

高等学校教学参考书

固体X射线学

(二)

黄胜涛 主编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

固体X射线学

(二)

黄胜涛 主编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书分(一)、(二)两册出版;固体 X 射线学(一)和《固体 X 射线学(二)》。

在(一)册中主要包括固体 X 射线学的基础内容,并尽可能反映本学科发展的新成就。共有十二章,包括晶体几何学基础, X 射线物理学基础; X 射线衍射的运动学理论;完整晶体衍射的动力学理论; X 射线衍射照相术和其他各种常规实验技术及数据处理方法等内容。

在(二)册中包括:晶体结构的测定;非晶态物质的 X 射线衍射分析;衍射动力学理论基础;扩展 X 射线吸收谱法结构分析等内容。

(一)册可供固体物理、金属物理、材料科学等专业的大学生使用,而(二)册更适合上述专业的研究生作教学用书,也可供这些专业的大学生选用。(一)、(二)册也可供有关专业的科技工作者参考。

高等学校教学参考书 固 体 X 射 线 学 (二)

黄胜涛 主编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 17.25 字数 410 000

1990 年10月第1版 1990 年10月第1次印刷

印数0001—1 280

ISBN 7-04-002990-1/O·936

定价 4.25 元

出版者前言

为了适应高等学校固体物理及其各分支学科课程教学的需要，高等学校理科物理学教材编审委员会固体物理编审小组和我社组织编写了一套固体物理学科的教学参考书，其中包括固体物理学及其各分支学科的基础理论课程、实验课程用的教学参考书和一部《固体物理学大辞典》这些书将由我社陆续出版。

《固体 X 射线学》一书分(一)、(二)两册出版，由武汉大学黄胜涛教授主编。

7A.65/01

序 言

读了武汉大学黄胜涛教授主编的、协同中国科学院金属研究所郭可信学部委员和南京大学蒋树声副教授、吉林大学王煜明教授、东北工学院梁志德教授、武汉大学王仁卉教授、魏铭鉴副教授、北京钢铁研究总院张晋远高级工程师和武汉钢铁学院赵继良讲师等国内固体X射线衍射学专家教授们编写的《固体X射线学(二)》一书的原稿,心中感到十分高兴和深表敬意。

这本书是为固体物理、金属物理、材料科学各专业硕士研究生的固体X射线学课程编写的教学参考书。内容都是各专家在各自有关方面做了许多深入研究,掌握了有关领域相当全面的文献资料整理归纳和彼此配合撰写成初稿,并以讲义形式在许多大学作为教材数次使用后,再行修改而成的。它既提供了固体物理、金属物理及材料科学的有关于结构测定的标准实验技术,又介绍了为探索固体内部结构发展起来的多项最新技术,特别是非晶态和液体结构的测定技术。

瑞璜近三十年来在从事发展固体与分子的经验电子理论及其应用的过程中,碰到并解决了固体内部隐藏着的不少复杂而有规律性的理论问题。这些理论解释都是由X射线和中子衍射所提供的实验数据用归纳法加上量子力学物理图象进行的,用演绎法是不可能得出的。这就是为什么瑞璜读了这本书介绍的实验技术后从内心发出喜悦和敬意。因为硕士研究生和其他有关研究者有了这本书并掌握了这些结构分析的理论 and 实验技术以后,就为进一步开展固体物理的理论和为发展有经济效益和社会效益的

• 1 •

新材料提供了有用的工具。

因此瑞璜特别介绍这本书给有关各方面的读者，同时也为本书的全部作者专家们相互协作写出本书致以衷心的祝贺！

余瑞璜

目 录

第一章 晶体结构的测定	1
§ 1-1 单晶衍射数据的收集和处理.....	3
§ 1-2 单晶体的衍射强度.....	15
§ 1-3 电子密度函数.....	19
§ 1-4 空间群的测定和表示.....	24
§ 1-5 晶体结构有关参量的测定方法.....	36
§ 1-6 晶体结构的精确测定.....	59
§ 1-7 高中级晶系粉末衍射图的分析.....	69
§ 1-8 低级晶系粉末衍射图的分析.....	77
§ 1-9 约化基矢与约化胞.....	85
参考文献.....	104
第二章 织构的测定	105
§ 2-1 极图.....	107
§ 2-2 反极图.....	118
§ 2-3 织构的晶粒取向分布函数表示法.....	123
§ 2-4 取向分布函数的确定.....	129
§ 2-5 取向分布函数的一些应用和发展.....	150
参考文献.....	158
第三章 形变金属的 X 射线衍射	162
§ 3-1 Warren-Averbach 分析方法.....	162
§ 3-2 衍射线形几何宽化和物理宽化的分离.....	172
§ 3-3 位错群的 X 射线衍射效应.....	175
§ 3-4 堆垛层错的 X 射线衍射效应.....	194
§ 3-5 若干最近的进展.....	215
参考文献.....	218
第四章 不完整晶体的漫散射	220
§ 4-1 漫散射的基本原理.....	222

§ 4-2	热漫散射	229
§ 4-3	黄昆漫散射	235
§ 4-4	调幅结构与超晶格	241
§ 4-5	G. P. 区	253
§ 4-6	反相畴	256
§ 4-7	短程序及原子偏聚	259
§ 4-8	X 射线漫散射实验方法	265
参考文献		267
第五章	非晶态物质结构的 X 射线衍射分析	270
§ 5-1	非晶态物质的衍射理论	271
§ 5-2	原子分布函数的计算方法	285
§ 5-3	金属玻璃非晶相分离现象的研究	302
§ 5-4	结晶度的测定方法	309
参考文献		316
第六章	X 射线小角度散射	318
§ 6-1	基本原理	319
§ 6-2	仪器和实验技术	345
§ 6-3	实验数据的分析处理	355
§ 6-4	X 射线小角度散射的应用	374
参考文献		381
第七章	衍射动力学理论基础	384
§ 7-1	衍射动力论的基本方程	385
§ 7-2	晶体内的波·Bloch 波	393
§ 7-3	衍射强度	415
参考文献		427
第八章	X 射线貌相术衍射动力学基础	429
§ 8-1	异常透射效应	430
§ 8-2	球面波理论	438
§ 8-3	不完整晶体中缺陷的动力学衍射像	454
参考文献		476
第九章	扩展 X 射线吸收谱法结构分析	479

§ 9-1 EXAFS 的理论·····	480
§ 9-2 EXAFS 的实验探测方法·····	490
§ 9-3 EXAFS 的数据处理方法·····	503
§ 9-4 EXAFS 法结构分析的应用和它的局限性·····	522
参考文献·····	533
索引 ·····	537

第一章 晶体结构的测定

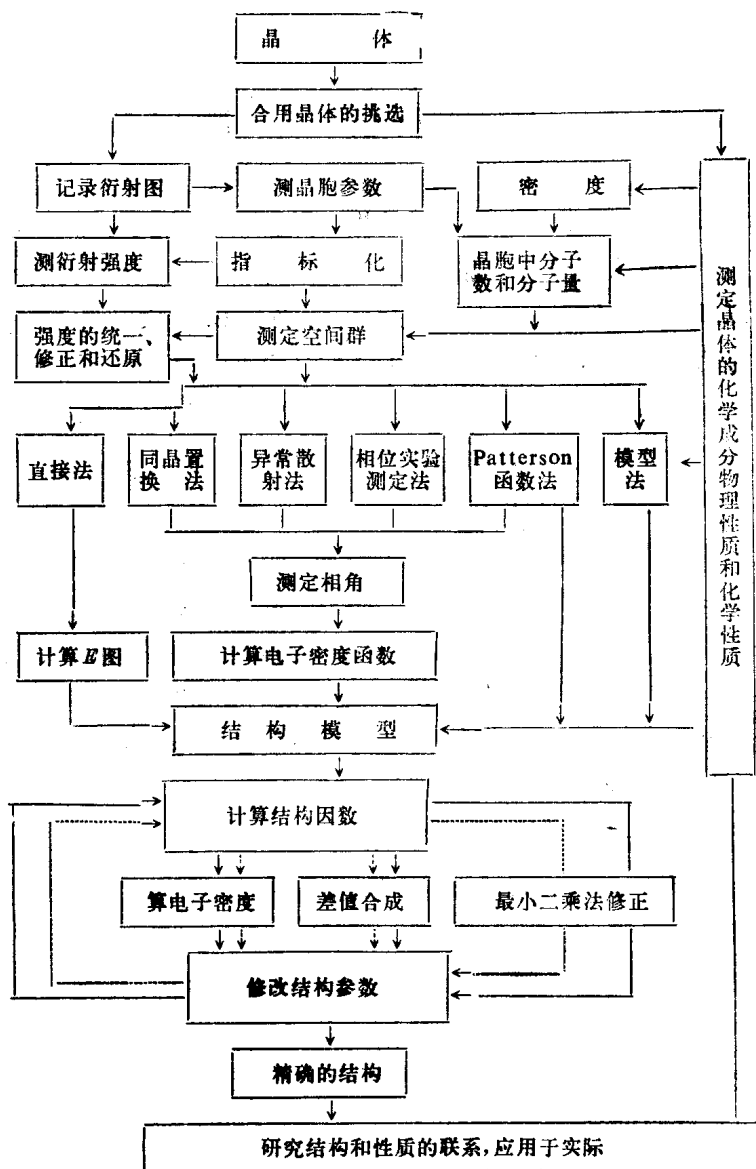
晶体结构是指晶体内原子的排列,它一般包含两方面的内容:一为晶体内原子排列所遵循的规律,这可以用该晶体所属空间群加以概括。空间群包含晶体所属晶系、所属 Bravais 点阵、晶体所具有的宏观对称类型以及对称元素在晶胞内的空间排布等方面内容。另一为晶胞内原子的排布,它包括晶胞的形状、大小,晶胞内原子种类、个数和位置坐标及“分子”数目。因此晶体结构的测定工作就涉及这些内容的测定。

晶体结构测定方法常随所用晶体样品的物理状态而异,分多晶体法和单晶体法。多晶体法的样品制备、衍射实验和数据处理较简单,但只能测简单的结构或复杂结构的部分内容;单晶体法的样品制备、衍射实验和数据处理都较复杂,它可测定复杂结构。

单晶体结构测定的一般步骤可作一个系统的概括,现引述于表 1-1,其中共分八个步骤:

1. 单晶体的挑选或培养;
2. 晶胞参数的测定,衍射图的指标化及衍射强度的收集;
3. 空间群的确定;
4. 衍射强度的统一、修正、还原和结构振幅的计算;
5. 衍射相角的测算;
6. 电子密度函数的计算和原子坐标的修正、精确化;
7. 结构的描述;
8. 结构和性质间联系的探讨。

表1-1 晶体结构测定的步骤



在这一章里分单晶体结构测定和多晶体结构分析两部分，但这两部分是互相渗透的，有些内容是两部分都适用的。

§ 1-1 单晶衍射数据的收集和处理

记录衍射强度和方向的方法可分为照相法和衍射仪法两大类，它们各有优缺点，目前都在应用。

照相法有多种，其差别主要来自倒易点阵、反射球和照相底片相对运动的不同。现在在单晶结构测定中应用较多的方法是等倾 Weissenberg 法和回摆法。照相法能在一张底片上收集记录很多衍射的数据，从其中容易找出各衍射点之间的相互关系，强度和方向的分布特征，因此特别适于作对晶体的初步考查、测定对称性和晶胞参数等。由于各衍射点是同时记录的，对受 X 射线照射时衍射强度逐渐衰减的晶体（例如蛋白质晶体），其衍射图上各衍射点强度仍然是可比较的。在这些方面照相法优于衍射仪法。近年来照相法采用了电子计算机自动指标化程序和底片自动扫描微光度测量系统，缩短了衍射数据收集和分析时间，提高了测算精度，从而使照相法增强了竞争能力。

衍射仪法是逐点收集衍射数据的。测定强度的准确度高。目前单晶结构测定通用 X 射线四圆衍射仪，它与电子计算机相结合，自动收集和处理衍射数据，收集和处理速度都比照相法高。

本节扼要描述回摆法、Weissenberg 法和单晶四圆衍射仪法。

§ 1-1-1 回摆法

在《固体 X 射线学（一）》第四章中介绍过转晶照相法。由于转晶衍射图上斑点可能是几个衍射叠加产生的，不便于衍射强度的测算。人们对这种相机作了改进，形成回摆照相法。

由转晶相机到回摆相机的改进比较简单。在转轴上加一个心

形偏心轮,使晶体样品只重复来回转 5° 、 10° 或 15° 等小角度,以限制能和反射球相接触的倒易点阵范围,消除衍射点的重叠.故回摆衍射图的形貌和形成原理跟转晶衍射图是相同的.

回摆法的应用主要有以下几方面:

(1) 校准晶体方位

当倒易点阵平面与晶体样品转轴不完全垂直时,回摆衍射图上层线就将不是直线而是波浪形线,如图 1-1 所示.图(a)是前后

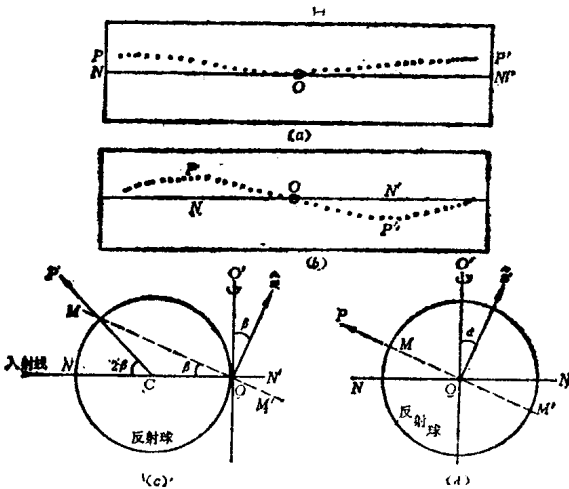


图 1-1 层线弯曲及其成因. 前后倾斜(a)左右倾斜(b)造成的弯曲; 前后倾斜(c)左右倾斜(d)的 Ewald 作图

倾斜.图(b)是左右倾斜造成的层线弯曲.由于在回摆法中转动角度小,以入射线为准来分成前后和左右倾斜是可以的,尽管有些近似.倾斜会造成层线弯曲的原因可用倒易点阵衍射的 Ewald 作图法来解释.在前后倾斜情形下垂直于入射线方向的侧视图示于图 1-1(c).图中 OO' 为转轴, MM' 及 On 为倒易点阵平面及其法线, NN' 为垂直于转轴的平面, β 为前后倾角, O 为倒易点阵原点, C 为反射球球心. CP 为衍射线束.设回摆相机半径为 R ,则由图

可求出

$$\tan 2\beta = \frac{NP}{R} \quad (1-1a)$$

在左右倾斜情形下沿入射线方向正视的 Ewald 图示于图 1-1(d)。由图可求出

$$\tan \alpha = \frac{NP}{R} \quad (1-1b)$$

晶体样品的方位可利用(1-1a)式或(1-1b)式算出 β 或 α 后加以调整。要使晶体方位很准确,一般要重复进行二、三次。

晶体方位校正不但回摆法需要,等倾 Weissenberg 法中也是必须进行的。

(2) 测定晶胞参数

设晶体绕 c 轴回摆,回摆衍射图上第 n 层线和零层线的距离为 l_n ,圆筒底片的半径为 R ,产生这层线的衍射线束和赤道平面夹角为 φ_n ,则有

$$\sin \varphi_n = \frac{l_n}{\sqrt{R^2 + l_n^2}}$$

晶胞参数 c 可按《固体 X 射线学(一)》中的(4-9)式求出:

$$c = \frac{n\lambda}{\sin \varphi_n} = n\lambda \left(1 + \frac{R^2}{l_n^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-2)$$

(3) 确定晶体的对称性

若在一张回摆衍射图上其零层线的上下层衍射点存在镜面对称,则晶体样品中存在垂直于回摆转轴的反映面或平行于回摆轴的偶次对称轴。

若回摆角为 $0-15^\circ$ 的衍射图与 $180^\circ-195^\circ$ 或与 $120^\circ-135^\circ$ 或与 $90^\circ-105^\circ$ 或与 $60^\circ-75^\circ$ 的衍射图完全相同,则晶体沿转轴分别具有 2 重 3 重、4 重或 6 重对称轴。

要注意这里说的对称是劳厄对称群而不是点群。在正常的衍

射图中 hkl 与 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 衍射的强度相同，故在衍射图上不论晶体有无对称中心都显示对称中心。衍射图的对称群相当于有对称中心的 11 种点群，即劳厄对称群只有 11 种。

(4) 收集衍射强度

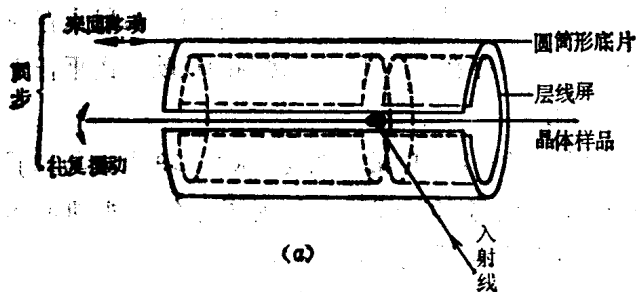
以上是回摆法的主要应用。

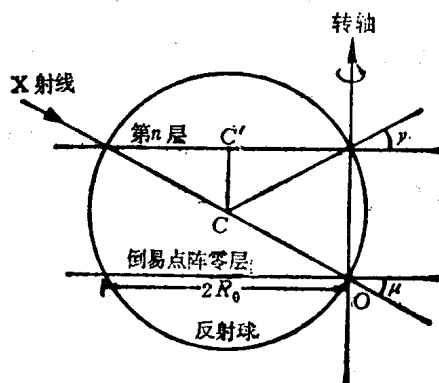
回摆法的一个重要缺点是像转晶法那样，在非零层上有衍射点不出现，存在盲区，对结构测定不利。这是由于有些重要倒易点位于转轴附近，不可能与反射球接触造成的。

§ 1-1-2 等倾 Weissenberg 法

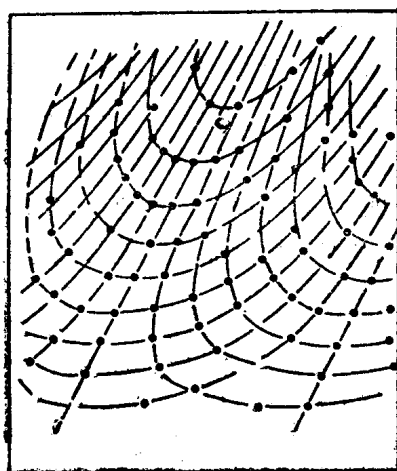
1. Weissenberg 相机的结构

Weissenberg 相机是在回摆相机基础上作了改进制成的（参看图 1-2a）。它在晶体样品与圆筒底片间加一个圆筒状层线屏，以让选定的那条层线通过而挡住其它层线；它在使晶体样品来回摆动时加上使圆筒底片平行于转轴同步往复移动的机构。这两个改进使不同衍射在底片不同地点产生斑点，避免了重叠；它将 X 射线以 μ 角度倾斜入射（图 1-2b）以消除非零层衍射的盲区。用它摄取回摆衍射图或零层 Weissenberg 衍射图时则令 $\mu = 0$ ，用它摄取等倾 Weissenberg 图时令倾角 μ 等于层线锥角 ν （参看图





(b)



(c)

图 1-2 Weissenberg 法

(a) Weissenberg 相机结构示意图

(b) 等倾原理

(c) Weissenberg 衍射图

1-2b).

Weissenberg 衍射图示于图 1-2(c). 图中的点是衍射斑点, 其间的连线是外加的, 用以表出斑点的分布规律.

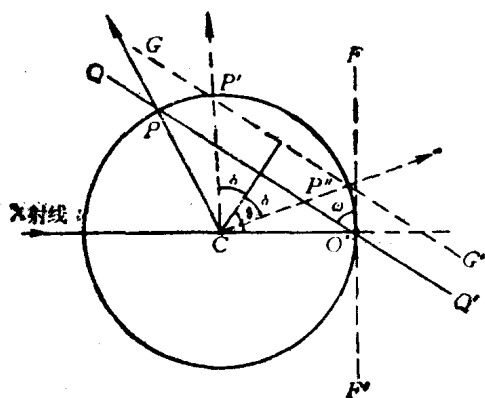
2. Weissenberg 衍射图形成原理

由图 1-2(c) 可见, Weissenberg 衍射图上的衍射点是分布在一系列曲线上的, 各曲线曲率不同, 与此同时也有密集分布在一些直线上的。零层 Weissenberg 衍射图中, 分布在一条直线上的衍射点是由倒易点阵零层上过倒易原点的一条点阵直线产生的, 而分布在一条曲线上的衍射点是由不过原点的一条倒易点阵直线产生的。

设在零层倒易点阵面上有一条过原点的密度高的倒易点阵直线, 它的起始位置设在 FF' [图 1-3(a)]。当它转过 ω 角到 QQ' 位置时, 其上倒易点 P 与反射球相接触, 发生 CP 方向的衍射, 其衍射角为 2θ 。根据图 1-3(a) 可以证明 $\omega = \theta$ 。转角 ω 是与圆筒形底片的平移同步的, 故底片平移距离 r 正比例于 ω , 因此可用 ω 代表底片沿转轴平移距离 r 。当以 ω 角为横坐标, 以 θ 角为纵坐标, QQ' 线的衍射点轨迹为一条直线 (图 1-3b 中的直线 Q), 其方程为

$$\theta = \omega \quad (1-3)$$

这条直线与中线 (即 $\theta = 0$ 的横轴) 夹角为 $63^\circ 26'$ 。零层上其起始位置和 FF' 夹 ϕ 角的另一条过原点的倒易点阵直线所产生的衍射点轨迹也将是一条直线, 其方程式为



(a)