

# 分析透射式勞里X光底片的新方法

國中教師組物理科第三名

台北市士林國民中學

作 者：陳和松

## 一、研究動機

X-ray 分析在今日有多種用途，不論分子結構或材料的選擇，均有極大的貢獻。可是在使用勞里法 ( Laue method ) 分析立方晶體 ( cubic crystal ) 時，發現此法不僅浪費時間，而且效果很差。在師大，我曾經以一個月的時間，學習以前大家所使用的分析法 \*。結果發現不但分析的工具不好找，而且分析的結果令人不滿意。因此，我下定決心要找出一種更方便、快而準確的方法。( Her Song - Method )。

\*註：參閱 Element of X-ray crystallography  
chap. 14. Leonid V. Azaroff

## 二、研究目的

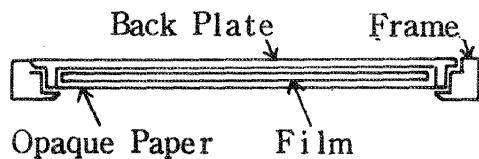
勞里法 ( Laue Method ) 在使用上有二個主要的作用，尋找晶體的對稱性 ( symmetry )，決定晶體的方向性 ( orientation )。因此，下文中，將看到針對這二種目的所發展出來又快、又準的新方法。文中也將略提以前的舊方法是如何進行的。

## 三、研究設備器材

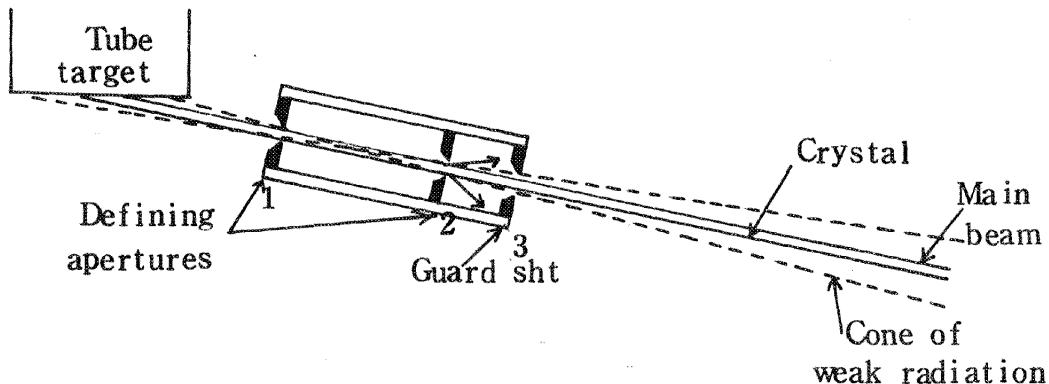
(一) X-ray

Copper X-ray tube , 30 kev , 25 mA

(二) 底片 柯達 ASA 3000



### (三)對焦

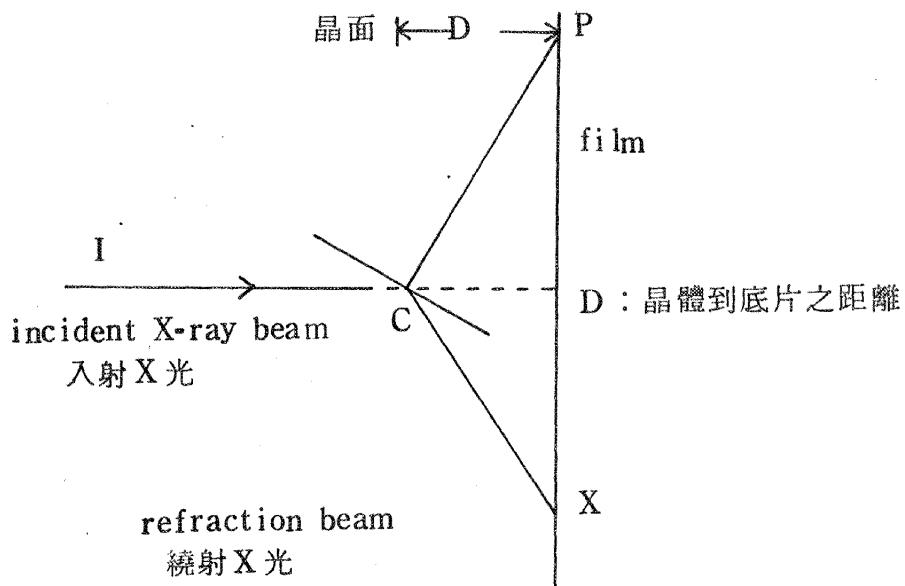


NaCl 晶體：以飽和食鹽水成長二十天的單晶 NaCl 晶體。

電腦及週邊：蘋果二號，磁碟機二部及印表機。

## 四、原 理

### (一)轉變成每個晶面的法向量



如圖  $\overrightarrow{IC}$  為入射 X 射線，照射於 C 點的食鹽晶體後，在底面  $PX$  上得到一亮點 X，則知其繞射線為  $\overrightarrow{CX}$ ，由於繞射線對於每個晶面並

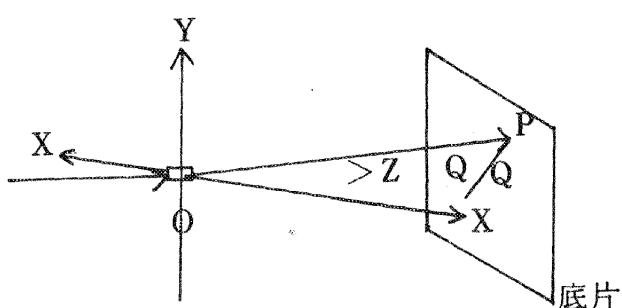
不唯一，所以我們以每一晶體唯一的法向量代表此晶面。（O點爲直接透射的亮點）

$$\text{由圖 3 , 可得 } \frac{\overline{OP}}{CO} = \cot \phi$$

$$\frac{\overline{OX}}{CO} = \tan 2\phi$$

經過簡單的數學運算，可得

$$\overline{OP} = D \cot \left[ \frac{1}{2} \tan^{-1} \left( \frac{\overline{OX}}{D} \right) \right]$$



以C爲原點，由圖 4 可知晶面之法向量爲

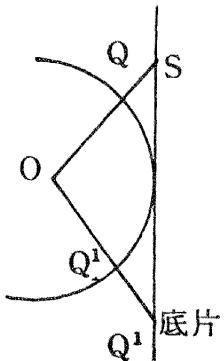
$$\overrightarrow{OP} = \left( D \cot \left[ \frac{1}{2} \tan^{-1} \left( \frac{\overline{OX}}{D} \right) \right] \cdot \cos(\pi + \theta) \right)$$

$$D \cot \left[ \frac{1}{2} \tan^{-1} \left( \frac{\overline{OX}}{D} \right) \right] \cdot \sin(\pi + \theta), D )$$

X光底片上的每個亮點，經過此一變換後，即可代表每一晶面的法向量，而法向量的旋轉即可代表整個晶體的旋轉，我們就利用此性質尋找晶體的對稱性。

## (二) 旋轉

利用晶面法向量的不變性，我們再利用尤拉旋轉公式，旋轉晶面法向量，以代表晶體轉動時，晶面法向量的改變，因此可用以預測晶體的對稱性。



爲了方便，我們先把底片上的點轉到球面上 ( $\frac{D}{OS} \cdot \vec{CP}$ )，再經尤拉轉換公式，轉  $\alpha^\circ$ ， $\beta^\circ$ ， $\gamma^\circ$ 。我們可預知某晶體的  $\vec{CP}$  將被轉至  $\vec{CQ}'$

$$\vec{CQ}' = \frac{D}{OS} \vec{CP} \cdot \begin{pmatrix} \cos\beta\cos\gamma, \cos\beta s\sin\gamma\cos\alpha + \sin\beta s\sin\alpha, \\ \cos\beta s\sin\gamma\sin\alpha - \sin\beta\cos\alpha \\ \sin\gamma, \cos\gamma\cos\alpha, \cos\gamma s\sin\alpha \\ \sin\beta\cos\gamma, \sin\gamma s\sin\beta\cos\alpha - \sin\alpha\cos\beta, \\ \sin\gamma s\sin\beta\sin\alpha + \cos\alpha\cos\beta \end{pmatrix}$$

(設晶體對 x 軸  $\alpha^\circ$ ，對 y 軸轉  $\beta^\circ$ ，對 z 軸轉  $\gamma^\circ$ )

再把點從球面上轉回底片

$$\vec{OQ}'' = \frac{D}{|\vec{OQ}Z'|} \cdot \vec{CQ}' \quad \vec{OQ}Z' \text{ 代表 } \vec{OQ} \text{ 在 } Z \text{ 軸的分量}$$

由上面的公式，我們可以將所有晶面的法向量做共同角度的旋轉，猶如晶體的旋轉一般。如此我們便可由一張 X 光底片的資料，而預測晶體作何種角度旋轉時，將有對稱性的產生。

### (三) 方向性：

在定立方晶系 (cubic) 的方向性時，我們必須求得任二晶面的夾角；根據晶面法向量的唯一性，晶面法向量的夾角即爲二晶面的夾角。

如果 A 晶面的法向量爲  $(x_1, y_1, z_1)$ ，B 晶面的法向量爲  $(x_2, y_2, z_2)$  則 A、B 晶面的夾角爲

$$\theta = \cos^{-1} \frac{x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2}{\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2}}$$

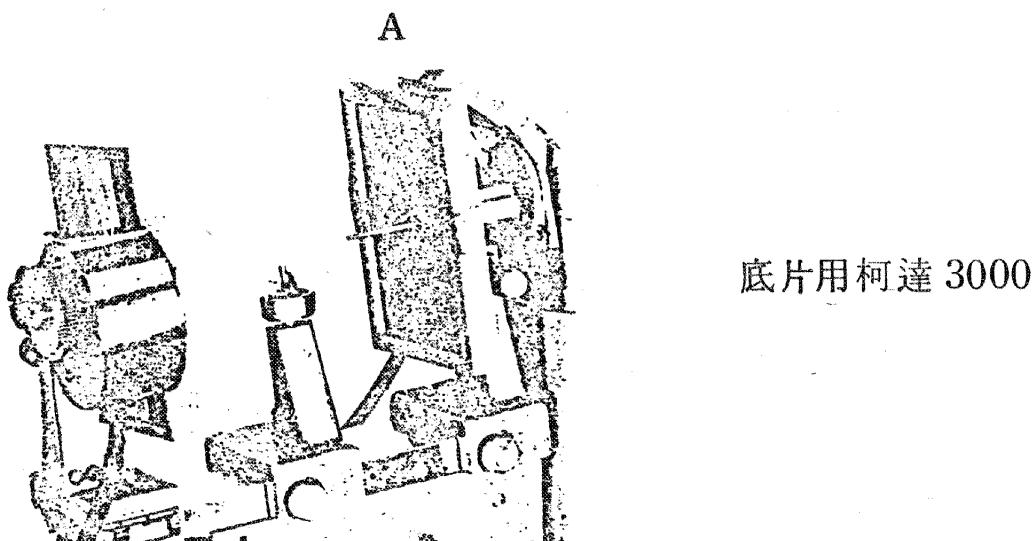
利用上式可得任二晶面的夾角

## 五、程式流程圖

每張 X 光底片約有 40 ~ 80 個亮點，如果用手算，那將是件苦差事。所以將上述的數學式轉換成培基（Basic）程式語言，列出程式的大略流程圖，便於閱讀。\* 程式流程略。

## 六、步驟和結果

(一) 將 X 光管、氯化鈉晶體及底片安排如下 (A 是反射式時竹用)

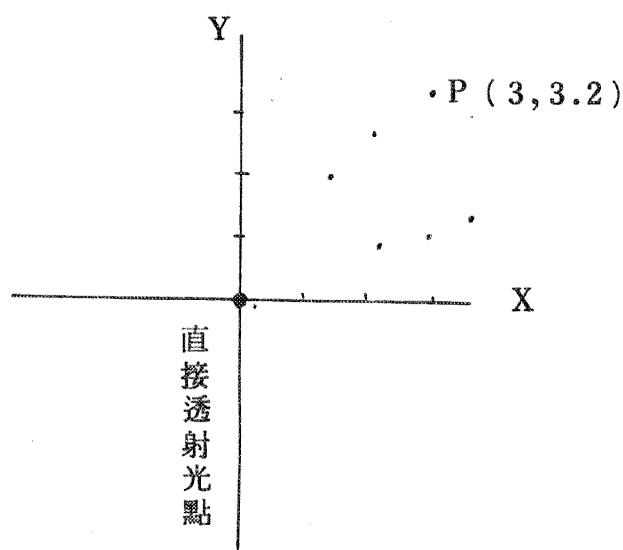


連續照射約一小時二十分。

(二) 以普通沖洗黑白底片的設備沖洗底片，並晾乾，以分析資料。

(三) 尋找對稱性。

1. 以直接透射之 X 光點為原點，定出每點的平面座標（只找出強度較大的點）。



2. 將每點座標輸入電腦

選擇 y . input Data

下圖是 X 光底片的原圖



經過座標輸入後，我們可得下圖

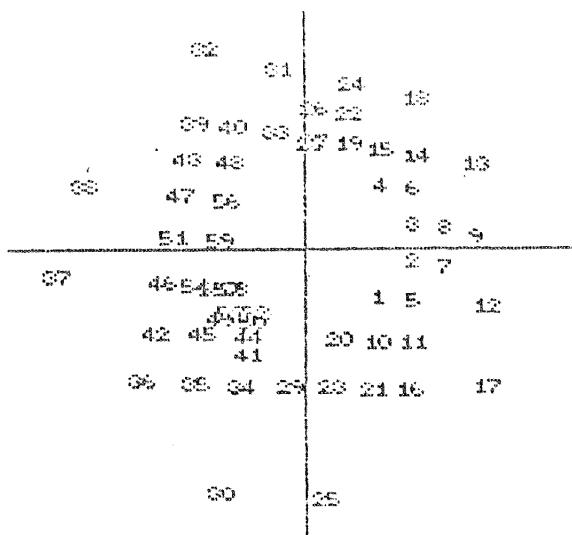


此圖為原圖的 $\frac{1}{2}$ 縮小圖，右圖為每個亮點的標號。

### 3. 轉換

選擇轉換(2) Transform Data

則原 X-ray 亮點圖—圖七，被轉換成法向量的平面圖。

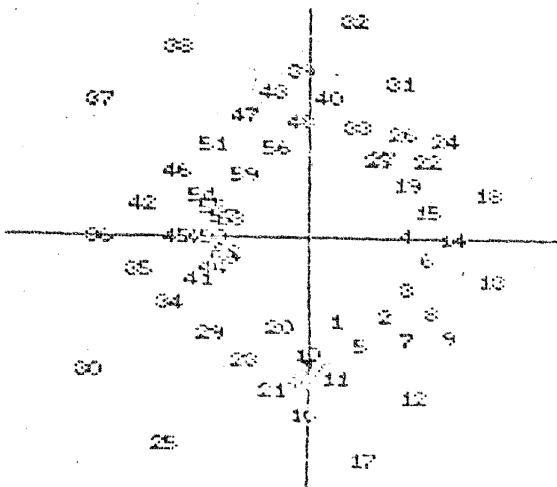


我們可以看出上圖略有四面對稱的樣子 (4-fold)。

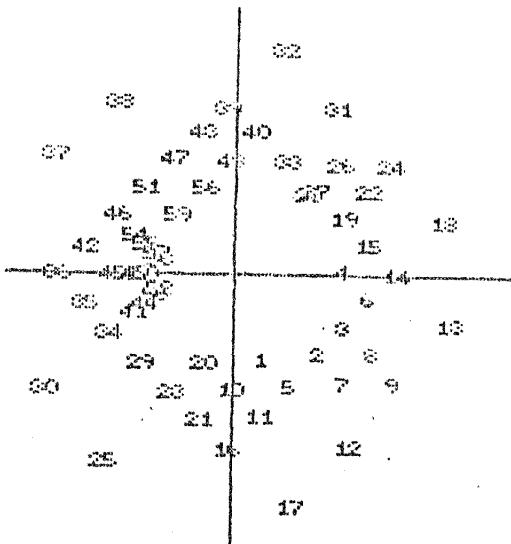
### 4. 尋找對稱性

選擇尋找對稱(3) Search for Symmetry

我們發現將 X 光對 Z 軸旋轉  $39^\circ$ ，可得圖 9



再經過Y軸旋轉 $1.8^\circ$ ，可得圖10



從圖 10 中可看出此晶體為完全四面對稱 (4-fold)，因此，我們可以預測，當我們將氯化鈉晶體對 Z 軸轉  $39^\circ$ ，對 Y 軸轉  $1.8^\circ$  時，我們可以得一張四面對稱的 X 光底片。

### 5. 調整氯化鈉晶體的角度

將氯化鈉晶體對 Z 軸轉  $39^\circ$ ，對 Y 軸轉  $1.8^\circ$ ，然後如步驟(一)，連續照射 X 光一小時二十分左右，可得對稱，和我們預測的結果一致。

#### (四) 定方向性

利用程式將每二個亮點所代表晶面的夾角求出，下列是一部份的結果（實驗值）。

P2 P3	17.1489727
P2 P4	42.0933381
P2 P5	18.3399955
P2 P6	32.7570237
P2 P7	4.69286025
P2 P8	13.8486213
P2 P9	12.0700143
P2 P10	43.0311925
P2 P11	32.6167635
P2 P12	13.7270412
P2 P13	31.6116342
P2 P14	42.8258591

將上表和下列理論值比對（附錄二表1）有較多資料說明：

(3, 0, 1) 和 (3, 1, 1) 面之夾角，理論上為 17.548°。

\*\*\*\*\*

(3 0 1)

\*\*\*\*\*

(3 0 1)	0
(3 1 1)	17.548 → P <sub>2</sub> , P <sub>5</sub> 實驗結果，為 18.33
(3 2 1)	32.311 → P <sub>2</sub> , P <sub>11</sub> 實驗結果，為 32.616
(3 3 1)	43.491
(4 0 1)	4.398 → P <sub>2</sub> , P <sub>7</sub> 實驗結果，為 4.672
(4 1 1)	14.312
(4 2 1)	26.222
(4 3 1)	36.271
(5 0 1)	7.125
(5 1 1)	13.162 → P <sub>2</sub> , P <sub>12</sub> 實驗結果，為 13.727
(5 2 1)	22.518
(5 3 1)	31.214

再比較其他點的理論和實驗值，我們發現誤差大多在 1 度以內，因此可確定每個點的 (h, k, l) 值。

## 七、討論及發展

(一) 在尋找對稱性方面：

較早的分析法中，如欲尋找晶體對稱性，必須不斷地更換晶體角度，才能照射 X 光。不但費時也縮短 X 光的壽命，而我們藉用電腦的幫助，更換一個角度不過幾十秒便可完成繁瑣的實驗。不但節省時間

，而且不難看出經過此種變換後，使得原來不明顯的對稱性，很容易被看出來。因此，此種新方法可以節省一半以上的時間。

(二)在定方向性方面：

過去是以 Leonhardt Chart 來定方向（圖略）。選擇同一曲線上亮點，再依據表上的刻度，讀出二點的角度差，這是一件煩人的工作。若計算機計算，可節省很多時間。而轉換後的圖形，其對稱性可幫助我們定方向。

(三)如果我們將晶體其他五個面的資料，均輸入電腦，再使用角度變換公式，以模擬 X-ray 從各種不同角度照射所應得的繞射圖形，可以做為 X-ray 模擬教學。

(四)在定方向性時，我們仍以人工比對的方式，如果能藉電腦幫助我們比較，將可達到完全自動化分析。只要我們輸入亮點座標，電腦自動顯示各點的方向，這使我們的分析更方便，希望能繼續研究。

## 八、參考資料

- (一) Leonid V. Azaroff , Element of X-ray Crystallography
- 。
- (二) B. D. Cullity , Elements of X-ray Diffraction 。
- (三) Harold P. Klug & Leroy E. Alexander X-ray Diffraction Procedures 。
- (四) K. S. Ravindran , H. M. Siegel , R. M. Johnson and C. D. Wiseman Algorithm for solving back - reflection Laue patterns of cubic crystals 。

## 評 話

對於晶體 X-ray 照相結果，作者研究設計一套分析處理方法，以尋找該晶體之對稱性及方向性，頗具參考價值。