



2020年国际物理奥林匹克 竞赛实验试题—晶体学

惠王伟 宋 峰

(南开大学物理科学学院 300071)

晶体学

试题不要求进行误差分析。实验器材列表和使用方法在试题的最后部分。

引言

使用足球场大小的同步加速器来测量几埃数量级的距离(氨基酸间肽键的长度 $1.3\text{\AA}$),是晶体学中的一个任务。1埃($\text{\AA}$)=0.1 纳米(nm)。

晶体学研究的主要对象是晶体。晶体可以被认为是空间中周期性重复的元素——晶胞组成的(图1)。

如果 $\rho(\vec{x})$ 是描述晶胞结构(比如原子的位置、电子的密度)的函数, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 为晶格矢量(可能彼此不垂直),则一个完整的晶体可以使用以下方程式来描述:

$$\rho(\vec{x} + e\vec{a}_1 + f\vec{a}_2 + g\vec{a}_3) = \rho(\vec{x}), \quad e, f, g \in Z \quad (1)$$

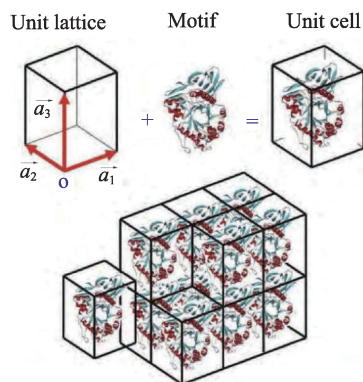


图1 晶胞表示整个晶体示意图

一个矢量($\vec{a}_1$)或两个矢量($\vec{a}_1$ 和 $\vec{a}_2$)分别足以从晶胞创建一个一维或二维晶体。本晶体学实验的主要任务是确定晶体结构(尤其是 $\rho(\vec{x}), \vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$)。

由于晶体具有周期性,可用衍射法来确定晶体结构。

在晶体实验(图2)中,光强为 I_0 , 波长为 λ , 波矢为 $\vec{k}_i$ ($|\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda$) 的入射光束垂直入射晶体。衍射光束具有相同的波长 λ , 波矢 $\vec{k}_s$ ($|\vec{k}_s| = |\vec{k}_i|$), 并且可以用散射矢量 $\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$ 表示(图3)。可知 $q = 2k_i \sin(\theta/2)$, 其中 θ 为衍射角, 可认为其远小于1, 所以 $q \ll k_i$ 。

衍射线 $\vec{q}$ 的复振幅 $F(\vec{q})$ 称为结构因子(因为它是由晶体结构决定的), 其模为 $|F|$, 相位为 φ ,

$$F(\vec{q}) = |F| \exp(i\varphi) \quad (2)$$

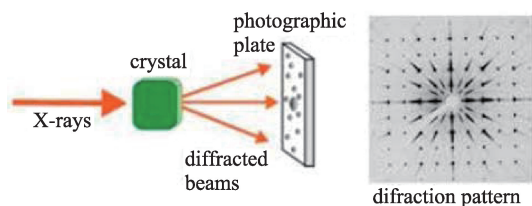


图2 实验方案示意图

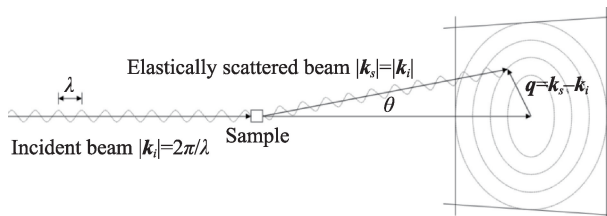


图3 散射矢量示意图

测量得到的强度 $I(\vec{q})$ 是复振幅模的平方

$$I = |F|^2 = FF^* \quad (3)$$

对强度进行进一步处理,得到密度 $\rho(\vec{x})$ 。通常被研究的晶体含有小的无机分子(盐类或复杂的化合物),甚至大的有机分子(蛋白质或 DNA)。 $\rho(\vec{x})$ 决定了化合物的原子位置。在这种情况下,使用波长为 $1/10\text{\AA}$ 的相干 X 射线(例如,同步辐射),该波长值对应于原子间的典型距离。如果原子间距离较大,则应选择不同的波长(例如,可见光可用于光栅)。

现在你将努力成为一名晶体学家。在 A 部分,以衍射光栅(一维晶体)为例,研究基本定律。在 B、C、D 部分,需要确定晶体的晶格参数、晶胞对称性以及详细结构。

A 部分:从狭缝到晶体(5分)

晶体的最简单例子是衍射光栅——它可以被视为一维晶体。这种晶体的一个狭缝(宽度 b)和狭缝间不透光部分构成一个晶胞(图 4A)。晶格周期 $a_1 = a$ 是一个一维向量。

在衍射光栅上观察夫琅禾费衍射时,光强 I 取决于光衍射角 θ :

$$I(\theta) = \frac{I_0}{N^2} \left(\frac{\sin\left(\frac{N\pi a \sin \theta}{\lambda}\right)}{\sin\left(\frac{\pi a \sin \theta}{\lambda}\right)} \right)^2 \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi b \sin \theta}{\lambda}\right)}{\left(\frac{\pi b \sin \theta}{\lambda}\right)} \right)^2 \quad (4)$$

其中 I_0 是 $\theta=0$ 时的光强, N 是光栅狭缝数。为了理解上面公式,需要知道数学公式

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1 \quad (5)$$

A.1(0.3分)

利用散射矢量 q ($q \ll k_i$) 求出上面的

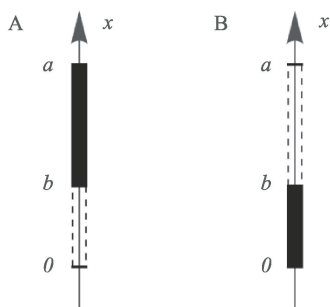


图4 一维晶体的晶胞,黑色区域为不透光的区域

$I(\theta)$ 表达式。

A.2(0.2分)

对于光栅常量为 a 的衍射光栅,求出第 h 个衍射极大的散射矢量 q 。

A.3(0.2分)

假设 q_1 是 1 级衍射极大的散射矢量,用散射矢量 q_1 表示各级衍射极大的散射矢量 q 。 q_1 与 a 是什么样的关系?

A.4(1.0分)

观察样品 DG1~DG5 的衍射。通过实验确定每个样品的 q 和 a 。绘制实验装置示意图,写出测量的数据和用于计算的公式。

A.5(1.5分)

通过实验确定样品 DG3、DG4、DG5 的 a 与 b 之比 a/b 。用公式和图表来解释求解方法。已知 $b \leq a/2$ 。

晶体的周期 $a_1 = a$ 决定了衍射极大的位置(衍射斑点),晶胞参数(狭缝宽度 b)决定了衍射极大的强度。为了简化相对强度的计算,引入结构因子 $F(q)$:

$$F(q) \sim \int \rho(x) \exp(iqx) dx \quad (6)$$

其中, $\rho(x)$ 为透射率(透射波振幅与入射波振幅之比), q 为散射矢量。积分区域为整个晶胞。将对应的 q 代入,就可以得到各衍射极大的相对强度 $I = |F|^2$, $\rho(x) \in R$ 。

晶体衍射极大的位置总是可以表示为矢量(倒格矢)的和:

$$\text{一维 (1D)}: \vec{q} = h \cdot \vec{q}_1 (h \in Z)$$

$$\text{二维 (2D)}: \vec{q} = h \cdot \vec{q}_1 + k \cdot \vec{q}_2 (h, k \in Z)$$

$$\text{三维 (3D)}: \vec{q} = h \cdot \vec{q}_1 + k \cdot \vec{q}_2 + l \cdot \vec{q}_3 (h, k, l \in Z)$$

因此, 3D 晶体衍射斑点可以用三个数 (h, k, l) 标记(1D 用 (h) 标记, 2D 用 (h, k) 标记), 对应的复振幅和强度分别为 $F(h, k, l)$ 和 $I(h, k, l)$ 。

A.6(0.7分)

用图中的坐标系,写出图 4A 所示衍射光栅晶

胞的 $\rho(x)$, 设光栅常量满足 $a = pb$, $p \in N$ 。计算晶胞由 h 标记的衍射斑点的结构因子 $F_A(h)$, 用 h 和 q_1 来表示结果。哪些极大的强度为 0? 写出这些极大 h 满足的公式。

A.7(0.7分)

考虑衍射光栅的另一个晶胞(图 4B)。计算晶胞由 h 标记的衍射斑点的结构因子 $F_B(h)$, 用 h 和 q_1 来表示结果。哪些极大的强度为 0, 写出这些极大 h 满足的公式。

A.8(0.4分)

用同样的光照射上述的两个光栅, 求出光强比

$$\frac{I_{A,h=0}}{I_{B,h=0}} \text{ 和 } \frac{I_{A,h=1}}{I_{B,h=1}}。$$

A 部分主要研究的是一维晶体衍射的最基本规律。衍射光栅是最简单的一维晶体, 本部分通过研究衍射光栅研究一维晶体的衍射, 观察光栅的衍射光斑可以计算出光栅的相关参数, 试题主要内容包括衍射光栅样品参数测量和公式推导。解题时, 需要仔细审题, 注意题目中提供的公式、定义和提醒性信息。读懂了题目, 根据要求完成题目, 就不难了。

B 部分: 二维晶体(5.0分)

在这部分中, 将完成确定结构的第一步——确定晶格参数。

考虑二维晶体上的衍射, 图 5 是二维晶体点原子的示意图。格矢 $\vec{a}_1$ 和 $\vec{a}_2$ 间的夹角 $\alpha \leq 90^\circ$ 。

如果给定的二维晶体的平面垂直于光束放置, 则晶体后面的屏幕上会出现周期性衍射图样, 其极

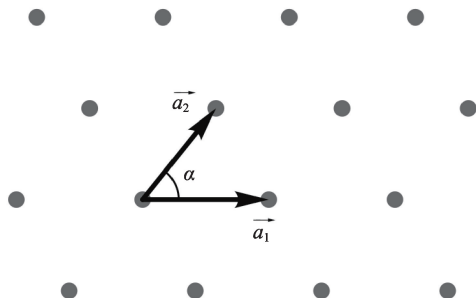


图5 以 $\vec{a}_1$ 和 $\vec{a}_2$ 作为格矢的二维晶体, 这些点表示晶体中原子的位置

大位置由表达式 $\vec{q} = h \cdot \vec{q}_1 + k \cdot \vec{q}_2$ 描述, $h, k \in Z$ 。通过观察样品 UC1-UC7 来了解这种衍射图样。

B.1(1.0分)

求向量 $\vec{q}_1$ 和 $\vec{q}_2$ 的长度及其夹角 β 。结果用图 5 中的晶体参数 $\vec{a}_1$ 、 $\vec{a}_2$ 和 α 表示。

样品 UC1-UC4: 最简单的二维晶体

图 6 中是四个二维晶体 A、B、C、D。这些晶体具有正方形晶胞, 具有等长的垂直格矢。每个晶体的晶胞中的黑色正方形不透光。晶胞 C 中 $b' > b$ 。晶胞 D 中两个黑色正方形完全相同, 一个相对于另一个向上, 向右移动了半个格矢。

B.2(1.0分)

给出晶体 A 和 D 的衍射斑点 (h, k) 的结构因子的模 $|F(h, k)|$ 的表达式, 用 a 和 b 表示。表达式对除中心斑点 $(h=0, k=0)$ 以外的点都成立。

B.3(0.6分)

观察样品 UC1-UC4 的衍射图。通过实验确定 UC1-UC4 每个样品的晶格周期 a_{UC1} 、 a_{UC2} 、 a_{UC3} 、 a_{UC4} 。

B.4(0.4分)

对于 UC1-UC4 每个样品, 在图 6 中找到相应的晶体结构, 并用图表和公式解释。

B.5(0.8分)

确定 b 。

B.6(1.2分)

观察样品 UC5、UC6、UC7 的衍射图样。通过实验确定每个样品的参数 a_1 、 a_2 和角 α , 并解释用到了衍射图样的哪些参量。

B 部分主要研究的是二维晶体的相关参数。利

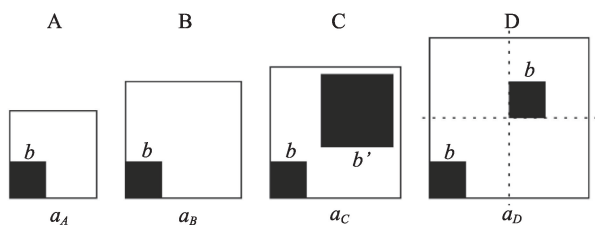


图6 A~D的晶胞是正方形($a_A > b_B$, 其他尺寸比未知)

用平行单色光照射晶体,可以观察到周期性衍射图样,通过分析衍射图样,可以确定多种未知样品的晶体参数,以及与题目给出的晶胞的对应关系。

C部分:晶体的对称性(5.0分)

计算完晶胞的参数后的第二步是确定晶胞的对称性。

对称性:理解理论

真实晶体的晶胞通常包含几个分子,它们之间具有一定的对称性(图7)。了解这些对称性有助于简化确定结构的过程。晶胞的对称性导致相互对称和系统性缺失。系统性缺失取决于 h 和 k 满足一些特殊条件(图8)。

反射强度的典型对称性:

·关于某条直线的镜像对称。这条线称为对称

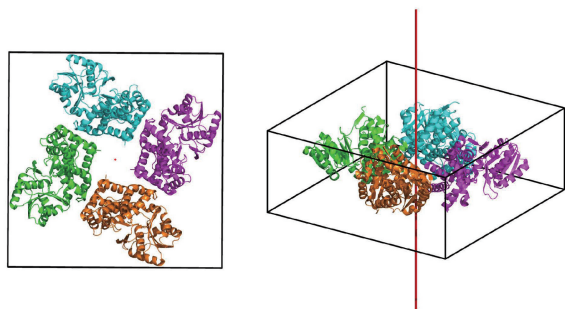


图7 晶胞具有 C_4 对称:绕红色轴旋转 $n \cdot 90^\circ$, $n \in \mathbb{Z}$,晶胞会复原

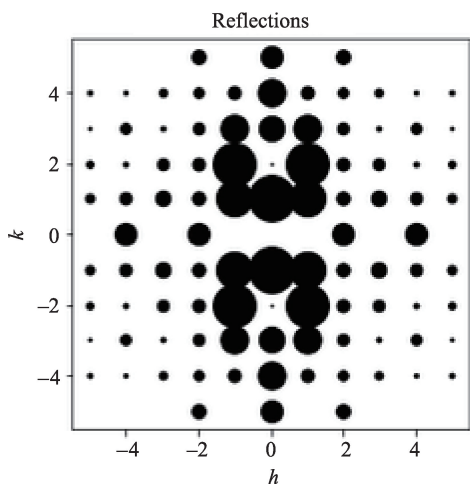


图8 反射($h=2n+1, k=0$)是系统性缺失
(注意:为清楚起见,此处省略了强度相对较高的反射(0,0))

轴,由这条线的方程表示;

· m 阶旋转对称性(用 C_m 表示特定的旋转中心, $m \in \mathbb{N}$)。当旋转 $360^\circ \cdot \frac{n}{m}$, $n \in \mathbb{Z}$ 时,图像会复原。

图9是一个二维晶体的衍射图,其格矢大小相等($a_1=a_2$)且相互垂直,图像仅展示了 $|h|, |k| \leq 2$ 的部分。

C.1(0.3分)

给出旋转中心的 h 和 k 。对于给定的图像,旋转对称阶 m 可能是哪些值? 画出图像中所有可能的镜像对称轴,并命名。

对称轴是一条直线,这意味着它可以表示为直线方程: $c_1 \cdot q_x + c_2 \cdot q_y = d$, 其中 c_1, c_2, d 是系数。

C.2(0.2分)

写出上一任务中绘制的每个镜像对称轴的直线方程。注意哪个方程对应于哪条线。

C.3(0.4分)

对于每个旋转对称和镜像对称,写下相应的记号(旋转对称用 C_m , 镜像对称用方程),以及出现该对称元素时,强度 $I(q_x, q_y)$ 满足的方程。

C.4(0.2分)

写出衍射斑点 (h, k) 和 $(-h, -k)$ 的强度满足的方程,指出C.1中对应于这个方程的对称性,并做解释。

图10晶胞中的黑色方块表示不透光元素,白色方块表示透光元素,晶胞2是由晶胞1对 $x=0$ 轴做镜像变换得到的,晶胞3是由晶胞1对 $y=x$ 轴做镜像变换得到的,晶体是4由晶体1平移 (x_1, y_1) 得到的。

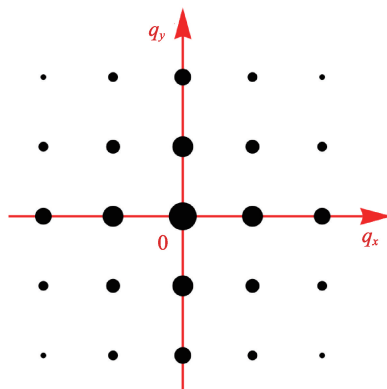


图9 二维晶体的衍射图

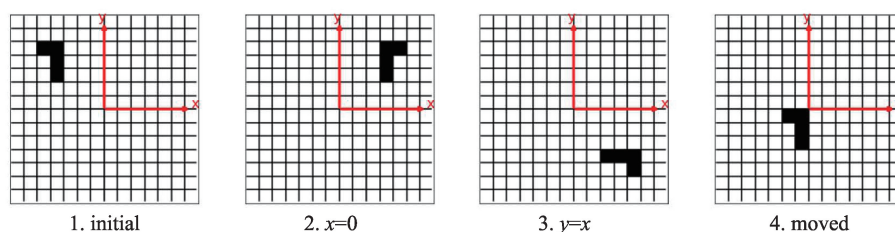


图10 通过对晶体1进行不同对称操作得到的晶体2、3、4

C.5(0.4分)

使用结构因子的定义和对称性,分别求出晶体2、3、4的结构因子 $f_2(q_x, q_y)$, $f_3(q_x, q_y)$, $f_4(q_x, q_y)$, 用晶体1的结构因子表示。

C.6(0.5分)

分析图5中任意一个2D晶体。指出2D晶体中旋转对称阶 m 能取哪些值,说明原因。

对称性: 实验观察

答题纸上给出了晶胞示意图PG1-PG9。研究了晶胞和衍射图样的对称性以及反射缺失后,将发现它们之间的对应关系。

C.7(0.9分)

确定具有晶胞 $K, L, M, N, P, Q, R, S, T$ 的晶体具有的对称性(答题纸中图),画出镜像对称轴,在图的下方标出其存在哪些旋转对称。

C.8(0.8分)

观察样品PG1、2、5、8的衍射图样。这些样品对应于晶胞 K, L, M, N 。确定这些衍射图样具有什么对称性,找出它们与晶胞的对应关系。

衍射图样的对称性可以使用加法定则(复杂物体的复振幅是该物体各部分的复振幅之和)以及对称性如何改变复振幅的知识来计算。

C.9(1.0分)

观察样品PG3、4、6、7、9的衍射。这些样品对应于晶胞 P, Q, R, S, T 。找出样品和晶胞之间的对应关系,利用公式和图表说明理由。

C.10(0.3分)

观察样品UC8的衍射图样。这个样品是晶体吗?说明理由。

C部分主要研究的是晶体中的晶胞对称性。以直线为对称轴的镜像对称和旋转对称。通过分析晶胞结构和衍射图样的对称性以及反射缺失,确定对称性的类型,以及它们的对应关系。

D部分:相位问题(5.0分)

当你了解晶胞的参数和晶胞的对称性后,就到了最后一步——确定晶体的完整结构的时候了。

相位问题

当入射光被晶体散射时,可以使用下面公式(傅立叶变换)计算复振幅:

$$F(\vec{q}) \sim \int \rho(\vec{x}) \exp(i\vec{q}\vec{x}) d\vec{x} \quad (7)$$

利用逆傅里叶变换可以得到:

$$\rho(\vec{x}) \sim \int F(\vec{q}) \exp(-i\vec{q}\vec{x}) d\vec{q} \quad (8)$$

对于离散的衍射斑点,上面公式可以变为:

$$\rho(\vec{x}) \sim \sum |F(\vec{q})| e^{i\vec{q}\vec{x}} \exp(-i\vec{q}\vec{x}) \quad (9)$$

上式是对所有衍射斑点进行求和。实际上只要对强衍射斑点求和就可以,因为它们的贡献是最大的。

实验测量的强度 $I(\vec{q})$ 只能确定结构因子的模 $|F(\vec{q})|$,但不包含相位信息,因此无法直接从强度计算 $\rho(\vec{x})$ 。这个问题称为相位问题。

解决相位问题的常用方法是获得一些近似的初始相位,然后计算出 $\rho(\vec{x})$,再使用得到的 $\rho(\vec{x})$ 更新相位,并重复此过程直到得到满意的结果。

有几种方法可以用于获得初始相位。其中之一是假设有一种已知结构的晶体,并且已知的晶体和未知的晶体在结构上是相似的。在这种情况下

下,可以使用已知晶体的相位作为未知晶体的初始相位。

有三种不同的二维晶体:MR0,MR1,MR2。它们的晶胞由 4×4 的不透光 ($\rho=0$) 和透光 ($\rho=1$) 的方块组成。已知MR0的晶胞结构(图 11)。MR1的结构未知(应该是图 12 中的一种),MR2的结构未知(具有 7 个白色透光方块),它们的结构与MR0非常接近。

使用上面的方法,确定 MR1 和 MR2 的结构。图 13 给出了MR0 $|h|, |k| \leq 2$ 衍射斑点的相位。提示:在较高精度下, $\rho(\vec{x})$ 的虚部可忽略,这意味着只考虑每项的实数部分就足够了。

D.1(1.0分)

用强度 I_0 的入射光照射晶体MR0或MR2,给出0级衍射斑点的强度。

D.2(2.0分)

确定MR1的晶胞结构,说明原因。

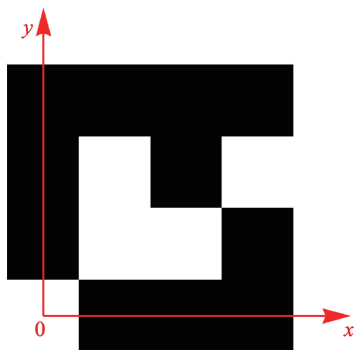


图 11 MR0的晶体结构(白色方块透光,黑色方块不透光)

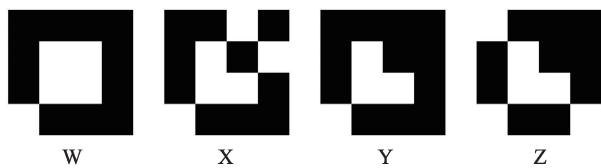


图 12 MR1可能的晶胞

2	3.142	0.4636	0	-0.4636	3.142
1	0	-0.4636	2.034	-1.571	0
0	3.142	-1.571	0	1.571	3.142
-1	0	1.571	-2.034	0.4636	0
-2	3.142	0.4636	0	-0.4636	3.142
	-2	-1	0	1	2
	h				
k					

图 13 MR0 $|h|, |k| \leq 2$ 衍射斑点的相位

D.3(2.0分)

确定MR2的晶胞结构。MR2的结构类似于MR0,只是两个不透明的方格变成透明的方格。

D部分主要研究的是相位问题。通过实验测量的强度只能确定结构因子的模,要想确定晶体结构,还需要相位信息。本题的关键是利用已知晶体MR0的相位确定结构上类似的未知晶体MR1和MR2的结构。

样品

采用如下方法用激光照射样品。放置样本,使标题(英文标题)位于玻璃片的顶部并从左到右阅读。在这种情况下,激光应该在玻璃片前面,观察屏幕应该在玻璃片的后面(图 14,图 15)。

强度探测器

要测量强度,请根据图 16、图 17 所示的电路图连接电路。在这个电路中,流过二极管的电流与入射光的强度成正比。

注意连接的极性。在电池组上,红线为正极。默认情况下,使用 $10 \text{ k}\Omega$ 电阻,测量强度非常小时,用 $200 \text{ k}\Omega$ 电阻。

要使用连接器(图 18),请执行以下操作。抬起杆,将电线插入连接器,放下杆。所有三个连接点都相互连接。

把激光器安装在光具座 8 上。用一个大夹子控制激光器的开关。如果你需要让激光束变得更窄,可以用胶带把激光孔密封起来,然后用针在上面打一个洞。如果你想降低激光强度,可以用衰减片,可以参考图 19。

警告!直接暴露于激光束对眼睛有害。不要将激光束对准自己或他人。不使用激光时要关掉。

警告!锋利的针很危险:容易受伤!小心使用。不使用时,将针头放入保护套中。

本题是一道衍射实验题目。我们常见的衍射实验中,使用小孔、大头针、光栅,而本题中则使用

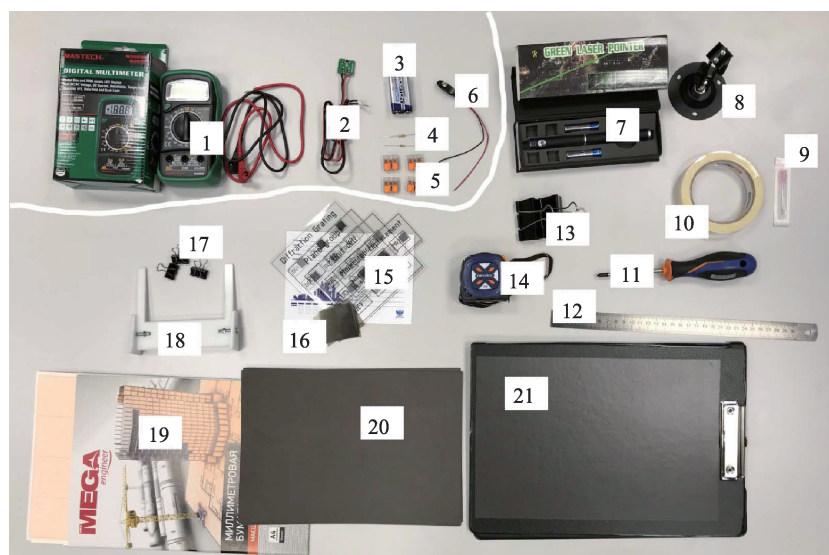


图14 实验器材,左上部分用于光强测量器材清单:1)万用表,2)带磁铁的光电二极管,3)电池,4)10 k Ω 和200 k Ω 的电阻,5)4个连接器,6)电池座,7)红色激光器(波长为630 nm),8)灯具座,9)针,10)胶带,11)螺丝刀,12)直尺,13)2个大夹子,14)卷尺,15)带有样品的玻璃片(“Diffraction grating”, “Unit cell”, “Plane group”, “Molecular replacement”),16)衰减片,17)4个小夹子,18)样品座(需要组装),19)坐标纸,20)卡纸,21)带磁性的平板

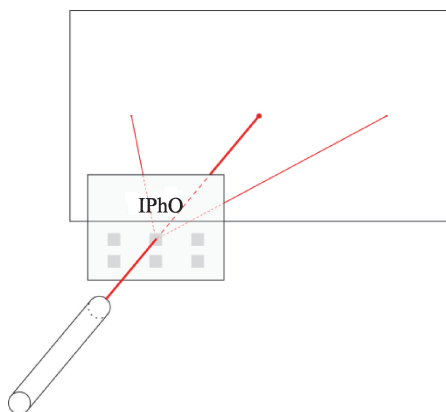


图15 样品放置和照明示意图

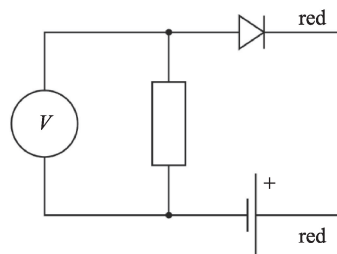


图17 强度探测电路

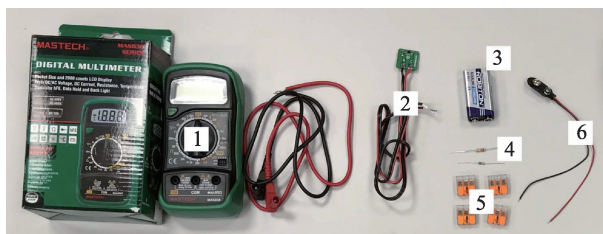


图16 强度探测器

晶体,通过激光照射晶体,得到衍射光斑。为了方便理解,最初使用了光栅。在阅读文字说明时,刚开始可能无法完全弄懂。可以先将理论的说明通读一遍,再对照给出的元器件阅读实验操作部分。

根据具体的操作说明,进行实验,在实验操作过程中,可以对理论部分加深理解,理论的理解有助于实验的完成。

晶体:晶体(crystal)是由大量微观物质单位(原子、离子、分子等)按照一定的规则有序排列的固态物质,图20是某种晶体的照片(采用具有超高分辨率的透射电镜观测)。由于微观粒子的规则排列,



图18 连接器示意图



图19 利用大夹子保持激光器开启,使用胶带和针控制激光束大小,使用衰减片降低激光强度的示意图

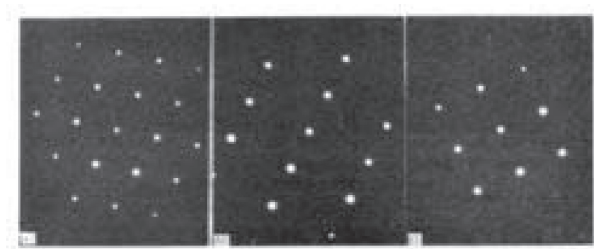


图20 晶体中分子的有序排列

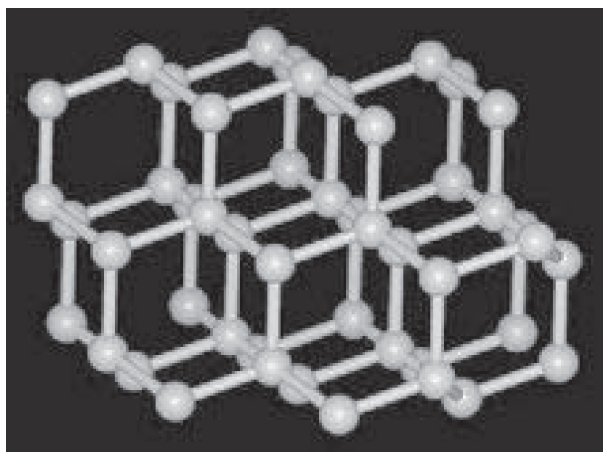


图21 晶体的空间点阵示意图

用X射线照射,可以得到衍射图样,利用这个方法可以鉴定晶体。

晶格、晶面、晶胞

(1) 晶体粒子与格点:组成晶体的原子或分子

或离子,称为晶体粒子,晶体粒子在空间中按照一定的规则有序排列,并在其平衡位置(称为格点)做热运动。图21中的小球就代表组成晶体的晶体粒子。

(2) 晶格:为了形象地表示晶体中原子(或分子、离子等微观的晶体粒子,为了叙述简便,下面都用原子来指代)排列的规律,可以用假想的线将这些原子连接起来,构成有明显规律性的空间格架或空间点阵。这种晶体中原子有序排列规律的空间格架叫作晶格,又称晶架。图21就是晶体的晶格。

(3) 晶面:晶体内部的原子有规则地在三维空间呈周期性重复排列,外形上表现为一定形状的几何多面体。组成某种几何多面体的平面称为晶面。

(4) 晶胞:由于晶体中原子的排列是有规律的,晶格中的任何一个完全能够表达晶格结构的最小单元,叫作晶胞。晶胞是组成各种晶体构造的最小体积单位,能完整反映晶体内部原子或离子在三维空间分布的化学-结构特征。图21中的一个立方体就是一个晶胞。

(5) 晶粒:许多取向相同的晶胞组成晶粒。晶粒的尺寸一般在1~10 nm,最大的可达100 nm。

(6) 单晶与多晶:晶体又分为单晶体(如石墨、云母、水晶、金刚石、冰)和多晶体(如各种金属、岩石),多晶体其实是很多小单晶体的晶粒组成的。所有的晶胞取向完全一致的晶体为单晶,常见的单晶有单晶硅、单晶石英。由取向不同的晶粒组成的物体,叫作多晶体,最常见到的一般是多晶体。

* * * * *

欢迎读者朋友参与“物理奥赛”系列专栏的有奖竞答活动,并在答案公布前将您的解答发送至aosai@ihep.ac.cn 邮箱。对于参与并答对每期题目的前20名读者,编辑部将赠阅1年《现代物理知识》杂志。