

前 言

原子由原子核和核外电子组成, 而原子核包括质子和中子. 研究原子核的性质的科学称为核科学. 核科学的三大实际应用是:

- (1) 和平利用原子能, 大的如原子能发电站, 小的如核电池等;
- (2) 核武器, 如原子弹和氢弹;
- (3) 建立在原子反应堆和核裂变基础上的中子衍射和散射在科学上的应用 (是这本书要讨论和研究的问题).

中子与 X 射线的性质比较如表 0.1 所示.

表 0.1 中子与 X 射线的性质比较

性质	中子	X 射线
波长	用晶体单色器从中子源中获得单色光	各种靶元素发出的特征 X 射线, 用晶体单色器从同步辐射中获得单色光
$\lambda = 1\text{\AA}$ 的能量	10^{13}h , 和晶体振动能量一个量级	10^{18}h
原子散射的一般特征	核 各向同性, 原子散射因子与散射角无关 散射因子随原子序数不规则变化, 和核的结构有关, 只能用实验来确定 对不同的同位素振幅是不同的, 还与核自旋有关, 产生同位素和自旋的非相干性 对大多数核相差 180° , 但 H、 ^3Li 、Ti、V、Mn、 ^{62}Ni 产生零相差, 如 ^{113}Cd 产生反常散射	电子 形状因子取决于 $\sin \theta/\lambda$ 散射因子随原子序数增大而增加, 极化系数与角度无关 同位素之间无差别 散射时相差 180°
磁散射	具有磁矩的原子产生磁散射 (1) 顺磁材料的漫散射 (2) 铁磁和反铁磁材料的相干衍射峰振幅随 $\sin \theta/\lambda$ 下降 由磁矩可以计算出振幅, 对不同自旋量子数的离子, 如 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 振幅是不同的	磁散射极弱, 只有同步辐射才能探测到磁散射
吸收系数	吸收系数很小, $\mu \sim 10^{-1}$ 有明显的例外, 如 B、Cd 和稀土元素具有较大的吸收系数, 随同位素而不同	吸收系数较大, 真实吸收常常大于散射, $\mu \sim (10^2 \sim 10^3)$, 随原子序数增加而增加

续表

性质	中子	X 射线
热效应	相干散射按德拜指数因子减小	
非弹性散射	波长变化显著; 对晶格振动和磁自旋可以得到频率-波数关系	波长变化很小
单晶反射	完美晶体反射受初级消光的限制, 嵌镶晶体元积分反射等于 QV	
	厚晶体中次级消光是主要的, “准薄晶体” 准则 $R^{\theta} \sim 3\eta$	厚晶体中次级消光是次要的 R^{θ} (厚晶体) = $Q/2\mu$
一般测量方法	BF_3 ^3He 计数器 新型探测器	照相底片、计数器、新型探测器
绝对强度测量	直接, 特别是粉末法	困难

可见中子具有如下特征.

(1) 来自反应堆或脉冲源的中子波谱 (能量谱) 呈连续分布, 最有利的中子波长 ($1\sim 10\text{\AA}$) 对于研究原子间的空间关系是很理想的; 入射中子的能量 (E) 和动量 (Q) 与凝聚态物质中作用产生的典型能量相匹配, 有利的中子能量 [$E = 2\pi\lambda(\text{MeV})$. 当 $\lambda = 1\text{\AA}$ 时, $E = 6.82\text{MeV}$], $1\sim 1000\text{MeV}$ 的中子允许测量 $\mu\text{eV} \sim \text{MeV}$ 范围的元激发. 而 $\lambda = 1\text{\AA}$ 的 X 射线, $E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12.398}{\lambda}(\text{keV}) = 12.398\text{keV}$.

(2) 中子具有磁矩, $\mu_m = -1.932$, 这使得它与材料在原子尺度上的磁化密度的空间变化相适应, 因此中子散射是研究磁结构和磁涨落的理想方法.

(3) 零电荷, 从原理上讲, 中子与物质的交互作用 (见图 0.1) 是短程强的交互作用, 并随原子序成无规则变化 (见图 0.2), 轻元素的散射长度也相当大, 相邻元素的散射长度也有一定差别.

(4) 同一元素的不同同位素有不同的散射长度, 如氢和氘散射分别为 $b_{\text{H}} = -0.37 \times 10^{-12}\text{cm}$, $b_{\text{D}} = 0.66 \times 10^{-12}\text{cm}$.

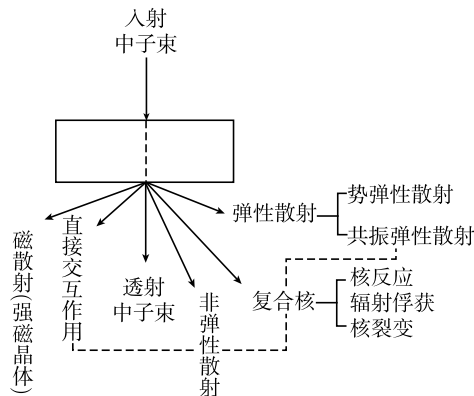


图 0.1 中子射线与物质的交互作用简图

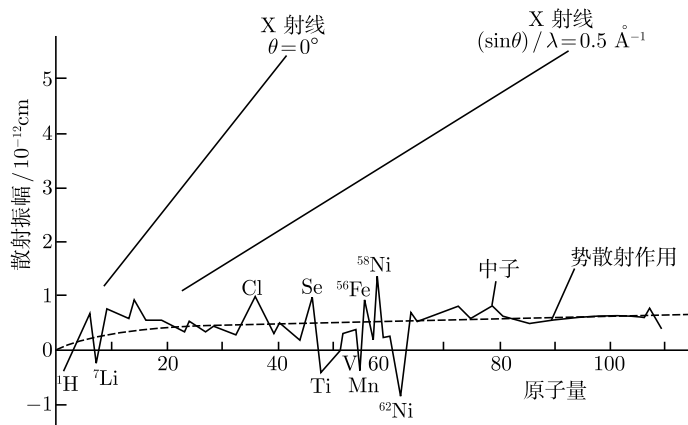


图 0.2 中子和 X 射线的原子散射振幅与原子序的关系曲线

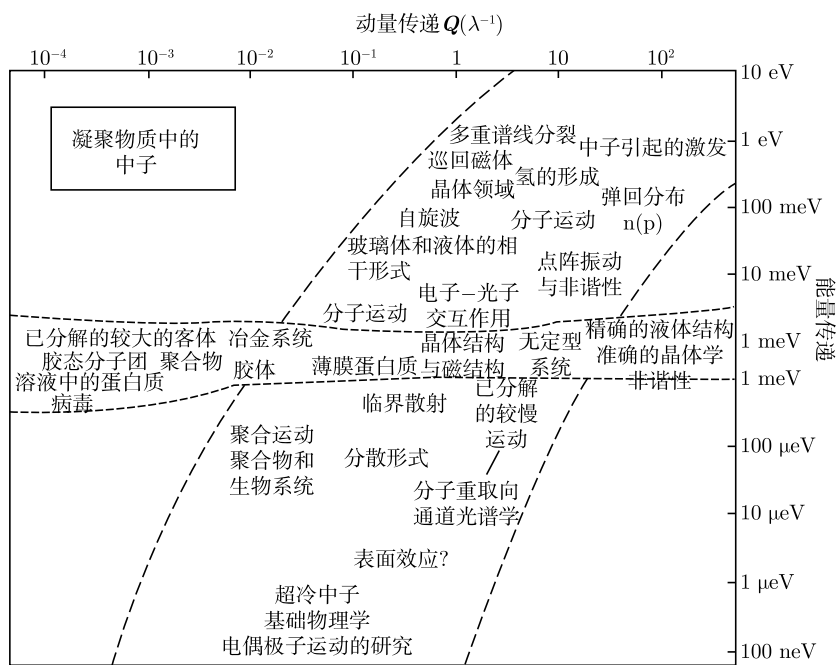


图 0.3 中子衍射和散射所覆盖的某些学科领域的示意说明

横向虚线间的区域为弹性散射

(5) 由于绝大多数材料 (元素) 的低吸收, 所以中子已成为凝聚态物质和材料高度有效的体探针和研究手段。

近 30 年来, 由于供衍射和散射用的中子源的分布遍及世界主要国家, 我国除中国原子能科学研究院的反应堆装置源外, 在广东东莞 2011 年动工兴建的散裂中子

源, 以及线束设备及衍射散射装置的迅速发展, 中子衍射散射的应用日益广泛, 已深入到许多学科领域及工业部门, 并获得很多成果. 从图 0.3 所示的“凝聚态物质中的中子”就可见一斑.

中子散射技术的应用

21 世纪, 中子作为研究物质微观结构的一个理想体探针将在基础研究领域发挥重要的作用. 散裂中子源与高通量研究性反应堆, 也将在 21 世纪最有生命力、最活跃的学科 (如材料科学、生命科学) 和一些工程技术应用领域继续发挥它的重要作用.

在人们解出基因结构后, 蛋白质与生物大分子联合体的结构与功能便成为生命科学的主要挑战之一. 中子是确定蛋白结构中氢原子位置的最有力的方法, 为理解蛋白功能及药物设计提供不可缺少的信息.

工程材料、金属疲劳、氢化、腐蚀、形变每年造成上万亿元的损失和无数严重事故. 高通量中子能穿透一切金属体, 使理解材料的这种变化的机理, 以找出合格的新工程材料及新工艺成为可能. 美国一家飞机制造公司花上百万美元将发动机装上脉冲中子源的谱仪, 在发动机运转时, 实时测定机件材料的疲劳过程.

比铁重的重元素的合成, 主要来源于中子俘获, 即它吃掉一个中子放出一个光子, 原子序数不变, 但质量数增加一位. 这个过程可以不断进行, 它还要继续吃中子, 当然还要经过 β 衰变. 从铁开始, 到锕系核, 这些核素的产生都是这样形成的. 要模拟这样一个过程, 必须知道大量中子俘获截面的准确数据, 用其他的中子源开展这方面的测量很困难, 或者说不可能. 因为有一些截面很小, 作用几率很低. 有一些核素它的同位素样品制备起来很困难, 所以样品量很小, 用一般低强度的中子源无法进行实验, 只能用高通量堆或散裂中子源来做实验.

中子和核子的相互作用, 或者说中子和靶核的相互作用都是强相互作用. 如果用质子打靶去做研究, 因为有库仑位垒的关系, 理论描述非常复杂, 而用中子打靶去做研究, 描述就非常简化. 所以用中子开展这类实验, 可以非常清晰地获取强相互作用的有关信息.

核物理学科和天体物理学科的交叉研究形成了新的学科——核天体物理学, 该学科主要研究恒星元素的形成以及它的丰度分布, 中子核反应有若干参数在其中起着至关重要的作用. 高通量堆及兆瓦级的散裂中子源能提供的源强, 可以用来研究一些极其罕见的稀有的事件.

兆瓦级中能强流质子加速器还可作为开展洁净核能源 (ADS) 相关的物理及技术研究的一个平台, 强流中子束有可能将核反应堆产生的长寿命放射性同位素转变为短寿命和稳定同位素, 变核废料为核原料, 开发新核能源. 俄罗斯科学家正在研究用强中子流照射法处理核废料.

在其他重要应用领域, 如中子活化分析、中子掺杂生产半导体器件、中子辐照

育种、中子探伤、中子照相、中子测井等,广泛地服务于国家安全、资源勘测、环境监测、农业增产等领域,都产生了不可估量的社会效应。

《中子衍射技术及其应用》是基于材料中物质对入射中子的吸收、散射和衍射等现象,对物质(材料)晶体结构和磁结构研究的学科分支。全书分为13章,包括晶体结构和磁结构基础,中子射线及其与物质的交互作用,中子衍射的运动学理论,中子衍射散射实验方法,晶体结构的测定,自旋结构和磁结构的测定,物相衍射分析,材料残余应力衍射测定,材料结构的衍射测定,中子小角衍射散射的应用,新型材料的衍射散射分析,物质动态结构的非弹性散射研究和中子衍射散射的工业应用,可见本书未包括中子在核物理、核天体物理方面的应用。

本书的特色是专业读物和高级科普相结合。所谓专业读物是指本书可供从事(中子和X射线)衍射实验工作的专业人员工作中参考;所谓高级科普是指本书可供欲在科学和工程技术中使用中子衍射散射技术的研究人员阅读。

创新点主要体现章节安排、选材和写作技巧上。

全书1/3篇幅讲述基础——晶体结构和磁结构基础、中子射线及其与物质的交互作用、中子衍射的运动学理论、中子衍射散射实验方法(第1~4章);重点是介绍中子衍射散射技术的应用(第5~13章)。晶体结构和磁性结构测定分两章(第5和第6章)来讨论;以后每章为一个应用专题,如物相分析、织构、应力、小角散射、新型材料分析、动力学结构和工业应用等。

选材料上以讲明原理方法为原则,应用上以较新和最新资料为主,阅读织构、应力、新型材料的分析和动力学结构各章就能明显感受到这点。

写做技巧上,

(1) 突出中子衍射和散射,注意与X射线等衍射散射相比较,以便融会贯通,了解中子衍射散射的特点。

(2) 讲述原理方法简单扼要,进一步用实例来说明,特别注意数据分析方法和结果的解释。

(3) 需要说明的是,实例不一定是中子衍射散射的,有时使用X射线衍射散射的实例,这是因为:①中子衍射散射与X射线衍射散射在原理、实验方法及数据处理方法是相通的;②作者有意将材料X射线衍射散射方法推广到中子衍射散射分析中。

尽管如此,由于编者的水平有限,不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

姜传海 杨传铮

2011年9月于上海交通大学

目 录

前言

第 1 章 晶体结构和磁结构基础	1
1.1 晶体点阵	1
1.1.1 点阵概念	1
1.1.2 晶胞、晶系	2
1.1.3 点阵类型	2
1.2 晶体的宏观对称性和点群	4
1.2.1 宏观对称元素和宏观对称操作	4
1.2.2 宏观对称性和点群	7
1.3 晶体的微观对称性和空间群	10
1.3.1 微观对称要素与对称操作	10
1.3.2 230 种空间群	12
1.4 倒易点阵	12
1.4.1 倒易点阵概念的引入	12
1.4.2 正点阵与倒易点阵间的几何关系	14
1.5 晶体极射赤面投影	16
1.5.1 晶体极射赤面投影原理	16
1.5.2 标准极图	18
1.6 晶体的结合类型	19
1.6.1 离子结合	20
1.6.2 共价结合	21
1.6.3 金属结合	21
1.6.4 分子结合	22
1.6.5 氢键结合	22
1.6.6 混合键晶体	23
1.7 磁对称性和磁结构	25
1.7.1 磁性原子的自旋结构	25
1.7.2 磁点阵	25
1.7.3 磁点群	27
1.7.4 磁空间群	28

1.7.5 磁性结构	30
主要参考文献	31
第 2 章 中子射线及其与物质的交互作用	32
2.1 引言	32
2.2 原子反应堆中子源	33
2.3 脉冲中子源	35
2.4 三种源的比较	38
2.5 中子射线源的线束设备	40
2.6 中子与物质的交互作用	44
2.6.1 物质对中子射线的吸收	44
2.6.2 中子射线的折射	49
2.6.3 中子射线的反射	50
2.7 物质对入射中子的散射	52
2.7.1 中子的核散射	52
2.7.2 中子的磁散射	53
主要参考文献	54
第 3 章 中子衍射的运动学理论	55
3.1 相干散射和非相干散射	55
3.2 射线衍射线束的方位	55
3.2.1 劳厄方程	55
3.2.2 布拉格公式	58
3.3 多晶体核衍射强度的运动学理论	59
3.3.1 单个核的散射强度	59
3.3.2 固体原子核集的衍射强度	61
3.3.3 多晶物质的积分散射	68
3.4 中子的磁散射强度	69
3.4.1 顺磁材料的磁散射	71
3.4.2 铁磁和反铁磁材料的散射	73
3.4.3 稀土原子的散射	73
3.5 中子衍射强度公式及其比较	75
3.5.1 中子衍射强度公式	75
3.5.2 三种结构因子的比较和其中原子位置参数	76
3.5.3 f_x 、 b 、 μ 的比较	78
3.5.4 磁衍射形状因子	78
主要参考文献	82

第 4 章 中子衍射散射实验方法	83
4.1 中子衍射实验方法的基本类型	83
4.2 中子照相法	84
4.3 高分辨粉末衍射仪	85
4.4 中子单晶衍射仪	88
4.5 其他中子散射衍射装置	90
4.5.1 中子小角度散射术	90
4.5.2 中子材料织构测定仪	91
4.5.3 中子貌相实验设备	91
4.5.4 中子干涉量度术	92
4.6 中子非弹性散射谱术	92
4.7 原位中子衍射装置	93
主要参考文献	95
第 5 章 晶体结构的测定	97
5.1 多晶样品衍射花样的 Rietveld 结构精修	98
5.1.1 Rietveld 结构精修的原理	98
5.1.2 Rietveld 结构精修的步骤	101
5.2 $\text{YFe}_{10}\text{Si}_2$ 的晶体结构和磁结构的测定	102
5.3 多晶样品结构测定从头计算法	104
5.4 粉末衍射花样指标化的计算机程序	106
5.4.1 Ito(伊藤) 指标化程序	106
5.4.2 TREOR 指标化程序	107
5.4.3 DICVOL 指标化程序	108
5.4.4 Jade 程序包中的衍射花样指标化	111
5.5 重叠峰的分离	112
5.5.1 晶面间距相近的重叠峰的分离	113
5.5.2 晶面间距相同的重叠峰的分离	114
5.6 多晶样品结构测定实例	115
5.6.1 不计衍射强度的多晶样品结构测定实例	115
5.6.2 计衍射强度的多晶样品结构测定实例	118
5.7 单晶样品的结构测定	120
5.7.1 实验数据的获得	120
5.7.2 单晶结构测定的相角问题	121
5.7.3 解相角的各种方法	122
5.7.4 单晶结构的精修	124

5.7.5	单晶结构测定小结	127
5.8	单晶样品晶体结构中子衍射测定实例	128
	主要参考文献	131
第 6 章	自旋结构和磁结构的测定	132
6.1	磁散射效应和晶体的衍射强度	133
6.2	衍射花样中磁散射的特征和磁散射效应分离	134
6.2.1	衍射花样中磁散射的特征	134
6.2.2	磁散射效应分离	137
6.3	MnO 的晶体结构和磁结构的测定	137
6.4	高 T_c 超导体的磁相图和自旋关系的研究	140
6.4.1	$\text{La}_{2-x}(\text{Sr}, \text{Ba})_x\text{CuO}_{4-y}$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 磁相图	140
6.4.2	La_2CuO_4 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 自旋关系的研究	141
6.5	磁结构中子衍射的测定举例	142
6.5.1	$\text{Er}_2\text{Fe}_{13-x}\text{Mn}_x\text{B}$ 的磁结构的测定	143
6.5.2	$\text{Y}(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_{12}$ 磁结构的测定	145
	主要参考文献	148
第 7 章	物相衍射分析	149
7.1	物相鉴定	149
7.1.1	物相鉴定 (定性相分析) 的原理	149
7.1.2	PCPDFWIW 在定性相分析系统中的应用	151
7.2	多相试样的衍射强度	154
7.3	采用标样的定量相分析方法	155
7.3.1	内标法	156
7.3.2	增量法	159
7.3.3	外标法	161
7.3.4	基体效应消除法 (K 值法)	166
7.3.5	标样方法的实验比较	169
7.4	无标样的定量相分析方法	170
7.4.1	直接比较法	170
7.4.2	绝热法	170
7.4.3	Zevin 的无标样法及其改进	172
7.4.4	无标样法的实验比较	176
7.5	中子衍射物相分析注意事项	177
7.5.1	PDF 标准数据库的格式	177
7.5.2	衍射花样中的线条分布和相对强度	178

7.5.3 中子衍射物相分析注意要点	180
7.6 相变研究	180
7.6.1 结构相变和非结构相变	180
7.6.2 现代相变研究	181
主要参考文献	183
第 8 章 材料残余应力衍射测定	184
8.1 应力的分类及其射线衍射效应	184
8.1.1 第 I 类内应力	185
8.1.2 第 II 类内应力	186
8.1.3 第 III 类内应力	186
8.2 平面宏观应力测定原理	187
8.2.1 材料中应变与晶面间距	187
8.2.2 平面应力表达式	188
8.3 平面宏观应力的测定方法	190
8.3.1 同倾法	190
8.3.2 侧倾法	191
8.4 三维应力的测定	193
8.5 中子衍射法应变测定装置	194
8.6 残余应变中子衍射测定的一些例子	197
8.6.1 焊接应力测定的两个例子	198
8.6.2 合成物和多相材料中的残余应力	200
8.6.3 渗碳层中的残余应力	201
8.6.4 三维应力测定实例	202
8.6.5 原位测定残余应力的两个例子	203
主要参考文献	205
第 9 章 材料结构的衍射测定	206
9.1 晶粒取向和织构及其分类	206
9.1.1 晶体取向的表达式	206
9.1.2 晶体学织构及分类	207
9.2 极图测定	207
9.2.1 极图测定的衍射几何和方法	207
9.2.2 数据处理和极图的描绘	208
9.3 反极图的测定	209
9.4 三维取向分布函数	210
9.4.1 一般介绍	210

9.4.2	极密度分布函数	211
9.4.3	取向分布函数的表达式	212
9.4.4	取向分布函数的计算	213
9.4.5	取向分布函数截面图和取向线	213
9.5	材料织构分析	214
9.5.1	理想取向的分析	215
9.5.2	多重织构组分分析	218
9.5.3	织构的形成和演变	219
	主要参考文献	221
第 10 章	中子小角衍射散射的应用	222
10.1	中子反射率和中子折射指数	222
10.2	材料颗粒大小的小角中子散射研究	223
10.2.1	多粒子系统的小角散射	223
10.2.2	材料微粒大小及其分布的测定	225
10.3	材料分形 (fractal) 结构研究	229
10.3.1	分形	229
10.3.2	来自质量和表面尺幂度体的小角散射	230
10.3.3	散射强度与尺幂度体维度的关系	232
10.3.4	分形结构测定实例 —— 碳纳米管的分形	232
10.4	应用实例 —— 含氮奥氏体钢拉伸形变中纳米偏聚	233
	主要参考文献	234
第 11 章	新型材料的衍射散射分析	235
11.1	薄膜和一维超点阵材料的分析	235
11.1.1	工程薄膜和多层膜的研究	235
11.1.2	一维超点阵材料的分析	236
11.2	纳米材料微结构分析	239
11.2.1	测定纳米材料微结构时各有关参数的获得	240
11.2.2	晶粒大小、微应力及层错的宽化效应	241
11.2.3	分离微晶和微应力宽化效应的最小二乘方法	244
11.2.4	分离微晶-层错 XRD 线宽化效应的最小二乘方法	245
11.2.5	分离微应力-层错三重宽化效应的最小二乘方法	246
11.2.6	微晶-微应力-层错三重宽化效应的最小二乘方法	247
11.2.7	计算程序系列的结构	248
11.2.8	纳米材料颗粒大小的小角中子散射分析	249
11.3	介孔材料的射线分析	251

11.3.1	介孔材料的分类	251
11.3.2	介孔材料的结构特征	251
11.3.3	介孔材料的应用	253
11.3.4	介孔材料射线表征方法的特点	254
11.3.5	孔结构参数的计算	255
11.3.6	介孔材料分析实例	255
11.3.7	介孔材料的分形结构 SAXS 研究	259
	主要参考文献	262
第 12 章	物质动态结构的非弹性散射研究	264
12.1	动态结构研究理论基础简介	264
12.1.1	核的振动和声子	264
12.1.2	声子散射谱的实验测定和数据分析	266
12.2	结晶物质的点阵动力学研究	269
12.2.1	晶体内的点阵动力学	270
12.2.2	晶体表面和界面的动力学结构	273
12.2.3	多晶样品中的声子	275
12.2.4	薄膜和纳米晶中的声子	276
12.3	非晶物质、聚合物和生物高分子中的动力学结构	278
12.3.1	非晶固体的动力学结构	278
12.3.2	高聚合物 (polymer) 动力学结构	279
12.3.3	生物大分子的动力学结构	281
12.4	高 T_c 超导体的点阵动力学研究	282
12.4.1	$YBa_2Cu_3O_7$ 的温度效应	282
12.4.2	氧含量对 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的影响	282
12.4.3	高 T_c 和低 T_c 材料的比较	284
12.5	小结	287
	主要参考文献	289
第 13 章	中子衍射散射的工业应用	291
13.1	材料微结构参数的测定	291
13.2	材料微粒子 (微孔) 大小及分布的测定	296
13.3	多相产品分析	297
13.4	材料的织构分析	298
13.5	单晶质量检查	298
13.6	残余应力测定的工业应用	298
13.7	材料的中子射线照相	299

13.8 材料的中子衍射综合表征	301
主要参考文献	302
附录	304
附表 1 晶体结构和磁结构的晶系、布拉维点阵、点群、 空间群数目的比较	304
附表 2(a) 晶体的布拉维点阵一览表	304
附表 2(b) 磁布拉维点阵一览表	304
附表 3(a) 晶体点群一览表	305
附表 3(b) 磁点群一览表	305
附表 3(c) 可接受的磁点群目录	305
附表 4(a) 晶体 230 个空间群一览表	306
附表 4(b) 六方晶系磁空间群一览表	307
附表 4(c) 立方晶系磁空间群一览表	308

第 1 章 晶体结构和磁结构基础

1.1 晶体点阵

1.1.1 点阵概念

固体分为晶体和非晶体, 两者的主要差别是是否具有内部结构的周期性和对称性, 晶体 (结晶体) 有内部结构的周期性和对称性; 非晶体无这种周期性和对称性, 但有短程的局域结构.

为了集中描述晶体内部原子排列的周期性, 把晶体中按周期重复的那一部分原子团抽象成一个几何点, 由这样的点在三维空间排列构成一个点阵, 点阵结构中每一个阵点代表的具体的原子、分子或离子团称为结构基元, 故晶体结构可表示为

$$\text{晶体结构} = \text{点阵} + \text{结构基元}$$

图 1.1 表示晶体结构和点阵的关系. 所谓结构基元就是重复单元, 如原子、原子团、分子等. 如果把重复单元想象为一个几何点, 并按结构周期排列, 这就是点阵, 根据点阵的性质, 把分布在同一直线上的点阵称为直线点阵或一维点阵, 分布在同一平面中的点阵称为平面点阵或二维点阵, 分布在三维空间的点阵称为空间点阵或三维点阵. 图 1.2 给出了一维、二维和三维点阵的示意图.

在直线点阵中, 若将连接两个阵点的单位矢量 \mathbf{a} 进行平移, 必指向另一阵点, 而矢量的长度 $|\mathbf{a}| = a$ 称为点阵参数. 平面点阵可分解为两组平行的直线点阵, 并选择两个不相平行的单位矢量 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} , 可把平面点阵划分为无数并置的平行四边形单位, 点阵中的各点都位于平行四边形的顶点处, 矢量 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 的长度 $|\mathbf{a}| = a$ 、 $|\mathbf{b}| = b$ 及其夹角 γ , 称为平面点阵参数. 空间点阵可分解为两组平行的平面点阵, 并可选择三个不相平行的单位矢量 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 和 \mathbf{c} , 将空间点阵划分成并置的平行六面体, 而点阵中各点都位于各平行六面体的顶点. 矢量 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 和 \mathbf{c} 的长度 a 、 b 、 c 及其相互间

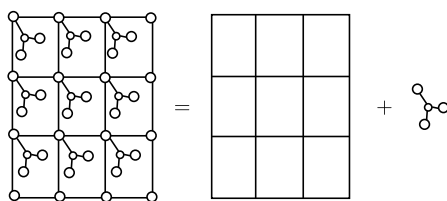


图 1.1 晶体结构和点阵的关系

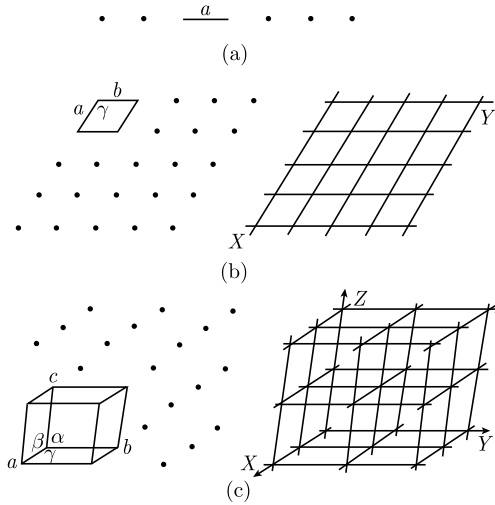


图 1.2 一维、二维和三维点阵的示意图
(a) 直线点阵; (b) 平面点阵; (c) 空间点阵和晶格

的夹角 γ 、 β 和 α , 称为点阵参数. 晶体的三个坐标轴方向 X 、 Y 、 Z 或称格子线方向, 通常选择右手定则, 它们分别与 a 、 b 和 c 平行.

必须指出的是, 晶体的空间点阵只不过是晶体中原子、离子或分子所占据的位置在三维空间的重复平移而已, 因此点阵这个词绝不应该用来代表由原子堆垛成的真实晶体的结构.

1.1.2 晶胞、晶系

根据晶体内部结构的周期性, 划分出许多大小和形状完全等同的平行六面体, 在晶体点阵中, 这些确定的平行六面体称为晶胞 (或称单胞), 用来代表晶体结构的基本重复单元. 这种平行六面体可以是晶体点阵中不同结点连接而行成的形状大小不同的各种晶胞, 显然这种分割方法有无穷多种, 但在实际确定晶胞时, 应遵守布拉维 (Bravais) 法则, 即选择晶胞时应与宏观晶体具有相同的对称性、最多的相等晶轴长度 (a 、 b 、 c)、晶轴之间的夹角 (α 、 β 、 γ) 呈直角数目最多, 满足上述条件时所选择的平行六面体的体积最小, 这样在三维点阵中选择三个基矢 a 、 b 和 c 它们间的夹角 α 、 β 和 γ , 按它们的特性把晶体分为七大晶系, 即立方、六方、四方、三方 (又称菱形)、正交、单斜、三斜. 立方晶系对称性最高, 是高级晶系 (有一个以上高次轴); 六方、四方、三方 (又称菱形) 属中级晶系 (只有一个高次轴); 正交、单斜、三斜属低级晶系 (没有高次轴), 三斜晶系对称性最低.

1.1.3 点阵类型

单位晶胞中, 若只在平行六面体顶角上有阵点, 即一个晶胞只分配到一个阵点

时, 则称它为初基晶胞. 若在平行六面体的中心或面的中心含有阵点, 即一个晶胞含有两个以上的阵点时, 称为非初基晶胞. 初基晶胞构成的点阵称为简单点阵, 记为 P . 非初基晶胞构成的点阵根据顶角外的阵点是在体心、面心和底面心而分别

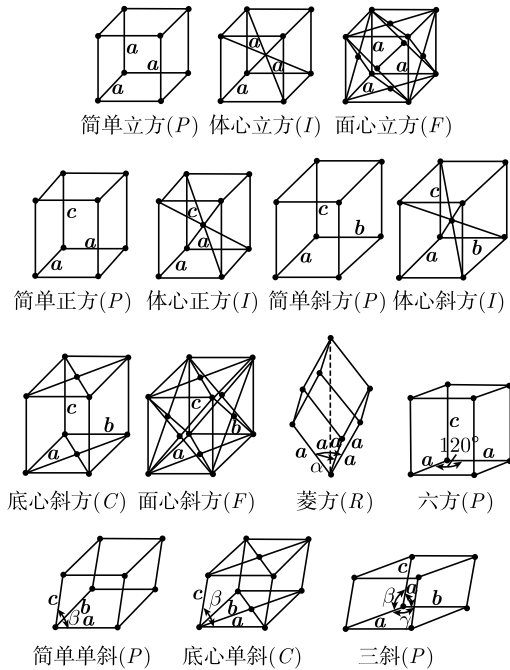


图 1.3 14 种布拉维点阵或平移群

表 1.1 晶系划分和点阵类型的对应关系

	晶系	晶胞参数	14 种布拉维点阵	点阵符号
高级对称	立方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单、体心、面心	P, I, F
中级对称	六方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	简单	P
	四方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单、体心	P, I
	三方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单	$P(R)$
低级对称	正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单、体心、底心、面心	P, I, C, F
	单斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	简单、底心	P, C
	三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单	P

称为体心、面心和底心点阵, 记为 I 、 F 、 C . 用数学方法可以证明只存在 7 种初基和 7 种非初基类型, 称为布拉维点阵, 因是通过平移操作而得, 故又称为平移群或点阵类型, 如图 1.3 所示. 表 1.1 列出了晶系划分和点阵类型的对应关系.

1.2 晶体的宏观对称性和点群

晶体的宏观外形可同时存在多种点对称元素, 如图 1.4 所示的岩盐晶体, 同时具有一个对称中心, 三个 4 次轴, 四个 3 次轴, 若干个 2 次轴和若干个镜面. 晶体的对称元素相互结合, 就构成了晶体的各种宏观对称性.

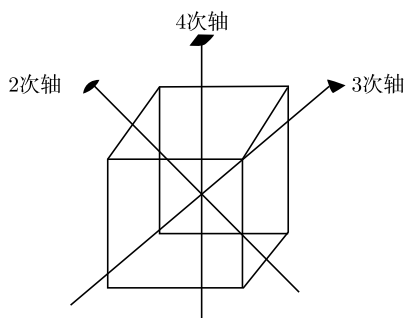


图 1.4 晶体可具有多种对称元素

1.2.1 宏观对称元素和宏观对称操作

1. 对称中心

对称中心的对称操作是反演, 它的效果是使 (x, y, z) 变到 $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ 处, 有手性变化. 操作矩阵 R 为

$$R = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

2. 镜面

镜面的对称操作是反映, 涉及手性变化, 如图 1.5 所示. 图中 \odot 表示对称操作前后手性有变化. 当纸面为镜面时, 上下等效点重合在一起, 按国际表的表示方法, 此时可用 $-\odot+$ 来表示这两个重叠的对称相关点. “+”表示镜面上方的点; “-”表示镜面下方的点.

镜面反映操作可表达为

$$\{m[uvw]\}(x, y, z) = (x', y', z') \quad (1.2)$$

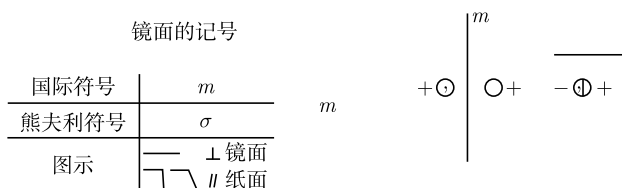


图 1.5 镜面记号和镜面反映 (“+” 在纸面上方: “-” 在纸面下方)

式中, $[uvw]$ 表示镜面法线方向. 以 $m[001]$ 为例, 它的操作矩阵为

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

当它作用到某个一般点 (x, y, z) 上时, 其对称相关点坐标可如下求得

$$\{m[001]\}(x, y, z) = \mathbf{R} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ \bar{z} \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

这就是图 1.5 中上下等效点重合的情况 (纸面为 $m, [001]$ 和纸面垂直).

3. 旋转 (真旋转)

一个 n 次旋转轴定义为绕此轴旋转 $\alpha (\alpha = 2\pi/n)$ 后晶体的外观复原, 称 α 为旋转角.

国际符号	2	3	4	6
熊夫利 (Schönflies) 符号	C_2	C_3	C_4	C_6
图示				

和一般的宏观图形旋转对称不同的是, 晶体中只存在 $n = 1, 2, 3, 4, 6$ 几种旋转轴, 不存在 5 次及 6 次以上的旋转轴, 这是晶体的三维周期性制约所致.

旋转轴除了轴次外还有轴线的方向. 晶体学中用记号 $[uvw]$ 表示某一方向, 在需要时常常同时标出轴次和轴的方向, 如:

国际符号: $n[uvw]$ 熊夫利符号: $C_n[uvw]$

真旋转的效果, 如用手来表示, 只涉及单手, “手性” 没有变化.

以 $2[001]$ 为例, 它的操作矩阵为

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

当它作用到某个一般点 (x, y, z) 上时, 其等效点坐标可如下求得

$$\{2[001]\}(x, y, z) = \mathbf{R} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ z \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

写成通式:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \cos \theta - z \sin \theta \\ y \sin \theta + z \cos \theta \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

4. 反轴 (非真旋转轴)

反轴又称为旋转倒反轴, 下面就是两种符号的对比

国际符号	$\bar{1}$	$\bar{2}$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
熊夫利符号	i	σ	S_6^5	S_4^3	S_6^5

它的对称操作是旋转倒反, 是一种复合操作, 即是另两个操作的乘积. 对特定晶体, 组成这种复合操作的每一步不一定是对称操作, 但两者合起来的效果却是对称操作. 在国际方案中, 它是先进行 n 次旋转, 接着进行 $\bar{1}$ 倒反, 记为 $\bar{1}n$, 简略符号 \bar{n} . 图 1.6 示出了反轴对称操作中的对称相关点位置.

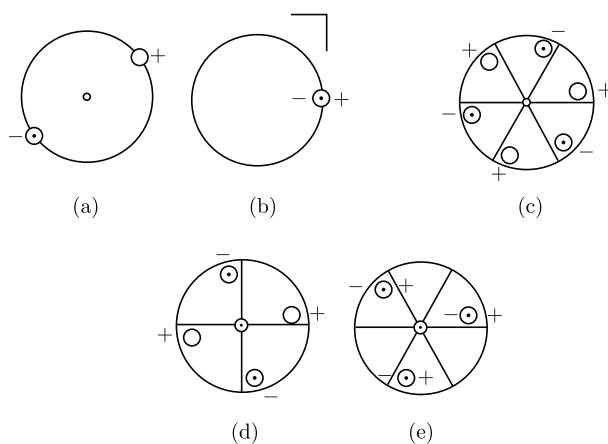


图 1.6 由反轴联系的对称相关位置示意

(a) $\bar{1}(i)$; (b) $\bar{2}(m)$; (c) $\bar{3}(3 + \bar{1})$; (d) $\bar{4}$; (e) $\bar{6}(3 + m)$

由图可以看出 $\bar{1}$ 相当于对称中心; $\bar{2}$ 相当对于存在镜面, $\bar{3}$ 相当于 $3 + \bar{1}$; $\bar{6}$ 相当于 $3 + m$, 只有 $\bar{4}$ 有新对称性.

因此, 晶体的宏观对称元素只有以下八个基本的, 即 $1, 2, 3, 4, 6, \bar{1}, m, \bar{4}$. 操作通式

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -\cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & -\cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \cos \theta + z \sin \theta \\ -y \sin \theta - z \cos \theta \end{bmatrix} \quad (1.8)$$

称不改变“手性”的对称操作为第一类对称操作, 如旋转; 改变手性的对称操作为第二类对称操作, 如反映、反演、旋转倒反等. 这种左右手的手性关系称为对称关系或对映关系. 如果两个物体具有这种关系, 则称为对映体 (enantiomorph), 如右旋 α 石英和左旋 α 石英就是一对典型的对映体. 显然, 对映体中不可能具有使手性变化的对称元素, 如镜面、对称中心及反轴等. 如果两个物体具有相同的手性, 就称它们是同宇 (congruent) 的.

1.2.2 宏观对称性和点群

1. 对称元素的组合规律

晶体的点对称元素的组合有两条限制: 一条是对称元素必交于一点, 这是因为晶体的大小有限, 若无公交点, 经过对称操作后就会产生无限多的对称元素, 使晶体外形发散; 另一条是点阵周期性的限制, 组合的结果不能有点阵不兼容的对称元素, 如 5 次或 6 次以上的旋转轴.

2. 32 种结晶学点群

把八种基本的点对称元素按一定的组合规律性组合起来, 可得到 32 种结晶学点群. “点”是指所有对称元素有一个公共点, 它在全部对称操作中始终不动 (通常取为原点), “群”在这里是指一种对称元素或一组对称操作的集合. 需要指出的是, 每种点群的一组对称操作实际上也是数学意义上的一个群.

点群的研究是很重要的, 因为

(1) 可以利用它对晶体分类. 历史上对晶体的研究是从它的外表面开始的. 如果从同一点画出各晶面的法线方向, 并以此来表征晶体, 人们发现所有的晶体可分为 32 种晶体. 一种晶类对应一种点群, 它有特定的面法线关系.

(2) 为了导出空间群, 只要在点群中加入空间点阵的平移对称性即可.

(3) 晶体物理性质的许多对称性都与点群有关. 表 1.2 列出了点群的符号以及有关物理性能.

表 1.2 32 种点群符号和有关性质
(国际符号中 n/m 表示镜面垂直于 n 次轴, nm 表示镜面包含 n 次轴)

晶系	序号	熊夫利符号	国际符号 (全写)	国际符号 (简写)	对映	旋光	压电	热电	倍频	劳厄群
三斜	1	C_1	1	1	+	+	+	+	+	$\bar{1}$
	2	C_1	$\bar{1}$		-	-	-	-	-	
单斜	3	C_2	2	2	+	+	+	+	+	$2m$
	4	C_3	m	m	-	(+)	+	+	+	
	5	C_{2h}	$2/m$	$2/m$	-	-	-	-	-	
正交	6	D_3	$2\ 2\ 2$	$2\ 2\ 2$	+	+	+	-	+	mmm
	7	C_{2v}	$m\ m\ 2$	$m\ m\ 2$	-	(+)	+	+	+	
	8	D_{2h}	$\frac{2\ 2\ 2}{m\ m\ m}$	$m\ m\ m$	-	-	-	-	-	
四方	9	C_4	4	4	+	+	+	+	+	$4/m$
	10	S_4	$\bar{4}$	$\bar{4}$	-	(+)	+	-	+	
	11	C_{4h}	$4/m$	$4/m$	-	-	-	-	-	
	12	D_4	422	422	+	+	+	-	-	
	13	C_{4v}	$4mm$	$4mm$	-	-	+	+	+	
	14	D_{2h}	$\bar{4}mm$	$\bar{4}2m$	-	(+)	+	-	+	$4/mmm$
	15	C_{4h}	$\frac{4\ 2\ 2}{m\ m\ m}$	$4/mmm$	-	-	-	-	-	
三方	16	C_3	3	3	+	+	+	+	+	$\bar{3}$
	17	C_{3i}	$\bar{3}$	$\bar{2}$	-	-	-	-	-	
	18	D_3	32	32	+	+	+	-	+	$\bar{3}m$
	19	C_{3v}	$3m$	$3m$	-	-	+	+	+	
	20	D_{4h}	$\bar{3}\frac{2}{m}$	$\bar{3}m$	-	-	-	-	-	
六方	21	C_6	6	6	+	+	+	+	+	$6/m$
	22	C_{3h}	$\bar{6}$	$\bar{6}$	-	-	+	-	+	
	23	C_{6h}	$\frac{6}{m}$	$6/m$	-	-	-	-	-	
	24	D_6	622	622	+	+	+	-	-	$6/mmm$
	25	C_{6v}	$6mm$	$6mm$	-	-	+	+	+	
	26	D_{4h}	$\bar{6}m2$	$\bar{6}m2$	-	-	+	-	+	
	27	D_{4h}	$\frac{6\ 2\ 2}{m\ m\ m}$	$6/mmm$	-	-	-	-	-	
立方	28	T	23	23	+	+	+	-	+	$m3$
	29	T_h	$\frac{2\ \bar{3}}{m}$	$m3$	-	-	-	-	-	
	30	O	432	432	+	+	-	-	-	
	31	T_d	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	-	-	+	-	+	
	32	O_h	$\frac{4\ \bar{3}\ 2}{m\ m\ m}$	$m3m$	-	-	-	-	-	$m3m$

3. 点群和符号

有两套得到广泛承认的通用符号——国际符号和熊夫利符号. 国际符号能一

目了然地表示出对称性, 我们主要介绍它. 为帮助提高和看懂更多文献, 也简单介绍熊夫利符号.

国际符号一般有三个符号, 每一字表示一个轴向的对称元素. 对于不同的晶系, 这三个字符位置所代表的轴向并不同, 兹列于表 1.3 中.

表 1.3 点群国际符号中三个字符位置所代表的位置

品级	品系	位置 1	位置 2	位置 3	位置 1	位置 2	位置 3
高级	立方	a	$a + b + c$	$a + b$	[100]	[111]	[110]
中级	六方	c	a	$2a + b$	[001]	[100]	[110]
	四方	c	a		[001]	[100]	[210]
	菱 (R 晶胞) 形 (H 晶胞)	$a + b + c$ c	$a - b$ a				
低级	正交	a	b	c	[100] [010]		[001]
	单斜	b 或 c			[010] 或 [001]		
	三斜	a			[100]		

国际符号有全写和简写两种, 如点群 $\frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$ 可简写为 $m3m$. 这是因垂直于立方体三个晶轴和垂直于六个面对角线的各镜面组合, 必然导致三个晶体为 4 次轴和六个面对角线方向为 2 次轴, 而偶次轴和垂直于它的镜面组合又会产生对称中心, 从而使 $3 + \bar{1} \rightarrow \bar{3}$. 因而简写符号更简洁概括. 不过, 简写符号省略了一些对称元素, 增加了识别的困难.

最后, 简要介绍一下熊夫利符号系统, 它包括以下规定记号.

C_n 有一个 n 次轴, C 表示循环.

C_{nh} 有一个 n 次轴及垂直于该轴的水平镜面.

C_{nm} 有一个 n 次轴含有此轴的垂直镜面.

D_n 有一个 n 次旋转轴及 n 个垂直于该轴的 2 次轴, D 表示两面体.

d 有通过对角线的对称面, 如 D_{sd}

S_n 有一个 n 次旋转-反映对称轴, S 表示反映. 在熊夫利方案中用旋转-反映取代国际方案中旋转-反演.

T 有四个 3 次轴及三个 2 次轴, T 表示四面体.

O 有三个 4 次轴、四个 3 次轴及六个 2 次轴, O 代表八面体.

此外, 还有 E 表示恒等, i 表示对称中心, σ 表示镜面等.

4. 点群和晶体性质

1) 等效晶面族

通过点群对称操作, 可将一组晶面和另一组相重合. 如点群 $m3m$ 中, $(\bar{1} 0 0)$ 面有关晶面及晶向指数可经对称操作转为 $(1 0 0)$ 、 $(0 \bar{1} 0)$ 、 $(0 1 0)$ 、 $(0 0 1)$ 及

(0 0 $\bar{1}$). 这些由点群对称性联系的晶面族称为等效晶面族, 晶体学中用符号 $\{h k l\}$ 表示 (也称单形符号), 如 $\{1 0 0\}$. 在理想情形下, 这些晶面不但几何同形、等大, 原子的排列也相同, 表示的物理和化学性质也相同, 性能各向同性.

2) 等效晶向族

类似地, 由点群对称性联系的晶向族称为等效晶向族, 用 $\langle u v w \rangle$ 表示. 如 $m\bar{3}m$ 中的 $\langle 1 0 0 \rangle$ 方向包括 $[1 0 0]$ 、 $[\bar{1} 0 0]$ 、 $[0 1 0]$ 、 $[0 \bar{1} 0]$ 、 $[0 0 1]$ 以及 $[0 0 \bar{1}]$.

有些晶类中 $[u v w]$ 和 $[\bar{u} \bar{v} \bar{w}]$ 是不等效的. 这些不等效的方向称为极性方向, 晶轴称为极轴. 显然, 有极轴的晶体不含有使正方向和负方向等效的对称元素, 如对称中心、垂直于极轴的偶次轴、镜面等.

α -石英 (α - SiO_2 , 即水晶) 属点群 32 , c 方向是 3 次轴, 垂直 c 方向是 2 次轴. 尽管水晶是压电晶体, 但它的 c 方向不可能是极轴. 因此, 水晶 Z 切片 (表面垂直 c 轴) 没有压电效应. 又如 LiNbO_3 在居里点 (1210°C) 以下是铁电相, 属点群 $3m$, c 方向也是 3 次轴, 但镜面包含 c 轴, 因此它的 c 是极轴. 自发极化方向可沿 $+c$ 和 $-c$, 有反平行极化的两种电畴.

3) 诺依曼 (Neumann) 原理

诺依曼原理是说晶体物理性质的对称性比相应的点群对称性高, 即晶体的宏观 (张量) 性质至少具有点群的对称性. 因此, 晶体的一些张量物理量, 如弹性常数、压电常数等的独立分量数目由于点群对称性可以简化.

根据点群还可以大致判断晶体的一些物理性质. 例如, 有对称中心的晶体不可能有压电性. 再如对映体中不含 $\bar{1}$, m , \bar{n} 等对称元素, 因此对映体一般有压电性 (点群 432 例外).

1.3 晶体的微观对称性和空间群

1.3.1 微观对称要素与对称操作

1. 螺旋轴

螺旋轴为一直线, 相应的对应操作是绕此直线的旋转, 伴随沿此直线方向平移. 每次旋转角 $\alpha = 2\pi/n$, 沿轴方向平移距离为 τ , 旋转 2π 角度后, 必定达到轴方向一个或几个周期. 当 T 是轴方向周期时, 即

$$n\tau = mT; \quad \tau = (m/n)T \quad (1.9)$$

m 是小于 n 的自然数. 螺旋轴的符号记为 n_m , n 是轴次, 晶体中也只能有 2、3、4、6 次螺旋轴. 2 次轴有 2_1 轴, 3 次轴有 3_1 、 3_2 轴, 4 次轴有 4_1 、 4_2 、 4_3 轴, 6 次轴有 6_1 、 6_2 、 6_3 、 6_4 、 6_5 轴. 以图 1.7(a) 的 4_1 次螺旋轴为例, 从左下面 A_0 出发, 右旋 90° , 向上平移 $1/4$ 遇到 A_1 点, 再右旋 90° , 向上平移 $1/4$ 遇到 A_2 点, 再右旋 90° ,