

# X射線学基础

И. В. 亞 沃 尔 斯 基

地 質 出 版 社

# X 射綫学基础

伊·維·亞沃尔斯基

(И. В. Яворский)

田 玉 譯  
李 方 華 校  
甘 鑫 平

地 質 第 一 版 社

1959·北京

本書系苏联專家 M. B. 亞沃爾斯基 1958 年在我國工作時與中國講課的翻譯講稿。

本書對倫琴射線的物理性質、晶體結構分析用的 X 射線發生儀器、學基礎知識都作了扼要的介紹。

本書對在工作中經常使用多晶體粉末的化學分析和相分析法，從理實作了特別詳細的介紹。本書通俗明了，中等學校文化水平的能閱讀和掌握，也可作為具有該專業知識工作人員的參考書。為助學習這門專業課的同志儘快掌握這門課，我們取得苏联專家的決定出版介紹給讀者。

本書經田玉同志翻譯，李方華和甘鑫平同志校對，由楊秀娥等圖。

## X 射線學基礎

著者：M. B. 亞沃爾斯基

譯者：田玉

出版者：地質出版社

北京宣武門外永光寺西街 3 號

北京市書刊出版業營業許可證出字第 050 號

發行者：新華書店

印刷者：北京市印刷一廠

北京西便門南大道乙 1 號

印數(京) 1—4,800 1959年4月北京第1版

開本 33"×46" 1/32 1959年4月第1次印刷

字數 240,000 印張 9.5 插頁 5

定價 (10) 1.20元

# X 射綫学基础



## 目 录

緒論 .....	6
<b>第一部分 晶体学基础</b> .....	11
<b>第一章 空間格子</b> .....	11
§ 1. 空間格子, 單胞, 單胞形狀, 晶系 .....	11
§ 2. 晶体中的平面和直綫, 晶体学指数 .....	15
§ 3. 晶体学公式, 周期, 單胞体积, 平面間距 $d_i$ , 平方公式 [ $d=f(a,b,c,\alpha,\beta,\gamma,h,k,l)$ ] .....	26
<b>第二章 晶体的对称性, 复杂晶格</b> .....	33
§ 1. 晶体的对称性, 对称元素, 32种对称类型, 230 种空間羣 .....	33
§ 2. 复杂晶格, 單胞基元, 布拉維格子 .....	41
<b>第三章 密堆积的理論基础</b> .....	46
§ 1. 相等球体的堆积, 堆积的空間利用率, 配位数, 最簡單的 晶体的空間格子 .....	46
§ 2. 不同直徑球体堆积一般理論的概念, 矿物結構的特征, 描述晶体結構的最新方法 .....	53
<b>第二部分 X射綫物理基础</b> .....	58
<b>第一章 X射綫</b> .....	58
§ 1. X射綫的發現, X射綫的性質, X射綫的本質, X射綫的 应用范围 .....	58
§ 2. 連續 X射綫譜和特征, X射綫譜的發生 .....	64
<b>第二章 X射綫学技术</b> .....	77
§ 1. X射綫的获得, X射綫仪 .....	77
§ 2. X射綫管和整流管 .....	81
<b>第三章 X射綫与物質的相互作用</b> .....	88
§ 1. X射綫与物質的相互作用, X射綫的衰減, 衰減系数 .....	88
§ 2. 計算衰減系数, 吸收系数, 射綫的选择, 选择濾波器, X射綫对照象底片的作用 .....	93
<b>第四章 X射綫的散射</b> .....	101
§ 1. X射綫的干涉和衍射 .....	101
§ 2. 勞埃方程式和布拉格方程式 .....	106

00464

← 第五章 散射 X 射綫的強度 ..... 116

§ 1. X 射綫結構分析的基本方法, 由一个电子所散射的射綫強度 ..... 116

§ 2. 晶体散射的 X 射綫強度, 強度因子, 結構因子, 原子因子, 罗倫茲因子, 溫度因子, 多重化因子 ..... 120

← 第三部分 研究多晶体的 X 射綫結構分析方法 ..... 132

← 第一章 攝取粉末照象方法的概論 ..... 132

§ 1. 德拜法, 衍射圓錐的形成, 德拜法的运用 ..... 132

§ 2. 攝取德拜照象的原理, 德拜照象机的構造, 照象机各部件用途描述, 配制样品的的方法 ..... 136

§ 3. 輻射的選擇, X 射綫相的衍射綫数, X 射綫照象机的分辨率 ..... 142

§ 4. 德拜照象的衍射強度和衍射綫形狀, 被研究样品最合适的大小, 曝光時間, 測量德拜照象上綫条位置时产生系統誤差的根源 ..... 147

第二章 用 X 射綫研究多晶体粉末 ..... 155

✓ § 1. 立方晶系粉末 X 射綫相的計算 ..... 155

✓ § 2. 在特殊情况下确定立方晶系 X 射綫相上的指数 ..... 168

§ 3. 用圖解法(賀耳表和巴恩表)計算中級晶系的多晶体 X 射綫粉末相, 立方晶系、四方晶系和六方晶系粉末相(确定結構常数) ..... 173

§ 4. 菱形晶系粉末相的計算 ..... 184

第三章 用 X 射綫構造研究多晶体粉末的某些特殊方法 ..... 193

✓ § 1. 計算由数种物質所組成的混合物的粉末照相, 粉末法的灵敏度 ..... 193

§ 2. 精确定結構参数, 系統誤差的根源, 求得准确結果的方法, 科根法(Коген法), 采用精确定測量的  $d$  值 ..... 203

§ 3. X 射綫分析金屬絲中的擇尤取向(織構) ..... 220

附录

X 射綫實驗室組織工作和生产工作的技術規範(技術保安和劳动保护) ..... 229

“PKD”型照相机 ..... 253

“PKЭ”型照相机 ..... 259

“KPOC”-1 型照相机 ..... 265

中俄名詞对照表 ..... 271

献给中国青年科学工作者

苏联朋友 И. В. Аборкин.<sup>5</sup>



## 緒 論

當我們開始用新的物理方法作研究工作時，必須（或大体上）闡明以下兩個問題：

1. 研究什麼（研究的對象）；
2. 用什麼方法研究（研究的方法）。

現在力求使該二問題得到圓滿的解答。

X射線學基礎課程所研究的是晶體的結構。因為物質的一切性質都取決於其化學成分及結構（原子相互排列），故研究結構顯然有其重要性。

研究方法的基础——研究X射線衍射現象。當X射線與物質相互發生作用時，X射線衍射可以被觀察到也可以記錄下來（例如記錄在X射線軟片上）。物質原子間距（ $10^{-8}$ 厘米）和X射線波長（ $\lambda$ ）同數量級是發生衍射的原因。

X射線衍射與可見光衍射（ $\lambda \sim 4 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-5}$ 厘米）本質上的區別是在於X射線為三度空間的“衍射格子”（晶體）所衍射，而不是二度空間（平間）的“衍射格子”所衍射的。這就不但導致了衍射圖案本身的複雜性，而且對於確定與該衍射圖形相應的晶體結構也產生了困難。

但是衍射圖形與晶體結構相對應的基本原則是簡單的。當X射線通過物質時，在物質周圍的空間發生了衍射的（二次）X射線。這些二次X射線的相互排列，及其強度是由物質中原子的相互排列來決定的。如果對這種關係作了研究，又確定了主要的物理數學規律性，就可根據衍射圖形來判斷物質的結構。

在一般的情況下——確定新物質（過去未發現的物質）的結構——這種規律性是極其複雜的。

但是如果利用X射線結構分析法作定性分析，即根據物質

的 X 射綫衍射圖形來鑑別物質，那就比較容易得到在實際上是相當重要的成果。

這可作如下解釋：每種物質都各自有其特有的 X 射綫衍射圖形，而且這樣圖形不因在混合物中含有其他的物質<sup>①</sup>而發生變化。

目前研究了約五千種物質的衍射圖形，經數學方法整理過的 X 射綫照相資料載于有關的手冊及指南中。利用這些資料可對物質作 X 射綫結構定性分析。

根據上列說明可將該課程劃分為下列三大類：

1. 晶體學基礎(晶體物質的特征)；
2. X 射綫物理的基礎(X 射綫的性質，該方法的物理基礎)；
3. 研究多晶體的 X 射綫粉末法(晶體結構與 X 射綫衍射圖形之關係)。

我們周圍的一切物體都是由各種不同結合和各種不同排列的原子所組成的。物質的聚合狀態主要有三：固態液態和氣態。

現在研究這三種聚合狀態，與此同時，也指出在具体確定這些結構時所採用的 X 射綫分析法。

**氣態** 假如我們有一種單原子氣體，將這種氣體放入一定大小的器皿中，而原子在氣體中的排列又是什么情況呢？驟然看來，原子的排列完全是雜亂無章的，不可能對此作準確的描述，但實際上並非如此，任何時候都能確定出描述氣體結構的三個參數：

1. 原子間最大的距離(約等於器皿的大小)；
2. 原子間最小的距離(約等於原子的直徑)；
3. 原子間的平均距離。

原則上所有這三種參數都必須反映在(雖然不明显)相應的 X 射綫衍射圖形上。

如果研究的是雙原子氣體，那麼由於分子的存在(兩個原子)可以形成比較明顯的衍射極大值。

①混合物的衍射圖形將是單個組分衍射圖形的簡單總和。

多原子的气体可以形成更明显的衍射圖形。

但是目前对气体結構的分析，大部分是采用其它的物理方法(电子衍射)，因采用这些方法研究所摄取的照片产生的困难較少。

**液态** 原子(或分子)在液体中的排列以所謂有近程序为其特征。

这种概念可用下列情况来解釋：如果在某一瞬息的时间內仔細观察一下原子和其附近某一原子(指定的原子)之間的排列情况，这时可以观察出原子排列有一定的次序，但是随着与指定原子間距离的增大，这种排列次序也將逐漸破坏，最后如果距指定原子有相当距离(大約3—4个原子距离)，那就很难發現出有任何排列次序。此外，經過某些时间( $\sim 10^{-11} - 10^{-12}$  秒)以后这种次序將消失，又重新出現一种次序，但这已經是在另一范围而且是在另一原子附近出現。

用X射綫研究这种特殊結構是可能的，其原因是原子的热振动頻率(室內溫度下約为 $10^{12}$ 赫芝)和X射綫波的振动頻率(約 $10^{18}$ 赫芝)有着显著的差別。

这样一来，X射綫波振动百万次时，原子才进行一次热振动。因此，在一秒鐘內可以攝取百万張液体原子的这种(瞬时)排列衍射圖形“照相”。

但要从液体中攝取X射綫衍射照相需要很多的曝光小时，就在这时间內于同一軟片上可攝取大量的單个衍射圖形，因此对相应的X射綫照相作研究則有困难。尽管如此，但对液体結構的研究仍有許多科学著作，且有一定的价值。

**固态** 固体主要可分为兩組：

1. 晶体(多晶体、單晶体和介乎这二者之間的織構)①。
2. 非晶質体。

①單晶体——这是綫性大小在0.1毫米以上的晶体。如果晶粒的綫性大小小于0.01毫米，这些(方向不一)晶粒大量的結合体称之为多晶体物質。在我們周圍的物体絕大多數是多晶体。

非晶質體其特征是原子排列沒有次序。例如，玻璃中( $\text{SiO}_2$ )每個硅原子都被兩個氧原子所包圍，但是原子間的距离是無條理的。玻璃和瀝青一樣，若與固體結晶物質比較起來更近似於過冷卻的液體。

**纖維** 具有按次序排列的標誌，例如，在延伸的金屬絲中，單個晶粒的某一晶體學方向沿着金屬絲的軸。晶粒其餘方向的排列是雜亂無章的。

在石棉中及能伸縮的橡皮中已能辨別出兩種元素的有次序排列：單個纖維相互平行，每條纖維上的原子相互間距离相等。

關於各種不同的纖維例子很多，這裡顯然是沒有必要去講。

晶體是第一章講課主要的研究內容。

### 晶體特性

晶體所具有的特征，首先是：

1. 晶面和晶稜的存在；
2. 均一性；
3. 各向異性；
4. 對稱性。

自然的和人工制取的晶體是多面體，這些多面體的單個晶面沿晶稜（直綫）相交。

晶體的這種性質在結晶學上稱之為晶面定律和晶稜定律。

晶體——是最均一的物體。同一物質的晶體具有完全相同的內部構造。

同一晶體的各部分也是均一的，現舉例如下：如果我們將一塊從一個晶體上切下的樣品依次打碎，則樣品均將沿平行解理面裂開。當非晶質體樣品破裂時，樣品的破裂面將是各種各樣的。晶體的性質與方向有關。晶體的這種特點稱為各向異性（各向異性——性質不均一）。

各向異性是晶體的主要特征之一。對晶體的各種性質如強度、熱膨脹系數、導電性等等各向異性現象都作了較好的研究，非晶質體與晶體相反具有各向同性，即這些物體的性質與方

向無关。

晶体这些性質<sup>①</sup>的先决条件为晶体中原子的有序排列，而这种排列次序在已知晶体的所有部分都是一样的。

我們周圍的絕大多数物質都是晶体。

晶体在自然界中如此之多，是因为排列規則的質点（原子、分子）系和排列不規則的質点系比較几乎大部具有最小的位能和最小的体积。

因此，根据力学定律排列規則的質点系（晶体）將处于稳定平衡状态。

固体晶体將具有最明显的衍射圖形。

X 射綫結構分析的方法主要是用来研究这些物体(晶体)的。

---

① 晶体的对称性將于另一章中进行研究。

# 第一部分 晶体学基础

## 第一章 空間格子

### § 1. 空間格子 單胞 單胞形狀 晶系

在晶体中有晶稜和晶面的存在，即說明在晶体中原子是沿直綫和平面排列的，在这个基础上可以作出原子排列的模型(圖 1)。

取晶体中任一直綫“ $OA$ ”，并令結点“ $O$ ”上有一原子，我們將这一原子看作是原点的原子，而結点“ $A_1$ ”上的原子則为位于直綫“ $OA$ ”上距  $O$  点最近的原子，在这种情况下，在直綫“ $OA$ ”上在等距离  $OA_1 = a$  上將有其它原子。

若取另一直綫“ $OB$ ”，令  $OB_1 = b$ ——为該直綫上相鄰原子間的距离，則晶体的其它原子將分布在能为“ $OB_1$ ”，所除尽的距离上。

在直綫“ $OC$ ”上，我們也將同样的得到原子有規則的排列，令其相鄰原子間的距离为  $OC_1 = c$ 。

对于任何一条联接晶体中两个原子的直綫，我們都將得到相似的结果。

通过晶体中原子的直綫將为距离相等的原子所布满，原子分布最密的方向从几何学观点和物理学观点来看是最重要的方向。直綫上相鄰的相同原子間距称为直綫的周期，“一般以符号“ $J$ ”来表示(坐标軸的周期以  $a$ 、 $b$ 、 $c$  来表示)。

晶体的原子結構模型繪在圖 1 上，这种模型称之为簡單的空間格子。

今后所述均將根据下列基础，即晶体是按空間格子建造的。

虽然由于原子間距相当小,仅等于几个埃( $1\text{\AA} = 10^{-8}$  厘米),直接采用一般的方法对材料作研究和試驗不能發現有晶体的空間格子存在,但是空間格子的假說与很多实验事实相符,且在 X 射綫結構分析發生前即被提出。X 射綫分析也証明了这一假說的正確性,而且从那时起該假說便成为大家所公認的理論了。

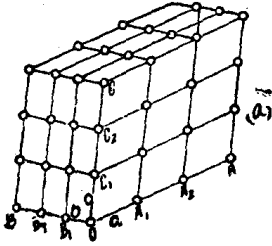


圖 1

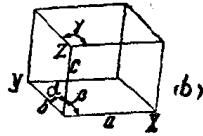


圖 2

建立晶体空間格子,需知道沿三个坐标軸相鄰原子間相等列距  $a$ 、 $b$ 、 $c$  (圖 1) 之長及軸間夾角大的小—— $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  (圖 2), 列距  $a$ 、 $b$ 、 $c$  称为平移。这六个数值( $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ )一般綜合称为單胞的参数。

一般情况下單胞是为具有已知参数值的斜角平行六面体。

晶体的空間格子可以用單胞的相互平行結合的方法而获得,换言之,晶体的單胞具有最小的体积。由这种体积的空間重复而形成一完整的晶体,在單胞中所排列的原子数是能除尽化学分子式中的原子数的●。例如,在 NaCl 晶体的單胞中有 4 个 Cl 离子和 4 个 Na 离子(4 个 NaCl“分子”)。

晶体的單胞或多或少地可任意選擇,因为可取各种不同的綜合数值( $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ )来描述已知晶体中原子的同一种相互排列。

一般应选择这样的單胞,其体积尽可能是最小的,而單胞形狀最能明显地标志出晶体的对称元素。后一要求是最重要的。

在圖 1 的空間格子中原子仅排列在單胞的角上。类似的格子称

●这里所談的是極普通的情况,也就是說复杂的晶格要在以后講。

为簡單格子或原始型格子，如果形成格子的原子不仅排列在單胞的角上，而且排列在單胞内部或在其稜上及面上，这些格子則称之为复杂空間格子。

对复杂空間格子中重要类型的描述方法以后將有論述。

空間格子是以單胞的形狀而有所区别。为了推导出各种形狀的平行六面体，可以举最有对称性的單胞<sup>①</sup>——等軸單胞为例（圖3）。大多数金屬例如銅、鐵、鋁、銀、金等等都具有类似形狀的單胞。

使等軸單胞变形可得到七种不同类型、各以其对称性相区别的平行六面体。

將立方体沿着其中一个稜延伸或压缩則得到以正方形为底的（四方柱狀体，圖4）長方形平行六面体。四方晶体如（金屬）白錫， $\gamma$ -錳，馬丁体等具有这种單胞。

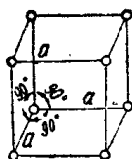


圖 3

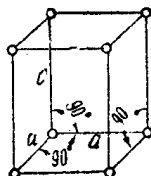


圖 4

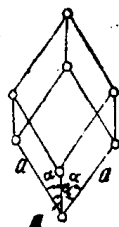


圖 5

將立方体沿对角綫延伸得一菱面体（圖5），該菱面体的各種相等，相互間的夾角也相等（例如：砷，鉍等等）。

沿正方形的对角綫將四方單胞挤压，使其中一角等于 $120^\circ$ ，則得到六方晶体的單胞（圖6-a）。由三个上列这种單胞可堆迭成六方柱（圖6-b），很多物質例如鋅、鎂、石墨等亦具有相似的單胞。將四方單胞沿正方形的任一边延伸，得到不等边的長方形柱狀体（圖7）。正交晶体如重晶石（ $\text{BaSO}_4$ ）有一这种單胞。

沿一个側面上的对角綫將正交晶胞挤压，則得到單斜單胞

①現有的七种不同形狀的平行六面体可以精确地以数学方法証明出来，但是对于了解以后的講課內容，在这里沒有必要这样作。



(圖 8)。單斜晶体例如石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )有这种單胞。

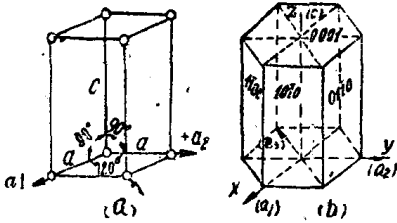


圖 6



圖 7

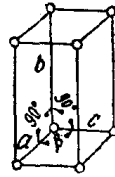


圖 8

將單斜單胞变形以使所有坐标角不相等，則得出最普遍的具有斜角的平行六面体(圖 2)形狀的三斜單胞。这种晶胞是三斜晶体( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )的結構元素。

將晶体按單胞形狀分成七大类来研究，是与將晶体分成七大晶系相符的。

我們可選擇一定的坐标系用来描述晶体，該坐标系与已知晶体空間格子是有机地相联系着的。空間格子中三个方向可以作为这种坐标系的軸<sup>①</sup>。用这种方法所选出的坐标系称之为晶系。在空間格子中可選擇不只一个而是無数个晶系，但这些坐标系并不完全相同。因为用斜角坐标系描述具有某种对称程度的晶体感到

七大晶系單胞特征

表 1

晶 系	單 胞 特 征		独立参数的数目	
			晶 軸 (a, b, c)	晶 軸 夾 角 (α, β, γ)
三斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	3	3
單斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	3	1
正文晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3	0
菱形晶系	$a = b = c$	$\alpha = \gamma = \beta \neq 90^\circ$	1	1
六方晶系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	2	0
四方晶系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2	0
立方晶系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1	0

①这三个方向不能位于同一平面。