

# X 射线和中子衍射研究进展

王 煜 明

(吉林大学材料科学系)

本文概述了近年来 X 射线和中子衍射方面的研究进展。最重要的进展是在生命科学和材料科学方面。同步辐射的应用大大推动了 X 射线衍射研究的发展,并由此出现了一系列新的研究领域。中子衍射在工业应用和基础研究方面均获得重要进展。在单晶和多晶的结构分析、数据处理及晶体对称性研究方面也有突破性成果。

X 射线衍射学已有 70 多年的历史,堪称一门古老的学科。中子衍射学相对而言比较年轻,两者除设备、技术有很大区别外,在理论和应用方面有很多共同点。近年来它们不仅在很多领域大大扩展了应用范围,而且在理论和技术上也有许多根本性进展。同步辐射 X 射线源的普及,大大地推动了 X 射线衍射学的发展,使其对生命科学的发展作出了重要贡献。现在 X 射线衍射已成为对生命物质进行三维结构分析的有力武器,可为生物工程提供最基本的资料。现将 X 射线和中子衍射近年来的进展概述如下。

## 一、生命科学中的晶体学

近十年来最重要的晶体学进展是在生命科学方面。1987 年在澳大利亚召开的第 14 届国际晶体学大会上唯一的大会报告就是 B. W. Matthews 作的“生命科学中的晶体学”。这方面重要的成就有以下几方面。

### 1. 光合作用中心的结构测定

第一个细菌光合作用中心的三维结构确定于 1982 年<sup>[1]</sup>。自此以后,有大量的光合作用中心结构被测定,因此对光合作用研究贡献极大。

### 2. 病毒的结构测定

一系列病毒的结构已被测定,例如普通感冒和小儿麻痹症病毒就是很好的例子。由这些病毒的结构可以推测它们的致病机制及可能的治疗方法。

### 3. 脱氧核糖核酸的结构及分子识别

这里提到的结构包括脱氧核糖核酸本身的结构及与其连接的蛋白质的结构。现已确定了

这些起连接作用的蛋白质小分子在核酸上的连接位置。近年来,这方面的工作已扩展到核酸蛋白质络合物的结构测定。

长期以来,人们认为脱氧核糖核酸是右旋双螺旋结构,并且只能通过氢键与其它分子络合来识别。十年来的研究表明,这只是部分正确,并发现了许多左旋双螺旋结构及变态结构。识别脱氧核糖核酸除氢键外还有许多因素,如核酸表面形状、络合地点、变形能力等都是很重要的。此外,起作用的因素还有“看不见”的静电力,它在药物和核酸之间存在着。通过对三维结构的研究,区分了三种核酸识别类型,即固定顺序、完全混乱以及与顺序有关,并可进行蛋白质拼接变异实验设计,例如对某种核酸可在 170 种拼接方案中选出一最佳方案。

### 4. 酶蛋白的结构与催化作用

酶蛋白的结构研究说明了结构与生理化学性质间的联系,例如对一种酶的自然残片,用另外 19 种核酸代替时发生种种不同的生理化学性质及催化作用。由酶蛋白的结构还可估计自由能及热力学稳定性。根据酶蛋白的结构资料还可以重组酶蛋白,按人的需要拼接出新的蛋白,造出新的酶,并发生特别的生物化学和催化作用。

### 5. 生物物质结构研究方法的发展

过去传统方法是先分离出单晶体,然后采用单晶转动、摆动、魏森堡及旋进照相等方法来取得衍射数据,而近代则采用四圆衍射仪。近年来,用同步辐射源,大大缩短了曝光时间。例如用转靶 X 射线管及二个多丝室,则 300 Å 的

大晶胞结构需用 44h 来收集数据, 并有 34864 个反射强度需要测量; 而用同步辐射摆动照相所需时间仅为秒至分钟量级。即使如此, 对许多生物样品, 寿命仅几秒, 仍不能满足研究活样品的需要。近来又作了改进, 用多色劳埃照相, 曝光时间可减到秒至毫秒量级, 可满足研究活样品的需要, 而且衍射斑点重叠问题并不严重。

探测器方面也有若干进展。发展了一种“图象板”(imaging plate)<sup>[2]</sup>, 如 BaFBr:Eu<sup>2+</sup> 屏, 可记录存储一个分子量为 172000 道尔顿的酶的全部衍射数据, 信噪比要比采用照相底片好 3—15 倍。此外从核技术引入的位敏探测器适用于动态研究。

计算机图象学的发展使蛋白质的三维空间构象能用图象显示出来, 而且还可利用计算机作蛋白质拼接设计及优化选择。这对生物工程学界是最鼓舞人心的。

小分子的晶体结构理论与实验符合得很好。分子越大, 理论上的困难增加得越快, 而实验上的困难却增加得较慢。所以, 对大分子结构, 实验研究更为重要。

蛋白质晶体学的发展使国外许多药品工厂和遗传工程公司建立了自己的晶体学小组, 致力于分子水平的药物设计研究。中国科学院生物物理研究所、北京大学化学系等在这方面也做了许多工作, 国内生物医药界也非常重视, 但从总体上看还相当落后。

## 二、同步辐射的应用

同步辐射的应用使 X 射线衍射及 X 射线谱研究改变了面貌。这种 X 射线源的特点如下:

(1) 光强和亮度比普通 X 射线源大四个数量级, 具有高分辨率、高信噪比和低本底, 因此测量时间大大缩短, 可用很小样品进行动态过程研究。

(2) 平行度和偏振性均好。发散度为 0.2 mrad, 衍射峰宽度极小, 衍射束主要是高斯峰(90% 成分), 对线形分析有利。

(3) 具有宽的连续谱, 且变化平缓。用单色器可得单色光。可选择波长做反常散射。可

用能量色散模式做衍射而避免光学系统机械运动, 这对某些极端条件(例如高温、高压)下的研究工作特别有利。

平行光束衍射系统的发展, 使普通衍射仪聚焦光路的种种限制消失。在表面和薄膜分析方面, 过去主要是用电子或离子作探测手段, X 射线由于散射截面小, 穿透深度大而不适用。现在同步辐射 X 射线强度大, 入射线几乎可以平行于表面射入, 垂直穿透深度可小于几十 Å。完全可以反映表面状况。如果加上全反射技术, 还可以研究表面到内部的连续结构变化。除进行标准衍射研究外, 还发展了许多新方法, 如表面吸收谱及干涉(动力学布喇格衍射), 可提供光子-物质非弹散射信息。因此特征荧光光子、光电子和俄歇电子的测量研究往往和弹性散射光子同时进行。例如, 用这种方法对 Pd 薄膜和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜进行织构分析和结构分析均很成功。

由于光束强度高、平行度好, 在极小角散射(ultra SAS) 时可用点光源, 大大提高了分辨率, 减少了普通狭缝系统产生的附加误差。

利用光束偏振性好和波长可选择的特点, 在某些物质的吸收谱中发现了强的双折射和反常散射, 由此可确定某些结构因子的相位。此外, 还可以选择对某种原子敏感的波长, 精确测定这种原子的位置。利用反射强度随其与偏振方向夹角的变化关系, 可以确定结构因子的相位<sup>[3]</sup>。

中国科学院高能物理研究所正负电子对撞机工程和中国科学技术大学同步辐射工程进展顺利, 同步辐射 X 射线源现正在试用。

## 三、对材料科学的贡献

半导体光电器件不论用分子束外延或金属有机气相外延都不能严格控制多层膜的厚度和成分, 还需要进行 X 射线照相及衍射研究, 以便预测或解释多层膜的光学和输运特性。在用“晶胞工程”、“能带工程”和“波函数工程”制造出的多层不均匀薄膜超晶格调制结构方面, 现已取得许多研究成果。

(1) X射线貌相: Lang 貌相、透射及反射貌相、同步辐射连续谱或平面波貌相方法可以用来研究界面缺陷(如失配位错)和样品的横向均匀性(成分和超晶格周期的均匀性)。还可利用同步辐射高级卫星反射进行貌相研究。

(2) X射线衍射: 利用回摆曲线可得到纵向均匀性或梯度。用卫星反射可研究多层膜的精细结构(几  $\mu\text{m}$  深)。

对 Si 单晶中缺陷的研究已得到很好的结果。例如,有人用三晶或四晶衍射仪进行研究,仪器中的两个晶体产生近平行的  $K_{\alpha_1}$  光束,样品作为第三晶体,第四晶体是分析晶体,用来监视样品的晶格常数变化。当衍射线极锐、角宽度仅为  $3s$  时,可得到高分辨貌相图。它可用来研究加电场时结构和缺陷的变化(原位观察),效果相当好,衍射及貌相图变化很大。用微波外场时还发现微波与 X 射线的耦合现象。此外,还发现(111)面上片状空位聚集, Si 表面沉积氧化层或多晶 Si 后衍射线变化也很大,界面应变达  $4.5-5.5 \times 10^{-3}$ 。

在超晶格研究方面, Ge-Si 多层膜是值得注意的,层间应变产生许多特殊的性质变化。人们还研究了其有序结构和光学跃迁间的联系,发现它可能成为好的光电器件<sup>[4]</sup>。

另一个例子是在非线性光学晶体(例如铁电晶体)的性质、结构及相变研究方面的应用。铁电晶体的一个特征是原子位移可导致偏光轴的可逆变换,晶体学数据可广为利用。若干新的非线性光学晶体就是根据这些发现并预测的。中国科学院福州物质结构研究所在这方面的贡献已闻名世界。根据原子位移可预测铁电转变居里点,如  $\text{SrAlF}_3$  预测值  $T_c = 685\text{K}$ , 实测值为  $T_c = 695\text{K}$ 。最近还预测了  $\text{Pb}_5\text{W}_3\text{O}_9\text{F}_{11}$  系列的一系列铁电性质和相变临界点。

X 射线漫散射与相变有许多联系,许多相变前期均有短程序变化或软模产生,导致漫散射,如  $\text{K}_2\text{SnCl}_6$ 。相变机制往往与局部结构变化有关,漫散射能提供许多信息。有时短程序变化不会导致相变,但两种短程序间的变化却会导致一系列性能变化,如  $\text{K}_{1.5}\text{Mg}_{0.77}\text{Ti}_{1.23}\text{O}_{16}$

就是如此。

对有机导电材料、金属有机导体和超导体以及一维或二维导电体的研究表明,结构对输运性质影响极大,阴离子的有序定向排列对导电性影响很大。

#### 四、电子结构研究

X 射线衍射强度精确测定是确定分子、固体电子结构的唯一实验方法。由于测量精度不断提高,应用越来越广。无机和有机金属络合物的数据已系统地做出,对它们的物理、化学和生物性质了解更加深刻。目前对包括中等大小的生物分子(200 个原子)的研究已不困难,对非中心对称结构的相位不确定性问题也已有多重精炼方法解决。最重要的应用是预测分子的化学反应活性,特别是在反应初始阶段。

完整晶体的结构因子是用衍射干涉条纹(pendellösung)方法精确测定的。在过去 20 年中,测量精度提高了十分之一,其中以 Si 的结果为最好,精度已达 0.05%<sup>[5]</sup>。在中子衍射情况下,中子核散射振幅测量精度达  $10^{-3}$ ,反射级数已可测到 888,如金刚石, Ge, Al, Cu, Zn, InP, GaAs 以及石英等。要从结构因子得到电子密度分布,还需要知道精确的反常散射因子( $f' + if''$ ),在这方面,近年来有实验及理论工作多篇,其中 Si 的结果较好。

用偏振中子射线可测量极弱磁性材料的磁化密度,确定弱顺磁及抗磁系统的磁化起源,例如弱顺磁的  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  和抗磁性的石墨和萘中的碳环。还可用中子自旋-轨道相互作用检查非中心对称晶体内的电子密度分布。

相干康普顿散射是一个把位置空间和动量空间信息联合起来的新方法。普通康普顿散射提供电子在三维动量空间的密度。而相干康普顿散射的初始光子是一个布喇格反射的驻波场,可得到动量空间波函数的位相,对 Si 做了典型实验。

#### 五、实际和理想晶体

由于计算机软硬件的发展,貌相学研究缺

陷现在已可大量应用模拟方法,把结果与实验比较<sup>[6]</sup>。

用多重布喇格散射方法决定结构因子的相位最近发展顺利。

完整晶体衍射产生的X射线驻波应用越来越广,特别是对表面结构研究,如化学吸附和衬底弛豫问题,与温度的关系(相变)问题等。大块样品结果表明,结构因子的相位测定要利用反常散射现象。

同步辐射的发展使劳埃法获得新的生命,得到几千个斑点,可进行复杂的晶体结构分析,大多数(90%以上)斑点是单级反射。完整晶体X射线学发展迅速,成为分析角度(动量)、能量(波长)、位置(空间)和偏振的有力武器,并出现如下的新领域:(1)平面波X射线貌相学;(2)角分辨平面波X射线貌相学和等 $d$ 图貌相学;(3)用偏振X射线得到磁散射;(4)毫电子伏级X射线谱学(利用布喇格背反射)。

同步辐射双晶单色器可用劳埃-布喇格模式,采用平晶,要避免晶体弯曲并把高次谐波滤得很干净。平晶过去多用机械切割的方法得到的平晶,太厚,现在可用外延膜方法制造,便于达到最佳厚度 $0.4\Delta$ ,  $\Delta$ 是衍射干涉条纹(pendellösung)长度。

三轴X射线衍射仪可分清动力学、运动学、仪器和背底散射各分量(在布喇格峰附近),因为它们的空间向不同方向宽化。

在实际晶体貌相学方面,中国科学院上海冶金研究所、中国科学院物理研究所和南京大学做了许多工作。

## 六、粉末衍射进展

过去的粉末衍射数据卡片只有峰位置和相对强度,不足以表示全部衍射信息。现在用磁盘光盘可把原始数据全部储存起来。一个典型衍射图案的 $2\theta$ 在 $120^\circ$ 以内,间隔 $0.01^\circ$ 数据储存共需12000bytes,一个光盘可存500Mbytes,因此可存五万个衍射图案。用于定量相分析时误差显著变小。

在过去的五年中,用同步辐射进行粉末衍

射进展很大。例如单色光用于结构测定和律特韦尔特(Rietveld)精炼,使用白色光时,要用能量色散方式,并以半导体探测器为接收器。此外,还发展了多种多样的探测器,如加上分析晶体,可得到 $2\theta$ 为 $0.02^\circ$ 宽度的极窄衍射线,大大提高了分辨率。位敏室的应用开辟了许多新领域。 $2\theta$ 范围达 $130^\circ$ ,角分辨好于 $0.05^\circ$ 的弯曲位敏室已经制成,但仍存在空间响应非线性问题,影响峰位及强度测定,积分和微分非线性为 $\pm 0.2\%$ 和 $\pm 3\%$ 。位敏室特别适用于小样品和动态结构研究。

由于实验精度的提高,线形分析(线形精炼)发展很快。它基本上可分为两类:

(1)律特韦尔特法:用某结构模型得到预想的衍射图案,然后与实验比较,反过来修改模型,再进行比较,直到满意为止。1973年以后的十年中,这方面发表了1000多篇论文。

(2)分峰法:混合峰分解成单个布喇格峰(不用任何结构资料)。

对影响线形的因素分别进行了详细研究,其中包括织构、消光、热漫散射、结构缺陷、局部晶化以及粒子尺寸形状等。用律特韦尔特方法决定多晶混合物及粒子尺寸/应变特性的工作在X射线及中子衍射方面取得成功,典型例子是陶瓷,其中包括高临界温度陶瓷超导体。

在粉末数据检索方面,计算机检索已广为流行,并从大计算机向个人计算机发展,从而解决了 $d$ 值误差估计和统计选择问题,同时还能用相减法和相加法来解决织构干扰问题。

在粉末衍射方面,我国已有大量的研究成果。

## 七、中子衍射

中子衍射由于中子穿透深度大,已应用于工业大部件(如焊接件、滚压接合部、弯管及油管等)内应力的测量上,还可用于研究各部件中的织构,进行相分析等。中子衍射可以鉴定大的工业用的单晶(如大的半导体片)、透平叶片等的质量。有些部件包在一定的容器中,也同样可以进行检测。中子衍射对轻重元素同样敏

感,这是它比X射线优越的地方,缺点是强度不如X射线高,至少需要几小时曝光,因而限制了快速、动态过程的研究。

另一成功的例子是高  $T_c$  超导体  $\text{YBaCuO}$  系统的结构研究。由于氧对X射线散射能力弱,得到的X射线衍射结果互相矛盾。采用中子衍射,效果却很好。现已用高分辨中子粉末衍射研究了  $\text{YBaCuO}$  在 5—1000K 内,在氧化和还原气氛中的结构变化和氧含量。

此外,还发展了脉冲中子单晶衍射劳埃方法,其优点是同一反射面不同级次的衍射可用飞行时间区分开。

法国劳埃-朗之万研究所设计了一系列新的单晶中子衍射仪(都用高分辨位敏探测器),可用于研究大分子、部分晶化纤维、液晶、He 单晶、DNA 纤维、极小的矿物晶体( $<0.01\text{mm}^3$ )以及若干蛋白质等的结构。

核极化和核磁结构的研究有可能开辟新的领域。中子散射对核极化很敏感,其必要的设备是大的致冷器、超导线圈和极化中子射线。其可能的应用是测定核温度、核自旋晶格弛豫时间和自旋衬度变化(结构研究)。例如,核自旋系统如冷到  $T \approx 10^{-9}\text{K}$ ,可达到完全有序核状态,其结构测定的唯一方法是中子衍射。成功的例子是用蛋白质做各种极化靶(700—6000 个质子悬浮在重水介质中可达到 75% 极化,在一小时中用 4mm 波长的微波辐照,温度 0.3K,磁场强度 2.5T),从这些靶产生的极化中子散射强度可改变四倍(当中子束极化方向反向时),与预测相符。自旋衬度变化对氢分布不均匀性的敏感性反映了大分子内部结构的细节,可作为原位结构研究的有力工具。

## 八、结构对称性及分类

传统的晶体对称性研究是三维的。虽然理论家早就对高维对称性进行过研究,但未引起重视。只是在 1984 年底准晶二十面体相被发现后才引起新的普遍对称性研究高潮。

1984 年,Shechtman 发现 Al-Mn 合金快冷时出现准晶二十面体相的尖锐电子衍射斑

点呈五重对称性。实际上中国科学院金属研究所郭可信同时独立发现同样的相,但发表较晚。这种准晶也叫准周期相,其傅里叶变换有  $\delta$  函数,但没有晶体点群对称性。在此以前很久,数学家和理论家就研究过准周期结构的布喇格衍射理论,但没有实际证实,未引起重视。1984 年以后,发现许多合金系统在亚稳状态都可出现这种结构(如快冷,薄膜、单晶生长等过程)。最近还发现了二维准周期晶体的十次轴对称相。准晶的发现说明,只要结构能“衍射”,就必然有其对称性。但不一定在三维空间有完全周期性,如二十面体相(I相)可看作是六维周期性结构的三维截面准周期结构。在三维空间,基本单元不止一个,而是有若干个。因此在正空间和倒易空间均由多于三个的整数来描述。它可看作更普遍的非公度晶体结构的特殊情况。调制结构和复合结构是自然界存在的另外两种非公度结构,它们与准晶有异有同。

非公度结构可看作一个公度结构(基本结构)在某个软声子模相变后冻结下来的情况。从这个角度可建立非公度结构的表述与软模的关系。

非公度相有一种潜在的对称性,与相应的公度相是共有的,但它破坏了相应公度相的另一种对称性。

## 九、计算方法与误差分析

对非中心对称结构,发展了一种“绝对结构”测定,即设计一个单参数,通过最小二乘法来精炼,从而测定空间群。

“直接法”近年来发展迅速。它从实验衍射强度得到结构因子的幅度和位相。对小的结构,这个任务已解决。对复杂结构,还应结合元素替代法及反常色散法。把最大熵法用到直接法来优化相位的测定,过去有人认为不可能,现在可能了,效果很好。不但可用于单晶,还可用于纤维及粉末衍射。当然要“鞍点近似”、元素替代和反常散射结合起来<sup>[7]</sup>。

中国科学院物理研究所在直接法的非传统领域中,研究工作有所发展<sup>[8]</sup>。(下转第144页)