

►► 高等学校教材

X射线

X SHEXIAN YANSHE FANGFA YU YINGYONG

衍射方法与应用

廖立兵 李国武 编著



地质出版社

X 射线衍射方法与应用

廖立兵 李国武 编著

地质出版社

· 北 京 ·

内 容 简 介

X 射线分析是一种重要的现代测试技术,已成为岩石学、矿物学、无机材料学等研究领域的一种不可缺少的重要分析手段。本书主要内容有:晶体结构几何学,介绍了几何结晶学的基本知识;X 射线物理学,介绍了 X 射线的产生、基本性质及防护方法;X 射线在晶体中的衍射,介绍了 X 射线衍射的概念及有关理论;粉晶 X 射线衍射分析,介绍了粉晶 X 射线衍射法的原理、仪器组成、实验方法及粉晶 X 射线衍射法的主要用途;粉晶 X 射线的基本应用,介绍了粉晶 X 射线衍射方法在物相的定性和定量分析、衍射图指标化、晶胞参数测定、晶体结构测定、晶粒度测定等方面的应用;粉晶 X 射线分析在岩石学矿物学中的应用,重点介绍粉晶 X 射线衍射方法在造岩矿物和粘土矿物研究中的应用;单晶 X 射线衍射方法及应用,介绍单晶 X 射线衍射方法的原理、CCD 衍射新技术以及用单晶 X 射线衍射测定晶胞参数、空间群和晶体结构的方法。本书以粉晶 X 射线衍射方法为重点,突出了其在矿物岩石学中的应用特色。

本书可作为高等院校 X 射线晶体学和材料科学高年级本科生、研究生的教材,也可作为从事 X 射线衍射分析和研究人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

X 射线衍射方法与应用/廖立兵,李国武编著. —北京:
地质出版社, 2008. 3
ISBN 978-7-116-05576-6

I. X... II. ①廖...②李... III. X 射线衍射 - 高等学
校 - 教材 IV. 0434. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 206667 号

策划编辑:王章俊
责任编辑:李凯明
责任校对:韦海军
出版发行:地质出版社
社址邮编:北京海淀区学院路 31 号, 100083
电 话:(010) 82324508 (邮购部); (010) 82324576 (编辑室)
网 址:<http://www.gph.com.cn>
电子邮箱:zbs@gph.com.cn
传 真:(010) 82310759
印 刷:北京地大彩印厂
开 本:787 mm × 1092 mm $\frac{1}{16}$
印 张:12.75
字 数:300 千字
印 数:1—1500 册
版 次:2008 年 3 月北京第 1 版·第 1 次印刷
定 价:24.80 元
书 号:ISBN 978-7-116-05576-6

(如对本书有建议或意见,敬请致电本社;如本书有印装问题,本社负责调换)

前 言

X 射线分析是现代测试技术中的一种重要方法,已成为岩石学、矿物学、无机材料学等研究领域不可缺少的手段。中国地质大学(北京)矿物晶体结构研究室从 1959 年起为岩石矿物学专业开设了“X 射线分析”课程,并于 1963 年编写了第一本《X 射线分析》教程。该书成为后来各地质院校岩石矿物学专业的教材并为地质系统的一些 X 射线分析实验室广泛应用。

1982 年,由著名矿物晶体学家彭志忠教授主编,在原《X 射线分析》的基础上进行补充修改,出版了《X 射线分析简明教程》。该书一直被作为教材在中国地质大学(北京)岩石矿物学专业的研究生和本科生中使用。为适应 X 射线衍射技术的发展和教学需要,1993 年,廖立兵、陈荣秀、张建洪在《X 射线分析简明教程》基础上编写了《矿物 X 射线分析》(内部教材),作为中国地质大学(北京)材料学、宝石学等专业本科生和研究生的教材。近年来,X 射线技术和理论都有了很大的发展,加上一些新的学科专业的教学需要,《矿物 X 射线分析》在内容和形式上都已不能满足需要,因此我们重新编写了本教材。

本书是以《X 射线分析简明教程》、《矿物 X 射线分析》为基础,参考国内外其他同类教材和著作进行编写的。全书由李国武副教授执笔编写,廖立兵教授修改、补充、统稿和核校。书稿完成后,北京大学郑轍与中国地质大学(北京)白志民教授对全书进行了认真审阅,并提出宝贵的修改意见,在此,表示衷心的感谢。

本教材在内容和形式上均进行了较大调整。全书共分八章:第一章 X 射线衍射技术发展概况;第二章 晶体结构几何学;第三章 X 射线物理学;第四章 X 射线在晶体中的衍射;第五章 粉晶 X 射线衍射分析;第六章 粉晶 X 射线衍射的基本应用;第七章 粉晶 X 射线分析在岩石学矿物学中的应用;第八章 单晶 X 射线衍射方法及应用。此外,在附录中提供了重要晶体学数据库的相关信息。与原书相比,还增加了对 CCD 衍射新技术和衍射数据网络资源和相关软件的介绍,目的是为了及时反映 X 射线衍射技术发展和展示学术研究的最新成果,扩大教材的适用范围,满足人才培养的需要。但由于时间仓促,加之编者水平有限,书中定会存在不足之处。恳请读者提出宝贵意见,帮助完善本教材。

编 者

2007 年 8 月于北京

目 次

前 言

第1章 X射线衍射技术发展概况	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 X射线衍射仪的发展	(3)
第2章 晶体结构几何学	(5)
2.1 空间格子	(5)
2.2 空间格子中结点、行列、面网的符号	(8)
2.2.1 结点符号	(8)
2.2.2 行列符号	(9)
2.2.3 面网符号	(9)
2.3 面网间距、行列中结点间距和晶胞体积的计算	(12)
2.3.1 面网间距的计算	(12)
2.3.2 行列中结点间距的计算	(13)
2.3.3 晶胞体积的计算	(13)
2.4 晶体结构的对称	(14)
2.4.1 点群	(14)
2.4.2 晶体内部结构的对称要素	(16)
2.4.3 空间群	(18)
2.4.4 等效点系	(21)
实习一 晶体结构几何模型	(23)
第3章 X射线物理学	(24)
3.1 X射线的本质	(24)
3.2 X射线的产生	(25)
3.3 连续X射线光谱和特征X射线光谱	(25)
3.3.1 连续X射线光谱	(25)
3.3.2 特征X射线光谱	(26)
3.4 X射线与物质的相互作用	(28)
3.5 晶体线型衰减系数的计算	(33)
3.6 X射线的探测与防护	(34)
3.6.1 X射线的探测	(34)
3.6.2 X射线的安全防护	(35)
第4章 X射线在晶体中的衍射	(37)

4.1	衍射的概念	(37)
4.2	劳埃方程	(37)
4.3	布拉格方程	(40)
4.4	倒易格子和晶体的衍射方向	(42)
4.4.1	倒易格子的定义及特性	(42)
4.4.2	反射球和晶体的衍射方向	(43)
4.5	粉晶衍射线的强度	(44)
第5章	粉晶 X 射线衍射分析	(47)
5.1	粉晶衍射线的形成原理	(47)
5.2	平面探测器粉晶衍射仪	(48)
5.3	粉晶衍射仪	(50)
5.3.1	衍射仪的基本仪器组成	(50)
5.3.2	衍射仪的工作原理	(53)
5.3.3	控制及数据处理	(54)
5.4	样品制备	(55)
5.5	测试条件	(55)
5.5.1	波长的选择	(55)
5.5.2	样品厚度的选择	(55)
5.5.3	管流管压的选择	(56)
5.5.4	狭缝	(56)
5.5.5	计数条件的选择	(56)
5.6	典型粉晶衍射图	(57)
5.7	衍射数据的获取	(59)
5.7.1	面网间距的获得	(59)
5.7.2	衍射峰强度的测量	(61)
5.8	粉晶 X 射线衍射法的用途	(61)
	实习二 粉晶 X 射线衍射样品制备及仪器操作	(62)
第6章	粉晶 X 射线衍射的基本应用	(63)
6.1	粉晶 X 射线衍射定性物相分析	(63)
6.1.1	粉晶 X 射线定性物相分析的基本原理和标准粉晶衍射数据卡	(63)
6.1.2	粉晶 X 射线衍射定性物相分析的一般方法	(65)
6.1.3	计算机在粉晶 X 射线定性物相分析中的应用	(69)
6.1.4	粉晶 X 射线衍射定性物相分析的困难和应注意的问题	(71)
6.2	粉晶 X 射线衍射定量相分析	(71)
6.2.1	基本原理	(71)
6.2.2	常用的几种粉晶 X 射线衍射定量相分析方法	(72)
6.2.3	粉晶 X 射线衍射定量相分析应注意的问题	(80)
6.2.4	粉晶 X 射线衍射定量相分析实例——外标法对烧结莫来石进行定	

量相分析	(81)
6.3 粉晶 X 射线衍射图的指标化	(82)
6.3.1 粉晶 X 射线衍射图指标化的意义	(82)
6.3.2 粉晶 X 射线衍射图指标化的方法	(83)
6.4 晶胞参数的精确测定	(93)
6.4.1 精确测定晶胞参数的意义	(93)
6.4.2 精确测定晶胞参数的基本原理	(93)
6.4.3 消除误差、精确测定晶胞参数的方法	(95)
6.4.4 晶胞参数精确测定的实验误差及校正	(101)
6.4.5 晶胞参数精修实例——用 Chekcell 精修已知晶胞的晶胞参数	(103)
6.5 Rietveld 晶体结构测定与精修	(104)
6.5.1 Rietveld 方法的实验数据	(106)
6.5.2 粉晶 X 射线衍射线峰形函数	(107)
6.5.3 Rietveld 结构精修方法及精修结果评价	(108)
6.5.4 Reitveld 结构精修实例——全谱拟合方法精修新矿物罗布莎矿的 晶体结构	(109)
6.6 粉晶 X 射线衍射线形分析的应用	(112)
6.6.1 小晶粒衍射峰的宽化效应	(112)
6.6.2 衍射峰形宽化的分离	(112)
6.6.3 晶粒度的测定——谢乐 (Scherrer) 公式	(113)
6.6.4 晶粒度与晶格畸变的测量方法	(113)
实习三 定性物相分析	(116)
实习四 粉晶衍射指标化及晶胞参数精修	(117)
第 7 章 粉晶 X 射线分析在岩石学矿物学中的应用	(119)
7.1 造岩矿物粉晶 X 射线分析	(119)
7.1.1 橄榄石	(119)
7.1.2 辉石族矿物	(121)
7.1.3 闪石族矿物	(124)
7.1.4 石榴子石族矿物	(126)
7.1.5 长石族矿物	(128)
7.1.6 碳酸盐矿物	(134)
7.2 粘土矿物的粉晶 X 射线分析	(137)
7.2.1 粘土矿物概述	(137)
7.2.2 粘土矿物的分选、处理和制样	(138)
7.2.3 主要粘土矿物的 X 射线衍射特征	(139)
7.3 粘土矿物 X 射线定量分析	(154)
7.3.1 基本原理及方法	(154)
7.3.2 几种主要粘土矿物的 X 射线定量分析方法	(155)

实习五 造岩矿物及粘土矿物的 X 射线分析	(158)
第 8 章 单晶 X 射线衍射方法及应用	(160)
8.1 单晶 X 射线衍射方法简介	(160)
8.2 四圆单晶 X 射线衍射仪的结构及原理	(161)
8.2.1 四圆单晶衍射仪的结构	(161)
8.2.2 四圆测角仪及其坐标系	(162)
8.3 四圆单晶衍射仪的工作原理	(162)
8.4 四圆单晶衍射仪测定衍射强度的操作步骤	(163)
8.5 CCD 单晶衍射系统	(165)
8.5.1 CCD 单晶衍射仪的结构及工作原理	(165)
8.5.2 CCD 衍射仪的衍射几何	(166)
8.6 晶胞参数的测定	(169)
8.6.1 晶胞选择的要求及点阵形式	(169)
8.6.2 约化胞 (Reduced basis)	(170)
8.6.3 单位矢量 (晶胞) 的转换	(172)
8.7 晶体的衍射强度	(173)
8.7.1 结构因子与晶体的衍射强度	(174)
8.7.2 影响晶体衍射强度的其他因素	(176)
8.8 系统消光与空间群的测定	(177)
8.8.1 系统消光及其限制条件	(177)
8.8.2 空间群的确定	(179)
8.8.3 晶胞中“分子数”(Z) 的计算	(180)
8.8.4 单位晶胞中原子个数的计算	(181)
8.9 晶体结构测定及描述	(181)
8.9.1 晶体结构测定方法	(182)
8.9.2 晶体结构测定的基本参数和晶体结构描述	(183)
8.9.3 单晶结构测定实例——新矿物丁道衡矿的晶体结构测定	(184)
实习六 单晶 X 射线衍射及结构测定	(192)
附 录	(193)
1. 常用 X 射线晶体学资料及数据库资源	(193)
2. 国际上已建立的晶体学数据库	(193)
3. 其他实用网络资源	(195)
主要参考文献	(196)

第1章 X射线衍射技术发展概况

1.1 概述

X射线是1895年由德国学者伦琴(W. C. Rontgen)在研究阴极射线时发现的,因此又称伦琴射线。随后十几年人们通过大量实验逐步探明了它的很多性质,但关于它是电磁波还是粒子流,物理学家们一直存在争议。1911年,劳埃(Max von Laue)对光波通过光栅的衍射理论进行了详细研究,厄瓦尔(Ewald)则在他的博士论文中详细研究了可见光通过晶体的衍射行为;1908年,佩兰(J. B. Perrin)解决了准确测定阿伏加德罗常数的问题。根据已知的相对原子质量、相对分子质量、阿伏加德罗常数和晶体的密度等,即可估算晶体中一个原子或分子所占空间的体积及粒子间的距离。因此,当劳埃发现X射线的波长和晶体中原子间距数量级相同之后,便产生了一个非常重要的思想:如果X射线确实是一种电磁波,如果晶体确实如几何晶体学所揭示的具有空间点阵结构,那么,正如可见光通过光栅时要发生衍射一样,X射线通过晶体时也将发生衍射,晶体就可以作为X射线的天然的立体衍射光栅。于是,弗里德里希(W. Friedrich)和克尼平(P. Knipping)于1912年4月21日以五水硫酸铜晶体为光栅进行了劳埃推测的衍射实验。经过多次失败后,终于得到了第一张X射线衍射图,初步证实了劳埃的预言,于1912年5月4日宣布他们实验成功。

随后对硫化锌、自然铜、氯化钠、黄铁矿、萤石和氧化亚铜等立方晶体进行的实验,都得到了衍射图。于是,晶体的X射线衍射效应被发现和证实。这一重大发现解决了三大问题,开辟了两个重要研究领域。

第一,它证实了X射线是一种波长很短的电磁波,可以利用晶体来研究X射线的性质,从而建立了X射线光谱学,有力地推动了原子结构理论的发展,1913年莫斯莱(Moseley)定律的建立就是一例;

第二,它雄辩地证实了几何晶体学提出的空间点阵假说,即晶体内部的原子、离子、分子等确实是作规则的周期性排列,使这一假说发展为科学理论;

第三,它使人们可利用X射线晶体衍射效应来研究晶体的结构,根据衍射方向可确定晶胞的形状和大小,根据衍射强度可确定晶体的结构(原子、离子、分子的位置),这就导致了一种在原子-分子水平上研究化学物质结构的重要实验方法——X射线衍射分析(即X射线晶体学)的诞生。

这门新学科后来对化学的各分支以及材料学、生物学等都产生了深远的影响。由于这一发现,劳埃于1914年获诺贝尔物理学奖。

在上述劳埃发现的基础上,英国人布拉格父子(W. H. Bragg和W. L. Bragg)以及莫斯莱和达尔文(C. G. Darwin)为X射线衍射分析理论和方法的建立做了大量工作,其

中 W. L. 布拉格的贡献尤为重大，布拉格父子因此共同获得 1915 年诺贝尔物理学奖。近百年来，在 X 射线光谱学和 X 射线晶体结构分析两方面做出卓越贡献，而获得诺贝尔物理、化学奖或生理医学奖的学者已达 13 人（表 1.1）。

表 1.1 与 X 射线及晶体衍射有关的部分诺贝尔奖获得者

年份	学科	获奖者	获奖理由
1901	物理	伦琴 (W. C. Rontgen)	发现 X 射线
1914	物理	劳埃 (Max von Laue)	发现晶体的 X 射线衍射现象
1915	物理	亨利·布拉格 (W. H. Bragg) 劳伦斯·布拉格 (W. L. Bragg)	进行晶体结构 X 射线分析的开创性工作
1917	物理	巴克拉 (C. G. Barkla)	发现元素的特征 X 射线
1924	物理	卡尔·西格班 (K. M. G. Siegbahn)	建立 X 射线光谱学
1937	物理	戴维森 (C. J. Davisson) 汤姆孙 (G. P. Thomson)	发现电子衍射现象
1954	化学	鲍林 (L. C. Pauling)	揭示化学键的本质
1962	化学	肯德鲁 (J. C. Kendrew) 帕鲁兹 (M. F. Perutz)	测定蛋白质的结构
1962	生理医学	克里克 (Crick)、沃森 (Watson)、 威尔金斯 (Wilkins)	提出 DNA 结构模型
1964	化学	多罗西·克劳福特·霍奇金 (D. C. Hodgkin)	测定青霉素、B ₁₂ 生物晶体结构
1985	化学	赫尔伯特·豪普特曼 (H. Hauptman) 卡尔 (J. Karle)	建立结构解析的直接法
1986	物理	鲁斯卡 (E. Ruska) 宾尼 (G. Binnig) 罗雷尔 (H. Rohrer)	发明电子显微镜和扫描隧道显微镜
1994	物理	布罗克豪斯 (B. N. Brockhouse) 沙尔 (C. G. Shull)	建立中子谱学和中子衍射方法

以上表明，X 射线衍射技术是 20 世纪发展并逐步完善的新技术，具有广阔的发展空间。

晶体产生衍射现象是由于晶体具有周期结构，使入射到晶体上的电磁辐射的方向和强度发生了改变。衍射的方向和强度取决于晶体的对称、空间点阵的类型、晶胞参数和晶胞中所有原子的分布。因此，利用衍射效应可以区别结晶质与非晶质；可以对结晶质进行定性定量分析；通过收集衍射数据可以求得衍射线的方向及其强度，由此确定晶体的对称、空间点阵的类型和晶胞参数，并进一步确定晶体结构中原子的排布——结构解析，提供详细的结构数据（原子的坐标、键长、键角等）。X 射线衍射方法在化学、物理学、生物学、材料学、冶金学、矿物学、医药学等方面发挥着重要的作用，在近代科学技术的发展和人们生活中做出了巨大的贡献。

根据电磁辐射的性质，可将衍射分为 X 射线衍射 (X-ray diffraction)、电子衍射 (electron diffraction) 和中子衍射 (neutron diffraction)。三者主要的区别在于辐射的波长和射线的产生方式。其中 X 射线衍射分析方法形成较早，也是目前较为普及的分析手段。根据测定物质的结晶性质，又可分为单晶 X 射线衍射和粉晶 X 射线衍射。

在粉晶 X 射线衍射的应用中, 衍射峰的位置、强度和线形是衍射分析及其应用的基础。粉晶 X 射线衍射的主要用途如下:

1) 基于衍射峰位置的应用: ①晶体晶胞参数的精确测定; ②宏观残余应力测定; ③由晶胞参数测定相图中的相界; ④晶体取向测定; ⑤固溶体类型和组分测定; ⑥多晶材料中层错几率的测定; ⑦根据布拉格峰的漂移测定点缺陷等。

2) 基于衍射强度测量的应用: ①物相的定量分析, 结晶度的测定; ②相图中相界的测定; ③第三类应力的测定; ④有序固溶体长程有序度的测定; ⑤晶粒择优取向的极图、反极图和三维取向分布的测定; ⑥薄膜厚度的测定等。

3) 同时基于衍射峰位置和强度的应用: ①物相的定性分析; ②类质同象、同质多象分析; ③相消失法测定相图中的相界; ④晶体(相)结构、磁结构、表面结构、界面结构的研究等。

4) 基于衍射线形分析的应用: ①多晶材料中位错密度的测定、层错能的测定、晶体缺陷的研究; ②微观残余应力的测定; ③晶粒大小和晶格畸变的测定等。

5) 同时基于衍射峰位置、强度和线形的 Rietveld 晶体结构测定及精修。

1.2 X 射线衍射仪的发展

进行晶体 X 射线衍射分析的仪器称 X 射线衍射仪, 有单晶衍射仪和粉晶衍射仪之分。X 射线衍射仪的发展从德拜 (Debye) 发明的粉晶 X 射线衍射照相机开始, 经历了照相法、衍射仪法到目前的平面探测器衍射法。近年来 X 射线衍射仪在辐射源、光路系统、记录方式、探测器、高/低温装置、计算机自动化网络化和多功能化、计算方法等方面都有很大的发展。

(1) 辐射源

高性能高强度和单色化的 X 射线源的发展, 使粉晶衍射在获取高质量数据方面的能力大大提高, 实验室常见的 X 射线源有以下几种: ①封闭式 X 射线管, 如 Philips 公司生产的陶瓷 X 射线管; ②细焦斑 X 射线管, 其特点是光源尺寸只有几十微米, 亮度高, 如 Bede 公司及 Oxford 公司均有生产; ③转靶 X 射线光源, 是一种大功率高强度 X 射线光源, 又分为超高功率转靶、低电压高电流转靶、高能转靶、细焦点高亮度转靶等, 如 Rigaku 公司生产的转靶。除此之外, 还有同步辐射光源, 这是一种由电子加速器提供的高强度的综合光源, 是从远红外至硬 X 射线的各种辐射, 其特点是亮度极大, 是一般转靶的几百亿倍, 发散角小, 偏振性能好, 有极好的角度分辨率、能量分辨率、空间分辨率和时间分辨率。高强度脉冲 X 射线源主要用于研究一些动态的和高速变化的过程。

(2) 探测器

射线探测器是 X 射线衍射仪的重要组成部分, 近年来出现了许多新式的 X 射线探测器。目前流行的探测器有闪烁计数器、位敏探测器、固体探测器、阵列探测器、影像板 (IP 探测器)、电荷耦合探测器 (CCD 探测器) 等。X 射线探测器的选择主要考虑探测器的量子计数率、分辨率、线形范围等参数。

(3) 光学元件

X 射线衍射仪器中的光学元件的功能是增加 X 光的光通量、改善 X 光谱纯度、控制 X 光发散度,从而获得一定大小的入射 X 光,主要有狭缝、索拉光阑和晶体单色器等。近年来出现反射镜平行光路系统和锥状毛细管等。

(4) 衍射装置

随着 X 射线源、探测器和光学元件的发展,为了满足不同的实验要求出现了不同的衍射几何装置。常见的有① $\theta - \theta$ 衍射几何:样品水平放置, X 光源和探测器转动;②德拜衍射几何:与德拜照相相同,所不同的是探测器不再使用胶片而改用宽角度的位敏探测器或 IP 或 CCD 探测器记录;③显微微区衍射:采用细焦斑 X 射线源,利用平面探测器收集衍射数据;④掠入射衍射方法: X 射线与样品表面近于平行,主要适合于薄膜、表面界面结构等的衍射分析;⑤时间分辨衍射:能在极短时间内得到衍射图,适用于对一些化学过程和陶瓷材料晶化过程等方面的研究。

(5) 测角仪、样品台

由于加工技术的提高(目前测角仪的精度可达 0.0001°),出现了可移动式样品台,样品台上一次可装几个至几十个样品。还有旋转样品台,可消除择优取向对衍射强度的影响。尤拉环装置,可以实现多个自由度的动作,有利于物相定性定量分析、极图测试、残余应力测试、薄膜分析等。

(6) 高/低温附件

高/低温附件是为了研究相变过程而开发的衍射附加装置。有超高温(室温至 2500°C)、高温(室温至 1500°C)、中温(室温至 300°C)、中低温(室温至 180°C)、低温(室温至 -190°C)、超低温(室温至 -260°C)等多种附件。反应室附件是将样品台设计为能提供一定气氛和温度的可供物质发生反应的空间,环境条件可调节,可在物质反应过程中实时测定反应物及生成物的物相。

(7) 应用软件

应用软件是衍射系统的重要组成部分,随着软件技术的提高,软件也向易用、可靠、处理精度高等方向发展。主要有仪器控制及数据采集软件、数据处理软件、物相定性定量分析软件、指标化及晶胞参数精修软件、谱图拟合及结构精修软件、织构应力测量软件、晶粒度晶格畸变测定软件等。

目前主要的衍射仪制造厂家及主要仪器有:

日本理学 Rigaku 公司	D/max 系列粉晶衍射仪及单晶衍射仪
日本岛津	SHIMADZU 多功能高分辨率 X 射线衍射仪
德国布鲁克	Bruker - axs D8 粉晶衍射仪及 APEX CCD 单晶衍射仪
美国热电公司	Thermo Electron Corporation SCINAG X'TRA X 射线衍射仪
荷兰帕纳科分析仪器	PANalytical B. V. (原飞利浦分析仪器) X'Pert Pro 多功能 X 射线衍射仪
北京普析通用仪器有限责任公司	XD-2/XD-3 X 射线衍射仪
丹东奥龙射线仪器有限责任公司	Y-2000 型 X 射线衍射仪

第2章 晶体结构几何学

2.1 空间格子

晶体结构的最基本特性是其中的质点在三维空间作有规律的周期性重复。表示晶体结构规律性的几何图形称为**空间格子（点阵）**。空间格子的一般形式如图 2.1 所示。空间格子中的点称为**结点**，这些结点代表着晶体内部的相当点（原子种类相同、原子周围的环境和方位都相同的点）。因此，空间格子由晶体结构中的相当点在三维空间排列而成。

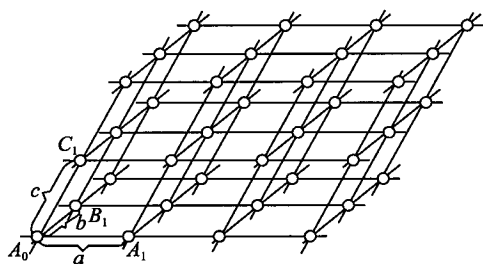


图 2.1 空间格子

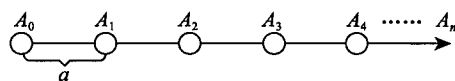


图 2.2 行列

排列在一条直线上的结点组成**行列**（图 2.2）。一条行列中相邻结点的距离称为该行列的**结点间距**，平行的行列中结点间距相等。

排列在一个平面上的结点组成**面网**（图 2.3）。在面网中结点分布于平行四边形的角顶上。面网上单位面积内结点的密度称**面网密度**。

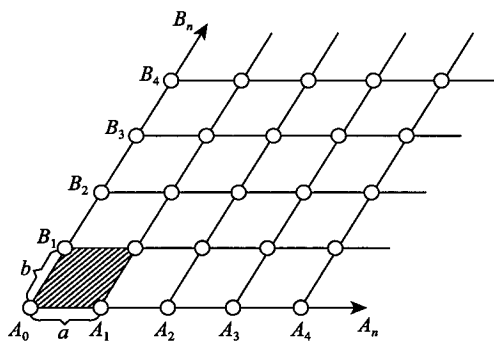


图 2.3 面网

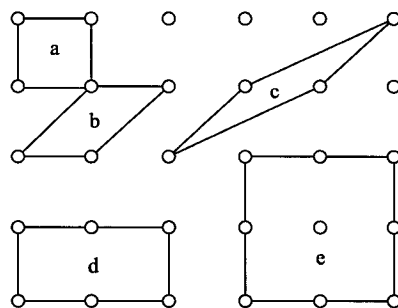


图 2.4 平行六面体的选择

在三维空间中，空间格子可以划分出最小的重复单位，即**平行六面体**。对于特定的晶体结构，其内部结点的分布是客观存在的，但平行六面体的选择是人为的，同一种空间格子，其平行六面体的选择可有多种方法。在空间格子中选择平行六面体需遵循以下原则：

- 1) 所选的平行六面体应包括整个空间格子对称；

- 2) 平行六面体中相等的棱和角的数目要尽可能多;
- 3) 当平行六面体的棱之间存在有直角时, 直角的数目力求最多;
- 4) 在遵守上述三项原则的前提下, 要使平行六面体的体积最小。

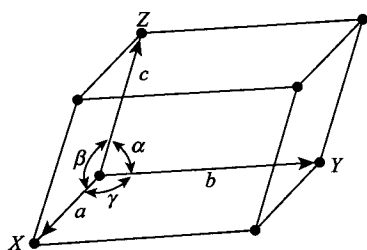


图 2.5 晶胞

根据以上原则, 图 2.4 中平行六面体的选择只有 a 符合上述 4 个条件。b, c, d 与第 1) 条不符合; b, c 与第 2), 3) 条不符合; e 不符合第 4) 条。在实际晶体中划分出来的这种平行六面体, 称为**晶胞或单位晶胞**(图 2.5), 它是在实际晶体内部划分出的晶体结构的基本(最小)重复单位, 晶体结构可以视为晶胞在三维空间中平行地、毫无间隙地重复堆砌而成。

晶胞参数: 表征晶胞形态的几何参数。晶胞的大小形状用轴长 a, b, c 和轴角 α, β, γ 表示(图 2.5)。

晶体结构反映在晶胞的两个要素中: 一个是晶胞的大小、形状, 由晶胞参数决定; 另一个是晶胞内原子的坐标参数和热振动参数。

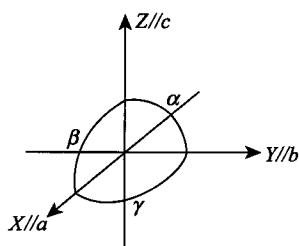


图 2.6 晶胞的定向

晶体定向: 晶体的定向就是晶体宏观坐标轴(晶轴 X, Y, Z)的选择。

一般原则: ①符合右手定则; ②反映晶体的宏观对称特征; ③与微观对称规律一致, $X//a, Y//b, Z//c$ (图 2.6); ④单位轴长的选择与晶体微观结构的平移周期一致。

晶体的对称特征决定了晶体所属的晶系; 不同晶系的晶体具有不同的晶胞参数特征; 同一晶系的晶体具有相同的晶胞参数特征, 但轴长数值可以不同; 同一晶体必有相同的晶胞参数数值。

14 种空间格子: 在晶体结构中可能出现的空间格子共有 14 种, 这是由布拉维(Bravais)于 1848 年首先推导出来的, 称为 14 种布拉维格子, 它们按晶系的分布列于表 2.1。

空间格子的名称是根据其平行六面体的形状与结点(相当点)的分布而确定的。各晶系平行六面体的形状和对称不同, 因而晶胞参数各异, 7 个晶系晶胞参数的一般特征如下:

等轴(立方)晶系:	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
四方(正方)晶系:	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
斜方(正交)晶系:	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
单斜晶系:	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
三斜晶系:	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
六方晶系与三方晶系(取六方晶胞):	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
三方晶系(菱面体晶胞):	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

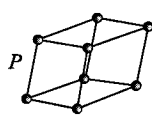
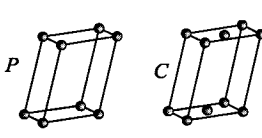
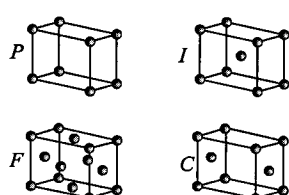
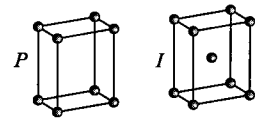
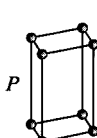
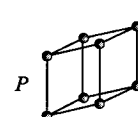
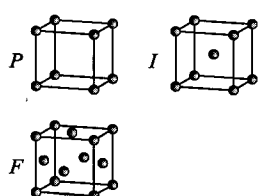
各种类型晶胞中结点的分布只能有 4 种可能的情况, 与其对应有 4 种格子类型:

原始格子(P 或 R): 结点仅分布于平行六面体的角顶;

底心格子(A, B, C, H): 结点分布于平行六面体的角顶与一对面的中心;

体心格子(I): 结点分布于平行六面体的角顶与中心;

表 2.1 各晶系对应的空间格子类型

晶族	晶 系	对称特征	晶轴定向规则及晶胞参数特征	14 种空间格子类型
低 级	三斜晶系	无对称轴或对称面	取 $b \geq a \geq c$, α 与 β 为非锐角; $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
	单斜晶系	一个二次轴或一个对称面	取唯一的对称轴（或对称面之法线）为 b 轴, 取 $a \geq c$; β 为非锐角; $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$	
	正交或斜方晶系	三个二次轴或对称面	取三个相互垂直的二次对称轴或对称面之法线方向, 并 $b \geq a \geq c$; $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
中 级	四方晶系	一个四次轴	唯一的高次对称轴为 c 轴 $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
	六方晶系	一个六次轴	原始格子 取唯一的高次对称轴为 c 轴, 与 c 轴垂直的二次轴或对称面法线并相互成 120° 夹角的方向为 a , b 轴的方向。 $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	
	三方晶系	一个三次轴	同六方原始格子 三方菱面体格子: 取 a , b , c 为三个与三次轴相交成等角且不共面的最短基矢量 $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
高 级	等轴晶系	四个三次轴	取三个相互垂直的四次轴或二次轴 $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

面心格子 (F): 结点分布于平行六面体的角顶与面中心。

上述 14 种空间格子中有几种格子由于晶胞选择方式不同或方位不同而有不同的符号。例如: 六方底心格子有 3 种选择晶胞的方法 (图 2.7), 分别用 P (C), H 和 O 表示; 斜方底心格子有 3 种方位 (图 2.8), 分别用 C , A , B 表示。

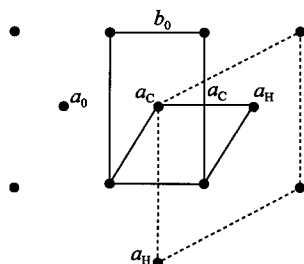


图 2.7 六方格子的取法

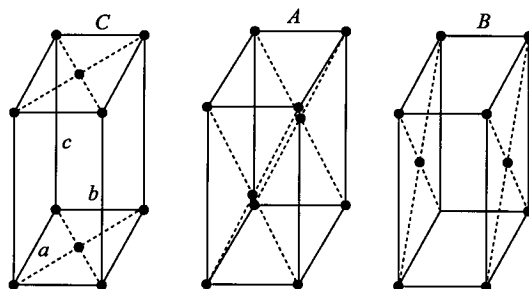


图 2.8 底心格子的不同取法

此外, 六方晶胞和菱形晶胞亦可相互转换, 如图 2.9 所示。三方原始格子可以选择六方晶胞 (图 2.9a), 但此时结点的分布与六方底心格子有别, 在平行六面体的一条对角线上有两个附加的结点。同样, 六方底心格子亦可选择成菱面体晶胞 (图 2.9b)。此时在菱形晶胞内部的主轴上有两个附加的结点。

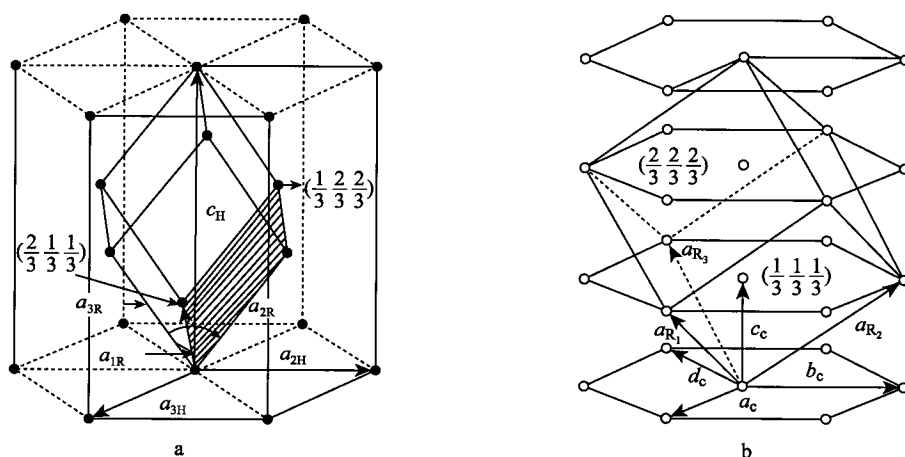


图 2.9 六方晶胞 (a) 和菱面体晶胞 (b)

2.2 空间格子中结点、行列、面网的符号

2.2.1 结点符号

空间格子中结点符号写成 $[[uvw]]$ 的形式, 双括弧中 u, v, w 为结点的坐标。结点的坐标要表示成分数坐标, 分数坐标是把轴单位的长度当作一个单位时的结点的坐标。晶胞中原子的坐标也以分数坐标表示。

2.2.2 行列符号

行列符号与晶棱符号相当，其形式为 $[uvw]$ 。设通过坐标原点的行列上有一距原点 O 最近的结点的坐标为 u, v, w ，则此行列的符号为 $[uvw]$ 。以图 2.10 为例，通过原点的行列 OM 上 M 点的坐标为 $1a, 2b, 3c$ 。则

$$u:v:w = \frac{MR}{a} : \frac{MK}{b} : \frac{MF}{c} = \frac{1a}{a} : \frac{2b}{b} : \frac{3c}{c} = 1:2:3$$

OM 的符号为 $[123]$ 。

同样地可以求出平行 X 轴的行列的符号为 $[100]$ ，平行 Y 轴的行列的符号为 $[010]$ ，平行 Z 轴的行列的符号为 $[001]$ 。

其他的例子可参看图 2.11。六方晶系的行列符号一般采用 3 个指数。需特别说明的是行列符号是代表一组平行的行列的符号。

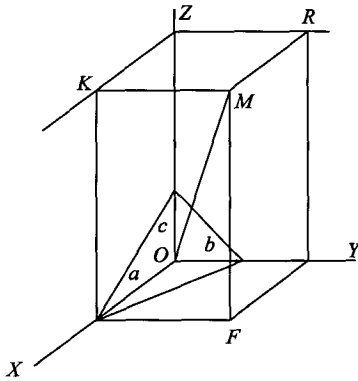


图 2.10 行列的符号

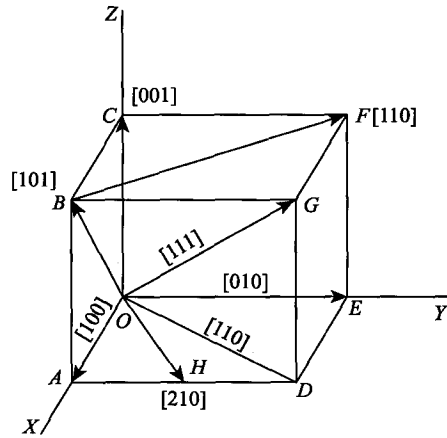


图 2.11 行列符号的例子

2.2.3 面网符号

面网符号采用米氏符号，写成 (hkl) 形式， h, k, l 为米氏指数。米氏指数是面网在晶轴上的分数截距的倒数。米氏符号为 (hkl) 的面网在晶轴上的截距为 $a/h, b/k, c/l$ ，其分数截距为 $1/h, 1/k, 1/l$ 。以图 2.12 为例：

轴 长： $a = 4\text{\AA}, b = 8\text{\AA}, c = 3\text{\AA}$

截 距： $2\text{\AA}, 6\text{\AA}, 3\text{\AA}$

分数截距： $\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 1$

米氏符号： $\left\{ \begin{array}{ccc} 2 & \frac{4}{3} & 1 \\ (6 & 4 & 3) \end{array} \right.$

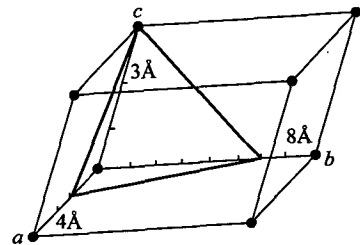


图 2.12 面网符号

图 2.13 是 (010) ， (110) ， (210) 和 (111) 所表示的面网。