序　言

在一段比較不長的时間里，X射綫結構分析在物理学、化学、生物学、技术科学各方面的应用已經成为和用显微鏡一样普通的事了．假如沒有根据X射綫衍射花样底观测而得来的数据，我們就不可能获知关于晶体由分子、分子由原子、多晶体由微晶、聚合物由分子而構成的情况．

在X射綫結構分析問世底最初20～25年中，它的应用还只限制于若干比較簡單的情形．但最近10年来，它已經發展成为一些有力的研究方法，使我們能够將包含好几十个原子的分子作为研究底对象；在蛋白質分子結構底研究方面，成功地接近了一步；多晶物質底研究方法也有了改进．

在若干情形中，对于無定形的和多晶的物質，要决定其原子底相互配列情况是可能的．但是要研究分子与晶体中原子的結構底規律性，主要的对象还是單晶．多晶物質所供給的实驗資料要少得多，在原理上，根据它所作的进一步工作是特別簡單的，但是这时候只有在很少的情形中能够完成任务．

因此我們完全可以理解，X射綫結構分析底重点是單晶底研究．

在絕大多数情形中，多晶体底X射綫分析并不是用来决定物質底原子的結構．通常在进行物質底相分析、研究样品底織構以及精确地測定合金底点陣常数时才用到多晶体．

本書底目的是对于各种可能的研究对象，叙述X射綫結構分析在全部阶段中进行的过程．当然，大部分的注意力是研究單晶．

X射綫結構分析底基础是物理学底三个大部門：晶体学、X射綫物理学及波底衍射理論．这三个輔助的課題將在本書中叙述到．在这里，我們所提出的任务仅仅是叙述X射綫結構分析工作者对于实际工作所必需的最低知識．叙述X射綫物理学的一章是用一种完全概要的形式来写的；我們的意思是要使它帶有快速备查的特征．晶体学当然

也不是X射綫結構分析教程底一部分．我們仅仅詳細地叙述了空間点陣底对称性底理論問題，这些問題在現有晶体学教程中講得很少，或者完全沒有講到．其余的晶体学問題只講到研究X射綫結構分析时所需要的程度为限．我們尤其不能講到純粹的晶体学及晶体物理学的問題，因为我們考慮到在已出版的書籍中，有了一册由三位作者所写的优秀教程[1]．

我們从同一观点出發来处理关于X射綫底衍射理論的一章．例如，我們不講X射綫干涉底动力学理論底数学原理．

同时，在实际上，有一些命題或公式是重要的，而且在本書以后的部分也是应用得多的，在書中我們力求避免缺乏充分严格的推理地来引入这些命題或公式．

本書底主要內容——X射綫結構分析过程底叙述——是其余的五章．在写这材料时，作者沒有遵照任何的藍本．从本書出版时算起，相类似的書[2]問世在10年以前，而在这段时間里，叙述底論題已經有了根本的改变；在国外也沒有出版过值得向苏联讀者推荐的書籍．应該指出，在苏联与国外，X射綫結構分析發展的途徑是截然不同的．晶体內質点底密堆积这一有成效的观念被苏联学者們所發展，而在苏联所进行的物質結構底X射綫研究上留下了成績．正因为如此，在去年我們的工作者們曾經三次否定了看来是西方的大学者們所發現的結構．

本書并不打算將X射綫結構分析，所有附屬于它的問題以及应用它所得出的結果底全部范圍都包括在內．在这里所叙述的只是这方法底理論．將来还打算写兩册書出版，其中一册应該是关于实驗技术和仪器構造的，而另一册必須包括关于一些結果所展开的討論，这些結果是当將X射綫結構分析应用于許多領域时所得出的．書中应該有如下的几部分：

1) А. В. Шубников, Е. Е. Флинт и Г. Б. Бокий, Основы кристаллографии (晶体学基础), 1940.

2) Г. С. Жданов, Основы рентгеноструктурного анализа (X射綫物質結構分析原理), 1940.

1) 無机物質底X射綫分析法,

2) 有机物質底X射綫分析法,

3) 金屬底X射綫分析法,

4) 聚合物底X射綫分析法.

苏联的X射綫晶体学派的学者們为了自己是阿·維·加多林(А. В. Гадолин)、特别是叶·斯·費道罗夫(Е. С. Фёдоров)——晶体学底創立者——以及尤·維·烏耳夫(Ю. В. Вульф)——X射綫晶体学底奠基者——底劳績底繼承者而感到光荣. 傳統是最重要的原因之一, 由于它我們就能在年青的X射綫結構分析底領域中走着自己的途徑,而且比起西方来,我們的發展途徑是更深远的、更完善的.

作者認为,在这本教程里反映出了这个特色,这本書不仅是作者自己的經驗底、而且也是全体苏联X射綫晶体学家們集体友好合作而得来的經驗底成果.

这本書是給大学物理系及化学系底高年級学生、研究生与初从事的科学工作者用的. 書是当作教科書来写的, 作者只假定讀者具有物理和数学的一般閱讀能力. 在書中还引入了整一系的表格和备查的数据,我們認为,这本書也能够当作工作时的参考書用.

在这本書底編写过程中, 斯特魯契可夫 (Ю. Т. Стручков) 同志給我很大的帮助. 他写了第一章和第二章底許多节, 特别是第一章第二节底全部. 在大部插圖底搜集和繪制方面, 他也做了很多工作. 在抄写底技术工作方面, 我得到了我的实驗室的同事涅納尔特 (Б. В. Ненарт) 与霍恰諾娃 (Т. Л. Хоцянова) 底帮助. 关于第七章,我得到了依維罗諾娃 (В. И. Иверонова) 教授底許多宝貴意見. 我对他們致以衷心的感謝.

目　录

(KG06/29) K00597

第 一 章

物質結构分析底晶体学基础

A. 空間点陣理論初步

§1. 空間点陣底描述

a) 空間点陣底观念 晶体研究的基础是建立下面的根本肯定：物質在晶体中的分布情況可以用三維空間的周期函数来表示.

在圖 I, 1 中画出了一种牆紙底圖案，圖案中有某个要素，在兩个方向重复地出現. 取圖中任一点 A，称它为陣点. 我們可以在圖上画一系直綫，通过所取的陣点，这样就構成了許多網格. 將一个網格中的要素重复画出，就構成了整个的圖案. 显然，如果知道了一个網格，而規定这網格底大小和形狀的矢量是 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$，我們就可以將它沿着这兩个矢量施行若干次平行移动，以構成整个圖案.

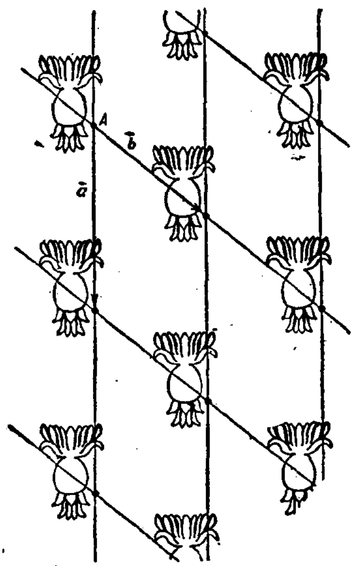

圖 I, 1. 作为二維点陣例子的牆紙圖案

晶体是一个空間点陣. 其中不能由重复得来的要素——"晶体底原子"[1] 是一个平行六面体，这六面体是由平移矢量 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 所構成的. 一般地說，$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 有無数种的取法. 这个平行六面体我們称之为晶胞，矢

1) 这里的原子所指的不是通常所謂的構成物質的最小質点，而是構成晶体的最基本的單位.——譯者.

量 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 称为初基矢量組或初基平移組．而它們的長度 a、b、c 称为点陣底重复距离或恒同距离．陣点可以用以初基矢量組为軸的坐标系来描繪．选擇初基矢量組的、也就是选擇晶胞的各种方法，圖 I，2 作了对于二維点陣的說明．在一般情形下，晶胞是一个斜平行六面体，它的棱是 a、b、c，面角是 $\alpha=\widehat{b,c}$；$\beta=\widehat{c,a}$；$\gamma=\widehat{a,b}$．能够一义地表征出晶胞的 a、b、c、α、β、γ 六个量，称为晶胞底常数．因为晶胞能够决定整个点陣，所以这些量又称为点陣常数．

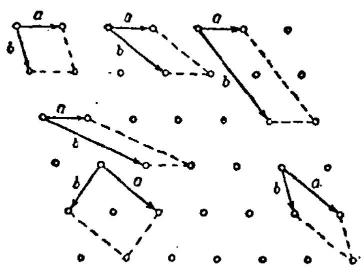

圖 I，2．选擇晶胞的各种方法（二維点陣底情形）．

如果从陣点中选出一个陣点来作为測量底原点，則任何其他一个陣点底矢徑可以用

$$\boldsymbol{R}_{mnp}=m\boldsymbol{a}+n\boldsymbol{b}+p\boldsymbol{c} \qquad (\mathrm{I},1)$$

来表示，式中的 m、n、p 是整数，它們表示陣点底号碼，而称为陣点底指标．表征陣点的这三个指标称为陣点底符号，我們用 [[mnp]] 表示．空間点陣底原理显示了：点陣中物質底分布情况，可以說是电子的密度分布，是由下式来表示的：

$$\rho(\boldsymbol{r})=\rho(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}), \qquad (\mathrm{I},2)$$

这里的 $\boldsymbol{r}$ 是点陣中任何一点底矢徑．因此，电子密度是三維空間的周期函数，其周期为 a、b、c．

б) **点陣直綫** 晶体点陣中存在着無数的点陣平面和点陣直綫．首先我們可以肯定：無論是点陣直綫或点陣平面，在点陣中都構成了無穷数的互相平行的直綫族或平面族．在同一族里，要將一条直綫移到另一条直綫底位置，或將一个平面移到另一个平面底位置，只須作出連接在这兩条直綫上的或在这兩平面上的兩个陣点的任何矢量，沿着这矢量施行平行移动（平移），就可以达到目的．

在每一族点陣直綫中，沿着每一条直綫的恒同距离和它的方向（也就是該直綫与所取坐标軸間所成的角度）都是一样的．这兩者就是这

一点陣直綫族底特征. 在描述直綫族时，我們选擇其中通过坐标系原点的一条，而一义地用它所通过的第一个陣点底指标 m、n、p 作为該直綫底标志. 这陣点底指标就称为点陣直綫底指标. 沿这直綫的重复距离或恒同距离等于 R，它由下式所決定:

$$R_{mnp}^2 = m^2a^2 + n^2b^2 + p^2c^2 + 2mnab\cos\gamma + 2npbc\cos\alpha + \\ + 2pmca\cos\beta. \qquad (\mathrm{I},3)$$

我們用記在方括弧內的数字 $[mnp]$ 作为点陣直綫底符号.

в) **点陣平面. 点陣平面族底指标** 空間点陣可以由下述的方法来構成：兩个方向的平移造成了無数的網格——点陣平面，再加上方向不在这平面上的第三个平移，就造成了空間点陣. 晶体底空間点陣可以由点陣平面族用無数的方法去描繪. 一切点陣平面族都是由相互平行的平面所構成，其中相鄰二者的距离都是同等的.

对于某一点陣，要标識出点陣平面族底全部特征，就要指出其中一个平面对于所取坐标軸的取向及該族底平面間距. 这也就是，只要給出与坐标系原点相距最近的平面对于坐标軸的取向，便已足够. 原点到这平面的距离等于这一平面族底平面間距.

假定这一个与原点相距最近的平面在点陣軸上的截距为恒同距离底分数 $\frac{a}{h}$、$\frac{b}{k}$ 与 $\frac{c}{l}$. 表征出平面底取向的 h、k、l 三个数称为該平面底指标. 不难看出: h、k、l 都是整数. 这由下面的考察也可以推断得到. 在圖 I, 3 所表示的平面族中，我們取 AB 平面，它通过位于原点的陣点；另外还取 CD 平面，它是將 AB 移动一个距离 a 而得到的. 在这兩个点陣平面中間也可以有其他的平面存

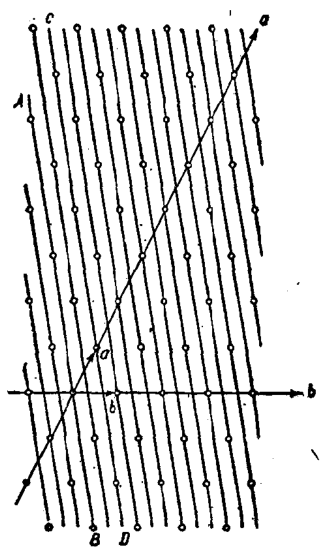

圖 I,3. 点陣平面族(230). AB 平面通过坐标系原点，CD 平面是由 AB 平行移动 a 而造成的.

在，但它們之間的距离必須相等．因此，恒同距离就被这些点陣平面分割为整数 h 个等分．对于其他的兩个恒同距离，这个論断也是正确的．

在平面族中，有某一个平面与原点相距最近，而且在坐标軸上的截距各为恒同距离底整数 $m^{\times}$、$n^{\times}$、$p^{\times}$ 倍．它的位置显然是由下式所决定的：

$$m^{\times}:n^{\times}:p^{\times}=\frac{1}{h}:\frac{1}{k}:\frac{1}{l},$$

这里的 $m^{\times}$、$n^{\times}$、$p^{\times}$ 是沒有公約数的三个整数．

例如平面 (236) 在三条坐标軸上的截距各为 $\frac{a}{2}$、$\frac{b}{3}$ 与 $\frac{c}{6}$．任何平面，只要它在坐标軸上的截距为这些数値底整数倍，都是屬于这一族的．在我們这情形中，下列各平面都有着这样的截距：

$$a,\ \frac{2}{3}b,\ \frac{c}{3};\quad \frac{3}{2}a,\ b,\ \frac{c}{2};\quad 2a,\ \frac{4}{3}b,\ \frac{2}{3}c;$$
$$\frac{5}{2}a,\ \frac{5}{3}b,\ \frac{5}{6}c;\quad 3a,\ 2b,\ c$$

等等．在这里 $m^{\times}=3$, $n^{\times}=2$, $p^{\times}=1$．圖 I, 3 說明了二維点陣中的这种情况．

如果平面在坐标軸上的截距为負，那么就將負号注在相当指标的上面．平面底三个指标所排成的一組数称为这平面底符号，我們規定把它放在圓括弧里去表示，如：(hkl)．

容易看到，平面 (hkl) 和 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 都屬于同一族，因此可以变更平面全部指标底正負号．

如果平面与某一坐标軸平行，則其相当的指标为零．因此，(101) 就是平行于 b 軸的平面，(100) 就是点陣底 bc 平面，依此类推．

г) 倒易矢量 在描述点陣平面族时，特别是在描述斜坐标系（点陣底初基矢量組常常是構成这种坐标系的）中的点陣平面族的情形里，我們引用了所謂倒易矢量，可以使方法上得到独特的便利．倒易矢量是由下列方程式所定义的：如果 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 表示点陣底初基矢量組，而 $\boldsymbol{a}^{\times}$、

$\boldsymbol{b}^{\times}$、$\boldsymbol{c}^{\times}$ 表示与它們相倒易的矢量，則[1]

$$(\boldsymbol{a}\boldsymbol{a}^{\times})=(\boldsymbol{b}\boldsymbol{b}^{\times})=(\boldsymbol{c}\boldsymbol{c}^{\times})=1, \qquad (\mathrm{I}, 4)$$

而

$$(\boldsymbol{a}\boldsymbol{b}^{\times})=(\boldsymbol{a}\boldsymbol{c}^{\times})=(\boldsymbol{b}\boldsymbol{a}^{\times})=(\boldsymbol{b}\boldsymbol{c}^{\times})=(\boldsymbol{c}\boldsymbol{a}^{\times})=(\boldsymbol{c}\boldsymbol{b}^{\times})=0. \qquad (\mathrm{I}, 5)$$

由这个定义我們得知，矢量 $\boldsymbol{a}^{\times}$ 垂直于 bc 平面，同样 $\boldsymbol{b}^{\times}$、$\boldsymbol{c}^{\times}$ 也各各垂直于 ca 和 ab 平面(圖 I, 4)．在直角坐标系底情形里，“正”矢量与它的倒易矢量 $\boldsymbol{a}^{\times}$ 互相平行．$\boldsymbol{a}^{\times}$、$\boldsymbol{b}^{\times}$、$\boldsymbol{c}^{\times}$ 这三个矢量称为**初基倒易矢量組**，因为它們是与初基矢量組 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 相倒易的．上述的条件同时也决定了初基倒易矢量底長度：

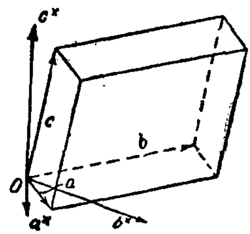

圖 I, 4. 正矢量与倒易矢量.

$$a^{\times}=\frac{1}{a\cos\widehat{aa^{\times}}}=\frac{|[\boldsymbol{b}\boldsymbol{c}]|}{(\boldsymbol{a}[\boldsymbol{b}\boldsymbol{c}])}=\frac{|[\boldsymbol{b}\boldsymbol{c}]|}{V}, \qquad (\mathrm{I}, 6)$$

式中的 V 是晶胞底体积．因为 $\boldsymbol{a}^{\times}$ 底方向与 $[\boldsymbol{b}\boldsymbol{c}]$ 底方向相一致，所以它也可以写成矢量的形式：

$$\boldsymbol{a}^{\times}=\frac{[\boldsymbol{b}\boldsymbol{c}]}{V},$$

同样地可以写出

$$\boldsymbol{b}^{\times}=\frac{[\boldsymbol{c}\boldsymbol{a}]}{V}, \quad \boldsymbol{c}^{\times}=\frac{[\boldsymbol{a}\boldsymbol{b}]}{V}. \qquad (\mathrm{I}, 7)$$

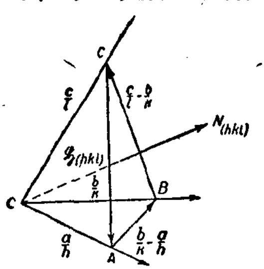

圖 I, 5. 任意平面 (hkl) 上的法綫方向底求法.

知道了初基倒易矢量組，就能够求出任何平面 (hkl) 底法綫在空間中的方向．实际上，由圖 I, 5 可以得出，法綫底矢量 $\boldsymbol{N}_{(hkl)}$ 应該垂直于矢量 $\dfrac{\boldsymbol{c}}{l}-\dfrac{\boldsymbol{b}}{k}$ 及 $\dfrac{\boldsymbol{b}}{k}-\dfrac{\boldsymbol{a}}{h}$．因此，$\boldsymbol{N}_{(hkl)}$ 底方向应該与矢性乘积

$$\left[\left(\frac{\boldsymbol{b}}{k}-\frac{\boldsymbol{a}}{h}\right)\times\left(\frac{\boldsymbol{c}}{l}-\frac{\boldsymbol{b}}{k}\right)\right]=\frac{[\boldsymbol{b}\boldsymbol{c}]}{kl}+\frac{[\boldsymbol{c}\boldsymbol{a}]}{lh}+\frac{[\boldsymbol{a}\boldsymbol{b}]}{hk}$$

底方向一致．以 $\dfrac{hkl}{V}$ 遍乘上式，我們就得到平行于 (hkl) 平面底法綫

1) 圓括弧和方括弧各各表示矢量底無向乘积和矢性乘积.

的矢量

$$\mathfrak{H}_{hkl}=h\boldsymbol{a}^{\times}+k\boldsymbol{b}^{\times}+l\boldsymbol{c}^{\times}. \tag{I, 8}$$

我們称这矢量为(hkl)平面底倒易矢量．因此 $\mathfrak{H}_{hkl}$ 可以定出点陣平面族在空間中的取向．

而且，在我們作出法綫时，还同样地得出了这一矢量底長度，它等于平面間距底倒数

$$\mathfrak{H}_{hkl}=\frac{1}{d_{hkl}}. \tag{I, 9}$$

这个很重要的公式底証明步驟如下：

如果某一(hkl)平面是通过坐标系原点的，則它的方程式可以写成如下的形式，这种写法与坐标系底特征無关：

$$\left(\boldsymbol{R}_{mnp}\frac{\mathfrak{H}_{hkl}}{\mathfrak{H}_{hkl}}\right)=0, \tag{I, 10}$$

式中 $\boldsymbol{R}_{mnp}=m\boldsymbol{a}+n\boldsymbol{b}+p\boldsymbol{c}$ 是在这(hkl)平面上的陣点底矢徑，而 $\dfrac{\mathfrak{H}_{hkl}}{\mathfrak{H}_{hkl}}$ 是这平面上的法綫底單位矢量．將 $\mathfrak{H}_{hkl}=h\boldsymbol{a}^{\times}+k\boldsymbol{b}^{\times}+l\boldsymbol{c}^{\times}$ 代入，幷且考慮到定义倒易矢量的条件，我們就得出

$$hm+kn+lp=0. \tag{I, 11}$$

如所周知，第一个平面是由第零个平面經过平行移动 $\dfrac{\boldsymbol{a}}{h}$、或 $\dfrac{\boldsymbol{b}}{k}$、或 $\dfrac{\boldsymbol{c}}{l}$ 而得到的．將原点移动一个 $-\dfrac{\boldsymbol{a}}{h}$ 的距离，而保持陣点底原来号碼不变，則陣点[[mnp]]底矢徑就等于

$$\boldsymbol{R}'_{mnp}=m\boldsymbol{a}+n\boldsymbol{b}+p\boldsymbol{c}+\frac{\boldsymbol{a}}{h}.$$

由原点起，第一个平面底方程式是

$$\left(\boldsymbol{R}'_{mnp}\frac{\mathfrak{H}_{hkl}}{\mathfrak{H}_{hkl}}\right)=d_{hkl}, \tag{I, 12}$$

式中 d_{hkl} 是原点到該平面的距离，也就是平面間距．將 $\mathfrak{H}_{hkl}$ 底值代入，就得到：

$$(hm+kn+lp+1)\cdot\frac{1}{\mathfrak{H}_{hkl}}=d_{hkl}.$$