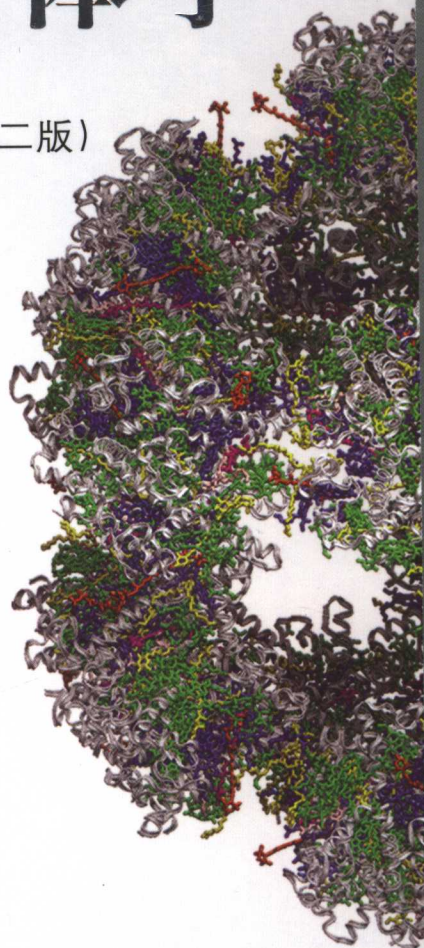


射线晶体学

基础

(第二版)

梁栋材 著



科学出版社
www.sciencep.com

X 射线晶体学基础

(第二版)

梁栋材 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是作者在多年的科研和教学基础上积累而成。运用几何学的概念和方法系统地分析和推导晶体的对称性原理及晶体的衍射原理,给读者以鲜明的立体概念,便于理解、掌握和应用。全书共分为三部分:几何晶体学基本原理、微观空间对称原理和晶体中 X 射线衍射基本原理。第一、二篇运用一般位置等效点系中的等效点在空间的对称分布与空间对称性相一致的原理,分别对晶体的宏观对称性、微观对称性及对称组合规律进行深入的阐述和分析,并对 32 个点群和 230 个微观空间对称组合给予系统推导。第三篇在晶体点阵与其倒易点阵相互关系的基础上,运用倒易点阵与反射球的数学模型及其相互作用关系,详细阐明劳埃散射方程和布拉格反射方程,并从原理上简明地描述了几种常用的重要的单晶衍射方法和仪器的实际运用。此外,从晶体微观空间中的平移矢量所导致倒易阵点系统消失的原理,阐明衍射的系统消光规律,并对 120 个衍射群给予推导。

本书是晶体学、晶体结构分析和蛋白质晶体学等专业的基础,可作为相关专业的大学生和研究生的专业基础读物,也可供从事相关专业研究的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

X 射线晶体学基础/梁栋材著. —2 版. —北京:科学出版社,2006

ISBN 7-03-017169-1

I. X… II. 梁… III. X 射线晶体学 IV. O72

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 039364 号

责任编辑:庞在堂/责任校对:陈丽珠

责任印制:钱玉芬/封面设计:龙文视觉设计

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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1991 年 11 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2006 年 9 月第 二 版 印张:23 1/4

2006 年 9 月第二次印刷 字数:466 000

印数:1 131—3 630

定价:65.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

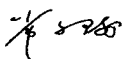
第二版序

《X 射线晶体学基础》一书终于再版了。


十五年前,该书是应国内从事晶体结构研究的科研人员特别是蛋白质晶体学专业的研究生的迫切需要,作为专业基础书和工具书而出版的。十五年来,晶体学本身和基于晶体学基本原理的相关学科都有了飞速的发展,特别是生命科学研究更加迫切地需要由分子和原子构成的“微观世界”的结构信息,作为结构生物学主要研究手段的 X 射线晶体结构分析的方法和手段也更加成熟和高效,并且为越来越多的相关学科的研究者所了解和采用。然而,正如卢嘉锡先生在本书第一版序言中所指出的:“晶体学的最基本的问题并没有改变”,清晰地理解微观空间对称原理和衍射原理仍然是从事该领域研究的工作者所必备的专业基础知识和基本功。事实上,正是有幸成为《X 射线晶体学基础》一书的读者们(其中不乏梁栋材先生历届研究生),以他们受益于此书的切身感受,将本书推荐给他们的同事和学生,以至于来函索书者接连不断,包括在国外的懂中文的该领域学者。满足国内外从事晶体学,特别是生物大分子晶体学研究和教学的迫切需求是本书再版的唯一目的。

微观空间对称原理和衍射原理都是“看不见”、“摸不着”的抽象而枯燥的概念,梁栋材先生以其几十年对晶体学基本原理的深刻领悟,将几何晶体学和 X 射线晶体学,将正空间和倒易空间基本原理和概念,用最易理解的几何空间概念来阐述,这是本书有别于其他同类论著的最大特点,培养形象思维以建立高度的空间想象能力对理解本书的真谛是非常重要的,相信本书的再版将不负读者的期待。

本书再版前,作者再次对全书进行了审阅,并做了必要的校正。

常文瑞 

中国科学院院士
中国科学院生物物理研究所研究员

饶子和 

中国科学院院士
南开大学校长

第一版序

晶体学的发展史可以追溯到上个世纪。本世纪 20 年代以来,晶体学已逐渐成为化学、物理学、矿物学以及冶金学等科学和技术的基础,而最近二三十年来晶体学在生物学上的应用展示了它新的强大生命力。然而晶体学的最基本问题并没有改变,生物大分子晶体学也必须基于微观空间对称原理和衍射原理之上。《X 射线晶体学基础》一书作者梁栋材教授在长期的研究和教学工作中,特别是与青年学者的共同研讨中发现,对微观空间对称原理的清晰理解是极为重要的,误解直至工作中的失误常常源于对微观空间对称原理的模糊认识,而这样一种清晰的理解必须建立在高度的空间想像能力基础上。所以该书没有采用群论等比较高深的数学手段为阐述原理的工具,而是采用最基础的立体几何学方法来直观地表达晶体学的基本原理。

梁栋材教授早年在苏联留学期间就开始归纳繁杂的对称原理,以后在他三十年如一日的严谨治学过程当中形成了今天这样的体系,其精华在于将微观空间对称性看成宏观对称性和三类平移的组合,并且运用一般位置等效点系中等效点在空间的对称分布与空间对称性相一致的原理,对晶体的对称性给予深入的阐述和分析,整个体系分明而易于掌握。该书在内容、阐述方法和结构上都有其独到之处,既可以满足研究人员、教师、大学生和研究生等各种读者的需要,同时也是一本晶体学的工具书。相信这本书的出版对推动国内晶体学,特别是对生物大分子晶体学的研究和教学工作会起到很好的作用。

盧嘉錫

1990 年 5 月于中国科学院

第一版前言

X 射线晶体结构分析不仅是研究矿物、金属、无机化合物及有机化合物等空间结构的重要手段,而且也是当今研究生物大分子,诸如蛋白质、核酸及病毒等三维结构及其构象变化的极其重要的手段。X 射线晶体学是晶体结构分析的重要基础,在实验过程中需要熟练地了解及掌握晶体对 X 射线衍射的原理,而晶体的对称性,特别是晶体微观空间对称性原理的运用贯穿于结构分析的始终。我们的分析研究对象是在三维空间,熟练掌握与灵活运用晶体对称性原理的关键是鲜明的立体概念。

50 年代有幸在苏联 А. И. Китайгородский 和 Ю. Т. Стучков 教授的指导下攻读研究生学位,深深感谢导师的启蒙与循循诱导,使作者步入 X 射线晶体学和结构分析领域并打下了良好的基础。在此后的长期研究工作实践中,在许多晶体学先驱们的知识宝库里作者获得了许许多多的教益,并逐渐形成了自己对晶体的对称性原理和衍射原理的理解和运用方式。主要是运用几何学的概念和方法以加强立体概念,从而便于理解、掌握和运用。1963 年和 1964 年作者在中国科学技术大学讲授固体物理学有关“晶体学”部分的过程中,对自己的上述理解和运用方式做了初步总结,这一尝试的成功深化了作者的认识。相隔 20 年之后在 1983 年至 1989 年的七年期间,作者为中国科学技术大学生物系的兼职教授,主持了蛋白质晶体学课程,并主讲“几何晶体学”及“X 射线晶体学”两部分。在此期间,对于运用几何学的概念和方法对晶体对称性原理的理解和推导进行了系统的总结,并编写成授课讲义。讲稿前后经过三次修改和补充,本书是在此讲稿基础上形成的,希望本书有助于本专业的年轻学者。此外,本书肯定还有许多不完善和不足之处,恳请读者批评指正。

本书在形成以及编写过程中主要参阅了:Е. Е. 弗林特(Флинт)著《结晶学原理》(杨朝梁等译,商务印书馆,1954 年);Г. Ъ. 柏基意(Ъокий),М. А. 巴赖-柯希志(Порой-Кошиц)著《伦琴射线结构分析实用教程》第一卷(施士元等译,高等教育出版社,1958 年);А. N. 季达依哥罗茨基(Китайгородский)著《X 射线结构分析》(龚尧圭等译,科学出版社,1958 年);М. М. 乌尔福逊(Woolfson)著《X 射线晶体学导论》(中国科学院生物物理所晶体结构分析组译,科学出版社,1981 年);周公度著《晶体结构测定》(科学出版社,1981 年);M. J. Buerger, *The Precession Method in X-ray Crystallography* (Wiley, 1964); K. Lonsdale (ed.),

International Tables for X-ray Crystallography (Vol. I, Kynoch, 1952)等。

本书的编写得到卢嘉锡教授的热情鼓励和支持,在此深表感谢。任重同志承担了本书的文字校对并为出版打印成稿等做了大量工作,并得到中国科学院科学出版基金的资助使本书得以出版,作者在此都表示衷心感谢。

梁 栋 材

1990年4月于北京

目 录

第二版序

第一版序

第一版前言

第一篇 几何晶体学基本原理

第一章 晶体物质的主要特性	3
1.1.1 晶体内部结构的周期性	3
1.1.2 晶体空间点阵与晶格	4
1.1.3 晶体的其他一些基本性质	8
第二章 面角恒等定律	11
1.2.1 可能晶面与实际晶面.....	11
1.2.2 晶体的晶面间夹角恒等.....	12
1.2.3 晶体的投影.....	13
第三章 晶体的对称原理	17
1.3.1 对称的概念及晶体的对称性.....	17
1.3.2 对称自身、对称中心及对称面	18
1.3.3 对称轴(旋转对称轴).....	21
1.3.4 旋转反伸轴 L_i^n	27
1.3.5 旋转反映轴 L_s^n	31
第四章 对称元素的组合	34
1.4.1 不派生高次轴的对称元素组合.....	35
1.4.2 只包含一个高次轴的对称元素组合.....	37
1.4.3 高次轴与对称面垂直相交.....	42
第五章 晶体所有可能的对称组合	44
1.5.1 具有不多于一个高次轴的对称组合.....	44
1.5.2 具有一个以上高次轴的对称轴组合.....	47
1.5.3 具有一个以上高次轴的对称轴与对称面组合.....	50
第六章 晶体的定向及晶系	53
1.6.1 晶带与晶带轴.....	53

1.6.2	晶体的定向	54
1.6.3	晶系的划分	57
第七章	晶面指数与晶棱指数	60
1.7.1	晶面指数	60
1.7.2	晶棱指数	62
1.7.3	晶棱指数与晶面指数的关系	63
第八章	等效点系	67
1.8.1	一般位置等效点系与特殊位置等效点系	67
1.8.2	点群中国际记号的取向	68
1.8.3	等效点系坐标的推导	73
1.8.4	等效点系的等效点数目和坐标	76
第九章	单形与复形及其列举	79
1.9.1	单形	79
1.9.2	复形	82

第二篇 微观空间对称原理

第一章	微观空间的平移	85
2.1.1	周期平移	85
2.1.2	平移对称操作	86
2.1.3	非初基平移	89
第二章	微观空间对称元素	91
2.2.1	微观空间对称元素的特点	91
2.2.2	滑移对称面	93
2.2.3	螺旋对称轴	98
2.2.4	各种螺旋轴的等效点系坐标	101
第三章	微观空间对称元素与周期平移的组合	104
2.3.1	非高次轴的微观对称元素与周期平移组合	104
2.3.2	四次轴与周期平移组合	108
2.3.3	三次轴与周期平移组合	112
2.3.4	六次轴与周期平移组合	115
第四章	微观空间对称元素的组合	120
2.4.1	微观空间对称元素组合的一般特性	120
2.4.2	对称轴与对称面垂直相交	121
2.4.3	对称面与对称面相交	129

2.4.4	二次轴与二次轴的组合	139
2.4.5	二次轴与对称面不垂直相交	148
第五章	14种布拉维格子	155
2.5.1	单位格子的选择、初基格子与非初基格子	155
2.5.2	14种布拉维格子	158
2.5.3	三方晶系的 R 点阵	164
2.5.4	四方晶系布拉维格子中的 $[110]$ 取向和六方晶系布拉维格子中的 $[100]$ 及 $[120]$ 取向	171
第六章	微观对称元素与非初基平移的组合	177
2.6.1	对称中心与非初基平移组合	177
2.6.2	对称面与非初基平移组合	179
2.6.3	在非初基格子中的 d 滑移对称面	187
2.6.4	二次轴与非初基平移组合	192
2.6.5	四次对称轴与非初基平移组合	197
2.6.6	在立方晶系中的三次对称轴	202
第七章	空间对称群的推导	206
2.7.1	坐标系原点的选择原则	206
2.7.2	空间对称群的国际符号	207
2.7.3	230个空间群的推导原则	210
2.7.4	坐标轴的对换及轮换与空间群符号的变换	211
2.7.5	三斜晶系及单斜晶系的空间群	215
2.7.6	正交晶系的空间群	216
2.7.7	四方晶系的空间群	220
2.7.8	六方晶系的空间群	224
2.7.9	三方晶系的空间群	226
2.7.10	立方晶系的空间群	228
2.7.11	从空间群的国际符号推导等效点系	232

第三篇 晶体 X 射线衍射基本原理

第一章	X 射线的发生及其基本特性	241
3.1.1	X 射线的发生	241
3.1.2	X 射线的一些基本特性	242
第二章	晶体的点阵及其倒易点阵	246
3.2.1	倒易点阵的建立	246

3.2.2	晶体点阵与倒易点阵的数学表达	248
3.2.3	晶体点阵与其倒易点阵例举	249
3.2.4	晶体的单位格子及其倒易格子	252
第三章	晶体的非初基点阵与它们的倒易点阵	255
3.3.1	晶体的二维阵点平面与其倒易阵点平面	255
3.3.2	晶体的初基点阵与其倒易点阵	258
3.3.3	晶体的侧面心 C 点阵与其倒易点阵	260
3.3.4	晶体的体心 I 点阵与其倒易点阵	262
3.3.5	晶体的面心 F 点阵与其倒易点阵	264
3.3.6	非初基晶体点阵的倒易点阵中部分倒易阵点系统消失的规律	266
第四章	X 射线在晶体中的衍射	269
3.4.1	劳埃(Laue)方程	269
3.4.2	劳埃(Laue)方程在反射球上的表达	275
3.4.3	布拉格(Bragg)方程	277
3.4.4	非单质结构的衍射	280
第五章	衍射球与衍射空间	282
3.5.1	倒易点阵与反射球	282
3.5.2	衍射的上限	285
3.5.3	衍射空间的对称性	288
3.5.4	平移特性引起衍射的系统消失	292
3.5.5	120 个衍射群	297
3.5.6	衍射空间中衍射的对称等效	304
3.5.7	衍射空间中对称等效的衍射指数之间的变换	310
3.5.8	真实晶体的衍射	314
第六章	单晶衍射方法及其基本原理	317
3.6.1	劳埃(Laue)方法	318
3.6.2	回摆方法	323
3.6.3	魏森堡(Weissenberg)方法	330
3.6.4	徘徊(precession)方法	337
3.6.5	四圆衍射仪的基本原理	345
图题索引	348
表题索引	358

第一篇

几何晶体学基本原理

第一章 晶体物质的主要特性

1.1.1 晶体内部结构的周期性

晶体作为固态物质中的一种形态,它不同于非晶态物质的最主要差别,在于它们具有规律的周期排列的内部结构。晶体内部物质点(原子、离子、分子等)在三维空间具有严格的周期排列堆积,这是晶体与其他形态物质的最主要区别,同时也是晶体具有各种各样特殊性质的根本原因。

首先以食盐(NaCl)来说明晶体。X射线晶体结构分析结果证明,食盐是由钠离子(Na^+)和氯离子(Cl^-)在三维方向上按一定的几何规律排列而成。如图 1-1-1 所示,在互相垂直的 X,Y,Z 三个方向上 Na^+ 与 Cl^- 相间排列,而 Na^+ 和 Na^+ , Cl^- 和 Cl^- 之间最短距离均为 5.628\AA ($1\text{\AA}=1\times 10^{-8}\text{cm}$)。这种在内部结构中物质点做规律的周期排列的固态物质,称为晶体。

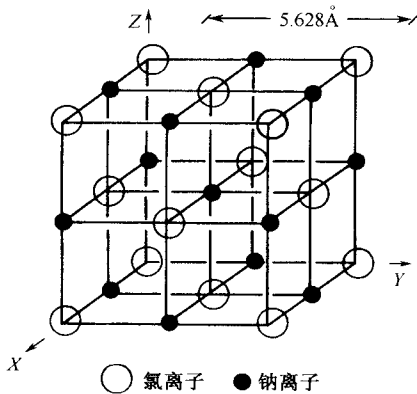


图 1-1-1 氯化钠晶体内部结构示意图

天然或人工生长出来的食盐晶体,如果生长环境良好,就可以形成一个完整端正无色透明的立方体。这种立方体是由 6 个平滑的正方平面互相连接组成的一个有限封闭空间。晶体表面的每个平面称为晶面,两个晶面之间所连接的直线称为晶棱,由多个晶面组成的有限封闭体称为晶体多面体。在以后的章节中我们将会知道,晶体多面体的形状(它们的晶面及晶棱)都是与晶体内部结构,特别是与内部结构的周期性密切相关的。如果晶体在生长过程中受到各种条件的影响(例如受到周围介质的阻碍),也许就不可能生长成完整端正的规则多面体,甚至不具有多

面体外形,但其内部结构仍然是规律地周期排列,它仍是晶体。

人类最早在自然矿物中发现了大量具有规则几何外形的非常漂亮的天然晶体。于是就把这种具有规则几何多面体外形的固体称为晶体。然而,这种定义显然是不严谨的。因为一方面,某些具有天然规则多面体外形的“固体”并非是晶体。例如经过了非晶质蜕变的褐帘石,它内部已经转变成非晶态固体,却仍保留着原晶体的天然多面体外形。另一方面,由于晶体生长过程中往往会受到外界条件的限制,以致并非所有的晶体都有机会形成完整的规则多面体外形。例如组成花岗岩的主要矿物——长石和石英都是晶体,然而它们并不表现规则的多面体外形。实际上,在自然界中呈现完整的规则多面体外形的晶体并不是很多的。

如果将一个外形不规则的或故意磨圆了的晶体颗粒放在生长液中,在适当的条件下,这颗晶体可以继续自由生长,最终将会形成具有规则多面体的外形。这一结果说明,尽管在许多情况下晶体并没能长成完整的规则多面体,然而它们确实具有自发地成长为规则的几何多面体的内在能力。显然,晶体的这种性质是受着晶体内部的结构规律所支配的。晶体外表所呈现的多面体形态只是晶体内在本质的一种外在反映而已。

因此,我们不应该仅从外部现象诸如它的形态或它的某一种物理或化学特性来给晶体下定义,而应该从晶体内在本质上来确切地定义。晶体的根本特征在于它内部结构的周期性。物质点在内部三维空间有规则地周期排列是晶体区别于其他固态物质的根本标准。

1912年物理学家劳埃(M. Laue)第一次在实验上证明了晶体的根本特性——晶体内部物质点在三维空间周期地排列。劳埃将晶体内部结构所具有的三维点阵的特性作为天然的光栅,这样的光栅可使伦琴(W. C. Röntgen)1885年所发现的X射线引起干涉。劳埃的伟大成就不但证明了晶体的根本特性,而且将晶体学推进到一个新的纪元。

1.1.2 晶体空间点阵与晶格

晶体实际上是由原子、离子、分子等物质点在三维空间周期地排列而构成的固体物质。在晶体中,物质点按照一定的方式在空间做周期性规则的排列。相隔一定的距离重复出现,具有三维空间的周期性。

晶体内部的周期性结构,是晶体最基本的也是最本质的特征。

我们在研究晶体结构中各类物质点排列的规律性时,为了得出一个能概括各类等同点排列的一般规律,也就是说为了更好地、形象而简单地描述晶体内部物质点排列的周期性,把晶体中按周期重复的那一部分物质点抽象成一些几何点,而不考虑重复周期中它所包含的具体内容(指原子、离子或分子),从而集中地反映周期重复的方式。这种几何点,称为结点。由结点排列成的三维点阵就可能概括地表

明各种等同点在晶体结构空间中的排列规律,我们称之为晶体结构的点阵。

显然,晶体结构的点阵是晶体结构中物质点的周期排列的一种几何抽象。建立这种抽象几何图形的具体方法,可以根据晶体结构的周期性,在每个周期中某一确定的地方给出一个结点,这些从晶体中无数个重复周期中所抽象出来的一组点,它们在三维空间是按一定周期重复的,这就建立起三维的点阵,即空间点阵。点阵是一组无限数目的结点,连接其中任意两点可得一矢量,将此矢量平移,当矢量的一端落在任意一点时,矢量的另一端必定也落在点阵中另一点上,所以,晶体点阵中的每个阵点都具有相同的周围环境。点阵中每个阵点代表着一定的具体内容(一个或一些分子、原子或离子等物质点),这一具体内容称之为晶体内部的结构基元。所以我们可以把晶体结构形象地用下式表示:

$$\text{晶体结构} = \text{点阵} + \text{结构基元}$$

这一表达式可以用图 1-1-2 来表示。

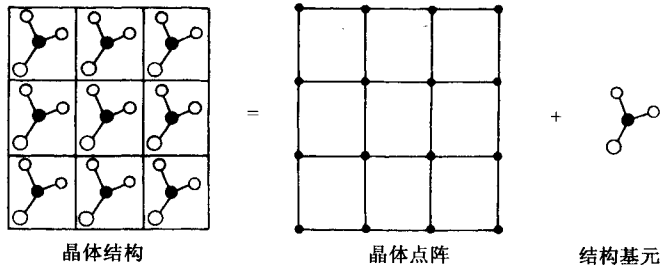


图 1-1-2 以晶体点阵与结构基元的复合表达晶体结构的示意图

根据点阵的性质,我们把分布在同一直线上的点阵叫直线点阵(阵点列),分布在同一平面上的点阵叫平面点阵(阵点平面),分布在三维空间的点阵叫空间点阵。图 1-1-3 分别表示出直线点阵、平面点阵和空间点阵。

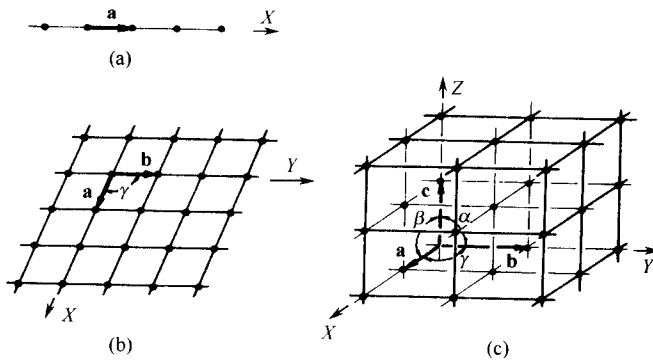


图 1-1-3 晶体点阵示意图

(a)直线点阵(阵点列);(b)平面点阵(阵点平面);(c)三维空间点阵

由图 1-1-3 可见,在直线点阵中若以连接两个阵点的单位矢量 \mathbf{a} 进行平移,必指向另一阵点,而矢量的长度 $|\mathbf{a}|=a$ 称为点阵参数。平面点阵必可分解为一组平行的直线点阵,并可选择两个不相平行的单位矢量 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} ,将其划分成并列的等等的平行四边形单位,而点阵中各阵点都位于各平行四边形的顶点处。矢量 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 的长度 ($|\mathbf{a}|=a, |\mathbf{b}|=b$) 及其夹角 γ 称为平面点阵参数。一个简单的空间点阵必可分解为一组平行的并且完全相同的平行六面体单位,称为单位格子,而点阵中的阵点都位于各平行六面体的顶点处。矢量 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 的长度 a, b, c 及它们之间的夹角 γ, β, α 称为点阵参数或晶胞参数。

$$\begin{aligned} |\mathbf{a}| &= a, & a \wedge b &= \gamma \\ |\mathbf{b}| &= b, & a \wedge c &= \beta \\ |\mathbf{c}| &= c, & b \wedge c &= \alpha \end{aligned}$$

通常根据矢量 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 选择晶体的坐标轴 X, Y, Z ,使它们分别和矢量 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 平行。国际上实行右手定则以确定坐标系(伸出右手的 3 个指头,大拇指代表 X 轴,食指为 Y 轴,中指为 Z 轴),上图的空间点阵就是按右手定则确定的坐标系。

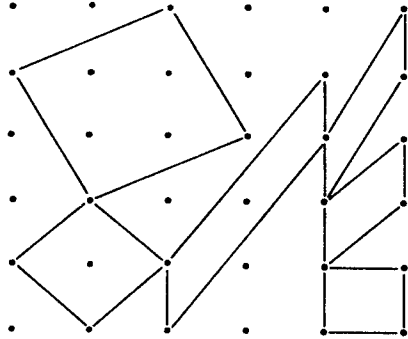


图 1-1-4 平面点阵中割取单位格子例举

显然,空间点阵可任意选择 3 个不相平行的单位矢量,将点阵分割为许多完全相同并周期重复的平行六面体(单位格子),根据选择的单位矢量不同,其单位格子的样子亦不相同。对于一个晶体点阵,原则上应该有无限多种分割单位格子的方式,但基本上可归结为两类:一类是平行六面体单位内只包含一个阵点者(除了平行六面体的 8 个顶点之外,不再有其他附加阵点。在每一顶点上的阵点为 8 个相邻的平行六面体所共有,因而此类平行六面体具有阵点数目应为 $8 \times 1/8 = 1$),称为“简单格子”或“素格子”;另一类是所分割的每个平行六面体中除 8 个顶点外还有附加的阵点,因而阵点数目大于 1,这种平行六面体称为“复格子”。图 1-1-4 是以一个平面点阵为例子,示意可以有各种各样的单位格子割取方式。

任何一个无穷的空间点阵都可以用无限多个完全相同的平行六面体的单位格