倒易晶格空间构造

上册

伊·維·亞沃尔斯基 著

地質出版社

倒易晶格空间构造

上 册

伊.維.亞沃尔斯基 著
(И. В. Яворский)
田 玉 譯
李 方 华 校

地質出版社
1959·北京

本書为苏联 伊. 維. 亚沃尔斯基(И. В. Яворский)同志在中国期間对科学技术人員的講課材料。

此書供掌握X射綫構造分析單晶專業的科学工作者及高等学校中有关專業的高班生学習用。

書中詳細闡述了运用倒易晶格数学式子的理論基础，牢固地掌握这些基础是用X射綫構造分析順利地研究單晶的必要条件。

本書由田玉同志担任翻譯，科学院 物理研究所 李方华同志 担任校閱，楊秀娥同志担任繪圖。

倒易晶格空间构造

上　冊

著者　伊.維.亚沃尔斯基
譯者　田玉
出版者　地質出版社
北京宣武門外永光寺西街3号
北京市書刊出版業營業許可証出字第050号
發行者　新华書店科技發行所
經售者　全国各地新华書店
印刷者　北京市印刷一厂
北京西便門南大道乙1号

印数（京）1—3,400冊　1959年9月北京第1版
开本 787×1092 1/32　1950年9月第1次印刷
字数 288,000　印張12[illegible]
定价（10）1.65元

將这一平凡的著作献給中华人民共和国科学工作繁荣发展的高尚事業。

苏联朋友 И. В. Яворский

目　录

緒　論

本教程分为四大部分，教程中最重要的第一部分叙述以厄瓦里德(Эвальд)、劳埃和别尔納耳（Бернал）● 等的經典概念为基础的倒易晶格方法一般理論。在很多教科書和参考書中对这种方法的基础叙述簡要且不完全，因而对于开始从事此法的研究工作者是会产生一些困难的，因为他們不会运用从理論上引出的新晶格来解决实际問題。由于这种原因，作者拟定首先尽可能詳細地推导出基本公式和定理，其次無論在利用倒易晶格方法計算晶体的几何参数方面（平面間距，面間夾角等等），或是在繪制晶体的衍射圖方面（繪制倒易晶格）都給予足够的重視。有經驗的讀者对这种叙述方法可能会感到枯燥，但是对于开始学習的讀者是有益的，因为使他們有可能掌握此方法的实質、掌握所推导出的公式和关系式的質量，不致为这些公式和关系式的結論而陷于沉思或感到困难。

第二部分——“倒易晶格的結構”叙述倒易晶格的特点，更深一步更具体地确立类似晶格和晶体衍射圖的几何关系。

第二及以下各部分主要叙述作者的新穎著作，于此著作中对倒易晶格的方法作了进一步确証，并且更完善地用来解决具体的結構分析任务，其中也包括确定未知結構的任务。

最后应該指出，为要掌握本教程的內容，讀者只須具有一般高等技术学校数学教材上的知識。

● 此法的創始人是厄瓦里德，而劳埃和别尔納耳無論是对此法的理論方面，或是对用此法在解决实际的結構和衍射問題方面都作了創造性的發展。

引 言

晶体結構也就是晶体中原子的相互排列可以看作三維空間的圖案，这种空間圖案是由構成晶体的微粒（基元）所組成的。卓越的俄国晶体学家 E. C. 費多罗夫首次指出構成晶体的微粒（离子、原子、原子羣或离子羣、分子和分子羣）借对称元素在空間中重复可以形成 230 种空間圖案——230 个空間羣。

虽然 E. C. 費得罗夫、帕烏林格和 H. B. 別洛夫巳成功地查明了晶体結構基元素排列的重要特征，但構成晶体的微粒（基元）本身的結構既不为其中元素的数目所限制，也不为这些元素在空間相互排列的方法所限制。

根据以上所述，用来确定未知晶体的結構——确定原子坐标——的一般办法就是可以理解的了。显然最好分作以下两个研究步驟：

第一个步驟——求出几何圖案（空間羣）——也就是确定結構微粒重复的方法，这一步可以完全进行到底，因为相当粗略地研究了晶体衍射圖的几何特征后就可能定出空間羣。

第二个步驟——确定原子坐标（基元的結構）——虽然近年来就已發現确定基元結構的新方法（例如确定結構振幅符号的統計方法）但是确定原子坐标沒有刻板的公式。本文主要叙述晶体衍射圖的几何特征，而不是确定原子坐标，因此主要精力是集中在分析X射綫与晶体相互作用的一般規律。掌握了这些規律以后，就可以使开始从事研究的工作者能更独立地解决結構分析的問題——确定空間羣，繼之可确定原子坐标。

完成了研究晶体結構的第一个步驟后，就使我們可以回答如下几个問題：1. 晶体是屬何种劳埃对称类型？2. 应取何种坐标系，也就是說对于已知晶体应取何种單胞（晶系）？3. 單胞的参数（角度和

稜長）多大？ 4. 选出的單胞可以列入何种布拉維格子（單胞中可以容納几个構成晶体的微粒）？ 5. 如果不是用X射綫的方法确定晶体的晶系，則晶体应該屬于230种空間羣中的那一羣？

要回答这些問題，我們必須具下述資料。

如所已知晶体衍射圖的几何学可以用布拉格方程式来描述：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{1}$$

式中： λ——X射綫波長，

d——平面間距，

θ——半衍射角（布拉格角），

n——衍射級（1、2、3、……n）。

已知X射綫波長，測量每一衍射最强点●的θ角以后，我們就可求出$\frac{d}{n}$

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \tag{2}$$

这就是說我們測量平面間距的准确度达常因数“n”（衍射級）。

为了回答第3、4两个問題，❷必須根据“$\frac{d}{n}$”值确定出單胞的参数$(a_1, a_2, a_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$。这一个任务还是相当复杂的，因为在一般情况下“$d$”决定于下列九个值：

$$d = f\ (a_1, a_2, a_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, h.k.l) \tag{3}$$

式中：“hkl”为已知平行平面簇的晶体学指数。能將式(3)对所有七大晶系展开对于在研究的第一个步驟順利地确定出晶体結構有着重要的意义。

本文第一部分第一章对函数关系式(3)作出了一般（指三斜晶系）

● 根据攝相条件 θ 角总可以被确定出来

❷ 第1,第2两問題的解答可以从研究晶体的劳埃法中得出(参看X射綫学基础Яворский И. В. 北京 1959 年)

的推导，也作出了在所有具体情况下（其余六大晶系）的推导。

最后，确定晶体的空間羣首先以分析衍射指数"HKL"❶为基础。因而对每一衍射最强点必须找出三个衍射指数，也就是說必須根据X射綫圖單值地确定出这些指数。

这样要确定未知晶体的結構就必須确定出晶体的个别几何参数之間的关系，以及使衍射圖与这些参数值相适应。

对此問題进行分析之后，証明解决所提出任务的最簡單方法是建立所謂倒易晶格这一中間数学样式。倒易晶格包含有下列資料：

1. 所有全部原子平面 (hkl) 的取向；

2. 原子平面間距"d_{hkl}"；

3. X射綫与晶体相互作用时所产生的全部衍射最强点的衍射指数"HKL"。

❶ 衍射指数与晶体学指数成正比

第一部分 倒易晶格（一般理論）

第一章 互为倒易的晶格

§1. 晶体的極射投影圖，用点陣直綫代替平面法綫，用数学式子描述所得圖形的可能性，与互为倒易的晶格的参数有关的向量方程式

倒易晶格一般是用数学公式推导出来的，但是不难証明这些新晶格与原子晶格有着自然的联系。晶体学中采用各种不同种类的投影作为晶体的投影，其中包括球面投影。在这些投影圖中，每一平行平面簇都投影成一直綫—垂直于該平面簇的法綫。若將法綫長与平面間距联系起来，我們則可得到原子晶格的两个重要特征：

（1）原子晶格的取向（法綫方向）；

（2）平面間距（法綫長）。

建立法綫長与平面間距倒数“$\frac{n}{d}$”的关系式比建立法綫長与平面間距的关系式要方便得多。这样于每条法綫上將出現一系列点子：

$$\frac{1}{d_i},\quad \frac{2}{d_i}\quad \frac{3}{d_i}\cdots\cdots\cdots\cdots\frac{n}{d_i}$$

这些点子与不同的衍射級“n”相对应。

可以証明，所得点子$\left(\frac{n}{d_i}\right)$的排列情况与晶格狀的結構相符。但是为了叙述簡要，而且为了使相应的証明能更严格，最好不繼續分析所得出的几何样式，而直接引出新的晶格。这是为了直接可以証明倒易

晶格含有一切我們所需要的資料及特征——平面取向，这些平面的平面間距和干涉指数。

为此，除原子晶格外，还給出向量：

$$\vec{a}_1,\ \vec{a}_2,\ 和\ \vec{a}_3 \text{❶}$$

幷引出具有基本（坐标）向量的新晶格

$$\vec{a}_1^*,\ \vec{a}_2^*\ 和\ \vec{a}_3^*$$

現將这些相互有密切联系的晶格之間的关系确定（根据厄尔里德的方法）如下：

$$(\vec{a}_i\ \vec{a}_k^*)=1 \qquad 当\ i=k \tag{4}$$
$$(\vec{a}_i\ \vec{a}_k^*)=0 \qquad 当\ i\neq k$$

式中："i"和"k"取1,2,3 值（根据晶格的軸数）。

（4）式与下列9个公式相符：

$$(\vec{a}_1\ \vec{a}_1^*)=(\vec{a}_2\ \vec{a}_2^*)=(\vec{a}_3\ \vec{a}_3^*)=1$$
$$(\vec{a}_1.\vec{a}_2^*)=(\vec{a}_1\ \vec{a}_3^*)=(\vec{a}_2\ \vec{a}_1^*)=(\vec{a}_2\ \vec{a}_3^*)=(\vec{a}_3\ \vec{a}_1^*)=$$
$$=(\vec{a}_3\ \vec{a}_2^*)=0 \tag{5}$$

衡等式（5）的前三个公式决定了新（倒易）晶格基本向量的長度。

$$\vec{a}_1^*,\ \vec{a}_2^*,\ \vec{a}_3^*$$

其余六个公式可以用来决定这些向量的方向。

§ 2. 根据厄珥里德所規定的条件解向量方程式

由六个条件 $(\vec{a}_i\ \vec{a}_k^*)=0$（当 $i\neq k$）中看出倒易向量可以写成下列形式：

$$\vec{a}_1^*=\alpha_1\,[\vec{a}_2\ \vec{a}_3]$$
$$\vec{a}_2^*=\alpha_2\,[\vec{a}_3\ \vec{a}_1] \tag{6}$$
$$\vec{a}_3^*=\alpha_3\,[\vec{a}_1\ \vec{a}_2]$$

---

❶ 符号 1，2，3 是为了書写公式的方便起見而采用的（这里$a_1=a, a_2=b, a_3=c$）。

实际上，若$(\vec{a}_2\vec{a}_1^*)=0$，則說明向量$\vec{a}_1^*$垂直于向量$\vec{a}_2$，同时向量$\vec{a}_1^*$必須垂直于向量$\vec{a}_3$[从关系式$(\vec{a}_3\vec{a}_1^*)=0$中得出]。

因而，向量$\vec{a}_1^*$垂直于包含$\vec{a}_2$和$\vec{a}_3$两个向量的平面，即向量$\vec{a}_1^*$与向量积$[\vec{a}_2\ \vec{a}_3]$成正比。

向量的数値等于：

$$\vec{a}_1^*=\alpha_1[\vec{a}_2\vec{a}_3]$$

式中：α_1——比例系数

同理可証明其余公式(6)的正确性。現在只需計算比例系数“α_1, α_2和α_3”。利用方程式(5)的前三式，將倒易向量：

$$\vec{a}_1^*=\alpha_1[\vec{a}_2\ \vec{a}_3]$$

乘上$\vec{a}_1$得到：

$$(\vec{a}_1^*\ \vec{a}_1)=1=\alpha_1(\vec{a}_1[\vec{a}_2\ \vec{a}_3]) \tag{7}$$

無向量积(7)等于原子晶格單胞的体积(V)（單胞的底面积乘高）。

因而：

$$\alpha_1=\frac{1}{V} \tag{8}$$

同理：

$$\alpha_2=\alpha_3=\alpha_1=\frac{1}{V}$$

則

$$\left.\begin{aligned}\vec{a}_1^*&=\frac{[\vec{a}_2\ \vec{a}_3]}{V}\\ \vec{a}_2^*&=\frac{[\vec{a}_3\ \vec{a}_1]}{V}\\ \vec{a}_3^*&=\frac{[\vec{a}_1\ \vec{a}_2]}{V}\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

由于方程式(5)对于向量$\vec{a}_i$和向量$\vec{a}_k^*$完全对称，故不难証明出下列的关系式：

$$\left.\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{[\vec{a}_2^* \ \vec{a}_3^*]}{V^*} \\ \vec{a}_2 &= \frac{[\vec{a}_3^* \ \vec{a}_1^*]}{V^*} \\ \vec{a}_3 &= \frac{[\vec{a}_1^* \ \vec{a}_2^*]}{V^*}\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

式中：V^*——倒易晶格單胞体积。

这样，無論 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 和 $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*$ 或者建立在这些向量上的晶格都互为倒易。也可証明这种互为倒易的特性能用在体积“V”和“V^*”上。为了証明这一点，写出無向量积：

$$(\vec{a}_1 \ \vec{a}_1^*) = 1 [参看(5)]$$

將 $\vec{a}_1$ 和 $\vec{a}_1^*$ 以(9)和(10)式中的值代替，得到：

$$(\vec{a}_1 \ \vec{a}_1^*) = 1 = \frac{1}{V \cdot V^*}([\vec{a}_2^* \ \vec{a}_3^*][\vec{a}_2 \ \vec{a}_3]) \tag{11}$$

利用四个向量积的● 已知公式求出：$1 = \frac{1}{VV^*}[(\vec{a}_2^* \ \vec{a}_2)(\vec{a}_3^* \ \vec{a}_3) - (\vec{a}_2^* \ \vec{a}_3)(\vec{a}_3^* \ \vec{a}_2)]$

因为：$(\vec{a}_2^* \ \vec{a}_2) = (\vec{a}_3^* \ \vec{a}_3) = 1$，

而$(\vec{a}_2^* \ \vec{a}_3) = (\vec{a}_3^* \ \vec{a}_2) = 0$，

$$1 = \frac{1}{V \cdot V^*} \text{即} V^* = \frac{1}{V} \tag{12}$$

此式即为所証公式。

§ 3. 倒易向量的兩条基本定理

作出与原子晶格有紧密联系的倒易晶格向量：

● $[\vec{a} \ \vec{b}][\vec{c} \ \vec{d}] = (\vec{a} \ \vec{c})(\vec{b} \ \vec{d}) - (\vec{a} \ \vec{d})(\vec{b} \ \vec{c})$

$$\vec{G}_{HKL}=H\vec{a}_1^*+K\vec{a}_2^*+L\vec{a}_3^*,\tag{13}$$

式中：$H.K.L.$——整数

若这些整数有公因子"n"，可將公因子括在括号外面，即：

$$\vec{G}_{nh,nk,nl}=n(h\vec{a}_1^*+k\vec{a}_2^*+l\vec{a}_3^*)\tag{14}$$

式中：h,k,l——不仅为整数且互成簡單整数，因此 hkl 可能是原子晶格子中某些平面的指数（不言而喻，若 $H.K.L$ 本身互为簡單整数，則他們亦將是晶体学指数）。

現来証明有关倒易向量特性的两条重要定理。

定理 1 倒易向量 $\vec{G}_{HKL}$ 垂直于晶面指数为 (HKL)[1] 或为 (hkl)[2] 的原子平面。

定理 2 若 HKL (13) 無公因子則向量長 $\vec{G}_{HKL}$ 等于 $\dfrac{1}{d_{HKL}}$ 即

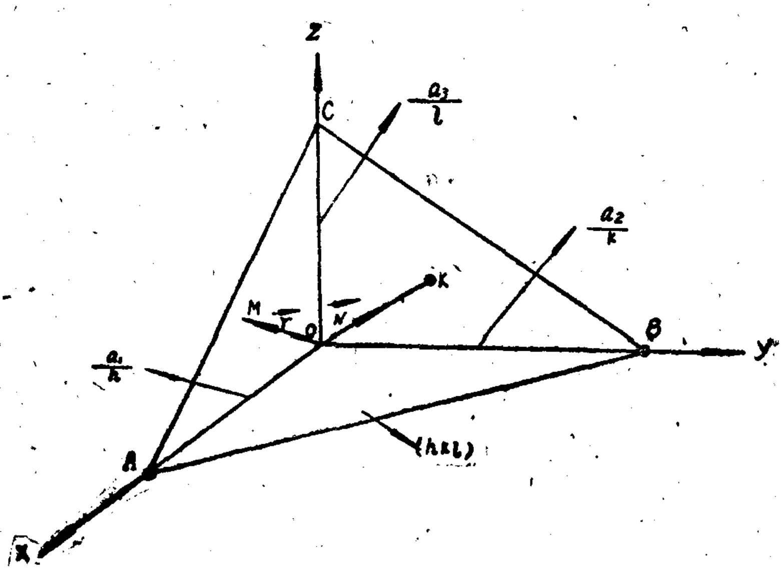

圖 1

---

[1] 若整数"HKL"沒有公因子

[2] 若整数具公因子"n"$(H=nh, K=nk, L=nl)$

$$\left|\vec{G}\right|_{HKL}=\frac{1}{d_{HKL}} \tag{15}$$

若 HKL 具有公因子，则 $\left|\vec{G}\right|_{nh,nk,nl}=\frac{n}{d_{hkl}}$ (15′)

为了証明此条定理，于倒易晶格中作一平面，其指数为(hkl)。

平面(hkl)在坐标軸上所截的綫段（圖 1）表示如下：

$$\frac{a_1}{h},\quad \frac{a_2}{k},\quad \frac{a_3}{l}$$

上列符号是根据晶面指数的定义得出的，因为晶面指数与綫段"OA, OB 和 OC"成反比，即

$$\left.\begin{aligned}\frac{OA}{a_1}&=q\frac{1}{h}\\ \frac{OB}{a_2}&=q\frac{1}{k}\\ \frac{OC}{a_3}&=q\frac{1}{l}\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

对于距坐标原点最近的平面（具同一指数的平行平面簇中的平面）：$q=1$

圖 1 上 $OK=d_{hkl}$

$\vec{N}$——晶面指数为(hkl)的平面法綫(OK)方向上的單位向量。

作任意向量$\vec{r}$，其起点与坐标原点相重合，而終点在平面(hkl)上的点"M"处。

向量形式的平面方程式可以下式（圖 2）表示：

$$(\vec{r}\,\vec{N})=d \tag{17}$$

平面(hkl)因为在坐标軸上所截的有向綫段的起点在"O"点上，終点在平面(hkl)上，故可以写成下列三个衡等式：