

JINSHUCAILIAO

YANJIU

丛书第3号

金属材料研究
编辑部

电子衍射分析方法

黄孝瑛

第 3 号

《金属材料研究》丛书

电子衍射分析方法

黄孝瑛

金属材料研究编辑部

内 容 提 要

本书扼要地介绍了电子衍射原理及其常用分析方法，包括基本原理、常见晶系电子衍射图谱的指标化方法、孪晶衍射、菊池线、高阶劳厄区、多重衍射、以及多晶衍射的分析等，并提供了适当的实例。

还用一定篇幅介绍了电子衍射分析原理和测试方法。

书中和书末附有对电子衍射分析颇有参考价值的标准图谱和数据图表。

本书从实际应用出发，着重介绍分析方法，简明扼要。可供电子显微镜、电子衍射工作者和实验室及院校有关专业人员参考。

《金属材料研究》丛书 第3号

电子衍射分析方法

黄孝瑛

出 版 者：《金属材料研究》编辑部
(北京德外清河小营：北京冶金研究所)

印刷装订者：(兰州)中国人民解放军第七二一九工厂

出版日期：1976年4月 第1版 第1次印刷

开本：185×260 1/16 页数：224 印数：1~5000 定价：1.80元
发行：中国书店机电产品样本代销处(北京和平门外琉璃厂西街18号)

目 录

前记

| | |
|------------------------------------------------------------------------|--------|
| §1. 概 述 | (1) |
| §2. 倒 易 点 阵 | (3) |
| §3. 厄 瓦 德 球 | (6) |
| §4. 结 构 因 子 | (9) |
| §5. 晶 带 定 律 | (15) |
| §6. 立 方 晶 系 电 子 衍 射 花 样 的 指 标 化 | (17) |
| 附: 立 方 晶 系 $\sqrt{N_2}/\sqrt{N_1}$ 表 | |
| §7. 非 立 方 晶 系 电 子 衍 射 花 样 的 指 标 化 | (22) |
| 附: 不 同 c/a 下, 四 方 晶 系 边 长 比 (r_1/r_2) 和 夹 角 (φ) 表 (部分) | |
| 不 同 c/a 下, 六 方 晶 系 边 长 比 (r_1/r_2) 和 夹 角 (φ) 表 (部分) | |
| §8. 高 阶 劳 厄 区 电 子 衍 射 分 析 | (28) |
| 附: 面 心 立 方 高 阶、零 阶 劳 厄 区 重 叠 图 形 | |
| 体 心 立 方 高 阶、零 阶 劳 厄 区 重 叠 图 形 | |
| 六 方 晶 系 ($c/a = 1.633$) 高 阶、零 阶 劳 厄 区 重 叠 图 形 | |
| §9. 双 晶 带 电 子 衍 射 分 析 | (47) |
| §10. 孪 晶 的 电 子 衍 射 分 析 | (51) |
| §11. 电 子 衍 射 中 的 多 重 衍 射 | (62) |
| §12. 菊 池 线 分 析 | (70) |
| §13. 多 晶 电 子 衍 射 花 样 分 析 | (78) |
| §14. 选 区 域 电 子 衍 射 的 实 验 操 作 和 $L\lambda$ 值 的 意 义 及 影 响 因 素 | (80) |
| §15. 电 子 衍 射 分 析 方 法 简 介 | (84) |

附 录

| | |
|--------------------------------------------------------|---------|
| 1. 加 速 电 压 和 电 子 波 长 | (100) |
| 2. 电 子 的 原 子 散 射 因 子 | (101) |
| 3. 某 些 材 料 的 消 光 距 离 | (104) |
| 4. 金 属 薄 膜 的 制 备 方 法 | (111) |
| (一) 从 大 块 材 料 初 步 减 薄 试 样 的 方 法 | |
| (二) 电 镜 透 射 观 察 金 属 薄 膜 制 备 方 法 | |
| 5. 供 制 备 萃 取 复 型 用 的 金 属 试 样 的 电 解 抛 光 和 腐 蚀 规 范 | (116) |
| 6. 常 见 合 金 相、夹 杂 物 的 晶 体 学 数 据 | (118) |
| 7. 六 方 晶 系 晶 面、晶 向 指 数 中 的 若 干 问 题 | (121) |

| | |
|-----------------------------|---------|
| 8. 常用晶体学公式..... | (125) |
| 9. 立方晶系晶面夹角表..... | (128) |
| 10. 化学元素的晶体学参数和物理性质..... | (132) |
| 11. 物理常数和单位换算..... | (136) |
| 12. 立方晶系孪晶衍射位置表..... | (138) |
| 13. 立方晶系电子衍射花样特征平行四边形表..... | (202) |
| 参考文献..... | (220) |

前 记

在党的社会主义建设总路线的光辉照耀下，特别经过无产阶级文化大革命的战斗洗礼，乘着当前正在深入开展的批林批孔运动的强劲东风，我国科技战线形势一片大好。作为金属物理重要实验技术之一的电子衍射技术，在我国也获得了迅速发展。特别自文化大革命以来，有关单位在这面积累了许多宝贵经验，将这些经验加以总结提高，使这一技术更好地为社会主义建设服务，是我国电子衍射工作者的共同任务。

本书仅就常用电子衍射分析方法，作一简单介绍，希望得到广大工农兵读者的批评指正。

前面用五节概述了分析方法涉及的基本知识，从第六节到第十二节介绍了常见晶系单晶衍射花样的指标化方法，和经常遇到的其它几个问题，如高阶劳厄区、双晶带、孪晶、菊池线和多重衍射等。第十三节介绍了多晶电子衍射的分析方法。第十四节讨论了进行选区域电子衍射的正确操作步骤和仪器常数 ($L\lambda$) 的意义及影响因素，目的在于改善衍射花样和选区的对应性，提高实验结果的精确度。最后，第十五节对电子衍射技术作了十分简略的轮廓介绍。

为节省篇幅，叙述从简，并适当配以实例，以期对分析过程获得比较具体的概念。

附录部分选辑了对分析工作有用的资料和数据（包括我们自己在这方面的一些工作），可供有关工作者参考。

伟大的无产阶级文化大革命，给我国科技战线带来了巨大深刻的变化，开门办科研，工农兵成了科技战线的主力军，电子计算机逐步广泛应用于电子衍射分析，新生事物层出不穷，一派欣欣向荣景象。在电子显微镜和电子衍射领域里，国内有关单位都作出了新成绩，取得了新经验，本书仓促写成，由于作者水平所限，未能将这些新成绩、新经验加以总结，我们期待着兄弟单位写出能够反映出我国这方面工作水平的专著，以满足工农业生产和科研工作日益增长的迫切需要。

作者在工作中一直得到组内同志的许多帮助，本书部分数表的计算得到了杨国力、李树强同志的帮助，谨致谢意。

作者识于冶金部钢铁研究院

1 9 7 5 年 4 月 2 5 日

§1 概 述

1.1 电子衍射技术发展过程简述

1927年发现电子衍射现象, 1931年Ruska制成第一台电子显微镜, 直到四十年代末五十年代初, 透射式电子显微镜的结构和电子光学系统还不够完善, 电子衍射工作主要在专门的电子衍射仪上进行。五十年代以后, 电镜的电子光学系统日臻完善, 特别是高压电源的改善, 提高了电子穿透能力, 电子衍射工作开始在电镜上进行。在电镜上进行电子衍射工作的突出优点, 是能够把对物相的形貌观察和结构分析结合起来。在这以前, 由于只能进行复型观察, 人们还只是把电镜当做高倍金相显微镜来使用。自从电子衍射工作搬上电镜以后, 电子显微镜就已经是一种十分有力的由表及里的分析仪器了。

1949年Heidenreich首先建立了电解减薄制备金属薄膜的技术, 1956年Hirsch和Bolmann等人在电镜上直接观察金属薄膜中的位错及其运动, 建立了以电子衍射理论为基础的电子衍衬技术, 并且相应地发展了一整套衍衬成象理论。这对电子显微术来说, 是一个很大的飞跃。

五十年代起, 开始发展超高压电镜。1941年美国制成第一台300kV电镜, 1962年法国的1500kV电镜问世, 随后1969和1970年法国和日本各制成一台3000kV超高压电镜。目前3000kV超高压电镜已经作为商品出售。超高压电镜的发展, 为借助电子衍衬技术探索晶体内部的微观结构, 提供了强有力的研究手段。

我国电子显微镜工业, 在短短十多年时间里, 获得十分可喜的进展。目前, 北京、上海、南京生产的100kV、80kV常规电镜, 都能同时进行选区域衍射, 性能良好。分辨率为100Å的扫描电子显微镜已由北京科学仪器厂试制成功并正式投产。电子显微镜在我国社会主义建设和科学研究中, 发挥着越来越重要的作用。

电子衍射分析技术, 和对金属薄膜直接观察的电子衍衬技术, 也日益受到重视, 应用于合金钢、高温合金的相结构分析和相变过程的研究, 取得了一定成绩, 积累了一些经验。伟大的无产阶级文化大革命以来, 又有了新的发展, 扩大了成果, 取得了新经验, 有待总结提高, 加以推广。

1.2 电子衍射和X射线衍射比较

电子衍射和X射线衍射的衍射几何基本相同。但是, 它们和物质相互作用的物理本质并不相同。X射线是一种电磁波, 在它的电磁场影响下, 物质原子的外层电子开始振动, 成为新的电磁波源, 当X射线通过时, 即受到它的散射, 而原子核及其正电荷则几乎不发生影响。因此, 对X射线衍射进行傅里叶分析, 反映出晶体电子密度的分布。电子是一种带电粒子, 而物质原子的核及其电子都和一定的库仑静电场相联系, 当电子通过物质时, 便遭到这种库

仑场的散射，可见对电子衍射结果进行傅里叶分析，所反映的是晶体内部静电场的分布状况。

X射线的散射强度和原子序数的平方 (Z^2) 成正比，重原子的散射本领较轻原子大得多，用X射线进行研究时，如果物质中存在重原子，就会淹没轻原子的存在。电子衍射的散射强度约与 $Z^{4/3}$ 成正比，重原子和轻原子的散射本领相差不十分明显，这使得应用电子衍射有可能发现物质中的轻原子。此外，电子的散射因子随散射角的增大而减小的趋势，要比X射线迅速得多。如图1所示。

电子衍射的绝对强度较X射线大一百万倍以上。这使得：(一)二者要求的样品尺寸不同，X射线样品的线性大小为 10^{-1} cm，电子衍射的样品则一般在 $10^{-8} \sim 10^{-5}$ cm 之间。(二)二者照相曝光时间不同，X射线衍射曝光以小时计，电子衍射曝光则以秒、分计。

此外，它们的穿透能力也大不相同。电子射线的穿透本领要较X射弱得多。这是由于电子通过物质时，衍射线被强烈地吸收。例如，在通常的100kv高压下，当样品超过1000Å时，衍射线几乎全部被吸收。加速电压和试样允许厚度的关系如图2。试验指出，100kv下可穿透1000Å左右的厚度，500kv可穿透的厚度有时可达到 μ 的数量级，3000kv

下甚至能穿透厚达 4μ 的试样。有工作指出，通常1000Å厚的试样，其位错密度仅为大块材料的50%，表面应力松弛损失了50%，而厚度为 4μ 的样品，其位错密度和大块材料则相差无几。这正是近年来超高压电镜获得迅速发展的原因之一。

电子衍射是一种有效的分析方法，如灵敏度高，能同时观察物相形貌、进行结构分析等，但也有它的局限性，薄膜试样制备困难，观察范围极小，代表性有限等，都是它的缺点。因此，它并不能代替通常广泛应用的宏观金相观察。在精确性方面，也不及X射线衍射。实践表明，电子衍射只有在其它研究手段的配合下，才能充分发挥它应有的作用。常常有这种情况，一种新的试验技术的诞生，往往出现一股盲目扬弃原有技术手段的风气，这是不正确的。

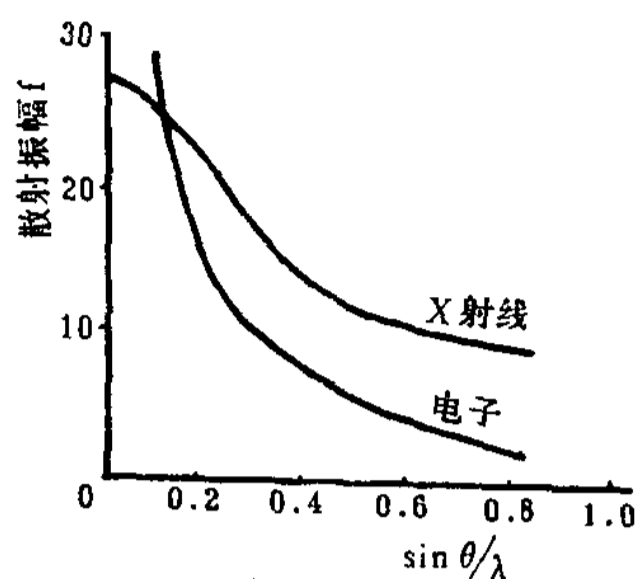


图1. Cu原子对X射线和电子射线的散射振幅

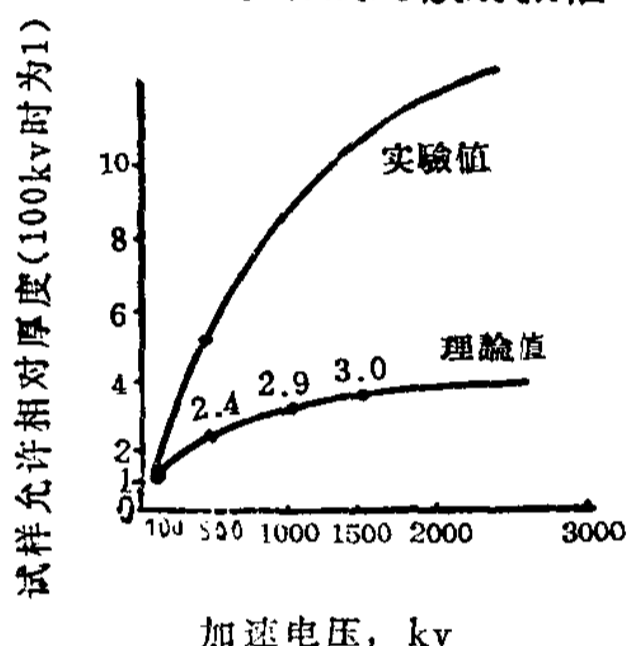


图2. 加速电压和试样厚度的关系

§2 倒易点阵 [6]

厄瓦德 (P.P.Ewald) 1921年首先建立了倒易点阵的方法。这原是一种数学处理方法，但是它所规定的倒易空间和晶体正空间有着自然的联系。倒易点阵是一种由阵点规则排列构成的虚点阵。它描述的空间称为倒易空间，倒空间的每一个阵点和正空间相应的晶面族有倒易关系。倒空间的一个点代表着正空间的一族晶面。

通过如下的数学表述把正空间和倒空间联系起来。

如图3，设 \vec{a} 、 \vec{b} 、 \vec{c} 分别表示正空间单胞的三个初基矢量，对应这个正空间有一个倒空间，这倒空间单胞的三个初基矢量分别用 \vec{a}^* 、 \vec{b}^* 、 \vec{c}^* 表示。这两组参数之间的关系如下：

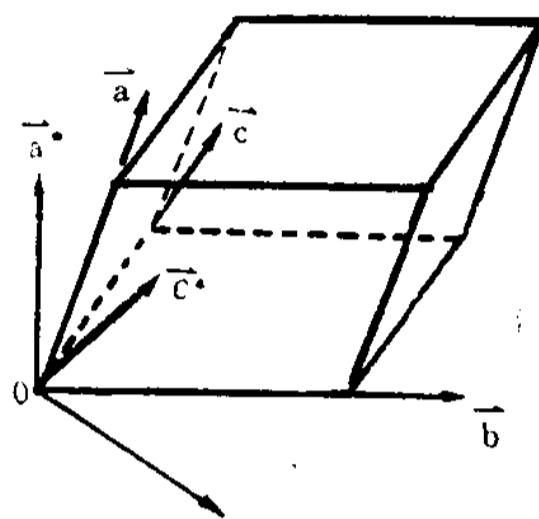


图3. 正空间和倒空间初基矢量之间的关系

(图中未标向量为 \vec{b}^*)

$$\left. \begin{aligned} \vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

(1) 式通常用简化的Kronecker符号表示：

$$a_i a_j = \delta_{ij}$$

当 $i = j$ 时 $\delta_{ij} = 1$ ； 当 $i \neq j$ 时， $\delta_{ij} = 0$

(1) 式定义了倒易矢量 \vec{a}^* 、 \vec{b}^* 、 \vec{c}^* 的方向和长度：

①它指出， \vec{a}^* 、 \vec{b}^* 、 \vec{c}^* 是分别垂直于 bc 、 ac 和 ab 平面的，如图3所示。一般情况下， \vec{a}^* 不平行于 \vec{a} ， \vec{b}^* 不平行于 \vec{b} ， \vec{c}^* 不平行于 \vec{c} ，只当正空间三轴相互正交时，它们才彼此平行。

②三个倒易矢量的长度由 (1) 式的头一个式子决定：

$$\left. \begin{aligned} a^* &= \frac{1}{a \cos \angle a^* a} \\ b^* &= \frac{1}{b \cos \angle b^* b} \\ c^* &= \frac{1}{c \cos \angle c^* c} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

对于正交系统 (例如正交、四方、立方点阵)，因为 $\vec{a}^* \parallel \vec{a}$ ， $\vec{b}^* \parallel \vec{b}$ ， $\vec{c}^* \parallel \vec{c}$ ，上式变为：

$$a^* = \frac{1}{a}$$

$$b^* = \frac{1}{b}$$

$$c^* = \frac{1}{c}$$

(1) 式也可表达为下述形式:

$$\left. \begin{aligned} \vec{a}^* &= \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \\ \vec{b}^* &= \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \\ \vec{c}^* &= \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1')$$

(1') 中各式右边分母 $\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$ 正好是正空间元胞的体积。

按照上面这样规定的倒易点阵具有下述十分重要的性质:

倒易矢量

$$\vec{G}_{hkl} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

垂直于晶体正空间的 (hkl) 平面, 并且有

$$G_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}$$

d_{hkl} 为 (hkl) 的面间距。

证明如下:

参看图 4, 平面 ABC 的指数是 (hkl), 它交三个轴的截距为 a/h , b/k , c/l ; 显然, 矢量 $\vec{AB} = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h}$, 并且有: $\left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h}\right) \cdot (h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*) = 0$, 所以 \vec{AB} 垂直于 \vec{G}_{hkl} , 同样 BC 和 CA 也是垂直于 \vec{G}_{hkl} 的。因此矢量 \vec{G}_{hkl} 是垂直于平面 ABC 的, 即 \vec{G}_{hkl} 是平面 (hkl) 的法线。

下面讨论 \vec{G}_{hkl} 的长度:

设 \vec{n} 为沿法线的单位矢量, 则

$$d_{hkl} = \vec{n} \cdot \frac{\vec{a}}{h} = \frac{(h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*) \cdot \vec{a}}{|\vec{G}_{hkl}| \cdot h} = \frac{1}{G_{hkl}}$$

$$\therefore G_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}$$

关于正空间和倒空间的关系, 可归纳为如下几点:

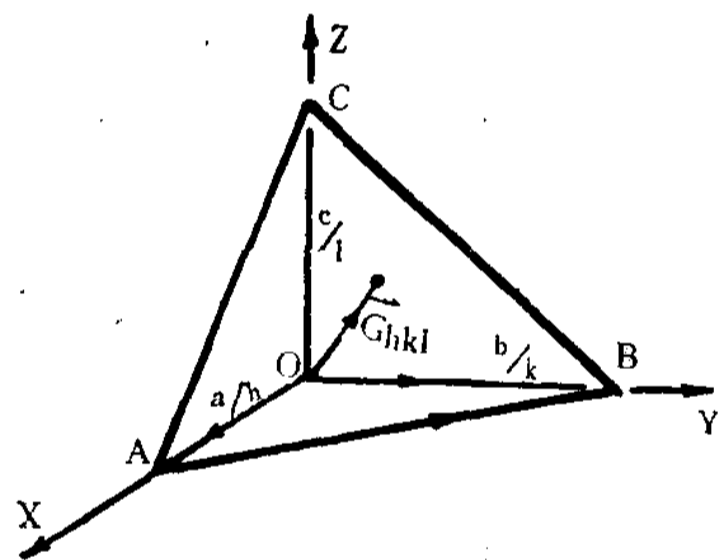


图 4. G_{hkl} 是 (hkl) 平面的法线

(1) 正空间的 (hkl) 面垂直于倒空间的矢量 $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, 并且用这矢量的端点来表示, 且 $|\vec{G}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$ 。

(2) 正空间的 [uvw] 方向和倒空间的 (uvw)* 面正交。(但注意只在立方晶系情况下, 正空间的 [uvw] 方向才与 (uvw) 面正交, 其它晶系, [uvw] 方向不一定和 (uvw) 面正交。)

(3) 常见晶系空间倒易关系:

| 正 空 间 | 倒 空 间 |
|-------|-------|
| 简单立方 | 简单立方 |
| 四方 | 四方 |
| 六方 | 六方 |
| 面心立方 | 体心立方 |
| 体心立方 | 面心立方 |

§3 厄瓦德球 [3,5,6]

布拉格方程的一般表达式:

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

即
$$\frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \dots\dots\dots (3)$$

如果把它写成向量形式, 则是:

$$\vec{G} = \frac{\vec{\sigma} - \vec{\sigma}_0}{\lambda} \dots\dots\dots (4)$$

式中, \vec{G} —相应于产生衍射的晶面族 (hkl) 的倒易矢量;
 $\vec{\sigma}_0$ —入射电子束单位矢量;
 $\vec{\sigma}$ —衍射电子束单位矢量;
 λ —电子波长,

由 (3) 和 (4) 有

$$G = \left| \frac{\vec{\sigma} - \vec{\sigma}_0}{\lambda} \right| = \frac{1}{d}$$

这就是前面 §2 所给出的倒易矢量 \vec{G} 的长度。

对 (4) 式作简单的几何分析, 可以作出表达满足衍射条件的厄瓦德图解。这个图解方法对于今后了解电子衍射的衍射几何, 具有重要的意义。图解方法如下:

在电子束入射方向上选择任一点 O, 作为倒易点阵的原点。在电子束入射方向作向量 $\vec{\sigma}_0/\lambda$, 并使它的端点落在 O 上, 始点 C 作为球心, 此球的半径为 $\left| \frac{\vec{\sigma}_0}{\lambda} \right| = \frac{1}{\lambda}$, 这样, 图 5 就是 (4) 式的图解形式。显然, 以 O 为倒易原点的倒易点阵的那些阵点, 只要它们落在球面上, 那么这些阵点对应的晶面就是满足布拉格条件的, 如果它们的结构因子不为零, 就会产生衍射, 在衍射花样上出现相应的衍射斑点。例如图 5 中, 在底片上出现了和 \vec{G}_{hkl} 相应的斑点 P_{hkl} 。

由图, 易知:

$$r = L \tan 2\theta$$

即
$$\frac{r}{L} = \tan 2\theta$$

式中, r—底片上中心斑点 (000) 到某衍射斑点的距离,

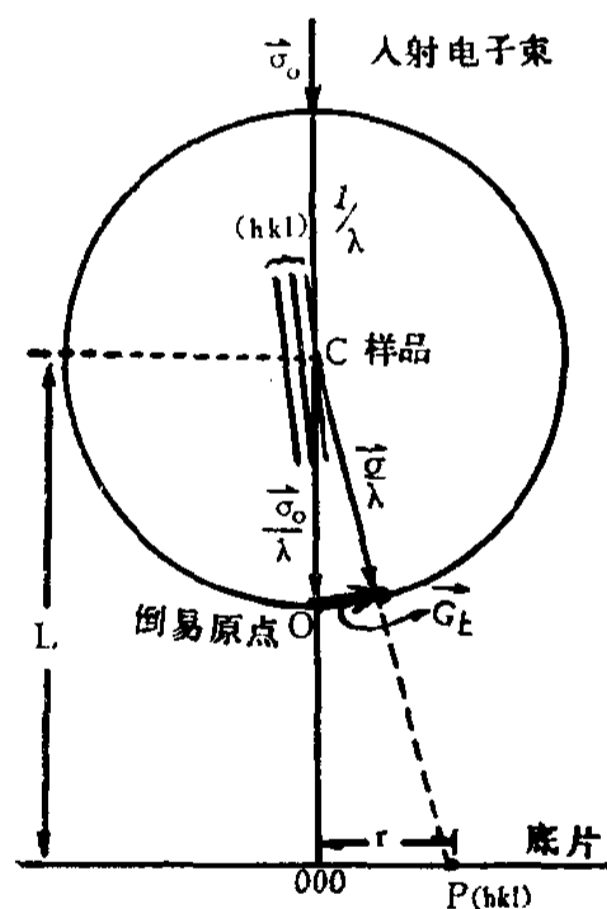


图 5 厄瓦德球
(图中 \vec{G}_k 应为 \vec{G}_{hkl})

L—厄瓦德球中心（即样品处）到底片中心的距离〔注〕。

由布拉格定律，有

$$\frac{\lambda}{d} = 2\sin\theta$$

由于在电子衍射下，波长很小，具备一定强度的衍射线所对应的 θ 都很小，故近似有

$$\tan 2\theta \approx 2\sin\theta$$

因此，

$$\frac{r}{L} \approx 2\sin\theta$$

立即得到一个近似关系：

$$rd = L\lambda \dots\dots\dots (5)$$

(5) 式是处理衍射照片的基本关系式。虽然可以导出较严格的关系式代替(5)式，但在通常电镜工作中，由于不可避免地杂散磁场产生的畸变和透镜象差，建立这种严格表达式意义不大，应用(5)式已经足够。

初看起来，厄瓦德球不可能和倒易点阵同一倒易层面中距中心点较远的阵点相截，然而

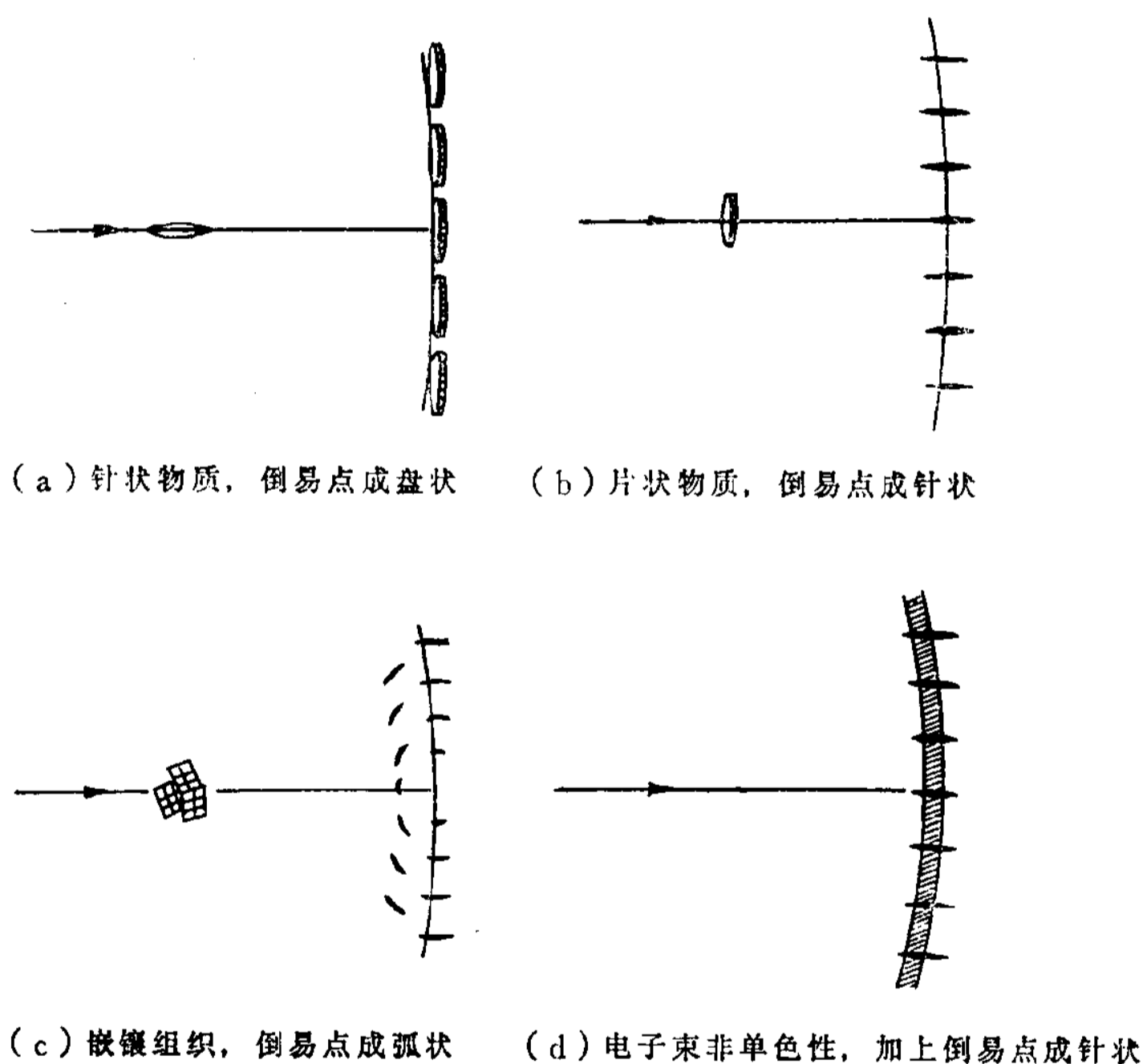


图6 厄瓦德球和倒易阵点交截的几种情况

实际情况并非如此，能够毫不困难地获得由一个劳厄区（即零层倒易面）的许多斑点组成的花样。这主要由于：

(1) 电子的波长很短，厄瓦德球半径很大。例如100kV时， $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$ ，厄瓦德球的半径为 27.02 \AA^{-1} ，相对于晶体面间距的倒数，它是很大的（例如Au的 $d_{111} = 2.3546 \text{ \AA}$ ，

〔注〕严格讲，L不是一个通常意义的几何长度，其真实含义是 $L = f(0) \cdot M_I \cdot M_P$ ， $f(0)$ —物镜焦距， M_I 、 M_P 分别为中间镜、投影镜放大倍数。（见§14.2）

$\frac{1}{d_{111}} = 0.424 \text{ \AA}^{-1}$), 因此球面可近似视为平面。这使得球面交截同层倒易点的机会还是很多的。

(2) 衍射物质总有一定大小和形状, 所以倒易点也不是一个几何点, 而具有一定大小和形状。倒易点的线尺寸总是沿着试样几何尺寸最小的方向拉长扩展, 例如衍射物质为针状, 倒易点强度分布呈盘状(图6(a))。衍射物质为片状, 则倒易点强度分布为针状(图6(b))。实际样品中常包含有彼此有一定取向差的嵌镶组织, 这时倒易点被拉成弧状(图6(c))。所有这些都利于厄瓦德球和倒易点相截。

(3) 入射电子束并非严格平行的电子射线, 总有一定发散度, 并且远不是理想单色的, 使球面成为有一定厚度的“球壳”(图6(d))。这当然对球和倒易点的交截是有利的。

§4 结 构 因 子 ^[2,6]

由 $2d\sin\theta = n\lambda$ 这个关系式表示的布拉格定律，只给出当 d 和 λ 一定时，产生衍射线的方向（即 θ ），意即只有满足布拉格定律，才可能产生衍射现象。但是，逆表述不一定成立。即满足了上述关系，却不一定产生衍射线。例如，面心立方的 (100) 一级反射是不存在的。

电子遭受物质的一个晶胞散射时，晶胞内各个原子所散射的波，各有不同的位相和振幅，合成波通过各散射波的矢量相加而得，如图 7 所示。

设一个晶胞中含有几个不同原子，它们对电子的散射产生散射波的振幅分别为 $f_1, f_2, f_3, \dots, f_n$ ，这些散射波相对于入射波的相位差分别为 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_n$ ，则复合波可表示如下：

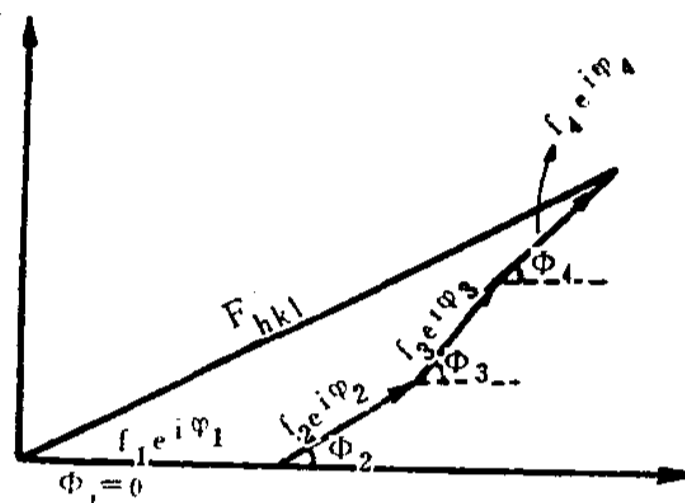


图 7 各散射波的矢量合成

$$F = f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + f_3 e^{i\phi_3} + \dots + f_n e^{i\phi_n}$$

$$= \sum_1^n f_j e^{i\phi_j}$$

据尤拉公式：

$$e^{i\phi} = \cos\phi + i\sin\phi$$

所以

$$f e^{i\phi} = f\cos\phi + if\sin\phi$$

这就是图 7 所表示的。

设 $\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$ 为第 j 个原子在正空间的位置矢量， $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ 为反射平面在倒空间的倒易矢量，于是由 $\phi_j = 2\pi(\vec{r}_j \cdot \vec{G})$ ，

$$F_{hkl} = \sum_1^n f_j e^{i\phi_j}$$

$$= \sum_1^n f_j e^{2\pi i(\vec{r}_j \cdot \vec{G})}$$

$$= \sum_1^n f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \dots\dots\dots (6)$$

或

$$F_{hkl} = \sum_1^n f_j \left[\cos 2\pi(\vec{r}_j \cdot \vec{G}) + i\sin 2\pi(\vec{r}_j \cdot \vec{G}) \right]$$

$$= \sum_j f_j \left[\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right] \dots \dots \dots (6')$$

(6) 和 (6') 式便是计算结构因子的一般公式。特殊情况下, 当晶体有一个对称中心, 而坐标原点又落在对称中心上时, (6') 式可以简化为:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \dots \dots \dots (6'')$$

下面就让我们通过计算结构因子, 来讨论电子衍射的消光条件和估计衍射强度。

例1. 计算面心立方点阵的消光条件。

单胞中有四个相同的原子, 它们的坐标分别: $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, 利用公式 (6), 有:

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f \exp(2\pi i(0)) + f \exp\left(2\pi i \frac{h+k}{2}\right) + f \exp\left(2\pi i \frac{h+l}{2}\right) \\ &\quad + f \exp\left(2\pi i \frac{k+l}{2}\right) \\ &= f \left[1 + \exp \pi i(h+k) + \exp \pi i(h+l) + \exp \pi i(k+l) \right] \end{aligned}$$

讨论: (i) 当 h, k, l 为全奇或全偶时, $(h+k), (h+l), (k+l)$ 均为偶数, 这时

$$F_{hkl} = f [1 + 1 + 1 + 1] = 4f$$

$$F_{hkl}^2 = 16f^2$$

(ii) 当 h, k, l 中两奇或两偶时, $(h+k), (h+l), (k+l)$ 中必有两项为奇, 一项为偶, 故有

$$F_{hkl} = f [1 - 1 + 1 - 1] = 0$$

$$F_{hkl}^2 = 0$$

由此可见, 只当 h, k, l 为全奇或全偶时, 才能产生衍射, 除此以外的反射均消光。所以面心立方晶体只有 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331) ... 等反射, 而没有 (100)、(110)、(210)、(211)、(300) ... 等反射。

例2. 计算体心立方点阵的消光条件。

单胞中有两个相同原子, 其坐标分别为: $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, 利用公式 (6), 有

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f \exp[2\pi i(0)] + f \exp\left[2\pi i \frac{h+k+l}{2}\right] \\ &= f [1 + \exp \pi i(h+k+l)] \end{aligned}$$

讨论: (i) 当 $h+k+l =$ 偶数时,

$$F_{hkl} = F[1 + 1] = 2f$$

$$F_{hkl}^2 = 4f^2$$

(ii) 当 $h + k + l =$ 奇数时,

$$F_{hkl} = f[1 - 1] = 0$$

$$F_{hkl}^2 = 0$$

由此可见, 只当 $h + k + l =$ 偶数时, 才有衍射产生, 其它情况均消光。故体心立方只有 (200)、(220)、(222)、(400)、(420) 等反射, 没有 (100)、(110)、(210)、(300) 等反射。

例3. 计算六角密堆结构的消光条件。

单胞中有两个相同原子, 其坐标为 $000, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$, 利用15或(6), 有

$$F_{hkl} = f \exp[2\pi i(0)] + f \exp \left[2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{3} \right) \right]$$

$$= f \left\{ 1 + \exp \left[2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{3} \right) \right] \right\}$$

$$= f \left\{ 1 + \exp \left[2\pi i \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{3} \right) \right] \right\}$$

令 $\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{3} = g$, 则

$$F_{hkl} = f[1 + \exp(2\pi i g)]$$

$$F_{hkl}^2 = F \cdot \overline{F} = f^2 [1 + \exp(2\pi i g)] \cdot [1 + 2\pi i(-g)]$$

$$= f^2 (1 + e^{2\pi i g} + e^{-2\pi i g} + 1)$$

因为
所以

$$e^{i\theta} + e^{-i\theta} = 2\cos\theta$$

$$F^2 = f^2 [2 + 2\cos(2\pi g)]$$

$$= 2f^2 [1 + \cos(2\pi g)]$$

再利用 $\cos 2\theta = 2\cos^2\theta - 1$, 于是上式可写作:

$$F_{hkl}^2 = 2f^2 \left[1 + 2\cos^2(\pi g) - 1 \right]$$

$$= 4f^2 \cos^2(\pi g)$$

$$= 4f^2 \cos^2 \left[\pi \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{3} \right) \right]$$

讨论：当 $h + 2k = 3n$ 、 $l = \text{奇数}$ 时，

$$F_{hkl}^2 = 0$$

可见六角密堆没有 (0001) 、 $(03\bar{3}1)$ 和 (2115) 等反射。其它情况，结构因子不为零，产生衍射。

例4. 计算AlN的结构因子。

为了校验电子衍射分析结果的正确与否，从各种可能物质中得出正确结论，有时可以借助衍射强度的差异。这就需要计算衍射物质各级反射的结构因子。

通常我们见到的ASTM卡片，是X射线粉末德拜相数据，卡片上的强度用来和电子衍射对照时，只能作参考。这是由于：

- 一、单晶衍射的强度不包括重复因子，而X射线多晶衍射的强度公式中包括重复因子；
- 二、二者角因子不同；

三、X射线衍射中，可忽略散射波之间及散射波与入射波之间的相互作用，可以采用运动学理论计算其强度。X射线衍射强度正比于结构振幅的平方，而电子衍射的动力学衍射效应相当强，不能完全忽略，强度与结构振幅之间目前还找不到比较可靠的精确关系式，通常近似地认为电子衍射强度与结构振幅的一次方成正比，实际上这个次方数约为4/3左右。尽管如此， $|F|$ 愈大，强度愈大这个规律还是存在的。

因此电子衍射强度计算，归结为计算衍射物质各反射的结构因子 $|F_{hkl}|$ 。下面通过某结构钢中AlN的例子，说明这种计算过程。

首先从有关资料中查出AlN的晶体结构数据。1960年第二版《晶体结构》中，W. Ralph, G. Wyckoff提供的AlN数据如下：

AlN, H.C.P单胞中有两个Al原子，两个N原子，它们的坐标是：

$$\text{Al: } 0, 0, u; \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \left(u + \frac{1}{2}\right)$$

$$\text{N: } 0, 0, 0; \quad \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$$

其中， $u = 0.385$

据公式(6)：

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

将AlN中Al、N的原子坐标代入上式，得：

$$F_{hkl} = f_{Al} \exp 2\pi i (ul) + f_{Al} \exp 2\pi i \left[\frac{1}{3}h + \frac{2}{3}k + \left(u + \frac{1}{2}\right)l \right] + f_N +$$

$$+ f_N \exp 2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{2}{3}k + \frac{1}{2}l \right)$$

$$= f_{Al} \exp 2\pi i (ul) + f_{Al} \exp 2\pi i \left(\frac{1}{3}h + \frac{2}{3}k + \frac{1}{2}l \right) \exp 2\pi i (ul)$$