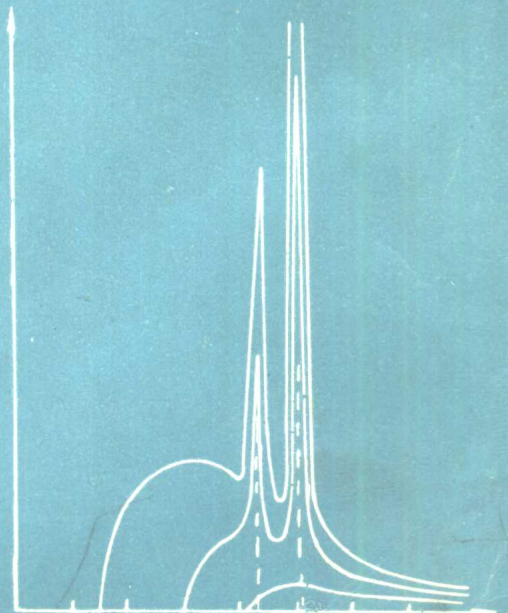
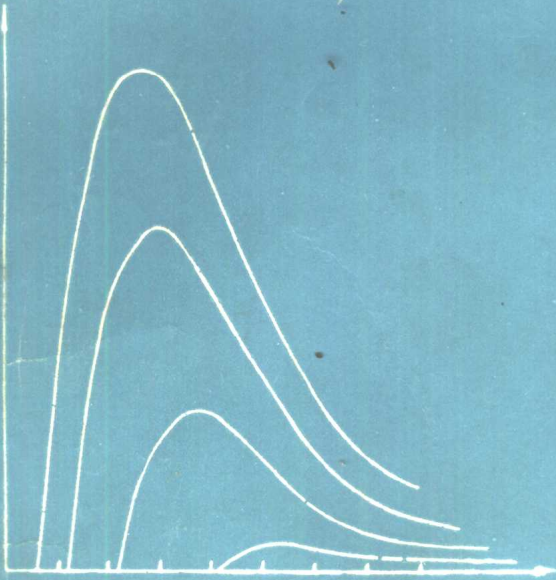


高等学校教材

金属X射线衍射学

马世良编著



西北工业大学出版社

TG115.2

5

版社

高等学校教材

金属 X 射线衍射学

马世良 编著

西北工业大学出版社

内 容 简 介

本书内容包括晶体几何学, X 射线衍射的基本原理、实验方法和实际应用等。书中系统地阐述了晶体的几何结构, X 射线的基本性质, X 射线衍射的运动学理论及其成像的原理, X 射线衍射的基本测试方法、测试设备的原理结构及其在金属材料学科、热处理学科和冶金学科中的实际应用。

本书可以作为金属材料及热处理专业以及金属热加工专业 X 射线金属学课程的教科书, 也可供冶金系、物理系各类专业学生以及有关科学技术工作者参考。

高等学校教材

金属 X 射线衍射学

编 著 马世良

责任编辑 于兴旺

*

西北工业大学出版社出版

(西安市友谊西路 127 号)

陕西省新华书店发行

西北工业大学出版社印刷厂印装

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 13.375 324 千字

1987 年 9 月第一版 1987 年 9 月第一次印刷

印数: 0001—3000 册

ISBN 7-5612-0015-3 / TG·4 定价: 2.25 元

统一书号: 15433·060

前 言

人们对金属材料的使用，主要是利用它们的优良的力学性能、物理性能以及化学性能。这些性能与材料的成分组成、相组成、组织组成及晶体结构有着非常密切的关系。因此，实验测定材料的成分、组织及晶体结构是研究现有材料——发挥材料潜力，扩大材料的使用范围，提高材料的寿命以及研究新材料、新工艺的主要手段，并对建立有关的材料学科的理论提供必需的数据和验证。

自从在本世纪20年代发现了X射线在晶体上的衍射现象之后，开创了材料研究方法的一个崭新的阶段。X射线衍射不只使人们有了研究晶体结构的实验手段，而且X射线衍射理论是有关近代研究固体材料实验技术的理论基础。

近代金属研究方法发展方向之一就是进行微观、微区的测试。X射线衍射测试方法就是这个方向的率先者。它首先深入到研究晶体中原子的排列方式、原子之间距离等微观领域。直至今日，由于它的实验方法简便，所用的测试设备简单，尤其是它们的测试结果的准确性，X射线衍射实验方法仍然是研究晶体材料的主要测试方法。现在，还找不到一种能够全面替代它的研究手段。随着科学技术的发展，在其它新的研究技术的推动下，如果能够建立新的有效的X射线源，如激光X射线，或是设计出新的光学器件，如找到对X射线聚焦放大的装置等，那就将会使X射线测试技术以全新的面貌出现在科技工作者的面前。

X射线测试技术在金属学及热处理学科中的应用主要在三个方面：X射线透射照像技术，即是利用X射线穿透物体的特性来研究材料内部的各种缺陷以及组织结构；X射线光谱分析，通过金属材料发射的X射线的波长及能量可以确定材料的成分，原子构造，电子的能级分布等，即是所谓的X射线波谱，能谱分析以及X射线荧光分析；X射线晶体结构分析，这是应用最为广泛的一个方面，即是利用X射线衍射现象研究晶体结构，以及影响晶体结构的各种因素。

当然，本书是一本入门的高等学校使用的教科书，只能介绍一些有关X射线测试的基本理论和基础实验技术，重点是放在X射线的衍射上，以晶体结构测试为主。本书的内容安排如下：第一章，主要是介绍X射线衍射的研究对象——晶体几何学；第二章，介绍X射线的本质及特性；在第三、四章，讨论有关X射线的衍射理论，它不只是本课程的理论基础，也是近代研究方法的理论基础之一；第五章到第十章，讨论有关粉末（多晶体）试样的测试技术及其主要用途；第十一章，研究有关单晶体的测试技术及其应用；第十二章，简单地介绍一些有关极图的知识；最后是必要的附录数据。

学习这门课程所需要的物理、数学知识有：几何光学，物理光学，电磁理论，矢量分析，微积分，线性代数等。只从实验技术来看，并不一定需要很高深的基础理论知识。但是，要深入理解实验技术的原理，发展新的技术，正确地分析实验结果，解决实验中所遇到的问题，就必需具备一定的基础理论知识，它是深入学习和了解有关X射线衍射理论所不可缺少的。另外，关于金属学、热处理的基本知识对于学习本课程也是不可缺少的。

本书是根据航空工业部部属院校所建议的教学大纲编写的。总学时控制在50学时以内，

其中讲课占70%，实验课占30%。在使用本书时可以根据不同要求，不同目的斟酌选择和扩充。

本书是根据我们为本科大学生的讲课提纲编写的。西安交通大学何家文教授审阅了书稿，在此表示感谢。限于编者的水平和经验，书中的缺点和错误在所难免，恳请广大使用和阅读本书的教师、学生及读者指正，以便修订和改编。

编 著 者

1986年6月

目 录

| | |
|---|-----|
| 第一章 晶体几何学..... | 1 |
| § 1-1 晶体结构和点阵结构..... | 1 |
| § 1-2 点阵, 点阵结构..... | 3 |
| § 1-3 晶体的对称性..... | 7 |
| § 1-4 点阵方向和点阵平面..... | 11 |
| § 1-5 晶体结构..... | 15 |
| § 1-6 倒易点阵..... | 18 |
| § 1-7 极射赤面投影..... | 24 |
| 第二章 X射线的产生及其本质..... | 33 |
| § 2-1 X射线的本性..... | 33 |
| § 2-2 X射线的产生..... | 35 |
| § 2-3 X射线的探测..... | 38 |
| § 2-4 X射线谱..... | 39 |
| § 2-5 X射线与物质的相互作用..... | 45 |
| § 2-6 X射线的防护..... | 55 |
| 第三章 X射线衍射的基本原理..... | 56 |
| § 3-1 一个晶胞对 X射线的散射..... | 56 |
| § 3-2 一个单晶体的衍射, 劳厄 (Laue, M. Von) 方程..... | 57 |
| § 3-3 布拉格 (Bragg, W. H.) 方程..... | 60 |
| § 3-4 厄瓦尔德 (Ewald, P. P.) 作图法..... | 63 |
| § 3-5 结构因数..... | 64 |
| § 3-6 非理想条件下的衍射、线宽、倒易点的形状..... | 68 |
| § 3-7 衍射方法..... | 71 |
| 第四章 衍射线的强度..... | 75 |
| § 4-1 积累强度..... | 75 |
| § 4-2 角因数..... | 77 |
| § 4-3 多重性因数..... | 80 |
| § 4-4 吸收因数..... | 81 |
| § 4-5 温度因数..... | 83 |
| § 4-6 计算粉末试样积累强度举例..... | 85 |
| § 4-7 衍射线积累强度的测量方法..... | 87 |
| 第五章 X射线衍射仪..... | 89 |
| § 5-1 X射线探测器..... | 89 |
| § 5-2 测量装置的电气线路部分..... | 93 |
| § 5-3 测角仪..... | 95 |
| § 5-4 衍射线强度的测量与计算..... | 97 |
| § 5-5 衍射谱的标定..... | 99 |
| § 5-6 X射线单色器..... | 109 |

| | |
|--|-----|
| 第六章 X射线粉末照像法 | 111 |
| § 6-1 德拜法成像原理 | 111 |
| § 6-2 德拜法照像技术 | 112 |
| § 6-3 德拜相的标定 | 115 |
| § 6-4 聚焦照像机和针孔照像机 | 117 |
| 第七章 点阵参数的精密测量及其应用 | 120 |
| § 7-1 影响点阵参数测量精度的因素 | 120 |
| § 7-2 实验数据的处理 | 123 |
| § 7-3 X射线衍射在测定晶体结构中的一些应用 | 129 |
| 第八章 合金相分析 | 135 |
| § 8-1 物相的定性分析 | 135 |
| § 8-2 物相的定量分析 | 140 |
| 第九章 晶粒大小的测量 | 146 |
| § 9-1 粗晶粒 (10^{-2} mm 以上) 的测定 | 146 |
| § 9-2 细晶粒 (10^{-4} mm 以下) 的测定 | 147 |
| 第十章 应力的测量 | 151 |
| § 10-1 应力测量的基本原理 | 151 |
| § 10-2 平面宏观应力的测量 | 153 |
| § 10-3 微观应力的测量 | 157 |
| 第十一章 单晶体的X射线衍射 | 161 |
| § 11-1 劳厄法成像 | 161 |
| § 11-2 劳厄相与极射赤面投影 | 165 |
| § 11-3 晶体位向的测定 | 168 |
| § 11-4 晶体间相互位向的测定 | 172 |
| 第十二章 织构和极图 | 176 |
| § 12-1 极图 | 176 |
| § 12-2 织构的测定 | 177 |
| § 12-3 反极图 | 186 |
| 附 录 | 188 |
| 附录一 元素的晶体学特性表 | 188 |
| 附录二 元素的原子量和密度数据表 | 190 |
| 附录三 立方晶系晶面间夹角数据表 | 191 |
| 附录四 元素的特征波长和吸收限数据表 | 198 |
| 附录五 元素的质量吸收系数 μ_m 数据表 | 200 |
| 附录六 原子的散射因数 f 数据表 | 202 |
| 附录七 $\sin \theta/\lambda$ 数据表 | 204 |
| 附录八 角因数 $(1+\cos^2 2\theta)/(\sin^2 \theta \cos \theta)$ 数据表 | 206 |
| 附录九 某些元素的德拜特征温度 | 208 |
| 附录十 德拜函数 $\phi(x)$ 的数据表 | 208 |
| 附录十一 温度因数中的 $f(x) \times 10^{-4}$ 数值表 | 208 |

第一章 晶体几何学

晶体是固态物质之一。它是由原子、分子或原子集团在三维空间内呈周期规则排列而构成的固体。正是这种有规则的排列决定了晶体许多特殊的性质。

只讨论有关原子在晶体中的排列方式和晶体的形状特点，不涉及产生这种现象物理本质的学科，称为晶体几何学。

利用 X 射线被晶体衍射这个物理现象，可以测定晶体中原子的排列方式和晶体形状特点以及许多有关晶体几何学的某些特性。因此在本章中，首先对利用 X 射线测量的对象——晶体有一个较为全面的了解，对晶体几何学作一些概括的介绍。并且，为了与衍射现象联系起来，也将介绍有关倒易点阵、极射赤面投影等问题。

§ 1-1 晶体结构和点阵结构

在晶体中，原子、分子或原子集团的排列规律称为晶体结构，有时也称为晶体的原子结构。例如 NaCl 晶体的晶体结构（图 1-1, a），它是由 Cl 和 Na 两种原子所构成。在三维空间内，Cl 和 Na 原子相间分布，并且等距分布，同名原子之间的距离（沿三个棱方向）为 5.628 \AA 。图 1-1 中，原子之间的连线是为了图形观察方便而加上的。以后的图形都采用这种方法绘制。

又如，纯铜的晶体结构如图 1-1, b 所示。它是由一种原子（Cu 原子）所构成，原子之间距离（沿三个棱方向）为 3.61 \AA 。

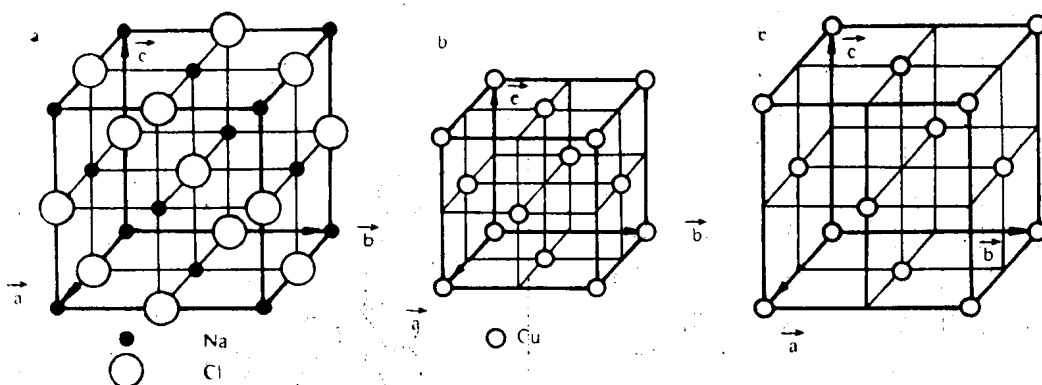


图 1-1 晶体结构和点阵结构

任何一种晶体都有它自己的特定的晶体结构。晶体结构的数目是极多的。并且不可能有两种晶体具有完全相同的晶体结构。如二种晶体结构完全相同，则二者必定是同一种晶体物质。反之，一种晶体物质可有几种不同的晶体结构。

图 1-1 中所示的晶体结构只是晶体中很小的一部分。实际上，例如 1mm^3 的纯铜晶体，

将有 $4 \cdot (1/3.61 \times 10^{-7})^3 \cong 8.5 \times 10^{19}$ 个原子。因此只能绘出其部分图象代表整个晶体。根据图中所示的晶体结构，可以看出以下重要特点：

首先，如果将晶体沿任意二个同名原子的连线平移一个原子间距，例如，沿纸面右移，则移动之后又会回复到原始情况。或者说，通过平移可以获得整个无限大的晶体结构。晶体结构的这个特点称为平移。它是晶体结构的对称性中一个很重要的特性。

其次，例如在 NaCl 晶体中，所有 Na 原子的前后、左右、上下都是等距分布的 Cl 原子；反之，在 Cl 原子的上下、左右、前后又都是等距分布的 Na 原子。同样，在 Cu 的晶体结构中，每一个 Cu 原子的上下、左右、前后都是等距分布的另外一些 Cu 原子。在晶体结构中，每一个同名原子所处的物理环境（它们周围的原子种类）和几何环境（周围各种原子的分布规律）均相同。在晶体结构中几何环境和物理环境完全相同的点称为等同点。在 NaCl 晶体中，Na 所在的位置就是一组等同点，而 Cl 所在的位置也是一组等同点。再仔细观察，可以发现，在晶体中的任一位置都可以找出一组等同点。

NaCl 和 Cu 的晶体结构是完全不相同的，但是从等同点的定义来讨论问题，二者就有了相似之处。两晶体结构中，等同点的分布规律是完全相同的。在图 1-1, c 中每一个点，不代表某一种原子（不是 Cu 也不是 Na 或 Cl），而是代表 Cu 晶体结构中，或是 NaCl 晶体结构中的一组等同点的分布规律。这个等同点的分布规律称为点阵结构，而图中每一个等同点称为阵点。

再从另外一个角度来看，把 NaCl 晶体中每一对 Na 和 Cl 原子（规定选左边为 Na，右边为 Cl，二原子间距为 $5.628/2 = 2.614 \text{ \AA}$ ）看成是一个牢固的不可再分的分子，则 NaCl 分子在其晶体中和 Cu 原子在其晶体中的分布规律是完全相同的。这个分布规律就是点阵结构。

一个点阵结构中的阵点，并不是一个实际存在的物质点，只是一个抽象的点。这些点只代表晶体结构中的等同点。当然，如果用图 1-1, c 的点阵结构代表 Cu 的晶体结构时，每一个阵点就代表一个 Cu 原子；如果用它代表 NaCl 晶体结构时，一个阵点就代表了一个 NaCl 分子（当然每个分子中的原子分布必须有相同的规律。在本例中，分子内左边的原子为 Na，右边的原子为 Cl）。

又例如，CaF₂ 的晶体结构，如图 1-2 所示，它与 Cu 和 NaCl 的晶体结构均不相同。但从等同点的分布规律（或是把一个 Ca 与二个 F 原子结合成一个分子）来考虑，它们的点阵结构是完全相同的，其图象仍是图 1-1, c（只是阵点间距为 5.45 \AA ）。

将晶体结构抽象成为点阵结构，是为了便于研究。一方面，它可以将众多的晶体结构抽象成为有限个数的点阵结构，简化了研究对象。另一方面，晶体结构的许多重要特点，点阵结构也都具有。例如，

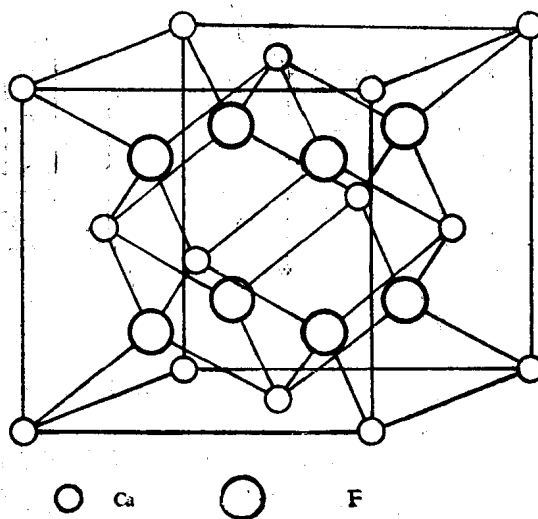


图 1-2 CaF₂ 的晶体结构

平移等等。因此在研究晶体结构时，都是首先研究点阵结构，然后再讨论每一个阵点的特性（所代表的原子及其分布规律）。这样也就了解晶体结构。

§ 1-2 点阵，点阵结构

点阵是由许多阵点在三维空间内有规律的、周期排列而成的一种空间图形（图 1-3）。这些阵点的排列规律称为点阵结构。每一个阵点代表晶体结构中的一个等同点。点阵结构（有时就简称为点阵）具有与晶体结构完全相同的特点，如排列的规律性、对称性等。

为了描述一个点阵，选择它的某一个阵点作为坐标的原点。再将由此原点与三个不在同一平面上的阵点连线定义为坐标轴，称为点阵轴，并依次（选用右手坐标系）定名为 a , b , c 轴。从原点沿三个点阵轴引出三个矢量 \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} ，矢量的模分别等于该轴上二个相邻阵点的间距。并定义此三个矢量为初基矢量，其模 a , b , c 称为点阵常数。三个初基矢量之间的夹角 α , β , γ （其中 α 为 \vec{b} 与 \vec{c} 的夹角，依此类推）称为点阵轴夹角。 a , b , c , α , β , γ 六个数值总称为点阵参数（参看图 1-3）。

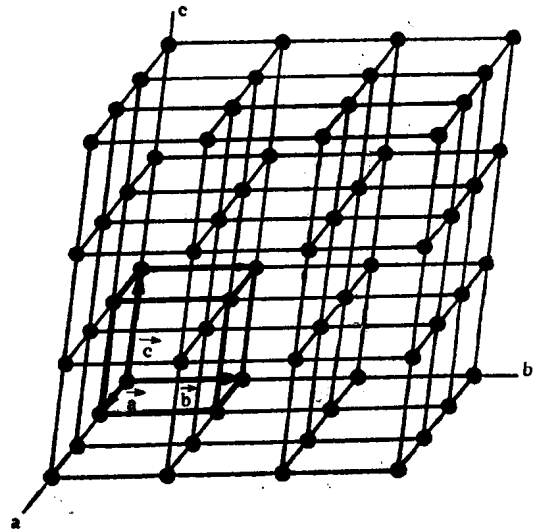


图 1-3 点阵与阵胞

在一个点阵中，选择点阵参数的方法有许多种，习惯上应当遵守以下几条原则：

1. 由 \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} 三个初基矢量所决定的平行六面体称为点阵胞。点阵胞必是一个平行六面体。点阵胞的八个顶角上必须有阵点。点阵胞应当充分反映点阵排列的几何特性、对称性等特点；
2. 点阵常数 a , b , c ，即点阵胞的棱长最好彼此相等或部分相等。点阵轴夹角 α , β , γ 应有较多的直角；
3. 在满足以上条件下，点阵胞应具有尽可能小的体积。

根据以上原则，只需要七种点阵参数的组合形式，就可以描述所有的点阵结构。此七种组合形式称为七种晶系。表 1-1 中给出七种晶系的名称和它们的点阵参数的组合形式。

点阵胞是点阵的最基本单位。一个点阵可以认为是由点阵胞无间隙地堆砌而成的，或是由点阵胞沿三个点阵轴方向平移而成的。研究点阵结构，只需要了解点阵胞，因为它可以说明点阵的全部特点。

点阵胞是由 \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} 所决定的一个平行六面体。它的八个顶角必须都有阵点。如果只是在点阵胞的顶角上有阵点，则称此点阵胞为初基阵胞，或简单阵胞。

一个初基阵胞共有八个顶角，每一个顶角有一个阵点，所以共有八个顶角阵点。但是每一个顶角阵点为相邻的八个点阵胞所共有。因此，每一顶角阵点的 $1/8$ 才属于这个点阵胞所

有。最后可以计算出，每一个简单阵胞只含有一个阵点（ $8 \times (1/8)$ 顶角阵点）。以后把完全属于一个点阵胞的阵点称为基点阵点。

表 1-1 晶系和布喇菲点阵

| 晶系 | 点阵参数 | 布喇菲点阵名称 | 代号 | 基点阵点数目 | 基点阵点坐标（注） |
|----|--|---------|----|--------|---|
| 三斜 | $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | 简单三斜 | P | 1 | 0, 0, 0 |
| 单斜 | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ | 简单单斜 | P | 1 | 0, 0, 0 |
| | | 底心单斜 | C | 2 | 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0 |
| 正交 | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | 简单正交 | P | 1 | 0, 0, 0 |
| | | 底心正交 | C | 2 | 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0 |
| | | 体心正交 | I | 2 | 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2 |
| | | 面心正交 | F | 4 | 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2 |
| 四方 | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | 简单四方 | P | 1 | 0, 0, 0 |
| | | 体心四方 | I | 2 | 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2 |
| 菱形 | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | 简单菱形 | R | 1 | 0, 0, 0 |
| 六方 | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ | 简单六方 | P | 1 | 0, 0, 0 |
| 立方 | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | 简单立方 | P | 1 | 0, 0, 0 |
| | | 体心立方 | I | 2 | 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2 |
| | | 面心立方 | F | 4 | 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2 |

注：基点阵点坐标均以点阵常数为度量单位

一个简单阵胞只有一个基点阵点。可以想象，把这个唯一的阵点放置在所选定的坐标系原点上，此时，此基点阵点的坐标将是 0, 0, 0。一个点阵可以由一个点阵胞平移而形成，也可以通过沿三个坐标轴，以点阵常数为单位，平移基点阵点而形成。

在讨论点阵胞的基点阵点时，曾规定在点阵胞的顶角上必须有阵点，由此构成初基（或简单）阵胞。但是，这并没有排斥在点阵胞的内部或点阵胞的面上出现阵点的可能性。如果一个点阵胞，除了在顶角上必有阵点外，在点阵胞的内部或其面上也有阵点时，则称此点阵胞为非初基阵胞或称为复杂阵胞。复杂阵胞中，阵点的数目必定大于 1。

复杂阵胞有以下几种。

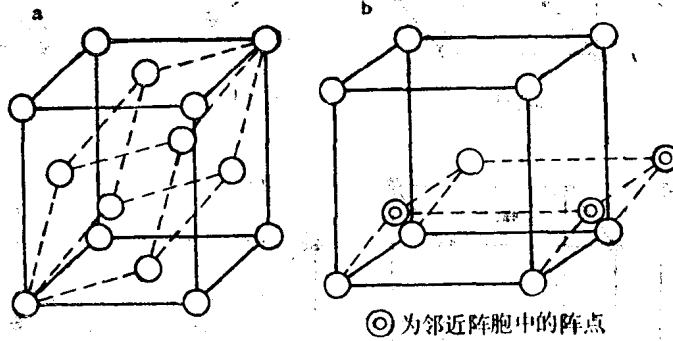
在一个点阵胞的内部中心有一个阵点，则此阵点完全属于此点阵胞所有。因此，此点阵胞有二个基点阵点：一阵点位于坐标原点处，其坐标为 0, 0, 0；而另一个阵点必定位于点

阵胞的中心，其坐标应当是 $a/2, b/2, c/2$ 。如果以 a, b, c 为度量坐标轴的单位，则其坐标应当是 $1/2, 1/2, 1/2$ 。这种点阵胞称为体心阵胞。

处于点阵胞面上的阵点应当属于两个点阵胞所共有，每个点阵胞分得 $1/2$ 阵点。如果在一个点阵胞中，只有在一组相对的面中有阵点，则此点阵胞也有二个基点阵点，其坐标应当是 $0, 0, 0$ 和 $1/2, 1/2, 0$ （或 $1/2, 0, 1/2$ ，或 $0, 1/2, 1/2$ 。由此阵点处于哪对点阵胞面上来决定）。这种点阵胞称为底心阵胞（当基点阵点坐标为 $1/2, 1/2, 0$ ，即第二个基点阵点处于由 \vec{a}, \vec{b} 所决定的平面中心）或侧心阵胞（当基点阵点坐标为 $1/2, 0, 1/2$ 或 $0, 1/2, 1/2$ ；即阵点在由 \vec{a}, \vec{c} 或 \vec{b}, \vec{c} 所决定的平面上）。

如果在点阵胞的六个面中心都有阵点，则点阵胞共有四个基点阵点，其坐标分别是 $0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2$ 。这种阵胞被称为面心阵胞。

点阵胞只有以上讨论的四种类型：简单阵胞（初基阵胞）和复杂阵胞（非初基阵胞）——底心、体心、面心阵胞。实际上，任何一种复杂阵胞都可以用简单阵胞来代替。例如，一个面心阵胞可以用一个初基菱形阵胞代替（见图 1-4, a），而一个体心阵胞可以用一个初基单斜阵胞代替（图 1-4, b）。尽管如此，实际中，为了显示对称性，通常还是选用体心阵胞、面心阵胞更为方便一些。

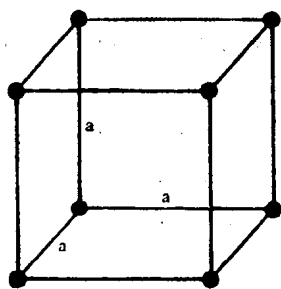


(a)面心阵胞与菱形阵胞；(b)体心阵胞与单斜阵胞

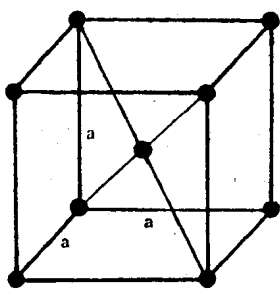
图 1-4

将七种晶系与四种阵胞组合起来，应当有 28 种组合。但是，由法国晶体学家布喇菲（Bravais, A.）研究证明，它们中间只有十四种组合是独立存在的，这就是所谓的十四种布喇菲点阵。表 1-1 中给出十四种布喇菲点阵的名称以及它们的特性——代号、基点阵点数目、基点阵点坐标。并给出晶系与布喇菲点阵的关系。图 1-5 给出十四种布喇菲点阵的示意图。

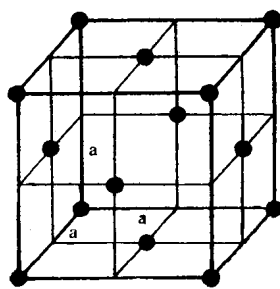
十四种布喇菲点阵概括了所有晶体结构中原子的排列规律，它们也是十四种点阵胞。晶系与点阵胞的另外十四种组合是重复的，因此不把它们看成是一种布喇菲点阵。例如图 1-6 中的一个所谓的底心四方点阵，实际上与简单四方点阵是一样的。此外，如所谓的面心四方点阵也是可以用体心四方点阵来代替的。



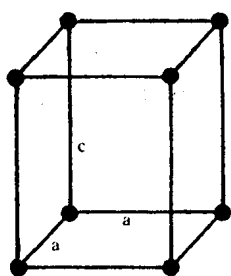
简单立方



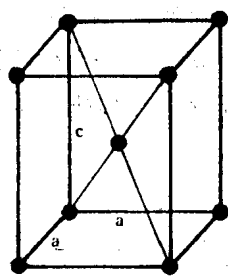
体心立方



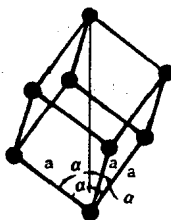
面心立方



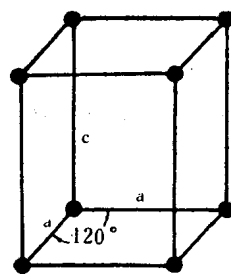
简单四方



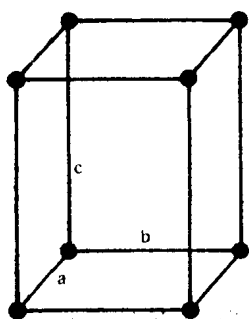
体心四方



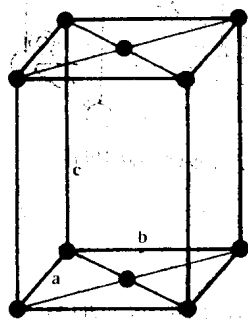
简体棱形(三方)



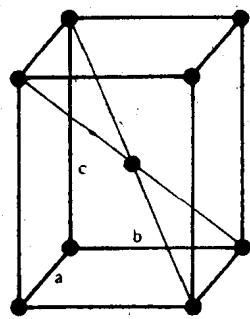
简单六方



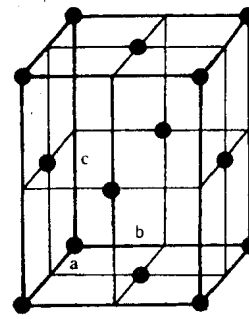
简单正交



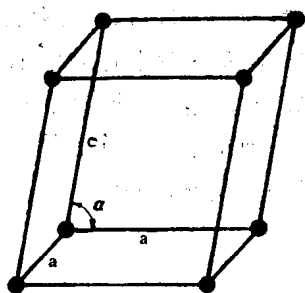
底心正交



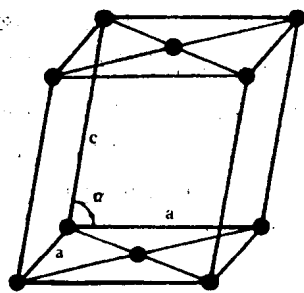
体心正交



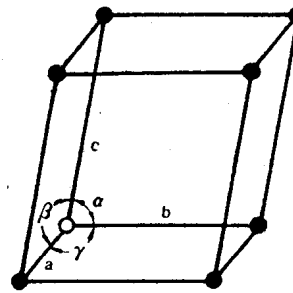
面心正交



简单单斜



底心单斜



简单三斜

图 1-5 十四种布喇菲点阵

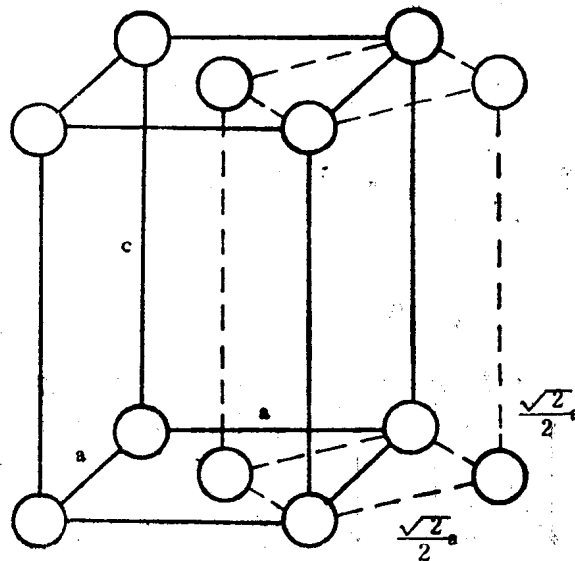


图 1-6 底心四方阵胞与简单四方阵胞

§ 1-3 晶体的对称性

不论是晶体结构或是点阵结构都具有各种对称性。对称性，是物质体系中各组成部分或内部结构之间的相互联系、相互作用的一种特殊几何性质。更具体地讲，如果一个物质体系经过一定的动作（运动）之后，能够回复原状，物质体系上每一个点的新位置与未经动作时另外一个点在这个位置上的情况完全重合一致，则称此体系是对称的，或者说此物体具有对称性。自然界中很多物体都有对称性，而晶体则具有高度的、明显的对称性。

使物质体系回到原来情况，即显示其对称性的动作称为对称操作或对称运用。在进行对称操作时，必然要以物质体系中的或体系之外的某根轴（直线）、面或点作为中心依据，则这些轴、面、点称为对称要素。

在研究晶体的对称性时，通常把对称性分为两大类：宏观对称和微观对称。宏观对称可以从晶体外形上得到说明，当然也适用于点阵结构和晶体结构。而微观对称只能从晶体结构中得到说明。

晶体的宏观对称操作可以分为以下四种：反映、转动、反演和转动—反演。

一、反映

晶体表面或其内部的每一个点通过该晶体中的一个平面反映，在平面的另一方相同距离处都能找到相同的点，则这种对称操作称为反映（即平常所讲的镜面对称）。其对称要素称为对称平面（又称镜面或简称为面），在国际符号中用 m 表示。例如在一个简单立方点阵中共有九个对称面（见图 1-7）。

二、转动

晶体绕其内部某一直线（轴）转动 $360/n$ 度（ n 是正整数）后，晶体的每一点都能与原

始状态时各点重合，即回复到原状，则此种对称操作称为转动（又称旋转），对称要素称为 n 次转动（旋转）轴。晶体中的转动轴只有一次、二次、三次、四次和六次转动轴，在国际符号中用 1、2、3、4、6 来表示。一次转动轴表示此晶体没有转动对称性，而五次或高于六次转动轴是不存在的。在作图时，通常是用一个实心符号表示转动轴。即，用 \bullet 表示二次轴， \blacktriangle 表示三次轴， \blacksquare 表示四次轴， \bullet 表示六次轴。例如，一个简单立方点阵有三个四次轴，四个三次轴和六个二次轴（图 1-7）。在讨论对称轴时，应当优先用高次对称轴。

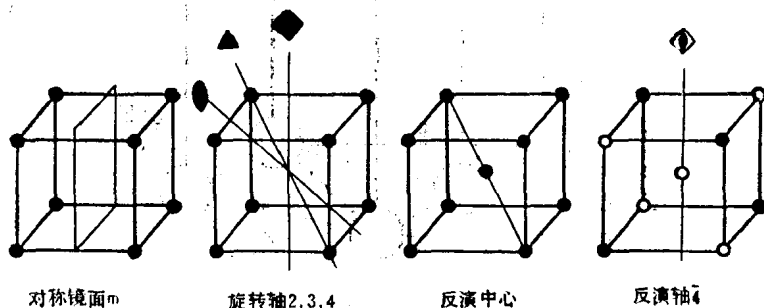


图 1-7 晶体的宏观对称性

三、反演

晶体表面或其内部的一点与该晶体中心连一直线，并延长此直线与晶体的另一面或内部的另一点相交，如交点处也存在着一个与前者相同的点，则此种对称操作称为反演，对称要素称为对称中心。晶体中最多只能有一个对称中心（图 1-7）。在国际符号中用 I 表示这种对称性。

四、转动—反演

这是一种复合对称。晶体先绕一转动轴转动 $360/n$ 度后，再经反演操作而回复原状，这种对称操作称为转动—反演，对称要素称为反演轴。反演轴也分为一次、二次、三次、四次和六次五种，在国际符号中分别用 $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 和 $\bar{6}$ 表示。其中 $\bar{1}$ 相当于 I ， $\bar{2}$ 相当于 m ， $\bar{3}$ 相当于 $3+I$ ，而 $\bar{6}$ 相当于 $3+m$ 。各种反演轴在作图时，习惯用以下符号表示： \blacktriangle 表示三次反演轴， \blacklozenge 表示四次反演轴， \bullet 表示六次反演轴（见图 1-7）。当考虑到转动—反演操作后，对称中心、对称面可以不再考虑，所有晶体的宏观对称性就可以通过转动和转动—反演来表示。

在一个晶体中可能同时具有多种宏观对称性。当多种对称性同时存在时，它们之间必然要相互派生、相互制约。可以用数学方法严格证明，晶体中的宏观对称性是按一定规律集成对称组合的。能够独立存在的对称组合只有 32 种，称为 32 种点群（又称 32 种晶类）。这是一种关于晶体的分类方法，也就是说，将晶体的所有宏观对称性找出来，它们必是此 32 种对称组合之中的一种。

每一种晶系均与一定的对称组合（点群或晶类）相对应，并且每一种晶系都有一定的最低的对称要素。这是晶系的基本性质之一。正如可以根据点阵参数来区分晶系一样，也可以用最低对称性来区分晶系。例如，如果晶体的点群中有一根四次旋转轴，则此晶体必定属于

四方晶系。表 1-2 中给出每一晶系的最低对称要求和各种点群的符号及其对称组合。

表 1-2 晶系和点群

| 晶系 | 最低对称要素 | 晶类 (点群) 符号 (注) | | | 全部对称要素组合 (注) |
|----|--|-----------------------------------|------------------|----------------|---|
| | | 熊夫列符号 | 国际符号(全) | 国际符号(缩) | |
| 三斜 | 无 | C ₁ | 1 | 1 | — |
| | | Ci(S ₂) | I($\bar{1}$) | I($\bar{1}$) | I |
| 单斜 | 一根二次旋转轴 2 或旋转—反演轴 $\bar{2}$ | Cs(C ₁ h) | m | m | m($\bar{2}$) |
| | | C ₂ | 2 | 2 | 2 |
| | | C ₂ h | 2/m | 2/m | 2mI |
| 菱形 | 一根三次旋转轴 3 或旋转—反演轴 $\bar{3}$ | C ₃ | 3 | 3 | 3 |
| | | C ₃ i(S ₆) | $\bar{3}$ | $\bar{3}$ | $\bar{3}$ (3I) |
| | | C _{3v} | 3m | 3m | 3 ₃ m |
| | | D ₃ | 32 | 32 | 3 ₃ 2 |
| | | D ₃ d | 32/m | $\bar{3}m$ | 3 ₃ 2 ₃ m(3 ₃ 2 ₃ mI) |
| 正交 | 三根互相垂直的旋 转轴 32 或旋转— 反演轴 $\bar{3}2$ | C _{2v} | 2mm | mm | 2 ₂ m |
| | | D ₂ (V) | 222 | 222 | 3 ₂ 2 |
| | | D ₂ h(Vh) | 2/m2/m2/m | mmm | 3 ₂ 2 ₃ mI |
| 四方 | 一根四次旋转轴 4 或旋转—反演轴 $\bar{4}$ | S ₄ | $\bar{4}$ | $\bar{4}$ | $\bar{4}$ |
| | | C ₄ | 4 | 4 | 4 |
| | | C ₄ h | 4/m | 4/m | 42I |
| | | D ₂ d(Vd) | $\bar{4}2m$ | $\bar{4}2m$ | $\bar{4}2_2m$ |
| | | C _{4v} | 4mm | 4mm | 4 ₄ m |
| | | D ₄ | 422 | 42 | 4 ₄ 2 |
| | | D ₄ h | 4/m4/m4/m | 4/mmm | 4 ₄ 2 ₅ mI |
| 方六 | 一根六次旋转轴 6 或旋转—反演轴 $\bar{6}$ | C ₃ h | $\bar{6}$ | $\bar{6}$ | $\bar{6}$ (3I) |
| | | C ₆ | 6 | 6 | 6 |
| | | C ₆ h | 6/m | 6/m | 6mI |
| | | D ₃ h | $\bar{6}2m$ | $\bar{6}2m$ | $\bar{6}3_23m(3_32_4m)$ |
| | | C _{6v} | 6mm | 6mm | 6 ₆ m |
| | | D ₆ | 622 | 62 | 6 ₆ 2 |
| | | D ₆ h | 6/m2/m2/m | 6/mmm | 6 ₆ 2 ₇ mI |
| 立方 | 四根三次旋转轴 3 | T | 23 | 23 | 3 ₃ 2 |
| | | Th | 2/m $\bar{3}$ | m3 | 3 ₃ 2 ₃ mI |
| | | Td | $\bar{4}3m$ | $\bar{4}3m$ | 3 ₄ 4 ₃ m |
| | | O | 432 | 43 | 3 ₄ 4 ₃ 2 |
| | | Oh | 4/m $\bar{3}2/m$ | m3m | 3 ₄ 4 ₃ 2 ₇ mI |

注：晶类符号的意义见国际X射线晶体学表

International Tables for X-Ray Crystallography

全部对称组合符号中较小的数字表示其后边对称要素的数目

从对称性角度来考虑,选择点阵胞时,希望点阵胞具有较高的对称性,并且要满足该晶系的最低对称性要求。例如,不可能出现底心立方点阵。因为这种点阵的对称性中是没有四个三次旋转轴,所以它不具备立方晶系的对称性最低要求。这种所谓的底心立方点阵,实际上它应当是简单四方点阵,它只符合一根4的最低要求。

微观对称操作分为三种:平移,螺旋旋转和滑移。相应的对称要素为平移方向,螺旋轴和滑移面。微观对称性只能使用在晶体结构上(或部分使用在点阵结构上)。

五、平 移

前几节中已经对平移讨论过,它是点阵和晶体结构具有周期性的基础。由32种点群再加上平移对称,可以有14种组合形式。称为14种平移群。实质上就是14种布喇菲点阵。

六、螺旋旋转(转动—平移)

这是一种复合对称操作,是旋转与平移的组合。晶体中某一点(原子)绕旋转轴转动 $360/n$ 度后,再沿此轴平移一定距离,晶体回复到原始状态。图1-8中给出有关四次旋转轴,三种四次螺旋轴和四次反演轴的示意图。平移与二次、三次、四次和六次旋转轴相结合,可以得到十三种螺旋轴。它们是 2_1 、 3_1 、 3_2 、 4_1 、 $4_2(=2_1)$ 、 4_3 、 6_1 、 6_2 、 $6_3(=2_1)$ 、 6_4 、 6_5 。

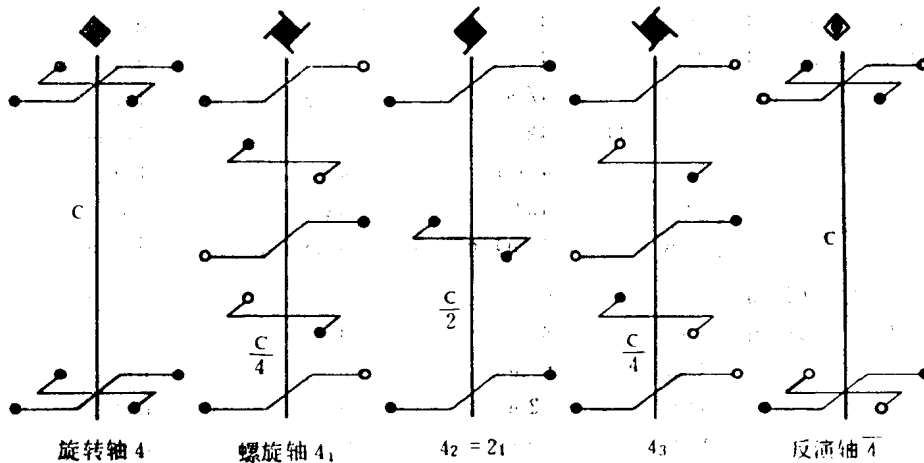


图 1-8 4 、 4_1 、 4_2 、 4_3 和 $\bar{4}$ 示意图

七、滑移(反映—平移)

这是一种复合操作,是反映与平移的组合。晶体中任一点(原子)先进行反映操作,然后再沿反映面平移一定距离,晶体回复到原始状态。例如图1-1所示的NaCl晶体结构就具有滑动对称面。其中一个滑动对称面就是一个平行于 a 、 b 组成的、并与原点相距为 $(1/4)c$ 的平面。平移的矢量将是 $\vec{t} = (1/2)\vec{b}$ 或 $(1/2)\vec{a}$ 。

微观对称的分析较为复杂,只作以上简单介绍。如果将七种对称要素组合起来,可以得到230种组合,称为230种空间群。它表示了所有晶体结构,以对称组合来分类,共有230