

W. A. 伍斯德著

X射线在晶体上 的 漫反射

科学出版社

W. A. WOOSTER
DIFFUSE X-RAY REFLECTIONS FROM CRYSTALS
Oxford, 1962

內 容 簡 介

关于X射綫在晶体中的漫反射的研究是結構研究中一个比較新的課題。本书作者曾在这方面进行过不少开创性的工作。本书比較全面地論述了漫反射研究的理論基础与实验技术,并且詳尽地处理了X射綫漫反射在測定晶体弹性常数与弹性振动譜,在研究結構缺陷与結構无序,以及在分子晶体研究等方面的实际应用問題。

本书可供固体物理及晶体物理的科学工作者及高等院校有关专业的教师及研究生閱讀。

本书翻譯的分工如下:第一章,张乐瀍;第二、三章,楊順华;第四、五章,賈寿泉。譯稿由楊順华校訂,并承吳乾章先生审閱过。

X射綫在晶体上的漫反射

W. A. 伍斯德著

楊順华 賈寿泉 张乐瀍譯

*

科学出版社出版

北京朝阳門大街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

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

*

1964年8月第一版 开本:850×1168 1/32

1964年8月第一次印刷 印张:7

印数:0001—5,000 字数:174,000

統一书号:13031·2005

本社书号:3083·13—2

定价:[科七] 1.20 元

2k582/22 序 言

X 射綫在晶体中的漫反射这一课题曾以困难和数学化著称。在写作本书之时，作者的目标之一是力求遵循卢瑟福爵士的一条訓导，即是每个重要的观念必須能够簡明地加以表述。在这里所着重的是基础的物理观念，虽然如此，作者仍希望数学分析也得到了适当的論述。作者所企图給予帮助的讀者对象是年青的研究生。

在选择本书所拟包括的材料时，作者曾感到困难。除了一个例子以外，书中完全没有涉及电子衍射和中子衍射，虽然这些类型的衍射与本书所論述的衍射类型之間存在着許多重要的联系。我們觉得最好將論題限制在一种形式的衍射上，这种衍射的实验技术所有同样类型的实验室中都是熟練的。在涉及某些理論处理时也曾遇到相似的困难。Born 及其合作者所发展的方法大部分都被略去，这是由于热漫反射現象可以借助于另一种不同的比較簡單的方法加以处理，这种方法是 Faxen 和 Waller 首先提出的。晶体(点陣)动力学問題除了它与 X 射綫漫反射現象相联系的方面之外，在本书中一般未加論述。在一部关于原子热振动的全面論著中，这样的省略是一个严重的問題；不过在这里我們觉得最好还是让讀者去參看这方面的經典著作，而并不企图給出关于这些問題的任何綜述。

本书并未論述所有的漫反射效应。在所省略的材料中值得注意的是与某一相基体中另一相的取向平行的很小晶体脫溶有关的一类效应。这类效应严格地讲不属于热运动或静态原子位移引起的漫散射效应的范畴，所以在这里略去。

我們选择的实际問題的例子，是使之能够闡明一般性原理；同时也充分詳尽地将这些問題解出，以便讀者能依此对实验数据自

行进行分析。为此我們也給出了若干真实实验結果的图表。我們并不企图包括所有已知事例，但希望已选出了具有足够代表性的若干例子。

关于符号的选择問題也是一个困难問題。不同作者所采用的符号系統很少有共同之处。此外，也不存在国际通用的慣例。在本书中，与倒易点陣直接有关的量是用附在符号右上方的星号(*)加以标志。为了避免經常重复相当长的片語，在数年前我們引入了几个特殊的簡化字：“relp”（倒易陣点），“rel-vector”（倒易点陣矢量）及“rekha”¹⁾。一般認為这些詞是有用的，在本书中我們將加以沿用。

（下略）

伍斯德

1961年1月于剑桥

1) 見33頁校者注。

目 录

序言.....	(iii)
第一章 概述.....	(1)
1:1 历史綜論.....	(1)
1:2 漫反射研究的理論基础.....	(4)
1:2.1 一般性关系	(4)
1:2.2 数学分析处理	(10)
1:2.3 与在晶体中进行的波列相应的倒易点陣	(19)
1:2.4 二級及高級漫散射	(23)
1:3 实验方法.....	(24)
1:3.1 照相方法	(27)
1:3.2 电离方法	(40)
第二章 借助 X 射綫漫反射測定晶体的弹性常数.....	(61)
2:1 引論.....	(61)
2:2 晶体中的弹性波.....	(65)
2:2.1 基本关系	(65)
2:2.2 克利斯多夫行列式	(69)
2:2.3 偏振矢量与逆矩陣 $(A^{-1})_{pq}$ 之間的关系.....	(71)
2:3 弹性波对于 X 射綫的散射.....	(73)
2:3.1 热漫散射的各向异性	(73)
2:3.2 K -曲面	(75)
2:3.3 热漫散射的絕對量值	(80)
2:3.4 二級和高級热漫散射	(82)
2:4 应用照相方法測定弹性常数的例子.....	(83)
2:4.1 黄鉄矿 (FeS_2) 晶体弹性比的測定.....	(84)
2:4.2 鉛的弹性常数的測定	(86)
2:5 应用衍射仪方法測定弹性常数的例子.....	(95)
2:5.1 鉛的弹性常数	(95)
2:5.2 金刚石的弹性常数	(97)
2:6 弹性常数的測定中漫反射的选择.....	(100)

2:7	漫反射随温度的变化	(103)
第三章	弹性振动谱	(105)
3:1	关于晶体中弹性谱的普遍性考虑	(105)
3:2	弹性谱的实验测定	(106)
3:2.1	由于二级热漫散射所需引入的改正的计算	(108)
3:2.2	由于三级漫散射所需引入的改正	(113)
3:3	实验结果	(114)
3:3.1	铝的弹性频谱	(114)
3:3.2	α 铁的弹性频谱	(120)
3:3.3	β 黄铜的弹性频谱	(123)
第四章	由结构不完整性所引起的 X 射线漫散射	(125)
4:1	历史介绍	(125)
4:2	层状结构产生的漫散射	(131)
4:2.1	清晰反射与散漫反射	(131)
4:3	金刚石晶体的漫散射	(141)
4:3.1	实验结果	(141)
4:3.2	一个具有偶然孪生的结构模型	(142)
4:3.3	孪生平面的密度	(146)
4:4	AuCu_3 产生的漫反射	(147)
4:5	时效硬化合金的漫散射	(154)
4:5.1	Al-5% Cu	(155)
4:5.2	Al-Ag, Al-Zn 合金	(156)
4:6	部分有序合金的 X 射线漫反射	(159)
4:6.1	长程序	(159)
4:6.2	短程序	(160)
4:6.3	不同原子尺度的影响	(161)
4:6.4	实验量测	(165)
第五章	分子晶体的 X 射线漫反射	(169)
5:1	序引	(169)
5:2	理论部分	(169)
5:2.1	差值富氏变换式	(169)
5:2.2	分子晶体中差值富氏变换式的计算	(172)
5:2.3	热波的散射	(173)

5:3 实验观察.....	(174)
5:3.1 球形分子的漫散射	(174)
5:3.2 链状分子的漫散射	(177)
5:3.3 包含扁平分子的结构漫散射	(179)
5:3.4 测量强度的改正	(181)
5:3.5 葱的实验与理论等值线图比较	(187)
5:3.6 分子的取向	(189)
5:4 结语.....	(190)
附录 I 将晶体调置在一个计数器衍射仪上所用的图: i, ϕ 图	(191)
附录 II 计算 $\bar{\rho}, \bar{\phi}$ 及 K^* 图的方法	(194)
附录 III 关于应力及应变张量足标的惯例	(198)
参考文献.....	(199)
符号表.....	(207)
内容索引.....	(212)

第一章

概述

1:1 历史綜論

自从开始研究X射綫与物質相互作用之时，固体材料对X射綫的一般漫散射就已經为人們所知。实验晶体学家們通常把这种漫散射看作是人們所不需要的产生背景的效应；它使他們的X射綫照片变黑，或使他們的衍射仪受到与此相当的影响。近二十年来曾經証明：这种漫散射中的一部分可以給我們提供有关晶体物理性質方面很多有用的資料。在单晶体X射綫照片上产生斑点的所謂劳厄或布拉格反射类型的X射綫散射或反射，是由射綫与排列在有規則的周期性点陣上的原子发生交互作用所引起的。而我們在这里将要涉及的是以某种方式偏离了規則周期性特征的点陣；或者考虑一些具有一定内部結構的較小原子集团，这种集团一般是或多或少有規則地分布于点陣之上。因此，在这里我們不准备考虑例如气体、液体和真正非晶态固体所产生的散射；我們所包括的范围是介于这些材料和在絕對零度下完美晶体二者之間的若干固体物質。

Debye (1913 a, b, c, 1914) 发展了一个关于原子热振动导致X射綫反射強度減弱的理論。虽然这工作的主要目的是关于正常X射綫反射，然而实际上它与X射綫的漫反射部分有着緊密的联系。Faxen (1923) 和 Waller (1923, 1925, 1928) 考虑了晶体弹性各向异性的特征，将上述工作向前推进了一步。曾經指出，在絕對零度以上的所有溫度下，原子的热振动可以看作是具有各种頻率和传播方向的极多弹性波的迭加，以此为基础就可以推导出X

射綫正常反射強度的減弱。這項工作曾經結合着某些簡單結構單晶体的反射強度隨溫度變化的實驗研究 (Brindley and Ridley, 1938) 而得到一些發展。但這工作的另一方面, 即有關 X 射綫漫散射本身的問題, 在 Laval (1939) 發表他有關這方面的第一篇論文之前是沒有研究過的。Zachariasen (1940) 沒有依據 Laval 的工作, 獨立地發展了基本上同樣的理論, 並且以關於岩鹽的測量對之進行了驗證 (Siegel and Zachariasen, 1940)。Hall (1942) 用氯化鉀和溴化鉀進行了類似的檢驗。從那時起, 曾展開了有關金剛石漫散射的爭論, 並延續了數年之久。Raman 和他的合作者 (Raman and Nath 1940 a, b; Raman and Nilakantan 1940 a, b, c; Raman 1941 a, b; Raman and Nilakantan 1941 a, b; Pisharoty 1941; Pisharoty and Subrahmanian 1941; Raman 1948, 1955, 1958 a, b, c) 發展了一個理論, 它與 Laval 和 Zachariasen 的論文有某些共同的特征。不過印度人的工作在某一方面與其他工作者的觀點有很大分歧。Faxen、Waller 和繼後的 Laval、Zachariasen、Born、Sarginson (1941) 等人都認為漫散射效應是由于不斷地通過晶体的彈性波所產生的, 然而, Raman 則假定 X 射綫本身發生了發生漫散射的波。這樣產生的波被認為與該晶体 (即這些波在其中產生的晶体) 的紅外波譜有直接聯繫。繼後的工作表明, 漫散射現象一般地可以區分為兩類, 第一類效應是引用熱激發的彈性波來解釋, 象原來由 Faxen 及 Waller 所設想的那樣, 第二類效應則由晶体中的靜態原子排列的特殊狀態來解釋。因為金剛石中同時出現這兩類漫散射 (Lonsdale 1942 a), 因而給爭論的解決增加了困難。Born (1942 a, b) 和 Lonsdale (1942 c, 1945) 曾對這個特殊的問題進行了評論, 他們 (Lonsdale 1943, Born 1943) 並分別對這個課題的實驗及理論方面作了全面的報導。Begbie 和 Born (1947) 及 Begbie (1947) 進一步發展了熱漫散射的理論。Olmer (1948) 對於鋁, Curien (1952 a, b, c, d) 對於 α 鐵, Cole 和 Warren (1952) 對於 β 黃銅, Joynson (1954) 對於鋅分別進行

了有关弹性波譜的研究。Jacobsen (1955) 测定了銅的弹性波譜而 Walker (1956) 再度测定了鋁的弹性波譜。自 Laval 和 Olmer 的原始工作开始, 有許多学者借助于热漫散射的研究进行了弹性常数的测定, 这些工作将在第二章內較充分地加以叙述。

关于結構引起的漫散射已經进行了不少研究, 它們是与热漫散射工作平行地开展的。这些工作开始于 1928 年, 即是几乎与热漫散射研究同时开始, 并沿着好几条路綫发展。这些問題将在第四章中討論。但在这里可以提及一些主要的論題, 它們是: (a) 层狀結構, 例如云母族的那些結構, (b) 密堆結構金属, 包括鈷在內, (c) 金剛石, (d) 时效硬化合金, (e) 无机物晶体和金属晶体中的各种有序无序問題。曾进行了不少工作从理論和实验两方面研究固溶体的問題。Flinn 和 Averbach (1951) 研究了金銀固溶体。Taylor (1951 a, b) 对二元合金的无序問題作了理論处理, 其他許多学者对不同类型的点陣缺陷所产生的漫散射效应也作了研究, 如: van Raijen (1944); Ekstein (1945); Guinier (1945 a, b); Lonsdale (1945); Burgers 和 Hiok (1946); Deas (1952); 垣木 (Kakinoki) 和小村 (Komura) (1952); Matsubra (1952); Paterson (1952); Walker (1952); Wilson (1952) 及 Krivoglaz (1957, 1958)。

最后, 漫反射研究曾被应用于分子晶体。这些問題在第五章中討論, 在这里我們只須注意到利用这个方法可以对分子的形状和取向給出若干綫索, 同时它也可以作为测定晶体結構的一个有用的輔助方法。

这样, X 射綫漫散射的研究在开始时是作为一个方法, 来解释正常的布拉格-劳厄反射对于温度的依賴关系。这个研究导出关于晶体弹性性質与組成原子間力常数的关联的理論。X 射綫漫散射的現象曾被划分为两类: 一类涉及原子振动, 而另一类則涉及原子的靜态位移。第二类的研究使人們对下述两个方面得到較为深入的了解: (a) 有真实的或孕育的脫溶沉淀发生的时效硬化合金; (b) 与固溶体和位錯相关联的缺陷。在这个迅速发展的末期,

更发展到应用这种方法研究有机晶体中分子的形状和取向。

1:2 漫反射研究的理論基础

1:2.1 一般性关系

由于晶体点陣的規則性受到各种干扰而产生的X射线衍射花样的变化可以用光学方法加以演示。所用的仪器通称为光学衍射仪，这种仪器与晶体结构的测定有关而为人们所熟知。如图 1.1 所示，这套仪器由下列部件組成：灯 A，針孔 B，一个或两个长焦距透鏡 C，屏或照相机 D。針孔和屏与透鏡（或二透鏡）等距，而且它們必須适当安置，使針孔清晰地聚焦于屏上。如果取一个带

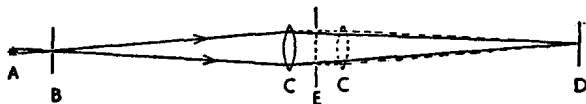


图 1.1 代表光学衍射仪的組成部分的图。

A——光源； B——針孔； C——长焦距透鏡； D——屏或照相底片； E——由有孔的不透明屏做成的光幕。

有任意分布的小孔的光幕 E¹⁾，把它放在两个透鏡的一方或两透鏡之間，这样就会在屏上得出对应于这个光幕的衍射花样。如果由透鏡到屏的距离为 2 米左右，則間隔为 1 毫米的正方点陣小孔組成的光幕所产生的衍射图譜也将成为間隔 1 毫米的正方排列。要得到最清晰的衍射花样，就必须采用单色光。

为了演示点陣受各种形式的干扰所得的效应，要作出若干个光幕；作法是先将它相应的点的花样繪在紙上，然后拍摄下来。这些花样表示于图 1.2a—1.7a 之中。可以看出，各个图都应用了同样形状的（似萘的）分子，并且具有同样的取向。图 1.2b—1.7b 是

- 1) “光幕”，原文作 “mask”，是一个不透明的屏，上面带有依一定图案形式分布的許多小孔，让光通过它发生衍射，作为 X 射线由晶体点陣发生衍射的光学模拟。按汉文“幕”字作“复盖之物”解，与 “mask” 字义可以相通，故譯如上，——校者注。

由这些光幕所产生的衍射花样。可以看到, 图 1.2b—1.7b 中的每个衍射图谱是排列为一个与花样 1.2a—1.7a 成倒易关系的点陣。这样来排列花样是为了表明点陣受到不同形式干扰时对于衍射所产生的效应。

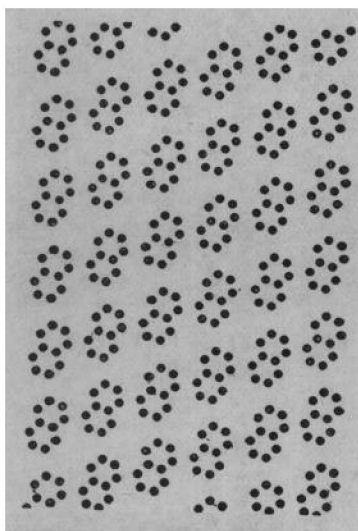


图 1.2a 安排在一个单斜点陣上的似苯分子光幕。

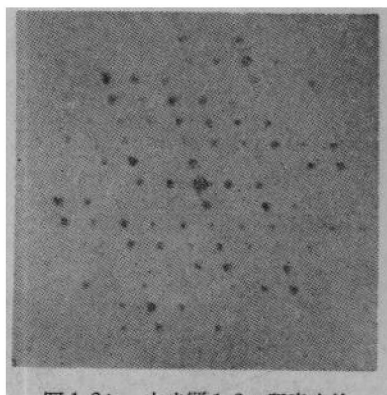


图 1.2b 由光幕 1.2a 所产生的衍射花样。

图 1.2a 是相应于一个完整晶体的光幕的花样的九分之一。而图 1.2b 则表示相应的衍射斑点行列。在图 1.3a 的花样中, 所有分子的軸向相互平行, 但它們的中心位置是彼此无規地安置着的。这样所得到的衍射花样表于图 1.3b 中, 它近似地相当于具有一个单分子的光幕所产生的效应。我們將看到 (图 5.1a, b), 这衍射花样是分子本身花样的 (富氏) 变换 (Lipson & Taylor, 1958)。图 1.4a 表示一个規則点陣, 受到平行于晶面 $(10\bar{2})$ 通过它的弹性縱波的干扰。可以看到, 图 1.4b 中大多数对应的衍射斑点均具有伴随的卫星斑。如图 1.4a 所标明, aa 綫是一条平行于弹性波波陣面的直綫, 沿这綫的斑点就沒有卫星斑。这相应于下述事实: 即縱

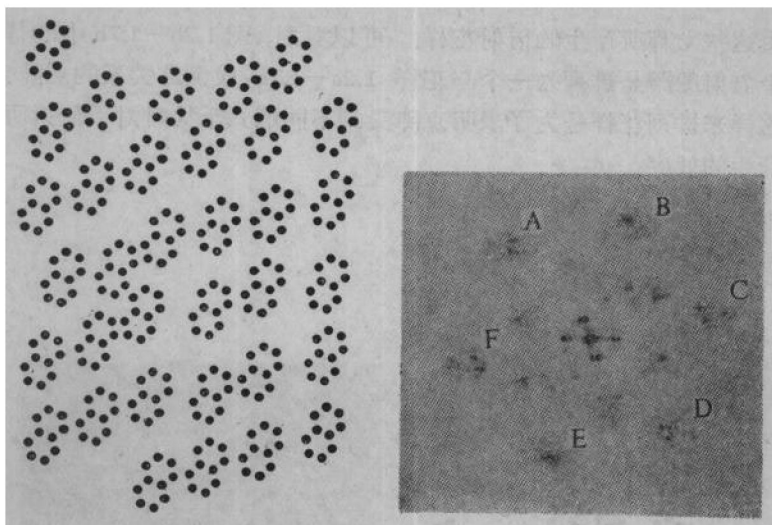


图 1.3 a 光幕上有平行的似苯分子, 其中心位置是无规则地分布的。

图 1.3 b 由光幕 1.3 a 所产生的衍射花样。

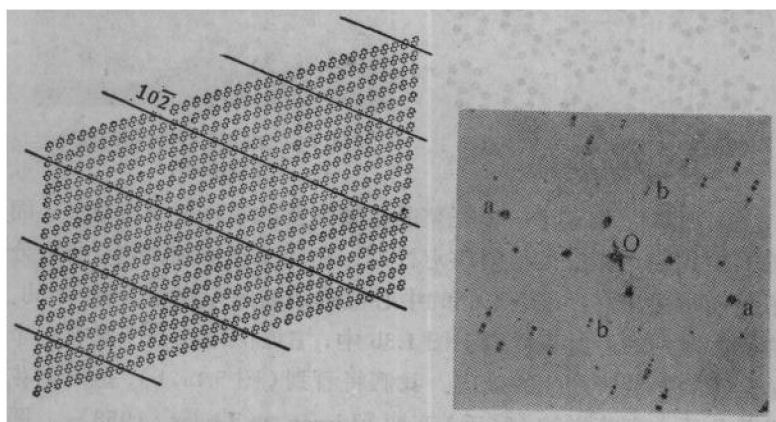


图 1.4 a 似苯分子光幕, 这些分子发生周期性位移使同相的分子列均平行于 $(10\bar{2})$ 。

图 1.4 b 由光幕 1.4 a 所产生的衍射花样, 图中示出主斑点两侧的卫星斑。

波并不扰动与波前法线垂直的方向上的点阵。分别具有指数 $10\bar{2}$ 及 $\bar{1}02$ 的诸点 b, b , 在其主要衍射斑点的每一侧只有一个卫星斑。

在沿通过 b 而平行于 aa 綫上的那些斑点(衍射极大)上情况也是这样。連接 b 点两侧的两个卫星斑的綫垂直于图 1.4a 中的波陣面 $10\bar{2}$, 而且卫星斑与所属的衍射极大之間的距离是 ob 距离的 $1/12$.

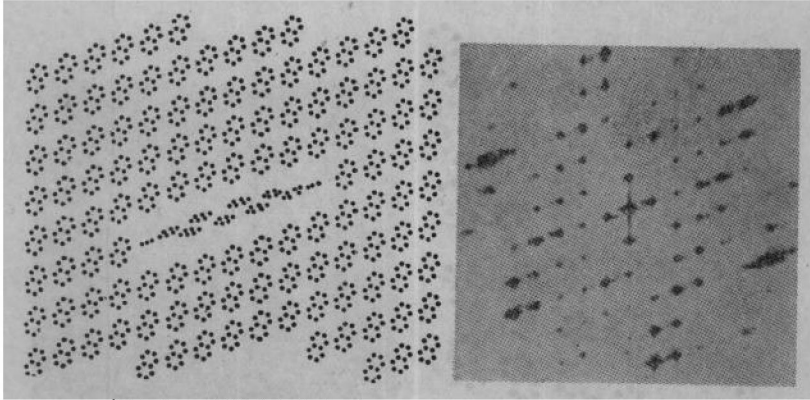


图 1.5a 光幕代表含有一个平行于 001 面的夹杂物的点陣。

图 1.5b 由光幕 1.5a 产生的衍射图, 示明平行于 C^* 而通过主斑点的条紋。(作者感謝 C. A. Taylor 博士制备这照片)。

由图 1.4a 可以看出, 在每对波陣面之間共有十二个平行的对应的分子层平面。卫星斑与其所属衍射极大之間的距离反比于扰动其点陣的波动的波长, 这乃是一个普遍的規律。处在平行于 aa 綫而与 o 点的距离大于 b 的綫上, 在原有极大的两侧有两个或两个以上的卫星斑。这在 X 射綫衍射中都有它的对应部分。通过这些卫星斑的綫也同样垂直于 aa , 而其間的距离也都到处与 b 点的一样。

图 1.5a 表示这样一个光幕, 表明了平行于某一晶面的(夹杂物)小片对点陣的干扰效应。所得的衍射图中(图 1.5b)每点均凸出一个釘状斑, 大致垂直于小片的长軸方向。应该注意的是, 图 1.5b 的每一点都受到相似的影响。在第四章中将遇到这种小片以及相应的 X 射綫花样的例子。在图 1.6a 中(这图只是原来图案的 $1/9$), 全部分子的中心都排列在規則的点陣上, 它們的軸綫相互平行, 但假定这些分子是沿着它們的长軸在进行振动。每个分子的

长度是任意选择的。换句话说，图 1.6a 的花样表示这些分子是沿其长轴在作热振动的，假定每个分子都与它邻近分子互不相关。图 1.6b 表示这样造成的衍射花样。可以看出，虽然花样上的斑点

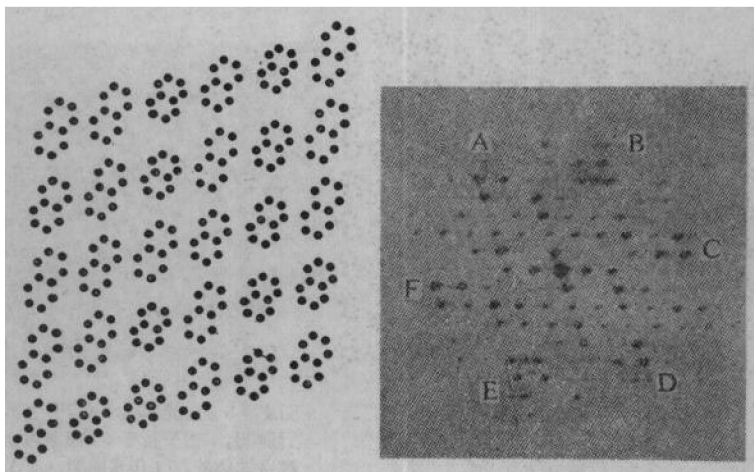


图 1.6a 似萘分子光幕，分子中心均排列在未扰动的点阵上，但分子的长度都是无规则地变动的。

图 1.6b 由光幕 1.6a 所产生的衍射花样，图中表明了相应于图 1.3b 的特征的发展。

一般都是清晰的，但还是存在着这样的一些区域，如标有 *A, B, C, D, E, F* 的区域，它们是与图 1.3b 中同样地标出的那些区域相对应的。换言之，单个分子的变换图形是迭加在点阵的规则衍射花样之上。图 1.7a 示出一个光幕的一部分，此处分子的中心排列在一个规则的点阵上，分子的形状全都一样，但其轴线方向是不规则的。与图 1.2a 中的正常方向比较，两边无规振动偏离最大的达 20° 。这样形成的衍射图如图 1.7b 所示。迭加在正常衍射花样(图 1.2b)上的是一个漫反射，后者就是将图 1.3b 绕中心旋转所应该得出的粗略的图。

衍射花样(图 1.2b—1.7b)演示了漫反射研究中处理的大部分问题。这里严重的省略是略去了有序无序问题，但这些问题将在第四章中讨论。

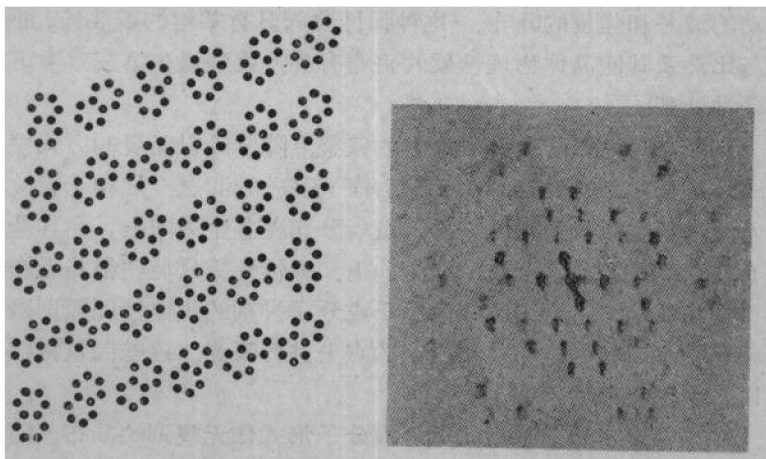


图 1.7 a 代表分子(列)的一个光幕,这些分子的中心排成一理想的点阵,但其长轴则相对于一平均方向无规则地分布着。

图 1.7 b 由光幕 1.7 a 所得到的衍射花样。

在图 1.4a 中,只有一个波动扰动着点阵,但如果假定有若干个波动,具有共同的波前法线和不同的波长,则伴随每个衍射点必然出现若干卫星斑,沿通过这衍射点的同一直线排列,它们离这点的距离均反比于产生它们的波动的相应波长。由于常温下原子进行着热骚动,有巨大数量的弹性波往返运行通过晶体,而每个这种波就产生了自己的卫星斑围绕每个衍射点。在真实晶体中这种卫星斑的数目非常之大,以致合并为一片连续的云雾围绕每个衍射点,如图 1.2b 所示,因此我们得到与这弹性波相联系的一个漫反射区域。经过任何介质的弹性波与这介质的弹性性质之间的关系早已解决,它服从于所涉及的介质的弹性律。晶体的弹性通常是各向异性的,对于围绕任何一个主要反射点的漫散射进行观察,可以得出几个或全部弹性常数。这将在第二章中更充分地论述。

当全部弹性性质经过彻底研究之后,就有可能来测定晶体的弹性波谱,也就是说,测定在不同温度下晶体中不断往复运行的波

动的波长和強度的分布。这种弹性波譜具有基本的重要性，而且与比热及其他晶体物理性质的研究有关。这些将在第三章中更充分地处理。

当点陣的原子或分子由它的完整点陣位置以无規的方式发生永久位移时，我們就面临一个‘有序-无序’的問題。这种无規位移对漫散射強度的效果是使得漫散射分布在各个方向上，尤其是分布在远离主布拉格反射的諸方向上。弹性性质只能在很靠近布拉格反射的地方进行研究，而原子或分子排列的規律性問題則最适合于在远离任一主布拉格反射的点上进行研究。这些問題将在第四章中更充分地論述。

当杂质不是以孤立的原子或分子形式作无規則的分布，而是聚集成片状或杆状的形式时，相应的情况可以用图 1.5a 表示。所得出的点陣畸变当然是靜态的，但在很多情况下总是可以分解为一系列等效的平面波，这些波均平行于小片的平面或杆的长度方向。由这种平面波所产生的衍射花样具有釘状斑，它对应于沿波陣面垂直方向分布的一列卫星斑。对于这些卫星斑強度分布的分析，可以給出有关沉淀小片性质的資料。对时效硬化合金及有些在生长过程中两相分离的矿物晶体來說，都会出現这样的問題。在第四章中将对这些問題給以比較充分的考虑。

晶体的热骚动会使分子发生平移（由于弹性波通过点陣），也会使分子振动——这种振动会改变分子的长度或轉动分子軸綫，使之偏离正常位置。图 1.6a 所表示的就是与振动相关的运动形式，而图 1.7a 所表示的則是与振蕩相关的运动形式。可以在漫反射中察觉到这种振动或振蕩的效果。取向或分子富氏变换的另一些几何特征可由实验观察中得到，由此可以推导出分子本身的形状与取向。

1:2.2 数学分析处理

图 1.4b 的光学衍射图表明：当波长比点陣的晶胞大小长得