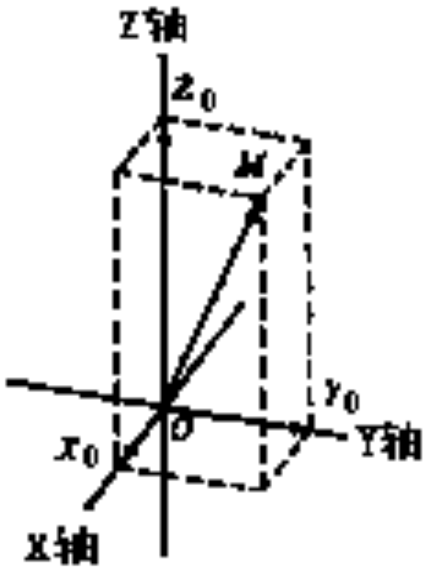
上次课程知识点回顾

- X射线的吸收
  - 公式、线吸收系数、质量吸收系数
  - 吸收与波长的关系、K吸收限、滤波（原子序数小1-2）
- 布拉格方程
  - 推导过程、限制条件
  - 干涉面和干涉指数
- X射线晶体学基础
  - 晶胞的概念（反映全部周期性对称性、直角最多、最小）
  - 七晶系（立方、四方、正交、三方、六方、单斜、三斜）
  - 14种空间点阵（简单、体心、面心、底心）
- X射线晶体学基础
  - 晶面和晶面指数
  - 晶向和晶向指数

晶向和晶向指数

晶向指数的确定

晶向指数只规定晶向而不涉及它具体的位置，因而任何晶向都可平移到坐标原点0，故晶向指数确定的步骤为：



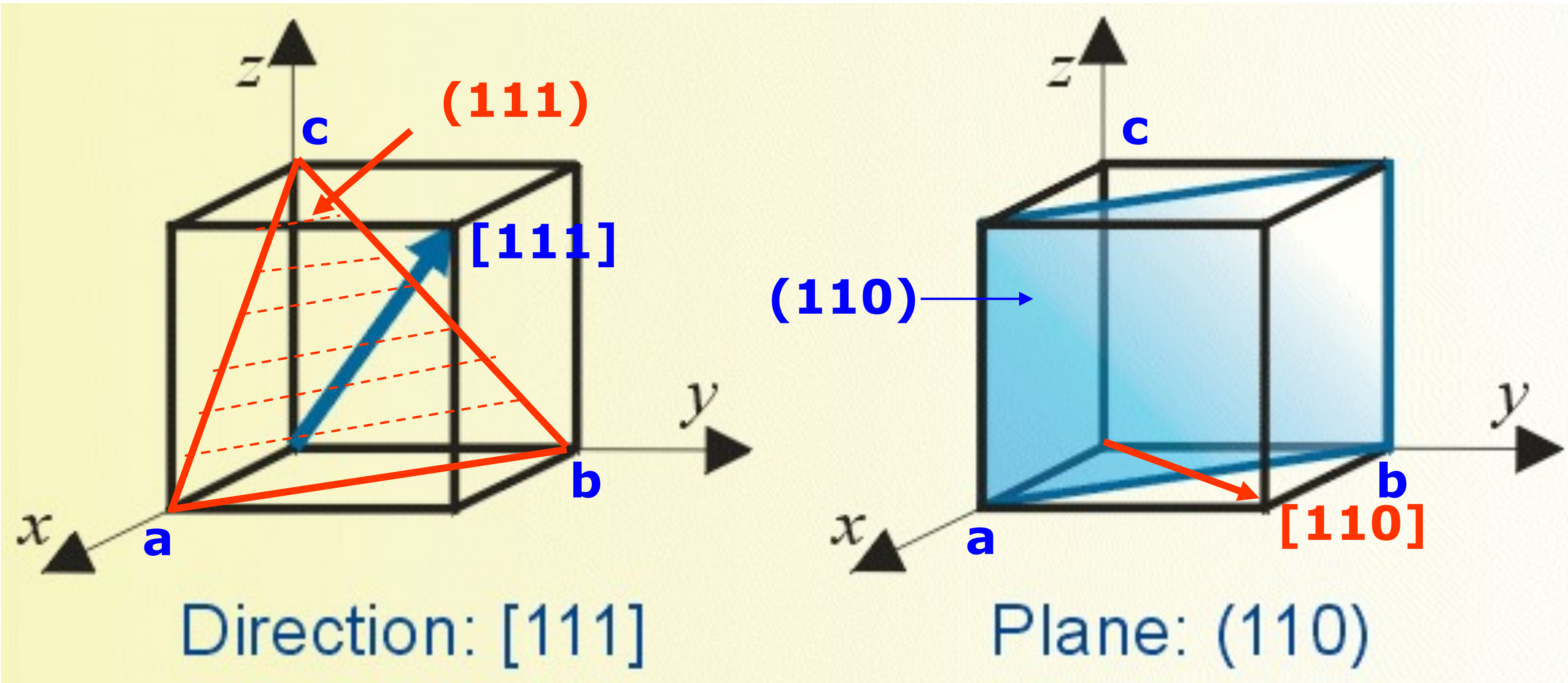
晶向指数的图示

- 选定晶轴X、Y、Z和a、b、c为轴单位；
- 平移晶向（棱）直线过原点；
- 在该直线上任取一结点M，将其投影至X、Y、Z轴得截距 OX_0、OY_0、OZ_0；
- 作OX_0/a：OY_0/b：$OZ_0/c = u$：v：w（最小整数比）；
- 去掉比号，加中括号，[*u v w*]即为晶向符号。

补充说明：

- 没有求倒数的步骤。
- 有正负，负值表示方法和晶面符号相同，如$[00\bar{1}]$。但对晶向符号，对应指数的绝对值相等而符号相反的两个晶向是同一晶向方向，如**[001]**和$[00\bar{1}]$是同一晶向方向。
- 等效晶向**<uvw>**表示空间位相不同但晶向上原子排列完全相同的晶向组合。
- 在立方晶系中，具有相同指数的晶向和晶面必定相互垂直。

等效晶向和晶面族



与晶向 [uvw]上格点分布完全相同的一组晶向用 <uvw>表示

<100>：[100]，[010]，[001]

$[\bar{1}00]$，$[0\bar{1}0]$ and $[00\bar{1}]$

晶面族 {hkl}代表一组与晶面(hkl)有相同晶面间距的晶面：

{110}：(101)，(011)，(110)，

$(\bar{1}01)$，$(01\bar{1})$，$(\bar{1}10)$， etc.

晶面间距

晶面间距是指两个相邻的平行晶面间的垂直距离，通常用d_{hkl}或简写为d来表示。各晶系的面间距有不同的公式，如：

立方晶系

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$$

四方晶系

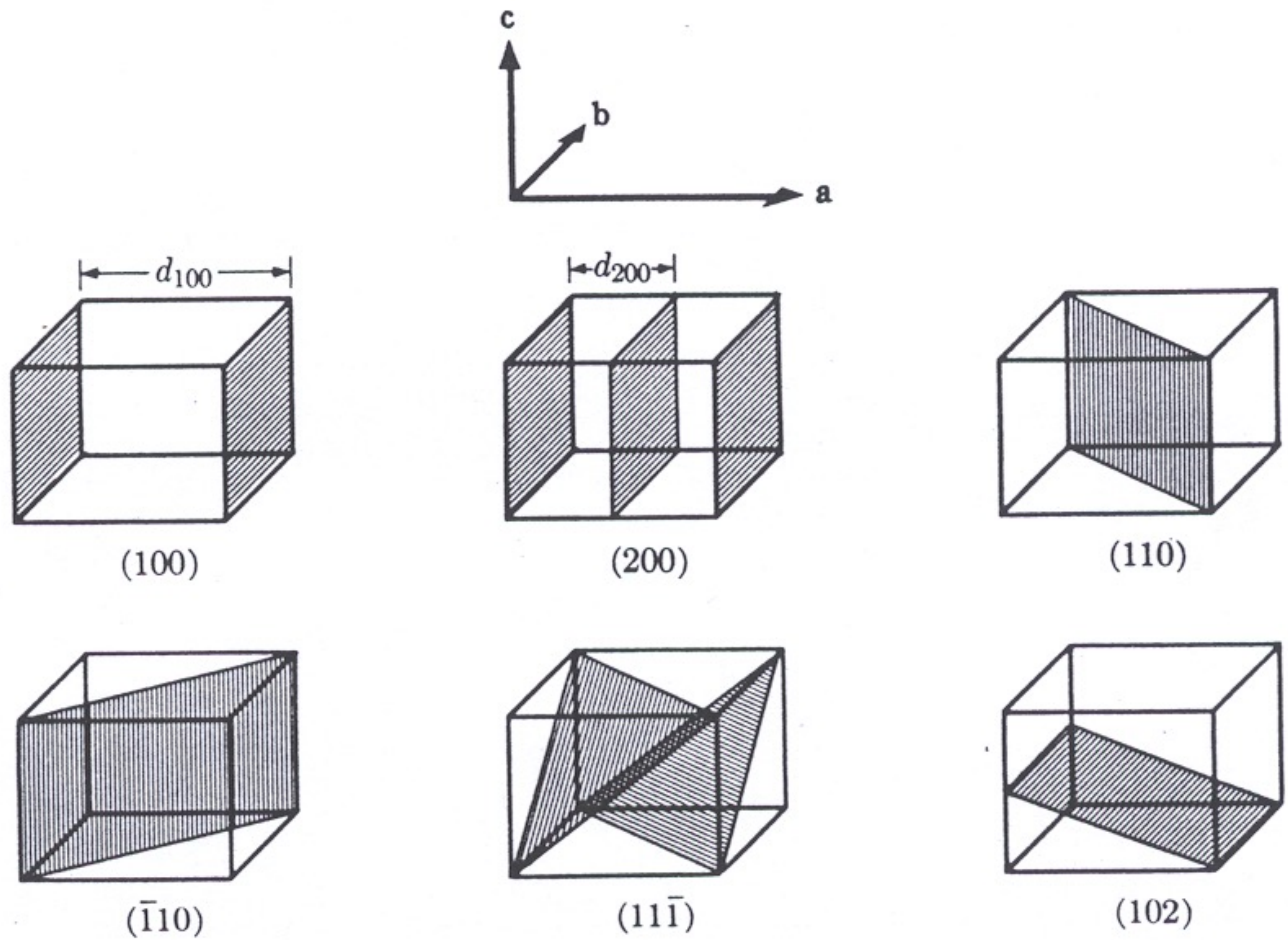
$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}$$

正交晶系

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$$

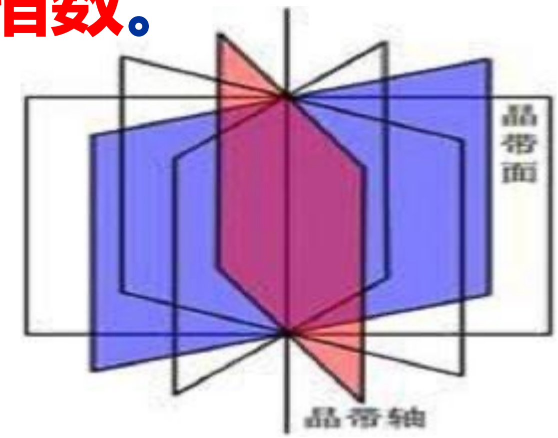
六方晶系

$$\frac{1}{d^2}=\frac{4(h^2+hk+k^2)}{3a^2}+\frac{l^2}{c^2}$$


c
b
a
d_{100}
d_{200}
(100)
(200)
(110)
($\bar{1}10$)
($11\bar{1}$)
(102)

晶带

1. 在晶体结构或空间点阵中， 与某一取向平行的所有晶面均属于同一个**晶带**。
2. 同一晶带中所有晶面的交线互相平行，其中通过坐标原点的那条直线称为**晶带轴**。
3. 晶带轴的晶向指数即为该**晶带的指数**。



晶带定律

根据晶带的定义，同一晶带中所有晶面的法线都与晶带轴垂直。

由此可得：$hu+kv+lw=0$

这也就是说，凡是属于 [uvw]晶带的晶面，它们的晶面指数（hkl）都必须符合上式的条件。我们把这个关系式叫作晶带定律。

晶带定律

立方晶系中：

- 可以判断空间两个晶向或两个晶面是否相互垂直；
- 可以判断某晶向是否在某一晶面上（或平行于该晶面）；
- 若已知晶带轴，可以判断哪些晶面属于该晶带；
- 若已知两个晶带面为（h_1 k_1 l_1)和(h_2 k_2 l_2),则可用晶带定律求出晶带轴；
- 已知两个不平行的晶向，可以求出过这两个晶向的晶面；
- 已知一个晶面及其面上的任一晶向，可求出在该面上与该晶向垂直的另一晶向；
- 已知一晶面及其在面上的任一晶向，可求出过该晶向且垂直于该晶面的另一晶面。

倒易点阵

- **晶体中的原子在三维空间周期性排列，这种点阵称为正点阵或真点阵。**
- **以长度倒数为量纲与正点阵按一定法则对应的虚拟点阵——称为倒易点阵，或倒格子。**
- **对于解释X射线及电子衍射图像的成因极为有用，并能简化晶体学中一些重要参数的计算公式。**

倒易点阵

定义倒易点阵的基本矢量垂直于正点阵异名矢量构成的平面。

$$a^* = \frac{b \times c}{V} \qquad b^* = \frac{c \times a}{V} \qquad c^* = \frac{a \times b}{V}$$

所以有: $c^* \cdot c = a^* \cdot a = b^* \cdot b = 1$

$$a^* \cdot b = a^* \cdot c = b^* \cdot a = b^* \cdot c = c^* \cdot a = c^* \cdot b = 0$$

对于正交晶系，有： $a^* = \frac{1}{a},\ b^* = \frac{1}{b},\ c^* = \frac{1}{c}$

***V* = *a*· (*b* x *c*)，为正点阵晶胞的体积。**

倒易点阵

从矢量的“点积”关系可知，a^*同时垂直b、c，因此a^*垂直b、c所在的平面，即垂直（100）晶面。同理，b^*垂直（010） 晶面，c^*垂直（001）晶面。

从倒点阵的定义还可看出，正点阵和倒点阵是互为倒易的。另外，还可通过矢量运算证明，正点阵的阵胞体积V和倒点阵的阵胞体积V^*具有互为倒数的关系，即：$V = 1/V^*$。

从倒点阵的定义经运算还可以得到倒点阵的点阵常数a^*、b^*、c^*、α^*、β^*、γ^*和正点阵的点阵常数的关系如下：$a^* = bc\sin\gamma/V$，$b^* = ca\sin\beta/V$，$c^* = ab\sin\alpha/V$，

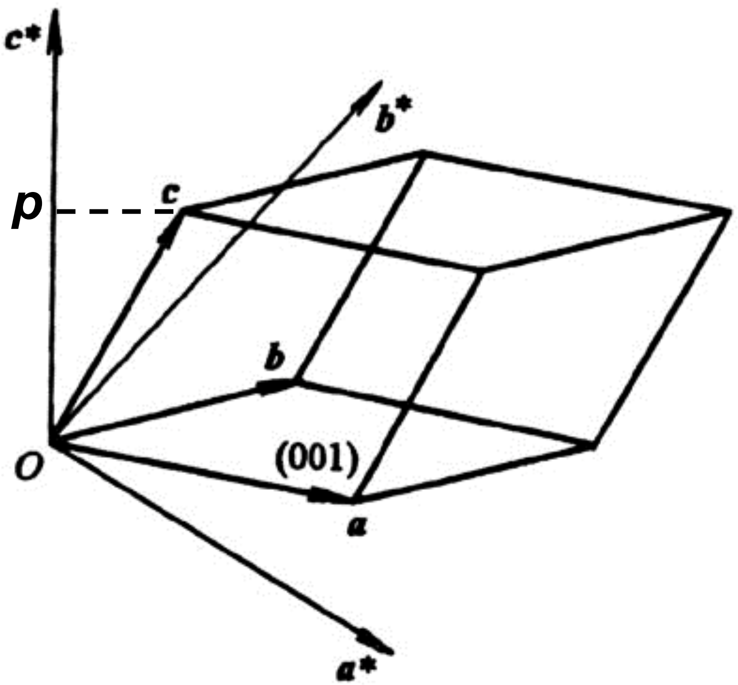
$$\cos\alpha^* = (\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) / (\sin\beta\sin\gamma),$$

$$\cos\beta^* = (\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta) / (\sin\alpha\sin\gamma),$$

$$\cos\gamma^* = (\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) / (\sin\alpha\sin\beta).$$

倒易点阵

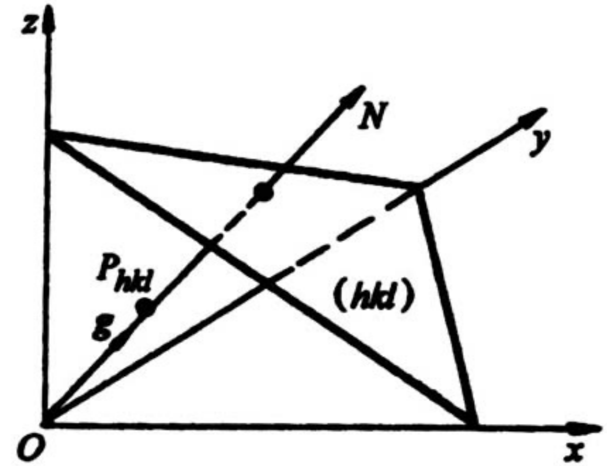
从c*与正点阵的关系图可以看出：c在c*方向的投影OP为（001）晶面的面间距，即：OP ＝ d_{001}。同理可得a在a*方向的投影为（100）晶面的面间距d_{100}；及b在b*方向的投影为（010）晶面的面间距d_{010}。



倒易点阵性质

- **根据定义在倒易点阵中，从倒易原点到任一倒易点的矢量称倒易矢量*r^*_{hkl}***
- $r^*_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*$

- **可以证明:**
- **1. r^*矢量的长度等于其对应晶面间距的倒数**
- $r^*_{hkl} = 1/d_{hkl}$
- **2. 其方向与晶面相垂直**
- $r^* // N$**(晶面法线)**



倒易点阵性质

倒易点阵与正点阵（*HKL*）晶面的对应关系 ：r^*的基本性质确切表达了其与（*HKL*）的一一对应关系，即一个r^*与一组（*HKL*）对应；r^*的方向与大小表达了（*HKL*）在正点阵中的方位与晶面间距；反之，（*HKL*）决定了r^*的方向与大小。r*的基本性质也建立了作为终点的倒易（阵）点与（*HKL*）的一一对应关系：正点阵中每一组（*HKL*）对应着一个倒易点，该倒易点在倒易点阵中坐标（可称阵点指数）即为（*HKL*）；反之，一个阵点指数为*HKL*的倒易点对应正点阵中一组（*HKL*），（*HKL*）方位与晶面间距由该倒易点相应决定。

倒易点阵的建立： 若已知晶体点阵参数，由公式即可求得其相应倒易点阵参数，从而建立其倒易点阵。也可依据与（*HKL*）的对应关系，通过作图法建立倒易点阵。即在正点阵中取若干不同方位的（*HKL*），并据其作出对应的倒易点，各终点的阵列即为倒易点阵．

晶面与倒易结点的关系

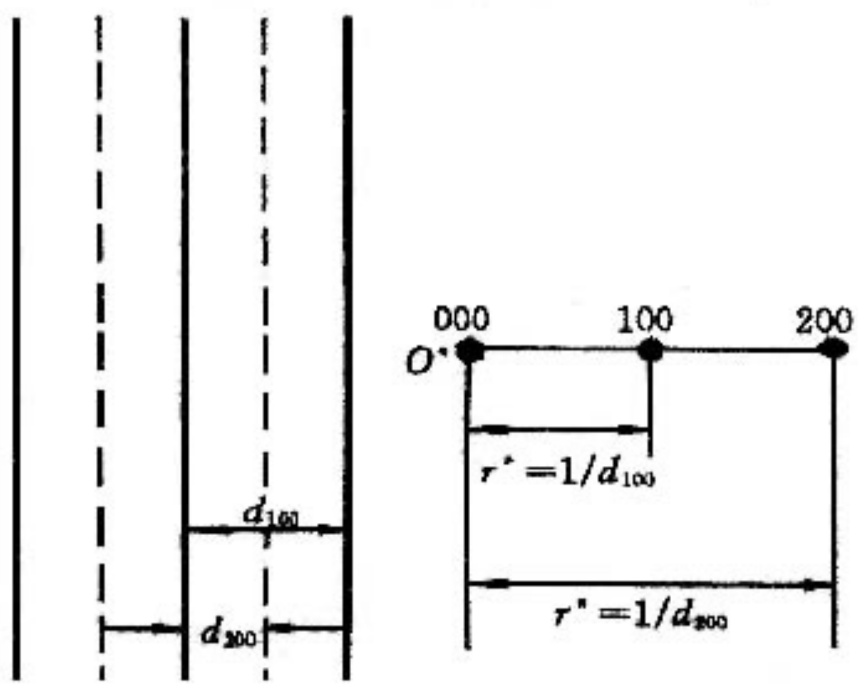


图　　　　晶面与倒易矢量（倒易点）的对应关系

晶面间距

晶面间距是指两个相邻的平行晶面间的垂直距离，通常用d$_{hkl}$或简写为d来表示。各晶系的面间距有不同的公式，如：

立方晶系

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

正方晶系

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

斜方晶系

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

六方晶系

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

布拉格定律的讨论—衍射方向和晶体结构的关系

从$2d\sin\theta=\lambda$看出，波长λ选定之后，衍射线束的方向（用θ表示）是晶面间距d的函数。如将立方、正方、斜方晶系的面间距公式代入布拉格公式，并进行平方后得：

- **立方晶系** $$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4a^2}\left(H^2+K^2+L^2\right)$$
- **正方晶系** $$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{H^2+K^2}{a^2}+\frac{L^2}{c^2}\right)$$
- **斜方晶系** $$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{H^2}{a^2}+\frac{K^2}{b^2}+\frac{L^2}{c^2}\right)$$

从上面三个公式可以看出，波长选定后，不同晶系或同一晶系而晶胞大小不同的晶体，其衍射线束的方向不相同。因此，研究衍射线束的方向，可以确定晶胞的形状大小。

另外，从上述三式还能看出，衍射线束的方向与原子在晶胞中的位置和原子种类无关，只有通过衍射线束强度的研究，才能解决这类问题。

布拉格方程的应用

布拉格方程是X射线衍射分布中最重要的基础公式，它形式简单，能够说明衍射的基本关系，所以应用非常广泛。从实验角度可归结为两方面的应用：

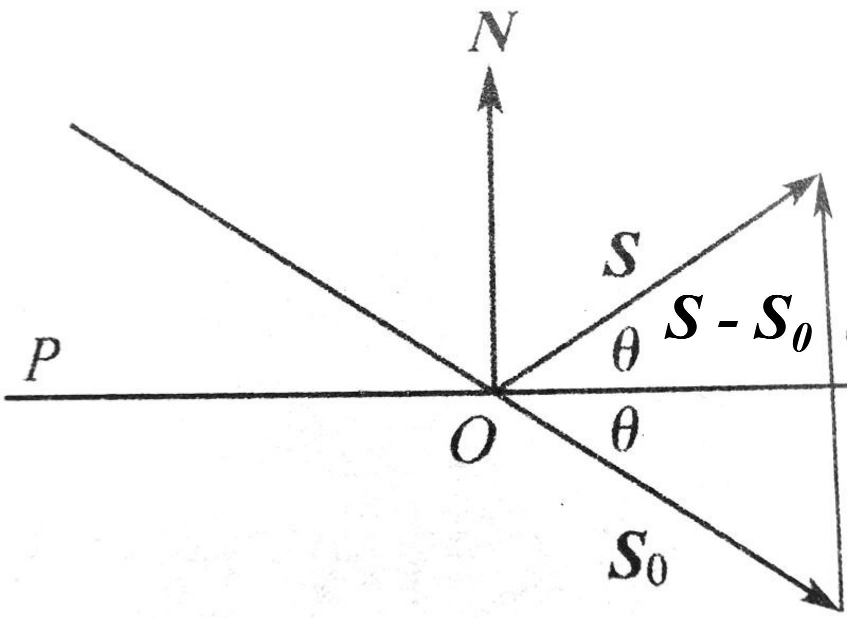
一方面是用**已知波长**的X射线去照射晶体，通过衍射角的测量求得晶体中各晶面的**面间距*d***，这就是结构分析—— **X射线衍射学**；

另一方面是用一种**已知面间距**的晶体来反射从试样发射出来的X射线，通过衍射角的测量求得**X射线的波长**，这就是**X射线光谱学**。该法除可进行光谱结构的研究外，从X射线的波长还可确定试样的组成元素。电子探针就是按这原理设计的。

矢量衍射方程

X射线照射晶体产生的衍射线束的方向，不仅可以用布拉格定律描述，在引入倒易点阵后，还能用衍射矢量方程描述。

在图中，P为原子面，N为它的法线。假如一束X射线被晶面反射，入射线方向的单位矢量为S_0，衍射线方向的单位矢量为S，则称$S - S_0$为衍射矢量。



矢量衍射方程

$$\left|\vec{S}-\vec{S}_0\right| = 2\sin\theta = \frac{\lambda}{d_{HKL}} \qquad \frac{\left|\vec{S}-\vec{S}_0\right|}{\lambda} = \frac{1}{d_{HKL}}$$

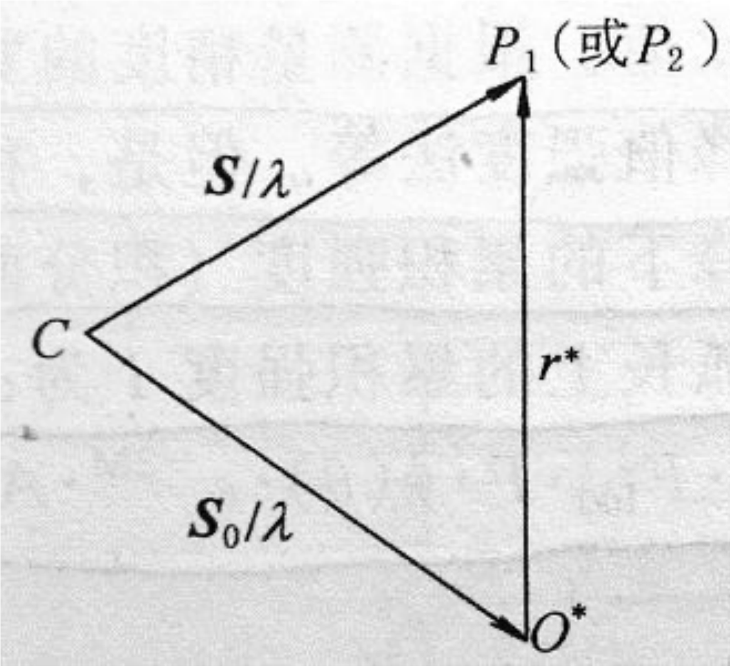
如前所述，衍射矢量$\left(\vec{S}-\vec{S}_0\right)\parallel\vec{N}$，即平行于倒易矢量。而上式的右端（面间距的倒数）就是倒易矢量的大小，因此，去掉左端的绝对值符号而用倒易矢量替换右端后有：

$$\frac{\vec{S}}{\lambda} - \frac{\vec{S}_0}{\lambda} = \vec{r}^* = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^*$$

衍射矢量实际上相当于倒易矢量。

厄瓦尔德图解

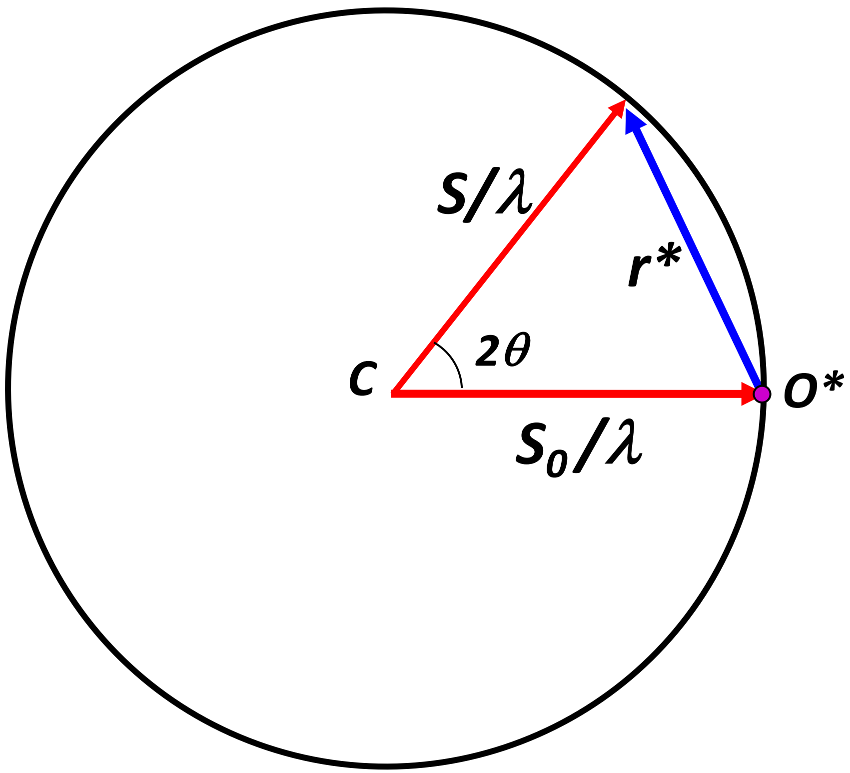
衍射矢量方程可以用**等腰矢量三角形**表达，它表示产生衍射时，入射线方向矢量S_0/λ, 衍射线方向矢量S/λ和倒易矢量r^*之间的几何关系。这种关系说明，要使（HKL）晶面发生反射，入射线必须沿一定方向入射， 以保证反射线方向的矢量S/λ端点恰好落在倒易矢量r^*的端点上，即S/λ的端点应落在HKL倒易点上。



厄瓦尔德图解

厄瓦尔德将等腰三角形置于圆中便构成了非常简单的衍射方程图解法。

以入射单位矢量S_0/λ起点C为中心（晶体所在位置），以$1/\lambda$为半径作一球面，使S_0/λ指向一点O^*，称为原点（倒易点阵原点）。该球称为反射球（厄瓦尔德球）

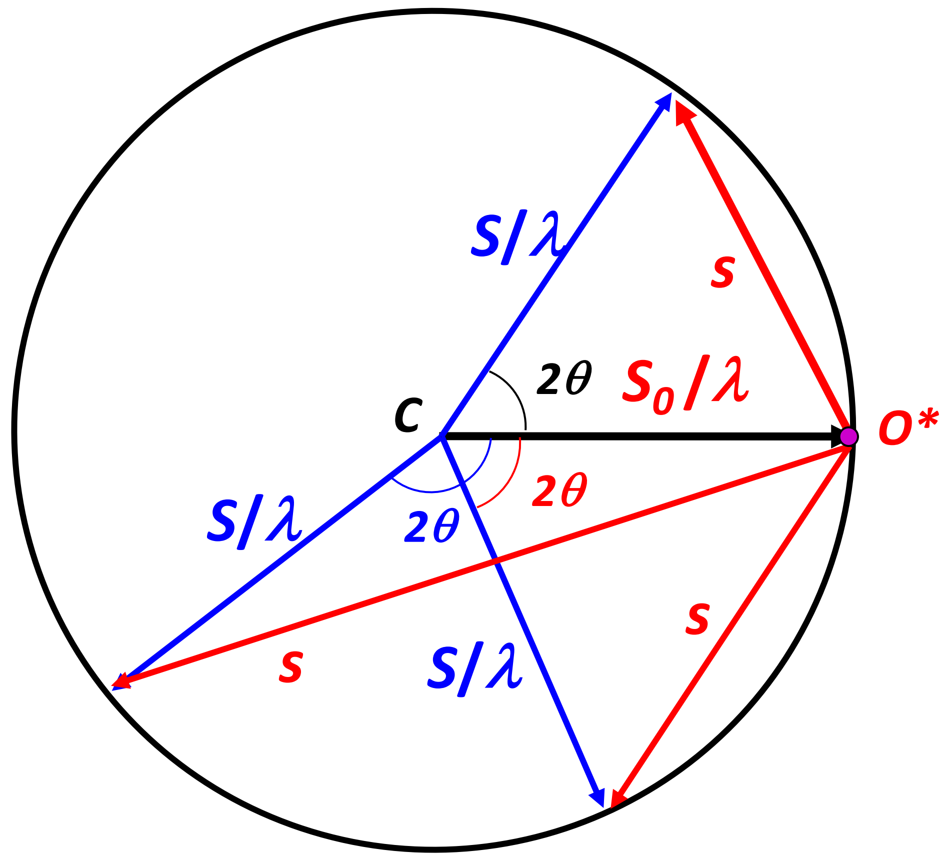


厄瓦尔德图解

厄瓦尔德球是三维的球而非平面圆。

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。

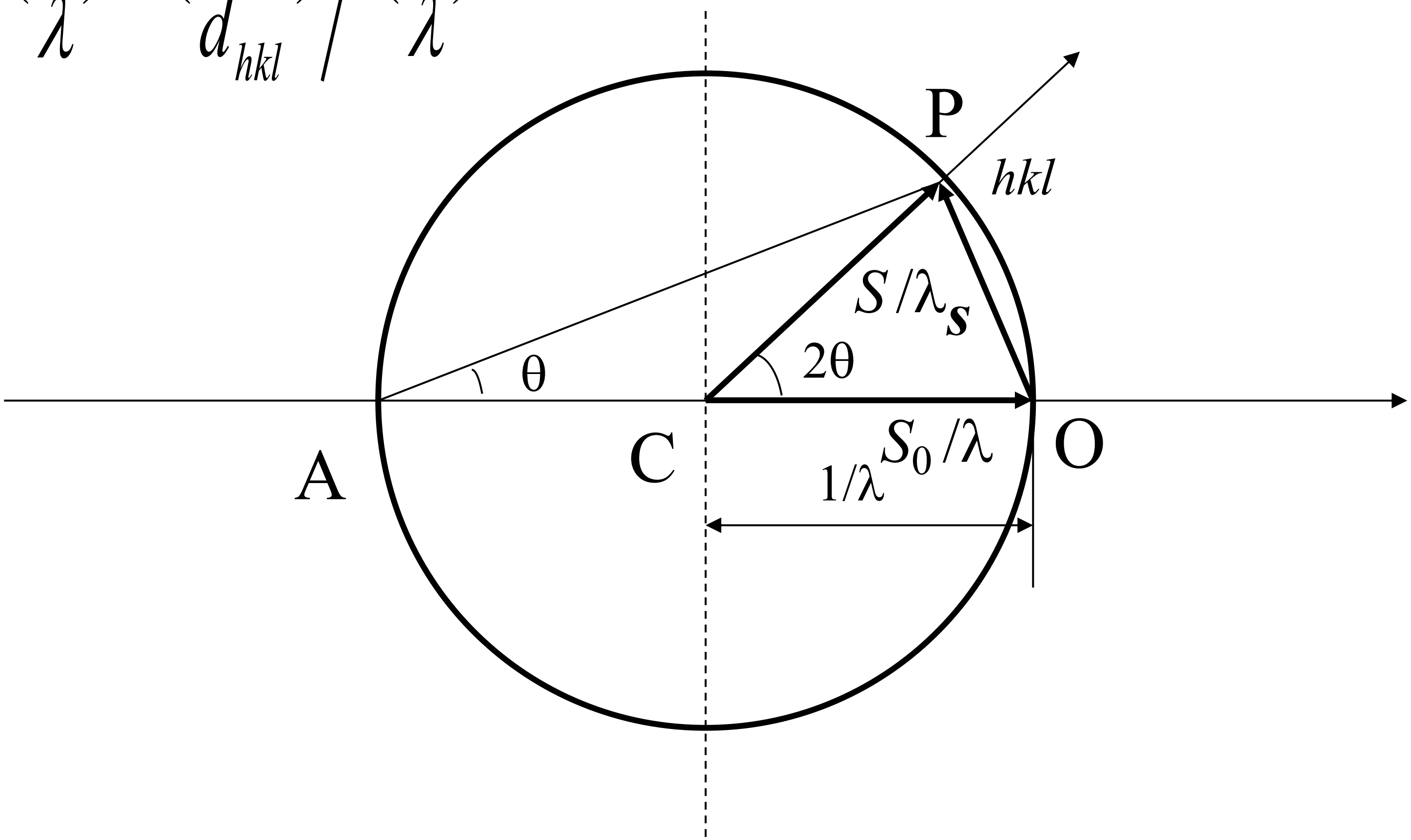
随**2*θ***的变化，散射单位矢量***S*/*λ***可扫过全部球面。



厄瓦尔德图解

球面上各点都符合布拉格方程，即都符合衍射条件

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



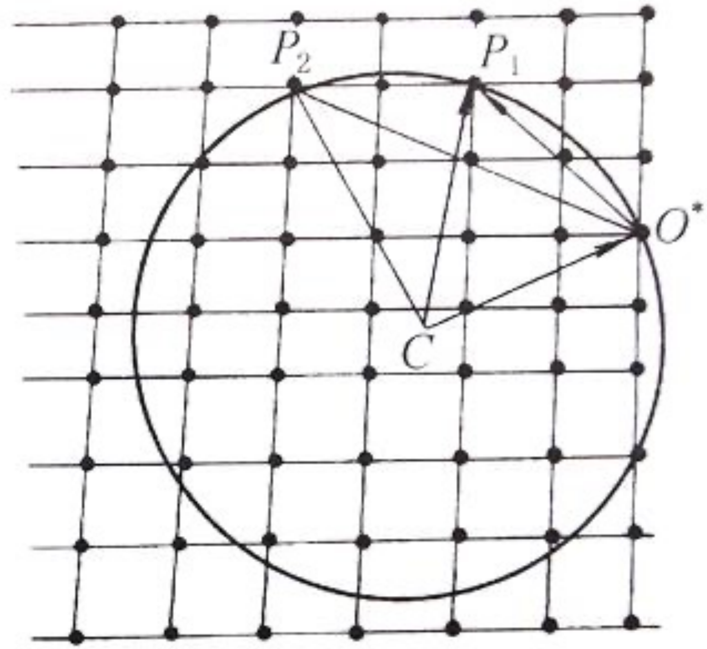
厄瓦尔德图解

1.以X射线入射点C点为圆点，以波长的倒数为半径做反射球；

2.以X射线射出球面的点作为倒易点阵的原点，引入倒易点阵；

3.则与反射球相交的倒易点所对应的晶面均可产生衍射；

4.反射球球心C与倒易点的连线即为衍射方向。



如果没有倒易点落在球面上，则无衍射发生。

为使衍射发生，常采用三种方法。