

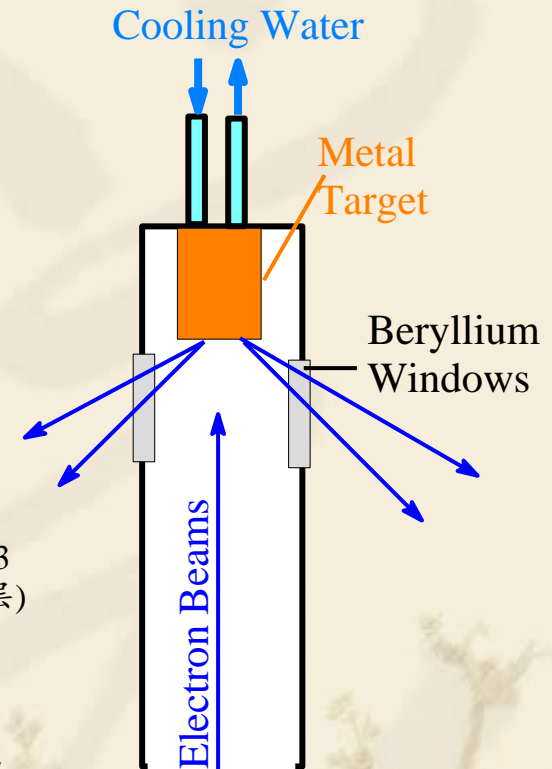
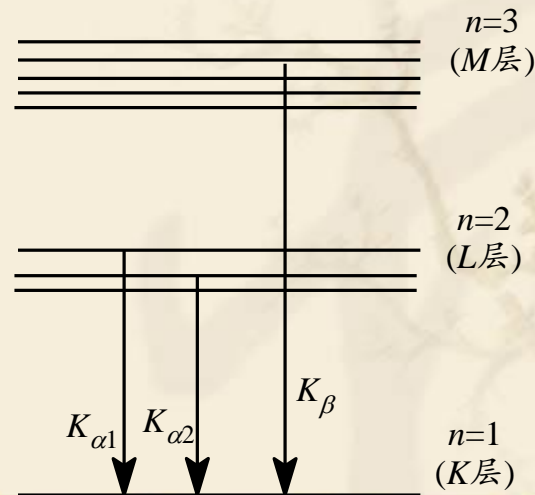
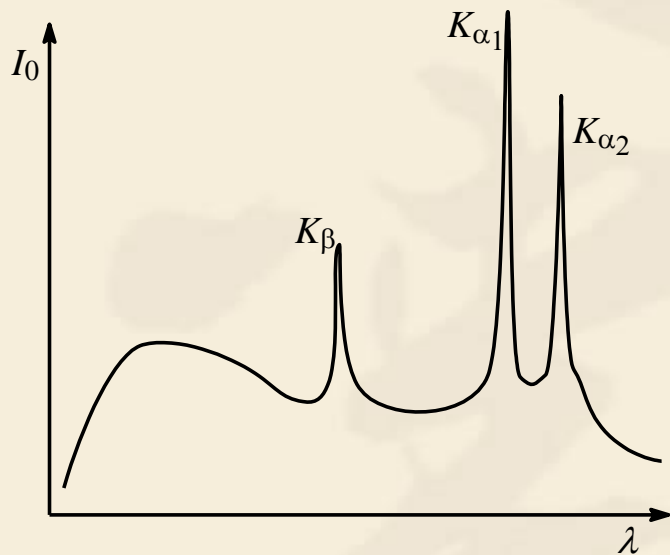
7.6 晶体的衍射

X射线的产生

热发射的自由电子→高压加速→
金属靶拦截→白色X射线/特征X射线

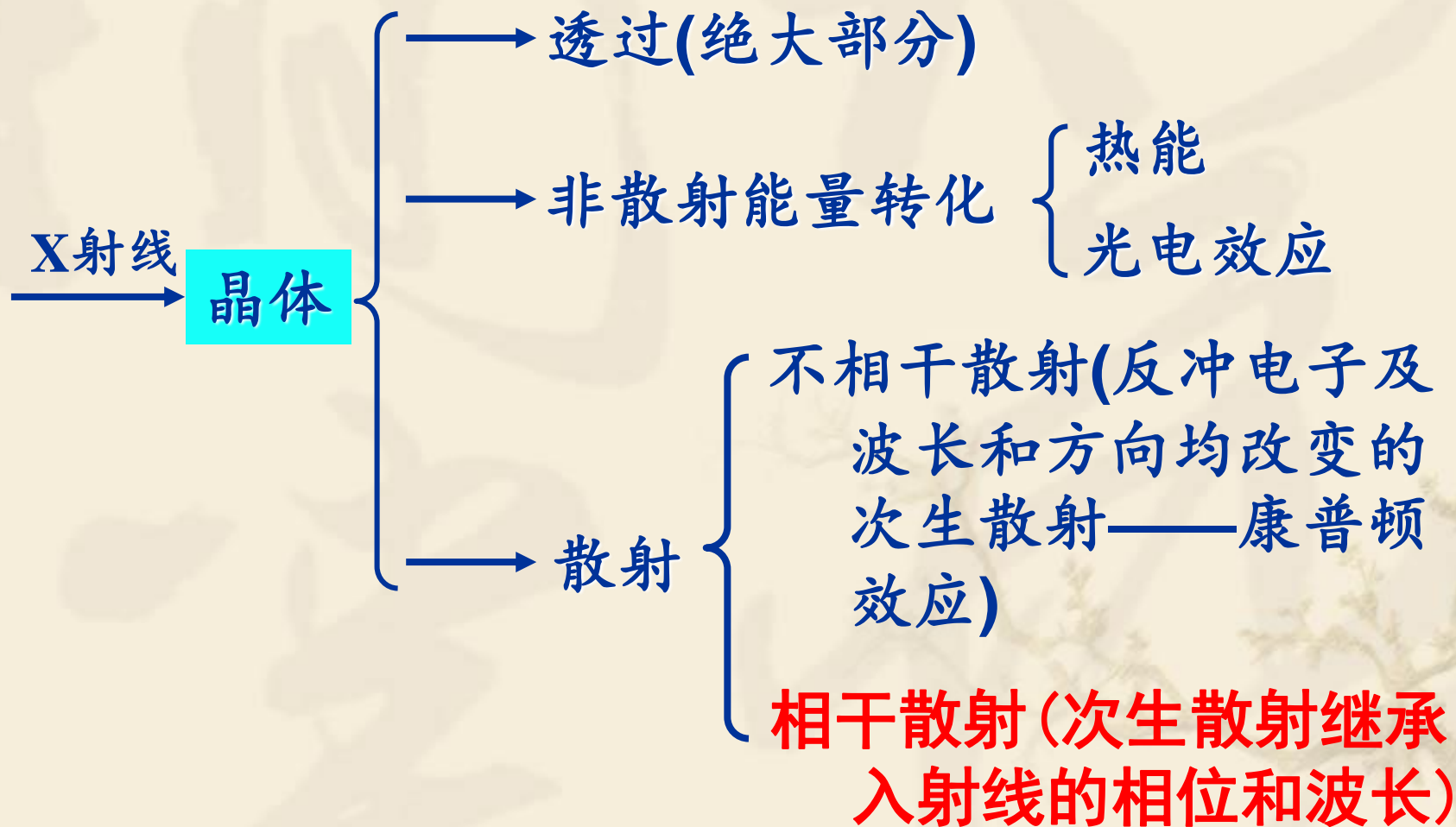
特征X射线强度大,波长确定. 常用的靶材:

Cu $\lambda(K_{\alpha 1})=1.54056\text{\AA}$



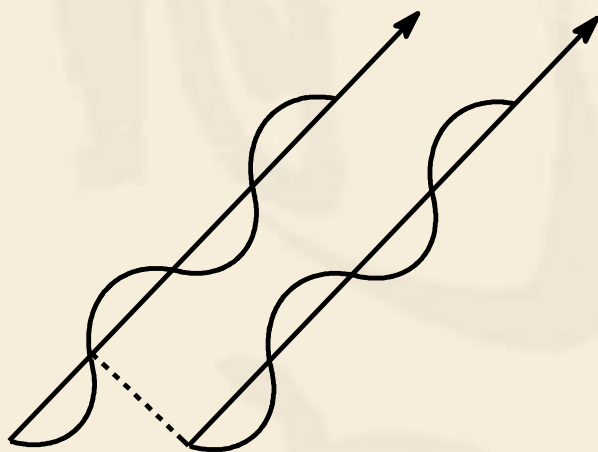
散射：入射粒子与靶粒子相互作用后飞散出去。

晶体对X射线的散射

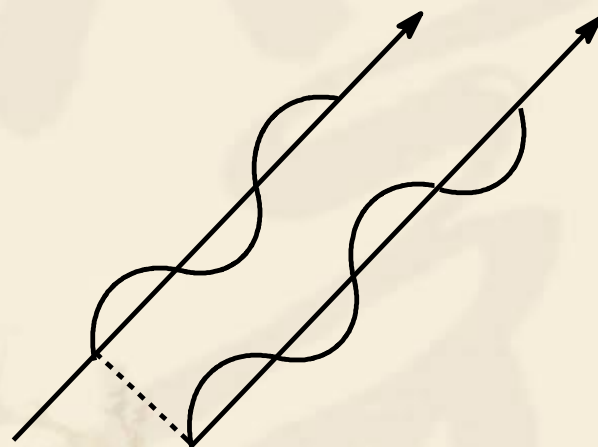


衍射效应：波在行进过程中绕过障碍物。

入射波与原子相互作用后，所有方向都有次生波，其中只有符合相干增强条件的次生波才能产生明亮光斑。



次生X射线干涉
迭加相互抵消

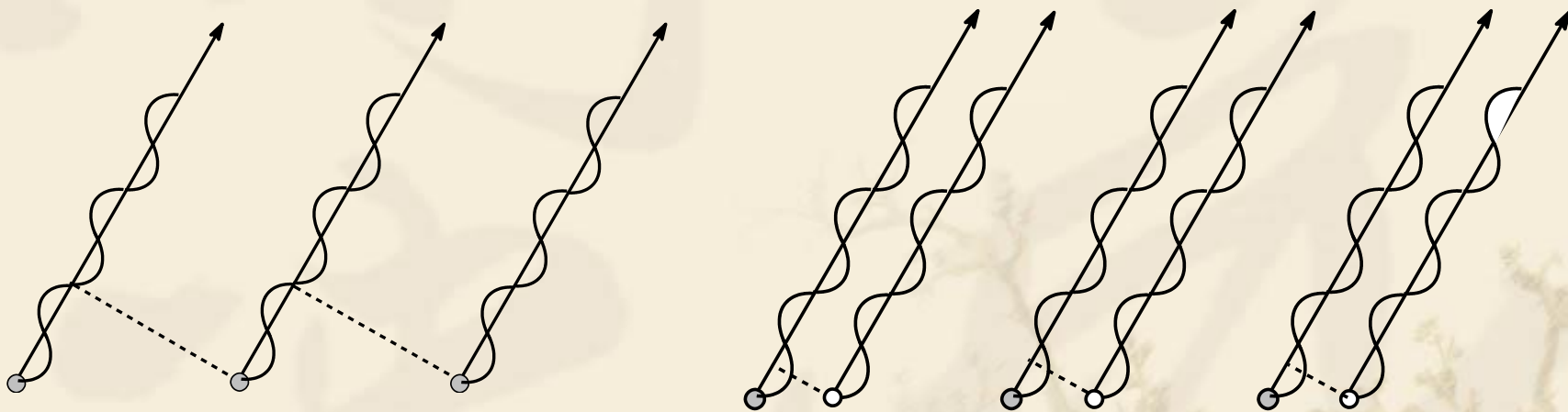


次生X射线干涉
迭加相互加强

衍射效应的两个要素：1. 衍射方向；2. 衍射强度

7.6.1 衍射方向

衍射方向：由于晶体中原子或电子的分布具有点阵式的周期性规律，由周期性排列的原子散射出的次生X射线相互干涉最大加强的方向。



原子间距不同，同一个方向上光波叠加效果不同

1. Laue方程

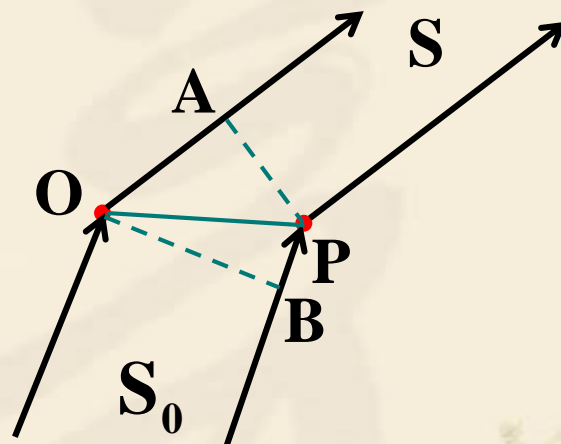
设O为原点，基矢为 \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} ， \mathbf{S}_0 和 \mathbf{S} 分别为入射波和出射波方向的单位向量， $P(x, y, z)$ 为任一点阵点，若O点和P点发出的次生波在 \mathbf{S} 方向相干增强，则

$$\mathbf{OP} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}; \quad x, y, z \in \text{整数}$$

$$\Delta = \mathbf{OA} - \mathbf{BP} = \mathbf{OP} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$$

$$= (x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}) \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$$

$$= \text{整数} \cdot \lambda$$



上式只是OP两点散射的光叠加，若要在 \mathbf{S} 方向观测到光斑，任意点都必须满足上式，即 $\forall x, y, z \in \mathbb{Z}$ 上式成立，易证 $\lambda^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$ 必是倒易点阵的平移向量：

$$\lambda^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*; \quad h, k, l \in \text{整数}$$

求证：若 $\forall x, y, z \in \mathbb{Z}$, $(x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}) \cdot \lambda^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$ 也是整数，则 $\lambda^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$ 是倒易点阵的平移向量。

证明：将 $\lambda^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$ 表示为倒易基矢的线性组合

$$\lambda^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*; \quad h, k, l \in \text{实数}$$

由于 x, y, z 可以是任意整数，不妨取 $x=1, y=z=0$ ，将其代入已知条件，并利用倒易基矢如下性质：

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

立得： $(1\mathbf{a} + 0\mathbf{b} + 0\mathbf{c}) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = h \in \text{整数}$

同理取 $y=1, x=z=0$ ，可得： $k \in \mathbb{Z}$ 。

取 $z=1, x=y=0$ ，可得： $l \in \mathbb{Z}$ 。证毕。

$$\lambda^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*; \quad h, k, l \in \text{整数}$$

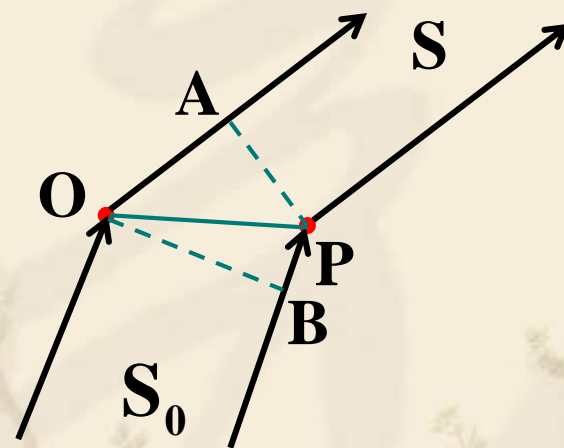
由倒易基矢性质：

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

立得Laue方程：

$$\begin{cases} \mathbf{a} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = h\lambda \\ \mathbf{b} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = k\lambda \\ \mathbf{c} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = l\lambda \end{cases} \quad h, k, l \in \text{整数}$$



h, k, l 称为衍射指标。注意：Laue方程是一个方程组，只有当三个方程同时满足时，才能在S方向的观测屏上出现光斑。

衍射指标 hkl 不是晶面指标，不一定是互质的，记其最大公约数为 n ，将最大公约数提出，用加了小括号的 (hkl) 表示提出公约数后的结果，即 (hkl) 是互质的，衍射指标则变为 nh, nk, nl 。

$$\lambda^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = n(\underline{h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*}); \quad h, k, l \text{ 互质}$$

前已推得 (hkl) 晶面的单位法向量为：

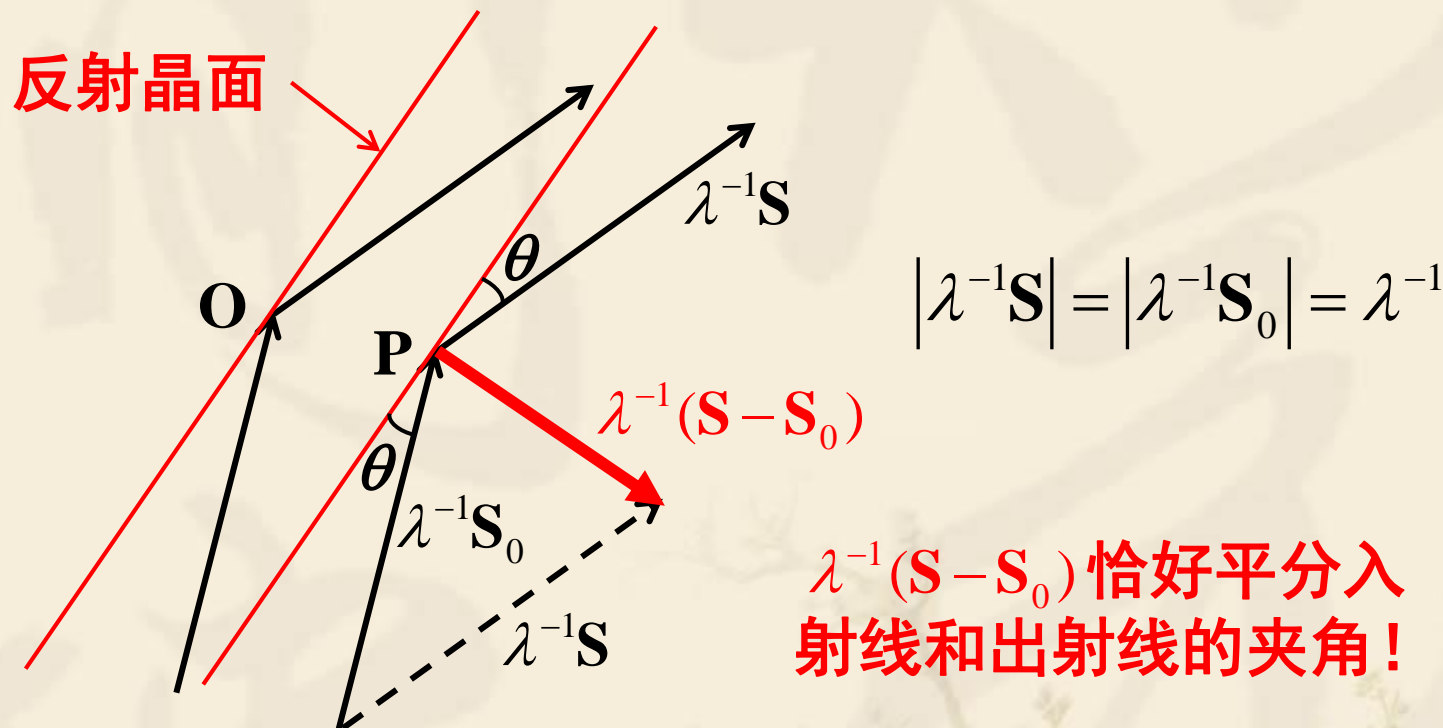
$$\mathbf{n}_{(hkl)} = d_{(hkl)}(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$$

则 $\lambda^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = n\mathbf{n} / d$ ，说明 $\lambda^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$ 与晶面族 (hkl) 垂直，向量长度是 $n/d_{(hkl)}$ 。

约定：不加小括号的 hkl 代表衍射指标，不一定互质。

符合Laue方程的衍射等同于在晶面反射

$\lambda^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = n(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$ 与 (hkl) 晶面族垂直



将最大公约数约去后，衍射指标就变为晶面指标，它指代的晶面可以看作是反射面，符合Laue方程的衍射等同于在此晶面族反射。

Laue方程小结

- ❑ 衍射指标与晶面指标不同，不一定是互质的。
- ❑ 一组衍射指标规定一个衍射方向，即同时满足三个方程。
- ❑ 衍射指标的整数性决定了衍射方向的分立性。
- ❑ Laue方程把表示衍射方向的 hkl 和晶胞参数定量地联系起来了。
- ❑ 衍射指标提取最大公约数后，就约化为晶面指标，它指代的晶面相当于反射面，满足Laue方程的衍射等同于在此晶面反射。

2. Bragg方程

由Laue方程可以推得Bragg方程，两者实际上等价！

Laue方程：

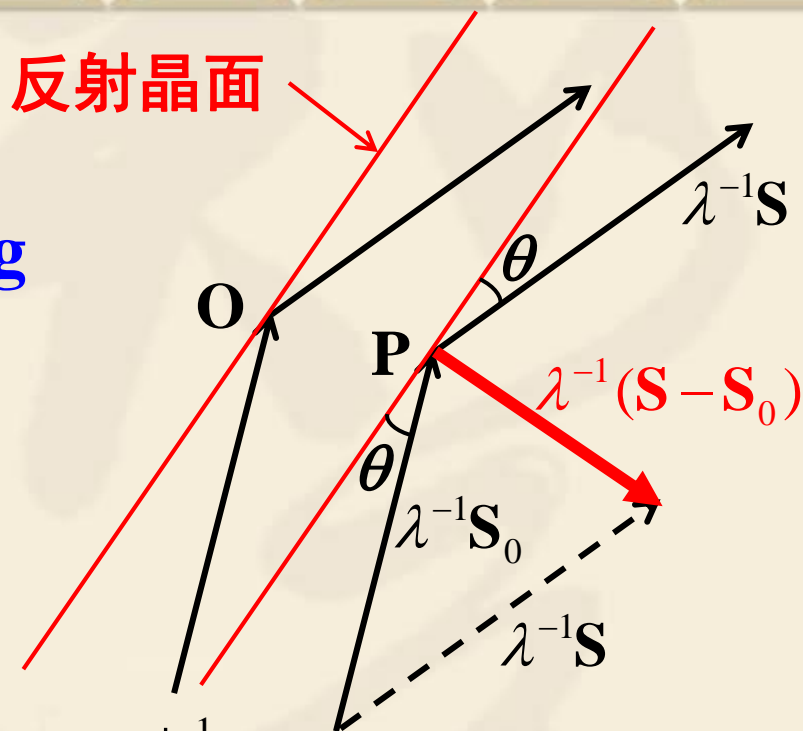
$$\lambda^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = n(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$$

将面间距公式 $d_{(hkl)} = |h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*|^{-1}$

代入Laue方程得： $\lambda^{-1}|\mathbf{S} - \mathbf{S}_0| = n / d_{(hkl)}$

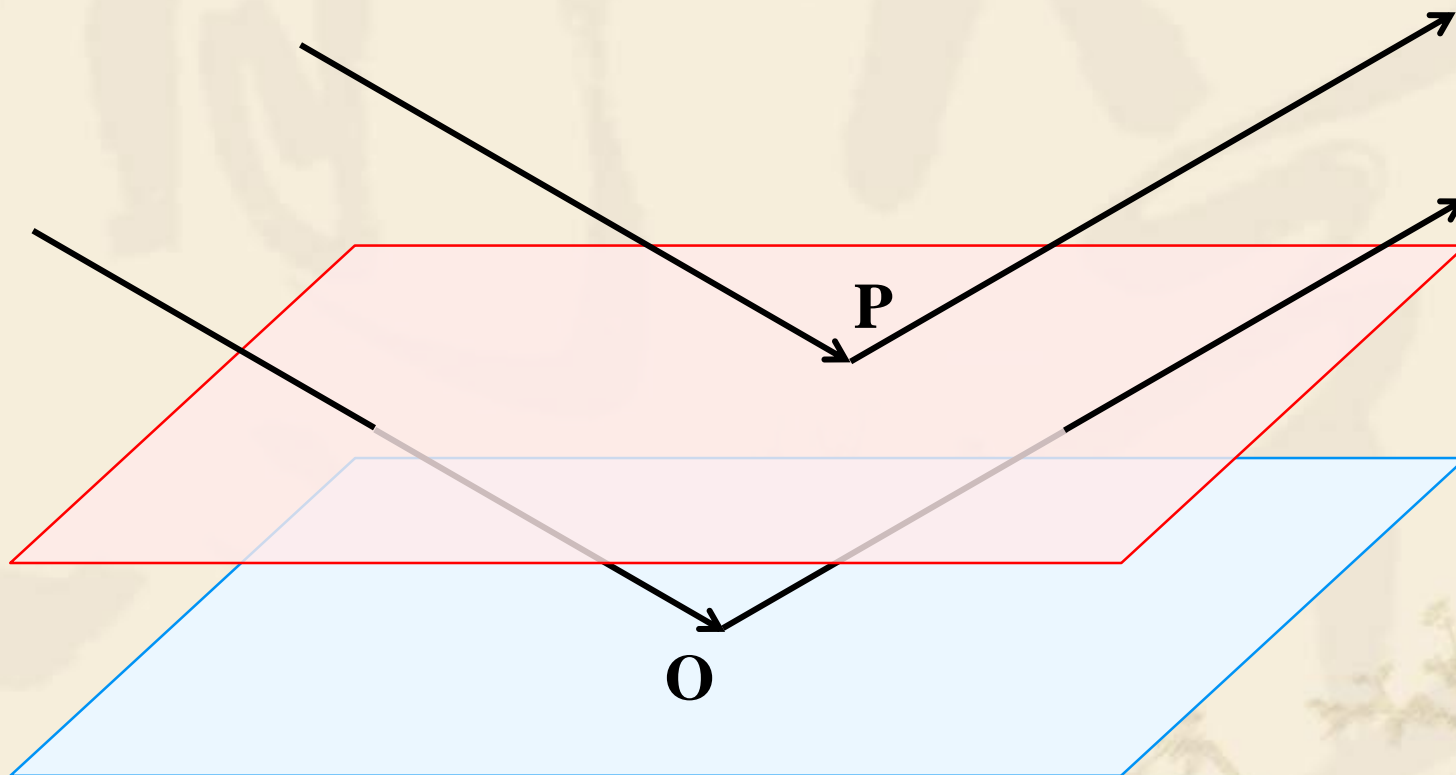
又 $|\mathbf{S}_0| = |\mathbf{S}| = 1 \rightarrow |\mathbf{S} - \mathbf{S}_0| = 2\sin\theta$ ，代入上式立得：

Bragg方程： $2d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda; \quad n = 1, 2, \dots$



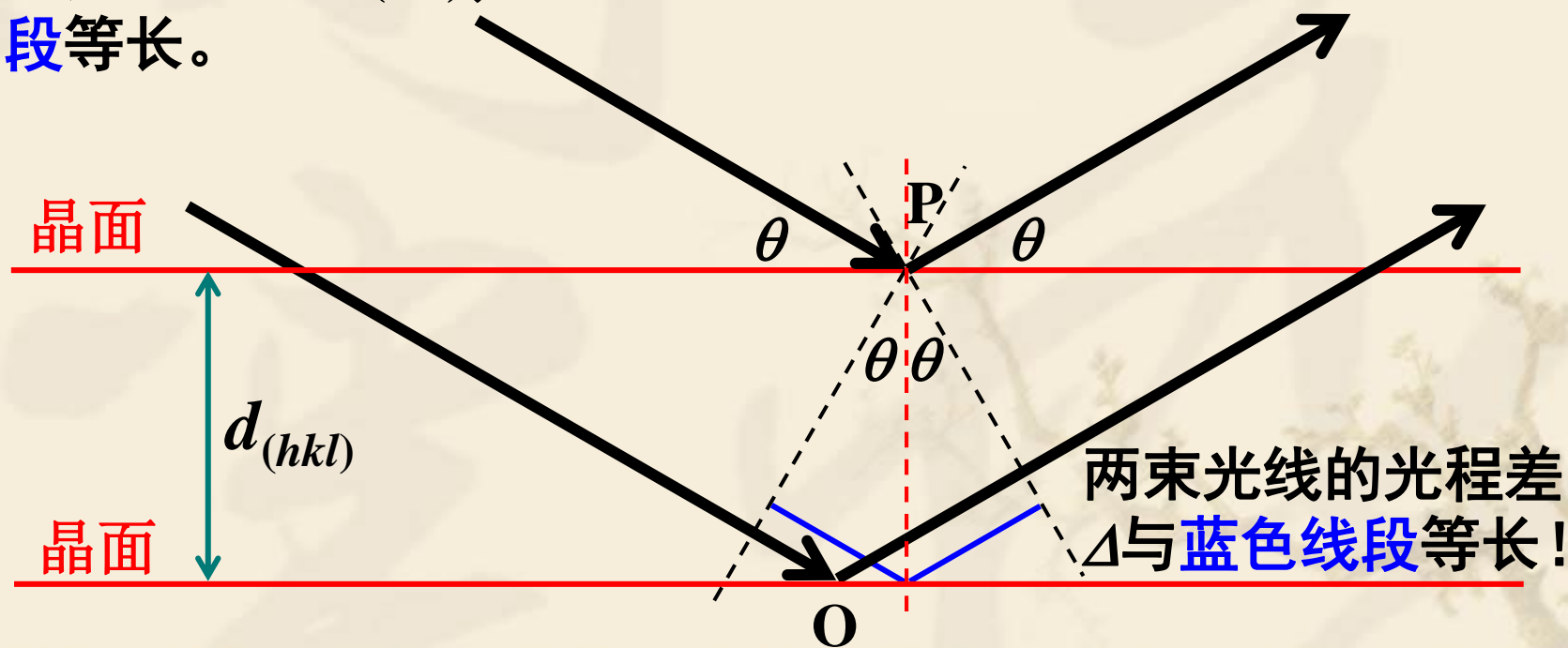
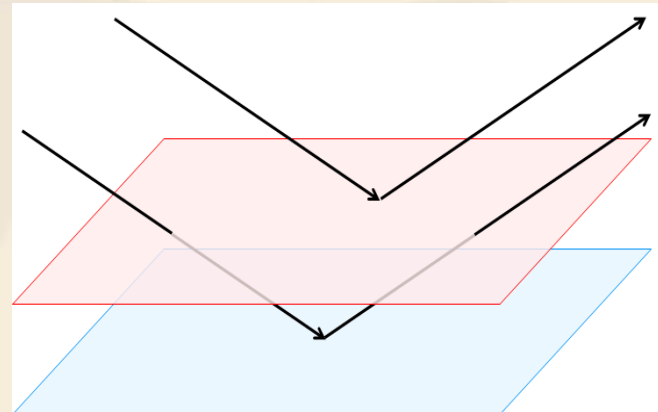
也可以由物理图像“相邻两个晶面反射的光线相干增强”建立Bragg方程，再推导出Laue方程。

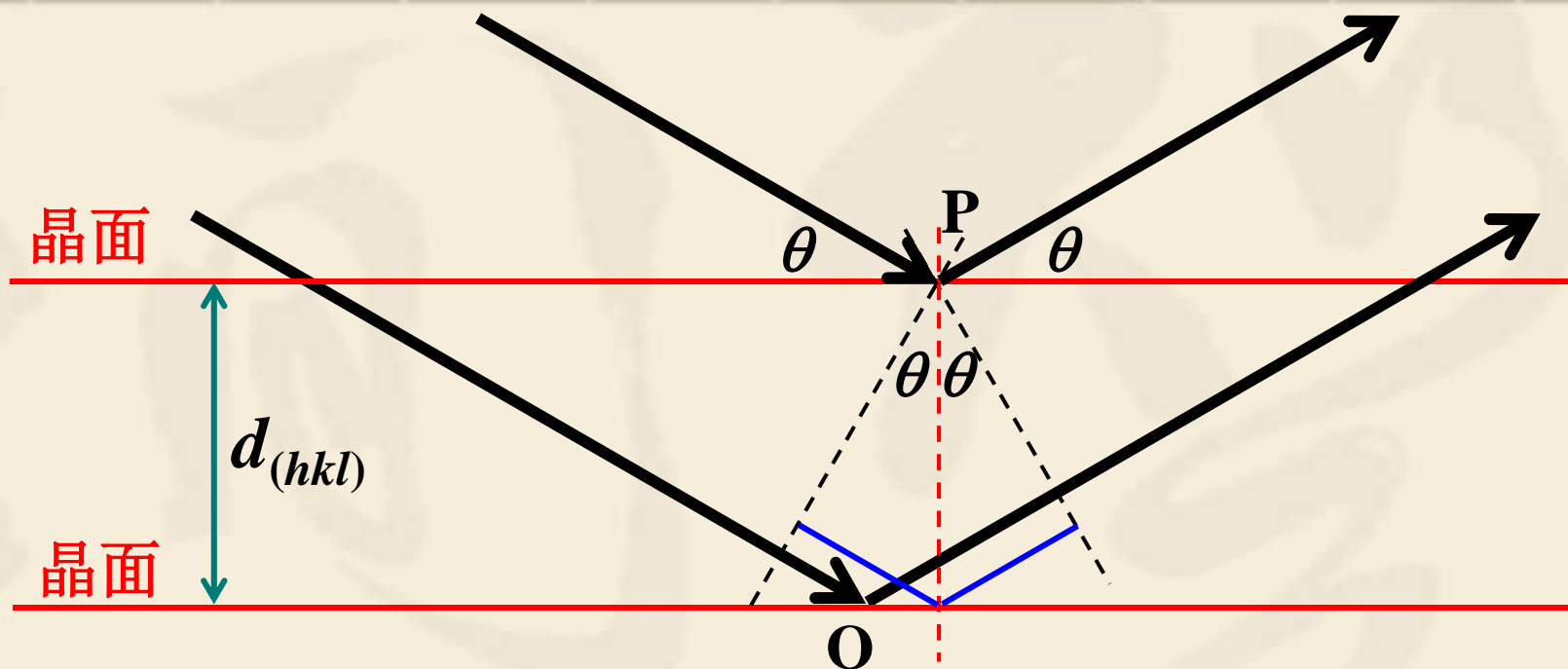
考察由相邻晶面反射的任意两束平行光的干涉。



一般情况下，两束光的光路并不共面，因此这是一个立体几何问题，我们将其转化为平面几何问题。

1. 取纸面与光路平面平行，将光路和晶面都投影到纸面上，这种投影不改变光程，立体问题转化为平面问题；
2. 在投影图上，过P点作另一路入射光和出射光的垂线(黑)，垂线截取的光路长就是光程差，作晶面垂线(红)和黑虚线的垂线(蓝)，光程差与蓝色线段等长。





两束光线的光程差 Δ 与蓝色线段等长！

由相干增强要求，立得**Bragg**方程：

$$\Delta = 2d_{(hkl)} \sin \theta_{nh,nk,nl} = n\lambda; \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\text{或 } 2d_{nh,nk,nl} \sin \theta_{nh,nk,nl} = \lambda; \quad d_{nh,nk,nl} = d_{(hkl)} / n$$

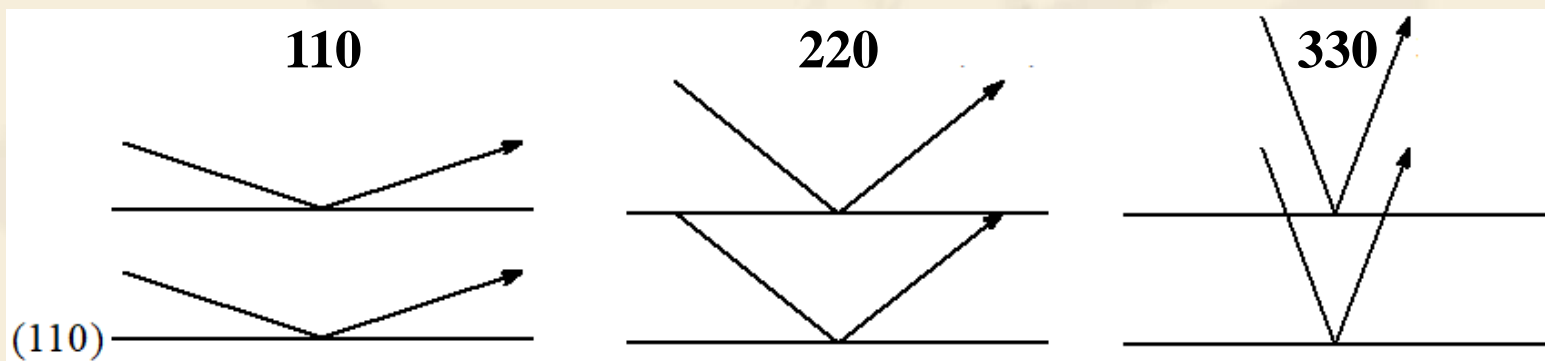
由Bragg方程可推得Laue方程

Bragg方程: $2d_{(hkl)} \sin \theta_{nh,nk,nl} = n\lambda; \quad n = 1, 2, \dots$

将面间距公式 $d_{(hkl)} = |h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*|^{-1}$ 代入Bragg方程并考虑到光线方向和晶面法线关系，得Laue方程的等价形式：

$$\lambda^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = n(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*); \quad n = 1, 2, \dots$$

nh, nk, nl 就是衍射指标， n 不同，衍射角也不同。



(110)面在不同衍射角产生110, 220, 330等衍射

Bragg方程对衍射方向、谱线数量和X射线波长都做出了限制。

$$\sin \theta_{nh,nk,nl} = \frac{n\lambda}{2d_{(hkl)}}; \quad n = 1, 2, \dots$$

$\theta_{nh,nk,nl}$ 为一系列分裂的值，观察到的谱线是分立的。

$$\frac{n\lambda}{2d_{(hkl)}} = \sin \theta_{nh,nk,nl} \leq 1 \longrightarrow n \leq \frac{2d_{(hkl)}}{\lambda}$$

能够观察到的谱线数量只有有限多个。

$$\lambda = \frac{2d_{(hkl)} \sin \theta_{nh,nk,nl}}{n} \leq \frac{2d_{(hkl)}}{n} \longrightarrow \lambda_{\max} = 2d_{(hkl)}$$

只有当波长小于 $2d_{(hkl)}$ 时，才能观察到衍射。

例：立方晶系($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)的衍射角。

为方便起见，建立普通直角坐标系，三个基矢分别在三个坐标轴上， $\mathbf{a} = a\mathbf{i}$, $\mathbf{b} = a\mathbf{j}$, $\mathbf{c} = a\mathbf{k}$ 。

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} = \frac{a^2 \mathbf{j} \times \mathbf{k}}{a^3 \mathbf{i} \cdot \mathbf{j} \times \mathbf{k}} = \frac{\mathbf{i}}{a}, \text{ 同理 } \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{j}}{a}, \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{k}}{a}$$

$$d_{(hkl)} = \left| h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \right|^{-1} = \left| \frac{h\mathbf{i} + k\mathbf{j} + l\mathbf{k}}{a} \right|^{-1} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

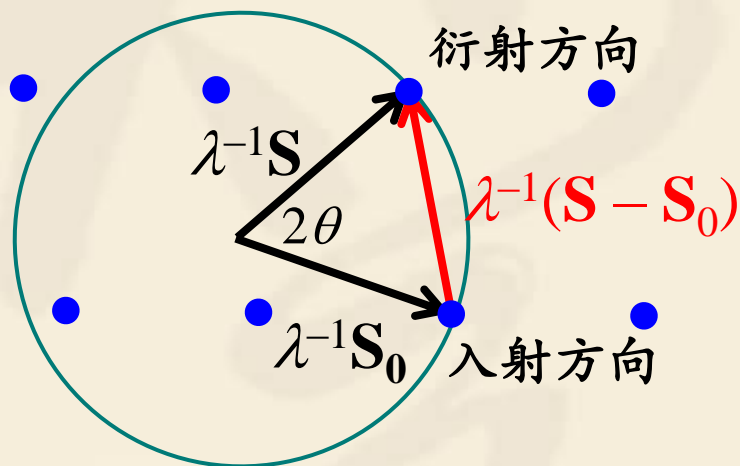
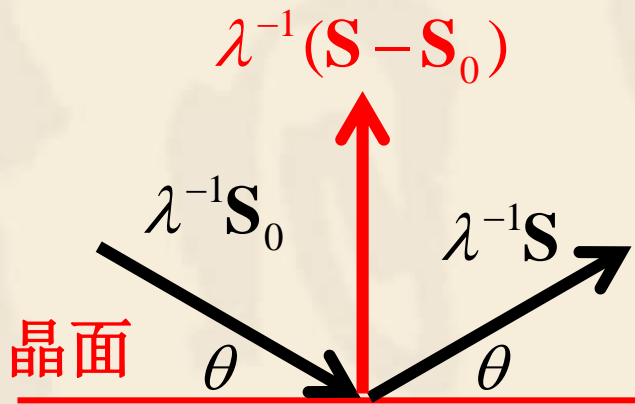
将面间距表达式代入Bragg方程得衍射指标 nh , nk , nl 对应的衍射角：

$$\sin \theta_{nh,nk,nl} = \lambda \frac{\sqrt{(nh)^2 + (nk)^2 + (nl)^2}}{2a}$$

了解一下：反射球

7.6.2 反射球

蓝点为倒易点阵



$$\lambda^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

1. 以向量 $\lambda^{-1}\mathbf{S}_0$ 的始端为圆心，以 λ^{-1} 为半径画圆，由于 \mathbf{S}_0 是单位向量， $\lambda^{-1}\mathbf{S}_0$ 的末端落在球面上。
2. 将倒易点阵中任一阵点与 $\lambda^{-1}\mathbf{S}_0$ 末端重叠，绕此点转动倒易点阵（相当于实验中转动晶体）。
3. 若能够使得另一倒易点阵点也落在球面上，则此倒易点阵点与圆心的连线就是出射波 $\lambda^{-1}\mathbf{S}$ ——Laue 方程图解法。

7.6.3 衍射强度

X射线衍射的量子力学描写：只在特定方向才有衍射光线，这实际上就是X射线衍射的选律。

选律指因受外界影响，体系由初态 Ψ_{in} 跃迁至某个末态 Ψ_{out} 的概率，概率为零表示跃迁禁阻，不为零表示跃迁是允许的，X射线衍射的选律由**费米黄金法则(Fermi's golden rule)**给出：

$$P_{\Psi_{\text{in}} \rightarrow \Psi_{\text{out}}} \propto \left| \int \Psi_{\text{out}}^* \hat{H}' \Psi_{\text{in}} d\tau \right|^2$$

其中 \hat{H}' 是外界与系统的相互作用能。原子光谱、红外光谱、拉曼光谱等许多光谱实验的选律也由类似公式表达。

$$P_{\psi_{\text{in}} \rightarrow \psi_{\text{out}}} \propto \left| \int \psi_{\text{out}}^* \hat{H}' \psi_{\text{in}} d\tau \right|^2$$

对于X射线衍射而言，考察的体系是X射线。X射线因受外界影响由入射时的初态 ψ_{in} 变成出射时的末态 ψ_{out} ，出射方向有多种，表示存在多种末态，往各末态跃迁的概率大小就代表各谱线的强度。

X射线所受的外界影响来自晶体中的电子， \hat{H}' 表示所有电子对X射线的作用，可看作是某种外场，表示为空间位置的函数： $\hat{H}' = V(\mathbf{r})$ ，则X射线跃迁概率可以写为：

$$P_{\psi_{\text{in}} \rightarrow \psi_{\text{out}}} \propto \left| \int \psi_{\text{out}}^* \psi_{\text{in}} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2$$

积分区间是X射线受影响的区域，即整个晶体。从微观角度看，晶体无限大，积分区间是全空间。

$$P_{\Psi_{\text{in}} \rightarrow \Psi_{\text{out}}} \propto \left| \int \Psi_{\text{out}}^* \Psi_{\text{in}} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2$$

只有当光子与电子相遇时，两者才有相互作用，电子多的地方相互作用就强，因此相互作用 $V(\mathbf{r})$ 近似正比于 \mathbf{r} 处的电子云密度——单位体积中电子的平均数，记电子云密度分布为 $\rho(\mathbf{r})$ ，则 $V(\mathbf{r}) \propto \rho(\mathbf{r})$

$$P_{\Psi_{\text{in}} \rightarrow \Psi_{\text{out}}} \propto \left| \int \Psi_{\text{out}}^* \Psi_{\text{in}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2$$

$\rho(\mathbf{r})$ 可由电子波函数算得：设体系中有 N 个电子，波函数为 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ ，考虑到电子是全同粒子，相互之间不可分辨，则

$\rho(\mathbf{r}) = N \times 1$ 号电子的电子云分布

$$= N \int \cdots \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N$$

$$\int \Psi_{\text{out}}^* \Psi_{\text{in}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{称为跃迁振幅}$$

衍射实验中的入射和出射光线可看作单色波，其波函数由课本中不含时的(1.2.1)式表示：

$$\Psi \propto \exp[i2\pi(p_x x + p_y y + p_z z) / h] = \exp(i2\pi \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / h)$$

由光子的波粒二像性 $|\mathbf{p}| = h/\lambda$ ，若X射线入射方向单位向量为 \mathbf{S}_0 ，则入射光 $\mathbf{p} = \lambda^{-1}h\mathbf{S}_0$ ，代入上式得：

$$\Psi_{\text{in}} \propto \exp(i2\pi\lambda^{-1}\mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{r})$$

出射波波长不变，出射方向的单位向量变为 \mathbf{S} ，则

$$\Psi_{\text{out}} \propto \exp(i2\pi\lambda^{-1}\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})$$

将波函数代入跃迁振幅并忽略比例常数，得：

$$\text{跃迁振幅} \propto \int \exp[i2\pi\lambda^{-1}(\mathbf{S}_0 - \mathbf{S}) \cdot \mathbf{r}] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$\text{跃迁振幅} \propto \int \exp[i2\pi\lambda^{-1}(\mathbf{S}_0 - \mathbf{S}) \cdot \mathbf{r}] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

晶体具有周期性，因此电子云密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 也是周期函数： $\forall x, y, z \in \mathbb{Z}, \quad \rho(\mathbf{r} + x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}) = \rho(\mathbf{r})$ 。

因 $\rho(\mathbf{r})$ 是周期函数，则利用周期函数的特点，可证明上述积分不为零的必要条件是入射波和出射波满足Laue方程，即：

$$\lambda^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \quad h, k, l \text{ 是整数}$$

可见利用费米黄金定则结合晶体的周期性结构也可推得Laue方程。下面只需考虑满足Laue方程的跃迁。

记 $\mathbf{H}_{hkl} = \lambda^{-1}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ 并代入跃迁振幅：

$$hkl \text{ 跃迁振幅} \propto \int \exp(i2\pi\mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

了解一下：由“跃迁振幅不为零”推导Laue方程

三维空间： 跃迁振幅 $\propto \int \exp[i2\pi\lambda^{-1}(\mathbf{S}_0 - \mathbf{S}) \cdot \mathbf{r}] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$

Laue方程：
$$\begin{cases} \mathbf{a} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = h\lambda \\ \mathbf{b} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = k\lambda \\ \mathbf{c} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = l\lambda \end{cases} \quad h, k, l \in \text{整数}$$

记 $\mathbf{q} = 2\pi\lambda^{-1}(\mathbf{S}_0 - \mathbf{S})$ ，则跃迁振幅 $\propto \int \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$

Laue方程：
$$\begin{cases} \mathbf{a} \cdot \mathbf{q} = 2\pi h \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{q} = 2\pi k \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{q} = 2\pi l \end{cases} \quad h, k, l \in \text{整数}$$

只需证**向量** \mathbf{a} **方向**的Laue方程： $aq_1 = 2\pi h; h \in \text{整数}$

向量 \mathbf{a} **方向：** 跃迁振幅 $\propto \int \exp(iq_1 x) f(x) dx$

了解一下：由“跃迁振幅不为零”推导Laue方程

求证： $f(x)$ 是周期为 a 的函数，则积分 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{iqx} f(x)dx$ 不为零的必要条件是： qa 是 2π 的整数倍。

但是此积分在 $qa = 2\pi m, m \in \mathbb{Z}$ 时是发散的？

将积分区间以周期 a 等分(点阵划分为晶胞)：

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{iqx} f(x)dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=-N}^N \int_{na}^{(n+1)a} e^{iqx} f(x)dx$$

$$\text{记 } A_n = \int_{na}^{(n+1)a} e^{iqx} f(x)dx, \quad \text{则 } \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqx} f(x)dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=-N}^N A_n$$

$$A_n = \int_{na}^{na+a} e^{iqx} f(x)dx = \int_0^a e^{iq(x+na)} f(x+na)dx = e^{iqna} \int_0^a e^{iqx} f(x)dx$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{iqx} f(x)dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=-N}^N A_n = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=-N}^N e^{iqna} \cdot \int_0^a e^{iqx} f(x)dx$$

$$\xrightarrow{qa=2\pi m} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=-N}^N 1 \cdot \int_0^a e^{iqx} f(x)dx = \lim_{N \rightarrow \infty} (2N+1) \cdot \int_0^a e^{iqx} f(x)dx$$

了解一下：由“跃迁振幅不为零”推导Laue方程

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{iqx} f(x) dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=-N}^N A_n \quad A_n = e^{iqna} \int_0^a e^{iqx} f(x) dx$$

A_n 相当于在一个晶胞上的积分，总的积分等于所有晶胞积分的和。由于默认晶胞数无穷多，总积分可能发散也就不难理解了。我们换一个角度看问题，考察每个晶胞贡献的平均值，即 A_n 的平均：

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{n=-N}^N A_n = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{n=-N}^N e^{iqna} \cdot \int_0^a e^{iqx} f(x) dx \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sin[(2N+1)qa/2]}{(2N+1)\sin(qa/2)} \cdot \int_0^a e^{iqx} f(x) dx \quad (\text{证明见后}) \\ &= \begin{cases} \int_0^a e^{iqx} f(x) dx; & qa = 2\pi m \\ 0; & qa \neq 2\pi m \end{cases} \quad m \in \text{整数} \end{aligned}$$

了解一下：由“跃迁振幅不为零”推导Laue方程用到的数学公式

$$1 - e^{ix} = 1 - \cos x - i \sin x = 2 \sin^2 \frac{x}{2} - 2i \sin \frac{x}{2} \cos \frac{x}{2} = 2 \sin \frac{x}{2} e^{i(x-\pi)/2}$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{n=-N}^N e^{iqna}}{2N+1} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{e^{-iqNa} [1 - e^{iq(2N+1)a}]}{(2N+1)(1 - e^{iqa})} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sin[(2N+1)qa/2]}{(2N+1)\sin(qa/2)}$$

当 qa 不是 2π 整数倍时， $\sin(qa/2) \neq 0$ ，则：

$$0 \leq \lim_{N \rightarrow +\infty} \left| \frac{\sin[(2N+1)qa/2]}{(2N+1)\sin(qa/2)} \right| \leq \lim_{N \rightarrow +\infty} \left| \frac{1}{(2N+1)\sin(qa/2)} \right| = 0$$

当 qa 是 2π 整数倍时： $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{n=-N}^N e^{iqna} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{n=-N}^N 1 = 1$

$$\therefore \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{n=-N}^N e^{iqna} = \begin{cases} 1; & qa = 2\pi m \\ 0; & qa \neq 2\pi m \end{cases}; \quad m \in \mathbb{Z}$$

考虑满足Laue方程的跃迁：

$$hkl\text{跃迁振幅} \propto \int \exp(i2\pi \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

由于 $\rho(\mathbf{r})$ 和 $\exp(i2\pi \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{r})$ 是以晶胞为周期的周期函数，则上述积分只需任取一个晶胞计算积分即可：

$$hkl\text{跃迁振幅} \propto \text{晶胞数} \cdot \int_{\text{晶胞}} \exp(i2\pi \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

其中的积分称为**结构因子**，记为 F_{hkl} ：

$$\text{结构因子} \quad F_{hkl} = \int_{\text{晶胞}} \exp(i2\pi \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

hkl **衍射强度**正比于跃迁概率，而跃迁概率又正比于结构因子的模方：

$$I_{hkl} \propto P_{hkl\text{衍射}} \propto |F_{hkl}|^2$$

结构因子
$$F_{hkl} = \int_{\text{晶胞}} \exp(i2\pi \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$\rho(\mathbf{r})$ 由各原子的电子云密度分布叠加而成，而一个原子的电子云总是分布在此原子的原子核周围，因此第*i*个原子的电子云密度分布可记为 $\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ ，其中 \mathbf{r}_i 是原子*i*的原子核位置，这样体现了以原子核为中心的分布型式，则

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=\text{所有原子}} \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

将上式代入结构因子并交换累加和积分的次序得：

$$F_{hkl} = \sum_{i=\text{所有原子}} \int_{\text{晶胞}} \exp(i2\pi \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}$$

$$F_{hkl} = \sum_{i=\text{所有原子}} \int_{\text{晶胞}} \exp(i2\pi \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}$$

原子 i 的电子云只分布在原子 i 附近，随着离原子核距离迅速衰减，这说明只有当 $\mathbf{r} - \mathbf{r}_i$ 很小时 ρ_i 才不为零。将此性质用于结构因子的积分式：由于积分区间是一个晶胞，积分变量 \mathbf{r} 在一个晶胞中，则

$$\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i): \begin{cases} \neq 0; & \text{原子 } i \in \text{此晶胞} \\ \approx 0; & \text{原子 } i \notin \text{此晶胞} \end{cases}$$

将上式代入结构因子得：

$$F_{hkl} = \sum_{i \in \text{晶胞}} \int_{\text{晶胞}} \exp(i2\pi \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}$$

累加从关于所有原子加和变为一个晶胞中的原子！

结构因子
$$F_{hkl} = \sum_{i \in \text{晶胞}} \int_{\text{晶胞}} \exp(i2\pi \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}$$

在累加号中提出因子 $\exp(i2\pi \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_i)$ 再除去它，得：

$$F_{hkl} = \sum_{i \in \text{晶胞}} \exp(i2\pi \mathbf{H}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_i) \int_{\text{晶胞}} \exp[i2\pi \mathbf{H}_{hkl} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)] \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}$$

原子*i*的散射因子
$$f_{i,hkl} = \int_{\text{晶胞}} \exp[i2\pi \mathbf{H}_{hkl} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)] \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}$$

注意：原子散射因子是衍射指标的函数，不是常数。

将 $\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ 和 $\mathbf{r}_i = x_i\mathbf{a} + y_i\mathbf{b} + z_i\mathbf{c}$ 代入结构因子，得结构因子的最终表达式：

结构因子
$$F_{hkl} = \sum_{i \in \text{晶胞}} f_{i,hkl} \exp[i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)]$$

习题7.26：用X射线衍射法测定CsCl晶体结构，衍射100和200哪个强度大？为什么？

解：衍射强度由结构因子大小决定，我们忽略衍射指标对原子散射因子的影响。

CsCl晶体的点阵结构为简单立方，结构基元含一个Cs⁺和一个Cl⁻。假设Cl⁻在顶角，则两个离子的分数坐标分别为：Cl⁻(0, 0, 0)，Cs⁺(1/2, 1/2, 1/2)，则

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_{i \in \text{晶胞}} f_i \exp[i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \\ &= f_{\text{Cl}^-} + f_{\text{Cs}^+} \exp[i\pi(h + k + l)] \end{aligned}$$

$$F_{100} = f_{\text{Cl}^-} - f_{\text{Cs}^+}, \quad F_{200} = f_{\text{Cl}^-} + f_{\text{Cs}^+}$$

衍射200的结构因子更大，因此衍射200比100强。