

目 录

译者序.....	(i)
序.....	(iii)
前言.....	(vii)
第一章 结晶状态.....	(1)
1.1 晶体的宏观特性.....	(1)
1.1.1 晶体和晶态物质.....	(1)
1.1.2 晶态物质的均匀性.....	(4)
1.1.3 晶态物质的各向异性.....	(6)
1.1.4 对称性.....	(8)
1.1.5 晶体的棱角.....	(9)
1.2 晶态物质的微结构.....	(10)
1.2.1 空间点阵.....	(10)
1.2.2 存在晶体点阵的实验证明.....	(14)
1.2.3 微观周期性原理的根据.....	(16)
1.3 凝聚相的结构特征.....	(20)
第二章 对称性理论基础.....	(24)
2.1 对称性概念.....	(24)
2.1.1 对称性定义.....	(24)
2.1.2 对称操作.....	(25)
2.2 空间变换.....	(27)
2.2.1 空间, 其中的物体, 空间的点.....	(27)
2.2.2 空间的基本的等体积变换.....	(28)
2.2.3 对称变换的分析式.....	(35)
2.2.4 第一类和第二类操作的联系和差别.....	(36)
2.3 群论基础.....	(39)

2.3.1	操作的相互作用.....	(39)
2.3.2	群的公理.....	(39)
2.3.3	群的基本性质.....	(40)
2.3.4	循环群, 发生元.....	(42)
2.3.5	子群.....	(42)
2.3.6	陪集, 共轭类, 按子群分解.....	(43)
2.3.7	群的乘积.....	(44)
2.3.8	群的表示.....	(46)
2.4	对称群的类型和它们的一些性质.....	(48)
2.4.1	空间的均匀性、不均匀性和间断性.....	(48)
2.4.2	对称群的类型及其周期性.....	(50)
2.4.3	一维群 G^1	(52)
2.4.4	二维群 G^2	(53)
2.4.5	晶体学群.....	(55)
2.4.6	三维群 G^3	(57)
2.5	对称群的几何性质.....	(59)
2.5.1	对称素.....	(59)
2.5.2	对称素的小结和命名法.....	(61)
2.5.3	极性.....	(66)
2.5.4	正规点系.....	(66)
2.5.5	独立域.....	(68)
2.5.6	对称物体的置换群描述.....	(71)
2.5.7	对形性.....	(74)
2.6	点对称群.....	(77)
2.6.1	点群的描述和图示.....	(77)
2.6.2	三维点群 G_0^3 的推导.....	(78)
2.6.3	点群族.....	(80)
2.6.4	点群的类别.....	(88)
2.6.5	K 群的同形性.....	(95)
2.6.6	点群 K 的表示.....	(96)

2.6.7	群表示和本征函数.....	(102)
2.7	对称群 $G_1^2, G_2^2, G_1^3, G_2^3$	(103)
2.7.1	花边的对称群 G_1^2	(103)
2.7.2	二维周期性平面群 G_2^2	(103)
2.7.3	圆柱(螺旋)群 G_1^3	(107)
2.7.4	层群 G_2^3	(111)
2.8	空间对称群.....	(115)
2.8.1	三维点阵.....	(115)
2.8.2	晶系.....	(117)
2.8.3	布喇菲群.....	(118)
2.8.4	空间群和点群的同态性.....	(123)
2.8.5	群 Φ 中操作相乘和对称素相互位向的 几何规则.....	(125)
2.8.6	空间群推导定理 协形群 (Symmorphic Group)	(126)
2.8.7	非协形群.....	(130)
2.8.8	费多洛夫群的数目.....	(133)
2.8.9	费多洛夫群的命名.....	(133)
2.8.10	费多洛夫群的子群.....	(142)
2.8.11	空间群的正规点系.....	(143)
2.8.12	晶体化学式和空间对称性的关系.....	(144)
2.8.13	空间对称性的局域条件.....	(145)
2.8.14	空间的划分.....	(147)
2.8.15	Φ 群的不可约表示.....	(153)
2.9	广义对称性.....	(155)
2.9.1	对称性概念的扩展.....	(155)
2.9.2	反对称性和色对称性.....	(156)
2.9.3	反对称点群.....	(161)
2.9.4	色对称点群.....	(166)
2.9.5	空间反对称、色对称群和其他.....	(168)

2.9.6	相似对称性.....	(172)
2.9.7	局部对称性.....	(173)
2.9.8	统计对称性.....	(174)
第三章 晶态多面体和点阵的几何.....		(176)
3.1	几何晶体学基本规律.....	(176)
3.1.1	面角守恒定律.....	(176)
3.1.2	有理数定律及点阵.....	(177)
3.2	晶态多面体.....	(178)
3.2.1	理想多面体 面法线族和棱族.....	(178)
3.2.2	单形.....	(180)
3.2.3	晶类中单形的分布.....	(182)
3.2.4	全对称和半对称.....	(188)
3.2.5	单形的组合.....	(189)
3.2.6	晶带定律.....	(190)
3.3	测角术.....	(191)
3.3.1	晶体的放置.....	(191)
3.3.2	实验测角技术.....	(195)
3.3.3	测角计算.....	(196)
3.4	点阵几何.....	(199)
3.4.1	点阵的直线和平面.....	(199)
3.4.2	平面的性质.....	(203)
3.4.3	倒易点阵.....	(204)
3.5	点阵变换.....	(208)
3.5.1	原子点阵和倒易点阵坐标及指数变换.....	(208)
3.5.2	约化算法.....	(212)
3.5.3	晶体中角度和距离的计算.....	(215)
第四章 晶体结构分析.....		(219)
4.1	衍射理论基础.....	(219)
4.1.1	波的干涉.....	(219)
4.1.2	散射振幅.....	(221)

4.1.3	电子密度函数及傅里叶积分.....	(223)
4.1.4	原子振幅.....	(224)
4.1.5	温度因子.....	(228)
4.2	晶体的衍射.....	(231)
4.2.1	劳埃条件 倒易点阵.....	(231)
4.2.2	倒易点阵中阵点的尺寸.....	(234)
4.2.3	反射球.....	(237)
4.2.4	结构振幅.....	(238)
4.2.5	反射强度.....	(239)
4.2.6	热漫散射.....	(240)
4.2.7	衍射图样对称性和点对称性的关系.....	(241)
4.2.8	衍射图样显示的晶体空间群和消光.....	(242)
4.3	单晶散射强度及运动学和动力学理论.....	(249)
4.3.1	运动学理论.....	(249)
4.3.2	运动学散射时的积分反射强度.....	(250)
4.3.3	动力学理论基础.....	(253)
4.3.4	达尔文理论.....	(254)
4.3.5	劳埃-厄瓦耳理论.....	(255)
4.3.6	有吸收的晶体中的动力学散射及博曼 效应.....	(259)
4.3.7	动力学衍射实验研究和应用.....	(260)
4.4	非晶态的散射.....	(265)
4.4.1	无序系统的散射强度及原子间距离 函数.....	(265)
4.4.2	球对称系统: 气体、液体、非晶态.....	(267)
4.4.3	柱对称系统: 聚合物、液晶.....	(268)
4.4.4	小角散射.....	(270)
4.5	单晶X射线结构分析实验技术.....	(272)
4.5.1	X射线的获得和性质.....	(272)
4.5.2	X射线和物质的相互作用.....	(277)

4.5.3	X射线的记录.....	(278)
4.5.4	单晶X射线结构分析步骤.....	(279)
4.5.5	劳埃法.....	(280)
4.5.6	转动晶体和迴摆晶体法.....	(282)
4.5.7	运动晶体和底片法.....	(285)
4.5.8	单晶X射线衍射仪.....	(289)
4.5.9	晶体取向、晶胞和强度的衍射仪测定.....	(291)
4.6	多晶材料的X射线研究.....	(293)
4.6.1	用途.....	(293)
4.6.2	多晶样品相机.....	(294)
4.6.3	德拜相的指标化和衍射线强度.....	(297)
4.6.4	多晶样品的衍射.....	(298)
4.6.5	相分析.....	(299)
4.6.6	织构研究.....	(300)
4.6.7	晶粒尺寸和内应力的测定.....	(300)
4.7	晶体结构的测定.....	(302)
4.7.1	有关结构的原始数据.....	(302)
4.7.2	傅里叶合成及相位问题.....	(303)
4.7.3	尝试法及其可靠性因数.....	(307)
4.7.4	帕特孙原子间距函数.....	(308)
4.7.5	重原子法.....	(314)
4.7.6	直接法.....	(315)
4.7.7	非局域探索法.....	(321)
4.7.8	绝对构形的确定.....	(323)
4.7.9	结构分析的改进.....	(324)
4.7.10	差分傅里叶合成.....	(325)
4.7.11	结构分析自动化.....	(328)
4.8	电子衍射.....	(329)
4.8.1	方法的特点.....	(329)
4.8.2	实验技术.....	(330)

4.8.3	结构测定.....	(332)
4.8.4	电子的动力学散射.....	(337)
4.8.5	低能电子衍射(LEED).....	(339)
4.9	中子衍射,穆斯堡尔衍射,离子散射.....	(341)
4.9.1	中子衍射的原理和技术.....	(341)
4.9.2	原子结构的研究.....	(343)
4.9.3	磁结构的研究.....	(346)
4.9.4	中子衍射方法的其他应用.....	(349)
4.9.5	穆斯堡尔辐射的衍射.....	(350)
4.9.6	粒子的沟道和阴影效应.....	(352)
4.10	电子显微术.....	(353)
4.10.1	方法的特点和分辨率.....	(353)
4.10.2	透射电子显微术.....	(354)
4.10.3	图像校正和处理及三维重构.....	(359)
4.10.4	扫描电子显微术(SEM).....	(362)
参考文献		(364)
著作和期刊目录		(377)

第一章 结 晶 状 态

物质结晶状态的特征是：原子在空间中不随时间变化、规则的三维周期性排列。并且这一点决定了晶体的宏观、微观特征和物理性质。在绪论性的本章中我们将讨论晶体的原子结构原理和结晶习性原理、对各种晶体性质进行各向异性的宏观描述，并讨论晶态物质的对称性。我们还将从热力学角度考察晶态为什么会出现，以及晶态和其他凝聚态(液态、聚合物、液晶)在结构上的差别。

1.1 晶体的宏观特性

1.1.1 晶体和晶态物质

晶体是具有三维周期性原子结构的固体，在一定条件下它具有多面体的外形，无论是地壳作用长出的天然矿物晶体(图1.1)还是实验室中生长的合成晶体(图1.2, 1.3)都是这样。



图 1.1 天然晶体

1. 石盐 NaCl ; 2. 方解石 CaCO_3 ; 3. 绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$; 4. 玫瑰绿柱石; 5. 绿宝石(绿柱石变种); 6. 黄铁矿 FeS_2 ; 7. 石英 SiO_2 ; 8. 正长石 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$; 9. 辉砷矿 Sb_2S_3 ; 10. 电气石 $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Al})_3[\text{Si}_6\text{Al}_3\text{B}_3(\text{O}, \text{OH})_{30}]$; 11. 黄玉 $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{F}, \text{OH})_2$; 12. 巴西黄玉; 13. 透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$; 14. 萤石 CaF_2 ; 15. 赤铁矿 Fe_2O_3 ; 16. 天青石 SrSO_4 .



图 1.2 合成单晶

1和2.石英 SiO_2 ; 3.硫酸三甘氨酸 $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$; 4.磷酸二氢钾 KH_2PO_4 ; 5. LiF ; 6. LiIO_3 ; 7. $\alpha\text{-HIO}_3$; 8. 钾明矾 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 9. 钟表轴承用红宝石 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.05\% \text{Cr}$; 10. 激光红宝石; 11. 石榴石 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; 12. LiNbO_3 ; 13. Si ; 14. 蓝宝石 Al_2O_3

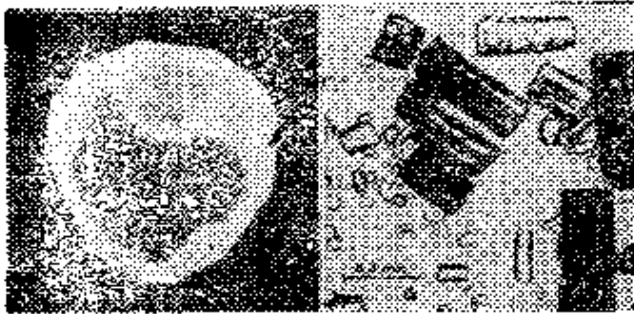


图 1.3 小单晶

a) 锗 (Е.И. Гиваргинчов);
b) 蛋白质酶^[1.1]

晶态是固体的热力学稳定状态。在给定的热力学条件下每一个化学组分确定的固相都具有一种确定的晶体结构。晶体的最显著的外观标志是天然的多面体外形。但是这种外观标志仅仅是晶体特殊原子结构的宏观表现之一。晶体也可以不具备多面体外形(图1.2中晶体9—14),但是晶体、甚至它的碎片会具有一系列不同于非晶固态的宏观物理性质。

大多数天然和合成固体(矿物、各种化合物、金属和合金等)是多晶体,它们是由许多取向混乱的、不同尺寸的、形状不规则的小晶体或晶粒的集合(图1.4)。当小晶体择优取向时,我们就称它们具有织构。显然多晶体和织

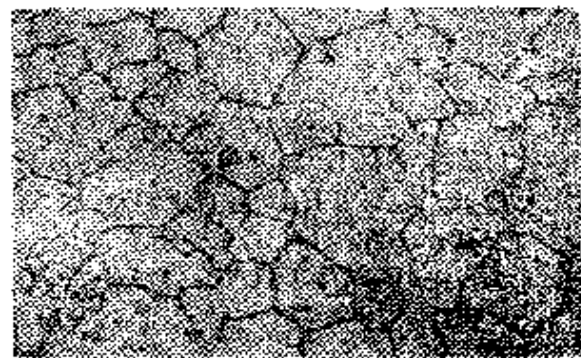


图 1.4 奥氏体多晶金相照片($\times 80$)

构的性质由组成它们的小晶体的性质、数量、相对位置和相互作用力决定。为了强调与多晶体的不同,单个大晶体通常被称作单晶体。

晶态物质的基本宏观标志归根到底是晶体三维周期原子结构的产物。这些最基本的性质是均匀性、各向异性~~和对称性~~。考察

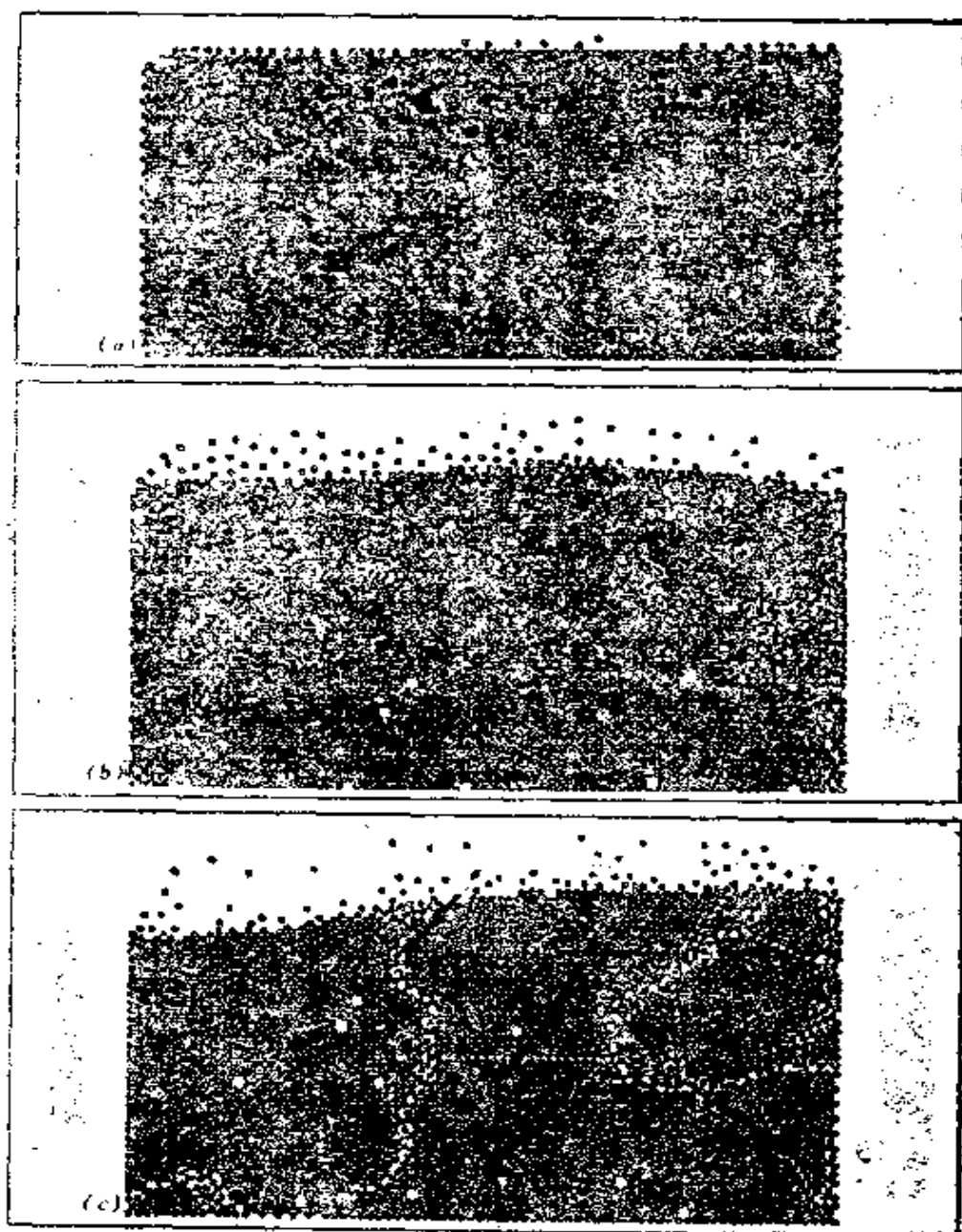


图 1.5 晶体的二维球模型

a) 完整晶体, b) 有点和线缺陷的晶体, c) 多晶体中的晶粒

这些基本的具体的晶体宏观物性时,我们忽略微观不均匀性、忽略原子结构的三维周期性和微缺陷(图1.5),把晶体看成连续体,则

均匀连续介质。

晶态中原子的动力学性质也有其宏观表现。在晶体中,随温度升高而加剧的热运动对物性有根本的影响。在某些温度上热振动如此之大,足以引起固态相变或熔化。显然,物相也和外加压力有关。晶体性质也决定于它的电子(电子能谱)、电子-声子相互作用等等。

甚至在理想的热力学平衡条件下晶体中也存在各种类型的不完整性(点缺陷、位错、嵌镶块、畴等,见图 1.5b,c)。在晶体的实际形成、生长和“生活”条件下总能观察到偏离理想组分和结构的微区、各种非平衡微观缺陷、夹杂物等。讨论宏观均匀性概念时,我们将忽略动力学现象和结构缺陷,把晶体看作时间上平均的空间结构。

从晶体的“理想”模型来看,晶体的一些性质对缺陷是不灵敏的,可以把它们看作是“理想的”或“理想化的”晶体结构。但是许多性质或多或少与结构缺陷有关,因此在研究这些物性时必须考虑这些不完整性,即必须考虑晶体的实际结构。

应该指出:晶体表面的存在本身对晶体性质也有影响,特别是晶体不大的时候。大块单晶的表面和近表面层的某些性质与内部性质有本质的不同。因此,描述晶体某些特征时可以忽略边界的

存在,把晶体看成无限;但在另一些场合下,我们必须考虑到这些边界,虽然这些边界的特点也是由“内部”性质决定的。

1.1.2 晶态物质的均匀性

宏观均匀性概念是指晶体物质任一部分的所有性质全同。从

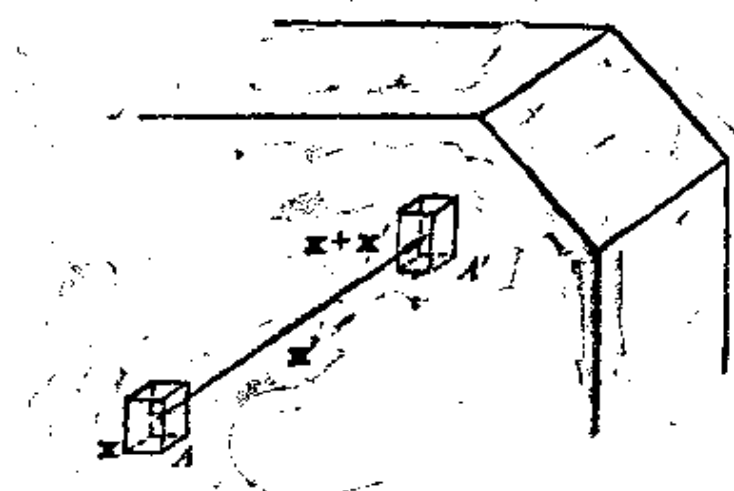


图 1.6 在小体积 A 和 A' 中性质的等同性

单晶体任一部位切割下同样取向、形状、尺寸样品(图1.6)它们的一切性质(光学、力学、热学等物理性质;表面溶解度、表面吸附等物理化学性质)都是相同的。

我们感兴趣的晶体性质 F 可以是标量(热容等)、矢量(极化等)或更普遍情况下的张量(弹性等)。

宏观性质测量概念本身意味着:实验进行的长度 L 、面积 S 和体积 V 满足 $L \gg a$, $S \gg a^2$ 和 $V \gg a^3$,这里 a 是晶体点阵的某一个最大周期,这也就是说实验时晶体的间断的原子构造和它的微观周期性表现不出来。对大多数晶体来说 $a \approx 1\text{nm}$ 。实际上所有宏观性质测量都明显地满足 $L \gg a$ 的要求。

由晶态物质均匀性可得出它的化学组分和相的状态在体积内的恒定性。如有一探针作用于理想晶体的微区(体积不小于上述 V)进行化学分析,它将给出同样的结果。讲到晶体性质 F (标量、矢量或张量)的测量时,我们指的是在给定热力学条件(压力 p 、温度 T 和更普遍的外界作用)下进行的测量。因此晶体均匀性概念意味着:性质 F 和测量点从 $x(x_1, x_2, x_3)$ 移到 $x+x'(x_1+x_1', x_2+x_2', x_3+x_3')$ 无关,即

$$F(x) = F(x+x') \quad (1.1)$$

这里,上述 $L \gg a$ 的条件自然应得到满足。换句话说,均匀性是相对晶体中坐标原点的任何移动来说性质的不变性。我们已经提到过,表面和近表面层属于例外。

宏观均匀性允许我们把晶体物质看作连续的物质或连续统。这种处理方法在晶体学中是很重要的,因为它允许我们对晶体的许多物理性质进行唯象的描写,而不使用间断的原子结构的概念。

这一概念可以酌情扩展和应用到实际晶体中去。这时候考虑的范围应该比理想晶体更宽,即 $L \gg b$, $S \gg b^2$ 和 $V \gg b^3$,这里 b 是某种缺陷间的平均距离。这样就对缺陷的影响进行了平均。这种处理方法在许多场合对阐明和描写实际晶体的性质是有意义的。

目前实际晶体均匀性概念不仅在晶体学理论中有用,而且还具有重要的实际意义。不论是光学晶体、半导体晶体、压电晶体,

还是其他晶体,均匀性几乎总是这类合成晶体质量的基本判据。根据晶体的技术要求,我们对所需的均匀性提出了具体的指标,如杂质、嵌镶块和位错的分布等。

应该指出,现代晶体学具备大量微分析方法,对组分和结构缺陷的分辨率小于nm级,因此我们可以从 $L \gg b$ 条件下对均匀性的平均描述过渡到 $L < b$ 条件下对不均匀性进行局域描述。

上述宏观均匀性概念不仅适用于晶体,而且还适用于液体,非晶体和气体。晶态物质的个性以及与其他状态的区别是它的各向异性。

1.1.3 晶态物质的各向异性

如前所述,晶体的某些性质是标量,与位向无关。但是,还有许多性质,如热传导、介电系数、磁导率、光折射系数等与位向密切相关,它们的值决定于它们与晶向的相互关系。如果对晶体的作用是矢量、被测量到的响应也是矢量,例如电场强度和电感应强度,则描述它们之间联系的性质(如介电系数)就是张量。这个名词还被用来表达矢量-张量和张量-张量性质。

如物性与位向无关,即它与坐标系的取向无关,则称这种物性是各向同性的。液体和气体的所有性质都是各向同性的,晶体只有某些性质是各向同性的。如物性与位向有关,即它和坐标系的取向有关,这种依赖关系就称作各向异性。所有晶体至少有某些性质肯定是各向异性的。



图 1.7 金刚石压头在PbS晶体中引起形变沿(100)面传播(腐蚀法显示) [1,2]

各向异性在许多晶体的外形上就表现了出来,如它们呈针状或片状。各向异性还明显地表现在力学性质上,如解理性显示沿某些晶体的确定平面容易剥开。晶体的形变也与位向密切相关(图1.7,1.8)。

根据宏观均匀性原理(1.1),我们可以在任一点考虑性质 F ,选定任意坐标原点后,在最

简单的条件下,可以把各向异性描述为性质 F 的位向依赖性,它和取向 n 的依赖关系可表示为

$$F(n_1) \neq F(n_2). \quad (1.2)$$

研究晶体性质各向异性的常规方法是从晶体切割出不同位向的样品(和 n 平行的长方样品或和 n 垂直的片状样品)并测量沿这一位向的物性。

作出物理系数的曲面可以直观地显示物性的各向异性(图1.8,1.9),曲面的矢量半径的长度和测量到的性质 F 的值对应。 F 随标量(如热力学参量)的变化可以用一系列和参量值对应的

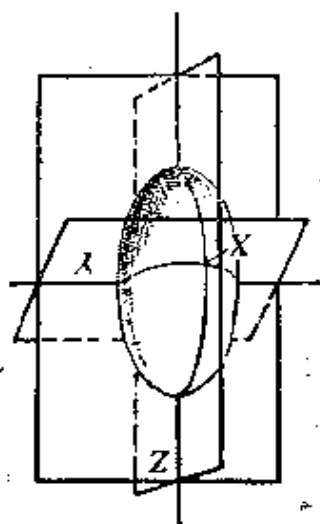


图 1.9 费涅尔椭球的一般形状

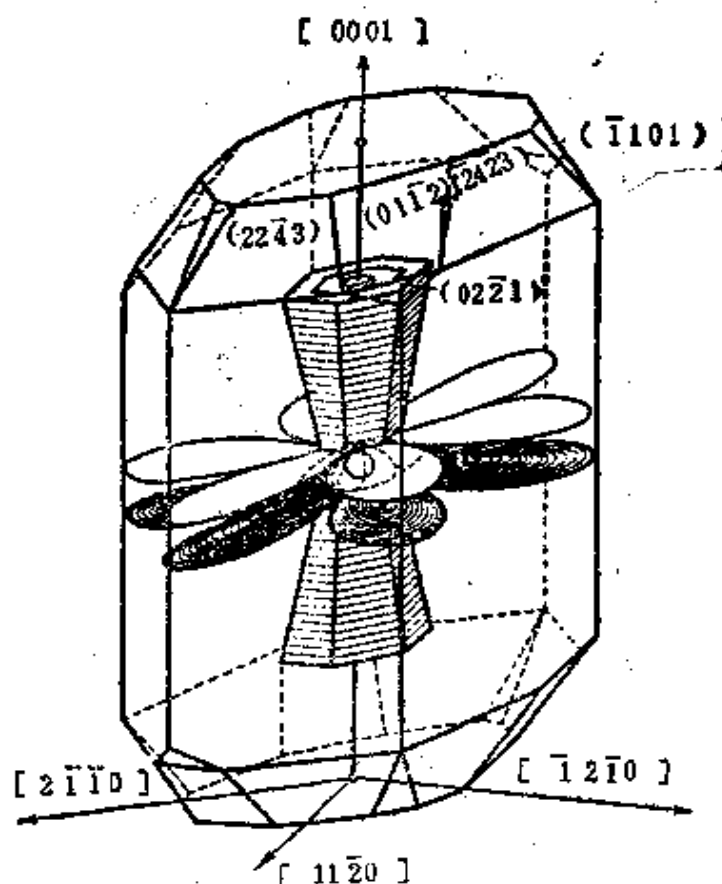


图 1.8 1600℃ 下 α - Al_2O_3 刚玉晶体中应力源引起的位错组态的空间分布 [1.3]

曲面族表示。可以在不同类型外界作用(如张应力和电场)下研究物性的各向异性,弄清楚物性(如应变和极化等)和外界作用的关系。

各向异性不完全是单晶体的特性,在晶态织构中,在液晶中,在天然和合成的高聚物中都存在各向异性。这些物质的各向异性,和单晶体一样,是由原子结构决定的。不是所有性质在一切方向都不相同。正相反, F 在某些不同的、不连续变化的或间断的方向上存在着有

规律的等同性。这种等同性不是别的,正是晶体对称性的表现。下面就来讨论这一重要概念。

1.1.4 对称性

对称性概念是物理学和自然科学中最普遍和最基本的概念之一,它渗透在整个晶体学中,是晶体学的基础。对称性是晶体物质的结构和性质固有的最基本的规律,为此,人们常常把对称性称为晶体性质的性质。

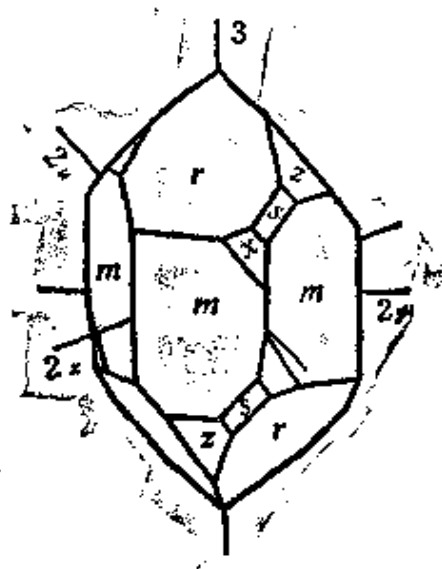


图 1.10 石英晶体的理想外形和它的对称轴

现在举例说明对称性概念。图 1.10 是石英晶体的理想外形。经过某种操作,如绕 3 重轴旋转 120° ,这一外形与原先的会完全重合。尽管这种操作已经进行过,但实际上什么也没有改变。对称性的本质就在于经过操作物体可以在新的位置上和原先的自身重合。另一种说法是,对称性可以使坐标变换(如上述的 120° 旋转)后物体的描述和原先的完全相同。

晶体外形、结构和性质可以用坐标和(或)方向的函数来描述。图 1.9 是双轴晶体的费涅尔椭球。这一椭球经过任一坐标平面的反射操作后和原先的自身重合。在每一个卦限(1/8空间)中晶体的光速函数 F 的值连续变化。八个卦限中对应点(坐标可任意改变符号)上的值相等,即

$$F(x, y, z) = F(\bar{x}, y, z) = \dots = F(x, \bar{y}, z).$$

由此可见,三维空间中的有限对称物体可以通过反射和(或)旋转与自身重合。

从上面的例子可以看到,要在最广泛的意义上正确理解对称性概念,重要的不是函数 F (描述某一物体或它的性质)在那些具体变量(自变量)值下对称地相等;重要的是,在变量间的规则性关系下,在它们的规则性变换下,我们考察的函数具有不变性。这一

点可以概括如下：如函数 F 在它的全部或部分变量变换后不变，则它有对称性。设 $x(x_1, \dots, x_m)$ 是函数 F 的自变量， $x'(x'_1, \dots, x'_m)$ ， \dots ， $x^{(n)}(x^{(n)}_1, \dots, x^{(n)}_m)$ 是变换后的自变量，则

$$F(x) = F(x') = \dots = F(x^{(n)}) \quad (1.3)$$

就是函数 F 的对称性(不变性)条件。

物体或描述它的函数可以有若干特征的变换(或进一步称为对称操作)。如图1.10中的石英晶体不仅绕3重轴转动 120° 重合，还可绕三个水平轴 $2_x, 2_y, 2_z$ 轴转动 180° 重合。任一物体对称变换的集合在数学上被称为群。若对称变换时的自变量变化无限小，则群就包含无限多个操作。

研究物体对称性时，我们要注意所讨论的是哪一种性质或标志(有相应的变量)的对称性。不同的性质，不同的层次(宏观或微观、几何或物理、静力学或动力学)，对称性不同，要用不同的对称群描述。但这些对称群之间有确定的从属关系和阶。

可以从对称性出发对晶体的均匀性和各向异性进行概括。均匀性(晶体性质与测量点的选择无关)从对称性来看是相对任一平移操作的不变性。各向异性(晶体性质的位向依赖性)本身也出现在对称性范围内，即描述性质的函数本身是对称的。

由此可见，从宏观属性来看，晶体物质是均匀的、各向异性的、对称的介质。

1.1.5 晶体的棱角

除了晶体物质的均匀性和各向异性等“内在”性质之外，晶体还有一个最直观的宏观性质：在平衡条件下生长的晶体具有自然的多面体外形(图1.1—1.3)。与生长相反的过程，如晶体的溶解

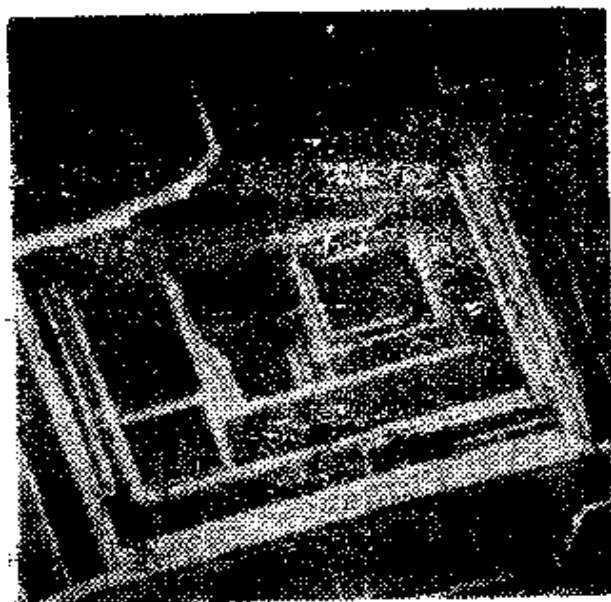


图 1.11 EuTe表面出现的蒸发图形(1.4)

和蒸发，也可以产生规则的有棱角的表面(图1.11)。

讨论这种宏观性质时，我们不再把晶体物质看成连续统，而是看成由这种物质构成的有限物体、结晶的个体。这里晶体表面和围绕它的外界介质之间的相互作用很重要。

应该指出，结晶个体的多面体性满足均匀性、各向异性和对称性的要求，但它不是这些原则引起的结果。多面体性和这些原则一样，是晶体物质内部规则原子结构的表现。

晶体多面体的第一条定律是面角守恒定律。它说明某一物质的晶体相应表面之间的夹角守恒并且是这种晶体的特征。这一定律是丹麦学者史蒂诺在研究石英和赤铁矿两种晶体后于1669年提出的。经过多年，直到1783年这一定律对所有晶体的正确性才被法国学者Romé de Lisle肯定。

1784年，法国晶体学家Haüy发现了晶体多面体性第二定律——有理数定律。可以按一定规则选晶体的棱作为晶体的三个坐标轴。测量晶体表面位向后得出，表面在坐标轴上的截距之间的关系可以用整数表示，也就是说沿各坐标轴取一定单位后这些截距是各坐标单位的整数倍。三个坐标轴单位的存在可直接导出晶体的三维的微观的周期性结构，即晶体的点阵决定晶体的多面体性和其他宏观性质。

上面讨论了晶体物质的一般宏观特征。明显的历史事实是：在研究晶体原子结构的方法出现之前，晶体学家就从这些宏观特征得出结论：晶体的微结构是微观粒子的三维周期性堆积。

1.2 晶态物质的微结构

1.2.1 空间点阵

Wollaston、虎克、惠更斯、洛蒙诺索夫都提出过，晶体外形是球状或椭球状粒子规则的堆积的结果。

洛蒙诺索夫研究过食盐的溶解和结晶、对矿物晶体进行过分类。在“硝石(硝酸钾)的形成和本质”论文(1749年)中，他给出了

物质原始微粒的分布示意图(图1.12),他写道“假定硝石的组成粒子是球状并且尽可能挤在一起,那就很容易解释,为什么硝石长成六角晶体”。

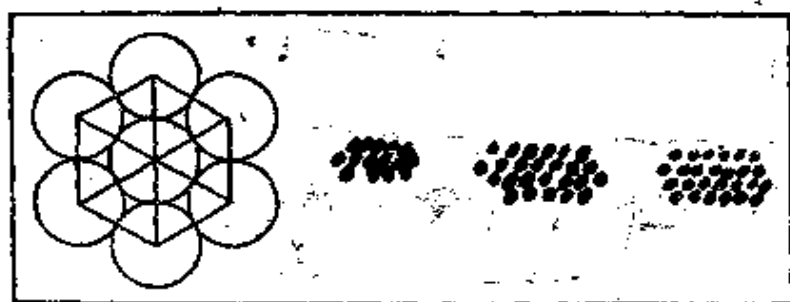


图 1.12 洛蒙诺索夫 的硝石晶体构造 [1.5]

从有理数定律出发,Haüy解释了晶体的多面体外形。根据这一定律,晶体微结构具有周期性并有三个轴单位矢量 a, b, c 。这

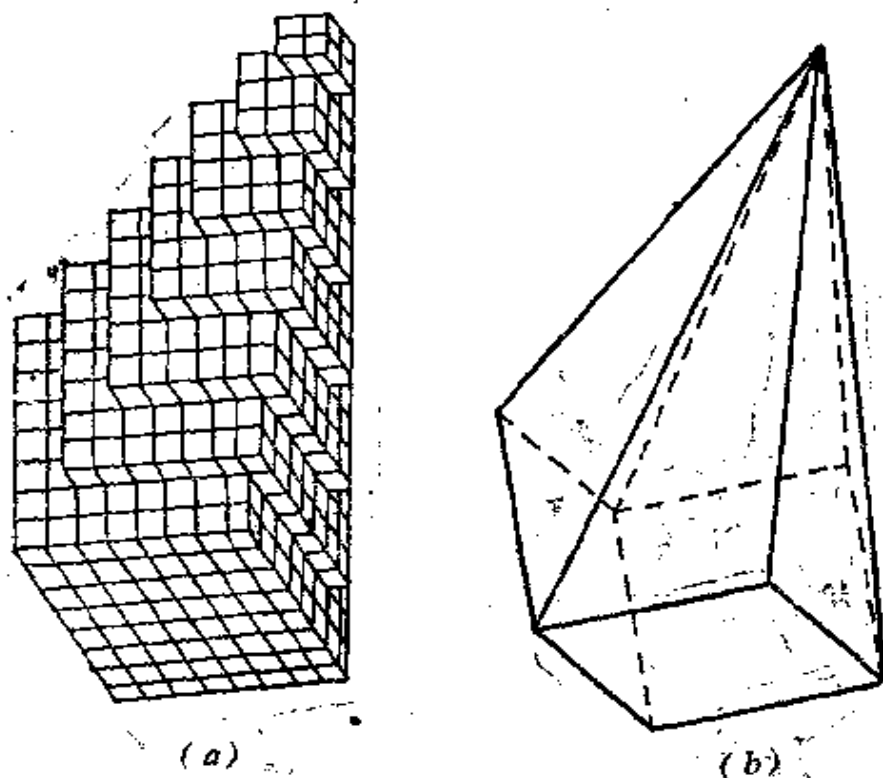


图 1.13 “平行六面体分子”堆成晶体(a)并构成非坐标平面(b)(Haüy [1.6])

些单位之间的比值可以从面角得出。可以用三个单位矢量构成基本平行六面体。Haüy假定晶体的“分子”具有这样的形状。他从解理性得出物理上存在这种微观平行六面体。例如方解石可以很

容易地沿菱面体的面进行解理。Haidy提出,把方解石解理成愈来愈小的菱面体,最后可以得到最小的菱面体单元。很容易理解,这些单元可以填满空间、形成有多面体外形的晶体。如果堆积的分子形成不同的台阶,就可以得到所有其他的面(图1.13)。不属于棱面的一般平面上的“微观不光滑性”很不明显,宏观上观察不到,

上述理论中晶体由粒子三维周期性地堆积而成的基本概念是正确的,但存在可填满空间的微观多面体的说法在物理上是错误的。尽管如此,它仍是晶体学中若干重要的几何唯象概念得以发展的基础。

实际上,微观粒子具有多面体或其他“形状”对阐明几何晶体学定律是非本质的。重要的仅仅是:这些粒子是按照三维空间的周期性规则排列的。这样就产生了晶体三维空间点阵的概念,几何上它可用图1.14所示的最简单的三维周期性的点的阵列表示。用初基平行六面体(晶胞)在三维上重复就可组成晶体。初基胞可以包含不同数目的原子,从一个到几百万个。胞中原子的位置也可具有一定的对称性。

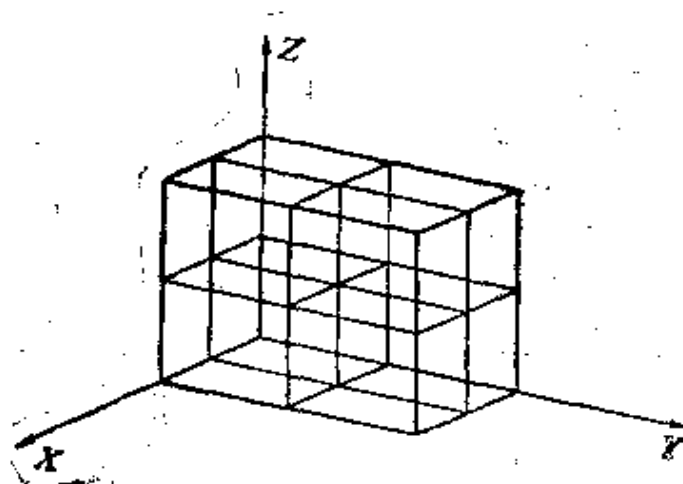


图 1.14 空间点阵

应该强调,空间点阵中的点或阵点不仅仅是若干原子或分子的位置的代表点,它在几何上还是间断的平移对称操作,可以用二维墙纸图案(图1.15a)和相应的周期为 a, b 的点阵(图1.15b)为例说明这一点。在图1.15a上没有选定任何代表点,但是如果把点阵

平行地和图案上任一点(花的中心 A ,叶的边 A' 或花之间的 A'' 点)

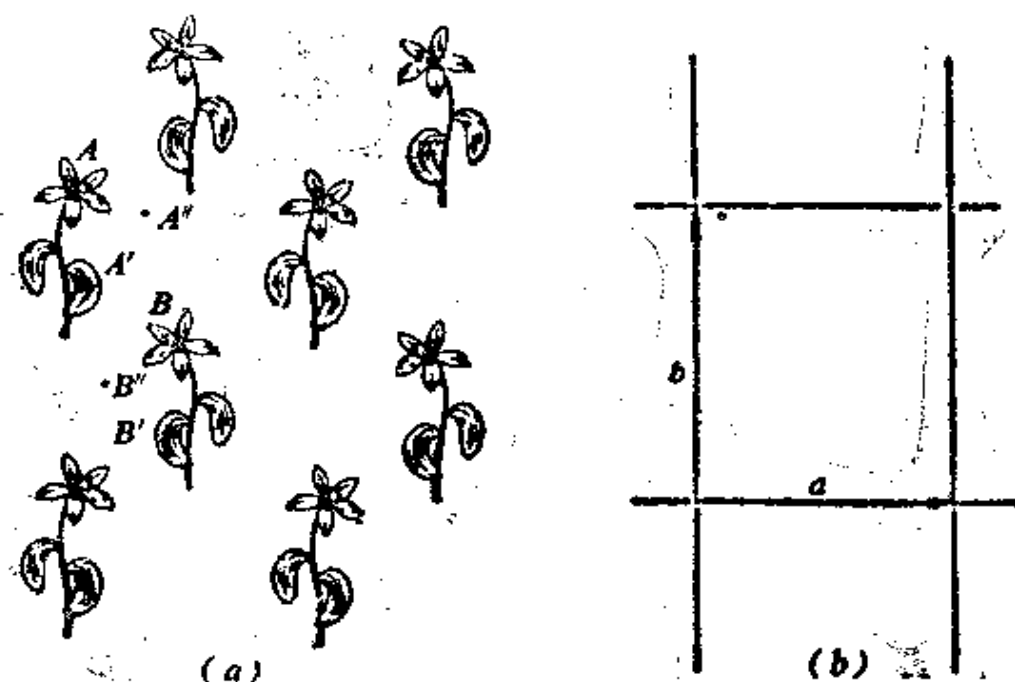


图 1.15 二维周期性图案(a)及相应的二维点阵——平移操作系(b)

重合,得到的将是物理和几何环境完全相同的点。

三维点阵的情形完全一样,把点阵和晶体结构重合得到的是对称的等同点,它可以是这一种或另一种原子的中心,也可以是原子间的任何点。正因为如此,我们常常讲晶体“位于点阵上”。

显然,晶体物质的对称性比平移对称性还要丰富得多。图 1.15a 上还有另一种花 B ,它和 A 是对称的, A 上任一点和 B 上相应点有对称关系,但 A 和 B 不能用图 1.15b 上的平移联系起来。当然所有的 B (和 A 一样) 可以用这种平移联系起来。

需要讨论一下晶体学、固体物理和其他学科中广泛使用的“点阵”名词。“晶体点阵”在严格意义下实际上和“空间点阵”符合,它的意义是晶体原子结构固有的三维周期性。我们使用的基本上就是这样的含义。在许多书籍和论文中这一名词具有更广泛的含义,例如点阵的能量、点阵动力学,以至把点阵看作某一化合物及其变态的具体结构(如金刚石、石盐……的晶体点阵等)。需要弄清楚这些含义的不同。我们在下面描述具体化合物及其变态的原

子构造时只用“晶体结构”这一名词。

1.2.2 存在晶体点阵的实验证明

有理数定律和原子概念的发展肯定了晶体是原子的三维周期性堆积。1890年费多洛夫和熊夫利从理论上得出晶体原子结构可能有的对称群是230个空间群。然而存在空间点阵的第一个直接的实验证明是1912年劳厄、Friedrich 和Knipping在1912年用X

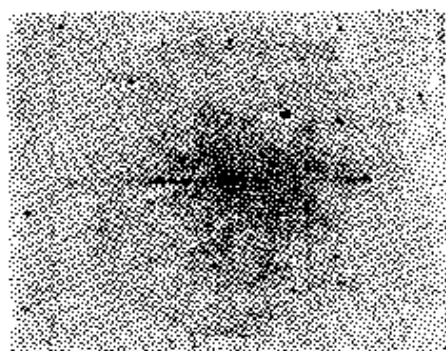


图 1.16 劳厄、Friedrich、Knipping的一张最初的X射线相(闪锌矿[1.7])

射线衍射得到的。

当时X射线的本质还不清楚。劳埃认为：这是一种波长比可见光短得多的电磁波。另一方面关于摩尔体积等化学数据清楚地指出，在凝聚态中原子间距离是十分之几nm，很可能和X射线波长同一量级。如果晶体是三维周期结构，它就

应该象光学衍射光栅那样成为天然的X射线的三维衍射点阵。实验显著地证实了这一假设。图1.16是劳厄、Friedrich、Knipping最初实验中得到的一张照片。很快布喇格在英国、乌里夫在俄国得出了晶体X射线衍射公式。1913—1914年布喇格父子根据X射线实验数据、利用当时Barlow提出的简单化合物中原子堆积模型，对NaCl、Cu和金刚石等首次进行了结构分析(图1.17)。

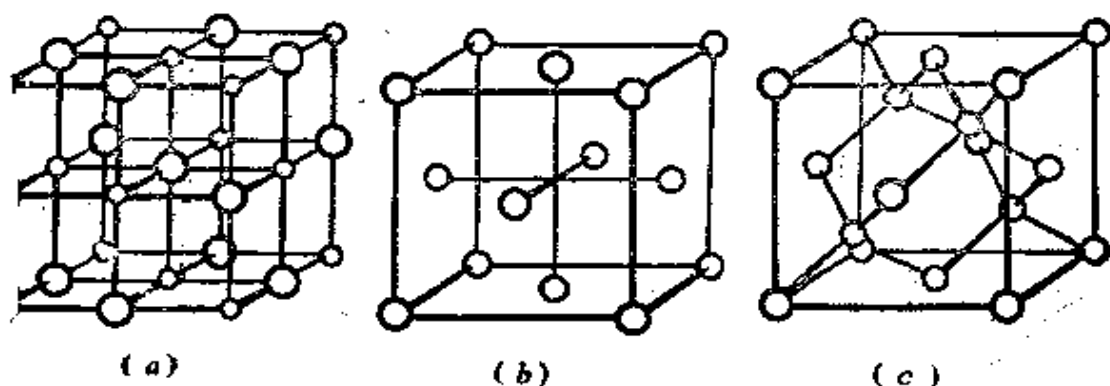


图 1.17 石盐(a)，铜(b)和金刚石(c)的结构

目前用X射线结构分析和电子衍射、中子衍射方法已经测定

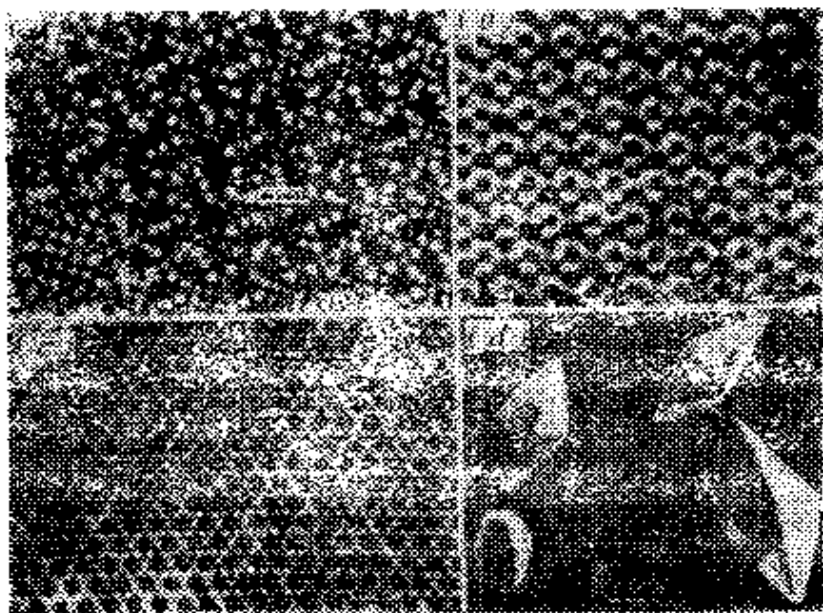


图 1.18 一些晶体的电子显微图象

a) $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{WO}_3$ 复杂氧化物的结构, 照片上有晶胞投影。图中划线的方块代表氧八面体[1.12]; b) 沿 $[111]$ 的钇铝石榴石晶体结构象[1.13]; c) 蛋白质酶[1.1]; d) 苏云金芽孢杆菌[1.14]

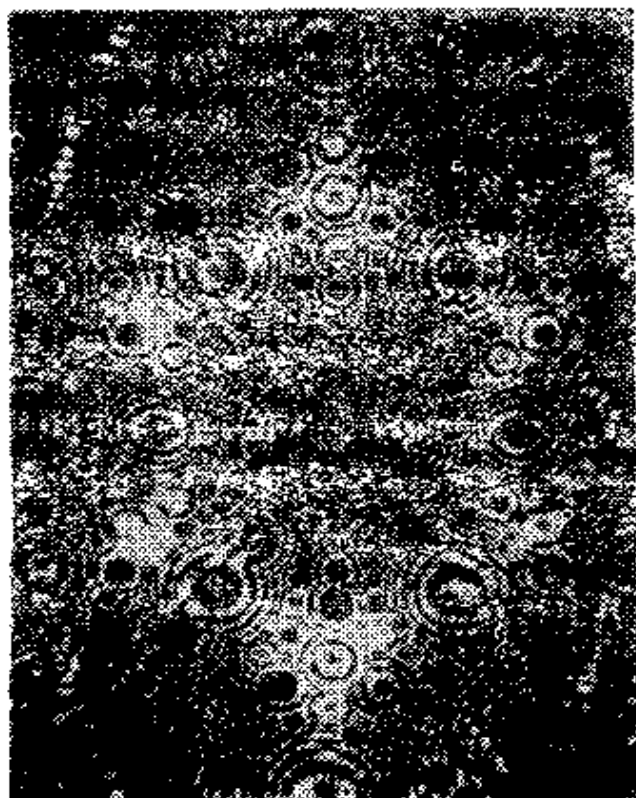


图 1.19 用场离子显微术得到的钨晶体尖端表面原子的排列[1.10]

了几万种无机和有机化合物的结构。

电子显微术得到的图象分辨率已经达到十分之几nm,利用它可以直接观察晶体中分子或原子团的分布以及不同晶面上分子的堆积(图1.18)。

用场离子显微镜方法可以直接看到最简单金属晶体结构的单个原子。在单晶尖端表面加上高电压,表面原子将成为电子和离子发射的中心,投射到屏幕上的离子束将直接显示表面原子的位置(图1.19),根据这种图象可以确定不同面上或微台阶上原子的排列。

晶体中原子的三维周期性堆积的假设已成为物理中的常识,它是所有晶体概念的基础,固体理论的出发点。

1.2.3 微观周期性原理的根据

晶体结构的三维周期性特征的物理学根据是什么?

首先要注意,晶体和液体一样是原子相互“接触”的凝聚系统。这种系统中原子间互作用力在原子间距离大于0.3—0.4nm后成为吸引力。对所有类型化学键来说,原子间互作用势能 $U(r)$ 都具有图1.20那样的形式,它的极小位于原子间距离为0.15—0.35nm处。在0.1—0.2nm内吸引力变为很强的排斥力。

晶体中的原子还处在热振动状态之中。质量为 m 的粒子的振动动能等于 $p^2/2m$ (p 为动量)。如这个动能超过 $U(r)$,键合力将被

克服。因此凝聚系统存在的条件可以写成

$$p^2/2m < U(r) \quad (1.4)$$

这一条件对液体也成立。但原子的有序程度从晶体到液体发生急剧的改变,这时由于动量增大,原子间平均距离也增大,原子愈来愈

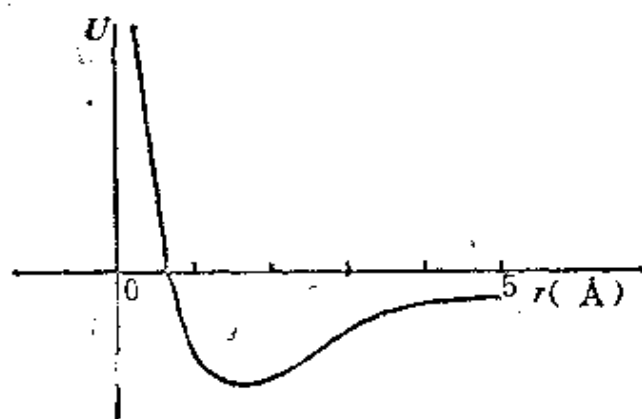


图 1.20 原子间互作用势能曲线
愈位于 $U(r)$ 极小部分的远侧。在液体中会统计地形成某种占优

势的原子间的组态,但是它们随时被热运动破坏,温度愈高,有序度愈低。在绝对零度,只有零点振动,所有物相,除了量子液体氦以外,都是晶态。在固体中原子的振幅小于原子间距离,反之则会发生原子自由迁移过程,这是液体中的经常发生过程,而在固体中只有通过热涨落才能发生。

增加外界压力使物相向凝聚态和晶态方向转化,相互作用势能 $U(r)$ 没有极小的物质也可以晶化。压力的作用与增大吸引作用类似,而与温度的作用相反。

说明晶体原子结构周期性的最简单的方法是考察粒子的密堆积。在近距离内的强排斥作用可以解释为原子的“不可透性”,即采用原子的刚球模型,而吸引力可以采用例如引力场中使球靠拢的作用。如图1.5a所示,这种二维模型给出了规则的二维周期结构——小球的密堆积。在互相吸引的相同小球这种简单情形,势能极小对应于几何上最密的堆积,这种二维堆积具有二维周期性。

把二维密堆层重叠起来,使上层的球处在下层球的凹处,就得到三维密堆积。这样的堆积可以组合成许多种不同的结构。它们中的有些结构在三维上都有周期性、形成三维周期性结构,另一些则没有三维周期性。由此可见,相同球最密堆积原理本身并不一定导致三维周期性,当然它允许出现三维周期性。可以探讨不同尺寸球的堆积和更复杂图形(如椭球或更复杂的凸起的图形)的堆积,但我们仍然只能得到定性的或半定量的结论:支持但不能证明三维周期性。

一般来说,找到大量粒子 n (晶体中 $n \rightarrow \infty$) 的平衡组态是热力学和统计物理的任务。

粒子系统自由能 F 由它的内能 U 和含熵部分 TS (T 为绝对温度, S 为熵) 组成

$$F = U - TS \quad (1.5)$$

F 的极小值对应系统最稳定的状态,决定系统的组态。 n 个粒子的系统的组态有 $6n$ 个参量(坐标和动量)和决定内能 U 的相互作用势。在绝对零度时能量状态最低, $F = U$, 内能(只和坐标有关)的极小

值决定状态。

原子间相互作用力的多样性,由不同比例异类原子组成的晶体结构的多样性,都说明固态三维周期性应该是由最普遍的因素决定的,是自然界的规律。

为了说明这一点可以从下面的论点出发:系统整体能量极小对应于系统各个局部(考虑局部间相互作用之后)的能量极小。 $T = 0$ 时系统的状态应该是唯一的。

设很多(“无限多”)化学组成相同的均匀混合的原子系统处于平衡态。从这个系统中分割出有限小体积 A ,要求其中的原子比和系统的化学组成相同。体积 A 相当于一个或几个“化学式单元”内原子的总体积。由于原子间相互作用力基本上是短程作用,所以对能量极小的组态在体积 A 中也应保持。

在相同条件下于其他地点选出体积 A' ,则 A' 中也具有与能量极小对应的原子分布。 A' 中原子分布在所有方面都与 A 全同,不仅这两个体积内如此,而且它们相对整个系统来说也应如此,包括 A' 中原子分布必须与 A 全同或反过来 A 中原子与 A' 全同。实质上这就是说:体积 A' 中某一点,在所有方面都和体积 A 中相应点相同。既然 A' 可以在不同地点选取,这样的点就应有无限多。

这就是系统能量极小的物理要求导致的几何上的等价物。系统应该是均匀的和对称的;某种适当小的原子集团应该通过对称操作联系起来;这些操作应该使整个系统和自身重合。由于系统中原子数无限大,对称操作的阶数也只能无限大,以便使某种原子集团无限地延伸出去。

无限小位移或旋转可以是无限多阶的对称操作。但是原子或原子集团在尺寸上是有限的,这两种操作在此不适用。这就是说:无穷多粒子系统对称性的几何条件包括间断性,即一般物质和晶体的原子性。并不是物质中所有的点都等同,不同原子的点,相同原子的中心和外围是不等同的。

具有无限多阶并能保持间断性的对称操作只能是间断的、可以无限重复的平移。由于我们考虑的凝聚系统是三维的,所以它

应该具有三维周期性，应该是晶态。

$T = 0$ 时的最低能量状态只能是点阵状态。实际上，根据热力学第三定律， $T = 0$ 时 $S = 0$ ，由 $S = \ln N$ (N 为状态数) 可知， $T = 0$ 时的状态是唯一的。

由此可见无限多粒子系统能量极小的热力学原理只有在对称性范围内和三维周期性平移对称性范围内才能实现。 $T > 0$ 时， F 中的 TS 项开始有贡献，状态数也增多。但平移对称原理在一定温度范围内还可保证 F 极小，因为原子仅在平衡位置附近振动。原子的热运动是相关的，它们的振动可以用平面波描述，从量子力学观点看这就是激发了准粒子——声子。各个晶体都有自己的元激发能谱。温度升高后晶体的激发水平可以用一定能量状态的准粒子数表示。能谱还可分为声子能谱、电子能谱等等。

尽管存在热运动，但是互相吸引的粒子的系统概念已帮助我们说明三维周期性的产生原因。这种周期性使热运动本身具有特别的“点阵”振动性质。

随着温度的升高热运动愈来愈使得点阵紊乱，引起相变或在动能接近势能时引起熔化。

晶体物质的微观均匀性原理既包含对称性原理（存在无限多对称的等同点），又包括间断性原理（并不是所有点都等同）。只有在三维平移对称操作范畴内这些原理才同时满足（2.4节和2.8节）。

还可以由此得出宏观均匀性原理。宏观现象和测量中涉及的体积包含有许多多个晶胞，光学现象中的波长比点阵常数大许多倍，力学现象中相互作用的是样品中的大量原子。宏观现象还包含某种形式的平均，这就使我们能够把晶体物质看作均匀连续介质。

从空间点阵在方向上的不等价性可以导出宏观各向异性原理。微观对称性在晶体外形和性质的对称性中可找到自己的宏观表现。

最后应指出：三维周期性的出现在能量上十分有利，以致点

阵可以“忍受”各种类型点缺陷、线缺陷和其他缺陷(图1.5b)直至宏观夹杂物。有趣的是,许多缺陷本身常力图形成大周期的有序分布,例如形成“调制”晶体点阵。看来,在亚显微水平(大于原子水平)上出现周期性在能量上也是有利的。

凝聚和晶化的趋势在物质结构的更深层次上也观察到了。原子核中核子的分布也是有序的。不排除在物质的超密状态,如中子星中出现晶体的有序性。显然,这里与某些原子晶体,如固态氦“量子晶体”情形一样(接近0K,压力大于25bar),需要用量子力学。

晶体点阵理论上包含无限多原子,实际上仅包含很大量的原子。在晶体成核的初期只联结很少几个原子。这里产生一个问题:少量原子联结而成的原子组态是否与同样条件(热力学条件和与周围介质的关系)下形成的晶体中同样数目的原子组态完全相同。看来,答案一般并不一定如此。能量计算和一些实验结果指出:少量原子系统的平衡组态可以与晶体中的不同,例如它们可以具有点阵不允许的二十面体对称性。此外,分子和少量原子系统中原子之间的距离一般比晶体点阵中更短。所有这一切都说明,至少联结一定数目,如几十个原子或分子之后才开始形成后来那样的晶体。

1.3 凝聚相的结构特征

下面讨论凝聚相的基本构成原理,包括不具有空间点阵的非晶态固体和聚合物。我们已经论证过固体的平衡态是晶态,然而我们需要说明为什么会存在非晶态和玻璃态*。

可以很简单地回答这个问题。非晶态不是平衡态,它是由动力学因素引起的结构上与液态等价的状态。它是沾滞性很大的过冷液体,因此它通过热迁移向平衡晶态转化的驰豫时间很大而且

* 虽然“玻璃”历来被认为是一种高硬度的非晶体,但“非晶态”与“玻璃态”从结构观点看是不等价的。有一种观点认为:玻璃是由非常小的晶体,可能是几种相的小晶体组成的多晶体。

实际上常常是无限长。不过有时也可以观察到这种转化,如某些玻璃的“反玻璃化”,即晶化现象。

晶体结构常常被看成具有“长程序”的系统。知道了晶胞的结构,通过三维周期性(图1.14)就可以知道其他晶胞中原子的位置以及整个结构中原子之间的相互位置(一个原子和任一不管多远的原子之间的相互位置)。

液体和非晶体没有长程序,但存在固有的统计的短程序(图1.21a)。从这样的系统中选出任一原子,围绕它的其他原子的位置可以用径向分布函数 $W(r)$ 来表示(图1.21b)。这一函数给出距离 r 处遇上某种原子的几率,特别是最近的几层原子的数目和位

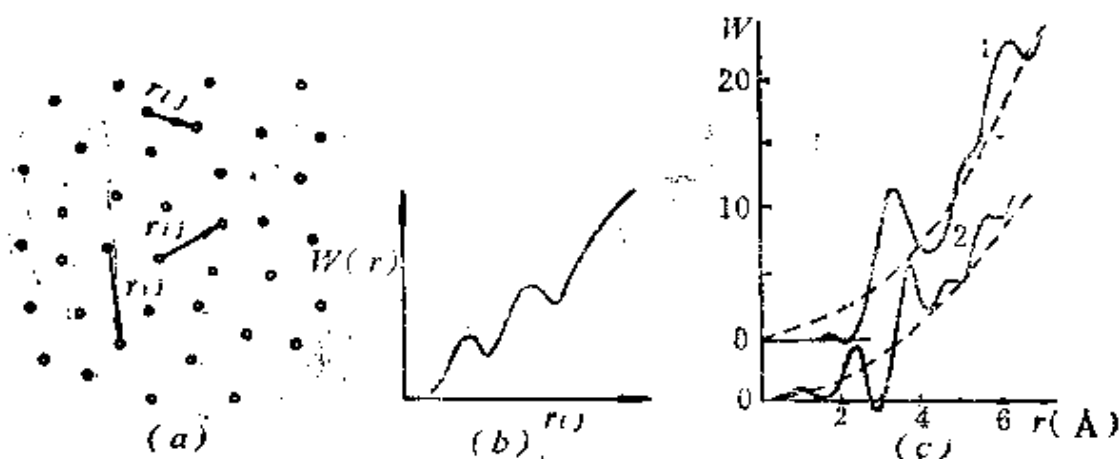


图 1.21 径向分布函数

a)原子分布示意图;b)在一定距离出现原子的几率;c)实验 $W(r)$ 曲线;1.液态锡, 2.非晶态锡
虚线是无近程序时的径向分布 $W(r)$ (1,11)

置。近邻和次近邻的统计数值并不一定是整数。原子间的距离不是严格固定的,但函数的极大值告诉我们容易遇上原子的距离(图1.21c)在何处。这种状态并不排斥液体中的原子组态在近程序统计范围内是相对固定的,并在某些条件下接近晶体结构中的原子组态。

在非晶态固体中近程序是对所有原子进行的空间统计,在液体中的近程序则既是空间又是时间的统计,因为在液体中不断发生显著超过原子间距离的原子迁移。当然,非晶态固体中的原子

和晶体中原子一样也发生围绕固定位置的热运动。

从宏观统计上看，非晶体和液体都是各向同性的。

有些物质从结构上看处于晶体和非晶体之间。它们是由长分子链组成的聚合物和液晶。聚合物分子是由强共价键联结的稳定

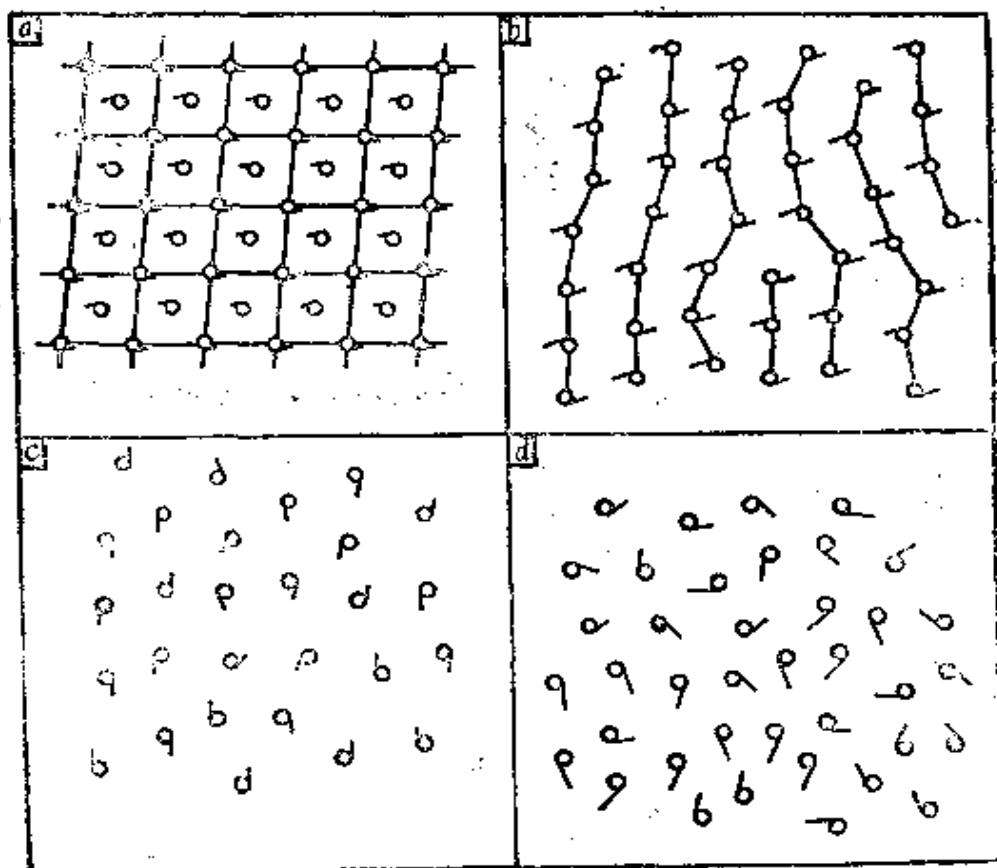


图 1.22 凝聚系基本类型

- a 晶体。原子或不对称原子团、分子的排列具有三维周期性，在原胞中的原子可通过平移对称操作联系起来。系统在所有方向都有长程序
- b 聚合物。沿长链分子具有严格或近似的周期性并可通过平移操作联系起来，即链上有一维长程序，但相邻分子链间只有一定程度近程序
- c 液晶。分子中心之间只有近程序，分子是各向异性的，即分子长轴近似平行。统计上看系统呈圆柱体对称性
- d 液体和非晶体。分子中心只有各向同性的近程序，分子取向混乱。统计上看系统呈球对称性

原子团的一维链。如果所有的环节是全同的，则分子具有严格的一维周期性。如有的环节有不同类的侧面基团，一维周期性就是

近似的。聚合物中分子链的堆积自然会尽量平行。但是,由于分子链很长,它会缠绞起来,阻碍聚合物的有序化和晶化,因此,在聚合物中除了平衡的晶体结构之外,还观察到若干不同类型的有序度,通常称它们为**仲晶态**。仲晶态的有序度比理想的晶态低,但比液态的有序度高得多。聚合物由于分子的平行堆积,显示出与非晶体、液体不同的各向异性。

还有一类不寻常的物质,它严格满足热力学中相概念的要求并具有液体和晶体之间的有序度,**液晶**(或称介晶)名词本身就反映了这类物质的特点。液晶与液体一样可以流动,但具有各向异性。它在一定温度区间存在,而高于这一温度区间它就熔化成各向同性液体,低于这一区间会晶化。液晶性质和结构在很大程度上决定于它的分子具有针状形状。有两类液晶是大家熟悉的:丝状液晶和脂状液晶。前者的有序特征是分子的平行排列,后者则除此之外,分子还聚集成层。

液晶的结构可以用统计的平移对称性进行描述。

在自然界中,除了两类主要的凝聚态——晶态和液态之外,还有原子有序度处于它们中间的状态。图1.22是这些基本的凝聚态的示意图。

凝聚系统物理性质的多种层次与它内部有序程度是对应的。最高的有序度——空间点阵决定了晶态的全部美妙特点。

第二章 对称性理论基础

晶体、晶态物质是三维空间中的对象。因此晶体对称性经典理论也是三维空间中的对称变换理论，它受到晶体点阵的制约。

对称性理论的意义重大，应用广泛。原子、分子、植物、动物、人、机器以及许多艺术品都有对称性。在一定意义下可以说许多自然界规律都具有对称性。

自然界中对称现象如此多样和广泛，可以说对称性具有普适性，但对称性理论基本上是在晶体学中得到发展和在逻辑上完善起来的。20世纪物理学的发展深化了对称性概念并扩展了它的应用。在晶体学本身中也产生了使对称性概念更广阔的新思想。在考察若干类物体、特别是生物物体时，非晶体学对称性理论得到了发展和应用。

2.1 对称性概念

2.1.1 对称性定义

根据以上所述，我们将从比经典晶体学更广泛的角度考察对称性理论，当然重点仍是晶体学对称性。晶体学和固体物理某些问题的处理（如衍射理论等）要求引进另一种不在三维实空间定义的变量的函数。对此我们可以建立这种或那种适当维数的形式上的空间。在量子力学、张量表达或其他场合，某些变量的变化是间断的，只能取两个或更多个分立的值。对于这样的空间和其中的函数，也存在确定的对称性规律。

前面已经讲过对称性概念。任何物体——几何图形、晶体、函数——都可以在描述它的变量的空间中作为整体进行适当的变换。例如在三维空间中的几何体可以旋转、平移和反射，而且其中

任二点的距离保持不变。如果在这种变换中物体与自身重合,转换成了自己,即它在变换后不变,这样的物体就是**对称的**,这样的变换就是**对称性变换**。为了强调变换使物体与自身重合而且空间结构保持不变,所以也常把这种变换称为自形的变换。物体变换成自身意味着:在某一处的部分变换后与在另一处的部分重合。这就是说物体具有(或可以划分成)等同的部分。对称性名词本身在希腊文中的原义为公共度量性。

从这里可以看到对称性概念的另一种说法:即物体可分割为相互等同*的部分,而这些部分本身一般是不对称的(或非对称的)。这些等同部分的相对位置是不任意的,有规律的和经过适当的变换可以互相重合的。两种说法本质上是等价的。

需要指出:性质、结构、部分之间的等同性概念本身也应有定义,要明确从什么方面、按什么标志、在什么层次上考察等同性。例如物体各部分之间几何上可以是等同的而某一物理性质上是不同的。在对称性理论范畴内对此可以给出适当的数学描述。

可以概括地说,对称性是在描述物体的变量的空间中物体经过某种变换后的不变性。

这大概是最普遍的对称性定义,但不是唯一的定义。费多洛夫^[2.1](1901)的定义是:“对称性是几何图形使自己的各部分重合的性质,或更确切些说,是几何图形在不同位置上与最初位置重合的性质。”这里也有各个部分重合,即等同的理解,而定义的第二部分实质上表达了变换后物体不变性这一基本思想。

下面将仔细讨论对称变换可以有多少种,看看不同对称变换间有怎么样的联系。

2.1.2 对称操作

如前所述,几何意义下考察对称性意味着物体空间坐标的变换。广义地可以按照描述物体的任何变量考察对称性。如果一共有 m 个变量,就可以把它们的变化范围看成 m 维空间,其中的坐标

* 对称性理论中的等同概念满足以下一般数学定义,它包括:1)全同性, $a=a$; 2)反射性, $a=b$, 则 $b=a$; 3)传递性, 如 $a=b$, $b=c$, 则 $a=c$ 。

为 $x_1, \dots, x_i, \dots, x_n$.

用矢量 x 表示这些坐标。坐标可以有相同的意义(如三个笛卡儿坐标),也可以有不同的意义(如距离、角度和其他物理量)。

令 g 表示对空间坐标 x 进行的变换,即

$$g[x_1, x_2, \dots, x_n] = x'_1, x'_2, \dots, x'_n; \quad g[x] = x'. \quad (2.1)$$

如果物体(函数、图形) F 在对称操作(变换) g 作用于 F 的原先变量后仍不变,即

$$\begin{aligned} F(x_1, \dots, x_n) &= F(g[x_1, \dots, x_n]) = F(x'_1, \dots, x'_n), \\ F(x) &= F(g[x]) = F(x'). \end{aligned} \quad (2.2)$$

则称 F 为对称物体。

公式(2.1)的意义是,给定了由坐标 x_i 得到另一坐标 x'_i 的具体方法。这种变换中 g 可以作用在给定函数的全部变量 x_i 上,也可以只作用在一部分 x_i 上。

对于每一个从 x 到 x' 的对称变换 $g(2.1)$, 存在从 x' 到 x 的反变换 g^{-1} , 即

$$g^{-1}[x'] = x, \quad (2.3)$$

根据式(2.2),反变换也是对称变换。

全同变换(单位变换) $g = e$ 使变量保持不变: $x_i = x'_i$, 根据式(2.2),这也是对称操作。

对一个物体可以有若干个对称操作 g_i 。两个或更多个相继的相同或不相同对称操作,根据式(2.1)和(2.2),也是对称操作。在操作 g_i 之间可以建立联系而不牵涉到它们的具体几何内容或其他内容。下面我们将看到,给定物体的对称操作的集合就是数学上的群。

对称性理论涉及问题的两个方面:各个操作的具体内容以及它们之间的一般的群的关系。

对称变换(2.1)和(2.2)可以有两种完全等价的解释:物体固定而坐标系改变,或反过来坐标系固定而物体各点位置改变。式(2.1)对应物体各点位置变化,式中 x_i 和 x'_i 是各个轴 $X(X_1, \dots, X_n)$ 都固定的系统中的坐标。另一种场合是物体固定,同时将坐标系

从 X 变换到 X' 。不难理解,坐标系的变换操作正好是 $g^{-1}[X] = X'$,即它是物体各点的变换 $g[x] = x'$ 的逆变换。显然,也可以把坐标轴的变换看成正变换,这时物体各点的变换就是逆变换。

在对称性的描述和理解上也可区分为上述两个方面。在一种场合物体被认为是静止的和自身稳定的。观察者把标尺(坐标系)放置在几个不同位置上以保持观察到的物体不变。对称性的物理意义归结为这种内在的稳定性。另一种场合观察者的标尺固定,他可以变换物体并使之与物体自身重合。这时对称操作比较明显,因为可以把它与对称变换引起的物体的移动或其他过程联系起来。晶体学家通常利用后一种方法,在手中摆弄着各种模型。应该注意到:“变换过程”即使明显,对理解对称性也是非本质的,重要的是变换“前”和“后”的结果。

还应该指出与此有关的另一要点。变换后对称物体与原先物体一样是无法区别的。我们需要为这种变换建立一定的条件。这就需要采用上述“外部的测量”,应该在物体和坐标系以外的物理和几何条件下对物体进行考察,这时就可以查清物体内部各等同部分之间的差别。例如晶体学家可先指明手中模型的某一部分,经变换到新位置后再找出和原先重合的另一部分。但这里重要的仍是对称性的内在的物理的内容,对称性应该是某些特征和性质的等同性。

下面我们开始讲对称操作的几何性质。

2.2 空间变换

2.2.1 空间,其中的物体,空间的点

对称操作作用于空间的全部坐标 x_i ,物体可以占据空间的有限部分,也可以无限地充满整个空间。讨论整个空间的变换比较方便,空间中以 F 描述的有限或无限物体也随之变换。

通过对称变换 $g[x]$ (2.1)变换的点 x 和 x' 被称作对称的等同

点。我们称任意的点集为图形。它们是：有限或无限的分立点的集合、连续的直线或曲线、各种闭合的或不闭合的平面、表面、体积等等。如果图形经过统一的规则如 $g[x] = x'$ (或 $g^{-1}[x'] = x$)后所有的点对应地变换,这样的图形就是对称的等同的图形。

对称变换保持空间的度规性质不变,它是一种等体积变换。变换中空间既不延展,也不扭转,即完全不变形,保证任二点间距离恒定。

“真空”空间的任何变换都是对称变换。但是“真空”空间没有任何标志可用来判断是否已进行了变换。因此我们讲到空间变换时指的是,空间中有某些记号可用来判别经过某一变换后空间“与自重重合”。在研究具体物体如晶体时,物理“记号”就是这些物体本身或它的特性 F ,包括外形(多面体)、由某一函数代表的性质、原子结构等等。对这些记号可以选取适当的坐标系。

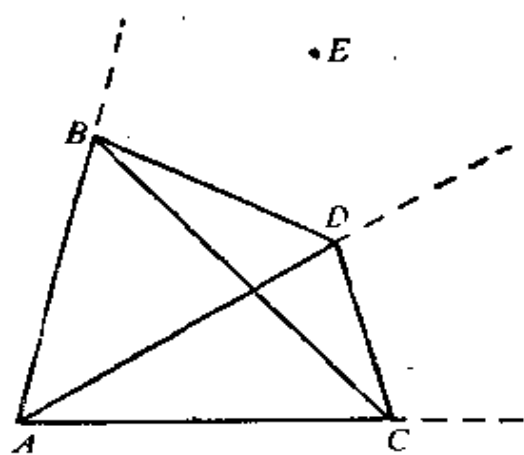


图 2.1 不对称四面体可作为点A的记号和任一点E的坐标框架

一个点、一条线或一平面(虽然上面有无数点)都不能作为上述记号,因为它们在某些对称变换中仍留在原处。四个不同面的点A,B,C,D可以用作与三维空间刚性关联的记号(图2.1),它们之间的距离不同,即由它们联结成的图形是没有任何对称性的不对称四面体。从一

公共顶点出发的三条(任意的)边可看作坐标轴(取适当的轴单位)。这样空间中任何点E就有了相对这些轴确定的坐标,空间作为一个整体也就与这一四面体具有单值的关系。

2.2.2 空间的基本的等体积变换

任何保持空间度规的变换都可以分解为平移、转动、反射*或

* 这些元操作内容明显,在2.2.3节中将精确定义。

这些变换的组合。

使空间的记号——不对称四面体重合可以作为以上论点的例证。取两个这样的四面体 $ABCD$ 和 $A'B'C'D'$ ，二者的全部六条边都分别相等，如 $AB = A'B'$ 等，而二者的位置是任意的(图2.2a)。空间中每一点可通过平移与其他任何点重合，平移 $A'B'C'D'$ 使 A' 和 A 重合(图2.2b)。围绕 A 转动四面体使 B' 与 B 重合(图2.2c)。围绕 AB 转动使 C' 和 C 重合(图2.2d)。围绕图2.2b中 ABC ， $A'B'C'$ 面交线 q 转动可使 B' ， C' 同时与 B ， C 重合。三角形 $A'B'C'$ 与 ABC 重合后，由于 AD ， BD ， CD 和相应的 $A'D'$ ， $B'D'$ ， $C'D'$ 相等，所以 D' 只可能有两种位置，1)与 D 重合，2)相对 ABC 和 D 成

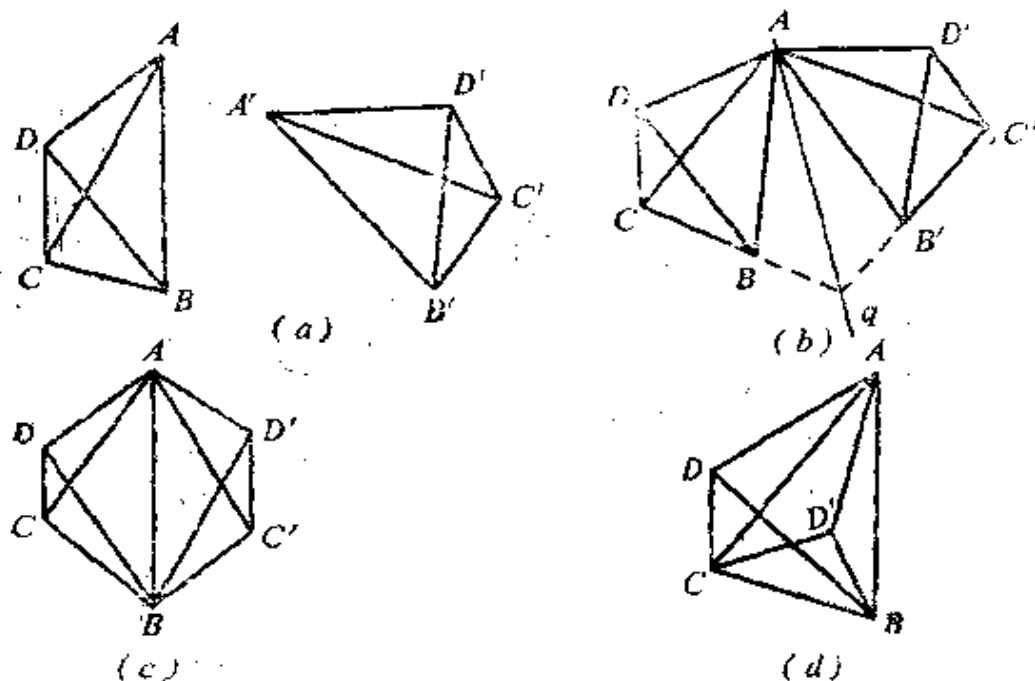


图 2.2 等同的四面体(a)及它们的重合过程：平移(b)，转动(c)和反射(d)

镜面位置(图2.2d)。在第一种情形下已经得到四面体及其刚性相联的空间的对称变换。在第二种情形下，四面体和空间的重合还需要通过 D' 相对 ABC 面的反射操作才能达到。

这两种情形分别对应于不对称四面体的两种等同：**重合等同**(或叠合等同)和**镜像等同**。两种情形的空间变换都满足对称变换定义。因此图形的对称等同概念包括这两种等同。平移和旋转变

换及其组合被称为**第一类变换**或**本征运动**(或简称运动),包含反射的变换被称为**第二类变换**或**非本征运动**。

空间或其中的物体重合时对称的等同点也都重合。在晶体学 and 对称理论中点的概念和数学中点的概念不符合。我们已经看到:点可以有空间位向的记号(和自己的环境一起考察时),最简单的这种环境的记号就是和点组成不对称四面体的另三个点。我们称这种点为“晶体学”点。而数学的点 x, y, z 与此不同,它没有位向的标志并具有最高对称性,绕过点的轴转动或经过点的平面的反射,这个点仍是同样的点。与此不同,我们将常常把晶体学点称作平行的点、旋转过的点和反射过的点。

我们现在来说明任一物体中点的对称等同性。选取物体中任一点,从这一点“看”整个物体或它的全部组成部分,再从任一对称等同点“看”物体及其部分,由于变换(2.1)后的不变性(2.2),所以看到的情景毫无区别。这里强调的是:等同点及其集合(对称物体的部分)不仅通过对称操作可以互相重合,而且等同点中的每一点相对所有其他点,即相对整个物体来说几何上都处于等同的位置。但是从不同的等同的对称点进行这种观察时,观察者要移动、转动、头朝下、甚至“反射”。

现在回到空间变换上来。任何第一类变换都可以是平移或绕某一轴的简单转动或螺旋转动。

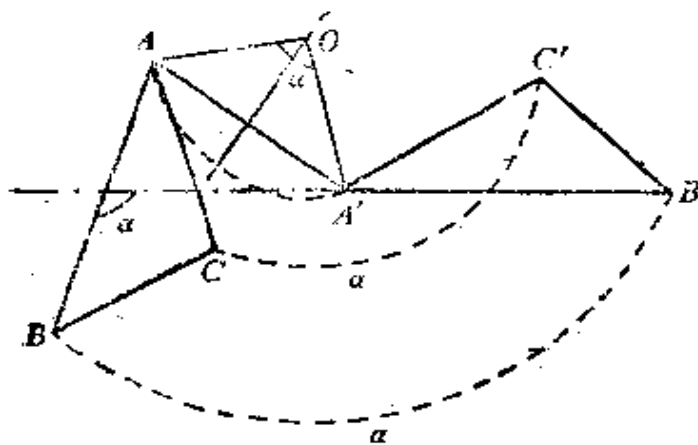


图 2.3 Chasles 定理的推导

首先可证,任何与自身重合的平面的运动是围绕平面上某点的转动或平移(Chasles 定理)。设有二点 A 和 A' 及其二维不对称记号——三角形 ABC 和 $A'B'C'$ (图 2.3)。显然,可以通过 AA' 垂直平分线上任一点为中心的转

动使 A' 与 A 重合。取点 O 使绕 O 的转角 α 等于 AB 和 $A'B'$ 间的夹角。这就是所求的点——Chasles 中心。如 $AB \parallel A'B'$, O 在无穷远处, 三角形通过平移重合。

现在考虑三维空间中两个位置任意的可叠合四面体 $ABCD$ 和 $A'B'C'D'$ (图 2.4)。由图可见, 沿 $A'A$ 矢量平移并绕轴 q 转动可使二者重合。这种运动由平移和转动组成, 被称为螺旋转动。通

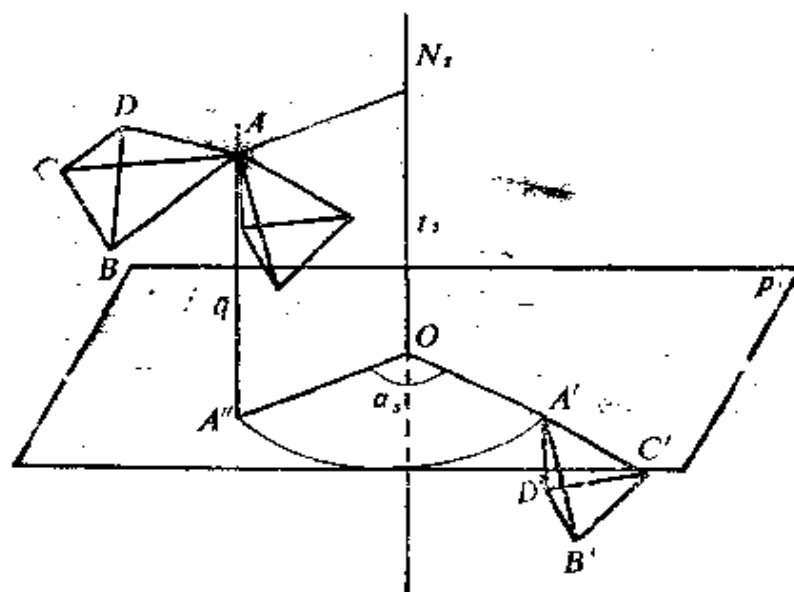


图 2.4 一般的第一类运动——绕 N_s 轴的螺旋运动, 使位置任意的 $ABCD$ 与 $A'B'C'D'$ 重合

过 A' 作垂直 q 的平面 p , p 和 q 交于 A'' 。在平面 p 找到 Chasles 中心 O , 使 A' 和 A'' 重合, 通过 O 作平行 q 的直线, 得到的就是平移分量 $t_s = AA''$ 、角度分量为 α_s 的螺旋轴 N_s 。如 $\alpha_s = 0$, 只有平移, 如 $t_s = 0$, 只有转动。由此可见, 螺旋运动是最普遍的第一类变换, 平移和转动是它的特例。螺旋运动可由转动和平移组成。

任何第二类操作可以看作镜象-转动操作。从图 2.2 可见, 镜象等同四面体可通过平移、转动和反射重合起来, 这里平移、转动轴、反射面相互间的取向是任意的。下面就可看到, 这一组操作可以代之以绕 \tilde{N}_s 轴的转动和相对与此轴垂直的 m 面的反射 (图

- * 我们有条件地用一个符号表示对称操作和相应的对称素(轴、面等), 如 \tilde{N}_s 是转动和转动轴, m 是反射和反射面。必要时我们将把二者分开。

2.5)。这一操作就是镜象转动。

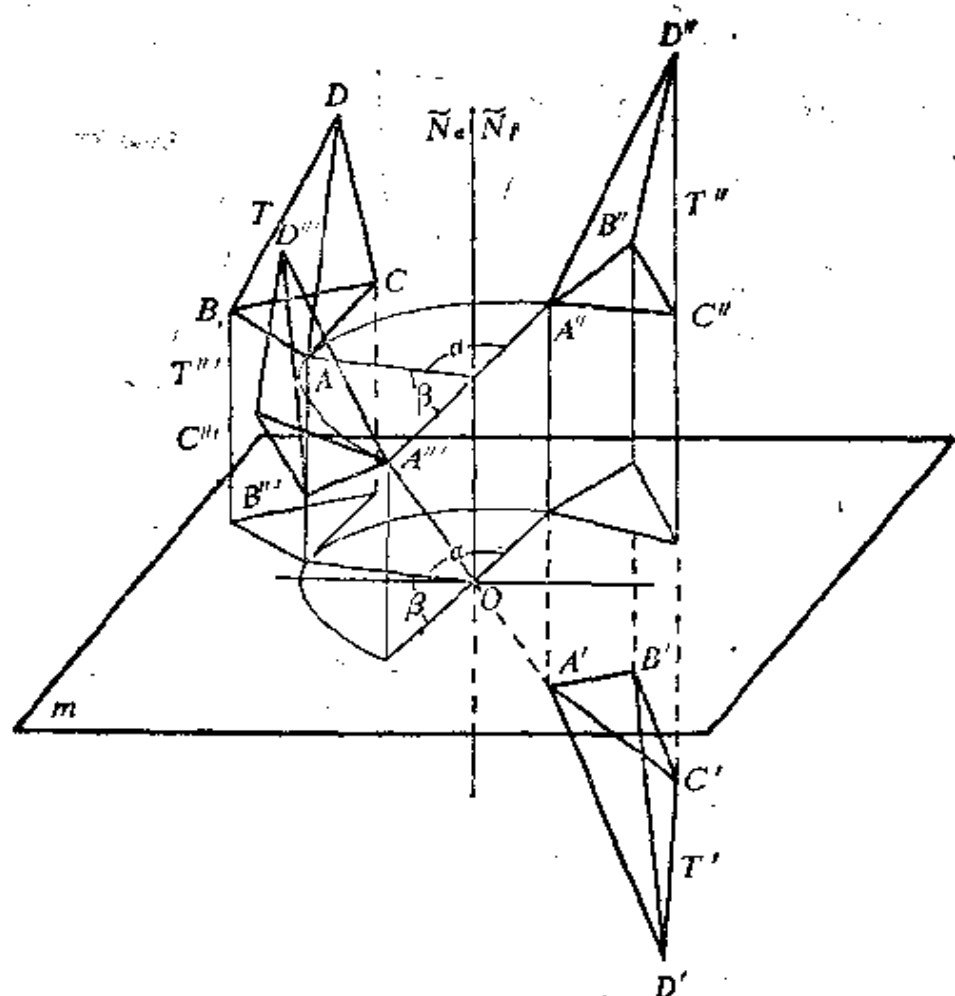


图 2.5 一般的第二类操作——绕 \tilde{N}_c 的镜象转动（或绕 \tilde{N}_c 的反演转动）

镜象等同四面体 T, T', \tilde{N}_c, m 的相对位置是： m 和 \tilde{N}_c 交于 O ，使二四面体各相应点（ A 和 A' 等）到 m 的距离相等。 T' 经 m 反射后得到四面体 T'' 并和 T 叠合等同，处于同一高度， T' 和 T'' 在 m 上的投影重合并和 T 的投影等同。如绕 \tilde{N}_c 将 T'' 转动 α 角，使 T'' 和 T 重合，就可完成 T' 向 T 的镜象转动。镜象转动的特例是：相对 m 面的简单反射（ $\alpha = 0$ ）（图 2.6a）和滑移反射 σ （图 2.6b），后一情形中 \tilde{N}_c 处于无穷远，转动 α 角变成沿平行 m 的某一直线平移 t 。

镜象转动的另一个特例是 $\alpha = \pi$ 时的反演（ $\bar{1}$ ），即相对对称中心的变换（图 2.6c）这一变换的特点是：所有通过对称中心 O 的直

线变换后与自身重合,但“改变”了自己的头尾(r 变为 $-r$),所有其他直线变换后与原先的平行并位于和 O 同样距离的位置上,而方向相反(设直线上有不对称的记号),即变换后反平行。

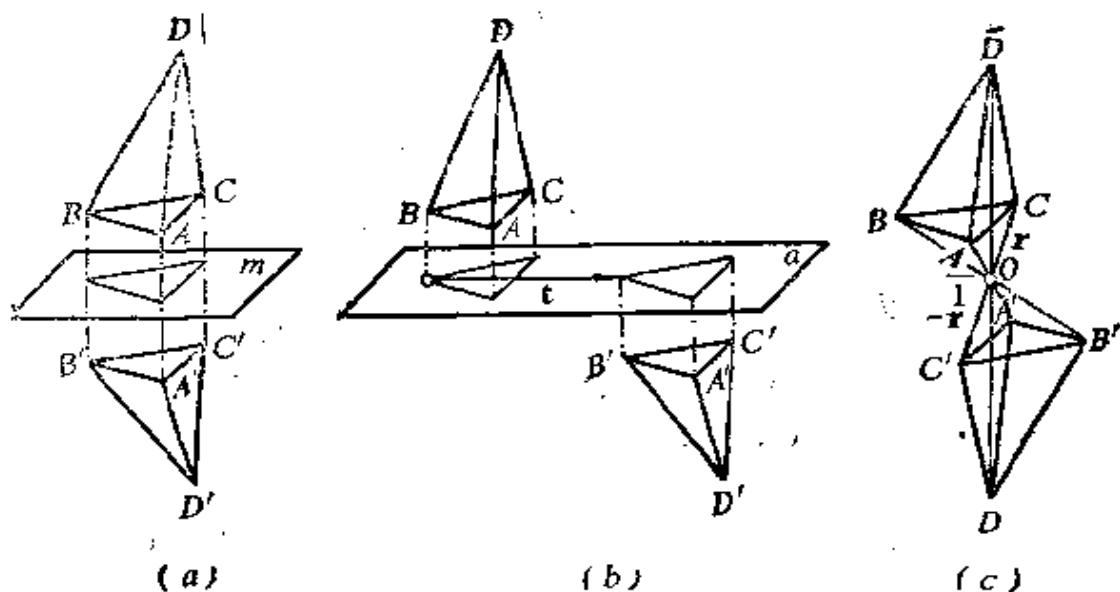


图 2.6 第二类操作的特例

a) 反射; b) 滑移反射; c) 反演

如同两个位置任意的叠合等同四面体的螺旋位移操作的螺旋轴 N_s 是唯一的一样,在一般的镜象转动条件下也应强调,镜象等同四面体的镜象转动轴 \tilde{N}_s 和与之垂直的平面 m 也是唯一的。反演 I 是一个例外:此时通过对称中心的任一组 \tilde{N}_s 和与之垂直的面 m 将给出同样的变换。

可以通过图2.7所示方法(也可参看图2.5)找到一般情形下唯一的 \tilde{N}_s 和 m 的位置,这类似于从图2.4得到 N_s 。首先从 T' 得到反演等同的 T'' ,它与 T 叠合等同并在 C 点上互相重合。由此可得到轴 q 。其次作垂直于 q 并和 T, T' 四面体对应的点等距离的面 m 。从 T, T' 在 m 上的投影找到Chasles中心 O ,作平行 q 通过 O 的轴 \tilde{N}_s 。

镜象转动操作和反演转动操作等价(图2.5)。相对点 O 对四面体 T' 进行反演($I = \tilde{N}_s$),得到四面体 T'' 。这一操作的转角与镜

象转动 \tilde{N} 。转角的差别为 $\beta = \alpha - \pi$ 。把 T'' 转 β 角就到 T 的位置。这

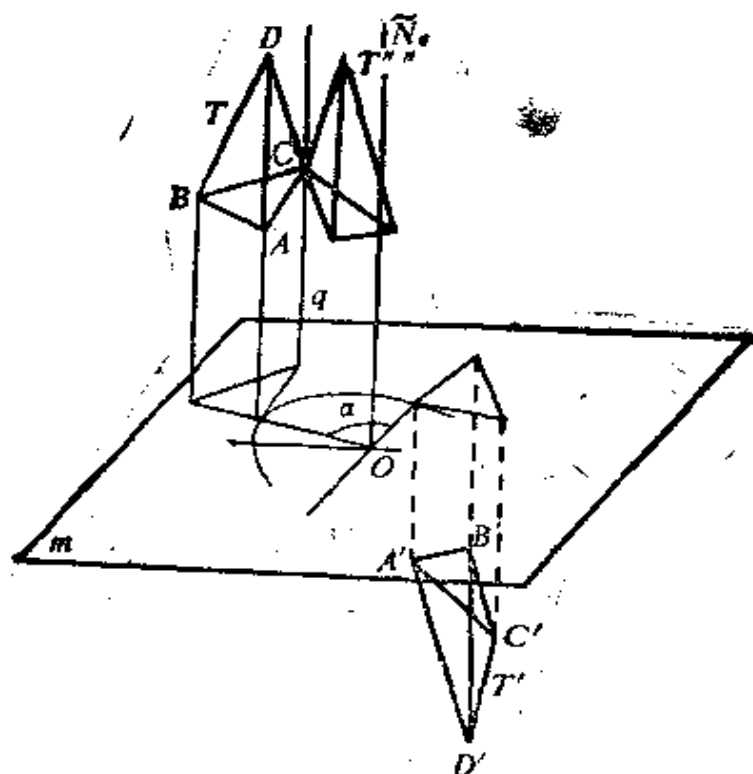


图 2.7 镜象（反演）旋转轴的获得

就是反演转动操作 \tilde{N} ，它和镜象转动等价，即 $\tilde{N} = N_{\pi}$ 。在对称性理论中这两种操作都在使用。

总而言之，最一般的第一类操作是螺旋转动，它的特例是转动和平移；最一般的第二类操作是镜象（或反演）转动，它的特例是反射、反演和滑移反射。

下面将会看到这些变换只有在 α 角是某些值（ $\alpha = 2\pi/n$ ， n 为整数）时才是对称操作。

简单的转动和镜象转动（特例是反射和反演）在变换时至少有一个点不变，轴 N 或 \tilde{N} 通过这一点。这一点被称为奇点*，而这些操作被称为点对称操作。

如通过特殊点有若干不同取向的转动轴，保留一点不动的绕这些轴的转动的集合被称为本征转动，而第二类点对称操作的集

* 或称为特殊点。

合被称为非本征转动。

平移、螺旋转动、滑移反射等操作包含平移分量，它们使空间的所有点发生位移，在这种情形下没有特殊点。

2.2.3 对称变换的算符形式

在空间取右手笛卡儿坐标系 X_1, X_2, X_3 (图2.8)。对称变换 $g[\mathbf{x}]$ 可以用线性方程描写

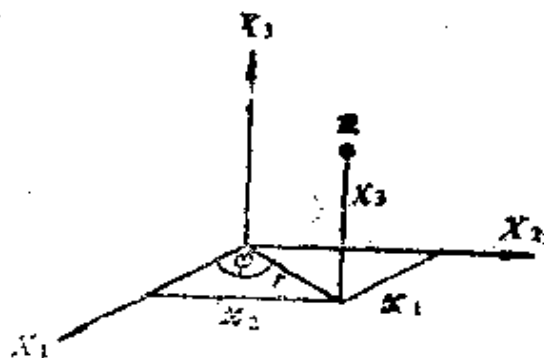


图 2.8 右手笛卡儿坐标和柱坐标

$$\mathbf{x}' = g[\mathbf{x}],$$

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + a_1, \\ x'_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + a_2, \\ x'_3 &= a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 + a_3. \end{aligned} \right\} \quad (2.4)$$

它也可以用矩阵方式描写:

$$\mathbf{x}'_i = (a_{ij})x_j + a_i \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad (2.5)$$

这里

$$(a_{ij}) = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} = D, \quad (2.6)$$

其算符形式为

$$\mathbf{x}' = D\mathbf{x} + \mathbf{t}. \quad (2.7)$$

矩阵 D 描述点对称变换, 即简单或镜象转动, 而 \mathbf{t} 代表分量为 a_i 的平移。

对称变换也可以看作坐标系 X_i 向 X'_i 的变换, 而点的坐标的变换和坐标轴的变换互相倒易。因此轴变换矩阵 (a'_{ij}) 是式 (2.6) 的转置矩阵, 即 (a_{ji}) , 这里 a_{ij} 是变换后的 X'_i 和原先的 X_j 轴之间的角度的余弦。9 个分量 (其中 3 个是独立的) 满足正交关系

$$\sum_{j=1,2,3} a_{ij}a_{kj} = \begin{cases} 1, & i=k, \\ 0, & i \neq k. \end{cases} \quad (2.8)$$

等体积, 即对称变换后点间距离不变的条件可表示为

$$\begin{aligned}
 |\mathbf{x} - \mathbf{y}| &= \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + (x_3 - y_3)^2} \\
 &= |\mathbf{x}' - \mathbf{y}'|.
 \end{aligned}
 \quad (2.9)$$

这一条件还使直线或平面间的角度变换后不变。如果等体积变换是点变换(不含平移),就被称为**正交变换**。从式(2.9)得出:矩阵(2.6)的行列式一定是+1或-1,即

$$|D| = |a_{ij}| = \pm 1. \quad (2.10)$$

下面考虑空间基本变换(2.4)~(2.7)的具体形式。

平移使空间的所有点 \mathbf{x} 在一个位向上移动相同的位移 \mathbf{t} ,即

$$\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \mathbf{t}, \quad a_{ii} = 1, \quad a_{ij} = 0 \quad (i \neq j), \quad (2.11)$$

这里 \mathbf{a} 中至少有一个分量不为零。

空间的转动是所有点绕转轴转一个相同的角度。如取轴 X_3 为这一转轴并在原点看它的末端,反时针计数角度(图2.8),则在柱坐标中转 α 角可表示为

$$r' = r, \quad x'_3 = x_3, \quad \varphi' = \varphi + \alpha \quad (2.12)$$

在笛卡儿坐标中

$$x'_1 = r \cos \varphi', \quad x'_2 = r \sin \varphi', \quad \varphi' = \varphi + \alpha, \quad (2.13)$$

所以矩阵(2.6)为

$$\begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

相对 m 的镜象反射使每一点 x 到达 m 面的另一侧、离 m 的距离相同并且处在同一个 m 面的垂直线上。如 m 面是面 X_1X_2 ,则

$$a_{11} = 1, \quad a_{22} = 1, \quad a_{33} = -1, \quad a_{ij} = 0 \quad (i \neq j). \quad (2.15)$$

对任一绕 X_3 的镜象转动,矩阵中除 $a_{33} = -1$ 外,其他与式(2.14)相同。反演时,所有 $a_{ii} = -1, a_{ij} = 0 \quad (i \neq j)$ 。

以后将对第一类操作用符号 g^1 标注,对第二类操作用符号 g^2 标注。

2.2.4 第一类和第二类操作的联系和差别

第一类操作 g^1 的行列式等于+1,即

$$|a_{ij}|_{g^1} = +1. \quad (2.16)$$

任意 q 个这样操作的组合(乘积) $g_1^I g_2^I \cdots g_q^I = g_r$ 的行列式为

$$|a_{ij}|_{g_r} = (+1)^q = +1. \quad (2.17)$$

因此任意多个第一类操作的乘积仍是第一类操作, 即 $g_r = g^I$, 这就是说运动的乘积始终是运动。

第二类操作 g^I 的行列式等于 -1 , 即

$$|a_{ij}|_{g^I} = -1. \quad (2.18)$$

比较(2.17)和(2.18)后可见, 不可能从 g^I 运动的某一组合得到第二类操作 g^I . 不对称四面体通过运动只能与叠合等同四面体重合, 而不能与镜象四面体重合, 必须通过第二类操作才能与后者重合。

q 个第二类操作的集合 $g_1^I g_2^I \cdots g_q^I = g_r$ 的行列式为

$$|a_{ij}|_{g_r} = (-1)^q = \begin{cases} +1, q=2n & : g_r = g^I, \\ -1, q=2n+1 & : g_r = g^I. \end{cases} \quad (2.19)$$

$$(2.20)$$

偶数第二类操作的乘积(2.19)是第一类操作, 奇数第二类操作的乘积(2.20)仍是第二类操作, 即未转化为运动。

运动操作 g^I 始终保持为同一类操作, 但它的作用结果也可以用偶数 g^I 操作的连续作用的结果来代表。下面的一些定理概括了上述结论。

定理 I 夹角为 $\alpha/2$ 的两个镜面 m 和 m' 的交线是转动轴 N 。

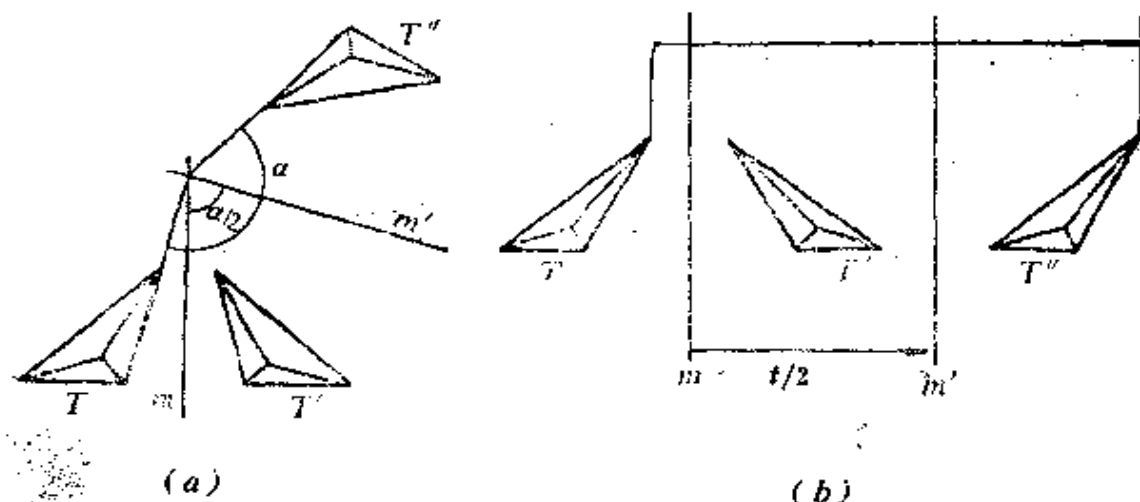


图 2.9 运动操作可看作两个镜面 m 和 m' 的相继的反射
a) 转动(m, m' 的交线是转动轴); b) 平移(m 和 m' 平行)

从图2.9a可见,将此转动轴取为垂直纸面,经 m 的反射使图形 T 转移到 T' ,经 m' 的反射得到的 T'' 和 T 叠合等同,并相对 T 转动 α 角。

定理 II 可以通过二次反射得到平移 t ,此时反射面 m 和 m' 互相平行、垂直平移方向、相距 $t/2$ (图2.9b)。

定理 III 绕两个相交轴 N_{α_1} 和 N_{α_2} 的转动等价于绕第三个有同等作用的轴 N_{α_3} 的转动(尤拉定理,图2.10)。

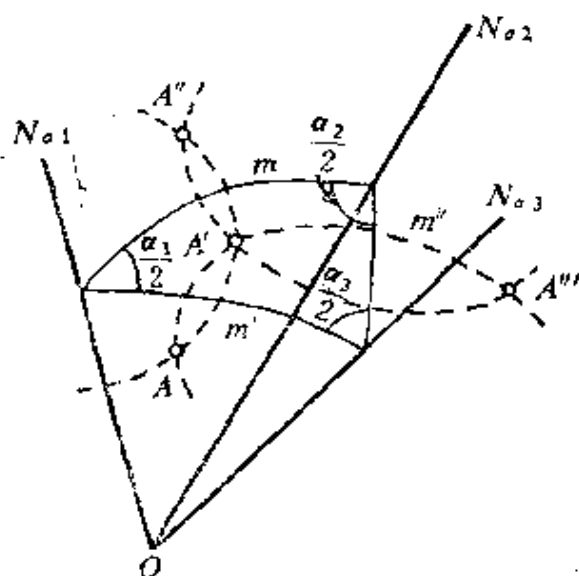


图 2.10 尤拉定理

连续弧是对称面和以O为球心,半径任意的球的交线

面 m 。根据定理 I, N_{α_1} 的作用可以用 m 和 m' 面的作用代替, m, m' 夹角为 $\alpha_1/2$ 。

类似地经过轴 N_{α_2} 作与 m 的夹角为 $\alpha_2/2$ 的面 m'' 。

A 经 m' 反射到 A' 、 A' 经 m 反射到 A'' (等价于绕 N_{α_1} 转动), A'' 再次经 m 反射到 A' 、 A' 经 m'' 反射到 A''' (等价于 N_{α_2})。 A''' 可绕 N_{α_3} 和 A 叠合, N_{α_3} 是

m' 和 m'' 的交线,其转角 α_3 是 m', m'' 夹角的二倍(注

意,一般情形下可以得到

若干有同等作用的轴)。

我们已经看到,第一类操作可以化为偶数第二类操作。当然,第一类操作的存在和使用是独立于第二类操作的。但是从上面的叙述可见,任何对称操作都可表示为一个或几个镜象反射的结果。

存在二类对称等同(叠合和镜象等同)是空间和物体的基本性质并在晶体学中有着重要的作用。

以下讨论对称操作的可能的组合和它们的相互作用,即对称操作群的问题。

2.3 群论基础

2.3.1 操作的相互作用

石英晶体的理想外形见图 1.10, 我们现在考察它的点对称性。使石英外形重合的对称操作有:

$$g_0 = e, g_1 = 3, g_2 = 3^2, g_3 = 2x, g_4 = 2y, g_5 = 2z, \quad (2.21)$$

这里 g_1 表示绕轴反时针转 $2\pi/3$, 在图 1.10 中用 3 表示; g_2 表示绕轴 3 反时针转 $2 \times 2\pi/3$ (或顺时针转 $2\pi/3$); g_3, g_4, g_5 表示绕图 1.10 中用 $2x, 2y, 2z$ 表示的轴转 π , 这三个轴都和轴 3 垂直并相互成 $2\pi/3$ 角。

两个 (或几个) 对称操作的相继作用仍是对称操作, 因为根据式 (2.1) 和 (2.2), 每一个操作后的图形重合。例如 g_1 作用二次等价于 g_2 , 即 $g_1 g_1 = g_1^2 = g_2$ 。类似地有 $g_1 g_4 = g_3$ 等。这里, 相继操作 $g_i g_j$ 中 g_j 先作用。此外, g_1 和 g_2 相互倒易, 即 $g_1 = g_2^{-1}$, 而 g_3, g_4, g_5 和本身倒易, 即 $g_3 = g_3^{-1}$ 。

在对称操作中还有不发生任何变换的操作恒等操作 (即单位操作) $g_0 = e = 1$ 。几何上这一操作表示不动或绕任何轴转 2π , 任何物体, 包括不对称物体都有这一操作。初看起来操作 e 似乎没有用处, 实际上它在对称理论中有重要作用。容易理解: 任一操作和随后的倒易操作等价于单位操作, 即 $g g^{-1} = e$ 。几个操作的结果也可成为单位操作, 如 $g_1 g_2 = e, g_4^2 = e, g_1^3 = e$ 等等。上面的例子和其他例子都有上述普遍的对称性质, 这说明数学上对称操作的集合满足群的概念。

2.3.2 群的公理

在集的数学理论中专门从相互关系的角度考察不同种类元素的集合。如元素 $\{g_1, g_2, \dots\}$ 的集满足下列四项规则 (群的公理), 则它就是群 G 。群的公理是:

1) 在群 G 中有确定的“群作用”——“乘法”, 使任何一对元素 $g_i \in G$ 和 $g_j \in G$ 的乘积是包含在 G 中的元素 g_k , 即

$$g_i g_j = g_k \in G; \quad (2.22)$$

2) 群的任何元素的乘法有结合律

$$g_i (g_j g_k) = (g_i g_j) g_k \quad (2.23)$$

3) 存在单位元素 $e \in G$, 对任一元素 $g_i \in G$ 有

$$e g_i = g_i \quad (2.24)$$

4) 对任一 $g_i \in G$ 存在倒易元素 g_i^{-1}

$$g_i g_i^{-1} = e. \quad (2.25)$$

从上述公理可推出, 单位元素是唯一的而且 $e g_i = g_i e$, 倒易元素也是唯一的而且 $g_i^{-1} g_i = g_i g_i^{-1}$.

从对称变换的前述性质(2.1), (2.2)和例子中得出, 它们的集满足群的公理, 因此对称操作的集合组成群^{*}。群元素乘积 $g_i g_j$ 始终是群的元素, 但其结果一般来说和元素相乘的次序有关, 即

$$g_i g_j \neq g_j g_i. \quad (2.26)$$

对于对称操作来说, 这意味着改变相乘的次序将引起不同的合成操作。在所谓可交换群(阿贝尔群)中, 结果和操作的次序无关, 即

$$g_i g_j = g_j g_i. \quad (2.27)$$

对称性理论实质上是对称群理论, 它广泛应用抽象群论数学工具, 并给出这些工具的具体的几何或物理的内容。

晶体学群具有确定的意思, 我们将逐步详细地加以介绍。如石英外形(图1.10)的对称群是32(读作“三、二”)或 D_3 。

2.3.3 群的基本性质

除了对称群之外, 还有各种其他的群, 它们的元素和操作具有另外的具体意思, 如具有群作用(相加)的实数集合, 置换集合等。如果不指出群元素的具体的几何、算术或物理意义, 则群 G 属于抽象群。

群可以有一个、数个或无穷多个不同的元素。群的阶 n 指这些元素的数目。如 n 有限, 则为有限群。因此群 $D_3 = \{g_0(e), g_1, g_2,$

* 历史形成两种“元素”名词。对称操作 g_i 是数学上的“群元素”。轴、面等等是晶体学中广泛使用的几何上的“对称元素”, 它们各有相应的操作。应该注意这些名词的区别并正确应用它们。

$g_3, g_4, g_5\}$ 的阶数 $n = 6$ 。

群论中很重要的一个概念是**同形性**。如两个群的元素间可以建立一一对应的关系,而且任二元素的乘积也互相对应,则这两个群是同形群,即 $G = \{g_1, g_2, \dots, g_n\}$ 和 $H = \{h_1, h_2, \dots, h_n\}$ 同形的条件为

$$G \leftrightarrow H, \text{如 } g_i \leftrightarrow h_i, g_j \leftrightarrow h_j, g_i g_j \leftrightarrow h_i h_j. \quad (2.28)$$

同形群的阶数相同,如空间旋转 $2\pi/N$ 群和 n 为整数的复数 $\exp(2\pi i n/N)$ 群($0 \leq n \leq N$)同形;后者的操作是复数相乘。互相同形的具体群从群论角度看是同一抽象群的体现。因此在抽象群中建立的规律对所有和它同形的具体群都适用,这正是群论的普遍意义。

由于所有规律均可归结为元素的“乘法”规律,因此抽象群 G 的性质完全可由乘法表(或凯莱乘方表)决定。下面是有限群的乘法表:

	g_1	g_2	\dots	g_n	
g_1	g_1^2	$g_1 g_2$	\dots	$g_1 g_n$	(2.29)
g_2	$g_2 g_1$	g_2^2	\dots	$g_2 g_n$	
\vdots	\vdots	\vdots		\vdots	
g_n	$g_n g_1$	$g_n g_2$	\dots	g_n^2	

由于 $g_i g_j = g_l$,所以如果需要,(2.29)中 n^2 个元素 $g_i g_j$ 可以用相等的元素 g_l 表示。如对于32群(2.21),乘法表如下(第一行的操

	e	3	3^2	2_x	2_y	2_u	
e	e	3	3^2	2_x	2_y	2_u	(2.30)
3	3	3^2	e	2_y	2_u	2_x	
3^2	3^2	e	3	2_u	2_x	2_y	
2_x	2_x	2_u	2_y	e	3^2	3	
2_y	2_y	2_x	2_u	3	e	3^2	
2_u	2_u	2_y	2_x	3^2	3	e	

作在先,第一列的操作在后)。

在对称群中它们的元素(操作)具有具体的几何意义。下面将会看到:某些几何上不同的对称群(如一个群是反射、另一个是旋转 π)可以有相同的乘法表,它们有同形性。

两个群 G 和 H 间可以只有单方面的对应,这时称它们为同态群(homomorphism),它们之间的关系不如同形性(isomorphism)那样(2.28式)完全。同态关系 $G \rightarrow H$ 如下:

$$\begin{array}{ccc} g_{i_1} & \rightarrow & h_i \\ g_{i_2} & \rightarrow & h_i \\ g_{i_k} & \rightarrow & h_i \end{array} \quad \begin{array}{ccc} g_{j_1} & \rightarrow & h_j \\ g_{j_2} & \rightarrow & h_j \\ g_{j_k} & \rightarrow & h_j \end{array} \quad g_{i_s} g_{j_t} \rightarrow h_i h_j$$

$$(s, t = 1, \dots, k). \quad (2.31)$$

这里群 G 的阶数比 H 大。几个元素 $g_{i_1}, g_{i_2}, \dots, g_{i_k}$ 和一个 h_i 对应,当然群操作仍然保留。如32群(2.21)和数字群 $\{1, -1\}$ (群操作是这二个数相乘)就是同态的: $g_0, g_1, g_2 \rightarrow 1, g_3, g_4, g_5 \rightarrow -1$ 。

下面再简短介绍群论的几个概念。

2.3.4 循环群, 发生元

如群 G 中有一元素 g , 它的幂 g^i 是群的全部元素, 即

$$G = \{g, g^2, \dots, g^i, \dots, g^n = e\}, \quad (2.32)$$

则此群为循环群, 它的阶数为 n 。所有转动 $2\pi/n$ 的对称群是这样的群, 常用 C_n 表示。元素 g 的幂是其他群元, 因此称它为生成元素或发生元。非循环群中可找到几个元素, 它们的幂和乘积给出全部群元素。

群的乘法表(2.29)很直观但显得冗长。利用生成元并给出它们之间的确定关系, 我们对群的描述也已充分。如对32群(2.21)来说, 发生元是 g_1 或 g_3, g_4, g_5 中的任一个, 它们的关系(参看(2.30))为

$$g_1^8 = g_3^2 = (g_1 g_3)^2 = e. \quad (2.33)$$

2.3.5 子群

如可从群 G 的元素 $g_i (i = 1, \dots, n)$ 中取出子集 $g_k (k = 1, \dots,$

$n_k, n_k \leq n$) 组成群 G' , 即 G' 满足全部群的公理 (2.22—2.25), 这样的子集就是群 G 的子群, 即 $G' \subset G$.

例如可从 32 或 D_3 群 (2.21, 2.30) 中分出子群 3, 它由 g_0, g_1, g_2 组成, 是一个绕垂直轴转 $2\pi/3$ 的群。还可以分出其他子群, 如绕水平轴转 π 的群: g_0 和 g_3 (或 g_4 , 或 g_5)。

某些群没有子群。单位群 e (阶数为 1) $\subset G$, 群 $G \subset G$, 但二者都不是一般意义下的子群。

子群的阶 n_k 和原群的阶 n 间有

$$n : n_k = p \quad (p \text{ 为整数}). \quad (2.34)$$

式中 p 为子群指数。

对 $G \supset G'$, 可以说 G 是 G' 的母群, 或 G 是 G' 的扩展。

2.3.6 陪集, 共轭类, 按子群分解

令 G' 是 G 的子群, $G' \subset G$. 不进入子群的群元 g_i 和子群元 $g_j' \in G'$ 的全部乘积组成相对 G' 的陪集: 右陪集是 $G' g_i$, 左陪集是 $g_i G'$, 分别包括全部 $g_j' g_i$ 和 $g_i g_j'$ 。如 32 群 (2.21) 中子群 $G' = \{g_0, g_1, g_2\}$, 左陪集 $g_3 G'$ 是 $\{g_3, g_4, g_5\}$ (由 2.30 得出)。

群 G 可按子群 G' 分解, 即可把它表示为子群 G' 陪集的“联合” \cup :

$$G = g_0 G' \cup g_1 G' \cup \dots \cup g_p G'. \quad (2.35)$$

这个式子也可看成把群 G' 扩展为 G . 注意给定 G 和 G' 后, 陪集 $\{g_0, g_1, \dots, g_p\}$ 系的选择方式一般来说可以不同。

如 G 中有这样的元素 g_j , 使

$$g_k = g_j^{-1} g_i g_j, \quad (2.36)$$

则称 g_i 是 g_k 的共轭元素。因此 32 群中元素 g_3 和 g_4 是共轭的: $g_2^{-1} g_3 g_2 = g_4$. 在上式中固定 g_i , 取 G 中所有 g_j , 得到 (不同的) g_k 的集合, 即同轭元素的类。这个群的所有元素都可按共轭元素的类进行划分。32 群中有三个类: $\{g_0\}, \{g_1, g_2\}, \{g_3, g_4, g_5\}$ 。

如果群 G 的子群 H 的元素 $h_k = g_i^{-1} h_j g_i \in H$ (对所有 $g_i \in G$ 和 $h_j, h_k \in H$), 即如果 H 形成 G 中共轭元素的类:

$$H = g_i^{-1} H g_i, \quad (2.37)$$

则称子群 H 为不变子群(正规子群)。在32群中子群 $\{e, g_1, g_2\}$ 是正规子群,而 $\{e, g_3\}$ 则不是。

利用群 G 的正规子群 H 可引进商群。由(2.37)式组成陪集 $g_i H (= H g_i)$ 。商群由

$$G/H \quad (2.38)$$

表示,它是一个群元由陪集和 $H = g_0 H$ 组成的群。由类的连乘规则

$$(g_i H)(g_j H) = g_i g_j H, \quad (2.39)$$

得到商群的乘法表

	$g_0 H$	\cdots	$g_p H$	
$g_0 H$	$g_0^2 H$	\cdots	$g_0 g_p H$	(2.40)
\vdots	\vdots		\vdots	
$g_p H$	$g_p g_0 H$	\cdots	$g_p^2 H$	

商群的阶等于 G 中 H 的指数。商群概念在分析对称空间群和点群的关系等场合中 useful。

2.3.7 群的乘积

有两个群 H 和 K , 除单位元素 $h_0 = e = k_0$ 外, 二者的元素都不同, 则由 H, K 可形成新的群 G 。

群 $G = H \otimes K$ 被称为 H 和 K 的外直积, 假如每一个 $g \in G$ 可写成乘积形式 $g = hk$ 。乘法规则为

$$h_1 g_j \otimes h_2 g_i = h_1 h_2 g_j g_i. \quad (2.41)$$

两个原来的群成为新群 G 的不变子群, 即正规子群。

群 $G = H \oplus K$ 被称为群 H 和 K 的半直积, 条件是: 如果所有的 g 可表示为 $g = hk, kh = Hk$ 。

乘法规则为

$$h_1 g_j \oplus h_2 g_i = h_1 (g_j h_2 g_j^{-1}) g_i g_i. \quad (2.42)$$

这时只有子群 H 才是 G 的不变子群——正规子群(H 占半直积的第一位)。

利用直积和半直积并考察其中的子群后, 可以获得新的对称群。下面就是一个例子。设平面上有一个一维平移群 T , 这是一

个无限群, 它的基是 $\{0, t\}$, 这里 t 是平移, 重复这一平移可得到其他群元 $2t, 3t, \dots$ (图2.11a)。取它和点群反射 $M = \{e, m\}$ 的半直积, 使平面上的反射线 m 和 t 平行 (图2.11b)。得到的乘积为

$$\begin{aligned} G = T_1 M &= \{0, t, 2t, \dots\} \oplus \{e, m\} \\ &= \{0e, te, 2te, \dots, 0m, tm, 2tm, \dots\}. \end{aligned} \quad (2.43)$$

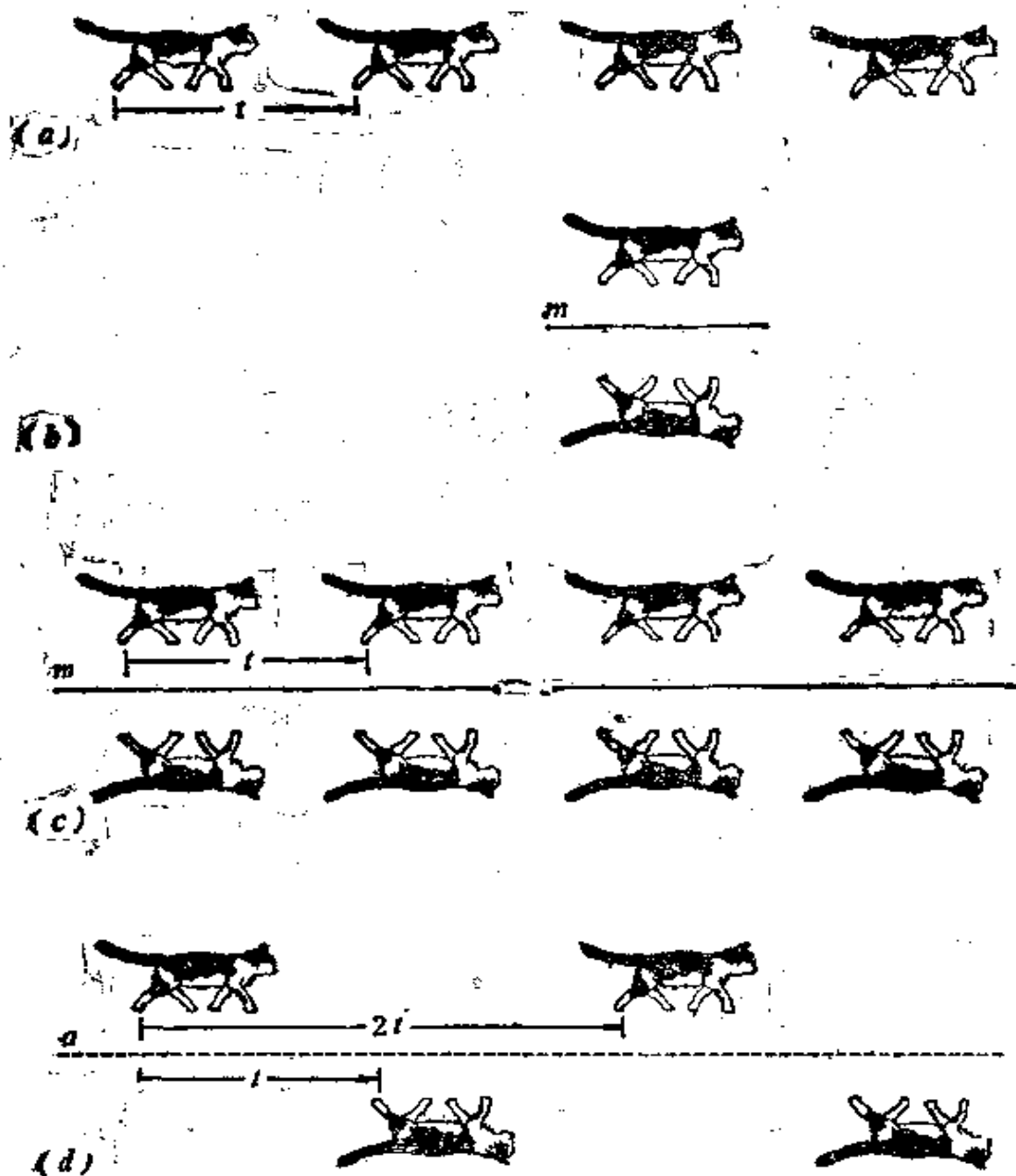


图 2.11 群的乘积并从中分出新的子群
 a) 平移群; b) 反射群; c) 它们的乘积 (协形群); d) 乘积的新子群——
 滑移反射群 (非协形群)

原来的 T_1 和 M 可称为新群的平庸子群。新群(图2.11c)中出现了新的元素———滑移反射操作 $tm=a$ 。由此可分出一个和原来的 T_1, M 不同的子群 $A = \{0e, 2te, \dots, 0a, 2ta, \dots\}$ (图2.11d)。新的对称操作 $a=tm$ 由不同几何操作(T_1, M 两个群的群元)联合而成, 可以在新群范围内独立存在, 形成 T_1, M 乘积的非平庸子群 $A \subset T_1 \otimes M$ 。在晶体学中 $T_1 \otimes M$ 形式的群(两个群相乘而得)被称为协形群, 从这种群得到的新子群 A 被称为非协形群。

2.3.8 群的表示

每一个群 G 都有自己的元素 g_i 的特征的乘法表。如果这些元素表示为具有同样的乘法表的数、符号、函数等等, 这就是群 G 的准确(同形)表示。在同态映射 $G \rightarrow H$ 中, H 表示的群阶小于 G 的阶, 并是后者的因子。在一般群论和对称群论中群 G 的表示 Γ 的基本方式是方矩阵 $M(G)$:

$$M(G) \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} = (a_{ij}), \quad (2.44)$$

这里 a_{ij} 是实数或复数。 G 的群元的乘积相当于矩阵的乘积, 按矩阵乘法规则得到

$$\sum_j a_{ij} a_{jk} = c_{ik}. \quad (2.45)$$

矩阵乘法满足群的公理。单位矩阵的 $a_{ii} = 1, a_{ij} = 0$ 。任一群的平庸表示是把所有群元用一阶单位矩阵 $M = a_{11} = 1$ 表示。可以有 $G \rightarrow H$ 的同态映射, 这时由 Γ 表示的群 H 的阶小于 G 的阶。还可以有 $G \leftrightarrow H$ 同形映射的准确表示。

可以用三维矩阵的集合 $D_k = (a_{ij})_k$ (式2.6)表示点群, 它们以 X_1, X_2, X_3 为基变换坐标, D_k 中的每一个矩阵对应一确定的操作 g_i , 并被称为维数为3的矢量表示:

$$g_k \leftrightarrow (a_{ij})_k, G = \{g_1, g_2, \dots\} \leftrightarrow \{D_1, D_2, \dots\} = D. \quad (2.46)$$

按矩阵乘法得到的这些矩阵的乘法表对应于元素 g_k 的乘法表。同一个群 G 可以有不同的表示,如选一个矩阵 S 和 D 组成乘积 SDS^{-1} 即可得到另一个表示。如两个表示 $\Gamma_0(D_1, D_2, \dots)$ 和 $\Gamma_1(D_1', D_2', \dots)$ 间存在

$$SD_kS^{-1} = D_k' \quad (2.47)$$

关系时,则这两个表示被称为等价表示,而这里的 S 决定基的线性变换。

任一方矩阵可表示为如下形式:

$$\begin{array}{c|c} A_1 & B_2 \\ \hline B_1 & A_2 \end{array} \quad (2.48)$$

这里 A_1, A_2 也是方矩阵。经过 S 变换后, B_1, B_2 可以等于 0, 而 A_1 和 A_2 这两个方矩阵具有较小的维数。这样的表示被称为可约表示。

如果不可能找到一个变换 S 使 B_1, B_2 都等于零 (即 $B_1 \neq 0$ 或 $B_2 \neq 0$), 这时我们得到的表示是不可约表示。

如通过上述途径使三维矩阵归结为二维或一维不可约方块 A 的组合, 则群的表示将更为简单。例如 32 群 (2.21 和 2.30 式) 具有下列准确的二维不可约么正表示:

$$\begin{array}{ccc} g_0 & g_1 & g_2 \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \\ g_3 & g_4 & g_5 \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \end{array} \quad (2.49)$$

及一维的不准确表示 (群的同态映射):

$$\begin{array}{cccccc} g_0 & g_1 & g_2 & g_3 & g_4 & g_5 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 \end{array} \quad (2.50)$$

对角元素之和被称为表示矩阵的迹:

$$\sum a_{ii} = \chi(g) \quad (2.51)$$

即群元表示的特征标。显然 g_0 的特征标 $\chi(g_0)$ 决定表示的维数。所有等价表示的特征标相同。同一个群可以有几个不可约表示,在有限群中它们的数目等于群中共轭元素的类的数目。

对对称群表示进行分析后得出了有关表示之间的关系的一系列结论。这种分析还帮助我们揭示了对称性概念的更深刻的意义和规律性。变换(2.1)是满足群的公理(2.22—2.25式)的群,它被我们用来表达变换后函数与自身重合的对称性条件(2.2式)。可以把群表示用到任何不对称物体和函数上并分析其中含有什么样的对称性质(在2.9节中将讲到这点)。

由于群表示以紧凑的形式概括了群的性质的全部信息,所以它们已成为研究对称的物理系统(原子、分子、晶体、经典和量子力学的物理量空间)的重要工具。不仅可以分析这些系统和空间的“静态”的对称性,还可以分析它们的可能的动力学变化或外部作用的变化。在2.6节中我们将专门讨论点对称群的表示。

2.4 对称群的类型和它们的一些性质

2.4.1 空间的均匀性、不均匀性和间断性

根据空间或低维子空间(如三维空间中的平面和直线)的均匀性或不均匀性标志,可以把空间对称群进行分类。

无限连续空间和无限间断空间的均匀性需要分别说明。前者的例子是空的欧几里德空间、宏观上看成均匀连续介质的各向异性晶态物质等。后者的例子是微观的晶态物质,它的原子性要用几何上的间断性表示。

两种空间中都有无穷多个对称等同点。连续空间是所有点都对称等同的连续统。在间断空间中不是所有点都对称等同。

微观均匀性(“间断的均匀性”)的几何公设如下。

a) 存在一固定半径的球,不论它处于何处,总可在球内找到一

点 x' 和事先给定的任一点 x 对称等同(均匀性的一面)。

b) 围绕空间中一些点(至少一个点 x)的半径为 r 的球中没有和这些点对称等同的点。

条件a)意味着: 存在操作 $g[x] = x'$, 使对称条件 $F(x) = F(x')$ (2.1和2.2式)满足, 且有

$$|\tau - (x' - x)| < R, \quad (2.52)$$

这里的 τ 是任意矢量(图2.12a), 它可等于零或无限小或适当地大, 并有任意的取向。由于对称等同点无限, 操作 g 也无限, 因此群 $G \ni g$ 是无限阶的群。按照普遍的对称性定义(2.1和2.2式), 每一把点 x 变换到 x' 的操作 g 也把空间中任何其他点变换到与之

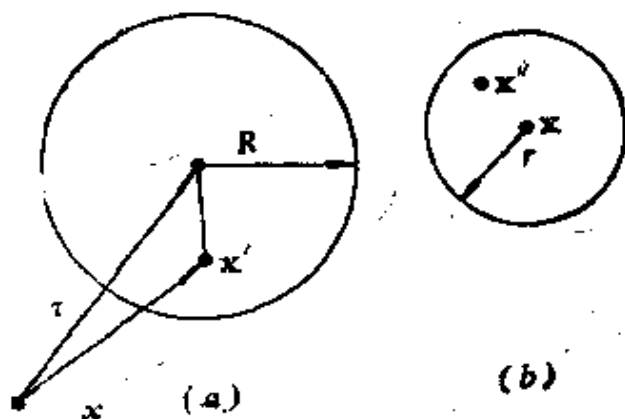


图 2.12

a) 均匀性球; b) 间断性球

对称的点, 即把整个空间变换成自身。

条件b)可写成

$$|x - x''| < r \quad (2.53)$$

这里 x 是某一点, x'' 不能通过任何属于 G 的操作 $g \in G$ 从 x 导出(图2.12b)。

这两个条件可以一起改变为另一种条件——基本(独立)域或立体域有限性条件。基本域由非对称等同点组成*(参阅2.5节)。这一有限性(不是无限小)由条件b)决定。它也不是无限大, 即在域外存在与域内对称等同的点(条件a))。

由于以点 x 为心, r 为半径的球内没有对称等同点, 故必然有

$$R > r/2. \quad (2.54)$$

* 有时名词“基元”或“不对称单元”也可用, 见2.5.5节

选定任一点,则在 R 球中存在与该点等同的点。最近邻等同点间的距离小于 $2R$,即

$$d < 2R. \quad (2.55)$$

任何等同点都可以用等同点为顶、长度短于 $2R$ 的折线相联。

我们已经考察了 (r, R) 条件(2.52和2.53式)和它们的推论(2.54和2.55式),在这种有对称等同点的空间中可引入某种无限阶的群 G 。

应该指出:有些满足 (r, R) 条件的点的集合不能用群来描述*。液体分子的中心就是一例,这里存在间断的均匀的 (r, R) 系统, r 和 R 的值和晶体中的值也相近。气体也是这样的均匀系,但 R 比液体中的值大。在这些系统中不能引入对称群,知道一个点的位置后不能指出其他点的位置。在用群描述的 (r, R) 系统中我们已定义了它们的点的对称等同性概念,在不能用群描述的 (r, R) 系统中也应当指明点在一定意义下可以等同,如液体分子中心可看作等同的几何点,在液晶中还可指明存在满足 (r, R) 条件的“有取向”的点,因为液晶中的分子近似平行。

2.4.2 对称群的类型及其周期性

均匀的间断的对称的空间用 (r, R) 条件(2.52和2.53式)和群描述。我们迄今还没有阐明: G 群中哪些操作 g_i 在上述情形下是或然的,哪些操作是必然的。

显然,平移和 (r, R) 条件并存。最大的平移应小于 $2R$ (2.55式)。下面我们将看到:在 (r, R) 条件下群 G 中必然包含有平移子群 T ,即

$$G_{(r, R)} \supset T. \quad (2.56)$$

这一定理的逆定理也成立。这样的正和逆定理就是所谓的**熊夫利理论**。

在连续均匀空间中条件(2.52—2.53)变为

$$R \rightarrow 0, r \rightarrow 0, \quad (2.57)$$

* 对这些系统可以利用置换群进行描述,见后面的2.5.6节

即基本域趋于点。间断平移子群(2.56)也变成无限小平移连续群 $T_r(r \rightarrow 0)$,即所有连续均匀空间的点相互平移等同。和间断空间一样,群 $G \supset T_r$ 也可包含其他对称操作,如在维数 $m \geq 2$ 的空间中可包含无限小的转动。

均匀空间在全部 m 维上具有间断的或无限小的平移对称性。当空间是不均匀的,可以在空间的 $n (\leq m)$ 维上均匀性条件得到满足,例如 $n = 2$ 或 1 时,微观均匀性公设(2.52—2.53式)中的球将变为圆或线段。如空间没有均匀的子空间,即 $n = 0$,则空间是完全不均匀的。

和上述情况对应,对称群的类型将用 $G_m^n, m \geq n$ 表示,如不特别说明,它就表示一个在 n 维上有周期性的间断群。如在三维空间中, G_3^3 是对称空间群, G_2^3 被称为面群, G_1^3 是线群, G_0^3 是点群。在全部维上有限的三维图形只占据空间的一部分,和均匀性条件不符,只能是一种 G_0^3 群*。类似地群 G_1^3 适用于描述在一维上无限延伸而在另二维上有限的图形,群 G_2^3 适用于描述在二维上无限延伸而在另一维上有限的图形。下面将看到:在 G_2^3 的全部对称变换中至少有一个特殊面保持不变,它变换成自身;在 G_1^3 中则有一条特殊线不变;在 G_0^3 中有一特殊点不变。在二维空间中可以有 G_2^2, G_1^2, G_0^2 群,在一维空间中有 G_1^1 和 G_0^1 群。

为了进一步讨论,还需要提到下面的几点。

如群中有第二类操作,就称它为第二类群 G^I ,如群中只有第一类操作,则称它为第一类群 G^I 。

每一个群 G 一定包含它的全部运动的子群,如 G^I 包含子群 G^I 等,即

$$G^I \supset G^I, G^I \supset G^I, G \supset G^I. \quad (2.58)$$

实际上 G^I 仅仅由运动组成,而所有第二类群 G^I 也包含第一类操作 g^I (至少包含 $e = g^I$,也可包含其他 g^I)。根据(2.17), (2.19), (2.20)式, $G^I = \{\dots g_i^I \dots, \dots g_k^I \dots\}$ 的乘法表为

*考察晶体原子结构时我们忽略块状晶体的空间有限性,使之无限延伸。

	g_i^{-1}	g_k^{-1}
g_i^{-1}	g_j^{-1}	g_l^{-1}
g_k^{-1}	g_j^{-1}	g_k^{-1}

(2.59)

所有 g_i^{-1} 组成群 G^1 , 乘法表左上方块是第一类群元相互作用的结果。元素 g_k^{-1} 不组成群, 它们的乘积 $g_k^{-1} \in G^1$ 。

G^1 是 G^2 的子群, 指数为 2, 因为每一个 $g_j^{-1} \in G$ 和操作 $g_i^{-1} = g_i^{-1} g_k^{-1}$ 对应。

从 (2.58) 得出: 要确定某一类含有平移子群, 只需弄清楚它的运动子群含有平移子群:

$$G \supset G^1 \supset T_n \{t_1, \dots, t_n\}. \quad (2.60)$$

还需说明, 均匀空间的 G 群操作 g_i 可以是两种转动本身 (简单或反演转动), 或包含这两种转动分量 (如螺旋转动或滑移反射操作), 但 g_i 也可以不包含这些转动分量 (如平移操作)。转动或具有转动分量的操作相乘 ($g_i g_j$) 时, 这些分量孤立地相互作用。这时即使操作中含有平移分量, 它们的作用也仅使空间的点平行移动。由此可见, 均匀空间群 G 的两种转动 (转动分量) 本身组成群

$$G_{\text{转动}} = K. \quad (2.61)$$

下面将看到这就是晶体学点群。

下面介绍不同维空间的群。

2.4.3 一维群 G^1

如果一维空间 (直线) 不均匀, 就有特殊点和相应的点群 G_0^1 。这里除了单位操作 $g_0 = e$ 外, 唯一的对称操作是反演 I (也可看作特殊点上的反射 m), 群 G_0^1 中只可能有两个操作: 1 和 I 。

在一维均匀空间中, 按照 (2.52) 式可在靠近点 A 长为 $2R$ 的线段中找到符合群 G' (2.54 式)、等同于 A 的点 A' (图 2.13a)。这意味着 A' 和 A 有平移等同性, 即沿直线存在平移操作 t , 重复这一操作给出无限周期点列 (图 2.13b), 相应的群是无限的周期群:

$$T_1 = \{\dots t^{-i}, \dots, t^{-1}, t^0, t^1, \dots t^i, \dots\}, i = 0, 1, \dots \infty.$$

在这个群 $T_1 = G^1$ 以外, 还有一个群 G^1 , 它除了 t 外还有元素 I 。

把 T_1 群看成抽象群时只有一个群。但从空间度规来看,周期 t 的值 a 是一个无限实数集,各个 a 值间可以通过仿射形变——直线

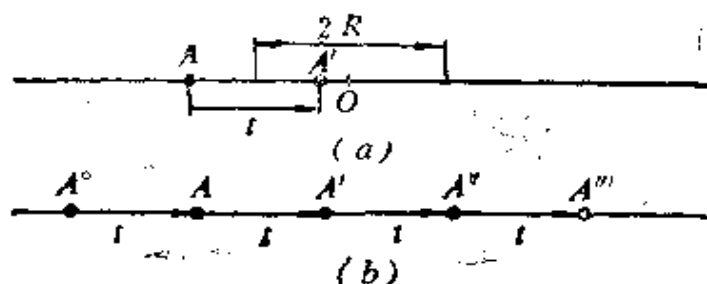


图 2.13 一维空间
a) 点 A' 对称等同于 A ; b) 平移群的形成

的伸长或压缩——而互相转化。不仅如此,以 t 为周期的群 T_1 包含平移为 pt (p 为整数)的子群,即 $T_1 \supset T_{pt}$. 抽象地看二者是同形的,即 $T_1 \leftrightarrow T_{pt}$. 如果不考虑间断性要求(2.53式),则直线成为连续统,在此直线上可以有无限小平移,即 $\tau \rightarrow 0$,这时得到极限群 T_τ . 从度规来看,这些群都是极限群的子群,即 $T_\tau \supset T_1 \supset T_{pt}$.

一维空间只有均匀的和不均匀的两种,相应地除了 G_1^1 和 G_0^1 外,再没有别的群。

2.4.4 二维群 G^2

如二维空间在二维上都不均匀,它的变换群只能是点群 G_0^2 . 如在某一方向上出现一维平移操作(这意味着出现了平移群),就会有 G_1^2 类型的群(图2.14a),而在其他任何方向上都没有周期性。沿着特殊方向 t 存在一维微观均匀性条件(2.52—2.53式),图2.14b就是一例。

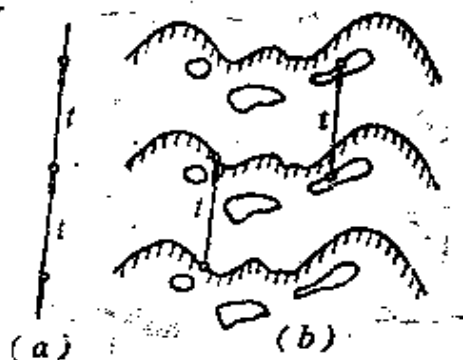


图 2.14 二维空间
a) 一维平移群; b) 有一维周期性的图形

如在 $m=2$ 空间中有两个不共线的平移 t_1 和 t_2 ,就得到 G_2^2 类型的群 T_2 ,它使任一点产生一个二维周期性点系,即二维点阵(图2.15a)。这样的空间是均匀的、间断的。

现在考虑除了 $G_2^2 \supset T_2$ (子群为 T_2 的群 G_2^2)外,是否存在不含 T_2 同时能把均匀平面变换为自身的另外的对称群 G^2 ? 可以证明

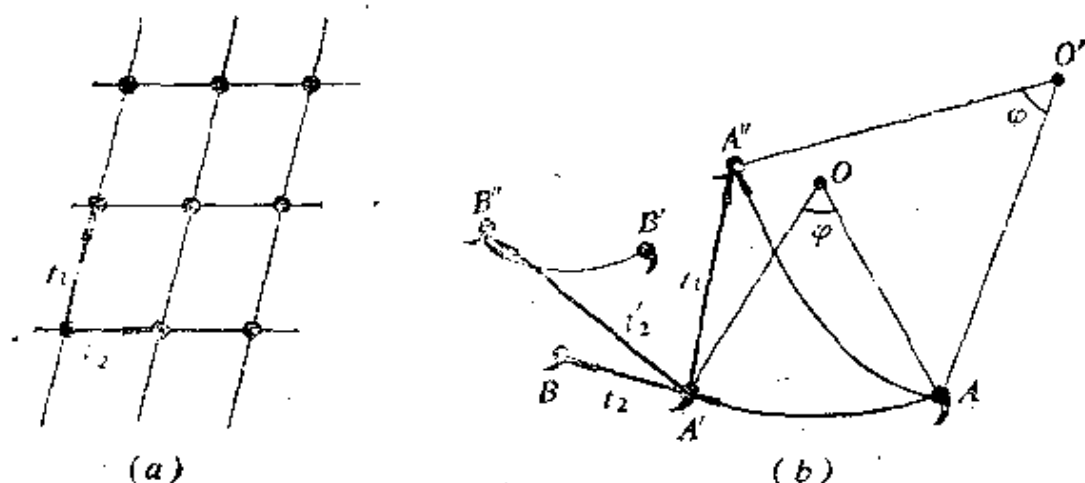


图 2.15 二维周期性空间

a) 平移网格; b) 在均匀平面上存在两个不共线平移的证明

不存在这样的群。从(2.58)式可见,这只需证明在运动群 G^1 中没有这样的群。根据Chasles定理(图2.3), G^1 群(如果存在的话)可以只包含转动。这时由于平面是均匀的,可以在二维空间中取任意两个对称等同、相互转动 φ 角的点 A 和 A' ,找出它们的Chasles中心 O (图2.15b)。取某一个和 O 对称等同的Chasles中心 O' ,围绕 O' 旋转同样的 φ 角,这时 A 转移到 A'' 点。由于 A' 和 A'' 都相对 A 转动了同样的 φ 角,二者是平行的,所以二者之间存在平移 t_1 ,并产生无限的点列。在点列 A', A'', \dots 一侧选某一和 A' 对称等同的点,假如此点和 A' 平行,如 B ,就会有和 t_1 不共线的平移 t_2 ;假如选定的点相对 A' 有一个转角,如 B' ,则总可找到另一Chasles中心使 B' 转动到 B'' 并和 A' 平行,这时就会有平移 t_2' ,也就是说,任何情形下都会有第二个平移。在2.7.2中将看到, T_2 包含由 t_1, t_2 产生的无穷多个平移。

二维均匀空间变换成自身的群是 $G_2^2 \supset T_2$ 群,即它们始终包含以 $\{t_1, t_2\}$ 为基的二维平移子群 T_2 。这也是二维空间的熊夫利定理:任何 (r, R) 系统中的点按照群的要求互相等价时,它必然有平移子群。

证明这一点可以用另一种方法。这种方法在考察更复杂的三维情形时是有用的。

从 (r, R) 条件 (2.52—2.53式) 可得出: 转角是有限的。在平面上选轴(点) N (图2.16), 按 (2.52) 式作半径为 R 的圆与它相切。在圆中找出和 N 对称等同的点 N' 。绕 N 转动 N' 到 N'' , 根据 (2.53) 式 N'' 应在绕 N' 以 r 为半径的球外。这就给定了转角条件

$$\varphi > r/2R \quad (2.62)$$

和轴的阶的条件

$$N < 4\pi R/r. \quad (2.63)$$

N 轴的作用可以使任一点 A 产生一组旋转对称的点, 在另一处的等同轴作用下可以从 A 得到另一组旋转对称的点, 二组点中有一一平行的关系, 即存在平移关系。

均匀连续群 G^2 中可以在一个或两个取向上存在无限小平移, 即可以是半连续群 $T_{1,r}$ 或连续群 $T_{r,r}$ 。在含有 $G_2^2 \supset T_{r,r}$ 群的二维空间中可以有无限阶的转动点(轴), 即可以有群 $T_{r,r,\infty}$ 。如果再加上反射, 就得到极限群 $T_{r,r,\infty m}$, 它描述的是“空的”二维空间, 任何群 G^2 都是它的子群。

结论: 均匀平面变换的任何群都有平移子群, 即 $G^2 \supset T_2$; 二维群共有三种类型 G_0^2, G_1^2, G_2^2 。

2.4.5 晶体学群

据式 (2.62) 和 (2.63) 知, 在间断二维空间中的转角 φ 有限, 转轴的阶 $N < 4\pi R/r$ 。

这样的空间中由于和平移群 $T_2 \subset G_2^2$ 相应的网格结构的存在而使 N 的限制严得多, 这就是晶体学中最重要原理之一——晶体中只可能存在 1, 2, 3, 4, 6 阶转动(简单的、螺旋的或镜象的转动)对称操作。现在来证明它。

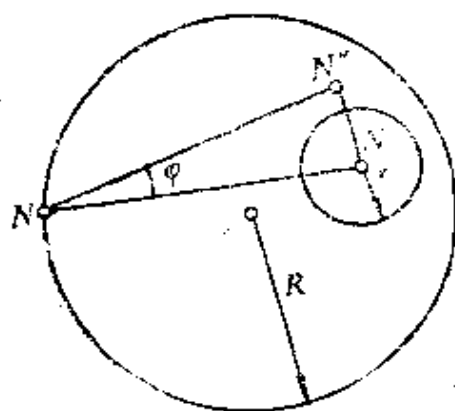


图 2.16 在 (r, R) 系统中绕 N 的转角有限的证明

考虑平面网格以及使网格与自身重合的可能的转动。转动点(轴),如果存在的话,本身也是这个平面上的点。平移操作 t_1, t_2 使所有平移等同点重合,这些转动点也包含在内并组成网格。在网格中取点间距离 a 最小的点列,考虑其中的一个转动点 N 对最近的二点 N', N'' 的作用(图2.17)。如 $N=2$, N 使 N', N'' 互换,这说

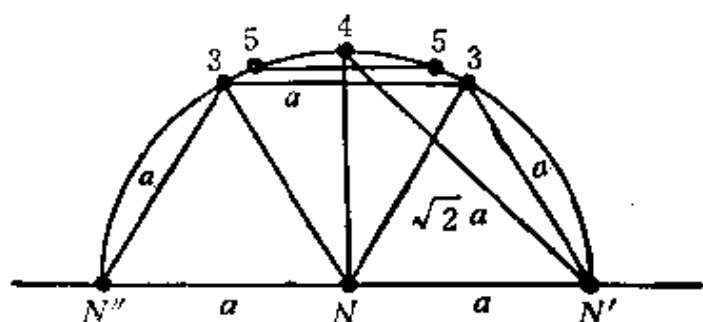


图 2.17 二维网格中只存在晶体学转动轴 1, 2, 3, 4, 6 的证明

明存在旋转轴 2。如 $N=3$ (或 6),作用后从 N', N'' 产生两个点 3(图2.17),所有这些点间最短距离都等于 a ,因此轴 3 或 6 也可能存在。如 $N=4$,作用后在对角线距离 $\sqrt{2}a$ 处出现点 4,出现比 a 大的距离和给定的条件不矛盾。但是,当 $N=5$ 时,由 N', N'' 产生的两个标记为 5 的点间的距离比 a 小。这和原来的假设矛盾,因此轴 5 不可能存在。 $N \geq 7$ 时发生同样的情况。由此得出,以 T 为子群的群 G^2 只可能包含 1, 2, 3, 4, 6 阶转动操作。

上述证明不仅适用于二维群,而且还适用于三维情形。用来描述三维晶体空间的费多洛夫群——间断群 $G_3^3 \equiv \Phi$ 始终包含三维有限平移子群 T_3 ,因 T_3 包含有 T_2 子群: $T_3 \supset T_2$,因此 $\Phi \supset T_3 \supset T_2$ 。 T_3 从任一点导出空间点阵,空间点阵含有以 T_2 描述的二维网格。如点阵中有转动轴 N ,它必然垂直于某一二维网格,使网格旋转后与自身重合,否则就不会有这样的转动对称轴。

对螺旋轴或反演轴,情况也一样。任何轴投影到网格后成为转动点,因此它们的阶只能是 1, 2, 3, 4, 6, 晶体中只有这些轴才可能存在。只含有这些阶的轴(简单的、螺旋的或反演的轴)的群是对称群中的晶体群,这些轴是晶体轴。请注意间断群 $G_2^2, G_3^3 \equiv \Phi$,还有 G_2^3 按其内在性质来说都是晶体群,因为它们都含有子

群 T_2 ,即它们之中没有非晶体群。总之,点群 G_0^3 有无限多个,而晶体点群 K 只有32个。后者和均匀、间断、三维空间的转动或转动分量(二种转动)群 $G^{\text{转动}}$ (2.61式)相合。

2.4.6 三维群 G^3

很容易相似地论证:除了点群 G_0^3 外,在不均匀三维空间中存在 G_1^3 群,它在一个特定方向上有一维周期性;还存在 G_2^3 群,它在一个特定平面上有二维周期性。实际上 G_2^3 群加上无周期性的第三维,就得到 G_2^3 ,如果在不共面的方向上进行平移,就得到费多洛夫群 G_3^3 。 G_1^3 中特定方向上满足一维均匀性条件; G_2^3 中特定平面上满足二维均匀性条件。

可以再次提出问题:是否含有平移群的 G_3^3 群包括了所有的使均匀、间断、三维空间转变成自身的群?在三维熊夫利定理的证明中给出了肯定的回答。我们不准进行完全的证明,只指出证明的基本步骤。

首先要明确:在 (r, R) 条件(2.52—2.53式)下能否存在无平移的仅由简单或螺旋转动组成的运动群 $G_3^{3(1)}$ 。

对简单转动,论证与二维条件(图2.16)时完全一样,需要的仅仅是把放到转动轴上的圆改为直径为 $2R$ 的球,这样也得到条件 $\varphi > r/2R$ (2.62式)。

螺旋运动情况较复杂,因为这里的平移分量使任一点 A 沿轴平移,从而不能直接利用 r 条件(2.53式)得到(2.62)式。现在必须考虑螺旋运动的组合。

根据(2.55)式,平行螺旋轴之间的最短距离 d 小于 $2R$ 。沿一轴螺旋运动 u ,再沿另一轴逆运动 u^{-1} ,结果使任一点在垂直轴的平面上转动。如果正和逆运动的角分量相加,得到的是角度为 $2\varphi_u$ 的简单转动,这时根据(2.62)式

$$\varphi_u > r/4R. \quad (2.64)$$

如果角分量互相抵消,得到的已经是上述平面上的平移。

螺旋运动轴不平行的情况最为复杂。熊夫利和其他作者[2.2—2.6]对此作了分析,考察了某点 A 在复杂操作(“对易”)

$w = uv'u'^{-1}v''^{-1}$ (由螺旋运动组成) 作用下的运动。他们得出: 条件 (2.62) 仍满足, 即在所有简单或螺旋转动条件下, $\varphi > \pi/4R$ (2.63, 2.64式)。由此导出: 三维空间群 G_3^s 的转动群或转动分量群是有限的。这样从 A 点得到的是一组取向上不同的有限的对称等同点, 在别处也产生另一组取向上和第一组相同的点, 这意味着二组的点存在平行关系, 即存在平移关系。

和在二维条件下进行的讨论相似, 我们也得出存在三个不共面的平移。这样就证明了三维的熊夫利定理

$$G_3^s \equiv \Phi \supset T_3\{t_1, t_2, t_3\}. \quad (2.65)$$

所有三维、均匀、间断空间的对称群——费多洛夫群都具有三维周期性。 T_3 群使任一点生成为无限三维周期性点系——空间点阵。

平移值 t_i (重复周期) 的具体值由 a, b, c 或 a_1, a_2, a_3 表示。由 a, b, c 组成的平行六面体被称为重复平行六面体或晶胞。三个基本平移可以产生空间点阵的无限多个其他平移 (见 2.8.1 节)。

在一个或两个方向上存在无限小平移 τ 时得到三维的间断-连续群 $T_3: T_{t_1, \tau, \tau}$ 或 $T_{t_1, \tau, \tau, \tau}$, 在所有三个方向上都有无限小平移时得到连续群 $T_{\tau, \tau, \tau}$ 。在 $G_3^s \supset T_{t_1, \tau, \tau}$ 中可以有垂直 τ_2, τ_3 的阶数无限的轴 ∞ 。在 $G_3^s \supset T_{\tau, \tau, \tau}$ 中可以有任意取向的轴 ∞ , 相应的群为 $T_{\tau, \tau, \tau, \infty \infty}$ 。如果再引入一个第二类操作, 例如 m , 就得到三维连续统一——各向同性连续介质 (包括空的欧几里德空间) 的最高对称

表 2.1 对 称 群 的 类 型

维 数	空 间			极 限 群
	不 均 匀	不均匀-均匀	均 匀	
1	G_1^1		$G_1^1 \supset T_1$	$\hat{1} T_{\tau_1}$
2	G_2^2	$G_2^1 \supset T_1$	$G_2^2 \supset T_2$	$T_{\tau_1 \tau_2 \infty m}$
3	G_3^3	$G_3^1 \supset T_1, G_3^2 \supset T_2$	$G_3^3 \supset T_3$	$T_{\tau_1 \tau_2 \tau_3 \infty \infty m}$

群 $T, \tau, \sigma, \infty \in m$. 所有 G^3 群,随之而来的 G^2, G^1 群都是它的子群。上述结论归纳在表2.1中。表2.2给出了晶体学群的数目。

应该指出:降低空间维数 $m' < m$,同时保持相同的 $n (< m)$ 时得到的群是高维空间的子群,即

$$G_n^{m'} \subset G_n^m (m' < m). \quad (2.66)$$

下面将分别考虑群的每种类型 G_n^m ,还将考虑其他分类的可能性,如有没有第二类操作或更一般的其他操作等。

表 2.2 晶体群 G_n^m 的数目

m	n			
	3	2	1	0
3	230	80	75	32
2		17	7	10
1			2	2

2.5 对称群的几何性质

2.5.1 对称素

对称操作可以和空间中某些点、线、面发生联系,相对它们进行操作。

每一个属于 G 的对称操作 g_i (除单位操作以外)都能实现 $g_i[x] = x_i$,即能将点 x 转移到 x_i 。一般来说,空间的点此时都改变位置,但某些点的位置保持不变。

决定这些位置不变的点的方程为

$$g_i[x] \equiv x_i = x. \quad (2.67)$$

在对称操作时保持不动的点、线、面(满足2.67式)就是和这些操作对应的对称素。

对含 g_i 的 n 阶群可以写出 n 个(2.67)式。如果群是循环群,所有这些方程只决定一个对称素。一个群的循环子群也是一样,每

一个循环子群决定一个对称素。

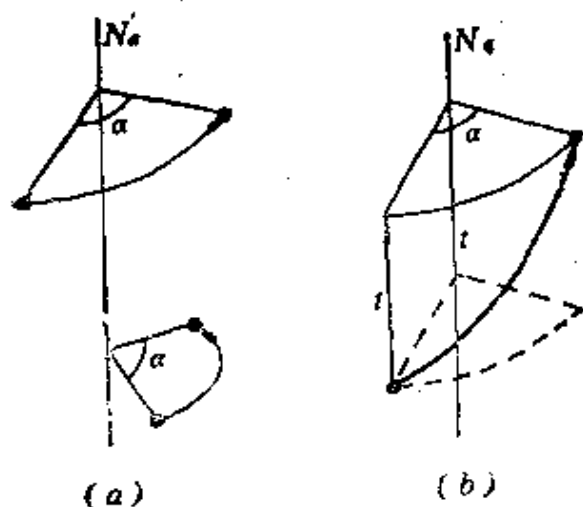


图 2.18

a) 旋转轴 b) 螺旋轴

对应转动操作的对称素是直线(轴),围绕它进行这一转动(图2.18)。这一点可以从定义本身得出,不过也可以形式上从(2.67)式得出(利用转动矩阵(2.14)式)。对应反射操作(2.15式)的对称素是镜象反射面(图2.6a)。对应反演的对称素是对称中心(图2.6b)。

镜象(反演)转动时(2.67)式的解是一个点。螺旋转动和滑移反射时(2.67)式无解,但经过这些操作的作用,有一些所谓的不变直线或平面在变换后和自身重合,即它们的点 x 虽然改变了位置,转移到了 x_i ,但仍留在不变直线或平面上。对应给定操作的对称素是操作时保持不动的面、线或点以及操作后和自身重合的不变直线或平面。

镜象(反演)转动(图2.5)时除 $x = 0$ 的点以外,任何点都改变位置。但这种转动轴作为整体在对称变换后和自身重合,它的“头尾”互换了,轴上的每一点转移到同一直线上的另一点。不仅如此,偶数阶镜象轴还包含有简单转动轴那样的不动的对称素。在镜象转动时和轴垂直、过原点的平面也和自身重合,但在描述这一操作时只指明轴是对称素就已经够了。

包含平移的转动操作的对称素也是不变元素,即这些面沿自身位移重合,如螺旋转动与螺旋对称轴对应,这些轴按照操作的平移分量与自身重合(图2.18b)。滑移反射和滑移反射面对应,它们也按照平移分量的方向与自身重合(图2.6b)。

对称群可以有一个或几个循环子群,相应地有一个对称素或几个名称上相同(或不相同)的对称素。

给定群的对称素之间的相互位置有规律地、单值地给出了群的特征。空间的一切点 x 都遵循群 G 的操作 g_i , 对称素本身也是不变的点的集合。这样, 任一对称操作使对应的一个对称素和自身重合时, 也使其他同样类型的对称素相互重合。简而言之, 群的对称素相互之间和相对自身来说都是对称的。

我们已经考察了除平移之外的全部三维空间操作。我们知道, 这些操作的几何图象可以形成由平移 t_1, t_2, t_3 决定的无限点阵。点阵通过平移发生和自身平行的位移, 由空间中分离出平移等同点(图1.15)。

2.5.2 对称素的小结和命名法

本书基本上采用Hermann和Mauguin提出的已编入国际晶体学表中的国际命名, 但是对一些名词进行了修正。舒勃尼柯夫命名与上述命名相近[2.7, 2.8]。我们还将常常使用广泛流传的熊夫利符号。

我们将依次介绍与三维空间中各种操作对应的对称素。对称素的符号将和生成对称操作的符号相同, 如 $m, n, 6, \bar{3}$ 等等。一个或几个生成操作符号还表示相应的群。群的非生成操作(如存在的话)将用生成操作的幂表示, 如 $3^2, 4^3$ 等。我们将考虑所有晶体学对称操作。

转动轴 转角为 $\alpha = 2\pi/N$ 的转动中 N 表示轴的阶。这些轴用阶数表示, 晶体学轴有: 1, 2, 3, 4, 6 (图2.19a)。轴的一般符号是 N , 它还表示相应的、包括所有绕此轴的全部操作的群。操作1表示“旋转” 2π , 是一个单位操作。我们常把转动轴称为: 一阶转轴、二阶转轴等等, 或者二重、三重、四重、六重轴等等。我们还采用国际转轴简称: 1—monad, 2—diad, 3—triad, 4—tetrad和6—hexad。

镜像反射面 简称是对称面(图2.6a, 2.19b), 它和相应的操作 m (由mirror而来)或 $\bar{2}$ 表示, 后者是二阶的反演转动操作。

反演转动轴 即转动反演轴, 同时也是**镜像转动轴**(图2.5)。但二者的基本转角差 π 。旋转分量 $\alpha = 2\pi/N$ 的反演转轴(和相应的

操作和群)用 $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ 表示(图2.19b)*。这些轴的名称包含相应的阶数,如四阶反演轴或四重反演轴等等。**对称中心**或反演中心是一个重要的特例(图2.6c、图2.19b中的 $\bar{1}$)。镜像转轴的称呼是同样的,它们(以及相应的操作和群)用 $\tilde{1}$, $\tilde{2}$, $\tilde{3}$, $\tilde{4}$,

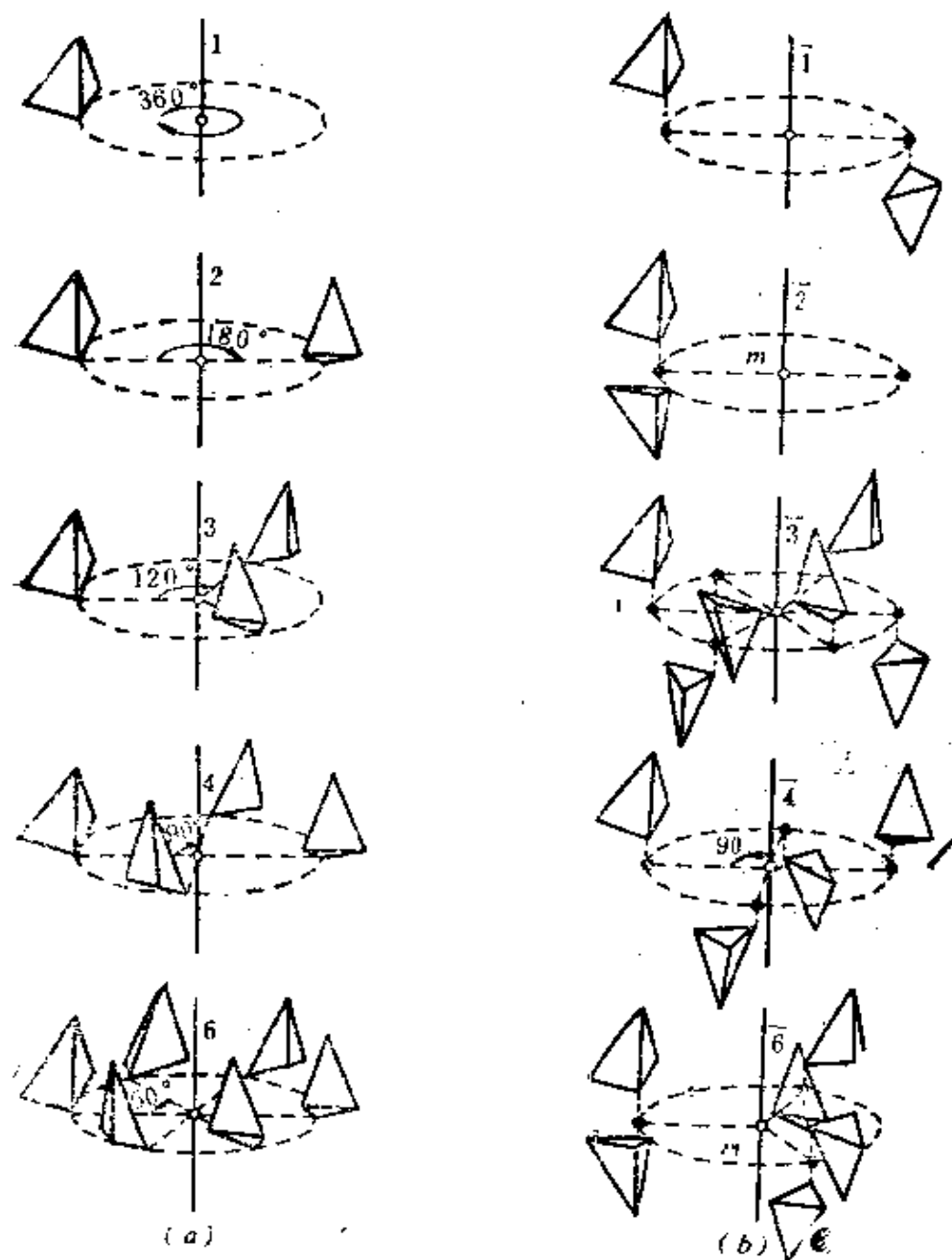


图 2.19 晶体学转动(a)和反演转动(b)的轴、以及它们对不对称四面体的作用

* 在俄文文献中以前用 \bar{N} 表示镜像转轴,不用反演轴

~ 6 表示。

反演转动和镜象转动的关系是 $\tilde{N}_\sigma = \overline{N}_{\sigma-\pi}$ (图2.5)。由此可得出: 对轴来说, $\tilde{1} = 2$, $\tilde{2} = 1 = m$, $\tilde{3} = 6$, $\tilde{4} = 4$, $\tilde{6} = 3$ (图2.19b); 对操作来说 $\tilde{3} = 6^{-1}$, $\tilde{4} = 4^{-1}$, $\tilde{6} = 6^{-1}$ 。

偶数阶镜象转动 $\tilde{2N'}$ 含有简单转动 N' 。因此对称素轴 $\tilde{4} = 4$ 同时是轴 2; $\tilde{6} = 3$ 同时是轴 3。

点群和空间群都可以有全部上述对称素。但空间群还有如下的带平移分量的对称素。

螺旋轴 更准确的名称为螺旋转动轴, 含有角分量 α_s 和平移分量 t_s :

$$\alpha_s = 2\pi/N, N = 2, 3, 4, 6, \quad (2.68)$$

$$t_s = qt/N, q = 1, \dots, N-1. \quad (2.69)$$

上述关系的来源是 $N^N = 1$ 和 $t_s^{N/q} = \frac{N}{q} t_s = t$, 即点阵沿螺旋轴存在

在平移操作 t 。式(2.69)说明螺旋转动指数 q 和轴 N 的阶的商决定 t_s 的值。螺旋轴的一般符号是 N_q 。它们的示意图是图2.20。

$q < N/2$ 时螺旋轴是右旋的, $q > N/2$ 时则是左旋的, $q = N/2$ 时, $\alpha_s = \pi$, 顺时针、反时针旋转等价, 既是右旋, 又是左旋, 或既不右旋, 又不左旋。最简单的螺旋轴是 2_1 。沿垂直纸面的轴作右旋运动(向着观察者并反时针旋转)的轴有 $3_1, 4_1, 6_1 (q=1)$ 。也可以有左旋运动。左旋轴 $3_1'$ 左旋 $-2\pi/3$, 可以用右旋 $2 \cdot 2\pi/3$ 代替, 即左旋轴 $3_1'$ 可表示为 3_2 。类似地左旋轴 $4_1'$ 相应于右旋 4_3 , 左旋 $6_1'$ 相应于 6_5 。右旋轴 6_2 含有轴 3_2 和轴 2, $6_2' = 6_4$ 含有轴 3_1 和轴 2。轴 $2_1, 4_2, 6_3$ 是中性的, 既不右旋又不左旋。轴 4_2 含轴 2, 轴 6_3 含轴 3 和轴 2_1 。轴 4_3 和 4_1 含轴 2_1 , 轴 6_1 含轴 3_1 , 轴 6_5 含轴 3_2 。

滑移反射面 重复滑移反射操作(图2.11d)后它的平移分量 t' 增为 2 倍, 得到的平移 $2t'$ 应和点阵中某周期相符合。这样的操作(和面)用与晶胞轴同样的名称 a, b 或 c 表示, 沿这些轴发生滑移

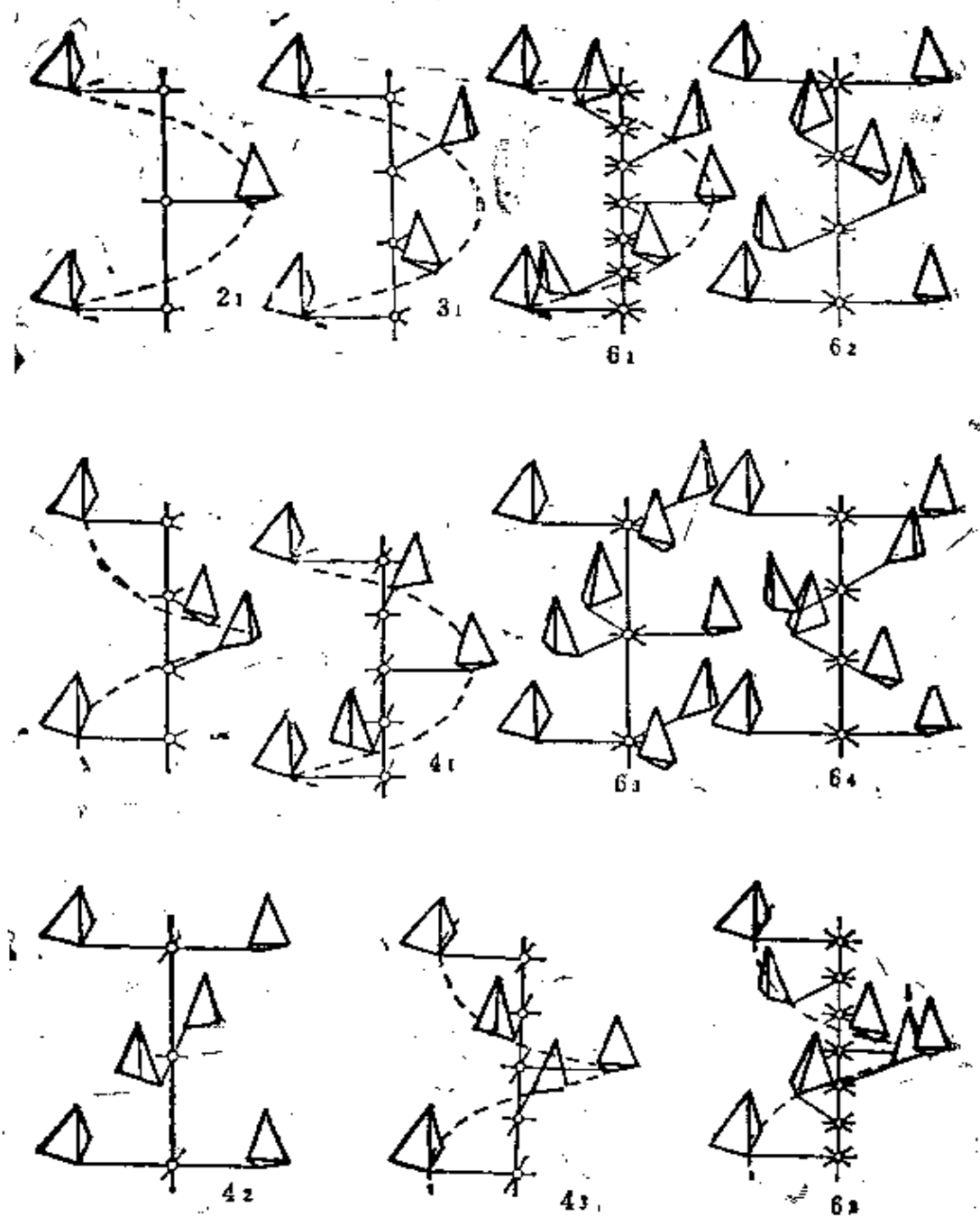


图 2.20 晶体学螺旋轴和它们对不对称四面体的作用

(图2.21)。如操作 a 的平移分量 a_1 等于 $a/2$ (a 是点阵周期)。有的滑移反射的平移分量 t' 沿晶胞面对角线, 即 $t' = (a+b)/2$, $(a+c)/2$ 或 $(b+c)/2$ 。和这些分量对应的对角滑移反射面或斜面用 n 表示。在四方和立方点阵中滑移反射操作的平移分量还可以为

$$t' = (a \pm b)/4,$$

$$t' = (b \pm c)/4,$$

$$t' = (c \pm a)/4, \quad t' = (a+b+c)/4.$$

和它们对应的对称素(金刚石型滑移面)用 d 表示。所有这些对称素的图形符号表示在图2.22中。

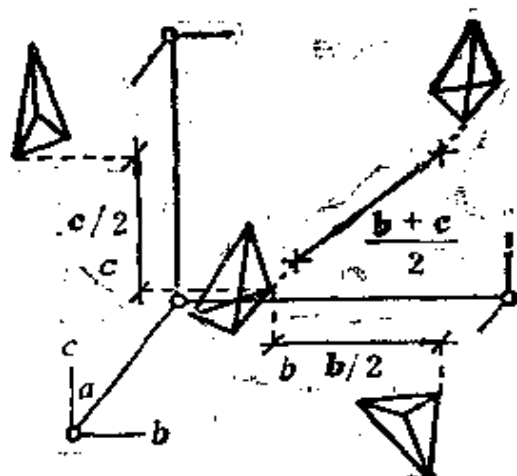


图 2.21 滑移反射操作 c, b, n

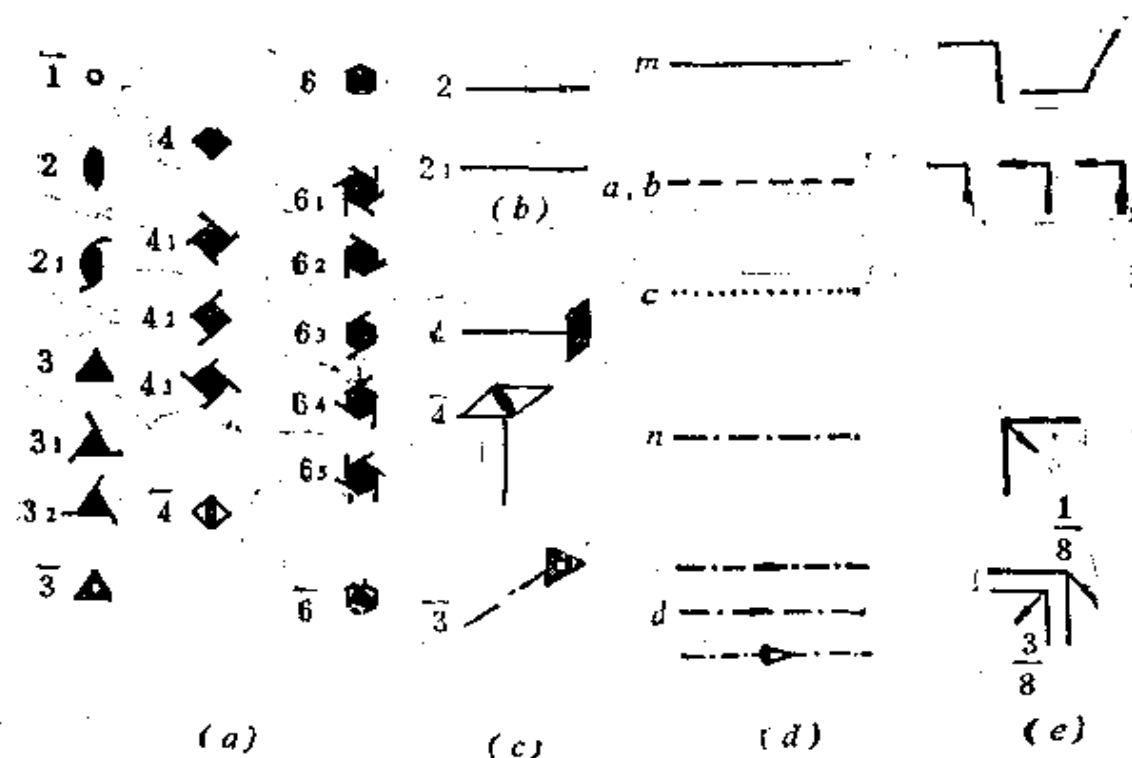


图 2.22 对称素的图形符号

a) 垂直纸面的对称轴; b) 平行纸面的轴 2 和 2_1 ; c) 和纸面平行或斜交的对称轴;
d) 垂直纸面的对称面; e) 平行纸面的对称面

我们已经介绍了上述各种对称素的操作如何使空间产生变换。还要指出的是：任何垂直转轴的面转动后和自身重合；垂直镜象或螺旋轴的面转动后转移到和原先平行的另一位置；任何垂直反射面的直线在反射时颠倒过来和自身重合，或在滑移反射时颠倒并转移到和原先平行的另一位置。

在二维空间中对称素是转动点 N 、镜象反射线 m 、滑移反射线 a 、 b 和 n 。它们的图形符号和三维情形相同。

2.5.3 极性

这是晶体方向特征性质中的一个重要概念。任何一条直线都有相反的两个方向。如这两个方向等价，则直线无极性并可通过一定的操作倒转相反的“二端”和自身重合起来，在三维空间中这样的操作可以是垂直此直线的二重轴、镜面或线上的对称中心。

如上述操作不存在，则直线上相反方向点的序列一般是不同的，此时直线（及线上的矢量）就有极性。这种直线的“二端”，如晶体多面体相反表面的法线并不相同。极性直线可以“沿自身”对称，例如它是（非镜象）对称轴，或它处在对称面内。如考虑空间对称性，极性直线还可有平移对称方向。对称轴是直线，因此它可以是极性的，也可以是非极性的。反演轴一定是非极性的；旋转轴如不和 I 、 m 、 2 相交则是极性的。晶体中方向的极性和物理性质的极性对应。

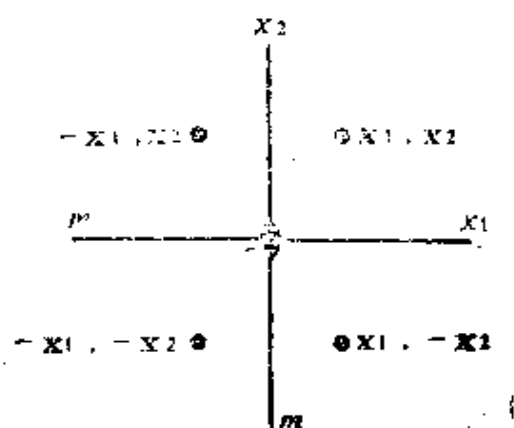


图 2.23 mm 群的正规点系

2.5.4 正规点系

群 G 的每一操作 g_i 都能实现变换 $g_i[x] = x_i$ ，取点 $x(x, y, z)$ 并对它依次进行所有 g_i 操作，每一个操作给出一點，一般情形下得到 n 个点（图2.23）。

通过 G 的所有操作由点 x 导出的全部点的集合

$$x, x_1, x_2, \dots, x_{n-1} \quad (2.70)$$

被称为正规点系* (RPS, regular point system)。这些点相互对称等同。正规点系可表述为每个点的坐标的集合, 派生点的坐标 x_i, y_i, z_i 通过起始点坐标 x, y, z 表述 (图 2.81)。一般的点不处在对称素上, 它们被称为 **一般位置点**。起始点可以任意选取。增生的结果 (2.70 式) 得到组成一般位置 RPS 的 n 个点。将点群决定的相邻一般位置点用直线连接起来得到具有等同顶点的凸多面体 (等角面体)。我们已经讲过, 晶体学点是不对称的, 这就是说一般位置 RPS 中的每一点都不对称。位于对称素上的点的情况不同。例如在简单对称轴上、在对称面上或在反演轴的不动点上的点都要满足条件 (2.67)。随着一般位置 RPS 向对称素接近, 这些点也逐渐接近, 直至在 $x = x'$ 时和对称素融合 (图 2.24)。如果对称素产生一个 n_s 阶的循环子群, 则 n_s 个点融合, 点就成为 n_s 重点。这样的点被称为 **特殊位置点**。可以考察由 n_s 个不对称点融合而成的这些点的对称性, 很自然地应把融合此点的对称素的对称性赋与此点。这样, 所有面 m 上的点本身是镜象等同的, 而且 m 面就是由这样的点组成的。所有轴 N 上的点本身也是转动等同的。轴也由这样的点组成。

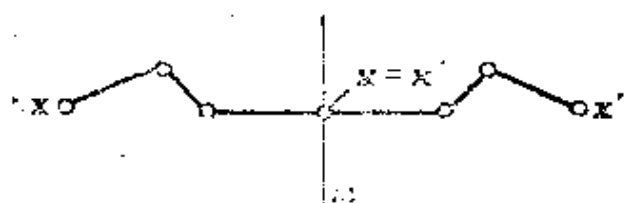


图 2.24 不对称的一般位置点 x 和 x' 向对称的特殊位置点融合

由此可见, 除了一般位置 RPS 外, 在对称群中还有 n/n_s 个点组成的特殊位置 RPS。如群中存在不同的子群, 就会有同样数目的本质上不同的 RPS, 它们的多重性 n_s 和点的数目 n/n_s 不同。对称素相交时, 由循环子群产生的点进一步融合, 这样的点的对称性是相交元素对称性的总和。

在点群的特殊不动点上全部对称素相交, 这点具有这个点群的对称性。这时的 RPS 只有一个点, 它的多重性是群的阶 n 。

• 还可称为 G 群的“点轨道”

所有含平移操作的群都有无限多阶。但在这些群中的RPS不仅由平移操作产生,而且还由其他操作产生。在晶胞中存在有限的对称操作组合和 n 个一般位置点,平移操作使每一个操作和点在无限多个晶胞中增生。因此当我们谈到有平移的对称群的阶和它们的RPS时,要考虑的是一个晶胞中的 n 个点和它们的位置。在每一个正规点系中应说明:*a)* 它们的点群,*b)* 对称阶数,*c)* 多重性和*d)* 点的坐标(图2.81)。

每一RPS中的点加上晶体学“标签”,即弄清他们所占位置的对称性(一般位置点不对称,特殊位置点有一定对称性)后,这一RPS就唯一地表征了群 G 。这就是说,有晶体学标记的RPS决定群,反过来已知 G 后可导出它的全部RPS。

如果某一RPS的点获得比它的位置对称性更高的对称性,就会发生RPS的对称性的似是而非的提高,即超过原来的群 G (图

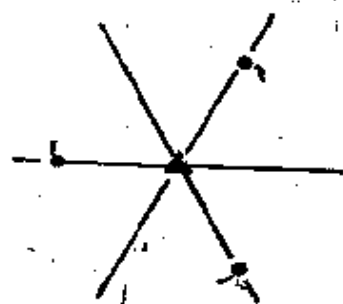


图 2.25 由操作 3 变换出的三个点

如点是对称的,点的集合具有 $3m$ 对称性,如点是不对称的(带尾巴),就没有对称面

2.25)。只用坐标 x, y, z 表示的几何点(和不对称的晶体学点不同)具有最高的球对称性。因此画对称性示意图时要给一般位置点加上不对称标志(表示周围空间的不同)。我们已用过的是不对称四面体,带“逗号”的点,带正负号的点等(图2.81)

正规点系与一定的对称群对应,它在空间群理论和晶体结构描述中得到很广泛的应用,它也可用来研究任何其他的对称群。

和正规点系概念完全类似,可以引进由 $g_i \in G$ 操作得到的正规图(形)系概念。

2.5.5 独立域

这个概念决定对称空间的重要几何性质。在 G_0 对称空间中取一般位置点 x (图2.26)并在它周围完全任意地扩展领地。在正规点系其他点的周围也同样地扩展领地,直到领地互相接触并充满整个空间。显然,这些接触地点由条件(2.67)决定,对由此得到

的领地的形状没有其他限制。由此可以看到，三维空间中的转动对称轴处于不对称领域界面上，并且是这些领域的公共接触线，在平面上转动点是这些领域的公共接触点(图2.26b)。对称中心 I 也处在这种领域界面上。三维空间中的对称镜面(二维空间中的镜线)始终是这些领域的界面(图2.26a)。在其他情形下这些领域的界面是完全任意的。把三维空间中这些领域称为**立体域**(stereon)。显然，立体域的形状是等同的，因为它们的任何点(包括界面)都按照 G 的操作 g_i 相互等同。立体域的数目等于一般位置RPS中点的数目，即群阶 n 。由此可见，对称物体、函数、图形根据对称群阶划分成 n 个等同部分——立体域，每一部分的体积等于 V/n ，这里 V 是总体积。这也就是说，从对称变换(2.1)的不变性(2.2)必然得出物体中存在等同部分。

立体域是给定群的独立(基本)域，因为在这个域内可以给出以 x_1, \dots, x_m 为变量的完全任意的函数 f ，而 G 的对称操作 g_i 自动地由这个 f 得到定义在空间中的函数 F 。

单独取出的独立域本身是不对称的、没有任何对称性，因为按照定义它内部的点不通过对称操作相互变换。由于独立域界面可以任意地引入，可以人为地使独立域外形具有某种对称性(图

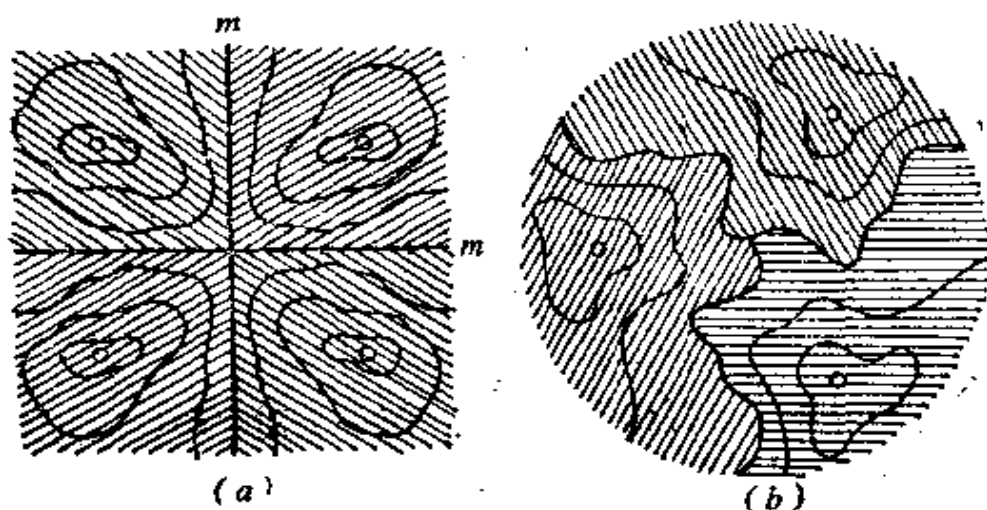


图 2.26 由二维群 mm (a)和 3 (b)形成的不对称独立域

2.27)。但是这种对称性只在把独立域看作空的空间或均匀连续

介质的“盒子”时才显示出来，一旦在盒子内给出任一函数，我们就立即看到，独立域的点不对称等同，即它本质上是不对称的。

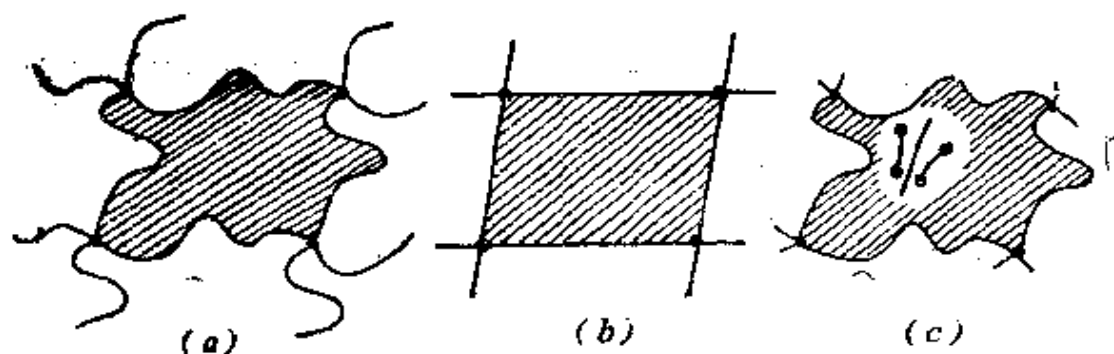


图 2.27 由二维平移群 G_2^1 导出的不对称的(a)和人为地对称化的(b)独立域；独立域中二个“分子”的局域点对称性(c)

这里必须讲一下某些分子化合物和蛋白质晶体结构中固有的局域对称性。这些结构的点群决定的不对称域可以包含几个（一般两个）同样的分子，它们，仅仅是它们之间能用一对称操作，如轴2联系起来。这个操作是局域的，不属于空间群 G_2^1 。局域轴2或其他对称素在晶胞中的位置是绝对任意的（图2.27c是一个二维例子）。这种不对称域中的局域点称性被称为非晶体学对称性。在立体域中的局域对称素也被 G_2^1 的所有操作增生。某些结构单元的位置的局域对称性和不对称独立域概念没有矛盾，因为这些单元的外围环境不服从局域对称操作的指挥，局域对称操作的作用范围是有限的。

互相拼接后立体域充满空间、不留空隙。点群决定的立体域是无限的，但它可在特殊点收敛。可以在球面上把它的向外的面、从而把它的外形表示出来。周期的间断群决定的立体域是有限的。

直觉和具体的分析都告诉我们：每一个对称群（点群、空间群等等）和不对称立体域的特定外形相关。这些外形的表面构造应该唯一地决定立体域的拼接。这些表面可被称为互补表面。立体域外形的选择，除了应满足转轴、对称面、反演中心的要求外，是任意的，但立体域的拼接却是单值的，从而可单值地决定一特定的

群。如立体域有平的表面，这时必须指明相邻立体域的这些平表面的拼接方法。这些充满空间的图形的相互位置也决定对称群。这就是一般位置的正常图系。不对称独立域概念在晶体结构的阐明和描述方面有广泛的应用，因为确定了空间群决定的独立域中原子和分子的分布后，整个空间结构也就确定了。

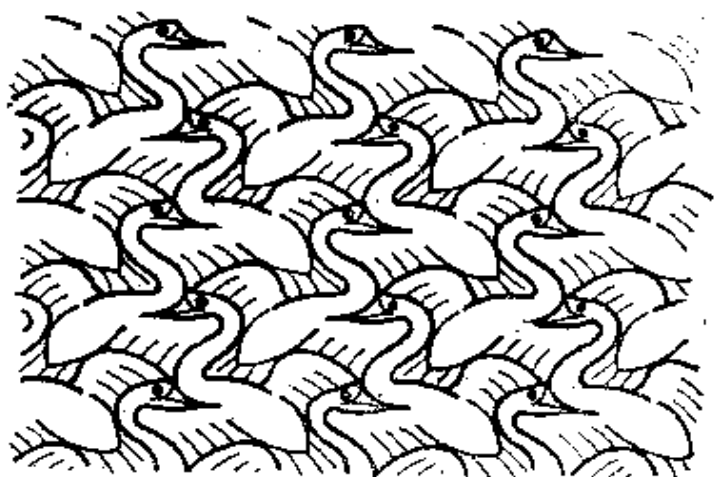


图 2.28 二维不对称图形填充的平面
(Escher图, 平面群 $Pg^{(2.9)}$)

均匀空间中的独立域是有限的。下面以二维群 G_2^2 为例作图说明它的一些性质。二维独立域被称为**平面域**(planion)。

不同群的平面域可以有曲线界线或直线界线(图2.28和2.57)。

填充平面的多边形——直边界图形被称为**平面多边形**(planigon)(图2.29)。平面多边形可以是平面域(一个不对称域)或若干平面域的对称的拼接。平面划分为平面多边形的种类已经知道有46种。如果平面多边形的边互相平行、多边形本身也是相互平行放置的话,则这样的多边形被称为**平行多边形**。

另一种充满平面的多边形是平面等边形。与平面多边形不同,它们内含正规点系,这是由于它们是用直线联接正规点系后形成的。

类似的填充三维空间的情形将在后面的2.8节中具体讨论。

2.5.6 对称物体的置换群描述

已经讲过,对称性理论的出发点可以是变换(2.1)的不变性条件(2.2),但是也可以通过物体中存在等同部分的条件来定义对称性。我们已经从条件(2.1)和(2.2)得到等同部分——等容变换下的不对称独立域。我们也可以反其道而行之。

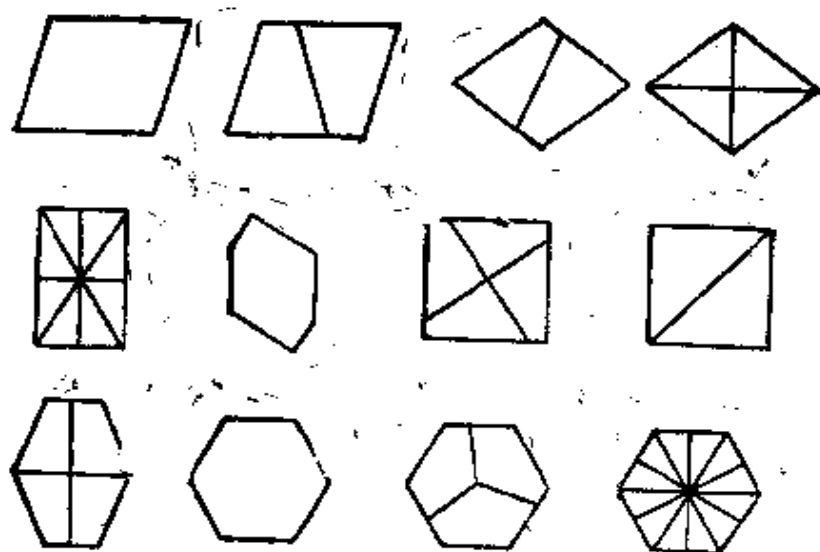


图 2.29 平面多边形和平行多边形的一些例子

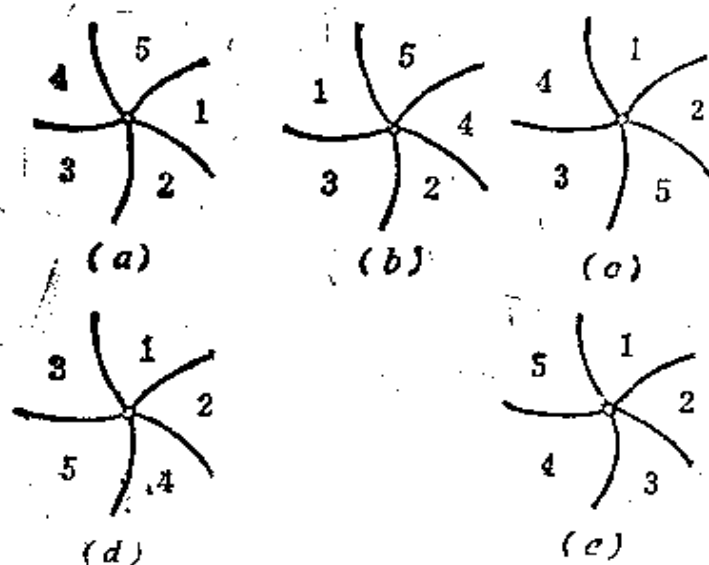


图 2.30 由 5 个等同部分组成的图形
和这些部分的一些置换

设物体由 n 个等同部分组成，其中每一部分相对其他部分（从而相对最近邻部分）的位置都等同，这 n 个部分瓜分了整个物体，不剩下任何空隙。从外界观察这一对称物体后可以给这些等同部分作标记，如给它们编号（图 2.30a）。

等同部分可以改变位置并用相应编号的置换来表示：

$$s = \begin{pmatrix} 1, 2, \dots, i, \dots, n \\ b_1, b_2, \dots, b_i, \dots, b_n \end{pmatrix}. \quad (2.71)$$

在 (2.71) 式中，上一行表示位置的编号 i ，下一行表明 i 位置上的部分转移到了某一个位置 b_i ，如图 2.30b 和 c 的置换分别为

$$s_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 4 & 2 & 3 & 1 & 5 \end{pmatrix}, \quad s_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 2 & 5 & 3 & 4 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.72)$$

在 S_1 中部分1到了位置4,部分4到了1,即4,1互换,其他部分不动。 S_2 中三部分置换: $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 5, 5 \rightarrow 1$ 。在一般情形下,全部 n 个部分改变位置(图2.30d)。可以连续进行二次或几次置换并把最后的结果表述为一次置换。这样的过程被称为置换相乘。

现在考虑所有部分都改变位置(或都不变——“单位”置换)的置换,并且从中选出各部分相对位置(邻居)不变的置换。图2.30d和e的置换分别为

$$s_3 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 2 & 4 & 5 & 3 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.73)$$

$$s_4 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 2 & 3 & 4 & 5 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.74)$$

只有第二个置换满足上述条件——各部分按循环规则改变位置。

不难看出, n 个部分的这种置换形成群,并且与某一群同形,在上述例子中与 $2\pi/5$ 旋转群同形。我们可以引入坐标系并进一步考虑这些群的几何性质。由此可见,可以从各部分的等同性和等同位置出发定义对称性,建立对称性理论。

从几何角度看,由变换(2.1)下物体不变性条件(2.2)建立的对称性理论比以物体各部分等同性为基础的理论更为普遍。在普遍理论中得到的等同部分(立体域)可以用绝然不同的多种方式选取并且它们的对称分布条件也自动地得出。而在从等同部分出发时,事先规定了这些部分的“形状”,事先要求它们占据等同的相对位置。

有趣的是,从置换理论角度看到的对称性概念更广。对称操作(除单位操作以外)既把空间作为整体进行变换,又把每一个独立域变换成另一个。在考察物体中等同的和相对等同放置的各部分时,可以引进的置换操作有:只改变(交换)某些部分的(2.72)式,改变所有部分、不保持相对位置的(2.73)式,以及改变所有部

分、保持相对位置(物体作为一个整体不变)的(2.74)式,应该指出:(2.73)型的 n 个部分的任意置换的集合是一个群,其中置换的数目等于 $n!$,在上述例子中有120个置换。(2.74)型的置换群是任意置换群的子群,并且是对称操作的同形群。

2.5.7 对形性

任何对称物体可以表示为等同不对称部分的拼接。设对称物体的点群、空间群或其他群是只包含第一类操作(运动)、不含反射和反演的群 G^1 ,这时物体的所有部分相互叠合等同、没有镜象等同部分。这种物体的特例是用群1描述的不对称物体。通过相对任意位置上的面 m 的反射,可以得到和上述物体镜象等同的物体(图2.31a和b),它也由同样数量叠合等同不对称部分组成,并和第

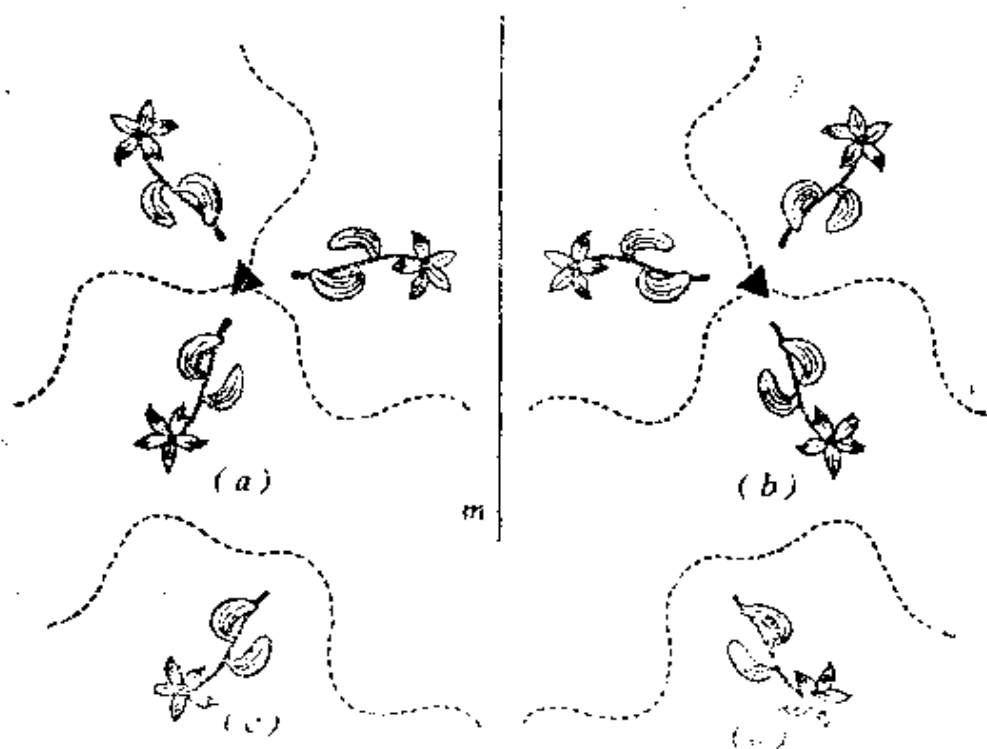


图 2.31 对称图形

a) 由第一类操作变换而得到的对称物体;b) 对形(镜象等同)物;
c), d) 上二物体中互相对称的独立域

一个物体的各部分镜象等同。

两个由只含第一类操作的群描述的物体相互镜象等同,被称

为对形物。其中随意的一个被称为右旋的，另一个则被称为左旋的（类似于左、右手）。它们的镜象等同部分（独立域）也被分别称为右旋的和左旋的（图2.31c和d）。还可以用“手征”（chirality, 来自希腊文的手字 $\chi\epsilon\iota\rho$ ）描述物体右对形和左对形属性。不少分子和晶体都有对形性（图2.32）。

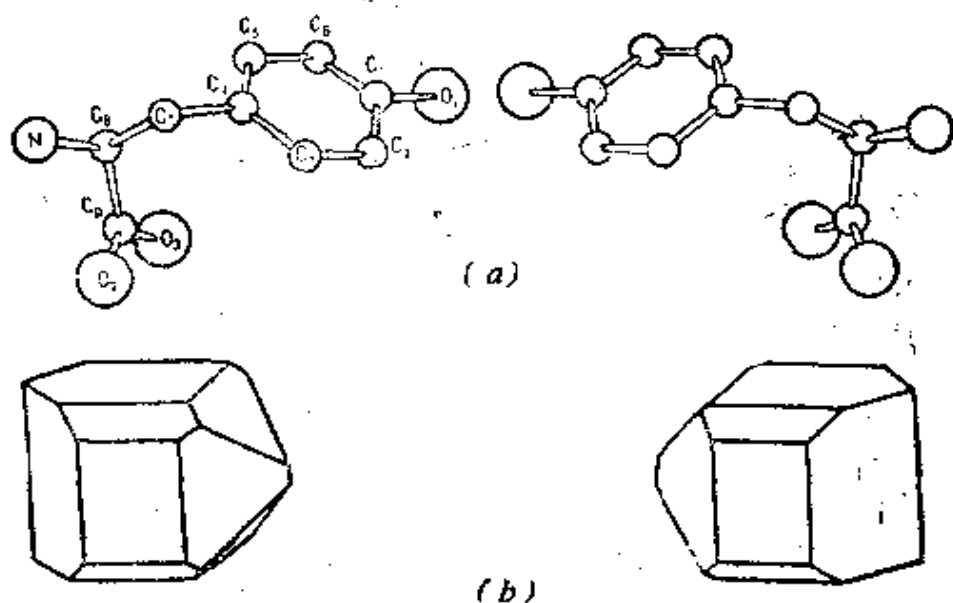


图 2.32 对称性物体实例

a) L-和D-酪氨酸分子；b) 右旋和左旋酒石酸晶体

现在考察任一第二类群 G^I 描述的物体。第二类群中既有第一类操作，又有第二类操作，即 $G^I \ni g_i^I$ ， g_i^I 。第一类操作的集合 $\{g_i^I \in G\}$ 组成原先的第二类群 G^I 的指数为2的子群，即 $G^I \supset G^I \ni g_i^I$ ， G^I 永远是偶数阶的群。由此可得出如下的结论。

上述物体的等价的不对称独立域分为右旋和左旋，即镜象等同的两种，二者的数目相等，并等于子群 G^I 的阶 n ，二者的总数等于群 G^I 的阶 $2n$ 。任一第二类操作 g_i^I 只变换不同手性的部分（如右旋左旋部分互相变换），而任一第一类操作 g_i^I 只变换相同手性的部分（右旋 \rightarrow 右旋、左旋 \rightarrow 左旋）。

由群 G^I 描述的物体可称为自对形物体，可从这种物体中分出“右旋”和“左旋”部分的集合（图2.33），这两个集合，作为单个的物体，是对形物体（图2.31c,d）。

两个对形集合中的每一个都可通过同一个群 G^I 变换成自身。应当指出：对形物体的点群 G^I 永远是同一个群。对大多数空

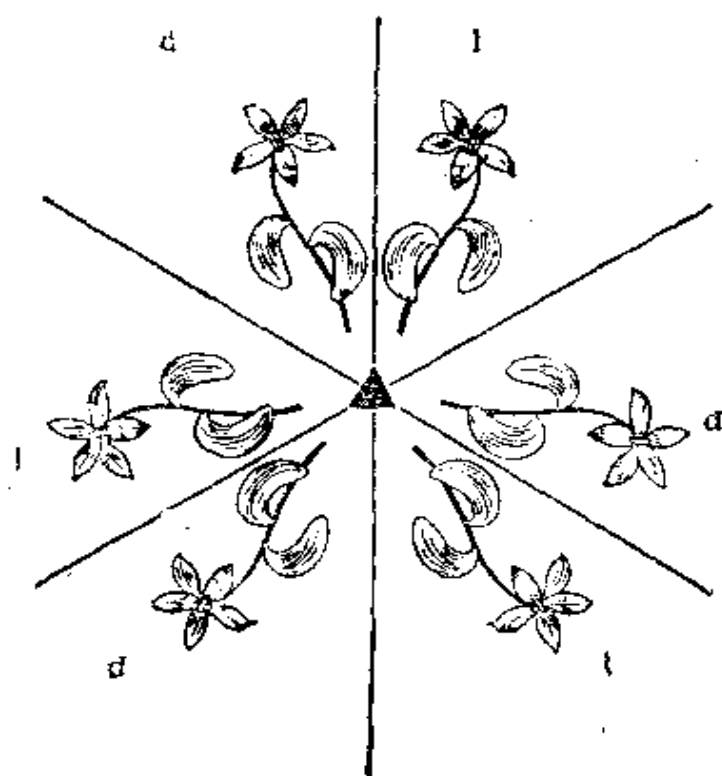


图 2.33 由第二类群描述的物体

可分出右旋(d)和左旋(l)部分的集合。每一集合可用第一类群 S 描述

间群 Φ^* 来说,这点也成立。

对形性问题是晶体学和物理中最有趣的问题之一。在生物学中对形性有特殊意义。由于能量上右旋原子结构和左旋原子结构完全等价(因它们对称等同),二者在数量上似应很相近,在非生物中经常确实是这样。生物系统的分子组织是突出的例外,一般情形下只有一种(“左旋”)生物分子。生物组织的宏观构造没有这种限制,并具有各式各样的对称性。这里也包括镜象对称,动物以至人体外形大多数就是这样的。有些动物和植物的组织具有更

- 某些三维周期性对形物体不是用一个,而是用两个对性空间群描述。螺旋轴有不同手性,如 S_1 和 S_2 (图2.20),含这二种轴的对应的空间群中只有一种轴(见2.8.8)。由这样的群描述的晶体结构是对形的。例如右旋和左旋水晶中点群都是32。手性不同的一对空间群的抽象空间群是同形的

高的第二类轴对称性；还有些组织具有第一类点对称性，包括不对称的和对称的外形。

对称性、对称性和不对称性是物质结构研究，包括基本粒子结构和相互作用研究中的基本问题，它们在宇宙理论中也有重要作用。

我们已经阐明了对称群的一般几何性质。下面考虑各类具体的对称群。

2.6 点 对 称 群

2.6.1 点群的描述和图示

点群对称操作至少保持空间中有一点不动。我们将介绍全部可能的点群 G^3 ，特别考察32种晶体学点群。用 K 表示这些点群。这些群描述晶体外形的对称性和晶体宏观性质的最低对称性。

由一给定点群描述的晶体的总和被称为类，“晶体的类”常常和晶体学点群概念等同。和这两个名词等价的还有“对称类型”。

32个晶体学点群 K 首先在1830年被 Hessel^[2,10]发现，后来又在

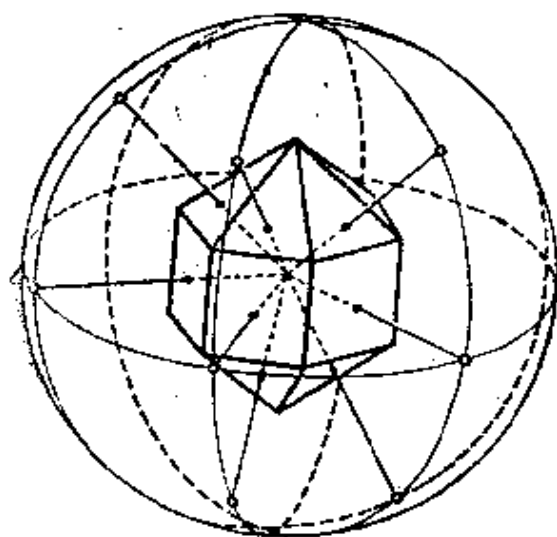


图 2.34 晶体的球面投影

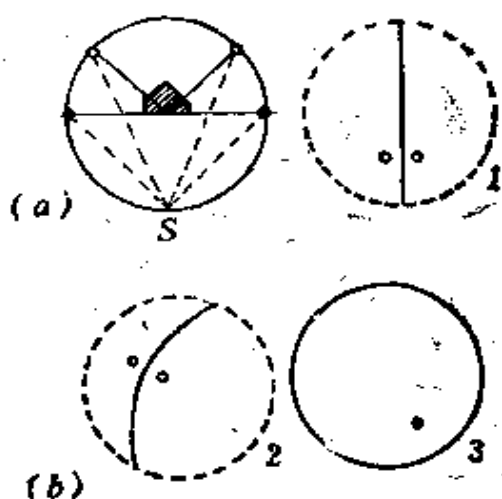


图 2.35 极射赤面投影

a) 极射赤面投影原理；b) 对称面，
(1) 垂直纸面 (2) 倾斜纸面，(3) 平行纸面。镜像等同点用小圆圈表示(在上半球) 和叉(在下半球内)表示

1867年被Gadolin^[2,11]独立地发现。

用对称素的轴图及相应的正规点系(或正规图系)可以在平面上作出点群图,这里常常使用极射赤面投影法。

考虑群 G^s 中一般位置正规点系的一个特点:因点系中的点相互对称等同,因此从一个特殊的不动的点向点系引出的矢量也相互等同。这表明,任何点群一般位置点处在球面上。因此点群的任何变换可以看成球的本征或非本征转动使球上的点转移到对称等同点。换句话说, G^s 和球的(两种)转动群同形。对称轴和面通过球心,它们和球面相交成的点和大圆弧是这些对称素的球面投影(图2.34)。

球面投影非常直观,但作图起来复杂,因此需要绕开它改用平面图,即使用极射赤面投影(图2.35a)。有一种地图把地球表面两个半球表示为两个带经纬线的平面,这就是极射赤面投影。极射赤面投影的赤道相当于球面投影的赤道截面,而二极相当于赤道截面法线和球的交点。所有过球心的截面,即点群的对称面在极射赤面投影中成为大圆弧(特殊情形下是直线),其二端是一条直径的二端(图2.35b)。一般只需将对称素画在上半球投影上,需要区分时,可把上半球投影用圆圈表示、下半球投影用叉(\times)表示

(图2.35b)。图2.36是一个点群的所有对称素的透视图和相应的极射赤面投影。

2.6.2 三维点群 G^s 的推导

可以用不同的方法推导出对称群。几乎所有方法的基本点是:检验群生成元素的可能的组合;对这些组合进行群理论或

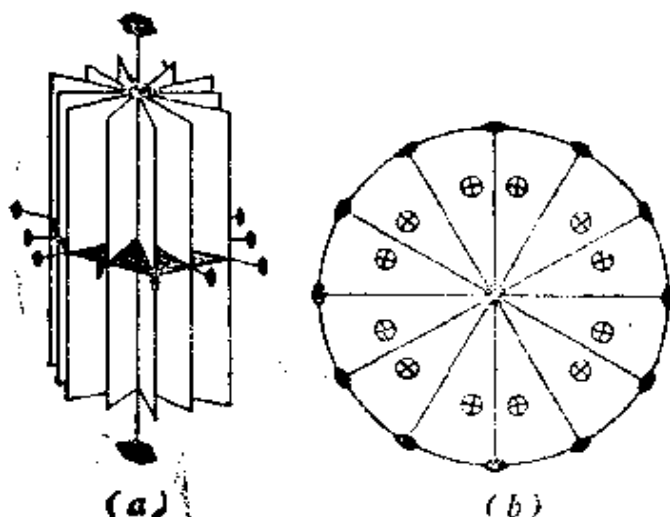


图 2.36

a) $6/mmm$ 点群的所有对称素的透视图; b) 极射赤面投影。后者还标出了对称等同点的投影

几何分析，证明这一检验已经详尽无遗。还有一些推导对称群的代数方法，其基础是群操作和元素的其他代数类（如置换）之间的同形性。我们将用几何检验法，因为它能给出晶体学中最重要对称性的空间概念。

点群对称操作包括普通转动 N 和镜象转动 \tilde{N} （或反演转动 \bar{N} ）。循环群的特点是只有一个对称素。其他群可以有若干不同种类和方向的对称素交于一特殊点。每一个对称素除了在自己的操作 g_i 作用下变换成自身之外，还把所有其他对称素变换到等价位置。导出群 G^* 的任务可归结为：找到操作 g_i 的封闭集合及相应的对称素的几何组合。

轴 N 使任一和它斜交的轴增生为 N 个，使任一不和它垂直的面增生为 N 个。对称面使和它斜交的面或轴的数目增为二倍。因此“倾斜”对称素将产生新的对称素，而新的对称素会继续产生对称素。显然我们会得到最终的点群，因为最后对称素的作用或几次作用后得到的对称素会和已有的对称素重合。

为了考察对称素的相互作用，需要用到2.2.4节中的定理 I 和 III，即任一轴的作用可以用通过它的两个面代替（图2.9a），两个相交轴的作用等价于第三个轴的作用（图2.10）。

可以只有一个轴。如有两个轴 N_1 和 N_2 ，就会有第三个轴 N_3 。把这些轴的球面投影（大圆弧）联接起来，得到的是球面三角形，整个球面都可分解成这样的一些三角形（图2.37）。这些三角形顶点处的角 α_i 是相应轴基本旋转角的一半。球面三角形三个角之和大于 π ，即

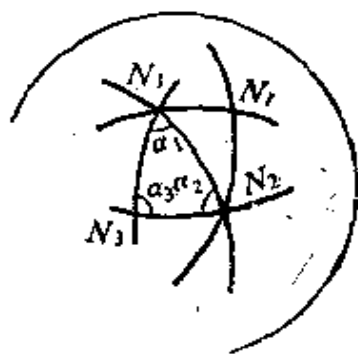


图 2.37 对称轴球面投影形成的球面三角形

$$\frac{2\pi}{2N_1} + \frac{2\pi}{2N_2} + \frac{2\pi}{2N_3} > \pi; \quad \frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} + \frac{1}{N_3} > 1. \quad (2.75)$$

这里有几种可能性。第一种是： $N_1 = 2, N_2 = 2, N_3$ 任意，即有一个主轴，可表示为 $N22$ 。虽然一眼看来，不同轴的组合有许多种可能

性,实际上由于(2.75)式的限止,这种组合的数目是很有限的。其他的可能组合是(直接写出不同轴的名称)332,432和532;这些就是所谓的转动群。上述球面三角形引起的对轴的组的限止,在某种程度上,和平移群 T_2 对晶体学轴的限止($N=1, 2, 3, 4, 6$, 图2.17)类似。第二类点群,根据(2.58)式,含有由全部转动组成的子群($G_0^{2,1} \supset G_0^{3,1}$)也只可能由上述轴的组合。

点群的数目无限多。根据舒勃尼柯夫,把它们分为族。族的特征是:一定的群生成元和这些生成元之间的关系,以及极限群;一个族内的所有群都是极限群的子群。每一给定的族中含有晶体学群 K 。族用国际符号和熊夫利符号表示。每一族都有一示意图,上部是族的符号,下面是群的生成元和极限群。必要时指出对称素的相互位向。对只有一个主轴 N 或 \tilde{N} 的群,要分行写出其奇数阶和偶数阶的轴。奇数行中的前二个,偶数行中的前三个是晶体学群 K 。

偶数和奇数行的差别来源于相应群的特殊性,其中之一是:是否存在方向的极性。对每一族中的晶体学群都作图表示出它们的对称素的集合。

2.6.3 点群族

先从由第一类群组成的族开始。

I. 旋转群 $N-C_n$ (图2.38,图2.19a);

$$\begin{array}{ccccccc} & 1 & 3 & 5 & 7 & \cdots & \\ N & & & & & & \infty \\ & 2 & 4 & 6 & 8 & \cdots & \end{array}$$

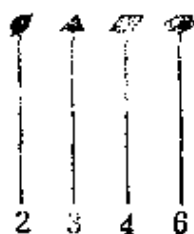


图 2.38 晶体学转动群对称素的集合

这是循环群。阶数 $n=N$, $g_i^n = g_0 = e$, 只有一个对称素轴 N 。轴上任何点都是特殊点。如 $n=n_1 n_2$, 即轴 N 同时和轴 N_1, N_2 重合, 即群 N 包含子群 N_1, N_2 。奇数群中所有方向都是极性的, 偶数群中和 N 垂直的方向是非极性的。这些群中的主轴 N 始终是极性的。

II. 群 $N2-D_n$ (图2.39)。

$$\begin{array}{ccccccc}
 & (12=2) & 32 & 52 & 72\cdots & \infty 2. \\
 N, 2(2 \perp N) & & & & & \\
 & 22=222 & 42=422 & 62=622 & \cdots &
 \end{array}$$

只有一个主轴时, $2 \perp N$ 条件一定满足, 否则轴 2 将给出另外的 N 轴。垂直的轴 2 使 N 轴转动后与自身重合。括号中的 12 群就是族 I 中的群 2 (2 的方向不同)。

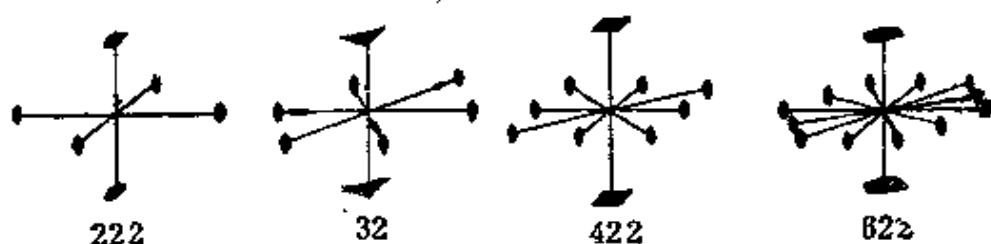


图 2.39 $N2-D_n$ 族中晶体学群对称素的集合

所有这些群的对称素是主轴 N 和 n 个轴 2。奇数群中有 n 个轴 2 是很明显的, 主轴 N 使与它垂直的轴 2 增生为 n 个。在偶数群中轴 N 使轴 2 增为 $n/2$ 个, 因为轴 N 每两个操作产生轴 2 重合 (虽然“头尾”相反), 但 N 和 2 操作的乘积 $N \cdot 2$ 会产生另外 $n/2$ 个轴 2。这里举一个主轴为 2 的最简单的例子 (图 2.39)。主轴 2 和垂直于它的轴 2 是互相对称的, 看起来似乎这个群只有两个轴 2 (包括一个主轴 2)。但根据欧勒定理 (图 2.10) 应当派生出第三个与二者都垂直的轴 2。因为这个第三个轴不是由第二个轴经对称操作导出的, 国际符号将它写成群 222, 而不是 22 (虽然后一种写法已经足够, 它已包含可派生的第三个轴)。这一族中的其他偶次群的情况类似。

II 族主轴 N 是非极性的。这个族的群阶是 $2n$, 它包含有子群 N 和 2。

现在讨论有一个主轴和第二类操作的群。

III a. 反演转动群 $\overline{N}-S$ (图 2.40, 图 2.19b)。

$$\begin{array}{ccccccc}
 \overline{1} & \overline{3} & \overline{5} & \overline{7} & \overline{9} & \cdots \\
 \overline{N} & & & & & \\
 \overline{2} = m & \overline{4} & \overline{6} = 3/m & \overline{8} & \overline{10} = 5/m \cdots & \\
 & & & & \infty/m. &
 \end{array}$$

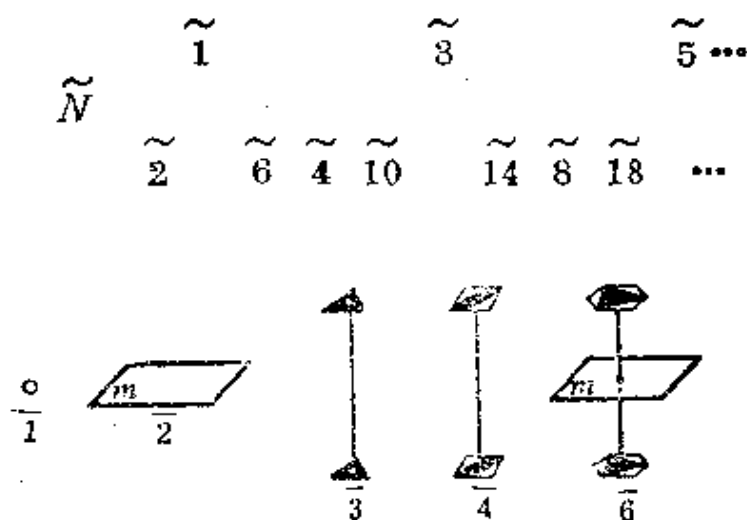


图 2.40 反演旋转晶体学群 $\bar{N}-S$ 对称素的集合

所有这些群都是循环群。 \bar{N} 偶的群阶为 n , \bar{N} 奇 $= 2n$ 。每一个反演转动群和一个镜象转动群等价。二者的对应规则是:

$$\bar{N}_{\text{奇}} = 2\bar{N}; \bar{N}_{\text{奇}} = 2N; \text{阶数为 } 4, 8, \dots$$

时二者等价。群 $\bar{2}$, $\bar{6}$, $\bar{10}$ 实际上是 III b 族的 $N_{\text{奇}}/m$ 群 (图 2.40)。

现在讨论既有一个主轴 N 又有面 m 的群。这里有两种位置: m 垂直 N , 记为 N/m ; N 在 m 之中, 记为 Nm 。取主轴为垂直方向, 按照熊夫利, 把第一类群记为 C_{nh} (h : 水平面), 第二类群记为 C_{nv} (v : 垂直面)。

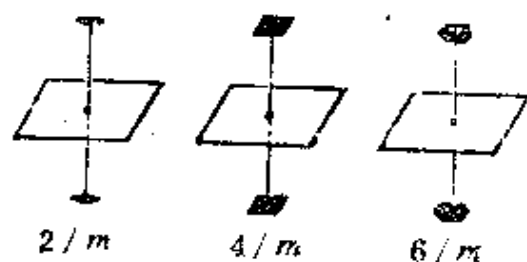


图 2.41 有和主轴垂直的镜面的晶体学群 $N/m-C_{nh}$ 对称素的集合

III b. 群 $N/m-C_{nh}$ (图 2.41)

$$(1/m = m) \quad (3/m = \bar{6}) \quad (5/m = \bar{10}) \dots$$

$N, m (m \perp N)$

$\infty/m.$

$2/m$

$4/m$

$6m \dots$

群阶为 $2n$ 。有奇数轴 N 的群 (带括号) 已经包含在 III a 族中。

III a 和 III b 族有同一个极限群, 可以把它们看成一个族的两个子族。

IV. 群 $Nm-C_{nv}$ (图 2.42)

$(1m = m)$

$3m$

$5m \dots$

$N, m (N \in m)$

$\infty mm.$

$2m = 2mm$

$4m = 4mm$

$6m = 6mm \dots$

这族群除主轴外还有 n 个通过主轴的对称面。奇数主轴产生 n 个面是很明显的；偶数轴产生 n 个面的说明与 $N2$ 群(Π 族)产生 n 个

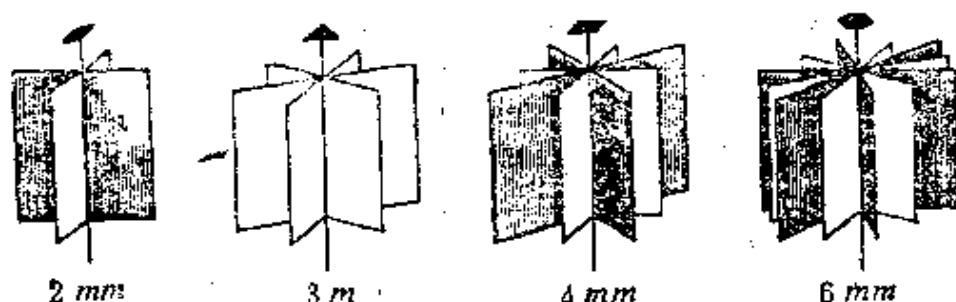


图 2.42 $Nm-C_{nv}$ 晶体学群(镜面和主轴重合)的对称素的集合

轴 2 的说明类似。因此,第二行的符号为 Nmm 。群 Nm 的阶为 $2n$ 。

下面考虑对称面和反演(镜象)轴的组。如二者垂直,得不到新的群,因为反演(镜象)转动群本身是 N/m 群的子群。面和轴重合时产生新的群。

V a 群 $\bar{N}m-D_{nd}$ (图2.43)

$$(\bar{1}m = 2/m) \quad \bar{3}m \quad \bar{5}m \quad \dots$$

$$N, m (N \in m) \quad \infty/m m.$$

$$(\bar{2}m = 2mm) \quad \bar{4}m = \bar{4}2m \quad \bar{6}m = \bar{6}m2 \dots$$

在这些群中除了生成元素外还产生与 N 垂直的轴 2, 在奇数和四倍数群中这些轴 2 平分对称面之间的夹角。

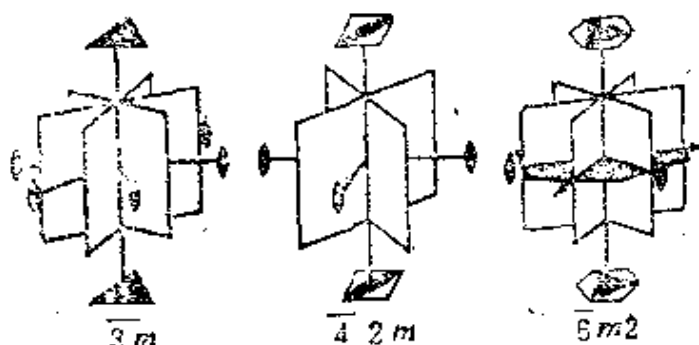


图 2.43 $\bar{N}m-D_{nd}$ 晶体学群(镜面和反演转轴重合)的对称素的集合

下面考虑既有水平面又有垂直面的群。

Vb. 群 $\frac{N}{m} - D_{nh}$ (图2.44)

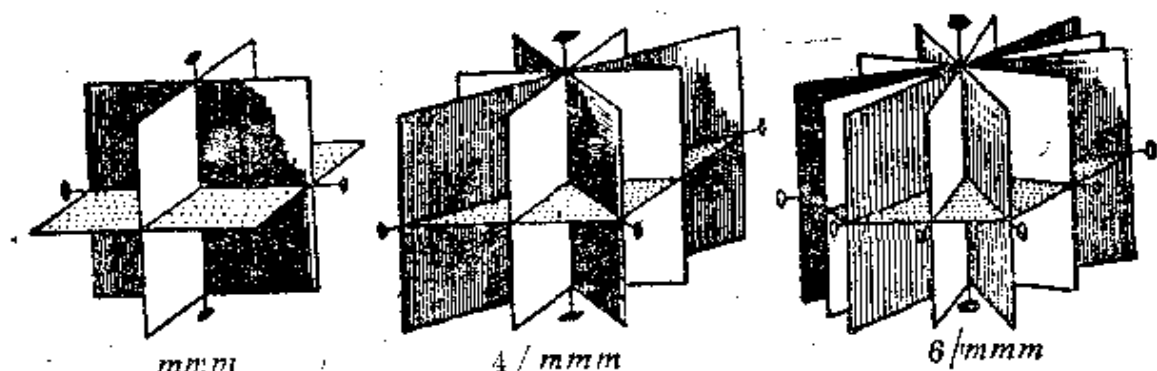


图 2.44 $\frac{N}{m} - D_{nh}$ 晶体学群(镜面既和主轴重合, 又和主轴垂直)的对称素的集合

$$N, m_{\perp}, m_{\parallel} (N \in m_{\parallel})$$

$$\left(\frac{1}{m} m = mm2 \right) \quad \left(\frac{3}{m} m = \bar{6}m2 \right) \quad \left(\frac{5}{m} m = \bar{10}m2 \right) \dots$$

$$\infty / mmm.$$

$$\frac{2}{m} m = mmm \quad \frac{4}{m} m = 4/mmm \quad \frac{6}{m} m = 6/mmm \dots$$

水平面和垂直面 m 相交产生轴 2. 因此完整的偶数群的符号为

$$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}, \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}, \frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m},$$

这一族的所有群阶为 $4n$. 极限群为 $\frac{\infty}{m} m$, 所有前面的 I—V 族, 包括它们的极限群都是这个极限群的子群。

我们已经介绍完只有一个主轴的可能的点群。下面介绍带有斜交轴的群, 我们在前面已提到过, 这样的群为数不多。

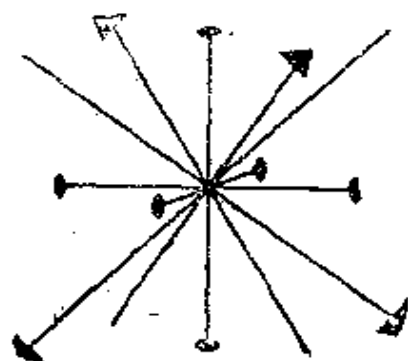
VI. 转动群 $N_1 N_2$ (图2.45)

和 I、II 族相同, 这些群是第一类群。I, II, VI 这三族群组成 $G_2^{3,1}$ 中的全部群

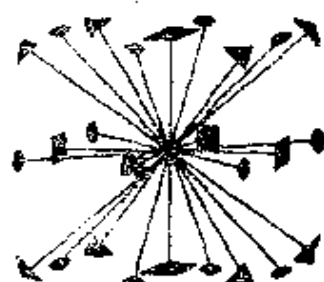
对称素: $3; 2, 4, 5$

群: $23-T, 432-O, 532-Y$

极限群: $\infty\infty$



23



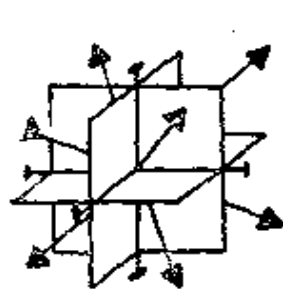
432

图 2.45 立方晶体学转动群的对称素的集合

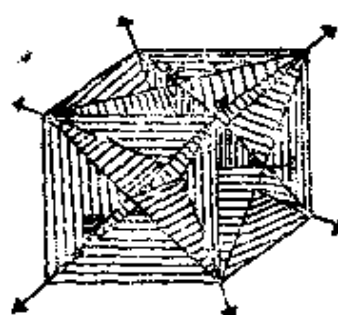
三个群的阶分别为12, 24, 60。前两个群是晶体学群 K 。这些群具有“倾斜”转轴, 按(2.75)一共只有三个。

加上面 m (或 $\bar{1}$), 得到下面的第二类群。

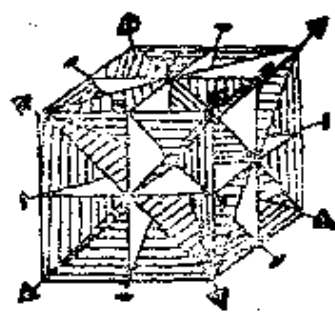
Ⅶ. 群 N_1N_2 (图2.46)



$m\bar{3}$



$\bar{4}3m$



$m\bar{3}m$

图 2.46 有反射的立方晶体学群的对称素的集合

对称素: $3; \bar{1}, m; 2, 4, 5$

群: $m\bar{3}-T_h, \bar{4}3m-T_d, m\bar{3}m-O_h, m\bar{3}m-Y_h$

极限群: $\infty\infty m$

这些群具有“倾斜”本征、非本征转轴和镜面。通过轴2(或反演中心)向32群加面 m , 得到 $m\bar{3}$ 群, 其中已有反演中心 $\bar{1}$, 这个群

也可记为 $\bar{6}/2$ 或 $\bar{3}/2$ 。 m 过轴 3 加到 32 群, 得到 $\bar{4}3m$ 群, 原来的轴 2 变为 $\bar{4}$ 。这个群不含 $\bar{1}$ 。向 432 群加面 m (或 $\bar{1}$) 得 $m\bar{3}m$ 群, 其中的对称面过轴 4, 3 和 2, 而且轴 3 实际上已变成 $\bar{6} = \bar{3}$ 。其他位置上的对称面将产生附加的对称轴, 但这些轴是有限群所不允许的, 类似地向 532 群加面 m 得到 $m\bar{5}m$ 群。

上述群的阶分别为 24, 24, 48, 120; 前面的三个群是晶体学群。

群 VI 和 VII 是能把正多边形变换成自身的群 (只需旋转或再加上反射) (图 2.47)。这里的所有晶体学群都是能把立方体或正八面体变换成自身的群 O_h 的子群 (图 2.47a, b), 因此这些群被称为立方群。群 T 和 T_d 能把正四面体变换成自身 (图 2.47c)。图 2.48 给出了立方群中轴之间的夹角。从四面体中心到顶点的轴之间的四面体角 (轴 3 间角) 等于 $109^\circ 28' 16''$ 。图 2.49 给出了全部晶体学群和 Y, Y_h 群。

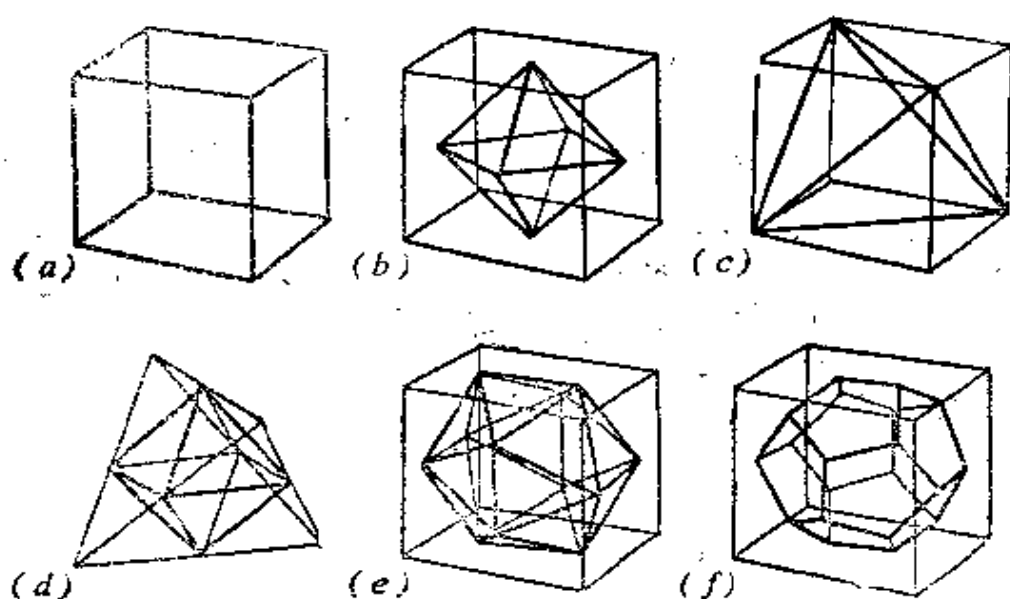


图 2.47 正多面体及其联系

a) 立方体, b), c) 画在立方体中的四面体和八面体, d) 四面体和八面体间的联系, e), f) 画在立方体中的二十面体和十二面体

群 Y, Y_h 是二十面 (三角形面) 体或十二面 (五边形面) 体群 (图

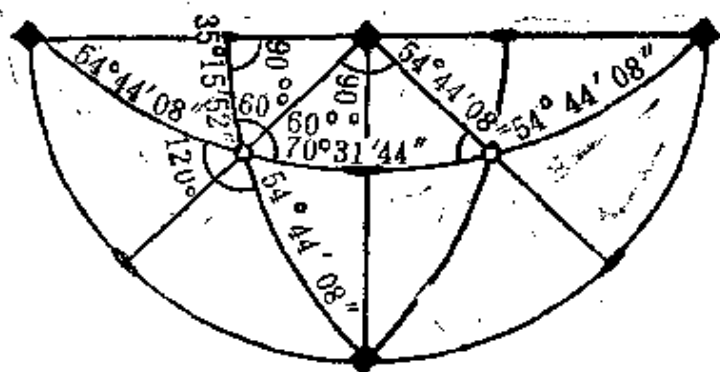


图 2.48 立方群中轴之间的夹角

V _a	V _b	VI	VII	I	II	III _a	III _b	IV
\overline{N}_m	N/mm	$N_1 N_2$	$\overline{N}_1 N_2$	N	$N/2$	\overline{N}	Nm	N/m

2.47e, f)。这些非晶体学群是很有趣的,因为它们能描述封闭的球状物体,如各种人工壳层建筑等(图 2.50a),在一系列原子结构中观察到了二十面体堆积(图 2.50b)。所谓球状病毒也有二十面体对称性(见第二卷图229)。

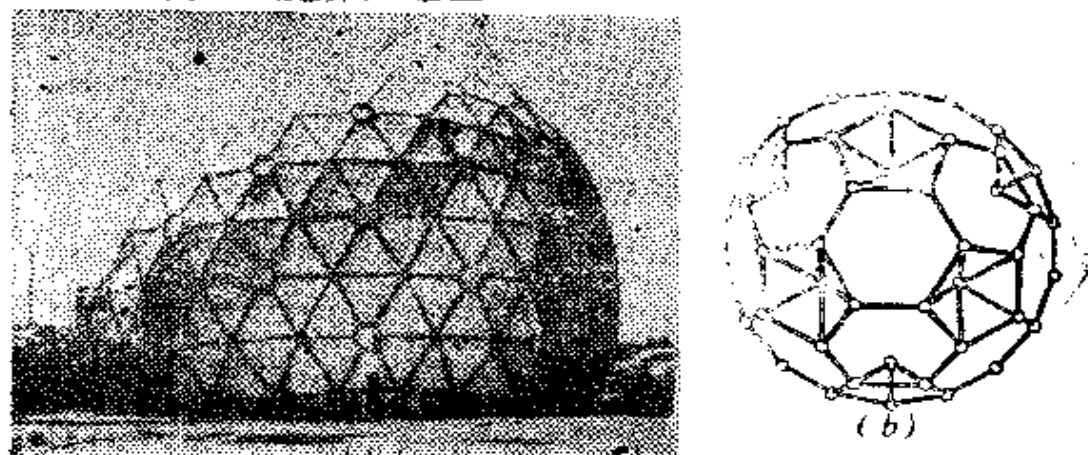


图 2.50 二十面体对称性物体

a) 球状建筑由符合二十面体对称的三角形组成,在12个点上三角形拼成五边形; b) 在一种硼变态中由84个原子联成的外层结构上半部分,结构有二十面体对称性。内部还有未画出的正二十面体,其中的硼与外层“压缩”的硼原子成键(2.12)

以上介绍的是所有点群 G_0 ,它们的数目无限多;可分成7族(共9个子族),其中最后二族中群的数目是有限的;晶体学群 K 的数目是32个。图 2.49 按族和子族给出了点群的极射赤面投影,以及极限群和具有相应极限对称性的图形。

本征和非本征转动极限群 $\infty\infty m$ 包含了所有点群(作为子群),包括 I—V 族极限群。 $\infty\infty$ 转动极限群包含了所有第一类点群(I, II, VI 族)。

我们没有特别讲到二维点群。很容易找到它们。存在特殊点的平面只能通过这一点上的转动点 N 或再加上通过这一点的对称线进行对称变换。因此不难看出,所有 G_0 群是 N 群或 Nm 群,即和 I、IV 族三维群同形。二维晶体学点群共10个(图2.49中的 I 族、IV 族)。

2.6.4 点群的类别

图2.49和表2.3—2.5给出了所有晶体学点群及它们的一些特

表 2.3 32 种点群对称群的符号和名称

晶系	国际符号	舒勃尼柯夫符号	熊夫利符号	对称性公式	晶 类 名 称
三斜	1	1	C_1	L_1	Monohedral
	$\bar{1}$	\sim	$C_2 = S_2$	C	Pinacoidal
单斜	2	2	C_2	L^2	Dihedral axial
	m	n	$C_{2h} = C_2$	P	Dihedral axisless
	$2/m$	$2/n$	C_{2h}	L^2PC	Prismatic
正交	222	2:2	$D_2 = V$	$3L^2$	Rhombohedral
	$mm2$	$2 \cdot m$	C_{2v}	L^22P	Rhombohedral
	mmm	$m \cdot 2 \cdot m$	$D_{2h} = V_h$	$3L^23PC$	Rhombohedral
四方	4	4	C_4	L^4	Tetragonal-pyramidal
	422	4:2	D_4	L^44L^2	Tetragonal-trapezohedral
	$4/m$	$4 \cdot m$	C_{4h}	L^4PC	Tetragonal-dipyramidal
	$4mm$	$4 \cdot m$	C_{4v}	L^44P	Ditetragonal-pyramidal
	$4/mmm$	$m \cdot 4 \cdot m$	D_{4h}	L^44L^25PC	Ditetragonal-dipyramidal
	$\bar{4}$	\sim	S_4	L_2^2	Tetragonal-tetrahedral
	$\bar{4}2m$	$\bar{4} \cdot m$	$D_{2d} = V_d$	$L_2^22L^22P$	Tetragonal-scalenohedral
三角	3	3	C_3	L^3	Trigonal-pyramidal
	32	3:2	D_3	L^33L^2	Trigonal-trapezohedral
	$3m$	$3 \cdot m$	C_{3v}	L^33P	Ditrigonal-pyramidal
	$\bar{3}$	\sim	$C_{3h} = S_6$	L_3^3C	Rhombohedral
	$\bar{3}m$	$\bar{3} \cdot m$	D_{3d}	$L_3^33L^23PC$	Ditrigonal-scalenohedral
六角	$\bar{6}$	$3 \cdot m$	C_{3h}	L^3P	Trigonal-dipyramidal
	$\bar{6}m2$	$m \cdot 3 \cdot m$	D_{3h}	L^33L^24P	Ditrigonal-dipyramidal
	6	6	C_6	L^6	Hexagonal-pyramidal
	622	6:2	D_6	L^66L^2	Hexagonal-trapezohedral
	$6/m$	$6 \cdot m$	C_{6h}	L^6PC	Hexagonal-dipyramidal
	$6mm$	$6 \cdot m$	C_{6v}	L^66P	Dihexagonal-pyramidal
	$6/mmm$	$m \cdot 6 \cdot m$	D_{6h}	L^66L^27PC	Dihexagonal-dipyramidal
立方	23	3/2	T	$3L^24L^3$	Tritetrahedral
	$m\bar{3}$	$\bar{1}/2$	T_h	$3L^24L^33PC$	Didodecahedral
	$\bar{4}3m$	$3/\bar{4}$	T_d	$3L_2^24L^36P$	Hexatetrahedral
	432	$3/4$	O	$3L^44L^36L^2$	Trioctahedral
	$m\bar{3}m$	$\bar{6}/4$	O_h	$3L^44L_2^26L^29PC$	Hexoctahedral

注 在“对称性公式”中我们使用了一些教科书中的符号， L, C, P 分别是对称轴、中心和面；每个符号前的数是对称素的数目。

征。在表 2.3 中除了国际符号和熊夫利符号外还用了方便的舒勃尼柯夫符号 (乘号表示对称素平行; “:”表示垂直; 斜线表示斜交)。表中写出了“对称性公式”(所有对称素名称和数量)以及类的名称。表 2.5 给出了生成操作的矩阵。这些矩阵和坐标轴的选择有关。和晶体对称性对应的坐标选择的一定法则被称为晶体的放置(见 3.2.1 节和表 3.5)。

表 2.4 转动、反演和镜面群 K

转动群 K^I	群 K^I	
	反 演	镜 面
1	$I (= 1 \otimes I)$	$m (= 1 \otimes m)$
2	$2/m = 2 \otimes I$	$mm2 = 2 \otimes m$
3	$\bar{3} = 3 \otimes I$	$\bar{6} = 3 \otimes m, 3m = 3 \otimes m$
4	$4/m = 4 \otimes I$	$4mm = 4 \otimes m$
$6 = 3 \otimes 2$	$6/m = 6 \otimes I$	$6mm = 6 \otimes m$
$222 = 2 \otimes 2$	$mmm = 222 \otimes I$	$\bar{4}2m = 222 \otimes m$
$32 = 3 \otimes 2$	$3m = 32 \otimes I$	$\bar{6}m2 = 32 \otimes m$
$422 = 4 \otimes 2$	$4/mmm = 422 \otimes I$	
$622 = 6 \otimes 2$	$6/mmm = 622 \otimes I$	
$23 = 222 \otimes 3$	$m\bar{3} = 23 \otimes I$	$\bar{4}3m = 23 \otimes m$
$432 = 23 \otimes 2$	$m\bar{3}m = 432 \otimes I$	

点群的类别有一系列标志。我们的推导中已经按极限对称群进行分类。我们将会看到：极限群在分析晶体物理性质中有重要作用。当然还可以按物性分析的其他标志对晶体学群进行分类。如按对称操作性质划分族，则只有转动轴的 I, II, VI 族属第一类(这些族中可出现对形性)，其他的族属第二类。

点群分为族的上述结论实质上是考察最简单群的可能的直积和半直积(2.41—2.42式)的结果，这些简单的群是轴 N ，反演 I 和反射 m ，考察的是它们的几何上允许的相互位向。表 2.4 把 32 个点群 K 表示为简单群的乘积。表中的反演群可包含 m 面，而其中的镜象群不包含反演中心，群 $\bar{4}$ 有条件地放在镜象群中，它既无 m 又无

表 2.5 点群的生成矩阵

晶系和度量关系	国际符号	直角坐标系中的生成矩阵		
三 斜 $a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma,$	1	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$		
	$\bar{1}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$		
	2	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$		
	m	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$		
单 斜 $a \neq b \neq c,$ $\gamma \neq \alpha = \beta = 90^\circ$	$2/m$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	
	222	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	
	$m\bar{1}m\bar{1}2$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	
	$m\bar{1}m\bar{1}n$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$
四 方 $a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$		
	$\bar{4}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$		
	422	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	
	$4/m$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	

续表 1

晶系和度规关系	国际符号	直角坐标系中的生成矩阵
	$4mm$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
	$\bar{2}2m$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$
	$4/mmm$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
三角 $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (菱形轴, 也可用六角轴)	3	$\begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
	$\bar{3}$	$\begin{bmatrix} 1/2 - \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$
	32	$\begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$
	$3m$	$\begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
	$\bar{3}m$	$\begin{bmatrix} 1/2 - \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
六角 $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	6	$\begin{bmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
	$\bar{6}$	$\begin{bmatrix} -1/2 - \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$

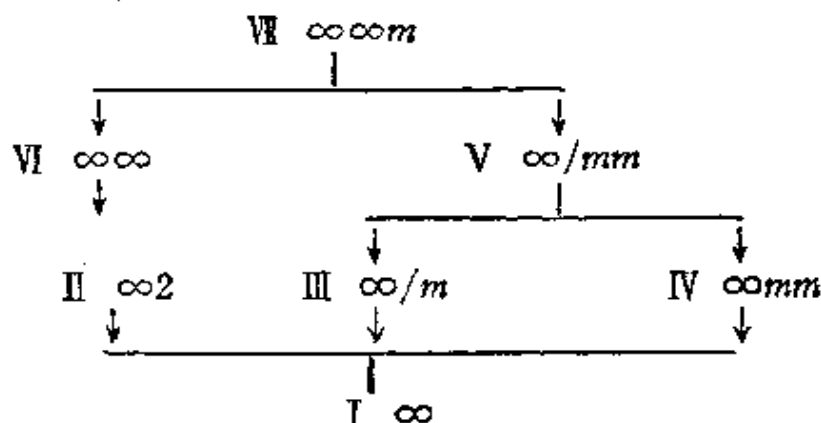
续表 2

晶系和度规关系	国际符号	直角坐标系中的生成矩阵
立方 $a=b=c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\bar{6}m2$	$\begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
	622	$\begin{bmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$
	$6/m$	$\begin{bmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$
	$6mm$	$\begin{bmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
	$6/mmm$	$\begin{bmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
	23	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
	432	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
	$m\bar{3}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
	$\bar{4}3m$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
	$m\bar{3}m$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$

注 上述矩阵 (a_{ij}) 对应于点的坐标的变换(2.4, 2.6)。矩阵元等于原来的 X_j 轴和后来的 X_i' 轴间的余弦, 即 $a_{ij} = \cos(X_i' X_j)$, 见 2.2.3 节

$\overline{4}$, 它是 $4/m$ 群的非平庸子群, 即 $4/m \supset \overline{4}$.

32个 K 群中有11个第一类群 K^I 和21个第二类群 K^II , 后者中又有11个有反演中心的群。按照存在一个主轴来区分, 得到 I 到 V 族, 按照存在几个三重轴及更高重轴, 得到 VI, VII 族立方群。下面是各个族的极限群的从属关系:



每个下一层的群是上一层由箭头联系的群的子群。对每一个具体的点群也可以画出类似的从属关系图。对每一个点群可以找到自己的“母群”。所有32个 K 群是两个群(立方 $m\overline{3}m$ 和六角 $6/mmm$)的子群。

另一种重要区分是把32个晶体学群分为7个晶系, 即按晶体空间点阵的点对称性特征区分, 它表现在晶胞的对称性中并用基矢及其夹角的关系来表示。这种区分的特点是: 被考察的晶体学对称性是由晶体的空间点阵决定的。在下面的2.8节中将详细讨论点阵对称性及晶系的区分, 现在只介绍一些要点。

晶系的特征和 K 群按晶系的分类已在表2.3和表2.5中给出。在三斜系中三个周期都不等 ($a \neq b \neq c$), 轴间的角也都不等 ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$); 在高的立方系中 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。其他系(六角、三角或菱形、四方、正交系)处于中间状态, 三个角中一个到三个是 90° (或 60°), 三个周期中两个到三个相等。

K 群是晶体外形(多面体)的对称群。群和晶系可从外形的测量*得出, 它们也可由X射线定出。属于一个晶系的群 K 是晶系最

* 用测角术测定晶体外形时发现对六角和三角晶体来说, 可能的面是相同的。因此有些作者将二者合为一个晶系, 即只有6个(不是7个)晶系。

高群的子群。最高的群被称为完整外形群，它来源于对晶体的完整多面体外形的观察(3.2.4节)。

点对称性不仅可描述晶体外形，还可描述晶体性质。一个晶体的外形和性质的点群可以不同，但它们之间有如下的联系：它们全是族的极限群 G_{lim} 的子群，这一极限群本身可以是某些性质的最高群，性质的点群 G_p 是群 K 的母群，而外形的 K 群是最低的群，由此可见： $G_{lim} \supset G_p \supset K$ 。这种晶体物理性质有不同的、但有从属关系的点对称性的现象被称为**最大和最小对称性原理**。

如果晶体受到的外界效应的点群是 G' ，它将使现象的对称性降低，观察到的性质的对称性 G_p 将由关系 $G_p \supset K \cap G'$ 决定，即 G_p 包含群 K 和 G' 的并(K 和 G' 公共的元素)。这样在外界作用下性质的对称性是上述并的母群，这就是**居里定律**(见第四卷)。

应当指出 K 群在描述晶体的正常固结(concretion)(单晶、三重晶等)中也得到应用(见第二卷第五章)。

2.6.5 K 群的同形性

从抽象群论看来，某些点群是同形的，它们是同一个群。这是由于抽象群的操作 g_i 以及它们的凯莱方阵乘法规则在三维空间中可以有不同的几何表现。

例如三个四阶群： 222 、 $2/m$ 和 $mm2$ 是同形的，这一点可从表2.6得出，显然三个群的 g_2, g_3, g_4 的几何意义是不同的。

表 2.6 群 222 、 $2/m$ 和 $mm2$ 的同形性

群*	操 作				乘 法 表				
	g_1	g_2	g_3	g_4	n	g_1	g_2	g_3	g_4
$2_x 2_y 2_z$	1	2_x	2_y	2_z	g_1	g_1	g_2	g_3	g_4
$2/m$	1	2	m	I	g_1	g_1	g_1	g_4	g_3
$m_x m_y 2_z$	1	m_x	m_y	2_z	g_1	g_3	g_4	g_1	g_2
					g_4	g_4	g_3	g_2	g_1

* x, y, z 是轴 2 的方向和 m 的垂直线的方向

很明显,所有同阶的循环群都同形,因为它们是某一操作的幂,而与操作的几何意义无关。由此可见, N 族和 N 族, $N/2$ 族和 N/m 族等都是同形的。表2.7给出了18个抽象群 K 和相应的32个晶体学群 K 。每一抽象群都有自己的生成元素和生成元素间的确定的关系。表2.7包括了这些关系。

表 2.7 抽 象 群 K

群 阶	确 定 的 关 系	群 K
1	$A = e$	1
2	$A^2 = e$	1, 2, m
3	$A^3 = e$	3
4	$A^4 = e$	4, $\bar{4}$
4	$A^2 = B^2 = (AB)^2 = e$	2/ m , $mm2$, 222
6	$A^6 = e$	6, $\bar{6}$, $\bar{3}$
6	$A^3 = B^3 = (AB)^2 = e$	32, $2m$
8	$A^2 = B^2 = C^2 = (AB)^2 = (AC)^2 = (BC)^2 = e$	mmm
8	$A^4 = B^2 = AB A^3 B = e$	4/ m
8	$A^4 = B^2 = (AB)^2 = e$	4 mm , 422, $\bar{4}2m$
12	$A^6 = B^3 = AB A^5 B = e$	6/ m
12	$A^6 = B^2 = (AB)^3 = e$	$\bar{6}m$, $\bar{6}m2$, $6mm$, 622
12	$A^3 = B^3 = (AB)^3 = e$	23
16	$A^2 = B^2 = C^2 = (AB)^2 = (AC)^2 = (BC)^4 = e$	4/ mmm
24	$A^4 = B^3 = (AB)^3 = e$	432, $\bar{4}3m$
24	$A^3 = B^2 = (A^2BAB)^2 = e$	$m\bar{3}$
24	$A^2 = B^2 = C^2 = (AB)^2 = (AC)^2 = (BC)^4 = e$	6/ mmm
48	$A^4 = B^6 = (AB)^2 = e$	$m\bar{3}m$

2.6.6 点群 K 的表示

在2.3节已经说明,群 G 可以用与它同形(2.28式)或同态(2.31式)的群 H 表示, H 的元素可以是数字、矩阵等等。

与给定操作 $g \in K$ 对应的坐标变换矩阵 $D(g)$ (2.6式)给出了群 K 的准确(同形)表示。这些矩阵的集合组成相应群的准确矢量表示(维数3),按矩阵乘法规则(2.45式)的这些矩阵的乘法表与元

素 g 的乘法表对应(表2.5给出了生成操作的矩阵)。

例如,群 $K=2/m$ 在选定 X_1, X_2, X_3 轴(表2.5)后的矢量表示 D 为

$$2/m = \{ 1, 2, \bar{1}, m \}, \quad (2.76)$$

↓

$$D(2/m) = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \right\}. \quad (2.77)$$

不难看出,例如乘积 $2 \bar{1} = m$ 与(2.77)式中相应的矩阵乘积对应。

如通过非奇异变换(矩阵行列式不等于零) S 变到另一正交的 X_1^*, X_2^*, X_3^* 轴,可以从群 K 的上述矢量表示得出同一群的等价表示 $D^*(g) = SD(g)S^{-1}$ 。对所有等价表示,矩阵的迹(即表示特征标的2.51式 $\chi(g)$)不变。

例如,在所有正交的等价矢量表示 $D(g)$ 中群 $2/m$ 的对称元素的特征标(2.77式中各矩阵对角矩阵元之和)为

$$\chi(g) = \{\chi(1) = 3, \chi(2) = -1, \chi(\bar{1}) = -3, \chi(m) = 1\}. \quad (2.78)$$

从群 K 的矢量表示,按照一定规则可以得到 $3^2, \dots, 3^n$ 次张量表示,这点在用不同阶张量分析晶体物理性质时是重要的,相应的 D^1, \dots, D^n 矩阵按张量乘法规则相乘。

矢量表示还可以分解为不可约分量(2.48式中对角方阵 A)。矢量表示 $D(2/m)$ 的每一个矩阵可以表述为三个矩阵的直接和,如

$$\begin{aligned} D(2) &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \oplus \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \oplus \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (2.79) \end{aligned}$$

把这些只含一个不等于零的矩阵元 D_{ii} 的 3×3 矩阵看作一维方阵,我们可以得到群 $2/m$ 的两个一维(反对称)表示 $D_{ii}(G)$ (即

从2.77式的四个矩阵分别取出 D_{11} , D_{22} 和 D_{33} 组成表示2.80和2.81式):

$$\begin{aligned} 2/m &= \{ 1, 2, I, m \}, \\ \uparrow \\ D_{11}(2/m) &= \{ 1, -1, -1, 1 \} = D_{22}(2/m), \end{aligned} \quad (2.80)$$

$$\begin{aligned} \uparrow \\ D_{33}(2/m) &= \{ 1, 1, -1, -1 \}. \end{aligned} \quad (2.81)$$

这里下标 ii 表示分解后的 3×3 矩阵的矩阵元的位置, 由2.77式可见, $D_{11} = D_{22}$. 把属于群 K 的元素 $g \in K$ 和数字 ± 1 联系起来, 除上述两个表示之外, 还可以组成另两个一维表示, 一个是平庸的单位表示(全对称表示)

$$\{ 1, 1, 1, 1 \} \quad (2.82)$$

另一个是正负号交替(反对称)表示

$$\{ 1, -1, 1, -1 \} \quad (2.83)$$

(2.83)式也是群 $2/m$ 的表示, 其理由是, 其中的四个数分别和对称素 $1, 2, I, m$ 对应, 而且有乘积 $2I \leftrightarrow (-1)(1) = (-1) \leftrightarrow m$ (对称素 2 和 I 的乘积对应 $-1 \times 1 = -1$, 而 -1 和对称素 m 对应) 等等。总之, $2/m$ 一共有四个一维表示。这里一维矩阵本身与表示的特征标 $\chi(g)$ 相等。把以上结果写成如下的特征标表:

Γ_i	1	2	I	m
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1

(2.84)

表中第一行为群元素, 第一列 Γ_i 为一维表示, Γ_i 后面每一行数为与元素 $g \in K$ 对应的特征标 $\chi(g)$, 它等于 $D(g)$ 。

不等价不可约表示的数目等于共轭元素(2.36式)的类的数目。因此在群 K 不可约表示特征标表第一行通常是集中在共轭元素 $\{xgx^{-1}\}$ 类中的元素。同形群($K_1 \leftrightarrow K_2 \leftrightarrow K$)分解为同样数目的类

$\{xgx^{-1}\}$,从而具有同样的不可约表示 Γ_i 和共同的特征标表,例如由同形性($2/m \leftrightarrow 222 \leftrightarrow mm2$,见表2.6和表2.7)得出,它们具有共同的特征标表(2.84)。

群 K 的不可约表示的其他重要性质是: 1) 不可约表示 Γ_i 的矩阵维数 n_i 是群 G 的阶的因子; 2) 维数的平方和 $\sum n_i^2$ 等于群 G 的阶; 3) 在表示 Γ_i 中一定有单位表示 Γ_1 。

在任何 Γ_i 中单位(恒等)变换的特征标 χ_i 等于表示 Γ_i 的维数。群 K 的一维表示 Γ_i 的特征标 χ 的可能值由表2.7中的确定关系决定,对转动群(或子群),这样的关系是 $A^n = e$,在 $e \leftrightarrow 1$ 条件下, $n = 1, 2, 3, 4, 6$ 。由此得出 $\chi^n = 1, \chi = \exp(-2\pi i/n)$ 。因此可能的特征标是: $\pm 1, \pm i, \varepsilon = \exp(-2\pi i/3), \omega = \exp(-2\pi i/6)$ 。 $\chi = \pm 1$,描述操作 $m, 2, \bar{1}$,复数描述转动, ε 对应旋转轴 $3, i$ 对应 $4, \omega$ 对应 6 。表2.8给出了11个第一类群 K^I 的不可约表示的特征标 $\chi(g)$ 。和它们同形的14个第二类群 K^I (见表2.7)具有同样的特征标。这样一共有25个群。其他7个群的特征标表的决定方法如下: 首先这些群是群 K^I 和群 I 的直积(表2.5),即 $mmm = 222 \otimes I, 4/m = 4 \otimes I, 6/m = 6 \otimes I, m\bar{3} = 23 \otimes I, 4/mmm = 422 \otimes I, 6/mmm = 622 \otimes I, m\bar{3}m = 432 \otimes I$,由 $G = G_1 \otimes G_2$ 可以证明 G 的特征标表由下式计算:

$$\chi_{\rho}^{F, F'} = \chi_{\rho_1}^{F_1} \chi_{\rho_2}^{F_2}, \quad (2.85)$$

这里 ρ, ρ_1, ρ_2 为 G, G_1, G_2 中共轭元素的类, $\chi_{\rho_k}^{F_k}$ 为 $G_k (k=1, 2)$ 的 Γ_i 表示中属于 ρ_k 的元素特征标。

群 I 的特征标表和群 2 (表2.8)相同,因此这7个 $K^I \otimes I$ 群的不可约表示数目是表2.8给出的群 K^I (或它的同形群)的数目的二倍。

在更详细的表示的表中还给出: 相应对称函数的坐标按群的那一个表示进行变换。

群 K 的表示 Γ 被称为么正表示,从表2.8可见,有些表示是实数,而另一些表示是共轭复数。群 K 一共有73个一维不平凡表示,

表 2.8 晶体学点群不可约表示特征标*

$C_1 - 1$ $\Gamma_1 - A$		$C_2 - 2$		$e \quad C_2'$	
		$C_1 - \bar{1}$		$e \quad C_1$	
		$C_2 - m$		$e \quad \sigma_h$	
		$\Gamma_1 - A, A_g, A'$		1 1	
		$\Gamma_2 - B, A_u, A''$		i -1	

$D_2 - 222$		e	C_2^x	C_2^y	C_2^z				
$C_{2v} - 2/m$		e	C_2	σ_h	C_2	$C_4 - 4$	e	C_4	C_4^3
$C_{2v} - mm2$		e	C_2	σ_v^x	σ_v^y	$C_4 - \bar{4}$	e	S_4	S_4^3
$\Gamma_1 - A_1, A_g, A_1$		1	1	1	1	$\Gamma_1 - A, A_g$	1	1	1
$\Gamma_2 - A_2, A_u, A_2$		1	1	-1	-1	$\Gamma_2 - B, B_g$	1	-1	-1
$\Gamma_3 - B_1, B_u, B_1$		1	-1	1	-1	$\Gamma_3 \} E, E$	1	i	-i
$\Gamma_4 - B_2, B_g, B_2$		1	-1	-1	1	$\Gamma_4 \}$	1	-i	i

$C_3 - 3$		e	C_3	C_3^2				
$\Gamma_1 - A$		1	1	1				
$\Gamma_2 \} E$		1	ϵ	ϵ^2				
$\Gamma_3 \}$		1	ϵ^2	ϵ				

$D_3 - 32$		e	$2C_3$	$3C_2$				
$C_{3v} - 3m$		e	$2C_3$	$3\sigma_v$				
$\Gamma_1 - A_1, A'$		1	1	1				
$\Gamma_2 - A_2, A''$		1	1	-1				
$\Gamma_3 - E, E$		2	-1	0				

$D_4 - 422$		e	C_4^1	$2C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$		
$C_{4v} - 4mm$		e	C_4^1	$2C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_v'$		
$D_{2d} - \bar{4}2m$		e	C_2	$2S_4$	$2C_2$	$2\sigma_v'$		
$\Gamma_1 - A_1, A_1, A_1$		1	1	1	1	1		
$\Gamma_2 - A_2, A_2, A_2$		1	1	1	-1	-1		
$\Gamma_3 - B_1, B_1, B_1$		1	1	-1	1	-1		
$\Gamma_4 - B_2, B_2, B_2$		1	1	-1	-1	1		
$\Gamma_5 - E, E, E$		2	-2	0	0	0		

续表 1

C_6-6			e	C_6	C_6^2	C_6^3	C_6^4	C_6^5
$C_{32}-3$			e	S_6	S_6^2	S_6^3	S_6^4	S_6^5
$C_{32}-3$			e	S_3	S_3^2	S_3^3	S_3^4	S_3^5
$\Gamma_1-A,$	$A,$	A	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2-B,$	$B,$	B	1	-1	1	-1	1	-1
Γ_3	$E_1,$	$E_1,$	1	ω^2	$-\omega$	1	ω^2	$-\omega$
Γ_4			1	$-\omega$	ω^2	1	$-\omega$	ω^2
Γ_5	$E_2,$	$E_2,$	1	ω	ω^2	-1	$-\omega$	$-\omega^2$
Γ_6			1	$-\omega^2$	$-\omega$	-1	ω^2	ω
D_6-622			e	C_2	$2C_6^2$	$2C_6$	$3C_2$	$3C_2'$
$C_{32}-6mm$			e	C_2	$2C_6^2$	$2C_6$	$3\sigma_v$	$3\sigma_v'$
$D_{3d}-m2$			e	C_2	$2S_3^2$	$2S_3$	$3C_2$	$3\sigma_v$
$D_{3d}-3m$			e	C_2	$2S_3^2$	$2S_6$	$3C_2$	3σ
$\Gamma_1-A_1,$	$A_1,$	$A_1',$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2-A_2,$	$A_2,$	$A_2',$	1	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_3-B_1,$	$B_1,$	$A_1'',$	1	-1	1	-1	1	-1
$\Gamma_4-B_2,$	$B_2,$	$A_2'',$	1	-1	1	-1	-1	1
$\Gamma_5-E_1,$	$E_1,$	$E',$	2	2	-1	-1	0	0
$\Gamma_6-E_2,$	$E_2,$	$E'',$	2	-2	-1	1	0	0
$O-432$			e	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$	
$T-23$	e	$3C_2$	$4C_3$	$4C_3^2$	T_4-3m	e	$8C_3$	$3S_4^2$
Γ_1-A	1	1	1	1	$\Gamma_1-A_1,$	1	1	1
Γ_2	1	1	e	e^2	$\Gamma_2-A_2,$	1	1	-1
Γ_3	1	1	e^2	e	$\Gamma_3-E,$	2	-1	2
Γ_4-F	-3	-1	0	0	$\Gamma_4-F_1,$	3	0	-1
					$\Gamma_5-F_2,$	3	0	-1

* 表的内容:

I 群的记号 (熊夫利-国际)	II 共轭元素类的记号
III 表示的记号	IV 表示的特征标

注 对称操作(群元素)用熊夫利记号表示, C_n 是转动($n=1, 2, 3, 4, 6$), C_i 是反演, I_e 是单位操作 1, σ 是镜面反射, σ_h 和 σ_v 是平行和垂直对称轴的镜面, σ_d 是群 $13m$ 中的对角镜面, $S_1=I, S_2=\sigma, S_4=\sigma C_2$ 是反演转动。

每一个类由特征操作(类的代表)和类中元素数目(特征操作前的数目)决定。不可约表示由符号 Γ_i 和光谱符号(三维表示, F 或 T ; 二维表示, E)标明。一维表示的记号如下: 相对转动(群 C_n)对称, A ; 反对称, B 。相对 σ (群 C_s, C_{nv} D_{nh} 具有奇数个镜面 σ)对称, A' ; 反对称, A'' 。相对反演(含反演的群)对称, A_g (gerade); 反对称, A_u (ungerade)。如相对 $C_2 \perp C_n$ 或 σ_v , $\sigma_d \parallel C_n$, 表示是对称的, A 和 B 的下角标为 1, 如是反对称, 下角标为 2。

在群 D_2, D_{2h}, C_{2v} 的表中, 轴 C_2^z 取为主轴, 表示的偶或奇由 C_2^x 和 σ_v^x 下角标明。由反乘法得到的群 D_{2h} 和群 D_2 同形, 但二者的特征标相同。

其中58对有正负号改变, 还有18对共轭复数。

晶体学中在分析晶体物理性质时广泛应用点群概念。在自由原子或晶体原子的量子力学研究中, 特别是在光谱学和分子的构造的性质理论中也常用点群概念。例如, 按分子点群的不可约表示变换它们的振动坐标和化学键的分子轨道(第二卷第一章)。

一维不可约表示还和广义点群有关(2.9节)。

2.6.7 群表示和本征函数

本节以量子力学中物理系统的状态描述为例。这些状态用薛定谔方程的解——本征函数表征。如物理系统有对称性, 则相应的薛定谔方程在这个系统的 G 群 g 对称变换下也将不变, 这就是说在这些 g 变换下给定能量的波函数转变为同一能级的另外的波函数。利用群的所有元素, 可以找到若干个线性无关的函数 ψ_1, \dots, ψ_r , 它们在对称变换下是线性无关的。每一个 $g \in G$ 元素可看成一个算符 \hat{g} , 它将函数 ψ_k 变换为函数 ψ_1, \dots, ψ_r 的线性组合:

$$\hat{g} \psi_k = \sum_{i=1}^r a_{ik} \psi_i. \quad (2.86)$$

波函数可以正交归一化, 这时矩阵 (a_{ik}) 和量子力学中算符矩阵 (g_{ik}) 重合; 而

$$g_{ik} = \int \psi_i^* \hat{g} \psi_k dq \quad (2.87)$$

不难看出, 两个群元素的乘积 $\hat{g}\hat{h}$ 对应于按通常矩阵乘法得到的 (g_{ik}) 和 (h_{ik}) 的乘积矩阵。因此这些矩阵组成群的表示。函数 ψ_1, \dots, ψ_r 建立了线性表示的矩阵, 它们被称为表示的基函数, 它们的数目

等于表示的维数。由正交归一化基函数得到的线性变换是么正的。

如用么正变换 S 作用于正交归一化基函数,我们将得到新的一组函数,它们还是正交归一的,并且是同一群的新的表示。这时对称群算符的矩阵也是等价的,即 $g' = SgS^{-1}$ 。

由基函数给出的对称群表示是不可约的(除非有特别原因使这一点不成立)。这一表示给出了不同对称变换下状态的全部对称性质。因此不需完全解出物理系统的薛定谔方程,点群就可给出重要的结果,如在一定对称性外场作用下的系统在研究它的表示后就可找到能级的分裂(第四卷)。

2.7 对称群 $G_1^2, G_2^2, G_1^3, G_2^3$

晶体结构由费多洛夫群 $\Phi = G_s^3$ 描述。这里讨论的含平移的 $G_1^2, G_2^2, G_1^3, G_2^3$ 群也是晶体学感兴趣的,因为它们中间有费多洛夫群的子群。这些群还有超出晶体学范围的巨大的独立的意义。

2.7.1 花边的对称群 G_1^2

这些群在二维空间的一个特定方向上含有平移,即 $G_1^2 \supset T_1 \ni t$ 。它们描述任何一维周期函数或花边型平面图案(图2.51; 2.11c, d; 2.16)。群中可能有平行或垂直平移的对称面(线) m , 滑移反射面 σ 和旋转轴(点) 2 。这些群一共有7个,全部是晶体学群(图2.52)。



图 2.51 有对称性 $t; m$ 的花边图案(2.15)

2.7.2 二维周期性平面群 G_2^2

这些群在晶体学中有重大意义,因为它们是空间群的二维相

似物。它们描述晶体结构的任何投影和任何二维截面（特别是电子密度分布二维截面），以及晶体学中采用的其他函数。这些群在工艺美术中也有重要意义，它们推述织物、墙纸、装饰品等等的图案(图1.15)。

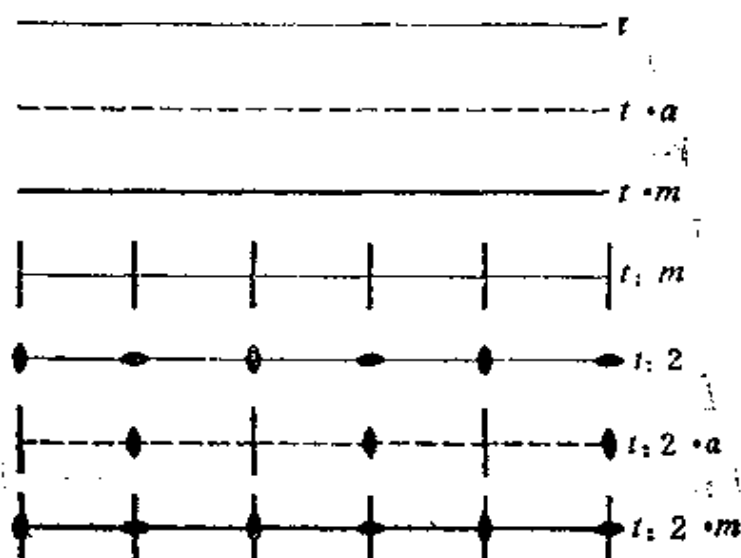


图 2.52 7个花边对称群 G_1^2 的对称素的组合

在满足间断性条件(2.53)时，任一这样的群都含有有限的二维平移，即 $G_2^2 \supset T_2 \ni t_1, t_2$ 。

现在考察一个任意平面网格(图2.53)，其中由一格点出发的两个不共线矢量组成的平行四边形被称为初基胞。从图2.53a可

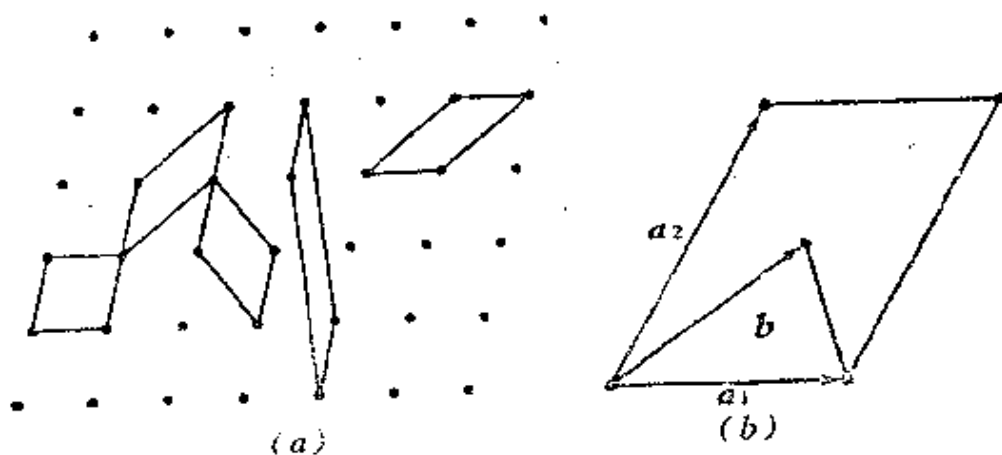


图 2.53 二维周期点阵

a) 初基平行四边形的不同取法；

b) 初基平行四边形不含格点的证明

明显看到,这种胞的取法有无限多个。在初基胞中不应有其他格点。所有这些胞的面积都是相等的。因此,群 T_2 的特征是任一对这样的矢量组成的基。群 T_2 由无限多平移组成

$$\mathbf{t} = p_1 \mathbf{a}_1 + p_2 \mathbf{a}_2, \quad p_1, p_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (2.88)$$

这里 \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 为周期,而由任一对 $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2 \in T_2$ 矢量相加而成的第三个矢量仍是群的操作,即

$$\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2 = \mathbf{t}_3 \in T_2. \quad (2.89)$$

引入平移算符 t ,它使平面上任一点 \mathbf{x} 经过任一平移 \mathbf{t} 转移到平移对称等同点 \mathbf{x}' ,即

$$t[\mathbf{x}] = \mathbf{x} + \mathbf{t} = \mathbf{x}', \quad (2.90)$$

由全部操作 t (2.90)得到的点的集合形成无限网格。

如果不管你怎样选取,总有 $\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2$ 和它们的夹角 $\gamma \neq 90^\circ$,则得到斜角点阵。选取最小的 \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 为周期。按定义选取的这样的初基胞是空的(内中不含任何格点);假如内中还有格点(图2.53b),则有更短的平移 \mathbf{b} ,这和给定的前题矛盾,不符合空初基胞原理。

但是也可以有无限多个选取平行四边形的方法,使它内含一个、二个或若干个格点。由此得到的平移群是群 T_2 的子群(图2.54)。含 q 个格点的平行四边形的面积是初基胞的 q 倍。空的平行四边形被称为初基平行四边形并记为 P ,内有一个格点时被称为带心平行四边形,因为这个格点必定位于中心,并记为 C 。群 G_2 除了 T_2 ,还可以含其他操作。从2.4节我们知道,这些群都是晶体学群,可以含有旋转轴1, 2, 3, 4, 6。把二维网格变换

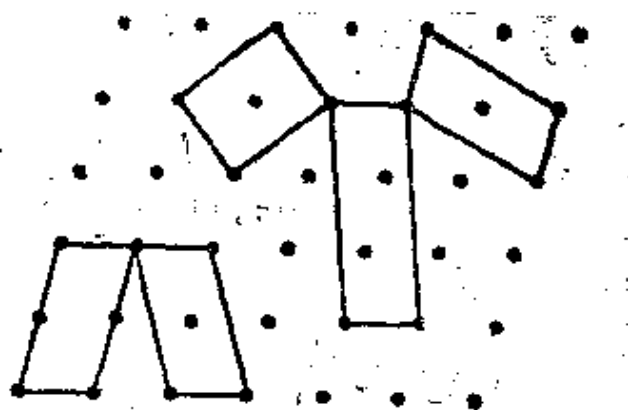


图 2.54 二维点阵中的各种非初基平行四边形

成自身的完全的群被称为二维布喇菲群。考虑了使网格与自身重合的可能的点对称变换后,可得出 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ 是否相等和它们间的角

度的一定的值，得到的五种不同的二维布喇菲群 T_2 与五种网格对应(图2.55)。 $a_1 = a_2, \gamma \neq 90^\circ$ 的菱形布喇菲群可以看成 $a_1 \neq a_2$,

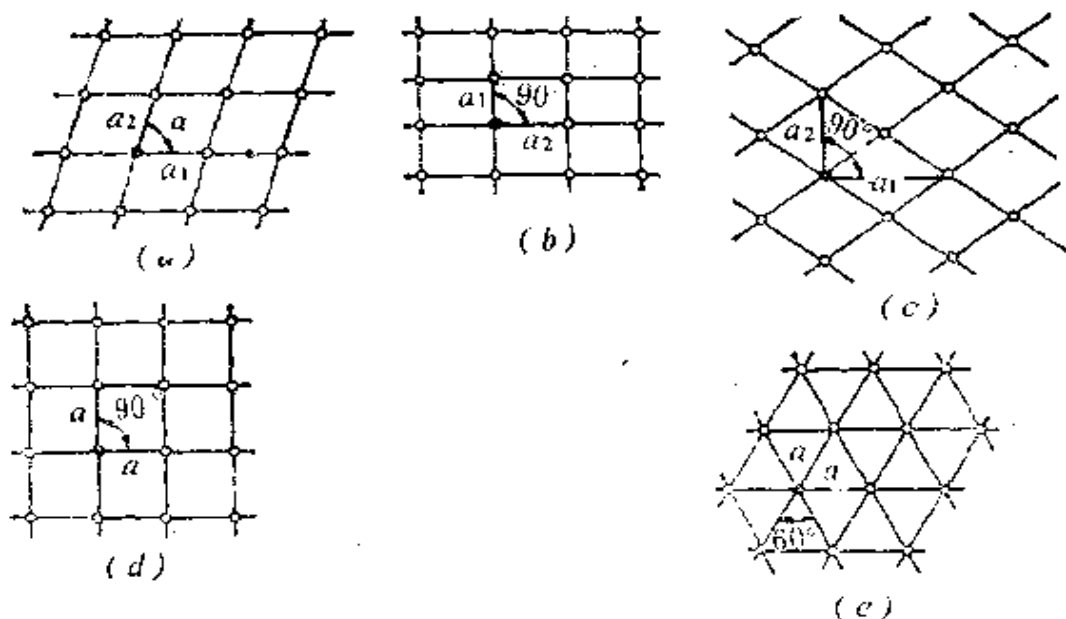


图 2.55 五种图示二维布拉菲群的网格

a)斜角; b)初基正交; c)带心正交; d)正方; e)六角

$\gamma = 90^\circ$ 的带心正交布喇菲群。它们的点对称性(晶系)如下: 斜角——2, (二个)正交—— $mm2$, 正方—— $4mm$, 六角—— $6mm$ 。可以组成布喇菲群和相应的二维点群之间的半直积 $T_2 \otimes G_0^2$, 这在几何上相当于在二维网格格点上放置点群对称素的集合。由操作 t_1, t_2 与操作 $g_i \in G_0^2$ 的相互作用产生出新的操作和相应的新的对称素。这样得到的群被称为协形群(symmorphous group), 一共有5个, 其中包含有 G_0^2 和 T_2 中不含的新的操作, 如由 $t \in T_2$ 和 $m \in G_0^2$ 相互作用形成的滑移反射面 g 。按照图2.11的方法, 可以从这5个群中形成12个非平庸的非协形的子群。因此 G_2^2 群一共有17个。

图2.56a就是这17个平面群和它们的符号。图2.56b是这些群的一般位置正规点系。在 G_2^2 群中有2个斜角(单斜)群, 7个正交群, 3个正方(四方)群, 5个六角群。17个群中有4个第一类运动群和13个第二类群。对于每一个平面(2.5.5节)都有一个对应的不对称独立域(图2.57)。这些图形的拼接可充满整个平面而不留

空隙。划分这种独立域的对称变换组成相应的群 G_2^2 。

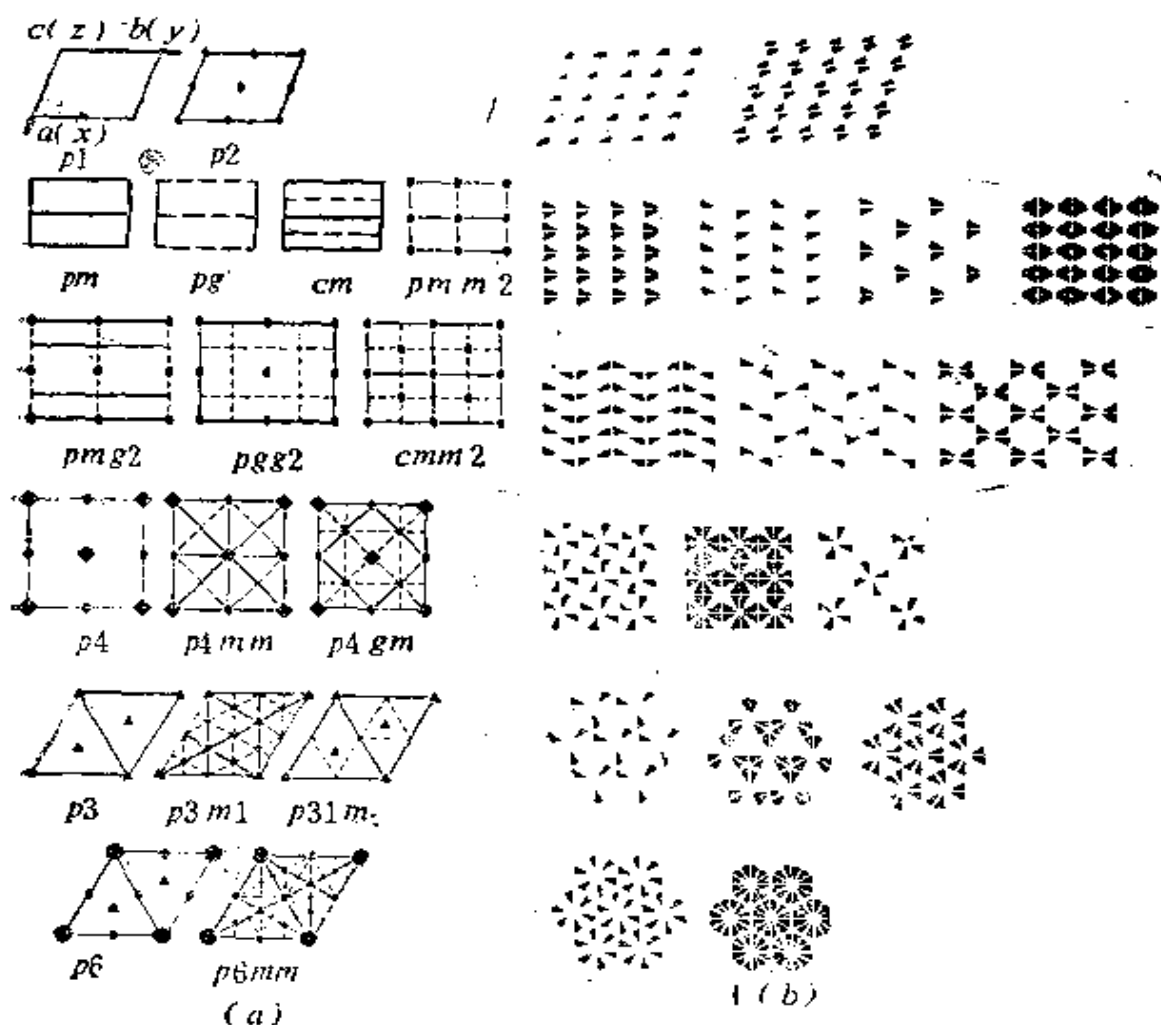


图 2.56 17个平面群 G_2^2 的图(a);相应的正规点系(b)

2.7.3 圆柱(螺旋)群 G_1^3

这些群含有一维平移子群, 即 $G_1^3 \supset T_1 \supset t_1$, 它们也被称为**棍群**, 可用来描述三维空间和空间中一个方向上有周期性的物体。这种群描述的一个特殊方向 X_1 是周期性的, 另外的两个方向 X_2, X_3 是不均匀的、非周期的。它们适合于描述棍棒、链、带、螺旋、梯子等物体。特别是合成的或天然的分子链——聚合物。

除了纯平移之外, 能使空间沿特殊方向移动的还有第一类螺旋操作和第二类滑移反射操作 c 。特殊方向的轴是唯一的, 任何属于 G_1^3 群的对称操作必须能保持住它。不难理解, 这样的操作有: 与特殊方向轴重合的任何阶的轴 N 或 \bar{N} , 通过特殊轴或垂直这个轴

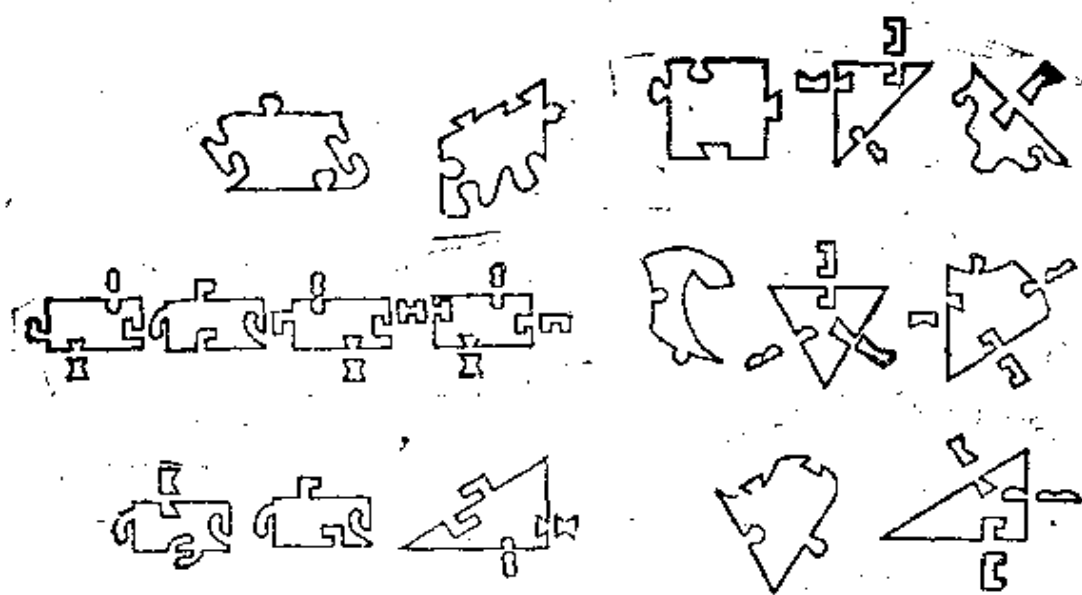


图 2.57 17个平面群的不对称平面图形(平面域) [2.17]

图形的排列与图2.56a上群的排列一致。按照相应的平面群把图形拼接起来可填满整个平面。主图近旁的小图形用来表示按对称面(线)连接各图形

的面 m 、通过特殊轴并和它垂直的轴 2 。任何其他的和其他位置的对称素都将产生新的特殊轴,因此是不可能的。

可以通过不同的途径引入圆柱群。象我们对群 G_2^2 所做的那样,可以组成一维平移群和点群(有一个任意阶的主轴)的半直积 $T_1 \otimes G_0^3$ 。这些(协形)群及其非平庸(非协形)子群(商群)形成所有 G_1^3 群。将属于 T_1 的平移 t 增为 M 倍,并取走一部分操作就得到非平庸子群。

这些群的特征操作是螺旋滑移 s_M ,它由绕主轴转角为 $\alpha = 2\pi/M$ 的基本转动和沿轴的滑移 t 组成。 M 可以是任何整数 $M = N$,这对应“整数”螺旋转轴 N_q , M 也可以是适当的分数 $M = p/q$ (p, q 是整数),这时 $\alpha = 2\pi q/p$ (p 次操作后转了 q 圈)(图2.58a)。周期 t 等于 Nt 或 pt 。这意味着有理数螺旋运动中始终存在着平移 t , M 是无理数时就不存在真正的平移 t 及相应的周期; $\alpha \rightarrow 0$ 和无限阶轴 ∞ 对应。

表2.0是 G_1^3 群的族。上面的行是点群生成族,左边的列是有

平移分量的生成操作。

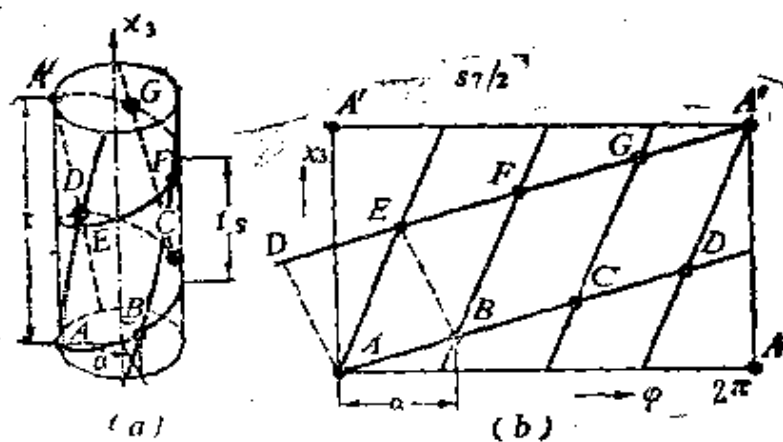


图 2.58 螺旋对称的结构模型

a) 螺旋旋转 S_N , $M = p/q = 7/2$; b) $7/2$ 对称结构的径向投影, a) 中的螺旋线对应这里的直线, $ABFE$ 是径向投影晶胞, 另一种晶胞是 $ABED$

表 2.9 G_1^3 群的族

有平 移的 操作	点 群						
	N	N_2	\bar{N}	N/m	Nm	$\bar{N}m$	$\frac{N}{m}$
$t = s_1$	tN	$tN/2$	$t\bar{N}$	tN/m	tNm	$t\bar{N}m$	tN/mmm
tM	tMN	$tMN/2$					
s_N			$s_N N/m$				
c	cN	$c\bar{N}$		cN/m	cNm		$c\frac{N}{m}$

群 G_1^3 可以用径向投影图方便地表达出来。用圆柱坐标系 r, φ, x_3 描写所有对称操作。将图 2.58a 上的物展开在以主轴为轴的圆柱面, 将物上的点沿 φ 线 (从主轴出发, 垂直主轴) 投影到面上 (图 2.58b)。如群 G_1^3 含有子群 N , 则在 φ 坐标上将出现 $\alpha = 2\pi/N$ 的周期性。这种情形下得到的投影一定是群 $G_2^3 \supset T_2$ 中的一个, 而且可以计算得网格的二个周期 $t_1 = \alpha r + t$ (r 为圆柱半径), $t_2 = t$ 。这里我们可以看到另一种引入 G_1^3 群的方法: 在投影中沿主轴给出

G_0^2 , 在径向投影上给出 G_2^2 。因为 X_3 是唯一的特殊方向, G_2^2 中能用的只能是斜角群和正交群, 即17个群中的前9个(图2.56a)。后8个群的轴3、4和6垂直径向投影的主轴, 因此是不可能的(不能引起更多的主轴)。图2.59给出了全部 G_1^3 族的径向投影, 坐标为

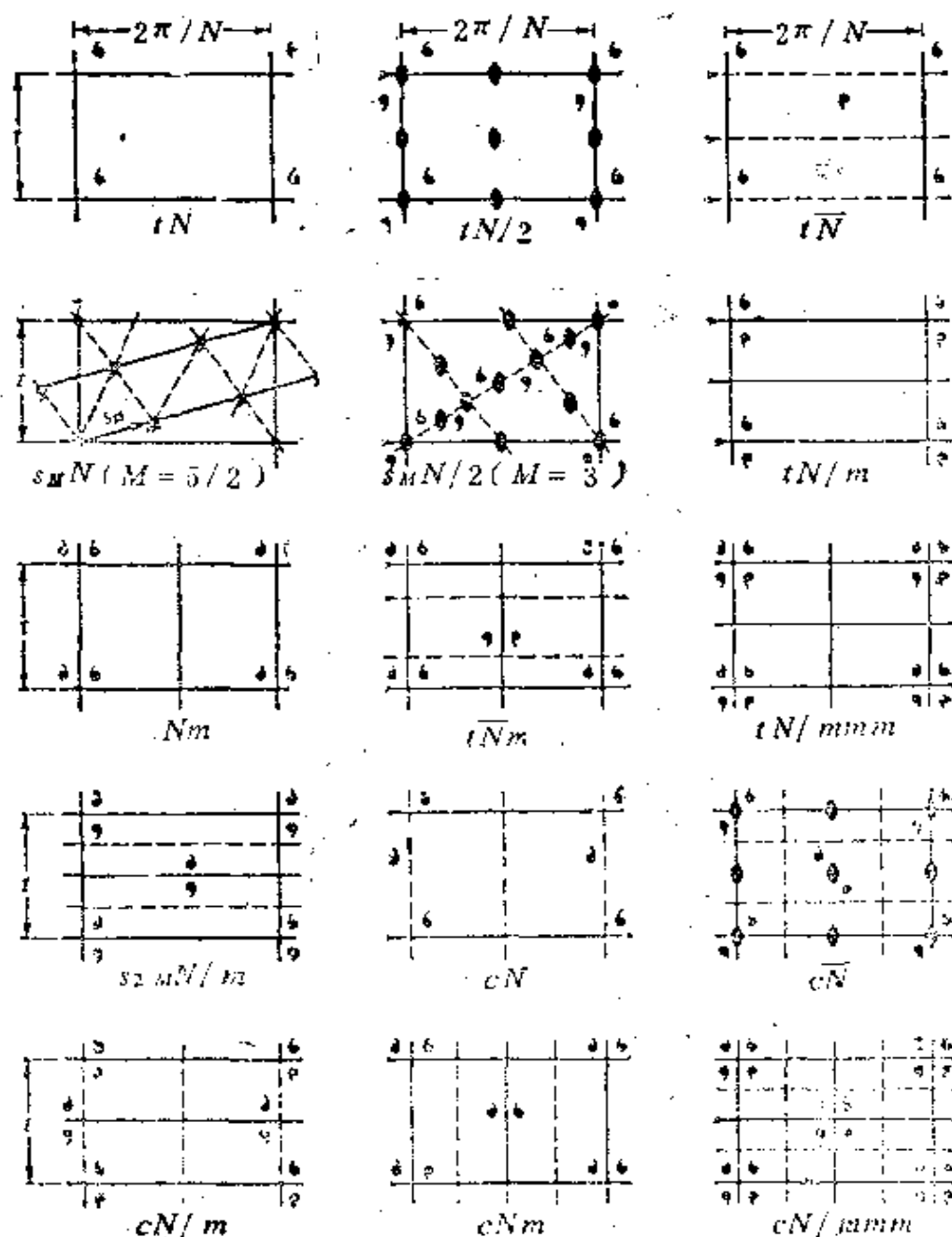


图 2.59 G_1^3 群的15个族的径向投影

a, t , 晶胞参数为 $2\pi/N$ 和 t , 把以群 G_2^2 表征的二维网格卷成以 G_1^3 表征的圆柱面的方法可以不同(图2.60), 格点可以联结成一格螺

距或更多格螺距的螺旋。通过径向投影显示的 G_1^0 和 G_2^2 群的关系不仅仅是一种几何的抽象。它实际上体现在某些球蛋白组成的所谓筒状晶体中(图2.61)。晶化时这些蛋白分子堆积成封闭的圆柱状单分子层。有些蛋白质组成由群 G_2^2 描述的平面单分子层,我们将在下一小节介绍。

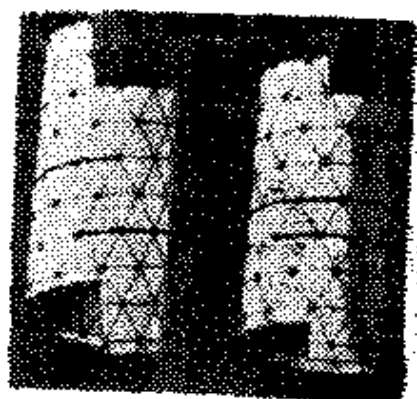


图 2.60 平面网格围成圆柱网格,可以形成不同螺距的螺旋

筒状晶体的形成说明: 一般来说,三维均匀性条件(2.52—2.53式)并不到处适用,由无限多粒子形成不符合这样条件的对称构造是可能的,当然后者还需符合类似(2.52—2.53)式的一维条件。

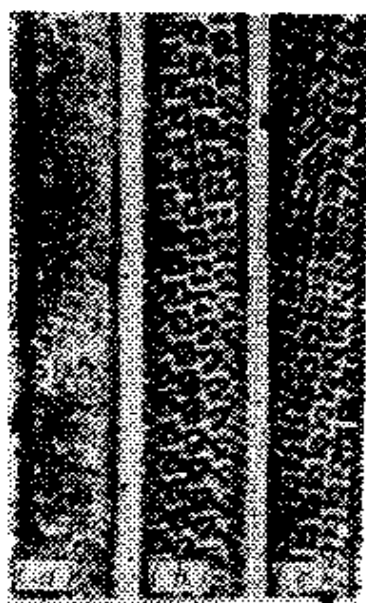


图 2.61 磷酸化酶蛋白的筒状晶体

a) 电子显微镜象(3.5×10^5); b), c) 通过光学滤波显示出筒的前壁和后壁以及其中的螺旋状分子堆积[2.19]

一般情形下 G_1^0 群的一般位置正规点系位于以 N 为轴的圆柱面上。因此,这些群和圆柱面的变换群同形。这类似于 G_0^0 群和球面变换群同形。

带有轴 $N \geq 2$,含有 s_{2N}, c, m 的群的正规点系位于圆上,这些群被称为本征圆柱群或圆群。含 $s_M, M = p/q$ 的群,它们的正规点系处于螺旋上,这些群被称为本征螺旋群。

在表2.9中用点线圈起来的群是第一类群,由它们描述的物体有对形性。生物聚合物——蛋白质, DNA 等和这些群有关。其他的群是第二类群。晶体学 G_1^0 群有75个。 G_1^0 群的特例是有一个特殊方向的双面对称群——所谓的带对称群。这样的群有31个。

2.7.4 层群 G_2^3

这是两个方向上有周期性的三维物体的对称群[2.20, 2.21]它们可

描述墙、网、屏、蜂巢等的构造，以及在原子分子水平上的层状结构，如一系列晶体{层状硅酸盐(图2.62)、石墨(第二卷图2.5c)、 β 蛋白(第二卷图2.119)}的可分出来的单层，各种单分子层和膜、生物膜、脂状液晶等等。

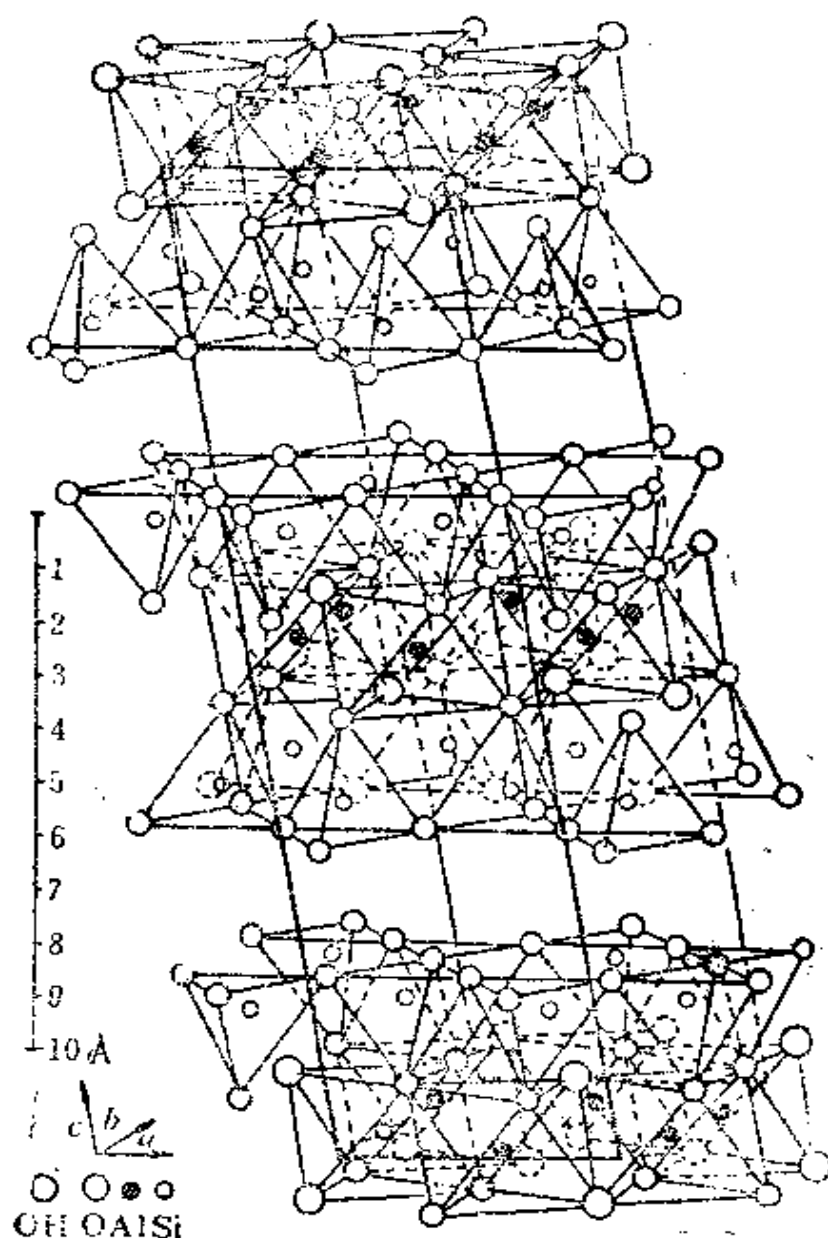


图 2.62 由三层组成的叶腊石结构
硅氧四面体中二方面联接到中间的八面体层

群 $G_2^3 \supset T_2$ 含有两个平移。在间断群 $T_2 \ni t_1, t_2$ 中, 周期 a_1, a_2 的

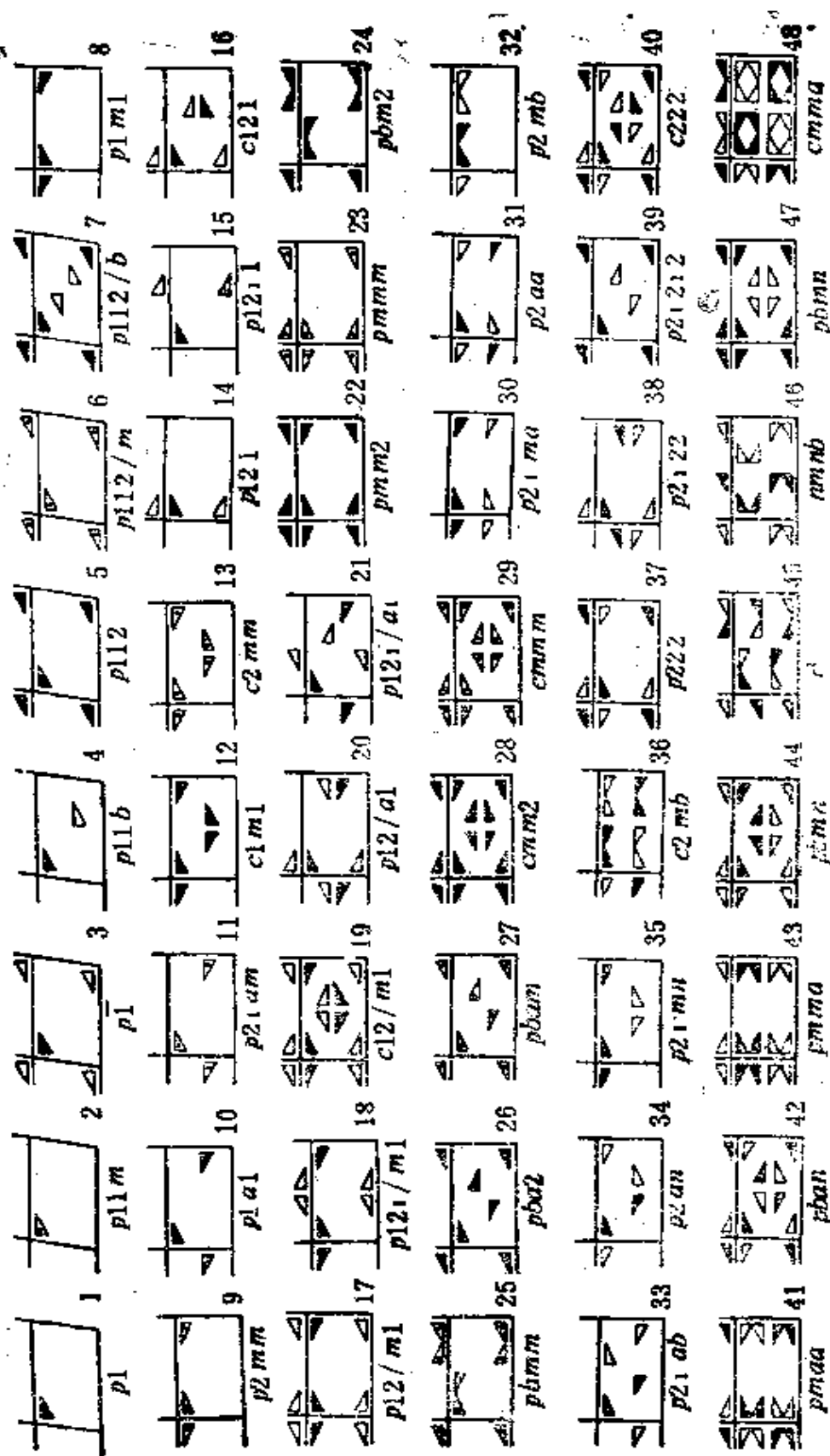


图 2.63 80个层群的晶胞以及一般位置下正规的不对称图形系[1.11]

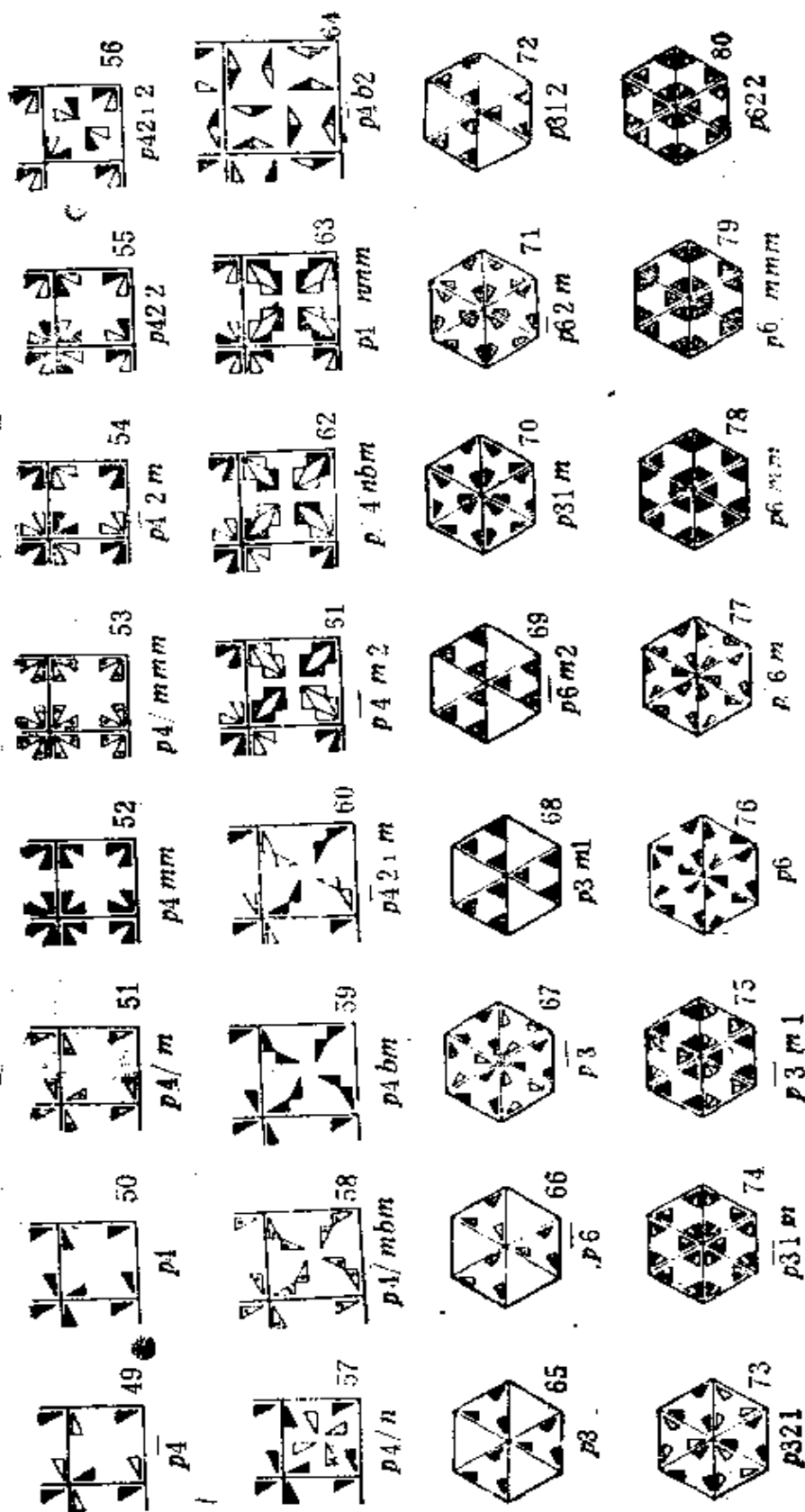


图 2.63 80个层群的晶胞以及一般位置下正规的不对称图形系(2.22)

位移位于特殊面 X_1, X_2 中;在垂直 X_1, X_2 的 X_3 方向上没有周期性。

显然 G_2^3 的子群是 G_2^2 群,前者可沿 X_3 轴投影成后者。因此所有 G_2^3 群都是晶体学群,可以象 G_2^2 群一样划分成同样的晶系。

可以用前面讲过的方法引出全部 G_2^3 群,即组成半直积 $T_2 \oplus K$,并规定 K 对称素的位向如下:旋转轴 $3, 4, 6$ 只能垂直特殊面(否则将产生另外的特殊面)。这些(协形)群及其全部非平庸(非协形)子群组成全部 G_2^3 群。这些群中可能有一些操作,使 X_1, X_2 面一侧的点变换到等距离的另一侧对称等同点上,这时两个半空间($X_3 \geq 0$ 和 $X_3 \leq 0$)相互对称等同。相应的对称素一定位于特殊面内,它们是轴 2 和 2_1 ,滑移面 a, b 和 n 。其他操作和群 G_2^2 中的操作一样,不改变 x_3 坐标。

图2.63画出了全部80个层群,包括它们的不对称三角形图形和国际符号。为了区分特殊面上方和下方的三角形,把下方的画成黑的,把上方的画成白的,这时的对称操作改变坐标 x_3 ,使它从白的一侧变换到黑的一侧(x_3 变为 $-x_3$)或反过来。如 X_1, X_2 面是镜象反射面,则上下三角形的投影重合,这时用带点的三角形表示。还有一些群中没有使上、下方空间变换的操作,即在垂直 X_1, X_2 的 X_3 方向上空间不对称,这时图中的三角形全是白的(或全是黑的)。层状结构的晶胞是垂直 X_1, X_2 的无限“柱体”,它的截面是以 a_1, a_2 为边的平行四边形。

2.8 空间对称群

2.8.1 三维点阵

现代晶体空间结构的对称性概念可以追溯到法国晶体学家布喇菲的工作,1848年,他确定了14种后来用他名字命名的三维周期点阵。1879年 Sohncke^[2,23]发展了 Jordan(1869)的工作,得到了第一类空间群——运动群。推导出全部空间群的是费多洛夫,他在1890年完成了这项工作。稍为晚一些,德国数学家熊夫利独立地得到了同样的结果。在费多洛夫和熊夫利的通信中对全部

230个空间群给出了精确的描述。

费多洛夫群 $\Phi \equiv G_3^3$ 是使三维均匀、间断空间变换成自身的群，可用来描写晶体的原子结构。均匀和间断条件决定了所有这些群具有三维周期性： $\Phi \supset T_3$ (Φ 含有三维平移子群)，即它们全是晶体学群，含有的轴限于1, 2, 3, 4, 6 (下面以 T 代替 T_3)。

费多洛夫群的平移子群 T 由三个不共面的基矢量 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 决定：

$$\mathbf{t} = p_1 \mathbf{a}_1 + p_2 \mathbf{a}_2 + p_3 \mathbf{a}_3, \\ p_1, p_2, p_3 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (2.91)$$

群 T 中的群元间作用是任何 \mathbf{t} 的矢量和：

$$\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2 = \mathbf{t}_3 \in T.$$

群的单位操作是零矢量，每一个 \mathbf{t} 都有逆操作 $-\mathbf{t}$ 。平移群是无限的阿贝耳群，度规上以三个基矢量为特征，由于点阵的任一平移 \mathbf{t} 都可用这三个矢量通过(2.91)式表示出来，因此它们被称作基。可以取三个不共面的最短的矢量为基矢量。

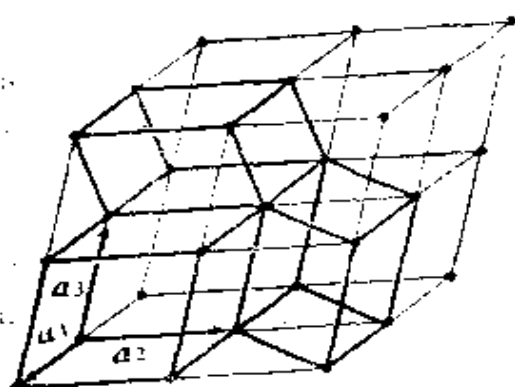


图 2.64 空间点阵中初基胞的取法可以不同

由给定点 \mathbf{x} ，通过操作 $\mathbf{x} + \mathbf{t} = \mathbf{x}'$ 得到的所有 \mathbf{x}' 点，形成无限的间断的几何的不变群 T ，即空间点阵。由 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 组成的平行六面体被称为初基胞或初基平行六面体(图2.64)。

由三个基矢量组成的晶胞一定是空的或初基的，在它内部没有另外的格点(图2.53)。和二维情形类似，可以有无限多个基矢量或晶胞的选取方法(图2.64)。所有初基胞的体积都相同。不论给定点阵中三基矢如何取法，它们在度规上描述的是同一个平移群。

在点阵中可以有无限多非初基平行六面体，即在边上，或(和)面上，或(和)体内含有另外的格点(图2.54是二维的例子)。它们的三个不共面的边 $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$ 也包含在(2.91)式之中。它们的体积是初基胞体积的整数倍。显然所有的群 $T' = \{\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3\}$ 是群 $T = \{\mathbf{a}_1,$

a_2, a_3 的子群, 因为 T' 决定的点阵只占有 T 点阵的一部分格点。从抽象群看, 所有 T' 群和 T 群同形, 即在抽象意义上看, T 是唯一的群。

初基胞和非初基胞有无限多个取法并不意味着没有选取一套标准基矢量的单值的方法。这种选取的标准是点阵的非平移对称性。在 3.5.2 节中我们将进一步讨论约化成标准取法的计算方法。

2.8.2 晶系

群 T 从任一点导出一个点阵。现在考察格点上的可能的点群(各格点上的点群相同)并相对某一格点考察整个点阵, 找出保持一个格点不动, 使点阵和自身重合的最高晶体学群 K 。

从每一格点可引出 6 个矢量 $a_1, a_2, a_3, -a_1, -a_2, -a_3$, 可组成 8 个初基胞, 以及一个以这个格点

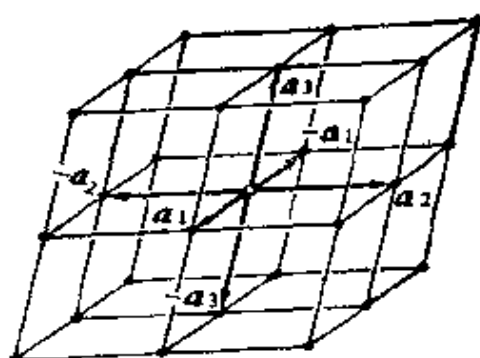


图 2.65 由一个格点引出的六个矢量 $\pm a_i$

为中心的边长比初基胞边大一倍的平行六面体 (图 2.65)。不难看出: 格点和点阵整体相对格点的点称性 K 与这六个矢量、大平行六面体的对称性一致, 或与按最高对称性选取的晶胞 (图 2.66) 的对称性一致。因此点阵的点称性决定标准基矢量的取法。需要

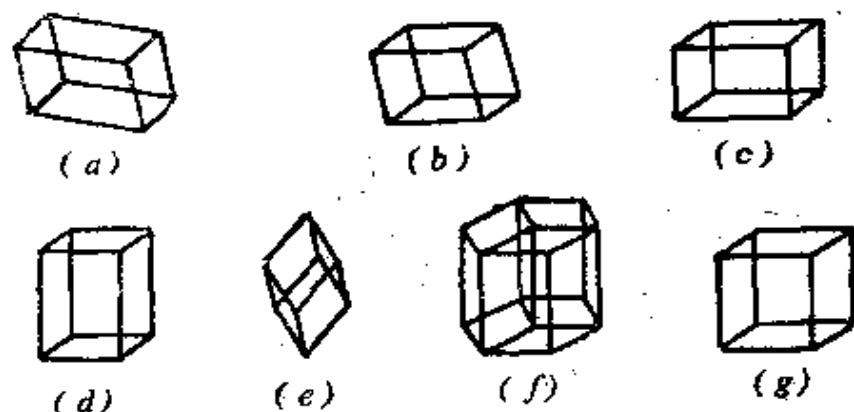


图 2.66 7 个晶系的原胞

a) 三斜, b) 单斜, c) 正交, d) 四方, e) 三角, f) 六角, g) 立方

指出：在六角晶系的场合(图2.66f)，格点对称性和在格点上联接的六个初基胞(六角柱体)的对称性一致。点阵按格点的点对称性 K 进行的分类称为晶系分类。

一共有7个晶系。不难导出这7个晶系，考察平行六面体的可能的对称性，逐渐提高最低对称平行六面体($a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha \neq \beta \neq \gamma$)的对称性；或者使最高对称性立方体变形，逐步降低对称性(图2.66)。晶系的名称是：立方(晶胞对称性 $O_h - m\bar{3}m$)，对称性最高；六角($D_{6h} - 6/mmm$)，四方($D_{4h} - 4/mmm$)，三角($D_{3d} - \bar{3}m$)，对称性中等，有一个主轴；正交($D_{2h} - mmm$)，单斜($C_{2h} - 2/m$)，三斜($C_i - \bar{1}$)，对称性低。作为晶系标志的完全多面体对称群 K (3.2节)相互间有子群关系。这种从属关系如下：

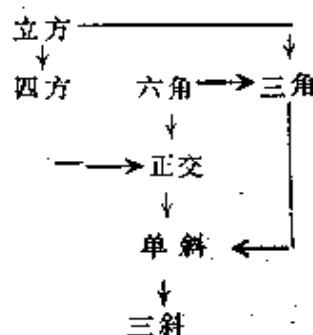


表2.3和表2.4已给出了晶系的特征。在讨论点群分类时已考虑过晶系。

2.8.3 布喇菲群

点阵的格点具有点对称性 K (完全多面体对称性)，它决定点阵在7个晶系中的归属。点阵还可通过平移群 T 变换成自身。使点阵与自身重合的完整的运动群(第一类和第二类)，即既含对称操作又含平移操作的群被称为**布喇菲群**。从一给定点经布喇菲群导出的无限点阵是**布喇菲点阵**。

作为晶系标志的7个平行六面体(图2.66)描述了平移基矢间确定的长度和角度关系，它们和7个布喇菲点阵对应。这些平行六面体是空的、初基的，与它们对应的布喇菲群和点阵也是初基的，其记号为 P (位于晶系符号之前，见表2.10)。

为了找出其他的布喇菲点阵，考察具有 mm 对称性的网格作为

例子。具有这种对称性的 m 上的格点和整个点阵可以在两种情形下存在：1) 两个最短的平移，一个在 m 内，另一个垂直 m ， $a_1 \neq a_2$ ，角 $\gamma = 90^\circ$ ，形成正交网格(图2.67a)；2) a'_1 任意取向、与 a_1 的夹角 $\gamma \neq 90^\circ$ (图2.67b)，由于有 m ，必然有 a'_2 ，形成菱形网格。第二种网格可以表示为带心的正交网格：平移 $a_1 = a'_1 + a'_2$ ， $a_2 = a'_2 - a'_1$ ， $\gamma = 90^\circ$ ，在矩形中心的格点的位矢为 $(a_1 + a_2)/2$ 。两种情况下网格和点阵都有 mm 对称性，但最小平移基矢间长度和角度关系不同，因此为两种布喇菲群和点阵。第二种点阵来源于初基正交点阵加上了心。在 $a_1 \neq a_2$ ， $\gamma \neq 90^\circ$ 的斜角网格中假如带了心(图2.67c)并不产生新的布喇菲群，因为 $a'_1 = (a_1 + a_2)/2$ ， $a'_2 = (a_2 - a_1)/2$ 的关系 $a'_1 \neq a'_2$ ， $\gamma \neq 90^\circ$ 和原先的关系一样。

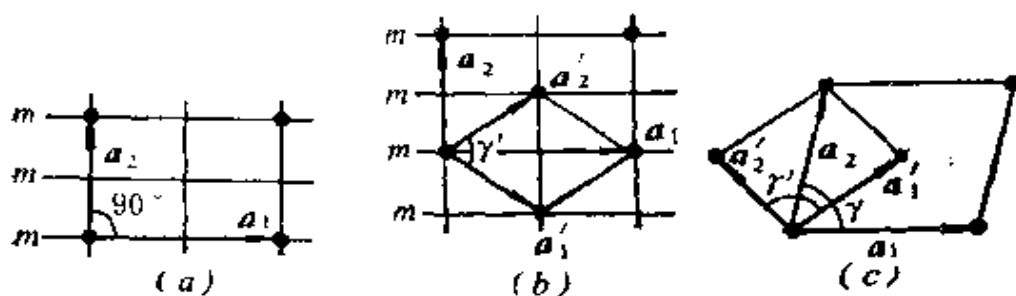


图 2.67 具有 mm 对称性的二维网格

a) 初基的网格；b) 带心的网格；c) 带心的斜角网格没有产生新的布喇菲群

在三维情形下也有非初基布喇菲群、点阵和平行六面体，在一个或全部矩形面中心或长方体中心含有格点。这些平行六面体和每个格点的对称性 K 与初基情形一样，但每个格点联到相邻的矢量族是不同的，即出现联到上述中心的矢量。这就是说：晶系相同，而布喇菲群（其标志是一组最短基矢）却不同。

带心面应为矩形，这一要求也使三斜点阵只有一种初基布喇菲群 PI 。

群和相应的点阵，如在一个面上带心，被称为底心并记为 $A(a_2, a_3$ 面带心)， $B(a_1, a_3$ 带心)或 $C(a_1, a_2$ 带心)。在单斜晶系* (图2.68a)

* 单斜晶系对称性为 $2/m$ ，它的垂直 m 的平面网格与图2.67一样，有二维对称性 mm

和正交晶系(图2.68b)中有这样的非初基布喇菲群。在四方晶系(图2.68c)中, $a_1 = a_2, \gamma = 90^\circ$,底面带心后得到 $a_1' = a_2', \gamma = 90^\circ$,和原先的关系一样,因此没有产生新的布喇菲群。

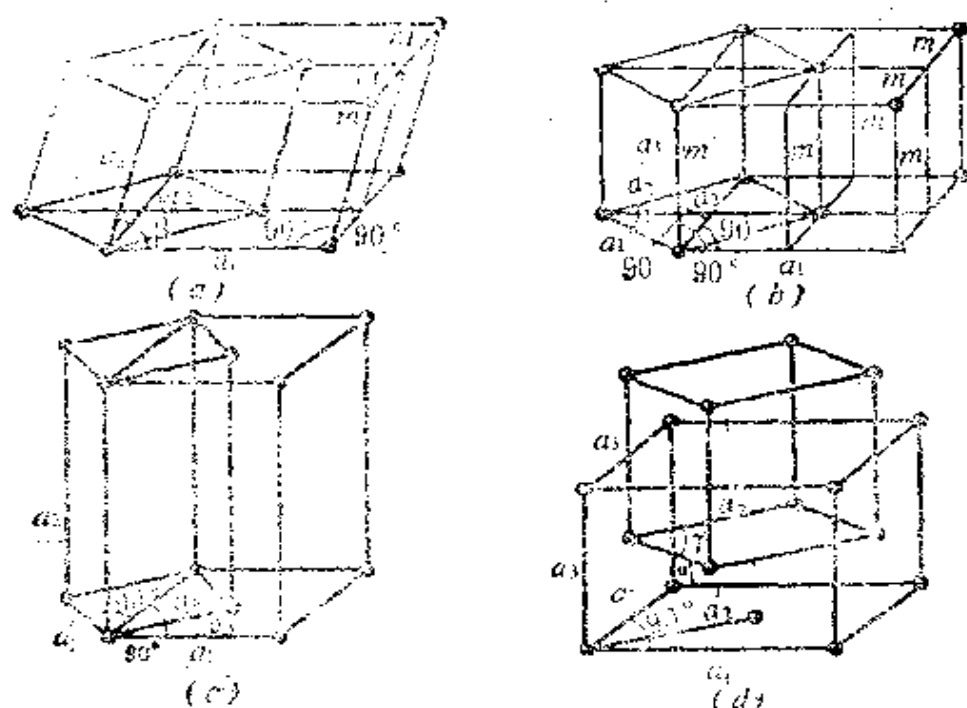


图 2.63 点阵带心的各种可能性

a) 单斜; b) 正交点阵中的底心布喇菲群; c) 底心四方点阵可约化为初基四方点阵; d) 正交点阵两侧带心引起底面带心

不可能在正交和其他点阵的两个面上带心(图2.68d),因为如

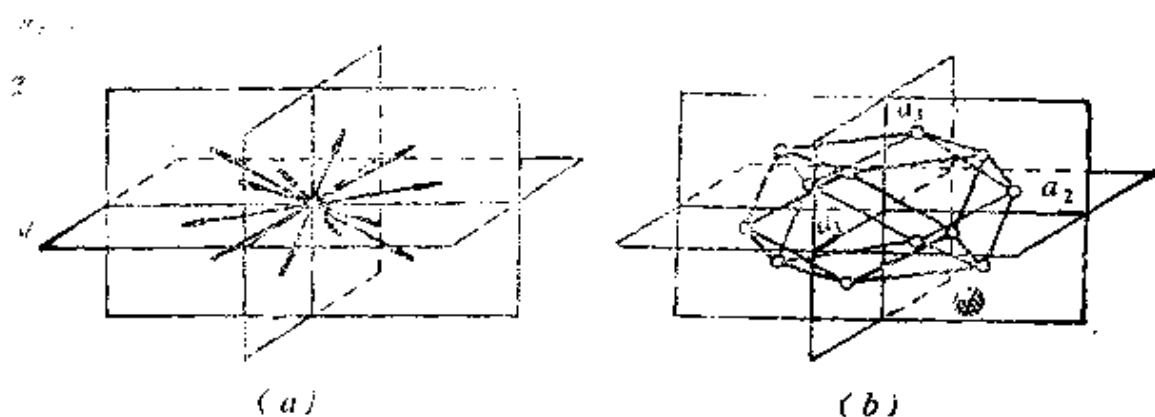


图 2.69 面心点阵的描述

a) 由一格点向面心引出的12个矢量族(正交面心点阵F), b) 由上述矢量末端联成的14面体

图所示,两个侧面带心产生的 \mathbf{a}_2' 将使底面上带心, 即三个面都带心。三个面带心的记号为 F , 由一格点引出的 12 个矢量为

$$\mathbf{a}_j' = \pm (\mathbf{a}_i \pm \mathbf{a}_k) / 2, i, k = 1, 2, 3 \quad (\text{图 2.69a}).$$

由这些矢量末端联成的多面体是菱形畸变六八面体 (图 2.69b)。在正交和立方晶系中可以有这样的面心布喇菲群。面心四方点阵可约化为体心四方点阵。

体心的记号为 I , 由一格点向体心引出 8 个长度相等的矢量 $\mathbf{a}_j' = \pm (\mathbf{a}_1 \pm \mathbf{a}_2 \pm \mathbf{a}_3) / 2$ (图 2.70)。联结矢量末端形成的多面体

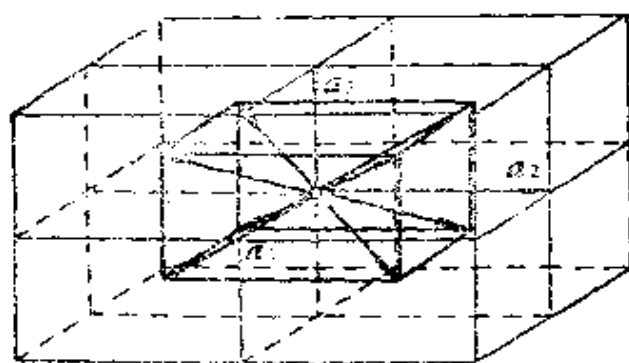


图 2.70 由一格矢引向体心的 8 个矢量族
(直角平行六面体可带体心 I)
由矢量末端联成的多面体与晶胞一致

与原先的晶胞一致。正交、四方、立方晶系中有新的体心布喇菲群。注意立方 F 和 I 晶胞可约化为菱形多面体初基胞 (图 2.71)。

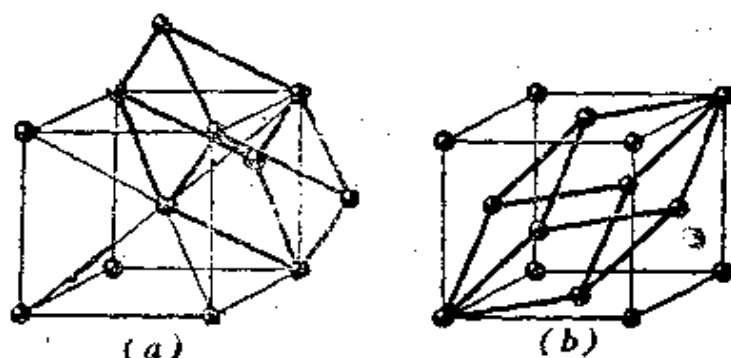


图 2.71 从立方 $I(a)$ 和 $F(b)$ 点阵中划分出来的菱形多面体晶胞

在四方 I 和正交 I 、 F 点阵中也可以划分出同样的初基胞,它们的边长也相等,即面是菱形,但菱形的顶角不同。

我们已经指出:把三个六角初基胞拼成六角柱体(图2.66)才能显示出格点和基矢量族(8个矢量)的真正的对称性。考察带心的可能性后得出:这里不出现新的布喇菲群。

三角晶胞只可能是初基胞。它可以表示为有附加格点的六角晶胞,反过来六角晶胞也可以表示为三角晶胞(图2.72)。

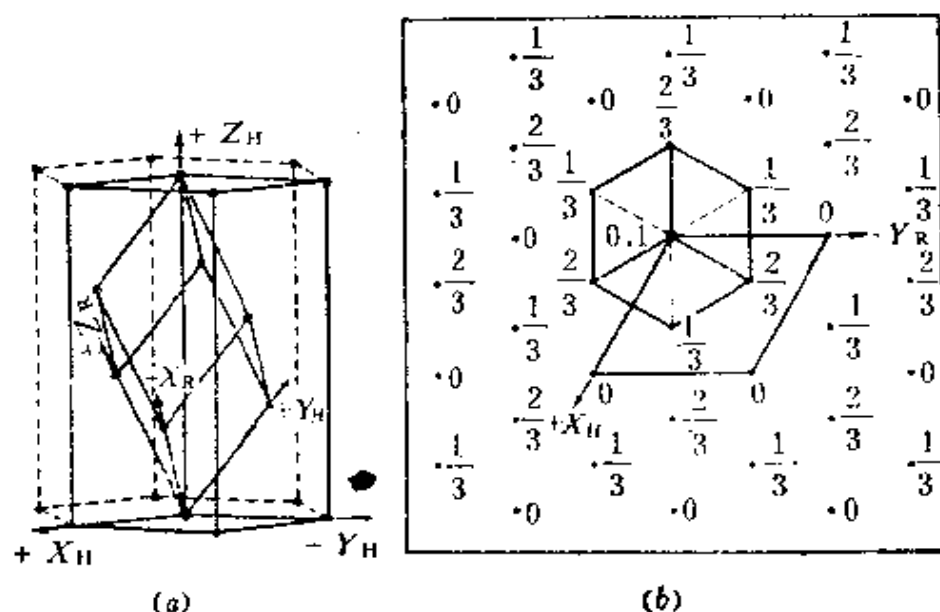


图 2.72 三角和六角晶胞间的关系

a) 透视图, b) a图在基面上的投影, 数字是点的Z坐标

总结起来,我们得到了14个群和相应的14个布喇菲点阵(图2.73和表2.10)。

考虑带心的可能性后,布喇菲平移群的操作和(2.91)式略有不同,多了一项 t_c :

$$t = p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3 + t_c, \quad p_1, p_2, p_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.92)$$

在底心场合 $t_c = (a_1 + a_2)/2$ 等等(图2.68b)。也可以容易地用初基平移表示 t , 如对底心点阵有

$$t = p_1 \left(\frac{a_1 + a_2}{2} \right) + p_2 \left(\frac{a_1 - a_2}{2} \right) + p_3 a_3. \quad (2.93)$$

平移群 T 的操作可作用在晶体空间任一点 x 上(T 是可动的)得出由 $x' = x + t$ 点组成的点阵(图1.14),这样的群为**自由群**。而点

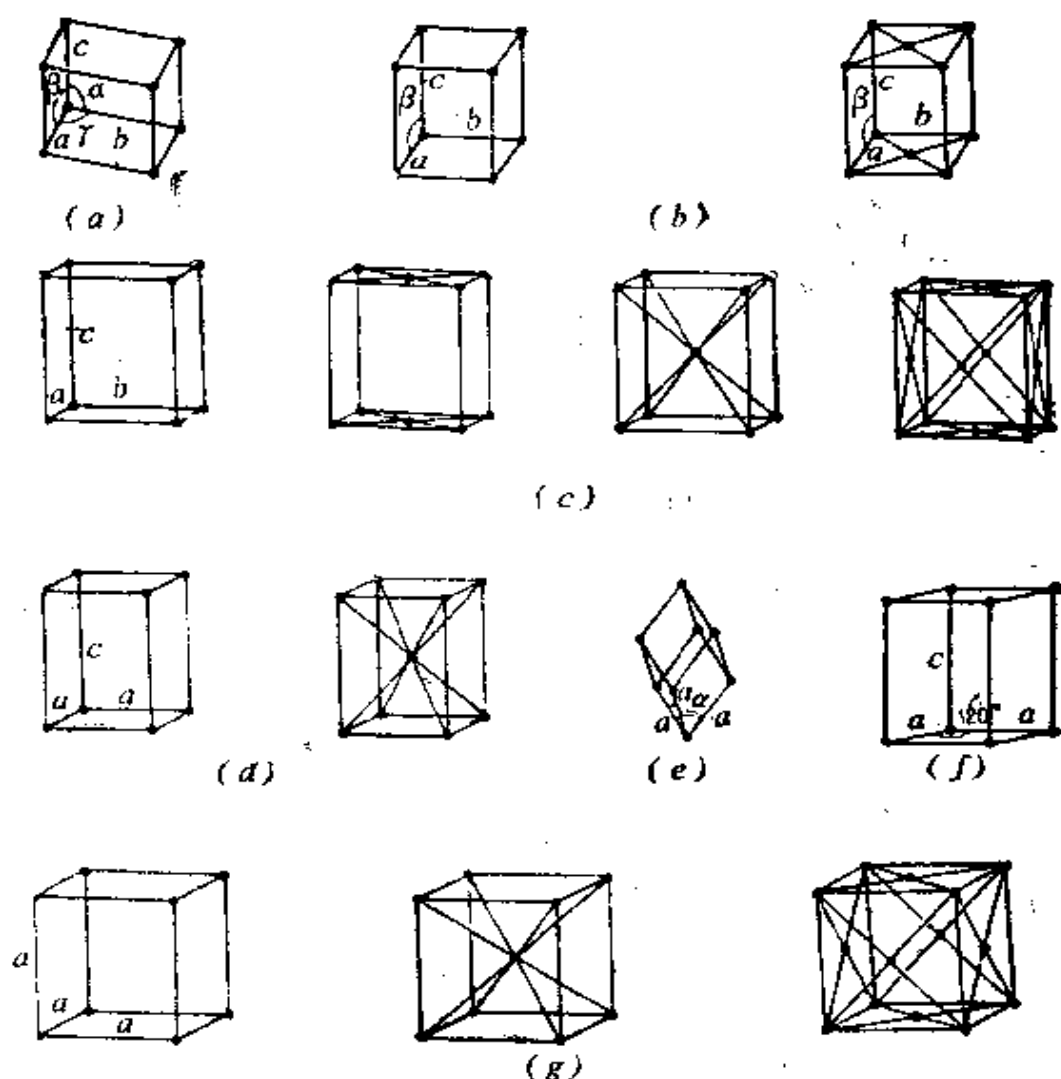


图 2.73 14个布喇菲点阵

a)三斜; b)单斜; c)正交; d)四方; e)三角; f)六角; g)立方

阵的点对称性和布喇菲群只有在考察一个“固定”的点阵时才能得到。

空间的 x 点不仅可以通过布喇菲群联系起来,还可以通过其他对称操作联系起来。这些操作的所有可能的群就是费多洛夫群 Φ ,我们将在下面讨论它们。

2.8.4 空间群和点群的同态性

在空间取任一不对称点 A 及其不对称标志(四面体)。令给定

表 2.10 14 种 布 喇 菲 群 (点 阵)

晶 系	带 心	平移群(熊夫利 记号)	国 际 符 号
三 斜 单 斜	P	Γ_1	P_1
	P	Γ_m	$P2/m$
	$B(C)$	Γ_m^B	$B(C)2/m$
正 交	P	Γ_0	$Pmmm$
	$C(B, A)$	Γ_0^B	$C(B, A) mmm$
	I	Γ_0^I	$Immm$
四 方	F	Γ_0^F	$Fmmm$
	P	Γ_4	$P4/mmm$
	I	Γ_4^I	$I4/mmm$
三 角	R	Γ_{12}	R_m
六 角	P	Γ_2	$P6/mmm$
立 方	P	Γ_c	Pm_m
	I	Γ_c^I	$Im\bar{3}m$
	F	Γ_c^F	$Fm\bar{3}m$

空间群的所有对称操作作用于 A , 只考虑这些操作的本征 和非本征转动分量, 忽略平移和操作的平移分量。如果把转动得到的点 A, A', A'', \dots 平行它们自己位移到一个共同点, 转动仍保留, 而所有平移自然就消失了。例如一个螺旋旋转轴 N_q 的操作 给出了一系列又旋转又位移的点, 现在出现的是和 N_q 对应的 N 轴旋转 出来的点。类似地 a, b, c, n, d 等对称操作、对称素和同样位向的 m 对应。 Φ 群中的 N, N 和 m 则保持不变。 Φ 群的对称素可以全部交于一点(费多洛夫把这一点称作“对称中心”, 和我们现在用的 这个词的意义不同), 也可以不交于一点。上述方法可以把 Φ 群在空间分布的对称素转移为交于一点的点群对称素。

群 Φ 的全部转动(第一类和第二类)本身组成群, 因为进行 Φ 的操作时这些操作分量单独地相互作用, 而平移分量 是不重要的。 Φ 群中的转动只是使群 $T \subset \Phi$ 决定的点阵与自身重合。由此得出, 这些转动组成的群是 32 个晶体学点阵 K 中的一个, 并和 Φ 群同态。

由于某一晶系每一点阵由完全多面体点群 K (这一晶系中最高对称的点群) 描述, 显然这一晶系空间群对称素的位向只能等同于晶胞点群对称素的位向。

群 Φ 的所有平行运动的集合只能由它的平移群 $T \subset \Phi$ 和 第二类转动操作中的平移分量 α 组成。我们可由此写出下列关系

$$\Phi: (T + \alpha) \leftrightarrow K, \quad (2.94)$$

它的意思是: 从 Φ 中排除所有平行运动后得到群 K , 使 T 导出的点阵或由群 K 描述 (如果 K 是完全多面体点群的话) 或由相应 K 的完全多面体母群描述。

下面将看到, 上述几何上的讨论相当于严格的理论群关系 (2.98) 和 (2.101) 式。

一组群 Φ 和一个群 K 的同态映射不仅是抽象的概念, 它反映了晶体微观和宏观构造有联系这一物理事实, 更深一层说, 它来源于这一事实。

空间群描述晶体微结构, 点群描述晶体的多面体外形。如某晶体, 举例来说, 有一螺旋轴, 令一晶面网格和轴斜交 (宏观上这一网格表现为晶体的面), 螺旋轴的微观作用是使这一网格旋转并移动原子尺度的距离。宏观上看螺旋转动能被觉察和测量到的只是转动, 即在晶体多面体中只看到简单转动轴。其他有平移分量的对称素的宏观表现也一样, 即它们失去了平移分量。换句话说, 在宏观上“看到的”群 Φ 及其对称素是相应的群 K 及其点对称素。

2.8.5 群 Φ 中操作相乘和对称素相互位向的几何规则

平移对称操作 $t \in T \subset \Phi$ 的存在预先决定了它们和其他操作 $g_i \in \Phi$ 的乘积 (相继的作用) 的几何特征, 这里的 g_i 可以是点群操作 $g_i \in K \subset \Phi$ 。

平移使任一直线或平面派生出无限多平行的直线或平面。按照对称素的定义 (2.5节), 它上面的点或它本身被它的生成操作的全部幂变换成自身, 而且它还可以被其他操作变换成和它等同的一组对称素。从上面的结果可以推导出: 在点阵中一定会有平行对称轴的平移格点列 (图2.74), 一定会有平行对称面的平移网格。

(图2.75), 这些平移使这些对称素发生和本身平行的位移。从图还可看出: 一定有网格垂直任何种类的轴(图2.74), 一定有一维点列, 即平移垂直任一对称面(图2.75)。

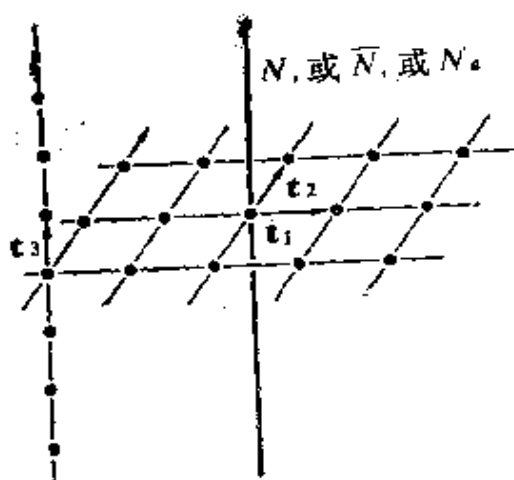


图 2.74 t_3 平移平行对称轴,
 t_1, t_2 平移网格垂直对称轴

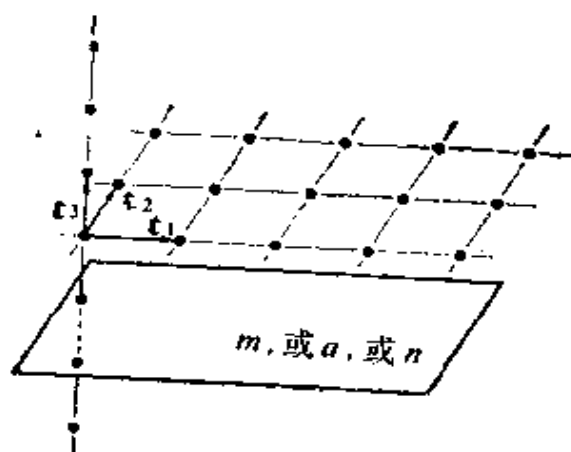


图 2.75 t_1, t_2 平移网格平行对
称面, t_3 平移垂直对称面

垂直平移 t 的面 m 会增生为相距 t 的无限多面 m , 但根据 2.2.4 节中定理 II (图 2.9b), 同时还会有与 m 平行的面 m' , 而且 m' 和 m 的距离是 $t/2$. 对垂直 t 的滑移面, 这点也成立。进行类似考察后不难明白: 如存在平移等同的偶数阶对称轴, 则在它们之间的中点有和它们平行的二阶轴。同样地在平移等同反演中心之间的中点存在派生的反演中心。由此可见, 在群 Φ 中存在一系列无限多的平行对称素, 它们是由若干初始对称素派生出来的、平移等同的, 同时它们位于初始对称素间的中点。

2.8.6 空间群推导定理 协形群 (Symmorphous Group)

可以用几何的、算术的、综合的、群论的和其他的方 法推导群 Φ 。我们将利用几何概念和群论。

考察平移群 T 、布喇菲群以及群 Φ 、群 K 在对应位向上的同态性 (2.94 式) 后, 可以得到推导协形空间群的简单方法。这种方法是: 把表现为一种布喇菲群的 T 群操作 t_i 和相应晶系 K 点群操作 k 组合起来, 即求这两个群的半直积 (2.42 式):

$$\Phi_s \equiv T \oplus K, \quad (2.95)$$

几何上(用对称素语言)这等价于把 K 群对称素放到有同样对称性的布喇菲点阵的格点上(我们已经知道这时将产生新的派生的对称素)。2.95式中的 K 群可以是某一晶系的高级完全多面体群,也可以是完全多面体点群的较低子群(后者和2.95式的要求不矛盾)。费多洛夫称这样得到的群为协形群。

看两个例子。例1,初基(P)单斜布喇菲群 R ,点群 $2/m$,产生 $\Phi_s = C_{2h}^1 - P2/m$ (图2.76)。根据前面讲过的规则,除了起初的 K 群对称素外,在胞中产生附加的派生对称素。例2,体心(I)四方布喇菲点阵,点群 $42m$,产生 $\Phi_s = D_{2d}^2 - I4m2$ (图2.77a,b,c)。除了产生新的对称素之外,在任何带心的布喇菲点阵中还产生有平移分量的对称素(图2.77b)。另外一种点群放置方法,即把点群 $42m$ 转 45° 再放在格点上,产生的群是 $\Phi_s = D_{2d}^2 - I42m$ (图2.77d)。

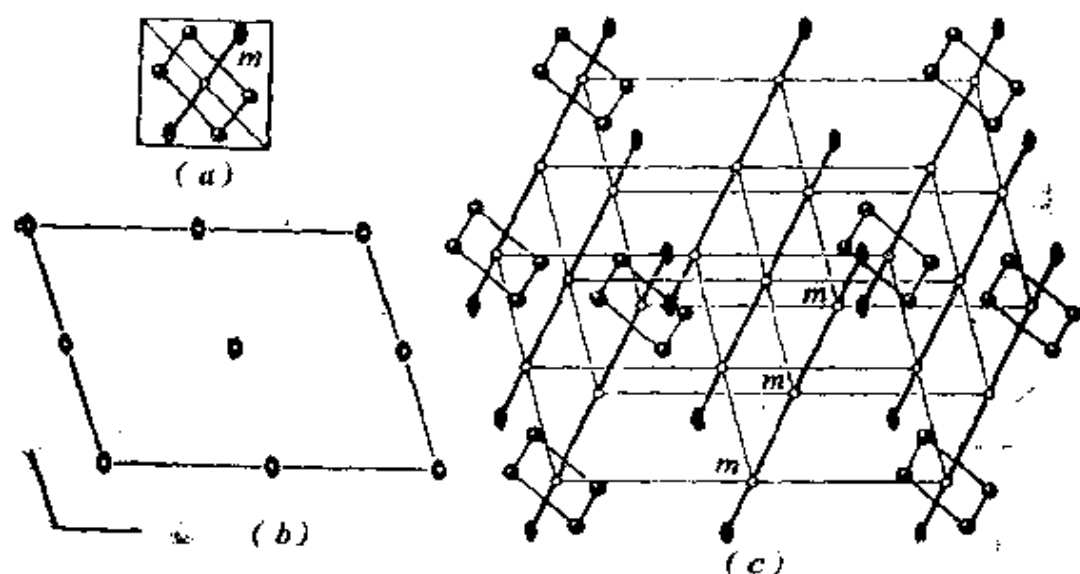


图 2.76 点群和平移布喇菲群相乘产生协形空间群

a) 点群 $2/m$ 及其正规点系(为清楚起见,用直线把点联成矩形); b) 投影到斜角面上的 $P2/m$ 空间群的标准图; c) 把a)放到斜角布喇菲点阵格点上(得到空间群 $P2/m$, 在中间位置产生新的元素 $2, m, I$)

在半直积(2.95)中 T 是不变(正规)因子,因为存在 $T = KTK^{-1}$ 关系,而 K 不是这样的因子。几何上看,这是由于不变子群 $T \subset \Phi$ 在空间可以任意地取(它是自由的矢量群),而点对称子群 $K \subset \Phi$ 只能在空间的某些点选取(要求正好在这些点上所有 K

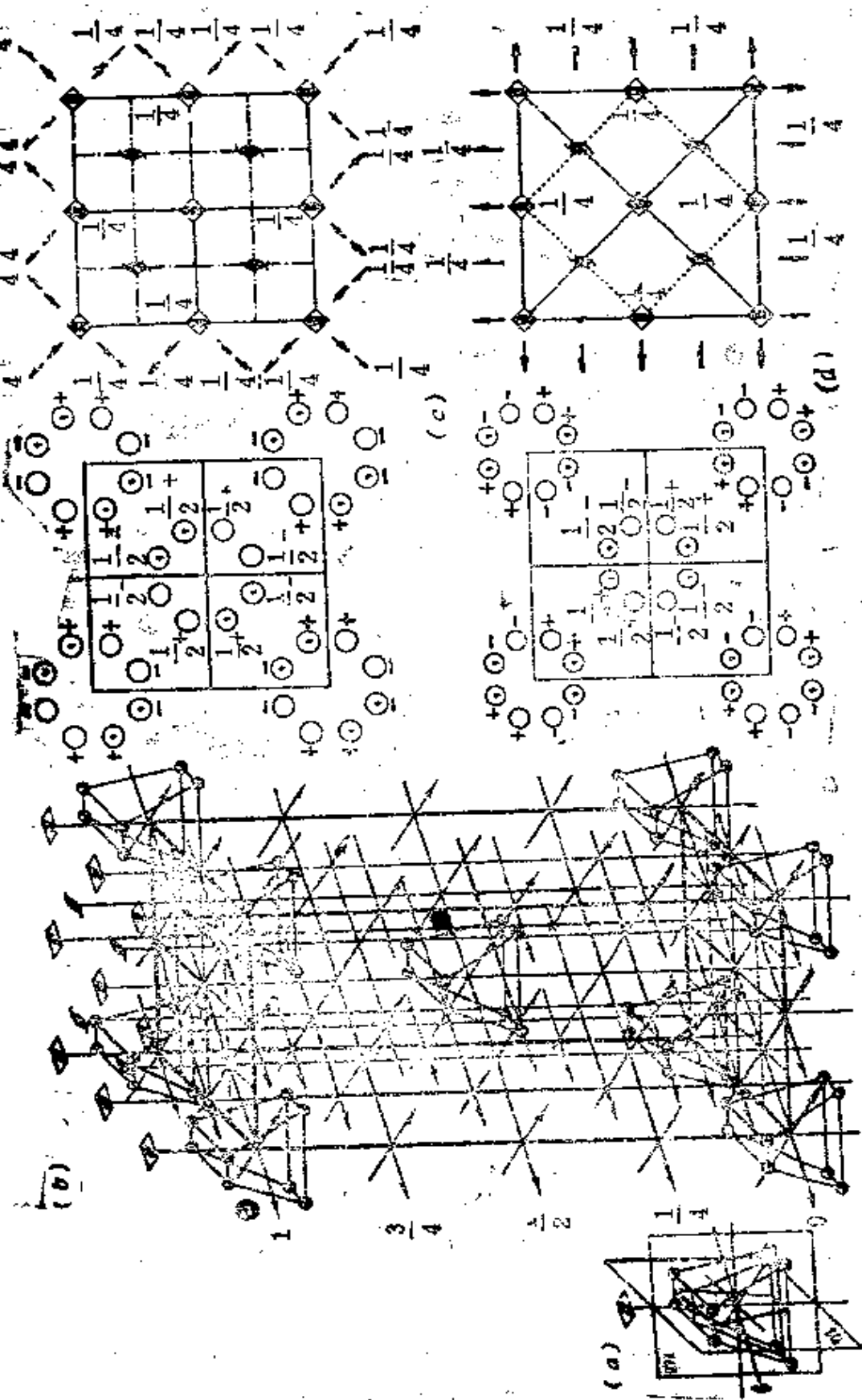


图 2.77 点群 $42m$ 和体心 (I) 四方布喇菲群相乘产生空间群 $I4m2$ 和 $I4m$

a) 点群 $42m$ 及其正规点系 (把 A 联成被截的四面体, 截面垂直 A ; b) 把 a 放到晶胞顶点和中心 (产生垂直的轴 z , 面 n , 水平对 z 角方向的 2 , z 轴, 后者每经 $1/4$ 高度交替出现), 这里点群中 m 和晶胞面重合, 产生空间群 $I4m2$; c) 这个群的标准图及其一般位置正规点系; d) $I4m2$ 空间群的标准图及其一般位置正规点系, 这里点群中 m 和晶胞的对称面重合

群中对称素 k_i 相交)的原因。(2.95)还反映 K 群 k_i 变换使点阵与自身重合。

半直积(2.95)可以写成:

$$\begin{aligned}\Phi_s &\equiv \{t_1, t_2, t_3, \dots\} \{k_1, k_2, \dots, k_n\} \\ &= T_{k_1} \cup T_{k_2} \cup \dots \cup T_{k_n},\end{aligned}\quad (2.96)$$

这里符号 \cup 表示陪集 $T_{k_j} = \{t_1 k_j, t_2 k_j, t_3 k_j, \dots\}$ 的并。陪集本身是新的 Φ/T (商群, 见2.38式)的元素。乘法规则为

$$T_{k_i} T_{k_j} = T_{k_i k_j} = T_{k_i} \leftrightarrow k_i k_j = k_{ij}, \quad (2.97)$$

即与 K 群元素 k 的乘法规则相符。因此在使用符号关系(2.94)的同时, 可以写出下列准确的关系

$$\Phi_s \rightarrow \Phi_s / T \leftrightarrow K. \quad (2.98)$$

这表示协形群 Φ_s 和相对平移子群的商群 Φ_s/T 有同态映射关系, 而且这个商群和点群 K 同形。商群的单位是平移群 $T = eT$ 本身, 它的作用等价于 K 群中的 e , 其他陪集 $g_i T = T g_i \leftrightarrow g_i$, 即其它陪集与 K 群中操作 k_i 对应($t_1 k_i \rightarrow k_i, t_2 k_i \rightarrow k_i, \dots$)。

由此得出, 任一协形群的操作由点群操作(矩阵 $(a_{ij}) = D$, 见2.6式)和布喇菲群平移操作(2.92式)组成, 即它们是线性变换(2.4式和2.5式):

$$g_i \in \Phi_s, \quad x' = D x + t. \quad (2.99)$$

按照 T 和 K 的半直积(2.95式)构成 Φ_s 时, 要注意同一 K 可以和某一晶系的不同布喇菲群相遇(表2.11)。

在表2.11中相乘的第一项是 K 群的数目, 第二项是每个晶系中布喇菲群的数目。在四方、六角和正交晶系中, 如 K 群不高级, 常常有不止一种恰当安排 K 对称素和布喇菲群对称素相对位置的方法, 这样多产生7个群(表2.11中+号之后)。图2.77已给出了一例。这样一共得到73个协形群 Φ_s 。

如按(2.95)组成协形群时, 取第一类 K^I ($T = T^I$ 也是第一类), 则得到第一类 Φ_s^I 共24个。取 K^I 时得到第二类 Φ_s^I 共49个。

应当指出, 每一个球对称点组成的布喇菲点阵由相应晶系中带心的最高对称协形费多洛夫群描述。表2.10给出了这些群。

表 2.11 73 种协形群 ϕ 按晶系的分布

晶 系	群 数	晶 系	群 数
立 方	$5 \times 3 = 15$	正 交	$3 \times 4 + 1 = 13$
四 方	$7 \times 2 + 2 = 16$	单 斜	$3 \times 2 = 6$
三 角	$5 \times 1 = 5$	三 斜	$2 \times 1 = 2$
六 角	$12 \times 1 + 4 = 16$		

2.8.7 非协形群

我们知道,从群的乘积中可以分出非平庸子群;利用这一点可得到其他非协形费多洛夫群。图2.11是点群操作 m 和一维平移 t (平行 m)的乘积,从由此产生的 G_2^3 群中分出了基为 $\{e, a\}$ 的新子群,这里 a 是滑移反射(图2.11d)。

应当着重指出:虽然在这个新群中平移周期 $t' = 2t$ 比原来的周期增加了一倍,但这无关紧要,可把 t' 取为基本平移周期,使滑移反射 a 的平移分量为 $t'/2$,以符合一般的表达方法。这样得到的群是协形群 G_2^3 的子群,它不等同于任何这种类型的协形群,而是一个新的群。

同样的方法适用于 G_2^3 群^[2.24]。 Φ_6 群晶胞在一个、二个或三个方向上成整数倍增大并取为基本周期后,除了原有对称素和操作外,也出现有平移分量的操作。例如取六个叠在一起的含轴6的 Φ_6 晶胞,除了操作 6^n ($n=0,1,\dots,5$)外,还有 $6^n \cdot t', \dots, 6^n \cdot 5t'$

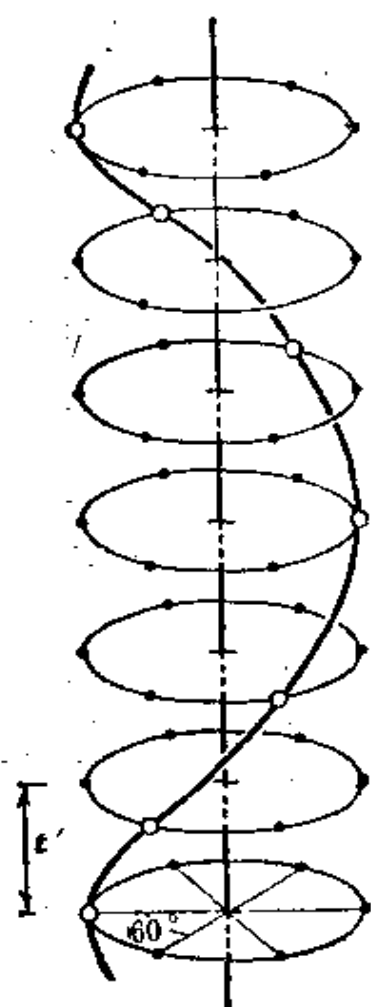


图 2.78 非协形群的形成
取 6 个叠在一起的含轴 6 的晶胞,可选出 6_1 操作

等操作(图2.78)。在所有操作中只选出 $6^n \cdot nt'$, 就形成螺旋转动轴并产生周期 $t = 6t'$, 含 6_t 的非平庸子群 $\Phi_n \subset \Phi_n$ 。

这样得到的非协形群 Φ_n 是 Φ_n 的非平庸子群。协形和非协形群一起组成费多洛夫群。相应地所有 Φ_n 的操作和元素 g_i 是协形群(具有整数倍平移)的操作和元素 $\{\dots g_i \dots\} = \Phi_n$ 的一部分(子群)。 Φ_n 的子群 Φ_n 和 Φ_n 一样, 和点群 K 同态。

费多洛夫把非协形群分为两种: 半协形群和不协形群。取一个第二类协形群 Φ_n^I , 把它的周期增为二倍, 把第二类对称素的和轴交于一点的操作舍去, 就得到半协形群 Φ_n^I 。这些群全是第二类群, 一共有54个。

协形群 Φ_n 的周期整倍增大后选出一些子群, 其中没有不同方向轴相交的点, 这就是不协形群 Φ_n 。 Φ_n 的典型例子是含螺旋轴的群(图2.78)。按照(2.95)式的定义在协形群 Φ_n 中有一组围绕最高对称点的一般位置点和多面体, 它们的对称性和点群 K 的对称性一样, 如在图2.77a中这一组点形成一个对称多面体。在半协形群 Φ_n^I 中有一组点, 它们的最高对称性由 K^I 群的指数为2的第一类子群 K^I 中的一个描述, 这个 K^I 群和 Φ_n^I 同态, 而且 K^I 中的点系分解为 K^I 中二个对形的点系。例如 $Pmmm$ 群是协形群, 其中有 mmm 对称性点系(图2.79a), $Pnnn$ 群是半协形群, 点系最高对称性是

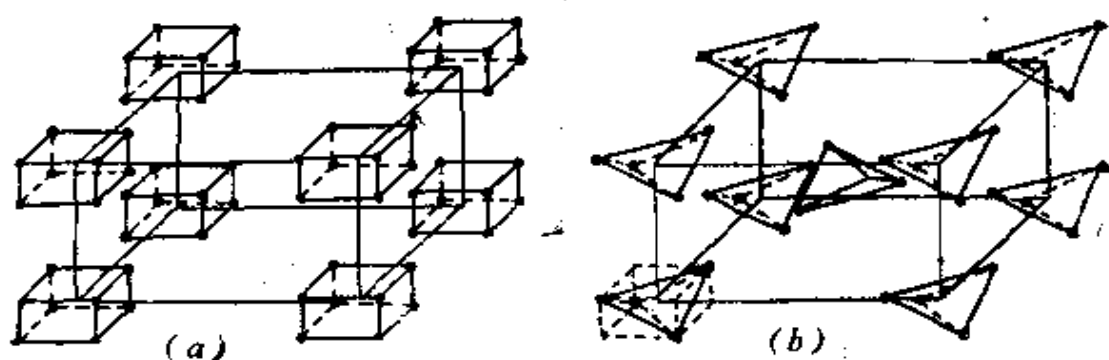


图 2.79 半协形群

在协形群 $Pmmm(a)$ 中 8 点组成的正规点系的对称性 mmm , 8 点联成的长方体有同样的对称性。在半协形群 $Pnnn(b)$ 中剩下 4 点的正规点系对称性 222 (是 mmm 群的指数为 2 的子群), 顶角四面体和中心四面体具有对形性

222(图2.79b)。类似地协形群 $Pm\bar{3}m$ 有最高对称点系 $m\bar{3}m$,半协形群 $Pn\bar{3}m$ 有最高对称点系432,不协形群 $Pm\bar{3}n$ 中的点系不具有 $m\bar{3}m$ 和432对称性。

不协形群 Φ_c 的数目103个,其中第一类41个,第二类62个。

非协形群的操作可写为

$$\Phi_c \ni g_i: \mathbf{x}' = D\mathbf{x} + \alpha(D) + \mathbf{t}, \quad (2.100)$$

根据(2.4)和(2.5), $D\mathbf{x}$ 决定给定群的全部点对称操作, $\alpha(D)$ 决定螺旋平移或滑移分量(和本征或非本征转动相联系), \mathbf{t} 是布喇菲群平移操作(2.92)。

需要指出的是:空间群对称操作的解析式和坐标原点的选择有关。与此有关,协形群操作表达式(2.99)的成立条件是:原点选在所有对称素的交点上,原点如选在其他点上,则它的操作也要用最一般的(2.100)描述。

现在简单介绍推导 Φ 群的矩阵-矢量方法。任一变换 $g_i \in \Phi$ 可以写成 (D, α_i) ,这里 D 是 K 群的本征或非本征转动矩阵, α_i 是位移矢量(2.5式)。写成三基矢形式的 K 群的对称变换可引出73个整数-不等价有限整数矩阵群,它们和协形群对应。它们被称为算术类。为了推导全部费多洛夫群,只需对每一算术类得出和它的矩阵对应的所有位移矢量。这里必要和充分条件是 Frobenius 比较: $D\alpha_{D_1} + \alpha_{D_2} \equiv \alpha \pmod{T}$ [(mod T)表示这个关系的满足准确到一个平移群],这里 D_1 和 D_2 是两个相继的变换,在这两个变换下的位移矢量必须满足这个必要充分条件。有一个解上述比较的方法,它对所有数学类是标准的^[2,22]并可给出所有 Φ 群。这一推导的几何意义是:找到协形群(对应于算术类)多面体一切可能的划分方法以及找到把这些分开部分带到初基平行六面体内的矢量。

再讨论一下费多洛夫群和点群的联系。由于(2.100)中存在 $\alpha(D)$,非协形群 Φ_c 对平移群 T 的商群不与点群 K 符合,即不存在协形群中适用的(2.98)。但是可以找到一个包含平移分量的某种 K' 群,并且约定产生平移的操作的幂(如 $3_2^3 = \mathbf{t}$,图2.80)与单位操

作 e 等价。这种群被称为**模数群**,例如上述 3_1^+ 模数群。这种情形下的 K' 群和对应的普通点群同形,并且和商群映射,于是有

$$\Phi_n/T = K' = K. \quad (2.101)$$

这就是说,任何费多洛夫群对平移子群 T 的商群总是和晶体学群 K 同形的。

2.8.8 费多洛夫群的数目

费多洛夫群数目有限来源于它的推导方法。首先,协形群 Φ_c 数目有限,因为它是有限数目布喇菲群和有限数目 K 群在这两种群的有限的可能的组合下的乘积。 Φ_n 的数目也有限,因为它是 Φ_c 在周期增大为2,3,4,6倍(不会更大)以后的子群。假如周期增大的倍数更大,也得不到新的有平移分量的群,因为倍数更大的这些群将和上述倍数小的群重合,不形成新群。

协形群 Φ_c 、半协形群 Φ_s 、不协形群 Φ_a 组成全部 Φ 群,总数是 $73 + 54 + 103 = 230$,其中65个为第一类群 Φ^I ,165个为第二类群 Φ^{II} 。

Φ 群中有一些群含有手性不同的螺旋转动操作和螺旋轴 $3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 6_1, 6_2$ 等。

这样的群如果属第二类,这些轴则成对出现,如属第一类,这些轴则或者成对出现,或者只有一种类型(全是右旋或全是左旋)。最后一类群有11对,每一对中的一个和它的对形有镜象反射关系。抽象地看,这11对 Φ 群是等同的。所有其他费多洛夫群抽象地看也不相同,即不同形。如把上面的11对看成11个,则第一类 Φ^I 剩下30个,费多洛夫群总数降为219个。

2.8.9 费多洛夫群的命名

表2.12按照协形群和子群(半协形群和不协形群)分类列出了全部费多洛夫群。

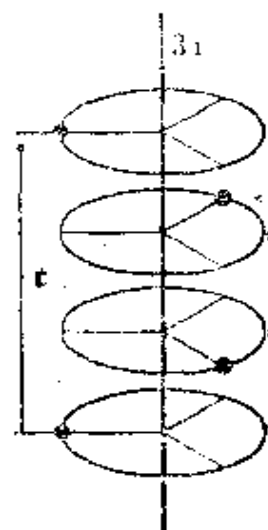
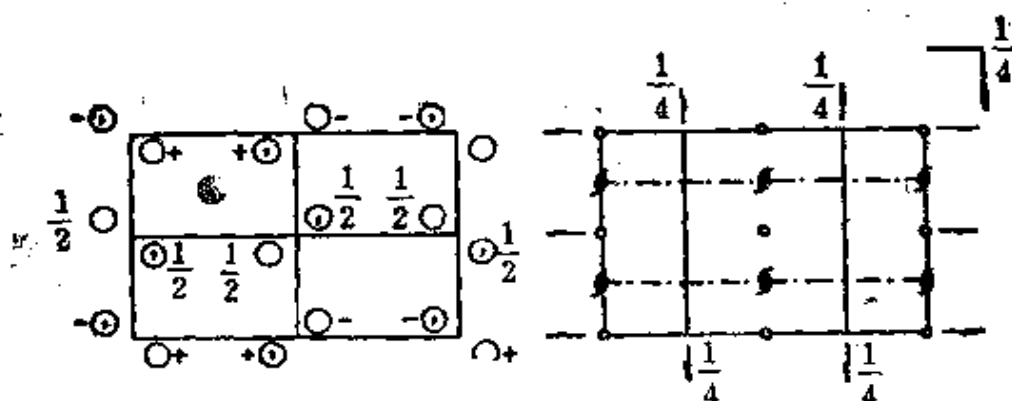


图 2.80 模数群
在模数群中带有平移分量的操作的 3_1 和单位操作等价,如 $3_1^1 = t = e$

Orthorhombic mmm $P2_1/m2_1/m2_1/a$

No. 62

 $Pnma$
 D_{2h}^{11} 

Origin at I

Number of positions, Co-ordinates of equivalent positions
Wyckoff notation and point symmetry

Conditions limiting possible reflections

8	d	1	$x, y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z;$ $x, \frac{1}{2} + y, z; \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z;$ $x, y, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z;$ $x, \frac{1}{2} - y, z; \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$
4	c	m	$x, \frac{1}{4}, z; x, \frac{3}{4}, z; \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z;$ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z$
4	b	I	$0, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
4	a	I	$0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

General:

 hkl : No conditions $0kl$: $k + l = 2n$ $h0l$: No conditions $hk0$: $h = 2n$ $h00$: ($h = 2n$) $0k0$: ($k = 2n$) $00l$: ($l = 2n$)

Special: as above, plus no extra conditions

Symmetry of special projections

 $(001)pgm; a' = a/2, b' = b$ $(100)cmn; b' = b, c' = c$ $(010)pgg; c' = c, a' = a$ 图 2.81 $Pnma - D_{2h}^{11}$ 群国际表

第一行: 点群类, 完全符号, 简化符号。左图, 一般位置点, 右图, 对称点的集合 ($X = X_1$ 向下, $Y = X_2$ 向右, $Z = X_3$ 向读者); 图下: 位置的数目、对称性, 一般和特殊点坐标, 衍射消光条件; 最下一行, 群投影对称性 [2.27, 第一卷]

空间群的熊夫利符号简单地表示为同态的点群和(历史上形成的)类内的编号。

图2.81按照国际表[2.27]给出了一个空间群 D_{2d}^{11} 的标准图,其中对称素的意义见图2.22。

遗憾的是,由于在立方群中画出斜交对称素有一些困难,故国际表编者没有给出立方群的图,只给出它的符号和正规点系。立方系的图可以在一些书[2.24, 2.28, 2.29]中找到*。在这样的

表 2.12 费多洛夫群 Φ
(协形群 Φ_s , 半协形群 Φ_h , 不协形群 Φ_a)

Φ_s	Φ_h	Φ_a
$C_1^1 - P1$		
$C_2^1 - P1$		
$C_2^1 - P2$		$C_2^2 - P2_1(2)$
$C_3^1 - B2$		
$C_6^1 - Pm$	$C_6^2 - Pb(2)$	
$C_6^3 - Bm$	$C_6^4 - Bb(2)$	
$C_{2h}^1 - P2/m$	$C_{2h}^2 - P2/b(2)$	$C_{2h}^3 - P2_1/m(2), C_{2h}^4 - P2_1/b(4)$
$C_{2h}^3 - B2/m$	$C_{2h}^4 - B2/b(2)$	
$D_2^1 - P222$		$D_2^2 - P222_1(2), D_2^3 - P2_12_12(4),$ $D_2^4 - P2_12_12_1(8)$
$D_2^6 - C222$		$D_2^5 - C222_1(2)$
$D_2^7 - F222$		
$D_2^8 - I222$		$D_2^9 - I2_12_12_1(8)$
$C_{2v}^1 - Pm\bar{v}2$	$C_{2v}^2 - Pcc2(2), C_{2v}^3 - Pma2(2),$ $C_{2v}^4 - Pnc2(4), C_{2v}^5 - Pba2(4),$ $C_{2v}^6 - Pnn2(8)$	$C_{2v}^7 - Pmc2_1(2), C_{2v}^8 - Pca2_1(4),$ $C_{2v}^9 - Pmn2_1(4), C_{2v}^{10} - Pna2_1(8)$
$C_{4v}^{11} - Cmm2$	$C_{4v}^{12} - Ccc2(2)$	$C_{4v}^{13} - Cmc2_1(2)$

Φ_s	Φ_h	Φ_a
$C_{1v}^{14}-Amm2$	$C_{2v}^{15}-Abm2(4),$ $C_{2v}^{16}-Ama2(2),$ $C_{2v}^{17}-Abc2(4)$	
$C_{2v}^{18}-Fmm2$	$C_{2v}^{19}-Fdd2(8)$	
$C_{2v}^{20}-Imm2$	$C_{2v}^{21}-Iba2(8),$ $C_{2v}^{22}-Ima2(8)$	
D_{2h}^1-Pmmm	$D_{2h}^2-Pnm(8),$ $D_{2h}^3-Pccm(2),$ $D_{2h}^4-Pbcn(8)$	$D_{2h}^5-Pmma(2),$ $D_{2h}^6-Pnnc(8),$ $D_{2h}^7-Pmna(4),$ $D_{2h}^8-Pcca(4),$ $D_{2h}^9-Pbam(4),$ $D_{2h}^{10}-Pccn(8),$ $D_{2h}^{11}-Pbcm(4),$ $D_{2h}^{12}-Pnmm(8),$ $D_{2h}^{13}-Pmmn(4),$ $D_{2h}^{14}-Pbcn(8),$ $D_{2h}^{15}-Pbca(8),$ $D_{2h}^{16}-Pmna(8)$
$D_{2h}^{19}-Cmmm$	$D_{2h}^{20}-Cccm(2),$ $D_{2h}^{21}-Cmma(4),$ $D_{2h}^{22}-Ccca(8)$	$D_{2h}^{17}-Cmcm(2),$ $D_{2h}^{18}-Cmca(8)$
$D_{2h}^{23}-Fmmm$	$D_{2h}^{24}-Fddd(8)$	
$D_{2h}^{25}-Immm$	$D_{2h}^{26}-Ibam(8)$	$D_{2h}^{27}-Ibca(8),$ $D_{2h}^{28}-Imma(8)$
C_4^1-P4		$C_4^2-P4_1(4),$ $C_4^3-P4_2(2),$ $C_4^4-P4_3(4)$
C_4^5-I4		$C_4^6-I4_1=I4_3(4)$

续表 2

Φ_s	Φ_h	Φ_o
$S_4^1 - P\bar{4}$		
$S_4^2 - I\bar{4}$		
$C_{4h}^1 - P4/m$	$C_{4h}^1 - P4/n(2)$	$C_{4h}^2 - P4_2/m(2),$ $C_{4h}^4 - P4_2/n(8)$
$C_{4h}^3 - I4/m$		$C_{4h}^6 - I4_1/c(16)$
$D_4^1 - P422$		$D_4^2 - P42_12(2),$ $D_4^3 - P4_122(4),$ $D_4^4 - P4_12_12(16),$ $D_4^5 - P4_222(2),$ $D_4^6 - P4_22_12(8),$ $D_4^7 - P4_322(4),$ $D_4^8 - P4_32_12(16)$
$D_4^9 - I422$		$D_4^{10} - I4_122(16)$
$C_{4v}^1 - P4mm$	$C_{4v}^2 - P4bm(2),$ $C_{4v}^3 - P4cc(3),$ $C_{4v}^4 - P4nc(8)$	$C_{4v}^5 - P4_2cm(2),$ $C_{4v}^6 - P4_1nm(8),$ $C_{4v}^7 - P4_2mc(2),$ $C_{4v}^8 - P4_1bc(8)$
$C_{4v}^9 - I4mm$	$C_{4v}^{10} - I4cm(8)$	$C_{4v}^{11} - I4_1md(16),$ $C_{4v}^{12} - I4_1cd(16)$
$D_{2d}^1 - P42m$	$D_{2d}^2 - P_2c(2)$	$D_{2d}^3 - P_21m(4),$ $D_{2d}^4 - P42_1c(8)$
$D_{2d}^5 - P4m2$	$D_{2d}^6 - P_2c2(2),$ $D_{2d}^7 - P_2b2(4),$ $D_{2d}^8 - P_2n2(8)$	

Φ_1	Φ_2	Φ_3
$D_{2d}^3 - I\bar{4}m2$	$D_{2d}^{10} - I\bar{4}c2(8)$	
$D_{2d}^{11} - I\bar{4}2m$		$D_{2d}^{12} - I\bar{4}2d(16)$
$D_{4h}^1 - P4/mmm$	$D_{4h}^3 - P4/mcc(2)$	$D_{4h}^5 - P4/mbm(2),$
		$D_{4h}^6 - P4/mnc(8)$
	$D_{4h}^7 - P4nbm(2),$	$D_{4h}^8 - P4/nmm(2),$
	$D_{4h}^9 - P4/nnc(8)$	$D_{4h}^{10} - P4/ncc(8),$
		$D_{4h}^{11} - P4_2/mmc(2),$
		$D_{4h}^{12} - P4_2/mcm(2),$
		$D_{4h}^{13} - P4_2/nbc(8),$
		$D_{4h}^{14} - P4_2/nnm(8),$
		$D_{4h}^{15} - P4_2/mbc(8),$
		$D_{4h}^{16} - P4_2/mnm(8),$
		$D_{4h}^{17} - P4_2/nmc(8)$
		$D_{4h}^{18} - P4_2/ncm(8)$
$D_{4h}^{19} - I4/mmm$	$D_{4h}^{20} - I4/mcm(8)$	$D_{4h}^{21} - I4_1/amd(16),$
		$D_{4h}^{22} - I4_1/acd(16)$
$C_3^1 - P3$		$C_3^2 - P3_1(3),$
		$C_3^3 - P3_2(3)$
$C_3^4 - R3$		
$C_{3i}^1 - P\bar{3}$		
$C_{3i}^2 - R\bar{3}$		
$D_3^1 - P312$		$D_3^2 - P3_112(37),$
		$D_3^3 - P3_212(3)$
$D_3^4 - P321$		$D_3^5 - P3_121(3),$
		$D_3^6 - P3_221(3)$
$D_3^7 - R32$		

续表 4

Φ_s	Φ_k	Φ_e
$C_{3v}^1 - P3m1$	$C_{3v}^2 - P3c1(2)$	
$C_{3v}^2 - P31m$	$C_{3v}^3 - P31c(2)$	
$C_{3v}^3 - R3m$	$C_{3v}^4 - R3c(2)$	
$D_{3d}^1 - P31m$	$D_{3d}^2 - P31c(2)$	
$D_{3d}^3 - P3m1$	$D_{3d}^4 - P3c1(2)$	
$D_{3d}^4 - R3m$	$D_{3d}^5 - R3c(2)$	
$C_6^1 - P6$		$C_6^1 - P6_1(6),$ $C_6^2 - P6_2(6),$ $C_6^3 - P6_3(3),$ $C_6^4 - P6_4(3),$ $C_6^5 - P6_5(2)$
$C_{3h}^1 - P3$		
$C_{3h}^2 - P6/m$		$C_{3h}^3 - P6_3/m(2)$
$D_6^1 - P622$		$D_6^2 - P6_122(6),$ $D_6^3 - P6_222(6),$ $D_6^4 - P6_322(3),$ $D_6^5 - P6_422(3),$ $D_6^6 - P6_522(2)$
$C_{3h}^3 - P6mm$	$C_{3h}^4 - P6cc(2)$	$C_{3h}^5 - P6_3cm(2),$ $C_{3h}^6 - P6_3mc(2)$
$D_{3h}^1 - P_{-}m2$	$D_{3h}^2 - P3c2(2)$	
$D_{3h}^3 - P_{-}2m$	$D_{3h}^4 - P32c(2)$	
$D_{6h}^1 - P6/mmm$	$D_{6h}^2 - P6/mcc(2)$	$D_{6h}^3 - P6_3/mcm(2),$ $D_{6h}^4 - P6_3/mmc(2)$
$T^1 - P23$		$T^4 - P2_13(8)$
$T^2 - F23$		
$T^3 - I23$		$T^5 - I2_13(8)$

续表 5

Φ_s	Φ_h	Φ_o
$T_h^1 - Pm\bar{3}$	$T_h^2 - Pn\bar{3}(8)$	$T_h^4 - Pa\bar{3}(8)$
$T_h^3 - Pm\bar{3}$	$T_h^4 - Pd\bar{3}(16)$	
$T_h^5 - Im\bar{3}$		$T_h^7 - Ia\bar{3}(8)$
$O^1 - P432$		$O^2 - P4_232(8),$ $O^4 - P4_332(16),$ $O^7 - P4_132(16)$
$O^3 - F432$		$O^4 - F4_132(16)$
$O^5 - I432$		$O^8 - I4_132(16)$
$T_d^1 - P43m$	$T_d^4 - P43n(8)$	
$T_d^2 - P43m$	$T_d^5 - P43c(8)$	
$T_d^3 - I43m$		$T_d^6 - I43d(8)$
$O_h^1 - Pm\bar{3}m$	$O_h^2 - Pn\bar{3}n(8)$	$O_h^3 - Pm\bar{3}n(8),$ $O_h^4 - Pn\bar{3}m(8)$
$O_h^5 - Fm\bar{3}m$	$O_h^6 - Fm\bar{3}c(8)$	$O_h^7 - Fd\bar{3}m(8),$ $O_h^8 - Fd\bar{3}c(8)$
$O_h^9 - Im\bar{3}m$		$O_h^{10} - Ia\bar{3}d(8)$

图中画出了全部对称素或部分对称素的极射赤面投影, 这些对称素相交在立方群的一些特征点上(图2.82)。

国际符号包括布喇菲点阵符号和生成对称操作和对称素(有时给得过多); 后者排在三个有一定次序的位置上, 并和同态点群的符号、晶体轴 X_1, X_2, X_3 的选择相协调, 因此国际符号全面地描述了空间群。

在单斜群符号中指明对称轴和垂直于轴的对称面(如后者存在的话), 如 $P2, P6, C2/m$ 。在正交群中, 第一个位置上 是平行 X_1 轴的对称轴或垂直于它的对称面, 随后是 X_2, X_3 方向上的对称素, 如 $Pmma, Iba2, C222$ 。

在四方和六角群中, 先写出主轴符号(沿 X_3 轴), 然后是垂直于

它的面的符号(如果存在的话),二者间加斜线,接着是和基面边垂直的对称面(如有的话),在不存在这种对称面时是平行基面边的轴;再接着为按同一原则给出平行基面对角线的对称素,如 $P4/n$, $P4_2/mcm$, $I4_1$, $P3_121$, $P\bar{6}c2$.

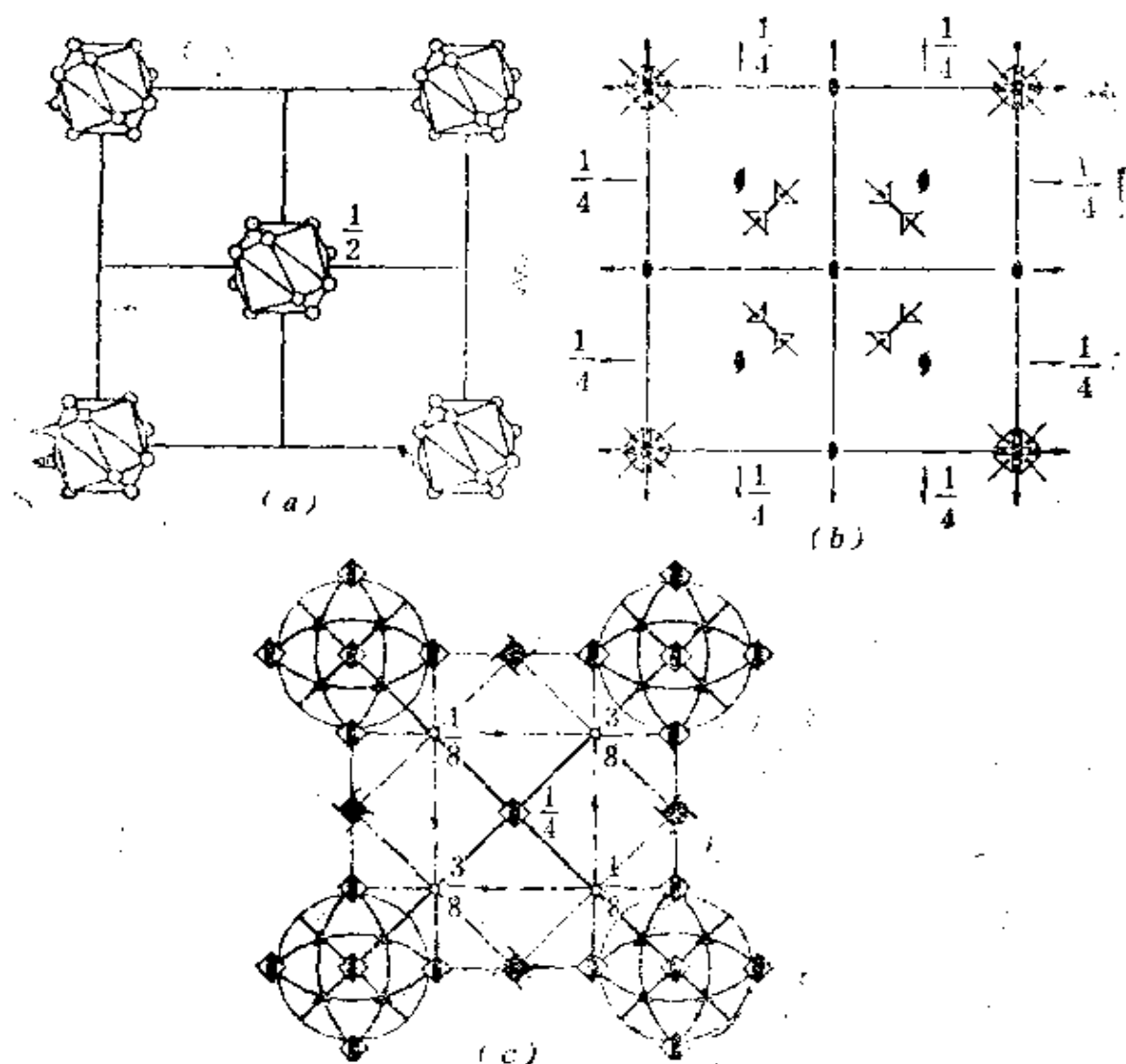


图 2.82 立方空间群图

a) T^3-I23 群的正规点系; b) 1935 年国际表上的对称素图^[2.28],
c) 另一种对称素画法, O_h 群晶胞 $1/8$ 投影^[2.15]

在立方群中先给出坐标轴方向上的对称素,后面是体对角线上的轴 3,最后是基面对角线上的元素,如 $Pn\bar{3}$, $F4_32$, $Ia\bar{3}d$.

在完全符号中,按以上次序在分数的分子上给出轴,分母上给出与轴垂直的面,如 $D_{2h}^{16} = C \frac{2}{m} \frac{2}{c} \frac{2}{m}$ 。

这里要指出单斜群,特别是正交群中国际符号的一个特点。选取平行六面体晶胞后,可以从任一顶点沿三条边作 X_1, X_2, X_3 轴。由于对称素的次序、底心面的命名和滑移面 a, b, c 的命名都与坐标轴选取有关,因此同一个群看起来有不同的符号(但从符号中可以看出坐标轴是如何选的)。例如单斜群 C_2^s 可以写成 $B2b$ 或 $C2c$, 正交群 C_2^s 可写成 $Pcc2, P2aa, Pb2b, D_2^{16}$ 可写成 $Pnma, Pbnm, Pmcn, Pnam, Pmnb, Pcmn$ 等。

在四方群中有时为了方便,把初基点阵 P 写成底心点阵 C , 或将体心 I 写成面心 F , 相应地空间群符号也改变,如 $I4cm$ 写成 $F4mc$ 等。

根据空间群和点群的同态性,国际符号可以给出所有可能的空间群(综合“类”法^[2.30] Белов, 1954)。如从正交类 mm 开始,结合进来不同的对称面 (m, n, a 等),立刻可以写出空间群 $Pmm, Pmn, Pmc, Pnn, Pna, Pcc, Pca, Pba$ 。注意到不同方向上可能得到同一个群后,可从 mmm 类得出16个群,如 $Pmmm, Pnnn, Pmnn, Pnmm, Pmna$ 等。如在某一类中对称中心或轴是生成元素,则它们在空间群中仍然保留,但可以相对对称面交点按一定规则平移 $1/4$ 或 $1/2$ 。类似地,可以从例如 222 类得到9个轴空间群: $P222, P222_1, P2_12_12, P2_12_12_1, C222, C222_1, F222, I222, I2_12_12_1$ 。如从正交群按对称性“往下”走,可以形成单斜、甚至三斜群,“往上”走得到四方和立方晶系。类似地也可走向六角群。

2.8.10 费多洛夫群的子群

Φ 群的子群可以是没有平移的点群 K , 也可以是 Φ 群。前者表明空间中有晶体学群 K 描述的点(及正规点系)。我们已经知道协形群 Φ_s 的点群子群是按(2.95)式生成 Φ_s 的群 K , 这意味着所有 K 的子群 K_1 也是 Φ_s 的子群, 即 $\Phi_s \supset K \supset K_1$ 。非协形群也可含有点

子群 K_1 (图2.79b),对每一个 Φ 都可从国际表找到这些子群,它们和空间群的特殊位置点的对称性 K_1 对应(图2.81)。如 $P4/ncc$ 的 K 子群是 $4, 4, 222$ 。230个 Φ 群中的217个有 K 子群,13个没有(除1之外),即在这13个空间群中一个点对称素也没有,而只有带有平移分量的对称素,如 $P2_12_12_1, Pca2_1, P6_1$ 等。

第二种情况是 Φ 群的子群仍是 Φ 群,这样的子群有不同的分类方法。可以保持平移群,同时在同一晶系内降低生成点群 K 的对称性,组成 Φ 的一系列平移等同的子群。反过来,可以保持 K ,同时改变 T 的尺寸或变为带心的布喇菲点阵,组成 Φ 的类等同的子群。有趣的是:同一 K 类中不同带心的布喇菲群相互有子群关系,如 $Pm\bar{3}m, Fm\bar{3}m, Im\bar{3}m$ 。此外,我们知道:所有 $\Phi_a \subset \Phi_b$,因为前者是整倍地增大后者周期后形成的。

改变(降低)生成点群 K 的方法可以是空间的仿射变换(affine transformation)。所谓仿射变换是均匀伸长(缩短)和切变,此时线仍是线、面仍是面,但一般来说它们之间的角度发生变化。这种变换如不改变晶胞(图2.66) K 对称性(晶系),则群 Φ 不变(“中心仿射等价”),如正交 Φ 在沿任一坐标轴伸长空间时仍保持不变,立方 Φ 在相似变换即空间在所有方向上伸长(缩短)时不变。但是如果发生形变,改变了晶系和 K ,就会得到初始群的子群。因为形变中对称素之间的角度将发生变化,例如沿立方群体对角线伸长得到三角群,沿立方体一条边伸长得到四方群,沿中等晶系的一个垂直主轴的方向延长得到正交或单斜群等等(见2.8.2节中的图)。仿射变换后 Φ 群的子群是任何更低晶系中的 Φ 群,如 T^2 群的子群为 $T^6, C_3^1, C_3^2, D_3^1, S_6, D^6, C_2^1, C_2^2, C_2^3, C_2^4, C_2^5$ 。

如果考虑了所有可能的形成子群的方法,那末每一 Φ 群都是 $Pm\bar{3}m$ 群,或 $P6/mmm$ 群,或二者的子群。

2.8.11 空间群的正规点系

(2.99)和(2.100)告诉我们,知道所有 Φ 群的操作后,就可以从任一点 x 得出其他所有对称等同点,即得到给定群的正规点系(RPS)。但实际上可以简单地利用国际表(图2.81),表中给出了

每一空间群的一般和所有特殊位置RPS的坐标。要注意：一般位置上的点是不对称的，而一般位置RPS中点的数目（一个晶胞中）被称为 Φ 的阶（虽然 Φ 是一个无穷多阶的群）。在点对称素上的特殊位置点具有同样的对称性，它们的数目相应地整倍地减少。如果 Φ 含有某一点子群 K ，即 $\Phi \supset K$ （ Φ 中有点对称素），则由 K 联系的空间群的RPS具有 K 对称性。

Φ 群正规点系的点（和 K 等价）是所谓正多面体这样一种多面体的顶点。这些正多面体在空间中按 Φ 群规则地分布。

我们已经看到，在协形群 Φ_c 中这样的多面体简单地由(2.95)中的点群 K 的RPS构成，它们的中心按相应群 T 的平移操作在点阵中分布（图2.76，2.77，2.79a），如在 $Pmmm$ （图2.79a）中，RPS按长方体晶胞平行地分布。

在同样 K 群的 Φ_c 子群 Φ_n （非协形群）中协形群的RPS分解成几个部分，每一部分是相应子群 K_1 的RPS（ $K_1 \subset K$ ， $K_1 \subset \Phi_n$ ），同时协形群对称多面体变成对称性较低的多面体（图2.79b）。

我们已经知道，有13个 Φ 群不含除平庸子群1以外的点子群，自然它们的正常点系不形成多面体。

描述属于给定 Φ 群的晶体结构时，要指出结构中每一种原子具有哪一种（一般位置或特殊位置）RPS，并给出其中的一个基原子的坐标 x, y, z ，其他原子的坐标可以由国际表中等同点增生公式得出。晶体结构中不同基原子 A, B, C, \dots 可以占据对称性不同或相同的RPS，显然不同对称性RPS上基原子的坐标是不同的。

在文献中常常遇到下面这类说法：“结构由 A 和 B 原子的相互穿插的点阵组成。”其意思为：上述原子占据的 Φ 群RPS的基坐标不同。还可遇到的有：从某“点阵”（晶体结构）中分出某些原子的“亚点阵”，对这样的说法也应类似地理解。

2.8.12 晶体化学式和空间对称性的关系

从平移对称性得出的最简单的结果是：晶胞中总原子数等于或数倍于化学式中的原子数，或晶胞含有若干个分子。晶胞不可能只包含分子式中的部分原子，因为假如是这样，晶胞就不能成为

几何上的重复单元*。晶胞中的分子数一般是1, 2, 4, ..., 在三角和六角结构中分子数还可以是3, 6, ...。

分子式和结构间还存在由RPS多重因数决定的另一种关系。 Φ 群中的多重因数是1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 18, 24, ..., 192, 在一个群中多重因数只能是上述数中的几个。结构中一种原子可以只占据一个RPS, 这时这种原子在晶胞中的数目等于这个RPS的多重因数, 化合物所含原子数的比也符合多重因素决定的“晶体学”比例。一种原子可以占据几个对称性相同或不同的RPS, 这种情况下结晶出来的化合物分子式中原子比可以是任何“非晶体学”比例, 如5, 7等, 这就是说: 化合物要“选择”适当的 Φ 群, 使若干RPS多重因数之和等于或数倍于分子式中的原子数。

在不对称(独立)域中的原子数等于分子式中原子数乘上 (n/n') , 这里 n 是晶胞中分子数, n' 是一般位置RPS的多重因数, 即群阶。因此不对称域中可以包含几个, 一个或几分之一的分子。最后一种情形下, 某些原子正好位于对称素上、被几个不对称域“瓜分”了。

一般的规律是晶体对称性随分子式的复杂性的增加而下降(第二卷第2章)。

2.8.13 空间对称性的局域条件

每一个群, 包括 Φ 群都可从一点导出一个RPS。费多洛夫群是三维无限群。如果从这个系统的任一点“观察”所有其他点, 图象是没有区别的(叠合或镜象等同)。这一点可归纳为: 系统每一点指向其他点的矢量集合——一个有无限多刺的刺猬 ε_0 ——是相同的。反过来说, 所有无限刺猬的全同性(包括镜象等同)标志无限点系的正规性。

可以提出一个问题: 为了确定无限点系的正规性, 即空间对称性, 是需要无限刺猬的全同性, 还是只确定若干有限刺猬的全同性就足够了^[2, 31]?

* 这里不考虑非化学比结构, 即某些原子统计地占据位置

这里提出的课题是：给定满足条件(2.52) (即存在均匀球 R) 和条件(2.53) (即存在间断球 r) 的间断均匀点系 (即 r, R 系)，不给定这些点有关对称群的等同性条件，但给定若干有限刺猬全同性 (包括镜象等同) 条件，在这种情况下能否从这些有限刺猬导出空间对称性？这些刺猬的尺寸要多大？

取系统中任一点 A_0 及它的最近邻点 (图2.83) 先决定什么是“最近邻”。首先按条件(2.55)取最近点 A_1 ，它离 A_0 的距离小于 $2R$ ，在 A_0A_1 中点作垂直面 m_1 。取下两个最近的不共线的点 A_2 和 A_3 并作中垂面 m_2 和 m_3 。继续这样的进程，直到面 m_1, \dots, m_k 形成封闭的围绕 A_0 的多面体。 A_0A_1, \dots, A_0A_k ，形成最小的有限刺

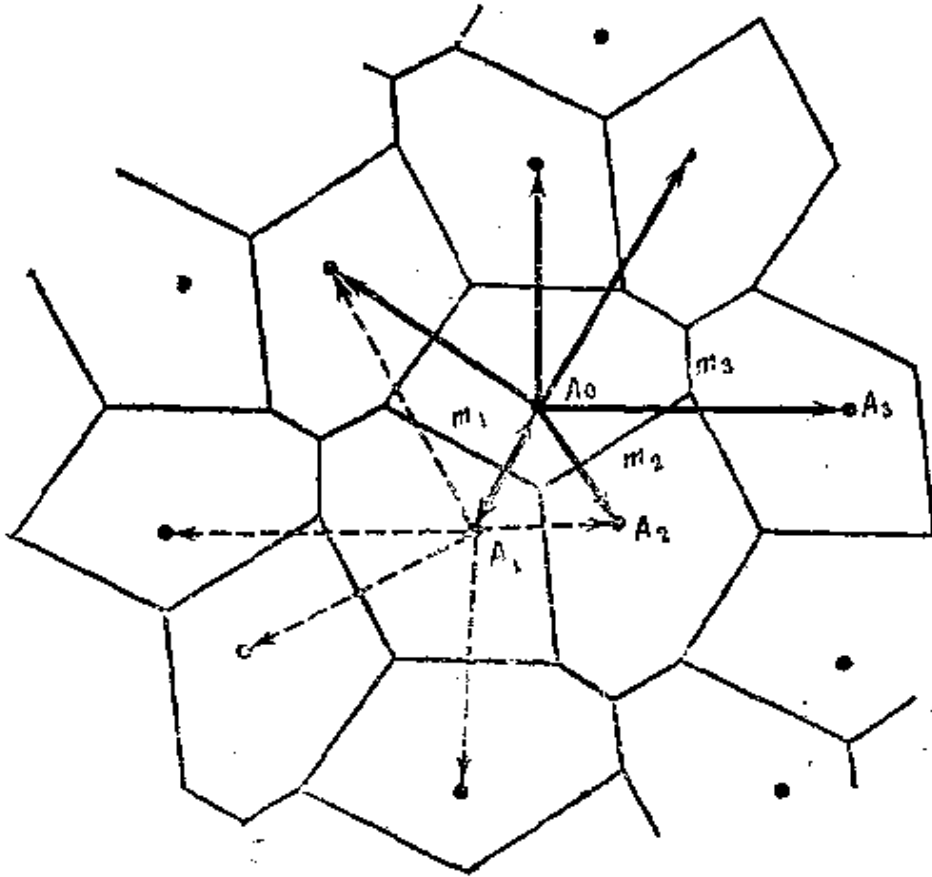


图 2.83 满足 (r, R) 条件的二维正规点群，“刺猬”构造和 Dirichlet 多边形

猬 $e_i = e$ 。这样形成多面体的方法是 Dirichlet 方法。这个方法的特点是：所有由此得到的多面体内的点离 A_0 比离其他任何点 A_1, \dots

等更近(这一点也适用于围绕其他点的同样方法得到的多面体)。

按照刺猬全同性条件得到的围绕每一点的封闭多面体都是相互等同的并通过等同面互相接触。由多面体本身的凸起性和等同性以及它们通过等同面接触这两点得出,它们可连续地填满空间,图2.83是一个二维的例子。这种由等同图形填满空间的方法和空间由独立立体域填满(平面由平面域填满)的方法是相同的,围绕给定群RPS作独立域的方法在2.5.5节中已作过介绍。这里的情形实际上是完全相同的,局域刺猬决定多边形的边,等价于给定正规点系,即给定了群。

上述系统的所有刺猬 c_i 和所有的立体域 S_i 有同样的点对称性。如果这个对称性是 1, 则立体域是不对称多面体或相互不等同的点的基本域。把点 A_1 的 S_1 域和点 A_0 的 S_0 域按它们的等同面联结起来,类似地按所有其他等同面把 S_i 域和 S_0 域联结起来。把 S_0 变换到 S_1, \dots, S_i 域的运动 g_i 为基运动 g_i , 而 g_0 是单位运动。

显然,围绕 S_0 的域 S_1, \dots, S_i 和它们的点 A_1, \dots, A_i 可以经过 A_0 实现相互间的变换,这种使 S_i 变换到 S_0 , 再变换到 S_j 的运动是 $g_i^{-1}g_j$, 任何不管多远的立体域都可以通过若干个基运动的乘积进行变换。因此整个点的集合(有限刺猬的点系)是正规系统并以群描述*。

在2.5.5节中得出的结论是:在均匀空间中的群决定空间中的独立域。逆定理也成立,刺猬的局域等同性条件决定独立域的等同性和独立域联结(填满全部空间)的唯一方法,即决定群(图2.83)。

换句话说,如果空间各有限部分构造相同,并且任一有限部分在有限体积内被其他部分等同地围绕,则无限间断均匀空间的构造有正规性。

2.8.14 空间的划分

每一个群的立体域(基本域)填满空间不留空隙,也就是划分

* 严格地说这样论证仅适用于带有不对称面的不对称域。但这节中的最后结论在任何条件下均成立。

了空间。在晶胞中它们的数目等于RPS中一般位置点的数目。面 m 和轴 N 围绕这样的域,成为它们的边界。

除上述性质(对称素围绕域和域的互补性)之外,域的外形没有什么特别的限制。平面立体域(多面体域)可由 Dirichlet 方法得出。多面体域的外形依赖于度规特征以及点的位置、晶胞(周期、角度)、正规点系(Dirichlet域由此决定)的选择。

因此每一空间群有大量拓扑不同(面的数目和形状不同)的多面体。费多洛夫和其他数学家、晶体学家都研究过多面域。Делоне得出了每个群的多面体域的算法,并且证明了空间划分为等同凸多面体的方法有限,如对三斜群 PI ,划分的方法有180种。

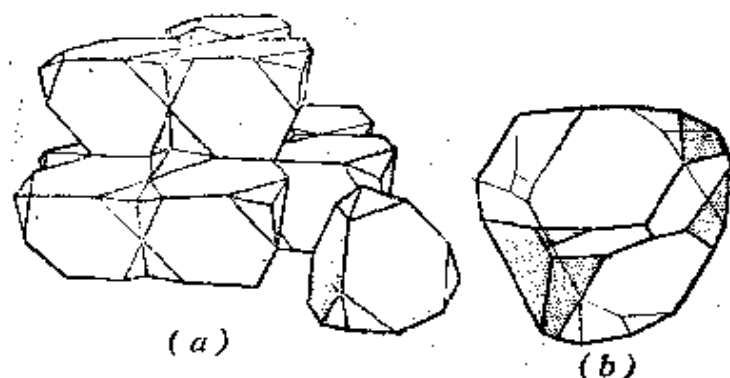


图 2.84 多面体域的例子

a) 金刚石中围绕每一碳原子的对称多面体, 它们的堆积和一个分离出来的多面体; b) PI 群中的18面立体域^[2.5]

图2.84是多面体域的例子, a 是 $Fd\bar{3}m$ 群的对称多面体, 是金刚石结构中围绕碳原子的Dirichlet区以及它们的堆积; b 是 PI 群的180种不对称多面体域中的一个。图2.83的平面群 $p3$ 的域可以看成空间群 $P3-C_2$ 群柱体状立体域的截面。立体域可由曲面(图2.85)或平面组成。

每个群 Φ 的立体域(特例是多面体域)的外形是这个群的单值的特征。立体域按互补表面或等同面的互相拼接决定群的对称操作。

不对称基本域围绕的是RPS的一般位置点。但也可以划分具

有一定点对称性的围绕特殊位置点的域。这些域也填满空间不留空隙。显然,这样的域的对称性就是它围绕的特殊点的对称性 K 。

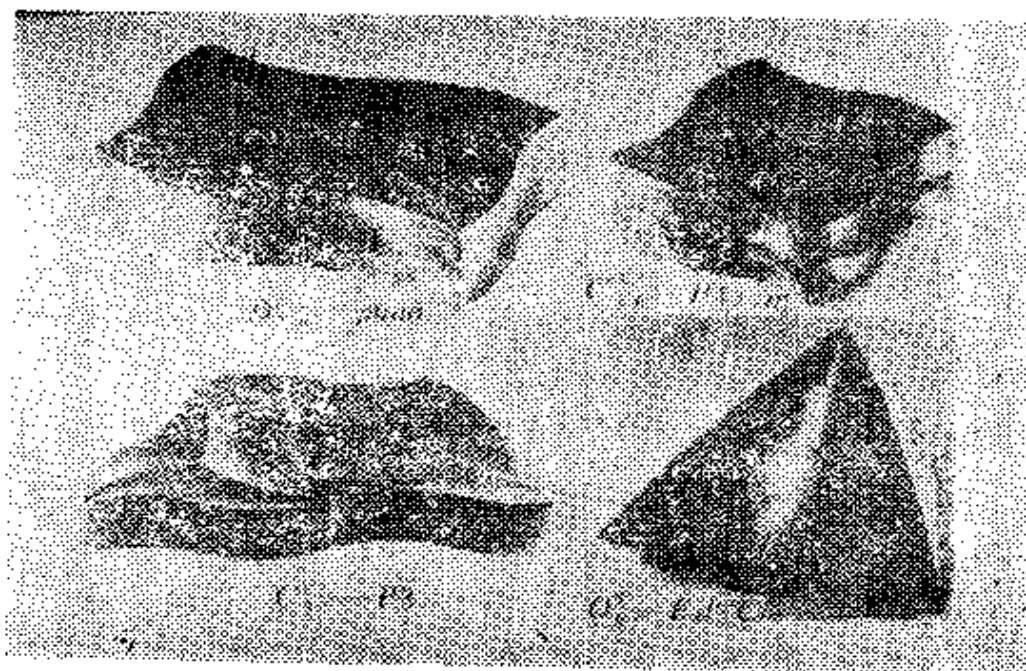


图 2.85 可以精确描述给定 ϕ 群并填充整个空间的三维图形(立体域、不对称独立域)的例子【2.32】

划分这些域的如果是平面,得到的将是有一定对称性的多面体。这样的域当然还可划分为不对称立体域。 ϕ 群中的RPS的对称性愈高,可填满空间的多面体的对称性也愈高。

如 ϕ 群的RPS具有最高点对称性 K ,这个RPS中的点就组成布喇菲点阵。这样得到的填满空间的特殊而且重要的多面体,与 T 群平移操作导出的多面体一样,可填满空间(二维情形下这就是图2.29中的平行多边形)。在每一多面体中有一个布喇菲点阵的格点。

这样的多面体以互相同和平行的面拼接(个别的多面体和整个多面体的集合都是如此),费多洛夫称之为平行面体。初基点阵中得到的平行面体的特例就是作为晶系标志的平行六面体(图2.66)。图2.86是5个对称性最高的费多洛夫平行面体:立方体、菱形十二面体、立方八面体、拉长的菱形十二面体和六角柱体分别和立方点阵 P , F , I ,四方点阵 F 和六角点阵对应。图2.87是

它们填充空间的例子。这 5 种平行面体可以受到仿射变形,但变形后仍是平行面体,仍可填充空间既不留空隙又不重叠。

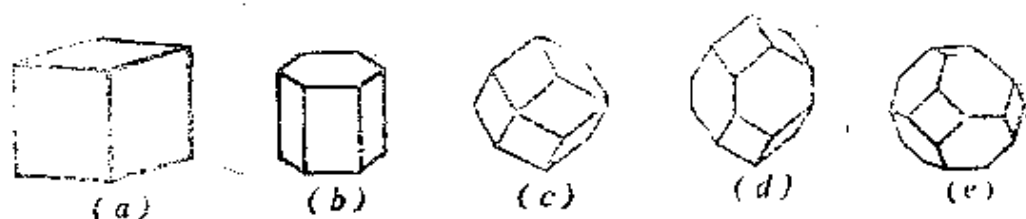


图 2.86 5 种最对称的平行面体

a)立方体;b)六角柱体;c)菱形十二面体;d)拉长的菱形十二面体;e)立方八面体

费多洛夫对所有平行面体的集合之所以感兴趣,是因为它们

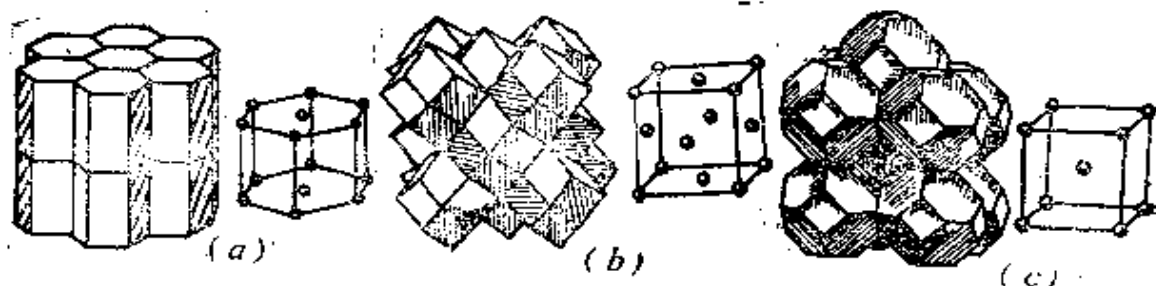


图 2.87 六角柱体(a), 菱形十二面体(b)和立方八面体(c)填充空间和它们对应的点阵

和空间群的推导有联系。由协形群 Φ 描述的晶体空间可由这些平行面体填满。在半协形群 Φ_s 中,得到的是平行面体的聚形。在不协形群 Φ_d 中,得到的是有一定外形的多面体域。

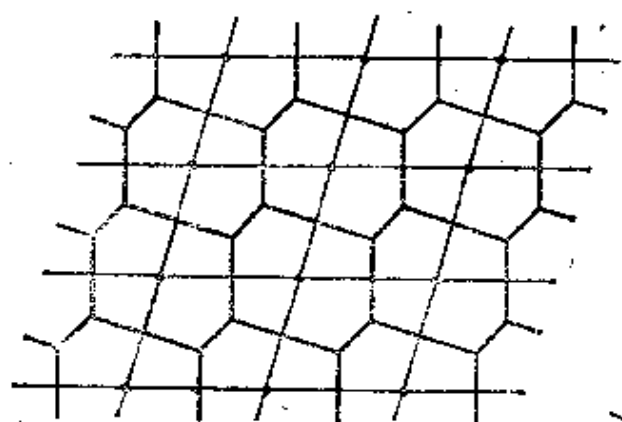


图 2.88 二维Dirichlet域

可以用 Dirichlet 法划定另一种类型的平行面体,先把布喇非点阵中最近的点用直线族联起来,在每一线段上作中垂面,它们相交并围成封闭的平行面体(图2.88是一个二维的例子)。实际空间中的这样的域被称为维格纳

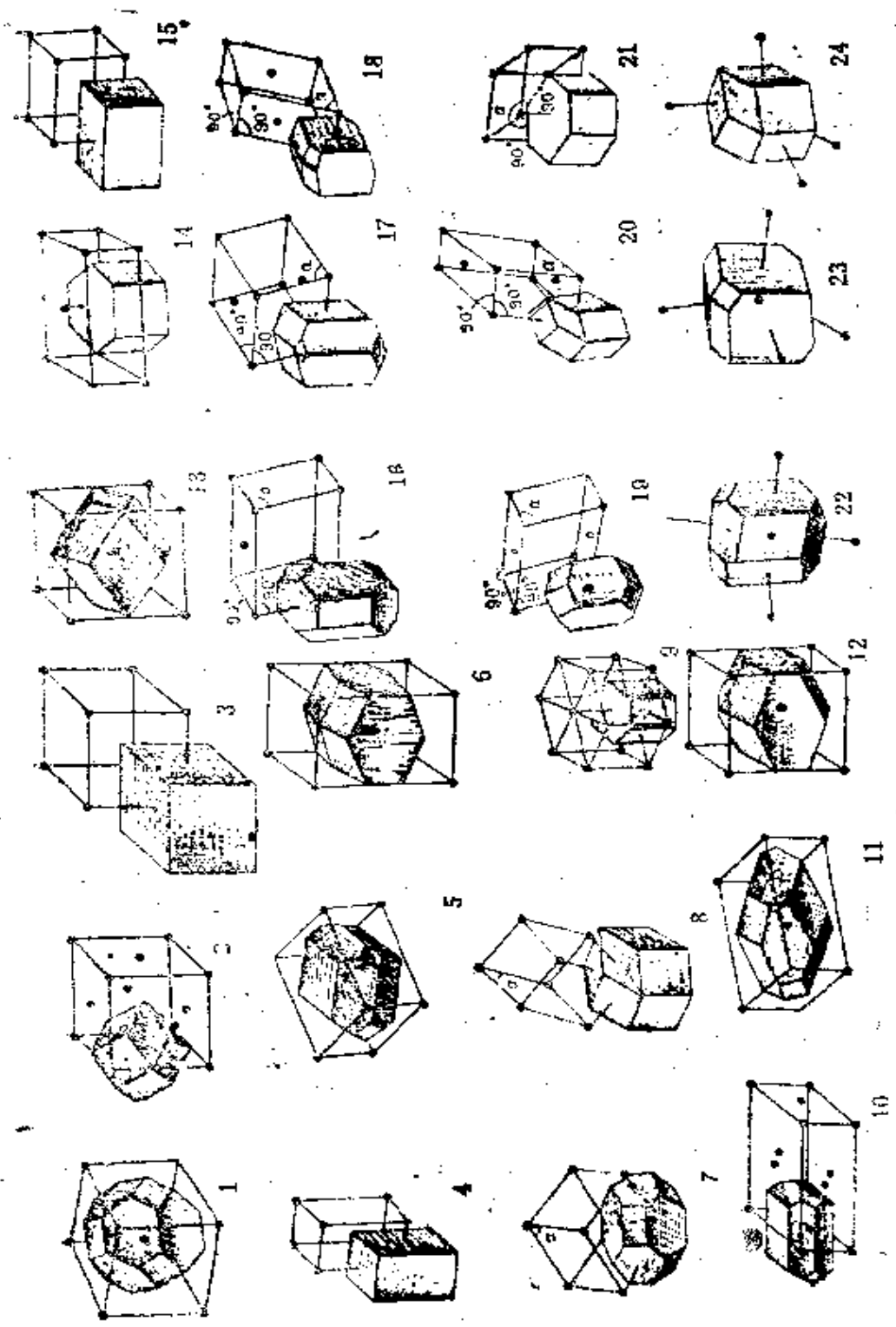


图 2.89 24种可填满空间平行面体和相应的点阵

1—3, 立方; 4—6, 四方; 7—8, 三角; 9, 六角; 10—15, 正交; 16—21, 单斜; 22—24, 三斜 [3.33]

-赛茨胞或Dirichlet域。它们在倒易空间中用来描写晶体中和其他场合中的能带(第二卷第三章)。Dirichlet域始终是中心对称的,它的面也是中心对称的。显然,如布喇菲群是直角的和初基的,Dirichlet域就与初基平行六面体符合,在其他情形下二者不符合。

图2.86中的5种Dirichlet域和相应的5种费多洛夫平行面体符合。对称性较低的点阵中得到的这些外形会有变态,随着晶胞周期和角度间关系的变化而有不同的外形。Делоне指出:它们一共有24种^[2.33,2.34],包括上面的5种(图2.89)。

可以提出一个问题:平行面体、多面体域、任意外形立体域填充空间的理论与晶体结构形成的物理原理之间有没有联系?我们已经说明,立体域的单值拼接方法决定 G 群描述的所有三维结构,即给出了熊夫利定理的周期性。对于对称立体域这点也成立。是否能用这一几何条件解释点阵的存在?

在分子晶体中上述说法实际上接近于真理,因为分子已经是准备好了的晶体构筑单元,可以在考虑分子间相互作用后堆积成晶体。这时可以把分子及其周围的一部分空间取为立体域,因为分子的最近邻分子环境的等同性条件得到满足,即只有这样的等同性才使系统的能量最低(1.2.3节)。可以同样地论证一种原子组成的晶体,但要求原子占据一个RPS,例如面心立方金属中平行面体——菱形十二面体(图2.87b)。当然还可以问,为什么平行面体具有这一特殊外形,而不是别的外形。

在更复杂的结构中几何方法对理解三维周期结构的形成帮助很少。这点在复杂一些分子晶体中就可以看到,这种晶体中分子的中心占据的不是一个RPS,而是两个RPS,这样的例子虽少,但终究已经遇到。这时几何域内部决定结构的相互作用力和几何域间的相互作用力是一样的。

对于晶胞中含有不同的原子的无机结构也有同样的情况。以二维NaCl型结构为例(图2.90a),这里“原子”位于高度对称位置上,在图中划斜线的区域中有 $1/8$ 个Na和 $1/8$ 个Cl。三维

NaCl结构中的立体域(图2.90b)占晶胞的 $1/192$, 包含 $1/48$ 个Na和 $1/48$ 个Cl, 图中的立体域都是等同的和可以互相等同地拼

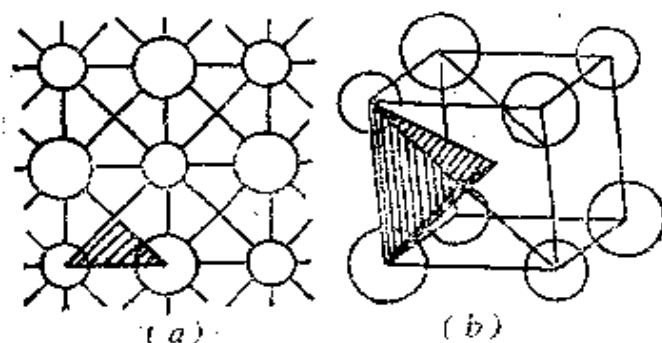


图 2.90

a) 二维NaCl型结构, b) 三维NaCl结构的 $1/8$ 晶胞
划斜线的区域是立体域

接的, 但晶体空间的这种划分是没有明显物理意义的。

考察含有复杂无机化合物晶胞时遇到的困难更大, 疑问更多, 因为在不对称域中有许多个原子分别占据几个不同的RPS。

假如结构已知, 甚至可以用某种方法选取包含“分子式”的几何域(这种选法常常不是单值的), 那么也会和分子晶体中不对称域含两个分子类似, 产生立体域内原子互作用能与相邻立体域原子间互作用相同这样的问题。结构的稳定并不建立在“已准备好的单元”间的互作用之上(可以简单地说不存在这种单元), 结构稳定性建立在原子集体的互作用之上, 这在第一章中已经讲过。

2.8.15 Φ 群的不可约表示

费多洛夫群包含着晶体结构的几何信息。不可约表示理论可以显著地扩展这些信息的应用范围。可以解决的问题有: 晶格动力学、晶体的电和磁结构、相变、物理性质等等。现在进行简短的介绍。

晶体结构可以用周期为 \mathbf{a}_j 的函数描述, 通过平移, 任何位矢 \mathbf{r} 变为 $\mathbf{r} + \mathbf{a}_j$ 或 $\mathbf{r} + \mathbf{t}$ (2.91式)。因此 Φ 群的一个不可约表示可由下列形式的函数给出:

$$\psi_j(\mathbf{r}) = u_{jH}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{H}\mathbf{r}), \quad (2.102)$$

这里 H 是所谓倒点阵矢 (3.4.3 节)。在物理空间中的 Φ 群的两类转动操作使倒空间中的 H 转到 H' , H'' 等等, 并且在一般情形下 (2.102) 按协形群 Φ_s 变换为相应的 Ψ 的线性组合, 如 (2.86)。 Φ_s 群的不可约表示和 K 群的不可约表示是有联系的。对于非协形群, 不仅要考虑平移 \mathbf{a}_j , 还要考虑螺旋转动和滑移反射的平移分量 \mathbf{a}_j/p (p 为整数)。

二级相变理论是应用 Φ 群的表示的一个好的例子。它和一级相变不同。一级相变时原子重新组合, 某些性质发生跃变, 新相对称性可以和母相对称性无关。二级相变时原子只有不大的位移 (如在钛酸钡中) 或原子团“旋转”停止 (如氯化铵中的 NH_4), 晶体性质的变化是连续的。但是对称性不可能“逐渐”变化, 它非此即彼, 因此对称性在二级相变点发生跃变。这时低对称 (低温) 相的 Φ_1 是高对称相 Φ 的子群, $\Phi \supset \Phi_1$, 这说明相变时 Φ 会“损失”一部分对称素。描述两个相的构造的函数 ρ 的差别是 $\Delta\rho$, 即

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r}). \quad (2.103)$$

函数 $\Delta\rho$ 可以按 (2.102) 那样的基函数展开

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n, i} C_i \Psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.104)$$

但二级相变只和高对称相 Φ 群的 n 个不可约表示中的一个有关, 即

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_i C_i \Psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.105)$$

由此可见, 只用对称性原理和群表示理论就在许多方面决定了这种转变的物理实质, 利用这个工具, 还可以计算一系列具体的物理性质和热力学性质。

扩展空间群潜在可能性的另一种途径是加进反对称性和色对称性概念的广义对称性 (2.9 节和第二卷第四章)。

在结束晶体空间群的叙述时还要指出一点。这些群描述的是时间上平均的晶体结构, 即使在这样情况下它们在晶体结构分析和固体物理中已得到了非常广泛的应用。空间群理论还有潜力, 利用表示理论和在非几何特性基础上扩展群的概念可以把潜力发

挥出来。这一整套方法在晶态物理的各种问题上已得到广泛的应用。

2.9 广义对称性*

2.9.1 对称性概念的扩展

对称性的一般定义是物体 F 的不变性,即物体经 G 群 g 变换后与自身的等同性,它的表达式是式(2.1)和(2.2):

$$g_i[\mathbf{x}] = \mathbf{x}', \quad F(\mathbf{x}') = F(\mathbf{x}).$$

在上面这样定义对称性时,我们还讲过,具有对称性的物体的性质是相关的。这种相关性既表现在确定对称操作(式2.1)的过程中,也表现在物体自身等同性(物体各部分间等同性)概念(式2.2)中;这二方面还可以相互有关。

我们已经考察过一维、二维、三维空间的对称群(以三维群为主)和等容变换 g (满足式2.9,长度和角度保持不变)。条件(2.9)可以在欧几里德空间框架之内改变,也可以在欧几里德空间框架之外改变,并引起其他的对称性。另一方面,为了描述三维空间物体的性质有时需要几何等同标志以外的非几何的变量,如第四个、第五个变量,这些变量可以是连续的,也可以具有间断的有限多或无限多的值。形式上这种情形可以用三维以上的空间进行描述。

三维等容对称性可以自然地推广到四维空间,例如所有四个变量等价的四维欧几里德空间。在四维空间中不可能利用直观的作图法。由于 m 维空间的 n 个方向上的周期群 G_n^m 有自己的特征的 $(m-1)$ 维投影,因此当所有 G_n^m 群已知时,可以借助三维群得到四维对称群 G_n^4 。例如四维晶体学点群 G_n^4 有227个;四维“费多洛夫”群有4893个,包括112个对形群。

如果条件(2.1)近似满足,或条件(2.2)近似满足,或二者均近似满足时,经典对称性概念需要修正。例如可以提出各种“统计”

* Копцев参加了本节的编写

的对称性,用来描述晶体结构的畸变和用来分析有序度比晶体差的系统。

2.9.2 反对称性和色对称性

晶体学和物理学中有一些重要的群,其中的三个变量仍是空间的几何坐标,而第四个变量具有另外的物理意义。后者可以是时间或其他物理量;波函数的相位或倒空间中复函数的相位^[2.35,2.36]。间断的第四个变量可以是自旋、电荷符号等等。这类广义的对称性被称为**反对称性和色对称性**,在舒勃尼柯夫^[2.7],别洛夫^[2.3]和其他人著作^[2.30,2.37-44]中提出并发展了这些对称性。

为了阐明反对称性的本质,以层群(图2.63) G_2^8 沿 x_3 轴在 X_1X_2 面上的投影为例,我们已经知道这样得到的是17个平面群 G_2^2 (图2.56)。从图2.63可以看到一部分 G_2^8 群变换第三个坐标(和 x_1, x_2 一起变换或单独变换),例如变 x_3 为 $-x_3$ 等等。图2.91a和b是这样的群的例子。

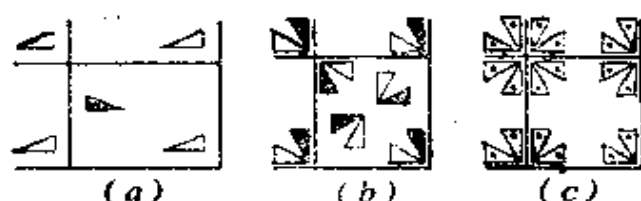


图 2.91 二维反对称群实例

a), b) G_2^2 型群, 可解释为二维反对称群 $G_2^{2,1}$ (通过 $G_2^{2,1}$ 中的 g^1 操作使一个平面内的三角形变色或变符号); c) “灰色”群, 相反符号(颜色)图形重合

可以把这些群看成二维的 $G_2^{2,1}$ 群, 两个变量仍然是几何坐标, 但每个几何点 (x_1, x_2) 还有另外的标志——“载荷” x_3, x_3' ——共只有符号相反的两个值。可以最方便地设 $x_3 = +1, x_3' = -1$, 并称它们为“反等同”。为明显地表示这一点, 可以把这个标志解释为点 (x_1, x_2) 的“色”, $+1$ 为“白”, -1 为“黑”。如果变换后的 x_3' 和同一 (x_1, x_2) 点上和 x_3 重合, 得到的是“灰”点(图2.91c)。

从80个 G_2^8 群中取出 x_3 和 x_1, x_2 同时变换的群, 投影后得到平

面反对称群 $G_2^{2,1}$ 共46个(图2.63)。再加上“灰”色或中性平面群(x_3 和 x_3' 在同样的 x_1, x_2 处重合)17个、单色群(没有把 x_3 变换到 x_3' 的操作)17个,总共得到80个平面群 $G_2^{2,1}$,和 G_2^3 群的数目相同。图2.92是Escher的反对称“骑士”,它可用图2.91a上的群描述。

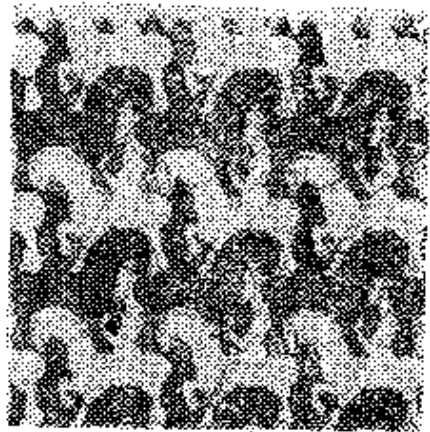


图 2.92 可用反对称群 pg' 描述的画[2.9]

点的非几何标志取的值除了正值、负值外,还可以是更多个间断值。

将空间群 G_3^3 向二维平面投影,如空间群中有螺旋轴 $3_1, 4_1$ 和 6_1 ,则 x_3 坐标相应地有3,4和6个间断值,并把它们解释为(x_1, x_2)点的“载荷”。这时得到的不是双值(黑白)对称性,而是多值的(三、四、六“色”)对称性。图2.93是这样的彩色群 $G_2^{2,(n)}$ 的例子(共15个)。

可以通过不同的途径建立反对称和色对称群理论。我们已介绍过的一种是:通过已知的高维群 G_n^m ,沿着只有几个值的变量轴(x_3)作投影,得到 G_n^{m-1} 后建立反对称性和色对称性。

另一种途径与此相反,它提高几何群 G_n^m 的阶,引进作用在物理变量空间的新的群操作 P 组成直积

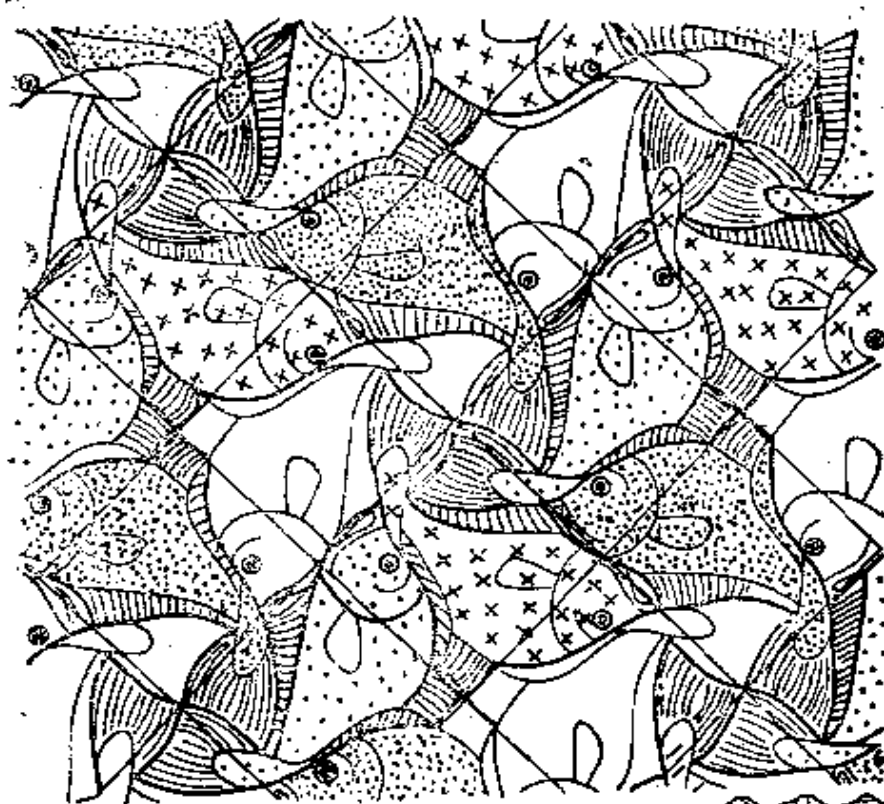
$$P \otimes G = \{p_1, \dots, p_n\} \{g_1, \dots, g_n\} \\ = \{p_1 g_1, \dots, p_1 g_n, \dots, p_n g_1, \dots, p_n g_n\} = G^{(n)}. \quad (2.106)$$

这个群是双对称素的集合(有限或无限),其中引入了群操作 $p_i g_j p_i g_i = p_i p_i g_j g_i$,并且满足全部群公理。在群表示理论基础上,获得新的广义群的途径也和这一方法有关。还有一种从 P 和 G 组成新群的方法是二者的所谓环积

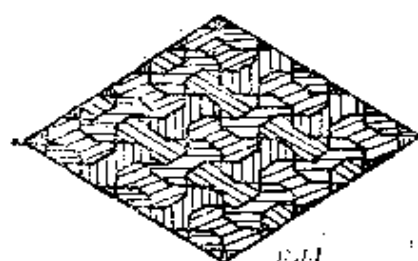
$$P \wr G = \overset{n}{\otimes} P \oplus G = G^{(n)}, \quad (2.107)$$

这里 $\overset{n}{\otimes}$ 表示 P 自身的多次自乘, n 是 G 的阶。

在 m 维空间中的反对称群的记号为 $G_m^{n,1}$,上角标中的1表示除 m 个变量外,还有一个反对称变量。色群的记号为 $G_m^{n,(n)}$ 或 $G_m^{n,(m)}$ 。反对称晶体学点群的记号为 K' (撇表示反对称),色点群的记号为 $K^{(n)}$ 。有些群可能有 l 个反对称变量(l 重反对称性),此时



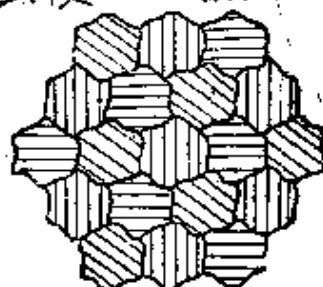
(a)



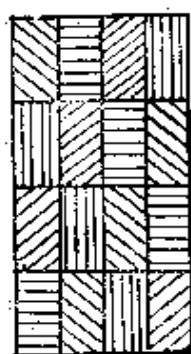
Fdd



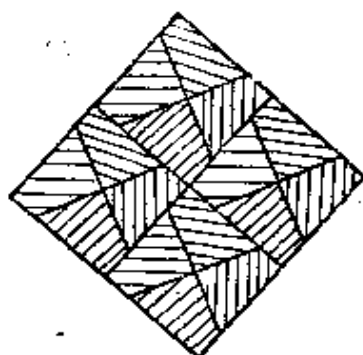
$P6$



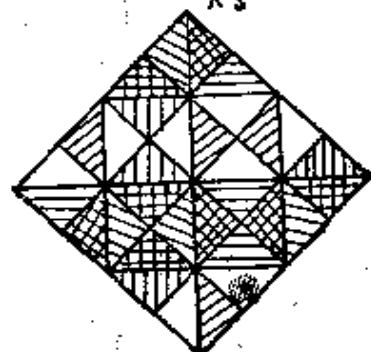
$R3$



Fdd

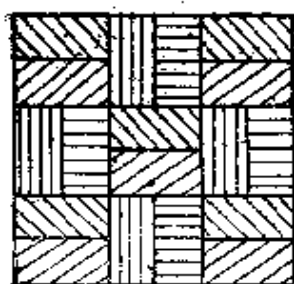


$P4_1$

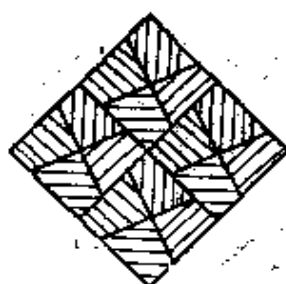


$1A_1 md = F4_1 dm$

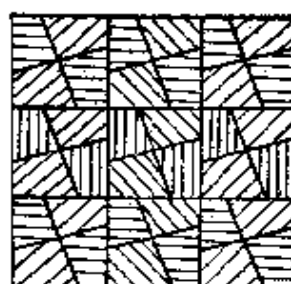
(b)



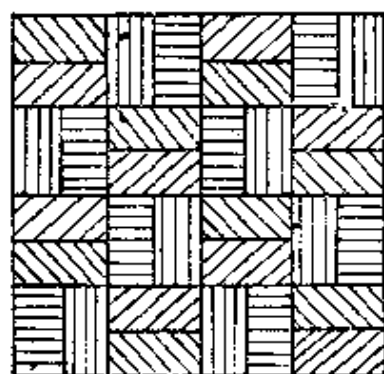
$P4_1$



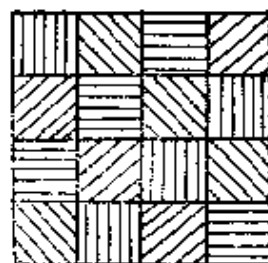
$P4_2$



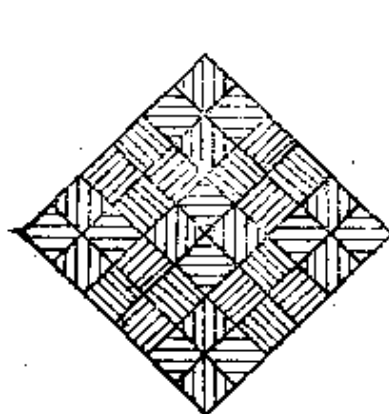
$I4_1$



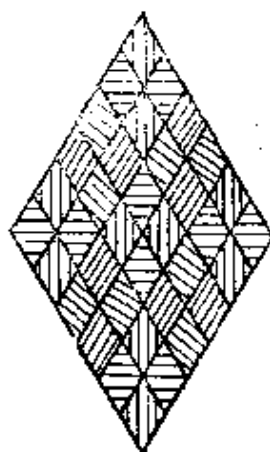
$I4_1$



$I4_1, md = F4_1, dm$

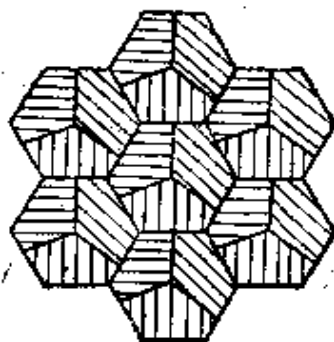


$I4_1, cd = F4_1, dc$



Fdd

(c)



$P3_1$

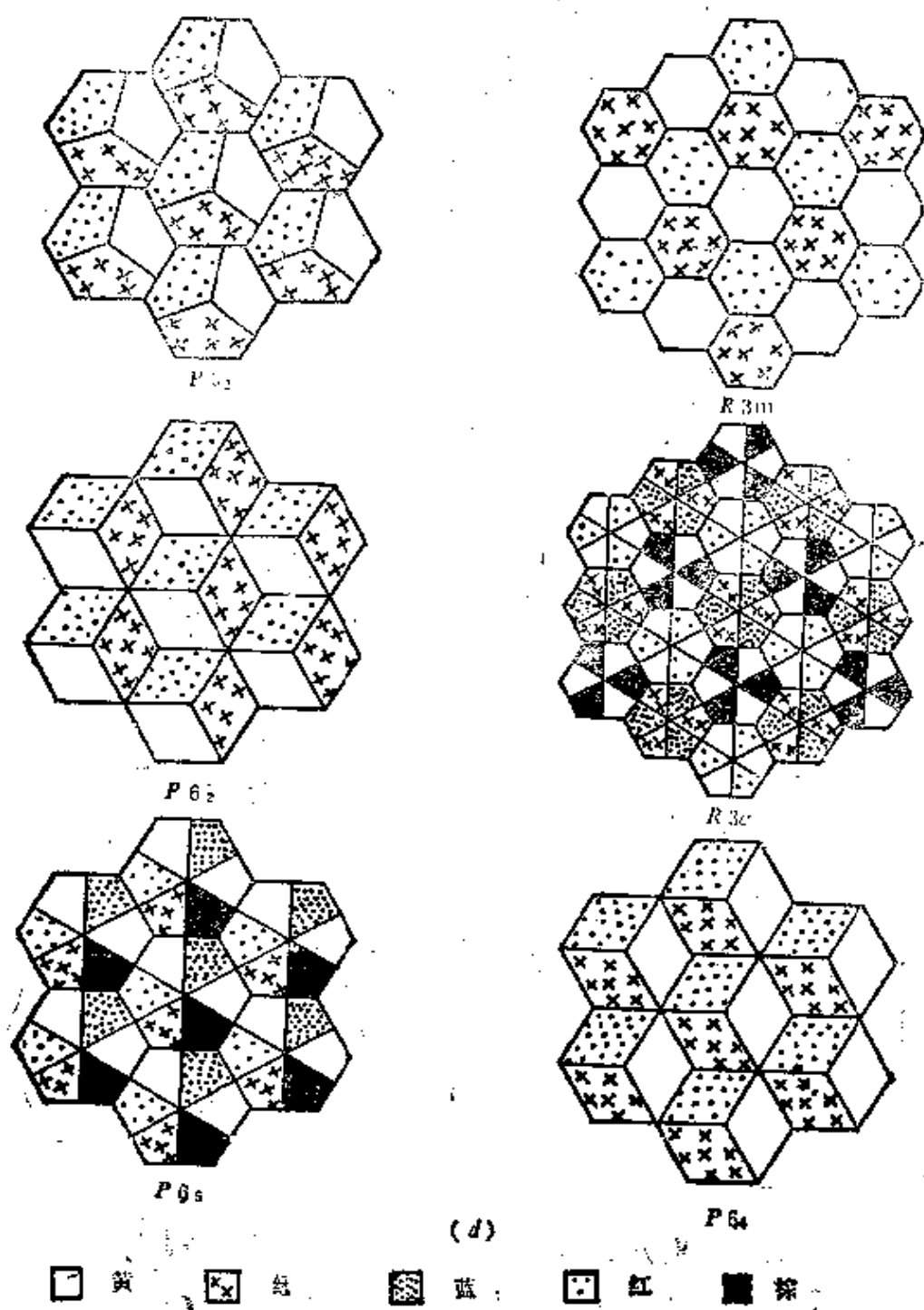


图 2.93 二维色群

a) 表示 $P4$ 群的图案^[2.45], b), c), d) 表示其他群的镶嵌图案^[2.46, 2.47]

用 $G_m^{\pi, \sigma}$ 表示*。

2.9.3 反对称点群

设在三维空间中引入第四个“反对称”变量 $x_4 = \pm 1$, 只改变第四个变量的操作 $g[x_4] = x_4'$ 被称为反恒等操作并记为 $1'$, $(1')^2 = 1$. 在反对称情况下几何上等同的物体有四种类型: 恒等, 镜象等同, 反恒等和镜象反等同。图2.94是四类等同的示意图。

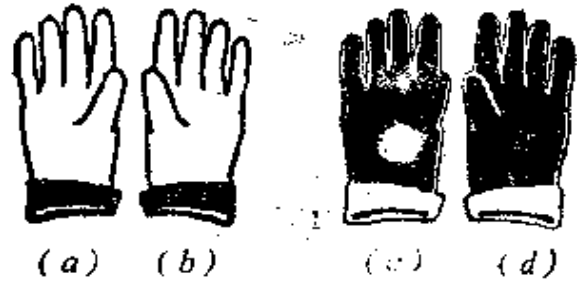


图 2.94 四支手套, 用来表示反对称情形下的四种等同性

$a = a, b = b, \dots$ 是恒等; $a = b, c = d$, 镜象等同; $a = c, b = d$, 反恒等; $a = d, b = c$, 镜象反等同

普通的反射操作 m 改变手套的手性, 如从右变到左; 反恒等操作 $1'$ 对应色的改变, 反射加色变 $m 1' = m'$ 同时改变手套的手性和颜色。可以和任一三维空间对称操作 g_i 组成一个“反操作” $g_i' = g_i 1'$. 三维空间中的反对称操作对点 $x(x_1, x_2, x_3, x_4)$ 的坐标的作用如下:

$$\begin{aligned} g_i' [x_1 x_2 x_3 x_4] &= [g_i(x_1 x_2 x_3), 1'(x_4)]; \\ x_4 &= \pm 1; 1'(x_4) = -x_4. \end{aligned} \quad (2.108)$$

反对称点群变换矩阵(本征和非本征转动、反转动)为

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & 0 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{44} \end{bmatrix}, \quad (2.109)$$

这里 $a_{ij} = \pm 1$, 对 $g, a_{44} = +1$, 对 $g', a_{44} = -1$. 函数 F 在变量为 (2.108) 式的四维空间中经对称变换后不变(式2.2), 但从三维空间来看, 函数在这种变换中改变了组成部分的符号, 是反对

* 反对称群还可以用 $G_m^{\pi, \sigma}$ 表示。反对称和色对称群的另一种记号是 $G_{m, n}^{\pi, \sigma}$, 这里空间维数 m 移到下角, g 表示某种广义对称性

称的。

由此可见, m 维空间中的等同条件 $F(\mathbf{x}) = F(\mathbf{x}')$, 在 $(m-1)$ 维中派生出 $F(\mathbf{x}_{(n-1)})$ 和 $F(\mathbf{x}'_{(n-1)})$ 的新的关系即变换后不等同, 但“反等同”或“色”等同。这就扩展了“对称”等同概念本身。

和普通对称素类似, 可以引入反对称素, 每一个反对称素在发挥它的固有的几何作用的同时改变第四个变量的符号。反对称群由普通对称操作和反对称操作组成, 或反对称群具有二类对称素。反对称素和操作的符号是在普通符号上加撇, 如 m', N', \bar{N}' 等。图2.95中特别标出了这些反对称素。

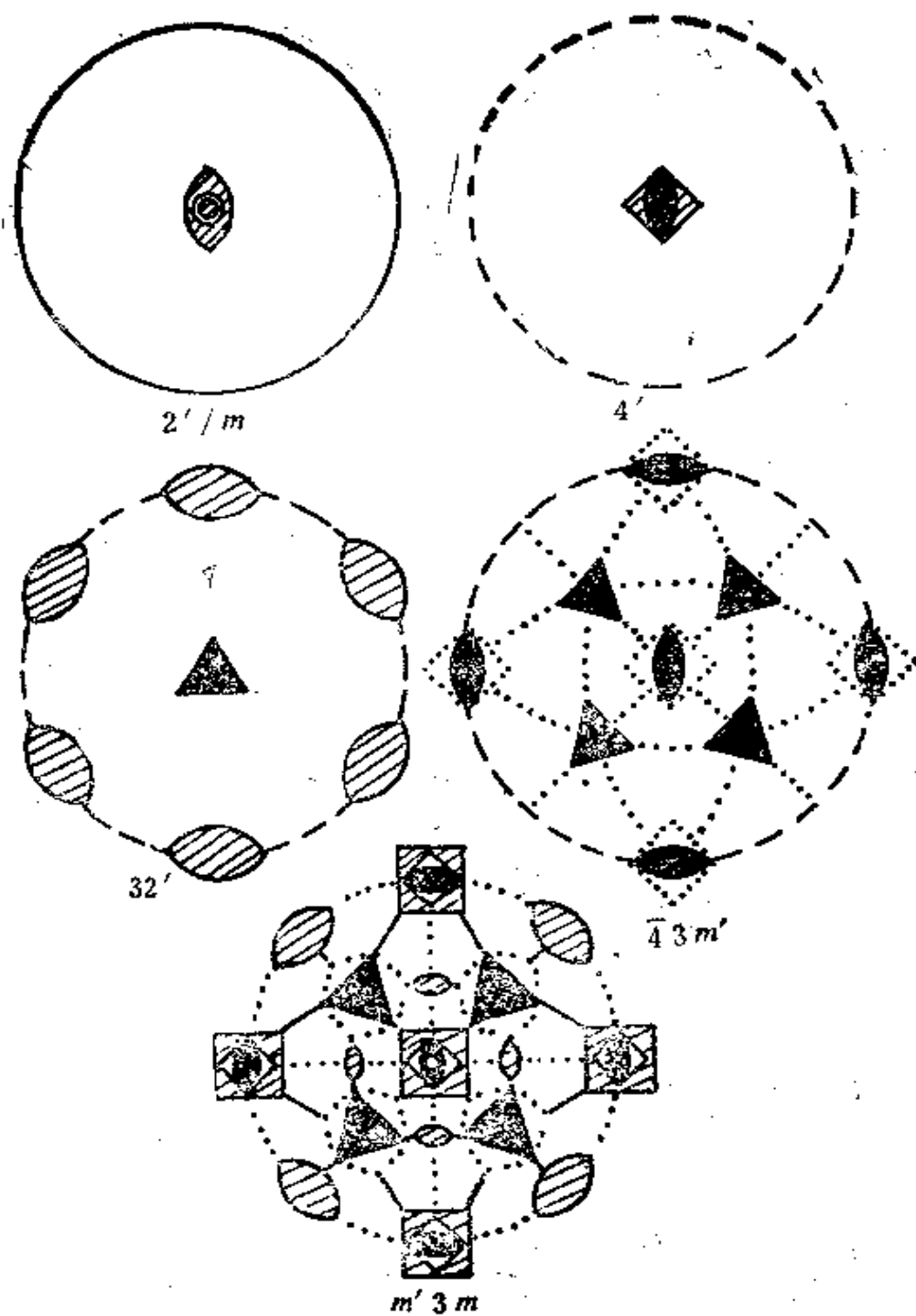
可以按式(2.106)得到高级点群 K' , 即组成群 $K = \{\dots k_i \dots\}$ 和群 $1' = \{1, 1'\}$ 的直积

$$K \otimes 1' = \{k_1, \dots, k_n, k_1', \dots, k_n'\}. \quad (2.110)$$

从这个直积中可以得到一系列非平庸子群 K' , 其中不含反恒等操作 $1'$ 的黑-白反对称点群58个; 含 $1'$ 的灰(中性)群与 K 群数目相同, 为32个。不含 k_i' 的单色群的数目自然与 K 群数目相同。这样一共有122个群。图2.95是一些反对称点群的极射赤面投影, 图2.96是相应的图形和多面体。

应当指出: 反对称群和色对称群在一定意义下已经包含在普通对称群中, 这一点可以用不可约表示阐明。举 K 群 $mm2 = C_{2v}$ 为例。如图2.97所示, 取一反对称图形(函数) f_1 , 通过群 K 操作 $\{1, 2, m_x, m_y\}$ 得到和 f_1 等同的 f_2, f_3 和 f_4 . 它们的和 $F_1 = f_1 + f_2 + f_3 + f_4$ 成为具有 $mm2$ 对称性的函数, 满足条件(2.2)。群 $mm2$ 不可约表示表(表2.8)为

Γ_i	1	2	m_x	m_y
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1



红



红线

图 2.95 一些反对称点群的极射赤面投影，
特别标出了反对称素【2.24】

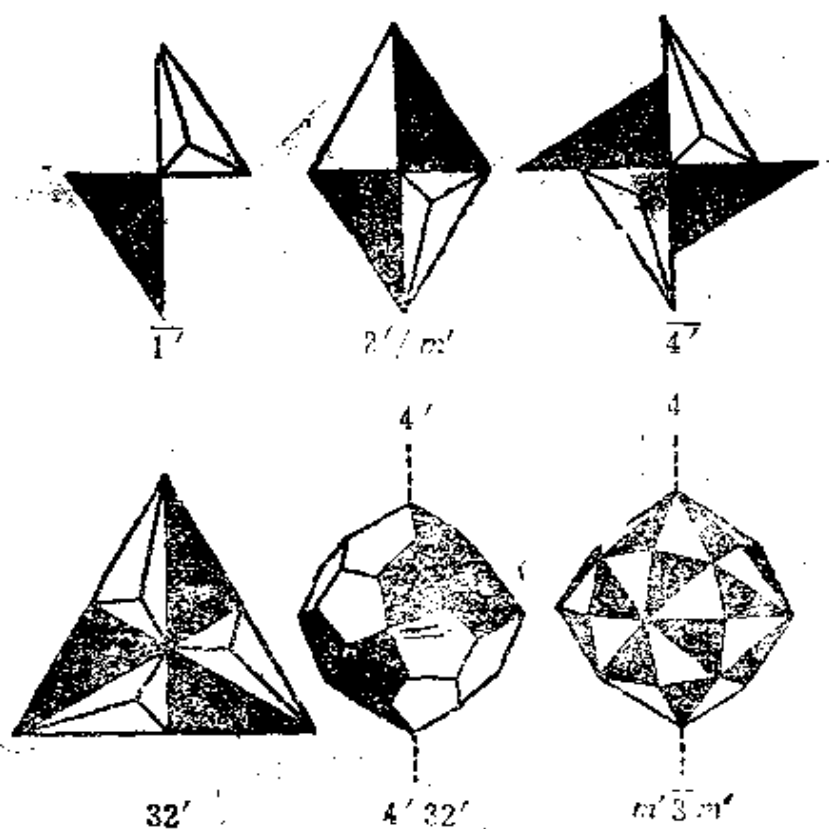


图 2.96 反对称图形和多面体的例子

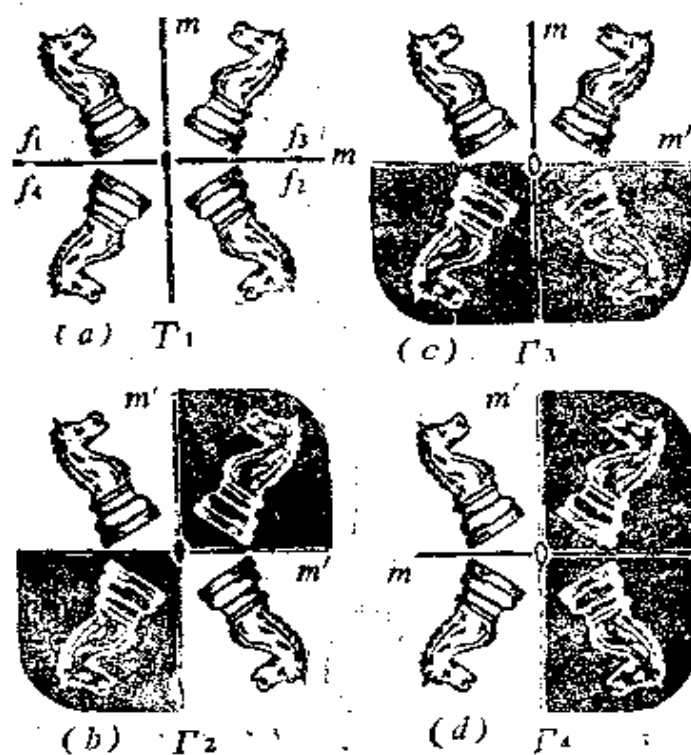


图 2.97 在不可约表示基础上得到的群 $mm2(a)$, $mm'2(b, d)$ 和 $m'm'2(c)$

图形 f_1, f_2, f_3, f_4 的符号与不可约表示的符号相同

由表可见, F_1 按第一行单位表示变换成自身, 相当于各个 f_i 部分取正值 (图 2.97a)。其他三个表示相当于把 $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ 中的符号和 f_i 相乘, 得到反对称函数 $F_2 = f_1 + f_2 - f_3 - f_4, F_3 = f_1 - f_2 + f_3 - f_4, F_4 = f_1 - f_2 - f_3 + f_4$ (图 2.97b, c, d)。 F_2 和 F_4 是同一个反对称群 $K' = mm' 2'$, 按 Γ_3 变换的 F_3 决定群 $m' m' 2$ 。一般场合下可从任一群 K 得到这样的 F , 即在 K 群 k_i 操作变换时乘上一维表示的特征标 $\chi(k_i)$ 。总之, 群 K 的一维实表示 Γ_k 产生反对称群 K' , 并直接指明它的结构^[2, 50]。群 K 的 58 个不等价一维实表示 (从 73 个中选出, 需准确选择轴) 对应于 58 个黑白群。由此还可看出, 抽象的反对称群 K' 和相应的 K 一致, 因为 K' 和 K 具有同样的表示, 二者都约化为 18 个抽象群 K (表 2.7)。表 2.13 给出 90 个反对称点群 K' 。

表 2.13 90 个反对称点群 K'

三斜	$m' m' 2$	$42' 2'$	三角	$6/ml'$	$6'/m' m' m$
$1'$	$mm' 2'$	$4mm1'$	$31' = 3'$	$6/m'$	$6/m' m' m'$
$11'$	$mmmm1'$	$4m' m'$	$31'$	$6'/m'$	$6/m' mm$
$1'$	$m' m' m'$	$4' mm'$	$3'$	$6'/m$	$6/mmm' m'$
单斜	mmm'	$42m1'$	$321'$	$6221'$	立方
$21'$	$m' m' m$	$42m'$	$32'$	$62' 2'$	23
$2'$	四方	$4' 2m'$	$3m1'$	$6' 2' 2$	$m\bar{3}1'$
$m' 1$	$41'$	$4' 2' m$	$3m'$	$6mm1'$	$m' 3'$
m'	$4'$	$4/mmm1'$	$3m1'$	$6m' m'$	$4321'$
$2/m1'$	$41'$	$4/m' m' m'$	$3m'$	$6' mm'$	$4' 32'$
$2/m'$	$4'$	$4/m' mm$	$3' m'$	$6m21'$	$43m1'$
$2'/m$	$4/ml'$	$4' mmm'$	$3' m$	$6m' 2'$	$4' 3m'$
$2'/m'$	$4/m'$	$4'/m' m' m$	六角	$6' m2'$	$m' \bar{3}m1'$
正交	$4'/m'$	$4/mm' m'$	$61'$	$6' m' 2$	$m' 3' m'$
$2221'$	$4'/m$		$6'$	$6/mmm1'$	$m' 3' m$
$2' 2' 2$	$4221'$		$61'$	$6'/mmm'$	$m\bar{3}m'$
$mmm21'$	$4' 22'$		$6'$		

按照相应的表示变换的原子和分子的波函数具有反对称性 K' (第二卷, 图 1.3 和 1.22)。磁化矢量可取两个值的晶体的磁对称点群也是 K' 群。还可用 K' 群描述与结构振幅相位有关的倒空

间的点对称性^[2.50*]。

2.9.4 色对称点群

在三维空间中间断的非几何变量 x_i 可以取几个值(和反对称情况下取两个值不同),引起别洛夫提出的色(多色)对称性。按(2.106)组成色群时应该注意到几何的 G 群操作多重性和 P 群中“色”多重性之间的对应。也可以从 K 群的表示出发得到点群 $K^{(p)}$,即从这些表示中取出特征标为复数 $\chi = \pm i, \epsilon = \exp(-2\pi i/3), \omega = \exp(-2\pi i/6)$ 的表示。采取与上一节类似的方法从点群 K 的18个复共轭表示(表2.8)得到18个循环色群 $K^{(p)}$,这里的“色”变量可有3、4或6个值,并按一定的次序 x_1^1, \dots, x_1^p 给它们赋“色”。图2.98给出了和若干 $K^{(p)}$ 群对应的彩色多面体。 $K^{(p)}$ 点群可以用来描述单晶的磁结构、实际表面和扇面结构。

根据群的扩展方法,把反对称和色对称包括进点群普遍化范围之内,借助于置换群,可以得到晶体学色变量数值高达48的色群。这些 $K^{(p)}$ 群由算法 $K^{(p)} \rightarrow P \leftrightarrow K/H$ 构成(这里的 $H \subset K$ 是指数为 p 的 K 群的经典不变子群)。这些 $K^{(p)}$ 群的数目是81个或者是在考虑色对形后的134个。它们和相应的 K 群同形。

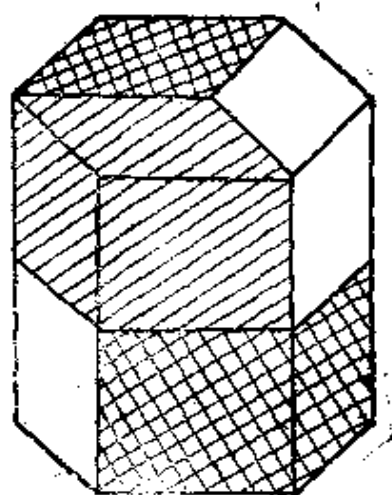
除了上述群外还存在 Van der Waerden-Burckhardt 色点群^[2.44] $K_{\omega}^{(p)}$ 和同形的 Wittke-Garrido^[2.52, 2.53]群 $K_{\omega}^{(p)}$,它们由直积(2.106)和环积(2.107)得出。

从 $K_{\omega}^{(p)}$ 色群描述的物体中可以分出同一种色的点集(畴),共有 p 个不同色的畴。在 $K_{\omega}^{(p)}$ 群中存在非不变子群 $H_{\omega}^{(p)}$ (保持固定的种式,即用来描述畴)和不变(经典)子群 H ,后者是所有共轭 $H_{\omega}^{(p)}$ 的交。 $K_{\omega}^{(p)}$ 的获得方法是用某几个经典元素代替色元素,使 $H_{\omega}^{(p)}$ 中的一个群转变为同形的 H 。^[2.49]

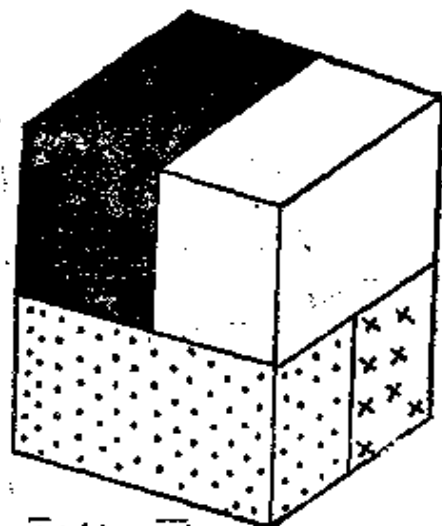
还有上述几种类型的非晶体学色点群,如二十面体群可以有5种色。

表2.14给出了各种类型反对称群和色群按色的数目 p 的分布。

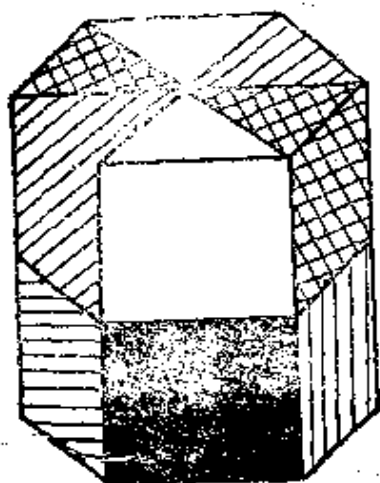
色群可以记为 $K^{(p)}(H|H)$ 。根据这种符号可以分析这些群的



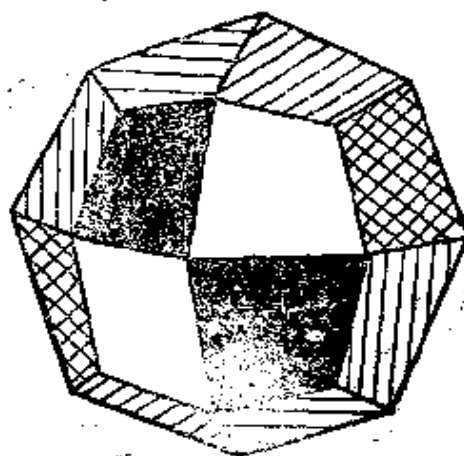
$$\bar{6}^{(3)} = 3' \cdot I$$



$$\bar{4}^{(4)} = 4'$$



$$\bar{6}^{(3)}; m' = 3' \cdot 2 / m'$$



$$\bar{6}^{(6)} / 2 = m' \cdot 3$$

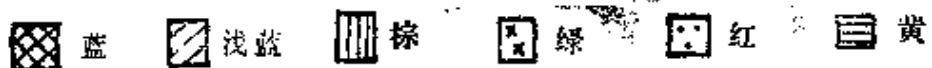


图 2.98 和色点群对应的彩色多面体 [2.51]

表 2.14 广义对称晶体学点群的数目

p	2	8	4	6	8	12	16	24	48	共 计
$K^{(p)}$	58	7	30	17	9	11	1	6	1	58+81
$K_{WB}^{(p)}, K_{WG}^{(w)}$	10	11	23	8	16	1	4			73

手性。如 H 有手性，则相应的色群也有手性。如 $K^{(p)}$ 有手性，而 H 没有手性，就存在“色的手性”，即在“色镜”中反射后成对地改变色。

非晶体学 $G_2^3 (\neq K)$ 和极限三维点群也可以有广义的“反对称性”和“色对称性”。在极限群中(图2.50)只能有反对称的生成元素 m' 和 $2'$ ，不能有反对称的 ∞ 轴。这样的群有7个： ∞/m' ， $\infty 2' 2'$ ， $\infty m' m'$ ， $\infty/m' mm$ ， $\infty/mm' m'$ ， $\infty/m' m' m'$ ， $\infty \infty m'$ 。色极限群有无限多个，轴 ∞ 本身也是具有无限多种颜色的色轴 $\infty^{(p)}$ 。

2.9.5 空间反对称、色对称群和其他

与 K' ， $K^{(p)}$ 群类似，可以构成各种 G_n^m 群(层群、棒群、带群等)的反对称、多重反对称和色对称群。我们先从广义对称的二维 $G_2^{3,1}$ 和 $G_2^{3,(p)}$ 群说起。图2.99是对称群和多重反对称 G_n^m 群的关系图。由图可见，随着 l 的增大，群的数目急剧地增多。对经典群来说情况也一样。空间维数增大： m 从2增加到3、4，点群数分别为10,32,227，布喇菲点阵分别为5,14,64^[2.6,2.55]，费多洛夫群分别为17,230,4895。

现在考察反对称空间群 $G_3^{3,1} \equiv \Phi' \equiv III$ ，即舒勃尼柯夫群^[2.5,2.57]。

由于这类群中有反恒等操作 $1'$ ，必然有反平移操作 $t' = t1'$ 。除了14个普通的布喇菲平移群之外，还有14个反平移群和22个平移、反平移组合群(一共50个)，后者的符号和普通群类似，不同的是带有反心记号，如 P_o ， C_4 等。图2.100给出一些例子。舒勃尼柯夫的符号和普通空间群类似，如对称素是反元素就带一撇，如 $Pm'n2_1'$ ， P_1A_2nm 等等。它们的图用两种颜色比较方便，黑的是对称素，红的是反对称素，图上的反等同点也有不同的颜色(图2.101)。

舒勃尼柯夫群一共有1651个，其中1191个是黑白群(674个没有反平移，517个有反平移)，230个是灰群，230个是单色群。由点群同形条件 $K' \leftrightarrow K$ 和平移群同形条件 $T' \leftrightarrow T$ 得到 $III = \Phi' \leftrightarrow \Phi$ 同

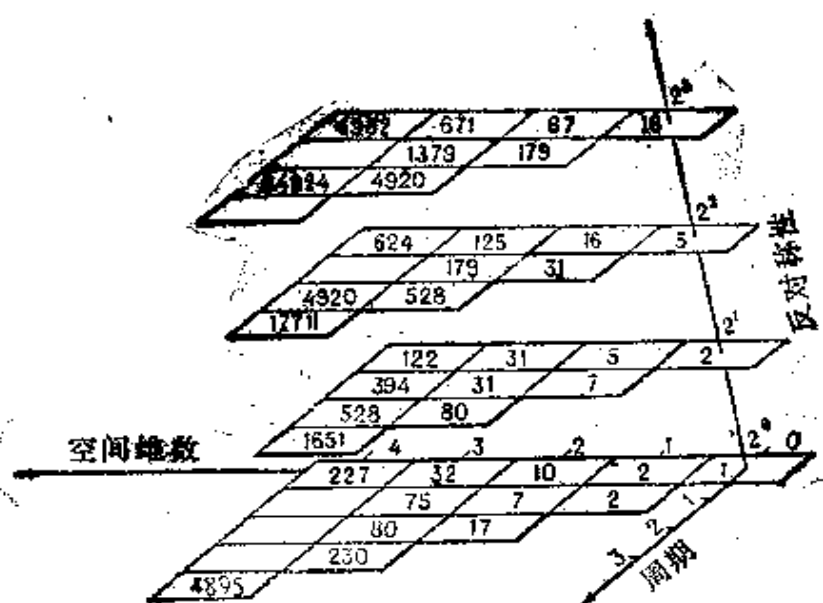


图 2.99 对称群、多重反对称群的数目以及它们的关系

2^0 , 经典群; 2^1 , 反对称群; 2^2 , 2^3 二重和三重对称群

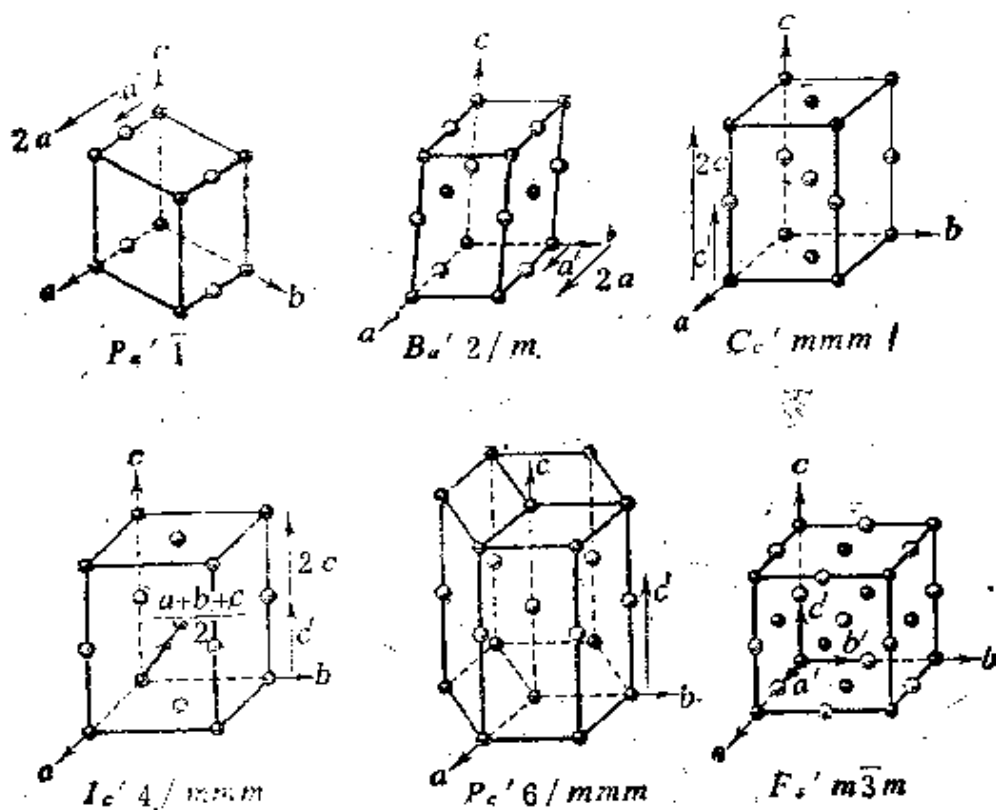


图 2.100 一些反对称布喇菲群

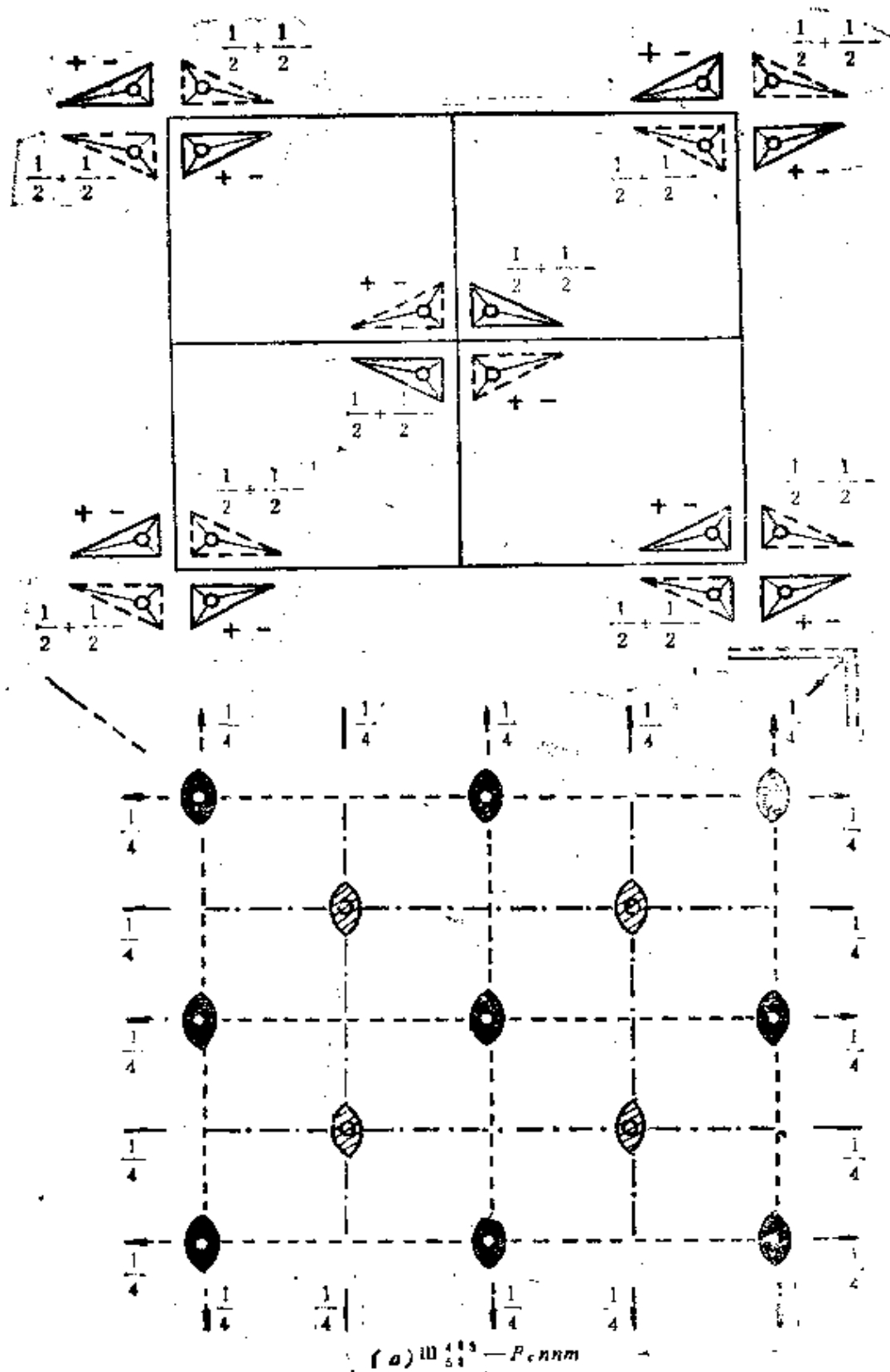
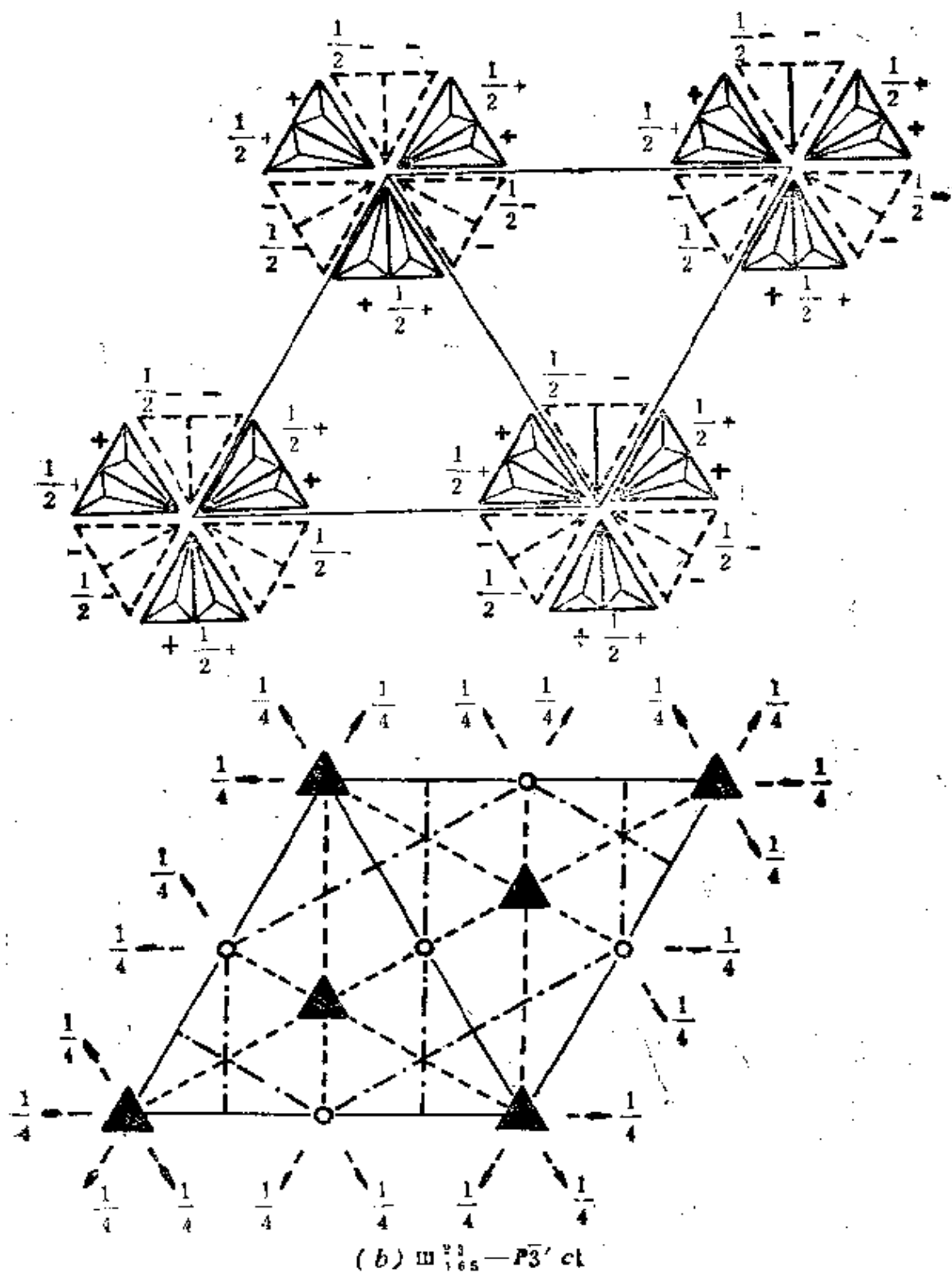


图 2.101 反对称空间群
a) III_{58}^{403} , 即 P_{cnm} ;



(舒勃尼柯夫群)的实例

b) III_{165}^{93} , 即 $P3'c1$ [2, 24]

形条件;这说明和舒勃尼柯夫群对应的抽象群有 219 个。和群 $G_{21}^{1,1}$ 和 G_{21}^2 同形类似,四维三方向周期层群和舒勃尼柯夫群同形:

$$III = G_{21}^{1,1} \leftrightarrow G_{21}^2$$

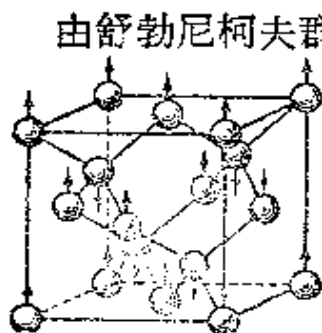


图 2.102 由反对称群描述的结构

尖晶石型 CoAl_2O_4 结构中 A 位置上 Co 原子的分布, 空间群 $O_h^2 - Fd\bar{3}m$, Co 原子的磁矩(用箭头表示)反平行, 反对称群 $III_{227}^{132} - Fd\bar{3}m'$

由舒勃尼柯夫群描述的实际物理函数有磁性晶体中原子自旋的空间分布等。任何化合物晶体中电子和核随时间的平均分布遵循普通对称性 Φ , 但这种对称性框架内没有能描述磁矩位向的变量。如果结构中的磁矩只能取两个值(平行或反平行自旋), 则磁结构可以单值地用一个舒勃尼柯夫群描述(图2.102)。反对称性还可用来描述铁电结构(离子的正电荷和负电荷)和带有“空”或“实”配位多面体的结构。

和反对称空间群 Φ' 类似, 可以构成色对称空间群 $\Phi^{(p)}$ 。色群 $\Phi^{(p)}$ 中既可以含有色平移子群, 也可以不含有色平移子群。

在全部 2942 个群中有 817 个循环群, 2125 个非循环群。全部群中有 111 个三色群, 2170 个四色群, 661 个六色群。有更多色的 $\Phi^{(p)}$ 群的数目还不知道。 $\Phi^{(p)}$ 群和所谓位置群 $G_{21}^{(p)}$ (按 2.107 式由 P 和 Φ 的环积构成) 可用来描述原子磁矩取向超过 2 个的磁有序亚结构(图 2.103)。 $\Phi^{(p)}$ 群中载荷只作用在由它决定的点的自旋密度函数上。磁结构还可利用位置群 $\Phi^{(p)}$ 描述, 这种群中的载荷同时作用在几何和自旋变量上。色位置群还被用来描述实际晶体中缺陷的分布以及调制结构等(第二卷, 1.6.5 节)。

2.9.6 相似对称性

如进行对称变换(2.1)时并不要求满足长度、角度、面积、体积不变的等容条件(2.9), 得到的将是扩展了的等同概念(2.2)。

在相似对称性中认为两个相似图形是等同的。随着离图形特殊点或特殊轴距离的增长, 图形“等同”部分中的距离也正比地增

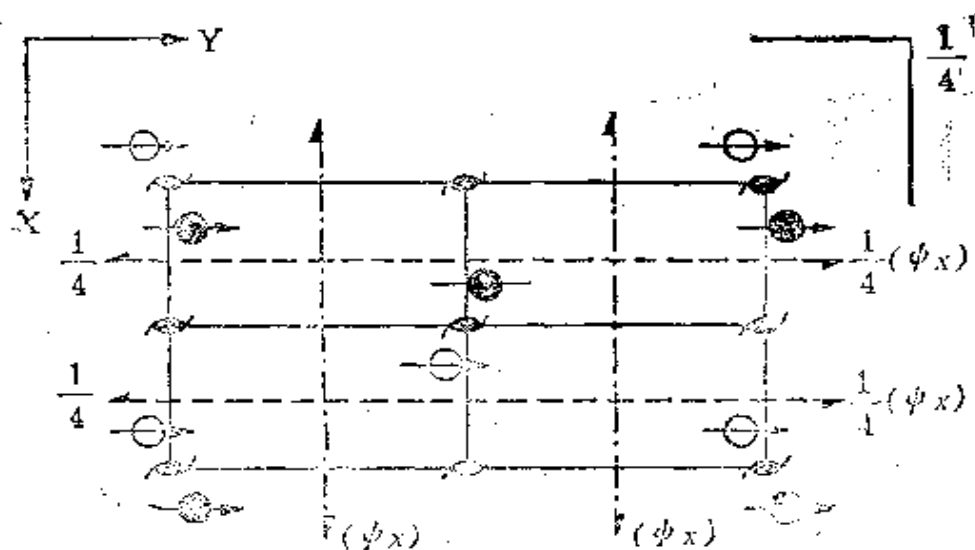


图 2.103 由色对称群描述的MnP结构($T < 50\text{K}$)

实圆和空圆,高为1/4和3/4的Mn离子,箭头,绕X轴形成螺旋的磁矩投影。空间群 $P_{\frac{21}{b}}^{\frac{21}{n}} \frac{21}{m}$, 考虑磁结构后对称素

获得了色荷,群的符号是 $\Phi^{(p)} = 1^{2x} \otimes P_a(\psi_x^2) \frac{21^{(\psi_x)}}{b^{(\psi_x)}}$

$\frac{21^{(\psi_x)} 21}{n^{(\psi_x)} m}$, 这里 $a(\psi_x^2)$ 表示 a 矢量平移伴随着磁矩绕 X

轴的转动 $\psi_x^2 = 2\psi$, 滑移面 b^{ψ_x} 表示平移加局域转动 $\psi_x(\psi_x$ 载荷)。这一结构还可用 $\Phi^{(q)}$ 描述。

长(图2.104),而且对称操作自动地考虑到这种增长。相应的群和 G_1^3 群同形。

另一种非等容对称性是“斜”对称性,可以用所谓的同系群描述,在这种群中,例如 m 面反射的点之间不一定联成垂直于面的直线。沿着这条思路还可以走向“曲线”对称性等等。

2.9.7 局部对称性

描述物体 F 的 m 个变量中可以只有 m' ($< m$) 个具有对称性,这时物体相对这些 m' 变量对称,对其他 $(m - m')$ 个变量不对称。这些 m' 个变量可以是间断的,例如它们可描述某特性有或无,或有

几个值的变量。这种处理方法可用来描述某些物体,特别是自然界中的动植物的结构。

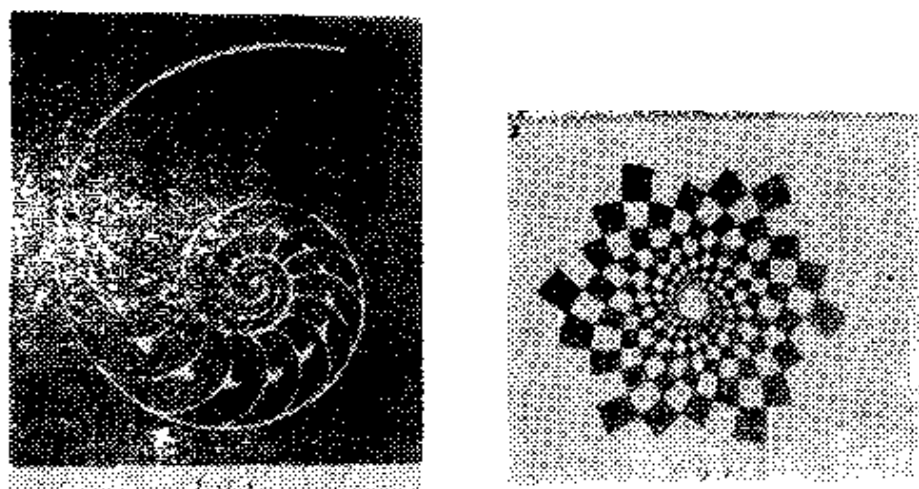


图 2.104 相近对称性图形

a) 鹦鹉螺软体动物, 外壳截面, b) 24 弯螺旋, 也可以看成具有反对称元素^[2, 7]

2.9.8 统计对称性

经对称变换 $g[x] = x'$ (2.1), 物体 F 可以与自身不完全相同, 而是近似地(统计地)与自身重合:

$$F(x') \approx F(x), \quad (2.111)$$

这种重合的程度可以定量地表示出来。例如在无序晶体结构中, 在固溶体中, 部分平移等同的原子(或整个晶胞)将是和基体原子“近似”的另一种原子。可以用替换系数或其他量表示这种近似的等同性。

在平移对称中物体 F 逐渐变化的思想生动地体现在图 2.105 中。

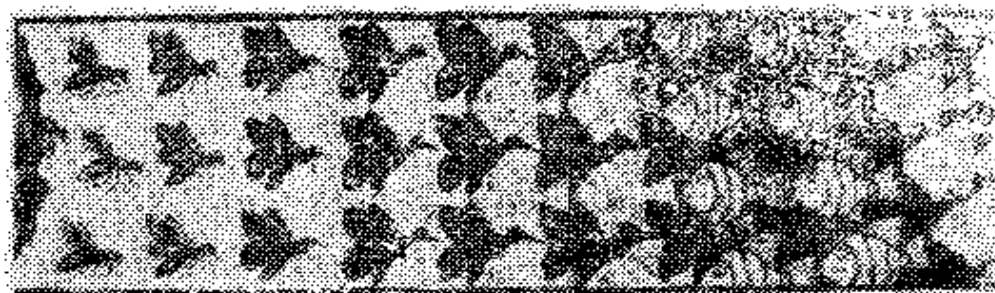


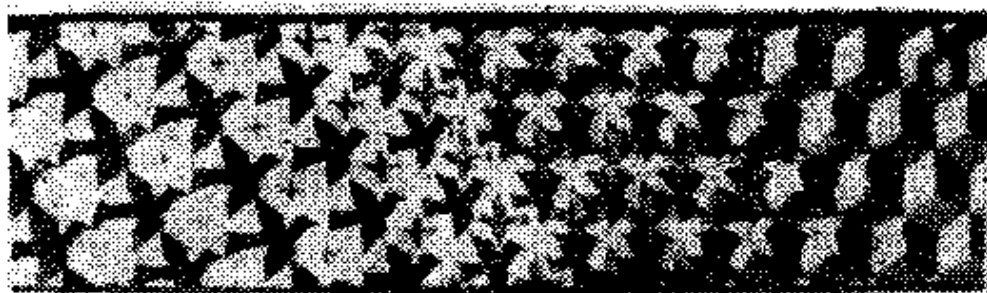
图 2.105 Escher 的画(局部), 表示在平移对称

对称变换 $g[x] = x'$ (2.1) 本身也可以不精确满足(统计地满足)。许多聚合物、液晶由相互严格等同的分子组成, 即 $F(x) = F(x'')$, 但 x'' 并不和 (2.1) 中的 x' 严格重合, 而是按照某一函数围绕最可几值有一个统计分布, 这个函数给出 x'' 相对 x' 偏离的几率(按平移和角分量)。这是统计对称性的另一方面。

还有些物体对群变换 (2.1) 和自身等同条件 (2.2) 都能统计地满足。

对称性的另一种推广是 Dornberger-Schiff 使用的准群 (groupoid) 理论^[2, 58] (还可参考^[2, 59]), 它被用来描述有序-无序 (OD) 结构。准群是一种最普遍的代数集合, 它只满足一个群公理: 对于集合中每两个元素, 有一第三元素与它们对应。如果第一个元素变换成第二个, 第二个变换成第三个, 则存在第一个向第三个的变换。但是这里的物体, 作为一个整体, 并不象群对称变换 (2.1), (2.2) 的情形中那样, 变换成自身。利用准群理论, 可以描述例如硅酸盐结构中的各种堆垛层变态。描述层状 OD 结构的准群可划分为 400 族。

在最近几年对称性理论仍在迅速地继续发展。在本章中我们没有涉及的一个重要问题是, 物体对称性与环境的相互作用。我们将在第四卷中讨论这个问题。



中“近似”等同图形逐渐变化^[2, 45]

第三章 晶态多面体和点阵的几何

晶体学作为一门精确的科学起源于晶体外形的研究。对惯态面及其夹角的规则性的观察和研究导致一个确切的结论：晶体内部结构规则，存在三维周期性，即点阵。后来，晶体点阵被X射线衍射直接证实。

观察和测量晶面，建立它们之间的规律是晶态多面体几何晶体学的主题。这里的主要方法是测角术（晶面夹角的测量）。点阵几何晶体学研究点阵的绝对几何特征，包括晶胞的重复周期和角度。测角术还建立了晶体的点群对称性。目前X射线法已经是几何晶体学的主要研究方法，在X射线衍射发现之前起过主导作用的测角术只被用来观察晶体的外形。

3.1 几何晶体学基本规律*

3.1.1 面角守恒定律

在一定条件下生长的自然或合成的晶体有完整的面和棱。面和棱的存在以及它们之间的规则性是晶体点阵的宏观表现。

晶体惯态的主要特征是存在这些平的面。许多晶体面之间的关系很严格。但是晶体缺陷和晶体生长条件也使实际晶体外形上的平面受到各种类型的干扰。

值得注意的是晶态多面体只有不太多的面。一种晶体可以有不同的惯态，但是我们通常能够区分出经常遇到的面和较少遇到的面。

晶体的面不多而且其中的一些始终出现，成为建立几何晶体

* 3.1—3.3节是和M.O.Клиня一起编写的

学第一定律——**面角守恒定律**的基础。假如我们取一种材料的几块晶体,则我们可以在空间中把它们的一些面互相平行地摆放着(图3.1)。这些面被称为**对应面**。面角守恒定律(斯蒂诺定律)说:“对应面间夹角守恒”。

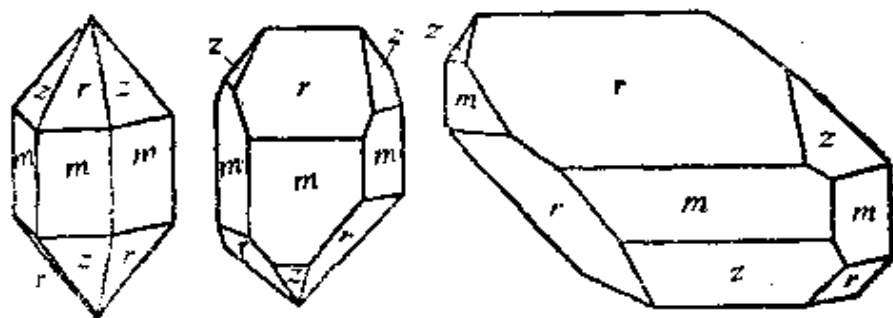


图 3.1 三个石英晶体,对应面发展得不同

面角守恒要在一定热力学条件下和不受外界干扰时才能保持。对许多晶体来说,面角守恒的准确度很高,可达十分之几分。偏离化学比、存在杂质和外界效应等会改变面角,但不大。

3.1.2 有理数定律及点阵

几何晶体学第二定律是外斯 (Haüy) 的**有理数定律**。对一种材料的若干个晶体的观察得出:所有面之间的关系可以用相关的有理数描述。

有理数定律的表述如下:选定晶体的三个不共面的棱为参照轴,任二面在轴上的截距(参数 p_1, p_2, p_3 和 p_1', p_2', p_3')间存在下列整数比的关系*:

$$\frac{p_1'}{p_1} : \frac{p_2'}{p_2} : \frac{p_3'}{p_3} = h_1 : h_2 : h_3 = h : k : l. \quad (3.1)$$

这个定律也被称为有理截距定律。选择一个切割所有轴的面的截距为每个轴的测量单位,并称它们为单位参数 a, b, c 。这个面被称为**单位面**。晶体其他面的倾角可以用 p_1a, p_2b, p_3c 表示,这里的 p_1, p_2, p_3 是外斯在1818年提议的正或负的整数。晶体外形研究不

* 在晶体学文献中轴和参数符号可以用下标($a_1a_2a_3, a_1^*a_2^*a_3^*, p_1p_2p_3, h_1h_2h_3$),也可以用不同的字母(abc, hkl)。我们将为了方便随意选用

能确定单位参数的绝对值,但可以确定它们之间的比值以及任一面的参数是单位参数的几倍。如果面和一个或两个轴平行,则相应的外斯参数是无穷大。

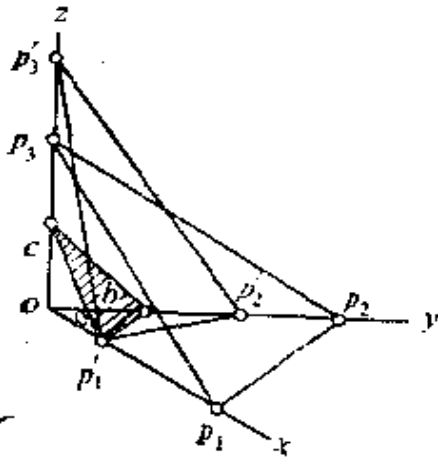


图 3.2 有理数定律

从有理数定律(图3.2)能单值地确定周期为 a, b, c (单位参数)的点阵的存在。这个点阵的矢量可以用外斯指数表示如下:

$$t_{p_1, p_2, p_3} = p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3. \quad (3.2)$$

显然,晶体的棱的取向可以用 t ,即它的相应的指数表示,根据(3.1),也可以用这些指数表示面的取向。

我们已经指出过:历史上是先得到有理数定律(3.1)后由此导出点阵(3.2)的。但是容易看出:从点阵(3.2)出发也可以得到有理数定律(3.1)。

密勒在1839年提出的符号能够更方便地描述晶体的面和点阵平面。当(3.1)中的 p_1', p_2', p_3' 为1,即它代表的面的截距为单位时,密勒指数 h, k, l (最小的整数)和 p_1, p_2, p_3 成反比。

但外斯指数 p_1, p_2, p_3 仍在方便地表示晶体的棱和点阵直线。

3.2 晶态多面体

3.2.1 理想多面体 面法线族和棱族

晶体外形除了服从以上两个基本定律(面角守恒定律和有理数定律)外,还服从晶体学点群对称性 K 。32种点群 K 本身是从晶体外形研究中得到的。晶体的这种“晶体学性”和上述两个定律都是晶体点阵存在的结果。在平衡条件下生长的晶态多面体是面和棱发育得良好的单个晶体。

当平衡生长成的晶态多面体的外形严格服从点群 K 时,我们称它为理想外形(图3.3)。如上所述,理想晶态单体依赖于晶体生

长条件。实际生长过程中的不平衡性(温度梯度、浓度梯度等)可以使实际的外形严重偏离理想外形(第三卷第一章)。但是,只要晶体的面和棱足够明显,就可以对它进行几何描述而不必管它的具体外形。

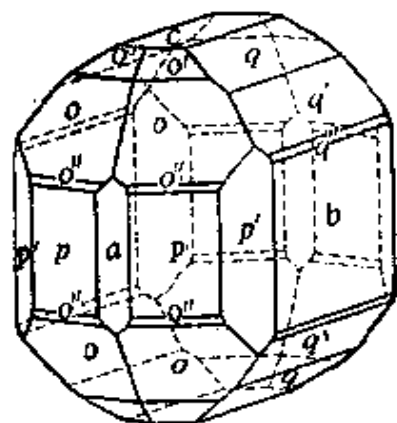


图 3.3 K_2SO_4 晶体理想外形
同一字母表示的面属于一个简单外形

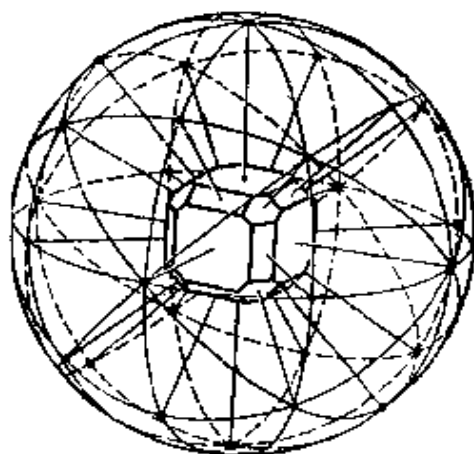


图 3.4 面的球面投影(点)和轴的球面投影(大圆)

由于面角守恒,所以晶体生长时每个面和棱都平行地移动。同一物质的不同晶体的对应面和棱的取向也互相平行。面的取向可由它的法线确定。因此,通过共同中心的面法线族完全可以描述晶面的相互取向。面的交线(棱)也可以通过这个中心。这样的图形被称为**面族**和**棱族**。利用这种图形可以对一种材料不同晶体的相同的面组合进行统一的描述,消除它们具体外形的差别。面族和棱族的球面投影(图3.4)或相应的极射赤面投影给出面角和其他外形几何规律的定量描述。

晶体的棱由方括号内的三个指数表示,面由圆括号内的三个指数表示。棱 $[p_1 p_2 p_3]$ 和点阵矢量 $\mathbf{t} = p_1 \mathbf{a}_1 + p_2 \mathbf{a}_2 + p_3 \mathbf{a}_3$ 对应,这里的 p 是外斯指数, \mathbf{a} 是晶胞矢量;晶面 (hkl) 的法线矢量是 \mathbf{H}_{hkl} ,这里的 hkl 是密勒指数(3.27)。

应当强调面(和棱)的指数必须不含公因子。面和棱的指数可正可负。 (hkl) 变为 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 时表示由一个面变为另一个平行的反向平面,因此改变所有指数的符号没有什么意义(对棱来说也一样,

改变方括号中三个指数的符号仍表示同一个棱)。

从点阵出发,形式上人们可以得出结论:任意 hkl 晶面都可以是晶体外形的面。但实际上不是如此。晶体生长时,只有那些 hkl 指数低(一般指数不超过3—5)的面才能形成,个别情形下面指数可达到10[第三卷,第一章]。指数最低的面上单位面积格点数最大、网格最密。布喇菲早就指出了这点,他归纳出的规则指出,在晶体中最常遇到的惯态面是网格最密的面。

3.2.2 单形

理想晶态多面体的全部面可以分成几套对称等同面,每套面相互之间由点群 K 的对称操作联系起来。

通过点群 K 的全部对称操作可以从一个给定的晶面得到一套晶面以及它们之间的交线——棱,形成一个单形。这些面在几何上对称等同,在物理化学性质上也如此。

如单形的一套面没有把一部分空间封闭起来(如图3.7a—e, g),这样的单形是**开形**。它是低对称晶系的标志,但除了立方晶系,其他晶系也可以有开形。如一部分空间被封闭形成凸多面体,

这样的单形是**闭形**(图3.7 f, h; 3.10—15)。这样的多面体是等多面体,即“等同面多面体”。由于每一单形与一束对称等同法线族对应,因此可以在这些法线与球的交点处作切平面以获得单形(图3.5)。

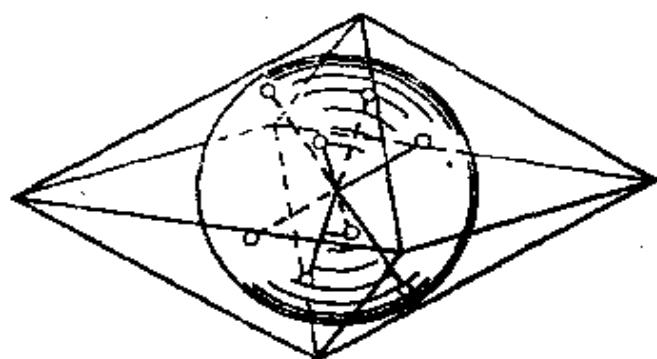


图 3.5 被描述在球面上的单形

这就是说,单形可以被描述在球面上。

由此还可得出:群 K 的每一个正规点系(RPS)和一个单形对应,而这个单形的面数和这个RPS的点数相等。可见从对称性理论出发单形概念可以和晶体点群 K 的RPS概念相联系。但是,对单形来说,我们还关注形成单形的对称等同面的交线——棱。这样在某些群中,几个单形可以和一个正规点系对应,因为随着起始

平面和对称素夹角不同会有不同的相交。我们用群3为例加以说明(图3.6)。如起始面垂直轴3,它的法线和轴重合,在轴的操作下此面变换成本身,它的对称性和特殊位置点系的对称性都是3(图3.6a和b)。一般位置点的多重性也是3,有两个单形与这个正规点系对应:平面和轴3斜交得到一般单形——三角锥(图3.6c),平面和轴3平行得到特殊单形——三角柱(图3.6d)。三角锥和三角柱的面的对称性是1。

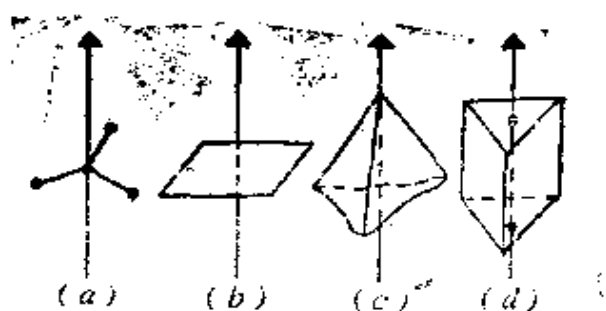


图 3.6 群3的单形
a) 群3的普通位置点; b) 单面;
c) 三角锥; d) 三角柱

3,有两个单形与这个正规点系对应:平面和轴3斜交得到一般单形——三角锥(图3.6c),平面和轴3平行得到特殊单形——三角柱(图3.6d)。三角锥和三角柱的面的对称性是1。

为了排除所有轴群 N 中都会产生的非单值性,通常把极射赤道面投影中心固定在对称轴的某一点上。这样在上面的例子中,处在赤道上的RPS对应三角柱,在赤道以外的RPS对应三角锥,极点对应单面。

一般单形的条件是:所有面既不和同一个对称素平行或垂直,也不和对应的对称素相交成相等角。特殊单形的条件是:上述条件不满足。一般单形的面的对称性是1。一般位置单形的面数等于群 K 的阶。

严格地依次考察每个群 K 的一般和各个特殊位置的外形可推导出这个群的所有单形。利用一套法线的极射赤道面投影可以方便地进行这种考察。

单形的名称来自希腊文:mono是一,di是二,hedron是面,gon是角。

在低级晶系中可能形成开形,如群1中的单面(pedion)(图3.7a),群 I 中的平行面(图3.7b),群 m 和群2中的双面(doma)(图3.7c和d)。在 m 和2中单面和双面都是可能的。在正交群中有菱形柱、四面体、锥体和双锥体(图3.7e—h)。中等晶系除了单面、平行面外,有锥柱体(图3.8)、锥体(图3.9)、双锥体(图3.10)、四面体(图3.11)、菱面体(图3.12)、偏三角面体(图3.13)和偏四角面

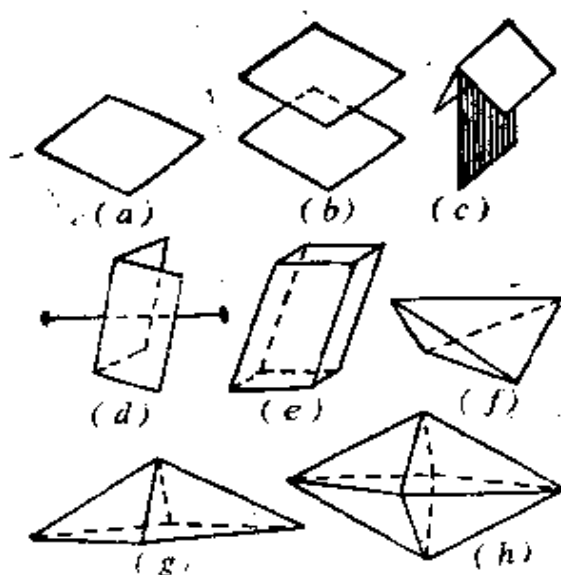


图 3.7 低级晶系的单形
a)单面;b)平行面;c)双面和 m ;d)
双面和 2 ;e)菱形柱;f)菱形四面
体;g)菱形锥;h)菱形双锥

体(图3.14)。后者可能在第一类 K^1 群中出现,其特点是没有对称面和反演轴。偏四角面体的上部锥体相对下部锥体的转角不等于主轴单位转角的一半。群 K^1 中的偏四角面体可以是右旋的或左旋的,二者形成对形。在立方晶系中所有单形都是封闭的(图3.15)。它们衍生自四面体(图3.15a—f的四面体系)、八面体(图3.15g—m的八面体系)和立方体(图3.15n—r的立方体系)。第一类立方群也有对形。

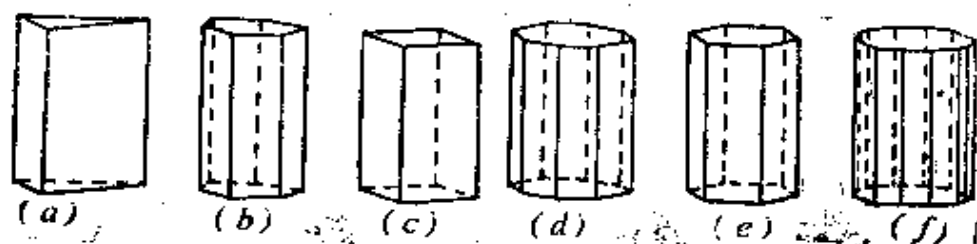


图 3.8 中等晶系柱体
a)三角;b)双三角;c)四方;d)双四方;e)六角;f)双六角

总共有47种几何上不同的单形(图3.7—3.15)。

3.2.3 晶类中单形的分布

这一分布见表3.1—3.4。除了三斜晶系只有一个单形外,每个晶类(点群) K 可有三个、五个或七个单形*。通常 K 由普形表示。因此类的名称和它的普形的名称对应,如菱形柱($2/m$)、三角锥(3)等。同样的单形可以在不同晶类中遇到,一种晶类的普形

* 这里已考虑到: $2/m$ 有二组平行面,它们相对对称素的位置不同; $\bar{4}2m$ 和 $\bar{8}m$ 各有二个不同的柱体(表3.1—3.3)

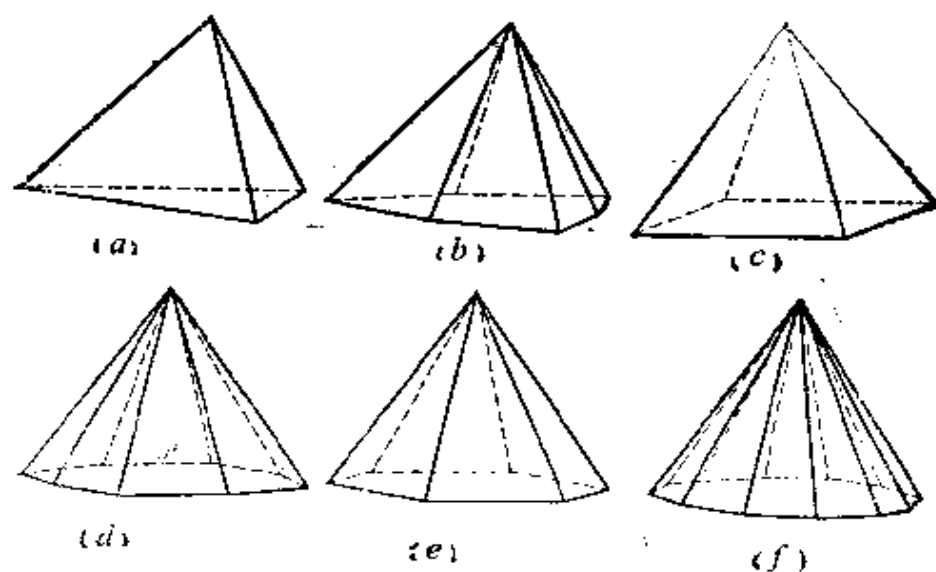


图 3.9 中等晶系锥体

a)三角; b)双三角; c)四方; d)双四方; e)六角; f)双六角

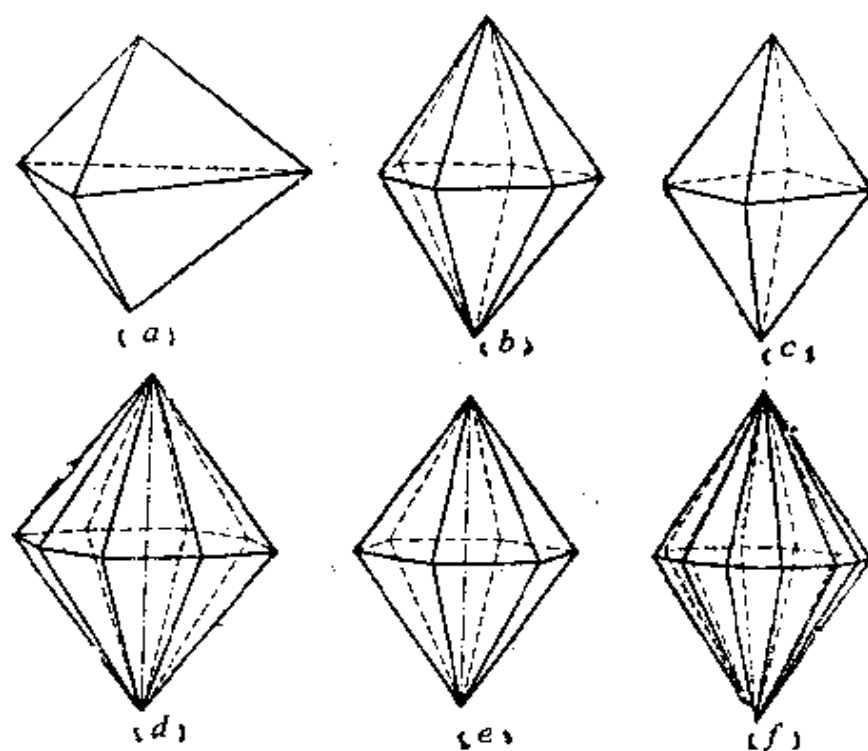


图 3.10 中等晶系双锥体

a)三角; b)双三角; c)四方; d)双四方; e)六角; f)双六角

可以是另一晶类的特形。但是几何上等同单形的面的对称性随晶类的不同而不同,例如图3.7c和d的轴双面和 m 的双面不同。单面

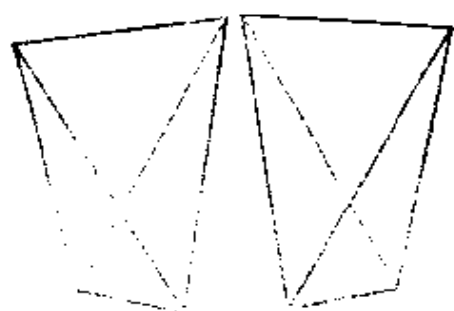


图 3.11 正和负四角四面体

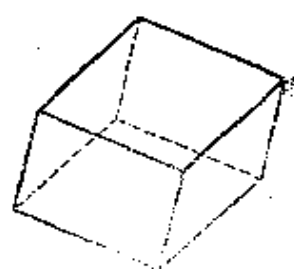
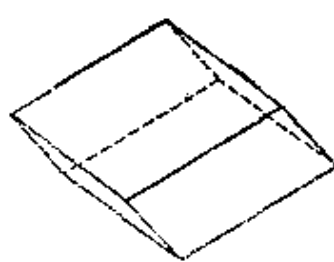
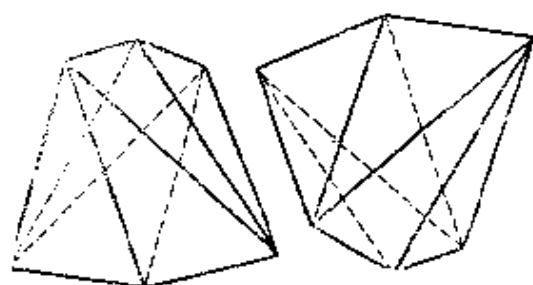
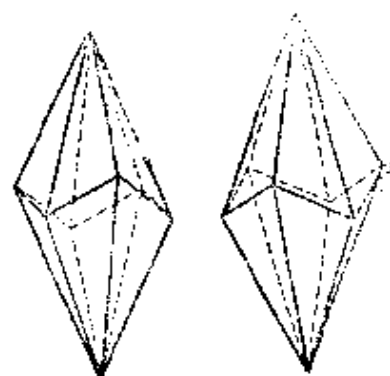


图 3.12 正和负立方体



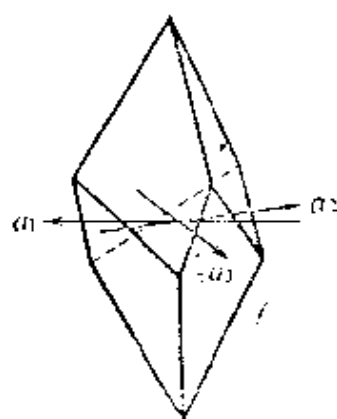
(a)



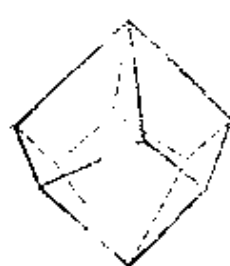
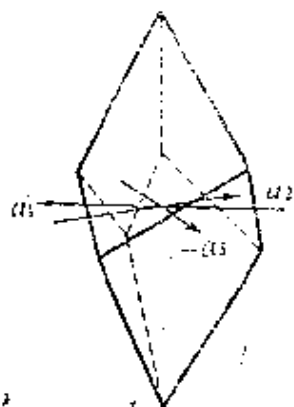
(b)

图 3.13 正和负偏三角面体

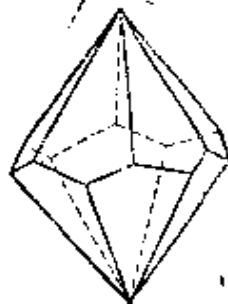
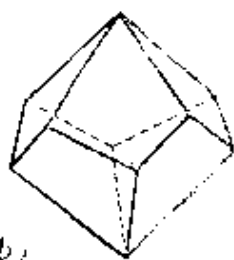
a) 四角; b) 双三角



(a)



(b)



(c)

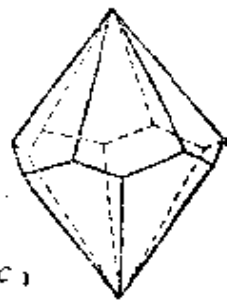


图 3.14 右旋和左旋偏四面体

a) 三角; b) 四角; c) 六角

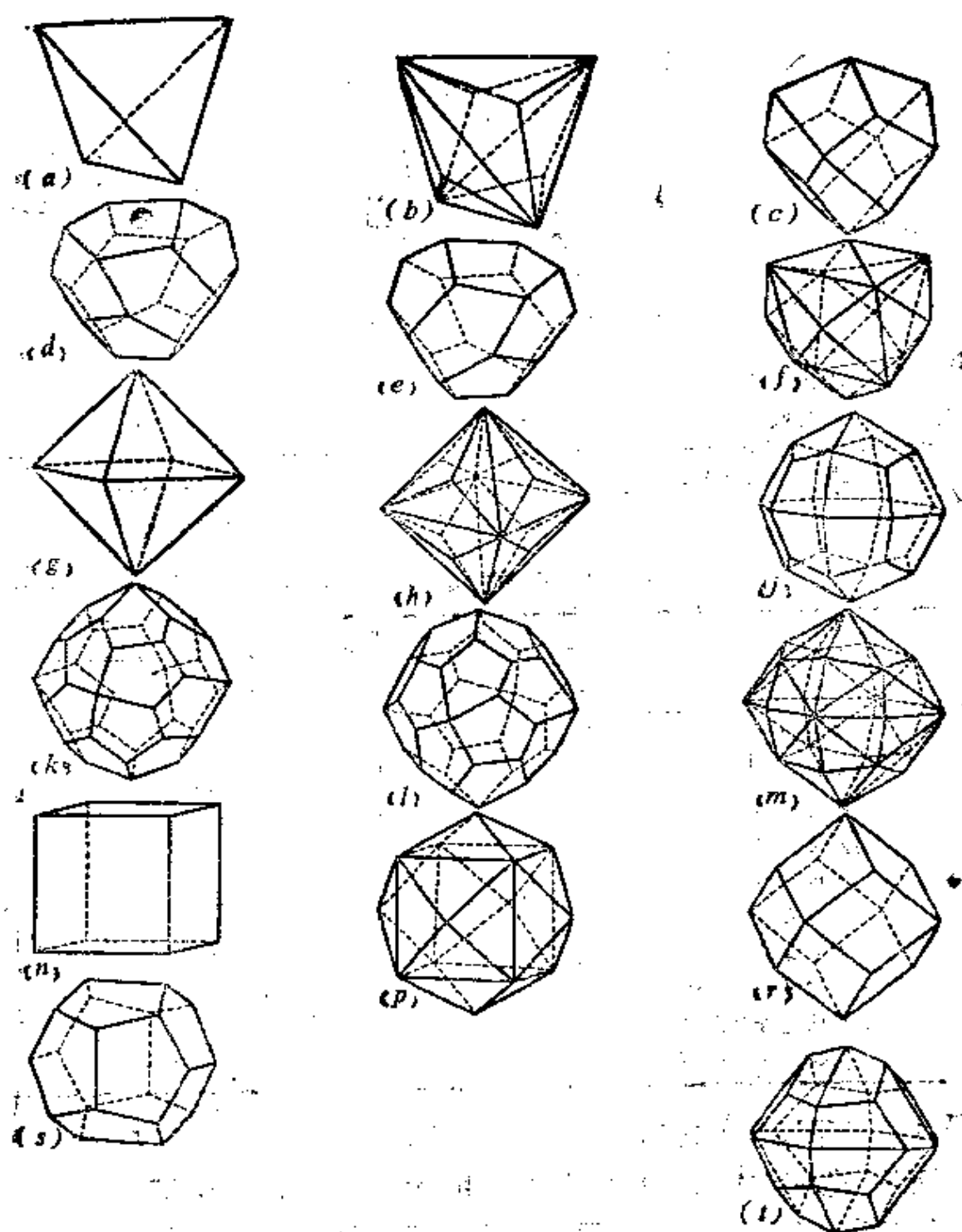


图 3.15 立方晶系的单形

a) 四面体; b) 三角三四面体; c) 四角三四面体; d), e) 五角三四面体; f) 六四面体; g) 八面体; h) 三角三八面体; j) 四角三八面体; k), l) 右旋和左旋五角三八面体; m) 六八面体; n) 立方体(六面体); p) 锥立方体(四六面体); r) 菱形十二面体; s) 五角十二面体; t) 双十二面体

表 3.1 低级晶系的单形

单形	三斜		单斜			正交		
	晶类							
	1	$\bar{1}$	2	m	$2/m$	222	$mm2$	mmm
单面	+		+	+			+	
平行面(2)		+	+	+	+	+	+	+
双面(2)			+	+			+	
菱形锥(4)							+	
菱形柱(4)					+	+	+	+
菱形四面体(4)						+		
菱形双锥(8)								+

注 括号中是面数, + 表示一个单形, ++ 表示单形中有二组对称性不同的面

表 3.2 四方晶系的单形

单形	晶类						
	4	$\bar{4}$	$4/m$	422	$4mm$	$2/m$	$4/mmm$
单面(1)	+				+		
平行面(2)			+	+		+	+
四方锥(4)	+				+		
四方柱(4)	+	+	+	+	+	++	+
四角四面体(4)		+				+	
双四方锥(8)					+		
四方双锥(8)			+	+		+	+
四角偏三角面体(8)				+	+	+	+
四角偏四角面体(8)				+			
双四方双锥(16)							+

在10种不同晶类(10种对称面晶类)中都可出现。在实际晶体中这种面的差别可以由表面的物理性质(主要的有生长、溶解、浸蚀图形和其他表面形貌特征)显示出来。例如立方晶系不同晶类的立方面上有与对称性对应的不同图案(图3.16)。

几何上不同的单形总数是146,如加上对形后共193。在有极性方向的晶类中,互相平行的 hkl 面和 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 面不能通过群 K 的对称操作互相变换。和它们相应的单形几何上等同,但它们在面的物

表 3.3 三角和六角晶系的单形

单形	晶类											
	8	$\bar{6}$	32	3m	$\bar{3}m$	6	$\bar{6}$	6/m	622	6mm	$\bar{m}2$	6/mmm
单面(1)	+			+		+				+		
平行面(2)			+	+		+		+	+		+	+
三角锥(3)	+			+								
三角柱(3)	+		+	+			+				+	
双三角锥(6)				+								
三角双锥(6)			+				+				+	
双三角柱(6)			+	+							+	
六角锥(6)				+		+					+	
六角柱(6)			+	+	+	+		+	+	+	+	+
菱面体(6)			+	+								
三角偏四角面体(6)			+									
双三角双锥(12)											+	
双三角偏三角面体(12)					+							
六角偏四角面体(12)									+			
六角双锥(12)					+			+	+		+	+
双六角锥(12)										+		
双六角柱(12)					+				+	+		+
双六角双锥(24)												+

理性质上不同。这样的一对单形被称为**正负单形**，如群 23 中有正负四面体。考虑这种差别后单形的数目是318。如再考虑晶体空间对称性的差别，单形数是1403。

单形的面对称等同，所以它们的指数 hkl 按照相应群 K 的变换而变换(3.4节)。单形的面指数 hkl 只能在符号上有差别或在排列上有差别(有或没有符号改变)。一般位置面指数 hkl 中没有零，例如中等晶系中普形各个面的指数可以通过改变某一给定面三指数的符号和 h, k 的次序而获得。特殊位置面的一个或两个指数等于零，或者指数相等(如中等晶系 h, k 相等)。

在下面的(3.7)中我们将看到：在三角和六角晶系中前二个指数被对称的三指数 hki [$i = -(h+k)$]代替，而第四个指数 l 保持不变。属于某一单形的所有的面，即单形整体由 $\{hkl\}$ 表示，这里

表 3.4 立方晶系的单形

单形	晶 类				
	23	$m\bar{3}$	432	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$
四面体(4)	+			+	
六面体(6)	+	+	+	+	+
八面体(8)		+	+		+
菱形十二面体(12)	+	+	+	+	+
五角十二面体(12)	+	+			
三角三四面体(12)	+			+	
四角三四面体(12)	+			+	
五角三四面体(12)	+				
六四面体(24)				+	
三角三八面体(24)		+	+		+
四角三八面体(24)		+	+		+
五角三八面体(24)			+		
四角六面体(24)			+	+	+
双十二面体(24)		+			
六八面体(48)					+



图 3.16 五种立方体面上的本征对称性分属立方晶系的不同晶类

的指数取正值。

3.2.4 全对称和半对称

对晶体惯态和单形的分析与晶类的划分有关,经典晶体学把每一晶系的晶类划分为全部面、半数面(面数只有全部面晶类的一半)和1/4面(面数只有全部面晶类的1/4)晶类。全部面晶类是晶系中的最高晶类,其他晶类是它的子群。例如 $4/m\bar{3}m$ 全部面四方晶类的普形是双四方双锥(图3.17),可以有几种从它选取一半面(半数面)并加以扩展、互相连接的方法,由此得到这个群的指数为2的几个子群的普形,即 $4mm$, $4/m$, 422 , $\bar{4}2m$ 的普形。具体来说,

只选上半部锥体的面得到 $4mm$,按图3.17中间的一种选法得到偏四角面体等等。类似地可以得到 $1/4$ 面晶类的单形。

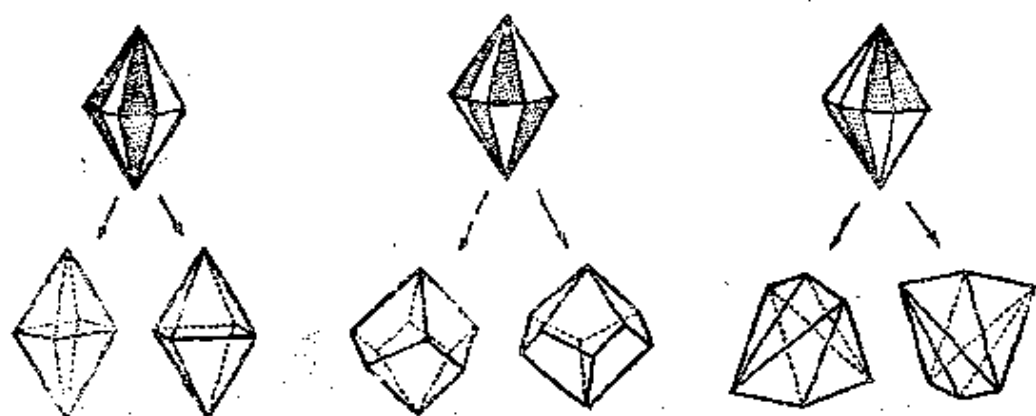


图 3.17 四方晶系半数面晶类普形的推导

3.2.5 单形的组合

通常晶体的惯态面属于几个单形,即它们是单形的**组合**。显然,开形必须和其他开形或闭形组合起来,闭形可以单独存在或组合起来。

组合形成原则见图3.18:

单形互相“切割”形成凸多面体。最终形成的面的具体尺寸显然依赖于组合单形的数目和各个单形的线度。名称相同但指数 $\{hkl\}$ 不同的单形也可以组合起来。物理上这个或那个面的出现与它们的生长速率有

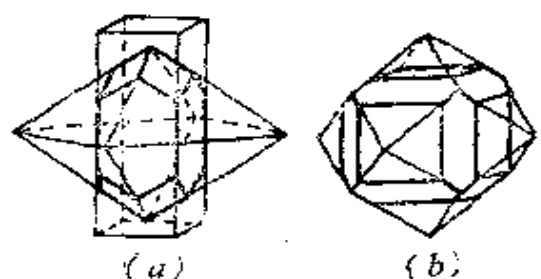


图 3.18 单形的组合
a) 四方双锥和四方柱; b) 菱形十二面体和立方体

关(第三卷,第一章);显示出来的面通常是生长速率最慢的面。同一物质在不同条件下长成的单晶可以有不同的惯态面。

每个单形的法线长度与其面生长速率成正比时就可构筑成单晶的**理想外形**。晶体上实际观察到的单形数一般较小,不超过3—5。

晶类 K 的每一单形都有自己的对称性,因此由互相切割组合后的每一单形的面仍然对称等同,仍属于等同多面体。完整晶体

外形表面确实可由几种这样的多面体,即单形所组成(图3.18),也可以由同一种单形的几个多面体组成。32种晶类的晶态多面体见图3.26。

晶态多面体的群 K 自然也描述惯态的所有棱和顶点。凸多面体的面、棱、顶点的数目间的关系由欧勒公式给出:

$$F + V - E = 2, \quad (3.3)$$

这里 F 是面数, V 是顶点数, E 是棱数。

3.2.6 晶带定律

棱是面的交线,二者之间有一定关系。棱 $[p_1 p_2 p_3]$ 属于 (hkl) 的条件,沿棱 $[p_1 p_2 p_3]$ 相交的各个 (hkl) 的条件是相同的,它们可表述为

$$p_1 h + p_2 k + p_3 l = 0. \quad (3.4)$$

这一关系可以从晶体点阵存在条件(3.2)直接导出:点阵平面对应宏观面、点阵直线对应棱(3.4.2节)。由(3.4)可知,若干不同的 (hkl) 面可以和一个方向 $[p_1 p_2 p_3]$ 平行。这样的一组面被称为**晶带**。棱(方向) $[p_1 p_2 p_3]$ 被称为**带轴**。如果两个面 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 相交于带轴,根据(3.4)可以确定这个带轴,将这二组指数代入后得到

$$h_1 p_1 + k_1 p_2 + l_1 p_3 = 0, \quad h_2 p_1 + k_2 p_2 + l_2 p_3 = 0$$

解方程式后得到

$$p_1 = k_1 l_2 - l_1 k_2, \quad p_2 = l_1 h_2 - h_1 l_2, \quad p_3 = h_1 k_2 - k_1 h_2. \quad (3.5)$$

最简单的晶带平行坐标轴,如所有 $(0kl)$ 面平行棱 $[p_1 00]$ 。在一束面和棱中,面法线 H_{hkl} 垂直带轴 $t_{p_1 p_2 p_3}$,它们的球面或极射赤平投影处在垂直带轴 $[p_1 p_2 p_3]$ 的大圆上。

每一面至少有两个不平行的棱 $[p_1 p_2 p_3]$ 和 $[p_1' p_2' p_3']$,因此它至少属于两个晶带。知道这两个棱的指数,就可由(3.4)确定面指数:

$$h = p_2 p_3' - p_3 p_2', \quad k = p_3 p_1' - p_1 p_3', \quad l = p_1 p_2' - p_2 p_1'. \quad (3.6)$$

棱——多边形面的边——服从普遍关系 (3.4)。所以**外斯晶带定律**是：平行晶体两个实际或可能的棱的平面是晶体实际或可能的平面，反过来，平行两个实际或可能的晶面交线的方向是晶体实际或可能的棱。晶带定律使我们从观察到的面和棱导出潜在的面和棱。这种方法被称为**面和棱的复合体的推导** (图3.19)。

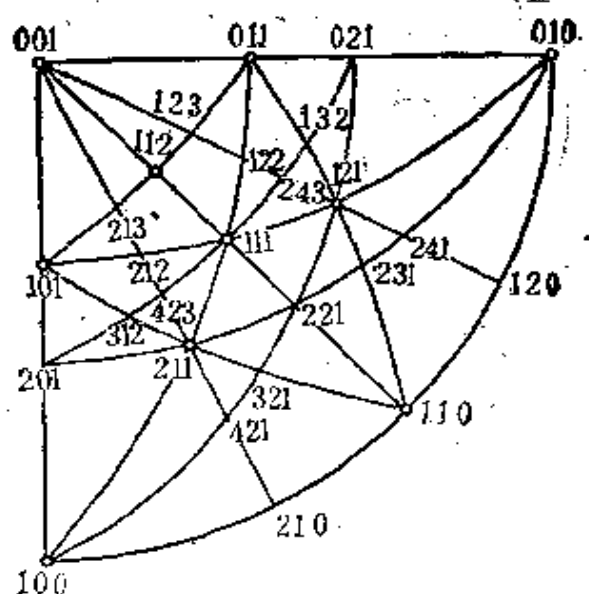


图 3.19 面复合体的推导

3.3 测角术

3.3.1 晶体的放置

测角术用于测量晶体表面之间的角度。随着X射线分析的发展，这个方法已不再是几何晶体学中最重要方法，但是在晶体生长理论和形貌学、晶体物理和晶体技术、矿物学等领域中它仍很重要。

晶体和微晶体的测角术测量与化学组分一起被用来进行合成材料和天然材料的相分析。

通过面角的测定，可以确定晶体的类 K 和晶系 (参阅 2.6.4 节注解)、晶胞的轴比 $a:b:c$ 和角度 α, β 和 γ 。由于测角术只能定轴比，这里有一个参数被取为单位，所以在一般场合，晶胞参数是 5 个。立方晶胞的轴比都是 1，角度都是 90° ，测角术不能把不同的立方晶胞区别开。

每一晶体都有一个自己固有的确定的点阵，但晶胞轴可以有不同的选取方法。为了比较同一材料不同晶体的测量结果以及利

表 3.5 晶体的放置

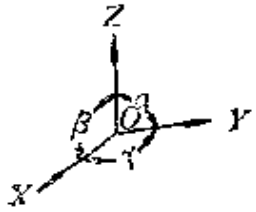
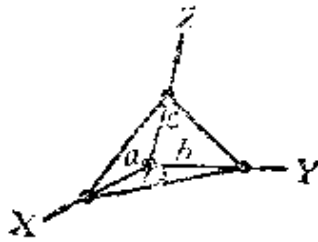
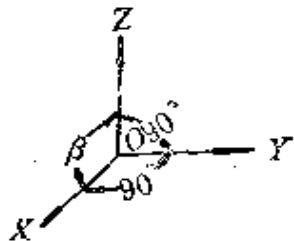
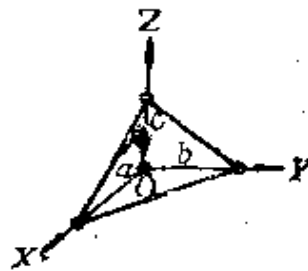
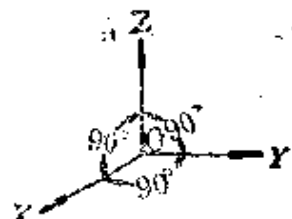
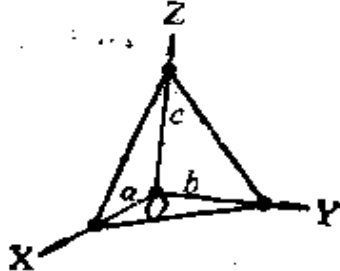
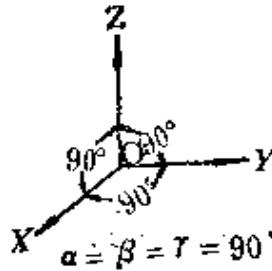
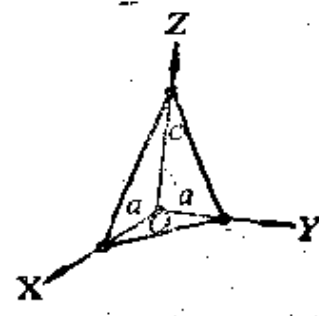
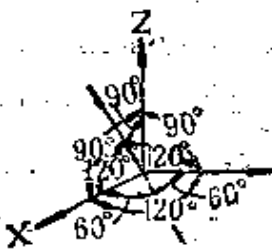
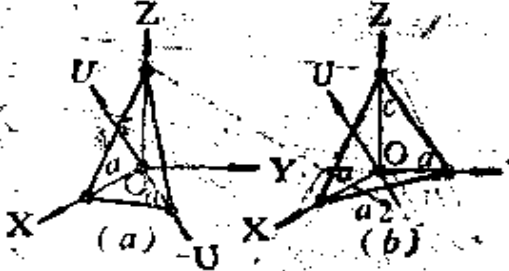
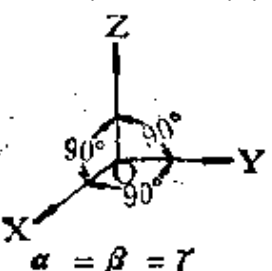
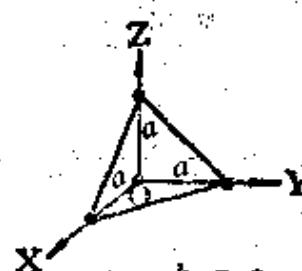
晶 系	晶 体 学 轴	单 位 面
三 斜	<p>X, Y, Z 轴平行晶体的实际或可能的棱。Z 轴和最发育的晶带轴平行, 放置在垂直位置</p>  <p>$\alpha \neq \beta \neq \gamma$</p>	<p>单位面与晶体学轴的截距都不相等</p>  <p>$a \neq b \neq c$</p>
单 斜	<p>Y 轴与轴 2 重合或垂直 m, 水平放置。X 和 Z 轴垂直 Y 轴, 和晶体的实际或可能的棱平行。Z 轴垂直放置</p>  <p>$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$</p>	<p>单位面与晶体学轴的截距都不相等</p>  <p>$a \neq b \neq c$</p>
正 交	<p>X, Y, Z 轴和三个轴 2 重合, 或和一个轴 2 (垂直方向) 重合并垂直两个 m 面</p>  <p>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>单位面与晶体学轴的截距都不相等</p>  <p>$a \neq b \neq c$</p>

表 3.5 (续)

晶系	晶体学轴	单位面
四方	直立的Z轴和轴4或 $\bar{4}$ 重合。X和Y轴位于垂直Z的平面内，或沿轴2，或沿m面的法线，或沿晶体的实际或可能的棱  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	单位面在水平的X和Y轴上的截距相等，在Z轴上的截距不等  $a = b \neq c$
三角和六角	六角放置。垂直的Z轴和6或 $\bar{6}$ ，8或 $\bar{3}$ 重合。X, Y, U轴位于垂直Z的平面内，沿轴2，或沿m面的法线，或沿晶体的实际或可能的棱  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	单位面在两个水平轴上的截距相等，在Z轴上的截距不等。单位面可和一个水平轴平行 (a)，或与一个水平轴的截距等于与另二个水平轴截距的一半 (b)  $a = b \neq c$
立方	三个轴与三个轴4或 $\bar{4}$ 重合，或轴2重合（无4重轴时）  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	单位面在三个轴上的截距相等  $a = b = c$

用文献上数据鉴定未知晶体,必须确定晶体坐标轴 a, b, c 的选择规则。晶轴的选定被称作晶体的放置。这个名词的起源与测角技术有关:测量晶体时要求把它放在测角头最方便、最准确的位置上。

坐标轴的选取首先由对称性决定,如由晶胞轴比 $a:b:c$ 和角度 α, β, γ 的关系确定晶体属于哪一个晶系。被选定的轴应沿晶体的对称轴或沿对称面 m 的法线。各个晶系的坐标轴选定规则见表3.5。

有必要区分 X, Y, Z 轴的正负方向:正方向是指从 Z 轴正端看 X, Y 轴时 X 到 Y 轴的转动是反时针的。在中等晶系中, Z 轴被选定为沿主轴方向,即轴3, 4或6。放置晶体的另一要点是 (111) 的选择,这个面和坐标轴交于轴单位 a, b, c 处(表3.5)。

在直角晶系(立方、四方、正交)中 X, Y, Z 轴沿对称轴选取并互成直角。在四方晶系中,基面上的最短周期可选为 $a=b$ 。在六角晶系中,与 $a=b$ 对应的 X, Y 轴取为互成 120° ,但这里还有一个与 X, Y 对称等同并成 120° 的第三轴 U 。利用基面上这三个等价轴,

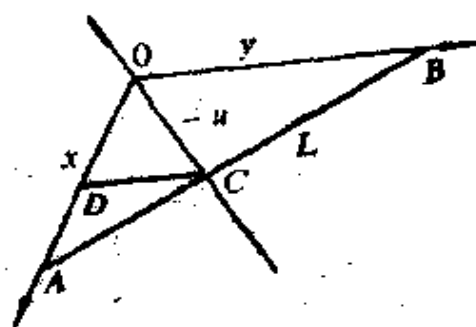


图 3.20 六角系中指数之间的关系

可以用 h, k, i 代替 h, k 与 Z 轴的常规指数 l 一起作为面指数。 (hki) 面与 XYU 面交于直线 L (图3.20),它与轴交于 x, y 和 $-u$ 。由图可见;
 $x/(x+u) = y/(-u)$, 即 $OA/DA = OB/DC$, 由此得出 $x^{-1} + y^{-1} + u^{-1} = 0$ 。因截距倒数是指数, 因此

$$h + k + i = 0, \quad i = -(h + k).$$

(3.7)

这样六角晶系有4个面指数,如 $(11\bar{2}0)$, $(3\bar{1}24)$, $(20\bar{2}1)$ 等,但只有三个是独立的。当菱形晶系用六角坐标轴描述时情况也一样。

在单斜和三斜晶系中,只考虑晶体对称性不能唯一地选定轴。在单斜系中对称性只能确定一个轴——轴2或 m 的法线,这个轴通

常取为 Y 轴。习惯上在垂直 Y 轴的平面上选定最短的并互成钝角的周期为 X 和 Z 轴。这种放置被称为晶体学放置。在 X 射线放置或晶体物理放置中,单斜晶体的轴 2 或 m 面法线有时被定为 Z 轴。

过去只有测角术可用时,晶体的正确放置遇到很大的困难:不仅在三斜和单斜晶体中,而且在四方(基轴可能 45°)、六角、三角(基轴可转 30°)晶体中都会混淆。现在这个问题可以容易地由 X 射线方法解决。

将所有对称性晶体任意选定的晶胞约化到标准晶胞的算法见3.5.2节,所谓标准晶胞与唯一的正确的晶体放置是对应的。

3.3.2 实验测角技术

如前所述,测角术用于晶体惯态的晶体学研究或其他研究,有时也用于 X 射线分析前的初步研究。

根据晶体的尺寸、面的数目、表面质量,可以使用不同类型的测角仪。最常用的类型是接触和反射测角仪,二者都可以是单圆的(只有一个分度圆)和双圆的。

单圆接触测角仪(图3.21)由分度规和转轴固定在分度规上的

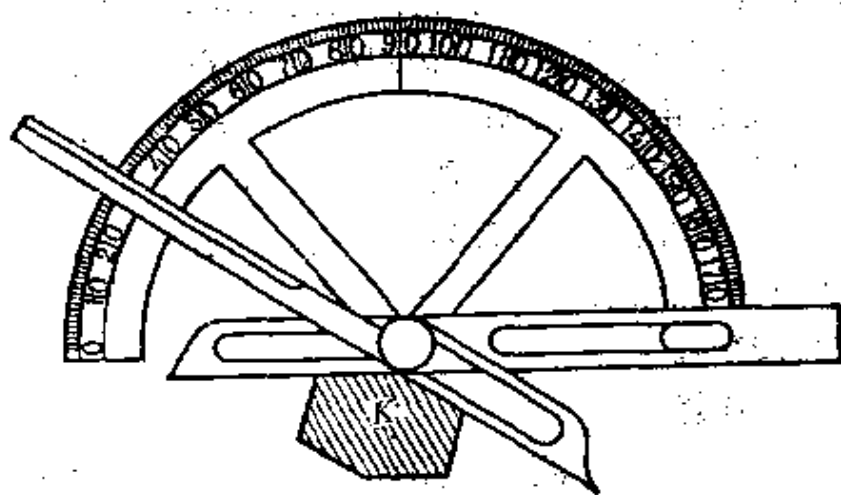


图 3.21 接触测角仪

臂组成。测量面角时测角仪与晶体相贴并使面角上的棱和臂的转轴平行。这种测角仪的准确度可达 $30'$ 。它适用于大尺寸晶体或者不能进行更准确测量的表面质量差的晶体。

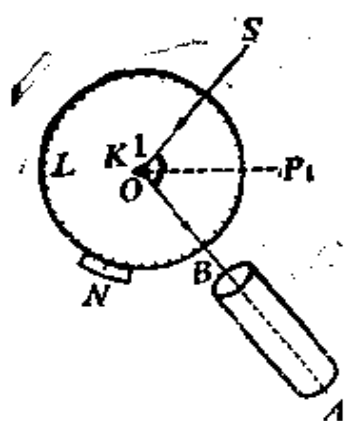


图 3.22 单圆反射
测角仪

K, 晶体; SO, 入射光;
OA, 反射光; BA, 望
远镜

光学测角仪的原理是光束从晶体不同面上的依次反射(图3.22)。用粘胶或腊把晶体K固定在样品台上,样品台可在圆上转动。各个面的棱(带轴)必须和转轴平行。光束经准直器射向晶体,用望远镜观察光源的象(信号),只有在一个晶体面的法线到达准直器、望远镜光轴的分角线时才能观察到信号。

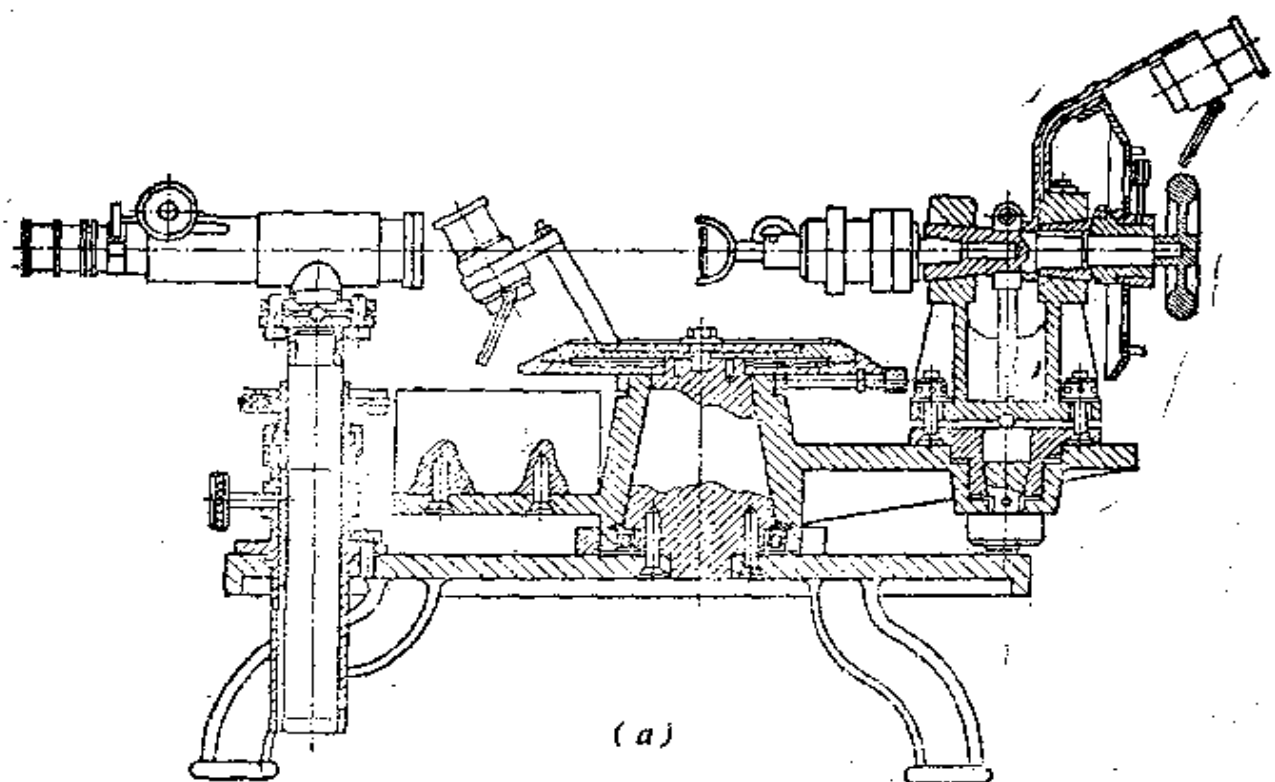
读下面1的角度后转动晶体使面2进入反射位置(和原来面1的位置平行),两个面法线间夹角等于两个读数之差 β 。角 $\beta = 180^\circ - \alpha$,这里 α 是面角。晶体转动一周后所有晶带中的面的法线均被测定,晶体放置一次只能测定一个晶带,这是单圆测角仪的缺点。改变晶体在样品台上的取向几次之后才能测定所有的晶带。

双圆反射测角仪或经纬仪可以在晶体放置一次时测定整套数据(图3.23a)。费多洛夫和哥耳什密特在1893年开始使用这一仪器。面法线由两个角坐标——极角 ρ ($0-180^\circ$)和经度角 φ ($0-360^\circ$)确定,分别由水平圆和垂直圆读出。目前,一种新的照相测角术正在得到广泛的应用,仪器中从晶体面反射的光记录在底片上,投影球的平均范围约为2.0立体弧度。利用旋转抛物镜的再次反射(晶体放在焦点上),可以直接在底片上得到晶体面的心射投影^[3.21](图3.23b)。

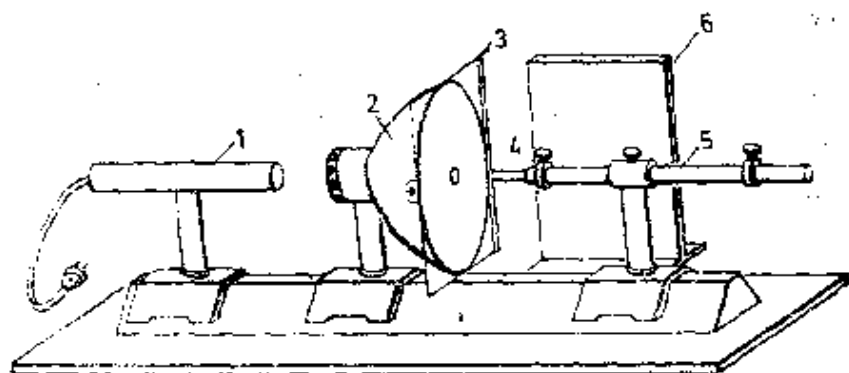
3.3.3 测角计算

晶体面指数可通过测得的角度计算出来。三角法和图解法都可以得出面指数。前者准确,但繁琐,特别是在低对称晶体中更是如此。面法线之间、法线和棱之间以及棱之间的夹角公式见3.5.3节。

图解法准确度略低,但实际上已经够用,并且很直观。最好的方法是极射赤平投影,此时球面投影上的大圆截面变成通过直径



(a)



(b)

图 3.23

a) 二圆哥耳什密特测角仪; b) 照相测角仪

1. 激光器; 2. 抛物镜; 3. 底片盒; 4. 晶体; 5. 晶体座; 6. 辅助屏

两端的大圆弧或直线。测量时可利用乌耳夫网,它由经线和纬线组成,间隔为 2° ,网的直径为20cm(图3.24)。网上的一个经线(大圆)可用来描述一个晶带,测量时把晶带绕圆心转动使它和经线重合。极射赤面投影的一个重要性质是:球面投影球上二大圆

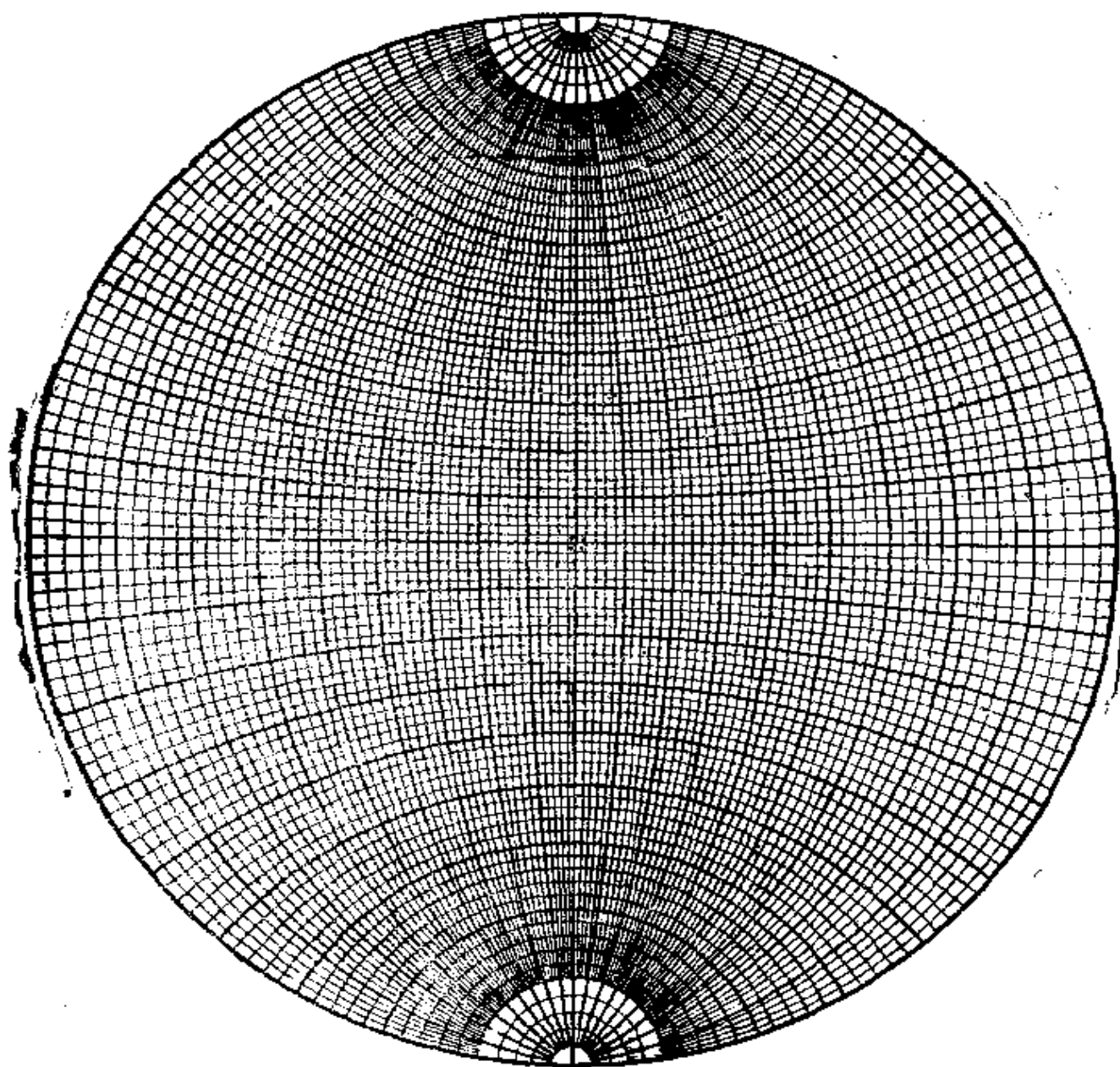


图 3.24 乌耳夫网

间的夹角等于它们在极射赤面投影图上的夹角。

按照所有面的 ρ 和 φ 作晶体的极射赤面投影,把法线 H_{hkl} 标在乌耳夫网上。晶带的法线位于大圆上,晶带轴也可得到。从投影图还可直接读出各个面之间的夹角,从而确定晶系。当然在选择晶体参照轴时,应该遵循晶体放置规则(表3.5)。

为了确定 $a:b:c$ 和面指数,要用到在3.5.3节中证明的以下关

系:

$$\cos \varphi_{a_i H} = h_i / a_i H \quad (3.8)$$

这里 φ 是从投影图上读出的面法线与参照轴间夹角。

取单位面(111)(h_i 均为1)后由(3.8)得到

$$a:b:c = \frac{1}{\cos \varphi_x} : \frac{1}{\cos \varphi_y} : \frac{1}{\cos \varphi_z} \quad (3.9)$$

这里的 $\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z$ 是单位面法线与 X, Y, Z 轴夹角。如观察不到单位面,可以取一对(110)和(011)面替代。根据(3.8)和(3.9),任一(hkl)的指数由下式决定:

$$h:k:l = \frac{\cos \psi_x}{\cos \varphi_x} : \frac{\cos \psi_y}{\cos \varphi_y} : \frac{\cos \psi_z}{\cos \varphi_z} \quad (3.10)$$

这里 ψ_x, ψ_y, ψ_z 是(hkl)法线与 X, Y, Z 轴的夹角。

还有一种以晶带定律(3.4)为基础的纯图解指标化方法。根据(3.5)两个面决定棱 $[p_1 p_2 p_3]$ 晶带(大圆)。另一方面,根据(3.6),两个晶带轴的相交可以决定可能的面的指数。这个新的面可以用来建立更多的晶带,等等。这种方法被称作**晶带推导法**。可能的面如与测量面重合,其面指数就可确定下来。

在许多晶体学手册中都有测角术计算的详细介绍。图3.25是绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ 的理想外形及其单形,这仅仅是一个例子。32种晶类的有代表性的晶体惯态见图3.26。

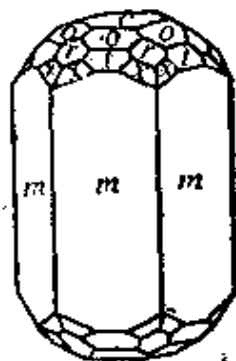


图 3.25 绿柱石

$a:c = 1:0.4989, c \{0001\}$,
平行面: $m \{10\bar{1}0\}$, 六角柱:
 $o \{10\bar{1}1\}$, $t \{20\bar{2}1\}$, $r \{11\bar{2}1\}$,
六角双锥: $x \{32\bar{1}1\}$, 双六角双锥

3.4 点阵几何

3.4.1 点阵的直线和平面

空间点阵由位于矢量 t (3.2)的末端的点组成:

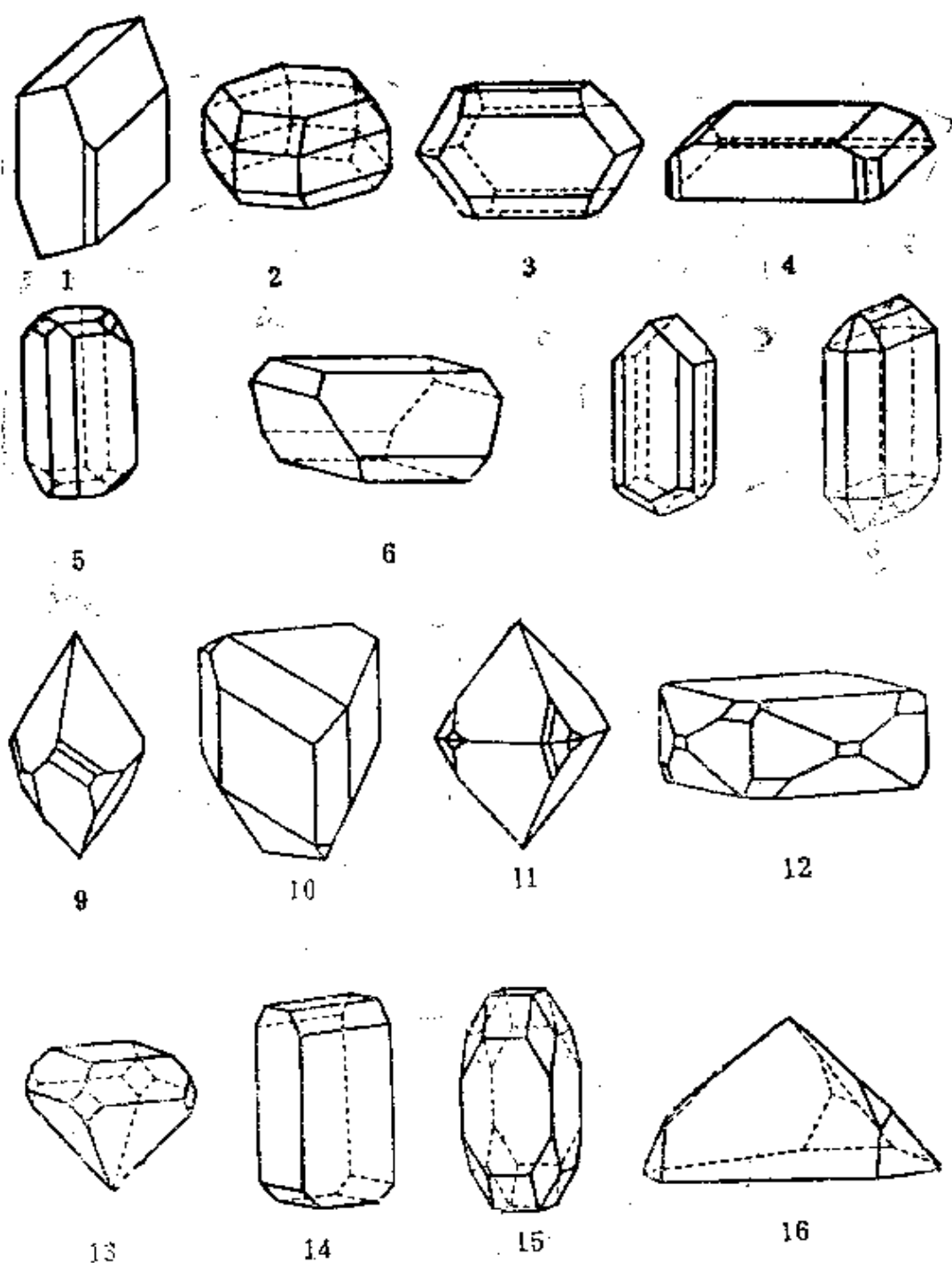


图 3.26 32种品类

1. 1(硫酸钙六水合物 $\text{CaSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); 2. $\bar{1}$ (硼酸 $\text{B}(\text{OH})_3$); 3. 2(右旋消石 (AgNO_3)); 7. $mm2$ (三苯甲烷); 8. mmm (KNO_3); 9. 4(彩铜铅矿 PbMoO_4)
 $[\text{K}(\text{Cl}_3\text{CCO}_2)]$; 13. $4mm$ (季戊四醇 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$); 14. $42m$ (尿素 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$);
 CuH_2SiO_3 ; 18. 32(连二硫酸钾 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$); 19. $3m$ (电气石 $\text{NaMg}_3\text{Al}_2[\text{OH}]_4$)
 $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_8)_2$; 22. 6(磷酸氢二银 $\text{Ag}_2 \cdot \text{HPO}_4$); 23. $6/m$ (磷灰石 $\text{Ca}_5[\text{OH}(\text{Cl}$
 $(\text{蓝锥矿}\text{BaTiSi}_3\text{O}_9)]$; 27. $6/mmm$ (绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$); 28. 23(右旋氮
 $(\text{SbAs})_2(\text{Cu}_2\text{FeZn})_4\text{S}_7$);



17



18



19



20



21



22



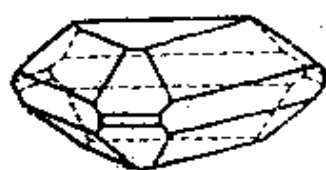
23



24



25



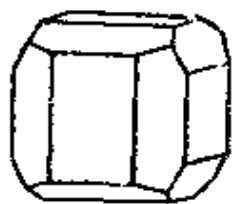
26



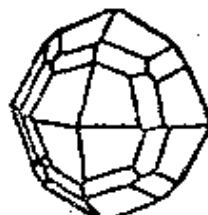
27



28



29



30



31



32

的有代表性的惯态

酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; 4. m (对甲苯胺异丁酸酯); 5. $2/m$ (β 硫); 6. 222
10. $\bar{4}$ ($\text{Co}_4\text{B}_2\text{As}_2\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); 11. $4/m$ (白钨矿 CaWO_4); 12. 422 (三氯醋酸钾
15. $4/mmm$ (甘汞 Hg_2Cl_2); 16. 3 (过碘酸钠 $\text{Na}_3\text{I}_2\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); 17. $\bar{3}$ (透视石
(BO_3)₃ Si_4O_{13}); 20. $\bar{3}m$ (氢氟 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$); 21. 右旋酒石酸铈氧铈 $\text{Sr}(\text{SbO})_2$
 $\cdot \text{F}/(\text{PO}_4)_3$]; 24. 622 (硅钼酸钾 $\text{K}_4\text{MoO}_{12}\text{SiO}_4$); 25. $6mm$ (AgI); 26. $\bar{6}m2$
酸钠 NaClO_3 ; 29. $m\bar{3}$ (黄铁矿 FeS_2); 30. 432 (NH_4Cl); 31. $\bar{4}3m$ (辉锑矿
32. $m\bar{3}m$ (方铅矿 PbS))

$$t_{p_1, p_2, p_3} = p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3,$$

这里的 a_1, a_2, a_3 是三个不共面的坐标矢量,它们决定初基胞。这个式子是几何晶体学的基础,特别是由此可导出有理数定律。

一个无限的点阵 $T(x)$ 可以写成

$$\begin{aligned} T(x) &= \sum_{p_1} \sum_{p_2} \sum_{p_3} \delta(x - p_1 a_1, y - p_2 a_2, z - p_3 a_3) \\ &= \sum_{p_1, p_2, p_3} \delta(r - t_{p_1, p_2, p_3}). \end{aligned} \quad (3.11)$$

在阵点上 δ 函数等于1,在其他处它等于零。

每一阵点由三个整数 p_1, p_2, p_3 表示。可以通过点作直线,即晶列;可以通过点作平面,即晶面。晶列位置可以方便地由列上二相邻阵点来确定。特别是,当其中之一取为原点(图3.27),另一点 p_1, p_2, p_3 就确定晶列,它的符号是方括号中的三指数 $[p_1 p_2 p_3]$ 。

点阵平面的位置由不共面的三点决定。如三个点都在参照轴上,点阵平面在轴上的截距就为:第一轴上 $p_1 a_1$ 、第二轴上 $p_2 a_2$ 、第三轴上 $p_3 a_3$,这里的三个数 p_1, p_2, p_3 是平面的外斯指数(图3.28)。

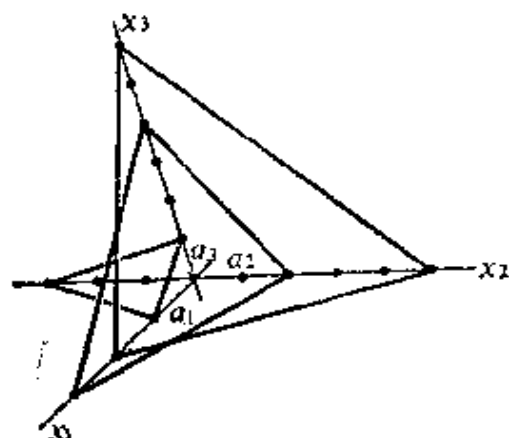
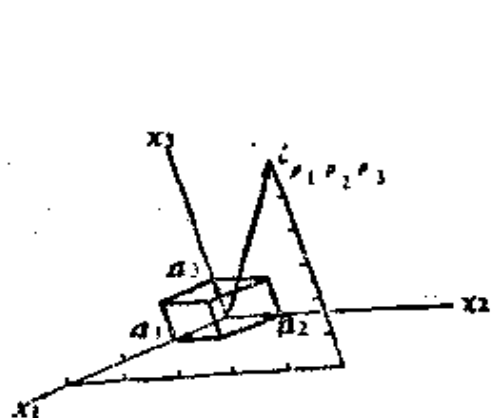


图 3.27 矢量 t 决定直线 $[p_1 p_2 p_3]$ (图 3.28 外斯指数 p_1, p_2, p_3 分别为 $(256), (324), (1\bar{3}1)$ 的平面
($p_1=3, p_2=5, p_3=6$)
 a_1, a_2, a_3 为坐标轴单位矢量

由于点阵有周期性(3.2),故晶列和晶面都含有无穷多点。显

然,一对相交或平行的晶列决定一晶面;一对相交的晶面决定一晶列。不考虑晶体的尺度时, $p_1 p_2 p_3$ 或其他由此导出的指数已足可以描述点阵。如果要计算距离、角度等等,就应知道(3.2)中单位平移 a_i 的绝对值。

3.4.2 平面的性质

外斯指数为 p_1, p_2, p_3 的平面(图3.28)的方程为

$$\frac{x_1}{p_1 a_1} + \frac{x_2}{p_2 a_2} + \frac{x_3}{p_3 a_3} = 1, \quad (3.12)$$

如坐标以轴单位表示,即令 $x'_i = x_i/a_i$,则得

$$\frac{x'_1}{p'_1} + \frac{x'_2}{p'_2} + \frac{x'_3}{p'_3} = 1.$$

此式可改写为

$$h x'_1 + k x'_2 + l x'_3 = p, \quad (3.13)$$

这里

$$h = h_1 = p_2 p_3, k = h_2 = p_3 p_1, l = h_3 = p_1 p_2, p = p_1 p_2 p_3. \quad (3.14)$$

这三个整数 hkl 或 $h_1 h_2 h_3$ 是密勒指数,或习惯地称为(点阵)平面或(晶体)面指数。指数 h_i (还有 p_i)可正可负。平面的符号与面一样都是括号中的三个指数(hkl)。但面指数中公因子都已消去,

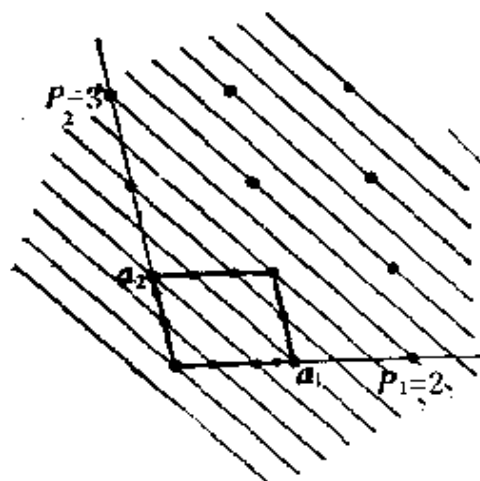


图 3.29 二维情形下外斯指数($p_1 p_2$)和密勒指数($h_1 h_2$)的关系

$$p_1 = 2, p_2 = 3, h_1 = 3, h_2 = 2$$

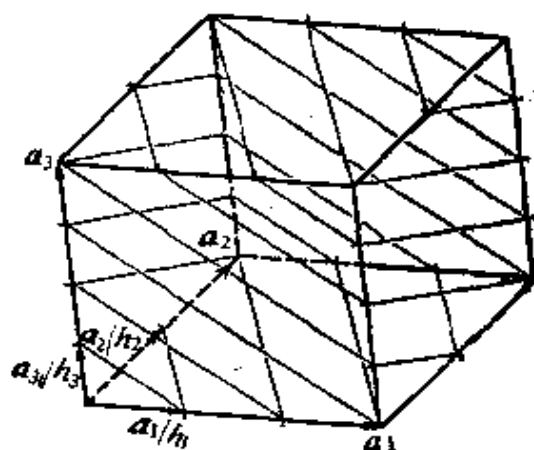


图 3.30 一系列点阵平面: 密勒指数
 $h_1 = 3, h_2 = 2, h_3 = 4$

而在分析晶体原子结构的平面时却不一样,例如我们可以写出(422)平面,与它对应的面是(211)。

$(h_1h_2h_3)$ 平面可以通过所有阵点,它们和(3.13)给出的平面平行。图3.29是一系列(320)平面;图3.30是一系列(324)平面。通过原点的 $(h_1h_2h_3)$ 平面的方程为

$$h_1x'_1 + h_2x'_2 + h_3x'_3 = 0, \quad (3.15)$$

这也就是面的方程。

可以计算零号面(3.15)和第 p 个面(3.13)间有多少个 $(h_1h_2h_3)$ 平面。这套面中的零号面(3.15)被平移 a_1 重复 p_1 次(通过 x 轴上阵点可画 p_1 个平面,图3.29中 $p_1=2$),同时被平移 a_2 重复 p_2 次(图3.29中 $p_2=3$),在二维情形下平面总数等于 p_1p_2 ;三维情形下由于 a_3 重复了 p_3 次,平面总数为 $p_1p_2p_3$ 。这套平面中的每一个都包含平移等同的(平行的等距离的)由无穷多点组成的网格。在(3.13)中 p 可取任何整数: $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。在(3.15)中当 x'_i 为整数: $x'_i = p_i$ (p_i 是矢量 $\mathbf{t}_{p_1p_2p_3}$,即可能的棱的指数)时,我们得到 $\mathbf{t}_{p_1p_2p_3}$ 位于平面或面 $(h_1h_2h_3)$ 中的条件:

$$h_1p_1 + h_2p_2 + h_3p_3 = 0,$$

即得到晶带定律(3.4)。

一般情形中随着指数 $h_1h_2h_3$ 的不同,有若干平面通过晶胞(图3.29,3.20),把初基胞的棱和对角线等分,把 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 分别分为 h_1, h_2, h_3 份,把面对角线分为 $h_2 + h_3, h_3 + h_1, h_1 + h_2$ 份,把体对角线分为 $h_1 + h_2 + h_3$ 份。

离原点最近的 $(h_1h_2h_3)$ 平面是(3.13)中 $p=1$ 的面,它与轴的截距为 $x'_i = 1/h_i$ 或 $x_i = a_i/h_i$ (图3.29,3.20)。同样地可以得到此平面在对角线上的截距。

3.4.3 倒易点阵

相邻 (hkl) 平面的距离被称为面间距并以 d_{hkl} 表示。它沿 (hkl) 平面法线计量并依赖于晶胞的 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 值。

设法线矢量 \mathbf{H}_{hkl} 垂直 (hkl) 平面并定义它的长度是面间距的倒数

$$|H_{hkl}| = 1/d_{hkl}. \quad (3.16)$$

在斜角晶胞(图3.31)中坐标平面的法线由矢积 $[a_i a_j]$ 决定,矢积的值等于晶胞 $a_i a_j$ 平面面积,坐标面间距等于晶胞体积和此面积之比。晶胞体积为

$$\Omega = a_1[a_2 a_3] = a_2[a_3 a_1] = a_3[a_1 a_2]. \quad (3.17)$$

因此

$$\begin{aligned} d_{100} &= \frac{\Omega}{|[a_2 a_3]|}, & d_{010} &= \frac{\Omega}{|[a_3 a_1]|}, \\ d_{001} &= \frac{\Omega}{|[a_1 a_2]|}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

由(3.16)定义三个矢量 $H_{100} = a_1^*$, $H_{010} = a_2^*$, $H_{001} = a_3^*$:

$$a_1^* = \frac{[a_2 a_3]}{\Omega}, \quad a_2^* = \frac{[a_3 a_1]}{\Omega}, \quad a_3^* = \frac{[a_1 a_2]}{\Omega}, \quad (3.19)$$

它们垂直三个坐标平面。因此(图3.31),

$$d_{100} = 1/a_1^*, d_{010} = 1/a_2^*, d_{001} = 1/a_3^*. \quad (3.20)$$

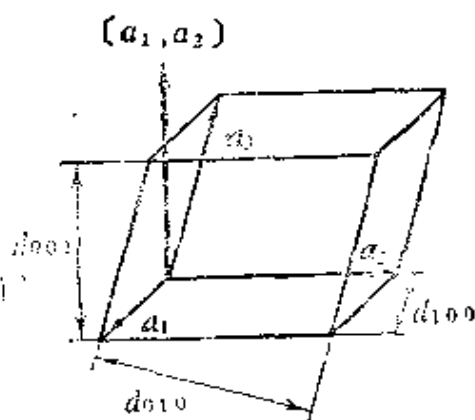


图 3.31 一般斜角晶胞中的面间距 d_{100} , d_{010} , d_{001} 和 (001) 平面法线 $[a_1 a_2]$

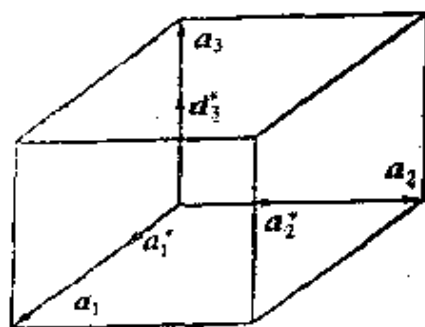


图 3.32 在直角晶胞中倒易基矢 a_1^* , a_2^* , a_3^* 和正基矢 a_1 , a_2 , a_3 的方向重合

在直角点阵的特殊情形(图3.32)中

$$\begin{aligned} a_1^* &= 1/a_1 = 1/d_{100}, & a_2^* &= 1/a_2 = 1/d_{010}, \\ a_3^* &= 1/a_3 = 1/d_{001}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

由(3.19)得出

$$a_i a_j^* = \begin{cases} 1, & i=j, \\ 0, & i \neq j. \end{cases} \quad (3.22)$$

为了找到任意 $(h_1 h_2 h_3)$ 平面的 H (图3.33), 采用坐标平面同样的方法, 但需要另外作图。画出下列基矢的小单元代替晶胞:

$$a'_1 = \frac{a_1}{h_1} - \frac{a_3}{h_3}, \quad a'_2 = \frac{a_2}{h_2} - \frac{a_3}{h_3}, \quad a'_3 = \frac{a_3}{h_3}. \quad (3.23)$$

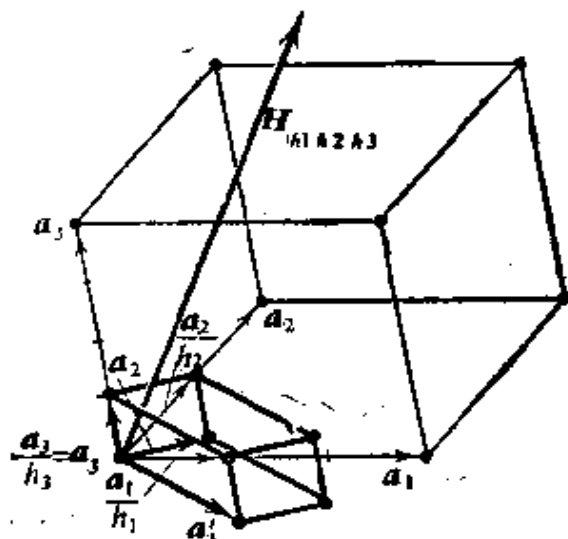


图 3.33 一般矢量 H 的图, 它垂直 $(h_1 h_2 h_3)$ 面, $h_1=3, h_2=2, h_3=4$

a'_1 和 a'_2 位于 $(h_1 h_2 h_3)$ 平面内, 矢积 $[a'_1 a'_2]$ 决定 H 的方向和小面的面积, $\Omega' = a'_3 [a'_1 a'_2]$, 而

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \Omega' / [a'_1 a'_2], \quad H_{h_1 h_2 h_3} = [a'_1 a'_2] / \Omega'. \quad (3.24)$$

利用 (3.22) 和 (3.23), 得到 $[a'_1 a'_2] = (h_1 a_1^* + h_2 a_2^* + h_3 a_3^*) \Omega'$, $\Omega' = \Omega / hkl$, 因此

$$H_{hkl} = h_1 a_1^* + h_2 a_2^* + h_3 a_3^*. \quad (3.25)$$

这是一个重要的结果: 矢量 H_{hkl} 表示为基矢 a_1^*, a_2^*, a_3^* 和整数 h, k, l , 后者正好是 (hkl) 平面的密勒指数。换句话说, H_{hkl} 的末端组成以 a_1^*, a_2^*, a_3^* 为基矢的点阵 $T^*(S)$ (图3.34), 这和正空间矢量 $f(2)$ 形成以 a_1, a_2, a_3 为基矢 (图3.27) 的 $T(x)$ 完全相同:

$$T^*(S) = \sum_{h,k,l} \delta(S - H_{hkl}). \quad (3.26)$$

这里 δ 是 δ 函数。

以 $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ 为基矢的点阵被称为倒易点阵, 矢量 $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$

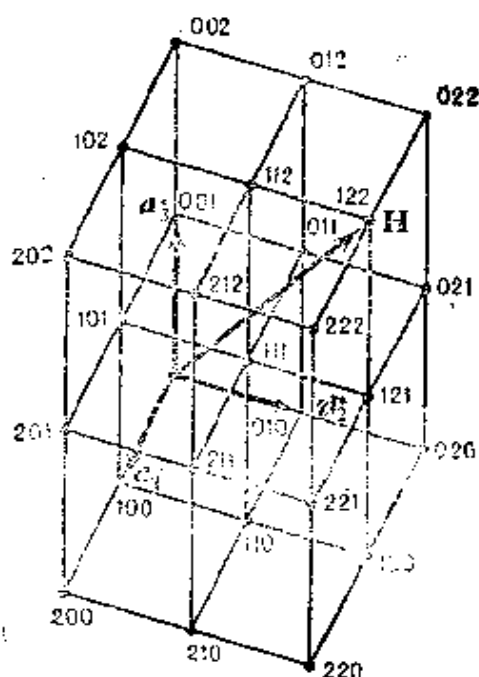


图 3.34 以 $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ 为基矢的倒易点阵及其中的一个 \mathbf{H} 矢量(\mathbf{H}_{112})

(或 $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$)被称为倒易点阵的坐标矢量, 它们是倒易点阵晶胞的棱。由(3.22)和(3.25)得出

$$\mathbf{H}_{hkl} \mathbf{a}_1 / h_1 = 1, \mathbf{H}_{hkl} \mathbf{a}_2 / h_2 = 1, \mathbf{H}_{hkl} \mathbf{a}_3 / h_3 = 1. \quad (3.27)$$

倒易点阵是以“倒易长度”为量纲的三维倒易空间的点阵。为了避免混淆, 称晶体的正空间中的点阵为“原子”或“正”点阵。

从(3.22)得出, 原子点阵是倒易点阵的倒易点阵, 即二者互为倒易点阵, 可以在(3.19)中用无星号的符号代替有星号的符号或者反过来, 例如(3.17)中 \mathbf{a}_i 被 \mathbf{a}_i^* 替代后计算出来的 Ω^* 代替 Ω 。(3.22)表明, 下标相同时正点阵和倒易点阵的坐标矢量互为倒易, 下标不同时二者互相垂直。

原子点阵和倒易点阵还有如下的关系: 一个点阵中的直线垂直于另一点阵同样指数的平面, 一个点阵中阵点间距等于另一点阵平面间距的倒数。

由此得出: 原子点阵平面——晶体面的法线是倒易点阵的直

线,反过来也一样;原子点阵直线垂直倒易点阵平面,等等。所有这些使我们直接利用 H_{hkl} (3.16,3.25)写出原子点阵中的许多关系。例如平面(3.13)和(3.15)公式可简化为矢量 r (它的末端在这个平面上)和矢量 H 的标积:

$$rH = p, rH = 0$$

晶带定律(3.4)可写为

$$t_{p1p2p3}H_{hkl} = 0. \quad (3.28)$$

根据矢量 H_{hkl} 垂直原子点阵 (hkl) 平面、长度上等于 $1/d_{hkl}$ (3.16)的定义导出的倒易点阵具有(3.19,3.22,3.25)的性质。反过来倒易点阵可以由(3.19)或(3.22)导出并具有(3.16)和(3.27)的性质。另一种倒易点阵的推导在考虑衍射现象时会自动地出现(第四章)。

倒易点阵是重要的数学方法,它在几何晶体学、衍射理论、晶体结构分析以及固体物理中有许多应用。

3.5 点阵变换

3.5.1 原子点阵和倒易点阵坐标及指数变换

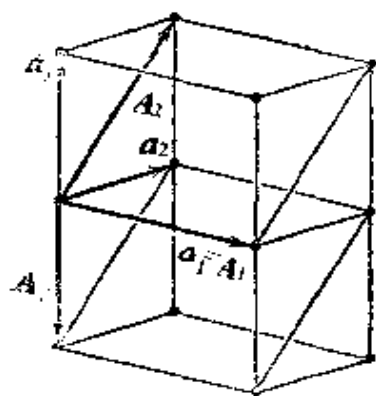


图 3.35 在一个原来以 a_1, a_2, a_3 为基矢的点阵中选定一个新的以 A_1, A_2, A_3 为基矢的新的初基胞

初基胞有无限多选定方法,每一种可以变换成另一种(图3.35)。实际上重要的是将任意初基胞变换成遵循晶系对称性的晶胞(表3.5),这种变换可以由约化算法(3.5.2节)完成。有时候需要将某晶体的晶胞加以改变,如从带心的改为初基的,或从菱面的描述改为六角的。在晶体的X射线研究中需要建立晶体固有的晶体学坐标系和仪器的直角坐标系间的关系。一个坐标系向另一个变换时,点的坐标、直线和平面的指数都发生变化。下面

介绍如何由原有值变换为新的值。

将新轴表示为 A_i (即点阵 (3.2) 的矢量), 老轴表示为 a_i , 得到

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= \alpha_{11}a_1 + \alpha_{12}a_2 + \alpha_{13}a_3 \\ A_2 &= \alpha_{21}a_1 + \alpha_{22}a_2 + \alpha_{23}a_3 \\ A_3 &= \alpha_{31}a_1 + \alpha_{32}a_2 + \alpha_{33}a_3 \end{aligned} \right\} \quad (3.29)$$

即 $A_i = (\alpha_{ik})a_k$. 这里 (α_{ik}) 是变换矩阵。反过来

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \beta_{11}A_1 + \beta_{12}A_2 + \beta_{13}A_3 \\ a_2 &= \beta_{21}A_1 + \beta_{22}A_2 + \beta_{23}A_3 \\ a_3 &= \beta_{31}A_1 + \beta_{32}A_2 + \beta_{33}A_3 \end{aligned} \right\} \quad (3.30)$$

即 $a_i = (\beta_{ik})A_k$,

这里 (β_{ik}) 是和 (α_{ik}) 倒易的变换矩阵。

正矩阵和倒易矩阵的系数满足以下关系:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{1i}\beta_{k1} + \alpha_{2i}\beta_{k2} + \alpha_{3i}\beta_{k3} \\ \alpha_{i1}\beta_{1k} + \alpha_{i2}\beta_{2k} + \alpha_{i3}\beta_{3k} \end{aligned} \right\} = 1 \quad (i=k) \text{ 或 } 0 \quad (i \neq k). \quad (3.31)$$

这一点很容易检验, 只要把 (3.29) 中用 a_i 表示的 A_k 的公式代入 (3.30) 即可。

点 X_1, X_2, X_3 (老坐标为 x_1, x_2, x_3) 的矢量在参照系变化时保持不变:

$$\left. \begin{aligned} r &= x_1a_1 + x_2a_2 + x_3a_3, \\ R &= X_1A_1 + X_2A_2 + X_3A_3. \end{aligned} \right\} \quad (3.32)$$

即 $r = R$. 由 (3.30) 得到

$$\left. \begin{aligned} X_1 &= \beta_{11}x_1 + \beta_{21}x_2 + \beta_{31}x_3 \\ X_2 &= \beta_{12}x_1 + \beta_{22}x_2 + \beta_{32}x_3 \\ X_3 &= \beta_{13}x_1 + \beta_{23}x_2 + \beta_{33}x_3 \end{aligned} \right\} \quad (3.33)$$

即 $X_i = (\beta_{ki})x_k$.

(3.30) 中 β 的行已变成 (3.33) 中的列, 即矩阵 (β_{ik}) 通过相对对角线的反射变为转置矩阵 (β_{ki}) . 这种变换被称为 **反变换**, 而 (3.29) 和 (3.30) 被称为 **协变换**. 类似地, 由 (3.29) 和 (3.32) 得到

$$x_i = (\alpha_{ki})X_k. \quad (3.34)$$

在特殊情形下, 当 $r = R$ 并且点阵 (3.2) 中的矢量 $t = T$, 则 x_i 成

为老系统中直线指数 p_i ,而 X_i 成为新系统中直线指数 P_i .因此对于直线指数的变换,(3.33)和(3.34)仍成立:

$$P_i = (\beta_{ki}) p_k \quad (3.35)$$

$$p_i = (\alpha_{ki}) P_k \quad (3.36)$$

下面考虑平面指数由 $h_1 h_2 h_3$ 变换为 $H_1 H_2 H_3$. 为此,将(3.34)代入点阵平面公式(3.15),并把 X_1, X_2, X_3 项归并,得到

$$\begin{aligned} & (\alpha_{11}h_1 + \alpha_{12}h_2 + \alpha_{13}h_3)X_1 + (\alpha_{21}h_1 + \alpha_{22}h_2 + \alpha_{23}h_3)X_2 \\ & + (\alpha_{31}h_1 + \alpha_{32}h_2 + \alpha_{33}h_3)X_3 = 0. \end{aligned} \quad (3.37)$$

由此得出:

$$H_i = (\alpha_{ik}) h_k, h_i = (\beta_{ik}) H_k. \quad (3.38)$$

这里还直接给出了与(3.37)类似的逆变换。这二个变换和(3.29)、(3.30)相同是协变换。

利用(3.22)及下式

$$\sum_{i=1}^3 a_i \cdot a_i^* = 3 = \sum_{i=1}^3 A_i \cdot A_i^*. \quad (3.39)$$

可得到倒易点阵矢量的变换规则。在上式左边按(3.29)用 A_i 表示 a_i ,或在上式右边按(3.30)用 a_k 表示 A_i ,得到

$$a_i^* = (\alpha_{ki}) A_k^*, A_i^* = (\beta_{ki}) a_k^*. \quad (3.40)$$

这两个变换是反变换,具有同样的 α 系数和 β 系数。最后,倒易空间的坐标 x_i^* 和 X_i^* ,也有与倒易点阵直线指数 h_i 和 H_i 的关系(3.38)一样的关系

$$X_i^* = (\alpha_{ik}) x_k^*, x_i^* = (\beta_{ik}) X_k^*, \quad (3.41)$$

这两个变换是协变换。

在X射线晶体学中放置晶体时,要把倒易空间阵点坐标 $h_1 h_2 h_3$ 表示成笛卡儿坐标 X_i^* ($X_1^* = X^*, X_2^* = Y^*, X_3^* = Z^*$);这时有类似(3.41)的关系

$$X_i^* = (\alpha_{ik}) h_k, h_i = (\beta_{ik}) X_k^*, \quad (3.42)$$

这里

$$(\beta_{ijk}) = \begin{bmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{bmatrix} \quad (3.43)$$

其中的矩阵元是倒易晶胞边在直角轴上的投影。

我们可以看到,所有倒易点阵中的变换与原子点阵中的类似变换在变换上是相反的(协变换或反变换各取其一)。在每一种点阵中,轴和平面指数为一类,坐标或直线指数为另一类,二者在变换上是相反的。这里二种点阵互相倒易的规则自动成立,在一种点阵中的直线指数是另一点阵中的平面指数。

这些变换可以写成统一的符号形式:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \xrightarrow{\quad} h_1 \quad h_2 \quad h_3 \\ \xrightarrow{\quad} \mathbf{a}_1 \quad \mathbf{a}_2 \quad \mathbf{a}_3 \\ H_1 \mathbf{A}_1 = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{array}{l} \mathbf{A}_1^* X_1 \\ \mathbf{A}_2^* X_2 \\ \mathbf{A}_3^* X_3 \end{array} \\ H_2 \mathbf{A}_2 = \\ H_3 \mathbf{A}_3 = \end{array} \\ \begin{array}{c} \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \mathbf{a}_1^* \quad \mathbf{a}_2^* \quad \mathbf{a}_3^* \\ x_1 \quad x_2 \quad x_3 \end{array} \end{array} \quad (3.44)$$

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \xrightarrow{\quad} H_1 \quad H_2 \quad H_3 \\ \xrightarrow{\quad} \mathbf{A}_1 \quad \mathbf{A}_2 \quad \mathbf{A}_3 \\ h_1 \mathbf{a}_1 = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{bmatrix} \begin{array}{l} \mathbf{a}_1^* x_1 \\ \mathbf{a}_2^* x_2 \\ \mathbf{a}_3^* x_3 \end{array} \\ h_2 \mathbf{a}_2 = \\ h_3 \mathbf{a}_3 = \end{array} \\ \begin{array}{c} \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \mathbf{A}_1^* \quad \mathbf{A}_2^* \quad \mathbf{A}_3^* \\ X_1 \quad X_2 \quad X_3 \end{array} \end{array} \quad (3.45)$$

要指出的是: X_i^*, x_i^* 互相变换(3.41)与 H_i, h_i 互相变换方式相同; P_i, p_i 互相变换(3.35, 3.36)与 X_i, x_i 相同。符号 $\xrightarrow{\quad}$ 代表协变换, \uparrow 代表反变换。

由矢量 \mathbf{A} 和 \mathbf{a} 决定的晶胞体积间的关系以及它们各自的倒易

胞体积间的关系为

$$\Omega_A : \Omega_a = |\alpha_{ik}| : 1 = 1 : |\beta_{ik}| = n = \Omega_{a^*} : \Omega_{A^*}, \quad (3.46)$$

这个比值由变换矩阵行列式的模决定,并等于 n ,这里的 n 是各自单胞中点数之比,如 a 是初基胞,则 n 为一个大的非初基胞 A 中的阵点数。

下面是一些变换的例子。例如,当 $A_1 = a_1$, $A_2 = a_2 + a_3$, $A_3 = -a_3$ (图3.35)时,矩阵为

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.47)$$

初基胞 P ,体心胞 I ,面心胞 F 相互变换的矩阵为

$$\begin{array}{cc} P \rightarrow I & I \rightarrow P \\ \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \\ P \rightarrow F & F \rightarrow P \\ \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \bar{1} & 1 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 1 & \bar{1} \end{bmatrix} \end{array} \quad (3.48)$$

菱面胞 R 变换成六角胞 H 时体积增为3倍(图2.72),变换矩阵为

$$\begin{array}{cc} H \rightarrow R & R \rightarrow H \\ \begin{bmatrix} \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & -\frac{2}{3} & \frac{1}{3} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \end{array} \quad (3.49)$$

3.5.2 约化算法

每一个点阵由它的晶胞单值地确定。但是在同一个点阵中有

无限多选定晶胞的方法。结果在X射线实验研究和测角术中同一晶体可以有不同几何描述。因此有必要给出一个判据,以便用一个唯一的胞对点阵进行单值的描述,有必要找出一个算法使点阵的任意胞变换为唯一的“约化”胞。这个算法是Delone提出来的^[2.33]。

在所有晶体中(除三斜和单斜晶体外),这种胞的选择以对称性为基础,即约化胞是布喇菲平行六面体。在单斜胞中对称性可唯一地确定 b 轴,它和轴2或 m 的法线重合。在更对称点阵中最初选定的胞有时会与对称性矛盾。

下面介绍约化算法(不加证明)。晶胞的尺寸和角参数性质上各不相同。任一晶胞可以由基矢和反向体对角线 d_0 (图3.36)完全确定,并且它们之和为零:

$$a_0 + b_0 + c_0 + d_0 = 0. \quad (3.50)$$

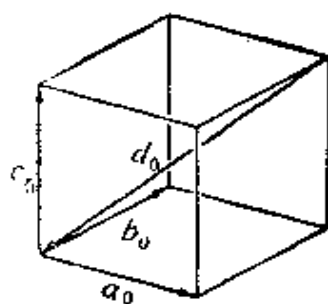


图 3.36 晶胞和反向体对角线 d_0 。

起始的任意胞可以由六个性质相同的均匀参数描述,它们是(3.50)中出现的四个矢量间的标积:

$$\begin{aligned} P_0 &= b_0 c_0 \cos \alpha_0, & S_0 &= a_0 d_0 \cos \psi_{0a}, \\ Q_0 &= c_0 a_0 \cos \beta_0, & T_0 &= b_0 d_0 \cos \psi_{0b}, \\ R_0 &= a_0 b_0 \cos \gamma_0, & U_0 &= c_0 d_0 \cos \psi_{0c}, \end{aligned} \quad (3.51)$$

这里 ψ 是基矢与对角线间夹角。由此可得

$$\begin{aligned} a_0^2 &= -S_0 - Q_0 - R_0, & b_0^2 &= -T_0 - R_0 - P_0, \\ c_0^2 &= -U_0 - P_0 - Q_0, & d_0^2 &= -S_0 - T_0 - U_0. \end{aligned} \quad (3.52)$$

约化胞要求所有角度

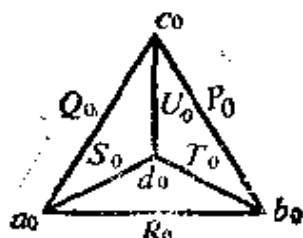
$$\alpha, \beta, \gamma, \psi_a, \psi_b, \psi_c \geq 90^\circ. \quad (3.53)$$

由(3.51)得出,所有

$$P, Q, R, S, T, U \leq 0. \quad (3.54)$$

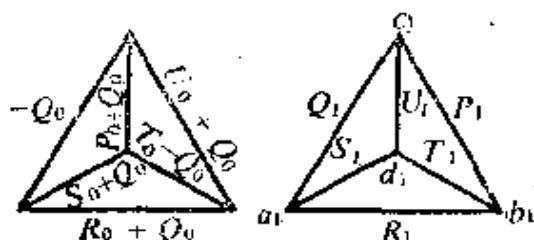
起始胞中有些角是锐角,相应地 P_0, \dots, U_0 中有些是正值,因此必须要经过处理转化为约化胞。

约化算法如下。用图形将起始胞参数表示出来



$$(3.55)$$

可以把它看成一个四面体,它的顶点是(3.50)中的矢量,联结顶点的棱是相应的标积(3.51)。在起始参数中取出任一正值,例如 Q_0 。(如无正值,(3.54)说明已是约化胞),并将图形更改:



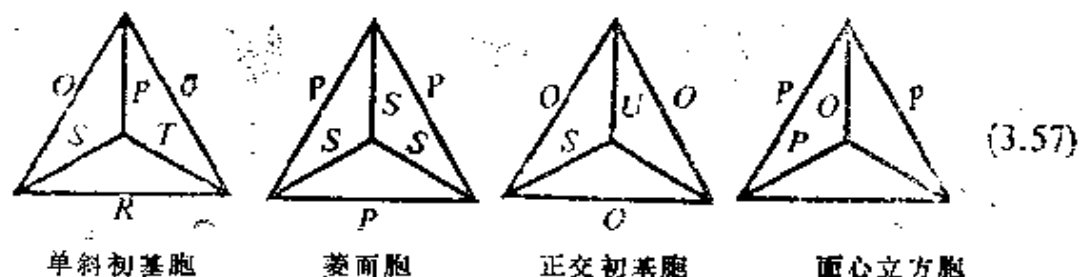
$$(3.56)$$

即令 $Q_1 = -Q_0, U_1 = P_0 + Q_0$,等等。在新的六参数中 Q_1 已变为负。(3.55)向(3.56)转化的规则是: 1)将选出的正参数从对 面的参数中减去,得到 $T_0 - Q_0$; 2)将此正参数加到其他四参数上,得到 $S_0 + Q_0$ 等; 3)将此四参数每二个分别交换位置,即将会聚到原 Q_0 一端的二棱交换位置,如(3.56)中 $P_0 + Q_0$ 和 $U_0 + Q_0$ 互换等; 4)改变这六个参数的记号。

上述转化将产生新的 a_1, b_1, c_1, d_1 和角度,这种转化相当于转变矩阵(3.29)。在上述(3.56)的例子中 $a_1 = a_0, b_1 = b_0 + c_0, c_1 = -c_0, d_1 = d_0 + c_0$ 。这种(3.55)向(3.56)的转化应重复几次直至图形中无正值,即 $P_n, \dots, U_n \leq 0$ (3.54)。六参数中有些会等于零,这表示相应的角度(3.51)是直角。

从最终图形(某些 P, Q, \dots, U 等于零或相等以及它们的相互

关系)可以把点阵区分为24种Delone多面体^[2.93](图2.89),并进而区分为14种布喇菲点阵。下面是几种图形的例子:



除了Delone列举的图形,我们还可以得到另外5种只需约化一步就可通过零到达上述列举图形的图形。按给定的规则由约化 a, b, c, d 可得出相应布喇菲平行六面体的基矢 a_s, b_s, c_s 。这种推导不一定给出三个最短的晶胞矢量^[2.2-2.4](即Buerger胞矢量),但给出的矢量是在下列七矢量(四个约化矢量 a, b, c, d 和 $a+b, b+c, c+a$)之中。对三斜点阵,我们必须从它们选出三个最短的不共面矢量作为周期。对初基单斜点阵,约化矢量包括沿轴2的矢量,给出一个周期,另两个周期要从垂直轴2平面上的最短矢量中选定,它们应形成钝角。如单斜点阵带心(在一个直角面上),则在垂直轴2的平面上选一个可组成带心直角边面的最短棱作为第二周期,选和第二周期成钝角的最短矢量为第三周期。

需要指出的是,某些场合下单斜或三斜胞更适当的选择方式不仅决定于约化算法规定的形式上的几何规则,而且还可以决定于结构的结晶化学特征。轴的方向要与明显的方向对应,如层状硅酸盐多面体层的方向、链状结构晶体中的链的方向等等。

和实际空间中晶体约化胞不同,约化倒易胞的角度不是钝角,即 $\alpha^*, \beta^*, \gamma^* \leq 90^\circ$ 。约化倒易胞可以直接由约化胞得出。

3.5.3 晶体中角度和距离的计算

使用矢量公式(3.2, 3.22, 3.25)并展开标积后可以得到原子点阵和倒易点阵中角度的公式,它们在几何晶体学中特别有用(参阅3.6, 3.8式)。从(3.27)得到面 (hkl) 法线与轴矢量夹角(3.8式)为

$$\cos \varphi_{a_i H} = h_i / a_i H_{hkl}.$$

直线间、面法线间、直线和面法线间的角度由下面三个式子决定:

$$\begin{aligned}\cos\varphi_{tt'} &= \mathbf{t}\mathbf{t}'/tt', \cos\varphi_{HH'} = \mathbf{H}\mathbf{H}'/HH', \\ \cos\varphi_{tH} &= \mathbf{t}\mathbf{H}/tH,\end{aligned}\quad (3.58)$$

一般场合下(3.58)的乘积相当复杂,但其最后的式子比较简单,它的分子等于 $(p_1h_1 + p_2h_2 + p_3h_3)$ 。在实际计算中,要把这些和前面的方程的矢量形式变为含周期 a, b, c 和 α, β, γ 的方程。计算在晶体学坐标,即表3.5规定的晶胞坐标中进行。必要时将晶胞约化,或由(3.44, 3.45)变换为更适当的坐标。

每个晶系都可写出由原子点阵的周期、角度推出倒易点阵周期、角度的方程。这些方程对逆变换也成立,这时每一带星号的量变为不带星号的量;反过来也一样。

下面还将写出平面间距 d_{hkl} (它决定倒易矢量的长度 $H = 1/d$)、晶胞中点间距(原子间距)的公式;坐标 $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ 以相应周期的分数(即 $x_i = |x|/a_i$ 等)表示。如果在 r 的公式中令 $x_1 - x_2 = p$ 等,我们就得到点阵矢量 \mathbf{t} 的长度。

1)一般场合——三斜点阵, a, b, c 任意, $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 或 60° 。

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

$$a^* = bcsin\alpha/\Omega, b^* = acsin\beta/\Omega, c^* = abc\cos\gamma/\Omega,$$

$$\cos\alpha^* = \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma}, \quad \cos\beta^* = \frac{\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta}{\sin\alpha\sin\gamma},$$

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

$$\begin{aligned}H_{hkl}^2 &= \frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* \\ &\quad + 2klb^*c^*\cos\alpha^* + 2lhc^*a^*\cos\beta^* \\ &= (1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{-1} \\ &\quad \times \left[\frac{h^2}{a^2} \sin^2\alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2\beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2\gamma + \frac{2kl}{bc} (\cos\beta\cos\gamma \right. \\ &\quad \left. + \cos\gamma\cos\alpha + \cos\alpha\cos\beta) \right]\end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} & -\cos\alpha) + \frac{2lh}{ca}(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta) + \frac{2hk}{ab}(\cos\alpha\cos\beta \\ & - \cos\gamma) \end{aligned} \right],$$

$$\begin{aligned} r_{ik}^2 = & (x_i - x_k)^2 a^2 + (y_i - y_k)^2 b^2 + (z_i - z_k)^2 c^2 + 2(y_i - y_k) \\ & \cdot (z_i - z_k) b c \cos\alpha + 2(x_i - x_k)(z_i - z_k) a c \cos\beta + 2(x_i - x_k) \\ & \cdot (y_i - y_k) a b \cos\gamma. \end{aligned}$$

2) 单斜点阵, a, b, c 任意, $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta < 90^\circ$.

$$\Omega = a b c \sin\beta$$

$$a^* = 1/a \sin\beta, \quad b^* = 1/b, \quad c^* = 1/c \sin\beta$$

$$\alpha^* = 90^\circ, \quad \beta^* = 180^\circ - \beta, \quad \gamma^* = 90^\circ;$$

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

$$\begin{aligned} r_{ik}^2 = & (x_i - x_k)^2 a^2 + (y_i - y_k)^2 b^2 + (z_i - z_k)^2 c^2 + 2(x_i - x_k) \\ & \cdot (z_i - z_k) a c \cos\beta. \end{aligned}$$

3) 正交点阵, $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$\Omega = a b c, \quad a^* = 1/a, \quad b^* = 1/b, \quad c^* = 1/c$$

$$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ;$$

$$H_{hkl}^2 = 1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2.$$

$$r_{ik}^2 = (x_i - x_k)^2 a^2 + (y_i - y_k)^2 b^2 + (z_i - z_k)^2 c^2.$$

4) 四方点阵, $a = b, c$ 任意, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

$$\Omega = a^2 c, \quad a^* = b^* = 1/a, \quad c^* = 1/c$$

$$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ;$$

$$H_{hkl}^2 = 1/d_{hkl}^2 = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

$$r_{ik}^2 = [(x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2] a^2 + (z_i - z_k)^2 c^2.$$

5) 六角点阵, $a = b, c$ 任意, $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$,

$$\Omega = a^2 c \sqrt{3}/2, \quad a^* = b^* = 2/\sqrt{3}a, \quad c^* = 1/c,$$

$$\alpha^* = \beta^* = 90^\circ, \quad \gamma^* = 60^\circ;$$

$$H^2_{hkl} = 1/d^2_{hkl} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2},$$

$$r^2_{i,j} = a^2[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 - (x_i - x_j)(y_i - y_j)] + c^2(z_i - z_j)^2.$$

这里的计算只用 h 和 k ,但还有用 h, k 和 $i = -(h+k)$ 三个指数、三个基矢的公式。注意倒易点阵的三个基矢间夹角为 60° 。

三角(菱面)点阵, $a = b = c, \alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$, 它可以约化为六角描述, 其中的 a', c' 为: $a' = 2a \sin \alpha / 2, c' = a \sqrt{3} \sqrt{1 + 2 \cos \alpha}$

(利用变换矩阵3.49式)。

6) 立方点阵, $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

$$\Omega = a^3, \quad a^* = 1/a, \quad \alpha^* = 90^\circ;$$

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

$$r^2_{i,j} = [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2] a^2.$$

还应该指出, 斜角点阵的计算机计算中有时用笛卡儿坐标比晶体学坐标更方便。二者的关系由普遍的(3.43, 3.44)方程给出, 但这时系数 α_{ij} 和 β_{ij} 不是整数或有理数, 而是任意的值。

第四章 晶体结构分析

1912年发现了晶体的X射线衍射,并且很快就测定了岩盐和金剛石的结构。这些工作奠定了X射线结构分析的基础,使物理学家进入晶体原子结构的世界。以后,另两种类似的方法,电子和中子衍射,也加入了行列。

从数学角度看,原子系统的短波长相干辐射的衍射问题是寻找散射过程中的波前和强度问题。相反的问题是从实验测定的衍射场得到物体的结构。这个问题归结为复杂方程组的解或积分方程组的解,而这种解常常不是没有争议的。衍射理论和结构分析二者不仅应用于单晶体,而且应用于有序度更差的系统,如多晶体、液晶、分子和大分子溶液、液体、非晶体以至气体。

结构分析使用的方法很多。这依赖于研究的物体的有序程度和辐射的类型。本章的主题就是介绍这些方法。

4.1 衍射理论基础

4.1.1 波的干涉

物质原子结构研究的基础是X射线、电子或中子在物质中的衍射现象。研究衍射图样和原子空间分布之间关系的衍射理论对三种辐射是相同的。我们的叙述将采用普遍的形式,但是更经常关注的主要是X射线方法,在必要时特别地提到电子和中子衍射。

设X射线束射入一原子凝聚体,则其中的电子云将与入射波相互作用,使波散射。波传播方向由波矢 \mathbf{k} 决定,并且

$$|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda, \quad (4.1)$$

这里 λ 是波长。

单色平面波的一般表达式为

$$A \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + a)] \quad (4.2)$$

这里 A 是振幅, \mathbf{r} 是空间中点的位矢, a 是初相位。

上式中没有时间参量, 因为在分析我们感兴趣的现象时重要的不是波的时间传播过程, 而是某一时刻的衍射图样。上式已足可以确定散射波干涉时发生的相对相移, 因为这些相移只和原子的空间分布有关而和时间无关。

如果在一个方向传播的两个波相位相同, 它们将互相增强形成振幅加倍的波(图4.1a), 如它们的相位相反($a = \pi$), 它们将互相抵消(图4.1b), 在中间状态振幅和相位都改变(图4.1c)。

物体引起的散射包括弹性散射(不改变能量和波长)和非弹性散射。弹性散射起主要作用并决定衍射图样, 经过对衍射图样的分析可确定物体中原子的分布。

可以把晶体的衍射解释为晶面对X射线的“反射”(图4.2)。

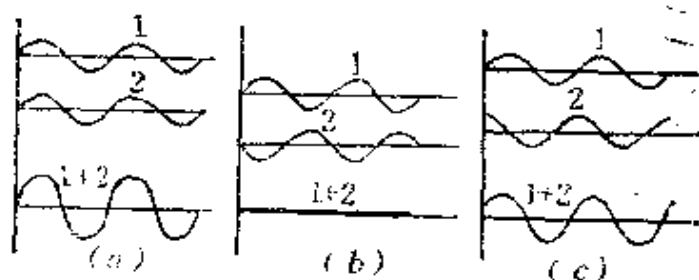


图 4.1 二振幅相同的波(1)和(2)的干涉

- a) 同相位的振幅加倍; b) 相位相反时互相抵消;
c) 一般相移时振幅相位都改变

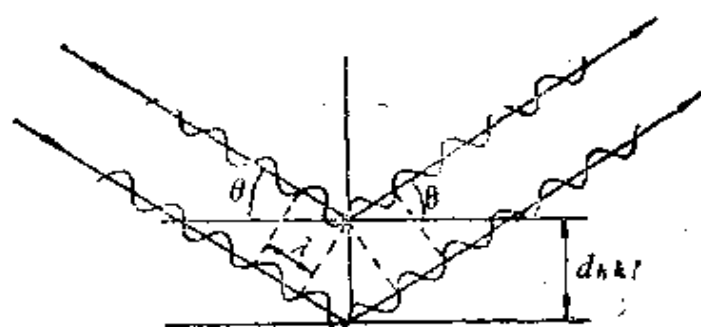


图 4.2 布喇格-乌耳夫公式的推导

当波被平行晶面散射，相位相同互相增强时，才能发生“反射”，这时相邻面散射的光程差等于波长 λ 的整数倍(图4.2)：

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta. \quad (4.3)$$

这就是**布喇格-乌耳夫公式**，它把散射束传播方向(θ 角)和晶面间距 d_{hkl} 联系起来， d 的公式见第三章(3.24)， n 为反射级次。角度的值不能满足上式时，由于晶体内存在大量晶面，故由它们散射出来波的相位差使合成波完全消失。虽然(4.3)的几何结论是正确的，但入射波和物体作用后引起的二次波的干涉这一物理本质在公式中看不出来。布喇格-乌耳夫公式以及下面的劳埃条件(4.29)说明：给定晶面距离后可以用单色光得到衍射束，即固定 λ 后改变晶体的 θ 角得到衍射，或固定晶体后由多色光中合适的波长为 λ 的光产生衍射。

4.1.2 散射振幅

处理物体各点发出的次波的方法是普遍的。设有两个散射中心 O 和 O' (图4.3)，把其中之一取为原点，另一点的位置由位矢 \mathbf{r} 决定。入射平面波激发这二点使它们成为次波源。一般到达这二点的入射波相位不同，因此散射波的初相位也不同。散射波干涉后在某一方

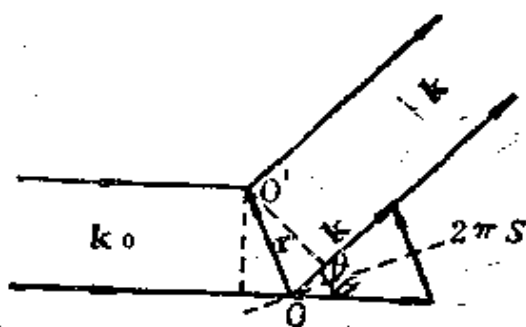


图 4.3 两个中心的散射

方向因同相位而互相增强，而另外的方向则因相位不同而减弱。如果波长 λ 比散射中心间距离大得多，则散射后在任何方向上的相位差实际上趋于零，散射强度将不强烈地与角度有关。

原子间距离处于 $0.1-0.4\text{nm}$ 范围内。在波长为数百 nm 的可见光范围内观察不到原子凝聚体的衍射。由此可见，在光波范围不可能得到物体原子结构的放大相，因为象的形成归根到底是干涉现象。

X射线、中子、电子与光波情形相反可以有适当的波长(~ 0.1

nm), 可以得到原子凝聚体的衍射效应。这些射线原则上也适合于获得原子结构象。

从原点和 r 处的点向 k 方向散射的两个波之间有光程差 $kr - k_0r$, 如入射波振幅 $A = 1$, 则 r 散射中心发出的波为

$$f \exp[i(k - k_0)r] = f \exp(2\pi i S r), \quad (4.4)$$

这里 f 表示这个中心的散射能力, 一般它可以有不同的值。上式中的矢量 S 为

$$S = \frac{k - k_0}{2\pi}, \quad |S| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}, \quad (4.5)$$

它和图4.3中的晶面垂直; θ 是此面和入射、散射波矢的夹角。

如果入射波照射到的物体由 n 个散射中心组成, 它们的散射能力是 f_j , 位置是 r_j , 则根据式(4.4), 合成波振幅为

$$F(S) = \sum_{j=1}^n f_j \exp(2\pi i S r_j). \quad (4.6)$$

$F(S)$ 被称为物体的散射振幅。对严格的“点”散射中心, f_j 是常数, 且与 S 无关。(4.6) 具有普适的性质, 只要把散射能力 f 的概念普遍化, 此式就可适用于任何物理的散射元——电子、原子、分子、分子团等等。

在物体中与X射线作用并散射它的物理的“点”是电子*。每一个电子散射的次波和入射波有相同的频率和波长, 散射波的振幅和入射波振幅成正比并由下式决定:

$$f_e = \frac{1}{R} \frac{e^2}{mc^2} \sin \varphi. \quad (4.7)$$

这里 R 是电子到观察处的距离, e 和 m 是电子的电荷和质量, c 是光速, $\sin \varphi$ 和入射波的极化有关(详见4.5.2)。

如果把一个电子的散射振幅取为单位, 则根据(4.6), 任何物体在“电子”单位中的散射振幅则为

* 原子核的正电荷在入射波的电场中也振动并辐射次波。但从(4.7)中的 m 可见, 核的散射和电子散射之比等于电子和核的质量比, 约小 10^4 倍, 因此可以忽略

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{j=1}^n \exp(2\pi i \mathbf{S} \mathbf{r}_j). \quad (4.8)$$

在绝对单位中散射振幅为

$$F_{\text{abs}}(\mathbf{S}) = F(\mathbf{S}) f_0. \quad (4.9)$$

下面我们将用(4.8)计算电子单位中的散射振幅。在计算绝对强度(4.5节)时再考虑 f_0 。

4.1.3 电子密度函数及傅里叶积分

可以用物体的连续分布的散射能力代替一组位于 \mathbf{r}_j 的 n 个孤立点。由于如前所述电子散射X射线，物体对X射线的“散射物质”是按时间平均的电子云密度 $\rho(\mathbf{r})$ 。这个函数等于 \mathbf{r} 处体积元 Δv_r 内平均电子数 $n_0(\mathbf{r})$ 除以这个体积元：

$$\rho(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) / \Delta v_r. \quad (4.10)$$

根据量子力学，按时间平均的电子密度等于物体的波函数的平方：

$$\rho(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2. \quad (4.11)$$

按照这种处理方法，由孤立散射求和的(4.8)应代之以连续变化函数 $\rho(\mathbf{r})$ 的积分

$$\begin{aligned} F(\mathbf{S}) &= \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{S} \mathbf{r}) d\mathbf{v}_r \\ &= \int \int \int \rho(x, y, z) \exp[2\pi i (xX + yY + zZ)] dx dy dz \\ &= \mathcal{F}[\rho], \end{aligned} \quad (4.12)$$

这里 $d\mathbf{v}_r$ 是散射体积元， X, Y, Z 是 \mathbf{S} 的三个分量， \mathcal{F} 是傅里叶算符。上式给出了振幅与矢量 \mathbf{S} 的关系，它决定任何 $\mathbf{k} (= \mathbf{k}_0 + 2\pi\mathbf{S})$ 方向上的散射。

从数学上看，这个描述衍射的积分是傅里叶积分。散射函数 $F(\mathbf{S})$ 所处的矢量 \mathbf{S} 空间被称为倒易空间。描述散射的 $F(\mathbf{S})$ 是实际空间物体构造 $\rho(\mathbf{r})$ 在倒易空间的“象”，二者之间有单值的联系。可以用(4.12)研究各种问题：原子、分子、晶体的散射，散射能力有不同分布的各种形状连续物体的散射等。

物体中电子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 由原子中的电子分布 $\rho_j(\mathbf{r})$ 、各种原子以及原子间的相互位置决定。 $\rho(\mathbf{r})$ 的极大值(峰值)在原子的中心,它的值在形成原子间化学键的外层电子处最小。如原子中心位于 \mathbf{r}_j 处,则 n 个原子的凝聚体的电子密度可表示为连续函数:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^n \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (4.13)$$

即晶体或分子的电子密度是各个原子电子密度之和,这里忽略了化学键形成时外层价电子分布的细微变化。电子密度函数永远是正的。

傅里叶积分(4.12)适合于描写任何射线在物体中的衍射(物体的不均匀性在尺寸上和波长的量级相同)。这个积分适用于所有衍射方法,在模拟X射线和电子衍射现象的光学衍射理论中它也适用(图4.11)。

4.1.4 原子振幅

这一物理量表示一个孤立原子的散射,常被称为原子振幅。将原子电子密度 $\rho_a(\mathbf{r})$ 代入(4.12)即可得到原子振幅

$$f(\mathbf{S}) = \int \rho_a(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4.14)$$

球对称函数 $\rho_a(r)$ 是原子的电子密度 $\rho_a(\mathbf{r})$ 的很好的近似,这时候在球坐标中的傅里叶积分(4.12)可写成

$$f(s) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_a(r) \frac{\sin sr}{sr} dr, \quad (4.15)$$

这里 $s = 2\pi |\mathbf{S}| = 4\pi \sin\theta/\lambda$ 。这里的 f 只和模 s 有关,因此是倒易空间的球对称函数。计算 $f(s)$ 时需要知道原子的电子密度 $\rho_a(r)$ 。用量子力学可以相当精确地计算出所有原子的电子密度(第二卷1.1.1节)。 $f(s)$ 也已计算出来并列成了表即使在共价键中球对称引起的误差也不大,必要时还可以对球对称 $f(s)$ (4.15)进行修正。对绝大多数结构分析问题来说,球对称近似已经足够了。

当 $s \rightarrow 0$, $\sin sr/sr \rightarrow 1$, 此时

$$f_x(0) = \int \rho_e(r) dv = Z. \quad (4.16)$$

这就是说，散射角为零时原子振幅简单地等于原子体积内电子密度的积分，在数值上等于原子中的电子数 Z 。随着散射角的增大 f 下降。图4.4给出若干原子的这种 f_x 曲线^[4.16]。原子不同壳层的散射振幅也可以计算出来，图4.4b是碳的 K 壳层和 L 壳层的散射振幅。可以看到：外层 L 电子在倒易空间“远”处 ($\sin\theta/\lambda > 0.6$

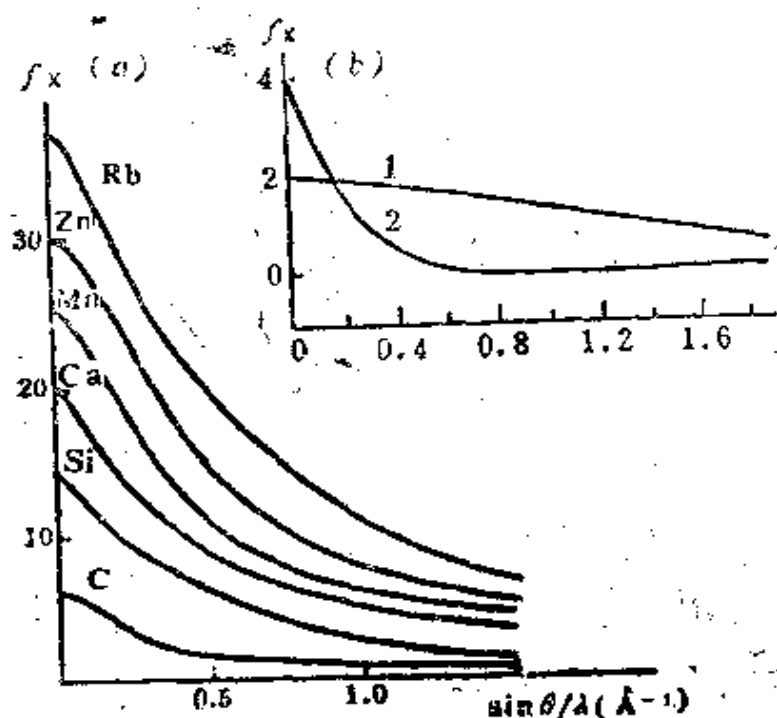


图 4.4 某些原子的X射线散射振幅 $f_x(a)$ ；碳的 K 壳层(1)和 L 壳层(2)的X射线散射振幅(b)

\AA^{-1})对X射线的散射显著减弱。用差分傅里叶级数对原子中化学键进行X射线研究时，需要认真考虑不同电子壳层的散射(4.7.10节和第二卷的1.2.7节)。在特殊的所谓异常X射线散射情形下，原子振幅 f 有一项不大的附加复数分量(见4.146式)。

由于物体对某种射线散射的物理实质决定于原子的散射，故X射线、电子和中子衍射的特点可以从三种原子振幅 f_x 、 f_e 和 f_n 的比较中明显地看出。

物体对电子的散射来源于原子静电势 $\varphi(r)$ 和入射电子的互

作用。带正电的核和带负电的电子壳层一起决定原子的静电势。

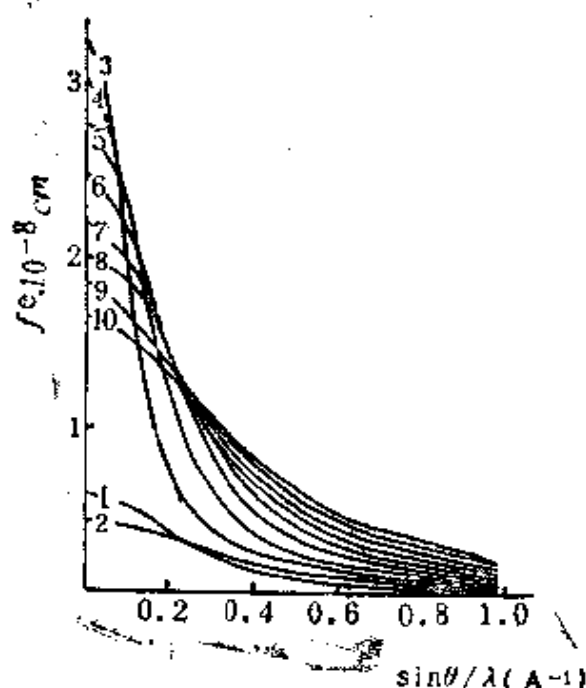


图 4.5 一些元素对电子散射的原子振幅，曲线上的数字是原子序数

如果用原子势 $\varphi_a(r)$ 代替 (4.14) 和 (4.15) 中的电子密度 $\rho_a(r)$ ，就得到电子散射情形下的原子振幅 f_e 。可以用这种方法计算所有原子的 $f_e(s)$ 。图 4.5^[4.16] 给出了一部分曲线。由于原子势也决定于电荷的分布，故 f_e 和 f_x 间有下面的关系：

$$f_e(s) = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \frac{Z - f_x(s)}{s^2}. \quad (4.17)$$

这里的 h 是普朗克常数。

$f_e(s)$ 曲线对原子序数 Z 的依赖较弱，在平均以后，电子散射的 $f_e(0) \sim Z^{1/3}$ ，而 X 射线散射的 $f_x(0) \sim Z$ (4.16)。因此轻、重元素一起存在时，轻元素在电子衍射中的相对贡献比 X 射线衍射中大。由此可见，同时存在重元素时，用电子衍射研究轻元素比较容易。

中子散射的一个来源是中子和核力的相互作用，这是一种非常短程的力，作用半径约 10^{-13} cm，对波长约 10^{-8} cm 的中子来说原子核是一个“点”，在核内部实际上不发生干涉，因此核对中子的散

射在所有方向上都相同，即中子散射振幅和散射角无关，所有 $f_n(\sin\theta/\lambda) = f_n(0)$ 。

这里由傅里叶积分(4.12)表达的散射的一般原理得到了应用：物体愈小，愈紧密， $\rho(\mathbf{r})$ 函数在实空间的范围愈窄，振幅 $F(\mathbf{S})$ 在倒易空间的范围就愈宽，延伸到更大的 $|\mathbf{S}|$ 处；反过来，在实空间的物体愈大，它在倒易空间中的“象”就愈小。例如原子势函数 $\varphi(\mathbf{r})$ 比电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 更“弥散”， $f_\varphi(s)$ 曲线就比 $f_\rho(s)$ 曲线压缩在更小的 s 范围内。中子衍射时，散射物体(原子核)压缩成“点”， f_n 曲线不下降，和散射角无关(图4.6, 4.7)。

中子散射振幅 f_n 和原子序数 Z 的关系较弱，X射线和电子散射的原子振幅永远是正的，而某些核的 f_n 却是负的。这个特点使中子衍射方法成功地研究了原子序数差别很大的原子组成的结构。图4.8是按散射角平均后三种原子振幅和轻元素原子序数的关系曲线。

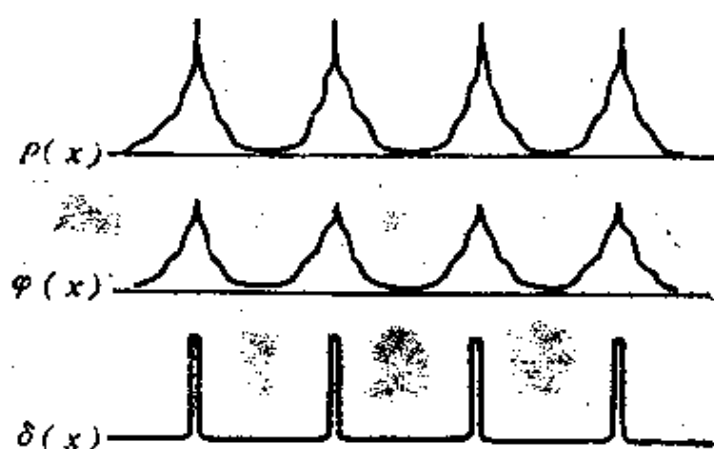


图 4.6 原子静止的晶体中一维的电子密度 $\rho(x)$ 、静电势 $\varphi(x)$ 和核散射能力 $\delta(x)$

中子有磁矩。除了与核的相互作用外，中子还可以和具有磁矩的电子壳层作用产生附加的“磁”散射。例如过渡元素的 d 壳层就具有这种作用。相应的振幅 $f_{n,m}$ 由磁矩未抵消的电子的空间分布决定，并可以用(4.12)进行计算。

各种射线和物体的相互作用在数量上由振幅的绝对值表征，X

射线的 f_x 为 10^{-12} — 10^{-11} cm、电子的 f_e 约 10^{-8} cm,中子的 f_n 约 10^{-12} cm.电子和物体的作用最强,比X射线或中子大几个量级。

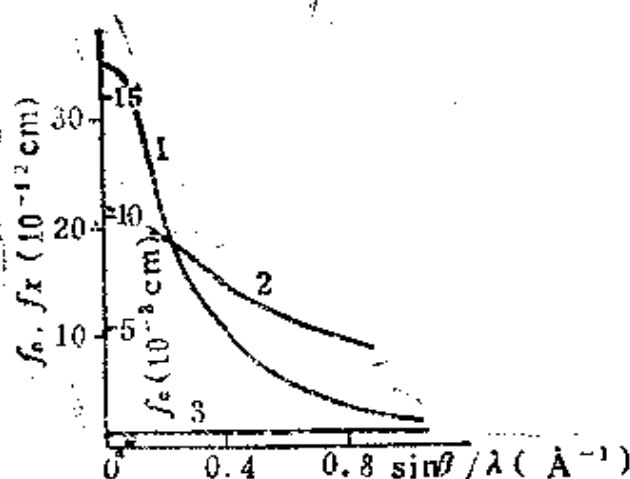


图 4.7 Pb的原子振幅绝对值的比较

(1) X射线散射; (2) 电子散射;
(3) 中子散射

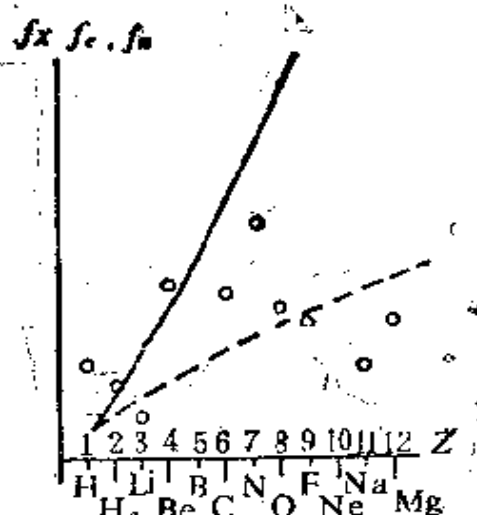


图 4.8 按 $\sin\theta/\lambda$ 平均后三种散射的原子振幅和 Z (1到12)的关系

实线: X射线; 虚线: 电子;
圆圈: 中子

电子和中子散射的更详细的讨论见4.8节和4.9节。

4.1.5 温度因子

晶体中的原子处于运动状态之中。决定散射的电子密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ 是电子密度的时间平均值。衍射实验的时间远远超过原子热运动周期。要考虑热运动, 需要知道原子中心围绕平衡位置的时间平均分布函数 $w(\mathbf{r})$ 。这个函数使静止原子的电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ (和静电势、核密度)“模糊”, 模糊后的函数决定原子振幅(4.14)。

为得到运动原子中的电子密度, 将位移到 \mathbf{r}' 的原子的电子密度 $\rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 乘上原子在该点的几率 $w(\mathbf{r}')$, 并计算电子密度在全部体积中的平均值:

$$\rho_{\text{av}}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}') w(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (4.18)$$

这是计算复杂系统散射振幅的一个特例, 已知的是某种散射元的振幅和散射元的分布规律。

一般情况下, 一个函数 $f_1(\mathbf{r})$ 按另一函数 $f_2(\mathbf{r})$ 分布, 合成的分布由下面的积分表示:

$$\int f_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}') f_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = f_1(\mathbf{r}) * f_2(\mathbf{r}), \quad (4.19)$$

这样的积分被称为 f_1 和 f_2 的卷积或卷积。卷积的很重要的性质是: 如已知 f_1, f_2 的傅里叶积分, 则卷积的傅里叶积分等于 f_1 傅里叶积分和 f_2 傅里叶积分的乘积, 即已知

$$\mathcal{F}[f_1(\mathbf{r})] = F_1(\mathbf{S}), \quad \mathcal{F}[f_2(\mathbf{r})] = F_2(\mathbf{S}),$$

则

$$\mathcal{F}[f_1(\mathbf{r}) * f_2(\mathbf{r})] = F_1(\mathbf{S}) F_2(\mathbf{S}), \quad (4.20)$$

上述关系是著名的卷积定理。

由此可见, (4.18)就是一种卷积, 即

$$\rho_{\alpha T}(\mathbf{r}) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) * w(\mathbf{r}). \quad (4.21)$$

描述热运动的函数 $w(\mathbf{r})$ 的傅里叶积分就是温度因子

$$f_T(\mathbf{S}) = \int w(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{S} \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4.22)$$

而热运动原子的散射函数, 即所谓原子-温度因子, 按 (4.21) 和卷积定理(4.20), 可表示为

$$f_{\alpha T}(\mathbf{S}) = f_{\alpha}(\mathbf{S}) f_T(\mathbf{S}). \quad (4.23)$$

$w(\mathbf{r})$ 函数的“模糊度”, 即原子热振动振幅和许多因素有关。它近似地与分子和晶体中化学键力成反比, 与原子质量成反比, 与温度成正比。大多数情形下 $w(\mathbf{r})$ 函数各向异性。在一级近似中可以认为原子热运动是各向同性的, 即 $w(\mathbf{r})$ 是球对称的。

球对称振动的函数是高斯分布

$$w(\mathbf{r}) = w(r) = \frac{1}{(2\pi \overline{u^2})^{3/2}} \exp(-r^2/2\overline{u^2}), \quad (4.24)$$

这里的 $\sqrt{\overline{u^2}}$ 是原子离平衡位置的均方根位移, 相应的温度因子为

$$f_T(\mathbf{S}) = \exp(-2\pi \overline{u^2} S^2) = \exp\left[-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right],$$

$$B = 8\pi^2 \overline{u^2}. \quad (4.25)$$

(4.25)是由(4.24)及(4.15)得到的。对各种晶体,其均方根位移 $\sqrt{u^2}$ 的值在0.005—0.01nm之间(无机晶体)或接近0.05nm(有机晶体)。

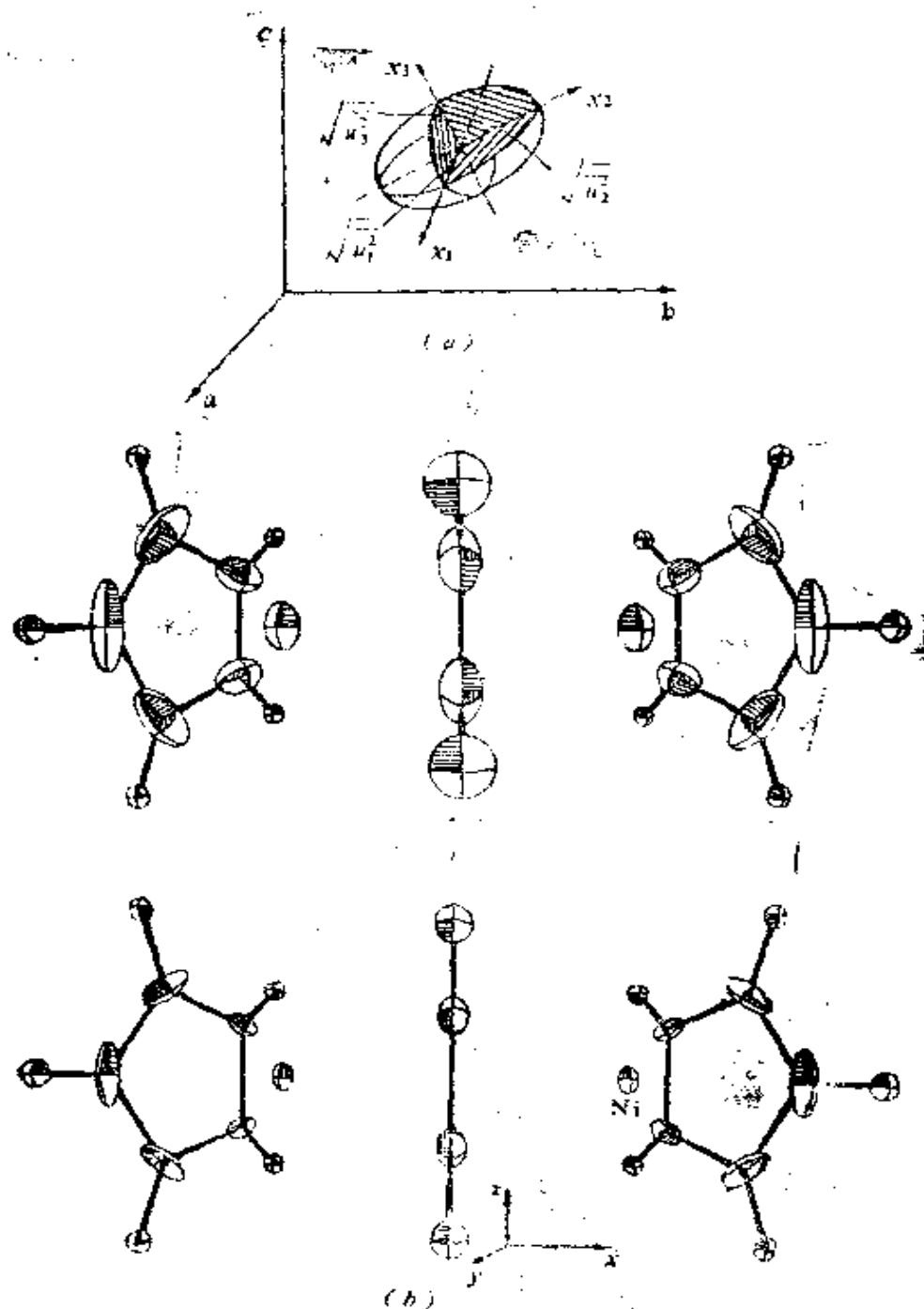


图 4.9 点阵中原子的热振动椭球

a) 一般情形下椭球取向任意; b) μ -乙炔, 环戊二烯在300K (上)和77K(下)时原子振动的各向异性。乙炔分子在中, 环戊二烯在边上(4.3)

一般情形下因原子的各向异性振动,均方根位移与位向有关。相应的 $w(\mathbf{r})$ 函数在简谐振动时为

$$w(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sqrt{u_1^2 u_2^2 u_3^2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x_1^2}{u_1^2} + \frac{x_2^2}{u_2^2} + \frac{x_3^2}{u_3^2} \right) \right], \quad (4.26)$$

这里 x_1, x_2, x_3 是位移矢量 \mathbf{r} 沿椭球轴的分量(热振动以椭球表示); $\sqrt{u_i^2}$ 是沿 i 轴的均方根位移。这些椭球的轴一般不和晶体轴重合(图4.9a)。这时函数 $f_r(\mathbf{S})$ 为

$$f_r(\mathbf{S}) = \exp[-2\pi^2(\overline{u_1^2} S_{x_1}^2 + \overline{u_2^2} S_{x_2}^2 + \overline{u_3^2} S_{x_3}^2)], \quad (4.27)$$

这里的 S_{x_i} 是矢量 \mathbf{S} 在倒易空间轴上的投影,这些轴和热振动椭球轴平行。

晶体中每个原子的简谐振动一般用椭球三主轴上的均方根位移和表示椭球取向的三个角度进行描述,共需六个参量。显然随温度下降,原子热振动减弱,X射线结构分析也证实了这一点(图4.9b)。

(4.27)平均后得到各向同性的(4.25)。原则上可以考虑非简谐振动,因为原子间相互作用力曲线在远离平衡位置时不再对称,但这种修正对原子散射振幅来说非常小,一般可以忽略。

4.2 晶体的衍射

4.2.1 劳埃条件 倒易点阵

晶体结构是三维周期结构。先考虑最简单的周期为 a 的一维周期点阵(图4.10)。设入射单色波以 α_0 的角度入射,次波将在和一维点阵成 α 角的各个方向上相互增强形成极大值, α 值满足光程差($BC - DB$)等于波长整数倍条件,即

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda. \quad (4.28)$$

这里 h 是整数。衍射与围绕一维点阵的方位角无关,衍射具有柱对称性质,组成以一维点阵为轴的圆锥。

三维点阵由方程(3.2)和(3.11)描述,点阵矢量 $\mathbf{t} = p_1\mathbf{a}_1 + p_2\mathbf{a}_2$

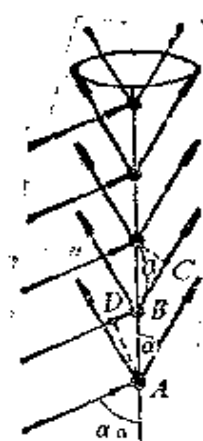


图 4.10 一维点阵的衍射

$+p_3a_3$, (4.28)对三个方向上的点列都成立。对 a_1, a_2, a_3 都成立的(4.28)就是三维点阵的衍射条件——**劳埃方程**。对每一点列都可有一个象图4.10那样的散射束圆锥,但按照劳埃方程,三个方向的(4.28)必须同时满足,这就是说,三个以 a_1, a_2, a_3 为轴的圆锥必须一起交于一直线。利用(4.1)将劳埃方程写成矢量形式:

$$\begin{aligned} a_1(k - k_0) &= 2\pi h, & a_1 S &= h, \\ a_2(k - k_0) &= 2\pi k, & a_2 S &= k, \\ a_3(k - k_0) &= 2\pi l, & a_3 S &= l, \end{aligned} \quad (4.29)$$

此式给出三维点阵衍射时可能的矢量 S 的值。这些条件正好是按晶体点阵基矢量 a_i 决定的倒易矢量 H_{hkl} 的条件(3.25, 3.27)。因此晶体衍射方向为

$$S = H_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*, \quad k = k_0 + 2\pi H_{hkl}. \quad (4.30)$$

现在考虑由点散射中心组成的三维点阵这样一个最简单的例子(把电子密度 $\rho(r)$ 放进去就是晶体结构的完整描述)。无限点阵 $T(r)$ 由(3.11)描述:

$$T(r) = \sum_{p_1, p_2, p_3} \delta(r - t_{p_1, p_2, p_3}).$$

每个晶胞都“填满”了电子密度 $\rho_c(r)$ 的无限晶体是 T 和 ρ 的卷积:

$$\rho_\infty(r) = \rho_c(r) * \left[\sum_{p_1, p_2, p_3} \delta(r - t_{p_1, p_2, p_3}) \right]. \quad (4.31)$$

我们知道,如果 $\rho(r)$ 任意, $F(S)$ 在所有 S 值上都存在,傅里叶积分将在无限区间内进行。如函数有周期性,则积分只需在周期内进行,并且只在间断的 S 值上积分才不等于零。在一维情形下两种情况的积分是以下二式:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) \exp(2\pi i x X) dx = F(X), \quad (4.32)$$

$$\frac{1}{a} \int_0^a \rho(x) \exp(2\pi i h x / a) dx = F_h. \quad (4.33)$$

后一式表明：散射振幅 $F(X) = F(h/a)$ 只在 $X = h/a$ 时才不等于零。三维情形下的傅里叶系数为

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(xyz) \exp \left[2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right] dx dy dz \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{H}_{hkl}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (4.34)$$

这里 h, k, l 是整数。这里也可得到(4.29)和(4.30)的衍射条件，因为(4.34)的指数函数中出现矢量 \mathbf{r} 和 \mathbf{H}_{hkl} 的标积，所以只有 $\mathbf{S} = \mathbf{H}_{hkl}$ ，积分才不等于零。傅里叶积分(4.34)不仅决定衍射条件，还可用来计算衍射振幅。

和(4.33)类似，在积分(4.34)之前也应乘上 $1/\Omega$ ，这里的 Ω 是晶胞体积。不过通常我们省略这个因子以保持结构振幅 F (4.34)和 f (4.14)、傅里叶积分(4.12)有同样的量纲。在晶体衍射振幅的最后表达式中必须引入这一因子。

考虑(3.26)表达的倒易点阵后得到无限晶体的完全的傅里叶变换式：

$$F_{\infty}(\mathbf{S}) = \frac{F_{hkl}}{\Omega} T^*(\mathbf{S}) = \sum_{hkl} \frac{F_{hkl}}{\Omega} \delta(\mathbf{S} - \mathbf{H}_{hkl}). \quad (4.35)$$

这是由 \mathbf{H}_{hkl} 末端 δ 函数描述的三维周期点阵。每一点的权重不同并由复结构振幅 F_{hkl} 决定。

倒易点阵已经在第三章被我们形式地引入，把 (hkl) 面法线方向的 \mathbf{H}_{hkl} 末端看成点阵，这些矢量的长度和面间距的关系(3.16)则为

$$|\mathbf{H}_{hkl}| = 1/d_{hkl}.$$

现在我们已经看到，在考察衍射现象和傅里叶积分时，自动地产生了 \mathbf{H}_{hkl} 矢量决定的倒易点阵的概念。实际上我们可以期望得到这样的结果，因为具有周期特性的波和具有周期特性的晶体结构相互作用的结果也应当具有周期性。显然倒易空间和倒易点

阵的几何意义和导出它的途径无关。但在我们考虑的问题中它有具体的物理意义： \mathbf{H}_{hkl} 矢量决定晶体衍射的方向。下面可看到倒易点阵概念还可以有另外的物理意义。

在非周期物体(原子、分子等)散射中,振幅 $F(\mathbf{S})$ 在倒易空间中连续分布,在任何方向上都有一定强度的散射,在晶体散射中,只可能在一组确定的间断的方向上有衍射束。这些束可以解释为距离为 d_{hkl} 的 (hkl) 晶面的“反射”,因为从(4.5), (4.30)和(3.19)得到 $\sin\theta/\lambda = |\mathbf{H}_{hkl}|$, 这就是布喇格-乌耳夫公式(4.3)。

4.2.2 倒易点阵中阵点的尺寸

傅里叶积分(4.34)导出倒易点阵中“点”阵点概念 $\delta(\mathbf{S} - \mathbf{H}_{hkl})$, h, k, l 是间断的指数,这是周期函数无限延伸引起的结果;当然在计算积分时可以在重复周期内进行。但是引起散射的晶体实际上是有限的、具有一定的体积 V ,其中的晶胞数也是有限的。由于这一点在实际衍射实验中倒易点阵的阵点不再是点 $\delta(\mathbf{S} - \mathbf{H}_{hkl})$,而是有一定的尺寸和形状,并和晶体的形状有关。

为了描述晶体有限的尺寸和形状,引入函数:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{晶体内} \\ 0 & \text{晶体外} \end{cases} \quad (4.36)$$

和无限晶体函数 $\rho_\infty(\mathbf{r})$ (4.31)相乘,得到形状为 $\Phi(\mathbf{r})$ 的晶体的函数 $\rho_s(\mathbf{r})$ (图4.11):

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_\infty(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r}) = \left\{ \rho_c(\mathbf{r}) * \left[\sum_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3}) \right] \right\} \Phi(\mathbf{r}). \quad (4.37)$$

无限晶体散射振幅已由(4.35)给出。有限形状的傅里叶变换为

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\Phi] &= D(\mathbf{S}) = \int_V \Phi(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{S} \mathbf{r}) dV, \\ &= \int_V \exp(2\pi i \mathbf{S} \mathbf{r}) dV, \end{aligned} \quad (4.38)$$

按照卷积定理(4.37)中的 $\rho_\infty(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r})$ 在傅里叶变换中应由每一项变换的卷积代替,这二项已经由式(4.35)和(4.38)给出。因此,对有限晶体可得到:

$$F_k(S) = \left[\sum_{hkl} \frac{F_{hkl}}{\Omega} \delta(S - H_{hkl}) \right] * D(S) \quad (4.39)$$



图 4.11 形状函数 $\Phi(r)$ 的作用(二维情形)

每一个 δ 函数 $\delta(S - H_{hkl})$ 和 $D(S)$ 的卷积使每一倒易阵点变为一定的分布并表示为

$$\delta(S - H_{hkl}) * D(S) = D(S - H_{hkl}).$$

由此可见,实际的有限晶体的倒易阵点是以 $D(S)$ 表示的强度分布,这一分布和晶体的形状有关;所有阵点的分布,包括原点(000)的分布都相同。

形状为 $\Phi(r)$ 的有限晶体的衍射振幅为

$$F_k(S) = \frac{1}{\Omega} \sum_{hkl} F_{hkl} D(S - H_{hkl}). \quad (4.40)$$

为了说明晶体尺寸和形状的影响,考察一下边长 A_1, A_2, A_3 的平行六面体晶体对衍射束尺寸和形状的影响。这时

$$\begin{aligned} D(S) &= \int_{-A_1/2}^{A_1/2} \int_{-A_2/2}^{A_2/2} \int_{-A_3/2}^{A_3/2} \exp 2\pi i (xX + yY + zZ) dx dy dz \\ &= \frac{\sin \pi A_1 X}{\pi X} \frac{\sin \pi A_2 Y}{\pi Y} \frac{\sin \pi A_3 Z}{\pi Z} \end{aligned} \quad (4.41)$$

(4.41)中的任一项和它的平方表示在图4.12中。 $D(S)$ 函数的半宽度和相应方向上晶体的 A_i 成反比。因此实际衍射实验中倒易格点是一个小小的有限范围,它的线度等于 $1/A_i$ 。这说明衍射束的半角宽度 $\Delta\theta \sim 1/A_i$,晶体愈大,衍射束角宽度愈小。(4.41)中每一项的极大值等于 A_i ,相应地 $D(S)$ 的极大值是 $A_1 A_2 A_3$,等于晶体的体积。(4.41)中每一项的平方进行积分后得到

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \pi A X}{(\pi X)^2} dX = A, \quad (4.42)$$

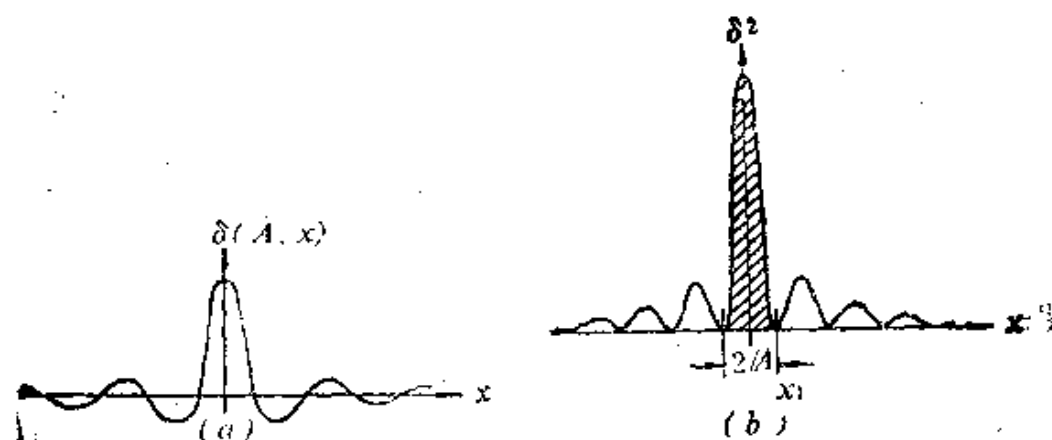


图 4.12 函数 $\delta(A, X) = \frac{\sin \pi X A}{X \pi}$ (a) 和它的平方 (b)

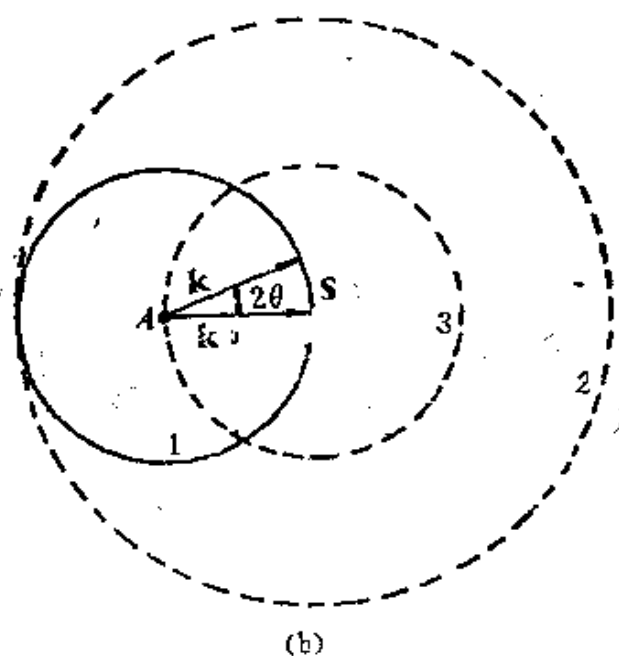
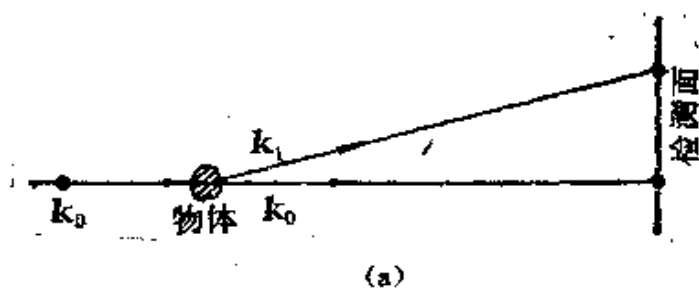


图 4.13 衍射图样的形成 (a) 和相应的厄瓦耳作图法 (b)

1. 反射球; 2. 限制球; 3. 反射球中心的可能的位置

$|D|$ 的积分为

$$\int |D(\mathbf{S})|^2 d\mathbf{v}_s = A_1 A_2 A_3 = V, \quad (4.43)$$

等于晶体的体积。

4.2.3 反射球

现在再回来分析衍射条件(4.29)和(4.30)。在单色光(固定 λ)衍射情形下这些条件可以用漂亮的几何作图法表示,这就是倒易空间中著名的反射球法或厄瓦耳球法(图4.13)。设 \mathbf{k}_0 和 \mathbf{k} 是入射波矢和衍射波矢,以 $1/\lambda$ 为半径作反射球或厄瓦耳球,则 \mathbf{S} 末端在球面上。 $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ 相当于 $\mathbf{S} = \mathbf{H}_{000} = 0$,即倒易空间原点在球面上。从倒易原点出发用倒易矢量 \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* 组成倒易点阵(图4.14)。倒易矢量的取向决定于晶体的取向。 hkl 衍射束产生的条件归结为倒易点阵的 hkl 阵点和反射球相交,这也就是(4.31) $\mathbf{S} = \mathbf{H}_{hkl}$ 。由此可见衍射束的产生依赖于晶体的取向和球半径 $1/\lambda$ 。在X

射线和中子衍射中 $\lambda \sim 0.1-0.2$ nm,和晶胞周期(~ 1 nm)相当,反射球相对倒易平面来看具有明显的曲率。 000 阵点和球重合说明:在 $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ 方向,即入射束方向上始终可观察到衍射束。随着晶体取向或 \mathbf{k}_0 方向的变化,反射球可以和某 hkl 阵点相交,产生衍射束(hkl^* 反射);反射球可以和二个,或者几个阵点相交,同时产生几个反射;反射球还可以除 000 阵点外不和任何阵点相交,从而不产生反射。

如果单色X射线或中子束入射到不动的晶体上,要得到 hkl 反射必须用一定方法调整晶体的取向。有各种X射线衍射方法(4.5)使晶体依次处于各个反射位置,并记录下全部倒易阵点(图4.15)。

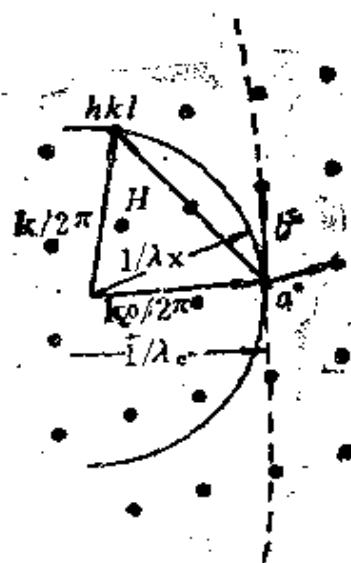


图 4.14 在晶体的倒易点阵中的厄瓦耳球

实线——X射线衍射;

虚线——电子衍射

电子衍射时 $\lambda \sim 0.005 \text{ nm}$, 厄瓦耳球曲率很小, 它几乎是平的(图4.14), 可以同时记录属于零层倒易面(通过000点的面)的一系列反射。

固定反射球半径 $1/\lambda$, 改变 k_0 的方向(或改变物体的取向), 我们可以得到半径为 $S_{\max} = 2/\lambda$ 的“限制球”内 $F(\mathbf{S})$ 的信息(图4.13b)。我们已经注意到: 使用的波长的值原则上决定了衍射实验可能提供的信息的范围。应该把波长取得足够小, 使得所有的 $F(\mathbf{S})$ 函数(不等于零

图 4.15 天门冬氨酸酯-转氨酶蛋白质晶体 $hk0$ 晶带的进动X射线相 (Sosfenov)

进动角 9° , CuK , Ni 片滤波, 转靶
X射线机 $V = 35 \text{ kV}$, $i = 30 \text{ mA}$

的范围)都处在限制球内。实际上由于 \mathbf{S} 增大使原子振幅下降, 以及温度因子的作用, 在通常的衍射方法中使用的波长下 $F(\mathbf{S})$ 已显示出这种下降。

如果 $\lambda > 2a_i$ (这里 a_i 是点阵的最大周期), 厄瓦耳球半径将小于倒易矢量 a_i^* , 不能与任何倒易阵点相交, 这时观察不到晶体的衍射。

4.2.4 结构振幅

我们已经看到: 在倒易空间中以 a^* , b^* , c^* 为周期的倒易点阵决定衍射束的可能方向。在衍射实验中周期性表现在 hkl 阵点的分布中, 阵点的“权重”是不同的, 需要用 F_{hkl} 的值表示出来。这些值由晶胞中电子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 决定(4.34), 它们是晶胞内电子密度的傅里叶积分(系数), 因此与晶胞中原子的位置有关。

把晶胞的 ρ 取为各个原子 j (位矢为 \mathbf{r}_j)的电子密度 $\rho(\mathbf{r})_j = \rho_j$ 之和: $\rho = \sum \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$, 将此式代入傅里叶积分(4.34)。对每个

ρ_j , 按照(4.22)和(4.23)得到原子-温度因子 f_{jT} 及附加的相位因子 $\exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{H})$ (与晶胞中原子位置 \mathbf{r}_j 有关)。因此

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_{j=1}^n f_{jT} (\sin\theta/\lambda) \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{H}_{hkl}) \\ &= \sum_{j=1}^n f_{jT} \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]. \end{aligned} \quad (4.44)$$

这里的坐标取为周期的分数: $x_i = x_{i, \text{rel}}/a_i$. 上式是一个晶胞的散射振幅, 即结构振幅(或结构因子)。

应该指出, 如果采用各向异性的温度因子(4.26), F_{hkl} (4.44)的计算将复杂化, 因为 f_{jT} 将由热振动相对点阵(或倒易点阵)的“倾斜”取向而和 \mathbf{H}_{hkl} 有关。

晶体强反射(F_{hkl} 值大)出现的条件是原子密集在 hkl 晶面(垂直 \mathbf{H}_{hkl} , 图3.30, 3.34)上, 而且晶面间原子数很少。如果原子均匀地分布在晶面上和晶面之间, 则被原子散射到 hkl 衍射方向上的波相位不同, 互相抵消, 降低了反射振幅, 甚至消光。

散射振幅 F_{hkl} 是复数:

$$\left. \begin{aligned} F &= A + iB, \\ A &= \sum f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j), \\ B &= \sum f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j). \end{aligned} \right\} \quad (4.45)$$

可以用模 $|F|$ 和相位 α 表示 F :

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha &= B/A, \quad |F| = \sqrt{A^2 + B^2} \\ A &= |F| \cos \alpha, \quad B = |F| \sin \alpha, \\ F &= |F| \exp(i\alpha). \end{aligned} \right\} \quad (4.46)$$

4.2.5 反射强度

迄今为止, 我们讲的都是 \mathbf{S} 矢量决定的(一般情形)或倒易点阵矢量 \mathbf{H} 决定的(晶体情形)方向上的散射振幅。实验中由探测器记录的是按时间平均的散射强度, 它和振幅的模的平方成正比:

$$I_{hkl} \sim |F|^2 = F_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}}^* = A^2 + B^2. \quad (4.47)$$

需要着重指出的是, 由(4.47)可见, 衍射实验中能实际测量

的仅仅是散射振幅的模，相位信息无法测得。在4.7节将会看到，这使晶体结构分析复杂化，增加了由衍射数据得出结构的困难。

下面还要更详细地定义阵点 hkl 处晶体的散射强度，现在先讨论强度和原子-温度因子之间的一些关系。

在结构振幅的(4.45)，(4.46)中和强度的(4.47)中，除了所有原子的原子-温度因子外，还有它们的三角函数因子。这些三角函数在 -1 和 $+1$ 之间变化并给出不同的 F_{hkl} 。 f_{jT} 随 $\sin\theta/\lambda$ 的增大（走向倒易点阵的外围）而单调下降。平均值 $\overline{(\exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{H}))^2} = 1$ ，因此从(4.44)，(4.47)得到：强度随 $\sin\theta/\lambda$ 的下降由下式决定：

$$I_{hkl}(\sin\theta/\lambda) = \overline{|F_{hkl}|^2} = \sum_{j=1}^N f_{jT}^2(\sin\theta/\lambda). \quad (4.48)$$

强度 I_{hkl} 各有不同，但平均来说随 $\sin\theta/\lambda$ 的增大而下降。观察的“限度”一般在 $|\mathbf{H}_{\max}| = 1/d_{\min} = 1 - 2 \text{ \AA}^{-1}$ 处，基本上决定于平均温度因子(4.25)的下降。由于原子因子 f_a 曲线已知以及 $f_{aT} = f_a f_T$ (4.23)，利用(4.48)，可从平均强度 I 和 f_a 理论值得到平均温度因子的值。

强度和 f_{aT}^2 之间还存在所谓的强度守恒定律。从傅里叶级数理论可知：所有傅里叶系数的模平方 $|F|^2$ 之和是常数，它由原函数均方值 $\overline{\rho^2(\mathbf{r})}$ 决定：

$$\sum_{\mathbf{H}} |F_{\mathbf{H}}|^2 = \frac{1}{\Omega} \int \rho^2(\mathbf{k}) d\mathbf{v}_r. \quad (4.49)$$

根据(4.13)， ρ 可以表示为各原子的电子密度 ρ_j 之和，而 ρ_j 可变换成形式上和(4.15)类似的傅里叶积分，即表示为原子-温度因子的函数。最后由(4.47)和上述关系得出：

$$\sum_{\mathbf{H}} I_{\mathbf{H}} = \frac{1}{\Omega} \sum_j \int f_{jT}^2(S) 4\pi S^2 dS. \quad (4.50)$$

这说明，从所有倒易矢量 \mathbf{H}_{hkl} 得到的强度和是常数，它可以利用原子-温度因子根据(4.50)右边式子事先计算出来。

4.2.6 热漫散射

以上介绍的散射都来源于晶体结构的三维周期性，它可以被

记录成衍射图样的强度 I_{hkl} ，即集中在倒易阵点上的强度。但点阵中还存在另一种形式的周期性。我们已经讲过由温度因子描述的原子热运动，但(4.22)并没有概括热运动的全部内容。点阵中原子的振动是互相关联的。这些互相联系的振动可以看成格波(声子)系统，各个晶体都有自己的声子谱(第二卷第四章)。声子波长 λ 是周期 a_1, a_2, a_3 的整数倍。描述这些格波的函数的傅里叶变换(4.12)给出：格波散射极大值 I_T 是倒易阵点 H_{hkl} 周围的一个弥散区。 I_T 比晶体结构本身引起的强度小几个量级，但可以用特殊的方法把热漫散射记录下来(图4.16)。显然 I_T 和温度有关。它的极大值和不同方向上的延伸范围由格波的各向异性振幅决定。

图 4.16 单晶四硼晶体的X射线图样
可看到热漫放射极大值
(Колонцова)

4.2.7 衍射图样对称性和点对称性的关系

如果不考虑阵点的“权重” F (或 I)，倒易点阵(4.35)是周期性的；如果考虑权重，它就是非周期性的，但仍保持晶体学点群对称性 K 。从(4.45)和(4.46)可见： hkl 和 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 反射(H 和 \bar{H} 相对000阵点中心对称)的结构振幅是复数

$$F_H = F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}^* = F_{\bar{H}}^* \quad (4.51)$$

它们的模 $|F|$ 和强度 I (4.47)是相同的：

$$I_H = I_{\bar{H}} \quad (4.52)$$

这就是著名的**夫里德耳定律**：倒易点阵是中心对称的，格点 H 和 \bar{H} 有同样的权重。因此倒易点阵中强度分布的对称群是11个中心对称(反演)点群 K (表2.4)中的一个，这11个群在衍射现象中被称为劳埃类。衍射图样的中心对称性与结构属于中心对称还是非

中心对称点群 K (和相应的空间群 Φ)无关。换句话说,从权重倒易点阵的对称性不能弄清楚晶体是否有对称中心,因为衍射无例外地给点群“附加”了对称中心,衍射图样劳埃类 K 对应的可以是晶体的同一中心对称群 K ,也可以是它的非中心对称子群 K (表2.3)。

由于晶系由最高的中心对称群决定,所以由衍射实验得到的晶体劳埃类可以直接确定晶体的晶系。

如果注意到 F_{hkl} 的复数性质,则它们在倒易点阵中的分布可以用反对称点群 K' 和色对称群 K'' 描述,例如非中心对称群中的 F_{hkl} 和 $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = F_{hkl}^*$ 是反等同的。但是对实验观察到的强度 I_{hkl} 分布只能采用11个中心对称劳埃类。除了从衍射图样测定劳埃类外,还存在获得晶体其他对称性信息的可能性;因为上面讲的仅仅限于从衍射图样的对称性能得到什么,超出这个范围可以得到新的信息(见下节)。

在特殊情形下夫里德耳定律不成立;这里的一种情形是所谓的X射线异常散射,这时原子振幅 f (式4.15是实数)还有虚部(4.7节),使(4.52)不再成立, $I_H \neq I_{\bar{H}}$ 。夫里德耳定律不成立的其他情形和单晶整体散射特点有关,这时需要用所谓的动力学散射理论描述(4.3节)。

4.2.8 衍射图样显示的晶体空间群和消光

结构因子(4.44)中含有晶胞中原子的坐标 r_i 。如空间群是非对称的 $P1$,则(4.44)是最终表达式。在所有其他空间群中存在坐标之间的对称联系或正规点系(RPS)(2.5节)。晶胞中的原子可以占据一个或几个RPS。图2.81给出了空间群 D_{2d}^{10} 的RPS。由于RPS中所有 n 个原子的坐标 xyz 可以从晶胞独立域中一个原子的坐标导出,再利用三角函数关系,可以将结构因子(4.44)的一般式子进行变换,使每一个 n 个原子组成的RPS(n 是位置的多重性)由一个式子代表。于是结构因子划分为 k 项,每一项代表 n 个原子组成的一个RPS。晶胞中原子的总数 $N = n_1 + n_2 + \dots + n_k$ 。

对称性影响的最简单例子是对称中心的影响。如结构中存在

对称中心 I 并取为原点, 则 xyz 位置和 $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ 位置的原子同时存在。这时(4.44)中的 \exp 被 \cos 代替, F 变为带正或负号的实数, $B=0$, $\alpha=0$ 或 π ,

$$F_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi(hx + ky + lz). \quad (4.53)$$

这里只需对无对称联系的原子求和。前面讲过, 对称素可直接由RPS的坐标集合表示, 考虑对称素在晶胞中的位置之后, 所有其他对称操作可以给出 F (4.44, 4.45式)的其他简化公式。例如简单对称面或滑移对称面使(4.44, 4.45式)中的三角函数转变为下列形式:

$$\begin{bmatrix} \cos 2\pi hx \\ \text{或} \\ \sin 2\pi hx \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos 2\pi ky \\ \text{或} \\ \sin 2\pi ky \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos 2\pi lz \\ \text{或} \\ \sin 2\pi lz \end{bmatrix}. \quad (4.54)$$

图4.17给出国际表上 D_{2d}^8 群结构振幅的一般公式和特殊公式。每个空间群都有类似的公式。但在计算机计算中常常可以对所有点简单地利用基本公式(4.45), 或存在对称中心时利用(4.53)。

如果晶体空间群 Φ 中的对称素(如螺旋轴, 滑移反射面)含有平移分量或 Φ 群的平移子群 T 带心, 则倒易点阵中将直接出现消光, 某些 F_{hkl} 系统地等于零, 相应地不发生反射。

以和 z 轴重合的 2_1 为例, 此时 x, y, z 原子和 $x, y, z + 1/2$ 原子同时存在, 将这一对坐标代入 $00l$ 结构振幅(沿倒易点阵 c^* 轴), 因 $h=k=0$, x 和 y 不出现在公式中, 由(4.44)得到

$$F_{00l} = \sum f_j \left\{ \exp(2\pi i lz) + \exp \left[2\pi i l \left(z + \frac{1}{2} \right) \right] \right\}. \quad (4.55)$$

对奇数 l , 此式为零, 对偶数 l , 此式不等于零。这说明在倒易空间 c^* 轴上由螺旋轴引起反射的消光。如果螺旋轴是 3_1 , 只出现 $l=3n$ 的反射 $00l$, $l \neq 3n$ 的反射消光。

设垂直 a_2 轴有滑移反射面 a , x, y, z 原子和 $x+1/2, \bar{y}, z$ 原子同时存在。将这一对坐标代入, 得到类似(4.55)的式子, 在倒易空间 $k=0$ 平面(平行实际空间滑移面)上的 F_{h0l} 中, $h \neq 2n$ 的反射消光(h 的 a^* 轴和滑移分量对应), $h=2n$ 的 F_{h0l} 反射仍存在。

除了从(4.44)形式地得到上述消光外,可以直观地解释清楚对称素有平移分量时对衍射图样的作用。X射线从晶面“反射”时,对结构因子重要的仅仅是沿 H_{hkl} 的原子坐标(或反射原子面在 H_{hkl} 上的投影),在反射面上的原子坐标不起作用。存在螺旋轴时,例如 2_1 轴的平移分量将使轴上的投影的周期减为一半(图4.18),这意味着倒易点阵中这个方向上的周期增为2倍,即从 c^* 变为

$$\begin{array}{l}
 \text{Pnma} \quad \text{No. 62} \\
 D_{2h}^{16} \\
 \text{Orig. at } \frac{1}{2} \left[x, y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z; x, \frac{1}{2} + y, z; \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z \right] \\
 A = 8 \cos 2\pi \left(hz - \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(ky + \frac{k}{4} \right) \cos 2\pi \left(z + \frac{h+l}{4} \right); B = 0 \\
 \left\{ \begin{array}{l} h+l=2n \\ k=2n \end{array} \right. \quad A = 8 \cos 2\pi hz \cos 2\pi ky \cos 2\pi z \\
 \quad \quad \quad F(hkl) = F(h\bar{k}l) = F(\bar{h}kl) = F(h\bar{k}l) = F(hkl) \\
 \left\{ \begin{array}{l} h+l=2n \\ k=2n+1 \end{array} \right. \quad A = -8 \sin 2\pi hz \sin 2\pi ky \cos 2\pi z; A = B = 0 \text{ if } h=0 \\
 \quad \quad \quad F(hkl) = F(h\bar{k}l) = -F(\bar{h}kl) = -F(h\bar{k}l) = F(hkl) \\
 \left\{ \begin{array}{l} h+l=2n+1 \\ k=2n \end{array} \right. \quad A = -8 \sin 2\pi hz \cos 2\pi ky \sin 2\pi z; A = B = 0 \text{ if } h=0 \text{ or } l=0 \\
 \quad \quad \quad F(hkl) = F(h\bar{k}l) = -F(\bar{h}kl) = F(h\bar{k}l) = -F(hkl) \\
 \left\{ \begin{array}{l} h+l=2n+1 \\ k=2n+1 \end{array} \right. \quad A = -8 \cos 2\pi hz \sin 2\pi ky \sin 2\pi z; A = B = 0 \text{ if } l=0 \\
 \quad \quad \quad F(hkl) = F(h\bar{k}l) = F(\bar{h}kl) = -F(h\bar{k}l) = -F(hkl)
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 \rho(XYZ) &= \frac{8}{V_c} \left\{ \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} F(hkl) \cos 2\pi hX \cos 2\pi kY \cos 2\pi lZ \right. \\
 &\quad - \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} F(hkl) \sin 2\pi hX \sin 2\pi kY \cos 2\pi lZ \\
 &\quad - \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} F(hkl) \sin 2\pi hX \cos 2\pi kY \sin 2\pi lZ \\
 &\quad \left. - \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} F(hkl) \cos 2\pi hX \sin 2\pi kY \sin 2\pi lZ \right\}
 \end{aligned}$$

图 4.17 $Pnma-D_{2h}^{16}$ 空间群电子密度函数的结构因子普遍式和特殊式(2.27)

$2c^*$,使奇数 l 格点消失。滑移平面的作用可以类似地解释:结构在滑移面上的投影沿滑移分量的周期降为一半,相应地在对应的倒易坐标平面上的周期增大一倍,使奇反射消光。需要着重指出的是:由螺旋轴或滑移面引起的消光只在对应的倒易点阵坐标轴

或平面上发生, 因为沿其他方向的投影不发生周期的变化 (图 4.18c)。

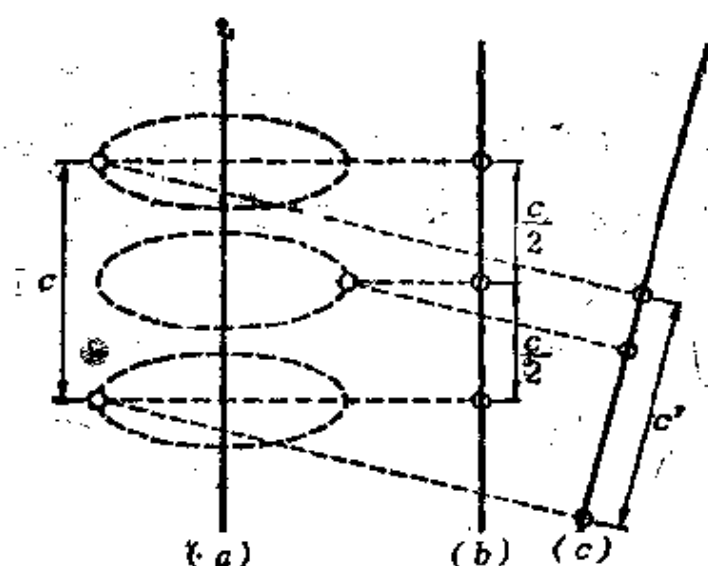


图 4.18 有 2_1 轴的结构(a)在这个轴上的投影(b)和在任意方向上的投影(c)

由实际点阵带心(A, B, C, I, F)引起的消光不仅在倒易点阵坐标轴或平面上, 而且在其他 hkl 反射中发生。设点阵是 C 点阵, 即 ab 面带心, 则 x, y, z 原子和 $x + 1/2, y + 1/2, z$ 原子同时存在。类似于(4.55), 我们得到: 任何 F_{hkl} 不等于零的条件为 $h + k = 2n$, $h + k \neq 2n$ 的 $F_{hkl} = 0$, 相应地反射消光。这些消光可以用初基胞加以解释; 初基胞基矢 $\mathbf{a}' = (\mathbf{a} - \mathbf{b})/2, \mathbf{b}' = (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$, 这里 \mathbf{a}, \mathbf{b} 是带心晶胞的基矢(图4.19a)。倒易基矢等于 $\mathbf{a}'^* = 2(\mathbf{a}^* - \mathbf{b}^*), \mathbf{b}'^* = 2(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$ (图4.19b); 在倒易点阵中由倒易初基胞决定的所有反射都可观察到; 如果换成非初基胞, 就得到上述的衍射条件 $h + k = 2n$ 。如果点阵的三个面都带心, 则 $h + k = 2n, h + l = 2n, k + l = 2n$ 同时满足时才能观察到反射。对体心点阵, $h + k + l = 2n$ 时才有反射。三个面带心的反射相当于倒易胞各周期扩大一倍后顶点和体心有反射, 体心的反射相当于倒易胞扩大后顶点和面心有反射(图4.20)。因此我们常说: 底心点阵的倒易点阵带底心(图4.20b), 体心一面心(图4.20c), 面心一体心(图4.20d)。

总之,晶体点群在倒易点阵中表现为劳埃类,布喇菲群和空间群 Φ 的带平移分量的对称素在衍射图样中表现为消光(Φ 群的点对

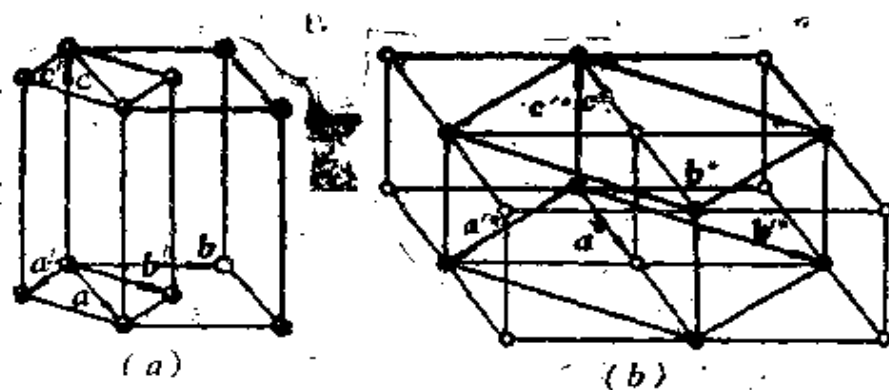


图 4.19 底心晶胞 a, b, c (a) 和相应的倒易胞 a^*, b^*, c^* (b)
粗线给出初基胞 a', b', c' 和相应的倒易初基胞 a'^*, b'^*, c'^*

称素表现不出来)。每个 Φ 群的倒易点阵中都有一定的系统消光或无消光,如 $D_{2h}^{10} - Pnma$ (或完全符号 $P2_1/n 2_1/a 2_1/m$)是初基平移群,没有普遍的 hkl 系统消光,但滑移面 a 使 $h \neq 2n$ 的 $h0l$ 反射消光,面 n 使 $k + l \neq 2n$ 的 $0kl$ 反射消光。另一个空间群 $C_{2h}^2 - Pna2_1$ 具有同样的消光,因为前一个群的 m 不引起消光,而且两个群都有 2_1 轴。一般情形下同一套消光对应的不是一个,而是几个 Φ 群(虽然有若干个 Φ 和消光一一对应)。根据劳埃类和系统消光,一共有120个“X射线群”与230个空间群对应。由此可见,衍射实验可以告诉我们晶体是几个 Φ 群中的一个,有时还可以唯一地确定晶体的 Φ 群。在国际表和许多其他著作中给出了消光表和与之对应的 Φ 群(图2.81)。此外,如果原子占据的不是一般位置,而是特殊位置,在某些 Φ 群会出现附加的消光。

在结构因子实验数据的总体中还包含另一种晶体对称性信息。如前所述晶胞中的原子坐标间有对称性,并影响到(4.44)和(4.45)中的三角函数因子。但这些式子中还包括原子-温度因子 f_T (4.23),它使 F 系统地随 $\sin\theta/\lambda$ 增大而下降。为了得到只和原子位置有关的量,引入所谓的单位结构因子:

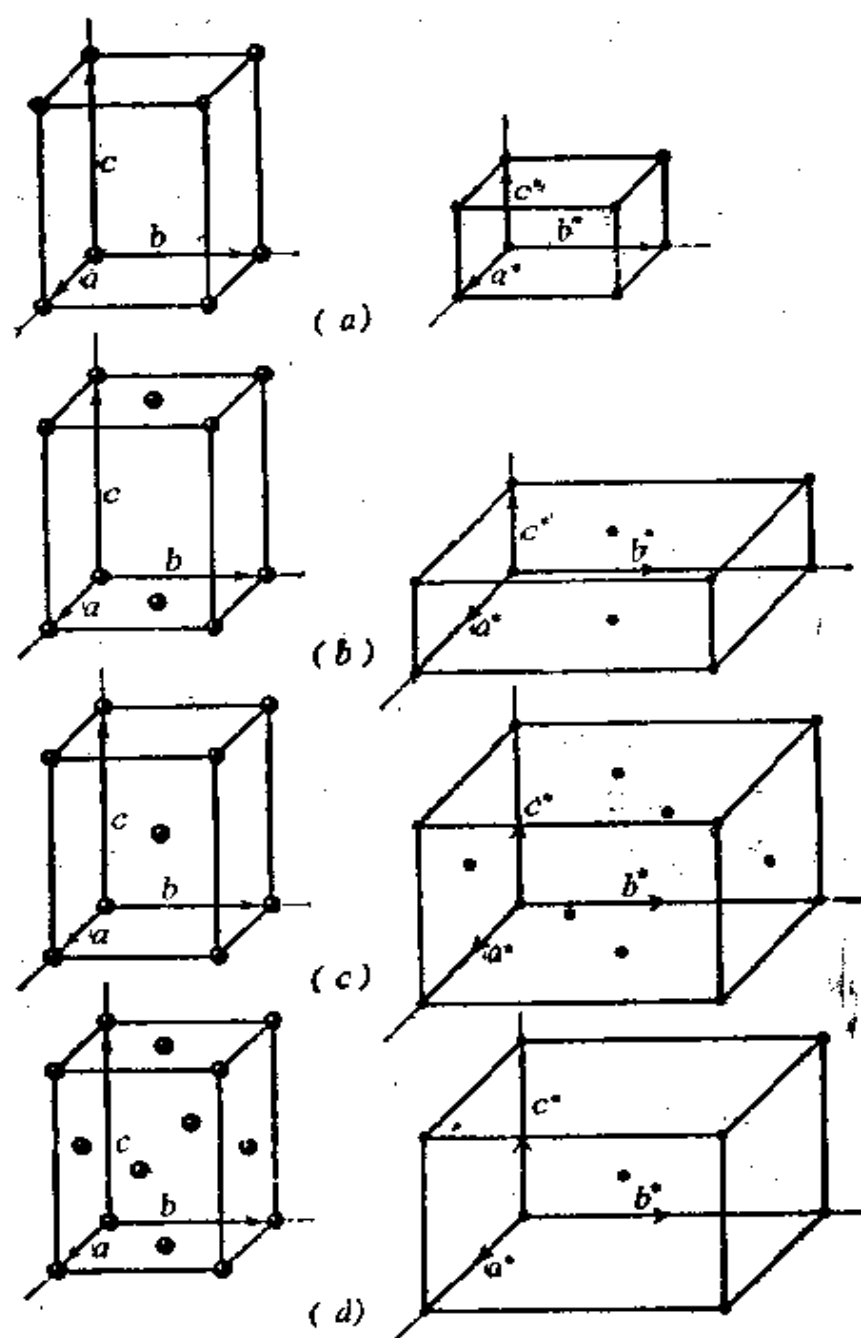


图 4.20 实际点阵和相应的倒易点阵

a) 初基; b) 底心; c) 体心; d) 面心

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \frac{F_{hkl}}{\sum_{j=1}^N f_j T} = \sum_{j=1}^N n_j \exp[2\pi i(hx + ky + lz)], \\ n_j &= f_j T / \sum_{j=1}^N f_j T. \end{aligned} \quad (4.56)$$

这里的 n ,在晶胞中只有一种原子的情形下是常数,在有几种原子的情形下实际上是常数,因为可以相当满意地认为不同原子的 f, T 曲线相似。

自然地假设三角函数的幅角可以均匀地随机地取 0 至 2π 之间的值,再来考察和 hkl 无关的 $|F|$ 的整套数据。这时所有 $|F_h|$ 处在 0 和 1 之间,按照(4.56),均方值 $|F_h|^2 = \sum n_j^2$ 。对称性对 $|F_h|$ 在上述值之间的统计分布函数有影响。如果晶胞中没有任何对称性,由(4.45)决定的 F_{hkl} 将在复数平面单位圆中分布;如有对称中心 I (4.52),则 F_{hkl} 将在 $(+1, -1)$ 间的实数轴上分布。这种差别对分布的积分函数 $N(\xi)$ 的形状有影响,这里 $\xi = |F|^2 / |\overline{F}|^2$, $N(\xi)$ 表示结构因子小于等于 ξ 的反射的分数;这种差别对 $x = |F|^2 / |\overline{F}|^2$ 的值也有影响,无对称中心和有对称中心的式子如下:

$$\left. \begin{aligned} {}_1N &= 1 - e^{-\xi}, {}_1x = \pi/4 = 0.785, \\ {}_2N &= \text{erf} \sqrt{\xi/2}, {}_2x = 2/\pi = 0.637, \end{aligned} \right\} \quad (4.57)$$

最有效的方法是作出 $N(\xi) \sim |F|^2_{\text{实验}}$ 曲线和含或不含对称中心的理论曲线进行比较(图4.21)。

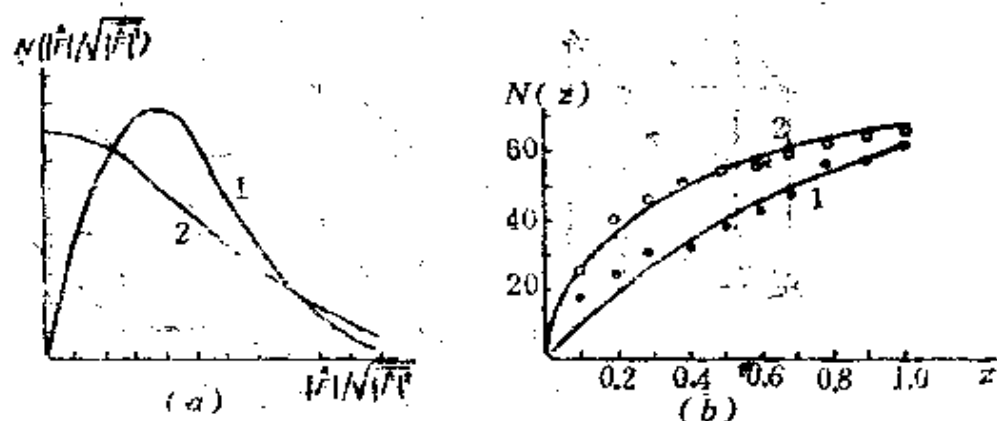


图 4.21 有对称中心和无对称中心的强度分布函数

a) 结构振幅分布曲线: 1. 无对称中心; 2. 有对称中心; b) 强度分布 $N(\xi)$ 实验曲线(点)和理论曲线(实线)的比较, 1. 无对称中心; 2. 有对称中心, 实心点, 马高铁血红蛋白, 分辨率 0.6nm (4.4), 空心点, β -紫粉 $[100]$ 投影(4.5)

这样的方法还可用来确定是否存在 2 (或 2_1 轴)(如从其他数据得不到结论时),这个轴在投影上的作用在 $h0l$ 反射带中和对称

中心的作用类似。在4.7节中我们将介绍 $|F|^2$ 数值中显示出来的另外的对称性信息,它和所谓原子间距离函数有关。

4.3 单晶散射强度及运动学和动力学理论*

4.3.1 运动学理论

在上一节讨论晶体中短波的散射时,我们的注意力集中在晶体周期结构引起的散射效应。我们的计算归结为对入射波照射的晶体体积中发生的次波求和。由这种方法得出的散射理论被称为运动学理论。它能说明晶体衍射的基本特点——衍射束的间断性,并在一定条件下对衍射束强度进行近似的计算。

运动学理论忽略了一些过程。入射波在晶体中传播时振幅应该逐渐减小,因为能量在激散发射次波的过程中不断损失,这样到达光程“远”处晶胞的入射波将减弱。入射波还因吸收而减弱。运动学理论忽略的最重要的效应是衍射次波和入射波之间、衍射波自身之间的干涉,以及衍射波的散射和吸收。

考虑所有上述效应的现象的理论是动力学理论;运动学理论是这种普遍理论的近似。

由于动力学效应是随着入射波不断深入晶体时逐渐发展的,所以对足够薄的晶体来说运动学理论可给出准确的结果。在厚度不大时入射波没有显著减弱,衍射波还没有积累足够的强度,吸收效应也可忽略。

换句话说,运动学理论成立的条件是:散射束的绝对强度和入射波强度相比仍很弱。下面我们的估计指出,运动学近似用来计算X射线反射强度的条件是:晶体的厚度

$$A^* < 10^{-4} - 10^{-3} \text{ cm.} \quad (4.58)$$

如厚度大于 A^* ,就必须用动力学理论。

X射线结构研究中使用的晶体的线度是十分之几mm,比

* 本章由作者和Пивскер一起编写

(4.58) 的值大得多,但实验测得的强度与运动学理论公式符合得很好。这可以用晶体的实际结构来解释。这种晶体是 10^{-5}cm 尺寸晶块组成的镶嵌结构,晶块相互间有十分之几的角度差(第二卷第五章)。这种晶体被称为理想镶嵌晶体。在这种晶体中散射波的相干作用或干涉在晶块范围内发生,所以运动学理论适用条件得到满足。镶嵌晶体整体的衍射由各个晶块衍射强度之和决定。考虑这种镶嵌性时引进了一些修正。

如果晶体是“理想的”非镶嵌结构,则厚度超过 A^* 时需要用动力学理论。

4.3.2 运动学散射时的积分反射强度

现在考虑运动学散射时单晶的反射强度。设晶体处在布喇格反射位置并产生 hkl 反射由X射线底片记录(图4.22)。这时厄瓦耳球和 hkl 阵点相交(图4.14)。外形为 Φ 的晶体散射振幅由(4.40)决定, hkl 反射的强度由此式中的 $|F_{hkl}|^2 |D(xyz)|^2 / \Omega^2$ 项决定,这里的 D 是外形振幅。

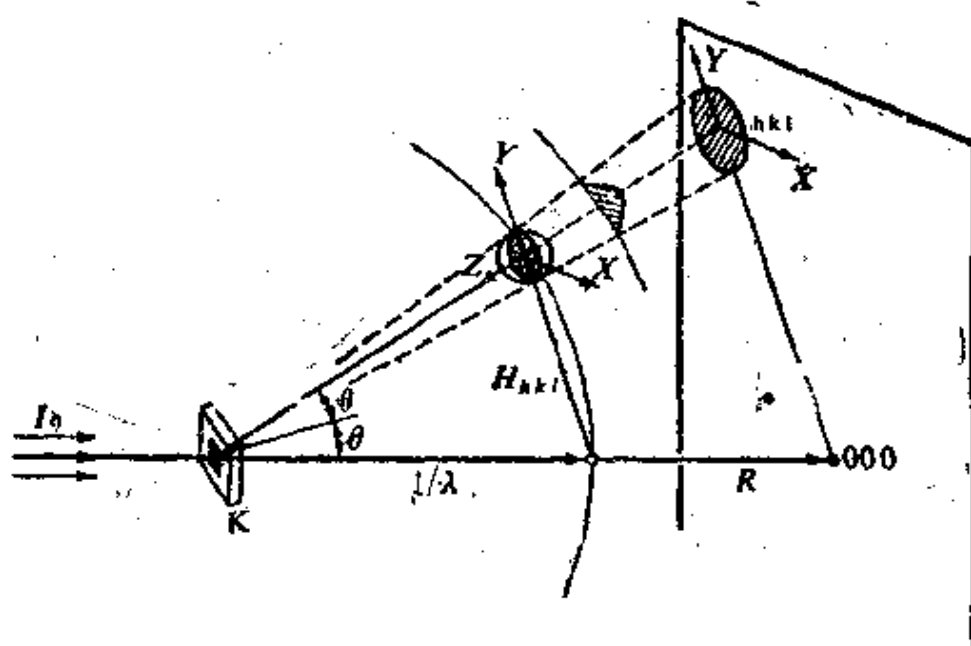


图 4.22 阵点 hkl 和厄瓦耳球的 xy 截面在X射线相上形成相应的 hkl 反射(阵点和反射均已放大)

I_0 照射晶体 K 的面积为 $S = A_1 A_2$

衍射斑点中的强度分布决定于这个函数在厄瓦耳球截面上的

值;截面上每一点在X射线底片上产生的强度显然和晶体的转角有关。从固定晶体得到的积分反射强度是 hkl 反射中各个点的总强度,即反射所占立体角内的强度。在实际空间的X射线底片上按 x, y 坐标进行的积分相当于倒易空间中厄瓦耳球和 hkl 阵点截面(近似于平面)上按 X, Y 坐标积分。从图4.22可见二种坐标间的比例系数为 $R/\lambda^{-1} = R\lambda$,这里 R 是晶体到底片(探测器)的距离。角因子 $L(\theta)$ 则与晶体和探测器的相对角度取向有关。散射波是球面波,强度与 $1/R^2$ 成比例。考虑(4.7)后

$$I(\theta_s) = \frac{I_0}{R^2} \frac{e^2}{mc^2} \frac{|F_{hkl}|^2}{\Omega^2} L(\theta) |D(XYZ)|^2 (R\lambda)^2 dX dY, \quad (4.59)$$

这里 I_0 是入射强度。对平行六面体晶体,沿 X, Y 的积分给出 $|D|^2$ 中的 A_1 和 A_2 (4.42)。 $|D|^2$ 中的第三项由晶体转角 θ 和相应的量 $(\sin\pi A_3 Z/\pi Z)^2$ 决定(4.41)。如厄瓦耳球和阵点中心相交($Z=0$),则第三项等于 A_3^2 。此时(4.59)变为

$$I_{hkl} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 L(\theta) \lambda^2 \frac{|F_{hkl}|^2}{\Omega} V A_3, \quad (4.60)$$

这里 $V = A_1 A_2 A_3$ 为晶体体积, $A = A_3$ 为晶体厚度。

引入晶体被照射的面积 $S = A_1 A_2$ 后,晶体衍射强度和入射总强度的比,即布喇格角度下固定晶体的积分反射系数为

$$\frac{I_{hkl}}{I_0 S} = L(\theta) \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \lambda^2 \frac{|F_{hkl}|^2}{\Omega} A^2. \quad (4.61)$$

这一运动学近似下得到的式子说明:积分反射系数和晶体厚度 A 的平方成正比。当然适用的范围是 A 远小于 A^* ,否则衍射强度会超过入射强度。因此运动学理论适用范围可表示为

$$\lambda \frac{|F_{hkl}|}{\Omega} A^2 \lesssim 1, \quad (4.62)$$

这里 $F_{hkl} = F_{hkl} e^2/mc^2$ (见(4.7),角因子 $L(\theta)$ 的值的量级是1)。

为简单起见,设晶胞中所有原子的散射同相位,即 $F = \sum f_j, f_j \sim 10^{-11} - 10^{-12} \text{cm}$,一个原子的体积约 10^{-23}cm^3 , λ 约为 10^{-8}cm ,由

(4.62) 得出的 $A^2 \lesssim 10^{-4} \text{cm}$ 。这就是运动学理论适用的厚度限止。当然,不同的晶体有不同的 A^2 , 因为结构振幅和晶胞中原子的位置有关, 并且通过 f 和原子序数有关。

(4.60) 为严格布喇格条件下固定晶体的积分反射强度。但结构分析中实际上不可能在严格反射位置上测定每一个反射的强度。所有实际的探测和记录强度的方法都使晶体在射线中旋转。晶体旋转时随着倒易阵点和厄瓦耳球依次相交, 不同的反射产生又消失, 并记录在 X 射线相上。随着反射球在第三个方向上通过 hkl 阵点 (图 4.22), 反射强度按照函数 $\sin^2 \pi A_3 Z / (\pi Z)^2$ 先上升到极大值, 再降下来 (图 4.12b)。这样得到的是第三个方向 Z 上, 也就是倒易阵点整个体积内的积分强度。在底片和探测器中记录的正是这种积分强度 I_{hkl}^{int} 。要指出的是: 按角度的积分已自动地考虑到了晶块间的取向差, 这些嵌镶块的反射的角度差很小, 使得所有这些反射都落在倒易点阵的 hkl 阵点范围内, 从而只产生一个反射。

按运动学理论在第三方向上的积分排除了和晶体厚度 A 的依赖关系, 留下的是和嵌镶晶体总体积 V 的关系。积分强度公式与照相方法的具体几何有关, 要考虑到角因子 L (洛伦兹因子) (见后面的 4.96 式)、晶体旋转的角速度 ω 等。最后得到积分强度公式为

$$I_{hkl}^{int} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 p L \frac{\lambda^3 V}{\omega \Omega^2} |F_{hkl}|^2 B \mathcal{G} \quad (4.63)$$

这里 p 是极化因子, B 是穿透因子 (和吸收系数 μ 有关), G 是异常散射修正, \mathcal{G} 是所谓的消光系数。后者与晶体的嵌镶性有关, 并且有两个组成部分。其一是每一晶块中的动力学效应引起的强度减弱, 即所谓的初级消光。其二是光程前面部分的晶块的反射引起的, 这使得照射到光程后面部分晶块上的入射波强度减弱, 即所谓的次级消光。两种效应 (第二种是主要的) 一起由实验测定的系数 \mathcal{G} 表示。

X 射线研究的实际单晶中除了嵌镶结构外, 在晶块中还有许多其他缺陷, 如点缺陷, 位错等。通常这些缺陷的数目不很大 (小于 $10^{10}/\text{cm}^3$), 理论估计和实验数据都说明, 它们对 (4.63) 实际上

没有明显影响。

在运动学理论中积分强度 I_{int} 和 F_{int}^2 成正比,这是晶体结构研究的X射线衍射和其他衍射方法的基础。

如果晶体包含有大量的各种缺陷,如填隙和替代固溶体或应变晶体中的点阵畸变和原子偏离平衡位置的位移等,X射线散射对这种畸变敏感。原子静位移统计上和热运动的作用相同,它和(1.22)的温度因子类似地使大角反射的强度进一步下降。点阵畸变引起周期的涨落,从而影响到倒易格点的形状(4.6节)。晶体结构缺陷研究是X射线学的组成部分(第二卷第五章)。

4.3.3 动力学理论基础

这一理论讨论短波在理想和近理想晶体中的散射,它的要点是晶体中所有波(包括入射和衍射波)之间交换能量、相互作用。

在本世纪20年代就出现的X射线动力学散射理论沿着两个方向发展。厄瓦耳-劳埃理论的出发点是电磁波在周期介质中的传播。另一种理论来源于达尔文的思想,它从运动学近似开始并进一步考虑多重散射、散射波的相互作用和吸收。对理想晶体来说,两种理论原则上是等价的,仅仅在处理具体问题时一种方法比另一种更方便些。

可以在两种场合研究理想晶体的X射线衍射强度:1)劳埃场合:透过晶片的射线束发生干涉,2)布喇格场合:反射回来的束和入射束发生干涉(图4.23)。

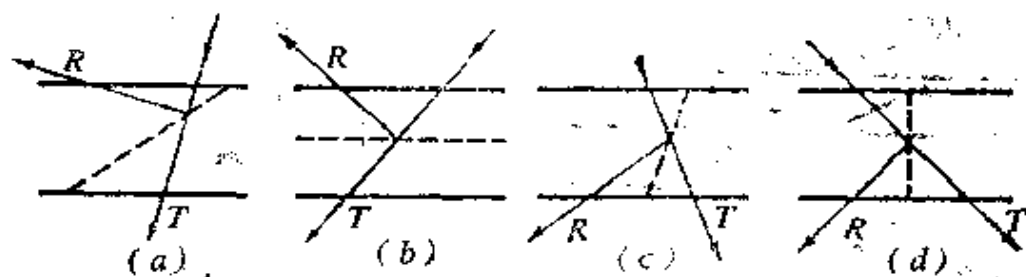


图 4.23 晶体表面和衍射束的相对位置

R为反射束;T为透射束。布喇格场合:(a)不对称,(b)对称;
劳埃场合:(c)不对称,(d)对称。虚线是反射面

动力学理论建立了晶体衍射摇摆曲线和波前宽度、晶体外形、

取向、完整程度之间的联系。它处理的其他重要问题是：衍射束给出的晶体内部缺陷象的解释和X射线干涉术等。在经典的结构分析(测定晶胞中原子坐标)中实际上不用动力学理论。但这个理论是可以用来确定对称性的,是可以用来从衍射图样几何直接精密测定简单结构的结构振幅数值 $|F_H|$ 的

4.3.4 达尔文理论

达尔文提出了布喇格场合的动力学理论,他认为:晶体分为薄“反射面”后可用运动学方法[4.6a]。这些面和表面平行,充满整个晶体(图4.24),入射波按布喇格-乌耳夫条件反射,反射波振幅 A_r 和入射波振幅 A_0 之比由结构因子决定并等于某个系数 $iq(\theta)$ 。透射波可认为发生了前“散射”(沿原方向“散射”)并有所减弱,前散射振幅和入射振幅的比等于 $iq(0)$ (i 表示相移)。到达晶体内部 r 平面的任何波都按此处理。由于反复的布喇格反射和透射,从 $(r-1)$ 面入射到 r 面的波的振幅已不同于初始的入射振幅。利用 $r-1, r, r+1$ 面的反射系数 R 和透射系数 T 的循环关系,可以得到厚晶片的反射强度。如晶体缓慢地在布喇格角附近旋转,得到的理想晶体反射系数 R 的曲线具有图4.25的形式。在极大值处 R 等于1,这个区域的角宽度很小,只有 $10-40''$ 。

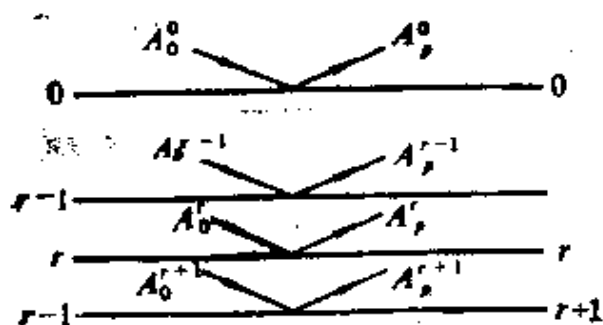


图 4.24 依次从平行表面的原子面反射,形成衍射束

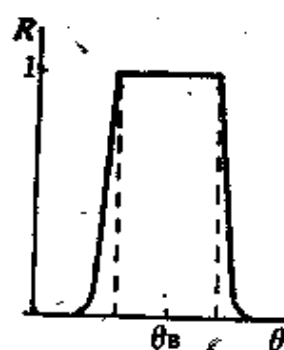


图 4.25 无吸收时理想晶体的反射曲线

对厚度为 $A = Nd$ (d 为晶面间距, N 为晶面数)的晶体,非极化波的积分反射系数为

$$R_{\text{int}} = \frac{8}{3\pi} \frac{e^2}{mc^2} \frac{1 + |\cos 2\theta|}{2\sin 2\theta} N\lambda^2 |F_H|. \quad (4.64)$$

这和嵌镶晶体的运动学理论的式子不同,那里的强度和 $|F_H|^2$ 成正比(4.63),这里的强度和 $|F_H|$ 成正比。

由于入射波和反射波的动力学相互作用,所以透射波减弱。这种初级消光现象在强反射条件下特别显著,但是对足够小的晶体,如理想嵌镶晶体的晶块来说,仍然可以忽略。

4.3.5 劳埃-厄瓦耳理论

这一理论从分析电磁波和晶体介质的相互作用入手。晶体具有周期性的电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 、介电常数 ϵ 和极化率 $\chi = \epsilon - 1$ 。这种理论中衍射现象由电感应矢量 \mathbf{D} 的麦克斯韦方程描述

$$\frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = -c^2 \text{rot rot } \mathbf{D} / \epsilon. \quad (4.65)$$

由于入射波和所有次波的干涉在晶体中形成一定的电磁场,它的振幅的周期与点阵的周期一致,它的解可以表达为一系列平面波之和:

$$\mathbf{D} = \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{D}_{\mathbf{n}} \exp\{2\pi i[\nu t - (\mathbf{k}_0 \mathbf{r} + \mathbf{H}_{\mathbf{n}} \mathbf{r})]\}, \quad (4.66)$$

这里 \mathbf{k}_0 是入射(折射)波的波矢, \mathbf{r} 是点阵中的位矢, $\mathbf{H}_{\mathbf{n}}$ 是倒易矢。

极化率 χ 可以展开为傅里叶级数,最后得到

$$\frac{k_{\mathbf{n}}^2 - K^2}{k_{\mathbf{n}}^2} \mathbf{D}_{\mathbf{n}} = \sum_{\mathbf{m}} \chi_{\mathbf{n}-\mathbf{m}} \mathbf{D}_{\mathbf{m}(\mathbf{n})}. \quad (4.67)$$

这里, K 是真空中入射波矢, $k_{\mathbf{n}} = k_0 + \mathbf{H}_{\mathbf{n}}$ 是晶体中波矢, $\mathbf{D}_{\mathbf{m}(\mathbf{n})}$ 是 $\mathbf{D}_{\mathbf{m}}$ 在垂直 $k_{\mathbf{n}}$ 方向上的分量, $\chi_{\mathbf{n}-\mathbf{m}}$ 是极化率 χ 在 $\mathbf{H}_{\mathbf{n}-\mathbf{m}}$ 反射中的傅里叶分量,

$$\chi_H = -\frac{e^2}{mc^2} \frac{\lambda^2}{\pi} \frac{F_H}{\Omega}. \quad (4.68)$$

(4.67) 包含无限多方程,但是由于 $\mathbf{D}_{\mathbf{n}}$ 随 $k_{\mathbf{n}}^2 - K^2$ 的增大而急剧下降,方程的数目实际上很有限。

最重要的情形是:除了入射(折射)波外在晶体中只有一个和

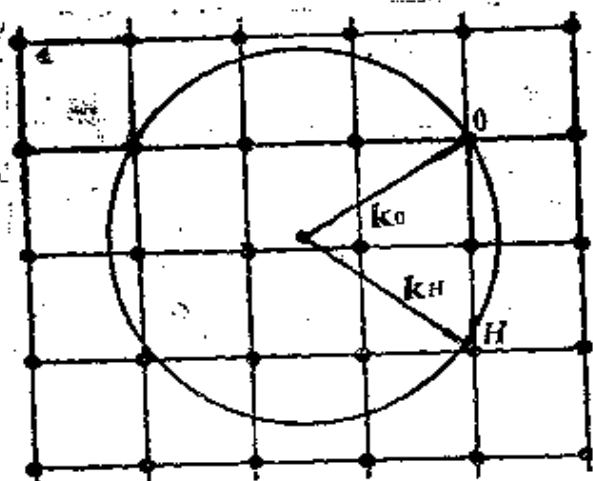


图 4.26 在厄瓦耳球不严格和阵点 H 相交时按动力学理论产生的 X 射线衍射极大值

矢量 D_0 和 D_H , 而用它们的标量分量: σ -分量和 π -分量 $D_{0\perp}, D_{0\parallel}, D_{H\perp}, D_{H\parallel}$, 它们的极化分别垂直和平行入射面。

此时得到的振幅方程为 (\perp 和 \parallel 已省略)

$$\begin{aligned} \frac{k_0^2 - K^2}{k_0^2} D_0 &= \chi_0 D_0 + \chi_H D_H, \\ \frac{k_H^2 - K^2}{k_H^2} D_H &= \chi_H D_0 + \chi_0 D_H. \end{aligned} \quad (4.69)$$

这个方程组对每一极化状态给出四个波。四个波的相互作用引起两种不同的干涉效应。

第一种干涉效应是透明晶体(无吸收)中折射和衍射波的相互作用。在最简单情形(晶体有对称中心,由垂直表面的晶面引起对称反射)中,摇摆曲线具有有限宽度并相对布喇格角对称。

在峰内某一固定点上晶体内折射波和衍射波的振幅是深度 z (离入射面的垂直距离)的周期函数。振幅变化周期—消光距离的关系为

$$\tau_y = \tau_0 (1 + y^2)^{-1/2}, \quad (4.70)$$

这里 τ_0 是严格布喇格条件下的消光距离, y 是偏离布喇格条件的角度差 $\Delta\theta$ 的函数。

入射波相互作用的衍射波。这就是所谓的双波解。和运动学理论一样,也可以用倒易点阵中的厄瓦耳球解释动力学反射(图 4.26),但差别是球不一定严格和阵点 H 相交,阵点可以和球有一定距离。这和真空—晶体界面上波的折射有关,折射使波矢 K 不等于 k_0 ,而与 k_0 略有差别。在双波解中可以不用

y 的值由下式决定:

$$y = \frac{1}{2C \left[\frac{\gamma_A}{\gamma_0} (|\chi_{A,r}|^2 - |\chi_{A,i}|^2) \right]^{1/2}} \left\{ 2\Delta\theta \sin 2\theta + |\chi_{A,r}| \left(1 - \frac{\gamma_A}{\gamma_0} \right) \right\}. \quad (4.71)$$

这里 C 是极化因子 (对 σ 极化是 1, 对 π 极化是 $\cos 2\theta$); $\gamma_{0,A} = \cos(\mathbf{k}_{0,A} \cdot \mathbf{n})$, \mathbf{n} 是晶体表面向内的单位法线矢量; $\chi_{A,r}$ 和 $\chi_{A,i}$ 是相应的晶体极化率傅里叶分量的实部和虚部。

τ_0 的值处于 $10^4 - 10^5 \text{ nm}$ 之间, 对弱反射此值增大。

在晶体波场中发生的另一种干涉效应是两个折射波间的作用 (和两个衍射波间作用)。其振幅沿深度变化的周期等于反射面的 d_A 。

劳埃场合下反射系数 R 和透射系数 T (晶体透明, 厚度为 A) 的计算需要考虑出射面的边界条件。对两个面平行的晶体, R 和 T 是晶体厚度和入射角 (在相应的峰范围内) 的周期性质的函数。这就是所谓的耦合摆解 (图 4.27):

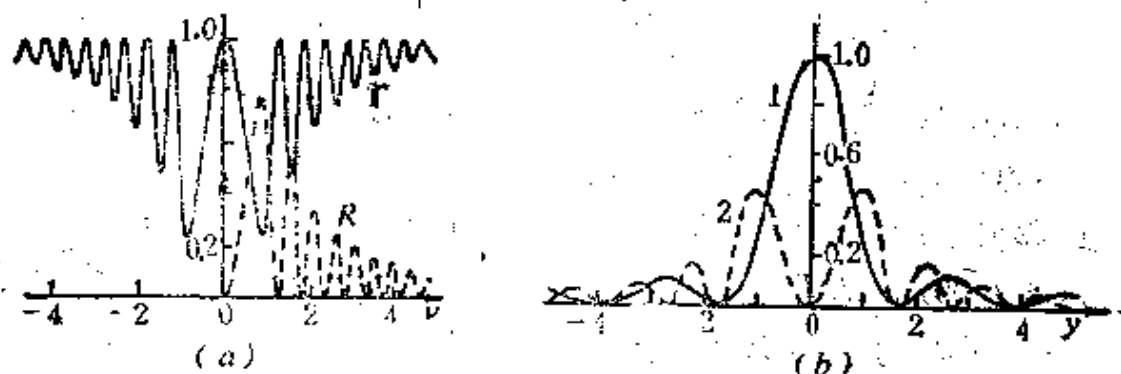


图 4.27 透明晶体峰值范围内 R 和 T 的变化

a) 厚度为 $2\pi\tau_0$ 时的 R 和 T 曲线 (4.7); b) 不同厚度的曲线和耦合摆解峰值类似, 1. 厚度为 $(2n+1)\tau_0/2$, 2. 厚度为 $n\tau_0$ (4.8)

$$R_A(y) = \frac{\gamma_A}{\gamma_0} \left| \frac{D_A^{(a)}}{D_1^{(a)}} \right| = \frac{\sin^2 \frac{\pi d}{\tau_0} \sqrt{1+y^2}}{1+y^2}, \quad (4.72)$$

$$T_s(y) = \left| \frac{D_s^{(0)}}{D_s^{(0)}} \right| = 1 - R_s(y). \quad (4.73)$$

在固定 A 值下 R_s 的上述解出现逐渐减弱的次峰。厚度 A 略为增大

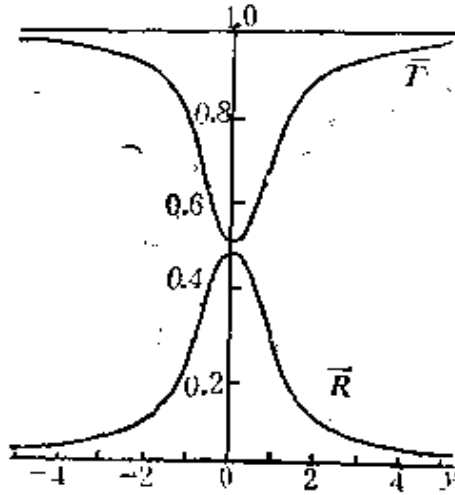


图 4.28 平均反射率和透射率的峰形 [4.6]

时(透明晶体近似) R 和 T 曲线上的振荡消失, 相应的值用 \bar{R} 和 \bar{T} 表示(图4.28)。

如晶体是楔状, 在出射面上 R 和 T 是周期为 τ' 的周期函数, $\tau' = \tau / \sin \mu$ (μ 为楔角), 并产生等厚条纹。这个效应可用来测定结构振幅, 因为根据 (4.68, 4.71, 4.72, 4.73), $|F_H|$ 通过 $|\chi_s|$ 和 D 值联系。这种测量的准确度很高, 并被用来精密地研究简单结构晶体

中的电子密度分布(第二卷第二章)。

在劳埃场合对透明平行晶片反射强度全峰进行积分后得到积分反射强度

$$R_i = \frac{\pi}{2} \int_0^{2\alpha} J_0(x) dx, \quad \alpha = \frac{\pi AC}{\lambda \gamma_0 \gamma_s} |\chi_s|. \quad (4.74)$$

贝塞耳函数 $J_0(x)$ 的积分只和上限 2α 有关, 在小 α 范围内 R_i 随 α 增大而线性地增大, 随后在平均值 $\pi/2$ 附近产生逐步衰减的振荡(图4.29)。 R_i 线性增大的范围正好是运动学理论适用的范围。这个范围的边界是 $\alpha \sim 0.7$, 这时在对称反射下得到的 A^* 为

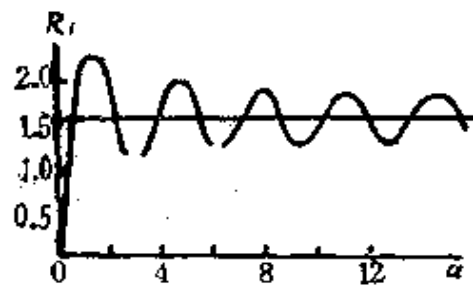


图 4.29 积分反射强度的变化曲线 [4.8]

$$A^* = \frac{0.7 \cos \theta}{(e^2/mc^2) |F_H / \Omega| \lambda}, \quad (4.75)$$

几乎与(4.62)完全一致。由此式得出: MoK $_{\alpha}$ 的 Si333 反射的

$A^* \sim 1.25 \times 10^{-3} \text{cm}$, CuK_α 的 Ge220 反射的 $A^* \sim 1.5 \times 10^{-4} \text{cm}$. 从 (4.75) 得出: 重元素简单结构 ($|F_H|/\Omega$ 大) 的 A^* 值小。而复杂的有机晶体的 A^* 比较大, 可达 10^{-2}cm 。

4.3.6 有吸收的晶体中的动力学散射及博曼效应

厚晶体的衍射与 X 射线吸收下的衍射机制有密切关系。

最有趣的动力学衍射现象是有吸收晶体中的异常穿透效应, 即**博曼效应**。计算 R 和 T 时使用的总吸收系数来自平均值 σ_0 和衍射贡献 ($\sigma_h + \sigma_h^*$)。当晶体中一个波场的吸收异常大, 而另一个波场的吸收异常小时, 发生异常穿透。

博曼效应的直观的物理模型与两个波场中折射波和衍射波的干涉有关。在一个波场中干涉形成的准驻波振幅极大值和密排着原子的 (hkl) 面重合, 使波场被强烈吸收; 在另一个波场中振幅极大值处于原子面中间, 产生异常穿透 (图 4.30)。

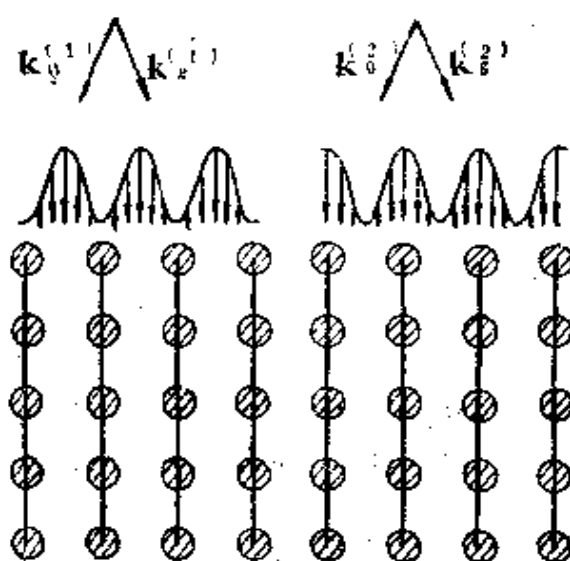


图 4.30 博曼效应的物理模型
a) 异常穿透, 准驻波的波节和原子面重合; b) 异常吸收, 波腹和原子面重合 (4.7)

$\mu A > 10$ (μ 为线吸收系数, A 为晶体厚度) 时博曼效应已经很显著, 对 Ge

晶体 CuK_α 线, 此时 $A > 0.28 \text{mm}$, 对 MoK_α 线, $A > 0.35 \text{mm}$; 对 Si 晶体 CuK_α 线, $A > 0.7 \text{mm}$, MoK_α 线, $A > 7.0 \text{mm}$ 。博曼效应使次峰消失, 并且使中间厚度区的透射率曲线很不对称, 但反射率曲线相对坐标轴仍保持对称 (图 4.31)。

布喇格场合下薄晶体反射的边界条件发生重大变化并引起两个效应。一部分反射回来的波场和入射波场干涉, 使从入射面反射出来的主峰旁出现次峰。另一部分从下表面出射的波场引起布喇格场合下的穿透效应。

薄透明(无吸收)晶体的反射曲线是对称的(图4.27),厚的半无限透明晶体的反射曲线有一个完全反射的平顶并且是对称的

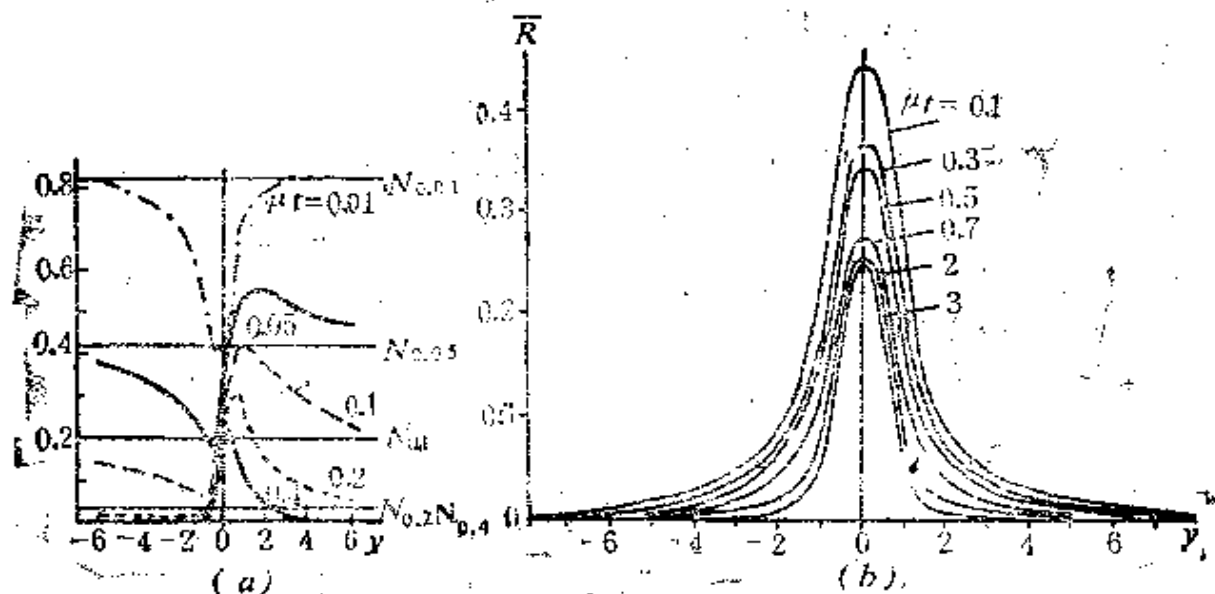


图 4.31 不同 μt (t 为厚度)、对称测量时的穿透和反射曲线
 a) 透射的峰(NaCl200反射, $\text{CuK}\alpha$, $\mu = 160/\text{cm}$)^[4.10]; b) 反射峰
 (Si220反射, $\text{MoK}\alpha$, $\mu = 13.4/\text{cm}$)^[4.11]; 水平线N表示同样厚度
 在正常吸收时得到的值

(图4.32a),随着吸收增加,在平顶区一个边界上出现愈来愈尖的峰(图4.32b和c)。

上面简略介绍的经典动力学理论考虑的条件是平面波入射到晶片或半无限晶体。目前已经有了普遍理论,它处理的情况是:入射波可以有任何形状的等相位波前和任意的宽度,而晶体也可以有任意外形(图4.33)。

4.3.7 动力学衍射实验研究和应用

实际晶体动力学衍射研究最重要任务之一是建立实验测定的衍射数据和理论模拟之间的精确的对应关系。

在实验中单色X射线入射到处于反射位置的晶体上,如晶体不动,得到的将是衍射束强度的空间分布,即X射线照相;如晶体的准确反射位置附近转动,得到的将是摇摆曲线中的强度分布。

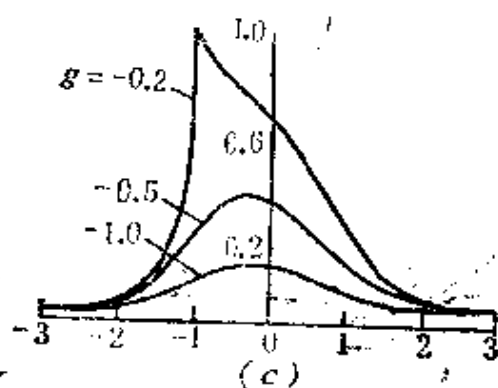
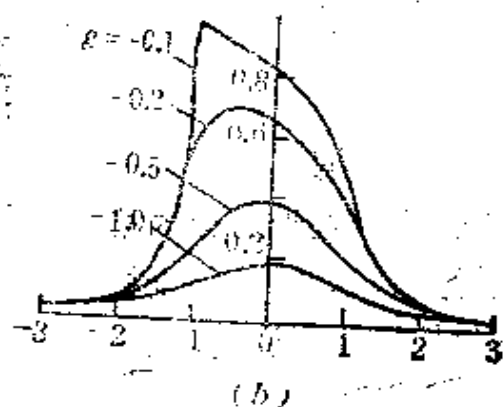
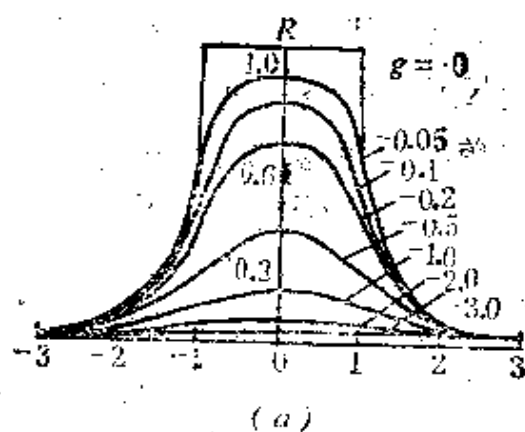
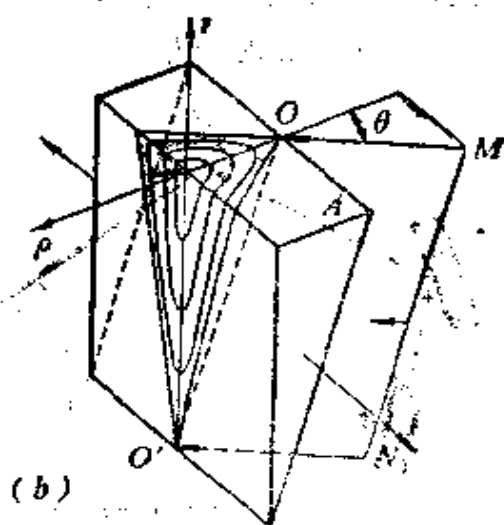


图 4.32 厚的有吸收晶体的布喇格反射曲线

$$g = \frac{-\chi_{\text{ar}} + |\gamma_{\text{a}}|/\gamma_{\text{e}}}{2C|\chi_{\text{ar}}|\sqrt{|\gamma_{\text{a}}|/\gamma_{\text{e}}}}$$

$$w = |\chi_{\text{a}}|/|\chi_{\text{ar}}|, \text{ a) } \kappa=0 \text{ (无吸收); b) } \kappa=0, 1; \text{ c) } \kappa=0.2 \text{ (4.12)}$$

(a)



(b)

图 4.33 球面波通过楔状晶体后得到的双曲线状条纹

a)干涉图象照片(4.13); b)波前在楔状晶体中传播并在出射面形成双曲线条纹(4.14)

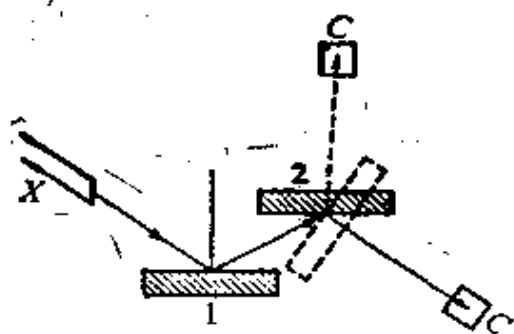


图 4.34 布喇格双晶谱仪
X:光源, C:探测器, 1.单晶单色器,
2.晶体样品, 实线和虚线分别表示样
品相对单色器平行或倾斜

摇摆曲线可以在双晶或三晶X射线谱仪上测定, 实验时X射线束经一块单晶或两块单晶单色器准直和单色化后入射到被研究的单晶上。

在经典的布喇格双晶谱仪(图4.34)上测得的摇摆曲线是两块晶体反射的卷积, 与理论衍射峰形不一致。入

射束的角分散度和波长分散度(不平行度和非单色度)使实验曲线的角宽度增大。

利用X射线三晶谱仪(图4.35)可以实际上消除上述因素对反射曲线形状和宽度的影响。使单晶单色器1和2处于适当的相互位置, 利用不对称反射, 可以使得实际上平行的、单色的、完全极化的X射线入射到样品上。这就是说, 在三晶谱仪中从实验上实现了上面讲到的入射平面波近似。

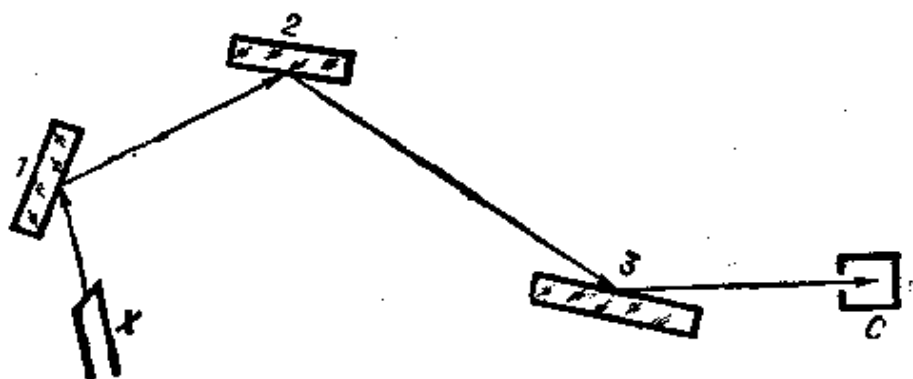


图 4.35 三晶谱仪

利用这种X射线束可以测定所谓的和理论一致的“本征”反射曲线, 可以研究需要高角分辨的精细衍射效应。例如理论上预言的吸收晶体反射曲线的不对称性就是首先靠三晶谱仪才观察到的。

精密测定摇摆曲线及其变化可以提供晶体结构完整性的定量信息, 因为晶体缺陷是使摇摆曲线变化的原因。

X射线貌相是某一布喇格反射中整个晶体的象。设有一束大

截面平行的X射线(利用同步辐射可以实现这一点,4.5节)照射到处于反射位置的晶体上,则反射束具有晶体那样的尺寸并能显示晶体的内部构造。在普通光源中实际上也可利用Lang的方法在薄晶片上实现这一点,这种方法用的光束虽细,但通过在劳埃场合下的晶片和底片的同步扫描获得了同样的结果(图4.36a),这样得到的相是整个晶体的貌相(图4.36b)。如在同步辐射中进行貌相研究,可以得到实际晶体相变和生长过程的快速变化图象(图4.63c)。

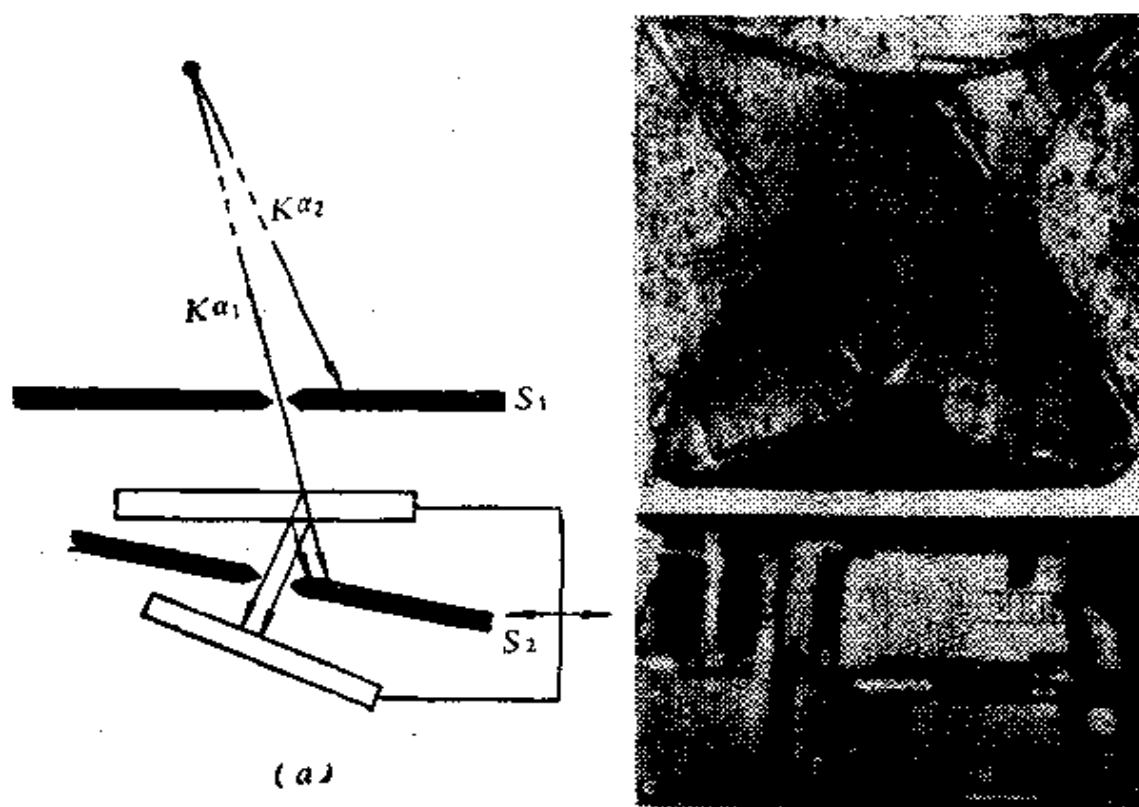


图 4.36 Lang的X射线貌相方法

a)记录装置;b用Lang方法得到的天然金刚石貌相,15×(Miuskov);c)由同步辐射得到的 KD_2PO_4 晶体的貌相,显示出居里点(115K)以下的畴结构(Aleshko-Ozhevsky)

如晶体中存在某种晶体缺陷,如位错,则通过缺陷的波将发生相对不通过缺陷的波的相移,这个相移使貌相上有缺陷处的衬度

与其他完整部分不同。缺陷衬度是更暗还是更亮,依赖于晶体厚度和消光距离,如 $\mu A < 1$ 的近透明晶体中柏格斯矢量与反射矢量 H 平行的位错显示为暗线。在 $\mu A \gg 1$ 的吸收晶体的貌相中可观察到镶嵌块边界、滑移带和耦合摆解的干涉效应等。这些现象是貌相理论的研究对象,这些年来它不仅在X射线衍射范围,而且在电子和中子衍射中得到了迅速的发展(参阅第二卷第五章)。

Lang法貌相的曝光时间需几小时。在同步辐射中曝光时间缩短为几秒,因此它可以用于实际结构动态变化过程的研究,如形变、相变的研究等等。

这些年来发展起来的X射线干涉法和叠栅法使人们很感兴趣,这里观察得到的是透过一系列完整晶片后X射线的反复多次的干涉象。



图 4.37 劳厄反射干涉仪示意图 [4.15]

图4.37是X射线干涉仪示意图。整个仪器由三块晶片组成。分光片 S ,镜片 M 和分析片 A 以及公共底座,它们是从一大块完整晶体切割出来的。晶片厚度取为 $\mu A \sim 20$ 只有经典动力学理论第二波场才能异常穿透。入射到 S 晶片的X射线被分为二部分,它们通过 S 和其他晶片时由同一组晶面反射,形成折射波和衍射波。如果 A 中发生相对 S 、 M 、 A “总”点阵的位移或转动,或 A 中存在缺陷,则出射束图样中将出现叠栅图。干涉仪可用来观察和解释分析片中位移和转动所产

生的叠栅图。如 S 和 M 的反射晶面平行,但面间距 d_1, d_2 有差别 Δd ,此时引起的伸缩型叠栅图的周期等于 $d_1 d_2 / \Delta d$ 。用这种方法测定

的面间距的变化可达 d 的 10^{-8} ,即 Δd 可达 10^{-10}cm 。如 S 和 M 的面间距相等,但相对垂直晶片的轴有一微小转动,此时引起的旋转叠栅图的周期是 d/φ ,这里 φ 是转角(图4.38)。叠栅图对 φ 非常敏感,可测定的 $\Delta\varphi$ 是 10^{-8} 弧度。在叠栅图中能看到晶体缺陷,如位

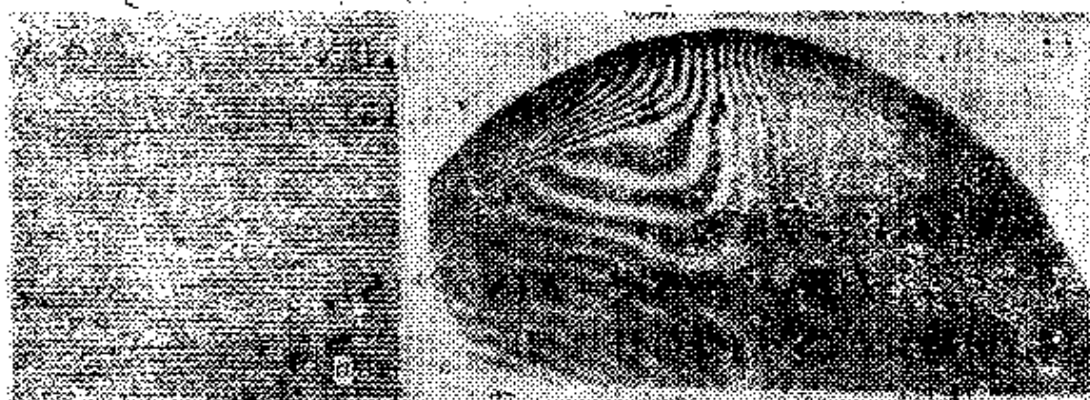


图 4.38 硅单晶X射线叠栅图

a)二个硅晶片的旋转叠栅图,转角 $2.5^\circ(4.16^\circ)$;b)复杂叠栅图,左上,位错的叠栅图,左下和右下,近旋转叠栅图,中间上,伸缩叠栅图,中心混合叠栅图(Miuskov)

错等(图4.38b)。由此可见,当初在理想完整晶体中发展起来的动力学理论已经变成研究晶体缺陷的武器。

应该指出的是:中间厚度晶体的衍射分析最为困难,它既不属于运动学适用的范围,又超出纯动力学理论的范围。

4.4 非晶态的散射

4.4.1 无序系统的散射强度及原子间距离函数

X射线和其他衍射方法可给出晶体结构的最精确信息,但它们也可用来研究不那么有序的系统(聚合物、液晶、非晶态、液体和气体)的结构。系统在有序度上愈接近晶体,则此系统的散射中保留的晶体衍射的特点愈多。

由于无长程序,对非晶凝聚系统实际上计算不出散射振幅,但可以直接计算出散射强度。下面介绍一种算法。

引入温度因子(4.25)后傅里叶积分(4.12),或从傅里叶积分

得到的(4.44)

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{j=1}^N f_{j,r} \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}) \quad (4.76)$$

是普适的。它给出任意 N 个温度因子为 $f_{j,r}$ 的原子组成的凝聚体的散射振幅，式中 \mathbf{r} 是原子的位矢。晶体中散射束的方向由 $\mathbf{S} = \mathbf{H}_{hkl}$ (4.30) 决定，是严格的间断的方向，但对非晶体来说， \mathbf{S} 一般是任意的，即在任何 $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + 2\pi\mathbf{S}$ (图4.13) 方向上都有一定强度的散射。

类似(4.47)，强度为

$$I(\mathbf{S}) = |F(\mathbf{S})|^2 = F(\mathbf{S}) F^*(\mathbf{S}). \quad (4.77)$$

从(4.76)得到 $F(\mathbf{S})$ 后就可计算强度。但问题是无法给出这种系统，如液体中，所有原子的位矢 \mathbf{r} 。我们可以把(4.77)改写，直接把(4.76)代入(4.77)并注意到对 F^* 只需将 F 中的位矢 \mathbf{r} 改为 $-\mathbf{r}$ ，即得到

$$I(\mathbf{S}) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_{j,r} f_{k,r} \exp[2\pi i (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{S}]. \quad (4.78)$$

(4.78)形式上和(4.76)完全一样，但(4.76)中的原子-温度因子已被它们的乘积代替，位矢已被位矢差代替。这个位矢差 $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k = \mathbf{r}_{jk}$ 正是原子间距离。因此，只需知道原子间距离(不需知道原子的坐标)，就可以计算强度。这对绝大多数非晶体是非常重要的，因为要指出非晶体中原子的位置是很困难的，而给出统计地描述所有可能的原子间距离的函数比较容易。

从物体的散射密度出发也可以得到完全类似的公式，例如可以从连续的电子密度出发，它的散射振幅是 $F(\mathbf{S})$ (4.12)。 $F(\mathbf{S})$ 和 $F^*(\mathbf{S})$ 一起进入(4.77)，前者是 $\rho(\mathbf{r})$ 的傅里叶积分，后者是反函数 $\rho(-\mathbf{r})$ 的傅里叶积分 $F^*(\mathbf{S}) = \mathcal{F}[\rho(-\mathbf{r})]$ 。根据卷积定理(4.20)，振幅的乘积是相应函数卷积的傅里叶积分

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r})] = F(\mathbf{S}) F^*(\mathbf{S}) = I(\mathbf{S}), \quad (4.79)$$

这里的卷积可写成(参阅4.19式)，

$$Q(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) d\mathbf{r}'. \quad (4.80)$$

这里的 Q 函数被称为物体中原子间距离函数，它在原子位于 \mathbf{r}' 和

$(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ 点上时具有大的值, 这说明这里的 \mathbf{r} 是原子间距离。强度是函数 $Q(\mathbf{r})$ (4.80) 的傅里叶积分 (4.79)。

4.4.2 球对称系统: 气体、液体、非晶态

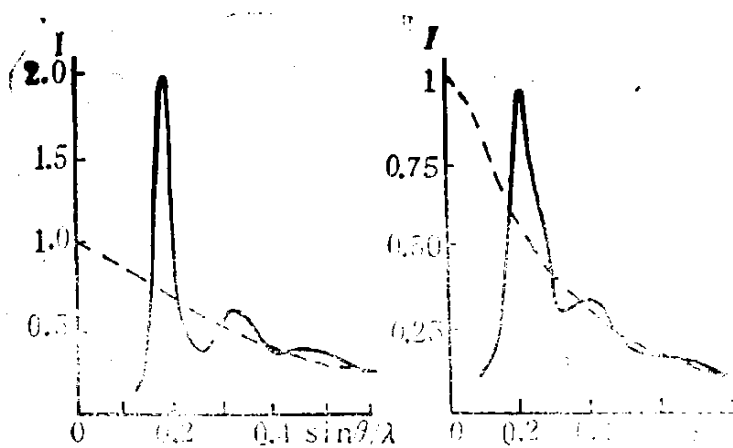
现在回到 (4.78), 它含 N^2 项, 其中 $j = k$ 的 N 项的指数函数等于 1, 可分开成为“零”项 $\sum f_{j\tau}^2 (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_j = 0)$ 。这一项和原子到“自身”的距离对应。先用 (4.78) 计算气体中分子的散射。分子中原子的位置由一组位矢, 也就是一组原子间距离 \mathbf{r}_{jk} 描述。气体中分子的取向任意, 相应地强度函数 $I(\mathbf{S})$ (4.78) 应该按球对称求平均。和 (4.15) 类似, 平均后得到

$$I(\mathbf{S}) = \sum_{j=1}^N f_{j\tau}^2 + \sum_{j \neq k}^{N, N-1} f_{j\tau} f_{k\tau} \frac{\sin 2\pi S r_{jk}}{2\pi S r_{jk}}. \quad (4.81)$$

研究各种气体或蒸汽中自由分子的结构的最有效的方法是电子衍射, 因为电子和原子的相互作用很强 (f 绝对值很大, 见 4.8 节)。气体分子的电子衍射图样由几个弥散环组成 (图 4.39d)。测定 $I(\mathbf{S})$ 后可以求得原子间距离 \mathbf{r}_{jk} , 最后可得到分子结构模型。

非晶体凝聚系的散射和它们的有序度和对称性有关。设晶体的结构有序度逐渐降低, 只保持近似的周期性 (图 1.22), 这样的“傍晶”系统使倒易点阵中的阵点变得模糊, 模糊的程度随阵点离原点距离的增大而迅速增加, $F(\mathbf{S})$ 在某一 $|\mathbf{S}_{\max}| = 1/R$ 处变为零。这里的 R 是有序度的平均半径, 在此半径内物体中原子的位置间还保留着相关性。这些系统的结构和散射强度 $I(\mathbf{S})$ 的模糊程度显示出各向异性, 在比较有序的方向上干涉峰比较“锐”, 在比较无序的方向上比较模糊。如果原子间距离函数由一套 $\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ 给定, 则可以根据 (4.78) 或连续函数 $Q(\mathbf{r})$ (4.80) 计算散射强度。

气体、液体、非晶态固体统计上是各向同性的, 它们的结构可以用径向分布函数 $Q(r)$ 即 $W(r)$ 描述, $W(r)$ 给出原子按距离的统计分布, 但不能给出有关特殊方向的信息。这时 $I(\mathbf{S})$ 也是球对称函数, 即 (4.78) 中的指数函数可以由 $\sin 2\pi S r / S r$ 代替。它们的 X 射线、电子、中子衍射和气体分子衍射类似, 都由一组很弥散的环组



(c)

(d)

图 4.39 液体的衍射

a) 液态铅的X射线散射强度 $I(\mathbf{S})$; b) 锡的 $I(\mathbf{S})$ (虚线是不相干散射强度); c) 甲醇的X射线相 (Skryshevsky); d) 甲苯汽体的电子衍射图 (Vilkor)

成(图4.39)。

4.4.3 柱对称系统: 聚合物、液晶

$I(\mathbf{S})$ 函数的对称性依赖于决定 $Q(\mathbf{S})$ 的物体的对称性。天然和合成聚合物的特有的有序度是链状分子平行地堆积, 但分子或分子团的方位角任意。液晶也具有同样的分子平行堆积。这类物体统计上具有柱对称性。它们的 $I(\mathbf{S})$ 也具有同样对称性, 它在倒易空间中是一组多多少少模糊的环。 \mathbf{S} 矢量只需两个柱坐标: S_R 和 Z , Z 轴是倒易空间中的柱对称轴。厄瓦耳球和这

些环相交决定的衍射图样是一组排成层线的模糊斑点(图4.40)。

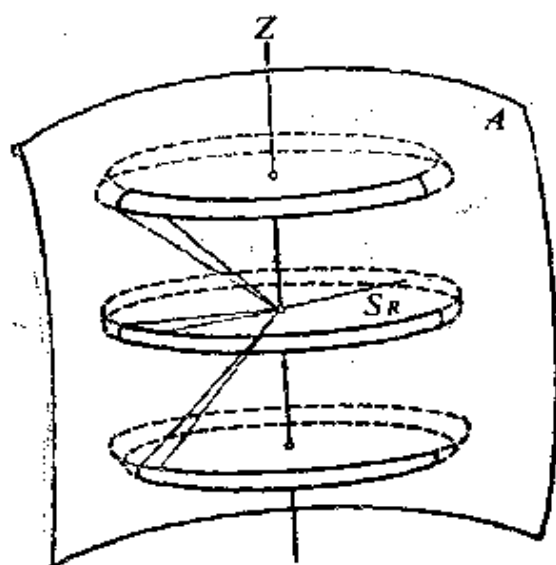


图 4.40 柱对称物体在倒易空间中形成的模糊环以及它们和厄瓦耳球的相交

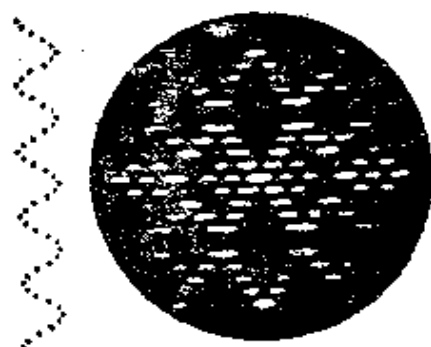


图 4.41 螺旋结构
(左, 对称性 s_{10})
及其光学衍射图
(右)

层线间距离 c^* 和链状分子的周期 c 成反比。

将一般公式(4.44)变换成柱坐标后可得到链状分子衍射的结构振幅

$$F(R, \Psi, Z) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \exp \left[i\pi \left(\Psi + \frac{\pi}{2} \right) \right] \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^c \rho(r, \psi, z) \times J_0(2\pi r R) \exp \left[-in\psi + 2\pi \frac{z l}{c} \right] r dr d\psi dz. \quad (4.82)$$

这里 r, ψ, z 是实际空间球坐标, $R, \Psi, Z = l/c$ 是倒易空间球坐标, J_0 是贝塞耳函数。

特别有趣的是螺旋分子的衍射。这时进入(4.82)的不是所有贝塞耳函数,而是符合下面的选择定则的一部分

$$l = mp + (nq/N), \quad (4.83)$$

这里 l 是层线编号, p, q, N 是螺旋参量 $S_{p/q} N$ (2.7.3节), n, m 是整数。选择法则使螺旋分子衍射图显示出特色:反射斑点形成“斜交十字”。图4.41是这种分子的光学衍射图,第二卷图2.156是X射线衍射图。

非晶体结构分析的要点是:由测得的强度的傅里叶变换得到柱对称 $Q(r)$ 函数(对聚合物)或径向分布函数 $W(r)$ (对液体、非

晶态固体、气体)。球对称时和(4.15)类似,得到

$$Q(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(s) r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr, \quad (4.84)$$

这里 r 和 s 是球坐标。经约化后 $Q(r)$ 变为 $W(r)$ 。

柱对称时

$$Q(r, z) = 2 \int_0^\infty \int_0^\infty I(R, Z) J_0(2\pi r R) \cos(2\pi z Z) \\ 2\pi R dR dZ. \quad (4.85)$$

这里 r, z, R, Z 是实际和倒易空间的柱坐标, J_0 是零阶贝塞耳函数。原子间距离函数当然并不是结构,但它和结构紧密相联,而且可以给出许多有关结构的结论。我们在下面将较详细讲到,在晶体结构研究中也利用这种建立原子间距离函数的方法。

衍射实验给出的倒易空间中结构振幅 $F(\mathbf{S})$ (和强度 $I(\mathbf{S})$)的特征和散射物体的结构直接相关。物体愈有序,倒易空间中的结构振幅愈有序、愈有“衬度”,由衍射实验得出的信息愈精确。物体不那么有序,结构振幅就变得“平坦”、模糊,衍射实验给出的信息也愈少。这并不是说,衍射实验的有效性变得差了,这里仅仅反应出一个事实,衍射和被研究的结构有序性在物理上完全对应。晶胞中有几百个原子,描述晶体结构的参量达到 10^3-10^4 个,给出的倒易空间的 $I_{\mathbf{S}}$ 有几千个,描述液体结构的统计函数 $W(r)$ 只有几个峰,相应的 $I(\mathbf{S})$ 也很不明锐。

4.4.4 小角散射

不仅可以在原子水平上,而且可以在 $1-100\text{nm}$ 的水平上利用衍射方法。我们实际上不能用衍射方法测定分子量为 10^6 以上的生物大分子的原子结构,但是可利用它测定生物大分子的形状、体积、大分子微粒的相互位置、分子量等等。类似地可以测定固溶体中超显微新相析出物的形状和尺寸、各种分散系统中的粒子尺寸等。

可以把物体的电子密度(更正确些说,物体和介质的电子密度差)在一级近似下取为常数: $\rho(r) = \Phi(r) = \text{常数}$,并将介质的电子密度(差)取为零。 $\Phi(r)$ 给出粒子(大分子)的形状和尺寸。这

一物体的散射函数由(4.38)给出

$$D(\mathbf{S}) = \int \Phi(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = S_0 \exp(2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

$D(\mathbf{S})$ 可以有解析解或数值解。由于 $\Phi(\mathbf{r})$ 从“衍射”角度看尺寸很大,函数 $D(\mathbf{S})$ 集中在 $|\mathbf{S}| \rightarrow 0$ 处,产生入射方向附近的小角散射。粒子尺寸为 A 时,散射区尺寸为 $1/A$ (4.41),如 $A=10\text{nm}$, $\lambda=0.15\text{nm}$, $D(\mathbf{S})$ 的角范围 $\sim 1^\circ$,而普通晶体散射的范围达 90° 。

对零峰 $I_0(\mathbf{S}) = K|D(\mathbf{S})|^2$ 的峰形分析要解决的任务是,从小角散射强度得出物体的外形,即利用(4.41)或类似的公式确定不同方向上粒子的尺寸。粒子取向常常是任意的,这使散射曲线叠加在一起,使粒子外形的测定复杂化。但粒子的另一些几何参量:如迴转半径 $\int \rho(\mathbf{r}) r^2 d\mathbf{r} / \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ 、体积、表面积等可以从小角

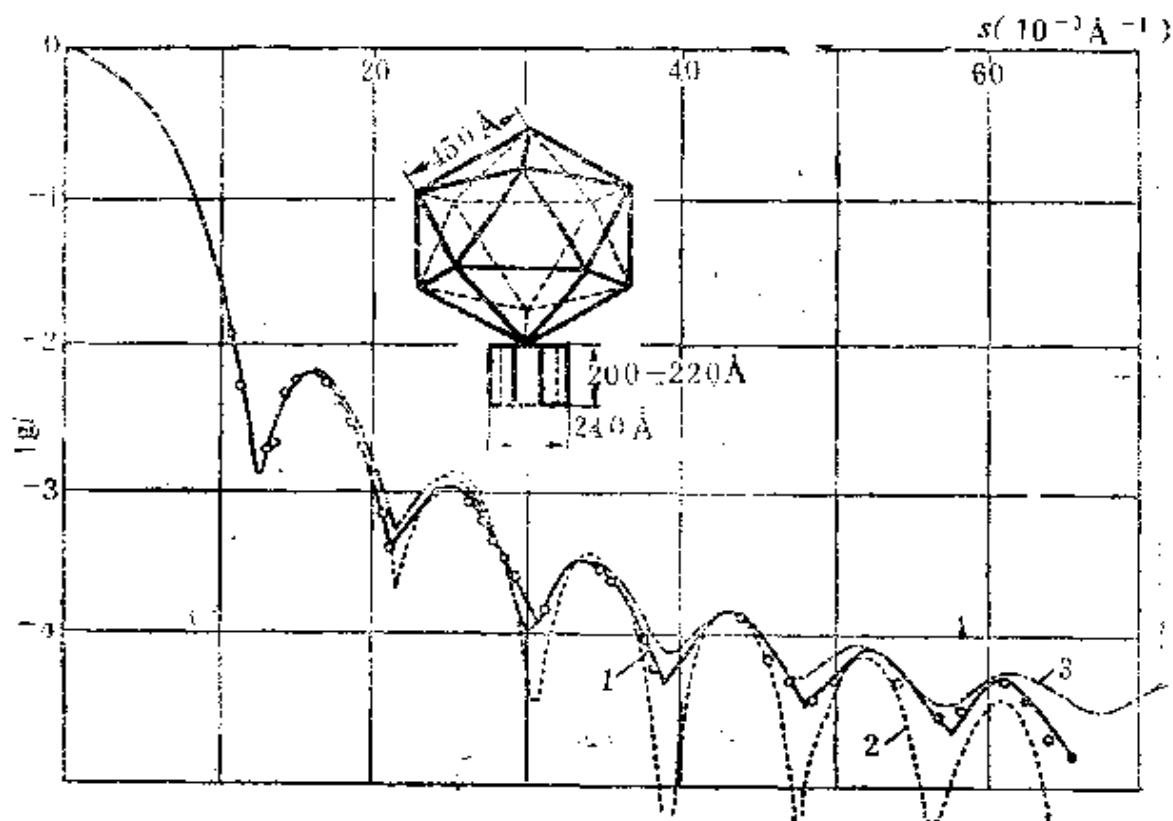


图 4.42 细菌病毒 C_ϕ 的小角散射实验曲线(1)
及计算机模拟曲线

模型为直径72和24nm二球相切(2);带柱状尾巴的二十面体(3),
图中给出了和实验符合得最好的 C_ϕ 外形的尺寸(4.17)

散射曲线单值地确定。小角散射实验可以绝对地测定微粒的分子量和链状分子单位长度上的质量。物体外形的细节可通过理论计算(给定几何外形)和实验结果的比较获得(图4.42)。不均匀粒子(粉末、多孔体、固溶体中沉淀物)的平均尺寸和它们的尺寸分布也可以测定。

在透射束附近窄小区域内测量散射是一个复杂和特殊的任务,为此需要制造特殊的小角相机,它的光学设计应保证能够从几分甚至若干秒角度起测量散射强度。

近年来除了X射线小角散射之外,中子和电子的小角散射工作也愈来愈多。

4.5 单晶X射线结构分析实验技术*

4.5.1 X射线的获得和性质

X射线是波长在 $10^{-3} - 1$ nm范围内的电磁波。晶体结构分析用的X射线的波长约0.1 nm。

X射线的折射率 q 比1小,但很少:

$$q = 1 - 1.3 \times 10^{-4} \rho \lambda^2, \quad (4.86)$$

这里 ρ 为密度(g/cm^3), λ 的单位为nm。由于折射率很接近1,所以不可能利用任何透镜对X射线进行聚焦。在X射线光学中通常用光栏限制光束的大小。也可以用全反射镜和衍射方法对X射线束进行聚焦。

最常用的X射线源是X射线管(图4.43)。在X射线管中,从热阴极(钨丝)发出的电子被电场加速后轰击金属阳极。电子在阳极中急剧减速损失的部分能量转化为X射线光子的能量

$$h\nu = E_1 - E_2, \quad (4.87)$$

这里 E_1 和 E_2 是和阳极原子碰撞前、后的电子能量。

* 4.5和4.6节由Хезнер编写

电子损失全部能量 ($E_2 = 0$) 时得到最高频率 ν_{\max} 或最短波长 λ_{\min}

$$h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} = E_1 = eU. \quad (4.88)$$

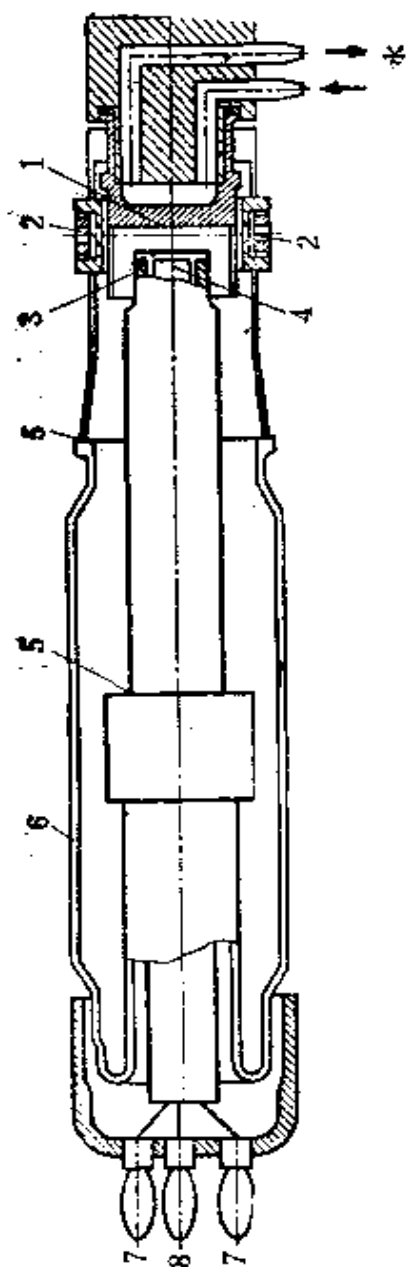


图 4.43

1. 阳极; 2. 窗口; 3. 聚焦杯; 4. 灯丝; 5. 金属玻璃密封; 6. 玻璃套; 7. 灯丝引线; 8. 聚焦电极引线

这里 U 是加速电压。由于 E_2 可以取任何小于 E_1 的值，因此连续谱长波一侧的限制来源于 X 射线管壁和空气对软 X 射线的吸收。

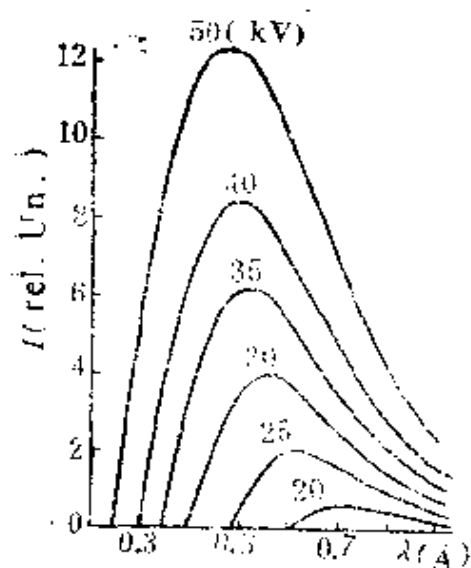


图 4.44 不同加速电压下钨靶的连续谱

图4.44是钨靶产生的连续谱。

辐射总强度的公式可表示为

$$I = piU. \quad (4.89)$$

这里*i*是束流, $p = 1.1 \times 10^{-9} ZU$ 是电子束能量转化为X射线辐射的百分数, *Z*是靶的原子序数, *U*是加速电压。连续谱的强度极大值大约位于 $3 \lambda_{\min}/2$ 处。

如高速电子的能量超过激发阈值、足以把内层电子从原子中电离出来, 这时在连续谱背底上将出现标识X射线峰(图4.45)。原子中能量为*E*的外层电子填充内层空穴并

发射光子

$$h\nu = E - E_0. \quad (4.90)$$

这个光子能量有特征性、它依赖于各个原子的能级。标识谱线分为*K, L, M, N, …*系, 对应于*K, L, M, N, …*壳层电子的激发。在每个系中还有若干条线 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \beta_1, \beta_2, \dots$ 等, 对应于跃迁下来的电子原来的不同能级。

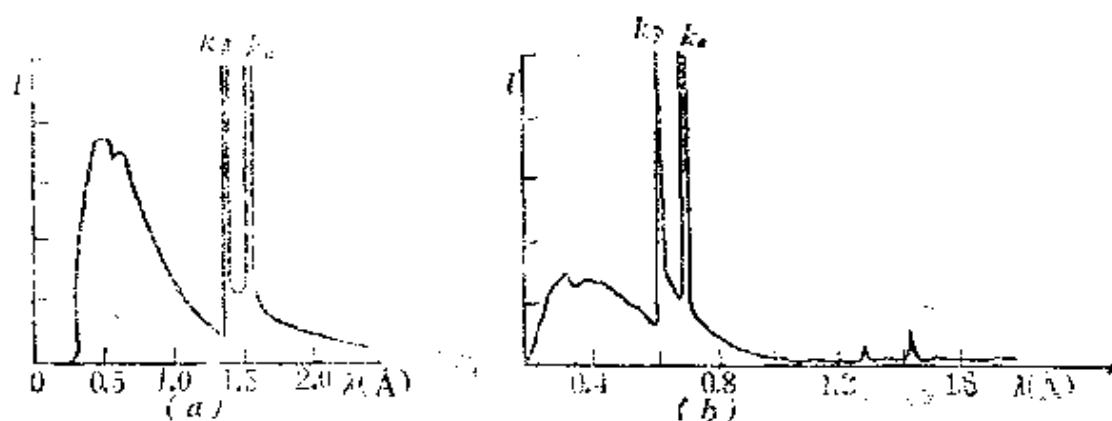


图 4.45 铜靶(a)和钼靶(b)的X射线谱

电子的 $L_{III} - K_I$ 跃迁产生的 $K\alpha_1$ 线最强, 靠近的 $K\alpha_2$ 线 ($L - K$ 跃迁) 弱一些。 $K\beta_1$ ($M_{III} - K$ 跃迁) 的强度等于 $K\alpha_1$ 的

15—25%。其他线的强度更低。谱线频率和原子序数的关系遵循莫塞莱定律

$$\sqrt{\nu} = c(Z - \sigma), \quad (4.91)$$

这里 ν 是频率, Z 是原子序数, c 和 σ 是常数。

X射线结构分析中最常用的单色辐射是铬($Z=24$)到Mo($Z=42$)的 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 线,波长的范围是0.23到0.07nm。

阳极电流功率 $W = iU$ 时,标识谱强度 I_s 随 $(U - U_0)^{1.5}/U$ 增长,这里 U_0 是激发电压阈值,连续谱强度 I 则随 U 增长(4.89)。 I_s/I 的值约在 $U = 3U_0$ 时达到极大值。

电子束能量的绝大部分消耗在靶的发热上,转化为X射线的部分小于1%,转化为标识X射线的部分小于0.1%。靶的发热限制了X射线管的功率,为提高功率需要使靶冷却。根据用途,X射线管的结构和功率各不相同,焦斑(发射面积)从细聚焦管的几微米到普通管的几毫米,功率从0.01到50kW,在离光源100mm处光子流强从 0.002×10^{12} 到 $3 \times 10^{12}/\text{cm}^2\text{s}$ 。

线焦点宽度愈小,散热条件愈好,焦点单位面积的功率愈大,X射线源的亮度愈高。但此时总功率下降,光子通量密度也下降。例如焦点直径 $40\mu\text{m}$ 功率20W的细聚焦管的比负荷达到 $15\text{ kW}/\text{mm}^2$,在125mm处光子流密度是 $0.006 \times 10^{12}/\text{cm}^2\text{s}$,在普通的 $1 \times 10\text{mm}^2$ 的1.5kW功率的管子中比负荷是 $0.15\text{ kW}/\text{mm}^2$,125mm处光子流密度是 $0.45 \times 10^{12}/\text{cm}^2\text{s}$ 。在水冷中空筒状转靶中管子的总功

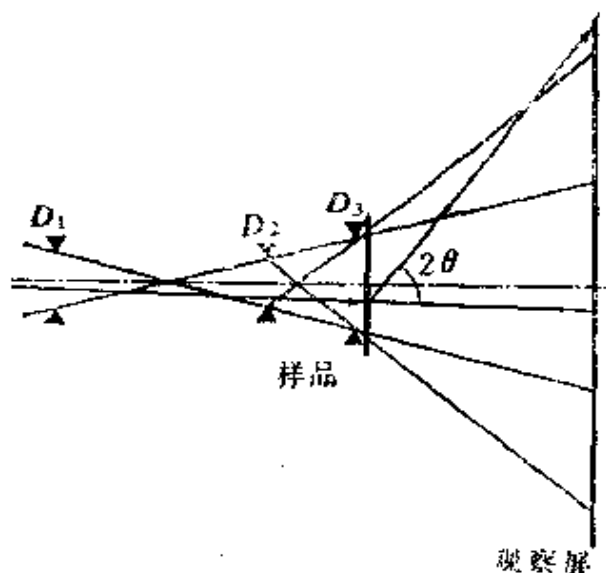


图 4.46 入射束准直器由三个孔径 D_1, D_2, D_3 组成

率和比功率可以增大10—20倍。

现代结构分析用X射线装置的电 压最高为60kV,辐射的稳定性达0.03~0.3%。出射的X射线束 经过准直和单色化。

最普通的准直系统由三个孔径(或狭缝)组成。第一狭缝从焦斑投影中划分出需要的一部分,第二狭缝限制入射到样品上的射线束的尺寸,第三狭缝阻挡第二狭缝上产生的杂散辐射(图4.46)。

晶体单色器的工作原理是布喇格-乌耳夫原理(4.3),固定 d 和 θ 后晶体反射的谱范围很窄(其宽度依赖于嵌镶结构)。

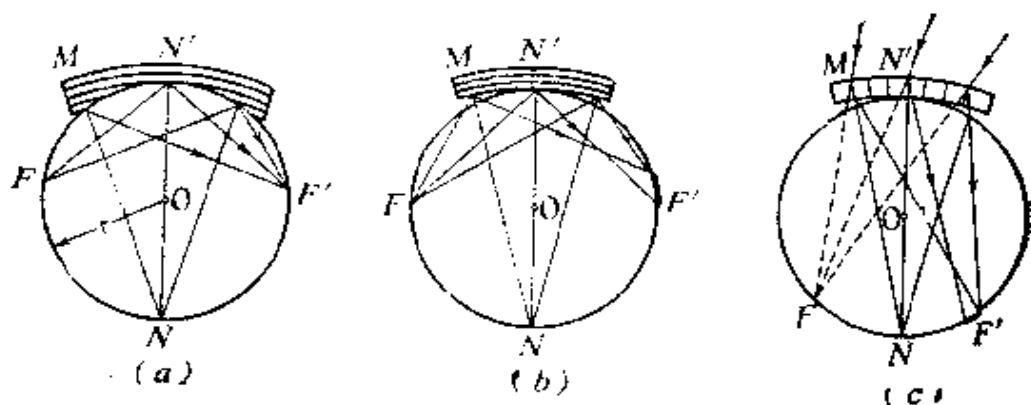


图 4.47 弯晶单色器

a) 约翰逊法; b) 约翰法; c) Coshua法。M, 弯晶, F, 实(或虚)焦点, F', 衍射束聚焦象, O, 聚焦圆心, r, 半径, NN', 晶体曲率半径

为增强强度,可使用弯晶聚焦单色器。单色器的光路图见图4.47。弯曲的程度应保证发散入射束中所有光线入射角恒定,同时使反射束会聚于一点。这是可以做到的,例如弯曲晶体使它的表面圆弧的曲率半径等于聚焦圆半径 r ,同时使晶面曲率半径为 $2r$ (约翰逊法),见图4.47a。常用的单色器有完整的石英单晶、热解石墨等。

近年来利用电子回旋加速器及其储存环中的磁阻尼辐射——同步辐射作为强X射线源。在圆轨道上运动的电子发射准连续谱,其峰值 I_{\max} 位于 $\lambda(I_{\max})$ 处:

$$\lambda(I_{\text{max}}) = 0.235R/E^3 \quad (\text{单位为nm}), \quad (4.92)$$

这里 R 是电子轨道半径(单位为m), E 是电子能量(单位为GeV)。当 $E = 1 \text{ GeV}$, $R = 0.3 \text{ m}$ 时, $\lambda(I_{\text{max}})$ 等于 0.07 nm , 这样的辐射很适合于X射线结构分析。同步辐射是在电子轨道平面内严格的偏振光, 其出射方向是电子轨道的切线。经单色化后光子流密度可达 $10^{15}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, 比高功率X射线管高二至三个量级。

在X射线学中还可以利用同位素源。这种同位素的核会俘获最近壳层上的 K 电子。外壳层电子跃迁到 K 壳层后发出标识X射线。这样的源既轻便又稳定, 但强度低。穆斯堡尔谱源(^{125}Te , ^{119}Sn 等)发出的相干 γ 光子的波长也适合于X射线分析。

4.5.2 X射线和物质的相互作用

X射线通过物质时发生下列基本过程:

1. 相干散射, 产生衍射束, X射线光子改变方向但不损失能量。
2. 非相干散射, 光子既改变方向, 又将部分能量传递给反冲电子(康普顿效应)。
3. 吸收, 光子的能量使光电子离开原子并具有一定的动能(光电效应)。被激发的原子回复到基态时可以发射能量较低的光子(二次荧光), 也可以发出俄歇电子(二次光电效应)。

上述过程使一次束经过物质中的路程 l 之后强度降为

$$I = I_0 \exp(-\mu l), \quad (4.93)$$

这里 μ 是总衰减系数。

吸收系数近似和 λ^3 成正比, 并近似和 Z^3 成正比。在这种关系上还需叠加上吸收(边)跳跃, 光子能量超过吸收边能量后可以使某壳层电子电离, 使吸收系数突然增大。

利用 Z 适当的元素制成的滤光片在 K 吸收边附近的选择吸收, 可以在X射线图中减低短波长背底和消除 β 线(只保留 α 线)。

现在讨论由电子引起的X射线的相干散射。根据经典电动力学, 在入射X射线波的交变电磁场中自由电子将发生振动, 其频率和电矢量振动频率相同, 自由电子成为具有交变电矩的偶极子, 即

成为发射出同样频率的辐射源。振动着的电子的辐射强度 I_e 在线偏振条件下为(见4.7式)

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \sin^2 \varphi, \quad (4.94)$$

这里 I_0 是入射强度, φ 是散射方向和偶极间夹角, R 是离电子的距离。

如入射束偏振, K_{\parallel} 和 K_{\perp} 是垂直和平行散射面的偏振系数,此时电子的辐射强度为

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} (K_{\perp} + K_{\parallel} \cos^2 2\theta), \quad (4.95)$$

这里 2θ 是散射角($\varphi_{\parallel} = 90^\circ - 2\theta, \varphi_{\perp} = 90^\circ$)。

如入射束不偏振,则 $K_{\parallel} = K_{\perp} = 1/2$,

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos 2\theta}{2}. \quad (4.96)$$

一般假设晶体磁结构不会影响X射线的散射并且只能用中子衍射(4.9节)进行研究。实际上,X射线和原子磁矩(原子有未配对电子)有相互作用,当然这种作用很弱。因此我们可以观察到铁磁体和反铁磁体的“磁”散射峰^[4.17a]。

4.5.3 X射线的记录

X射线散射图样的强度可用照相法或光子计数法测定。照相记录时底片同时或依次记录试样的不同角度的散射X射线,这是一种二维探测器。X射线对照相底片的作用和可见光的作用相同,它们都使溴化银发生光化学分解。黑度 D 的定义为

$$D = \lg(J/J_0). \quad (4.97)$$

这里 J 和 J_0 分别是透过受X射线照射区和未受照射区的光强度。底片黑度绝对值在0.3—1.2间,和单位面积入射X射线光子数成正比。

肉眼估计黑度时可使用黑度标尺,它由一系列标准斑点组成,其黑度比是 $1 : \sqrt{2} : 2 : 2\sqrt{2} \cdots$ 或更小的比值,估计黑度时把X射线底片上的衍射斑和标尺进行对比。

光学显微光度计或显微光密度计可用来准确测定黑度，它把黑度或峰的轮廓记录成曲线。目前已有和计算机直接联接的显微光密度计。

记录X射线的另一种基本方法是衍射仪法，它使用的X射线光子计数器有电离室、闪烁体、半导体等类型。通常，计数器记录的是很小角范围内的射线束，因此它是一种点探测器。

气体放电正比计数器和闪烁计数器用得最多，后者的发光晶体在X射线光子作用下发出的光经光电倍增管放大。Ge或Si半导体探测器也可使用。

探测器的效率是记录到的光子数和人射到探测器窗口处光子数之比，它可达60—98%。后面我们将更详细地介绍衍射仪装置。

4.5.4 单晶X射线结构分析步骤

单晶结构测定，即结构中原子坐标和其他参数的测定可分为两步：1) 获得衍射数据(包括对称性、晶胞的确定)，2) 用数学方法确定原子的坐标或电子密度分布。第一步将在本节和4.6节中讨论，第二步则在4.7节中讨论。

每一次X射线实验也分为两步：第一步是初步研究，包括点阵常数和对称性的确定，晶体位向的调整，嵌镶结构的确定以及吸收曲线的获得等；第二步是测定晶体一整套反射的积分强度。

需要指出的是，晶体取向测定和晶胞的精密测定可以是独立的任务。例如晶胞参数的测定被用来鉴定物相(以微晶形式存在)；晶体取向测定可用来研究生长方向、外延、拓扑关系等单晶体的应用问题；点阵参数精密测定可用来研究固溶体、热膨胀张量等。单晶体的X射线相可用来研究热漫散射，即晶体的声子谱。

X射线研究之前有时需对样品进行挑选，并用光学测角仪和晶体光学方法进行初步观测。

单晶结构可以用单色光和多色(白)光进行测定。用单色光时，根据厄瓦耳图(图4.13b)，我们只能记录一个或几个反射，因此需要用各种方法使晶体依次进入不同的反射位置。用多色光时，

$$O_2 N_{\Delta \Delta l} = 2 \operatorname{ctg} \theta = 2 \operatorname{ctg} \left(\frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{OP}{L} \right), \quad (4.98)$$

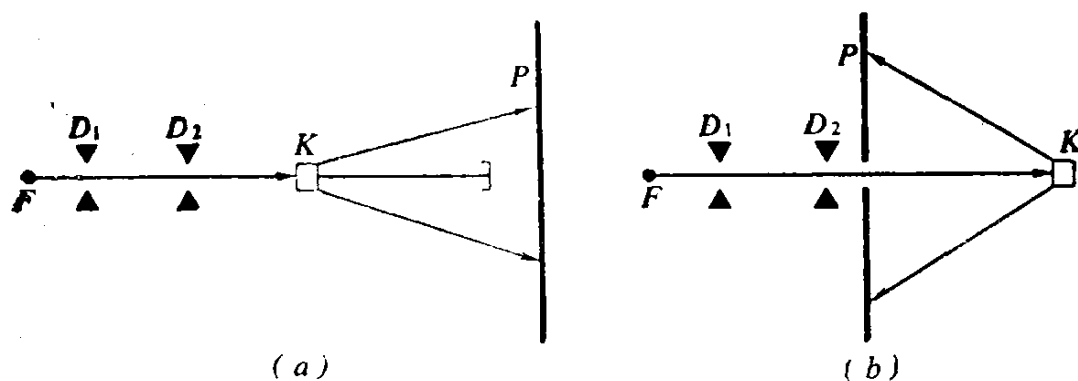


图 4.49 透射(a)和反射(b)劳埃相

这里 OP 是衍射斑和入射斑的距离, L 是样品到底片的距离。

对心射切面或极射赤面投影进行分析后或沿主轴获得劳埃相后,可测定晶体的倒易点阵的对称性。一个晶带各个反射的分布在劳埃图上形成圆锥截面(椭圆、抛物线或双曲线),它们的轴就是带轴。转变到心射切面投影上晶带将由直线代表。

劳埃相的一个重要特性是:沿晶体的一个轴或对称面拍摄时得到的照相具有相应的对称素(图4.50)。可先在任意取向上拍晶体劳埃相找到主轴后,再沿主轴获得劳埃相以便最终确定对称性。

图 4.50 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4 [\text{UO}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体的劳埃相

未滤光Mo辐射。入射束和二个对称面交线重合

劳埃相是二维平面图样,因此它的对

称性必定是十种二维晶体学群中的一个。沿不同方向获得劳埃图

后, 就可以确定晶体的点群 K 是11种劳埃类中的哪一个, 不管晶体的点群 K 有无对称中心, 在倒易点阵对称性中“附加”上对称中心后就得到这个劳埃类(4.2.6)。

从劳埃相最快速地测定取向和对称性的方法是利用光电转变器, 它把衍射图样增强许多倍, 使人们可以在显示屏上直接观察衍射图。

4.5.6 转动晶体和迴摆晶法

这两种方法的原理是: 晶体绕不与入射方向重合的轴转动时, 它的倒易阵点将依次与反射球相交。照X射线相时, 用平行单色光照射小单晶(0.2—1.0mm), 单晶绕垂直入射束的轴转动 360° 或一个有限的 ω 角。调整晶体的取向使点阵的轴, 如 a_1 轴和转动轴重合, 此时倒易点阵的 $a_1^*a_2^*$ 平面和转动轴垂直。转动时这些所谓的层面和反射球相交成距离为 $1/a_1$ 的圆(图4.51)。由

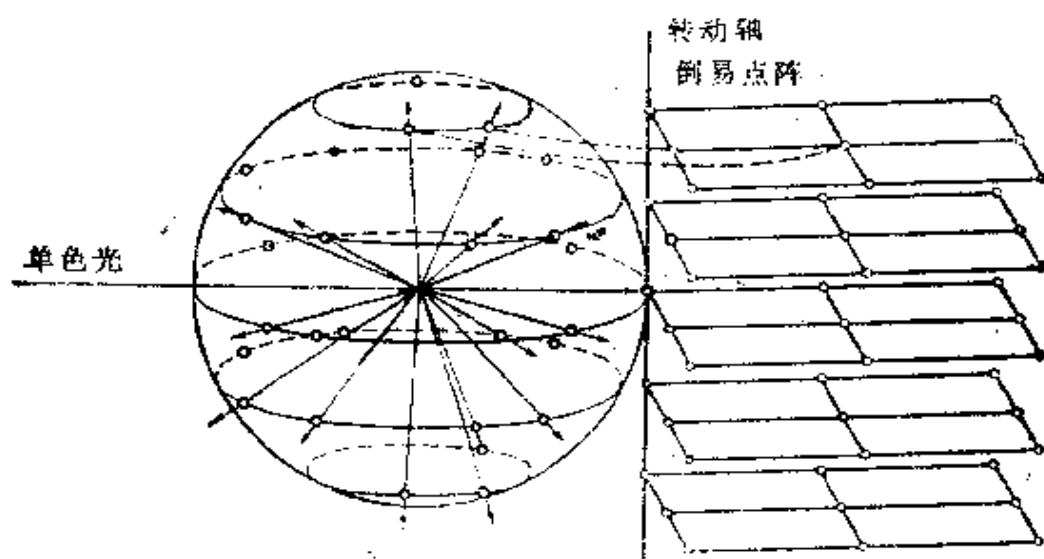


图 4.51 X射线转动图样的厄耳瓦图

衍射线组成的圆锥的顶点位于反射球心, 圆锥的轴和转动轴重合。圆锥角是 $\pi - 2\nu$ 。底片可以是平的, 但更好的形状是在圆柱相机中弯成绕转动轴的圆筒。这时圆锥和底片相交成层线(图4.52)。从层线间距离可由下式计算出沿转动轴的周期 a_1 :

$$\nu_i = \arctg \frac{l_i}{R},$$

$$a_1^{-1} = \frac{\sin \nu_i}{i\lambda},$$

(4.99)

这里 l_i 为 X 射线相上 i 层线到零层线的距离, R 为底片半径。

不仅坐标轴, 而且其他指数简单的轴 ([110], [111] 等) 都可以取作转动 (或迴摆) 轴。

晶体转动时, 由反射球旋转而成的超环面中的倒易阵点将依次到达反射位置; 在层面上这些倒易阵点形成环, 即超环面的截面 (图 4.53)。以小角度迴摆时, 到达反射位置的倒易阵点较少, 这些倒易阵点位于层面的月牙状区域内。

斑点到中心母线的距离与 γ 角成比例。用厄瓦耳图可以从 γ 确定倒易阵点圆柱坐标之一 ξ , 即倒易阵点到转动轴的距离:

$$\cos \gamma = \frac{2 - \sin^2 \nu - \lambda^2 \xi^2}{2 \cos \nu}. \quad (4.100)$$

这样从 X 射线转动图样可定出倒易阵点的两个圆柱坐标: ξ 和 ζ (等于 $\sin \nu$); 第三个坐标 φ (方位角) 和发生衍射时的晶体转角 ω 有关:

$$\varphi = \omega - \arcsin \left[\lambda \frac{\xi^2 + \zeta^2}{2 \xi} \right], \quad (4.101)$$

但确定不下来。在小晶胞条件下决定此坐标的方法是: 在层面网格上画出由参数 a_2^* , a_3^* 计算出来的半径为 ξ 的圆, 再把圆上倒易阵点的坐标 φ 和指数 h, k 赋予 X 射线图上的相应斑点。

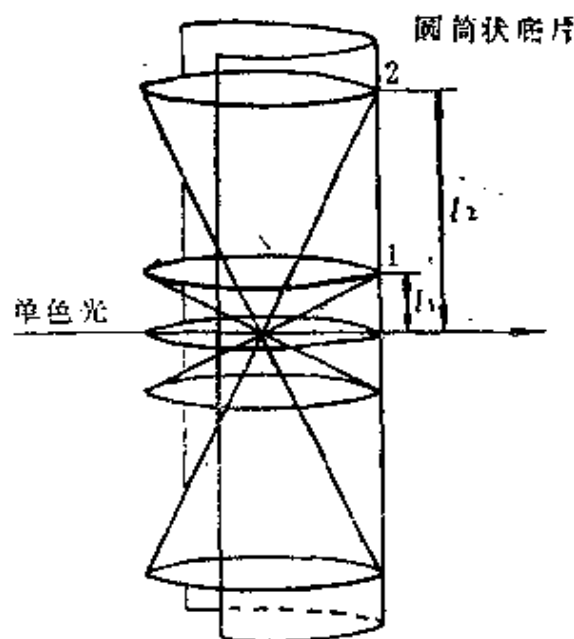


图 4.52 转动法中干涉圆锥和圆柱底片相交形成层线
0, 1, 2 是层线号数

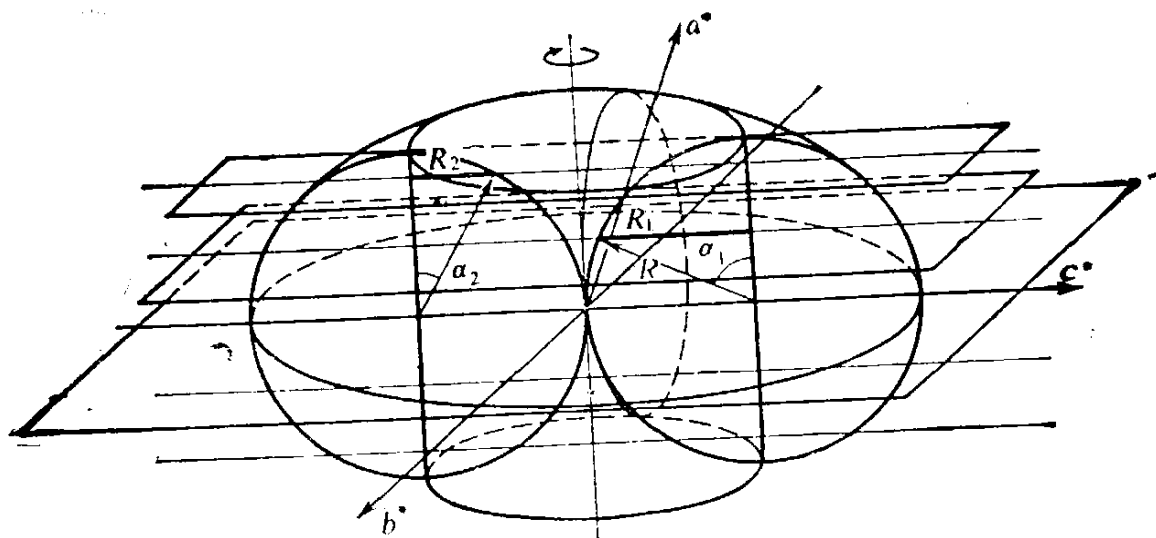


图 4.53 超环面内的倒易阵点在拍摄X射线转动相时依次到达反射位置

R 是反射球半径。 R_1, R_2 是第一、第二层面和反射球的截面半径。 α_1, α_2 是圆锥角

图4.54 是一张X射线转动相。一张指标化的图可以给出消光规律并可由此测定强度 I_{hkl} 。但在大晶胞条件下，倒易晶胞很小，层线上的某些斑点重叠，不可能得到唯一的指标。

图 4.54 白钛硅钠石的X射线转动相；
MoK α 线

在小的 ω 范围内得到的X射线迴摆相排除了指标化中的重叠和不明确的问题。从一系列迴摆相中可以得到一整套结构研究所需的强度值。有好几种特殊相机(如 Arndt-Wonnacott相机)可用来拍摄大晶胞单晶的一系列迴摆相。在这些相机中在小转角内各层线被记录下来。这些底片只能利用自动显微光密度计进行测量,光密度数据由

计算机处理。图4.55是用 Arndt-Wonnacott 相机获得的一张 X 射线相。

4.5.7 运动晶体和底片法

晶体转动时移动底片可以使层面上的反射沿第三个坐标分开，从而排除衍射斑点指标的重叠和不确定。在外森伯相机或 X 射线测角仪中的几何布置和转动相机是类似的，但是只有一个衍射线圆锥（对应一个层面）可以通过圆柱屏上的窗口（图4.56）。

在晶体转动的同时圆柱底片沿转动轴运动（图4.56）。底片上沿母线量出的坐标直接给出晶体转角 ω 的值。屏上窗口的位置决定角 ν 和坐标 ξ ，根据底片上的两个坐标可算出柱倒易阵点的柱坐标 ξ 和 φ （利用2.100和2.101式）。点的直角坐标为

$$Z^* = \xi, X^* = \xi \cos \varphi, Y^* = \xi \sin \varphi. \quad (4.102)$$

反射面指数（或倾斜晶体轴中倒易阵点的坐标）由（3.42, 3.43）得出。

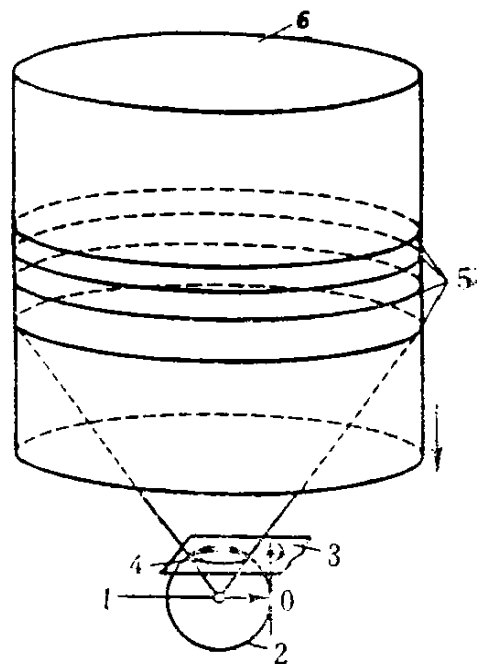


图 4.56 外森伯方法

1.入射束;2.反射球;3.第 n 个倒格面, 4.此面和球的截面;5.截面的投影;6.运动的圆柱状底片

图 4.55 蛋白质触酶青霉素活体单晶的迴摆 X 射线相

$a = 14.4 \text{ nm}, c = 13.4 \text{ nm}$; 回摆角 0.6° ,
CuK α 转轴为 c ; 晶体底片距离 75 mm
(Melik-Adamian)

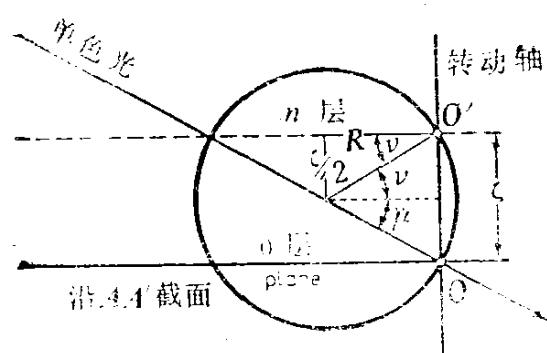
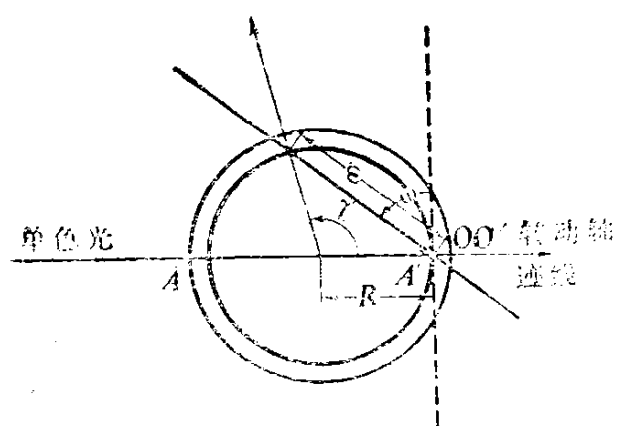


图 4.57 等倾角外森伯方法的厄瓦耳图

图 4.58 $K_2HSO_4(IO_3)$ 的外森伯X射线图(MoK_α)

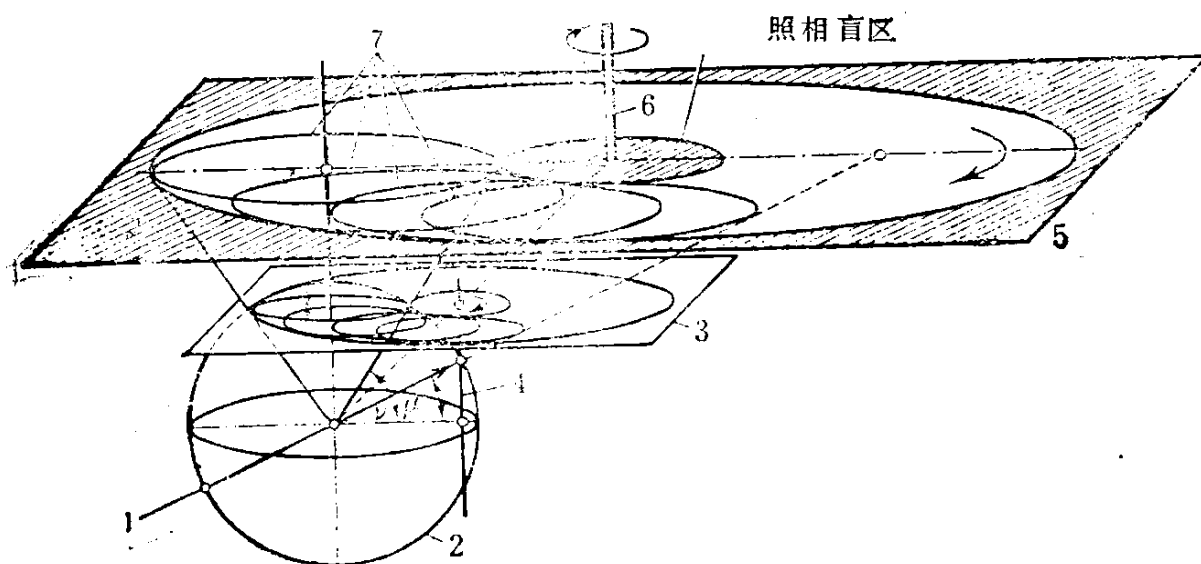


图 4.59 倒易点阵平面无畸变相的获得

1. 入射束; 2. 反射球; 3. 第 n 层倒易点阵面; 4. 晶体转动轴; 5. 底片; 6. 底片转动轴; 7. 截面的投影

由于X射线测角仪一次只记录一个层线,所以入射线可相对转动轴转一个角 $\mu = -\nu$,对不同层这个角不同。图4.57是这种等角倾斜布置的俯视和侧视图。由于这样的倾斜使原先能产生衍射的层面上环状区(图4.53)变为一个圆。即消除了中间的死角区。在不同层面不同等角倾斜下获得的X射线图可使可倒易空间中原先能产生衍射的超环面区域扩大为半径为 $2/\lambda$ 的球。这就是说,原则上等角倾斜相机消除了倒易空间的死角(不能记录)区。图4.58是外森伯型X射线测角仪中得到的X射线相。

记录层面的方法还有一些。其中之一是:底片在自己的平面内转动,其转动轴平行晶体的转轴(德荣-布曼方法),它被用来获得倒易点阵的象(图4.59)。如晶体转动轴到底片转动轴的距离选得适当,底片上得到的是倒易点阵层面的无畸变的象(图4.60)。这时必须做到:

底片转动轴相对底片、衍射锥截圆的位置相似于晶体转动轴相对层面、反射球截圆的位置。由于指标化简单,这种照相特别适宜系统消光的确定。

在伯格进动相机中采取的方法是:晶体和底片作相关的进动运动(图4.61),得到的X射线相见图4.15。这里反射圆相对层面的运动和倒易点阵面

相机(图4.59)中相同,不同的是后者的反射圆在空间是固定的,而进动相机中反射圆在反射球上运动,X射线图样是和测角头轴平行的无畸变倒易点阵面的象(图4.15)。

观察劳埃相和X射线转动相的衍射图样,可以确定晶体的取向和晶胞。

图 4.60 在倒易点阵面相机中得到的KScGe₂O₆单晶的X射线相
Mo靶,衍射图和倒易点阵的无畸变象对应

由所有这些方法得到的X射线照相上的衍射斑有确定的形状和大小，它们和晶体的形状、镶嵌结构、衍射几何以及不同的仪器

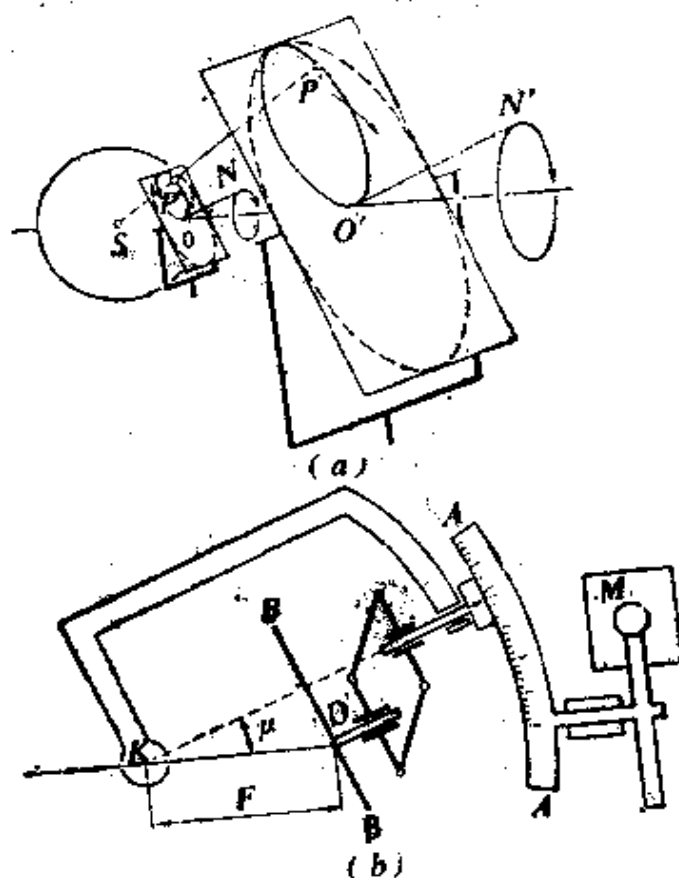


图 4.61 进动相机中倒易点阵无畸变象的获得

a)示意图; b)机构图。O:倒易点阵原点; S:反射球心; P:倒格点; P':P的象; N:记录到的倒易面法线; N':底片法线; M:马达; AA:调节入射束倾角的弧; BB:底片; K:晶体; F:晶体、底片距离; O':底片上的斑点(和倒易原点对应或和它在层面上的投影对应)

功能有关。扣除背底后得到的积分衍射强度，即整个衍射斑面积内的积分黑度(接收到的光子数)和 $|F|^2$ 成正比。

积分强度由(4.63)给出:

$$I_{\text{int}}^{\text{int}} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 pL \frac{\lambda^3 V}{\omega \Omega^2} |F_{hkl}|^2 B \delta G. \quad (4.103)$$

式中的洛伦兹因子 L 用来处理不同方法的几何。例如，对倾斜X射线测角仪它等于

$$L = (\cos \mu \cos \nu \sin \gamma)^{-1}. \quad (4.104)$$

目前对衍射的人工指标化和对强度的肉眼估计已经被计算机自动控制的光密度计所取代。除了测出实验积分强度外,计算机可完成初步加工,在考虑角因数后把 I_{hkl} 转化为 $|F_{hkl}|$ 。这种仪器对转鼓上的X射线底片全部面积进行扫描。测量的象元数可达 10^6-10^7 。

计算机程序能提供精确的 β_{hkl} 矩阵(3.43)、晶胞参数和晶体取向(根据若干衍射斑),给出不同 hkl 斑点的计算位置,对斑点周围一定范围进行强度积分,以及确定并计算出背底值。

另一种显微光密度计依次测量X射线平底片上各个斑点的区域,把斑点送到仪器的光轴上以 $50-100\mu m$ 的间隔扫描,即每个斑点约测100个象元。光密度计的最慢测量速度是每个斑点需二至三秒,测量整个底片需几分钟。照相法测量的光子数是 $10-10^3/s$,准确度3—5%。

4.5.8 单晶X射线衍射仪

X射线衍射仪用闪烁或正比计数器作探测器,使测量光通量强度的范围扩展为 $10^{-1}-10^5/s$ 、准确度约为0.5—10%。

有倾斜装置的衍射仪的几何和外森伯X射线测角仪类似(图4.57)。将计数器倾斜 γ 角后可把倒易层面分离出来。探测器转轴和晶体转轴 ω 重合,绕轴转 γ 角使探测器入射光栏和衍射束重合(图4.62a)。

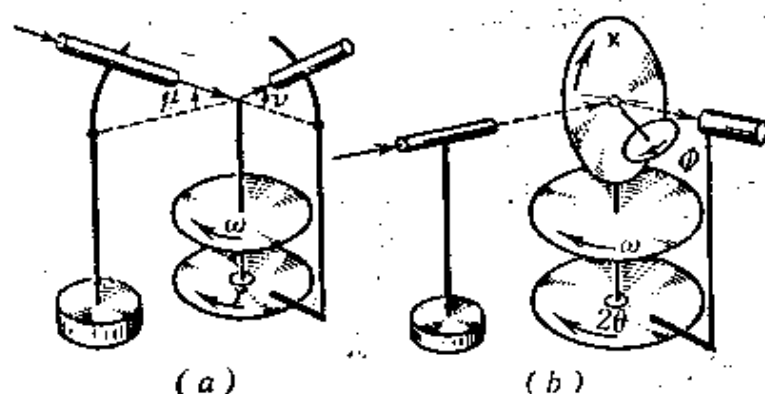


图 4.62 衍射仪上配置的角度

a) 倾斜法: μ, ν 是入射束和衍射束倾角; ω, γ 是晶体、计数器绕测角仪主轴的转角。b) 赤道法: ϕ 晶体绕测角头轴的转角; χ 为 ϕ 轴的倾角; ω 为 χ 圆的转角; 2θ 为探测器转角

在四圆衍射仪(图4.62b)中探测器处于赤道平面内,测角头的轴可以倾斜 χ 角。绕测角头转轴 ϕ 角可使倒易阵点到达入射、衍射线组成的 $(180^\circ - 2\theta)$ 角的分角面。侧角头轴转动 χ 角后使倒易阵点到达 $(180^\circ - 2\theta)$ 角的分角线。计数器转 2θ 使 $2\sin\theta/\lambda = H_{hkl}$ 条件得到满足,此时分角面转角自动地转 $\omega = \theta$ 角。上述使晶体 (hkl) 面到达衍射位置、计数器到衍射束位置的方法被称为倾斜法。这种方法中各角度的值如下:

$$\left. \begin{aligned} \phi &= \varphi, \quad \chi = \rho, \quad \omega = \theta \\ 2\theta &= 2\arcsin\left(\lambda \frac{H_{hkl}}{2}\right) \end{aligned} \right\} (4.105)$$

这里 φ 、 ρ 和 H_{hkl} 是倒易阵点的球坐标。

衍射仪中也可利用晶体转动法,此时测角头轴处在水平位置,晶体绕测角头轴转角 ϕ 后使倒易阵点到达赤道面,绕垂直轴转角 ω 后使它到达 $(180^\circ - 2\theta)$ 角的分角线,这种方法中各角度的值如下:

$$\left. \begin{aligned} \phi &= \varphi + 90^\circ, \quad \chi = 90^\circ, \quad \omega = \theta + 90^\circ - \rho \\ 2\theta &= 2\arcsin\left(\lambda \frac{H_{hkl}}{2}\right) \end{aligned} \right\} (4.106)$$

一般情形下, ϕ 、 ω 、 χ 和 2θ 都可以变。我们还可以增加一个衍射面绕法线转动的方位角。

此外, κ 测角仪中不用 χ 圆,换了另一个转动轴,它和 ω 轴的夹角小于 90° 。

自动衍射仪中晶体和计数器的角度设置由跟踪系统完成,它的角度编码器准确度一般为 $0.01-0.02^\circ$ 。一个衍射积分强度的平均测量时间约1分。

蛋白质晶体的晶胞很大,给出的衍射斑达 10^4-10^5 个。现已可能同时测量10—20个衍射,此时使用的是有一组计数器的多通道衍射仪或带有阵列或位敏探测器的坐标衍射仪。

一系列计数器可用作一维探测器,一个小型计数器阵列可用作二维探测器^[4.18]。其他类型的探测器,如多丝正比室可探测256

× 256 方阵上的强度,用延迟线确定衍射束的坐标。

装有薄闪烁多晶 ZnS 屏的二维电视型探测器已可应用,其中的屏和光电亮度增强器、电视管之间有光耦合关系。

当晶胞参数达 10 nm 时,一维探测器使衍射仪效率比单道衍射仪提高 10 倍,二维探测器则使效率提高 100 倍或更多倍。

4.5.9 晶体取向、晶胞和强度的衍射仪测定

计算机控制的四圆衍射仪可以迅速、准确地测定取向和晶胞。

首先系统地研究倒易空间某一区域后找出若干个衍射,具体做法是相继地改变设置的角或把照相法结果和衍射仪的结果结合起来。再通过所有角度下相继测定峰的中心点,使晶体的设置角准确地处于各个圆上。利用计算机从这些设置角得到倒易阵点的正交坐标 (X^*, Y^*, Z^*)。

在倒易空间对点阵进行分析的步骤如下。测量 5 至 15 个 H_i 矢量 ($i = 1, \dots, N$), 由这些起始矢量的差得到一系列导出矢量 $H_j = H_i - H_k$ 。把所有这些矢量按绝对值大小排队,从中选出三个最小的不同面的矢量为 a^*, b^*, c^* 。这三个矢量确定 (3.43) 中的 a_{ik} 矩阵。 a_{ik} 的反演给出 β_{ik} 矩阵 (3.31), 由 β_{ik} 轴在正交轴上投影的分量可得出试探用晶胞。

利用这样得到的 a, b, c , 按照 p_1, p_2, p_3 增大的次序把试探点阵的阵点进行排队,由计算机选出可以作为晶胞边长的径矢 t_{p_1, p_2, p_3} , 它们将给出对所有原先 X^*, Y^*, Z^* 适用的近整数的密勒指数

$$h_i = \beta_{i1} X^* + \beta_{i2} Y^* + \beta_{i3} Z^*. \quad (4.107)$$

例如

$$k = b_1 X^* + b_2 Y^* + b_3 Z^*.$$

最终的 a, b, c 以及 hkl 还需要对 t_{p_1, p_2, p_3} 的值以及设定的晶胞边之间的夹角进行分析后才能选定。

由最终选定的 a, b, c 得出的 β 矩阵包括晶胞的 6 个参数

$$\left. \begin{aligned} a &= \sqrt{[M]_{11}}, \quad b = \sqrt{[M]_{22}}, \quad c = \sqrt{[M]_{33}}, \\ \alpha &= \arccos \frac{[M]_{23}}{bc}, \quad \beta = \arccos \frac{[M]_{13}}{ac}, \\ \gamma &= \arccos \frac{[M]_{12}}{ab}, \end{aligned} \right\} (4.108)$$

这里 $M = \beta\beta^T$ (β^T 是转置矩阵)。用最小二乘法作精细调整, 使阵点的实验和计算坐标符合得更好。

在计算机控制的衍射仪中这些步骤可自动进行, 随后计算机给出晶胞参数、用得到的 α 矩阵算出正交坐标 X^* 、球坐标以及晶体和计数器的设置角。衍射仪还可把晶体和计数器按需要的取向调整好以便进行下一步的测量。

为了测量积分强度, 在衍射仪上首先测定晶体的嵌镶结构和透射曲线。随后按计数和控制程序进行下列操作:

1. 计算测量积分强度时用的设置角和参数;
2. 考虑到仪器不同部件有不同速度, 选定最佳组合后设定晶体和计数器的转角; 选定衰减滤光片;
3. 估计积分强度并调节峰和背底的测量, 排除弱衍射的测量和理论计算;
4. 测量积分强度;
5. 进行各种校正和检验;
6. 按照衍射强度对测量结果进行初步加工和优化。

从实验得到的衍射函数是晶体衍射函数和仪器、测量条件不完善引起的一系列仪器函数的卷积。这些函数牵涉到入射束的发散、使用的辐射的范围、样品的嵌镶块结构和样品的有限尺寸等。总之, 衍射强度与积分强度 I_{int} (4.103) 成正比。考虑仪器函数后我们可进一步确定实验的所有参数以及倒易阵点周围的扫描范围。

确定背底的最常用的方法是在衍射峰范围以外进行测量, 再线性内插到峰下面得到背底的积分。背底的误差来自它的非线性。

制备确定形状(球、柱、平行六面体)的样品后就可以考虑吸收,为此可查吸收积分表。另外的方法是输入样品的形状、大小和吸收系数或输入晶体绕衍射面法线旋转时的实验穿透曲线由计算机计算吸收。

(4.103)中的消光校正因子 β 是用运动学近似计算衍射积分强度时得到的,实际值处于运动学近似值和动力学近似值之间(4.3节),它和晶块平均尺寸、晶块取向角分布有关,可以通过计算 F_H 并比较弱和强(吸收校正重要)的实验 $F_H|_{\text{exp}}$ 或其他方法来确定这个校正因子。

虽然夫里德耳定律(4.52)是正确的,但是我们通常还是既测 hkl ,又测 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 衍射强度以提高准确性。此外,存在异常散射原子时,实验上常可测得 F_H 和 $F_{\bar{H}}$ 的差别。这种差别可用来进行结构分析。

X射线实验的自动化使光密度计或衍射仪的测量速度大大加快、准确度显著提高。在光密度计中不可能通过反馈优化实验,因为在底片冲洗前X射线相机中的实验必须结束。衍射仪则相反,它可以通过反馈改进实验。不仅如此,衍射仪强度测量的准确度也更高。照相法的优点是实验结果可以保存(X射线底片可以重复处理)。

结构分析自动化系统使中等复杂结构(晶胞内的独立区含80—100个原子)的实验时间降为一两个星期。自动化实验系统可以通过接口通道和大型计算机联起来并在计算机中完成结构分析。

4.6 多晶材料的X射线研究

4.6.1 用途

我们研究的材料常常不是单晶体。在许多天然和合成的技术上重要的材料中晶态的形式是多晶体和粉末,很重要的一点是要在这种原来的状态下研究它们的结构和性能。多晶材料由大量小晶体组成,它们可以紧紧地结合在一起(如金属、合金、许多矿物和

陶瓷材料),或者以细粉形式存在。多晶材料还可以由不同相的小晶体组成。

多晶样品的X射线研究的用途有:

1. 测定未知相的晶胞;
2. 分析简单的结构;
3. 相分析: 定性相分析,和卡片上的 d_{hkl} 和 I_{hkl} 进行对比、鉴定矿物和合金中的晶态相; 定量相分析,确定复相材料中各相的量以及研究相变;
4. 通过测定衍射峰轮廓,确定样品中晶体或晶粒的平均尺寸或它们的分布;
5. 通过测定峰轮廓和位移,研究样品中的内应力;
6. 研究织构,即测定并描绘多晶样品中的择优取向。

如果样品中小晶体在各个可能的空间取向的几率相等,这就相当于一个小晶体的球对称转动,在倒易空间中,这相当于 H_{hkl} 占据了以 H_{hkl} 为半径的球面上所有的位置。因此多晶样品在倒易空间中可以用一套半径为 H_{hkl} 的球代表,每个球有一个和 F_{hkl}^2 成正比的权重。

对应于一束平行单色光有一半径为 $1/\lambda$ 的反射球。反射球和倒易点阵同心球相交成一系列圆。由反射球心出发的衍射束组成一套顶角为 4θ (等于 $\arcsin(\lambda H_h/2)$)的圆锥。由厄瓦耳图清楚地看到多晶样品同时产生所有的 hkl 衍射束。多晶的X射线相常被称为德拜相。面间距由布喇格-乌耳夫公式 $d_{hkl} = \lambda/2 \sin\theta$ 决定。

4.6 2 多晶样品相机

在德拜-谢乐相机中底片弯成圆柱形,它的轴与细杆状样品重合。这样的布置使底片和所有衍射圆锥相交成弧,即一系列四次曲线。从德拜相上中心对称二弧线的距离 l 可容易地得到 θ 角:

$$\theta_{hkl} = \frac{l_{hkl}}{4R} \frac{180^\circ}{\pi} \quad (4.109)$$

这里 R 是相机半径。图4.63是 $\alpha\text{-SiO}_2$ 的德拜相。

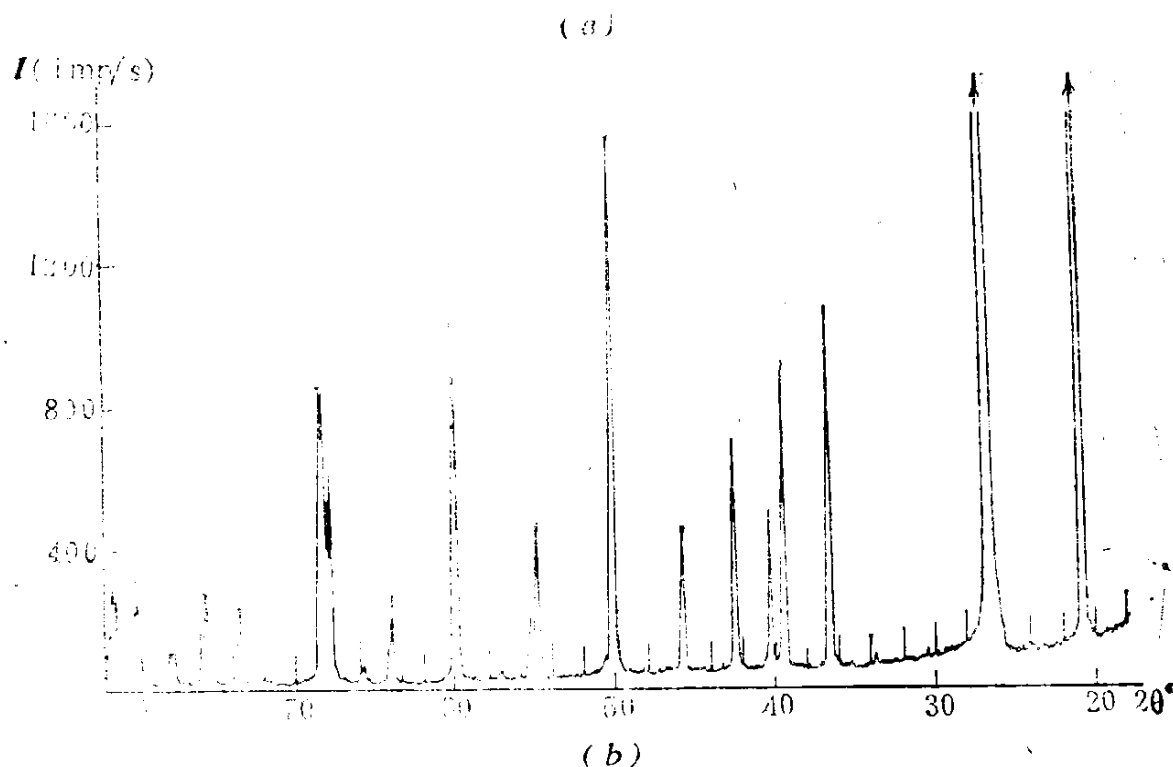


图 4.63 由相机 (a) 和粉末衍射仪 (b) 得到的 α - SiO_2 的德拜相

在德拜-谢乐相机中粉末样品通常做成杆状,制备的方法有:把样品粉末挤紧在毛细管中,或把粉末粘在玻璃纤维上。晶体必须尽可能小(不大于0.01mm),否则混乱取向的数目将不够, H_{hkl} 球将不会被阵点填满,德拜弧线将由间断的片断组成。为了增加晶体的取向以形成连续弧线,实验中常使样品绕自身的轴转动。还有些相机可使样品绕两个轴转动,这样即使一个小晶体也可产生德拜相。

要使X射线相的分辨率愈高, θ 角的准确性愈好,杆状样品应愈细愈好,入射束愈平行愈好。但这时德拜相机中的照度显著降低,曝光时间显著增长。塞曼-玻林、普雷斯顿和纪尼埃聚焦相机克服了这一缺点。

按塞曼-玻林和普雷斯顿聚焦的相机见图4.64。狭缝(光源)、

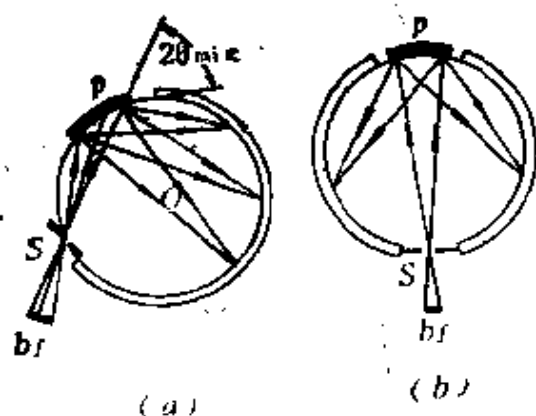


图 4.64 聚焦相机示意图

a) 塞曼-玻林相机; b) 背聚焦相机(普雷斯顿相机), b_f 为焦点投影宽度; s 为入射狭缝; p 为样品

样品和底片都位于圆柱面上。聚焦原理是在圆中同一段弧所张的圆周角相等。从样品不同点反射的射线近似会聚到一条锐线上, 线的位置 l_{hkl} 从光源中心点算起, $\theta_{hkl} = l_{hkl} / 4R$, 这里 R 是聚焦圆半径。这种聚焦方式不能记录 $\theta < 15-20^\circ$ 的衍射。

如果束发射度不超过 $1-2^\circ$, 可以用与聚焦圆相切的平样品代替弯曲样品。当底片放在以样品中点为圆心、 R 为半径的圆上, 可以得到一条聚焦的衍射

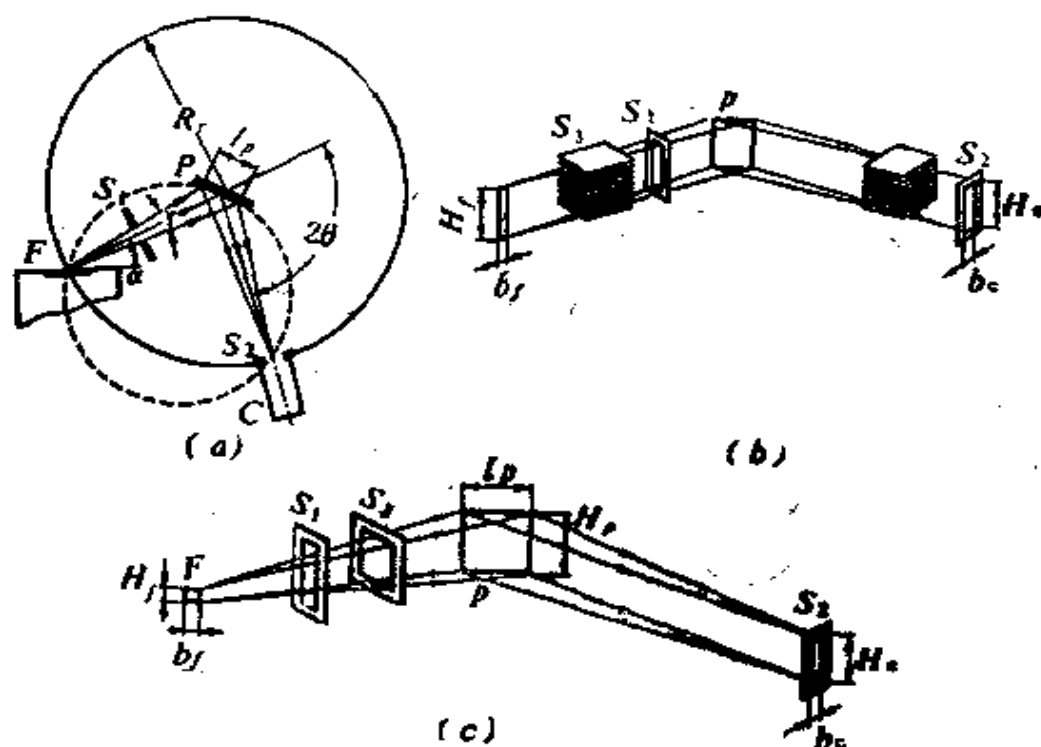


图 4.65 衍射仪的布喇格-布伦塔诺聚焦光路

a) 赤道面; b) 线焦斑; c) 点焦斑, S_1, S_2 为入射狭缝; S_3 为计数器窗狭缝; α 为入射束选取角; γ 为发散角; H_f, b_f 为焦斑 F 尺寸; H_c, b_c 为狭缝尺寸; H_p, l_p 为样品 p 的尺寸; R_p 为测角计半径

线,此线到样品中点的距离等于 R 。这种聚焦被称作布喇格-布伦塔诺非对称聚焦。如X射线源(或狭缝)放在离样品中点 R 处,得到的是布喇格-布伦塔诺对称聚焦(图4.65)。

X射线相的最简单的处理是测定衍射线间距离、转换到 θ 值、按布喇格-乌耳夫公式得出 d_{hkl} 以及肉眼估计强度。

德拜相的显微光密度测量(沿垂直衍射线的一条直线进行)同时给出衍射线位置、强度和轮廓。

4.6.3 德拜相的指标化和衍射线强度

从德拜相定晶胞时首先要指标化,即确定每一衍射线的 hkl 指数。原则上指标化问题总是可以解决的。在最一般的三斜晶胞情形上 d_{hkl} 由六个参数决定:三个周期和三个角度。从六个一般的 H_{hkl}^2 式子得出六条线的指数后,就可以确定晶胞参数。但指标化问题会遇到下列障碍:德拜相上通常不出现弱结构因子 F 的衍射以及许多衍射(通常是小面间距的衍射)混在一起。这些事实特别使大的低对称晶胞的指标化很困难或不确切。

高对称晶体的指标化比较简单。对立方晶体,

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2). \quad (4.110)$$

由此可见,立方晶体的上述值和一系列整数成比例,对初基晶胞它们是 $1:2:3:4:5:6:8:9:10\cdots$,对面心立方晶胞它们是 $3:4:8:11:12:16:19\cdots$,对体心立方晶胞它们是 $2:4:6:8:10:12:14\cdots$ 。如果一张X射线相不能用立方晶胞指标化,则可用六角或四方晶胞试探。对这两种晶胞可以利用赫耳图进行指标化,此图给出 $\lg d_{hkl}^2$ 随 c/a 变化的曲线。在正交晶体中利用的是 $H^2(=(d^{-1})^2)$ 之差

$$H_{h_1 k_1 l_1}^2 - H_{h_2 k_2 l_2}^2 = \left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2} \right) - \left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2} \right), \quad (4.111)$$

按照毕达哥拉斯定理,由上式得到的数列与衍射线的数列是等效

的。

最常用到的平方差具有 h^2/a^2 或 k^2/b^2 或 l^2/c^2 的形式,它们与正交基矢 H_{h00} , H_{0k0} 和 H_{00l} 对应,由此可确定参数 a, b, c 。

类似的方法可用来分析单斜晶体。已经提出了一系列确定低对称晶胞的算法。检验计算的与实验的 d_{hkl}^2 是否相符后,可对指标化进行校正。必要时可通过(4.51—4.57)把得到的晶胞约化或标准的形式。

使用计算机进行指标化使上述计算大为加快,但不能消除上述困难。

德拜相上 hkl 衍射线的积分强度等于沿 θ 轴测得的谱线轮廓的面积。在半径为 H_{hkl} 的球上,即在给定的衍射峰中,所有对称等价的倒易阵点(或所有晶体学等同晶面的衍射)重叠在一起。这种晶面的数目和晶体的对称性有关并被称作多重性因数 p ,它和晶体单形的面数相等(见表3.1和3.4),所以它依赖于晶面指数和晶体对称性。多重性因数的值是48, 24, 16, 12, 8, 6, 4, 3, 2和1。对称性低时, d_{hkl} 相等 $|F_{hkl}|$ 不等的衍射可以在德拜相的一条线上重叠; d_{hkl} 偶然地相等的衍射线也重叠在一起。

德拜线的强度为

$$I = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 \theta}{32\pi r^2 \sin^2 \theta \cos \theta} \frac{\lambda^3 V}{\Omega^2} |F_{hkl}|^2 p B G, \quad (4.112)$$

这里, r 为平板底片上德拜环的半径。我们已经说过,结构简单时,从德拜相得到的一套 I_{hkl} 就可以用来完全地定出结构。

4.6.4 多晶样品的衍射

在单道多晶X射线衍射仪中照相底片被带入射狭缝的探测器所代替。常用的探测器是闪烁计数器或正比计数器。衍射图样是在保持布喇格-布伦塔诺聚焦条件下利用不断转动的探测器依次记录的。计数器狭缝和辐射源(靶焦斑的投影) F 位于测角仪半径为 R 的圆上,平板样品 p 的表面通过圆心(图4.65)。计数器转过 $2p\theta$ 角时样品同时转动 θ 角,使样品表面始终与聚焦圆相切。这个聚焦圆的半径不断变化,其表达式为

$$r = R / (2 \sin \theta), \quad (4.113)$$

测角仪可配备转动或迴摆粗晶粒样品附件、织构测定附件、小角散射附件和高、低温附件。保持塞曼-玻林聚焦条件的多道衍射仪可以同时用几个计数器记录几个衍射线，装有阵列探测器的衍射仪可记录整个X射线图。

用白光可从多晶样品得到许多套 hkl 反射。把脉冲高度分辨率高(1.5—3%)的半导体探测器放在固定的散射角 $2\theta_0$ 处，在不同通道中按不同的光子波长积累脉冲计数、利用多道分析器记录以 λ 为参量的衍射谱，从这个谱中由布喇格-乌耳夫公式得到晶面间距 $d = \lambda / 2 \sin \theta_0$ 。这种方法对例如高压或高温实验是很方便的，因为实验时只需将衍射束在一个方向上通过狭缝从测角仪引出。

多晶衍射仪的衍射峰强度的表达式为

$$I_{hkl} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \rho L \frac{\Omega \lambda^3 p_{hkl}}{\omega} A \frac{S}{v^2} F_{hkl}^2 \frac{1}{\rho_i}, \quad (4.114)$$

这里 S 是入射束的截面， p_{hkl} 是多重性因数， $A \approx 1/2\mu$ 是布喇格-布伦塔诺聚焦条件下平板样品的透射因数， ρ 是材料的密度， L 是洛伦兹因数， ω 是样品的转动角速度。

为了描述影响衍射峰位置和轮廓的各种因素和估计测量误差，可以引入仪器函数。

4.6.5 相分析

X射线相分析在矿物学、金属学和材料科学中都有应用，这是一种广泛的快速的实验方法。它的根据是每一种相的X射线粉末相有一套独特的 d_{hkl} 和 I_{hkl} 。多相样品的X射线图是各个相X射线图的叠加。

相分析有照相法和衍射仪法等。有专门的手册收集相分析所需的数据。最完整的X射线数据是ASTM卡片库*。目前已经有了几种版本的自动定性相分析计算机检索程序。

* 现已改称PDF卡片——译者注

定量相分析的根据是一个相的衍射强度依赖于它的含量 x_j 。一般用粉末衍射仪进行定量相分析。这时强度公式(4.114)可改写为

$$I_j(hkl) = I_0 m_j(hkl) \frac{S}{2\mu\phi} \frac{x_j}{\rho_j}, \quad (4.115)$$

这里的 $m_j(hkl)$ 是 j 相 hkl 面的反射本领。由此式可知 I_j 和 x_j/ρ_j 成正比。进行吸收修正后可以从测量的 I_{hkl} 值定出 x_j 值。

4.6.6 织构研究

“真正的”多晶样品中晶体各种取向的几率相等,虽然单个小晶体的性质各向异性,但是多晶体统计上是各向同性的。然而,在不少场合,如在一定取向的场中生长晶体、对金属进行塑性变形(轧制、拉拔等)、小晶体呈丝状或片状时,小晶体将择优取向,形成织构。

可以用某 hkl 晶面法线 H_{hkl} 在球面上的分布描述择优取向。这种分布被称为“极图”,以 ρ 和 φ 为坐标。根据照相法和衍射仪法得到的数据,一般按照某几个特殊取向,如 $[100]$, $[010]$ 和 $[001]$ 作出极图。

在衍射仪中固定探测器和样品时,测得的衍射强度值与入射、衍射方向夹角 $(180^\circ - 2\theta)$ 分角线上晶面法线的密度成正比。为了研究与样品表面法线夹角为 ρ 的方向,样品表面法线必须偏离上述分角线。依次改变 ρ 后缓慢旋转样品测定给定晶面的衍射图,就可以得到极图,因为衍射图给出衍射强度和 φ 的关系。目前已有自动研究织构的衍射仪。图4.66是轧制织构的极图。

4.6.7 晶粒尺寸和内应力的测定

多晶X射线相上衍射线的宽度和轮廓和晶粒尺寸有关。从(4.41)可知,倒易阵点的尺寸和相应方向上衍射晶粒的尺寸成反比。晶粒 A 在 hkl 晶面法线方向上的晶粒尺寸和衍射线半宽度 β 的关系为

$$A = nd = \lambda / \beta \cos \theta, \quad (4.116)$$

这里 n 是面间距为 d 的晶面数。上式给出的是 A 的平均值。

当晶粒尺寸小于100nm时,德拜相衍射线展宽效应才显著。尺寸大于1000nm的晶粒从衍射线展宽效应来看可以认为是无穷大。

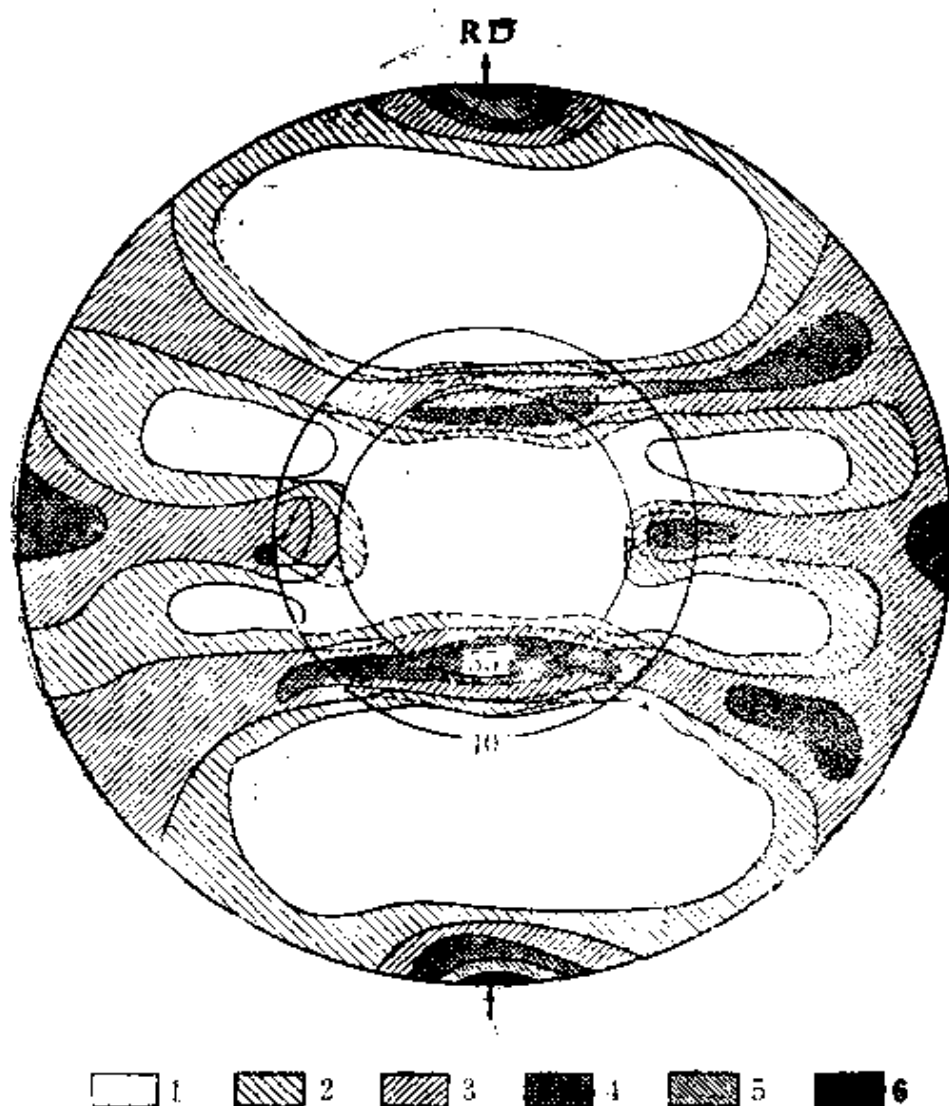


图 4.66 Fe—Si合金的(110)极图

不同区域的标记表示不同的晶面法线密度(以无结构时为1)

1: $<1/2$; 2: $1/2 \sim 1$; 3: $1 \sim 2$; 4: $2 \sim 4$; 5: 8; 6: >8 ; RD
为轧制方向

可探测的晶粒尺寸的下限约为1nm,这时衍射线宽和非晶态衍射峰宽很相近。

(4.116)给出的晶粒平均尺寸没有考虑晶粒尺寸的分布。另外,德拜相衍射线展宽还可以来源于实际晶体三维点阵中的各种畸变:微观应力、堆垛层错等。这些畸变实际上在平均 d_{hkl} 值附

近引起一套 d 值。衍射线轮廓和引起宽化的原因之间的关系复杂。精密测定衍射线轮廓有助于弄清楚缺陷的特征和有关参量,以及晶粒尺寸。例如线轮廓的傅里叶变换法可以帮助我们找出晶粒尺寸的分布函数和微观应变的分布函数。

4.7 晶体结构的测定

4.7.1 有关结构的原始数据

晶体结构测定(确定晶胞中原子的位置和其他结构参数)的实验数据是一套 F_{H} 值。在前面几节中已经介绍过测定晶胞、对称性和 $|F|^2$ 值的X射线衍射实验技术和方法。原则上,只需单独用这些数据就能测定任意的结构,但是利用其他信息可以使结构分析进行得更顺利。

这些信息中最要紧的是材料的化学组分。几乎在所有情形下都可以定出化学式。在晶体的构筑单位——晶胞中只能含有整数 n 个“化学式单元”。衍射实验给出晶胞体积 Ω ,如测定了样品的密度 ρ ,则有

$$n \approx \Omega \rho / M m_{\text{H}} \quad (4.117)$$

这里 M 是“化学式单元”(道耳顿)的分子量, m_{H} 是氢原子质量。

从劳埃图得到的点群 K 的数据还可以用测角法、晶体光学法和晶体物理法的数据加以补充。这些方法可以帮助我们弄清楚,是否存在极性方向,是否存在对称中心,晶体属于第一类、还是第二类点群等等(参阅第二章和第四卷)。

由消光确定的X射线群,加上强度计算(4.3节)和 K 群数据,常常可以唯一地给出费多洛夫群 Φ 或把 Φ 的范围缩小到两三个群。

由(4.117)和化学式可以确定晶胞中某种原子的数目;设 A_1 原子数为 n_1 , A_2 原子数为 n_2 , A_3 原子数为 n_3 …。把 Φ 群正规点系的特殊位置数和一般位置数 n (图2.81)和原子数 n_i 进行比较后,可以确定原子的可能位置。有些场合,特别是在有机结构中,结构的化学式单元也就是物理的构筑单元——分子,它们在给定 Φ 群中能

占据的正规点系可以唯一地确定。

结构分析中经常利用原子半径、原子或分子的堆垛、分子形状、配位、同形性和其他结构的类似性等晶体化学数据(见第二卷1.4节)。在分析相对简单的结构或衍射实验数据不充分(如只得到一张X射线粉末相)时,这些信息特别有用。

严格意义下的结构测定包括获得所有上述几何方面、对称性方面以及晶体化学方面的数据,而且结构必须和晶体化学数据相符。不知道化学式或只有很近似的化学式时,仍可以进行X射线结构分析,这时结构分析可以用来代替化学分析。

4.7.2 傅里叶合成及相位问题

积分(4.34)是一个傅里叶积分,它给出电子密度为 $\rho(\mathbf{r})$ 的物体的散射振幅 $F(\mathbf{S})$ 。傅里叶积分具有可逆性,即给出 $F(\mathbf{S})$ 函数后可以通过逆傅里叶变换得到 $\rho(\mathbf{r})$ 。如 $\rho(\mathbf{r})$ 是晶体的电子密度这样的三维周期函数,则逆傅里叶变换是一个傅里叶级数:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{l}} F_{\mathbf{hkl}} \cdot \exp \left[-2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right], \quad (4.118)$$

这里的系数 $F_{\mathbf{hkl}}$ 是 hkl 衍射的结构振幅。这样,知道 $F_{\mathbf{hkl}}$ 的模和相位 $\alpha_{\mathbf{hkl}}$ (4.46),按上式求和,就得到电子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 。这就是结构的解,因为 $\rho(\mathbf{r})$ 的峰给出(4.13)中所有原子的位置 ρ_i 。

傅里叶合成就是把(4.118)中的项,即各个谐波

$$|F_{\mathbf{hkl}}| \cos 2\pi \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} + \alpha_{\mathbf{hkl}} \right) \quad (4.119)$$

叠加起来;这里的每一项是一个平面波,其波长(波的极大值间的距离)是 $d_{\mathbf{hkl}}$ 、法线是 $\mathbf{H}_{\mathbf{hkl}}$ 、振幅是 $F_{\mathbf{hkl}}$ 。图4.67a是一个二维的谐波,它从物理上体现出一组平行的 (hkl) 反射面(图3.29),它的反射本领(这一组面上的原子分布)由结构振幅绝对值 $|F_{\mathbf{hkl}}|$ 表示。每一个垂直 $\mathbf{H}_{\mathbf{hkl}}$ 的谐波可以沿矢量位移到任何位置,同时保持 $d_{\mathbf{hkl}}$ 和 $|F_{\mathbf{hkl}}|$ 不变。这种位移可严格地由相位 $\alpha_{\mathbf{hkl}}$ 的值决定。每

个具有自己的 F 和 α 的谐波的叠加产生更复杂的图案(图4.67b和c),最后(4.118)中一整套谐波的叠加和晶体中电子密度分布相对

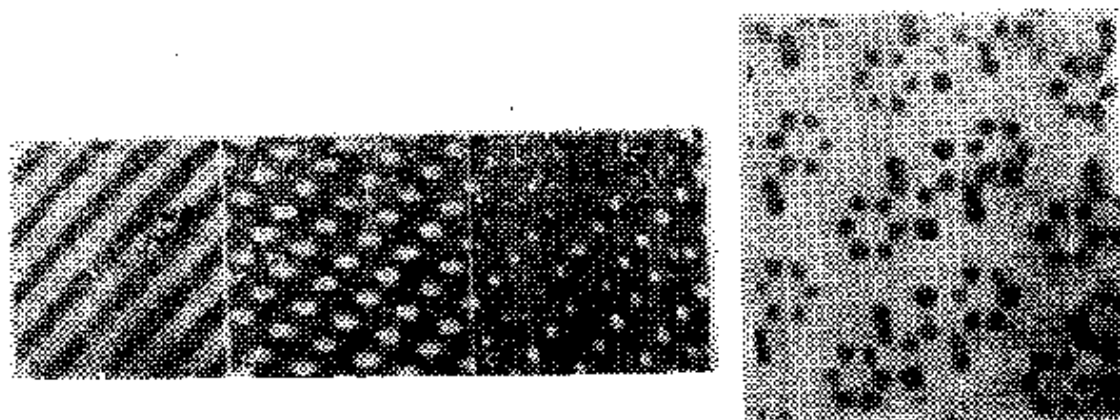


图 4.67 由谐波 F_{hkl} 叠加形成的傅里叶合成(二维情形)

每一谐波由正弦光密度分布表示(a);二个(b)或更多(c)谐波的叠加使图案复杂起来;所有谐波的叠加(傅里叶合成)给出结构的象(d)(4.19)

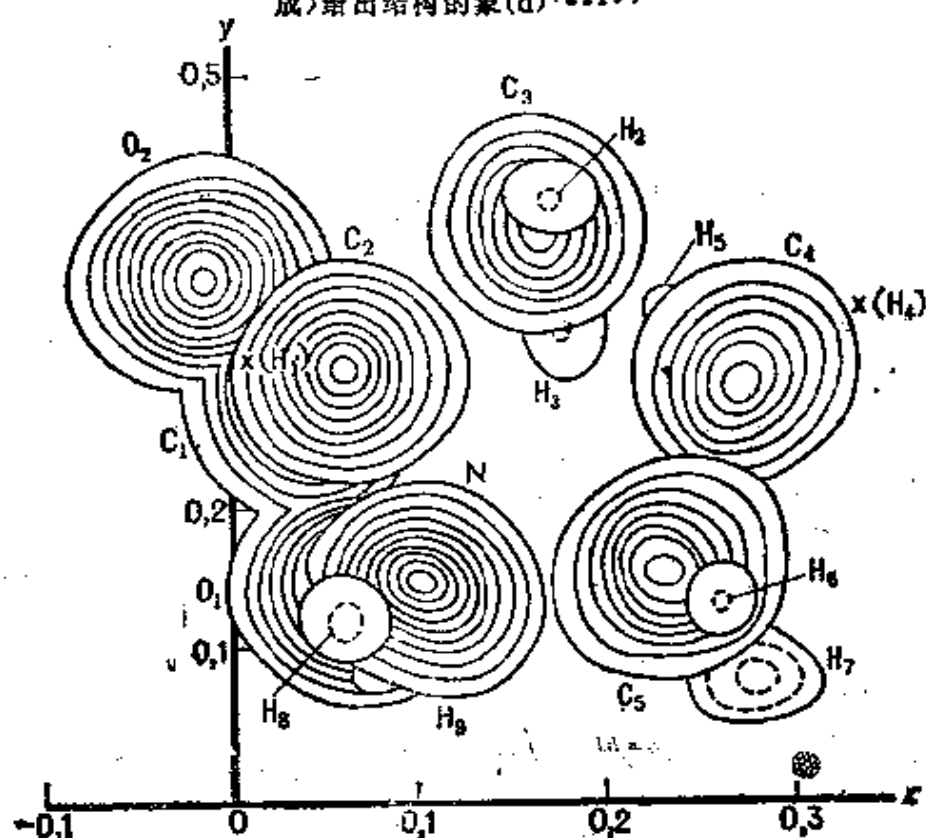


图 4.68 p -氧化苯乙酮在 xy 面上的投影象

由三维傅里叶合成得到的原子中电子密度的截面叠加而成
(氢原子未表示出来)。分子由氢键联接(4.30)

应(图4.67d),这种分布通常用等密度线表示(图4.68)。

从衍射数据计算出物的象,对此可以作如下的解释。光学中成象(例如在光学或电子显微镜中成象)可以分为两个阶段。第一阶段是物对入射波的散射并形成振幅为 $F(S)$ 的衍射束。这个阶段和X射线的散射完全相同,它相当于傅里叶展开。第二阶段中透镜把衍射束聚焦并形成物的象,它相当于傅里叶合成。对X射线来说,没有透镜可用,第二阶段,即象的形成只能靠计算才能实现。从实验的 F_H 进行的这种傅里叶合成相当于一个原子尺度分辨率的“数学显微镜”。

由于原子温度因数 f_{at} 的降低,随着 $\sin\theta/\lambda$ 的增大,平均来说强度逐渐减弱(4.48),并且在极限值 $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 1/2d_{\min}$ 处降到零。周期为 d_{\min} 的最后一个谐波相当于电子密度的最精细结构。因此人们把 d_{\min} 看作衍射实验本征分辨率的度量。决定 d_{\min} 的基本参量是原子热运动状态下电子密度分布 $\rho_{at}(r)$ (4.21)的峰宽。

分辨率决定于 f_{at} (4.23)函数的减小,并且和原子的种类有关(即和原子序数 Z 有关),和使用的辐射有关(电子、X射线、中子,分辨率愈来愈好),在很大程度上还和温度因素(在4.24式中出现 $\overline{w(r)}$ 中的 $\overline{u^2}$)有关。对无机晶体 d_{\min} 可达0.05nm,对有机物质, d_{\min} 一般为0.07—0.15nm。热运动使原子的电子密度模糊,各个电子壳层无法辨认。假如原子是静止的,那么原则上X射线方法可以辨认出各个电子壳层(不包括最外层,见4.7.10)。对蛋白质晶体, d_{\min} 约为0.15—0.3nm,一般情形不能从电子密度图分辨各个原子,能显示的仅仅是原子团。

根据以上讨论,用X射线研究有机晶体和蛋白质时 $\text{CuK}\alpha$ 线($\lambda = 0.154\text{nm}$)已经足够,它允许我们记录 d_{\min} 达0.077nm的衍射。对无机晶体,它的波长太大,应该用 $\text{MoK}\alpha$ 线($\lambda = 0.071\text{nm}$, $d_{\min} = 0.035\text{nm}$)。中子衍射分析的分辨率最好。

有时候在傅里叶级数中只包括进来大于“人为的”最小 $d'_{\min}(>d_{\min})$ 的结构振幅 F_{exp} ,显然分辨率也自然地由这一 d'_{\min} 限定。此

时由傅里叶合成得到的结构图上将出现所谓的级数收尾波,并使原子近旁的散射密度实际分布产生畸变。

傅里叶级数(4.118)中需要的结构振幅的模 $|F_H|$ 直接由衍射强度(4.47)决定: $|F_H| \sim \sqrt{I_H}$ 。实验得到的是积分强度相对值,即 $|F_H|^2$ 或 $|F_H|$ 的相对值。为了把实验 $|F_H|$ 的值表示为电子单位,必须把它们按照一定的比例转化为绝对值。这种转化的基础是(4.48)或(4.50),式中右边部分包括已列成表格的原子因数平方 f_j^2 的绝对值,左边部分包括 $I_H \sim |F_H|^2$ 。把相对实验值 $|F_H|^2_{\text{相对}}$ 乘上由(4.48)或(4.50)决定的比例因数 k 就等于式中右边部分,即 $k|F_H|^2_{\text{相对}} = |F_H|^2_{\text{绝对}}$ 。将绝对值 $|F_H|$ 代入级数(4.118),就可得到电子单位的电子密度值 $\rho(\mathbf{r})$ 。这样我们就可以对 $\rho(\mathbf{r})$ 函数进行定量分析,例如找出每个峰中的电子数,从而鉴定某一原子等等。

但是,确定傅里叶级数(4.118)不仅需要知道模 $|F_H|$,还要知道衍射的相位 α_H ,而后者在衍射实验中已经丧失。实际上这就是结构分析的主要困难。结构测定问题本质上就是:确定这些相位后通过(4.118)的计算给出结构 $\rho(\mathbf{r})$ 。

目前在结构分析中采用的解结构和定相位的所有方法都是计算法。实验测定衍射束的相位困难很大。在某些特殊的电子和X射线的动力学散射条件下这个问题可以解决^[4,21]。原则上利用穆斯堡尔源的相干X射线可以直接测定相位,另一种还没有实现的可能性是发展X射线激光并利用全息术。

傅里叶级数(4.118)给出电子密度三维分布 $\rho(xyz)$ 。可以把三维分布投影到坐标平面或任何其他平面。如下面的二维级数

$$\sigma(xy) = \frac{1}{S} \sum_h \sum_k F_{hk0} \exp \left[-2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} \right) \right] \quad (4.120)$$

代表结构沿 c^* 轴的投影,它由 $hk0$ 衍射带中的振幅 F_{hk0} 组成。根据(4.44)这些振幅和原子的 z_j 坐标无关。沿其他两个轴的投影的表达式是类似的,它们分别由 F_{h0l} 和 F_{0kl} 组成。还可以组成许多各式

各样的其他傅里叶级数,例如,可以对任意方式选出的结构的一部分,而不是整个结构进行投影。三维分布(4.118)的计算不仅可以在晶胞整个体积内进行,还可以在选定的二维截面内或沿直线进行。

4.7.3 尝试法及其可靠性因数

在结构分析发展的初期,尝试法是主要的方法。根据对称性、化学式、晶体化学数据建立结构模型,再从原子坐标 r ,计算结构振幅 F_{hkl} (4.44):

$$F_{\text{计算}} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (4.121)$$

如果尝试结构起码近似正确,则

$$|F_H|_{\text{计算}} \approx |F_H|_{\text{实验}}. \quad (4.122)$$

这里重要的是:要求大量结构振幅的绝对值相符。如果计算值和实验值有显著的差别,那么模型就是错的,这时再去尝试另外的原子分布。接近正确解时,原子的微小位移就可以使振幅计算值和实验值符合得更好。因为在(4.121)的宗量中原子坐标 x, y, z 分别和指数 h, k, l 相乘,大的 hkl 衍射(小的 d_{hkl})始终对原子坐标的值更为敏感。这一点从傅里叶展开的单个谐波(4.119)也可以清楚地看出:谐波级次愈高,极大值愈锐,它们能更清晰地记录原子的可能的(沿 H_{hkl} 的)位移。

尝试法通常被用来分析具有少量一般位置原子的中心对称的结构。大量手工计算曾经使结构测定相当繁琐。为了缩短实验和计算时间,过去的大多数结构测定都利用投影,即只使用 $hk0, 0k^l$ 和 $h0l$ 衍射带。

现在尝试法已经几乎被完全淘汰,但它的基本思想:比较并拟合计算的和实验的 $|F|$ (4.122)仍被广泛地采用为判据,用来确定得到的结构是否正确和用来使结构更为完善。用来定量度量 $|F|_{\text{实验}}$ 和 $|F|_{\text{计算}}$ 是否接近的可靠性因数定义如下:

$$R = \frac{\sum_H \left| |F_H|_{\text{实验}} - |F_H|_{\text{计算}} \right|}{\sum_H |F_H|_{\text{实验}}} \quad (4.123)$$

更普遍地我们可以利用以下相关函数

$$R' = \sum_H w_H (k |F_H|_{\text{实验}}^\alpha - |F_H|_{\text{计算}}^\beta)^2, \quad (4.124)$$

这里 w_H 是描述例如 $|F|$ 实验值准确性或 $|F|$ 计算值可靠性的权重因数, k 是 $|F|$ 实验值和它的绝对值之间的比例系数, α 和 β 是常数, α 取为 2 时相当于考虑强度。

找到大体上正确的结构模型时, R 因数(4.123)的值约为 20%—25%。这时由(4.121)计算 F_H , 从这一计算中得到的是相位 α_H 和用来代替 $|F_H|_{\text{实验}}$ 的振幅, 它们被用来进行傅里叶合成(4.118)。进一步考虑各向异性温度因数后得到最后更完善的结构, 使 R 因数降到 3%—5%。

4.7.4 帕特孙原子间距函数

在 4.4 节讨论任意物体的散射时, 我们看到: 强度是物体的原子间距函数 $Q(\mathbf{r})$ (4.80) 的傅里叶积分(4.79), 这就是说 $Q(\mathbf{r})$ 和强度 $I(\mathbf{S}) = |F(\mathbf{S})|^2$ 互为傅里叶变换。晶体中的原子间距函数是帕特孙 1935 年提出的^[4.22], 我们把它表示为 $P(\mathbf{r})$ 。和 (4.80) 类似, 这个函数的形式为

$$P(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) d\mathbf{r}' = \rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r}), \quad (4.125)$$

即 $P(\mathbf{r})$ 是晶体电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 和它自身的反函数 $\rho(-\mathbf{r})^*$ 的卷积。根据卷积定理(4.20), 以及强度和 $P(\mathbf{r})$ 互为傅里叶变换这一事实, 可以得出: $P(\mathbf{r})$ 可以表示为以 $|F_H|^2$ 为系数的傅里叶级数

$$P(\mathbf{r}) = \frac{2}{\Omega} \sum_h \sum_k \sum_l |F_H|^2 \cos 2\pi(hx + ky + lz), \quad (4.126)$$

* 如(4.125)中 ρ 的宗量改变 \mathbf{r} , $P(\mathbf{r})$ 的值不变, 因此被积函数常写成 $\rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \cdot \rho(\mathbf{r}')$ 。还需指出, ρ 中心对称时, $\rho(-\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ 。

这和电子密度的傅里叶级数(4.118)相似。但这里级数的系数是直接由实验得到的 $|F_H|^2$ ，它们全是正的，它们的相位 $\alpha = 0$ 。 $\rho(\mathbf{r})$ 的傅里叶系数是 F_H ，卷积的傅里叶系数是起始函数的傅里叶系数的乘积，即 $F_H F_H^* = |F_H|^2$ ，因为 $|F_H|^2 = |F_H|^2$ (4.52), (4.126)的级数由余弦项组成。

下面考虑帕特孙函数 $P(\mathbf{r})$ 的一些性质。晶体电子密度是原子电子密度之和： $\rho(\mathbf{r}) = \sum \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ 并且在原子中心处 \mathbf{r}_j 有最大值。这使得 $P(\mathbf{r})$ 的值在 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ 处极大，这里 \mathbf{r} 是原子间矢量。图4.69表示结构和它的原子间矢量的函数的关系。直接从实验数据得到一整套原子间距离的可能性使结构测定任务大为简化。所以帕特孙函数在结构分析中得到广泛的应用。

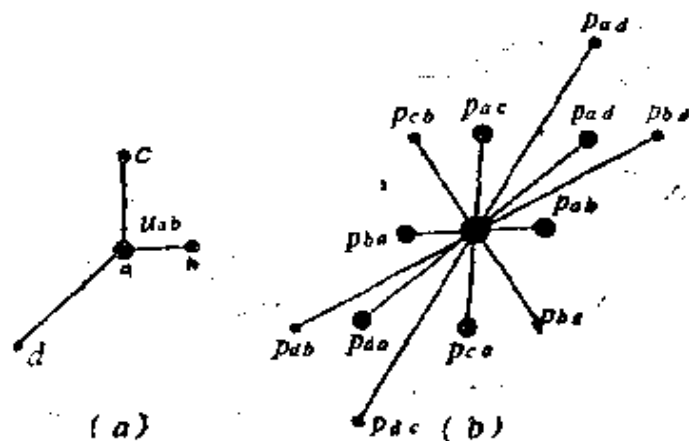


图 4.69 原子位置 $\rho(\mathbf{r})$ (a)和原子间距离函数 $P(\mathbf{u})$ (b)的关系

这个函数的主要性质如下：

1) 在 $\rho(\mathbf{r})$ 中联接每对原子 a 和 b 的矢量在 $P(\mathbf{r})$ 中由一个峰 $P_{ab}(\mathbf{u}_{ab})$ 表示；矢量 \mathbf{u}_{ab} 由原点出发(图4.69)；

2) 函数永远有对称中心，即 $P(\mathbf{r}) = P(-\mathbf{r})$ ，即使原始结构并没有对称中心，也是如此，因为有一个 \mathbf{u}_{ab} 矢量，永远有一个相等相反的 \mathbf{u}_{ba} 矢量，这点还可以从所有(4.126)中的谐波都是余弦项看出；

3) 峰 $P_{ab}(\mathbf{u}_{ab})$ 的权重，即它的体积内的积分等于原子 a, b 的电子数 Z_a, Z_b 的乘积，如结构中的距离 \mathbf{u}_{ab} 重复几次，则这个乘积还要乘上重复次数；

4) 如 $\rho(r)$ 含 n 个原子, 则 $P(r)$ 含 n^2 个峰, 其中 n 个在原点重合在一起, 使 $P(0)$ 峰具有权重 $\sum Z_i^2$, 它表示原子“相对自身”的 n 个距离 u_{aa} , 而其他 $n(n-1)$ 个峰在整个晶胞体积内分布。

在讨论从帕特孙函数导出结构之前, 还应指出这个函数可以用晶体的对称性进行分析。设晶体例如沿 c 轴有一轴 2 , 则任一坐标为 x, y, z 的原子必定有对应的 \bar{x}, \bar{y}, z 原子, 相应的原子间矢量为 $2x, 2y, 0$ 。这说明由轴 2 引起的这种原子间矢量都处于和轴垂直的零平面上, 即如通常说的那样处于帕特孙函数的 $P(x, y, 0)$ 截面上。很容易看出, 由轴 2_1 引起的原子间矢量处于 $P(x, y, 1/2)$ 截面上, 由垂直 x 轴的面 m 引起的原子间矢量处于一维的 $P(x, 0, 0)$ 上等等。这样的截面被称为哈克截面^[4.22a]。这些信息有助于直接由这种合成来确定结构, 在某些场合可帮助我们解出结构。对 $P(r)$ 函数的最普遍的处理的基础是: 每一 Φ 群有自己的正规点系和相应的原子间矢量系, 后者被表示在 $P(r)$ 图上。

原则上, 帕特孙函数的性质允许我们从它直接通向电子密度分布。积分(4.125)可以看作整个结构平移了一个矢量 r , 得到的函数 $\rho(r' - r)$ 在每一点乘上以 $\rho(r')$ 表示的权重。

如果 $\rho(r)$ 是 n 个点, 则上面的结果表现得特别明显(图4.70)。把 ρ 作为一个整体平移并使任一原子位于原点, 得到这一原子到其他原子的矢量。继续位移这个结构 ρ , 使所有原子依次到达原点, 就得到所有原子间矢量。这就是点表示下精确的 $P(r)$ 函数。

另一方面我们来考虑所有这些位移形成的集合。这些位移是把结构 ρ 相对原点移动某一原子的 $-r$, 距离(该原子的位置是 r_i)。这样得到的 n 个结构的位置和 $\rho(-r)$ 结构相符, 这里 $\rho(-r)$ 是给定结构 $\rho(r)$ 的中心对称结构。在 n 个结构中把每一给定原子标记出来可得到中心对称结构 $\rho(-r)$, 图4.70就是示意图。在这种重叠的结构系统中最简单的重复元素是原子间矢量。我们以图4.70a中的结构为例, 从它的原子间函数(图4.70b)找出所有等于例如矢量 41 的所有矢量(图4.70c)。由于这个矢量在 $\rho(r)$ 和 $\rho(-r)$ 中都存在(图4.70a), 这一重复性系统(例如它的全部左端)是起始结构

和它的反结构之和, $\rho(r) + \rho(-r)$ 。要在总的点系中把 $\rho(r)$ 和 $\rho(-r)$ 分开是容易的, 这只需要用另一矢量重复同样的操作, 或者

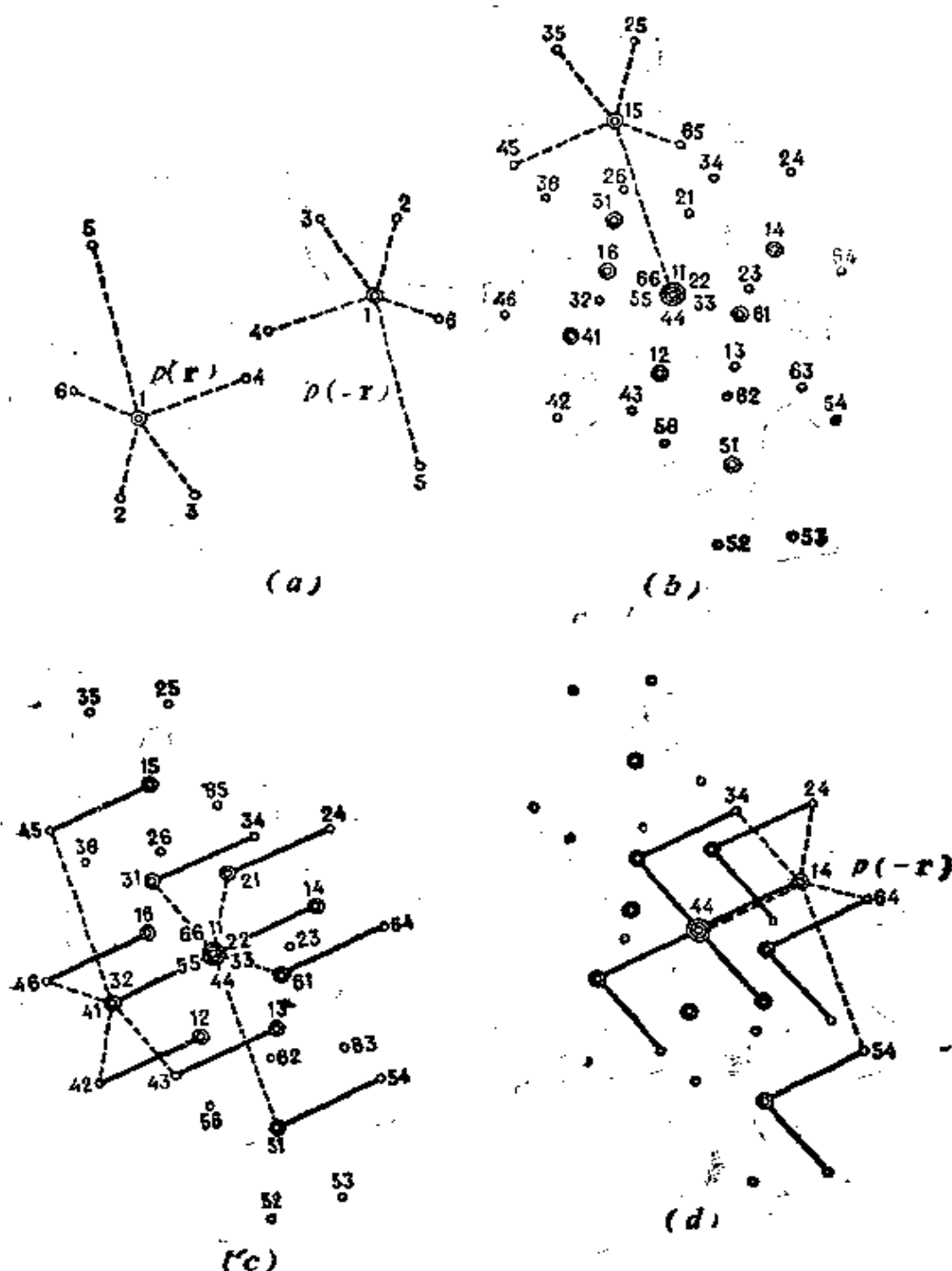


图 4.70 从对应的点帕特孙函数中分离出点结构

a) $\rho(r)$ 的 5 个原子和一个“重”原子(双圈)及中心对称的 $\rho(-r)$; b) 结构的点帕特孙函数(标出了一个位移结构); c) 把 $\rho(r) + \rho(-r)$ 孤立成一个由等同矢量(左)端点组成的系统; d) 把 $\rho(-r)$ 孤立成一个最小图形“角”的系统 (4.24)

用一最简单的图形(一对矢量组成的“角”)重复同样的操作(图4.70d)。以上是 $\rho(\mathbf{r})$ 没有对称中心的情形,如果结构本身具有对称中心,即 $\rho(\mathbf{r}) = \rho(-\mathbf{r})$,只要最初选定的矢量联接的是中心对称的原子对,则 ρ 可以立刻被分离出来。

我们可以用位移和重叠原理代替画出等同的矢量。把 $P(\mathbf{r})$ 平移一个矢量 \mathbf{u} ,得到 $P(\mathbf{r} - \mathbf{u})$,把它和 $P(\mathbf{r})$ 重叠。如 \mathbf{u} 是原子间矢量,则 $P(\mathbf{r})$ 和 $P(\mathbf{r} - \mathbf{u})$ 的重合点给出 $\rho(\mathbf{r}) + \rho(-\mathbf{r})$ 。在中心对称场合,把矢量 \mathbf{u} 选在中心对称原子之间,可得到 $\rho(\mathbf{r})$ 。

实际运用这种方法的困难是 $P(\mathbf{r})$ 的峰是漫散的以及这些峰的不可避免的重叠,因为随着结构中原子数 n 的增大,峰的数目 $n(n-1)$ 也急剧增大。

为了实际应用这一原理,伯格^[4,24]引进了重叠函数。这个函数在 $P(\mathbf{r})$ 和 $P(\mathbf{r} - \mathbf{u})$ 重叠时只增强重合的峰并删除不重合的峰。为达到这些要求采用了极小值函数

$$M(\mathbf{r}) = \min\{P(\mathbf{r}), P(\mathbf{r} - \mathbf{u})\}, \quad (4.127)$$

(即从重叠图形中取极小值)和乘积函数

$$\prod(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r})P(\mathbf{r} - \mathbf{u}). \quad (4.128)$$

这个乘积函数可以有解析式,并可展开为傅里叶级数。图4.71显示 M 函数如何使用。用几个不同的矢量 \mathbf{u} 可以使重叠方法的结果得到改进。

由(4.127)和(4.128)得到的结构是不精确的,它只代表一种中间结果,给出的是结构的主要原子的近似位置。然而它可以被用作计算衍射相位的一种方法^[4,20]。由此得到的相位分配给 $|F_n|$ 实验值,再由(4.118)进行傅里叶合成。得到的结果也表示在图4.71上。为了改进这种合成,发展了逐次近似方法,即把中间合成结果进行傅里叶变换并按照 $\rho > 0$ 条件和逐渐消除伪峰等要求“截去”背底。

上述方法在结构测定中非常有效,特别是在分析无对称中心的结构中它们得到了广泛的应用。在一个长时间内,它们的缺点是:必须首先在 $P(\mathbf{r})$ 图中找出至少三个(对中心对称结构至少两

个)原子的相对位置。曾提出了多种方案来克服这一困难:如用多“重”强峰分离出不仅一个而是 n 个重叠的结构;改进重叠函数

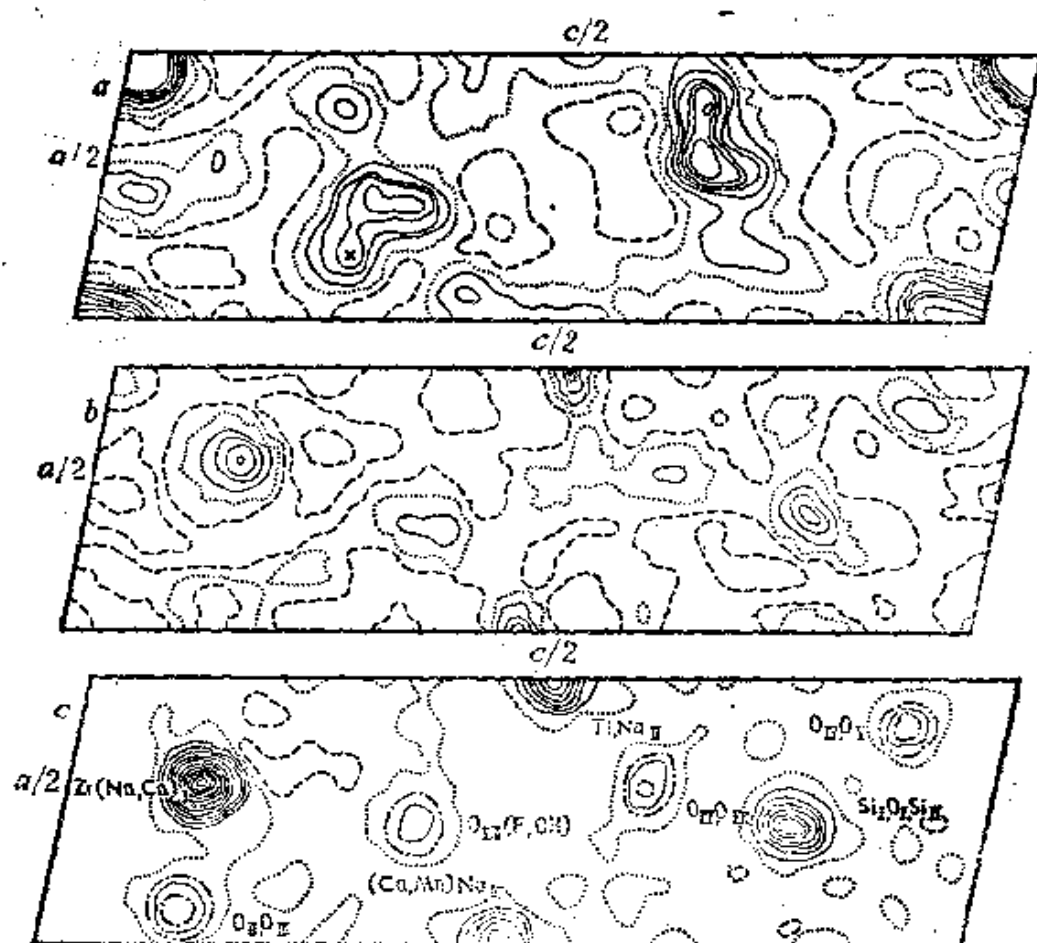


图 4.71 钙-氟钠钛锆石结构的投影 $\rho(x, z)$

a) 帕特孙函数, \times 为重原子间中心对称矢量的位置; b) 柏格函数 $M_1(x, z)$; c) 最终的傅里叶合成(4.25)

使相位的计算更准确等等[4.27-4.28]。

已经发展了有效的计算机算法,以便从 $P(r)$ 中找到若干重原子的相互位置。对可能的位置进行直接和完整的尝试后可得到这种结构的片段。随后这种片段被用来自动构筑重叠合成。合成给出结构模型后用最小二乘法加以改进。

如果某些片段的结构,如大有机分子中某些原子团,是已知的,仍可以通过另外的途径利用这个原子间距离函数。这时这一原子团在 $P(r)$ 中由一套预先知道的矢量组代表。在 $P(r)$ 中找到

这个矢量组的取向,就可确定原子团在结构中的取向。类似的情况是:结构中含等同的取向不同的分子,并且它们之间没有晶体学对称性联系。这时每一分子在 $P(\mathbf{r})$ (4.125)中有一套取向不同的等同的原子间矢量。为了找到它们之间的相互取向,可以设一个转动函数使 $P(\mathbf{r})$ 绕 $\mathbf{r} = 0$ 转动并找到它自身的最佳重合。达到这一条件的转角与两个分子间的相对转动相对应。这一转动也可以从倒空间中的 $|F_{\mathbf{h}}|^2$ 函数直接找到,因为这个函数和 $P(\mathbf{r})$ 是一一对应的。这个方法在蛋白质X射线晶体学中已得到应用。

4.7.5 重原子法

如果结构中有一个或几个原子序数 Z 大的原子,即习惯上的所谓重原子,它们比结构中的轻原子对X射线的散射要强得多,这将对结构分析很有帮助。这种场合下重原子的 $f_{\mathbf{h}}$ 是 $F_{\mathbf{h}}$ 中的基本部分(4.44, 4.121)。

考虑结构中有一个重原子 $Z_{\mathbf{h}}$ 和许多其他轻原子 $Z_{\mathbf{l}}$ 时的帕特孙函数。其中 $Z_{\mathbf{h}}$ 峰高比其他 $Z_{\mathbf{l}}$ 峰高要大得多,并且函数 $P(\mathbf{r})$ 还

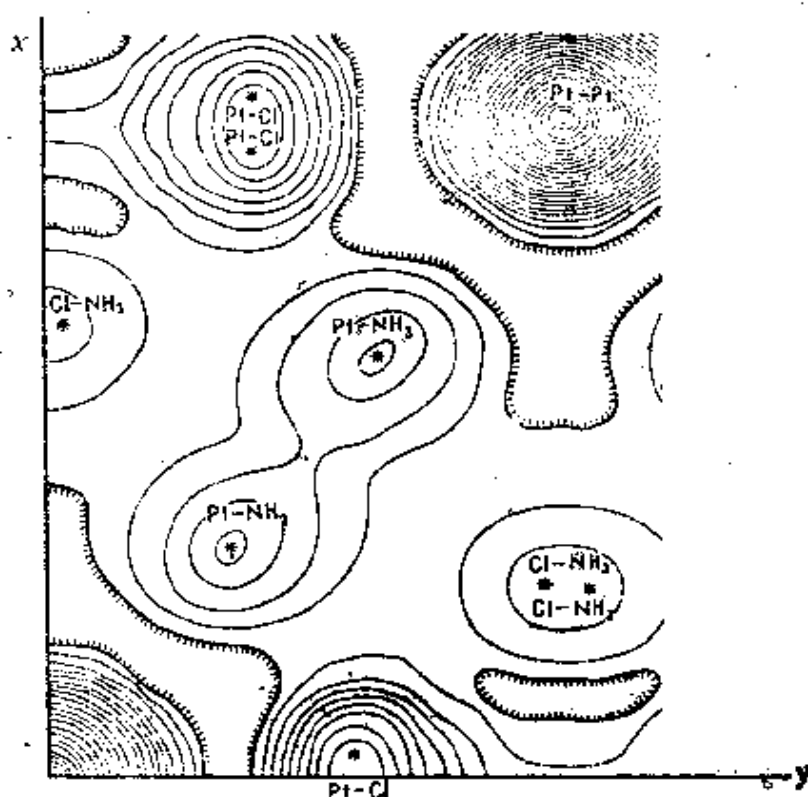


图 4.72 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 帕特孙函数的投影

直接给出重原子位于原点的结构图。如结构 $\rho(\mathbf{r})$ 非中心对称,当然会产生 $\rho(\mathbf{r}) + \rho(-\mathbf{r})$ 图,即同时存在反结构(图4.72)。“重原子”思想还是同形替代法的基础,这个方法研究的两个同形结构〔第二卷,第一章〕的差别仅仅是其中一个原子的权重 Z 不同,这时这两个同形结构的振幅平方差 $|F_H|^2 - |F_{H_1}|^2$ 被用作(4.126)中的傅里叶系数,给出的 $P(\mathbf{r})$ 函数在性质上与有一个重原子的结构的函数相似。

如果结构中有几个重原子,则从帕特孙函数可找出它们的位置,这将有助于计算相位,因为它们在 $|F_H|$ (4.121)的贡献是主要的。

重原子法在有机和蛋白质大分子结构分析中有重要意义。这时的晶体结构测定基本上是确定构成晶体的大分子的三维结构。晶体结构也给出组成分子的结构。这个方法已用于分子中含 10^3 — 10^5 个原子的蛋白质晶体的结构分析。

在上述分析中我们设法制备蛋白质晶体 P 和同形晶体 $P + H$,这里有含重原子 H 的基团如 PtCl_4 , HgY_2 等。至少要制备两个不同的衍生物,因为蛋白质晶体以及几乎所有其他天然化合物晶体都是非中心对称的〔第二卷,2.8节〕,要测定相位 α_H 的值,而不仅仅是相位的正负号。首先,从重原子衍生物的帕特孙合成确定 $P + H_1$ 和 $P + H_2$ 中重原子的坐标。衍生物的结构因数可写成:

$$F_P + f_{H_1}, \quad F_P + f_{H_2}, \quad (4.129)$$

这里 F_P 是组成蛋白质分子的所有轻原子的贡献, f_H 是重原子的贡献。从实验得到蛋白质,含重原子蛋白质的 $|F_P|$ 和 $|F_{PH_1}| = |F_P + f_{H_1}|$ 后,从图4.73的相位图上可定出两个可能的相位,再利用 $|F_{PH_2}| = |F_P + f_{H_2}|$ 可以从两个相位中选定一个(图4.73b)。最好制备多于两个的衍生物,以减少相位的误差,增加它的可靠性。蛋白质结构分析是一个很复杂的问题,因为很难获得含重原子的同形蛋白质晶体以及需要测量(10^4 — 10^6)个衍射强度。

4.7.6 直接法

从一套 F_H 值准确地或有一定把握地确定衍射相位 α_H 的方法

称为直接法。这种方法的可行性来自以下事实：原则上可以用例如帕特孙方法从实验数据导出结构。

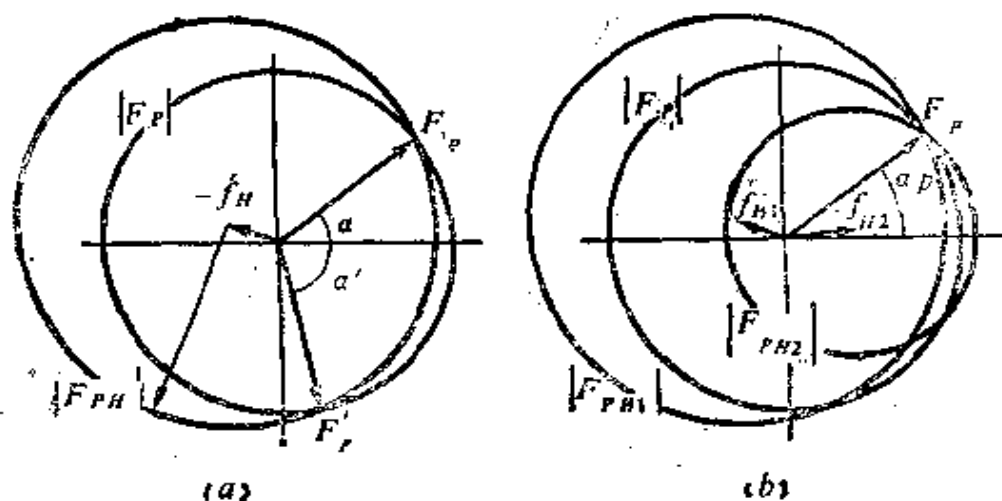


图 4.73 同形替代法测定相位 [4.31]

a) 从已知 f_H 、 $|F_{PH}|$ 、 $|F_P|$ 得到二个可能的相位 α_P ; b) 由二个含重原子的衍生物唯一地确定相位 (再加上已知的 f_H 和 $|F_{PH}|$)

在普遍情形 (结构具有对称素 1), 相位 α_H 可在 $(0, 2\pi)$ 范围内取任何值。有对称中心时 (对称素为 $\bar{1}$), α_H 取 0 或 π , 这就使问题的解容易得多, F_H 只有两个可能的值: 正或负; F_H 的符号由 S_H 表示。

因为相位由原子的坐标决定, 所以我们采用单位结构振幅 \hat{F}_H (4.56), 使它和原子因数无关,

$$\hat{F}_H = F_H / \sum_{j=1}^N f_{\alpha\tau j} \quad (4.130a)$$

这里的 F_H 实验必须用电子单位表示 (4.48 或 4.50 式)。也可用所谓的归一化振幅, 它由下式表示

$$E_H = F_H / \langle F_H^2 \rangle^{1/2} \quad (4.130b)$$

这里 $\langle F_H^2 \rangle = \sum_{j=1}^N f_{\alpha\tau j}^2$ 是一定 $\sin\theta/\lambda$ 范围内 F^2 的平均值。

直接法理论考虑到一套衍射的振幅、振幅的模 (数值) 或模平方之间有相位关系; 这套衍射指数相互间存在线性组合, 例如 $h_1k_1l_1, h_2k_2l_2, (h_1-h_2)(k_1-k_2)(l_1-l_2)$ 或 H_1, H_2, H_1-H_2 三个衍

射等。这种指数的组合相当于倒易矢量 H_1, H_2, \dots, H_n 的和或差,并可表示为矩阵形式:

$$\begin{bmatrix} 0 & H_1 & H_2 & \dots & H_n \\ H_1 & 0 & H_1 - H_2 & \dots & H_1 - H_n \\ H_2 & H_2 - H_1 & 0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_n & H_n - H_1 & H_n - H_2 & \dots & 0 \end{bmatrix} \quad (4.131)$$

这里应该指出: 由于相位值与原点的选择有关,必须确定的是各个相位 α_H 之间的关系,而不是它们的绝对值。如有对称中心,则把它取为原点。

直接法理论建立在某些普遍的数学概念之上并利用电子密度函数的下列性质: 它是正值 ($\rho(\mathbf{r}) \geq 0$), 它具有原子性 ($\rho(\mathbf{r}) = \sum \rho_{sj}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$), 即电子密度存在锐峰。

有几种建立相位关系的方法。第一种利用三角公式、科希不等式和行列式。三角公式证明相位关系存在。例如,一晶胞中二原子中心对称的结构 $\hat{F}_H = \cos 2\pi \mathbf{r} \mathbf{H}$, 考虑等式 $2\cos^2 \alpha = 1 + \cos 2\alpha$, 得到

$$\hat{F}_H^2 = \frac{1}{2} + \hat{F}_{2H} \quad (4.132)$$

其他余弦项有类似的关系。晶胞中通常含有大量原子,这时把三角公式和矩阵(4.131)中出现的 F_H 结合起来,再利用科希不等式

$$|\sum a_j b_j|^2 \leq \sum a_j^2 \sum b_j^2 \quad (4.133)$$

并代入 $a_j = \sqrt{n_j}$, $b_j = \sqrt{n_j} \cos \alpha_j$ 后,得到一系列联系 \hat{F} 和 \hat{F}^2 的不等式。在最普遍和简明的形式下,所有不等式包含在下面的行列式中:

$$\begin{vmatrix} 1 & \hat{F}_{H_1} & \dots & \hat{F}_{H_n} \\ \hat{F}_{H_1} & 1 & \dots & \dots \\ \hat{F}_{H_1} & \hat{F}_{H_1 - H_2} & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \hat{F}_{H_n} & \hat{F}_{H_n - H_1} & \dots & 1 \end{vmatrix} \geq 0, \quad (4.134)$$

可以证明,上式永远大于零。上式中也可设 $H_1 = H_2$ 等等。例如在三阶行列式中使 $H_1 = H_2$ 并加以展开,我们得到替代(4.132)的下式^[4.32]

$$\hat{P}_H^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \hat{P}_{2H}. \quad (4.135)$$

这个最简单的不等式,和其他不等式,只能在足够大的 $|\hat{P}_H|$ 的场合给出正或负的信息,例如当 $|\hat{P}_{2H}| = 0.5, |\hat{P}_H| = 0.7$ 时, \hat{P}_{2H} 的正负号 $S_{2H} = +$;对于小的 $|\hat{P}_H|$,它给不出答案。考虑对称性后能做得更多些,例如存在轴2时

$$\hat{P}_{H,1}^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \hat{P}_{2H,021}. \quad (4.136)$$

特别重要的是振幅的三重关系:它们的指数之和等于零($H_1 + H_2 + H_3 = 0$,或 $H_3 = -H_1 - H_2$)。利用中心对称条件,可得 $H_3 = H_2 \pm H_1$ (其他对称条件如果存在,也可以考虑进来)。这时将(4.134)行列式展开,得到

$$1 - \hat{P}_{H_1}^2 - \hat{P}_{H_2}^2 - \hat{P}_{H_1 \pm H_2}^2 + 2\hat{P}_{H_1}\hat{P}_{H_2}\hat{P}_{H_1 \pm H_2} \geq 0, \quad (4.137)$$

如 $\hat{P}_{H_1}^2 + \hat{P}_{H_2}^2 + \hat{P}_{H_1 \pm H_2}^2 \geq 1$,由上式得出

$$S_{H_1} S_{H_2} = S_{H_1 \pm H_2}. \quad (4.138)$$

上式说明振幅 $\hat{P}_{H_1 \pm H_2}$ 和振幅 $\hat{P}_{H_1}, \hat{P}_{H_2}$ 乘积的符号相同。此外,还可以考虑在矩阵(4.134)中出现的振幅之间的线性关系^[4.33],例如当 $|\hat{P}_{H_1}| + |\hat{P}_{H_2}| + |\hat{P}_{H_1 \pm H_2}| > 3/2$ 时,也得到(4.138)。从季达依哥洛特斯基乘积理论可以得到类似的结果,如 $|F_{H_1} F_{H_2} F_{H_1 \pm H_2}| \geq 1/8$,则也满足等式(4.138)^[4.33*]。

另一种方法是:比较 $\rho(r)$ 和 $\rho^2(r)$ 后再考虑它们和 $P(r)$ 的关系。Sayre曾指出^[4.34]:在相同原子的场合,函数 $\rho(r)$ 和 $\rho^2(r)$ 重合,只是峰形不同。 $\rho^2(r)$ 的 F 值可由卷积理论(4.70)得出:

$$F_H = \frac{q_H}{\Omega_H} \sum_{H'} F_{H'} F_{H-H'}. \quad (4.139)$$

此式确定了给定振幅和所有其他振幅的关系(q_H 因数包含上述峰形的差别)。Karle和Hauptman得到了一个类似的所谓 Σ_2 公

式^[4.35, 4.36]。分析 $|F_H|$, $|F_{H_j}|$, $|F_{H_k}|$ 等的不同组合的几率分布函数后,得到了其他的 F 之间的自洽关系。得到的最重要的普遍结论是:在单位结构振幅 $|F|$ 大时给出可靠正负号的不等式也可在单位结构振幅小时给出统计的正确的结果。因此对全套 $|F|$ 进行平均后就可得到正确的结果。例如(4.138)可以改写成 Cochran 和 Zachariasen 的统计等式^[4.37, 4.38],

$$\overline{S_H} S_{H+H_1}^H \approx S_{H_1}. \quad (4.140)$$

上式的意义如下:取出倒易点阵矢量差为 H_1 的所有 $|F|$ 对,把它们的符号相乘,得到的乘积的大多数的符号就是振幅 $|F_H|$ 的符号。利用(4.140),有可能判别各个振幅符号间的对称关系,而每一空间群具有特征的振幅符号对称关系。

相位关系可以用最普遍的形式写成

$$\alpha_{H_1} + \alpha_{H_2} + \alpha_{H_3} \approx 2n\pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots, H_1 + H_2 + H_3 = 0. \quad (4.141)$$

从上式可得出:(4.138)是非中心对称结构的更普遍式子 $\overline{\alpha_H + \alpha_{H+H_1}^H} = \alpha_{H_1}$ 的一个特例。相位间的关系也可以用正切公式表示:

$$\operatorname{tg} \alpha_{H_1} \approx \frac{\sum_H |E_H E_{H,-H}| \sin(\alpha_H + \alpha_{H,-H})}{\sum_H |E_H E_{H,-H}| \cos(\alpha_H + \alpha_{H,-H})}. \quad (4.142)$$

(4.140)可以写成下列乘积为正的条件:

$$\hat{F}_H \hat{F}_{H_1} \hat{F}_{H,-H_1} > 0 \quad (4.143)$$

得到满足的几率 P^+ 为

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tgh} \left\{ \left[\left(\sum_{j=1}^N n_j^3 \right) / \left(\sum_{j=1}^N n_j^2 \right)^{3/2} \right] \right. \\ \left. \times \left[|\hat{F}_H \hat{F}_{H_1} \hat{F}_{H,-H_1}| \right] \right\}. \quad (4.144)$$

如果结构由等同原子组成,则 tgh 后面第一项简化为 $N^{-1/2}$ 。上式证明:乘积(4.143)愈大(即其中的 $|F|$ 愈大),几率 P^+ 愈大,并且

可靠的不等式在特别大的 R 值下出现。可以清楚地看出,统计求和式(4.142)和(4.144)在很大程度上与其中的强 $E_H E_{H_1-H}$ 对有关。

近年来三重相位几率分布分析已经扩展到更多的振幅^[4.38-4.42]。前面提到:经典的三重公式可以写成 $H_1 + H_2 + H_3 = 0$ 条件得到满足。类似地,可以研究四重、五重和更多重振幅的组成。现在考虑四重振幅 $H_1 + H_2 + H_3 + H_4 = 0$,成套的相邻矢量 $H_1 + H_2, H_2 + H_3, H_3 + H_4$ 以及相位 $\alpha = \alpha_{H_1} + \alpha_{H_2} + \alpha_{H_3} + \alpha_{H_4}$ 。如果四重项中和成套相邻项中振幅的模都大,则最可几的值是 $\alpha = 0$;如果成套相邻项中振幅的模小,则最可几的值 $\alpha = \pi$ 。这里和早期理论的显著区别是,以前只能得到相位之和的零值。

实际工作中的相位确定过程如下。选择约十个参考振幅组成的集合。集合中包括强振幅,从这些强振幅组成许多高几率 P^+ 的三重项(或四重项等)。

可以任意地把相位分配到三个振幅(或更少,依赖于晶体的空间群);这意味着原点已被固定。在此之后可采取两种方法。

第一种是所谓符号附加法。把参考集合中振幅的相位用字母标明并给出它们之间的所有可能的关系。对非中心对称晶体,可能的相位值设为分立的,如 $\alpha = 0, \pi/n, 2\pi/n, \dots, n \approx 8-16$ 或更粗些, $\alpha = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$ 。如某些字母标明的项不能确定,再给它们另外的值并对它们一一加以检验。

第二种是所谓的多解法。它直接检验参考集合中振幅相位间的全部方案。这个方法很费时间。对每一方案(方案数可达一千或更多)要计算几百强振幅的相位。利用特殊的判据,选出20-30个最佳方案作进一步研究。在这一点上第一种和第二种解相位问题方法再次会合。对方案的进一步分析包括用已知相位得出近似电子密度函数,使它的极值局域化,以及用这些极值鉴别结构的原子。准确性的判据是给定位置上原子的数目和种类,原子间距离和晶体化学数据的相符程序, R 因数的值以及改进结构模型的可能性。

由于复杂结构 F_H 平均值低,故直接法的有效性也受到结构复杂性的限制。目前它可用于晶胞不对称域内原子数高达100个的结构分析。

4.7.7 非局域探索法

结构振幅公式 F_H (4.44)或它的模 $|F_H|$ 可以看作未知原子坐标 x, y, z 的函数。类似地可靠性因数 R (4.124):

$$R = \sum w_H ||F_H|_{\text{实验}}^n - |F_H|_{\text{计算}}^n|^p$$

可以看作所有原子坐标的函数,如 $|F_H|_{\text{计算}}$ 和真实结构一致,此函数达到极小值。对一相当复杂的结构,描述函数 R 的变量(独立坐标)数是几十或超过100,从计算角度看实际上不可能找到这个函数的绝对极小值。

对分子晶体,这个问题可用下述方法解决[4.43,4.44]。晶胞中分子的位置由六个参量描述:三个重心坐标、三个取向欧勒角。根据分子结构化学数据,分子中的原子排列实际上常常能够足够准确地确定[2.13,第二章],所以分子中所有原子(可达20—30个)的坐标可以用六个参量表示。如分子中还存在其他自由度,如绕某些化学键转动的可能性(图4.74),可引进附加的参量。如果晶

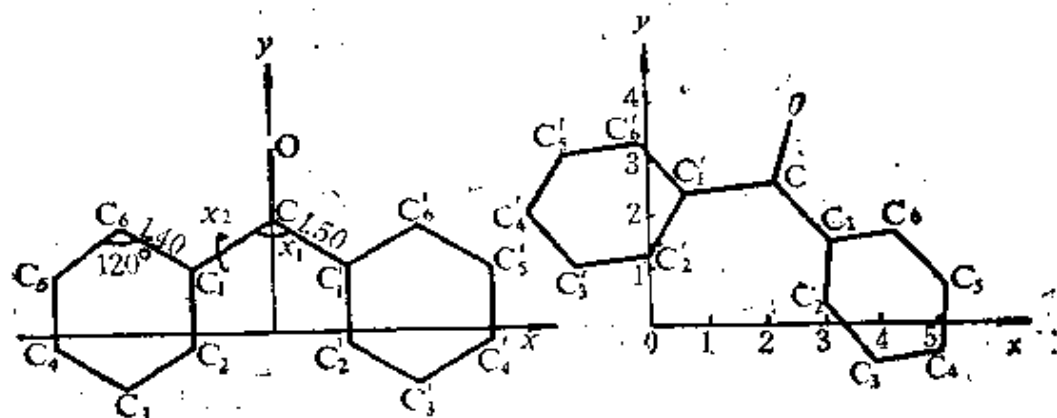


图 4.74 苯酚结构的研究

a) 分子模型; b) 由非局域探索法得到的分子的位置和形状,使用的广义变量是晶胞中分子取向欧勒角,分子坐标原点的位置和 x_1, x_2 角(4.44)

胞中有两个独立分子,则它们的排列已经要用12个参量描述。

可见函数 R 需要 $n \approx 10-20$ 个广义参量 x_1, x_2, \dots, x_n 描述。在 n 维空间中,函数除了绝对极小值之外还有一系列不如绝对值那么小的局域极小值。极小值之间有低 R 值的“沟”相连接。

设想一个分子可在晶胞中转动和“浮动”,这相当于在 R 空间沿某曲线运动。如此曲线沿“沟”走,并且不在局域极小处停止,则沿着 R 减小的方向可最终达到绝对极小值。目前,这种寻找绝对极小值的方法已经用在有 $n \approx 10-20$ 个变量的函数;这个方法被称为非局域(可越过局域极小值)探索法,它的基本思想就是沿着“沟”运动。

这里分子在晶胞中的浮动要受环境的限制,即相邻分子的原子间距 $r_{i,j}$ 必须不小于范德瓦耳斯半径之和,而且分子不能互相穿插[第二卷,1.2.4]。分子间允许接触函数 M 也用广义函数 x_1, x_2, \dots, x_n 表示。当上述条件满足时,函数值小,反过来时函数值急速上升。为了计算 R 和 M ,要选用100—200最大的 $|F_x|$ 实验值。由下列函数

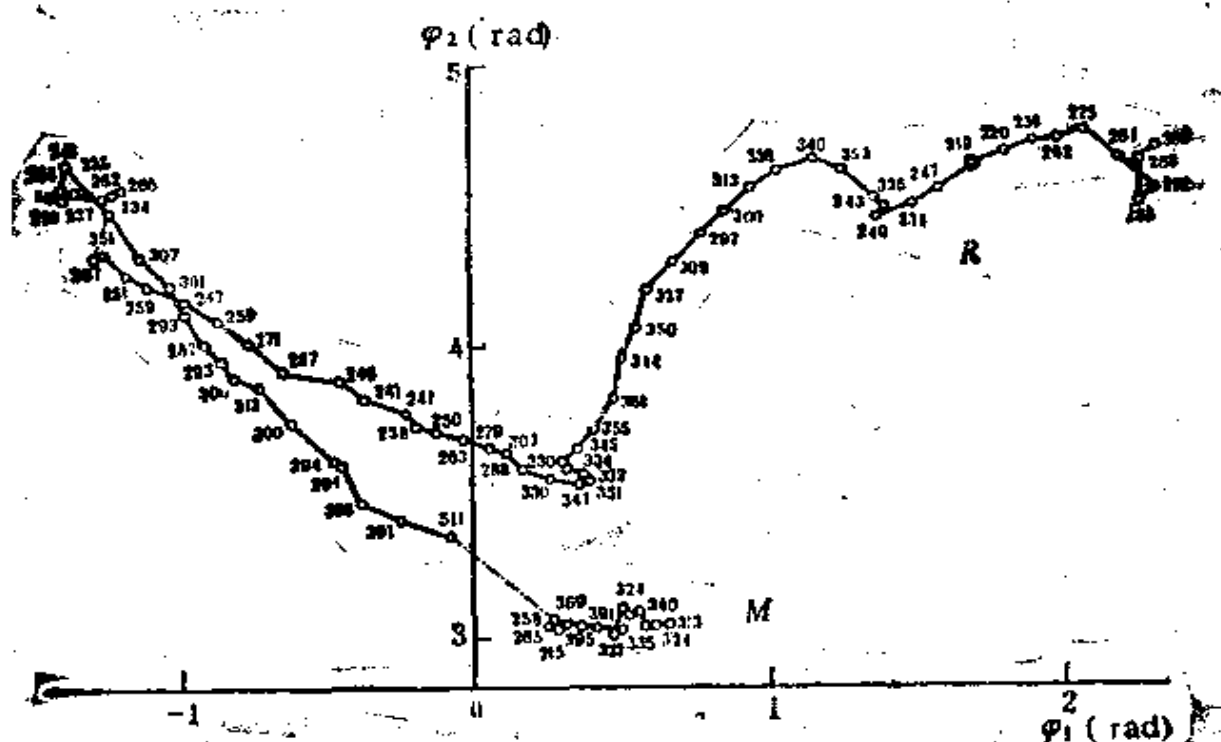


图 4.75 由非局域探索法解 L -脯氨酸结构

M 逐渐下降, R 沿沟运动。欧勒角 ϕ_1 和 ϕ_2 投影在平面上(4.44)

$$S = R + \alpha M \quad (4.145)$$

的绝对极小值给出解,这里 α 是一个常数,通常选为0.1—0.2。

图4.75是沿“沟”运动到给出解的示意图,这仍是一个初步的模型($R \approx 20\%$),还需要改进。

4.7.8 绝对构形的确定

由于夫里德耳定律(4.52),普通衍射实验并不能区分晶体的对形性。但许多晶体只具有两种可能的绝对构形——“右旋”和“左旋”中的一种。它们由第一类费多洛夫群描述。几乎所有自然化合物都形成这样的结构。但我们不能预先知道两种对形中哪一种是实际存在的,因为二者给出相同的一套 F_h ,即 $F_h^r = F_h^l$ (r 是右, l 是左)。

接近吸收边时X射线的所谓异常散射可用来测定绝对构形,因为夫里德耳定律在此不再成立。此时原子因数增加一个复分量:

$$f = f_a + \Delta f' + \Delta f'' = f_a (1 + \delta_1 + i\delta_2). \quad (4.146)$$

图4.76是 $\Delta f'$, $\Delta f''$ 和 ω_i/ω_a (入射波频率/散射原子的吸收边频率)的关系。如晶胞中既有异常散射原子 r ,又有正常散射原子 t ,结构振幅可以分为两个分量

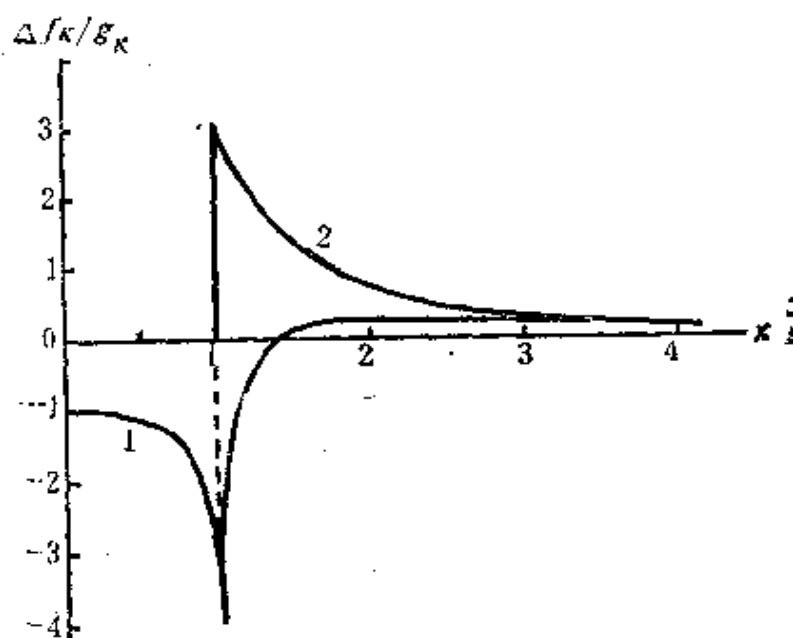


图 4.76 $\Delta f'_K/g_K$ (曲线1), $\Delta f''_K/g_K$ (曲线2) 和 $x(\omega_i/\omega_a)$ 的关系

g_K 为K电子因子强度, ω_K 为K吸收边频率, ω_i 为入射波频率

$$F_{\pm\pm}(F_{\pm\pm}^*) = A_{\pm} \pm iB_{\pm} + A_{\pm} \pm iB_{\pm} \quad (4.147)$$

(\pm 号分别和 $F_{\pm\pm}$ 、 $F_{\pm\pm}^*$ 相对应)。

把异常分量分离出来:

$$\begin{aligned} F_{\pm\pm}(F_{\pm\pm}^*) &= A_{\pm} \pm iB_{\pm} + A_{\pm} \pm iB_{\pm} + (\delta_1 + i\delta_2)(A_{\pm} \pm iB_{\pm}) \\ &= A + iB + \delta_1(A_{\pm} \pm iB_{\pm}) + \delta_2(iA_{\pm} \mp B_{\pm}). \end{aligned} \quad (4.148)$$

这里 A 和 B 是所有原子,包括异常散射原子的正常贡献, A_{\pm} 和 B_{\pm} 是异常散射原子的正常贡献。结构振幅平方等于:

$$\begin{aligned} F_{\pm\pm}^2(F_{\pm\pm}^*)^2 &= A^2 + B^2 + 2\delta_1(AA_{\pm} + BB_{\pm}) \\ &\quad \pm 2\delta_2(-AB_{\pm} + A_{\pm}B) + (\delta_1^2 + \delta_2^2)(A_{\pm}^2 + B_{\pm}^2). \end{aligned} \quad (4.149)$$

由此可见, $F_{\pm} \neq F_{\mp}$,由(4.149)可从实验数据得到正常项,而由异常散射引起的 $|F_{\pm}|^2 - |F_{\mp}|^2$ 提供绝对构形的信息;因为对于对形结构来说,这一项有相反的符号。空间螺旋特性——对形的符号可以用尝试法得到,即分别计算两种对形的 R 因数。另一种途径是建立类似 $P(r)$ (4.126)的合成,即使用正弦谐波并以上述差值为傅里叶系数。异常散射有助于确定相位,特别是在研究蛋白质的重原子衍生物时更有用处。

4.7.9 结构分析的改进

改进阶段应从 $R \approx 15\% - 20\%$ 的模型开始。

由(4.121)从初步模型得到相位,再利用实验 $|F|$ 进行傅里叶合成的计算。从合成图形定出峰的坐标,在此基础上不断重复计算 F 和 $\rho(r)$ 直到相位正负号不再改变时,认为最终的解已经得到。

为了得到原子坐标 x, y, z 和热振动参量的准确值,可用 $|F|$ 计算和 $|F|_{\text{实验}}$ 最大拟合法。一个正确的初步模型和 R (4.123)的绝对极小值对应。改进这个结构的过程就是用最小二乘法和梯度下降法找到相关函数 R' (4.124)的最低点。问题的复杂程度依赖于求极小值时用的参量的数目。这些参量包括原子的坐标和结构的平均温度因数 B 。也可以引入个别的各向同性(4.25)和各向异性的温度因数,后者具有下列形式以适应相对晶轴取向

不同的椭球轴(4.26):

$$T(\mathbf{H}) = \exp\left(-2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U^{ij} h_i h_j\right), \quad (4.150)$$

这里 h_i, h_j 是倒易空间坐标, U^{ij} 是振动张量的分量, $U^{ij} = \bar{U}^2 / (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$ 。

函数 R' (4.124)极小时,它的导数(相对参量 x_i)等于零,要获得 N 个变量的修正值 Δx_i 时必须解 N 个以 $a_{ij} = \sum w_R (\partial F_{\text{计算}} / \partial x_i) (\partial F / \partial x_j)$ 为系数的方程,要对系数对称方阵进行反演。如参量数很大,在计算机中对整个矩阵进行反演将遇到困难(N 可达几百)。这时可使用循环对角方块法改进结构,先改进坐标再改进各向异性热参量,或先改进某原子团的 N' 个坐标和热参量再改进另一个原子团等等。如有氢原子存在,它们对 F 的贡献也可在最后阶段加以考虑。如需要,在用最小二乘法改进结构时可引入权重因数 w_R ,它可用来考虑 F_R 测量值的准确性并调节每个结构振幅对求极小的函数的贡献。

4.7.10 差分傅里叶合成

通常合成法不容易确定晶体电子密度分布的细节,用差分傅里叶合成可做到这一点。此时

$$\rho_{\text{diff}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{H}} \sum_{\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{k}} (F_{\mathbf{H}}^{\text{实验}} - F_{\mathbf{H}}^{\text{计算}}) \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{H}), \quad (4.151)$$

这里的系数是实验 F 和计算 F 值之差。显然 ρ_{diff} 可以有这种或那种意义,依赖于我们减掉的计算 F 值。如果只对结构的部分原子减去计算 F 值,未减的原子将保留在 ρ_{diff} 图上。这可用来检测有机和其他化合物中的氢原子。当其他较重原子存在时,很难看清氢原子的电子密度 ρ_{H} ,把较重原子的 F 计算值减去后得到 ρ_{H} (图4.77):

$$\rho_{\text{H}} = \rho_{\text{总}} - \rho_{\text{h}}$$

这里 ρ_{h} 是较重原子的电子密度。

类似的方法可用于蛋白质的X射线晶体学,差分合成可显示

附着在蛋白质大分子上的小分子。

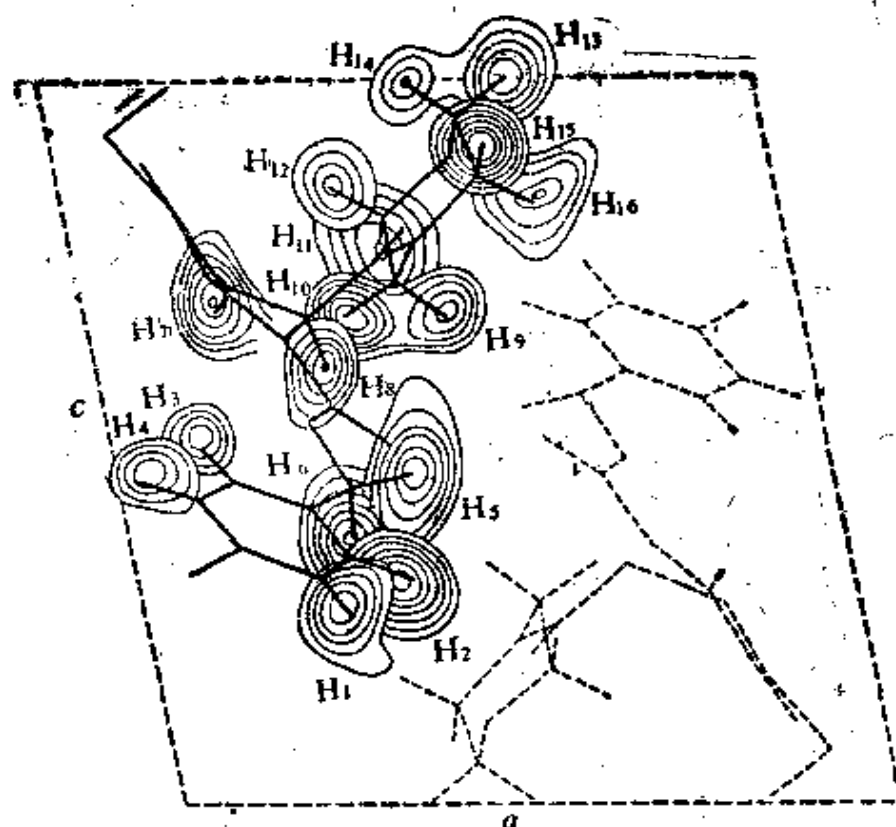


图 4.77 差分傅里叶图(截面)

由此可定氢的位置(等密度线,任意单位),结构为2H-硫代吡喃 p -溴苯胺^[4,41]

如果在计算 F 时采用球对称温度因数,差分密度将给出原子振动各向异性引起的 ρ_{diff} 相对球状分布的偏离(有正有负)。

差分合成方法在研究原子间化学键电子分布精细结构时特别重要。这里需要尽可能高的实验精密度并进行适当的修正(如吸收等,见4.5节),使实验 F 值尽量精确。这种场合下可从所谓差分形变合成得到电子密度的重要信息:

$$\rho_{\text{diff}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{H}} (F_{\text{实验}} - F_{\text{计算}}) \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{H}), \quad (4.153)$$

这里的 $F_{\text{计算}}$ 由“静止”原子球对称理论 f_x 值,原子的位置 x_i, y_i, z_i 和晶体各向异性温度参量 $T(\mathbf{H})$ (4.150)得出。这样的合成可明

显给出由化学键引起的电子密度再分布图：电子浓度增大处（共价键的电子浓度增大）为正峰，减少处为负峰，这里的增大和减少都是相对孤立原子球对称电子密度的叠加而言的。进行这种合成时常用中子衍射给出的位置和原子的温度各向异性参量（中子法给出的值最准确，见4.9节）以及X射线 f_e 理论值（4.14）。图4.77是差分合成的一个例子（参阅第二卷图1.20, 1.32, 1.37）。

也可以用不包含化学键的内壳层电子散射振幅 f （图4.4b）；代入这样的 F 后，（4.153）将给出价电子的分布 ρ_{val} 。这种合成[第二卷，图1.32]也有用，但不如 ρ_{def} （4.153）那样能提供更多的细节。两种情况都能给出峰中 ρ 的分布和电子数。有时原子的电子密度分布表示成某种函数，如高斯函数的线性组合[第二卷，1.2.7]。

结构分析以误差估计终结。目前原子坐标的误差通常是万分之几nm。在电子密度分布 ρ 的精密测量中，它的绝对值的误差是 $\Delta\rho \approx 0.05e/\text{\AA}^3$ 。

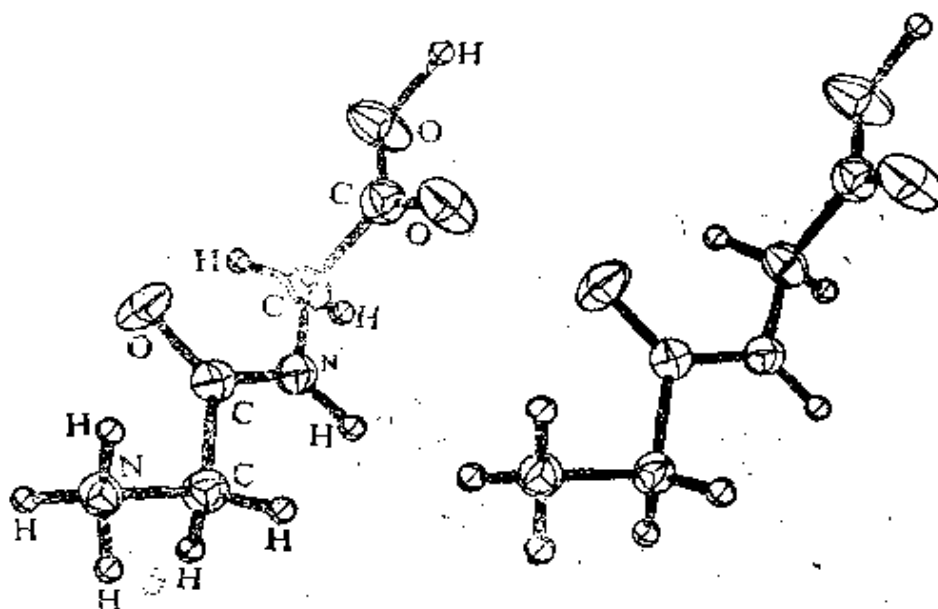


图 4.78 甘氨酸-甘氨酸二肽的立体图象对非氢原子的热振动以椭球表示
椭球的尺寸对应于椭球内找到原子的几率为50%。氢原子表示为
半径0.01nm的球^[4.43]

结构分析完成后，除了原子坐标外，通常还给出连接近邻原子

的面或直线上的键长和键角。利用计算机控制的绘图仪和显示器可得到等电子密度线图,分子的立体图(如图4.78)和结构的局部。

4.7.11 结构分析自动化

X射线结构分析需要测量很多个强度值,是很费时的。用来确定并改善结构所花的时间更多。虽然在电子计算机被开发之前,在晶体结构分析领域内已经获得了可观的成果,但这些工作花费了研究者过多的时间。当时很复杂的结构实际上不能分析。

计算机的出现使情况完全改观。应该指出,结构分析领域是很适合进行自动化的。因为实验操作是单一的,并且是易于用计算机进行控制的。此外,尽管还没有单一的普适的结构分析算法(确定相位),从而需要研究者进行干预,但是已经有一组方法可供选用以解决任何结构问题。这就是说,不论实验还是计算阶段都可考虑结构分析的自动化问题。计算机可以容易地进行大量计算,包括计算 F 、确定相位、将 10^3 — 10^4 个 F 傅里叶合成 10^5 — 10^6 个点上的 $\rho(r)$,以及进行最费时的结构精确化的计算。

在现代的程序中按指数编组已标准化,原子坐标、结构振幅、 ρ 和 F 的分布、晶胞参数等已有标准格式。结构分析软件包一般包括有:

- 1.晶体的初步研究;
- 2.衍射仪操作自动化:角度计算、测量优化等;
- 3.自动光密度计的控制;
- 4.衍射仪或光密度计数据的处理;
- 5.对称性分析,数据编辑,获得绝对值;
- 6.直接法确定相位;
- 7.帕特孙函数的解释;
- 8.非局域探索法;
9. F_{calc} 的计算,傅里叶积分;
- 10.普通的、差分的傅里叶合成的计算;
- 11.极值的局域化(可能的话包括原子自动分类的算法),准确度的估计;

12. 结构的几何分析(距离、角度、平面等);

13. 最小二乘法(全矩阵或对角方块矩阵), 应该能考虑 X 射线异常散射, 二次消光, 原子热振动的各向异性;

14. 打印各种表格, 描绘结构图形(整体或局部), 分析复杂结构, 利用运动的、投影的或截面的原子结构模型、用彩色显示原子结构以代替通常的三维模型。

15. 在自动结构测定的不同阶段上可以人机对话, 例如选择程序6—8中的一种等等。

在结构分析中可以用大内存、高速计算机, 也可以用与衍射仪或光密度计联机的高性能微机进行实验和许多计算。

4.8 电子衍射

4.8.1 方法的特点

电子的运动由薛定谔方程

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E-U)\psi = 0 \quad (4.154)$$

描述。这里 ψ 是波函数, E 是总能量, U 是势能。设入射波为 $\psi_0 = a \exp(ikr)$ 。电子由电压 V 加速后能量 $E = eV$,

$$k/2\pi = 1/\lambda = \sqrt{2mE}/h, \lambda = \sqrt{150/V}, \quad (4.155)$$

这里 V 的单位为伏, λ 的单位为nm。高速或高能电子衍射(HEED)时 $V \approx 50-100\text{kV}$, $\lambda \approx 0.005\text{nm}$, 低能电子衍射(LEED)时 $V \approx 10-300\text{V}$, $\lambda \approx 0.4-0.1\text{nm}$ 。在物体中 $U(r) = e\varphi(r)$, 这里 $\varphi(r)$ 是静电势分布。

电子衍射时的“散射物质”是静电势 $\varphi(r)$, 它和X射线衍射时的电子密度 $\rho(r)$ 有同样的作用。运动学近似下, 物体 $\varphi(r)$ 对电子波 ψ_0 的散射由一般的傅里叶积分公式(4.12)、原子振幅(4.15)和结构振幅(4.34, 4.44)等描述。但这些式子中应代入电势 $\varphi(r)$ 的值和电子的原子因数 f_e (它和 f_x 的关系见4.17式)。由晶体的薛定谔方程(4.154)严格解得出的动力学理论将在后面讨论。

我们已经知道电子和物质的作用比X射线强得多(4.1节)。

电子衍射方法的基本特点如下。电子在 $10^{-7} - 10^{-5}$ cm的薄膜中发生衍射。 f_e 和散射原子的原子序数的关系比X射线弱, $f_e \sim Z^{1/2}$ 。实验需在高真空中进行。

电势对电子的散射给出实验结构振幅 Φ_H ,经傅里叶合成后可得到电势分布 $\varphi(r)$

$$\varphi(r) = \sum_H \Phi_H \exp(-2\pi i r H). \quad (4.156)$$

晶体的势与电子密度 $\rho(r)$ 一样是处处为正值的三维周期函数,它的极大值与原子核的位置对应。经过适当的约化, $\varphi(r)$ 的值可以用伏表示。由于与原子序数相对较弱的关系,而使与重原子同时存在的轻原子在电子衍射方法中显示得比X射线衍射更清楚。这一点被利用来检测有机化合物中的氢原子、金属碳化物中的碳原子等。可以从测定的电势高度估计原子电离度,以及在非化学比缺陷结构中计算晶格位置上原子的填充百分数。

4.8.2 实验技术

图4.79给出ER-100电子衍射仪的结构图。电子被电压为50—100kV的电子枪加速。它们通过光栏,被磁透镜聚焦,并被样品散射。样品放置在可移动和转动的晶体架上。在样品上的束斑大小约为 0.2mm^2 。散射角不超过 $3-5^\circ$ 。样品—荧光屏距离 L 通常为500—700mm。衍射图样可以在荧光屏上用肉眼观察,也可以用底片记录下来。曝光时间为几秒。用计数器或法拉第杯记录也是可能的。在特殊的仪器中有减速场,用来研究散射电子的能量分布,特别是用来排除经过样品时损失能量的非弹性散射电子。

电子衍射仪与电子显微镜很接近。在电子显微镜中衍射束被电子光学系统进一步合成为图象。两种方法的结合扩大了图象和选区衍射对应观察以及衍射束成象等的应用范围。所有现代的电子显微镜都有电子衍射装置。

透射样品的制备可以是把溶液或悬浮液滴到很薄(低达 10^{-7}cm)有机膜或碳膜上。样品可以是多晶、织构样品,或是嵌镶结构的单晶。单晶样品的制备方法通常是在加热的单晶衬底

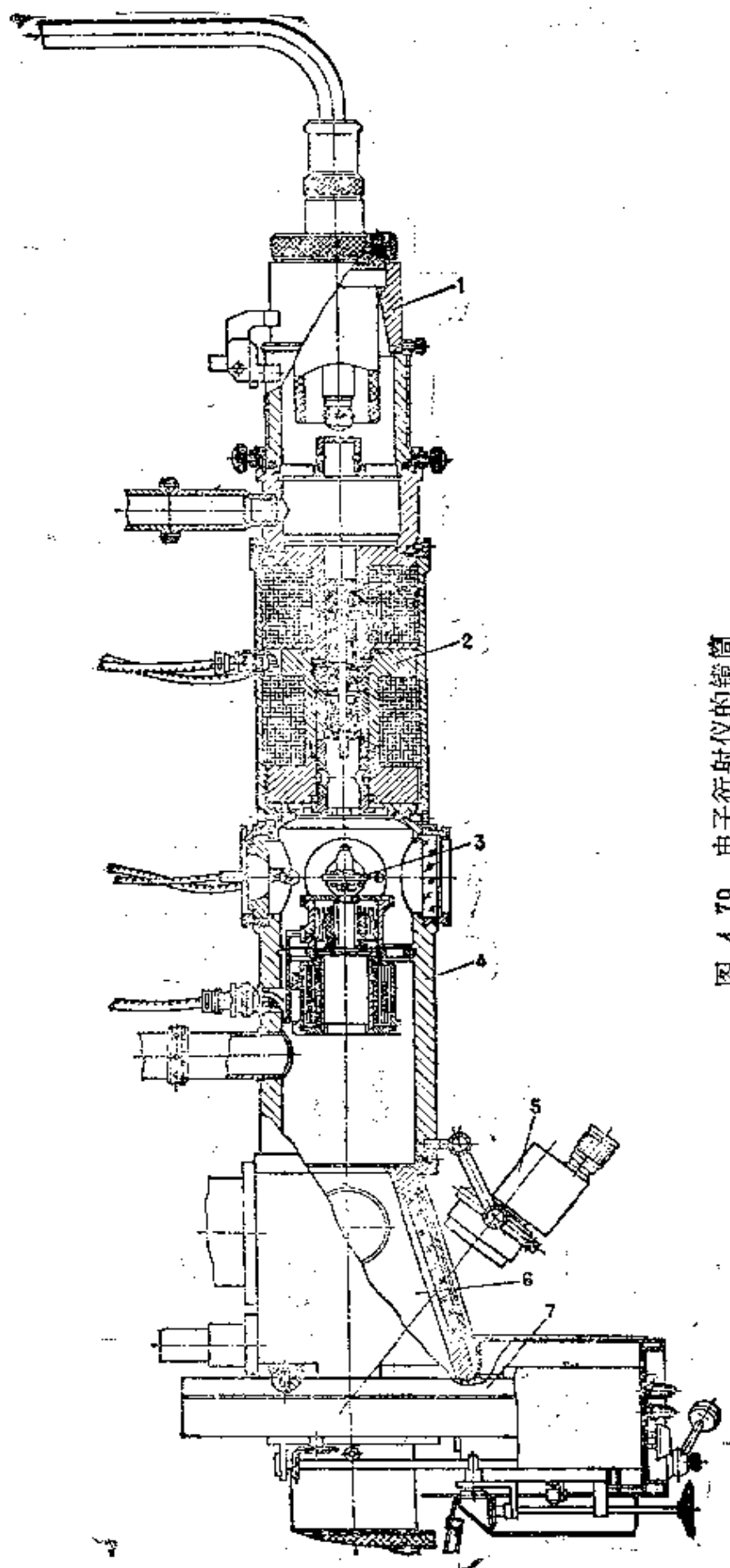


图 4.79 电子衍射仪的镜筒

1. 电子枪; 2. 磁透镜; 3. 样品台; 4. 相机; 5. 观察荧光屏的光学显微镜; 6. 照相室; 7. 底片盒

(NaCl, CaF₂等)上真空沉积成薄膜,再把膜转移到支持网上。其它制样方法有腐蚀减薄等等。

用反射法可以研究块状样品,入射束几乎平行地射向表面、在很浅的深度内或穿过粗糙表面突起部分而发生衍射。显然,这时只能观察到衍射场的一半。

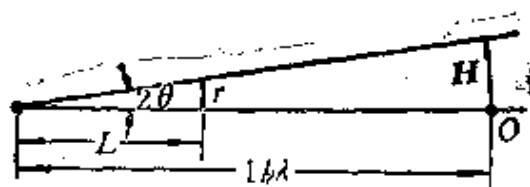
已经出现加速电压达几百kV的仪器,为开展更广泛的工作准备了条件。

将电子束引向材料的蒸汽或气体细喷口前,可对自由分子进行电子衍射研究(图4.39d)。

4.8.3 结构测定

高能电子波长短(0.005nm),使电子衍射图样的几何理论显著简化,厄瓦耳球半径很大,使球面的一部分实际上变为平面(图4.14),衍射图样成为倒易点阵截面的直接投影。联系透射斑一衍射斑距离 r 和 d_{hkl} ($1/H_{hkl}$)的基本公式为

$$H_{hkl}/\lambda^{-1} = r/L, \quad rd_{hkl} = L\lambda, \quad (4.157)$$



这里 L 为样品到底片的距离, λ 为波长(图4.80)。换句话说,倒易截面可由尺度比例为 $L\lambda$ 的电子衍射图样表示。

图4.80 电子衍射图样的计算 (4.157)可以在 $\sin\theta \approx \theta$ 近似下($2\theta < 5^\circ$)由布喇格-乌耳夫公式得到。

单晶样品电子衍射图样(图4.81,4.82)给出相应取向的衍射带,即通过原点的倒易点阵平面。倾转样品可以使其他面进入衍射位置。除了波长 λ 小外,“单晶”样品的嵌镶结构(晶块间有小的角度差别)也有助于带内所有衍射斑点的出现。利用电子衍射斑点图样可以容易地测定晶胞和晶体的劳埃对称性。

织构的电子衍射图样已经得到广泛的应用。当小晶体在平滑衬底上沉积时,它们常择优取向使某一晶面平行衬底,但方位角混乱。这相当于使倒易点阵围绕垂直于此晶面的轴转动。设此轴为 c^* , h,k 固定而 l 可变的倒易直线和 c^* 平行。在上述“转动”中阵

图 4.81 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 嵌
镶晶体的电子衍射图样

加速电压 60kV, $L = 700\text{mm}^{(4.00)}$

图 4.82 两个重叠的利蛇纹
石晶体的电子衍射图样

有二次衍射效应, 加速电压 400kV^(4.00)

点转变为同轴圆柱体上的环(图 4.83)。如样品相对电子束倾斜,

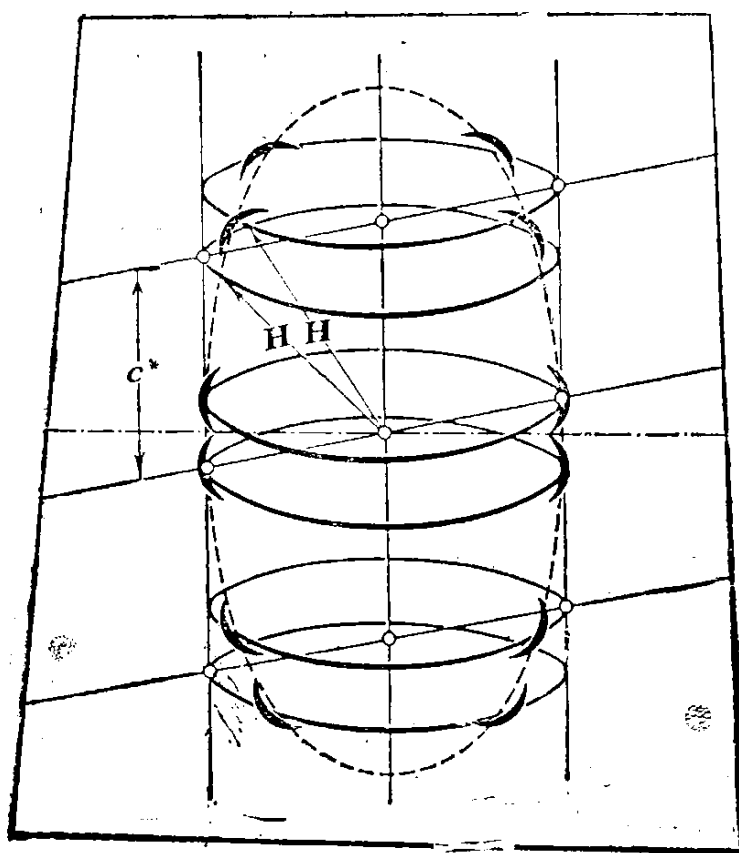


图 4.83 织构电子衍射图上干涉曲线(椭圆)的形成

上述的许多环的截面给出的衍射图样是椭圆,这是织构电子衍射图样中最有特色的曲线(图4.84)。如点阵是正交的,所有*l*固定的阵点形成层面,在电子衍射图样中给出相应的层线。已经有了适用于所有晶系倾斜织构的完整几何理论,它可用于电子衍射图样的指标化和晶胞的测定(由椭圆短轴上衍射斑的*r*值和零级层线、高级层线的距离进行测定)。

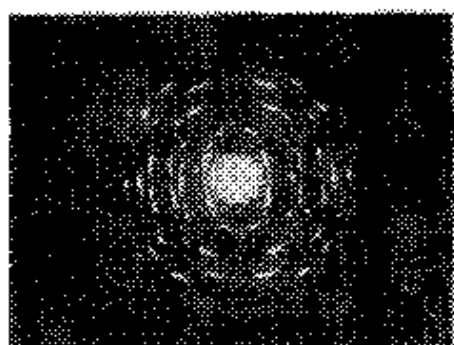


图 4.84 In_2Se_3 倾斜
织构的电子衍射图
六角相, 倾斜角 60° [4.58]

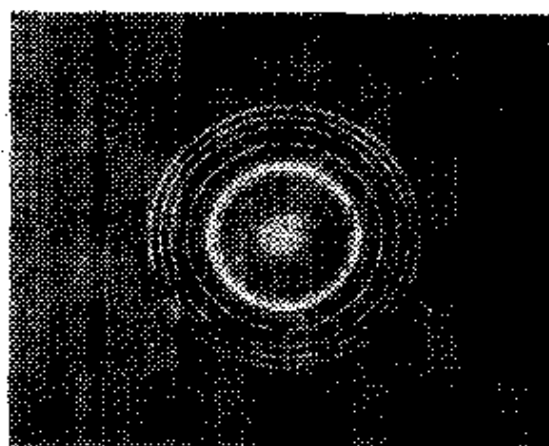


图 4.85 多晶六角氢
化镍的电子衍射图 [4.51]

多晶样品的电子衍射图样(图4.85)和X射线德拜相相似。它



图 4.86 银嵌镍结构薄
膜的反射电子衍射图
弱的附加反射来自样品中
的 Ag_2O



图 4.87 锆单晶的
反射电子衍射图
由于构造很完整,故衍射具
有动力学特征。衍射图中可
清楚地看到菊池线和带
(V. D. Vasiliev)

们由一系列环组成,由于(4.157)成立,它们的解释更为简单。反射电子衍射图样(图4.86,4.87)主要用于测定表面和外延薄膜的相组成和结构完整性。

非晶态的透射电子衍射图由一组漫散环组成(图4.88),按(4.84)式得到径向分布函数后可以得到结构中短程序的信息。从气体或蒸汽的电子衍射图(图4.39d)可测定分子的结构。

图 4.88 非晶态CuSbSe₂膜的电子衍射图[4.52]

晶体衍射强度 I_H 由结构振幅的平方决定,后者的计算公式与(4.44)类似:

$$\Phi_{hkl} = \sum f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]. \quad (4.158)$$

这里的 f 为对电子的原子-温度因数(4.23)。

因为电子与材料的作用强,所以在晶体厚度 A 相当小时也观察到动力学散射现象。运动学理论适用范围可由下式估计:

$$A' = \lambda \frac{|\overline{\Phi}|}{\Omega} A \ll 1, \quad (4.159)$$

它和X射线的公式(4.62)类似,这里 $\overline{\Phi}$ 为 Φ_H 绝对值(4.158)的平均值。

简单估算得出:由中等 Z 原子组成的不太复杂的结构,

$A = 30-50\text{nm}$, 由重原子组成的简单结构, $A \approx 10\text{nm}$. 由于电子衍射研究的样品的厚度达到这一量级, 所以动力学效应出现得比X射线衍射更多。嵌镶单晶薄膜和织构的积分强度公式和X射线的公式(4.60)类似:

$$I_{hkl}/J_0 S = \lambda^2 |\Phi_{hkl}/\Omega|^2 L', \quad (4.160)$$

$$L'_N = A d_N / \alpha; \quad L'_T = A \lambda p / 2\pi R' \sin \varphi, \quad (4.161)$$

这里 S 为样品上的照射面积, L' 为与样品类型有关的因数(L'_N : 嵌镶单晶, L'_T : 织构), A 为样品厚度, α 为嵌镶结构平均角分布, R' 为织构电子衍射斑的水平坐标, φ 为样品倾斜角, p 为织构衍射图的多重因数(重合在环中的倒易阵点数目)。

强度可以用光密度计测量, 或者用多次曝光制成的标准黑度底片进行肉眼测量。样品中小晶体厚度 A 常大于运动学理论适用条件(4.159)规定的厚度。在这种动力学散射场合, 嵌镶单晶或织构的 I_{hkl} 与 Φ 成正比, 即与结构振幅的一次幂成正比。有时候散射处于运动学和动力学之间。将平均强度曲线 $I(\sin \theta/\lambda)$ 和 Σf 或 Σf^2 在同一角范围内进行比较后可以估计“动力学散射的程度”。进行适当校正后可以从 I_{hkl} 得到 Φ_{hkl} 的值, 这一点在后面还要进一步讨论。

电子衍射结构分析的主要方法是建立 Φ^2 级数, 即原子间距离

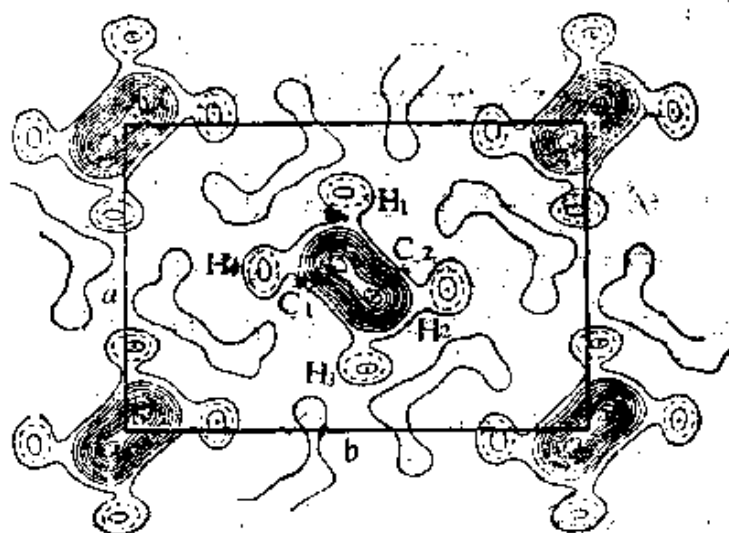


图 4.89 石蜡结构的电势傅里叶合成(沿 $C_n H_{2n+2}$ 链的轴投影)

可明显看到氢的峰

函数(4.126),再建立电势的傅里叶合成(4.156)(图4.89)^[4.48]。在电子衍射研究中也可以利用直接法确定相位。

上述特点促使电子衍射方法在许多重要的材料类型中得到应用,例如在高度弥散状态下的材料实际上无法用X射线方法进行的研究。用电子衍射方法已研究过多层离子晶体、氢化物或氢氧化物晶体以及含氢的有机和无机化合物结构。电子衍射广泛地应用于分析层状硅酸盐和土壤矿物。真空沉积技术适合于研究二相和复相系统中各个相的结构(金属碳化物和氮化物,Ⅲ,Ⅳ,Ⅴ,Ⅵ族化合物半导体等等)。聚合物、非晶体和液体结构的电子衍射研究给出不少有趣的结果。蒸汽和气体中分子的电子衍射研究是一个广阔的专门领域。

4.8.4 电子的动力学散射

前面已讲过在镶嵌单晶薄膜或织构中电子常发生动力学散射。在大的完整单晶中的散射更是只能用动力学理论描述。在动力学散射中,所有的波、包括入射和衍射波都相互作用并传递能量。在弹性散射的同时,还发生显著的非弹性相干和不相干散射。

在完整晶体的透射和反射动力学电子散射中随着电子在样品中路程的增加发生下列效应:衍射逐步增强,多重散射后各个衍射强度趋向均匀化,非弹性散射效应不断增强使衍射强度减弱、背景增大,以及出现和反射晶面位置有关的所谓菊池消光线和带(图4.87)。

Bethe早就奠定了动力学理论的基础,他得到的薛定谔方程(4.154)的 ψ 解形式上和(4.67)相似,不过这里是标量波,

可以在双束近似下求解,此时只考虑入射波和一个强衍射波的相互作用。这里的限制没有X射线衍射那样严格,因为接近于平面的厄瓦耳球面可以和许多倒易阵点相交或在它们近旁通过。在双束近似下,与(4.69)类似,得到

$$(K^2 - k_0^2)\psi_0 + v_H\psi_H = 0, v_H\psi_0 + (K^2 - k_H^2)\psi_H = 0, \quad (4.162)$$

这里

$$k_0 = k + v_0/2k, k = \sqrt{2meE}/\hbar, v_H = 4\pi e|\Phi_H|/\Omega. \quad (4.163)$$

在透明晶体的波场中波函数 ψ_0 和 ψ_H 是穿透深度的周期性函数。电子衍射峰宽的数量级是几分(角度),而X射线衍射峰宽约 $10''$ 或更小。积分强度和 $|\Phi|$ 成正比。

在镶嵌晶体中电子衍射动力学衍射效应比多晶和织构样品更强。这里的最重要现象是强衍射(以及它们的高级衍射)的强度比运动学理论给出的值弱,这就是消光效应。

双束近似的动力学衍射强度公式(4.160)变为

$$\frac{I_H}{I_0 S} = \lambda^2 \left| \frac{\Phi_H}{\Omega} \right|^2 R(A') L', R(A') = \frac{A'}{A' - 6} \int_0^{A'} J_0(2x) dx \quad (4.164)$$

这里 A' 由(4.159)给出, L' 由(4.161)给出, J_0 为零级贝塞耳函数。上式与(4.74)相似。通常动力学修正函数 $R(A')$ 被画成图,根据实验和计算强度符合得最好从图中找到 A' 值。考虑若干强衍射的消光后从最终选定的 $R(A')$ 值得到 A' 值。

在二级Bethe近似中用下式代替 $v_H = 4\pi|\Phi_H|/\Omega$

$$v_H = v_H - \sum_{g \neq 0, H} \frac{v_g v_{H-g}}{k^2 - k_g^2} \quad (4.165)$$

引入这一修正的必要性实际上既依赖于实验强度的测量准确度,又依赖于结构的复杂程度^[4.52]。

薛定谔方程的多束近似解更为严格。这时需考虑散射矩阵 M ,衍射强度由下式表示:

$$I_H = \left| \left[\exp \left(i \frac{A}{2k} M \right) \right]_{H0} \right|^2 \quad (4.166)$$

当晶体处于 H 衍射位置时, M 的对角线矩阵元由所有衍射偏离准确布喇格角的价值决定而非对角矩阵元由任两个衍射($H \neq H'$, 包括入射波)的相互作用势 $v_{HH'}$ 决定。动力学理论方程也可以用类似达尔文理论的形式得到。

非弹性散射的半经验理论(包括产生普遍强背底的非相干散射和以菊池线、带、包络形式出现的相干散射)已经发表。

单晶电子衍射实验常在电子显微镜中进行,这里电子光学系统提供了多种模式,例如利用会聚束方法和弯曲晶体法得到了消

光轮廓和其他特征的图形的分布,利用它们可以确定点群和空间群^[4.53]。这些工作为衍射电子显微学这一新领域奠定了基础。

4.8.5 低能电子衍射(LEED)

由于点阵的周期势终止于晶体表面,所以表面原子排列原则上和体内不同,薄薄的表面层结构可以和晶体的其余部分不一致。晶体表面在电子和离子发射、吸附和催化、新相成核和扩散(在外延层中)、离子注入、氧化等过程中有重要的作用。吸附气体原子可形成二维有序结构。能量为10—300eV的电子可透入晶体几个原子面。因此LEED是研究晶体表面的有效方法,研究的对象有:表面原子排列,它们的热振动的性质等等^[4.54]。

在LEED仪中入射束与样品表面垂直或成约45°角。仪器的真空为 10^{-10} — 10^{-12} 托。由弹性散射束形成的衍射图样给出几层、甚至单层表面原子的结构信息。

在一级近似下,电子衍射图样由二维表面点阵决定。还可以从衍射强度得出其他结论,但是电子衍射图样的唯一的解释在很大程度上受到多重散射的妨碍。俄歇电子谱仪可以提供更多有关能量谱、化学组分和价态的信息。

俄歇电子谱的基础是:俄歇电子能谱与表面原子的种类和状态有关。用能量为10—2000eV的入射电子束使样品原子电离后,内层电子无辐射跃迁到较低能量状态的同时从表面发射出俄歇电子。现代LEED仪通常带有俄歇谱仪。俄歇谱的灵敏度可达到表面单层原子中有百分之一的异类原子。如果要获得杂质随深度的分布,可以用离子枪逐步溅射掉表面原子后再进行测量。

已有许多论文报道各种晶体(Ge, Si, CdS, GaAs, W, Mo, Au, Pb, NaCl等)原子级清洁表面、吸附层、起始外延层的结构研究结果。

半导体研究的最有趣的结果是:退火过程中表面结构发生改变,即重新排列,引起某些超结构。人们认为,这种重新排列可使自由能降低、使悬键配对。

图4.90b是Si表面周期比体内扩大7倍的原子结构^[1-51]。

图4.90a是W(110)面吸附氧化钡过程中结构变化的LEED图样。随着BaO浓度增加,在表面上出现不同的结构。其中的一种

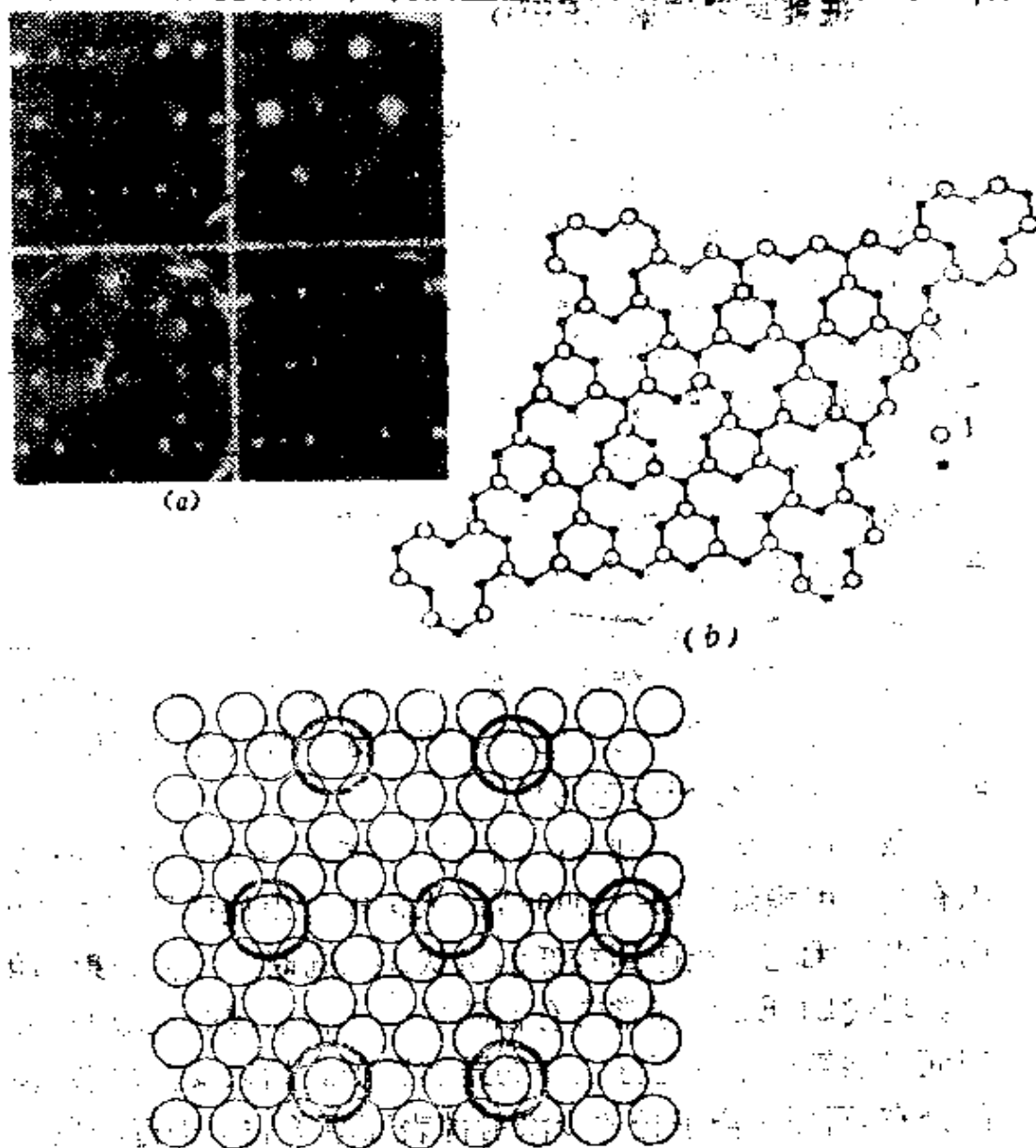


图 4.90

- a) W(110)表面吸附BaO后的LEED图样;
- b) Si(111)(7×7)表面的一种模型;
- c) W(110)吸附BaO的一种(4×8)结构^[1-51]。

• 扫描隧道电子显微镜研究已给出更可靠的Si(7×7)表面结构模型——待参注

(4×3)结构表示在图4.90c上。

离子晶体(NaCl, LiF, KCl)的(100)面、PbS型半导体(100)面的LEED图样都没有超点阵斑点,说明表面结构与体结构对应。许多金属表面也是如此,但有例外,如Pt和Au就有 1×5 超点阵。

吸附的气体原子或分子在表面上的排列可以无序,也可以有序,这依赖于气体的性质和它对表面的复盖度。

4.9 中子衍射,穆斯堡尔衍射,离子散射

4.9.1 中子衍射的原理和技术

中子是质量为1.009道耳顿的重粒子,自旋 $1/2$,磁矩1.91319核磁子。中子衍射利用中子的波动性。

中子衍射需要强中子源,如高通量慢中子反应堆,脉冲反应堆也可以用。在反应堆中,中子和减速剂原子热平衡。根据德布罗意公式,它的波长为

$$\lambda = h/mv = h/\sqrt{3mkT}, \quad (4.167)$$

这里 m 为中子质量, v 为中子速度, h 和 k 分别为普朗克常数和玻耳兹曼常数, T 为绝对温度。从反应堆引出的中子束具有连续的谱(“白光”),它们与麦克斯韦速度分布一致,100℃时的极大值相当于 $\lambda \approx 0.13\text{nm}$ 。

需要0.5—3.0nm长波中子时可使反应堆中子通过冷却剂使整个谱位移。冷却剂可以是液氮、液氦室,也可以是冷却到液氮温度的其他减速剂(如铍)。

在现代反应堆中,芯部热中子通量约为 $10^{16}/\text{cm}^2\text{s}$,但打到样品上的准直、单色中子通量要低得多。图4.91是中子衍射装置示意图。“白”中子束通过反应堆屏蔽墙沿通道射向单色器。通道有初步准直作用。单色器通常是大的Cu, Zn, Pb等金属单晶或热解石墨。单色中子束强度强烈地依赖于单色器的质量和准直性,在

良好的装置中中子通量为 $10^7-10^8/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 。

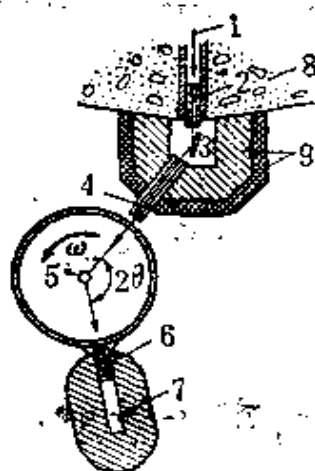


图 4.91 中子衍射仪

1. 反应堆中子束;
2. 准直器;
3. 单色器;
4. 准直器;
5. 样品;
6. 准直器;
7. 中子探测器;
8. 反应堆屏蔽墙;
9. 中子和 γ 射线的屏蔽层

衍射仪原则上与X射线仪相似,但由于需要厚的屏蔽层包围探测器,因此尺寸较大。探测器一般是 ^3He 或 $^{10}\text{BF}_3$ 正比气体计数器。多晶样品只需二圆衍射仪,单晶样品最好用方便的四圆衍射仪。衍射仪是全自动、远距离控制的。需要时可加各种附件:用于使样品冷却和加热,磁化、均匀受压等等。由于中子通量和散射截面都比X射线小,所以所用的样品要比X射线用样品大,一般为几厘米。在多色装置中,中子衍射实验与X射线劳埃法类似。这时可固定探测器、转动晶体,用飞行时间法测量不同波长的衍射中子束。

我们在4.1节已经讲过中子与物质的相互作用。核作用由核散射振幅 b 描述,其量级为 10^{-12}cm ,一般用费密单位 f ($f = 10^{-13}\text{cm} = 10^{-15}\text{m}$)表示。 b 随原子序数单

调地变化(图4.92)。同一种元素的同位素的 b 不同,某些同位素因存在核共振能级而使其 b 可以取负值(在X射线和电子散射中没有这种情形)。例如氢 ^1H 的 $b = -3.74$,氘 ^2D 的 $b = 6.57$,碳 ^{12}C 的 $b = +6.6$,氮 ^{14}N 的 $b = +9.4$,锰 ^{55}Mn 的 $b = -3.7$ (单位均为 f)。由于核的尺寸(10^{-14}cm)比波长 λ ($\sim 10^{-8}\text{cm}$)小得多, b 的值不随散射角增大而减小,所以它们对所有 $\sin\theta/\lambda$ 都是常数。具有非零自旋和(或)轨道磁矩的原子或离子还存在与中子磁矩间的相互作用,它与核势作用的量级相同。磁散射原子振幅 b_m 依赖于相应电子壳层的形状,并随 $\sin\theta/\lambda$ 的增大而减小。温度因素与X射线的情况(4.22至4.27)相同。中子也有吸收、非弹性相干和不相干散射效应。

晶体对非极化中子的相干弹性散射强度由两种结构振幅平方

之和决定:

$$I \sim |F_{\text{net}}|^2 = \left| \sum_{j=1}^N b_j f_j \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{H}) \right|^2 + q^2 \left| \sum_{j'=1}^{N'} f_{j'} \exp(2\pi i \mathbf{r}_{j'} \cdot \mathbf{H}) \right|^2, \quad (4.168)$$

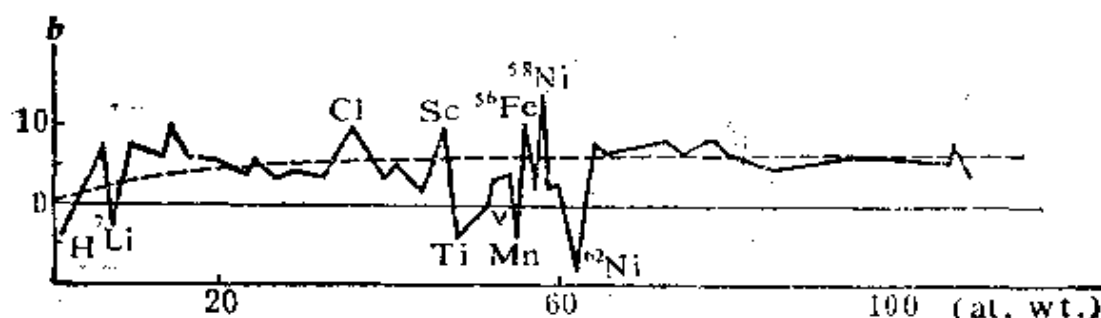


图 4.92 中子的相干核散射振幅和元素原子量的关系

虚线是核势的散射振幅(4.56)

这里 $f_{j'}$ 只牵涉到 N' 个磁散射原子(如结构中存在的的话), q 为衍射面法线单位矢量与人射束矢量的乘积。积分强度公式与(4.77), (4.103)相似。

4.9.2 原子结构的研究

中子衍射分析主要用于改进X射线研究过的结构或获得补充的信息。这种研究常常与X射线研究同时进行,因此晶胞、对称性和大多数原子的位置等数据已有。这时通过相位计算(4.46)可以建立核密度的傅里叶合成

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{H}} F_{\text{net}} \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{H}). \quad (4.169)$$

不存在磁散射时这种合成的峰代表热运动引起的核的分布。峰高与相应核的散射振幅 b 成正比,如 b 为负,峰也为负并在傅里叶合成中显示出原子处在“坑”中(图4.93)。为改善核的位置,也可用差分合成和带各向异性温度因数的最小二乘法。中子衍射数据对后一方法特别适用,因为如上所述 b 值是常数,强度下降仅仅由热运动引起。

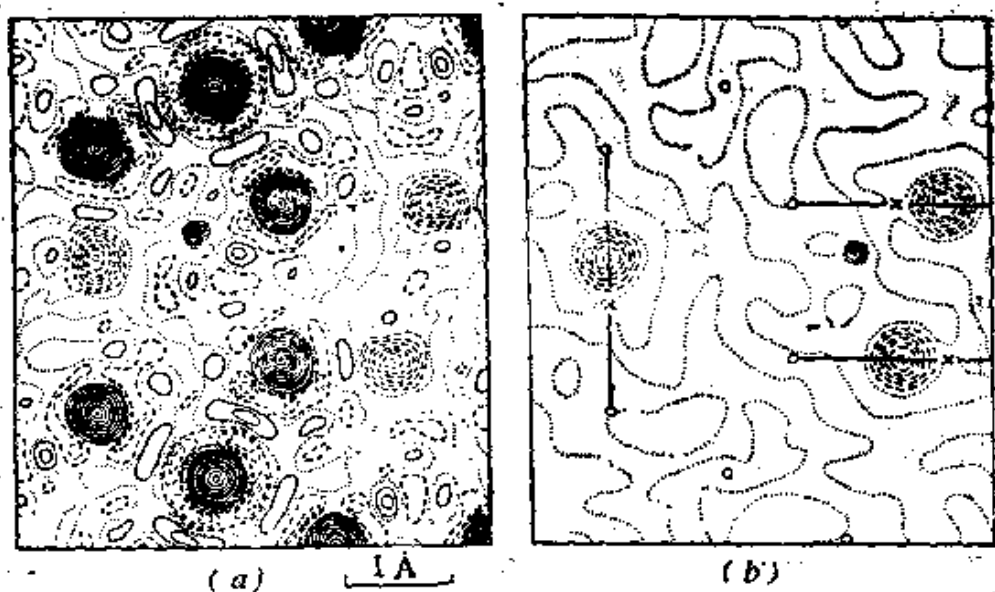


图 4.93 铁电态 KH_2PO_4 在 -180°C 的结构
a)核密度在(001)面的傅里叶投影, b)差分合成投影, H原子清晰可见(外电压反号时, H原子位移到以 \times 表示的位置)(4.57)

上述核振幅 b 的特点使中子衍射结构分析具有以下优点, 兹

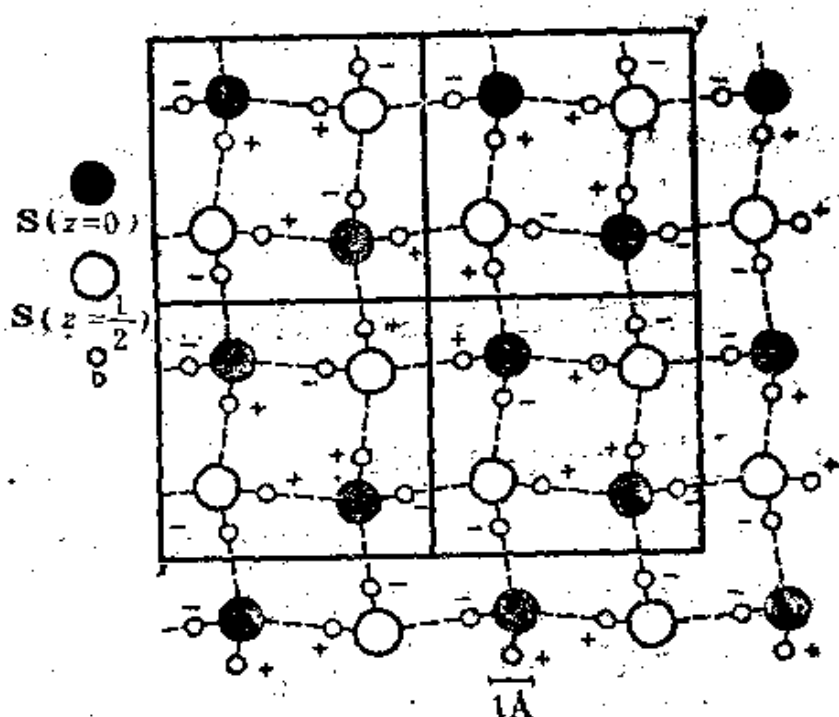


图 4.94 102K 下 D_2S 晶体结构
(001)面上的投影, 与 $[100]$ 、 $[010]$ 轴平行的曲折氢键链由虚线表示(4.58)

先是它比X射线分析更能测定与重原子共存的轻原子的位置,它在各种晶体中氢原子的测定上,显示出很大的优势。氢原子可全部或部分地被氘代替,后者可提供附加的信息,因为根据散射振幅的符号,H峰在傅里叶合成图上是负值,而D峰是正值。

这种方法常用于研究普通水和重水的各种变态,许多水化物晶体,一系列有机和无机化合物(包括金属氢化物和含氢铁电体)以及它们的相变(图4.94,4.95)。在其他被研究的结构中原子序数的差别也很大,例如重金属的氮化物、碳化物、氧化物等。

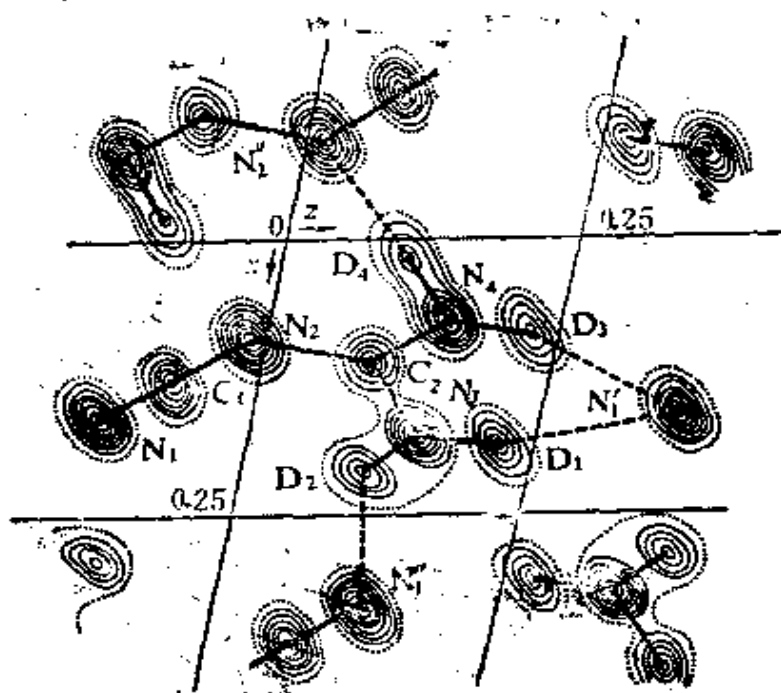


图 4.95 $C_2N_4D_4$ 晶体结构核密度的投影
虚线连接氢键合的原子(4.9)

中子衍射的另一优点是可以研究 Z 很接近的原子组成的结构,而X射线方法对它们几乎无法辨别。研究过的例子有Fe, Ni, Co, Cr合金及其化合物(如铁尖晶石和其他复杂氧化物)和含Mg, Al的硅酸盐等。这些原子或它们的同位素的振幅 b 差别之大足以确定它们各自的位置。同位素 b 的差别原则上可用来研究晶体中同位素核的有序化。

由于 b 值与散射角无关,结构振幅 F_H (4.158)随 $|H|$ 增大而下降完全为温度因数的影响结果,因此可以在更大的 $\sin\theta/\lambda$,更大的

hkl 、更小的 d_{hkl} (与X射线和电子衍射相比)测得中子结构振幅。这意味着中子衍射给出的位置和热运动参量比X射线衍射更为准确。建立X射线-中子衍射差分合成时这一点特别有用(参阅4.153式)。

中子衍射的 F_n 和X射线的 F_x 比较为测定结构提供了更大的可能性。由于在结构-振幅公式中出现的各个原子的X射线与中子振幅不同,所以这种比较相当于同形替代。此外,对中子也有与X射线异常散射类似的效果,对某些 λ 这种“异常”核有 ^{113}Cd , ^{149}Sm 等。改变波长使 b 与 F_{nH} (4.168)也跟着变化,据此可以把给定结构中异常散射原子的位置确定下来。

中子衍射研究过的最复杂的化合物有维生素 B_{12} (使X射线测定的结构改进到分辨率达 0.1nm)和肌红蛋白。

4.9.3 磁结构的研究

在这种研究中中子衍射提供的信息是独一无二的^[4.60]。磁性原子(过渡金属、稀土元素、锕族元素)的各种自旋有序包括自旋取向平行(铁磁性)、反平行(反铁磁性)、倾斜、成圆锥状、成螺旋状。

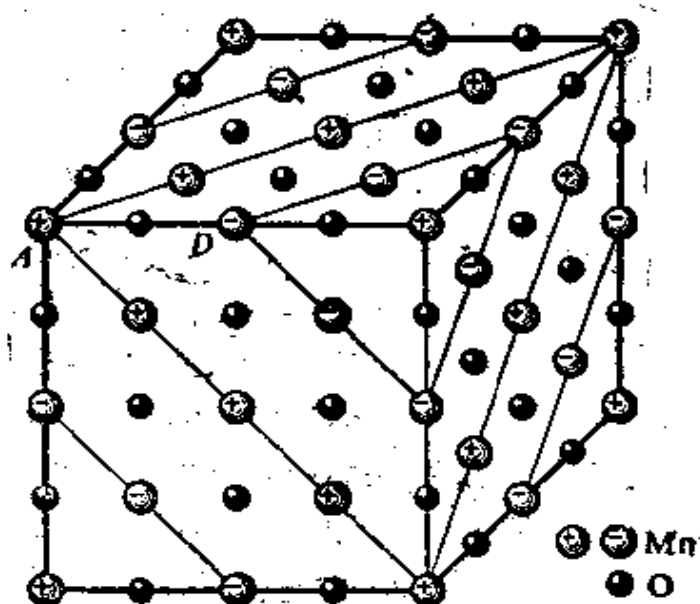


图 4.96 MnO 磁结构模型

Mn 原子在 $A(+)$ 和 $D(-)$ 位置上磁矩反平行, A 和 D 面均垂直晶
体 $[111]$ 轴。磁晶胞长度比“化学”晶胞大一倍^[4.61]

等等[第二卷,12.11节],它们通过磁结构影响散射振幅。

磁性原子自旋有序可以有不同的方式。一种公式是:自旋有序发生在X射线测定的通常的晶体学,即“化学”的晶胞范围内。也就是材料的“磁”晶胞和“化学”晶胞重合。这时磁的贡献和核的贡献一起在强度公式(4.168)中表达出来,因此要得到磁结构就必须将核的贡献减去。

另一种方式是:磁结构晶胞是普遍“化学”晶胞的整数倍,即它是普通晶胞的超晶胞(图4.96)。这时衍射中的磁贡献表现为出

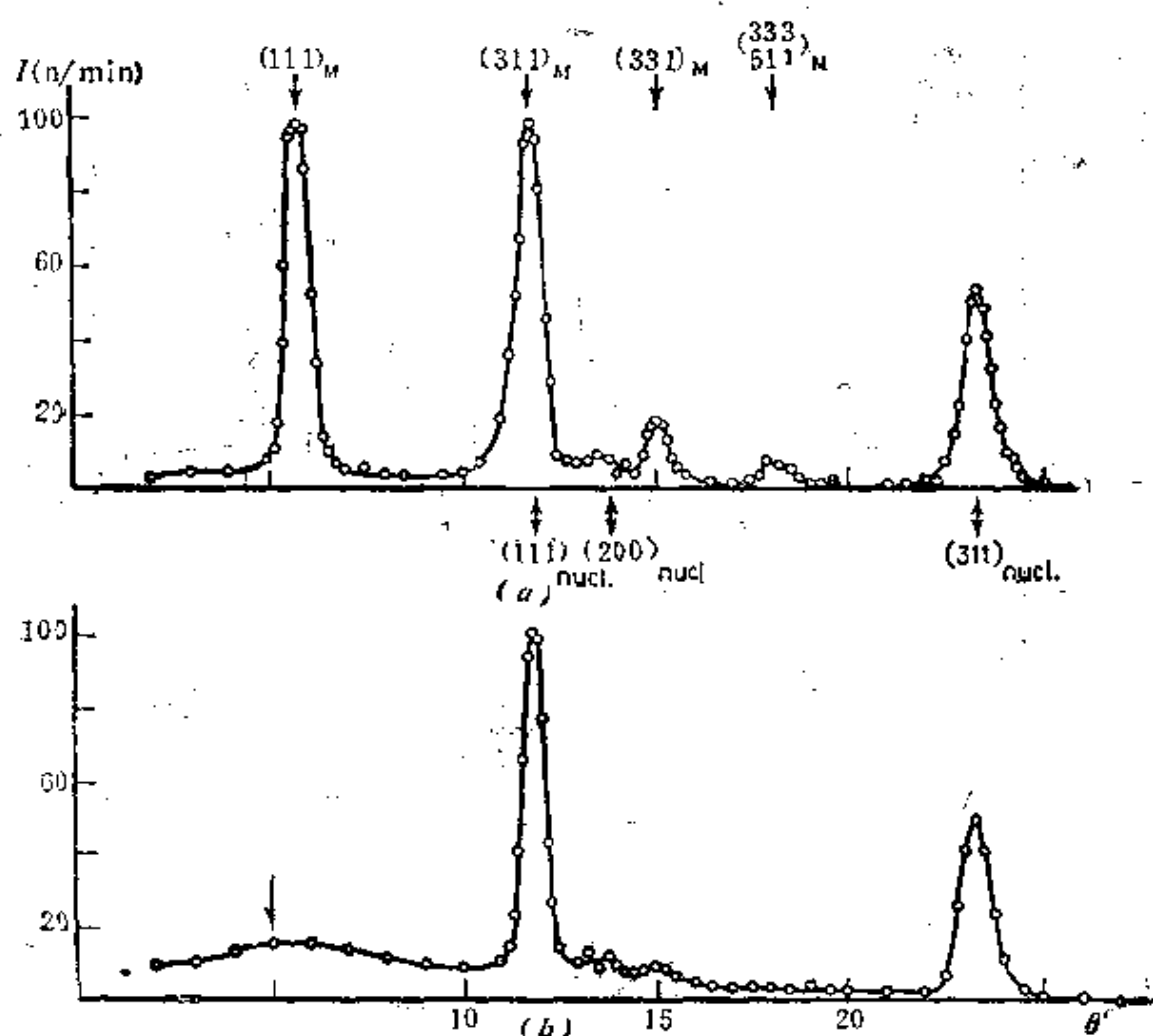


图 4.97 80K(a)和293K(b)(低于和高于居里点)

MnO粉末的中子衍射图样

低温下出现大磁晶胞引起的衍射、高温下残余短程磁有序的衍射效应由箭头指出[4.61]

现新的纯“磁”衍射峰,它们是大磁晶胞产生的,并且可以在没有核衍射峰的地方产生(图4.97)。两种方式下除了用 Φ 群描述化学结构外,都可以用反对称群 $\Phi' \equiv III$ 或色对称群 $\Phi^{(c)}$ 和 $\Phi^{(v)}$ (2.9节)描述磁对称性。

在有些类型的螺旋磁有序中,螺旋周期和“化学”结构的周期间可以无公度。这时普通对称性 Φ 和属于 G_1^* 型的磁对称性间没有相关性,同时沿与磁螺旋有序轴对应的倒空间轴出现磁衍射峰(图4.98)。

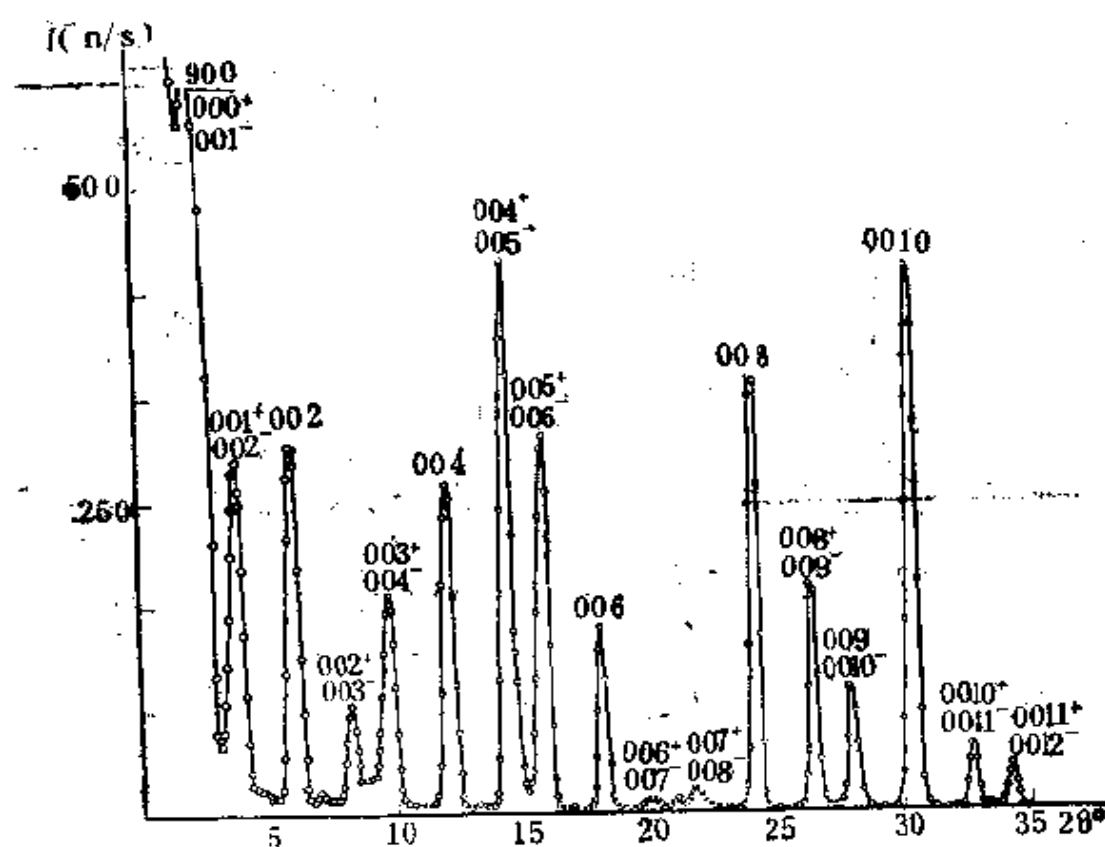


图 4.98 4.2K、 λ 为 0.122nm 时 $\text{BaSc}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$

单晶的 00 ℓ 中子衍射图样

角标 + 和 - 表示磁卫星峰 (4.62)

从某些磁化的铁磁单晶衍射出来的是极化的单色中子束,利用它可以做更多的工作。这时磁的和核的贡献可以区别得更清楚,使磁结构的细节比非极化中子显示得更好。

借助磁性材料的中子衍射分析可研究许多类型的磁结构、相变,以及接近居里点时自旋的行为等^[3,44]。

用磁散射 F_M 计算得到的傅里叶合成给出磁性原子的自旋密度分布。图4.99是扣除球状分量后得到的体心立方 α -Fe的自旋密度分布。在 α 相中,Fe原子的自旋未抵消壳层电子的分布相当复杂。除了3d电子引起的正磁化区外,还有环状负磁化区组成的三维链;对后者的解释还有疑义。对其他一些金属也进行过类似的研究,它们也给出了磁壳层电子分布的信息。

中子的非弹性相干磁散射与X射线的声子散射类似,利用它可研究磁振子,即晶体自旋波。

4.9.4 中子衍射方法的其他应用

热中子的能量和晶格振动(声子)能量接近,因此中子和晶格间发生非弹性散射、相互交换能量^[4,84]。中子-声子相互作用中能量可从中子传递给晶格,也可以反过来。散射中子的角度和能量分布的测量被称为中子谱学。单晶的非弹性相干散射谱是研究晶体声子谱以及引起这种谱的原子间力的有效工具。从非弹性非相干散射中也可得到类似的数据。

中子衍射分析,和其他衍射方法一样,可用来研究非晶态结构。研究非晶态、玻璃和液体时,非常有意义的是它能把散射曲线扩展到很大的 $\sin\theta/\lambda$ 值,因为核振幅 b 是常数,使散射曲线下降的仅仅是温度因数。因此中子衍射可以提供材料的高精度径向分布函数。

中子小角散射也有它的应用。从0.1到3.0nm的波长可用来研究不同尺寸的不均匀性。小角方法得到的信息有:铁族合金固溶体(Z相近)的分解及其中的新相的形成,玻璃的结构,金属的位错结构,以及聚合物和生物样品的结构。

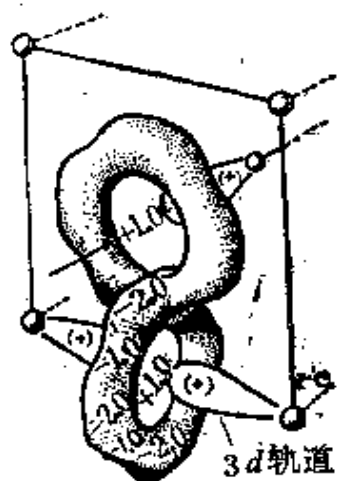


图 4.99 α -Fe的自旋密度分布^[4,63]

中子散射的动力学效应也已观察到并得到了应用。

4.9.5 穆斯堡尔辐射的衍射

^{57}Fe , ^{110}Sn , ^{125}Te 等元素是能量为1—100keV的穆斯堡尔 γ 辐射源,这些辐射的波长是十分之几到百分之几nm,它们正好是经典X射线分析中使用的波长,因此可以利用晶体的穆斯堡尔辐射的衍射。

穆斯堡尔衍射有不少特点。这种 γ 光子的能量宽度特别窄,只有约 10^{-8}eV ,而X射线管的普通标识谱的宽度为 1eV 。对穆斯堡尔辐射,除了象X射线那样受到原子壳层电子的散射之外,核的共振散射也很重要。若晶体含有穆斯堡尔核,则它们受到与能级跃迁对应的辐射的激发后将随之发射 γ 光子,这种共振散射现象在时间和空间上的相干性~~性~~是其他方法无法得到的。通过源或探测器的运动可以得到严格共振条件下的核散射,利用这种多普勒效应可以在实验上测定散射振幅和相位(图4.100)。

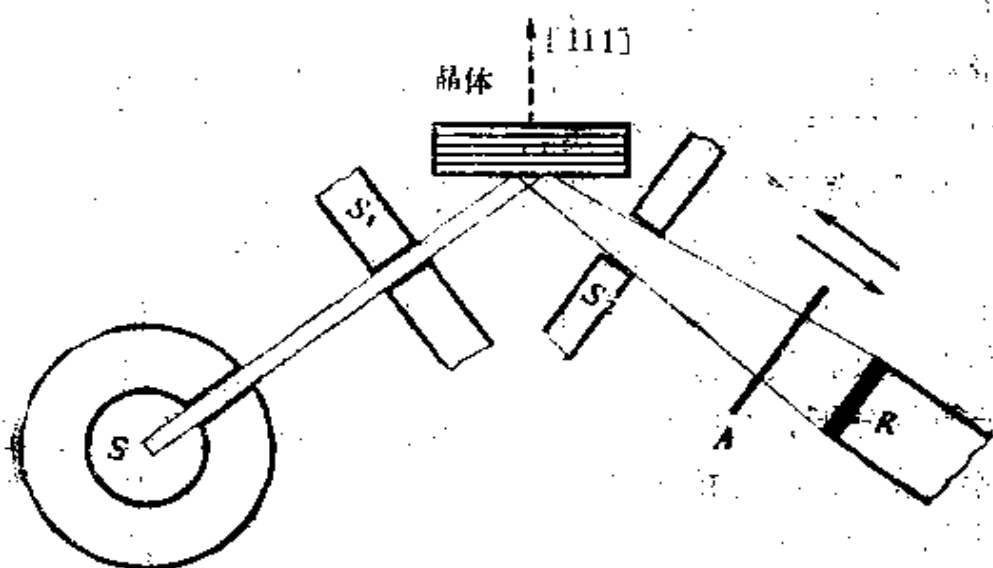


图 4.100 穆斯堡尔衍射装置

S 为源; S_1 和 S_2 为准直器; A 为测多普勒效应的振动共振吸收片; R 为探测器

与普通X射线散射不同,那里原子振幅是与原子电子密度 $f(\mathbf{r})$ 和散射角有关的标量,而穆斯堡尔衍射的原子振幅 f_M 为

$$f_M(\mathbf{k}, P, \mathbf{k}_0, P_0) = f_s(\mathbf{k}, P, \mathbf{k}_0, P_0) + f_n(\mathbf{k}, P, \mathbf{k}_0, P_0), \quad (4.170)$$

它由电子分量 f_e 和核分量 f_n 组成。二者均与入射和散射波的波矢 k_0, k 和极化矢量 P_0, P 有关,并且在一般情形下为矩阵量。晶体中的核处在周围原子的电场和磁场中,它们的能级被分裂,使 f_n 从而也使 f_M 改变。在运动学近似下,晶体衍射方程已很复杂,考虑动力学效应后则更加复杂。正是由于这些特点而产生不少突出的现象,所以它们在晶体研究中获得日益广泛的应用。不幸的是,穆斯堡尔源强度较弱(每分只有几十个光子),而且源的寿命小于一年,这些限制了这一方法的潜力。另一个限制是研究的晶体必须含有穆斯堡尔核。

穆斯堡尔衍射的基本特点为

1. 至少在三个不同的多普勒位移上测定 $f_M = f_e + f_n$ 后可以实验确定结构振幅的相位。对简单结构已经这样做过,对更复杂结构,包括蛋白质正在进行类似的工作。

2. 由于 f_n 依赖于核处的磁场和原子磁矩的取向,所以它可用来研究晶体磁结构,补充或代替中子衍射。

3. 穆斯堡尔衍射与核处的电场梯度有关,因此可用来研究由此引起的精细现象,特别是用来确定普通对称性不能区别的(等价的)点阵位置上电场梯度张量的不同取向。这也可用色对称性进行描述。

晶体核和入射、散射穆斯堡尔辐射的集体相互作用也有特点,即晶体核的散射振幅在能量特征上与自由核有所不同。这种相互作用特点仅在弹性散射时有效,而在非弹性散射中受到抑制^[4-66]。由此引起布喇格角下动力学散射时的异常穿透现象,这种 γ -核效应与X射线衍射时的博曼效应类似。

用高分辨穆斯堡尔探测器可以从晶体散射束中分开弹性和非弹性分量,从后者可得到晶格动力学信息。这一点即使在晶体不含穆斯堡尔核时也能做到。

在 γ 光子相干散射现象中也出现双折射和光激活效应。

由此可见,穆斯堡尔方法是晶体结构分析的一个有前途的方向。但是,有效源品种稀少等一系列实验困难阻碍了它的广泛

应用。

最后应再次强调：所有衍射方法(X射线、电子、中子、穆斯堡尔辐射)在现象的本质(晶体或非晶态材料中短波的散射)上和理论的数学处理上是很相似的。但是，由于它们与物质作用的物理实质上有差别，所以每一种方法都有自己的应用领域。原则上所有这些方法都是独立的，每一种方法都可分别解决几乎所有结构问题，但实际上它们是互相补充的。自然我们还要考虑实验条件上的不同，因为每种方法都有自己的优点和缺点。考虑到所有这些因素后，我们才能选定适当的方法去解决手头上的问题。

4.9.6 粒子的沟道和阴影效应

在一定条件下，重离子(质子、离子、 α 粒子)通过简单结构晶体时发生的上述现象可以不用波动方法，而可以用经典力学方法处理^[4-67]。在简单密堆结构晶体中，晶面在物理上是很明确的：它们是由原子核和电子壳层中心部分所构筑的平行平面，而且在晶面之间是和原子外缘部分对应的低电子密度的“空”面(图4.101)。显然，“居住”面和“空”面在低指标时最为明显，间距也愈大。类似地，存在沿低指数方向的“空”沟道和密排一维原子链。



图 4.101 沟道和阴影效应二维示意图

原子由圈表示，粒子由实箭头(沟道)在原子间“滑动”，虚箭头表示阴影效应中低指数原子列阻挡粒子的运动

沟道现象包括带电粒子在晶体中沿空面穿透(面沟道效应)和沿空轴穿透(轴沟道效应)。在空面二边或空轴周围的原子以它们的静电场保持粒子准确地在沟道中通过。只有在粒子入射方向和沟道的角度小于一定值(1° 左右)时，粒子才能通过沟道，这个临界值与粒子动量、原子序数比值和晶面间距等有关。

在晶体沟道中沿原子外缘“滑动”的粒子和原子的互作用弱，而在任意方向运动的非沟道粒子与原子的核和电子的互作用强得多。

晶体缺陷抑制沟道效应,因此沟道效应可用来研究晶体缺陷。

阴影效应可以看成“负”沟道效应。这种情形下发射快速带电粒子(质子、氦和重离子)的中心是晶体中的原子本身。在点阵中引入 α 放射核或用适当辐照激发晶体原子的核反应后可产生这一效应。这时发射粒子的原子核处在“居住”面上,出射粒子严格沿此面或其他低指数面和轴运动时遇到最多的原子、不能穿过并发生偏转。于是逸出单晶的粒子的角分布出现明锐的极小值,这些“阴影”沿低指数晶面和晶列方向出现。阴影的强度是任意方向平均强度的1%。阴影图样可用底片记录(图4.102),它有时被称为质子或离子图样,它实际上是晶体的心射切面投影。

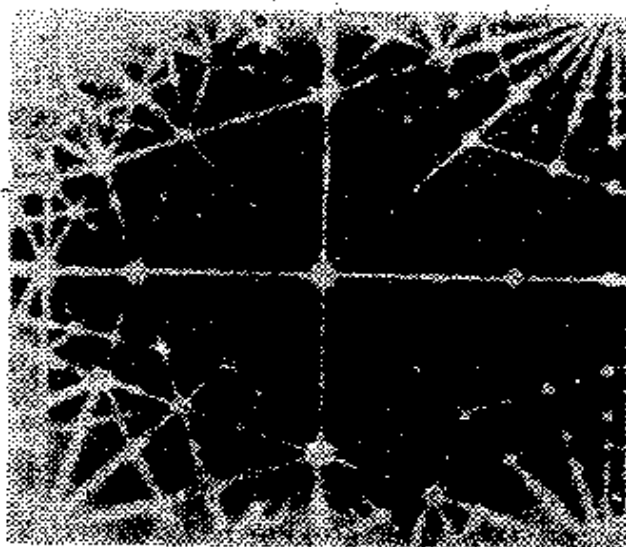


图4.102 钨单晶的离子阴影图样
(А.Ф.Тулунцов)

阴影效应可用于晶体和单晶膜取向的测定、晶体缺陷研究和核物理研究。

4.10 电子显微术

4.10.1 方法的特点和分辨率

电子显微镜中从样品散射或出射的电子可以成象。由磁或静电透镜组成的电子光学系统形成电子束。用荧光屏和底片记录图象,或用电子敏感探测器把象记录和放大后显示出来。

方法的基本特点如下:

1. 很高的放大倍数,原子级别的分辨率和对物体的直接观

察。

b. 除了象提供的物体的电子光学信息外, 还有一系列其他电子-物体互作用提供的数据, 特别是电子衍射数据。晶体缺陷的晶体学和其他特征可以用衍射衬度象进行研究。

c. 可以用电子激发的X射线谱研究样品的微区化学组分。

d. 可以在各种条件(加热、形变、辐照、磁化等)下对样品进行原位观察, 用电视系统记录动态过程。

e. 可以用扫描电子显微术观察样品表面起伏并进行阴极发光、二次电子的分析等。

4.10.2 透射电子显微术

图4.103是透射电子显微镜成象和衍射的光路图。显微镜镜筒垂直并被抽到 10^{-5} — 10^{-6} 托的真空。电子从热阴极灯丝出射后被高电压加速。电子通过两个聚光镜后, 截面缩小并聚焦到样品上。样品可直接放在特殊的微栅上或放在有支持膜的网上。通过样品后电子在一定立体角内散射。散射角受物镜光栏的限制。物体经物镜成象后, 经中间镜和投影镜放大。象的衬度来源于电子的吸收和散射, 由此引起振幅的变化被称为振幅衬度, 由散射束和起始束相位差引起的衬度被称为相位衬度。

电子波长由加速电压 V 决定, $\lambda(\text{nm}) = \sqrt{1.50/V}$ (4.155), 这里 V 的单位为伏。一般用的100kV下的 λ 为0.0037nm。任何光学系统的分辨率由点物的象的衍射模糊斑决定:

$$\delta_D = 0.61\lambda/\alpha_0, \quad (4.171)$$

这里 $2\alpha_0$ 是物镜的孔径角。这一关系也可以用物的傅里叶变换(4.12, 4.118)和象是傅里叶合成的观点进行解释。象中被合成的谐波的间距 d 由布喇格-乌耳夫方程 $n\lambda = 2d\sin\theta$ (4.3) 决定, 这里的 $2\theta \approx \alpha_0$ 。将(4.3)代入(4.171)后得到

$$\delta_D \approx 0.61d, \quad (4.172)$$

这说明点分辨率由散射束被物镜光栏限制的最小间距决定。在晶体散射场合, 衍射束被收集后成象。象由二束, 如透射(000)束和衍射(220)束形成时, 这两个谐波的傅里叶合成就是(220)晶面的

象(图4.104)。

由于 $\lambda \approx 0.004 \text{ nm}$, 在高压显微镜中更小($0.0008 - 0.0004 \text{ nm}$)。

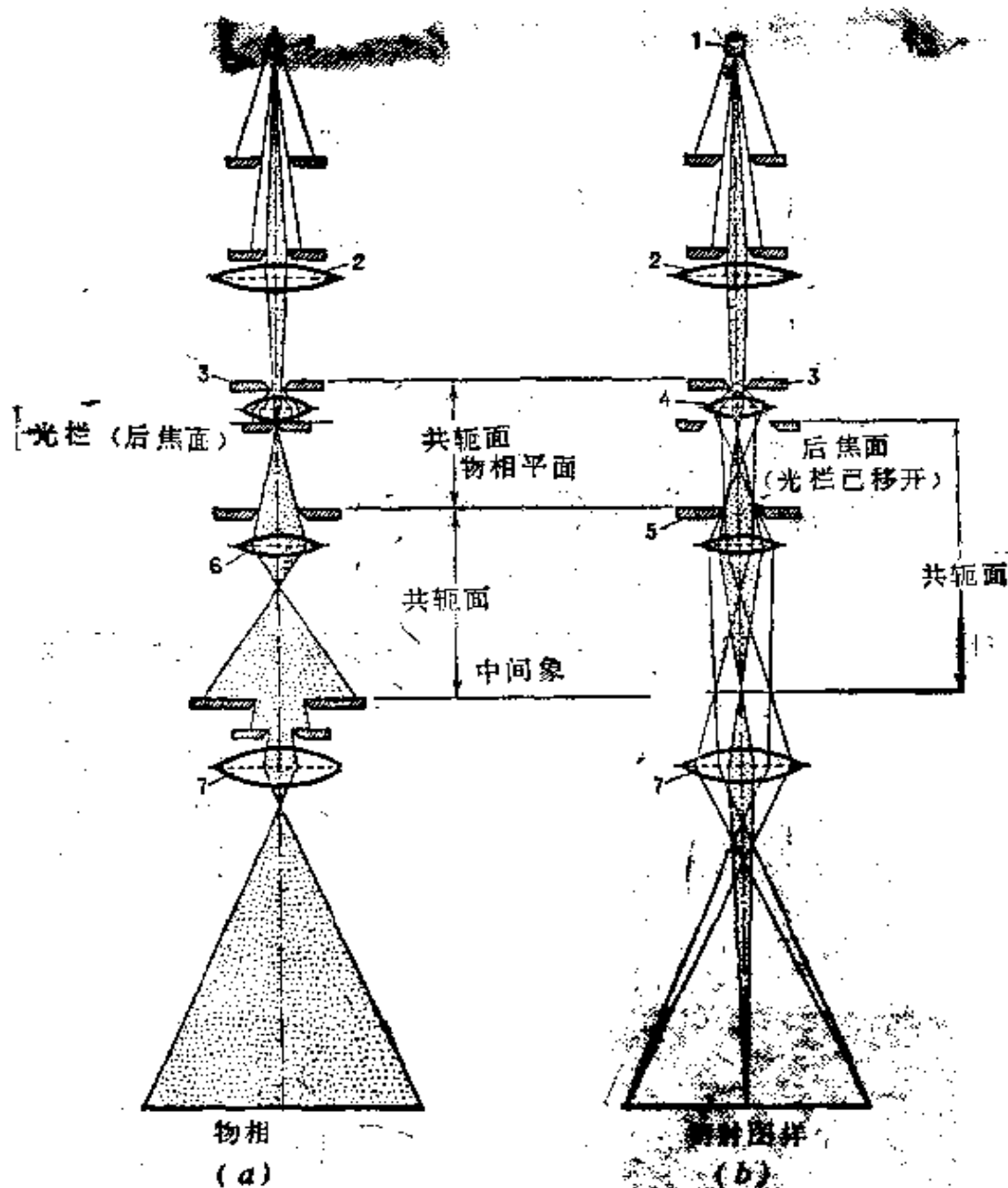


图 4.103 透射电子显微镜成象(a)和选区衍射(b)光路
1.源;2.聚光镜;3.样品;4.物镜;5.选区光栏;6.中间镜;7.投影镜

一眼看来似乎很容易直接分辨原子, 因为原子间距离为 $0.1 - 0.4 \text{ nm}$. 主要障碍来自透镜象差, 首先是球差。

$$\delta_s = \frac{1}{4} C_s a^3 \quad (4.173)$$

这里 C_s 是物镜的球差系数,它是仪器常数,一般等于焦距的 $2/3$ 。这样为改进行射分辨率 $\delta_D(4.171)$ 增加孔径角 α_0 的同时,以三

图 4.104 金单晶的电子显微象(220)晶面象

次方增加球差(1.173)。最佳孔径角是 $\delta_s \approx \lambda/\alpha$,得到的电子显微镜的理论分辨率为

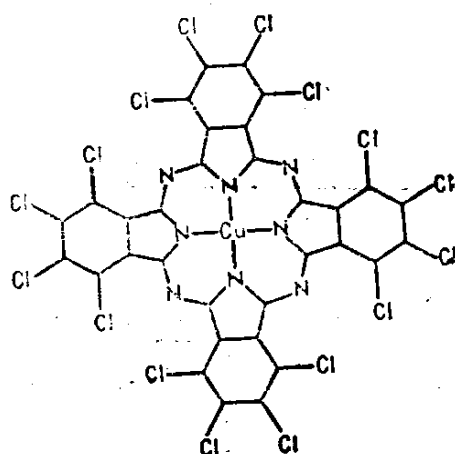


图 4.105 高分辨电子显微象

a) 酞菁铜分子及化学结构式(4.68); b) 二氧化钍微晶的暗场象, 可看到钍原子列(4.69)

$$\delta_r = 0.4\lambda^{3/4} C_s^{1/4} \quad (4.174)$$

100kV时,此值为0.2nm,但增加加速电压(可高达1.0MeV)后分辨率可改善。

现代最好的透射电子显微镜(TEM)保证点分辨率达到0.2nm,但只有在物镜适当欠焦条件下薄样品才能获得高分辨象的正确的衬度传递。形成的象还需用计算机模拟。

不少学者已用TEM分辨了单个原子(图4.105)。还从完整晶体结构(图1.18)和近完整晶体结构(图4.106)获得了强散射原子团(金属氧八面体 MeO_6)的象。

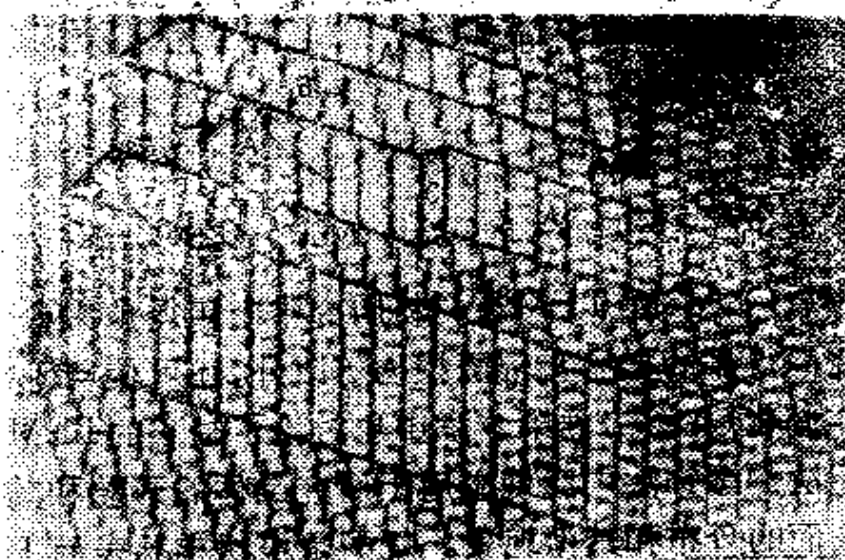


图4.106 在 $MgF_2-Nb_2O_5$ 系统中晶体结构的电子显微象
存在不同组分的共格区: A. $Me_{15}X_{371}$ B. $Me_{29}X_{701}$ C. $Me_{12}X_{29}$ [4.79]

已经研究过各种超结构、有序-无序现象、原子的动力学行为、晶粒边界的结构以及其他许多实际结构的特征。在适当的图象(图4.105a)中,亮区和物的电子“透明”区对应,暗区与物的吸收和散射区对应。

用透射束时得到明场象。可以挡掉透射束使衍射束成象。在这种“暗场”象中衬度可倒转。用这种方法可以在衍射束中观察晶体的象,得到的电子衍射貌相与X射线貌相(4.3节)相似。

利用晶体缺陷近旁衍射条件的变化可以观察缺陷。如晶体已接近反射位置,位错近旁点阵的小量倾转可使这一区域处于严格

反射位置。在这一位错近旁区域内更多的电子从透射束转向衍射束,使位错象出现在明场中(图4.107)。用这种方法定量地研究了晶体缺陷的许多特征。

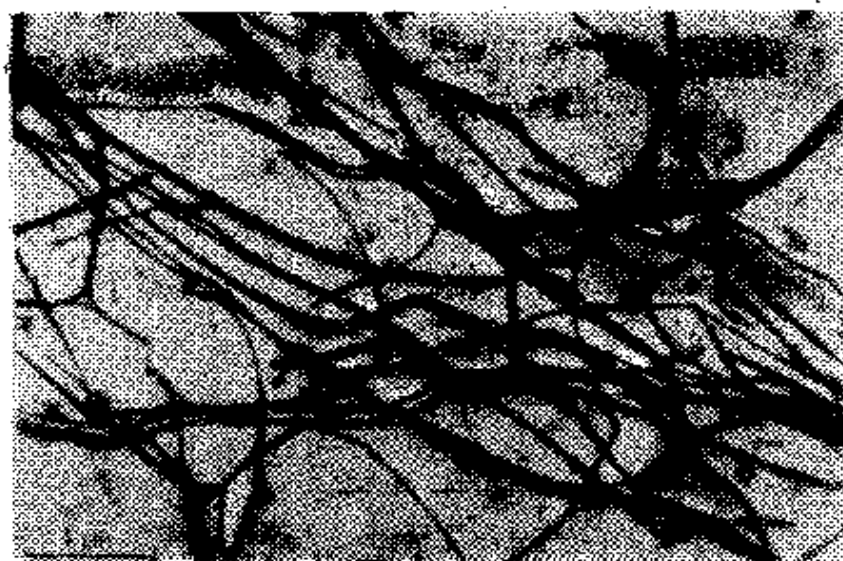


图 4.107 形变硅单晶的位错象(Малов и Рожанский)

高压(1--3MeV)TEM在材料研究中应用得愈来愈多。它除了能研究厚得多的样品和辐照损伤等以外,还可使与衍射分析有关的操作简化(在第二卷第5章中也讨论了缺陷的TEM观察)。

复型法和缀饰法广泛地应用于研究晶体的形貌和其他表面、电荷在表面的分布和其他现象。复型是块状样品表面上真空沉积的碳薄膜,它复制样品的表面起伏。把膜从样品上取下放入显微镜中可观察表面的形貌。

为了增加衬底,将一薄层重金属以倾斜的角度真空蒸发到复型面上(投影法)。重金属层在复型面上的不均匀分布可帮助我们显示样品表面起伏的细节。

在缀饰法中,某一材料在晶体表面的活性位置优先成核长大。图4.108a的电子显微象显示出NaCl表面被金缀饰的单原子高度台阶,在图4.108b中金粒子显示出NaCl表面杂质和带电点缺陷的分布。

研究微弱散射电子的聚合物和生物样品时要用特殊技术。对衬底上的蛋白质分子和晶体也可以用投影法。为了避免真空引

起生物样品的畸变，近年来使用预冷到液氮或液氮温度的方法制样。但这一方法的分辨率较低（2—3nm）。

染色法可以得到良好结果。例如可以把强烈散射电子的醋酸铀和磷酸铀引入样品。在正染（图4.109a）时，大分子上复盖着染色粒子。在使用更广的负染法中，样品浸没在染色剂中（图4.109b）或被更厚的染色剂包围。染色剂把样品做成一个“铸件”，它也可填充空隙。负染法的分辨率通常为2—3nm，最好时可达0.8—

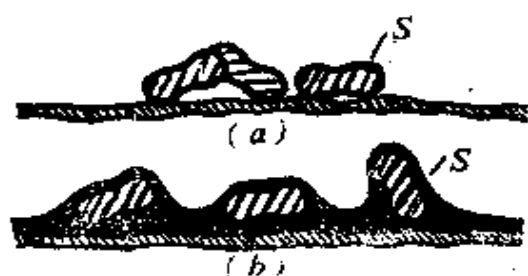


图 4.109 衬底上生物分子的正染(a)和负染(b)

2.169和2.176。

4.10.3 图像校正和处理及三维重构

电子显微镜是一种精密仪器。各种“噪声”（电子束的不稳定性和间断性、透镜电源的不稳定性、机械振动、杂散场、底片乳胶的

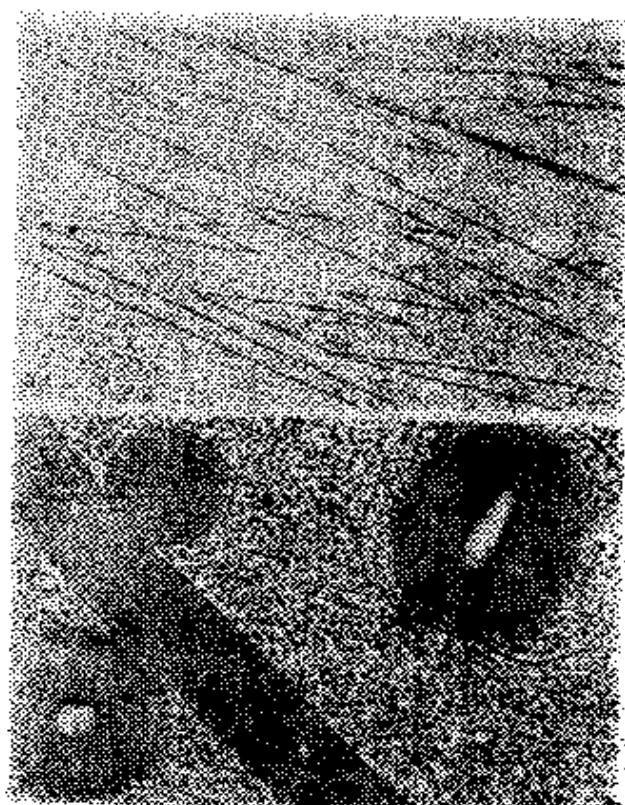


图 4.108 缀饰法的应用

a) NaCl解理面上的单层台阶^[4.71]；b) 和 PbCl₂夹杂一起生长的NaCl解理面上由金粒子显示的带电点缺陷。可看到 PbCl₂夹杂和基体界面的电偶层^[4.72]

1.0nm。为了防止生物分子和晶体在干燥时被损坏，在制样时引入葡萄糖和蔗糖。这时需用小剂量电子进行观察。分辨率可达~1.0nm，生物样品的电子显微象见图1.18；还可以参阅第二卷中的图2.158，2.161，2.164，

不均匀性等)会引起多种象的畸变。此外电子显微相片测量仪器中还有误差。这里的许多误差可用数学方法和图象处理消除。利用计算机控制的光密度计可以得到以数值和曲线形式表示的象,随后可对它进行仪器系统误差、透镜象差、欠焦和相位衬度等方面的校正。

散射、衍射和成象过程始终可以从波场(带有物的信息)的形成这一普遍观点进行考察。被样品散射的波的任何截面的强度和相位中含有这个物的信息。在衍射面上,它被观察并记录为衍射图样,在象面上它被记录为直接的象,它也可以在任何其他面上被观察和记录。

散射波和另一参考波的重叠形成物的全息。全息的应用由于缺乏相干电子源而受到阻滞*。估算指出全息方法的分辨率可以达到 0.04nm 。可以用光学方法或计算机处理从全息图重新建立图象。

由于光和电子的光学原理是一样的,利用光学衍射和滤波方法可以改善电子显微象。在图4.110a中晶体或其他周期物的电子显微象放在光学衍射仪中,周期结构的光学衍射在衍射面上形成二维倒点阵斑点(图4.110a)。对衍射图的观察可获得物的几何参量和它的对称性等等(图4.110c, 4.111b)。可以在衍射面上放一掩模,只允许光从倒易阵点上的孔通过,使通过的光组成的象中消除非周期分量(周期结构中的“噪声”)。这就是电子显微象的光学滤波^[4,76](图4.110d)。这一过程也可以由计算机完成。

电子显微象的主要局限是它的二维性,它只是物的放大的“阴影”。但是数学上可以从三维物的不同方向上的投影把三维结构重建起来。这种方法被称为三维重构,这种方法特别是在分析生物结构时得到日益广泛的应用。

三维重构的算法有:代数法,双傅里叶变换法^[4,76]和直接重构法。如物的结构由函数 $\rho(\mathbf{r})$ 描述,它沿矢量 τ 向平面上 \mathbf{x} 处的

* 近年来电子全息术取得了重大的进展——译者注

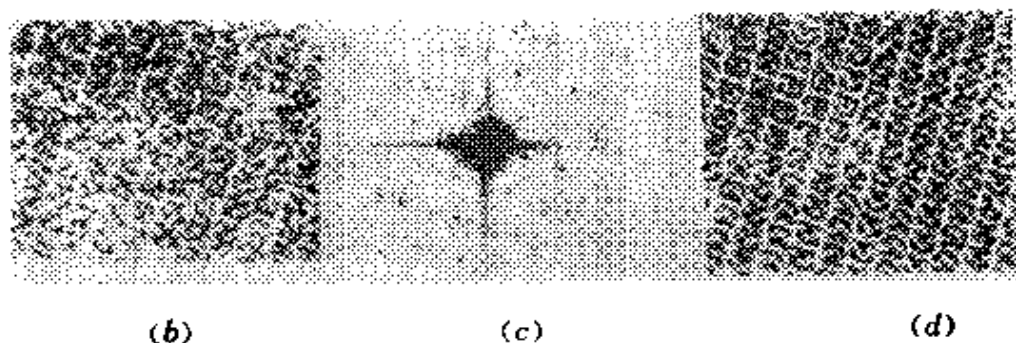
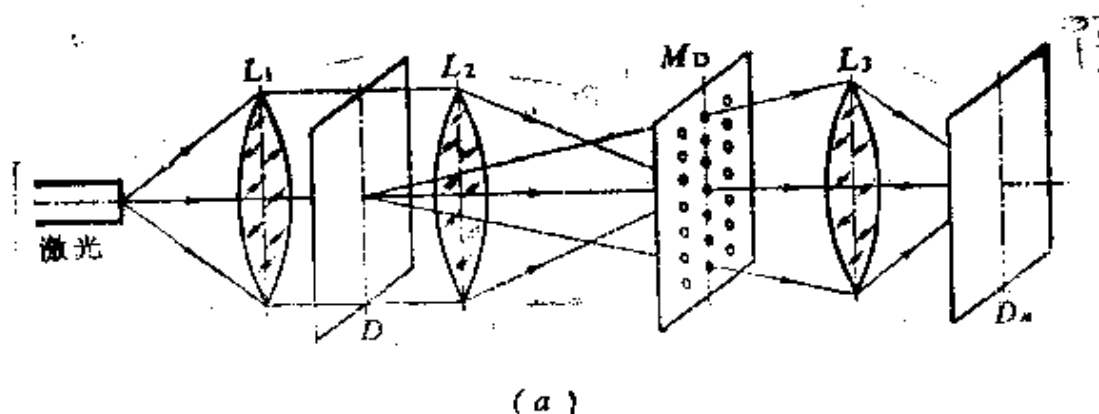


图 4.110 电子显微象的光学衍射和滤波

a) 光学衍射仪, L_1 、 L_2 、 L_3 为光学透镜, D 为显微象, M_D 为衍射面及掩模, 只允许周期性光束通过, D_n 为滤波象平面^[4.73];
b) 磷酸化酶B蛋白质晶态层的电子显微象; c) 象的衍射(圈代表掩模孔); d) 滤波象

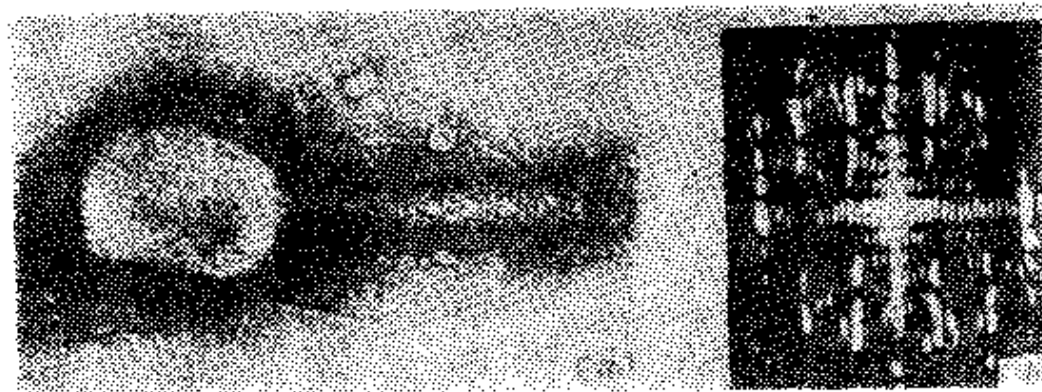


图 4.111 噬菌体DD6的显微象(a)和它的尾部的光学衍射(b)

此尾部由蛋白质亚单元“盘”组成, 24个盘按螺旋对称卷在一起。衍射峰的分布可确定蛋白质亚单元的螺旋对称 参量 $S_M N$, $M = p/q = 7/2$, 转动对称 $N = 6$ ^[4.74]

二维投影由下式表示:

$$L_s(x) = \int \rho(r) d\tau, \quad (4.175)$$

改变投影方向, 我们得到另一套 L_s . 在直接重构法中, 由所

谓Radon算符 R 作用后的投影 L 相加起来就给出三维结构:

$$\rho(r) = \sum_i R[L_i]. \quad (4.176)$$

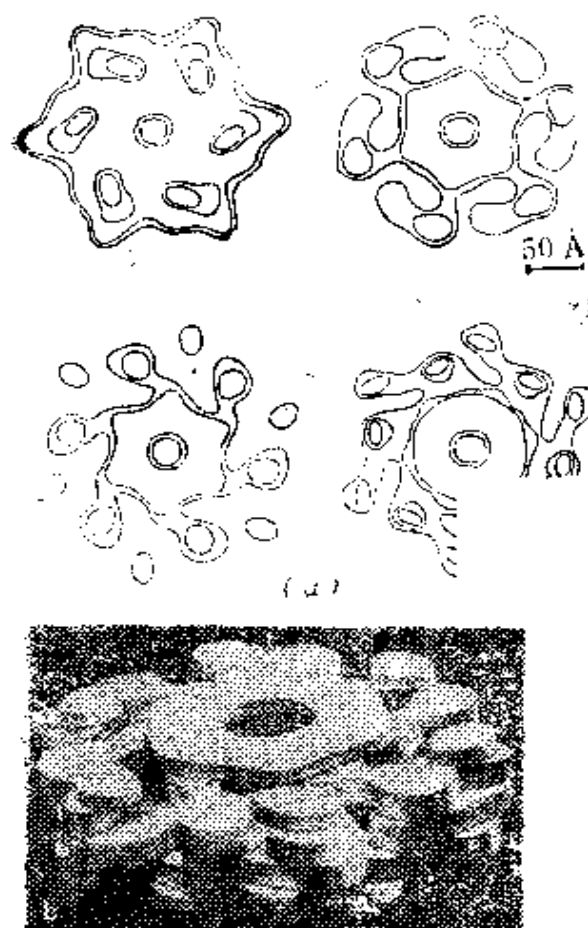


图 4.112 噬菌体T6尾部一个单元盘的结构

a) 三维重构后得到的盘的一套截面;
b) 截面叠合而成的盘的结构 [4.74]

图4.112是噬菌体 T6 尾部一个单元的三维重构图——由蛋白质分子组成的“盘”(参阅图4.111和第二卷中的图2.181)。

对同一样品的象和衍射图样进行联合分析是得到三维结构的另一可能性。从象计算出相位,从衍射得到强度。将两种数据结合后由傅里叶合成得到结构。由此可见,电子显微术不仅仅是获得二维象的工具,它和其他结构分析方法类似,也是一种晶体和大分子三维结构的分析方法。

4.10.4 扫描电子显微术 (SEM)

在TEM中,象由同时穿透样品各点的电子形成,电子束的尺寸比样品细节的尺寸大得多。另一种成象方法是:将聚光镜会聚的很细电子束在样品上逐点扫描,记录透射和反射信号。样品上的扫描由特殊设计的偏转系统实现。因此象是依次记录不同区域的信号后形成的。这就是SEM的原理。分辨率和束的直径有关,在透射模式(STEM)中最高分辨率达到0.2—0.5nm。在较好的反射SEM中分辨率为3—5 nm。各种探测器可记录透射电子、二次电子、阴极发光、X射

线等等。在SEM中象被显示在阴极射线管的屏幕上,管中的电子束和样品上的电子束同步扫描,信号调制阴极散射管上的亮度。

SEM是研究形貌和单晶上微起伏的有效仪器,SEM的焦深大大超过光学显微镜的焦深,可用来观察起伏很大的三维结构(图1.11,4.113)

SEM和TEM中装有测量样品微区化学组分的专门装置,用来测量样品中出射的X射线谱。入射电子束激发出来的X射线由晶体谱仪和半导体探测器测量。也可以装上测量微区俄歇电子谱的装置。此外,还可以对阴极荧光谱进行分析。

TEM和SEM常配置微机,用来处理图象并自动给出粒子尺寸、形状的分布和化学元素的分布等信息。

除了这些常用仪器外,还有一种发射显微镜。样品受热或紫外线作用后发射出电子。电子光学系统把这些电子投影到荧光屏上形成物的象。在特殊条件下利用点投影原理,也可得到原子级的象(图1.19)。

电子显微术,与X射线、中子、电子衍射一样,是研究晶体原子结构和实际结构的重要方法。

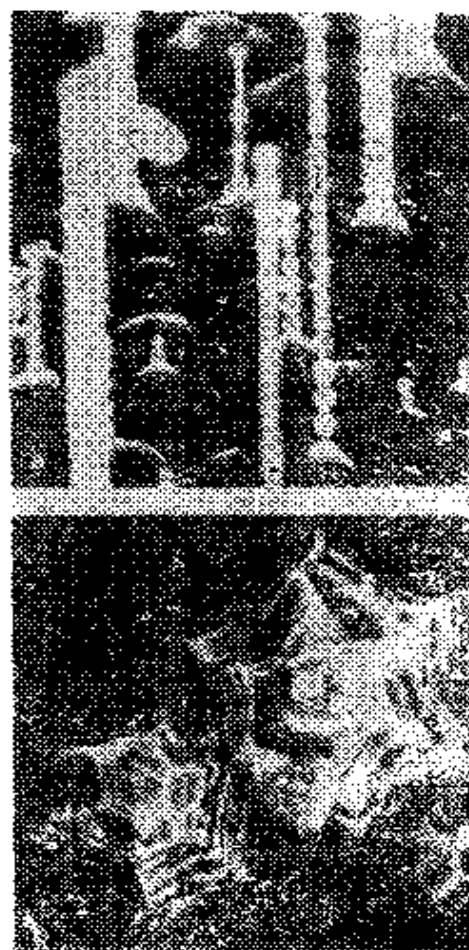


图 4.113 SEM象
a) 硅单晶上的晶须, 生长时有周期的不稳定性 ($4,000\times$) [4.77], b) 针状矿 ($5,000\times$) [4.78]

参 考 文 献

第一章

- 1.1 B. K. Vainshtein, V. V. Barynin, G. V. Gurskaya, V. Ya. Nikitin; *Kristallografiya* 12 (5), 860 (1967) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 12 (5), 750 (1968)]
- 1.2 A. A. Urusovskaya, R. Tyaagaradzhan, M. V. Klassen-Neklyudova; *Kristallografiya* 8 (4), 625 (1963) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 8 (4), 501 (1964)]
- 1.3 V. G. Govorkov, E. P. Kozlovskaya, Kh. S. Bagdasarov, N. N. Voinova, E. A. Fedorov; *Kristallografiya* 17 (3), 599 (1972) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 17 (3), 518 (1972)]
- 1.4 E. Kaldis, N. Petelev, A. Simanovskis; *J. Cryst. Growth* 40, 298 (1977)
- 1.5 M. V. Lomonosov; *Polnoye sobraniye sochineniy*, 2. *Trudy po fizike i khimii 1747—1752* (Complete Works, Vol. 2, *Investigations on Physics and Chemistry, 1747—1752*), (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1951) P. 275 (in Russian)
- 1.6 R. Haüy; *struktura kristallov. Izbrannye trudy* (Structure of Crystals, Selected Works) (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Leningrad 1962) (in Russian)
- 1.7 W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue; *Ann. Phys.* N. Y. 41 (5), 971 (1913)
- 1.8 V. N. Rozhansky, N. D. Zakharov; *Issledovaniye tochechnykh defektov i ikh kompleksov metodom diffraktsionnoi elektronnoi mikroskopii. Trudy Shkoly po metodam issledovaniya tochechnykh defektov*, Bukuriani, Fevral'

1976 (*Institut fiziki AN GSSR, Tbilisi 1977*)

- 1.9 C. L. Hannay, P. Fitz-James, *Can. J. Microbiol.* 1(8) 691 (1955)
- 1.10 O. Nishikawa, E. W. Muller, *J. Appl. Phys.* 35(10), 2806 (1964)
- 1.11 A. F. Skryshevsky: *strukturnyi analiz zhidkosti (Rentgenografiya, neitrono-, elektronografiya)* (*Structure Analysis of Liquids, X-Ray, Neutron and Electron Diffraction*) (Vysshaya shkola, Moscow 1971) (in Russian)
- 1.12 S. Iijima, Y. G. Alpress, *Acta Crystallogr.* A30, 22—29 (1974)

第二章

- 2.1 E. S. Fedorov: *Kurs kristallografii (A Course of Crystallography)* (Rikker, St. Petersburg 1901) (in Russian)
- 2.2 B. N. Deloné et al.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 209(1), 25 (1974)
- 2.3 B. N. Deloné, R. V. Galiulin, M. I. Shtogrin: "Teoriya Brave i ee obobshcheniye na trekhmernyye reshotki" (*Bravais Theory and Its Generalization for Three-Dimensional Lattices*), in: *Bravé O. Izbrannye trudy (O. Bravais's Selected Works)* (Nauka, Leningrad 1974) p. 333 (in Russian)
- 2.4 B. N. Deloné, M. I. Shtogrin: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 219(1), 95 (1974)
- 2.5 M. I. Shtogrin: *Tr. Mat. Inst. Akad. Nauk SSSR* 213, 3 (1973)
- 2.6 M. I. Shtogrin: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 218(3), 528 (1974)
- 2.7 A. V. Shubnikov: *Kristallografiya* 5(4), 489 (1960) (English transl.: *Sov. Phys. Crystallogr.* 5(4), 489 (1961))

- 2.8 A. V. Shubnikov, N. V. Belov; *Coloured Symmetry* (Pergamon Press, Oxford 1964)
- 2.9 C. H. MacGillavry; *Symmetry Aspects of M. C. Escher's Periodic Drawings* (Oosthoek, Utrecht 1965)
- 2.10 J. F. C. Hessel; *krystallometrie, oder Krystallonomie und krystallographie, Gehler's physikalisches Wörterbuch, Bd. 5* (Schwichert, Leipzig 1830)
- 2.11 A. Gadolin; *Abhandlung über die Herleitung aller krystallographischer Systeme mit ihren Unterabtheilungen aus einem einzigen Prinzipie*, ed. by P. Groth (Engelmann, Leipzig 1896)
- 2.12 I. Donohue; *The Structure of the Elements* (Wiley, New York 1974)
- 2.13 B. K. Vainshtein, V. M. Fridkin, V. I. Indenbom; *souremennaya Krystallografiya, 2, Struktura kristallov*, ed. by B. K. Vainshtein (Nauka, Moscow 1979) [English transl.: *Modern Crystallography II, Structure of Crystals*, ed. by B. K. Vainshtein, Springer Series in Solid State Sciences, 21 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1981)]
- 2.14 L. A. Shuvalov, A. A. Urusovskaya, I. S. Zheludev, A. V. Zaleskii, B. N. Grechushnikov, I. G. Chystyakov, S. A. Semiletov; *Souremennaya Krystallografiya, 4, Fizicheskiye svoistva kristallov*, ed. by B. K. Vainshtein, (Nauka, Moscow, 1981) [English transl.: *Modern Crystallography IV, Physical Properties of Crystals*, ed. by B. K. Vainshtein, to appear in Springer Series in Solid-State Sciences (Springer, Berlin, Heidelberg, New York)]
- 2.15 A. V. Shubnikov, V. A. Koptsik; *Simmetriya v nauke i iskusstve* (Nauka, Moscow 1972) [English transl.: *Symmetry in Science and Art* (Plenum Press, New York 1974)]

- 2.16 M. J. Buerger; *Elementary Crystallography* (Wiley, New York 1956)
- 2.17 A. L. Mackay; *Chemia* 23 (12) , 433 (1969)
- 2.18 B. K. Vainshtein; *Kristallografiya* 4 (6) , 842 (1959)
[English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 4 (6) , 801 (1960)]
- 2.19 N. A. Kiselev, F. Ya. Lerner; *J. Mol. Biol.* 86(3), 578 (1974)
- 2.20 E. Alexander; *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 70, 367 (1929)
- 2.21 E. Alexander, K. Herrmann; *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 70, 328 (1929)
- 2.22 L. Weber; *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 70 (4) , 309 (1929)
- 2.23 L. Sohncke; *Entwicklung einer Theorie der Kristallstruktur* (Engelmann, Leipzig 1879)
- 2.24 V. A. Koptsik; *Shubnikovskiy gruppy* (Shubnikov Groups) (Izd-vo MGU, Moscow 1968) (in Russian)
- 2.25 H. Zassenhaus; *Comment. Math. Helv.* 21, 117 (1948)
- 2.26 R. V. Galiulin; *Matrichno-vektornyiy sposob vyvoda fedorovskikh grupp* (Matrix-Vector Method for Deriving Fedorov Groups)(VINITI, Moscow 1969)(in Russian)
- 2.27 *International Tables for X-ray Crystallography*, 1, *Symmetry Groups*, ed. by N. F. M. Henry, K. Lonsdale (1952); 2, *Mathematical Tables*, ed by J. S Kasper, K. Lonsdale (1959) ; 3, *Physical and Chemical Tables*, ed. by C. H. Macgilavry, G. D. Rieck (1962) ; 4, *Revised and Supplementary Tables to 2 and 3*, ed. by J. A. Ibers, W. C. Hamilton (1974)
- 2.28 *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Bd. 1, *Gruppentheoretische Tafeln* (Gebr. Borntraeger, Berlin 1935)
- 2.29 G. B. Bokiy; *Kristallokimiya* (Crystal Chemistry)

(Nauka, Moscow, 1971) (in Russian)

- 2.30 N. V. Belov; *Tr. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk SSSR* 6, 25 (1961)
- 2.31 B. N. Delone, N. P. Dolbilin, M. I. Shtogrin, R. V. Galiulin; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 227 (1), 19 (1976)
- 2.32 N. M. Bashkirov; *Kristallografiya* 4 (4), 406 (1959)
[English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 4(4), 422 (1960)]
- 2.33 B. N. Deloné, N. Padurov, A. Aleksandrov; *Matematicheskiye osnovy strukturnogo analiza Kristallov* (Mathematical Foundations of Structure Analysis of Crystals) (Gostekhizdat, Moscow 1934) (in Russian)
- 2.34 B. N. Deloné; *Usp. Mat. Nauk* 3, 16 (1937); 4, 102 (1938)
- 2.35 B. K. Vainshtein; *Kristallografiya* 5 (3), 341 (1960)
[English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 5 (3), 323 (1960)]
- 2.36 B. K. Vainshtein, B. B. Zvyagin; *Kristallografiya* 8(2), 147 (1963) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 8 (2), 107 (1963)]
- 2.37 H. Heesch; *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 73, 325 (1930)
- 2.38 H. Heesch; *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 71 (1/2), 95 (1929)
- 2.39 V. A. Koptsik; *Krist. Tech.* 10 (3), 231 (1975)
- 2.40 A. Niggli; *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 111, 288 (1959)
- 2.41 A. Niggli, H. Wondratschek; *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 114 (3/4), 215 (1960); 115 (1/2), 1 (1961)
- 2.42 B. A. Tauger, V. M. Zaitsev; *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 30 (3), 564 (1956)
- 2.43 A. M. Zamorzaev; *Kristallografiya* 2 (1), 15 (1957)

- [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 2 (1), 10 (1957)]
- 2.44 B. L. van der Waerden, J. J. Burkhardt; *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 115 (3/4), 231 (1961)
- 2.45 M. C. Escher; *The Graphic Work* (Oldbourne Press, London 1960)
- 2.46 N. V. Belov, T. N. Tarkhova; *Kristallografiya* 1(1), 4 (1956) ; 1 (5), 615 (1956) ; 1 (6), 619 (1956) ; 3 (5), 618 (1958) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 3 (5), 625 (1959)]
- 2.47 N. V. Belov, E. N. Belova; *Kristallografiya* 2(1), 21 (1957) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 2 (1), 16 (1957)]
- 2.48 A. V. Shubnikov; *Simmetriya i antisimetriya konechnykh figur (Symmetry and Antisymmetry of Finite Figures)* (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1951) (in Russian)
- 2.49 D. Harker; *Acta Crystallogr.* A32 (1), 133 (1976)
- 2.50 V. L. Indenbom; *Kristallografiya* 4 (4), 619 (1959) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 4 (4), 578 (1960)]
- 2.50a L. A. Shuvalov; *Kristallografiya* 7 (4), 520 (1962) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 7(4), 418 (1963)]
- 2.51 V. L. Indenbom, N. V. Belov, N. N. Neronova; *Kristallografiya* 5 (4), 497 (1960) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 5 (4), 477 (1961)]
- 2.52 O. Wittke; *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 117 (2/3), 153 (1962)
- 2.53 O. Wittke, J. Garrido; *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 82 (7-9), 223 (1959)
- 2.54 N. N. Neronova, N. V. Belov; *Kristallografiya* 6 (1),

- 3 (1961) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 6 (1), 1 (1961)]
- 2.55 A. L. Mackay, G. S. Powley; *Acta Crystallogr.* 16 (1), 11 (1963)
- 2.56 N. V. Belov, N. N. Neronova, T. S. Smirnova; *Tr. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk SSSR*, 11, 33 (1955); *Kristallografiya* 2 (3), 315 (1957) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 2 (3), 311 (1957)]
- 2.57 A. M. Zamorzajev, E. I. Galyazskij, A. F. Palis-trant; *Tsvetnaja simmetriya, obobshcheniya i prilozheniya* (Colour Symmetry, Its Generalization and Application) (Shtiintsa, Kishinev 1978) (in Russian)
- 2.58 K. Dornberger-Schiff; *Lehrgang über OD-Strukturen*. (Akademie-Verlag, Berlin 1966)
- 2.59 K. Fichtner; *Krist. Tech.* 12, 1293 (1977)

第三章

- 3.1 A. A. Chernov, E. I. Givargizov, K. S. Bagdasarov, V. A. Kuznetsov, L. N. Demyanets, A. N. Lobachev; *Sovremennaya Kristallografiya, 3. Obrazovanie kristallov*, ed. by B. K. Vainshtein (Nauka, Moscow 1980) [English transl.; *Modern Crystallography III, Formation of Crystals*, ed. by B. K. Vainshtein, to appear in Springer Series in Solid-State Sciences (Springer, Berlin, Heidelberg, New York)]
- 3.2 A. I. Glazov; *Bull. USSR Miner. Soc.* 104, 486—490 (1975)

第四章

- 4.1 R. C. McWeeny; *Acta Crystallogr.* 4, 513 (1951); 5, 463 (1952)
- 4.1a W. L. Bragg; *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 17, 43 (1913)
- 4.1b G. Wulff; *Phys. Z.* 14, 217 (1913)
- 4.1c P. A. Doyle, P. S. Turner; *Acta Crystallogr.* A24 (3), 390 (1968)

- 4.2 R. F. Stewart; *J. Chem. Phys.* 51, 4569 (1969)
- 4.3 Y. Wang, P. Coppens; *Inorg. Chem.* 15 (15) , 1122 (1976)
- 4.4 W. L. Bragg, E. R. Howells, M. F. Perutz; *Acta Crystallogr.* 5, 136 (1952)
- 4.5 A. Hargreaves, H. C. Watson; *Acta Crystallogr.* 10 (5) , 368 (1957)
- 4.6 W. H. Zachariasen; *Acta Crystallogr.* 23 (3) , 558 (1967)
- 4.6a P. J. Becker, P. Coppens; *Acta Crystallogr.* A39, 129 (1947)
- 4.7 H. Hashimoto, A. Howie, M. J. Whelan; *Proc. R. Soc. London* A269 (1335) , 79 (1962)
- 4.8 W. H. Zachariasen; *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals* (Wiley, New York 1945)
- 4.9 G. Borrmann, W. Hartwig; *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* 121, 401 (1966)
- 4.9a A. Authier; *Bull. Soc. Fr. Mineral., Cristallogr.* 84, 51 (1961)
- 4.10 R. W. James; *The Dynamical Theory of X-Ray Diffraction, Solid State Physics*, 15 (Academic Press, London 1963) p. 53
- 4.11 M. Lefeld-Sosnovska, E. Zielinska-Rohosinska; *Acta Phys. Pol.* 21 (4) , 329 (1962)
- 4.12 P. B. Hirsch, G. H. Ramachandran; *Acta Crystallogr.*, 3 (3) , 187 (1950)
- 4.13 N. Kato; *Acta Crystallogr.* A25 (1) , 119 (1969)
- 4.14 Z. G. Pinsker; *Dinamicheskoye rasseyaniye rentgenovskikh luchey v ideal'nykh kristallakh* (Nauka, Moscow 1974) [English transl.: *Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals*, Springer Series in Solid State Sciences, 3 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1978)]
- 4.15 M. Hart; *Sci. Prog. London* 56, 429 (1968)

- 4.16 J. Bradler, A. R. Lang; *Acta Crystallogr.* A24 (1), 246 (1968)
- 4.17 A. K. Boyarintseva, Yu. A. Rol'bin, L. A. Feigin; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 237 (3), 709 (1977)
- 4.17a F. de Bergevin, M. Brunel; *Phys. Lett.* 39A (2), 141 (1972)
- 4.18 D. M. Kheiker; *Kristallografiya* 23 (6), 1288 (1978) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 23(6), 729 (1978)]
- 4.19 A. Guinier, G. von Eller; *Les méthodes expériment. des déterminations de structures cristallines par rayons X. Handbuch der Physik*, Bd. 32, 1 (Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1957)
- 4.20 B. K. Vainshtein, G. M. Lobanova, G. V. Gurskaya; *Kristallografiya* 19 (3), 531 (1974) [English transl., *Sov. Phys. Crystallogr.* 19 (3), 329 (1974)]
- 4.21 B. Post; *Acta Crystallogr.* A35, 17 (1979)
- 4.22 A. L. Patterson; *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* A90, 517 (1935)
- 4.22a D. Harker; *J. Chem. Phys.* 4, 381 (1936)
- 4.23 B. K. Vainshtein; *Tr. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk SSSR* 7, 15 (1952)
- 4.24 M. J. Buerger; *Vector Space and Its Application in Crystal-structure Investigation* (Wiley, New York 1959)
- 4.25 M. I. Sirota, V. I. Simonov; *Kristallografiya* 15(4), 681 (1970) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 15 (4), 589 (1970)]
- 4.26 V. I. Simonov; *Acta Crystallogr.* B25 (1), 1 (1969)
- 4.27 S. V. Borisov; *Kristallografiya* 9 (5), 515 (1965) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 6 (5), 603 (1965)]
- 4.28 S. V. Borisov, V. P. Golovatchev, V. V. Ilyukhin, E. A. Kuz'min, N. V. Belov; *Zh. Strukt. Khim.* 13

(1) , 175 (1972)

- 4.29 V. V. Ilyukhin, S. V. Borisov, A. N. Chernov, I. V. Belov; *Kristallografiya* 17, 269 (1972) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 17 (2) , 227 (1972)]
- 4.29a L. V. Bukvetskaya, T. G. Shishova, V. I. Andrianov, V. I. Simonov; *Kristallografiya* 22, 1 (3) , 494 (1977) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 22 (3) , 282 (1977)]
- 4.29b E. A. Kuz'min, S. V. Borisov, V. P. Golovachev, V. I. Ilyukhin, L. N. Solovijeva, A. N. Chernov; *Sistematicheskij analiz funktsii Pattersona na osnovye simmetrii kristalla* (A Systematic Analysis of Patterson's Function on the Basis of Crystal Symmetry) (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Khabarovsk 1974) (in Russian)
- 4.30 M. A. Porai-Koshits; *Tr. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk SSSR* 9, 229 (1954)
- 4.31 D. Harker; *Acta Crystallogr.* 9 (1) , 1 (1956)
- 4.32 D. Harker, J. S. Kasper; *Acta Crystallogr.* 1, 70 (1948)
- 4.33 B. K. Vainshtein; *Kristallografiya* 9 (1) , 7 (1964) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 9 (1) , 5 (1964)]
- 4.33a A. I. Kitaigorodsky; *Teoriya strukturnogo analiza* (Theory of Structure Analysis) (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1957) (in Russian)
- 4.34 D. Sayre; *Acta Crystallogr.* 5 (1) , 60 (1962)
- 4.35 J. Karle, H. Hauptman; *Acta Crstallogr.* 5, 131 (1953)
- 4.36 H. Hauptman, J. Karle; *The Solution of the Phase Problem I. The Centrosymmetric Crystal*, American Crystallographic Assoc. Monograph, No. 3 (Edwards-Brothers, Ann Arbor, MI 1953)
- 4.37 W. A. Cochran; *Acta Crystallogr.* 5, 65 (1952)
- 4.38 W. H. Zachariasen; *Acta Crystallogr.* 5 (1), 68 (1952)
- 4.39 H. Hauptman; *Crystal Structure Determination. The*

Role of the Cosine Semivariants (Plenum Press, New York 1972)

- 4.40 H. A. Hauptman; *Acta Crystallogr.* A31(5), 529 (1975)
- 4.41 J. Karle, I. L. Karle; *Acta Crystallogr.* 21(3), 849 (1966)
- 4.42 G. A. Tsoucaris; *Acta Crystallogr.* A26(5), 492 (1970)
- 4.43 B. K. Vainshtein, I. M. Gel'fand, R. L. Kayushina, Yu. G. Fedorov; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 153(1), 93 (1963)
- 4.44 I. M. Gel'fand, E. B. Vul, S. L. Ginzburg, Yu. G. Fedorov; *Metod ovragov v zadachakh rentgenostrukturnogo analiza (Ravine Method in Problems of X-ray Structure Analysis)* (Nauka, Moscow 1966) (in Russian)
- 4.45 E. B. Vul, G. M. Lobanova; *Kristallografiya* 12(3), 411 (1967) (in Russian)
- 4.46 A. E. Smith, R. Kalish, E. J. Smuiny; *Acta Crystallogr.* B28, 3494 (1972)
- 4.47 G. R. Freeman, R. A. Hearn, C. E. Bugg; *Acta Crystallogr.* B28, 2908 (1972)
- 4.48 B. K. Vainshtein; *Adv. Struct. Res. Diffr. Methods* 1, 24 (1964)
- 4.49 B. B. Zvyagin; *Elektronografiya i strukturnaya kristallografiya glinistyykh mineralov* (Nauka, Moscow 1964) [English transl.; *Electron Diffraction Analysis of Clay Mineral Struct.* (Plenum Press, New York 1967)]
- 4.50 S. A. Semiletov; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 137(3), 584 (1961)
- 4.51 Yu. P. Khodyrev, R. V. Baranova, S. A. Semiletov; *Izv. Akad. Nauk SSSR Met.* 2, 2226 (1977)
- 4.52 R. M. Imamov, V. V. Udalova; *Kristallografiya* 21(5), 907 (1976) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 21(5), 518 (1976)]
- 4.53 P. A. Goodman; *Acta Crystallogr.* A31(6), 804 (1973)

- 4.54 J. J. Lander; *Low-Energy Electron Diffraction and Surface Structural Chemistry*, Progress in Solid-state Chemistry, 2 (Pergamon Press, Oxford 1965) p. 26
- 4.55 D. A. Gorodetsky, Yu. P. Mel'nik, V. K. Shklyar; *Kristallografiya* 23(5), 1093 (1978) [English transl.: *Sov. Phys. Crystallogr.* 23(5), 620 (1978)]
- 4.56 G. E. Bacon; *Neutron Diffraction*, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford 1962)
- 5.57 G. E. Bacon, R. S. Pease; *Proc. R. Soc. London A* 230/1182, 359 (1955)
- 4.58 E. Sandor, S. O. Ogunade; *Nature London* 224 (5222), 905 (1969)
- 4.59 N. V. Rannev, R. P. Ozerov, I. D. Datt, A. N. Kshynnyakina; *Kristallografiya* 11(2), 175 (1966) [English transl.: *Sov. Phys. Crystallogr.* 11(2), 177 (1966)]
- 4.60 D. E. Cox; *IEEE Trans. Magn.* MAG-8, 161 (1972)
- 4.61 C. G. Shull, W. A. Stauser, E. O. Wollan; *Phys. Rev.* 83(2), 333 (1951)
- 4.62 O. P. Aleshko-Ozhevsky, I. I. Yamzin; *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 56(4), 1217 (1969)
- 4.63 C. G. Shull, H. A. Mook; *Phys. Rev. Lett.* 16(5), 184 (1966)
- 4.64 G. L. Squires; *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering* (Cambridge University Press, Cambridge 1978)
- 4.65 R. N. Kuz'min, A. V. Kolpakov, G. S. Zhdanov; *Kristallografiya* 11(4), 511 (1966) [English transl.: *Sov. Phys. Crystallogr.* 11(4), 467 (1967)]
- 4.66 A. M. Afanasiev, Yu. M. Kagan; *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 48(1), 327 (1965)
- 4.67 A. F. Tulinov, Yu. V. Melikov; *Priroda Moscow* 10, 39 (1974)
- 4.68 N. Uyeda, K. Ishizuka, Y. Saito, Y. Murata, K.

- Kobayashi, M. Ohara; *Resolution Limit of Molecular Images Attainable by Transmission Electron Microscopy*.
8th Congr. Electron Microscopy, 1 (Australian Academy of Science, Canberra 1974) p. 266
- 4.69 H. Hashimoto, A. Kumao, K. Nino, H. Yotsumoto, A. Ono; *Japn. J. Appl. Phys.* 10 (8), 1115 (1971)
- 4.70 G. L. Hutchison, F. G. Lincoln, G. S. Anderson; *J. Solid State Chem.* 10 (4), 312 (1974)
- 4.71 H. Bethge, W. Keller; *Optik (Stuttgart)* 23 (5), 462 (1965/1966)
- 4.72 G. I. Distler; *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. Mat.* 36 (9), 1846 (1972)
- 4.73 G. I. Kosourov, I. E. Lifshits, N. A. Kiselev; *Kristallografiya* 16 (4), 813 (1971) (in Russian)
- 4.74 A. M. Mikhailov, B. K. Vainshtein; *Kristallografiya* 16 (3), 505 (1971) [English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 16(3) 426 (1971)]
- 4.75 A. Klug, D. J. de Rosier; *Nature London* 212(5057) 29 (1966)
- 4.76 R. A. Growther, D. J. de Rosier, A. Klug; *Proc. R. Soc. London A* 317 (1530), 319 (1970)
- 4.77 E. I. Givargizov; *J. Cryst. Growth* 20(3), 217 (1973)
- 4.78 G. S. Gritsayenko, M. I. Ilyin; *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Geol.* 17, 21 (1976)

著作和期刊目录

一般著作

- Ahmed, F. A., Huml, K., Sedlaček, B. (eds.): *Crystallographic Computing Techniques* (MUNKSGAARD, Copenhagen 1976)
- Arndt, U. W., Willis, B. T. M.: *Single Crystal Diffraction* (Cambridge University Press, Cambridge 1966)
- Arndt, U. W., Wonacott, A. J. (eds.): *Rotation Method in Crystallography. Data Collection from Macromolecular Crystals* (North-Holland, Amsterdam 1977)
- Azaroff, L. V., Buerger, M. J.: *The Powder Method in X-ray Crystallography* (McGraw-Hill, New York 1958)
- Azaroff, L. V., Kaplow, R., Kato, N., Weiss, R. J., Wilson, A. J. C., Young, R. A.: *X-ray Diffraction* (McGraw-Hill, New York 1974)
- Bacon, G. E.: *Neutron Scattering in Chemistry* (Butterworths, London 1977)
- Belov, N. V.: *Struktura ionnykh kristallov i metallicheskih faz* (The Structure of Ionic Crystals and Metallic Phases) (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1947) (in Russian)
- Belov, N. V.: *Strukturnaya kristallografiya* (Structural Crystallography) (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1951) (in Russian)
- Bernal, J. D., Carlisle, C. H.: *The range of generalized crystallography. Kristallografiya* 13(5), 927 (1968) [English transl.: *Sov. Phys. Crystallogr.* 13(5), 811 (1969)]
- Bhagavantam, S., Venkatarayudu, T.: *Theory of Groups and Its Application to Physical Probl.*, 2nd ed. (Andhra University, Waltair 1951)

- Bhagavantam, S.: *Crystal Symmetry and Physical Properties* (Academic Press, London 1966)
- Blundell, T. L., Johnson, L. N.: *Protein Crystallography* (Academic Press, New York 1976)
- Bogomolov, S. A.: *Vyvod pravil'nykh sistem po metodu Fedorova* (Derivation of Regular Systems by Fedorov's Method), 1,2 (ONTI, Leningrad 1932, 1934) (in Russian)
- Boky, G. B.: *Kristallokimiya* (Crystal Chemistry) (Nauka, Moscow 1971) (in Russian)
- Borchardt-Ott, W.: *Kristallographie, Eine Einführung für Naturwissenschaftler* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1976)
- Borrmann, G., Lehmann, K.: *Crystallography and Crystal Perfection* (Academic Press, London 1963)
- Bradley, C. I., Cracknell, A. P.: *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids: Representation Theory for Point Groups and Space Groups* (Clarendon Press, Oxford 1971)
- Bragg, L.: *The Development of X-ray Analysis* (Hafner Press, New York 1975)
- Bragg, W. L.: *The Crystalline State* (Bell, London 1933)
- Bravais, A.: *Mémoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace. Etudes cristallographiques* 128, 101—278 (1850—51) (*J. de l'Ecole polytechnique, Cahier 33-34, t. 19-20*)
- Bravais, A.: *Etudes cristallographiques, Extrait des Comptes rendus de l'Académie des Sciences* 32, 284 (1851)
- Brümmer, O., Stephanik H., (eds.): *Dynamische Interferenztheorie, Grundlagen und Anwendungen bei Röntgenstrahlung, Elektronen und Neutronen* (Akademische Verlagsges., Geest & Portig KG, Leipzig 1976)
- Buerger, M. J.: *Crystal Structure Analysis* (Wiley, New York 1960)
- Buerger, M. J.: *The Precession Method in X-ray Crystallog-*

- raphy* (Wiley, New York 1964)
- Buerger, M. J.: *Contemporary Crystallography* (McGraw-Hill, New York 1970)
- Burckhardt, J. J.: *Die Bewegungsgruppen der Kristallographie*, 2. Aufl. (Birkhäuser, Basel 1966)
- Burke, J. G.: *Origins of the Science of Crystals* (University of California Press, Berkeley 1966)
- Cowley, J. M.: *Diffraction Physics* (North-Holland, Amsterdam 1975)
- Dachs, H. (ed.): *Neutron Diffraction, Topics in Current Physics*, 6 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1978)
- Deloné, B. N., Padurov, N., Aleksandrov, A.: *Matematicheskiye osnovy strukturnogo analiza kristallov*. (*Mathematical Foundations of Structure Analysis of Crystals*) (Gostekhizdat, Moscow 1934) (in Russian)
- Dobson, P. J., Pendry, J. B., Humphreys, C. J. (eds.): *Electron Diffraction 1927—1977, Conference Series No. 41* (The Institute of Physics, Bristol 1978)
- Dornberger-Schiff, K.: *Grundzüge einer Theorie der OD-Strukturen aus Schichten* (Akademie-Verlag, Berlin 1964)
- Ewald, P. P. (ed.): *Fifty Years of X-ray Diffraction* (Oosthoek, Utrecht 1962)
- Fadeyev, D. K.: *Tablitsy osnovnykh unitarnykh predstavleniy fedorovskikh grupp* (*Tables of Unitary Representations of Fedorov Groups*) (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1961) (in Russian)
- Fedorov, E. S.: *Kurs kristallografii* (*A Course of Crystallography*) (Rikker, St. Petersburg 1901) (in Russian)
- Fedorov, E. S.: *Nachala ucheniya o figurakh* (*Elements of the Science of Figures*) (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1953) (in Russian)
- Fedorov, E. S.: *Simmetriya i struktura kristallov* (*Symmetry and Structure of Crystals*) (Izd-vo Akad. Nauk SSSR,

- Moscow 1949)(in Russian)
- Fedorov, E. S.: *Symmetry of Crystals*, ACA Monograph, No. 7 (American Crystallographic Association, USA 1971)
- Fedorov, E. S.: *Pravil'noye deleniye ploskosti i prostranstva (Regular Divisions of Plane and Space)* (Nauka, Leningrad 1979)
- Flint, E.: *Essentials of Crystallography* (Mir Publishers, Moscow 1971).
- Gadolin, A.: *Abhandlung über die Herleitung aller krystallographischer Systeme mit ihren Unterabtheilungen aus einem einzigen Prinzipie*, ed. by P. Groth (Engelmann, Leipzig 1896)
- Galiulin, R. V.: *Ob aksiomaticheskom postrojenii geometricheskikh osnov kristallografii (On the axiomatic description of geometric principles of crystallography)*, *Kristallografiya* 24(4), 661(1979) (in Russian)
- Glasser, L. S.: *Crystallography and Its Application* (Van Nostrand-Reinhold, Wokingham 1977)
- Gritsayenko, G. S. et al.: *Metody elektronnoi mikroskopii mineralov (Methods of Electron Microscopy of Minerals)* (Nauka, Moscow 1968) (in Russian)
- Groth, P.: *Physikalische Kristallographie und Einleitung in die kristallographische Kenntnis der wichtigsten Substanzen* (Engelmann, Leipzig 1905)
- Groth, P.: *Chemische Kristallographie*, Bd.1--5 (Engelmann, Leipzig 1906--1919)
- Guinier, A.: *Théorie et technique de la radiocristallographie*, 2nd ed. (Dunod, Paris 1956)
- Haüy, M. l'Abbé: *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux, appliquée à plusieurs genres de substances cristallisées* (Gogue et Née de la Rochelle, Libraires, Paris 1784)

- Hawkes, P. W.: *Electron Optics and Electron Microscopy* (Taylor & Francis, Ltd., London 1972)
- Hessel, I. F. Ch.: *Krystallometrie, oder Krystallonomie und Krystallographie, Gehler's Physikalisches Wörterbuch*, Bd. 5 (Schwichert, Leipzig 1830)
- Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Bd. 1. *Gruppentheoretische Tafeln* (Gebr. Borntraeger, Berlin 1935)
- International Tables for X-ray Crystallography*. 1. *Symmetry Groups*, ed. by N. F. M. Henry, K. Lonsdale (1952); 2. *Mathematical Tables*, ed. by J. S. Kasper, K. Lonsdale (1959); 3. *Physical and Chemical Tables*, ed. by C. H. Macgillavry, G. D. Rieck (1962); 4. *Revised and Supplementary Tables to 2 and 3*, ed. by J. A. Ibers, W. C. Hamilton (1974)
- Iveronova, V. I., Revkevich, G. P.: *Teoriya rasseyaniya rentgenovykh luchei (Theory of X-ray Scattering)*, 2nd ed. (Izd-vo MGU, Moscow 1978) (in Russian)
- Izyumov, Yu. A., Ozerov, R. P.: *Magnitnaya neitronografiya* (Nauka, Moscow 1986) [English transl.: *Magnetic Neutron Diffraction* (Plenum Press, New York 1970)]
- James, R. W.: *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays* (Bell, London 1950)
- Kheiker, D. M.: *Rentgenovskaya diffraktometriya monokristallov (X-ray Diffractometry of Single Crystals)* (Mashinostroyenie, Moscow 1973) (in Russian)
- Kitaigorodsky, A. I.: *Teoriya strukturnogo analiza (Theory of Structure Analysis)* (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1957) (in Russian)
- Kleber, W.: *Einführung in die Kristallographie* (Technik, Berlin 1971)
- Knox, R. S., Gold, A. (eds.): *Symmetry in the Solid State* (Benjamin, New York 1964)

- Koptsik, V. A.; *Shubnikovskiy gruppy* (*Shubnikov Groups*) (Izd-vo MGU, Moscow 1968) (in Russian)
- Kovalev, O. V.; *Neprivodimye predstavleniya prostranstvennykh grupp* (*Irreducible Representations of Space Groups*) (Izd-vo Akad. Nauk USSR, Kiev 1961) (in Russian)
- Ladd, M. F. C., Palmer, R. A.; *Structure Determination by X-Ray Crystallography* (Plenum Press, New York 1971)
- Landau, L. D., Lifshits, E. M.; *Kurs teoreticheskoi fiziki, 3. Kvantovaya mekhanika. Nerelyativistskaya teoriya* (Fizmatgiz, Moscow 1963) [English transl.: *Course of Theoretical Physics, 3. Quantum Mechanics. Nonrelativistic Theory* (Plenum Press, Oxford 1977)]
- Laue, M.; *Geschichte der Physik* (Athenäum-Verlag, Bonn 1950)
- Laue, M.; *Materiewellen und ihre Interferenzen* (Akademische Verlagsges. Geest & Portig KG, Leipzig 1948)
- Laue, M.; *Röntgenstrahl-Interferenzen* (Akademische Verlagsges. Geest & Portig KG, Frankfurt-am-Main 1960)
- Lipson, H., Cochran, W.; *The Determination of Crystal Structures* (Bell, London 1953)
- Lipson, H., Taylor, C. A.; *Fourier Transform and X-ray Diffraction* (Bell, London 1958)
- Lipson, H., Steeple, H.; *Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns* (MacMillan; St. Martin's Press, London 1970)
- Loeb, A. L.; *Space Structures, Their Harmony and Counterpoint* (Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass. 1976)
- Lomonosov, M. V.; *Polnoye sobraniye sochineniy, 2. Trudy po fizike i khimii 1747—1752. (Complete Works, 2. Investigations on Physics and Chemistry, 1747—1752)* (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1951) (in Russian)

- Luybarsky, G. Ya.: *Teoriya grupp i ee primeneniye v fizike* (*Group Theory and Its Application in Physics*) (Gostekhizdat, Moscow 1957) (in Russian)
- Marikhin, V. A., Myasnikova, L. P.: *Nadmolekulyarnaya struktura polimerov* (*Supramolecular Structure of Polymers*) (Khimiya, Leningrad 1977) (in Russian)
- Mikheyev, V. I.: *Gomologiya kristallov* (*Crystal Homology*) (Gostekhizdat, Leningrad 1961) (in Russian)
- Milburn, G. H. W.: *X-ray Crystallography* (Butterworths, London 1973)
- Nozik, Yu. Z., Ozerov, R. P., Hennig, K.: *Neitrony i tverdoe telo* (*Neutrons and a Solid*), Vol. I, *Structural Neutron Diffraction Analysis* (Atomizdat, Moscow 1979) (in Russian)
- Pilyankevich, A. I.: *Prosvetivayushchaya elektronnaya mikroskopiya* (*Transmission Electron Microscopy*) (Naukova dumka, Kiev 1975) (in Russian)
- Pinsker, Z. G.: *Diffraktsiya elektronov* (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1949) [English transl.: *Electron Diffraction* (Butterworths, London 1952)]
- Pinsker, Z. G.: *Dinamicheskoye rasseyaniye rentgenovskikh luchei v ideal'nykh kristallakh* (Nauka, Moscow 1974) [English transl.: *Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals*, Springer Series in Solid-State Sciences, 3 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1978)]
- Popov, G. M., Shafranovsky, I. I.: *Kristallografiya* (*Crystallography*) (Vysshaya Shkola, Moscow 1972) (in Russian)
- Porai-Koshits, M. A.: *Prakticheskii kurs rentgenosirukturnogo analiza* (*Practical Course of X-ray Structure Analysis*), 2 (Izd-vo MGU, Moscow 1960) (in Russian)
- Printsiipy simmetrii* (*The Principles of Symmetry*) (Nauka, Moskva 1978) (in Russian)
- Problemy kristallogologii* (*Problems of the Science of Crystals*)

- (N. V. Belov's 80th Birthday Collection of Articles) (Izd-vo MGU, Moscow 1971) (in Russian)
- Problemy sovremennoy kristallografii (Problems of Modern Crystallography)* (A. V. Shubnikov Memorial Collection of Articles) (Nauka, Moscow 1975) (in Russian)
- Ramachandran, G. N., Srinivasan, R.: *Fourier Methods in Crystallography* (Wiley, New York 1970)
- Rost Kristallov, 1—13 (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1957—1980) [English transl.; *Growth of Crystals* (Consultants Bureau, New York), 1 (1959), 2 (1959), 3 (1962), 4 (1966), 5A (1968), 5B (1968), 6A (1968), 7 (1969), 8 (1969), 9 (1975), 10 (1976)]
- Schneer, C. J. (ed): *Crystal Form and Structure* (Wiley, Chichester 1977)
- Schönflies, A.: *Kristallsysteme und Kristallstruktur* (Teubner, Leipzig 1891)
- Shafranovsky, I. I.: *Kristally mineralov (Mineral Crystal)* (Izd-vo LGU, Leningrad 1957) (in Russian)
- Shafranovsky, I. I.: *Istoriya kristallografii v Rossii (History of Crystallography in Russia)* (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1962) (in Russian)
- Shafranovsky, I. I.: *Evgraf Stepanovich Fedorov* (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1963) (in Russian)
- Shafranovsky, I. I.: *Istoriya kristallografii s drevneishikh vremen do nashikh dnei (The History of Crystallography from Ancient Times to This Day)* (Nauka, Leningrad 1978) (in Russian)
- Shubnikov, A. V., Flint, E. E., Bokiy, G. B.: *Osnovy kristallografii (Fundamentals of Crystallography)* (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1940) (in Russian)
- Shubnikov, A. V.: *Simmetriya i antisimmetriya konechnykh figur (Symmetry and Antisymmetry of Finite Figures)* (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1951)

- Shubnikov, A. V., Belov, N. V.: *Coloured Symmetry* (Pergamon Press, Oxford 1964)
- Shubnikov, A. V.: *U istokov kristallografii (At the Source of Crystallography)* (Nauka, Moscow 1972) (in Russian)
- Shubnikov, A. V., Koptsik, V. A.: *Simmetriya v nauke i iskusstve* (Nauka, Moscow 1972) [English transl.: *Symmetry in Science and Art* (Plenum Press, New York 1974)]
- Shubnikov, A. V.: *Izbrannyye trudy po kristallografii (Selected Works on Crystallography)* (Nauka, Moscow 1974) (in Russian)
- Simonov, V. I.: *Phase Refinement Technique, Direct Methods in Crystallography*, ed. by H. A. Hauptman (International Union of Crystallography, New York 1976)
- Sirotin, Yu. I., Shaskol'skaya, M. P.: *Osnovy Kristallofiziki (Fundamentals of Crystal Physics)* (Nauka, Moscow 1979) (in Russian)
- Sohncke, L.: *Entwicklung einer Theorie der Kristallstruktur* (Engelmann, Leipzig 1879)
- Stout, G. H., Jensen, H.: *X-ray Structure Determination (A Practical Guide)* (Mac Millan, London 1972)
- Stoyanova, I. G., Anaskin, I. F.: *Fizicheskiye osnovy prosvetivayushchei elektronnoi mikroskopii (Physical Foundations of Transmission Electron Microscopy)* (Nauka, Moscow 1972) (in Russian)
- Tanner, B. K.: *X-Ray Diffraction Topography* (Pergamon Press, Oxford 1976)
- Tatarinova, L. I.: *Elektronografiya amorfnykh veshchestv (Electron Diffraction Analysis of Amorphous Substances)* (Nauka, Moscow 1972) (in Russian)
- Thomas, C., Goringe, M. Y.: *Transmission Electron Microscopy of Materials* (Wiley, New York 1979)
- Tulinov, A. F.: *Effect of the crystal lattice on some atomic and nuclear processes, Uspehi Fiz. Nauk* 87, 585 (1956) [English

- transl.; *Sov. Phys. Usb*, 8(6), 864(1966)]
- Urmantsev, Yu. A.; *Simmetriya Prirody i Priroda simmetrii* (*Symmetry of Nature and Nature of Symmetry*) (Mysl, Moscow 1974)(in Russian)
- Vainshtein, B. K.; *Strukturnaya elektronografiya* (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1956)[English transl.; *Structure Analysis by Electron Diffraction* (Pergamon Press, Oxford 1964)]
- Vainshtein, B. K.; *Difraktsiya rentgenovyykh luchei na tse-pnykh molekulakh* (Izd-vo Akad. Nauk SSSR, Moscow 1963) [English transl.; *Diffraction of X-rays by Chain Molecules* (Elsevier, Amsterdam 1966)]
- Vainshtein, B. K.; *Frontiers of Bioorganic Chemistry and Molecular Biology (IUPAC). Globular Proteins and their associations* (Pergamon Press, Oxford, NY 1980), p. 151
- Vainshtein, B. K.; Three-dimensional electron microscopy of biological macromolecules, *Usb. Fiz. Nauk* 109(3), 455 (1973)[English transl.; *Sov. Phys. Usb*, 16(2), 185(1973)]
- Vainshtein, B. K., Simonov, V. I., Mel'nikov, V. A., Tovbis, A. B., Andrianov, V. I., Sirota, M. I., Muradyan, L. A.; Automatic X-ray determination of crystal structures, *Kristallografiya* 20(4), 710(1975)[English transl.; *Sov. Phys. Crystallogr.* 20(4), 434(1975)]
- Vainshtein, B. K.; *Electron Microscopical Analysis of the Three-Dimensional Structure of Biological Macromolecules, Advances in Optical and Electron Microscopy*, 7 (Academic Press, London 1978)
- Vasil'ev, D. M.; *Difraktsionnyie metody issledovaniya struktur* (*Diffraction Methods of Structure Investigations*) (Metallurgiya, Moscow 1977)
- Wells, A. F.; *Three-Dimensional Nets and Polyhedra* (Wiley, New York 1977)
- Weyl, H.; *The Classical Groups, Their Invariants and Repre-*

- representations (Princeton University Press, Princeton, NJ 1939)
- Weyl, H.: *Symmetry* (Princeton University Press, Princeton, NJ 1952)
- Wigner, E.P.: *Events, laws of nature and invariance principles*, *Science* 145, 995 (1964)
- Wigner, E.P.: *Symmetries and Reflections* (Indiana University Press, Bloomington 1970)
- Willis, B.T.M., Pryor, A.M.: *Thermal Vibrations in Crystallography* (Cambridge University Press, Cambridge 1975)
- Woolfson, M.M.: *An Introduction to X-Ray Crystallography* (Cambridge University Press, Cambridge 1978)
- Wooster, W.A.: *Diffuse X-Ray Reflections from Crystals* (Clarendon Press, Oxford 1962)
- Wooster, W.A.: *Tensors and Group Theory for the Physical Properties of Crystals* (Clarendon Press, Oxford 1973)
- Wulff, Yu.V.: *Izbrannyye raboty po kristallofizike i kristallografi* (*Selected Works on Crystal Physics and Crystallography*) (Gostekhizdat, Moscow (1952) (in Russian))
- Yamzin, I.I., Loshmanov, A.A.: *Neutron-diffraction investigation into the atomic structure of inorganic materials*, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 8(1), 1 (1972)
- Zagal'skaya, Yu. G., Litvinskaya, G.P.: *Geometricheskaya mikrokristallotografiya* (*Geometric Microcrystallography*) (Izd-vo MGU, Moskva 1976) (in Russian)
- Zamorzayev, A. M.: *Teoriya antisimmetrii i razlichnyie ee obobshcheniya* (*Antisymmetry Theory and Its Various Generalizations*) (Shtiintsa, Kishinev 1976) (in Russian)
- Zamorzajev, A. M., Galyazskij, E. I., Palitzant, A. P.: *Tsvetnaja simmetriya, obobshcheniya i prilozheniya* (*Colour Symmetry, Its Generalization and Application*) (Shtiintsa, Kishinev 1978) (in Russian)
- Zhdanov, G. S.: *Fizika tvërdogo tela* (*Solid State Physics*) (Izd-vo MGU, Moscow 1961) (in Russian)

- Zholudev, I.S.: *Simmetriya i ee prilozheniya* (Symmetry and Its Applications) (Atomizdat, Moscow 1976) (in Russian)
- Zvyagin, B.B.: *Elektronografiya i strukturnaya kristallografiya glinistykh mineralov* (Nauka, Moscow 1964) [English transl.: *Electron Diffraction Analysis of Clay Mineral Structures* (Plenum Press, New York 1967)]

晶体学期刊

- Acta Crystallographica, Section A*: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography (*Acta Crystallogr. Sect. A*), published since 1948, divided into Section A and B in 1968
- Acta Crystallographica, Section B*: Structural Crystallography and Crystal Chemistry (*Acta Crystallogr. Sect. B*)
- American Mineralogist* (*Am. Mineral.*), published since 1916
- Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie* (*Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*), published since 1878
- Crystal Lattice Defects* (*Cryst. Lattice Defects*), published since 1969
- Crystal Structure Communications* (*Cryst. Struct. Commun.*), published since 1972
- Doklady Akademii Nauk SSSR* (*Dokl. Akad. Nauk SSSR*), published since 1933
- Fizika Metallov i Metallovedeniye* (*Fiz. Met. Metalloved.*) [*Metal Physics and Physical Metallurgy*], published since 1955
- Fizika Tverdogo Tela* (*Fiz. Tverd. Tela*) [*Solid State Physics*], published since 1953
- Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya* (*Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.*) [*Physical Series*], published since 1936
- Journal of Applied Crystallography* (*J. Appl. Crystallogr.*), published since 1968

- Journal of Crystal Growth*(*J. Cryst. Growth*), published since 1967
- Journal of Materials Science* (*J. Mater. Sci.*), published since 1966
- Journal of Physics C: Solid State Physics*(*J. Phys. C*), published since 1968
- Journal of Physics and Chemistry of Solids*(*J. Phys. Chem. Solids*), published since 1956
- Journal of Solid State Chemistry* (*J. Solid State Chem.*), published since 1969
- Koordinatsionnaya Khimiya* (*Koord. Khim.*) [*Coordination Chemistry*], published since 1975
- Kristall und Technik* (*Krist. Tech*) , published since 1966
- Kristallografiya* (*Kristallografiya*), published since 1956
[English transl.: *Soviet Physics-Crystallography*(*Sov. Phys. Crystallogr.*)]
- Molecular Crystals and Liquid Crystals*(*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*), published since 1966
- Physica Status Solidi* (*Phys. Status Solidi*), published since 1961
- Physical Review B: Solid State*(*Phys. Rev. B*), published since 1993
- Structure Reports*(*Struct. Rep.*), published since 1956, Vol. 8 and following
- Strukturbericht*, published from 1936 to 1943
- Uspekhi Fizicheskikh Nauk*(*UsP. Fiz. Nauk*)[*Advances of Physical Sciences*], published since 1918[English transl.: *Soviet Physics-Uspekhi*(*Sov. Phys. UsP.*)]
- Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*(*Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.*), published since 1877
- Zhurnal Strukturnoi Khimii*(*Zh. Strukt. Khim.*) [*Journal of Structural Chemistry*], published since 1959

