

标定 X 射线粉末照相指数的新图解法， 推广于正交晶系与单斜晶系

陆学善

(中国科学院物理研究所)

1980年4月7日收到

提 要

本文叙述了 X 射线粉末照相指数的新图解法在正交晶系与单斜晶系中的应用。由于在这两个晶系中所须确定的原始参量多于 2，所以不可能像在四方晶系或六角晶系的情形，一次用图解法在平面上求得晶胞的所有初基参量。

本文分析了正交晶系与单斜晶系的一些特殊情形，可用新图解法对粉末照相上一些特殊情形下的衍射线指数进行标定。为方便起见，图解法是尽量用线坐标进行的。

一、引 言

正交晶系所须确定的晶胞原始参量为 3，即晶胞的三个初基平移 a, b, c ；而单斜晶系所须确定的原始参量为 4，除三个初基平移外，还有 a, c 二晶轴间的夹角 β 。当然，不可能在平面上用任何图解法一次求得该二晶系的原始参量。

在正交晶系的情形，我们的问题相当于求解一组 Diophantine 一次联立方程式：

$$\begin{aligned}\sin^2 \theta_1 &= h_1^2 A + k_1^2 B + l_1^2 C, \\ \sin^2 \theta_2 &= h_2^2 A + k_2^2 B + l_2^2 C, \\ &\dots\dots\dots \\ \sin^2 \theta_i &= h_i^2 A + k_i^2 B + l_i^2 C, \\ &\dots\dots\dots \\ \sin^2 \theta_n &= h_n^2 A + k_n^2 B + l_n^2 C.\end{aligned}\quad (1)$$

这里 $A = \lambda^2/4a^2$, $B = \lambda^2/4b^2$, $C = \lambda^2/4c^2$ ，而 h_i, k_i, l_i 是产生该反射的晶面密勒指数。

在单斜晶系，我们的问题相当于求解另一组 Diophantine 一次联立方程式：

$$\begin{aligned}\sin^2 \theta_1 &= h_1^2 A^2 + k_1^2 B^2 + l_1^2 C^2 - 2h_1 l_1 A C \cos \beta, \\ \sin^2 \theta_2 &= h_2^2 A^2 + k_2^2 B^2 + l_2^2 C^2 - 2h_2 l_2 A C \cos \beta, \\ &\dots\dots\dots \\ \sin^2 \theta_i &= h_i^2 A^2 + k_i^2 B^2 + l_i^2 C^2 - 2h_i l_i A C \cos \beta, \\ &\dots\dots\dots \\ \sin^2 \theta_n &= h_n^2 A^2 + k_n^2 B^2 + l_n^2 C^2 - 2h_n l_n A C \cos \beta.\end{aligned}\quad (2)$$

这里 $A = \lambda/2a \sin \beta$, $C = \lambda/2c \sin \beta$ ，而 $B = \lambda/2b$ 。

但在正交晶系的 $\sin^2 \theta$ 值中,其相应的反射面很可能存在着下面一些晶面族:

- (i) $(h_i, 0, 0), (0, k_i, 0), (0, 0, l_i);$
- (ii) $(h_i, k_i, 0), (0, k_i, l_i), (h_i, 0, l_i);$
- (iii) $(h_i, k, l), (h, k_i, l), (h, k, l_i);$
- (iv) $(h_i, k_i, l), (h, k_i, l_i), (h_i, k, l_i).$

(3)

这里,没有下标的指数表示在该晶面族中这个指数的值不变。

同样,在单斜晶系, $\sin^2 \theta$ 值的相应反射面也可能存在着下面一些晶面族:

- (i) $(h_i, 0, 0), (0, k_i, 0), (0, 0, l_i);$
- (ii) $(h_i, k_i, 0), (0, k_i, l_i);$
- (iii) $(h, k_i, l);$
- (iv) $(h_i, k, l), (h, k, l_i);$
- (v) $(h_i, k_i, l_i), (\bar{h}_i, k_i, l_i); (h_i, k_i, l_i), (h_i, k_i, \bar{l}_i).$

(4)

在这个假定下,标定 X 射线粉末照相的图解法就有可能得到一些结果。

二、线 坐 标

为了应用新图解法^[4]于正交晶系与单斜晶系,有必要阐明一下 Plücker 的线坐标系。

线坐标 在 X-Y 平面上任何一条直线的位置可用这条直线在 X 轴和 Y 轴上的截距的倒数来表示。这两个截距的倒数称作这一直线的线坐标。例如,直线 $ux + vy = 1$ 的线坐标为 (u, v) 。

点的方程式 在线坐标中,一点可用一方程式来表示,这是通过这一点的一族直线的方程式。例如, (x, y) 这一点,在线坐标中可用 $xu + yv = 1$ 这个方程式来代表。

在点坐标系中,直线是作为点的轨迹来看待的;而在线坐标系中,点是作为一族直线的交点来看待的,这个关系是互反的。由此可以得出下列的关系。

定理 在点坐标系中,一系列联立一次方程式的共解可用一系列直线的共同交点来代表;而在线坐标系中,则一系列联立一次方程式的共解,可用通过代表所有方程式的一系列点的一条直线来代表,这条直线在坐标轴上的截距的倒数就是这一联立方程组的共解。

为了方便起见,下文所叙述的图解法将尽量应用线坐标。在点坐标系中的条件直线,这里将代以条件点。

三、正 交 晶 系

1) 如存在着晶面族 (3) ii 的一系列衍射线,则可标绘 $(h_i^2 / \sin^2 \theta_i), (k_i^2 / \sin^2 \theta_i)$ 作为线坐标系的条件点,每一 $\sin^2 \theta_i$ 值用一种颜色或一种符号来表示, h_i 和 k_i 可为任何简单自然数,但不能同时为零。则每一 (h_i, k_i) 的排列在平面上可得到一点,这就是相当于 $\sin^2 \theta_i = h_i^2 A + k_i^2 B$ 这个方程的线坐标。如能得到 3 点或 3 点以上的点各相应于不同的 $\sin^2 \theta$ 值,如 $\sin^2 \theta_\mu, \sin^2 \theta_\nu, \sin^2 \theta_1, \dots$ 而位于一直线上,则这条直线在坐标轴上的截

距的倒数就是 A 和 B 。这是相当于下列联立方程组的共解:

$$\begin{aligned}\sin^2 \theta_\mu &= h_\mu^2 A + k_\mu^2 B, \\ \sin^2 \theta_\nu &= h_\nu^2 A + k_\nu^2 B, \\ \sin^2 \theta_\lambda &= h_\lambda^2 A + k_\lambda^2 B.\end{aligned}\quad (5)$$

应该注意, 这条直线必须与正坐标轴相截, 如图 1 中的 P 。任何通过三点而与负坐标轴相截的直线都不是我们所求的直线, 如图 1 中的 Q 。

有可能出现这样的情形, 能符合上列条件的直线不止一条。这有两种可能:

(i) 在某一坐标轴上出现的几点截距, 若除以公因数 ($4/\lambda^2$) 后, 各点成 $n_1^2:n_2^2:\dots$ 的比例, 则这几点所代表的实际上来源于同一初基参量。在这一情形, 我们选取其中的最小值作为初基参量。

(ii) 两条直线的截距其中可能有一个截距是公共的。这表示, 这两条直线代表着两组不同的方程组, 一组是有关 (A, B) 的, 另一组是有关 (B, C) 或 (A, C) 的。在这一情形, A, B, C 三个值就同时决定了。

2) 如存在着晶面族 (3) iii 的一系列衍射线, 则可取平方差

$$\Delta \sin^2 \theta_{\mu\nu} = (\sin^2 \theta_\nu - \sin^2 \theta_\mu)$$

对 $\Delta n_{\mu\nu}^2 = (n_\nu^2 - n_\mu^2)$ 进行标绘, 这里 $\sin^2 \theta_\nu > \sin^2 \theta_\mu$, 而 $n_\nu > n_\mu$ 。如存在着取自 $\sin^2 \theta$ 值不同组合的两点连成一直线, 而延伸出去能通过原点, 则这条直线的斜率就代表 A, B 或 C 。代表 $\sin^2 \theta$ 值不同组合的点各用不同颜色或不同符号来表示 (见图 2)。

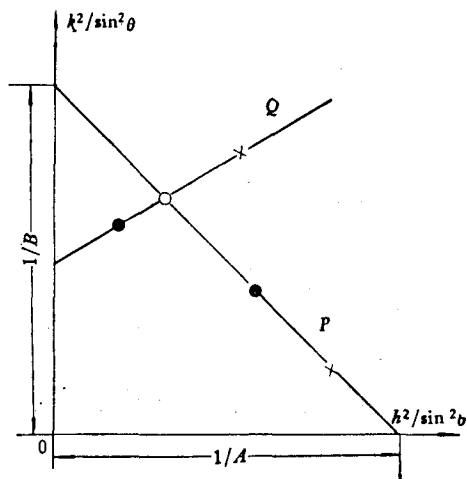


图 1

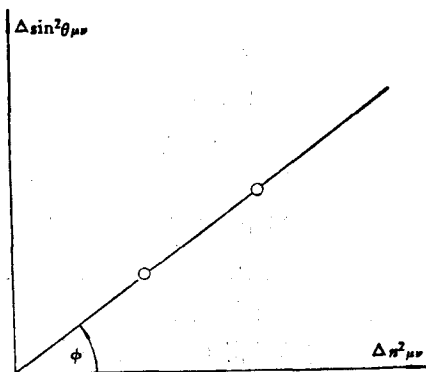


图 2

原因是很简单的, 如 $\sin^2 \theta_\mu, \sin^2 \theta_\nu, \sin^2 \theta_\lambda$ 满足下列方程组:

$$\begin{aligned}\sin^2 \theta_\mu &= h^2 A + k^2 B + l^2 C, \\ \sin^2 \theta_\nu &= h^2 A + k^2 B + l^2 C, \\ \sin^2 \theta_\lambda &= h^2 A + k^2 B + l^2 C,\end{aligned}\quad (6)$$

则

$$\sin^2 \theta_\nu - \sin^2 \theta_\mu = (l_\nu^2 - l_\mu^2) C.$$

$$\begin{aligned}\sin^2 \theta_\lambda - \sin^2 \theta_\mu &= (l_\lambda^2 - l_\mu^2) C, \\ \sin^2 \theta_\lambda - \sin^2 \theta_\nu &= (l_\lambda^2 - l_\nu^2) C.\end{aligned}\quad (7)$$

由此可见,任何两个方程式的共解将是通过原点的一条直线。

也可能出现这样的情形,连接两点而通过原点的直线不止一条,则每一条直线的斜率将分别给出 A, B 或 C 。但具有物理意义的直线的数目不可能多于 3。

3) 如存在着晶面族 (3) iv 的一系列衍射线,则可取 $\Delta h_{\mu\nu}^2 / \Delta \sin^2 \theta_{\mu\nu}$ 对 $\Delta k_{\mu\nu}^2 / \Delta \sin^2 \theta_{\mu\nu}$ 进行标绘,这里的 h 和 k 可以为任何简单自然数,但 h_μ 和 h_ν 或 k_μ 和 k_ν 不能同时为零。如有代表不同平方差的三点位于一直线上,而这条直线与正坐标轴相截,则这条直线在坐标轴上的截距的倒数各代表 $A, B; B, C$ 或 C, A 。不同平方差的点用不同颜色或不同符号来表示,见图 3。

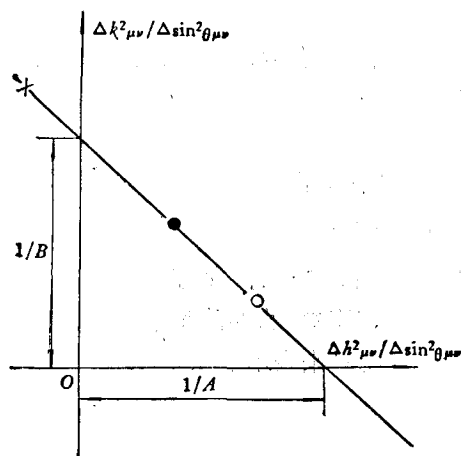


图 3

所以要采取这样的办法可以从下面的方程组来理解。如

$$\begin{aligned}\sin^2 \theta_\mu &= h_\mu^2 A + k_\mu^2 B + l_\mu^2 C, \\ \sin^2 \theta_\nu &= h_\nu^2 A + k_\nu^2 B + l_\nu^2 C, \\ \sin^2 \theta_\lambda &= h_\lambda^2 A + k_\lambda^2 B + l_\lambda^2 C,\end{aligned}\quad (8)$$

则

$$\begin{aligned}\sin^2 \theta_\nu - \sin^2 \theta_\mu &= (h_\nu^2 - h_\mu^2) A \\ &\quad + (k_\nu^2 - k_\mu^2) B, \\ \sin^2 \theta_\lambda - \sin^2 \theta_\nu &= (h_\lambda^2 - h_\nu^2) A \\ &\quad + (k_\lambda^2 - k_\nu^2) B, \\ \sin^2 \theta_\lambda - \sin^2 \theta_\mu &= (h_\lambda^2 - h_\mu^2) A \\ &\quad + (k_\lambda^2 - k_\mu^2) B.\end{aligned}\quad (9)$$

上面的标绘实际上等于求解联立方程组 (9)。标绘时, $\Delta \sin^2 \theta_{\mu\nu}$ 可永取为正, 而 $\Delta h_{\mu\nu}^2$ 和 $\Delta k_{\mu\nu}^2$ 则可正可负。唯一的限制是 $\Delta h_{\mu\nu}^2$ 和 $\Delta k_{\mu\nu}^2$ 不可能都为负。因此, 条件点不可能位于第三象限内。

我们看到, 通过上面这些图解法处理, 虽不能保证求得所有的初基参量 A, B 和 C , 但必然有可能找到其中的一个或两个参量。无论如何, 我们已把一个三维空间的问题约化为一个二维空间的问题了。

4) 假定我们已求得 $C = C_0$ 。则对每一观察到的 $\sin^2 \theta_i$, 我们可有一约化条件方程式

$$\sin^2 \theta'_i = \sin^2 \theta_i - l_i^2 C_0 = h_i^2 A + k_i^2 B. \quad (10)$$

这里的 (h_i, k_i, l_i) 可为任何简单自然数的排列, 但 h_i, k_i, l_i 不可能同时为零。如

$$\sin^2 \theta'_i = l_i^2 C_0,$$

则

$$h_i = k_i = 0.$$

标绘条件点 $(h_i^2 / \sin^2 \theta'_i, k_i^2 / \sin^2 \theta'_i)$, 不同 $\sin^2 \theta'_i$ 值的条件点用不同颜色或不同符号来表示, 这里的 h_i^2 和 k_i^2 其中的一个可以为零。如有三个不同颜色或不同符号的条件点位于同一直线上, 则这条直线在正坐标轴上的截距的倒数就给出 A 和 B 。

理由是自明的, 因为我们在求解下列一组联立方程组:

$$\begin{aligned}\sin^2 \theta'_\mu &= h_\mu^2 A + k_\mu^2 B, \\ \sin^2 \theta'_\nu &= h_\nu^2 A + k_\nu^2 B, \\ \sin^2 \theta'_\lambda &= h_\lambda^2 A + k_\lambda^2 B.\end{aligned}\quad (11)$$

(参阅图 3, 这里的横坐标代表 $h_i^2 / \sin^2 \theta'_i$, 而纵坐标代表 $k_i^2 / \sin^2 \theta'_i$, 但横坐标值不能为负.)

5) 再假定我们已求得两个初基参量 $B = B_0$ 和 $C = C_0$, 则对每一观察到的 $\sin^2 \theta_i$ 值, 我们有另一约化条件方程式

$$\sin^2 \theta'' = \sin^2 \theta_i - (k_i^2 B_0 + l_i^2 C_0) = h_i^2 A. \quad (12)$$

这里 (h_i, k_i, l_i) 可为任何简单自然数的排列, 但不能同时为零. 如

$$\sin^2 \theta'_i = k_i^2 B_0 + l_i^2 C_0,$$

则 $h_i = 0$.

取 $\sin^2 \theta'_i$ 对 h_i^2 进行标绘, 则每一 $\sin^2 \theta'_i$ 值总有相应一点位于通过原点的同一直线上. 这条直线的斜率就是 A , 原始 $\sin^2 \theta_i$ 值的密勒指数也就同时决定了. (参阅图 2, 这里的横坐标代表 h_i^2 , 而纵坐标代表 $\sin^2 \theta'_i$.)

6) 如存在着晶面族 (3) i 的一系列衍射线, 则当然也可依照图 2 的方法, 直接取 $\sin^2 \theta_i$ 对 n^2 进行标绘. 如有一直线连接两点而通过原点, 则这一直线的斜率就是 A, B 或 C . 如有三条直线都通过原点, 则很可能它们分别代表 A, B 和 C .

必须注意, 在正交晶系, 连接两点而通过原点的直线, 它们的斜率不一定是初基参量, 也可能是 $(A + B), (B + C), (C + A)$, 或 $(A + B + C)$, 须参照其它方面所得到的结果加以鉴定.

四、单斜晶系

1) 如存在着晶面族 (4) i 的一系列衍射线, 则可依照正交晶系 6) 节的情形, 直接取 $\sin^2 \theta_i$ 对 n^2 进行标绘. 从这一标绘, 有可能获得原始参量 A^2, B^2 或 C^2 , 但也有可能所获得的是 $(A^2 + B^2), (B^2 + C^2), (A^2 + C^2 \mp 2AC \cos \beta)$, 或甚至是

$$(A^2 + B^2 + C^2 \mp 2AC \cos \beta),$$

须参照其它方面所得到的结果加以决定.

2) 如存在着晶面族 (4) ii 的一系列衍射线, 则我们有一组联立方程式

$$\sin^2 \theta_i = h_i^2 A^2 + k_i^2 B^2, \quad (13)$$

或

$$\frac{h_i^2}{\sin^2 \theta_i} A^2 + \frac{k_i^2}{\sin^2 \theta_i} B^2 = 1. \quad (13')$$

因此, 如用线坐标标绘 $(h_i^2 / \sin^2 \theta_i, k_i^2 / \sin^2 \theta_i)$, 使 (h_i, k_i) 为任何简单自然数的排列, 但 (h_i, k_i) 不能同时为零, 而不同的 $\sin^2 \theta_i$ 值用不同颜色或不同的符号来表示, 如有三点或三点以上的条件点位于同一直线上, 而这一直线与正坐标轴相截, 则这一直线在坐标轴上的截距的倒数为 A^2 和 B^2 .

如同时存在着 $(h_i, k_i, 0)$ 和 $(0, k_i, l_i)$ 两组衍射线, 则有可能找到两条这样的直线,

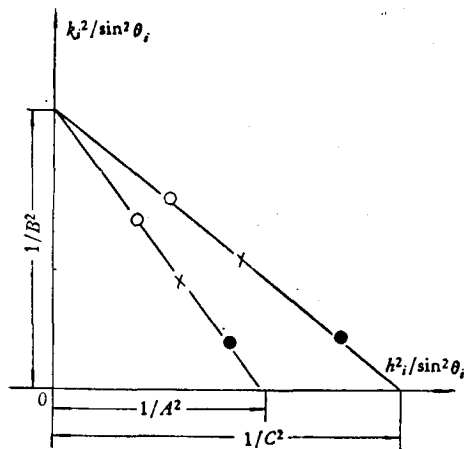


图 4

一端同截于 $k_i^2 / \sin^2 \theta_i$ 轴上, 而另一端则截于水平轴上不同的两点, 另一条直线的截距的倒数为 C^2 (见图 4).

3) 如存在着 (4) iii 的一系列衍射线, 则其中任何两条衍射线的 $\sin^2 \theta$ 值可写作

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta_i &= h_i^2 A^2 + k_i^2 B^2 + l_i^2 C^2 \\ &\quad - 2h_i l_i A C \cos \beta, \\ \sin^2 \theta_j &= h_j^2 A^2 + k_j^2 B^2 + l_j^2 C^2 \\ &\quad - 2h_j l_j A C \cos \beta. \end{aligned} \quad (14)$$

故

$$\begin{aligned} \Delta \sin^2 \theta_{ij} &= \sin^2 \theta_j - \sin^2 \theta_i = (k_j^2 - k_i^2) B^2 \\ &= \Delta k_{ij}^2 B^2. \end{aligned} \quad (14')$$

可以看到, 如我们作 $\Delta \sin^2 \theta_{ij}$ 对 Δk_{ij}^2 的标绘而用不同颜色或不同符号代表不同的平方差值 $\Delta \sin^2 \theta_{ij}$, 如有两点或两点以上的不同颜色或不同符号的点连成一直线而这条直线通过原点, 则这条直线的斜率就是 B^2 . 这里 k_i 和 k_j 可为任何整数, k_i 可为零. (参阅图 2, 这里的横坐标代表 Δk_{ij}^2 , 而纵坐标代表 $\Delta \sin^2 \theta_{ij}$.)

4) 如存在着 (4) iv 的一系列衍射线, 则其中任何两条衍射线的 $\sin^2 \theta$ 值可写作

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta_i &= h_i^2 A^2 + k_i^2 B^2 + l_i^2 C^2 - 2h_i l_i A C \cos \beta, \\ \sin^2 \theta_j &= h_j^2 A^2 + k_j^2 B^2 + l_j^2 C^2 - 2h_j l_j A C \cos \beta. \end{aligned} \quad (15)$$

故

$$\Delta \sin^2 \theta_{ij} = \Delta h_{ij}^2 A^2 + l \Delta h_{ij} \cdot 2 A C \cos \beta \quad (16)$$

或写作

$$\frac{\Delta h_{ij}^2}{\Delta \sin^2 \theta_{ij}} A^2 + \frac{l \Delta h_{ij}}{\Delta \sin^2 \theta_{ij}} \cdot 2 A C \cos \beta = 1. \quad (16')$$

如我们把 $2 A C \cos \beta$ 作为一个未知变量来看待, 则上列方程式在 A^2 和 $2 A C \cos \beta$ 坐标系中代表一直线. 因此, 如用线坐标标绘 $(\Delta h_{ij}^2 / \Delta \sin^2 \theta_{ij}, l \Delta h_{ij} / \Delta \sin^2 \theta_{ij})$ 各点而把不同 $\Delta \sin^2 \theta_{ij}$ 的点用不同颜色或不同符号来表示, 如有三种或三种以上颜色的点位于同一直线上, 则这条直线在坐标轴上的截距, 其倒数就是 A^2 和 $2 A C \cos \beta$. 标绘时 $\Delta \sin^2 \theta_{ij}$ 永取为正, 故 Δh_{ij}^2 也永为正, 但 $l \Delta h_{ij}$ 则可正可负.

也可能存在着另一条直线, 这条直线所代表的是下列方程组的共解:

$$\frac{\Delta l_{ij}^2}{\Delta \sin^2 \theta_{ij}} C^2 + \frac{h \Delta l_{ij}}{\Delta \sin^2 \theta_{ij}} \cdot 2 A C \cos \beta = 1. \quad (17)$$

显而易见, 在这个情形, 坐标轴上的截距的倒数分别为 C^2 和 $2 A C \cos \beta$, 两条直线必相交于横坐标轴上, 见图 5.

知道了 A 和 C , 就可从 $2 A C \cos \beta$ 算出 β 来了.

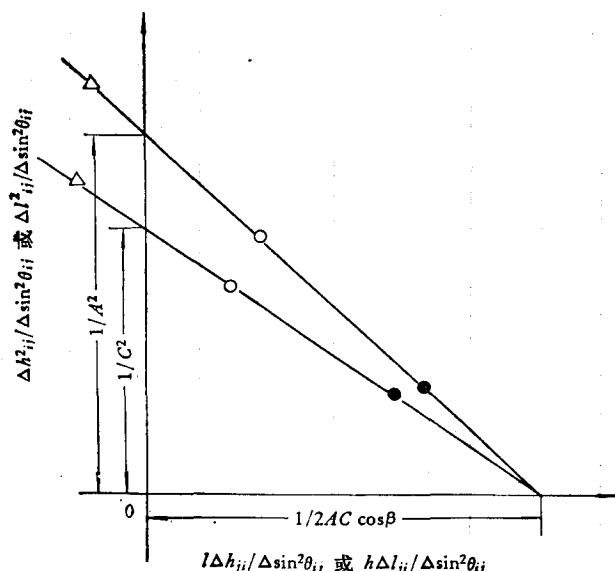


图 5

5) 如存在着 (4) v 的一些成对衍射线, 则其中任何一对衍射线的 $\sin^2 \theta$ 值可写作

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta_i &= h^2 A^2 + k^2 B^2 + l^2 C^2 - 2hlAC \cos \beta, \\ \sin^2 \theta_j &= h^2 A^2 + k^2 B^2 + l^2 C^2 + 2hlAC \cos \beta. \end{aligned} \quad (18)$$

故

$$\Delta \sin^2 \theta_{ij} = 4hlAC \cos \beta \quad (19)$$

或

$$(\Delta \sin^2 \theta_{ij} / 2hl) = 2AC \cos \beta. \quad (19')$$

由此可见, 如将 $\Delta \sin^2 \theta_{ij}$ 除以 2 的整倍数, 而能得到若干相等的商, 则这个商很可能就是 $2AC \cos \beta$. 从所求得的 A 和 C , 就可决定 β .

五、示 例

为阐明上述这些方法的应用, 以下将以 SnF_2 为例, 进行指数标定工作. 依照 Haendler 和 Cooney^[2] 的测定, SnF_2 属单斜晶系, $a = 4.226 \text{ \AA}$, $b = 4.902 \text{ \AA}$, $c = 5.143 \text{ \AA}$, $\beta = 85.96^\circ$, 密度为 4.69 g/cm^3 , 每晶胞所含的化合物量为 2. 我们就利用他们的晶胞参量数据, 计算了整个衍射花样的 $\sin^2 \theta$ 值如表 1.

表 1 中 d_{obs} 是观察到的晶面间距, I/I_0 是相对强度, $\sin^2 \theta_{\text{calc}}$ 是依照晶胞初基参量用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射所计算出来的 $\sin^2 \theta$ 值.

表 2 是选取 11 条低角度衍射线所形成的 $\sin^2 \theta$ 值的平方差 $\Delta \sin^2 \theta_{ij}$. 如 $\sin^2 \theta_i$ 之数为 n , 则平方差 $\Delta \sin^2 \theta_{ij}$ 之数为 $C_n^2 = n(n-1)/2$.

我们试选取 0.18925, 0.22795, 0.23270, 0.24516, 0.25603, 0.32571 这几条衍射线依照方程式 (13') 作 $h_i^2 / \sin^2 \theta_i$ 对 $k_i^2 / \sin^2 \theta_i$ 的标绘, 则有表 3.

表1 SnF_2 的 $\sin^2 \theta$ 值

No.	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	I/I_0	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$	No.	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	I/I_0	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$
1	3.544	100	0.04732	22	1.391	10	0.30753
2	3.368	43	0.05215	23	1.379	4	0.31195
3	3.196	79	0.05817	24	1.352	7	0.32571
4	3.147	42	0.05989	25	1.326	18	0.33849
5	2.567	21	0.09032	26	—	—	0.33850
6	2.450	17	0.09893	27	—	—	0.33860
7	2.106	17	0.13377	28	1.309	7	0.34720
8	2.055	43	0.14075	29	1.297	5	0.35409
9	1.983	32	0.15108	30	1.283	2	0.36128
10	1.952	28	0.15624	31	1.265	6	0.37119
11	1.934	29	0.15882	32	1.242	7	0.38495
12	1.851	22	0.17334	33	—	—	0.38668
13	—	—	0.18882	34	1.229	7	0.39570
14	1.772	42	0.18925	35	1.214	6	0.40396
15	1.689	7	0.20860	36	1.203	4	0.41087
16	1.628	11	0.22505	37	1.182	5	0.42580
17	1.616	19	0.22795	38	1.171	—	0.43410
18	1.598	13	0.23270	39	—	—	0.43494
19	1.576	7	0.23958	40	1.165	—	0.43926
20	1.556	14	0.24516	41	1.153	—	0.44785
21	1.524	12	0.25603				

表2 11条低角度衍射线的 $\Delta \sin^2 \theta_{ij}$ 值

$j-i$	$\Delta \sin^2 \theta_{ij}$	$j-i$	$\Delta \sin^2 \theta_{ij}$	$j-i$	$\Delta \sin^2 \theta_{ij}$
4-3	0.00172	7-6	0.03484	7-2	0.08162
11-10	0.00258	5-2	0.03817	8-3	0.08258
2-1	0.00483	6-4	0.03904	7-1	0.08645
10-9	0.00516	6-3	0.04076	8-2	0.08860
3-2	0.00602	8-6	0.04182	9-4	0.09119
8-7	0.00698	5-1	0.04300	9-3	0.09291
4-2	0.00774	7-5	0.04345	8-1	0.09343
11-9	0.00774	6-2	0.04678	10-4	0.09635
6-5	0.00785	8-5	0.05043	10-3	0.09807
9-8	0.01033	6-1	0.05161	9-2	0.09893
3-1	0.01085	9-6	0.05215	11-4	0.09893
4-1	0.01257	10-6	0.05731	11-3	0.10065
10-8	0.01549	11-6	0.05989	9-1	0.10376
9-7	0.01731	9-5	0.06076	10-2	0.10409
11-8	0.01807	10-5	0.06592	11-2	0.10667
10-7	0.02247	11-5	0.06850	10-1	0.10892
11-7	0.02505	7-4	0.07388	11-1	0.11150
5-4	0.03043	7-3	0.07560		
5-3	0.03215	8-4	0.08086		

表 3 六条衍射线的 $n^2/\sin^2 \theta$ 值

符 号	$\sin^2 \theta$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
○	0.18925	5.284	21.136	47.556
●	0.22795	4.387	17.548	39.482
×	0.23270	4.297	17.190	38.676
△	0.24516	4.079	16.316	36.711
▲	0.25603	3.906	15.623	35.152
□	0.32571	3.070	12.281	27.632

这里的每一个数值既代表 $h_i^2/\sin^2 \theta_i$, 或 $l_i^2/\sin^2 \theta_i$, 也代表 $k_i^2/\sin^2 \theta_i$. 假定在这个范围内 h_i, k_i, l_i 的最大值为 3, 则相应于每一 $\sin^2 \theta_i$ 值, 可能有 (0, 1), (0, 2), (0, 3), (1, 0), (1, 1), (1, 2), (1, 3), (2, 0), (2, 1), (2, 2), (2, 3), (3, 0), (3, 1), (3, 2), (3, 3) 15 种排列, 所以这一标绘图应该有 $6 \times 15 = 90$ 个条件点 (见图 6). 可以看到, 这个图是以和坐标轴成 45° 的等分线相对称的. 假定纵坐标代表 $k_i^2/\sin^2 \theta_i$, 而横坐标代表 $h_i^2/\sin^2 \theta_i$ 或 $l_i^2/\sin^2 \theta_i$, 则两直线在纵坐标轴上的公共截距为 $1/B^2$, 而在横坐标轴上的截距分别为 $1/A^2$ 和 $1/C^2$. 由此可计算得 $A^2 = 0.02258$, $B^2 = 0.02473$, $C^2 = 0.03344$.

必须指出, 如所选取的 $\sin^2 \theta_i$ 不属于 (4) ii 的范畴, 则包括这些 $\sin^2 \theta_i$ 值所偶然形成的直线, 它在坐标轴上的截距必不重复出现于横坐标与纵坐标.

从直线所通过的交点, 我们就可直接标定这些衍射线的指数如下:

$\sin^2 \theta$	h, k, l
0.18925	2, 2, 0
0.22795	3, 1, 0
0.23270	0, 2, 2
0.24516	1, 3, 0
0.25603	0, 3, 1
0.32571	0, 1, 3

到此为止, 我们已求得三个初基参量 A^2, B^2 和 C^2 , 本就可进一步求 $\cos \beta$ 了. 为示范起见, 我们将另从方程式 (16) 的关系来求 B^2 .

试选取 $\sin^2 \theta_i = 0.05215, 0.15108, 0.44785$ 的三条衍射线, 而求得其相互间的平方差 $\Delta \sin^2 \theta_{ij} = 0.09893, 0.29677, 0.39570$. 更假定 $k_i \leq 4$, 则 Δk_{ij}^2 可为 1, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 12, 15, 16. 图 7 是 $\Delta \sin^2 \theta_{ij}$ 对 Δk_{ij}^2 的标绘. 可以看到, 有一条直线连接 3 个条件点而通过原点. 这条直线的斜率为 $\tan \phi = 0.39570/16 = 0.0247312$. 应该指出, 由于纵横二坐标轴所用的标度不同, 图中的 ϕ 并不能代表真实的 ϕ 值, 但从纵横二坐标值所求得的斜率却是真实的, 这就是我们所求的 B^2 值, 结果与从图 6 中所获得的相符.

余下的问题就是求 β 了.

在表 2 中我们注意到, 其中出现一些重复出现的 $\Delta \sin^2 \theta_{ij}$ 值, 而它们之间又存在着简单的比例关系, 见表 4.

假定这些平方差系由一些成对的衍射线 $(h, k, l), (\bar{h}, k, l)$ 或 $(h, k, l), (h, k, \bar{l})$ 所形成, 则依照方程式 (19'), 这些平方差值各除以 2 的倍数必然可得一常数, 这个常数

就是 $2AC \cos \beta$, 已经知道了 AC , 就可求得 $\cos \beta$. 因已知

$A = 0.1502664$, $C = 0.1828660$,
故 $\cos \beta = 0.0704335$, 而 $\beta = 85.96^\circ$.

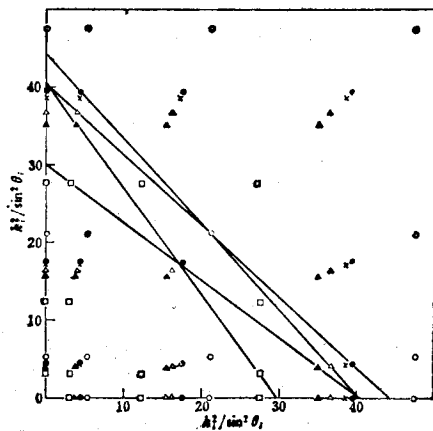
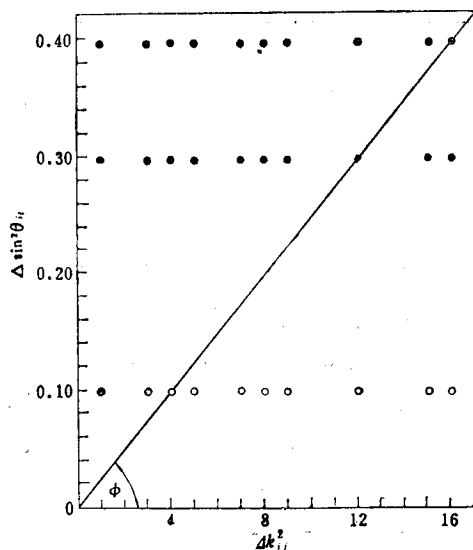


图 6



图

问题本来到此已可结束. 为示例起见, 我们将从另一方面来求 A^2 , C^2 和 $\cos \beta$.

表 4 一些重复出现的 $\Delta \sin^2 \theta_{ij}$ 值

$j-i$	$\Delta \sin^2 \theta_{ij}$	$n = hl$	$\Delta \sin^2 \theta_{ij}/2n$
4-2	0.00774	1	0.0038700
11-9	0.00774	1	0.0038700
10-8	0.01549	2	0.0038725

假定存在着 (4) iv 的一些衍射线. 我们选取一系列平方差值 $\Delta \sin^2 \theta_{ij}$, 而取平方差的倒数为 $1/\Delta$, 则每一平方差值 Δ , 必有一相应的 $\Delta h_{ij}^2/\Delta$, 也必有一相应的 $l\Delta h_{ij}$ 以满足方程式 (16'). 假定 $|h|, k, |l| \leq 3$, 则 Δh_{ij}^2 可等于 0, 1, 3, 4, 5, 8, 9. Δh_{ij}^2 的值既定, 则 Δh_{ij} 的值也就随之而定. 如 $\Delta h_{ij}^2 = (h_i^2 - h_j^2) = 1$, 则 $h_i = 0$, h_j 可为 1 也可可为 $\bar{1}$, 因此 $\Delta h_{ij} = (h_i - h_j)$ 可为 -1 , 也可可为 1. $l\Delta h_{ij}$ 也就随之决定了. 由此可见, 相应于每一平方差值 $\Delta \sin^2 \theta_{ij}$, 在 $(\Delta h_{ij}^2/\Delta \sin^2 \theta_{ij})$, $(l\Delta h_{ij}/\Delta \sin^2 \theta_{ij})$ 平面中有不少条件点可标绘, 但其中只有一点是通过方程式 (16') 或 (17) 这两条直线的.

表 5 是我们用以标绘图 8 的原始数据. 为了示意清晰起见, 图 8 中只标绘了落在直线上的条件点. 我们看到, 表 5 中相应于 $\Delta h_{ij}^2 = 0$ 的有 7 点都落在横坐标轴 $l\Delta h_{ij}/\Delta$ 上, 有两条直线在这一点相交. 在横坐标轴上的截距的倒数就是 $2AC \cos \beta$, 而在纵坐标轴上的截距的倒数则分别为 A^2 和 C^2 .

由此可以确定: $A^2 = 0.02258$, $B^2 = 0.02473$, $C^2 = 0.03344$, 而

$$2AC \cos \beta = 0.003872.$$

因此, $a = 5.1430 \text{ \AA}$, $b = 4.9021 \text{ \AA}$, $c = 4.2261 \text{ \AA}$, 而 $\beta = 85.96^\circ$. 已知每晶胞含 2 个

表 5 标绘图 8 的原始数据

$j-i$	$\Delta \sin^2 \theta_{ij}$	$1/\Delta$	Δh_{ij}^2	$l\Delta h_{ij}$	$\Delta h_{ij}^2/\Delta$	$l\Delta h_{ij}/\Delta$
11-9	0.00774	129.20	0	2	0	258.40
13-12	0.01548	64.60	0	4	0	258.40
10-8	0.01549	64.56	0	4	0	258.24
29-27	0.01549	64.56	0	4	0	258.24
26-22	0.03097	32.29	0	8	0	258.32
39-35	0.03098	32.28	0	8	0	258.24
32-25	0.04646	21.52	0	12	0	258.24
22-18	0.07483	13.36	4	-4	53.44	-53.44
27-21	0.08257	12.11	4	-2	48.44	-24.22
8-3	0.08258	12.11	4	-2	48.44	-24.22
29-21	0.09806	10.20	4	2	40.80	20.40
10-3	0.09807	10.20	4	2	40.80	20.40
26-18	0.10580	9.45	4	4	37.80	37.80
40-24	0.11355	8.81	4	6	35.24	52.86
15-5	0.11828	8.45	4	-4	33.80	-33.80
22-14	0.11828	8.45	4	-4	33.80	-33.80
12-1	0.12602	7.94	4	-2	31.76	-15.88
31-20	0.12603	7.93	4	-2	31.72	-15.86
25-13	0.14967	6.68	8	-8	53.44	-53.44
25-12	0.16515	6.06	8	-4	48.48	-24.24
28-11	0.18838	5.31	8	2	42.48	10.62
28-9	0.19612	5.10	8	4	40.80	20.40
32-13	0.19613	5.10	8	4	40.80	20.40
32-12	0.21161	4.73	8	8	37.84	37.84
35-10	0.24772	4.04	12	-6	48.48	-24.24
36-9	0.25979	3.85	8	-2	30.80	-7.70
23-2	0.25980	3.85	8	-2	30.80	-7.70
35-8	0.26321	3.80	12	-2	45.60	-7.60
38-11	0.27528	3.63	8	2	29.04	7.26
39-10	0.27870	3.59	12	2	43.08	7.18
40-10	0.28308	3.53	8	4	28.24	14.12
39-8	0.29419	3.40	12	6	40.80	20.40
35-3	0.34579	2.89	16	-4	46.24	-11.56
39-3	0.37677	2.65	16	4	42.40	10.60

化合物量 SnF_2 , 因此, 这一晶体的 X 射线密度为 4.896. 所观察到的全部的衍射线指数标定见表 6.

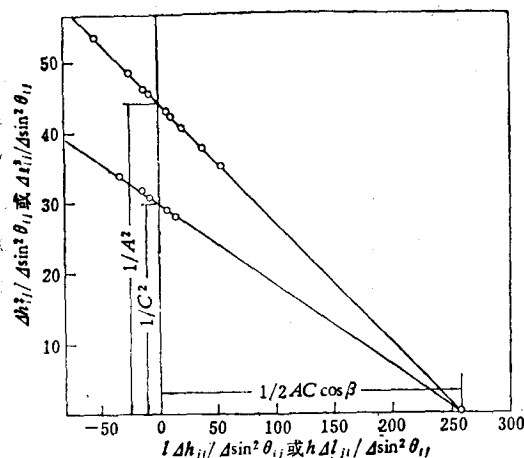


图 8

表 6 全部衍射线的指数

No.	$\sin^2 \theta$	$h k l$	No.	$\sin^2 \theta$	$h k l$	No.	$\sin^2 \theta$	$h k l$
1	0.04732	1 1 0	15	0.20860	2 0 2	29	0.35409	$\bar{2}$ 3 1
2	0.05215	1 0 1	16	0.22505	3 0 1	30	0.36128	4 0 0
3	0.05817	0 1 1	17	0.22795	3 1 0	31	0.37119	1 3 2
4	0.05989	$\bar{1}$ 0 1	18	0.23270	0 2 2	32	0.38495	$\bar{3}$ 1 2
5	0.09032	2 0 0	19	0.23958	$\bar{2}$ 0 2	33	0.38668	$\bar{1}$ 3 2
6	0.09893	0 2 0	20	0.24516	1 3 0	34	0.39570	0 4 0
7	0.13377	0 0 2	21	0.25603	0 3 1	35	0.40396	4 1 1
8	0.14075	2 1 1	22	0.30753	2 2 2	36	0.41087	1 2 3
9	0.15108	1 2 1	23	0.31195	1 0 3	37	0.42580	3 3 0
10	0.15624	$\bar{2}$ 1 1	24	0.32571	0 1 3	38	0.43410	$\bar{1}$ 2 3
11	0.15882	$\bar{1}$ 2 1	25	0.33849	3 1 2	39	0.43494	$\bar{4}$ 1 1
12	0.17334	1 1 2	26	0.33850	$\bar{2}$ 2 2	40	0.43926	$\bar{2}$ 1 3
13	0.18882	$\bar{1}$ 1 2	27	0.33860	2 3 1	41	0.44785	1 4 1
14	0.18925	2 2 0	28	0.34720	$\bar{3}$ 2 1			

六、讨 论

正像所有其它的图解法及解析法一样, 本文所叙述的图解法, 其成功的关键全在于有可靠的实验数据, 而且实验数据必须经过对系统误差的校正. 关于校正系统误差的方法, 作者在文献[3]中已介绍过.

必须承认, 本文中所叙述的图解法, 由于所考虑的是一些特殊情形, 而这些特殊情形又不是常常可遇到的; 因此, 在选择原始数据方面必然存在着一定的偶然性. 例如, 从本例中的头六条衍射线, 我们就得不到属于 $(h_i, k_i, 0)$ 或 $(0, k_i, l_i)$ 的三个条件点; 因此, 用方程式 (13') 来标绘将得不到 A^2 , B^2 或 C^2 . 比较妥当的办法是多用几个 $\sin^2 \theta_i$ 值. 但

是这样, 所用的 h_i , k_i 或 l_i 值就不能太小, 条件点将显得太密集了。同样, 在用方程式 (16') 或 (17) 求解 $2AC \cos \beta$ 时, 从一开始我们并不知道这些 $\sin^2 \theta_i$ 值是否符合 (4) iv 的条件。如某一平方差的 $\sin^2 \theta_i$ 值并不符合 (4) iv 的条件, 那末从这个平方差值所获得的一系列条件点, 理论上将不会有一点落在如图 8 所示的任何一条直线上。唯一的办法只能多试几个平方差值。

总之, 本工作从原则上提供了一些可资利用的方法, 但在实际应用方面肯定有一定的困难。比较而论, 正交晶系的情形要容易处理些。

确定正交晶系和单斜晶系晶胞这个过程从几何学上讲是一个三维的问题, 而从代数上讲是一个三元或四元的问题, 所以我们无法像在四方晶系或六角晶系的情形, 在平面上利用晶胞内所含的原子数或位形单位数必须是整数这个物理条件。唯一的办法是用图解法确定晶胞后, 再用该晶体的密度来证明: 这个晶胞是物理地可能的。

余守宪同志参加了初期工作, 特此致谢。

附 录

令 $\Delta h_{ij}^2 = (h_j^2 - h_i^2)$, 而 h_i 可为零, 则凡属于 $(4n+2)$ 的一切正整数都不可能为二整数的平方差, 这里 n 可为任何自然数。

兹将 $h \leq 10$ 的平方差列表如下 (见附表 1), 以供参考。凡不属于 $4n+2$ 而不见于表中的正整数, 则 $h > 10$ 。

附 录 表 1

Δh_{ij}^2	$h_j - h_i$	$h_j - h_i$	Δh_{ij}^2	$h_j - h_i$	$h_j - h_i$	Δh_{ij}^2	$h_j - h_i$	$h_j - h_i$
1	1-0		24	5-1		60	8-2	
3	2-1		25	5-0		63	8-1	
4	2-0		27	6-3		64	8-0	10-6
5	3-2		28	8-6		65	9-4	
7	4-3		32	6-2	9-7	72	9-3	
8	3-1		33	7-4		75	10-5	
9	3-0	5-4	35	6-1		77	9-2	
11	6-5		36	6-0	10-8	80	9-1	
12	4-2		39	8-5		81	9-0	
13	7-6		40	7-3		84	10-4	
15	4-1	8-7	45	7-2	9-6	91	10-3	
16	4-0	5-3	48	7-1	8-4	96	10-2	
17	9-8		49	7-0		99	10-1	
19	10-9		51	10-7		100	10-0	
20	6-4		55	8-3				
21	5-2		56	9-5				

参 考 文 献

- [1] 陆学善, 物理学报, **29** (1980), 1444.
- [2] H. M. Haendler & W. A. Cooney, *Acta Cryst.*, **16** (1963), 1243.
- [3] 陆学善, 物理学报, **29** (1980), 257.

THE EXTENSION OF THE NEW GRAPHIC METHOD FOR INDEXING DEBYE-SCHERRER PHOTOGRAPHS TO ORTHORHOMBIC AND MONOCLINIC SYSTEMS

LU XUE-SHAN (S. S. LU)

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The new graphic method of indexing Debye-Scherrer photographs has been extended to orthorhombic and monoclinic crystals. Line coordinates are amply utilized. Thus the condition that the solution of a series of Diophantine simultaneous linear equations is represented by the interception of a series of conditional lines is replaced by a series of conditional points that passes through a common straight line, the reciprocal intercepts of which on the coordinate axes represent the common solution.

Only special cases have been considered. For the orthorhombic system, it is supposed that among the observed lines, there exists a series of reflexions belonging to (1) $(h_i, 0, 0), (0, k_i, 0), (0, 0, l_i)$; (2) $(h_i, k_i, 0), (0, k_i, l_i), (h_i, 0, l_i)$; (3) $(h_i, k, l), (h, k_i, l), (h, k, l_i)$ or (4) $(h_i, k_i, l), (h, k_i, l_i), (h_i, k, l_i)$. And for the monoclinic system, it is supposed that there exists a series of reflexions belonging to (1) $(h_i, 0, 0), (0, k_i, 0), (0, 0, l_i)$; (2) $(h_i, k_i, 0), (0, k_i, l_i)$; (3) (h, k_i, l) ; (4) $(h_i, k, l), (h, k, l_i)$ or (5) $(h_i, k_i, l_i), (\bar{h}_i, k_i, l_i), (h_i, k_i, \bar{l}_i)$. Here the index without a subscript indicates that it remains unchanged in the family of reflexions.

A novel feature in this work is that the concept of quadratic difference $\Delta \sin^2 \theta_{ij} = \sin^2 \theta_j - \sin^2 \theta_i$ has been introduced into the graphic method. Thus if there is a set of reflexions in the monoclinic system belonging to the family (h, k, l) , and if we plot $(\Delta h_{ij}^2 / \Delta \sin^2 \theta_{ij}, l \Delta h_{ij} / \Delta \sin^2 \theta_{ij})$ as conditional points, and if there exists a straight line connecting three or more conditional points arising from different $\Delta \sin^2 \theta_{ij}$, then the reciprocal intercepts of the straight line on the coordinate axes will give A^2 and $2AC \cos \beta$, where $A = \lambda / 2a \sin \beta$ and $C = \lambda / 2c \sin \beta$.