

科学版研究生教学丛书

单晶结构分析

原理与实践

陈小明 蔡继文 编著



科学出版社

www.sciencep.com

科学版研究生教学丛书

单 晶 结 构 分 析

原 理 与 实 践

陈小明 蔡继文 编著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书主要介绍了 X 射线晶体衍射的基本原理,晶体的培养与衍射数据的收集,晶体结构解析与精修的基本概念、结果的表达,有关的晶体学数据库和软件资源,结构解析的实际例子及常用的软件使用方法等。本书结合作者多年从事晶体结构分析所积累的经验,总结了结构解析过程中的常见问题与解决方法,并提供最新的有关文献资料。

本书可以作为涉及晶体结构分析工作的化学工作者,尤其是合成、材料和超分子化学等学科的研究生和科研工作者的教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

单晶结构分析原理与实践/陈小明,蔡继文编著. —北京:科学出版社, 2003

(科学版研究生教学丛书)

ISBN 7-03-011679-8

I. 单… II. ①陈… ②蔡… III. 单晶-晶体结构-结构分析-研究生-教学参考资料 IV. O723

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 058867 号

责任编辑:刘俊来 王志欣 / 责任校对:陈丽珠

责任印制:安春生 / 封面设计:曹 烨

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003 年 9 月第 一 版 开本:B5 (720×1000)

2003 年 9 月第一次印刷 印张:13 1/4

印数:1—2 500 字数:241 000

定价:28.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

作者简介

陈小明

1961年生,于中山大学获学士和硕士学位,于香港中文大学获博士学位。1992年到中山大学任教,1994年底晋升教授,1996年获“国家杰出青年科学基金”资助,1999年被聘为“长江学者奖励计划”特聘教授。现任中国化学会、晶体学会和稀土学会理事,《科学通报》特邀编辑。主要从事功能金属配合物和配位超分子化合物的设计、控制合成和结构与性能研究,在《美国化学会会志》、德国《应用化学》、《欧洲化学》等杂志上发表论文200多篇。曾获得省部级一、二等自然科学奖两项以及“求是杰出青年学者奖”。

蔡继文

1966年生,1987年毕业于中山大学化学系,1994年获美国休斯顿大学化学系博士学位,1997年到中山大学工作,现任教授、博士生导师、中国晶体学会小分子专业委员会委员、广东省物理学会X射线衍射专业委员会主任委员。主讲《单晶结构分析》等研究生课程,主要研究领域为超分子化学和功能配位化学,已经在国内外学术期刊发表学术论文近70篇。

前 言

X 射线衍射单晶结构分析作为一种可以精确测定分子三维空间结构的物理方法,是现代化学研究中重要的技术手段之一,被日益广泛地应用于化学、材料科学和生命科学等领域的研究,并对以上学科的发展起着重要的推动作用。

晶体学是一门以物理学为理论基础、以计算数学为手段,从原子水平上研究化学物质微观结构的复杂交叉学科。直到 20 世纪 80 年代中期以前,X 射线衍射单晶结构分析主要是晶体学家的专业工作。但是,近十多年来,随着 X 射线衍射仪的日益普及和结构解析软件功能的日趋完善,单晶结构分析已经与其他波谱技术一样,成为常用的结构分析工具。越来越多的化学工作者希望能了解并掌握该技术的基本原理和结果分析方法,充分利用该手段进行结构表征和构效关系的研究。

作者多年讲授“X 射线衍射单晶结构分析”课程,并开展晶体工程和配位聚合物等以晶体结构分析为主要技术手段的研究工作。在多年的教学和实践经验基础上,作者参考国内外有关 X 射线衍射晶体学基本理论的专著,编写成了这本书,希望在简明介绍基础理论的前提下,结合实例着重介绍该方法的应用和主要软件的使用,帮助非晶体学专业的化学工作者了解和掌握 X 射线衍射单晶结构分析方法的基本原理和有关技术。本书主要读者是涉及晶体结构分析工作的化学工作者,尤其是合成、材料和超分子化学等学科的科研工作者和研究生。

本书第一至第八章主要由陈小明编写,第九和第十章主要由蔡继文编写。在完成该书的过程中,作者得到很多同行和朋友的鼓励和帮助,尤其是郑绍良博士协助完成了部分插图,冯小龙老师校阅了部分章节。本书得到“中国科学院科学出版基金”的资助,同时得到科学出版社编辑的很多宝贵意见。在此,作者表示衷心感谢!

作为非专门从事晶体学研究的化学工作者,作者对晶体学的理解难免有所欠缺,若书中有错漏之处,还望专家和读者见谅并不吝赐教。

作 者

2003 年 6 月于中山大学

符号说明

a, b, c	晶胞的单位向量	M_r	相对分子质量
a^*, b^*, c^*	倒易晶胞的单位向量	n	对角滑移面;衍射级数
a, b, c	晶胞参数;滑移面	N_A	阿伏伽德罗常数
a^*, b^*, c^*	倒易晶胞参数	P	简单晶胞
A, B	结构因子的实部和虚部	p	极化因子;机率;参数
A	A 面心晶胞	P_{uvw}	帕特逊函数
B	温度因子;B 面心晶胞	r	半径
C	C 面心晶胞	$\mathbf{r}$	空间向量($=x\mathbf{a}+y\mathbf{b}+z\mathbf{c}$)
d_{hkl}	(hkl)面的面间距	R	菱面体晶胞的符号;残差因子
$\mathbf{d}_{hkl}^*$	倒易点阵向量($=ha^*+kb^*+lc^*$)	t	长度
d	密度;距离	U	单位结构因子;原子位移参数
e, m	电子的电荷和质量	uvw	向量空间坐标
E	归一化结构因子	V	晶胞体积
f	原子散射因子	x, y, z	晶胞中的分数坐标
F	F 面心晶胞	X, Y, Z	坐标轴
$F_{hkl}(F)$	衍射 hkl 的结构因子	Z	原子序数;晶胞中分子数
$\mathbf{H}$	向量($=ha^*+kb^*+lc^*$)	α	结构因子(F)的相角
H	hkl 的简写	α, β, γ	晶胞参数(a, b, c 间的夹角)
hkl	晶面指标;衍射指标	Δ	微小变量
i	对称中心	δ	(小)长度
I	衍射强度;体心晶胞符号	θ	衍射角(布拉格角)
K	内层电子能级(和光谱联系时为 K_α, K_β 等)	λ	波长
k	比例因子	μ	线性吸收系数
L	洛伦兹因子	ρ_{xyz}	电子密度函数
m	多重因子;镜面	σ	标准偏差
		$2\theta, \phi, \chi, \omega$	四圆衍射仪的四个圆

目 录

符号说明	vii
第一章 引言.....	1
1.1 晶体的特征	1
1.2 单晶结构分析简史	1
1.3 晶体结构分析的重要性	2
1.4 结构分析的过程	4
参考文献.....	5
第二章 衍射几何与结构因子.....	6
2.1 X射线与衍射几何	6
2.2 衍射强度与结构因子.....	13
参考文献	18
第三章 晶体对称性与空间群	19
3.1 晶格.....	19
3.2 十四种布拉维晶格.....	23
3.3 晶体的对称性.....	24
3.4 空间群.....	30
参考文献	40
第四章 晶体培养与衍射实验	41
4.1 单晶的培养.....	41
4.2 晶体的挑选与安置.....	44
4.3 四圆衍射仪与数据收集.....	47
4.4 面探测器衍射仪与数据收集.....	53
4.5 数据的还原与校正.....	57
4.6 吸收校正.....	59
4.7 衍射数据质量的检查与评估.....	62
4.8 其他衍射方法.....	63
参考文献	64
第五章 晶体结构解析	65
5.1 结构解析的过程与相角问题.....	65

5.2 傅里叶合成	67
5.3 帕特森方法	70
5.4 直接法	74
5.5 结构解析中的若干问题	81
参考文献	86
第六章 结构精修	88
6.1 结构精修与最小二乘法	88
6.2 权重方案与残差因子	92
6.3 精修技巧	95
6.4 结构精修中的若干问题	98
6.5 结构精修结果的检查	109
参考文献	110
第七章 晶体结构的表达	111
7.1 晶胞参数与分子式	111
7.2 分子几何	111
7.3 分子间的作用	116
7.4 结构图	119
7.5 结果数据表	125
7.6 模拟粉末衍射花样	126
7.7 电子密度	127
参考文献	129
第八章 晶体学信息文件、数据库与程序资源	130
8.1 CIF 的定义与产生方法	130
8.2 CIF 格式简介	131
8.3 CIF 实例	133
8.4 晶体学数据库	139
8.5 一些单晶结构分析程序简介	141
参考文献	144
第九章 结构解析的实际例子	145
9.1 经典配合物与空间群 $P\bar{1}$	145
9.2 有机天然产物与绝对结构(构型)的确定	149
9.3 配位聚合物—空间群 Cc 与 $C2/c$	151
9.4 外消旋化合物与手性空间群	153
9.5 含有多个分子的独立单元	155

9.6 晶体结构与氢键及其表达	158
9.7 具有孔洞结构的配位聚合物	159
9.8 非缺面孪晶	161
参考文献	162
第十章 SHELXTL 程序与结构解析和精修	164
10.1 SHELXTL 主要子程序简介	164
10.2 XPREP	166
10.3 XS	168
10.4 XP:结构模型的检查和修改	172
10.5 XL	173
10.6 XP:画图	183
10.7 XCIF	189
10.8 无序基团的精修	189
参考文献	191
索引	193

第一章 引言

1.1 晶体的特征

固态是物质的一种聚集态形式,一般可以分为晶态(crystalline)与非晶态(non-crystalline 或 amorphous)两种状态。在非晶固态物质中,常见的有玻璃、塑料等等,其中分子或原子的排列没有明显的规律。相反,在晶态物质中,原子或分子的排列有明显的规律性。也就是说,晶体(crystal)是一种原子有规律地重复排列的固体物质。由于原子空间排列的规律性,可以把晶体中的若干个原子抽象为一个点,于是晶体可以看成空间点阵。如果整块固体为一个空间点阵所贯穿,则称为单晶体(single crystal),简称单晶。

1.2 单晶结构分析简史

1895年,伦琴(W. C. Röntgen)发现了X射线(X-ray)。由于这种射线穿透力强,对它的本质当时并不了解,不知道它是粒子流还是波,所以用X这一未知数符号表示,称为X射线。由于此一重要的发现,伦琴于1901年获得诺贝尔物理学奖。20世纪初期,X射线衍射研究的先驱——德国科学家劳埃(Max von Laue)开始对晶体的X射线衍射进行研究。他于1912年发表了计算衍射条件的公式,即劳埃方程^[1],并于1914年获得诺贝尔物理学奖。与此同时,布拉格(W. L. Bragg)也提出了布拉格方程^[2],并测定了NaCl和KCl等晶体结构,从此开启了简单无机物晶体结构的研究。布拉格于1915年获得诺贝尔物理学奖。到20世纪30年代,晶体学家们已经测定了一批无机物的晶体结构。而对有机化合物的晶体结构测定,也在1923年取得突破。首例被测定晶体结构的有机化合物是六次甲基四胺^[3]。随后,有关有机化合物、配位化合物和金属有机化合物等的晶体结构研究也取得迅速发展,涉及的结构越来越复杂。有关X射线晶体学的早期历史,在有关文献中^[4,5]有比较详细的记述。

在晶体结构解析的理论和方法方面,早期晶体学家们采用模型法和帕特森法(Patterson methods)。20世纪40年代,直接法(direct methods)的研究也开展起来。仪器方面的发展极大地推动了X射线单晶结构分析的发展。早期采用各种照相方法,而1970年四圆单晶衍射仪的出现,实现了X射线衍射实验技术自动化的第一个重要飞跃。到20世纪80年代,计算机已经被广泛应用于衍射数据收集

的控制、结构解析和结构精化(structure refinement,有时也叫结构修正),从而在相当程度上实现了单晶结构分析过程的自动化。近几十年来,由于理论、衍射仪和计算机技术的飞速发展,X射线结构分析从早期简单化合物的结构分析发展到不仅能解析复杂化合物的结构,而且能够解析十分复杂的蛋白质等生物大分子的结构。1962年,诺贝尔化学奖授予测定肌红蛋白和血红蛋白晶体结构的J. C. Kendrew和M. F. Perutz,诺贝尔生理医学奖则授予用X射线衍射方法测定DNA双螺旋结构的F. H. C. Crick和J. D. Watson。1985年,诺贝尔化学奖授予直接法研究的主要奠基者H. Hauptman和J. Karle。今天,X射线单晶结构分析的理论和技术,尤其是小分子结构分析方面,已经相当成熟。

1.3 晶体结构分析的重要性

众所周知,物质的结构决定物质的物理化学性质和性能,物理化学性质和性能是物质结构的反映。只有充分了解物质的结构,才能深入认识和理解物质的性能,才能更好地改进化合物和材料的性质与功能,设计出性能优良的新化合物和新材料。

探测物质结构的方法有很多种,其中大部分都是基于物质对某些波长的电磁波的吸收或发射,这些均属于波谱方法。当电磁波的量子化能量 $h\nu$ 与物质的某个能级差相匹配时,就发生吸收。因此,这些吸收反映了物质的能级信息,人们就可能从这种吸收谱推导出该物质的一些结构与性质方面的信息。例如,从核磁共振(NMR)谱图可以得到化学位移和耦合常数,通过这些信息可以推导出碳、氢等原子的数量、化学形态、相互关系等等。进而可以得到化合物中化学键合的信息,甚至还可以计算出原子之间的距离。各种不同的波谱方法可以得到各种有用的信息。然而,这些方法无法给出分子或其聚集体的精细几何结构信息。

分子中原子间的键合距离一般在 $100\sim 300\text{pm}$ (即 $1\sim 3\text{\AA}$)范围内,而可见光的波长范围为 $300\sim 700\text{nm}$ 。因此,光学显微镜无法显示分子结构图像。1912年劳埃(M. von Laue)发现,晶体具有三维点阵结构,能散射波长与原子间距相近($\lambda=50\sim 300\text{pm}$)的X射线^[1]。入射X光由于晶体三维点阵引起的干涉效应,形成数目甚多、波长不变、在空间具有特定方向的衍射,这就是X射线衍射(X-ray diffraction)。测量出这些衍射的方向和强度,并根据晶体学理论推导出晶体中原子的排列情况,就叫X射线结构分析。可以认为,X射线结构分析是一门以物理学为理论基础,以计算数学为手段来研究晶体结构与分子几何的交叉学科。X射线结构分析方法包括单晶和粉末结构分析两大分支,广泛应用于物理学、化学、材料科学、分子生物学和药学等学科,成为当前认识固体物质微观结构的最强有力的手段。粉末X射线衍射法的原理与应用可以参考有关专著^[6,7]。而单晶结构分析包括小

分子与生物大分子结构分析两大分支,两者的基本原理大致是一致的。但是,小分子化合物与生物大分子之间在相对分子质量、晶胞体积、衍射能力、稳定性等方面存在巨大的差别,所需研究方法和技术手段也就明显不同。有关生物大分子结构分析的原理与技术,可以参考有关专著^[4,8~10]。本书仅介绍小分子晶体结构分析的基本原理与实践经验。

化学是一门能够创造新物质及分子聚集体的科学,探索新的合成方法与合成结构新颖、具有分子美学或实际用途的新型分子等方面的研究,一直是化学研究最重要部分。材料科学、分子生物学和药学等学科发展和需求,又进一步推动了合成化学的发展。随着科学研究的深入发展,每年都有大量的新化合物被人工合成出来。这些化合物中,有相当部分不仅结构新颖、而且结构也十分复杂,用其他波谱方法难以比较清楚、全面地了解其空间结构。单晶结构分析可以提供一个化合物在固态中所有原子的精确空间位置,从而为化学、材料科学和生命科学等研究提供广泛而重要的信息,包括原子的连接形式、分子构象、准确的键长和键角等数据。另外,还可以从中得到化合物的化学组成比例,对称性以及原子或分子在三维空间的排列、堆积情况。到目前为止,已经有多位科学家借助 X 射线单晶结构分析方法开展研究,取得十分重要成果并获得诺贝尔化学奖。例如,D. C. Hodgkin 因为测定青霉素和维生素 B₁₂ 等重要的生物活性化合物而获得 1964 年获诺贝尔化学奖;W. N. Lipscomb 因为在硼氢化化合物的结构和键合研究中取得突出贡献而于 1976 年获得诺贝尔化学奖;D. J. Cram, J. M. Lehn 和 C. J. Pederson 因在超分子化学方面的成就而共同于 1987 年获得诺贝尔化学奖。

直到 20 世纪 80 年代中期以前,X 射线单晶结构分析基本上是晶体学家和化学晶体专业的专业工作。但是,过去十多年来,随着晶体结构分析技术手段的提高、单晶衍射仪价格的降低和功能的提高,单晶衍射仪越来越普及。同时,计算与画图等程序功能越来越强大,且使用越来越方便。因此单晶结构分析已经成为十分常见且使用方便的研究方法。在很多的情况下,不一定需要专业晶体学家帮助就可以解决问题。在与合成化学密切相关的学科,包括配位化学、金属有机化学、有机化学、无机材料化学、生物无机化学等领域,特别是与晶体工程和超分子化学^[11~14]相关的科学研究中,X 射线单晶结构分析已经成为必不可少的研究手段。事实上,单晶结构分析是目前诸多固态物质结构分析方法中,可以提供信息最多、最常用的研究方法。因此,单晶结构分析已经成为上述研究领域日常科研工作的一部分,越来越多的非晶体学专业工作者,尤其是化学工作者,希望能够掌握 X 射线结构分析方法的基本知识和使用技巧。

与此同时,与其他任何研究方法一样,熟练掌握 X 射线单晶结构分析方法的最好途径是实践、再实践!本书仅着重介绍单晶结构分析方面的基础知识与实用技术,希望能帮助非晶体学专业工作者进入 X 射线单晶结构分析方法的大门,进

而经过不断地实践,熟练掌握这一日益重要的研究手段。

1.4 结构分析的过程

X 射线晶体结构分析的过程,从单晶培养开始,到晶体的挑选与安置,继而使用衍射仪测量衍射数据,再利用各种结构分析与数据拟合方法,进行晶体结构解析与结构精修,最后得到各种晶体结构的几何数据与结构图形等结果。利用目前的仪器设备和计算机,一个小分子化合物晶体的 X 射线晶体结构分析全过程可以在半天到数天内完成。图 1.1 概括了晶体结构分析的过程,图中左边的方框列出各种主要步骤,右边则列出每个步骤可以获得的主要结果或数据。

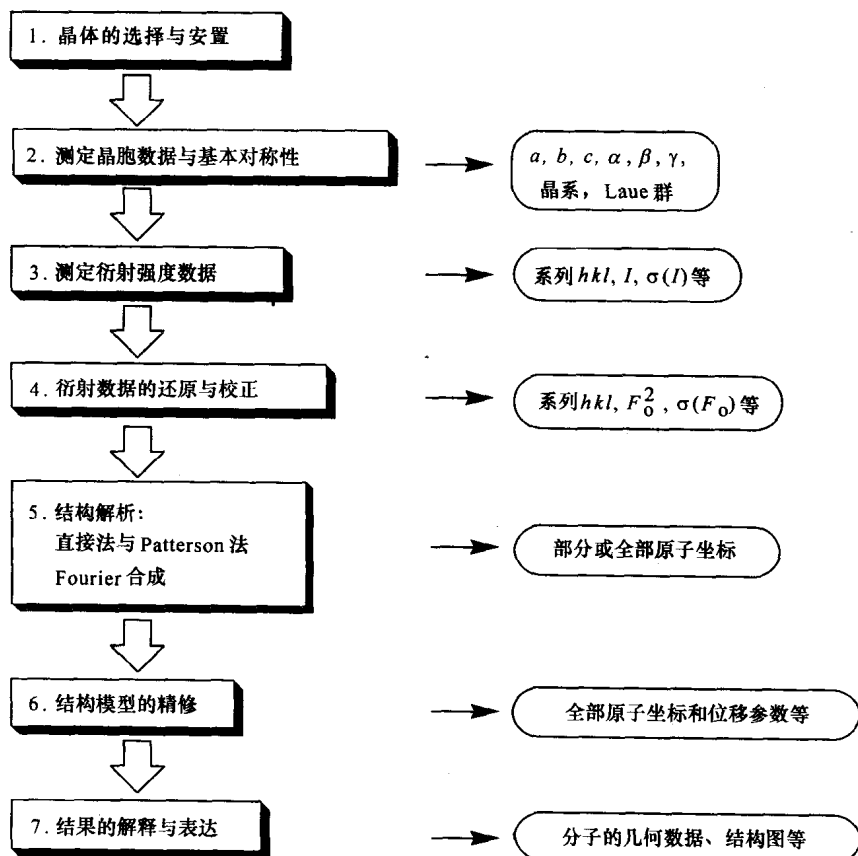


图 1.1 晶体结构分析的步骤

参 考 文 献

- [1] Freidrich W, Knipping P, von Laue M. Sitzungber (kgl.) Bayerische Akad. Wiss., 1912, 303
- [2] Bragg W L. Proc. Roy. Soc., 1913, 89A: 248
- [3] Dickinson R G, Raymond A L. J. Am. Chem. Soc., 1923, 45: 22
- [4] Glusker J P, Lewis M, Rossi M. Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists. New York: VCH Publisher Inc., 1995
- [5] 周公度, 郭可信. 晶体和准晶的衍射. 北京: 北京大学出版社, 1999
- [6] 钱逸泰. 结晶化学导论. 合肥: 中国科技大学出版社, 1999
- [7] 裴光文, 钟维烈, 岳书彬. 单晶、多晶和非晶物质的 X 射线衍射. 济南: 山东大学出版社, 1989
- [8] Woolfson M M, Fan Hai-Fu. Physical and Non-physical Methods of Solving Crystal Structures. Cambridge: Cambridge University Press, 1995
- [9] Giacovazzo C, Monaco H L, et al. Fundamentals of Crystallography. Oxford: Oxford Science Publications, 1992
- [10] 梁栋材. X 射线晶体学基础. 北京: 科学出版社, 1991
- [11] Mak T C W, Zhou G D. Crystallography in Modern Chemistry: A Resource Book of Crystal Structures. New York: John Wiley & Sons, 1992
- [12] Braga D, Grepioni F, Orpen A G, Eds. Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1999
- [13] Seddon K R, Zaworotko M, Eds. Crystal Engineering: The Design and Application of Functional Solids. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1999
- [14] Lehn J M. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. Weinheim: VCH, 1995

第二章 衍射几何与结构因子

2.1 X 射线与衍射几何

2.1.1 X 射线的产生

单晶衍射实验所用的 X 射线(X-ray radiation),也称 X 光,通常是在真空度为 10^{-4} Pa 的 X 射线管内,由高压(30~60kV)加速的电子冲击阳极金属靶面时产生。金属靶为高纯金属,例如钼或铜,所产生的 X 射线被相应称为钼靶或铜靶 X 射线。X 射线管(X-ray tube, 也称 X 光管)的结构如图 2.1 所示。X 射线的产生有两种机理。第一种是电子冲击阳极物质时,部分能量转换成波长连续的射线,即所谓“白色”X 射线。第二种是高速电子把阳极材料中原子内层电子激发,再由激发态跃迁到内层所发射的特定波长 X 射线,它不仅具有很大的强度,而且其谱峰很窄,称为特征 X 射线。通常用于单晶衍射实验的 X 射线由钼靶或铜靶产生,封闭式钼靶 X 射线的图谱如图 2.2 所示,其功率为 3kW。由于“白色”及较弱的特征谱线(如钼靶 X 射线中的 K_{β} 谱线)的存在,必须加上某种合适的单色器,将这些射线滤去,以得到单色化、高强度的特征 X 射线。考虑到要尽量减少对实验需要的特征 X 射线的吸收,一般采用石墨单色器(graphite monochromator)。这种单色器不能把 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 双重峰分开,因此钼靶 X 射线经单色化(monochromated)后得到的谱线为 K_{α} ,包括 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 射线,称为 MoK_{α} 射线。其波长根据 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 波长及相对强度(2:1)得出: $\lambda_{K_{\alpha}} = (2\lambda_{K_{\alpha 1}} + \lambda_{K_{\alpha 2}})/3 = 71.073\text{pm}$ (即 $0.71073\text{\AA}$ ①)。

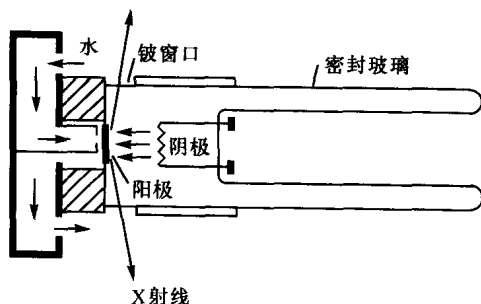


图 2.1 封闭式 X 光管

① 在晶体学中,国际上基本通用非法定国际标准单位 $\text{\AA}$ (中文读 ai,英文 angstrom)。因此,为了实际需要,本书在使用国际标准单位的前提下,在相关长度数据后面加注以 $\text{\AA}$ 为单位的数值。

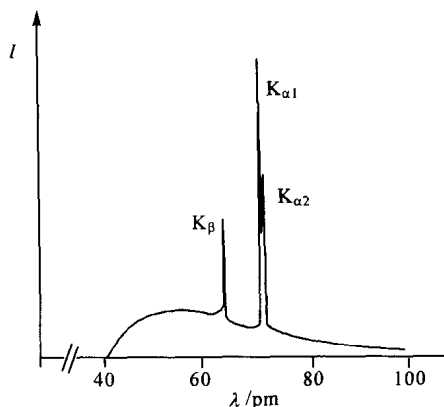


图 2.2 钼靶 X 射线图谱

铜靶 X 射线的图谱类似于钼靶 X 射线^[1,2], 其经单色化后得到的 K_{α} 谱线, 平均波长为 154.18 pm, 称为 CuK_{α} 射线。除了普通的封闭式 X 射线管可以作为晶体衍射光源之外, 还有旋转阳极靶 (rotating anode), 它可以发射更大功率的 X 射线 (如 18 kW)。另外, 还有强度更高的由同步辐射 (synchrotron diffraction) 产生的单色 X 射线也可以作为晶体衍射的光源。不过, 由于方便操作, 成本也比较低, 封闭式的 X 射线管是最常用的光源。

X 射线对人体组织有一定的损害作用。人体受过量 X 射线照射后, 可能造成白血球数量的下降, 甚至发生放射性疾病, 因此, 使用 X 射线必须注意安全。采取适当的防护措施可以防止上述损害, 例如, 避免 X 射线直接照射、采用金属板和含铅有机玻璃阻止 X 射线扩散等。

2.1.2 衍射几何

晶体中由原子组成的点阵在三维空间呈有序排列 (参见 3.1 节)。因此, 类同于光线与光栅的作用, 晶体能对波长与晶格间距相若的射线相互作用, 产生相干现象, X 射线照射到晶体上, 就会产生衍射效应 (diffraction)。其衍射方向和强度, 也即衍射花样 (diffraction pattern), 决定于晶体内部结构及其周期性。可以利用劳埃 (Laue) 方程和布拉格 (Bragg) 方程来描述衍射方向, 两者的出发点分别为直线点阵和平面点阵, 但最终结果是等效的^[1~5]。

通常可以用一维模型作为起点, 来理解 X 射线与晶体的相互作用^[3]。一维 (one-dimensional) 晶格中每个晶格点均对入射 X 射线起弹性散射 (scattering) 作用, 每个晶格点均发射波长不变的圆形波, 进而产生相干即衍射。对于一定衍射角 θ 和晶格点距离 d , 会有相应的路径差 (path difference) Δ (图 2.3)。这些波进行叠加的结果将会形成一定的衍射花样。当散射角 θ 处于某一数值, 使得路径差 Δ 等

于波长的整数倍 $n\lambda$ 时, 出现正的叠加(superposition), 可以观察到衍射强度(n 叫做衍射级数)。相反, 当散射角 θ 处于某一数值, 使得 Δ 等于 $n\lambda + \lambda/2$ 时, 相邻衍射波将完全相互抵消, 出现所谓负叠加[图 2.4(a)], 观察不到衍射强度。例如当相邻波的光程差为 $\lambda/10$ 时, 波叠加的情况如图 2.4(b) 所示。在中间部分可以看出, 从位置 1 和从位置 6 发出的散射波, 相角(phase, 也叫相位)刚好相反, 叠加的结果是互相抵消。相似地, 从位置 2 和 7、3 和 8、4 和 9 等散射的每一对散射波, 相角均相反, 叠加结果也是互相抵消。从上述分析可以得知, 只要相邻衍射波的光程差不为波长的整数倍, 衍射波将相互抵消, 观察不到衍射强度^[3]。这就是劳埃方程的基础。

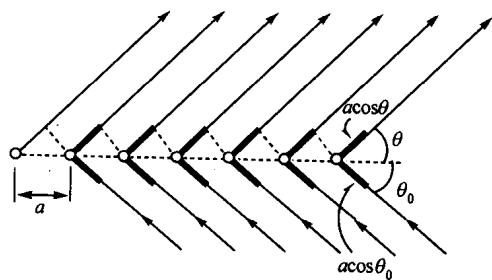


图 2.3 一维晶体引起的散射光的光程差示意图

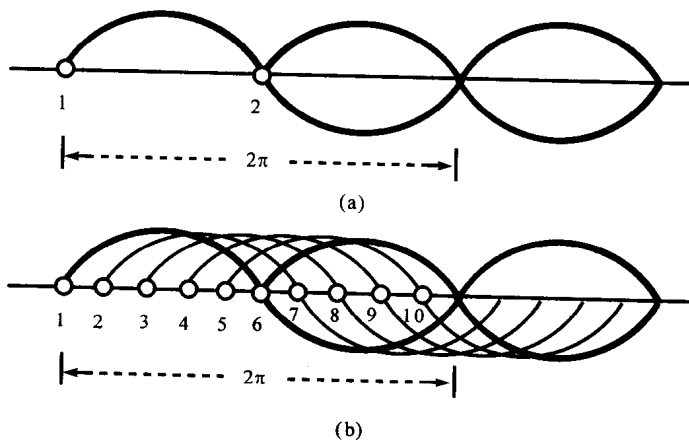


图 2.4 一束相邻间光程差 Δ 为 $\lambda/2$ (a) 和 $\lambda/10$ (b) 的散射光叠加示意图

假定有一简单的单原子构成的一维结构, 沿 a 轴方向排列。由晶体中 a 轴方向对入射 X 射线进行衍射的情况如图 2.3 所示。相邻衍射波的光程差为

$$\Delta_a = a \cos \theta_{a0} + a \cos \theta_a \quad (2.1)$$

如前所述, 当散射角 θ 处于某一数值, 使得光程差 Δ 不等于 $n\lambda$ 时, 相邻衍射波