

电子衍射强度与结构振幅之间的经验 关系及其在结构分析中的应用*

李 方 華
(中国科学院)

提 要

本文讨论了电子衍射强度与结构振幅之间的经验关系,并用 Au, Ag, Al 多晶体和 23 烷醇单晶体为例,验证了此关系。当电子衍射强度的运动学散射公式失效时,可以利用此经验关系而不依靠任何理论公式,从衍射强度本身同时测定结构振幅及温度因子。本文描述了此方法,并给出了将此方法应用于 23 烷醇单晶体的结果。

引 言

与 X 射线结构分析相较,电子衍射结构分析中的主要困难是衍射强度与结构振幅之间缺乏简单可靠的关系式。在 X 射线结构分析中,可以相当准确地运用运动学散射理论的强度公式 $I \propto |F|^2$, 即可忽略散射波之间及散射波与入射波之间的相互作用。在电子衍射中,虽然有許多例子说明 $I \propto |F|^2$ 这一公式也能适用(特别是对于多晶体及有结构的物体),而且利用它成功地测定了許多晶体结构^[1],但是也有許多相反的例子(特别是对于单晶体)^[2-7],因而在电子衍射结构分析中,不能完全忽略散射的动力效应。

依 Blackman^[8] 二强电子束的动力散射近似理论,对于片状晶体有

$$I \propto f(A)|\Phi|^2, \quad (1)$$

其中

$$f(A) = \frac{1}{A} \int_0^A J_0(2x) dx, \quad (2)$$

$$A = \frac{\lambda|\Phi|H}{Q}. \quad (3)$$

I 为校正 Lorentz 因子^[10]后的实验衍射强度; Φ 为结构振幅; J_0 为零级 Bessel 函数; λ 为电子波长; H 为晶体厚度; Q 为晶体的单胞体积。一些作者在此基础上曾提出了一些把衍射强度转换成结构振幅的方法^[3,4,6,10]。尽管近年来对 Blackman 的理论有所否定^[11-14],但是一方面由于上述方法实际上或是基于电子波长愈短、衍射强度将愈接近运动学理论^[10]这一被认为是正确的结论^[12,15,16],或是基于 $|\Phi|$ 愈大、衍射强度对运动学理论的相对偏离亦愈大^[3,4,6]这一正确的实验规律^[17];另一方面,原子位置对 $|\Phi|$ 的误差并不敏感,因此这些方法仍能奏效。Вайнштейн 则提出了不依靠任何理论公式从衍射强度中寻求结构振幅

* 1963 年 1 月 9 日收到。

的方法^[18]。他根据实验资料把衍射强度与结构振幅之间的关系归纳成三种类型：(1) 纯运动学的， $I \propto |\Phi|^2$ ；(2) 纯动力学的， $I \propto |\Phi|$ 或因吸收、二次散射等影响使 I 与 $|\Phi|$ 的关系比一次方更弱；(3) 介乎运动学与动力学之间的， I 与 $|\Phi|$ 的关系介乎平方与一次方之间。无论对于任何一种情况， I 均随 $|\Phi|$ 的增大而单调地增大，其区别仅在增大的速率有所不同。此外，由于强衍射集中在低角度，弱衍射集中在高角度，因而可把 I 、 $|\Phi|$ 对 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ 的区间求平均看作是把 I 、 $|\Phi|$ 依强、中、弱的等级求平均。于是，Вайнштейн 在上述经验规律的基础上提出了不依靠任何理论公式而把衍射强度转换成结构振幅的实验方法。

使用上述无论是否依赖于理论公式的方法都不能得出关于温度因子的资料，并且未能尽量利用衍射强度的实际分布规律。本文讨论了一般弱衍射均符合运动学理论这一规律，并提出了如何利用衍射强度与结构振幅之间的经验关系（亦不依靠任何理论公式），从衍射强度中同时寻出结构振幅及温度因子的方法。

电子衍射强度与结构振幅之间的经验关系

如上所述，衍射强度一般随结构振幅的增大而增大，且在许多情况下满足运动学散射理论的强度公式 $I \propto |\Phi|^2$ ，但是也有偏离此公式的情况。在后一情况下，集中在低角度的

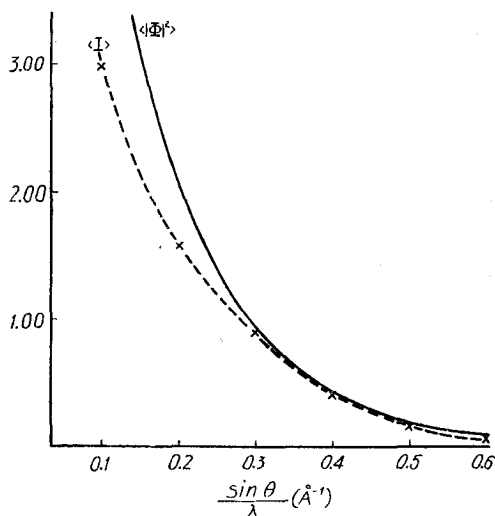


图1 23 烷醇单晶体 $hk0$ 衍射的 $\langle I \rangle$ 及 $\langle |\Phi|^2 \rangle$ 下降速度比较曲线

强衍射偏离较大，可能出现 $I \sim |\Phi|$ 或 I 与 $|\Phi|$ 之间有更弱关系的情形；集中在高角度的弱衍射则较准确地或近似地符合 $I \propto |\Phi|^2$ 的关系。例如在 23 烷醇单晶体的电子衍射强度中¹⁾便发现在低角度区随着 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ 的增大，平均实验强度 $\langle I \rangle$ ($\langle \rangle$ 指依 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ 的区间求平均) 比结构振幅平方的平均 $\langle |\Phi|^2 \rangle = \Sigma f_j^2$ ^[19] 下降得慢，在高角度区 $\langle I \rangle$ 则比 $\langle |\Phi|^2 \rangle$ 下降得快（图 1），这说明集中在低角度区的强衍射 I 与 $|\Phi|$ 的关系较平方关系弱，有显著的动力效应^[2]，而对于集中在高角度区的弱衍射则有 $I \propto |\Phi|^2$ ，此处 $\langle I \rangle$ 比 $\langle |\Phi|^2 \rangle$ 下降快可认为是热振动的影响。在 Lennander^[17] 对 Au, Ag, Al 多晶体电子衍射强度的细致工作中亦可观察到类似情形（参看原文图 17, 18, 19, 21, 22, 24）：在低角度区随着 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ 的增大，衍射强度 I 比理论结构振幅平方 $|\Phi|^2$ 下降慢，在高角度区则相反。而且 I 与 $|\Phi|^2$ 之间的下降速率差以 Au 最大，Ag 次之，Al 最

1) 此工作尚在进行中，详细结果容后报导。

小; 在高角度区则以 Al 最大, Ag 仍次之, Au 最小。此现象可合理地解释为散射动力效应随原子序数的增大而增大, 而温度因子则随原子序数的增大而减小。一般说来, 可以认为由轻元素及至中等原子序数的元素所构成的物体在高角度区均近似地有 $I \propto |\Phi|^2$ 。

电子衍射强度与结构振幅之间经验关系的应用

综合上述, 在一般情况下可以认为

$$KI = \{|\Phi|^2 e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}\}^\alpha, \quad (4)$$

$$\alpha = \alpha(|\Phi|) \text{ (或 } \alpha(I)), \quad (5)$$

式中 I 和 $|\Phi|$ 的定义仍如前; K 为比例常数; B 为温度因子; α 是 $|\Phi|$ 的函数, 对于高角度的弱衍射 (小 $|\Phi|$), $\alpha \approx 1$, 随着 $|\Phi|$ 的增大, α 将逐渐减小。于是

$$\ln \frac{|\Phi|^2}{I} = \frac{1-\alpha}{\alpha} (\ln I + \ln K) + \ln K + 2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}. \quad (6)$$

当 $\alpha = 1$ 时, 得运动学散射的情形:

$$\ln \frac{|\Phi|^2}{I} = \ln K + 2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}. \quad (7)$$

此时 $\ln \frac{|\Phi|^2}{I}$ 与 $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ 有直线关系, 若已知 $|\Phi|$ 及 I , 很容易用图解法求出 K 及 B 值。在

一般情况下, 根据上述衍射强度与结构振幅之间的经验关系, 在高角度区 $\ln \frac{|\Phi|^2}{I}$ 与 $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$

总有 (或近似地有) 直线关系, 随着 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ 的减小 α 值亦逐渐减小, 此时 $\ln \frac{|\Phi|^2}{I}$ 值的分布将

偏离于直线的上方 (图 2) (我们不难令

$\ln I + \ln K$ 永远大于零)。作 $\ln \frac{|\Phi|^2}{I} -$

$\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ 曲线, 延长其直线部分至 $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} = 0$

[或者当此曲线的斜率在高角度区仍有微弱

变化时, 作此曲线在 $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ 值最大之处的

切线 (图 3)], 延线 (或切线) 与纵坐标

的截点给出 K , 其斜率给出 B 。图 2 为依

Lennander^[17] 对 Au 膜 (厚 170 Å)、Ag 膜

(厚 195 Å)、Al 膜 (厚 410 Å) 的电子衍射

强度数据所作的曲线。此图明显显示出 Au

的动力散射效应最大, Ag 次之, Al 最小;

而温度因子以 Al 最大, Ag 次之, Au 最小。

按此图所求出的温度因子 ($B_{Au} = 0.6$, B_{Ag}

$= 0.8$, $B_{Al} = 1.0$) 与依 Debye-Waller 公

式^[7]所计算出的值 ($B_{Au} \approx 0.55$, $B_{Ag} \approx 0.70$,

$B_{Al} \approx 0.85$) 相接近。

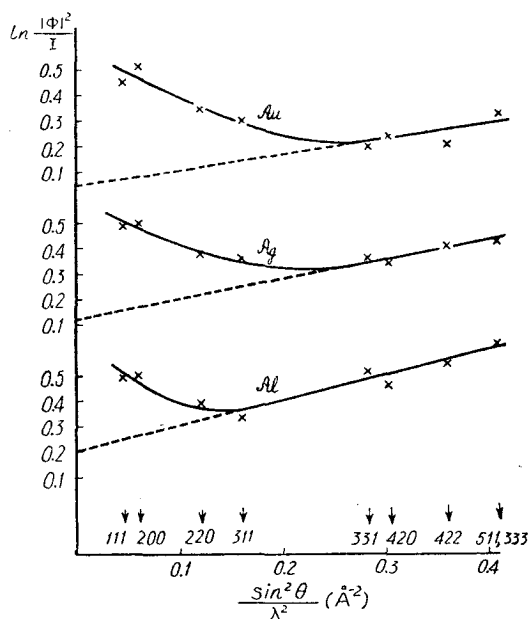


图 2 依 Lennander 对 Au, Ag, Al 的电子衍射数据所作的 $\ln \frac{|\Phi|^2}{I} - \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ 曲线

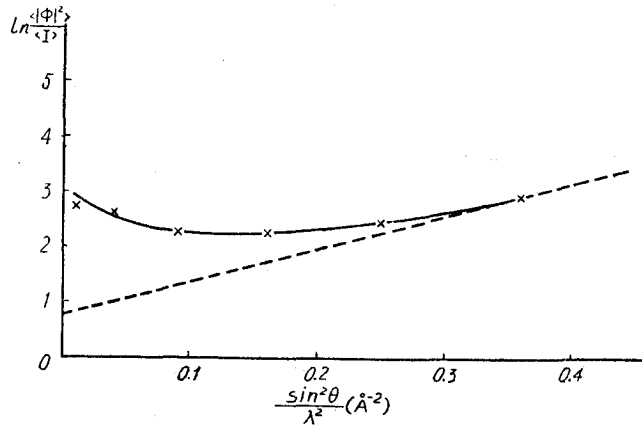


图3 23 烷醇单晶体 $hk0$ 衍射的 $\ln \frac{\langle |\Phi|^2 \rangle}{\langle I \rangle} - \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ 曲线

对于未知结构可用区间平均值 $\langle I \rangle$ 和 $\langle |\Phi|^2 \rangle$ 代替上述的 I 和 $|\Phi|^2$ 得出与 (6) 相似的平均公式:

$$\ln \frac{\langle |\Phi|^2 \rangle}{\langle I \rangle} = \frac{1-\alpha}{\alpha} (\ln \langle I \rangle + \ln K) + \ln K + 2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}. \quad (6')$$

利用 Wilson 的统计公式^[19]

$$\langle |\Phi|^2 \rangle = \Sigma f_i^2, \quad (8)$$

不难求出任何结构的 $\langle |\Phi|^2 \rangle$ 值.

图3为23 烷醇单晶体 $hk0$ 衍射的 $\ln \frac{\langle |\Phi|^2 \rangle}{\langle I \rangle} - \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ 曲线图, 依此曲线在最大 $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ 值处的切线可求出 K 及 B . 曲线与切线在任一 $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ 值处的纵坐标差等于

$$g\left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) = \frac{1-\alpha}{\alpha} (\ln \langle I \rangle + \ln K). \quad (9)$$

于是不难求出在任一 $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ 值处的 α 值. 若考虑到 I , $|\Phi|$ 依 $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ 的区间求平均可看作是依强、中、弱等等级求平均, 则取不同 $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ 值下的 α 及 $\langle I \rangle$ 值不难作出 $\alpha-I$ 的关系曲线(图4), 然后再按 (1) 可将强度转换成结构振幅. 但是, 由于最大的衍射强度总大于最大的平均强度 $\langle I \rangle$, 为将所有的实验强度值均转换成结构振幅, 必须把 $\alpha-I$ 曲线外推至所

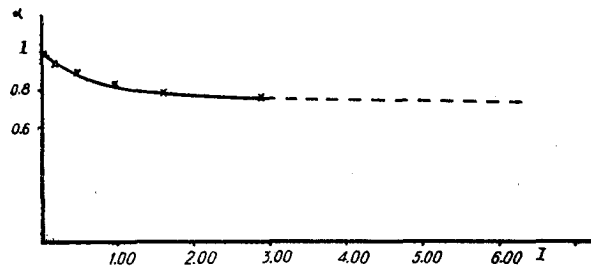


图4 23 烷醇单晶体 $hk0$ 衍射的 $\alpha-I$ 曲线

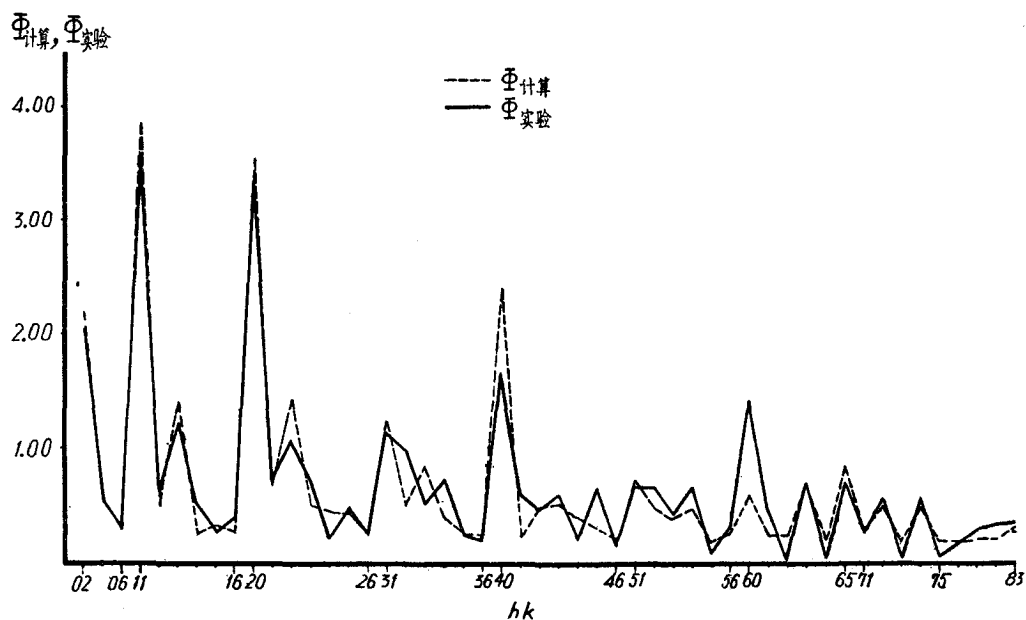


图5 23 烷醇单晶体 $hk0$ 衍射的实验结构振幅与理论结构振幅的比较

需的强度区域。

上述方法应用于 23 烷醇单晶体的衍射强度后效果良好。图 5 为实验结构振幅与计算结构振幅的比较曲线,图 6 为用此实验结构振幅所作的电位投影图。

由于在结构分析工作中,原子坐标对结构振幅的误差不很敏感,所以可允许引用电子衍射强度的普遍经验规律,而不考虑任何准确的理论公式,同时从强度数据中寻求结构

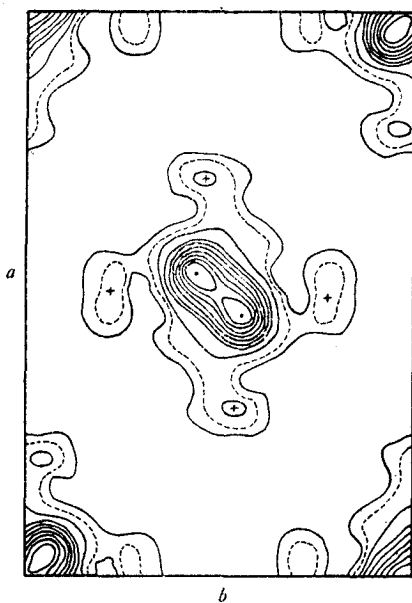


图6 23 烷醇晶体沿 c 方向电位投影图。·——C; +——H。

振幅及温度因子。在通常结构分析所用的电子波长范围内(相应于 30—80KV 的加速电压),此方法对于一般供电子衍射观察用的薄膜估计是可以适用的。

最后,对梁栋材和乔国正同志帮助进行了 23 烷醇电位投影的计算工作表示深切的感谢。

参 考 文 献

- [1] Вайнштейн Б. К., Структурная электронография, 1956.
- [2] Вайнштейн Б. К., Лобачев А. Н., *Кристаллография*, **1** (1956), 472.
- [3] Вайнштейн Б. К., Лобачев А. Н., *Кристаллография*, **6** (1961), 763.
- [4] Nagakura S., *Acta Cryst.*, **10** (1957), 601; *J. Phys. Soc. Japan*, **13** (1958), 1005.
- [5] Буторина Л. Н., Пинскер З. Г., *Кристаллография*, **5** (1960), 585.
- [6] Дворянкина Г. Г., Пинскер З. Г., *Кристаллография*, **3** (1958), 438.
- [7] James R. W., *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays* (1954), 219.
- [8] Blackman M., *Proc. Roy. Soc.*, **A173** (1939), 68.
- [9] Вайнштейн Б. К., *Кристаллография*, **2** (1957), 340.
- [10] Honjo G., Kitamura N., *Acta Cryst.*, **10** (1957), 533.
- [11] Hoerni J. A., *Phys. Rev.*, **102** (1956), 1534.
- [12] Fujiwara K., *J. Phys. Soc. Japan*, **14** (1959), 1513.
- [13] Fujimoto F., *J. Phys. Soc. Japan*, **15** (1960), 859, 1022.
- [14] Cowley J. M., Moodie A. F., *Acta Cryst.*, **10** (1957), 609; **12** (1959), 353, 360.
- [15] Fujimoto F., *J. Phys. Soc. Japan*, **14** (1959), 1558.
- [16] Mujake S., *J. Phys. Soc. Japan*, **14** (1959), 1347.
- [17] Lennander S., *Arkiv for Fysik*, **8** (1954), 551.
- [18] Вайнштейн Б. К., *Кристаллография*, **6** (1961), 965.
- [19] Wilson A. I. G., *Acta Cryst.*, **2** (1949), 318.

ЭМПИРИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ ИНТЕНСИВНОСТЯМИ ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ И СТРУКТУРНЫМИ АМПЛИТУДАМИ И ЕЁ ПРИМЕНЕНИЕ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ

Ли Фан-хуа

(Академия Наук, К. Н. Р)

Резюме

Обсуждена эмпирическая связь между интенсивностями дифракции электронов и структурными амплитудами, и проверена она на примере поликристаллов Au, Ag, Al и монокристалла трикозанола. В случае, когда непригодна кинематическая формула интенсивности дифракции электронов, с помощью данной эмпирической связи и без всяких теоретических формул можно из самих интенсивностей дифракционных рефлексов одновременно определить структурные амплитуды и температурный фактор. В статье описан данный метод и показан результат его применения к монокристаллу трикозанола.