



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

中 外 物 理 学 精 品 书 系

前 沿 系 列 · 2 5

晶体和准晶体的衍射

(第二版)

周公度 郭可信 编著
李根培 王颖霞



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

中 外 物 理 学 精 品 书 系

前 沿 系 列 · 2 5

晶体和准晶体的衍射

(第二版)

周公度 郭可信 编著
李根培 王颖霞



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

晶体和准晶体的衍射/周公度等编著.—2版.—北京:北京大学出版社, 2013.12

(中外物理学精品书系·前沿系列)

ISBN 978-7-301-23466-2

I. ①晶… II. ①周… III. ①晶体—衍射②准晶体—衍射 IV. ①O722

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 269107 号

书 名: 晶体和准晶体的衍射(第二版)

著作责任者: 周公度 郭可信 李根培 王颖霞 编著

责任编辑: 郑月娥

标准书号: ISBN 978-7-301-23466-2/O·0959

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> 新浪官方微博: @北京大学出版社

电子信箱: zye@pup.pku.edu.cn

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62757347 出版部 62754962

印 刷 者: 北京中科印刷有限公司

经 销 者: 新华书店

730 毫米×980 毫米 16 开本 34.5 印张 1 插页 650 千字

2013 年 12 月第 2 版 2013 年 12 月第 1 次印刷

定 价: 108.00 元



未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

“中外物理学精品书系”

编 委 会

主 任：王恩哥

副主任：夏建白

编 委：（按姓氏笔画排序，标*号者为执行编委）

王力军	王孝群	王 牧	王鼎盛	石 兢
田光善	冯世平	邢定钰	朱邦芬	朱 星
向 涛	刘 川*	许宁生	许京军	张 酣*
张富春	陈志坚*	林海青	欧阳钟灿	周月梅*
郑春开*	赵光达	聂玉昕	徐仁新*	郭 卫*
资 剑	龚旗煌	崔 田	阎守胜	谢心澄
解士杰	解思深	潘建伟		

秘 书：陈小红

序 言

物理学是研究物质、能量以及它们之间相互作用的科学。她不仅是化学、生命、材料、信息、能源和环境等相关学科的基础,同时还是许多新兴学科和交叉学科的前沿。在科技发展日新月异和国际竞争日趋激烈的今天,物理学不仅囿于基础科学和技术应用研究的范畴,而且在社会发展与人类进步的历史进程中发挥着越来越关键的作用。

我们欣喜地看到,改革开放三十多年来,随着中国政治、经济、教育、文化等领域各项事业的持续稳定发展,我国物理学取得了跨越式的进步,做出了很多为世界瞩目的研究成果。今日的中国物理正在经历一个历史上少有的黄金时代。

在我国物理学科快速发展的背景下,近年来物理学相关书籍也呈现百花齐放的良好态势,在知识传承、学术交流、人才培养等方面发挥着无可替代的作用。从另一方面看,尽管国内各出版社相继推出了一些质量很高的物理教材和图书,但系统总结物理学各门类知识和发展,深入浅出地介绍其与现代科学技术之间的渊源,并针对不同层次的读者提供有价值的教材和研究参考,仍是我国科学传播与出版界面临的一个极富挑战性的课题。

为有力推动我国物理学研究、加快相关学科的建设与发展,特别是展现近年来中国物理学家的研究水平和成果,北京大学出版社在国家出版基金的支持下推出了“中外物理学精品书系”,试图对以上难题进行大胆的尝试和探索。该书系编委会集结了数十位来自内地和香港顶尖高校及科研院所的知名专家学者。他们都是目前该领域十分活跃的专家,确保了整套丛书的权威性和前瞻性。

这套书系内容丰富,涵盖面广,可读性强,其中既有对我国传统物理学发展的梳理和总结,也有对正在蓬勃发展的物理学前沿的全面展示;既引进和介绍了世界物理学研究的发展动态,也面向国际主流领域传播中国物理的优秀专著。可以说,“中外物理学精品书系”力图完整呈现近现代世界和中国物理科学发展的全貌,是一部目前国内为数不多的兼具学术价值和阅读乐趣的经典物理丛书。

“中外物理学精品书系”另一个突出特点是,在把西方物理的精华要义“请进来”的同时,也将我国近现代物理的优秀成果“送出去”。物理学科在世界范围内的重要性不言而喻,引进和翻译世界物理的经典著作和前沿动态,可以满足当前国内物理教学和科研工作的迫切需求。另一方面,改革开放几十年来,我国的物理学研究取得了长足发展,一大批具有较高学术价值的著作相继问世。这套丛书首次将一些中国物理学者的优秀论著以英文版的形式直接推向国际相关研究的主流领域,使世界对中国物理学的过去和现状有更多的深入了解,不仅充分展示出中国物理学研究和积累的“硬实力”,也向世界主动传播我国科技文化领域不断创新的“软实力”,对全面提升中国科学、教育和文化领域的国际形象起到重要的促进作用。

值得一提的是,“中外物理学精品书系”还对中国近现代物理学科的经典著作进行了全面收录。20世纪以来,中国物理界诞生了很多经典作品,但当时大都分散出版,如今很多代表性的作品已经淹没在浩瀚的图书海洋中,读者们对这些论著也都是“只闻其声,未见其真”。该书系的编者们在这方面下了很大工夫,对中国物理学科不同时期、不同分支的经典著作进行了系统的整理和收录。这项工作具有非常重要的学术意义和社会价值,不仅可以很好地保护和传承我国物理学的经典文献,充分发挥其应有的传世育人的作用,更能使广大物理学家和青年学子亲身体会我国物理学研究的发展脉络和优良传统,真正领悟到老一辈科学家严谨求实、追求卓越、博大精深的治学之美。

温家宝总理在2006年中国科学技术大会上指出,“加强基础研究是提升国家创新能力、积累智力资本的重要途径,是我国跻身世界科技强国的必要条件”。中国的发展在于创新,而基础研究正是一切创新的根本和源泉。我相信,这套“中外物理学精品书系”的出版,不仅可以使所有热爱和研究物理学的人们从中获取思维的启迪、智力的挑战和阅读的乐趣,也将进一步推动其他相关基础科学更好更快地发展,为我国今后的科技创新和社会进步做出应有的贡献。

“中外物理学精品书系”编委会 主任

中国科学院院士,北京大学教授

王恩哥

2010年5月于燕园

内 容 简 介

本书在第一版基础上修订而成,全书共 11 章。

第 1~8 章,内容包括:晶体衍射研究的发展、晶体结构的对称性、晶体的衍射方向和倒易点阵、衍射强度和结构因子、电子密度函数的计算和精修、生物大分子晶体的衍射、多晶衍射以及晶体结构数据的应用等,涉及化学、物理、数学、生物、电子学等多个基础学科,为读者提供简明易懂、条理清晰的基础知识和原理的介绍,同时提供了研究实例与原理结合进行具体分析。

第 9~11 章,内容包括:准晶体、准点阵及衍射、准晶体结构测定法,是国际上物理科研尖端前沿。郭可信先生与 2011 年诺贝尔化学奖得主 D. Shechtman 是同时独立发现准晶体的。本书对准晶体加以详细介绍,彰显了我国在准晶研究中的贡献。

本书可作为化学、物理、材料、生物、矿物、冶金等学科的研究生教材,也可供科研人员参考。

第二版前言

本书第一版由郭可信和周公度二人合写,出版于上世纪末,距今已有 14 年。出版以来,得到广大读者的欢迎和好评。

在第一版中,郭可信教授撰写了三章,详细地描述了“准晶体”、“准晶体的衍射”和“准晶体结构测定法”。20 世纪 80 年代,他在中国科学院金属研究所带领叶恒强、李斗星、王大能和张泽等一起研究高温合金相,于 1984 年夏天独立地观察到五重对称电子衍射图和相应的合金相的结构,突破了晶体必须具有平移周期性的点阵结构的传统概念,发现了准晶体。他们关于 Ti-Ni 和 Ti-Fe 二十面体准晶的报道,虽然比 D. Shechtman 等发表的 Al-Mn 二十面体准晶稍晚几个月,但却是对这些合金相进行系统研究时独立发现的。

2011 年诺贝尔化学奖授予 D. Shechtman,以表彰他在准晶体研究中的贡献。可惜郭可信先生于 2006 年 12 月仙逝,他这个中国科学家在本土首次做出的应分享诺贝尔奖的工作,未能获奖。

本书第二版增加了两个附录,均是郭可信先生生前所写的文章:“五重旋转对称和二十面体准晶体的发现”和“准晶与电子显微学——略述我的研究经历”。在这两篇文章中,郭先生详细地描述了他们研究和发现准晶的经过以及他本人半个多世纪从事科学研究的经历,叙述了他带领他的研究集体发扬团结合作、百折不挠的精神,创造性地进行科学研究的感受,字字句句洋溢着他爱国、爱人民、爱科学的深情。

在晶体衍射方面,对于常规的小分子单晶体结构测定的研究,在新世纪由于衍射仪器性能的提高及计算机程序的精巧编制和应用,使晶体结构测定过程展现出新面貌:自动而快速地收集实验数据、解析和修正晶体结构、计算和绘制晶体结构的各种参数和图表,只要有了单晶体,绝大多数可在一天之内完成结构测定的工作。晶体结构测定已成为化学和相关领域科学研究中一个不可缺少的重要环节。

生物大分子晶体衍射的研究,是当今自然科学的热点领域,它在过去二十多年间迅速地发展,并取得了巨大的成就。现在在课题的前景和研究的工作量、研究经费的投入和研究人员增长速度等方面都居于晶体衍射领域的首位。

多晶(粉末)衍射具有许多优点,样品易得、用量少、适用范围广泛、分析方法相对简单而容易掌握和普及应用,它和快速而深入发展的材料科学、药学等相结合,可发挥其特殊的优越性,同时相互促进。本书第二版新增了两章:生物大分子晶体衍射(第6章)和多晶衍射(第7章),分别由长期从事这方面研究和教学的李根培教授和王颖霞教授编写。

晶体衍射学科得以高速发展,依靠的是一个多世纪以来不断发展和积累的晶体学及相关基础学科的支撑,也有赖于飞速发展的计算机科学技术。从晶体的培养制备、晶体点阵结构的规律、晶体衍射数据收集的几何学和物理效应、结构因子的推求、电子密度函数的计算和解析、结构模型的搭建、结构的表述以及结构-性能-应用的关联,路程很长,涉及化学、物理学、数学、生物学、电子学等多个基础学科。晶体衍射这个领域越是向前发展,有关这个领域的基础知识、基本原理越显得重要。在本书再版过程中,作者正是本着为广大读者提供一本简明易懂、条理清晰的基础参考书的原则,进行撰写。在介绍基本原理的基础上,提供了研究中的实例,结合原理进行具体的分析。我们期待这样的处理,能启发读者对晶体学的兴趣,引导读者进入晶体学领域,掌握基本原理,熟悉分析和处理晶体结构的技术和方法,在不断实践中学习提高,并加以运用和创新,做出高水平的研究工作。

在本书交付出版之际,我们三位作者衷心地感谢郭可信先生的女儿郭桦女士和学生段晓峰研究员的支持并提供有关的文献资料;感谢北京大学化学与分子工程学院同仁们的关怀和帮助;感谢北京大学出版社郑月娥副编审对本书出版所做的认真细致的编辑工作。

周公度 李根培 王颖霞

2013年6月于北京大学化学学院

第一版前言

晶体衍射和准晶体衍射的发展情况不同。从 1912 年发现晶体的 X 射线衍射并用以测定晶体的结构以来,晶体衍射已经历了近一个世纪的发展,成为比较完善的学科,它的成果非常丰富,对自然科学许多领域的发展已产生深刻影响。而准晶体衍射的发现仅有十多年,正处于成长发展的阶段。晶体的周期性和准晶体的非周期性好像是互不相容的,但是它们却有着密切的联系。非周期性晶体已成为晶体学中的一个新的生长点。

我们两位作者,长期地分别从事晶体和准晶体衍射的研究工作和教学工作。今应北京大学出版社之约,有机会合写这本书,将晶体和准晶体的衍射介绍给读者,以供从事晶体结构、结构化学、材料科学、结构生物学、矿物学等有关专业的大学生、研究生、教师和研究人员学习、参考。

本书前六章是关于晶体衍射的内容,由周公度执笔。第一章介绍晶体衍射的历史和现状。第二章到第五章介绍晶体及其衍射的基本概念、基本原理、基本定律和测定晶体结构的方法。第六章以较大篇幅从几个方面介绍晶体结构数据的应用,着重联系有关结构化学的内容。

本书后三章是关于准晶体衍射的内容,由郭可信执笔。第七章对准晶体的衍射特征及发现过程、准晶体研究十多年来的进展作概括性回顾。第八章讨论各种类型的准点阵及其电子衍射图。第九章介绍十重准晶及二十面体准晶的 X 射线单晶体结构的测定。

借此书出版的机会,作者深切地感谢北京大学化学学院和中国科学院凝聚态物理中心北京电镜实验室的同仁们的关怀和帮助,感谢北京大学出版社段晓青副编审对本书出版所做的认真细致的编辑工作。

周公度 郭可信

1999 年 1 月于北京中关村

目 录

第 1 章 晶体衍射研究的发展	(1)
1.1 早期的工作	(1)
1.2 无机物晶体结构的发展	(5)
1.3 有机物晶体结构的发展	(8)
1.4 生物大分子晶体结构的发展	(11)
1.5 现状和展望	(16)
参考文献	(22)
第 2 章 晶体结构的对称性	(25)
2.1 晶体的点阵结构和晶胞	(25)
2.2 晶体结构的对称元素	(28)
2.3 晶系、晶族和空间点阵型式	(32)
2.3.1 晶系和晶族	(32)
2.3.2 晶体的空间点阵型式	(35)
2.4 晶体学点群	(40)
2.4.1 点群的推引	(40)
2.4.2 点群的国际记号和对称元素的取向	(40)
2.4.3 晶体学点群的对称性和晶体的物理性质	(45)
2.5 晶体学空间群	(48)
2.5.1 空间群的推引	(48)
2.5.2 空间群记号	(53)
2.5.3 等效点系、不对称单位和结构基元	(59)
2.5.4 平面群	(60)
参考文献	(63)
第 3 章 晶体的衍射方向和倒易点阵	(64)
3.1 X 射线的产生和性质	(64)
3.2 Laue 方程	(68)
3.3 Bragg 方程	(70)

3.4 倒易点阵	(73)
3.4.1 倒易点阵的定义	(74)
3.4.2 倒易点阵的性质	(78)
3.4.3 关于复晶胞的变换	(79)
3.5 反射球(Ewald 球)	(82)
3.6 单晶体衍射数据收集方法	(84)
3.6.1 简介	(84)
3.6.2 四圆衍射仪法	(87)
3.6.3 面探测器法	(90)
参考文献	(92)
第4章 衍射强度和结构因子	(93)
4.1 衍射法测定晶体结构的一般步骤	(93)
4.2 晶体衍射的一些概念和方法	(95)
4.2.1 倒易空间和晶体空间	(95)
4.2.2 衍射波的数学表示	(96)
4.2.3 晶体空间和倒易空间的傅里叶变换	(98)
4.3 晶胞对 X 射线的散射	(100)
4.3.1 电子的散射	(100)
4.3.2 原子的散射	(102)
4.3.3 晶胞的散射	(103)
4.4 晶体的衍射强度	(104)
4.4.1 一小粒完美晶体对 X 射线的衍射	(104)
4.4.2 镶嵌晶体的衍射强度	(107)
4.5 影响衍射强度的各种因子	(109)
4.5.1 偏极化因子和角速度因子	(109)
4.5.2 温度因子	(110)
4.5.3 吸收因子	(111)
4.5.4 消光	(112)
4.5.5 多重度因子	(113)
4.6 衍射强度的修正和还原	(115)
4.7 系统消光和空间群的确定	(116)
4.8 结构因子	(119)
4.8.1 结构因子的含义和表达	(119)

4.8.2 结构因子的电子密度函数表达式	(124)
4.8.3 单位结构因子	(124)
4.8.4 归一结构因子	(125)
参考文献	(126)
第5章 电子密度函数的计算和精修	(128)
5.1 电子密度函数表达式	(128)
5.1.1 电子密度函数表达式的推引	(128)
5.1.2 推引相角的方法	(129)
5.2 直接法	(131)
5.2.1 归一结构因子的若干统计规律	(131)
5.2.2 结构不变量和结构半不变量	(132)
5.2.3 Sayre 公式	(136)
5.2.4 E 图的应用	(138)
5.3 Patterson 函数法	(139)
5.3.1 Patterson 函数	(139)
5.3.2 Harker 截面	(142)
5.3.3 重原子法	(143)
5.3.4 分子置换法简介	(144)
5.4 同晶置换法简介	(146)
5.5 反常散射法	(149)
5.5.1 手性及绝对构型	(149)
5.5.2 反常散射效应	(151)
5.5.3 分子绝对构型测定的方法和实例	(153)
5.6 晶体结构的精修	(155)
5.6.1 电子密度图的应用	(155)
5.6.2 ρ_o, ρ_c 和 ρ_E	(156)
5.6.3 差值电子密度图	(157)
5.6.4 变形电子密度图(X-N 图和 X-X 图)	(158)
参考文献	(159)
第6章 生物大分子晶体衍射	(161)
6.1 引言	(161)
6.2 生物大分子晶体制备	(163)
6.2.1 生物大分子晶体的特性	(163)

6.2.2	生物大分子样品的提取和纯化	(164)
6.2.3	生物大分子结晶过程的独特性和影响因素	(167)
6.2.4	生物大分子晶体制备的实验技术	(173)
6.2.5	晶体的表征和获得合用晶体的方法	(175)
6.2.6	重原子衍生物的制备	(177)
6.3	生物大分子晶体衍射数据的收集	(180)
6.3.1	X 射线源和探测器	(180)
6.3.2	回摆法收集生物大分子晶体衍射数据	(184)
6.3.3	数据处理	(191)
6.3.4	反常散射数据的收集	(194)
6.3.5	晶体的衰减和晶体的冷冻技术	(198)
6.3.6	衍射数据分辨率	(200)
6.3.7	衍射数据的评估	(202)
6.4	相角测定法	(205)
6.4.1	同晶置换法	(205)
6.4.2	分子置换法(MR)	(211)
6.4.3	多波长反常散射法(MAD)	(216)
6.4.4	电子密度调整和相角组合方法改进相角	(219)
6.5	电子密度图的计算	(222)
6.5.1	电子密度图的类型	(222)
6.5.2	差值电子密度图的应用	(225)
6.5.3	电子密度图诠释	(226)
6.5.4	结构模型的搭建	(230)
6.6	晶体结构模型的修正	(232)
6.6.1	引论	(232)
6.6.2	传统的最小二乘(LS)修正	(234)
6.6.3	非最小二乘修正的一些特殊方法	(236)
6.6.4	晶体结构测定结果质量的评价和量度	(240)
6.6.5	晶体结构模型的表述	(243)
第 6 章附录		(246)
附录 6.1	生物大分子结构相关的数据库介绍	(246)
附录 6.2	关于 R 因子	(249)

参考文献	(254)
第7章 多晶衍射	(255)
7.1 多晶 X 射线衍射方法	(256)
7.1.1 照相法	(256)
7.1.2 多晶 X 射线衍射仪的一般原理	(258)
7.1.3 测角仪的调整与衍射实验	(260)
7.2 多晶 X 射线衍射的积分强度	(261)
7.3 X 射线衍射物相定性分析	(264)
7.3.1 物相定性分析的基本原理	(264)
7.3.2 标准衍射卡片及其检索	(265)
7.3.3 物相分析: 实验与判断	(267)
7.3.4 数字化的 PDF	(269)
7.4 X 射线衍射物相定量分析	(269)
7.4.1 多相体系的强度公式	(269)
7.4.2 相定量分析基本方法和原理	(271)
7.4.3 物相定量分析实验方法	(277)
7.5 衍射图的指标化	(278)
7.5.1 立方晶系指标化方法: 解析法	(279)
7.5.2 Hesse-Lipson(赫西-利普森)解析法	(280)
7.5.3 常见指标化程序原理和方法	(281)
7.5.4 指标化结果的判断	(284)
7.6 平均晶粒度的 X 射线测定	(285)
7.6.1 Scherrer 方程: 物理意义与数学表达	(285)
7.6.2 衍射峰分析	(289)
7.6.3 β 值的确定: $K\alpha$ 双线分离与仪器因素的处理	(292)
7.6.4 Scherrer 方程的应用	(295)
7.7 多晶 X 射线衍射结构分析的重要方法——Rietveld 法	(296)
7.7.1 Rietveld 方法的基本原理	(297)
7.7.2 Rietveld 方法的应用(1): 峰形拟合	(301)
7.7.3 Rietveld 方法的应用(2): 结构精修、完善与相定量	(303)
7.8 中子衍射	(309)
7.8.1 中子的基本性质、产生与探测	(309)

7.8.2 物质对中子的散射; 散射长度	(311)
7.8.3 中子衍射晶体结构分析	(312)
7.8.4 中子衍射磁结构分析	(315)
参考文献	(320)
第8章 晶体结构数据的应用	(321)
8.1 晶胞参数的应用	(321)
8.2 分子的几何构型	(326)
8.2.1 键长和键角的计算	(326)
8.2.2 分子几何构型测定实例	(327)
8.2.3 键长和原子半径	(336)
8.3 分子的构象	(337)
8.3.1 构型和构象	(337)
8.3.2 构象的表示	(339)
8.3.3 多肽链的构象	(340)
8.3.4 天花粉蛋白的结构与功能的研究	(341)
8.4 化学键的类型和性质	(343)
8.4.1 化学键的本质及其多样性	(344)
8.4.2 变形电子密度图在化学键研究中的应用	(348)
8.5 晶体中分子和离子的堆积	(349)
8.5.1 冰的结构	(350)
8.5.2 钙钛矿(CaTiO_3)的结构	(355)
8.5.3 若干水合包合物的结构	(361)
8.6 晶体中原子的运动	(366)
8.6.1 晶体中原子的热运动	(366)
8.6.2 晶体中进行的聚合反应	(369)
8.6.3 晶体中进行的消旋反应	(371)
8.7 键价理论: 由原子间的键长计算原子的键价	(374)
8.7.1 键价理论的要点	(375)
8.7.2 键价理论在晶体结构分析中的应用	(377)
参考文献	(382)
第9章 准晶体	(387)
9.1 二十面体	(388)
9.1.1 二十面体对称	(388)