目　录

第一章　晶体构造的几何学 ……1
一、空间格子 ……1
二、晶格中面网、行列、结点的符号 ……5
三、面网间距、行列中结点间距和晶胞体积计算公式……10
四、晶体构造的对称……13
实习内容……26
第二章　X射线物理学 ……28
一、X射线的本性……28
二、X射线的产生……29
三、连续X射线光谱和特征X射线光谱……29
四、X射线与物质的相互作用……34
五、晶体的线型衰减系数的计算……41
六、X射线的检查和记录……42
实习内容……44
第三章　X射线在晶体中的衍射 ……48
一、衍射的概念……48
二、劳埃方程式……49
三、布拉格方程式……53
四、倒易格子和晶体的衍射方向……55
五、衍射线的强度……60
第四章　单晶X射线照相方法 ……66
一、引言……66
二、劳埃法……66
三、旋转法……72
四、廻摆法……82

五、华盛堡(Weissenberg)法 ……86
六、旋进照相法……98
七、四圆单晶衍射仪法 ……101
八、空间格子类型和空间群的测定 ……104
九、晶胞中“分子数”（Z）的计算 ……107
十、根据单晶资料鉴定矿物的方法 ……109
实习内容 ……111
第五章　多晶体的X射线分析方法——粉末法 ……113
一、引言 ……113
二、照相基本条件和方法 ……113
三、照片上图相的解释 ……114
四、底片的安装 ……116
五、粉末照相机 ……117
六、粉末法的用途 ……122
实习内容 ……123
第六章　X射线物相分析 ……132
一、X射线鉴定矿物的原理 ……132
二、衍射数据的获得 ……132
三、X射线鉴定矿物的方法 ……147
四、X射线物相定量分析 ……159
实习内容 ……161
第七章　粉末图指标化 ……164
一、粉末图指标化的意义 ……164
二、粉末图指标化的方法 ……164
三、空间格子类型的确定 ……175
实习内容 ……176
第八章　点阵参数的精确测定 ……177
一、精确测定点阵参数的用途 ……177
二、精确测定点阵参数的原理 ……178
三、粉末照相法的系统误差 ……180

四、精确测定点阵参数的方法 ……183
五、精确测定点阵参数的若干技术问题 ……193
实习内容 ……196
第九章 聚焦照相机和背射照相机 ……200
一、聚焦照相机 ……200
二、背射照相机 ……209
实习内容 ……211
附录 ……212
主要参考书 ……250

第一章　晶体构造的几何学

一、空间格子

晶体构造的最明显的特征是其中的质点在三维空间作有规律的重复；表示晶体构造的规律性的几何图形，就是空间格子。空间格子的一般形式如图1-1所示。空间格子中的点称为结点。这些结点代表着晶体构造中的相当点（只有原子种类相同，原子周围的环境和方位都相同的点才能算成是相当点）。为此空间格子是晶体构造中的相当点在三维空间排列而成的。

排列在一条直线上的结点就组成行列（图1-2）。一条行列中相邻结点的距离称为该行列的结点间距。平行的行列中结点间距相等。行列中结点间距一般以 T 表示，与晶轴X、Y、Z平行的行列的结点间距以a_0、b_0、c_0表示。行列间的角度一般以“r”表示。与晶轴平行的行列间的夹角以α、β、γ表示。

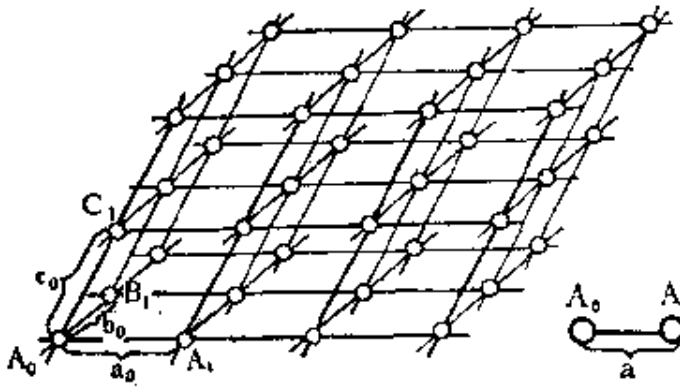


图 1-1　空间格子

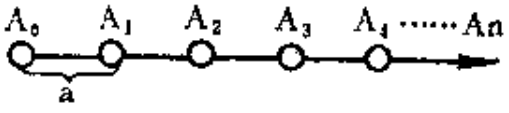


图 1-2　行列

排列在一个平面上的结点就组成面网（图1-3）。在面网中结点分布于平行四边形的角顶上。

空间格子的单位是平行六面体（或称单位晶胞）（图1-4）。

在空间格子中选择单位晶胞时根据下列原则：

（1）所选择的平行六面体应将整个空间格子的对称包括进去；

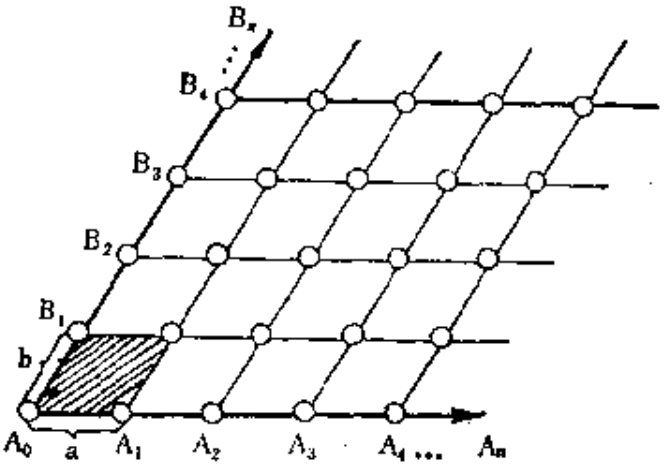


图 1-3　面网

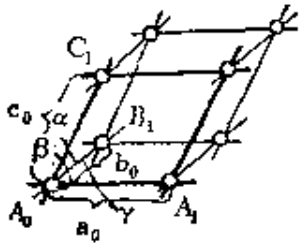


图 1-4　晶胞（平行六面体）

（2）平行六面体中相等的棱和角的数目要尽可能多；

（3）当平行六面体的棱之间存在有直角时，直角的数目要力求最多；

（4）在遵守上述三项条件的前提下，要使平行六面体的体积最小。

以图1-5为例。图中的空间格子的晶胞选择只有a符合上述4个条件。b、c、d与第1条不符合；b、c与第2、3条不符合；e不符合于第4条。

晶胞的大小形状用轴长a_0、b_0、c_0和轴角α、β、γ表示（图1-4）。

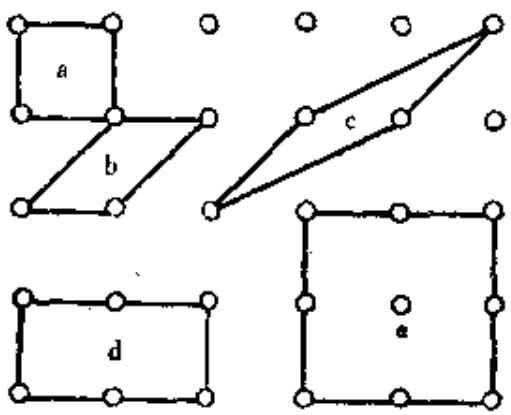
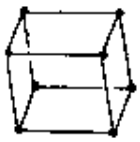
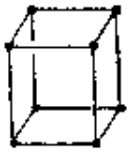
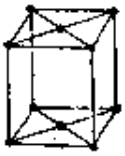
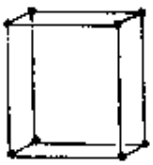
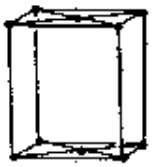
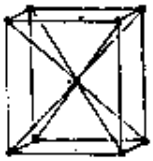
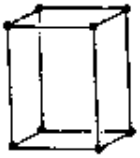
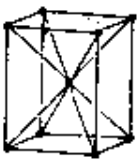
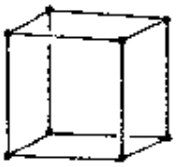
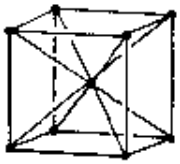
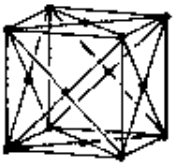


图 1-5　晶胞的选择

空间格子共计有十四种（称为十四种布拉维格子）这十四种空间格子按晶系分布如表1-1所示。

空间格子的名称是根据它的晶胞形状与结点（相当点）的分布而确定的。各晶

十四种空间格子　　表 1-1

	原始格子	底心格子	体心格子	面心格子
三斜晶系				
单斜晶系				
斜方晶系				
三方与六方晶系*				
四方晶系				
等轴（立方）晶系				

* 三方晶系既有三方原始格子又有六方底心格子，六方晶系只有六方底心格子。

系空间格子的晶胞参数的一般特征为：

等轴（立方）晶系：

$$a=b=c;\ \alpha=\beta=\gamma=90°;$$

四方（正方）晶系：

$$a=b\neq c;\ \alpha=\beta=\gamma=90°;$$

斜方（正交）晶系：

$$a\neq b\neq c;\ \alpha=\beta=\gamma=90°;$$

单斜晶系：

$$a\neq b\neq c;\ \alpha=\gamma=90°,\ \beta\neq 90°;$$

三斜晶系：

$$a\neq b\neq c;\ \alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°;$$

六方晶系与三方晶系：

$$a=b\neq c;\ \alpha=\beta=90°,\ \gamma=120°;$$

三方晶系（菱形晶胞）：

$$a=b=c;\ \alpha=\beta=\gamma\neq 90°。$$

各种类型的格子的晶胞中结点的分布如下：

原始格子（P或R）：结点仅分布于晶胞的角顶。

底心格子（A、B、C、H）：结点分布于晶胞的角顶与一对面的中心。

体心格子（I）：结点分布于晶胞的角顶与中心。

面心格子（F）：结点分布于晶胞的角顶与面中心。

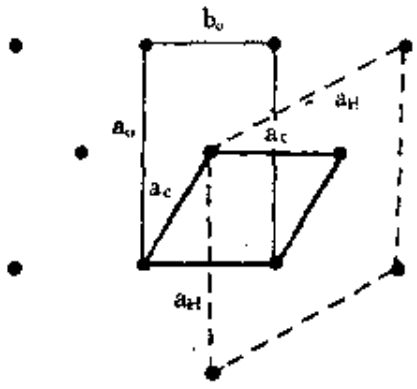


图 1-6　六方底心格子的三种选择晶胞的方法

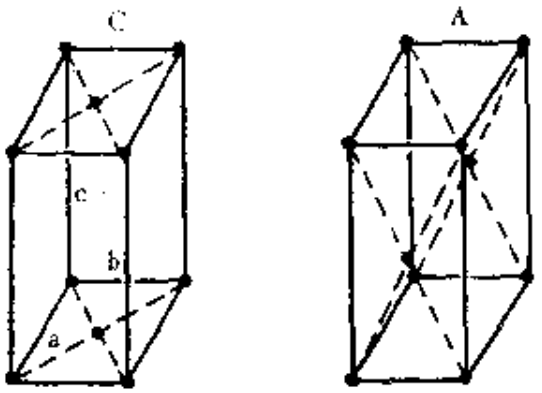


图 1-7　斜方底心格子的两种方位

上述十四种空间格子中有几种格子由于晶胞选择方式不同或方位不同而有不同的符号。

六方底心格子有三种选择晶胞的方法(图1-6)，分别用$P(C)$、H和O表示。

斜方底心格子有两种方位(如图1-7)，分别用C、A表示。

此外，六方晶胞和菱形晶胞亦可相互转换，如图1-8所示。三方原始格子可以选择六方晶胞（图1-8.a)，但此时结点的分布与六方底心格子有别，在平行六面体的一条对角线上有两个附加的结点。同样，六方底心格子亦可选择成菱形晶胞（图1-8.b)。此时在菱形晶胞内部的主轴上有两点附加的结点。

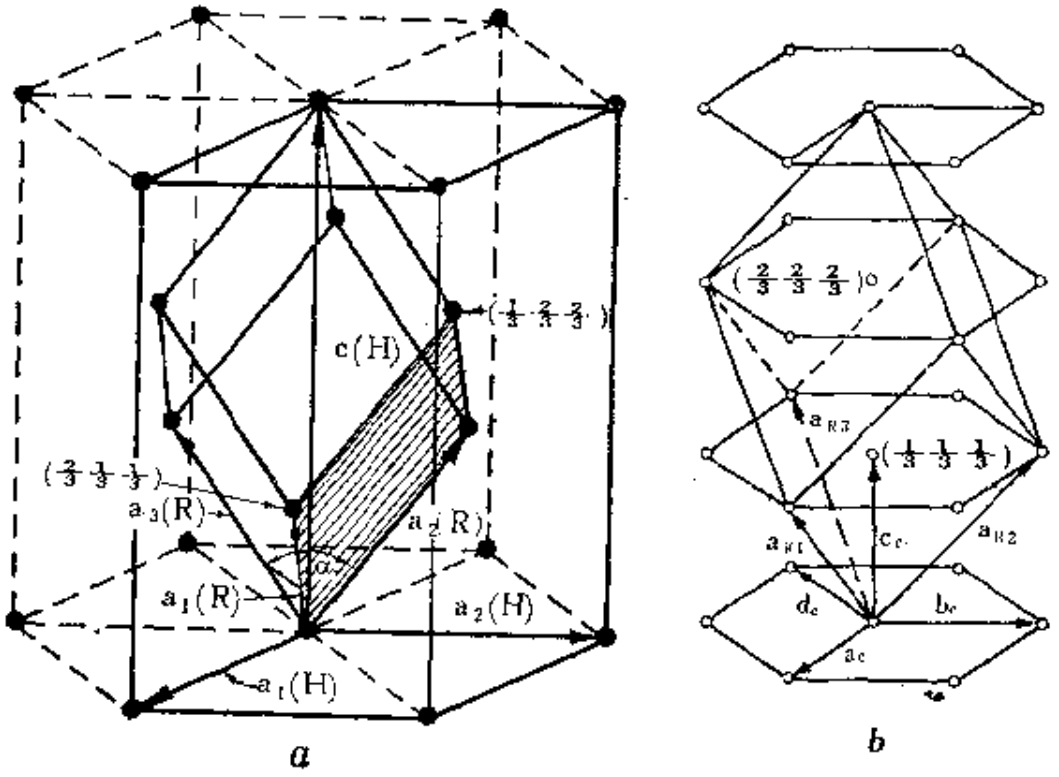


图 1-8

a）三方原始格子六方定向，b）六方底心格子三方定向

二、晶格中面网、行列、结点的符号

1. 面网符号

面网符号是采用米氏符号，写成（hkl）形式，括弧中h、k、

l为米氏指数，米氏指数是面网在晶轴上的分数截距的倒数。米氏符号为（hkl）的面网在晶轴上的截距为a/h、b/k、c/l（图1-9.a），其分数截距为$1/h$、$1/k$、$1/l$。以图1-9.b为例：

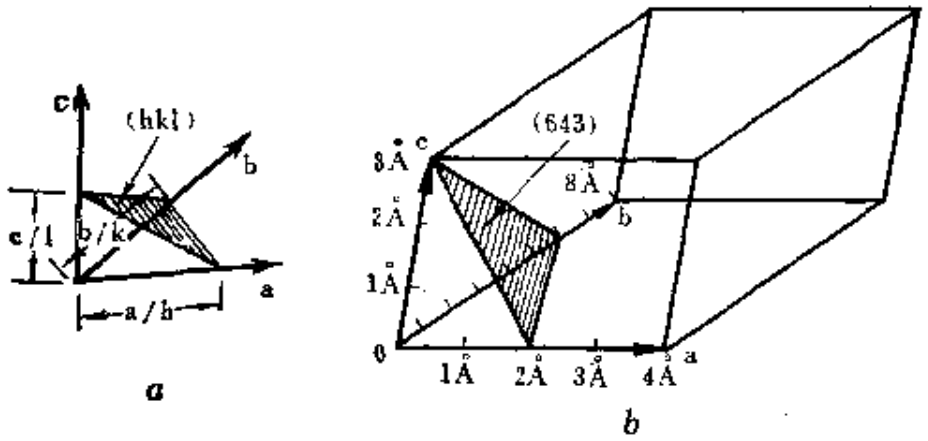


图 1-9 面网符号

轴　　长：$a=4$ Å、$b=8$ Å、$c=3$ Å

截　　距：　2 Å　　6 Å　　3 Å

分数截距：　$\frac{1}{2}$　　$\frac{3}{4}$　　1

米氏符号：
$$\begin{cases} 2 & \frac{4}{3} & 1 \\ 6 & 4 & 3 \end{cases}$$

六方晶格情况有些区别。根据六方晶格的特点要选择四个晶轴，即X(a_1)，Y(a_2)，U(a_3)，Z(c)。则相应的其面网符号中应有四个指数（$hkil$），这种符号称为布拉维符号。式中$h+k=-i$。因此布拉维符号可有简写的形式，如图1-10中打阴影的面网的符号如（$10\bar{1}1$）、（$1\bar{1}00$）、（0001）、（$\bar{1}2\bar{1}0$）。可简写成：（10·1）、（$1\bar{1}$·0）、（00·1）、（$\bar{1}$2·0）。

无论是三方原始格子或是六方底心格子，在选择菱面体晶胞时，则菱面体晶胞之棱作为晶轴。其中面网的符号仍然只有三个指数。

因此三方原始格子当选择菱形晶胞和选择六方晶胞时，其面网的符号有别。如果以（HK·L）代表选择六方晶胞时的符号，

以 (hkl) 代表同一面网在选择菱形晶胞时的符号，它们之间有下列关系。由米氏指数转换成布拉维指数的方程式为（参看图 1-8.a）：

$$H = h - k$$
$$K = k - l$$
$$L = h + k + l$$

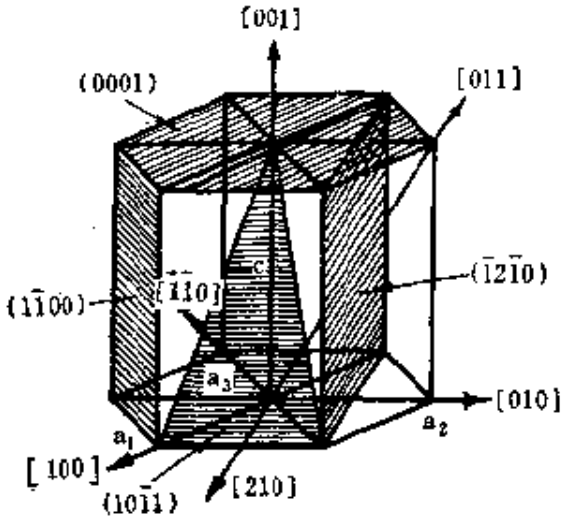


图 1-10 六方格子的面网符号与行列符号

相应地，由布拉维指数转换成米氏指数要采用下列方程式：

$$h = \frac{1}{3}(2H + K + L)$$

$$k = \frac{1}{3}(-H + K + L)$$

$$l = \frac{1}{3}(-H - 2K + L)$$

由已知六方晶胞的轴长a和c求菱形晶胞的轴长a_R和轴角α时，采用下式：

$$a_R = \frac{1}{3}\sqrt{3a^2 + c^2}$$

$$\sin\frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2\sqrt{3 + (c/a)^2}}$$

反之，已知菱面体格子的晶胞参数a_R和α，求六方晶胞的晶

胞参数a_H、c_H，用下式：

$$a_H = 2a_R \cdot \sin\frac{\alpha}{2}$$

$$c_H = 3a_R\sqrt{1-\frac{4}{3}\left(\sin^2\frac{\alpha}{2}\right)}$$

对六方底心格子由布拉维指数转换成米氏指数则采用下列方程式（参看图1-8.*b*）：

$$h = H + L$$

$$k = K + L$$

$$l = I + L = L - H - K$$

$$a_R = \sqrt{a^2 + c^2}$$

$$\cos\alpha = \frac{2c^2 - a^2}{2(c^2 + a^2)}$$

面网符号与晶面的米氏符号是有差别的，晶面的米氏符号中的指数总是化为最简单的整数，而且平行的晶面的米氏符号中的指数总是相同的。面网符号则不然，面网符号中的指数不是化成最简单的整数比，平行的面网不一定有相同的符号。如图1-11说明这种情况。图1-11中所画的面网都平行于（010）晶面方向，面网符号分别为（010）、（020）、（030）。这是因为同一方向的面网可以引出不同的组，它们与晶轴的截距有区别。（010）、（020）、（030）面网有不同的面网间距；其中（010）的面网间距$d_{(010)}$最大，$d_{(020)} = \frac{d_{(010)}}{2}$，$d_{(030)} = \frac{d_{(010)}}{3}$。

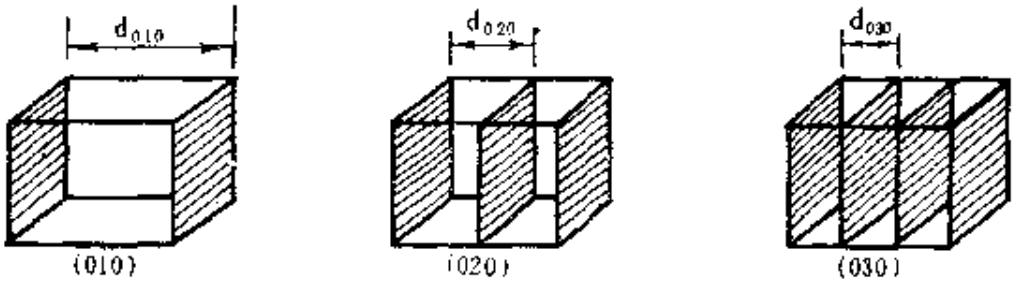


图 1-11　平行于（010）晶面的几组面网的符号

但应指出，面网符号不是指一层面网的符号，而是指一组平

行的面网的符号。

2．行列符号

行列符号与晶棱符号相当，其形式为〔uvw〕。设通过坐标原点的行列上有一距原点O最近的结点的坐标为U、V、W，则此行列的符号为〔uvw〕。以图1-12为例，通过原点的行列OM上M点的坐标为$1a$、$2b$、$3c$。则：

$$u:v:w=\frac{MR}{a}:\frac{MK}{b}:\frac{MF}{c}=\frac{1a}{a}:\frac{2b}{b}:\frac{3c}{c}$$

$$=1:2:3$$

OM的符号为〔123〕。

同样地可以求出平行X轴的行列的符号为〔100〕，平行Y轴的行列的符号为〔010〕，平行Z轴的行列的符号为〔001〕。

其他的例子可参看图1-13。六方晶系的晶棱符号一般采用三个指数（参看图1-10中打〔 〕的行列符号）。行列符号是代表一组平行的行列的符号。

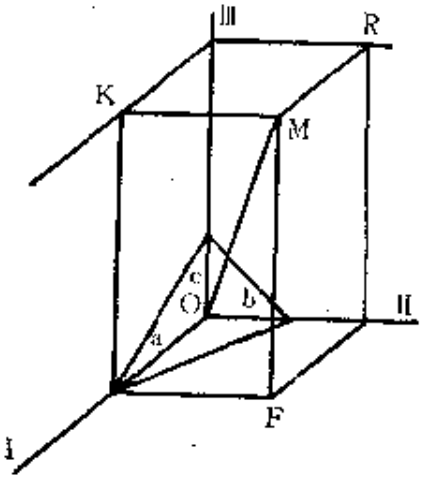


图 1-12 行列符号

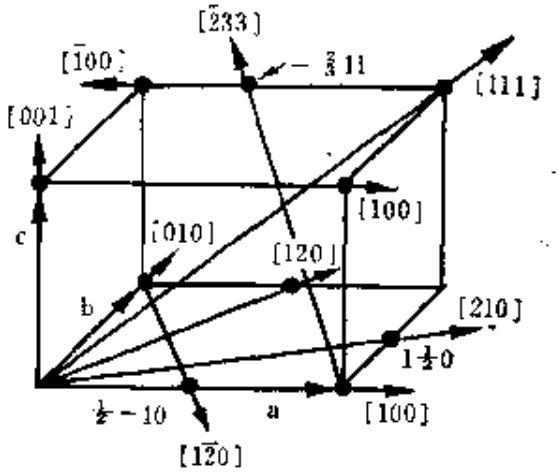


图 1-13 行列符号的例子

3．结点符号

晶胞中结点的符号写成〔〔uvw〕〕的形式，双括弧中u、v、w为结点的坐标。结点的坐标要表示成分数坐标，分数坐标是把轴单位的长度当作一个单位时的结点的坐标。除此以外，晶胞中原子的坐标也是以分数坐标表示。

三、面网间距、行列中结点间距和晶胞体积计算公式

1. 面网间距计算公式

面网间距是指一组平行的面网中相邻面网之间的垂直距离。它决定于晶格参数(a、b、c，α、β、γ) 和晶面符号(hkl)。计算面网间距所利用的公式随晶系而有别：

等轴晶系：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$$

四方晶系：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}$$

斜方晶系：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$$

单斜晶系：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2}{a^2\sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2\sin^2\beta}-\frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}$$

三斜晶系：

$$\begin{aligned}\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{1}{V^2}\,[&b^2c^2h^2\sin^2\alpha+c^2a^2k^2\sin^2\beta\\&+a^2b^2l^2\sin^2\gamma+2abc^2(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)hk\\&+2a^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)kl\\&+2ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)lh]\end{aligned}$$

(式中V为晶胞体积)

六方晶系及三方晶系取六方晶胞：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{4}{3}\cdot\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}$$

六方晶系及三方晶系取菱形晶胞：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}$$

$$=\frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)}$$

为了了解这些公式的来源，今举斜方晶系为例证明如下。

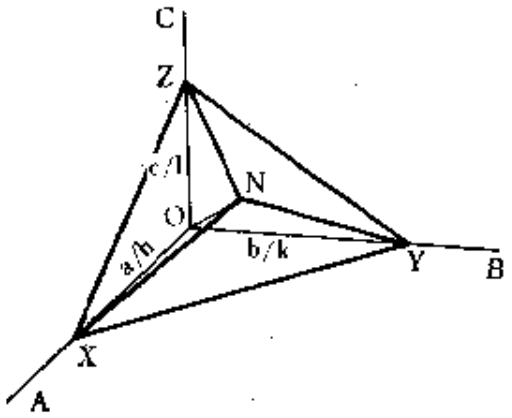


图 1-14 斜方晶系面网间距计算公式的证明

在图1-14中，OA、OB、OC为相互垂直的坐标轴。设有一组面网，其中一层面网通过原点，与其相邻的面网与晶轴的截距为a/h、b/k、c/l；由原点作面网的法线ON。ON$=d$，求d；

因为：

$$d=\frac{a}{h}\cos\angle NOX=\frac{b}{k}\cos\angle NOY=\frac{c}{l}\cos\angle NOZ$$

所以：

$$\cos\angle NOX=\frac{hd}{a},\quad \cos\angle NOY=\frac{kd}{b},$$

$$\cos\angle NOZ=\frac{ld}{c}$$

根据方向余弦定律：

$$\cos^2\angle NOX+\cos^2\angle NOY+\cos^2\angle NOZ=1$$

则：

$$\left(\frac{hd}{a}\right)^2+\left(\frac{kd}{b}\right)^2+\left(\frac{ld}{c}\right)^2=1$$

求得：

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$$

2．行列中结点间距计算公式

空间格子中任一行列的结点间距（T）可由其晶胞参数（a、b、c，α、β、γ）和行列符号〔uvw〕计算而来，计算公式随晶系而有不同。下面引出各晶系原始格子的计算公式：

等轴晶系：

$$T^2_{uvw}=(u^2+v^2+w^2)a^2$$

四方晶系：

$$T^2_{uvw}=(u^2+v^2)a^2+w^2c^2$$

斜方晶系：

$$T^2_{uvw}=u^2a^2+v^2b^2+w^2c^2$$

单斜晶系：

$$T^2_{uvw}=u^2a^2+v^2b^2+w^2c^2+2uwac\cos\beta$$

三斜晶系：

$$T^2_{uvw}=u^2a^2+v^2b^2+w^2c^2+2uvab\cos\gamma+2uwac\cos\beta+2vwbc\cos\alpha$$

六方晶系与三方晶系取六方晶胞：

$$T^2_{uvw}=(u^2+v^2-uv)a^2+w^2c^2$$

六方晶系与三方晶系取菱形晶胞：

$$T^2_{uvw}=a^2\left[u^2+v^2+w^2+2\cos\alpha(uv+vw+wu)\right]$$

晶体构造中原子的距离亦可根据这些公式来计算。以斜方晶系为例，设晶胞中有两个质点，其坐标分别为〔〔u_1 v_1 w_1〕〕和〔〔u_2 v_2 w_2〕〕。则两个质点的距离〔〔u_1 v_1 w_1〕〕－〔〔$u_2v_2w_2$〕〕$=\sqrt{(u_1-u_2)^2a^2+(v_1-v_2)^2b^2+(w_1-w_2)^2c^2}$。

3．晶胞体积计算公式

晶胞体积的计算在结构分析中总是要碰到的问题，晶胞体积（V）可由晶胞参数计算出来。各晶系的计算公式分别如下：

等轴晶系：

$$V=a^3$$

四方晶系：

$$V = a^2c$$

斜方晶系：

$$V = abc$$

单斜晶系：

$$V = abc\sin\beta$$

三斜晶系：

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$$

六方晶系与三方晶系的六方晶胞：

$$V = a^2c\,\frac{\sqrt{3}}{2}$$

六方晶系与三方晶系的菱形晶胞：

$$V = a^3(1 - \cos\alpha)\sqrt{1 + 2\cos\alpha}$$

四、晶体构造的对称

1. 点群

点群即对称型，共有32种。根据晶体外形确定点群的方法在结晶学中已有详细的阐述，此处从略。在晶体构造的模型上确定点群，则须在其上找寻其各个方向上的对称要素（包括点动作的对称要素与空间动作的对称要素），然后将它们平行地移动到会于一点；此时的对称要素的组合就称为点群（螺旋轴在点群中表现为同次的对称轴；滑移面表现为对称面）。32个点群的国际符号与圣佛利斯符号如表1-2所示。

圣佛利斯符号中，C表示只有一个对称轴的对称型，右下角的数字表示对称轴的轴次，如存在对称中心，则在右下角加字母 i。如果有与对称轴垂直的对称面时，则在上述符号的右下角加一个字母 h；如果有与轴平行的对称面，则在其右下角加一符号 v。D表示只有对称轴的组合，右下角的数字表示其主轴的轴次；如有对称面与主轴平行，而与其余的轴斜交，则在其右下角

32 点 群 表　　表 1-2

晶　系	对称型的全部对称要素	圣佛利斯符号	国际符号
三斜晶系	L_1	C_1	1
	C	$C_i=S_2$	$\bar{1}$
单斜晶系	L^2	C_2	2
	P	$C_{1h}=C_s$	m
	L^2PC	C_{2h}	$2/m$
斜方晶系	$3L^2$	$D_2=V$	222
	L^22P	C_{2v}	mm
	$3L^23PC$	$D_{2h}=V_h$	mmm
四方晶系	L^4	C_4	4
	L_i^4	S_4	$\bar{4}$
	L^44L^2	D_4	42
	L^4PC	C_{4h}	$4/m$
	L^44P	C_{4v}	$4mm$
	$L_i^42L^22P$	$D_{2d}=V_d$	$\bar{4}2m$
	L^44L^25PC	D_{4h}	$4/mmm$
三方晶系	L^3	C_3	3
	L^3C	$C_{3i}=S_6$	$\bar{3}$
	L^33L^2	D_3	32
	L^33P	C_{3v}	$3m$
	L^33L^23PC	D_{3d}	$\bar{3}m$
六方晶系	L_i^6	C_{3h}	$\bar{6}$
	$L_i^63L^23P$	D_{3h}	$\bar{6}2m$
	L^6	C_6	6
	L^66L^2	D_6	62
	L^6PC	C_{6h}	$6/m$
	L^66P	C_{6v}	$6mm$
	L^66L^27PC	D_{6h}	$6/mmm$
等轴晶系	$3L^24L^3$	T	23
	$3L^24L^33PC$	T_h	$m3$
	$3L_i^44L^36P$	T_d	$\bar{4}3m$
	$3L^44L^36L^2$	O	43
	$3L^44L^36L^29PC$	O_h	$m3m$

加一字母 d；如有对称面与主轴垂直，则在右下角加字母 h。S 代表旋转反映轴，其右下角的数字代表其轴次。T 代表四面体的对称轴的组合，O 代表八面体的对称轴的组合。

国际符号中，简单对称轴以轴次的数字表示；旋转反伸轴亦用轴次的数目表示，唯在数字之上加“-”号；对称面以 m 表示；当对称面与对称轴垂直时，写作：$6/m$，这表示对称要素的组合为 L^6PC；当对称面平行于对称轴时，则写成 $4mm$，表示 $L^4 4P$。

2．晶体内部构造的对称要素

晶体外形上所存在的对称要素在晶体构造中都可以有。此外还有晶体外形上所没有的对称要素（平移轴，螺旋轴，滑移面。）

平移轴是晶体构造中任何一条行列。当构造沿该行列移动一个或数个结点间距后，构造中的每一质点皆与其相同的质点重合，整个构造自相重合。

螺旋轴是晶体构造中假想的直线。当构造围绕此直线旋转一定角度并沿此轴移动一定的距离后，构造中的每一质点皆与其相同的质点重合，整个构造自相重合。

滑移面是晶体构造中一个假想的平面。当构造对此平面反映并平行此平面移动一段距离后，构造中的每一质点皆与其相同的质点重合，整个构造自相重合。

晶体内部构造的对称要素的符号及其标志列于表1-3。

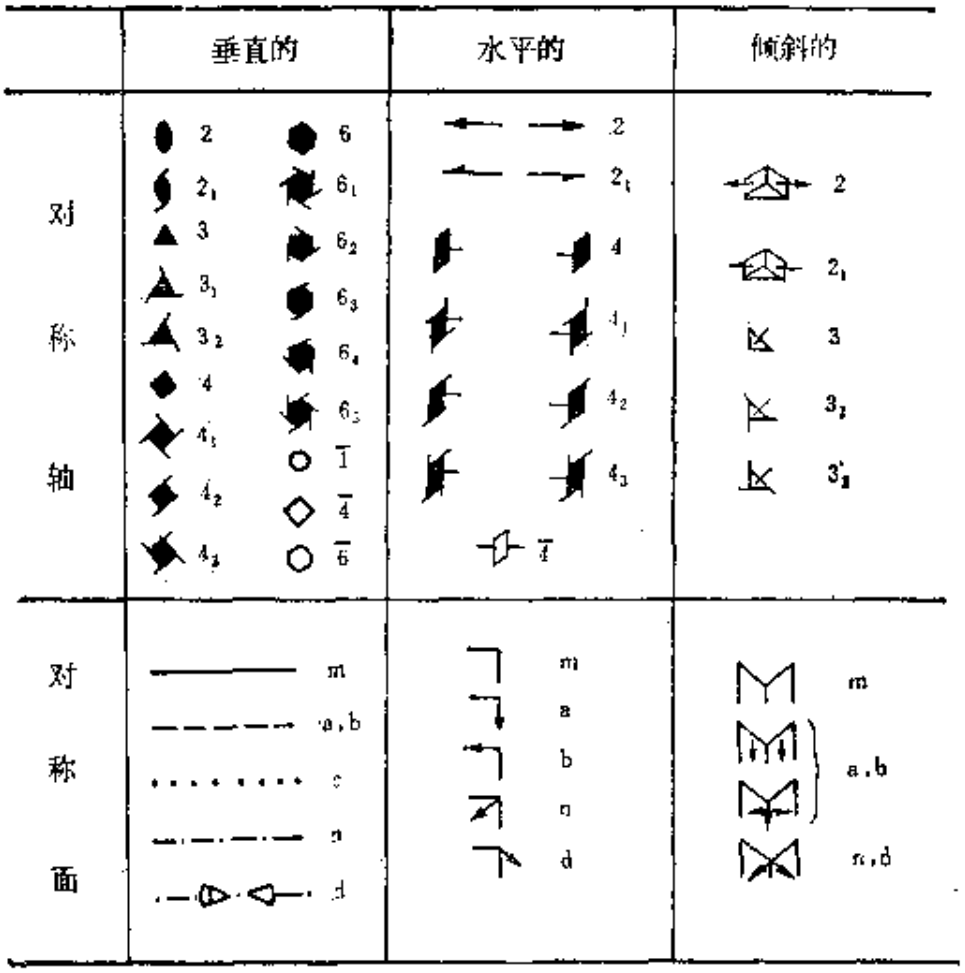
（1）对称轴：

晶体构造中的对称轴与螺旋轴有下列几种：

二次轴：二次轴有两种：二次对称轴（2）和二次螺旋对称轴（2_1）（参看图1-15）。

三次轴：三次轴有三种：三次对称轴（3），右旋三次螺旋轴（3_1）和左旋三次螺旋轴（3_2）。（3_1）表示当逆时针旋转时向上的移距 $t=1/3T$，（3_2）表示当逆时针方向旋转时，移距 $t=2/3T$（顺时针旋转时，向上的移距仍为 $1/3T$）（参看图1-16）。

晶体内部构造的对称要素　　表 1-3



四次轴：四次轴有四种：四次对称轴（4），右旋四次螺旋轴（4_1），中性四次螺旋轴（4_2），左旋四次螺旋轴（4_3）。三种螺旋轴当逆时针方向旋转时向上的移距分别为$1/4T$，$2/4T$，$3/4T$（参看图1-17）。

六次轴：六次轴共有六种：六次对称轴（6），右旋六次螺旋轴（6_1和6_2），中性六次螺旋轴（6_3）以及左旋六次螺旋轴（6_4和6_5）（参看图1-18）。

（2）对称面：

晶体构造中的对称面与滑移面有以下几种（图1-19）。

图1-19中，m为对称面；其余皆为滑移面。滑移面a、b、c表

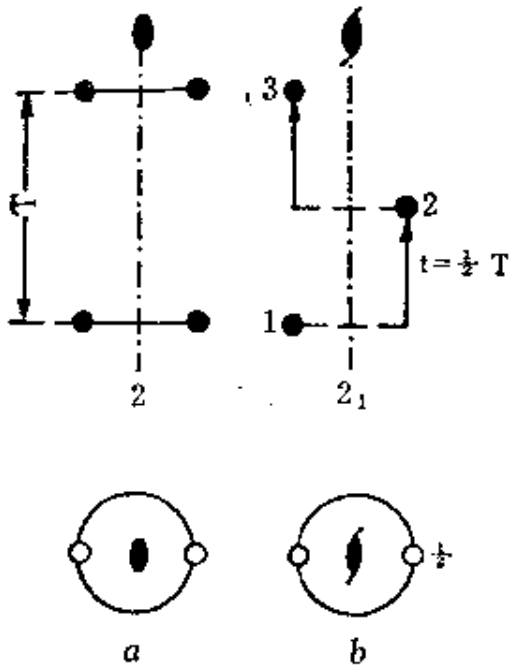


图 1-15　二次轴

a) 二次对称轴(2)；　b) 二次螺旋轴(2_1)

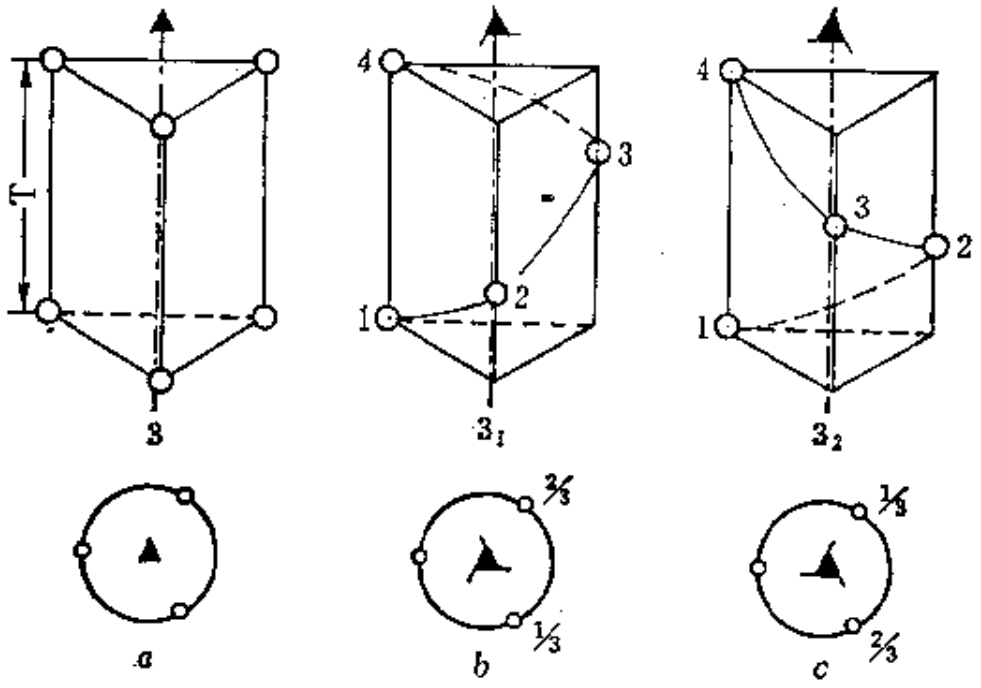


图 1-16　三次轴

a) 三次对称轴(3)；　b) 右旋三次螺旋轴(3_1)；　c) 左旋三次螺旋轴(3_2)

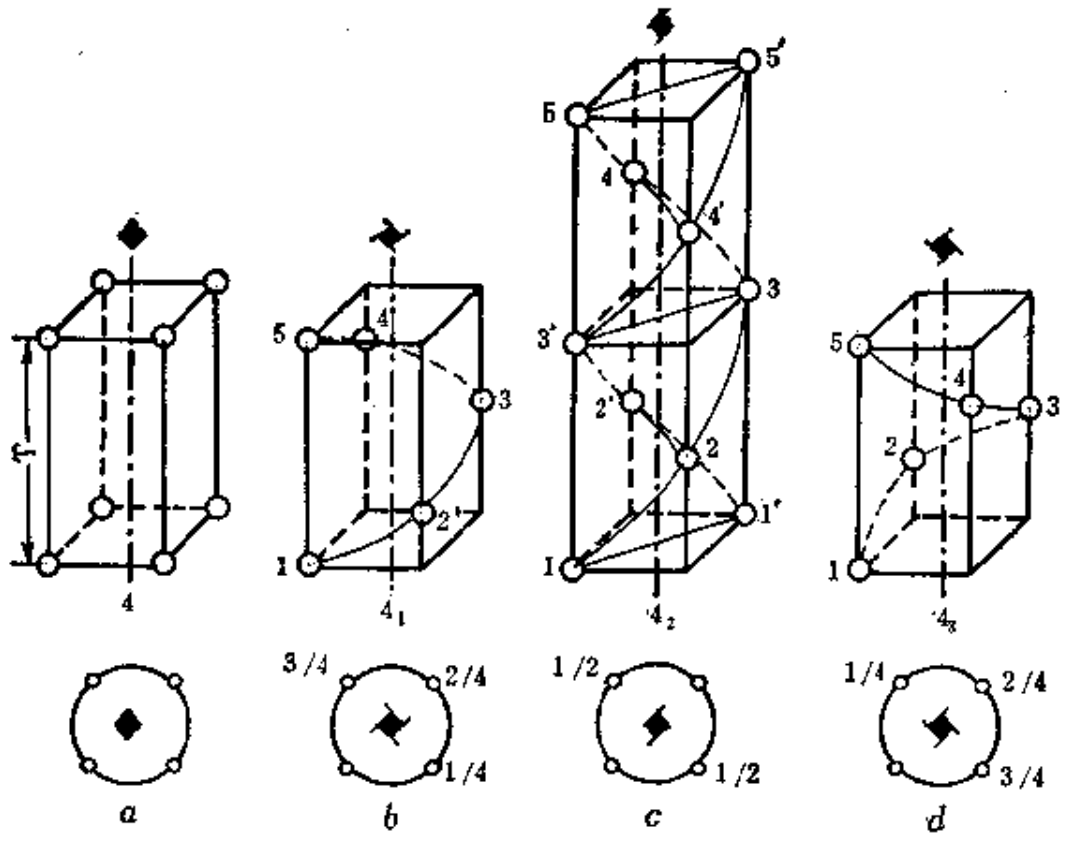


图 1-17 四次轴

a) 四次对称轴(4)； b) 右旋四次旋转轴(4_1)； c) 中性四次螺旋轴(4_2)； d) 左旋四次螺旋轴(4_3)

示其滑动方向分别平行于X、Y、Z，它们的移距t分别为$a/2$、$b/2$、$c/2$。滑移面n、d表示滑动方向是沿晶胞的对角线方向；而其移距分别为1/2和1/4；对于n，移距t等于$\frac{1}{2}(b+c)$，$\frac{1}{2}(a+c)$或$\frac{1}{2}(a+b)$；对于d，移距t等于$\frac{1}{4}(b+c)$，$\frac{1}{4}(a+c)$或$\frac{1}{4}(a+b)$。

3. 空间群

空间群是晶体内部构造的对称要素的组合，共有230个。这230个空间群分别属于32个点群。空间群的符号中只能把原始的对称要素表示出来，而把推导出来的其他对称要素略去。结构分析中经常采用的符号有两种，即国际符号和圣佛利斯符号。

空间群的国际符号由两个部分组成，符号的第一部分是代表

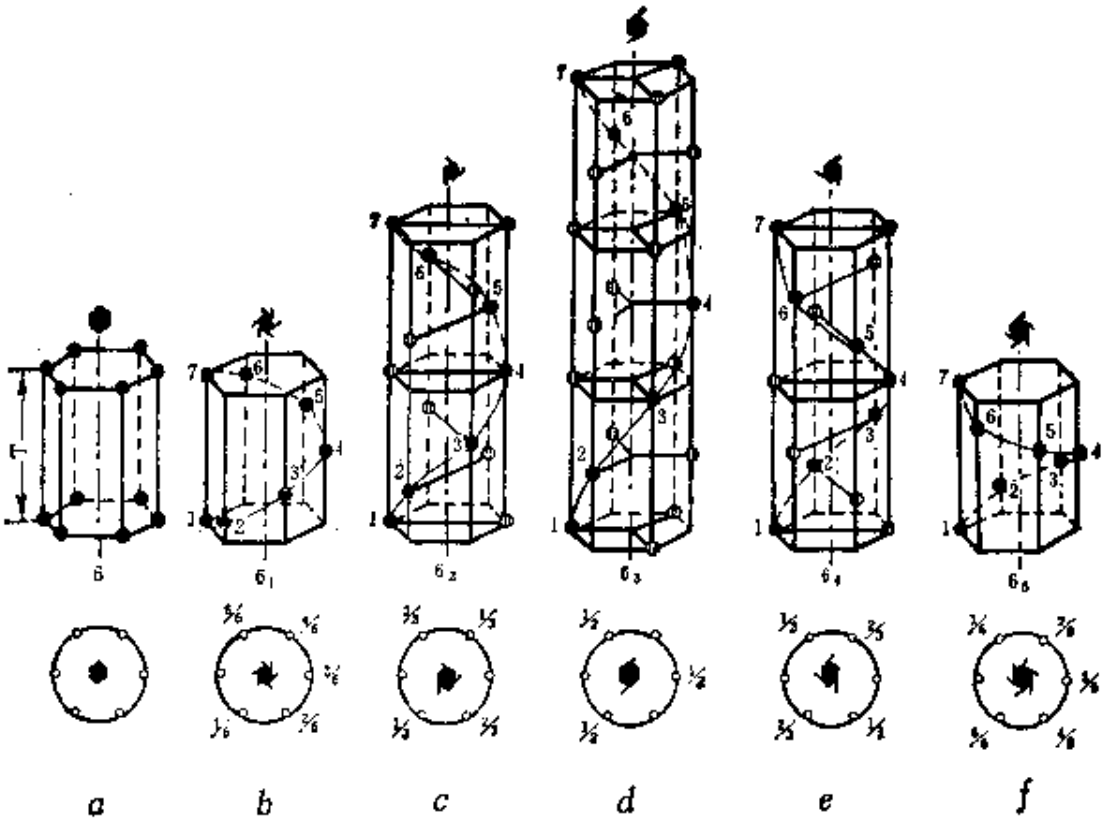


图 1-18 六次轴

a) 六次对称轴(6)； *b*)、*c*) 右旋六次螺旋轴(6_1和6_2)；
d) 中性六次螺旋轴(6_3)； *e*)、*f*) 左旋六次螺旋轴(6_4和6_5)

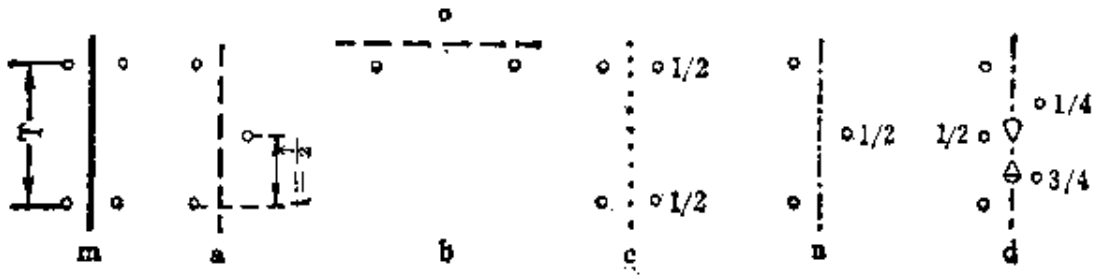


图 1-19 对称面*m*和滑移面*a*、*b*、*c*、*n*、*d*

图中1/2、1/4、3/4表示在垂直方向上的移距。假定在垂直方向上的结点间距为1

空间格子类型的符号，用P、C、I或F表示；符号的后一部分在形式上是该空间群所属的点群的国际符号，但在相应位置上换上内部对称要素的符号。如空间群$Ibam$，表示：空间格子为体心格子（I）；空间群所属的点群为mmm；但与X轴垂直的对称平面为b滑移面，与Y轴垂直的对称平面为a滑移面，与Z轴垂直的对

230个空间群（11个劳埃点群用细线分开）

表 1-4

晶系	对称型 Schfl.	对称型 H.-M.	空间群						
三斜	C_1	1	$P1$						
	C_i	$\bar{1}$	$P\bar{1}$						
单斜	$C_2^{(1-3)}$	2	$P2$	$P2_1$	$C2$				
	$C_s^{(1-4)}$	m	Pm	Pc	Cm	Cc			
	$C_{2h}^{(1-6)}$	$2/m$	$P2/m$	$P2_1/m$	$C2/m$	$P2/c$	$P2_1/c$	$C2/c$	
斜方	$D_2^{(1-9)}$	222	$P222$	$P222_1$	$P2_12_12$	$P2_12_12_1$	$C222_1$	$C222$	$F222$
			$I222$	$I2_12_12_1$					
	$C_{2v}^{(1-22)}$	$mm2$	$Pmm2$	$Pmc2_1$	$Pcc2$	$Pma2$	$Pca2_1$	$Pnc2$	$Pmn2_1$
			$Pba2$	$Pna2_1$	$Pnn2$	$Cmm2$	$Cmc2_1$	$Ccc2$	$Amm2$
			$Abm2$	$Ama2$	$Aba2$	$Fmm2$	$Fdd2$	$Imm2$	$Iba2$
			$Ima2$						
	$D_{2h}^{(1-28)}$	mmm	$Pmmm$	$Pnnn$	$Pccm$	$Pban$	$Pmma$	$Pnna$	$Pmna$
			$Pcca$	$Pbam$	$Pccn$	$Pbcm$	$Pnnm$	$Pmmn$	$Pbcn$
			$Pbca$	$Pnma$	$Cmcm$	$Cmca$	$Cmmm$	$Cccm$	$Cmma$
			$Ccca$	$Fmmm$	$Fddd$	$Immm$	$Ibam$	$Ibca$	$Imma$
四方	$C_4^{(1-6)}$	4	$P4$	$P4_1$	$P4_2$	$P4_3$	$I4$	$I4_1$	
	$S_4^{(1-2)}$	$\bar{4}$	$P\bar{4}$	$I\bar{4}$					
	$C_{4h}^{(1-6)}$	$4/m$	$P4/m$	$P4_2/m$	$P4/n$	$P4_2/n$	$I4/m$	$I4_1/a$	

续表

晶系	对称型 Schfl.	对称型 H.-M.	空间群						
四方	$D_4^{(1-10)}$	422	$P422$	$P42_12$	$P4_122$	$P4_12_12$	$P4_222$	$P4_22_12$	$P4_322$
			$P4_32_12$	$I422$	$I4_122$				
	$C_{4v}^{(1-12)}$	$4mm$	$P4mm$	$P4bm$	$P4_2cm$	$P4_2nm$	$P4cc$	$P4nc$	$P4_2mc$
			$P4_2bc$	$I4mm$	$I4cm$	$I4_1md$	$I4_1cd$		
	$D_{2d}^{(1-12)}$	$\bar{4}2m$	$P\bar{4}2m$	$P\bar{4}2c$	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{4}2_1c$	$P\bar{4}m2$	$P\bar{4}c2$	$P\bar{4}b2$
			$P\bar{4}n2$	$I\bar{4}m2$	$I4c2$	$I\bar{4}2m$	$I\bar{4}2d$		
	$D_{4h}^{(1-20)}$	$4/mmm$	$P4/mmm$	$P4/mcc$	$P4/nbm$	$P4/nnc$	$P4/mbm$	$P4/mnc$	$P4/nmm$
			$P4/ncc$	$P4_2/mmc$	$P4_2/mcm$	$P4_2/nbc$	$P4_2/nnm$	$P4_2/mbc$	$P4_2/mnm$
			$P4_2/nmc$	$P4_2/ncm$	$I4/mmm$	$I4/mcm$	$I4_1/amd$	$I4_1/acd$	
三方	$C_3^{(1-4)}$	3	$P3$	$P3_1$	$P3_2$	$R3$			
	$C_{3i}^{(1-2)}$	$\bar{3}$	$P\bar{3}$	$R\bar{3}$					
	$D_3^{(1-7)}$	32	$P312$	$P321$	$P3_112$	$P3_121$	$P3_212$	$P3_221$	$R32$
	$C_{3v}^{(1-6)}$	$3m$	$P3m1$	$P31m$	$P3c1$	$P31c$	$R3m$	$R3c$	
	$D_{3d}^{(1-6)}$	$\bar{3}m$	$P\bar{3}1m$	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}c1$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}c$	
六方	$C_6^{(1-6)}$	6	$P6$	$P6_1$	$P6_5$	$P6_2$	$P6_4$	$P6_3$	
	$C_{3h}^{(1)}$	$\bar{6}$	$P\bar{6}$						
	$C_{6h}^{(1-2)}$	$6/m$	$P6/m$	$P6_3/m$					

续表

晶系	对称型 Schfl.	对称型 H.-M.	空间群						
六方	$D_6^{(1-6)}$	622	$P622$	$P6_122$	$P6_522$	$P6_222$	$P6_422$	$P6_322$	
	$C_{6v}^{(1-4)}$	$6mm$	$P6mm$	$P6cc$	$P6_3cm$	$P6_3mc$			
	$D_{3h}^{(1-4)}$	$\bar{6}m2$	$P\bar{6}m2$	$P\bar{6}c2$	$P\bar{6}2m$	$P\bar{6}2c$			
	$D_{6h}^{(1-4)}$	$6/mmm$	$P6/mmm$	$P6/mcc$	$P6_3/mcm$	$P6_3/mmc$			
等轴	$T^{(1-6)}$	23	$P23$	$F23$	$I23$	$P2_13$	$I2_13$		
	$T_h^{(1-7)}$	$m3$	$Pm3$	$Pn3$	$Fm3$	$Fd3$	$Im3$	$Pa3$	$Ia3$
	$O^{(1-8)}$	432	$P432$	$P4_232$	$F432$	$F4_132$	$I432$	$P4_332$	$P4_132$
			$I4_132$						
	$T_d^{(1-6)}$	$\bar{4}3m$	$P\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$	$I\bar{4}3m$	$P\bar{4}3n$	$F\bar{4}3c$	$I\bar{4}3d$	
	$O_h^{(1-10)}$	$m3m$	$Pm3m$	$Pn3n$	$Pm3n$	$Pn3m$	$Fm3m$	$Fm3c$	$Fd3m$
			$Fd3c$	$Im3m$	$Ia3d$				

Schfl.—圣佛利斯符号。

H.-M.—国际符号。

空间群$D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$的等效点系

表1-5

重复点数	Wyckoff符号	点的对称	等效点的坐标
16	k	1	x, y, z; $y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, z+\frac{1}{2}$; $\bar{x}, \bar{y}, z$; $\frac{1}{2}-y, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$; $x, y, \bar{z}$; $y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z$; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; $\frac{1}{2}-y, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$; $\frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$; $\bar{y}, \bar{x}, z$; $x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2}$; y, x, z; $\frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$; $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$; $x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$; $y, x, \bar{z}$。
8	j	m	x, x, z; $x, \bar{x}, \bar{z}$; $x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z$; $x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, z+\frac{1}{2}$; $\bar{x}, \bar{x}, z$; $\bar{x}, x, \bar{z}$; $\bar{x}, \bar{x}, z$; $\frac{1}{2}-x, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-x, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$。
8	i	m	$x, y, 0$; $y, x, 0$; $y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}$; $x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}$; $\bar{x}, \bar{y}, 0$; $\bar{y}, \bar{x}, 0$; $\frac{1}{2}-y, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$。
8	h	2	$0, \frac{1}{2}, z$; $\frac{1}{2}, 0, z$; $\frac{1}{2}, 0, z+\frac{1}{2}$; $0, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$; $0, \frac{1}{2}, z$; $\frac{1}{2}, 0, \bar{z}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}-z$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$,
4	g	mm	$x, \bar{x}, 0$; $\bar{x}, x, 0$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}$。
4	f	mm	$x, x, 0$; $\bar{x}, \bar{x}, 0$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}$。
4	e	mm	$0, 0, z$; $0, 0, \bar{z}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$。
4	d	$\bar{4}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$; $0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$。
4	c	$2/m$	$\frac{1}{2}, 0, 0$; $0, \frac{1}{2}, 0$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$。
2	b	mmm	$0, 0, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$。
2	a	mmm	$0, 0, 0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$。

称平面为m对称面。

空间群的圣佛利斯符号是在其所属的点群的圣佛利斯符号的右上角加一个数字代表一个编号。因此由空间群的圣佛利斯符号不能看出其空间对称要素组合的情况，只有查表方能知道。

230个空间群列于表1-4中。在表1-4中将230个空间群的国际符号完整地列举出来了。至于空间群的圣佛利斯符号可由其点群的圣佛利斯符号中推算出。

为说明空间群的含义，举一例说明如下。金红石(TiO_2)的构造图与构造的对称要素的分布如图1-20.a、b所示。

图1-20.a表示金红石构造在（001)面上的投影。大球代表氧原子，小球代表钛原子。球中的数字代表各原子在晶胞中的高度，以Z轴之轴长作为单位长。

其空间格子是四方原始格子，因为相当点只分布于晶胞的角顶上（注意，晶胞的体心也是钛原子，但这个钛原子与角顶上的钛原子并不相当，因在他们的周围，相同的方向上没有相同的质点）。

平行于Z轴有四次中性双轨螺旋对称轴4_2，与它垂直的有对称面m，与X、Y轴垂直的为滑移面n，对角线方向有对称面

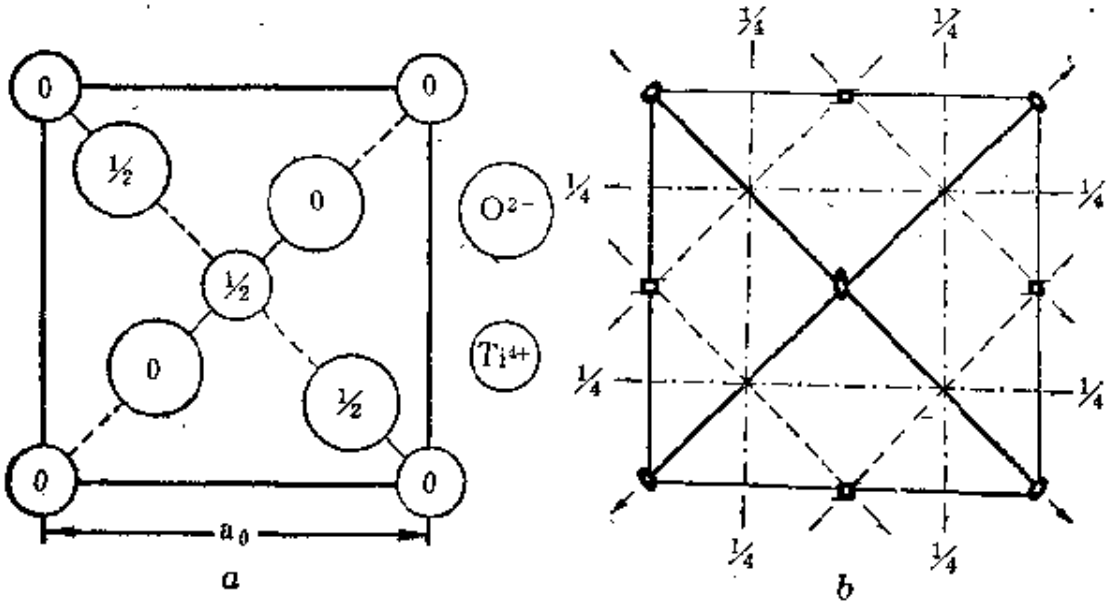


图 1-20 金红石的构造图（a）与其空间群（b）

m，这就是原始的对称要素；此外还有一些派生的对称要素。

空间群的符号为$D_{4h}^{14}-P4_2/mnm\left(P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}\right)$。点群为$D_{4h}-4/mmm$。属四方晶系。

4．等效点系

等效点系是利用一个空间群中所有对称要素的操作由一个原始点推导出来的规则点系。

由于原始点与空间群中对称要素的相对位置有区别；因此由一个空间群可推导出不只一种等效点系（等效点系的含义可以与单形的定义对比）。

如果原始点是在一般位置上，则从它推导出来的等效点系称为一般的等效点系。如果原始点对空间群的对称要素处于某一特殊坐标(例如位于对称面上)，则所得出的等效点系称为特殊的等效点系。

由于各等效点系的点对称要素的位置有别，其本身的对称程度亦有所区别。一般的等效点系的对称程度最低。

一个等效点系在一个晶胞中的点数称为该等效点系的重复点数。在一个空间群中一般的等效点系的重复点数最多；特殊的等效点系中对称程度最高的重复点数最少。

每一空间群的等效点系皆有专门的符号，称为 Wyckoff 符号。230个空间群的等效点系可在X射线结晶学国际表 (International Tables for X-Ray Crystallography Vol.I, 1952) 上查到。

今将空间群$D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$的等效点系列于表 1-5 以作示范。

在金红石构造中，Ti原子的坐标为：000；$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$；相当于等效点系（$a$）。

O原子的坐标为：$xxo;\bar{x}\bar{x}o;\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}-x,$

$\frac{1}{2}+x$，$\frac{1}{2}$；其中$x=0.33$。相当于等效点系(f)。

实习内容

一、在晶体构造模型上观察

1．要求：

学会并掌握在晶体构造模型上分析晶系、点群、空间群、等效点系、单位晶胞中的原子数及原子坐标。

2．步骤：

（1）定晶系：从格架中找出单位晶胞（根据选择晶胞的原则）并注意寻找相当点，确定a、b、c，α、β、γ；以此晶胞参数确定可能属的晶系。

（2）定点群和空间群：在确定晶体格架点群时常根据空间群的确定而定，或把全部对称要素平行移动集中于一点（一般是中心点）。此时把滑移面当作对称面，螺旋轴当作同次的对称轴。观察各方向对称要素的组合。

①首先确定格子类型P、C、I、F。注意寻找相当点。

②根据晶系及空间格子类型在应具有对称的方向上去找原始（主要的）对称要素。

（3）求出单位晶胞中的原子数，进一步得出Z及原子坐标，并确定有几套重复点数各为几的等效点系。

观察下列晶体构造模型：

萤石（CaF_2），闪锌矿（ZnS），黄铜矿（$CuFeS_2$），石墨（C），金刚石（C），石盐（NaCl），金红石（TiO_2），赤铜矿（Cu_2O），氯化铯（CsCl）。

二、在一个斜方晶胞中画出下列面网与行列（001），(011)，(113)，[110]，[201]，[$\bar{1}$01]。

三、定出下列三种斜方晶体的空间格子类型，其晶胞中相同的原子（等效的原子）坐标分别为：

1．一个晶胞中有两个相同原子，坐标为 0，$\frac{1}{2}$，0；$\frac{1}{2}$，0，$\frac{1}{2}$。

2．一个晶胞中有四个相同原子。坐标为x，y，z；$\bar{x}$，$\bar{y}$，z；$\left(\frac{1}{2}+x\right)$，$\left(\frac{1}{2}-y\right)$，$\bar{z}$；$\left(\frac{1}{2}-x\right)$，$\left(\frac{1}{2}+y\right)$，$\bar{z}$。

3．晶胞中有二类原子

①坐标为$\frac{1}{2}$，0，0；0，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$；②坐标为0，0，$\frac{1}{2}$；$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，0。

四、比较面网符号(001)与(006)，(110)与(220)，(123)与(369)的面网间距。

第二章　X射线物理学

一、X射线的本性

X射线是在1895年由德国学者伦琴在研究阴极射线的时候发现的。这种射线有下面一些特性：①肉眼不能观察到，但可使照相底片感光、萤光板发光和使气体电离；②能透过可见光不能透过的物体；③这种射线沿直线进行，在电场与磁场中它并不偏转，在通过物体时不发生反射、折射现象，通过普通光栅亦不引起衍射；④这种射线对生物有很厉害的生理作用。由于这种射线的性质长久不明，故称X射线。后来才称为伦琴射线。

1912年德国学者劳埃以晶体作为光栅，X射线通过时发生了衍射现象，从而肯定了X射线的电磁波性质。

进一步的研究证明X射线是一种波长很短的电磁波，其波长介于γ射线和紫外线之间，由0.01到10 Å。

度量X射线波长的单位有三种：

①埃（Å），1 Å = 10^{-8}cm，10,000 Å = 1μ（微米）；

②毫微米（nm），1nm = 10 Å，1,000nm = 1μ；

③kX，1kX = 1.00202 Å。

kX单位于1947年起开始使用，盛行于五、六十年代，现在通行的是Å单位，有少数书籍采用nm单位。

按照现代物理学的概念，X射线除了波动性质之外，还呈现为不连续的“量子流”。X射线的量子性质表现在其与物质相互发生作用时（吸收、散射）。

量子能量(ε)如下列公式所示：

$$\varepsilon = h\nu$$

式中　h ——普朗克常数。等于6.62×10^{-27}尔格·秒；

ν ——射线的频率。

由式可以看出，射线的频率愈大，则量子的能量愈高。

二、X射线的产生

产生X射线的方法，是使快速移动的电子（或离子）骤然停止其运动，则电子的动能可部分转变成X光能。

电子式X射线管如图2-1所示。X射线管是一个由玻璃制造的圆柱形管子，管中气压在10^{-6}厘米水银柱以下，管中有两个金属的电极，阴极为钨丝卷成，由两根导线通入3—4安培的电流，即在钨丝周围产生大量的热电子，在阴极和阳极之间加以高压电（30—50千伏），钨丝周围的热电子即向阳极作加速度移动。阳极为某种金属的磨光面，当高速运动的电子与阳极（或称“靶”）相碰时，即骤然停止运动，此时电子的能量大部分变为热能，一部分变成光能，于是由靶面射出X射线。

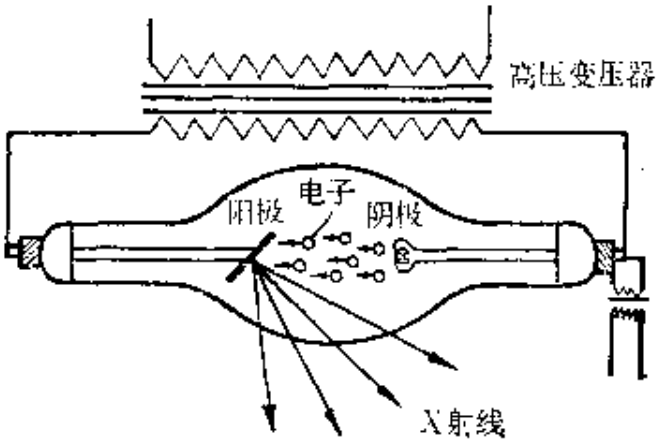


图 2-1　X射线的产生

三、连续X射线光谱和特征X射线光谱

由靶子射出的X射线的组成是很复杂的，是由具有各种波长各种强度的X射线混合而成的。在X射线光谱中有本质上（指产生的原因）不同的两类光谱：即连续光谱和特征光谱。

1. 连续X射线光谱

连续X射线光谱（或称白色X射线）是由于快速移动的电子在靶面突然停止而产生的。每一个电子，由于突然停下来的结果，它把它的动能的一部分变为热能，一部分变为一个或几个X射线量子。由于电子的动能转变为X射线能量的有多有少，所放出的X射线的频率有所不同。因此，由此产生的X射线谱是连续的，但是有一个最短波长的极限，这相当于某些电子把其全部的能量转变为量子能量时，频率最大的情况。

连续谱线中最短波长与X射线管的电压有关。

因为 $eV = h\nu_{最大} = h\dfrac{c}{\lambda_{最短}}$（式中 c 为光速）；

$$\lambda_{最短} = \frac{hc}{eV} = \frac{12.34}{V}$$

式中 V 以千伏计算。

以钨为阳极时各种电压下连续X射线光谱的强度分布如图2-2.*a*所示。图2-2.*b*表示X光管的管流（即由阴极到阳极的电流，以毫安计）不同时连续光谱的强度分布。图2-2.*c*表示各种材料为阳极的连续光谱分布曲线。

这些图表明，对于某一波长而言，电压愈高、管流愈大或阳极材料的原子序数愈大，则射线的强度愈高；而最短波长只与电压有关，与管流和阳极材料无关。

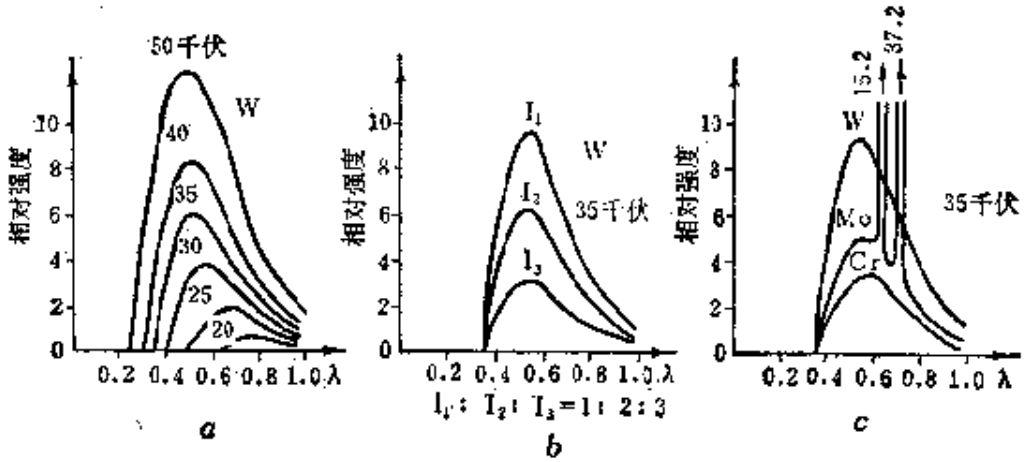


图 2-2 连续光谱与电压、管流以及靶的原子序数的关系

此外还可看出，连续光谱中强度最大的波长约为最短波长的3/2。

连续谱线应用不广，只有劳埃法才用它。在其他方法中它只能造成不希望有的背景。

2．特征X射线光谱

特征X射线光谱产生的原因与连续光谱完全不同。由阴极飞驰来的电子，在其与阳极的原子相作用时，把其能量传给这些原子中的电子，把这些电子举到更高一级的能阶上；换句话说，就是把原子的内层电子打到外层或者甚至把它打到原子外面，而使原子电离，从而在原子的内电子层中留有缺席的位置。

此时原子过渡到不稳定的受刺激的状态。原子停留在这样的受刺激状态的寿命不超过10^{-8}秒，外层的电子立即落到内层填补空位。当发生这种过渡时，原子的能量重新减少，多余的能量就作为X射线量子发射出来。X射线的频率由下式决定：

$$h\nu = \omega_2 - \omega_1$$

式中ω_1和ω_2为原子的正常状态能量和受刺激状态时的能量。

当打去K层电子时，所有靠外边的电子层中的电子都可能落到那个空位上，落到那个空位置上时就产生K系的X射线光谱。K系线中，$K\alpha$线相当于电子由L层过渡到K层；$K\beta$线相当于电子由M层过渡到K层。当然$K\beta$线比$K\alpha$线频率要高，波长较短。整个K系X射线波长最短。结构分析时所采用的就是K系X射线。

当由阴极飞驰来的电子打掉L层上的电子时，则发生L系X射线。如果打掉M层的电子，则产生M系X射线。L、M系射线波长较长，易被吸收，在结构分析中，一般遇不到。

K、L、M系射线产生时，电子能阶的变化如图2-3所示。图2-3是一个简化了的图，实际上L、M等能阶都分化为几个分能阶。按照选择法则。在能阶之间，只有若干规定的电子过渡是容许的。例如达到K能阶的电子如果来自L层，则可以从L_{II}和L_{III}分能阶过渡来。如果来自M层，则只可以从M_{II}及M_{III}分能阶过渡来。这样$K\alpha$线就有$K\alpha_1$和$K\alpha_2$之分；$K\beta$线亦是双重的（虽然

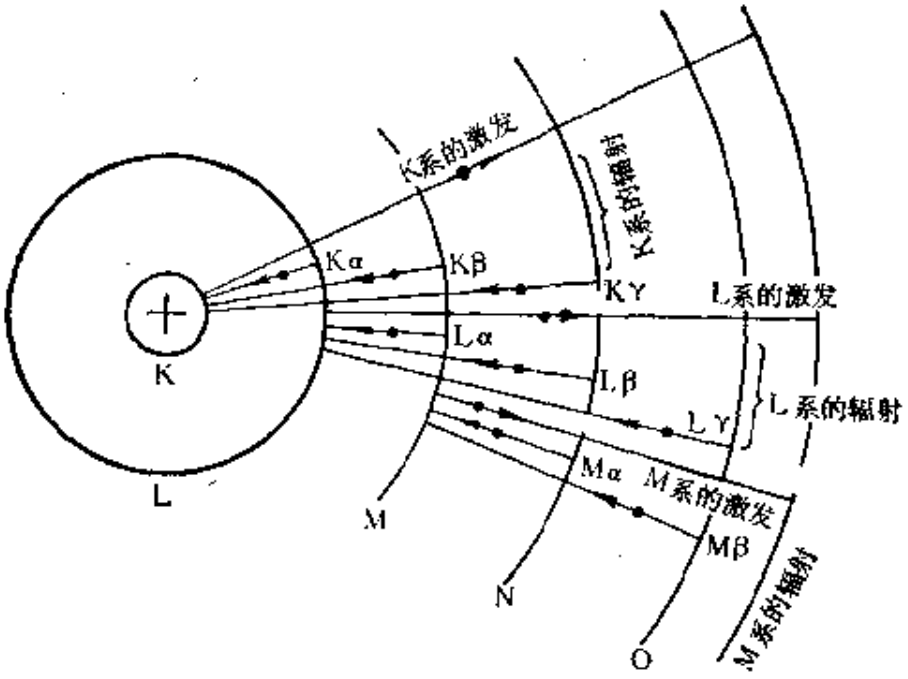


图 2-3 特征X射线的光谱

如此，$K\beta$线的两根线中有一根非常的弱，在X射线结构分析中完全可以不必考虑）。

各系X射线的相对强度与产生各种射线时电子过渡的机遇有关。由于从L层过渡到K层的机遇最大，所以$K\alpha$强于$K\beta$，而在$K\alpha$线中$K\alpha_1$强于$K\alpha_2$。

由于各类原子的能阶有别，所以特征X射线的波长随阳极的材料而异。下列公式表示特征X射线的波长与阳极材料的原子序数之间的关系：

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = k(Z - S)$$

式中Z为原子序数，k和S是两个常数，对于所有元素，名称相同的X射线k都是一样。在同系的X射线中，所有的线，S则都是一样的。由上式可以看出，特征X射线的波长与阳极材料的原子序数的平方成反比。

飞驰到阳极上的电子能够把阳极材料中原子内某一个能阶上的电子打掉，则飞驰来的电子必须有足够的动能；换言之，加于X射线管上的电压必须超过某一个确定的数值。原子里面，电子愈靠近原子核，则与核联系愈紧密。因此，激发K系射线所需

表 2-1

阳极		特征X射线							滤波片				
材料	原子序数	λK_α (Å)	λK_{α_1} (Å)	λK_{α_2} (Å)	λK_β (Å)	I_β/I_α	激发电压 (kV)	工作电压 (kV)	材料	原子序数	吸收边	滤波片厚度(mm)	每平方厘米中的克数
Cr	24	2.291	2.290	2.294	2.085	0.21	6.0	35	V	23	2.269	0.016	0.009
Fe	26	1.937	1.936	1.940	1.757	0.18	7.1	40	Mn	24	1.896	0.016	0.012
Co	27	1.790	1.789	1.793	1.621	0.19	7.7	40	Fe	26	1.743	0.018	0.014
Ni	28	1.659	1.658	1.662	1.500	0.17	8.3	40	Co	27	1.608	0.018	0.015
Cu	29	1.542	1.541	1.544	1.392	0.16	8.9	40	Ni	28	1.488	0.021	0.019
Mo	42	0.711	0.709	0.714	0.632	0.23	20.0	50	Zr	40	0.689	0.108	0.069

的电位比激发L系线要高；而L系线比M线要高。

同是K层电子，在不同原子中与原子核联系的紧密程度亦有差异。当然，原子序数愈高，则原子核对K层电子的联系也愈紧，激发K层电子所需的电压也愈高。

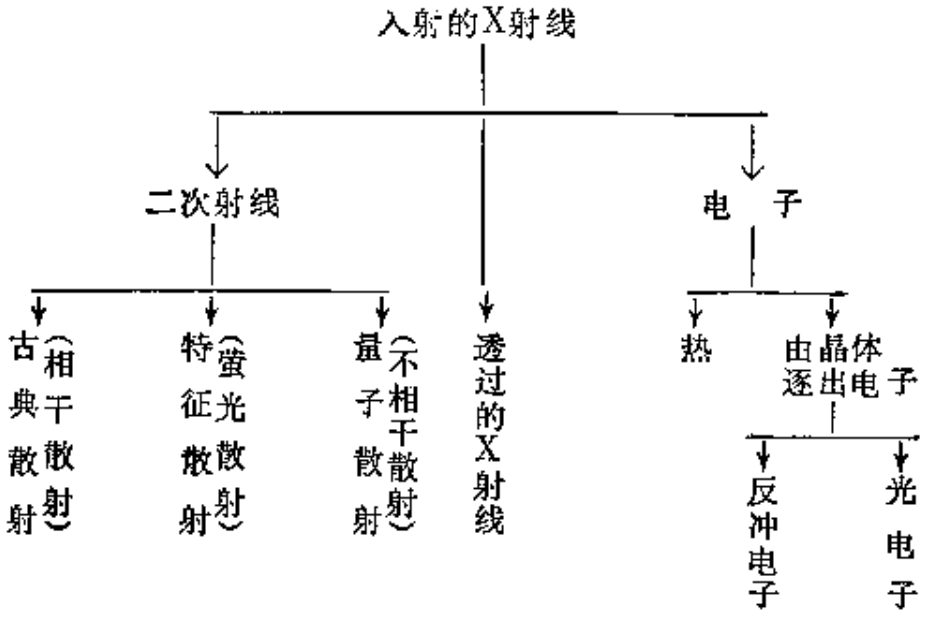
产生各种特征X射线所必须的最低电压称为激发电压，激发电压随原子的种类以及射线的种类而异。

在X射线结构分析工作中，采用的是特征X射线（主要是$K\alpha$）。为了使特征X射线在光谱中突出，工作电压一般比K系射线的激发电压高5倍左右。

现将结构分析中所应用的特征X射线的数据列于表2-1。

四、X射线与物质的相互作用

X射线射入晶体之后，发生一系列复杂的现象：



入射X射线的一部分能量透射过晶体；其余的能量分为两部分，一部分用来产生二次射线，一部分给予了晶体中的电子。

二次射线有以下几种：

（1）古典散射或称相干散射：

这是由于入射X射线引起晶体中的电子的振动，从而产生的

二次射线，这种射线与入射X射线的波长相等。X射线结构分析就是利用这种散射。关于它以后还要详细讨论。

（2）特征散射或称萤光散射：

这是由于入射X射线使晶体中的原子处于激发状态，当原子由激发状态恢复到正常状态时释放出来的能量就转变为X光量子。其波长与晶体中原子的种类有关。特征散射是X射线光谱定性、定量分析的基础，用X射线光谱分析可以测定矿物中TR、Nb、Ta、Zr、Hf和Th、U的含量；但在结构分析中，特征散射只能产生不希望有的背景。

（3）量子散射或称不相干散射：

这是由于入射X射线的量子与原子的外层电子相碰而产生的，由于外层电子受到的约束较弱，可以认为是自由的电子。当量子与这种电子相碰时，量子把一部分能量传给电子，电子于是就以一定的能量飞出原子之外，剩下来的那一部分能量变为能量比较小、频率较低的量子。因此量子散射的波长比入射X射线的波长要长些。

入射X射线的另一部分能量则消耗于产生热能或产生光电效应。

由于入射X射线与物质发生了上述一些作用，入射X射线在穿过晶体时将要减弱。入射线的减弱是由散射和吸收所造成的。相应的，衰减系数（μ）就等于散射系数（σ）和吸收系数（τ）之和。但平常散射系数比吸收系数小得多，可以完全不计算。因此衰减系数（μ）就近于吸收系数（τ）。

X射线穿过物体时强度的减弱（dI）与原始X射线的强度（I）和穿过物体的厚度（dx）成正比，即

$$dI = -\mu I dx$$

式中μ为衰减系数。

将上式积分，则得：

$$I_x = I_0 e^{-\mu x}$$

令厚度x等于1厘米，把上述公式的形式加以改变，则得：

$$\mu = \ln\frac{I_0}{I_t}$$

由此可见，衰减系数μ乃X射线通过1厘米厚的物质时强度的减弱。

上述衰减系数又称为线型衰减系数，因为它是以X射线穿过物体的厚度来计量的。

在X射线结构分析工作中经常还采用所谓质量衰减系数(μ_m)。μ_m的定义如下：

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho}$$

式中ρ为物质密度（以克/厘米^{3}计），由上式可以看出，μ_m是表示X射线透过一克物质时的衰减程度。μ_m与X射线的波长

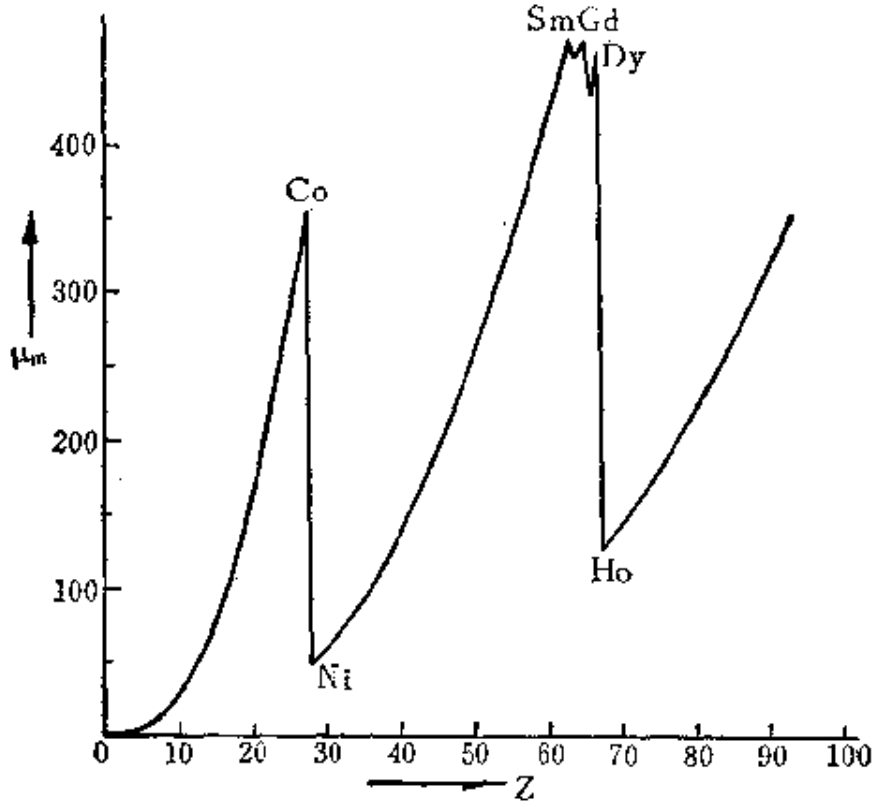


图 2-4 各原子对Cu$K\alpha$线的质量衰减系数

(λ)，以及吸收物质的原子序数（Z）有关：

$$\mu_m = k\lambda^3 Z^3$$

式中k为常数。

今将各种元素对各种波长的X射线的μ_m列于表2-2。

质量衰减系数μ_m　　表 2-2

Z	$\lambda K\alpha$(Å)	0.7107	1.542	1.659	1.790	1.937	2.291
	元素 \ 射线	Mo	Cu	Ni	Co	Fe	Cr
1	H	0.38	0.46	0.47	0.48	0.49	0.55
2	He	0.18	0.37	0.43	0.52	0.64	0.86
3	Li	0.22	0.68	0.87	1.13	1.48	2.11
4	Be	0.30	1.35	1.80	2.42	3.24	4.74
5	B	0.45	3.06	3.79	4.67	5.80	9.37
6	C	0.70	5.50	6.76	8.50	10.7	17.9
7	N	1.10	8.51	10.7	13.6	17.3	27.7
8	O	1.50	12.7	16.2	20.2	25.2	40.1
9	F	1.93	17.5	21.5	36.6	33.0	51.6
10	Ne	2.67	24.6	30.2	37.2	46.0	72.7
11	Na	3.36	30.9	37.9	46.2	56.9	92.5
12	Mg	4.38	40.6	47.9	60.0	75.7	120
13	Al	5.30	48.7	58.4	73.4	92.8	149
14	Si	6.70	60.3	75.8	94.1	116	192
15	P	7.98	73.0	90.5	113	141	223
16	S	10.03	91.3	112	139	175	273
17	Cl	11.62	103	126	158	199	308
18	Ar	12.56	113	141	174	217	341
19	K	16.7	143	179	218	269	425
20	Ca	19.8	172	210	257	317	508
21	Sc	21.1	185	222	275	338	545
22	Ti	23.7	204	247	304	377	603
23	V	26.5	227	275	339	422	77.3
24	Cr	30.4	259	316	392	490	89.9
25	Mn	33.5	284	348	431	63.6	99.4
26	Fe	38.3	324	397	59.5	72.8	115
27	Co	41.6	354	54.4	65.9	80.6	126
28	Ni	47.4	49.3	61.0	75.1	93.1	145
29	Cu	49.7	52.7	65.0	79.8	98.8	154
30	Zn	54.8	59.0	72.1	88.5	109	169
31	Ga	57.3	63.3	76.9	94.3	116	179
32	Ge	63.4	69.4	84.2	104	128	196
33	As	69.5	76.5	93.8	115	142	218

续表

Z	λK_α(Å)	0.7107	1.542	1.659	1.790	1.937	2.291
	元素 \ 射线	Mo	Cu	Ni	Co	Fe	Cr
34	Se	74.0	82.8	101	125	152	235
35	Br	82.2	92.6	112	137	169	264
36	Kr	88.1	100	122	148	182	285
37	Rb	94.4	109	133	161	197	309
38	Sr	101.1	119	145	176	214	334
39	Y	109.9	129	158	192	235	360
40	Zr	17.2	143	173	211	260	391
41	Nb	18.7	153	183	225	279	415
42	Mo	20.2	164	197	242	299	439
44	Rn	23.4	185	221	272	337	488
45	Rh	25.3	198	240	293	361	522
46	Pd	26.7	207	254	308	376	545
47	Ag	28.6	223	276	332	402	585
48	Cd	29.9	234	289	352	417	608
49	In	31.8	252	307	366	440	648
50	Sn	33.3	265	322	382	457	681
51	Sb	35.3	284	342	404	482	727
52	Te	36.1	289	347	410	488	742
53	I	39.2	314	375	442	527	808
54	Xe	41.3	330	392	463	552	852
55	Cs	43.3	347	410	486	579	844
56	Ba	45.2	359	423	501	599	819
57	La	47.9	378	444	—	532	218
58	Ce	52.0	407	476	549	636	235
59	Pr	54.5	422	493	—	624	251
60	Nd	57.0	437	510	—	651	263
62	Sm	62.3	467	519	—	183	289
63	Eu	65.9	461	498	—	193	306
64	Gd	68.0	470	509	—	199	316
65	Tb	71.7	435	140	—	211	333
66	Dy	75.0	462	146	—	220	345
67	Ho	79.3	128	153	—	232	361
68	Er	82.0	133	159	—	242	370

续表

Z	λK_α (Å)	0.7107	1.542	1.659	1.790	1.937	2.291
	元素 \ 射线	Mo	Cu	Ni	Co	Fe	Cr
69	Tm	86.3	139	168	—	257	387
70	Yb	88.7	144	174	—	265	396
71	Lu	93.2	151	184	—	281	414
72	Hf	96.9	157	191	—	291	426
73	Ta	100.7	164	200	246	305	440
74	W	105.4	171	209	258	320	456
76	Os	112.9	186	226	278	346	480
77	Ir	117.9	194	237	292	362	498
78	Pt	123	205	248	304	376	518
79	Au	128	214	260	317	390	537
80	Hg	132	223	272	330	404	552
81	Tl	136	231	282	341	416	568
82	Pb	141	241	294	354	429	585
83	Bi	145	253	310	372	448	612
86	Rn	159	278	341	—	476	657
88	Ra	172	304	371	433	509	708
90	Th	143	327	399	460	536	755
92	U	153	352	423	488	566	805

由表2-2可以看出：

①对一定波长而言，随着原子序数的增加，μ_m亦增加，但到某原子序数时，突然降低。以Cu$K\alpha$线为例，各种元素对它的μ_m随着原子序数的增加而增加，但到Ni(28)时突然降低，然后再增加，再到Ho(67)时又突然降低，如图2-4所示。

②对一定元素而言，随着波长的增加质量衰减系数亦增加，但到某一界限，μ_m突然降低。此种情况可以出现数次，如图2-5所示。

各元素的质量衰减系数的突变时的波长值，称为该原子的吸收边（$\lambda_{k\rho}$），对X射线技术来讲，最重要的是第一个吸收边，即图2-5上的K吸收边。

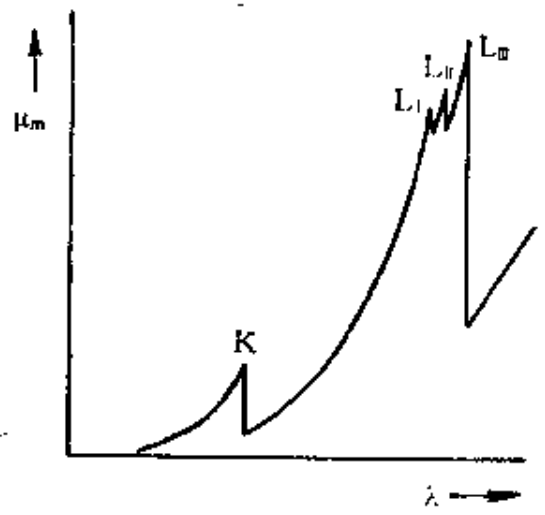


图 2-5 质量衰减系数与波长的关系

吸收突变产生的原因可用萤光散射来解释。随着入射X射线的波长的变短，其量子能量也就相应地增加，当量子能量增加到能够激发原子中的K层电子时，则入射线大部分为原子所吸收而产生萤光射线，因此衰减系数大增，K吸收边($\lambda_{k\beta}$)就是这样产生的。L吸收边是入射线激发L层电子而产生的，由于L层电子层有三级能阶，所以有三个吸收边。

几种常用元素的吸收边列于表2-1中。

质量衰减系数和波长的这种关系对X射线分析时波长的选择很重要，如果所利用的X射线的波长刚好小于所分析的样品中元素的吸收边，则会产生显著的萤光散射，在底片上产生很深的背景，使照片模糊不清。因此在工作中要尽量避免这种情况。一般使靶的波长比分析样品中元素的吸收边波长长一些或者短得很多（也即是使靶的原子序数比分析样品中元素的原子序数小些或是大很多）。如果分析样品中元素的原子序数比所采用靶的元素的原子序数小1-4，就会产生萤光散射，不利于分析。

同样，质量衰减系数和波长的这种关系对滤波片材料的选择是很重要的。由X射线管的阳极射出的X射线是混合型的，其中有特征X射线$K\alpha$和$K\beta$，此外还有连续X射线。在结构分析中，只有$K\alpha$线是有用的，因此需要把$K\beta$线及白色X射线减弱到最小的程度而使$K\alpha$突出，为此而采用所谓滤波片。制成滤波片的材料是取其吸收边介于阳极材料的$K\alpha$和$K\beta$之间；这样可以把$K\beta$大部分吸收掉，白色X射线也被吸收掉一部分(图2-6)。当然采用滤波片时，$K\alpha$线也要减弱，为此滤波片不能过分厚，一般使$K\alpha:K\beta=500:1$即可。各种阳极所用的滤波片材料及其厚度列于

表2-1中。由表可以看出，对Fe、Co、Ni、Cu阳极来讲，滤波片材料的原子序数比阳极材料的原子序数小1。

Cu靶用Ni做滤波片时，X光谱的变化情况如图2-6所示。

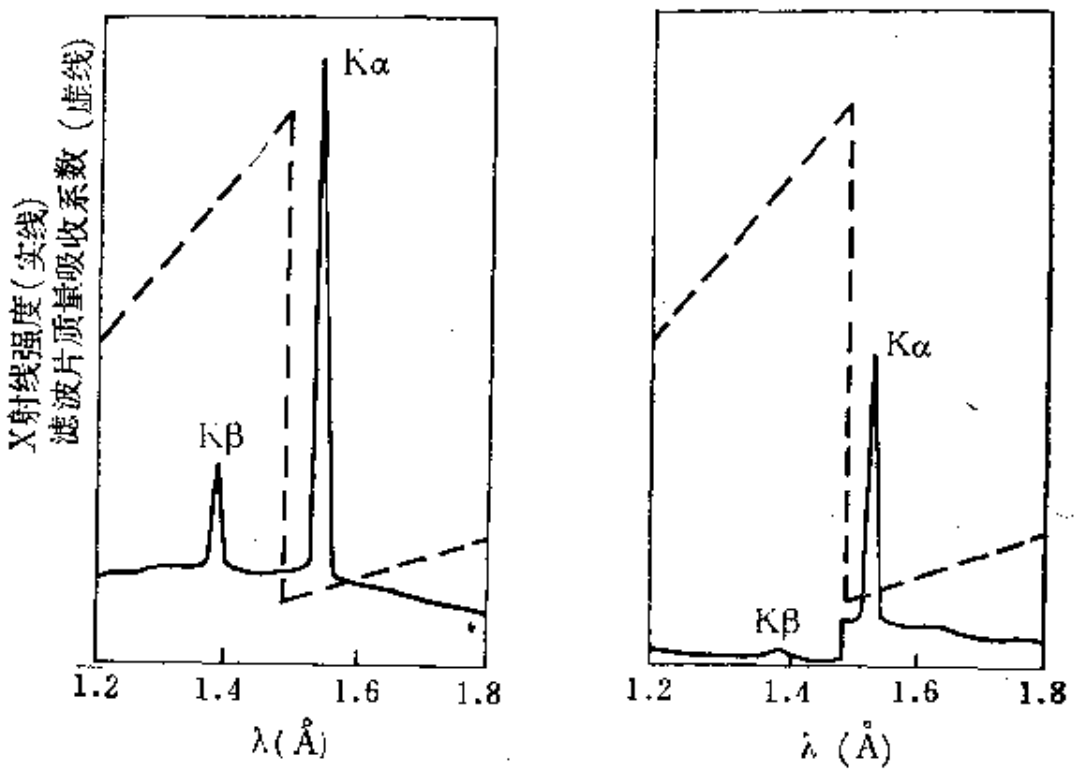


图 2-6 Cu靶的X射线光谱在滤波片前后的变化

五、晶体的线型衰减系数的计算

在晶体结构分析工作中常需要根据晶体的化学成分和比重预先计算晶体的线型衰减系数μ。计算方法如下。

计算时采用的公式为：$\mu = d\sum p\mu_m$

式中 d ——晶体的比重；

p ——晶体中各种元素的重量百分比；

μ——晶体中各元素对所用的X射线的质量衰减系数。

现以钡解石的线型衰减系数的计算过程为例说明如下：

钡解石$BaCa[CO_3]_2$ $d = 3.65$，Cu$K\alpha$射线。

分子量 $= 137.36 + 40.08 + 2 \times 12.01 + 6 \times 16.00 = 297.46$

	p	μ_m (cm^2/gm)	$p\mu_m$
Ba	$\frac{137.36}{297.46}=0.4625$	359	166
Ca	$\frac{40.08}{297.46}=0.1349$	172	23.2
C	$\frac{24.02}{297.46}=0.0810$	5.50	0.445
O	$\frac{96.00}{297.46}=0.323$	12.7	4.41

$$\Sigma p\mu_m = 194.055.$$

$$\mu = d\,\Sigma p\mu_m = 3.65 \times 194.055 = 708 cm^{-1}$$

六、X射线的检查和记录

（1）萤光屏的作用：萤光屏是由能在X射线的刺激下发萤光的物质制成的，通常采用的是铂氰化钾或硫化锌，将这些材料涂敷在纸扳上就制成萤光屏。当X射线射到萤光屏上时，萤光屏即发生绿色的萤光。萤光的明亮程度即表示X射线的强弱。这是一种最粗略的检查X射线的方法。

萤光屏有时亦用在照相记录法中，将萤光屏置于底片之后以增加底片的感光速度。因此萤光屏又称为“加强屏”或“增感纸”。

（2）底片照相记录：这是X射线结构分析中最常采用的一种方法。

X光胶片与一般的胶片不同，它是两面都涂有AgBr。X光胶片有五层材料，中间为赛璐珞胶，它的两边涂上AgBr乳胶，乳胶的外层再涂上保护乳胶的薄膜。所有这些材料要制造得非常均匀一致。

X射线穿透乳胶层时即为乳胶所吸收，被吸收的量子使Ag-

Br分子分解，AgBr的结晶颗粒中金属Ag的单个原子呈浸染状分布。在胶片显影时，这些原子成为核心，首先分解，接着在核心周围的颗粒就继续分解。

定影时，所有未分解的AgBr颗粒溶解在定影液中，在乳胶层上就留下由还原的Ag所构成的不透明颗粒，形成黑色斑点。

底片上斑点的黑度（D）与衍射线的强度有关，其关系可以用底片的特性曲线（图2-7）表示。图中横坐标为$\log E$，E为作用于该点的X射线的总能量；$E = I \times t$；I为X射线的强度，t为曝光的时间。图中的纵坐标为黑度D，黑度D要在显微光度计上测量。在用显微光度计测量黑度时，以强度为I_0的普通光射到胶片上，然后测量透过胶片的光强I_1，则胶片上该处的黑度$D = \log \frac{I_0}{I_1}$。

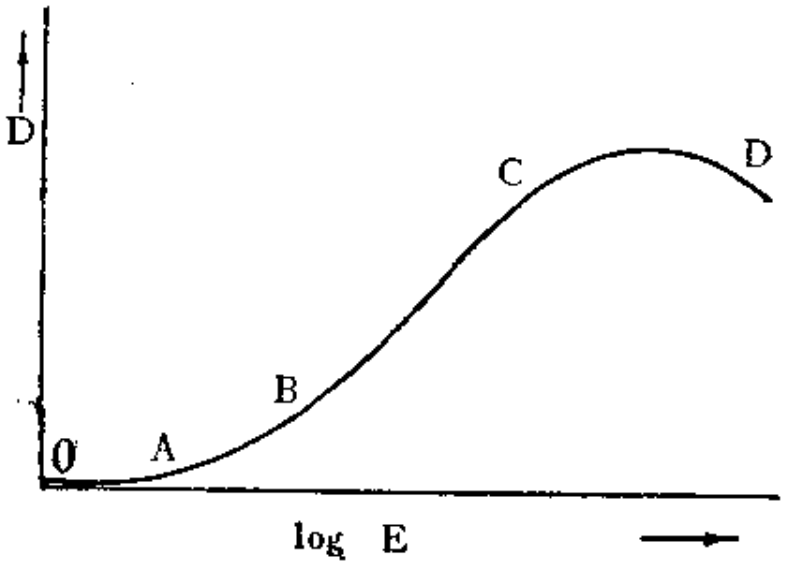


图 2-7 底片特性曲线

曲线中，OA线段为底片背景，乃是未曝光的底片在显影过程中产生的化学雾，在AB线段中，黑度D与E成正比。在BC线段中，D与$\log E$成正比，CD为过度曝光部分。底片的正常使用

范围为AB和BC部分。

底片特性曲线随底片种类、过期程度、以及显影、定影的条件而有差异。

胶片的种类很多，目前我国出产的“东方红”X光底片可以使用。此外还有进口的Agfa-Laue（德意志民主共和国产，结构分析用）、Agfa-Duro（德意志民主共和国产，医用，白底）、Irford（英国产，蓝底）、富士（日本产，蓝底）等牌号都可使用。胶片分“需加强屏”和“不需加强屏”的两种，结构分析要“不需加强屏”的。

X光胶片需妥为存放，否则会变质，X光胶片有六怕：①怕热；②怕潮；③怕火烧；④怕时间太久；⑤怕折；⑥怕可见光、X射线和放射线的照射。X光胶片应放在阴干黑暗通风的地方。

（3）电离箱和计数器检查：这是利用X射线能使气体电离的效应来检验X射线强度的。气体电离的程度与X射线的强度成正比例。因此可以通过测量因气体电离而引起的电流大小来测量X射线的强度（电离箱法）。也可以用盖氏计数器、正比计数器或闪烁计数器来记录因电离而产生的计数管脉冲次数。这是一种最灵敏精确的方法，但设备也比较复杂。

实 习 内 容

X射线技术

一、掌握JF—1型X光机（我国丹东仪器厂产品）的操作

一般X光机的基本的电子线路图如图2-8所示。

由电源输入的～220V的电压经自耦变压器（单圈变压器）降为低压，供应给高压变压器，整流变压器和灯丝变压器的原线圈。

由于电网电压一般变化幅度较大，因此为了使自耦变压器各支路的电压稳定不变，需加入稳压器。对JF—1型X光机来说，

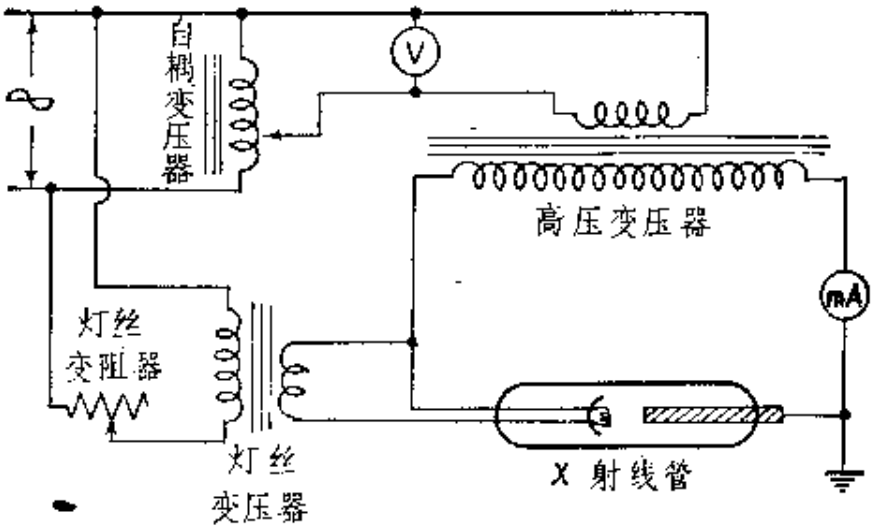


图 2-8　X光机基本电子线路示意图

它配有一个专用的电子交流稳压器（614—B型），故需把它接在电源与控制台线路之间。

低压接通后整流管开始加热。整流管的加热是予先调节好的，在工作过程中不要求作专门的调节。

高压接通后，施加在X射线管上的电压，可由控制高压变压器原线圈电压的自耦变压器来调节。管电流则由灯丝变阻器来调节。

JF—1型X光机的操作过程如下（控制台操作面板见图2-9）：

（1）开水笼头，用于冷却X光之阳极。水继电器被接通。冷却水流量要求不低于3.5公斤/分。进水温度要求不超过30℃。

（2）合上电源开关，此时有220V的电压输向电子交流稳压器。

（3）打开电子交流稳压器开关，电流经稳压后输入控制台电源部分。此时控制台面板之电源灯亮。

（4）按下控制台面板上的低压开关，低压灯亮，予热3分钟。

（5）按下控制台面板上的高压开关，高压灯亮。调节电压表（按升—降按钮）至适当数值。如需计时，则在开高压开关前

先将时钟拨到指定位置，打开时钟开关。

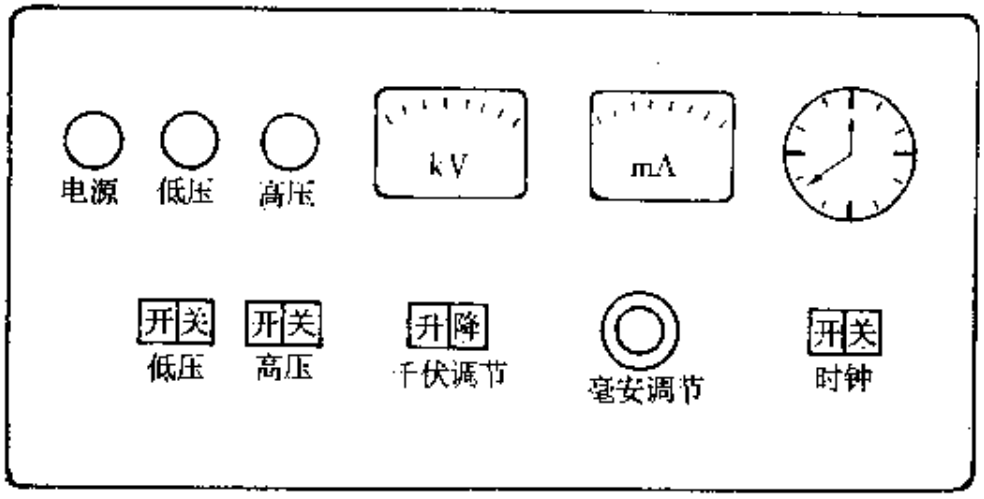


图 2-9 JF—1型X光机控制台面板示意图

（6）转动毫安调节转扭，将管电流调至适当数值。

关闭X光机的操作与上述相反。X光机关闭后，不能立即关水门，否则靶易熔化。

JF—1型X光机上所使用的X光管是JX—50系列结构分析X射线管。这是一种封闭式电子X光管。这种类型的X光管为一玻璃管，管内高度真空（$10^{-6}-10^{-7}$毫米水银柱）。管内有两极：①阴极为一钨丝，带有聚焦的套子，用来产生热电子；②阳极为一金属平板，用来阻止快速电子，以产生X射线，一般称为“靶”。X射线透射窗分单窗、双窗和四个窗口三种。窗口铍片的厚度为0.5毫米。

阳极的材料有下列几种：Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ag、W等。视工作需要可采用不同的材料。在物相分析和结构分析中经常采用Fe、Cu、Mo三种靶，各种靶的性能列于表2-1。

工作电压一般是$K\alpha$的激发电压的3-5倍，管流大小随X光管的结构而异，电流一般为10—20毫安，电压愈高，则管电流要愈低些。

滤波片的原子序数一般比靶的原子序数小1—2。

二、 X光室的防护设备

X光室造成事故的因素有二:一为高压，一为X射线。

（1）高压防护：JF—1型X光机在电学上是保险的。但其工作地线与安全地线需要经常检查，地线电阻不能超过1欧姆。

（2）X射线的防护：X射线对人体是有害的。人体经X射线照射，轻则烧伤，重则造成放射病，乃至残废或死亡。而且特别容易造成失明，故需严加防护。

直射的X光对人的危害最大，要绝对避免接触。散射的X光亦不宜多吸收，每人每日吸收的X射线量不得超过0.05伦琴（1伦琴：在正常情况下，使1 m^3 的干燥空气产生一个静电单位电荷的X射线）。

防护X射线之物品：铅板、铅玻璃、铅橡皮工作服、铅玻璃眼镜。

三、X射线的检查与记录

检查与记录X光用下列三种方法：

（1）萤光板。由ZnS粉末制成的板，X光照射发绿色萤光。

（2）照相胶片。X光能使胶片上之AgBr分解，经X光照射之胶片经显影定影后显黑色。

（3）盖氏计数器。X光使气体电离，经放大效应可用耳机察觉。

第三章　X射线在晶体中的衍射

一、衍射的概念

当X射线进入晶体之后，可以发生多种现象，而其中对晶体构造研究最主要的是所谓衍射现象（或称绕射现象）。今将其实质简述于下。

射入晶体的X射线（原始X射线），引起了晶体中原子之电子的振动，振动着的电子因而发出X射线来。这样一来，每个原子就作为一个新的X射线光源向四周放射X射线，是为次生X射线。这种现象就是前章所说的古典散射或相干散射。次生X射线显然具有与原始X射线相同的波长，但其强度却非常小，单一原子的次生X射线是微不足道的。但是在晶体中存在有周期重复的原子，由这些原子所产生的次生X射线会发生干涉现象。干涉的结果可以使次生X射线互相叠加（增强）或互相抵消（减弱）。由光学中知道，干涉现象是由于在不同光源射出的光线之间存在行程差（Δ）而引起的。只有当行程差等于波长的整数倍时，光波才能互相叠加；而在其余的情况下则减弱，当减弱的干涉现象多次重复（即次生光源很多）时，次生光线会抵消殆尽。由于晶体中各原子所射出之次生X射线在不同的方向上具有不同的行程

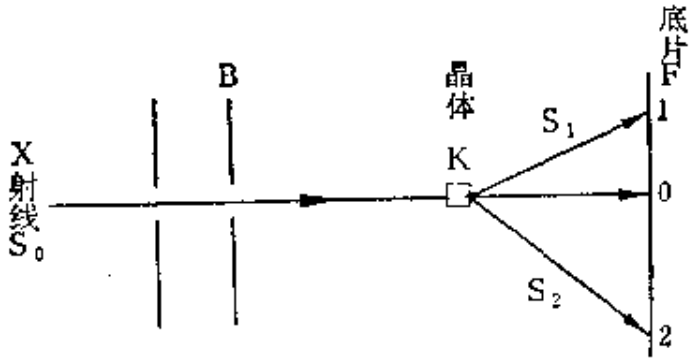


图 3-1　X射线通过晶体时的衍射现象

差，只有在某些方向上行程差等于整数个波长，也就是说在某一些方向上次生X射线可以叠加起来成为衍射线，而可使胶片感光（图3-1），在底片上围绕着中心斑点O就会出现一些较小的斑点，这些小斑点就是由衍射线所造成的。

X射线在晶体中的衍射方向服从于劳埃方程式与布拉格方程式。

二、劳埃方程式

为了求出X射线在晶体中的衍射方向，我们先求出一条行列对X射线的衍射所遵循的方程式。设有一条行列Ⅰ-Ⅰ（图3-2），图中之点皆代表晶体构造中相当的质点的中心；其结点间距为a，原始X射线S_0与此行列的交角为α_0，波长为λ，假定在S_1方向有衍射线，它与行列的交角为α_h。

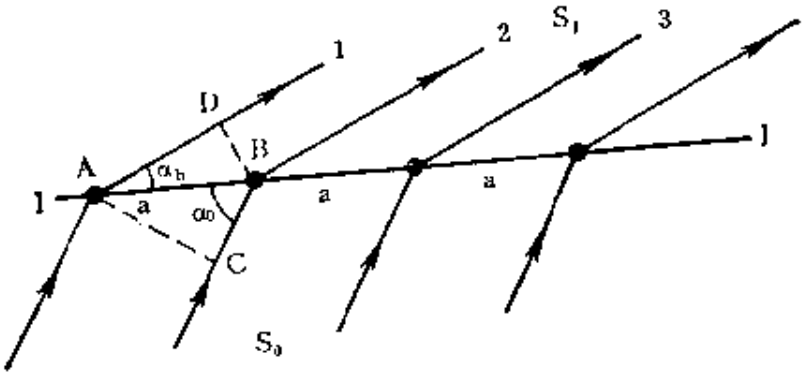


图 3-2　X射线被原子行列衍射

由相邻原子（如图中A、B）所射出的次生X射线在S_1方向上有一段行程差（Δ），这段行程差可以这样求出：由A、B引AC、BD两线分别地垂直于BC和AD，则：

$$\text{行程差}\ (\Delta) = AD - CB$$

$$= AB\cos\alpha_h - AB\cos\alpha_0$$

$$= a(\cos\alpha_h - \cos\alpha_0)$$

由前节已知，只有当行程差等于整数波长时，相邻原子所发射出来的次生X射线才因干涉而加强，从而产生衍射线；也就是

说衍射线的方向应符合于下列方程式：

$$\Delta = a(\cos\alpha_h - \cos\alpha_0) = h\lambda \qquad (1)$$

式中 $h = 0$、± 1、± 2、± 3……

λ = X射线的波长。

下面对方程式（1）进一步分析，从图3-2可以看出，衍射线必须与行列呈α_h角，显然不仅位于图面上的衍射线满足这一条件，凡与原子行列交角为α_h的方向都符合方程式（1），这样，衍射线就形成一个圆锥，此圆锥的轴线即为该行列，圆锥的半顶角为α_h由于h可以等于 0、1、2、3……等正负整数，因此由该行列射出的衍射线将形成一套圆锥，如图3-3所示。

下面分析一层面网对X射线的衍射。

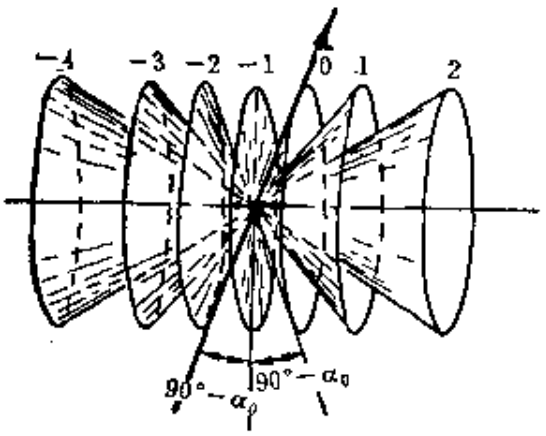


图 3-3　由原子行列衍射的X射线形成的一套圆锥

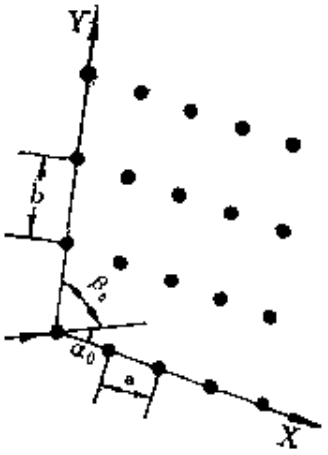


图 3-4　面网

图3-4表示一层面网，原始X射线与X轴交角为α_0，与Y轴的交角为β_0，X轴与Y轴方向的行列结点间距分别为a和b，X射线的波长为λ，则衍射线与X轴和Y轴的交角α_h与β_k可由下式确定：

$$\left.\begin{aligned} a(\cos\alpha_h - \cos\alpha_0) &= h\lambda \\ b(\cos\beta_k - \cos\beta_0) &= k\lambda \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

方程式（2）中每一个方程式都可以图解成一套圆锥，两套圆锥的交线的方向才同时符合方程式（2）中的两个方程式，因此只有圆锥的交线的方向才是衍射线的方向（图3-5）。

对于三维空间的结晶格子，衍射方向则必须符合下列三个方

程式：

$$\left.\begin{aligned} a(\cos\alpha_h-\cos\alpha_0)&=h\lambda\\ b(\cos\beta_k-\cos\beta_0)&=k\lambda\\ c(\cos\gamma_l-\cos\gamma_0)&=l\lambda \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

衍射线是沿三套圆锥的公共交线进行的（图3-6）。

由图3-6可以看出，三套圆锥在一般情况下是没有公共交线的；只有在α_0、β_0、γ_0和λ作适当的配合时才能有公共交线，从而产生衍射线。

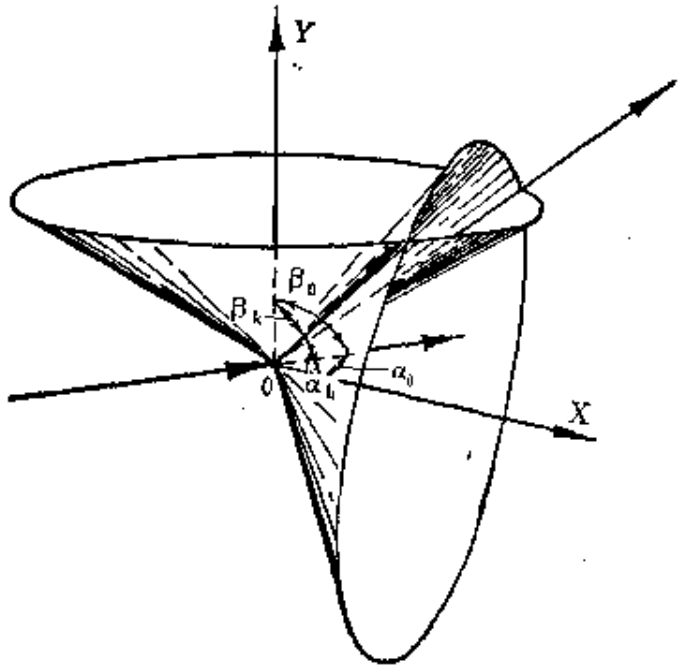


图 3-5　两个方向的圆锥的交线

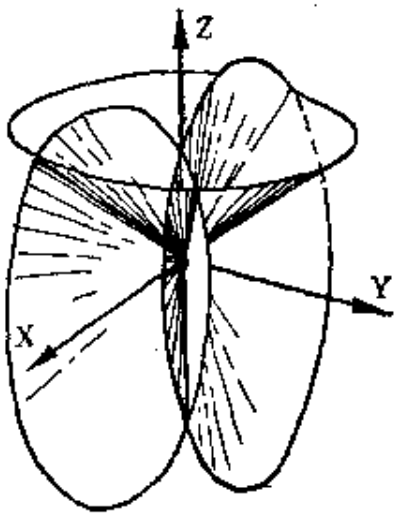


图 3-6　三个方向的圆锥

应该指出，在三维空间的情况下，α_h、β_k、γ_l之间（和α_0、β_0、γ_0之间）存在着数学上的关系，在最简单的情况下（直角坐标系），这种关系可以表示为：

$$\cos^2\alpha_h+\cos^2\beta_k+\cos^2\gamma_l=1 \qquad (4)$$

由此可见，晶体对X射线的衍射服从下列四个方程式：

$$\left.\begin{aligned} a(\cos\alpha_h-\cos\alpha_0)&=h\lambda\\ b(\cos\beta_k-\cos\beta_0)&=k\lambda\\ c(\cos\gamma_l-\cos\gamma_0)&=l\lambda\\ \cos^2\alpha_h+\cos^2\beta_k+\cos^2\gamma_l&=1 \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

式中 a、b、c——三条不位于一个平面内的行列的结点间距；

α_0、β_0、γ_0——原始X射线与上述三条行列的交角；

α_h、β_h、γ_h——衍射线与上述三条行列的交角；

h、k、l——整数，称为衍射指数；

λ——X射线的波长。

可以用更简单的方程式求出衍射方向，因为晶体对X射线的衍射在形式上可以看成是在特定条件下晶体的面网对X射线的“反射”。兹证明如下：

设图3-7.a中，OX、OY、OZ为晶体构造中的三条行列，它们的结点间距分别为OA、OB、OC。设原始X射线在适当的方向S_0射入，使得可以在某一方向S_1发生衍射线。衍射线S_1的衍射指数为hkl，即是由O和A两质点所射出的次生X射线沿S_1方向的行程差等于h个波长，O和B所射出的次生X射线沿S_1方向的行程差等于k个波长，O和C所射出的次生X射线沿S_1方向的行程差等于l个波长。假设在OX、OY、OZ上各取一点R、S、T，其截距相应地等于hl、lh和hk个结点间距。则由R、S、T点向S_1方向所散射的X射线与O点所散射的X射线的行程差皆为hkl个波长。那末，由R、S、T点向S_1方向所散射的X射线相互的行程差就等于0。通过R、S、T作平面，由图3-7.b可以看出，只有在衍射线和原始X射线对平面RST成“反射”关系时，R、S、T点沿S_1方向的行

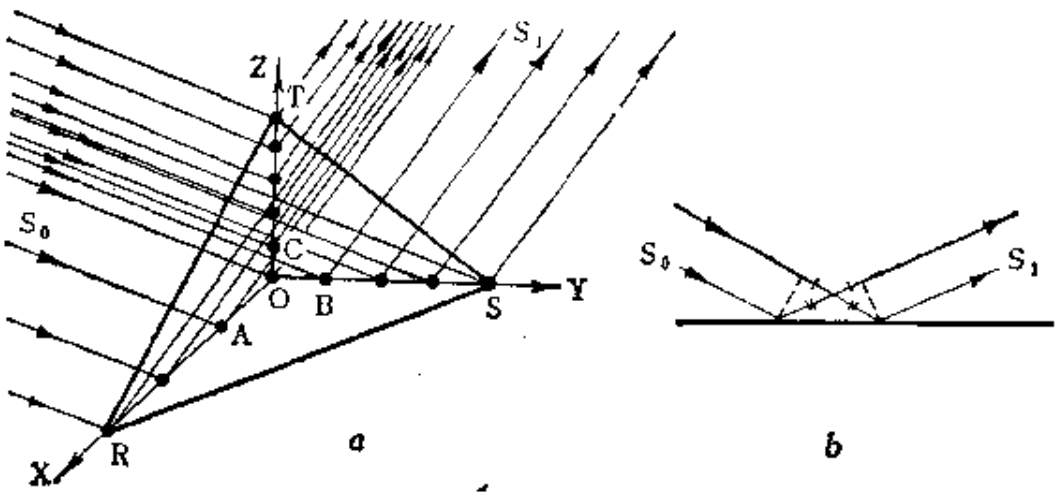


图 3-7 衍射可以看成“反射”的图解

程差才能等于0。由此可见，S_1方向的衍射可以看成是平面RST对X射线的“反射”，当然，所有平行于RST平面的面网都参加了这一“反射”。这组平行的面网的面网符号为hkl。

但这种“反射”与镜面对可见光之反射无共同之处，这种“反射”只有在一定的条件下才能产生。

表示“反射”条件的方程式是布拉格方程式。

三、布拉格方程式

在图3-8中各点代表晶体中相当的原子，面网1、2、3是一组平行的面网，面网间距为d，设原始X射线S_0（波长为λ）沿着与面网成θ角（掠射角）的方向射入，并在S_1方向产生“反射”线（实质上是在S_1方向产生衍射线）。产生“反射”的条件是：相邻面网所反射的X射线的行程差等于波长的整数倍。由图可以看出：由面网2衍射的X射线比由面网1衍射的X射线要多走$DB+BF$一段距离，所以由相邻面网在S_1方向衍射的X射线的行程差等于$DB+BF$，而图中表明$DB+BF$等于$2d\sin\theta$，既然在S_1方向能产生衍射，一定是这段行程差等于波长之整数倍，即：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (6)$$

式中$n=1$、2、3……等整数，称为“反射”的级次。

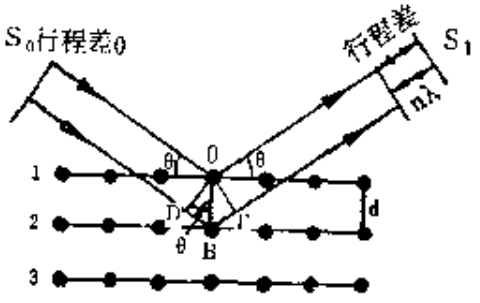


图 3-8 面网“反射”X射线的条件

只有在d、θ、λ同时满足方程式（6）时面网才能对X射线产生“反射”。这一方程式是由俄国结晶学家Ю.В.吴里夫和英国的布拉格于1913年各自独立地推导出来的，布拉格并用他所发明的电离箱证实了这一公式。因此称为布拉格方程式。

布拉格方程式可以由劳埃方程式推引出来，兹以具有直角坐标的斜方晶系为例证明如下。

方程式（5）可写成：

$$\cos\alpha_h - \cos\alpha_0 = \frac{h\lambda}{a}$$

$$\cos\beta_k - \cos\beta_0 = \frac{k\lambda}{b}$$

$$\cos\gamma_l - \cos\gamma_0 = \frac{l\lambda}{c}$$

取上述方程式之平方和，则左边为：

$$(\cos\alpha_h - \cos\alpha_0)^2 + (\cos\beta_k - \cos\beta_0)^2 + (\cos\gamma_l - \cos\gamma_0)^2$$

$$= \cos^2\alpha_h + \cos^2\beta_k + \cos^2\gamma_l + \cos^2\alpha_0 + \cos^2\beta_0 + \cos^2\gamma_0$$

$$- 2\cos\alpha_h\cos\alpha_0 - 2\cos\beta_k\cos\beta_0 - 2\cos\gamma_l\cos\gamma_0$$

$$= 2 - 2\cos 2\theta$$〔减化原理参看附注〕

$$= 4\sin^2\theta$$

右边为：

$$\left(\frac{h\lambda}{a}\right)^2 + \left(\frac{k\lambda}{b}\right)^2 + \left(\frac{l\lambda}{c}\right)^2$$

$$= \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)\lambda^2$$

$$= \frac{\lambda^2}{d^2_{hkl}}$$

因此：

$$4\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{d^2_{hkl}}$$

则得：

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \qquad (7)$$

式中hkl为衍射指数，也是面网符号；d_{hkl}为面网符号为hkl的面网间距。将方程式（7）与（6）比较可以看出：

注：根据解析几何的两条定理：

定理一、直线的方向余弦之平方和等于1。

定理二、设α、β、γ和α'、β'、γ'是两条直线的方向角，则由下式可求出两条直线之间的夹角（ω）：

$$\cos\omega = \cos\alpha\cos\alpha' + \cos\beta\cos\beta' + \cos\gamma\ \cos\gamma'$$

图3-7中S_0与S_1的交角为2θ。

$$d_{hkl}=\frac{d}{n}$$

这是因为面网间距为d的面网的n级“反射”等于面网间距为$\frac{d}{n}$的面网的1级“反射”。所以，如果把衍射符号与面网符号统一起来，则衍射指数为hkl的衍射为面网符号为(hkl)的面网的1级“反射”。

方程式（7）是我们今后经常采用的方程式，要深刻理解它。

将布拉格方程式略经转换可写成：

$$d_{hkl}=\frac{\lambda}{2\sin\theta_{hkl}} \qquad (8)$$

因此，在用单色X射线研究晶体时，波长λ是已知的，掠射角θ_{hkl}可以用实验方法确定，面网间距d_{hkl}即可求出。

由布拉格方程式还可以看出，为了获得衍射线从而求出d_{hkl}，可以有两类方法：一类方法是固定波长，变动θ，用实验的方法求出产生衍射线的θ值，属于这一类的有粉末法、旋转法等等；另一类方法是固定θ，变动波长λ，属于这一类的有劳埃法。各种照相方法在下面几章将要谈到。

劳埃方程式与布拉格方程式都只能解决衍射线的方向问题。决定衍射方向的是X射线的波长、原始射线的入射方向以及晶体构造中相当点的分布（即空间格子的类型及晶格参数）。而衍射线的强度则决定于晶胞中所有原子的分布。

四、倒易格子和晶体的衍射方向

一、倒易格子的定义及特性

晶体构造最基本的特征是其质点在三维空间的周期性重复，反映这种周期排列的几何图形称为空间格子（也称正格子）。由空间格子也可推引出一套抽象的结点，描述这套结点的几何图形

称为倒易格子。倒易格子的重要性在于它与晶体所产生的衍射现象有着直接关系，利用倒易格子概念可以简化晶体学的许多计算工作，更便于解释晶体对X光的衍射现象。

倒易格子定义：

倒易格子中的每一个结点，代表空间格子——正格子中一组互相平行的等距离的面网。并且任何一个结点都可以选作倒易格子的原点，为了方便，一般选择一个正格子原点作为原点。若求任一个倒易格子结点与原点的相对位置，可通过原点作一直线，其方向垂直于正格子的一组面网。若这组面网间距为d，沿此线其相应的倒易结点距原点的距离是d^*，则

$$d^* = \frac{K}{d}$$

K为一常数，等于1或λ（所用X射线的波长）。

当$K = 1$时，倒易格子中的距离单位为 $Å^{-1}$

而$K = \lambda$时，倒易格子中的距离单位为没有因次。

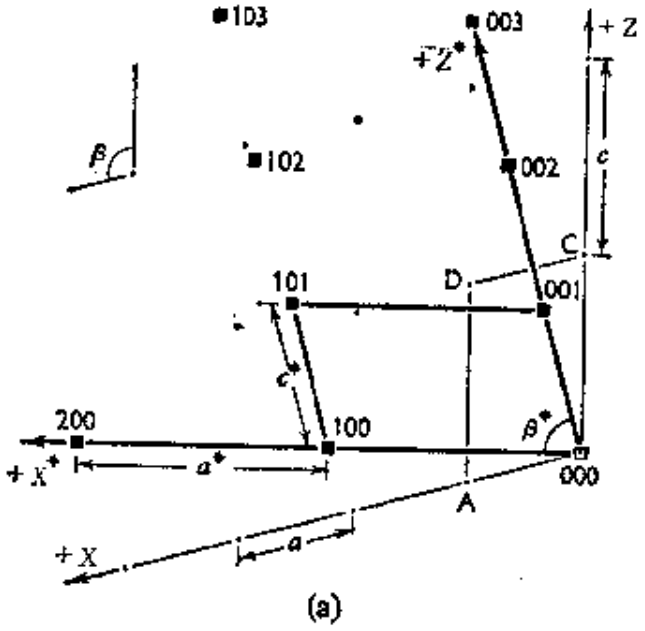


图 3-9 单斜晶系的空间格子（· 所示）及相应的倒易格子（■所示）

单斜晶系的倒易格子：单斜晶系晶体的X轴和Z轴夹角为β，Y轴同时垂直于X、Z两轴，图3-9表示空间格子沿Y轴的投影。$\beta = \angle XOZ$，平行四边形OADC为空间格子——正格子单位晶胞

的投影，OA = a，OC = c，正格子的结点用实心圆表示。通过正格子结点或在结点之间可以联成许多面网，任何一组面网其相邻面的间距相等，我们选OC、AD为（100）面网，OA、CD为(001)面网，通过原点做(100)面的法线，沿此线距原点为$1/d_{(100)}$处画一点，即为倒易格子结点100，而沿此线距原点为$2/d_{(100)}$处的点是倒易格子结点200，并依此类推。由于$n/d_{(h'k'l')} = 1/d_{hkl}$，因此根据衍射指数，可得出相应的倒易格子结点。在倒易格子中由原点到100点的向量为a^*。由原点到001点的向量为c^*。a^*与c^*的夹角为β^*，对于单斜晶系$\beta^* = 180° - \beta$。由三个向量$\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$在三维空间平移就获得了倒易空间格子，由$\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$所构成的平行六面体称为倒易格子的单位晶胞。

倒易格子的特性：

（1）在倒易格子中任一向量$\mathbf{H} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$与正格子中的一组$hkl$面网垂直。

（2）倒易格子中向量H的长度与正格子中一组面网的距离$d_{(h'k'l')}$成反比，

$$\mathrm{H} = n/d_{(h'k'l')} = 1/d_{hkl}$$

倒易格子晶胞的大小、形状用轴长a^*、b^*、c^*及轴角α^*、β^*、γ^*表示。可由正格子求出，各晶系倒易格子与正格子的原始晶胞

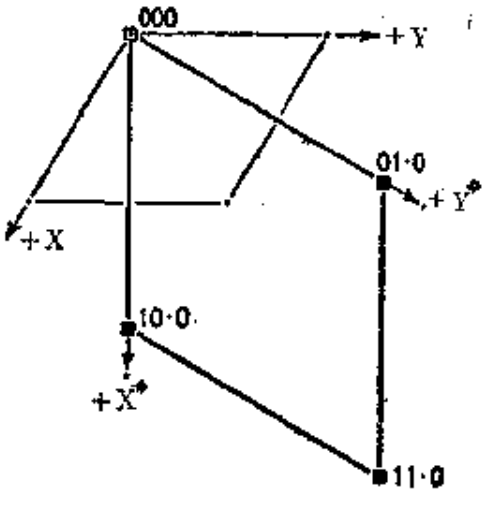


图 3-10　六方晶胞与其倒易晶胞的关系

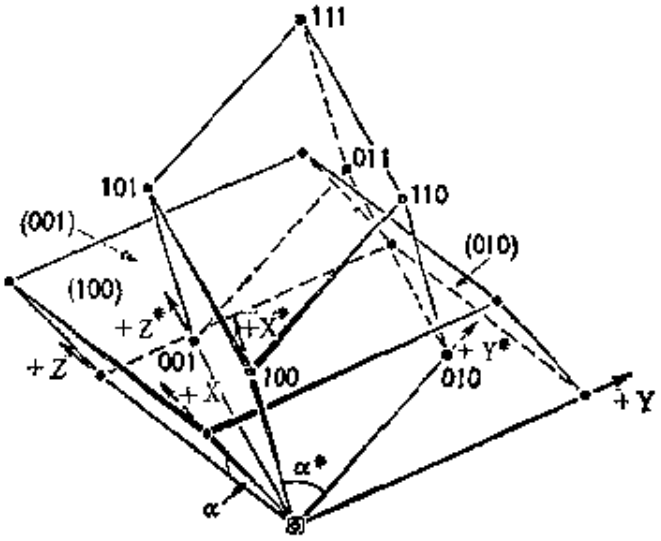


图 3-11　菱面体晶胞与其倒易晶胞关系

各晶系倒易格子晶胞参数的计算公式

表 3-1

	三　　斜	单　　斜	斜　　方	六　　方❶	菱 面 体❷	四　　方	等　　轴
a^*	$\lambda\frac{bc\sin\alpha}{V}$	$\lambda\frac{1}{a\sin\beta}$	$\lambda\frac{1}{a}$	$\lambda\frac{1}{a}\frac{2}{\sqrt{3}}$	$\lambda\frac{1}{a}\frac{\sin\alpha}{\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}}$	$\lambda\frac{1}{a}$	$\lambda\frac{1}{a}$
b^*	$\lambda\frac{ac\sin\beta}{V}$	$\lambda\frac{1}{b}$	$\lambda\frac{1}{b}$	〃	〃	〃	〃
c^*	$\lambda\frac{ab\sin\gamma}{V}$	$\lambda\frac{1}{c\sin\beta}$	$\lambda\frac{1}{c}$	$\lambda\frac{1}{c}$	〃	〃	〃
α^*	$\frac{\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma}$	90°	90°	90°	$\cos^{-1}\left(-\frac{\cos\alpha}{1+\cos\alpha}\right)$	90°	90°
β^*	$\frac{\cos\alpha\cos\gamma-\cos\beta}{\sin\alpha\sin\gamma}$	$180°-\beta$	90°	90°	〃	90°	90°
γ^*	$\frac{\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta}$	90°	90°	60°	〃	90°	90°
V	$abc\{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma\}^{1/2}$	$abc\sin\beta$	abc	$\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$	$a^3\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}$ $=a^3\frac{(1-\cos\alpha)^2}{\sin\alpha(1+\cos2\alpha)}$	a^2c	a^3

❶ 六方晶胞与其倒易晶胞的关系见图3-10。

❷ 菱面体晶胞及其倒易晶胞如图3-11。

关系见表3-1。

由于正格子与倒易格子是互为倒易的关系，因此已知倒易格子晶胞参数时，利用上述关系同样可求出正格子的晶胞参数。

2．反射球和晶体的衍射方向

根据晶体产生衍射的条件：

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta_{hkl}$$

得出：$\sin\theta_{hkl} = \lambda / 2 d_{hkl}$ （9）

式中hkl为衍射指数，h，k，l可为任意整数。（9）式的关系可用几何图形表示，以S为圆心，1为半径画圆，$AO = 2$，P为圆上任意点，$\angle APO = 90°$，见图3-12.a。设AP与晶体的一组面网（hkl）平行，如图3-12b。OP为此组面网（hkl）的法线方向，O为倒易格子原点，根据倒易格子定义，取OP的长度为λ/d_{hkl}。OP为倒易格子中的矢量$\boldsymbol{H}$。

$$\boldsymbol{OP} = \boldsymbol{H} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$$

P点即为倒易格子结点hkl的位置。AO为入射X射线的方向，入射线与（hkl）面网夹角为θ_{hkl}。则：

$$\sin\theta = OP / AO = \lambda/d_{hkl} / 2 = \lambda / 2 d_{hkl}$$

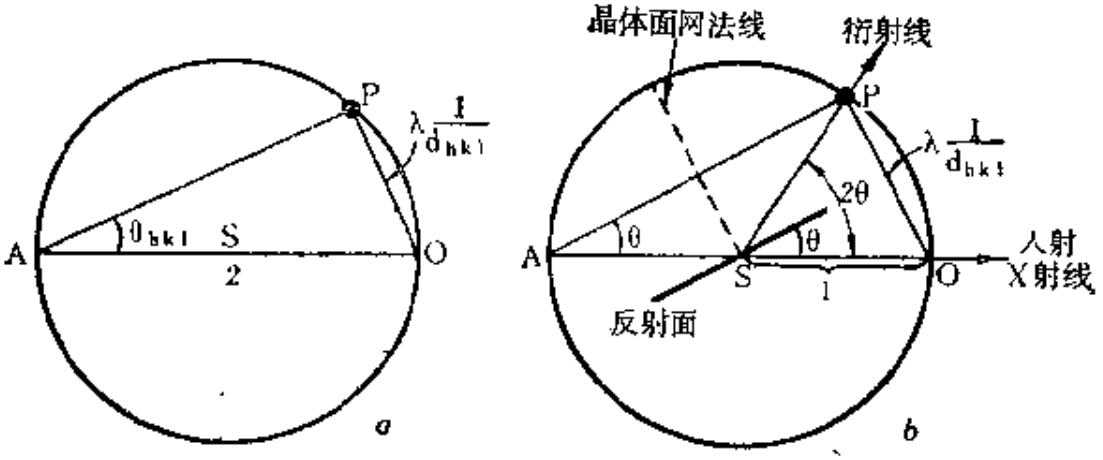


图 3-12 产生衍射的几何关系

所以当P点落在圆周，即满足衍射条件而产生衍射，其圆心S与P点的方向为衍射方向。若入射X射线通过倒易格子原点，在入射X射线方向找一点为球心，以1为半径画球，并与倒易格子原点相

切。当其倒易格子结点hkl与球壳相迂时，连接球心与该倒易格子结点的方向即为衍射指数为 hkl 的面网的衍射方向。这种用来解释衍射方向的球称为反射球，当倒易格子长度单位无因次时反射球半经为 1；其倒易格子长度单位为 Å^{-1}时反射球半径为 $1/\lambda$。

五、衍射线的强度

1．积分强度的概念

由晶体的各个方向的面网所"反射"的衍射线的强度常有很大的差别。各条衍射线的相对强度不仅是确定晶体中原子排列所必须的资料，而且在X射线物相分析时也是不可少的数据。

我们所说的衍射线的强度是指某一组面网反射的X射线的总量，即是所谓的积分强度。

因为入射的X光不是严格平行的光束，而是有一定的发散度的光束；晶体也非严整的格子，而常是由不严格平行的镶嵌晶块构成的。因此某一组面网"反射"X射线不是在严格 θ 角方向，而是在与θ 角相接近的一个小的角度范围内。

设有一定发散度的X射线由左方射入（图3-13.a），晶体围绕O旋转，设面网的掠射角为θ，衍射线（B）与入射X射线的

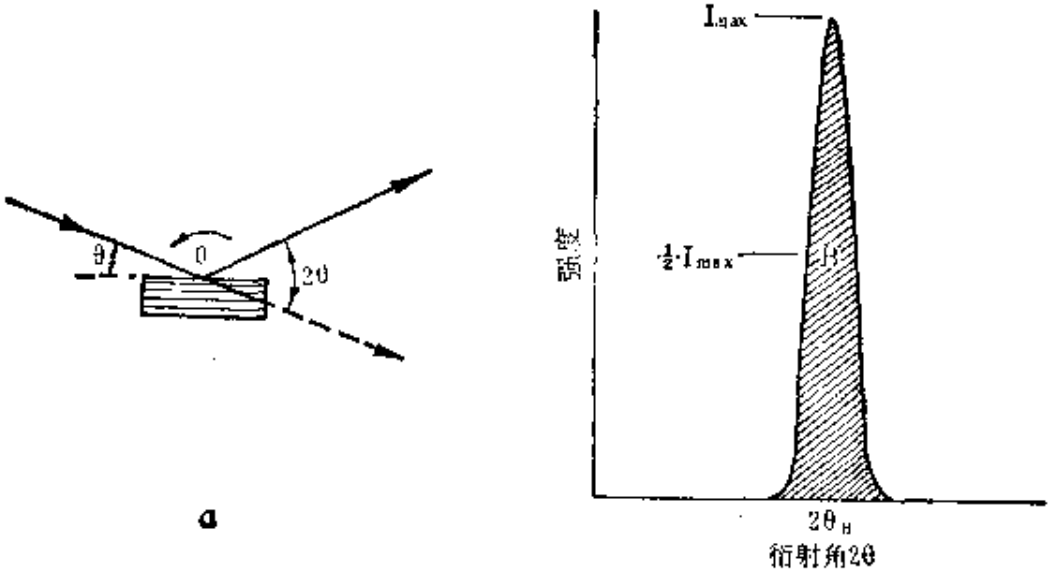


图 3-13　积分强度的图解

交角为 2θ，此时衍射线的强度的分布如图3-13，b所示。“反射”的总能量即积分强度与曲线下的面积成比例。

衍射线的积分强度，决定于许多因素：其中包括晶体中原子的种类及其排列、衍射符号、照相方法等。其中以决定于晶体构造的所谓结构因子最为重要。

2．**结构因子F_{hkl}**

结构因子F_{hkl}是指一个晶胞中所有原子沿某衍射方向（hkl）所散射的X光的合成波。此合成波的振幅为$|F_{hkl}|$，称为结构振幅。因此：

$$|F_{hkl}| = \frac{\text{一个晶胞中全部原子所散射的X射线合成波的振幅}}{\text{一个电子所散射的X光的振幅}}$$

设晶胞中各个原子所散射的X光的振幅为f_1、f_2、f_3……等，f_1、f_2、f_3……等称为原子散射因子，它们决定于原子中的电子数。电子的数目越多，f越大；由晶胞中所有原子所散射的X射线的合成波就等于振幅为f_1、f_2、f_3……的一些光波的叠加。但合成波的振幅$|F_{hkl}|$并不等于$f_1+f_2+f_3$……，这是因为各个原子在晶胞中的位置不同，由各原子散射出的X射线之间存在着行程差Δ即δ。相差（ϕ）与行程差（δ）关系为

$$\phi = \frac{\delta}{\lambda}(2\pi)$$

如果把位置处于坐标原点的原子所散射的波作标准，即$\phi=0$；则其他原子所散射的X光与它的相差即称为该原子所散射的波的初相角。理论证明，某原子所散射的X射线的初相角ϕ与原子的分数坐标x、y、z以及衍射指数hkl有关：

$$\phi = 2\pi(hx+ky+lz)$$

现证明如下。参看图3-14，原子A位于原点，1、2为入射X射线，设在1′、2′方向产生（$h00$）衍射，根据布拉格方程式，则2′与1′的行程差$\Delta_{1'2'}$为：

$$\text{即}\delta_{2'1'} = MC + CN = 2d_{h00}\sin\theta = \lambda$$

根据面网符号的定义，则

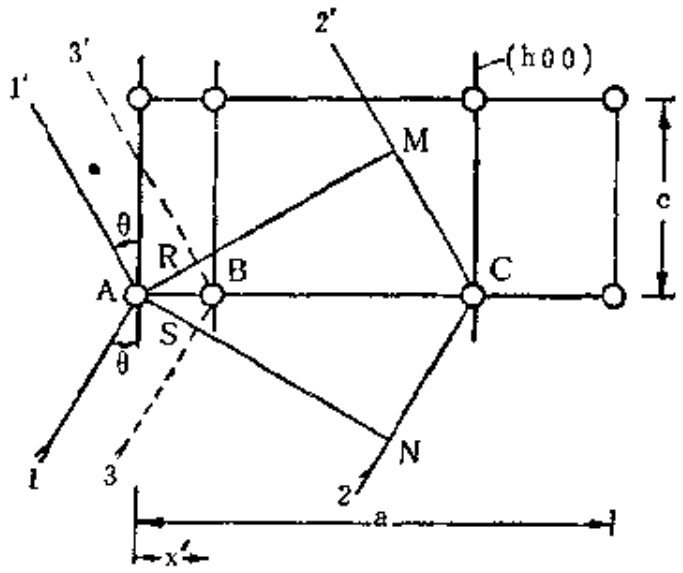


图 3-14　相角与原子坐标的关系图解

$$d_{h00} = AC = \frac{a}{h}$$

现在来看与A原子距离为x'的原子B沿同一方向发出的X射线的初相角。

由图3-14可以看出，3′与1′之行程差$\delta_{3'1'}$为：

$$\delta_{3'1'} = RB + BS = \frac{AB}{AC}(\lambda) = \frac{x'}{a/h}(\lambda)$$

因为：
$$\phi = \frac{\delta}{\lambda}(2\pi)$$

所以：
$$\phi_{3'1'} = \frac{\delta_{3'1'}}{\lambda}(2\pi)$$

原子B的坐标以分数位置表示，则$x = \frac{x'}{a}$，所以：

$$\phi_{3'1'} = 2\pi hx$$

对于三维空间则得：

$$\phi = 2\pi(hx + ky + lz) \qquad (10)$$

由光学中已知，当具有相同波长的光波沿同一方向前进时就会发生叠加；合成波的振幅与初相角决定于各参加合成的波的振幅与初相角。图3-15表示振幅为A_1和A_2、初相角为ϕ_1和ϕ_2的两

个光波的合成波的振幅为A_3，初相角为ϕ_3。A_3与ϕ_3可用向量相加的方法求出来。参看图3-16。先根据A_1、A_2和ϕ_1、ϕ_2画出两个向量，然后根据平行四边形法则很容易地求出A_3和ϕ_3。

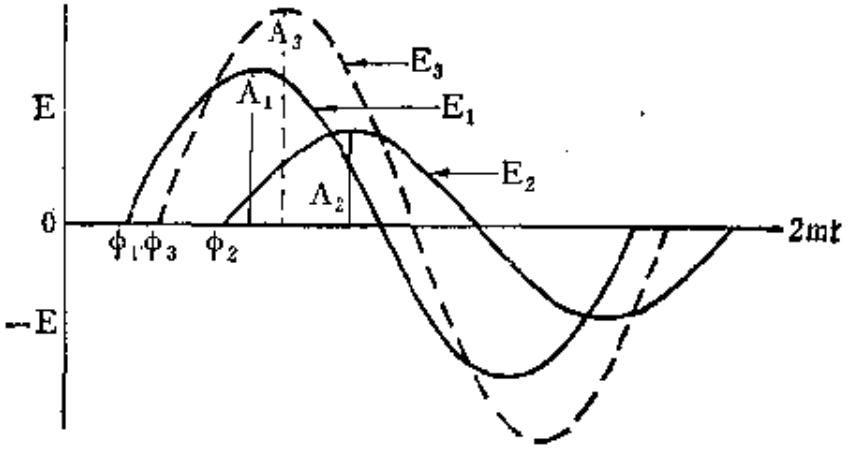


图 3-15 波的叠加

图3-16可以画成图3-17的形式，由图3-17可以看出：

$$|A_3| = \sqrt{(A_1\cos\varphi_1 + A_2\cos\varphi_2)^2 + (A_1\sin\varphi_1 + A_2\sin\varphi_2)^2}$$

$$\tan\varphi_3 = \frac{A_1\sin\varphi_1 + A_2\sin\varphi_2}{A_1\cos\varphi_1 + A_2\cos\varphi_2}$$

将上式推广到多项光波合成时，则得：

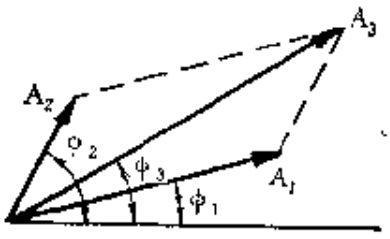


图 3-16 用向量求合成波的振幅与相角

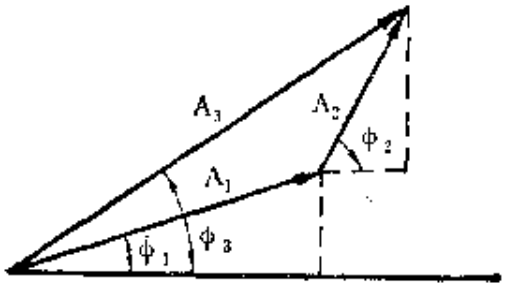


图 3-17 用向量求合成波的振幅与相角的另一种表示方法

$$\left.\begin{aligned} |A_{合成}| &= \sqrt{(\Sigma A_i\cos\varphi_i)^2 + (\Sigma A_i\sin\varphi_i)^2} \\ \tan_{合成} &= \frac{\Sigma A_i\sin\varphi_i}{\Sigma A_i\cos\varphi_i} \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

在求结构因子时，可参考方程式(10)和(11)求得。

$$\left.\begin{aligned} |F_{hkl}| &= \sqrt{\overline{[\Sigma f_j \cos 2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)]^2}+\overline{[\Sigma f_j \sin 2\pi(hx_j+ky_j+lx_j)]^2}} \\ \tan\delta_{hkl} &= \frac{\Sigma f_j \sin 2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)}{\Sigma f_j \cos 2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

当晶体具有对称中心时，方程式(12)可简化为

$$F_{hkl} = 2\sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi(hx_j+ky_j+lz_j) \quad (13)$$

方程式(13)是在结构分析时常用的方程式。

今以NaCl为例说明结构因子的计算方法。

在NaCl的晶胞中原子的位置如下：

Na^+离子：$000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$；

Cl^-离子：$\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$；

代入方程式（12）则得：

$$\begin{aligned} |F_{hkl}|^2 = \Big\{ & f_{Na^+}\Big[\cos 2\pi(0)+\cos 2\pi\Big(\frac{k+l}{2}\Big)+\cos 2\pi\Big(\frac{l+h}{2}\Big)+\cos 2\pi\Big(\frac{h+k}{2}\Big)\Big] \\ & + f_{Cl^-}\Big[\cos 2\pi\Big(\frac{h}{2}\Big)+\cos 2\pi\Big(\frac{k}{2}\Big)+\cos 2\pi\Big(\frac{l}{2}\Big)+\cos 2\pi\Big(\frac{h+k+l}{2}\Big)\Big]\Big\}^2 \\ & + \Big\{ f_{Na^+}\Big[\sin 2\pi(0)+\sin 2\pi\Big(\frac{k+l}{2}\Big)+\sin 2\pi\Big(\frac{l+h}{2}\Big)+\sin 2\pi\Big(\frac{h+k}{2}\Big)\Big] \\ & + f_{Cl^-}\Big[\sin 2\pi\Big(\frac{h}{2}\Big)+\sin 2\pi\Big(\frac{k}{2}\Big)+\sin 2\pi\Big(\frac{l}{2}\Big)+\sin 2\pi\Big(\frac{h+k+l}{2}\Big)\Big]\Big\}^2 \end{aligned}$$

上式右方第二项等于0，而第一项当$h\,k\,l$全为偶数时：

$$|F_{hkl}|^2 = 16(f_{Na^+} + f_{Cl^-})^2$$

当hkl全为奇数时：

$$|F_{hkl}|^2 = 16(f_{Na^+} + f_{Cl^-})^2$$

当hkl中一部分为奇数一部分为偶数时：

$$|F_{hkl}|^2 = 0$$

衍射线的强度与结构因子的关系为：

$$I_{hkl} \approx |F_{hkl}|^2$$

除此之外，衍射线的强度还决定于照象方式，并受晶体对X射线的吸收以及温度等等的影响，这一方面的知识可参看专门书籍。

衍射线的强度可用照相方法、电离箱以及计数器测量。

第四章　单晶X射线照相方法

一、引　　言

X射线照相方法种类繁多。照相的目的是为了求得衍射线的方向以及衍射线的强度，从而确定晶体的对称、空间格子的类型和晶格参数，进一步求出晶体中原子的排列。

为了获得更多的衍射数据，便要使得更多的面网满足布拉格方程式：

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$$

式中d_{hkl}决定于晶胞参数，是一些定值，人们能控制的是X射线的波长λ和掠射角θ，所以为了使更多的面网满足布拉格方程式就有两种方案：

（1）改变波长λ——劳埃法；

（2）改变掠射角θ，这种方法很多，有旋转法、回摆法、华盛堡法、旋进法、粉末法等等。

本章只叙述适用于单晶的照相方法：劳埃法、旋转法、回摆法、华盛堡法和旋进法。适用于多晶体的粉末法是我们学习的重点，在以下各章叙述。

二、劳　埃　法

1．原理

劳埃法是一种初步研究晶体构造的方法，它采用的是白色X射线（即具有连续光谱的X射线，通常由钨靶射出）。分析的样品是单晶体或晶体碎片。

劳埃照相机主要分三部分（图4-1）：

（1）隔板：原始X射线S_0由X射线管射出，通过两个隔板

（或平直器）A、D之后成为一束细而近于平行的光束。

（2）晶托：单晶体（厚0.2—1.0mm之薄片或小晶体）置于晶托上，晶托可把晶体调整至任何方位。一般使晶体的某一晶轴或晶带轴平行于原始X射线束（S_0）。

（3）照相胶片盒：照相底片F一般与S_0垂直，如图4-1所示，这种安置法称为透射法；如果将胶片安置于隔板与晶体之间，则称背射法；有时把胶片安置在侧面，称为侧射法；有时为了收集到更多的衍射资料，把胶片卷成圆筒状围着晶体，称为圆筒劳埃照相。

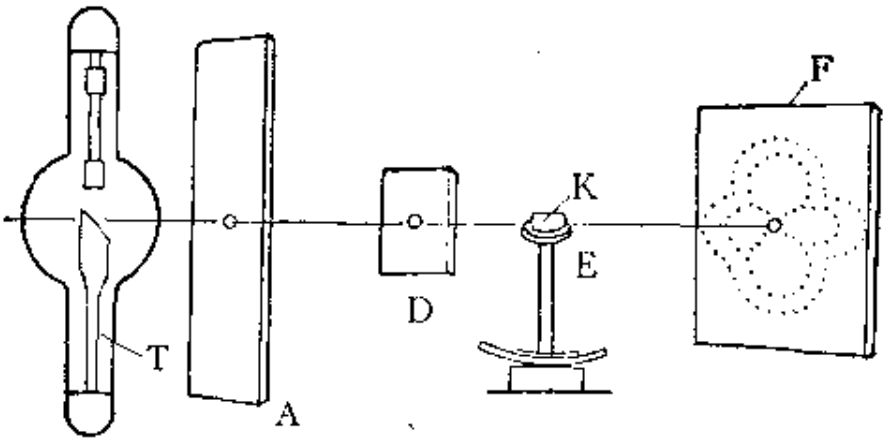


图 4-1　劳埃法示意图

以下的叙述主要是对透射法而言的。

在晶体中有着各种面网，具有不同的间距d，这些面网以各种不同的角度θ与原始X射线S_0相交。由于劳埃法所用之X射线为白色X射线，即含有各种波长的X射线，因而就可以有很多的d、θ、λ满足布拉格方程式。凡满足布拉格方程式的面网就可以“反射”X射线而产生衍射线，衍射线在胶片上造成斑点，即是劳埃图。

典型的劳埃图如图4-2所示。劳埃图上斑点与照片中心O之距离与掠射角θ以及晶体与底片的距离R有关（参看图4-3）。

设晶体中有一组面网1—1能产生“反射”，显然由这组面网“反射”之斑点t与中心O的距离为$R\tan 2\theta$。根据这一点我们可

以把造成斑点 t 之面网投影到极射赤平投影或心射极平投影上，如以原始X射线的方向作为投影轴，显然，这个面网之投影点与投影中心之极距角β等于$90°-\theta$。

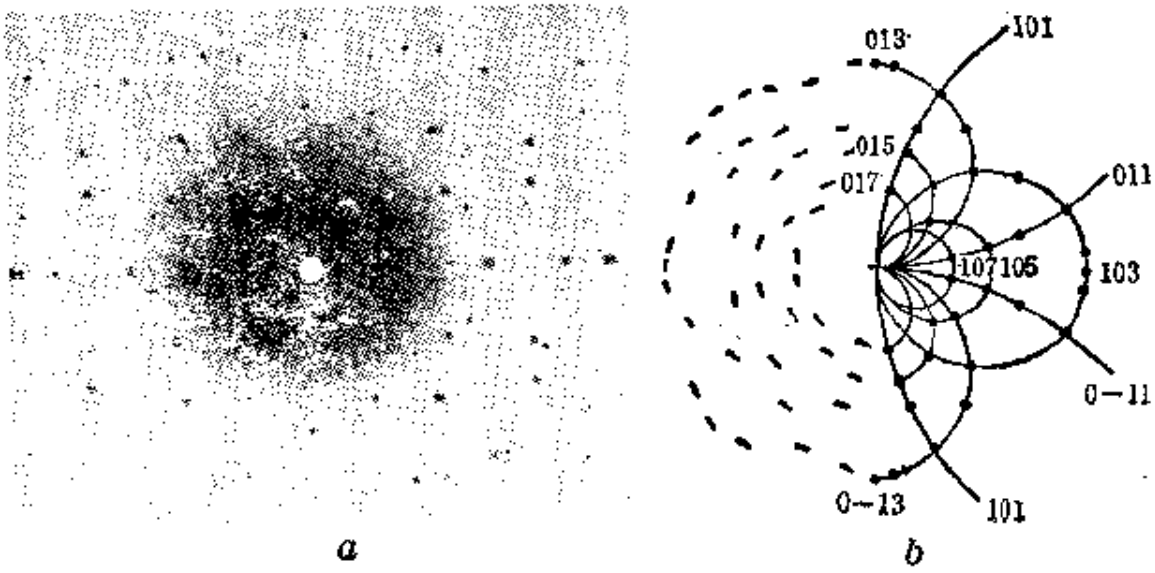


图 4-2 劳埃图

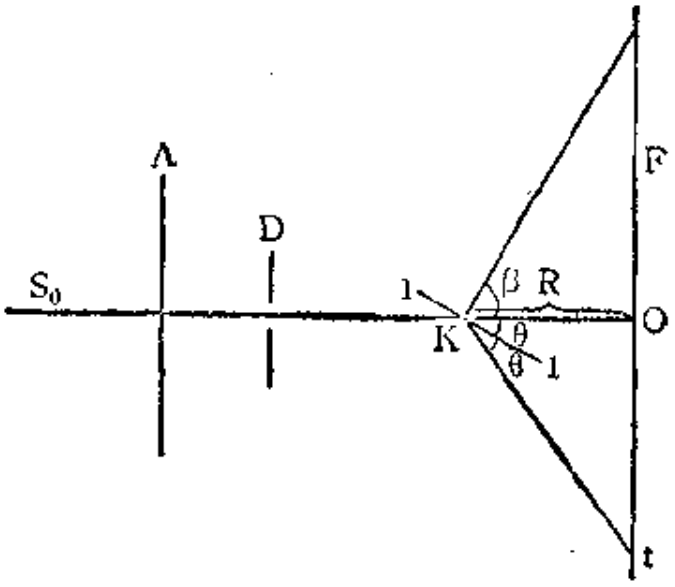


图 4-3 劳埃图上斑点的位置与θ的关系

在劳埃图上，衍射斑点是按椭圆、抛物线或双曲线分布着的（参看图4-2.b）。分布于一个椭圆（或抛物线、双曲线）上的斑点是由属于一个晶带的面网“反射”所得，因为属于一个晶带的面网的“反射”射线形成一个圆锥（图4-4），圆锥之轴为该

晶带之晶带轴，圆锥之顶角为该晶带的面网的最大掠射角的两倍。斑点沿圆锥与胶片之交线而分布，这就是造成斑点按椭圆、抛物线和双曲线分布的原因。在劳埃图上，主要晶带线的两侧有空白区（即没有衍射点的区域），同样，主要面网的衍射斑点的周围也有较大的空白区。根据劳埃图的这种特性，我们可以根据劳埃图通过投影找到晶体构造中的十三个重要方向。即：〔001〕、〔010〕、〔100〕、〔111〕、〔11$\bar{1}$〕、〔1$\bar{1}$1〕、〔$\bar{1}$11〕、〔110〕、〔101〕、〔011〕、〔$\bar{1}$01〕、〔0$\bar{1}$1〕、〔1$\bar{1}$0〕。根据这十三个方向的交角可以确定晶体所属的晶系，并找到晶轴的方向，有利于晶体定向。

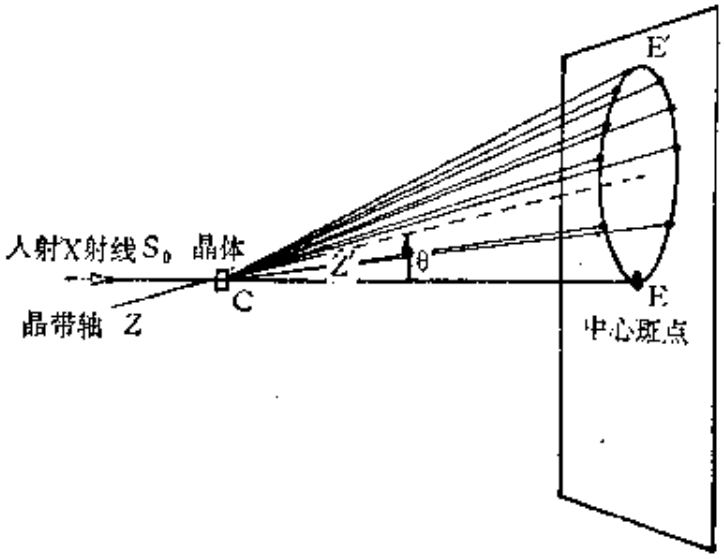


图 4-4 劳埃图上斑点按椭圆分布的图解

2．劳埃图的对称

劳埃图上斑点的对称反映了晶体中面网分布的对称性，劳埃图对称的程度与晶体在S_0方向上的对称程度有关。

劳埃图的对称类型有10种（图4-5）。

因而，用劳埃法在晶体的几个晶轴方向摄取几张劳埃照片，就可以确定晶体的对称。

但用劳埃法确定晶体的对称是有限的。即是，用劳埃法不能鉴别晶体有无对称中心，任何晶体不论它有无对称中心，在用劳埃图来定对称时，总是具有对称中心的，这是弗瑞德尔（Friedel）定律。这是因为无论一组面网是否具有对称，在其两边对

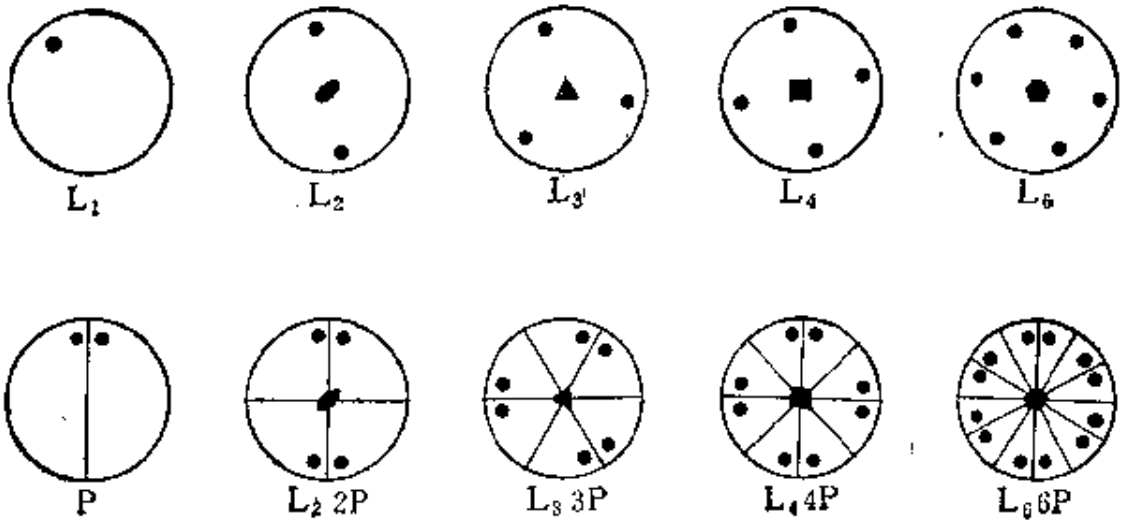


图 4-5　劳埃图的对称类型

X射线的“反射”情况是一样的。如图4-6中一组面网 *abab* 不具对称中心，但对于由S_0和S'_0射入的X射线“反射”的S_1和S'_1的角度与强度是一样的（即$I_{hkl}=I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$），在劳埃图上的显示也是一样的，所以原来不具有对称中心之晶体，根据劳埃图的测定显出有对称中心。如闪锌矿之对称型原为$\bar{4}3m=3L_i^4L^86P$，但按劳埃图则为$m3m=3L^44L_6^86L^29PC$。根据劳埃图所确定的晶体的对称要素的组合，称为劳埃对称型（或称劳埃点群）。劳埃对称型共有十一种，它所属的晶系以及包括的对称型（点群）列表如后（表4-1）。

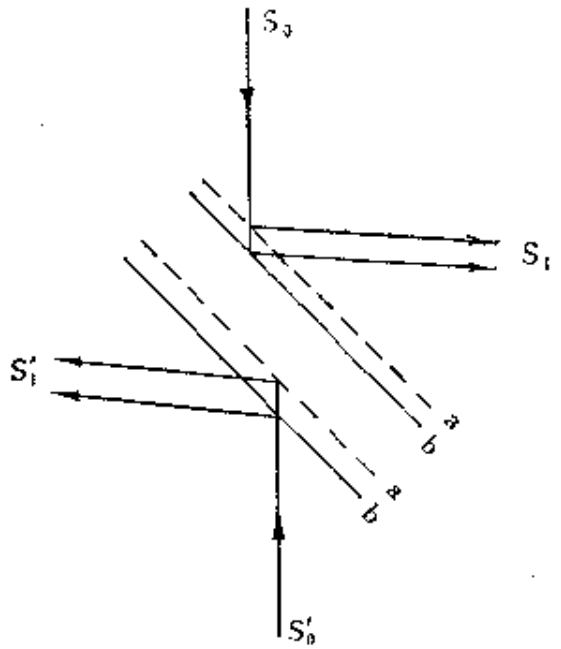


图 4-6　弗瑞德尔定律图解

3．劳埃法的用途

劳埃法的主要用途有下面一些：

（1）初步确定晶体的对称，特别是当晶形不完整时，劳埃法更显得重要。

劳埃对称型　　表 4-1

晶系	劳埃对称型	对称型
三斜晶系	$C_i=\bar{1}$	$C_1=1$；　$C_i=\bar{1}$
单斜晶系	$C_{2h}=2/m$	$C_2=2$；　$C_s=m$； $C_{2h}=2/m$
斜方晶系	$D_{2h}=mmm$	$D_2=222$；　$C_{2v}=mm$； $D_{2h}=mmm$
四方晶系	$C_{4h}=4/m$	$C_4=4$；　$S_4=\bar{4}$；　$C_{4h}=4/m$
	$D_{4h}=4/mmm$	$D_4=422$；　$D_{2d}=\bar{4}2m$； $C_{4v}=4mm$；　$D_{4h}=4/mmm$
三方晶系	$C_{3i}=\bar{3}$	$C_3=3$；　$C_{3r}=\bar{3}$
	$D_{3d}=\bar{3}m$	$D_3=32$；　$C_{3v}=3m$； $D_{3d}=\bar{3}m$
六方晶系	$C_{6h}=6/m$	$C_6=6$；　$C_{3h}=\bar{6}$； $D_{6h}=6/m$
	$D_{6h}=6/mmm$	$D_6=62$；　$D_{3h}=\bar{6}m2$； $C_{6v}=6mm$；　$D_{6h}=6/mmm$
等轴晶系	$T_h=m3$	$T=23$；　$T_h=m3$
	$O_h=m3m$	$T_d=\bar{4}3m$；　$O=43$； $O_h=m3m$

（2）作晶体定向，为了进行晶体构造的研究而进行的各种照相都要把晶体安装好，使得晶体的晶轴与特定的方向一致。当晶形完好时可采用测角法；当晶形不完整或对晶体碎片定向时，测角法不能使用，此时劳埃法可代替测角法。

（3）结晶物质变形的研究，当晶体遭受变形，晶格不完整或受扭曲时，劳埃图上之斑点显得有些伸长，可根据这些伸长的劳埃斑点研究之。

劳埃法的不足之处在于它所采用的是白色X射线，波长不一定，因而不能准确的求出面网间距。它只能是一种初步的方法。

三、旋 转 法

旋转法是晶体构造分析经常采用的方法之一。利用此法可以测量晶胞参数和确定衍射指数；从而求出晶格类型和空间群；也可进一步求出晶胞中原子的排列。

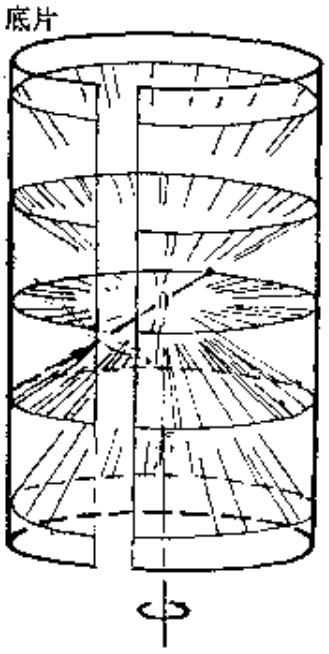


图 4-7 旋转法

1. 照相方法

具有一定波长的特征X射线垂直晶体的某一晶轴（或晶带轴）方向而穿过晶体，同时晶体围绕该晶轴而旋转；胶片卷成圆筒状，圆筒的轴线与晶体旋转之轴重合（图4-7）。

设晶体围绕Z轴旋转，X射线的波长为定值，即“λ”是常数，根据劳埃方程，则一切衍射方向必须满足下列方程式：

$$c(\cos\gamma_1 - \cos\gamma_0) = l\lambda \qquad (1)$$

式中c为Z轴的结点间距；γ_0是原始X射线与Z轴的夹角，等于90°；γ_1为衍射线与Z轴的交角。

由上式可以看出，因为$\cos\gamma_0 = 0$，所以：

$$c\cos\gamma_1 = l\lambda \qquad (2)$$

因此，衍射线产生在一套圆锥上，这套圆锥的轴线就是晶体的旋转轴；圆锥与胶片的交线为圆，当胶片展开时，则表现为一系列平行的直线（图4-8）；但是由于晶体是三维空间的格子，除了满足方程（2）之外，还需要满足另外两个方程式：

$$a(\cos\alpha_h - \cos\alpha_0) = h\lambda$$

$$b(\cos\beta_k - \cos\beta_0) = k\lambda$$

所以在胶片上所得到的衍射图不能是一条条连续的直线，而是一些分布于几条直线上的分开斑点；这些斑点所组成的直线称

为层线。将晶体旋转可以改变各面网与入射的X射线的交角，使得更多的面网有可能处于反射位置，但仍不能造成连续的线条。

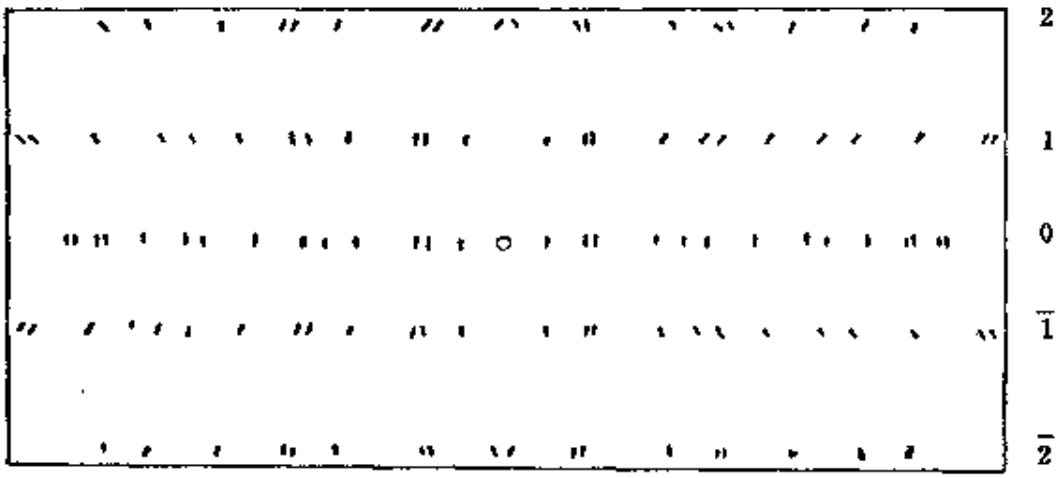


图 4-8 旋转图

在围绕Z轴旋转一周的过程中，$hk0$面网各有两次处于“反射”位置；它们的衍射点分布于通过照片中心的层线上，这一层线称为零层线。hkl面网在旋转一周的过程中，有四次达到“反射”位置；衍射指数$l=1$的衍射点分布于第一层上，$l=2$的衍射点分布于第二层层线上，余此类推（参看图4-8）。

2．倒易格子结点的圆柱坐标与极坐标

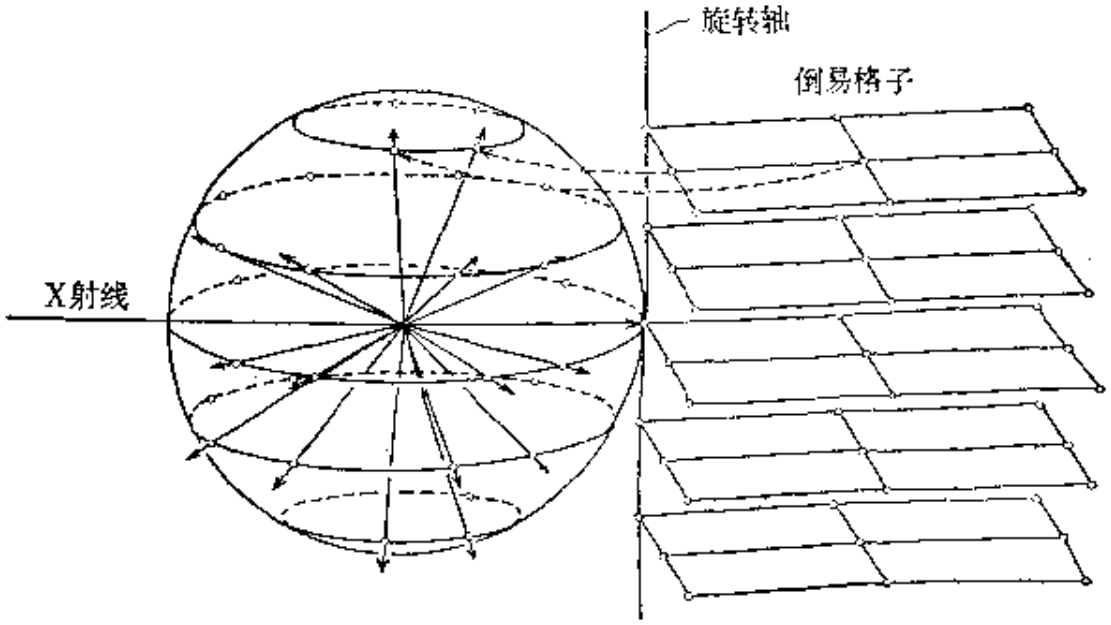


图 4-9 倒易格子与反射球

利用倒易格子与反射球（图4-9）可以解释旋转图上的各种现象。与旋转轴垂直的一组倒易格子面网与球面的交线为一小圆，故衍射线分布在如上所述的一套圆锥上。

为找出衍射点在胶片上的位置与倒易格子结点的位置关系，引出倒易格子点的圆柱坐标与极坐标，如图4-10.a、b。倒易格子随着晶体的旋转而转动，图4-10.a中P为倒易格子结点，确定P

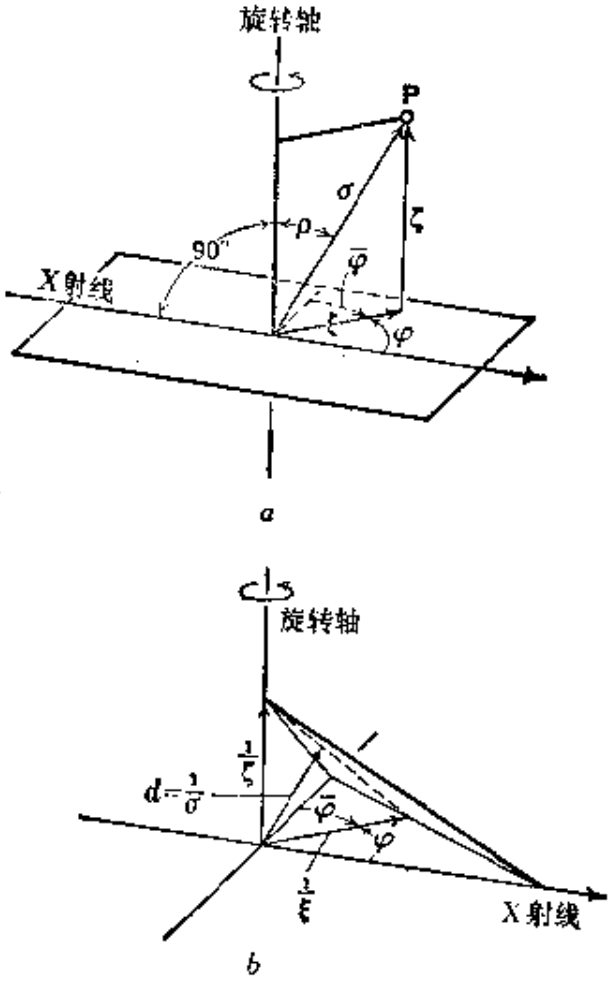


图 4-10　倒易格子结点的圆柱坐标与极坐标

点的位置可用两种坐标：圆柱坐标φ,ζ,ξ；或极坐标φ,ρ,σ。其中φ（读作phi）为包含X射线和旋转轴的平面与包含旋转轴和倒易格子结点的平面间的夹角，ζ（读作zeta）为平行旋转轴的坐标，ξ（读作xi）为垂直旋转轴的坐标，ρ（读作rho）为倒易格子结点与原点的联线方向同旋转轴的夹角，σ（读作sigma）是倒易格子结点与原点的距离。这对应于正格子相应有三个量：

$\frac{1}{\sigma}$，$\frac{1}{\xi}$，$\frac{1}{\zeta}$其中$\frac{1}{\sigma}$等于$d_{(hkl)}$（图4-10.*b*）。

倒易格子结点的坐标与衍射点的圆筒胶片上的坐标关系见图4-11，图中P'为与P点相对应的衍射斑点；x，y为衍射斑点在圆筒胶片（圆柱筒的半径为r_F）上的坐标，χ（读作chi）表示衍射线SP'与其垂直投影SN'间的夹角，Υ（读作upsilon）代表SN'与原始X射线的夹角。它们之间的关系由图4-11.*b*可得出：

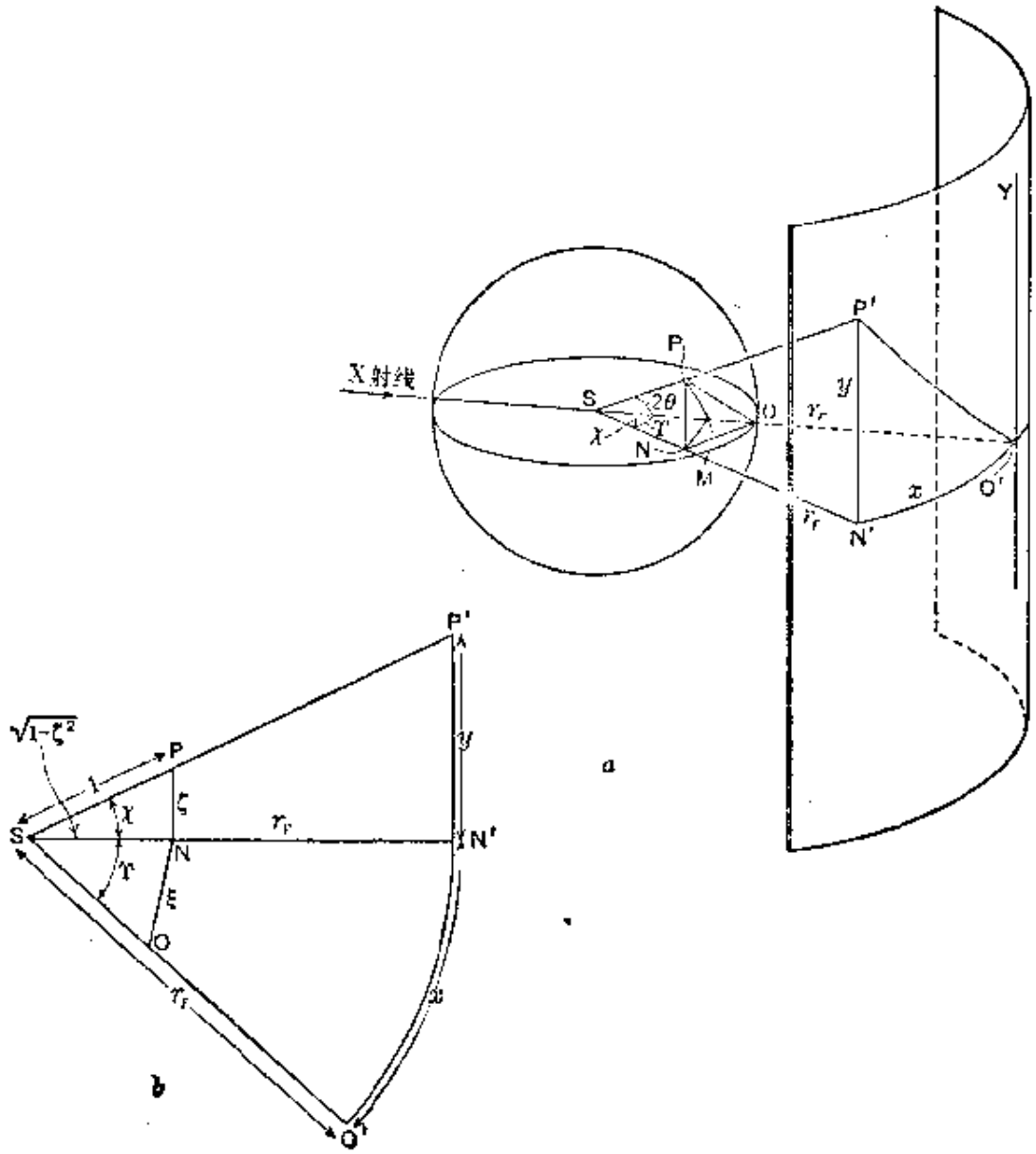


图 4-11

$$\frac{x}{2\pi r_P}=\frac{\gamma}{360^\circ}$$

从而 $$x=\frac{2\pi r_F}{360^\circ}\gamma=\frac{2\pi r_F}{360^\circ}\cos^{-1}\left(\frac{2-\zeta^2-\xi^2}{2\sqrt{1-\zeta^2}}\right) \qquad (3)$$

或 $$\xi=\left[2-\zeta^2-2\sqrt{1-\zeta^2}\cos\left(\frac{360^\circ}{2\pi r_F}x\right)\right]^{1/2} \qquad (4)$$

因$\Delta P'N'S\sim\Delta PNS$

$$y/r_P=\zeta/\sqrt{1-\zeta^2}$$

则 $$y=r_P\frac{\zeta}{\sqrt{1-\zeta^2}}$$

或 $$\zeta=\frac{y}{\sqrt{r_F^2+y^2}}$$

为快速地由旋转照片上求出衍射点的坐标，英国结晶学家贝尔纳(Bernal)设计一种卡片，称“贝尔纳卡”(Bernal chart)（附图-2）。图中水平的直线为等ζ曲线，余者为等ξ曲线，其所注单位为$1/\lambda(\text{Å}^{-1})$。用这种卡可快速直接地在照片上量出倒易格子结点的ζ和ξ。

等ζ曲线：ζ=常数的表面为一平面，并与旋转轴垂直。与反射球的交线是圆（图4-12），在底片上的投影为一水平线。

等ξ曲线：ξ=常数的表面为一圆柱面，其圆柱的轴与晶体的旋转轴一致，柱面与反射球面相交呈腰圆形（图4-13），在底片上的投影也为相似形状的曲线。与旋转轴平行的一根倒易格子行列上的结点的投影点分布于同一等ξ曲线上。

等ρ曲线：旋转图上除由特征X射线所产生的衍射点外，还有由白色X射线所产生的连续线条，称等ρ曲线。ρ相等的表面为锥面（顶角为2ρ），与反射球面交割呈“8”形(图4-14)。同一组面网产生的α_1、α_2及其β点和一组面网不同级次的“反射”都分布于同一条等ρ曲线上。等ρ曲线卡见附图-3。

3．轴长的测定

根据旋转图，很容易测量晶体中平行于旋转轴行列的结点间

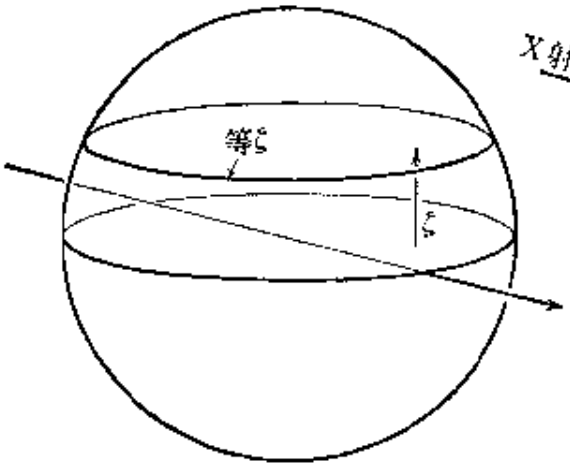


图 4-12　等ζ线

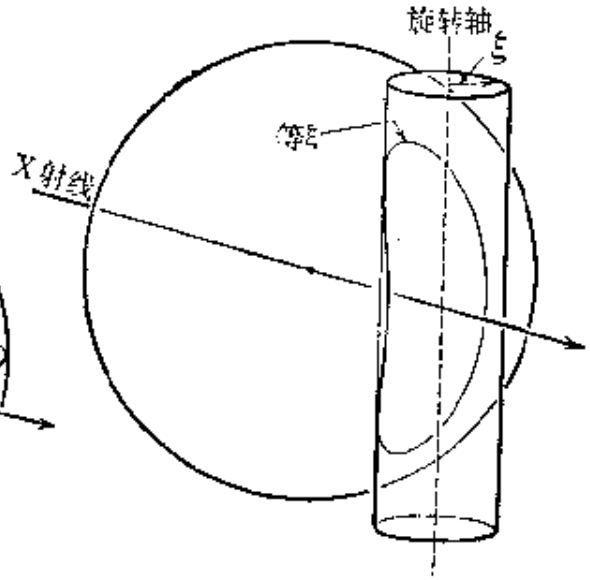


图 4-13　等ξ线

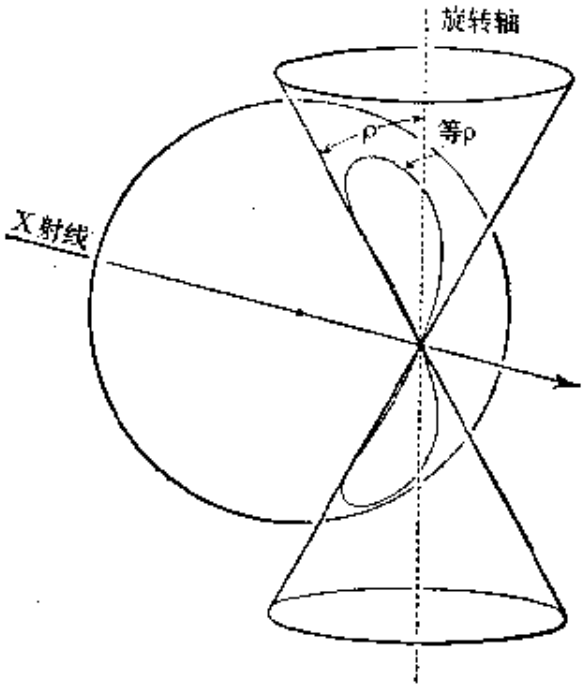


图 4-14　等ρ线

距，方法如下：

（1）计算法求轴长。由前已知：

$$c\cos\gamma_1 = l\lambda$$

即：

$$c = \frac{l\lambda}{\cos\gamma_1}$$

式中 l 为层线的号数，ν_l 为产生 l 层线的衍射线方向与旋转轴的夹角（参看图4-15）。

设μ_l为ν_l之余角，由图4-15可以看出：

$$\tan\mu_l = \frac{y_l}{r_F}$$

式中 y_l——零层线到 l 层线的垂直距离；

r_F——圆筒状胶片之半径。因而：

$$c = \frac{l\lambda}{\sin\mu_l} = \frac{l\lambda}{\sin\tan^{-1}\frac{y_l}{r_F}}$$

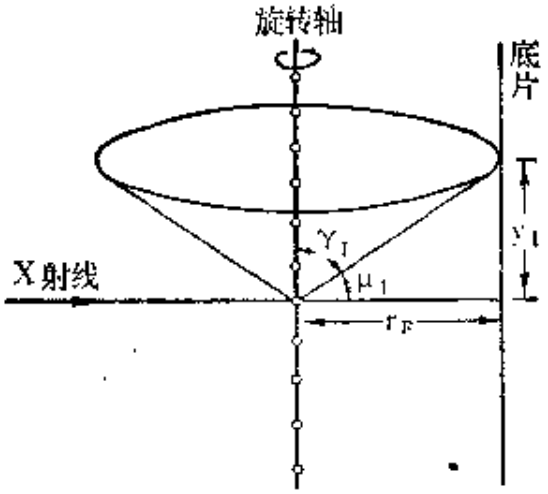


图 4-15 用旋转法求轴长的图解

用高层线所求得的数值比较准确。

今举一例列表于下（表4-2）。

晶体：R.D.X.(一种有机化合物)，X射线CuKα $\lambda = 1.5418$ Å

照相直径：$2r_F = 57.3$mm

（2）用贝尔纳卡测量。根据图4-10.b，旋转轴的行列结点间距（轴长）为$1/\xi$，卡片上ξ的单位为$1/\lambda$，故得：$c = \frac{l\lambda}{\xi_l}$。用贝尔纳卡量出各层线的$\xi_l$，就可算出 c，计录格式如表4-3。

晶体：葡萄石，X射线CuKα，$\lambda = 1.5418$ Å，

照相机直径$2r_F = 57.3$mm。

（3）通过测量第 n 层的y_n值，查X射线结晶学国际表第三

表 4-2

旋转轴	n $(h,k,\cdot)$	$2y$ (mm)	y (mm)	y_n/r_F	$\tan^{-1}$ y_n/r_F	$\sin\tan^{-1}$ y_n/r_F	轴长 (a,b,c)
$X(a)$	1	7.5	3.75	0.1308	7.46°	0.1298	11.880
	2	14.8	7.4	0.2582	14.48°	0.25	12.330
	3	22.8	11.4	0.3979	21.70°	0.3697	12.511
	4	31.8	15.9	0.5549	29.03°	0.4853	12.709
$Y(b)$	1	8.3	4.15	0.1448	8.24°	0.1434	10.765
	2	16.8	8.4	0.2931	16.34°	0.2814	10.960
	3	26.5	13.25	0.4624	24.82°	0.4198	11.019
	4	38.1	19.05	0.6649	33.62°	0.5537	11.138
$Z(c)$	1	9.0	4.5	0.1571	8.93°	0.1552	9.936
	2	18.3	9.15	0.3193	17.71°	0.3042	10.136
	3	29.3	14.65	0.5113	27.08°	0.4553	10.159
	4	42.7	21.35	0.7452	36.69°	0.5975	10.321

表 4-3

晶轴	$n(h,k,l)$	ζ	轴长	平均轴长
a	1	0.33	4.67	4.67 Å
	2	0.66	4.67	
b	1	0.28	5.51	5.51 Å
	2	0.56	5.51	

卷 (International Tables for X-Ray Crystallography Vol.Ⅱ.) 第101-121页表，得出对应的c_n，即可算出 c，$c=n\times Cn$。为了方便，本书中列出对照相机直径为57.3mm，X射线为 Mo$K\alpha$、Cu$K\alpha$、Fe$K\alpha$对应于y_n的c_n值（附表 8）。

用旋转法求轴长适用于各晶系的每一个晶轴。

4. 旋转图的指标化

旋转图指标化，就是求出旋转图的各衍射点的衍射指数hkl。这是确定空间格子类型与空间群所必需的。

旋转图的指标化，一般是在晶胞大小已知的情况下进行的，有计算法及图解法。

（1）计算法：

根据晶胞大小可算出倒易格子的晶胞参数：a^*、b^*、c^*、α^*、β^*、γ^*（表3-1）。再求出各倒易格子结点hkl的圆柱坐标ξ、ξ，其中ξ为倒易格子结点所在的面网与零层面网的距离（图4-16.a）。因层线的编号（即0层、1层、2层）即代表衍射指数中与旋转轴相对应的指数，故若设晶体围绕c轴旋转，则n层的衍射点的指数为hkn。ξ计算的一般公式（三斜晶系）为：

$$\xi = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$$

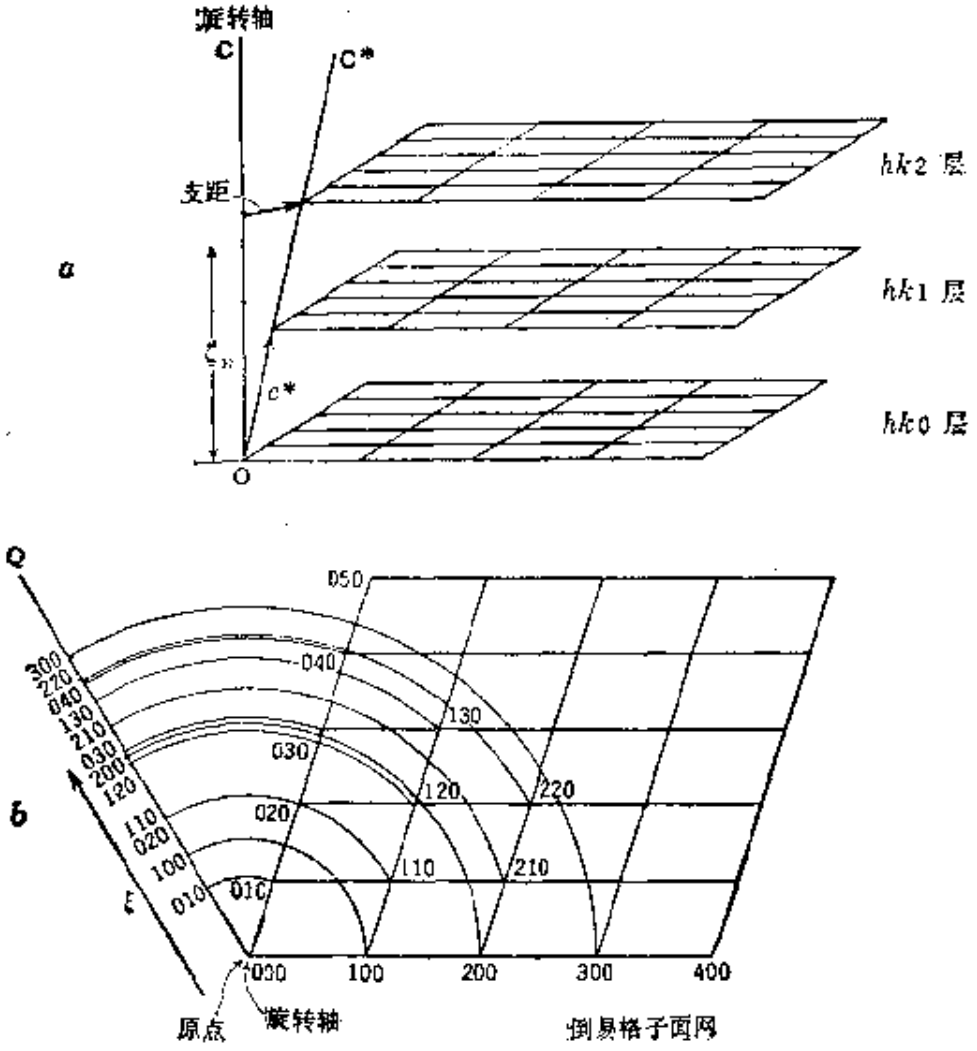


图 4-16　旋转图衍射点的指标化

$$\xi = \left\{ \frac{l^2c^{*2}}{\sin^2\gamma^*}\left(\cos^2\beta^* - 2\cos^2\alpha^*\cos^2\beta^*\cos^2\gamma^*\right) + h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + 2klb^*c^*\cos\alpha^* + 2lhc^*a^*\cos\beta^* + 2hka^*b^*\cos\gamma^* \right\}^{1/2}$$

其它各晶系可以简化。再用贝尔纳卡量出各衍射点的ξ、ξ，两者对照即求出各衍射点的指标hkl。

（2）图解法：

设晶体绕c轴旋转（图4-16），在倒易格子零层面网上所有结点的指标为$[(hk0)]^*$，第一层面网所有结点的指标为$hk1$，同样第二层面网结点的指标为$hk2\cdots$。所以c轴的指数容易定出。

进一步用图解法确定h、k。以零层为例（图4-16.b），先画出倒易格子的零层面网，从原点任意画一直线OQ，在OQ线上从原点起画出零层上所有衍射点的ξ值，以O点为圆心以某一ξ为半径转动，当与面网中一个结点吻合时，该点在面网中的坐标系数h、k即为衍射点的指数h、k。

对第n层面网的衍射点，也按同样的步骤指标。但若倒易格子轴与倒易格子面网不垂直时（三斜晶系或单斜晶系沿a及c做旋转轴时）则ξ坐标的原点与h、k坐标原点不重合，而有一段距离，称为支距。支距长为$\xi_n\tan(c\wedge c^*)$或$n\sqrt{(c^*)^2-\left(\frac{\lambda}{c}\right)^2}$（图4-16.$a$），其方向由图4-17看出。图4-17为三斜晶系晶体沿c轴旋转时0层（$l=0$），1层（$l=1$），2层（$l=2$）……的倒易格子面网的ξ的原点位置。δ角按下式求出：

$$\tan\delta = \frac{\cos\alpha^* - \cos\beta^*\cos\gamma^*}{\cos\beta^*\cos\gamma^*}$$

对于四方、三方、六方及斜方晶系的晶体其支距为0。

在构造复杂、晶胞较大的晶体的旋转图上衍射点比较拥挤，许多衍射点具有相近的ξ值，造成指标化的困难；并且对于倒易格子结点的圆柱坐标φ、ζ与ξ，其中从照片上只能量出ζ与ξ，而φ值不定。为此有必要把收集在一张旋转图上的衍射点分开收集

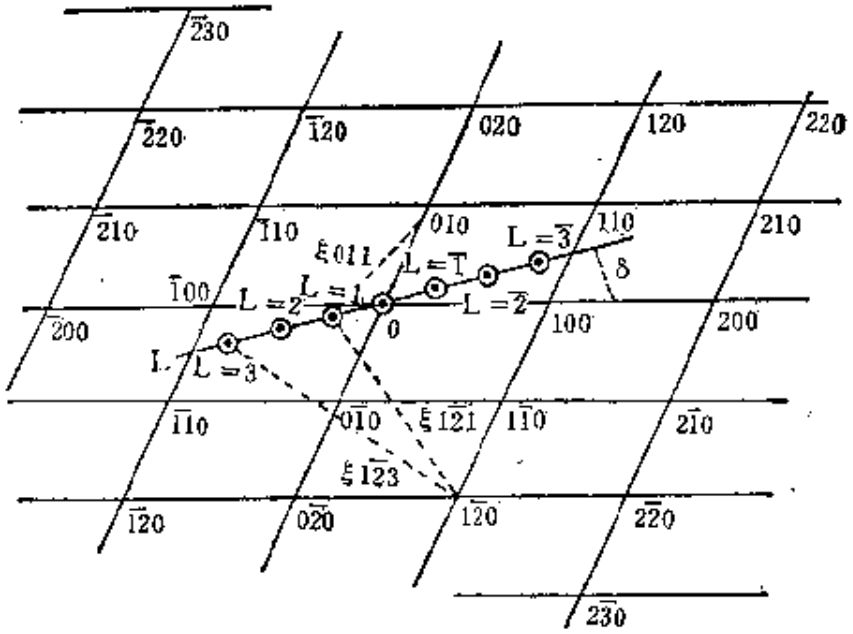


图 4-17 非零层面网的ξ的原点位置

到几张胶片上，这样的方法有回摆法及华盛堡法。

四、廻 摆 法

1．廻摆法照像原理

廻摆法照相装置与旋转法相同，区别是在进行廻摆照相时，晶体不是旋转360°，而是在一个较小的角度（5°—30°）内摆动。常用的摆动晶体的装置如图4-18所示，马达带动凸轮，心状凸轮

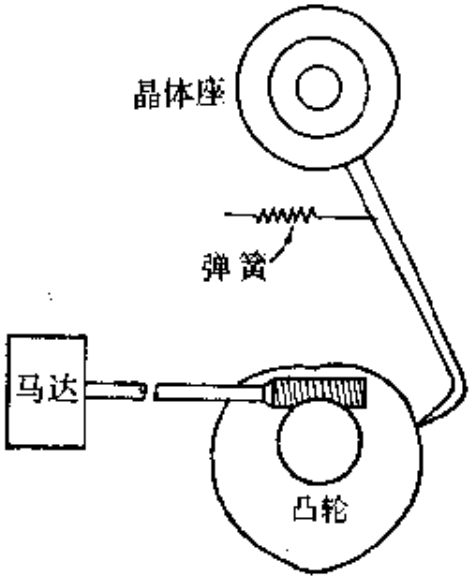


图 4-18 廻摆装置

的转动使晶体座在一定的角度范围内作等角速度摆动。

迴摆图上衍射点产生的原理与旋转图相同，但迴摆图只收集了某一段φ值的倒易格子点；或一张旋转图上的衍射点是按 φ 坐标，分段收集在若干张迴摆图上的。图4-19说明了一张迴摆图上

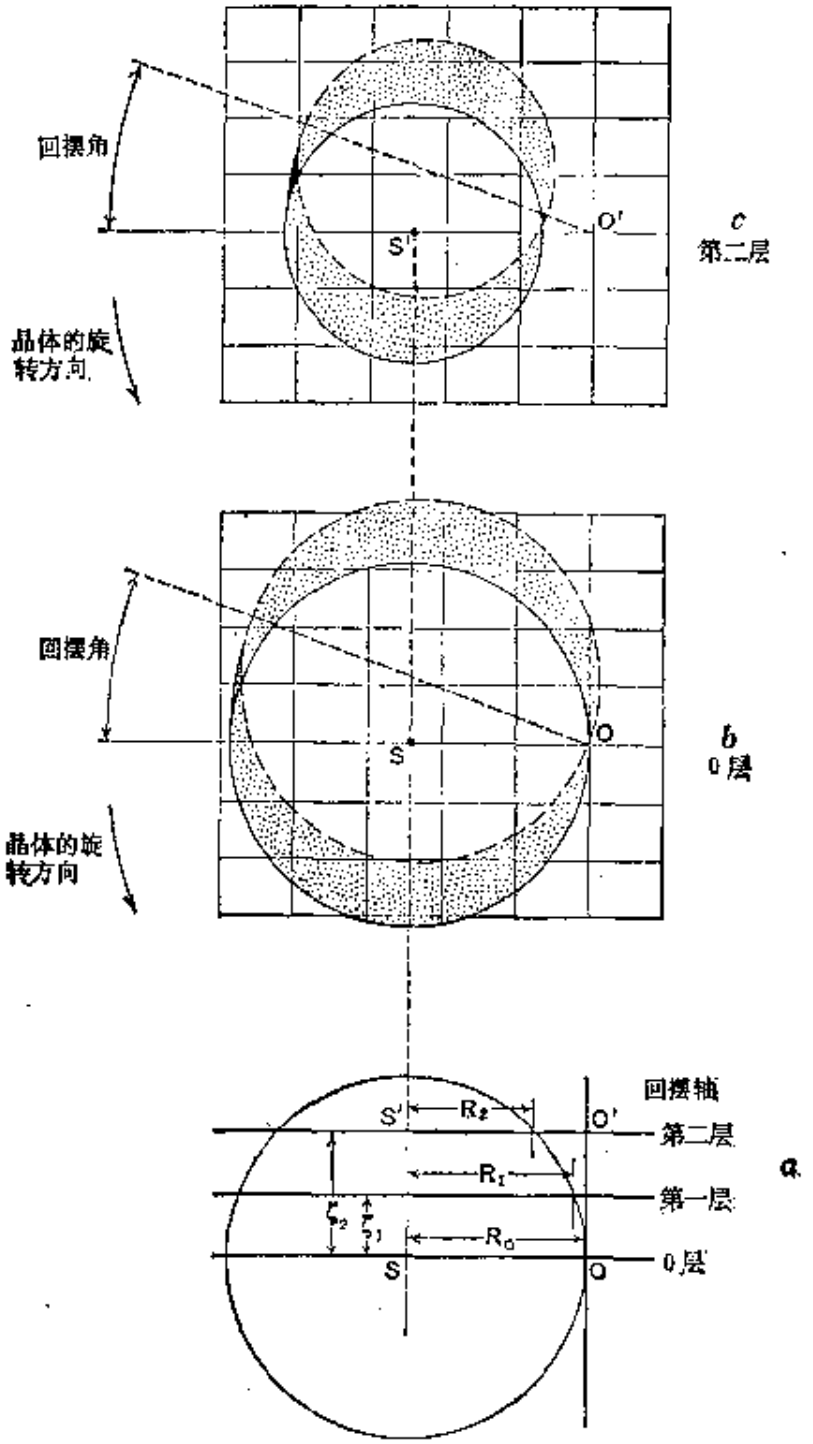


图 4-19　迴摆图上收集到的衍射点的范围

所收集到的衍射点的范围。a 表示倒易格子与反射球的正面图，b 表示零层面网，c 表示第二层面网，在廻摆图上能产生衍射点的倒易格子结点所在的范围为图中的阴影部分。

因此，在旋转图上位置极相近，难于指标化的两个衍射点，很少会有可能在同一张廻摆图上出现。

2．廻摆图指标化

原则上与旋转图指标化相同，由于在一张廻摆图上只记录了一定的φ值范围内的衍射点，将比旋转图的指标化更为可靠。

指标化过程：

（1）根据晶胞参数画出倒易格子面网。

（2）根据晶体取向和入射X光方向，画出廻摆时X光射到倒易格子原点的两条边线，两条边线的夹角即为廻摆角。

（3）对各层面网画出反射球切割圆所在的位置，其反射球切割圆的半径为

$$R_n = \sqrt{1 - \zeta^2}$$

在廻摆图上量出各层线的各衍射点的ξ后，在各层对应的新月形范围内去寻找ξ值相当的倒易格子结点，从而将一张廻摆图的衍射点全部指标化。

3．廻摆图上对称的判断

在旋转图上一般不能判别晶体的对称，因为所有的晶体的旋转图的对称都是一样的，总是有两条对称线：一条与零层线重合，另一条与之垂直。此外，在旋转图的中央为两次轴（参看图4-8）。

而廻摆图的对称则与晶体的对称有关。如果晶体具有劳埃对称面和劳埃对称轴，而原始X射线又与之吻合，则在廻摆图上可显现出相应的对称性来。

廻摆图的对称有下列几种（图4-20）。

图4-20.a的廻摆图没有对称，表示晶体无对称面和对称轴，或晶体的对称要素与原始X射线不平行。

图4-20.b的廻摆图有水平的对称线，表示晶体有与旋转轴垂

直的劳埃对称面。

图4-20.*c*的廻摆图有一个平行于旋转轴的对称线，这表示晶体有平行于旋转轴的劳埃对称面，而且这个劳埃对称面与入射线近于平行。

图4-20.*d*的廻摆图有对称心，这表示晶体有一偶次对称轴，并且这根轴与入射线束平行。

图4-20.*e*的廻摆图同时具有水平与垂直的对称线，这表示晶体具有与旋转轴平行的和垂直的劳埃对称面，而且它们都与入射线平行。

综合地分析几套廻摆图可以得出晶体的劳埃点群；进一步确定空间群则要根据衍射指数，这一点以后要谈到。

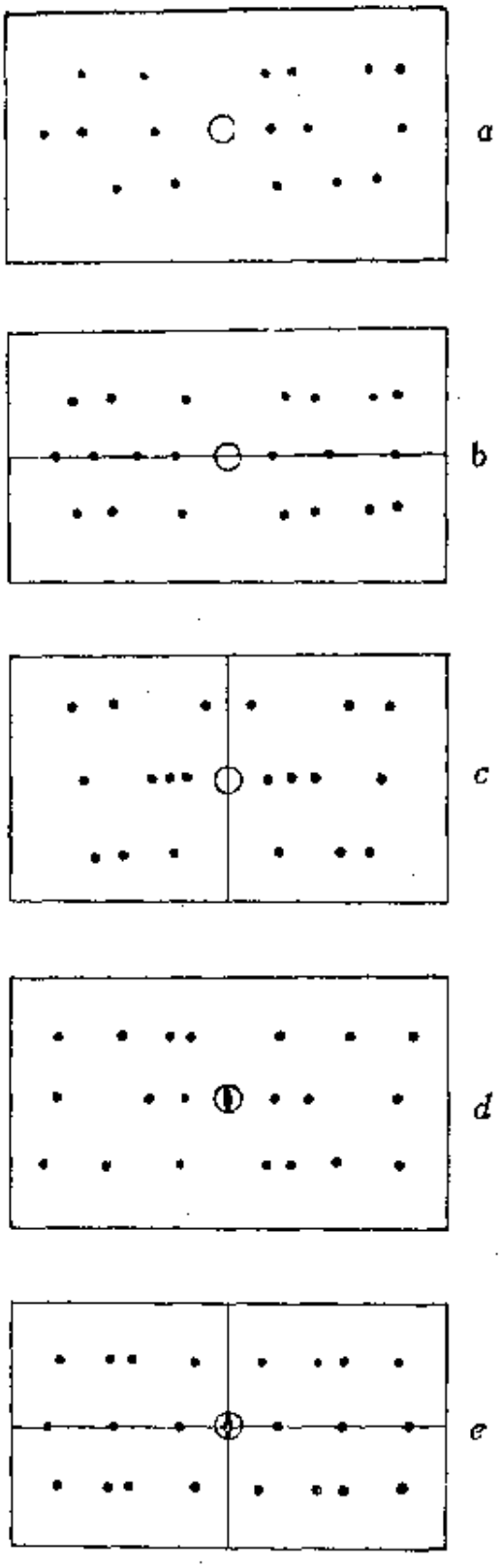


图 4-20　廻摆图的对称

4．根据廻摆图进行晶体定向

廻摆法经常用作晶体的定向，因为在拍摄旋转图、廻摆图及华盛堡图时，晶体的旋转轴必须与晶轴一致，故晶体的定向十分重要。其方法如下：

将晶体安装到使晶轴大致与旋转轴一致，先照一张廻摆图，由于旋转轴与晶轴不严格平行，廻摆图的层线将是弯曲的。图4-21表示当晶轴与旋转轴不重合时，零层线在胶片上的位置。随着

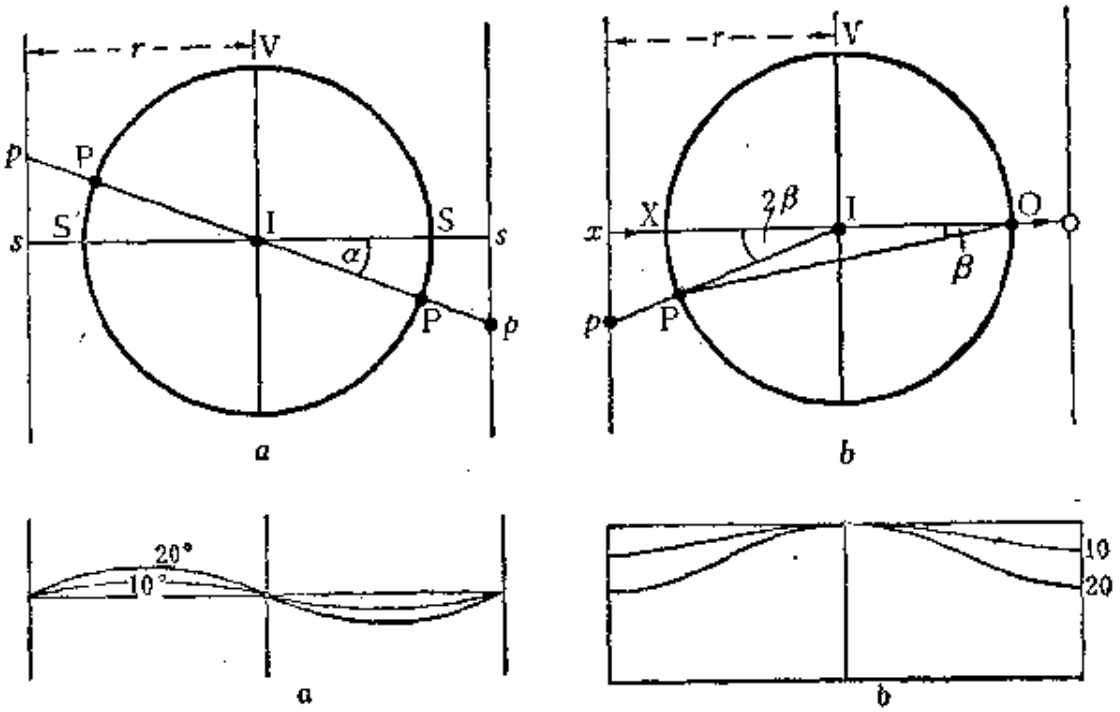


图 4-21 晶体的偏斜及迴摆图层线的弯曲形式

晶轴的倾斜方向不同，零层线在照片上弯曲的形状有别。如 a、两种情况，根据弯曲的程度可判断晶体的倾斜角度。对于第一种弯曲（a），晶体调节的角度：

$$\tan\alpha = sp/r, \quad \alpha = \tan^{-1} sp/r。$$

对于第二种弯曲（b），校正的角度：

$$\tan 2\beta = xp/r, \quad \beta = \tfrac{1}{2}\tan^{-1} xp/r。$$

因此，根据零层线弯曲的形式与弯曲程度可以求出晶体应该调节的方向及角度。

五、华盛堡（Weissenberg）法

华盛堡法是对晶体进行X射线结晶学研究中最常采用的照相方法之一。

1．华盛堡法照相原理

华盛堡法是把旋转图中的每一层层线分别展开地收集在各张胶片上，为此，其照相装置有与旋转法相同的条件。在晶体与胶

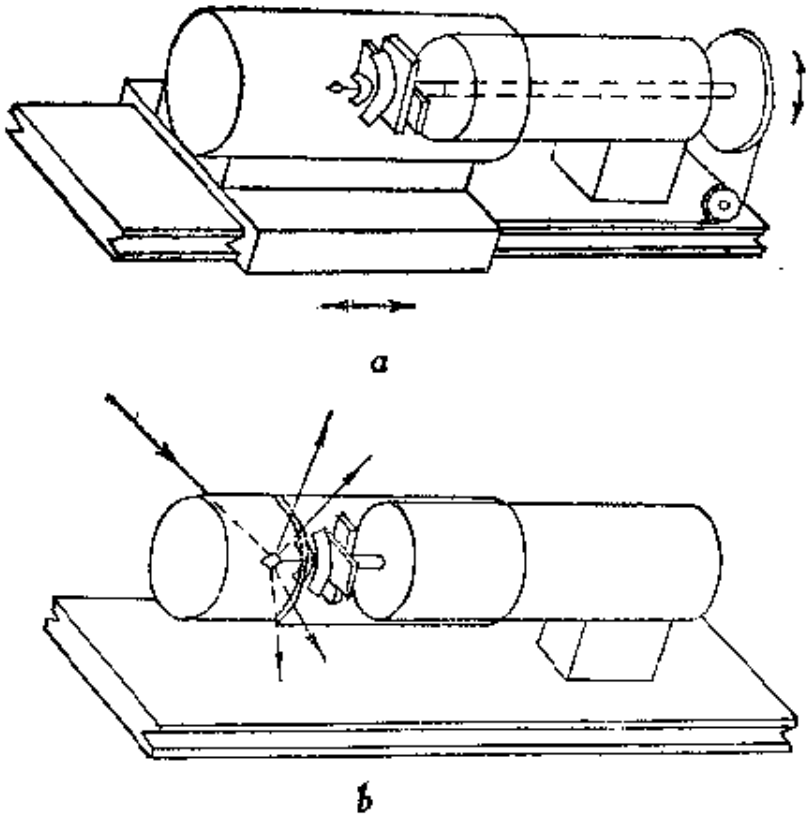


图 4-22 华盛堡照相装置

片之间置一层线屏(图4-22)，层线屏上开一窄槽只容许某一层衍射线通过，而档住其余各层的衍射线。同时配合晶体的旋转，层线屏外的圆筒形胶片平行旋转轴作同步地往复运动（一般设计为晶体每转动2°，胶片移动1mm。胶片圆筒的直径为 57.3mm）。这样，原在旋转图上分布在一层层线上的衍射点就按相应的倒易格子结点的ξ与φ的坐标展开在一张华盛堡照片上，如图4-23。

为了消除盲区，采用等倾华盛堡照相法，在收集零层衍射点时，X射线垂直晶体的旋转轴射入（倾斜角$\mu = 0$），层线屏狭缝放在入射线及晶体的衍射平面位置(层线屏的位移量 $s = 0$)；而收集非零层的衍射时，使晶体的旋转轴连同胶片一起倾斜一个角度μ，以使入射线与旋转轴的夹角（$90° - \mu$）与该层线的衍射线与旋转轴的夹角（$90° - \nu$）的关系为：$\mu = -\nu$，见图4-24.a。由图中看出，$\sin\nu = \frac{\xi}{2}$。在拍华盛堡图时层线屏的宽窄可以调节，缝的位置可以移动，以达到所拍摄那层的衍射点通过。层线

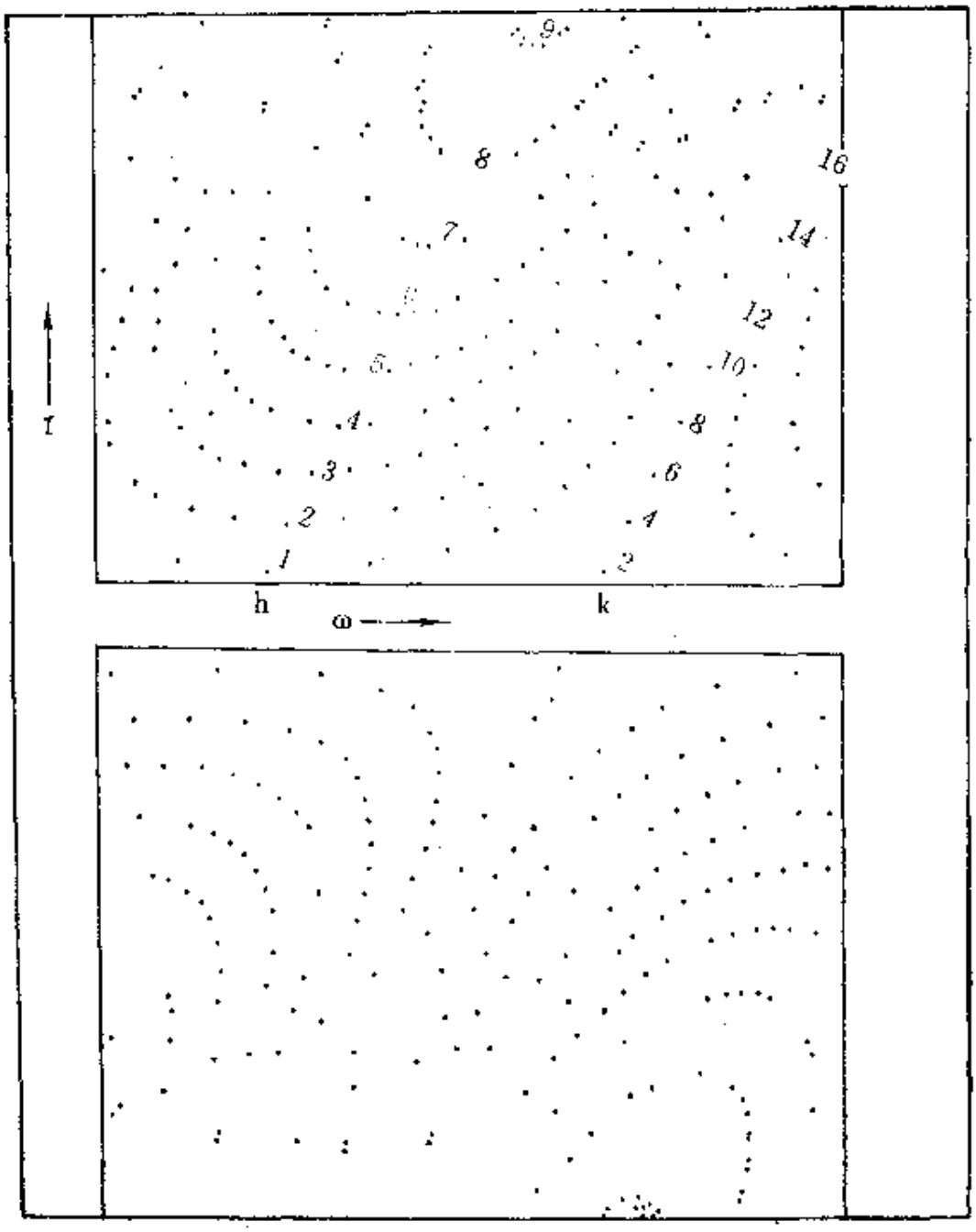


图 4-23　华盛堡图

屏的外径为51mm，相筒直径（内径）57.3mm。层线屏的位置S、倾斜角μ和层线的位置密切相关。若拍某一层的等倾华盛堡图时，需在廻摆图上测量该层线距中央层线（零层线）的距离y（mm），根据图4-25，4-26，y与倾斜角的关系及倾斜角与层线屏位移的关系求出所对应的倾斜角μ及层线屏的位移S。或根

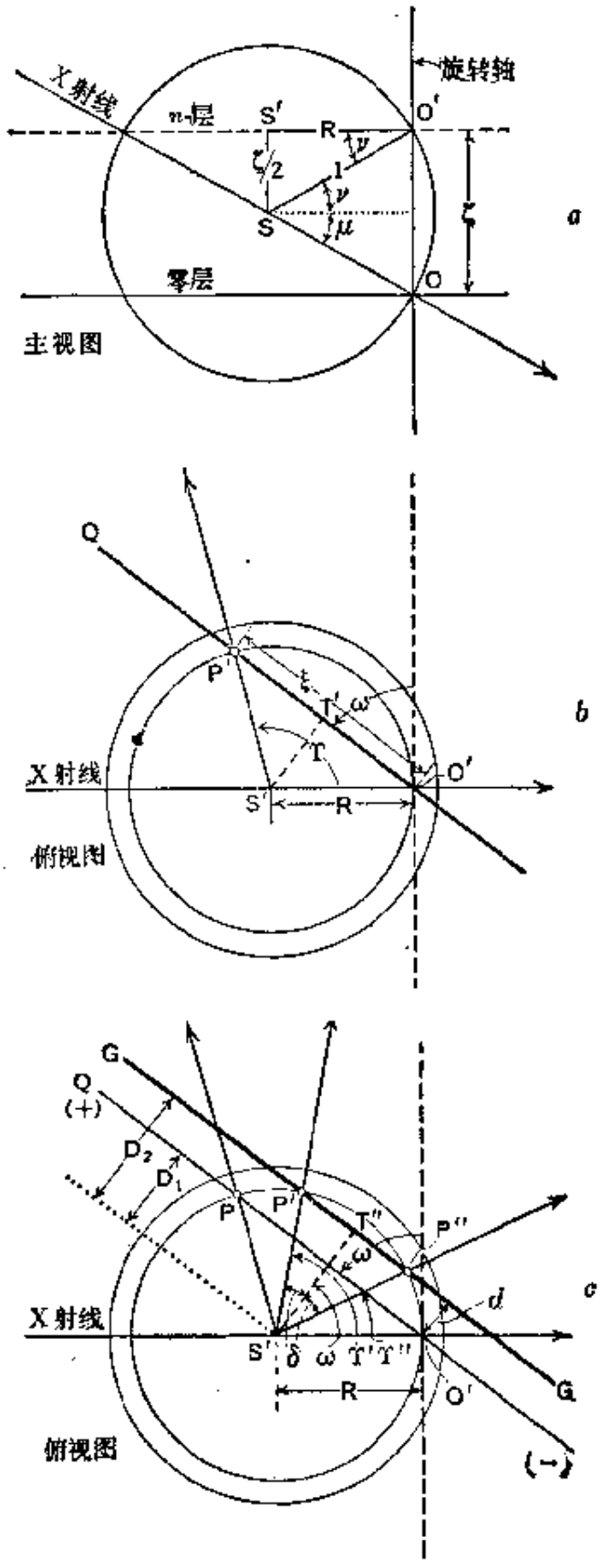


图 4-24　等倾华盛堡法中非零层的倒易格子与反射球

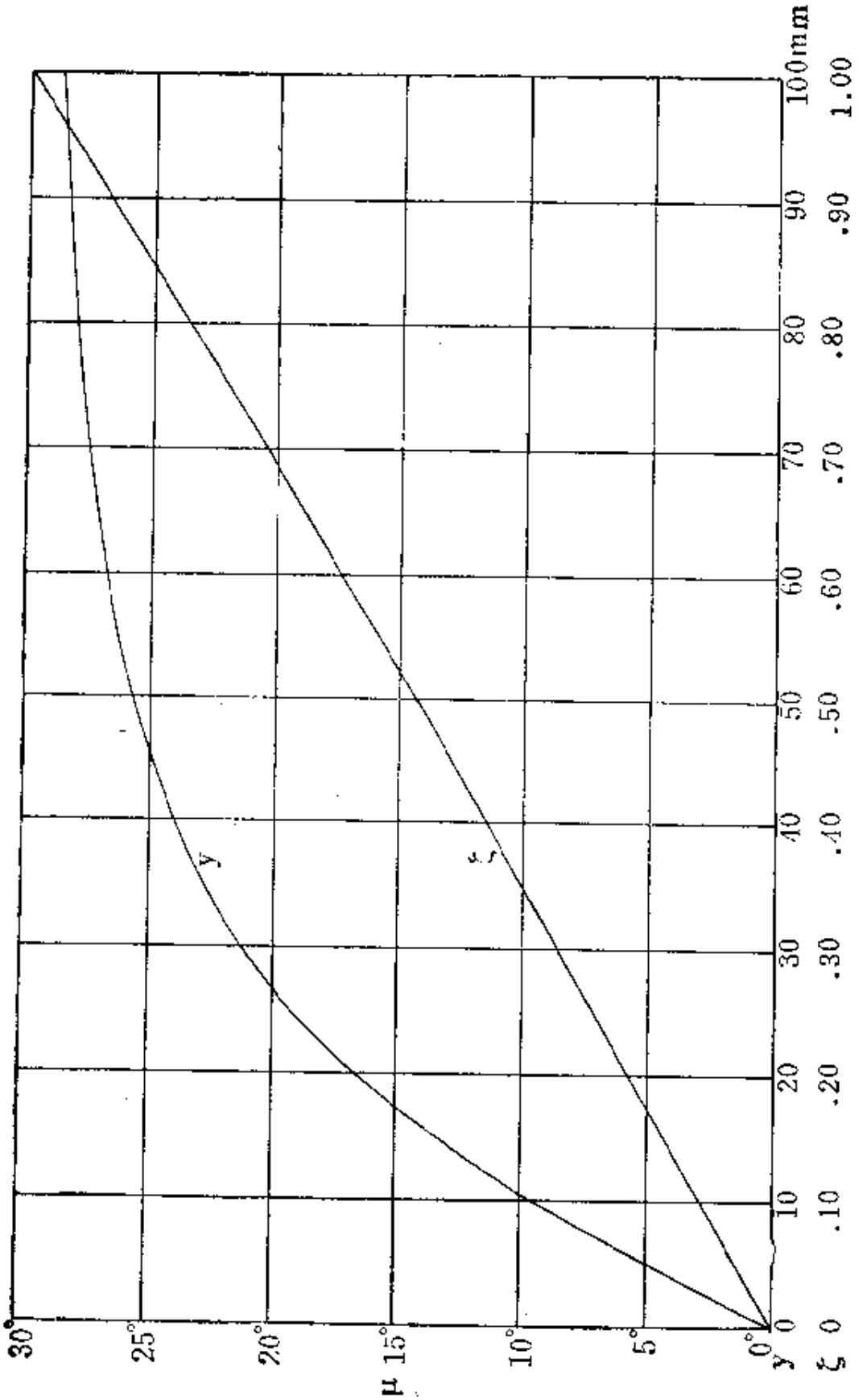


图 4-25 层线距离 y（mm）和倾斜角 μ(°)的关系　相机直径57.3mm

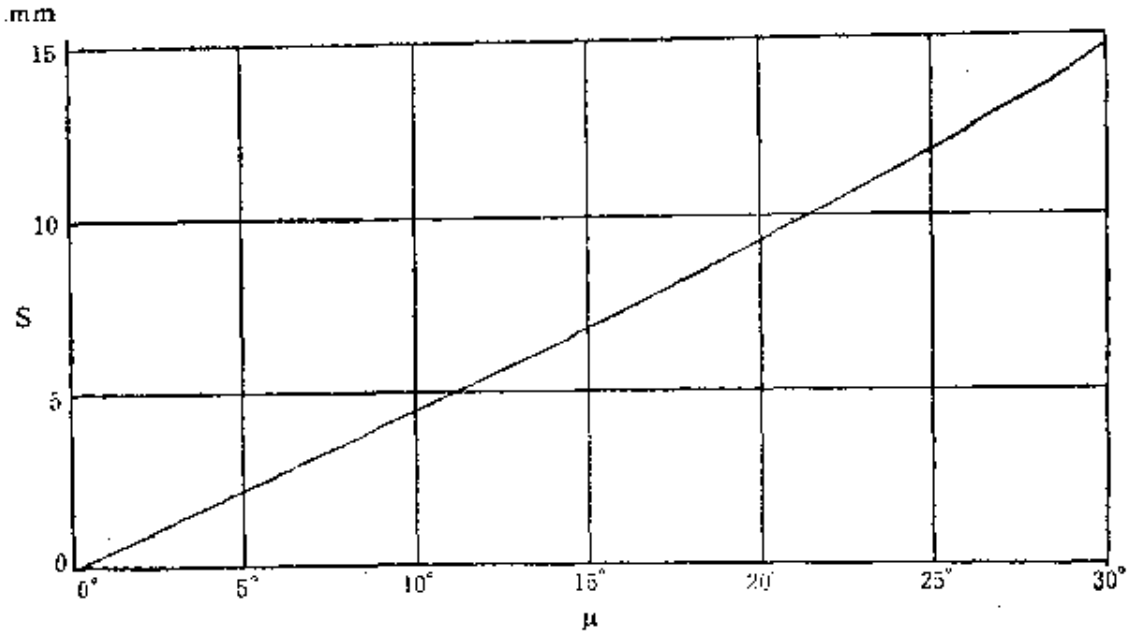


图 4-26 倾斜角μ(°)和层线屏的位置S（mm）的关系

层线屏外径51mm

据该层的ζ直接查表（表4-4）求出μ及S。

2.等倾华盛堡图中衍射点的分布

等倾华盛堡照相法中衍射点产生的条件以及它与倒易格子结点的坐标有如下的关系（图4-24）。

（1）通过旋转轴的倒易格子行列在等倾华盛堡图的表现：

图4-24.b表示拍摄非零层衍射时，旋转轴与反射球面的关系（旋转轴垂直图面，并通过O'点）。设有一通过旋转轴的倒易格子行列$O'Q$，随着晶体转动，当旋转ω角度后有一结点P与反射球相截。沿$S'P$的方向产生衍射，由图看出$\Gamma=2\omega$。这时胶片由原来的O点移动了$\omega/2$毫米。如果把华盛堡图的纵坐标定为$\Gamma=2\omega$，横坐标为ω，由于相筒直径为57.3mm，整个圆周长是180mm，Γ角在胶片上所张的弧长$x=\Gamma\times R$，故$2°(\Gamma)=1\text{mm}$（x），底片移动距离y是ω的函数$y=f(\omega)$，$1\text{mm}=2°\omega$。设晶体转动角$\omega=30°$，则$y=15\text{mm}$；而$\Gamma=2\omega=60°$，$x=30\text{mm}$，如此行列上衍射点的轨迹为一直线（图4-27上的点线），直线方程为$\Gamma=2\omega$。此直线与中线的交角$\alpha=63°26'$。图4-28可更形象地了解这种关系。图a下边表示倒易格子行列OP与反射球，上边表

层线ζ和倾斜角度μ_E及层线屏位置S_E的关系　　表 4-4

ζ	μ_E	S_E (cm)	ζ	μ_E	S_E (cm)	ζ	μ_E	S_E (cm)
0.00	0°00′	0	0.35	10°05′	0.444	0.70	20°29′	0.934
0.01	0 17	0.013	0.36	10 22	0.458	0.71	20 48	0.949
0.02	0 34	0.025	0.37	10 40	0.471	0.72	21 06	0.965
0.03	0 52	0.038	0.38	10 57	0.484	0.73	21 25	0.980
0.04	1 09	0.050	0.39	11 15	0.497	0.74	21 43	0.996
0.05	1°26′	0.063	0.40	11°32′	0.510	0.75	22°02′	1.011
0.06	1 43	0.075	0.41	11 50	0.524	0.76	22 20	1.027
0.07	2 00	0.088	0.42	12 07	0.537	0.77	22 39	1.043
0.08	2 18	0.100	0.43	12 25	0.550	0.78	22 57	1.059
0.09	2 35	0.113	0.44	12 43	0.564	0.79	23 16	1.075
0.10	2°52′	0.125	0.45	13°00′	0.577	0.80	23°35′	1.091
0.11	3 09	0.138	0.46	13 18	0.591	0.81	23 54	1.107
0.12	3 26	0.150	0.47	13 36	0.604	0.82	24 12	1.123
0.13	3 44	0.163	0.48	13 53	0.618	0.83	24 31	1.140
0.14	4 01	0.175	0.49	14 11	0.632	0.84	24 50	1.157
0.15	4°18′	0.188	0.50	14°29′	0.645	0.85	25°09′	1.174
0.16	4 35	0.201	0.51	14 46	0.659	0.86	25 28	1.191
0.17	4 53	0.213	0.52	15 04	0.673	0.87	25 47	1.208
0.18	5 10	0.226	0.53	15 22	0.687	0.88	26 06	1.225
0.19	5 27	0.238	0.54	15 40	0.701	0.89	26 25	1.242
0.20	5°44′	0.251	0.55	15°58′	0.715	0.90	26°45′	1.260
0.21	6 02	0.264	0.56	16 16	0.729	0.91	27 04	1.277
0.22	6 19	0.277	0.57	16 34	0.743	0.92	27 23	1.295
0.23	6 36	0.289	0.58	16 51	0.758	0.93	27 43	1.313
0.24	6 54	0.302	0.59	17 09	0.772	0.94	28 02	1.331
0.25	7°11′	0.315	0.60	17°27′	0.786	0.95	28°22′	1.350
0.26	7 28	0.328	0.61	17 46	0.801	0.96	28 41	1.368
0.27	7 46	0.341	0.62	18 04	0.815	0.97	29 01	1.387
0.28	8 03	0.353	0.63	18 22	0.830	0.98	29 20	1.405
0.29	8 20	0.366	0.64	18 40	0.844	0.99	29 40	1.424
0.30	8°38′	0.379	0.65	18°58′	0.859	1.00	30°00′	1.443
0.31	8 55	0.392	0.66	19 16	0.874	1.01	30 20	1.463
0.32	9 12	0.405	0.67	19 34	0.889	1.02	30 40	1.482
0.33	9 30	0.418	0.68	19 52	0.904	1.03	31 00	1.502
0.34	9 47	0.431	0.69	20 11	0.919	1.04	31 20	1.522

现层线屏以及其后的胶片。OP绕O旋转，当其结点与反射球相交时，交点与球心的连线决定了衍射线方向，衍射点A、B、C在展开的胶片上的分布为一直线，此直线与水平线交角为63°26′。

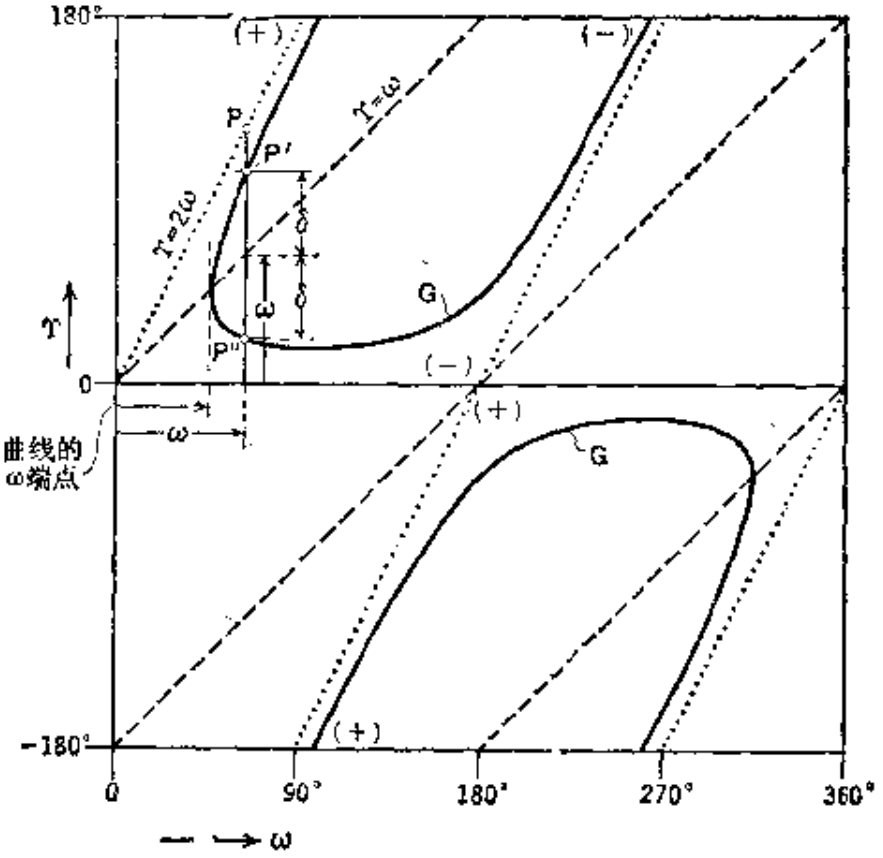


图 4-27 倒易格子行列在等倾华盛堡图上的表现

胶片上衍射点的坐标γ、ω与倒易格子结点坐标——ξ、φ的关系：同一层华盛堡照片上点的ξ相等，同一条行列上所有点的φ值相等，由图4-24.b看出$\sin\frac{\gamma}{2}=\frac{\xi/2}{R}$。故$\xi=2R\sin\frac{\gamma}{2}=2\cos\nu\sin\frac{\gamma}{2}=2\sqrt{1-(\frac{\xi}{2})^2}\sin\frac{\gamma}{2}$或$\gamma=2\sin^{-1}\left(\frac{\xi}{2\cos\nu}\right)$。

（2）不通过旋转轴的倒易格子行列在等倾华盛堡图的表现（图4-24.c、图4-27）；

设GG为不通过旋转轴O'的行列，它与O'点距离为d，

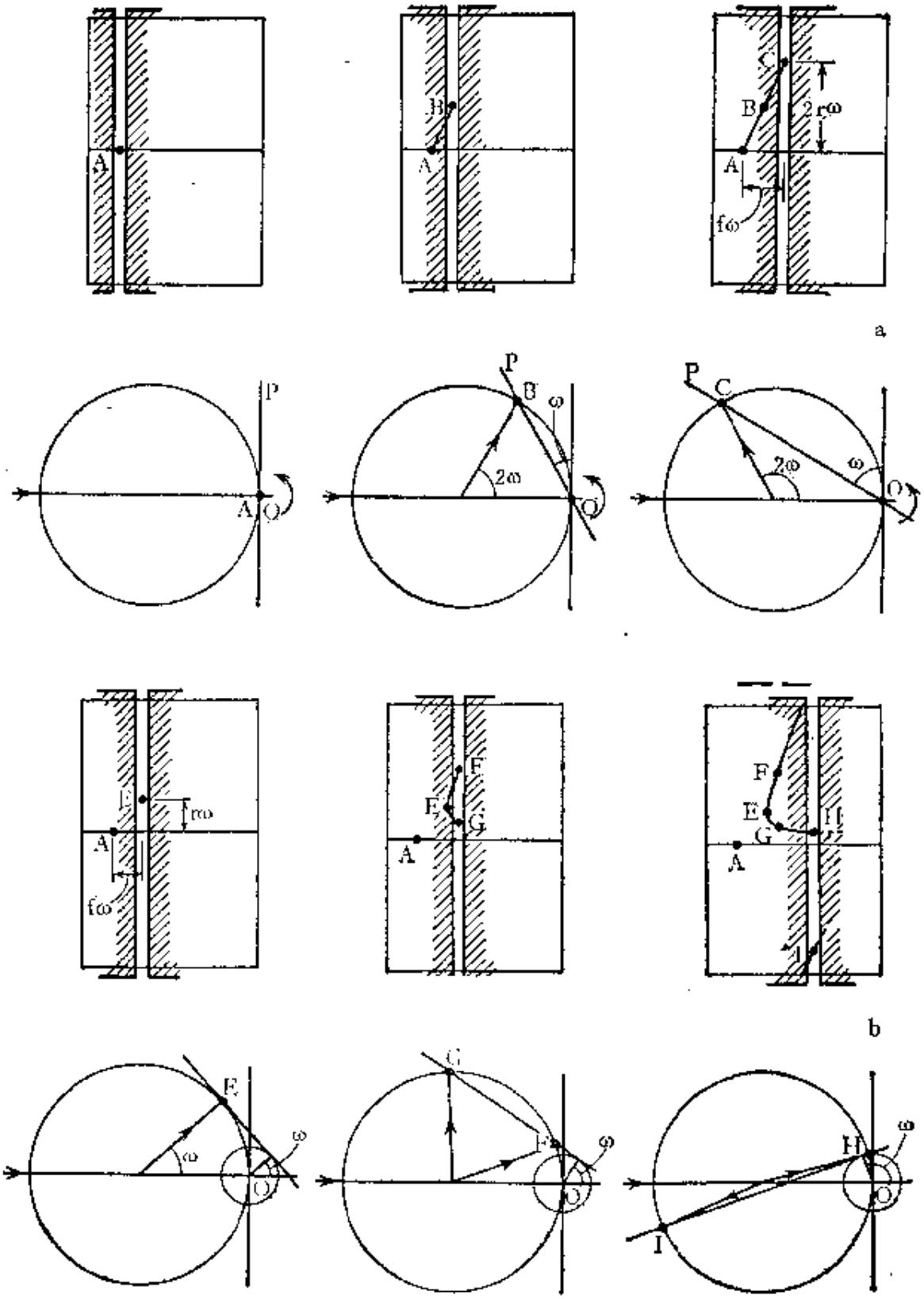


图 4-28　通过旋转轴的倒易格子行列（a）
与不通过旋转轴的倒易格子行列（b）的等倾华盛堡图形

当转动某一角度ω时与反射球交于P'、P''，从图看出：

$$\Gamma' = \omega + \delta$$

$$\Gamma'' = \omega - \delta$$

$$\text{而}\cos\delta = \frac{R\cos\omega + d}{R} = \cos\omega + \frac{d}{R}$$

$$\text{则}\quad \Gamma' = \omega + \cos^{-1}\left(\cos\omega + \frac{d}{R}\right)$$

$$\Gamma'' = \omega - \cos^{-1}\left(\cos\omega + \frac{d}{R}\right)$$

因此，不通过旋转轴的倒易格子行列的轨迹是一条曲线，这曲线以$\Gamma = \omega$为对称线，在同一ω值时，按$\Gamma = \omega \pm \delta$而得两衍射点$P'$和$P''$的位置。$\delta$的大小随$\omega$和$d$而变化，当$d = 0$时则$\delta = \omega$，这时$\Gamma' = 2\omega$及$\Gamma'' = 0$即与通过旋转轴的直线一致。在图4-28.$b$下方表示倒易格子行列与反射球，上边表示层线屏及其后面的胶片。当行列转到与反射球相切时，此时正好有一倒易格子结点位于切点上，在胶片上产生衍射点E，继续旋转，在胶片上产生两个衍射点F和G；由F，E，G，H点构成为一曲线。

若将一组相互垂直，其间隔为0.1倒易单位的倒易格子面网，与半径为1倒易单位的反射球相碰所得的衍射图画出，会得到附图1的形状。这是一理想的衍射图，相当于一个二维的倒易格子面网的标准尺度。是对华盛堡图进行指标化及测定倒易格子晶胞参数的重要工具，称为华盛堡卡。

卡片的横坐标为φ，单位为度（°），斜坐标为ξ，单位为$1/\lambda$。将卡片复于照片上，使照片上的直线（即通过旋转轴的倒易格子行列结点的衍射点的轨迹）与卡片的斜直线重合；卡片的横坐标通过胶片的中线即可量出倒易格子轴长a^*（或b^*，c^*）。倒易格子行列之间的夹角可在华盛堡卡的水平轴上量得。

3．等倾华盛堡图的对称

每一张华盛堡图反映了所拍摄的那一层倒易格子面网的对称。零层华盛堡图可反映出沿这个转轴方向投影的劳埃对称性，

非零层仅反映该层倒易格子面网的对称性。各种华盛堡图中衍射点的位置和强度的分布所反映出倒易格子面网的对称共有10种平面点群：$C_1,C_2,C_s,C_4,C_{4i},C_i,C_{2i},C_{3i},C_{4i},C_{6i}$。其点的对称及其华盛堡图的形式见图4-29，如$C_2$表现为相隔180°有同样的一个点，并在上，下等ξ的地方有相同的点。晶体中各倒易格子面网的对称见表4-5。故根据所拍摄各层倒易格子面网的对称可以很容易的确定晶体的劳埃对称型。

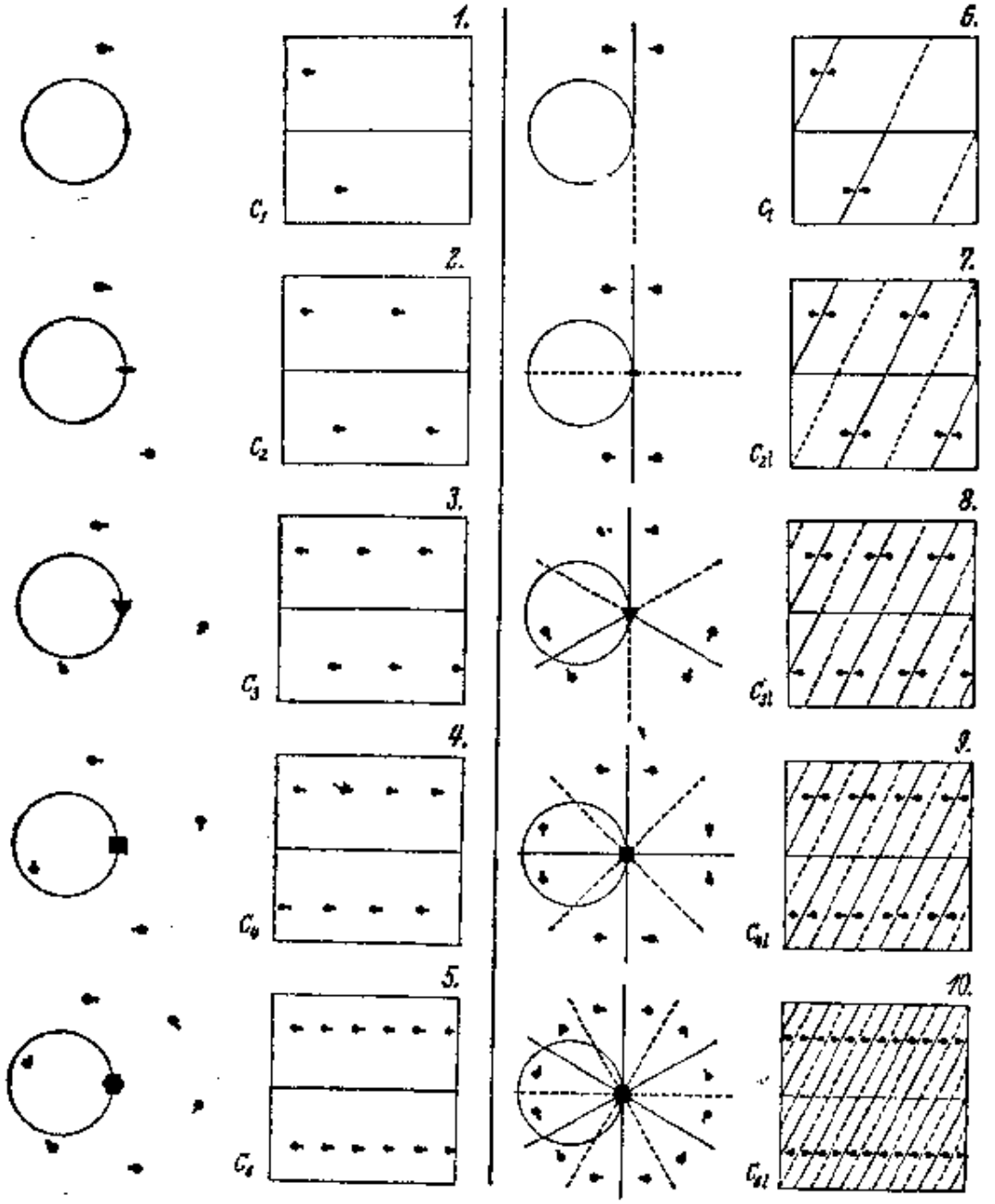


图 4-29　10个平面点群及其在华盛堡图上的显示

晶体中各倒易格子面网的对称性

表 4-5

晶系	劳埃对称型	晶体旋转轴	倒易格子面网对称性	
			0层	非0层
三斜	C_i	$[uvw]$	C_2	C_1
单斜	C_{2h}	$[uvw]$	C_2	C_1
		$[010]$	C_2	C_2
		$[u0w]$	C_{2i}	C_i
斜方	D_{2h}	$[uvw]$	C_2	C_1
		$[uv0]$, $[u0w]$, $[0vw]$	C_{2i}	C_i
		$[100]$, $[010]$, $[001]$	C_{2i}	C_{2i}
四方	C_{4h}	$[uvw]$	C_2	C_i
		$[uv0]$	C_{2i}	C_i
		$[001]$	C_4	C_4
	D_{4h}	$[uvw]$	C_2	C_1
		$[uv0]$, $[u0w]$, $[0vw]$, $[uvw]$	C_{2i}	C_i
		$[100]$, $[010]$, $[110]$	C_{2i}	C_{2i}
		$[001]$	C_{4i}	C_{4i}
三方	C_{3i}	$[uv.w]$或$[uvw]$	C_2	C_1
		$[00.1]$或$[111]$	C_6	C_3
	D_{3d}	$[uv.w]$或$[uvw]$	C_2	C_1
		$[10.0]$, $[01.0]$, $[11.0]$或$[10\bar{1}]$, $[\bar{1}10]$, $[0\bar{1}1]$	C_2	C_2
		$[21.w]$, $[\bar{1}1.w]$, $[12.w]$或$[uvw]$, $[uvv]$, $[uvu]$	C_{2i}	C_i
		$[00.1]$或$[111]$	C_{6i}	C_{3i}
六方	C_{6h}	$[uv.w]$	C_2	C_1
		$[uv.0]$	C_{2i}	C_i
		$[00.1]$	C_6	C_6
	D_{6h}	$[uv.w]$	C_2	C_1
		$[uv.0]$	C_{2i}	C_i
		$[10.w]$, $[01.w]$, $[11.w]$		
		$[21.w]$, $[11.w]$, $[12.w]$		
		$[10.0]$, $[01.0]$, $[11.0]$	C_{2i}	C_{2i}
		$[21.0]$, $[\bar{1}1.0]$, $[12.0]$		
		$[00.1]$	C_{6i}	C_{6i}

续表

晶系	劳埃对称型	晶体旋转轴	倒易格子面网对称性	
			0层	非0层
等轴	T_h	[uvw]	C_2	C_1
		[111]	C_6	C_3
		[uv0], [u0w], [0vw]	C_{2l}	C_l
		[100], [010], [001]	C_{2l}	C_{2l}
	O_h	[uvw]	C_2	C_1
		[uv0], [u0w], [0vw] [uuw], [uvv], [uvu]	C_{2l}	C_l
		[110], [101], [011]	C_{2l}	C_{2l}
		[111]	C_{6l}	C_{3l}
		[100], [010], [001]	C_{4l}	C_{4l}

根据华盛堡法可以作轴长、轴角的测量，并可以正确无误的进行衍射点的指标化（参看A.N.季达依哥罗茨基：X射线结构分析，334—347页），从而确定晶体的空间群。

六、旋进照相法

旋进照相法也是目前单晶照相法中广泛应用的方法之一。但在国内尚不如华盛堡法普遍。现仅就其原理简述如下。

为了了解旋进照相法的原理，可以将它与迴摆法对比。在迴摆法中，晶体围绕着一个与X射线束相垂直的轴作来回摆动，为此反映在迴摆图上的最高对称是2mm。如果晶体在平行X射线束的方向上具有高于2 mm的对称的话，那末这种对称将由于迴摆法的限制而被降低。而旋进法正好弥补了这个缺陷。在旋进法中，晶体不是安放在与X射线束垂直的迴摆轴上，而是安放在一个具水平轴及垂直轴的支架上（见图4-30）。晶体以支架的水平轴及垂直轴的交点为中心，围绕X射线束作陀螺似的对称运动。

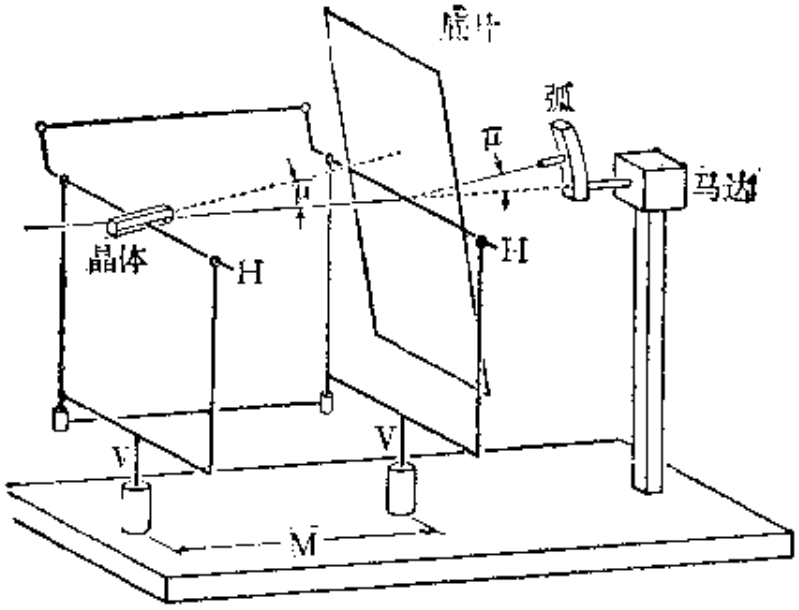


图 4-30 旋进照相机装置示意图

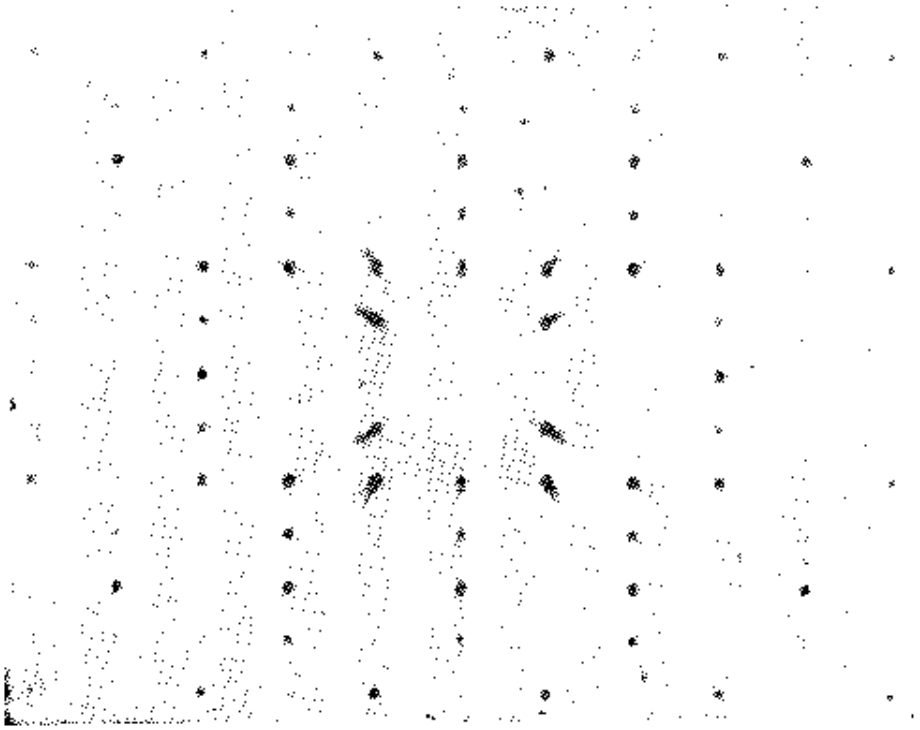


图 4-31 $BaSO_4$沿c轴的一层旋进照像

因此倒易格子就有更多的机会以不同的方向与反射球相碰，从而可以直接得到倒易格子某一面网的图象，如图4-31。

图4-32表示旋进照相时倒易格子面网与反射球的相互位置。由图4-32可以看到，如果使照相底片与倒易格子面网平行。那末

从倒易格子面网的原点出发的某一倒易向量OP，投影到照相底片上即被平行地放大为$O'P'$。由于倒易格子面网与照相底片是平行的，所以从倒易格子原点出发的表示某一倒易向量的任一直线都是相互平行的。在这种情况下，我们可以说照相底片平面就是倒易格子面网。如果将反射球半径取为1，晶体到照相底片的距离为M，则倒易格子的放大倍数可用下列公式算出：

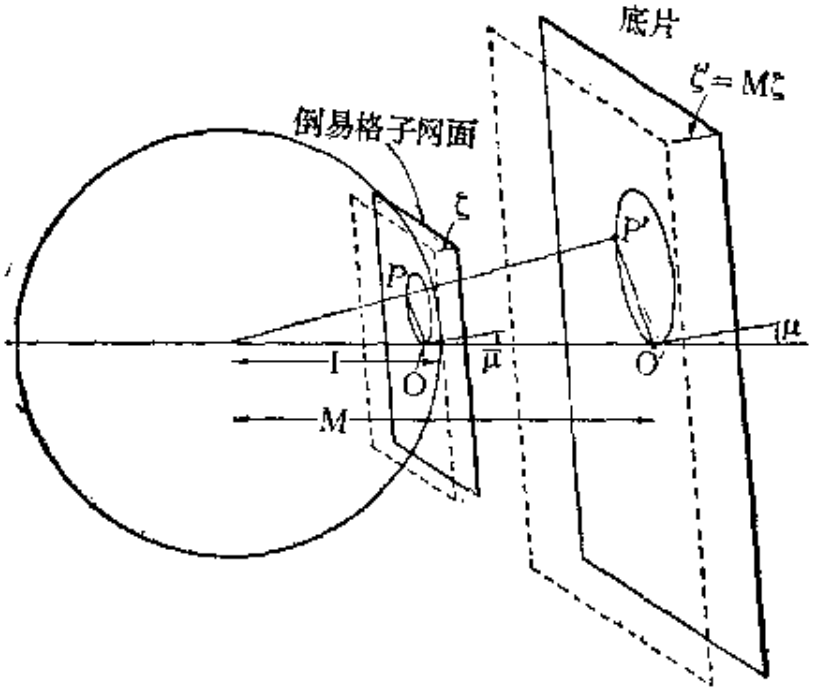


图 4-32　旋进法中倒易格子面网与反射球的关系

$$\frac{O'P'}{OP}=\frac{M}{1}$$

由图4-32所示，对于非零层的倒易格子面网的照相来说，这种投影的几何关系仍是保持着。图中非零层的倒易格子面网以虚线表示。因为非零层（如壹层）的倒易格子面网位置比零层的倒易格子面网向球心移动了ξ，与之相适应，底片也必须向球心移动$M\xi$。

旋进照相机的主要装置如图4-30所示。由图中可以看到，晶体和照相底片被成对地安置在两个支架上，每一个支架都有一个水平轴和直立轴。晶体和照相底片可以围绕它们旋转。但无论是

晶体或者是照相底片围绕某一轴旋转时，它们必须与H及V这一对轴所组成的平面保持垂直。两个支架是连在一起的。所以任一支架的运动也被传递到另一支架上。底片的法线与X射线的交角μ可从仪器的弧上量得。连动装置也引起了某一晶轴与X射线束方向成某一倾斜角，显然这个倾斜方向与底片倾斜方向是相同的。

图4-30仅仅是示意性的，实际的旋进相机与此图略有区别。如为了安装晶体必须配有测角仪头，与华盛堡照相一样，为了防止相邻层的倒易格子面网的衍射点的进入，必须安装层线屏等等。

七、四圆单晶衍射仪法

以上各节介绍了用照相方法来记录衍射线的方向及强度。四圆单晶衍射仪则是通过记数管，逐点的记录三维衍射点在单位时间其衍射X光的光子数，强度数据准确、灵敏度高，并配有计算机进行控制，可完成晶体衍射的自动寻峰、计算晶胞参数、收集晶体的衍射强度并根据消光条件确定晶体的空间群。

1．原理

今以RASA-ⅡS型四圆单晶衍射仪（图4-33）为例，其核心部件由四个圆组成，它们是ϕ圆、χ圆、ω圆及2θ圆，其中ϕ圆是安置晶体的测角仪头自转的圆；χ圆是安放测角仪头（ϕ圆）的垂直大圆，ϕ圆可在χ圆上移动；ω圆带动垂直的χ圆转动，以实现晶体绕垂直轴的运动；2θ圆与ω圆同轴是带动计数器转动的圆。

通过ϕ圆、χ圆的转动，可以调节晶体的取向实现晶格中某一HKL面网的衍射处于水平面上，ω圆和2θ圆的作用是使晶体绕垂直轴旋转而使HKL面纲达到产生衍射的位置，并使计数管准确接收到衍射线的强度。每一个圆通过各自的马达控制转动，四个圆共有三个轴，这三个轴的交点精度在20μ以内，晶体安放在三轴交点的位置上。

四圆衍射仪的测角仪坐标系（仪器的机械坐标）是以四个圆各轴的交点为原点的右手坐标系，其Y，Z及X轴分别安排在入射X射线方向，垂直方向和$2\theta=90°$方向，如图4-34所示。

2.四圆衍射仪测量系统的工作步骤

（1）晶体对中：

挑选尽可能呈球形、其直径不大于0.7mm的晶体，将晶体粘合在玻璃丝的顶端，安放在测角头上，应用样品对中的控制程序，通过望远镜观察，使晶体处于测角仪坐标系的原点。

（2）寻峰：

运用寻峰程序，一般令2θ：8°—40°，χ：－85°—90°，ϕ：－90°—90°范围内φ轴快速转动，通过逐次的变动ϕ圆→χ圆→2θ圆的角度进行扫描，以探索到所规定的一定数目的衍射点，并记

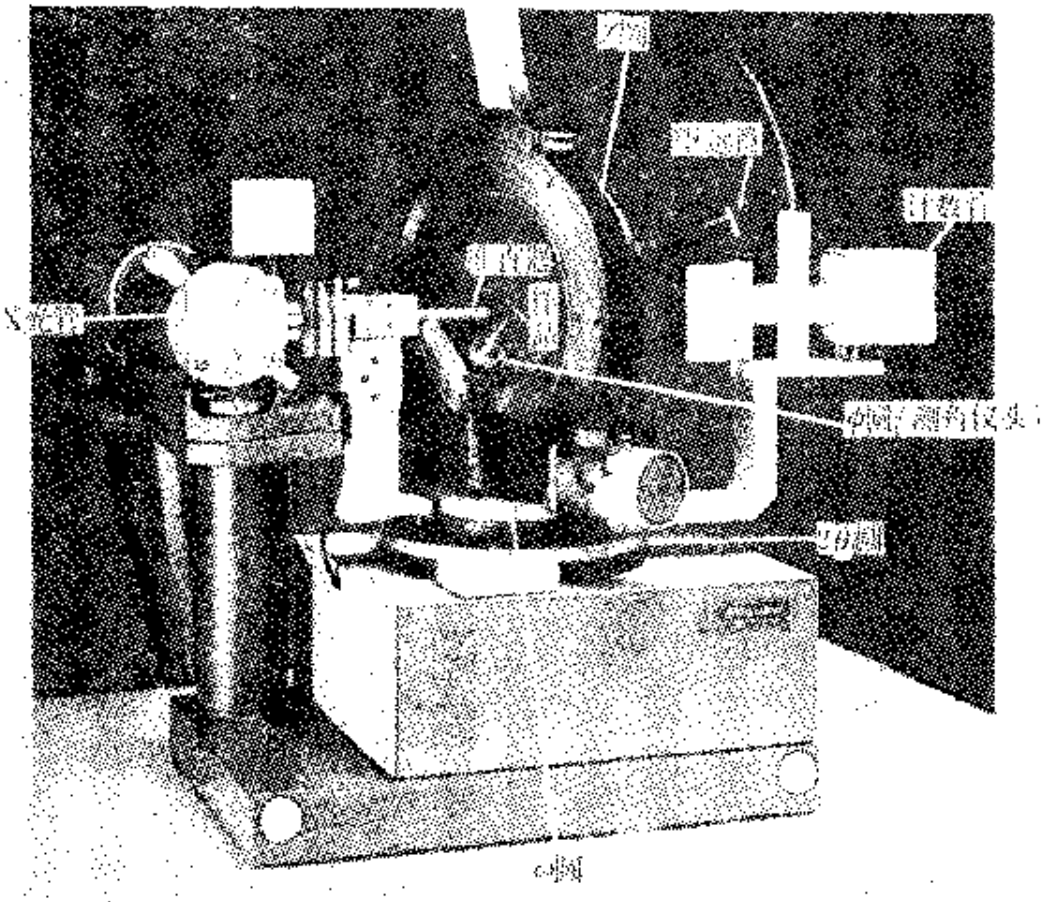


图 4-33 四圆单晶测角计

录各衍射点的2θ，ω，χ，ϕ圆的角度及其强度值，测得的四个轴角度值通过下列公式转换成测角仪系统的倒易结点坐标值X，

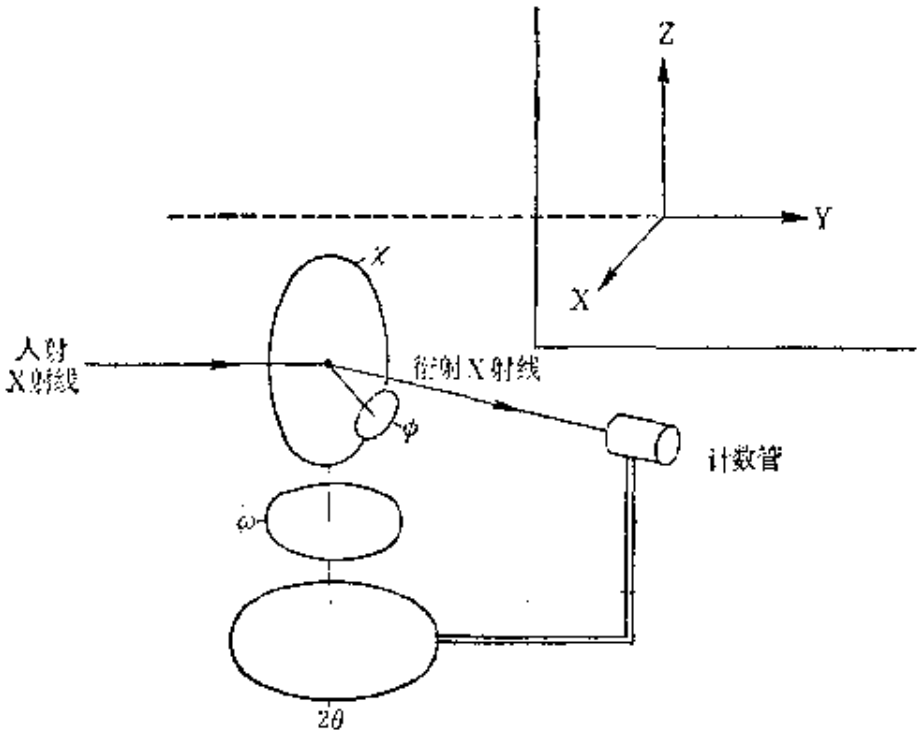


图 4-34 四圆单晶衍射仪测角计的四个轴和机械坐标

Y，Z。

$$X = \{\cos(\omega-\theta)\cos\chi\cos\phi - \sin(\omega-\theta)\sin\phi\}(2\sin\theta/\lambda)$$

$$Y = \{\cos(\omega-\theta)\cos\chi\sin\phi + \sin(\omega-\theta)\cos\phi\}(2\sin\theta/\lambda)$$

$$Z = \cos(\omega-\theta)\sin\chi(2\sin\theta/\lambda)$$

（3）测定晶胞参数：

将所寻到的并已转换成测角仪系统中的倒易格子点，按最小向量法，选取不共面的三个最短向量，作为倒易格子原始晶胞的三个平移量$\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$，并得到晶体对测角仪坐标系的取向的UB矩阵。

$$UB = \begin{pmatrix} a_X^* & b_X^* & c_X^* \\ a_Y^* & b_Y^* & c_Y^* \\ a_Z^* & b_Z^* & c_Z^* \end{pmatrix},$$

再算出M矩阵 $\mathbf{M} = \widetilde{\mathbf{UB}} \cdot \mathbf{UB}$

M矩阵与晶体的取向无关，它可以算出晶体的倒易晶胞参数和体

积及正格子的晶胞参数和体积。

在人工的参与下（或通过自动计算程序）将初始的晶胞转换成布拉维晶胞，并按公式

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \mathbf{UB}^{-1} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

将所寻到的衍射点进行指标化。

按最后确定的合理晶胞的晶体定位参数—UB矩阵，选择一定数目的强度较大并衍射角度较高的三维衍射（通常为15个左右），进行四个轴角的测量，并用最小二乘法修正定位参数以求出精确的晶胞参数。

（4）收集衍射强度数据：

根据修正的定位参数—UB矩阵，并给出收集数据的有关条件：扫描方式，扫描速度，扫描宽度，背景扫描时间及重复测量次数；晶胞的格子类型；衍射点的测量范围（h, k, l, 2θ 的范围）；用来检验所测量的衍射数据的参考点的数目，测定参考点的衍射数据间隔，及晶体自动纠正定向的标记等。按照所规定的条件就可以逐点的收集到所测量范围内的衍射点强度，进一步根据衍射点强度的系统消光表确定晶体的空间群。

八、空间格子类型与空间群的测定

1．晶系的测定

晶体所属的晶系一般通过外形与偏光显微镜的研究可以初步确定；而在合适的劳埃图、廻摆图以及华盛堡图上得到肯定。

2．点群的测定

晶系确定后，晶体可能隶属的点群已经有了一个范围了，外形的研究往往可为确定点群提供材料，有时晶体上出现某些单形的组合就可以确定点群。但在一般场合下，晶体的外形只能指出

晶体可能的几个点群，这样就必然要用一些辅助的方法来区别这些可能性。这种辅助的方法有蚀象法、旋光性、压电效应与焦电效应等等。如果有旋光性、压电效应或焦电效应时就证明晶体没有对称中心，但在上述效应不显现时，却还不能肯定晶体一定有对称中心。

劳埃图、廻摆图与华盛堡图的对称一般只能确定晶体的劳埃点群，因为它们不能鉴别晶体有无对称中心。

因此进一步确定空间格子类型与空间群，一般是在劳埃点群已知的基础上进行的。

3．系统消光与空间群的测定

X射线分析中确定空间格子类型与空间群是根据“系统消光”现象。

系统消光是指衍射强度等于零的衍射线有规律地分布在某些型式的衍射指数的衍射中的现象。系统消光是晶体中存在着非原始类型的格子（即底心、面心、体心格子）、滑移面或螺旋轴的表现。现举例说明如下：

如果晶体有体心格子，则相当的原子的相对坐标为000，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$；设原子的原子散射因子为 f，则：

$$|F_{hkl}|^2 = f^2\left[\cos(2\pi\cdot 0) + \cos 2\pi\left(\frac{h+k+l}{2}\right)\right]^2 + f^2\left[\sin(2\pi\cdot 0) + \sin 2\pi\left(\frac{h+k+l}{2}\right)\right]^2$$

因此：

$$|F_{hkl}|^2 = f^2[1 + \cos\pi(h+k+l)]^2 + f^2\sin^2\pi(h+k+l)$$

由这个方程式可以看出，当衍射指数之和$h+k+l$等于奇数时，$|F_{hkl}|^2 = 0$，而衍射线的强度$I_{hkl} \approx |F_{hkl}|^2$的，因此具有这种指数的衍射线的强度等于零。在X光照片上不出现，这就是系统消光。

当衍射指数之和$h+k+l$等于偶数时，$|F_{hkl}|^2 = 4f^2$。

故体心格子　只有衍射指数之和为偶数的衍射才出现。

系统消光的解释　　表 4-6

衍射指数	不消光的条件	消光的解释	对称要素	
hkl	$h+k+l=2n$	体心格子	I	格子类型
	$h+k=2n$	C心格子	C	
	$h+l=2n$	B心格子	B	
	$k+l=2n$	A心格子	A	
	$h+k=2n$ / $h+l=2n$ / $k+l=2n$（h,k,l全为奇数或全为偶数）	面心格子	F	
	$-h+k+l=3n$	菱形原始格子按六方指标化	R	
	$h+k+l=3n$	六方底心格子按三方指标化	P	
$0kl$	$k=2n$	(100)滑移面，移距$b/2$	$b(P,B,C)$	滑移面
	$l=2n$	(100)滑移面，移距$c/2$	$c(P,C,I)$	
	$k+l=2n$	(100)滑移面，移距$b/2+c/2$	$n(P)$	
	$k+l+4n$	(100)滑移面，移距$b/4+c/4$	$d(F)$	
$k0l$	$h=2n$	(010)滑移面，移距$a/2$	$a(P,A,I)$	
	$l=2n$	(010)滑移面，移距$c/2$	$c(P,A,C)$	
	$h+l=2n$	(010)滑移面，移距$a/2+c/2$	$n(P)$	
	$h+l=4n$	(010)滑移面，移距$a/4+c/4$	$d(F,B)$	
$hk0$	$h=2n$	(001)滑移面，移距$a/2$	$a(P,B,I)$	
	$k=2n$	(001)滑移面，移距$b/2$	$b(P,A,B)$	
	$h+k=2n$	(001)滑移面，移距$a/2+b/2$	$n(P)$	
	$h+k=4n$	(001)滑移面，移距$a/4+b/4$	$d(F)$	
hhl	$l=2n$	(110)滑移面，移距$c/2$	$c(P,C)$	
	$2h+l=4n$	(110)滑移面，移距$a/4+b/4+c/4$	$d(F)$	
$h00$	$h=2n$	[100]螺旋轴，移距$a/2$	$2_1,4_2$	螺旋轴
	$h=4n$	[100]螺旋轴，移距$a/4$	$4_1,4_3$	
$0k0$	$k=2n$	[010]螺旋轴，移距$b/2$	$2_1,4_2$	
	$k=4n$	[010]螺旋轴，移距$b/4$	$4_1,4_3$	
$00l$	$l=2n$	[001]螺旋轴，移距$c/2$	$2_1,4_2,6_3$	
	$l=3n$	[001]螺旋轴，移距$c/3$	$3_1,3_2,6_2,6_4$	
	$l=4n$	[001]螺旋轴，移距$c/4$	$4_1,4_3$	
	$l=6n$	[001]螺旋轴，移距$c/6$	$6_1,6_5$	
$hh0$	$h=2n$	[110]螺旋轴，移距$a/2+b/2$	2_1	

这一规律对于任何体心格子都是正确的，不论它属于那一晶系。

今将各种消光现象以及其解释列于表4-6。

由表4-6可以看出，晶体的空间格子类型、滑移面以及螺旋对称轴可以根据系统消光确定；而对称轴、对称面和对称中心的存在与否与系统消光无直接关系。

根据系统消光定空间群的表格列于附表五。

在应用附表五时，要先根据劳埃点群与系统消光写出被分析晶体的衍射符号。晶体的衍射符号由两部分组成。在衍射符号的前面写的是劳埃点群，接着写出根据系统消光所确定的对称要素，不能确定的对称要素在符号的相应的位置画一横线，如葡萄石的衍射符号为：

$$mmmPnc-$$

这个符号表示葡萄石的劳埃点群为mmm，根据系统消光求得葡萄石的空间格子类型为斜方原始格子（P），（100）方向有n滑移面，（010）方向有c滑移面，（001）方向有无对称面不知道。查附表五知葡萄石属№18衍射符号，可能空间群为 $D_{2h}^{7}=Pncm$和$C_{2v}^{6}=Pnc2$。这两个空间群的区别在于对称中心的有或无；进一步分析证明（从略）葡萄石具有对称中心，因此它的空间群为$D_{2h}^{7}=Pncm$。

九、晶胞中“分子数”(Z)的计算

在矿物学研究工作中，为了了解矿物的化学成分，常需计算一个晶胞中相当于矿物的化学式的“分子”的数目（Z或N），计算可采用下式

$$Z=\frac{V\rho}{1.66\cdot10^{-24}M}$$

式中 V——晶胞的体积，以cm^3计算；

ρ——矿物的比重；

M——矿物的克分子量；

$1.66\cdot10^{-24}$——氢原子量以克计算。

以葡萄石为例：

葡萄石 $Ca_2Al[AlSi_3O_{10}][OH]_2$，比重 = 2.8

斜方晶系：$a=4.64$ Å，$b=5.50$ Å，$c=18.40$ Å

$$V=4.64\times5.50\times18.40=469.56\ \text{Å}^3$$

$$=469.56\cdot10^{-24}\text{cm}^3$$

$$\rho=2.8$$

$$M=(2\times40)+(2\times27)+(3\times28)+(12\times16)+(2\times1)$$

$$=412$$

则：

$$Z=\frac{469.56\cdot10^{-24}\times2.8}{1.66\cdot10^{-24}\times412}=1.9\doteq2$$

即在葡萄石的晶胞中有$2\{Ca_2Al[AlSi_3O_{10}][OH]_2\}$。

在实际工作中，经常还遇到这种情况，即已知晶胞参数、比重以及化学分析资料，要求求出晶胞中各种原子的数目并进而求得正确的化学式。其原理如下。

设晶胞中所有原子的总重量为T，晶胞体积为V，比重为ρ；某原子的百分含量为P，其原子量为N，则该原子在晶胞中的个数（x）为

$$\frac{PT}{100}\times\frac{1}{N}\times\frac{1}{1.66\times10^{-24}}=\frac{PV\rho}{1.66\times N}=\frac{P}{N}\times\frac{V\rho}{1.66}$$

式中$\frac{VP}{1.66}$对一个矿物可先计算好，$\frac{P}{N}$项则对化学分析中每一项要分别计算，表4-7以方硫铁镍矿（Bravoite）为例说明计算方法。

测得方硫铁镍矿的等轴晶胞$a_0=5.49$ Å实测比重$\rho=4.82$，则$V\rho/166=4.804$。

由表4-7中计算结果可以看出晶胞中S原子数很靠近8，Fe、Ni的总和近于4，矿物的分子式应为$(Fe,Ni)S_2$，晶胞中的分

方硫铁镍矿分子式计算　　表 4-7

组份	重量%	P%	原子量 N	$\frac{P}{N}$	$\frac{P}{N}\times\frac{V\rho}{166}$
Fe	29.30	29.48	55.85	0.5278	2.5358 } 3.9098
Ni	16.69	16.79	58.71	0.2860	1.3740 }
S	53.40	53.73	32.06	1.6759	8.0520
总计	99.39	100.00			

子数 Z = 4。方硫铁镍矿具有黄铁矿型结构，计算结果是符合的。在方硫铁镍矿晶胞中，硫原子的数目不应超过 8，表 4-7 中算出的8.0520是实验误差，误差的主要来源在实测比重。此时我们可以由化学式和晶胞参数反过来计算理论比重$\rho_{计算}$。先按晶胞中硫原子的数目为 8 计算Fe,Ni原子的数目，分别为Fe2.5194，Ni1.3651，矿物的化学式应为 $(Fe_{0.6299}Ni_{0.3412})_{0.9711}S_2$，Z = 4；分子量M = 119.33。然后按下式计算理论比重：

$$\rho_{计算}=\frac{Z\times M\times 1.66}{V}=\frac{4\times 119.33\times 1.66}{5.49^3}=4.7885$$

十、根据单晶资料鉴定矿物的方法

在X射线物相分析中，经常用的是粉末法，但如果能获得单晶数据亦可用来鉴定矿物。矿物的单晶资料（即所谓结晶学资料）包括，晶系，空间群（一般情况下只能求得衍射群），晶胞参数（a、b、c，α、β、γ），轴率。

收集矿物的结晶学资料的著作有两类。一类是各种矿物表，其中重要的有两种：

1. H. Strunz,Mineralogische Tabellen, (7.Auf lage) AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSHAFT GEEST & PORTIG K.G.(1978).

2. A.S. Povarennykh, Crystal Chemical Classification of Minerals,Volume 1-2, PLENUM PRESS(1972)

在矿物表中，矿物按晶体化学分类排列，每一种矿物都列出了其晶体化学式，晶系，晶胞参数，Z等，以及资料来源等。岩矿工作者用此种表十分方便。矿物经过初步研究，了解矿物大体的归属，查对此表，对比晶胞参数，可以作出确切的鉴定。发现新矿物也必须查阅这类表。

第二类著作是各种晶体表，其中最重要的有两套：

1. The Barker Index of Crystal, Vol. Ⅰ. Ⅱ. Ⅲ.

这套共三卷七册的手册是以晶体形态测量为基础的，形态方面的资料较全：有晶系，对称和轴率可资查对。

2. J.D.H. Dannay and Helen M. Ondik, Crystal Data(3rd Edition), Volume Ⅰ. Organic Compounds, Volume Ⅱ, Inorganic Compounds(1973).

这是一部最适于用单晶数据鉴定矿物用的手册。在手册中，晶体首先按晶系排列，每个晶系中晶体按轴率或轴长（对等轴晶系）排列。各晶系都有专门的规定：

a. 三斜晶系 (Anorthic System, triclinic system)

晶体定向时，按$b \geqslant a \geqslant c$排列晶轴。在表中，晶体按$a/b$由小到大排列。

b. 单斜晶系 (monoclinic system)

晶体定向时，唯一的单向轴作*b*轴，$a \geqslant c$。在表中，晶体按a/b由小到大排列。

c. 斜方晶系 (Orthorhombic system)

晶体定向时，按$b \geqslant a \geqslant c$的顺序排列。在表中，晶体按$a/b$由小到大排列。

d. 四方晶系 (Tetragonal System)

表中晶体按c/a由小到大排列。

e. 六方和三方晶系(Hexagonal and Rhombohedral System).

表中晶体按c/a由小到大排列。

f. 等轴晶系 (Isometric System, Cubic System)

表中晶体按a值由小到大排列。

在获得一种矿物的单晶数据之后，按查表的需要计算出轴率，在表中找到合适的晶体，并根据表中所列的详细资料进行对比，一般可以确切地定出矿物。

在利用单晶资料鉴定矿物时，一定要注意晶体定向问题。一种情况是同一矿物可以取不同的定向、有不同的选择晶轴方式，因而有表面上看来完全不同的晶胞参数，影响鉴定。

另一种情况是在用单晶X光照相方法测晶胞参数时，有时取了不正常的定向，因而求得不正常定向的晶胞参数，晶体的晶系也可能求错，此时应注意进行必要的转换，从而求得正确的定向和正确的晶胞参数。

实习内容

单晶照相技术与计算

一、旋转照相与廻摆照相的操作（参观）

1．晶体的准备：进行旋转与廻摆照相要选择均匀的、无裂隙、没有包裹体的晶体或晶体的碎块；形状要近于圆柱状；圆柱的直径大约为$2/\mu$（μ为晶体的线型衰减系数），一般在0.1—1.0mm之间。晶体用加拿大树胶粘在玻璃丝上，玻璃丝用胶泥粘于铜棒上（图4-35）。铜棒插于照相托的测角仪头的小槽中。

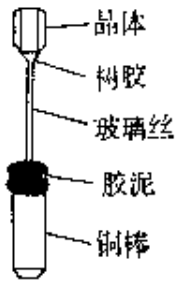


图 4-35 单晶照相时晶体的安装

2．晶体的定向：晶体定向是用廻摆法。将晶体安置在测角仪头上后，使某晶轴大致与旋转轴平行，拍摄廻摆照片，根据廻摆图上零层线的弯曲来判断晶体倾斜的方向。晶体的方向可用测角仪头上的两个互相垂直的瓦板作细致调节，一般要经过好几次（至少2—3次）调节方能使晶轴与旋转轴吻合。

3．底片的安装：底片的大小为13×17cm（照相机直径等于57.3mm），要用黑纸包好置于照相筒中；要注意装的平整而且不露光。

4．曝光时间：旋转照相的曝光时间要长一些，这决定于晶体大小与实验条件；而迴摆照相曝光时间比旋转照相短得多，随着迴摆角的增大，曝光时间也要增长。

5．显影定影。

二、参观劳埃图、旋转图、迴摆图与华盛堡图

在劳埃图上注意它的对称，以及衍射点按椭圆、抛物线分布的规律性。

旋转图上注意衍射点按层线分布的特点。

迴摆图上注意衍射点按层线分布的特点以及它的对称性。

华盛堡图要认识它，考查它的衍射点分布规律。

三、在石英的围绕Z轴的旋转图（或迴摆图）上测量轴长

记录格式如表4-2。

四、学会查空间群鉴定表（课外作业）

已知硅钡钛锌矿的劳埃点群为$4/m$，消光条件为在hkl型衍射中$h+k+l\neq 2n$；$hk0$衍射中$h(k)\neq 2n$；$00l$衍射中$l\neq 4n$，写出它的衍射符号，求出它的空间群。

五、计算晶胞中相当于化学式的“分子”的数目（Z）（课外作业）

已知羟硅铍石的化学式为$Be_4(Si_2O_7)(OH)_2$，比重为2.6，斜方晶系，$a=8.68$ Å，$b=15.22$ Å，$c=4.54$ Å求出Z。

第五章　多晶体的X射线分析方法——粉末法

一、引　　言

这种方法是德拜与雪莱在1916年发明的，所以也叫德拜-雪莱法。粉末法所拍摄出的照片叫粉末图或称德拜图，德拜图的形象如图5-1所示。

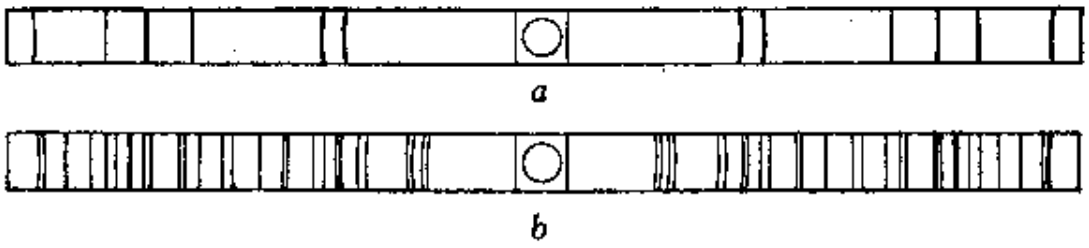


图 5-1　德拜图

a）金刚石；b）石墨

由于粉末法所用来研究的不是单晶体而是结晶粉末的集合体，因此，这一方法广泛地利用于矿物学与金相学研究中，用来研究与鉴定细分散矿物和金属。

二、照相基本条件和方法

（1）样品不是单晶体而是多晶体。实现多晶体的方法是把矿物磨成粉末（粉末的大小为0.001mm左右）作成圆柱形的粉末柱，粉末柱的直径一般为0.3—0.6mm，长度15mm左右。于是，粉末柱被X射线所照射的部分约有数亿个结晶的颗粒，而且各个粉末的结晶学方位是不一样的。

（2）这一方法所用的原始X射线是单色X射线（特征X射线），垂直于粉末柱而穿透之。同时粉末柱在照相过程中是旋转

的。

（3）底片一般都是长条形环绕粉末柱安装（图5-2）。

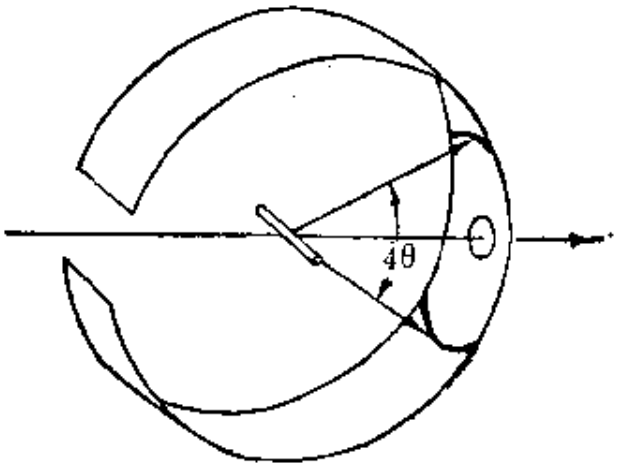


图 5-2 德拜照相时底片的安装

三、照片上图相的解释

粉末柱中有上亿个结构一样的细小颗粒晶体，而且具有不同方位的取向，每个晶体都有很多组面网（例如：100，110……）它们以各种不同的角度与原始X射线相交。每组面网都有一定的面网间距（例如 d_{100}，d_{110}……），要使得某一组面网得到反射条件必须符合布拉格公式：$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$，也就是只有在一定的一些衍射角$\theta$时才能产生反射。现以(100)面网来说，即应：

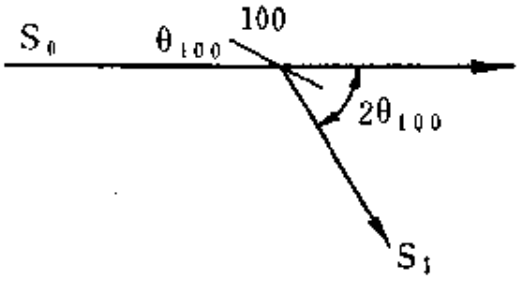


图 5-3 100面网“反射”X射线

$$\lambda = 2d_{100}\sin\theta_{100}$$

上式说明，只有 d_{100} 面网与原始X射线的交角为 θ_{100} 时，才能满足方程式，从而产生反射（因为λ和d_{100}都是为定值）（图5－3）。

从图中同时也看得出d_{100}面网所产生的“反射”线与原始X射线的交角是为$2\theta_{100}$。

现在我们来分析一下，根据前面所谈的照相基本条件和方

法，完全有可能得到满足以上方程的条件；因为：粉末柱中有上亿个不同取向的细小晶粒，也就是粉末柱中有上亿的d_{100}面网，而且这些面网有不同的取向，故以不同的θ角与原始X射线相交，其中必定有θ为θ_{100}，能满足上述方程（如图5-4）。

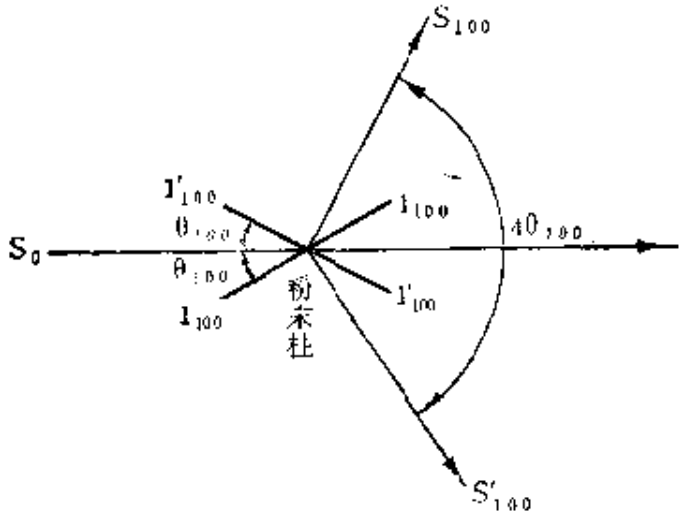


图 5-4 （100）面网“反射”X射线所形成的圆锥

如一颗粒的(100)面网1_{100}—1_{100}与原始X射线(S_0)之衍射角θ_{100}以及X射线之波长(λ)符合布拉格方程，因此产生“反射”S_{100}；同样，在粉末柱中一定还可以找到另一颗粒的(100)面网（图中的$1'_{100}$—$1'_{100}$）与原始X射线(S_0)之交角亦为θ_{100}，从而产生了“反射”S'_{100}，同样在粉末柱中还能找到很多的粉末，其中与1_{100}—1_{100}相当的面网与原始X射线(S_0)成θ_{100}而产生反射。在拍摄粉末图的同时，由于粉末柱的旋转，更是促使较多的面网有机会处于反射位置，所有这些面网（连同1_{100}—1_{100}和$1'_{100}$—$1'_{100}$在内）产生的反射线，形成一个圆锥，圆锥之顶角为$4\theta_{100}$。

根据以上原理，我们可以知道在粉末柱的晶粒中，还有另外一些面网（即具有另外的d值，例如d_{110}，d_{111}……等），它们的“反射”线也形成圆锥，不过这些圆锥之顶角各有不同，如$4\theta_{110}$，$4\theta_{111}$……等（图5-5）。

如果胶片垂直原始X射线安置，则衍射线在照片上构成许多同心圆（图5-6）。一般为了节省胶片而且记录更多的“反射”

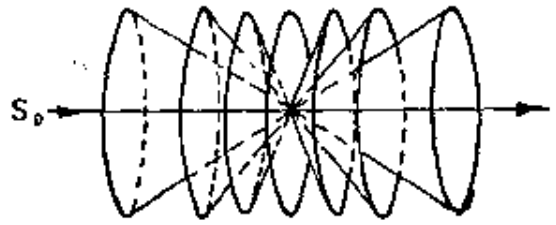


图 5-5 由粉末柱衍射线形成的一套圆锥

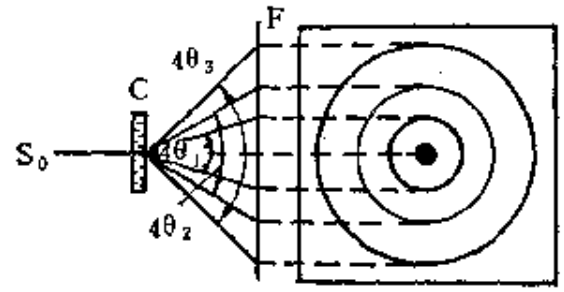


图 5-6 一套圆锥与平板状底片的交线为一些同心圆

线，都采用长条形底片并围绕粉末柱卷成环状，X射线垂直粉末柱而射入，反射线所形成之圆锥与胶片之交线造成弯曲的（有些是直的）线段称之为“弧”。每一个圆锥在照片上产生一对对称的弧，而每对弧间的距离就相当于其所对应的圆锥顶角$4\theta_{hkl}$。

最后，可以把照片上图象产生原因总结如下：

（1）由于粉末柱中有上亿个粉末（即结构完全相同的细小晶体），同时它们有着一切可能的取向，所以某种面网（有一定的面网间距d_{hkl}）所产生的反射线，在原始X射线束周围形成了连续的衍射圆锥，而圆锥的顶角为$4\theta_{hkl}$。

（2）由于晶体中有很多组面网，而每组面网有不同的d值，因此，只要能满足布拉格方程的所有面网所产生的“反射”线形成一系列的圆锥，而这些圆锥的顶角为不同的$4\theta_{hkl}$。

（3）由于底片是围绕粉末柱环形安装，所以在底片上衍射线表现为一对对对称的弧线（有的为直线，即当$4\theta_{hkl}$为180° 时），每对弧线代表一组面网（有一定的面网间距d_{hkl}），每对弧线间的距离为$4\theta_{hkl}$所张的弧长（图5-7）。

四、底片的安装

由于X射线的方向与胶片的安置不同，因此，在胶片展开后，可以具有不同形式，最普遍的安装底片的方法共有三种，即：对称法（普通法）、倒置法以及不对称法（如图5-8）。

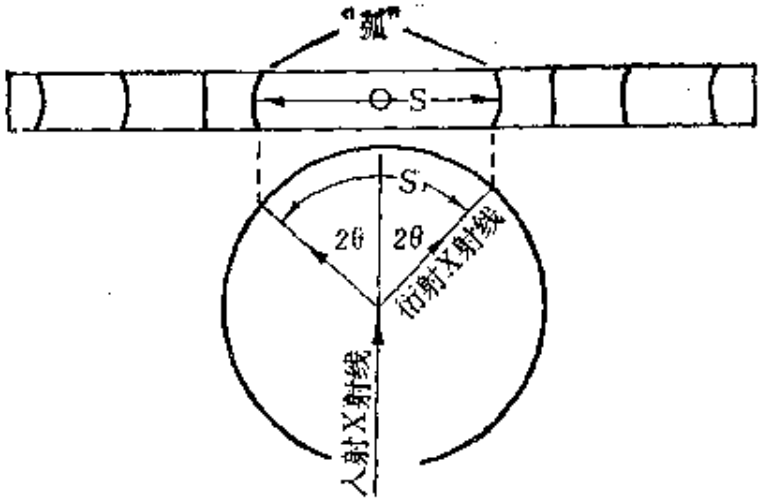


图 5-7 粉末图上对称的"弧"的成因

所谓对称法的定名，是由于底片两端与原始X射线束 的排列是对称的。倒置法则是与对称法相反的安置。不对称法是由于底片两端与原始X射线束的排列不对称。现在，国内一般 都采用对称法和不对称法，而我们更经常采用不对称法，它的优点是测量和计算都比较准确，而且能消去由于底片收缩所引起的误差。倒置法则用在精密测量点阵参数的场合。

五、粉末照相机

由于研究对象和目的不同，所以，粉末照相机的种类也是多样的。

1．一般粉末照相机（德拜-谢莱照相机）

常取下列三种直径：57.3mm、90.0mm、114.6mm。这是为了解决不同的问题而设计的，同时，在设计以上直径时，是有一定的意图的，例如：57.3mm直径的照相机，它的圆周为$\pi \times 57.3mm = 180mm$。大直径照相机的优点是能使得照片上线条分得更开，使得测量计算能更加精确些，尤其是对线条密集的样品就更为适合，但缺点是曝光时间较长。

我国丹东仪器厂（凤城分厂）所产的 ZF— 3 型粉末照相机（图5-9）的主要部分有：

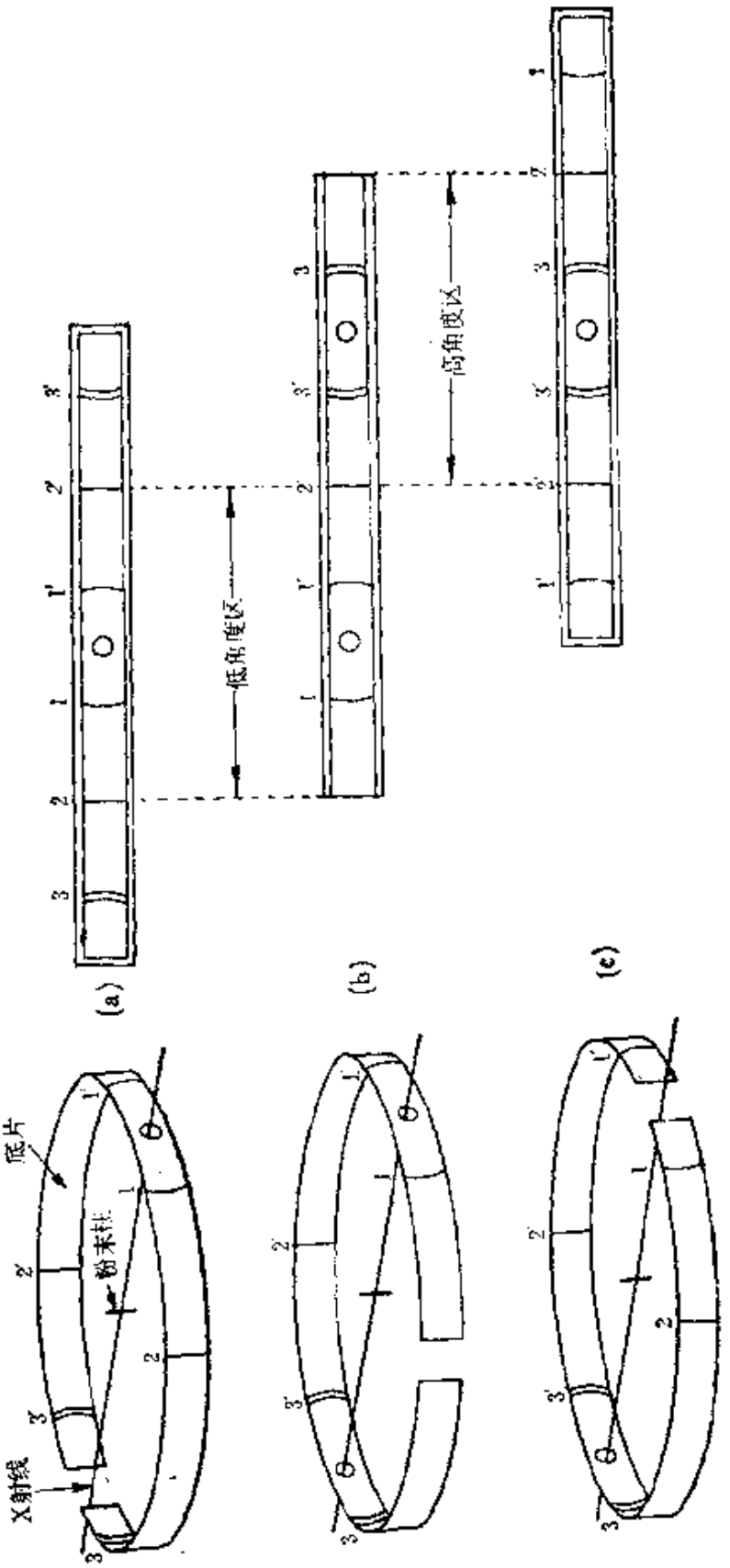


图 5-8 粉末法中底片安装的三种方法
a) 对称法; b) 不对称法; c) 偏置法

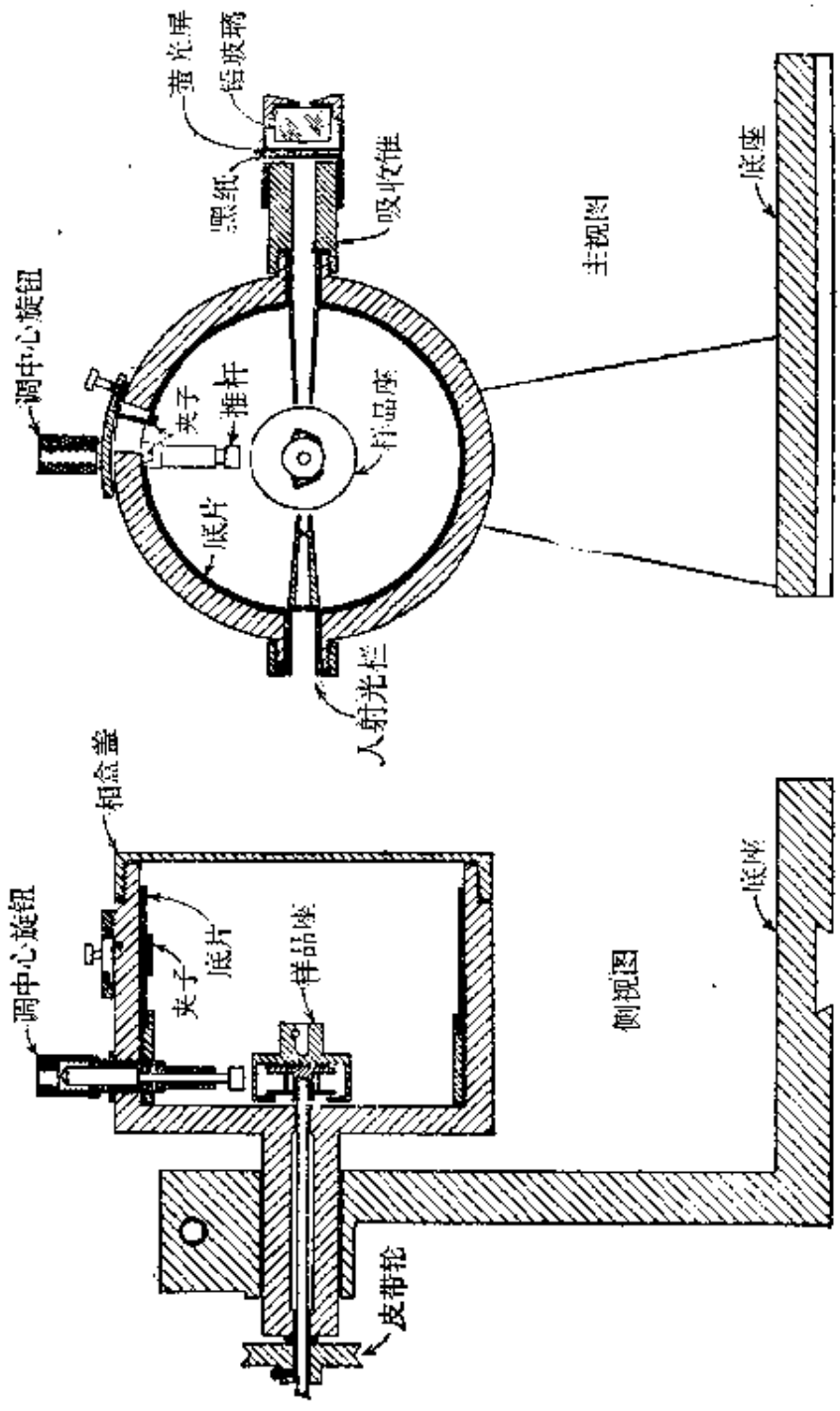


图 5-9 ZF-3型粉末照相机略图

a.相机盒盖

b.相机盒（直径57.3mm，或114.6mm）

c.样品调节推杆

d.底片夹

e.入射光栏（平直器）

f.吸收锥、铅玻璃、萤光屏。

g.样品座

h.相机底座

i.皮带轮

附件，小马达。

相机轨道。

通过照相机在轨道上的调节对准X射线束。光栏是用来从原始X射线束中截取一束细而且发散度小的X射线束。吸收锥的作用是挡着照相机内空气散射的X射线，从而减弱底片上的背景，无论光栏或吸收锥一般都作到尽可能的细，因为它们过大则增加X射线的盲区（即衍射线达不到的区域）。

2．X射线衍射仪

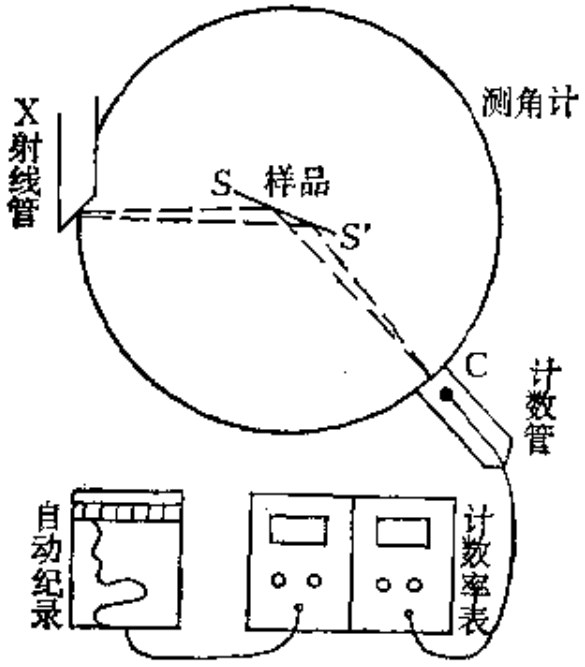


图 5-10　X射线衍射仪的基本设备示意图

X射线衍射仪是以测角计及计数器记录衍射线的方向与强度，以获得衍射数据的。它的优点是快而准确，所以也就更有远景。这种仪器主要设备有：

（1）具有稳定电源及稳定管流的X光机；

（2）测角计；

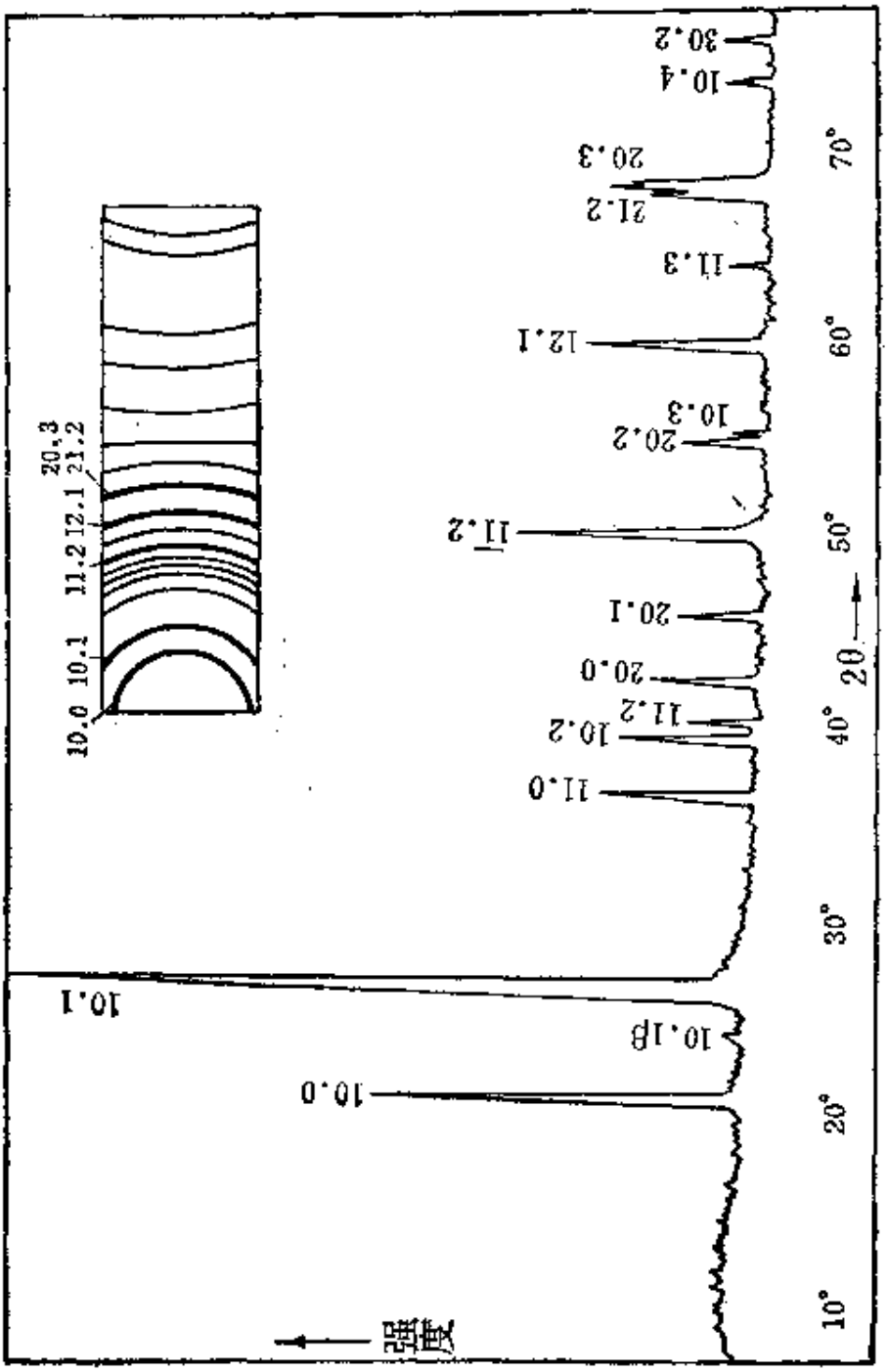


图 5-11 石英的衍射仪计数器记录图（部分），右上角为石英的德拜图

（3）计数率表及自动记录装置。

图5-10表示了X射线衍射仪中的基本装置和原理示意。X射线打在样品SS'上经衍射聚焦于C，C处放一计数管以探测X射线量子，再通过计数率表，把计数管所探测的X射线量子，变成脉冲，经放大，变成平均电流以自动记录装置记录出来，每单位时间的脉冲数和X射线衍射强度成正比。

在记录衍射线的过程中，平板状样品SS'与计数管围绕测角计之转轴作同步的转动，当SS'转动1°时，C正巧转动2°；即当SS'转动θ角时，C必须转动2θ角。记录由低角度区开始，一直按顺序记录到高角度。

典型的衍射仪计数器记录图为图5-11所示，图5-11是石英的衍射仪计数器记录的一部分($2\theta=10°-80°$)，为了便于对比，将石英之德拜图附于图的右上方。

衍射仪记录的分辨率很大，记录的时间也短，而且，根据记录图可以很快地知道掠射角与衍射强度；对物相定性与定量分析都十分有利，因此这些年来应用的越来越广泛。

研究多晶体的照相机除了上面谈到的之外，还有聚焦照相机与背射照相机；它们将在第九章详细叙述。

六、粉末法的用途

粉末法主要用于下列几方面：

（1）区分晶质与非晶质，晶质的粉末可以产生“弧”，而非晶质则无。

（2）根据金属加工前后所摄之照片，可以判断加工前后金属晶格的变化。

（3）可以确定粉末的大小及其排列（如金属的织构）。

德拜图的“弧”在结晶粉末的直径为$10^{-3}-10^{-6}$cm时为连续明晰的细线，若结晶的粉末更小，“弧”就变宽而模糊，若再小则不能构成结晶格子，成非晶质状态，而不能成“弧”了。利用

“弧”的这种扩散性，可以测定10^{-6}--10^{-8}cm之间结晶粉末的颗粒大小。

如果在粉末柱中结晶粉末不是完全不规则的分布着，而是有一定取向（称为择尤取向或织构），即是各粉末粒的结晶颗粒中某些行列或面网是互相平行或趋向平行的。具有择尤取向的粉末照片上的“弧”已经不是均匀而连续的了，而是显示出某种程度的集中而且不甚连续。

（4）根据鉴定表可以鉴定矿物（或化合物）以及混合物（以后详细讲）。

（5）在简单的情况下（构造简单，对称高），可定出晶胞大小及格子类型。用一定的方法可以求出“弧”的衍射指数，根据衍射指数可以定出晶体的空间格子的类型。如果成分构造简单，如金属就可以直接求出晶体中原子之分布。

（6）进行点阵参数精密测定。

（7）可以用来研究非晶质（如煤等）和液体的构造。

X射线利用于煤的分析上已经取得一些重要的结果。例如利用X射线分析，可以研究煤中石墨片排列的情况，颗粒的大小，以及煤中各组成部分的状态。此外还可以研究煤在变质作用中和碳化过程中的结晶程度及颗粒大小的变化。

利用X射线也可以研究非晶质（包括液体）物质中原子的径向分布。

实习内容

粉末照片的拍摄

一、拍粉末照片的准备

1．X光管的选择：对不同样品或解决的问题不同要采用不同波长的X射线，为此，要选择不同的X光管。选择原则如下：

①为了避免荧光辐射，样品中元素的原子序数不能比所用靶

的元素的原子序数小1—5，小2—3的情况最坏，例如含Mn（Z=25）矿物用Co（Z=27）靶拍摄或含Fe（Z=26）矿物用Cu（Z=29）靶拍摄最不好。因为此时样品的吸收边（即吸收最强的波长）刚好超过所用的波长，样品对X射线的吸收最大，因而使衍射强度减弱；同时样品的荧光辐射（二次辐射）将会使胶片背景大大加深。

②为了解决特殊要求而选择波长。精密测量晶格常数，要使高角度有线出现，此时选择波长随样品而异。若样品具有较大的晶胞最好用波长较长的靶，这样低角度的线清楚。线条密集时也应用波长较长的靶，这样线条分的开些。对称高，晶胞小用铜靶合适。

一般在矿物鉴定工作时多用铁靶；结构分析中多用铜靶或钼靶。

2．滤波片的选择：对不同X光管采用不同的滤波片，参看表2-1；有些实验室里为了缩短照相时间，常不采用滤波片。

3．粉末照相机的选择：为了解决不同的问题采用大小不同的粉末照相机，对线条密集的样品要采用较大的照相机；一般皆采用直径为57.3mm的相机。

4．暗室设备：切片刀，底片打孔器，显影罐，定影罐，冲水罐，显影定影剂，暗室灯，暗室钟，温度计等（参观实物）。

二、样品的处理

样品要经过选矿手续，选矿工作一般在双目镜下进行。必要时需要用磁选、浮选、重液选等等，或用无盖玻璃的薄片在偏光显微镜下选；光片则要在反光显微镜下选。

矿物要磨成细粉，对不同的样品要采用不同的方法，如金属多半用锉刀锉下再经过热处理；矿石多半可用玛瑙乳钵研磨，也可以用金刚石钻子来钻；在制取粉末时不能把晶体的构造扭曲。不能把其他矿物混入；硬度比石英大的矿物不能用玛瑙乳钵来磨，否则将会摄出石英线条。

粉末的细度也有一定的要求，一般用玛瑙乳钵磨样品，手捏

之感觉很细，象面粉就可以了。对称高的晶体（如等轴，六方，四方）过200目—270目(孔数/吋)即可，对称低的晶体（如单斜、三斜）过325目可能还不够。

非晶质化了的矿物，需要在炉中热处理使其晶化，处理温度一般为600—900℃，时间1—2小时，随矿物的不同而有别。

三、粉末柱的制作

粉末柱的直径一般为0.3—0.6mm，如果做得粗些，粉末照片上的线条也会粗些，曝光时间也就短些；如过细，则曝光时间要长一些，但测量的数据要精确些。粉末柱的制作方法有下面一些：

①用玻璃丝（直径＜0.1mm）粘上加拿大胶，然后在毛玻璃上将粉末滚上。

②将矿粉与赛珞珞胶混成糊状；然后搓成粉条。

③将粉末装于胶质小管或锂玻璃小管中。

方法甚多，各有其优点，我们常采用第一种方法，粉末柱要滚得粗细均匀。

四、对中心

粉末柱的轴线必须与照相机的旋转轴线相重合，否则拍出来的照片会特别宽而且淡。

五、底片安装法

粉末照相法中，底片安装法有三种，即对称法、倒置法和不对称法（参看图5-8)，我们习惯于用不对称法。

在安装底片之前要打孔。在把底片安装入照相机时，要把胶片的洞口的毛边向外，光边向里，以免影响底片围成的圆的半径。在盖盖子的时候要注意不要把底片卷折，在整个过程中尽量避免用手触摸底片之光面。

六、对光

将照相机置于X光管窗口前，将马达的运动带套上。开动X光机，再进行对光，萤光屏上样品成象要清晰，高低左右都要对准，否则线条模糊。

七、曝光时间

曝光时间的长短决定于许多因素：

①设备情况（照相机直径，平直器直径，样品与X光源的距离，X光管焦点的大小）；

②电压，管源，波长，滤欧片使用与否；

③样品粉末柱直径；

④样品晶体的对称性，成分，结晶好坏，吸收大小；

⑤照相的要求，看要决定主要成分还是决定次要成分。

八、显影定影注意事项

①显影时间与室内温度及显影液新旧有关，一般正常显影的时间和室内温度有如下的关系：10℃显影9分钟，18℃显影6分钟，20℃显影的时间为5分钟，24℃显影时间3.5分钟。

显影液之温度可能与室温不一致，因此，除大致依上述数字控制时间之外，还要用肉眼对着暗室灯观察底片的显影程度。暗室灯一般用红光，不能太亮，也不能观察太久。

②显影后要用水冲洗胶片后，再放入定影液，因显影液是碱性的，定影液是酸性的，不冲水则太消耗定影液。

③定影时间约8—15分钟，长一些不妨（当然太长也不好），太短了AgBr溶不去，底片不会清楚。

④定影液一定不要滴到显影液里。

⑤定影后用水冲胶片，至少冲半小时，多一点时间更好，胶片要阴干，在未彻底干之前切勿接触胶面。

九、照片上几种特殊现象解释

正常的粉末照片上，应该只有由面网反射而成的均匀线条，每一组面网在不用滤波片的情况下应有两根线条，即 $K\alpha$ 与 $K\beta$ 两种波长所造成的；在高角度 $K\alpha$ 分开为 $K\alpha_1$ 与 $K\alpha_2$（每组面网的 $K\beta$、$K\alpha_1$、$K\alpha_2$ 的识别方法以后讲）。但在粉末图上有时会出现一些特别的线条，应学会解释：

（1）衍射线成点状，或线中有点（图5-12），这是因为样品粉末太粗或样品未转动。

（2）短弧状不均匀线条（常出现在低角度）（图5-13）：这是由于片状粉末择优取向，片状矿物平行于玻璃丝排列。

（3）线宽而模糊，原因有：①晶粒大小过细；②样品中心未对好；③结构上不规则。

（4）线的分裂现象（图5-14）：吸收系数大的样品，用波长较长的X光拍照就往往在低角度处看到衍射线分裂为二的现象，理由是因样品中心衍射线完全被吸收了。



图 5-12 粉末图上的点线



图 5-13 粉末图上的短弧线



图 5-14 粉末图上的双线

（5）照片上多出不应有的杂线，原因：①胶水中有其他矿物；②靶上有因钨丝挥发而镀有钨，因此有钨射线（其中最强的为$WL\alpha_1 = 1.476$ Å）产生的线条；③Ag与Br的吸收边。

（6）背景很深，线条很淡。原因有：①X射线为样品吸收，荧光辐射强；②样品结晶不好，非晶质矿物则不产生线条；③电压不适当，特征X射线不强；④底片过期或损坏。

十、照相记录内容

①照片编号；②样品编号或名称；③X射线（例如Cu$K\alpha$，$\lambda = 1.542$ Å）；④曝光资料：照相日期，开始时间，曝光时数；⑤X射线管工作状况：管流（毫安），电压（千伏）；⑥照相机：编号，直径，平直器针孔直径；⑦胶片种类；⑧滤波片；⑨显影温度，时间；⑩拍照者姓名。

粉末衍射图的记录

一、粉末衍射仪

1．X光发生器：衍射仪所用的X光发生器需要有很好的稳

压稳流装置，使入射X射线的强度在整个工作过程中始终恒定。X光管可以是封闭式的，也可以是抽气式的，近年来生产的一些强X光源多是转靶抽气式的。粉末衍射仪一般用线形光源，目前生产的四窗孔的X光管，两个窗口产生点光源，另两个窗口产生线形光源，用时要注意。衍射仪的X光管既可以是立式的，也可以是卧式的，根据所用的测角计的类型而定。

2．粉末衍射仪的测角计：测角计有卧式和立式两种，目前国内生产的为卧式的，配合卧式X光管使用。测角计的样品台和计数管围绕同一轴旋转，对卧式测角计，此轴为直立的。测角计要预先调整好并对好光，使得样品平面与旋转轴吻合，并且当样品台和计数管置于零度时，样品刚好挡住入射X光的一半（调整方法各种型号的测角计有区别，必须照说明书操作）。为控制入射线水平发散度，测角计装有几组入射狭缝和接收狭缝。控制X射线的垂直发散度是用所谓梭拉狭缝，它是用许多金属箔片平行排列而成的。计数管可以用盖革计数器，正比计数器和闪烁计数器等。

3．记录柜：记录柜有下列几个主要部分：

（1）稳压电源：供计数管用的直流稳压电源。

（2）计数率仪：这一部分随计数器的种类不同有很大区别，对盖革计数器可直接用计数率仪，对正比计数器和闪烁计数器则还需波高分析器等装置。用闪烁计数器记录时可以用波高分析器排除非特征衍射的干扰，因而可以获质量较高的记录。计数率仪上有各种开关，控制记录方式（线性或对数方式，微分或积分方式）、增益大小、衰减倍数、时间常数等等，以及调节波高分析器的基线、道宽等装置。最现代化的仪器还可直接与电子计算机输入相连接，及时处理所收集的资料。

（3）记录仪：粉末衍射仪所使用的记录仪一般为双笔记录仪，一支笔记录计数管的旋转角（2θ）（相当于样品旋转角θ），另一支笔记录衍射的强度。记录纸进行的速度亦是可调的。

二、样品的制备

粉末衍射仪法要求平板状样品。一般的方法是把粉末样品填入样品板的凹槽中压紧，使样品表面平整并且与样品板平面一致。与粉末法相比，要求矿物样比较多，对制样的要求较严格。其中最主要的要消除择尤取向，因为衍射仪所记录的衍射，只是平行于样品平面的面网的“反射”。假如矿物在某些结晶学方向有完全解理，在制样时又没有采取必要的措施，则必然会使较多粉末的解理与样品面平行，这组面网的“反射”会增强；而非解理方向的面网的反射会相对减弱，这种效应有时非常强，使得衍射图无法应用。消除择尤取向的方法有：（1）样品要尽可能磨细，对一些脆性矿物，尽可能在玛瑙乳钵中长时间研磨，如分析长石等矿物有时要研磨1—2小时。（2）在填入样品板凹槽时，要避免在表面来回压碾，或者改用透槽样品板，从后面填入压紧样品；也可制作专门从侧面开口的样品板，样品从侧面填入压紧等等。（3）对具有极完全解理的矿物，如云母等，可以采用抖落的方法。先在平面玻璃板上涂一薄层树胶（用丙醇稀释的），然后用筛子将样品抖落其上即可。对少量样品亦可采用此法制样。

在研究粘土矿物时，有时需要定向样品，此时可用沉淀的方式，让矿物自然沉淀在玻璃平面样品板上。

三、记录衍射图

将制备好的样品板插入测角计的样品台中，即可开始记录。

X射线的条件，测角计入射狭缝和接收狭缝的条件，记录柜上记录方式、记录仪上的纸速等等预先规定好。

样品台与计数管作1：2联动，开始记录的角度也要预先定下来，一般要能计算到该样品的最大d值的面网，但起始角度又不能太小，过小时，入射X射线直接射入计数管，会损坏它。

衰减倍数也要作适当选择，一方面要使记录稳定，同时又要使弱的衍射线能记录上。

记录方式一般用微分、线性方式，为了强调弱的衍射线，则可采用积分、对数方式。

对于时间常数也要有正确选择，一般来说快速扫描时时间常数要小；慢速扫描时时间常数要大些。

扫描速度（即计数管的转速），一般来说，对粗略的工作转速可快一些，对精细的工作则要慢一些。

纸速则与上相反：在精细的工作中为了把衍射峰拉开一些，纸速可以加快；相反地，在粗略工作中，可慢一些，以节约记录纸。

记录一个样品的衍射图有时要进行多次；对粘土矿物要对不同处理方式的样品作分别记录。如未作处理的样品、甘油处理的样品、加热处理的样品、定向样品等等。

对一个样品有时也要重作多次，如对某一角度范围线条拥挤，可以适当放慢转速，加大纸速，把线条拉开一些，便于分析。

衍射仪操作的记录格式：在样品编号下记录。

（1）X射线：靶的材料，滤波方式，电压，电流。

（2）测角计：散发和接收狭缝号，扫描速度（单位：°/分）。

（3）记数率仪：记录方式，增益、衰减倍数，时间常数。

（4）记录仪：纸速（单位：mm/分）。

四、衍射图的解释

根据衍射图主要要求出各衍射线的d和I。

1．d值的测量：d值是由衍射峰的2θ值计算出来的，因此要先求衍射峰的2θ值。产生各衍射的2θ值都以角标记录在记纸录的一边，对于对称明显的峰可以直接从峰的最尖锐部分的读数求得其2θ值。对于弥散的峰，在峰顶由于记录笔的颤动可以出现一些颤动的小峰，此对要读整个峰的中间值，不能读每个颤动峰的值。对不对称的峰可以将峰的两边直线部分延长到相交求峰值。对于互相靠近部分重叠的峰都要设法处理，找出合适的读数。

为了获得较准确的2θ值，有时要加内标（如NaCl，Si，石英等），内标的准确2θ值为已知，可以用它来校正角标。

由2θ值求d，可用公式$d=\lambda/2\sin\theta$计算或查表。

2．I值的获得：衍射线的强度（I）与衍射图上该衍射峰的面积成比例，因此较精确的I值应该用每个衍射峰的面积来度量、常用的方法是先求衍射峰的“半高宽”，然后用半高宽乘以峰高即求得I值（此时要注意扣除背景）。

在一般物相分析工作中，可以直接用峰高来代表I值，将衍射图中的最强峰的I值（注意减去背景或本底的高度）当作100，其余的线按比例计算即可。

3．β线的检出：在衍射图上检出β线的方法与一般粉末法相同。值得指出的是在衍射图上，即使是用了滤波片，一些特别的衍射线之前往往还是有β线存在，应注意检出。此时，在α线与β线之间有时能看到吸收边现象。

4．衍射图上其他现象的观察：

（1）衍射峰的不对称性：衍射图上常常看到衍射峰一边陡而明锐，另一边较缓而不明锐，逐渐过渡到本底，衍射峰的不对称产生的原因有多种，多与构造层的堆垛无序以及混层无序有关。注意观察衍射峰陡边和缓边各在那边，是在低角度方向还是在高角度方向。以便结合衍射指数对其作正确的解释。

（2）衍射线的宽化：在衍射图上有时可以看到衍射峰很宽，弥散，低平而不明锐。产生这种现象的原因有多种，如晶格不完整、变形时，在粉末颗粒小于1000 Å，特别是小于100 Å时，变化十分明显，在这种情况下，衍射峰的宽化程度可以用来衡量粉末中结晶的大小与形状。

第六章　X射线物相分析

一、X射线鉴定矿物的原理

利用X射线粉末法来鉴定矿物的步骤一般是这样的：首先是拍摄矿物的X射线粉末照片，根据照片上所得的衍射线条的不同位置的分布，计算出晶体中产生这些线条的面网间距d_{hkl}；同时根据这些线条的黑度，估计出它们的相对强度I/I_0；最后根据照片上一系列的线条的d值和它们的I/I_0数值，再参考已知资料，就可以鉴定出样品是由什么矿物组成。

我们所以可能这样做的理由是因为矿物绝大多数是结晶的，而且没有两种矿物的晶体结构是完全相同的。结构不同的晶体，其粉末照片的衍射数据是不相同的，也就是说一系列的d和I/I_0值不完全一样；而同一种矿物的粉末图的数据（即d和I/I_0）却相同，即使它与其他矿物混合在一起也是这样，这就是X射线鉴定矿物的依据。

X射线分析法与其他方法如化学分析、偏光显微镜鉴定、差热分析等方法配合使用最能奏效。此外，X射线分析有其特别有效的方面：①能鉴定物相，而不是鉴定个别元素；②能区别同质多象异种；③用量少；④可以不破坏样品；⑤对细分散矿物特别显示它的效能。

二、衍射数据的获得

X射线分析所必须的数据有二，即面网间距d与相对强度I/I_0。下面讲这两数值的获得方法。

1．d值的计算

晶体对X射线的衍射必须符合下列公式：

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \qquad (1)$$

式中 λ——X射线波长；

d_{hkl}——衍射指数为hkl的面网的间距；d_{hkl}亦写作d/n，此时n为衍射级次，如1，2，3，……；

θ_{hkl}——衍射指数为hkl的面网的衍射角（或称掠射角）。

当X射线通过粉末时，由粉末柱产生的衍射线形成一套套的圆锥；各个圆锥的顶角等于该衍射线的衍射角的4倍，即4θ（参看图5-7）。必须先求出θ值，然后才能代入方程式（1）求出d_{hkl}。

求得θ的方法随照相方法而有别。经常采用的方法为不对称法和对称法。

（1）用不对称法求d：

不对称法所拍摄的照片如图6-1所示。

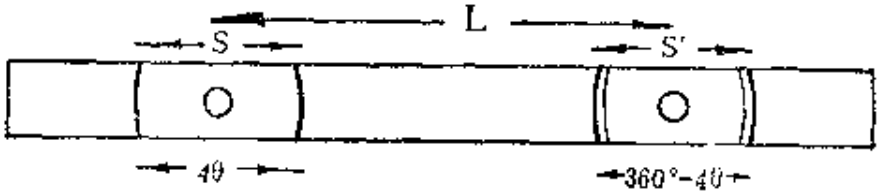


图 6-1 不对称粉末图示意

由图6-1可以看出，对低角度衍射线：

$$\frac{S}{L} = \frac{4\theta}{180^\circ} \text{ 即 } \theta = \frac{S \cdot 180^\circ}{4L}$$

令

$$K = \frac{180^\circ}{2L} \text{ 即 } \theta = K\frac{S}{2} \qquad (2)$$

式中 S——照片中一对衍射线的距离；

L——双孔中心的距离，它可以由低角度的一对衍射线的中心与一对高角度衍射线的中心来求得。

对高角度衍射线：

$$\frac{S'}{L} = \frac{360^\circ - 4\theta}{180^\circ} \text{即} \theta = 180^\circ \frac{(2L - S')}{4L}$$

表 6-1

衍射线编号	相对强度 I/I_0	x'(mm)和x''	x(mm)	$x^*=\frac{1}{2}(x+x')$	$x^{**}=\frac{1}{2}(x+x'')$	$\frac{S}{2}=x-x^*$ 平均	$\theta=K\frac{S}{2}$	$\sin\theta$	$d=\frac{\lambda}{2\sin\theta}$
1									
2									
3									
4									
⋮				x^*平均=	x^{**}平均=				

$L=x^{**}$平均$-x^*$平均=　　$K=\frac{180^\circ}{2L}$=

表 6-2

衍射线编号	相对强度 I/I_0	左边衍射线读数 x'(mm)	右边衍射线读数 x(mm)	$S_x=x-x'$	$\theta=S_x\frac{\theta_k}{S_k}$	$\sin\theta$	d
1							
2							
3							
4							
刀边							

表中θ_k为照相机常数，S_k等于刀边的$x-x'$。

用不对称法测量 d 时，可按表6-1的格式记录。

表中各项的意义如图6-2所示。

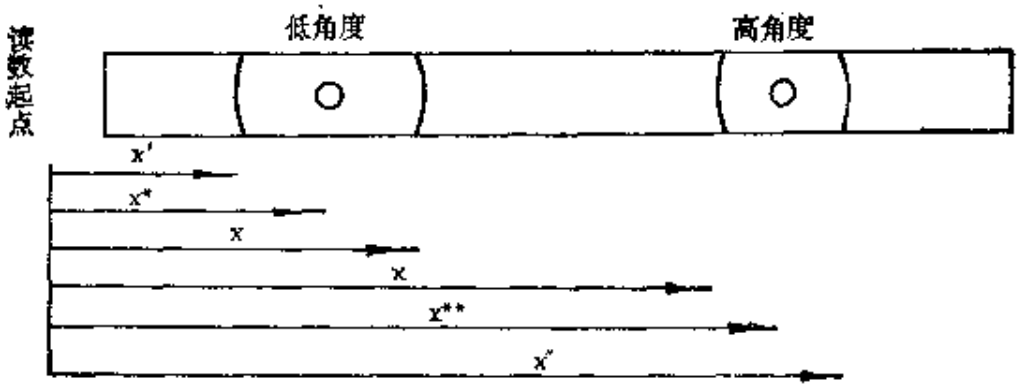


图 6-2　不对称粉末图的测量

（2）用对称法求 d：

对称法所拍照片如图6-3所示：

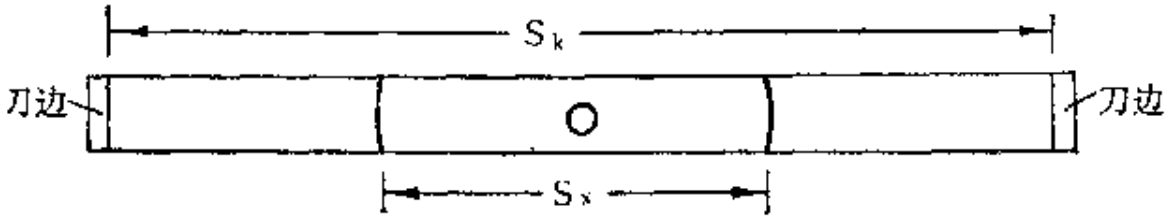


图 6-3　对称粉末图的测量

由图6-3可以看出：

$$\frac{S_k}{S_x}=\frac{4\theta_k}{4\theta_x}=\frac{\theta_k}{\theta_x}$$

$$\theta_x=\frac{S_x}{S_k}\,\theta_k \qquad (3)$$

式中　S_k——刀边的距离；

S_x——一对衍射线的距离；

θ_k——照相机的常数，相当于两个刀边所张的角度的四分之一；

θ_x——对应于S_x的衍射角。

将（3）代入（1）式即可得出 d。

用对称法测量 d 时，可用表6-2格式记录。

（3）S_x的测量：

一般物相分析时，测量衍射线间距使用直尺或三棱尺即可，但要经检验后才能使用，在测量的时候，直尺之边要对准衍射线之中心。

精确的测量要用比长仪来度量。用比长仪测量时可利用放大三倍的放大镜来观察。放大的倍数不能过大，否则衍射线模糊不清。

在用比长仪读数时，比长仪的显微镜十字丝要对准衍射线之平分强度面积处（图6-4.*a*）。

在测量弱衍射线的时候，为了增强眼睛的敏感性，要用不透明的物体将底片的未曝光的部分遮住（图6-4.*b*），每一线条一般要测量两三次，取其平均值。

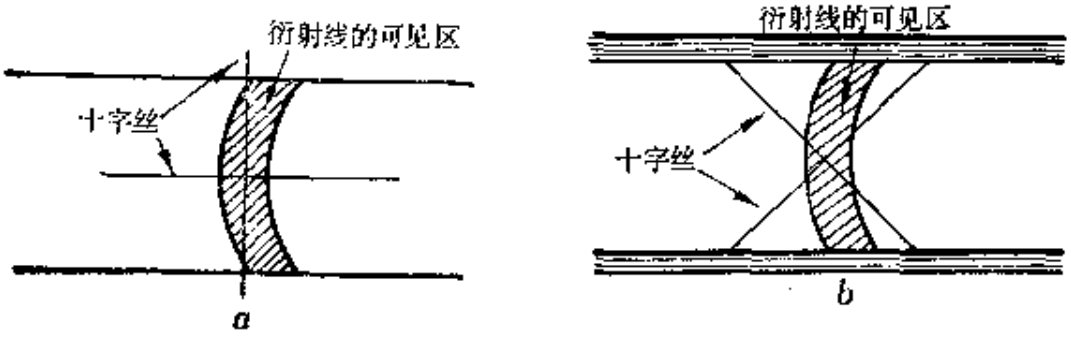


图 6-4 比长仪上测量衍射线的位置
a）量强线；b）量弱线

（4）用d尺量d：

在一般鉴定矿物工作中为了简化测量与计算的过程，可以制作d尺来测量粉末照片。制作d尺的原理与方法如下：

a．d尺的原理，

某一衍射角θ是与一定的面网间距相对应的。当我们选定一定波长λ，对一定直径的照相机来说，则某一面网间距d所产生的衍射线在照片上有一定的距离S_x。因此，可按照所用一定直径的照相机和一定波长，来计算出一系列$d_x - S_x/2$的数值，这样可以在直尺上借$d - Sx/2$的关系直接刻出d，用这样的d尺就可直接在胶片上测量同样条件下所拍的照片上之衍射线条的d值，但一

般精度不高。

b. 计算步骤：

①根据$\lambda = 2d\sin\theta$求θ。

即 $$\theta = \sin^{-1}\frac{\lambda}{2d}$$

λ——X射线波长；

d——面网间距；

θ——衍射角。

对一定的波长，假设一系列的d_x值后，根据上述公式就可算出一系列的θ。（即将所假设的d_x数值代入$\sin^{-1}\frac{\lambda}{2d_x}$，式中$\frac{\lambda}{2d_x}$不能大于1）。

②求$S_x/2$。

已知照相机直径D时，用下列公式：

$$S_x/2 = 2\theta\ \frac{\pi D}{360^\circ}$$

已知照相机常数θ_k时，用下列公式：

$$S_x/2 = \frac{S_k}{2\theta_k}\ \theta$$

③举例：（Fe$K\alpha$射线，$\lambda = 1.940$ Å；照相机直径：$D = 57.3$mm）

表 6-3

d_x(Å)	$\lambda/2d_x$	$\theta = \sin^{-1}\lambda/2d_x$	$S_x/2$ (mm)
1.0	0.97000	75°56′	75.93
1.1	0.88181	61°52′	61.87
1.2	0.80833	53°56′	53.93
1.3	0.74615	48°15′	48.25
1.4	0.69285	43°41′	43.85
⋮	⋮	⋮	⋮

$$\theta = \sin^{-1}\frac{1.940}{2d_x} = \sin^{-1}\frac{0.970}{d_x},$$

$$S_x/2 = 2\theta_x \cdot \frac{\pi \cdot 57.3}{360^\circ} = \theta_x,$$

计算结果列于表6-3。

c. 刻尺方法：

在方格纸上或质重较好的硬纸条上从中点起分别向两边以$S_x/2$的量度划上d_x值；把画好的纸条贴在玻璃板上就成为可以使用的d尺了。Fe靶的d尺如附表六所示。

（5）加内标求d：

为了求得较准确的d值，常采用在样品中加入标准样品的方法。作为标准样品的常是NaCl，NaCl的I/I_0与d值以及对各种波长的θ值列于表6-4。

表 6-4

I	d	$\theta(\lambda=1.940)\mathrm{Fe}K_\alpha$	$\theta(\lambda=1.5373)\mathrm{Cu}K_\alpha$
2	3.249	17°19′	13°42′
4	(3.104)	18°09′	14°21′
9	2.814	20°06′	15°52′
3	(2.195)	26°08′	20°32′
10	1.990	29°04′	22°45′
2	(1.792)	32°39′	25°26′
1	1.697	34°44′	26°58′
6	1.625	36°31′	28°16′
1	(1.552)	38°22′	29°44′
4	1.407	43°39′	33°10′
2	(1.389)	44°07′	33°39′
1	1.291	48°30′	36°36′
2	(1.263)	49°58′	37°33′
10	1.259	59°11′	37°41′
10	1.149	57°18′	42°03′
1	(1.098)	61°43′	44°30′
2	1.083	63°14′	44°58′

4	(1.035)	69°07′	48°03′
6	0.9948	76°25′	50°41′
1	0.9513		54°00′
10	0.9380		55°08′
2	0.8582		63°45′
3	0.8484		65°07′
2	0.8123		71°21′
2	0.7804		80°29′

注：括弧中数字表示β线。

将NaCl混入试样中，然后拍摄混合物的粉末照片。对照片进行测量（用最小刻度为半毫米的直尺测量即可），每一对衍射线应测量三次，取其平均值S_x。根据照相机的直径D，按下式计算出$\theta_{测量}$：

$$\theta_{测量}=\frac{90^\circ}{\pi D}S_x$$

将照片的NaCl的衍射线的测量值$\theta_{测量}$与表 6-4 中之 θ_{NaCl} 对比，并依此做出校正曲线（图6-5）。

根据各衍射线的$\theta_{测量}$，由图 6-5 的曲线可找到该线的校正角度$\Delta\theta$；$\theta_{测量}$减去$\Delta\theta$即求得$\theta_{校正}$。

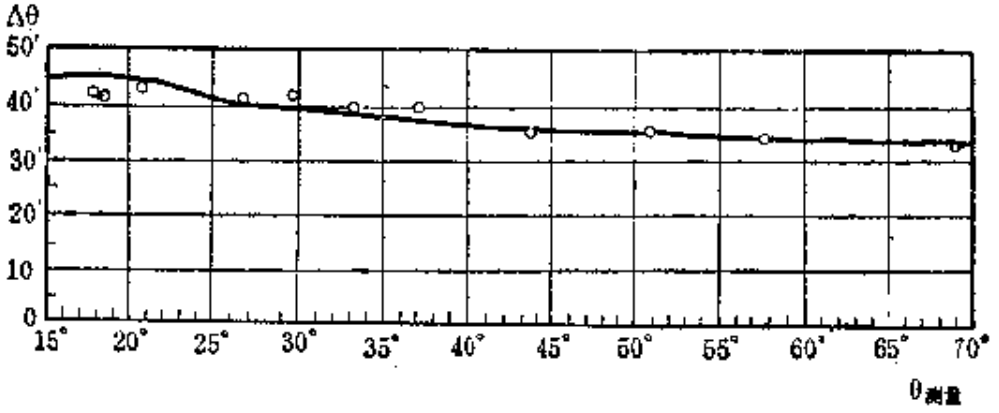


图 6-5 校正曲线

加NaCl标准试样以求得较准确的d值时，采用下列记录格式（表6-5）。

加NaCl在内的标准混合样品粉末图计算格式

尖晶石＋NaCl

表 6-5

№	相对强度	测量数值			最大差异	平均值	衍射角测量值	石盐		校正值		衍射角校正值
	I/I_0	$2e'_3$	$2e'_2$	$2e'_1$	$\Delta 2e'$	$2e$	$\theta_{测量}$	I_{NaCl}	θ_{NaCl}	$\Delta\theta_{NaCl}$	$\Delta\theta_1'$	$\theta_{校正}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	2	20.45	20.45	20.50	0.05	20.47	12°45′				45′	12°00′
2	1	28.95	28.90	28.90	0.05	28.92	18°01′	2	17°19′	42′		
3	3	30.25	30.25	30.25	0.00	30.25	18°50′	4	18°09′	41′		
4	3	32.95	32.90	32.85	0.10	32.90	20°29′				45′	19°44′
5	9	33.45	33.45	33.45	0.00	33.45	20°50′	9	20°06′	44′		
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	

注：照相机直径$D=46.00$mm，$2e$代表对称的弧线之间的距离。

单矿物纯样品的粉末图计算格式

尖　晶　石　　表 6-6

№	相对强度 I/I_0	测量数值 $2e_3'$	$2e_2'$	$2e_1'$	最大差异 $\Delta 2e'$	平均值 $2e$	衍射角测量值 $\theta_{测量}$	混合样品求出的数值 I'	$\theta_{校正}$	$\Delta\theta_1$	$\Delta\theta$	真正衍射角 θ	面网间距 $\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	3	20.40	20.40	20.40	0.00	20.40	12°42′	2	12°00′	42′	44′	11°58′	4.66	(4.22)
2	2	29.80	29.75	29.85	0.10	29.80	18°34′				44′	17°56′	(3.16)	2.86
3	6	32.90	32.85	32.85	0.05	32.87	20°28′	3	19°44′	44′	44′	19°44′	2.864	(2.596)
4	5	34.95	34.95	34.95	0.00	34.95	21°40′				44′	20°56′	(2.694)	2.444
5	9	38.65	38.65	38.65	0.00	38.65	24°04′	10	23°21′	43′	43′	23°21′	2.441	(2.213)
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮	⋮

在混合试样中，欲鉴定的矿物的某些线条可能被NaCl衍射线所掩盖；为了获得该矿物的完整的粉末数据，需要再拍摄该矿物的纯样品的粉末照片。用上面求得的$\theta_{校正}$值与单矿物纯样品粉末照片的$\theta_{测量}$值之差作校正曲线，此校正曲线与图6-5形式上是一样的。从校正曲线求出各衍射线的校正值$\Delta\theta$；由$\theta_{测量}$值中减去$\Delta\theta$则得真正的衍射角θ，然后再根据计算或查表求出d。记录格式如表6-6。

用这种方法求得d值的误差对强线不超过0.5%；对弱线也不超过1%。

（6）吸收的校正：

对吸收较大的样品，测量出的S_x值要经过吸收校正方能换算成θ。强烈吸收的样品可将通过它的衍射线吸收殆尽，只有由粉末柱表面的晶粒发出的衍射线才能到达胶片上（图6-6）。其结果使衍射线弧之间的距离有所增加。由图6-6可以看出衍射线

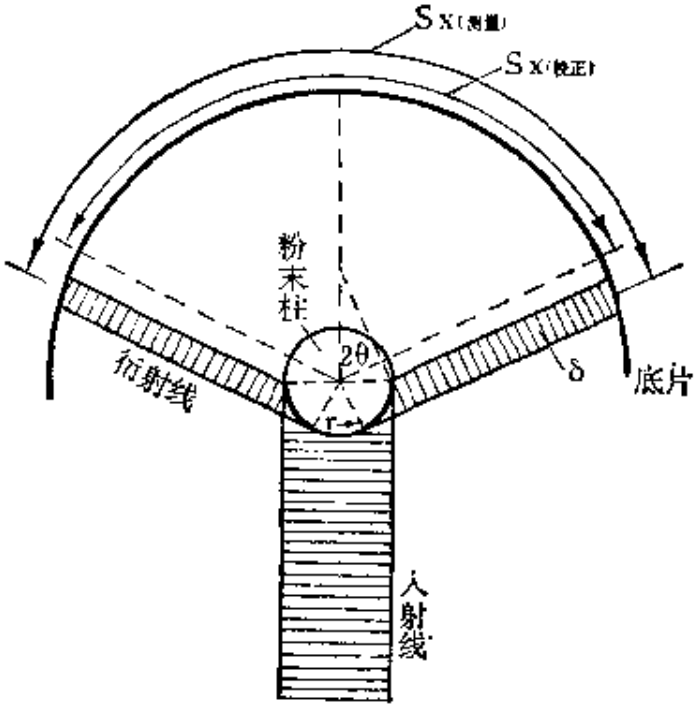


图 6-6　吸收误差图解

$(1+\cos 2\theta$值)　　表 6-7

θ	$1+\cos 2\theta$	θ	$1+\cos 2\theta$	θ	$1+\cos 2\theta$
0°	2.000	21°	1.743	42°	1.105
30′	2.000	30′	1.731	30′	1.087
1	1.999	22	1.719	43	1.070
30	1.999	30	1.707	30	1.052
2	1.998	23	1.695	44	1.035
30	1.996	30	1.682	30	1.017
3	1.995	24	1.669	45	1.000
30	1.993	30	1.656	30	0.983
4	1.990	25	1.643	46	0.965
30	1.988	30	1.629	30	0.948
5	1.985	26	1.616	47	0.930
30	1.982	30	1.602	30	0.913
6	1.978	27	1.588	48	0.895
30	1.974	30	1.574	30	0.878
7	1.970	28	1.559	49	0.871
30	1.966	30	1.545	30	0.844
8	1.961	29	1.530	50	0.826
30	1.956	30	1.515	30	0.809
9	1.951	30	1.500	51	0.792
30	1.946	30	1.485	30	0.775
10	1.940	31	1.469	52	0.758
30	1.934	30	1.454	30	0.741
11	1.927	32	1.438	53	0.724
30	1.921	30	1.423	30	0.708
12	1.914	33	1.407	54	0.691
30	1.906	30	1.391	30	0.674
13	1.899	34	1.375	55	0.658
30	1.891	30	1.358	30	0.642
14	1.883	35	1.342	56	0.625
30	1.875	30	1.326	30	0.609
15	1.866	36	1.309	57	0.593
30	1.857	30	1.292	30	0.577
16	1.848	37	1.276	58	0.562
30	1.839	30	1.259	30	0.546
17	1.829	38	1.242	59	0.531
30	1.819	30	1.225	39	0.515
18	1.809	39	1.208	60	0.500
30	1.799	30	1.191	30	0.485
19	1.788	40	1.174	61	0.470
30	1.777	30	1.156	30	0.455
20	1.766	41	1.139	62	0.441
30	1.755	30	1.122	30	0.426

续表

θ	1+cos2θ	θ	1+cos2θ	θ	1+cos2θ
63°	0.412	75°	0.134	87°	0.005
30′	0.398	30′	0.125	30′	0.004
64	0.384	76	0.117	88	0.002
30	0.371	30	0.109	30	0.001
65	0.357	77	0.101	89	0.001
30	0.344	30	0.094	30	0.000
				90	0.000
66	0.331	78	0.086		
30	0.318	30	0.079		
67	0.305	79	0.073		
30	0.293	30	0.066		
68	0.281	80	0.060		
30	0.269	30	0.054		
69	0.257	81	0.049		
30	0.245	30	0.044		
70	0.234	82	0.039		
30	0.223	30	0.034		
71	0.212	83	0.030		
30	0.201	30	0.026		
72	0.191	84	0.022		
30	0.181	30	0.018		
73	0.171	85	0.015		
30	0.161	30	0.012		
74	0.152	86	0.010		
30	0.143	30	0.007		

弧的中心向高角度方向移动的距离$\Delta = r - \frac{\delta}{2} = r - \frac{r - r\cos 2\theta}{2}$

$$= \frac{r(1 + \cos 2\theta)}{2}$$

式中 r——粉末柱半径；

δ——衍射线宽度。

则 $S_{x(校正)} = S_{x(测量)} - 2\Delta = S_{x(测量)} - r(1 + \cos 2\theta)$

函数$1 + \cos 2\theta$的值可查专门的表格（表6-7）。

计算可采用下列格式（表6-8）。

（7）粉末照片上α、β线以及α_1、α_2的区分：

在粉末照片上要辨明各种线条产生的原因，除了由于照相技术问题所引起的线条外，每一组面网（d值相同）可由$K\alpha$与$K\beta$

表 6-8

线号 №	相对强度 I/I_0	$S_{x(测量)}$ (mm)	$\theta_{测\ 量}$	$1+\cos 2\theta$	$r(1+\cos 2\theta)$ (mm)	$S_{x(校正)}$ (mm)	$\theta_{(校正)}$	$\frac{d}{n}$

产生两条衍射线；此外，$K\alpha$射线在高角度区域尚可分为二，即$K\alpha_1$和$K\alpha_2$，必须在照片上把它们加以区分。

当不用滤波片时，每组面网皆有$K\alpha$与$K\beta$两条衍射线，对低角度的线特别明显。在照片上将谱线中α、β分开有下列办法：

a．肉眼估计：β线在α线的左方靠近低角度的方向，因$K\beta$的波长较短（图6-7），而且β线比α线弱，它们的强度比约3:10。

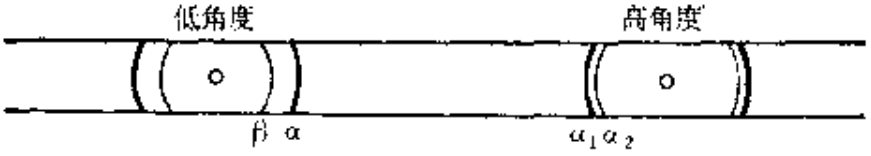


图 6-7 a,β线以及α_1，α_2线的区分

b．根据θ值：同一 d 值的面网产生的 a 线和β线之间存在有下列关系：

$$\frac{\sin\theta_a}{\sin\theta_\beta}=\frac{\lambda_a}{\lambda_\beta}\left(或\frac{\sin^2\theta_a}{\sin^2\theta_\beta}=\frac{\lambda_a^2}{\lambda_\beta^2}\right)$$

c．根据 d 值：同一组面网的α线和β线如果都按λ_a来计算 d 值，则得不同的 d 值：d_a和d_β。此时下列关系式成立：

$$\frac{d_a}{d_\beta}=\frac{\lambda_\beta}{\lambda_a}$$

d．根据列宁格勒矿业学院所编面网间距表(Таблицы Межплоскостных расстояний $\frac{d}{n}$ для железного ,медного и молибденового антикатодов)。在这本表上对铁、铜和钼靶的各种θ按λ_a和λ_β算出 d 值（而一般的同类的表只按λ_a计算 d

值）。在使用此表时，对每根衍射线查出其$\frac{d_\alpha}{n}$和$\frac{d_\beta}{n}$，如果某一衍射线的$\frac{d_\beta}{n}$与另一衍射线$\frac{d_\alpha}{n}$相等，而且强度大致符合3：10，则它们是同一组面网反射的，θ较小的为β线，θ较大的为α线，如下所示：

衍　射　线	I/I_0	d_α/n	d_β/n
111_β	3	(5.2015)	4.7156
111_α	10	4.7156	(4.2742)

α线在高角度分裂为二：α_1与α_2线，这两根线很靠近，易于识别，α_1比α_2强一倍。在低角度方向（参看图6-8）α_1与α_2之间有下列关系：

$$\frac{\sin\theta_{\alpha 1}}{\sin\theta_{\alpha 2}}=\frac{\lambda_{\alpha 1}}{\lambda_{\alpha 2}}$$

2．相对强度I/I_0的测量

X射线鉴定矿物工作中各衍射线的相对强度I/I_0一般用肉眼估计即可，而在定量过程中则需要用光度计来测量。

肉眼估计相对强度方法如下：在一张复杂的粉末照片上，强线和弱线的强度会差两三个数量级，以最强的线为100，最弱的为0.5。在对比其他弧线的强度时，不能把所有的线都与最强的线对比，这样很难估计准确。因此，必须选出一系列的标准强度，如最强的当作100；再选强度约为它的一半的作第二标准（如50或45）；再选一条强度约为第二标准一半的作第三标准；以此类推，这样就得到一系列标准线。再将照片上各线与这些不同的标准来对比；强线与强线对比，弱线与弱线对比，每条线都找与它强度接近的标准来对比，这样估量强度既方便又准确；如果乱比，很可能强线估计低了，弱线估计高了，次序倒置，影响鉴定工作。

在估衍射强度的时候，不仅要看弧线的黑度，还需注意到各线的宽度不同，所处的背景也有区别。

JCPDS卡片上的粉末图强度数值是以100分制。

В.И.Михеев鉴定表中的粉末图强度数值是10分制，最强的为10，最弱的为1。

G.A.Harcout金属矿物鉴定表中的粉末图强度数据是以最强的数据为1，最弱的为0.01。

此外，尚有一些其他标准。

有时粉末图中强度数据较粗略，仅将强度分为最强、强、中等、弱、最弱等等级。

三、X射线鉴定矿物的方法

衍射数据收集好了之后，可以根据下列方法求得所欲鉴定的矿物。

1. JCPDS卡片鉴定法

这是粉末衍射标准联合委员会（Joint Committee for Powder Diffraction Standards,简写JCPDS)出版的一套粉末衍射数据卡片（它们经常再版和出版，72年以前称为A.S.T.M.卡片），至今已收集了29组数万张卡片，其中包括全世界科学家历年所发表的粉末数据，这套卡片的内容有无机化合物，有机化合物，矿物，金属及合金的X射线粉末数据。有机化合物与无机化合物（包括矿物，合金等）分开来编排，以利鉴定使用。

这个联合委员会的矿物分会为方便矿物鉴定之用，于1974年从JCPDS卡片中选择了矿物衍射数据编成“矿物的粉末衍射数据选集”（Selected Powder Diffraction Data for Minerals）。分成索引手册和卡片选集两部分，对矿物工作者来讲就可大大提高鉴定速度。

JCPDS鉴定表分两大部分，第一部分是索引书，包括物相名称索引和粉末数据索引等。物相名称索引是按字母排列，无机化合物与有机化合物是分开来编排的。经常使用的哈那瓦尔特粉末数据索引，是取每种物相的八条最强线的d值和相对强度来表示

的，而其中头三条线必须是$2\theta<90°$的三条最强线，每种物相在索引中出现三次，头三根线中的每一根都有一次排列在第一位，其余两条线按强度高低排列，在往后的五条衍射按相对强度由大到小来排列，在三种排列中，其d值顺序不变。从索引中可以找到物相的完整粉末照片数据的卡片号，如绿帘石的卡片号为2-0755，表示在第二套中0755号。

JCPDS鉴定表的第二部分是一些卡片，每张卡片上登载了一种物相的粉末数据，目前已出版了29套卡片。

（1）JCPDS卡片：

JCPDS卡片的形式如下图（图6-8）。

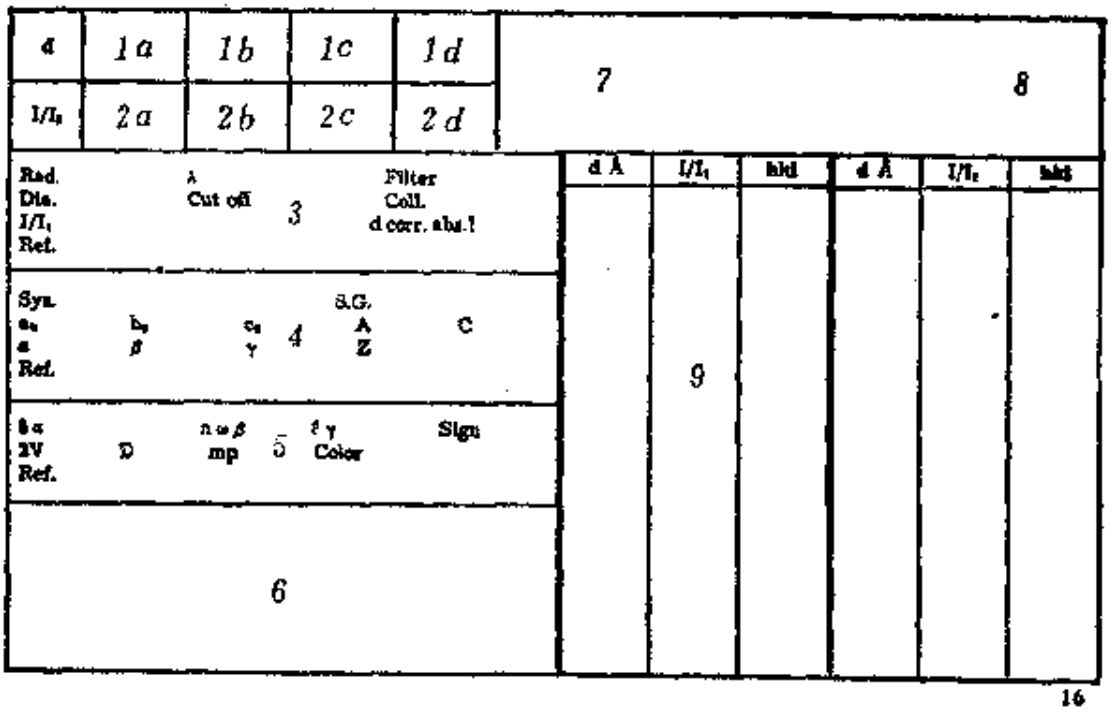


图 6-8 JCPDS卡片的式样

每张卡片上分9个部分：

第一部分：$1a$，$1b$，$1c$为位于低角度区（$2\theta>90°$）的三根最强衍射线的面网间距d；$1d$是这种物相的最大面网间距。

第二部分：$2a$、$2b$、$2c$、$2d$，为上述四根线的相对强度，最强的当做100。

第三部分：实验条件的数据：

Rad.——X射线源（Mo、Cu、Fe……等）。

λ——所用的X射线的波长，以Å（10^{-8}cm）计。

Filter——滤波片材料。

Dia.——照相机直径。

Cut off——照相机能记录的最大面网间距。

Coll.——平直器针孔大小。

I/I_1——测量相对强度所用的方法（计数器，强度标，肉眼等）。

d corr.abs.?——*d*值是否作吸收校正？

Ref.——第三部分和第九部分的资料来源。

第四部分：物相的结晶数据：

Sys.——晶系。

S.G.——空间群，圣佛利斯符号和国际符号。

a_0、b_0、c_0——晶胞参数，$A=\frac{a_0}{b_0}$，$C=\frac{c_0}{b_0}$。

α、β、γ——轴角。

Z——晶胞中相当于化学式的“分子”的数目。

Raf.——第四部分资料来源。

第五部分：光性数据：

$\varepsilon a, n\omega\beta, e\gamma$——折光率。

Sign——光性正负。

2V——光轴角。

D——实测密度。

D_x——用X射线所测密度。

mp——熔点。

color——颜色。

Ref——第五部分的资料来源。

第六部分：化学分析；样品来源；热处理；照相时的温度。

第七部分：物相的晶体化学式与化学名称。

第八部分：矿物的实验式或有机化合物的构造式。

★表示卡片中的资料可靠性高。

○表示卡片中的资料可靠性低。

卡片中没有标记表示可靠性一般。

第九部分：粉末照片数据，包括面网间距d、相对强度I/I_0和衍射指数hkl，在第九部分中可见到下列字母，其所代表意义如下：

B,BB——宽线，扩散线。

D——双线。

N——不是所有资料上都有的线。

N_o——与晶胞参数不符的线。

N_i——用晶胞参数不能指标化的线。

N_p——空间群所不容许的线。

β——因β线存在而使强度不可靠的线或线有重迭。

卡片按分组编号印在卡片的左上方，一共分28组。第一位为组号，组号后的数字代表在该组中的卡片编号，如：2-0755。

JCPDS卡片数据很多，确是一部很完备的衍射数据资料，可以用来作为鉴定物相的依据；但由于资料来源不一，而且并不是所有资料都是经过核对的，因此也不能完全相信它的数据。

（2）JCPDS卡片的应用：

应用JCPDS卡片方法简述如下：

①在一张粉末照片上选取三条最强的衍射线，再任选其中一条衍射线d。在JCPDS卡片索引书上在该衍射线d值的范围去查（如$d=2.12$Å，须在2.10—2.14的范围去查），根据其余两条衍射线中较强一根衍射线的d值，在索引中找寻（在一组范围内第二个d值是按d值递降而排列的），然后再看第三根线。在对比时还要注意这三根衍射线的相对强度I/I_0是否大致符合。

②欲查的三根衍射线的d与I/I_0均与索引书中的三条衍射线的d与I/I_0符合时，则可按编号在卡片盒中找出该张卡片，将照片的衍射数据与卡片上的一一对比。如果能对比，则可以肯定某物相了；如果在按上述步骤在索引书上找不到，可在另条衍射

线的d值的范围内去找，只有照片上的三条衍射线与索引书上的三条衍射线符合的时候，才有条件与卡片对比。

下面举例说明照片的衍射数据可以与卡片上数据对比的情况。

0032照片衍射数据JCPDS卡片1—1111（磁铁矿）

d	I/I_0	d	I/I_0
—	—	4.85	6
2.97	40	2.97	28
2.53	100	2.53	100
—	—	2.42	11
2.09	50	2.10	32
1.707	30	1.71	16
1.614	80	1.61	64
1.480	90	1.48	80
—	—	1.33	6
1.2775	10	1.28	20
1.2092	10	1.21	5
1.1223	20	1.12	10
1.0902	40	1.09	32
1.0466	30	1.05	10
		（下略）	

我们自己所求得的衍射数据，往往和JCPDS卡片上所载的不完全一样，有时似是而非，在对比时下列原则有助于判断：

a. d比I/I_0重要。在将衍射数据d和I/I_0与卡片上的d和I/I_0对比时，至少d值须相当符合，一般要在小数点后第二位才可有分歧。I/I_0可以差一些，因为相对强度是可以随实验条件而有些不同的，而且肉眼估计主观性较大，也较粗略，但d值是不会随实验条件而有显著变化的。

b. 低角度线比高角度线重要。低角度线(即d值较大的线)对不同的晶体来说，相互重叠的机会很少，因此不容易混淆。高角度线，对不同晶体来说，因相重的机会多，故易混淆。如果样品结晶不好，高角度线条会模糊不清，甚至看不见。

c. 应重视特征线。属于一族的矿物的衍射照片往往大同小异，如粘土类矿物就是这样，必须根据它们彼此不同的线方能判断它是那一种矿物，只有某几根线同时存在时，才能肯定它是某一种矿物，这些线叫特征线。

d. 当查表查不到，或衍射数据中有些线不能对比时，可能是混合物或有杂质存在。例如矿物样品中经常有石英杂质存在，此时可根据石英的特征线（$d=3.34$）将其识别出来。混合物的鉴定往往有些困难，但在有其他鉴定方法配合时，物相数目不大于3时尚可鉴定。鉴定混合物的最有效的方法是预先收集在试样中可能有的矿物的粉末数据（根据样品的物理性质，产状和其他实验，如薄片、光片鉴定或化学分析、光谱分析等），除去他们的重叠线，找出有代表性的线条来，再与混合物样品的粉末数据对比，这样就可以求出物相组成。除用上述方法外，还可以用试探的方法来查表。查表方法同上，但在对比时，必须注意几种物相的衍射线往往重叠，相对强度有所变化，在查出一个物相后，必须除掉已肯定的物相的线条的d与I/I_0，剩下的线条d与I/I再按上述方法查表，直到每条衍射线都有物相解释为止。

在鉴定混合物的时候，照片上的某些特点也有助于判别物相。如在图6-9，显然是两种物相的衍射照片，因为其中一些线细窄，另一些线宽而模糊，鉴定结果样品含有萤石（产生细窄线）与多水高岭石（产生宽线）。

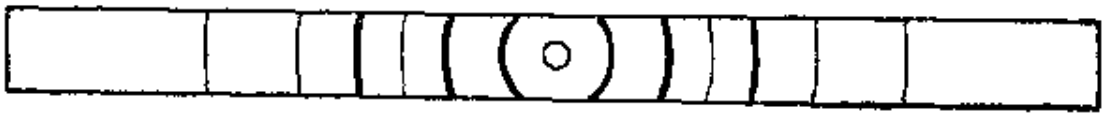


图 6-9　混合物的粉末图

在混合物中，不同物相的晶粒大小可能不一样，此时，晶粒大的常产生不连续的点线，而晶粒小的产生连续的弧线，特别是当照相时样品不转动时，这种现象最为明显，如图6-10所示。

为使鉴定可靠性大，最好还是挑选单矿物（手选，重液分离，磁性分离），或用化学方法处理和热处理的方法排除一些物

相的干扰，使得样品中待鉴定物相尽可能少些，以便准确鉴定。



图 6-10　混合物的粉末图

2. В.И.Михеев"Рентгенометрический определитель минералов"**鉴定法**

已由中国工业出版社翻译出版的《矿物伦琴射线鉴定手册》它总结了全世界（特别是苏联）1950年以前所发表的905种矿物的粉末数据，并且按矿物学的需要加以编排。矿物学者使用较为方便。1965年又出版了第二册对第一册作了些补充，但目前看来有些资料已陈旧，需要修正，补充。

这本鉴定表主要有两部分：一是衍射数据索引，一是矿物粉末数据的详细叙述部分。

在索引中，与JCPDS卡片不同，В.И.Михеев鉴定表是取五条最强的衍射线按$\frac{d}{n}$值递降而排列的，每种矿物在索引中出现五次。

在粉末数据的详述部分包括905种矿物的粉末照片数据，矿物分类体系乃采用Dana's system of mineralogy的体系，衍射线大部分都经过指标化。

今举数例说明В.И.Михеев鉴定表的使用方法。

例1　样品名称初步确定，用粉末数据验证：

一块黑色矿物，半金属光泽，可能为"钛铁矿"，但未肯定，其粉末照片数据列于下表（表6-9）左方。

因为预先已有假定，这块矿物为"钛铁矿"？可以不查衍射数据索引，直接在矿物名称索引表（按字母排列）中查"钛铁矿"（Ильменит），表上列有钛铁矿的三条强线，其面网间距分别为2.74、2.53和1.720；在"钛铁矿"？的粉末照片上也有这三条线，而且也是强线，它们彼此的d值之差超不过0.5%，

表 6-9

№	“钛铁矿”？			№ 244 钛铁矿		
	I	$\frac{d\alpha}{n}$	$\frac{d\beta}{n}$	I	$\frac{d\alpha}{n}$	hkl
1	1	(4.12)	3.73			110β
2	3	3.74	(3.39)	4	3.70	110
3	2	(2.998)	2.718			211β
4	10	2.746	(2.489)	10	2.74	211
5	8	2.547	(2.308)	9	2.53	110
6	1	(2.432)	2.204			210β, 120β
7	6	2.234	(2.025)	3	2.23	210, 120
8	2	(2.054)	1.862			220β
9	8	1.869	(1.694)	6	1.865	220
10	10	1.725	(1.563)	8	1.720	321
11	4	1.627	(1.475)	3	1.63	271, 632
12	6	1.509	(1.367)	7	1.504	310
13	6	1.467	(1.330)	7	1.465	211
14	5	1.373	(1.217)	2	1.374	422

这就证明了所研究的标本真是“钛铁矿”。为了更加可靠，在书中找出钛铁矿的粉末数据卡片：№244。其数据列于表6-9之右方，由对比可以看出，所有的线皆符合，第1，3，6，8号线是β线，在标准的照片上没有，因为后者是用经过滤波片的X射线拍摄的。

例2 混合物物质成分鉴定：

绿高岭石化蛇纹岩砾石中的比重由2.06—2.61部分的粉末照片数据列于表6-10。d值是经过与NaCl混合拍摄而校正了的。

照片上最强的线有两条：4和11线。先选择衍射角较大的线11，因为它的d值测量的较准确，它的$d/n=2.520$kX，d值是经与NaCl混合样品校正了的，因此它的误差不超过0.5%。因此11线的$d/n=2.520\pm0.013$kX，它的范围在2.533—2.507之间，在索引第一纵行中找这一范围。

在这个范围内包括52种矿物，由镁黑镁铁锰矿（Магнокобсит）$d/n=2.531$到鲕绿泥石（Шамозит）$d/n=2.507$。在这

些矿物中选择一些矿物，其强线（在索引中列了五条）在粉末照片上都存在，否则给淘汰掉（此外根据物理性质与产状亦可淘汰一部分）。这样淘汰的结果只剩下三个矿物，即镁铁矿（Магезиоферрит）、锌铁尖晶石（Франклинит）和磁赤铁矿（Маггемит），这三个矿物属于一个族，皆具有尖晶石型构造。

因此，在此混合物中有一个主要组份是尖晶石类矿物。倒底是那一种矿物，则要看较完备的粉末资料，由书中查到上述三个矿物的卡片，加以对比，会发现镁铁矿最为符合。

从混合物粉末照片数据中扣去镁铁矿的衍射以及它的 β线，共22条，余下的线则应该是属于另外一些矿物的，其中最强的是4线，相对强度为10，$d/n=4.05$，如果仍以其误差为0.5%，则其范围在$d/n=4.03$—4.07之间，在索引中，在这一范围内共有21种矿物。选择五条强线皆在粉末照片上存在的矿物，这样的矿物只有三个，即261—Кахчелонг（美蛋白石）、669a—Анортит（钙长石）和265—α-Кристобалит（α-方英石）。将粉末图和这三种矿物的详细数据对比，会发现钙长石不符合；美蛋白石是α-方英石与石英的混合物，而仅用α-方英石，尚不能将粉末照片的衍射线解释完。剩下的线条可以用石英来解释。

因此所分析的样品是镁铁矿、α-方英石与石英的混合物。

3．收集标准照片以作分析对比标准

这种方法是预先拍摄一系列标准照片来和未知样品的照片对比：这种方法有很多好处，如易于鉴定、准确可靠，一般地质类鉴定机构常采用这种办法。但在收集标准照片时要注意下例事项：

①拍标准照片时所用的样品要纯。

②标准照片要经过严格检查，并要和JCPDS卡片或В.И. Михеев鉴定表对比。

③要鉴定的样品在拍照时，须采用拍摄标准照片同样的实验条件（照指相机直径，X射线的波长，曝光时间等等）。

绿高岭石化蛇纹岩砾石的粉末照片解释

表 6-10

№	砾石样品			镁铁矿			α-方英石			石英	
	I	d_α/n	d_β/n	I	d_α/n	hkl	I	d_α/n	hkl	I	d_α/n
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2	(4.76)	4.32	½	4.82	111	-	—	—		
2	5	(4.49)	4.07	—	—	—	4	(4.49)	101β		
3	2	4.29	(3.85)	—	—	—	—	—	—	5	4.24
4	10	4.05	(3.67)	—	—	—	10	4.054	101		
5	3	3.33	(3.02)	—	—	—	—	—	—	10	3.34
6	1	(3.24)	2.936			220β	—	—	—		
7	4	3.15	(2.857)				3	3.149	111		
8	6	2.948	(2.672)	5	2.96	220	—	—	—		
9	4	2.857	(2.590)	—	—	—	3	2.852	102		
10	5	(2.770)	2.511			311β	4	(2.751)	200β		
11	10	2.520	(2.284)	10	2.52	311	—	—	—		
12	5	2.490	(2.257)	—	—	—	9	2.494	200		
13	1	2.419	(2.192)	—	—	—	—	—	—	5	2.45
14	2	(2.304)	2.088			400β	2	2.308	003		
15	1	2.226	(2.017)	—	—	—	—	—	—	4	2.231
16	3	2.124	(1.975)	—	—	—	4	2.126	211	5	2.123
17	7	2.087	(1.892)	7	2.09	400	—	—	—		
18	3	2.030	(1.840)	—	—	—	4	2.036	202		
19	4	1.942	(1.760)	—	—	—	4	1.933	133		
20	5	(1.880)	1.704			422β	4	1.872	212		

21	1	1.819	(1.649)	—	—	—	—	—	—	9	1.813
22	4	(1.772)	1.606			511β、333β	—	—	—		
23	6	1.702	(1.543)	4	1.710	422	4	1.699	203		
24	4	(1.627)	1.475			400β	1	1.623	104		
25	8	1.606	(1.456)	8	1.609	511、333	8	1.611	301		
26	1	1.582	(1.434)	—	—	—	—	—	—		
27	3	1.539	(1.395)	—	—	—	6	1.539	311	9	1.539
28	2	1.498	(1.357)	—	—	—	5	1.494	302		
29	9	1.475	(1.337)	10	1.479	440	—	—	—		
30	3	1.436	(1.301)	—	—		8	1.434	204		
31	3	(1.403)	1.272	4	1.410	531	—	—			
32	3	1.373	(1.245)	—	—	—	6	1.373	214	9	1.380、1.372
33	1	1.350	(1.224)	—	—	—	5	1.352	321		
34	3	1.319	(1.195)	3	1.321	620	—	—	—		
35	2	1.304	(1.182)	—	—	—	5	1.300	313		
36	2	1.285	(1.165)	—	—	—	5	1.282	322	6	1.285
37	6	1.272	(1.153)	4	1.273	533	—	—	—		
38	2	1.258	(1.140)	4	1.258	622	—	—	—	7	1.253
39	2	(1.227)	1.112	—	—	—	4	1.223	401	5	1.226
40	4	1.027	(1.094)	6	1.204	444	2	1.207	205	8	1.198
41	2	1.186	(1.075)	4	1.169	711、551	8	1.182	323	8	1.182
42	1	1.152	1.044	—	—	—	—	—	—	7	1.151
43	6	1.113	1.099	4	1.117	642	4	1.113	420		
44	3	1.100	0.997	—	—	—	7	1.098	116、403		
45	8	1.086	(0.984)	6	1.088	733、553	—	—	—	8	1.080
46	3	1.062	0.962	—	—	—	—	—	—		
47	6	1.042	0.945	4	1.045	800	3	1.047	305		

4．描绘粉末照片的线谱图来鉴定

这种方法是把样品的衍射数据绘成log*d*-*I*图，再把标准数据（如JCPDS卡片和B.И.Михеев鉴定表上的数据）绘制log*d*-*I*图，然后将两者加以对比，判断是否符合某一矿物。

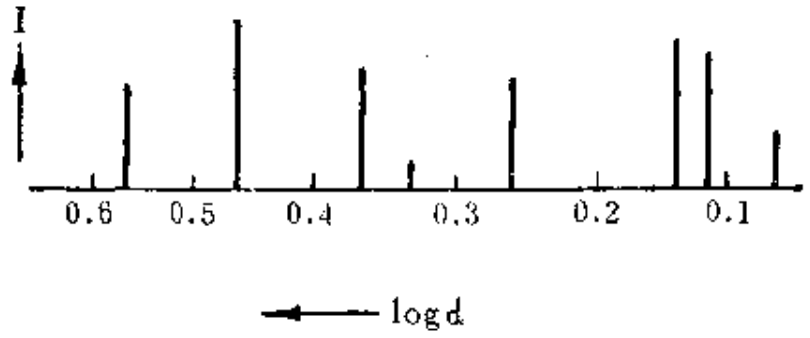


图 6-11 *logd*-*I*图

log*d*-*I*图的形式如图6-11所示，横坐标为log*d*，线条的长短表示相对强度大小。

这一方法的优缺点是：

①比直接根据数字资料对比易于判断；

②线谱图能反应结构类型，便于指标化；

③每次制线谱图比较麻烦。

近年来我国出版了两本X射线矿物鉴定表：

1．《矿物X射线鉴定表》1977，辽宁地质局编。

2．《矿物X射线粉晶鉴定手册》1978，中国科学院贵阳地球化学研究所编。

前一种鉴定表是对B.И.米海也夫编的《矿物伦琴射线鉴定手册》第一册的补充，收集了1950年以后杂志上所发表的粉末数据，可供利用。

第二种鉴定手册是编者用自己做的资料编写的，粉末数据按矿物分类系统排列，书后附有德拜图照片，很适合一般矿物鉴定用。

四、X射线物相定量分析

X射线分析不但能够定出样品中矿物种数，而且还可以定出它们的相对含量，这就是所谓X射线物相定量分析。

X射线物相定量是定混合物中各种物相的含量比。它所根据的原理是：混合物中一种物相 a 的含量百分数 Q 和它的某一根衍射线的强度 I 成正比：即

$$I \propto Q$$

一般的方法是作工作曲线：就是把已知样品配成各种不同的含量，並求它们的衍射强度，作Q—I曲线，然后把未知样 品 与之对比，以求其量。

X射线物相定量的精度不大，其原因有二：各种物质散射X射线能力相差十分悬殊，譬如：混合样品含有多量的高岭石时在粉末照片上尚难以查觉，而样品中含少量的石英时即可产生明显的线条；又影响强度数据的因素太多，一般不能得到准确的强度数据。因此X射线物相定量分析一般只能获得混合物中各种物相的大致的含量比。但是，如果有X射线衍射仪设备时，可以快速地获得较准确的强度数据，此时可以求出混合物中准确的物相含量比。

X射线物相定量分析法主要用于经常研究的对象上，如长时间的大量的研究铝土矿中各种矿物的含量比时，采用X射线物相定量分析可以节省大量的时间和经费，而且所获得的资料是样品中各种矿物的含量比而不是氧化物组份的百分含量。

由于X射线物相定量分析是以衍射线的强度作根据，衍射线的强度要求较高的精度，故定量分析时一般采用衍射仪来收集强度数据。

X射线物相定量的方法有三种：

（1）纯品标准法：如果要定混合物（α，β）中α的量，可先把纯α的某一条衍射线强度I_α记录下来，再把几个含α已知量的混

合物中α的衍射线的强度I'_α记录下来。然后作I'_α/I_a对α量的工作曲线(图7-12)。在这实验中，各次摄取衍射曲线的实验条件应相同。

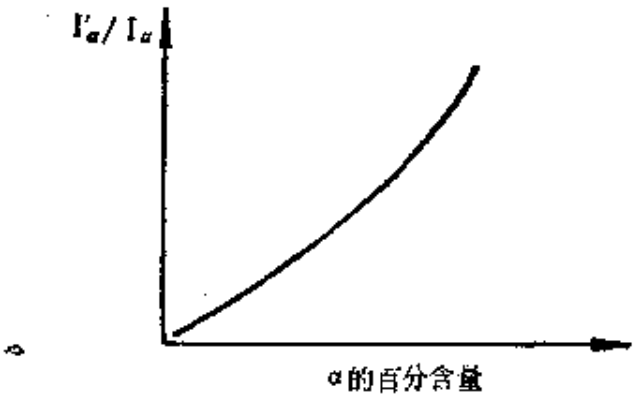


图 6-12　纯品标准法工作曲线

在定未知α量的样品时，从相同实验条件获得的衍射线求出I'_α，然后根据I'_α/I_a在工作曲线上找到α的量。

(2)两相直接对比法：如果要定混合物(A、B)中A与B之百分比，则先配制A与B成各种比例的一系列样品，然后把它们均匀混合，作出一系列的衍射曲线；从这些曲线上求得一系列的衍射强度比I_A/I_B；作I_A/I_B对A/B的工作曲线(图6-13.a)。工作曲线可以不只作一套，可以根据几对衍射线作几条工作曲线(图6-13.b)。然后把含量未知的混合样品在同样条件下作出衍射

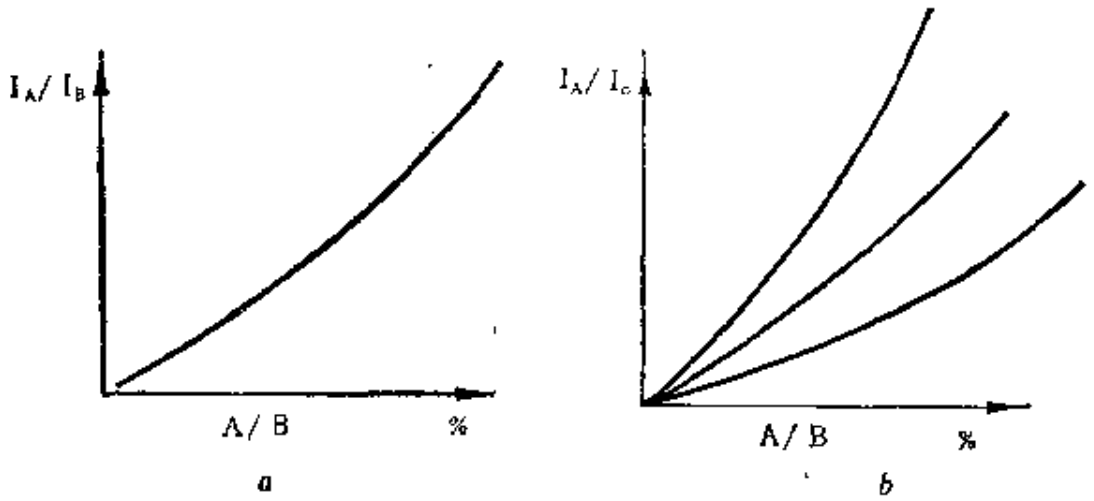


图 6-13　两相直接对比法工作曲线

曲线，再测量I_A/I_B，在工作曲线上求出A/B。这种方法用在A、B两相散射X射线的能力大体相当的时候。

（3）加内标准法：用加内标准求混合物（A，B）中A与B的量比时，先配制一系列定量样品，每个样品中A的含量为Q，再加一定百分比的内标准样品（通常是用CaF_2）Q_s，然后用衍射仪法测出二者的相对强度I/I_s。用I/I_s和Q/Q_s作工作曲线（图6--14）。

在要求定量的未知混合样品（A，B）内，亦同样地加入内标准样品Q_s，测出一对衍射线（其中一根是A相的，一根内标准样品的）的I/I_s，然后在工作曲线上找Q/Q_s。在求出A的量后可进一步算出A与B的量比。此法用在A与B散射X射线的能力相差十分悬殊的时候。

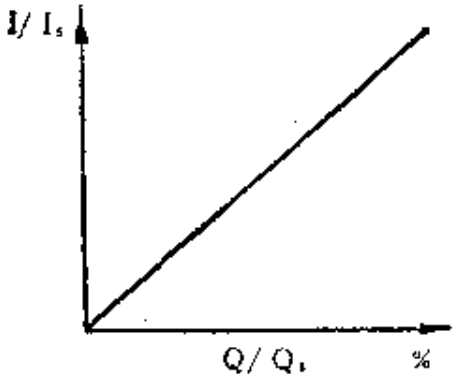


图 6-14 加内标准法工作曲线

实习内容

第一次：用直尺测量粉末图

1．要求：

（1）学会用直尺测量粉末图，并获得衍射数据d及I。

（2）学会用В.И.Михеев“X光矿物鉴定表”鉴定矿物。

2．内容：

（1）用直尺测量萤石（或石盐）粉末图。

①首先把直尺的一边通过粉末图弧线的中央，并尽量使直尺

某一整数值位于出口孔中心（使一对弧线对称分布于两侧等数值之处即可）。

②以出口孔（低角度）为中心顺序向外读各对弧线的直尺读数，算出$S_x/2$（记录格式如表6-2）。

③读数时读弧线的中间值。

④求出$\theta = KS_x/2$后，可根据下列方法得d：

a．直接根据$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$公式计算。

b．利用专门的面网间距表查d值。

c．利用d-θ换算图表。

（2）估量强度。

采用10分制用肉眼估量，最强的线为10，最弱是1，中间依次递降。在估量相对强度时最重要的是不要把各弧线间强度顺序颠倒。估量强度时要注意：常常由于低角度与高角度处底片背景的不同及各弧线的粗细不同而影响其相对强度。

（3）查B.И.Михеев鉴定表。

取上述粉末数据中的五根最强的线查索引，根据索引查得该矿物的详细粉末数据，并一一与测量数据进行对比，若测量数据与鉴定表上符合表示测量正确。

第二次：用d尺测量粉末图

1．要求：

（1）用d尺测量锡石（或锆石）粉末图，并获得衍射数据d及I。

（2）学会用JCPDS鉴定卡片。

2．注意：

（1）用d尺量d时，使d尺通过粉末图中心线，并使d尺零点与底片中心（低角度出口孔）重合（即每对弧线左右对称，读数相等）。然后正视d尺，从低角度向高角度依次读数。

（2）估计强度时用100分制。即最强的为100，最弱的为0.5，并采用相互对比的方法。

（3）查表时首先取三根强线查索引。然后把测量数据一一与卡片对比之。

第三次：用粉末图鉴定矿物

未知矿物粉末图测量与独立鉴定。每人鉴定二张矿物粉末图。

第七章　粉末图指标化

一、粉末图指标化的意义

粉末图指标化乃是求出各衍射线的衍射指数。指标化用在下列方面：①用粉末法测晶胞大小；②用X射线鉴定类质同相混合物的成分；③检查粉末照片上有无杂线存在；④研究矿物的织构以及晶粒大小；⑤研究“超级构造”（固溶体有序化的结果而形成的构造）；⑥用粉末照片定结构等等。因此粉末图的指标化是很重要的一项工作。目前，等轴晶系的粉末图指标化没有问题；中级晶族的粉末图的指标化一般也没有问题；而低级晶族粉末图的指标化尚有困难，只在个别情况下可能解决。

二、粉末图指标化的方法

1.分析法

（1）晶胞大小已知者：

这一方法用在已知晶胞的粗略大小而求精密点阵常数时，或以粉末法定结构时。

步骤如下：

①测量与计算粉末照片上所有衍射线的$\sin^2\theta_{hkl}$；

②根据晶胞大小计算所有衍射线的$\sin^2\theta_{hkl}$；

③将两者加以对比。

等轴晶系：$\sin^2\theta_{hkl}=\frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2-k^2+l^2)$，设$\frac{\lambda^2}{4a^2}=A$。$A$为已知，因此，将所有可能的$h$、$k$、$l$值代入上式可以求出所有的$\sin^2\theta_{hkl}$，然后与粉末照片上所有线条的$\sin^2\theta_{hkl}$对比，即可求出各衍射线的指数。

此外，因$\frac{\sin^2\theta_{hkl}}{A}=(h^2+k^2+l^2)$，$A$为已知因此将各衍射线的$\sin^2\theta$除以$A$，则得该衍射线的指数平方和$(h^2+k^2+l^2)$。然后根据附表二求出$hkl$。

此时可采用下列记录格式（表7-1）。

表 7-1

$\sin^2\theta$	$\frac{\sin^2\theta}{A}$	$\frac{\sin^2\theta}{A}$化整值 $=h^2+k^2+l^2$	hkl
0.945591	50.80	51	551
0.890124	47.25	48	444
0.797536	42.88	43	533
……	……	……	……

Ge，$a=5.64607,\lambda=1.54050,A=\frac{\lambda^2}{4a^2}0.01860$。

四方晶系：$\sin^2\theta_{hkl}=\frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2+k^2)+\frac{\lambda^2}{4c^2}l^2$。

设$\frac{\lambda^2}{4a^2}=A$，$\frac{\lambda^2}{4c^2}=C$；将所有可能的h、k、l代入上式，即可求出所有可能的衍射线之$\sin^2\theta_{hkl}$。

例　设$A=0.10$，$C=0.07$；列出下列两表（表7-2）。

所有可能的$\sin^2\theta_{hkl}$值列于下表（表7-3）。

表 7-2

h, k	1, 0	1, 1	2, 0	2, 1	2, 2	3, 0
$A(h^2+k^2)$	0.10	0.20	0.40	0.50	0.80	0.90

l	1	2	3
Cl^2	0.07	0.28	0.63

将粉末照片上衍射线的$\sin^2\theta_{hkl}$值与之比较，即可求出hkl来；例如某根衍射线的 $\sin^2\theta$是0.48，则从表7-3可查对出这根衍射线的指数是112。

表 7-3

h, k		0, 0	1, 0	1, 1	2, 0	2, 1	2, 2	3, 0
l	0	0.00	0.10	0.20	0.40	0.50	0.80	0.90
	1	0.07	0.17	0.27	0.47	0.57	0.87	0.97
	2	0.28	0.38	0.48	0.68	0.78		
	3	0.63	0.73	0.83				

六方晶系：$\sin^2\theta_{hkl}=\frac{\lambda^2}{3a^2}(h^2+hk+k^2)+\frac{\lambda^2}{4c^2}l^2$，

设：$\frac{\lambda^2}{3a^2}=A$，$\frac{\lambda^2}{4c^2}=C$，将所有可能的h、k、l代入上式，就可求出所有的h、k、l的$\sin^2\theta_{hkl}$，再将 $\sin^2\theta_{hkl}$ 与粉末照片上测量计算的$\sin^2\theta$对比，即可求出各衍射线之指数。

例　设$A=0.06567$，$C=0.0334$，则所有可能的h、k、l之$\mathrm{Sin}^2\theta_{hkl}$如下表（表7-4）所示：

表 7-4

l \ h^2+hk+k^2 \ h, k		0, 0	1, 0	1, 1	2, 0	2, 1	3, 0	2, 2	3, 1
	l^2	0	1	3	4	7	9	12	13
0	0	0	0.06567	0.1970	0.2626	0.4596	0.5910	0.7884	0.8537
1	1	0.0334	0.0990	0.2304	0.2960	0.4930	0.6440	0.8214	0.8871
2	4	0.1336	0.1992	0.3306	0.3962	0.5932	0.7246	0.9210	0.9873
3	9	0.3006	0.3662	0.4976	0.5333	0.7602	0.8916		
4	16	0.5344	0.6000	0.7314	0.7970	0.9940			
5	25	0.8350	0.8906						

将表中的数字与粉末照片上衍射线的 $\sin^2\theta$ 对比，即可求出各衍射线之hkl，如$\sin^2\theta_{20\cdot1}$应为0.2960。

对于低级晶系的样品，如果晶胞大小已知，同样可以用公式算出对应于所有可能的hkl的$\sin^2\theta$值，将实验获得的$\sin^2\theta$值与计算出的$\sin^2\theta$值对比，从而找出每根衍射线的指数，所用公式如下：

斜方晶系：$\sin^2\theta_{hkl}=\frac{\lambda^2}{4a^2}h^2+\frac{\lambda^2}{4b^2}h^2+\frac{\lambda^2}{4c^2}l^2$，

单斜晶系：$\sin^2\theta_{hkl}=\frac{\lambda^2}{4\sin^2\beta}\left(\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2\sin^2\beta}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}-\frac{2hl\cos\beta}{ac}\right)$

三斜晶系：$\sin^2\theta_{hkl}=\frac{\lambda^2}{4V^2}(S_{11}h^2+S_{22}k^2+S_{33}l^2+2S_{12}hk+2S_{23}kl+2S_{13}hl)$

式中 V——晶胞体积；

S_{11}——$b^2c^2\sin^2\alpha$；

S_{22}——$a^2c^2\sin^2\beta$；

S_{33}——$a^2b^2\sin^2\gamma$；

S_{12}——$abc^2(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)$；

S_{23}——$a^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)$；

S_{13}——$ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)$。

（2）晶胞大小未知：

当晶胞大小不知道的时候，指标化有些困难，但对等轴晶系一般总是能指标化的；四方、三方、六方也有可能指标化，对低级晶系几乎是不可能(必要时有的可以试用伊藤(T.Ito)所采用的方法，见Nature，1949，55。В.И.Михеев的方法也可以试用，见 В.И.Михеев：Рентгенометрический определитель минералов，82-105页）。

等轴晶系：

$$\because \quad \sin^2\theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2+k^2+l^2) = A(h^2+k^2+l^2)$$

$$\therefore \quad \sin^2\theta_{hkl} \text{与} (h^2+k^2+l^2) \text{成正比。}$$

因此一系列衍射线就必有一公约数，即A。

为了求出A，需经以下几道手续。

①设第一根衍射线的衍射角为θ_1，第i根衍射线的衍射角为θ_i。计算出所有衍射线的$\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1}$如果$\theta_1$是(100)面网的衍射角，则$\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1}$皆为整数，这一整数为$(h^2+k^2+l^2)$。

②如果上述的$\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1}$有分数，则应乘以2、3或4将其化为整数。

③如果上述整数中有7、15、23、28、31、39、47等数字，则应再乘以2消去这些数字，因$(h^2+k^2+l^2)$不可能等于这些数字。

④根据$(h^2+k^2+l^2)$查表，即可求出hkl，并求出空间格子类型。

⑤代入$\sin^2\theta_{hkl} = A(h^2+k^2+l^2)$公式，可求出$A$；进一步可求出$a_0$。

例 试样Au；Cu$K\alpha$射线；$\lambda_{\alpha 1}=1.54050$ Å，$\lambda_{\alpha 2}=1.54434$ Å，$\lambda_{\alpha 12}=1.54178$ Å，测量计算结果如下表所示（表7-5）。

对于中级晶系，晶胞大小未知时，也可以用分析法进行指标化，但要求找出二个公约数A、C。而斜方晶系则要找出三个公约数A、B、C，其计算手续繁琐，且求出的晶胞大小与衍射指数不太可靠，故不常用。细节可参看Henry, Iipson, Wooster: The Interpretation of X-Ray Diffraction Photographs. Chap. 12, Sect.3。

2. 图解法

图解法对低级晶系的晶体不适用。用在等轴晶系晶体最为简

表 7-5

编 号	X射线	$\sin^2\theta$	$\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1}$	$3\times\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1}$	化整 $(h^2+k^2+l^2)$	hkl
1	Ka_{21}	0.10896	1	3	3	111
2	Ka_{21}	0.14479	1.328	3.984	4	200
3	Ka_{21}	0.28804	2.642	7.926	8	220
4	Ka_{21}	0.39491	3.624	10.892	11	113
5	Ka_{21}	0.43062	3.952	11.856	12	222
6	Ka_{21}	0.57336	5.262	15.796	16	400
7	Ka_1	0.67935	6.234	18.702	19	331
8	Ka_2	0.68298	—	—	—	—
9	Ka_1	0.71491	6.5609	19.683	20	240
10	Ka_2	0.71880	—	—	—	—
11	Ka_1	0.85713	7.8668	23.600	24	422
12	Ka_2	0.86140	—	—	—	—
13	Ka_1	0.96354	8.843	26.529	27	333
14	Ka_2	0.96838	—	—	—	—

单可靠，但一般来说对于等轴晶系指标化往往用不着这种方法，因为用分析法就可解决问题。因此图解法经常是用来解决中级晶系晶体的指标化问题。为了了解图解法的实质起见，我们仍从等轴晶系谈起：

等轴晶系：

$$\frac{1}{d^2_{hkl}}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$$

$$d_{hkl}=a/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$$

取对数，则：

$$\log d_{hkl}=\log a-\frac{1}{2}\log(h^2+k^2+l^2)$$

式中$\log a$对于一定晶体是一个常数，而$\frac{1}{2}\log(h^2+k^2+l^2)$对所有等轴晶系晶体的情况都是一样的。

我们可以在一根直线上表示出$\log d$随h、k、l变化的情况(图7-1)。

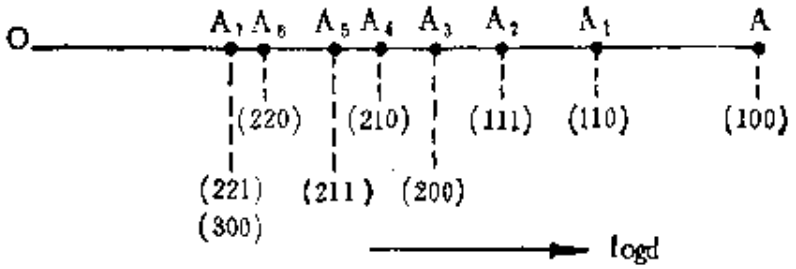


图 7-1 等轴晶系粉末图用图解法指标化

图7-1中$OA=\log a$，自A点向左在OA线上截取 $\frac{1}{2}\log(h^2+k^2+l^2)$之值；当 $(hkl)=(100)$ 时，这个值等于零，于是$\log d_{100}=OA$，我们就用 (100)标志A点。当 (hkl) 等于(110)时，$\frac{1}{2}\log(h^2+k^2+l^2)=AA_1$，于是$\log d_{110}=OA_1$，我们用(110)标志$A_1$点。这样继续下去我们便可以在$OA$线上得到一系列的点，每一个点都有一个指标。从这些点到O点的值就等于$\log d_{hkl}$。当a值不同时，OA的长度也不同，但是 A_1、A_2、A_3…… 等点的相对位置并不改变。因此，对于晶胞大小不同的晶体可以用同一组点A、A_1、A_2、A_3……来表示$\log d_{hkl}$的关系，只是相应地移动O点，使$OA=\log a$便可以了。

此外，可以利用四方晶系的Bunn卡片(图7-6)进行等轴晶系的指标化。即将实验获得的d值，按$\log d$标记在纸条上，将纸条放在图上沿 $c/a=1$ 的纵坐标轴的方向上下移动，使纸条上 $\log d$ 的标记与纵坐标上的点吻合，从对应曲线上标的衍射指数找到待测衍射线的指数。

四方晶系与六方晶系：四方晶系晶体有两个晶胞常数 a 和 c，图解法的原理也和等轴晶系一样，不过此时$\log d_{hkl}$和 hkl 的关系将不是一个直线图，而是一个平面图。

对于四方晶系晶体：

$$\frac{1}{d^2}=\frac{1}{a^2}(h^2+k^2)+\frac{1}{c^2}l^2;$$

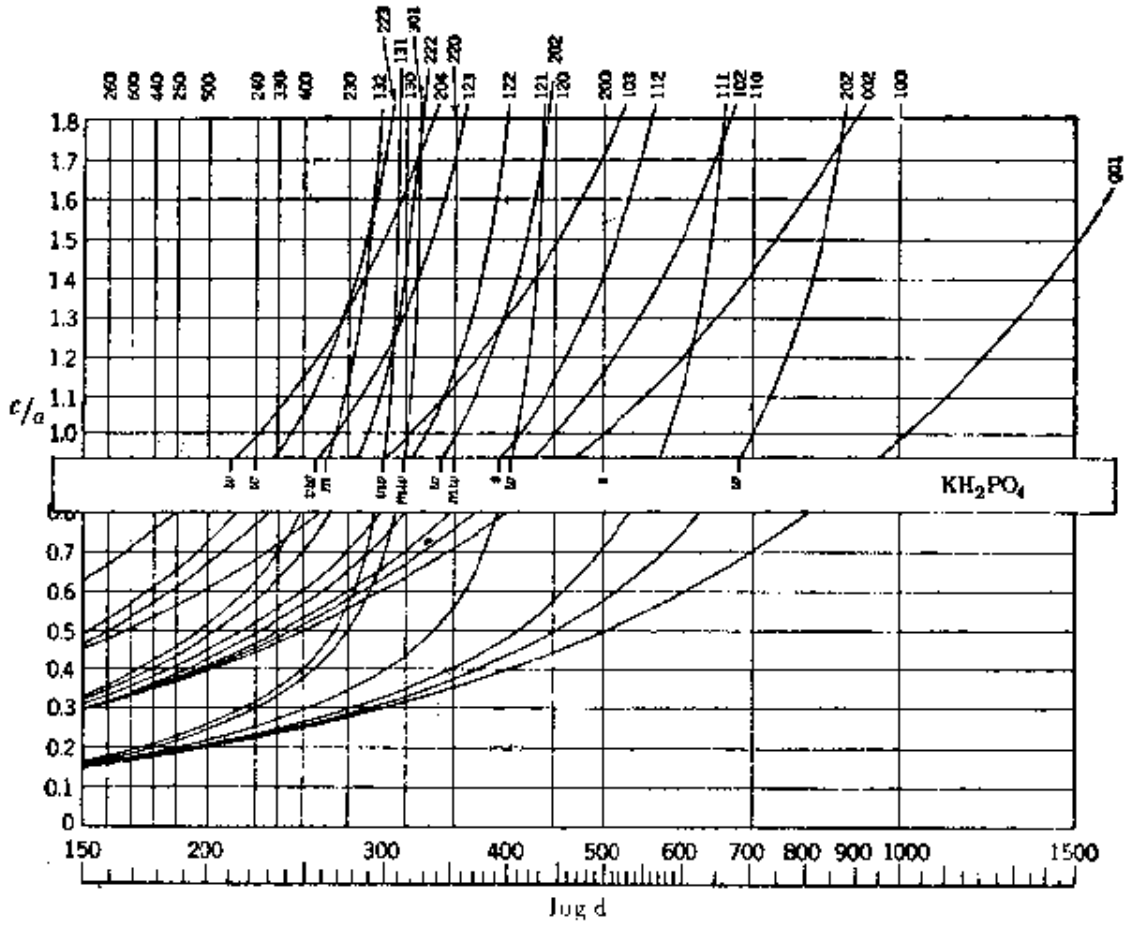


图 7-2　四方晶系的Hull-Davey卡片

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2)+\frac{a^2}{c^2}l^2}}$$

$$\log d = \log a - \frac{1}{2}\log\left(h^2+k^2+\frac{a^2}{c^2}l^2\right)$$

由此可见，随着a/c值的不同，$\log d_{hkl}$与hkl的关系图也不一样。我们可以令 $a=1$，c/a等于0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4……等值，并且对每一个值画出$\log d_{hkl}$与hkl的关系图，这些图合并起来就构成了一个平面图。其横座标为$\log d$，纵座标为c/a，图上每一根曲线都有一个指标，这样作出的图称为Hull-Davey卡片。

四方晶系的Hull-Davey卡片如图7-2所示；六方晶系的Hull-Davey卡片如图7-3所示。

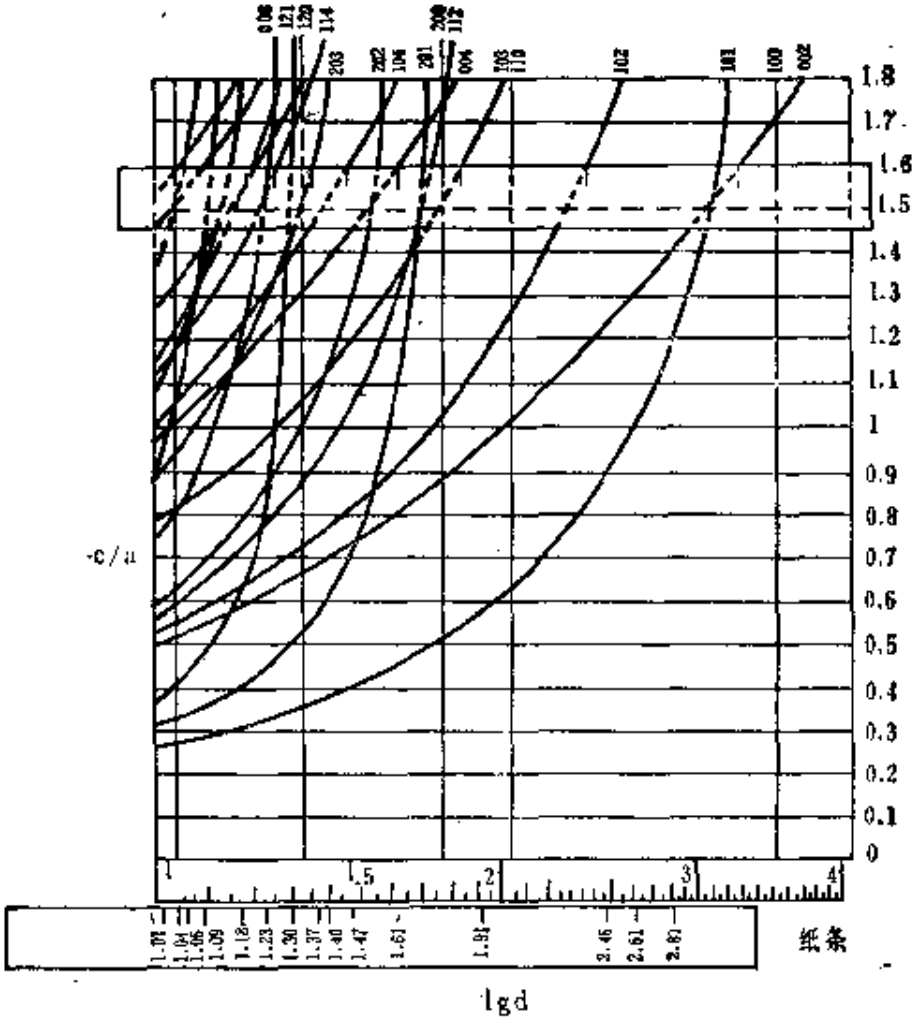


图 7-3 六方晶系的Hull-Davey卡片

除了Hull-Davey卡片之外，目前在用图解法进行中级晶系粉末图指标化时常采用所谓Bunn卡片。

Bunn卡片是由Bjurstrom卡片演化而来的，四方晶系的Bjurstrom卡片如图7-4所示。在一矩形方框$AMNC$中，沿AM点上h^2+k^2之值，沿CN点上l^2之值（注意：图上注明的是所用的hkl）。AM上所有的点与CN上所有的点用直线连起来。设某一晶体其轴率与MN上X相当，$MX:XN=\frac{1}{c^2}:\frac{1}{a^2}$，则通过X的纵坐标线与各个$hkl$直线相交点之坐标与$1/d^2_{hkl}$成比例（证明略）。

进一步把纵坐标改成对数形式，横坐标换算成轴率(图7-5)。方法如下：沿AM点上$\log(h^2+k^2)$，沿CN点上$\log l^2$，各点的连

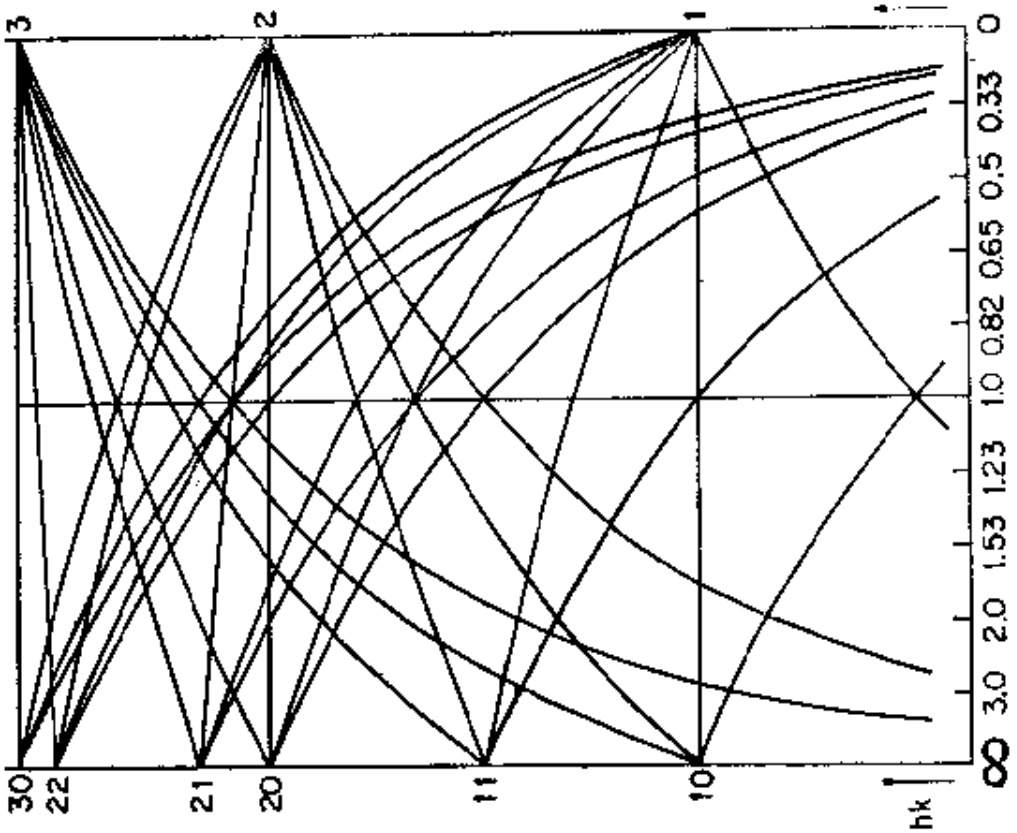


图 7-5 Bjurstrom卡片的对数形式

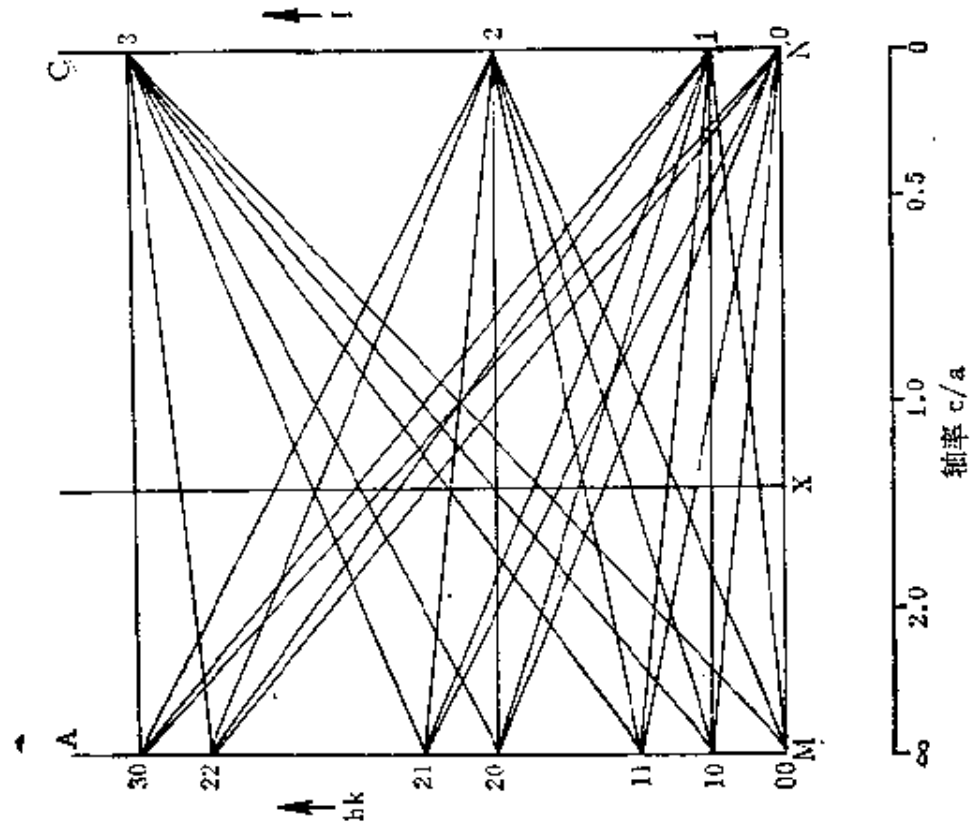


图 7-4 Bjurstrom卡片

线也要用对数曲线相连，以213曲线为例，这根曲线是 AM 边的log5与CN边的log9连成的，在直线式的Bjurstrom卡中按$MN/10$的间距把213直线分为10等分，各点的坐标将为5.4、5.8、6.2、6.6、7.0、5.4、7.8、8.2、8.6，而在对数形式的图中则相应的以log5.4、log5.8、log6.2……等为纵坐标。从而求得213对数曲线MN上各点的轴率 c/a 可由$\sqrt{\frac{XN}{MX}}$算出，因为$\sqrt{\frac{XN}{MX}}=\sqrt{\frac{1/a^2}{1/c^2}}=\sqrt{\frac{c^2}{a^2}}=\frac{c}{a}$。

最后把轴率也改成对数形式，则得如图7-6的Bunn卡片。

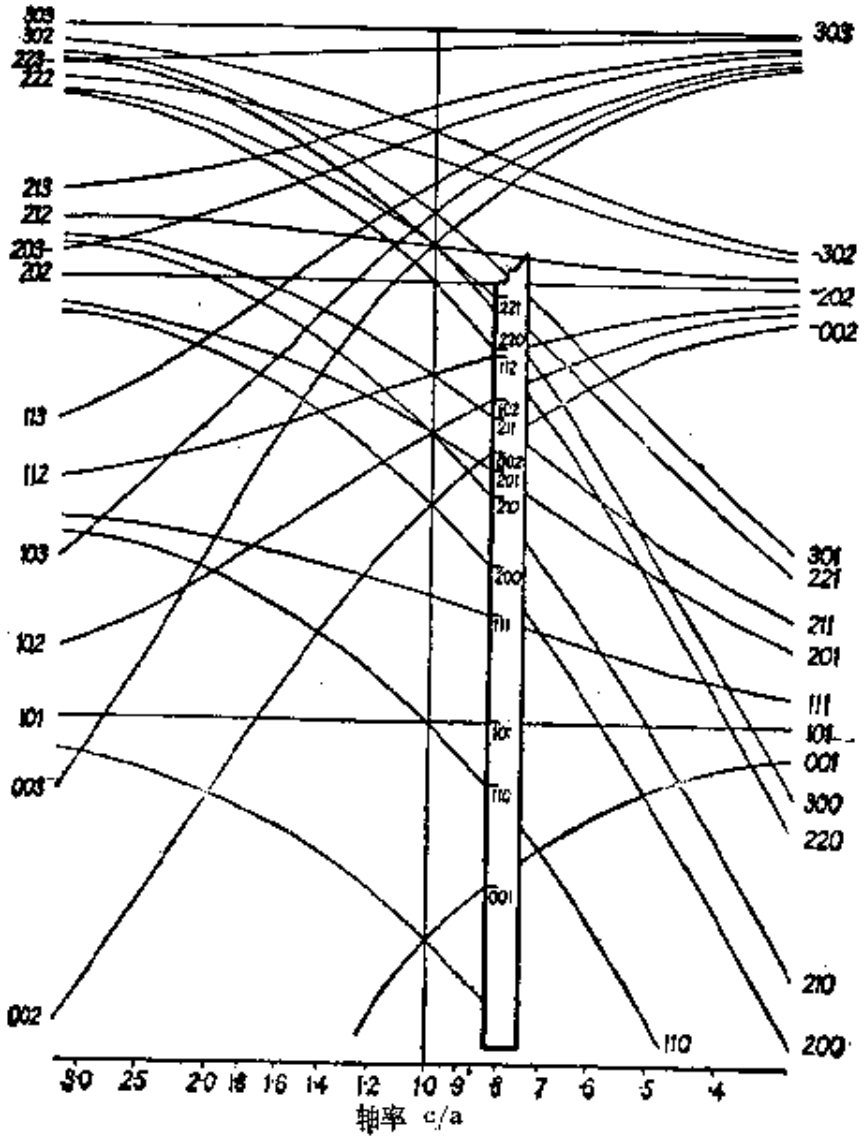


图 7-6 Bunn卡片

除上述两种形式的卡片之外，还有其他类型的卡片。

所有这些卡片使用原理都相似。

在进行指标化工作时，同样需要把实验获得的log$d$值标在纸条上，如果已知晶胞大小时，便先计算出 c/a 值，然后将纸条放在计算的c/a值上沿log$d$ 座标轴方向移动，直至纸条上的 标记与图上曲线相吻合时为止。如果不知道晶胞大小时，纸条不仅要沿log$d$坐标轴的方向移动，而且还要沿 c/a 坐标方向移动。当纸条上的标记与图上曲线完全吻合时，曲线上的指标就给出各衍射线的指数。而纸条的位置也给出了 c/a 的近似值。然后用分析法即可求出a、c。

三、空间格子类型的确定

粉末图一经指标化，空间格子类型就可以根据系统 消 光 确定。根据系统消光确定晶格类型法参看第四章表4-6。

等轴晶系的格子类型可以根据$h^2+k^2+l^2$的数字很容 易 地确定。图7-7表示出了各种类型的空间格子所可能出现的$h^2+k^2+l^2$值。

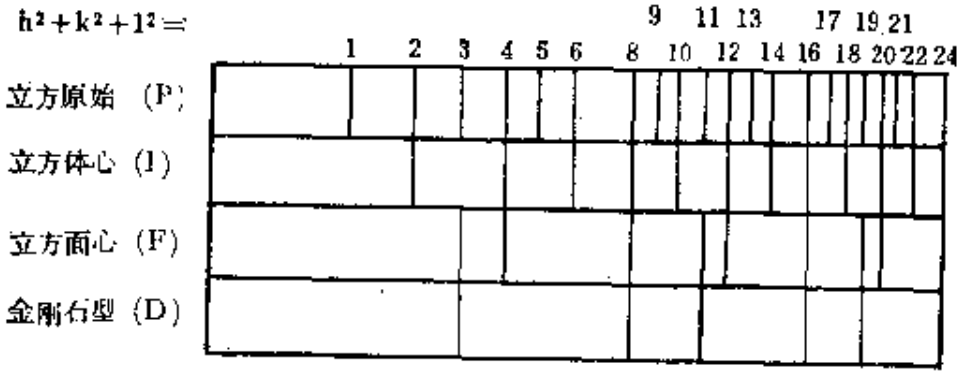


图 7-7　用粉末法确定等轴晶系空间格子类型的图解

在本书的附表 2 中列出了等轴晶系所有的 $h^2+k^2+l^2$ 之值以及hkl，可以作为确定空间格子类型的依据。

实习内容

粉末图指标化

一、要求

1：用分析法指标等轴晶系（萤石）粉末图。

2．用图解法指标四方晶系（锡石）粉末图。

二、注意

1．指标萤石时只有当所测萤石数据与下列数据近似时可采用。否则采用下列数据。记录格式按表7-5。

	$FeK\alpha$	$CuK\alpha$
d	θ	θ
3.148	17.87°	14.14°
1.928	30.07°	23.50°
1.644	35.98°	27.88°
1.363	45.14°	34.33°
1.251	50.56°	37.91°
1.113	60.22°	43.68°
1.049	67.06°	47.12°
0.964		52.88°
0.9217		56.51°

同时，可根据已指标化的线进行计算 a 值，看是否符合该矿物的轴长。

2．指标锡石粉末图时采用下列 d 值 3.33，2.36，1.759，1.670，1.585，1.495，1.435，1.410，1.319，1.211，1.182，1.152，1.115，1.089，1.079，1.057，1.045，1.035。

采用Bunn卡片，即以$\log d$为纵坐标，c/a为横坐标进行中级晶系晶胞大小未知的图解法指标化。

最后根据一根衍射线指数求出 c/a和a与c，对比是否与该矿物的轴长一致。

第八章　点阵参数的精确测定

一、精确测定点阵参数的用途

精确的测定点阵参数在科学实践中愈来愈获得广泛的利用。譬如晶体的构造中化学键的类型、合金系统的相介、填隙式固溶体和缺陷固溶体、晶体的膨胀系数等方面的研究皆需要有点阵参数的精确数据。

在矿物学中，点阵参数的精确数据主要用在类质同象固溶体系列的研究方面。因为，元素的类质同象代替会引起点阵参数（a、b、c）的细微的但是有规律的变化，因此精确的点阵参数数值可以帮助我们了解类质同象系列中各矿物的组份。

目前，已对石榴子石族、尖晶石族、橄榄石族、磷灰石族……的矿物作了精细的研究。为了说明精密点阵参数在确定固溶体成分时的利用，今举一例加以说明：

例如镁橄榄石—铁橄榄石系列中，由于存在$Mg^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$的类质同象的置换，不同组份的橄榄石，其晶胞参数有明显的差异。

Jahanbagloo,I.C.等人总结前人工作，确立了橄榄石系列中晶胞参数与成分的关系，随着Fe^{2+}置换Mg^{2+}，晶胞参数有线性增大的趋势，故只要精确测定橄榄石的晶胞参数之后，就可以推算出其组份。镁橄榄石Fo（分子%）与a_0、b_0、c_0及V（体积）之间的函数关系如下式：

$$\begin{aligned} Fo &= (7288.27 - 1511.77a_0) \pm 5.8\% \\ &= (3417.44 - 325.53b_0) \pm 3.8\% \\ &= (4977.01 - 815.40c_0) \pm 3.7\% \\ &= (1625.96 - 5.265V) \pm 3.6\% \end{aligned}$$

这样根据晶胞参数就可以求出镁橄榄石的分子含量百分比

了。不过近年来求定矿物的类质同像系列成分时往往用一些特征的反射面的面网间距与成分的函数关系来定成分，例如对橄榄石还可以用测定d_{130}来计算Fo，其函数关系如下：Fo（分子%）$=15.8113\sqrt{30358-d_{130}}-7.2250$，类似这种方法已广泛用在研究造岩矿物的类质同像系列中。例如石榴子石、辉石、闪石、云母、长石、碳酸盐等等，通常是把某些特征反射面网的面网间距d值与成分相应的函数关系作出曲线来求定成分，在此不详述。

二、精确测定点阵参数的原理

精确测定点阵参数除了在实验条件上要求较高之外，主要利用下面两个原理：

1．利用点阵参数的灵敏范围

测定点阵参数最灵敏的区域是在高角度范围，这是因为根据衍射角θ求面网间距时，是应用$d_{hkl}=\frac{\lambda}{2\sin\theta_{hkl}}$公式，式中$\lambda$之值总是很精确的，影响精确度的是$\sin\theta_{hkl}$之值，$\sin\theta$与$\theta$之关系曲线如图8-1所示。由图可以看出，当$\theta$值的测量误差$\Delta\theta$相同的情况下，应用高角度的$\theta$所求出的$\sin\theta$值的精确度较高，因而所求出的$d$值就较精确。

下面进一步从量方面来说明这个问题。

$$\because \quad \lambda = 2d\sin\theta \tag{1}$$

微分后

$$\Delta\lambda = 2\Delta d\sin\theta + 2d\cos\theta\Delta\theta$$

$$即\frac{\Delta d}{d}=\frac{\Delta\lambda}{\lambda}-\cot\theta\Delta\theta \tag{2}$$

如果λ的误差不考虑，则$\frac{\Delta d}{d}=-\cot\theta\Delta\theta$。

当θ趋近于90°时，$\cot\theta$趋近于0，则由θ的误差所产生的d值

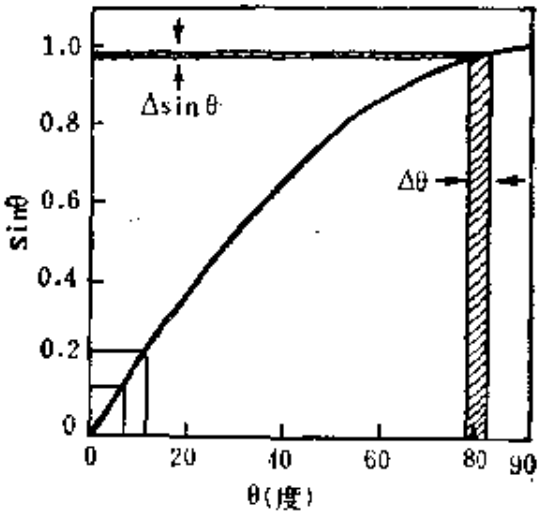


图 8-1 θ—sin关系曲线

的误差趋于消失。

对等轴晶系来讲：

$$d=\frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

$$故\frac{\Delta d}{d}=\frac{\Delta a_0}{a_0}$$

$$于是\quad \frac{\Delta a_0}{a_0}=-\cot\theta\Delta\theta \qquad (3)$$

假定对所有衍射的测量精度都是±0.02°，显然，利用$\theta>80°$的衍射线所测定的a_0值比用$\theta=20°\sim30°$的衍射线所测定的a_0值要精确得多（参看图8-2）。

2．消去系统误差和偶然误差

测量中的偶然误差，即主观误差，只有用最小二乘法才能消除，在此不作叙述。系统误差是由实验条件的原因产生的，是客观的，系统误差有几何误差（包括半径误差、底片均匀收缩误差、样品偏心误差）和物理误差（包括吸收误差、X射线发射误差、X射线折射误差）。

上述误差除X射线折射误差外都随着θ值之加大而减小，当$\theta\to90°$时，趋于极小。折射误差即使在$\theta=90°$也不能消除。

因为误差是精确晶格参数测定的中心问题，下面用专门的一

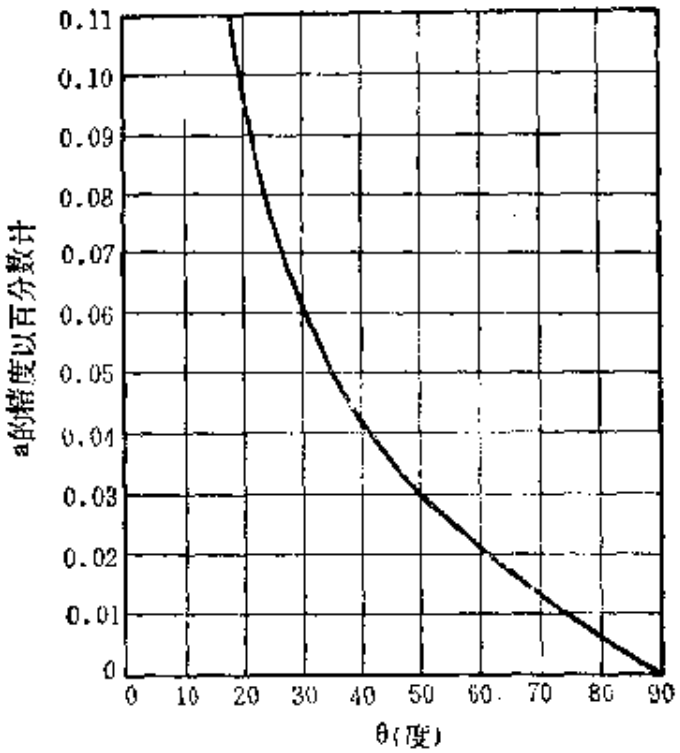


图. 8-2　由θ值不同的衍射线求出的a_0值的精确度变化曲线

节来讲述。

三、粉末照相法的系统误差

1．因照相机半径不准以及底片收缩所引起的误差

这两种误差性质相同，可以合并起来讨论。

如果不考虑底片收缩，只考虑半径误差，则：

$$\Delta\theta_R = \theta_{表现} - \theta_{真实}$$

$$\Delta\theta_R = \frac{S}{4(R+\Delta R)} - \frac{S}{4R} = -\frac{S}{4R}\left(\frac{\Delta R}{R+\Delta R}\right)$$

因ΔR很小，故实际上可写成：

$$\Delta\theta_R = -\theta\left(\frac{\Delta R}{R}\right) \qquad (4)$$

同样，由于底片收缩引起的误差

$$\Delta\theta_S = \theta_{表现} - \theta_{真实}$$

$$\Delta\theta_S = \frac{S+\Delta S}{4R} - \frac{S}{4R} = \theta\left(\frac{\Delta S}{S}\right) \qquad (5)$$

将两种误差合并：

$$\Delta\theta = \Delta\theta_R + \Delta\theta_S = \theta\left(\frac{\Delta S}{S} - \frac{\Delta R}{R}\right)$$

代入（3）式，则得：

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} = \left(\frac{\Delta R}{R} - \frac{\Delta S}{S}\right)\theta\cot\theta \qquad (6)$$

由上式可看出，底片收缩误差与半径误差在$\theta \to 90°$时均可消除。

2．偏心误差

在制作照相机时，很难做到使样品架的旋转轴与底片围绕成的圆圈的轴线完全重合。设样品的旋转轴的位置在N而不在照相机的轴线M（图8-3），相差为P，MN与入射线的交角为Ω。将MN分为垂直与平行入射线的两部分，各为$p\sin\Omega$及$p\cos\Omega$（图8-3.a），第一部分误差（图8-3.b）使一对衍射线向同一个方向移动，移动量也大致相等，致使量出的S没有影响，不产生误

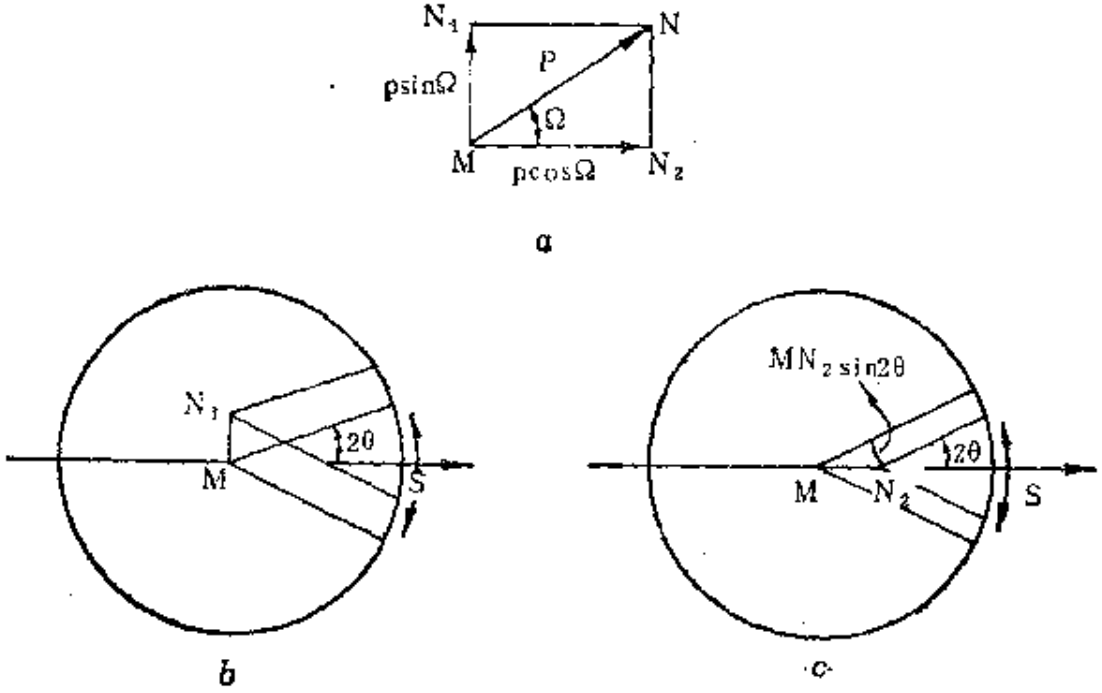


图 8-3　偏心误差

差，第二部分（图8-3c）误差使两条线向相反的方向移动，因此产生误差。

$$\Delta S = -2MN_2\sin 2\theta = -2(p\cos\Omega)\sin 2\theta$$

$$\Delta\theta = -\frac{2(p\cos\Omega)\sin 2\theta}{4R} = -\frac{p\cos\Omega}{R}\sin\theta\cos\theta \qquad (7)$$

a_0的相对误差为：

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} = -\cot\theta\Delta\theta = \frac{p\cos\Omega}{R}\cos^2\theta \qquad (8)$$

由上式可以看出；当$\theta\to 90°$时，偏心误差趋于0。

3．吸收误差与X射线发散产生的误差

关于吸收及X射线发散所引起的误差的定量处理比较复杂，Bradly & Jay曾获一个近似的公式来处理，即

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{r}{2R}\left(1+\frac{R}{AX}\right)\frac{\cos^2\theta}{\theta} \qquad (9)$$

式中 AX——光源（即阳极焦点）X到样品的距离

R——相机半经

r——粉末柱半经

θ——布拉格角

由（9）式可见，当$\theta\to 90°$，吸收误差及发散误差可以消除。

4．折射误差

折射误差是由于X射线在晶体与在空气中波长不同所引起的，这个误差在$\theta=90°$时也不能消除。设n为晶体对X射线的折射系数，则：

$$1-n = 2.71\times 10^{-6}\lambda^2\rho\Sigma A/\Sigma W \qquad (10)$$

式中λ是波长，ρ是晶体的密度，$\Sigma A/\Sigma W$是晶胞中原子序数之和与原子量之和之比。

由X射线折射所引起的误差在进行高精度（五万分之一至十万分之一）测量时要进行修正，修正时一般采用下列公式：

$$a_{修正} = a\left(1+\frac{5.4a^2\rho\cdot 20^{-6}}{h^2+k^2+l^2}\right)$$

式中 $a_{修正}$——为修正过折射误差的轴长；

a——测量的轴长（但已进行除折射误差以外的修正）；

p——晶体的密度；

h,k,l——用来计算a值的线条的衍射指数。

四、精确测定点阵参数的方法

1．用校正物质

这种方法在第六章中已作了介绍。这种方法的最大缺点是不能获得比标准物质本身更准确的点阵常数；其次，任何标准物质，其点阵常数因纯度不一而有变化。因此，用这种方法不能获得高度精确的点阵参数。

现在精确测定点阵常数常用下面两种方法。

2．用精确的实验条件消去误差（Straumanis法）

用构造特别精密的照相机与特别精确的实验条件结合起来，可以消去误差，从而在高衍射角区域内得到高度精确的结果。Straumanis法的特点为：

①底片按不对称法安装以消除照相机半径误差与底片均匀收缩误差。

②照相机经过严格检查，没有偏心误差。

③极精细地调节样品座（在显微镜下调节）。

④样品柱半径小，用直径 0.05-0.08mm 的Li玻璃丝，粉末柱直径约0.15mm，而且用高角度的衍射线，吸收误差极微。

⑤用直径114.6mm的照相机，衍射线位置在比长仪上测量，精度到0.003mm。

⑥衍射线必须十分明晰：因温度变化会改变点阵参数，并使衍射线变宽，所以，在拍照时照相机放恒温器内。

在上述实验条件下，求出高角度区域内衍射线的θ数值按下列公式计算晶格参数。

（1）等轴晶系：

$$a=\frac{\lambda}{2}\frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{\sin\theta}=\frac{\lambda}{2}\frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{\cos\varphi}$$

（式中$\varphi=90^\circ-\theta$）

或
$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2+k^2+l^2)$$

例　化学纯的铅在26.50℃下拍照；用直径57.3mm的照相机；$CuK\alpha$射线；（026）面网的角度$\varphi=10.222^\circ$；求其点阵参数：

$$a_{Pb}=\frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\cos\varphi}=\frac{1.54050\sqrt{0^2+2^2+6^2}}{2\cos 10.222^\circ}$$

$$=4.95007\ \text{Å}$$

（2）四方晶系：

$$d=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+\frac{a^2l^2}{c^2}}}=\frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}}}$$

或
$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4a^2}\left(h^2+k^2+\frac{a^2}{c^2}l^2\right)$$

式中有两个未知数a和c，必须有两个方程式，两个方程式在下列情况下可以获得：

第一种情况是在高角度区域内有两条清晰的线，设其指数为hkl和$h_1k_1l_1$，则按下式可求出a：

$$a=\frac{\lambda}{2}\sqrt{\frac{l^2(h_1^2+k_1^2)-l_1^2(h^2+k^2)}{l^2\cos^2\varphi_1-l_1^2\cos^2\varphi}}\qquad(16)$$

第二种情况是上述两条衍射线是用不同的波长的X射线拍摄的（用不同的靶拍摄两张照片），则（16）式写成：

$$a=\frac{\lambda\lambda_1}{2}\sqrt{\frac{l^2(h_1^2+k_1^2)-l_1^2(h^2+k^2)}{\lambda^2l^2\cos^2\varphi_1-\lambda_1^2l_1^2\cos^2\varphi}}\qquad(17)$$

根据上述两种情况求出a后，可按下式求c：

$$c=\frac{\lambda al}{\sqrt{4a^2\cos^2\varphi-\lambda^2(h^2+k^2)}}\qquad(18)$$

例 四方β-锡，Cu射线，照相温度26.57℃，测量出(503)和(271)两衍射线，两者皆为双线（α_1，α_2），由这些资料配合起来可求出四个a和c的值。例如，$(503)_{\alpha 1}$与$(271)_{\alpha 1}$配合可求出a和c之值为：

$$a=\frac{\lambda}{2}\sqrt{\frac{l^2(h_1^2+k_1^2)-l_1^2(h^2+k^2)}{l^2\cos\varphi_1-l_1^2\cos^2\varphi}}$$

$$=\frac{1.54050}{2}\sqrt{\frac{3^2(2^2+7^2)-1^2(5^2+0^2)}{3^2\cos^2 7.436-\cos^2 10.983}}=5.83158\ \text{Å}$$

$$c=\frac{\lambda a l_1}{\sqrt{4a^2\cos^2\varphi_1-(h_1^2+k_1^2)\lambda^2}}$$

$$=\frac{1.54050\times 5.83158\times 1}{\sqrt{4\times 5.83158^2\cos^2 7.436-(2^2+7^2)1.54050^2}}$$

$$=\frac{8.98355}{\sqrt{133.750920-125.776433}}$$

$$=3.18166\ \text{Å}$$

由其余的数据算出的a和c值组列于表8-1：

β-锡 的 晶 格 参 数

Cu射线；曝光10小时；$t=26.57$℃　　表 8-1

指　数	$\varphi°$	a_i(Å)	c_i(Å)
$503\alpha_1$	10.983	5.83158	3.18166
$271\alpha_1$	7.436		
$503\alpha_2$	10.211	5.83152	3.18098
$271\alpha_2$	6.242		
$503\alpha_1$	10.983	5.83149	3.18142
$271\alpha_2$	6.242		
$503\alpha_2$	10.211	5.83160	3.18122
$271\alpha_1$	7.436		
平　均　值		5.83155	3.1813[illegible]

(3)六方晶系，

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+\frac{a^2l^2}{c^2}}}$$

或 $$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}\left[\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk) + \frac{a^2l^2}{c^2}\right]$$

也如四方晶系一样，这里有两个未知数 a 和 c，要根据高角度区域的两条衍射线计算

$$a = \lambda\sqrt{\frac{l^2(h_1^2+k_1^2+h_1k_1)-l_1^2(h^2+k^2+hk)}{3(l^2\cos^2\varphi_1 - l_1^2\cos^2\varphi)}} \tag{19}$$

当用两种波长的射线拍照时，采用下式：

$$a = \lambda\lambda_1\sqrt{\frac{l^2(h_1^2+k_1^2+h_1k_1)-l_1^2(h^2+k^2+hk)}{3(\lambda^2l^2\cos^2\varphi_1 - \lambda_1^2l_1^2\cos^2\varphi)}} \tag{20}$$

求出 a 后，c 按下式计算：

$$c = \frac{\lambda a l}{2}\sqrt{\frac{3}{3a^2\cos^2\varphi - \lambda^2(h^2+k^2+hk)}} \tag{21}$$

例　计算金属镁的晶格参数；根据用Fe和Ni靶拍摄的两张照片；温度26.61℃；用Fe射线求得 $\varphi_{(105)\alpha_1}(\varphi) = 7.250°$；用Ni射线求得 $\varphi_{(205)\alpha_1}(\varphi_1) = 6.167°$；$FeK\alpha_1 = 1.935979$ Å；$NiK\alpha_1 = 1.65784$ Å。

根据公式 (20)

$$a = \lambda\lambda_1\sqrt{\frac{l^2(h_1^2+k_1^2+hk)-l_1^2(h^2+k^2+hk)}{3(\lambda^2l^2\cos^2\varphi_1 - \lambda_1^2l_1^2\cos^2\varphi)}}$$

$$= 1.935979\times 1.65784$$

$$\times\sqrt{\frac{5^2(2^2+0^2+2\times 0)-5^2(1^2+0^2+1\times 0)}{3(1.935979^2\times 5^2\cos^2 6.167 - 1.65784^2\times 5^2\cos^2 7.250)}}$$

$$= \frac{15.983098}{\sqrt{93.700367\cos^2 6.167 - 68.710836\cos^2 7.250}}$$

$$= 3.20937\ \text{Å}$$

$$c = \frac{\lambda a l}{2}\sqrt{\frac{3}{3a^2\cos^2\varphi - \lambda^2(h^2+k^2+hk)}}$$

$$= \frac{1.935979 \times 3.20936 \times 5}{2}$$

$$\times \sqrt{\frac{3}{3 \times 3.20937^2 \cos^2 7.250 - 1.935979^2 (1^2 + 0^2 + 1 \times 0)}}$$

$$= 5.21065 \text{ Å}$$

3．用数学方法求精确点阵参数

此方法是用图解外推法（或最小二乘法）消去系统误差与偶然误差来求精确点阵参数。

（1）Kettmann对θ的外推法：Kettmann外推法现已不被采用，但它的方法是Bradley和Jay的外推法的前导。Kettmann首创系统误差在$\theta = 90°$时趋于 0 的原理消去误差的方法。他的方法是不管点阵常数误差$\frac{\Delta a_0}{a_0}$与θ的确切关系，仅仅是将点阵常数对于θ作一光滑曲线，外推至$\theta = 90°$。图8-4是Cu_9Al_4的点阵参数外推曲线。

因为这一条线不一定是线性的，外推结果常常是不确定的。特别是在高角度没有衍射线的时候这样外推更是不可靠。

（2）Brabley和Jay对$\cos^2\theta$的外推法：Bradley和Jay分析了粉末法的系统误差，而且导出每种误差都是布拉格角θ的函数。他们的方法是首先消除半径误差和底片收缩误差。然后对于$>60°$

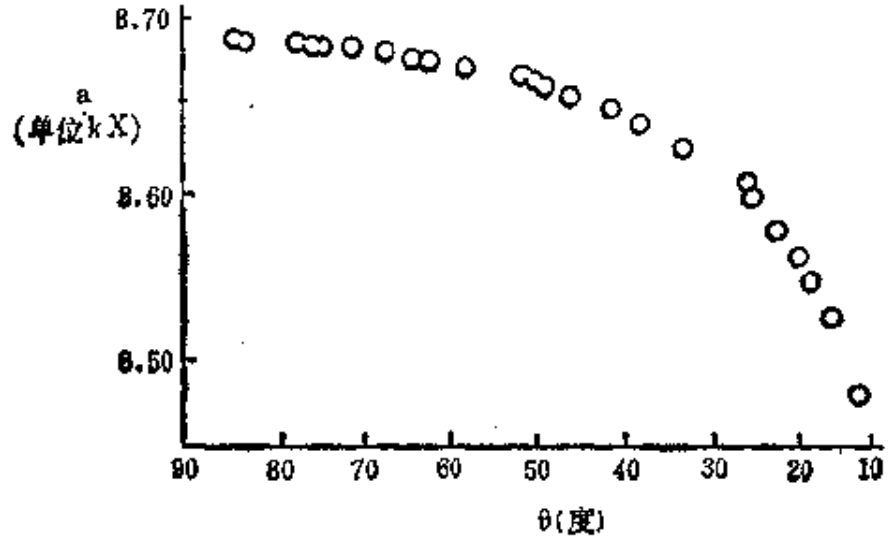


图 8-4 Cu_9Al_4的点阵常数外推曲线

的衍射线作对应于$\cos^2\theta$的a_0值的曲线而外推至$\cos^2\theta=0$以消去偏心误差、吸收误差以及X射线发散误差。计算得出点阵参数误差的总和为：

$$\frac{\Delta a_0}{a_0}=-\left(\frac{p\cos\Omega}{R}+\frac{r}{2\theta\cdot R}+\frac{r}{2\theta\cdot AX}\right)\cos^2\theta \qquad (22)$$

由此式看来，$\frac{\Delta a_0}{a_0}$对于$\cos^2\theta$也不是线性的。但对于$\theta>60°$以上的衍射线，当至少有一条以上的衍射线的θ很大时，$\frac{\Delta a_0}{a_0}$对$\cos^2\theta$可以视作是线性的而用直线外推处理。

实例 样品Au；Cu$K\alpha$射线；$\lambda K\alpha_1=1.54050$ Å，$\lambda K\alpha_2=1.54434$ Å。计算数值列于表8-2。

表8-2

符　号	$h^2+k^2+l^2$	$\sin^2\theta$	$a^2=\frac{\lambda^2}{4\sin^2\theta}(h^2+k^2+l^2)$	a(Å)
$333\alpha_2$	27	0.96836	16.624980	4.0773
$333\alpha_1$	27	0.96354	16.624775	4.0773
$422\alpha_2$	24	0.86140	16.612392	4.0758
$422\alpha_1$	24	0.85710	16.612800	4.0758
$420\alpha_2$	20	0.71880	16.591160	4.0733
$420\alpha_1$	20	0.71491	16.59746	4.0729
$331\alpha_2$	19	0.68298	16.58700	4.07271
$331\alpha_1$	19	0.67935	16.59289	4.0734

以$\cos^2\theta$($\sin^2\theta$亦可)作横坐标，a作纵坐标作图（图8-5），外推至$\theta=90°$，则得：$a=4.07780$ Å。

对于$\cos^2\theta$的外推法还必须说明几点：这种外推法在如下的条件下可以得到很好的结果：第一，在$\theta=60°-90°$之间有数目多、分布均匀的衍射线，第二，至少有一条很可靠的线在80°以上。如果一切条件都能满足，准确度可以达到五万分之一；如果线的数目不够，或是分布不均匀时，可以不仅用$K\alpha$射线，而且用$K\beta$射线或换其它合适的靶子，甚至用合金做成靶子，这样可

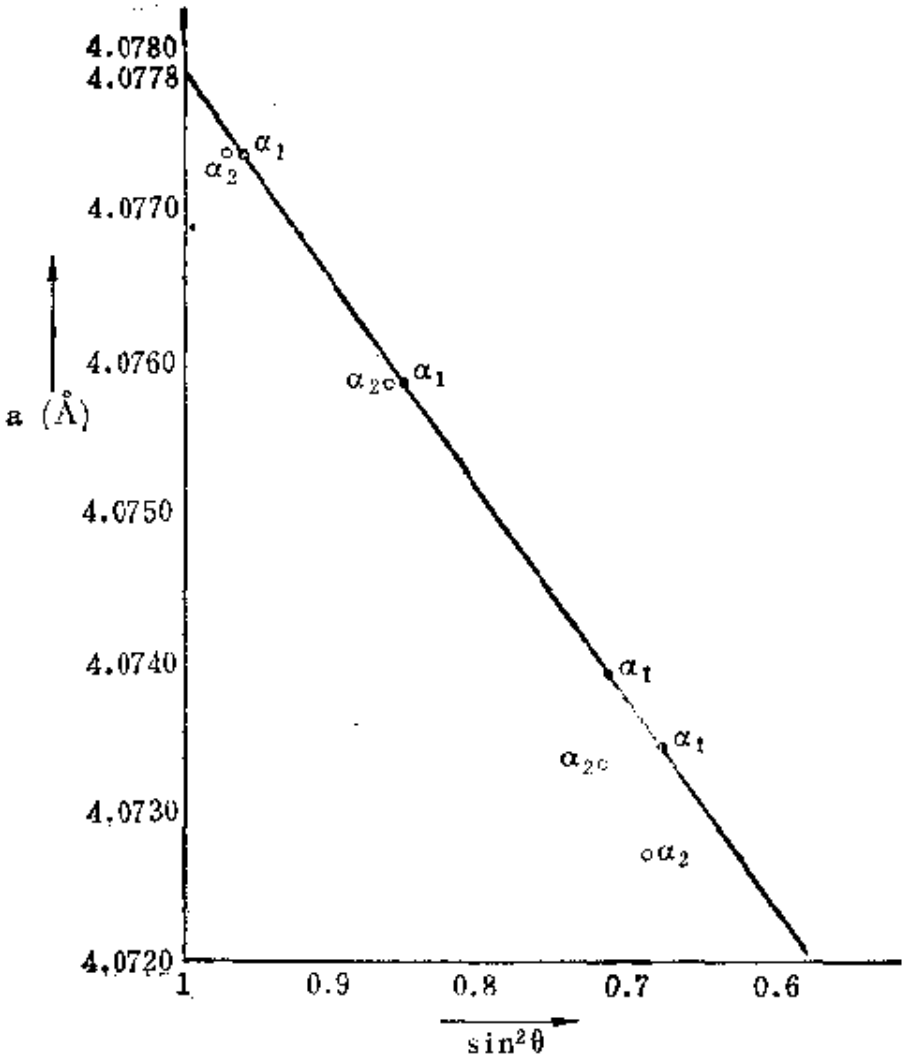


图 8-5 $\cos^2\theta$ ($\sin^2\theta$) 外推法

以提高精度。

（3）对于$\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}$作$a_0$的外推法：这种方法是由 Taylor等人推引出来的。在德拜-雪莱粉末照相中，如果主要误差是吸收误差，实验条件也比较严格，则$\frac{\Delta d}{d}$对于$\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}$说来从高角度到很低角度都很好地符合直线关系。在实际应用上几乎一切角度的衍射线都可以采用。在$\theta=60°-90°$的衍射线不够，用$\sin^2\theta$外推得不到精确的结果时，采用这种方法还能够准确的确定点阵常数，在最好的场合下，这种方法比$\cos^2\theta$外推法准确度高，可达十万分之一。

例一 等轴晶系：用图解外推法求Al在298℃的点阵常数，用Cu靶拍照。$CuK\alpha_1 = 1.54050$ Å，$CuK\alpha_2 = 1.54434$ Å。计算结果列于表8-3。

表 8-3

hkl	θ	a(Å)	$\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}\right)$
$331\alpha_1$	55.486°	4.07464	0.360
$331\alpha_2$	55.695°	4.07459	0.356
$420\alpha_1$	57.714°	4.07464	0.311
$420\alpha_2$	57.942°	4.07459	0.306
$422\alpha_1$	67.763°	4.07666	0.138
$422\alpha_2$	68.107°	4.07688	0.134
$333\alpha_1$ $511\alpha_1$	78.963°	4.07778	0.032
$333\alpha_2$ $511\alpha_2$	79.721°	4.07777	0.028

根据表中的数据作a_0对$\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}\right)$的外推直线（图8－6），求得$a_0 = 4.07808$ Å。

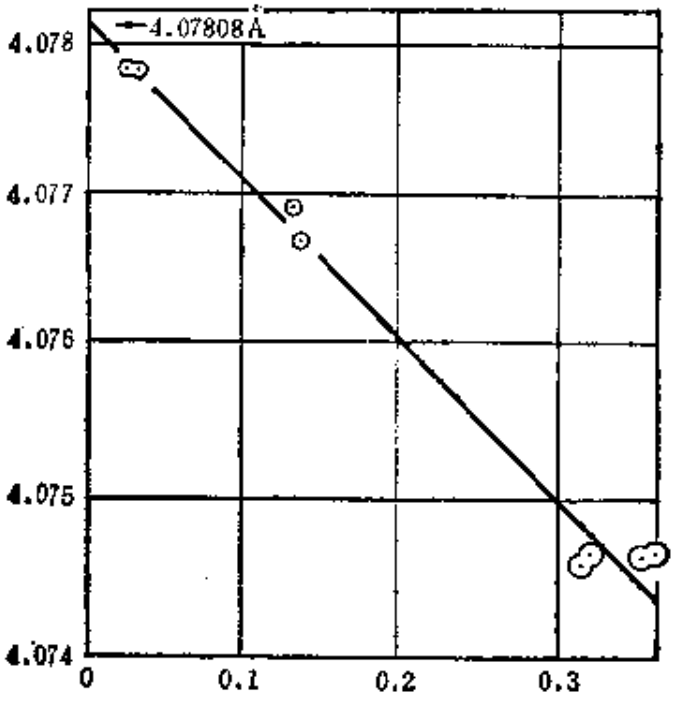


图 8-6 $\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$外推法

例二 四方晶系和六方晶系（Taylor和Floyd外推法）：四方晶系与六方晶系常产生为数较多的（$hk0$）衍射线而只有一根（$00l$）衍射线在$\theta=30°-90°$的范围内。此时可用方程$\cos^2\theta/\sin\theta+\cos^2\theta/\theta$外推出$a_0$。然后，经过（$00l$）线的$c_0$值画一根直线（其斜率由$a_0$的外推线的斜率求出）外推而求出$c_0$的准确值。

a_0的外推线的斜率$\frac{d(\Delta a_0)}{df(\theta)}$与$c_0$的外推线的斜率$\frac{d(\Delta c_0)}{df(\theta)}$可以由方程式（3）推导出来。

$$\because \quad \Delta a_0/a_0 = K\cot\theta\Delta\theta = K\cot\theta f'(\theta) = Kf(\theta)$$

式中 $f(\theta)=\cot\theta f'(\theta)$

则对四方和六方晶体：

$$\Delta a_0/a_0 = Kf(\theta)$$

$$\Delta c_0/c_0 = Kf(\theta)$$

这两根外推线的斜率为：

$$d(\Delta a_0)/df(\theta) = Ka_0$$

$$d(\Delta c_0)/df(\theta) = Kc_0$$

因此：

$$\frac{d(\Delta c_0)}{df(\theta)} = \left(\frac{c_0}{a_0}\right)\frac{d(\Delta a_0)}{df(\theta)} \tag{23}$$

因之，只要根据一个（$00l$）求出的c_0值；并参照a_0的外推线，就可由$\frac{c_0}{a_0}$求出$\frac{d(\Delta c_0)}{df(\theta)}$。

以KH_2PO_4（四方）的点阵参数精密测定为例，参看表8-4。

根据表（8-4）中几个（$h00$）和（$hk0$）的数据图解外推求出a_0（图8-7.a），$a_0=7.4515$（±0.0005）Å。根据（008）直接算出$c=6.9674$ Å，这样可以求出近似的轴率$c/a=0.935$。$\because$ $\frac{d(\Delta a_0)}{df(\theta)}=-0.00803$（在图8-7.$a$求得），则：

$$\frac{d\Delta(c_0)}{d(f\theta)} = 0.935\times(-0.00803) = -0.00751$$

KH_2PO_4的点阵参数精密测定(25°C)　　表 8-4

照相机直径 = 114.6mm，底片上1mm = 1.00200°，Cu$K\alpha$射线

$$a_0 = \frac{\lambda}{2}\sqrt{h^2+k^2}/\sin\theta_{hk0} \qquad c_0 = \frac{\lambda}{2}l/\sin\theta_{00l}$$

衍射线	hkl	h^2+k^2	θ(°)	$\sin\theta$	$\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$	a_0(Å)	c_0(Å)
1α	240	20	27.660	0.46422	3.336	7.4264	—
2α	440	32	35.927	0.58675	2.196	7.4322	—
3α	600	36	38.457	0.62193	1.910	7.4371	—
4α	260	40	40.937	0.65523	1.776	7.4410	—
5α	460	52	48.352	0.74724	1.122	7.4393	—
$6\alpha_1$	280	68	58.547	0.85307	0.588	7.4456	—
$7\alpha_1$	008	0	62.179	0.88441	0.446	—	6.9674
$8\alpha_1$	480	80	67.640	0.92481	0.280	7.4495	—

外推法求出的晶格常数：

$$a_0 = 7.4515(\pm 0.0005)\ \text{Å}$$

$$c_0 = 6.9708(\pm 0.0010)\ \text{Å}$$

外推线的斜率：

$$\frac{d(\Delta a_0)}{df(\theta)} = -0.00803$$

$$\frac{d(\Delta c_0)}{df(\theta)} = -0.00751$$

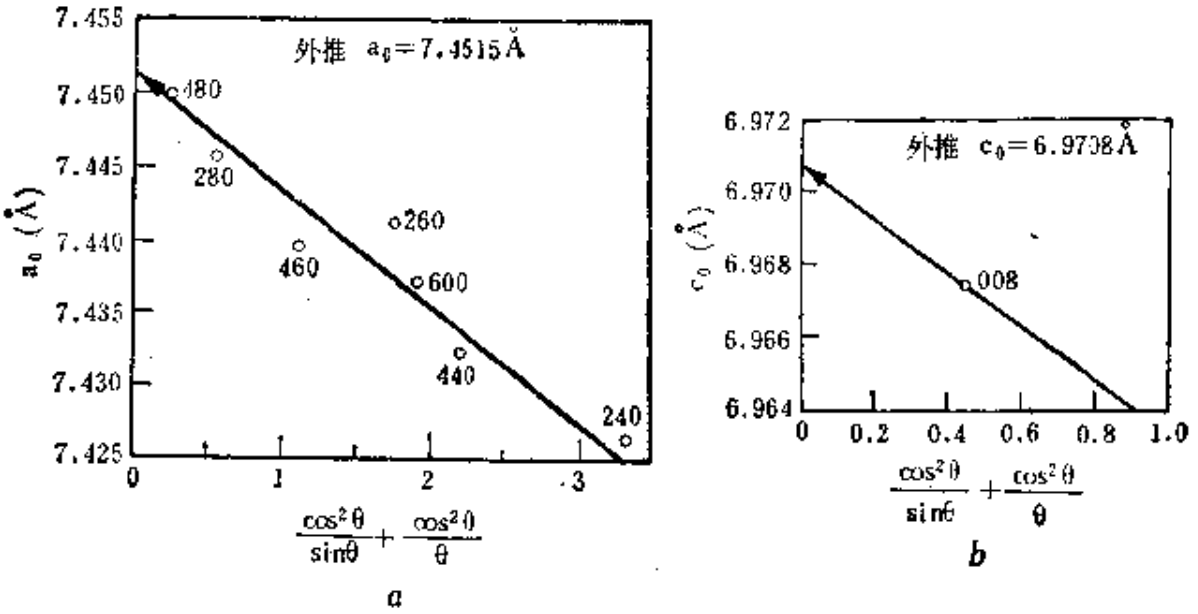


图 8-7　用外推法求KH_2PO_4的精密点阵参数

根据这一数字作c_0的外推线（参考008的数据）（图8-7.*b*），求得$c_0 = 6.978$（± 0.0010）Å。

4．用旋转法求精密点阵参数

如果有合适的单晶体，可用旋转法求精密点阵参数，此时可用第四章所述的方法，求出晶胞参数的粗略数值，将零层的衍射点指标化，然后精确的测量零层的高角度衍射点的θ值，在高角度区衍射点一般都分开为α_1和α_2，要分别的测量，然后可以按照Strumanis法的公式计算精密的点阵参数。

五、精确测定点阵参数的若干技术问题

1．衍射角的测量

在精确测定点阵常数工作中，测量底片时，不是测量相当于2θ的距离$S_x/2$（图8-8），而是测量相当于4θ的S_x。其理由有三：

①不需要知道$\theta = 0$的位置。

②测量的距离增大一倍，精确度提高。

③这样的测量结果部分的偏心误差自然消除，而另一部分偏心误差对衍射角有确定的关系，可以系统的处理。

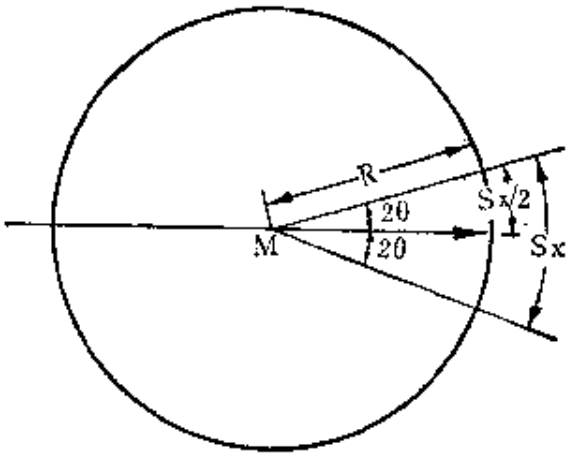


图 8-8　测量S_x与$S_x/2$的对比

2．测量要求的精度

测量长度要用精密的比长仪。胶片置于比长仪上使测量时每条衍射线的中心都通过比长仪的望远镜十字丝的中心。调节望远镜使之没有视差。读数时十字丝中心要对准衍射线的中点。为了避免测量者的主观作用，可以增多测量的次数，对每一条衍射线要进行几次独立的测量，十字丝从左方移至衍射线峰强的位置，

进行读数，然后又从右方移至衍射线峰强的位置读数，上述之操作可重复进行一次或二次。对于一张质量好的底片，几次读数之差不过0.003mm，其平均值就可合用。如果要求特别高的精度，整个底片可再进行一次独立地测量。

3．底片的安置

底片的安置方法有三种：即对称法、不对称法和倒置法，在第五章中已作说明，今就其在精确测定点阵参数方面的特点加以说明。

（1）对称法：照相机上装有一对刀口，照相部分是在两个刀口之间。这两个刀口之间的距离相应的布拉格角θ_h是易于求得的，假如在底片上量出两刀口的距离是S_h，则相距为S的衍射线的布拉格角为：

$$\theta = S\left(\frac{\theta_h}{S_h}\right)$$

这种方法的主要缺点是所测得的点阵常数的精确度受θ_h的准确度的限制。

测定θ_h可用两种方法。一种方法是用标准物质来拍照，量出一系列的高角衍射线，从已知的点阵参数计算各衍射线的θ值，从$\theta = S(\theta_h/S_h)$计算出一系列的θ_h值。这些θ_h值不完全相同，而是随θ之不同而有规律的变化，这是因吸收误差和偏心误差等的影响所致。如果样品做得细，吸收很小，可以忽略不计，则以θ_h对于$\sin^2\theta/2\theta$作曲线外推至90°角可以消去偏心误差，但是标准物质的点阵参数也是有误差的，因此用此求得的θ_h值也是有误差的。

测定θ_h的另一种方法是直接测量，方法是将底片切成如图8-9的形状。将底片装在照相机内，两个斜边在一个刀边处恰好贴合，照相机空着用X射线拍照（或用可见光源在照相机中央瞬时曝光）洗出后底片上显出刀边。量出几个刀边的距离，可算出θ_h。

（2）不对称法：这种照相法的优点在于自然消除了半径误

差与底片收缩误差，因此在精确测定点阵常数时经常采用。胶片的安置方法一般如图8-10.*a*所示，如果在照片上高角度区没有线条，则底片两端可以不放在底片上两孔的正中间，而按图8-10.*b*的样式安装，这样就依然可求出L。

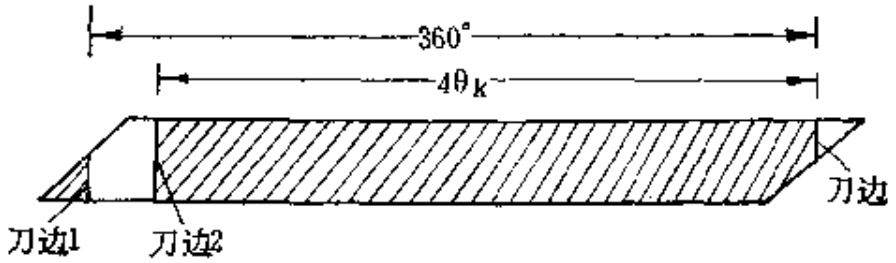


图 8-9　求照相机常数θ_k时底片的形状

这种方法的缺点是测量胶片比较麻烦，而且对一些衍射线只能量$S_x/2$而不能量S_x，因此有一部分偏心误差未能自动消除。

（3）倒置法：这种方法照出的照片高角衍射线的底片上距离接近，因此由底片收缩产生的误差很小。此时令φ_k为两个刀边

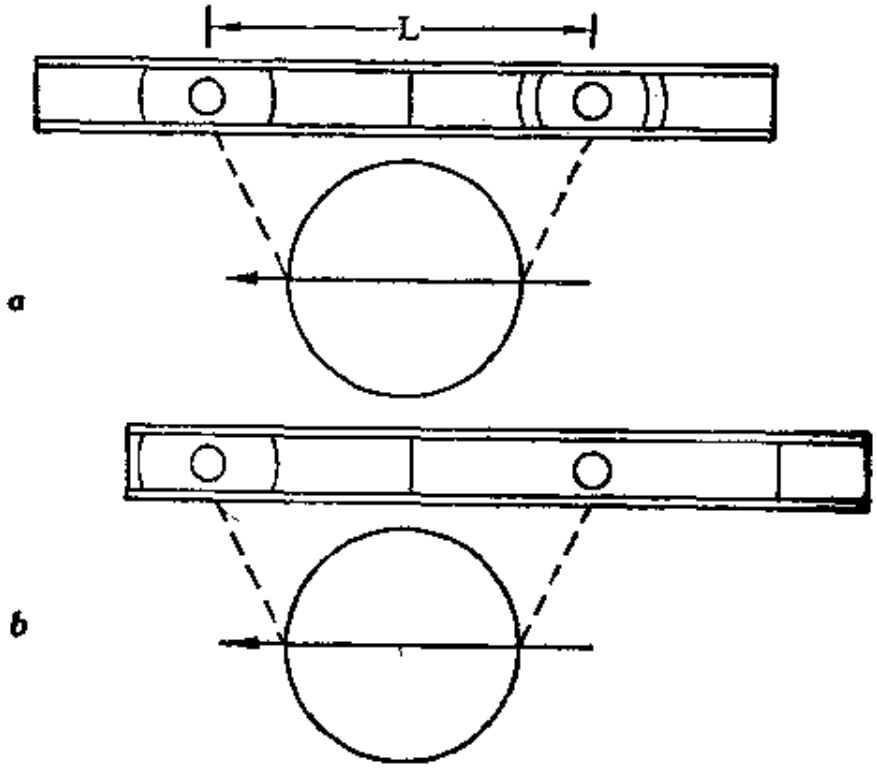


图 8-10　用不对称法照相时底片的两种不同的安排

夹角的1/4，则每条衍射线的布拉格角：

$$\theta = 90^\circ - S(\varphi_k/S_k) \qquad (24)$$

因此，当θ趋于90°时，由φ_k的误差引起的θ的误差很小。

4．X射线波长的选择

要精确测定点阵参数必须选择适当的靶子（$K\alpha$射线的波长）以致使

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \approx 1$$

这样在高角度区有合适的线条出现，精度增加。

实 习 内 容

点阵常数的精确测定

一、外推法求等轴晶系晶体的a_0

已知金属铜（等轴面心格子），用Co靶拍摄获得下列数据，并经指标化结果列于表8-5中。

利用 $a \sim \frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$外推法求$a_0$。

$\lambda CoK\alpha_1 = 1.78890$ Å　　$\lambda CoK\alpha_2 = 1.79279$ Å

二、六方晶系用Taylor—Floyd外推法求a_0、c_0

某六方晶系矿物在钴靶下拍摄的照片经指标后获得下列数据（见表8-5）。

Co射线：　$\lambda_{\alpha 2} = 1.79279$ Å　　$\lambda_{\alpha 1} = 1.78890$ Å

$\lambda_{\alpha 2,1} = 1.79020$ Å

$\lambda^2_{\alpha 2} = 3.2140960$ Å　　$\lambda^2_{\alpha 1} = 3.20016321$ Å

根据六方晶系公式：

$$\frac{a}{\sqrt{4/3(h^2+hk+k^2) + \frac{l^2}{c^2}a^2}} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \qquad (1)$$

当指数为$hk0$时

表 8-5

hkl	X 射 线	θ	$\frac{\lambda}{2}\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	$1/\sin\theta$	$a=\frac{\lambda}{2}\sqrt{h^2+k^2+l^2}/\sin\theta$	$\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$
133	α_2	73.34°				
	α_1	72.94°				
400	α_2	61.54°				
	α_1	61.32°				
222	α_2	49.59°				
	α_1	49.44°				
113	α_2	46.80°				
	α_1	46.67°				
220	α_2	38.44°				
	α_1	38.34°				
200	α_2	26.08°				
	α_1					
111	α_2	22.38°				
	α_1	22.33°				

表 8-6

$hk0$	X 射 线	$\frac{1}{3}(h^2+hk+k^2)$	$\sin^2\theta$	$\frac{\lambda^2}{\sin^2\theta}$	$a^2=\frac{1}{3}(h^2+hk+k^2)\times\frac{\lambda^2}{\sin^2\theta}$	a	$\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$
410	α_2		0.932235				
	α_1		0.928257				
320	α_2		0.843899				
	α_1		0.840100				
310	α_2		0.578480				
	α_1		0.575630				
220	α_2		0.534124				
	α_1		0.531652				

表 8-7

$00l$	X射线	λ^2	$\sin^2\theta$	$\frac{\lambda^2}{\sin^2\theta}$	$\frac{l^2}{4}$	$c^2=\frac{l^2}{4}\times\frac{\lambda^2}{\sin^2\theta}$	c	$\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$
005	α_1	3.200163	0.684995					
	α_2	3.214096	0.688188					

$$\frac{a}{\sqrt{\frac{1}{3}(h^2+hk+k^2)}}=\frac{\lambda}{\sin\theta} \qquad (2)$$

当指数为00l时

$$\frac{c}{l}=\frac{\lambda}{2\sin\theta} \qquad (3)$$

根据公式(2)采用$hk0$衍射线算得八条衍射线的数据如下(见表8-6)。

根据公式(3)算得005的数据，见表8-7。

因 $Kc=\frac{c}{a}Ka$ ($KaKc$分别为a、c外推线的斜率)，

根据a的外推线求得Ka，代入上式得Kc然后根据Kc外推θ 90°获c_0。

第九章　聚焦照相机与背射照相机

一、聚焦照相机

这种照相机是利用聚焦的作用，可以使德拜图上靠近的线条分得很开，利用高角度的衍射线来计算点阵参数时可使误差大大减小，而且比其直径相同的德拜-雪莱照相机的曝光时间要少，所以这种照相机也得到较广泛的使用。

聚焦照相机的种类也很多，今介绍其中两种如下。

1. Seemann-Bohlin聚焦照相机

（1）相机工作原理：Seemann-Bohlin聚焦照相机是利用抛物面聚焦的原理来达到聚焦目的的。

如图9-1所示，发散的X射线经光缝S射入照相机，发散光束射在弧形样品$\overset{\frown}{AB}$上，由样品的一组hkl面网产生的衍射线很精

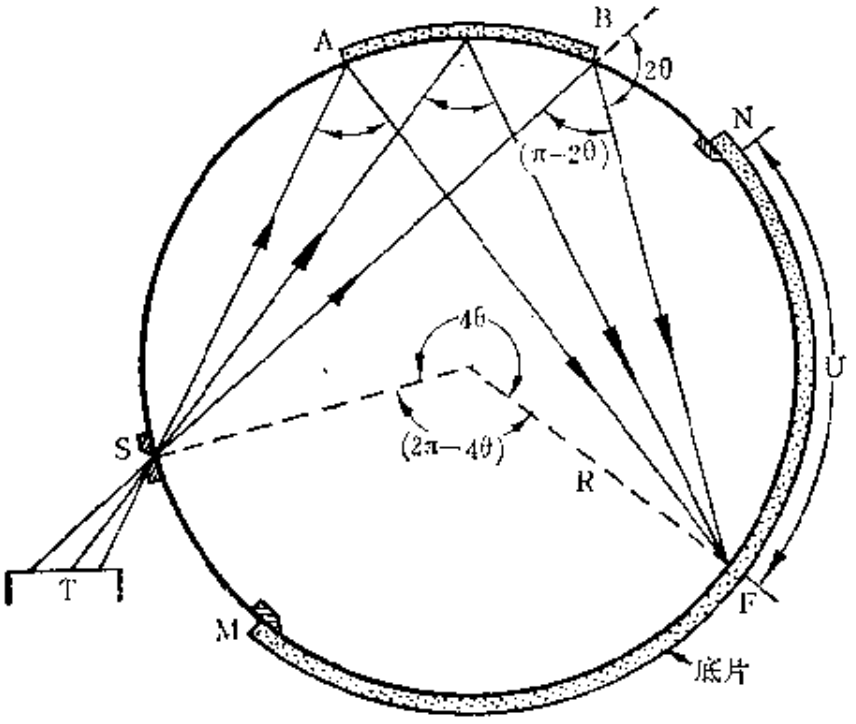


图 9-1　聚焦照相机的几何原理

确的聚焦于F点。这是因为光缝S、样品以及底片皆在同一圆周上，由图可以看出：在同一圆周上，弧$\overset{\frown}{SABF}$所对应的弦SF若固定时，SF所对应的圆周角$\angle SAF=\angle SBF$；因此样品尽管处于不同的点，而掠射角θ相等的衍射线在底片上仍聚焦于一点。

（2）Seemann-Bohlin相机类型：Seemann-Bohlin照相机有两种型式：不对称式与对称式。这两种型式的照相机与照片安装形式如图9-2.a与b所示。

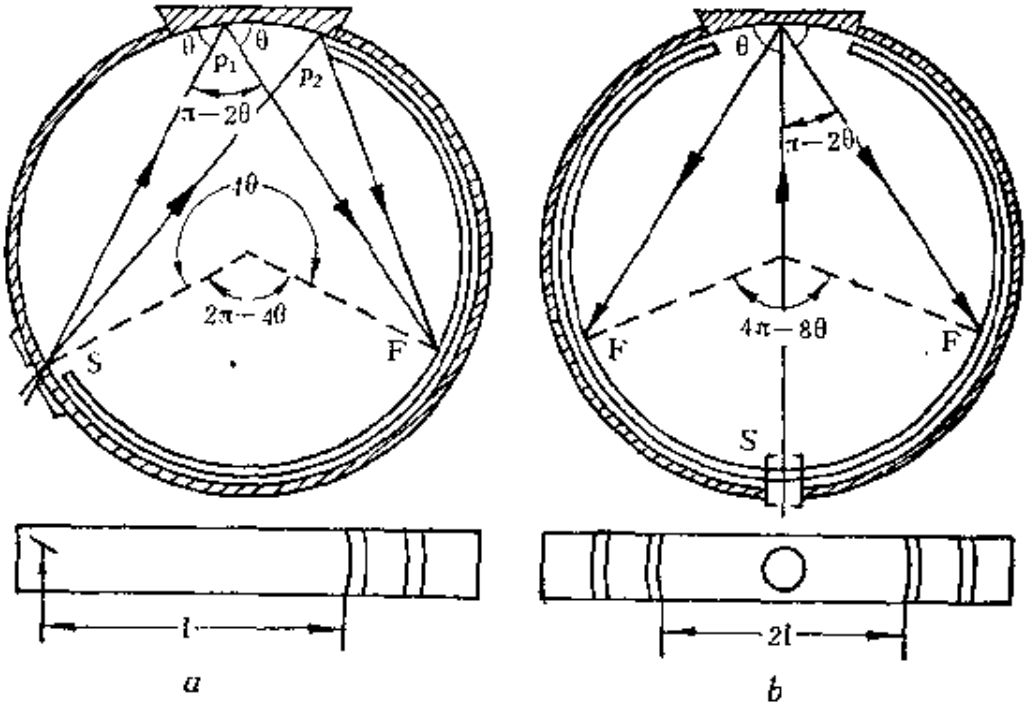


图 9-2 Seemann-Bohlin照相机的两种型式

a) 不对称式；b) 对称式

（3）Seemann-Bohlin照相片的计算：

①不对称式：从照片中心到任一条衍射线的距离l（为了推导计算公式，我们假想地引入了照片中心的概念，事实上照片中心并不存在，不对称式照片并不是从中心量度，而是从某一记号开始，它的位置用标准物质的照片来确定）、照相机半径R与衍射角θ有如下关系式：

$$l=4R\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right) \qquad (1)$$

或

$$\theta = 90^\circ - \frac{l}{4R} \times 57.3 = 90^\circ - l\alpha$$

式中α值$\left(\alpha = \frac{57.3}{R}\right)$为照相机常数，可用已知点阵参数的物质来确定。这是因为$l = SF$，弧线SF的圆中心角等于$2(\pi - 2\theta)$，因此：

$$l = 2R \times (\pi - 2\theta) = 4R\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)$$

②对称式：

$$2l = 8R\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \qquad (2)$$

或

$$\theta = 90^\circ - \frac{2l}{8R} \times 57.3 = 90^\circ - 2l\alpha$$

式α值$\left(\alpha = \frac{57.3}{8R}\right)$为照相机常数，可用点阵参数已知的物质来确定。

在用这种照相机的情况下，确定面网距离时所产生的误差可用下式表示：

$$\frac{\Delta d}{d} = \pm \cot\theta \Delta\theta = \pm \cot\theta \frac{(2\Delta l)}{8R} \qquad (3)$$

使用聚焦照相时，对所用的波长选择有很大意义，表9-1列出了选择射线的例子。

2．纪尼叶(Guinier)聚焦照相机

纪尼叶聚焦照相机是根据Seemen-Bohlin聚焦相机的原理，加上单色器制成的一种单色聚焦粉末照相机。后来经过De Wolff改进制成单色透射型四重聚焦粉末照相机，常称为Guinier-De Wolff照相机，简称Guinier照相机。这种相机具有分辨率高、背景低、可摄取面网间距很大的衍射线、一次可以摄4个样品、制样方便和效率高等优点，目前已成为X射线物相分析中一种十

表 9-1

样　品	使用射线	波长(Å)	最大反射角θ°	面 网 符 号
镁	$FeK\alpha_1$	1.93597	$<\begin{matrix}82°49'\\73°12'\end{matrix}$	$10\bar{1}5$ $11\bar{2}4$
	$FeK\beta$	1.75653	77°46′	$21\bar{3}3$
铝	$CuK\alpha_1$	1.54050	81°16′	511,333
	$CoK\alpha_1$	1.78892	81°06′	420
铁	$CoK\alpha_1$	1.78892	79.33′	310
铜	$CuK\alpha_1$	1.54050	72°17′	420
	$CoK\alpha_1$	1.78892	$<\begin{matrix}81°45'\\82°50'\end{matrix}$	400 $10\bar{1}6$
锌	$CuK\alpha_1$	1.54050	69°	$12\bar{3}2$
银	$CuK\alpha_1$	1.54050	78°10′	511,333
	$NiK\alpha_1$	1.65784	82°12′	422
锡	$NiK\alpha_1$	1.65784	$<\begin{matrix}81°24'\\78°21'\end{matrix}$	631 532
铅	$CuK\alpha_2$	1.54433	81°03′	620
	$NiK\alpha_1$	1.65784	83°57′	531

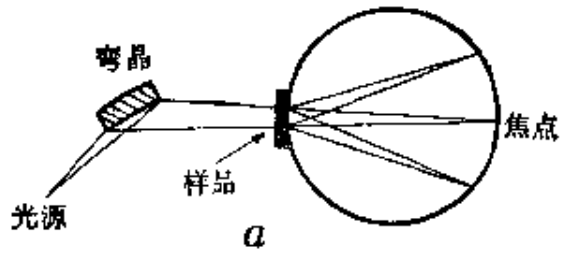
分有效的实验工具。

（1）照相原理：

纪尼叶照相机设计原理见图9-3，X射线光源经单色器(弯曲晶片)衍射产生一束单色化的X射线，聚焦在焦点处，经单色化的X射线照在样品上，满足布拉格(Bragg)方程条件时产生衍射线，使置于圆周周围的底片感光。根据单色器、样品、底片设置的相对位置有透射式和背射式两种。物相分析中常采用透射式照相法。

（2）纪尼叶照相机的构造：

纪尼叶照相机由单色器、相机盒等部分组成（见图9-4）。相机盒按Seemen-Bohlin型聚相机原理设计，直径114.6毫米，样品架的位置使试样处于相机盒圆周的切线上，X射线经单色器产生的衍射线的会聚点V也在相机盒圆周上，为使相机盒和单色器中间能放置样品架和观察X射线的萤光屏等装置，V点离单色器晶



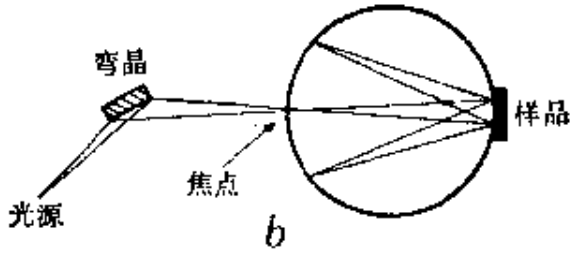


图 9-3　纪尼叶相机基本原理图

a）透射式（布拉格角<45°）；
b）背射式（布拉格角>45°）

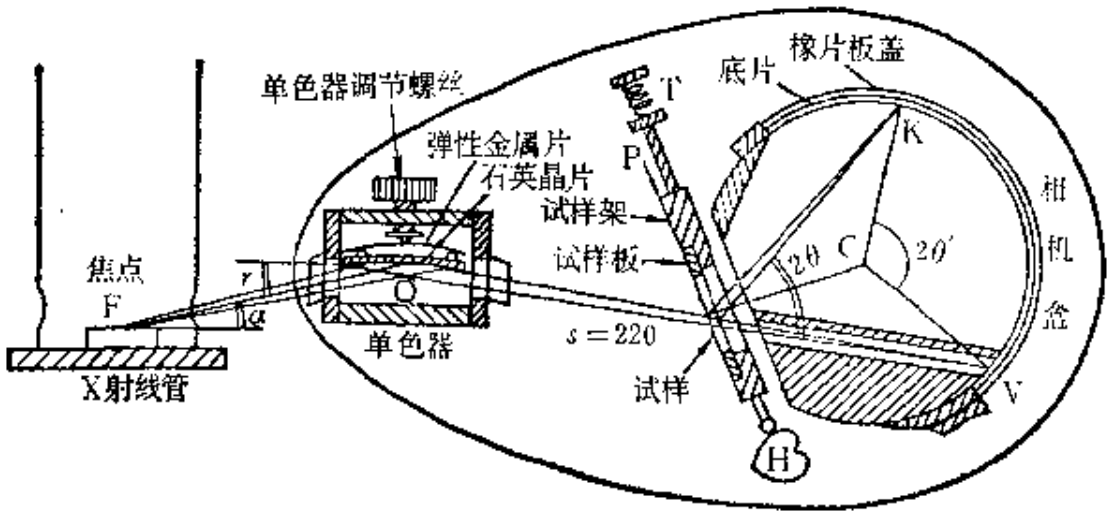


图 9-4　纪尼叶照相机结构示意图

体表面中点Q的距离S定为220毫米。其主要部分分述于下

①单色器：

单色器是以一块单晶体上平行某一组点阵平面切割下来的一块单晶片，当一束X射线以特定的角度θ入射到晶面上就反射出一

束单色化的X射线，此时X射线的波长λ与掠射角（即布拉格角）θ之间的关系满足布拉格方程。由于石英晶体完整，机械性能良好故纪尼叶相机中采用石英晶片作为单色器。利用石英的（$10\bar{1}1$）晶面（面网间距$d=3.34$ Å）使晶片表面与衍射晶面（即某组点阵平面）相交一特定的δ角，将晶面弯成的曲率半径为$2R$的圆柱表面作为反射表面，以使晶片中心Q点、焦点F和衍射线会聚点V同在半径为R的聚焦圆上，见图9-5。

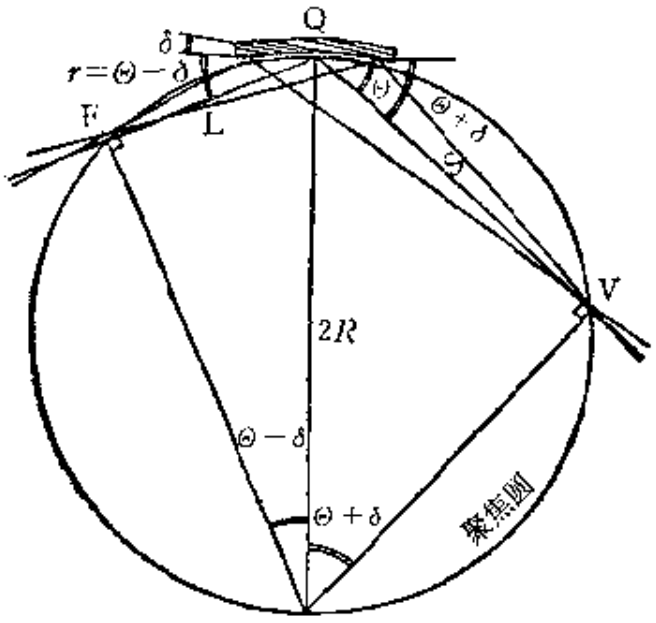


图 9-5　石英单色器原理

此时若晶片正处于衍射位置上则入射线FQ与衍射线QV与衍射晶面均夹布拉格角θ，由图9-5可见

$$\overline{FQ}=2R\sin(\theta-\delta)$$

$$\overline{QV}=2R\sin(\theta+\delta)$$

令$\overline{FQ}=L$，$\overline{QV}=S$则

$$L=S\frac{\sin(\theta-\delta)}{\sin(\theta+\delta)}=S\frac{\sin\gamma}{\sin(\theta+\delta)} \qquad (4)$$

式中γ角为入射线$\overline{FQ}$与晶片中点Q的聚焦圆切线的交角即$\overline{FQ}$与晶片的交角。

为了缩短单色器Q到X射线管焦点F的距离L，以减小总光程，纪尼叶相机采用可调弯晶不对称型单色器，而石英晶片正好具有

优良的弹性性能，故只要调节石英晶片的曲率半径$2R$就可以满足不同靶的聚焦条件。

纪尼叶相机中备有二块不同δ角的石英晶片，由于根据单色器外形尺寸，最短的L应在100毫米左右，则由(4)公式可计算出，若取$\delta=4.5°$则对Cu、Co、Fe、Cr等靶适用，而对Mo靶则L及r都太小了，（见表9-2）为使L仍在100毫米左右，Mo靶需用$\delta=2°$，故纪尼叶相机中备有二块不同δ角的石英晶片。

两种切型的石英可调弯圆单色器

用于不同靶时的L,γ,R,等参数　　表 9-2

δ	X射线管靶	$K\alpha$波长λ(Å)	$(10\bar{1}1)$衍射角θ	L(毫米)	R(毫米)	γ
4.5°	Cu	1.5418	13.34°	110	359	8.8°
	Co	1.7902	15.54°	123	321	11.0°
	Fe	1.9379	16.86°	129	302	12.4°
	Cr	2.2909	20.05°	142	265	15.6°
	Mo	0.7107	6.11°	33.6	598	1.6°
2°	Mo	0.7107	6.11°	112	780	4.1°

L值尚需进行精细调节，这是相机调准的关键。纪尼叶相机调整手续较繁，不同型号相机调整步骤也不一样，在此不详述。

②相机盒：

纪尼叶照相机一次可以拍摄四个不同样品的粉末衍射图，相机盒中可装一张180×45毫米的底片。盒内有三块隔板，将4个试样所发射出来的衍射线限制在各自的区域里，防止互相干扰。

③试样架与试样板：

试样架由一只马达带动，由心形轮H的旋转及弹簧T的作用，使它在自己的平面上往复移动。试样板中间开了四个矩形孔，每个孔装一个试样。试样的受照部分正好与相机盒圆C相切，衍射线将聚焦在圆周上，以使安在相机盒圆周上的底片感光。

④照相机底座：

纪尼叶相机的底座既能平放也可直立，适用于水平和垂直两种X光管。高度和倾角能连续调节，便于使相机盒的中截面调至X光管出露射线束的最强位置，使四个试样能受照比较均匀。

（3）样品制备：

样品粒度应在5μ以下，将样品放在试样板的矩形孔中，用两层透明胶纸直接把样品夹在矩形孔中，透明胶纸产生一条$d=4.2$ Å的线可以检出。胶纸不太平，故用云母片为好。不论用什么来夹样品均应先作空白试验。

（4）底片测量：

相机本身带有不同种靶用的d尺，测量手续简便，测量时只要将底片上基线对准d尺上的∞处，逐条测量，直接读出每条线的d值。此外，如手头没有d尺，也可以用直尺来测量但精度差些，测量时用直尺直接测量基线到某衍射线的距离（以毫米计）将量得的毫米数除以4即为该条衍射线的布拉格角θ的度数，然后查d-θ换算表求出d值。（θ角1°＝4毫米的原因见下节说明）纪尼叶相机的照片见图9-6，最靠左边的一条线是基线。

（5）纪尼叶相机的优点及用途：

①分辨率高：

纪尼叶相机直径为114.6毫米，它根据Seemen-Bohlin聚焦相机原理设计（见图9-1）。在纪尼叶相机中，布拉格角2θ（即圆周角2θ）对应的弧长为KV（见图9-4），而在直径为114.6毫米的德拜相机中对应KV弧长的布拉格角则为$2\theta'$（即圆心角$2\theta'$），其为2θ的两倍，故直径为114.6毫米的纪尼叶相机的分辨率恰是直径为114.6毫米的德拜相机的两倍，并是直径为57.3毫米的德拜相机的4倍。在直径为57.3毫米的德拜相机中，布拉格角θ 1°＝1毫米，而在纪尼叶相机中θ 1°＝4毫米故大大提高了它的分辨率。对研究粘土等层状硅酸盐矿物提供了有力的手段。

②背景低：

纪尼叶相机由于使用严格的单色X光光源，底片背景降低了许多。这样低的背景就可能使弱衍射线显示出来。因此在测定试

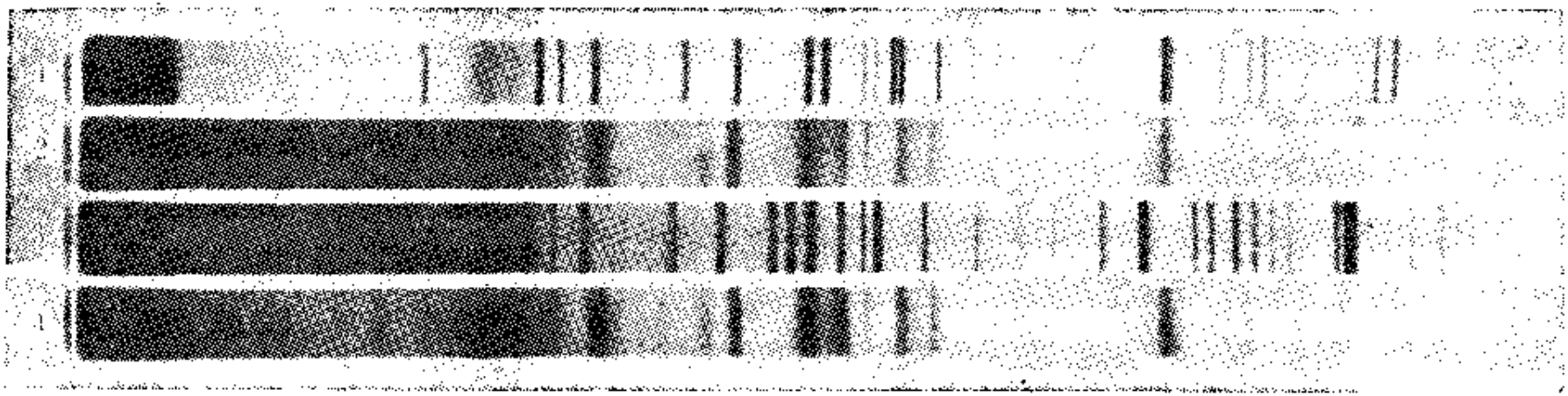


图 9-6 矿物和纪尼叶照片

1）镁橄榄石； 3）铁橄榄石； 2、4）高铁铁橄榄石

样中的少量夹杂物或混合物中的少量组份时效果显著。

③低角度盲区小：

纪尼叶相机低角度盲区一般在约2°左右，如果采用中隔板缩小单色器的孔径角，盲区可以减小到3/4°。在使用Cu靶时相当于 $d=40$ Å以上的衍射线还可以获得。因此能用来研究晶胞参数大的物质、高聚物结晶和半晶态物质。

④一次能拍摄4个样品：

纪尼叶相机能一次同时拍摄四个样品的衍射图，在一张底片上平行排列着四个衍射图不但提高了效率且便于比较分析。对系统研究很有利。图9-6是系统研究类质同象系列镁橄榄石—铁橄榄石及高铁铁橄榄石的纪尼叶照片。

总之，纪尼叶照相机性能良好。在国际上早已广泛被利用，并正朝着高、低温领域和高精密度的方向发展。现我国也逐步引用纪尼叶相机进行X光物相分析，在鉴定复杂的物相组成中发挥了很大的作用。

二、背射照相机

背射照相机是用作摄取多晶体样品的高角度衍射线，主要用来求精密点阵参数。

照相机的装置如9-7和9-8所示。

X射线穿过胶片的小孔射到平板状的多晶体样品上，“反射”的衍射线记录在平板状的胶片上形成圆环状。

为了使衍射线能够有一定程度的聚焦作用而形成明晰的照片，胶片与样品的距离要适当的控制（参看图9-8）。

$2L$——反射聚焦衍射线所构成的德拜环的直径；

α——光栏与胶片的距离；

A——胶片与样品的距离；

θ——衍射线的掠射角（其粗略值已知，以68—86°为宜）。

在安装照相机时，一般要确定$2L$值。在确定$2L$时要考虑到

$2L$不能大于胶片的直径；在此前提下，$2L$要尽可能大，使得衍射线尽可能远离胶片中心，因为越靠近中心背景越深。在$2L$给定后，可按下式算出a与A：

$$A = \frac{L}{\tan(180^\circ - 2\theta)} \qquad (5)$$

$$a = A\tan^2(180^\circ - 2\theta) \qquad (6)$$

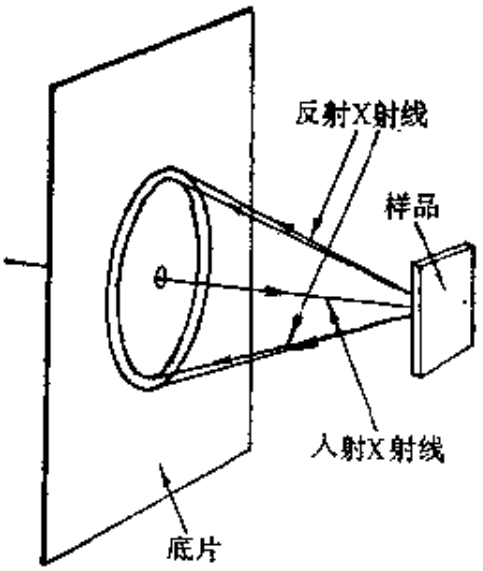


图 9-7　背射照相机示意图

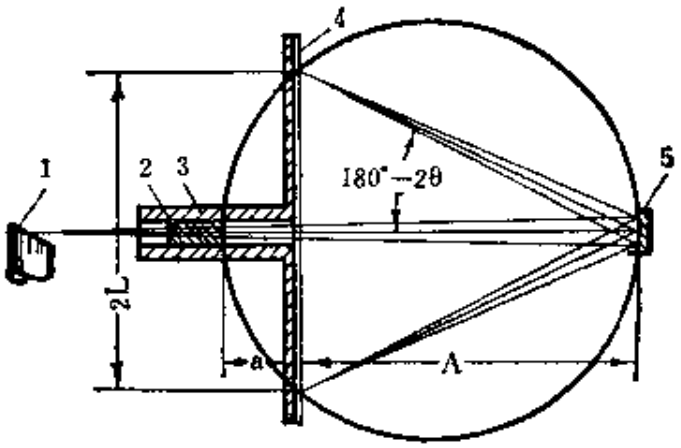


图 9-8　背射照相机

1）靶；2）胶片盒；3）光栏；4）胶片；5）样品

这样的安排，就使光栏、衍射线、样品在同一圆周上，衍射线得以聚焦。

背射照相机的计算可利用下式

$$\tan(180^\circ - 2\theta) = \frac{L}{A} \qquad (7)$$

在求得精确的θ值后，可进一步求得精密点阵参数，用背射法所求得的点阵参数精度可达±0.0001 Å。

实习内容

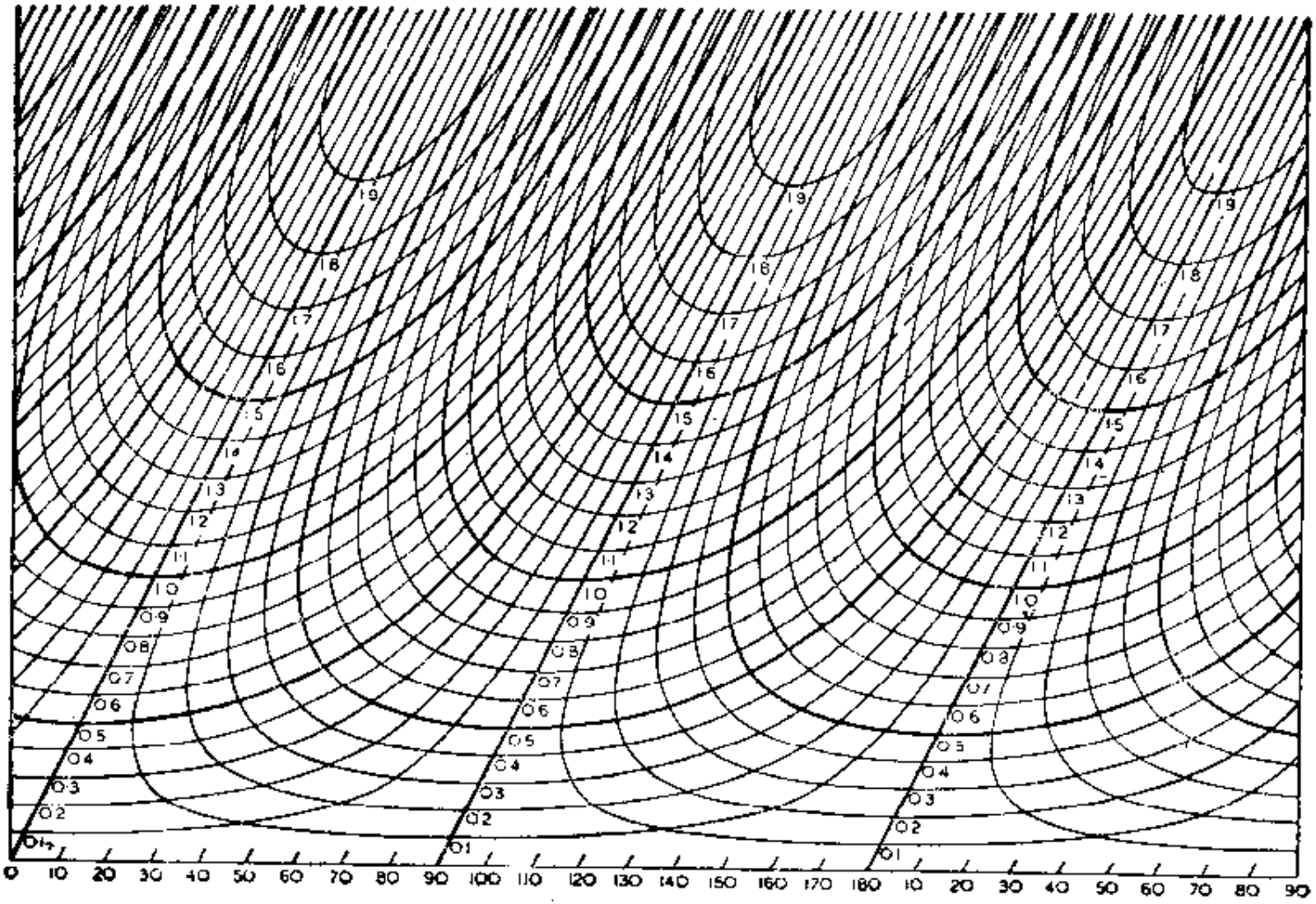
纪尼叶照相机

一、样品的制作

二、纪尼叶照片的拍摄

三、纪尼叶照片的测量

附 录



附图 1 华盛璧卡

相机直径57.3mm

附表一　$\sin^2\theta$值

θ°	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9	.01	.02	.03	.04	.05
00	0000	0000	0000	0000	0000	0001	0001	0001	0002	0002					
1	0003	0004	0004	0005	0006	0007	0008	0009	0010	0011					
2	0012	0013	0015	0016	0018	0019	0021	0022	0024	0026					
3	0027	0029	0031	0033	0035	0037	0039	0042	0044	0046					
4	0049	0051	0054	0056	0059	0062	0064	0067	0070	0073					
5	0076	0079	0082	0085	0089	0092	0095	0099	0102	0106					
6	0109	0113	0117	0120	0124	0128	0132	0136	0140	0144					
7	0149	0153	0157	0161	0166	0170	0175	0180	0184	0189					
8	0194	0199	0203	0208	0213	0218	0224	0229	0234	0239					
9	0245	0250	0256	0261	0267	0272	0278	0284	0290	0296					
10	0302	0308	0314	0320	0326	0332	0338	0345	0351	0358	1	1	2	2	3
1	0364	0371	0377	0384	0391	0397	0404	0411	0418	0425	1	1	2	3	3
2	0432	0439	0447	0454	0461	0468	0476	0483	0491	0498	1	1	2	3	4
3	0506	0514	0521	0529	0537	0545	0553	0561	0569	0577	1	2	2	3	4
4	0585	0593	0602	0610	0618	0627	0635	0644	0653	0661	1	2	3	3	4
15	0670	0679	0687	0696	0705	0714	0723	0732	0741	0751	1	2	3	4	4
6	0760	0769	0778	0788	0797	0807	0816	0826	0835	0845	1	2	3	4	5
7	0855	0865	0874	0884	0894	0904	0914	0924	0934	0945	1	2	3	4	5
8	0955	0965	0976	0986	0996	1007	1017	1028	1039	1049	1	2	3	4	5
9	1060	1071	1082	1092	1103	1114	1125	1136	1147	1159	1	2	3	4	6
20	1170	1181	1192	1204	1215	1226	1238	1249	1261	1273	1	2	3	5	6
1	1284	1296	1308	1320	1331	1343	1355	1367	1379	1391	1	2	4	5	6
2	1403	1415	1428	1440	1452	1464	1477	1489	1502	1514	1	2	4	5	6
3	1527	1539	1552	1565	1577	1590	1603	1616	1628	1641	1	3	4	5	6
4	1654	1667	1680	1693	1707	1720	1733	1746	1759	1773	1	3	4	5	7
25	1786	1799	1813	1826	1840	1853	1867	1881	1894	1908	1	3	4	5	7
6	1922	1935	1949	1963	1977	1991	2005	2019	2033	2047	1	3	4	6	7
7	2061	2075	2089	2104	2118	2132	2146	2161	2175	2190	1	3	4	6	7
8	2204	2219	2233	2248	2262	2277	2291	2306	2321	2336	1	3	4	6	7
9	2350	2365	2380	2395	2410	2425	2440	2455	2470	2485	2	3	5	6	8
30	2500	2515	2530	2545	2561	2576	2591	2607	2622	2637	2	3	5	6	8
1	2653	2668	2684	2699	2715	2730	2746	2761	2777	2792	2	3	5	6	8
2	2808	2824	2840	2855	2871	2887	2903	2919	2934	2950	2	3	5	6	8
3	2966	2982	2998	3014	3030	3046	3062	3079	3095	3111	2	3	5	6	8
4	3127	3143	3159	3176	3192	3208	3224	3241	3257	3274	2	3	5	7	8
35	3290	3306	3323	3339	3356	3372	3389	3405	3422	3438	2	3	5	7	8
6	3455	3472	3488	3505	3521	3538	3555	3572	3588	3605	2	3	5	7	8
7	3622	3639	3655	3672	3689	3706	3723	3740	3757	3773	2	3	5	7	8
8	3790	3807	3824	3841	3858	3875	3892	3909	3926	3943	2	3	5	7	8
9	3960	3978	3995	4012	4029	4046	4063	4080	4097	4115	2	3	5	7	9
40	4132	4149	4166	4183	4201	4218	4235	4252	4270	4287	2	3	5	7	9
1	4304	4321	4339	4356	4373	4391	4408	4425	4443	4460	2	3	5	7	9
2	4477	4495	4512	4529	4547	4564	4582	4599	4616	4634	2	3	5	7	9
3	4651	4669	4686	4703	4721	4738	4756	4773	4791	4808	2	3	6	7	9
4	4826	4843	4860	4878	4895	4913	4930	4948	4965	4983	2	3	5	7	9

续表

θ°	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9	.01	.02	.03	.04	.05
45	5000	5017	5035	5052	5070	5087	5105	5122	5140	5157	2	3	5	7	9
6	5174	5192	5209	5227	5244	5262	5279	5297	5314	6331	2	3	5	7	9
7	5349	5366	5384	5401	5418	5436	5453	5471	5488	5505	2	3	5	7	9
8	5523	5540	5557	5575	5592	5609	5627	5644	5661	5679	2	3	5	7	9
9	5696	5713	5730	5748	5765	5782	5799	5817	5834	5851	2	3	5	7	9
50	5868	5885	5903	5920	5937	5954	5971	5988	6005	6022	2	3	5	7	9
1	6040	6057	6074	6091	6108	6125	6142	6159	6176	6193	2	3	5	7	9
2	6210	6227	6243	6260	6277	6294	6311	6328	6345	6361	2	3	5	7	8
3	6378	6395	6412	6428	6445	6462	6479	6495	6512	6528	2	3	5	7	8
4	6545	6562	6578	6595	6611	6628	6644	6661	6677	6694	2	3	5	7	8
55	6710	6726	6743	6759	6776	6792	6808	6824	6841	6857	2	3	5	7	8
6	6873	6889	6905	6921	6938	6954	6970	6986	7002	7018	2	3	5	7	8
7	7034	7050	7066	7081	7097	7113	7129	7145	7160	7176	2	3	5	6	8
8	7172	7208	7223	7239	7254	7270	7285	7301	7316	7332	2	3	5	6	8
9	7347	7363	7378	7393	7409	7424	7439	7455	7470	7485	2	3	5	6	8
60	7500	7515	7530	7545	7560	7575	7590	7605	7620	7635	2	3	5	6	8
1	7650	7664	7679	7694	7709	7723	7738	7752	7767	7781	2	3	5	6	8
2	7796	7810	7825	7839	7854	7868	7882	7896	7911	7925	1	3	4	6	7
3	7939	7953	7967	7981	7995	8009	8023	8037	8051	8065	1	3	4	6	7
4	8078	8092	8106	8119	8133	8147	8160	8174	8187	8201	1	3	4	6	7
65	8214	8227	8241	8254	8267	8280	8293	8307	8320	8333	1	3	4	5	7
6	8346	8359	8372	8384	8397	8410	8423	8435	8448	8461	1	3	4	5	7
7	8473	8486	8498	8511	8523	8536	8548	8560	8572	8585	1	3	4	5	6
8	8597	8609	8621	8633	8645	8657	8669	8680	8692	8704	1	2	4	5	6
9	8716	8727	8739	8751	8762	8774	8785	8796	8808	8819	1	2	4	5	6
70	8830	8841	8853	8864	8875	8886	8897	8908	8918	8929	1	2	3	5	6
1	8940	8951	8961	8972	8983	8993	9004	9014	9024	9035	1	2	3	4	6
2	9045	9055	9066	9076	9086	9096	9106	9116	9126	9135	1	2	3	4	5
3	9145	9155	9165	9174	9184	9193	9203	9212	9222	9231	1	2	3	4	5
4	9240	9249	9259	9268	9277	9280	9295	9304	9313	9321	1	2	3	4	5
75	9330	9339	9347	9356	9365	9373	9382	9390	9398	9407	1	2	3	4	4
6	9415	9423	9431	9439	9447	9455	9463	9471	9479	9486	1	2	3	3	4
7	9494	9502	9509	9517	9524	9532	9539	9546	9553	9561	1	2	2	3	4
8	9568	9575	9582	9589	9596	9603	9609	9616	9623	9629	1	1	2	3	4
9	9636	9642	9649	9655	9662	9668	9674	9680	9686	9692	1	1	2	3	3
80	9698	9704	9710	9716	9722	9728	9733	9739	9744	9750	1	1	2	2	3
1	9755	9761	9766	9771	9776	9782	9787	9792	9797	9801					
2	9806	9811	9816	9820	9825	9830	9834	9839	9843	9847					
3	9851	9856	9860	9864	9868	9872	9876	9880	9883	9887					
4	9891	9894	9898	9901	9905	9908	9911	9915	9918	9921					
85	9924	9927	9930	9933	9936	9938	9941	9944	9946	9949					
6	9951	9954	9956	9958	9961	9963	9965	9967	9969	9971					
7	9973	9974	9976	9978	9979	9981	9982	9984	9985	9987					
8	9988	9989	9990	9991	9992	9993	9994	9995	9996	9996					
9	9997	9998	9998	9999	9999	9999	1.00	1.00	1.00	1.00					

附表二　$(h^2+k^2+l^2)$，(h^2+k^2)和(h^2+hk+k^2)的值

N	等軸 $N=h^2+k^2+l^2$			四方 $N=h^2+k^2$	六方 $N=h^2+hk+k^2$
	P hkl	F hkl	I hkl	hk	hk
1	100			10	10
2	110		110	11	
3	111	111			11
4	200	200	200	20	20
5	210			21	
6	211		211		
7					21
8	220	220	220	22	
9	300			30	30
9	221				
10	310		310	31	
11	311	311			
12	222	222	222		22
13	320			32	31
14	321		321		
15					
16	400	400	400	40	40
17	410			41	
17	322				
18	411		411		
18	330			33	
19	331	331			32
20	420	420	420	42	
21	421				41
22	332		332		
23					
24	422	422	422		
25	500			50	50
25	430			43	
26	510		510	51	
26	431		431		
27	511	511			33

续表

N	等轴 $N = h^2 + k^2 + l^2$			四方 $N = h^2 + k^2$	六方 $N = h^2 + hk + k^2$
	P hkl	F hkl	I hkl	hk	hk
27	333	333			
28					42
29	520			52	
29	432				
30	521		521		
31					51
32	440	440	440		
33	522			44	
33	441				
34	530		530	53	
34	433		433		
35	531	531			
36	600	600	600	60	60
36	442	442	442		
37	610			61	43
38	611		611		
38	532		532		
39					52
40	620	620	620	62	
41	621				
41	540			54	
41	443				
42	541		541		
43	533	533			61
44	622	622	622		
45	630			63	
45	542				
46	631		631		
47					
48	444	444	444		44
49	700			70	70
49	632				53

续表

N	等轴 $N = h^2 + k^2 + l^2$			四方 $N = h^2 + k^2$	六方 $N = h^2 + hk + k^2$
	P hkl	F hkl	I hkl	hk	hk
50	710		710	71	
50	650		550	55	
50	543		543		
51	711	711			
51	551	551			
52	640	640	640	64	62
53	720			72	
53	641				
54	721		721		
54	633		633		
54	552		552		
55					
56	642	642	642		
57	722				71
57	544				
58	730		730	73	
59	731	731			
59	553	553			
60					
61	650			65	54
61	643				
62	732		732		
62	651		651		
63					63
64	800	800	800	80	80
65	810			81	
65	740			74	
65	652				
66	811		811		
66	741		741		
66	554		554		
67	733	733			72

续表

N	等轴 $N = h^2 + k^2 + l^2$			四方 $N = h^2 + k^2$	六方 $N = h^2 + hk + k^2$
	P hkl	F hkl	I hkl	hk	hk
68	820	820	820	82	
68	644	644	644		
69	821				
69	742				
70	653		653		
71					
72	822	822	822		
72	660	660	660	66	
73	830			83	81
73	661				
74	831		831		
74	750		750	75	
74	743		743		
75	751	751			55
75	555	555			
76	662	662	662		64
77	832				
77	654				
78	752		752		
79					73
80	840	840	840	84	
81	900			90	90
81	841				
81	744				
81	663				
82	910		910	91	
82	833		833		
83	911	911			
83	753	753			
84	842	842	842		82
85	920			92	
85	760			76	

续表

N	等轴 $N=h^2+k^2+l^2$			四方 $N=h^2+k^2$	六方 $N=h^2+hk+k^2$
	P hkl	F hkl	I hkl	hk	hk
86	921		921		
86	761		761		
86	655		655		
87					
88	664	664	664		
89	922			85	
89	850				
89	843				
89	762				
90	930		930	93	
90	851		851		
90	754		754		
91	931	931			65
91					91
92					
93	852				74
94	932		932		
94	763		763		
95					
96	844	844	844		
97	940			94	83
97	665				
98	941		941		
98	853		853		
98	770		770	77	
99	933	933			
99	771	771			
99	755	755			
100	10.00	10.00	10.00	10.0	10.0
100	860	860	860	86	

附表三 $\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$的值

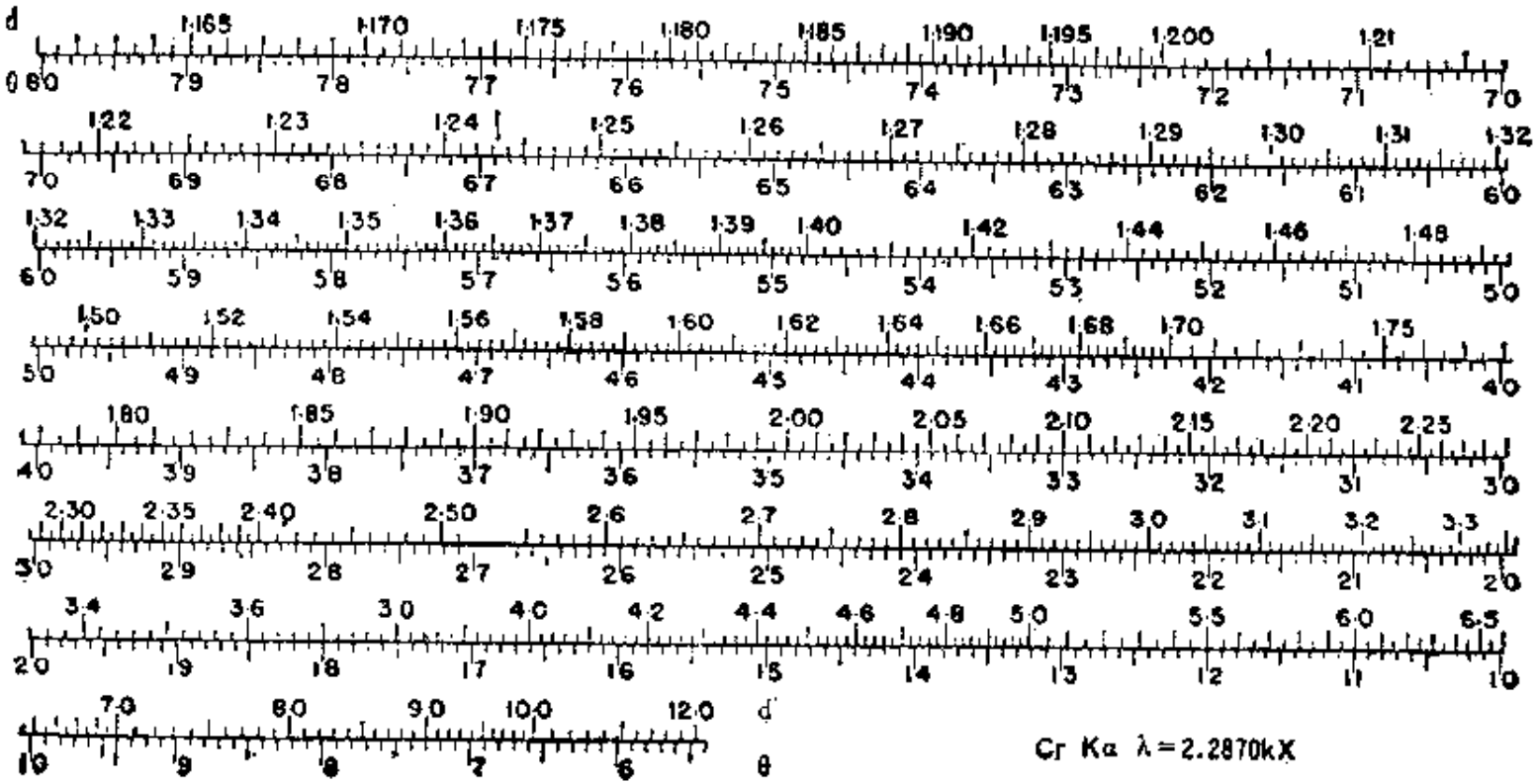
θ°	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
10	5.572	5.518	5.456	5.400	5.345	5.291	5.237	5.185	5.134	5.084
11	5.034	4.986	4.939	4.892	4.846	4.800	4.756	4.712	4.669	4.627
12	4.585	4.544	4.504	4.464	4.425	4.386	4.348	4.311	4.274	4.238
13	4.202	4.167	4.133	4.098	4.065	4.032	3.999	3.967	3.935	3.903
14	3.872	3.842	3.812	3.782	3.753	3.724	3.695	3.667	3.639	3.612
15	3.584	3.558	3.531	3.505	3.479	3.454	3.429	3.404	3.379	3.355
16	3.331	3.307	3.284	3.260	3.237	3.215	3.192	3.170	3.148	3.127
17	3.105	3.084	3.063	3.042	3.022	3.001	2.981	2.962	2.942	2.922
18	2.903	2.884	2.865	2.847	2.828	2.810	2.792	2.774	2.756	2.738
19	2.721	2.704	2.687	2.670	2.653	2.636	2.620	2.604	2.588	2.572
20	2.556	2.540	2.525	2.509	2.494	2.479	2.464	2.449	2.434	2.420
21	2.405	2.391	2.376	2.362	2.348	2.335	2.321	2.307	2.294	2.280
22	2.267	2.254	2.241	2.228	2.215	2.202	2.189	2.177	2.164	2.152
23	2.140	2.128	2.116	2.104	2.092	2.080	2.068	2.056	2.045	2.034
24	2.022	2.011	2.000	1.989	1.978	1.967	1.956	1.945	1.934	1.924
25	1.913	1.903	1.892	1.882	1.872	1.861	1.851	1.841	1.831	1.821
26	1.812	1.802	1.792	1.782	1.773	1.763	1.754	1.745	1.735	1.726
27	1.717	1.708	1.699	1.690	1.681	1.672	1.663	1.654	1.645	1.637
28	1.628	1.619	1.611	1.602	1.594	1.586	1.577	1.569	1.561	1.553
29	1.545	1.537	1.529	1.521	1.513	1.505	1.497	1.489	1.482	1.474
30	1.466	1.459	1.451	1.444	1.436	1.429	1.421	1.414	1.407	1.400
31	1.392	1.385	1.378	1.371	1.364	1.357	1.350	1.343	1.336	1.329
32	1.323	1.316	1.309	1.302	1.296	1.289	1.282	1.276	1.269	1.263
33	1.256	1.250	1.244	1.237	1.231	1.225	1.218	1.212	1.206	1.200
34	1.194	1.188	1.182	1.176	1.170	1.164	1.158	1.152	1.146	1.140
35	1.134	1.128	1.123	1.117	1.111	1.106	1.100	1.094	1.088	1.083
36	1.078	1.072	1.067	1.061	1.056	1.050	1.045	1.040	1.034	1.029
37	1.024	1.019	1.013	1.008	1.003	0.998	0.993	0.988	0.982	0.977
38	0.972	0.967	0.962	0.958	0.953	0.948	0.943	0.938	0.933	0.928
39	0.924	0.919	0.914	0.909	0.905	0.900	0.895	0.891	0.886	0.881
40	0.877	0.872	0.868	0.863	0.859	0.854	0.850	0.845	0.841	0.837
41	0.832	0.828	0.823	0.819	0.815	0.810	0.806	0.802	0.798	0.794
42	0.789	0.785	0.781	0.777	0.773	0.769	0.765	0.761	0.757	0.753
43	0.749	0.745	0.741	0.737	0.733	0.729	0.725	0.721	0.717	0.713
44	0.709	0.706	0.702	0.698	0.694	0.690	0.687	0.683	0.679	0.676
45	0.672	0.668	0.665	0.661	0.657	0.654	0.650	0.647	0.643	0.640
46	0.636	0.632	0.629	0.625	0.622	0.619	0.615	0.612	0.608	0.605
47	0.602	0.598	0.595	0.591	0.588	0.585	0.582	0.578	0.575	0.572
48	0.569	0.565	0.562	0.559	0.556	0.553	0.549	0.546	0.543	0.540
49	0.537	0.534	0.531	0.528	0.525	0.522	0.518	0.515	0.512	0.509

续表

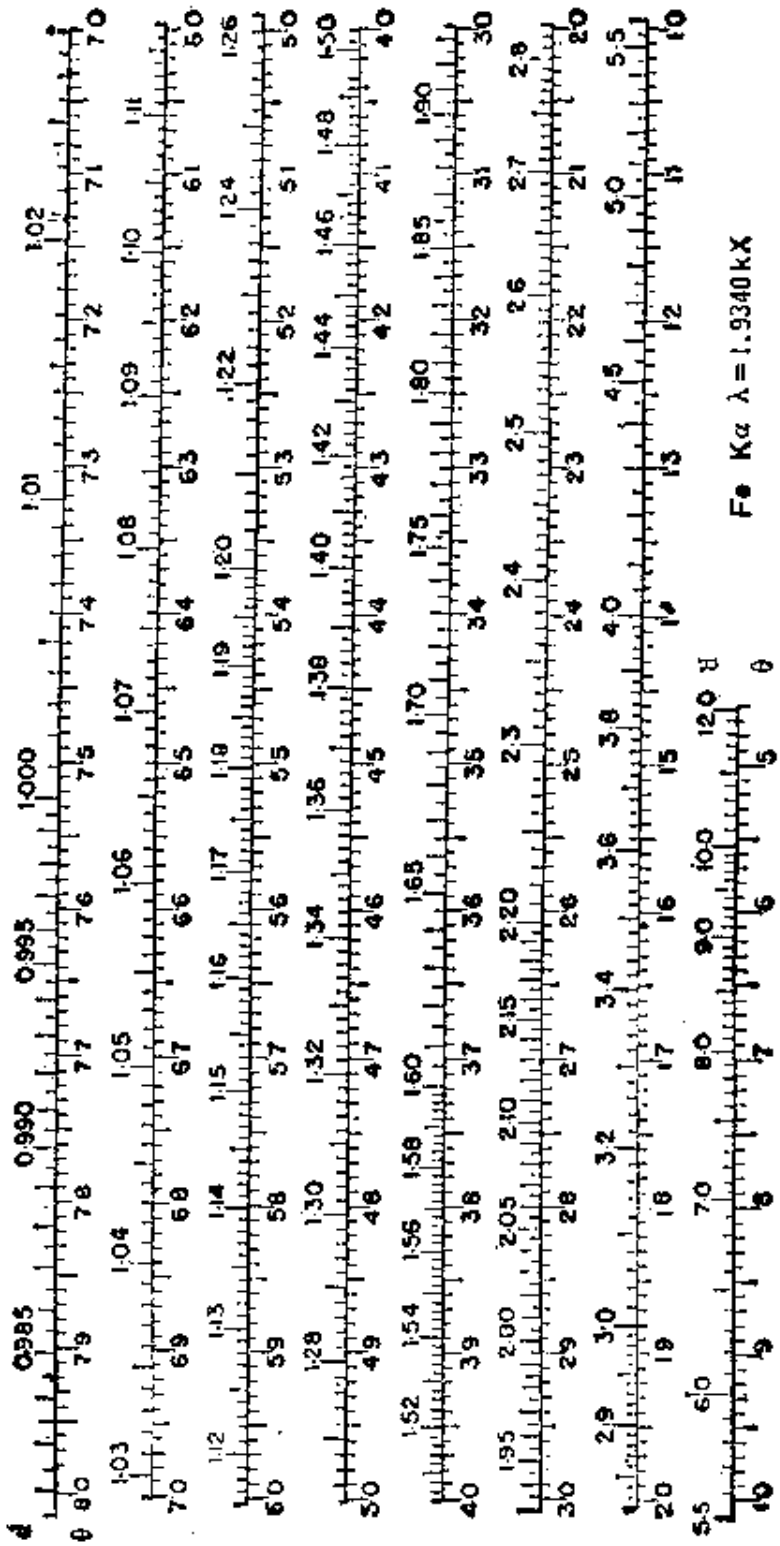
θ°	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
50	0.506	0.504	0.501	0.498	0.495	0.492	0.489	0.486	0.483	0.480
51	0.477	0.474	0.472	0.469	0.466	0.463	0.460	0.458	0.455	0.452
52	0.449	0.447	0.444	0.441	0.439	0.436	0.433	0.430	0.428	0.425
53	0.423	0.420	0.417	0.415	0.412	0.410	0.407	0.404	0.402	0.399
54	0.397	0.394	0.392	0.389	0.387	0.384	0.382	0.379	0.377	0.375
55	0.372	0.370	0.367	0.365	0.363	0.360	0.358	0.356	0.353	0.351
56	0.349	0.346	0.344	0.342	0.339	0.337	0.335	0.333	0.330	0.328
57	0.326	0.324	0.322	0.319	0.317	0.315	0.313	0.311	0.309	0.306
58	0.304	0.302	0.300	0.298	0.296	0.294	0.292	0.290	0.288	0.286
59	0.284	0.282	0.280	0.278	0.276	0.274	0.272	0.270	0.268	0.266
60	0.264	0.262	0.260	0.258	0.256	0.254	0.252	0.250	0.249	0.247
61	0.245	0.243	0.241	0.239	0.237	0.236	0.234	0.232	0.230	0.229
62	0.227	0.225	0.223	0.221	0.220	0.218	0.216	0.215	0.213	0.211
63	0.209	0.208	0.206	0.204	0.203	0.201	0.199	0.198	0.196	0.195
64	0.193	0.191	0.190	0.188	0.187	0.185	0.184	0.182	0.180	0.179
65	0.177	0.176	0.174	0.173	0.171	0.170	0.168	0.167	0.165	0.164
66	0.162	0.161	0.160	0.158	0.157	0.155	0.154	0.152	0.151	0.150
67	0.148	0.147	0.146	0.144	0.143	0.141	0.140	0.139	0.138	0.136
68	0.135	0.134	0.132	0.131	0.130	0.128	0.127	0.126	0.125	0.123
69	0.122	0.121	0.120	0.119	0.117	0.116	0.115	0.114	0.112	0.111
70	0.110	0.100	0.108	0.107	0.106	0.104	0.103	0.102	0.101	0.100
71	0.099	0.098	0.097	0.096	0.095	0.094	0.092	0.091	0.090	0.089
72	0.088	0.087	0.086	0.085	0.084	0.083	0.082	0.081	0.080	0.079
73	0.078	0.077	0.076	0.075	0.075	0.074	0.073	0.072	0.071	0.070
74	0.069	0.068	0.067	0.066	0.065	0.065	0.064	0.063	0.062	0.061
75	0.060	0.059	0.059	0.058	0.057	0.056	0.056	0.055	0.054	0.053
76	0.052	0.052	0.051	0.050	0.049	0.048	0.048	0.047	0.046	0.045
77	0.045	0.044	0.043	0.043	0.042	0.041	0.041	0.040	0.039	0.039
78	0.038	0.037	0.037	0.036	0.035	0.035	0.034	0.034	0.033	0.032
79	0.032	0.031	0.031	0.030	0.029	0.029	0.028	0.028	0.027	0.027
80	0.026	0.026	0.025	0.025	0.024	0.023	0.023	0.023	0.022	0.022
81	0.021	0.021	0.020	0.020	0.019	0.019	0.018	0.018	0.017	0.017
82	0.017	0.016	0.016	0.015	0.015	0.015	0.014	0.014	0.013	0.013
83	0.013	0.012	0.012	0.012	0.011	0.011	0.010	0.010	0.010	0.010
84	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.007	0.007	0.007	0.007
85	0.006	0.006	0.006	0.006	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004
86	0.004	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002
87	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
88	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000

附表四 θ—d 转算表

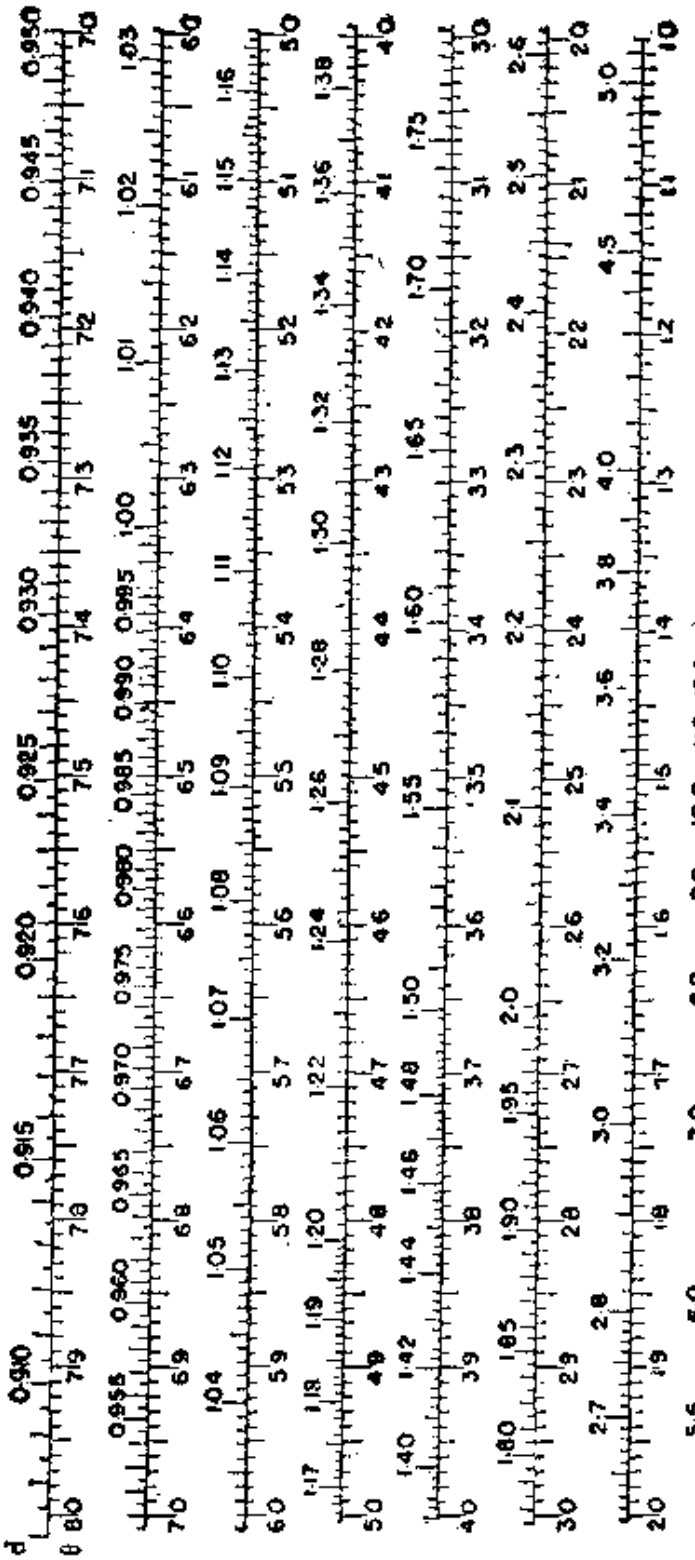
1. 铬靶 ($CrK\alpha$)



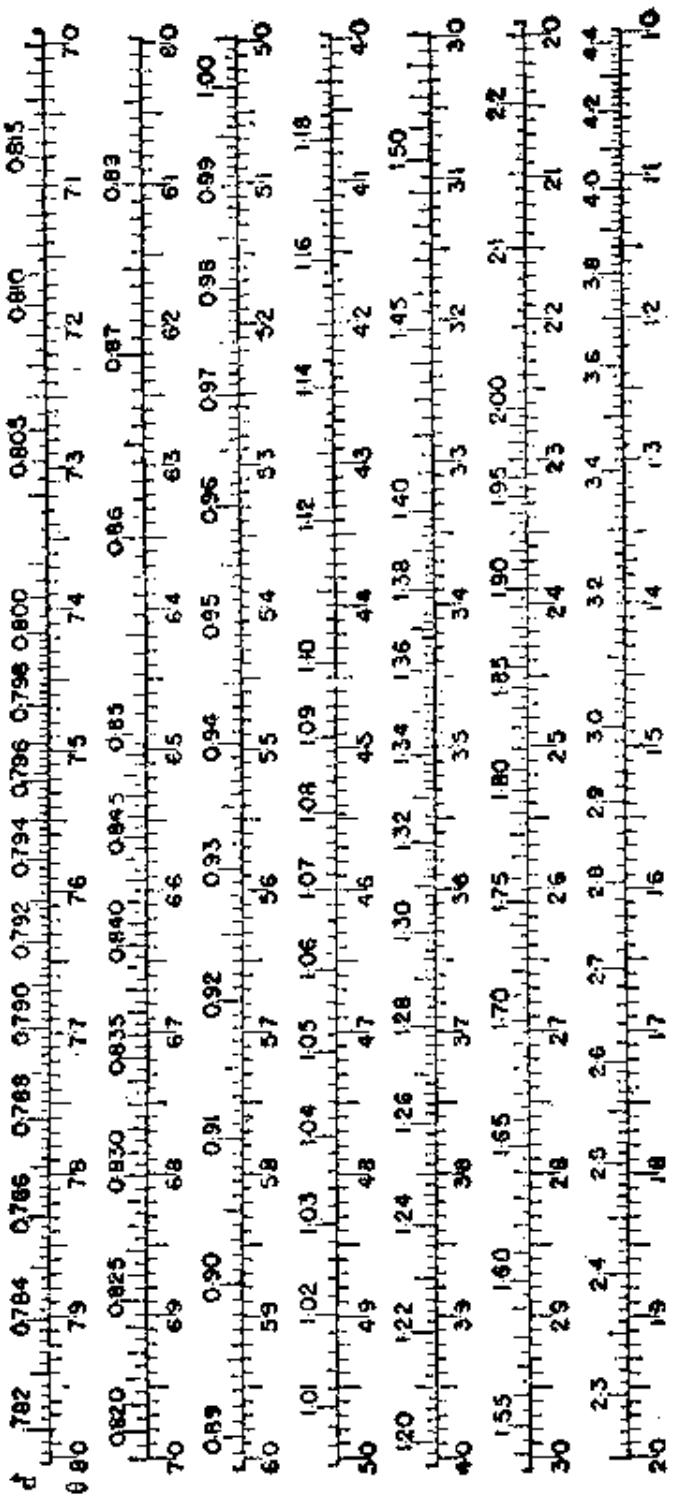
2. 鉄靶 ($FeK\alpha$)



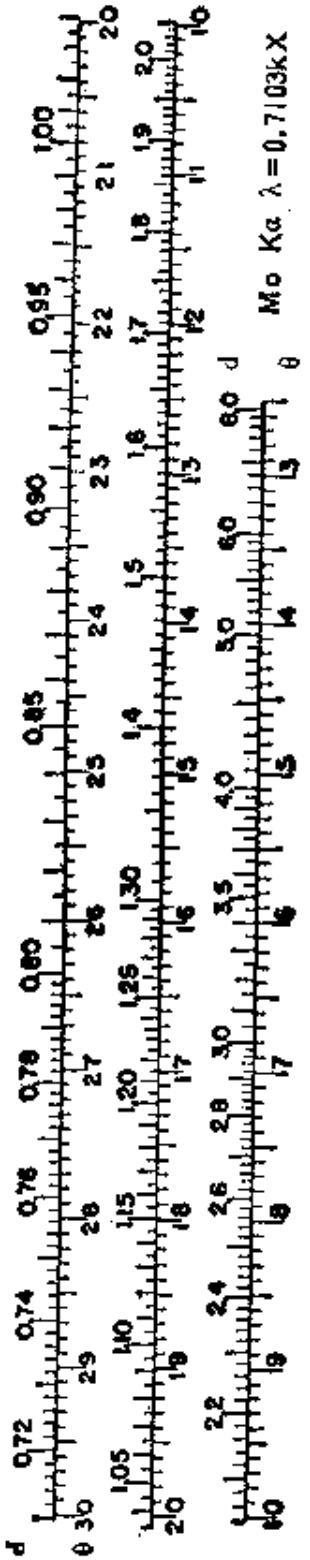
3.钴靶 ($CoK\alpha$)



4. 铜靶 ($CuK\alpha$)



5. 銅靶 ($MoK\alpha$)



附表五　按系统消光定空间群的表格

Ⅰ.三斜晶系

劳埃对称型　$Ci—\bar{1}$

№	衍射符号	消	光	空间群
1	$\bar{1}P\bar{1}$			$C_1=P1$　$C_i^1=P\bar{1}$

Ⅱ.单斜晶系

劳埃对称型　$C_{2h}—2/m$

№	衍射符号	消		光	空间群
		hkl	$h0l$	$0k0$	
2	$2/mP\text{-}/\text{-}$	—	—	—	$C_{2h}^1=P2/m$；　$C_2^1=P2$；　$C_s^1=Pm$
3	$2/mP2_1/\text{-}$	—	—	$\boxed{k}$	$C_{2h}^2=P2_1/m$；　$C_2^2=P2_1$
4	$2/mP\text{-}/c$	—	$\boxed{l}$	—	$C_{2h}^4=P2/c$；　$C_s^2=Pc$
5	$2/mP2_1/c$	—	$\boxed{l}$	$\boxed{k}$	$C_{2h}^5=P2_1/c$
6	$2/mc\text{-}/\text{-}$	$\boxed{h+k}$	h	k	$C_{2h}^3=C2/m$；　$C_2^3=C2$；　$C_s^3=Cm$
7	$2/mC\text{-}/c$	$\boxed{h+k}$	h $\boxed{l}$	k	$C_{2h}^6=C2/c$；　$C_s^4=Cc$

Ⅱ.斜方晶系　　劳埃对称型　V_h—D_{2h}—mmm

№	衍射符号	消				光			空间群
		hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$	
8	$mmmP$---	—	—	—	—	—	—	—	$D_{2h}^1=Pmmm$; $D_2^1=P222$; $C_{2v}^1=Pmm2$
9	$mmmP2_1$--	—	—	—	—	$[h]$	—	—	$D_2^2=P2_122$
10	$mmmP2_12_1$-	—	—	—	—	$[h]$	$[k]$	—	$D_2^3=P2_12_12$
11	$mmmP2_12_12_1$	—	—	—	—	$[h]$	$[k]$	$[l]$	$D_2^4=P2_12_12_1$
12	$mmmPc$--	—	$[l]$	—	—	—	—	l	$D_{2h}^5=Pcmm$; $C_{2v}^2=Pcm2_1$; $C_{2v}^4=Pc2m$
13	$mmmPn$--	—	$[k+l]$	—	—	—	k	l	$D_{2h}^{13}=Pnmm$; $C_{2v}^7=Pnm2_1$
14	$mmmPba$-	—	$[k]$	$[h]$	—	h	k	—	$D_{2h}^9=Pbam$; $C_{2v}^8=Pba2$
15	$mmmPca$-	—	$[l]$	$[h]$	—	h	—	l	$D_{2h}^{11}=Pcam$; $C_{2v}^6=Pca2_1$
16	$mmmPcc$-	—	$[l]$	$[l]$	—	—	—	l	$D_{2h}^3=Pccm$; $C_{2v}^3=Pcc2$
17	$mmmPna$-	—	$[k+l]$	$[h]$	—	h	k	l	$D_{2h}^{16}=Pnam$; $C_{2v}^9=Pna2_1$
18	$mmmPnc$-	—	$[k+l]$	$[l]$	—	—	k	l	$D_{2h}^7=Pncm$; $C_{2v}^6=Pnc2$

续表

№	衍射符号	消				光			空间群
		hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$	
19	$mmmPnn$-	—	$k+l$	$h+l$	—	h	k	l	$D_{2h}^{12}=Pnnm$; $C_{2v}^{10}=Pnn2$
20	$mmmPbca$	—	k	l	h	h	k	l	$D_{2h}^{15}=Pbca$
21	$mmmPcca$	—	l	l	h	h	—	l	$D_{2h}^{8}=Pcca$
22	$mmmPban$	—	k	h	$h+k$	h	k	—	$D_{2h}^{4}=Pban$
23	$mmmPbcn$	—	k	l	$h+k$	h	k	l	$D_{2h}^{14}=Pbcn$
24	$mmmPccn$	—	l	l	$h+k$	h	k	l	$D_{2h}^{10}=Pccn$
25	$mmmPnna$	—	$k+l$	$h+l$	h	h	k	l	$D_{2h}^{6}=Pnna$
26	$mmmPnnn$	—	$k+l$	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$D_{2h}^{2}=Pnnn$
27	$mmmA$---	$k+l$	$k+l$	l	k	—	k	l	$D_{2h}^{19}=Ammm$; $D_{2}^{6}=A222$; $C_{2v}^{11}=A2mm$; $C_{2v}^{14}=Amm2$
28	$mmmA$--2_1	$k+l$	$k+l$	l	k	h	k	l	$D_{2}^{5}=A2_122$
29	$mmmA$-a	$k+l$	$k+l$	h l	k	h	k	l	$D_{2h}^{17}=Amam$; $C_{2v}^{12}=Ama2_1$; $C_{2v}^{16}=Ama2$

续表

№	衍射符号	消				光			空间群
		hkl	*0kl*	*h0l*	*hk0*	*h00*	*0k0*	*00l*	
30	*mmmAb--*	$\boxed{k+l}$	$\boxed{k}$ l	l	k	—	k	l	$D_{2h}^{21}=Abmm$; $C_{2v}^{15}=Abm2$
31	*mmmAba-*	$\boxed{k+l}$	$\boxed{k}$ l	$\boxed{h}$ l	k	h	k	l	$D_{2h}^{18}=Abam$; $C_{2v}^{17}=Aba2$
32	*mmmA-aa*	$\boxed{k+l}$	$k+l$	$\boxed{h}$ l	$\boxed{h}$ k	h	k	l	$D_{2h}^{30}=Amaa$; $C_{2v}^{13}=A2aa$
33	*mmmAbaa*	$\boxed{k+l}$	$\boxed{k}$ l	$\boxed{h}$ l	$\boxed{h}$ k	h	k	l	$D_{2h}^{22}=Abaa$
34	*mmmI---*	$\boxed{h+k+l}$	$k+l$	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$D_{2h}^{25}=Immm$; $D_2^6=I222$; $D_2^9=I2_12_12_1$; $C_{2v}^{20}=Imm2$
35	*mmmIb--*	$\boxed{h+k+l}$	$\boxed{k}$ l	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$D_{2h}^{28}=Ibmm$; $C_{2v}^{22}=Ibm2$
36	*mmmIba-*	$\boxed{h+k+l}$	$\boxed{k}$ l	$\boxed{h}$ l	$h+k$	h	k	l	$D_{2h}^{26}=Ibam$; $C_{2v}^{21}=Iba2$
37	*mmmIbca*	$\boxed{h+k+l}$	$\boxed{k}$ l	h $\boxed{l}$	$\boxed{h}$ k	h	k	l	$D_{2h}^{27}=Ibca$
38	*mmmF---*	$\boxed{\Sigma}$	$k+l$	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$D_{2h}^{23}=Fmmm$; $D_2^7=F222$; $C_{2v}^{18}=Fmm2$
39	*mmmFdd-*	$\boxed{\Sigma}$	$\boxed{k+l=4n}$	$\boxed{h+l=4n}$	$h+k$	$h=4n$	$k=4n$	$l=4n$	$C_{2v}^{19}=Fdd2$
40	*mmmFddd*	$\boxed{\Sigma}$	$\boxed{k+l=4n}$	$\boxed{h+l=4n}$	$\boxed{h+k=4n}$	$h=4n$	$k=4n$	$l=4n$	$D_{2h}^{24}=Fddd$

Ⅳ. 四方晶系

劳埃对称型 C_{4h}—$4/m$

№	衍射符号	消光			空间群
		hkl	$hk0$	$00l$	
41	$4/mP-/-$	—	—	—	$C_{4h}^1 = P4/m$; $C_4^1 = P4$; $S_4^1 = P\bar{4}$
42	$4/mP4_2/-$	—	—	$\boxed{l}$	$C_{4h}^2 = P4_2/m$; $C_4^3 = P4_2$
43	$4/mP4_1/-$	—	—	$\boxed{l=4n}$	$C_4^2 = P4_1 (C_4^4 = P4_3)$
44	$4/mP-/n$	—	$\boxed{h+k}$	—	$C_{4h}^3 = P4/n$
45	$4/mP4_2/n$	—	$\boxed{h+k}$	$\boxed{l}$	$C_{4h}^4 = P4_2/n$
46	$4/mI-/-$	$\boxed{h+k+l}$	$h+k$	l	$C_{4h}^5 = I4/m$; $C_4^5 = I4$; $S_4^2 = I\bar{4}$
47	$4/mI4_1/-$	$\boxed{h+k+l}$	$h+k$	$\boxed{l} = 4n$	$C_4^6 = I4_1$
48	$4/mI4_1/a$	$\boxed{h+k+l}$	$\boxed{h}\ k$	$\boxed{l} = 4n$	$C_{4h}^6 = I4_1/a$

№	衍射符号	消光						空间群
		hkl	$hk0$	$0kl$	hhl	$h00$	$00l$	
49	$4/mmmP-/---$	—	—	—	—	—	—	$D_{4h}^1=P4/mmm$; $D_{2d}^1=P\bar{4}2m$; $D_{2d}^5=P\bar{4}m2$; $C_{4v}^1=P4mm$; $D_4^1=P422$
50	$4/mmmP-/-2_1-$	—	—	—	—	$[h]$	—	$D_{2d}^3=P\bar{4}2_1m$; $D_4^2=P42_12$
51	$4/mmmP4_2/---$	—	—	—	—	—	$[l]$	$D_4^5=P4_222$
52	$4/mmmP4_1/---$	—	—	—	—	—	$[l=4n]$	$D_4^3=P4_122$〔$D_4^7=P4_322$〕
53	$4/mmmP4_2/-2_1-$	—	—	—	—	$[h]$	$[l]$	$D_4^6=P4_22_12$
54	$4/mmmP4_1/-2_1-$	—	—	—	—	$[h]$	$[l=4n]$	$D_4^4=P4_12_12$〔$D_4^8=P4_32_12$〕
55	$4/mmmP-/-b-$	—	—	$[k]$	—	h	—	$D_{4h}^5=P4/mbm$; $D_{2d}^7=P\bar{4}b2_1$; $C_{4v}^2=P4bm$
56	$4/mmmP-/-c-$	—	—	$[l]$	—	—	l	$D_{4h}^{10}=P4_2/mcm$; $D_{2d}^6=P\bar{4}c2_1$; $C_{4v}^3=P4_2cm$
57	$4/mmmP-/-n-$	—	—	$[k+l]$	—	h	l	$D_{4h}^{14}=P4_2/mnm$; $D_{2d}^8=P\bar{4}n2_1$; $C_{4v}^4=P4_2nm$
58	$4/mmmP-/n--$	—	$[h+k]$	—	—	h	—	$D_{4h}^7=P4/nmm$

续表

№	衍射符号	消			光			空间群
		hkl	$hk0$	$0kl$	hhl	$h00$	$00l$	
59	$4/mmmP-/--c$	—	—	—	$\boxed{l}$	—	l	$D_{4h}^{9}=P4_2/mmc$; $D_{2d}^{2}=P\bar{4}2c$; $C_{4v}^{7}=P4_2mc$
60	$4/mmmP-/-2_1c$	—	—	—	$\boxed{l}$	$\boxed{h}$	l	$D_{2d}^{4}=P\bar{4}2_1c$;
61	$4/mmmP-/-bc$	—	—	$\boxed{k}$	$\boxed{l}$	h	l	$D_{4h}^{13}=P4_2/mbc$; $C_{4v}^{8}=P4_2bc$
62	$4/mmmP-/-cc$	—	—	$\boxed{l}$	$\boxed{l}$	—	l	$D_{4h}^{2}=P4/mcc$; $C_{4v}^{5}=P4cc$
63	$4/mmmP-/-nc$	—	—	$\boxed{k+l}$	$\boxed{l}$	h	l	$D_{4h}^{6}=P4/mnc$; $C_{4v}^{6}=C4nc$
64	$4/mmmP-/nb-$	—	$\boxed{h+k}$	$\boxed{k}$	—	$\boxed{h}$	—	$D_{4h}^{3}=P4/nbm$
65	$4/mmmP-/nc-$	—	$\boxed{h+k}$	$\boxed{l}$	—	h	l	$D_{4h}^{16}=P4_2/ncm$
66	$4/mmmP-/nn-$	—	$\boxed{h+k}$	$\boxed{k+l}$	—	h	l	$D_{4h}^{12}=P4_2/nnm$
67	$4/mmmP-/n-c$	—	$\boxed{h+k}$	—	$\boxed{l}$	h	l	$D_{4h}^{15}=P4_2/nmc$
68	$4/mmmP-/nbc$	—	$\boxed{h+k}$	$\boxed{k}$	$\boxed{l}$	h	l	$D_{4h}^{11}=P4_2/nbc$
69	$4/mmmP-/ncc$	—	$\boxed{h+k}$	$\boxed{l}$	$\boxed{l}$	h	l	$D_{4h}^{8}=P4/ncc$
70	$4/mmmP/-nnc$	—	$\boxed{h+k}$	$\boxed{k+l}$	$\boxed{l}$	h	l	$D_{4h}^{4}=P4/nnc$
71	$4/mmmI-/---$	$\boxed{h+k+l}$	$h+k$	$k+l$	$2h+l$	h	l	$D_{4h}^{17}=I4/mmm$; $D_{2d}^{9}=I\bar{4}m2$ $C_{4v}^{9}=I4mm$; $D_{2d}^{11}=I\bar{4}2m$; $D_{4}^{9}=I422$

续表

№	衍射符号	消			光			空间群
		hkl	$hk0$	$0kl$	hhl	$h00$	$00l$	
72	$4/mmmI4_1/---$	$\boxed{h+k+l}$	$h+k$	$k+l$	$2h+l$	h	$\boxed{l=4n}$	$D_4^{10}=I4_122$
73	$4/mmmI-/-c-$	$\boxed{h+k+l}$	$h+k$	$k\boxed{\ l\ }$	$2h+l$	h	l	$D_{4h}^{18}=I4/mcm$; $D_{2d}^{10}=I\bar{4}c2$; $C_{4v}^{10}=I4cm$
74	$4/mmmI-/--d$	$\boxed{h+k+l}$	$h+k$	$k+l$	$\boxed{2h+l=4n}$	h	$l=4n$	$D_{2d}^{12}=I\bar{4}2d$; $C_{4v}^{11}=I4_1md$
75	$4/mmmI-/-cd$	$\boxed{h+k+l}$	$h+k$	$k\boxed{\ l\ }$	$\boxed{2h+l=4n}$	h	$l=4n$	$C_{4v}^{12}=I4_1cd$
76	$4/mmmI-/a-d$	$\boxed{h+k+l}$	$\boxed{\ h\ }k$	$k+l$	$\boxed{2h+l=4n}$	h	$l=4n$	$D_{4h}^{19}=I4_1/amd$
77	$4/mmmI-/acd$	$\boxed{h+k+l}$	$\boxed{\ h\ }k$	$k\boxed{\ l\ }$	$\boxed{2h+l=4n}$	h	$l=4n$	$D_{4h}^{20}=I4_1/acd$

Ⅵ. 三方晶系

劳埃对称型 $C_{3i}—\bar{3}$

№	衍射符号	消		光	空间群
		$hkil$	$h\bar{h}0l$	$000l$	
78	$\bar{3}\ P-$	—	—	—	$C_{3i}^1=P\bar{3}$; $C_3^1=P3$
79	$\bar{3}\ P3_1$	—	—	$\boxed{l=3n}$	$C_3^2=P3_1$; $(C_3^3=P3_2)$
80	$\bar{3}\ R-$	$\boxed{h-k+l=3n}$	$\boxed{2h+l=3n}$	$l=3n$	$C_{3i}^2=R\bar{3}$; $C_3^4=R3$

Ⅶ.三方晶系

劳埃对称型 D_{3d}—$\bar{3}m$

№	衍射符号	消光				空间群
		$hkil$	$hh2\bar{h}l$	$h\bar{h}0l$	$oool$	
81	$\bar{3}\,mP$---	—	—	—	—	$D^1_{3d}=P\bar{3}1m$; $D^1_3=P312$; $C^1_{3v}=P3m1$ $D^3_{3d}=P\bar{3}m1$; $D^2_3=P321$; $C^2_{3v}=P31m$
82	$\bar{3}\,mP3_1$--	—	—	—	$[l=3n]$	$D^3_3=P3_112$; (或 $D^6_3=P3_212$) $D^4_3=P3_121$; (或 $D^6_3=P3_221$)
83	$\bar{3}\,mP$-c-	—	—	$[l]$	l	$D^4_{3d}=P\bar{3}c1$; $C^3_{3v}=P3c1$
84	$\bar{3}\,mP$--c	—	$[l]$	—	l	$D^2_{3d}=P\bar{3}1c$; $C^4_{3v}=P31c$
85	$\bar{3}\,mR$---	$[-h+k+l=3n]$	$l=3n$	$h+l=3n$	$l=3n$	$D^5_{3d}=R\bar{3}m$; $D^7_3=R32$; $C^5_{3v}=R3m$
86	$\bar{3}\,mR$-c-	$[-h+k+l=3n]$	$l=3n$	$[l=2n]$ $h+l=3n$	$l=3n$	$D^6_{3d}=R\bar{3}c$; $C^6_{3v}=R3c$

Ⅷ.六方晶系

劳埃对称型 C_{6h}—6/m

№	衍射符号	消光 000l	空间群
87	6/mP-/-	—	$C_{6h}^1 = P6/m$; $C_6^1 = P6$; $C_{3h}^1 = P\bar{6}$
88	6/mP6_3/-	$[l]$	$C_{6h}^2 = P6_3/m$; $C_6^6 = P6_3$
89	6/mP6_2/-	$[l=3n]$	$C_6^4 = P6_2$; $(C_6^5 = P6_4)$
90	6/mP6_1/-	$[l=6n]$	$C_6^2 = P6_1$; $(C_6^3 = P6_5)$

Ⅸ.六方晶系

劳埃对称型 D_{6h}—6/mmm

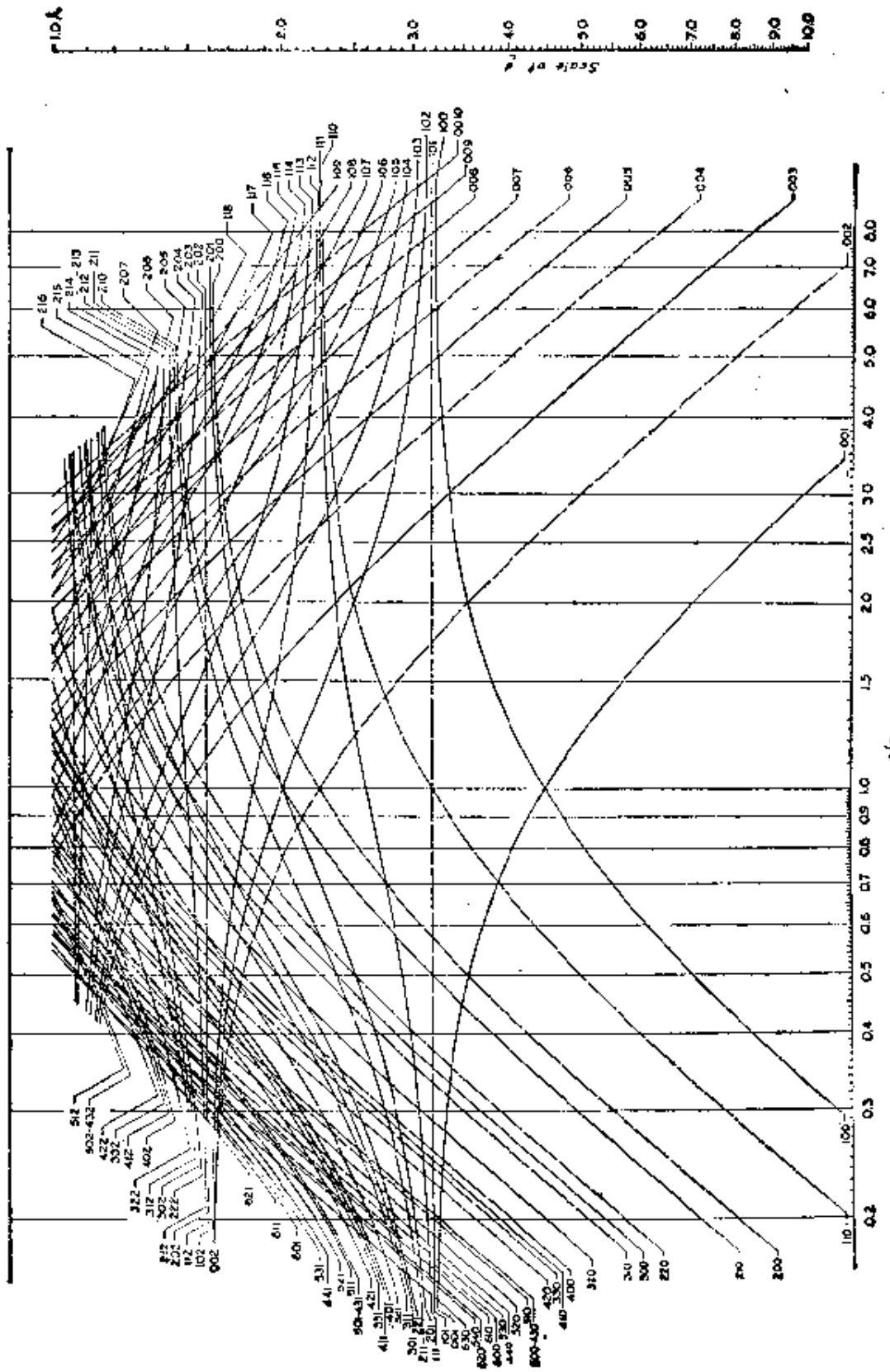
№	衍射符号	消光 $hh\bar{2}hl$	消光 $h\bar{h}0l$	消光 000l	空间群
91	6/mmmP-/---	—	—	—	$D_{6h}^1 = P6/mmm$; $D_6^1 = P622$; $C_{6v}^1 = P6mm$; $D_{3h}^1 = P\bar{6}m2$; $D_{3h}^3 = P\bar{6}2m$
92	6/mmmP6_3/---	—	—	$[l]$	$D_6^6 = P6_322$
93	6/mmmP6_2/---	—	—	$[l=3n]$	$D_6^4 = P6_222$; $(D_6^5 = P6_422)$
94	6/mmmP6_1/---	—	—	$[l=6n]$	$D_6^2 = P6_122$; $(D_6^3 = P6_522)$
95	6/mmmP-/--c	$[l]$	—	l	$D_{6h}^4 = P6_3/mmc$; $C_{6v}^4 = P6_3mc$; $D_{3h}^4 = P\bar{6}2c$
96	6/mmmP-/-c-	—	$[l]$	l	$D_{6h}^3 = P6_3/mcm$; $C_{6v}^3 = P6_3cm$; $D_{3h}^2 = P\bar{6}c2$
97	6/mmmP-/-cc	$[l]$	$[l]$	l	$D_{6h}^2 = P6/mcc$; $C_{6v}^2 = P6cc$

№	衍射符号	消		光	空间群
		hkl	$hk0$	$h00$	
98	$m3P$--	—	—	—	$T_h^1 = Pm3$; $T^1 = P23$
99	$m3P2_1$-	—	—	$\boxed{h}$	$T^4 = P2_13$
100	$m3Pa$-	—	$\boxed{h}$	h	$T_h^6 = Pa3$
101	$m3Pn$-	—	$\boxed{h+k}$	h	$T_h^2 = Pn3$
102	$m3I$--	$\boxed{h+k+l}$	$h+k$	h	$T_h^5 = Im3$; $T^3 = I23$; $T^5 = I2_13$
103	$m3Ia$-	$\boxed{h+k+l}$	$\boxed{h}$ k	h	$T_h^7 = Ia3$
104	$m3F$--	$\boxed{\Sigma}$	h,k	h	$T_h^3 = Fm3$; $T^2 = F23$
105	$m3Fd$-	$\boxed{\Sigma}$	$\boxed{h+k=4n}$	$h=4n$	$T_h^4 = Fd3$

№	衍射符号	消			光	空间群
		hkl	$hk0$	hhl	$h00$	
106	$m3mP$---	—	—	—	—	$O_h^1 = Pm3m$; $O^1 = P432$; $T_d^1 = P\bar{4}3m$
107	$m3mP4_2$--	—	—	—	h	$O^2 = P4_232$
108	$m3mP4_1$--	—	—	—	$h=4n$	$O^7 = P4_132$ ($O^8 = P4_332$)
109	$m3mP_n$--	—	$h+k$	—	h	$O_h^4 = Pn3m$
110	$m3mP$--n	—	—	l	—	$O_h^3 = Pm3n$; $T_d^4 = P\bar{4}3n$
111	$m3mP_{n-n}$	—	$h+k$	l	h	$O_h^2 = Pn3n$
112	$m3mI$---	$h+k+l$	$h+k$	$2h+l$	h	$O_h^9 = Im3m$; $O^5 = I432$; $T_d^3 = I\bar{4}3m$
113	$m3mI4_1$--	$h+k+l$	$h+k$	$2h+l$	$h=4n$	$O^8 = I4_132$
114	$m3mI$--d	$h+k+l$	$h+k$	$2h+l=4n$	h	$T_d^6 = I\bar{4}3d$
115	$m3mIa$-d	$h+k+l$	h　k	$2h+l=4n$	h	$O_h^{10} = Ia3d$
116	$m3mF$---	Σ	h,k	$h+l$	h	$O_h^6 = Fm3m$; $O^3 = F432$; $T_d^2 = F\bar{4}3m$
117	$m3mF4_1$--	Σ	h,k	$h+l$	$h=4n$	$O^4 = F4_132$
118	$m3mF$--c	Σ	h,k	h　l	h	$O_h^6 = Fm3c$; $T_d^5 = F\bar{4}3c$
119	$m3mFd$--	Σ	$h+k=4n$	$h+l$	$h=4n$	$O_h^7 = Fd3m$
120	$m3mFd$-c	Σ	$h+k=4n$	h　l	$h=4n$	$O_h^8 = Fd3c$

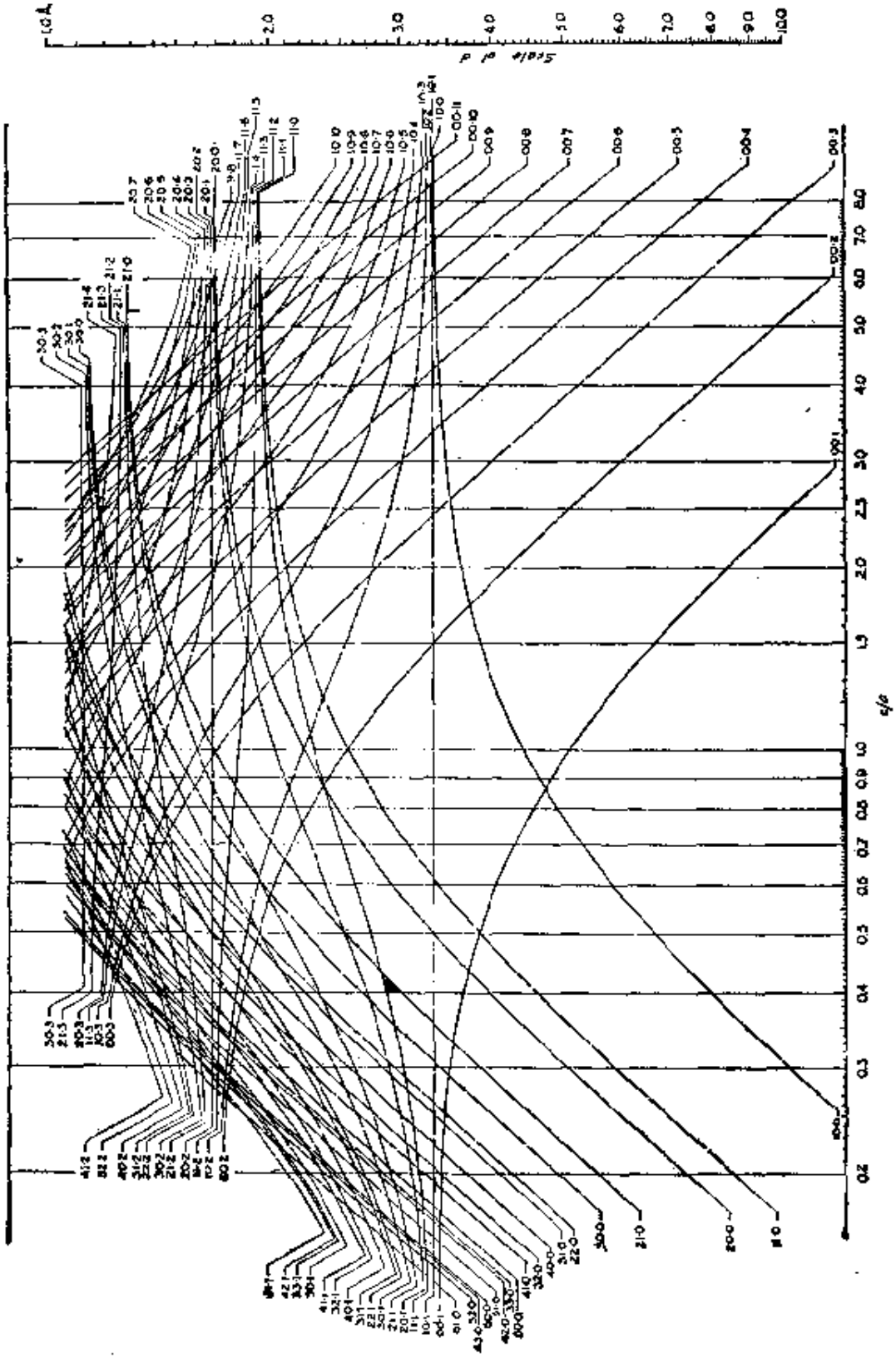
附表七　Bunn卡片

1. 四方晶系的Bunn卡片



注：图中虚线为体心格子的线条。

2.六方及三方晶系的Bunn卡片



注：图中虚线为菱面体格子的线条。

附表八　层线距离y(mm)所对应的周期Cn(Å)

相机半径：28.65mm　MoKα：0.7107Å　　附表 8-1

y(mm)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
1	20.372	18.523	16.982	15.678	14.560	13.592	12.745	11.998	11.333	10.739
2	10.205	9.721	9.282	8.881	8.513	8.175	7.863	7.574	7.306	7.057
3	6.824	6.606	6.402	6.210	6.030	5.860	5.700	5.548	5.405	5.269
4	5.139	5.016	4.899	4.788	4.682	4.580	4.483	4.390	4.301	4.215
5	4.134	4.055	3.979	3.907	3.837	3.769	3.705	3.642	3.582	3.523
6	3.467	3.413	3.360	3.309	3.260	3.212	3.166	3.121	3.077	3.035
7	2.994	2.954	2.916	2.878	2.842	2.806	2.772	2.738	2.705	2.673
8	2.642	2.612	2.583	2.554	2.526	2.499	2.472	2.446	2.420	2.395
9	2.371	2.348	2.324	2.302	2.280	2.258	2.237	2.216	2.196	2.176
10	2.156	2.137	2.119	2.101	2.083	2.065	2.048	2.031	2.015	1.999
11	1.983	1.967	1.952	1.937	1.922	1.908	1.894	1.880	1.866	1.853
12	1.840	1.827	1.814	1.801	1.789	1.777	1.765	1.754	1.742	1.731
13	1.720	1.709	1.698	1.688	1.677	1.667	1.657	1.647	1.638	1.628
14	1.619	1.609	1.600	1.591	1.582	1.574	1.565	1.557	1.548	1.540
15	1.532	1.524	1.516	1.509	1.501	1.493	1.486	1.479	1.472	1.465
16	1.458	1.451	1.444	1.437	1.430	1.424	1.418	1.411	1.405	1.399
17	1.393	1.387	1.381	1.375	1.369	1.363	1.358	1.352	1.347	1.341
18	1.336	1.331	1.325	1.320	1.315	1.310	1.305	1.300	1.295	1.291
19	1.286	1.281	1.277	1.272	1.267	1.263	1.259	1.254	1.250	1.246
20	1.242	1.237	1.233	1.229	1.225	1.221	1.217	1.213	1.210	1.206

续表

y(mm)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
21	1.202	1.198	1.195	1.191	1.188	1.184	1.180	1.177	1.174	1.170
22	1.167	1.164	1.160	1.157	1.154	1.151	1.147	1.144	1.141	1.138
23	1.135	1.132	1.129	1.126	1.123	1.121	1.118	1.115	1.112	1.109
24	1.107	1.104	1.101	1.099	1.096	1.093	1.091	1.088	1.086	1.083
25	1.081	1.078	1.076	1.074	1.071	1.069	1.067	1.064	1.062	1.060
26	1.057	1.055	1.053	1.051	1.049	1.047	1.044	1.042	1.040	1.038
27	1.036	1.034	1.032	1.030	1.028	1.026	1.024	1.022	1.021	1.019
28	1.017	1.015	1.013	1.011	1.009	1.008	1.006	1.004	1.002	1.001
29	0.999	0.997	0.996	0.994	0.992	0.991	0.989	0.987	0.986	0.984
30	0.983	0.981	0.980	0.978	0.977	0.975	0.974	0.972	0.971	0.969
31	0.968	0.966	0.965	0.963	0.962	0.961	0.959	0.958	0.957	0.955
32	0.954	0.953	0.951	0.950	0.949	0.947	0.946	0.945	0.944	0.942
33	0.941	0.940	0.939	0.938	0.936	0.935	0.934	0.933	0.932	0.930
34	0.929	0.928	0.927	0.926	0.925	0.924	0.923	0.922	0.921	0.919
35	0.918	0.917	0.916	0.915	0.914	0.913	0.912	0.911	0.910	0.909
36	0.908	0.907	0.906	0.905	0.904	0.903	0.903	0.902	0.901	0.900
37	0.899	0.898	0.897	0.896	0.895	0.894	0.893	0.893	0.892	0.891
38	0.890	0.889	0.888	0.888	0.887	0.886	0.885	0.884	0.883	0.883
39	0.882	0.881	0.880	0.879	0.879	0.878	0.877	0.876	0.876	0.875
40	0.874	0.873	0.873	0.872	0.871	0.871	0.870	0.869	0.868	0.868
41	0.867	0.866	0.866	0.865	0.864	0.864	0.863	0.862	0.862	0.861
42	0.860	0.860	0.859	0.858	0.858	0.857	0.856	0.856	0.855	0.855
43	0.854	0.853	0.853	0.852	0.852	0.851	0.850	0.850	0.849	0.849
44	0.848	0.847	0.847	0.846	0.846	0.845	0.845	0.844	0.844	0.843
45	0.842	0.842	0.841	0.841	0.840	0.840	0.839	0.839	0.838	0.838

续表

y(mm)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
46	0.837	0.837	0.836	0.836	0.835	0.835	0.834	0.834	0.833	0.833
47	0.832	0.832	0.831	0.831	0.830	0.830	0.829	0.829	0.829	0.828
48	0.828	0.827	0.827	0.826	0.826	0.825	0.825	0.825	0.824	0.824
49	0.823	0.823	0.822	0.822	0.822	0.821	0.821	0.820	0.820	0.819
50	0.819	0.819	0.818	0.818	0.817	0.817	0.817	0.816	0.816	0.816
51	0.815	0.815	0.814	0.814	0.814	0.813	0.813	0.813	0.812	0.812
52	0.811	0.811	0.811	0.810	0.810	0.810	0.809	0.809	0.809	0.808
53	0.808	0.808	0.807	0.807	0.807	0.806	0.806	0.806	0.805	0.805
54	0.805	0.804	0.804	0.804	0.803	0.803	0.803	0.802	0.802	0.802
55	0.801	0.801	0.801	0.800	0.800	0.800	0.799	0.799	0.799	0.799
56	0.798	0.798	0.798	0.797	0.797	0.797	0.797	0.796	0.796	0.796
57	0.795	0.795	0.795	0.795	0.794	0.794	0.794	0.793	0.793	0.793
58	0.793	0.792	0.792	0.792	0.792	0.791	0.791	0.791	0.791	0.790
59	0.790	0.790	0.790	0.789	0.789	0.789	0.789	0.788	0.788	0.788
60	0.788	0.787	0.787	0.787	0.787	0.786	0.786	0.786	0.786	0.785
61	0.785	0.785	0.785	0.784	0.784	0.784	0.784	0.784	0.783	0.783
62	0.783	0.783	0.782	0.782	0.782	0.782	0.782	0.781	0.781	0.781
63	0.781	0.781	0.780	0.780	0.780	0.780	0.779	0.779	0.779	0.779
64	0.779	0.778	0.778	0.778	0.778	0.778	0.777	0.777	0.777	0.777
65	0.777	0.776	0.776	0.776	0.776	0.776	0.776	0.775	0.775	0.775
66	0.775	0.775	0.774	0.774	0.774	0.774	0.774	0.773	0.773	0.773
67	0.773	0.773	0.773	0.772	0.772	0.772	0.772	0.772	0.772	0.771
68	0.771	0.771	0.771	0.771	0.771	0.770	0.770	0.770	0.770	0.770
69	0.770	0.769	0.769	0.769	0.769	0.769	0.769	0.768	0.768	0.768
70	0.768	0.768	0.768	0.767	0.767	0.767	0.767	0.767	0.767	0.767

相机半径：28.65mm　　CuKα_1 1.5418Å　　附表 8-2

y(mm)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
1	44.196	40.183	36.840	34.011	31.587	29.486	27.649	26.028	24.587	23.298
2	22.138	21.089	20.136	19.266	18.468	17.735	17.058	16.431	15.850	15.309
3	14.804	14.331	13.889	13.473	13.082	12.714	12.366	12.037	11.725	11.430
4	11.149	10.883	10.629	10.387	10.156	9.936	9.725	9.523	9.330	9.145
5	8.967	8.797	8.633	8.475	8.324	8.177	8.037	7.901	7.770	7.643
6	7.521	7.403	7.289	7.179	7.072	6.968	6.868	6.770	6.676	6.584
7	6.496	6.409	6.325	6.244	6.165	6.088	6.013	5.940	5.869	5.800
8	5.732	5.667	5.603	5.540	5.480	5.420	5.362	5.306	5.251	5.197
9	5.144	5.093	5.042	4.993	4.945	4.898	4.852	4.807	4.763	4.720
10	4.678	4.637	4.597	4.557	4.518	4.480	4.443	4.406	4.371	4.336
11	4.301	4.267	4.234	4.202	4.170	4.139	4.108	4.078	4.048	4.019
12	3.991	3.963	3.935	3.908	3.881	3.855	3.830	3.804	3.779	3.755
13	3.731	3.707	3.684	3.661	3.639	3.617	3.595	3.574	3.553	3.532
14	3.512	3.491	3.472	3.452	3.433	3.414	3.396	3.377	3.359	3.341
15	3.324	3.307	3.290	3.273	3.256	3.240	3.224	3.208	3.193	3.177
16	3.162	3.147	3.132	3.118	3.103	3.089	3.075	3.061	3.048	3.034
17	3.021	3.008	2.995	2.983	2.970	2.958	2.945	2.933	2.921	2.910
18	2.898	2.887	2.875	2.864	2.853	2.842	2.831	2.821	2.810	2.800
19	2.790	2.779	2.769	2.759	2.750	2.740	2.730	2.721	2.712	2.703
20	2.693	2.684	2.676	2.667	2.658	2.649	2.641	2.633	2.624	2.616

续表

y(mm)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
21	2.608	2.600	2.592	2.584	2.576	2.569	2.561	2.553	2.546	2.539
22	2.531	2.524	2.517	2.510	2.503	2.496	2.489	2.483	2.476	2.469
23	2.463	2.456	2.450	2.444	2.437	2.431	2.425	2.419	2.413	2.407
24	2.401	2.395	2.389	2.383	2.378	2.372	2.367	2.361	2.356	2.350
25	2.345	2.340	2.334	2.329	2.324	2.319	2.314	2.309	2.304	2.299
26	2.294	2.289	2.285	2.280	2.275	2.271	2.266	2.261	2.257	2.252
27	2.248	2.244	2.239	2.235	2.231	2.226	2.222	2.218	2.214	2.210
28	2.206	2.202	2.198	2.194	2.190	2.186	2.182	2.178	2.175	2.171
29	2.167	2.164	2.160	2.156	2.153	2.149	2.146	2.142	2.139	2.135
30	2.132	2.128	2.125	2.122	2.119	2.115	2.112	2.109	2.106	2.102
31	2.099	2.096	2.093	2.090	2.087	2.084	2.081	2.078	2.075	2.072
32	2.069	2.067	2.064	2.061	2.058	2.055	2.053	2.050	2.047	2.044
33	2.042	2.039	2.036	2.034	2.031	2.029	2.026	2.024	2.021	2.019
34	2.016	2.014	2.011	2.009	2.006	2.004	2.002	1.999	1.997	1.995
35	1.992	1.990	1.988	1.986	1.983	1.981	1.979	1.977	1.975	1.973
36	1.970	1.968	1.966	1.964	1.962	1.960	1.958	1.956	1.954	1.952
37	1.950	1.948	1.946	1.944	1.942	1.940	1.938	1.936	1.935	1.933
38	1.931	1.929	1.927	1.925	1.924	1.922	1.920	1.918	1.917	1.915
39	1.913	1.911	1.910	1.908	1.906	1.905	1.903	1.901	1.900	1.898
40	1.896	1.895	1.893	1.892	1.890	1.889	1.887	1.885	1.884	1.882
41	1.881	1.879	1.878	1.876	1.875	1.873	1.872	1.871	1.869	1.868
42	1.866	1.865	1.864	1.862	1.861	1.859	1.858	1.857	1.855	1.854
43	1.853	1.851	1.850	1.849	1.847	1.846	1.845	1.844	1.842	1.841
44	1.840	1.839	1.837	1.836	1.835	1.834	1.832	1.831	1.830	1.829
45	1.828	1.827	1.825	1.824	1.823	1.822	1.821	1.820	1.819	1.817

续表

y(mm)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
46	1.816	1.815	1.814	1.813	1.812	1.811	1.810	1.809	1.808	1.807
47	1.806	1.805	1.804	1.803	1.802	1.801	1.799	1.798	1.797	1.797
48	1.796	1.795	1.794	1.793	1.792	1.791	1.790	1.789	1.788	1.787
49	1.786	1.785	1.784	1.783	1.782	1.781	1.780	1.780	1.779	1.778
50	1.777	1.776	1.775	1.774	1.773	1.773	1.772	1.771	1.770	1.769
51	1.768	1.768	1.767	1.766	1.765	1.764	1.763	1.763	1.762	1.761
52	1.760	1.760	1.759	1.758	1.757	1.756	1.756	1.755	1.754	1.753
53	1.753	1.752	1.751	1.750	1.750	1.749	1.748	1.747	1.747	1.746
54	1.745	1.745	1.744	1.743	1.743	1.742	1.741	1.740	1.740	1.739
55	1.738	1.738	1.737	1.736	1.736	1.735	1.734	1.734	1.733	1.732
56	1.732	1.731	1.731	1.730	1.729	1.729	1.728	1.727	1.727	1.726
57	1.726	1.725	1.724	1.724	1.723	1.723	1.722	1.721	1.721	1.720
58	1.720	1.719	1.718	1.718	1.717	1.717	1.716	1.716	1.715	1.714
59	1.714	1.713	1.713	1.712	1.712	1.711	1.711	1.710	1.710	1.709
60	1.709	1.708	1.707	1.707	1.706	1.706	1.705	1.705	1.704	1.704
61	1.703	1.703	1.702	1.702	1.701	1.701	1.700	1.700	1.699	1.699
62	1.698	1.698	1.697	1.697	1.697	1.696	1.696	1.695	1.695	1.694
63	1.694	1.693	1.693	1.692	1.692	1.691	1.691	1.691	1.690	1.690
64	1.689	1.689	1.688	1.688	1.687	1.687	1.687	1.686	1.686	1.685
65	1.685	1.684	1.684	1.684	1.683	1.683	1.682	1.682	1.682	1.681
66	1.681	1.680	1.680	1.680	1.679	1.679	1.678	1.678	1.678	1.677
67	1.677	1.676	1.676	1.676	1.675	1.675	1.675	1.674	1.674	1.673
68	1.673	1.673	1.672	1.672	1.672	1.671	1.671	1.670	1.670	1.670
69	1.669	1.669	1.669	1.668	1.668	1.668	1.667	1.667	1.667	1.666
70	1.666	1.666	1.665	1.665	1.665	1.664	1.664	1.664	1.663	1.663

相机半径：28.65mm　　FeKα：1.9373Å　　附表 8-3

y(mm)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
1	55.533	50.491	46.290	42.736	39.690	37.050	34.741	32.704	30.894	29.274
2	27.817	36.499	25.301	24.208	23.206	22.284	21.434	20.646	19.916	19.236
3	18.601	18.008	17.451	16.929	16.438	15.975	15.538	15.124	14.733	14.362
4	14.009	13.674	13.355	13.051	12.761	12.484	12.220	11.966	11.724	11.491
5	11.268	11.053	10.847	10.649	10.459	10.275	10.098	9.928	9.763	9.604
6	9.451	9.302	9.159	9.020	8.886	8.755	8.629	8.507	8.388	8.273
7	8.162	8.053	7.948	7.846	7.746	7.649	7.555	7.464	7.374	7.287
8	7.203	7.120	7.040	6.962	6.885	6.811	6.738	6.667	6.598	6.530
9	6.464	6.399	6.336	6.274	6.214	6.155	6.097	6.041	5.985	5.931
10	5.878	5.826	5.776	5.726	5.677	5.630	5.583	5.537	5.492	5.448
11	5.405	5.362	6.321	5.280	5.240	5.200	5.162	5.124	5.087	5.050
12	5.014	4.979	4.944	4.910	4.877	4.844	4.812	4.780	4.749	4.718
13	4.688	4.659	4.629	4.601	4.572	4.545	4.517	4.490	4.464	4.438
14	4.412	4.387	4.362	4.338	4.314	4.290	4.267	4.243	4.221	4.198
15	4.176	4.155	4.133	4.112	4.092	4.071	4.051	4.031	4.011	3.992
16	3.973	3.954	3.936	3.917	3.899	3.882	3.864	3.847	3.830	3.813
17	3.796	3.780	3.764	3.748	3.732	3.716	3.701	3.686	3.671	3.656
18	3.641	3.627	3.613	3.599	3.585	3.571	3.558	3.544	3.531	3.518
19	3.505	3.492	3.480	3.467	3.455	3.443	3.431	3.419	3.407	3.396
20	3.384	3.373	3.362	3.351	3.340	3.329	3.318	3.308	3.297	3.297

续表

y(mm)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
21	3.277	3.267	3.257	3.247	3.237	3.227	3.218	3.208	3.199	3.190
22	3.181	3.172	3.163	3.154	3.145	3.136	3.128	3.119	3.111	3.103
23	3.094	3.086	3.078	3.070	3.062	3.055	3.047	3.039	3.032	3.024
24	3.017	3.009	3.002	2.995	2.988	2.981	2.974	2.967	2.960	2.953
25	2.946	2.940	2.933	2.927	2.920	2.914	2.907	2.901	2.895	2.889
26	2.883	2.877	2.871	2.865	2.859	2.853	2.847	2.841	2.836	2.830
27	2.825	2.819	2.814	2.808	2.803	2.798	2.792	2.787	2.782	2.777
28	2.772	2.767	2.762	2.757	2.572	2.747	2.742	2.737	2.733	2.728
29	2.723	2.719	2.714	2.709	2.705	2.700	2.696	2.692	2.687	2.683
30	2.679	2.674	2.670	2.666	2.662	2.658	2.654	2.650	2.646	2.642
31	2.638	2.634	2.630	2.626	2.622	2.619	2.615	2.611	2.608	2.604
32	2.600	2.597	2.593	2.589	2.586	2.582	2.579	2.576	2.572	2.569
33	2.565	2.562	2.559	2.556	2.552	2.549	2.546	2.543	2.540	2.536
34	2.533	2.530	2.527	2.524	2.521	2.518	2.515	2.512	2.509	2.506
35	2.504	2.501	2.498	2.495	2.492	2.489	2.487	2.484	2.481	2.479
36	2.476	2.473	2.471	2.468	2.465	2.463	2.460	2.458	2.455	2.453
37	2.450	2.448	2.445	2.443	2.440	2.438	2.436	2.433	2.431	2.428
38	2.426	2.424	2.422	2.419	2.417	2.415	2.413	2.410	2.408	2.406
39	2.404	2.402	2.400	2.397	2.395	2.393	2.391	2.389	2.387	2.385
40	2.383	2.381	2.379	2.377	2.375	2.373	2.371	2.369	2.367	2.365
41	2.363	2.361	2.360	2.358	2.356	2.354	2.352	2.350	2.349	2.347
42	2.345	2.343	2.342	2.340	2.338	2.336	2.335	2.333	2.331	2.330
43	2.328	2.326	2.325	2.323	2.321	2.320	2.318	2.316	2.315	2.313
44	2.312	2.310	2.309	2.307	2.306	2.304	2.303	2.301	2.300	2.298
45	2.297	2.295	2.294	2.292	2.291	2.289	2.288	2.286	2.285	2.284

续表

y(mm)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
46	2.282	2.281	2.280	2.278	2.277	2.275	2.274	2.273	2.271	2.270
47	2.269	2.268	2.266	2.265	2.264	2.262	2.261	2.260	2.259	2.257
48	2.256	2.255	2.254	2.252	2.251	2.250	2.249	2.248	2.246	2.245
49	2.244	2.243	2.242	2.241	2.239	2.238	2.237	2.236	2.235	2.234
50	2.233	2.232	2.231	2.229	2.228	2.227	2.226	2.225	2.224	2.223
51	2.222	2.221	2.220	2.219	2.218	2.217	2.216	2.215	2.214	2.213
52	2.212	2.211	2.210	2.209	2.208	2.207	2.206	2.205	2.204	2.203
53	2.202	2.201	2.200	2.199	2.198	2.198	2.197	2.196	2.195	2.194
54	2.193	2.192	2.191	2.190	2.190	2.189	2.188	2.187	2.186	2.185
55	2.184	2.184	2.183	2.182	2.181	2.180	2.179	2.179	2.178	2.177
56	2.176	2.175	2.174	2.174	2.173	2.172	2.171	2.171	2.170	2.169
57	2.168	2.167	2.167	2.166	2.165	2.164	2.164	2.163	2.162	2.161
58	2.161	2.160	2.159	2.159	2.158	2.157	2.156	2.156	2.155	2.154
59	2.154	2.153	2.152	2.152	2.151	2.150	2.149	2.149	2.148	2.147
60	2.147	2.146	2.145	2.145	2.144	2.144	2.143	2.142	2.142	2.141
61	2.140	2.140	2.139	2.138	2.138	2.137	2.137	2.136	2.135	2.135
62	2.134	2.134	2.133	2.132	2.132	2.131	2.131	2.130	2.129	2.129
63	2.128	2.128	2.127	2.126	2.126	2.125	2.125	2.124	2.124	2.123
64	2.123	2.122	2.121	2.121	2.120	2.120	2.119	2.119	2.118	2.118
65	2.117	2.117	2.116	2.116	2.115	2.114	2.114	2.113	2.113	2.112
66	2.112	2.111	2.111	2.110	2.110	2.109	2.109	2.108	2.108	2.107
67	2.107	2.106	2.106	2.106	2.105	2.105	2.104	2.104	2.103	2.103
68	2.102	2.102	2.101	2.101	2.100	2.100	2.099	2.099	2.099	2.098
69	2.098	2.097	2.097	2.096	2.096	2.095	2.095	2.095	2.094	2.094
70	2.093	2.093	2.092	2.092	2.092	2.091	2.091	2.090	2.090	2.089

主要参考书

1. 北京地质学院矿物教研室：1963，X射线分析，中国工业出版社。
2. 南京大学地质学系矿物岩石学教研室：1980，粉晶X射线物相分析，地质出版社。
3. 周公度：1980，晶体结构分析，科学出版社。
4. 中国科学院贵阳地球化学研究所：1978，矿物X射线粉晶鉴定手册，科学出版社。
5. 辽宁省地质局：1977，矿物X射线鉴定表，地质出版社。
6. Михеев. В.И.,1957, Рентгенометрический определитель минералов госгеолтехиздат, москва.周廷坤、梁焕珍译：1965，矿物伦琴射线鉴定手册，中国工业出版社。
7. Berry, Leonard G. , 1974. Selected Powder Diffraction Data for Minerals, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).
8. Strunz, H., 1978. Mineralogische Tabellen (7 Auflage). AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSHAFT GEEST & PORTLG K.-G.
9. Povarennykh, A.S., 1972. Crystal Chemical Classification of Minerals, Volume 1, 2. PLENUM PRESS.
10. Dannay, J.D.H. and Ondir, Helen M., 1973. Crystal Data (3rd Edition), Volume I. Organic Compounds, Volume II, Inorganic Compounds.
11. International Table for X-Ray Crystallography, Vol. I. Symmetry Groups (1952), Vol. II. Mathematical Tables (1959), Vol. III. Physical and Chemical Tables (1962), Vol. IV.Revised and Supplementary Tables to Volumes II and III (1973). KYNOCH.
12. Buerger, M.J., 1942. X-Ray Crystallography, Wiley.
13. Henry, N.F.M.,Lipson, H., Wooster, N.A., 1961. The Interpretation of X-Ray Diffraction Photographs, 2nd Edition, Macmillan.
14. Buerger, M.J. , 1970. Contemporary Crystallography, McGraw-Hill.