

粉末衍射法测定晶体结构

下册：X射线衍射在材料科学中的应用

(第二版)

梁敬魁 编著



科学出版社

现代物理基础丛书 32

粉末衍射法测定晶体结构

下册：X 射线衍射在材料科学中的应用

(第二版)

梁敬魁 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

晶体结构是了解固体材料性质的重要基础, X射线粉末衍射法是提供有关晶体结构信息的主要方法之一. 本书除了扼要介绍 X 射线衍射的晶体学基础, 化合物结构的晶体化学基本概念, X射线粉末衍射的实验方法, 以及衍射线的位置和峰形及强度的测定外, 比较系统全面地论述了粉末衍射图谱的指标化, 点阵常数的精确测量, 粉末衍射测定新型化合物晶体结构的各种方法及里特沃尔德(Rietveld)法全谱拟合修正晶体结构, 固溶体类型与超结构的测定, 以及键价理论在离子晶体结构分析中的应用. 重点阐述粉末衍射结构分析从头计算方法.

本书可供从事 X 射线晶体学和材料科学的科技工作者, 以及高等院校有关专业的师生参考.

图书在版编目(CIP)数据

粉末衍射法测定晶体结构(下册)/梁敬魁编著. —2 版. —北京: 科学出版社, 2011

(现代物理基础丛书)

ISBN 978-7-03-030473-5

I. ① 粉… II. ① 梁… III. ① 粉末衍射法-晶体结构测定 IV. ① O723

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011) 第 037195 号

责任编辑: 钱 俊 刘延辉 / 责任校对: 刘小梅

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003 年 4 月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2011 年 3 月第 二 版 印张: 43 1/2

2011 年 3 月第二次印刷 字数: 832 000

印数: 3 001—5 500

定价: 98.00 元(上、下册)

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

第二版前言

本书结合著者多年来从事 X 射线粉末衍射工作的实践经验和积累编著而成。主要阐述 X 射线粉末衍射图谱的指标化、点阵常数的精确测量、粉末衍射法测定新物相的晶体结构的各种方法，特别是根据粉末衍射数据从头算方法，以及里特沃尔德(Rietveld)法全谱拟合修正晶体结构等。为广大从事晶体学和材料科学的科技工作者、教师、研究生和高年级大学生提供参考。

本书第一版于 2003 年 4 月由科学出版社出版，面世后受到有关科技工作者的欢迎，早已脱销。在中国科学院物理研究所饶光辉研究员、陈小龙研究员、中国物理学会 X 射线衍射专业委员会和相图专业委员会的大力支持以及科学出版社刘延辉博士的推动下，本书得以再版。再版书主要作了如下更改：

1. 改正了原书第一版中一些书写、印刷的疏漏和错误。
2. 对个别表述不清部分，作了文字的修改和补充。
3. 增添了部分国内近期利用 X 射线粉末数据，单晶结构分析方法从头算测定新物相晶体结构的研究结果，以及对非等效本征重叠的衍射强度合理分配方法的探讨。
4. 增加了化合式的索引，并充实了主题词的索引内容。

本书再版得到黄懋容同志协助仔细校对全书并提出宝贵意见，王刚同志提供国内近几年应用从头算方法测定新物相晶体结构有关结果，钱俊同志对本书再版进行了认真的编辑和审定。借此机会对本书再版付出辛勤劳动和大力支持的同志们表示衷心的感谢。

由于编著者学术水平所限，再版书虽经再次审校，可能还难免存在不足和错误，恳请广大读者批评指正。

梁敬魁

2010 年 10 月

第 一 版 序

材料科学是固体物理、固体化学、冶金学、陶瓷学等多学科相互交叉和渗透的结果,是当前的重要研究领域之一。物质宏观的物理和化学性质与其组成材料的组分和微观晶体结构密切相关。对物质晶体结构的了解,将有助于在物质内部微观结构、原子水平的基础上,阐明物质各种性能的机制,并为改善材料的性能、探索新型材料和促进材料科学的发展提供重要的科学基础。

测定固体物质晶体结构广泛应用的有效方法是 X 射线单晶结构分析法。然而,许多固体材料难以或不可能获得满足单晶结构分析所需要的单晶体尺寸和质量。同时新材料探索初期和通常使用的固体材料,也往往是多晶的形态。在这种情况下,特别是复合材料、纳米材料等,有关晶体结构的信息实质上主要来自晶体粉末衍射的数据。近代,由于粉末衍射实验设备条件的改善,大功率 X 射线源和高分辨衍射仪的问世,平行光源、同步辐射光源和中子衍射的应用等,大大提高了粉末衍射图谱的分辨率,以及近代计算技术的提高和衍射峰形分析理论的发展和完善,且辅以物理分析方法的应用,使应用粉末衍射数据测定晶体结构成为可能。

梁敬魁院士大学阶段师从我国著名结构化学家卢嘉锡院士,随后作为前苏联科学院 H. B. Areeb 院士的研究生,从事固体材料基础研究工作,获苏联科学院技术科学副博士学位。回国后,他在中国科学院物理研究所作为我国第一代晶体学家陆学善院士的助手,开展 X 射线晶体学的研究工作。他在晶体结构化学、材料科学和 X 射线晶体学方面具有广泛和深厚的基础。特别是在粉末衍射法测定晶体结构和点阵常数的精确测量方面具有较高的造诣。曾在国内外重要学术杂志发表有关金属合金体系、无机盐体系、氧化物体系等的合成,相关系和晶体结构的论文、综述等 300 余篇。著有《相图与相结构》(上、下册)和《高 T_c 氧化物超导体系相关系和晶体结构》。该书是在《相图与相结构》(下册)的基础上,结合他 40 余年从事 X 射线粉末衍射工作实践经验和积累,以及国际上新近 X 射线粉末衍射法测定晶体结构的发展概况和进展编著而成的,具有特色。

该书内容丰富,层次清晰,叙述深入浅出,理论联系实际,基本概念阐述清楚,实验方法介绍具体详细,引用文献充分,所选用的实例很多是作者本人研究工作的结果。这是一部具有较高学术水平和实用价值的好书。目前我国进口大量粉末衍射仪,但它们主要被用于进行物相鉴定和部分用于测定已知晶体结构的材料的点阵常数工作,用于开展晶体结构分析工作的却很少。该书的出版为有效地

开展粉末衍射法测定晶体结构和推动材料科学基础研究工作的的发展必将起到积极的促进作用.

该书对从事晶体学和材料科学的科技工作者、教师、研究生和高年级大学生来说,他们无疑将会从该书中获得益处.

中国科学院院士

梁栋材

2002 年春

第一版前言

材料是人类文明的物质基础和重要支柱，材料性能的优劣直接影响国民经济、国防建设的发展和科学技术进步的深度和广度。材料科学是固体物理、固体化学、物理化学、冶金学、陶瓷学、有机化学等多学科相互交叉和渗透的结果，它是发展新型材料、提高材料性能、降低材料生产成本和合理使用现有材料的基础。材料的性能很大程度上取决于其微观结构。1895 年伦琴发现 X 射线，随后劳厄以及布拉格父子等对其性质和应用的进一步研究，使之成为研究微观结构的重要方法。

根据 X 射线与物质的相互作用，在材料科学中形成了广泛应用的三个主要分析领域：利用不同元素对 X 射线的不同吸收效应，用以检查、发现物体内部的缺陷及其形态的 X 射线透视学；利用高能 X 射线来撞击物质时，会激发出相应于物体中所含元素的特征 X 射线，根据激发出 X 射线的波长和强度，用以测定材料的化学组成和含量的 X 射线荧光光谱术；由于 X 射线的波长与晶体中的原子间距属同一数量级，应用 X 射线在晶态和非晶态物质中的衍射和散射效应，进行物质结构分析的 X 射线衍射术。基于 X 射线分析技术研究物质的非破坏性，对物质微观结构和缺陷的灵敏性，以及对组分、结构和缺陷等参数的单一对应性和可定量测定性，使其在材料科学中得到了广泛应用。它对改善材料的性能，促进材料科学的发展起到了重要的作用。

物质的宏观物理和化学性质与其微观的晶体结构密切相关，晶体结构是研究固体物性理论的基础。广泛应用的测定晶体结构主要的有效方法是 X 射线单晶结构分析法，然而由于晶体中孪生等缺陷的存在，许多固体材料有时难以获得满足单晶结构分析所需要的晶体的尺寸和质量，而且获得完整、理想的单晶也是一件很费精力和时间的工作。同时在新型材料的研制过程中，通常新型材料的发现，以及常用的固体材料亦多属于多晶状态，为加速研究工作的进展，以及复合材料和纳米材料等都只能的多晶状态下进行研究和测定其晶体结构。因此，X 射线粉末衍射法成为提供固体物质结构信息的重要手段，并在实际工作中得到广泛的应用。

X 射线粉末衍射提供了了解物质不完整性的衍射线峰形，测定点阵常数的衍射位置以及用以计算结构振幅（或原子位置）的衍射强度。粉末衍射将单晶体的三维衍射重叠为一维的衍射图谱，丢失了大量的结构信息。粉末衍射法研究晶体结构的主要困难是衍射线的重叠，特别是低对称性、单胞体积大的晶体，除了由

于结构本征的同一面间距值的重叠外, 还存在着大量特别是高衍射角位置晶面间距值相近的衍射线的重叠. 这在早期干扰了粉末衍射法在研究晶体结构方面的应用. 从 20 世纪 80 年代后期开始, 由于近代实验设备条件的改善, 大功率 X 射线源, 高分辨 X 射线衍射仪的问世, 同步辐射源和中子衍射的应用, 大大提高了粉末衍射图谱的分辨率和衍射数据的完整性, 以及计算技术的提高和衍射峰形分析理论的发展和完善, 近代物理方法, 例如红外和 Raman 光谱、Mössbauer 谱、二次谐波和压电性能测量等辅助手段的应用, 使粉末衍射法测定比较复杂的晶体结构成为可能. 例如, 目前已有可能应用 X 射线衍射、同步辐射与中子衍射相结合收集粉末衍射数据, 用从头计算法测定单胞体积为 $2500 \text{ \AA}^3$, 200 个原子参数的化合物的晶体结构.

本书是根据编著者在多年从事 X 射线粉末衍射对固体功能材料相图、相变和晶体结构研究工作经验积累以及拙著《相图与相结构》(下册) 一书有关内容的基础上, 结合新近国际上对 X 射线粉末衍射法测定晶体结构的概况和进展, 撰写而成的. 本书着重实用性和对基本概念的介绍, 力图做到理论联系实际, 比较系统、全面地介绍粉末衍射法测定晶体结构的相关的理论基础, 实验方法和实际应用. 全书分九章阐述: 第一、二两章主要论述结构分析的晶体学基础和化合物晶体结构的基本概念. 第三、四两章介绍 X 射线粉末衍射各种主要的实验方法和衍射数据的收集和处理. 以下五章分别介绍粉末衍射图谱的指标化, 晶体点阵常数的精确测量, 粉末衍射法测定新型化合物晶体结构各种方法, 重点讨论粉末衍射图谱重叠峰的分离和应用粉末衍射数据、单晶结构分析方法和从头计算法测定晶体结构. 随后介绍固溶体结构与超结构的测定, 以及里特沃尔德 (Rietveld) 法修正晶体结构和键价理论. 本书既可供从事 X 射线晶体学和材料科学研究的科技工作者参考, 也可作为高等院校有关专业师生, 特别是研究生的教学参考书和教学用书.

本书承蒙梁栋材院士撰写序言. 在编写过程中, 中国科学院物理研究所和凝聚态物理中心领导王恩哥等教授、《物理学报》编辑部主任章志英编审给予了大力支持和帮忙, 陈小龙、饶光辉、古元新等同志与编著者进行了有益讨论并提出了建议, 黄懋容同志协助校阅全书和提出了宝贵意见, 科学出版社李义发编审对本书稿进行了认真编辑与审定. 此外, 还要特别指出的是, 本书得以顺利出版, 与中国科学院出版基金委员会和中国科学院物理研究所的及时资助是分不开的. 借此机会, 对他们付出的辛勤劳动和大力支持表示衷心的感谢.

由于编著者学术水平所限, 且参考资料很多, 难以全面概括, 书中不足和错误之处在所难免, 恳请广大读者批评指正.

梁敬魁

2002 年 2 月

目 录

第二版前言

第一版序

第一版前言

第五章 粉末衍射图谱的指标化	(307)
§ 5.1 粉末衍射数据的唯一性、完备性和准确性	(307)
§ 5.2 新相所属晶系的确定	(308)
5.2.1 立方晶系	(308)
5.2.2 单轴晶系	(308)
5.2.3 正交晶系	(310)
§ 5.3 立方晶系面指数标定法	(311)
5.3.1 $\sin^2 \theta$ (或 d^2) 比值法	(311)
5.3.2 计算尺法	(311)
5.3.3 经验判断法	(314)
§ 5.4 标定面指数的图解法	(314)
5.4.1 赫耳-戴维 (Hull-Davey) 图解法	(314)
5.4.2 布恩 (Bunn) 图解法	(315)
5.4.3 平行线图解法	(316)
5.4.4 三线图解法	(318)
§ 5.5 标定面指数的解析法	(321)
5.5.1 赫西-利普森 (Hesse-Lipson) 解析标定法	(321)
5.5.2 伊藤 (Ito) 解析标定法	(325)
§ 5.6 标定面指数的计算机程序法	(331)
5.6.1 晶面指数尝试法	(331)
5.6.2 晶带分析法	(332)
5.6.3 二分法	(334)
5.6.4 等原子三线法	(336)
§ 5.7 约化胞	(338)
5.7.1 约化胞概念	(338)
5.7.2 确定约化胞的方法	(339)
5.7.3 约化胞的类型	(344)

5.7.4	约化胞变换为标准单胞	(345)
5.7.5	约化处理应用实例	(347)
§ 5.8	齐次轴与德莱尼 (Delaunay) 约化	(352)
5.8.1	齐次轴	(352)
5.8.2	晶胞的齐次轴表示法	(353)
5.8.3	德莱尼约化法	(355)
5.8.4	24 种德莱尼约化四面体	(357)
5.8.5	德莱尼约化法应用实例	(359)
§ 5.9	指标化结果正确性的判据	(364)
5.9.1	德沃尔夫 (de Wolff) 的品质因数判据	(364)
5.9.2	史密斯 (Smith) 的 F_N 或 F_{20} 判据	(364)
5.9.3	面间距差值最小判据	(365)
5.9.4	密度判据	(365)
5.9.5	衍射线数目与单胞体积判据	(366)
	参考文献	(366)
第六章	晶体点阵常数的精确测量	(369)
§ 6.1	精确测定晶体点阵常数的意义	(369)
6.1.1	点阵常数与固态物质键能的关系	(369)
6.1.2	测定固态物质的压缩系数和膨胀系数	(369)
6.1.3	测定相图的固溶线	(371)
6.1.4	测定热力学二级相变温度	(373)
6.1.5	固溶体化学成分分析	(374)
6.1.6	判别固溶体的类型	(375)
§ 6.2	德拜-谢乐衍射几何系统误差的产生根源和消除方法	(376)
6.2.1	试样的偏心	(376)
6.2.2	试样的吸收	(379)
6.2.3	X 射线垂直方向的发散度	(383)
6.2.4	X 射线的折射	(384)
6.2.5	衍射照片的伸缩和照相机半径加工不准确	(385)
6.2.6	衍射仪记录系统的滞后性	(387)
6.2.7	衍射背底的影响	(387)
§ 6.3	西曼-玻林准聚焦对称背反射型衍射几何的系统误差和消除方法	(388)
6.3.1	照相胶片伸缩	(388)
6.3.2	照相机半径或刀边偏差	(388)

6.3.3	试样表面偏离照相机聚焦圆的圆周	(389)
6.3.4	照相底片偏离照相机聚焦圆的圆周	(389)
6.3.5	试样的有限厚度所产生的衍射角偏离	(389)
6.3.6	垂直方向的发散度所产生的误差	(389)
§ 6.4	平板背射型衍射几何误差的来源和消除方法	(390)
6.4.1	试样到记录平面的距离误差 ΔD	(390)
6.4.2	X 射线穿透试样引起试样位置的偏离	(390)
6.4.3	入射 X 射线与试样不垂直而引起衍射线位移	(391)
6.4.4	胶片的伸缩和使用双面乳胶照片	(391)
§ 6.5	布拉格-布伦塔诺衍射仪系统误差及其消除方法	(392)
6.5.1	产生误差的几何因素	(392)
6.5.2	产生误差的物理因素	(397)
6.5.3	测试系统的滞后性	(400)
§ 6.6	晶体点阵常数的精确测定	(400)
6.6.1	改善实验条件	(401)
6.6.2	内标法	(405)
6.6.3	图解外推法	(406)
6.6.4	最小二乘方法	(412)
6.6.5	线对法	(413)
6.6.6	非立方晶系晶体点阵常数的精确测定	(414)
6.6.7	应用同步辐射源	(422)
参考文献		(423)
第七章	X 射线粉末衍射法测定新相的晶体结构	(425)
§ 7.1	晶体结构粉末法测定的重要性和可能性	(425)
§ 7.2	新相晶体结构测定的基础	(426)
7.2.1	未知晶体结构的新相所具有的衍射线的确定	(426)
7.2.2	每单胞化合物式单位数目的确定	(427)
7.2.3	空间群的确定	(427)
7.2.4	理想化化合物的确定	(429)
§ 7.3	晶体结构测定的经验方法	(430)
7.3.1	同构型法	(430)
7.3.2	傅里叶 (Fourier) 差值法	(431)
7.3.3	尝试法	(433)
§ 7.4	计算机模拟技术的应用	(458)
7.4.1	蒙特-卡洛法用于测定晶体结构	(458)

7.4.2	体系能量最小法用于测定晶体结构	(463)
7.4.3	金属氧化物结构中金属离子位置的计算机模拟	(466)
7.4.4	分子动力学方法模拟晶体结构	(468)
7.4.5	模拟退火法测定晶体结构	(470)
§ 7.5	粉末衍射测定晶体结构的最大熵法	(471)
7.5.1	最大熵法原理	(472)
7.5.2	晶体结构分析中的最大熵问题	(473)
7.5.3	相角问题	(474)
7.5.4	应用实例	(477)
7.5.5	最大熵法测定晶体结构的优点和存在的困难	(482)
§ 7.6	粉末衍射结构分析的从头计算法	(483)
7.6.1	从头算法测定晶体结构的主要步骤	(484)
7.6.2	粉末衍射图谱非本征重叠峰的分离	(489)
7.6.3	晶面间距相同的重叠衍射峰的分离	(507)
7.6.4	单晶结构分析基本原理概述	(515)
7.6.5	晶体结构测定程序	(524)
7.6.6	应用实例	(525)
参考文献		(535)
第八章 固溶体与超结构		(541)
§ 8.1	固溶体的类型	(541)
8.1.1	替代式固溶体	(542)
8.1.2	双原子替代的固溶体	(543)
8.1.3	双原子替代的化合物	(546)
8.1.4	填隙式固溶体	(553)
8.1.5	缺位式固溶体	(554)
§ 8.2	固溶体类型和原子位置的实验测定	(556)
8.2.1	固溶体类型的测定	(556)
8.2.2	固溶体原子位置的测定	(560)
§ 8.3	金属合金固溶体的有序化和超结构	(561)
8.3.1	合金相超结构基本类型	(562)
8.3.2	长程有序度和短程有序度	(568)
8.3.3	有序度与堆垛层错数的衍射测定法	(571)
§ 8.4	化合物空位有序和组分有序	(575)
8.4.1	无机化合物的空位有序	(575)
8.4.2	金属化合物组分的有序化	(578)
参考文献		(582)

第九章 晶体结构修正和键价理论	(585)
§ 9.1 里特沃尔德衍射全谱拟合法修正晶体结构概述	(585)
§ 9.2 里特沃尔德法发展概况	(586)
§ 9.3 粉末衍射线峰形函数	(593)
§ 9.4 里特沃尔德全谱拟合法修正晶体结构策略	(596)
§ 9.5 晶体结构修正结果正确性的数值判据	(600)
§ 9.6 里特沃尔德全谱拟合法修正结构常用的计算程序	(601)
§ 9.7 晶体结构修正过程常出现的问题和对策	(602)
§ 9.8 里特沃尔德法的应用	(604)
9.8.1 修正晶体结构	(604)
9.8.2 相变研究和点阵常数的精确测量	(608)
9.8.3 物相的定量分析	(610)
9.8.4 晶粒尺寸和微应变的测定	(612)
9.8.5 与高分辨电镜结合测定晶体结构	(614)
§ 9.9 里特沃尔德法的应用极限与仪器分辨率	(615)
§ 9.10 离子晶体的键价理论与晶体结构	(615)
9.10.1 键价理论简介	(615)
9.10.2 键价理论的经验参数	(616)
9.10.3 键价经验关系式的简化	(623)
9.10.4 键价理论的应用	(633)
参考文献	(638)
汉英对照主题词索引	(641)
化合式索引	(647)
《现代物理基础丛书》已出版书目	(661)



梁敬魁，中国科学院院士。中国科学院物理研究所和北京凝聚态物理国家实验室(筹)研究员，凝聚态物理和物理化学专业博士生导师。1955年毕业于厦门大学化学系物理化学专业。1960年在苏联科学院巴依科夫冶金研究所金属合金热化学和晶体化学专业研究生毕业。获苏联科学院技术科学副博士学位。曾任中国科学院福建物质结构研究所所长，中国科学院化学部常委，中国晶体学会副理事长，粉末衍射专业委员会主任、名誉主任，国际晶体学联合会仪器委员会委员，中国物理学会常务理事，出版工作委员会主任，X射线衍射专业委员会副主任、主任、名誉主任，相图专业委员会副主任、名誉主任，中国化学会常务理事，北京理化分析测试技术学会副理事长，X射线衍射分会主任，福州结构化学国家重点实验室学术委员会副主任、主任，北京动态与稳态分子结构国家重点实验室学术委员会副主任，北京稀土材料化学及应用国家重点实验室学术委员会副主任，以及中国科学技术大学等多所院校兼职教授。现任中国科学院物理研究所和北京凝聚态物理国家实验室(筹)学术委员会副主任，*Chinese Physics B*和《物理学报》副主编，《中国稀土学报》常务编委，中国科学院福建物质结构研究所兼职研究员和博士生导师。

长期在晶体结构化学、材料科学和凝聚态物理三个学科的交叉领域从事基础和应用基础研究。主要应用X射线衍射和热学分析，并辅以物理性能测试等方法，研究无机固体功能材料(包括高 T_c 氧化物超导材料、激光非线性光学材料、稀土储氢和磁性材料等)的合成、相关性和晶体结构，以及相图在晶体生长中的应用。出色完成属首创的“地下核试验测温装置”的研制。培养了一批优秀的研究生。发表(含合作)论文和综述等500余篇和四部著作：《相图和相结构》(上下册)、《高 T_c 氧化物超导体系相关性和晶体结构》(获1995年全国优秀图书二等奖)、《粉末衍射法测定晶体结构》(上下册)、《新型超导体系相关性和晶体结构》。主持的科研工作获中国科学院重大科技成果奖(第一完成人)、国家自然科学基金三等奖(第一完成人)、北京市科学技术(基)一等奖(第一完成人)各一项，以及多项中国科学院科技进步二等奖、三等奖和科学出版社优秀作者奖等。曾被评为中国科学院先进工作者和优秀共产党员、中国科学院优秀研究生指导教师和杰出贡献教师、卢嘉锡科学教育基金会优秀导师奖等，1999年获何梁何利基金科学与技术进步奖。

www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-030473-5



9 787030 304735 >

销售分类建议：X射线衍射/晶体学

定价：98.00元(上、下册)