

高等學校教學用書

倫 琴 射 線

結構分析實用教程

第一卷 上 冊

Г. Б. БОКИЙ и М. А. ПОРАЙКОШИЦ 著

施 士 元 等 譯

高等教育出版社

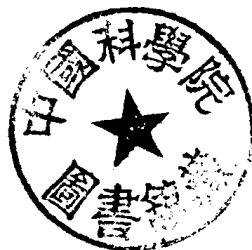
5-25192
394
1:1
高等學校教學用書



倫琴射線結構分析實用教程

第一卷 上 冊

Г. Б. 柏基意, М. А. 巴賴柯希志合著
施 士 元 等 譯



高等教育出版社

55.5191
274
1-2

高等学校教学用书



倫 琴 射 綫
結構分析实用教程

第一卷 下册

Г. Б. 柏基意, М. А. 巴賴柯希志著
施士元等譯

高等 1959年7月 出版 社



本書係根據莫斯科大學出版部 (Издательство Московского Университета) 出版的柏基意 (Г. Б. Бокий) 和巴賴柯希志 (М. А. Порайкошиц) 合著“倫琴射線結構分析實用教程” (Практический курс рентгеноструктурного анализа) 1951 年版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為高等學校教學參考書。

本書適用於化學與地質化學專業,也可以作為物理專業等的參考書。

本書第一卷分上下兩冊出版。上冊內容為費德洛去晶體結構理論的基礎、倫琴射線的性質、倫琴射線在晶體中的衍射現象及攝取晶體的倫琴圖的方法。下冊中講述解決晶體結構問題的方法。對於實際工作,下冊更為重要。

參加本書翻譯和校訂工作的有南京大學施士元、王子昌、程開甲、程濬、馮端、戈悅寬諸同志。

倫琴射線結構分析實用教程

第一卷 上冊

書號140(課135)

柏 基 意 等 著
施 士 元 等 譯

高 等 教 育 出 版 社 出 版
北 京 琉 璃 廠 一 七 〇 號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

新 華 書 店 總 經 售

上 海 市 印 刷 二 廠 印 刷
上 海 七 浦 路 四 七 一 號

開本787×1092 1/25 印張10 1/12.5 字數 196,000
一九五四年十一月上海第一版 印數 1—3,000
一九五四年十一月上海第一次印刷 定價 洋 14,000

序

研究物質的物理方法有好幾種。這些方法，在化學與礦物學中已經被運用到這樣地步，如果沒有它們，這兩門學科進一步的發展就成為不可能的了。晶體的倫琴射線結構分析就是這些方法中的一個方法。在我們這個時代中，化學家和地質化學家對於確定晶體結構的問題，比物理學家更感興趣。因此，化學與地質化學專業計劃中，自然會有倫琴射線結構分析一課程。但是，顯然地，為學化學的人和學地質化學的人而準備的教材，應該和為學物理的人而準備的不同。可是現有的教材中，大都針對物理系和數學系的學生的需要而編的。

十年來，在莫斯科大學地質系與化學系中，講授倫琴射線結構分析課期間，我們曾決定共同地編寫這一教材。這本書將儘量配合化學與地質兩系的教學大綱，並且將作為適宜於該兩系學生用的教科書。在本教程中也編入了一些為專門研究結晶學及晶體化學的學生，在專門習明納爾上研究的材料。例如 I. B. 柏基意著的 E. C. 費德洛夫晶體結構理論，及 M. A. 巴賴柯希志著的倫琴射線結構分析的諧波分析術。

本書中所用的數學原理儘可能用較為淺近的。所有的算式都是最便於計算的形式。本書並不包含那些祇對金相物理學家感有興趣的部份。但是倫琴射線結構分析基本問題（確定晶體結構的問題）的解答則敘述得比其他書籍更為詳細。問題的發展程序決定本書題材的次序。這一點是本書和別的书不同之處。其他書中作為基礎的是倫琴射線結構分析的方法（嚴格地說來，用倫琴射線攝取晶體類型的照相方法）。本書所採用的次序，使學生更好地瞭解全部的教材，更清楚地知道攝取某些倫琴圖的目的，而在實驗工作中則更有把握地選擇最適宜的湊合幾種攝影的方式以進行整個研究工作。

本書闡述晶體結構近代的理論，這是和其他倫琴結構分析教程不

同的地方。這理論是我們偉大的科學家 E. C. 費德洛夫在 1890 年所創立的。但是這個光榮的俄羅斯人的名字不僅外國學者，而且很遺憾的甚至有些本國學者，不準確地抹煞。我們要糾正它。

整個教程印成兩卷。

第一卷中敘述確定空間對稱羣的方法。第二卷中則敘述確定正常點系統，就是原子在晶體中的位標的方法。第二卷中也將講到某些對於化學家和地質學家認為重要的倫琴晶體分析附帶的應用問題：過相分析、確定質點的分散程度及精確地測定光柵常數。

第一卷分為三編：第一編敘述費德洛夫理論的基礎（Г. Б. 柏基意編的），在第二編中則敘述倫琴射線的性質、倫琴射線在晶體中的衍射現象及攝取晶體的倫琴圖的方法。這一編儘可能寫得淺易些，並且是第三編的序論。第三編最重要，專用來講述解決結構問題的方法，其中包括測定原始晶胞的大小、點陣的類型、衍射種類的各種方法和敘述標誌倫琴圖及確定費德洛夫晶體對稱羣的方法。第二、第三編是 М. А. 巴賴柯希志編寫的。

整個教程的編寫，務求已經學過結晶學的學生，學了結晶學基礎後有可能在實際工作中掌握晶體結構分析的方法。

著者感謝蘇聯科學院通訊院士 Н. Б. 白樂夫及莫斯科大學副教授 М. М. 吳孟斯郭夫，他們曾經提出許多寶貴的意見及供給一些原始資料。

在編著本教程過程中，莫斯科大學結晶學教研室及晶體化學教研室的助教們，Ю. Г. 柴加爾斯加婭、Е. А. 柏勃其姆斯加婭、與 Н. А. 巴賴柯希志，及蘇聯科學院普通及無機化學研究所中結晶學實驗室的同志們，Э. Е. 玻洛萬婭、М. Н. 來亞新果、Л. А. 波波萬及 М. Н. 柯佛爾曼，都曾經給以很多的幫助。利用這個機會向他們表示真誠的感謝。

第一卷上册目次

序

第一編 E. C. 費德洛夫晶體結構理論

第一章 晶體結構及對稱理論底基本概念與術語	1
§1. E. C. 費德洛夫底工作底意義	1
§2. 晶體結構及結構型	2
§3. 晶體對稱型式	3
§4. 晶體點陣	4
§5. 布喇非點陣	5
§6. 晶體多面體與晶體點陣	7
§7. 晶體結構和晶體點陣	9
第二章 晶體結構底對稱元素	12
§1. 滑移反映平面	12
§2. 螺旋軸	13
§3. 晶體結構底對稱元素表	15
§4. 空間羣及點羣	17
第三章 一種對稱式的初基空間羣	19
§1. 引言	19
§2. 對稱平面可能的組合	19
§3. 對稱平面和平移的組合	22
§4. 由於對稱性平面相組合而出現的合成對稱軸	23
§5. 坐標系原點的選擇	25
第四章 斜方錐體式的非初基空間羣	27
§1. 底心空間羣	27
§2. 側面心空間羣	28
§3. 面心空間羣	29
§4. 體心空間羣	33
第五章 等效點系	34
§1. 基本概念	34
§2. 重複點數與重合點數	35

§3. 點底自由度	36
§4. 在結構中特殊點系與一般點系底數目	37
§5. 等效點系與布喇菲點陣	38
§6. 等效點系圖示法	40
§7. 不相容的坐標值	41
第六章 230 個空間對稱羣	43
§1. 空間對稱羣底分類	43
§2. 空間羣表	44
§3. 重要的空間羣底選擇	48
§4. 重要的空間羣表	50
 第二編 倫琴射線和晶體 	
第一章 獲得倫琴射線的方法	129
§1. 倫琴管	129
§2. 倫琴儀器	137
第二章 倫琴射線物理學	145
§1. 倫琴射線底性質	145
§2. 倫琴射線光譜	150
§3. 倫琴射線的吸收與散射	160
第三章 通過晶體時倫琴射線的衍射	178
§1. 引論	178
§2. 原子列產生的衍射效應	184
§3. 原子網的衍射效應	191
§4. 三維“點陣”的衍射	195
§5. 在實際晶體中的衍射	202
第四章 各種攝影法中衍射圖像的幾何學	206
§1. 倫琴照相機的構造	206
§2. 粉末法	210
§3. 迴轉法	213
§4. 倫琴圖上的斑點數及其在照相底片上的分佈與攝影法的關係	221
§5. 振動法	225
§6. 層線展開法(倫琴測角法)	229
§7. 游離分光計法	233
§8. 多色法	235

2149/07

第一卷下册目次

12K589/28

第三編 結構分析底第一阶段(研究晶体底对称和点陣类型的方法)

导言	243
第一章 不需标志倫琴圖而可以解决的問題	246
确定晶体晶胞大小、点陣类型及衍射类型的方法	246
§1. 元晶胞大小及点陣类型的測定	246
§2. 从倫琴圖底对称来确定点群	264
第二章 衍射消光法則和晶体底空間对称群	278
§1. 导言	278
§2. 直綫和平面点陣中的点的指数	279
§3. 坐标系变换时結点平面指数的变换	285
§4. 結点平面指数和衍射指数	288
§5. 点陣的非初基性所引起的消光	294
§6. 表征螺旋軸和滑移反映平面存在的消光法則	307
§7. 空間对称群的測定	323
§8. 層对称和層消光	350
第三章 倫琴圖的标志, 晶体空間对称群的測定	353
A. 用倒易点陣和反射球来描繪衍射圖像的几何性質	353
§1. 倒易点陣	353
§2. 几种結晶学上的結構公式	364
§3. 干涉方程式和反射球面	370
B. 固定軟片和运动軟片的周轉倫琴圖的标志工作	374
§1. 元晶胞大小为已知时, 用粉末法攝得的倫琴圖的标志方法	374
§2. 不用倒易点陣的概念来标志周轉倫琴圖	378
§3. 倒易点陣和周轉倫琴圖上斑点的分布	382
§4. 倒易点陣在标志倫琴圖的过程中的应用	386
§5. 根据周轉倫琴圖确定晶体的空間群的实例	399
§6. 标志振动倫琴圖	404

§7. 倫琴射綫游离分光計对反射的調节	409
§8. 按外森堡倫琴測角計法所攝得的倫琴圖的詮釋与标志	410
§9. 攝取倒易点陣的方法	432
第四章 研究外形不完整或无定形的晶体碎片时,測定晶胞大	
小、点陣类型及空間对称群的方法	440
§1. 导言	440
§2. 多色法所得的衍射圖的規律性	441
§3. 晶体方位的測定	453
§4. 根据劳厄圖測定元晶胞大小、点陣类型和空間群	464
第五章 在研究晶体的粉末时測定元晶胞大小、点陣类型和对	
称空間群的方法	479
§1. 导言	479
§2. 粉末法中的“倒易模型”在測定反射角时的系統誤差	480
§3. 立方晶体德拜圖的注釋	486
§4. 中级晶系晶体的德拜圖的注釋	492
§5. 空間群的測定	496

倫琴射線結構分析實用教程

第一編 E. C. 費德洛夫晶體結構理論

第一章 晶體結構及對稱理論底基本概念與術語

§1. E. C. 費德洛夫底工作底意義

1890 年 E. C. 費德洛夫做出數學結論，證明 230 個空間對稱羣的存在。從那個結論可以推出晶體裏面物質點子分佈規律所有的具體例子。在那時候，還沒有可能用實驗來證明這個規律，而當時西歐又被一般否定原子存在的唯心思想佔優勢，因此費德洛夫底工作沒有得到應有的重視。

祇有最近二三十年來，由於倫琴結構分析的迅速發展，俄羅斯天才家創作底偉大纔被肯定。費德洛夫所預期的物質點子各種排列方式不是全部都有具體的例證的，但是在已經測量過的五千多種的結構中，則沒有一個違反費德洛夫定律的。費德洛夫理論的意義很難重新估計。要知道，所有固體的性質決定於兩個原因，即決定於它們的化學成分，也決定於它們的晶體結構。如果沒有費德洛夫理論，則具有豫先規定而為工業上所需要的性質的固體就不會有希望創造成功。

我們相信，將來具有豫先規定任何性質的物品都可以用合成法製成。對於這種合成法，我們正如建築師利用寥寥幾種性質不同的建築材料築成各種形式和各種用處的建築物，一樣有信心。

對於發現物質底性質和物質底成分與結構相關聯的新規律，Д. И. 孟特來意夫和 E. C. 費德洛夫兩人底工作是一個穩固的基礎。

§2. 晶體結構與結構型

所謂晶體結構係指晶體中物質點子(原子、離子或分子)在空間具

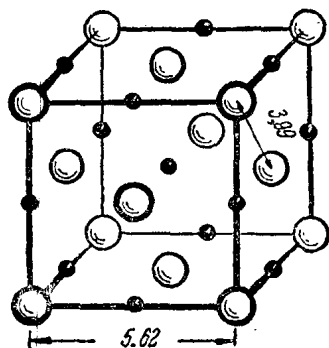


圖 1. NaCl 結構。

體的分佈而言。圖 1 表示食鹽底結構。圖上附註的數字乃兩個同樣原子(離子)之間的距離。食鹽內兩個氯原子(或鈉原子)之間最短的距離為 $3.99 \text{ \AA}$ 。氯化鉀中,這個距離就等於 $4.45 \text{ \AA}$,因此,如果圖 1 換了一個標度,就可以用它代表 KCl 底結構。如果我們的興趣不在於原子間絕對的距離,而祇在於晶體中原子或原子羣相對排列的情形,則我們就要

講到結構型。圖 1 上附註的數字,即標度,去掉後,就代表 NaCl 的結構型。KCl、LiCl、MnO、PbS 和許多其他物質都結晶成 NaCl 的結構型。這些晶體底結構都是一樣的。不過這種情形僅對於立方晶系是準確的。例如在四方晶系中,兩個結構雖屬於同一結構型,但是並不一樣,兩者之間祇是對稱相同。有些情形中這樣的兩種結構,軸比率 $c:a$ 可以有一個大於 1 而另一個小於 1。例如圖 2 所示的 $\gamma\text{-Mn}$ 及 In 底結構(偽立方的情狀)或如 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 與 KH_2PO_4 底結構。對於後兩種結構,軸比率 $c:a$ 依次為 1.007 及 0.939。

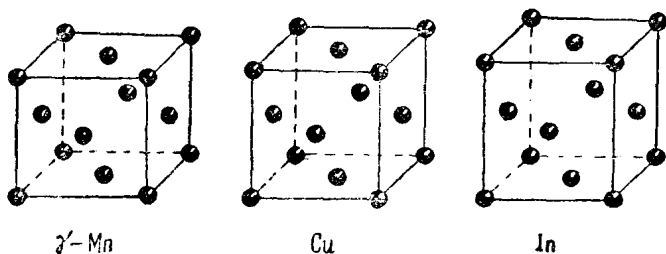


圖 2. $\gamma\text{-Mn}$ 、Cu 及 In 底結構。

軸比率雖不同，我們仍舊說它們是屬於同一種結構型的（ γ -Mn 型或 KH_2PO_4 型）。結構型常按照一種結晶成爲這一類型的物質來命名。所選的物質常常採取一種礦物，或者一種在實驗室裏容易得到的化合物。

在文獻上常遇到用“結構”這個名詞作爲結構型的同義語。

§3. 晶體對稱型式

如果晶體外形足夠完整，則它底點羣——對稱型式——就可以根據測角術度量方法來確定。不過用這樣的方法所得到的資料，本質上不是最徹底的，因爲內部結構底對稱可以不正常地反映於晶體底外形上。例如，如果一個晶體屬於四方晶系而表面是八個面： (111) 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}1\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ，那末這還不足以肯定點羣爲 $L_44L_25PC = \frac{422}{mmm}$ 。第一，在其他的對稱型式中： $L_44L_2 = 422$ 、 $L_4PC = \frac{4}{m}$ 、 $L_22L_22P = 42m$ ，也可以發生四方雙錐體的單形；第二，那個八面體可能不是一個單形，而是兩個單形——兩個四方錐體——的聚形，此時晶體底對稱爲 $L_4 = 4$ 、或 $L_44P = 4mm$ 、或 $L_2^2 = \bar{4}$ 。最後，也有可能，由於 x 和 y 軸兩個方向的週期性非常近乎相等，晶體祇是假的四方，而原子實際的排列根本上沒有四重重複對稱的。

晶體外面愈大，這一類錯誤底可能性愈少。一方面，對稱型式不同的單形相堆切是不同的；另一方面，因爲晶體總是彼此相聚（例如成對在一起），就很少有可能對於給定的晶體，所有遇到的簡單形狀會得把自己底真相隱藏起來。

但是錯誤底可能性仍是沒有完全消除，因之總想利用直接和晶體內部結構有聯繫的現象底研究來確定點陣。

此外，由於晶體不夠完整或不夠大，測角術的度量受到限制。有的針狀晶體的樣品這樣的細小，以致無法測定它們尖端的角度。在這種

極端的情形下，點羣的確定(這是可能的，見第三編 §6)乃是倫琴射線結構分析底一個任務。

§4. 晶體點陣

由於晶體嚴格的週期性，在一塊晶體裏面同樣的物質點子——它底結構元素——在三度空間中有規律地重複着。

圖解法中，這種重複性可以用平移來描寫。平移是把整個晶體平行地移動的對稱變換。平移底軸是一次又一次的對稱變換所遵循的對稱元素。爲了確切地表示一塊晶體底週期性，必須指出它底平移方向與平移距離。平移這個名詞在文獻中，常用來指對稱變換，也用來指對稱元素。

圖 3 描寫着一個晶體底結構。爲簡單明瞭起見，取一個平面上的結構作爲例子。各種平移底方向與距離用 t_1 、 t_2 、 t_3 等矢來表示。此處所考慮的結構是伸展到無窮遠的。在結構中，任何在 t_1 、 t_2 、 t_3 等矢上的移動底特徵在於移動的距離並不是完全任意的。

任何結構中，這樣的方向，即平移軸，當然有無窮多個。

在一個晶體結構中，一切平移底總和構成一個平移羣，或稱爲移轉羣，或晶體點陣。

不言而喻，鑑定一個晶體底週期性，無須用到所有可能的平移，祇

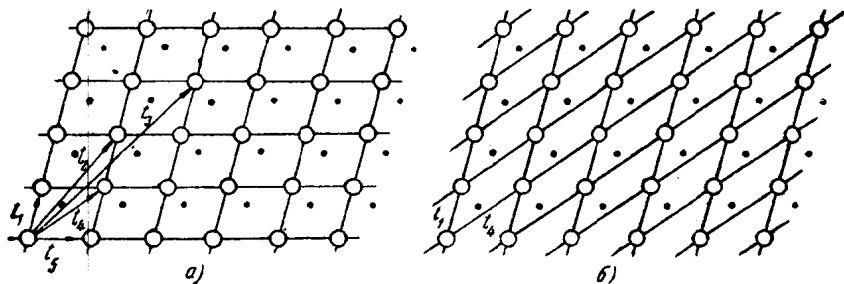


圖 3. 在一個結構中選擇平行六面體(平行四邊形)的各種可能性。

須選擇不在同一平面上的三個平移就足夠。這三個平移，爲簡單起見，常設想爲相交於一點，即相交於坐標系底原點上。

在這三個平移上，可以建立一個平行六面體。這樣的平行六面體就可以用來表示晶體點陣底特性。整個晶體，在想像中似乎分割成爲許多個同樣的平行六面體，這些平行六面體，彼此平行，面和面毫無間隙地緊接着，並且裝滿了晶體整個空間。由此可見，平行六面體系統可以用爲點陣底同義語。

這是很自然的事情，點陣既然可以建立在不共面的三個平移上，平行六面體的系統就可以用無窮多的方式來挑選。

空間點陣中的平行六面體在平面點陣中看來就是平行四邊形。在我們所舉的平面點陣的例子中(圖 3, a), 連線(平行四邊形的邊)建立在 t_1, t_2 兩個平移上。當然這兩組連線可以移到任何其他的兩個平移矢 t 的方向。例如在圖 3, b 上，同一結構底平行四邊形就建立在 t_1 及 t_4 兩個平移上。

§5. 布喇菲點陣

在 1895 年 O. 布喇菲應用數學方法證明，存在着 14 種對稱不同的點陣類型。他提出引用三個條件從無限多的平行六面體中挑選出來一個確定的、表明整個點陣全部特徵的平行六面體

這三個條件如下：

(a) 所選擇的平行六面體底晶系應該和整個點陣底晶系一樣；

(b) 平行六面體上，各稜之間的直角數目應該最大；

(B) 在遵守以上兩條件的情形下，它底體積應該最小。

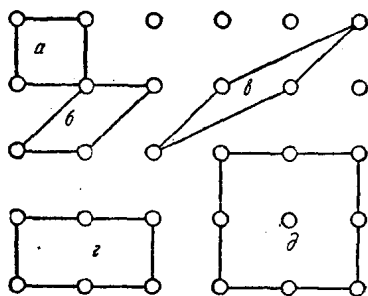


圖 4. 正方點陣的重複性底平行六面體(平行四邊形)。

圖 4 上畫着,四方點陣在和 L_4 軸垂直的平面上的投影。

在這個點陣中,我們應該選擇 a 平行六面體作為它底布喇菲平行六面體,因為 b 、 c 及 d 的情形不滿足第一個條件,此外, b 及 c 的情形也不滿足第二條件, d 的情形不滿足第三條件,而 e 的情形則不滿足第一及第三條件。

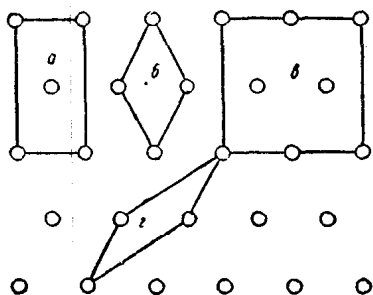


圖 5. 斜方點陣底平行六面體 (平行四邊形)。

如圖 5 上的斜方點陣在與 L_2 軸垂直的平面上的投影,我們就該取 a 平行六面體而不取其餘的平行六面體作為布喇菲平行六面體。

在圖 6 上畫着所有的 14 個布喇菲點陣。在確定結構底布喇菲點陣的過程中,必須記得以下兩種情況。

(1) 除掉三斜及單斜的結構外,所有的結構都可以應用布喇菲法則唯一地挑選出一個重複平行六面體。至於三斜的或單斜的兩種晶系,唯一地挑選平行六面體的問題,一直到 1932 年方由 Б. Н. 錢羅尼得到解答。

(2) 除掉六方晶系外,對於所有的晶系布喇菲晶胞這個名詞,或布喇菲平行六面體這個名詞,可以當做兩個同義語。對於六方晶系就不然,因為幾何學上很容易證明,不可能有六次軸的平行六面體。

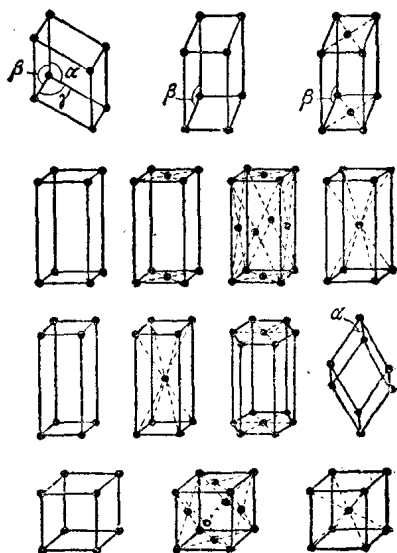


圖 6. 14 個布喇菲點陣。

事實上，在六方晶系中菱面體是唯一滿足布喇菲條件的一種平行六面體類型。這種菱面體可能是初基的，也可能是非初基的（其中含有兩個高為 $\frac{1}{3}$ 及 $\frac{2}{3}$ 的附加結點）。在三角對稱型式子晶系的點陣中，初基的和非初基的菱面體都有可能；在真正六角對稱型式子晶系的點陣中，則祇有非初基的菱面體是可能的。在這種情形下，常用體積與菱面體相等的一個六角柱體來代替菱面體，以及體積等於該六角柱體底 $\frac{1}{3}$ 而和 X 、 Y 軸同時相交成 120° 角的初基平行六面體來進行計算，或者用和 X 、 Y 軸相垂直，而體積比方才那個大兩倍的直角底面心的柱體來進行計算。後者的常數 c 顯然比常數 a 大 $\sqrt{3}$ 倍。

為明確起見，所謂六方子晶系底布喇菲晶胞，我們意思指最小的六角稜柱形的晶胞，而所謂布喇菲平行六面體，則指體積和它相等的菱面體，不是那個初基的而體積為六角稜柱體底 $\frac{1}{3}$ 的那個平行六面體。

當我們說點陣底大小時，總是指這個點陣底重複平行六面體底大小，或更正確地說，布喇菲平行六面體或晶胞底大小。元平行六面體或元晶胞這兩個名詞，我們用來作為布喇菲平行六面體或布喇菲晶胞底同義詞。所謂初基的平行六面體或初基的晶胞，意思指祇有頂角上有結點的平行六面體或晶胞。顯然任何一個點陣都可以用初基的平行六面體來表示，但是作計算時，應用斜角坐標系（初基平行六面體的稜邊）就沒有應用直角坐標系那樣方便。因之在類似圖 5 所示的情形中，我們常不用初基的平行六面體 b 而用雙倍大的晶胞 a 。

在許多情形中，初基平行六面體同時也是元平行六面體（見圖 4 底情形 a ）。

在每一個倫琴射線的結構研究中，第一步的工作就是測定布喇菲點陣底大小和所屬的類型。

§6. 晶體多面體與晶體點陣

描寫晶體的多面體和晶體的點陣所用的各種名詞之間的對應關