

53,8192

1CG06/29

序 言

在一段比較不長的時間里，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。多晶物質所供給的實驗資料要少得多，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。

在絕大多數情形中，多晶体底X射綫分析并不是用来决定物質底原子的結構。通常在進行物質底相分析、研究样品底結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進行过程。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。我們仅仅詳細地敘述了空間點陣底對稱性底理論問題，這些問題在現有晶体學教程中講得很少，或者完全沒有講到。其餘的晶体學問題只講到研究X射綫結構分析時所需要的程度為限。我們尤其不能講到純粹的晶体學及晶体物理學的問題，因為我們考慮到在已出版的書籍中，有了一冊由三位作者所寫的優秀教程¹⁾。

我們從同一觀點出發來處理關於X射綫衍射理論的一章。例如，我們不講X射綫干涉底動力學理論底數學原理。

同時，在實際上，有一些命題或公式是重要的，而且在本書以後的部分也是應用得多的，在書中我們力求避免缺乏充分嚴格的推理地來引入這些命題或公式。

本書底主要內容——X射綫結構分析過程底敘述——是其餘的五章。在寫這材料時，作者沒有遵照任何的藍本。從本書出版時算起，相類似的書²⁾問世在10年以前，而在這段時間內，敘述底論題已經有了根本的改變；在國外也沒有出版過值得向蘇聯讀者推薦的書籍。應該指出，在蘇聯與國外，X射綫結構分析發展的途徑是截然不同的。晶体內質點底密堆積這一有成效的觀念被蘇聯學者們所發展，而在蘇聯所進行的物質結構底X射綫研究上留下了成績。正因為如此，在去年我們的工作者們曾經三次否定了看來是西方的大學者們所發現的結構。

本書並不打算將X射綫結構分析，所有附屬於它的問題以及應用它所得出的結果底全部範圍都包括在內。在這裡所敘述的只是這方法底理論。將來還打算寫兩冊書出版，其中一冊應該是關於實驗技術和儀器構造的，而另一冊必須包括關於一些結果所展開的討論，這些結果是當將X射綫結構分析應用於許多領域時所得出的。書中應該有如下的幾部分：

1) А. В. Шубников, Е. Е. Флинт и Г. Б. Бокій, Основы кристаллографии (晶体學基礎), 1940.

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

- 1) 無機物質底X射綫分析法,
- 2) 有機物質底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)、特別是叶·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——底勞績底繼承者而感到光榮。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。

作者認為, 在这本教程里反映出了这个特色, 這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。

這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列的表格和备查的数据, 我們認為, 這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, 特別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, 我得到了我的实验室的同事涅納尔特(Б. В. Ненарт)与霍恰諾娃(Т. Л. Хоцянова)底帮助。关于第七章, 我得到了依維羅諾娃(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

序言	1
第一章 物質結構分析底晶体学基础	1
A. 空間点陣理論初步	1
§ 1. 空間点陣底描述	1
a) 空間点陣底观念	1
b) 点陣直綫	2
b) 点陣平面, 点陣平面族底指标	3
r) 倒易矢量	4
x) 結構晶体学底几个公式	7
e) 选择初基矢量組或点陣坐标軸的种种方法	10
§ 2. 空間底綫性变换	18
a) 平行移动(平移)	18
b) 圍繞某定軸的轉动	18
B) 反演	20
r) 鏡平面上底反射	21
§ 3. 綫性变换底一般情形	
§ 4. 旋轉变换	
a) 对于点陣可能施行的閉合对称变换	
b) 轉动軸与反演	
c) 点整或点群底集	
a) 同类对称軸之間可能的夾角	32
b) 包含旋轉軸的 11 种点群	35
c) 32 点群	38
d) 点群底描述	39
e) 晶系	48
f) 平移群	52
g) 互育	52
h) 点群底概观	53

1102383

§ 7. 描述六角系与三角系晶体时的几点注意	63
a) 第四指标	63
b) 選擇六角坐标軸的两种方法, C -坐标系与 H -坐标系	65
B) 三角坐标系与六角坐标系之間的关系	67
§ 8. 开放对称运用	70
a) 螺旋軸与滑动平面	70
b) 点陣中对称素互相配列情况底一般考察, 对称类型	74
B) 平行移动与其他对称素	76
§ 9. 被点陣底对称素所造成的变换	78
a) 点底坐标变换	78
b) 新对称素底产生	82
B) 对称素底配列情况与平移群	83
§ 10. 空間群	84
a) C_{2n} 型空間群概觀	84
b) 空間群底命名法	90
B) 点底位置	101
r) 共群点集底对称性与数目	103
A) 子群	104
B. 几何晶体学初步	104
§ 1. 晶体学底实验定律	
a) 晶面底平坦性与晶棱底直綫性定律	105
b) 晶面角恒定定律	105
B) 有理交截定律	105
r) 晶帶定律	106
A) 晶面成長定律	108
e) 对称定律	108
ж) 晶体底均質性与各向异性定律	109
§ 2. 晶体底外观与簡面式	109
§ 3. 晶体学的投影法	
a) 直綫投影法	111
b) 心射切面投影法	111
B) 極射赤面投影法	111

r) 極象投影法	121
§ 4. 烏耳夫網	121
§ 5. 用測角計的晶体研究	130
§ 6. 根据測角計的測量結果所作的进一步的工作	136
a) 晶体底計算	136
b) 晶体繪圖	139
§ 7. 費道罗夫底工作。晶体化学分析	141
a) 平行多面体理論	141
b) 費道罗夫底晶形有界定律	142
B) 晶体化学分析	144
第二章 X射綫底产生及其与物質的相互作用	145
§ 1. X射綫管	145
§ 2. X射綫譜	150
a) 一般介紹。X射綫譜底分解。皮長底測定	150
b) 連續X射綫譜	156
B) 标識X射綫譜	159
§ 3. X射綫与物質相互作用底一般繪景	161
§ 4. 衰减(吸收)系数	165
a) 衰减系数底計算	165
b) 衰减系数底測定	168
B) 吸收系数与波長及原子序数之間的关系	168
r) 濾光箔	171
§ 5. X射綫底照相效应与根据照片的黑度測量X射綫强度的方法	172
a) X射綫底照相效应	172
b) 强度底目測決定法	175
B) X射綫照相的光度測量	176
r) 敏化屏	178
§ 6. X射綫底电离效应及强度測量底电离法	179
第三章 X射綫在晶体中的衍射	185
§ 1. X射綫被晶体所衍射后的方向	185
§ 2. 电子所引起的X射綫散射	191
§ 3. 原子因数	196

a) 原子因數與電子底分布情況	196
b) 對於自由原子的原子因數計算	201
B) 溫度改正	204
§ 4. 結構因數	205
a) 基本公式	205
b) 結構因數公式底特殊情形	210
§ 5. “小”晶体對於 X 射綫的散射(吸收與消光不存在的情形)	213
a) 強度最大值底產生條件及數值	213
b) 強度最大值底寬度	218
B) 計算時被略去的因素(吸收、消光)	219
r) 在倒易點陣中的一些表示方法	220
§ 6. 強度底實用公式	223
a) 勞厄法	224
b) 周轉晶体法	227
B) “粉末”法	231
§ 7. 吸收底計算	235
a) X 射綫束底截面積比晶体底截面積小的情形	235
b) X 射綫束底截面積比晶体底截面積大的情形	238
§ 8. 消光(次級的)底計算	245
§ 9. 理想晶体。初級消光	249
a) 理想晶体底累積反射	250
b) 初級消光底計算。理想嵌鑲結構底條件	252
§ 10. 熱振動底影響	253
§ 11. 溫度因數	257
§ 12. 熱漫射底最大值	262
a) 基本事實	262
b) 熱波	263
B) 在熱波上發生衍射的幾何條件	268
r) 漫射最大位置底花樣與結構之間的關係	273
第四章 單晶底 X 射綫照相法及照相底計算法	277
§ 1. 引言	277
§ 2. 勞厄法	278

a) 方法底大意	278
6) 干涉花样底几何学。晶带曲线。劳厄照相底心射切面投影	281
b) 劳厄照相上斑点指标底决定(指标化)	285
r) 晶体取向底求得与调准	288
x) 关于X射线照相底对称性的几点注意	294
e) 劳厄照相底对称性	295
ж) 星芒	299
3) 倒易点阵中阵点形状底研究	303
§ 3. 周转晶体法与振动晶体法	305
a) 方法底大意。层线。沿转动轴的恒同距离底测定	305
6) 干涉曲线	311
b) 振动晶体照相底指标化	317
§ 4. 实验时的注意	323
a) 照相机	323
6) X射线谱与样品底选择	328
§ 5. 根据振动晶体照相与周转晶体照相精确决定恒同距离的方法	330
§ 6. 用圆筒形软片的X射线测角计	332
a) 一般介绍。分类	332
6) 圆筒形测角计(正射照相法)	334
b) 用等倾法摄得的X射线照相及其诠释	342
§ 7. 用平的软片的X射线测角计	347
a) 倒易点阵照相法	347
6) 圆形测角计	355
§ 8. X射线摄谱仪	358
第五章 不计及衍射强度的结构分析	362
A. 密堆积理论	362
§ 1. 引言	362
§ 2. 晶体底拓扑学特征	363
a) 分类	363
6) 原子半径与分子间半径	365
b) 配位数	367
§ 3. 最密球体堆积底理论	378

a) 堆积底对称性	378
b) 球体堆积中的空隙	382
B) 离子性晶体底構成規則	385
r) 应用范围	386
§ 4. 分子密堆积理論	386
B. 晶胞大小与对称性底决定, 以及由此可以推出的結論	393
§ 1. 晶胞大小与平移群底决定	393
§ 2. 晶胞底大小及关于晶体結構的結論	401
a) 堆积系数底計算	401
b) 同等晶胞与相似晶胞	410
B) 分子量与密度底决定	412
§ 3. 空間群底决定	413
§ 4. 空間群、原子和分子在晶胞中的配列情况底对称性及化学式	433
B. 几何分析	437
§ 1. 將原子配列到晶胞中时考虑到它們的有限大小	437
§ 2. 根据密堆积理論將离子性晶体进行几何分析	439
§ 3. 分子式晶体底几何分析	440
第六章 計及衍射强度的結構分析	445
§ 1. 各种可能的結構模型与实验的比較	445
a) 累积反射底測量与 $F_{\text{測}}$ 底計算	445
b) 結構模型底“試驗”. 尝试法	447
§ 2. 电子密度級数法	451
a) 一般情形下的級数式. 方法底应用范围	451
b) 三維級数及其截面圖	454
B) 电子密度級数底投影	459
§ 3. 計算二維傅里叶級数的技术	461
§ 4. 二維电子密度級数底对称性	470
a) 有心对称的平面群	470
b) 級数底对称性	487
§ 5. F -級数底准确度及其应用底可能性	489
a) 关于分子結構的結論	490
b) f -曲綫与原子函数. 將級数截断对于原子函数的影响	492

§ 6. 电子密度級数底误差	501
a) 电子密度底数值	501
b) 最大位置坐标底数值	503
B) 电子密度級数底分辨率	508
§ 7. 原子間矢量級数—— F^2 級数	510
a) 基本公式	510
b) F^2 級数底几种特殊情形	513
§ 8. F^2 級数底投影底分析	517
§ 9. 根据 $F_{\text{观测}}$ 与 $F_{\text{計算}}$ 接近至最高程度的概念修正結構的方法	525
§ 10. 根据关于 F_{hkl} 数值的已知資料決定其正負号	527
§ 11. 結構分析中計算底自动化	534
第七章 多晶物質底研究	539
§ 1. 研究底实質与目的	539
§ 2. 研究多晶物質的一般方法	541
a) X 射綫照相底式样	541
b) 指标底決定 (指标化)	543
B) 平面間距測定底准确度及其提高的方法	545
§ 3. 物相分析	550
a) 一般介紹	550
b) 根据 X 射綫照相的化学分析	552
§ 4. 聚焦照相法	555
a) 聚焦原理与照相机概述	555
b) 相圖底決定	558
B) 銅底热处理底檢查	560
§ 5. 織構底研究	561
a) 研究方法底实質	561
b) 根据 X 射綫照相画出極象圖	562
B) 平面照相机与軸向照相机	563
r) 織構照相机	564
§ 6. 根据 X 射綫照相決定晶粒大小	566
§ 7. 应力測定	574
§ 8. 決定晶体中物質密度底徑向分布情况	579

§ 9. 气体、液体及無定形物質底結構分析	581
a) 引言	581
6) 气态物質底結構分析	581
b) 單原子液体底結構分析	584
§ 10. 研究具有無序素的与具有超結構的点陣結構	587
§ 11. 纖維类物質結構底研究	589
第八章 X 射綫晶体結構分析举例	592
§ 1. 根据粉末照相研究結構. 立方系晶体 $\text{Zn}(\text{CN})_2$	593
§ 2. 决定氯化甲基汞 CH_3HgCl 与氯化乙基汞 $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ 底結構	595
§ 3. 根据密堆积理論研究碳化硅底結構	601
§ 4. 碳化硼結構底研究	603
§ 5. 用几何方法对有机化合物进行的定量結構分析(2, 6-二苯基萘)	609
§ 6. 用 F^2 -級数法研究 $\text{C}_2\text{H}_2\text{HgClBr}$ 底結構	612
§ 7. “球狀”蛋白質底晶体結構	615
人名对照表	624
名詞对照表	626

第一章

物質結構分析底晶体学基础

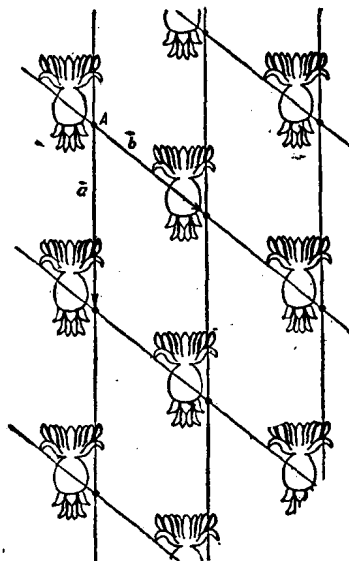
A. 空間点陣理論初步

§ 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况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, 在兩個方向重复地出現。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—个網格, 而規定这網格底大小和形狀的矢量是 a 和 b , 我們就可以將它沿着这两个矢量施行若干次平行移动, 以構成整个圖案。

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 a 、 b 、 c 所構成的。一般圖 I, 1. 作为二維点陣例子的牆紙圖案地說, a 、 b 、 c 有無數种的取法。这个平行六面体我們称之为晶胞, 失



1) 这里的原子所指的不是通常所谓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 a 、 b 、 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。选择初基矢量組的、也就是选择晶胞的各种方法，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。

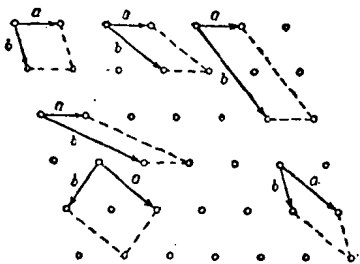


圖 I, 2. 选择晶胞的各种方法
(二維点陣底情形)。

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

$$R_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad (\text{I, 1})$$

来表示，式中的 m 、 n 、 p 是整数，它們表示陣点底号码，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：

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (\text{I, 2})$$

这里的 $\mathbf{r}$ 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 。

6) 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個陣点的任何矢量，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。这两者就是这

一点陣直綫族底特征。在描述直綫族时，我們选择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 ，它由下式所决定：

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

我們用記在方括弧內的数字 $[mnp]$ 作为点陣直綫底符号。

Б) 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：两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。在这两个点陣平面中間也可以有其他的平面存

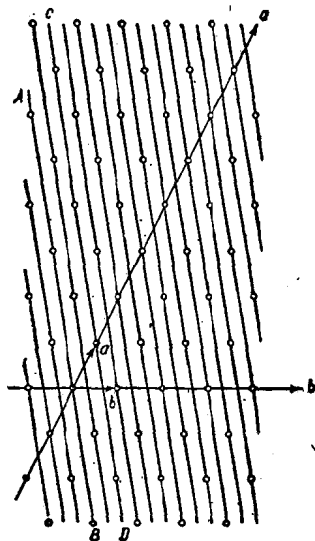


圖 I, 3. 点陣平面族 (230). AB 平面通过坐标系原点, CD 平面是由 AB 平行移动 a 而造成的。

在,但它們之間的距離必須相等。因此,恒同距離就被這些點陣平面分割為整數 h 個等分。對於其他的兩個恒同距離,這個論斷也是正確的。

在平面族中,有某一個平面與原點相距最近,而且在坐標軸上的截距各為恒同距離底整數 $m^{\times}$ 、 $n^{\times}$ 、 $p^{\times}$ 倍。它的位置顯然是由下式所決定的:

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

這裡的 $m^{\times}$ 、 $n^{\times}$ 、 $p^{\times}$ 是沒有公約數的三個整數。

例如平面 (236) 在三條坐標軸上的截距各為 $\frac{a}{2}$ 、 $\frac{b}{3}$ 與 $\frac{c}{6}$ 。任何平面,只要它在坐標軸上的截距為這些數值底整數倍,都是屬於這一族的。在我們這情形中,下列各平面都有著這樣的截距:

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

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

等等。在這裡 $m^{\times}=3$, $n^{\times}=2$, $p^{\times}=1$ 。圖 I, 3 說明了二維點陣中的這種情況。

如果平面在坐標軸上的截距為負,那麼就將負號注在相當指標的上面。平面底三個指標所排成的一組數稱為這平面底符號,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 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 都屬於同一族,因此可以變更平面全部指標底正負號。

如果平面與某一坐標軸平行,則其相當的指標為零。因此, (101) 就是平行於 b 軸的平面, (100) 就是點陣底 bc 平面,依此類推。

г) 倒易矢量 在描述點陣平面族時,特別是在描述斜坐標系(點陣底初基矢量組常常是構成這種坐標系的)中的點陣平面族的情形里,我們引用了所謂倒易矢量,可以使方法上得到獨特的便利。倒易矢量是由下列方程式所定義的:如果 a 、 b 、 c 表示點陣底初基矢量組,而 $a^{\times}$ 、

$b^\times$ 、 $c^\times$ 表示与它們相倒易的矢量, 則¹⁾

$$(aa^\times) = (bb^\times) = (cc^\times) = 1, \quad (I, 4)$$

而

$$(ab^\times) = (ac^\times) = (ba^\times) = (bc^\times) = (ca^\times) = (cb^\times) = 0. \quad (I, 5)$$

由这个定义我們得知, 矢量 $a^\times$ 垂直于 bc 平面, 同样 $b^\times$ 、 $c^\times$ 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 $a^\times$ 互相平行. $a^\times$ 、 $b^\times$ 、 $c^\times$ 这三个矢量称为初基倒易矢量組, 因為它們是与初基矢量組 a 、 b 、 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:

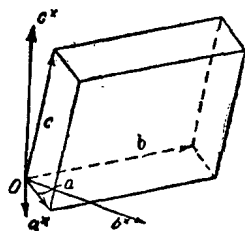


圖 I, 4. 正矢量与倒易矢量.

$$a^\times = \frac{1}{a \cos \widehat{aa^\times}} = \frac{|[bc]|}{(a[bc])} = \frac{|[bc]|}{V}, \quad (I, 6)$$

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

$$a^\times = \frac{[bc]}{V},$$

同样地可以写出

$$b^\times = \frac{[ca]}{V}, \quad c^\times = \frac{[ab]}{V}. \quad (I, 7)$$

知道了初基倒易矢量組, 就能够求出任何

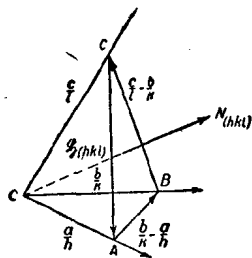


圖 I, 5. 任意平面 (hkl) 上平面的法綫在空間中的方向. 实际上, 由圖 I, 5 可以得出, 法綫底矢量 $N_{(hkl)}$ 應該垂直于矢量 $\frac{c}{l} - \frac{b}{k}$ 及 $\frac{b}{k} - \frac{a}{h}$. 因此, $N_{(hkl)}$ 底方向應該与矢性乘积

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

底方向一致. 以 $\frac{hkl}{V}$ 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

$$\mathfrak{S}_{hkl} = ha^{\times} + kb^{\times} + lc^{\times}. \quad (\text{I}, 8)$$

我們称这矢量为 (hkl) 平面底倒易矢量。因此 $\mathfrak{S}_{hkl}$ 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

$$\mathfrak{S}_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}. \quad (\text{I}, 9)$$

这个很重要的公式底証明步骤如下:

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无关:

$$\left(R_{mnp} \frac{\mathfrak{S}_{hkl}}{\mathfrak{S}_{hkl}} \right) = 0, \quad (\text{I}, 10)$$

式中 $R_{mnp} = ma + nb + pc$ 是在这 (hkl) 平面上的陣点底矢徑,而 $\frac{\mathfrak{S}_{hkl}}{\mathfrak{S}_{hkl}}$ 是这平面上的法綫底單位 矢量。將 $\mathfrak{S}_{hkl} = ha^{\times} + kb^{\times} + lc^{\times}$ 代入,并且考虑到定义倒易矢量的条件,我們就得出

$$hm + kn + lp = 0. \quad (\text{I}, 11)$$

如所周知,第一个平面是由第零个平面經過平行移动 $\frac{a}{h}$ 、或 $\frac{b}{k}$ 、或 $\frac{c}{l}$ 而得到的。將原点移动一个 $-\frac{a}{h}$ 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

$$R'_{mnp} = ma + nb + pc + \frac{a}{h}.$$

由原点起,第一个平面底方程式是

$$\left(R'_{mnp} \frac{\mathfrak{S}_{hkl}}{\mathfrak{S}_{hkl}} \right) = d_{hkl}, \quad (\text{I}, 12)$$

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

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