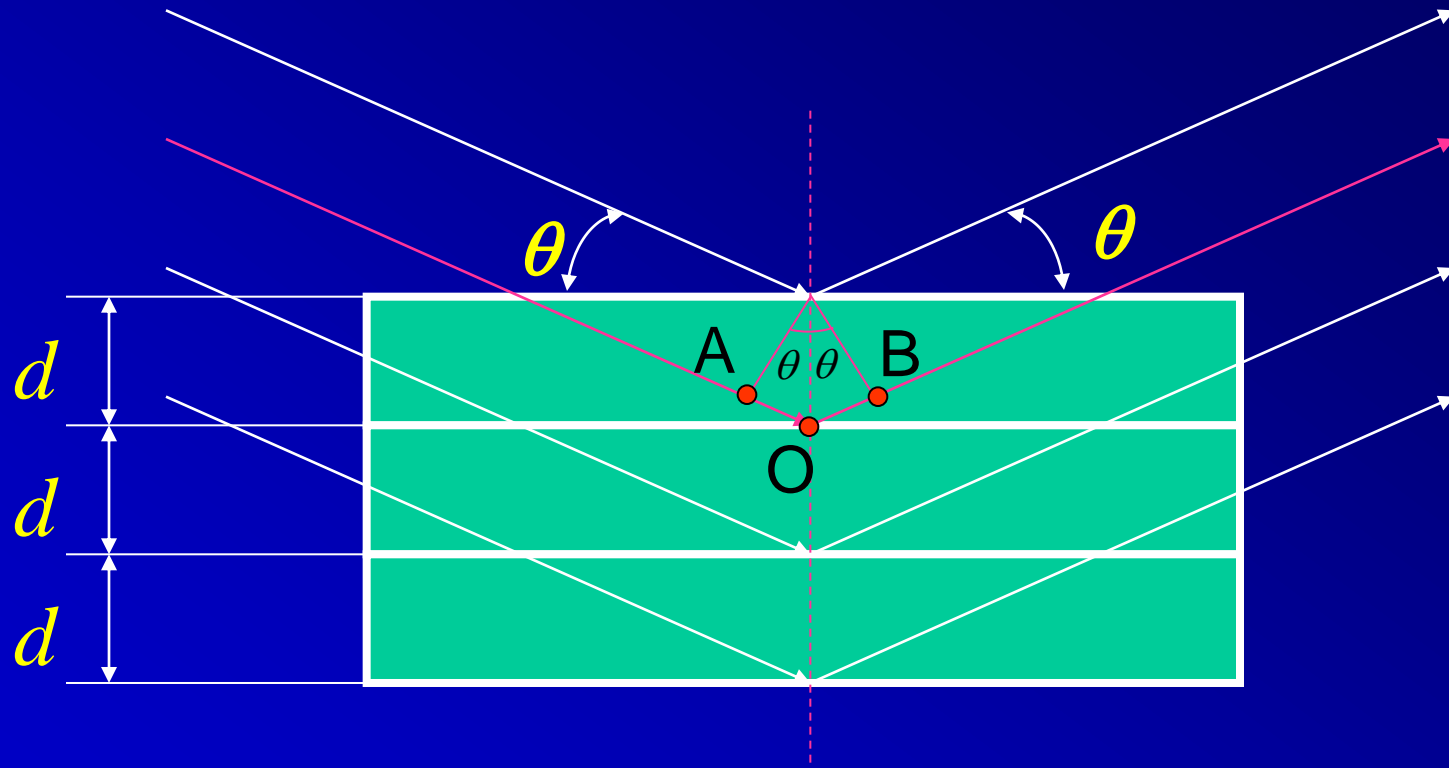


晶体对X射线的衍射

3.1 衍射方向

确定衍射方向的基本原则：
光程差为波长的整倍数

3.1.1 Bragg方程



光程差必须为波长的整倍数

d 为晶面间距

$$\delta = AO + OB = 2d \sin \theta$$

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

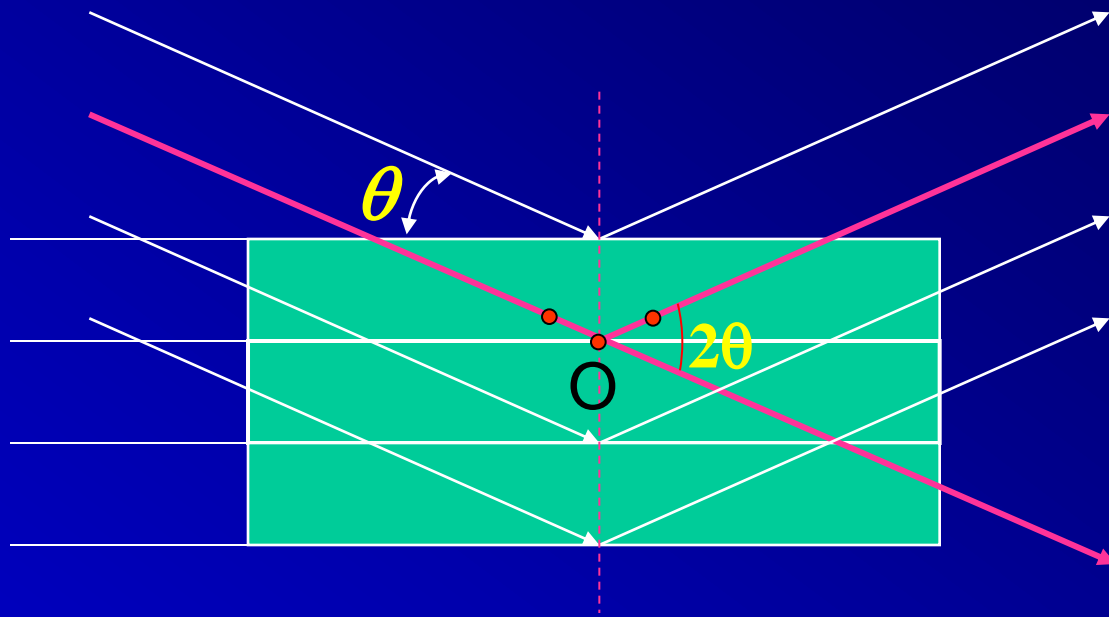
n 为整数，一般为1

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

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

$\sin\theta$ 的最大值为1，可知最小测定d尺寸为 $\lambda/2$ ，理论上最大可测尺寸为无穷大，实际上为几个 μ

$$\frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$



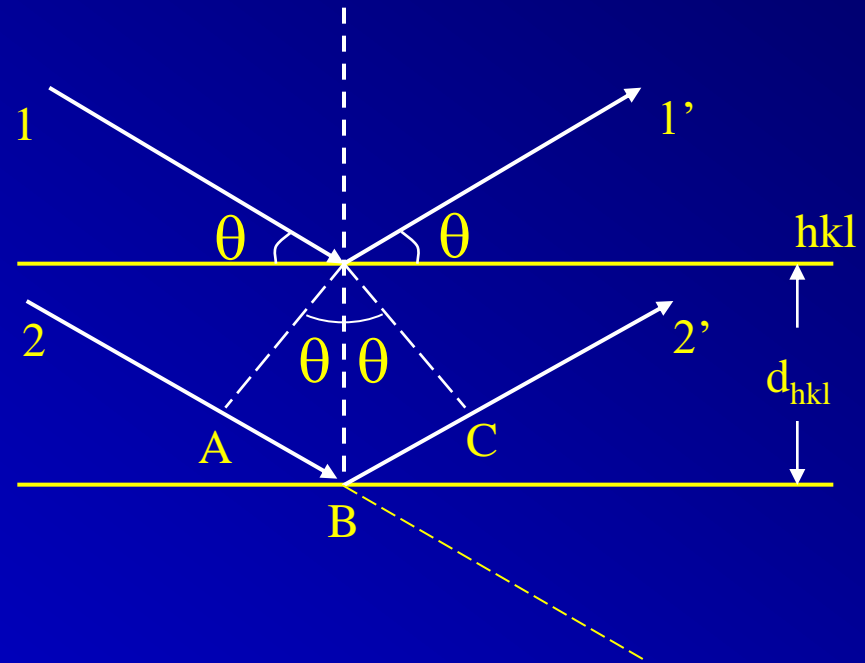
入射线和衍射线之间的夹角为 2θ ，为实际工作中所测的角度，习惯上称 2θ 角为衍射角，称 θ 为Bragg角。

关于Bragg方程的讨论

(1) X射线衍射与可见光反射的差异

(a) 可见光在任意入射角方向均能产生反射，而X射线则只能在有限的布拉格角方向才产生反射。

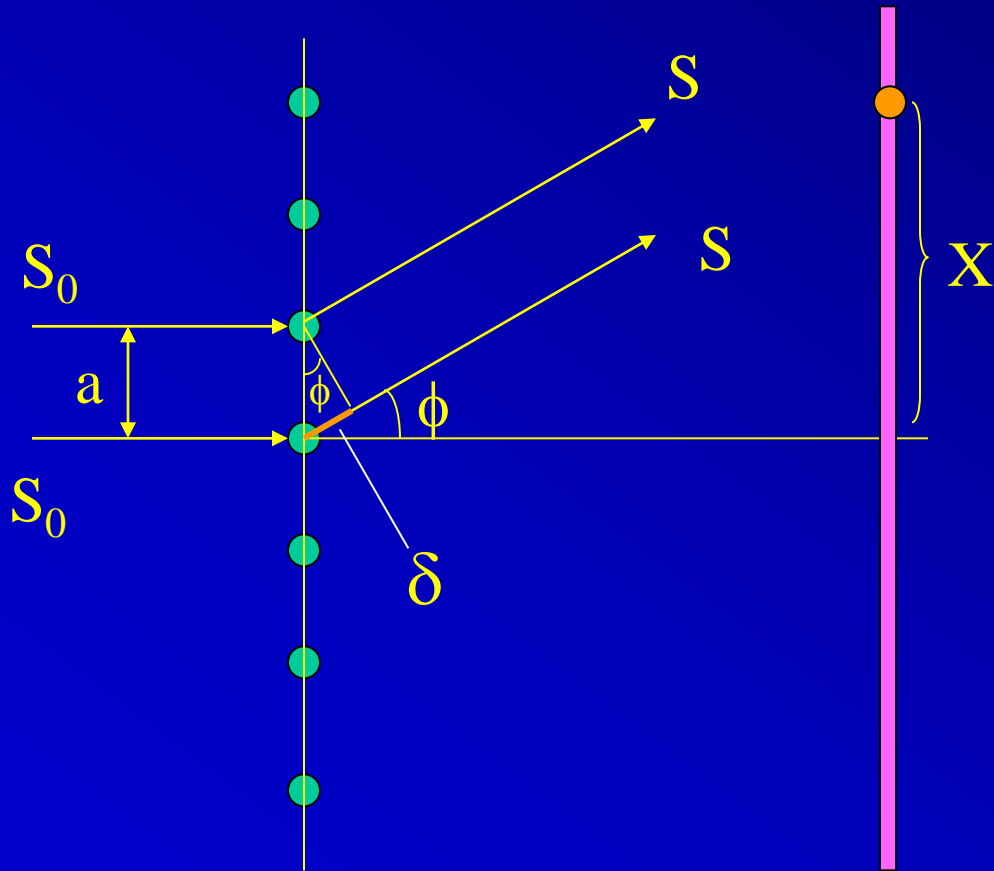
(b) 虽然Bragg借用了反射几何，但衍射并非反射，而是—定厚度内许多间距相同晶面共同作用的结果。



(2)布拉格方程是X射线在晶体产生衍射的必要条件而非充分条件

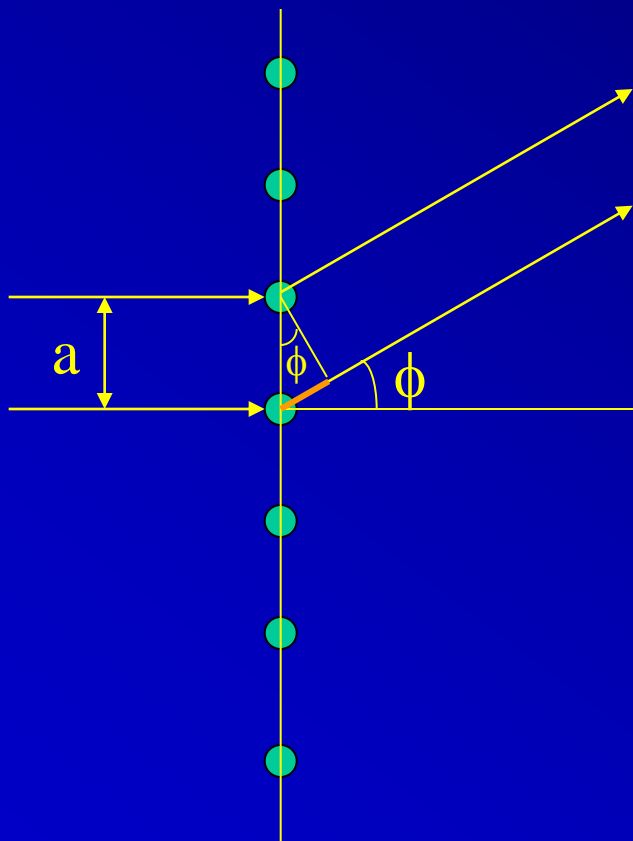
有些情况下晶体虽然满足布拉格方程，但不一定出现衍射线，即所谓系统消光

3.1.2 Polyanyi方程



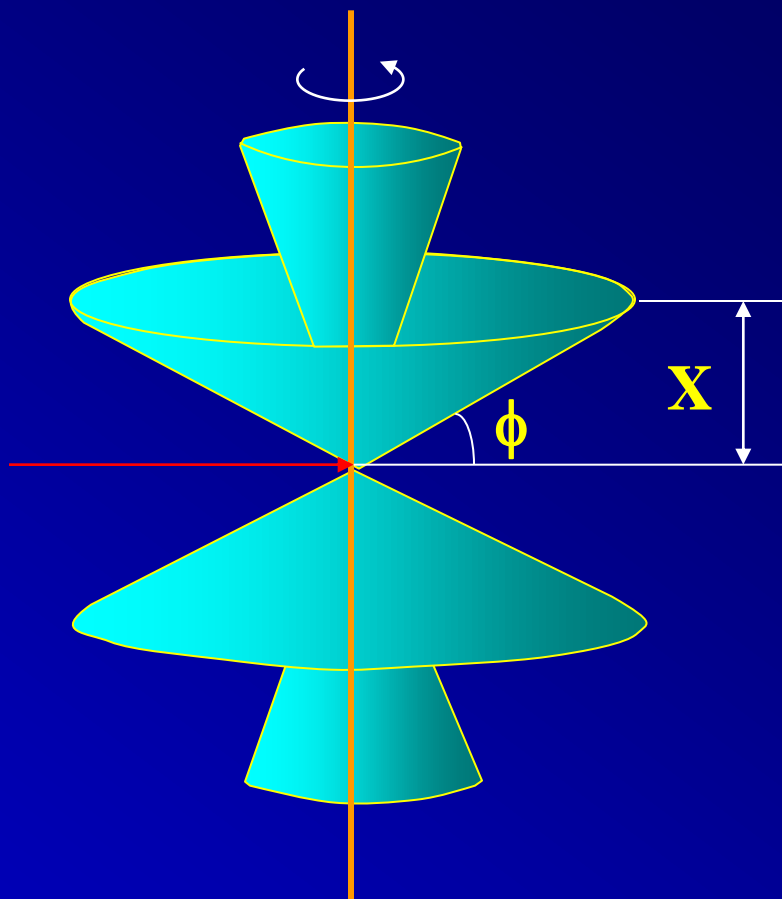
光程差

$$\delta = a \sin \phi = n\lambda$$



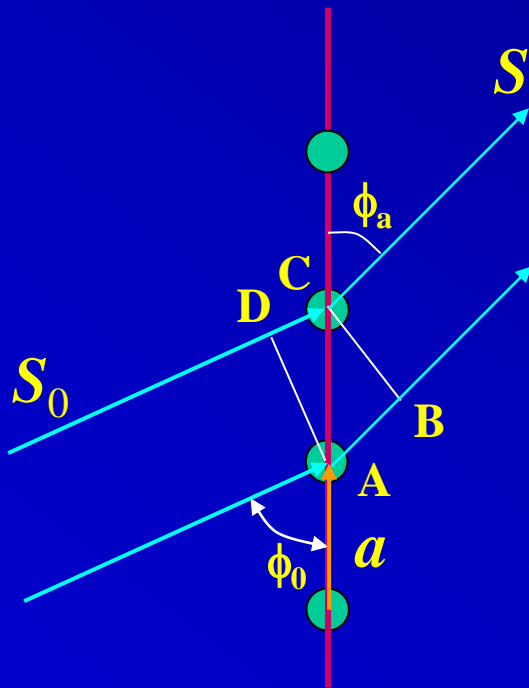
$$\operatorname{tg} \phi = \frac{X}{D}$$

$$a = \frac{\lambda}{\sin \phi}$$



3.1.3 Laue方程

一维点阵的单位矢量为 a （即周期为 $|a|$ ），入射X光单位矢量为 S_0 ，散射单位矢量为 S



$$\delta = AB - DC = h\lambda$$

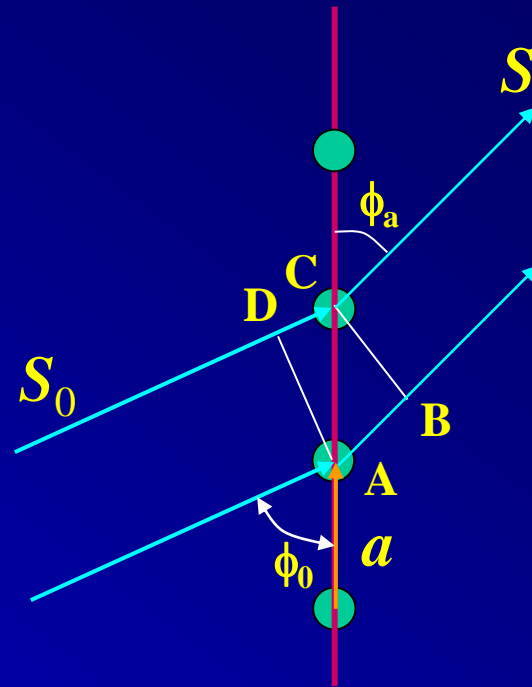
h 为衍射级数，其值为0， ± 1 ， ± 2 ...

$$\delta = AB - DC = h\lambda$$

以矢量表示:

$$AB = a \cdot S$$

$$DC = a \cdot S_0$$



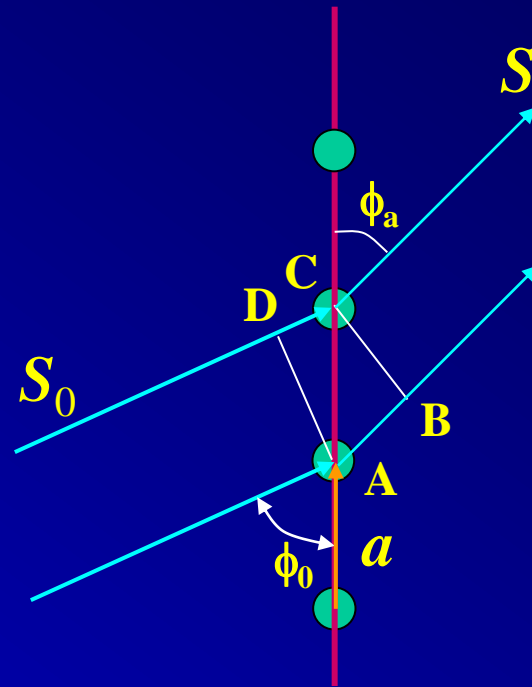
$$\delta = a \cdot S - a \cdot S_0 = a \cdot (S - S_0) = h\lambda$$

$$\delta = AB - DC = h\lambda$$

以三角函数表示：

$$AB = a \cdot \cos \phi_a$$

$$DC = a \cdot \cos \phi_{a0}$$



$$\delta = a \cdot \cos \phi_a - a \cdot \cos \phi_{a0} =$$

$$a \cdot (\cos \phi_a - \cos \phi_{a0}) = h\lambda$$

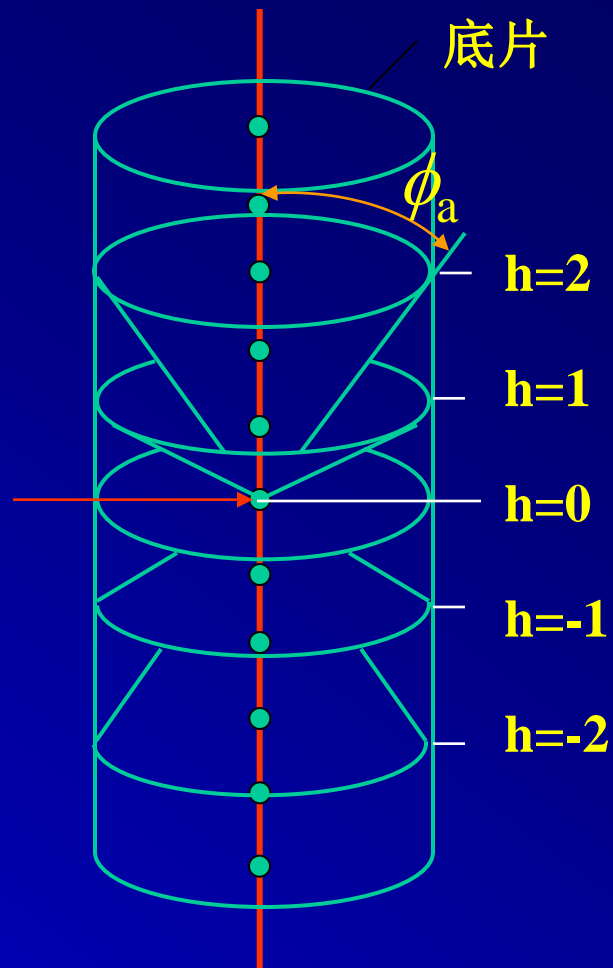
$$a \cdot (\cos \phi_a - \cos \phi_{a0}) = h\lambda$$

若X射线垂直于一维点阵入射，即

$\phi_{a0} = 90^\circ$ ，上式成为

$$a \cdot \cos \phi_a = h\lambda$$

对比Polyanyi方程



原子列（一维点阵）

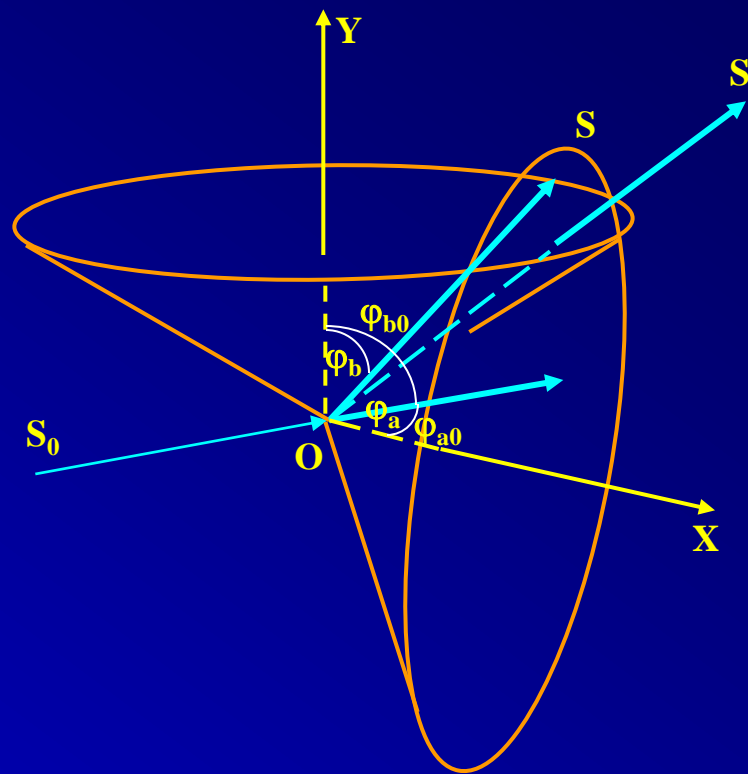
二维点阵：按周期***a***，***b***分别沿X、Y轴构成原子网面。

类似地，有二维Laue方程：

$$\begin{cases} \mathbf{a} \cdot (\cos \phi_a - \cos \phi_{a0}) = h\lambda \\ \mathbf{b} \cdot (\cos \phi_b - \cos \phi_{b0}) = k\lambda \end{cases}$$

$$\begin{cases} a (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = h\lambda \\ b (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = k\lambda \end{cases}$$

衍射方向发生在以X轴和Y轴为轴线的两族衍射锥的相交线上，不是连续的衍射锥，而是不连续的衍射线

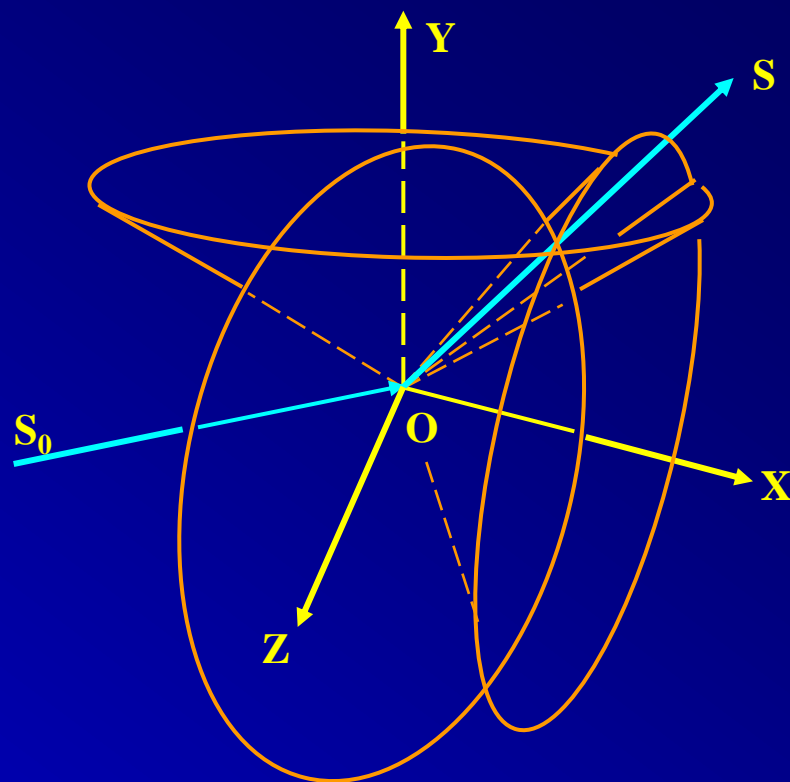


三维点阵：按周期***a***，***b***，***c***分别沿X、Y、Z轴构成原子立体网。

三维Laue方程：

$$\begin{cases} \mathbf{a} \cdot (\cos \phi_a - \cos \phi_{a0}) = h\lambda \\ \mathbf{b} \cdot (\cos \phi_b - \cos \phi_{b0}) = k\lambda \\ \mathbf{c} \cdot (\cos \phi_c - \cos \phi_{c0}) = l\lambda \end{cases}$$

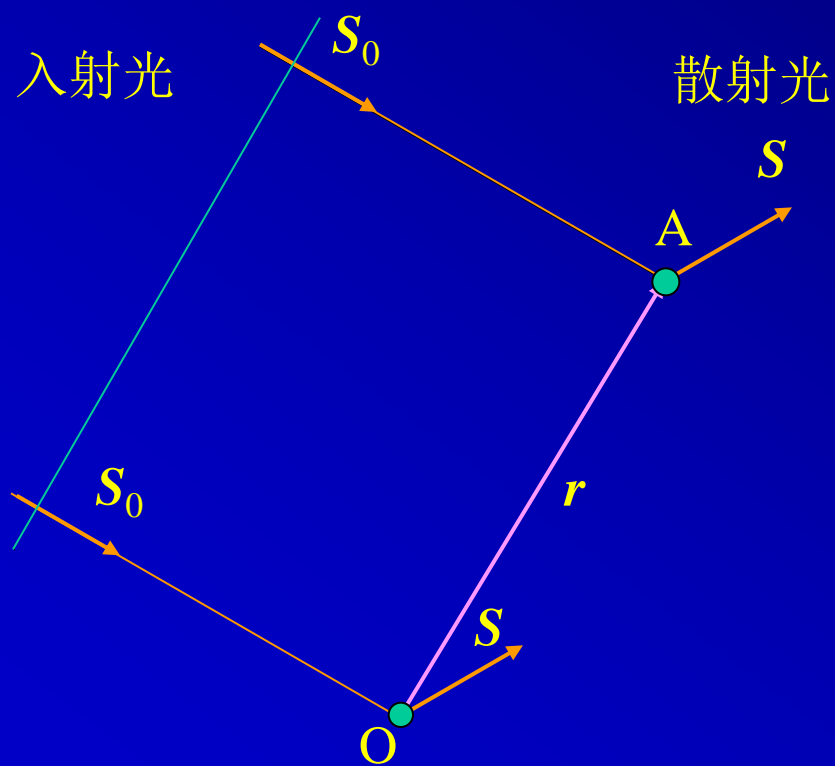
$$\begin{cases} a(S - S_0) = h\lambda \\ b(S - S_0) = k\lambda \\ c(S - S_0) = l\lambda \end{cases}$$



三方程同时满足：X轴、Y轴、Z轴为轴线的三个衍射圆锥相交，衍射方向是三圆锥公共交点的方向。

3.1.3 衍射方向的一般考虑

晶格原点为O，任一原子位置为A， r 为由O指向A的矢量。



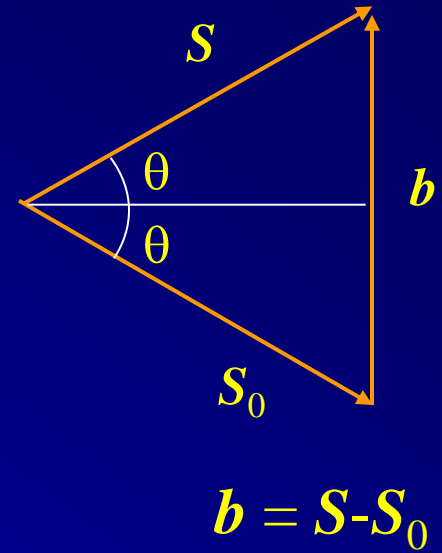
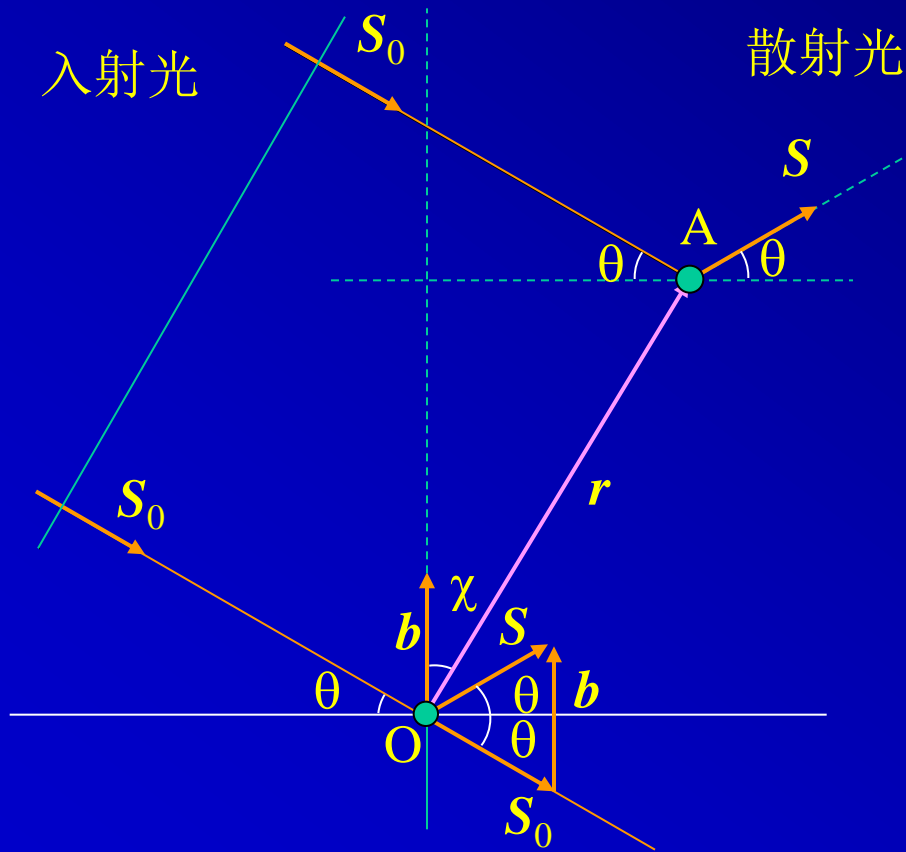
$$\mathbf{r} = p_1 \mathbf{a}_1 + p_2 \mathbf{a}_2 + p_3 \mathbf{a}_3$$

p_1, p_2, p_3 均为整数

入射波长为 λ ， S_0 与 S 为入射与散射单位矢量

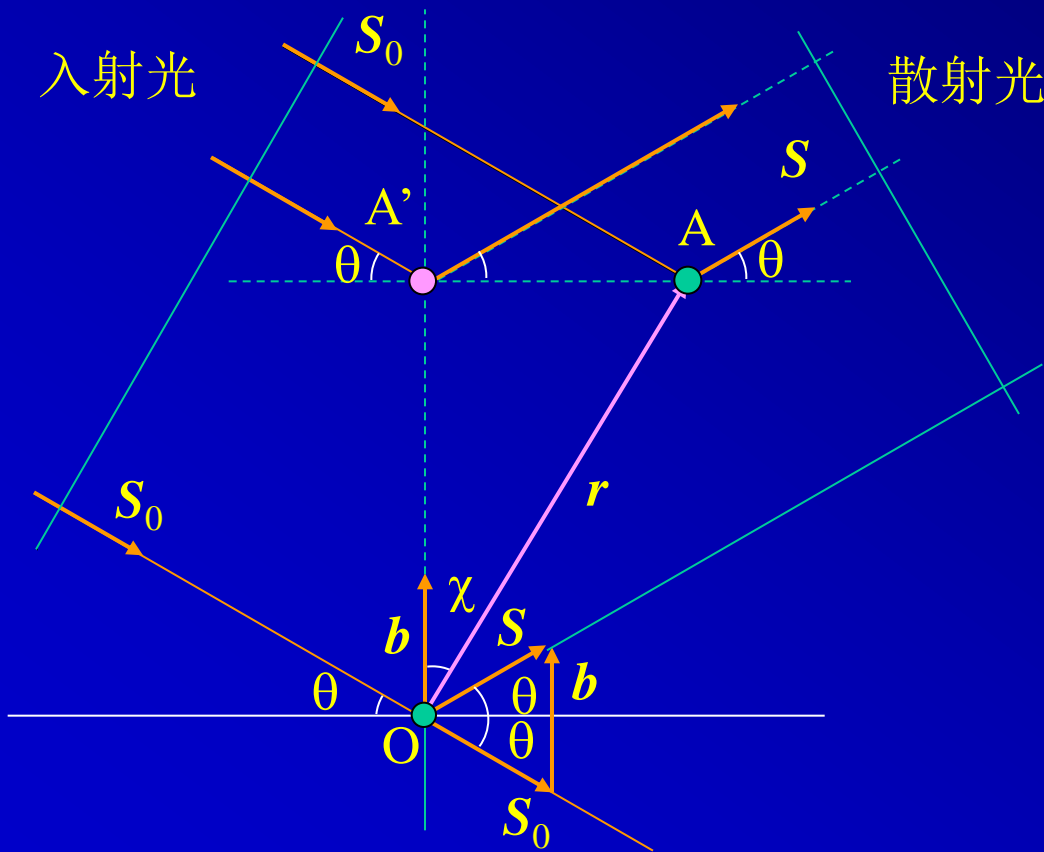
单位矢量即长度为1的矢量

作水平与垂直辅助线



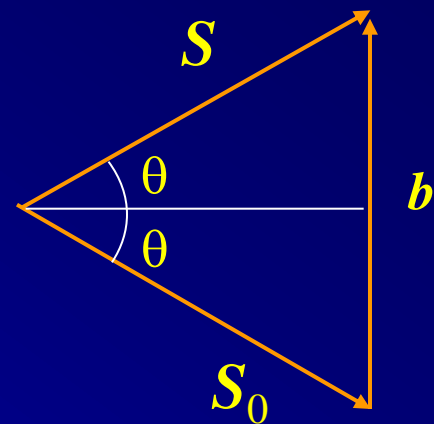
可看出入射与散射角均为 θ ， b 垂直于水平线，即与 S 与 S_0 的中分线重合。 b 与 r 的夹角为 χ 。

为求O点与A点间的光程差，设有另一原子位置为A'，可以看出A与A'间无光程差。



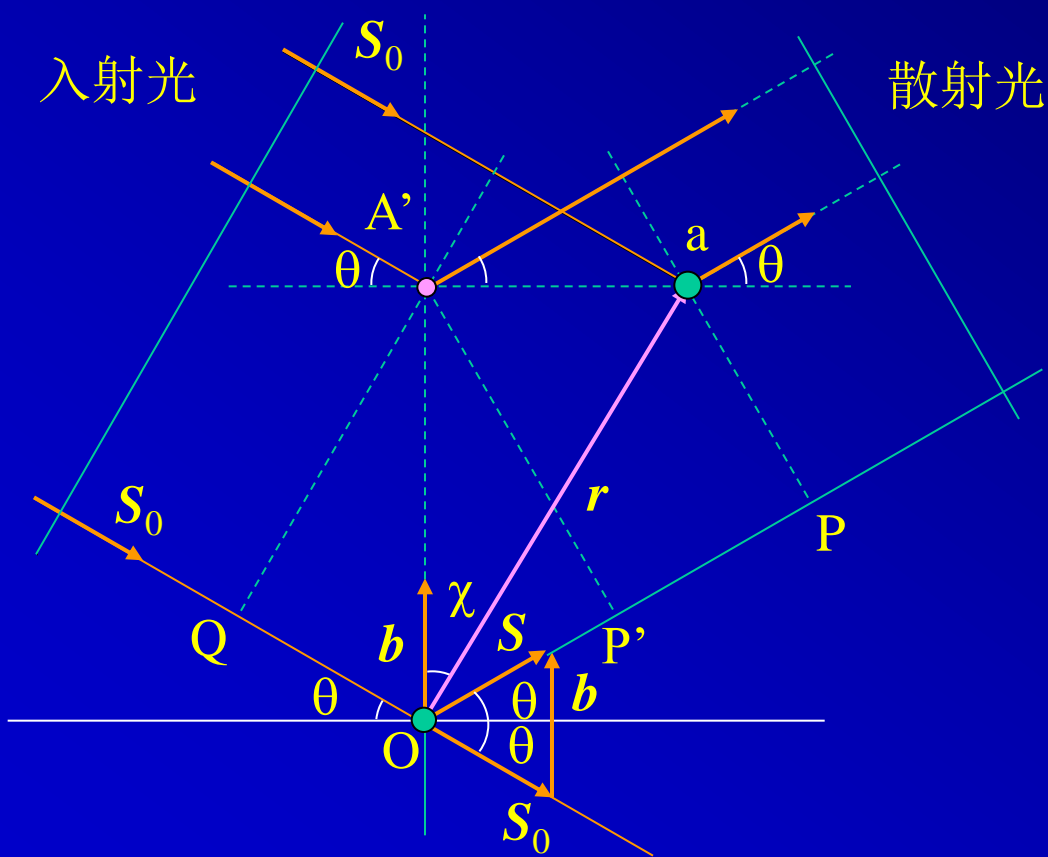
故O与A间光程差的问题就转化为O与A'间光程差的问题

光程差 $\delta = QO + OP' = 2|r|\cos\chi\sin\theta$



$|\mathbf{b}| = |\mathbf{S} - \mathbf{S}_0| = 2\sin\theta$

故 $\delta = |\mathbf{b}| \cdot |\mathbf{r}| \cos\chi = \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}$

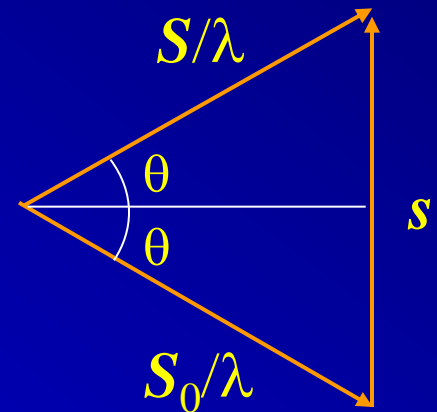


$\delta = \mathbf{b} \cdot \mathbf{r} = (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot \mathbf{r}$ 必须为波长的整倍数

即 $\frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \cdot \mathbf{r}$ 必须为整数

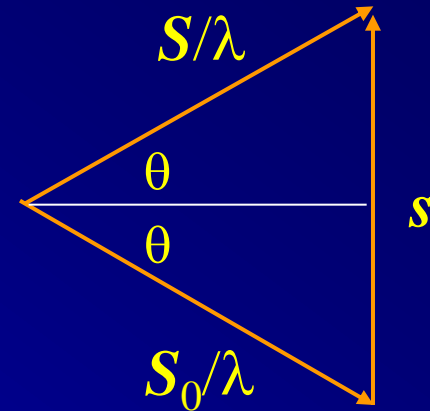
为研究问题方便，令入射与散射单位矢量分别为 \mathbf{S}_0/λ 和 \mathbf{S}/λ ，定义 $\mathbf{s} = \mathbf{S}/\lambda - \mathbf{S}_0/\lambda$

即 $\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}$ 必须为整数



$\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}$ 必须为整数

\mathbf{r} 的三个分量必为整数，
故 \mathbf{s} 的三个分量也必为整数



\mathbf{s} 的量纲为(长度⁻¹), 故为指向一个倒易点的矢量

$$\mathbf{s} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$$

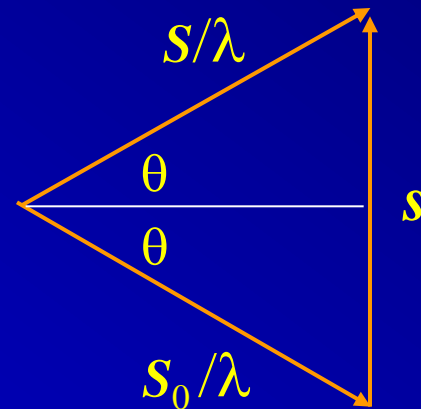
\mathbf{s} 是倒易空间中从原点指向一个倒易点的矢量

$$\mathbf{s} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$$

该组晶面的指标为 (hkl) ，晶面的间距为 $1/|\mathbf{s}|$

$$|\mathbf{s}| = \left| \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \right| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

$$\frac{1}{|\mathbf{s}|} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$



故 s 代表了一组衍射信息:

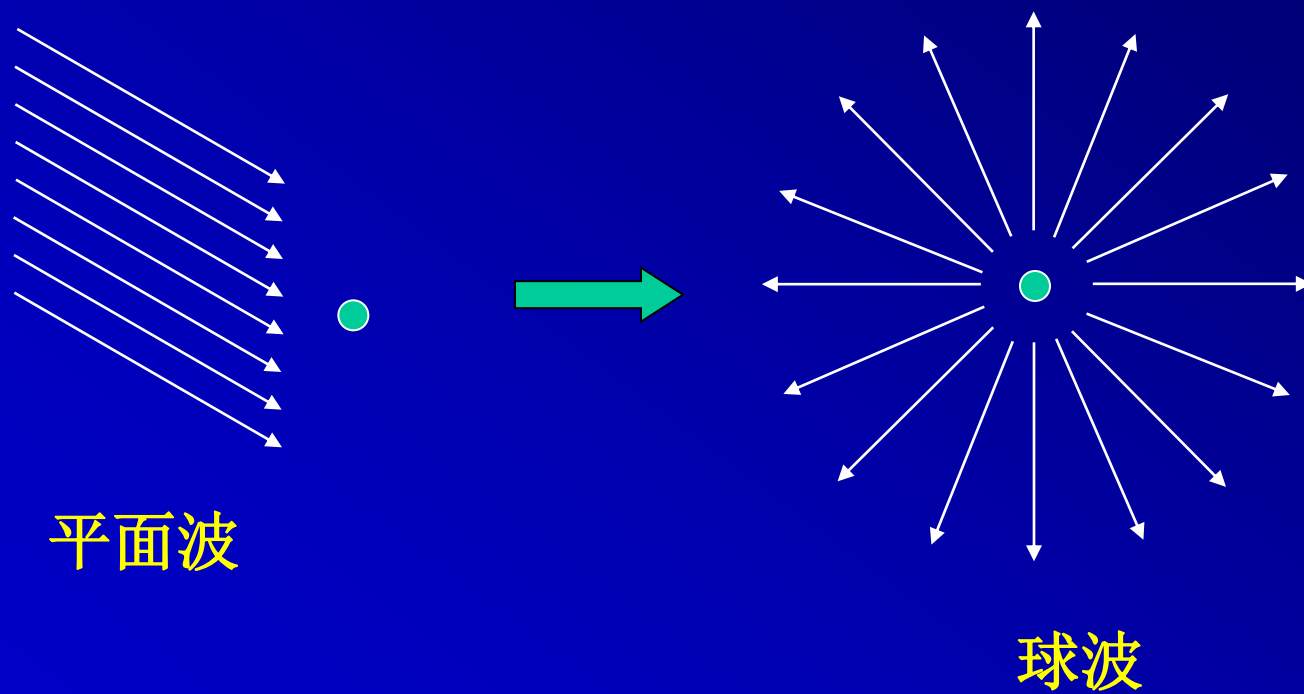
一组晶面(hkl)

该组晶面的间距为 $1/|s|=\lambda/2\sin\theta$

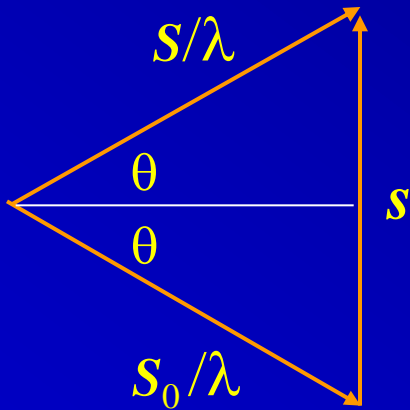
X光对该晶面的衍射角为 2θ

强度信息 (下一节)

粒子对X光的散射是全方位的



导出Bragg方程



$$|\mathbf{s}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d}$$

即 $\lambda = 2d \sin \theta$

导出Laue方程

$$\mathbf{s} = \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$$

$$\mathbf{a}_1 \cdot \left(\frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \right) = \mathbf{a}_1 \cdot (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) = h$$

$$\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = h\lambda$$

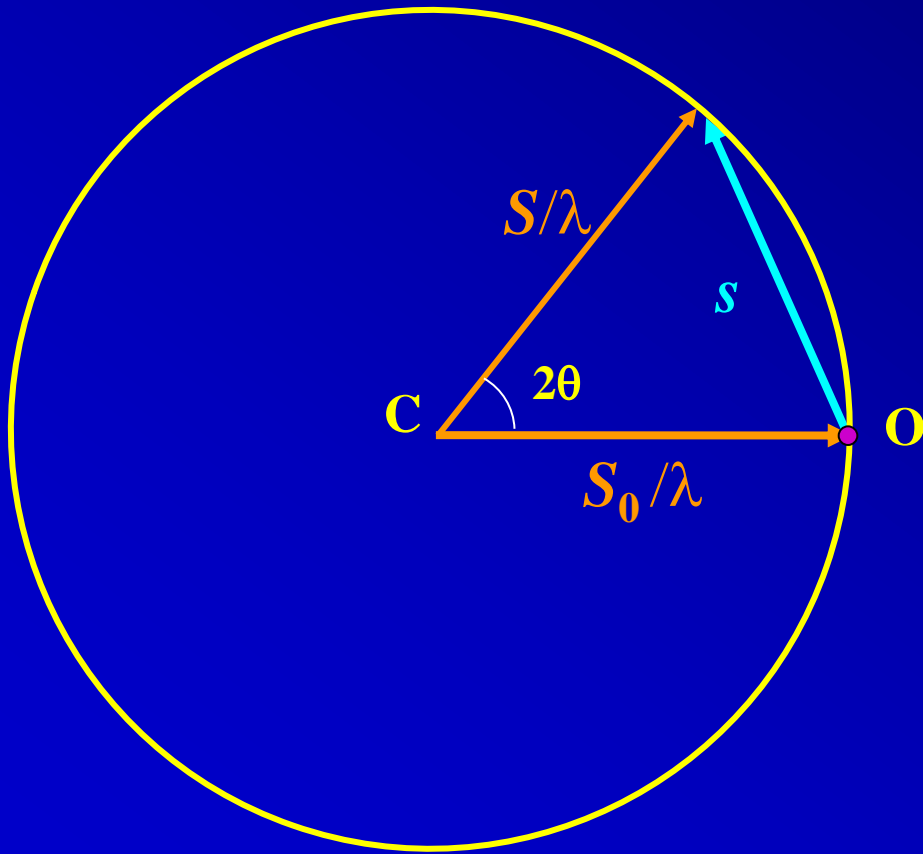
同理

$$\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = k\lambda$$

$$\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = l\lambda$$

这就是Laue 于1912年导出公式的矢量形式

3.1.4 Ewald 作图法

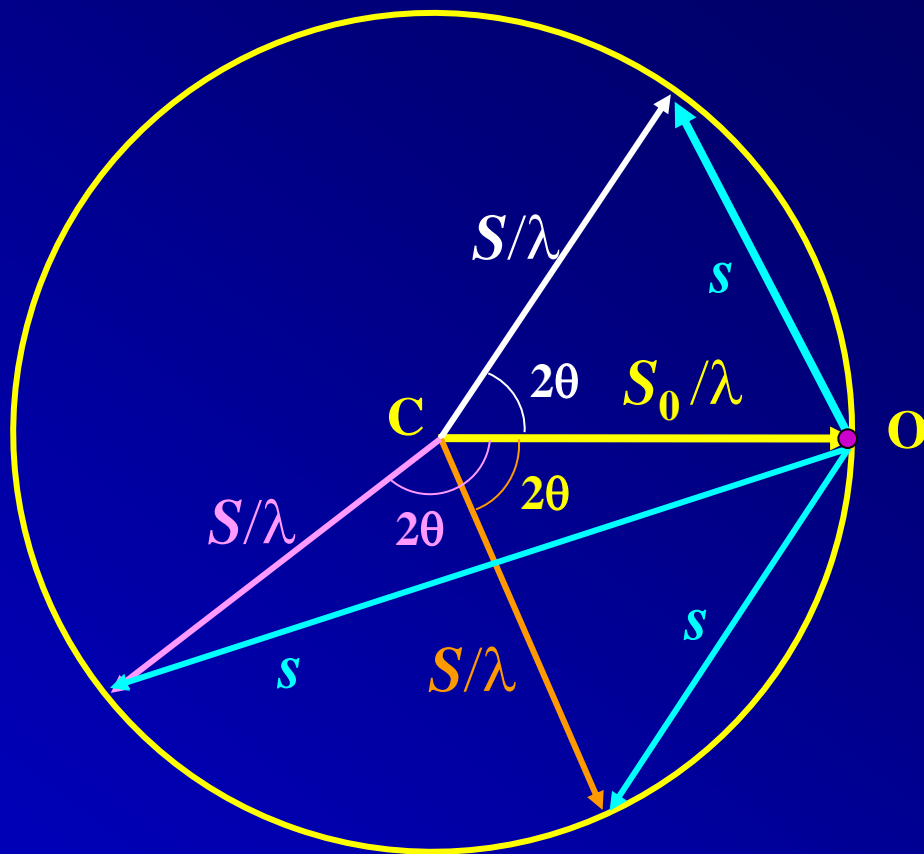


矢量的要素是方向与长度，起点并不重要，以入射单位矢量 S_0/λ 起点C为中心，以 $1/\lambda$ 为半径作一球面，使 S_0/λ 指向一点O，称为原点。该球称为反射球（Ewald球）

入射、衍射单位矢量的
起点永远处于C点，末
端永远在球面上。

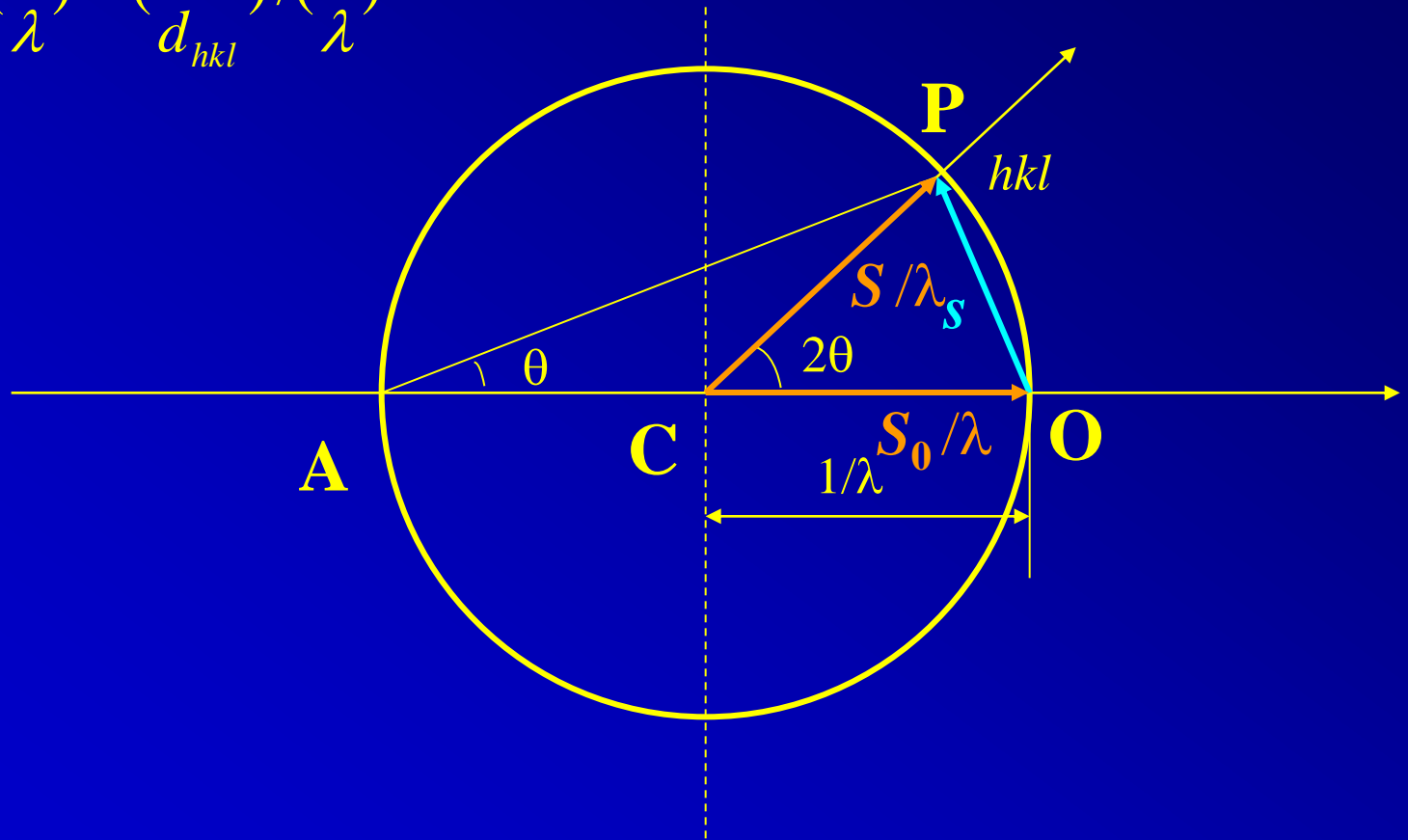
随 2θ 的变化，散射单位
矢量 S/λ 可扫过全部球
面。

s 的起点永远是原点，
终点永远在球面上

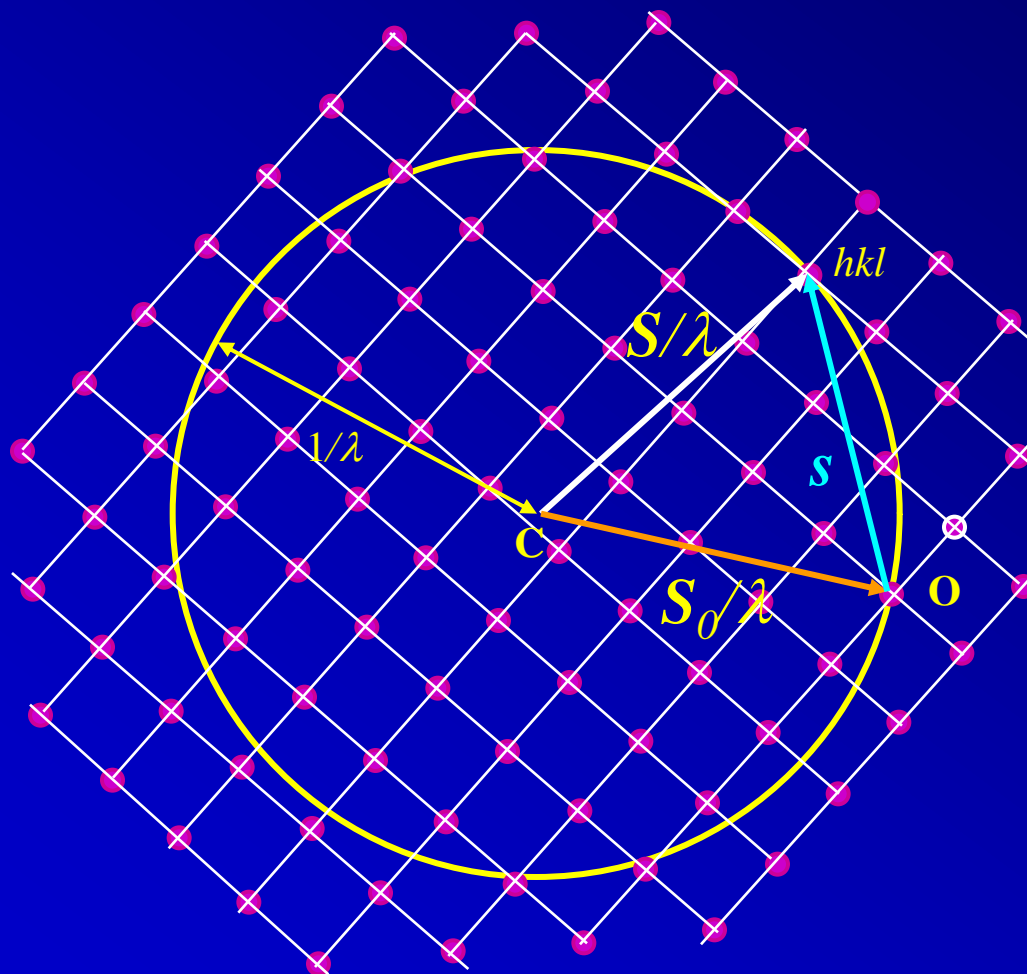


球面上各点都符合Bragg方程，即都符合衍射条件

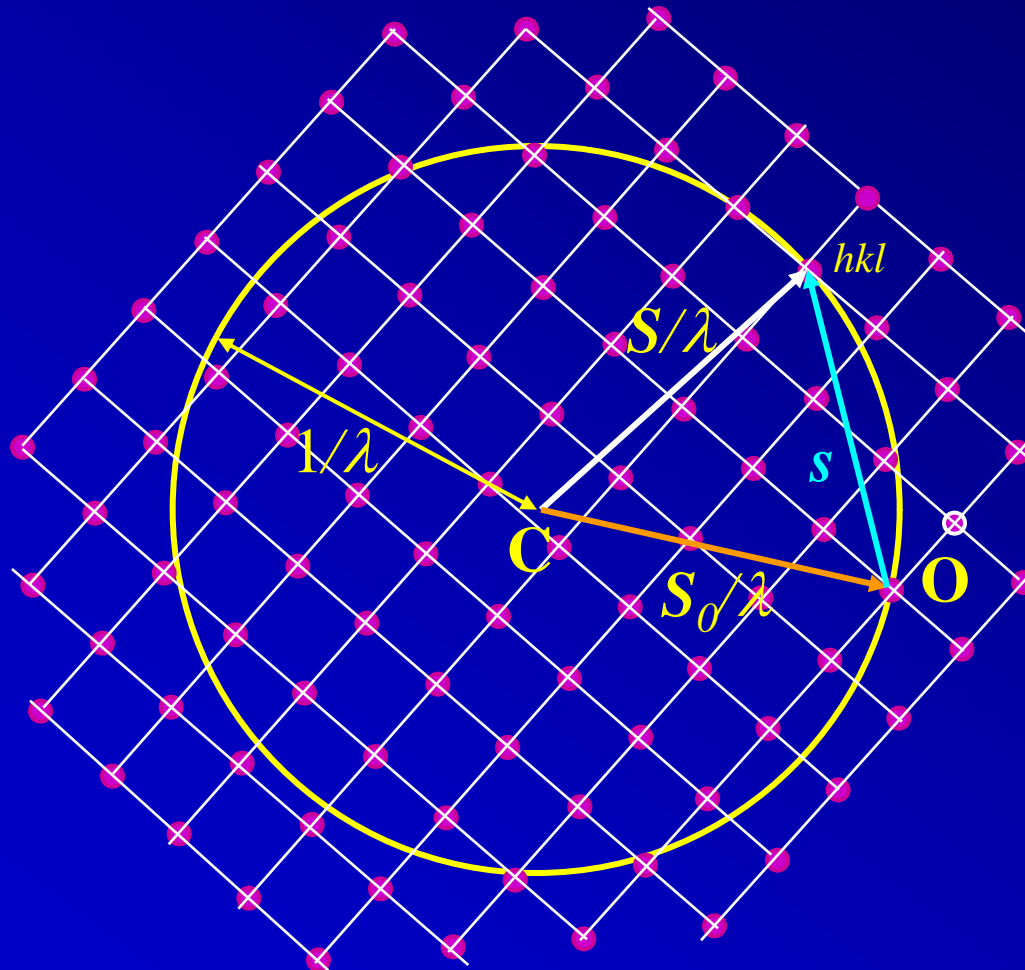
$$\sin \theta = |s| / \left(\frac{2}{\lambda}\right) = \left(\frac{1}{d_{hkl}}\right) / \left(\frac{2}{\lambda}\right)$$



使Ewald球的原点与倒易晶格的原点重合，凡是处于球面上的倒易点均符合衍射条件。若同时有 m 个倒易点落在球面上，将同时有 m 个衍射发生，衍射线方向即球心 C 与球面上倒易点连线所指方向。



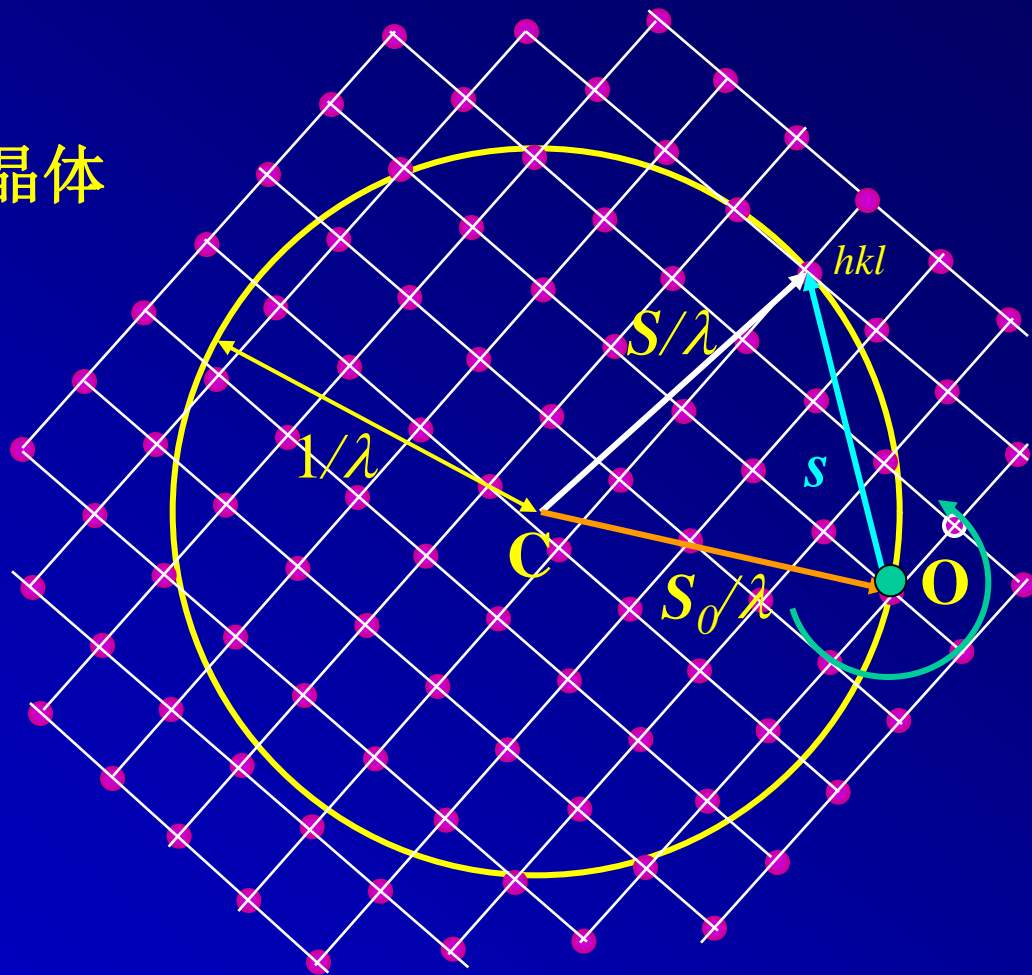
如果没有倒易点落在球面上，则无衍射发生。
为使衍射发生，可采用两种方法。



使晶体产生衍射的两种方法

(1) 入射方向不变，转动晶体

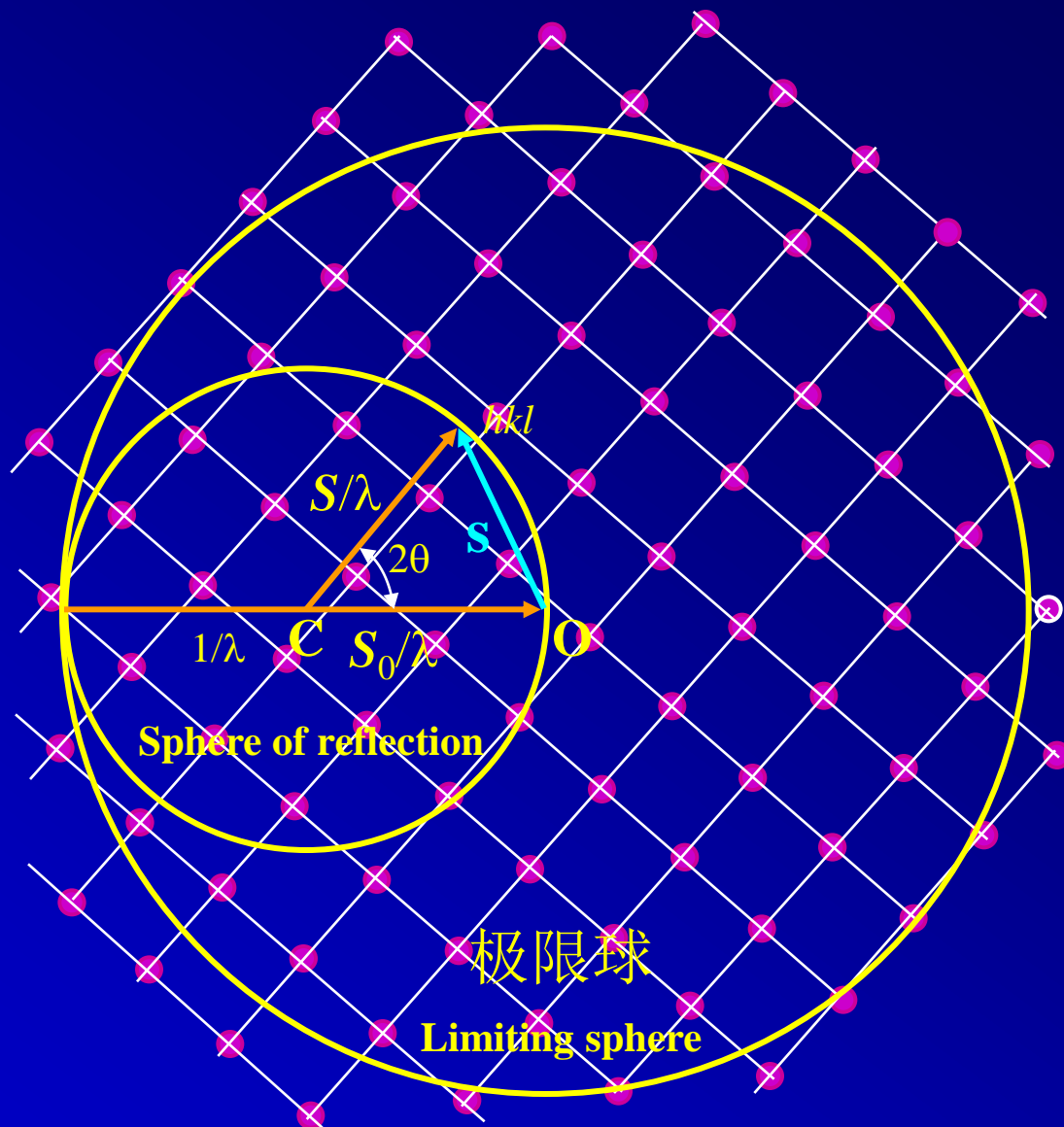
即固定 Ewald 球，令倒易晶格绕 O 点转动，(即样品转动)。必然有倒易点经过球面 (转晶法的基础)。



(2)固定晶体(固定倒易晶格), 入射方向围绕O转动(即转动Ewald球)

接触到Ewald球面的倒易点代表的晶面均产生衍射

两种方法都是绕O点的转动, 实际上是完全等效的

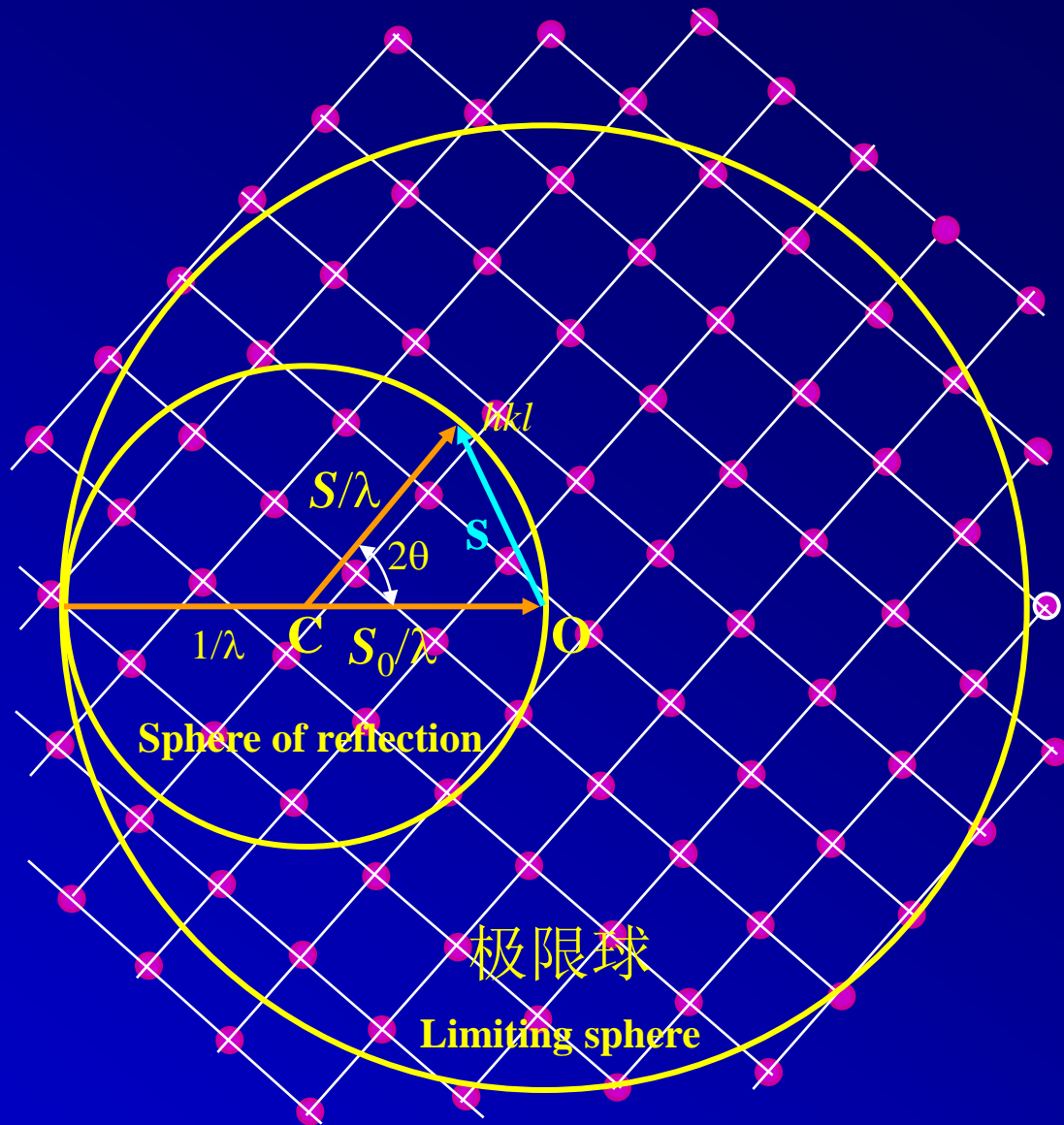


转动中Ewald球在空间画出一个半径为 $2/\lambda$ 的大球，称为极限球。

极限球规定了检测极限，与O间距 $> 2/\lambda$ 的倒易点，无论如何转动都不能与球面接触

$$d_{hkl} < \frac{\lambda}{2}$$

的晶面不可能发生衍射



•关于点阵、倒易点阵及Ewald球

(1) 晶体结构是客观存在，点阵是一个数学抽象。晶体点阵是将晶体内部结构在三维空间周期平移这一客观事实的抽象，有严格的物理意义。

(2) 倒易点阵是晶体点阵的倒易，不是客观实在，没有特定的物理意义，纯粹为数学模型和工具。

(3) Ewald球本身无实在物理意义，仅为数学工具。但由于倒易点阵和反射球的相互关系非常完善地描述了X射线在晶体中的衍射，故成为有力手段。

(4) 如需具体数学计算，仍要使用Bragg方程。

3.2 衍射线的强度

衍射线有两个要素：一是衍射方向，二是衍射强度

学习强度三理由：

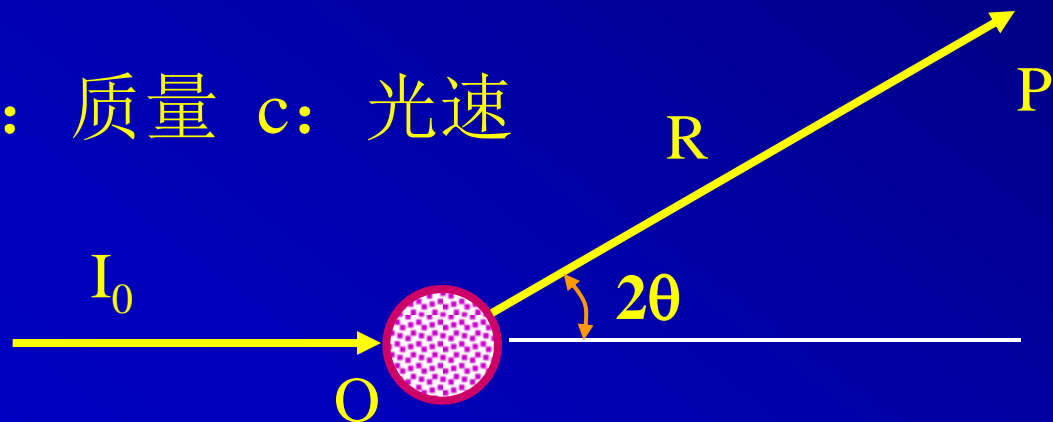
1. Bragg方程仅确定方向，不能确定强度，符合Bragg方程的衍射不一定有强度
2. 不同衍射线有不同强度，了解强度有助于指标化
3. 了解强度有助于了解晶格组成

一个电子的散射

O点处有一电子，被强度 I_0 的X射线照射发生受迫振动，产生散射，相距R处的P点的散射强度 I_e 为：

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

e: 电子电荷 m: 质量 c: 光速



一个原子的散射

若原子序数为 Z ，核外有 Z 个电子，故原子散射振幅应为电子的 Z 倍。事实上仅有低角度下是如此

$$\text{衍射角为} 0^\circ \text{时: } I_a = Z^2 \cdot I_e$$

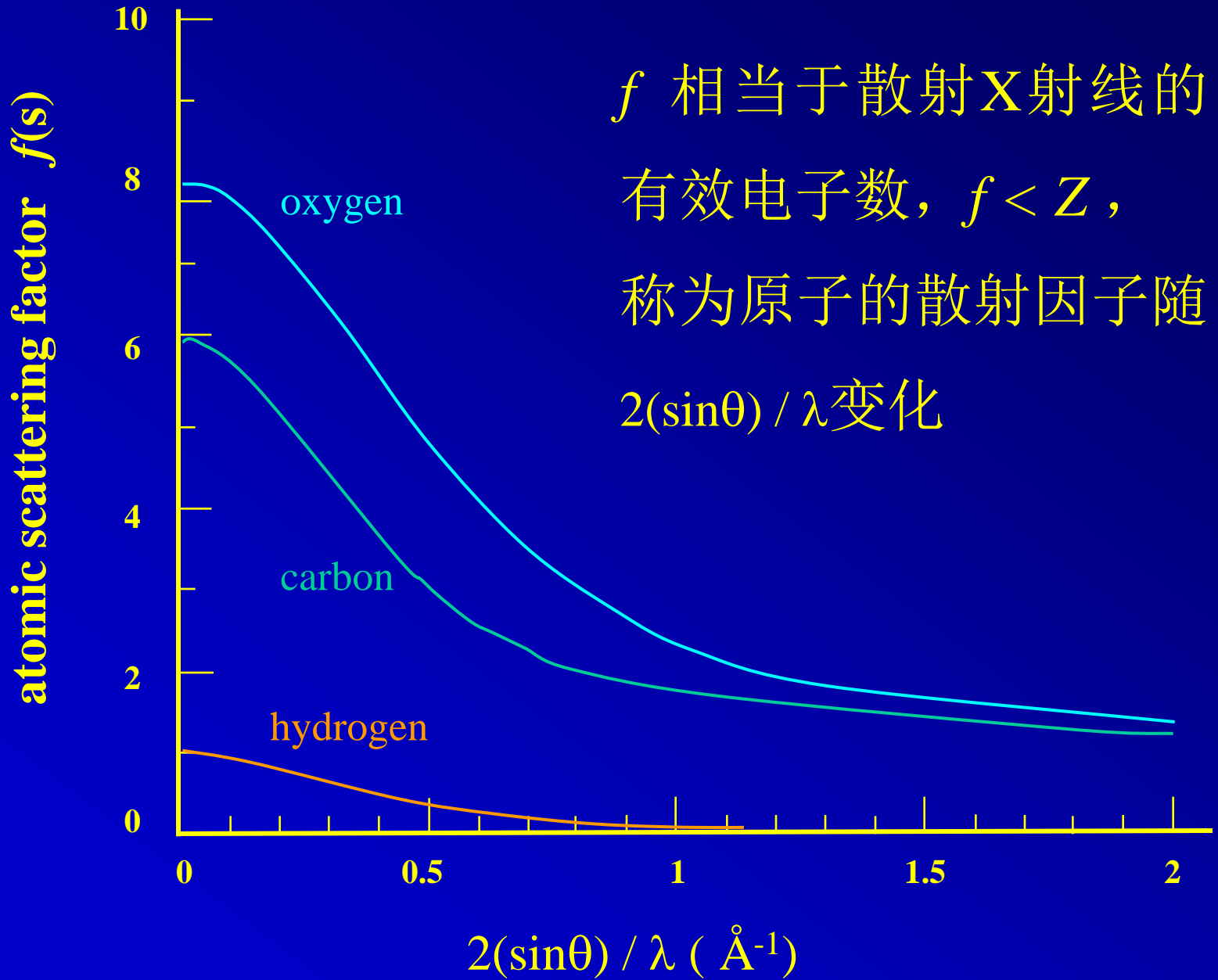
$\lambda = 2d \sin \theta$ 低角对应低波长，高能量，即相互远离的电子，无干扰

一个原子的散射

高角情况下： $I_a = f^2 \bullet I_e$

高角对应电子相互靠近的情况，产生干扰， $f < Z$

$$f = \frac{\text{原子散射波的振幅}}{\text{一个自由电子的散射波的振幅}}$$



f 相当于散射X射线的有效电子数, $f < Z$, 称为原子的散射因子随 $2(\sin\theta) / \lambda$ 变化

单位晶格对X射线的散射

与 $I_{\text{原子}} = f^2 I_e$ 类似

定义一个结构因子 F :

$$I_{\text{晶胞}} = |F|^2 I_e$$

$$A_{\text{晶胞}} = |F| A_e$$

$$|F| = \frac{\text{晶格内全部原子散射波的振幅之和}}{\text{一个电子的散射波振幅}}$$

晶格对X光的散射为晶格每个原子散射的加和。但并不是简单加和。每个原子的散射强度是其位置的函数。加和前必须考虑每个相对于原点的位相差。

回顾第一章 $A(x) = A_0 e^{-i2\pi x/\lambda}$

x 为光程差 δ ，则 $2\pi x/\lambda$ 为位相差 $\Delta\phi$

由上一节 $\delta = (\mathbf{S}-\mathbf{S}_0) \cdot \mathbf{r}$

则 $\Delta\phi = 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}$

$$A(x) = A_0 e^{-i\Delta\phi} = A_0 e^{-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}}$$

$$A_1 = A_0 \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_1)$$

不同原子的振幅:

$$A_2 = A_0 \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_2)$$

.....

$$A_j = A_0 \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j)$$

$$\begin{aligned} & A_1 + A_1 + A_3 + \cdots + A_N \\ &= A_0 \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_1) + A_0 \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_2) + \cdots + A_0 \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_N) \\ &= A_0 \sum_{j=1}^N \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j) \end{aligned}$$

$$\sum A_j = \sum A_{j_0} \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j)$$

$$A_{\text{晶胞}} = |F| A_e$$

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{r} = hu_j + kv_j + lw_j$$

$$\sum A_j = \sum A_{j0} e^{-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j}$$

两边通除以自由电子的振幅 A_e :

$$|F| = \sum f_j e^{-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j}$$

$$|F| = \sum f_j e^{-i2\pi(hu + kv + lw)}$$

各原子的坐标为 $u_1, v_1, w_1; u_2, v_2, w_2; u_3, v_3, w_3 \dots$

$$|F| = f_1 e^{-i2\pi(hu_1 + kv_1 + lw_1)} + f_2 e^{-i2\pi(hu_2 + kv_2 + lw_2)} + f_3 e^{-i2\pi(hu_3 + kv_3 + lw_3)} + \dots = \sum_{j=1}^N f_j e^{-i2\pi(hu_j + kv_j + lw_j)}$$

有用的关系式

$$e^{i\pi} = e^{i3\pi} = e^{i5\pi} = -1$$

$$e^{i2\pi} = e^{i4\pi} = e^{i6\pi} = +1$$

$$e^{in\pi} = (-1)^n \quad (n \text{ 为任意整数})$$

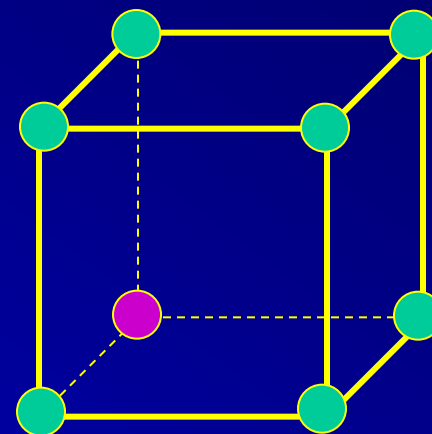
由最后一个关系式：

$$e^{-in\pi} \begin{cases} = -1 (n \text{ 为奇数}) \\ = +1 (n \text{ 为偶数}) \end{cases}$$

最简单情况，简单晶胞，仅在坐标原点
(0,0,0)处含有一个原子的晶胞

$$|F| = fe^{i2\pi(0)} = f$$

$$|F|^2 = f^2$$



即 $|F|$ 与 hkl 无关，所有晶面均有反射

底心晶胞：两个原子，

$(0,0,0)$ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$

$$F = fe^{-i2\pi(0)} + fe^{-i\pi(h/2+k/2)}$$
$$= f[1 + e^{-i\pi(h+k)}]$$

$(h+k)$ 一定是整数，分两种情况：

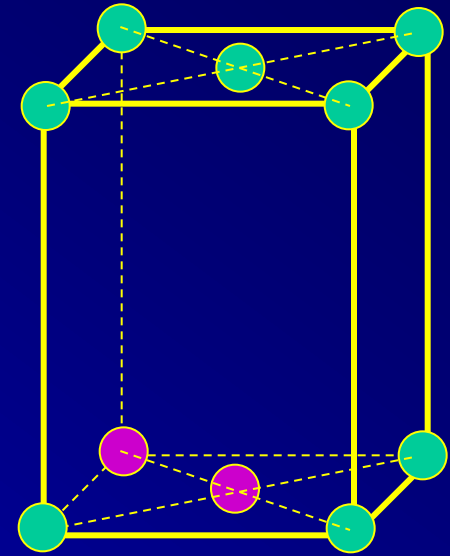
(1) 如果 h 和 k 均为偶数或均为奇数，则和为偶数

$$|F| = 2f \quad |F|^2 = 4f^2$$

(2) 如果 h 和 k 一奇一偶，则和为奇数

$$|F| = 0 \quad |F|^2 = 0$$

不论哪种情况， l 值对 $|F|$ 均无影响。111,112,113或021,022,023的 $|F|$ 值均为 $2f$ 。011, 012, 013或101, 102, 103的 $|F|$ 值均为0。

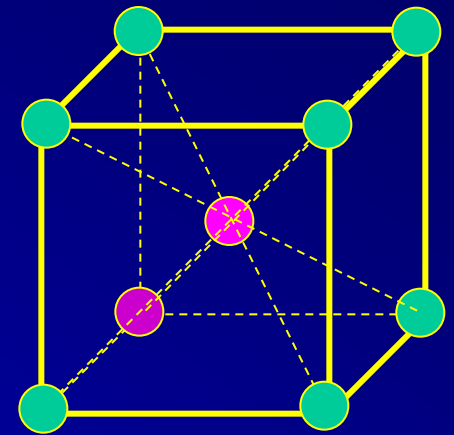


体心晶胞，两原子坐标分别是 $(0,0,0)$ 和 $(1/2,1/2,1/2)$

$$|F| = fe^{-i2\pi(0)} + fe^{-i2\pi(h/2+k/2+l/2)} = f[1 + e^{-i\pi(h+k+l)}]$$

当 $(h+k+l)$ 为偶数， $|F| = 2f$ ， $|F|^2 = 4f^2$

当 $(h+k+l)$ 为奇数， $|F| = 0$ ， $|F|^2 = 0$



即对体心晶胞， $(h+k+l)$ 等于奇数时的衍射强度为0。

例如 (110) , (200) , (211) , (310) 等均有散射；

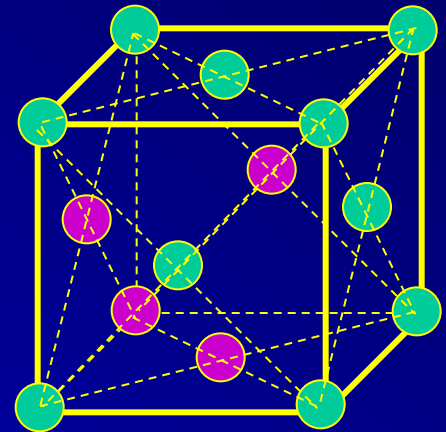
而 (100) , (111) , (210) , (221) 等均无散射

面心晶胞：四个原子坐标分别是(0 0 0)，(1/2 1/2 0)，
(1/2 0 1/2)，(0 1/2 1/2)

$$|F| = fe^{-i2\pi(0)} + fe^{-i2\pi(h/2+k/2)} + fe^{-i2\pi(k/2+l/2)} + fe^{-i2\pi(l/2+h/2)}$$

$$= f \left[1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(k+l)} + e^{-i\pi(l+h)} \right]$$

当h, k, l为全奇或全偶，(h+k)，(k+l) 和 (h+l) 必为偶数，故 $F = 4f$ ， $F^2 = 16f^2$



当h, k, l中有两个奇数或两个偶数时，则在 (h+k)，(k+l) 和 (h+l)中必有两项为奇数，一项为偶数，故 $|F| = 0$ ， $|F|^2 = 0$

(111)，(200)，(220)，(311) 有反射，
(100)，(110)，(112)，(221) 无反射。

系统消光：由于原子在晶胞中位置不同而导致某些衍射方向的强度为零

归纳：在衍射图上出现非零衍射的位置取决于晶胞参数；衍射强度取决于晶格类型

晶格类型	消光条件
简单晶胞	无消光现象
体心I	$h+k+l=奇数$
面心F	$h、k、l奇偶混杂$
底心C	$h+k=奇数$

完