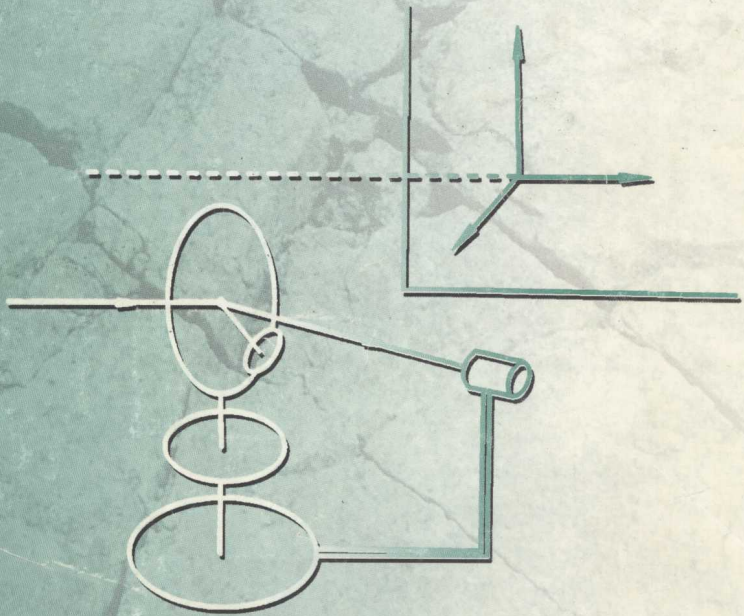


岩矿

现代测试技术简明教程

廖立兵 熊明 杨中漪 编



P585
L3

地质出版社

岩矿现代测试技术简明教程

廖立兵 熊 明 杨中漪 编

地 质 出 版 社

· 北 京 ·

内 容 简 介

《岩矿现代测试技术简明教程》对主要的固体物质现代测试技术,包括X射线衍射分析法、微束分析法(电子探针、扫描电子显微镜、透射电子显微镜)、光谱学方法(红外光谱、穆斯鲍尔谱、电子顺磁共振谱、核磁共振谱、激光喇曼光谱、电感耦合等离子体原子发射光谱)、热分析法(差热分析、热重分析)和表面分析技术(X射线光电子能谱和扫描探针显微镜)等进行系统介绍,每种方法的介绍内容均包括方法原理、仪器组成、结果分析、主要用途、送样要求等,它强调了测试技术间的区别与联系,旨在培养学生综合运用各种现代测试技术解决问题的能力。本教材是在作者近年讲授的《现代测试技术》课程讲义的基础上补充修改而成的,适用于材料学、宝石学、地质学、地球化学等专业的师生使用。

图书在版编目(CIP)数据

岩矿现代测试技术简明教程/廖立兵,熊明,杨中漪编.-北京:地质出版社,2001.8

ISBN 7-116-03450-1

I. 岩… II. ①廖…②熊…③杨… III. 岩矿鉴定-测试技术-教材 IV. P585

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第051121号

责任编辑:陈磊 伍仁夷石

责任校对:黄苏烨 李玫

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京海淀区学院路29号,100083

电 话:82324508(邮购部);82324572(编辑室)

网 址:<http://www.gph.com.cn>

电子邮箱:zbs@gph.com.cn

传 真:010-82310759

印 刷:北京印刷学院实习工厂

开 本:787×1092¹/₁₆

印 张:7

字 数:170000

印 数:1600册

版 次:2001年8月北京第一版·第一次印刷

定 价:7.00元

ISBN 7-116-03450-1/P·2204

(凡购买地质出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页者,本社发行处负责调换)

前 言

科学研究需要借助于测试仪器和手段,任何一门学科的发展都与某些测试技术的发展密不可分,很多新技术、新方法、新仪器的出现还可直接导致学科发展的飞跃。因此,了解和掌握各种相关的现代测试技术是从事任何领域研究的科学工作者所必须具备的重要素质。在过去的很多年里,许多现代测试技术都是独立设课,专门讲授,因此内容相对比较全面,但存在的问题是各种测试技术之间缺乏必要的联系,结果是学生缺乏综合运用各种测试技术解决实际问题的能力。为了解决这一矛盾,《岩矿现代测试技术简明教程》将主要的固体物质现代测试技术,包括X射线衍射分析法、微束分析法(电子探针、扫描电子显微镜、透射电子显微镜)、光谱学方法(红外光谱、穆斯鲍尔谱、电子顺磁共振谱、核磁共振谱、激光喇曼光谱、电感耦合等离子体原子发射光谱)、热分析法(差热分析、热重分析、热膨胀分析、差示扫描量热分析)和表面分析技术(X射线光电子能谱和扫描探针显微镜)等进行系统介绍,每种方法的介绍内容均包括方法原理、仪器组成、结果分析、主要用途、送样要求等,强调了测试技术间的区别与联系,旨在培养学生综合运用各种现代测试技术解决问题的能力。本教材是在编者近年讲授的《现代测试技术》课程讲义的基础上补充修改而成的,适用于材料学、宝石学、地质学、地球化学等专业。

本教材主要由廖立兵、杨中漪(热分析部分)教授编写,熊明高级工程师对全书图表和文字进行了修改整理并最后定稿。王英滨高级工程师编写了光谱学方法一章中电感耦合等离子体发射光谱法一节;李嘉讲师对微束分析法一章透射电子显微镜部分作了一些修改;陈代璋教授对全书进行了审核,编者在此表示衷心感谢!

由于编者水平有限,本教材不足之处在所难免,敬请使用本教材的同志指正。

编 者

1999年9月于北京

目 录

第一章 绪论	1
第二章 X射线衍射分析法	3
第一节 X射线及其产生的原理	3
第二节 X射线在晶体中的衍射	5
第三节 倒易格子、反射球及晶体的衍射方向	8
第四节 常用X射线衍射方法	9
第五节 X射线分析的主要用途	17
第三章 微束分析法	24
第一节 电子探针	24
第二节 扫描电子显微镜	33
第三节 透射电子显微镜	37
第四章 光谱学方法	44
第一节 红外光谱	45
第二节 穆斯鲍尔谱学	54
第三节 电子顺磁共振谱	58
第四节 核磁共振谱	60
第五节 激光喇曼光谱	61
第六节 电感耦合等离子体原子发射光谱	63
第五章 热分析法	70
第一节 热分析方法的分类	70
第二节 差热分析	73
第三节 热重分析	80
第四节 热膨胀分析	81
第五节 差示扫描量热分析	82
第六章 表面分析技术	83
第一节 表面分析技术分类	83
第二节 X射线光电子能谱	86
第三节 扫描探针显微镜	90
参考文献	108

第一章 绪 论

随着科学技术的发展,人们对各种材料的认识、研究与应用都越来越广泛深入,各种天然材料得到越来越广泛的应用,高性能的新型岩矿材料不断涌现,岩矿材料学已成为当今世界活跃的科学领域之一。岩矿材料学之所以得到迅速发展,其原因除了人们对材料的需求急剧增加外,它还与各种现代测试技术的出现和发展有着密切的关系。现代化的电子仪器和先进的分析技术使人们对岩矿材料的认识得以从宏观的物理化学性能深入到内部组成、结构和微形貌,即对岩矿材料的各种性能有了本质的认识。只有深刻地认识岩矿材料才能开发和利用岩矿材料。可以说岩矿材料测试的实验技术、数据处理与图谱解析是从事岩矿材料科学研究人员应有的技术基础。

岩矿材料现代测试方法可分为光学法和非光学法两大类,大多数为光学法。所谓光学法指的是那些需要测定由物质发射的或与物质相互作用的电磁辐射的方法。整个电磁波谱的各个领域,从 γ 射线到无线电波全部包括在内。光学方法又可划分为光谱学方法和非光谱学方法。光谱学方法以测定辐射能的强度和波长为基础,所有光谱学方法的一个共同点是要测定光谱,而且所有光谱都是由于特性能态间的跃迁造成的。非光谱学方法不测定光谱,也不需要能态间的跃迁,它们以电磁辐射与物质间的相互作用为基础,这种作用只引起电磁辐射在方向上的改变或者在物理性质上的改变。因此,岩矿材料现代测试方法可以作大致的划分(图1-1)。

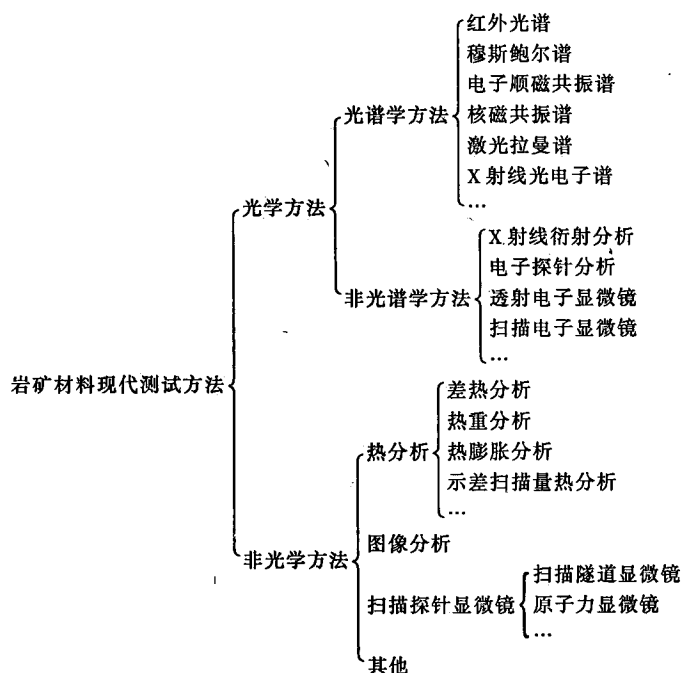


图 1-1 岩矿材料现代测试方法分类

本教材将介绍以上测试技术中的几种最主要技术，包括 X 射线衍射分析、微束分析（透射电子显微镜、扫描电子显微镜、电子探针）、光谱学分析（红外光谱、穆斯鲍尔谱、电子顺磁共振谱、核磁共振谱、激光喇曼光谱和电子耦合等离子体原子发射光谱）、热分析（差热分析、热重分析、热膨胀分析和差示扫描量热分析）和表面分析（X 射线光电子能谱和扫描探针显微镜）。

第二章 X 射线衍射分析法

第一节 X 射线及其产生的原理

X 射线是 1895 年伦琴 (W.K. Röntgen) 发现的, 它具有如下几种特性: ①肉眼不能观察到, 但可使照相底片感光、荧光板发光和使气体电离; ②能透过可见光不能透过的物体; ③这种射线沿直线进行, 在电场与磁场中不偏转, 在通过物体时不发生反射、折射现象, 通过普通光栅亦不引起衍射; ④对生物有很厉害的生理作用。由于这种射线性质长久不明, 故称为 X 射线。后来为纪念它的发明者也称为伦琴射线。X 射线由于具有以上特性, 一经发现就引起了全世界科学家的注意。X 射线的产生及其本质就成了许多物理学家研究探索的一个重要课题。Barkla 曾先后于 1905 年和 1909 年发现了 X 射线的偏振现象和特征射线谱, 从而将关于 X 射线性质的讨论缩小到了电磁波还是微粒辐射的范围。1908 ~ 1909 年间, 德国汉堡的 Walter 和 Pohl 将 X 射线透过一种宽 0.02mm、厚 1 ~ 2mm 的金属光栅, 并且得到了模糊的刷子状条纹。1910 年 Koch 发现这些条纹的强度是起伏变化的并认为是由衍射所造成的, 从而证实了 X 射线是一种电磁波。Sommerfeld 根据衍射条纹间距首次计算出了 X 射线的波长。1912 年, Laue 在与 Ewald 的一次讨论中, 根据 X 射线的波长与晶体中共振体间距的量级关系想到了 X 射线在晶体中产生衍射的可能性。并在 Friedrich 和 Knipping 的协助下于 1912 年完成了一项划时代的发现, 他们成功地获得了 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (胆矾) 的衍射花样。后又相继获得了 ZnS 、 PbS 、 NaCl 的衍射图。Laue 随即给出了三维光栅 (晶体) 衍射的数学表达式, 即著名的 Laue 方程, 从此奠定了 X 射线衍射学的基础。X 射线被发现不久, Bragg 父子 (W.L. 布拉格和 W.H. 布拉格) 对劳埃衍射花样进行了深入的研究, 他们认为衍射斑点是由晶体中原子较密集的一些晶面反射而得出的, 基于这个认识, 并结合实验, 他们导出了著名的 Bragg 方程, 与 Laue 方程一起构成了 X 射线衍射的运动学理论。与此同时, Darwin 开创了 X 射线的动力学理论。其后, Ewald、Laue 对其进一步加以完善。1941 年 Borrmann, 1959 年 Kato、Lang, 60 年代 Kato 和 Takagi 等对其进行了补充, 构成了相对完整的一套理论。X 射线运动学和动力学理论的建立使 X 射线衍射分析成为一个重要的科学分支。X 射线被发现后, 人们首先想到的另一个问题是它是如何产生的。X 射线发现后一年, 无线电发明者 A.C. 波波夫在俄国也成功地获得了 X 射线, B.B. 哥利聃当时就提出, X 射线是由于有关阴极上猝然停止的某些过程而产生的。后来大量的实验和研究证明了这一看法。X 射线确是由于阴极发生的电子束在阳极突然停止, 它的一部分能量转变成热能, 另一部分能量变成 X 射线的量子而产生的。由于电子动能转变为 X 射线的能量和方式不同, 产生的 X 射线的类型也不同。如果产生的 X 射线的波长在一个范围内连续变化, 则称为连续 X 射线; 如果产生的 X 射线的波长有一确定的值, 则称为

特征 X 射线。

连续 X 射线的产生是由于快速运动的电子在阳极靶面突然停止的结果，每一个电子将它的动能的一部分变成热能，一部分变为 X 射线光子，因为转变成 X 射线的能量有多有少，所以 X 射线的频率不同，产生的 X 射线谱是连续的，但最短波长有一个极限值，相当于一个电子将其全部动能转变为量子的能量时其频率最大的情况。连续 X 射线谱中最短波长与 X 射线管的电压有关：

$$eV = h\nu_{\text{最大}} = hc/\lambda_{\text{最短}}$$

$$\lambda_{\text{最短}} = hc/eV$$

式中：V 为 X 射线管的电压，e 为电子的电荷，h 为普朗克常数， ν 为 X 射线的频率，c 为光子在真空中的传播速度， λ 为波长。提高电压将使发射的总强度增加和使连续射线谱的分布向短波移动。

特征 X 射线的产生是由于电子与阳极原子作用时，把能量传给这些原子中的电子，把这些电子抬到更高的能级上，使内电子层出现了空位。原子处于不稳定状态，外层电子立即落到内层填补空位，多余的能量作为 X 射线发射出来。如果是电子回到 K 层空位产生 X 射线，则称为 K 系射线，同理可有 L 系、M 系射线等。再根据填补空位的电子的来源，分为 K_α 或 K_β （ K_α 为 L 层电子充填 K 层空位， K_β 为 M 层电子充填 K 层空位）等等，如图 2-1 所示。特征 X 射线的波长与阳极材料的原子序数有关：

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = k (Z - S)$$

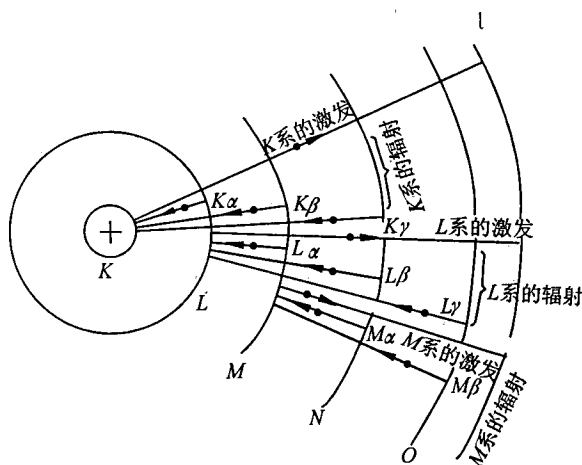


图 2-1 特征 X 射线的光谱

式中：k 和 S 为常数，由不同元素产生的名称相同的 X 射线 k 值相等，同系的 X 射线 S 值相等。X 射线衍射一般采用特征 X 射线。

X 射线发现后，它与被照射物间的作用就自然地成为人们感兴趣的问题。那么它们之间究竟会发生什么样的作用呢？总结起来可用图 2-2 表示。

从 X 射线衍射的角度我们主要关心的是二次 X 射线。二次 X 射线有如下几种：

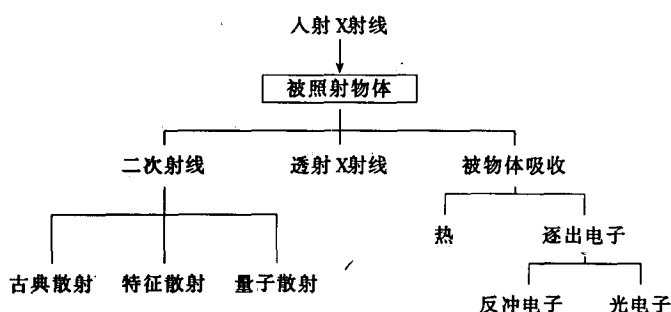


图 2-2 入射 X 射线与被照射物的作用

(1) 古典散射或称相干散射 古典散射是 X 射线引起晶体中电子振动产生的 X 射线，波长与入射 X 射线的相等，这是 X 射线衍射结构分析所利用的散射。

(2) 特征散射或称荧光散射 (1913 年 Moseley 发现) 特征散射是入射 X 射线使晶体处于激发态，当原子由激发态恢复到正常状态时释放出来的能量所变成的 X 射线。波长与原子种类有关，这是光谱定性、定量分析的基础。

(3) 量子散射或称不相干散射 20 年代初期由 Compton 发现，我国物理学家吴有训参加了大量工作，也称 Compton-吴有训散射。它是由于 X 射线与原子外层电子相碰，使外层电子飞出原子之外，剩下来的一部分能量变为能量较小频率较低的 X 射线量子，因此量子散射的波长比入射 X 射线的波长要长些。由此可见，不同的二次射线具有不同的特性，利用不同的二次射线可以达到不同的目的，也由此产生了不同的 X 射线分析的分支。下面将从 X 射线在晶体中的衍射开始，简单介绍 X 射线衍射的基本原理和主要的实验方法。

第二节 X 射线在晶体中的衍射

一、晶体及衍射的概念

晶体是具有格子构造的固体，即质点作规律排列。表示这种规律性的几何图形称为空间格子 (图 2-3)。空间格子中的点称为结点，这些结点代表晶体构造中的相当点 (原子种

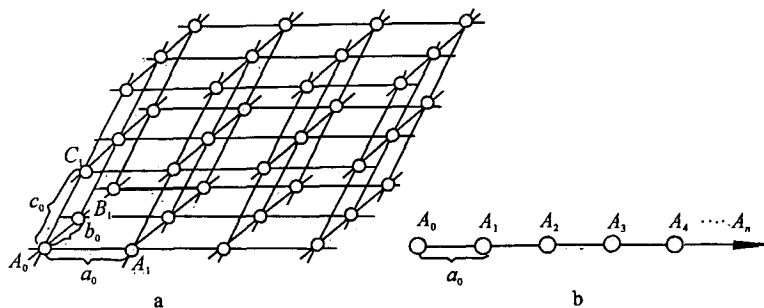


图 2-3 空间格子和行列

a—空间格子；b—行列

类相同、周围环境相同的点)。排列在一条直线上的结点组成行列,排列在一个平面上的结点组成面网。面网可用符号(hkl)表示,称为密氏符号或密勒指数。晶体结构可以看成是不同方向的若干组面网的组合。晶体对X射线的衍射就是不同组面网对X射线的衍射。行列和结点也都可以分别用符号[uvw]、[[uvw]]表示。

前面已提到,X射线进入晶体后会各种作用,但对于晶体结构研究来说,主要关心的是衍射现象。由上节已知,当X射线入射晶体后要产生相干散射,相干散射的X射线与原始X射线有相同的波长,但强度非常小,单一原子的次生相干散射X射线的强度是微不足道的。但是晶体由原子周期性重复排列组成,众多的原子所产生的次生X射线间会发生干涉现象,结果使次生X射线发生叠加或抵消。当次生X射线间光程差等于波长的整数倍时,次生X射线发生叠加,否则发生抵消。而次生X射线只在某些方向上光程差才等于波长的整数倍,因此晶体只在某些特殊的方向上产生叠加的次生X射线,称为衍射。不同晶体由于晶格常数不同,面网间距不同,原子种类不同,因此衍射方向和强度都不同。反过来可以通过测定晶体衍射的方向和强度,经过计算,找出晶体中原子的位置,探讨一系列的结构现象,这就是所谓的晶体结构分析。

二、劳埃方程和布拉格方程

晶体的衍射方向与晶体结构有关。劳埃(Laue)首先用数学公式表达了这种关系,因而将其称为劳埃方程。劳埃方程的推导并不复杂,先看一维的情况,如图2-4所示。 a 为

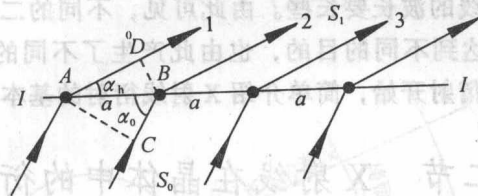


图 2-4 X射线被原子行列衍射

行列中的结点间距, α_0 、 α_h 分别为X射线的人射角和衍射角,显然X射线在 S_1 方向上的光程差为:

$$\Delta = AD - CB = AB \cos \alpha_h - AB \cos \alpha_0 = a (\cos \alpha_h - \cos \alpha_0)$$

只有当 $\Delta = h\lambda$ 时才会产生衍射线, $h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, λ 为X射线波长。所以一维情况下的衍射条件为:

$$a (\cos \alpha_h - \cos \alpha_0) = h\lambda \quad h = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

很显然,符合这一公式的衍射线组成一套以一点阵行列为轴的同轴圆锥。

扩展到三维情况有:

$$\begin{cases} a (\cos \alpha_h - \cos \alpha_0) = h\lambda \\ b (\cos \beta_k - \cos \beta_0) = k\lambda \\ c (\cos \gamma_l - \cos \gamma_0) = l\lambda \end{cases} \quad h, k, l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

一般这三套圆锥没有公共交线,即找不到公共的衍射方向,只有 α_h 、 β_k 、 γ_l 与 λ 作适当

配合时才能有公共交线而产生衍射。这种配合可表示成：

$$\cos^2 \alpha_h + \cos^2 \beta_k + \cos^2 \gamma_l = 1$$

因此 X 射线在晶体中的衍射条件由下面的方程组表示：

$$\begin{cases} a (\cos \alpha_h - \cos \alpha_0) = h\lambda \\ b (\cos \beta_k - \cos \beta_0) = k\lambda \\ c (\cos \gamma_l - \cos \gamma_0) = l\lambda \\ \cos^2 \alpha_h + \cos^2 \beta_k + \cos^2 \gamma_l = 1 \end{cases}$$

式中： a 、 b 、 c 为三条不共面的行列的结点间距； α_0 、 β_0 、 γ_0 为原始 X 射线与三条行列的交角； α_h 、 β_k 、 γ_l 为衍射线与三条行列的交角； h 、 k 、 l 为衍射指数（整数），0、 ± 1 、 ± 2 、 ± 3 、 $\dots$ ； λ 为 X 射线波长。

从普通光学的观点看，X 射线的衍射也可以看成是 (hkl) 面网对 X 射线的反射（图 2-5），但这种反射不连续（光程差等于波长整数倍时才有反射），区别于普通光反射的概念。

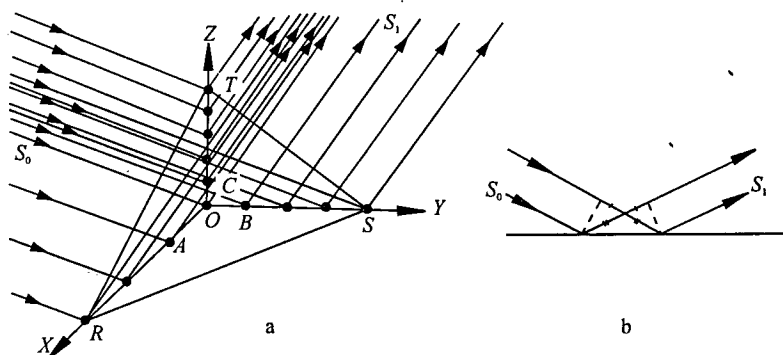


图 2-5 衍射可以看成“反射”的图解

几乎与此同时，英国的布拉格和俄国的 H.B. 吴里夫也各自独立地推导出了表达 X 射线衍射方向的方程式，称为布拉格方程或布拉格-吴里夫方程。布拉格方程的推导更为简单，如图 2-6。

相邻面网在 S_1 方向衍射线的光程差为 $DB + BF$ ，等于 $2d \sin \theta$ ，所以衍射条件为：

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ ，称为反射的级次。

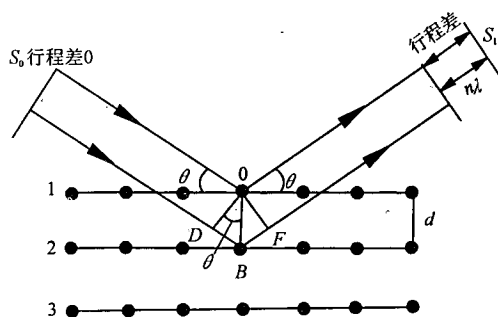


图 2-6 面网“反射”X 射线的条件

第三节 倒易格子、反射球及晶体的衍射方向

如果用晶体在不同方向产生的衍射线使一张底片感光, 会得到一套黑度不同的衍射斑点。这些斑点并不直接对应着实际晶体的某一原子 (或空间格子中的某一结点), 而是对应着一组组面网, 因此在底片上的衍射点与晶体的空间格子间有一套特殊的对应关系, 这一关系称为倒易关系。如果将实际晶体所处的空间称为正空间, 那么底片上的衍射点所处的空间则称为倒易空间, 倒易空间中衍射点组成的格子称为倒易格子。倒易格子与正格子究竟是什么样的关系呢? 这种关系可总结成两条: ①倒易格子中任一向量 $H = ha^* + kb^* + lc^*$, 与正格子中的一组面网 (hkl) 垂直; ② H 的长度与 (hkl) 面网的面网间距 d_{hkl} 成反比:

$$H = \frac{n}{d_{hkl}} = \frac{1}{d_{hkl}}$$

根据这两条就可以由正格子构造出相应的倒易格子, 或由倒易格子构造出正格子。由此可见正格子和倒易格子是互为倒易的 (图 2-7)。

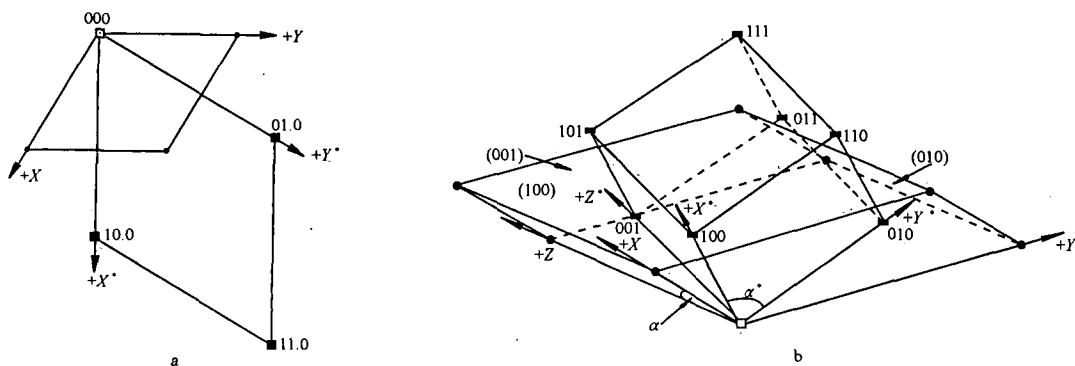


图 2-7 晶胞与其倒易晶胞的关系

a—六方晶胞; b—菱面体晶胞

倒易格子是 Ewald 1913 年根据 Gibbs 的倒易空间概念提出的, 而且他还构想了一种几何图示法, 能将晶体的衍射方向清楚地表示出来, 如图 2-8 所示。图中 S 为圆心, 圆半径为 1, $AO = 2$, P 为圆上任意一点, $\angle APO = 90^\circ$, 设 AP 与晶体的某组面网 (hkl) 平行, OP 为其法线方向, O 为倒易格子原点, $OP = \lambda/d_{hkl}$, 为倒易格子中的向量 H , P 即为倒易格子结点 (hkl)。 AO 为入射 X 射线方向, 与 (hkl) 的夹角为 θ_{hkl} , 则:

$$\sin\theta = \frac{OP}{AO} = \frac{\lambda}{2} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

符合衍射条件产生衍射。可见倒易格子结点与球面相交就能产生衍射, 衍射方向就是球心与结点的连线。因为这种方法是 Ewald 首先提出, 所以这种球被称为 Ewald 球或 Ewald 反射球。

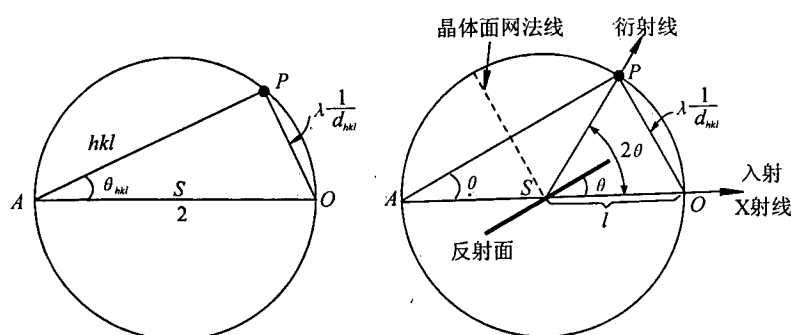


图 2-8 产生衍射的几何关系

第四节 常用 X 射线衍射方法

X 射线分析法可根据研究对象的物理状态分为单晶法和多晶法两大类。

一、单晶 X 射线分析 F 法

由布拉格公式 $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$ 可知，对于一特定晶体， d_{hkl} 一定，有两种途径可以使晶体面网满足衍射条件：①改变波长 λ ；②改变掠射角 θ_{hkl} 。

因而单晶法也分为两大类。一类是改变波长的方法，如劳埃法；另一类是改变掠射角的方法，如旋转法、回摆法、魏森堡法、旋进法等。

1. 劳埃法

劳埃法是 1912 年由 Laue、Friedrich、Knipping 所创用。原理如图 2-9。用连续 X 射线入射晶体，由于波长连续变化，使得不同 d 值的面网都能满足衍射条件产生衍射。底片一般为平板状，安装在晶体后或前（分别称为透射法和背射法），所得到的衍射图称为劳埃图。衍射斑点在劳埃图上按椭圆、抛物线或双曲线分布，属于同一椭圆或抛物线、双曲线上的衍射点为同一晶带的衍射。因为由劳埃方程可知，属于同一晶带的衍射组成一个圆

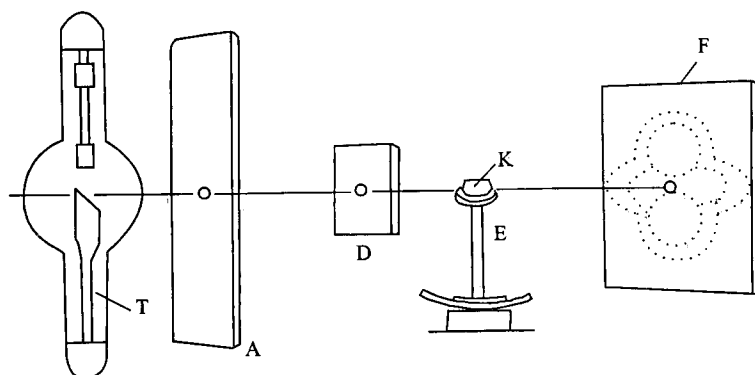


图 2-9 劳埃法示意图

锥，圆锥与底片的交线即为椭圆。劳埃图主要用于观察对称和晶体定向（即确定晶体外形宏观几何要素与单晶内部晶体学几何元素间的角度关系）。

2. 旋转法

旋转法是1913年 de Braglie 首先创用，1914年 Rinne、Schiebold、Polanyi 加以完善的一种方法。实验用特征X射线入射，即波长一定。照相时晶体作 360° 旋转，使面网与入射X射线间的夹角发生变化，通过改变掠射角 θ 以满足衍射条件。底片呈圆筒状围绕晶体安装。底片上衍射点呈层分布，每一层衍射点对应一层倒易面网，如图2-10、2-11所示。

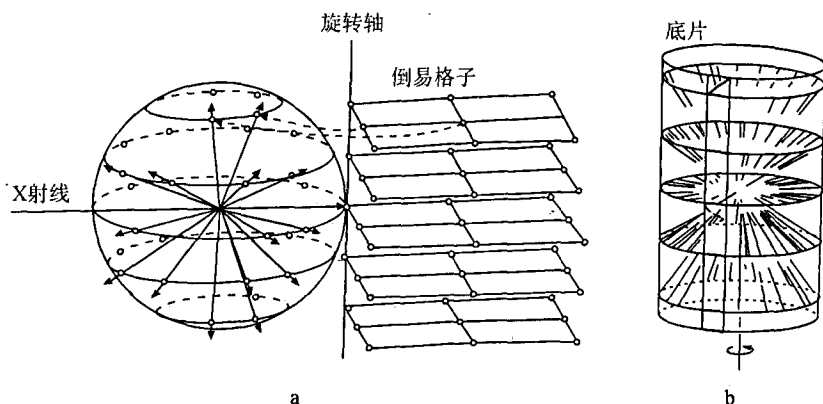


图 2-10 旋转法原理

a—倒易格子与反射球；b—旋转法底片的安装

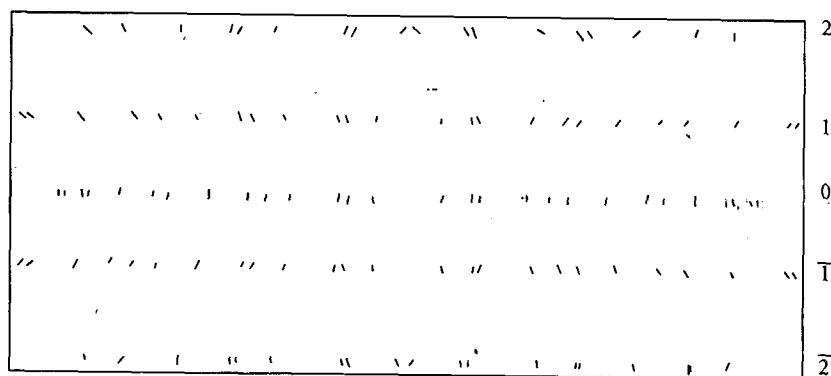


图 2-11 旋转图

因此旋转图可用于测定轴长（层间距）、晶体定向（观察层线是否直）和进行指标化。所谓指标化就是找出每一衍射点所对应的面网指数（ hkl ）。

3. 回摆法

回摆法是由旋转法发展而成，因而两种方法基本相同，所不同的是回摆法晶体转动角由 360° 缩小到 $\pm 15^\circ$ 左右（即回摆运动）。所以回摆照片与旋转照片基本相同，差别仅在于每层上的点更少些（因为每层上能与反射球相交的点变少了）。这使得指标化更明确，而且回摆图除能进行晶体定向、测量轴长、指标化外，还能反映晶体的对称（旋转图不能）。

4. 魏森堡法

1924年由Weissenberg发明。魏森堡法与回摆法的不同在于：第一，晶体与底片间多了一个层线屏，它的作用是只允许某一层线上的衍射通过，所以底片上只收集到一层面网的衍射点；第二，底片在晶体转动的同时以晶体每转动 2° 底片移动 1mm ($1\text{mm} = 2^\circ$) 的速度与晶体转动作同步左右移动，结果是将透过层线屏的衍射点平铺在底片上，减少了衍射点的重叠；第三，晶体的回摆角由 $\pm 15^\circ$ 变为 $\pm 90^\circ$ ，使同一倒易面网上更多的倒易点能有衍射的机会（图2-12）。以上三条使魏森堡照片收集到的是一层扭曲了的倒易点阵图（图2-13）。所以魏森堡照片不仅能测量轴长，还能测量轴角。反映的对称信息也更多，指标化更为容易，还能收集衍射强度数据进行结构解析。

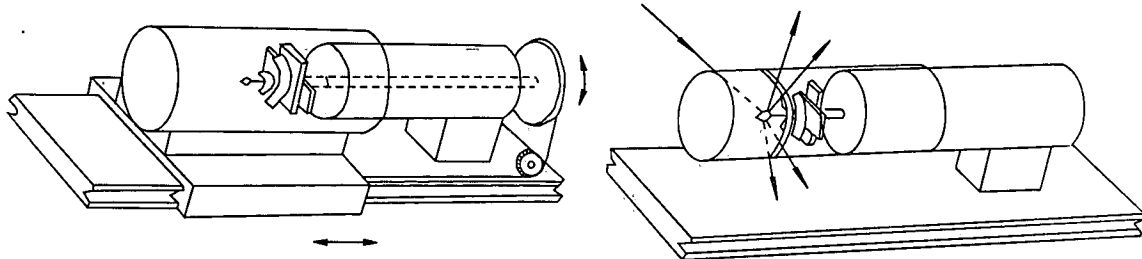


图 2-12 魏森堡照相装置

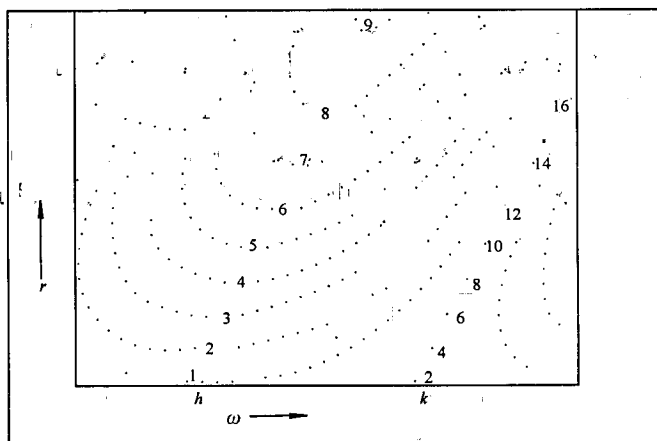


图 2-13 魏森堡图

h, k —衍射指标； ω, r —衍射点坐标

5. 旋进法

旋进法是M.J. 伯格根据德荣-鲍曼原理设计的，它与前面几种方法有较大的不同，因为照相时晶体不再作旋转或者回摆运动而是作旋进运动。旋进运动是一种高对称性运动，因此旋进图能如实地反映晶体的对称性。底片为平板状安装于晶体之后，并与晶体作同步的旋进运动，而且在底片与晶体间加上一层线屏，结果在底片上只收集到某一倒易面网的衍射，而且衍射图只是倒易面网不扭曲的简单放大（图2-14）。所以旋进图上很容易进行晶格常数的测量和衍射点指标化。还能很好地反映晶体的对称。

6. 四圆单晶衍射仪法

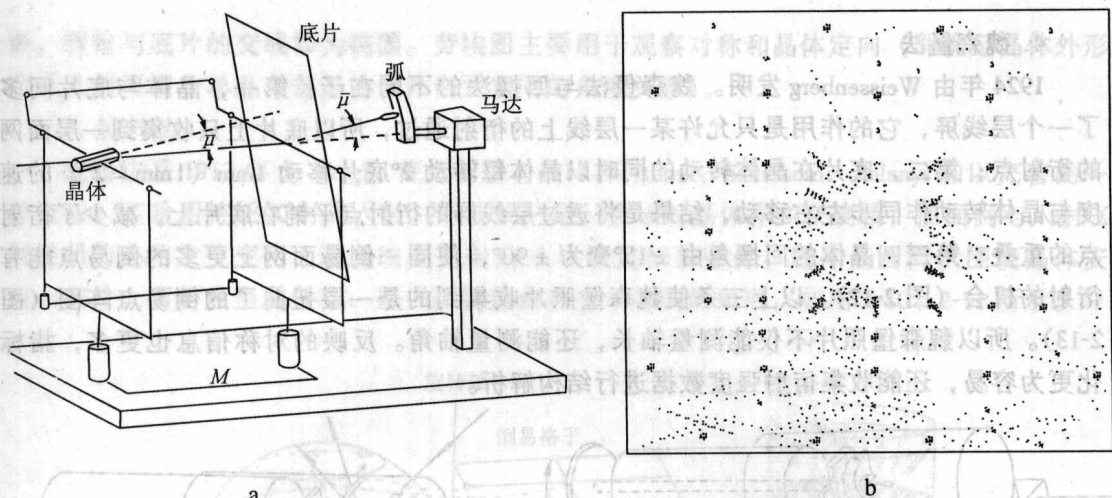


图 2-14 旋进照相机装置及衍射图

a—装置示意图；b—BaSO₄ 沿 c 轴的一层衍射图； μ —晶轴方向与 X 射线方向的夹角；
M—晶体与底片间的距离

除了前面介绍的单晶照相法以外，目前还可用四圆单晶衍射仪对单晶进行研究。四圆单晶衍射仪由计算机控制，自动地利用三个圆将各个方向的衍射转到水平的 2θ 圆上，然后用位于第四个圆 (2θ) 上的探测器进行强度收集。因此它能将衍射线的方向（四个圆的角度值）和强度 ($I_{hk\ell}$) 准确地收集起来。四圆单晶衍射仪精度高、自动化程度高。是目前收集衍射强度数据进行结构解析的最好方法（图 2-15）。

此外近年还将单晶照相技术与现代高新探测技术相结合，发展了图像板技术和电荷耦合探测技术，使衍射数据的收集较之传统的四圆单晶衍射仪更快，更精确，发展极为迅速。

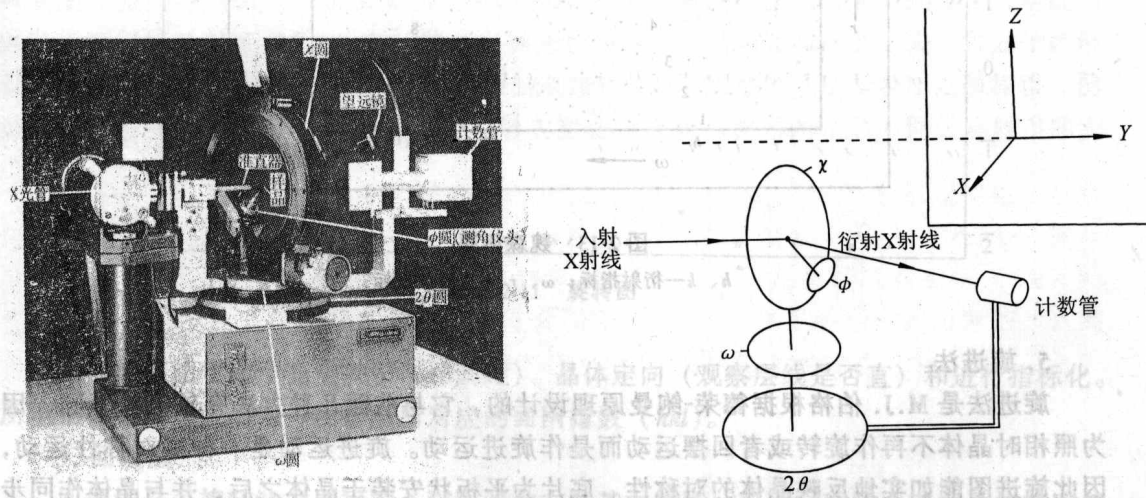


图 2-15 四圆单晶衍射仪测角计及四个轴和坐标

a—测角计外观；b—旋转轴与工作坐标