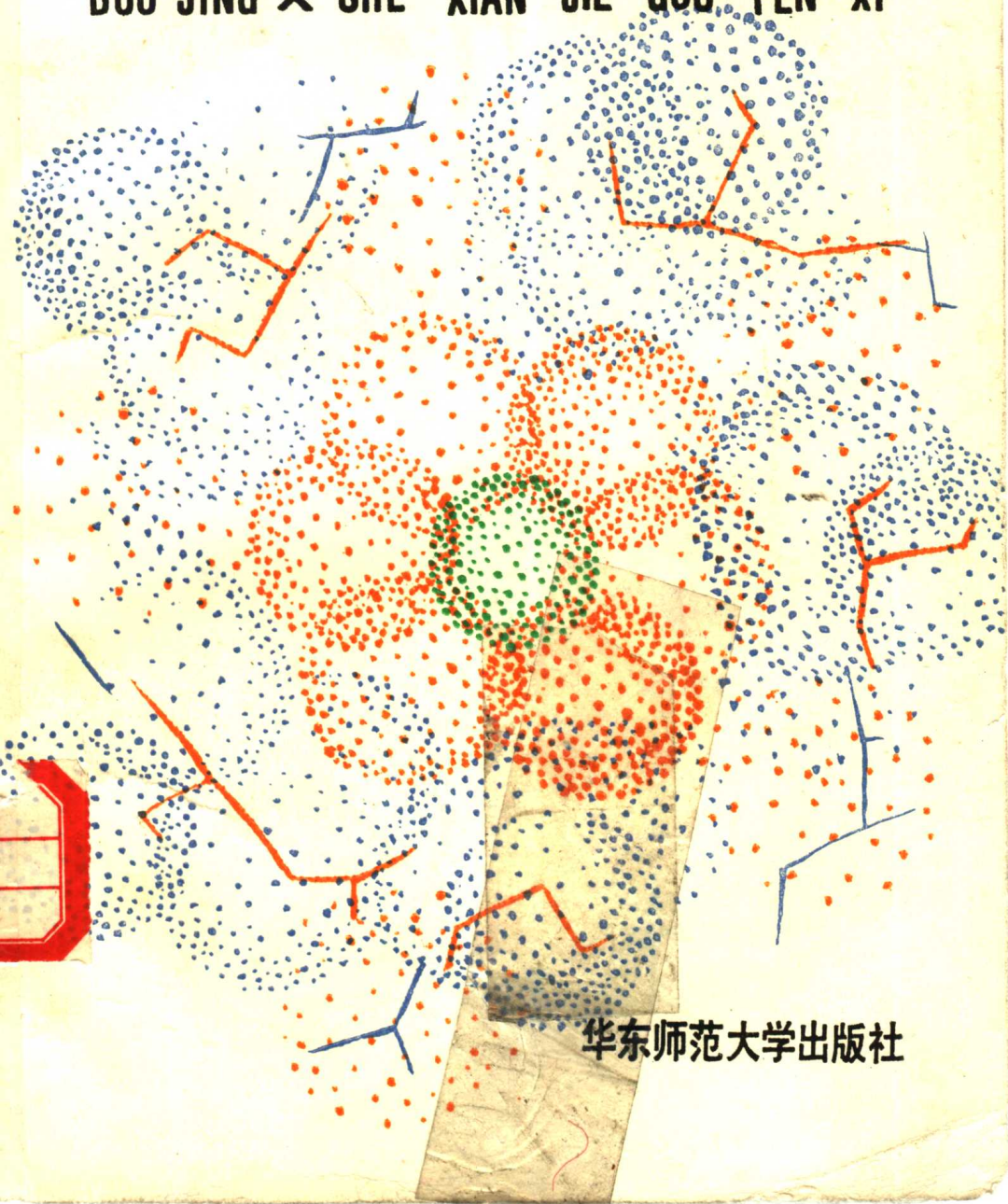


多晶X射线结构分析

DUO JING X SHE XIAN JIE GOU FEN XI



华东师范大学出版社

多晶 X 射线结构分析

韩建成 等著

华东师范大学出版社

多晶X射线结构分析

韩建成

等 著

华东师范大学出版社出版

(上海中山北路3663号)

新华书店上海发行所发行 吴县光福印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 插页1 印张: 10 字数: 260 千字

1989年9月第一版

1989年9月第一次印刷

印数: 01—3,000本

ISBN 7-5617-0138-1/ N·003

定价: 2.80元

序 言

X 射线衍射是探索物质在分子、原子以及电子等层次微观结构的最重要手段之一。自劳厄(M.von Laue)于 1912 年发现 X 射线在晶体中的衍射现象以来,已有七十多年的历史,在此期间,它在理论、设备,实验方法、分析技术及实际应用等方面都有了很大的发展,并不断获得新的生命力。X 射线衍射学目前不但已经成为一门独立的分支学科,而且对物理学、化学、地学、生命科学、材料科学及工程技术科学等的发展以及工农业生产应用等方面都发挥了非常有益的作用,成为近代物理分析方法中的一个重要环节。它所研究、分析的对象包括各种固体(单晶体、多晶体、纤维及非晶态物质)、液体、气体以及生物组织等,其中尤以在多晶物质的分析方面应用最广。

华东师范大学化学系韩建成教授从事 X 射线衍射学的教学,科研工作多年,积有丰富的经验,在多晶材料的结构分析方面尤有建树。他所编著的《多晶 X 射线结构分析》一书就是多年来教学、科研宝贵经验的总结。在本书每章末均附有习题,适合于作为大学物理化学,结构化学,结晶化学等专业师生教学之用,也可供其它有关专业师生及科技工作者参考,谨此向广大读者介绍。

许顺生

1987年 8 月于上海

前 言

自 1912 年劳厄 (Laue) 首先发现 X 射线可以被晶体衍射以后,开创了晶体结构分析的 X 射线衍射法。从 1916 至 1917 年,德拜(Debye)、谢乐 (Scherrer) 和哈尔 (Hull) 首先提出了 X 射线衍射粉末法,从而揭开了利用多晶样品进行结构分析研究的序幕。

在 20 世纪 40 年代末,由于黑司(Hesse)和列普逊(Lipson)分别提出了用分析法(analytical methods)成功地对一些低级晶系多晶样品进行指标化,指标化多晶样品的范围和精度得到很大发展。从本世纪 60 年代开始,由于电子计算机在多晶结构分析方面广泛应用,使多晶结构分析工作进入了一个新的阶段。

通过 X 射线粉末衍射方法可以测定某些难于培养单晶的多晶晶体结构,由于粉末衍射数据有限,高角度衍射线弥散,不同面指数衍射线重叠,虽然用粉末 X 射线衍射方法测定晶体结构的例子还不是很多,但是它是一个重要侧面,能够详细地了解某些晶体的对称性、晶体的内部三维空间中原子排列的情况、晶体中分子的结构式、键长、键角和二面角等立体构型,特别是对多晶样品进行物相的定性和定量分析,粉末法有其独到之处。

本书是作者根据三届大学生和三届研究生多晶 X 射线结构分析的教学实践和自然科学研究实践编写而成,对于适用于单晶结构测定方法内容,如用统计法求 B 、 K 值和帕特逊函数等,本书亦作适当介绍。本书可供有关专业的大学高年级学生、研究生、教师、科研人员和技术人员参考。

本书的前言、目录、绪论、第一、二、三、四、五、六、九、十、十一、十二、十三章和附录由韩建成编写,第七、八章由赵步东编写,韩建

成协助做了部分工作。参考文献由韩建成编写，赵步东协助做了部分工作。在第九章编写过程中，陈启明做了部分工作。

在定稿过程中，胡尚林、朱小蕾和戎锁宝对本书提出了宝贵意见。戎锁宝、朱小蕾和邹志红协助本书绘图，特此志谢。

许顺生教授对本书大力支持和关怀，并代为作序，特致谢忱。

限于编著者的水平有限，书中难免存在错误和不妥之处，恳切希望读者批评指正，以便在再版时删节、修改和补充。

本书为国家自然科学基金委员会资助项目之一。

目 录

绪论.....	1
第一章 X射线的本质.....	4
一、X射线具有波动性和粒子流特性.....	4
二、连续X射线谱.....	6
三、特征X射线谱.....	10
四、X射线的吸收.....	20
习题.....	25
第二章 粉末X射线衍射仪.....	26
一、X射线发生器.....	28
二、测角仪.....	34
三、计数器.....	40
四、其它测量记录系统.....	46
习题.....	50
第三章 晶体几何学.....	51
一、晶体.....	51
二、晶体的点阵结构.....	54
三、晶体结构的对称元素.....	59
四、晶胞、晶系和14种布喇菲点阵.....	67
五、点群.....	72
习题.....	87
第四章 倒易点阵.....	89
一、倒易点阵的定义.....	89
二、倒易点阵的性质.....	90
三、点阵和倒易点阵的关系.....	92

四、倒易点阵与晶体的衍射方向·····	100
习题·····	109
第五章 X 射线衍射理论(一)·····	110
一、X 射线受晶体衍射·····	110
二、布拉格定律·····	112
三、利用X 射线衍射法测定晶体密度·····	115
习题·····	118
第六章 X 射线衍射理论(二)	
衍射线束的强度·····	119
一、晶胞中原子位置与衍射线束强度间的关系·····	119
二、X 射线受一个电子散射·····	121
三、X 射线受一个原子散射·····	125
四、一个晶胞对 X 射线的散射·····	130
五、影响衍射强度几种因子·····	135
六、粉末晶体衍射强度计算·····	146
习题·····	152
第七章 X 射线物相定性分析·····	155
一、X 射线物相分析的理论基础·····	155
二、JCPDS 粉末衍射卡(PDF)·····	156
三、粉末衍射法的实验技术·····	159
四、粉末衍射法物相定性分析数据的分析和处理·····	162
习题·····	173
第八章 X 射线定量相分析·····	174
一、X 射线定量相分析中的基本原理·····	175
二、重要的X 射线定量相分析方法·····	180
习题·····	186
第九章 粉末样品衍射图样的指标化·····	188
一、对粉末X 射线衍射图谱与指标化结果的要求·····	189
二、晶系识别·····	189

三、立方晶系的指标化	192
四、单斜晶系的指标化	195
习题	204
第十章 空间群的测定	206
一、晶体中可能有的 230 种空间群	206
二、空间群的表示法	208
三、系统消光	220
四、空间群的测定	223
习题	228
第十一章 电子密度函数	230
一、傅里叶级数和电子密度函数	230
二、电子密度函数的形式和性质	234
三、用对称性简化计算公式	238
习题	246
第十二章 测定晶体结构的矢量空间法	247
一、相角问题	247
二、帕特逊函数	248
三、从帕特逊函数引出晶体结构的几个实例	259
习题	266
第十三章 晶体结构的描述	268
一、键长的计算	268
二、键角的计算	272
三、平面间夹角的计算	274
四、测定结构的准确度	278
习题	280
附录	282
一、基本的物理常数和单位换算	282
二、元素的拉丁名、读音、国际原子量表(1974)氧化数和在地壳里的重量百分比	284

三、特征发射谱线及吸收限波长($\text{\AA}$)	288
四、 K 系和 L 系特征X射线谱的激发电势(千伏)	291
五、元素的质量吸收系数(μm)	292
六、X射线的原子散射因子	295
七、吸收因数	298
1. 圆柱状粉末试样,当 $\mu r < 5$ 时的 $100A(\theta)$	298
2. 圆柱状粉末试样,当 $\mu r > 5$ 时 $A(\theta)$ 的相对值	300
八、洛伦兹—偏振因数	301
$\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$	
九、若干常见无机化合物和矿物的晶体结构	303
十、希腊字母及其读音	305
参考文献	306

绪 论

在 1895 年,德国物理学家伦琴(W.C.Rontgen)研究阴极射线时首先发现了一种未知射线,当时对这种射线的本质还不了解,在代数上常用 X 代表未知数,故命名为 X 射线,后来为了纪念它的发现者,人们亦叫它伦琴射线。当时科学家们虽然还不了解 X 射线本质,但对它的某些性质还是有所了解的,例如: X 射线具有很高的穿透能力,可以很容易穿过黑纸、人体、木材、金属片和其它不透明物体。在 X 射线发现后的第二年,即被医学部门采用作为检查人体伤、病的工具,工业部门则采用它作为检查金属铸体裂缝位置的工具。

劳厄(M.von Laue)等在 1912 年首先发现 X 射线可以被晶体衍射。在同一年,英国物理学家布拉格(W.L.Bragg)提出了布拉格方程,并于 1913 年与他的父亲布拉格(W.H.Bragg)一起,首次用 X 射线衍射法测定出氯化钠的晶体结构,随后又完成了氯化钾、溴化钾和碘化钾的晶体结构测定工作,开创了晶体结构的 X 射线衍射测定法。与此同时,证实了 X 射线具有波的性质,它是一种在 $0.01 \sim 100 \text{ \AA}$ 波长范围的电磁波。用于测定晶体结构的 X 射线,其波长约是 $0.5 \sim 2.5 \text{ \AA}$, 这个波长范围恰与晶体点阵面的间距大致相当。波长太长,设大于 $2.5 \text{ \AA}$, 样品和空气对 X 射线的吸收太大; 波长太短,设小于 $0.5 \text{ \AA}$, 则衍射线过分地集中在低角度区,不易分辨。

德国科学家德拜和谢乐在 1916 年首先提出了 X 射线衍射粉末法,由于第一次世界大战(1914~1918), 信息交流闭塞,美国科学家哈尔亦在 1917 年独立提出了 X 射线衍射粉末法,因此人们称这种 X 射线粉末法为德拜——谢乐——哈尔(Debye-Scherrer-

Hull)法,揭开了利用多晶样品进行晶体结构研究的序幕。

在1924年,魏森堡(K. Weissenberg)提出利用层线屏只让某一层衍射点通过,而挡住其余各层的衍射线,照相时晶体慢慢转动,层线屏外圆筒形胶片同步地沿着晶体转轴移动,使回摆图中同一层线上的衍射点有规律地展开在一个平面上。这样就避免了衍射点的重叠,便于测量衍射点的强度,同时容易进行指标化,成为收集单晶衍射数据最常用的照相方法。在1935年,帕特逊(A. L. Patterson)提出向量空间法,利用晶体中包含数目较少的重原子,辨认重原子间的向量峰,配合空间群和等效点数据,定出重原子的坐标参数,而其余的轻原子则在这个基础上,用其它方法测定。它为测定单晶结构提供了重要的方法。

在20世纪60年代,设计成功了四圆衍射仪,四个圆分别称为 ϕ (phi)圆、 χ (chi)圆、 ω (omega)圆和 2θ (2-theta)圆,见图0-1。利用它可以逐点地收集衍射强度,直接记录单位时间衍射光束中的光子数,强度数据的准确度高,将电子计算机和四圆衍射仪结合,通过程序控制,自动收集衍射数据,大大提高收集衍射数据的速度和精确度,使单晶结构测定工作进入一个新阶段。

与此同时采用聚焦原理设计了多晶X射线衍射仪,增加衍射光束的强度,使有较强的X射线进入探测器中。为了进一步增加衍射光束强度,提高衍射仪功率,又设计了旋转阳极靶X射线衍射仪。由于衍射仪中测角仪的直径比粉末照相机的直径大得多,因此准确度较高,衍射线的分辨能力也较强。照相法亦在不断改进,照相机直径(内径)有57.3mm、114.6mm和190mm。在多晶领域研究方面亦在日新月异的发展。在物相定量分析方面,70年代后期设计了无标法;在用多晶衍射法测定晶体结构方面,应用分析法和电子计算机工具,可以对低级晶系(例如正交晶系、单斜晶系和三斜晶系)进行指标化;借助模型法推出试用结构,根据结构振幅数据和晶体的对称性,求出原子在晶胞中位置,测定多晶物质的晶体结构和分子结构。

回顾 X 射线结构分析的发展史,可以看到 X 射线结构分析在化学上应用很广,主要表现在两个方面,第一,晶体物质物相成分的定性与定量测定,并且能够说明样品中各种元素的存在状态。

这是普通的化学分析方法不能做到的。普通的化学分析方法(包括容量、重量、比色、极谱和光谱等)只能得出样品中所含元素的种类和含量,但不能说明其存在的状态。用 X 射线粉末法进行物相分析的另一内容,是测定晶粒的大小。第二,晶体物质的晶体结构与分子结构测定,通过衍射方法测定晶体的结构,能够详细地了解晶体的对称性、晶体内部三维空间中原子排布情况,晶体中分子的结构式、立体构型、构象、键长、键角、电荷分布等数据,了解分子之间的接触距离和氢键,了解各种单核和多核的络合物和螯合物等的生成情况,了解离子晶体的配位、构型、离子的大小等情况,了解金属和合金中原子的堆积方式、原子的大小等数据。而测定晶体结构的方法主要是 X 射线衍射法。

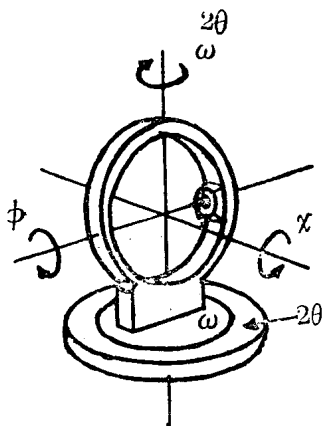


图 0-1 四圆衍射仪示意图

射方法测定晶体的结构,能够详细地了解晶体的对称性、晶体内部三维空间中原子排布情况,晶体中分子的结构式、立体构型、构象、键长、键角、电荷分布等数据,了解分子之间的接触距离和氢键,了解各种单核和多核的络合物和螯合物等的生成情况,了解离子晶体的配位、构型、离子的大小等情况,了解金属和合金中原子的堆积方式、原子的大小等数据。而测定晶体结构的方法主要是 X 射线衍射法。

第一章 X射线的本质

一、X射线具有波动性和粒子流特性

X射线与可见光一样，具有电磁波性质，假定单波长X射线沿着 x 方向传播，则与它相联系的电场强度 $\vec{E}$ 垂直于 x 方向，设它在 y 方向，则在 z 方向是磁场强度矢量 $\vec{H}$ ，彼此间互成直角(见图1-1)。假定电场与波传播限制在 xy 平面，这个波便是平面偏振波(完全非偏振波则是指

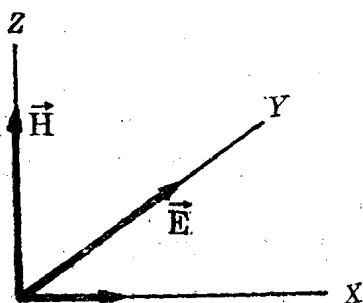


图1-1 电磁波传播方向

电场矢量 $\vec{E}$ 和磁场矢量 $\vec{H}$ 假定在 YZ 平面上所有方向的波)。鉴于磁场与我们关系不大，故不加以进一步讨论。

假定这个波是单色平面偏振波，电场的传播具有正弦性质(见图1-2)。关系式为：

$$E = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1-1)$$

式中： A 是波的振幅

λ 是电磁波的波长

$$\nu \text{ 是电磁波的频率} = \frac{c}{\lambda} \text{ (} c \text{ 为光速)} \quad (1-2)$$

t 是时间

X射线波长比可见光短得多，通常X射线的波长范围约为 $10^{-2} \sim 10^2 \text{ \AA}$ 之间，特种X射线发生设备所发出的相应X射线波

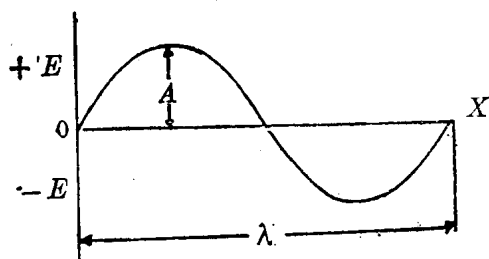


图 1-2 在固定 t 值时, E 随 x 变化而变化

长可以小到 $2.48 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ 以下, 所以 X 射线波长范围处在 γ

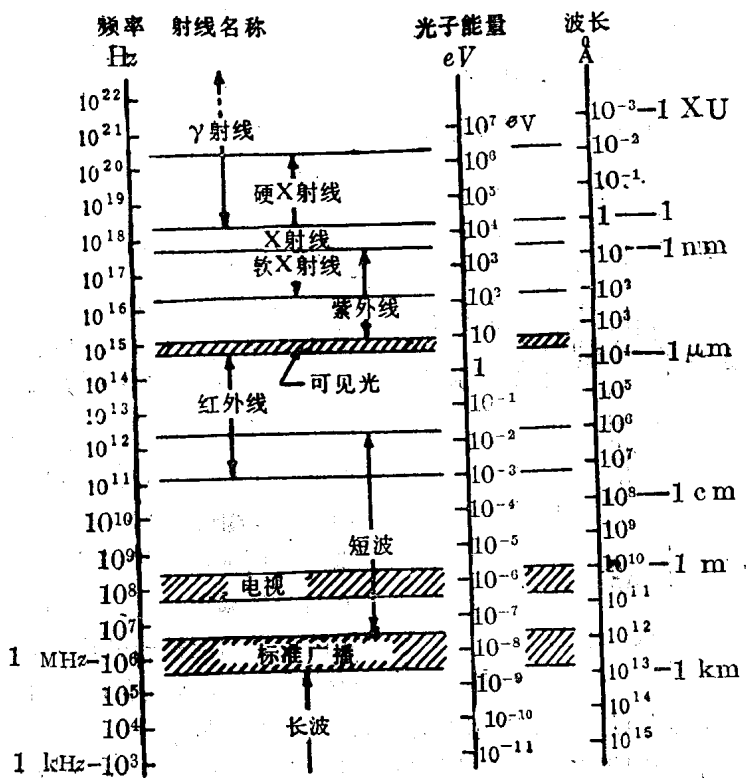


图 1-3 电磁波谱

射线与紫外光之间,见图1-3.在图中, $1\text{KX}=1.002056\text{\AA}$,而 $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}=10\text{\AA}$.用在X衍射方面X射线的波长约在 $0.5\sim 2.5\text{\AA}$ 范围,一般称波长短的X射线为硬X射线,反之则称为软X射线,用硬度来表示它的穿透能力.

根据量子理论,X射线与其它电磁波一样,可以当作一种量子或光子流,每一个光子具有的能量为 $h\nu$,这里 h 是普朗克常数(Planck constant),它等于 $6.63\times 10^{-34}\text{joule}\cdot\text{sec}$.所以X射线具有波动性和粒子性.

二、连续X射线谱

任何具有足够动能的带电粒子迅速受到减速,就可能产生X射线.通常用的带电粒子是电子,所以X光管内必须含有一个电子源和一个金属阳极,见图1-4.

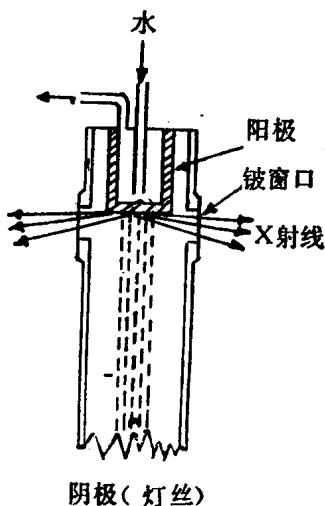


图 1-4 X光管简图

操作时,阴极灯丝通电加热,放出热电子,这就是带电粒子源. X

射线管的阳极一般接地,阴极接高压变压器,工作时把负高电压(通常约是 $30\sim 60\text{KV}$ 左右)加到阴极灯丝上,这样越过两个电极,形成一个高压场,使高速电子流向阳极(或阳极靶).高速电子以极高速度撞击阳极,使高速电子突然受到减速,大部分撞击阳极靶的电子动能被转化成热,小于1%的电子动能转化成X射线光

能,在撞击点上产生X射线,同时向四面八方辐射.

撞击阳极靶的电子动能与经过两个电极的电压 V 有关;

$$\text{KE (动能, 用焦耳单位)} = eV = \frac{1}{2}mV^2 \quad (1-3)$$

在(1-3)中, e 是电子电荷, 它等于 1.60×10^{-19} 库仑, m 是电子质量, 它等于 9.11×10^{-31} kg, V 是电子撞击阳极靶前的瞬间速度, 用 m/sec 为单位, 在管电压是 30000 伏时, 它的速度大约是光速的三分之一。

由于大部分撞击阳极靶的电子动能转化成熟, 为避免阳极靶受热熔化, 必须将热迅速移去, 所以要求阳极不断通冷水, 使热量及时带走。另外, 如果 X 光管内残留有少量空气, 当高压连通时则空气中 N_2 与 O_2 要生成 N_2^+ 、 O_2^+ 、 O_3 ($N_2 + e = N_2^+$, $O_2 + e = O_2^+$, $3O_2$ 放电

$= 2O_3$), 这些质点又要使高速电子减速, 电子动能达不到足够能量转化成 X 射线, 为此必须尽量除去 X 光管内空气, 通常 X 光管内真空度必须保持在 10^{-7} mmHg, 常用的封闭式 X 光管通常进行永久性封闭。

假使用钨靶作为阳极, 使用 20KV 或更低一些管电压, 保持一定的管电流, 则只有连续 X 射线产生; 如果把管电压增高到 25KV, 除有连续 X 射线产生外, 还有特征 X 射线产生, 见图 1-5。

从图 1-5 可以看到, 连续 X 射线有以下三个特征:

1. 连续 X 射线是各种波长辐射的混合体; 由于它象白光一样, 由许多不同波长射线所组成, 又称白色 X 射线或多色 X 射线; 又因为这种 X 射线是由电子减速而产生的, 所以也叫作韧致 X 射线(bremsstrahlung), 在德文中指制动射线意思。

2. 在每一种管电压时, 在短波长的一边, 有一个 X 射线的强度为 0 的短波长极限(以符号 λ_{SWL} 表示), 但是, 在长波长一边, 却没有这样明显的极限。

3. 当升高电压时, 图 1-5 连续 X 射谱曲线发生下列变化:

- (1) 短波长极限 λ_{SWL} 向更短波长方向移动;
- (2) 所有波长的 X 射线相对强度普遍增强;