

第七章 晶体结构的点阵理论-教学内容

一、知识点提示

晶体的点阵结构理论、 晶体结构的对称性、 X射线在晶体中的衍射、 衍射方向与晶胞参数、 系统消光条件

二、教学目标及重点、难点：

通过本章的学习，掌握晶体的点阵结构理论，了解晶体结构及其结构与性能的关系。

重点：晶体的点阵结构、晶胞、晶面指标、布拉格方程、衍射强度与晶胞中原子的分布

难点：晶体的点阵结构

三、基本内容

§ 7.1 晶体的点阵结构与晶体的缺陷

7.1.1 晶体概述

7.1.2 晶体的点阵结构理论

§ 7.2 晶体结构的对称性

7.2.1 晶体的宏观对称性

7.2.2 晶体宏观对称性的分类

7.2.3 晶体的微观对称性

7.2.4 对称性应用举例

§ 7.3 X射线晶体结构分析原理

7.3.1 X射线在晶体中的衍射

7.3.2 衍射方向与晶胞参数

7.3.3 衍射强度与晶胞中原子的分布系统

消光条件

7.3.4 单晶结构分析简介

四、授课方法：

课堂讲授法： 全部

讨论法： 全部

小组合作学习： 1.点阵的理解 2.空间结构与晶体结构

自主学习： 1.本章总结（Schema）； 2.习题

五、对应课程目标：

1.初步掌握运用量子力学基本原理，在原子、分子的水平上研究原子、分子、晶体结构的运动规律以及物质微观结构和其性能间的关系。

3.学生通过本课程的学习，能够从微观层次着眼，抓住问题本质，以量子力学为理论依据，深刻理解“结构决定性质”这一基本原理，培养理论联系实际的能力，树立正确的自然观，掌握科学的方法论。

4. 通过深入理解结构和性能之间的关系，深化对前修课程如无机化学、有机化学等有关内容的理解，为学习后续课程，阅读化学文献，从事科学研究和中学化学教学打下基础。

6. 养成良好的自主学习习惯，能够以小组形式有效合作开展主题研讨。

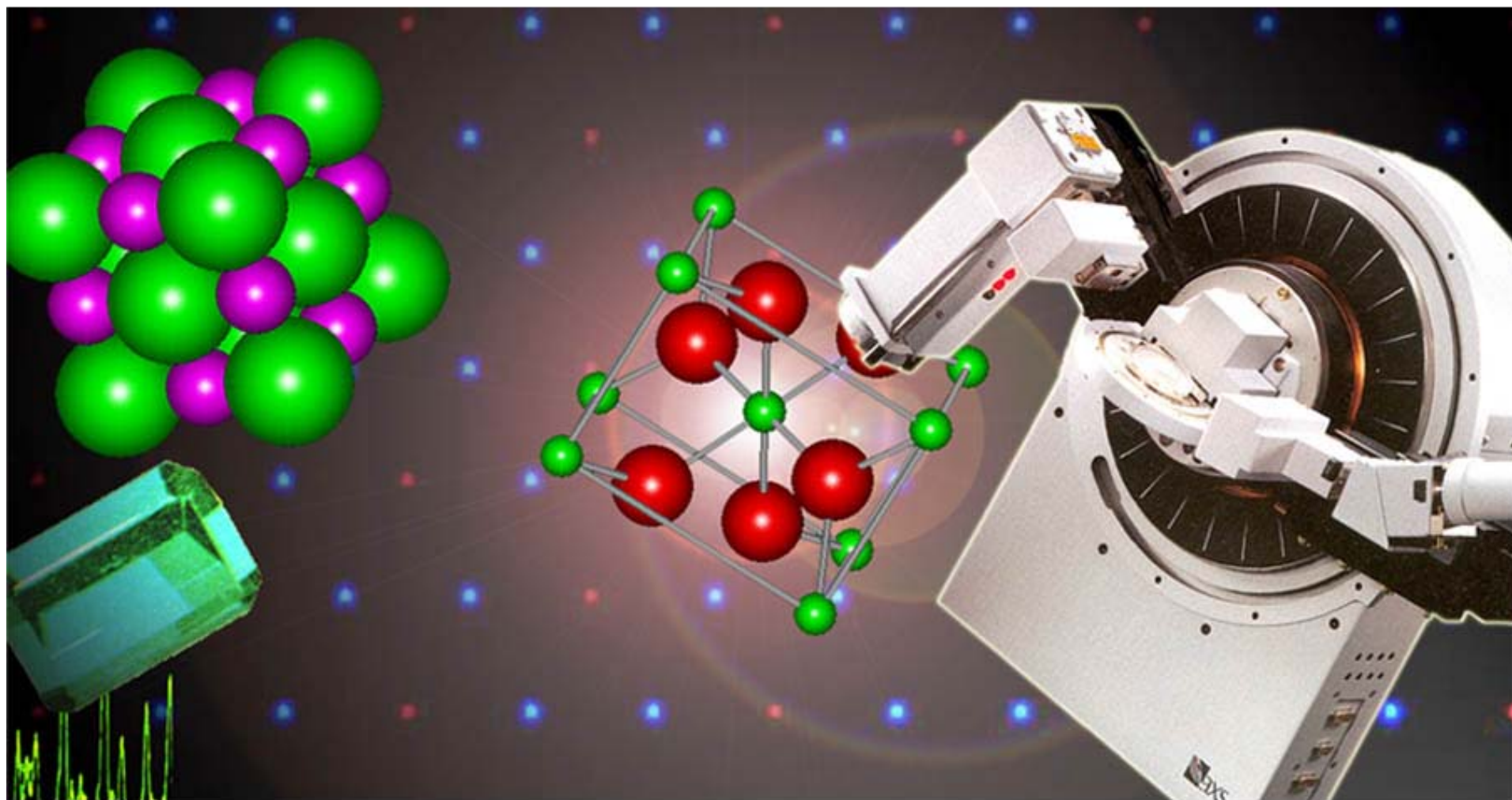
六、学习达标要求：

1.基本概念（要求达到“理解”层次）：点阵，晶胞，晶面指标，空间格子，衍射强度，系统消光。

2. 晶体的点阵结构（要求达到“综合”层次）：14种空间点阵格子、晶体的对称性。

3. 射线晶体结构分析原理（要求达到“综合”层次）：布拉格方程、消光条件。

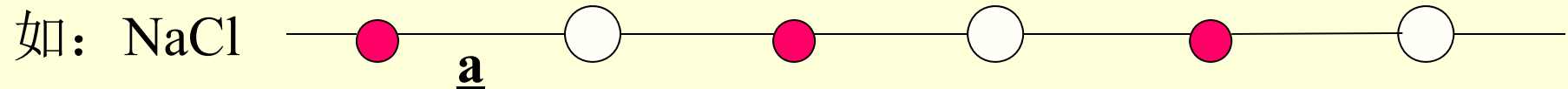
第七章 晶体结构的点阵理论



- 定义：晶体的外部多是有规则的多面体。内部结构微粒（原子、分子、离子等）在空间有规则、有周期性排列的固体物质。

Crystal：坚硬的冰。 区别于 Amorphous：无定型

结构的周期性：是指同一种微粒在空间排列上每隔一定距离重复出现



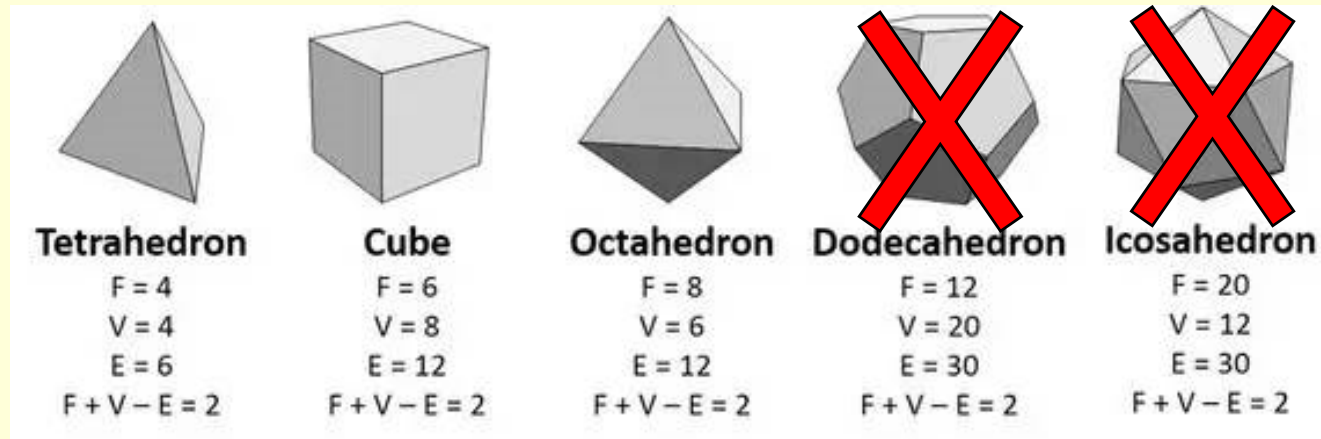
要素：①周期性重复的内容——结构基元

②重复周期的大小和方向。

类型：按作用力划分——离子晶体，原子晶体，分子晶体，金属晶体，混合型晶体等。

§ 7-1 晶体的点阵结构

一、晶体的通性：1、自范性：自发形成有规则的多面体外型
($F+V-E=2$)

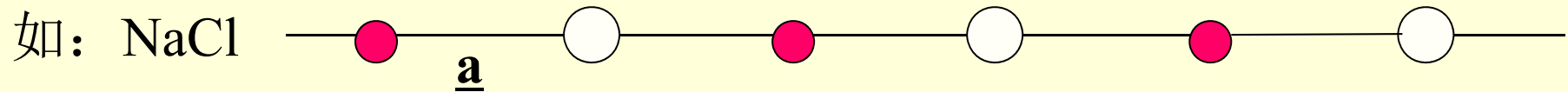


目前已知晶体中可以找到五种柏拉图正多面体中的三种，只有正十二面体和正二十面体的晶体没有找到。（想一想为什么？后面的知识中会有解答。）

- 2、均匀性：周期组成相同，密度相同
- 3、各向异性：不同方向性质不一样
- 4、固定熔点：键的特点一致
- 5、对称性：发生X射线衍射

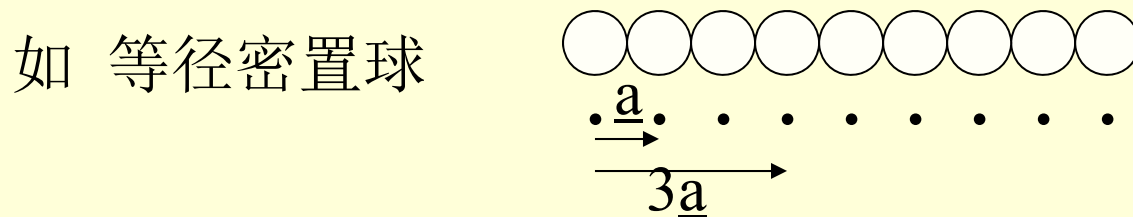
二、晶体的点阵结构：由于晶体具有周期性结构，可以把**结构基元**抽象成点，形成点阵，先用数学研究。

结构的周期性：是指同一种微粒在空间排列上每隔一定距离重复出现



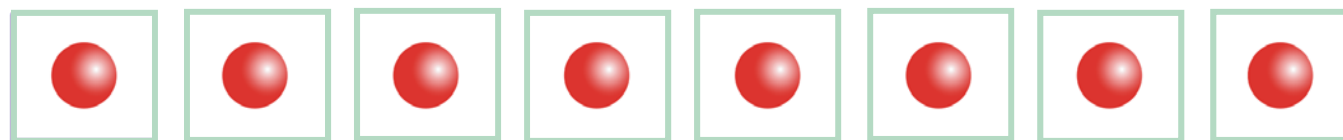
- 要素：①周期性重复的内容——结构基元
②重复周期的方向和大小。

1、**点阵**：按连接其中任意两点的向量进行平移后，均能复原的一组点。



结构基元与点阵点

周期性结构



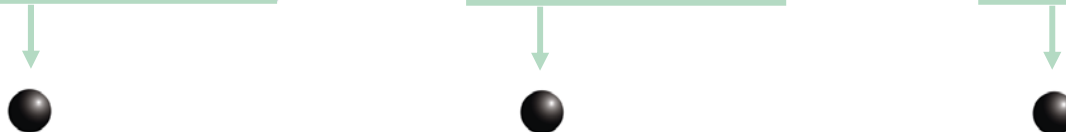
点阵



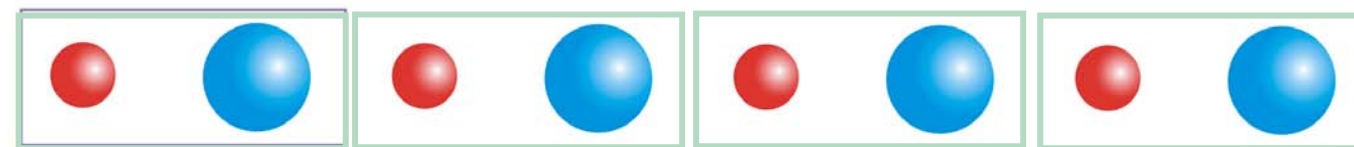
周期性结构



点阵



周期性结构



点阵

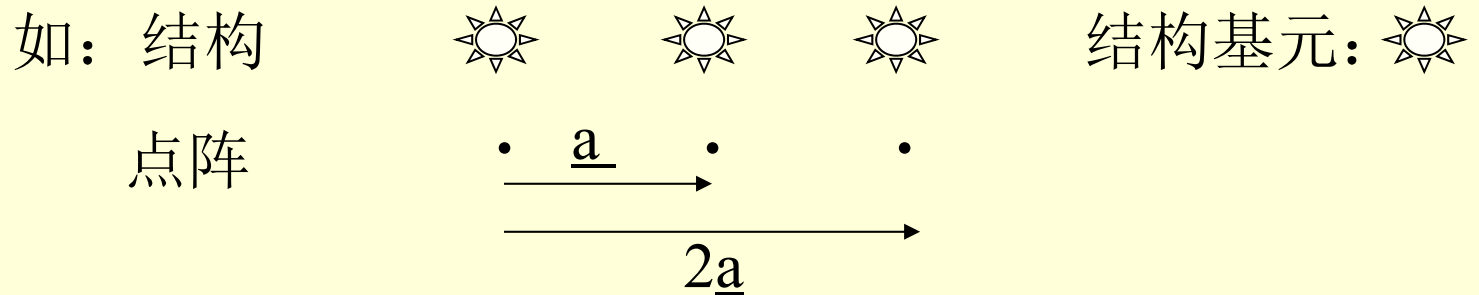


(方框中为结构基元)

- 特点:①点阵是由无限多个点组成;
 ②每个点周围的环境相同;
 ③同一个方向上相邻点之间的距离一样.

晶体结构 = 点阵+结构基元

1、直线点阵：一维点阵



素向量：相邻两点连接的向量—— \underline{a}

复向量：不相邻两点连接的向量—— $m\underline{a}$

平移：使图形中所有的点在同一方向上移动同一距离使之复原的操作。

平移群：包括按素向量和复向量进行所有平移操作组成的向量群

$$\mathbf{T}_m = m\mathbf{a}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

可以说，点阵是描述晶体结构的几何形式；

平移群是描述晶体结构的代数形式。

3、平面点阵：二维点阵

特点：①可以分解成一组组直线点阵；

②选在同一平面上的两个向量，

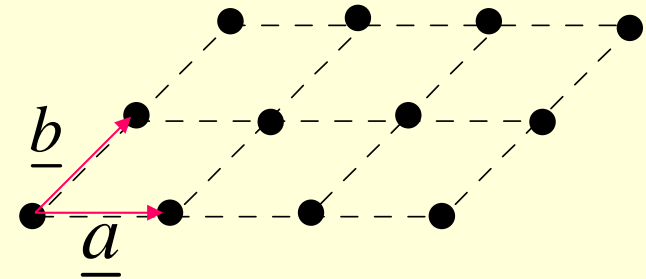
组成平行四边形

——平面点阵单位；

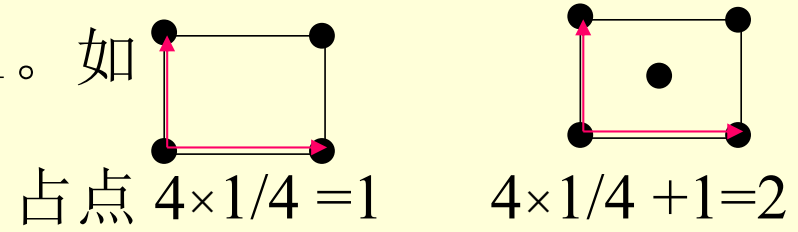
③按单位划分，可得平面格子。

素单位：只分摊到一个点阵点的单位。

复单位：分摊到两个或以上点的单位。



顶点占1/4，棱点占1/2，体心点占1。如



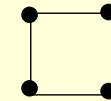
选单位的规则：①形状尽量规矩（单位的边长应尽量落在对称元素上），且较小；（正则单位）

②含点数尽量少。

平面单位类型：正当格子

①正方单位

$$\underline{a} = \underline{b}, \quad \angle \underline{ab} = 90^\circ$$

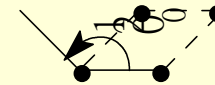


含点

1

②六方单位

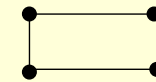
$$\underline{a} = \underline{b}, \quad \angle \underline{ab} = 120^\circ$$



1

③矩形单位

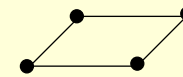
$$\underline{a} \neq \underline{b}, \quad \angle \underline{ab} = 90^\circ$$



1

④平行四边形单位

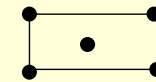
$$\underline{a} \neq \underline{b}, \quad \angle \underline{ab} \neq 90^\circ$$



1

⑤带心矩形单位

$$\underline{a} \neq \underline{b}, \quad \angle \underline{ab} = 90^\circ$$



2

平移群： $T_{mn} = m\underline{a} + n\underline{b}, \quad m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

4、空间点阵：三维点阵

特点：①空间点阵可以分解成
一组组平面点阵；

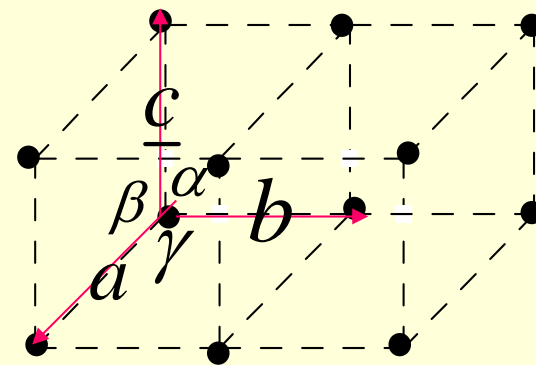
②取不在同一平面的三个向量

组成平行六面体单位。 $\angle \underline{ac} = \beta, \angle \underline{bc} = \alpha, \angle \underline{ab} = \gamma$

③按平行六面体排列形成空间格子。

平移群： $T_{mnp} = m\underline{a} + n\underline{b} + p\underline{c}, \quad m, n, p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

平行六面体单位+结构基元 = 晶胞



空间点阵的划分也是任意的，有无数种形式。一般归结为两类

(1) 单位中只包含一个点阵点，叫素单位。

计算点阵点数目时要注意，其中顶点 $1/8$ ，棱点 $1/4$ ，
面点 $1/2$ ，体心为 1 。

(2) 每个单位中包含2个或更多的点阵点，叫复单位。

三. 晶胞

空间点阵是晶体结构的数学抽象，对于实际的三维晶体，选择三个不相平行的、能满足周期性的单位向量 a, b, c ，可将晶体划分成一个个完全相同的平行六面体，它代表晶体结构的基本重复单位，叫晶胞。

晶胞一定是平行六面体，其三条边的长度不一定相等，也不一定相互垂直。晶胞的大小和形状由具体的晶体结构确定。

整个晶体就是晶胞按其周期性在三维空间重复排列的。

对同一晶体，在划分平行六面体时，由于选择向量的大小和方向不同，有许多划分方法，也就能找到多种不同形状的晶胞。这些晶胞基本分为二类：素晶胞和复晶胞。素晶胞包含的内容实质上就是结构基元。若不考虑其他因素，任何晶体均可划分为素晶胞。

晶胞的基本要素：一个是晶胞的大小和形状，可用晶胞参数 $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ 表示；另一个是晶胞中原子的位置，通常用分数坐标 (x, y, z) 表示。

晶胞参数的定义与空间点阵的参数完全相同。根据 a, b, c ，选择晶体的坐标轴 X, Y, Z ，使它们分别和向量 a, b, c 平行。因此将 a, b, c 表示的方向也叫晶轴。

四. 分数坐标

晶胞中任一原子的位置可用向量表示

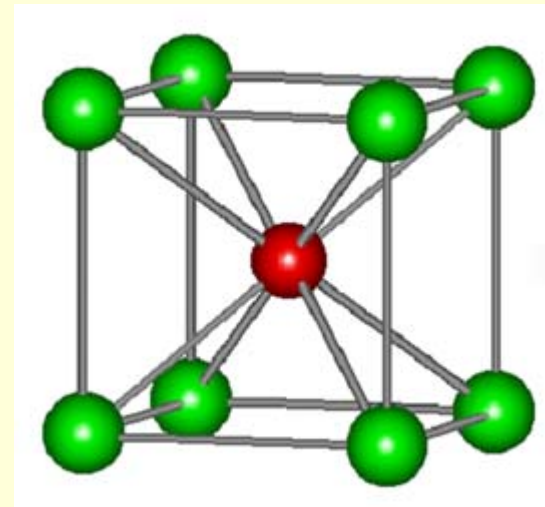
$$\overrightarrow{OP} = X\vec{a} + Y\vec{b} + Z\vec{c}$$

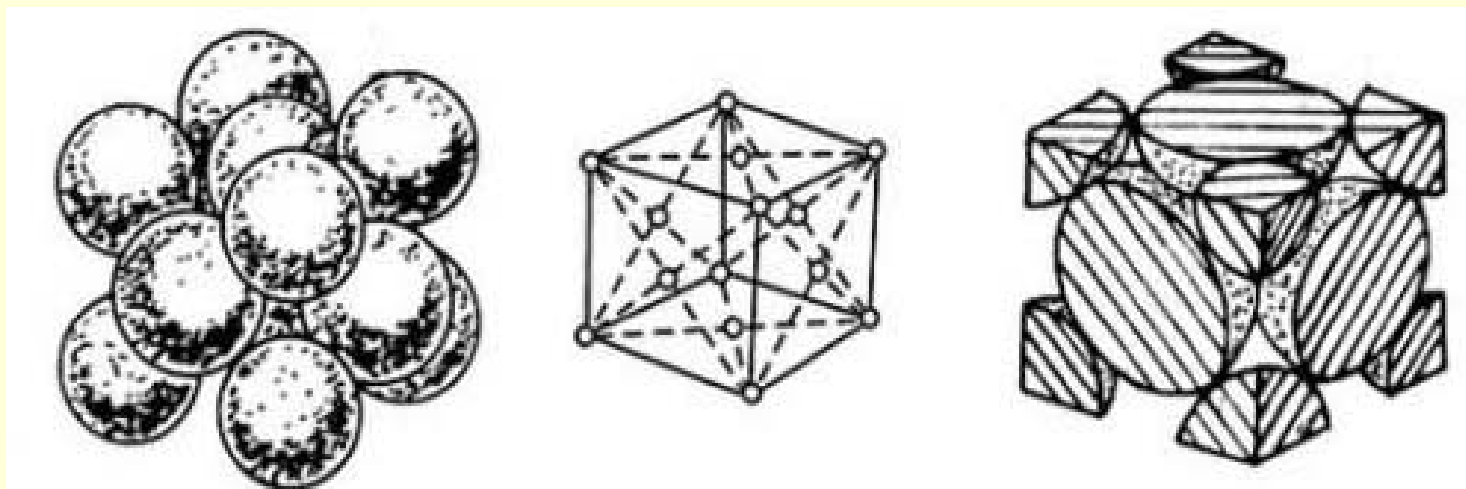
$$\because X, Y, Z \leq 1$$

\therefore 称 (X, Y, Z) 为P原子的分数坐标。

具体实例CsCl

$$\text{Cl}^- (0, 0, 0), \quad \text{Cs}^+ \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$





金属晶体（如金单质）中有一种叫做面心立方结构，由金属原子密堆积而成。

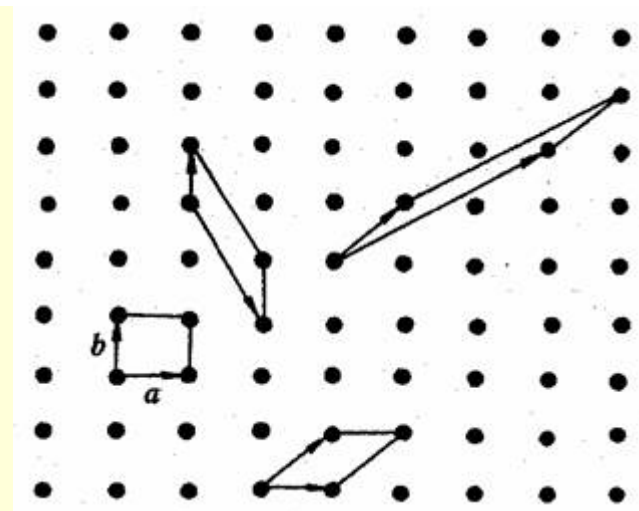
晶胞如图所示，请写出晶胞中每个原子的原子坐标。

$(0, 0, 0)$ $(1/2, 1/2, 0)$ $(0, 1/2, 1/2)$ $(1/2, 0, 1/2)$

五、晶面指标（符号）和有理指数定律：

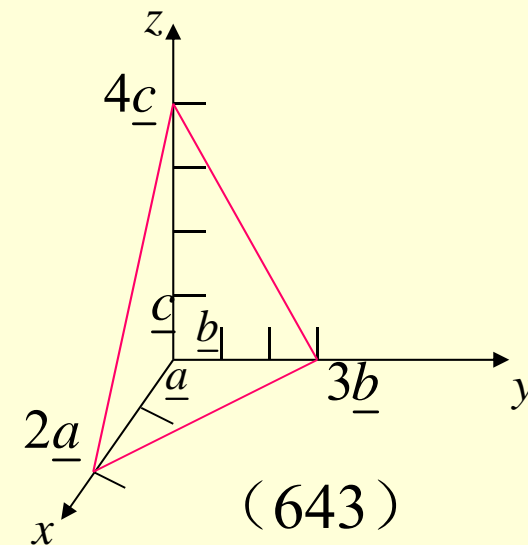
由于不同方向的晶面结构微粒排列的情况不同，导致物理性质不一样——各向异性。

用晶面表示不同的平面点阵组，晶面在三个晶轴上的倒易截数之比——晶面指标。



如图 某晶面在坐标轴上的截面

截距	$2a$	$3b$	$4c$
截数	2	3	4
倒易截数	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$



倒易截数之比： $1/2 : 1/3 : 1/4 = 6 : 4 : 3$ ，为整数

符号化—倒易截数之比： $\frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t} = h : k : l$ $\therefore hkl$ 为晶面指标

详细讲解倒易截数的用处

为什么要用倒易截数？

1、如某晶面与某一晶轴平行，截数无穷大，而

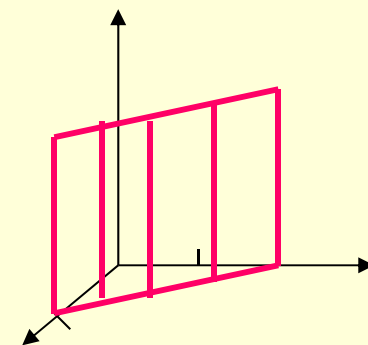
$$\text{倒易截数 } \frac{1}{\infty} = 0$$

如图 截距 $\underline{1a}$ $\underline{2b}$ $\infty\underline{c}$

截数 1 2 ∞

倒易截数 $\frac{1}{1}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{\infty}$

倒易截数比 $\frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{\infty} = 2 : 1 : 0$



2、倒易截数为有理数，倒易截数比必为整数比，且与衍射指标相联系

如 $\frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} = 6 : 3 : 2$

3、晶面指标应写成互质的

不能写成 12 : 6 : 4等

晶面指标较小的平面点阵，其面间距较大，每面的密度较大。

正交点阵: $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$

立方点阵: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

§ 7-2 晶体结构的对称性

一、晶体的宏观对称元素和微观对称元素：

1、宏观对称元素：由于晶体中的某部分为有限的几何图形，具有点对称性——宏观对称元素。

对称中心	i	—————→	反演	I
反映面	m	—————→	反映	M
旋转轴	\underline{n}	—————→	旋转	$L(\alpha)$
反轴	\overline{n}	—————→	旋转反演	$L(\alpha)I$

2、微观对称元素：由于晶体的周期性结构，是无限的几何图形，具有微观对称性——微观对称元素。

螺旋轴	n_m	—————→	螺旋旋转	$T(t)L(\alpha)$
滑移面	α	—————→	反映平移	$MT(t)$

螺旋轴和滑移面是晶体微观对称性所特有的

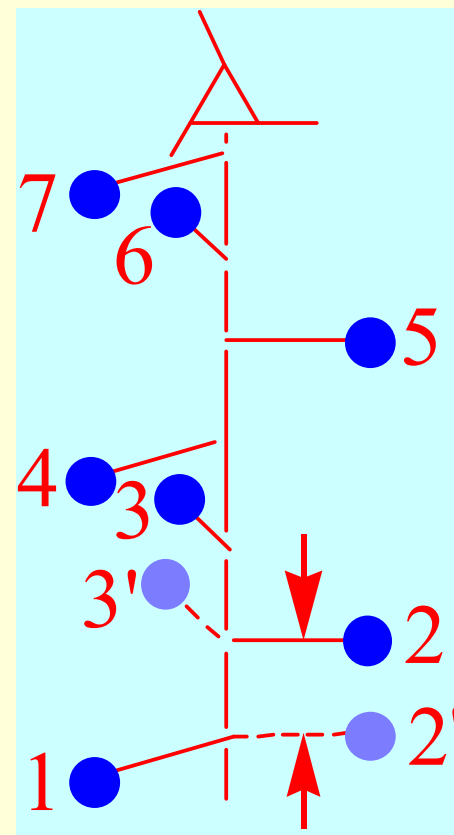
螺旋轴——旋转和平移的联合对称操作

螺旋轴 n_m 的基本操作是绕轴旋转 $2\pi/n$,再沿着轴的方向平移 ma/n 个和轴平行的单位矢量。

$$\text{即 } n_m = L(2\pi/n) \cdot T(ma/n)$$

$$\text{或 } n_m = T(ma/n) \cdot L(2\pi/n)$$

右图所示的点阵具有 3_1 螺旋轴。 3_1 螺旋轴操作使1位上的结构基元先旋转 $2\pi/3$ 到2',然后平移 $a/3$ 到2位。同时,2位上的结构基元旋转 $2\pi/3$ 到3',然后平移到3位上。以此类推,整个点阵结构经 3_1 螺旋操作后得到等价图形。



滑移面—滑移反映操作：

由反映与平移组成的复合对称操作。

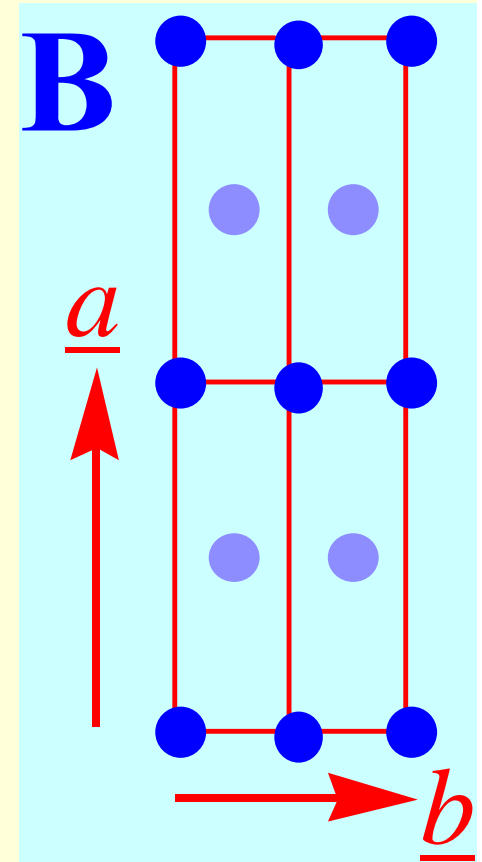
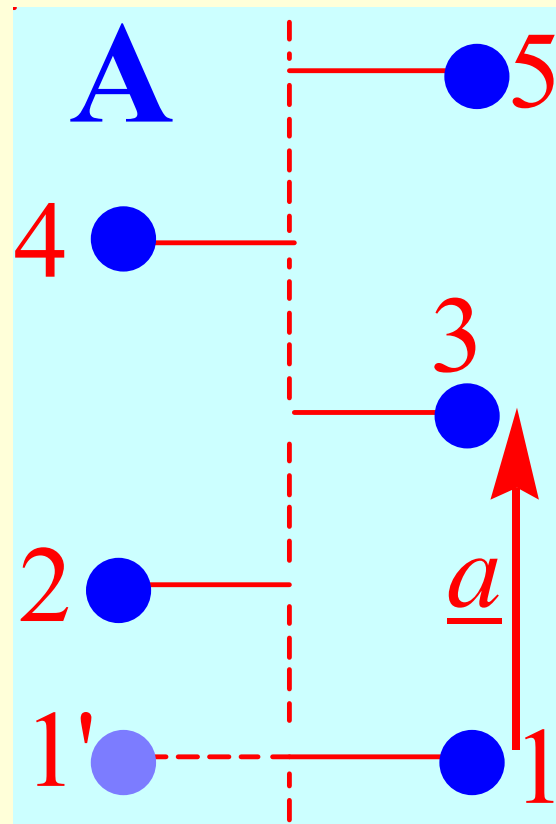
第一类轴线滑移面 a (或 b, c)：如图虚线所示，

对应的操作为反映后，再沿

a (或 b, c) 轴方向平移 $a/2$

(或 $b/2, c/2$)；

第二类对角线滑移面 n ：如图B所示。实点和虚点分别是位于纸面的上方和下方，且距离相等处。对应的操作使反映后沿 a 轴方向移动 $a/2$ ，再沿 b 轴方向移动 $b/2$ ，即反映后又平移 $a/2 + b/2$



二、晶体对称元素的基本原理：

对称性要与晶体内部点阵结构的周期性相适应。

原理：

1、在晶体的空间点阵结构中，任何对称轴都必与一组直线点阵平行；任何对称面都必与一组平面点阵平行，而与一组直线点阵垂直。

2、晶体中存在的对称轴的轴次仅限于1, 2, 3, 4, 6, 而不存在5及6以上的轴次。

板书推导

[原理2证明] 设晶体中有一旋转轴 \underline{n}
通过某点阵点O,

平移向量 \underline{a} , 基转角 $\theta = 2\pi/n$

经O点旋转 $L(\frac{2\pi}{n})$, 那么

A到A', B到B', A'、B' 也必为点阵点

连接A'B', 得向量 $\overrightarrow{A'B'}$, 那么 $\overrightarrow{A'B'} \parallel \overrightarrow{AB}$

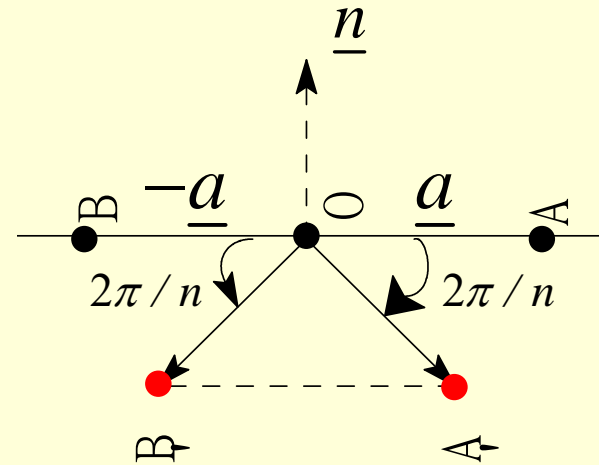
$$\therefore \overrightarrow{A'B'} = ma, \quad m \text{ 为整数}$$

$$\triangle A'OB' \text{ 中, 依余弦定理 } |A'B'| = 2|A'O| \cos \frac{2\pi}{n}$$

$$ma = 2a \cos \frac{2\pi}{n}, \quad \cos \frac{2\pi}{n} = \frac{m}{2}$$

$$\therefore -1 \leq \frac{m}{2} \leq 1, \quad -2 \leq m \leq 2$$

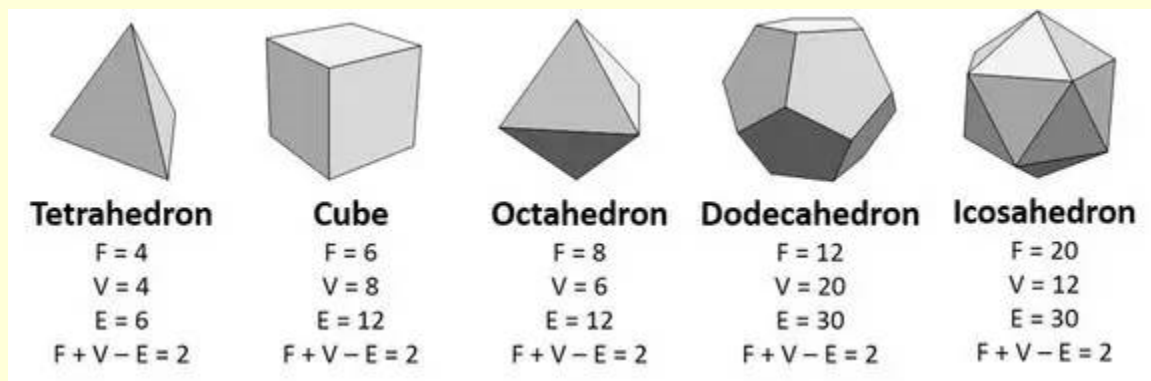
由于m必为整数, 故 $m=0, \pm 1, \pm 2$

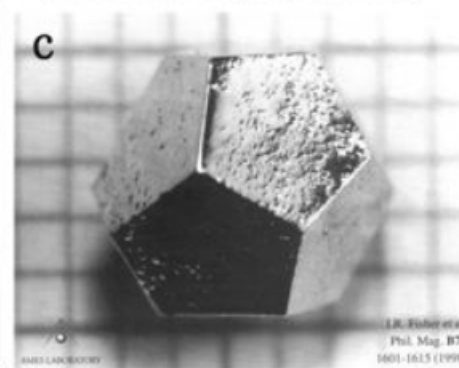
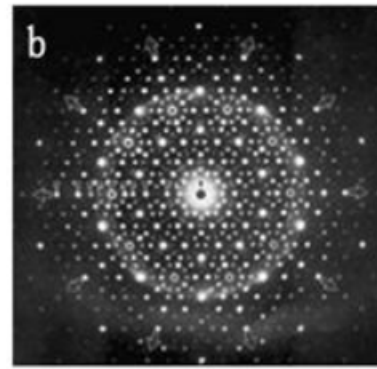
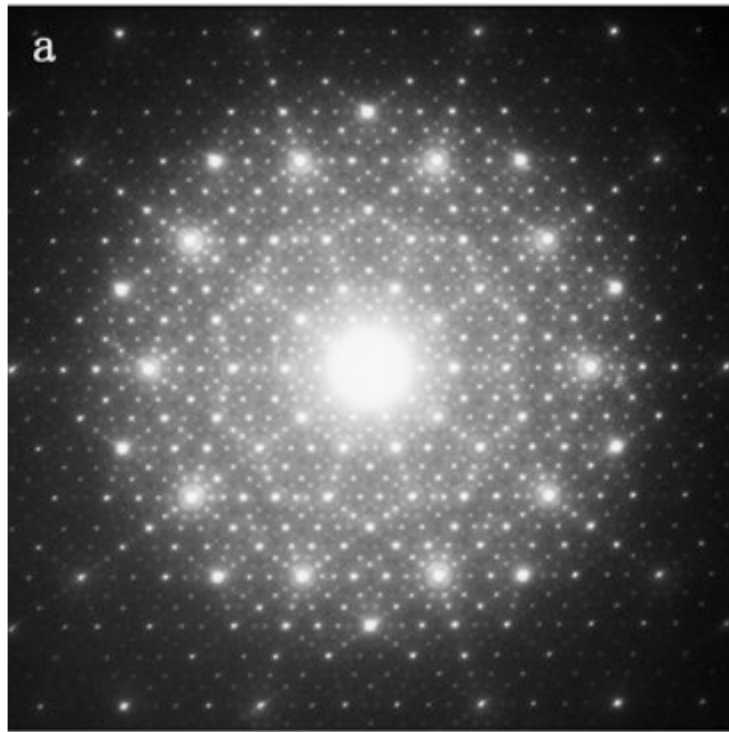


m	$\cos 2\pi / n$	$2\pi / n$	n
0	0	$\pi / 2$	4
+1	1/2	$\pi / 3$	6
-1	-1/2	$2\pi / 3$	3
+2	+1	2π	1
-2	-1	π	2

同样，反轴也只存在 $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ 。由于只有 $\bar{4}$ 独立存在，所以晶体的宏观对称类型为八类，即

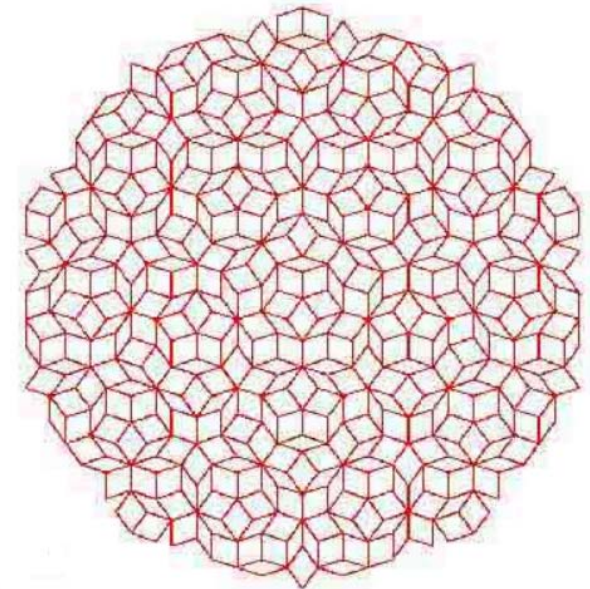
i , m , $\underline{1}$, $\underline{2}$, $\underline{3}$, $\underline{4}$, $\underline{6}$, $\bar{4}$





Al-Ni-Co十次准晶

准晶的故事：科学发现就是不断挑战课本。



第二讲

三、晶体的宏观对称类型：

八类对称元素按合理组合，但不能产生5或高于6的轴次。

由此，推出晶体所属的32个点群。

轴		C_1	C_2	C_3	C_4	C_6
轴—面	m_h	C_s	C_{2h}	C_{3h}	C_{4h}	C_{6h}
	m_v		C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{6v}
轴— 2_1 —面	无面		D_2	D_3	D_4	D_6
	m_h		D_{2h}	D_{3h}	D_{4h}	D_{6h}
	m_v		D_{2d}	D_{3d}		
轴— m — i		C_i		C_{3i}	S_4	
正四面体		T	T_h	T_d		
正八面体		O	O_h			

四、晶系和空间点阵形式：

1、**七个晶系**：根据晶胞的类型，找相应特征对称元素，可以把32个点群划分为七个晶系。特征对称元素中，**高轴次的个数愈多，对称性高**。晶系从对称性由高到低的划分。

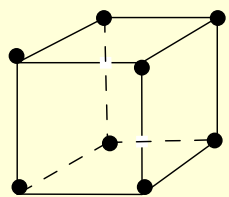
晶系	特征对称元素	所属点群	晶胞参数
立方晶系	三个 $\underline{4}$ 或四个 $\underline{3}$	O, O_h, T, T_h, T_d	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
六方晶系	一个 $\underline{6}$ 或 $\overline{6}$	$C_6, C_{6h}, C_{3h}, C_{6v}$ D_6, D_{6h}, D_{3h}	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$
四方晶系	一个 $\underline{4}$ 或 $\overline{4}$	C_4, S_4, C_{4h}, C_{4v} D_4, D_{4h}, D_{2d}	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
三方晶系	一个 $\underline{3}$ 或 $\overline{3}$	$C_3, C_{3i}, C_{3v}, D_3, D_{3d}$	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
正交晶系	三个 $\underline{2}$	C_{2v}, D_2, D_{2h}	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
单斜晶系	一个 $\underline{2}$	C_2, C_s, C_{2h}	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
三斜晶系	无（仅有 i ）	C_1, C_i	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$

2、十四种空间点阵形式：

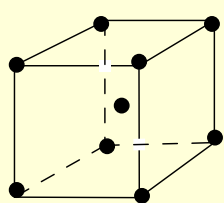
七个晶系的划分是从对称性（形状规则）来考虑的；

如从含点规则考虑，则又可以把七个晶系划分成十四种空间点阵形式（Bravias空间格子）。

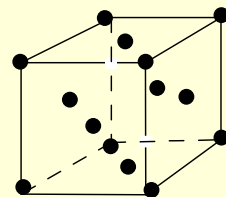
立方晶系



P（点阵点1）



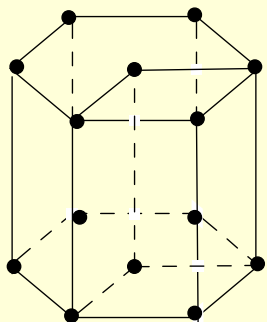
I（点阵点2）



F（点阵点4）

$$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

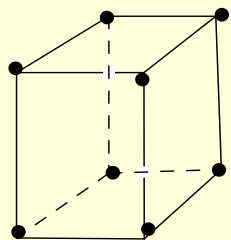
六方晶系



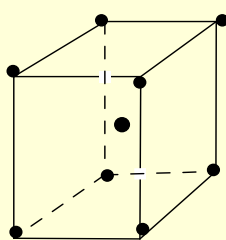
H（点阵点1）

$$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ \\ \gamma=120^\circ$$

四方晶系



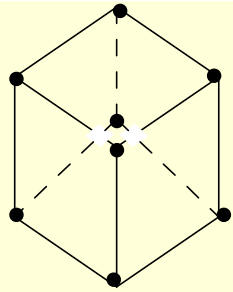
P（点阵点1）



I（点阵点2）

$$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

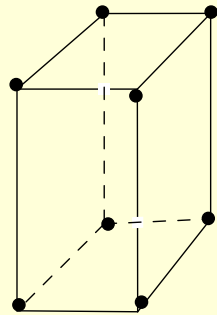
三方晶系



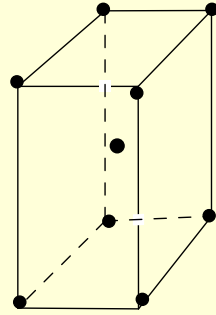
R (阵点1)

$$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$$

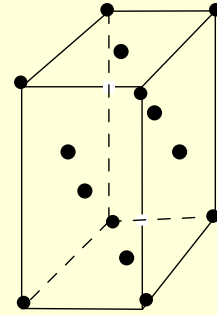
正交晶系



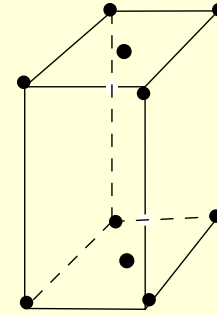
P (阵点1)



I (阵点2)



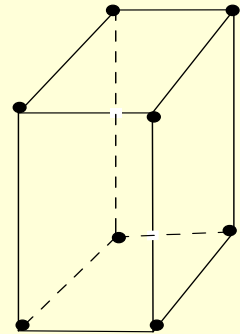
F (阵点4)



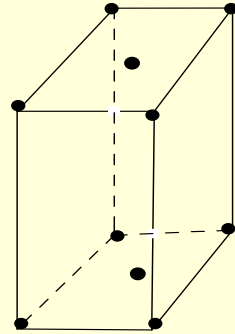
C (阵点2)

$$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

单斜晶系



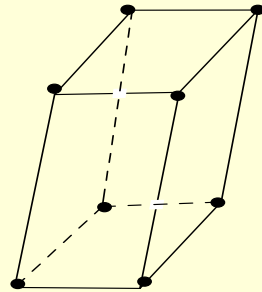
P (阵点1)



C (阵点2)

$$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$$

三斜晶系

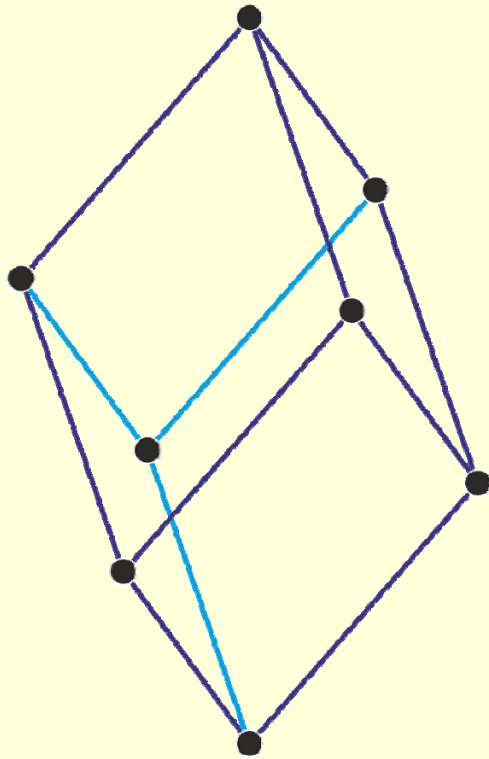


P (阵点1)

$$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$$

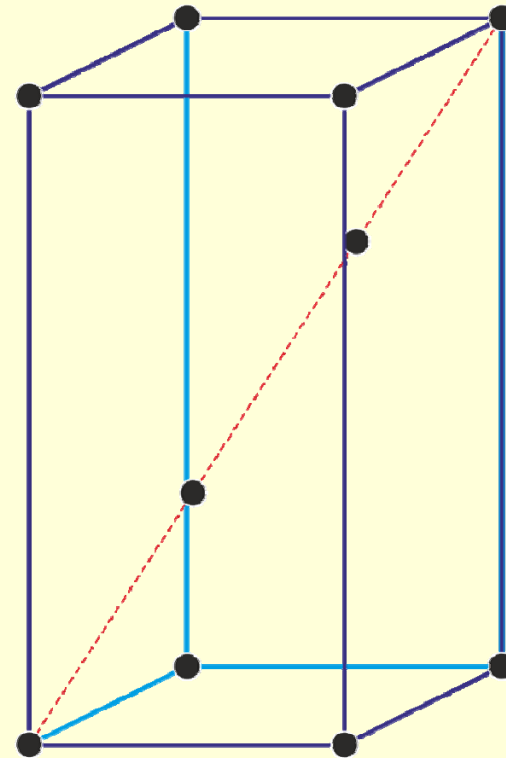
- P—简单
- I —体心
- F—面心
- C—底心

三方菱面体？ R心六方？



$$a=b=c$$

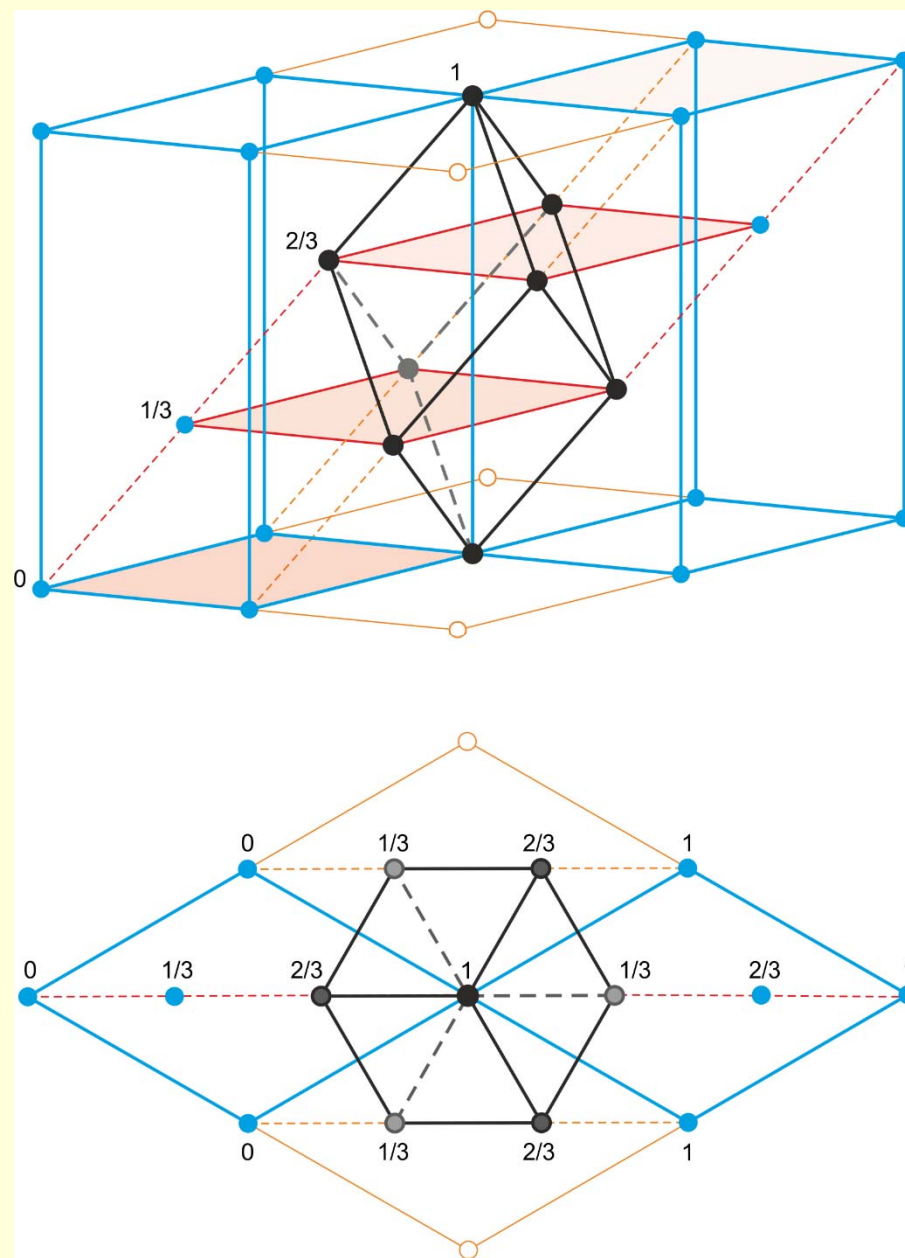
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



$$a=b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

三方菱面体？ R心六方？

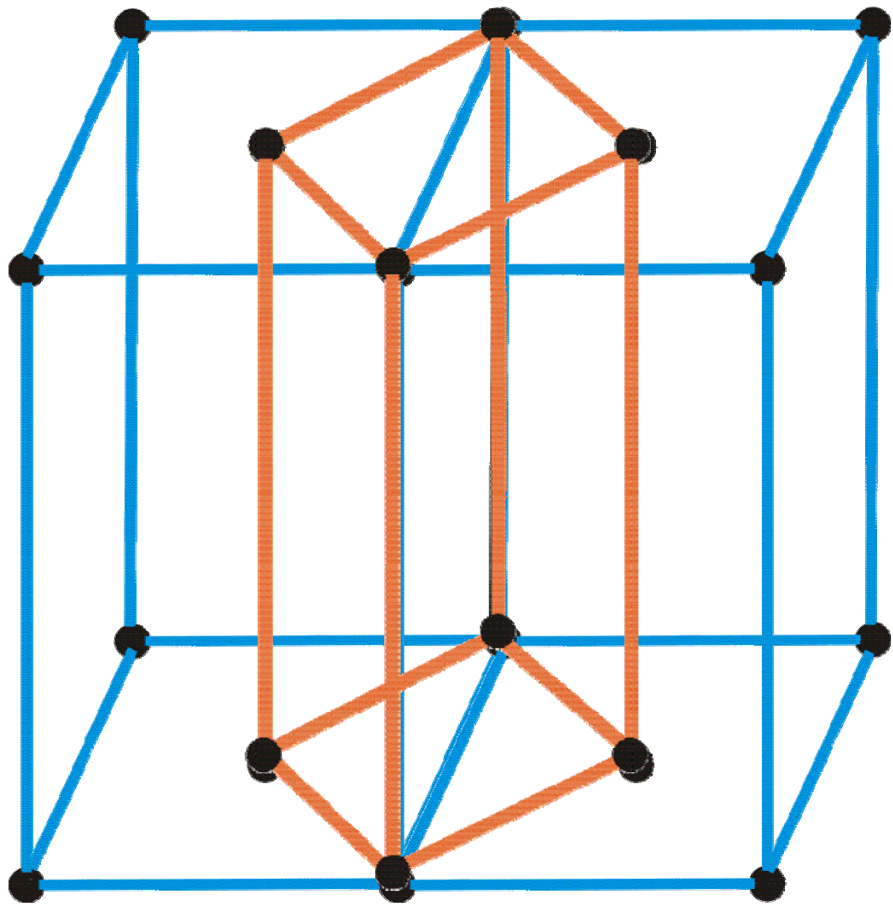


你能否发明更多的点阵型式？

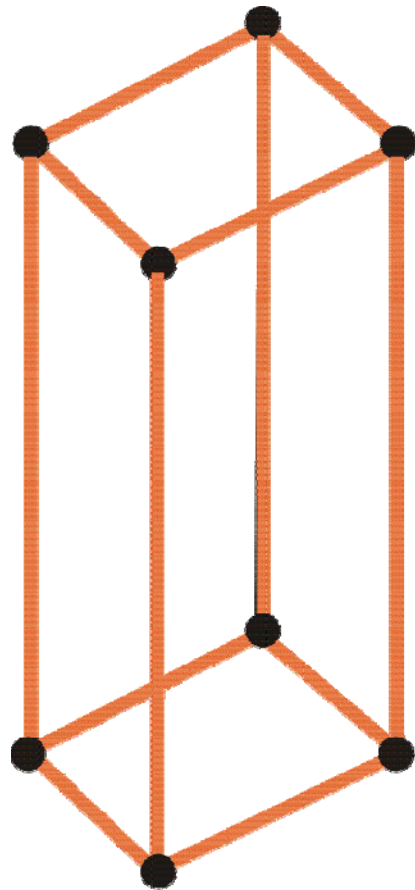


- ◆ 例如：
- ◆ 四方面心、四方底心？
- ◆ 立方底心？
- ◆ 将立方面心除去相对两个面心？
- ◆

“四方底心”

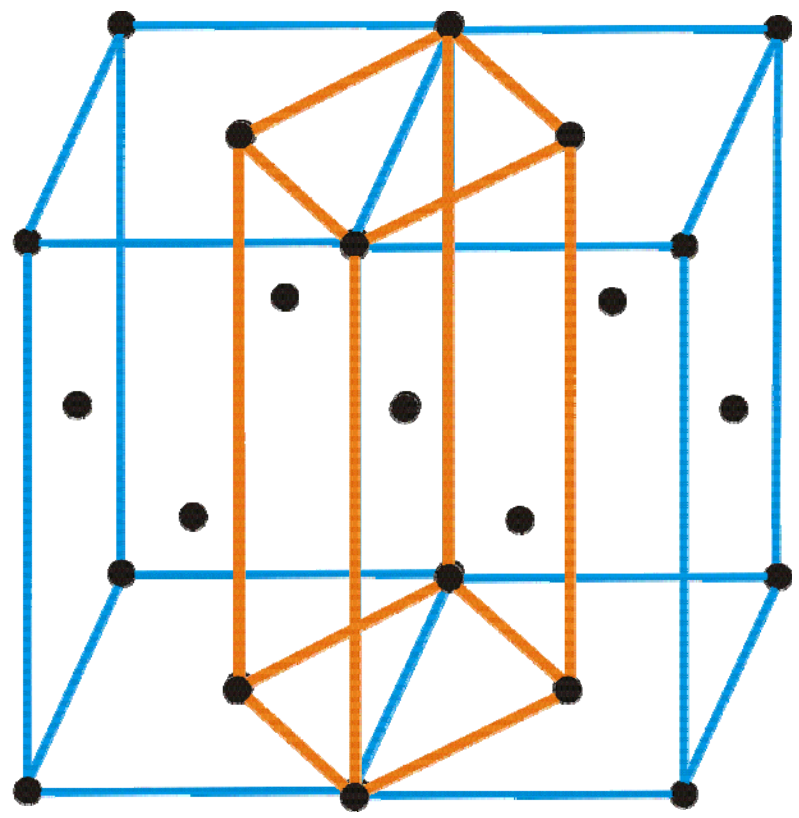


=

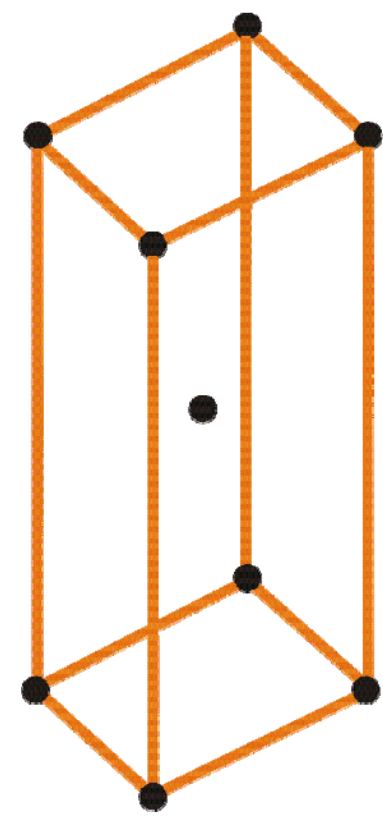


四方简单

“四方面心”



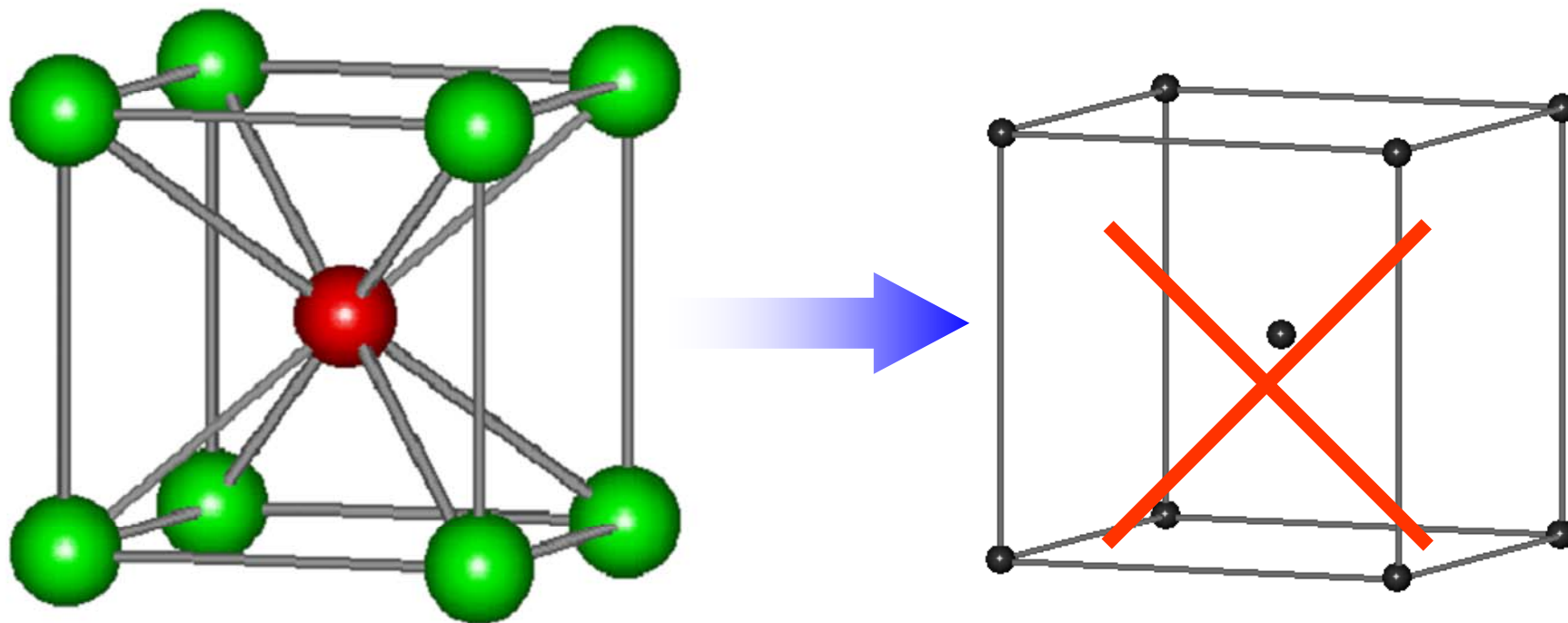
=



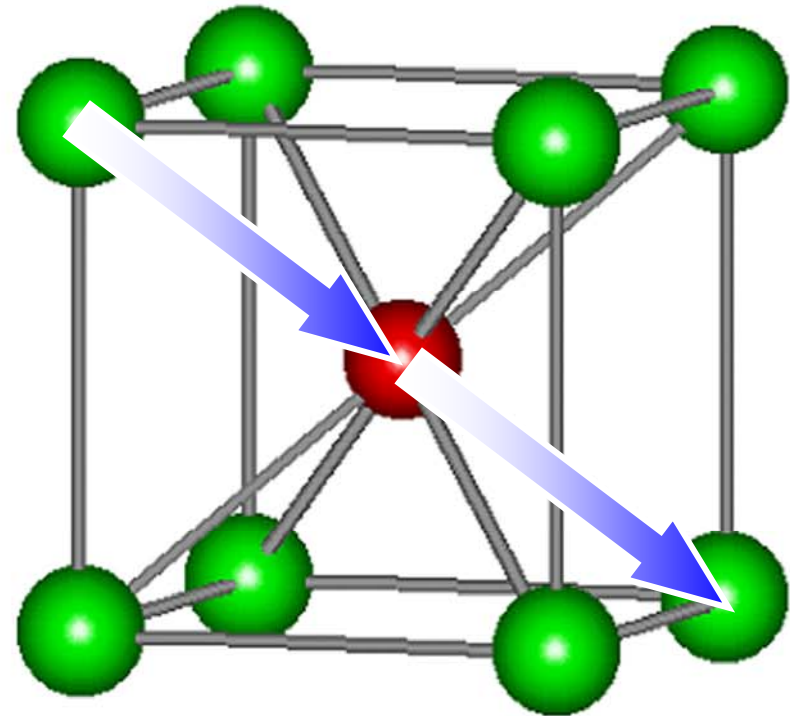
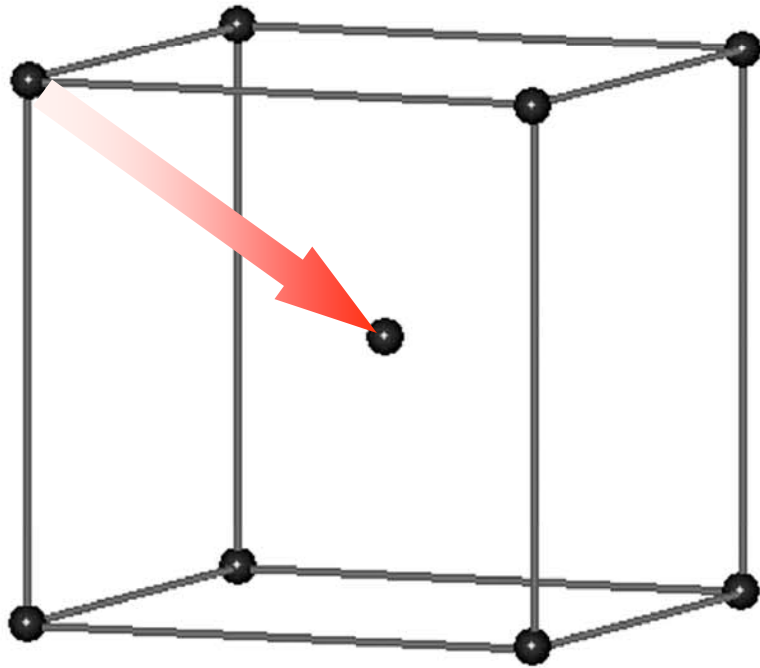
四方体心

CsCl型晶体结构

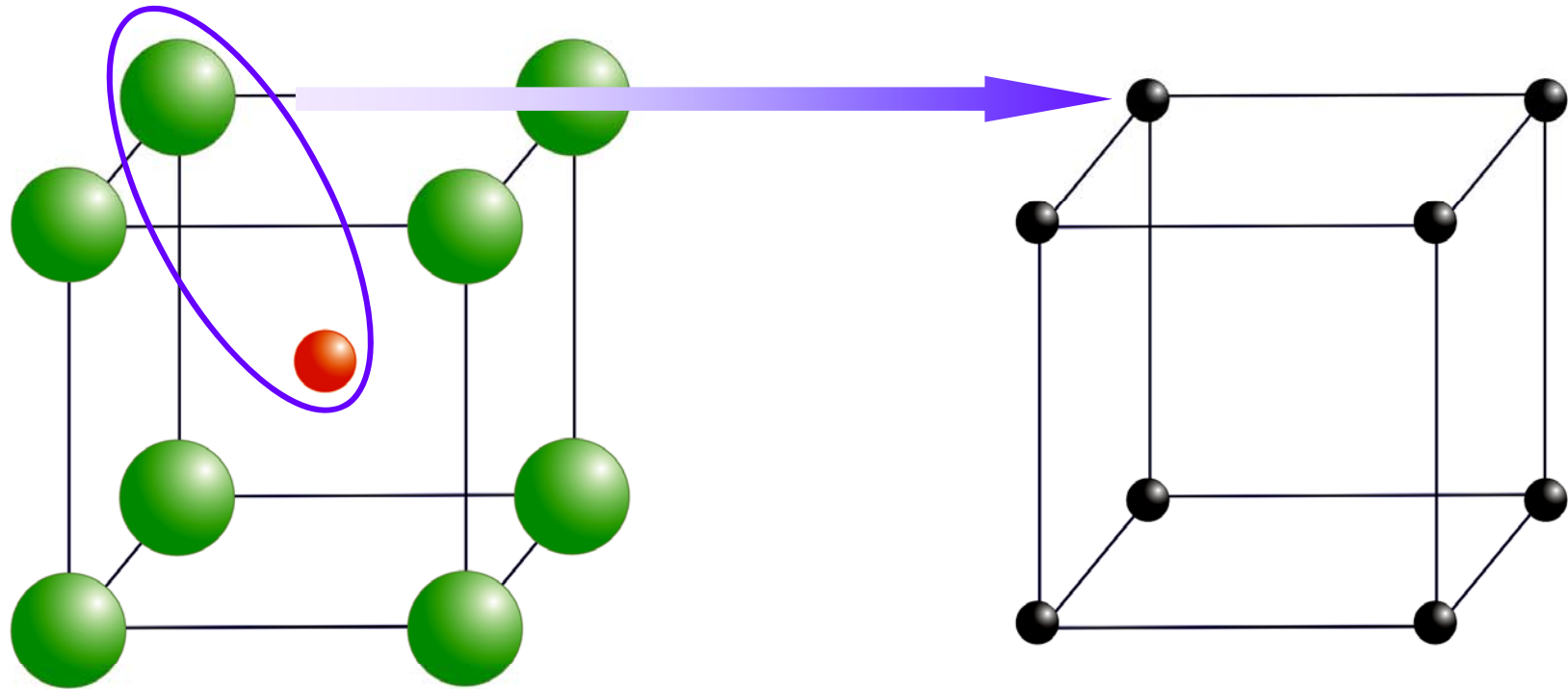
CsCl型晶体中A、B是不同的原子，不能都被抽象为点阵点。否则，将得到错误的立方体心点阵！这是一种常见的错误：



立方体心虽不违反点阵定义，却不是CsCl型晶体的点阵！
试将此所谓的“点阵”放回晶体，按“点阵”上所示的矢量，
对晶体中的原子平移，原子A与B将互换，晶体不能复原！



正确做法是按统一取法把每一对离子A-B作为结构基元，抽象为点阵点，就得到正确的点阵——立方简单。



CsCl型晶体的点阵——立方简单

原子分数坐标：顶点 $(0, 0, 0)$

体心 $(1/2, 1/2, 1/2)$

面心 $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$

底心 $(1/2, 1/2, 0)$

晶胞参数： a, b, c ; α, β, γ ; 原子分数坐标

五、空间群： 七个微观对称元素 $(i, m, n, \bar{n}, \text{点阵}, n_m, \alpha)$

结合十四种空间点阵形式（立方P I F，六方H，四方P I，三方R，正交P I F C，单斜P C，三斜P）进行合理组合，得到且只能得到**230种空间群**。

230个空间群分布：三斜 2个，单斜 13个，正交 59个，四方 68个，三方 25个，六方 27个，立方 36个。

晶胞类型：晶系（七个） $\xrightarrow{\text{带心}}$ 空间点阵形式（十四种）

特征对称元素

与微观对称元素组合

对称类型：点群（32个） $\xleftrightarrow{\text{同形性}}$ 空间群（230个）

宏观划分

微观划分

空间群符号

如 单斜晶系 空间群 $C_{2h}^5 - P_{2_1}/C$

C_{2h}^5 是熊式记号, C_{2h} 一点群符号, 5—第几空间群

“—”的后面是国际符号: P —点阵型式 (简单)

2_1 —// b 有 2_1 螺旋轴

C — $\perp b$ 有 C 滑移面

国际记号中位序相应的方向 (表 7.5)

§ 7-3 X 射线晶体结构分析原理

- X 射线的波长 $0.01—100\text{ nm}$
- 用于测定晶体结构的X—ray 的波长 $0.05—0.25\text{ nm}$
- 用X 光管在高压下加速电子,冲击Mo靶或Cu靶产生X 射线,用金属滤片或单色器——单色化。(λ_{Mo} 或 λ_{Cu})

衍射要素: 1、衍射方向, 2、衍射强度

晶胞要素: 1、形状、大小(晶胞参数), 2、原子在晶胞中的位置(坐标)

信息链: 1、从衍射方向获得晶胞参数的信息;
2、从衍射强度获得原子坐标的信息。

一、衍射方向和晶胞参数:

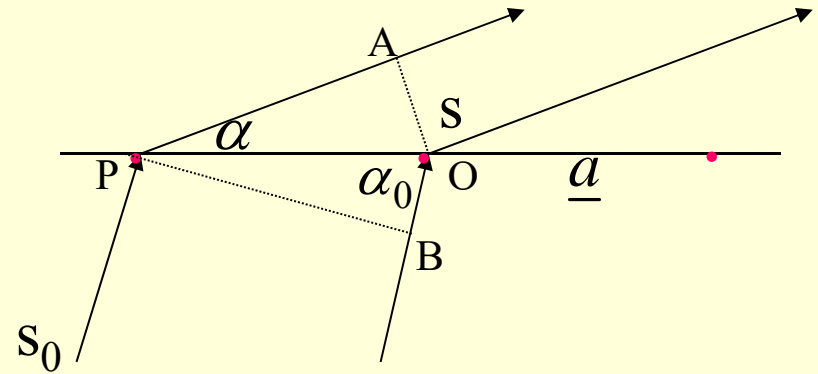
1、Laue 方程: 直线点阵衍射 素向量 \underline{a}

设 s_0 和 s 分别为入射、衍射X 射线的单位矢量

如图 α_0 —入射角, α —衍射角

光程差 (Δ) = PA-BO

$$\begin{aligned} &= a \cos \alpha - a \cos \alpha_0 \\ &= a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) \\ &= h\lambda, \quad h = 0, \pm 1, \dots \end{aligned}$$



若用矢量表示:

$$\Delta = \underline{a}(\underline{s} - \underline{s}_o) = h\lambda, \quad h = 0, \pm 1, \dots$$

同样, 三维情况

$$\begin{cases} \underline{a} \cdot (\underline{s} - \underline{s}_o) = h\lambda \\ \underline{b} \cdot (\underline{s} - \underline{s}_o) = k\lambda \\ \underline{c} \cdot (\underline{s} - \underline{s}_o) = l\lambda \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) = k\lambda \\ c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = l\lambda \end{cases}$$

式中 $h, k, l = 0, \pm 1, \dots$ 为衍射指标 区别于晶面指标 h^*, k^*, l^*
($h = nh^*, k = nk^*, l = nl^*$)

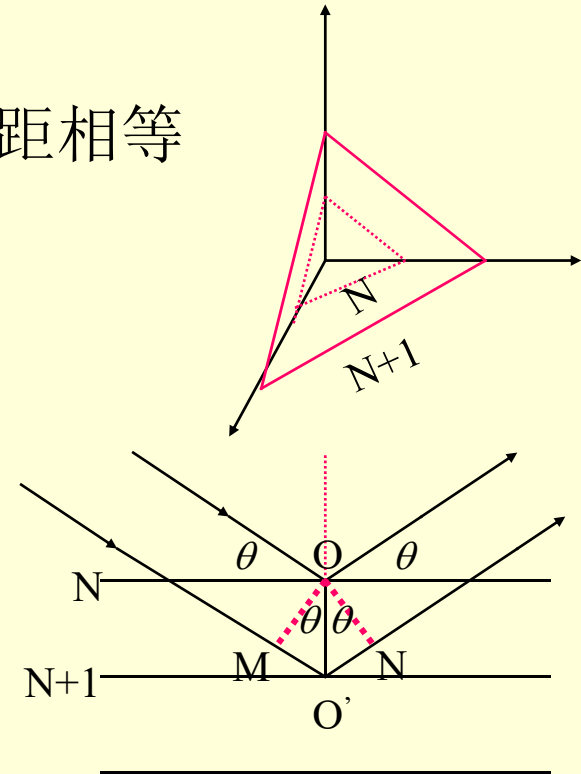
Δ 光程差必为波长整数倍, 这满足次生射线的衍射条件。

2、**Bragg 方程**： 平面点阵的反射
空间点阵可以分解成一组组平面点阵，且间距相等

如图 N和N+1 层的光程差

$$\begin{aligned} \Delta &= MO' + NO' \\ &= d \sin \theta + d \sin \theta \\ &= 2d \sin \theta = n\lambda, \quad n = 0, \pm 1, \dots \end{aligned}$$

$$\therefore 2d_{h^*k^*l^*} \sin \theta_{HKL} = n\lambda, \quad n = 0, \pm 1, \dots$$



上式为Bragg 方程，式中 $d_{h^*k^*l^*}$ 为点阵面间距

θ_{HKL} 为Bragg角—衍射角

n 为衍射级数

如 立方晶系 $d_{h^*k^*l^*} = \frac{a}{\sqrt{h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}}}$

$\sin^2 \theta = (\lambda / 2a)^2 (h^2 + k^2 + l^2)$

二、衍射强度与晶胞中原子的分布：

讨论衍射强度 I_c ，只需要对一个晶胞来讨论。

$$I_c = I_e |F_{HKL}|^2$$

设晶胞中含有 A_1, A_2, \dots, A_N 个原子，如果 A_j 原子的散射因子为 f_j ，坐标为 (x_j, y_j, z_j) ，则

$$\text{结构因子 } F_{HKL} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)}$$

$$\therefore I_c \propto |F_{HKL}|^2$$

式中 f_j — 散射因子，由原子的性质所决定；

H, K, L — 衍射指标；

x_j, y_j, z_j — 第 j 个原子的坐标。

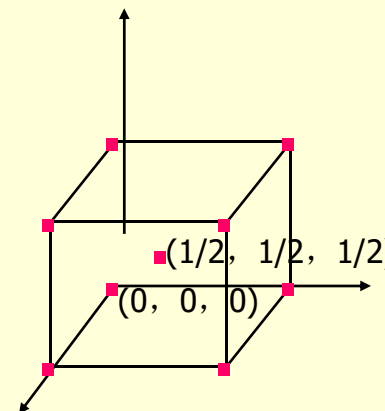
通过上式用衍射强度，可测出原子的坐标 x_j, y_j, z_j

板书推导

如金属钠Na 立方I

如图 晶胞中含有两个原子 $8 \times 1/8 + 1 = 2$

原子分数坐标为 $(0, 0, 0)$ 和 $(1/2, 1/2, 1/2)$



$$\begin{aligned}\therefore F_{HKL} &= f_{Na} e^{i2\pi(H \cdot 0 + K \cdot 0 + L \cdot 0)} + f_{Na} e^{i2\pi(H \cdot 1/2 + K \cdot 1/2 + L \cdot 1/2)} \\ &= f_{Na} (1 + e^{i\pi(H + K + L)})\end{aligned}$$

依欧拉公式 $F_{HKL} = f_{Na} (1 + \cos \pi(H + K + L) + i \sin \pi(H + K + L))$

讨论：①当 $H+K+L$ =偶数

$$\cos \pi(H + K + L) = 1, \quad \sin \pi(H + K + L) = 0$$

$$\therefore F_{HKL} = 2f_{Na} \quad \text{出现强衍射}$$

②当 $H+K+L$ =奇数

$$\cos \pi(H + K + L) = -1, \quad \sin \pi(H + K + L) = 0$$

$$\therefore F_{HKL} = 0 \quad \text{不出现衍射}$$

系统消光：由Lane和Bragg方程应产生的部分衍射而系统消失的现象。

由消光规律可以确定晶体所属的空间群

点阵型式	系统消光条件
体心I	$H+K+L=$ 奇数
面心F	H, K, L奇偶混杂
底心C	$H+K=$ 奇数
简单P	无消光现象

微观3D结构进课堂：虚拟仿真探究“蛋白-配体复合物的结构及其相互作用的分子机制”

☆☆☆☆☆ (0)分

所属专业类：化学类 对应专业：化学 学校：华中师范大学 负责人：万坚 试用账号：专家登陆
试用密码：

宏观和微观世界的尺度鸿沟使得人类肉眼无法直接观察到微观世界。借助X射线衍射等仪器对微观结构进行表征是认识宏观世界的重要手段，然而这些仪器普遍成本高且存在辐射污染的风险，成为了本科生学习微观结构的最大障碍。我们本着“能实不虚、虚为实用、虚实结合”的理念，将微观世界中的蛋白-配体复合物的晶体结构，结合构象理论预测的最新成果，“结构化学课程群”中的基本理论知识有机结合，转化为本虚拟仿真实验项目。

我要做实验

收藏

点赞 (0)

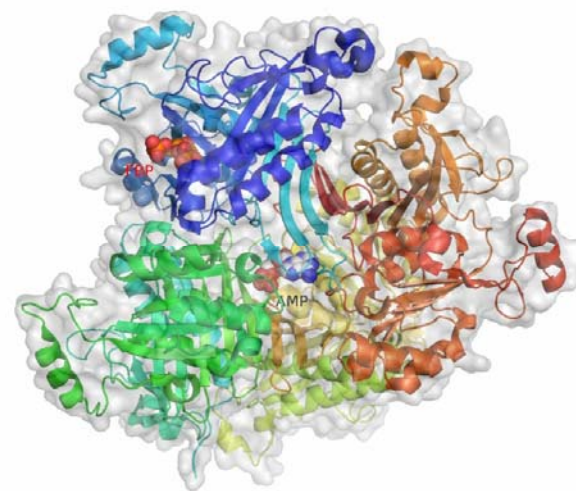
项目简介视频

项目引导视频



晶体衍射虚拟仿真实验：

<http://hxmsvr.ccnu.edu.cn>



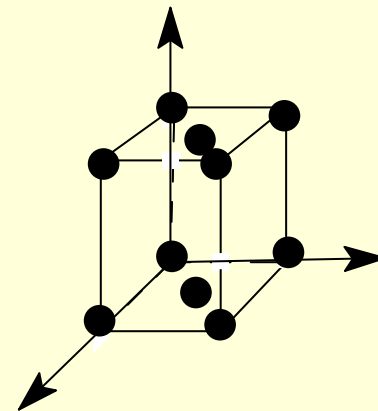
学生随堂练习+板书推导

例、试证具有底心点阵结构的晶体，当 $H+K$ 为奇数时产生系统消光。

证：如图 具有底心点阵结构的晶胞

占点为2，原子分数坐标 $(0, 0, 0)$

$(1/2, 1/2, 0)$



$$\text{衍射强度 } I_C = k |F_{HKL}|^2$$

$$\text{结构因子 } F_{HKL} = \sum_{j=1}^2 f_j e^{i2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)}$$

$$= f e^{i2\pi(0+0+0)} + f e^{i2\pi(1/2H + 1/2K + 0L)}$$

$$= f(1 + e^{i\pi(H+K)})$$

$$\therefore e^{i\pi(H+K)} = \cos \pi(H+K) + i \sin \pi(H+K)$$

讨论： 1、当H+K=偶数 $F_{HKL} = f(1+1) = 2f$

$$|F_{HKL}|^2 = 4f^2 \quad \text{出现衍射}$$

2、当H+K=奇数 $F_{HKL} = f(1-1) = 0$

$$|F_{HKL}|^2 = 0 \quad \text{衍射不出现}$$

由此证明 当 (H+K) 为奇数时，产生系统消光。