高等学校教材試用本

X射綫分析

北京地质学院矿物教研室编

只限学校内部使用

中国工业出版社

高等学校教材試用本

X 射綫分析

北京地质学院矿物教研室編

中国工业出版社

这本教材是为地质院校学生学习矿物X射綫分析而編写的。对X射綫分析作了簡明的介紹，重点放在矿物的X射綫鉴定方面，其他部分介紹的比較簡略。編者为北京地质学院矿物教研室X光实驗室彭志忠。

X 射 綫 分 析

北京地质学院矿物教研室編

*

地质部地质书刊編輯部編輯（北京西四羊市大街地质部院内）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业許可証出字第110号）

中国工业出版社第二印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行・各地新华书店經售

*

开本850×1168⅟₃₂・印張6 9/16・字数173,000

1963年12月北京第一版・1963年12月北京第一次印刷

印数001—930・定价(10-5)0.97元

*

統一书号：K15165・2522(地质-244)

目 录

第一章　晶体构造的几何学

I. 空間格子

晶体构造的最明显的特征是其中的质点在三度空間作有規律的重复；表示晶体构造的規律性的几何图形，就是空間格子。空間格子的一般形式如图 1-1 所示。空間格子中的点称为結点，这些結点代表着晶体构造中的相当点（只有原子种类相同，原子周圍的环境和方位都相同的点才能算成是相当点）。因此空間格子是晶体构造中的相当点在三度空間排列而成的。

排列在一条直綫上的結点就組成行列（图1-2）一条行列中相邻結点的距离称为該行列的結点間距。平行的行列中結点間距相等。行列間距一般以"T"表示，与晶軸 X、Y、Z 平行的行列的結点間距以 a_0、b_0、c_0 表示。行列間的角度一般以"τ"表示。与晶軸平行的行列間的夹角以 α、β、γ 表示。

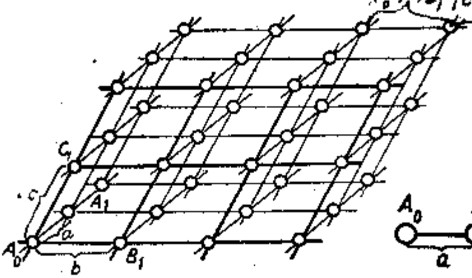


图 1-1　空間格子

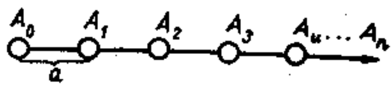


图 1-2　行列

排列在一个平面上的結点就組成面网（图1-3）。在面网中結点分布于平行四边形的角頂上。

空間格子的单位是平行六面体（或称单位晶胞）（图1-4）。在空間格子中选擇单位晶胞时根据下列原則：

（1）所选擇的平行六面体应将整个空間格子的对称包括进去；

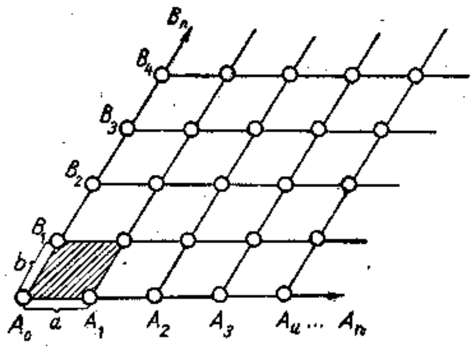


图 1-3　面网

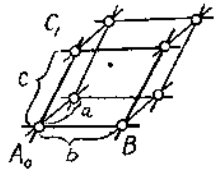


图 1-4　晶胞(平行六面体)

（2）平行六面体中相等的稜和角的数目要尽可能多；

（3）当平行六面体的稜之間存在有直角时，直角的数目要力求最多；

（4）在遵守上述三項条件的前提下，要使平行六面体的体积最小。

以图1-5为例。图中的空間格子的晶胞选擇只有a符合上述4个条件。$б$、$в$、$г$与第1条不符合；$б$、$в$与第2、3条不符合，$д$不符合于第四条。

晶胞的大小形状用軸长a_0、b_0、c_0和軸角α、β、γ表示(图1-4)。

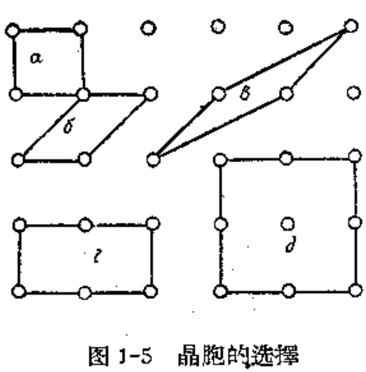
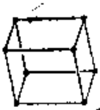
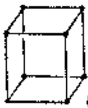
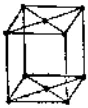
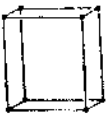
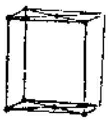
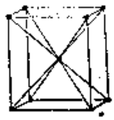
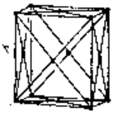
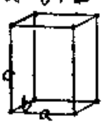
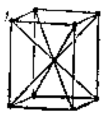
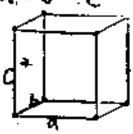
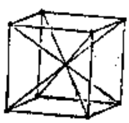
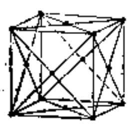


图 1-5　晶胞的选擇

空間格子共計有十四种(称为十四种布拉維格子)。这十四种空間格子按晶系分布如表1-1所示。

空間格子的名称是根据它的晶胞形状与結点（相当点）的分布而确定的。各晶系空間格子的晶胞参数的一般特征为：

十四种空間格子　　表 1-1

	原始格子	底心格子	体心格子	面心*格子
三斜晶系	 $a \neq b \neq c,\ \alpha \neq \beta \neq \gamma$.			
单斜晶系	 $\beta \neq 90°$ $a \neq b \neq c$.			
斜方晶系	 $a \neq b \neq c$.			
三方与六方晶系*	$a = b \neq c$  $\alpha = \beta = 90°\ \gamma = 120°$			
四方晶系	$a = b \neq c$ 			
等軸（立方）晶系	$a = b = c$ 			

* 三方晶系既有三方原始格子又有六方底心格子，六方晶系只有六方底心格子。

等軸(立方)晶系:

$$a=b=c;\ \alpha=\beta=\gamma=90°;$$

四方(正方)晶系:

$$a=b\neq c;\ \alpha=\beta=\gamma=90°;$$

斜方(正交)晶系:

$$a\neq b\neq c;\ \alpha=\beta=\gamma=90°;$$

单斜晶系:

$$a\neq b\neq c;\ \alpha=\gamma=90°,\ \beta\neq 90°;$$

三斜晶系:

$$a\neq b\neq c;\ \alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°;$$

六方晶系与三方晶系:

$$a=b\neq c;\ \alpha=\beta=90°,\ \gamma=120°;$$

〔三方晶系(菱形晶胞)$a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$〕。

各种类型的格子的晶胞中結点的分布如下:

原始格子(P或R): 結点仅分布于晶胞的角頂。

底心格子(A、B、C、H): 結点分布于晶胞的角頂与一对面的中心。

体心格子(I): 結点分布于晶胞的角頂与中心。

面心格子(F): 結点分布于晶胞的角頂与面中心。

上述十四种空間格子中有几种格子由于晶胞选擇方式不同或方位不同而有不同的符号。

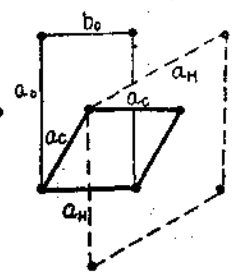


图 1-6 六方底心格子的三种选擇晶胞的方法

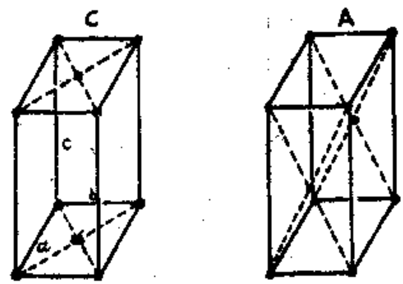
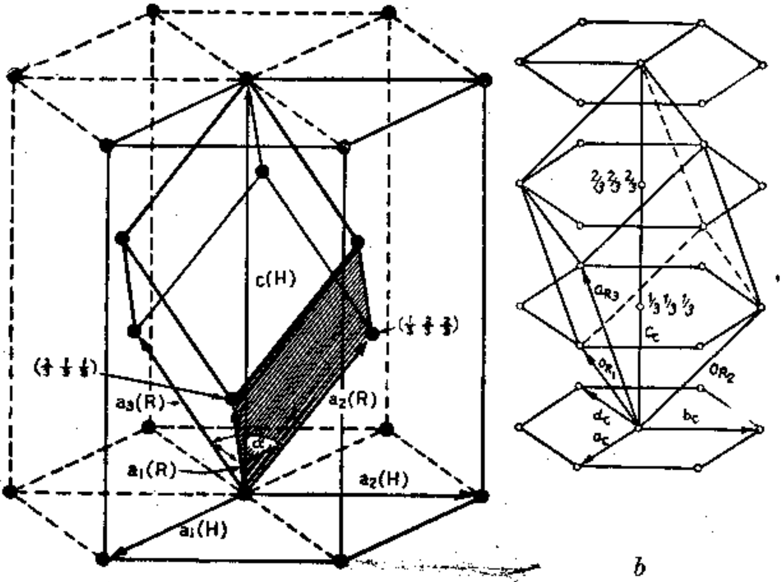


图 1-7 斜方底心格子的两种方位

六方底心格子有三种选择晶胞的方法(图1-6)。分别用$P(C)$，H和O表示。

斜方底心格子有两种方位(如图1-7)分别用C，A表示。

此外，六方晶胞和菱形晶胞亦可相互轉換。如图 1-8 所示。三方原始格子可以选擇六方晶胞(图1-8a)但此时結点的分布与六方底心格子有别，在平行六面体的一条对面綫上有两个附加的結点。同样，六方底心格子亦可选擇成菱形晶胞(图1-8b)。此时在菱形晶胞內部的主軸上有两点附加的結点。



a b

图 1-8

a)三方原始格子六方定向 b)六方底心格子三方定向

Ⅱ. 晶格中面网、行列、結点的符号

面网符号.

1.面网符号：面网符号是采用所謂米氏符号，写成(hkl)形式，括弧中h、k、l为米氏指数，米氏指数是面网在晶軸上的分数截距的倒数。米氏符号为(hkl)的面网在晶軸上的截距为a/h、

b/k、c/l（图1-9a），其分数截距为 $1/h$，$1/k$，$1/l$。以图 1-9b 为例：

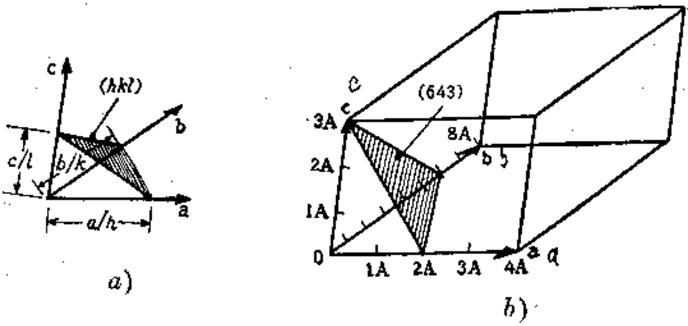


图 1-9　面网符号

轴　　长：$a=4\text{Å}$、$b=8\text{Å}$、$c=3\text{Å}$

截　　距：　2Å　　6Å　　3Å

分数截距：　$\frac{1}{2}$　　$\frac{3}{4}$　　1

米氏符号：$\begin{cases} 2 \quad \frac{4}{3} \quad 1 \\ 6 \quad 4 \quad 3 \end{cases}$

六方晶格情况有些区别。根据六方晶格的特点要选择四个晶轴，即X(a_1)，Y(a_2)，U(a_3)，Z(c)。则相应的其面网符号中应有四个指数($hkil$)，这种符号称为布拉维符号。式中$h+k=-i$。因此布拉维符号可有简写的形式。如图1-10中打阴影的面网的符号如 ($10\bar{1}\bar{1}$)，($1\bar{1}00$)，(0001)，($\bar{1}2\bar{1}0$)。可简写成：(10.0)，($1\bar{1}.0$)，(00.1)，($\bar{1}2.0$)。

无論是三方原始格子或是六方底心格子，在选择菱面体晶胞时，则菱面体晶胞之稜作为晶轴。其中面网的符号仍然只有三个指数。

因此三方原始格子当选择菱形晶胞和选择六方晶胞时，其面网的符号有别。如果以($HK\cdot L$)代表选择六方晶胞时的符号，以(hkl)代表同一面网在选择菱形晶胞时的符号，它們之間有下列

关系。由米氏指数轉換成布拉維指数的方程式为(参看图1-8a)。

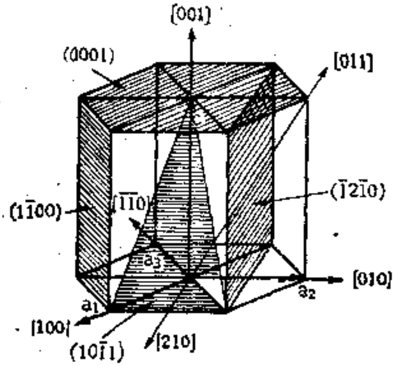


图 1-10 六方格子的面网符号与行列符号

米氏指数换布拉维指数
$$\begin{cases} H=h-k \\ K=k-l \\ L=h+k+l \end{cases}$$

相应地，由布拉維指数轉換成米氏指数要采用下列方程式：

$$\begin{cases} h=\frac{1}{3}(2H+K+L) \\ k=\frac{1}{3}(-H+K+L) \\ l=\frac{1}{3}(-H-2K+L) \end{cases}$$

由已知六方晶胞的軸长a和c求菱形晶胞的軸长a_R和軸角α时，采用下式：

$$a_R=\frac{1}{3}\sqrt{3a^2+c^2}$$

$$\sin\frac{\alpha}{2}=\frac{3}{2\sqrt{3+(c/a)^2}}$$

对六方底心格子由布拉維指数轉換成米氏指数则采用下列方程式(参看图1-8b)：

$$h=H+L$$
$$k=K+L$$

$$l=I+L=L-H-K$$

$$a_R=\sqrt{a^2+c^2}$$

$$\cos\alpha=\frac{2c^2-a^2}{2(c^2+a^2)}$$

面网符号与晶面的米氏符号是有差别的，晶面的米氏符号中的指数总是化为最简单的整数，而且平行的晶面的米氏符号中的指数总是相同的。面网符号则不然，面网符号中的指数不是化成最簡单的整数比，平行的面网不一定有相同的符号。如图1-11説明这种情况。图1-11中所画的面网都平行于(010)晶面方向；面网符号分别为(010)，(020)，(030)。这是因为同一方向的面网可以引出不同的組，它們与晶軸的截距有区别。(010)，(020)，(030)面网有不同的面网間距；其中(010)的面网間距d_{010}最大。

$$d_{(020)}=\frac{d_{(010)}}{2},d_{(030)}=\frac{d_{(010)}}{3}。$$

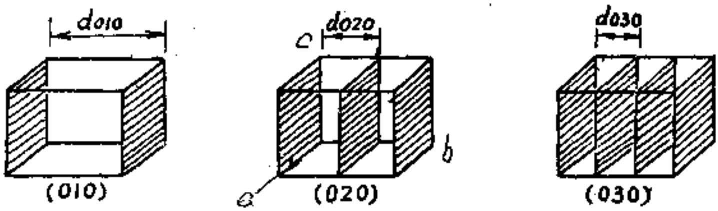


图 1-11　平行于(010)晶面的几組面网的符号

但应指出，面网符号不是指一层面网的符号，而是指一組平行的面网的符号。

2.行列符号：行列符号与晶棱符号相当。其形式为[uvw]。設通过坐标原点的行列上有一距原点O最近的結点的坐标为U、V、W，则此行列的符号为[uvw]。以图1-12为例。通过原点的行列OM上M点的坐标为$1a$、$2b$、$3c$。则：

$$u:v:w=\frac{M_R}{a}:\frac{M_K}{b}:\frac{M_F}{c}=\frac{1a}{a}:\frac{2b}{b}:\frac{3c}{c}$$

$$=1:2:3;$$

OM的符号为[123]。

同样地可以求出平行X軸的行列的符号为〔100〕; 平行Y軸的行列的符号为〔010〕，平行Z軸的行列的符号为〔001〕。

其他的例子可参看图1-13。六方晶系的晶稜符号一般采用三个指数(参看图1-10中打〔　〕的行列符号)。行列符号是代表一組平行的行列的符号。

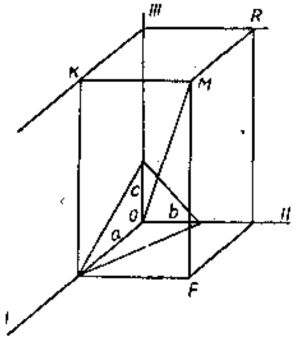


图 1-12　行列符号

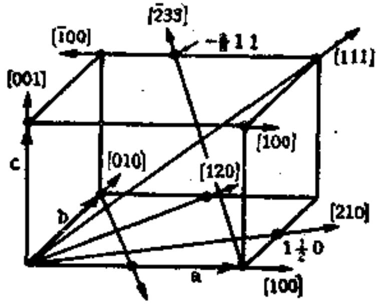


图 1-13　行列符号的例子

3.結点符号：晶胞中結点的符号写成〔〔uvw〕〕的形式，双括弧中 u、v、w为結点的坐标。結点的坐标要表示成分数坐标，分数坐标是把軸单位的长度当作一个单位时的結点的坐标。除此以外，晶胞中原子的坐标也是以分数坐标表示。

Ⅲ. 面网間距、行列中結点間距和晶胞体积計算公式

1.面网間距計算公式：面网間距是指一組平行的面网中相邻面网之間的垂直距离。它决定于晶格参数（a、b、c，α、β、γ）和晶面符号（hkl）。計算面网間距所利用的公式随晶系而有别：

等軸晶系：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2};$$

四方晶系：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2};$$

斜方晶系：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2};$$

单斜晶系：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2}{a^2\sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2\sin^2\beta}-\frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}$$

三斜晶系：

$$\begin{aligned}\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{1}{V^2}[&b^2c^2h^2\sin^2\alpha+c^2a^2k^2\sin^2\beta\\&+a^2b^2l^2\sin^2\gamma+2abc^2(\cos\alpha\cdot\cos\beta-\cos\gamma)hk\\&+2a^2bc(\cos\beta\cdot\cos\gamma-\cos\alpha)kl\\&+2ab^2c(\cos\gamma\cdot\cos\alpha-\cos\beta)lh]\end{aligned}$$

（式中V为晶胞体积）

六方晶系及三方晶系取六方晶胞：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{4}{3}\cdot\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}$$

六方晶系及三方晶系取菱形晶胞：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)}$$

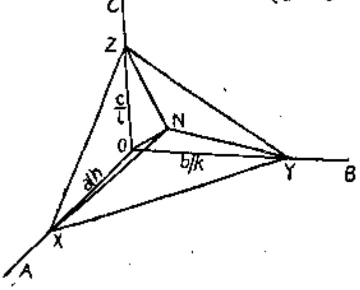


图 1-14 斜方晶系面网間距計算公式的証明

为了了解这些公式的来源，今举斜方晶系为例証明如下。

在图 1-14 中，OA，OB、OC为相互垂直的坐标軸。設有一組面网，其中一层面网通过原点，与其相邻的面网与晶軸的截距为a/h，b/k，c/l；由原点作面网的法綫ON。ON$=d$，求d：

因为：

$$d=\frac{a}{h}\cos\angle\mathrm{NOX}=\frac{b}{k}\cos\angle\mathrm{NOY}=\frac{c}{l}\cos\angle\mathrm{NOZ},$$

所以:

$$\cos\angle\mathrm{NOX}=\frac{hd}{a},\quad \cos\angle\mathrm{NOY}=\frac{kd}{b},\ \cos\angle\mathrm{NOZ}=\frac{ld}{c}$$

根据方向余弦定律:

$$\cos^2\angle\mathrm{NOX}+\cos^2\angle\mathrm{NOY}+\cos^2\angle\mathrm{NOZ}=1$$

則:

$$\left(\frac{hd}{a}\right)^2+\left(\frac{kd}{b}\right)^2+\left(\frac{ld}{c}\right)^2=1$$

求得:

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$$

2.行列中結点間距計算公式：空間格子中任一行列的結点間距(T)可由其晶胞參数(a、b、c、α、β、γ)和行列符号[uvw]計算而来。計算公式随晶系而有不同；下面引出各晶系原始格子的計算公式。

等軸晶系:

$$T_{uvw}^2=(u^2+v^2+w^2)a^2$$

四方晶系:

$$T_{uvw}^2=(u^2+v^2)a^2+w^2c^2$$

斜方晶系:

$$T_{uvw}^2=u^2a^2+v^2b^2+w^2c^2$$

单斜晶系:

$$T_{uvw}^2=u^2a^2+v^2b^2+w^2c^2+2uwac\cdot\cos\beta$$

三斜晶系:

$$T_{uvw}^2=u^2a^2+v^2b^2+w^2c^2+2uvab\cdot\cos\gamma+2uwac\cdot\cos\beta+2vwbc\cdot\cos\alpha$$

六方晶系与三方晶系六方晶胞:

$$T_{uvw}^2=(u^2+v^2-uv)a^2+w^2c^2$$

六方晶系与三方晶系菱形晶胞:

$$T_{uvw}^2=a^2[u^2+v^2+w^2+2\cos\alpha(uv+vw+wu)]$$

晶体构造中原子的距离亦可根据这些公式来計算。以斜方晶系为例。設晶胞中有两个质点，其坐标分别为〔〔$u_1\ v_1\ w_1$〕〕和〔〔$u_2v_2w_2$〕〕。則两个质点的距离〔〔$u_1v_1w_1$〕〕－〔〔$u_2v_2w_2$〕〕＝$\sqrt{(u_1-u_2)^2a^2+(v_1-v_2)^2b^2+(w_1-w_2)^2c^2}$。

3.晶胞体积計算公式：晶胞体积的計算在結构分析中总是要碰到的問題，晶胞体积(V)可由晶胞参数計算出来。各晶系的計算公式分别如下：

等軸晶系:

$$V=a^3$$

四方晶系:

$$V=a^2c$$

斜方晶系:

$$V=abc$$

单斜晶系:

$$V=abc\cdot\sin\beta$$

三斜晶系:

$$V=abc\sqrt{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$$

六方晶系与三方晶系六方晶胞:

$$V=a^2\cdot c\frac{\sqrt{3}}{2}$$

六方晶系与三方晶系菱形晶胞

$$V=a^3(1-\cos\alpha)\sqrt{1+2\cos\alpha}$$

Ⅳ. 晶体构造的对称

1.点羣：点羣即对称型；共有32种。根据晶体外形确定点羣的方法在結晶学中已有詳細的闡述。此处从略。在晶体构造的模型上确定点羣，則須在其上找寻其各个方向上的对称要素（包括