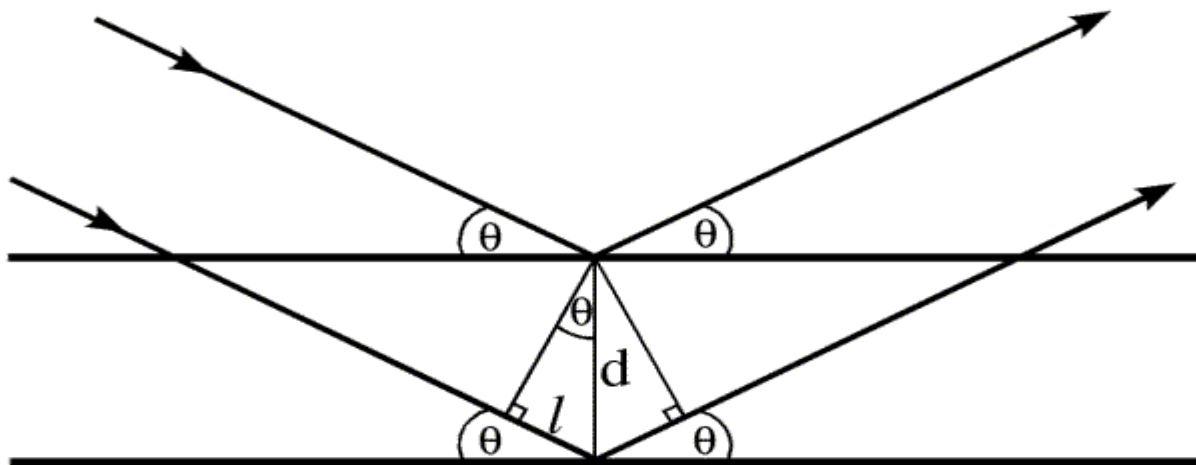


回顾

布拉格定律的推证

- 在x射线作用下晶体的散射线来自若干层原子面，各原子面的散射线之间要互相干涉。这里只讨论两相邻原子面的散射波的干涉。过M点分别向入射线和反射线作垂线，则MP之前和MQ之后两束射线的光程相同，它们的程差为 $PM_2 + QM_2 = 2d \sin \theta$ 。当光程差等于波长的整数倍时，相邻原子面散射波干涉加强，即干涉加强条件为：

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



1: 选择反射

- X射线在晶体中的衍射，实质上是晶体中各原子相干散射波之间互相干涉的结果。但因衍射线的方向恰好相当于原子面对入射线的反射，故可用布拉格定律代表反射规律来描述衍射线束的方向。
- x射线从原子面的反射和可见光的镜面反射不同，前者是有选择地反射，其选择条件为布拉格定律；而一束可见光以任意角度投射到镜面上时都可以产生反射，即反射不受条件限制。

2: 反射级数及衍射极限条件

- 由布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可知, $\sin\theta=n\lambda/2d$, 因 $\sin\theta<1$, 故 $n\lambda/2d <1$ 。
- 为使物理意义更清楚, 现考虑 $n=1$ (即1级反射) 的情况, 此时 $\lambda/2 < d$, 这就是能产生衍射的限制制条件。
- 它说明用波长为 λ 的x射线照射晶体时, 晶体中只有面间距 $d > \lambda/2$ 的晶面才能产生衍射。

3: 反射级数和干涉指数

- 为了方便，常将布拉格公式改写成。

$$2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin \theta = \lambda$$

- 如令 $d_{HKL} = \frac{d_{hkl}}{n}$ ，则 $2d_{HKL} \sin \theta = \lambda$
- n称为反射级数
- (hkl) 晶面的n级反射，可以看成由面间距为的 (HKL) 晶面的1级反射
- 干涉指数中有公约数，而晶面指数是互质的数；
- 干涉面 (HKL) 是为了简化布拉格公式而引入的反射面，不一定是晶体中的原子面。

4. 爱瓦尔德图解

$$\frac{k' - k}{\lambda} = g_{hkl}$$

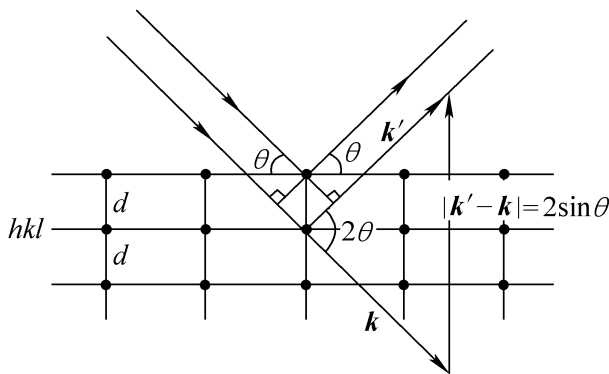


图2-9 入射矢量 k 与衍射矢量 k' 的关系

- ✘ 方程的物理意义：当衍射波矢量和入射波矢量之差为一个倒易矢量时，衍射就可产生。
- ✘ 衍射矢量方程、布拉格方程均是表示衍射方向条件的方程，只是反映的角度不同。
- ✘ 在爱瓦尔德球面上的倒易点才能产生衍射！

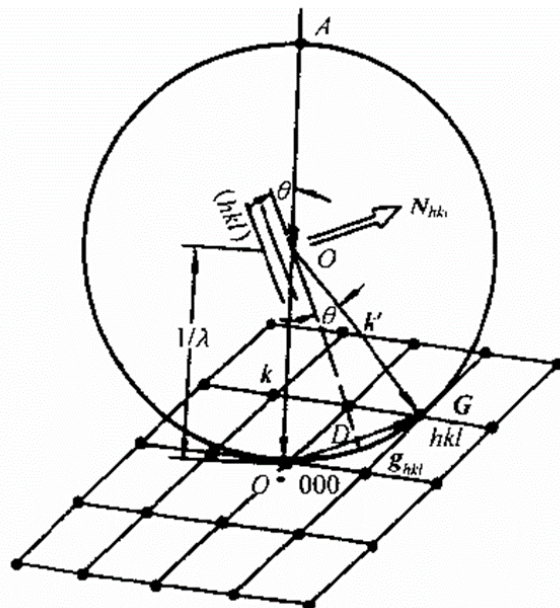


图 爱瓦尔德球作图法

5: 衍射线方向

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

- 立方系
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2)$$

- 从上面公式可以看出，波长选定后，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。

第三章 X射线衍射强度

本章主要内容

- ▶ 第一节 多晶体衍射图相的形成
- ▶ 第二节 单位晶胞对X射线的散射与结构因数
- ▶ 第三节 洛伦兹因数
- ▶ 第四节 影响衍射强度的其他因数
- ▶ 第五节 多晶体衍射的积分强度公式



X射线的强度

引言

晶体结构分析：主要把握两类信息。

第一类：衍射方向（即 θ 角）

由**布拉格方程**来描述。入射波 λ 一定时， θ 角取决于 d 。反映**晶胞大小**和**形状**。

第二类：衍射强度

结晶物质种类千差万别，不仅**晶格常数不同**，还与组成晶体的**原子种类**及**原子在晶胞中的位置**不同所造成的；

在衍射结果上表现：**衍射线的有、无或强度的大小**。

第一节 多晶体衍射图相的形成

以德拜-谢乐法为例，该法以单色X射线照射多晶试样，用条形底片记录。微晶体中满足布拉格方程的 d 晶面，在空间排列成以入射线为轴、 2θ 为顶角的圆锥面；衍射线构成顶角为 4θ 的圆锥面，见图3-1

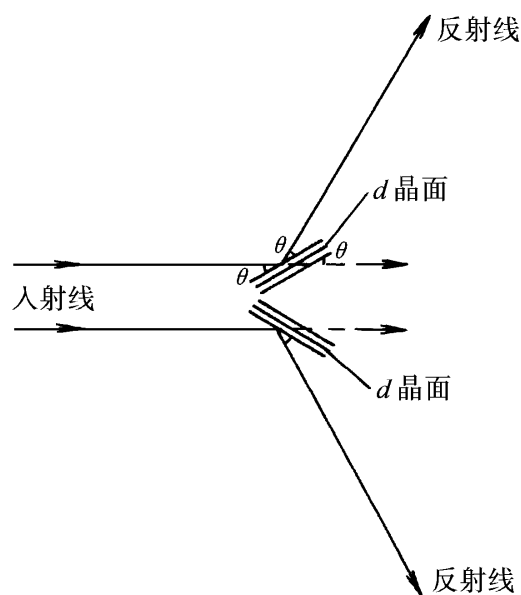


图3-1 d 晶面及其衍射线的分布

微晶中晶面间距 d 不同的晶面，产生的衍射圆锥的顶角 4θ 也不同， $4\theta < 180^\circ$ 时为反射圆锥， $4\theta > 180^\circ$ 时为背反射圆锥，记录的衍射花样见图3-2

衍射方向决定了衍射线的位置，而衍射强度决定了衍射线的亮暗程度

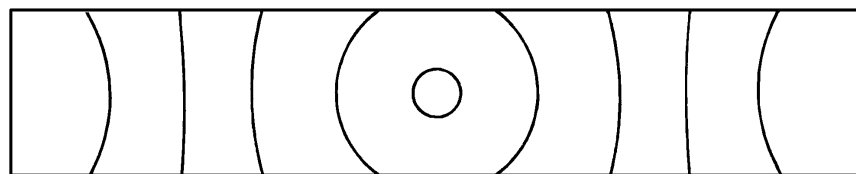
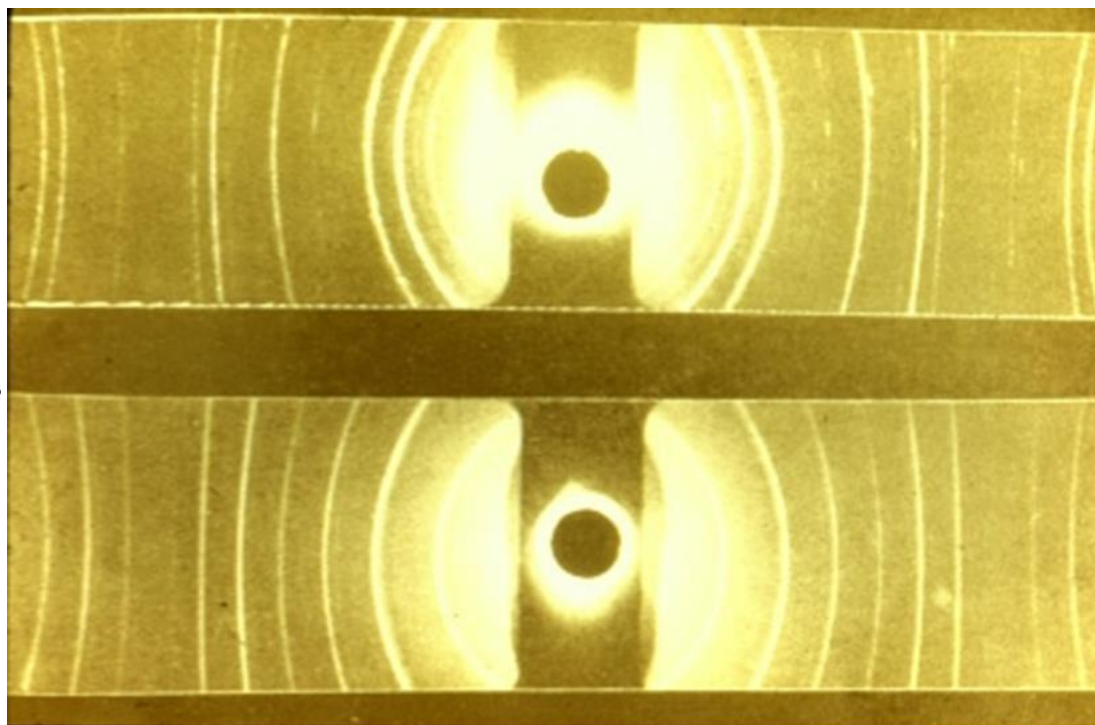
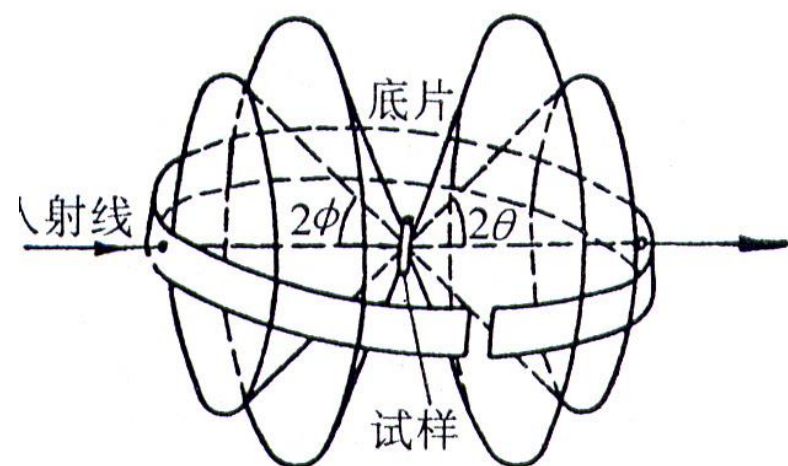


图3-2 德拜相示意图

在底片上所留的衍射花样：一对对的弧对。



德拜法所得衍射像，上半图是金，下半图是食盐

X射线衍射强度

布拉格方程：无法描述衍射强度问题。但许多衍射分析中如：**合金定性、定量分析、固溶体点阵有序化、点阵畸变**等信息，均与**衍射强度**有关。

X射线衍射强度：

衍射仪法：衍射峰高低（或衍射线包围的面积）；

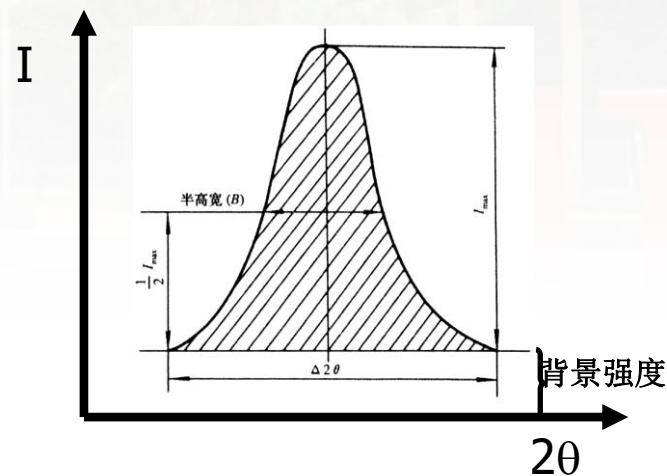
照相机法：底片的黑度。



LiF, $d=2.5\text{cm}$, 35kV & 1mA

仪器信息网
www.instrument.com.cn

3 cm

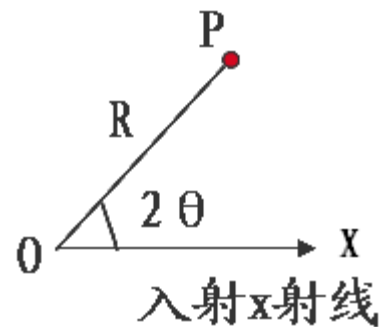


第二节 单位晶胞对X射线的散射与结构因数

一个电子对X射线的散射

一束X射线沿OX方向传播，碰到O点电子发生散射，那么距O点距离 $OP = R$ 、OX与OP夹角 2θ 角的P点的散射强度为：

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



衍射强度与 2θ 有关。

原子核(其质量 m 较电子质量大得多)对x射线的散射与电子相比可以忽略不计。

一个原子对X射线的散射

- 一个电子对X射线散射后空间某点强度可用 I_e 表示，那么一个原子对X射线散射后该点的强度：

$$I_a = f^2 \cdot I_e$$

这里引入了 f ——原子散射因子

推导过程：

一个原子包含Z个电子，那么可看成Z个电子散射的叠加。

(1) 若不存在电子电子散射位相差：

$$I_a = (Z \cdot A_e)^2 = Z^2 \cdot I_e$$

其中 A_e 为一个电子散射的振幅。

实际上，存在位相差，引入原子散射因子：

即 $\underline{A_a} = f \underline{A_e}$ 。其中 f 与 θ 有关、与 λ 有关。

$$\text{散射强度: } I_a = A_a^2 = f^2 \cdot I_e$$

(f 总是小于 Z)

$$f = \frac{A_a}{A_e}$$

所以**原子散射因子**就是一个原子的散射振幅与一个电子的散射振幅之比。

第二节 单位晶胞对X射线的散射与结构因数

- 简单点阵只有一种原子组成，每个单胞中只有一个原子，其位于单胞的顶角上，所以简单点阵单胞的散射强度相当于一个原子的散射强度
- 复杂点阵单胞中含有 n 个相同或不同种类的原子，它们除占据单胞的顶角外，还可能位于体心、面心或底心位置，所以复杂点阵单胞的散射波振幅为单胞中所有原子散射波的合成振幅
- 由于衍射线的相互干涉，某些方向的强度将会有所加强，某些方向的强度将会减弱甚至消失，习惯上将这种现象称为系统消光

一个单胞对X射线的散射

***讨论对象及主要结论：**

$$I = F_{HKL}^2 \cdot I_e$$

这里引入了 F_{HKL} — 结构因子

***推导过程**

***结构因子 F_{HKL} 的讨论**

一、推导过程：

假设该晶胞由 n 个原子组成，各原子的散射因子为： f_1 、 f_2 、 $f_3 \dots f_n$ ；

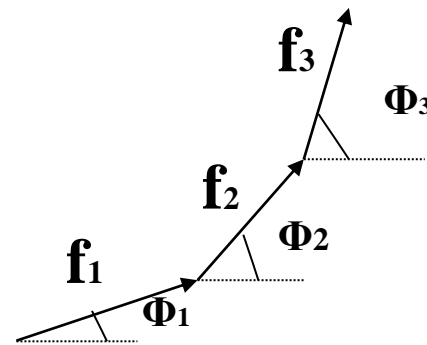
那么散射振幅为： $f_1 A_e$ 、 $f_2 A_e$ 、 $f_3 A_e \dots f_n A_e$ ；

各原子与原点 O 的原子之间的散射波光程差为：

Φ_1 、 Φ_2 、 $\Phi_3 \dots \Phi_n$ ；

则该晶胞的散射振幅为这n个原子叠加：

$$A_b = A_e \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{i \cdot \phi_j}$$



$$F_{HKL} = \frac{A_b}{A_e} = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{i \cdot \phi_j}$$

可知晶胞中 (H K L) 衍射面的衍射强度

$$I_b = \left| F_{HKL} \right|^2 \cdot I_e$$

第二节 单位晶胞对X射线的散射与结构因数

一、结构因数公式的推导

如图3-3，取单胞顶点 O 为坐标原点，单胞中第 j 个原子 A 的位置矢量为，

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$$

式中， \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 是点阵的基本矢量； x_j 、 y_j 、 z_j 为 A 原子的坐标。 A 原子和 O 原子散射波的光程差为，

$$\delta_j = \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{k}' - \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{k} = \mathbf{r}_j \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k})$$

相应的位相差为，

$$\phi_j = 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)$$

单胞中所有原子散射波振幅的合成就是单胞的散射波振幅 A_b ，

$$A_b = A_e \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j}$$

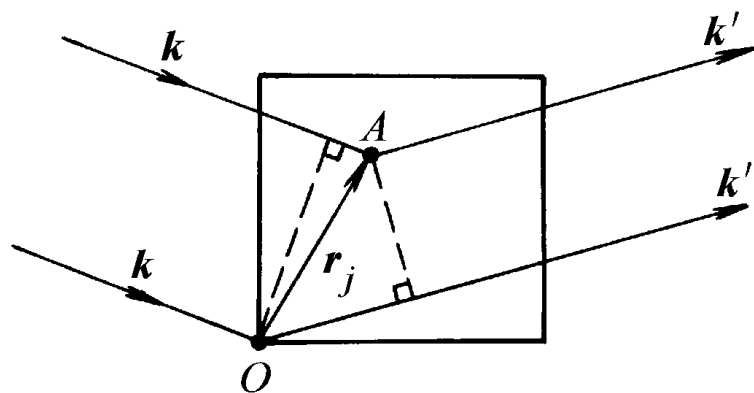


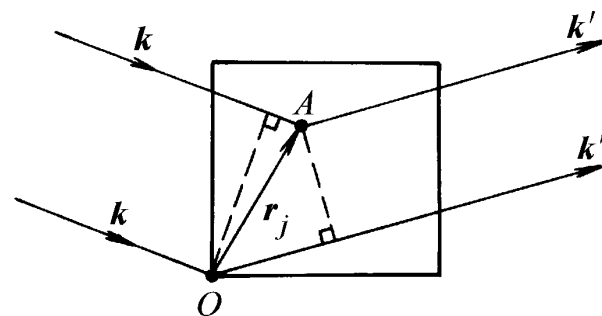
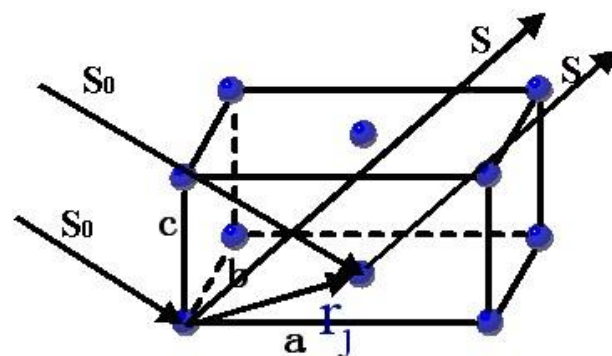
图3-3 单胞中两原子的相干散射

结构因数 (2)

- 4、可证，hkl晶面上的原子(坐标为uvw)与原点处原子(000)经hkl晶面反射后的位相差 ϕ ，可用下式表示：

$$\phi = 2\pi(hu + kv + lw)$$

这一公式对任何晶系都是适用的。



单胞内两原子的相干散射 |

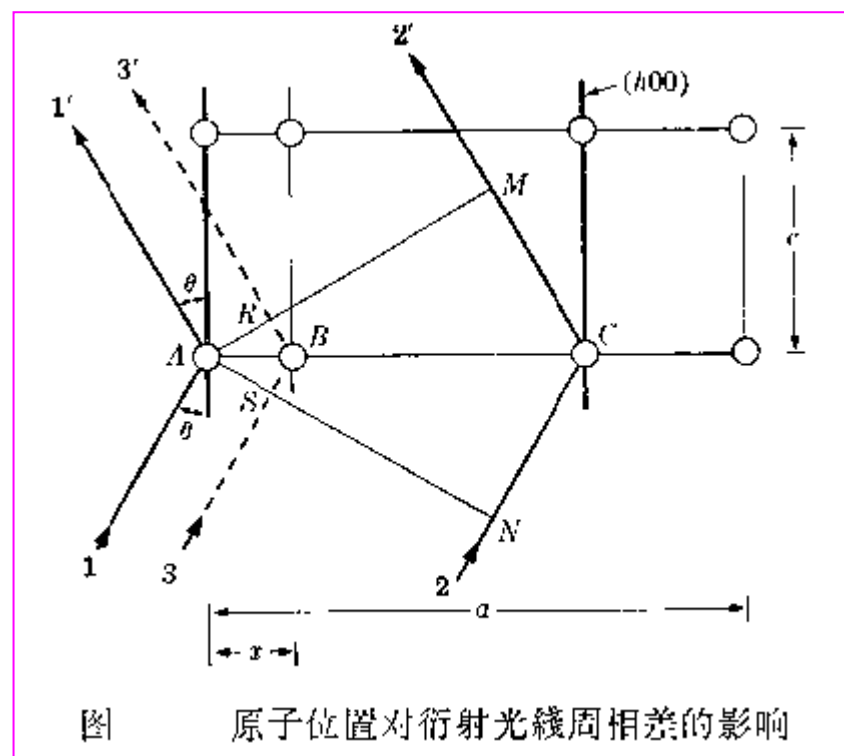
位相差公式证明

- 取原子A作为原点，衍射面 (h00)，光线2'与1'之间的光程差为：

$$\delta_{2'1'} = MCN = 2d_{h00} \sin \theta = \lambda$$

$$d_{h00} = AC = \frac{a}{h}$$

$$\delta_{3'1'} = RBS = \frac{AB}{AC}(\lambda) = \frac{x}{a/h}(\lambda)$$



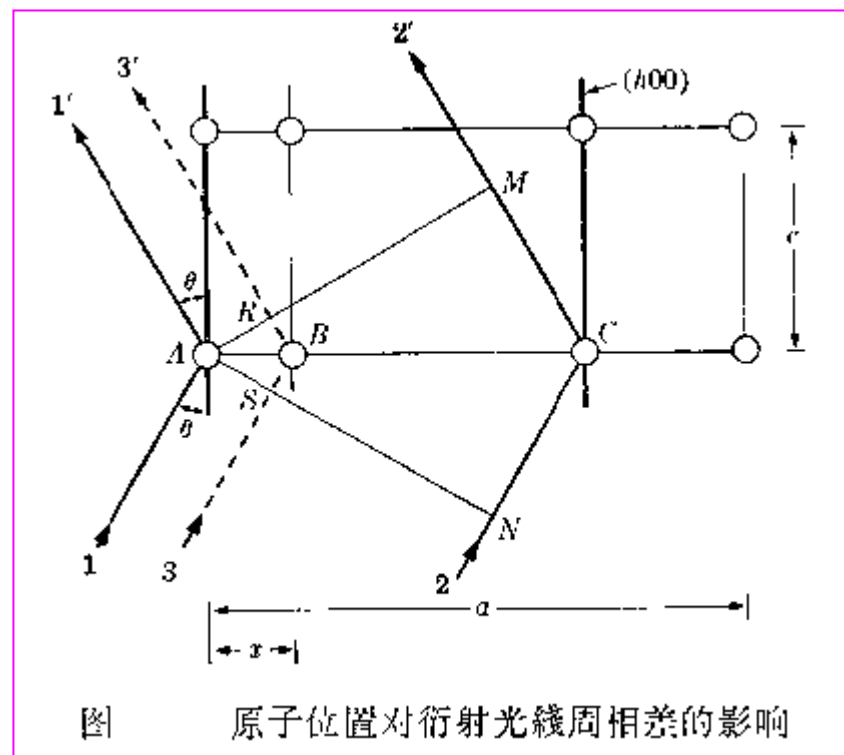
位相差公式证明

周相差既可用波长来表示，也可用角度来表示；即两根线的光程差为一个整波长时，即称其周相差为360度。或 2π 弧度。倘若光程差为 δ ，则以弧度为单位的周相差应为：

$$\phi = \frac{\delta}{\lambda}(2\pi), \quad \phi_{311'} = \frac{\delta_{311'}}{\lambda}(2\pi) = \frac{2\pi h x}{a}$$

当原子B的位置系用分数坐标 $u = \frac{x}{a}$ 标明时，则该周相差即成为

$$\phi_{311'} = 2\pi h u$$



位相差公式证明

- 这种推理可推广到三维空间中，原子的坐标 (xyz) ，其分数坐标 $(x/a, y/b, z/c)$ ，相应等于 (uvw) ，对于原子B和位于原点A散射波的周相差，对于 (hkl) 反射来说，其周相差为

$$\phi = 2\pi(hu + kv + lw)$$

位相差公式证明

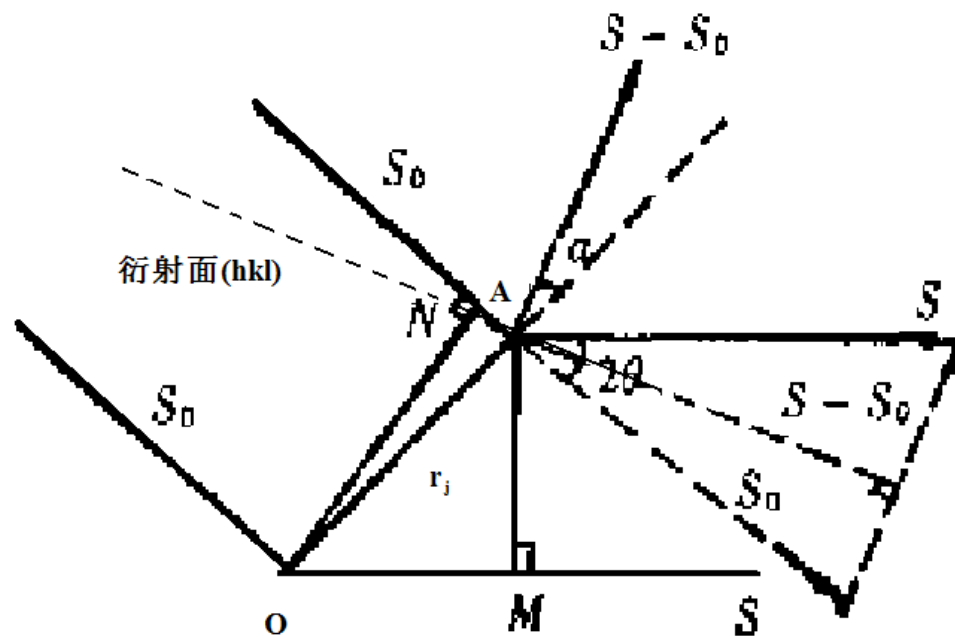
$$O\vec{A} = u_j\vec{a} + v_j\vec{b} + w_j\vec{c}$$

A点与O点散射的波程差：

$$\delta_j = r_j \cdot S - r_j \cdot S_0 = r_j \cdot (S - S_0)$$

$$\text{位相差: } \phi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \delta_j = 2\pi r_j \cdot \frac{S - S_0}{\lambda}$$

S_0, S 分别表示入射方向和衍射方向的单位矢量，则矢量 $(S - S_0)$ 必垂直于衍射晶面(hkl)，也就是平行于衍射面的法线。



位相差公式证明

$(S - S_0) = cH_{hkl}$, c 为常数,

H 为衍射面(hkl)法线的单位矢量

将上式两边取绝对值

$$|S - S_0| = 2 \sin \theta$$

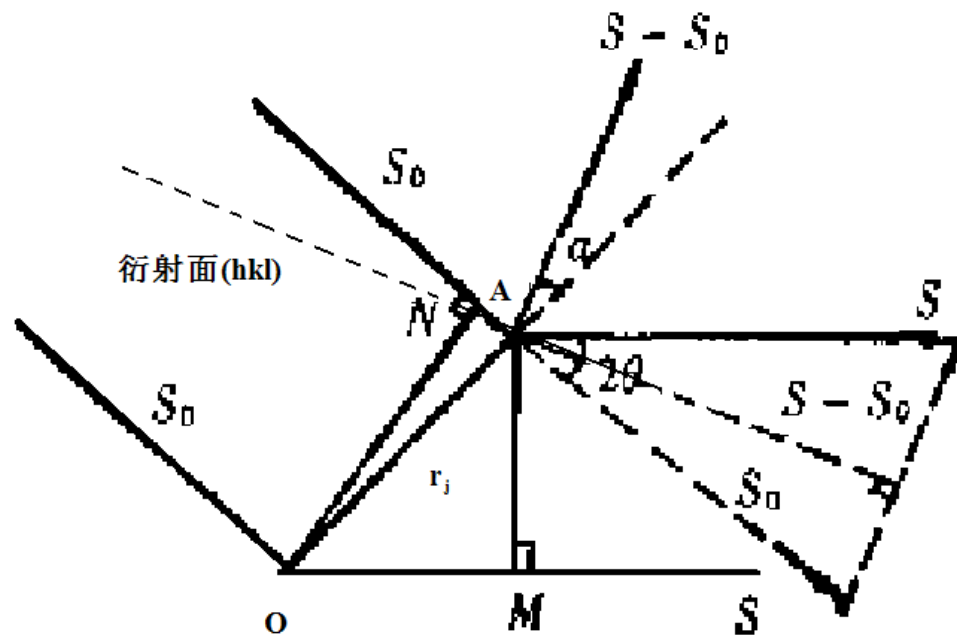
$$|cH_{hkl}| = c / d_{hkl}$$

所以, $c = 2d_{hkl} \sin \theta$

根据布拉格方程 $c = \lambda$

回代上面表达式

$$\frac{(S - S_0)}{\lambda} = H_{hkl} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$$



$$\begin{aligned} \text{位相差: } \phi_j &= \frac{2\pi}{\lambda} \delta_j = 2\pi r_j \cdot \frac{S - S_0}{\lambda} \\ &= 2\pi(hu + kv + lw) \end{aligned}$$

第二节 单位晶胞对X射线的散射与结构因数

一、结构因数公式的推导

引入一个反映单胞散射能力的参数——结构振幅 F_{HKL} ，即

$$F_{HKL} = A_b / A_e = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j} \quad (3-1)$$

将复数展开成三角函数形式，

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^n f_j [\cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) + i \sin(Hx_j + Ky_j + Lz_j)] \quad (3-2)$$

X射线的强度 I_{HKL} 与结构振幅的平方 $|F_{HKL}|^2$ 成正比，即

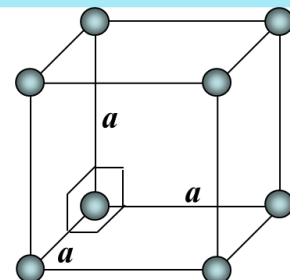
$$\begin{aligned} |F_{HKL}|^2 = F_{HKL} F_{HKL}^* &= \left[\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 \\ &+ \left[\sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 \end{aligned} \quad (3-3)$$

$|F_{HKL}|^2$ 称结构因数，表征了单胞的衍射强度，反映了晶胞内原子种类（原子散射因数 f ）、原子个数 n 、原子位置（ u 、 v 、 w ）对（ hkl ）晶面衍射方向上衍射强度的影响。

第二节 单位晶胞对X射线的散射与结构因数

二、几种点阵结构因数计算

1. 简单点阵



单胞中只有1个原子，其坐标为 $(0,0,0)$ ，原子散射因数为 f ，则有

$$|F_{HKL}|^2 = [f \cos 2\pi(0)]^2 + [f \sin 2\pi(0)]^2 = f^2$$

简单点阵的结构因数与 HKL 无关，即 HKL 为任意整数，均能产生衍射，如 (100) 、 (110) 、 (111) 、 (200) 、 (210) ...

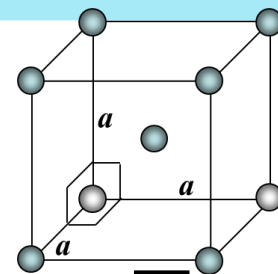
令 $N_i = H_i^2 + K_i^2 + L_i^2$ ，则简单点阵能够产生衍射的干涉面指数 (HKL) 平方和之比为，

$$N_1 : N_2 : N_3 : N_4 : N_5 \cdots = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 \cdots$$

第二节 单位晶胞对X射线的散射与结构因数

二、几种点阵结构因数计算

2. 体心点阵



单胞中有2个原子，坐标分别为 $(0,0,0)$ 和 $(1/2,1/2,1/2)$ ，原子散射因数均为 f

$$\begin{aligned}|F_{HKL}|^2 &= [f \cos 2\pi(0) + f \cos 2\pi(H+K+L)/2]^2 + \\ &\quad [f \sin 2\pi(0) + f \sin 2\pi(H+K+L)/2]^2 \\ &= f^2 [1 + \cos \pi(H+K+L)]^2\end{aligned}$$

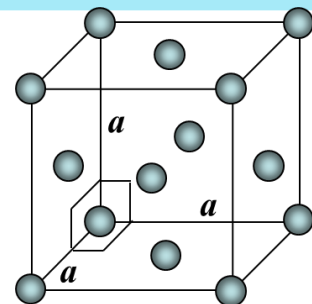
- 1) 当 $H+K+L$ =奇数时， $|F_{HKL}|^2 = 0$ ，衍射强度为零，如 (100) 、 (111) 、 (210) 、 (300) 、 (311) ...
- 2) 当 $H+K+L$ =偶数时， $|F_{HKL}|^2 = 4f^2$ ，晶面能产生衍射，如 (110) 、 (200) 、 (211) 、 (220) 、 (310) ...，这些干涉面指数 (HKL) 平方和之比为，

$$N_1 : N_2 : N_3 : N_4 : N_5 \cdots = 2 : 4 : 6 : 8 : 10 \cdots$$

第二节 单位晶胞对X射线的散射与结构因数

二、几种点阵结构因数计算

3. 面心点阵



单胞中有4个原子，坐标分别为 $(0,0,0)$ 、 $(0,1/2,1/2)$ 、 $(1/2, 0,1/2)$ 、 $(1/2,1/2, 0)$ ，原子散射因数均为 f

$$|F_{HKL}|^2 = f^2 [1 + \cos\pi(K+L) + \cos\pi(H+K) + \cos\pi(H+L)]^2$$

1)当 H,K,L 为奇偶混合时， $|F_{HKL}|^2 = 0$ ，衍射强度为零，如 (100) 、 (110) 、 (210) 、 (211) 、 (300) ...

2)当 H,K,L 为全奇或全偶数时， $|F_{HKL}|^2 = 16f^2$ ，能产生衍射，如 (111) 、 (200) 、 (220) 、 (311) 、 (222) ...，这些干涉面指数 (HKL) 平方和之比为，

$$N_1 : N_2 : N_3 : N_4 : N_5 \cdots = 3 : 4 : 8 : 11 : 12 \cdots$$

三点阵晶体衍射线分布

- 能够出现衍射的晶面指数平方和之比是：

- 1、简单点阵：

$$m_1:m_2:m_3:m_4:m_5... = 1:2:3:4:5:6:8:9...$$

- 2、体心点阵

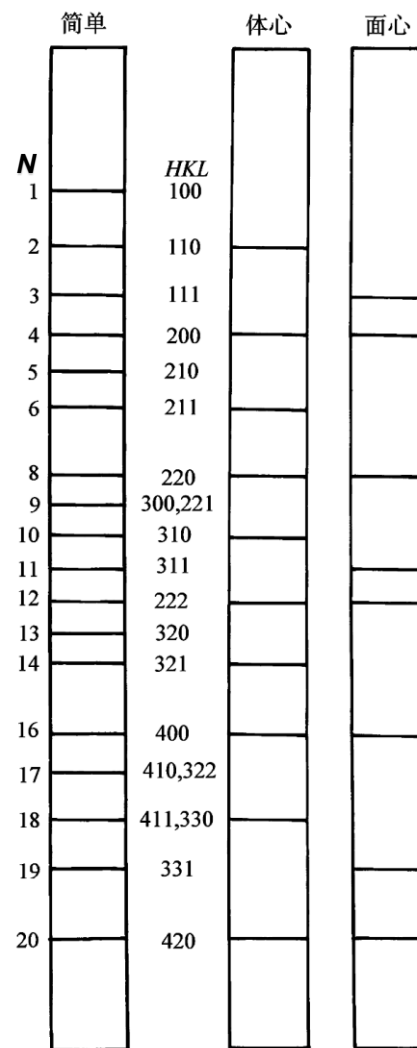
$$\begin{aligned} m_1:m_2:m_3:m_4:m_5... &= \\ 2:4:6:8:10:12:14:16... &= \\ &= 1:2:3:4:5:6:7:8... \end{aligned}$$

- 3、面心点阵

$$\begin{aligned} m_1:m_2:m_3:m_4:m_5... &= 3:4:8:11:12:16:19... \\ &= 1:1.33:2.67:3.67:4:5.33... \end{aligned}$$

- 其中： $m=H^2+K^2+L^2$

- 右图为三种点阵的晶体经系统消光后的衍射线分布状况。



三种点阵衍射线的分布

- 由此可见：
- 1、产生衍射充分条件：**满足布拉格方程，且满足 $F_{HKL} \neq 0$ 。**

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

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)}$$

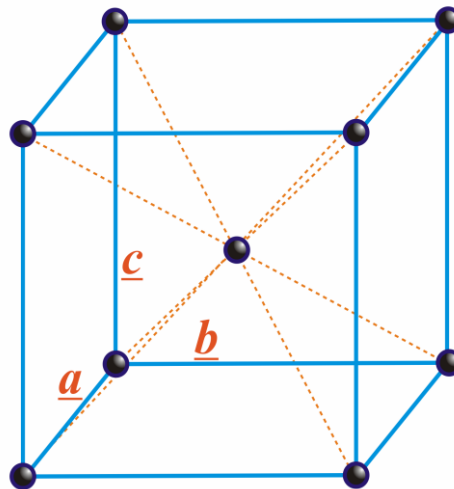
- 2、若 **$F_{HKL} = 0$** ，则使衍射线消失，此现象称为**消光**。

	简单	体心	面心
N		HKL	
1		100	
2		110	
3		111	
4		200	
5		210	
6		211	
8		220	
9		300, 221	
10		310	
11		311	
12		222	
13		320	
14		321	
16		400	
17		410, 322	
18		411, 330	
19		331	
20		420	

三种点阵衍射线的分布

值得注意

- **1、结构因数：**只与原子种类及在单胞中位置有关，而与晶胞的形状和大小无关。
- **体心点阵：**无论它是立方、正方或斜方晶系，其消光规律均相同。

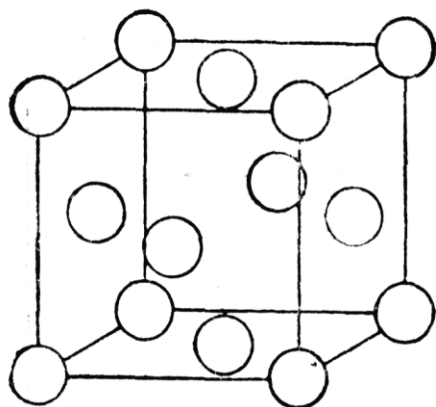


体心立方

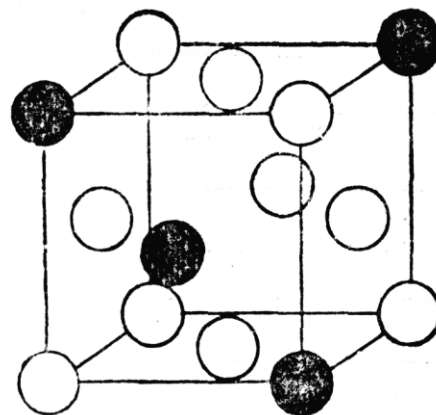
值得注意

- 2、异种原子组成的物质：

化合物：结构因数 F 计算大体相同，但因各原子散射因子 f 不同，其消光规律和反射线强度都发生变化。



○ Cu



○ Cu ● Ni

二、几种点阵的结构因数计算

4. 异类原子组成的物质

由异类原子组成的物质，如化合物AB属于简单点阵，A和B原子分别占据单胞顶角和中心，两种原子各自组成简单点阵，其结构因数 $|F_{HKL}|^2$ 为

$$\text{当 } H+K+L=\text{奇数时, } |F_{HKL}|^2 = (f_A - f_B)^2$$

$$\text{当 } H+K+L=\text{偶数时, } |F_{HKL}|^2 = (f_A + f_B)^2$$

对于化合物CuBe，因Cu和Be的原子序数差别较大，衍射线分布与简单点阵基本相同，只是某些衍射线强度较低

而与CuBe结构相同的CuZn，但因Cu和Zn的原子序数相邻， f_{Cu} 和 f_{Zn} 极为接近，而使其衍射线分布与体心点阵相同

第二节 单位晶胞对X射线的散射与结构因数

二、几种点阵的结构因数计算

5. 有序固溶体

某些固溶体发生有序化转变后，不同原子将占据单胞中特定位置，将导致衍射线分布随之改变

如 AuCu_3 为无序固溶体时，消光规律遵循面心点阵；而在有序状态下，Au原子占据顶角，Cu原子占据面心，结果为

当 H, K, L 为异性数时， $|F_{HKL}|^2 = (f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}})^2 \neq 0$

当 H, K, L 为同性数时， $|F_{HKL}|^2 = (f_{\text{Au}} + 3f_{\text{Cu}})^2$

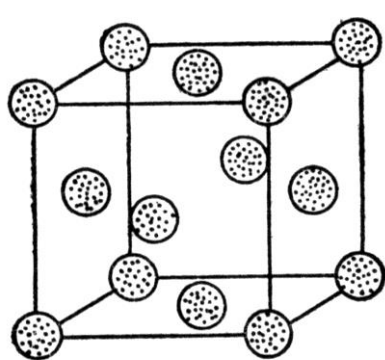
固溶体出现有序化后，使无序固溶体因消光而失去的衍射线重新出现



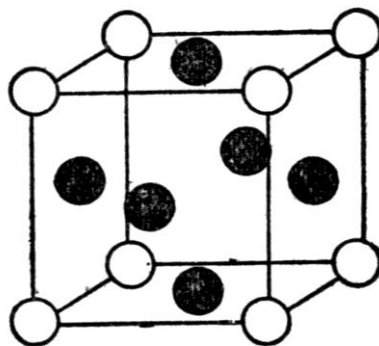
值得注意

3、超点阵谱线

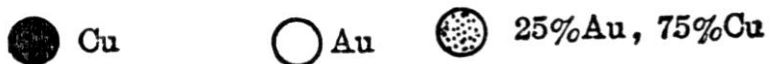
若合金中某衍射线原不存在，经热处理形成长程有序后出现了，即**超点阵谱线**。原因：**晶胞内原子的规律排布使 F 发生变化引起的。**



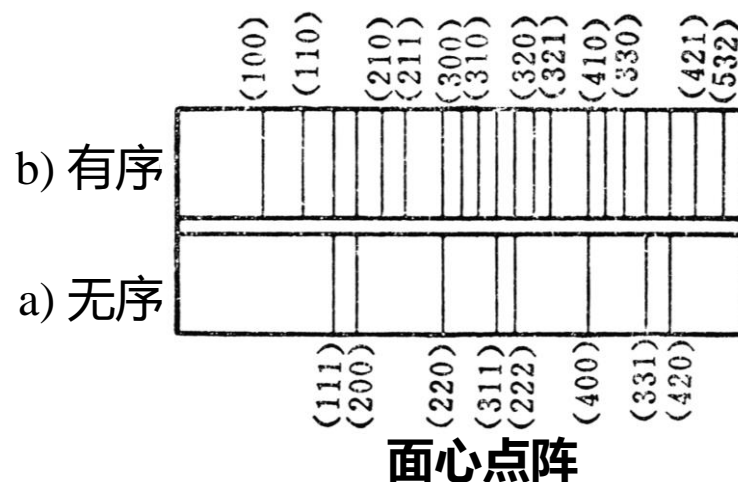
a)



b)



a) 无序的固溶体； b) Cu_3Au I 超结构



多晶体的衍射强度

- 在粉末法中，影响X射线强度的因数有如下五项：
- 1、**结构因数**；
- 2、**角因数**(包括极化因子与洛伦兹因子)；
- 3、**多重性因数**；
- 4、**吸收因数**；
- 5、**温度因数**。

$$I_e = \frac{I_0}{R^2} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^2}{mc} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} = \frac{I_0}{R^2} f_e^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

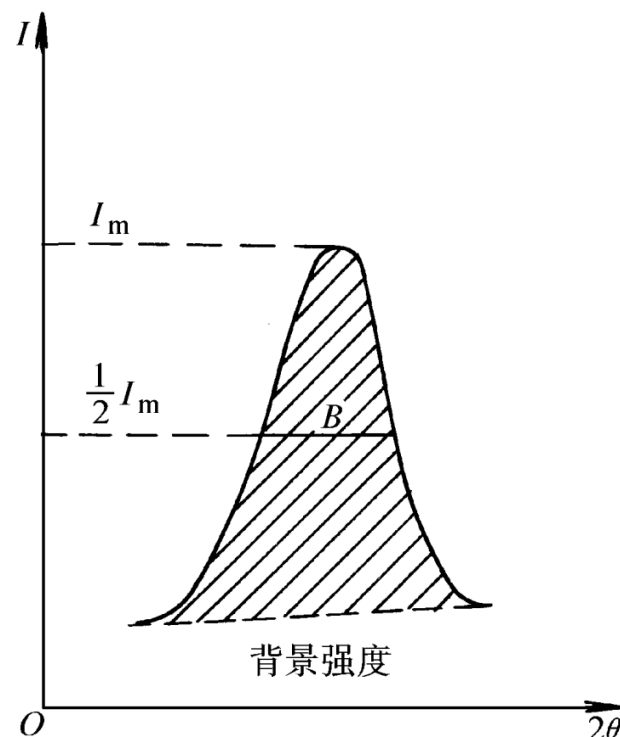
$(1 + \cos^2 2\theta)/2$ 称偏振因数，又称为极化因子

洛伦兹因子 (1)

理想晶体的衍射线宽：极大数目晶胞的晶体,主峰会变得很高很窄,几乎成了一条线.

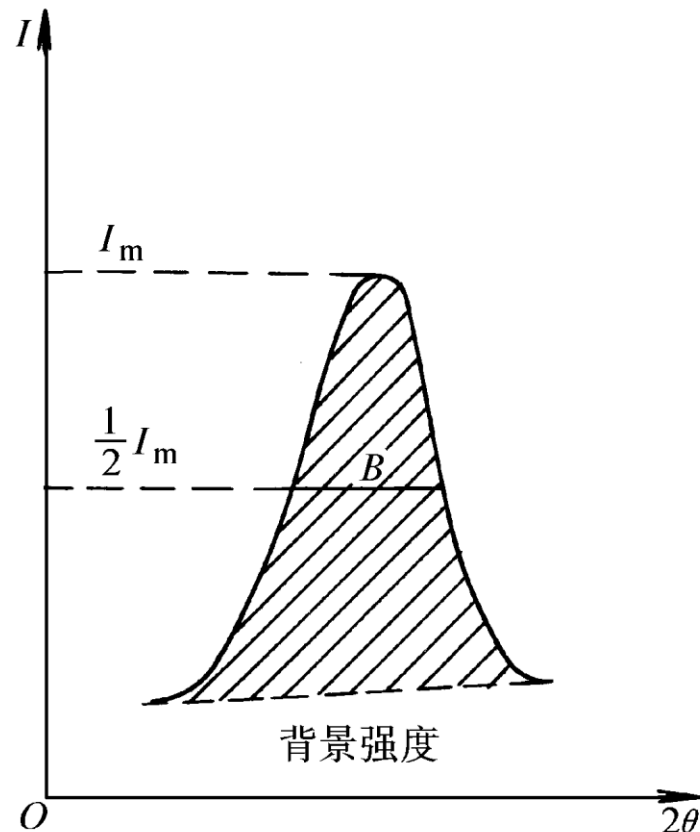
衍射强度：在布拉格角 (θ_B) 强度最大，但由于

- 1) 实际晶体非完整性；
- 2) 入射线并非绝对平行，而有一定发散角。
- 3) 入射线波长也非绝对单一性；
- 造成在**偏离一定角度 ($\Delta\theta$)** 时，**强度也不为0**，故**衍射峰成一定宽度的波峰**。



二、洛伦兹因数（2）

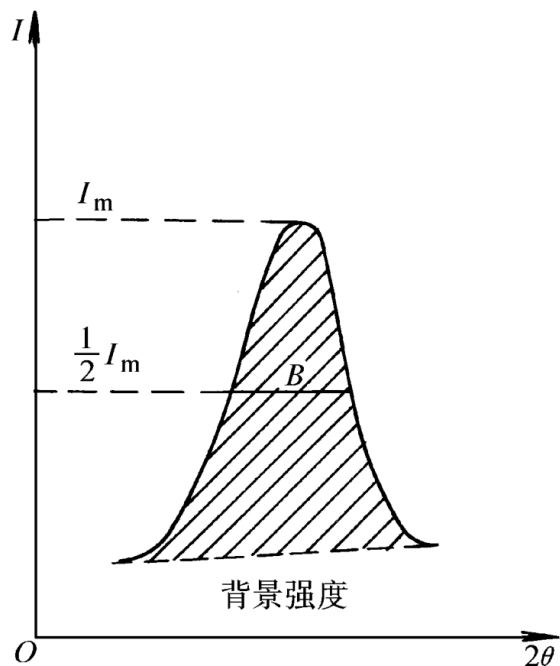
- **衍射积分强度**：衍射强度测量时，不仅**布拉格角 (θ_B)** 位置，也应在 **($\theta_B \pm \Delta\theta$) 左右** 记录下衍射线全部能量，即为衍射强度分布曲线下所包络的面积，即**积分强度**。
- 这种**积分强度**的大小一方面与非理想实验条件有关，还与X射线的**入射角度**、参与衍射的**晶粒数**和**衍射角度的大小**等有关。



第三节 洛伦兹因数

一、衍射的积分强度

如图3-5所示，衍射积分强度是分布曲线(衍射峰)在扣除背底后所围成的面积，称为衍射积分强度



衍射积分强度近似等于 $I_m B$ ， I_m 为顶峰强度， B 为 $I_m/2$ 处的衍射峰宽度(称半高宽)

I_m 和 $1/\sin\theta$ 成比例， B 和 $1/\cos\theta$ 成比例，故衍射积分强度与 $1/(\sin\theta \cos\theta)$ (即 $1/\sin 2\theta$)成比例

图3-5 衍射的积分强度

晶粒大小的影响

- 实际的单晶体和实际测量条件必存在下列两种情况：
- ① 实际晶体是不完整的，它由许多方位相差很小（小于 1° ）的亚晶块所组成，且亚晶块尺度并非足够大；
- ② 入射线束有一定的发散度，并非严格单色、也不严格平行。

在处理衍射线强度时，需给出更切合实际的晶体结构模型——晶体的**嵌镶块结构**。

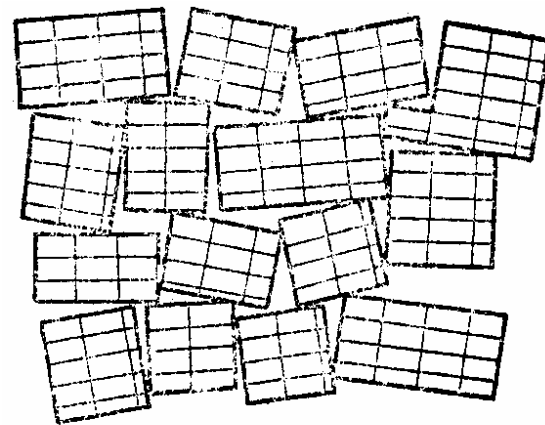


图 具有亚晶结构的实际晶粒

- 具有亚晶结构的实际晶体的衍射强度，除布拉格角位置出现峰值外，在偏离布拉格角一个范围内也有一定的衍射强度。
- 取向合适的晶粒内，各个亚晶块的(HKL)晶面产生衍射的总能量，就是单晶体的积分强度。

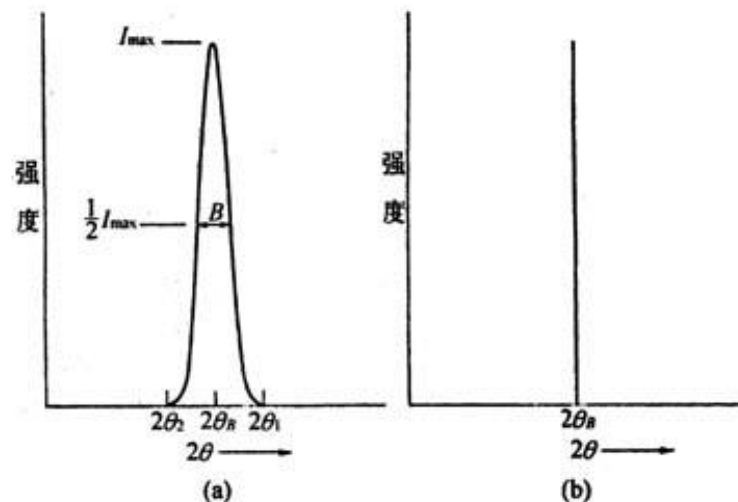


图 实际晶体的衍射强度曲线(a)和理想状态下衍射强度曲线(b)的比较

亚晶块的积分强度近似为：

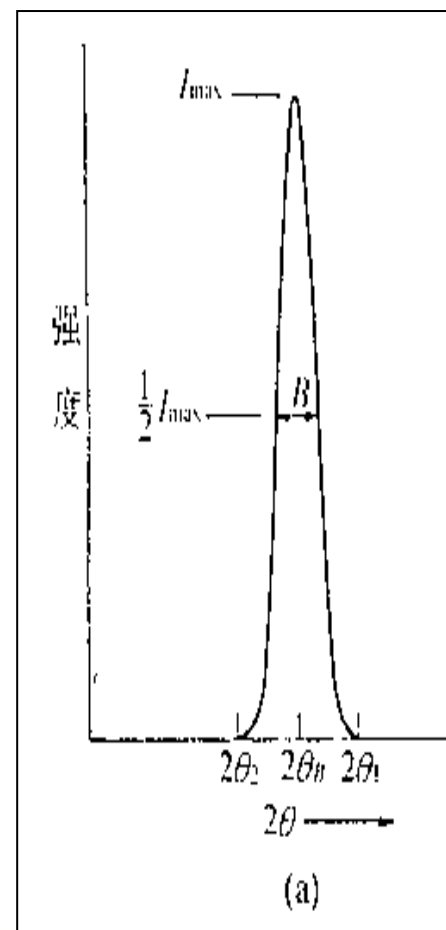
$$I_c = I_{\max} \cdot B$$

谢乐(Scherrer)公式

$$B = \frac{k\lambda}{t \cos \theta}$$

B —单位为rad
 k —Scherrer常数
 t —晶粒尺寸 (nm) ;

- 当 B 为峰半高宽时, $k=0.89$
- 当 B 为峰积分宽度时, $k=0.94$
- 这就是著名的**谢乐(Scherrer)公式**
- 为用**X射线衍射测定晶粒大小的基本公式**
- 衍射线宽度与晶粒大小成反比



第三节 洛伦兹因数

二、参加衍射的晶粒分数

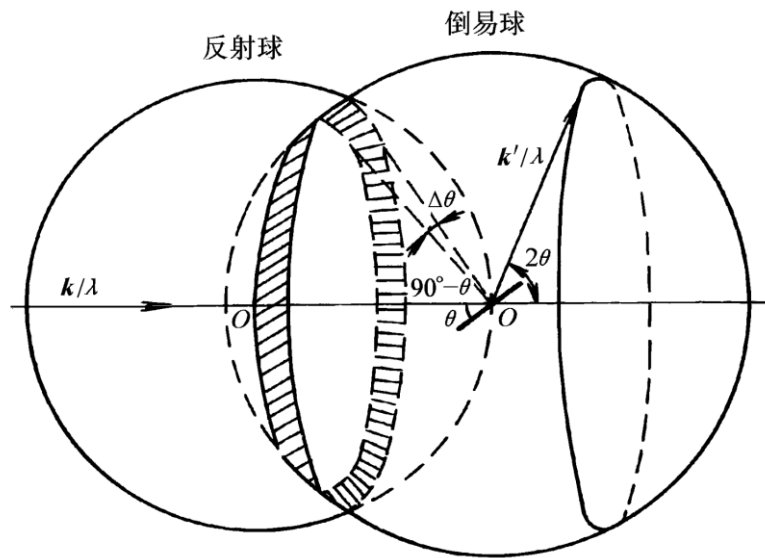


图3-6 参加衍射的晶粒分数

如图3-6所示，被照射的取向无规分布的多晶试样，其 (HKL) 的倒易点均匀分布在倒易球面上。倒易球面环带（阴影）区域的倒易点对应晶面才能参加衍射，即环带面积与倒易球面积之比，即为参加衍射的晶粒分数，它与 $\cos \theta$ 成正比

$$\text{参加衍射的晶粒分数} = \frac{2\pi r^* \sin(90^\circ - \theta) r^* \Delta\theta}{4\pi (r^*)^2} = \frac{\cos \theta}{2} \Delta\theta$$

式中， r^* 为倒易球半径， $r^* \Delta\theta$ 为环带宽

第三节 洛伦兹因数

三、单位弧长的衍射强度

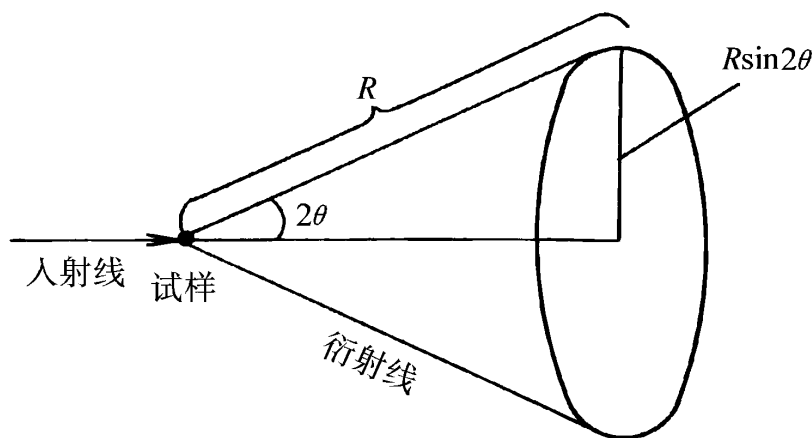


图3-7 德拜法衍射几何

图3-7 为德拜法的衍射几何，在衍射角为 2θ 的衍射环上，某点到试样的距离为 R ，则衍射环的半径为 $R \sin 2\theta$ ，周长为 $2\pi R \sin 2\theta$

可见单位弧长的衍射强度反比于 $\sin 2\theta$

综前所述的三个衍射几何可得洛伦兹因数

$$\text{洛伦兹因数} = \frac{1}{\sin 2\theta} \cos \theta \frac{1}{\sin 2\theta} = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta}$$

由三部分组成：晶粒大小的影响、参加反射的晶粒数目、单位弧长的衍射强度

第三节 洛伦兹因数

四、角因数

将洛伦兹因数与偏振因数合并，可得到一个与掠射角 θ 有关的函数，称角因数，或洛伦兹-偏振因数

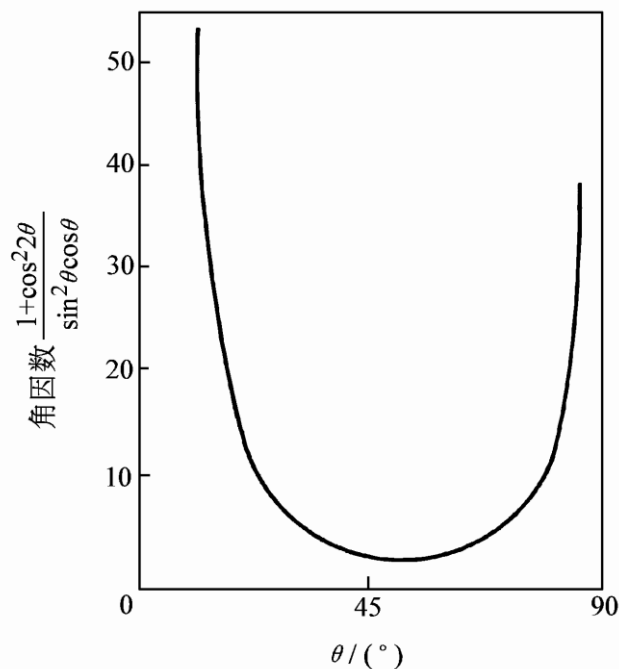


图3-8 角因数与 θ 的关系

角因数随 θ 的变化如图3-8，常用的角因数表达式仅适用于德拜法，因洛伦兹因数与具体的衍射几何有关

$$\text{角因数} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{8 \sin^2 \theta \cos \theta}$$

实际应用多仅涉及相对强度，通常

称 $\frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ 为洛伦兹因数；

称 $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ 为角因数

第四节 影响衍射强度的其他因数

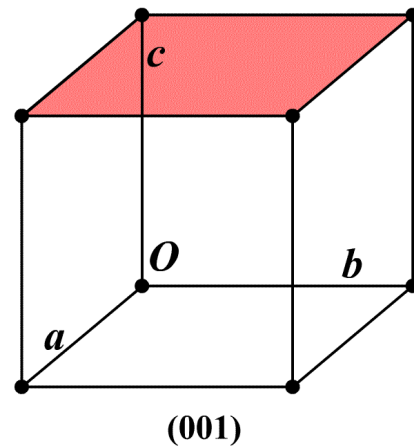
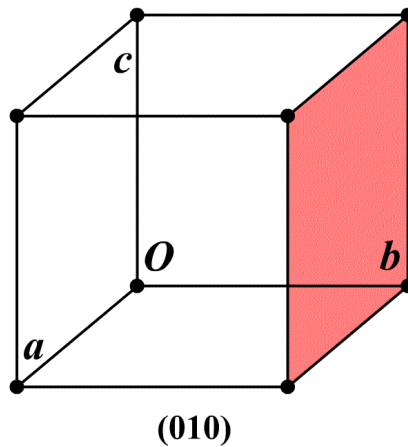
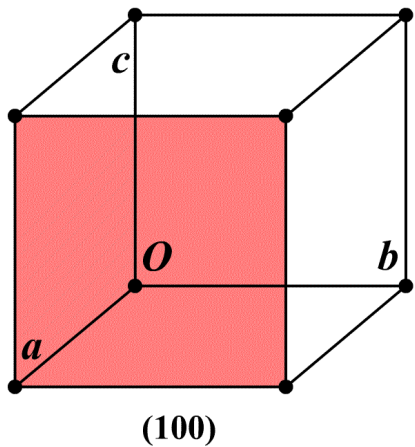
一、多重性因数

- 晶体中同一晶面族 $\{hkl\}$ 的各晶面，其原子排列相同且晶面间距相等，因此其衍射角 2θ 相同，故在多晶体衍射花样中，其衍射将重叠在同一衍射环(衍射峰)上
- 某种晶面的等同晶面数增加，参与衍射的几率随之增大，相应衍射强度也将随之增强
- 晶面的等同晶面数对衍射强度的影响，称多重性因数 P ，多重性因数与晶体的对称性及晶面指数有关
- 如立方晶系 $\{100\}$ 面族 $P=6$ ， $\{110\}$ 面族 $P=12$ ；四方晶系的 $\{100\}$ 面族 $P=4$ ， $\{001\}$ 面族 $P=2$ 。各晶系、各晶面族的多重性因数见附录E

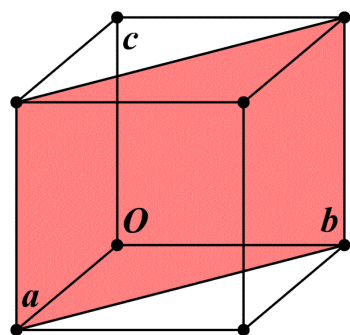
多重性因数 (1)

- **等同晶面**：晶面间距相同、晶面上原子排列规律相同晶面。
- 如：**立方晶系 {100} 晶面族**：有**6个等同晶面**

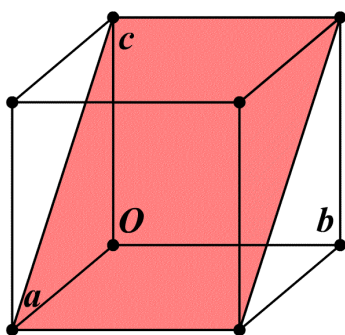
(100) 、 (010) 、 (001) 、 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(00\bar{1})$



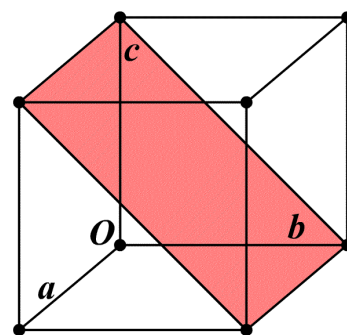
- 而立方晶系 $\{110\}$ 晶面族有12个等同晶面。



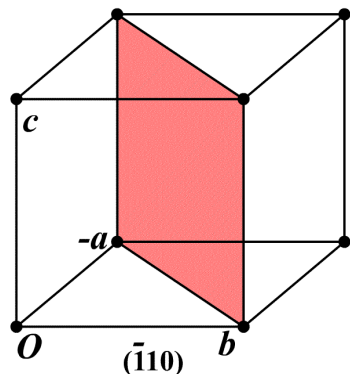
(110)



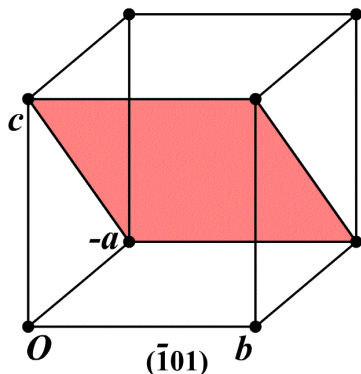
(101)



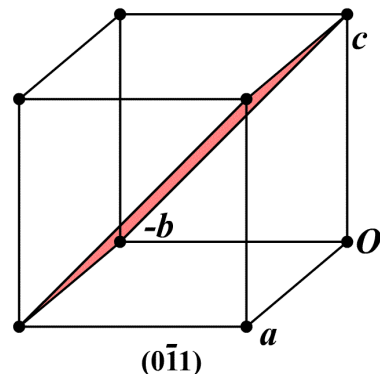
(011)



($\bar{1}10$)

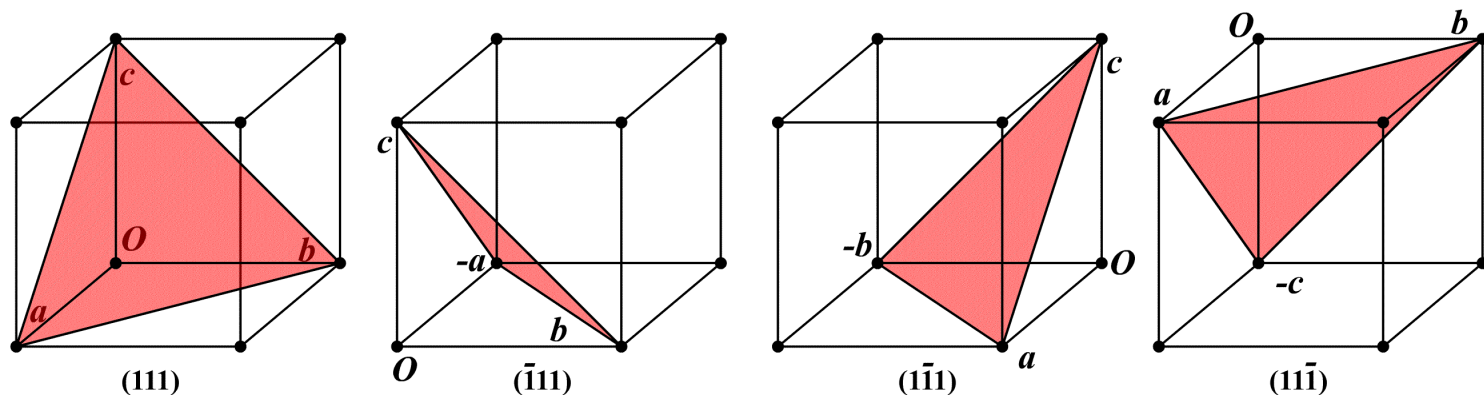


($\bar{1}01$)



(0 $\bar{1}1$)

- 而立方晶系 $\{111\}$ 晶面族有8个等同晶面。



- 等同晶面都可参与衍射，形成同一个衍射圆锥。因此
- 一个晶面族中等同晶面越多，参加衍射的概率就越大，其衍射强度也就越大。
- 在不同晶面族的衍射强度比较时，要考虑等同晶面的影响。

第四节 影响衍射强度的其他因数

二、吸收因数

由于试样本身对X射线的吸收，使衍射强度的实测值与计算值不符，因此需用吸收因数 $A(\theta)$ 对强度进行修正。吸收因数 $A(\theta)$ 与试样的形状、大小、组成及衍射角有关

1. 圆柱试样

如图3-9，试样半径 r 和线吸收系数 μ_l 较大时，只有表面薄层物质参与衍射。衍射线穿过试样也同样受到吸收，其中透射方向吸收较严重，而反射方向的影响较小

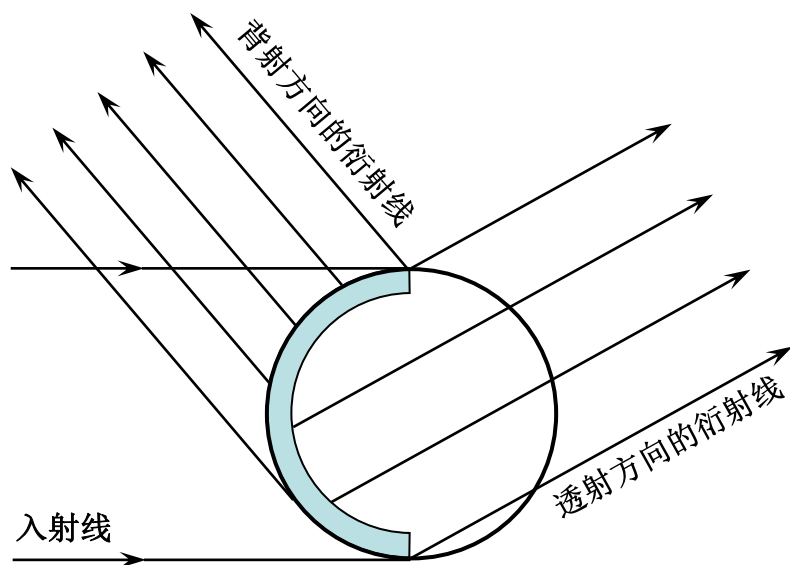


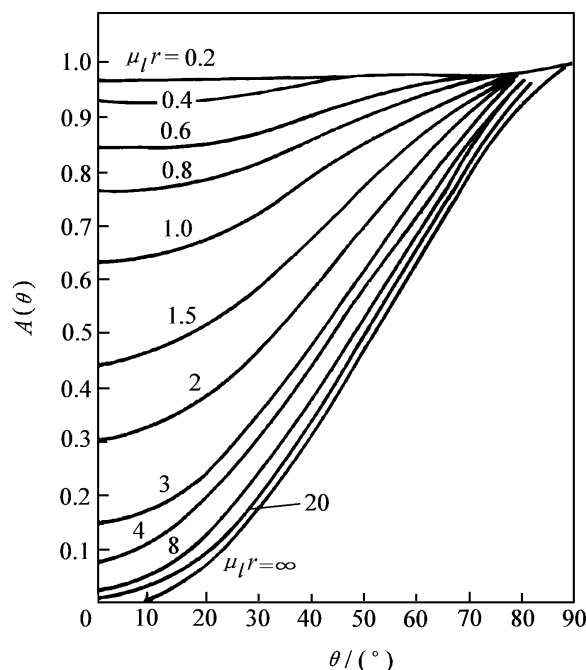
图3-9 圆柱试样的吸收情况

第四节 影响衍射强度的其他因数

二、吸收因数

1. 圆柱试样

对同一试样， θ 越大吸收越小；在相同 θ 方向， $\mu_l r$ 越大， $A(\theta)$ 就越小， $A(\theta)$ 随 θ 和 $\mu_l r$ 变化见图3-10。当衍射强度不受吸收影响时，取 $A(\theta) = 1$



2. 平板试样

X射线衍射仪采用平板试样，其吸收因数与 θ 近似无关，而与 μ_l 成反比，即

$$A(\theta) = 1/2\mu_l$$

图3-10 $A(\theta)$ 与 θ 及 $\mu_l r$ 的关系

第四节 影响衍射强度的其他因数

三、温度因数

原子热振动使点阵中原子排列的周期性变差，使原来严格满足布拉格条件的相干散射产生附加的相位差，从而使衍射强度减弱

在衍射强度公式中引入温度因数 e^{-2M} ，是在温度 T 时衍射强度与 $0K$ 时的衍射强度之比，即 $I_T / I = e^{-2M}$ ，由固体物理可导出

$$M = \frac{6h^2}{m_a k \Theta} \left[\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right] \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (3-4)$$

式中， h 为普朗克常数； m_a 为原子量； k 为波尔兹曼常数； Θ 是以热力学温度表示的晶体特征温度平均值； $x = \Theta / T$ ， T 是试样的热力学温度； $\phi(x)$ 是德拜函数

第四节 影响衍射强度的其他因数

三、温度因数

- 试样温度 T 越高, x 就越小, 原子热振动越剧烈, 衍射强度就越低
- 当试样温度 T 一定时, 掠射角 θ 愈大, e^{-2M} 愈小, 衍射强度也愈低
- 对于圆柱试样, 当 θ 变化时, 温度因数与吸收因数的变化趋势相反, 二者的影响可大致抵消, 对强度要求不很精确的分析, 可同时略去 e^{-2M} 和 $A(\theta)$
- 原子的热振动在减弱衍射强度的同时, 还会增加衍射的背底强度, 且随 θ 角增大而趋于严重

第五节 多晶体衍射的积分强度公式

若以波长为 λ 、强度为 I_0 的X射线，照射到单胞体积为 V_0 的多晶体试样上，被照射体积为 V ，在 2θ 方向产生 (HKL) 的衍射，在距试样 R 处记录的衍射积分强度为

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{V}{V_0^2} P |F_{HKL}|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} A(\theta) e^{-2M} \quad (3-5)$$

上式结果是绝对积分强度，实际应用一般只需考虑相对值。对于同一衍射花样中同一物相的各条衍射线，上式前4项可视为常数，故衍射线的相对积分强度为

$$I_{\text{相对}} = P |F_{HKL}|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} A(\theta) e^{-2M} \quad (3-6)$$

若比较同一衍射花样中不同物相的衍射，尚需考虑各物相的被照射体积和各物相的单胞体积





总结

- 关于X射线衍射方向

$$2d_{HKL}\sin\theta = \lambda, \quad \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = \vec{g}_{HKL}$$

- 1. 布拉格方程的讨论(讲了哪些问题?)
- 2. 真正理解布拉格方程的几何解!
- 3. X射线衍射方向反应的是晶体的晶胞大小与形状, 换句话说, 就是可以通过衍射方向来了解晶体的晶胞大小与形状



总结

- X射线衍射强度 $I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3}{32\pi R} \frac{V}{V_{\text{胞}}^2} F_{\text{HKL}}^2 P_{\text{HKL}} \varphi(\theta) \frac{e^{-2M}}{2\mu_1}$
- 1. X射线衍射强度是被照射区所有物质原子核外电子散射波在衍射方向的干涉加强. 是一种集合效应.
- 2. X射线衍射强度反应的是晶体原子位置与种类.
- 3. 着重掌握结构振幅, 粉末衍射强度和相对强度概念.



一、衍射条件和衍射方向

二、衍射强度公式

$$2d_{HKL}\sin\theta = \lambda, \quad \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = \vec{g}_{HKL}$$

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3}{32\pi R} \frac{V}{V_{\text{胞}}^2} F_{HKL}^2 P_{HKL} \varphi(\theta) \frac{e^{-2M}}{2\mu_1}$$

三、产生衍射的充分条件：满足布拉格方程且 $F_{HKL} \neq 0$;