

研究生用教材



材料现代研究方法

CAILIAO XIANDAI YANJIU FANGFA

常铁军 高灵清 张海峰 主编

哈尔滨工程大学出版社



研究生用

材料现代研究方法

常铁军 高灵清 张海峰 主编

哈尔滨工程大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

材料现代研究方法/常铁军,高灵清,张海峰主编.
哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2005
ISBN 7-81073-669-8

I.材… II.①常…②高…③张… III.材料科学-研究方法 IV.TB30

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 016643 号

内 容 简 介

本书以现代材料分析测试技术为主要内容,重点阐述了各种实验方法的基本原理及在材料学科各领域的应用。

全书共分三章,重点讲述了材料电子衍射、材料表面分析和材料热分析技术的基本原理及实验技术在材料分析中的应用。

全书编写简明扼要,各种方法均有较多的应用实例,使读者在选择实验方法时能够有的放矢,进而能够举一反三融会贯通。为了便于读者的自学,书后的附录内容比较全面,并且都是取自最新的分析和测试数据。

该书可作为材料科学与工程学科二级学科硕士研究生教材,亦可作为从事材料研究工作的科研人员的参考书。

哈尔滨工程大学出版社出版发行
哈尔滨市南通大街145号 哈尔滨工程大学11号楼
发行部电话:(0451)82519328 邮编:150001
新华书店经销
黑龙江省教育厅印刷厂印刷

*

开本 787mm×960mm 1/16 印张 16.5 字数 350 千字

2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月第 1 次印刷

印数:1—1 000 册

定价:23.00 元

前 言

本教材是根据哈尔滨工程大学材料科学与工程学科硕士研究生教学培养计划,并参照部分兄弟院校有关的教学培养计划内容而编写的,全书简明扼要、实践性强。

全书共分三章,第1章是电子衍射技术,主要阐述电子衍射的基本理论、简单点阵衍射谱和复杂衍射谱的基本标定方法,晶体取向、孪晶及界面的结构和矩阵方法等材料分析中最基本的实验技术。第2章是材料表面分析技术,主要阐述俄歇电子能谱和X射线光电子能谱技术的基本原理、仪器的基本构成、定性分析和定量分析的基本概念等。第3章是材料热分析技术,主要介绍了差热分析、热重分析和热机械分析原理与方法。第1章的1.1、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9节由哈尔滨工程大学常铁军编写;第1章的1.2、1.3节由中国船舶工业重工集团公司第725研究所张海峰编写;第2章由中国船舶工业重工集团公司第725研究所高灵清编写;第3章由哈尔滨工程大学姜艳编写。该书可作为材料科学与工程二级学科硕士研究生教材,亦可作为从事材料研究工作的科研人员的参考书。

由于该课程是在本科学习基础上的进一步学习的课程,所以本教材在各种方法的阐述中,力求在加强理论推导的基础上,重点加强定量分析的训练,以便为研究生在第二学年的毕业论文期间和今后的科研工作中很好地掌握各种实验方法打下坚实的基础。

全书特别注重各种分析方法的应用实例,并尽可能取材于科研实例及最新的科研成果。全书体现了突出应用和实验方法为重点的特点,不仅便于学生的自学,而且对学生的独立科研能力的培养也具有不可忽视的作用。

另外,由于时间仓促,作者没有对书中引用的资料的原作者一一征求意见,在此深表歉意。

由于个人水平有限,编写过程中难免有不足和错误之处,诚请各界人士不吝赐教,在此深表谢意。

编 者

2005年3月

目 录

第 1 章 电子衍射原理及其分析方法	1
1.1 电子衍射原理	1
1.2 单晶电子衍射谱的标定	24
1.3 高阶劳厄区衍射谱的标定	40
1.4 透射电子显微镜样品制备技术	44
1.5 晶体取向关系测定	52
1.6 立方晶系孪晶电子衍射分析	61
1.7 层错的衍衬分析	69
1.8 界面的衍衬分析	78
1.9 位错的衍衬分析	89
习 题	102
参考文献	103
第 2 章 材料表面分析技术	105
2.1 表面分析方法的物理基础	105
2.2 俄歇电子能谱仪	106
2.3 X 射线光电子能谱仪	118
2.4 AES 和 XPS 在材料科学研究中的应用	133
习 题	140
参考文献	141
第 3 章 材料热分析方法	142
3.1 差热分析与差示扫描量热法	144
3.2 热重法	162
3.3 热机械法	168
3.4 影响热分析测量的实验因素	178
习 题	182
参考文献	183
附 录	184
附录 1 常用晶体学公式	184

附录 2	立方晶体晶面(或晶向)夹角表	190
附录 3	电子衍射花样标定时用的数据表	204
附录 4	立方晶系 $\frac{\sqrt{N_2}}{\sqrt{N_1}}$ 表 ($\sqrt{N_1} = \sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}$, $\sqrt{N_2} = \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}$, $R_2 : R_1 = \sqrt{N_2} : \sqrt{N_1}$)	230
附录 5	化学减薄液的成分	232
附录 6	电解抛光液的成分	233
附录 7	供制备萃取复型用的金属试样的电解抛光和腐蚀规范	234
附录 8	Mg X 射线元素谱线位置	236
附录 9	Al X 射线元素谱线位置	238
附录 10	元素的电负性	240
附录 11	元素有分析意义的俄歇线	241
附录 12	电子结合能标识元素表(以 MgK_{α} 为激发源)	242
附录 13	电子结合能标识元素表(以 AlK_{α} 为激发源)	244
附录 14	顺磁态与逆磁态离子	246
附录 15	原子灵敏度因子(ASF)	247
附录 16	钢与合金中常见相的晶体学数据	249
附录 17	不同 c/a 下,四方晶系边长比(r_1/r_2)和夹角(φ)表(部分)	256
附录 18	不同 c/a 下,六方晶系边长比(r_1/r_2)和夹角(φ)表(部分)	257

第1章 电子衍射原理及其分析方法

虽然1927年就发现了电子衍射现象,但电子衍射工作真正把物象的形貌观察和结构分析结合起来还是在上世纪的50年代。这要归功于透射电镜的电子光学系统的日臻完善,尤其是高压电源的改善,不断提高电子的穿透能力。1941年美国研制成第一台300 kV透射电镜,1962年法国的1 500 kV透射电镜问世,1969年又研制成功了3 000 kV透射电镜,1970年日本也研制成功了3 000 kV透射电镜。虽然超高压电镜已商品化,但各国拥有的数量并不多,目前普遍使用的是200 ~ 300 kV的透射电镜。这是由于这类电镜的价格较低且对工作条件不像超高压电镜那样苛刻,而且基本可以满足当前的科研和生产的需求。

1949年,Heidenreich首先建立了电解减薄制备金属薄膜技术;1956年,Hirsh和Bollmann等人在电镜上直接观察到金属薄膜中的位错及其运动,从而建立了以电子衍射理论为基础的电子衍射技术,随后发展了一整套的衍衬成像理论。这极大地推动了电子显微技术的发展,也使得透射电子显微镜成为材料科学发展的不可缺少的设备和手段。

透射电子像,包括衍衬像、晶格像和原子结构像,其衬度形成机制,从根本上讲,都是一种衍射现象。因此,分析透射电子像,离不开分析电子衍射谱。正确诠释电子衍射谱,是材料相分析的基础,也是材料科学工作者的基本技能。

1.1 电子衍射原理

1.1.1 电子和物质的交互作用

电子衍射是电子和样品中物质的原子相互作用过程中产生的一种现象,衍射图像是电子和物质交互作用产生的重要信息之一,从中我们可以得到关于物质结构(晶体结构、晶体完整性等)和成分的直接资料。图1-1是电子和物质相互作用产生各种信息的示意图,从中可以看出,这些信息被相应的分析仪器采集和分析,可以使我们对物质微观结构、微区成分获得全面的了解。这些仪器和技术是上一个世纪人类智慧的结晶,也必将为本世纪材料科学的高速发展奠定坚实的基础。

在透射电子像中,有三种衬度形成机制:质厚衬度、衍射衬度(简称衍衬)和相位衬度。

复型和非晶态物质试样的衬度是质量衬度,质厚衬度的基础是原子对电子的散射和小孔

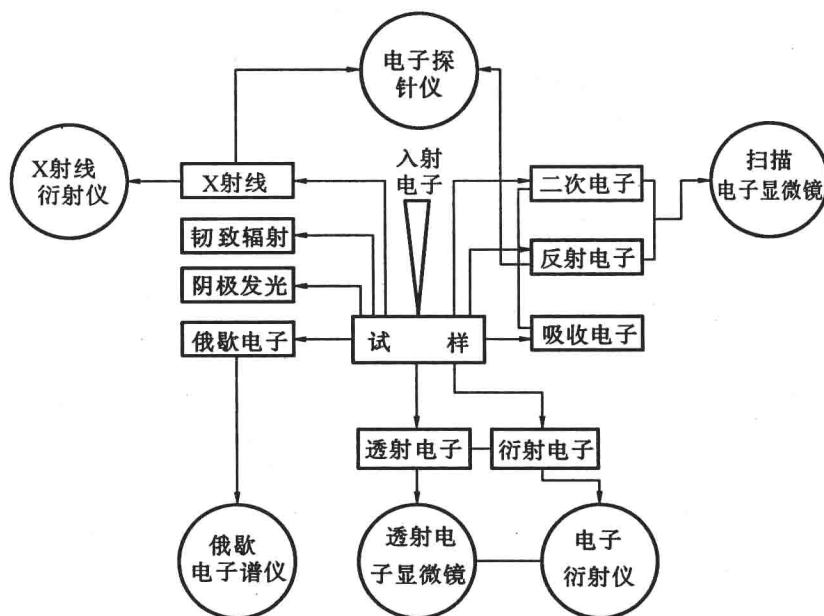


图 1-1 高能电子与物质相互作用产生的信息示意图

径角成像。

电子和物质原子相互作用过程中,改变了电子运动的方向,这种现象称为散射。若只改变方向,而能量改变很少以致可以忽略,则称为弹性散射,如电子和原子核相互作用发生的散射;若除改变方向外,还有能量交换,称为非弹性散射,如电子与核外电子相互作用产生的散射。

在散射理论中常常要用到散射截面的概念。原子的散射截面包括弹性散射截面和非弹性散射截面。散射截面的物理意义是单位电子流密度的入射电子通过单位厚度的一个散射靶的物质所受到的散射几率。

1. 质厚衬度

若不考虑原子间的交互作用,每单位体积样品的散射截面为

$$Q = N\sigma_a$$

式中 σ_a ——原子散射截面;

N ——单位体积样品中包含的原子个数。

由于

$$N = N_A \frac{\rho}{A_r}$$

式中 N_A ——阿伏加德罗常数;

ρ ——密度;

A_r ——相对原子质量。

于是有

$$Q = N_A \left(\frac{\rho}{A_r} \right) \sigma_a \quad (1-1)$$

电子束通过厚度为 dt 的散射几率应是

$$Qdt = N_A \left(\frac{\rho}{A_r} \right) \sigma_a dt$$

设 n 个电子有 dn 个被散射, 则散射几率为 $\frac{dn}{n}$ 。故有

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_0^t Q dt$$

式中, n_0 是试样表面处 ($t = 0$) 的入射电子总数, t 是试样厚度。

由上式可得

$$\ln \left(\frac{n}{n_0} \right) = - Qt$$

$$n = n_0 \exp(-Qt)$$

电子的电荷为 e , 可见成像电子束强度为

$$I = ne = n_0 e \exp(-Qt) = I_0 \exp \left(- \frac{N_A \rho \sigma_a}{A_r} t \right) \quad (1-2)$$

由式(1-2)知, 明场像度不仅和试样厚度有关, 而且和原子性质有关。因此, 试样对电子束的散射, 不仅要考虑试样的几何厚度, 还要考虑此厚度内含有何种物质。同样几何厚度, 含重原子散射作用强, 相应的明场像暗; 反之, 由轻原子组成的区域, 散射作用弱, 相应的明场像亮。

在复型样品的制备中(图1-2), 常采用重金属(铬、镍、铂等)真空镀膜投影的方法, 利用这些元素散射能力大于复型材料这一特点, 提高相邻部分的衬度。

2. 衍射衬度

由于晶体各部分相对于入射电子束的取向不同, 或它们彼此属于不同结构的晶体, 因此当透射束或某一衍射束透过金属薄膜晶体样品时, 会形成明场像或暗场像。这种衬度是因为满足布拉格条件所造成的, 故称衍射衬度, 简称衍衬。

衍射衬度对样品取向十分敏感, 在某一取向下未能看到的结构细节, 当改变试样的倾斜度时, 就有可能显示该结构的衬度。这个特点使得衍衬技术成为研究晶体内部结构的有效手段。例如, 材料中的位错、亚结构的观察(图1-3), 碳纳米管的观察及长度测量(图1-4)等。

3. 相位衬度

如果除透射束外还同时让一束或多束衍射束参与成像, 就会因各束的相位相干作用而得到晶体(条纹)像或晶体结构(原子)像。前者是晶体中原子面的投影, 后者是晶体中原子或原子集团电势场的二维投影。用于成像的衍射束(透射束可视为零级衍射束)愈多, 得到的晶体

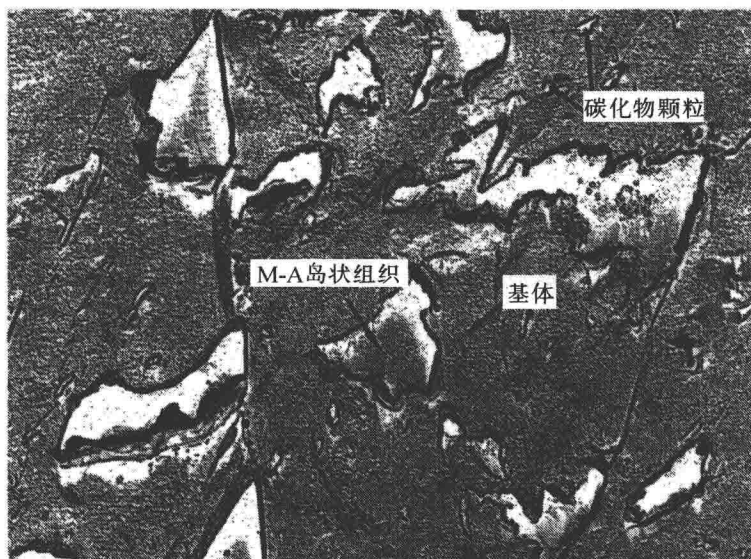


图 1-2 18Cr2Ni4WA 钢粒状贝氏体组织(塑料-碳二级复型 Cr 投影)

结构细节愈丰富。

由图 1-5 可以看到,电子束通过试样,相位受到晶体势场的调制,在试样后表面处得到的物面波 $\varphi_0(r)$,就带有了晶体的结构信息。物面波 $\varphi_0(r)$ 经物镜的作用,在后焦面上得到衍射谱,用衍射波函数 $Q(G)$ 表示。在这里,物镜起了频谱分析器的作用,把物面波中的透射波和各级衍射波分开了。从数学上讲,物镜对 $\varphi_0(r)$ 进行了一次傅里叶分析,记作

$$Q(G) = F\varphi_0(r) \quad (1-3)$$

透射束(000)和衍射束(hkl)相干后,在像面上成像,得到了与所选衍射束对应的晶面条纹像。这个过程,可理解为衍射波 $Q(G)$ 乘上相位因子 $\exp[-i\chi(G)]$ 后的傅氏变换,其结果是衍射波还原放大了物面



图 1-3 T91 钢的位错及亚结构

波,亦即像面波 $\varphi(r)$,可表示为

$$\varphi(r) = F^{-1}\{Q(G)\exp[-i\chi(G)]\} \quad (1-4)$$

式中, $\chi(G)$ 是反映成像条件的像差函数,即

$$\chi(G) = \pi\Delta f\lambda G^2 - \frac{1}{2}\pi c_s\lambda^3 G^4 \quad (1-5)$$

式中 Δf ——欠焦量;

λ ——电子波长;

G ——所取衍射束的倒易矢长度;

c_s ——物镜球差系数。

由此可见,高分辨晶格成像的全过程包含了两次傅里叶变换过程:

第一次,物镜将物面波分解成各级衍射波,在物镜后焦面上得到衍射谱;

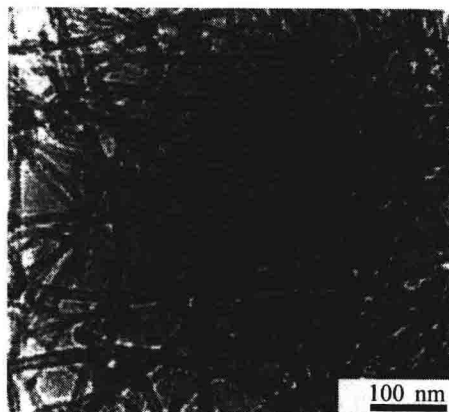


图 1-4 碳纳米管的透射电子像

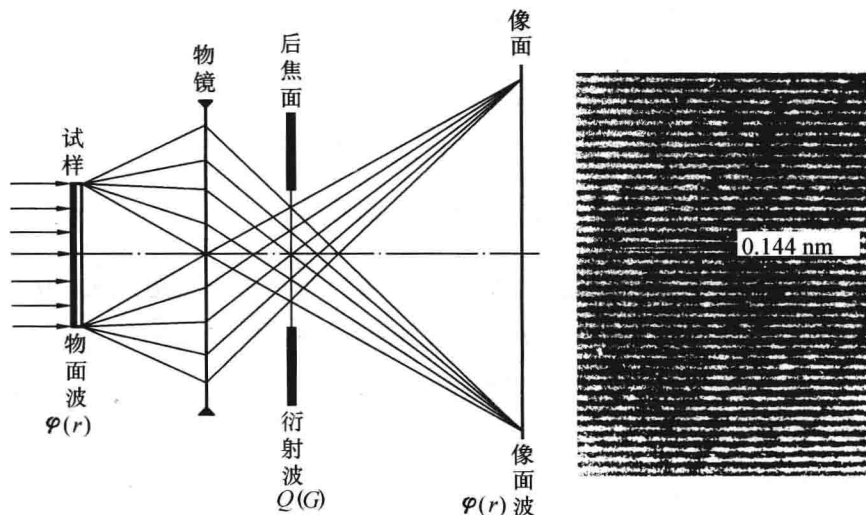


图 1-5 相位衬度形成示意图

第二次,各级衍射波相干,重新组合,得到保留原有相位关系的像面波,在像平面处得到晶格条纹像。

第二次傅里叶变换是第一次傅里叶变换的逆变换。以上可表示为

$$\varphi_0(r) \xrightarrow{F} Q(G) \xrightarrow{F^{-1}} \varphi(r)$$

在像平面上的电子波强度分布,直接反映了晶体的势场分布。理论上它们是严格对应的,

实际上这种对应是否良好,要受实验条件和实验操作的制约,与物镜球差大小和所选欠焦量是否合适密切相关。

1.1.2 布拉格(Bragg)定律和厄瓦尔德(Eward)球表示法

解释 X 射线衍射现象的布拉格定律,完全适用于解释电子衍射。如图 1-6 所示,设平行电子束入射到晶体中面间距为 d_{hkl} 的晶面体 (hkl),在入射波前 LL_1 处,两电子波位相相同,如果左边一支波经历波程 $PM_2 + M_2Q = n\lambda$, n 为包括零的整数,则两支波离开晶体后达到新波前 N_1N_2 时,将具有相同的位相,相干结果可以得到衍射极大;反之,若 $PM_2 + M_2Q \neq n\lambda$,则达到 N_1N_2 时,它们位相不同,不能相干得到衍射极大。

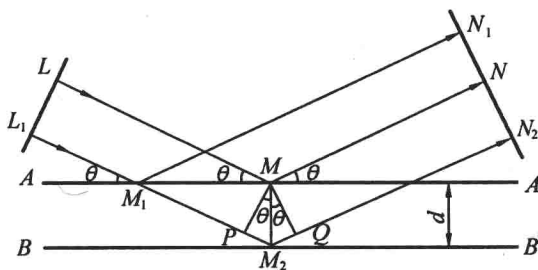


图 1-6 布拉格方程的几何解释

由图易知

$$PM_2 + M_2Q = 2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1-6)$$

此即著名的布拉格定律, n 称为衍射级数。式(1-6)也可写成

$$2\left(\frac{d_{hkl}}{n}\right)\sin\theta = \lambda$$

因为 $\frac{d_{hkl}}{n} = d_{nh,nk,nl}$, 故可把 n 级 (hkl) 反射看成是与 (hkl) 平行、但面间距为原来 $1/n$ (nh, nk, nl) 的一级反射。这样,布拉格定律通常可以写成更一般的形式,即

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad (1-7)$$

式(1-7)还可改写成

$$\sin\theta = \frac{\frac{1}{2}}{\frac{d_{hkl}}{\lambda}} \quad (1-7')$$

只要满足这个关系,就获得了产生衍射极大的条件,即布拉格条件。鉴于半圆内的任意内接三角形均为直角三角形,可以将式(1-7')表示成被称为厄瓦尔德球构图的图形,如图 1-7 所示。置试样于球心 O 处,沿入射电子束方向的直径下端 O^* 处,引长度为 $\frac{1}{d_{hkl}}$ 的一系列矢量,只要矢量端点落在这个直径为 $\frac{2}{\lambda}$ 的球面上,则该矢量就满足式(1-7'),该矢量所代表的晶面组便是满足布拉格条件的,在出射的 θ 角方向产生衍射极大。

(000) 的距离。 λL 值随加速电压和各级透镜工作电流的不同而变化。即使在同一衍射模式下, 前后两次衍射操作, λL 值也会略有波动; 在同一衍射底片上, 距中心点不同距离和不同方向的衍射点, 相应的 λL 值也互有差异。习惯上采用某种已知结构的标准物质, 如细晶粒金膜或氯化铈 (TlCl) 膜, 标定 λL 值; 也可利用已知结构的基体物质进行标定 (内标法)。

对透射电镜选区电子衍射来说, 衍射束通过物镜折射在背焦面上会集成衍射花样, 同时用底片直接记录衍射花样。此时物镜焦距 f_0 就相当于相机长度 L , 对三透镜系统, 由于 f_0 将进一步被中间镜和投影镜放大, 故最终的相机长度应是 $f_0 \cdot M_I \cdot M_p$ (M_I 和 M_p 分别为中间镜和投影镜的放大倍数), 于是有

$$L' = f_0 M_I M_p, \quad R' = r M_I M_p$$

我们定义 L' 为有效相机长度, 则有

$$R' = \lambda L' g = K' g \quad (1-10)$$

其中 $K' = \lambda L'$ 叫做有效相机常数。由此可见, 透射电子显微镜中得到的电子衍射花样仍然满足与式 (1-9) 相似的基本公式, 但式中 L' 并不直接对应于样品至照相底片的实际距离。我们在习惯上可以不加区别地使用 L 和 L' 这两个符号, 并用 K 代替 K' 。

因为 f_0 、 M_I 和 M_p 分别取决于物镜、中间镜和投影镜的激磁电流, 因而有效相机常数 $K' = \lambda L'$ 也将随之而变化。为此, 我们必须在三个透镜的电流都固定的条件下, 标定它的相机常数, 使 R 和 g 之间保持确定的比例关系。目前的电子显微镜, 由于电子计算机引入了控制系统, 因此相机常数及放大倍数都随透镜激磁电流的变化而自动显示出来, 并直接曝光在底片边缘。

在式 (1-10) 左边的 R 值是正空间中的矢量, 而式右边的 g 是倒空间中的矢量, 因此相机常数 λL 是一个协调正、倒空间的比例常数。有了这个常数, 我们只要在底片上测得 R 的长度 (衍射斑点到中心斑点的距离) 和方位, 即可推知倒空间中 g 矢量的大小和方向。在进行衍射操作时, 入射电子束和样品相遇, 通常有多组晶面产生布拉格衍射, 在底片上可得到一系列的斑点。由中心斑点向各衍射斑点的连线代表了各个 R 矢量, R 矢量的排布方式和倒易空间中各 g_{hkl} 矢量的排布方式是相似的。照片上得到的衍射花样间接地反映了倒易空间的阵点排列方式。把各 R 矢量除以相机常数后, 即可求得倒空间中各 g_{hkl} 矢量的大小和方向, 再根据正、倒空间的坐标转换, 即可推知正空间中各衍射晶面的相对方位。

电子衍射情况下, $\lambda \approx 10^{-3} \text{ nm}$, 例如 100 kV 下, $\lambda \approx 0.0037 \text{ nm}$, 对金属晶体的低指数反射而言, d_{hkl} 为 0.1 nm 数量级, 容易估计出 $\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} \approx 10^{-2}$ 。这就是说, 衍射角 $\theta \approx 10^{-2} \text{ rad}$, 小于 1° , 即使稍高的反射指数, 也不过两度上下。因此底片上各斑点对应的晶面组均可近似视为垂直于底片。所以不难理解, 一张衍射底片上各斑点对应的晶面, 同属于晶带轴方向平行于电子束方向的一个晶带。

1.1.3 倒易点阵原理

厄瓦尔德于 1921 年先建立了倒易点阵的方法。这原是一种数学处理方法, 但是它所规定

的倒易空间和晶体点阵正空间有着自然的联系。倒易点阵是一种由阵点规则排列构成的虚点阵,它描述的空间称为倒易空间。倒易空间的每一个阵点和正空间相应的晶面族有倒易关系,即倒空间的一个点代表着正空间的一族晶面。

在1.1.2节中已经指出:可以用一个矢量空间的许多矢量表示实际空间的各晶面组,而且自然地规定了矢量的长度为 $\frac{1}{d_{hkl}}$,矢量的方向就是这组晶面的法线方向。这个矢量空间称为倒易空间。它们描述的实际空间,称为实空间或正空间。

1. 倒易点阵的基本概念和性质

设正空间的坐标基矢为 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, 倒易空间的坐标基矢为 $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$, 则它们之间满足

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (1-11)$$

这便是倒易空间的定义式。这样规定的任意一个倒易基矢,垂直于不同下标的正空间基矢。

由式(1-11)可得倒易基矢长度为

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}_1^* &= [\mathbf{a}_1 \cos(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_1^*)]^{-1} \\ \mathbf{a}_2^* &= [\mathbf{a}_2 \cos(\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_2^*)]^{-1} \\ \mathbf{a}_3^* &= [\mathbf{a}_3 \cos(\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_3^*)]^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (1-12)$$

倒易基矢的方向决定于

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}_1^* &= \frac{1}{V}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \\ \mathbf{a}_2^* &= \frac{1}{V}(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \\ \mathbf{a}_3^* &= \frac{1}{V}(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \end{aligned} \right\} \quad (1-13)$$

式中, V 为正空间单胞体积。

表1-1示出了正空间和倒易空间的相互关系。

表1-1 正空间和倒易空间相互关系归纳

	正空间	倒易空间
单胞参数	$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$	$\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$
平面	由原子规则排列组成的晶面	由倒易点规则排列组成的倒易面

表 1-1(续)

	正空间	倒易空间
立方晶系的单胞	FCC BCC	BCC FCC
单位	长度: nm, mm, cm 等 体积: nm ³ , mm ³ , cm ³	长度: nm ⁻¹ , mm ⁻¹ , cm ⁻¹ 等 体积: nm ⁻³ , mm ⁻³ , cm ⁻³ 等
在厄瓦尔德球表示中	晶体位于球心 O	倒易原点置于沿电子束 方向的直径下端点

结构因子的平方 $|F_{hkl}|^2$ 作为“权重”加到每一个倒易点上,就可得到正确反映消光规律并和一定正空间对应的倒易点阵,例如面心立方的倒易点是体心立方,体心立方的倒易点是面心立方。

由式(1-11)规定的倒易空间的基本性质,可以得到下述结果。

(1) 倒易矢 $G_{hkl}^* = ha_1^* + ka_2^* + la_3^*$ 垂直于正空间的 (hkl) 面,且有 $G_{hkl}^* = \frac{1}{d_{hkl}}$;

(2) 倒易矢长度 G_{hkl}^* 可表示为

$$G_{hkl}^{*2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a_1^{*2} + k^2 a_2^{*2} + l^2 a_3^{*2} + 2hka_1^* \cdot a_2^* + 2kla_2^* \cdot a_3^* + 2lha_3^* \cdot a_1^* \quad (1-14)$$

式中

$$\left. \begin{aligned} a_1^{*2} &= \frac{1}{V^2} (a_2 a_3)^2 \sin \alpha \\ a_2^{*2} &= \frac{1}{V^2} (a_3 a_1)^2 \sin \beta \\ a_3^{*2} &= \frac{1}{V^2} (a_1 a_2)^2 \sin \gamma \end{aligned} \right\} \quad (1-15)$$

$$\left. \begin{aligned} a_1^* \cdot a_2^* &= \frac{1}{V^2} a_1 a_2 a_3^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \\ a_2^* \cdot a_3^* &= \frac{1}{V^2} a_1^2 a_2 a_3 (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \\ a_3^* \cdot a_1^* &= \frac{1}{V^2} a_1 a_2^2 a_3 (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) \end{aligned} \right\} \quad (1-16)$$

由式(1-14)可以求出各晶系晶面间距表达式。

(3) $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 面间夹角 φ 可表示为

$$\cos \varphi = \frac{G_{h_1 k_1 l_1}^* \cdot G_{h_2 k_2 l_2}^*}{G_{h_1 k_1 l_1}^* G_{h_2 k_2 l_2}^*} \quad (1-17)$$

式中,分母由式(1-14)求出,分子

$$\begin{aligned} G_{h_1 k_1 l_1}^* \cdot G_{h_2 k_2 l_2}^* &= h_1 h_2 a_1^{*2} + k_1 k_2 a_2^{*2} + l_1 l_2 a_3^{*2} + (h_1 k_2 + h_2 k_1)(a_1^* \cdot a_2^*) \\ &\quad + (k_1 l_2 + k_2 l_1)(a_2^* \cdot a_3^*) + (h_1 l_2 + h_2 l_1)(a_1^* \cdot a_3^*) \end{aligned} \quad (1-18)$$

(4) 晶向 $r_{uvw} = ua_1 + va_2 + wa_3$ 的长度可由下式求出

$$r_{uvw}^2 = \frac{1}{d_{(uvw)}^2} = u^2 a_1^2 + v^2 a_2^2 + w^2 a_3^2 = 2uva_1 a_2 \cos \gamma + 2uwa_1 a_3 \cos \beta + 2vwa_2 a_3 \cos \alpha \quad (1-19)$$

2. 正点阵与倒易点阵的指数变换

在晶体学及电子衍射分析工作中,有时需要求出 (hkl) 晶面法线的指数 $[uvw]$,有时还需要求出与 $[uvw]$ 方向垂直晶面的指数 (hkl) 。这一工作实际上就是同一方向的矢量用正点阵基矢或倒易点阵基矢表达的问题,它将涉及到正倒点阵的平行平面或平行方向间指数互换,以及各自点阵中平面与其法线间的指数互换。

(1) 正点阵基矢与倒易点阵基矢间的变换矩阵

假设通过变换矩阵 G 可以给出正倒点阵基矢之间的定量关系为

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} &= G \begin{bmatrix} a_1^* \\ a_2^* \\ a_3^* \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} [a_1 \ a_2 \ a_3] &= G \begin{bmatrix} a_1^* \\ a_2^* \\ a_3^* \end{bmatrix} [a_1 \ a_2 \ a_3] \\ \begin{bmatrix} a_1 a_1 & a_1 a_2 & a_1 a_3 \\ a_2 a_1 & a_2 a_2 & a_2 a_3 \\ a_3 a_1 & a_3 a_2 & a_3 a_3 \end{bmatrix} &= G \begin{bmatrix} a_1^* a_1 & a_1^* a_2 & a_1^* a_3 \\ a_2^* a_1 & a_2^* a_2 & a_2^* a_3 \\ a_3^* a_1 & a_3^* a_2 & a_3^* a_3 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1-20)$$

由式(1-20)可知,上式右端后面的矩阵为单位矩阵,因此可以求出

$$G = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix} \quad (1-21)$$

其中, $A_{ij} = a_i \cdot a_j (i, j = 1, 2, 3)$ 。

再将式(1-20)两端左乘 G 的逆矩阵 G^{-1} 得