

解决 X 射线相角问题的新进展

张 建 中

(南京大学物理系)

摘 要

近十年来,晶体结构测定相角问题有了突破性进展。根据 Ewald 的三光束动力学理论,多重 Bragg 反射可产生相干的参考光束,它对衍射光的调制能带来相位信息。当晶体满足双光束衍射条件绕衍射矢量回转时,新的倒格点落到 Ewald 球面上,就会出现三光束动力学效应。此时的耦合衍射起着参考光束作用,在倒易空间中,双光束色散面附近出现了第三支色散面。它的排布对正相位和负相位是不对称的,这种非对称性可在强度曲线三束点的 Umweg 和 Aufhel 的根部反映出来,从而带来了相位信息。由于能从实验中直接确定衍射相位,使传统的结构测定出现了新面貌。

自 1912 年 Laue 发现 X 射线衍射现象以来,由衍射花样确定晶体结构就存在一个严重的问题,即相角无法求得。在结构测定中不得不由衍射强度引入 Patterson 函数,或利用同晶置换、反常散射、强度统计等方法^[1]克服相角障碍。多年来,“在衍射过程中相位信息不可避免地消失了”的概念深深影响了许多晶体学家,使他们很少去思考由多光束动力学效应获得衍射相位信息的可能性^[2]。

多光束动力学衍射的实验研究早在二、三十年代就开始了。1920 年, Wagner^[3] 发现了三光束同时衍射引起的“Aufhellung (谱线淡化)”现象。1937 年, Renninger^[4] 研究了金刚石晶体的三光束衍射,并发现了“umweganregung (迂回激发)”现象。事实上“umweg”和“aufhel”均来自多光束干涉。前者在衍射背景上表现为峰;后者表现为谷。当时认为它们是对衍射强度记录的干扰,需要避免或校正。由于 umweg 的位置和倒格点的距离有关,所以也用它来精确测定立方晶系的点阵常数。

四十年代末期以后,才有人探讨用三光束效应解决相角问题。Lipscomb^[5], Kamble^[6], Frankuchen^[7] 等人对多光束动力学衍射进行了研究,企图获得相位信息,但未成功,其中

Kamble 的实验有希望时却放弃了努力。实验停下的原因也是受“相位消失不可避免”的概念影响。六十年代初, Hart 和 Lang^[8] 首先在 Ge 的尖劈样品透射貌相上发现了三束区 Aufhel 附近 Pendellösung 条纹的移动。因当时可解释 P 条纹的球面波理论才建立,三光束动力学理论尚不成熟,他们借用了电子衍射动力学理论得到了 Ge 的相位信息。这是 X 射线衍射历史上第一次成功的尝试。尽管这种方法很难用于晶体结构测定,但它的确表明衍射相位可利用三光束动力学效应获得。1968 年, Ewald 80 岁时发表了三光束动力学理论的著名论文^[9],对三束强波同时衍射下的色散面进行了分析。根据 Ewald 的理论, Post 用对称 Laue 衍射成功地从三光束的 Borrmann 效应中得到了 Ge 和 Al₂O₃ 的衍射相位信息^[10],并在 1978 年庆祝 Ewald 90 岁的 ACA (美国结晶学协会)科学报告会上报告了“解决 X 射线衍射相位问题”的论文,并因此获 Warren 奖。以后, Post^[11], Ladell^[12] 等人测定了比较复杂的 ZnWO₄, NH₃SO₃H 和 PbMoO₄ 等晶体结构。它们都是不太完整的镶嵌晶体,有实用意义。与此同时, Collela^[13], Chapman^[14], Juretschke^[15], Chang^[16] 等人分别用各种方法从三光束乃至四光束干涉

效应中获得了衍射相位信息。其中最简便、最有应用价值的是 Chang 的方法(对称 Bragg 反射法)。它可在全自动四圆衍射仪上进行,十分有效和方便,并已成功测定了比较复杂的 $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ 晶体结构^[17]。这个结构甚至用 MULTAN-80^[18] 专用计算机程序都解不出。自 1913 年 Bragg 首次测定 NaCl 的结构以来,经过漫长艰苦的努力,解决 X 射线衍射相角问题终于取得了突破性进展。

一、相角问题和结构不变量

晶体结构的测定归结于确定电子密度分布函数 $\rho(\mathbf{r})$ 。它必须由结构振幅 $|F_H|$ 和相角 α_H 才能计算出:

$$\rho(\mathbf{r}) = V^{-1} \sum_H F_H e^{-i\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1)$$

式中 $F_H = |F_H| \cdot e^{i\alpha_H}$ 为晶体的 $H(=hkl)$ 衍射的结构因子, V 为晶胞体积, \mathbf{H} 为衍射矢量(倒易矢量)。(1)式又称为电子密度方程^[19]。由于从衍射强度只能引出 $|F_H|$, 为解 $\rho(\mathbf{r})$ 尚缺少 α_H 信息, 这就是衍射历史上有名的相角问题。

相角 α_H 的物理意义是指晶体在 X 射线照射下, 晶胞中所有原子的 H 衍射光束的相位与处在晶胞原点的电子在该方向的散射光的相位之间的差值。通常把衍射光相位超前定为正值; 落后定为负值。由此可见, 晶胞原点的位置选择不同, 相角 α_H 的数值也不同。晶体有无对称中心对推求相角的难易程度是不一样的。无对称中心的晶体, 相角值可以是 0 到 π 之间的任意数; 当晶体有对称中心, 而原点又放在对称中心上时, α_H 只有两个可能值: 0 或 π ^[21], 即 $F_H = \pm |F_H|$ 。于是结构测定的问题归结于确定结构因子的符号。值得注意的是 F_H 的符号随原点的改变而变化。在中心对称晶体的晶胞中, 有八个对称中心的位置, 如图 1 所示。当坐标原点分别选在这八个点上时, F_H 的正负号是不一样的, 它因衍射指数 hkl 的奇或偶而不同。表 1 列出了结构因子符号变化的情况^[22](设

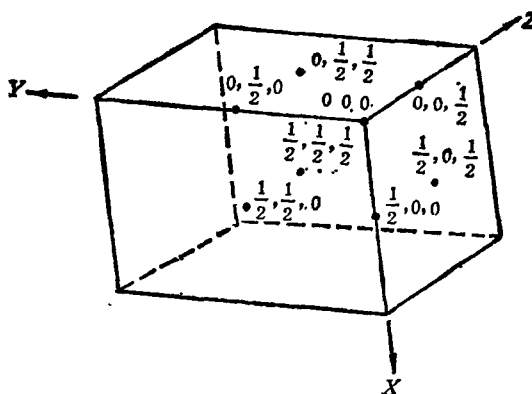


图 1 晶胞中的对称中心位置

表 1 结构因子 $F_H = F_{hkl}$ 的符号随原点的变化

原点	(1) hkl 偶偶偶	(2) 偶偶奇	(3) 偶奇偶	(4) 偶奇奇	(5) 奇偶偶	(6) 奇偶奇	(7) 奇奇偶	(8) 奇奇奇
0, 0, 0	+	+	+	+	+	+	+	+
0, 0, 1/2	+	-	+	-	+	-	+	-
0, 1/2, 0	+	+	-	-	+	+	-	-
0, 1/2, 1/2	+	-	-	+	+	-	-	+
1/2, 0, 0	+	+	+	+	-	-	-	-
1/2, 0, 1/2	+	-	+	-	-	+	-	+
1/2, 1/2, 0	+	+	-	-	-	-	+	+
1/2, 1/2, 1/2	+	-	-	+	-	+	+	-

原点选在 000 时, F 的符号为+)。

由表 1 可看出, 当 hkl 全为偶数时, 不论原点选在哪个位置, F_H 符号不变。若取 (3), (5), (7) 三组衍射指数的奇偶性相加或相乘, 这三组结构因子之和或积的符号也不随原点位置改变(这些结构因子称为线性相关)。晶体中那些不随原点选择而改变符号的结构因子或它们的组合, 称为结构不变量。它们的相位称为不变相位(invariant phases)。由于原点的选择带有任意性, 显然只有寻找结构不变量的相位才有意义。从表 1 还可看出, 单一的结构因子, 除 hkl 全为偶数外, 其余的全是结构改变量, 因而在实验中单独确定它们的符号意义不大。可行的办法是, 设法从实验中找到一批结构不变量的符号, 再去推求某个 F_H 的符号。三光束同时衍射的动力学效应正可提供这些结构不变量的符号。

二、三光束衍射和相位信息

如果利用图 2 (a) 的方法 (Renninger 法) 回转晶体, 回转角为 ϕ (称为方位角), 虽然入射线和晶面的倾角保持为 bragg 角 (双光束条件), 但在反射位置接收到的强度曲线上却意外地会出现一些峰 (umweg) 或谷 (aufhell). 仔细观察可以发现, 这些峰或谷的根部两边并不对称 [图 2 (b)]. 为什么反射条件未变接收到的强度却变化了呢? 原来晶体中出现了三光束同时衍射现象. 它们之间的交互作用对衍射光产生了调制, 正是这种调制带来了相位信息.

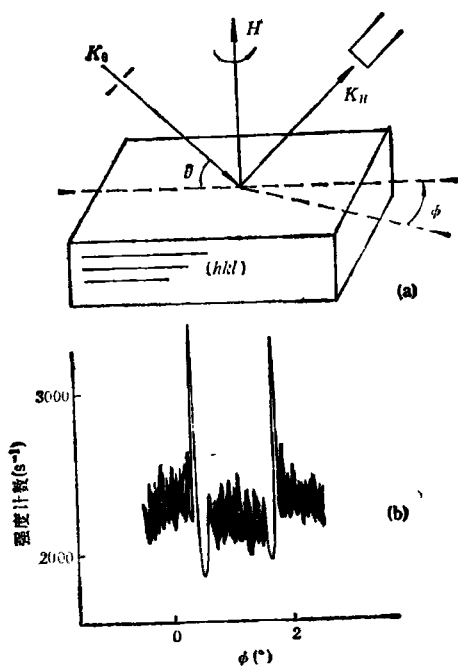


图 2 (a) Renninger 方法; (b) ZnWO_4 多重衍射曲线^[11]

图 3 (a) 是三光束衍射的 Ewald 作图; 3 (b) 是相应的晶体空间情况. K_0 是入射波矢, K_H 是衍射波矢 (称第一衍射), H 是被激发的倒格点. 如在某个 ϕ 位置正巧有另一个倒格点 H' 落在 Ewald 球面上, 则产生第二衍射 $K_{H'}$; 若它足够强, 则可作为新的人射光引起新的 $K_{H-H'}$ 衍射. 这表明此时 $H-H'$ 倒格点被激发, 或 $(h-h', k-k', l-l')$ 晶面族满

物理

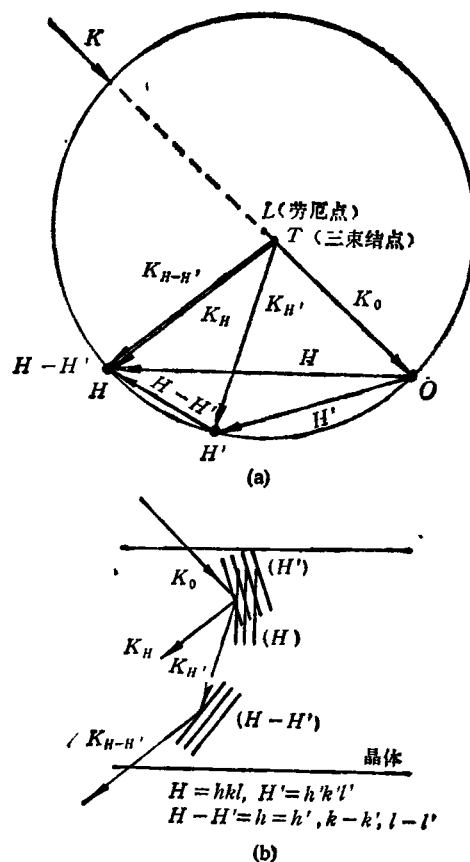


图 3 三光束同时衍射

(a) Ewald 作图; (b) 晶体空间多重反射几何足衍射条件:

$$\begin{aligned} \therefore K_H - K_0 &= H, \\ K_{H'} - K_0 &= H', \\ \therefore K_H - K_{H'} &= H - H', \end{aligned}$$

同时有

$$K_{H-H'} - K_{H'} = H - H'.$$

由于 $H-H'$ 倒格点和 H 倒格点重合, 所以新产生的 $K_{H-H'}$ 衍射发生在 K_H 方向上并与第一衍射相干, 因而能对 K_H 衍射产生调制. 就象全息照相中参考光对物光的调制那样, 不仅给出衍射振幅, 还带来相位信息. $K_{H-H'}$ 是 K_H 和 $K_{H'}$ 衍射交互作用的结果, 称为“耦合衍射”. 由图 3 (b) 还可看出, $K_{H-H'}$ 光是 K_0 光的二重反射, 所以多光束问题又称为多重反射问题, 是一种动力学衍射现象.

Ewald 对多重衍射的动力学理论研究有卓越贡献. 在他的三光束强波近似方法^[9]中, 在

平面波近似下,从 Maxwell 方程组可解得^[10]

$$\left(F_0 + \frac{2\delta}{\Gamma}\right)^3 - (F_H^2 + F_{H'}^2 + F_{H-H'}^2) \times \left(F_0 + \frac{2\delta}{\Gamma}\right) + 2F_H F_{H'} F_{H-H'} = 0, \quad (2)$$

这里的 $\delta = \frac{K_H - K}{K}$, 称为共振误差 (resonanzfehler), 表征晶体折射率改变引起波的动量变化, K 是真空中入射波矢量大小, Γ 为一常数. (2) 式中的最后一项 $F_H F_{H'} F_{H-H'} = F$ 称为结构因子三重积, 它的符号可反映相位的信息并能由实验确定.

由表 1 可看出 F 正是一个结构不变量. 事实上, 令 H 和 H' 为表中八种奇偶性中的任两组, 例如令 H 为第 (2) 组, H' 为第 (6) 组, 并将这两组奇偶性相减:

H	偶偶奇	(2)
$-H'$	奇偶奇	(6)
$H - H'$	奇偶偶	(5)

得到的 $H - H'$ 的奇偶性和第 (5) 组相同. 按表 1, (2), (6), (5) 三组结构因子的符号乘积为 +, 且不随原点的选择改变, 所以这三重积是一个结构不变量. 现在看看它是怎样给出相位信息的.

在三光束条件下 (设此时方位角 $\phi = 0$), 由 (2) 式可解得三个不等的实根 δ_1, δ_2 和 δ_3 , 即出现三个可能被激发的波, 其中两个由双光束色散面结点 (Tie-point) 产生, 第三个来自三光束下新出现的色散面. $\phi = 0$ 处各色散面上的结点和 Laue 线 (L-L) 的距离分别为 $K\delta_1, K\delta_2$ 和 $K\delta_3$, 如图 4 所示.

如 F 的符号不同 (称“+”号为正相位;“-”号为负相位), 三个根 $\delta_i (i = 1, 2, 3)$ 的相对大小也会不同. 因而, 第三支色散面对于正相位和负相位的排布是非对称的. 在 $\phi = 0$ 处附近, 由它引起的色散面弯曲也不相同. 根据 Ewald 理论, 只有靠近 Laue 线的色散面才能有效激发 (如图 4 中画阴影线的部分), 因此衍射光强曲线随 ϕ 的变化对正相位和负相位是不一样的: 在三束点附近, 它的“根部”左右不对

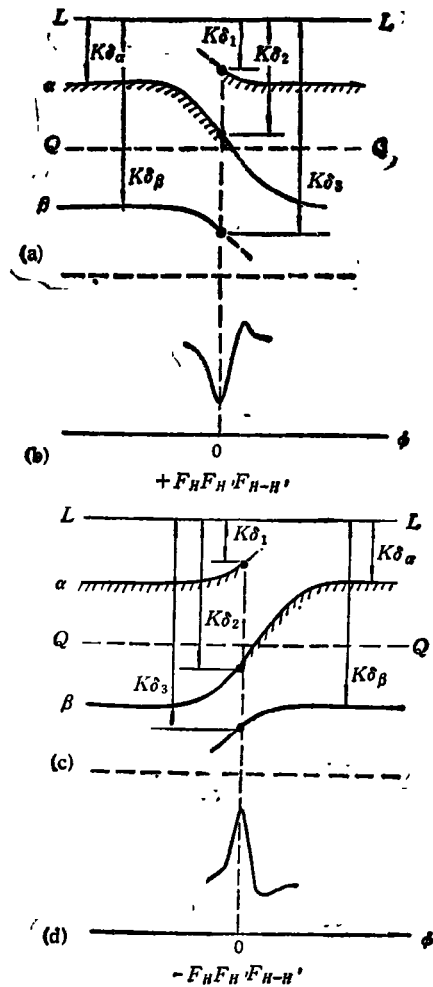


图 4 (a) 三光束色散面 (+ 相位); (b) 应观察到的强度变化 (+ 相位); (c) 三光束色散面 (- 相位); (d) 应观察到的强度变化 (- 相位)
(α, β 为双光束色散面, L-L 为 Laue 线, Q-Q 为 Lorenz 红线, $\phi = 0$ 的位置是三束点)

称 (一边高, 另一边低). 因为这种不对称形状反映了 F 的符号, 所以可用三光束动力学效获得衍射相位信息.

一旦实验中确定了 $F = F_H F_{H'} F_{H-H'}$ 的符号, $F_H, F_{H'}, F_{H-H'}$ 的符号只有四种可能的组合, 例如对正相位, 即 $+F_H F_{H'} F_{H-H'}$, 可有

F_H	$F_{H'}$	$F_{H-H'}$
+	+	+
+	-	-
-	-	+
-	+	-

(下转第 731 页)