

高等学校教学用书

X 射线衍射技术

(多晶体和非晶质材料)

冶金工业出版社

高等学校教学用书

X射线衍射技术

(多晶体和非晶质材料)

(第二版)

H.P. 克鲁格 合著
L.E. 亚历山大

盛世雄 等译

方正知 审校

冶金工业出版社

H.P.Klug, L.E.Alexander
X-Ray Diffraction Procedures
For Polycrystalline and Amorphous Materials

John Wiley & Sons, 1974

高等学校教学用书

X射线衍射技术
(多晶体和非晶质材料)
(第二版)

H.P. 克鲁格, L.E. 亚历山大 合著

盛世雄 等译

方正知 审校

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街崇文门北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 37 1/2 字数 899 千字

1986年11月第一版 1986年11月第一次印刷

印数00,001~2,050册

统一书号: 15062·4471 定价6.05元

译 序

一、X射线学的新发展

自1895年伦琴发现X射线以来，X射线学在透射、衍射、能谱和射线源等方面与其它新兴学科相互渗透和交叉，衍生出许多新的分支领域。

1. 高功率X射线源

1) 实验室用强流恒源：包括转靶、功率高达60kW；Henke软X射线源，它备有不动的水冷锥形阳极，管流可达300mA。

2) 同步辐射源：负电子或正电子最大能量为0.2~8GeV，电子束流为150~1000mA。它是按照电动力学原理，利用磁场偏转相对论性的电子束径向加速，产生强真空紫外线和软X射线的。人们可沿贮存环的周长同时进行物理、化学、生物学、医学等基础性和应用性研究，半导体和微电子学加工的应用和工业发展研究，以及射线探测器和探测系统的计量校准工作。我国正在兴建高能粒子物理实验和同步辐射两用的中型正负电子贮存环实验设施，它必将对上述应用和研究产生深远的影响。

3) 可用于实验室的强脉冲X射线源：它包括等离子体软X射线源和强流电子束硬X射线源。由于同步辐射装置属于固定的实验设施，本身存在一定局限性，于是发展了小型紧凑、造价低廉、宜于专用的脉冲等离子体软X射线源，它具有发射面积小，辐射功率高的特点。例如，稠密等离子体焦点、激光等离子体、等离子体箍缩、气体放电装置等均属于此。强流电子束硬X射线源的管压为MV级，管流为kA级，脉冲持续时间为 10^{-8} 秒，可用于击波高压下物质结构的研究，物件运动瞬逝过程(10^{-8} 秒~ 10^{-9} 秒)的观察，以及封闭系统内部部件高速动作的显示。这类X射线源向超短波方向发展，则称之为 γ 射线的X射线^①，它可用于固体辐照效应和电子系统的辐射加固研究。目前，这两类设备国内均已研制成功，可供应用。

2. X射线的产生机理

除熟知的韧致辐射和原子内层电子跃迁特征辐射的机理以外，近几十年来证实了还存在磁韧致辐射（即同步辐射，天体物理中普遍存在），逆康普顿效应^②，过渡层辐射^③，高

①普通物理学是按波长来划分 γ 和X射线的，由于现代科学的发展，两者在高能和低能波段均有重叠。笔者认为最好按其起源来区分，起源于核过程的称之为 γ 射线，起源于核外电子过程的称之为X射线。

②这一逆效应系高能带电粒子与环境电磁场相互作用而产生的X射线。如相对论性电子束与软光子（可见光、远红外以至微波）碰撞而转换成的硬光子，亦可称为光子的升能转换。先是在电子贮存环中以Ar离子激光（绿线）与5GeV电子束反向相互作用，获得了923MeV的准单色硬X射线。后来在天体物理中通过大量的观察和论证，也确认逆康普顿效应是宇宙X射线的重要产生机理之一。

③高能带电粒子穿过折射率不同的两种介质的边界层时，也产生X射线。七十年代发现它是重要的宇宙X射线的产生机理之一，八十年代初在实验室内证实它是可调谐的X射线源，并可作为超高能粒子的记录和认证的手段。

温等离子体的X热辐射, 粒子沟道效应辐射^①等。所有这些X射线产生的新机理大大地扩展 X射线物理学的领域。

3. X射线能谱

在发射谱方面, 除通用的特征谱和荧光谱之外, 近十年来还发现了高温等离子体X射线谱^②, 离子碰撞X射线谱, 异缘原子X射线谱^③和宇宙X射线谱 (X射线天文学的主要内容) 等。所有这些发射谱, 不仅在元素分析 (包括微区探针), 原子内壳层过程, 核作用力的深入了解以及量子力学方法的精确化方面起重要作用, 而且对高温核聚变、低温核聚变、高能粒子物理、离子束与物质的相互作用、太阳耀斑物理和天体物理都具有重要的作用。

在吸收谱方面, 扩展X射线吸收细结构(EXAFS)谱自1975年以来已发展成为研究凝聚态物质 (包括非晶态物质) 原子近邻结构的实验物理方法之一。可以预料, EXAFS与X射线异常色散偏径向分布函数、离子碰撞X射线伴线谱、X射线光电子谱、晶体沟道效应X射线谱、离子散射谱与Mössbauer谱等这些对原子化学环境敏感的实验物理方法, 都有可能成为研究原子近邻结构的有效手段。

4. X射线显微镜

在本世纪五十年代, X射线显微术曾有很大发展, 后来在许多领域, 被电子显微镜所取代。自七十年代起, 由于高温等离子体、热核聚变能源的研究, 以及空间天文学、生物学, 材料科学和环境科学发展的需要, 又由于强X射线源的出现, 和X射线光学原理 [如波带片 (Zone plate)] 的改进, 在技术基础上提供了X射线显微镜 (望远镜) 发展的条件,

^①沟道效应辐射是相对论性带电粒子束基本平行于主要原子面 (位于临界角内), 而穿过晶体时由于与原子的周期性碰撞运动而产生的方向性很强, 谱线宽度又很窄的X射线。在这种X射线源中, 有X切致辐射、X特征辐射, 似乎并不存在新的X射线产生机理。但是高能粒子与晶体沟道附近周期性原子核场相互作用时, 产生的X切致辐射具有干涉效应, 即相干切致辐射, 呈现 $n=1, 2, 3, \dots$ 的干涉峰。例如, 4.8GeV (1GeV=10⁹eV) 电子束在金刚石中的干涉峰光子能量为2.2GeV、1.2GeV……。此外, 由于高能粒子在原子列间发生周期性振荡而产生的沟道效应辐射, 也呈现一系列峰值, 如56MeV电子束在Si (110) 中的沟道效应辐射, 出现128、94、68、52keV等峰值, 这些X峰值的光子能量都比晶体原子的特征光子能量大得多, 这两类X射线的强度比正常的切致辐射和特征辐射都强得很多, 故称之为沟道效应X辐射机理。与高能粒子沟道散射的各种应用一样, 这种X射线源也可用来判断非晶态的出现和研究半导体的掺杂等, 也可根据特征谱来鉴别沟道附近的杂质原子的种类和位型 (置换/间隙), 以及用于固体近表面层结构的研究, 也许还可能用于定向能武器研究。

^②高温等离子体包括: 磁约束受控核聚变 (我国已建成了中等规模的环流器, 正在进行实验研究, 在国际上属于开展磁受控核聚变研究八个国家之一); 激光, 电子束, 离子束等惯性约束核聚变; 稠密等离子体焦点; 爆炸丝; 核爆炸; 固体激光等离子体等。国内在这些方面的研究均有所开展, 都是等离子体X射线源。

^③负 μ 介子、负 π 介子、反质子都是被核库仑场所束缚而形成一种奇特的原子。除该原子固有的轨道电子系统之外, 在K层电子轨道以内另附加有 μ^- 、 π^- 、 \bar{P} 的轨道系统, 这种异类原子姑译为异缘原子 (Exotic Atoms, 原子能词典译为异原子)。这些轨道 μ^- 、 π^- 、 \bar{P} 粒子由高能级向低能级跃迁时, 发射出MeV级的特征谱。如 μ^- 介¹⁸²W原子的K-X射线为4.2~4.4MeV, 而正常W原子的K系最高能量为68.9keV。因此异缘原子技术可以用来探测电子探针所不能探测的物件深层杂质的分布, 这是新兴科学服务于生产的典型事例。此外, 利用 μ^- 介子作为氘-氘 (D-D) 核聚变的接触剂这一低温核聚变研究, 无疑比高温核聚变具有更大的吸引力。 μ^- 介原子X射线谱可以用来研究形成 $D\mu D$ 分子的过程。由于 μ^- 轨道距核极近, 对核的特征极为灵敏, 故 μ^- 介原子X射线谱可用来研究核四极矩、同位素 (如¹⁷⁶Hf、¹⁷⁷Hf、¹⁷⁸Hf、¹⁷⁹Hf、¹⁸⁰Hf) 的单极和四极的电荷分布。不仅对核的研究如此有效, 而且也可用来研究同一元素在不同化合物中的电子结构的变化 (如利用K系 μ^- 介铁原子X射线谱来研究FeCl₃、Fe₂O₃、K₃Fe(CN)₆、Fe(NO₃)₃和K₃Fe(CN)₆水溶液中, Fe离子的外层电子结构的变化)。

使得X射线显微术重新复苏起来，并具有了高的空间分辨、能谱分辨和时间分辨能力。最近又出现了闪光软X射线显微术，它可以在生物活细胞被破坏之前得出其内部结构和表面特征的图象，这是现有任何电子显微镜所无法得到的。所以X射线显微术仍占有它独特的地位。

5. X射线衍射

X射线衍射对近代科学（化学、金属学、矿物学、物理学、生物化学、生理学、遗传学及其有关学科）和近代技术（晶体管、激光、固体器件、新材料等）的发展有着广泛的影响。因为它不仅揭示了物质的原子结构和结合键的本质，而且为人们认识固体的力学性质和变形过程，晶体中原子扩散行为和晶体生长特性奠定了结构基础。在各种工作介质中，如欲得知晶体物质添加剂的作用本质（如润滑剂中 MoS_2 的有益作用），也需要用X射线衍射法研究其晶体结构。

脱氧核糖核酸（DNA）、核糖核酸（RNA）和血红蛋白等控制着人的生命的分子，及青霉素等抗菌素晶体结构的X射线衍射测定，对于人类生命科学作出了突出的贡献。特别值得提出的是，血红蛋白的晶体结构经历了廿五年许多科学家的不断努力，从多次失败中终于找到了答案，确定出它的分子结构和64500的分子量，并定出Fe原子在分子结构中的部位，以及 O_2 分子附着于Fe原子上，这样就从结构上认识了血红蛋白将 O_2 自肺部输送到人体各部位，又将 CO_2 排出体外的过程。我国在胰岛素复杂分子结构测定中也取得了重大成就。此外，硅尘中 SiO_2 的同质异晶型结构和它的颗粒大小的测定，对于拯救无数工人的生命起了有益的作用。总之，X射线衍射可以说是对地球上所有科学，甚至空间科学和空间开发，无不直接或间接地起着作用。

晶体结构的X射线衍射分析属于纯物理领域，它为有关学科提供了雄厚的结构数据库，单就衍射卡片来说，就已出版了三十余册。而从其它许多学科和技术来说，X射线分析又是一种有用的研究手段。例如，近些年来国内在X射线未知结构测定，物相分析，晶粒取向分布函数，宏观残余应力测定，晶体貌相术，小角散射，电子和中子衍射，X射线衍射设备的微型计算机控制，以及电子计算机在X射线研究方面的广泛应用，均取得了很大进展。

6. X射线的工业应用新发展

1) X射线貌相术：它被用来研究厚大而缺陷密度极低的近完整晶体的不完整性，故近十年来它已成为许多晶体生长工厂或晶体器件生产厂卓有成效的常规质量检验工具。

2) X射线微光刻术（Microlithography）：本法所用波长为 $3\sim 10\text{\AA}$ ，实际可得的分辨距离为0.5微米。和可见光光刻术相比，由于X射线的衍射效应微弱，所以可得到很高的分辨能力。与电子束刻蚀法比较，光刻最显著的优点是会使样品带电，在集成电路生产过程中，若表面带电荷则无法清除表面吸附的分子，并且表面易受到电荷的损伤。至于X射线光刻术能否有效地用于亚微米超大规模集成电路生产上，最关键的问题是要研制出小焦点的强软X射线源。最近有人用激光等离子X射线源加上X射线显微镜中所用的波带片的新技术，得到了0.1微米的分辨距离。

3) X射线光电子谱分析：俄歇电子谱来源于内层电子跃迁，紫外射线光电子谱来源于价电子带，X射线光电子谱则来源于靠外的 s 、 p 、 d 轨道的电子跃迁，因而可根据特征跃迁的化学能移来显示超大规模集成电路中形成化学键的部位。它的关键问题也是小焦点

X射线源的突破。总之，在亚微米超大规模集成电路生产中，X射线的应用有着广阔的前景。

4) X射线荧光光谱分析：由于基础原子物理的发展，以及对原子的电子内层过程的深入了解，建立了X射线荧光强度和元素含量的定量关系式。此外，应用电子计算机可以从基本物理参数直接计算出X-荧光强度，从而减少了对标准样品的依赖性。这样就提高了X-荧光分析的精度，使其具有同其它精确分析技术相竞争的能力，加之，由于多元素同时分析的现代X-荧光谱仪和高能谱分辨的固体探测器的出现，使得可同时测量最低能量到最高能量的荧光谱线的强度，从而可将样品的分析时间缩短，仅为原来的1/100到1/1000。因此，近些年来X-荧光分析法在研究和工业两大领域中，特别是在电子器件、矿业开发、化工和钢铁等制造业的生产、分析和过程控制等方面，得到越来越广泛的应用。例如，在硅加工过程中用来监测掺杂元素的含量和环境介质的成分，因而可以确定硅件污染杂质的来源。又如，在钢铁生产过程中，可以用来进行各种样品成分的快速分析（最快的在30秒内可给出25种元素的含量），和铁皮镀锌层厚度的自动控制等。在石油精炼过程中，需要测定影响产品质量的V、S、Cl等痕量元素含量；为了改善油的抗爆燃性能，需要测定加入的含Pb、Mn、Br的化合物的量；对于催化剂吸附的致毒元素的成分，以及催化膜的铂含量，也需要进行监测。所有这些均可用X-荧光分析法进行监控。在水泥生产中，原料自动进料线和产品生产线上各种成分的在线取样X-荧光分析，可以保证产品质量的均匀性。至于矿产勘探、采掘和矿物分选过程的（在线）控制，地球化学钻探中河床沉积层和土壤的野外分析，用X-荧光分析技术都取得了很好的经济效益。

综上所述，经过九十年的历程，X射线学在许多新科技领域中取得了重大成就，并且还在不断发展，对将来的科学技术也将起着深远的影响。

二、本书的特点

晶体学基础、X射线的产生及其性质和X射线衍射的基本原理这三章属于基础部分，内容精炼，为多晶体分析提供了足够而必要的基本原理知识。至于较为深入的衍射理论，如有关运动学衍射和动力学衍射，书中仅指出了两者的差别，并列举了参考书刊，以免使其篇幅过于庞大。

第四到第六章属于多晶体基本实验技术和数据处理部分。第四章除介绍多晶体分析的基本方法——德拜粉末照相机法以外，还较详细地叙述了用于微区衍射和单个晶粒衍射的微射线束技术，高低温衍射和高压衍射技术。后者不仅论及了静高压，还提到了近代发展起来的高达数百万巴（1巴=0.987大气压）的冲击波高压下的衍射技术，这对大件薄壳的一次成型和人造金刚石等高压合成材料的生产，具有巨大的实用价值。所有这些衍射技术对于非常态下的物质结构和特性的了解，都是十分重要的。对于高压物理这一新兴学科的发展也奠定了微观结构的基础。

第五章对粉末衍射仪的几何原理和调中校准技术，衍射极大的线形和位移，各种射线计数器的探测原理和特性，单色化技术，实验条件的选定和实验步骤，高低温和高压衍射技术，衍射仪的自动运行和数据处理的计算机化等阐述得详尽细致，条理清晰，显示出作者实验技术之熟练，使能力较强的初学者在掌握了前几章的基本原理和基本实验技术之后，经专家的适当指导，可自行动手开展实验。这一章生动地反映了多晶体衍射的现代发

展阶段与水平。但应指出，随后发展起来的衍射仪法并不能完全取代照相法。因为照相法可给出样品晶体结构的全貌和细节，而有些富有启示性的衍射细节往往会被衍射仪的计数系统漏失。特别是强X射线源出现之后，照相法更加显示出它固有的优势。

第七至十一章属于多晶体衍射的应用部分。第七章中，定性定量分析的内容较为新颖，亦较适用。第八章除全面扼要地介绍了各家的方法之外，还详细地论述了著名X射线化学家M.E.Straumanis的精确测定点阵常数技术。作为他过去的研究生，我认为他的技术具有以下特点：细试样（0.12~0.18mm直径）和精确对中，借以减小或消除吸收误差和偏心误差；采取胶片不对称安装方式，以获得有效的相机半径，借其消除相机半径加工误差和胶片冲洗收缩误差；利用精密比长仪，可使反射线位置的测量精度达 $\pm 0.01\text{mm}$ ；利用超高角度（ $\theta > 82^\circ$ ） $K_{\alpha_1}K_{\alpha_2}$ 双线以消除几乎所有的误差；此外还有无应力胶片钻孔和恒温装置等细节。采用了所有上述措施之后，可获得 $5 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ 的精度。这是从精细实验技术着手，而不是依靠校正获得高精度的典范。第九章先介绍求得纯衍射线形的方法，再列举分解微应变和微晶块两种增宽贡献的五种方法，并加以论证比较，最后再叙述无畸变情况下的晶粒大小的测定，内容充实，是变形金属有用的研究方法之一。第十章虽未引入新近发展的晶粒取向分布函数的成就（见增添的参考书刊），但关于织构测定的基本原理和方法叙述得很清晰，此乃常规测定和任何新方法的基础。第十一章叙述了测定宏观残余应力的照相法和衍射仪计算机数据处理法，内容新颖。若能与二维位置灵敏探测器联用，更可提高测定应力的精度，并能大大缩短测定时间。第十二章属于非晶态物质的X射线研究，着重介绍了径向分布函数方法中强度的校正，误差的来源和减小误差的各种步骤。就非晶态研究来说，似有未尽之处，但是研究非晶态的其他方法，如EXAFS法已超出衍射的范围，只好终止于此。

本书的篇幅较大，译者较多，译文中错误与不当之处在所难免，请读者不吝指正。

另外，建议有兴趣的读者参阅下列近期出版的书刊：

1. Z.G.Pinsker, *Dynamical Scattering of X-Ray in Crystals*, 1978.
2. J.M.Cowley, *Diffraction Physics*, 1981.
3. G.Schmahl, *X-Ray Microscopy*, 1984.
4. H.J.Bunge, C.Esling, *Quantitative Texture Analysis*, 1982.
5. H.J.Bunge, *Textures in Material Sciences, Mathematical Methods (English Translation by R.R.Morris)*, 1982.
6. 黄胜涛, 固体X射线学(二), 第二章, 1984.
7. 梁志德等, 理化检验(物理分册), 17(1981), 2.
8. 梁志德等, 稀有金属, No.1, 1983, 57.

本书在翻译过程中曾得到柯俊教授的关怀，马如璋教授、吴兵教授的指导，屠懋同志承担了全部图片的复制工作，译者谨致谢忱。

审校人 方正知教授

国家自然科学基金一等奖、国家科学技术特等奖获得者

1985年11月于北京

第一版前言

在过去一、二十年間，X射线衍射法在各方面的大量应用，已使其成为当前最基本与最重要的研究工具之一。在许多研究所和工厂的实验室中已经装有这种设备，另外，还有一些实验室正在考虑如何将X射线衍射法应用在其远景研究规划中。这种方法在杂志论文中经常出现，X射线衍射工作者的全国性学会——美国结晶学协会的会员不断增加，优良的衍射装置得到发展并大量销售，这一切都进一步证明它在实验室中地位的重要性。尽管如此，仍有许多在使用衍射法理应得到好处的工作者尚未意识到，他们的许多研究应用实际上只属于例行常规范畴，而且也不需要高深的X射线衍射理论。

衍射法用得最广泛的还是在多晶体材料上，然而在这方面著作中，以前发表的粉末衍射法大都已经过时，而盖革计数谱仪也仅仅在杂志文献中才能找到。同样，对无定形材料至关重要的小角度衍射法，和重要性程度稍差的径向分布的论述，也只能从许多彼此不相关的资料中查到。因此，迫切需把上述各方面最有用的资料汇集一起，以使初学者和其他人员可以学到各种技术，并在使用中培养技巧，而不必再去查找大量图书文献。显然，要想把这么多的资料收集在一卷书内，就必须删去很多细节和不太广泛应用的内容。在本书范围内，也不可能涉及单晶体的结构分析问题。

众所周知，有经验的和有启发能力的教师是无法取代的。不过，现在有许多人主要靠自学也能获得某些必要的技巧和知识。本书就是特意为这些人的需要而编写的。我们希望它在一定程度上，能成为工程技术人员、大学研究生和科研工作者以及其他欲在此领域中从事实验工作的人员的工作指南和讲义。同时我们也希望研究工作的主管人和小组负责人能以本书作为有关衍射方法在实验室中应用的手册和指南。

本书总结了作者二十五年来在X射线领域中的研究工作，教学工作，工业咨询经验以及在梅隆大学指导八十次工业奖学金名额研究中的成果。

在介绍最基本的技术、操作和应用上，我们认为：与其失之过简，勿宁失之过繁。因此，本书包括有数学推导的简单步骤，并用大量简单的及较高深的例子来说明概念和操作问题，介绍了记录数据的通用形式，最后还对设备的维护上提出了一些建议。本书假定读者对结晶学与X射线学没有专门的知识，因而在开始时加以充分地介绍，以便初学者能迅速了解并应用简单设备。为了与本书书名（上面两节内容）一致，对衍射理论的基本方程一般不作推导，而只引用了以前的文献。对严格推导有兴趣的读者可参考原始文献或理论性更强的书籍。但与方法和应用有直接关系的数学细节、通例，则予以介绍。带方括号的文献是供给读者及时参考的原始文献，而每章最后所列的一般文献则是经过精心挑选的，它可使读者对本学科的更高深的部分进行探讨。有星号（*）的书籍特别适合从事X射线及其应用工作的小型图书室需要。

如果不借助一大批过去与现在的卓越科学工作者的贡献，没有一个人能写出一本这样类型的书。我们向全世界的同行们致以真诚的谢意，并尽可能对每个人的贡献都给以应有的评价。有时由于时间长，有些资料的来源记不清了，但我们仍认为这些资料也是该领域总体知识的一部分。

我们对提供图表资料的许多个人和团体致以真诚的谢意。我们也向几位从事衍射工作的同行致谢，他们对手稿进行了审阅，并做出了有价值的贡献。他们是：W.N.Lipscomb博士（第1、2、3章），M.E.Straumanis博士（第8章），L.S.E.Hofer博士（第9和11章），R.W.Tumer先生（第10章），K.L.Yudowitch博士和C.G.Shull博士（第12章）。我们同样也对R.S.Tipson博士致以谢意，他对部分手稿的文体热心地做了校阅。本实验室的N.C.Baenziger博士，R.C.Collin博士，E.S.Hodge博士，Helen R.Golob小姐和D.T.Pifman先生在手稿准备过程中一贯表示关怀，对各章节提出了许多批评与建议，协助进行数据的收集和照片资料的摄制，他们理所当然地应受到赞扬和表彰。梅隆大学校长E.K.Weidlein博士对我们的工作不断关怀与鼓励，对本书手稿的印刷也提供了最好的设备，在此谨致以深切的谢意。我们也向研究部主任W.A.Hamor博士致谢，他对手稿的出版工作提出了启发性的意见。对Eleoner Alexander夫人在校对和编制索引工作中的协助致以深切谢意。最后对Mary L.Condy小姐，在打印手稿以及在准备手稿的其他方面给予非常宝贵的协助致以崇高的赞誉和特别的谢意。

Harold P.Klug

Leroy E.Alexander

梅隆

1954年2月10日

第二版前言

本书第一版自问世以来，已经过去十九年了。在此期间，其中许多领域有了很大的变化与进展。这本书理应在几年前再版，但是由于我们中的一人(L.E.A.)正忙于写作《聚合物科学中的X射线衍射方法》专著，作为著书者都会深知，在一段时间内从事这样一项工作是相当紧张的。因此，到1970年我们二人有机会认真考虑再版问题时，才发现重新改写已成为再版的主要任务了。除前三章外，大多数章节必须全部或大部分改写。为了使素材达到现代水平，必须比第一版收集更多的参考文献资料。由于新材料的篇幅太大，不可能逐一加以阐述，尽管我们的本意是想要这样作的。在这种情况下，最好的变通办法就是尽量给出丰富的文献目录，使有兴趣的读者能迅速了解该课题。

在第一版问世之时，计数器衍射仪(随后的盖革计数器衍射仪)还处在其初始阶段。后来，衍射仪在各方面都有了巨大的改进，它在X射线衍射的一切领域中，已经成为精确强度测量的主要工具了。强度测量的理论和衍射仪线形的理论也有所发展。新的正比计数器和闪烁计数器已作为探测器应用了。固体电路已经用于脉冲高度的甄别和脉冲高度的分析上，从而进一步提高了强度测量的精确度。还有，仪器的稳定性和X射线源的稳定性大大改善了，仪器本身也已经自动化了。不言而喻，只要篇幅许可，我们认为最好对衍射仪做全面的论述。

在1954年本书第一版问世时，衍射研究的另一有力工具刚刚出现，这就是电子计算机。直到二十世纪五十年代后期，电子计算机才开始用于粉末衍射仪中。粉末衍射数据的大量计算工作，对于计算机而言都是易于程序化的。例如： d 值的计算，对胶片数据进行各种因数的校正，点阵常数计算中最小二乘法的应用，探求粉末衍射数据以鉴定物相，以及衍射仪自动化收集数据等。在径向分布分析中，衍射数据的富里叶转换，晶粒大小和应变参数的求值，电子计算机也能处理得很好。因此在适当的篇章内，我们要对计算机的应用作些说明和讨论。但是衍射仪工作人员使用的计算设备很不一致，而且计算机和计算机的程序也正处于不断地改进、更新和发展之中，因此我们认为，恰当的办法是参照可以得到的程序和具体的设备，简要地提出计算机应用的可能性。

第一版中的第十二章《小角度X射线散射》已经删掉，其理由应简要地加以说明。我们一贯认为，这一章与其他章节比较，是第一版书中关联性较少的部分，加之L.E.A.的专著中已经包括了《小角度散射》的最新一章，同时还列出了这一课题的大量文献目录。本书若再单独编写一章《小角度散射》，就会与《聚合物科学中的X射线衍射方法》中的有关内容重复。最后，在新版中所应包括的大量新材料已经扩充成相当厚的一本书了。因此看来最好是删去《小角度散射》这一章，有兴趣的读者可参阅上述专著。尽管如此，在第二版仍然列出第十二章，这是把第一版中的第十章分成两章，即《择优取向测定》(第十章)和《金属中应力的测定》(第十一章)。第一版的第十一章《非晶态材料的衍射研究》变成新版的第十二章《非晶态材料的径向分布的研究》。当前令人感兴趣的有关晶粒大小和点阵应变对线形增宽的分析，已在第九章进行了深入的论述。

我们希望第二版能和第一版一样，继续成为现场工作人员、研究生、科学研究人员以

及所有欲从事这一领域的工作，或者想了解这一领域的人员的教科书、手册和指南。

作者对许多个人和团体在提供新的图表资料中的真诚和善意致以衷心的感谢。我们非常感谢在X射线衍射领域中的许多同事和友人，他们指出了第一版中的错误，并提出改进的建议。我们希望所有错误均能得到改正，我们也认真考虑了他们的建议。本实验室的S.S.Pollack博士和Sherman Swisher先生在数据收集方面表示了关心与协助，Gilbert Arnold先生等在描图和图片复制方面作出了出色的成绩，Mary C. Condy小姐再次打印手稿并在其他方面给予许多可贵的帮助，谨向他们致以最崇高的谢意。最后，作者非常感谢化学系主任A.A. Caretto博士，他对本书的再版给予重视、同情和鼓励。卡内基-梅隆大学校长R.M. Cyert博士协助印制本书手稿，谨向他致以谢意。

Harold P. Klug

Leory E. Alexander

匹兹堡、宾夕法尼亚

1973年8月

目 录

第一版前言	(常乃权译)	Ⅱ
第二版前言	(常乃权译)	Ⅲ
第一章 晶体学基础	(柳得棹译)	1
1-1 结晶态		1
1-2 几何晶体学		3
1-3 空间点阵		17
1-4 点群和空间群		26
一般参考文献		35
专门参考文献		35
第二章 X射线的产生及其性质	(盛世雄译)	37
2-1 X射线的安全防护		37
2-2 X射线的产生		38
2-3 X射线的性质及其测量		50
一般参考文献		71
专门参考文献		72
第三章 X射线衍射的基本原理	(谭秉和译)	75
3-1 运动学和动力学衍射理论		75
3-2 衍射几何		75
3-3 衍射强度		85
一般参考文献		108
专门参考文献		109
第四章 粉末照相技术	(李华瑞译)	112
4-1 德拜-谢乐法		113
4-2 伸聚焦法		141
4-3 单色化-针孔法		147
4-4 微型相机和微射线束技术		153
4-5 高温技术		156
4-6 低温技术		161
4-7 高压技术		161
一般参考文献		169
专门参考文献		169
第五章 粉末衍射仪技术	(谢逸凡译)	174
5-1 粉末衍射仪的几何关系		174
5-2 衍射极大的线形和位置		184
5-3 衍射仪的电路特点		197
5-4 实验条件和步骤的选择		228
一般参考文献		261

专门参考文献	261
第六章 粉末衍射数据的诠释(赵伯麟译)	263
6-1 粉末相底片的观测和精确测量	263
6-2 晶面间距 d 的测量	271
6-3 立方系粉末衍射花样的标定	278
6-4 点阵类型的测定	283
6-5 非立方系粉末衍射花样的标定	284
6-6 标定粉末衍射花样的自动化计算程序	296
6-7 照相底片的强度测量	300
6-8 使用X射线衍射仪的强度测量	308
6-9 强度的绝对单位换算	310
6-10 特殊的散射及衍射效应	310
一般参考文献	317
专门参考文献	317
第七章 晶质粉末的定性和定量分析(陈训平译)	321
7-1 晶质粉末的常规定性分析	321
7-2 粉末混合物的定量分析	337
一般参考文献	357
专门参考文献	357
第八章 点阵常数的精确测定(盛世雄译)	360
8-1 一般的讨论	360
8-2 在德拜-谢乐法中系统误差的来源	362
8-3 在德拜-谢乐法中校正误差的方法	370
8-4 精确测定点阵常数的其他照相方法	385
8-5 用衍射仪法精确测定点阵常数	386
8-6 非立方系物质点阵常数的精确测定	388
8-7 总结	390
一般参考文献	392
专门参考文献	392
第九章 晶粒大小和点阵畸变引起的谱线增宽(蒋伯林译)	395
9-1 纯线形的测定	395
9-2 晶粒尺寸和点阵缺陷的同时测定	411
9-3 晶粒尺寸的测定(无点阵不完整性)	442
一般参考文献	453
专门参考文献	454
第十章 织构和择优取向的研究(吕荣邦译)	458
10-1 材料的取向和织构	458
10-2 纤维花样几何	460
10-3 纤维花样的制备	464
10-4 简单纤维花样分析	466
10-5 择优取向的表示法	468
10-6 极图的绘制	471

10-7 其他	483
一般参考文献	484
专门参考文献	484
第十一章 金属材料中应力的测量 (盛世雄译)	487
11-1 衍射方法的优缺点	487
11-2 弹性应力应变关系	488
11-3 表面上主应力之和	490
11-4 表面上任意方向的应力分量	492
11-5 塑性变形引起的问题	509
一般参考文献	510
专门参考文献	511
第十二章 非晶态材料的原子径向分布研究 (赵伯麟译)	513
12-1 理论	514
12-2 实验要求	516
12-3 实测强度的校正和定标到绝对(电子)单位	517
12-4 μT 、 $i(S)$ 和定标因数 K 的统一测定.....	521
12-5 实验步骤示例	522
12-6 误差来源	528
12-7 将误差减至极小的具体办法	532
12-8 实例	538
12-9 对实验技术的进一步评论	549
12-10 聚合物中有序度的表征	550
一般参考文献	552
专门参考文献	552
附录 I X射线衍射实验室的设计 (李华瑞译)	555
附录 II X射线胶片的管理和处理方法 (李华瑞译)	558
附录 III 其他各种常数和数值数据 (盛世雄译)	561
附录 IV 国际原子量表——1969 (盛世雄译)	562
附录 V 在选定波长下, 元素 ($Z=1\sim 83$) 的质量吸收系数μ/ρ (盛世雄译)	564
附录 VI 立方晶系的二次式 (盛世雄译)	567
附录 VII 原子和离子散射因数 (盛世雄译)	569
附录 VIII 罗伦兹因数和偏振因数 (盛世雄译)	576
附录 IX 德拜-瓦洛温度因数$e^{-(B\sin^2\theta)/\lambda^2}$ (盛世雄译)	579
附录 X 瓦伦的粉末花样衍射本领理论 (李华瑞译)	580

第一章 晶体学基础

X射线在物质上的衍射是一种特殊科研手段的基础。用X射线衍射法去研究晶体材料是非常有效的。而对于液体和非晶态固体，这种方法也能提供许多基本的重要数据。但要想把X射线衍射法的许多可能的应用全部实现，则必须具备晶体学和X射线学的基础知识。诚然，若X射线衍射法只在常规场合下应用，对这些基础知识略知一二即可。但是大多数研究人员都不甘心只局限于做这种“按电钮”式的操作，而是希望在他们的纯学科性和应用性的研究中，各种衍射技术均能成为强有力的研究手段。

如果学生对晶体生长习性、晶形、对称元素、轴比、密勒指数、空间点阵和单胞这类常见的晶体学术语没有清晰的概念，则应用衍射技术就会碰到严重的障碍。为了理解X射线晶体衍射的简单几何原理，必须具有一定的几何晶体学知识。本章是研究晶体学的入门，它将有助于使最简单的衍射技术扩大用途，并对高深的衍射研究提供基础。

1-1 结 晶 态

1-1.1 晶体和非晶固体

自古以来，晶体对于人类始终是个迷人的谜。在自然界的固体中，人们总是把晶体看成是一种很稀罕的东西，而把大块的固态物质都当成了非晶体（没有晶体外形）。随着近代化学和物理学的发展，人们从固态物质的内部结构方面对晶体进行了探讨，终于提出晶体的特殊几何形状和外观的对称性很可能是其内部有规则排列的结果。这样一些设想终于在1912年导致劳埃〔1〕作出了X射线衍射这个划时代的发现。当时，在轰动一时的一个实验中解决了那个时代最难以理解的两个科学问题，即：确定了晶体有规则的内部结构和X射线的波动性。目前，X射线衍射法已被认为是研究固体的最有效的工具了。

自从劳埃的发现之后，人们已经证实非晶固体是非常少的。不论岩石和泥土、金属和合金、木头、混凝土、甚至纺织品纤维，它们都是晶体，至少是部分程度的晶体。橡皮在拉长的时候也变成晶体，就连骨骼、头发、肌肉纤维和动物的筋腱也是部分程度的晶体。X射线衍射法是证明晶体本质的最可靠方法。X射线的研究表明，实验室中常见的固态化学无机物中，百分之九十五以上都是晶体；而在矿物中，百分之九十八以上均显示出一定的晶体结构。

只有在用任何一种有效方法检测时都不呈现出晶体本质的少数几种物质，才能被称为非晶固体。玻璃、某些树脂和聚合物属于非晶体，蛋白石大概也是一例。它们的衍射花样类似液体，因而常简单地被看成是粘度非常大的过冷液体。现在大多数研究人员多半把玻璃状的（vitreous）和玻璃质的（glassy）这些术语改称为非晶质的（amorphous）^①。从前曾把很细小的沉淀物和各种碳素叫做非晶体，现已查明它们是由特别微小的晶体所组成。因此，现代已经把固体一词当成了晶体的同义词了。

^① 非晶体一语已被某些研究者用来描述相当少的第三类固体。物质从热阴极上蒸发并立即沉积在冷却表面上可获得无结构的固体。白炽灯泡和真空管里面的沉积物往往就是这类东西。

我们平常接触到的许多固态物质几乎都没有什么晶体的外观特征，其原因在于它们是由许多微小的晶体互相以无规取向集合而成的。除用特殊方法制成的单晶体外，金属都是多晶体。大多数矿物也是以多晶体形式出现，矿物学家称之为块状的 (massive) 晶体。多晶体物质的性质基本上是单个晶体性质的平均值，因此研究晶体本身的现象应从单晶体入手。

1-1.2 晶体的定义

Dana [2] 从晶体形态学的观点出发对晶体提出了一个很好的定义：“晶体是一个由平滑表面围成的多面体，它是化合物在适当的条件下从液态或者气态转变成固态时，由于原子间力的作用而采取的形体。”联想到化学家认为溶质在溶液中的状态和气体状态有些相似，我们觉得这个定义是非常完善的。从这个定义出发，必然会得出这样一个结论：晶体是一切固体元素和化合物的正常形态。

Antonoff [3] 对Dana的定义进行了补充，他认为：“晶体是一种均匀的、各向异性的物体，它具有多面体的天然外形。”这个定义说明晶体的内部结构是随方向而变化的，因此晶体性质也是随方向而变化的。

1-1.3 晶态和玻璃态的特性

X射线衍射揭示出的最突出的事实是：晶体是由原子或原子集团以规则的、重复的图案排列组成的。但由于原子和分子极为微小，所以晶体在宏观上看来是均匀的。但从微观角度来看，这种有规则的内部排列的直接后果是晶体的不均匀性，或称为各向异性。一般说来，晶体在互不平行的方向上性质是不同的，某些与结构排列有关的物理性质随方向而变化。这就是所谓有向性质或矢量性质。

为方便起见，我们把矢量性质划分为两类：即外部性质和内部性质。在外部性质中有：(1) 晶体生长时形成平滑表面，(2) 面间角恒定，(3) 对称性，(4) 有关溶解的性质。内部性质是：(1) 光学性质，(2) 热膨胀和热传导，(3) 弹性，(4) 硬度，(5) 电磁性能。上述性质中有些在某些晶体中可能是无向性的。例如，氯化钠立方晶体在光学上是各向同性的，而在硬度上则是各向异性的。另一个例子是方解石〔碳酸钙 (CaCO_3) 的一种晶型〕，它对这两种性质都是各向异性的。至于其他性质，如密度和比容，显然是和方向无关的。

晶体的另一个特征是有严格确定的熔点和一定的溶解热。当温度升高到某个确定温度——熔点时，保持原子呈规则排列的作用力被克服了，因而发生熔化。在这个温度，由于每单位质量的晶体需要用来克服晶体内作用力的能量是一定的，所以溶解热也就是固定的了。例如冰的溶解热是79.71卡/克。

相反，玻璃状物质是各向同性的，它们的性质在不同方向上没有差别。加热时，它们不是在一个确定的温度下熔化，而是以觉察不到的程度逐渐软化变成流体。它们不呈现溶解热。尽管玻璃体看来很坚硬，但在压力下它们会缓慢地流动。断裂时，它们变成表面弯曲的不规则碎块，其断口称为“贝壳状”断口。玻璃是在熔体不能结晶的条件下由冷却的液体形成的。这时，随着温度的降低熔体的粘度不断增大，最终凝成一个硬块。玻璃态材料的所有这些性质表明，其内部原子、离子或分子的排列是无规的，就像在液体中一样。

如果各个小晶粒的取向是紊乱无规的，那么大块的多晶体物质（大块是与单个小晶体的尺寸相比较而言）一般将是各向同性的。在任一给定方向上，其性质是各单个小晶粒的