193998	0.193604	0.175661
Co	0.179026	0.179285	0.178897	0.162079
Cu	0.154184	0.154439	0.154056	0.139222
Mo	0.071073	0.071359	0.070930	0.063229



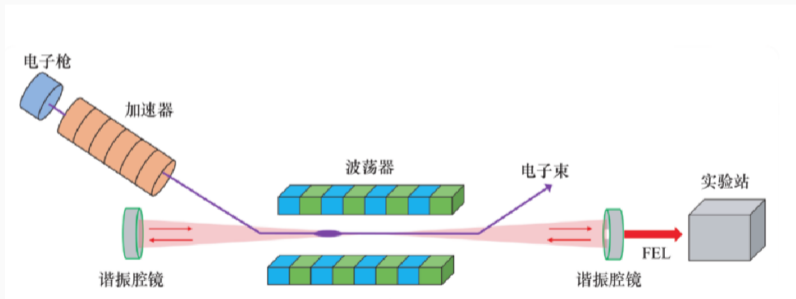
# 同步辐射光源

同步辐射光源是指产生同步辐射的物理装置，它是一种利用相对论性电子（在磁场中偏转时产生同步辐射的高性能新型强光源。同步辐射光波段宽，高准直，高亮度，高纯净



# 自由电子激光

由电子激光的物理原理是利用通过周期性摆动磁场的高速电子束和光辐射场之间的相互作用，使电子的动能传递给光辐射而使其辐射强度增大



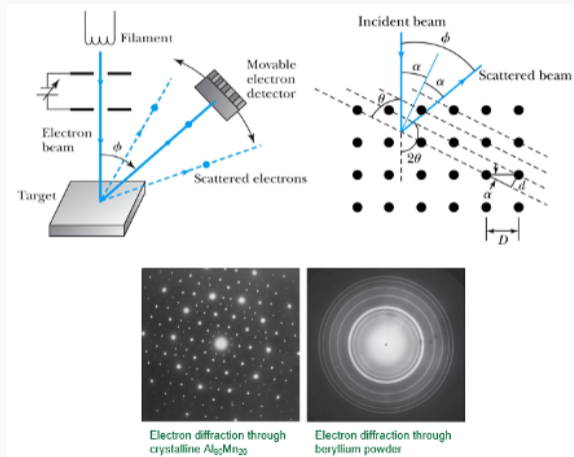
# 中子衍射

中子是电中性粒子，具有自旋，主要和原子核发生相互作用，对磁性敏感。来自核反应堆出来的热中子常用于晶体衍射实验。由于中子并不受到电荷直接散射，原子对中子的散射能力（散射长度）对原子序数没有明显依赖。因此，中子对 X 射线不容易探测的轻元素（氢，常需要替换为氘）更为敏感，可以用于解析含氢化合物的结构。由于中子对自旋敏感，中子衍射也被用于确定磁性材料的磁结构



中国散裂中子源, 循环同步加速器

# 中子衍射



- 衍射角度小:  $2d\sin\theta = n\lambda$
- 磁场聚焦, 光斑较小, 有空间分辨率
- 波长可调, 衍射点更多
- 库伦相互作用强导致衍射信号强

谢谢!