

X射綫晶体学

A. 紀尼叶 著

科学出版社

X 射 綫 晶 体 学

A. 紀 尼 叶 著

施 士 元 譯

科 学 出 版 社

1959

A. Guinier

X-Ray Crystallographic Technology

1952

內 容 簡 介

本书敘述了X射綫和晶体学的基本知識、实验方法,并討論了可用X射綫晶体学方法来处理的各种問題。全书分五部分:第一部分是关于X射綫的基本知識,第二部分是晶体学基础与衍射理論,其他三部分討論X射綫在晶体学上的应用。书中力求包罗X射綫实验工作者可以用到的一切理論的和实验的事实,內容相当丰富。

本书的特点是以尽可能清楚的方式表达出各种現象的理論,并用特別有趣的例子来作为理論的例証,这使得本书內容很易于为一般讀者所接受。

本书是为应用X射綫晶体学方法的技术工作者写的。

X 射 綫 晶 体 学

A. 紀 尼 叶 著

施 士 元 譯

*

科 学 出 版 社 出 版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1959 年 9 月第 一 版

书号:1890 字数:284,000

1963 年 7 月第四次印刷

开本:850×1168 1/32

(京) 7,211—8,210

印张:10 7/8 插頁:9

定价:1.70 元

英譯版序言

第一次讀紀尼叶博士这本书的法文原版时,我的情緒很激动。显然,这是一本很好的书,这种书是多年来很需要的。这本书不是为測定晶体結構的专家們写的,而是为那些要把X射綫晶体学用在工业上或把它作为較老科学的一个輔助方法的讀者而写的。不过,就是对于专家們,讀了本书之后对他们的工作也还是可以有很多帮助。說实在的,我自己的这本书被翻閱的次数是那样多,以致我敢肯定它不久就要被讀破了。我总不愿意把书借出去,除非书可以不受损坏地还回来。我觉得它的内容和潛在的用途值得印成更耐久和更方便的形式。

我希望英文版不久将以更好的装訂出現,我很高兴在不久前听到希耳格和瓦滋公司委託 T. L. 梯杯耳从事这一翻譯工作。我愉快地同意出版这新的版本并写一篇序言。我介紹这本书給技术工作者、专家和对X射綫晶体学有一般兴趣的人。本书中有几处已經作了一些修改,有的是紀尼叶博士自己做的,有的是完全由我負責的。特别是全部的波长改用 c. g. s. 制的单位(埃),除掉特別申明的地方。这样做可以符合国际晶体学会最近的規定。

已經增加了少数的附加的参考資料和索引,有的附录則被刪去了或重新安排了。

我对 G. 費許德表示感謝,他曾对附录 VIII 作出辛勤的校訂工作;并对 J. H. 格林維尔-威尔斯表示感謝,她帮助做了許多校訂工作。

K. 隆斯达耳

1945 年 法 文 版

序 言

X 射綫晶体学是一門新兴的科学，它的目的是用射綫来研究晶体物質。X 射綫晶体学起源于 1912 年(劳埃关于晶体使 X 射綫衍射的著名实验)。在布拉格父子和他們学派的影响之下，这門科学特別得到了发展。其后很快地出现了許多其他的研究工作者。

这种新的研究方法所得的最重要的結果之一証明，除掉玻璃或树脂以外，一切固体都是晶状的，甚至就是那些普通認为非晶体的东西亦然。金属、陶瓷、紙木、織品、动物或植物的纖維、毛发、人的指甲、兽角、羽毛等都是晶体。玻璃、树脂甚至液体都是有结构的，它們的结构并没有以往所想象的那样和晶体差別很多。所以，这門新科学的应用范围很广。用波长和原子大小的数量級相等而比光銳利得多的輻射来試探物質，我們可以获得精確而可靠的关于原子在空間中排列的知識，关于这种知識，以前的晶体学方法至多不过給我們一些輪廓。

这門在研究實驗室中創始的新科学不久前才进入到工厂實驗室中。尤其是它对于冶金学貢獻很多，它补充了偏振或金相显微鏡的不足。但是，特別在外国，它也被用在陶瓷、織品(人造纖維)、塑胶等工业上。

由于设备逐漸地改进，沒有具备特殊技巧的人，經短期訓練之后，也可以摄取为解决各种問題所需的 X 射綫图。当問題涉及到需要解释这种照片而从这种照片上得出它們所包含的全部消息时，工作就比較困难了。

困难的程度各有不同。把粉末图重迭起来以認出化学成分并不需要特殊的技巧，而要定出物質的原子結構(由三个坐标来規定

原子的确实位置),則一般將比較困难,只有X射綫晶体学的高手才能完成,有时需要經過几个月的努力和高度的技巧。

在这两种极端的情形之間,还有許多其他的关于晶体的織构(texture)的問題:由于杂质和机械作用所引起的晶体点陣的形变(金属的加工硬化),热处理对于特殊花样的出現或消失的影响等;問題虽沒有如解决晶体結構那样困难,但是也很需要技巧。这些問題只有交給有专门知識的专家們,才能得到結果,专家所备有的知識基础越踏实,則从照片上所推出来的情报越多。紀尼叶为了培养这样的专家,所以写这本书。这本书的特点在于把各种現象的理論常用尽可能清楚的方式表达出来,并以特別有趣的例子来作为这些理論的例証,这些例子中,有的采自作者自己的研究工作,有的摘自权威专家的原文。一个很簡單的几何学工具——倒易点陣(reciprocal lattice)——給出了許多問題的漂亮而簡單的解答。倒易点陣是一个很老的概念,最初为法国晶体学家布拉未所引用,其后由 P. P. 爱瓦尔德重新提出,后者曾經証明在何种場所下倒易点陣可以用来解释晶体的X射綫衍射照相。讀者会发现,值得把这个概念变为很熟練,因为它將給出解释所有X射綫图的許多特点的秘密的钥匙。

紀尼叶的书出版得很及时;在我們遭受到战争的考驗之后,我們必須作最大努力来恢复我們的工业。这只有当建立在足够稳固的基础上时才会成功。毫无疑问,X射綫晶体学在控制生产的實驗室和为改进工艺过程的研究實驗室中将占据越来越重要的地位。

紀尼叶的书將帮助技术工作者們学会如何应用这門新的科学。

C. 莫 良

导 言

X射线在工艺上的实际应用有两方面：X射线照相术和X射线晶体学。事实上，这两种技术的差别很大。X射线照相术基于物质对X射线的透明性和试样成分与厚度变化所引起的吸收差异。X射线晶体学则是X射线在晶体中的衍射的应用。这两种技术所需的设备不同，它们的目的并不一致。前者主要用来检查产品，所以它的地位是在车间里。后者主要是研究的工具，是一种实验室的方法。前者简单，而后者则需要技巧，只有在专门科学人员的手中才会有结果。所有这些区别表明，不讨论整个X射线的应用而只抽出X射线晶体学来讨论是合理的。

此外，还存在着另一门X射线物理学——X射线光谱学，它已有工艺上的应用；但是，这种应用的发展还太少，不足以在本书中叙述。

X射线晶体学起源于1912年劳埃对于X射线被晶体所衍射的发现。这个历史性的实验一方面是我们对于X射线波长的测量和对于X射线知识的起点，另一方面也是晶体学发展的开端。继劳埃之后，必须提起W. H. 布拉格及W. L. 布拉格的名字；他们发现了这个处女地，并且开辟了差不多是以后的全部研究的道路。最初，晶体学家们用X射线来找出天然晶体的构造，就是说，作出原子排列和原子间的距离的模型。就是在晶体学处在这样的进展中时，也已找到了这个新知识的许多应用；于是X射线晶体学的方法遂为技术实验室所采用，在这些技术实验室中所求得出的结果和矿物学实验室中所要求的不同。例如对于化学家和冶金学家这两种主要的应用者来说，一般是对结构为已知的材料或不需要知道其结构的材料进行工作。他们的目的是鉴定、分析和决定晶体的构造和研究晶体的形变等。

• • •

本书供应用X射线晶体学方法的技术工作者之用。它不是为晶体学家写的,所以并不讨论测定晶体结构的基本问题。由于同样的原因,本书只涉及晶体学的初步知识。然而,我们也不打算把理论部分局限于日常应用X射线所需的最低限度,例如在化学实验室里。我们企图尽量详尽地进行讨论,使读者可以解释特殊的图样和可能遇到的复杂情形。

我们力求搜集所有凡是X射线实验工作者可以用到的理论方面和实验方面的事实。这些事实对他们必需,如果他们要得到有用而且比较重要的结果的话。本书包括五部分:(1) X射线的一般性质,这些性质是以后将要用到的;(2) 晶体学基础与衍射理论;(3) 各种实验技术的描述;(4) 可以用X射线晶体学来处理的各种问题的评述。以上每一部分都详细地叙述了一个具体例子,这些例子都是尽量由我们自己做过的实验或其他工作中取来的;(5) 最后,对于一些更难的问题,例如对于晶体的缺陷的影响、非晶体的衍射、小颗粒的散射等也作了讨论。我们尽可能少用数学,而把公式的推导集中在书后附录中。在附录中还给出了为解释X射线衍射图所必需的图表。

关于X射线晶体学方法的应用,我们尽量直接给出所用的实验技术方面和对于衍射图解释方面有用的知识,但我们不讨论用X射线所得的结果。例如,我们说明了如何找出压延金属的组织,但我们不描述所观察到的各种取向,这种取向是随着金属和其所经的热处理而不同的。由此可见,我们严格地局限于应用X射线方法的讨论。

我们不对X射线衍射的各种实验方法作全面的评述;而只讨论其中最常用的、特别着重这些方法,它们的优越性是我们所熟知的。因此,参考文献比较少。读者可以在下列一般性的著作中找到更完全的知识。这些著作也是我们自己经常参考的。

X 射线物理学和衍射理论

A. H. Compton 及 S. K. Allison: "X射线的理论与实验" (Macmillan, London,

1935. 1946 年重版)。

M. von Laue: “倫琴射綫的干涉”(Becker 及 Eiler, Leipzig, 1941)。

J. Thibaud: “X 射綫”(Armand Colin, Paris, 1942) 三版。

R. W. James: “X 射綫衍射的光学原理”(G. Bell, London, 1948)。

晶 体 分 析

C. S. Barrett: “金属的結構”(McGraw-Hill Book Co., New York, 1943)。

W. H. Bragg 及 W. L. Bragg: “結晶态”第一卷 (Bell, London, 1933)。

C. W. Bunn: “化学結晶学”(Oxford university Press, 1945)。

W. P. Davey: “晶体結構的研究及其应用”(McGraw-Hill, New York, 1934)。

F. Halla 及 H. Mark: “晶体的倫琴图研究导論”(J. Barth, Leipzig, 1937)。

(参考文献很完全)。

K. Lonsdale: “晶体及 X 射綫”(G. Bell, London, 1949)。

Charles Mauguin: “用 X 射綫所测定的晶体的結構”(Gauthier Villard, Paris)。

W. T. Sproull: “实用 X 射綫学”(McGraw-Hill Book Co., New York, 1946)。

A. Taylor: “X 射綫金相学导論”(Chapman 及 Hall, London, 1945)。

关于应用方面

H. Brasseur: “X 射綫及其应用”(Desoer, Liège, 1945)。

G. L. Clark: “实用 X 射綫学”(McGraw-Hill, New York, 1940)。

R. Glocker: “用 X 射綫的材料試驗”(J. Springer, Berlin, 1936)。

J. J. Trillat: “X 射綫的应用”(Press Universitaires, Paris, 1930)。

晶 体 結 构

“測定晶体结构的国际表”1935 (新版在准备中)。

P. P. Ewald 及 C. Hermann: “結構报告”七卷。

“結構报告”第二卷 (Inter. Union of Crystallography, 1951) 其他各卷在准备中。

我的导师 C. 莫良教授, 法兰西科学院院士, 曾惠予閱讀本稿并將它介紹給讀者。特此誌謝。

我必須向所有幫助我完成這項工作的人們表示謝意: 德符及

格里富耳曾幫助我制图；華爾特，耶奎和貝納德曾借給我他們自己攝的照片；M. G. 紀尼叶曾對於某些章節的陳述作出明智的建議；最後，畢尤都溫公司、輻射學通用公司和飛利浦公司曾容許我發表它們製造的儀器的照片。抱歉的是，不可能希望書中沒有錯誤，我希望讀者們幫助我作出改正。

如果這本書對技術人員帶來實用而有效的幫助，從而推進X射線在實驗室及工業上的應用，那末作者的目的就達到了。在工業上，有許多技術問題用了X射線晶体學的方法就比較易于解決。

A. 紀尼叶

目 录

英譯版序言	ii
法文版 C. 莫良的序言	iii
作者的导言	v

第 一 篇

第 一 章 X 射綫的一般性質	1
第 二 章 X 射綫的产生	28

第 二 篇

第 三 章 晶体学原理及 X 射綫晶体衍射的理論	43
--------------------------	----

第 三 篇

实验方法	93
第 四 章 晶体粉末或微晶固体的衍射图	94
第 五 章 单晶体的衍射花样	135
第 六 章 严格单色輻射的衍射花样	164

第 四 篇

X 射綫晶体分析法的应用	179
第 七 章 晶体結構的研究	181
第 八 章 晶体点陣的研究	209
第 九 章 晶体元晶胞結構的研究	232

第 五 篇

第 十 章 晶体的缺陷	239
第十一章 非晶体的 X 射綫衍射	258
第十二章 用低角度散射法測定亚微观粒子的大小	269
附录	279
文献及人名索引	333

06606

第 一 篇

第 一 章

X 射綫的一般性質

A. X 射綫的性質

1. X 射綫 是橫向电磁輻射,它象光,但波长短得多. 不能严格地确定它們的范围. 在长波长一端X射綫管可以放出和紫外光一样的輻射,而在光譜的另一端,則放出和放射性物質所放出的 γ 射綫相似的射綫. 但X射綫晶体学中所应用的X射綫,其波长介于0.5至2埃之間(1埃 = 10^{-8} 厘米). 所以我們的研究限于在这个波长范围之內. 我們可以指出,在射綫照相术中所用的X射綫,平均起来,波长要比較短得多(从0.05到1埃).

大家知道,輻射能随着实验条件而表现出它本身的两个互补性質之一,波或粒子. 有时考虑为波更好;波以它們的波长 λ 为特征. 有时必須把一束X射綫想象成一个以光速 c 运动着的粒子集团,每一个“光子”含有 $h\nu = h \frac{c}{\lambda}$ 的能量. 由于X射綫的頻率約为可見光綫的1000倍,因而X光子具有比可見光的光子大得多的能量.

X射綫的光学(几何光学和物理光学)虽有和普通光学一样的理論基础,但存在着一些特点,这种特点起源于两个主要的事实:波长短和光子的能量大. 因此,X射綫和物質的作用与光和物質的作用迥然不同. 如果給定了物質的一些常数,則对于某一个情形是可能的过程,而对于另一情形它就变为不可能的了. 例如,对

于所有的媒質，X射線的折射率都很近于1，X射線不能被偏折到任一有实际用处的程度；在普通的实验条件下，它們不被反射，一束X射線，正如一束光一样，可以部分地或全部地偏振化，但偏振平面并不受其所經過的媒質的影响。因此，在X射線的技术中，沒有和测偏振术相当的东西。X射線光学的全部兴趣集中于散射和衍射現象。

2. X射線源：它們的特征 唯一有足够强度而在实际上有用的X輻射源为阴极射線——即高速电子——和物質的碰撞。于是，一个X射線管包括：一个电子源，称为阴极；和一个靶，称为对阴极（anticathode）。在两者之間加上高电势差以使电子在碰到对阴极时有所需的速度。

可惜在碰撞时，以X射線形式发出来的能量非常弱。一个X射線管的輸出率，即发射光綫錐中所含的能量与电子束能量的比率，可用下列近似公式来表示（康普頓及爱立生，1935 a）

$$\epsilon = 1.1 \times 10^{-9} ZV, \quad (1.1)$$

Z 为对阴极元素的原子序数，而 V 为管子两端的电压，以伏特为单位。一个鎢靶管，在100,000伏特工作时， $\epsilon = 0.8\%$ ，而一个銅靶管在30,000伏特工作时， $\epsilon = 0.2\%$ 。

換句話說，电子每秒鐘內所带的能量 iV （其中 i 为电子电流）将近全部变为热。所以，对阴极会烧得很热；如果这种热量不設法排去，則对阴极会馬上融化；但是，即使用了最有效的冷却方法，在給定物質的对阴极的单位面积上，还是不能接受多于某一定量的能量而不致于损坏的。如果該物質导热越好和熔点越高，則这个极限值就越大；因此，作为对阴极的金属，限于高熔点的如鎢、鉬或鉭，或者导热很好的如銅或銀等金属。X射線源的功率有这样的限制是很严重的缺点，直到現在为止，这种缺点还没有能很好地被克服；X射線晶体学的工作常因为光束的强度太弱而受到限制，肯定地，一个比現有管子功率更大百倍的管子将会大大地扩大X射線应用的范围。

B. X射綫的产生机制

对阴极所发射出的X射綫分为两部分：連續光譜和对阴极的特征射綫。

3. 連續光譜 設有一个鎢靶的管子,其中通以一恆电流,电压逐漸从 20 千伏增加到 50 千伏,用合适的仪器記錄作为波长的函数的发射强度。这样得图 1 的曲綫。

所发射的光譜是一个連續光譜,其中含有从某一短波极限开始的全部波长,强度連續地随着波长而改变。

量子論可以很簡單地說明光譜为什么有这个短波极限。能量为 eV 的电子,由于和物质相碰的結果可以产生光子,其能量 $h\nu$ 至多等于电子的能量。因此,輻射有一个頻率上限。这个上限值由关系

$$h\nu_m = \frac{hc}{\lambda_m} = eV \quad (1.2)$$

給出。这关系当 V 以伏特为单位, λ 以埃为单位时,可以表示为

$$\lambda_m = \frac{12395}{V} \quad (1.3)$$

如果在产生光量子的碰撞之前,那个电子在穿进物质时,速度曾降低一些,則发出的光量子就有較少的能量——因此出現了一个連續光譜,它从短波极限展向长波长方向。但是量子論的这个解释并不給出从电子传递能量到光子的机制。經典理論把含有所有波长的一列波的发射和电子碰到物质的突然減速联系起来,但

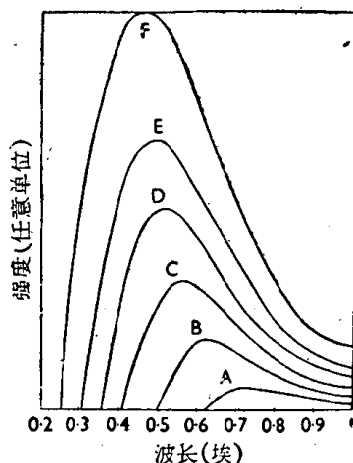


图1 連續光譜的强度和波长的关系 (对于管的各种不同的电压)

A—20 千伏 B—25 千伏 C—30 千伏
D—35 千伏 E—40 千伏 F—50 千伏
(依照羽菜的结果)

它不能說明所觀察到的光譜的短波極限。總地說來，現在還沒有
一個簡單的理論，它可以給出這個現象的總的清楚的圖畫，雖然這
是一個基本的現象。

我們從實驗方面學到什麼呢？實驗表示：電壓增加，則某一個
波長的輻射強度隨着增加，而光譜則伸向短波長方向（圖 1）。對
陰極所接受到的能量和 V 成正比，輸出的輻射能 [公式 (1.1)] 與
 ZV 成正比，而光譜的總能量（圖 1 中某一條曲線下的面積所代表
的）則和 ZV^2 成正比。對於在一個給定工作條件（ iV ）下的管子，連續
光譜的強度是和對陰極元素的原子序數成正比的——所以用重元
素更為有利。

從圖 1，該注意到，連續光譜在閾處突然開始，就是說，連續光
譜中含有相當份量的輻射，它們的波長是很接近於短波極限的。

總地說來，當需要“白色”的輻射時，即包含有所有波長的輻射
時，則管子必須用重金屬制的對陰極（鎢比銅更有效 2.5 倍）而在
高電壓下使用。電壓增加，則光譜伸向短波長方向 [公式 (1.3)]，
並且管子對於整個光譜的輸出量也提高。此外，必須記得，在解釋
多色輻射的衍射圖 [勞埃 (Laue) 法] 時，兩不同波長的輻射的發射
強度並不相等，並且很難用簡單的方式來估計這種強度的比率。

4. 特征光譜 在連續光譜上可以選着一個綫光譜，綫光譜的
波長和管子的工作條件無關，它們只隨對陰極的性質而定。綫光
譜譜綫的波長是對陰極原子的特征。

圖 2 給出一系列原子序數逐漸增加的元素的主要綫的波長。
從這圖上清楚地看出兩個主要的事實：光譜很簡單，只含有少數的
綫；而所有元素的光譜都是類似的，它們都包括幾羣的綫，稱為
 K 、 L 、 M 等綫系。每一綫系含有一組的綫，所有元素的光譜中這
種綫系的形式都相象。在一個特定地位的綫的頻率隨原子序數而
變，它遵守莫塞萊所發現的簡單定律：

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma),$$

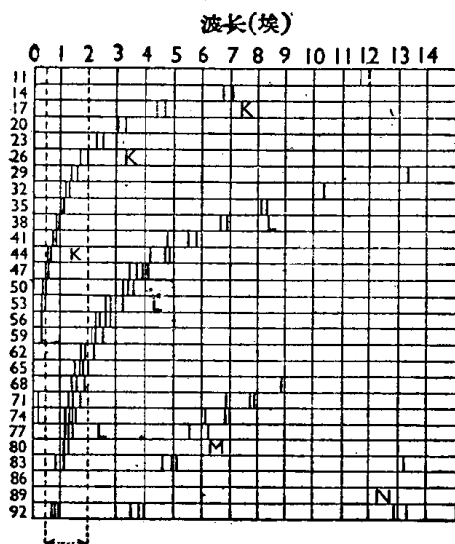
Z 為原子序數 (C 及 σ 為常數, $\sigma \simeq 1$)。

X 射綫晶体學所用的波長範圍內所遇到的特征輻射列在圖 2

中。L 綫系是复杂的,而K 綫系只含有三根較強的綫,一个很接近的双重綫 K_{α_1} 及 K_{α_2} (相距 0.004 埃) 和一根单綫 K_{β} , 这三綫的強度比为 50:100:22。在实用

上,那双重綫常常分不开,这时候只有 K_{α} 及 K_{β} 两綫,后者的強度只有前者的七分之一。当需要用到一个单独的已知的波长时,常用 K_{α} 綫。表 I 給出一些元素的 K 綫的波长,这些元素由于它們的物理性質可以作成优良的对阴极,而它們的綫是在合适的范围内的。

产生特征譜綫的理論如下。阴极射綫的电子流碰撞对阴极的結果,使对阴极上有些原子电离,原子內层的一个电子被打去。这样留下的空位置



X射线晶体学用的辐射范围

图 2 各种元素的光譜(摘自徐格朋
“倫琴射綫光譜学”)

表 I

对 阴 极		波 长		K_{α} 綫的激发閾
物 质	原子序数	$K_{\alpha_2} - K_{\alpha_1}$ (埃)	K_{β} (埃)	V_k 伏特
鉻	24	2.294—2.290	2.085	5,950
鉄	26	1.940—1.936	1.757	7,100
鈷	27	1.793—1.789	1.621	7,700
鎳	28	1.662—1.658	1.500	8,300
銅	29	1.544—1.540	1.392	9,000
鉀	42	0.7135—0.7093	0.6323	20,000
鈣	45	0.6176—0.6132	0.5456	23,400
鈾	46	0.5898—0.5854	0.5205	24,500
銀	47	0.5638—0.5594	0.4970	25,600
鎢 ¹⁾	74	0.2138—0.2090	0.1844	69,500

1) 实用上鎢靶的管子不作为单色辐射源用。

以后被离核更远的轨道上的电子补充；伴随着这种跳跃，发生一个光子，光子上重新出现了电子移近原子核时所失去的能量。如果 W_i 及 W_f 为电子的初始和最终能量，则发出来的线有这样的频率，

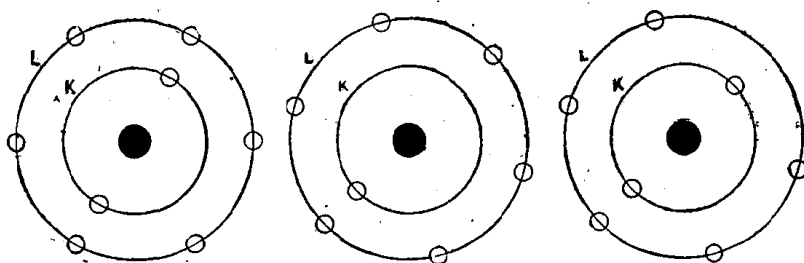


图2A 特征线的产生

即使 $h\nu = W_i - W_f$ 。今原子中的电子都在明确的能级上，所以光子的能量，也就是说它的频率是确定的：于是发出某些数目的特征辐射。例如， K_α 线是当电子从 L 能级跳到 K 能级而发生的，于是

$$h\nu_{K_\alpha} = W_K - W_L. \quad (1.4)$$

参与发生X射线的电子层是原子里面的较深的电子层：电子所能占据的能级为数不多；它们的能量第一级近似地只随核电荷而定，而与外层的电子无关，后者决定原子的化学性质和它们的可见光及紫外光的光谱。由于这些事实，所以X射线的光谱很简单，它随原子序数作有规律的变化，而且不问物质处于何种化学或物理状态，谱线总以原子为其特征。

为要发生K线系中的某一条线，则K层必须被电离；所以，阴极射线流的电子至少必须具有等于原子对K电子的结合能 W_K 的能量。所以，只有当X射线管在大于最小电势 V_K 的电势下工作时才发生K线， V_K 由以下的关系所规定：

$$eV_K = W_K. \quad (1.5)$$

注意：对于特征线，最小激发电势并不由对连续光谱适用的关系式 $V = \frac{12395}{\lambda}$ 所给出。所需的电势比较高，因为光子的能量