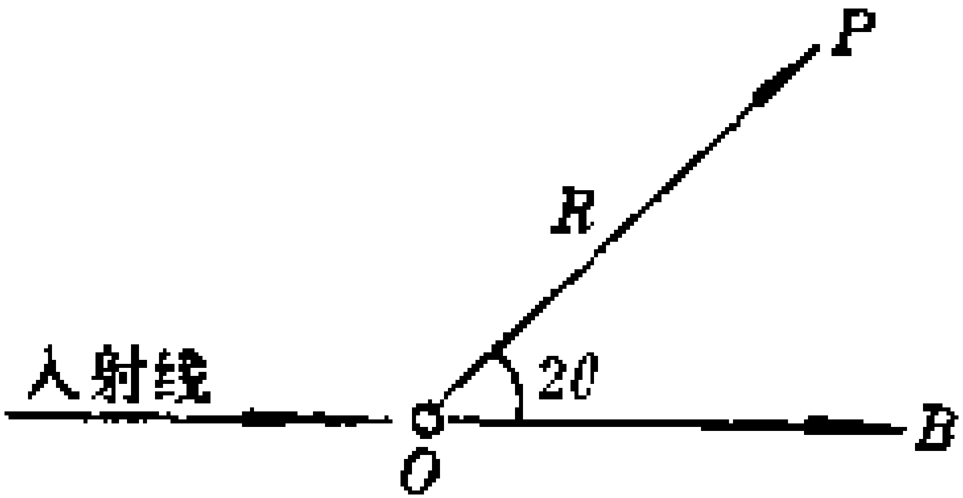
§6-5 衍射强度与晶胞中原子的分布

衍射强度

- 衍射方向：由衍射指标hkl 决定，由于干涉和加强，不同方向的衍射有不同的强度
- 晶胞中原子的分布：由晶胞中原子的坐标参数(xyz)决定

一、散射因子

汤姆逊(Thomson)公式:



电子对X-射线的散射

O处的电子在X-射线的照射下，叠加一受迫振动，电子散射的X-射线在P点的强度表示为:

对于一个电子:

$$I_e = \frac{e^4 I_0}{R^2 m^2 c^4} \cdot \frac{1+\cos^2 2\theta}{2}$$

I_0——入射X-ray的强度

e, m——电子的电荷和质量

对于一个原子（序数为Z）：

Z个电子集中于一点成为带-Ze电量的点电荷，将上式中的:

$$e \longrightarrow Ze \qquad m \longrightarrow Zm$$

比较得:

原子散射X-ray的强度公式为:

$$I_a' = Z^2 \cdot I_e$$

实际上，各电子并非集中在一起，因而各自散射的X-ray在同一方向的位相不同，将会发生干涉，使其散射强度有不同程度的减弱，即:

$$I_a \angle I_a' \qquad \text{令 } I_a = f^2 \cdot I_e$$

f——原子的散射因子，相当于有效电子数，它与散射方向和X-ray的波长有关。一般来讲，原子序数越大，核外电子越多，则散射能力越大，散射强度越大。

二、结构因子

$$F(hkl) = \sum_{j} F_j e^{2\pi i(hxj+kyj+lzj)}$$

F(hkl)有关因素：

- 原子种类（由散射因子f_i表示）
- 衍射指标(hkl), 即方向
- 原子在晶体中的位置$(x_j,y_j.z_j)$

电磁波理论：电磁波的强度与波的振幅的平方成正比。

即:

$I \propto A^2$ （A为电磁波振幅）

由散射因子得: $I \propto f^2$

因此可得: 散射因子f相当于振幅A.

将各个原子的散射波 $\tilde{f}$ 迭加起来得合成波 $\tilde{F}$

$$\tilde{F} = |F(hkl)|\, e^{i[2\pi(\frac{t}{\tau}-\frac{x}{\lambda})+\phi]} = \sum_j f_j e^{i[2\pi(\frac{t}{\tau}-\frac{x}{\lambda}+\phi_j)]}$$

对于复晶胞,在衍射方向(hkl)散射X-射线的强度可表示为:

$$I_c = I_e \cdot |F(hkl)|^2$$

因此，通过推导进一步可得:

$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2 = F(hkl) \cdot F^*(hkl)$$

$$= [\sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}] \cdot [\sum_j f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}]$$

$$= [\sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]^2 +$$

$$[\sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]^2$$

此式将衍射强度与晶体结构联系在一起，通过衍射强度数据可设法测定晶体的结构。

尝试法:先假定一个晶胞结构，即给定诸原子的坐标x_j,y_j,z_j，计算各级衍射的相对强度，与实际的相对强度比较，如不符，对诸原子位置进行修正，重复计算，直到与实验值在误差范围内为止。

三、系统消光

意义：指晶体按劳埃方程或布拉格方程原应产生的一部分衍射产生系统地消失的现象。

即：衍射有规律地、系统地不出现，衍射强度为零。

示例：对于具有体心立方点阵型式的晶体（如金属钠或钨等）

晶胞内含有两个原子，分数坐标为：

$$(0,0,0) \qquad \left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$$

对于同一种原子，其散射因子f 相同

则

$$F(hkl) = f\, e^{i2\pi(1/2h+1/2k+1/2l)} + f\, e^{i2\pi(0+0+0)}$$

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

$$= f\,[1+\cos\pi(h+k+l)+i\sin\pi(h+k+l)]$$

即得： $I(hkl) \propto |F(hkl)|^2$

$$= f^2[1+\cos\pi(h+k+l)]^2$$

$$
h+k+l \begin{cases} = \text{奇数 or 偶数} & \sin\pi(h+k+l)=0 \\ = \text{奇数} & \cos\pi(h+k+l)=-1 \\ = \text{偶数} & \cos\pi(h+k+l)=1 \end{cases}
$$

结果得:

$$
F(hkl) = \begin{cases} 0 & (h+k+l=\text{奇数}) \\ 2f & (h+k+l=\text{偶数}) \end{cases}
$$

$$
|F(hkl)|^2 = \begin{cases} 0 & (h+k+l=\text{奇数}) \\ 4f^2 & (h+k+l=\text{偶数}) \end{cases}
$$

推论：在衍射数据中，出现奇数时，衍射强度为0的晶体为体心点阵型式。

点阵型式与系统消光条件

点 阵 型 式	消 光 条 件
体心点阵（I）	h+h+l = 奇数
面心点阵（F）	h、k、l 奇偶混杂*
底心点阵（C）	h+k = 奇数
A 面侧心点阵（A）	k+l = 奇数
B 面侧心点阵（B）	h+l = 奇数
简单点阵（P）	无消光现象
* 0 作为偶数	

系统消光与对称性

衍射指标类型	消光条件	消光解释	对称元素记号
hkl	$h+k+l=$奇数	体心点阵	I
	$h+k=$奇数	C面带心点阵	C
	$h+l=$奇数	B面带心点阵	B
	$k+l=$奇数	A面带心点阵	A
	h,k,l奇偶混杂	面心点阵	F
	$-h+k+l$不为3的倍数	以六方晶轴系指标化的三方点阵	R
	$h+k+l$不为3的倍数	以三方晶轴系指标化的六方点阵	H
$0kl$	$k=$奇数	(100)滑移面，滑移量$\underline{b}/2$	$b(P,B,C)$
	$l=$奇数	(100)滑移面，滑移量$\underline{c}/2$	$c(P,C,I)$
	$k+l=$奇数	(100)滑移面，滑移量$\underline{b}/2+\underline{c}/2$	$n(P)$
	$k+l$ 不为4的倍数	(100)滑移面，滑移量$\underline{b}/4+\underline{c}/4$	$d(F)$
$h0l$	$h=$奇数	(010)滑移面，滑移量$\underline{a}/2$	$a(P,A,I)$
	$l=$奇数	(010)滑移面，滑移量$\underline{c}/2$	$c(P,A,C)$
	$h+l=$奇数	(010)滑移面，滑移量$\underline{a}/2+\underline{c}/2$	$n(P)$
	$h+l$不为4的倍数	(010)滑移面，滑移量$\underline{a}/4+\underline{c}/4$	$d(F)$
$hk0$	$h=$奇数	(001)滑移面，滑移量$\underline{a}/2$	$a(P,B,I)$
	$k=$奇数	(001)滑移面，滑移量$\underline{b}/2$	$b(P,A,B)$
	$h+k=$奇数	(001)滑移面，滑移量$\underline{a}/2+\underline{b}/2$	$n(P)$
	$h+k$不为4的倍数	(001)滑移面，滑移量$\underline{a}/4+\underline{b}/4$	$d(F)$

hhl	$l=$奇数	$(1\bar{1}0)$滑移面，滑移量$\underline{c}/2$	$c(P,C,F)$
	$h=$奇数	$(1\bar{1}0)$滑移面，滑移量$\underline{a}/2+\underline{b}/2$	$b(C)$
	$h+l=$奇数	$(1\bar{1}0)$滑移面，滑移量$\underline{a}/4+\underline{b}/4+\underline{c}/4$	$n(C)$
	$2h+l$不为4的倍数	$(1\bar{1}0)$滑移面，滑移量$\underline{a}/2+\underline{b}/4+\underline{c}/4$	$d(I)$
$h00$	$h=$奇数	[100]螺旋轴，平移量$\underline{a}/2$	$2_1, 4_2$
	h不为4的倍数	[100]螺旋轴，平移量$\underline{a}/4$	$4_1, 4_3$
$0k0$	$k=$奇数	[010]螺旋轴，平移量$\underline{b}/2$	$2_1, 4_2$
	k不为4的倍数	[010]螺旋轴，平移量$\underline{b}/4$	$4_1, 4_3$
$00l$	$l=$奇数	[001]螺旋轴，平移量$\underline{c}/2$	$2_1, 4_2, 6_3$
	l不为3的倍数	[001]螺旋轴，平移量$\underline{c}/3$	$3_1, 3_2, 6_2, 6_4$
	l不为4的倍数	[001]螺旋轴，平移量$\underline{c}/4$	$4_1, 4_3$
	l不为6的倍数	[001]螺旋轴，平移量$\underline{c}/6$	$6_1, 6_5$
$hh0$	$h=$奇数	[110]螺旋轴，平移量$\underline{a}/2+\underline{b}/2$	2_1

意 义:

根据系统消光可测定

- 微观对称元素
- 点阵型式
- 空间群
- 晶体的电子密度分布函数