

高等学校試用教材

X 射线分析

北京地质学院矿物教研室編

只限学校内部使用



中国工业出版社

高等学校試用教材



X 射 线 分 析

北京地质学院矿物教研室編

中国工业出版社

这本教材是为地质院校学生学习矿物X射线分析而编写的。对X射线分析作了简明的介绍，重点放在矿物的X射线鉴定方面。其他部分介绍的比较简略。编者为北京地质学院矿物教研室X光实验室彭志忠。

X 射 线 分 析

北京地质学院矿物教研室编

*

地质部地质书刊编辑部编辑(北京西四羊市大街地质部院内)

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路西10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 $6\frac{11}{16}$ ·字数173,000

1963年12月北京第一版·1965年1月北京第二次印刷

印数931—2,290·定价(科五)0.95元

*

统一书号: K15165·2522(地质-244)

目 录

第一章	晶体构造的几何学	1
I	空間格子	1
II	晶格中面网、行列、結点的符号	5
III	面网間距、行列中結点間距和晶胞体积計算公式	9
IV	晶体构造的对称	12
	实习內容	25
第二章	X射綫物理学	27
I	X射线的本性	27
II	X射线的产生	28
III	連續X射线光譜和特征X射线光譜	28
IV	X射线与物质的相互作用	33
V	晶体的綫型衰减系数的計算	40
VI	X射线的检查和記录	41
	实习內容	43
第三章	X射綫在晶体中的衍射	49
I	衍射的概念	49
II	劳埃方程式	50
III	奧里夫-布拉格方程式	54
IV	衍射线的强度	56
第四章	单晶X射綫照相方法	62
I	引言	62
II	劳埃法	62
III	旋轉法	68
IV	回摆法	72
V	华盛堡法	74
VI	空間格子类型与空間群的測定	76
VII	晶胞中“分子数”(Z)的計算	79
	实习內容	80
第五章	多晶体的X射綫方法——粉末法	82
I	引言	82
II	照相基本条件和方法	82
III	照片上图相的解释	83
IV	底片的安装	85
V	粉末照相机	86

VI	粉末法的用途	90
	实习内容	91
第六章	X射线物相分析(一)——矿物鉴定	96
I	X射线鉴定矿物的原理	96
II	衍射数据的获得	96
III	X射线鉴定矿物的方法	111
	实习内容	122
第七章	X射线物相鉴定(二)——定量分析	124
I	X射线物相定量的原理	124
II	X射线物相定量的方法	124
III	强度资料的收集	126
IV	用两相直接对比法定量的步骤	129
	实习内容	131
第八章	粉末图指标化	133
I	粉末图指标化的意义	133
II	粉末图指标化的方法	133
III	空间格子类型的确定	147
	实习内容	148
第九章	点阵参数的精确测定	149
I	精确测定点阵参数的用途	149
II	精确测定点阵参数的原理	150
III	粉末照相法的系统误差	152
IV	精确测定点阵参数的方法	156
V	精确测定点阵参数的若干技术问题	166
	实习内容	169
第十章	聚焦照相机与背射照相机	173
I	聚焦照相机	173
II	背射照相机	178
	实习内容	180
附表一	$\sin^2 \theta$ 值	181
附表二	$(h^2 + k^2 + l^2)$, $(h^2 + k^2)$ 和 $(h^2 + hk + k^2)$ 的值	183
附表三	$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ 的值	188
附表四	$\theta - d$ 换算表	190
附表五	按系统消光定空间群的表格	195
附表六	d 尺	207
附表七	Bunn卡片	208

第一章 晶体构造的几何学

I. 空間格子

晶体构造的最明显的特征是其中的质点在三度空間作有規律的重复；表示晶体构造的規律性的几何图形，就是空間格子。空間格子的一般形式如图 1-1 所示。空間格子中的点称为結点，这些結点代表着晶体构造中的相当点（只有原子种类相同，原子周围的环境和方位都相同的点才能算是相当点）。因此空間格子是晶体构造中的相当点在三度空間排列而成的。

排列在一条直綫上的結点就組成行列（图 1-2）一条行列中相邻結点的距离称为該行列的結点間距。平行的行列中結点間距相等。行列間距一般以“ T ”表示，与晶軸 X、Y、Z 平行的行列的結点間距以 a_0 、 b_0 、 c_0 表示。行列間的角度一般以“ τ ”表示。与晶軸平行的行列間的夹角以 α 、 β 、 γ 表示。

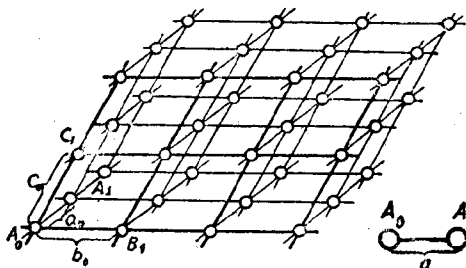


图 1-1 空間格子

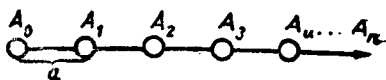


图 1-2 行列

排列在一个平面上的結点就組成面网（图 1-3）。在面网中結点分布于平行四边形的角頂上。

空間格子的单位是平行六面体（或称单位晶胞）（图 1-4）。在空間格子中选择单位晶胞时根据下列原則：

（1）所选择的平行六面体应将整个空間格子的对称包括进去；

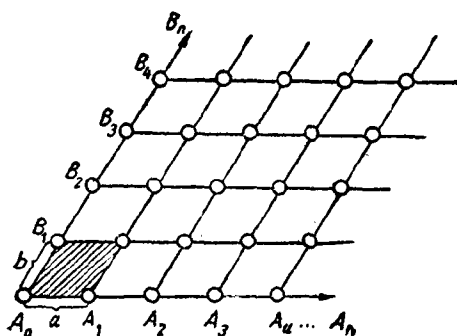


图 1-3 面网

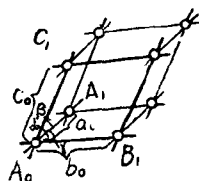


图 1-4 晶胞(平行六面体)

(2) 平行六面体中相等的棱和角的数目要尽可能多;

(3) 当平行六面体的棱之间存在有直角时, 直角的数目要力求最多;

(4) 在遵守上述三项条件的前提下, 要使平行六面体的体积最小。

以图1-5为例。图中的空间格子的晶胞选择只有 a 符合上述4个条件。 b 、 c 、 d 与第1条不符合; b 、 c 与第2、3条不符合, d 不符合于第四条。

晶胞的大小形状用轴长 a_0 、 b_0 、 c_0 和轴角 α 、 β 、 γ 表示(图1-4)。

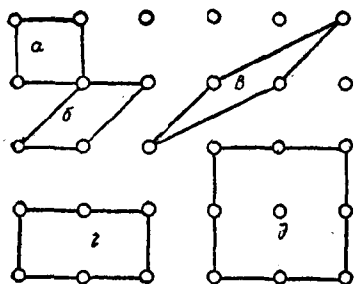


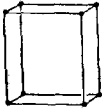
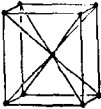
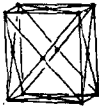
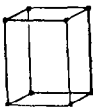
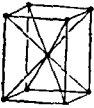
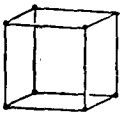
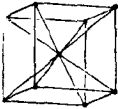
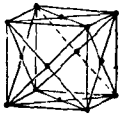
图 1-5 晶胞的选择

空间格子共计有十四种(称为十四种布拉维格子)。这十四种空间格子按晶系分布如表1-1所示。

空间格子的名称是根据它的晶胞形状与结点(相当点)的分布而确定的。各晶系空间格子的晶胞参数的一般特征为:

十四种空间格子

表 1-1

	原始格子	底心格子	体心格子	面心格子
三斜晶系				
单斜晶系				
斜方晶系				
三方与六方晶系*				
四方晶系				
等轴(立方)晶系				

* 三方晶系既有三方原始格子又有六方底心格子，六方晶系只有六方底心格子。

等轴(立方)晶系:

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

四方(正方)晶系:

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

斜方(正交)晶系:

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

单斜晶系:

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

三斜晶系:

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

六方晶系与三方晶系:

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

[三方晶系(菱形晶胞) $a=b=c; \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$]。

各种类型的格子的晶胞中结点的分布如下:

原始格子(P 或 R): 结点仅分布于晶胞的角顶。

底心格子(A 、 B 、 C 、 H): 结点分布于晶胞的角顶与一对面的中心。

体心格子(I): 结点分布于晶胞的角顶与中心。

面心格子(F): 结点分布于晶胞的角顶与面中心。

上述十四种空间格子中有几种格子由于晶胞选择方式不同或方位不同而有不同的符号。

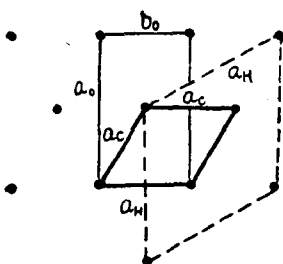


图 1-6 六方底心格子的
三种选择晶胞的方法

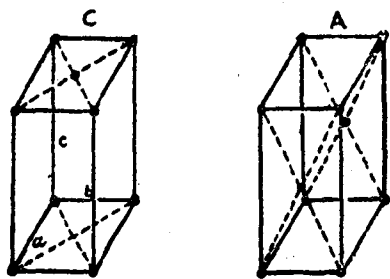


图 1-7 斜方底心格子的两种方位

六方底心格子有三种选择晶胞的方法(图1-6)。分别用 $P(C)$, H 和 O 表示。

斜方底心格子有两种方位(如图1-7)分别用 C , A 表示。

此外, 六方晶胞和菱形晶胞亦可相互转换。如图1-8所示。三方原始格子可以选择六方晶胞(图1-8a)但此时结点的分布与六方底心格子有别, 在平行六面体的一条对面线上有两个附加的结点。同样, 六方底心格子亦可选择成菱形晶胞(图1-8b)。此时在菱形晶胞内部的主轴上有两点附加的结点。

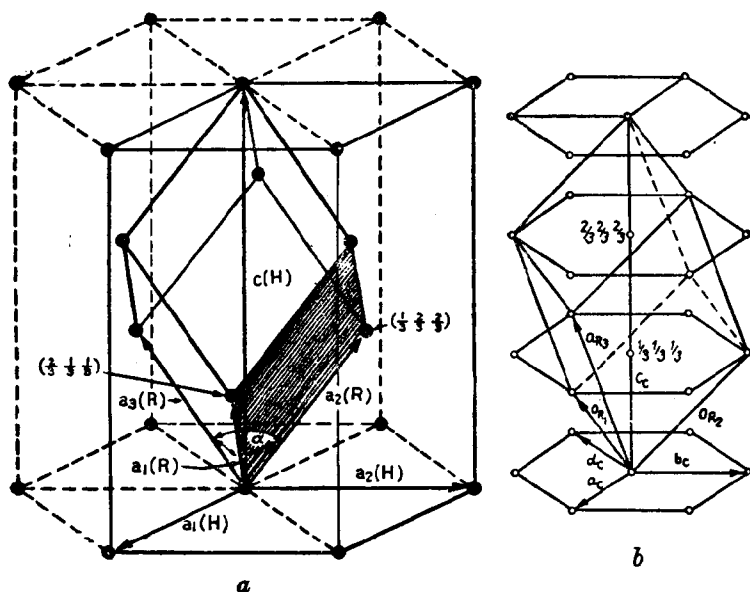


图 1-8

a) 三方原始格子六方定向 b) 六方底心格子三方定向

I. 晶格中面网、行列、结点的符号

1. 面网符号: 面网符号是采用所谓米氏符号, 写成 (hkl) 形式, 括弧中 h 、 k 、 l 为米氏指数, 米氏指数是面网在晶轴上的分数截距的倒数。米氏符号为 (hkl) 的面网在晶轴上的截距为 a/h 、

b/k 、 c/l (图1-9a), 其分数截距为 $1/h$, $1/k$, $1/l$ 。以图1-9b为例:

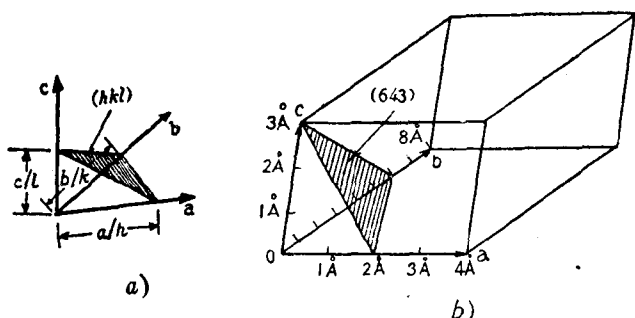


图 1-9 面网符号

轴 长: $a = 4 \text{ \AA}$, $b = 8 \text{ \AA}$, $c = 3 \text{ \AA}$

截 距: $2 \text{ \AA}$ $6 \text{ \AA}$ $3 \text{ \AA}$

分数截距: $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ 1

米氏符号: $\left\{ \begin{array}{ccc} 2 & \frac{4}{3} & 1 \\ 6 & 4 & 3 \end{array} \right.$

六方晶格情况有些区别。根据六方晶格的特点要选择四个晶轴, 即 $X(a_1)$, $Y(a_2)$, $U(a_3)$, $Z(c)$ 。则相应的其面网符号中应有四个指数 $(hkil)$, 这种符号称为布拉维符号。式中 $h+k=-i$ 。因此布拉维符号可有简写的形式。如图1-10中打阴影的面网的符号如 $(10\bar{1}1)$, $(1\bar{1}00)$, (0001) , $(\bar{1}210)$ 。可简写成: (10.0) , $(1\bar{1}.0)$, (00.1) , $(\bar{1}2.0)$ 。

无论是三方原始格子或是六方底心格子, 在选择菱面体晶胞时, 则菱面体晶胞之稜作为晶轴。其中面网的符号仍然只有三个指数。

因此三方原始格子当选择菱形晶胞和选择六方晶胞时, 其面网的符号有别。如果以 $(HK \cdot L)$ 代表选择六方晶胞时的符号, 以 (hkl) 代表同一面网在选择菱形晶胞时的符号, 它们之间有下列

关系。由米氏指数轉換成布拉維指数的方程式为(参看图1-8a)。

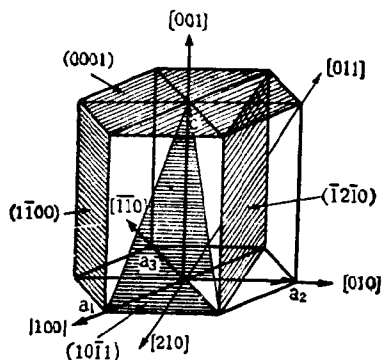


图 1-10 六方格子的面网符号与行列符号

$$H = h - k$$

$$K = k - l$$

$$L = h + k + l$$

相应地，由布拉維指数轉換成米氏指数要采用下列方程式：

$$h = \frac{1}{3}(2H + K + L)$$

$$k = \frac{1}{3}(-H + K + L)$$

$$l = \frac{1}{3}(-H - 2K + L)$$

由已知六方晶胞的軸长 a 和 c 求菱形晶胞的軸长 a_R 和軸角 α 时，采用下式：

$$a_R = \frac{1}{3}\sqrt{3a^2 + c^2}$$

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2\sqrt{3 + (c/a)^2}}$$

对六方底心格子由布拉維指数轉換成米氏指数則采用下列方程式(参看图1-8b)：

$$h = H + L$$

$$k = K + L$$

$$l = I + L = L - H - K$$

$$a_R = \sqrt{a^2 + c^2}$$

$$\cos \alpha = \frac{2c^2 - a^2}{2(c^2 + a^2)}$$

面网符号与晶面的米氏符号是有差别的，晶面的米氏符号中的指数总是化为最简单的整数，而且平行的晶面的米氏符号中的指数总是相同的。面网符号则不然，面网符号中的指数不是化成最简单的整数比，平行的面网不一定有相同的符号。如图1-11说明这种情况。图1-11中所画的面网都平行于(010)晶面方向；面网符号分别为(010)，(020)，(030)。这是因为同一方向的面网可以引出不同的组，它们与晶轴的截距有区别。(010)，(020)，(030)面网有不同的面网间距；其中(010)的面网间距 d_{010} 最大。

$$d_{(020)} = \frac{d_{(010)}}{2}, d_{(030)} = \frac{d_{(010)}}{3}。$$

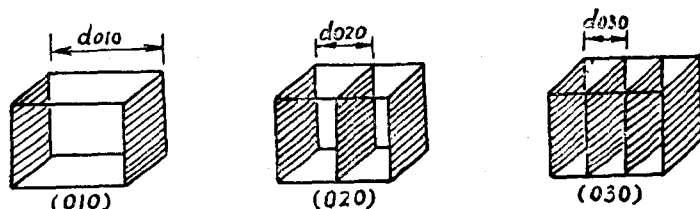


图 1-11 平行于(010)晶面的几组面网的符号

但应指出，面网符号不是指一层面网的符号，而是指一组平行的面网的符号。

2. 行列符号：行列符号与晶棱符号相当。其形式为 $\{uvw\}$ 。设通过坐标原点的行列上有一距原点 O 最近的结点的坐标为 U 、 V 、 W ，则此行列的符号为 $\{uvw\}$ 。以图1-12为例。通过原点的行列 OM 上 M 点的坐标为 $1a$ 、 $2b$ 、 $3c$ 。则：

$$u:v:w = \frac{M_R}{a} : \frac{M_K}{b} : \frac{M_F}{c} = \frac{1a}{a} : \frac{2b}{b} : \frac{3c}{c} \\ = 1:2:3;$$

OM 的符号为 $\{123\}$ 。

斜方晶系:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2};$$

单斜晶系:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

三斜晶系:

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} [& b^2 c^2 h^2 \sin^2 \alpha + c^2 a^2 k^2 \sin^2 \beta \\ & + a^2 b^2 l^2 \sin^2 \gamma + 2abc^2 (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma) hk \\ & + 2a^2 bc (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha) kl \\ & + 2ab^2 c (\cos \gamma \cdot \cos \alpha - \cos \beta) lh] \end{aligned}$$

(式中 V 为晶胞体积)

六方晶系及三方晶系取六方晶胞:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

六方晶系及三方晶系取菱形晶胞:

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} = & \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)} \end{aligned}$$

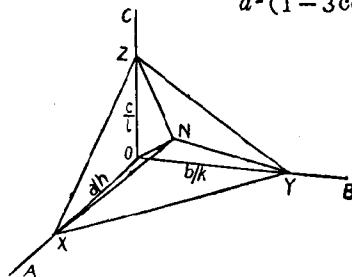


图 1-14 斜方晶系面网间距计算公式的証明

为了了解这些公式的来源, 今举斜方晶系为例証明如下。

在图 1-14 中, OA , OB , OC 为相互垂直的坐标轴。設有一組面网, 其中一层面网通过原点, 与其相邻的面网与晶軸的截距为 a/h ,

b/k , c/l ; 由原点作面网的法綫 ON 。 $ON = d$, 求 d ;

因为:

$$d = \frac{a}{h} \cos \angle NOX = \frac{b}{k} \cos \angle NOY = \frac{c}{l} \cos \angle NOZ,$$

所以:

$$\cos \angle NOX = \frac{hd}{a}, \quad \cos \angle NOY = \frac{kd}{b}, \quad \cos \angle NOZ = \frac{ld}{c}$$

根据方向余弦定律:

$$\cos^2 \angle NOX + \cos^2 \angle NOY + \cos^2 \angle NOZ = 1$$

则:

$$\left(\frac{hd}{a}\right)^2 + \left(\frac{kd}{b}\right)^2 + \left(\frac{ld}{c}\right)^2 = 1$$

求得:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

2. 行列中结点间距计算公式: 空间格子中任一行列的结点间距(T)可由其晶胞参数(a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ)和行列符号(uvw)计算而来。计算公式随晶系而有不同; 下面引出各晶系原始格子的计算公式。

等轴晶系:

$$T_{uvw}^2 = (u^2 + v^2 + w^2)a^2$$

四方晶系:

$$T_{uvw}^2 = (u^2 + v^2)a^2 + w^2c^2$$

斜方晶系:

$$T_{uvw}^2 = u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2$$

单斜晶系:

$$T_{uvw}^2 = u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2 + 2uvw \cdot \cos \beta$$

三斜晶系:

$$T_{uvw}^2 = u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2 + 2uvab \cdot \cos \gamma + 2uwac \cdot \cos \beta + 2vwbc \cdot \cos \alpha$$

六方晶系与三方晶系六方晶胞:

$$T_{uvw}^2 = (u^2 + v^2 - uv)a^2 + w^2c^2$$

六方晶系与三方晶系菱形晶胞:

$$T_{uvw}^2 = a^2[u^2 + v^2 + w^2 + 2\cos\alpha(uv + vw + wu)]$$

晶体构造中原子的距离亦可根据这些公式来计算。以斜方晶系为例。设晶胞中有两个质点，其坐标分别为 $[(u_1, v_1, w_1)]$ 和 $[(u_2, v_2, w_2)]$ 。则两个质点的距离 $[(u_1, v_1, w_1)] - [(u_2, v_2, w_2)] = \sqrt{(u_1 - u_2)^2 a^2 + (v_1 - v_2)^2 b^2 + (w_1 - w_2)^2 c^2}$ 。

3. 晶胞体积计算公式: 晶胞体积的计算在结构分析中总是要碰到的问题，晶胞体积(V)可由晶胞参数计算出来。各晶系的计算公式分别如下:

等轴晶系:

$$V = a^3$$

四方晶系:

$$V = a^2 c$$

斜方晶系:

$$V = abc$$

单斜晶系:

$$V = abc \cdot \sin\beta$$

三斜晶系:

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$$

六方晶系与三方晶系六方晶胞:

$$V = a^2 \cdot c \frac{\sqrt{3}}{2}$$

六方晶系与三方晶系菱形晶胞

$$V = a^3(1 - \cos\alpha)\sqrt{1 + 2\cos\alpha}$$

IV. 晶体构造的对称

1. 点群: 点群即对称型; 共有32种。根据晶体外形确定点群的方法在结晶学中已有详细的阐述。此处从略。在晶体构造的模型上确定点群, 则须在其上找寻其各个方向上的对称要素(包括