

用 X 射线粉末衍射法测定晶体结构

梁敬魁

(中国科学院物理研究所)

测定的晶体结构方法很多,不同方法可以相互补充和验证。X射线衍射是测定物质相结构最常用、最方便的一种方法。本文仅就多晶 X 射线衍射方法测定材料的晶体结构作一简要的叙述。

一、X 射线粉末衍射方法

用于测定物质晶体结构的 X 射线粉末衍射的主要方法简述如下。

1. 德拜-谢乐照相法

光源用单色 X 射线,试样为多晶转动样品,用对 X 射线灵敏的胶片记录全部衍射线的位置、强度和形状。由于底片安装方式不同,有对称型正规法、对称型背射法和反对称法三种,此法只需 0.1mg 试样,试样的吸收系数可以调节,使整个照片衍射强度比较均匀。

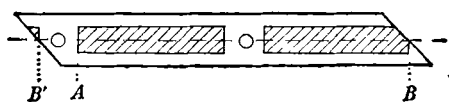


图 1 标定照相机刀边常数的胶片

对于对称型的粉末照片,必须用预先精确标定的刀边常数来校正每一照片的有效半径。图 1 是标定对称型照相机的较好方法^[1]。图中斜阴线部分为胶片感光部分, A, B 两直线是刀边。标定刀边时, B 与 B' 在圆柱体的同一刀边上。因此,刀边常数 $\theta_k = \pi(\overline{AB}/2\overline{BB'})$ 。这种标定方法只用了一个绝对常数 π , 所以它比用标准样品或直接量度要准确。而反对称法,则是靠圆孔两旁对称衍射线来确定该衍射照片的有效直径。

物理

2. 衍射仪法

光源用单色 X 射线, 用一个对 X 射线灵敏的探测器如盖革管、正比管、闪烁管等记录不同位置的衍射强度。目前广泛应用的是根据变换聚焦圆半径的原理设计的衍射仪。必须保持样品到探测器的距离不变, 并使其等于 X 射线源焦点到样品的距离。平面样品和探测器绕样品的中心轴按 1:2 的比率转动。

3. 多丝正比室

光源用单色 X 射线。替代照相底片的是, 在不同衍射位置安装尽可能多的灵敏探头。用多道分析器同时记录不同位置的衍射线强度。这种设备适用于研究瞬时过程和特殊外界条件下的衍射工作。

4. 同步辐射源

当高强度的辐射通过单色器后, 可以获得单色性与准直性都很好的单色波。也可以直接使用辐射源的连续波。当用连续波时, 固定入射角和反射角, 用 X 射线能谱分析探头(如 Li 漂移 Si 的固体探测器)记录不同波长(相当于不同面间距)的强度。

当用滤波片消除 K_{β} 辐射不能满足要求时, 用单晶体作成的单色器可以获得单色波长及其谐波。谐波很弱, 可以控制 X 射线管所加电压和利用脉冲高度分析器可将其消除。晶体单色器有两种: 一种是平面单色器。以 Fankuchen 所设计的为例, 入射线通过平面晶体反射后有聚集作用, 可以提高单色 X 射线的单位截面积的强度。平面单色器的优点是单色波的平行性好, 但光强损失很大。另一种是聚焦单色器, 是按纪尼叶聚焦原理设计的。有 Johann 和 Johanson 两种方法。用弯曲的晶体作单色器,

经反射后,把发散的单色线聚焦到探测器,它具有损失光强少的优点。

二、固溶体类型及原子位置的确定

固溶体有三种基本类型: 替代式、空位式和填隙式。可根据实验测得的精确的点阵常数和晶体密度来判断固溶体类型。每单胞的分子数 n 等于理想化合式时为替代固溶体。 n 小于理想化合式时为空位固溶体。 n 大于理想化合式时为填隙固溶体。在一个单相区内有时可出现两种固溶体类型。

对于复杂化合物固溶体的类型,虽然可从离子性质及结构特点得到信息,但最终必须根据衍射强度来确定原子的位置。衍射线的相对强度 I 按下式计算:

$$I = PF^2L_p e^{-2M} A,$$

式中 P 为多重性因子。 F 为结构因子,而

$$F = \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)],$$

其中原子散射因子 f 需经反常散射的校正,即

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \\ \simeq f_0 + \Delta f' + (\Delta f'')^2/2(f_0 + \Delta f').$$

L_p 称为洛伦兹偏振因子(又称角因子),对于非偏振光经粉末衍射,

$$L_p = (1 + \cos^2 2\theta)/(\sin^2 \theta \cos \theta);$$

对于单色偏振光源,

$$L_p = (1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta)/$$

$$[\sin^2 \theta \cos \theta (1 + \cos^2 2\alpha)],$$

其中 α 为单色器的衍射角。 e^{-2M} 表示温度因子,其中 $M = B \sin^2 \theta / \lambda^2$, $B = 8\pi^2 \bar{u}^2$, \bar{u}^2 为原子均方偏移。 A 表示吸收因子,它是试样的吸收系数和衍射角 θ 的函数。对于衍射仪,不同的衍射角吸收因子是相等的。

三、未知相晶体结构的测定

对于已知的晶体结构已汇编在 IUC 出版的“Structure Reports”中。用 X 射线粉末衍射

法测定未知相的晶体结构一般仍采用尝试法,即假设一个结构模型,使计算强度与实验衍射强度相符合。在通常情况下,未知相晶体结构的测定可循如下步骤。

1. 确定新相所具有衍射线

这一步骤是非常重要的,它是以后结构分析的基础。由于有些新相的存在的成分范围很窄,或不符合理想化学配比,获得单一新相的 X 射线衍射照片有困难,或是所得的衍射结果不能完全肯定所有的衍射线是否都属于新相。我们认为,最可靠的方法是在新相成分周围配制若干个试样,从这些衍射结果中可以唯一地确定新相所应有的衍射线。

2. 粉末衍射数据的指标化

(1) 用内标法校正衍射线位置

精确度一般要求 $\Delta \sin^2 \theta \leq 0.0005$ 。对粉末衍射数据的指标化具有决定意义的是低角度衍射线,而试样的吸收和偏心所引起的误差对低角度衍射线影响较大,必须用内标法校正。作为标准物质的点阵常数要准确知道。衍射线分布均匀,容易获得纯试样,吸收系数比较小,不致影响试样衍射线的出现。应尽量避免与试样衍射线的重叠。常用作为标准物质的有纯 Si, NaCl 和 Al 等。标准物质与待测试样的颗粒度最好不超过 $5 \mu\text{m}^{[2]}$, 两种物质必须混合均匀。在同一实验条件下获得两套衍射花样,用标准物质的 $\Delta \sin^2 \theta$ (或 Δd , $\Delta \theta$ 等)对 θ 函数 $f(\theta)$ 作图,从而校正试样的衍射线位置。也可以从标准物质的衍射线求出该实验条件下的吸收与偏心流移常数,而后校正试样的全部衍射线。

(2) 确定新相所属的晶系

对于多晶样品,确定所属晶系的较好办法是摄取该物相在不同温度(至少相差 200°C)的衍射数据,从衍射线的位移 $\cot \theta \cdot \Delta \theta$ 情况可以判断晶系。很显然,如果全部衍射线的位移量 $\cot \theta \cdot \Delta \theta$ 都是相同的,则属立方晶系,因为立方晶系膨胀系数各向同性。如果所得各衍射线的位移不尽相同,但其中有两组二条以上的衍射线的位移是相同的,同时其它衍射线的位移量又介于这两者之间的话,则很可能该晶体属

于单轴晶系(即四方、六角、三角晶系)。

(3) 衍射线的指标化

当晶体的晶系为已知或假设晶体属于某一晶系,就可以着手进行衍射线的指标化工作。粉末衍射线的指标化,对于立方晶系是比较容易的。对于有经验的工作者,一般说来视测就可以判断。对于中级晶系和低级晶系,目前主要的有三类方法:图解法、分析法和计算机程序法。

(i) 图解法:适用于四方或六角晶系。常用的有赫尔-戴维(Hall-Davey)法^[2,3]、本恩(Bunn)法^[2,3]、平行线法^[4]和三线法^[5]。

(ii) Hesse-Lipson 分析法^[2,6]:通常用于对称性高于正交晶系的晶体。它基于 $\sin^2\theta$ 的逐差 $\Delta\sin^2\theta_{ii} = \sin^2\theta_i - \sin^2\theta_j$ 出现频数。出现次数最多的可能是相应于面指数为 $(h00)$, $(0k0)$, $(00l)$ 的 $\sin^2\theta$ 值,特别是 $\sin^2\theta_{100}$, $\sin^2\theta_{010}$ 和 $\sin^2\theta_{001}$ 三个基值。当三个基值确定之后(如正交晶系),就可以计算所有面指数 (hkl) 的 $\sin^2\theta$ 值,并与观察值比较。

(iii) 计算机程序法:随着电子计算机在科研工作中的广泛应用,对于大量尝试运算的粉末衍射线指标化工作,从六十年代开始,进行了大量的研究,并在实际工作中得到广泛应用。目前常见的计算机程序主要有两类:一类是 Werner 的面指数尝试法^[7]。另一类是 Visser^[8] 的根据 de Wolff^[9] 的晶带分析法程序。

指标化结果正确与否可根据晶体的密度、衍射线出现数目对晶胞体积的限制以及 de Wolff 提出的优值指数^[9]等进行判断。

3. 单胞原子数

根据指标化结果,取衍射强度大的,测量精确、属单一面指数的衍射线(特别是高角度)用外推法或加权的最小二乘法测量晶体的点阵常数,并根据所测得的密度和试样的化学成份,确定每晶胞含有的各种原子数目。

4. 空间群的确定

将新相所属晶系和衍射线出现的系统消光规律与 120 个 X 射线群的消光表比较,可以确定属于哪一个 X 射线群。除个别的 X 射线群只

包括一个空间群外,大部分的 X 射线群都包括有两个以上的空间群。此外,还可以通过其它物理性能的测试,如压电、二次谐波分析等来判断晶体是否具有对称中心,进一步减少晶体所属的可能空间群。

5. 理想化合物和等效点系组合的初步考虑

根据单胞所含有的各种原子的数目和晶体所属的空间群的各个等效点系的等效点数目,可初步考虑各种原子可能占据的等效点系。在一般情况下,应选择与单胞中原子数目相同的等效点系。一种原子可以占据两种以上的等效点系,但是除无序固溶体外,一种等效点系不能被两种原子所占据。

在实际晶体中,有时化合物的实际成分偏离理想化合物,这种情况特别是在金属合金中可遇到。如 Mn-Ga 二元系中的 ϵ 相、 γ 相和 φ 相的理想配比成分相应为 Mn_3Ga , $MnGa$ 和 $MnGa_4$, 均不在其均匀范围内^[10]。Ni-Ga 系统的新型 γ -黄铜结构 $NiGa_4$ (单相成分为 21.2 at.% Ni) 也是明显的例子^[11]。对于这样的晶体,其理想化合物只能通过所属空间群所具有的等效点系的等效点数目来确定。

对于结构未知的晶体,下述方法可供确定等效点系组合和假设结构模型时参考。

(1) 根据衍射强度分布的基本规律,抓住特点,假设晶体结构模型

衍射线的强度是反映各种原子在晶胞中的排列,它是测定晶体结构的依据。

(a) 晶体结构是由某一种基本单胞所衍生出来的超结构或畸变型结构。

在金属合金中,如 $(Ni, Co)_3Al_4$ ^[12], $NiGa_4$ ^[11] 等晶体衍射线出现的特点是,强线相当于一个体心立方结构,面指数符合 $\Sigma h_0^2 = 2n$ 的条件,点阵常数是基本单胞的整数倍。由此可以推论,这些结构是从 CsCl 型基本结构衍生出来的超结构。结构分析结果表明, $(Ni, Co)_3Al_4$ 是由 $4 \times 4 \times 4$ 个 CsCl 型的基本单胞堆积而成,在 64 个基本单胞中的 16 个心位置有序地空着,形成一种新型的缺陷结构。 $NiGa_4$ 则是由 $3 \times 3 \times 3$ 个 CsCl 型基本单胞堆积而成。与 γ -黄

铜相比,在27个基本单胞中的12个心位置空着,空位周围的8个原子产生位移,形成了空间群为 $I23$ 的新型 γ -黄铜畸变结构。

在无机盐中也存在着这样一类衍生结构,如碘酸盐及其复盐。有的是由钙钛矿型结构畸变而来,有的是由 α - LiIO_3 结构衍生出来^[13]。衍生结构的强衍射线都与基本单胞相似,仅由于原子或分子移动、晶胞畸变、对称性降低,使衍射线发生劈裂、变宽或是出现微弱的超结构线,所以这类结构很容易从基本单胞的结构推导出等效点系的组合和原子位置。 $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$ 晶体由于空位有序而形成超结构^[14]。 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2\text{-LiIO}_3$ 固溶体随成分沿 X - Y 平面或沿 z 轴产生不同程序的畸变^[15]。

(b) 根据衍射线的强度和等效点系的附加消光规律,可基本上确定等效点系的组合。

以六角晶系的 Mn_3Ga ^[16]为例,每单胞含有 $6\text{Mn} + 2\text{Ga}$ 原子,空间群为 $P6_3/mmc$,只有等效点数目在6以下的 $6(h)$, $6(g)$, $4(f)$, $4(e)$, $2(d)$, $2(c)$, $2(b)$, $2(a)$ 等效点系可被应用。其中 $6(g)$, $4(e)$, $2(b)$ 与 $2(a)$ 四组等效点系有附加消光条件。对于 (hkl) 衍射线, l 必须是偶数。而实际上, Mn_3Ga 的 (hkl) 衍射线并不存在这一消光规律。由于衍射线强度最大的面指数是 (201) 和 (203) ,因此可以认为,单胞中至少要有六个原子对 (201) 和 (203) 衍射线的强度有贡献,才可能导致它们的强度最大。考虑到原子半径和点阵常数 c ,可以推导出 $6\text{Mn} + 2\text{Ga}$ 原子的唯一等效点系组合 $6(h) + 2(c)$ 。

(2) 根据原子半径和晶胞的点阵常数来确定等效点系的组合

几何因素在解未知结构的工作中,特别是在原子可看成刚球排列的金属合金结构方面,起着十分重要的作用。在有些情况下(如晶胞的某一个轴特别短),有可能完全靠几何因素把等效点系的组合确定下来。 V_2Ga_5 晶体结构的测定是一个很典型的例子^[17]。 V_2Ga_5 属四方晶系,空间群为 $P4/mbm$,其结构特点是 z 轴很短($c \approx 2.7 \text{ \AA}$),相当于一个原子的直径,并且在 z 轴方向只能容纳一个原子,即在一个晶胞内只

能有一层共面原子层或略带折褶的原子层。据此推导出了 V_2Ga_5 的等效点系组合。

(3) 对于大部分晶体,不象上面所举的例子那样典型

这些晶体多半都要通过反复根据衍射线强度分布的特点以及原子半径和晶体点阵常数等几何因素,排除大部分等效点系的组合,剩下几种可能的等效点系组合,最后靠尝试确定。

6. 原子参数的确定

当等效点系组合初步确定之后,可根据组成晶体的原子或分子的半径,并充分考虑形成化合物时可能引起原子间距的缩短,假设各个等效点的可能原子参数范围,而后作不同面指数衍射线的结构振幅 $|F|$ 或衍射强度 I 计算值对原子参数的关系曲线,以求得计算值与实验值符合得最好时的原子参数。对于非等轴晶系,如果有两个以上待测的参数,则可选取适当的衍射线。例如,对于单轴晶体用 $(hk0)$, $(00l)$ 等衍射线分别求得。

用来作结构振幅对原子参数关系的衍射线,其选择原则是结构振幅与原子参数关系显著,并代表着不同衍射强度的衍射线,衍射位置不重叠,同时应该包括一部分实验没有观察到

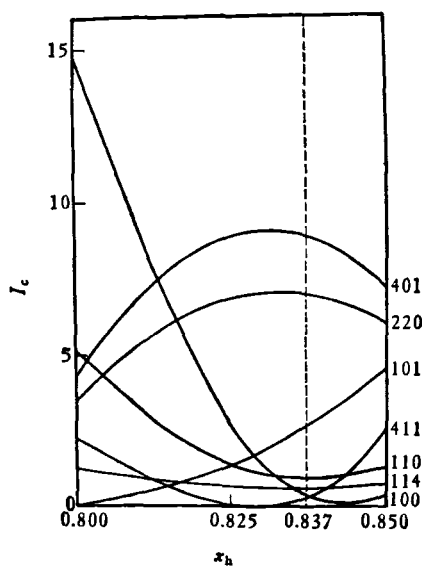


图2 Mn_3Ga 晶体原子参数的测定

的衍射线, 因为这部分衍射线的结构振幅一定很小, 一定是低于所有可观察的衍射线。这样便于确定原子参数。

图 2 是 Mn_3Ga 具有不同衍射强度的(100), (411), (110), (114), (101), (220)和(401)衍射线的计算强度随原子参数 x_h 的变化, 其相应观察强度为 0, 0, 0.9, 1.0, 2.0, 7.2 和 8.6。因此, 很容易判断 x_h 应为 0.835—0.840^[16]。

对于具有两个以上原子参数的体系, 情况就要稍为复杂些。例如 $FeGa_3$ 晶体^[18], 其空间群为 $P4_2/mnm$, 每单胞含有 12Ga 和 4Fe。12Ga 占据 $8(j) + 4(c)$, 4Fe 占据 $4(f)$ 位置, 有三个待测参数 x_j, z_j 和 x_f 。可以分别利用 $(hk0)$ 和 $(11l)$ 衍射线[由于 $(00l)$ 衍射线甚少]的强度, 用类似于确定单一原子参数的方法测定 x_j, x_f 和 z_j 值^[18]。

四、图形拟合修正晶体结构^[19]

Rietveld 根据多晶中子衍射数据, 提出了图形拟合法修正晶体结构^[20]。这一方法在粉末衍射修正晶体结构方面取得成功, 并得到了广泛应用。例如, 用中子衍射成功地修正了单胞体积为 2178 \AA^3 , 空间群为 $Amma$ 的正- $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 晶体的 41 个结构参数^[21]; 属 $P2_1$ 空间群的 Ca_3UO_6 和 Sr_3UO_6 晶体的 29 个参数^[22]。

粉末衍射的图形取决于一系列因素, 其中包括试样本身的特性, 如试样的晶体结构、完整性、晶粒度、应力、择优取向和试样吸收等; 还取决于实验条件如所用的实验方法、使用单色波长时单色晶体的性能以及仪器准直系统的几何特性等。这些因素的卷积产生了粉末衍射的图形。

Rietveld 图形拟合修正结构法就是利用电子计算机程序逐点(通过一定的实验间隔取衍射数据, 一个衍射峰可以取若干个衍射强度数据, 这样就可以有足够多的衍射强度实验点)比较衍射强度的计算值和观察值。在最小二乘法的含义上, 修正结构参数, 就是使计算峰形与观察峰形相符合, 即

$$M = \sum_i w_i \left[y_i(\text{obs}) - \frac{1}{K} y_i(\text{calc}) \right]^2$$

为最小。式中 $y_i(\text{obs})$ 和 $y_i(\text{calc})$ 分别为在 $2\theta_i$ 位置的观察衍射强度(扣除背底强度)和计算强度, 它们可能是几个布喇格衍射峰强度的叠加。 K 是比例常数, w_i 为权因子。为使最小二乘法能够收敛, 初始输入的结构参数必须基本正确。因此, Rietveld 法只用于修正结构参数, 它不能用于测定试样的未知结构。

Rietveld 法修正的参数有两类: 第一类参数是通常的结构参数, 包括在独立单位内全部原子的位置 x_j, y_j, z_j 、全部原子的各向同性或各向异性的温度因子 B_j , 以及各种原子在等效点系中的占有率 n_j 。第二类是峰形参数, 包括峰形半高宽参数 U, V, W 、仪器的零点 Z_0 、晶体的点阵常数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 、峰形的不对称性参数 D 以及择优取向参数 G 等。

1. 峰形函数

对于理想完整的晶体, 如果仪器的几何系统完全准直, 那么在没有发散度的情况下, 使用单色波, 衍射强度只发生在准确的布喇格角位置, 其它位置无衍射强度。然而在实际情况下, 必然存在晶体本征的衍射宽度、仪器的几何宽度以及由于波长不完全单色所产生的衍射宽度等, 在相应于布喇格角附近也会有衍射强度。因此, 用哪样的函数来描述衍射峰形

$$y_i = \sum_k I_k f(2\theta_i, 2\theta_B)$$

(I_k 是衍射线 k 的积分强度, 在同一 $2\theta_i$ 位置, 可以有多个不同衍射线的叠加)? 这是 Rietveld 图形拟合修正结构至关重要的问题, 很多学者对这个问题进行过探讨。对于单一衍射峰, 通常用来描述衍射线峰形的有如下几种函数:

(a) 高斯函数

$$y_i = \frac{2I_k}{H_k} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \times \exp \left[-\frac{4 \ln 2}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_B)^2 \right];$$

(b) 洛伦兹函数

$$y_i = \frac{2I_k}{\pi H_k} \left[1 + \frac{4}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_B)^2 \right]^{-1};$$

(c) 变形的洛伦兹函数

$$y_i = \frac{4I_k (\sqrt{2}-1)^{1/2}}{\pi H_k} \times \left[1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_B)^2 \right]^{-2};$$

(d) 居间的洛伦兹函数

$$y_i = \frac{(2^{2/3}-1)^{1/2} I_k}{H_k} \times \left[1 + \frac{4(2^{2/3}-1)}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_B)^2 \right]^{-1.5},$$

式中 H_k 是衍射线 k 的半高宽。

上面所列举的四种通常用来描述衍射线峰形的函数,在衍射峰最大值的两边都是对称的。但是,由于仪器垂直方向的发散度,以及衍射象差的存在,特别是在非常低或非常高的衍射角,其衍射线峰形表现出不对称性。通常用一个不对称函数乘到峰形函数中去。不对称函数为

$$1 - D(2\theta_i - 2\theta_B)^2 S \cdot \cot \theta,$$

式中 $S = 1, 0$ 或 -1 , 相应于 $(2\theta_i - 2\theta_B)$ 是正值、 0 或负值。表达不对称峰形,除加不对称参数 D 外,还可把衍射峰形分成两部分,即 $\theta \leq \theta_B$ 和 $\theta \geq \theta_B$, 用不同半高宽的洛伦兹函数或其它函数来表征,也有的用高斯函数和匀犀函数的卷积来表示不对称的衍射峰形。

2. 衍射峰的半高宽

根据 Caglioti 等人的推导^[23],半高宽 H_k 是 $\tan \theta$ 的二次函数:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W.$$

这一关系式广泛用来表示中子衍射和 X 射线 K_α 辐射的衍射峰的半高宽。

Khattak 等人^[24]把 Si 作为标准样品,用 K_β 辐射,衍射仪收集衍射数据。他们观察到半高宽 H_k 与 $\tan \theta_k$ 存在简单的关系:

$$H_k^2 = a \tan \theta_k + b.$$

Glazer 等人^[25]利用同步辐射源连续谱,求

得半高宽 H_k 与辐射能量 E_k 呈线性关系,即与辐射波长 λ_k 成反比:

$$H_k = a'E_k + b' = a''/\lambda_k + b'.$$

对于高斯函数,离开衍射峰值,衍射强度很快下降。在离开峰值 $\pm 1.5H_k$ 的位置,其衍射强度只有峰值的 0.2%。因此,对于服从高斯函数的峰形,把衍射峰只扩展到离峰值 $\pm 1.5H_k$, 不会引进大的误差。但是,对于普通光源的 x 射线衍射峰,衍射强度降低得没有那么快。通常应用洛伦兹函数、变形的洛伦兹函数或居间的洛伦兹函数来描述峰形,衍射峰范围应当扩大到 $\pm 2H_k$ 。

3. 用 Rietveld 方法所修正的结构参数是否正确可用可信度因子 R 来判别^[24]

R 值在 10% 以下,其结果可认为是满意的。

参 考 文 献

- [1] 陆学善,物理学报, 29(1980), 273.
- [2] H. P. Klug, L. E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, London, (1974).
- [3] 许顺生,金属 X 射线学,上海科技出版社,上海, (1962).
- [4] И. Недома, Расшифровка Рентгеновских Порошков, Средние Системы, Металлургия, Москва, (1975).
- [5] 陆学善,物理学报, 29(1980), 1551.
- [6] L. V. Azaroff, M. J. Buerger, The Powder Method in X-Ray Crystallography, McGraw-Hill, New York, (1958).
- [7] P. E. Werner, Z. Krist. 120 (1964), 375.
- [8] J. W. Visser, J. Appl. Cryst., 2(1969), 89.
- [9] P. M. de Wolff, Acta Cryst., 10(1957), 590; 11(1958), 664; J. Appl. Cryst., 1(1968), 108.
- [10] 陆学善、梁敬魁、石庭俊、周敏强,物理学报, 29(1980) 469.
- [11] 梁敬魁、解思深,中国科学 A 辑, 7(1983), 637; Scientia Sinica, A 26 (1983), 13C5.
- [12] 陆学善、李方华,物理学报, 29(1980), 182.
- [13] 梁敬魁、唐禄生、车广灿,结构化学, 1(1982), No. 1, 3; 1(1982), No. 2, 15.
- [14] 梁敬魁、王朝果,化学学报, 40(1982), 985.
- [15] 梁敬魁、张玉苓、刘宏斌,物理学报, 29(1980), 1023.
- [16] 张道范、梁敬魁,物理学报, 22(1966), 1004.
- [17] 陆学善、梁敬魁,物理学报, 21(1965), 977.

(下转第 100 页)