

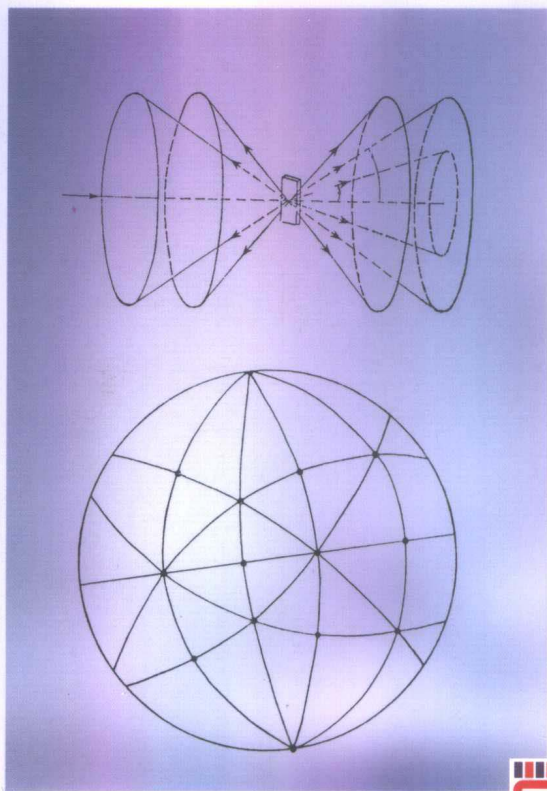


应用物理学丛书

粉末衍射法测定晶体结构

(上册)

梁敬魁 编著



科学出版社

www.sciencep.com

应用物理学丛书

粉末衍射法测定晶体结构

(下册)

梁敬魁 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

晶体结构是了解固体材料性质的重要基础,X射线粉末衍射法是提供有关晶体结构信息的主要方法之一.本书除了扼要介绍X射线衍射的晶体学基础,化合物结构的晶体化学基本概念,X射线粉末衍射的实验方法,以及衍射线的位置和峰形及强度的测定外,比较系统全面地论述了粉末衍射图谱的指标化,点阵常数的精确测量,粉末衍射测定新型化合物晶体结构的各种方法及里特沃尔德法修正晶体结构,固溶体类型与超结构的测定,以及键价理论在离子晶体结构分析中的应用.重点阐述粉末衍射结构分析从头计算方法.

本书可供从事X射线晶体学和材料科学的科技工作者,以及高等院校有关专业的师生参考.

图书在版编目(CIP)数据

粉末衍射法测定晶体结构(上、下册)/梁敬魁编著. —北京:科学出版社,2003.

(应用物理学丛书/吴自勤、杨国桢主编)

ISBN 7-03-010995-3

I. 粉… II. 梁… III. 粉末衍射法—晶体结构测定
IV. O723

中国版本图书馆CIP数据核字(2002)第096647号

责任编辑:李义发 郑德平/责任校对:柏连海

责任印制:安春生/封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

西源印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

• 2003年4月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2003年4月第一次印刷 印张:27 5/8

印数:1—3 000 字数:717 000

定价:68.00元(上、下两册)

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

《应用物理学丛书》出版说明

1978年夏在庐山召开的中国物理学会年会(“十年动乱”结束后的全国物理学界第一次大型学术会议)上,部分与会专家与学者经过充分酝酿和热烈讨论后一致认为,为了迎接科学春天的到来和追赶世界先进科学技术水平,有必要编辑出版一套《实验物理学丛书》,并组成以钱临照院士为主编,王淦昌等5位院士为副主编,王之江、王业宁等26位院士或专家为编委的《实验物理学丛书》编委会。

20年来,这套丛书在钱临照院士的主持下,通过编委们的积极工作(有的编委还亲自撰稿),先后出版了《实验的数据处理》、《X射线衍射貌相学》、《粒子与固体相互作用物理学》、《压电与铁电材料的测量》、《电介质的测量》、《物理技术在考古学中的应用》及《材料科学中的介电谱技术》等20部实验物理学著作。这些著作都是实验、科研和教学的系统总结,出版后受到读者的欢迎和好评,有不少被评为国家级、部级和院校级的优秀科技图书,如《实验的数据处理》一书获第一届全国优秀科技图书一等奖。这套丛书的陆续出版,在社会上引起较大影响,在科研、教学、经济建设和国防建设中发挥了积极的作用。

改革开放以来,我国在各个方面发生了翻天覆地的变化,经济体制由计划经济逐步转向社会主义市场经济,科学技术和教育也得到了空前的发展。为了适应社会主义市场经济的需要和满足社会的需求,我们决定对原丛书的出版宗旨、选题方向作相应的调整,重新组建编委会,并将原丛书更名为《应用物理学丛书》,使新丛书能在“科教兴国”和将科学技术转化为生产力的伟大实践中发挥更大的作用。

《应用物理学丛书》的出版宗旨和选题方向如下：

1. 密切联系当前科研、教学和生产的实际需要,介绍应用物理学各领域的基本原理、实验方法、仪器设备及其在相关领域中的应用,并兼顾有关交叉学科.

2. 反映国内外最新的实验研究与技术水平和发展方向,并注重实用性.

3. 以大专院校师生以及科研单位、国防部门、工矿企业的科研人员为对象,理论与实践紧密联系.

这套丛书将按照“精而准,系统化”的原则,力求保持并发展原《实验物理学丛书》已形成的风格和特色,多出书、出好书.

需要强调的是,《应用物理学丛书》将优先出版那些有助于将科学技术转化为生产力以及对社会和国民经济建设有重大作用和应用前景的著作.

我们坚信,在编委们的共同努力下,在广大科研和教学人员的积极参与和大力支持下,《应用物理学丛书》的出版将对我国科学技术和教育事业的持续发展发挥积极的作用!

《应用物理学丛书》编委会

序

材料科学是固体物理、固体化学、冶金学、陶瓷学等多学科相互交叉和渗透的结果，是当前的重要研究领域之一。物质宏观的物理和化学性质与其组成材料的组分和微观晶体结构密切相关。对物质晶体结构的了解，将有助于在物质内部微观结构、原子水平的基础上，阐明物质各种性能的机制，并为改善材料的性能、探索新型材料和促进材料科学的发展提供重要的科学基础。

测定固体物质晶体结构广泛应用的有效方法是 X 射线单晶结构分析法。然而，许多固体材料难以或不可能获得满足单晶结构分析所需要的单晶体尺寸和质量。同时新材料探索初期和通常使用的固体材料，也往往是多晶的形态。在这种情况下，特别是复合材料、纳米材料等，有关晶体结构的信息实质上主要来自晶体粉末衍射的数据。近代，由于粉末衍射实验设备条件的改善，大功率 X 射线源和高分辨衍射仪的问世，平行光源、同步辐射光源和中子衍射的应用等，大大提高了粉末衍射图谱的分辨率，以及近代计算技术的提高和衍射峰形分析理论的发展和完善，且附以物理分析方法的应用，使应用粉末衍射数据测定晶体结构成为可能。

梁敬魁院士大学阶段师从我国著名结构化学家卢嘉锡院士，随后作为前苏联科学院 Агеев 院士的研究生，从事固体材料基础研究，获苏联科学院技术科学副博士学位。回国后，他在中国科学院物理研究所作为我国第一代晶体学家陆学善院士的助手，开展 X 射线晶体学的研究工作。他在晶体结构化学、材料科学和 X 射线晶体学方面具有广泛和深厚的基础。特别是在粉末衍射法测定晶体结构和点阵常数的精确测量方面具有较高的造诣。

曾在国内外重要学术杂志发表有关金属合金体系、无机盐体系、氧化物体系等的合成，相关关系和晶体结构的论文、综述等 300 余篇。著有《相图与相结构》（上、下册）和《高 T_c 氧化物超导体系相关关系和晶体结构》。本书是在《相图与相结构》（下册）的基础上，结合他 40 余年从事 X 射线粉末衍射工作实践经验和积累，以及国际上新近 X 射线粉末衍射法测定晶体结构的发展概况和进展编著而成的，具有特色。

本书内容丰富，层次清晰，叙述深入浅出，理论联系实际，基本概念阐述清楚，实验方法介绍具体详细，引用文献充分，所选用的实例很多是作者本人研究工作的结果。这是一部具有较高学术水平和实用价值的好书。目前我国进口大量粉末衍射仪，但它们主要被用于进行物相鉴定和部分用于测定已知晶体结构的材料的点阵常数工作，用于开展晶体结构分析工作的却很少。本书的出版为有效地开展粉末衍射法测定晶体结构和推动材料科学基础研究工作的发 展必将起到积极的促进作用。

本书对从事晶体学和材料科学的科技工作者、教师、研究生和高年级大学生来说，他们无疑将会从本书中获得益处。

中国科学院院士

梁栋材

2002 年春

前 言

材料是人类文明的物质基础和重要支柱，材料性能的优劣直接影响国民经济、国防建设的发展和科学技术进步的深度和广度。材料科学是固体物理、固体化学、物理化学、冶金学、陶瓷学、有机化学等多学科相互交叉和渗透的结果，它是发展新型材料、提高材料性能、降低材料生产成本和合理使用现有材料的基础。材料的性能很大程度上取决于其微观结构，1895年伦琴发现X射线，随后劳厄以及布拉格父子等对其性质和应用的进一步研究，使之成为研究微观结构的重要方法。

根据X射线与物质的相互作用，在材料科学中形成了广泛应用的3个主要分析领域：利用不同元素对X射线的不同吸收效应，用以检查、发现物体内部的缺陷及其形态的X射线透视学；利用高能X射线来撞击物质时，会激发出相应于物体中所含元素的特征X射线，根据激发出X射线的波长和强度，用以测定材料的化学组成和含量的X射线荧光光谱术；由于X射线的波长与晶体中的原子间距属同一数量级，应用X射线在晶态和非晶态物质中的衍射和散射效应，进行物质结构分析的X射线衍射术。基于X射线分析技术研究物质的非破坏性，对物质微观结构和缺陷的灵敏性，以及对组分、结构和缺陷等参数的单一对应性和可定量测定性，使其在材料科学中得到了广泛应用。它对改善材料的性能，促进材料科学的发展起到了重要的作用。

物质的宏观物理和化学性质与其微观的晶体结构密切相关，晶体结构是研究固体物性理论的基础。广泛应用的测定晶体结构主要的有效方法是X射线单晶结构分析法，然而由于晶体中孪生等缺陷的存在，许多固体材料有时难以获得满足单晶结构分析

所需要的晶体的尺寸和质量，而且获得完整、理想的单晶也是一件很费精力和时间的工作。同时在新型材料的研制过程中，通常新型材料的发现，以及常用的固体材料亦多属于多晶状态，为加速研究工作的进展，以及复合材料和纳米材料等都只能在多晶状态下进行研究和测定其晶体结构。因此，X 射线粉末衍射法成为提供固体物质结构信息重要手段，并在实际工作中得到广泛的应用。

X 射线粉末衍射提供了了解物质不完整性衍射线峰形，测定点阵常数的衍射位置以及用以计算结构振幅（或原子位置）的衍射强度。粉末衍射将单晶体的三维衍射重叠为一维的衍射图谱，丢失了大量的结构信息。粉末衍射法研究晶体结构的主要困难是衍射线的重叠，特别是低对称性、单胞体积大的晶体，除了由于结构本征的同一面间距值的重叠外，还存在着大量特别是高衍射角位置晶面间距值相近的衍射线的重叠。这在早期干扰了粉末衍射法在研究晶体结构方面的应用。从 20 世纪 80 年代后期开始，由于近代实验设备条件的改善，大功率 X 射线源，高分辨 X 射线衍射仪的问世，同步辐射源和中子衍射的应用，大大提高了粉末衍射图谱的分辨率，以及计算技术的提高和衍射峰形分析理论的发展和完善，近代物理方法，例如红外和 Raman 光谱、Mössbauer 谱、二次谐波和压电性能测量等辅助手段的应用，使粉末衍射法测定比较复杂的晶体结构成为可能。例如，目前已有可能应用 X 射线衍射、同步辐射与中子衍射相结合收集粉末衍射数据，用从头计算法测定单胞体积为 $2500\text{\AA}^3$ ，200 个原子参数的化合物的晶体结构。

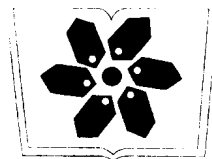
本书是根据编著者在多年从事 X 射线粉末衍射对固体功能材料相图、相变和晶体结构研究工作经验积累以及拙著《相图与相结构》（下册）一书有关内容的基础上，结合新近国际上对 X 射线粉末衍射法测定晶体结构的概况和进展，撰写而成的。本书着重实用性和对基本概念的介绍，力图做到理论联系实际，比较

系统、全面地介绍粉末衍射法测定晶体结构的相关的理论基础，实验方法和实际应用。全书分九章阐述：第一、二两章主要论述结构分析的晶体学基础和化合物晶体结构的基本概念。第三、四两章介绍 X 射线粉末衍射各种主要的实验方法和衍射数据的收集和处理的。以下五章分别介绍粉末衍射图谱的指标化，晶体点阵常数的精确测定，粉末衍射法测定新型化合物晶体结构各种方法，重点讨论粉末衍射图谱重叠峰的分离和应用粉末衍射数据、单晶结构分析方法和从头计算法测定晶体结构。随后介绍固溶体结构与超结构的测定，以及里特沃尔德（Rietveld）法修正晶体结构和键价理论。本书既可供从事 X 射线晶体学和材料科学研究的科技工作者参考，也可作为高等院校有关专业师生，特别是研究生的教学参考书和教学用书。

本书承蒙梁栋材院士撰写序言。在编写过程中，中国科学院物理研究所和凝聚态物理中心领导王恩哥等教授、《物理学报》编辑部主任章志英编审给予了大力支持和帮助，陈小龙、饶光辉、古元新等同志与编著者进行了有益讨论，并提出了建议，黄懋容同志协助校阅全书和提出了宝贵意见，科学出版社李义发编审对本书稿进行了认真编辑与审定。此外，还要特别指出的是，本书得以顺利出版，与中国科学院科学出版基金委员会和中国科学院物理研究所的及时资助是分不开的。借此机会，对他们付出的辛勤劳动和大力支持表示衷心的感谢。

由于编著者学术水平所限，且参考资料很多，难以全面概括，书中不足和错误之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

梁敬魁



中国科学院科学出版基金资助出版

《应用物理学丛书》编委会

主 编:吴自勤 杨国桢

编 委:(以姓氏笔画为序)

王之江	王业宁	王 琛	叶朝辉
华中一	肖定全	张泰永	冼鼎昌
姜承烈	莫 党	阎守胜	章 综

目 录

(上 册)

第一章 X 射线衍射的晶体学基础	(1)
§ 1.1 晶体的基本特征	(1)
§ 1.2 晶体的宏观对称元素	(2)
1.2.1 对称中心	(2)
1.2.2 对称面(反映面)	(3)
1.2.3 旋转对称轴(对称轴)	(4)
1.2.4 五次和高于六次的旋转对称轴不可能存在	(6)
1.2.5 旋转反演对称轴	(8)
1.2.6 旋转反映轴	(11)
1.2.7 宏观对称元素的图示	(12)
§ 1.3 宏观对称元素的组合定理	(12)
§ 1.4 32 个晶体类型、点群和晶系	(17)
1.4.1 32 个晶体类型的推导	(17)
1.4.2 点群	(23)
1.4.3 7 种晶系	(28)
§ 1.5 点阵、晶面、晶向和晶带	(28)
1.5.1 空间点阵	(28)
1.5.2 阵点平面指数	(30)
1.5.3 空间点阵的阵点直线方向指数	(32)
1.5.4 晶带与晶带轴	(34)
1.5.5 晶棱与晶棱指数	(34)
1.5.6 晶面指数与晶棱指数的相互关系	(35)
1.5.7 同一晶带各个晶面的指数	(36)

§ 1.6 倒易点阵	(37)
1.6.1 倒易点阵概念	(37)
1.6.2 晶体正空间和倒易空间晶胞基本参数的关系	(38)
1.6.3 晶向与晶向、晶面与晶面、晶向与晶面间夹角的计算	(43)
§ 1.7 14 种布拉维(Bravais)点阵	(47)
§ 1.8 微观空间对称元素的组合	(51)
1.8.1 晶体的微观对称元素	(51)
1.8.2 微观空间对称元素与周期平移的组合	(55)
1.8.3 微观空间对称元素之间的组合	(67)
1.8.4 微观对称元素与非初基平移的组合	(75)
§ 1.9 空间群	(75)
1.9.1 坐标系原点的选择	(76)
1.9.2 230 个空间群	(77)
1.9.3 120 个 X 射线衍射群	(78)
1.9.4 国际表中空间群应用的简要说明	(87)
§ 1.10 X 射线衍射方程	(96)
1.10.1 布拉格(Bragg)衍射方程式	(96)
1.10.2 晶面间距与晶体点阵常数的关系	(98)
1.10.3 晶面间距与晶体倒易点阵晶胞参数的关系	(101)
参考文献	(101)
第二章 化合物结构的晶体化学基础	(103)
§ 2.1 化合物分类和晶体结构类型概述	(103)
2.1.1 二元和多元复杂化合物的组分分类	(103)
2.1.2 晶体结构类型的分类	(106)
2.1.3 晶体所属空间群分布的统计	(109)
§ 2.2 密堆积理论和元素的晶体结构	(110)
2.2.1 圆球密堆积在晶体结构中的意义	(110)
2.2.2 等径圆球六角和立方密堆积	(111)

2.2.3	圆球密堆积排列的空隙类型	(113)
2.2.4	多层密堆积的表示方法	(114)
2.2.5	圆球密堆积排列的点群和空间群	(117)
2.2.6	元素的晶体结构	(119)
§ 2.3	元素的原子半径、离子半径和共价半径	(125)
2.3.1	元素的原子半径	(125)
2.3.2	元素的离子半径	(129)
2.3.3	元素的共价半径	(149)
§ 2.4	原子的电负性、电离能和电子亲合能	(154)
2.4.1	原子的电负性	(154)
2.4.2	原子的电离能	(155)
2.4.3	原子的电子亲合能	(155)
§ 2.5	配位数与配位多面体	(160)
2.5.1	配位多面体类型	(161)
2.5.2	离子半径与配位多面体	(163)
2.5.3	配位多面体的连接方式	(165)
§ 2.6	离子晶体结构的鲍林经验规则	(165)
§ 2.7	影响晶体结构的因素	(168)
2.7.1	化学键类型	(168)
2.7.2	结构稳定性的几何因素	(170)
2.7.3	结构稳定性的热力学因素	(190)
2.7.4	结构稳定的电子浓度因素	(198)
2.7.5	极化对晶体结构的影响	(202)
§ 2.8	晶体结构表示法	(204)
2.8.1	带原子参数与无参数的结构	(204)
2.8.2	结构中原子间距与键角的计算	(206)
§ 2.9	同构型和多型性	(208)
2.9.1	同构型(isostructure)和类质同形(isomorphism)	(208)
2.9.2	多型性(polytypism)和固态结构相变	(209)

2.9.3	多型性相变的热力学分类	(210)
2.9.4	多型性相变的结构分类	(216)
2.9.5	相变的压力和温度因素	(223)
§ 2.10	非化学计量化合物	(225)
2.10.1	非化学计量化合物形成原因	(225)
2.10.2	非化学计量化合物的类型	(228)
参考文献		(234)
第三章 X 射线粉末衍射实验技术		(237)
§ 3.1	X 射线源	(238)
3.1.1	X 射线发生器	(238)
3.1.2	同步辐射 X 射线源	(245)
§ 3.2	辐射波长与滤波片的选择	(248)
3.2.1	辐射波长的选择	(248)
3.2.2	滤波片的选择	(250)
3.2.3	试样和滤波片荧光辐射的消除	(252)
§ 3.3	粉末衍射照相机	(253)
3.3.1	德拜-谢乐(Debye-Scherrer)照相法	(254)
3.3.2	Seemann-Boblin 聚焦照相机	(258)
3.3.3	背散射平板照相机	(261)
§ 3.4	粉末衍射仪	(263)
3.4.1	布拉格-布伦塔诺衍射仪	(264)
3.4.2	德拜-谢乐型衍射仪	(268)
3.4.3	Seemann-Bohlin 型衍射仪	(272)
§ 3.5	X 射线探测器	(272)
3.5.1	气体电离计数器	(273)
3.5.2	闪烁计数器	(280)
3.5.3	半导体探测器	(282)
3.5.4	探测器的选择	(286)
§ 3.6	晶体聚焦单色器和衍射装置	(290)

3.6.1	严格单色 X 射线的获得	(290)
3.6.2	弯晶聚焦单色器类型	(291)
3.6.3	单色聚焦照相机	(297)
3.6.4	入射线单色化聚焦衍射仪	(302)
§ 3.7	高低温 X 射线粉末衍射装置	(303)
3.7.1	高温 X 射线粉末衍射装置	(303)
3.7.2	低温 X 射线粉末衍射装置	(306)
3.7.3	高低温单色聚焦照相机	(307)
§ 3.8	高压 X 射线粉末衍射装置	(310)
3.8.1	高压照相机	(310)
3.8.2	高压室试样压力的标定	(316)
§ 3.9	中子衍射	(325)
3.9.1	固定波长的中子粉末衍射	(326)
3.9.2	固定散射角连续波长的中子衍射	(327)
参考文献		(328)
第四章 粉末衍射法的峰形、位置和强度		(332)
§ 4.1	衍射线峰形	(332)
4.1.1	衍射线宽的来由	(332)
4.1.2	衍射线的峰形函数	(334)
4.1.3	衍射线的不对称函数	(338)
4.1.4	衍射线的峰宽函数	(338)
§ 4.2	衍射位置表示法	(340)
4.2.1	衍射线峰值位置 θ_m	(340)
4.2.2	衍射线重心位置 θ_c	(341)
4.2.3	衍射线的积分强度中心位置 θ_i	(342)
§ 4.3	X 射线衍射强度	(343)
4.3.1	洛伦兹偏振因数	(344)
4.3.2	多重性因数	(346)
4.3.3	原子散射因数	(348)