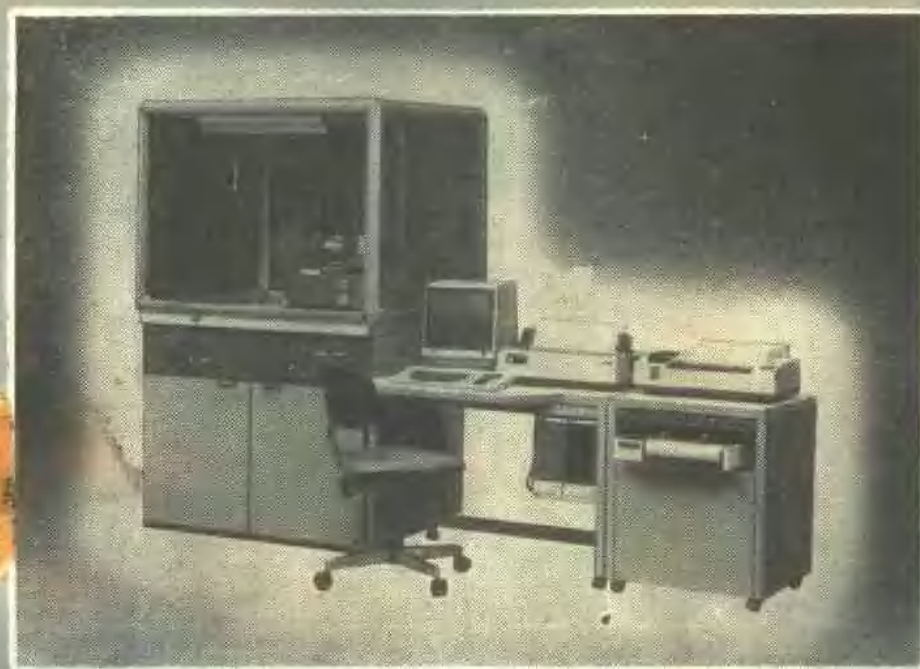


单晶、多晶和非晶物质的 X射线衍射

裴光文 钟维烈 岳书彬 编
王华馥 审

山东大学出版社



单晶、多晶和非晶物质的 X射线衍射

裴光文 钟维烈 岳书彬 编著
王华馥 审

山东大学出版社

内容简介

X射线衍射是物理学的一个分支,是近代物理分析中一个重要手段,是探索物质微观结构的最强有力的工具之一。

本书是关于X射线及其应用的一本专著。书中既介绍了X射线衍射的基本原理和传统应用,又适当地反映了该领域的某些新进展。全书共分十二章。前四章介绍了晶体结构,X射线的特性,X射线衍射和各种衍射仪第五至第七章介绍利用X射线衍射测定单晶结构的方法,第八至第十章介绍X射线衍射对多晶样品的各种应用,第十一和第十二章介绍X射线与非晶态物质的相互作用及其应用。书末并有三个附录。

本书可供物理、化学、矿物学、冶金学和材料科学等专业的高年级大学生和研究生使用,也适合有关专业的科技工作者参考。

单晶、多晶和非晶物质的X射线衍射

裴光文 钟维烈 岳书彬 编著

王华毅 审

山东大学出版社出版

山东省新华书店发行 山东安丘一中印刷厂印刷

开本 850×1168毫米1/32 印张 17.125 插页2 字数 440千字

1989年6月第1版 1989年6月第1次印刷

印数: 1—1500册

ISBN 7—5607—0255—4/G·42

定价: 4.20元

序

本世纪初发现的X射线在晶体中的衍射现象给物质的原子结构科学带来了根本性的变化，发展了晶体学，为固体物理学的建立奠定了晶体结构方面的基础。随着科学技术的发展，它的应用范围越来越广，遍及固体物理、化学、分子生物学、药学、金属学、高分子科学以及材料科学等广泛领域。另一方面，X射线衍射的实验技术也在不断发展，新的X光源，计算机控制和进行数据处理的一般衍射仪，晶体结构分析用的四圆衍射仪以及各种新的探测技术的出现和改进，更推广了其应用范围。

各领域的科学工作者是把X射线衍射方法做为一种研究手段。要正确利用这种手段获取与晶体结构有关的信息，需要掌握X射线衍射各种方法的原理、方法和技巧、数据的分析方法等。本书对各种方法的原理写得比较详细，给出了一些可直接采用的方法和技巧。比较常用的方法，如晶体点阵参数的精密测定、晶粒度的测定等，都有详尽的叙述。本书的另一特点是比较详细地介绍了单晶和非晶结构分析的原理、方法和技巧，这是一般非专门讲结构分析的同类书中较少涉及的。

本书的编写者都多年从事此方面的工作，有丰富的经验，分工编写了各自所长的部分。本书可作为高等院校有关专业的本科生和研究生学习此课程的教材，也可供各领域的工作者利用某种X射线衍射方法进行研究工作时参考，专门从事X射线衍射的工作者查阅时也会有所裨益。

遵编写者之囑，谨此为序。

王华毅

1987年6月

7A095/10

前 言

1912年劳厄从理论上预测并用实验证实了晶体的X射线衍射，这无疑是物理学发展中一个划时代的事件。七十多年以来，X射线衍射不但一直是物理学的研究对象，而且更重要的是，它已成为近代物理分析中的一个重要手段，成为探索物理微观结构的最强有力的工具之一。

X射线衍射的应用范围很广，不但用来研究固体，也被用来研究液体，不但用来研究无机物，也被用来研究有机物，不但应用于晶态物质（包括单晶体和多晶体），也被应用于非晶态物质。从事物理学、化学、矿物学、冶金学和材料科学的科技人员，无一不感觉到X射线衍射对他们工作的重要性。作为这些专业的大学生和研究生，必须努力掌握X射线衍射这个重要手段，以满足今后工作的需要。

为了适应这些专业的大学生、研究生以及科技人员的需要，我们编著了本书。本书在简要讲述了晶体结构和X射线衍射基本原理的基础上，着重介绍了X射线衍射在单晶、多晶和非晶物质中的各种应用。晶体结构分析虽然是X射线衍射的传统应用，但近年来由于出现了各种新的大功率X射线源和各种高度自动化的衍射仪，由于计算机和计算技术有了新的发展，使单晶结构测定这门技术不断得到改进，多晶X射线衍射的应用范围也在进一步扩大。非晶态物质与X射线的相互作用及其应用更是近年来才深入研究的课题，虽然历史不长，但已有了迅速的发展。本书一方面介绍了X射线衍射在固体研究中的传统应用，另一方面也适当

反映了该领域的一些最新进展。

本书共十二章，从内容上可以分为四大部分。第一部分包括前四章，这是基础部分，介绍晶体结构、X射线衍射和衍射仪。第二部分包括第五至第七章，内容是利用X射线衍射测定晶体结构。第三部分包括第八至第十章，介绍X射线衍射在多晶样品中的各种应用。第四部分包括第十一和第十二章，介绍X射线与非晶态物质的相互作用及其应用。书末附有三个附录，列出了X射线衍射工作中最常用到的一些数据，以备查用。

在本书的内容阐述中，我们根据在教学和科研工作中的体会，力图作到深入浅出，讲清物理概念，理论与实验技术并重，用实例说明各种方法的具体应用。本书的第二、三、四部分内容上有相对独立性，读者在掌握了第一部分讲述的基础知识以后，可以根据需要，学习其中的任一部分。

本书第二至第四章以及第八至第十章由裴光文撰写，第一章以及第五至第七章由钟维烈撰写，第十一和第十二章由岳书彬撰写。在撰写过程中曾多次相互交换意见和进行修改。全书最后承王华毓先生审阅，日本理学电机株式会社对本书的出版工作给予了支持，在此一并表示感谢。

由于我们的水平和学识所限，书中难免有不少缺点甚至错误，我们诚恳地希望广大读者和同行专家批评指正。

编著者

一九八七年六月

目 录

第一章 晶体结构

- § 1—1 点阵+基元=晶体结构…………… (1)
- § 1—2 晶体的宏观对称性和晶体学点群…………… (5)
- § 1—3 七种晶系和十四种布喇菲格子…………… (8)
- § 1—4 点阵直线族和点阵平面族…………… (13)
- § 1—5 倒易点阵…………… (15)
- § 1—6 晶体的微观对称素和空间群…………… (20)
- § 1—7 多晶体…………… (26)
- § 1—8 短程有序和非晶…………… (28)

第二章 X射线物理学基础

- § 2—1 X射线的产生及性质…………… (31)
- § 2—2 X射线谱…………… (33)
- § 2—3 X射线的吸收作用…………… (40)
- § 2—4 X射线的散射…………… (50)
- § 2—5 X射线的其它效应…………… (54)

第三章 X射线衍射的基本原理

- § 3—1 衍射理论概述…………… (60)
- § 3—2 X射线衍射的基本方程—劳厄方程…………… (61)
- § 3—3 布喇格方程及其与劳厄方程的联系…………… (67)
- § 3—4 倒易空间中衍射的几何图形…………… (72)
- § 3—5 衍射强度…………… (77)
- § 3—6 影响衍射强度各项因子的物理意义及求法… (84)

§ 3—7	粉末法累积强度计算举例	(97)
第四章 X射线衍射仪概论		
§ 4—1	X射线发生器	(105)
§ 4—2	X射线光学系统—测角仪	(114)
§ 4—3	测量和计数记录系统	(120)
§ 4—4	控制和数据处理系统	(133)
§ 4—5	衍射仪常用测量方法及实验条件选择	(137)
§ 4—6	衍射仪的主要附属装置	(141)
第五章 单晶衍射数据的收集与修正		
§ 5—1	简单的单晶照相机	(147)
§ 5—2	魏森堡照相法	(157)
§ 5—3	旋进法	(165)
§ 5—4	四圆衍射仪法	(172)
§ 5—5	衍射强度的修正	(181)
第六章 相角问题		
§ 6—1	傅里叶变换和相角问题	(186)
§ 6—2	帕特逊函数	(189)
§ 6—3	重原子法	(204)
§ 6—4	同型置换法	(209)
§ 6—5	反常散射法	(213)
§ 6—6	直接法	(220)
第七章 结构精化		
§ 7—1	残差	(253)
§ 7—2	原子的热运动	(256)
§ 7—3	循环傅里叶合成	(262)
§ 7—4	差值傅里叶合成	(268)
§ 7—5	最小二乘法	(274)
§ 7—6	结构模型的统计检测	(287)

§ 7—7	结构报告的评估	(289)
§ 7—8	单晶结构分析概要	(297)
第八章 X射线衍射物相分析		
§ 8—1	定性物相分析—物质的识别及鉴定	(301)
§ 8—2	X射线衍射物相定量分析	(324)
第九章 点阵参数、晶粒度和点阵畸变的测定		
§ 9—1	点阵参数的精密测定	(349)
§ 9—2	晶粒度和点阵畸变的测定	(371)
第十章 X射线小角散射及其应用		
§ 10—1	引言	(386)
§ 10—2	有关的概念及预备知识	(390)
§ 10—3	小角散射的基本理论及应用实例	(395)
§ 10—4	实验方法	(435)
第十一章 非晶的X射线衍射		
§ 11—1	非晶的衍射图	(446)
§ 11—2	非晶的原子分布函数	(454)
§ 11—3	实验及数据处理方法	(463)
§ 11—4	非晶的结构分析	(470)
§ 11—5	非晶的结构弛豫和晶化	(476)
第十二章 扩展X射线吸收精细结构		
§ 12—1	EXAFS理论	(483)
§ 12—2	EXAFS实验方法	(497)
§ 12—3	EXAFS数据处理与结构分析	(506)
§ 12—4	EXAFS在非晶结构分析中的应用	(513)
§ 12—5	EXAFS与衍射方法的比较	(517)
附录1	元素的特征发射谱线及吸收限波长	(522)
附录2	质量吸收系数 μ/ρ 及密度 ρ	(527)
附录3	原子散射因数 f	(532)

第一章 晶体结构

物质的固态可以分为晶态和非晶态两大类。晶态的基本特征是原子的周期性排列，或者说长程有序。如果整个晶体中原子的排列方位相同，则称这晶体为单晶体。如果整个晶体由多个不同取向的单晶体组成，则称为多晶体。非晶态中原子的分布没有周期性，但在少数几个原子直径的范围内还有一定的有序性，称为短程有序。1984年发现了“准晶” (Quasicrystal)⁽¹⁾，它可能是某些物质介于晶体与非晶体之间的一种状态。本章讨论晶体的结构，包括晶体结构的定义、特征和描述方法等。

§ 1—1 点阵 + 基元 = 体晶结构

晶体是由原子或原子团在三维空间中规则地重复排列组成的固体。作为基本单元的原子或原子团叫结构基元，简称基元。为了反映晶体中原子排列的周期性，我们以一个点代表一个基元，这样的点叫阵点，阵点在三维空间的周期性分布形成无限的阵列，叫空间点阵，简称点阵。任一阵点的周围环境都是完全相同的，也就是说点阵具有平移不变性。在点阵中每个阵点处安置一个基元，就形成晶体结构。所以晶体结构可用下式表示⁽²⁾：

$$\text{点阵} + \text{基元} = \text{晶体结构} \quad (1-1)$$

这个关系式也可用图来表示，如图 1—1。

必须明确区分晶体结构和点阵。晶体结构是物质实体（原子或原子团）的周期性排列，而点阵是代表这些实体的几何点的属

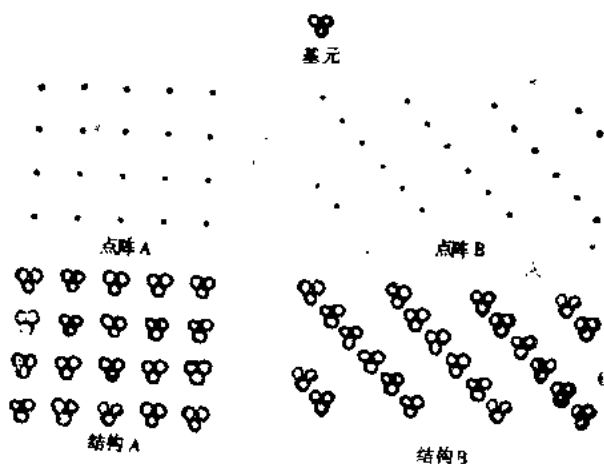


图 1-1 点阵，基元以及点阵+基元=晶体结构的示意图

期性排列。

必须注意阵点和原子的关系。阵点是代表作为基元的原子或原子团的几何点，它本身不是基元中的任一原子。阵点与基元一一对应，但它们的相对位置是任意确定的。阵点不一定与基元中的任一原子重合，也不一定与基元的重心重合。

(1-1)式对于正确理解和分析晶体结构是很重要的。显然，晶体结构的研究要解决两个问题。一个是关于基元的，即基元中各原子的相对位置；另一个是关于点阵的，即基元在空间按什么样的几何阵列来排布。这是两个相对独立的问题。解决这两个问题所需要的实验数据是不同的，而且不能从一个问题的答案推知另一个问题的答案。例如，我们可能已经了解某种晶体中的点阵但对其中的基元一无所知。

通过点阵中的阵点，可以作许多相互平行的直线族。这样点阵就成为网格，如图1-2所示。所以，点阵又称为晶格。阵点也称为格点。

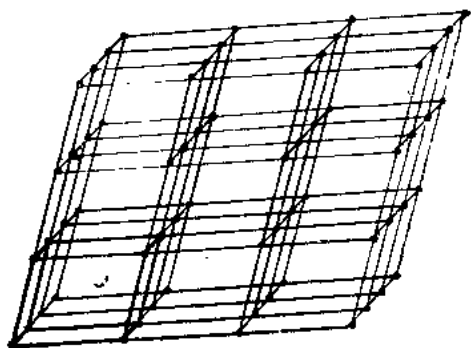


图 1—2 晶体点阵和网格

由于晶体点阵的周期性，可在其中取以一个阵点为顶点、以三个不共面的直线点阵上的周期为边长的平行六面体作为重复单元，例如，图1—2中用粗线描出的部分，来反映晶体结构的特征。这样的重复单元称为晶胞。显然，重复单元的取法不是唯一的。如果只要求反映周期性特征，可取体积最小的重复单元为晶胞。这样的晶胞只包含一个格点，叫初基晶胞（或原胞）。如果要求不但反映周期性而且反映对称性，则有时需要取体积较大的重复单元作为晶胞。这时每个晶胞包含多于一个格点，这样的晶胞叫非初基晶胞。图1—3中粗线描出的立方体包含四个格点，是非

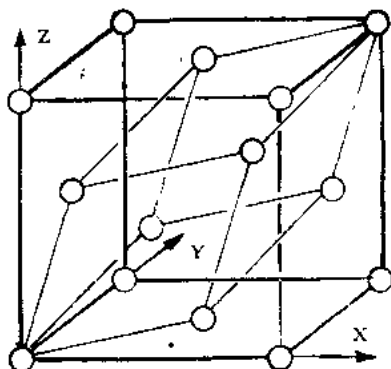


图 1—3 初基晶胞和非初基晶胞

初基晶胞；细线描出的菱面体只包含一个格点，是初基细胞。

晶胞沿其三个棱的方向以边长为周期分别作无穷多次平移就给出了整个晶格。因此，代表晶胞棱的方向和长度的三个矢量可以作为描写晶格的基本矢量，称为基矢。它们通常以 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 和 \mathbf{c} 表示。晶胞有六个参量（见图1—4）：三个棱 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 和 \mathbf{c} ，三个面间角 $\alpha = \widehat{bc}$ 、 $\beta = \widehat{ca}$ 、 $\gamma = \widehat{ab}$ 。这六个参量称为晶胞参数或晶格参数。

由上面的定义可知，晶胞中的点是格点，它代表了作为结构基元的原子或原子团，但不是原子或原子团。如果要描绘出原子的分布，必须以基元取代格点。在这样作的时候，需要采用分数坐标，即用原子沿 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 三个方向的分数坐标表示其在晶胞中的位置。为了便于图示，通常是画出一个或几个坐标平面上的投影。图1—5是 α 石英（成分为 SiO_2 ）的晶胞在 ab 平面的投影图。其中元素符号旁边的分数代表该原子沿 \mathbf{c} 方向的分数坐标。

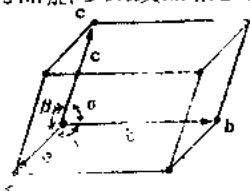


图 1—4 晶胞及其参数

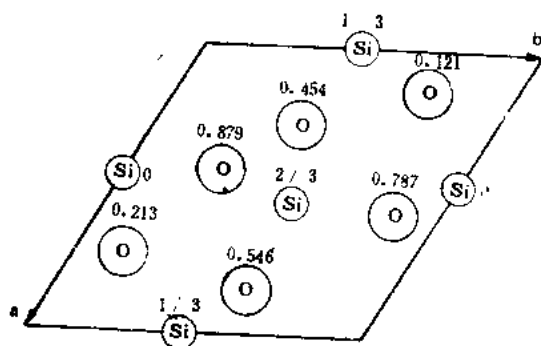


图 1—5 α 石英的晶胞在 ab 平面的投影

§ 1—2 晶体的宏观对称性和晶体学点群

物体经某种运动以后与自身重合的性质叫对称性。使物体与自身重合的运动叫对称操作。对称操作中所凭借的几何元素(点、线或面)叫对称素。

我们知道,晶体的各种宏观性质随方向的变化有一定的规律性。在生长条件合适时,晶体将呈现其特有的规则多面体外形。晶体的宏观对称性就是指与晶体的规则外形及宏观性质有关的对称性。

描写宏观对称性的任何一个对称操作中,物体上至少有一点保持不动。在这样的条件下,我们看可能有一些什么样的对称操作和对称素。

1. 旋转轴

物体绕某一固定轴转一个角度后与自身重合,则称它具有旋转对称性。如果此角度为 $360^\circ/n$ (旋转方向为逆时针方向),则称它具有 n 次旋转对称,相应的对称素为 n 次旋转轴(有时简称 n 次轴)。

对于一个孤立的物体,例如,单个分子, n 取任何值都是可能的。晶体中代表各基元的点形成占据整个空间的点阵。各阵点的周围环境完全相同,按各方向的周期进行平移不改变这种情况,即点阵具有平移不变性。这一事实对 n 的取值有限制。例如,设想通过某一阵点有一个五次旋转轴。因为各阵点是等同的,所以必然有同一取向的五次旋转轴通过任一阵点。但具有五次旋转对称的形体显然不能填满整个空间。也就是说,五次旋转对称与点阵的平移不变性是矛盾的。根据空间点阵理论可以证明⁽³⁾,晶体中 n 只可能取1, 2, 3, 4和6五个整数,即旋转角度只可能为 360° , 180° , 120° , 90° 和 60° 以及它们的整数倍。

$n = 1$ 表示不动，这个操作称为恒等操作。因为任何物体在恒等操作下都与自身重合，所以任何物体都有一次旋转对称。仅有一次旋转对称的物体实际上没有任何对称性。

旋转轴的国际符号为 1, 2, 3, 4 和 6。

2. 镜面 (也叫反映面)

如果一个平面将物体分成两部分，使这两部分恰好互为物体与镜象的关系，则称此平面为镜面，称此物体具有镜面对称性。

镜面的国际符号为 m 。

3. 反演中心 (也叫对称中心)

反演中心是这样一点：从物体上任何点向该点引直线，总可在延长线上等距离处遇到另一个等同的点。如果反演中心位于坐标原点，则对于任一位于 xyz 的点，必有一位于 $-x-y-z$ 的相同点与之对应。存在反演中心的物体是中心对称的。

反演中心的国际符号为 $\bar{1}$ 。

4. 旋转反演轴 (也叫旋转倒反轴、反轴或象转轴)

物体绕一固定轴反时针旋转角度 $360^\circ/n$ ，接着凭借轴上一固定点进行反演操作，其位置和状态与原先一样，则该物体具有旋转反演对称，该对称操作称为旋转反演 (或旋转倒反，或倒反)。凭借进行这种对称操作的轴叫旋转反演轴。

与旋转轴一样，晶体中的旋转反演轴也只可能是一、二、三、四和六次，而不可能有五次和高于六次的。

旋转反演轴的国际符号为 $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, 和 $\bar{6}$ 。

一次旋转反演轴等效于反演中心。

二次旋转反演轴等效于垂直于该轴的镜面，即 $\bar{2} = m$ 。

三次旋转反演轴等效于三次旋转轴加反演中心，即 $\bar{3} = 3 + \bar{1}$

六次旋转反演轴等效于三次旋转轴加上与该轴垂直的镜面，即 $\bar{6} = 3/m$ 。

归纳起来，晶体中可能有的宏观对称素共有如下十种：

$m, 1, 2, 3, 4, 6$

$\bar{1}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

但因为 $\bar{3} = 3 + \bar{1}$, $\bar{6} = 3/m$, 所以独立的对称素只有八种：

$m, 1, 2, 3, 4, 6$

$\bar{1}, \bar{4}$

晶体所具有的宏观对称决定于这些宏观对称素或它们的组合。与这些对称素相联系的各种对称操作的组合称为晶体学点群。这里“点”的含义是，这些宏观对称素都通过同一点，它在全部对称操作中保持不动。“晶体学”的含义是，这些对称素是符合晶体点阵平移对称性的对称素（例如，晶体点阵平移对称性排除了五次和高于六次的旋转轴）。点群的概念比晶体学点群广泛。例如，对于单个的分子，点群的概念也是成立的，但它所具有的对称素不受平移对称性的限制，与之联系的点群不是晶体学点群。

理论证明，上述对称素通过一共同点的组合数目只有32种。也就是说晶体学点群只有32个。下面给出这32个点群的国际符号。括号内的是常用的简略记号，括号外的是完全的记号。

$1 (1), \bar{1} (\bar{1}), 2 (2), m (m), 2/m (2/m),$
 $222 (222), mm2 (mm), 2/m2/m2/m (m3m),$
 $3 (3), \bar{3} (\bar{3}), 3m (3m), 32(32), \bar{3} 2/m (\bar{3} m),$
 $4 (4), \bar{4} (\bar{4}), 4/m (4/m), 422(42), 4mm(4mm),$
 $4/m2/m2/m (4/m3m), \bar{4} 2m (\bar{4} 2m), 6 (6),$
 $6 (\bar{6}), 6/m (6/m), 6mm (6mm), 622 (62),$
 $\bar{6} 2m (\bar{6} 2m), 6/m2/m2/m (6/m3m), 23 (23),$
 $2/m\bar{3} (m3), \bar{4} 3m (\bar{4} 3m), 432 (43), 4/m\bar{3} 2/m,$
 $(m3m)。$

这些符号表明了各点群中的对称素。例如， $2/m$ 表示有一个

二次旋转轴和一个与之垂直的镜面， 32 表示有三个互为 120° 的二次旋转轴和一个与它们垂直的三次旋转轴， $6mm$ 表示有一个六次旋转轴和以此轴为交线的六个互成 30° 角的镜面。

§ 1-3 七种晶系和十四种布喇菲格子

32 个点群可以分为七组，同一组中各点群有共同的特点，现分述如下。

A组： $1, \bar{1}$

共同特点是有一个一次旋转轴（注意 $\bar{1}$ 可认为是一次旋转轴与反演中心的组合）。

B组： $2, m, 2/m$

共同特点是有一个二次旋转轴（注意镜面 m 等效于一个二次旋转反演轴，而后者即是二次旋转轴加上反演中心）。

C组： $222, mm2, 2/m2/m2/m$

共同特点是三个互相垂直的二次旋转轴。

D组： $3, \bar{3}, 3m, 32, \bar{3}2/m$

共同特点是有一个三次旋转轴（注意三次旋转反演轴等效于三次旋转轴加上反演中心）。

E组： $4, \bar{4}, 4/m, 422, 4mm, 4/m2/m2/m, \bar{4}2m$

共同特点是有一个四次旋转轴或旋转反演轴。

F组： $6, \bar{6}, 6/m, 6mm, 622, \bar{6}2m, 6/m2/m2/m$

共同特点是有一个六次旋转轴或旋转反演轴。

G组： $23, 2/m\bar{3}, \bar{4}3m, \bar{4}/m\bar{3}2/m$

共同特点是有四个分别沿立方体对角线的三次旋转轴，它们互成 $70^\circ 32'$ 的角度。注意该组中表示共同特点的符号在第二位上，而前面几组表示共同特点的符号在第一位。

由上可知，七个组是按照对称性的特点来划分的，具体来说，