

(OH⁻)。链与链间通过活性氧与阳离子相连接。闪石链主要为闪石族矿物所具有，还发现个别矿物种，像纤硅铜矿和铅铍闪石，结构中亦具有闪石链。

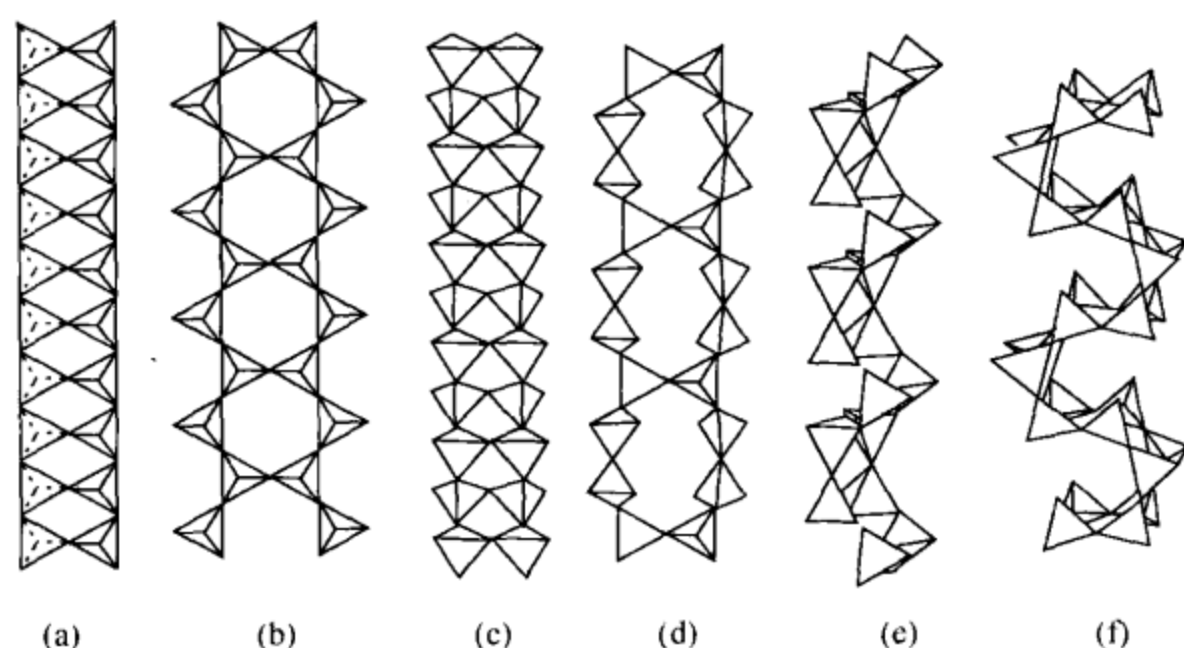


图 9.5 双链的类型

(a) 夕线石链；(b) 闪石 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ 链；(c) $\text{Li}_4 [\text{SiGe}_3\text{O}_{10}]$ 链 (合成)；(d) 硬硅钙石 $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ 链；(e) 板晶石 $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ 链；(f) 紫钠铝硅石 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ 链

(4) 蔷薇辉石链与硅灰石链相似，它是由 2 个双四面体和 1 个四面体连接而成的直线形链，以 $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ 表示 [图 9.4 (f)]。蔷薇辉石链的重复单位长

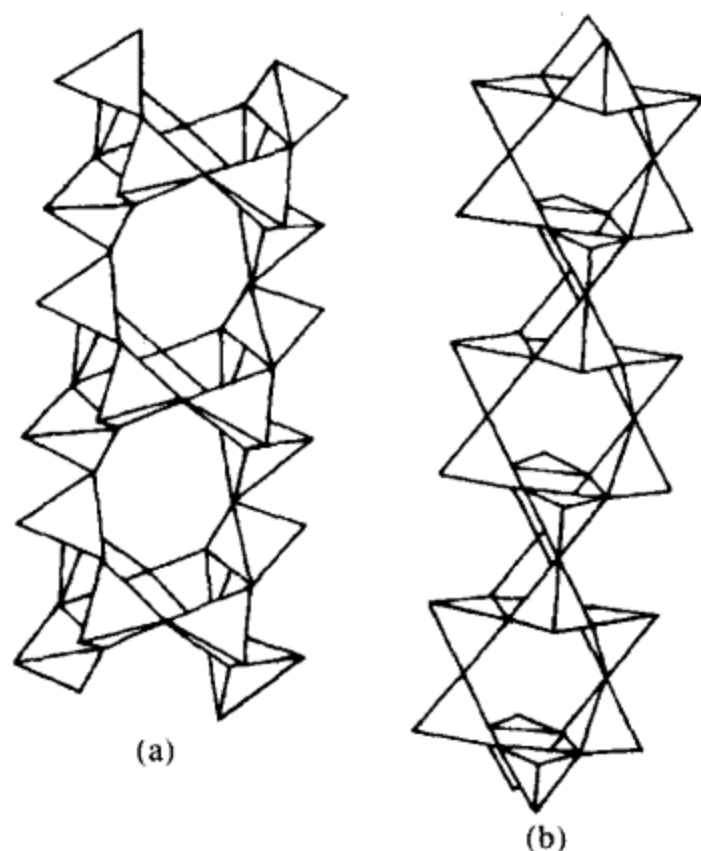


图 9.6 似管链

(a) 硅铁钠钛钾石 $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ 链；
(b) 短柱石 $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ 链，可归入架状基型

1.25 nm，每个重复单位中具有 10 个活性氧。此种链为蔷薇辉石族所特有。

(5) 硬硅钙石链是由活性氧指向相反的 2 个硅灰石链共角顶连接而成的一种双链，以 $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ 表示 [图 9.5 (d)]。链的重复单位长 0.734 nm，每重复单位中具有 20 个活性氧。具有硬钙石链的有硬硅钙石族矿物和硅铁钙钡石等。

(6) 具有近似管状链的矿物很少，已知的有硅铁钠钾石的 $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ 管状链 [图 9.6 (a)] 和硅钙钠钾石的 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ 管状链，以及归属架状基型的短柱石链 [图 9.6 (b)]。

在链状基型硅酸盐矿物中，阳离子的配位多面体同链的类型之间相互制约的关系极为明显，尤其是大阳离子的配位多面

体,对硅氧骨干往往起着支配作用。如顽火辉石 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 中 Mg^{2+} 半径为 0.072 nm, $[\text{MgO}_6]$ 八面体共棱所组成的折线形链的重复周期长度与辉石的重复周期 0.52 nm 相适应 [图 9.7 (a)]。在硅灰石 $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 中, Ca^{2+} 的半径为 0.108 nm, $[\text{CaO}_6]$ 八面体的共棱所组成的直线形链的 2 个重复周期长度则与硅灰石链的重复周期 0.73 nm 相当 [图 9.7 (b)]。又如在高温相的 $\text{Ba}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 中, Ba^{2+} 的离子半径为 0.137 nm, $[\text{BaO}_6]$ 八面体共棱所组成的直线形链的重复周期与高温 $\text{Ba}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 链的重复周期 (0.47 nm) 相适应 [图 9.7 (c)]。

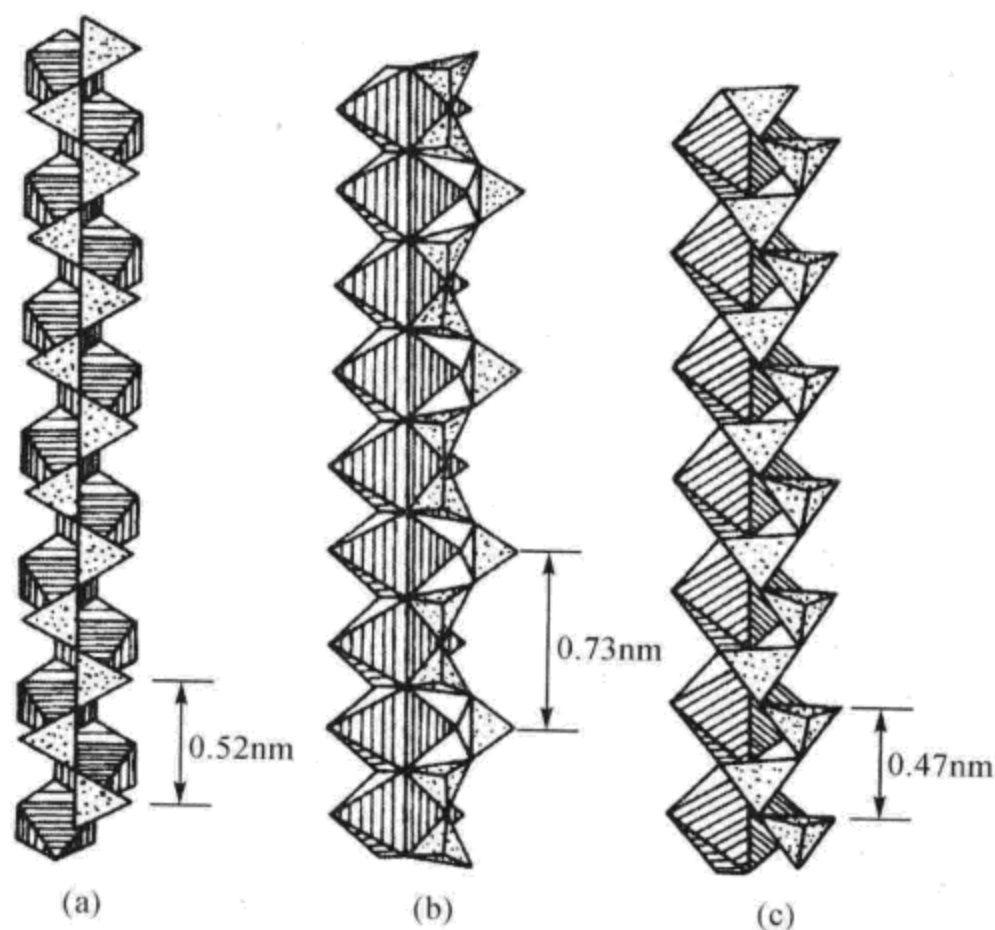


图 9.7 阳离子配位多面体与链的类型之间的制约关系
(a) 辉石链; (b) 硅灰石链; (c) 高温 $\text{Ba}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 链

3.3.2 链状基型硅酸盐的物性

在链状基型硅酸盐晶体结构中,绝大多数情况下链都是相互平行分布的,同时连接链的阳离子或其配位多面体的分布也是与链的延伸方向一致的,这种结构上的异向性比起岛状、环状基型要明显得多。因此,使硅酸盐晶体在形态上表现为单向伸长,经常呈现柱状、针状和纤维状的外形。同时,在物理性质上表现的异向性也十分明显。晶体的解理平行于链的方向较为发育。折射率在平行或近于平行链的方向较高,在垂直于链的方向较低。晶体的重折率较岛状、环状基型为大。对于组成中具有过渡元素的硅酸盐来说,它们的多色性和吸收性是非常明显的,如辉石族和闪石族的一些矿物种。

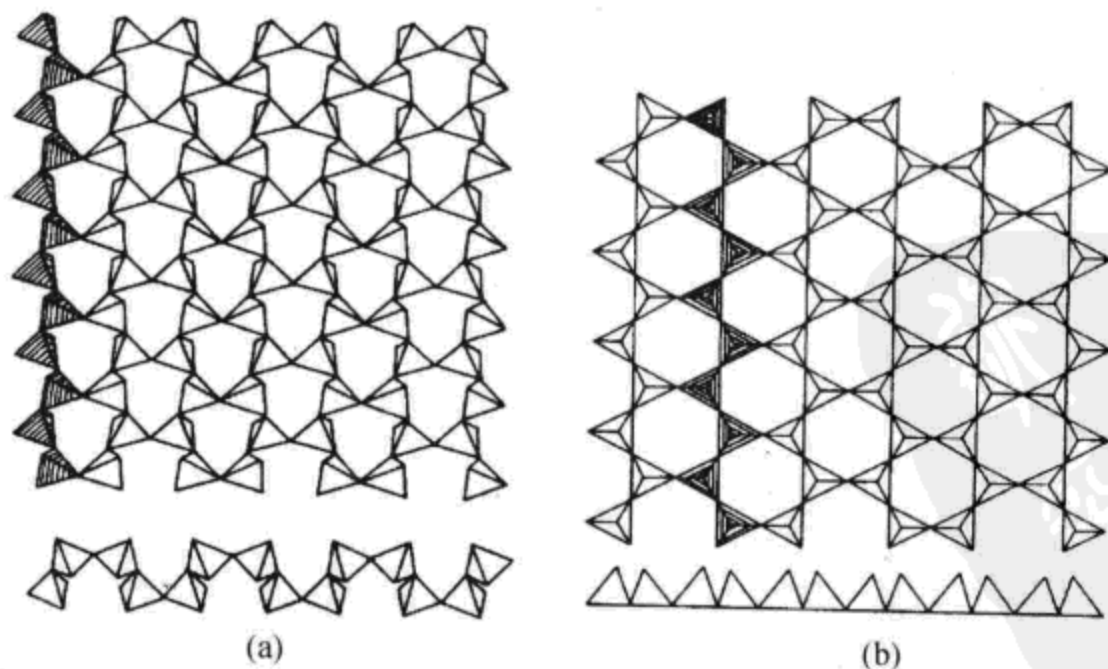
3.4 层状基型硅酸盐

层状基型硅酸盐晶体分为简单层状基型、复杂层状基型。层状基型的硅（包括铝、硼、铍）氧骨干主要是由硅（包括铝、硼、铍）氧四面体共3个角顶连接成两向展平的网层，另外也有由不同类型的硅氧四面体链与 TiO_6 八面体、 $[\text{TiO}_5]$ 单锥或 ZrO_6 八面体相连而成的网层（如层状钛硅酸盐、层状锆硅酸盐），或者由硅氧四面体与 UO_2 连接而成的网层（如层状铀硅酸盐）。在层状硅酸盐晶体中，以六方网层为主，其次是鱼眼石层、钡铁钛石层、黄长石层及星叶石层、水硅钙石层，其他类型的层只为个别矿物族种所特有。在层状硅酸盐中，连接层的阳离子有两类：一类是离子半径中等的 Fe、Mg、Al、Mn、Ti、Li 等；另一类是离子半径大的 Ca、Na、K、Ba 等。

3.4.1 层状基型硅酸盐晶体结构

1) 六方网层

六方网层是由硅（铝）氧四面体共3个角顶彼此连接成六方（或三方）状的网层，以 $[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}]$ 表示六方网层的活性氧可指向一端或两端，指向一端的可以看做由辉石链连接而成的 [图 9.8 (b)]。在层状硅酸盐中，最常见的是云母结构层，它是由2个六方网层、活性氧指向相对的夹一层阳离子（半径中等的阳离子）所构成 [图 9.9 (a)、(b)、(c)]。具有这种结构的有云母族、滑石-叶蜡石族、黄绿脆云母族、绿泥石族、蒙脱石-蛭石族、黑硬绿泥石族、水云母族、镁珍珠云母族、硅硼锂铝石族和锂白榴石族。另外，由单层六方网层同阳离子结合而成的单层结构 [图 9.9 (d)、(e)、(f) 和图 9.10 (a)、(b)] 有



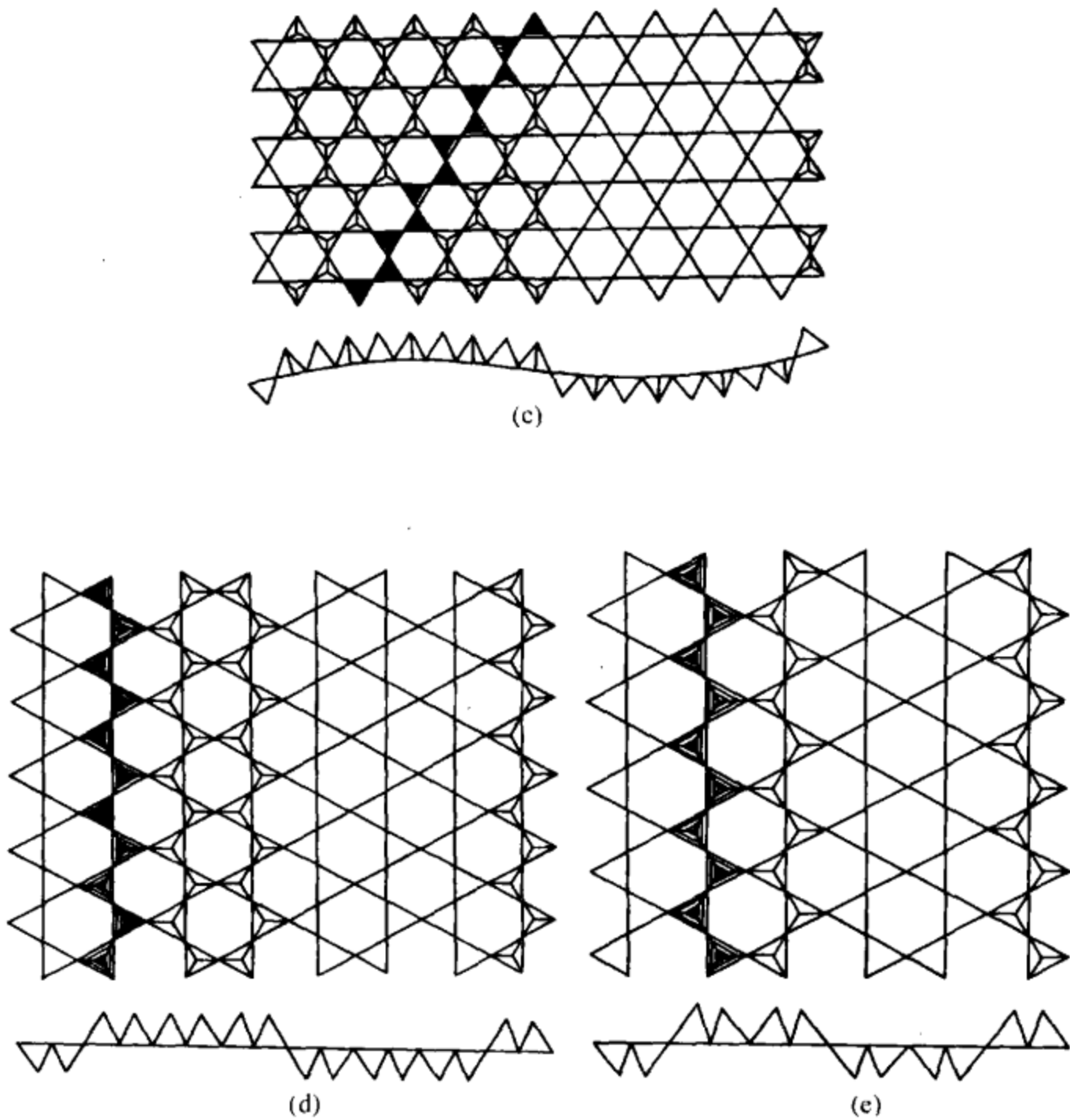


图 9.8 不同类型的六方网层

(a) 硅钡石六方网层; (b) 云母网层; (c) 叶蛇纹石网层; (d) 海泡石网层; (e) 坡缕石网层

蛇纹石、高岭石族、多水高岭石族和绿锥石族等矿物种。在这种单层网层中，硅氧四面体的活性氧，有的不完全指向一方而是指向两方，像叶蛇纹石 [图 9.8 (c) 和图 9.10 (c)]。此情况对于坡缕石-海泡石族矿物就更为典型了。坡缕石的网层结构由活性氧指向不同的双辉石链连接 [图 9.8 (e) 和图 9.10 (e)]，而海泡石是由活性氧指向不同的三重辉石链连接而成 [图 9.8 (d) 和图 9.10 (d)]。

极少情况下呈不规则的六方网层，如硅钡石 $\text{Ba}_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ，如图 9.8 (a) 所示。

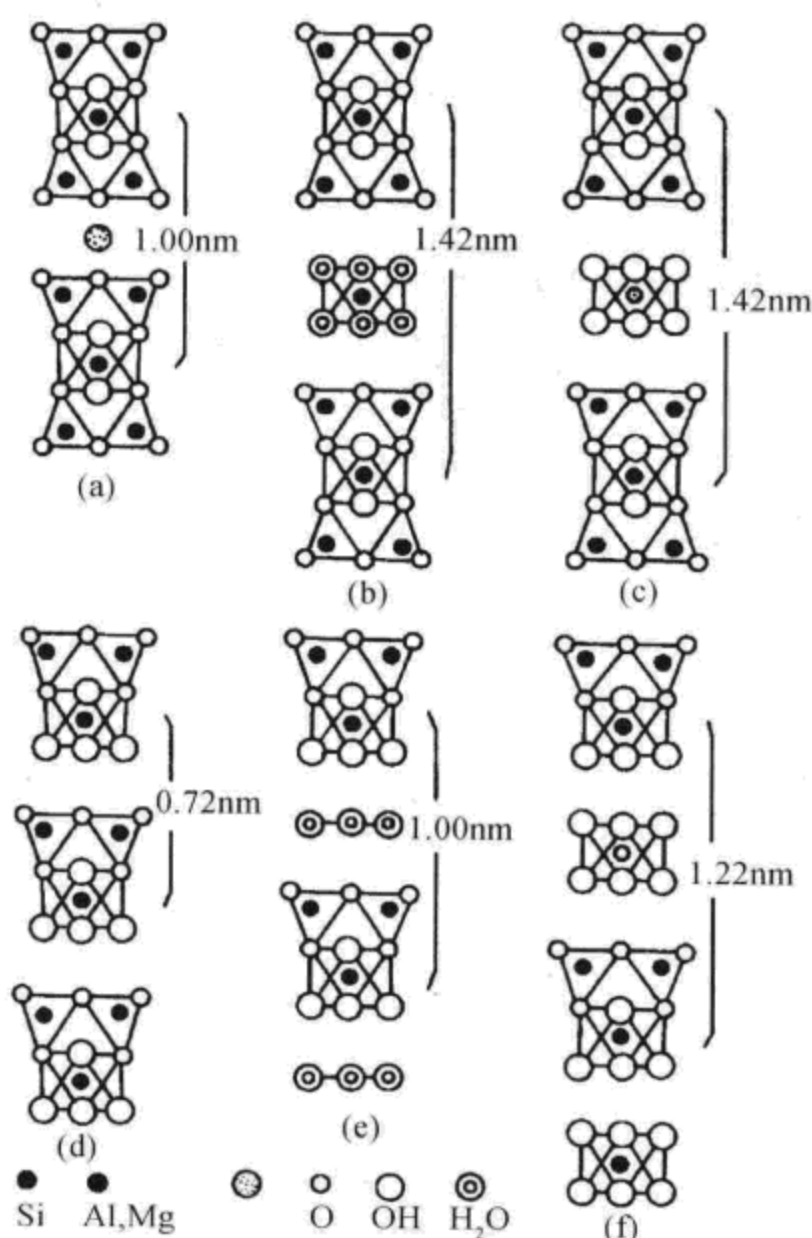


图 9.9 具有六方网层的层状基型硅酸盐矿物的晶体结构断面单位示意图
(a) 云母; (b) 蒙脱石; (c) 绿泥石; (d) 高岭石或蛇纹石; (e) 多水高岭石; (f) 可能存在的结构

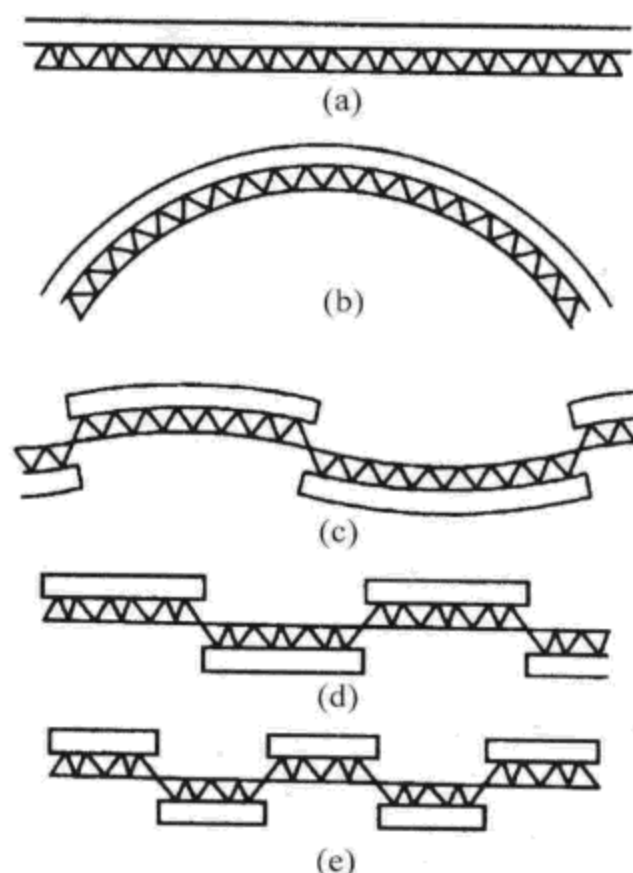


图 9.10 具有单层六方网层的层状硅酸盐体结构断面图 (长方空框表示阳离子层)
(a) 高岭石; (b) 蛇纹石; (c) 叶蛇纹石; (d) 皂石; (e) 坡缕石

在层状基型硅酸盐中具有六方网层的矿物几乎占层状基型硅酸盐矿物种总数的一半。

2) 八环 - 四环网层

以鱼眼石网层最为典型, 它是由活性氧指向上方的硅氧四面体四元环与活性氧指向下方的四元环沿对角线方向共角顶连接而成的单层网层, 以 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 表示, 如图 9.11 所示。也可以看做由活性氧指向相反的双四面体链连接而成的。五角水硅钒钙石、硅硼钙石和硅铍钇矿与鱼眼石的结构相似, 不过它们的四元环有所不同。在五角水硅钒钙石的四元环中, 四面体的活性氧并不是全部指向一方, 而是有半数的指向相反。在硅硼钙石和硅铍钇矿的四元环中, 有半数的四面体分别为硼氧四面体和铍氧四面体所代替。

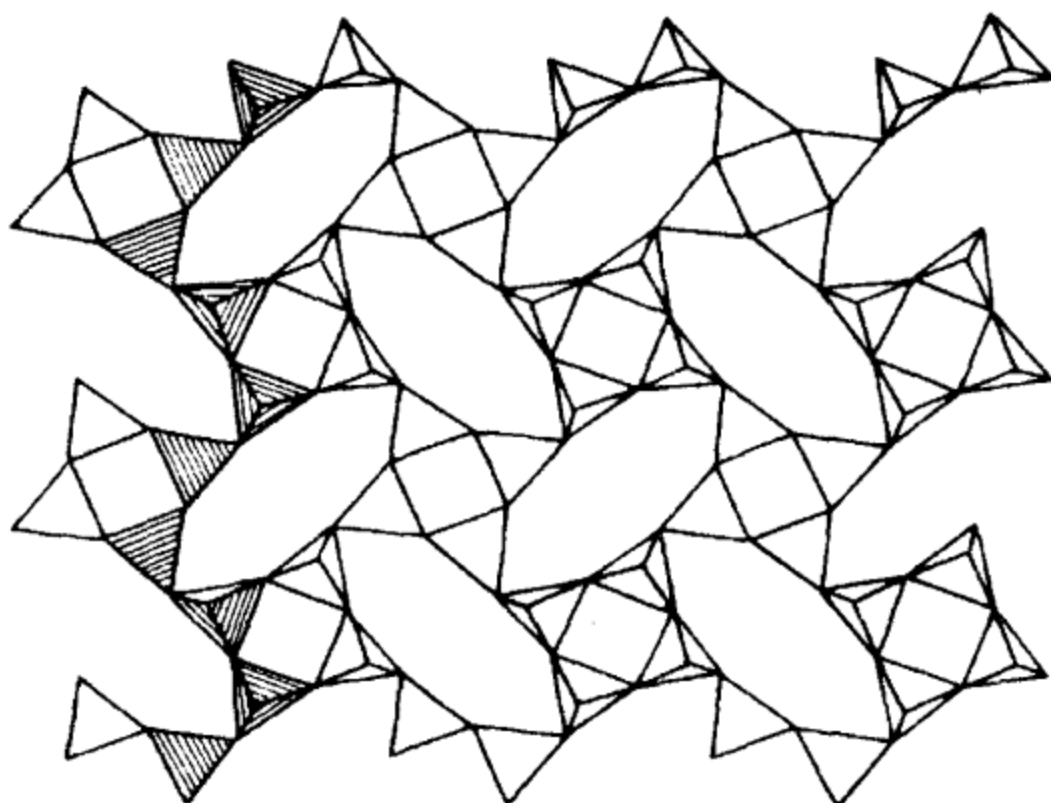


图 9.11 鱼眼石网层

3) 八环 - 四环双层网层

八环 - 四环网层除了上述的单层网层以外, 还存在着双层网层, 它是由 2 个单层网层通过四元环之间共角顶构成双层。它们又有共 1 个角顶和共 2 个角顶之分, 前者如片硅碱钙石和莫水硅钙钡石, 双层网层以 $[\text{Si}_8\text{O}_{19}]$ 表示, 如图 9.12 所示。后者如碱硅钙石, 双层网层以 $[\text{Si}_8\text{O}_{18}]$ 表示, 如图 9.13 所示。

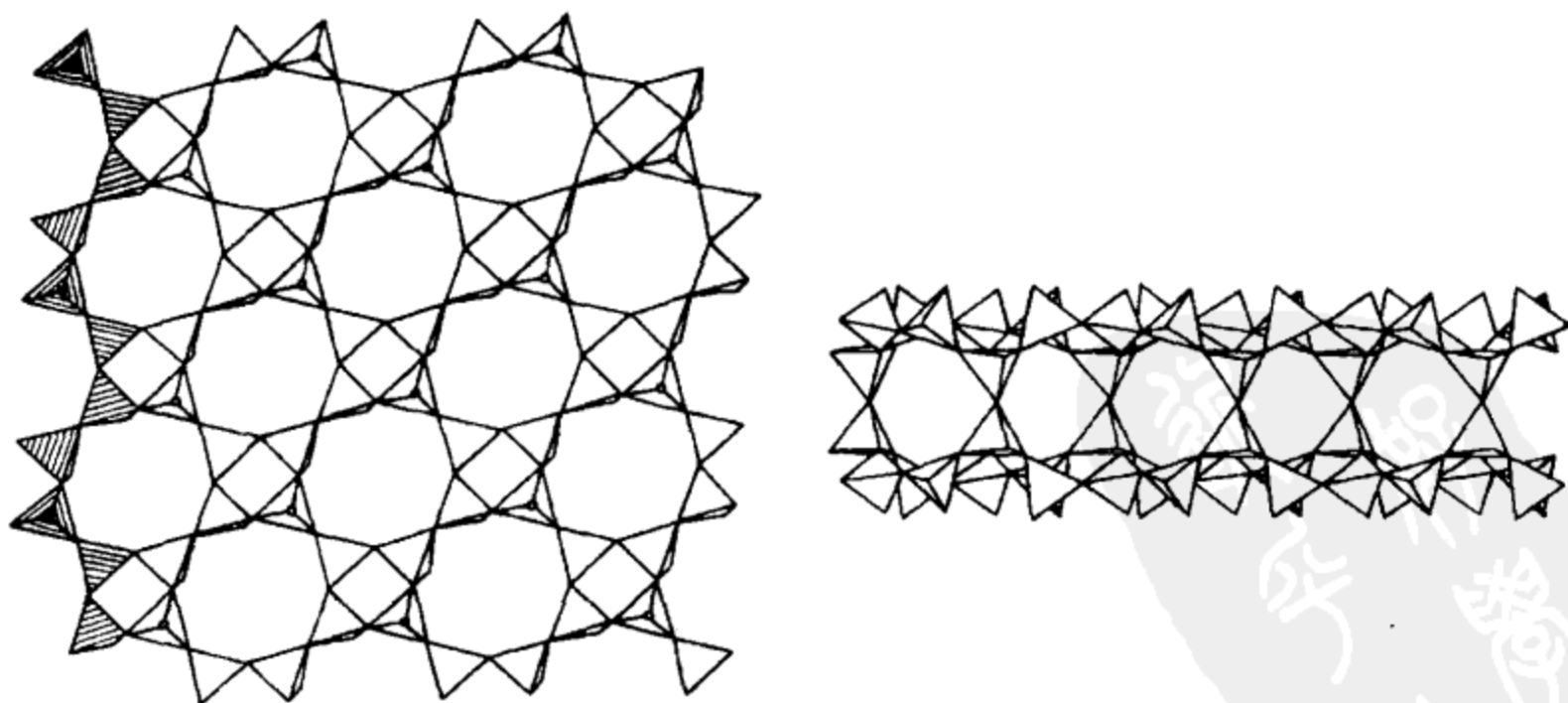


图 9.12 片硅碱钙石双层网层

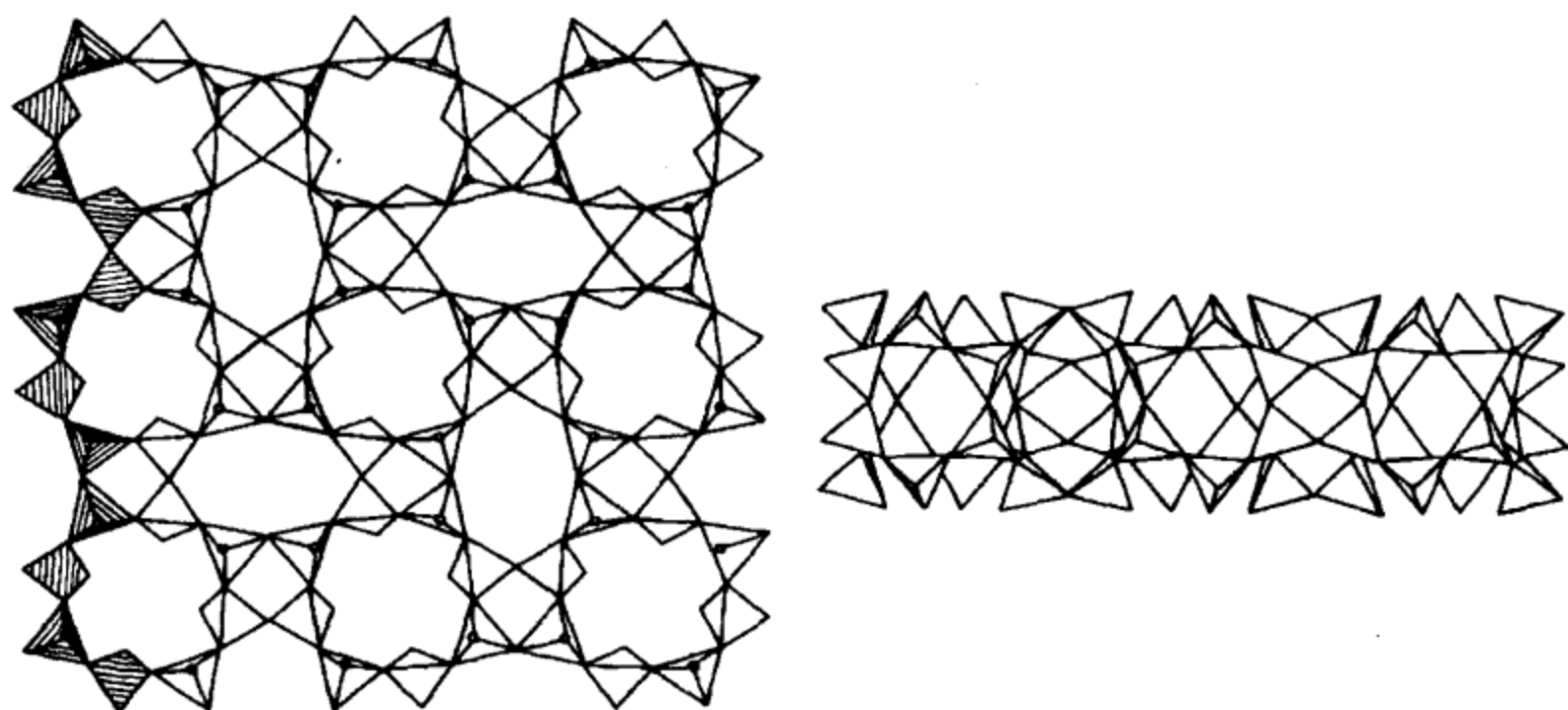


图 9.13 碱硅钙石双层网层

4) 八环 - 五环网层

八环 - 五环网层为水硅钙石族矿物所特有。这种网层是由硬硅钙石链彼此错开对接而成单层网层，以 $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ 表示，如图 9.14 所示。另外，硬硅钙石链可相互超复地共角顶构成过渡型的双层网层，以 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}]$ 表示。这种网层为雪硅钙石族矿物所特有。

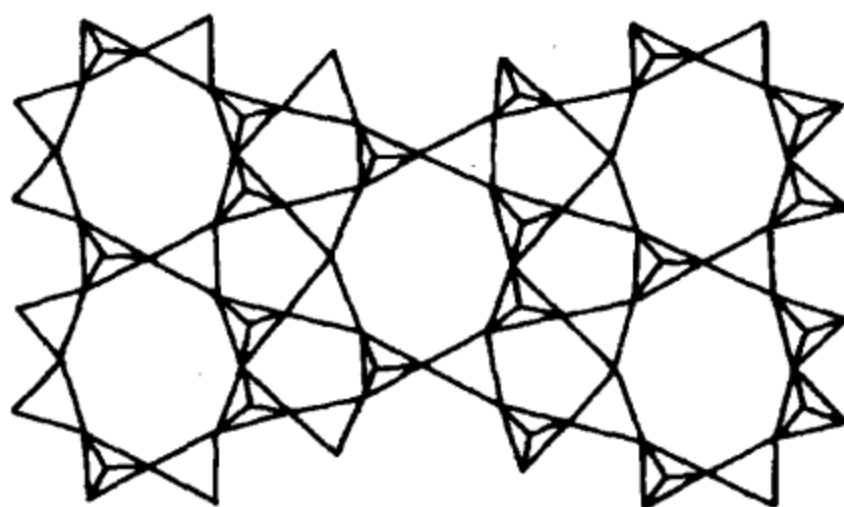


图 9.14 水硅钙石网层

5) 双四面体 - 四面体网层

双四面体 - 四面体网层以黄长石网层为代表。它是以双四面体和四面体共角顶连接而成，具有四方对称，如图 9.15 所示。也可看做由“黄长石链”连接而成，相邻黄长石链中双四面体的活性氧指向相反。在黄长石族中，四面体中心阳离子 T_1 为 Mg、Al 或 Zn，双四面体中心离子 T_2 和 T_3 皆为 Si，在顾家石族中，顾家石 T_1 为 Be， T_2 和 T_3 皆为 Si，密黄长石和白闪石 T_1 皆为 Si，前者 T_2 和 T_3 为 Si 和 Be，后者为 Be 和 Si。

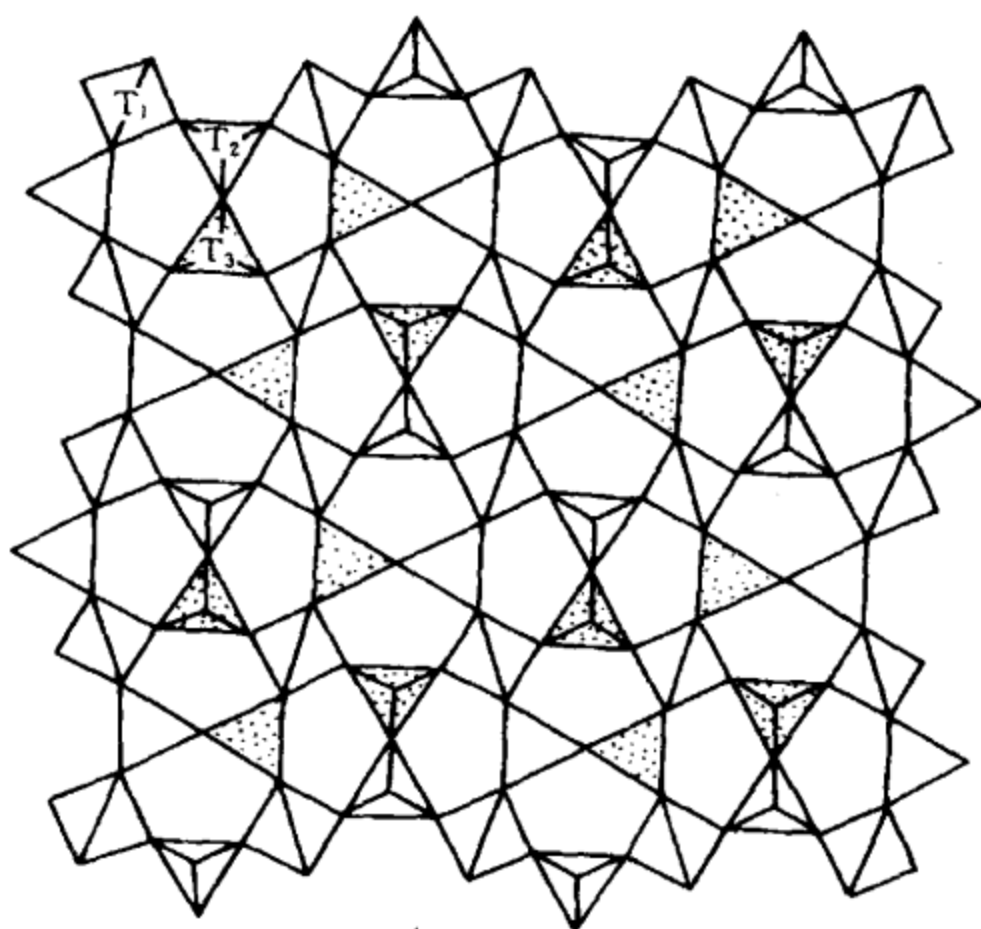


图 9.15 黄长石网层

6) 双四面体 - $[\text{TiO}_5]$ 单锥网层

已知有两种不同的类型，一种是硅钛钡石网层，它与黄长石网层极为相似，不同之处在于与双四面体连接的不是四面体而是 $[\text{TiO}_5]$ 单锥，此种网层为硅钛钡石所特有。

另一种是闪叶石网层，它也是由双四面体与 $[\text{TiO}_5]$ 单锥共角顶连接而成的，但彼此连接的形式不同，类似于钡铁钛石网层，如图 9.16 所示。闪叶石族具有此种网层。

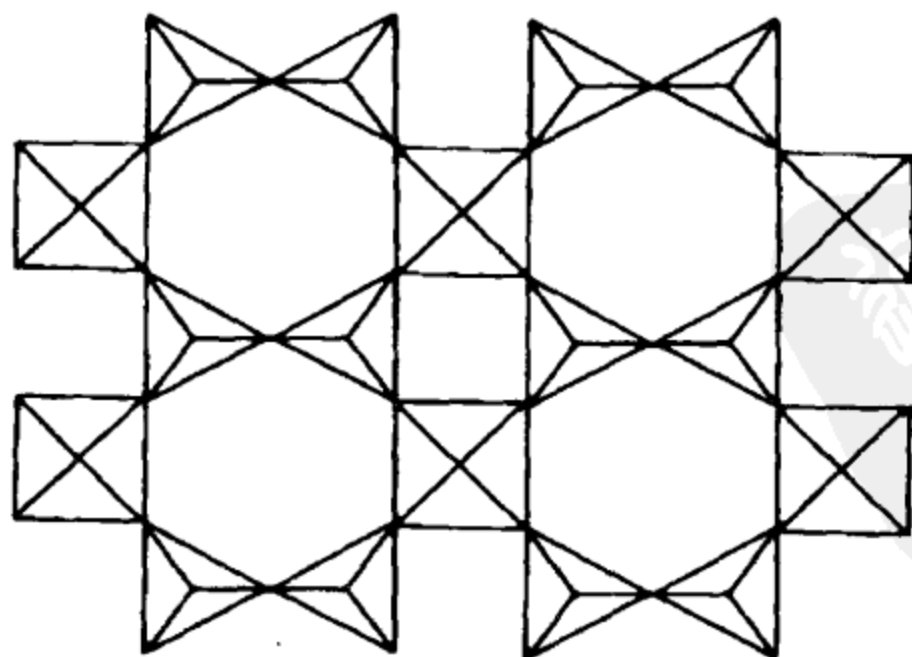


图 9.16 钡铁钛石网层

7) 双四面体 - $[\text{TiO}_6]$ 八面体网层

以钡铁钛石网层为代表，它由双四面体和 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共角顶连接而成 (图 9.16)。具有此种网层的除钡铁钛石外，还有水硅钛钠石族，硅钛钠钡石族也基本与这相同。

8) 双四面体链 - $[\text{TiO}_6]$ 八面体网层

为星叶石族所特有，该网层是由双四面体链 (亦称星叶石链) 与 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共角顶连接而成，简称星叶石网层，如图 9.17 所示。

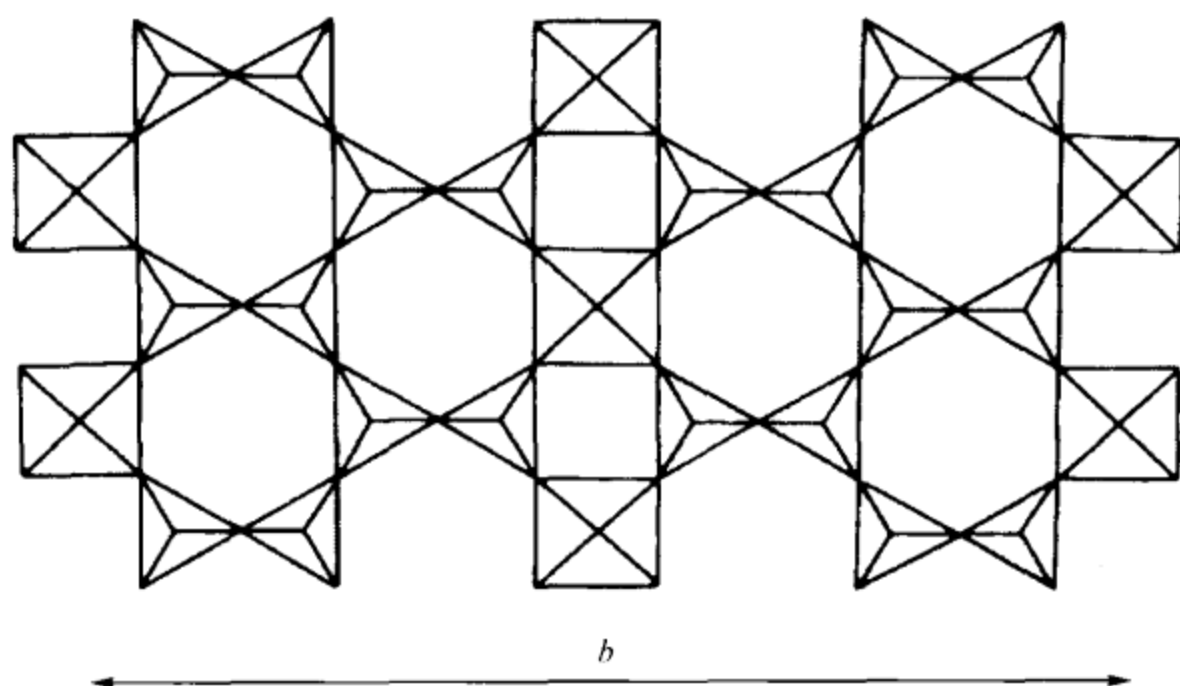


图 9.17 星叶石网层

在上述的三种类型的网层中，除硅钛钡石网层外，其他网层在晶体结构中都是两层网层中夹一层阳离子 (Fe 、 Mn 、 Ti 、 Na 等)，从而构成类似于云母的三层结构层。这种类似云母的结构层与结构层之间为半径较大的阳离子 (Sr 、 Ba) 及 Na_3PO_4 或 H_2O 分子所占据。

总的看来，在层状基型硅酸盐的晶体结构中最普遍存在的是单层网层。典型的双层网层仅见于片硅碱钙石、莫水硅钙钡石和碱硅钙石等少数族种中。最有意义的是三层网层的发现 (图 9.18) (彭志忠 等, 1959)，它是一种向架过渡的网层，现仅为葡萄石所具有。近年又不断发现单层网层和三层网层之间的过渡型，如硅铁钡矿、雪硅钙石和菱钾铁石 (图 9.19) 等。

3.4.2 层状基型硅酸盐的物性

在层状基型硅酸盐中，由于硅氧骨干为两向展平的网层，同时与之结合的阳离子等的分布也具有成层分布的特点，反映到晶体外形上一般呈二向展平的板状、片状的形态，并大都具有一组平行于网层的完全解理。在晶体光学性质上的

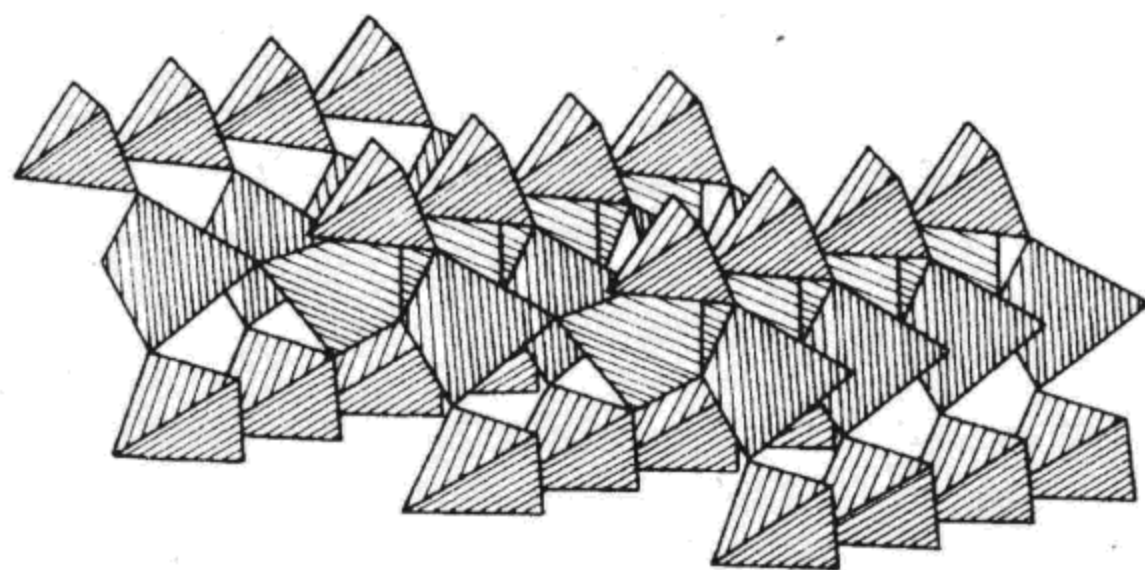


图 9.18 葡萄石网层

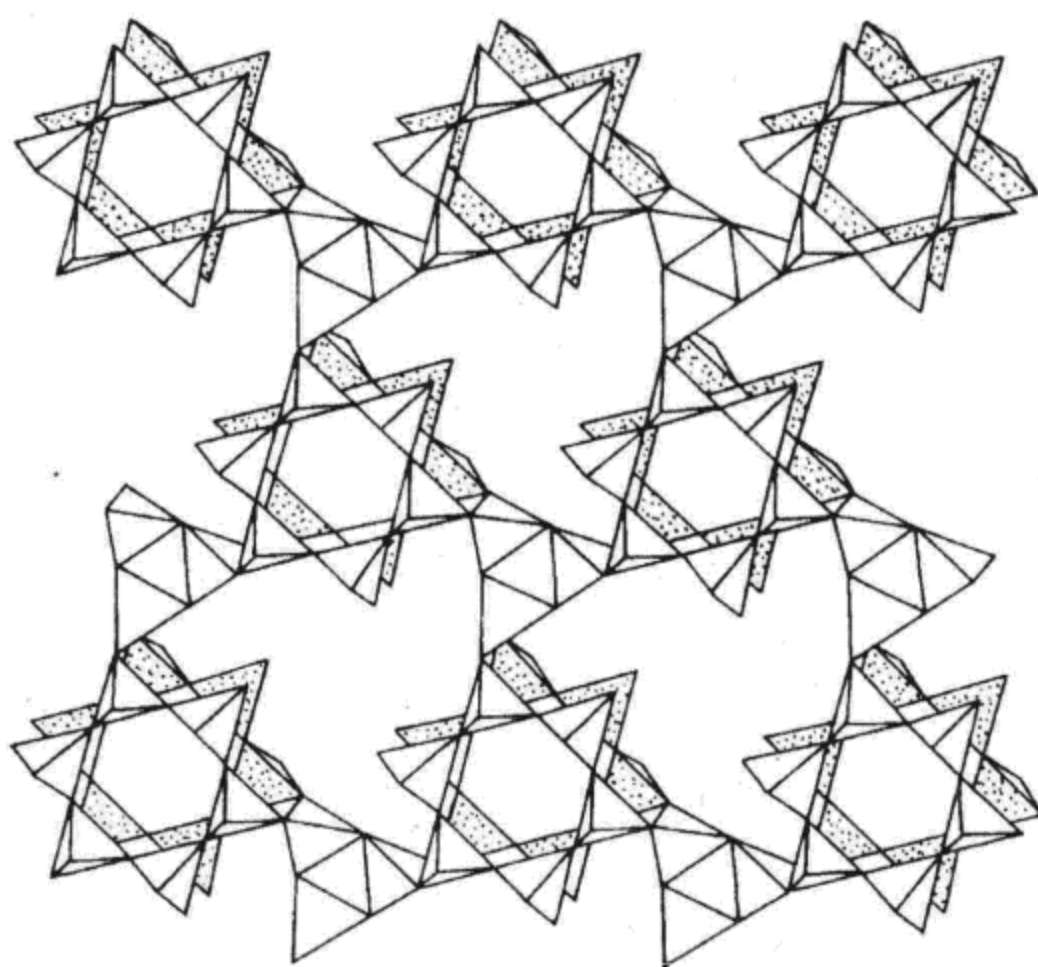


图 9.19 菱钾铁石网层

反映，绝大多数是一轴晶或二轴晶，负光性。 N_e 或 N_p 垂直于或近垂直于网层，且重折率大。当硅酸盐晶体的化学组成中具有过渡元素离子时，多色性和吸收性都十分显著。

3.5 架状基型硅酸盐

架状基型硅酸盐分为简单架状基型、复杂架状基型。架状基型的硅氧骨干是由硅（包括 B、Be 等）氧四面体彼此共 4 个角顶连接成三度空间的骨干，或是

由硅氧四面体环或链同钛（或锆等）氧配位多面体（主要是八面体）共角顶连接而成。架状基型硅氧骨干与环状、链状和层状基型的骨干比较起来要复杂得多，主要原因是架状骨干呈三维空间发育，所以深入地认识它，就必须根据构成骨干的次一级单元（如环、链、网层）来剖析。

3.5.1 架状基型硅酸盐晶体结构

1) 硅氧四面体四环（或六环）连接而成的等轴状骨干

以硅氧四面体四环（或六环）连接而成的等轴状骨干，以方钠石结构和方沸石结构为代表。前者结构中存在着四环和六环，而后者除了四环和六环以外，还存在十二环。属于方钠石型结构的有方钠石族、日光榴石族和铍方钠石族，属于方沸石型结构的有方沸石族、白榴石族和香花石。

2) 硅氧四面体六环或双层六环为结构单元形成的骨干

以硅氧四面体六环或双层六环为结构单元，彼此连成骨干的矿物种由于六环或双层六环的环面在晶体结构中皆呈水平分布，致使它们往往具有六方或三方对称的特点。属于此种类型的矿物族种有霞石族、钙霞石族、菱沸石族及毛沸石和菱钾沸石。

3) 四环链彼此相连成架状的结构

具有四环链彼此连成架状的结构类型最多，约占架状基型硅酸盐矿物总数的1/4。四环链可分为长石四环链、方柱石四环链、钠沸石四环链和硅锆钠石四环链。

①长石四环链是由环面近于平行 $\{010\}$ 的硅（和铝）氧四面体四环，彼此共2个相对的角顶构成沿 c 轴伸长的链（图9.20），这种链再在 a 轴和 b 轴方向通过链内四面体共角顶连接而成长石骨架，它为长石族所具有。

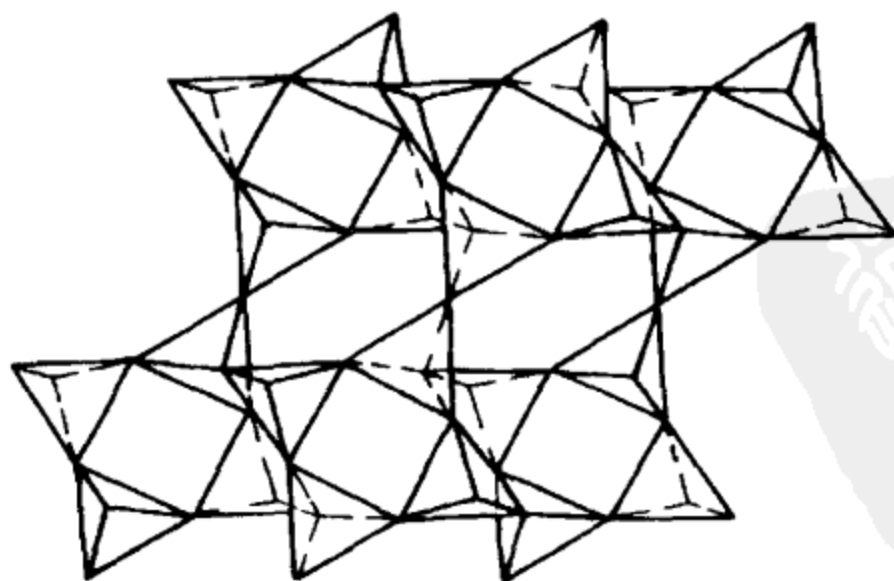


图 9.20 以硅氧四面体形式表示的透长石晶体结构
在 c 轴方向呈四环链

②方柱石四环链矿物有方柱石、短柱石、赛黄晶、副钡长石和锆长石等，其中以方柱石为代表。方柱石链是由硅（铝）氧四面体四环（环面水平，2个相对的四面体的角顶指向上方，两个指向下方）与硅氧四面体四环沿 c 轴方向共角顶连接而成的。方柱石族的骨架为平行于 c 轴分布的方柱石四环链以硅氧四面体四环共角顶连接而成（图9.21）。短柱石骨架与方柱石骨架稍有不同，连接方柱石四环链的不是硅氧四面体四环而是 $[\text{TiO}_6]$ 八面体。赛黄晶、副钡长石和锆长石有所不同，前者组成四环的硅氧四面体有2个为硼氧四面体，而后两种矿物的四环全部为硅氧四面体。

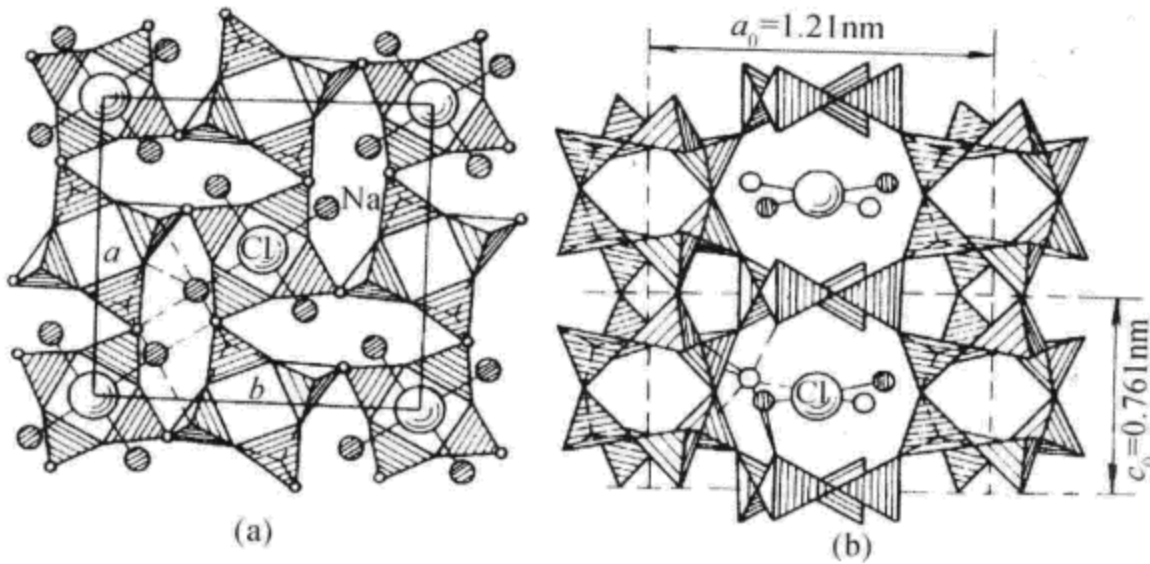


图 9.21 方柱石晶体结构

(a) 在(001)面上的投影；(b) 在(010)面上的投影

③钠沸石四环链与方柱石四环链有些类似，不同之处在于四环与四环之间不是直接共角顶，而是通过另一硅氧四面体共角顶连接而成（图9.22），此种钠沸石内环链彼此通过环中四面体共角顶连接成骨架，为钠沸石族所具有。

④硅锆钠石四环链与长石四环链基本相似，但在链的延长方向略有压缩，使四环与四环之间共角顶连接的四面体呈超覆状，同时四环链与四环链之间是由 $[\text{ZrO}_6]$ 八面体共角顶连接成架的，此种骨架为硅锆钠石所特有。

4) 硅氧四面体三环和 $[\text{TiO}_6]$ 八面体或 $[\text{ZrO}_6]$ 八面体连成架状的结构如蓝锥矿族和钠锆石族的矿物。

3.5.2 架状基型硅酸盐的物性

架状基型硅酸盐与其他结构基型相比较，由于硅氧骨干呈三维空间发育的骨架，晶体结构疏旷、异向性小，致使架状基型硅酸盐晶体一般具有密度小、折射率低、重折率小及具有多方向解理等特点，但是在架状基型中又因“结构单元”的不同，从而使晶体在形态上和某些物理性质上表现出一定的差异。对于四环（或六环）组成的等轴状架状基型的硅酸盐来说，主要呈等轴状的外形，并具有

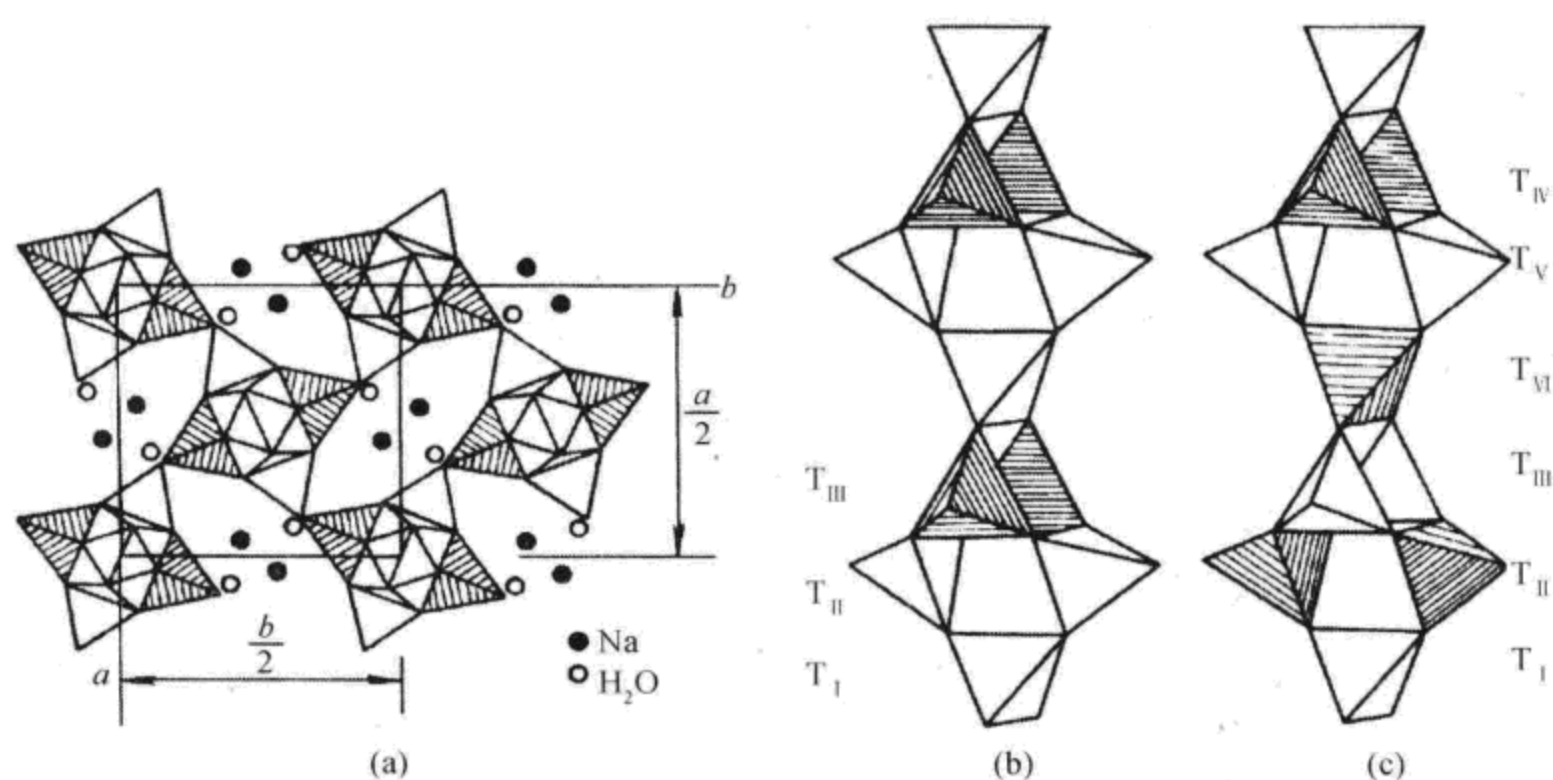


图 9.22 钠沸石晶体结构

(a) 钠沸石晶体结构的一部分在 (001) 面上的投影; (b)、(c) 分别为钠沸石和杆沸石的晶体结构中 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ (阴影部分) 所占据的位置

等轴对称特征。而四环链组成的架状基型硅酸盐晶体一般呈板柱状, 除个别为四方对称以外, 多数呈现低级对称: 斜方、单斜或三斜, 但时常反映出假四方的对称特征。六环或三环组成的架状基型晶体主要呈六方或三方板状、柱状或锥状的外形, 并具有六方对称或三方对称。在架状基型硅酸盐中, 由于与骨架结合的阳离子主要是碱金属或碱土金属元素之惰性气型离子, 故多数矿物呈现无色或浅色, 多色性、吸收性都不明显。只有少数具有过渡元素离子的架状矿物, 特别是架状的钛锆硅酸盐矿物, 往往具有特殊的颜色和稍明显的多色性和吸收性, 其折射率和重折率、密度都稍有增高和增大。

4. 硅酸盐中过渡性晶体结构

具有岛状、岛链状、链状、链层状、层状、层架状、架状过渡性或交生性结构的硅酸盐, 在国内外时有发现, 这些矿物大部分仍具有平移周期结构, 然而大量研究证实, 有许多结构现象不能用简单平移周期解释, 它们中相当一部分并不具有平移周期结构, 而具有有规或无规准周期、非周期结构特点。随着新的实验方法的引进及矿物学研究的不断深入, 硅酸盐中的非周期结构 (包含准周期结构) 引起了人们的极大关注, 各种不同类型的结构缺陷也相继被发现。

4.1 硅酸盐过渡性晶体结构

固体物质按结构特点可分为有序结构和无序结构,有序结构又分为周期结构和无公度结构,无公度结构又进一步分为周期调幅结构、准周期调幅结构(统计意义上的无规自相似性)及准周期结构(数学上严格有规则相似性)。具有准周期的准晶结构与具有平移周期的晶体结构既有明显的不同,又有着密切的关系。所以,可以认为自然界中的一些矿物及它们所具有的结构是某一物理化学条件下非周期、准周期与平移周期竞争的结果。

晶体结构可以分为具有平移周期的晶体结构,具有数学上严格的有规自相似性的准周期及统计学意义上的无规自相似性准周期的准晶体结构,以及一些随机性的非周期性结构及胶态物质、玻璃态物质。具有平移周期的晶体是大量存在的,从理论和结构分析上都有成熟的模式。而以往凡与此有矛盾的晶体结构都采取不予研究的态度,如X射线晶体结构分析时预先要求的重要条件之一,是晶体应尽可能地接近理想的周期结构。透射电子显微镜,特别是高分辨分析透射电子显微镜在晶体结构研究方面取得的成果,不仅拓宽了调制结构晶体研究的范围,而且打破了准周期、非周期晶体结构研究的禁区。

在一些研究中,可以把晶体看成理想、具有平移周期的点阵加以研究,但在另一些研究中,则着重研究晶体缺陷、调制结构、物相的准周期、非周期结构等。实际晶体是由一种或数种具有相同或极为相似晶胞结构和晶胞化学的空间格子堆积而成。每一种晶胞常可以分为几种相对独立的结构单位,结构单位连接规律也常有不同变化。参加堆积的晶胞结构和晶胞化学的变化,它们的堆积方式的变化,以及它们堆积过程的物理化学环境变化等都使得自然界形成千姿百态的晶体世界。因为这些变化是不可避免的,所以,晶体结构中的有规自相似准周期和无规自相似准周期、非周期等复杂结构现象发生、形成也同样不可避免。

国内外已有人将自然界矿物种类最多的、晶体结构最复杂的、分布范围最广的、与地质领域各学科关系最密切的硅酸盐矿物作为精细结构研究分析的对象,许多高分辨分析透射电子显微镜深入研究结果表明,岛状、岛链状、链状、链层状、层状、层架状、架状之间过渡性、交生性的有规自相似准周期或无规自相似准周期及随机非周期硅酸盐矿物结构是客观存在的。这样一些研究内容十分丰富,这些研究结果具有重要的价值,只是人们没有从有规或无规准周期、非周期角度分析这些结果,所以矿物中准周期、非周期结构研究不仅开拓了矿物学结构理论、对称理论研究的新领域,而且对促进地质学各个领域的发展也是很有必要的。

4.2 黑云辉闪石

黑云辉闪石类硅酸盐最早是对云母、辉石和闪石集合体的称谓。1975 年 Veblen 等在超镁铁岩的蚀变带中发现了新矿物镁川石和闪川石后,赋予了该名称以新的含义。现在将辉石、闪石和云母(滑石)均称为典型的黑云辉闪石,而将那些链宽在 3 链以上的称为宽链辉闪石。黑云辉闪石类硅酸盐中的周期、准周期、非周期结构主要表现为平行(010)方向链宽的排列及变化上。

作为造岩矿物的辉石、闪石和云母,其化学成分有很大差异,但结构中存在着相似的单元层。理想情况下,单链通过(010)镜面反映可出现双链,而双链在二维方向的连续排列则产生层状平面网。对于每一种矿物族来说,其结构可以由一种基本结构出发,通过硅氧四面体、八面体的适当调整而获得所有结构模型;或通过两种结构的剪裁与拼接形成一种全新的结构。由此不难想象,在单链向双链、双链向层状结构的演化过程中一定存在着那样一些中间结构状态,其成分及结构均与两端元相有关。新的辉闪石正是基于此种考虑才得以发现。与此同时,准周期、非周期结构也有出现,只是目前尚未注意分析这些客观现象。

自然界矿物的演化是一个由渐变向突变过渡的过程,在每一特定阶段(对应于一特定的地质环境及条件)会产生相应的矿物组合。从这种意义上来说,链、层状结构矿物间的“渗透”是一种普遍现象,渗透结构会产生一些新的对称规律。

4.2.1 黑云辉闪石矿物间的结构关系

最早被测定的辉石结构为透辉石结构,从此确定了所有辉石的结构特征。透辉石的晶胞参数为 $a_0 = 0.9 \text{ nm}$, $b_0 = 0.9 \text{ nm}$, $c_0 = 0.52 \text{ nm}$, 空间群为 $C2/c$, 如果在透辉石单位晶胞的规模上进行一次 b 滑移操作,即使(100)方向的八面体链叠置顺序由(++)或(---)变为(++--),则 a 轴增加一倍。相应地,结构由单斜晶系变成了斜方晶系的 $Pbca$ 空间群,这便是斜方辉石的结构。如果垂直于透辉石的 b 轴进行一次镜面反映,则 b 轴变为 1.8 nm 左右,形成了透闪石的结构。同理,在斜方辉石结构垂直于 b 轴方向引入镜面,也可导出斜方闪石结构;如果使硅氧四面体链在二维空间连续排列,并将活性氧相对即形成四面体(T)-八面体(O)-四面体(T)结构。

辉闪石的拓扑结构(“工”字梁结构)如图 9.23 所示。可以从图 9.23 中很容易地看出辉闪石不同矿物间晶胞参数及结构的差异。所有辉闪石的 c 轴都平行于 SiO_4 四面体链的延伸方向,其长度由链的周期而定,约为 0.525 nm 。 a 轴平

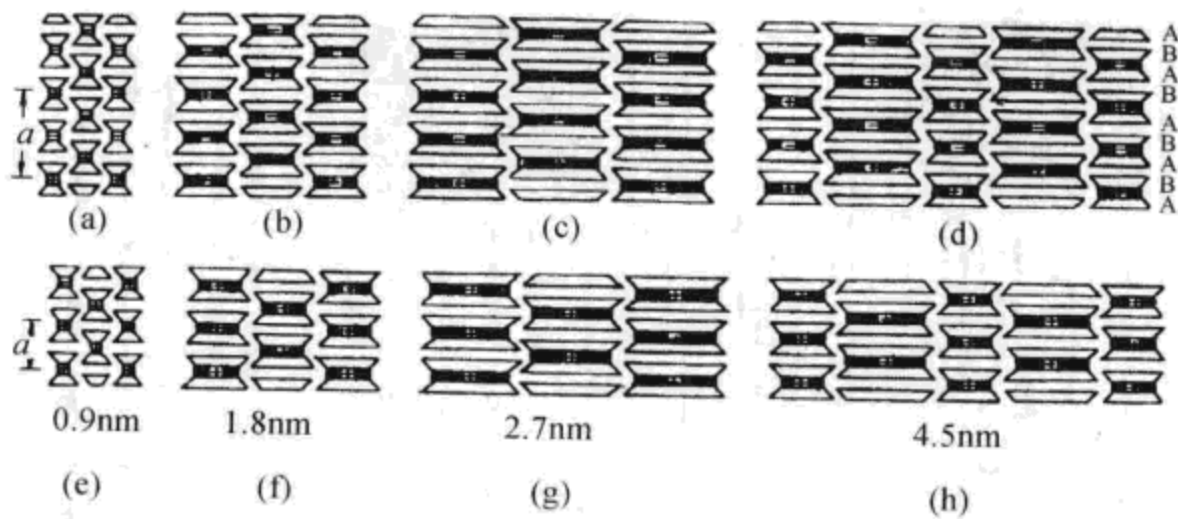


图 9.23 几种辉闪石的“工”字梁结构 (Veblen, 1981)

(a) 斜方辉石; (b) 斜方闪石; (c) 镁川石; (d) 闪川石; (e) 斜方辉石;
(f) 斜方闪石; (g) 斜镁川石; (h) 似闪川石

行于堆垛方向, 斜方辉闪石 (+ - + -) 约为 1.8 nm, 单斜辉闪石 (+ + +) 约为 0.9 nm。而 b 轴则依赖于链宽的变化, 约为 0.9 nm 的整数倍, 单链辉石为 0.9 nm, 双链闪石为 1.8 nm, 3 链辉闪石 (镁川石) 为 2.7 nm, 3 链、双链交替排列结构的辉闪石 (闪川石) 为 4.5 nm。空间群对称也反映堆垛顺序和链宽, 辉石和 3 链辉闪石为奇数链, 其有平行于 (010) 的 c 滑移面, 而闪石和具偶数链宽的辉闪石则具有平行于 (010) 的镜面; 闪川石具有双链和 3 链, 因而结构中存在 c 滑移面和镜面。因此, 辉闪石结构的相似性是产生结构非周期性的最重要的原因。

用“模块”描述宽链辉闪石结构, 使描述简单化。如辉石的结构记为 P (pyroxene), 云母的结构记为 M (mica), 则辉石结构可以表示为 PPPPPP, 云母的结构可以表示为 MMMMMM, 而闪石的结构可以表示为 MPMPMP。如果 n 个 M 和 n 个 P 以 MMPMP 排列, 则形成的便是一种 3 链硅酸盐。事实上, M 和 P 的排列不受人为因素的限制, 可以周期排列、周期调幅排列、准周期调幅排列、准周期排列或无序排列, 其中周期、无序排列是自然界最常见到的, 其他过渡性结构常常忽略。用准周期理论深入研究过渡性结构对矿物学理论有深远的意义。

目前, 在辉闪石中已发现了很多有序的结构类型, 其链宽可以从 2, 3, 4, 5, 6... 直到 60 个辉石链, 其排列方式为 (2233)、(233)、(232233)、(222333)、(2332323)、(2333)、(433323)、(2234) 和 (433323433232423) 等, 如图 9.24 所示。

4.2.2 辉闪石中的非周期结构

辉闪石中的非周期结构的观察与研究, 是以发现新的宽链辉闪石作为起点

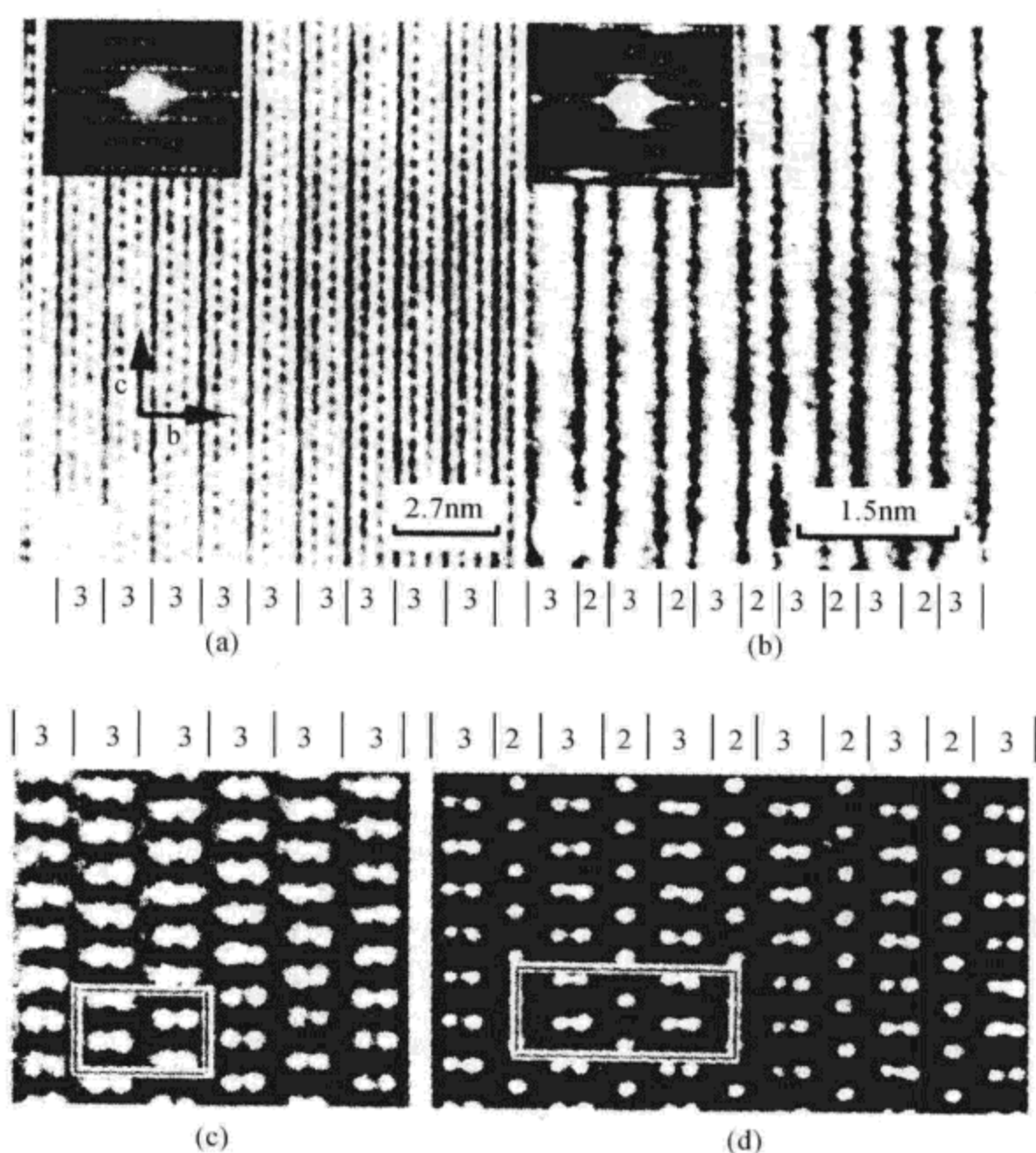


图 9.24 两种有序辉闪石的高分辨图像 (Veblen, 1981)

(a)、(c) 镁川石; (b)、(d) 闪川石

的。在 10 多年时间内, 这方面的成果不断涌出, 不但使人们更进一步认识了辉闪石非周期结构这一普遍存在的现象, 而且对岩石学乃至地质体的成因、演化提供了丰富的资料。

1) 辉石族矿物中的非周期结构

辉石的单链结构是闪石和云母结构的基础, 因此, 在由单链向双链、3 链及层状 (或有限层状) 演化的过程中, 形成了一系列结构“混合体”, 其演化途径如图 9.25 所示。辉石可以演化成闪石, 也可以一步蚀变成滑石, 如图 9.26 所示, 辉石蚀变后可以形成 3 链硅酸盐, 且表现为非周期性排列。

除了图 9.26 所列非周期结构外, 在辉石中常见的结构交生体还有蛇纹石和绿泥石。图 9.27 说明了斜方辉石中绿泥石、滑石、蛇纹石及辉石中角闪石与绿泥石形成的非周期结构。

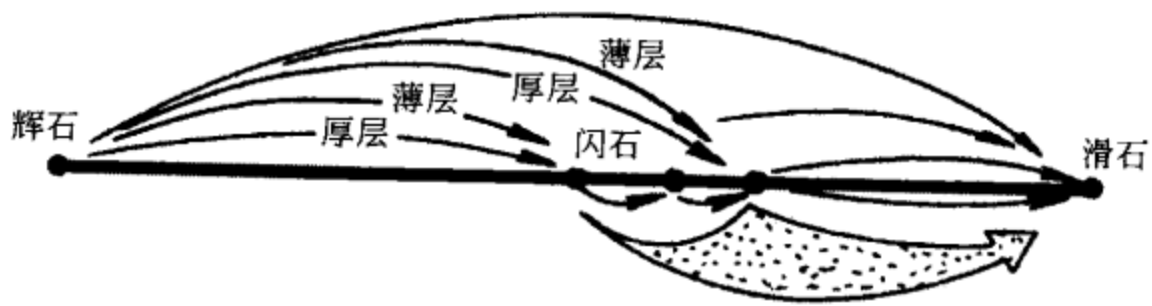


图 9.25 链、层状结构演化关系图 (Prewitt, 1980)

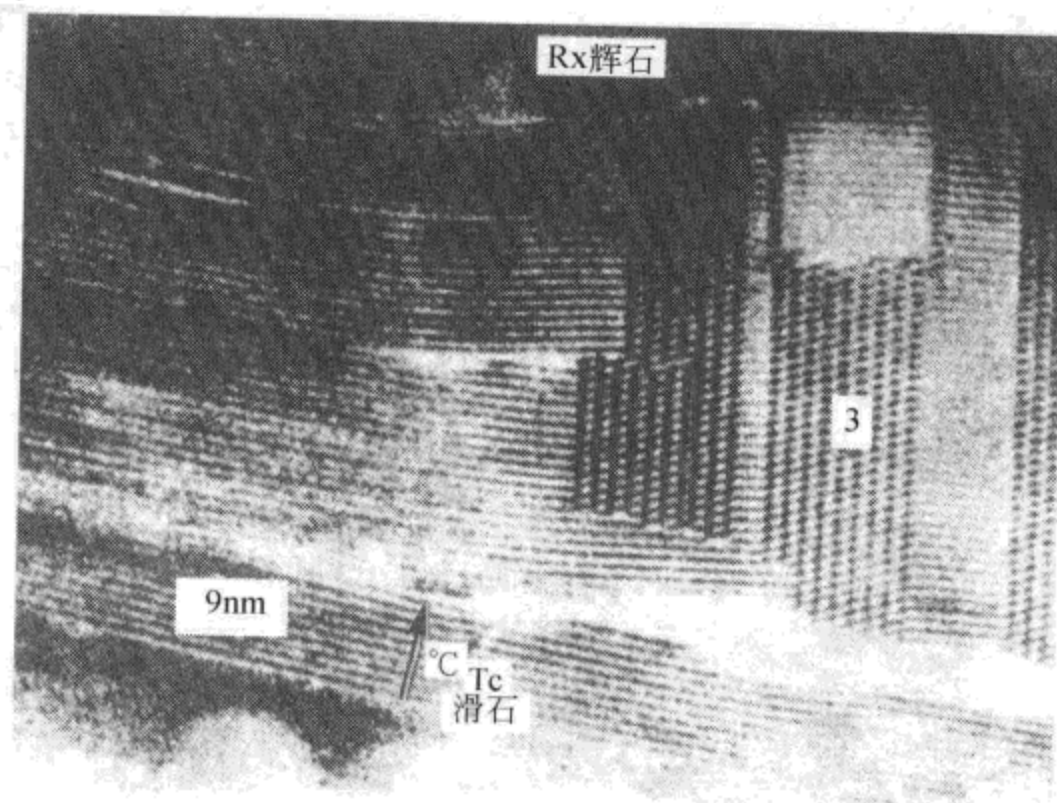


图 9.26 辉石部分蚀变成滑石后形成的非周期层状结构 (Prewitt, 1980)
Rx. 辉石; Tc. 滑石

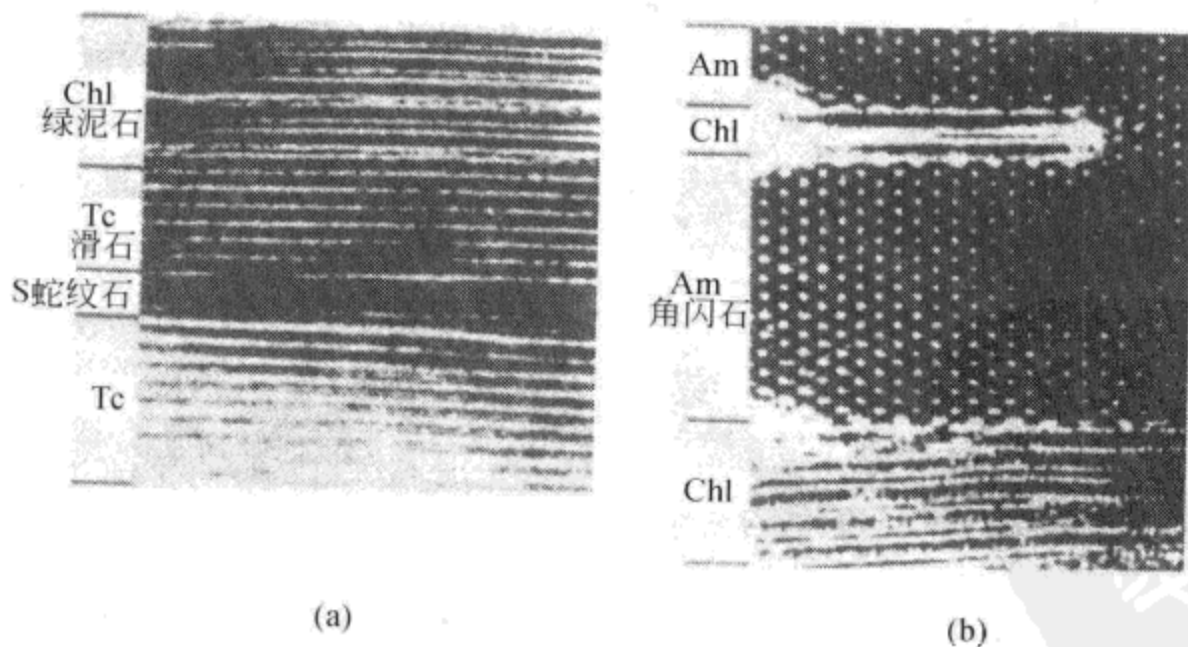


图 9.27 辉石、闪石非周期层状结构 (Prewitt, 1980)
Chl. 绿泥石; Tc. 滑石; S. 蛇纹石; Am. 角闪石

图 9.28 是辉石结构演化过程的典型实例。在图的左边，很细的闪石和 3 链辉闪石的页片与辉石交生；而在图的右边，则可见到大面积的周期和非周期斜镁川石，以及链宽为 4、5 和 8 的宽链硅酸盐。同时，在圆圈 A、B、C 所圈区域，还可以看到很清楚的、具有不同链宽的 (010) 页片的尖灭现象。

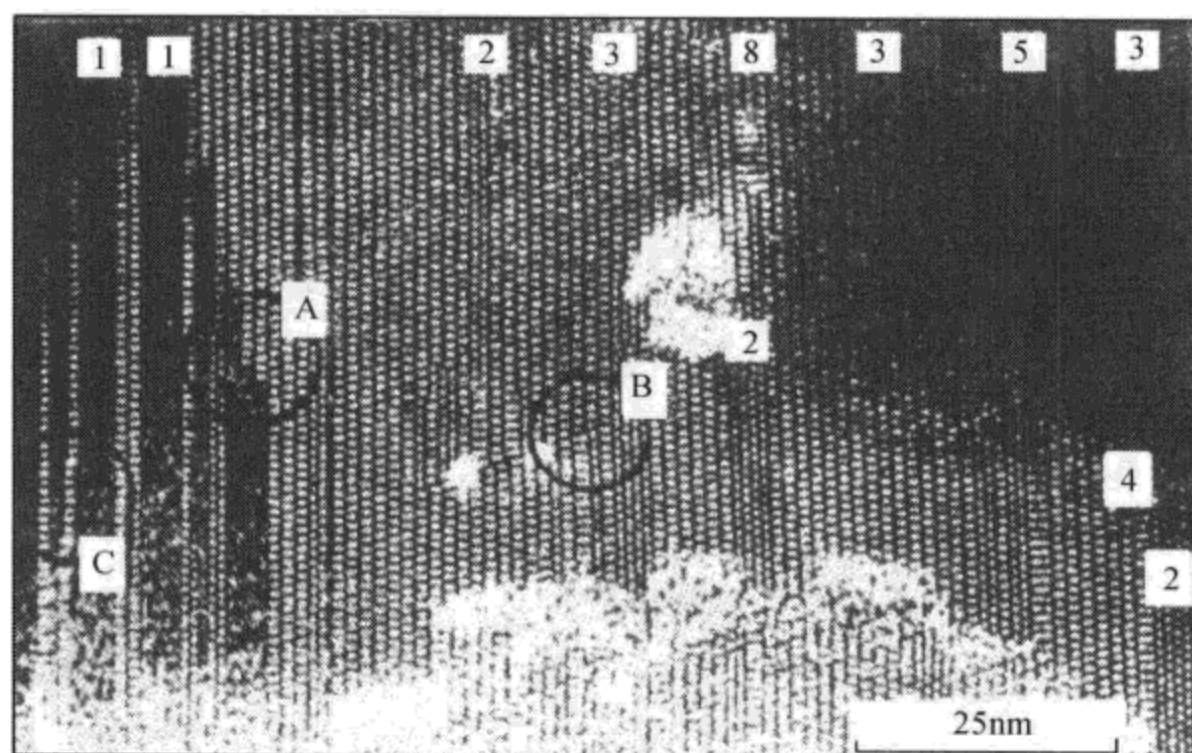


图 9.28 辉石中的非周期结构 (Veblen, 1981)

2) 闪石中的非周期结构特征

早在 1973 年, Chisholm 就在闪石石棉中发现了链宽缺陷。在进行 X 射线单晶照相过程中, 他们发现 a^* 轴和 b^* 轴方面均有拉长的衍射点, 这说明在闪石结构中, 垂直 b 轴方向有辉石单元或多链层的插入。在高分辨透射电子显微镜上获取了这类矿物的结构像, 从而证实了 X 射线的分析结果。图 9.29 表示了美国弗蒙特 Cheste 直闪石在 b 轴方向的非周期结构。在双链结构中, 有 3 链、4 链及 6 链结构。截至目前, 在直闪石中也发现的硅酸盐链宽为 3、4、5、6, 最宽的链可以达到 30 mm 左右。

自发现镁川石和闪川石以来, 先后有不少学者在软玉、阳起石和闪石集合体中发现了很多宽链辉闪石页片, 证实了作为链、层状过渡结构的宽链在直闪石中普遍存在, 并探讨了相对应的演化机理。

3) 宽链辉闪石中的非周期结构

与辉石和闪石相同, 宽链辉闪石镁川石和闪川石及其单斜变体的结构也在完全有序与无序间变化。一些镁川石中包含有双链和宽于 3 链的硅酸盐链 (图 9.30), 并有非常明显的硅酸盐链的尖灭。图 9.30 左侧具有 11 链宽的硅酸盐链尖灭后, 取而代之的为一个 4 链、一个 3 链和两个双链, 右侧的 6 链与 3 链同时

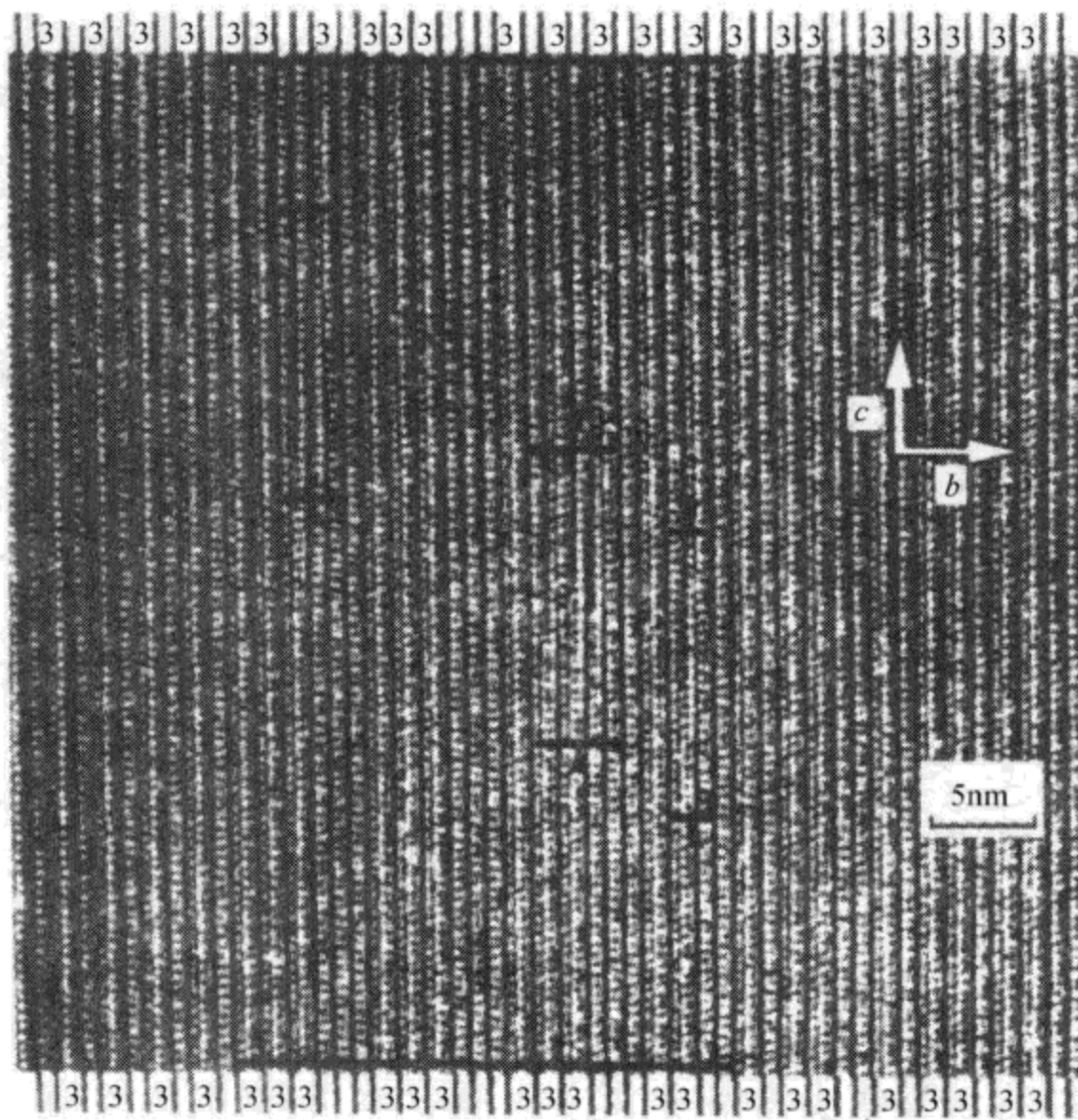


图 9.33 辉闪石中链的协同尖灭缺陷 (Prewitt, 1980)

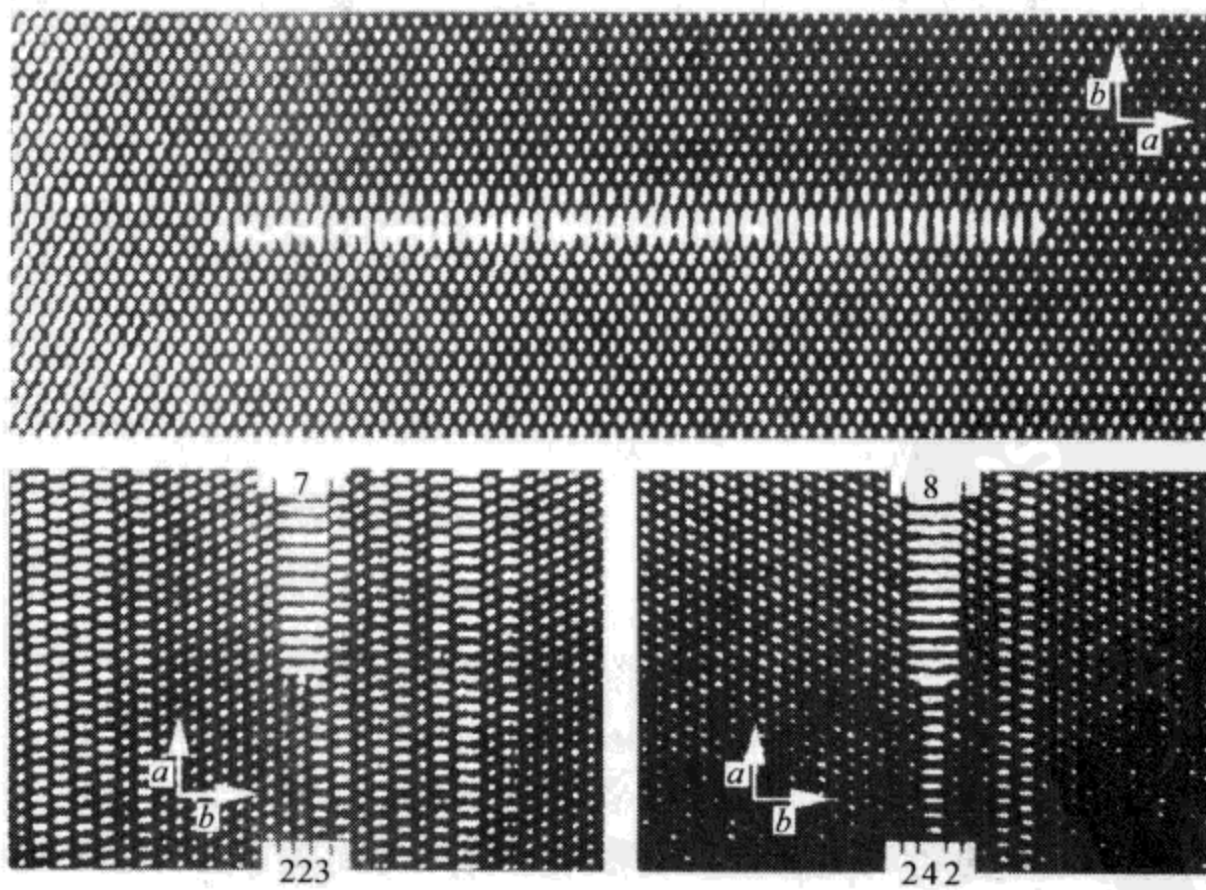


图 9.34 简单的连贯拉链式尖灭缺陷 (Prewitt, 1980)

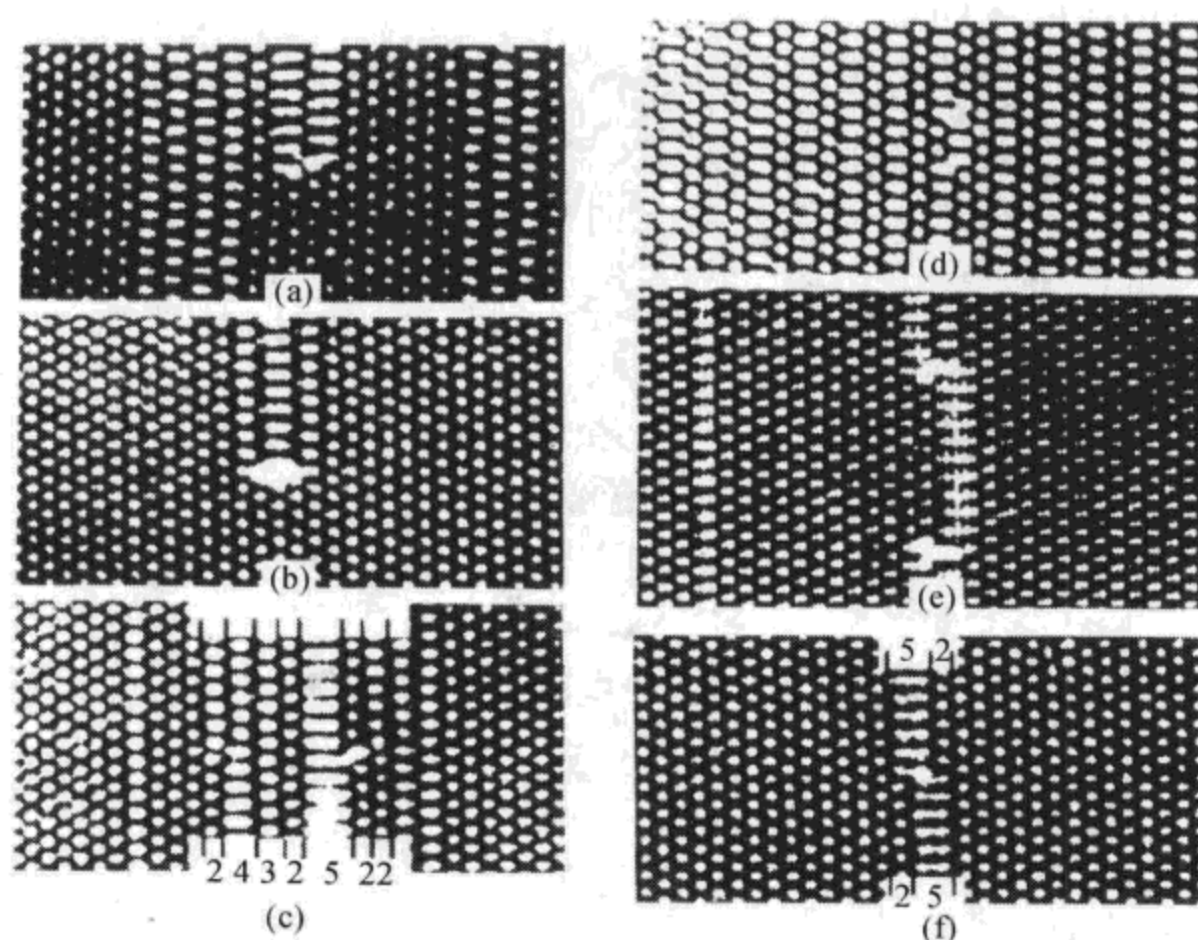


图 9.35 协同的连贯拉链式尖灭缺陷 (Prewitt, 1980)

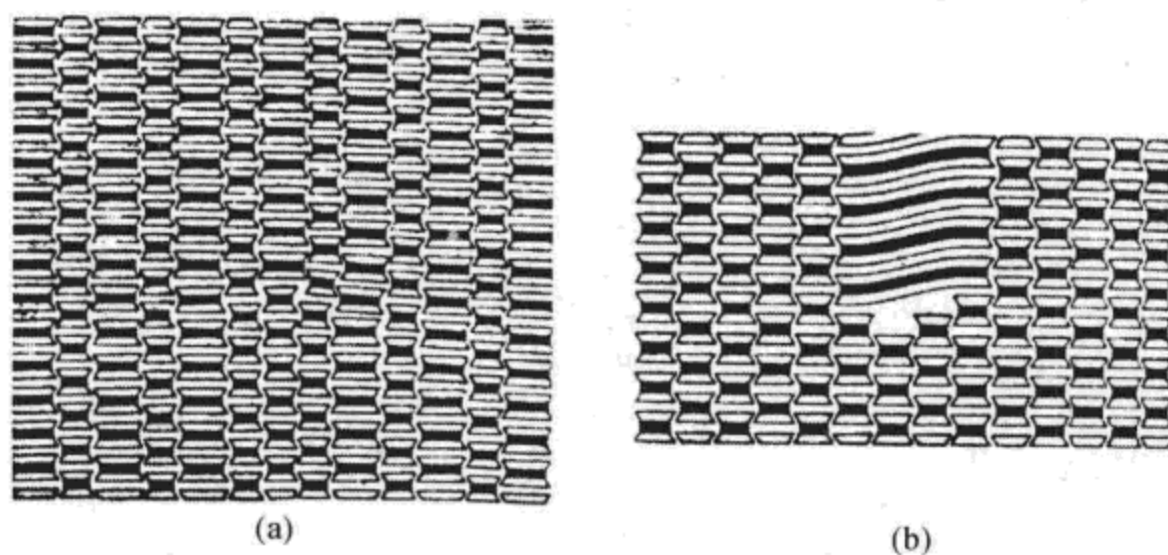


图 9.36 两种非连贯拉链式尖灭缺陷示意图 (Prewitt, 1980)

4.2.3 非周期结构的形成机理

非周期结构的形成机理讨论是以实际样品观察与室内实验结果为依据的, 且带有一定的推测成分。实际上, 黑云辉闪石非周期结构的形成就是多体反应的直接结果。从广义上来说, 形成机理可以概括为两类: ①整体反应机理, 链宽的转化沿宽广的反应前沿进行, 这一类可以粗略地看成与金属学公认的群体转化机理类似; ②页片和边界机理, 在两相界面间, 由于细小页片的生长或页片边界的

移动而进行, 此类机理则在很多方面与一些硅酸盐矿物中溶页片的成核和生长机理相同。

整体反应机理主要针对于辉石、直闪石间的反应边结构及两者向层状硅酸盐过渡时产生的非周期结构。图 9.37 表示直闪石转化为滑石时沿 (010)、(210) 和 (100) 方向定向的页片界面, 可以看到, 直闪石沿某一结晶方向整体转化成了滑石。页片和边界机理则说明在周期性黑云辉闪石结构中, 不同宽度的硅酸盐链是如何成核、生长的; 同时也可以解释拉链式尖灭缺陷的生成过程。总之, 寄生于主晶中的各种尖灭缺陷均可以用此种机理解释。

在黑云辉石类矿物中, 已大量发现单链、双链、3 链以及多链的过渡关系或交生关系, 以往均从非周期、尖灭缺陷等粗糙的理由加以解释, 为进一步深入解释这些现象, 很有必要将准周期理论用于解释这类矿物形成机理。

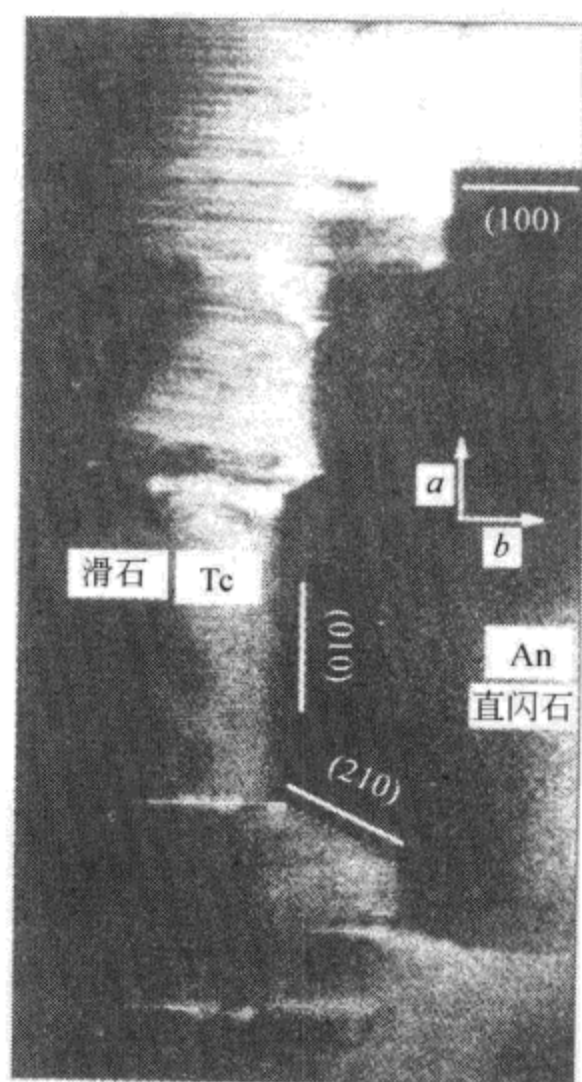


图 9.37 直闪石转化为滑石时沿 (010)、(210) 和 (100) 方面定向的页片界面 (Prewitt, 1980)

4.3 矿物中的调幅结构

4.3.1 调幅结构的概念

调幅结构 (modulated structure) 是天然矿物的一种常见现象, 其特征表现在 X 射线衍射图中非布拉格衍射的出现, 将这些衍射点称为卫星点。卫星点的存在说明在倒易空间中, 矿物的单位晶胞增大整数倍 (周期超结构) 或非整数倍 (非周期、准周期结构), 从而可以确定基本结构的周期性、准周期或非周期性畸变特征。

调幅结构指的是: 在基本晶格上叠加有较大周期性的结构或成分变化波。后者对前者不仅有调幅, 而且有其他调制作用。根据调幅波和亚晶胞周期的关系, 可以分为相称和不相称调幅结构。如果相称, 则说明调幅周期是亚晶胞周期的整数倍, 如果每一原子位移和每一原子质点的占位限定在这种长程有序结构的单位晶胞内, 那么这种调幅结构将难以和超结构区分, 实际上是超结构。随着温度、压力的改变, 原来相称的调幅结构可以变成不相称, 当然, 调幅周期也随成分、温度或其他参数作连续变化。如果是不相称调幅结构, 则说明叠加在亚结构上的长周期与亚结构周期没有任何特殊关系, 其调幅函数是无理数, 不能用简单的超结构来描述, 应用调幅结构, 有时用准周期调幅结构或准周期结构描述更为合适一些。

按照调幅函数的特征,也可以将调幅结构的周期性畸变分为两类(图9.38):①位移型调幅;②成分密度调幅。位移型调幅结构中,调幅函数可以引起原子位置在横向或纵向上的周期位移。成分密度调幅结构中,等效原子位置的散射密度是周期性变化的,不同质点的占位率是周期性、准周期性、非周期性变化的。天然矿物是一综合体,既可有相称或不相称的位移型调幅、成分密度调幅,也可在一个样品中存在位移型和成分密度型调幅,且在不同部位具有不同的相称程度。

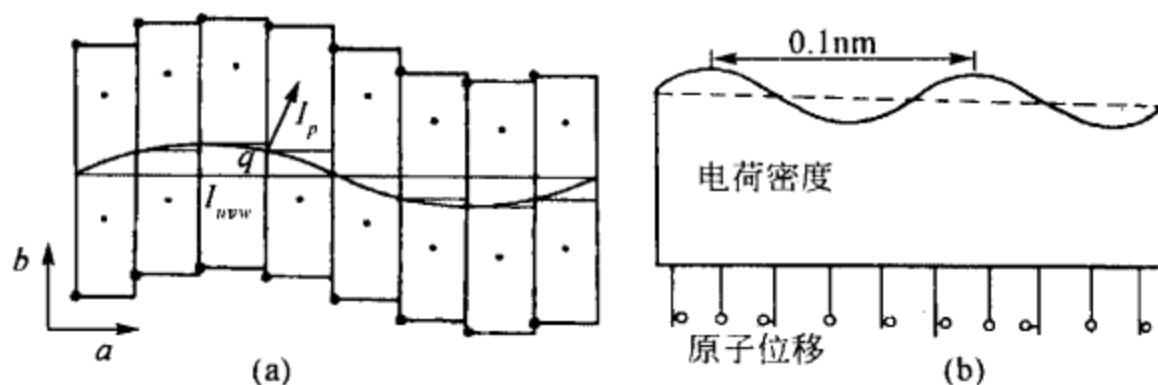


图 9.38 调幅结构的形成示意图
(a) 位移型调幅; (b) 密度型调幅

调幅结构的重要性表现在:它是一种结构转化为另一种结构,或在均一相还未变成几个相的过程中形成的中间阶段产物。调幅结构提供了晶体转化机理的重要信息,同时,也提供了产生非化学计量相所需的微小化学变化的途径。截至目前,在很多矿物中发现了调幅结构的信息,如长石、辉石、蛇纹石及一些硫化物、氧化物和碳酸盐。

4.3.2 与结构畸变有关的调幅结构

叶蛇纹石(成分为 $Mg_{3-x}Si_2O_5(OH)_{4-2x}$) 的波状结构是调幅结构的具体表现,这是由于八面体氢氧层与四面体硅氧层间结构的不相称(差异)引起的(图9.39)。这些正弦波状的畸变区域的宽度常大于4 nm。在高分辨透射电子显

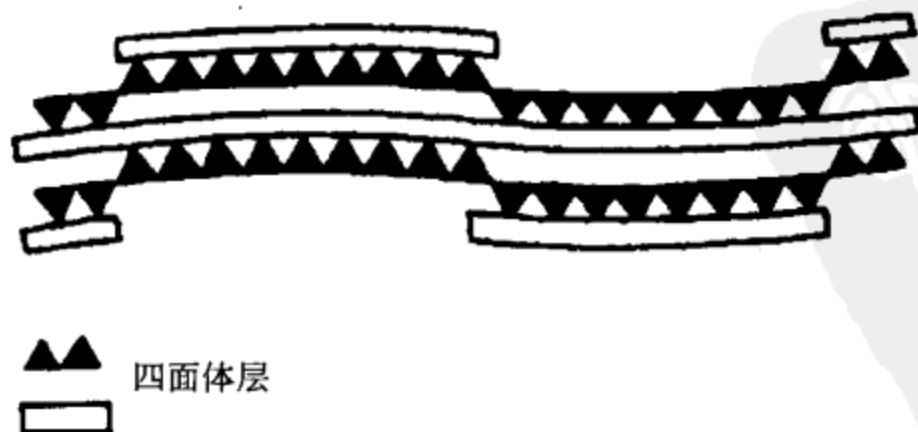


图 9.39 叶蛇纹石结构畸变 (Veblen, 1981)

显微镜下，可以很容易观察到这种结构的图像。图 9.40 显示了叶蛇纹石的规则调幅结构，其调幅波长为 4.5 ~ 5 nm，调幅方向是垂直于 c^* 轴的黑带。

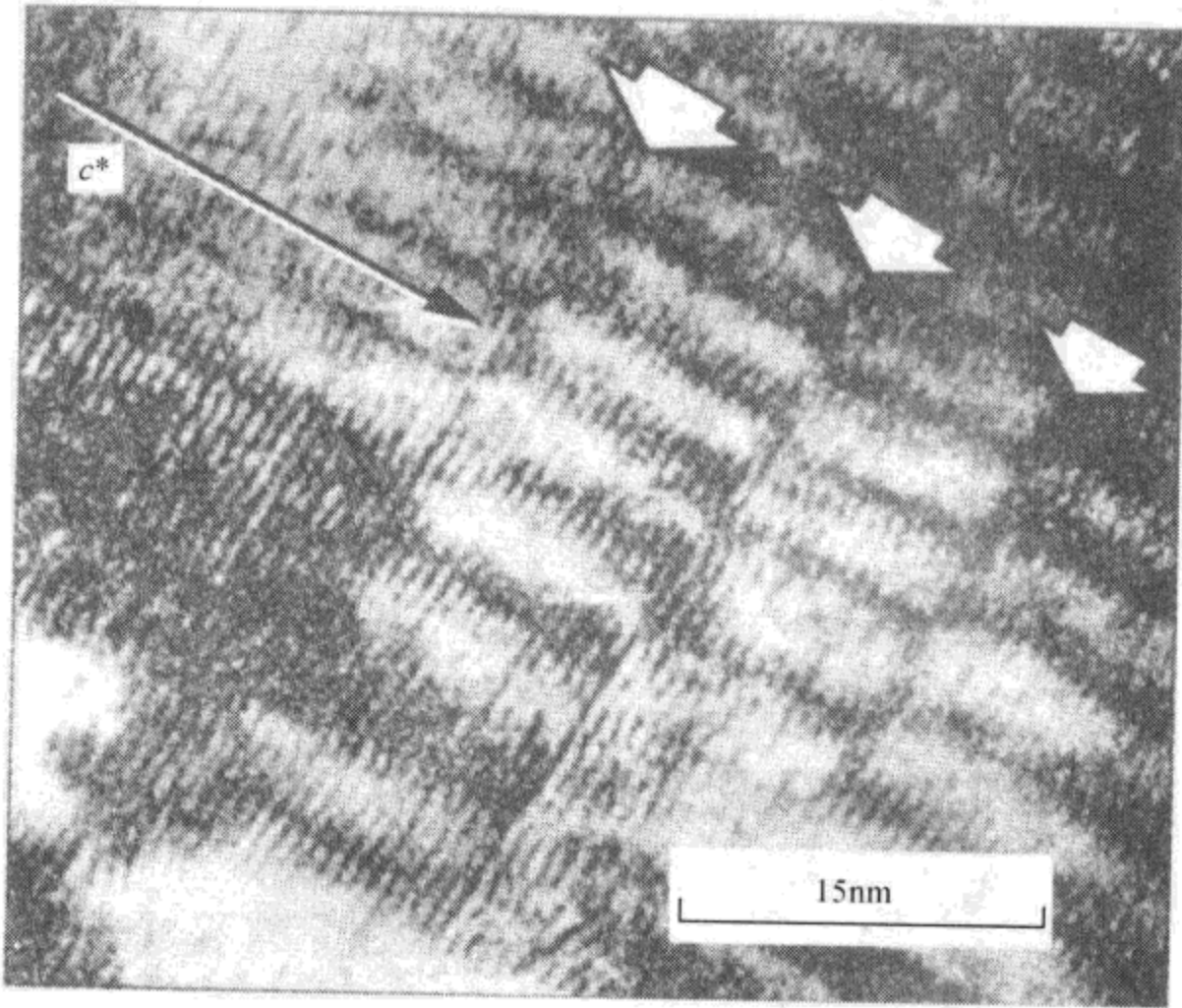


图 9.40 叶蛇纹石的调幅结构图像 (Veblen, 1981)

4.3.3 与成分变化有关的调幅结构

辉石中具有两种调幅结构：①细的调幅结构，是由近于 (100) 和 (001) 的调幅构成；②粗大的调幅结构，由近于 (001) 定向的调幅构成 [图 9.41 (a)、(b)]。在调幅结构中，近于 (001) 的调幅一般较粗（波长较大），具有较强的衍射衬度（振幅较大），其波长范围在 10 ~ 20 nm 之间。(001) 调幅总的振幅（成分差异）一般较小，因此电子衍射仅显示了沿 a^* 轴和 c^* 轴的条纹。(100) 调幅通常较小，因此当 (001) 调幅粗化超过 20 ~ 30 nm 时，它则完全消失。两种调幅生长行为间的差异可以用它们塑性应变能的差异来解释，具有低能量方向的调幅将会生长、粗化，而具有高能量方向的调幅则会衰退。

斜长石矿物中的调幅结构现象也很常见。如成分为 An_{82} 的钙长石具有一种格呢状的调幅，调幅方向平行 (010) 和 ($\bar{1}01$) [图 9.42 (a)]。一般来说，斜长石中出溶条纹的平均“波长”随着钠长石含量的增多而略微增大，其对应关系大致为 $An_{85} - 12.5$ nm、 $An_{82} - 20$ nm、 $An_{81} - 40$ nm、 $An_{79-76} - 60$ nm、 $An_{74-76} -$

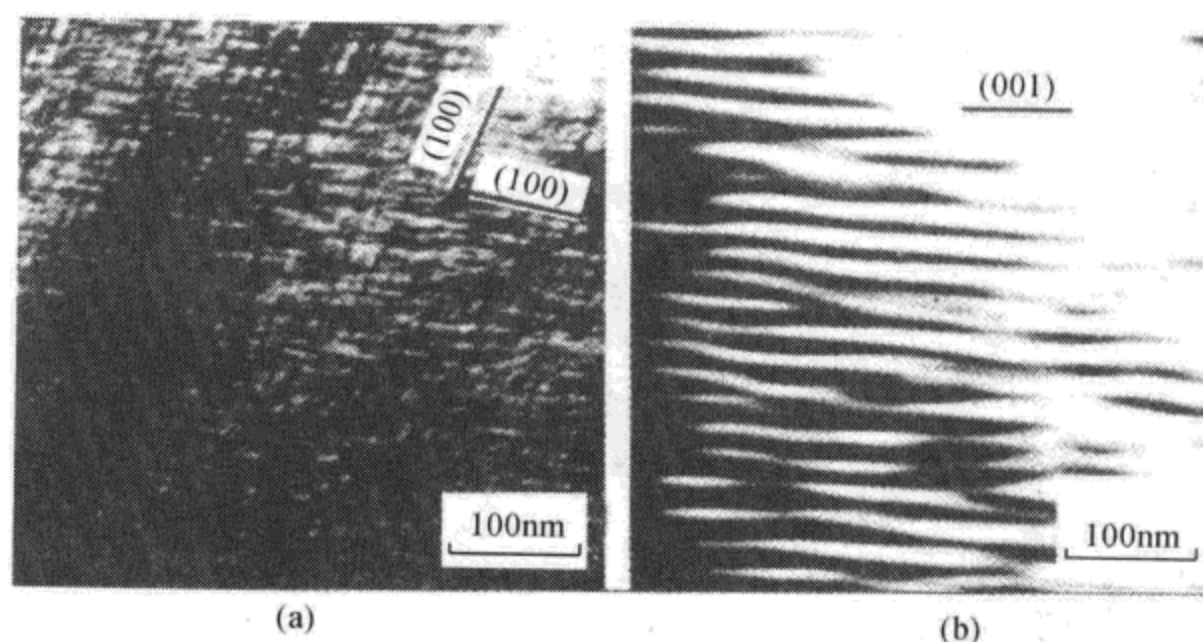


图 9.41 单斜辉石的两种调幅结构 (Veblen, 1981)

85 nm。同时,在几乎纯净的钠长石 ($\text{Ab}_{94}\text{An}_3\text{Or}_3$) 中也可见到单方向的调幅 [图 9.42 (b)], 这些均是成分变化所产生的调幅结构。

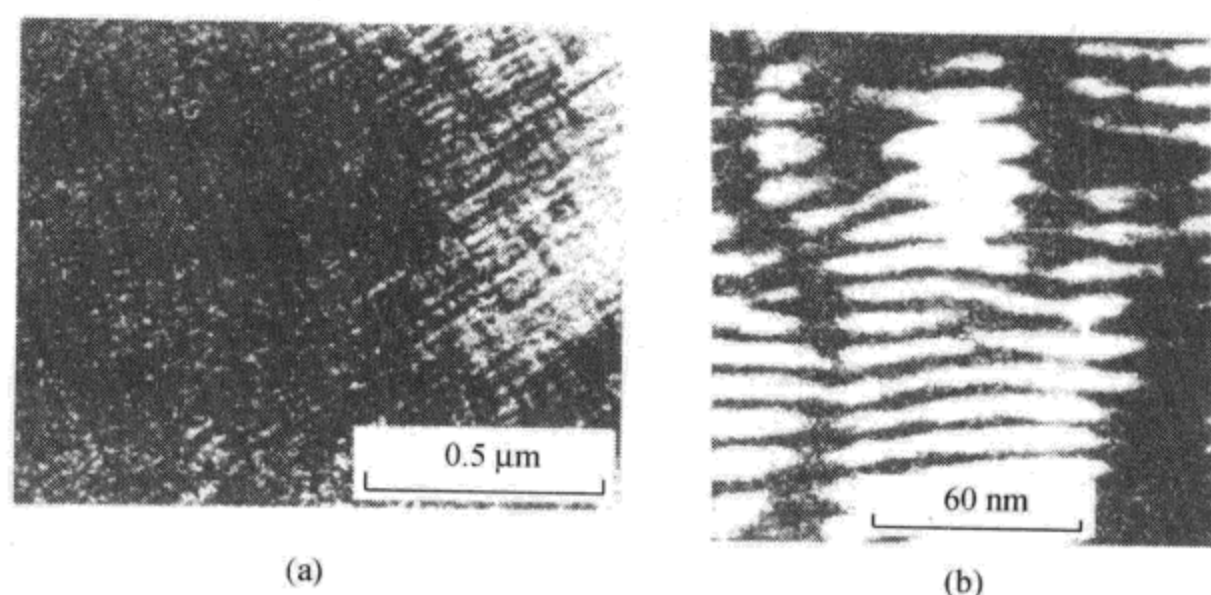


图 9.42 斜长石的调幅结构暗场像

在矿物晶体结构研究中,很有必要将周期调幅结构、准周期调幅结构、非周期结构等区别开来,这一研究不仅对矿物学,而且对岩石学、矿床学、地球化学等都具有重要的理论意义和实际意义。

4.4 反相晶畴结构

4.4.1 辉石矿物的反相晶畴结构

1) 易变辉石

用 X 射线研究不同形状的易变辉石时就可以发现,火山岩易变辉石 $h+k$ 为奇数的衍射点比 $h+k$ 为偶数的衍射点宽,在急速冷却环境下生成的样品更是如

此。衍射点的变化是由样品中存在的反相晶畴结构 (Anti-phase domain structure) 引起的。

为了弄清易变辉石反相晶畴的生成机理, 需先了解其结构的特征。在易变辉石单位晶胞中, 沿 c 轴方向有 4 条硅氧四面体链, 每两条是等价的 (A 链和 B 链), 二者仅在联结方向上有所不同。八面体位置以大半径的 Ca 充填 M_2 位, 因而在钙附近类似于透辉石结构; M_1 位的铁 (或 Mg) 附近则近似于斜铁辉石结构。易变辉石的结构则可以认为是它们在空间上的平均。根据以上结构特征, 可以定量地说明 $h+k$ 为奇数衍射的加宽原因, 这是易变辉石沿 c 轴方向存在柱状晶畴结构, 相邻晶畴以 $(a+b)/2$ 位移而呈反相位关系。当为 C 格子时, 所有硅氧四面体等同而不会出现 $h+k$ 为奇数的衍射, 如果 A 链 (以 “U” 表示) 和 B 链 (以 “V” 表示) 交互排列则形成 P 格子, 从而使 $h+k$ 为偶数, 奇数的衍射点出现, 如图 9.43 所示。图 9.44 是成分为 $W_{0-4}En_{46-48}Fs_{48-50}$ 的易变辉石的反相晶畴的透射电子显微镜暗场像。

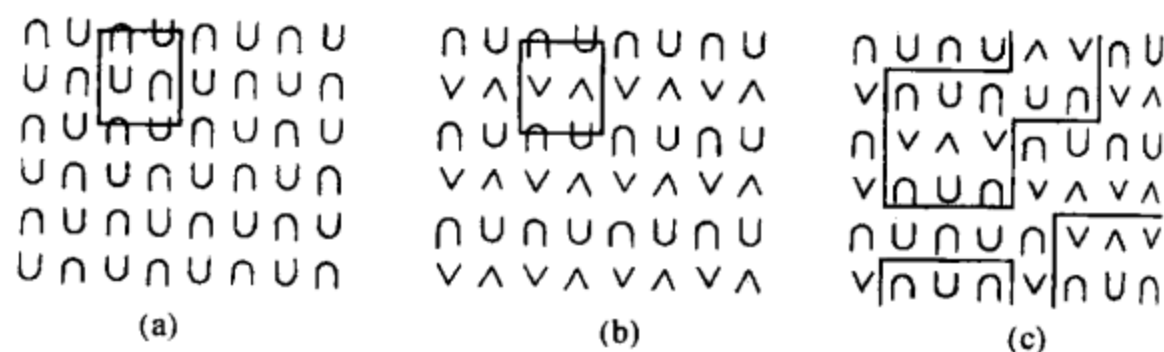


图 9.43 易变辉石反相晶畴生成示意图

(a) 高温状态下的 C 格子; (b) 低温状态下的 P 格子;
(c) 含反相晶畴的 P 格子; 直线表示反相晶畴边界

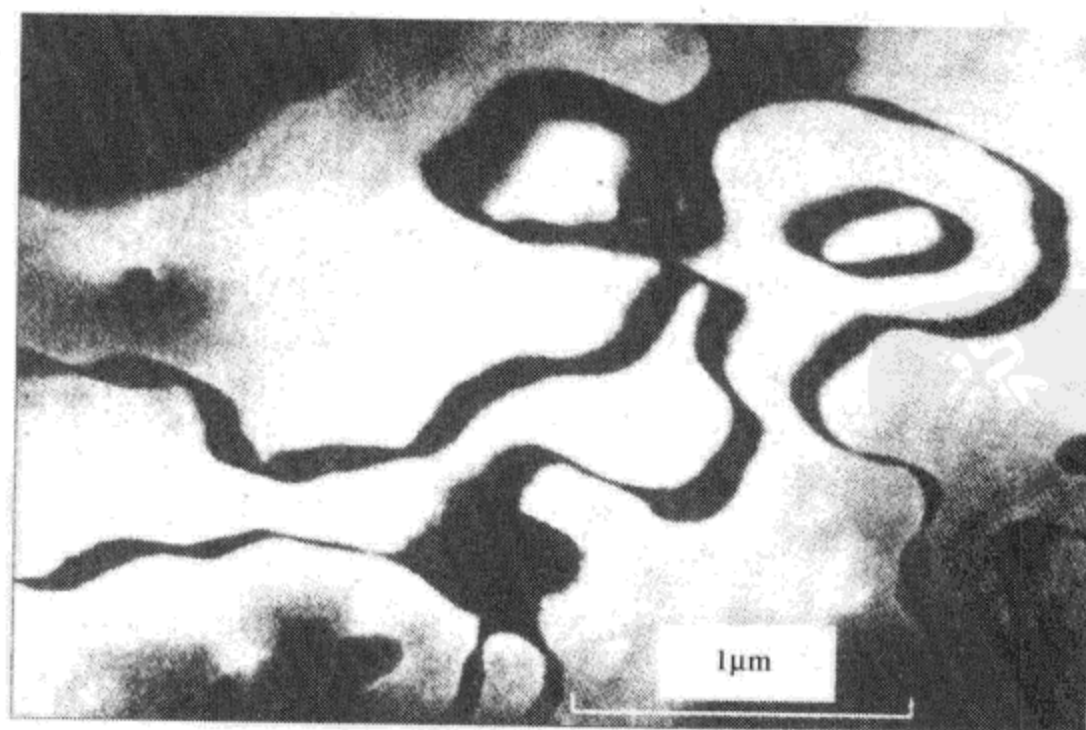


图 9.44 易变辉石反相晶畴的高分辨暗场像 (Veblen, 1981)

根据衍射点的加宽程度可以计算晶畴的平均大小，而晶畴大小又可以作为冷却速率的粗略标志。一般来说，快速冷却形成的反相晶畴较缓慢冷却形成的小。而有人做过实验，在急速冷却和缓慢冷却下均可形成大的反相晶畴，而在中等冷却速率条件形成的晶畴则相对较小。因此，易变辉石反相晶畴的大小和形态与成分和冷却史之间存在着很复杂的函数关系。这也提醒人们，在使用反相晶畴与冷却速率关系时必须依据可靠的实验数据，且必须与实际的地质环境相结合。

易变辉石反相晶畴的形成与高温相的 $C2/c$ 空间群向低温相的 $P2_1/c$ 空间群转变有关。随着温度的下降形成了具有原始格子的晶核，并逐渐扩大成晶畴。如果晶核间的边界部位结构连续，则变为一个晶畴；而当晶畴间具有 $(a+b)/2$ 的位相差时，边界部位则停止生长，使反相晶畴得以保存。相同链排列形成的局部结构部位，即反相晶畴边界，有利于钙的充填，因而也固定了晶畴边界。

研究证明，火山岩中易变辉石反相晶畴的形成经历了以下过程：先结晶出 C 格子晶体；随着温度的下降， $C2/c$ 空间群相不稳定而形成 $P2_1/c$ 空间群晶核； $P2_1/c$ 空间群相的粗化使部分 Ca 向未相变部分迁移、聚集； Ca 在界面上富集形成透辉石结构，作为反相边界而保留下来。

2) 绿辉石

绿辉石是成分介于透辉石和硬玉之间的单链状结构硅酸盐，在很多绿辉石中也可见到反相晶畴结构。

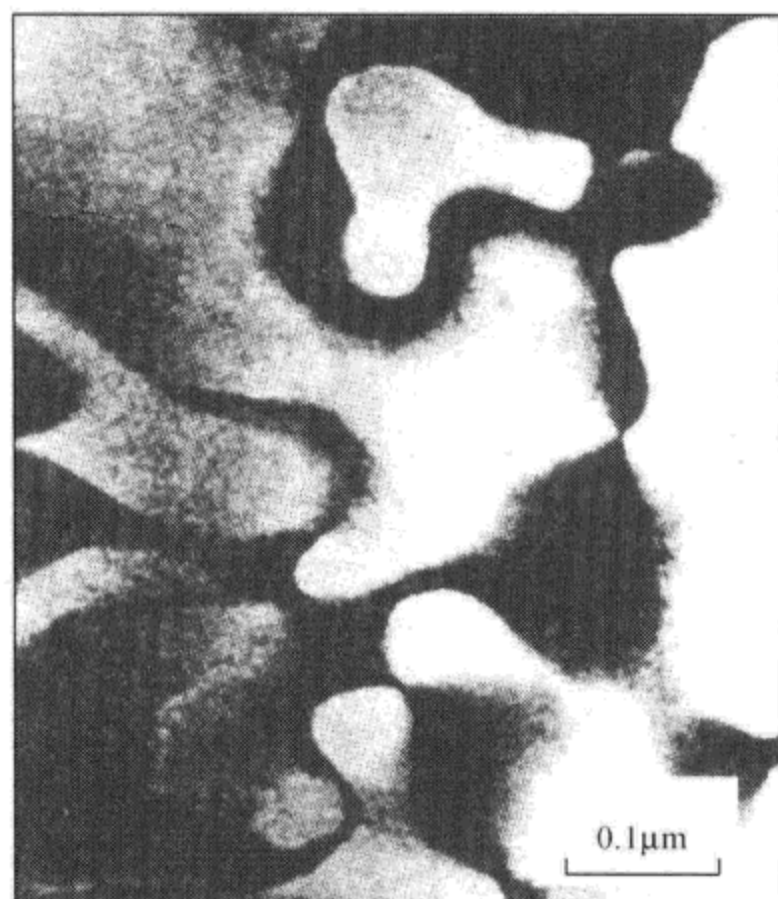


图 9.45 绿辉石反相晶畴的高分辨暗场像 (Veblen, 1981)

一般认为，成分为 $Na_{0.5}Ca_{0.5}Al_{0.5}(Mg, Fe)_{0.5}Si_2O_6$ (即硬玉 50%，透辉 50%) 的绿辉石可以在高温下形成 $C2/c$ 空间群结构，低温下形成 $P2/n$ 空间群结构，两者间的主要区别是八面体阳离子的有序。因为在高温下 Ca 、 Na 在 M_2 位无序排列， Mg 、 Al 在 M_1 位无序排列；而在低温下， Ca 、 Na 则在两种不同的 M_2 位有序， Mg 、 Al 在两种 M_1 位有序。

与 $P2_1/c$ 空间群辉石类似， $P2/n$ 空间群绿辉石反相晶畴的位移矢量也为 $(a+b)/2$ (图 9.45)，但绿辉石 C 格子向 P 格子转变的有序反应非常缓慢。

易变辉石和绿辉石中反相晶畴的

性质及冷却行为不尽一致，这主要是由于生成反相晶畴的反应机理不同。在 $P2_1/c$ 空间群辉石中，反相晶畴由位移变化而产生；而绿辉石晶畴则是通过阳离子扩散的有序反应产生。由于缺乏由钙的分凝形成的反相边界的针状物，因此易变辉石晶畴边界可以很快移动，因为这个运动仅需原子位移的镜面调节即可实现；而绿辉石反相边界的移动则需在较低温下由八面体阳离子的扩散实现，所以晶畴的粗化是一个很缓慢的过程，这就是为什么仅在变质岩的绿辉石中见到反相晶畴的原因。绿辉石晶畴的粗化除与易变辉石相同、其晶畴是均匀增大外，还有非均匀生长的情况，表现为单个晶畴生长，小的晶畴消失。从形态上来说，绿辉石晶畴边界较为平滑，这可能与绿辉石中晶畴生长机理或与反相边界有关的界面能有关。

4.4.2 斜长石中的反相晶畴非周期结构

斜长石中的反相晶畴非周期结构较辉石更为常见，也更为复杂。现已证明斜长石中存在着两种反相晶畴结构：①与 b 反射 ($h+k$ 为奇数， l 为奇数的反射) 的弥散有关的 b 反相晶畴；②与 c 反射 ($h+k$ 为偶数， l 为奇数) 和 d 反射 ($h+k$ 为奇数， l 为偶数) 有关的 c 反相晶畴。 b 反相晶畴的位错矢量为 $[110]/2$ ，它是从高温型 (CT 格子) 向中温型 (IT 格子) 转变时产生的。 c 反相晶畴的位移矢量为 $[111]/2$ ，是在 IT 向 PT 转变时产生的。这种转变与四面体阳离子的有序无关，只取决于阳离子的位错。

在矿物形成过程中，随着地质条件的改变，一系列结构上具有相似性的矿物之间则发生相变，形成具有一定尺寸的晶畴结构，相邻晶畴间相差半个结构周期而连续。因而，在透射电子显微镜下呈现明暗分布的结构相，这就是反相晶畴结构。

反相晶畴结构在硅酸盐矿物，特别是在长石和辉石中非常普遍。亦已证明，易变辉石、绿辉石和斜长石中存在着大小不同的反相晶畴结构。

单纯用周期结构理论来解释反向晶畴结构是不够的，用准周期结构理论来解释这类现象中一些重要疑难问题具有重要的现实意义。

4.5 层状硅酸盐矿物中的非周期结构

4.5.1 规则、无规则混层

层状结构硅酸盐是地表广泛分布的矿物，其准周期结构、非周期结构主要表现在常说的混层 (间层) 矿物中。其特征是：两种或两种以上的不同结构单元层沿 c 轴排列，若排列具一定规律，可以归纳出单元层的重复周期，则称为规则混层 (实际上是一种周期结构)；当排列无序或非周期性排列时，则称为无规则

混层。无规则混层（一维准周期结构、非周期结构）远比规则混层矿物常见。

层状硅酸盐结构均具有二维（ $a+b$ 方向）的单元层，即硅氧四面体-八面体-硅氧四面体组成的平面网。这一结构的相似性使不同层状矿物平行（001）方向的连生成为可能。根据单元层重复周期的不同，将混层矿物分为三类：①二单元层具有相同的比例，且相间排列，如 ABAB、AABBAABB、AAABB-BAAABBB 等；②单元层比例不同，如 ABBABB、AABBBAABBB；③单元层（二单元层或三单元层）呈准周期、非周期性排列。对于第三类混层矿物，在有限的空间内怎样计算各单元层的比例，如图 9.46 所示，是准周期结构理论研究的重要问题。

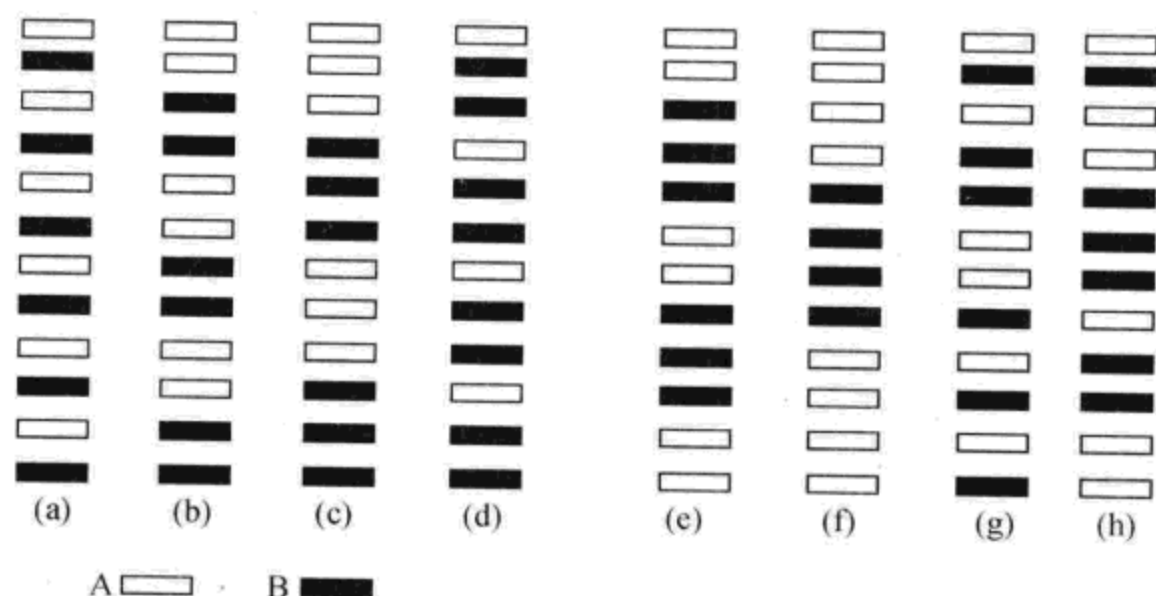


图 9.46 二种结构单元混层的八种结构模式
(a)~(e) 规则混层结构；(f) 具有分凝作用的混层结构；
(g)、(h) 不规则混层结构

目前已发现的混层矿物数是越来越多，其堆积顺序也越来越复杂。有必要从周期排列、有规自相似准周期和无规自相似性准周期加以研究。

4.5.2 混层状硅酸盐矿物

一些常见的规则混层、不规则混层矿物有：

1) 规则或近规则的二元混层矿物

白云母-蒙脱石→累托石

绿泥石-蛭石→绿泥间蛭石

伊利石-蒙脱石

绿泥石-蒙脱石

海绿石-蒙脱石

云母-蛭石→水黑云母

二八面体绿泥石 - 二八面体蒙脱石 → 绿泥间蛭石

蛇纹石 - 绿泥石

二八面体绿泥石 - 蒙脱石 → 迪开间蒙脱石 (托苏石)

滑石 - 皂石 → 滑皂石

高岭石 - 蒙脱石

2) 长周期的有序型混层矿物

伊利石 - 蒙脱石 海绿石 - 蒙脱石

3) 随机或近于随机的混层矿物

伊利石 - 蒙脱石 蒙脱石 - 绿泥石

海绿石 - 蒙脱石 绿泥石 - 蛭石

云母 - 蛭石 高岭石 - 蒙脱石

云母 - 二八面体绿泥石 云母 - 绿泥石



第十章 配合物晶体的设计与合成

自从1892年维尔纳(Werner, 1866~1919年)创立配位化学以来,配位化学始终处于无机化学研究的主流。它所研究的主要对象为配位化合物,集中研究以金属阳离子受体为中心和以N、O、S、P等为授体原子的配体而形成的所谓“Werner配合物”。

对于配位化合物晶体,尤其是配位聚合物晶体,需要通过反应的方式才可能获得较好的晶体,配位聚合物的合成与晶体培养是紧密结合在一起的,配位聚合物属于配位化合物,是有机配体和金属离子之间通过配位键形成的具有高度规整的无限网络结构的配合物,是晶体工程应用于超分子化合物的具体体现。配位聚合物通常采用常规的溶液法、扩散法(包括气相扩散、液层扩散和凝胶扩散)以及水热或溶剂热合成法制备。

1. 常规的溶液法

1.1 Robson 的设想和开创性的工作

1989年, Richard Robson(澳)等提出了如下设想:以一些简单矿物的结构为网络原型,用几何上匹配的分子模块代替网络结构中的结点,用分子链的连接代替其原型网络中的单个化学键,以此来构筑具有矿物拓扑的配位聚合物。他们以4,4',4'',4'''-四氰基苯甲烷(TCPM)为配体与 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ 在硝基甲烷溶剂中反应,通过溶剂挥发法,成功地合成出亚铜氰基配位聚合物,在该聚合物中,具有四面体构型的 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子与四个氰基相键合,同时每个氰基又与四个 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子键合,从而构成了三维金刚石网状结构(图10.1)。同时预言该类材料可能产生出比沸石分子筛更大的孔道和孔穴。

Robson的设想和开创性的工作为配位聚合物的研究指明了发展方向。此后这一领域的研究得到了迅速发展,大量具有新奇网络结构的配位聚合物被大量合成出来。

将选择的金属盐、有机配位体以一定的比例溶解在合适的溶剂中,通过加热或静置使其自组装产生配位聚合物晶体。配位聚合物在过饱和的溶液中析出晶体,如果较好应用这个方法,就能够合成出各种各样的配位聚合物晶体。

配位聚合物是由金属离子和有机配体在一定条件下组装形成的,所以具有不

同配位属性的金属离子和有机配体对整个聚合物的结构具有决定性。由于配位聚合物的网络结构可以看做具有特定连接数的配体和金属离子结点的组合，每种配位聚合物的网络结构都可能几种结点的组合方式，同种结点的组合也可能出现多种网络结构，这导致了配位聚合物网络结构的多样性和难以预测性。

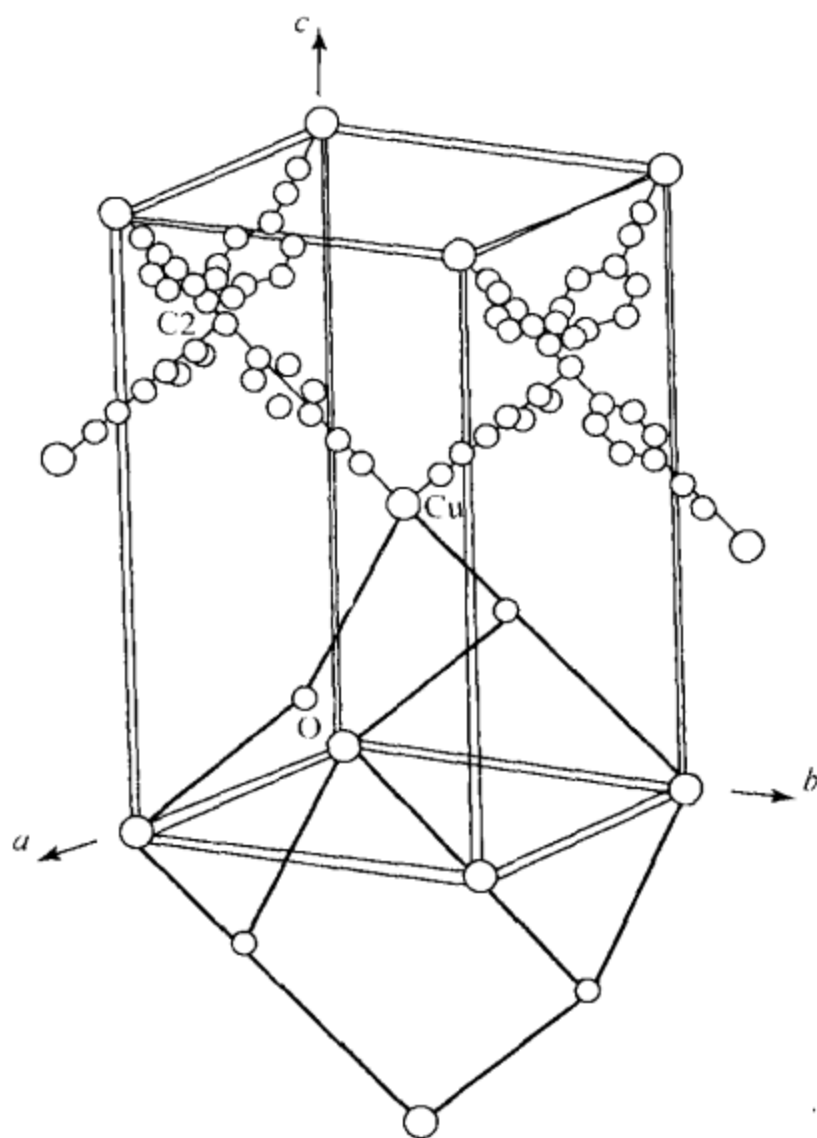


图 10.1 $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{TCPM})\text{BF}_4$ 的金刚石网络结构

1.2 配位聚合物晶体之间热力学稳定性转化

由于这些结点间由配位键连接，配位聚合物既具有热力学稳定性又有一定的动力学活泼性。因此在配位聚合物的形成过程中，网络结构可自发进行调整从而形成最稳定结构。具有动力学活泼性的配位聚合物的反应速率较大，通过控制反应时间，可以得到具有动力学稳定性的配位聚合物晶体。朱龙观等用常规溶液法，合成出了具有动力学稳定性的 $\{[\text{Cu}(1,4\text{-BDC})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})\}_n$ 配位聚合物晶体。合成方法：将 0.5 mmol 的 $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入到含有 0.5 mmol 对苯二甲酸 (BDC) 和 0.5 mmol 邻二氮菲 (orthophenanthroline) 的 20 cm^3 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中，将混合溶液搅拌 30 min，过滤除去绿色

的沉淀, 将滤液在室温下放置约 1 个月, 就得到蓝色的 $\{[\text{Cu}(1,4\text{-BDC})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})\}_n$ 配位聚合物晶体(图 10.2), 这个配位聚合物晶体不具有热力学稳定性, 若把它在空气中放置两个月, 则转化为具有热力学稳定性的 $[\text{Cu}(1,4\text{-BDC})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ 配位聚合物晶体(图 10.3)。

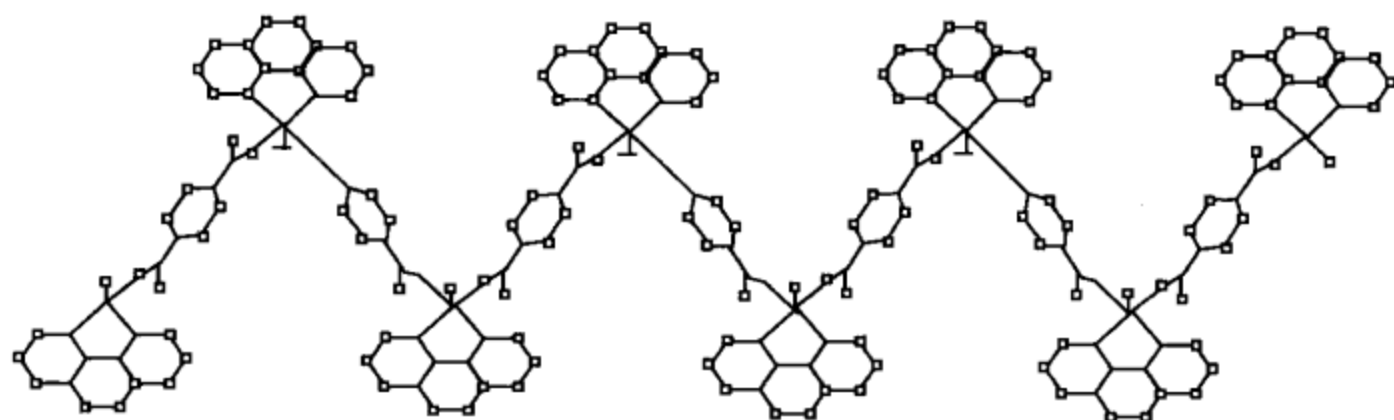


图 10.2 配位聚合物 $\{[\text{Cu}(1,4\text{-BDC})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})\}_n$ 的结构

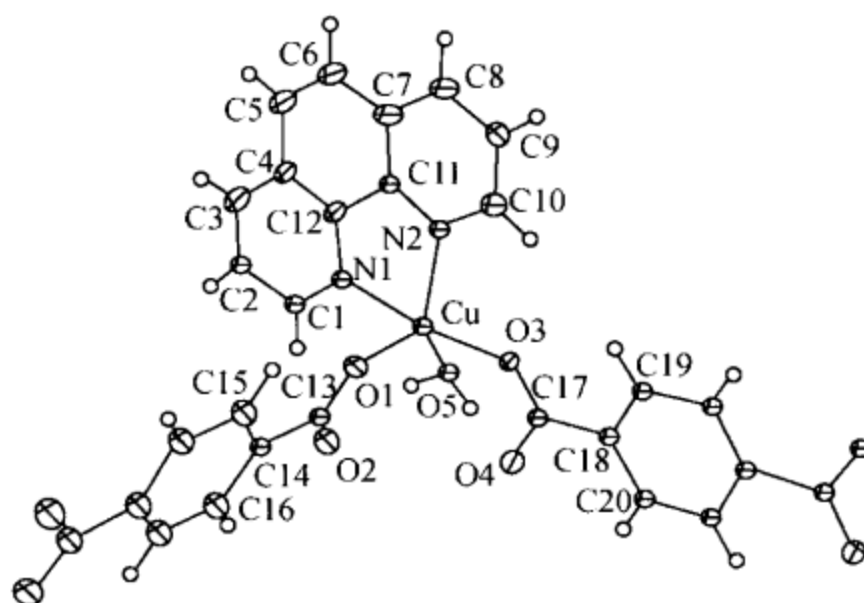


图 10.3 配位聚合物 $[\text{Cu}(1,4\text{-BDC})(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})]$ 的结构

1.3 客体分子的形状和大小对配位聚合物结构的影响

溶剂分子对配位聚合物超框架的建造有着巨大的影响。它不仅可作为客体分子填充在化合物孔洞中, 避免产生太大的空间, 还可作为客体分子诱导形成具有不同结构和功能的配位聚合物, 也可以通过与金属离子配位来改变化合物的空间结构。不同的溶剂有不同的溶解能力, 以使体系的浓度和反应物配比不同, 从而产生不同结构的配位聚合物。混合溶剂常用于调节体系的极性和溶剂-配体的交换速率, 影响晶体生长的速度。

北京大学高松小组研究了溶剂分子对配位聚合物空间结构的影响。将 CoCl_2 与叠氮酸钠、*meso*- α, β -二(4-吡啶基)乙二醇 (bpg) 以摩尔比为 1:2:1 溶解在不

同的溶剂中,在相同的条件下进行反应,形成了三种不同结构的配位聚合物。在 MeOH/H₂O 的混合溶剂中,生成了 Co(N₃)₂(bpg) 的配位聚合物,在这个配位聚合物中,Co²⁺ 位于具有平面正方形结构的平面层,与六个 N 原子形成八面体配位,其中有四个氮原子来自于与 Co²⁺ 以 EE (end-end) 桥联方式键合的叠氮酸根离子,在 bc 平面的平面正方形层由配体 bpg 联结构成配位聚合物的网络结构(图 10.4)。

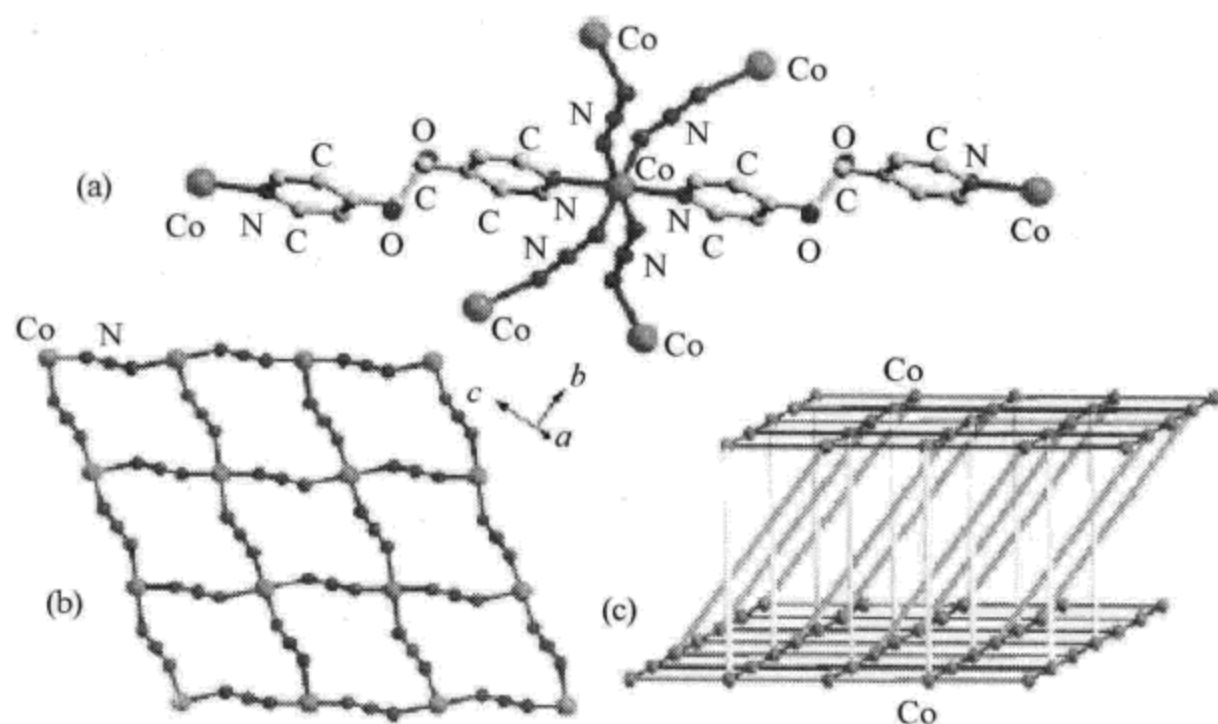


图 10.4 配位聚合物 Co(N₃)₂(bpg) 的结构

(a) Co²⁺ 离子的配位环境; (b) 叠氮酸根离子 EE 桥联形成的正方形层;
(c) bpg 桥联构成的网络结构

在 DMSO/H₂O 的混合溶剂中,生成了 Co(N₃)₂(bpg) · DMSO 配位聚合物,在这个配位聚合物中,Co²⁺ 位于蜂巢形的平面层中,与六个 N 原子形成八面体配位,其中有四个氮原子来自于与 Co²⁺ 以桥联方式键合的叠氮酸根离子。叠氮酸根离子与 Co²⁺ 离子有两种桥联方式:一种是 EE 桥联,另一种是 EO(end-on)桥联。蜂巢形的平面层由 bpg 桥联,形成三维网络结构,溶剂分子 DMSO 则与 bpg 形成氢键,参与结构的构造(图 10.5)。

在 DMF/H₂O 的混合溶剂中,生成了 Co(N₃)₂(bpg) · (DMF)_{4/3} 配位聚合物,在 Kagome 平面层中,有两种不同的中心离子 Co1 和 Co2,每个中心离子都与六个 N 原子配位。Kagome 平面层由配位体 bpg 连接,构成三维网络结构;而 DMF 则与 bpg 形成氢键,参与结构的构造(图 10.6)。

当配位聚合物网络中有可能存在较大的空穴时,就需要有客体分子填充在空穴中以保持结构的稳定性,此时配位聚合物的结构就会因为客体分子的形状和体积的不同而不同,因此当用相同的配位体与金属盐在不同的溶剂中反应时,有可

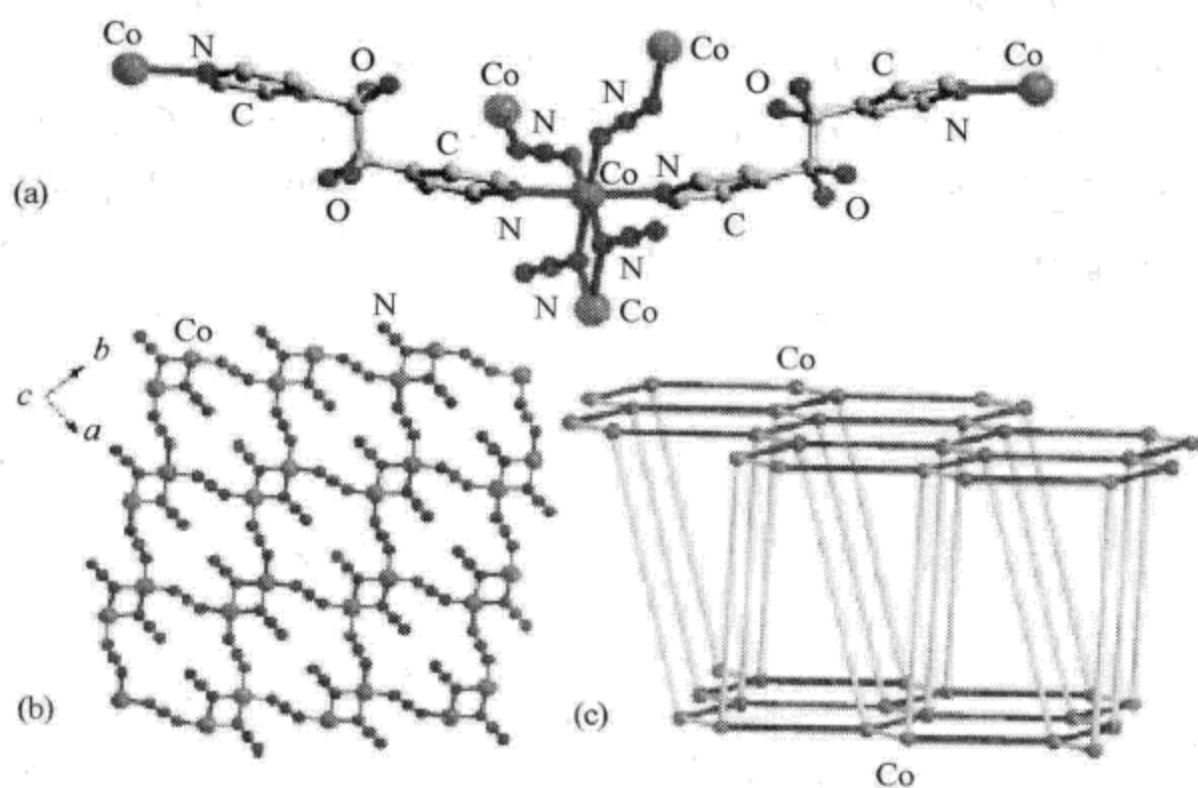


图 10.5 配位聚合物 $\text{Co}(\text{N}_3)_2(\text{bpg}) \cdot \text{DMSO}$ 的结构

(a) Co^{2+} 离子的配位环境；(b) 叠氮酸根离子与 Co^{2+} 桥联形成的蜂巢层；(c) bpg 桥联构成的网络结构

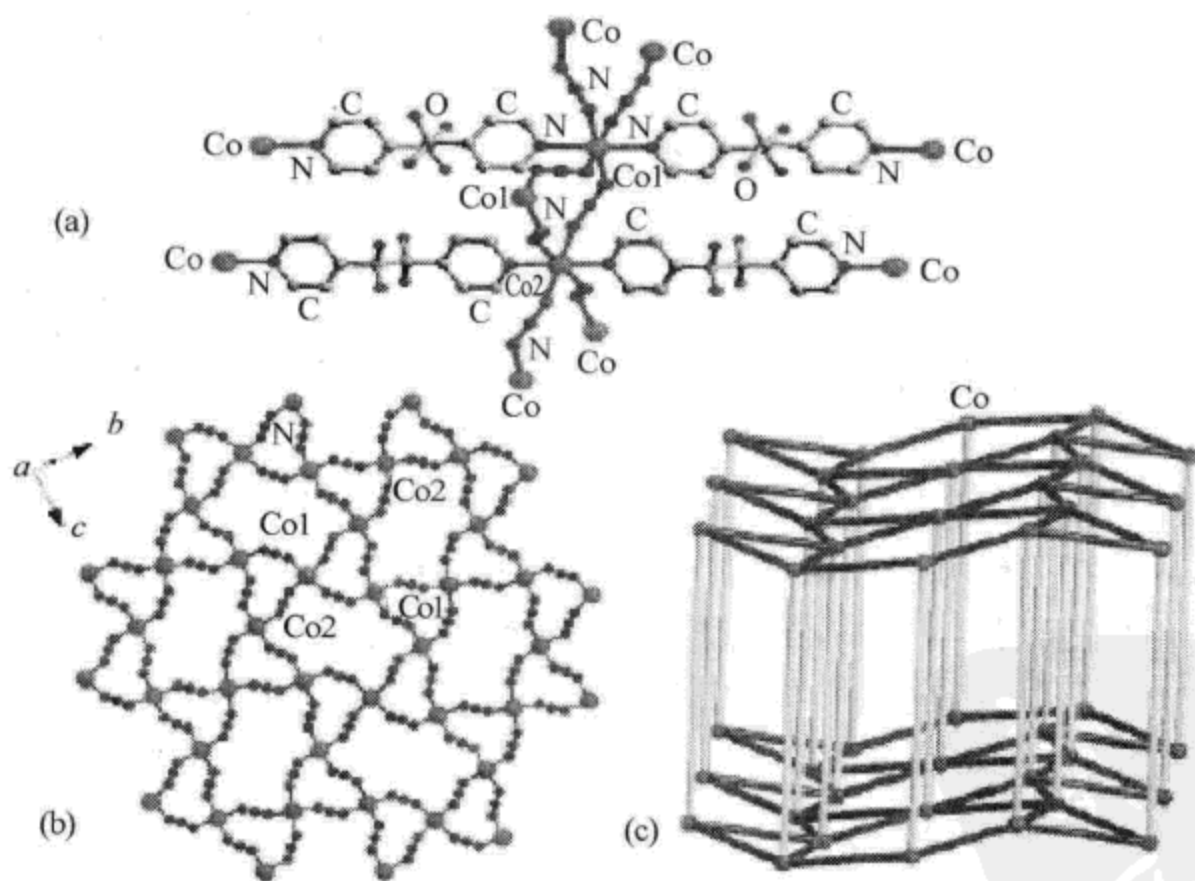


图 10.6 配位聚合物 $\text{Co}(\text{N}_3)_2(\text{bpg}) \cdot (\text{DMF})_{4/3}$ 的结构

(a) Co1 和 Co2 的配位环境；(b) 叠氮酸根离子与 Co^{2+} 桥联形成的 Kagome 平面层；
(c) bpg 桥联构成的网络结构

能会形成不同结构的配位聚合物。Fujita 等对此问题做了相应的研究,在不同的客体分子存在的情况下,用 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 与 4,4'-(氟代苯甲基)联吡啶配位体反应,得到了三种不同结构的配位聚合物。在叔丁基苯客体分子存在下,得到的是一维双桥联链结构 [图 10.7(a)]; 在 *N,N*-二甲基苯胺客体分子存在下,得到的是二维(4,4)网络结构 [图 10.7(b)]; 在苯乙酸酯客体分子存在下,得到的是三维金刚石网络结构 [图 10.7(c)]。

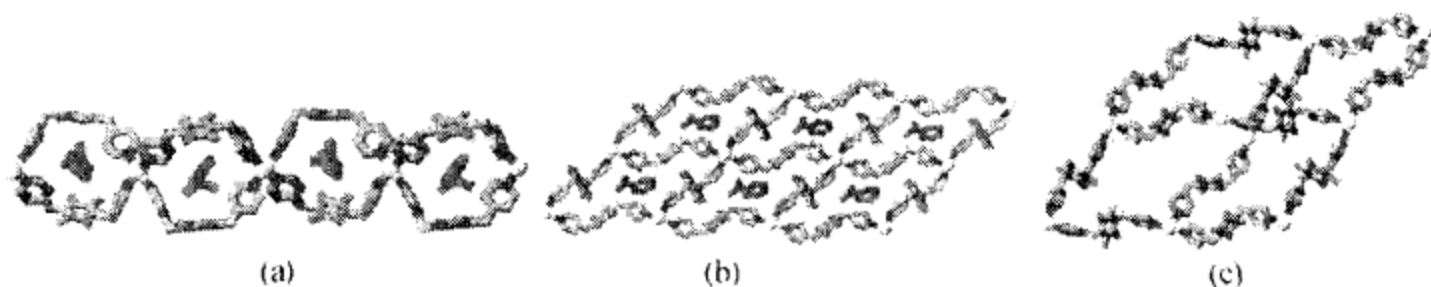


图 10.7 4,4'-(氟代苯甲基)联吡啶硝酸镉配位聚合物的结构

客体分子的形状和大小对配位聚合物的结构有较大的影响,尤其是在柔性配位体配位聚合物的组装中,这种影响更加突出和明显。

1.4 控制 pH 实现配位聚合物结构的可逆转变

反应体系的氢离子浓度(即 pH)对配位聚合物晶体生长的影响是很显著的,也是相当复杂的。pH 的影响主要体现在以下几方面:影响配体的配位模式;影响反应物的溶解度,使溶液中离子平衡发生变化;可以改变杂质的活性,即改变杂质配位或水合状态,使杂质敏化或钝化;可能改变晶面的吸附能力,影响各晶面的相对生长速度,引起晶体生长习性的变化。因此,反应溶液的 pH 不同,生成的配位聚合物结构可能会不同。

Bu Xian-He 小组通过控制反应系统的 pH,使配位聚合物的两种不同结构之间发生可逆的转变。用 1 mmol $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 1 mmol $\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{HCl}$ [$\text{H}_2\text{L} = N,N'$ -二(3-丙酸基)-1,5-二氮杂环辛烷]在 15 cm^3 的 $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 混合溶剂中反应,用 KOH 水溶液将反应系统的 pH 调整到 2,过滤除去沉淀,并将滤液在室温下,于真空中缓慢挥发溶剂,得到深蓝色、手性正方形的配位聚合物晶体(1) $\{[\text{Cu}(\mu\text{-HL})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_4(\text{ClO}_4)_4\}$;将反应系统的 pH 调整到 6,得到的是浅蓝色、手性、相互贯穿的双链配位聚合物晶体(2) $\{[\text{Cu}_3(\mu\text{-L})_2\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_3\text{O})_2\text{Cl}\}_\infty$ 。

配位聚合物晶体(1)的分子式为 $\text{C}_{48}\text{H}_{88}\text{Cl}_4\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_{34}$,属于四方晶系,空间点群为 $I4_1/a$,其结构如图 10.8 所示。配位聚合物晶体(2)的分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{Cu}_3\text{N}_4\text{O}_{18}$,属于斜方晶系,空间点群为 $P2_12_12_1$,其结构如图 10.9 所示。

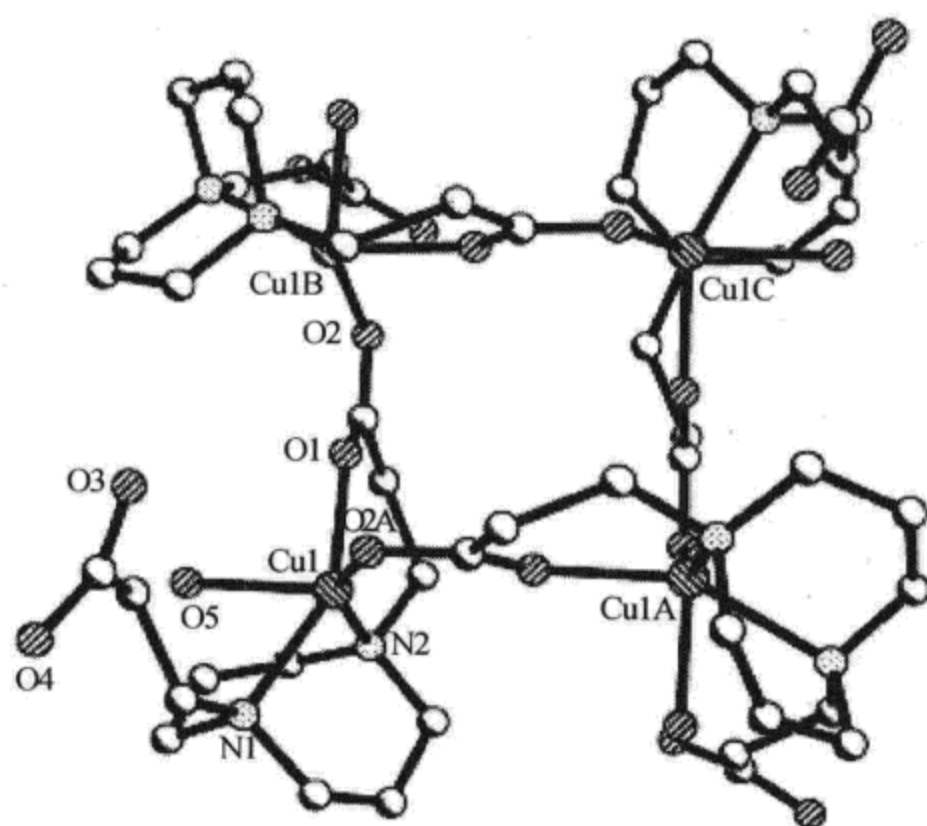


图 10.8 $[\text{Cu}(\mu\text{-HL})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_4^{4+}$ 的结构

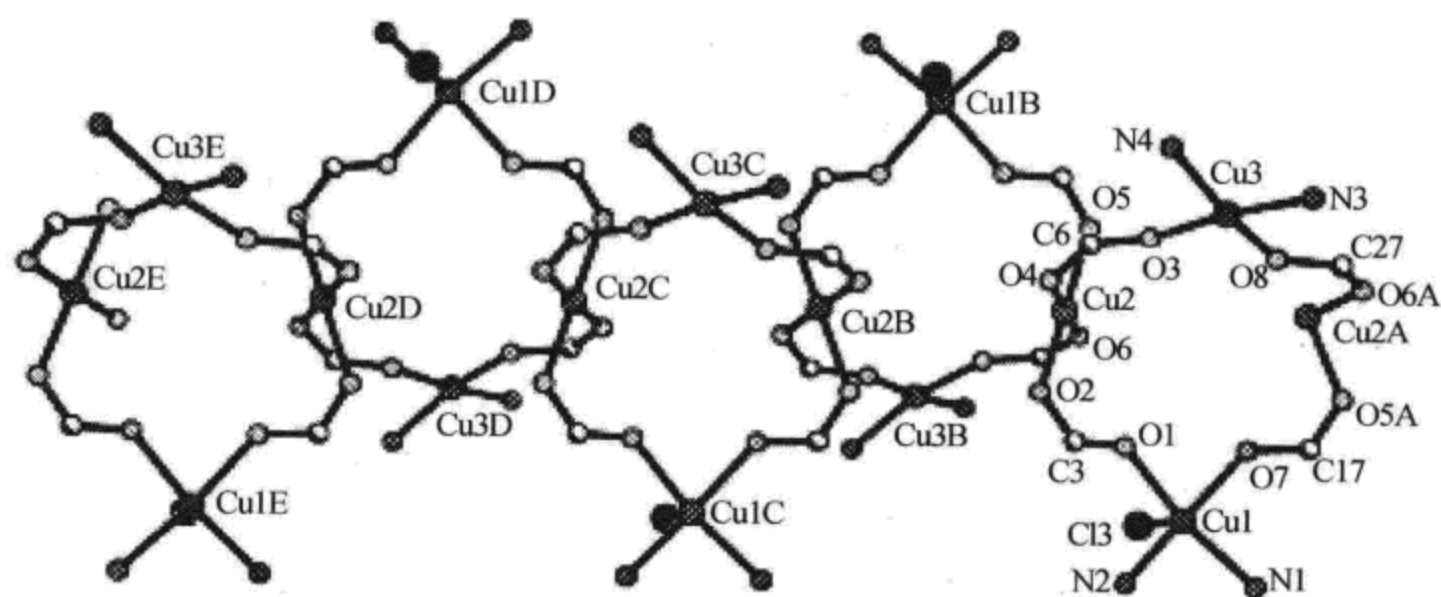


图10.9 $[\text{Cu}_3(\mu\text{-L})_2\text{Cl}](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}\cdot$ 的结构

阴离子是中性桥联配体和金属离子建造配位聚合物网络结构的重要组成部分，它不仅能起到维持金属-有机配位聚合物电荷平衡的作用，同时也将对其结构产生重要的影响。阴离子通过与金属离子配位而影响配位聚合物的结构。当阴离子与金属离子的配位能力较弱时，往往不参与配位，而是作为平衡离子起着平衡电荷的作用；当阴离子与金属离子的配位能力较强时，它可以与金属离子配位，使得与金属离子配位的配体数发生变化，导致由金属和配体构成的重复单元的大小和对称性都发生变化，从而生成具有不同结构的配位聚合物。

1.5 阴离子的配位能力对配位聚合物结构的影响

Bu Xian-He 小组用 AgClO_4 和 AgNO_3 与柔性配体双(苯基硫醚)甲烷(bpm)反应, 生成了两种不同结构的配位聚合物。当用 AgClO_4 与柔性配体双(苯基硫醚)甲烷反应时, 自组装得到了具有罕见的手性(空间群 $P4_332$) 非互穿(10,3)-网络结构的配位聚合物 $[\text{Ag}_2(\text{bpm})_3(\text{ClO}_4)_2]$, 在这个配位聚合物中, 每个 Ag^+ 离子与三个不同配体上的硫原子配位, 形成扭曲的 $[\text{Ag}_{10}(\text{bpm})_{10}]$ 十边形重复单元(图 10.10), 沿 4 重轴和 3 重轴方向可分别观察到两种不同类型的通道。然而, 在相同条件下, 此配体与 AgNO_3 反应则生成一维链状配位聚合物 $[\text{Ag}_2(\text{bpm})(\text{NO}_3)]$, Ag^+ 离子之间通过两个不同配体上的硫原子相连接, 配位能力较强的硝酸根上的一个氧原子则完成了银的第三个配位(图 10.11)。

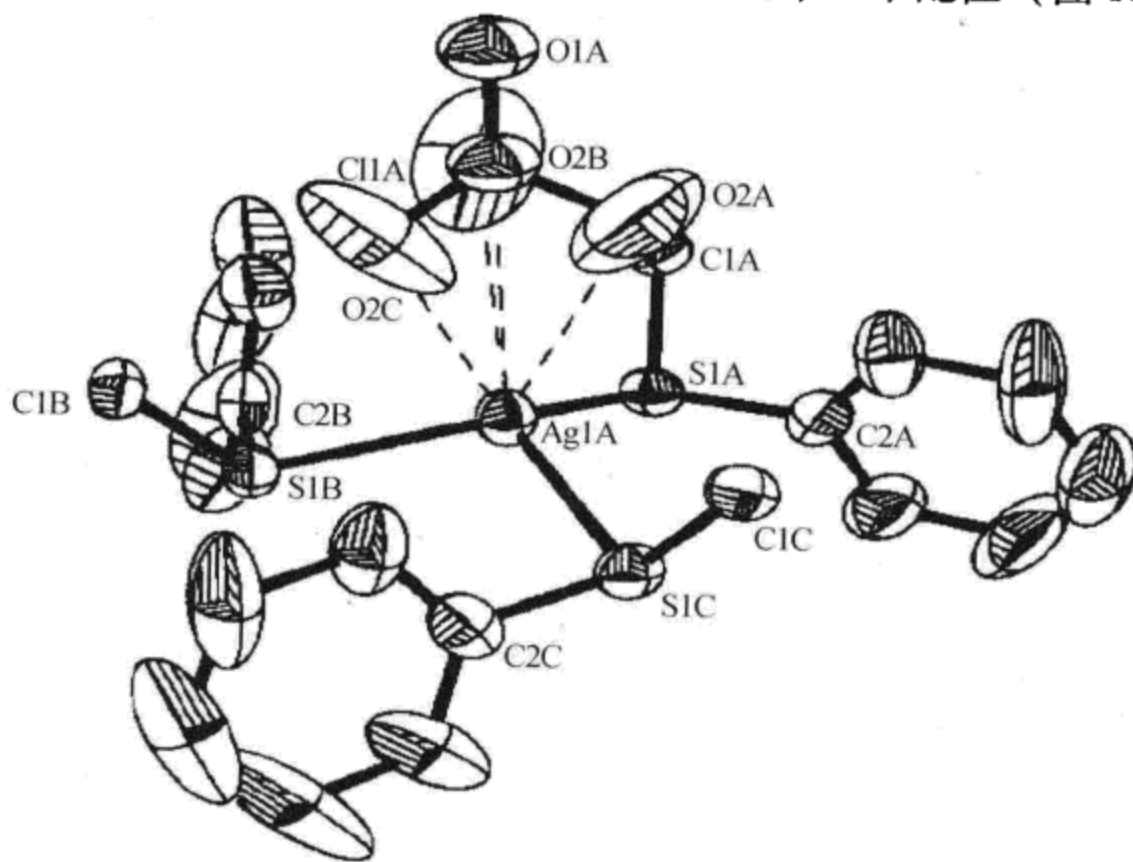


图 10.10 $[\text{Ag}_2(\text{bpm})_3(\text{ClO}_4)_2]$ 的结构单元

许多阴离子(如硝酸根、硫酸根、氰根及叠氮酸根等)还能够起到桥联的作用, 直接参与配位聚合物结构的构筑。而当阴离子不参与配位时, 阴离子往往作为客体分子占据配位聚合物结构中的空穴, 对配位聚合物结构起着支撑作用, 因此阴离子体积变化会对配位聚合物结构产生影响; 在合成有限多核封闭体系(分子三角形、正方形、五角星以及笼状化合物)时, 经常使用阴离子作为模板。

法国学者 Lehn 等发现了在乙二醇溶液中, 氯化亚铁和三连接的二吡啶配体[图 10.12 (1)], 形成五金属的环状螺旋配位聚合物[图 10.12 (2)], 一个氯

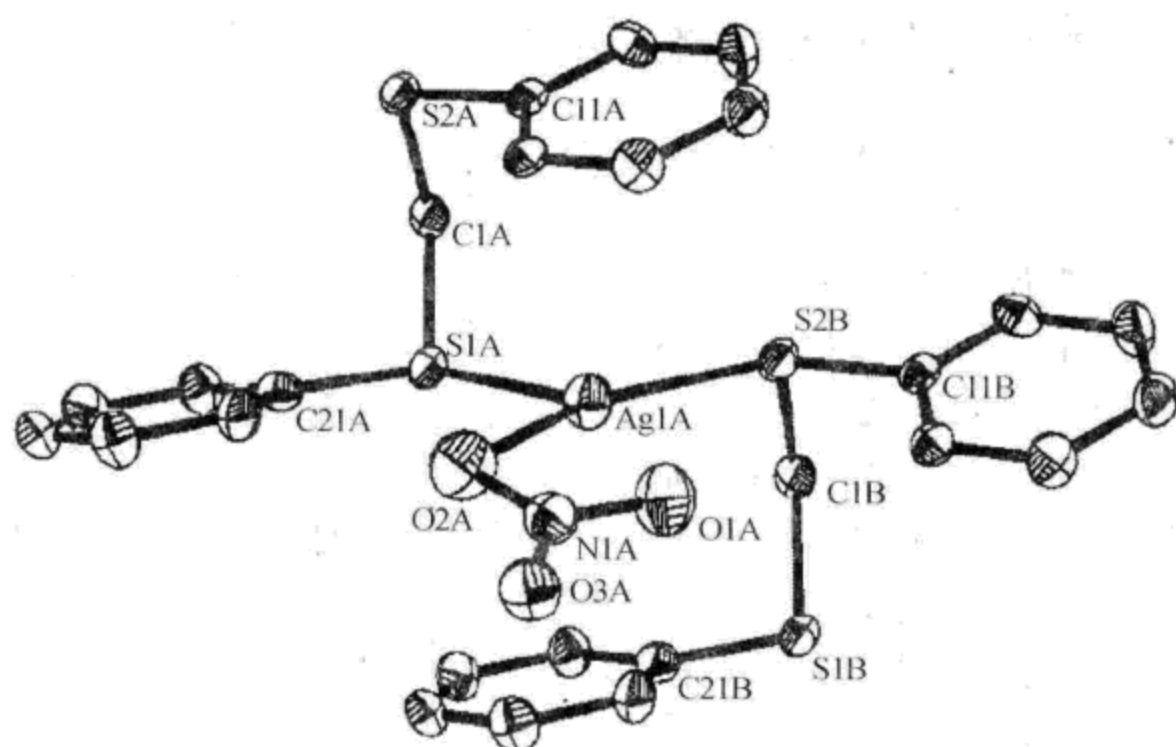


图 10.11 $[\text{Ag}_2(\text{bpm})(\text{NO}_3)]$ 的结构单元

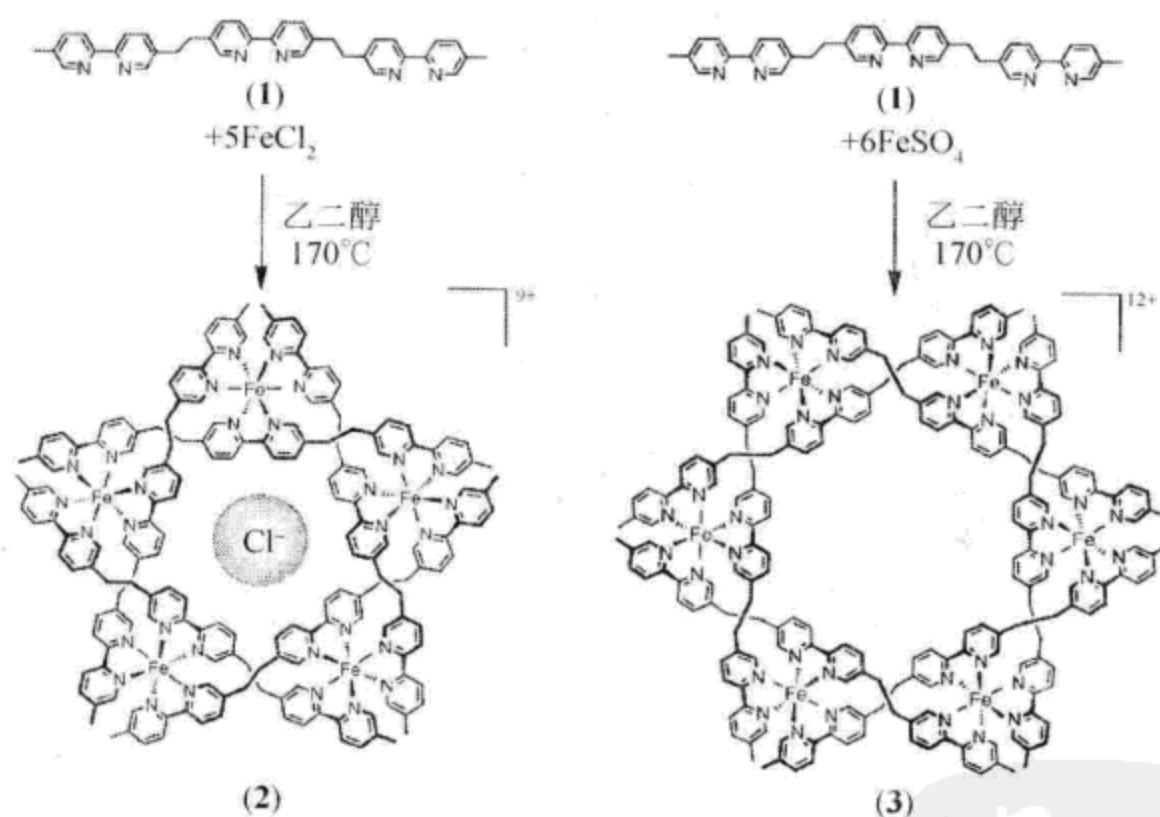


图 10.12 (2)、(3) 的合成及结构

离子被固定在螺旋的中心，并且不能同六氟磷酸根和三氟甲磺酸根等阴离子发生离子交换。有趣的是，当使用硫酸亚铁代替氯化亚铁时，却得到了一个六核的配位聚合物 [图 10.12 (3)]，表明氯离子对配位聚合物的形成有着重要的影响，可以作为其形成的模板。

2. 扩散法

常规溶液法通常是采用溶剂缓慢挥发和系统温度缓慢降低的方法,使溶液成为过饱和溶液而长出晶体。除此之外还可以利用扩散法,使溶液成为过饱和溶液而长出晶体。扩散法包括液层扩散法、气相扩散法和凝胶扩散法等。

2.1 液层扩散法

液层扩散法常用于培养配位聚合物单晶,在常温常压下进行。基本方法:①将反应物分别溶解于两种不同的溶剂,得到两种反应液 A 和 B,相对密度有一定差异,但能够相互溶解。②将密度相对较小的 A 溶液小心地加到 B 溶液中, A 和 B 溶液之间形成清晰的界面,化学反应将在这两种溶液的接触面开始,形成配位聚合,通常溶液慢慢扩散进另一种溶液时,会在界面附近产生好的晶体。③在管径不大的试管中进行 [图 10.13 (a)],通过对溶液高度的控制,可以有效调节溶液量、反应物的比例和扩散速率。④溶剂的使用十分重要,溶剂组合有甲醇/水、甲醇/DMF、DMF/水等。⑤若在两层溶液的界面生成的不是配位聚合物晶体,而是沉淀,则可以在反应液 A 与 B 间加入缓冲溶液 C 进行扩散反应 [图 10.13 (b)]。⑥缓冲溶液还可以含有模板剂等辅助分子。

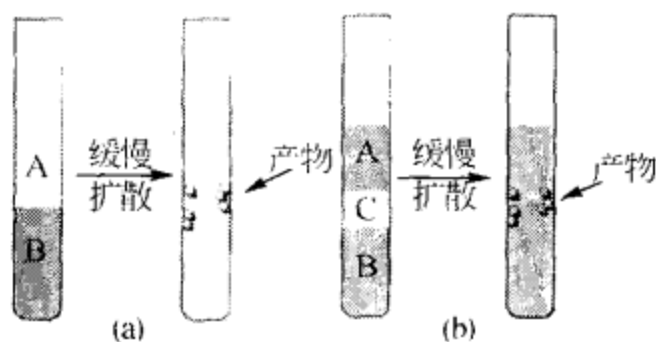


图 10.13 扩散法合成配位聚合物

Zhu Long-Guan 等利用液层扩散法,用相同的反应物在不同的反应溶剂中,合成得到了三种不同结构的配位聚合物。合成方法如下:

配位聚合物 (1) 合成: 将 1.5 cm^3 的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 4,4'-联吡啶 (bipy) 的 DMF 和水的混合溶液,加入到直径为 0.8 cm 的试管中,作为底层反应液,在底层反应液的上部,缓慢加入 1.5 cm^3 的甲醇溶液,这种甲醇溶液中含有 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Cu}(\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的水杨酸 (Hsal),室温下放置几天后,得到天蓝色的 $\{ \text{trans-}[\text{Cu}(\text{Hsal})_2(4,4'\text{-bipy})](\text{DMF}) \}_n$ 配位聚合物晶体 (图 10.14)。

配位聚合物 (2) 的合成: 2.5 cm^3 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 4,4'-联吡啶的水溶液是

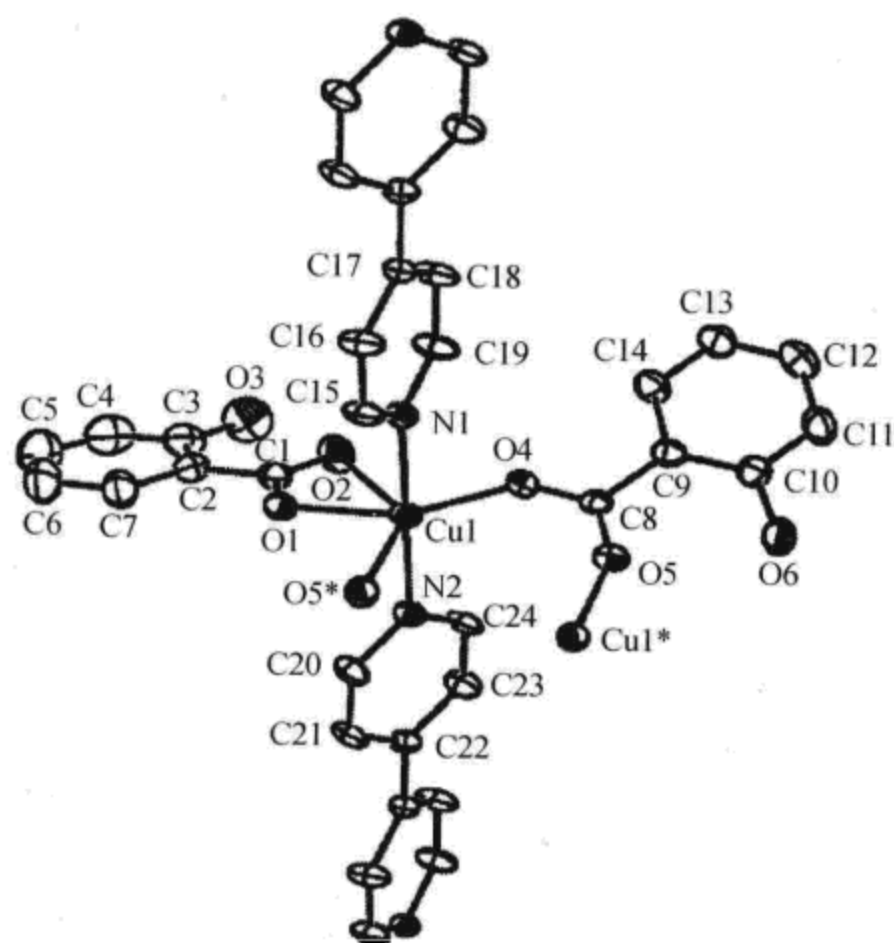


图 10.14 $\{trans-[Cu(Hsal)_2(4,4'-bipy)](DMF)\}_n$ 的结构单元

底层反应液，中间缓冲层是 1.0 cm^3 1:1 的水与甲醇的混合溶剂，上层溶液是 1.5 cm^3 含有 $0.05\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $Cu(CHCOO)_2 \cdot 2H_2O$ 和 $0.2\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的水杨酸的甲醇溶液，在室温下放置几天后，得到深蓝色的 $\{cis-[Cu(Hsal)_2(4,4'-bipy)](2H_2O)\}_n$ 配位聚合物晶体（图 10.15）。

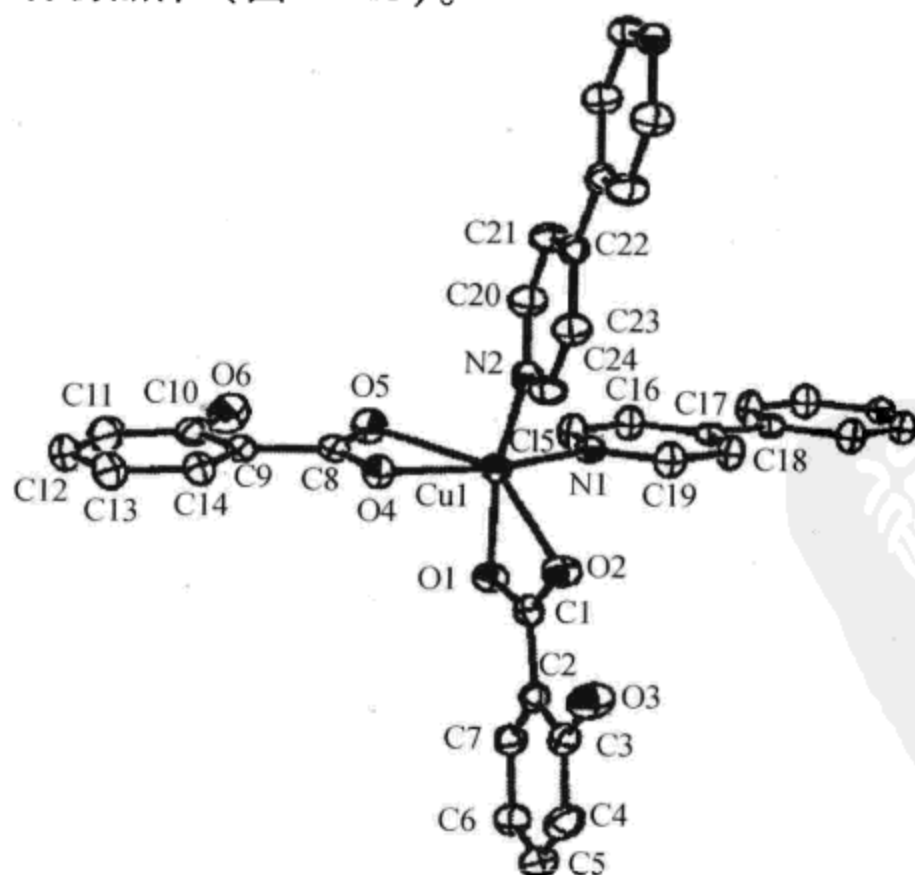


图 10.15 $\{cis-[Cu(Hsal)_2(4,4'-bipy)](2H_2O)\}_n$ 的结构单元

配位聚合物(3)的合成:与合成配位聚合物(2)的溶液浓度、溶剂一样,唯一不同的是没有中间缓冲层,得到绿色的 $[\text{Cu}_2(\text{Hsal})_4(4,4'\text{-bipy})]_n$ 配位聚合物晶体(图10.16)。

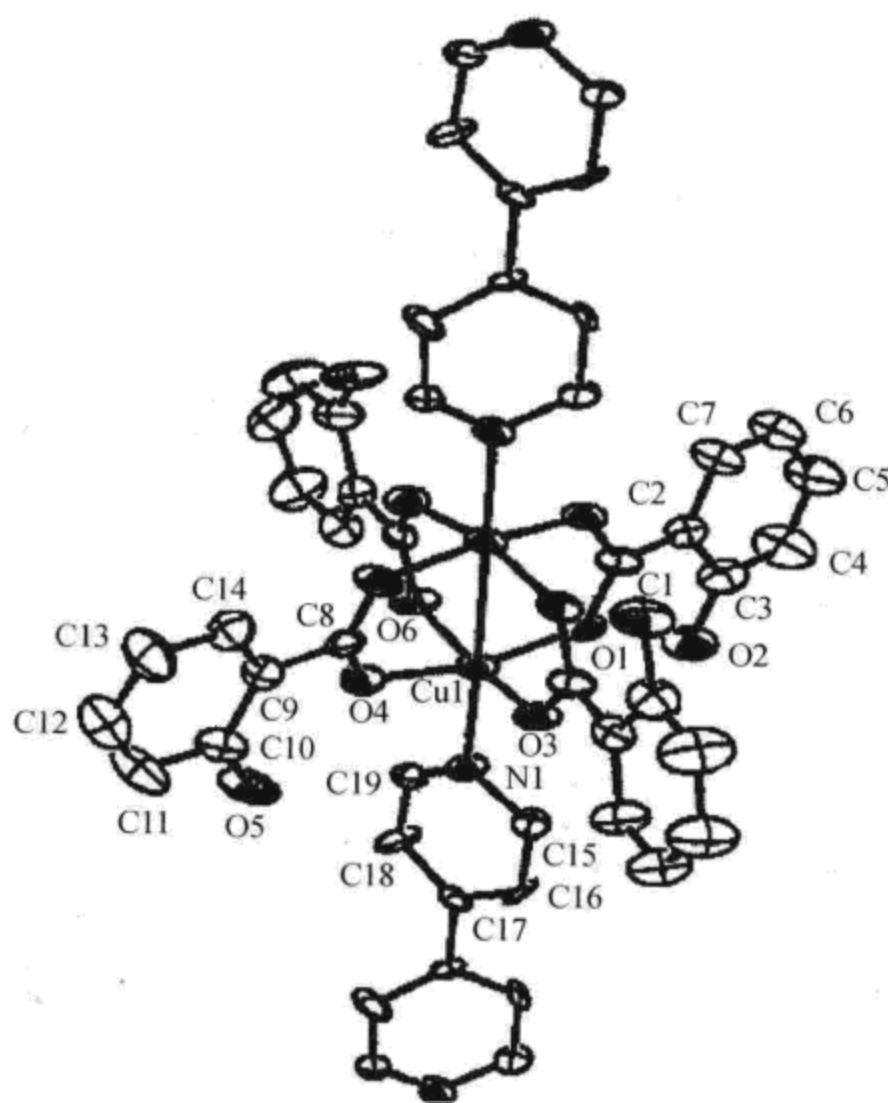


图 10.16 $[\text{Cu}_2(\text{Hsal})_4(4,4'\text{-bipy})]_n$ 的结构单元

液层扩散还可以用 H 试管来实现。H 试管是一种形似英文字母 H 的试管,左右两边的竖管通过一个带有砂芯的横管连接在一起,如图 10.17 所示。其操作方法是反应液 A 和 B 分别置于 H 试管左右两边,加完反应液后封闭管口,静置,H 试管两边的反应液通过砂芯相互扩散,发生反应,得到配位聚合物。溶液扩散的速率可以通过砂芯的粗细来调节,应该注意的是 H 试管左右两边的竖管中反应液的液面高度必须一致,且高于横管。

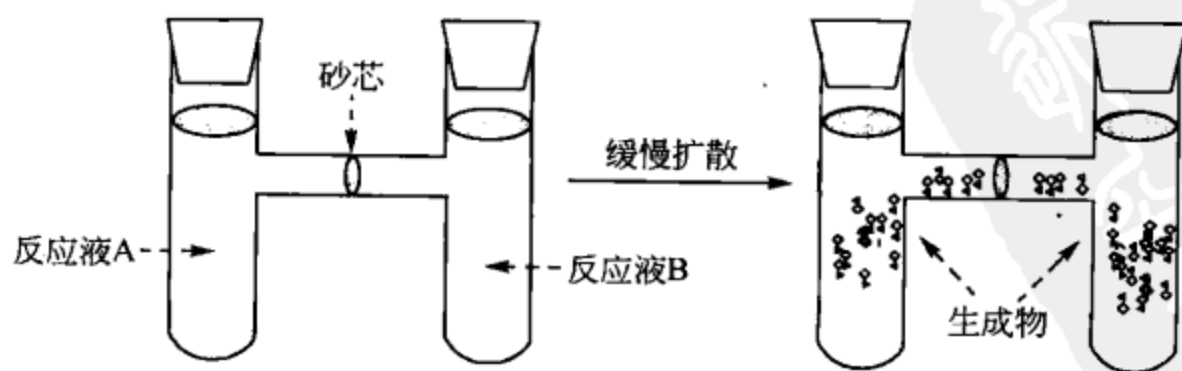


图 10.17 H 试管实现液层扩散示意图

袁爱华等通过 H 试管扩散反应, 可以得到一个新型氰基桥联配位聚合物 $\{[\text{Fe}(\text{salen})]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$ (H_2salen 为 N, N' -二水杨醛缩乙二胺席夫碱)。该配位聚合物的合成方法是取 0.1 mmol $[\text{Fe}(\text{salen})\text{NO}_3]$ 溶于 10 cm^3 甲醇溶液, 加入到 H 试管某一竖管中; 另取 0.1 mmol $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 cm^3 水中, 得到橘黄色溶液, 并加入到 H 试管另一竖管中, 两者在 H 试管中通过缓慢扩散反应, 三周后析出黑色柱状晶体。配位聚合物属四方晶系, 空间群 $P4/ncc$, 晶胞参数为 $a = b = 1.4216(2)\text{ nm}$, $c = 1.7471(5)\text{ nm}$, $V = 315308(12)\text{ nm}^3$, $Z = 4$ 。该配合物通过 $\text{Ni}-\text{CN}-\text{Fe}(\text{salen})-\text{NC}-\text{Ni}$ 链连接形成二维枕形网格结构, 其中键长 $\text{Ni}-\text{C}$ $0.1876(3)\text{ nm}$, $\text{Fe}-\text{N}$ $0.2170(3)\text{ nm}$, 键角 $\text{Fe}-\text{N}-\text{C}$ $164.9(3)^\circ$, $\text{Ni}-\text{C}-\text{N}$ $178.9(4)^\circ$; 金属中心 $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 分别具有正方形和畸变八面体配位构型 (图 10.18)。

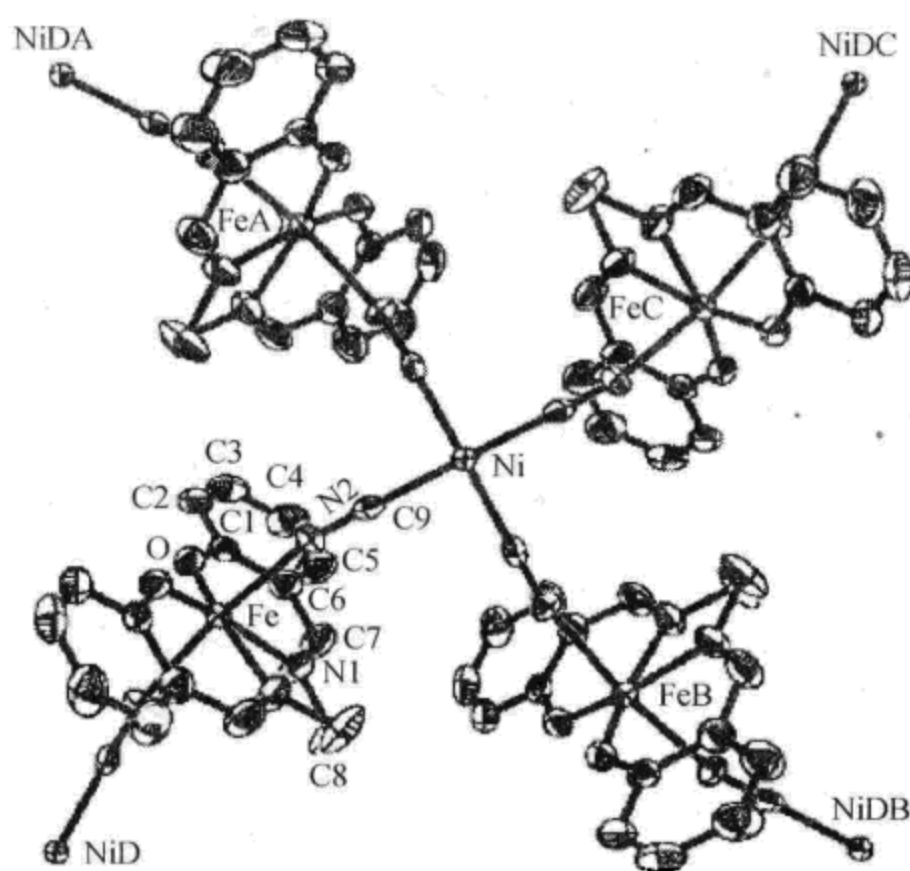


图 10.18 配位聚合物 $\{[\text{Fe}(\text{salen})]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ 的晶体结构

2.2 气相扩散法

气相扩散法的操作也很简单。选择两种对目标配位聚合物溶解度不同的溶剂 A 和 B, 且 A 和 B 有一定的互溶性。把金属盐和有机配体或者配位聚合物溶解在盛于小容器、溶解度大的溶剂 A 中, 将溶解度小的溶剂 B (也称为反溶剂) 放在较大的容器中。将大容器密封, 于一定的温度下静置, 溶剂 B 的蒸气就会扩散到小容器, 可以将小容器中的溶剂变为 A 和 B 混合溶剂, 从而降低配

位聚合物的溶解度，迫使它不断结晶出来。气相扩散法的实验装置示意图见图 10.19。对于中性的配体，常用乙醚作为扩散相；对于含有羧酸的配体，通常用三乙胺作为扩散相来脱去酸的质子。该法适用于配位聚合物在母体溶剂中溶解度较大的体系。

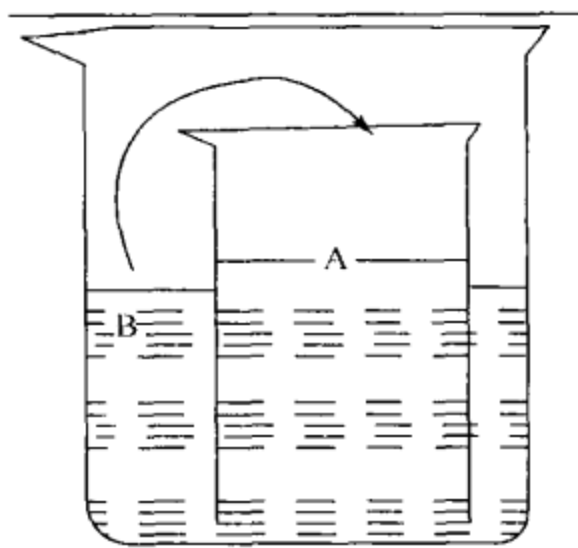


图 10.19 气相扩散法实验装置示意图

史苏华等采用简单的气相扩散法，合成了一个具有一维链状结构的配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{Py})_2\text{L}]_n$ (Py = 吡啶, L = 1,1'-顺式二茂铁二羧酸)。合成方法：在 25 cm^3 小烧杯中，将 $1\text{ mmol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 cm^3 DMF 和 5 cm^3 乙醇的混合溶液中，再加入 2 mmol 1,1'-顺式二茂铁二羧酸，搅拌 2h；在 100 cm^3 大烧杯中，加入 4 cm^3 DMF 和 2 cm^3 吡啶，混匀。将小烧杯置于大烧杯中，再用 Parafilm[®] 薄膜将大烧杯密封，于 65°C 下利用溶剂扩散法使反应缓慢进行，放置晶化，在小烧杯底部析出大量棕色晶体，待晶体生长到适当大小时，自然冷却到室温，用蒸馏水洗涤后自然干燥。得到 $[\text{Zn}(\text{Py})_2\text{L}]_n$ 配位聚合物晶体（图 10.20）。

该晶体属单斜晶系，空间群为 $C2/c$ ，配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{Py})_2\text{L}]_n$ 的基本结构基元包括一个 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子，两个吡啶分子和一个二茂铁二羧酸分子。 Zn 原子以五配位 $[\text{ZnO}_3\text{N}_2]$ 略有畸变的三角双锥的形式存在，其中在三角形平面上的三个氧原子分别由三个二茂铁二羧酸配体的羧基提供， $\text{Zn}-\text{O}$ 键长分别为 $0.202\ 8(4)\text{ nm}$ ， $0.203\ 3(4)\text{ nm}$ 和 $0.203\ 8(4)\text{ nm}$ ，来自两个协同配体吡啶环上的 N 原子与 Zn 配位，占据三角双锥的轴向两个配位位置， $\text{Zn}-\text{N}$ 键长分别为 $0.213\ 7(5)\text{ nm}$ 和 $0.218\ 0(5)\text{ nm}$ 。

2.3 凝胶扩散法

凝胶扩散法也是比较常用的结晶方法，特别是用于反应物 L 和 M 快速反应，并生成难溶产物的情况。可以用普通试管或 U 形管作为凝胶扩散法制备的容器。

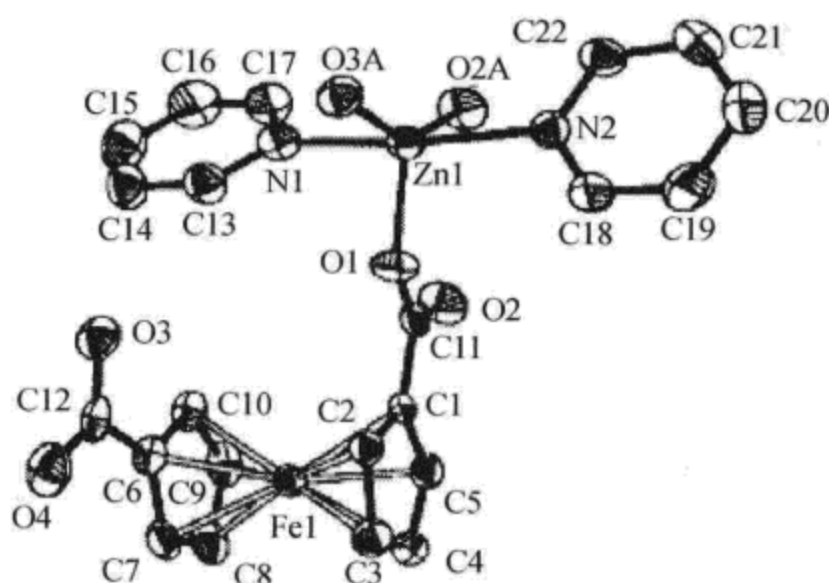


图 10.20 $[\text{Zn}(\text{Py})_2\text{L}]_n$ 配位聚合物的结构单元

普通试管作为容器是将可溶性反应物 M (或 L) 与凝胶混合, 待胶化后, 将 L (或 M) 的溶液小心倒在凝胶上面。随着扩散的进行, M 和 L 在界面和凝胶中结晶。

此方法是以凝胶作为扩散和支持的介质, 使一些在溶液中进行的化学反应通过凝胶扩散得以缓慢进行, 溶解度较小的反应产物便在凝胶中逐渐形成晶体。胶状结构提供了离子扩散的理想介质, 并且可以用来使离子彼此隔离, 直至发生所需要的反应。

凝胶的主要作用在于抑制涡流和控制成核的数量, 因此合适凝胶的配制是这种方法生长晶体的关键。可以用于单晶生长的凝胶有多种, 常用的有硅酸钠胶、四甲氧基硅胶、明胶和琼脂等。此方法的突出优点在于可以用十分简便的方法, 在室温下生长出一些难溶或对热敏感的晶体。以柔软的凝胶作为反应介质, 使得晶体生长的应力较小, 且由于凝胶中不发生对流, 晶体的生长环境相对比较稳定, 可使所得晶体具有较好的完整性。

Wang 等用凝胶扩散法合成得到了 $\{\text{Eu}_2(p\text{-BDC})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ 配位聚合物晶体, 将 0.5 mmol $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在甲醇和水的混合溶剂 (体积比为 1:1) 中; 将 1 mmol $p\text{-BDC}$ (对苯二甲酸), 2 mmol KOH 和 0.5 mmol 邻二氮菲溶解在甲醇和水的混合溶剂 (体积比为 1:1) 中, 构成另一种反应液, 将这两种反应液分别加入装有琼脂的 U 形管的两边, 使化学反应通过凝胶扩散得以缓慢进行, 在室温下放置数月后, 在琼脂中生长出淡黄色的 $\{\text{Eu}_2(p\text{-BDC})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ 配位聚合物针状晶体 (图 10.21)。该晶体属三斜晶系, 空间群为 $P1$ 。

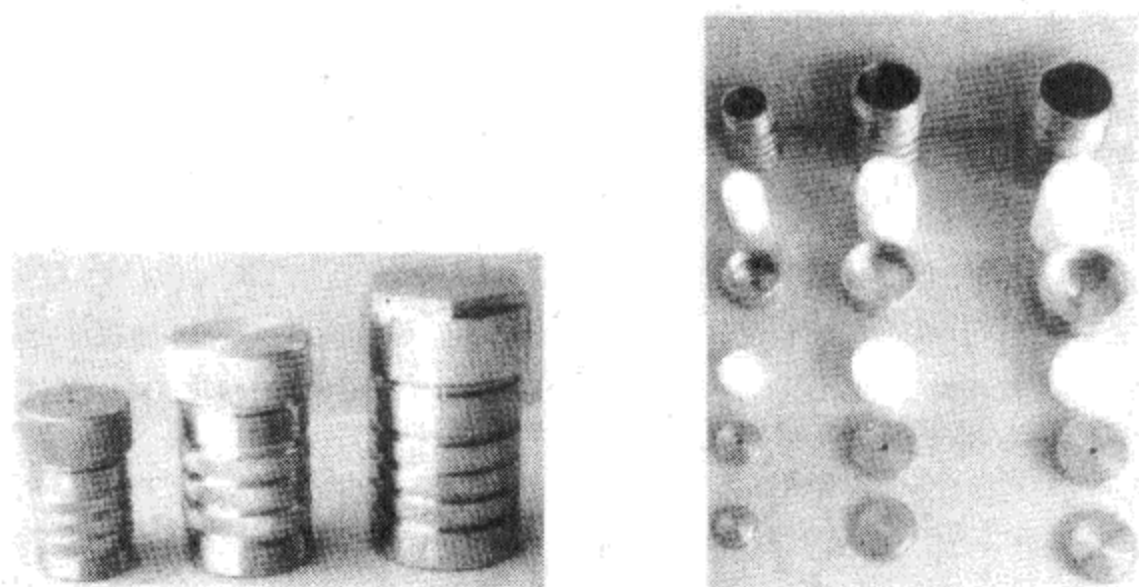


图 10.22 水热反应釜

配位聚合物晶体通常在 $120 \sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间使用高压釜制备。由于釜内温差的存在，产生强烈对流，使底部饱和溶液在上部形成过饱和溶液，在釜壁四周形成晶体。釜内过饱和溶液分布取决于釜内对流强烈程度，不断循环，晶体就在釜内不断生长。当反应结束后，缓慢降温，就可得到晶体。水热与溶剂热反应有如下特点：

(1) 由于不需要在常温常压下将反应物溶于溶剂，因此溶液法无法使用的情形在水热条件下仍可以反应，扩大了配位聚合物合成体系的选择，对于更广泛地寻求新颖配位聚合物具有重要意义。

(2) 由于在水热与溶剂热条件下中间态、介稳态以及特殊物相易于生成，因此能合成与开发一系列特殊介稳结构、特殊凝聚态的新合成物种。

(3) 水热与溶剂热的低温、等压的溶液条件，有利于生长极少缺陷、取向好、完美的晶体。

(4) 由于易于调节水热与溶剂热条件下的环境气氛，因而有利于低价态、中间价态与特殊价态化合物的生成，并能均匀地进行掺杂。

1999 年，Williams 等合成了由均苯三甲酸 (trimesic acid, TMA) 和铜离子配位构成的三维骨架多孔化合物 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 。具体的合成方法：将 1.8 mmol 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 1.0 mmol 的均苯三甲酸溶解在 12 cm^3 的水和乙醇的 $1:1$ 混合溶剂中，搅拌均匀后，加入到 23 cm^3 内衬聚四氟乙烯的水热反应釜，在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 12 h ，得到了青绿色的配位聚合物晶体 (图 10.23)。该配位聚合物晶体含有 $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ 结构单元，这些结构单元纵横交织构成具有孔径为 1 nm 左右的三维孔道体系。合成的配位聚合物孔道中含有客体溶剂水分子，但这些水分子可以加热除去，也可以被其他的客体分子 (如吡啶等) 置换。这种多孔配位聚合物可以稳定到 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

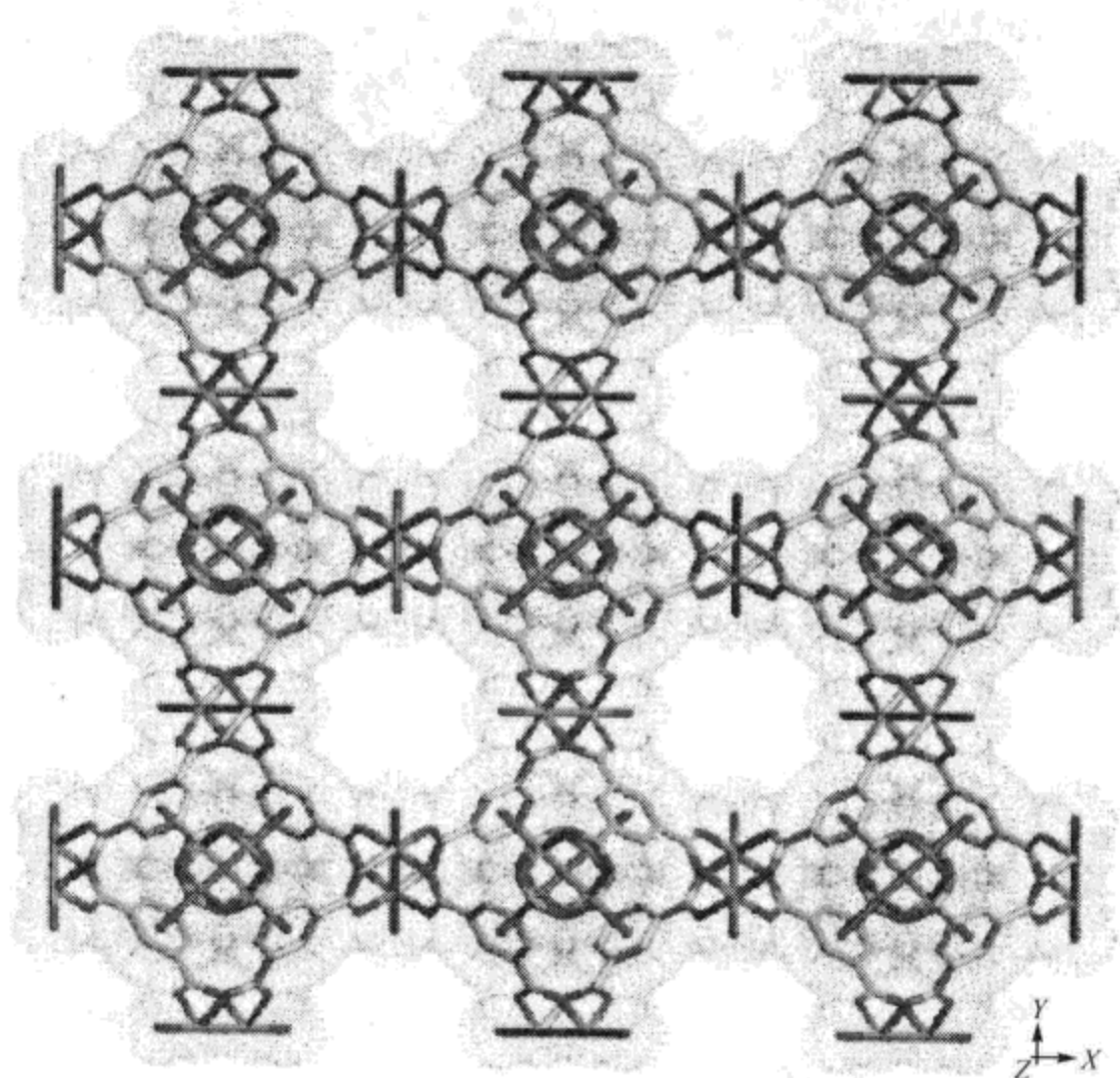


图 10.23 沿 $[100]$ 方向 $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 的结构图

由于配位聚合物的结构复杂性和影响结构的因素比较多,难以概括出普适性的反应条件与反应环境对配位聚合物结构的调控作用规律。但是,反应的温度、pH、溶剂、反离子、金属离子以及模板与添加剂等反应条件会对配位聚合物产物结构产生影响。

Anthony K. Cheetham 研究小组研究了反应温度对丁二酸与 Co^{II} 离子的组装系统的影响,他们以 $n(\text{氢氧化钴}):n(\text{丁二酸}):n(\text{水}) \approx 1:1:28$ 作为起始反应物,在其他反应条件基本一致的条件下,选取了 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等反应温度,除了在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时采用传统溶液反应外,其他温度下都是采用水热反应进行合成,20 h 后得到了相应的配位聚合物晶体(图 10.24)。反应结果清楚地说明了不同温度下反应的趋势。当反应温度为 $60 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,产物是以单核水合钴为结构基元的一维配位聚合物,其中羧酸根为单齿配位模式。当反应温度升高到超过 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,每个钴离子配位水分子数目减少,由羧基桥连共边钴配位多面体增加,并出现羟基配位基团。但羟基数目并没有呈线性增加的趋势。在组装配位聚合物时,通常随着反应温度的升高,相对于金属离子的数量,产物中配体和水分子数量趋向减少,高温反应有利于产生氢氧根桥,甚至二价氧桥。

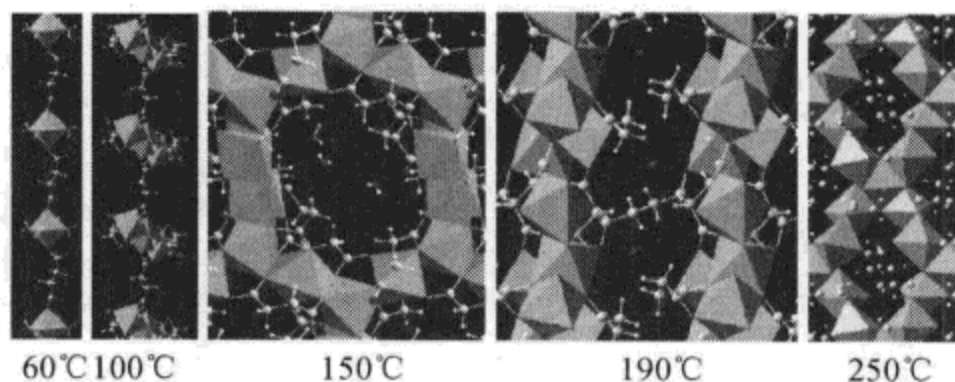


图 10.24 丁二酸与 $\text{Co}(\text{II})$ 在不同反应温度下反应产物的结构

当反应系统中加入不同的金属氢氧化物时,也会对配位聚合物的结构产生影响, Xu Qiang 等研究了这一现象。他们是在相同的水热条件下,用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 4,5-咪唑二羧酸 (H_3L) 在水与甲醇的混合溶液中反应,当反应系统中加入的金属氢氧化物是 LiOH 时,得到 $[\text{Li}_{11}\text{Ni}_8\text{L}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{Li}_9(\text{H}_2\text{O})_{20}$ 配位聚合物;当反应系统中加入的金属氢氧化物是 NaOH 时,得到 $[\text{Na}_{20}(\text{Ni}_8\text{L}_{12})(\text{H}_2\text{O})_{28}](\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3$ 配位聚合物 (图 10.25)。

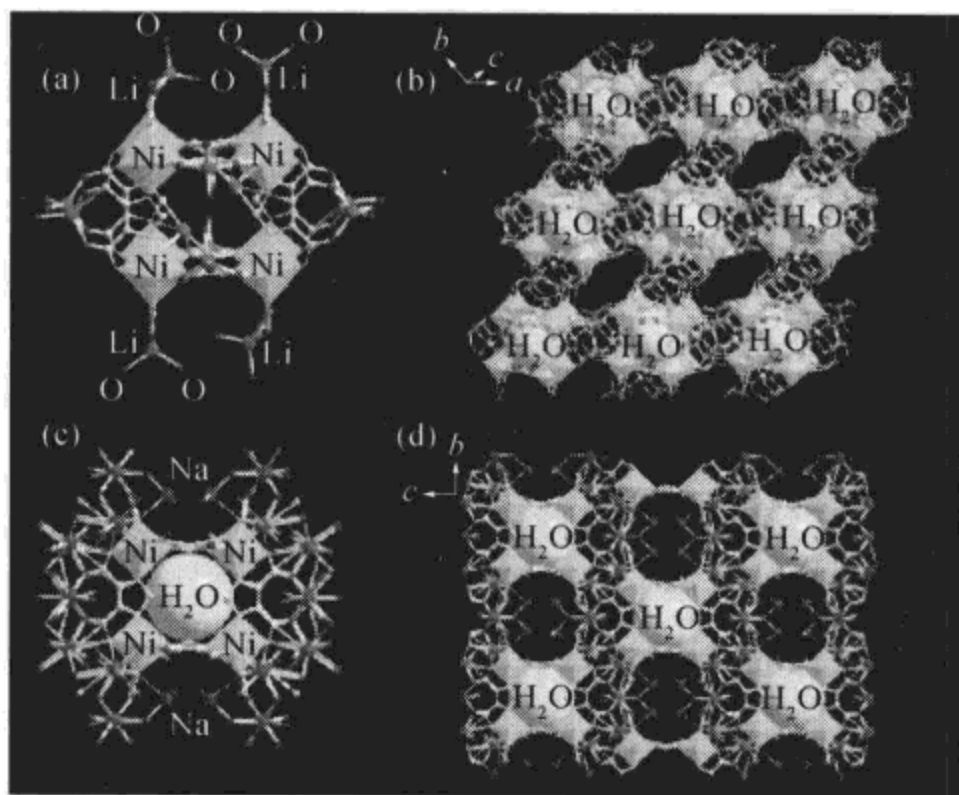


图 10.25 $[\text{Li}_{11}\text{Ni}_8\text{L}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{Li}_9(\text{H}_2\text{O})_{20}$ (b) 与 $[\text{Na}_{20}(\text{Ni}_8\text{L}_{12})(\text{H}_2\text{O})_{28}](\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{OH})_3$ (d) 的结构

(a)、(c) 分别为 (b)、(d) 的局部放大图

在水热或溶剂热条件下,由于相对较高的温度和压力有利于有机配体发生通常条件下无法或难以进行的反应,所以还能得到一些其他条件下不能得到的独特结构。有时还可以观察到原位配体反应,也就是所加入的配体发生了有机反应,生成了新的配体。

Lin Wen-Bin 等用 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 与 4-氰基吡啶反应制备得到了 $[\text{Zn}(\text{ina})_2]$

(ina = 异烟酸)。具体做法：将 0.186 g $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.104 g 4-氰基吡啶溶于乙醇和水（体积比为 4:1）混合溶剂中，配成反应溶液，将这种反应液加入厚壁硬质玻璃管，将盛有反应液的厚壁硬质玻璃管部分浸入液氮中冷却，边抽真空边用高温火焰封住玻璃管开口，放入 130 °C 的烘箱中，48 h 后得到无色棱状晶体。该配位聚合物中的配位体异烟酸（4-吡啶甲酸）是 4-氰基吡啶经过原位水解得到的，配位聚合物晶体结构中，每个 Zn 离子均与来自四个 ina 配体的两个单齿配位羧酸根和两个吡啶基团配位，形成钻石网络结构（图 10.26），由于单重钻石网络结构具有很大的空洞，该钻石网络实际上是三重互穿的。

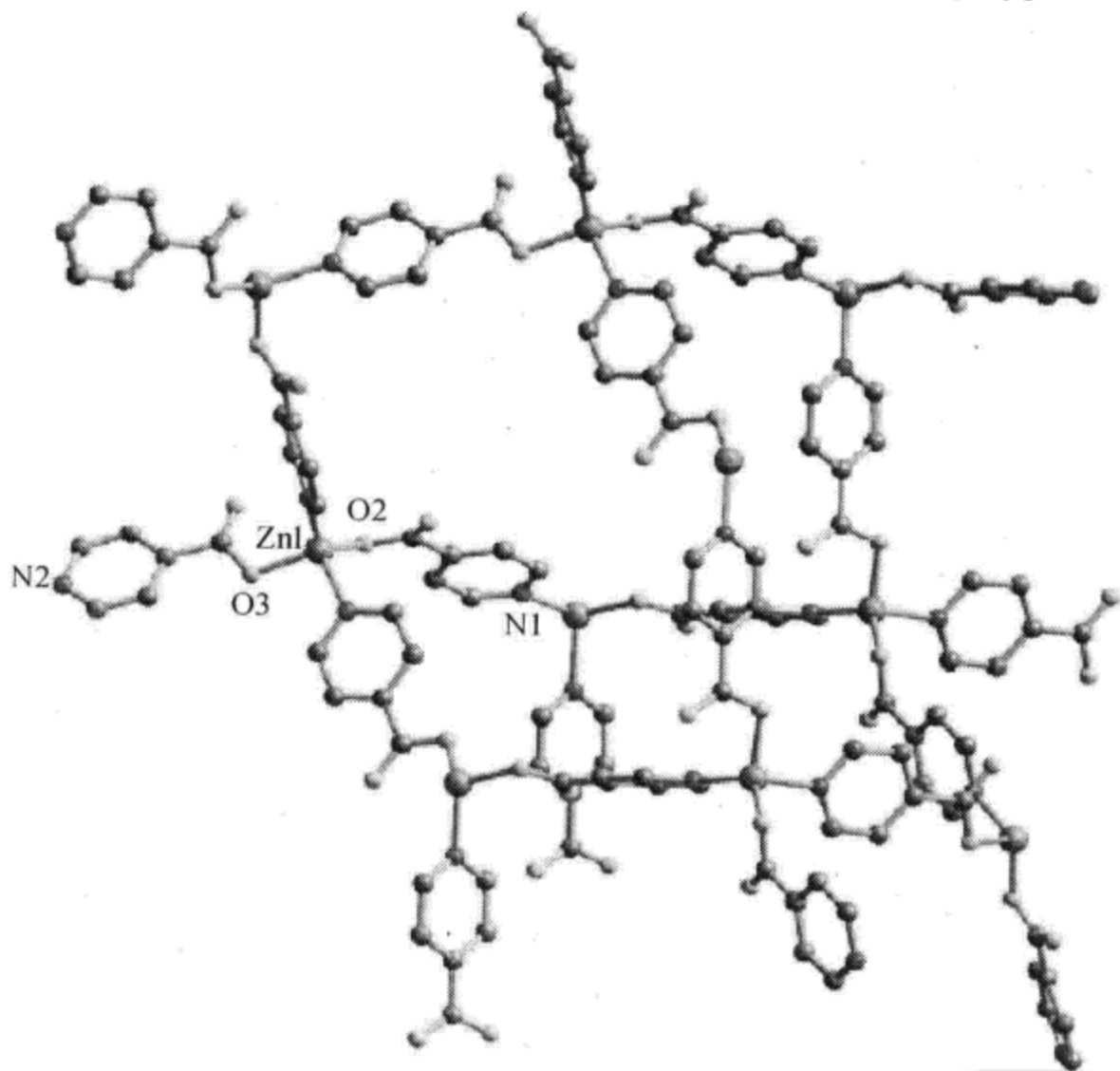


图 10.26 $[\text{Zn}(\text{ina})_2]$ 钻石网络结构

配位聚合物是由有机配体和金属离子在一定的条件下组装而成的，金属离子的配位趋向和配体的几何构型对整个配位聚合物结构有着决定性的影响。如何控制反应条件，设计新的有机配体，定向组装出目标功能化合物，长期以来一直是一项具有挑战性的工作。

第十一章 几种新颖配合物的晶体化学

当代的配位化学沿着广度、深度和应用三个方向发展。

有多位研究配位化学的学者获得了诺贝尔奖，如 Alfred Werner、Karl Ziegler 和 Giulio Natta、Manfred Eigen、Donald J. Cram、Jean- Marie Lehn 以及 Charles J. Pedersen 等。在以他们为代表的开创性成就的基础上，配位化学在其合成、结构、性质和理论的研究方面取得了一系列进展。

配位化学自 Werner 创立以来，以通过配位化学键连接配体和金属为特点，以其花样繁多的价键形式和空间结构在化学键理论的发展中起着重要的作用，又以其特殊性能而在生产实践和新技术发展中获得重要应用。它和物理化学、有机化学、生物化学、固体物理、环境科学以及材料化学相互渗透、相互关联，又和生命科学、纳米技术及材料科学间的研究尤为密切。

晶体化学、结构化学、物理方法的发展极大地推动了配位化学的发展。尤其是 X 射线在研究配合物结构方面的运用，不仅可以确定中心原子的配位构型、键合模式，还可以获得配体和中心原子相互作用的精确信息，为研究结构与性质的相互关系提供了可靠的实验基础。随着高新技术的日益发展，具有特殊物理性能、化学性质和生化功能的配合物得到蓬勃的发展。特别是金属 - 有机配位聚合物在信息存储、光电功能、生物医用、气体吸附及存储、离子交换以及分子催化等方面的应用受到越来越广泛的重视。功能配位化学的发展将促进材料科学的飞速发展，给材料科学研究注入全新的血液。

1. 功能配位化学研究的前沿方向

1.1 纳米磁性材料或分子基磁性材料

磁性材料已应用于电子、计算机以及国防各个部门和人们的日常生活中，如录音、录像、电视、通信等。合成、研究具有特定功能的新型磁性材料具有重要的意义。

纳米磁性材料是 20 世纪 70 年代后逐步产生、发展、壮大而成为最富有生命力与广阔应用前景的新型磁性材料。纳米磁性材料的特性不同于常规的磁性材料，其与磁相关的物理特征尺度恰好处于纳米量级。例如，磁畴尺寸、超顺磁

性临界尺寸、交换作用长度以及电子平均自由路程等大致处于 1 ~ 100 nm 量级, 当磁性体的尺寸与这些特征物理长度相当时, 就会呈现反常的磁学性质。纳米磁性材料的研究主要在制备磁性纳米颗粒、合成磁性纳米微晶及制备新型纳米结构的磁性材料三个方面。通过化学方法构造纳米结构的磁性材料已成为化学、材料等多个领域的热点。

金属原子可通过金属-金属键或金属-桥联原子(基团)-金属方式形成纳米级的金属簇合物。人们利用金属簇合物与有机配位体采用自下而上法已构造出纳米结构的磁性材料, 如纳米簇状、纳米轮状、纳米线型等结构的分子基磁体。Sessoli 等于 1993 年发现在低温下具有超顺磁性的高核数 Mn 簇合物单分子磁体。该化合物由独立的单个分子单元构成, 磁性质来源于单个分子, 而不是像常规磁体那样来源于大量自旋载体在晶格中分子(原子)间长程有序相互作用, 其单个分子类似于一个磁畴。尤其值得注意的是这类高核簇合物的尺寸正好在纳米尺度范围内, 于是单分子磁体揭开了真正意义上的纳米磁性材料新篇章。单分子磁体材料表现出量子隧道磁化效应和量子干涉效应等独特性质, 且其巨大的表面/体积比以及微小尺度带来的响应时间短、低能量损耗和高传输效率等特性, 在磁制冷、磁量热计、磁共振成像、巨磁阻、磁流体、未来量子计算机等方面具有重要的潜在用途。目前合成的具有单分子磁体行为的分子都是一些具有特定结构的金属簇合物, 如 Mn、Fe、V、Co、Ni 的簇合物, 以及 3d-4f 多核簇合物等的单分子磁体。这类磁体中大的基态自旋源于簇内自旋中心铁磁相互作用, 这种特定的拓扑结构可导致自旋失措。

在分子基磁性材料方面, 我国化学家做了杰出的工作, 如北京大学高松、南开大学廖代正在磁有序分子材料、单链磁体、多功能磁分子体系等方面取得了一系列成果, 南京大学左景林得到的两个纳米尺寸的氰根桥联的高核簇合物均表现出单分子磁体的性质。合成基于纳米级金属簇合物的分子基磁性材料, 尤其是单分子磁性材料, 更加具有挑战性。

1.2 金属-有机非线性光学材料

非线性光学材料的研究主体是光学倍频晶体。激光与光电子技术需要多种不同光学性能的倍频晶体, 应有尽可能高的激光倍频效率, 容易实现相位匹配, 具有较高的激光损伤阈值, 具有稳定的物理化学性能, 特别是需要发展紫外和红外波段的倍频晶体。科学家试图通过多种途径探索有效的非线性光学材料。

20 世纪 60 年代, 人们发现具有频率为 ν_1 的光照射在一些特定的晶体时产生频率为 ν_2 ($\neq \nu_1$) 的透射光, 这种现象称为晶体的非线性光学效应。随后, Bloembergen 从理论上解释了光波非线性相互作用原理, 建立了以介质极化和耦合

方程为基础的非线性光学理论。

非线性光学材料,通过倍频、和频、差频、混频和光学参量振荡等非线性光学过程,可改变激光的波长,获得不同波长范围的激光光源,还能够实现多种形式的激光信号处理,从而广泛应用于新兴的激光与光电子技术领域,使得这种材料在科技的高速发展中具有重要的战略地位。

在非线性光学晶体中,最先获得实用的是无机倍频晶体,如低温相偏硼酸钡(β -BBO)、三硼酸锂(LBO)、磷酸钛氧钾(KTP)、磷酸二氢钾(KDP)、铌酸锂(LN)等。我国的无机非线性光学晶体的研究,在无机晶体的分子设计、晶体生长等方面已形成自己的特色。

无机倍频晶体种类较少,难以满足多种不同应用的需要。为了克服无机晶体的不足,20世纪80年代金属有机配合物非线性光学晶体的分子设计和晶体工程学成为晶体材料的研究热点,将金属和有机配体作为堆积砌块,并借助金属-有机配体间的配位键合作用,实现可预见性能的新颖材料的构筑,将金属原子的配位多样性与有机配体种类多样性及可调控性能达到高度统一。通过改变金属、配体、配位数等,金属有机非线性光学材料可提供多样的分子结构及不同的电子性质,从而调整其非线性光学性质。此外,由于过渡金属丰富多样的氧化-还原性质,金属中心可以充当电子给予体及接受体。

可以预计,金属-有机非线性光学材料将取代现有的无机及有机非线性光学材料。金属-有机非线性光学材料主要应用在以下三个方面:①倍频半导体激光器;②合成光-电(OE)聚合物材料;③三阶非线性光学材料。

1.3 功能多孔配位聚合物

有机-无机杂化分子化合物领域的研究取得了长足的进展,合成和表征了无数结构新颖的以金属离子为结点、有机配位体为连接体的一维、二维、三维(1D、2D、3D)配位聚合物。合成特定功能固体材料的关键是设计特定分子构型及具有特定物理和化学性能的分子构筑块,使其具有特定的丰富多样的纳米级尺寸孔洞及新奇的现象。利用配位聚合物的多孔性能可制取气体存储与分离材料、不对称催化材料、光学材料、磁性材料及一些新材料等。

到目前为止,无机多孔材料仅限于沸石和碳基材料。沸石是一类架状硅酸盐矿物及其无机化合物,由于其骨架结构固定,难以满足日益发展的不同及特种尺寸的多孔材料的要求。活性炭是另一类被普遍应用的多孔无机材料,孔隙多,表面积大。但是活性炭孔隙无序的特点大大限制了其应用。

从20世纪90年代开始,多孔配位聚合物得到相当快的发展。人们可以利用配位化学原理从分子水平上设计合成花样繁多的具有特定尺寸孔隙大小的化合

物,通过调控有机基团或分子构筑块的形状大小,可设计出不同功能的化合物。

1.4 荧光材料

受紫外线、X射线和电子射线等照射后而发光,在照射停止后发光也很快停止的物质称为荧光物质,所发出的光称为荧光。荧光材料广泛应用于装饰材料、防伪纤维、道路标志牌荧光涂料、彩色显示器件以及药学方面。荧光材料还在高密度超薄的光学存储材料、分子电子学器件、染料激光器及闪烁计数技术等方面得到应用。但很多荧光材料仍然有荧光强度低、荧光持久性差及荧光性质极易受外界影响的缺点。所以改善荧光材料的荧光特性是荧光材料研究方面的重点。

根据荧光强度与分子结构的关系,从改善分子结构出发,以期得到高荧光特性、永久荧光性质的荧光材料。配位化合物包含有机-无机化合物的特点,利用具有 d^{10} 电子结构的金属离子或稀土金属为配位中心,设计合成特定几何构型及光学性能的有机配位体,从分子层次改善荧光材料,为荧光材料的设计与合成提供新的思路与方法。特别是稀土发光材料,是一种特殊的磷光材料。稀土荧光材料发光既可利用配体的激发三重态能量,又可利用其激发单重态能量,其理论量子效率可达到 100%。

1.5 超分子化学

超分子结构化学原理是生命科学、材料科学和信息科学等领域的重要基础内容。1987年,法国 Lehn 教授在他的诺贝尔获奖讲演中,对超分子化学作了明确的定义:超分子化学为“超越分子范围的化学”、“分子间结合键的化学”,研究两个或两个以上分子由分子间作用力聚集在一起而形成的更为复杂、组织有序的具有特定结构和功能的体系的科学。简而言之,超分子化学是研究多个分子通过非共价键作用而形成的功能体系的科学。

超分子化学已发展成为化学中的前沿,并与其他学科高度相互渗透,成为化学学科的重要领域。它涉及的内容包括最初的冠醚(crown ether)、穴合物(cryptate compound)、球苑(spherand),以及而后认识和发展的环糊精(cyclodextrin, CD)、环芳(cyclophane)、杯芳烃(calixarene)。主体(host)或受体(receptor)对胺、金属离子、各种中性分子及阴离子有很高的亲和性,形成以各种非共价键(氢键、静电作用、电荷转移作用、分散作用、离子中介作用、疏水作用、堆垛作用等)维持的具有新功能的超分子。

超分子化学生物模拟功能引起科学工作者的高度重视,发展了从最小二聚体、多聚体到更大的有组织、有确定结构、复杂的分子构筑。这些新的化合物不仅能表现出单个分子所不具备的特有性质,而且能大大增加化合物的数目,将人

们对物质世界的认识和理解推向更高层次。如果能很好地控制超分子自组装的过程,将能实现靶向合成的目标。因此,超分子化学已成为当前配位化学、材料科学和生命科学等领域的主流和热点。

1.6 生命科学

生命体中包含多种金属离子,金属离子在生物体的新陈代谢以及各种生理功能中起着重要的作用。配位化学的发展,尤其是结构化学的发展,为人类认识自然界的生命活动提供了有力的证据。各种具有生物功能与生物模拟化合物的成功合成与表征,极大地促进了生命科学的发展。特别是利用配位化学原理,可靶向合成出具有不同生物活性的功能化合物。

2. 功能金属-有机框架化合物的结构性质——拓扑图形

从20世纪80年代开始,在功能配位化合物中,多孔配位聚合物的研究,一直受到化学家、物理学家及材料学家的高度关注。由于其孔洞尺寸的可调性及稳定性,多孔聚合物可作为潜在的光、电、磁等先进智能材料,以及气体存储、选择性分离、催化、离子交换等功能材料。到目前为止,成千上万种聚合物已经被合成出来。如何对这些化合物进行归类与结构描述是一大研究目标。因为通过对已知结构的研究,可将复杂的晶体结构视为直观的、易识别的结构,从分子、原子水平出发,选择特定几何构型的有机配位体与金属离子,组装出预期结构的化合物,从而满足日益发展的功能材料需求。

20世纪70年代中期,Wells根据一些矿物的晶体结构和拓扑图形学模型,提出配位聚合物可以根据它的拓扑学还原成一定对称性的结点组合。每种网络拓扑可用 (n, p) 或 p^n 来表示(其中,在此网络中最简单独立单元包含的任意两个相邻结点的最短回路为 n 连接, p 指每个结点的连接数)。在配位聚合物中,结点可以是配体或金属离子,也可以是不存在于实际结构中的假想点。由于结点的连接数和对称性对网络结构起着决定性的作用,因此,构筑配位聚合物时必须考虑配体几何构型及金属离子的配位几何构型。随着计算机技术的发展,人们借助计算机软件对网络结构进行分析,大大简化了配位聚合物的拓扑图形工作。特别是O'Keef和Yaghi等提出了用类似已知无机化合物的网络结构和矿物结构的三个字符加上Schläfli符号以及顶点长符的描述法,对配位聚合物的归类起到重要的作用。

2.1 二维配位聚合物的网络类型

相对于三维配位聚合物结构,二维结构比较简单,其拓扑结构主要呈现出单

一的 3 连接、4 连接和 6 连接, 以及一些混合的多连接数或多结点的拓扑网格。图 11.1 (a) 表示单一连接数和单一结点数的网格, 图 11.1 (b) 表示混合连接数或结点数的拓扑网格。

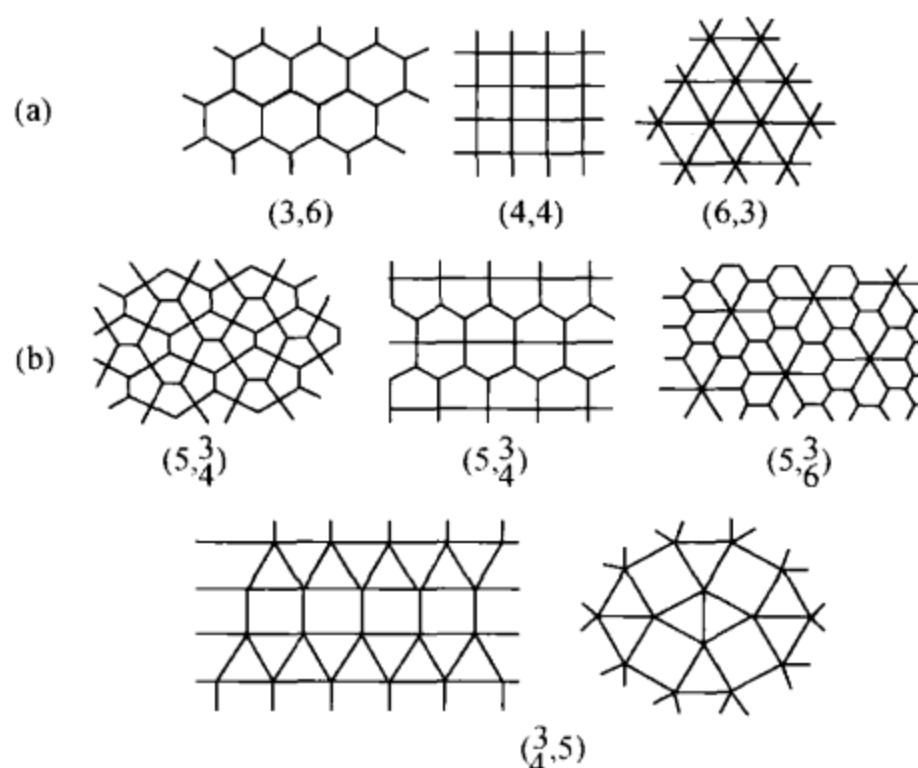


图 11.1 二维网格示意图

(a) 单一连接数和单一结点数; (b) 混合连接数或结点数

2.2 三维配位聚合物的网络类型

三维配位聚合物结构复杂多样, 其结点数从 3 到 12 不等。常见的网络结构多为 3, 4, 6, 8 等结点数。

2.2.1 3-结点的 SrSi_2 和 ThSi_2 的拓扑结构

无机化合物中, SrSi_2 和 ThSi_2 表现出 3-结点网络框图结构。 SrSi_2 属于立方空间群 $I4_132$, 在 SrSi_2 结构中, 每个 Sr 原子被三个 Si 原子包围, 同时 3 个 Si 原子被 3 个 Sr 原子包围形成十元大环, 如图 11.2 (a) 所示。网络可用拓扑 Schläfli 符号 $(10, 3)$ 或 10^3 来表示, 简写成 srs, 其顶点长符为 $(10_5, 10_5, 10_5)$ 。

ThSi_2 属于立方晶系, 空间群为 $I4_1/amd$, 其结构如图 11.2 (b) 所示。该网络可用拓扑 Schläfli 符号 $(10, 4)$ 或 10^4 来表示, 简写成 ths, 其顶点长符为 $(10_2, 10_4, 10_4)$ 。

2.2.2 4-结点的拓扑结构

4-结点的网络结构在无机化合物中比较常见, 配位聚合物常呈现出类无机化

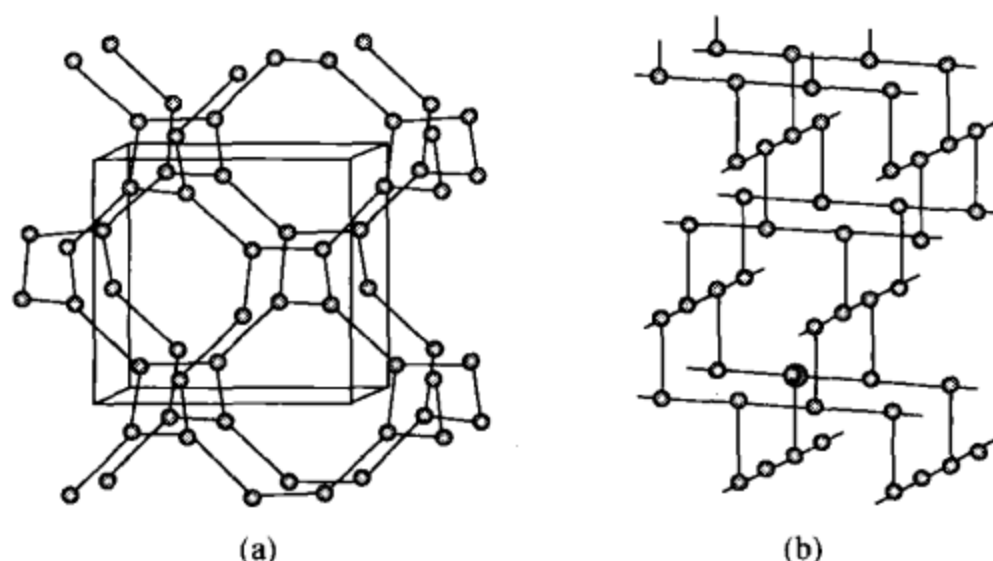


图 11.2 3-结点的 SrSi_2 和 ThSi_2 的拓扑结构

(a) srs 拓扑网络; (b) ths 拓扑网络

合物的 4-结点的网络结构。4-结点的网络结构的无机化合物主要有金刚石 (diamond)、氧化铌 (NbO)、硫酸镉 (CdSO_4)、硫化铂 (PtS)、粉红海蓝宝 (摩根绿柱石, moganite) 等。

1) 金刚石拓扑结构

三维配位聚合物呈现金刚石拓扑结构 (dia) 是常见的, 如图 11.3 (a) 所示。拓扑 Schläfli 符号为 6^6 , 对应的顶点长符为 $(6_2, 6_2, 6_2, 6_2, 6_2, 6_2)$, 连接数为 6。

2) 氧化铌拓扑结构

氧化铌拓扑结构 (nbo) 在三维配位聚合物中也常见, 如图 11.3 (b) 所示。拓扑 Schläfli 符号为 $(6^4; 8^2)$, 对应的顶点长符为 $(6_2, 6_2, 6_2, 6_2, 8_2, 8_2)$, 连接数为 6 和 8 两种。

3) 硫酸镉拓扑结构

硫酸镉拓扑结构 (cds) 特征如图 11.3 (c) 所示, 四面体配位的 Cd 原子和四面体的 S 原子作为网络结点, 氧原子为桥。拓扑 Schläfli 符号为 $(6^5; 8)$, 对应的顶点长符为 $(6, 6, 6, 6, 6_2, *)$ (* 表示有一个 4 结点的角度没有形成环)。

4) 硫化铂拓扑结构

在硫化铂结构中, 铂原子成平面四边形配位形式连接 4 个硫原子, 硫原子呈四面体几何构型与四个铂相连, 从而形成三维网络, 如图 11.3 (d) 所示。结点 Pt 和 S 具有相同的拓扑 Schläfli 符号 $(4^2; 8^4)$, 但对应的顶点长符不同 [Pt: $(4, 4, 8_2, 8_2, 8_8, 8_8)$; S: $(4, 4, 8_7, 8_7, 8_7, 8_7)$]。

5) 摩根绿柱石拓扑结构

摩根绿柱石拓扑结构 (mog) 中包含四元环、六元环和八元环三种, 如图

11.3 (e) 所示。其拓扑 Schläfli 符号为 $(4; 6^4; 8)_2 (4^2; 6^2; 8^2)$ ，对应的顶点长符为 $(4. 8_6. 6. 6. 6. 6)_2 (4. 4. 6_2. 6_2. 8_2. 8_2)$ 。

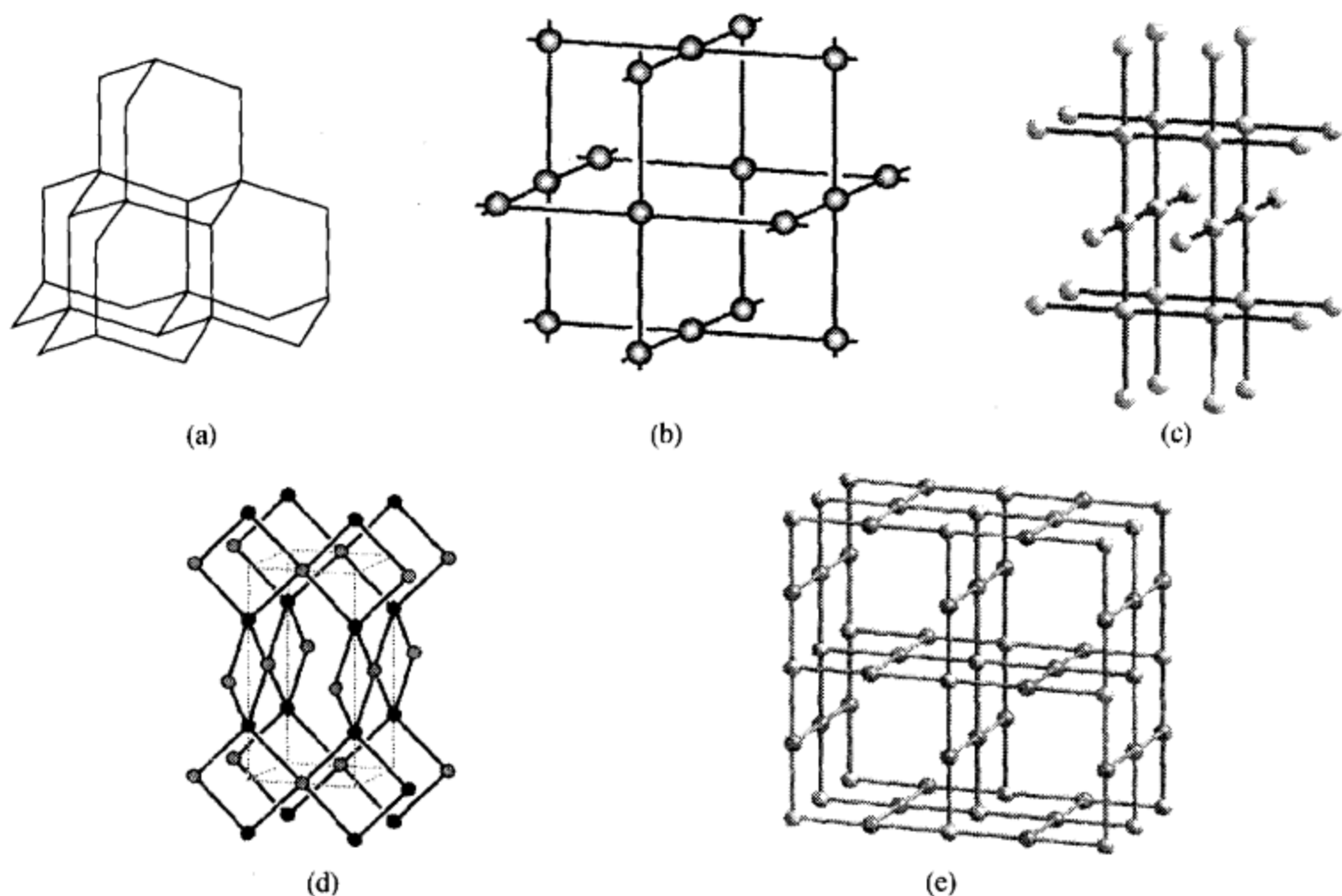


图 11.3 4-结点的拓扑结构

(a) dia 拓扑网络; (b) nbo 拓扑网络; (c) cds 拓扑网络; (d) pts 拓扑网络; (e) mog 拓扑网络

2.2.3 5-结点的拓扑结构

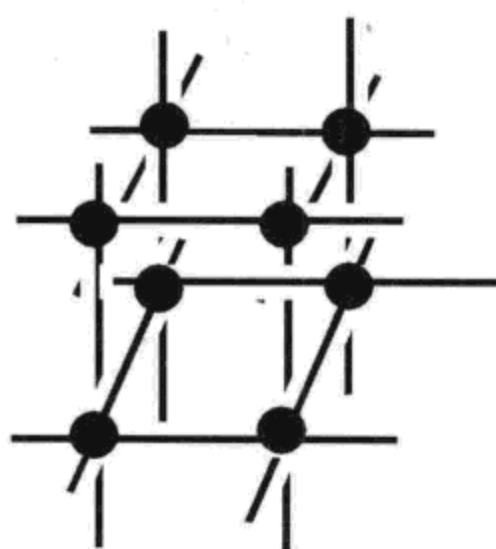
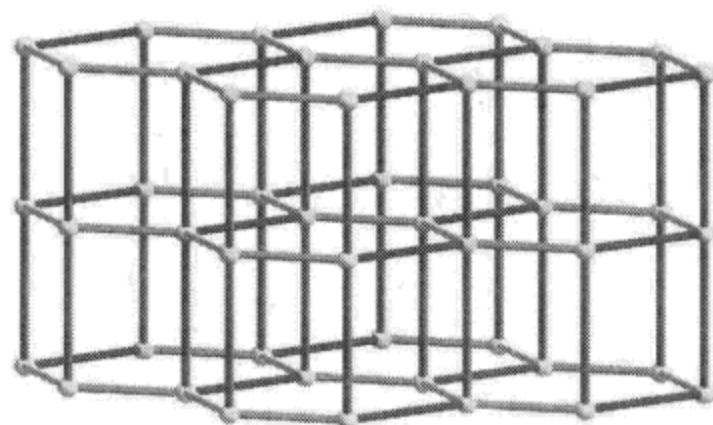
5-结点的配位聚合物比较少见。BN (bnn) 结构为典型的 5-结点的网络，如图 11.4 所示。其拓扑 Schläfli 符号为 $(4^6; 6^4)$ 。

2.2.4 6-结点的拓扑结构

结点数大于 4 的配位聚合物多出现在一些高配位数如镉 (II)、铅 (II)、Ln (III) 金属有机框架化合物或金属簇基配位聚合物中。6-结点的网络结构是简单立方 (pcu) 和 α -Po 或者硼化钙 CaB_6 中 B 的网络结构表征，如图 11.5 所示。

2.2.5 8-结点的拓扑结构

8-结点网络结构主要有 CsCl 和 β -黄铜 (CuZn)，为体心立方网络。



2.2.6 不同结点数的拓扑结构类型

由不同结点数构成的三维聚合物网络也比较常见。主要有 (3, 4)、(3, 6)、(4, 6)、(4, 8) 等结点组合。其中 (3, 4) - 结点的网络主要有无机化合物中的 A_3B_4 类型, 如方硼石 (boracite)、四氧化三铂 (Pt_3O_4) 等, 拓扑结构如图 11.6 所示。

(3, 6)-结点组合的化合物的典型结构是金红石 (rutile , TiO_2) 网络, 其拓扑 Schläfli 符号为 $(4; 6^2)_2(4^2; 6^{10}; 8^3)$, 顶点长符为 $(4.6_2.6_2)(4.4.6_2.6_2.6_2.6_2.6_2.6_2.6_2.6_2.*.*.*)$, 网络结构如图 11.7 所示。(4, 6)-结点网络结构主要有刚玉 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、菱形 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等, (4, 8)-结点网络有 CaF_2 结构。

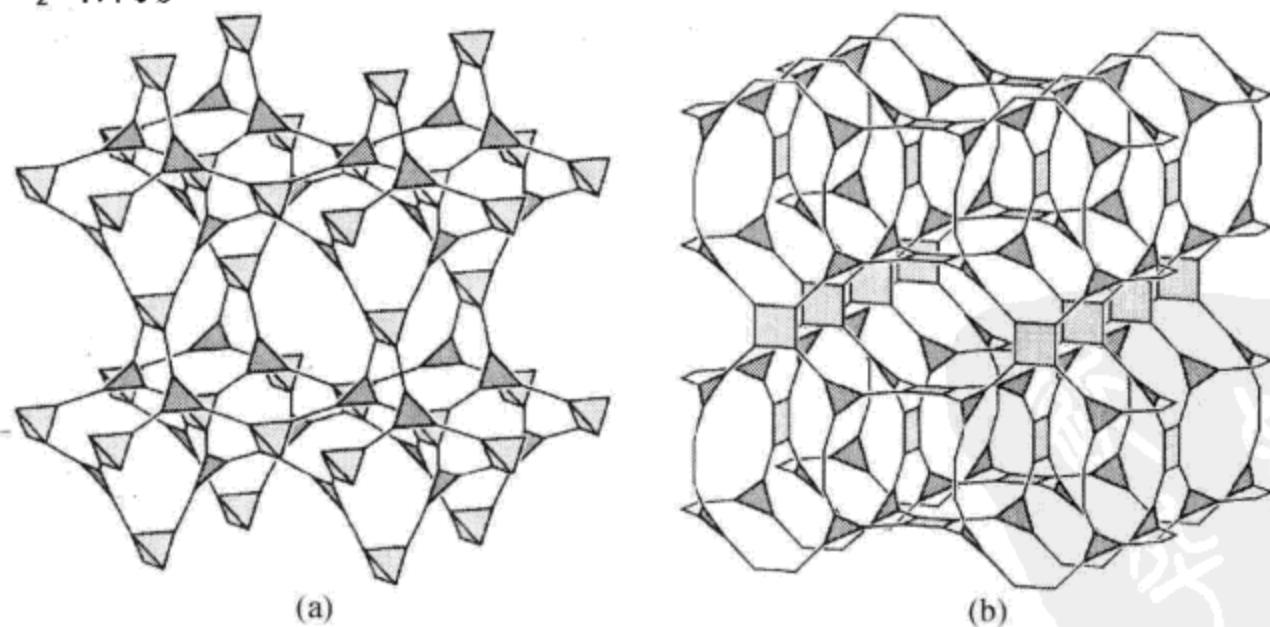


图 11.6 (3, 4)-结点组合的拓扑结构
(a) 方硼石拓扑网络; (b) Pt_3O_4 拓扑网络

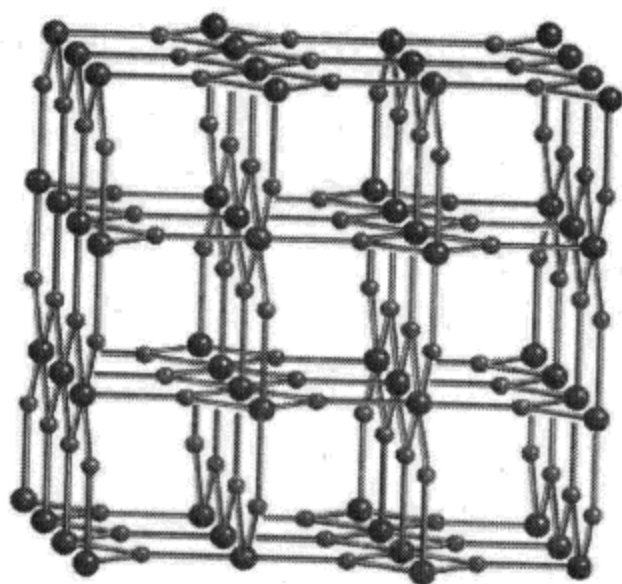


图 11.7 金红石网络

随着配位聚合物的不断合成及其结构的多样性,很多新奇的拓扑构型不断被报道。例如,二维聚合物有的呈 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的镁-氧结构,有的为 3-结点 ($4^2, 8$) 结构等;三维聚合物有高结点数拓扑构型、多结点拓扑构型,如 (4, 5)-结点、(4, 6)-结点、(3, 5, 6)-多结点等新型拓扑构型。此外,很多配位聚合物呈现出多重穿插的形式。合成和表征具有新型拓扑构架的配位聚合物,对结构化学和新材料的设计和合成具有一定的指导意义。

本章第 3~7 节介绍晶体化学的实际应用,以及几种新颖拓扑框架结构化合物的制备、晶体结构与性能等。

3. 四氮唑配体构筑的蜂巢状 (4^36^3) 拓扑构型 荧光锌 (II) 二维金属-有机框架

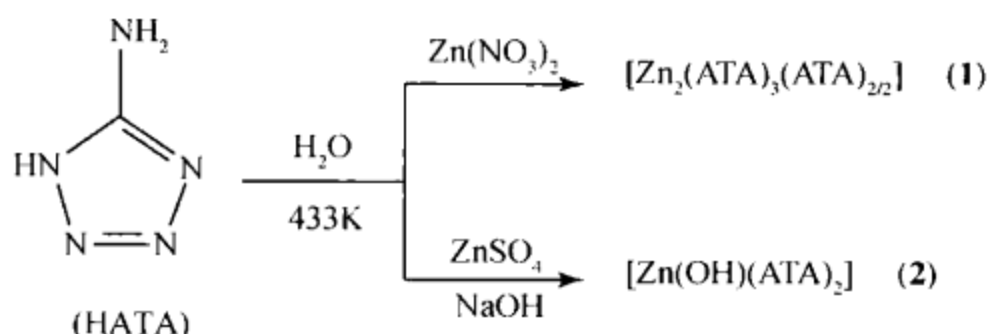
3.1 金属-有机框架化合物具有矿物相似的拓扑构造

金属-有机框架化合物 (metal-organic frameworks, MOFs) 的超分子化学和晶体工程受到关注,主要是因为其拓扑构型及其在分离和催化、气体存储、光、电、磁等功能材料方面的应用。金属-有机框架化合物具有矿物相似的拓扑构造,其拓扑结构与氯化钠 (NaCl)、硫酸镉 (CdSO_4)、硫化铂 (PtS)、四氧化三铂 (Pt_3O_4)、氧化铌 (NbO)、金刚石、金红石、方硼石等相似。合成和表征 3-结点、4-结点、5-结点、6-结点等的 (6, 3) 蜂巢状、(4, 4) 方格状、砖墙状以及双层多边形二维金属-有机拓扑结构尤其引起人们的兴趣。

本节描述一种混合连接的二维双层高度规则的 4-结点的蜂巢状 (4^36^3)-hcb 拓扑构型的金属-有机框架化合物 $[\text{Zn}_2(\text{ATA})_3(\text{ATA})_{2/2}]$, 它是第一个 4-结点包含 4 连接和 6 连接多边形的二维网络。

刚性多功能有机配体常用来合成高稳定性和特定拓扑结构的金属-有机框架化合物, 主要是因为刚性多功能有机配体构筑的网络具有可预测性。四氮唑配体因具有丰富的配位化学和很强的网络连接能力而广泛应用于合成金属-有机框架化合物。氨基四氮唑是有机化合物中氮含量最高的化合物, 而且具有高的热稳定性, 可用于气体产生剂材料, 如鼓风剂、固体助推剂等, 也可应用在一些易燃性热降解体系中。5-氨基四氮唑 (HATA) 作为一种重要的有机合成中间体和气体产生剂受到广泛的关注。此外, 5-氨基四氮唑也是一种羧基等排物, 具有很好的配位能力。从晶体工程的观点, 5 位取代的氨基在晶体中对与其相邻的配体具有很强的定向功能, 从而成为影响配位化合物框架构筑的一个关键因素。

用含氮杂环或羧基基团的刚性多功能配体构筑具有特殊拓扑构型的金属-有机框架化合物。选用 HATA 与锌盐反应, 水热条件下合成具有 (4^36^3) -hcb 拓扑构型和 (4^46^2) -sql 拓扑构型的 4-结点二维金属-有机框架化合物 $[\text{Zn}_2(\text{ATA})_3(\text{ATA})_{2/2}]$ 和 $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{ATA})_2]$, 如反应式 11.1 所示。



反应式 11.1

3.2 化合物 $[\text{Zn}_2(\text{ATA})_3(\text{ATA})_{2/2}]$ (1) 和 $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{ATA})_2]$ (2) 的制备

化合物 (1) 和 (2) 是在水热条件下 HATA 与锌盐在不同酸度环境中合成的。在合成化合物 (2) 的实验中, NaOH 起着至关重要的作用, OH^- 离子不仅起到碱性作用, 且参与配位。重复实验表明, 合成两个化合物时, 锌盐的阴离子是化合物晶体生长的一个重要因素。其他的锌盐 (如高氯酸锌、硫酸锌、乙酸锌或氯化锌) 与 HATA 在相同条件下反应无法得到化合物 (1) 的晶体; 同样, 在合成化合物 (2) 的实验中, 采用其他的锌盐在相同条件下反应无法得到化合物 (2) 的晶体。合成化合物 (1) 的降温速率对晶体尺寸大小有一定的影响, 实验中采用每 10 min 降低 10°C 的手工方法降温。

3.2.1 化合物 (1) $[\text{Zn}_2(\text{ATA})_3(\text{ATA})_{2/2}]$ 的结构描述

化合物 (1) 单斜晶系, 空间群 $P2_1/m$, 晶胞参数: $a = 10.340\ 0\ (12)\ \text{\AA}$, $b = 19.931\ (2)\ \text{\AA}$, $c = 10.372\ 3\ (12)\ \text{\AA}$, $\beta = 119.813\ 0\ (10)^\circ$, $V =$

1 854.6 (4) Å³, $Z=4$, $R1=0.0543$, $wR1=0.1584$, $S=1.069$ 。不对称结构单元中包含两个结晶学独立的 Zn^{2+} 阳离子 (Zn1 和 Zn2)、三个结晶学不等价的阴离子 ATA⁻ 配体和两个结晶学不相同的半个 ATA⁻ 基团。每一个 ATA⁻ 阴离子充当 μ_2 桥连接着两个 Zn 原子, 同时每一个 Zn 原子被四个 ATA⁻ 配体包围, 四配位的 Zn 原子呈四面体几何构型, 如图 11.8 所示。Zn1—N 和 Zn2—N 键长分别为 1.970 (5) ~ 2.005 (7) Å 和 1.982 (5) ~ 2.013 (6) Å, Zn1—N 平均键长 [1.988 (1) Å] 比 Zn2—N 平均键长 [1.991 (8) Å] 稍短。所有的 Zn—N 键长与以前报道的 Zn (II) - 四氮唑化合物键长相似。与 Zn1 和 Zn2 配位四面体相关的键角分别为 101.8 (3)° ~ 114.3 (2)° 和 99.7 (3)° ~ 114.5 (2)°, 表明化合物中四配位的 Zn 原子呈现出稍微变形的四面体几何构型。

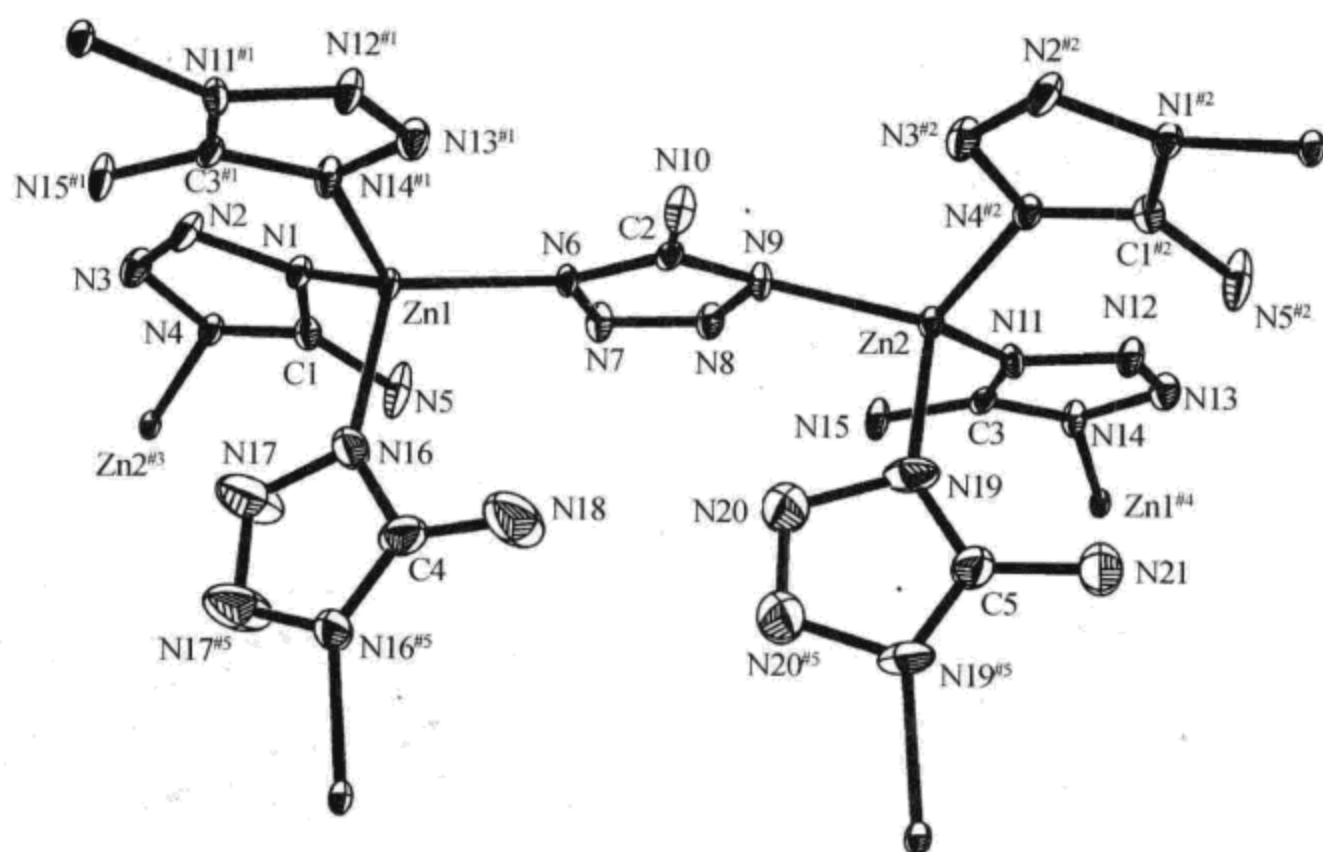


图 11.8 化合物 (1) 的配位环境图 (Wang Xian-Wen, Cheng Jing-Zhong, Liu Jian-Hong, 2007a)
椭圆位移概率为 40%; 为了清晰, 氢原子没有画出

平行于 (010) 面, Zn 原子被 μ_2 -ATA⁻ 配体桥联成 (6, 3) 拓扑网络。沿着 [010] 方向, 层状 (6, 3) 拓扑网络进一步被镜面对称的 μ_2 -ATA⁻ 配体桥联成双层蜂巢状框架, 见图 11.9 (a)。有意义的是这种双层蜂巢状框架具有 4-结点的六角双层 (4³6³) - hcb 拓扑构型, 见图 11.9 (b), 其顶点长符为 (4.6₂.4.6₂.4.6₂)。

该网络属于 (6, 3) Ia 类型。尺管许多二维聚合呈现出 3-结点的 (6, 3) 网络、4-结点的 (4, 4) 网络、5-结点的 (3, 5) 网络、6-结点的 (3, 6) 网络

以及一些混合结点数的 $(5,^3_4)$ 网络和 $(5,^3_6)$ 网络等,但很少有报道高度规则的 4-结点的混合连接数的二维双层拓扑结构。

化合物 (1) 是第一个 4-结点包含 4 连接和 6 连接的多边形的 (4^36^3) 二维网络。在化合物 (1) 的晶体结构中, N—H \cdots N 氢键相互作用对上述新型网络结构的形成起到相当关键的作用。每一个 ATA⁻ 配体的终端氨基贡献 H 原子给邻近的四氮唑未配位的 N 原子,从而形成分子内 N—H \cdots N 氢键相互作用。其氢键可用图形标号 S (6) 和 R₆⁶ (15) 来描述,见图 11.9 (c)。这些特殊的氢键相互作用或许就是化合物 (1) 形成六角蜂巢状框架的主要因素。

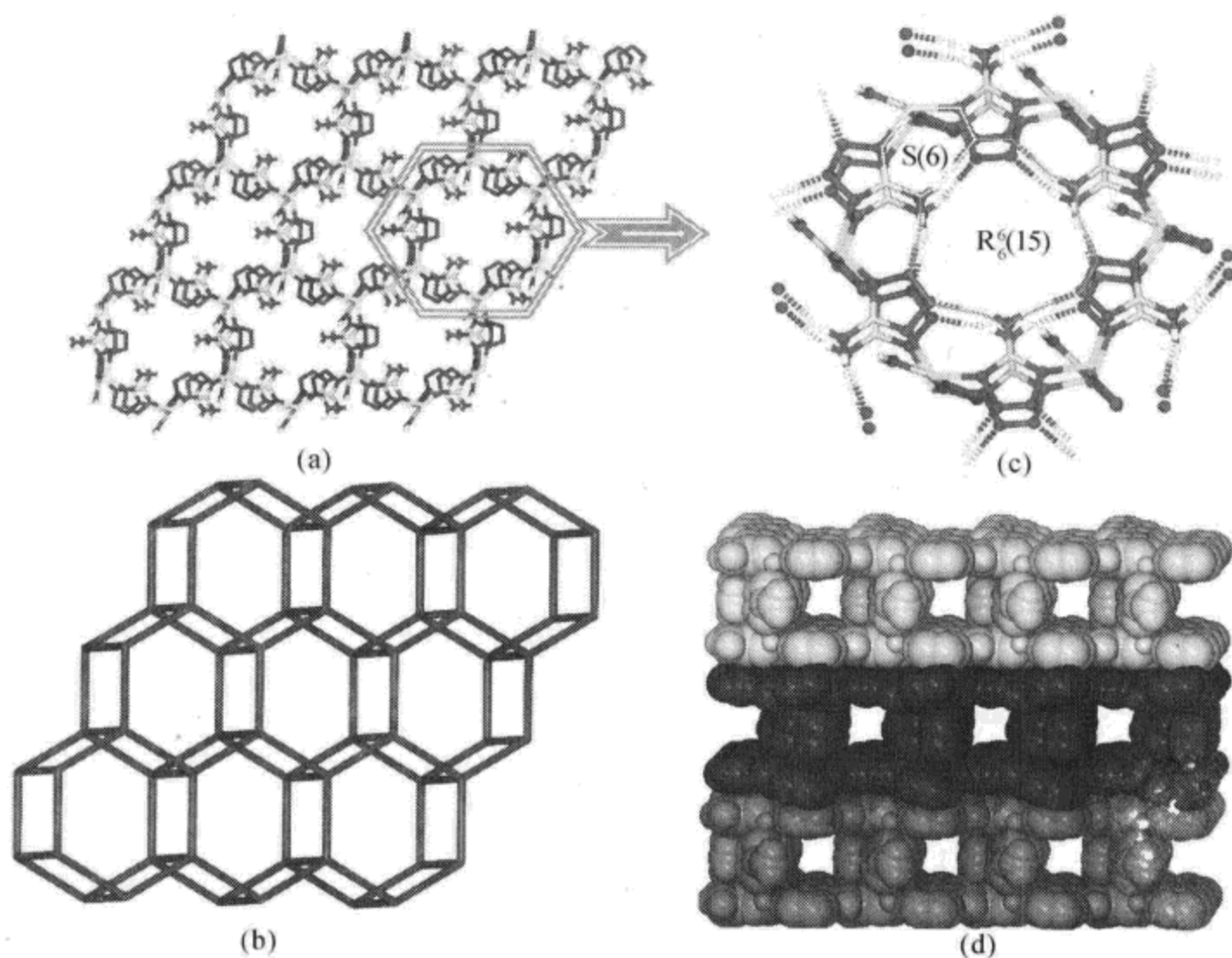


图 11.9 化合物 $[\text{Zn}_2(\text{ATA})_3(\text{ATA})_{2/2}]$ (1) 的拓扑网络结构

(Wang Xian-Wen, Chen Jing-Zhong, Liu-Jian Hong, 2007a)

(a) 二维蜂巢状双层框架; (b) 新颖 4-结点双层 hcb 拓扑网络; (c) 六角 hcb 拓扑亚单元显示 N—H \cdots N 形成的 S (6) 和 R₆⁶ (15) 图形; (d) 空间填充模式显示 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用和敞开通道

沿着 $[010]$ 方向, 二维框架进一步通过不同层间相邻的 ATA⁻ 配体间 $\pi\cdots\pi$ 强堆积作用形成三维多孔超分子结构。相互堆积作用的 ATA⁻ 配体质心间距离为 3.371 (2) Å。沿着 $[001]$ 方向, 存在大的敞开式通道, 其通道尺寸为 3 Å \times 3 Å (扣除表面原子的 van der Waals 半径), 如图 11.9 (d) 所示。利用 PLATON 软件

计算表明, 化合物 (1) 的每个晶胞单元可接受溶剂的体积为 259.00 \AA^3 , 说明化合物 (1) 是一种潜在的可容纳水分子和其他小分子, 如甲醇、乙醇、二氯甲烷、甲苯等的材料。

3.2.2 化合物 (2) $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{ATA})_2]$ 的结构描述

化合物 (2) 结晶于正交晶系, 空间群 $Pbcm$, 晶胞参数: $a = 6.3449(5) \text{ \AA}$, $b = 10.4301(7) \text{ \AA}$, $c = 6.6211(5) \text{ \AA}$, $V = 438.17(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R1 = 0.0200$, $wR2 = 0.0556$, $S = 1.157$ 。化合物 (2) 的晶体为二维四方格子结构。四配位的 $\text{Zn}(\text{II})$ 原子结点被 $\mu_2\text{-ATA}^-$ 配体和 $\mu_2\text{-OH}^-$ 基团连接成 sql 拓扑结构, 见图 11.10, 其 Schläfli 符号为 (4^46^2) , 顶点长符为 $(4.4.4.4.6_2.6_2)$ 。N—H \cdots N 氢键相互作用对化合物 (2) 中的二维层起稳定作用, 氨基贡献 H5A 给四氮唑 N3 原子, 形成 S(6) 图形。二维层间通过弱的 N—H \cdots N 和 O—H \cdots N 氢键相互作用形成三维超分子框架。

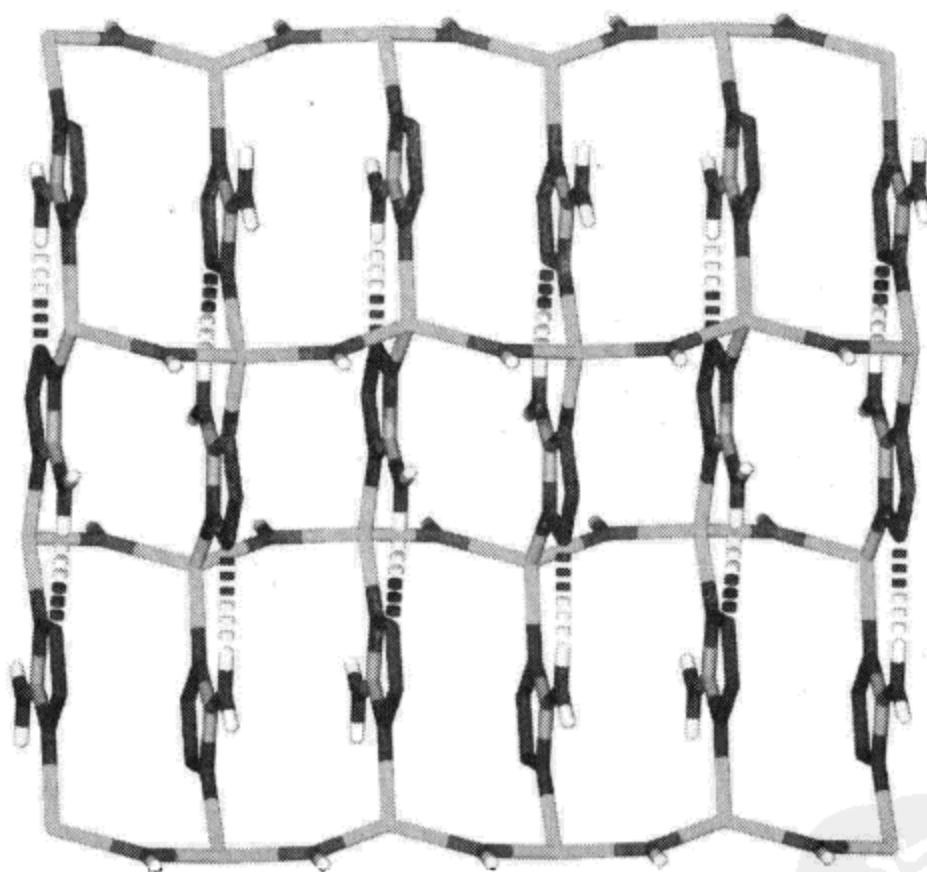


图 11.10 化合物 (2) 的二维 sql 网络 (Wang Xian-Wen, Chen Jing-Zhong, Liu Jian-Hong, 2007a)
虚线表示 N—H \cdots N 氢键

3.3 化合物 (1) $[\text{Zn}_2(\text{ATA})_3(\text{ATA})_{2/2}]$ 的热行为

热重法 (TG) 表明 (1) 具有极高的热稳定性。从室温到 300°C , TG 曲线

无失重出现, 见图 11.11, 说明化合物中不含小分子基团。高于 300 °C, 化合物开始经受一个完全分解过程, 直到 500 °C, 化合物总共失重 59.25%, 对应失去四氮唑配体分子碎片 (理论值 58.46%), 最终残留物为 $\text{Zn}(\text{CN})_2$, 可通过粉末 X 射线衍射证实。

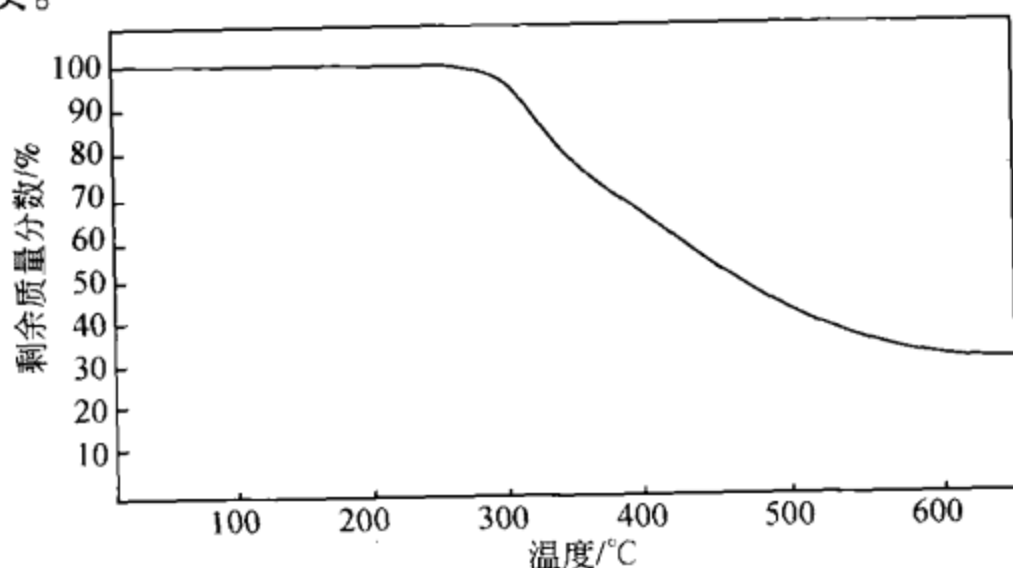


图 11.11 化合物 (1) 的 TG 曲线 (Wang Xian-Wen, 2007a)

3.4 化合物 (1) $[\text{Zn}_2(\text{ATA})_3(\text{ATA})_{2/2}]$ 的粉末 X 射线衍射

化合物 (1) 的粉末 X 射线衍射 (PXRD) 图如图 11.12 所示。从图可以看出, 实验得到的晶态样品是纯净物。实验测试得到的 X 射线衍射图与单晶 X 射线衍射结构解析所得数据进行模拟, 所得的衍射图峰位 (2θ) 完全一致, 其强度差异主要是 X 射线衍射强度数据收集时的粉末样品晶体取向不同造成的, 从而进一步说明化合物 (1) 单晶结构测试与结构解析的正确性。

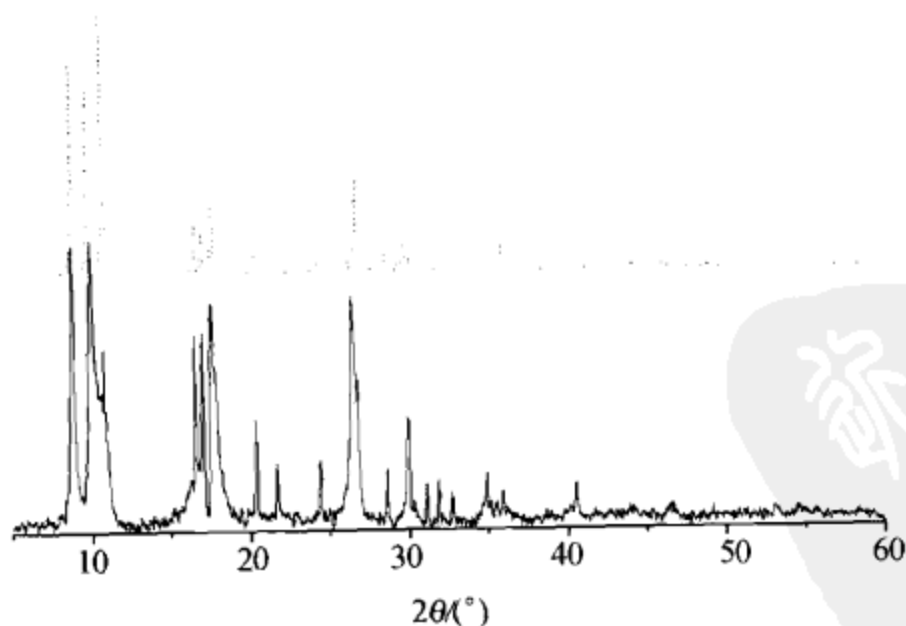


图 11.12 化合物 (1) 的 PXRD 图 (Wang Xian-Wen, Chen Jing-Zhong, Liu Jian-Hong, 2007a)

虚线是根据晶体结构模拟所得, 实线为实验所得

3.5 化合物(1) $[\text{Zn}_2(\text{ATA})_3(\text{ATA})_{2/2}]$ 和 (2) $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{ATA})_2]$ 的荧光性质

化合物(1)和(2)的室温固态荧光光谱如图 11.13 所示。当用波长为 320 nm 的紫外光激发时, (1) 发出蓝色的荧光(在 485 nm 处出现一弱的发射峰), 该发射峰的出现可能是由于四氮唑配体与金属中心间价转移跃迁(LMCT 或 MLCT)。同时位于 392 nm 处还观察到一相当强的发射峰, 可能是由于配体间的 $\pi_{\text{L}} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$ 价转移跃迁(LLCT)。未配位的 HATA 配体在 325 nm 处有一很弱的发射峰。相对于未配位的配体, 在配合物中出现强的发射峰且发生相当程度的红移, 可能是由于 HATA 配体去质后与金属离子产生配位作用, 从而有效增强了配体的刚性, 降低了配体发射激发态间能量, 这是辐射衰减所致。

此外, 化合物(1)的固态晶体结构中相邻层间的四氮唑配体环间存在很强的 $\pi \cdots \pi$ 相互作用, 在一定程度上也有利于降低配体 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能级和增强荧光。鉴于化合物(1)具有高的稳定性和不溶于甲醇、乙醇、丙酮、氯仿、水等普通溶剂的事实, 化合物(1)可能是一种潜在的蓝色荧光材料。化合物(2)在 $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$ 光激发下, 位于 320 nm 处有一弱的发射峰。

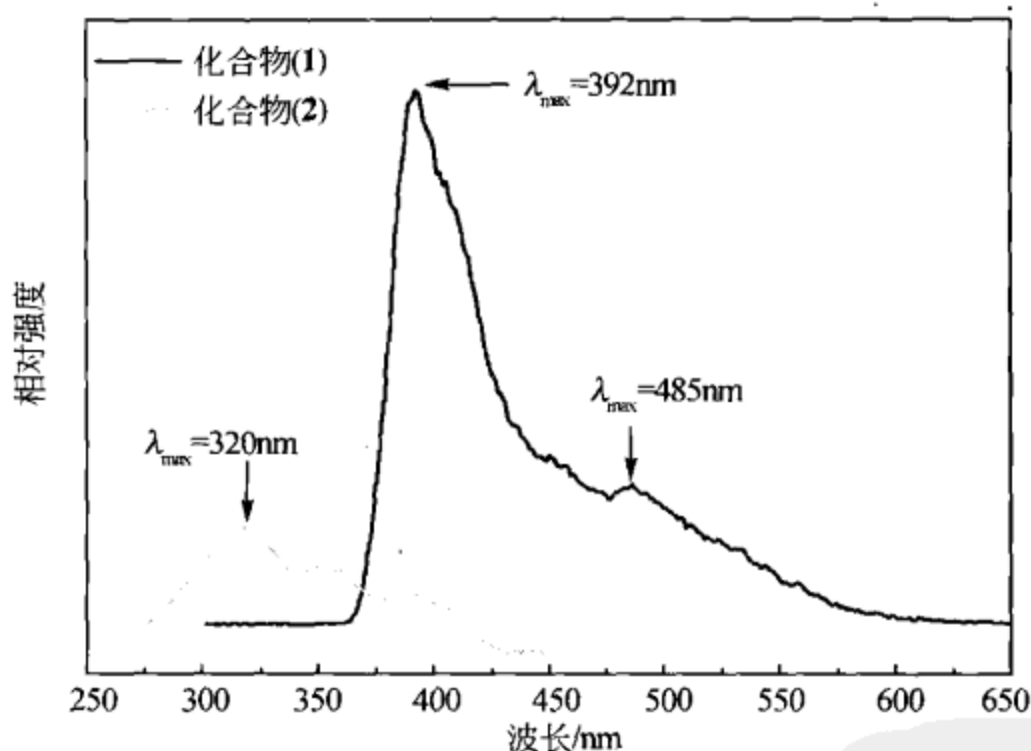


图 11.13 化合物(1)和(2)的室温固态荧光发射光谱
(Wang Xian-Wen, Chen Jing-Zhong, Liu Jian-Hong, 2007a)

在水热条件下, 锌盐与 HATA 配体反应合成两个二维金属-有机框架化合物: (1) $[\text{Zn}_2(\text{ATA})_3(\text{ATA})_{2/2}]$ 和 (2) $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{ATA})_2]$ 。化合物(1)中四面体配位的 Zn 原子被 μ_2 -ATA⁻ 配体桥联成双层蜂巢状框架。框架(1)具有新型的 4-结点二维双层 (4^36^3)-hcb 网络结构。在化合物(1)的晶体结构中, N—H \cdots N 氢键相互作用对上述新型网络结构的形成起到相当关键的作用。二维框架通过不

同层间相邻的 ATA^- 配体间 $\pi \cdots \pi$ 强堆积作用形成三维多孔超分子结构。化合物 (1) 是第一个 4-结点包含 4 连接和 6 连接的多边形的二维双层网络, 是一种潜在的蓝色荧光材料。

4. 镧系金属-有机框架(3,4)-结点和(4,5)-结点新型化合物及性能

4.1 镧系金属-有机框架结构新型化合物

利用不对称配体或具有不同连接能力的有机配体构筑新奇拓扑结构的功能金属-有机框架化合物已引起人们的注意, 如含有 (3, 4)-结点的 tfa 网络、dmc 网络、方硼石网络、 ReO_3 网络和 Pt_3O_4 网络等, 以及其他一些混合结点的拓扑网络, 如 (4, 6)-结点的刚玉 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 网络和 (4, 8)-结点的 CaF_2 网络。dmc 网络是一种新颖的拓扑网络, 仅有两例 (3, 4)-结点的 $(4.8^2)(4.8^5)$ -dmc 网络: 无机化合物 Ag_2HgS_2 和金属-有机框架化合物 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_{0.5} \cdot \text{ZnHPO}_3$ 。(4, 5)-结点的网络至今仅发现一例, 是通过氢键连接的相互穿插的金属-有机簇状化合物。

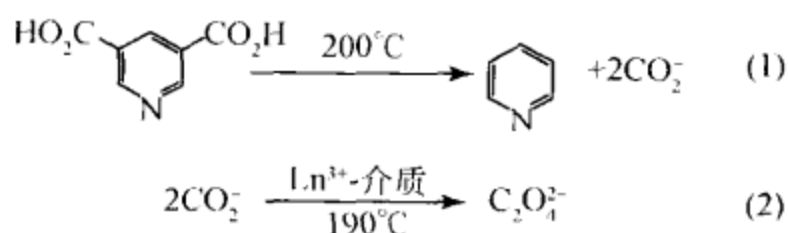
本节描述一种新型的 (3, 4)-结点 $(4.8^2)(4.8^5)$ -dmc 拓扑网络和 (4, 5)-结点的非穿插多孔金属-有机框架化合物。

镧系离子具有迷人的配位几何构型、有趣的荧光和磁性, 常被用来合成结构新颖且性质独特的新型功能材料, 如超导体材料、磁性材料、荧光探针和催化材料等。相对于过渡金属来说, 镧系离子的配位化学研究进展得比较缓慢, 主要原因是其配位数高且易于形成密集型结构, 从而导致合成条件难以控制。尽管镧系离子配位能力的多变性导致设计合成的难度增加, 但从另一角度看, 其配位几何构型的柔性使 f 区金属离子在设计合成新型拓扑网络方面更吸引人。

采用水热合成方法, 以 3, 5-吡啶二甲酸 (3, 5- H_2pdc) 为配体与镧系氧化物在高氯酸存在下反应, 得到 4 个新的三维镧系金属-有机框架化合物 $[\text{Ln}(3, 5\text{-pdc})(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln} = \text{Lu}(\text{III}), \text{Gd}(\text{III}), \text{Tm}(\text{III})$ 和 $\text{Yb}(\text{III})$ 分别对应化合物 (3) ~ (6)。四种化合物中都存在草酸根阴离子 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 可能是水热条件下 3, 5-吡啶二甲酸热降解出的二氧化碳分子原位耦合的结果。尽管有吡啶羧酸热降解出的二氧化碳分子在稀土盐协同作用下原位耦合生成草酸根的报道, 但没有足够的晶体结构信息来支持该理论。

化合物 (3) ~ (6) 的晶体最初是意外得到的。3, 5- H_2pdc 与镧系氧化物和 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 在水热条件下反应, 旨在合成 3d-4f 金属-有机框架化合物, 分离出少量的晶态产物, 通过单晶 X 射线晶体结构测试与解析及电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 发现晶态产物中并未含有锰原子, 而是镧系化合物。让人

惊奇的是在化合物中存在草酸根配体, 重复实验也得到相同的结果。而在上述实验中并未加入草酸配体, 草酸配体可能是在水热条件下由 3, 5- H_2pdc 降解出来的 CO_2 分子耦合成的草酸根。当在该反应体系中不加入 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$, 而是加入一定化学计量比的高氯酸时, 得到化合物 (3) ~ (6) 的晶体, 其产率相对于加入 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 的反应体系大幅提高。当反应体系仅加入 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ (不加入镧系氧化物和高氯酸) 时, 不能分离出草酸配体的化合物。说明草酸根配体是在稀土盐作用下水热原位耦合而成的。同样, 当用其他的镧系氧化物在该反应体系中, 相同条件下可以得到含草酸根配体的化合物 $[\text{Ln}(3, 5\text{-pdc})(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [$\text{Ln} = \text{Dy}(\text{III}), \text{Sm}(\text{III}), \text{Ho}(\text{III}), \text{Eu}(\text{III}), \text{La}(\text{III}), \text{Nd}(\text{III})$ 和 $\text{Er}(\text{III})$] 的晶体, 其产率约为 20%。 CO_2 耦合生成草酸根理论的耦合机理见反应式 11.2。



反应式 11.2

4.2 化合物结构分析

4.2.1 化合物 (3) $[\text{Lu}(3, 5\text{-pdc})(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结构

化合物为单斜晶系, 空间群 $P2_1/c$, 晶胞参数: $a = 13.310(3) \text{ \AA}$, $b = 12.825(3) \text{ \AA}$, $c = 6.6008(13) \text{ \AA}$, $\beta = 103.63(3)^\circ$, $V = 1095.0(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R1 = 0.0210$, $wR2 = 0.0584$, $S = 1.294$ 。不对称结构单元中有一个 Lu^{3+} 阳离子, 一个 pdc^{2-} 配体, 半个 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 基团, 两个配位水分子和一个结晶水分子。如图 11.14 所示, Lu 原子被八个氧原子所包围, 其中两个属于配位水、两个属于草酸根、其余四个来自结晶学不同的三个 3, 5- pdc^{2-} 配体的三个羧基。八配位的 Lu 原子采用四方反棱柱的配位几何构型。 $\text{Lu}-\text{O}$ 键长为 $2.246(1) \sim 2.447(4) \text{ \AA}$, 与别的 $\text{Lu}(\text{III})$ 化合物中的 $\text{Lu}-\text{O}$ 键长相似。值得注意的是, 3, 5- pdc^{2-} 配体中的吡啶氮未参与配位, 5-羧基以双齿螯合的配位形式, 3-羧基以 *syn-syn* 配位模式桥联着两个不同的 Lu 原子。

因此, 每个 3, 5- pdc^{2-} 配体充当 μ_3 桥连接着三个金属原子, 同时每个金属原子连接着三个 3, 5- pdc^{2-} 有机基团, 见图 11.15 (a)。图中虚线表示 pdc 配体的吡啶环间沿 $[001]$ 方向存在相当强的相互堆积作用, 吡啶环质心间的距离为 3.494 \AA 。 Lu 原子被 3, 5- pdc 配体桥连成平行于 (100) 二维面, 此二维面被草酸根桥连成三维金属-有机框架。沿着 $[001]$ 方向, 结晶水填充在框架通道, 中

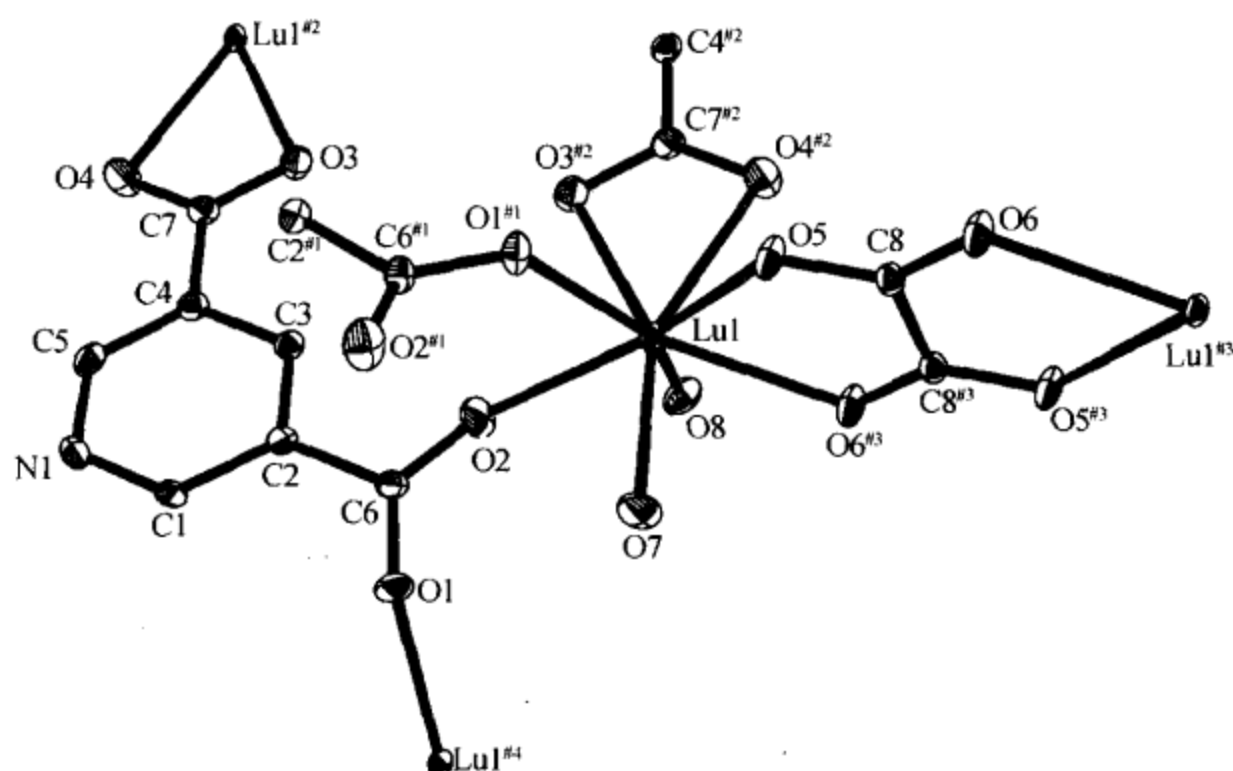


图 11.14 化合物 (3) 中 Lu 原子和 3,5-pdc 配体的配位环境图

(Wang Xian-Wen, Li Xing, Chen Jing-Zhong, et al, 2008)

椭圆位移概率为 40%

见图 11.15 (b)。

在化合物 (3) 的晶体结构中存在相当丰富的 O—H…O 和 O—H…N 氢键相互作用。通道水分子 (O1w) 接受配位水 (O7) 提供的氢原子 (H7B), 同时也提供氢原子 (H1A) 给羧基氧原子 (O4) 形成 O7—H7B…O1wⁱ 强氢键作用和 O1w—H1A…O4ⁱⁱ 弱氢键作用 [$d(O7 \cdots O1w^i) = 2.629(1) \text{ \AA}$, $\angle(O7-H7B \cdots O1w^i) = 160^\circ$; $d(O1w \cdots O4^{ii}) = 3.237(1) \text{ \AA}$, $\angle(O1w-H1A \cdots O4^{ii}) = 147.5^\circ$; 对称代码 i: $x, y, 1+z$; ii: $1+x, y, z$]。配位水 (O8) 同时授氢原子给草酸根 O5 原子和未配位的吡啶 N1 原子, 分别形成 O8—H8A…O5ⁱⁱⁱ 和 O8—H8B…N1^{iv} 强氢键作用 [$d(O8 \cdots O5^{iii}) = 2.846(5) \text{ \AA}$, $\angle(O8-H7A \cdots O5^{iii}) = 145.83^\circ$; $d(O8 \cdots N1^{iv}) = 2.883(6) \text{ \AA}$, $\angle(O8B-H1B \cdots N1^{iv}) = 154.88^\circ$; 对称代码 iii: $x, y, -1+z$; iv: $1+x, y, z$]。吡啶环间的 π - π 相互堆积作用和这些氢键相互作用对稳定晶体结构起着相当重要的作用。

从拓扑图形学看, 平行于 (100) 二维面可认为是 3-结点的 (4.8^2) 拓扑亚单元, 见图 11.15 (c)。草酸根配体可认为简单地桥连着 Lu 结点, pdc 配体和 Lu 原子充当 3-结点和 4-结点。从上述结构分析, 化合物 (3) 的网络是 (3, 4)-结点的拓扑。与已知的 (3, 4)-结点常见的 $(n, 4^3)$ ($n=6 \sim 9$) 网络和一些别的不常见的 (3, 4)-结点网络, 如理想的 Ge_3N_4 结构、许多氧化物 (Be_2GeO_4 , Be_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 , Li_2MoO_4 和 Li_2WO_4) 和方硼石相比, 化合物 (3)

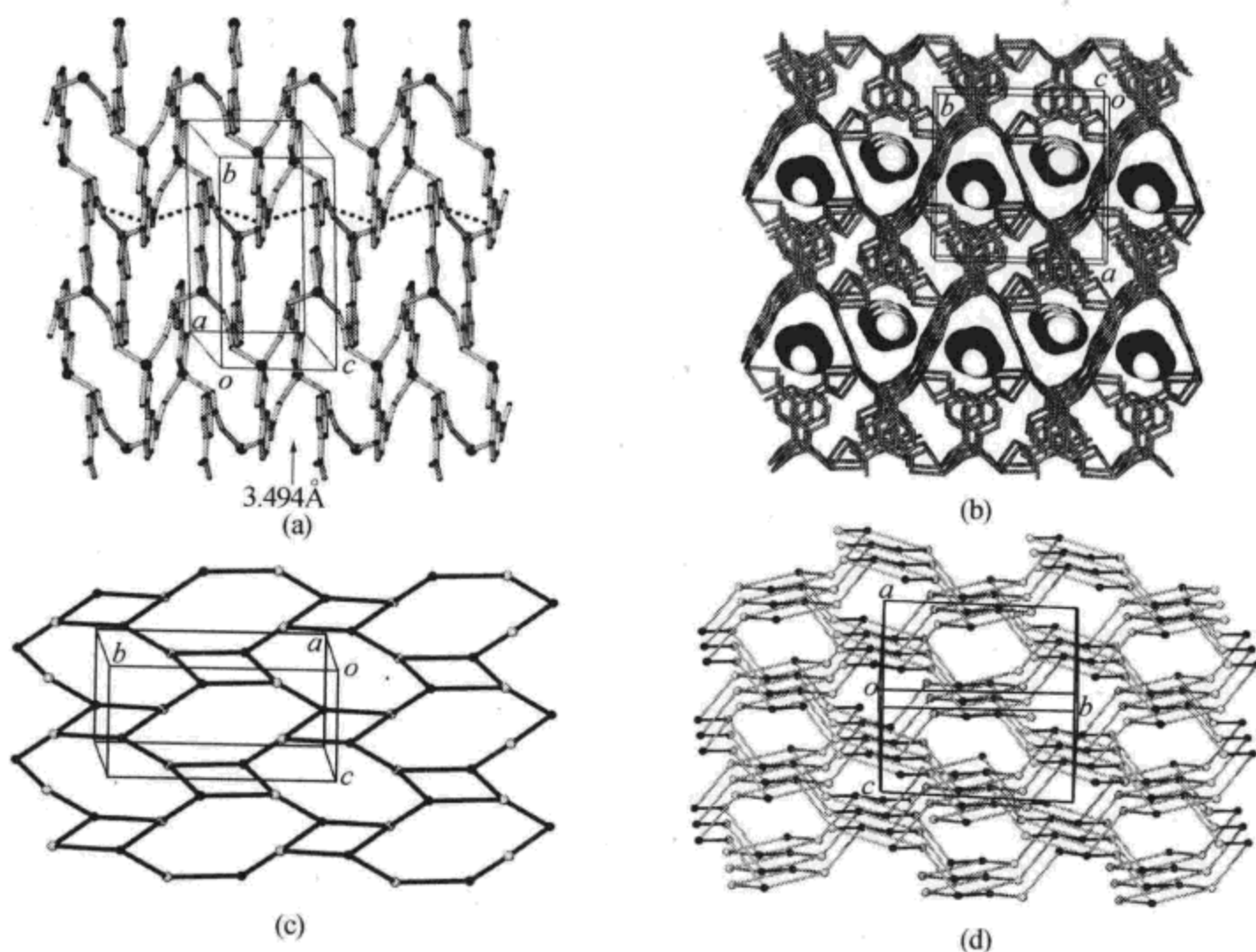


图 11.15 化合物 (3) 的结构 (Wang Xian-Wen, Li Xing, Cheng Jing-Zhong, et al, 2008)
 (a) 平行于 (100) 面的二维层; (b) 三维结构; (c) 3-结点的 (4.8^2) 拓扑亚单元;
 (d) $(\bar{3}, 4)$ -结点 dmc 拓扑结构

的拓扑网络是新型的。化合物 (3) 中的 3-结点和 4-结点并不像上述拓扑网络那样存在交替性。pdc 和 Lu 原子的拓扑 Schläfli 符号分别为 (4.8^2) 和 (4.8^5) 。化合物 (3) 是一个罕见的 $(3, 4)$ -结点 $(4.8^2)(4.8^5)$ 拓扑网络 [图 11.15 (d)], 对应顶点符号或顶点长符为 $(4.8_3.8_3)(4.8_2.8_2.8_3.8_2.8_3)$ 。化合物 (3) 的拓扑网络与无机化合物 Ag_2HgS_2 和金属-有机化合物 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_{0.5} \cdot \text{ZnHPO}_3$ 的网络一样, 为 $(4.8^2)(4.8^5)$ -dmc 拓扑。

4.2.2 化合物 (4) $[\text{Gd}(3, 5\text{-pdc})(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结构

化合物 (4) ~ (6) 是同晶型化合物, 空间群 $P2_1/n$, 这里仅对化合物 (4) 的结构进行详细的描述。化合物 (4) 的不对称单元中含一个 Gd (III) 原子、一个 3, 5-pdc 配体、半个草酸根配体、两个配位水分子和一个结晶水分子。Gd (III) 原子呈四方反棱柱的配位几何构型, 被八个氧原子所包围, 其中两个来自配位水分子、两个来自草酸根基团、其余四个来自四个结晶学不同的 3, 5-pdc 配体。Gd—O 键长 2.3095 (15) ~ 2.4772 (16) Å, 与相关 Gd (III) 化合物中的 Gd—O 键长—

致。与 (3) 不同, 化合物 (4) 中 3, 5-pdc 配体以 μ_4 四齿桥的配位模式通过四个羧基氧连接着四个不同的金属原子, 同时每一个金属原子也连接着四个不同的 3, 5-pdc 配体而形成四方格子形层, 如图 11.16 (a) 所示。

层间通过草酸根桥连成三维多孔金属-有机框架。沿着 [010] 方向, 结晶水填充在框架通道中, 如图 11.16 (b) 所示。拓扑分析表明化合物 (4) 存在四方格子 ($4^4.6.8$) 亚结构, 见图 11.16 (c)。四方格子 ($4^4.6.8$) 亚结构被简单的草酸根连接成罕见的 (4, 5) - 结点拓扑网络, 见图 11.16 (d)。其拓扑符号为 ($4^4.6.8$) ($4^4.6^2.8^4$), 顶点符号或长符为 ($4.4.4.4.6.8_8$) ($4.4.4.4.6.6.8.8.8_9.8_9$)。这种新型的 (4, 5) - 结点网络以前未见报道。“网状化学结构资源”的创始人 M. O’Keeffe 将这种新型的拓扑网络命名为 xww (Xian-Wen Wang)。凡是具有与化合物 (4) ~ (6) 相似拓扑特征的网络均称为 (4, 5) - 结点的 ($4^4.6.8$) ($4^4.6^2.8^4$) - xww 拓扑网络。

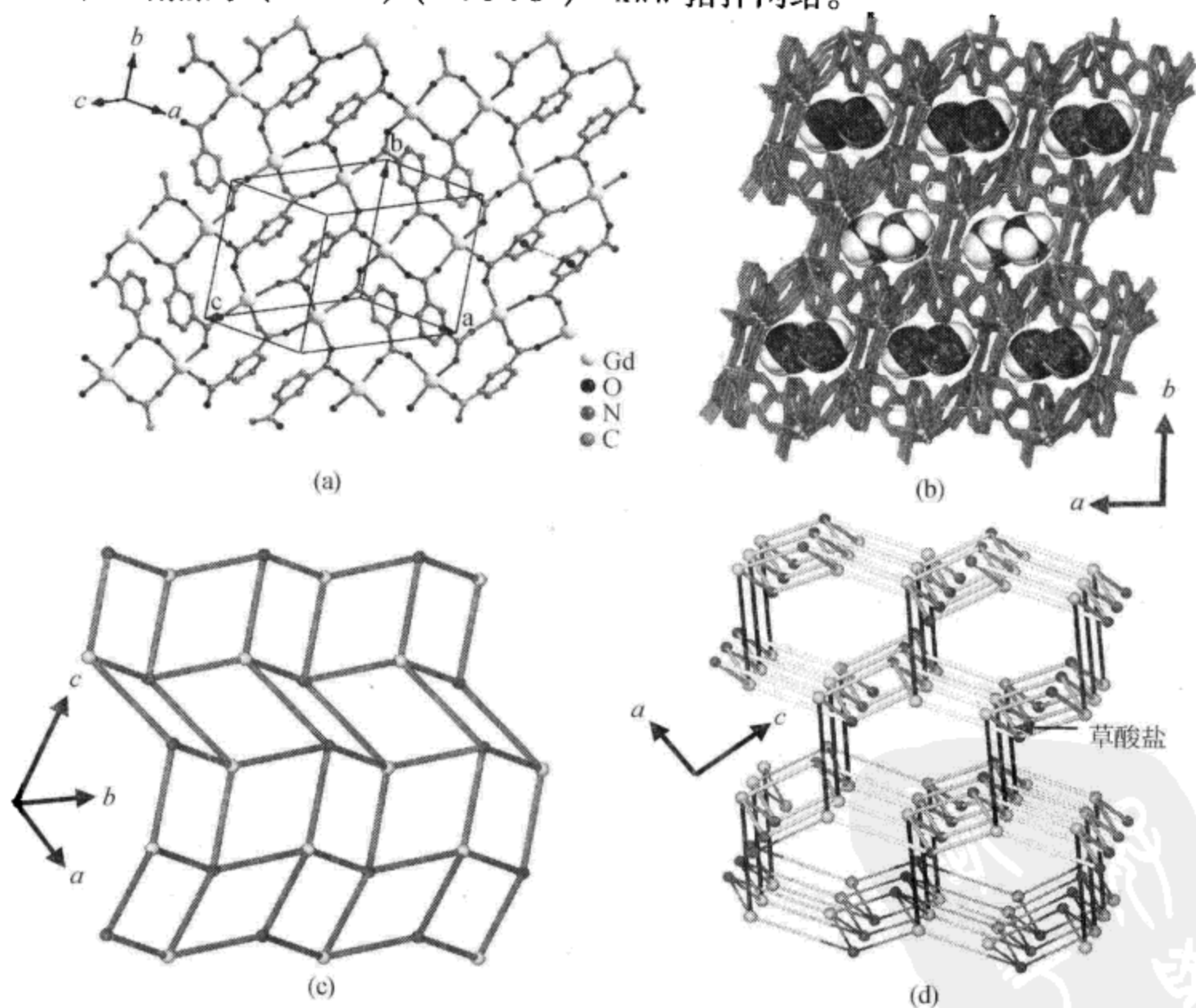


图 11.16 化合物 (4) ~ (6) 的结构 (Wang Xian-Wen, Li Xing, Chen Jing-Zhong, et al, 2008)
(a) 二维层结构显示 3, 5-pdc 配体和金属离子的 4 连接模式; (b) 三维结构; (c) 四方拓扑亚单元; (d) 拓扑网络显示其 (4, 5) - 结点的新颖连接形式

与化合物(3)不同,化合物(4)的晶体结构中吡啶环间的 π - π 相互堆积作用相当弱,其最近的吡啶环质心间距离也大于3.79 Å。与化合物(3)一样,在化合物(4)中存在相当丰富的氢键相互作用。晶格水分子充当氢键授体,捐献氢原子给配位水 O7 和羧基 O1 原子,形成 O1w—H1A \cdots O7ⁱ 和 O1w—H1B \cdots O1ⁱⁱ 氢键作用 [$d(\text{O1w}\cdots\text{O7}^i) = 3.152(3) \text{ \AA}$, $\angle(\text{O1w—H1A}\cdots\text{O7}^i) = 158.59^\circ$; $d(\text{O1w}\cdots\text{O1}^{ii}) = 2.827(2) \text{ \AA}$, $\angle(\text{O1w—H1B}\cdots\text{O1}^{ii}) = 173.96^\circ$; 对称代码 i: $-1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$; ii: $-1 + x, -1 + y, z$]。配位水 O7 同时也是氢键授体,捐献氢原子草酸根 O6 和晶格水分子,形成 O7—H7A \cdots O6ⁱⁱⁱ 和 O7—H7B \cdots O1w 强氢键作用 [$d(\text{O7}\cdots\text{O6}^{iii}) = 2.842(2) \text{ \AA}$, $\angle(\text{O7—H7A}\cdots\text{O6}^{iii}) = 162.81^\circ$; $d(\text{O7}\cdots\text{O1w}) = 2.707(3) \text{ \AA}$, $\angle(\text{O1w—H1B}\cdots\text{O1}^{ii}) = 171.35^\circ$; 对称代码 iii: $-1 + x, y, z$]。未配位的吡啶氮原子与配位水分子 O8 间存在强的 O8—H1B \cdots N^{iv} 氢键作用, $d(\text{O8}\cdots\text{N1}^{iv}) = 0.8539 \text{ \AA}$, $\angle(\text{O8—H1B}\cdots\text{N1}^{iv}) = 171.54^\circ$ (对称代码 iv: $-1/2 + x, 5/2 - y, -1/2 + z$)。

4.3 化合物(3)~(6)的粉末X射线衍射

化合物(3)~(6)的粉末X射线衍射(PXRD)图如图11.17所示。从图可以看出,实验得到的晶态样品是纯净物。实验测试得到的X射线衍射图与通过单晶X射线衍射结构解析所得数据进行模拟所得的衍射图峰位(2θ)完全一致,其衍射强度差异主要是粉末X射线衍射强度数据收集时的样品晶体取向不同造成。PXRD进一步说明化合物的单晶结构测试与结构解析的正确性。

4.4 化合物(3)和化合物(4)的热稳定性

热重分析表明,化合物(3)在50~280℃间失重11.58%,与失去配位水和结晶水的理论计算值(12.33%)相近。高于370℃时,样品经历第二阶段失重。差热分析(DTA)显示在185℃和460℃处有两个强吸热峰,表明(3)的框架倒塌温度为460℃。化合物(4)从55℃到288℃失重12.60%,对应失去配位水和结晶水(计算值12.84%)。超过360℃时,样品再一次失重。DTA曲线显示在403℃时发生强的放热反应,对应于(4)的框架倒塌。

4.5 化合物(3)~(6)的结构与荧光性质

化合物(3)~(6)的室温固态荧光谱如图11.18所示。相对于未配位的配体分子而言,所有化合物可激发出强的荧光(室温条件下用紫外光激发固态配体,在415 nm处有一弱的发射峰)。当用370 nm波长的紫外光激发时,化合物(3)在430 nm处发射出强的蓝色的荧光峰,该发射峰可能是由于配体间 $\pi \rightarrow \pi^*$

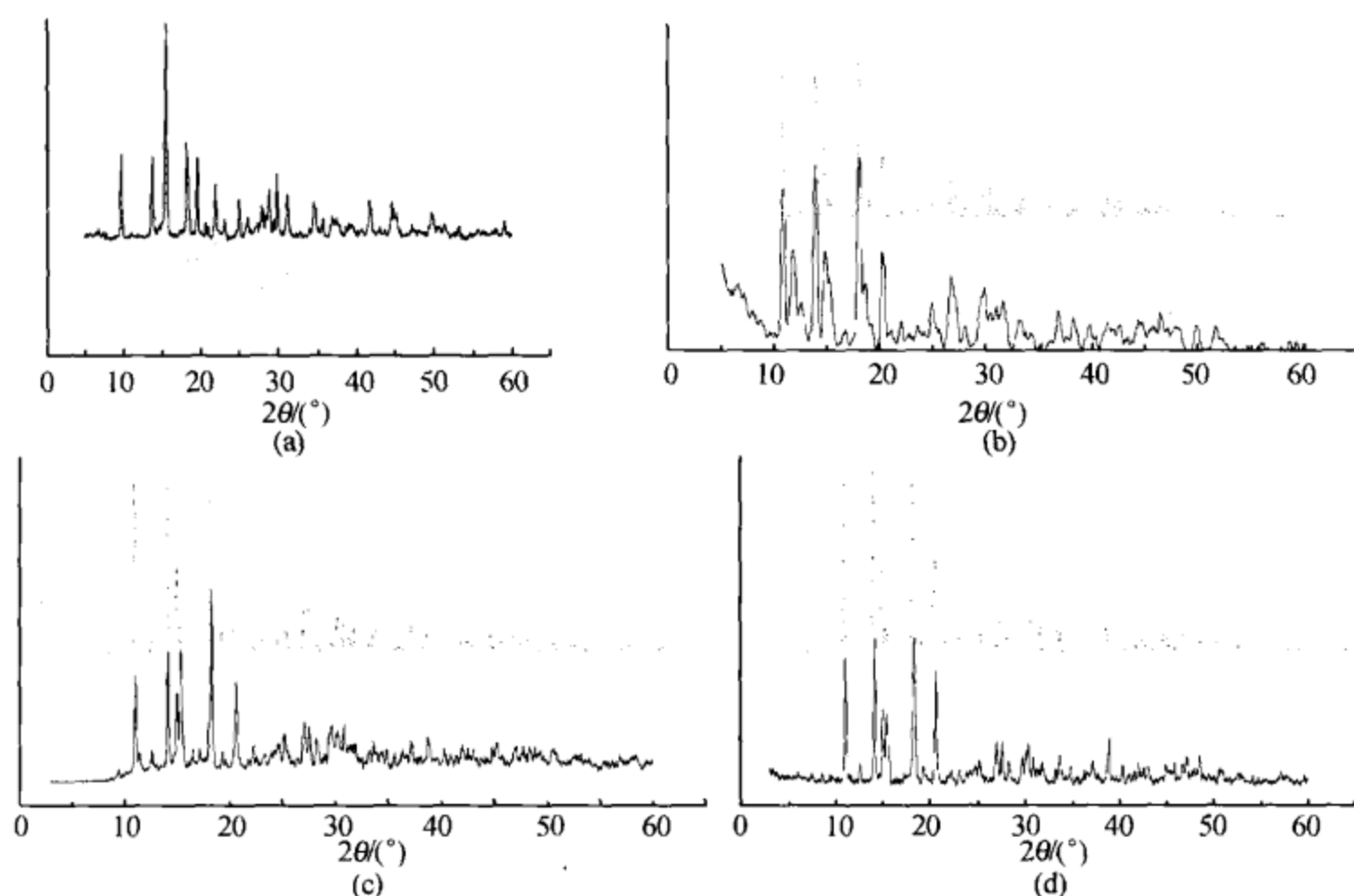


图 11.17 化合物 (3) ~ (6) 的 PXRD 图 (Wang Xian-Wen, Li Xing, Chen Jing-Zhong, et al, 2008)

(a) 化合物 (3); (b) 化合物 (4); (c) 化合物 (5); (d) 化合物 (6)

π_L^* 价转移跃迁 (LLCT) 所致。与化合物 (3) 不同, 当用 370 nm 波长的紫外光激发时, 化合物 (4) 在 510 nm 处有一强的绿色荧光峰, 同时在 400 nm 处有一弱的发射峰。位于 510 nm 处的宽波发射和 400 nm 处弱的发射可能分别由配体与金属中心间的价转移跃迁 (LMCT 或 MLCT) 和配体间的 $\pi_L \rightarrow \pi_L^*$ 价转移跃迁 (LLCT) 所致。化合物 (5) 和化合物 (6) 具有相似的荧光性能, 在 500 nm 处有强的绿色荧光发射峰 (LMCT 或 MLCT), 同时在 420 nm 处有一弱的发射峰 (LLCT)。相对于未配位的配体, 在配合物中强的蓝色或绿色荧光发射峰可能是由配体去质子后与金属离子的配位作用形成稳定的三维结构, 从而有效增强配体的刚性, 降低配体发射激发态间能量, 这是辐射衰减所致。化合物 (3) ~ (6) 可能是潜在蓝色或绿色荧光材料。

3,5- H_2pdc 和镧系氧化物、高氯酸在水热反应条件下生成四个新型拓扑结构金属-有机框架化合物。化合物 (3) 是新型的 (3, 4)-结点 (4.8^2) (4.8^5)-dmc 拓扑网络, 化合物 (4) ~ (6) 代表一类新的 (4, 5)-结点 ($4^4.6^2$) ($4^4.6^4.8^2$)-xww 拓扑网络。

研究也证明了镧系化合物调节下的 CO_2 分子水热原位偶合成草酸根理论的可

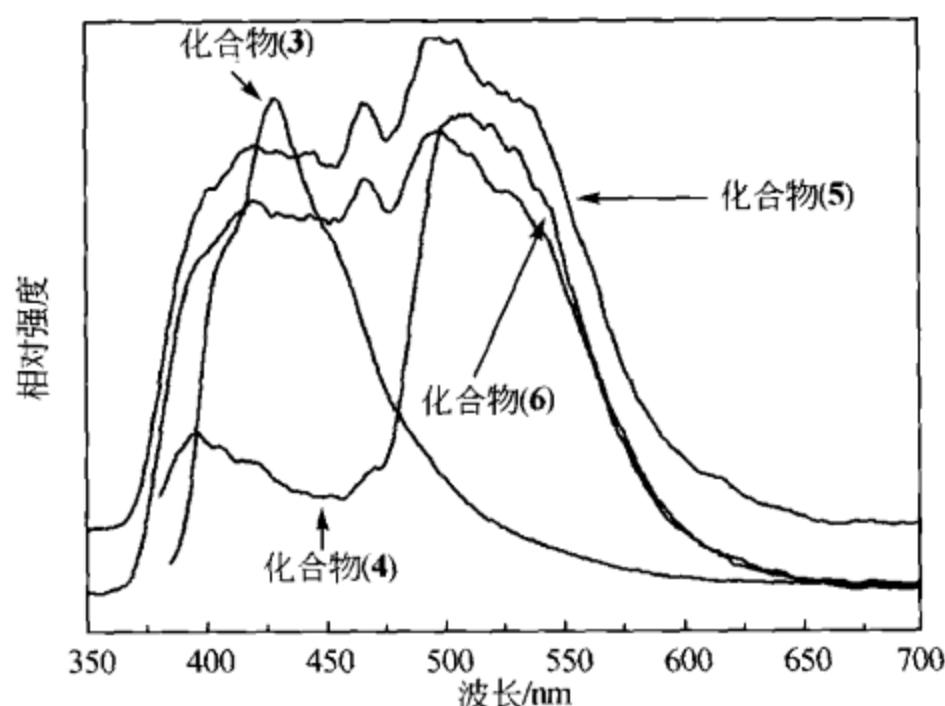


图 11.18 化合物 (3) ~ (6) 的室温固态荧光发射光谱
(Wang Xian-Wen, Li Xing, Chen Jing-Zhong, et al, 2008)

行性。结果不仅对了解 CO_2 分子水热原位偶合成草酸根的机理有重要意义, 而且可为合成新型荧光材料和发现新型拓扑网络提供有价值的信息。

5. 四核锰 (II) 簇构造的新型 BN 拓扑金属 - 有机框架化合物

5.1 新型 BN 拓扑金属 - 有机框架化合物

功能金属 - 有机框架化合物 (MOFs) 吸引人的地方不仅在于其功能材料方面的潜在应用 (如用在分离和催化, 气体存储, 光、电、磁等领域), 其迷人的具有结构美学特点的拓扑构型也是吸引化学工作者和结晶学工作者极大兴趣的原因之一。很多金属 - 有机框架化合物呈现出自然界矿物或无机化合物的结构特征, 如 3, 4, 5, 6 等结点数的 srs, ths, cds, nbo, dia, pts, bnn, pcu 等拓扑结构。其中, 5-结点的 BN (bnn) 拓扑结构相对来说比较少见。

不同氧化态 (II ~ IV) 或混价多核锰簇合物被广泛地研究, 主要是以下几个方面的原因: ①为了说明顺磁金属离子间磁耦合作用, 进而建立起磁 - 构关系; ②为了模拟生物体系中金属酶活性中心, 因为锰在许多生物酶活性中心中占主导地位; ③为了合成新型的在低于某一温度下为单分子磁体的材料。很多多核锰簇具有大的自旋基态 (S) 和强的单轴各向异性、慢的磁弛豫而表现出单分子磁体 (SMMs) 行为。尽管如此, 很少有报道以多核锰簇基构造的结构迷人的高维金属 - 有机框架化合物。吡啶-2,4,6-三甲酸 (H_3PTC), 含氮、氧配位原子的多功能刚性有机配体, 具有多样的配位与桥联形式。近来, H_3PTC 被用来构筑二

维和三维金属-有机框架化合物。吡啶-2-羧基、吡啶-6-羧基的螯合能力具有形成多核金属氧簇基二次构筑单元 (SBUs) 的可能, 吡啶-4-羧基的桥联能力有利于形成高维结构的新型 MOFs。然而, 与吡啶-2,6-二甲酸和苯多羧酸相比, 对吡啶-2,4,6-三甲酸的配位化学研究得较少。

本节利用吡啶-2,4,6-三甲酸组装含金属簇基构筑块的高维 MOFs, 一种新颖含四核锰簇基构筑块的 5-结点 BN 拓扑构型的三维金属有机-框架化合物: 化合物 (7) $[\text{Mn}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{PTC})]$ 及其磁性。

5.2 化合物 (7) $[\text{Mn}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{PTC})]$ 的结构分析

化合物 (7) 结晶属于三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数: $a = 6.7169(7) \text{ \AA}$, $b = 9.0656(8) \text{ \AA}$, $c = 9.1565(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 74.930(7)^\circ$, $\beta = 74.262(8)^\circ$, $\gamma = 70.520(7)^\circ$, $V = 497.03(9) \text{ \AA}^3$, $R1 = 0.0359$, $wR2 = 0.1621$, $S = 1.185$ 。不对称结构单元中有两个 Mn^{2+} 阳离子 (Mn1 和 Mn2), 一个 PTC^{3-} 阴离子, 一个氢氧根阴离子 (OH^-) 和一个配位水分子。每个 PTC^{3-} 连接着七个锰原子, 氢氧根阴离子充当三齿桥连接着三个锰原子。有趣的是, 4-羧基上的 O3 和 O4 原子偏离 PTC^{3-} 的吡啶环平面, 4-羧基与吡啶环平面形成一个 72.59° 的二面角, 见图 11.19。

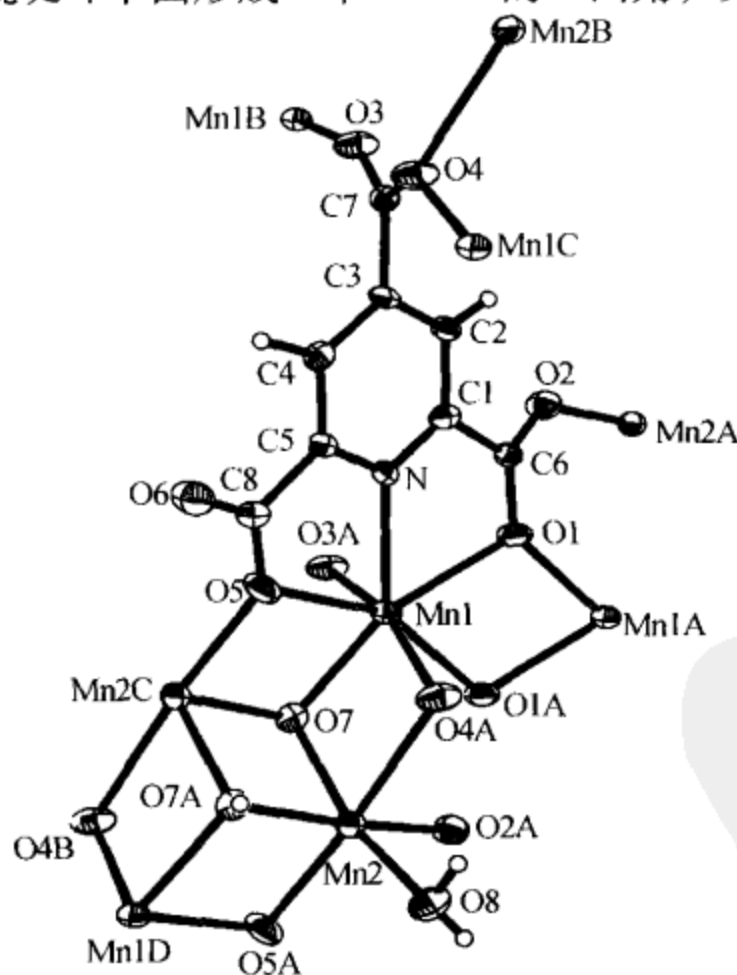


图 11.19 化合物 (1) 的配位环境图 (椭圆位移概率为 60%)

和一个不完整双立方烷 Mn_4 簇

(Wang Xian-Wen, Dong You-Ren, Zheng Yue-Qing, et al, 2007)

化合物 (7) 的三维聚合物结构是由不完整的双立方烷 Mn_4 簇构筑块与 PTC^{3-} 阴离子相互连接而成。畸变的五角双锥配位的 $Mn1$ 原子被一个吡啶 N 原子、氢氧根阴离子和一个水分子和四个羧基 O 原子所包围。八面体配位的 $Mn2$ 原子被六个氧原子环绕 (三个来自三个结晶学不同的 PTC 配体, 两个来自氢氧根阴离子, 一个来自配位水分子)。O4A 被八面体和五角双锥所共享。畸变的五角双锥配位的 $Mn1$ 原子和八面体配位的 $Mn2$ 原子被两个 μ_3 -O7 和四个羧基氧原子 (O4 和 O5) 连接成不完整的双立方烷 Mn_4 簇构筑块。 $Mn1-N$ 键长是 $2.290(3)\text{\AA}$, $Mn1-O$ 和 $Mn2-O$ 键长分别为 $2.171(3) \sim 2.404(3)\text{\AA}$ 和 $2.113(3) \sim 2.450(3)\text{\AA}$ 。 $Mn1-O1A$ 键长 [$2.404(3)\text{\AA}$] 比其余 $Mn1-O$ 键长大, 所有的 $Mn-O$ 键长与以前报道的包含 [$Mn_2^{II}Mn_2^{III}$] 构筑块的 $Mn-O$ 键长一致。 $Mn2-O4A$ 键长 [$2.450(3)\text{\AA}$] 比八面体中其他位于赤道平面的 $Mn2-O$ 键长大 (平均键长为 2.135\AA)。

四核 $Mn(II)$ 簇的中心位置位于结晶学 1f 位置。沿着 $[001]$ 方向, Mn_4 簇被羧基氧原子连接成一维簇状链。簇状链被羧基相互连接成平行于 (010) 面的二维无机簇状层, 见图 11.20。平行于 (101) 方向, 一维无机簇状层被 PTC 配体连接成二维无机-有机杂化层, 见图 11.21。无机-有机杂化层可还原成 (6, 3) 拓扑网络, (6, 3) 拓扑网络进而被 4-羧基连接成三维复杂的网络。拓扑分析法将大大简化复杂的三维结构。在化合物 (7) 的拓扑分析中, 我们采用与传统方法不同的分析: 将 Mn_4 簇简化成连接体, PTC 简化成单一的连接体。从而, (6, 3) 无机有机杂化层被羧基连接 ($Mn-O-C-O-Mn$) 成三维网络。该网络为 5-结点的 BN 拓扑, 很容易被识别, 见图 11.22。

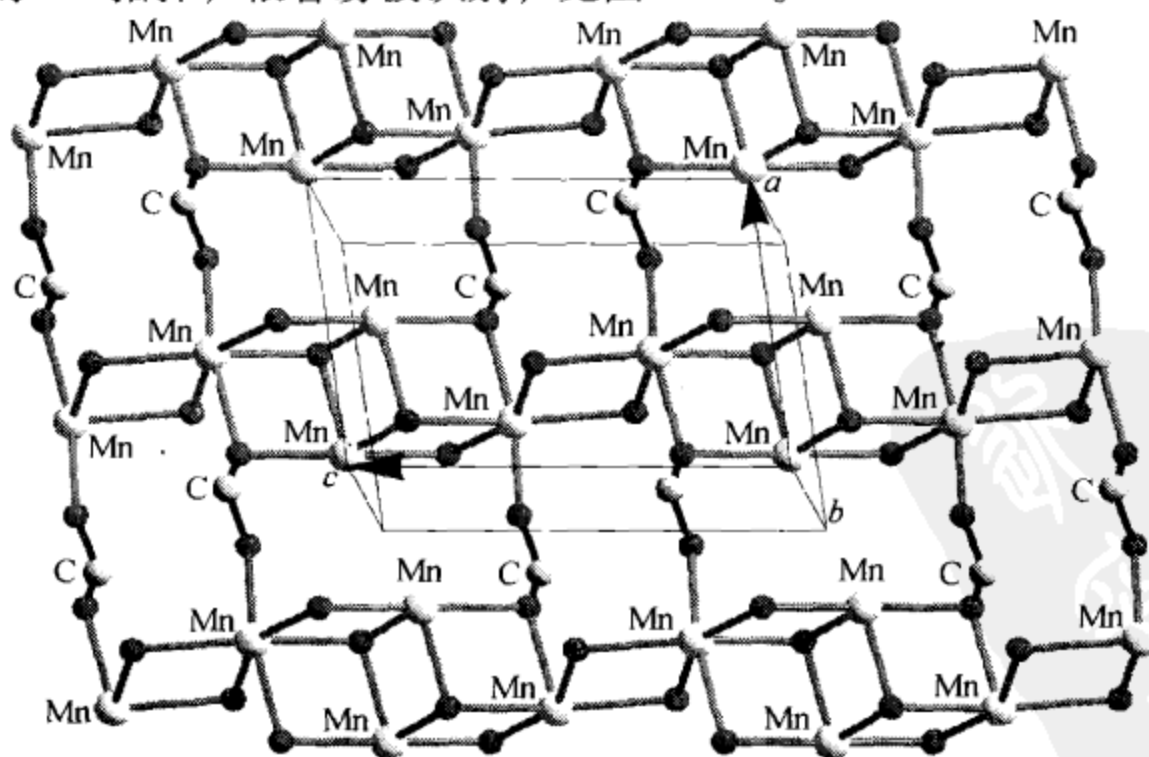


图 11.20 不完全双立方烷 Mn_4 簇和羧基构筑的无机锰-氧层
(Wang Xian-Wen, Dong You-Ren, Zheng Yue-Qing, et al, 2007)

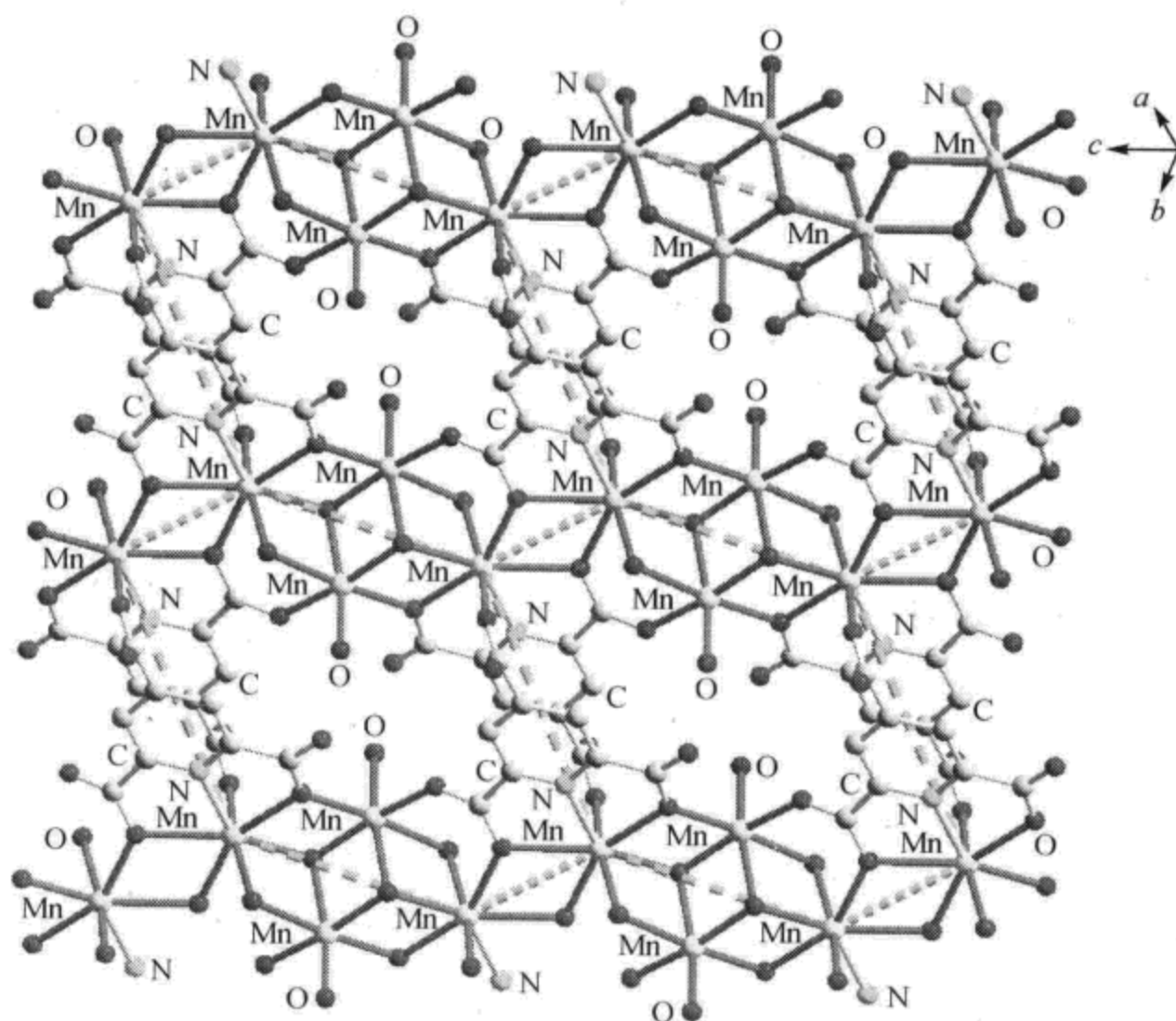


图 11.21 Mn_4 簇被 PTC 配体连接成石墨形式的 (6, 3) 拓扑
(Wang Xian-Wen, Dong You-Ren, Zheng Yue-Qing, et al, 2007)

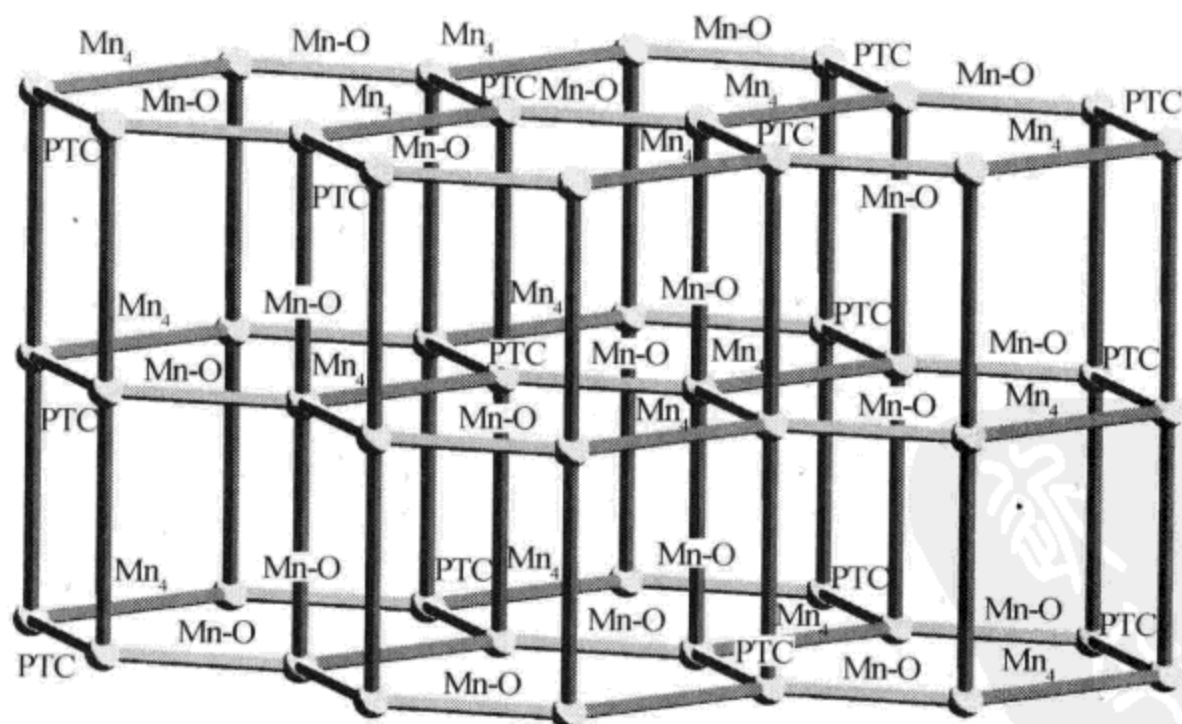


图 11.22 BN 拓扑网络 (Wang Xian-Wen,
Dong You-Ren, Zheng Yue-Qing, et al, 2007)

5.3 化合物 (7) $[\text{Mn}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{PTC})]$ 的磁性研究

高于 35 K 时, $1/\chi_m$ (χ_m 为每个 Mn_4 单元对应的磁化率) 遵循 Curie-Weiss 定律, $C = 4.60 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Theta = -15.99 \text{ K}$ (C 为 Curie 常量, Θ 为 Weiss 常量)。负的 Weiss 常量说明反铁磁相作用在 Mn_4 单元中起支配作用。温度从 300 K 降到 35 K 时, χ_m (在 300 K 时, $\chi_m^T = 17.48 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 对应四个 $S = 5/2$ 自旋 Mn^{II}) 缓慢下降, 低于 35 K 时, 快速下降到最小值 (在 1.8 K 时达最小值 $1.96 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), 说明在整个温度范围内自旋基态为 $S = 5/2$ 的 Mn^{II} 仅存在反铁磁相互作用, 见图 11.23。磁交换途径模型, 如图 11.24 所示, 存在两种相互作用的路径 ($\text{Mn1} \cdots \text{Mn2}$ 以 J_{wb} 表示, Mn2 原子间以 J_{bb} 表示)。近似地考虑 $J_{12} = J_{1'2'} = J_{12'} = J_{1'2} = J_{\text{wb}}$, $J_{22'} = J_{\text{bb}}$, 从而可以用 Kambe 矢量耦合法来解出方程 (11.1) 中的自旋 Hamiltonian 函数 \hat{H} , 见图 11.24。 J 为磁相互作用大小的参数。

$$\hat{H} = -J_{\text{wb}}(\hat{S}_{\text{T}}^2 - \hat{S}_{\text{A}}^2 - \hat{S}_{\text{B}}^2) - J_{\text{bb}}(\hat{S}_{\text{A}}^2 - \hat{S}_{1'}^2 - \hat{S}_{1'}^2) \quad (11.1)$$

式中,

$$\hat{S}_{\text{A}} = \hat{S}_1 + \hat{S}_{1'}, \hat{S}_{\text{B}} = \hat{S}_2 + \hat{S}_{2'}, \hat{S}_{\text{T}} = \hat{S}_{\text{A}} + \hat{S}_{\text{B}}$$

Kambe 法给出能级特征值, 见方程 (11.2):

$$E(S_{\text{T}}) = -J_{\text{wb}}[S_{\text{T}}(S_{\text{T}} + 1) - S_{\text{A}}(S_{\text{A}} + 1) - S_{\text{B}}(S_{\text{B}} + 1)] - J_{\text{bb}}[S_{\text{A}}(S_{\text{A}} + 1)] \quad (11.2)$$

$$\chi_m = \frac{Ng^2\mu_{\text{B}}^2}{3\kappa T} \frac{\sum [S_{\text{T}}(S_{\text{T}} + 1)(2S_{\text{T}} + 1)] e^{-E(S_{\text{T}})/\kappa T}}{\sum (2S_{\text{T}} + 1) e^{-E(S_{\text{T}})/\kappa T}} \quad (11.3)$$

总共有 145 种自旋态组合 (S_{T} 为 0 ~ 10)。把这 145 种自旋态分别代入能级方程 (11.2) 和相应的 Van Vleck 方程 (11.3), 采用最小二乘法对 1.8 ~ 300 K 温度范围内的实验数据进行拟合 [参数 g , J_{wb} 和 J_{bb} 作为拟合变量, 每一种自旋态对应方程 (11.2) 中的一种能量值, 对应自旋态及能量结果代入方程 (11.3) 计算摩尔磁化率, 共计 145 项]。最佳拟合结果 (实线) 给出参数 $g = 2.02$, $J_{\text{wb}} = -0.96 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{bb}}/k = -1.07 \text{ cm}^{-1}$, 吻合因子 $R = 8.25878 \times 10^{-8}$ [$R = \sum (\chi_{\text{obs}}^i - \chi_{\text{cald}}^i)^2 / \sum (\chi_{\text{obs}}^i)^2$, χ_{obs}^i 和 χ_{cald}^i 分别为实验测试数据与理论计算数据]。小的磁交换 J 表明通过羧基氧桥和氢氧根桥的磁相互作用很弱。

在一维链中, 通过氧桥的簇与簇核之间可能存在磁相互作用, 试图在 Van Vleck 方程 (11.3) 中引入一个 Curie-Weiss 常量来解释这种作用, 但没有得到理想的结果 (由于在 Van Vleck 方程中增加一个变量, 就增加了拟合难度)。

化合物 (7) 的磁行为与以前报道的四核锰 (II) 化合物相似, 但与一些混价四核锰 (II/III) 化合物的磁行为不同, 如 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_4(\text{OH})_2\text{Mn}(\text{dcn})_6]$ 。

$2\text{MeCN} \cdot 2\text{THF}$ 和 $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6\text{Cl}_2]_n(\text{ClO}_4)_n$ 表现出单分子磁体行为。

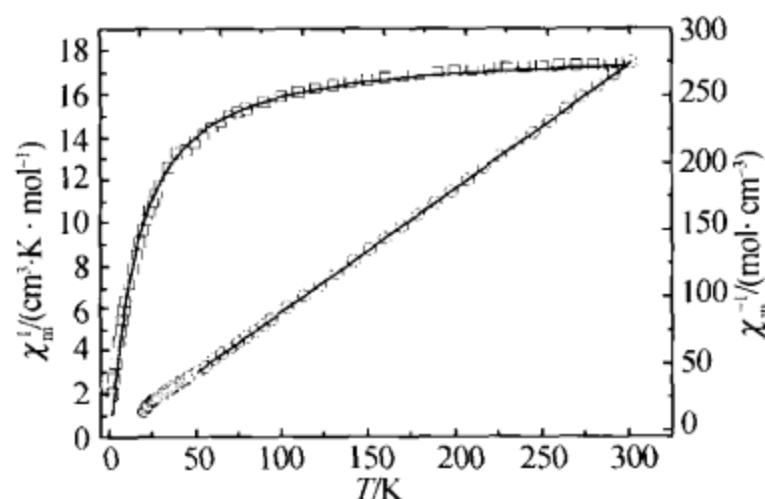


图 11.23 化合物 (7) 的变温磁化率曲线 (Wang Xian-Wen, Dong You-Ren, Zheng Yue-Qing, et al, 2007)
 χ_m 为四核锰的磁化率

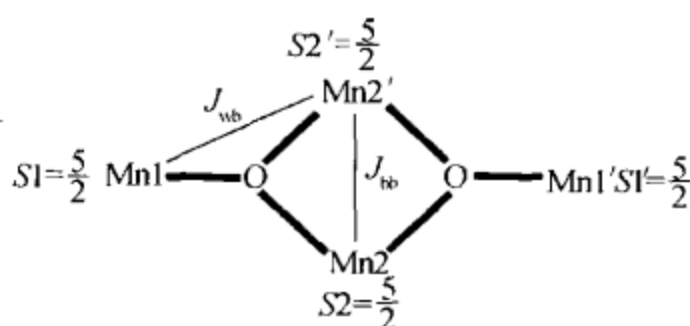


图 11.24 Mn_4 簇中锰原子间磁交换途径 (Wang Xian-Wen, Dong You-Ren, Zheng Yue-Qing, et al, 2007)

新颖四核 $\text{Mn}(\text{II})$ 簇基三维金属有机-框架化合物 (7) $[\text{Mn}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{PTC})]$ 通过水热合成反应成功获得。沿着 $[001]$ 方向, Mn_4 簇被羧基氧原子连接成一维簇状链, 簇状链被羧基相互连接成平行于 (010) 面的二维无机簇状层。平行于 (101) 方向, 一维无机簇状层被 PTC 配体连接成二维无机-有机杂化层。将 Mn_4 簇简化成连接体, PTC 简化成单一的连接体, 化合物 (7) 为罕见的 5-结点 BN 拓扑构型。磁性研究表明 Mn_4 簇基中的 $\text{Mn}(\text{II})$ 原子间存在弱的反铁磁相互作用。

6. 基于柔性两性离子配体的新型手性二重穿插 dia 拓扑构型三维金属-有机框架化合物

设计合成手性 (chiral) 或同手性 (homochiral) 多孔金属-有机框架化合物 (MOFs) 是当前很热门的一个研究方向, 因为手性或同手性多孔金属-有机框架化合物可用于不对称催化、选择性分离、生物模拟化学、非线性光学材料以及磁性材料等领域。手性 MOFs 能够用手性配体或非手性配体在没有任何手性辅助剂的情况下通过自主拆分得到。用非手性配体合成手性化合物是研究生物体系中手性基因的关键课题。如何在没有任何手性辅助剂的条件下, 从非手性元素构筑高维手性 MOFs 中的手性单元或引入手性信息, 是该领域研究的主要挑战和需要解决的关键问题。迄今, 单元块中的手性信息能够传递到高维手性 MOFs 中的例子仍然很少。螺旋是一个很好的传递手性信息的因素; 柔性多齿有机桥连配体是一种有效的构筑螺旋元素和产生手性 MOFs 的选择。

离子液体是一种绿色清洁剂和有机合成环境友好的反应载体,最近受到研究者的广泛关注。两性离子化合物是合成功能离子液体的前驱体。然而,两性离子化合物或离子液体仍然很少用于有目的地设计合成 MOFs。此外,铅阳离子是一种最常见的环境污染有毒重金属离子,研究铅(II)离子的配位化学为开发铅毒性离子处理剂或萃取剂提供有用的理论支持。功能咪唑基多羧酸离子液体或离子液体前驱体是一种潜在有效的环境溶液铅-毒性离子处理剂。

本节尝试以含咪唑基的多羧酸功能离子液体前驱体构筑新型拓扑结构 MOFs。用柔性两性离子配体氯化 N,N' -二乙酸咪唑与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在温和的反应条件下自组装得到一个新型手性二重穿插三维多孔金属-有机框架化合物(8) $[\text{PbCl}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_4)]$ 。化合物(8)是第一个以对称性柔性配体在没有任何手性辅助的情况下与金属离子组装的偶数次穿插的三维手性金属-有机框架化合物。化合物(8)的框架呈 dia 拓扑网络结构。

6.1 合成化合物(8)

6.1.1 合成氯化 N,N' -二乙酸咪唑

咪唑缓慢地加入含氯乙酸和氢氧化钾的水中。用 KOH 溶液控制反应液 pH 为 10~12,加热回流 5 h 后,用盐酸调节 pH=2~3。浓缩冷却至室温,得无色晶状产物氯化 N,N' -二乙酸咪唑。红外光谱 (cm^{-1} , KBr 压片): 3389s, 3145s, 2992s, 2626m, 1736vs, 1625m, 1577m, 1405m, 1354w, 1317w, 1292w, 1225s, 1203s, 1179s, 1088s, 976w, 891w, 833w, 756m, 660m, 624m。

6.1.2 合成化合物(8) $[\text{PbCl}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_4)]$

取新合成的氯化 N,N' -二乙酸咪唑加入含 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的水溶液中,搅拌后过滤,室温静置几小时后得无色块状晶体。元素分析的理论计算质量分数(%): C 19.73, H 1.64, N 6.58; 实验测得质量分数(%): C 19.79, H 1.55, O 6.62。红外光谱 (cm^{-1} , KBr 压片): 3477m, 3154m, 3102m, 2988m, 2939w, 1590s, 1437m, 1387s, 1303s, 1180s, 1102w, 1036w, 1028w, 923m, 860w, 790m, 7441w, 701s, 628w, 584w。

6.2 化合物(8)的结构分析

化合物(8)结晶于四方手性空间群 $I4_122$ (No. 98), 晶胞参数: $a = 11.9666$ (17) Å, $b = 11.9666$ (17) Å, $c = 15.485$ (3) Å, $V = 2217.4$ (6) Å³, $Z = 8$, $R1 = 0.0204$, $wR2 = 0.0518$, $S = 1.166$ 。Flack 参数为 -0.003 (17)。

如图 11.25 所示,每个 N,N' -二乙酸咪唑配体连接着四个 Pb 原子,其羧基

以双齿螯合加单齿桥联的模式。每个八配位的 Pb^{2+} 原子被两个 μ_2 -Cl 原子和六个来自四个结晶学不同的 N,N' -二乙酸咪唑配体羧基氧原子包围，配位球体采用相当变形的单帽五角双锥几何构型。帽顶位置被单原子桥羧基氧原子 $\text{O2}^{\#1}$ 占据，羧基 $\text{O1}^{\#1}$ 和 Cl1 原子占有轴向顶点，轴向角度为 $155.26(11)^\circ$ 。五角双锥的赤道平面由 μ_2 -Cl $^{\#2}$ 、两个双齿螯合的氧原子 (O1 和 O2) 两个单原子桥氧 ($\text{O2}^{\#2}$ 和 $\text{O2}^{\#3}$) 构成。Pb1-O 键长为 $2.555(5) \sim 2.706(4) \text{ \AA}$ ，与相关报道的化合物 $[\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{PbN}_2\text{O}_{10}]$ 的键长一致。Pb—Cl 键长为 $2.985(2) \text{ \AA}$ ，与化合物 $\text{Pb}_5\text{Cl}_6[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_4$ 的键长相似。

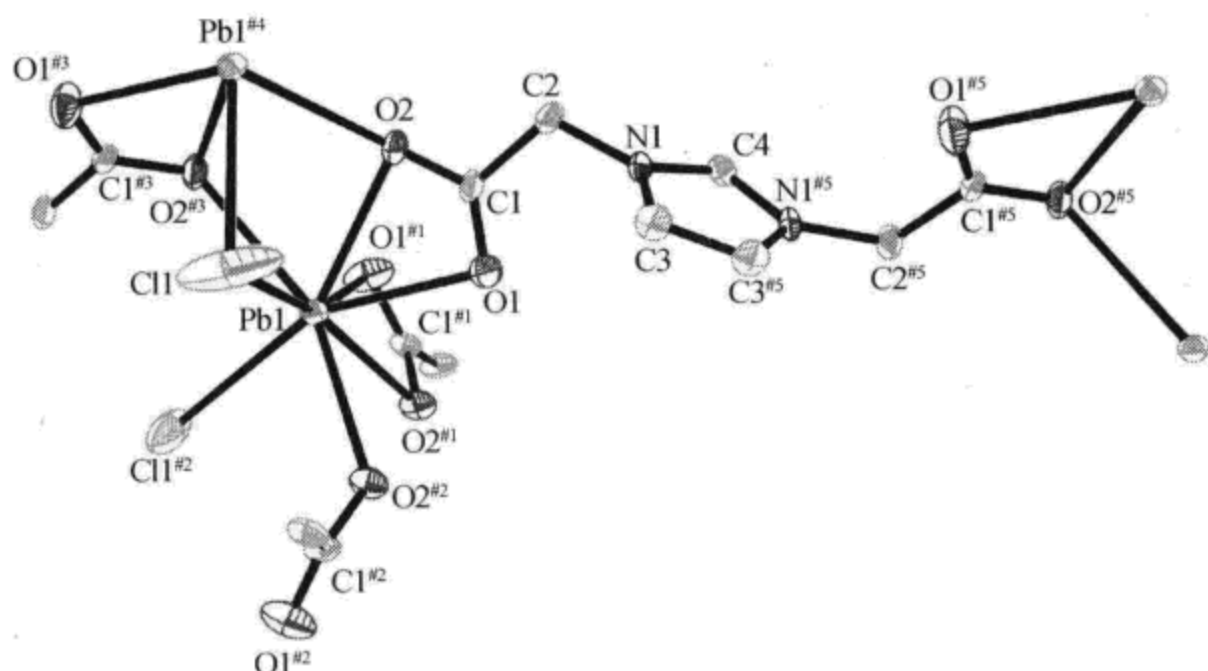


图 11.25 化合物 (8) 中两性离子配体、氯原子和铅原子的配位环境图
(Wang Xian-Wen, Lei Han, Cai Tie-Jun, et al., 2007)

沿着 c 轴方向，单帽五角双锥配位的 Pb 原子被 N,N' -二乙酸咪唑阴离子配体桥联成一维右手螺旋链，见图 11.26 (a)。每个重复的螺旋单元包含五个 Pb 原子和四个两性离子配体，跨度为 $15.458(3) \text{ \AA}$ ，右手螺旋产生于 4_1 轴。无限右手螺旋链间被 μ_2 -Cl 和桥连羧基氧原子连接成三维同手性金属-有机框架。该金属有机-框架具有四方右手螺旋纳米级通道，通道宽度为 $1.1871(2) \text{ nm} \times 1.1871(2) \text{ nm}$ ，见图 11.26 (b)，这种通道与 Lin 等报道的两个纳米管状 Ni (II) 螺旋化合物相似。空间填充图清楚地显示独立非穿插框架的四方通道，见图 11.26 (c)。

图 11.27 (a) 显示 Pb 原子被两性离子配体和氯原子连接成三维框架。用拓扑分析法来描述化合物 (8) 的结构将更加直观。把两性离子配体和氯离子看成简单桥，则如图 11.27 (a) 所示，每个铅原子被两个两性离子配体和两个氯离子桥联成 4-结点的二次穿插金刚石 (dia) 拓扑，见图 11.27 (b)。

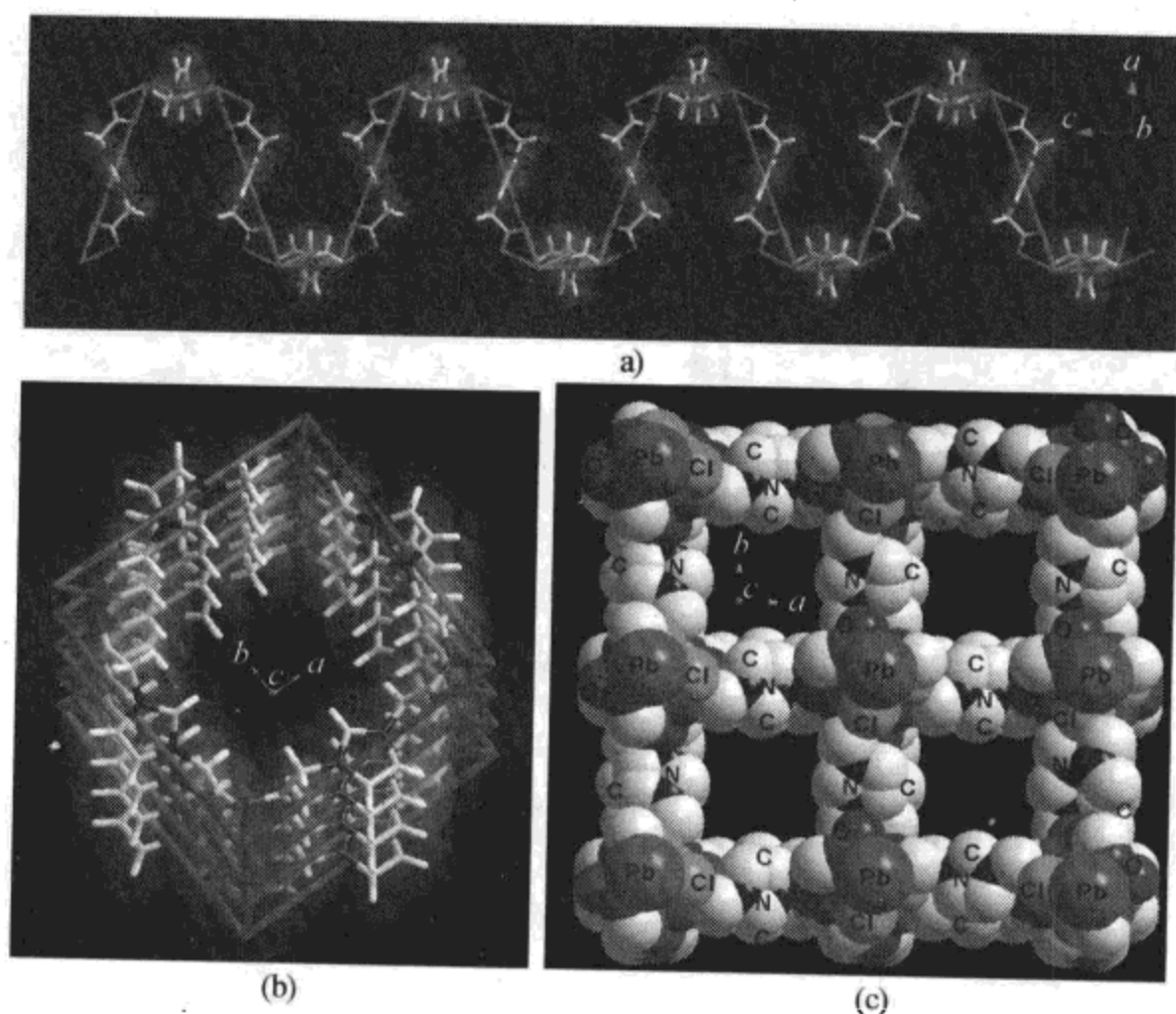


图 11.26 化合物 (8) 的晶体结构特征 (Wang Xian-Wen, Lei Han, Cai Tie-Jun et al, 2007)

(a) 化合物 (8) 的右手螺旋链; (b) 从 c 轴往下看, 显示化合物纳米管;
(c) 空间填充图显示独立非穿插框架的四方通道

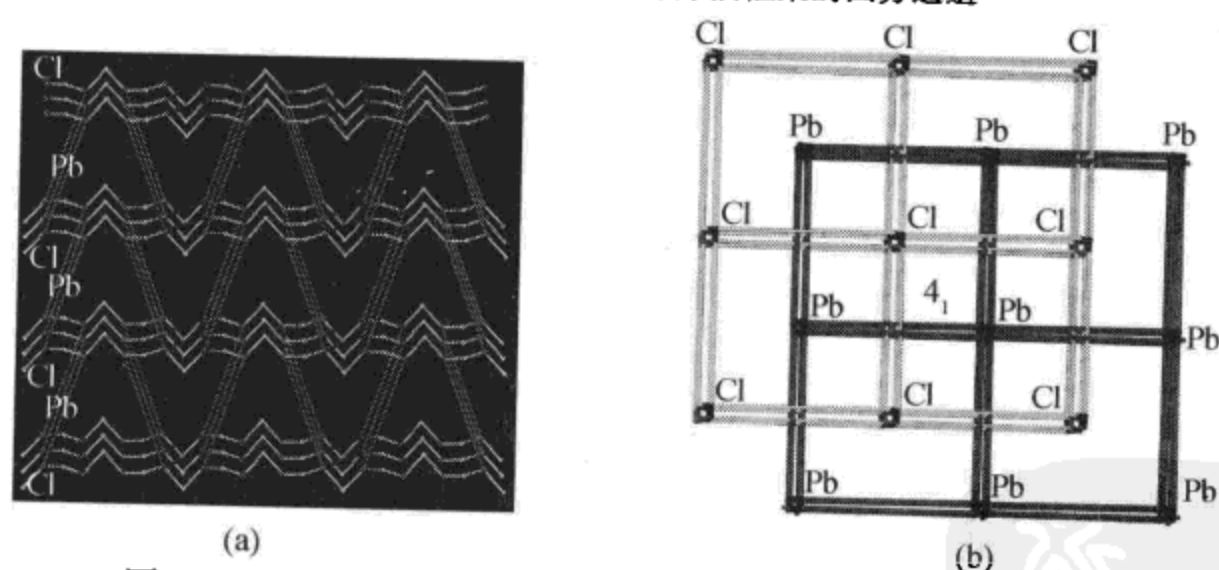


图 11.27 化合物 (8) 的晶体结构特征 (Wang Xian-Wen, Lei Han, Cai Tie-Jun et al, 2007)

(a) 化合物 (8) 的三维框架抽象图; (b) 二次穿插的 dia 拓扑网络

化合物 (8) 采取二次穿插的形式来避免在结构中形成大的空穴, 见图 11.28 (a)。值得注意的是二次穿插的框架的化学组成和构型均等价, 从而化合物为同手性框架, 如图 10.28 (b) 所示, 表明在结晶过程中发生了自主拆分。尽管发生二次穿插, 化合物中依然有 30.6% 的空间率。

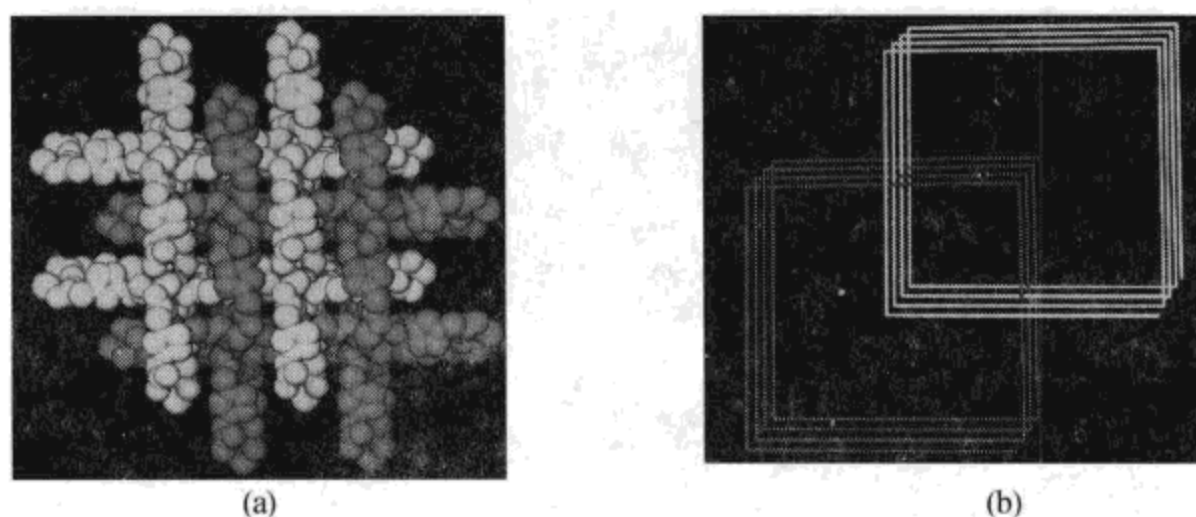


图 11.28 化合物 (8) 的二次穿插结构

(Wang Xian-Wen, Lei Han, Cai Tie-Jun et al, 2007)

(a) 空间填充图显示化合物的二重穿插框架; (b) 手性穿插方式示意图

6.3 化合物 (8) 的固态 CD 谱和电子光谱

化合物 (8) 的固态圆二色谱 (CD) 是用单晶样品以 KBr 压片在 200 ~ 450 nm 范围测试所得, 见图 11.29 (a)。CD 谱有明显的 Cotton 效应, CD 信号说明整个化合物样品的结构是同一种构型的。从而进一步说明化合物结构测试与解析的正确性。氯化 *N,N'*-二乙酸咪唑的电子光谱在 215 nm 处有一最大的吸收峰 [图 11.29 (b)], 可能源于咪唑环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。形成化合物 (8) 后, 在 263 nm 处有一个新的强吸收出现, 可能是由无限 $[\text{PbCl}]^+$ 无机链中配体到金属的 LMCT $[\text{Cl} \rightarrow \text{Pb}(\text{II})]$ 所致。

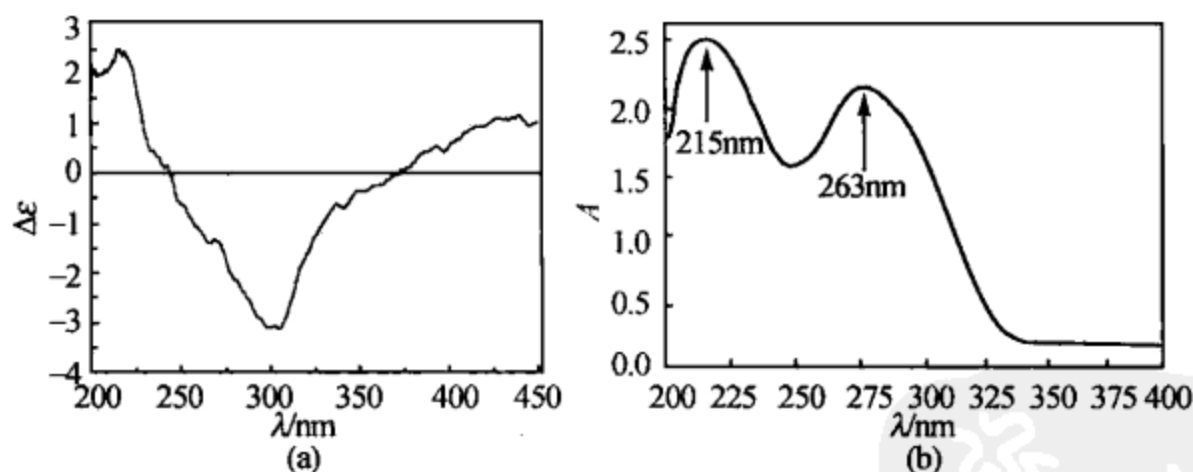


图 11.29 化合物的固态圆二色谱和固态电子光谱

(Wang Xian-Wen, Lei Han, Cai Tie-Jun et al, 2007)

(a) 固态圆二色谱; (b) 固态电子光谱

6.4 化合物 (8) 的粉末 XRD 与热行为

实验的 PXRD 图与单晶 X 射线衍射结构解析所得数据进行模拟所得的衍射图

峰位 (2θ) 完全一致, 见图 11.30。实验得到的晶态样品是纯净的, 结构解析也是正确的。TG-DSC 分析结果显示化合物 (8) 具有高热稳性, 这是由于其三维中性聚合物结构。化合物从 250℃ 开始降解, 经过不断失重, 直到 580℃ 总共失重 43.4%, 相应于失去有机基团 (理论计算为 43.0%)。DSC 曲线有四个放热峰, 分别在 299.3℃、308.4℃、418.9℃ 和 486.3℃ 处, 见图 11.31。

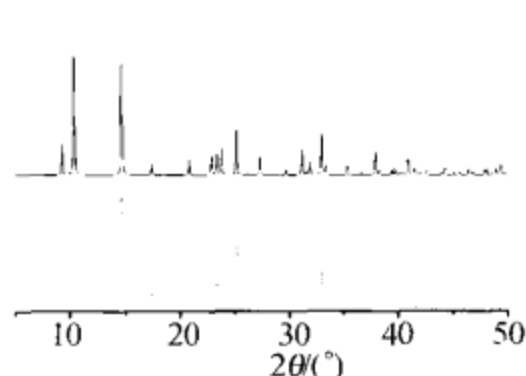


图 11.30 化合物 (8) 的 PXRD 图
(Wang Xian-Wen, Lei Han,
Cai Tie-Jun, et al, 2007)
实线为晶体结构模拟, 虚线为实验值

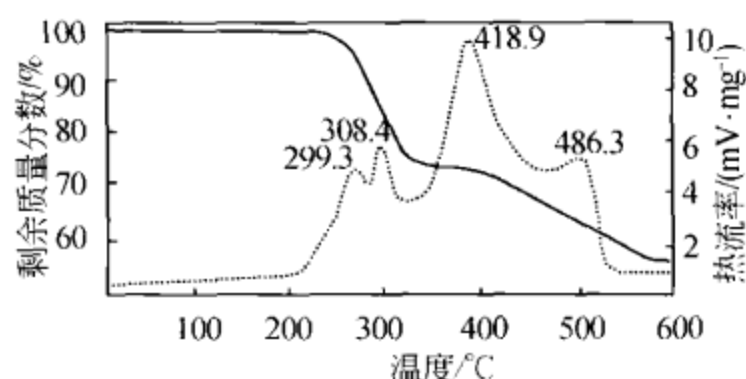


图 11.31 化合物 (8) 的 TGA-DSC 图
(Wang Xian-Wen, Lei Han,
Cai Tie-Jun, et al, 2007)
实线为 TG 曲线; 虚线为 DSC 曲线

对含柔性两性离子配体的新颖手性二重穿插 dia 拓扑网络 Pb (II) 金属-有机框架化合物的合成和结构表征, 化合物 (8) 是第一例, 它是对称性柔性配体在没有任何手性辅助下, 与金属离子组装得到的偶数次穿插的三维手性金属-有机框架化合物。这项工作清晰地说明了利用潜在离子液体或其前驱体作为配体合理设计合成新型功能材料是可行的。

7. 多元配合物的晶体化学研究意义

在一定的物理化学条件下, 在实验室内可以将金属元素与一些有机化合物中的结构单元、无机化合物中的结构单元配合组装在一起, 形成一类新型的化合物——多元配合物。在大自然中也会相应出现一些这种多元配合物。

多元配合物晶体在结构上、组分上, 以及在物理与化学性质上, 与金属合金、无机化合物、有机化合物、高分子等物质有本质区别。

在化学、物理学、地球科学、材料科学、纳米科学、环境科学、生物医学等学科领域中, 新型多元配合物的研究有着深远重大的意义。

第十二章 纳米材料晶体化学

人类对自然界的认识,始于宏观物体又溯源于微观原子、分子,然而对纳米微粒却缺乏深入的研究。在宏观领域和微观领域之间,存在着一片有待开拓的介观领域,也称为中等尺度领域。一些纳米科技涉及的并非纳米尺度、而是微米尺度上的结构,比纳米尺度大了1000倍或更多。

纳米微粒在一定压力和温度作用下生成纳米固体,它由两种组元构成:一是具有纳米尺度的颗粒,称为“颗粒组元”,由颗粒中的所有原子构成;二是这些颗粒之间的分界面,称为“界面组元”。纳米固体颗粒极小,界面组元所占的比例显著增大。

纳米结构体系构筑方式,大致可以分为两大类:一是人工纳米结构组装体系;二是纳米结构自组装体系和分子自组装体系。

纳米结构是以纳米为尺度的物质基本单元,这些单元按一定规律构筑或营造一种新的体系,它包括零维、一维、二维、三维、分维、多重分维体系。纳米物质单元包括纳米微粒、纳米管、纳米棒、纳米丝、纳米膜、团簇或人造原子以及纳米尺寸的孔洞。

纳米晶体微粒属于纳米结构材料,其基本特性是:①小尺寸效应;②表面与界面效应;③量子尺寸效应;④宏观量子隧道效应。

纳米晶体微粒也会呈现出许多奇异的物理、化学性质。

1. 纳米晶体

纳米晶体是在一定条件下具有特殊原子数目和特殊形状的晶体。纳米晶体独特的物理和化学性质,由表面原子的主要组分和晶粒表面的晶相结构决定,也就是取决于纳米微粒的大小和纳米微粒的形状。

如纳米晶体的熔融温度主要取决于晶粒尺寸,并且明显低于块状的熔融温度。粒径为2.5 nm的金,其熔点比块状体金低了大约40%。

纳米材料的表面效应和化学组成对材料的化学、电子、电磁、光学性能都有明显的影响。纳米微粒的形状可近似为球形。表面原子数(N_s)和体内原子数(N_v)的比率为 $N_s/N_v = 3\rho_s/r\rho_v$ 。式中, ρ_s 为原子的表面密度; ρ_v 为原子的体

密度； r 为粒子半径。图 12.1 表明金粒子表面原子比率 N_s/N_v 是粒子半径 r 的函数。当粒子尺寸小于 3 nm 时，有 30% 以上的原子处在颗粒表面。

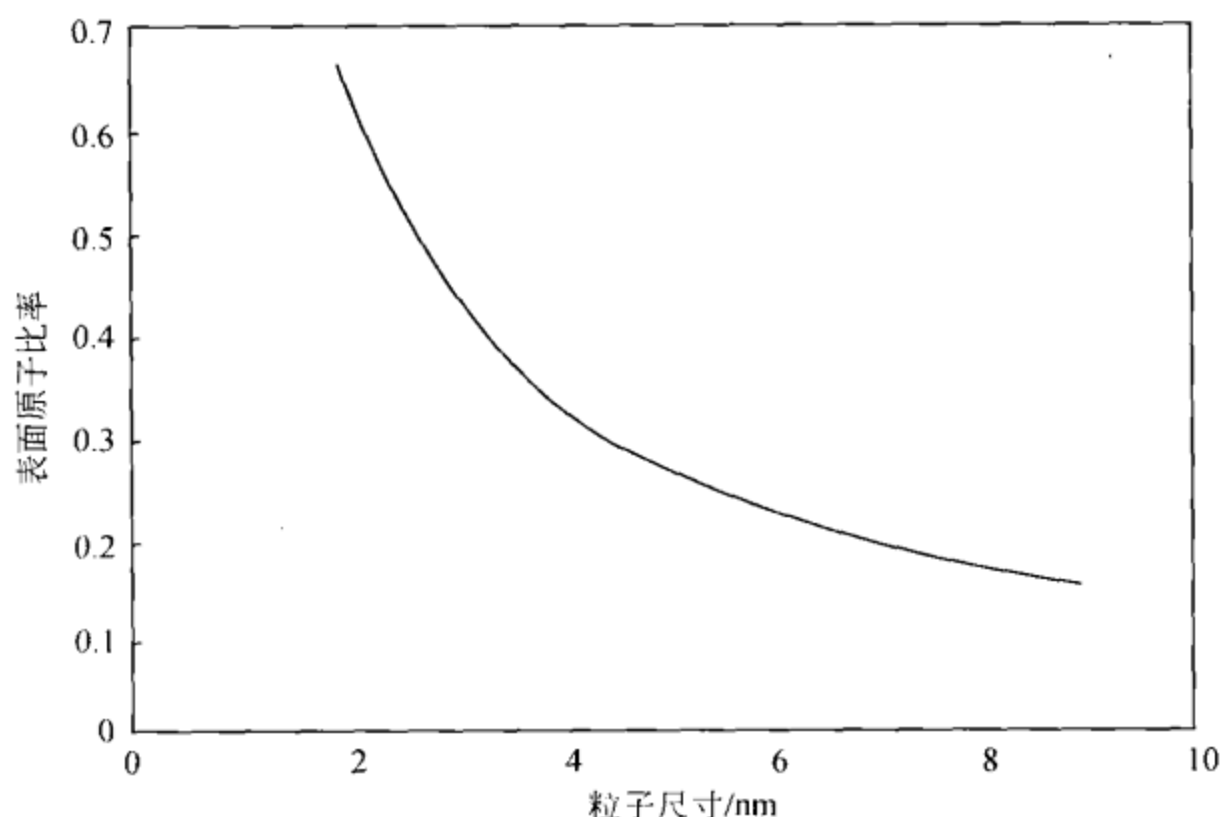


图 12.1 球形金纳米粒子的计算表面原子比率（粒子尺寸的函数）

2. 纳米晶体的多面体形态

对于面心立方结构的金属纳米微粒，表面不同，其表面能也不同，通常的顺序为 $\gamma(111) < \gamma(100) < \gamma(110)$ 。球形单晶纳米微粒的表面包含高晶面指数的晶面，导致更高的表面能。为提高低指数表面的比例，粒子表面往往会形成多面体形态。因此，尺寸为 10 ~ 20 nm 的粒子，晶体形态多为多面体。

图 12.2 (a) 给出了一组立方八面体形状，它们是沿 $[100]$ 、 $[111]$ 晶向生长速率之比 R 的函数。在立方体、八面体和立方八面体 ($R = 0.87$) 中，最长的方向分别是 $[111]$ 对角线、 $[100]$ 对角线和 $[110]$ 晶向。平截八面体粒子， $0.87 < R < 1.73$ ，具有 (100) 和 (111) 晶面。另一组粒子基于敞开的 (111) 和 (100) 晶面，具有固定的 (111) 晶面，见图 11.2 (b)。 (111) 晶面与 (100) 晶面面积比率增加，导致了粒子形状从三角锥体向四面体的转变。

粒子的形状，可用扫描电子显微镜 (SEM) 表征，表面原子分布可用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 表征。

2002 年，科学家制备出银纳米晶体 (Sun Y G, Xia Y N, 2002)，图 12.3 显示出理想的 Ag 纳米晶形态：立方体 $\{100\}$ 、八面体 $\{111\}$ 、棱形十二面体 $\{110\}$ 。

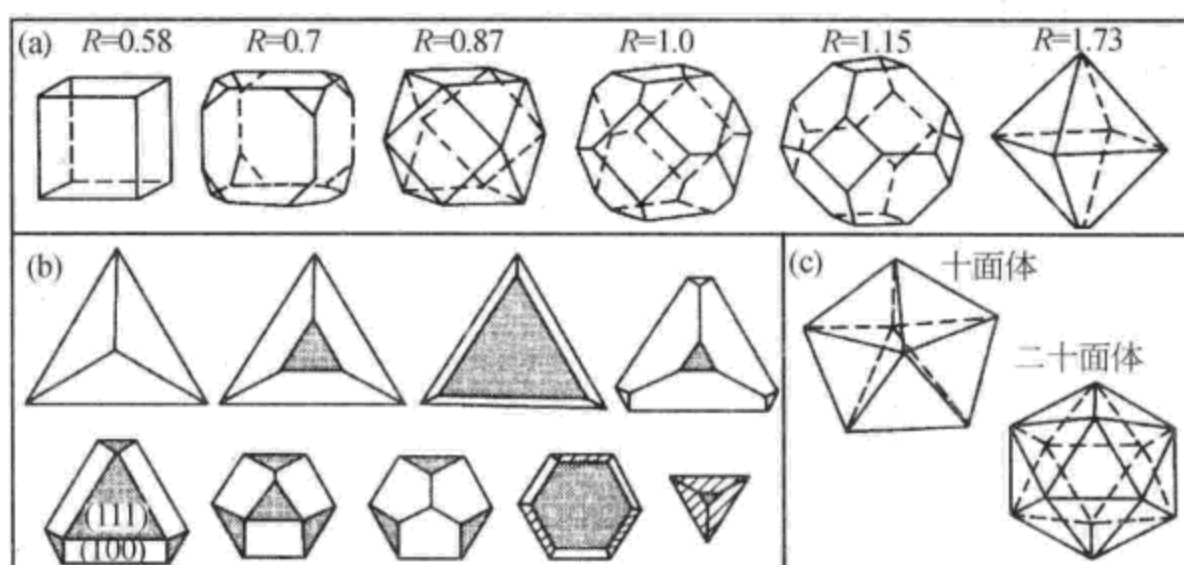


图 12.2 几何形状与比例函数 R 的关系 (张金中 等, 2005)

(a) 立方八面体形状图; (b) 三角锥体向四面体的转变;

(c) 准晶体中会出现十面体和二十面体形状

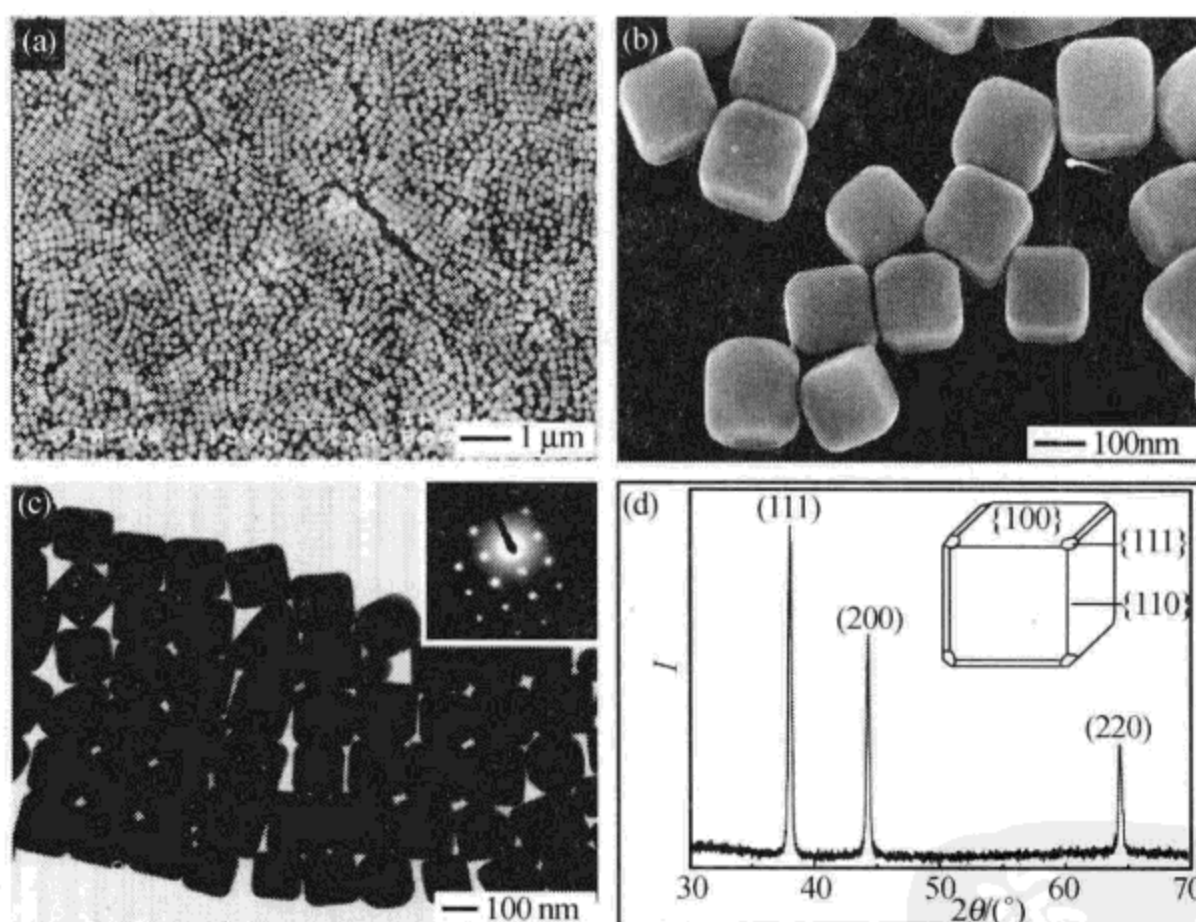


图 12.3 银纳米晶体 (Sun Y G, Xia Y N, 2002)

(a) 纳米晶形态; (b) 立方体、八面体、棱形十二面体的聚形;

(c) 透射电镜像及电子衍射花样; (d) 银纳米晶体 XRD 分析及聚形分析

2.1 四面体纳米晶体

四面体是面心立方晶体结构金属粒子中最常见的纳米微粒形状, 因为四面体

被面网密度大的 (111) 晶面包围, 能量也很低。以 Pt 纳米微粒为例, 图 12.4 是沿 $[110]$ 取向的四面体 Pt 粒子的 HRTEM 图像。图中的纳米微粒是平截四面体型, 有两个晶面即 (100) 晶面和 (111) 晶面。在两个平截 (111) 晶面处存在原子尺度的凹凸。

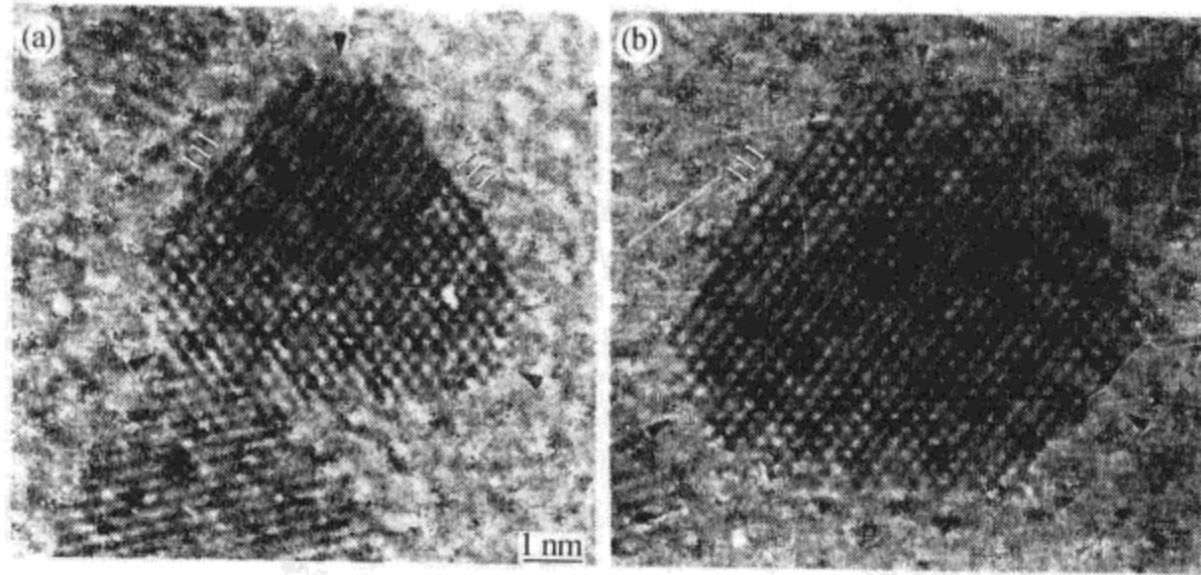


图 12.4 平截面 (111) Pt 纳米晶体的 HRTEM 图像 (张金中 等, 2005)

(a) 四面体被面网密度大的 (111) 晶面包围; (b) 平截四面体 Pt 纳米晶体的 HRTEM 图像

图 12.5 显示了平截四面体纳米微粒的一般结构特征。截去四面体的边和角, 就形成了 (111) 和 (100) 晶面。如果能够改变 (100) 和 (111) 晶面的面积比率, 就能形成许多不同的粒子形状。

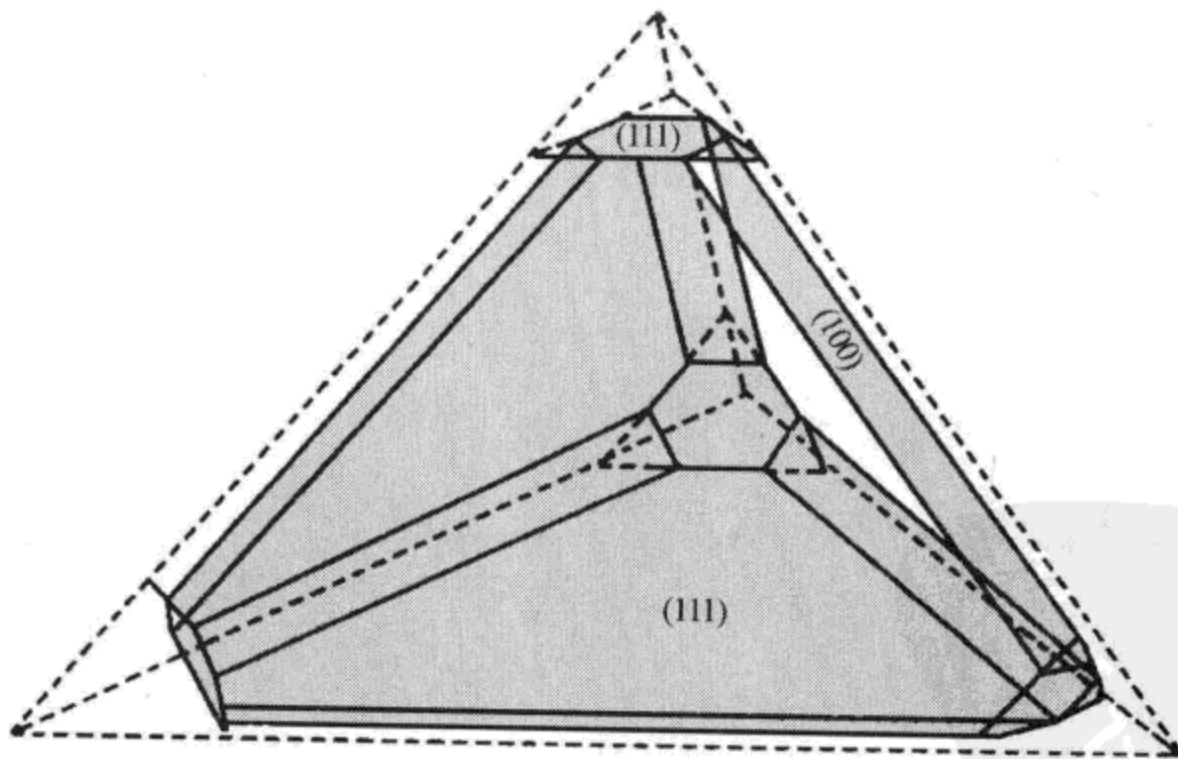


图 12.5 平截四面体纳米粒子的形状 (张金中 等, 2005)

2.2 类立方体纳米晶体

有些金属纳米晶体形成立方体形状，图 12.6 的 HRTEM 图像是 Pt 粒子沿 $[100]$ 和 $[110]$ 晶向形成的立方形状。如果粒子沿平行于入射电子束的低指数带轴取向，借助于 HRTEM，可以直接观察到单个粒子的原子列投影。

平行于入射电子束的表面原子排布边缘成像。表面原子的缺陷、扭曲可以从图像衬度的变化中看出。

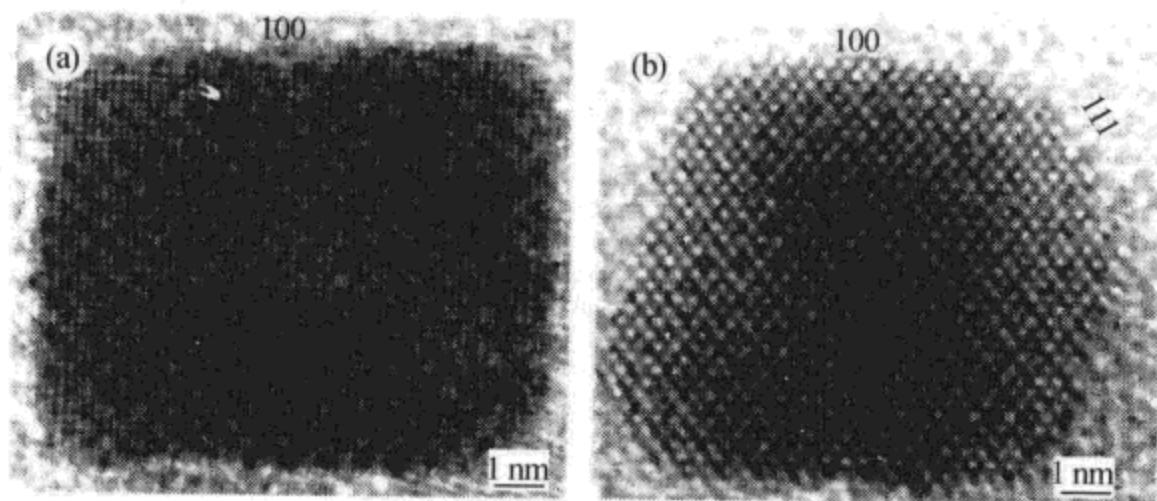


图 12.6 立方 Pt 纳米晶体的 HRTEM 图像 (张金中 等, 2005)

(a) 沿 $[100]$ 和 $[110]$ 晶向形成的立方形状 Pt 粒子 TEM 图像;

(b) 由 HRTEM 观察到的单个粒子的原子列

图 12.7 (a) 为面心立方体粒子，被 (100) 等效面界定，相邻的晶格条纹间距为 Pt (200) 面的间距 (0.196 nm)。表面弛豫，可能被限制在最外面的一个或两个原子层。特别是在接近立方体角部区域，粒子表面会有一些台阶和凸出物。

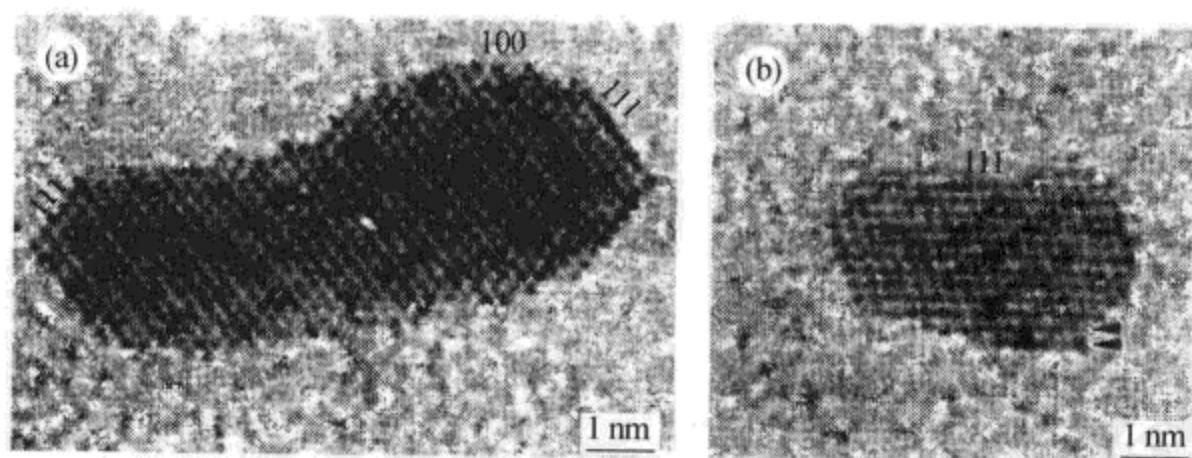


图 12.7 Pt 纳米晶体的 HRTEM 图像 (张金中 等, 2005)

(a) 面心立方体粒子; (b) 沿 $[110]$ 取向，粒子反映立方纳米微粒的缺陷和晶面

沿 $[110]$ 取向的粒子可反映立方体纳米微粒的缺陷和晶面，如图 12.7 所

示。这是立方晶体结构材料的最佳取向，粒子都是不含孪晶或缺陷的单晶。在(100)晶面上能看到原子的高表面台阶，并且(100)晶面也相当的粗糙。在(111)晶面和一些高指数表面都可以观察到同样的现象。由于这些样品都是在室温下制备的，因而这些纳米微粒不具备热平衡性，并且带有许多表面原子，它们含有不同程度的未饱和化合价，表现出不同的效率和选择性。

2.3 八面体和平截八面体纳米晶体

八面体和平截八面体也是金属纳米晶体最常见的形状。八面体含有8个(111)面，如果沿 $[110]$ 晶向看，有4个(111)面处在边缘[图12.8(b)]。如果是平截八面体，截去八面体的角可形成6个(100)晶面，当沿 $[110]$ 晶向看时，有2个(100)面处在边缘，图12.8(a)给出了3个平截八面体结构粒子的HRTEM图。(111)、(100)晶面的面积比率的变化导致了纳米微粒形状的微小变化。

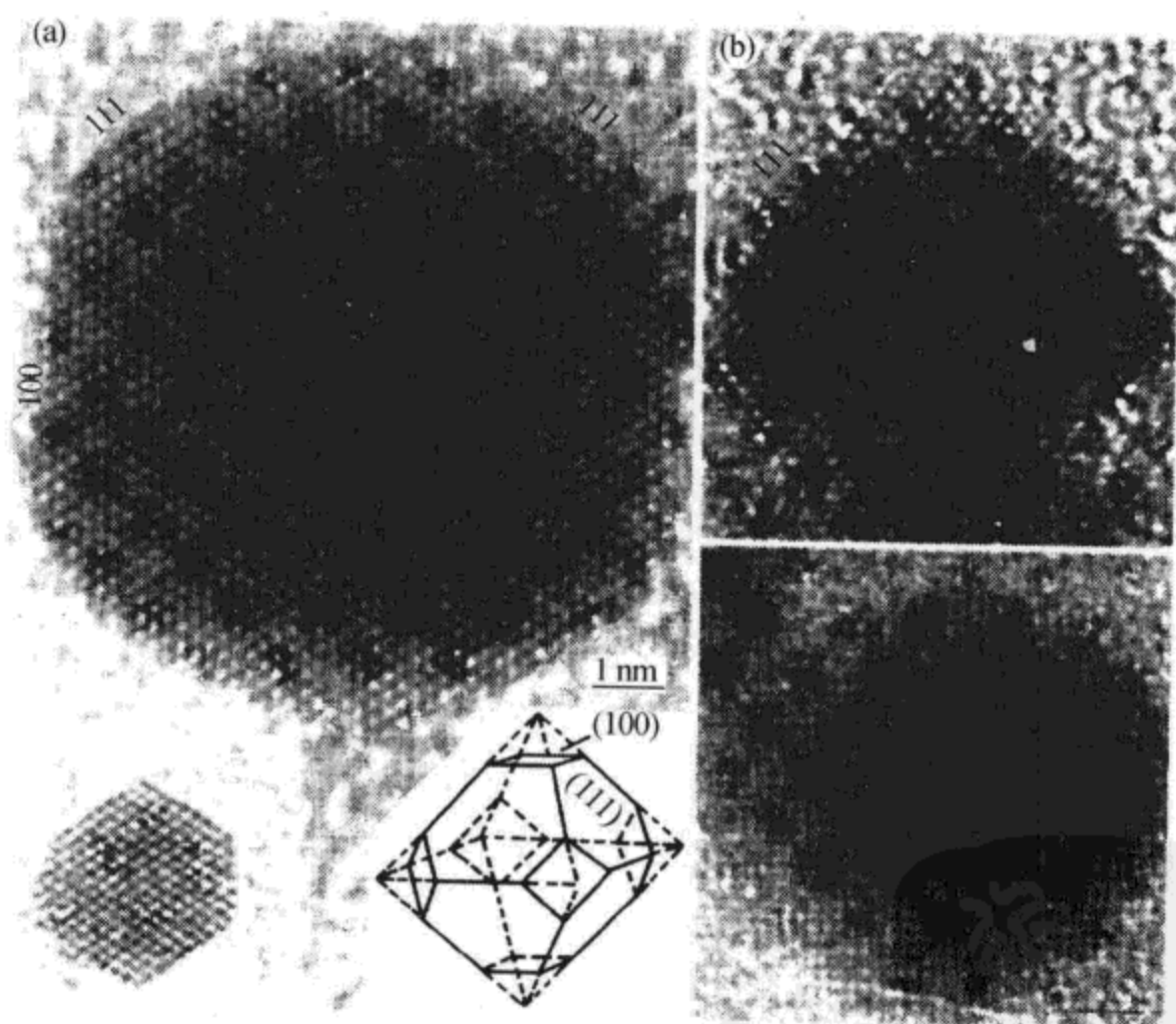


图 12.8 八面体和平截八面体 Pt 纳米晶体的 HRTEM 图像
(张金中等, 2005)

(a) 截去八面体的角可形成6个(100)晶面；(b) 4个(111)面处在边缘

2.4 孪晶和堆垛层错

孪晶是在面心立方晶体的金属纳米晶体中经常可以观察到的平面缺陷现象。两个亚晶粒共用一个结晶面形成孪晶，一个亚晶粒结构是另一个亚晶粒通过孪晶面产生的镜面反映。面心立方结构的金属纳米晶体中通常含有(111)面的孪晶，沿[110]方向可最简便地观察到孪晶，这样可以使孪晶面在边缘成像。图12.9是FePt纳米晶体的孪晶。

(111)是两个互为孪晶体的共同晶面，如果已知一个晶体的取向，则可以确定孪晶面，围绕孪晶轴旋转 180° 可以确定另一个镜面晶体的取向。在衍射图样中，孪晶晶轴平行于孪晶面的 g 矢量；围绕晶轴旋转 180° 得到对应晶体的衍射花样，两个花样叠加得到实验衍射花样。

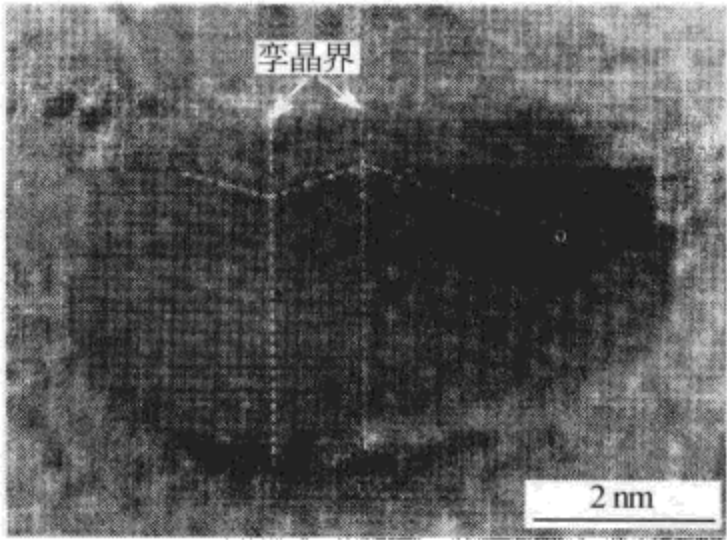


图 12.9 FePt 纳米晶体孪晶 (张金中 等, 2005)

堆垛层错是由原子面堆积层序的畸变产生的。面心立方晶体结构的(111)面堆积层序是ABCABCABC，如果变为ABCABABCA就产生了堆垛层错。

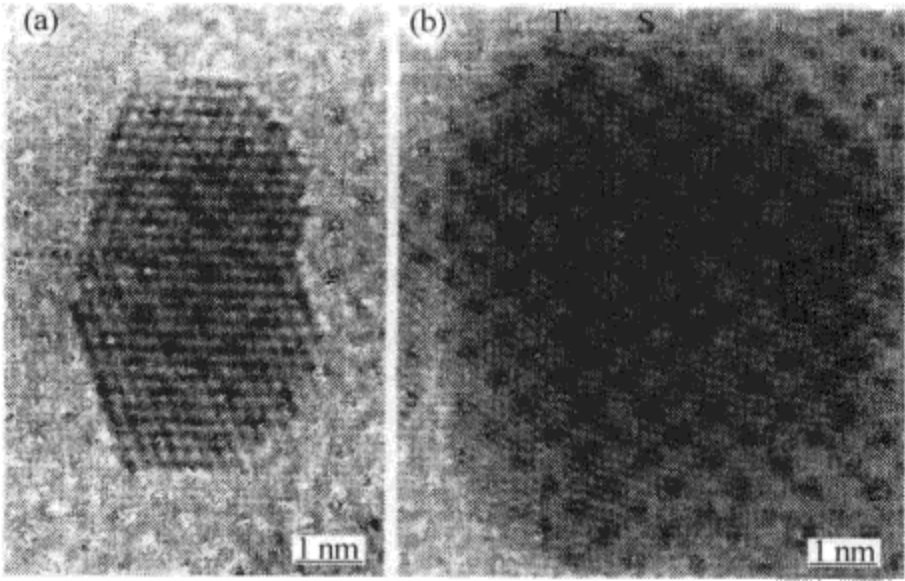


图 12.10 Pt 纳米晶体孪晶和堆垛层错的 HRTEM 图像 (张金中 等, 2005)
(a) 具有孪晶的粒子; (b) 含有孪晶和堆垛层错的粒子

图 12.10 (a) 是具有孪晶的 Pt 纳米晶体 HRTEM 图像, 孪晶面是 (111); 图 12.10 (b) 是含有孪晶和堆垛层错的粒子。由于纳米晶体很小, 不能形成块状体中的位移, 因而孪晶可能是纳米晶体中最常见的缺陷。

2.5 二十面体、十面体粒子

多孪晶粒子 (MTP) 是指二十面体和十面体。块状体的能量包括内聚能、表面能、孪晶界能、弹性应变能以及表面结合能。理论计算表明, 当多孪晶体的尺寸小于临界值时, 多孪晶的形成有助于降低粒子的能量。这主要是由于从低表面能、外晶面获得的能量和弹性应变能与形成孪晶界所需能量的平衡所致, 同时还与弹性应变能随尺寸不断增加的作用有关。在低于特定的临界尺寸时, 二十面体是稳定的, 十面体是准稳定的。

从一个面心立方结构的四面体出发, 将 5 个共用同一边界的四面体聚集在一起可以形成十面体, 见图 12.11 (a)。如果沿五次轴观察, 每个四面体平分一个 70.5° 角, 5 个四面体总共占据 352.6° 角, 还剩下一个 7.4° 的缺缝, 为填补缺缝, 粒子必定会发生应变。因而十面体有高应变和晶格畸变。20 个四面体通过顶点共用可以聚结成一个二十面体, 见图 12.11 (b)、(c)。

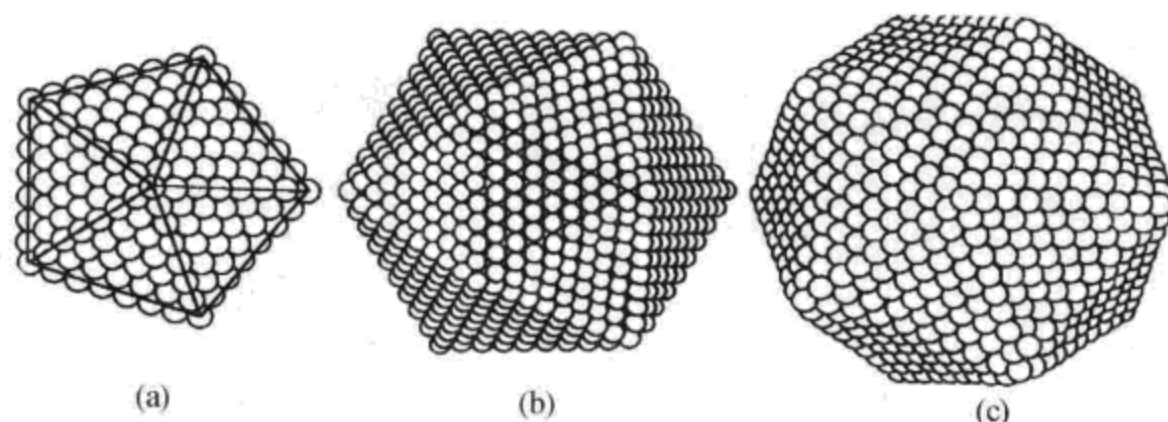


图 12.11 原子模型
(a) 十面体; (b)、(c) 二十面体

图 12.12 给出了两个多孪晶 Au 粒子的 TEM 图, 可以清晰地看到五次对称轴。图 12.12 (a) 是单个十面体粒子, 图 12.12 (b) 是由两个十面体组成的粒子。形成这些粒子的机理是孪生。可能是由于更小的表面能和体积能, 当粒子尺寸较小时, 更适宜于形成孪晶结构, 在尺寸为 2 nm 的 Au 团簇中, 十面体占大多数。

2.6 纳米棒、纳米线、纳米管和纳米球

Au 纳米棒是用电化学技术合成的。金极板作阳极, 铂极板作阴极, 都浸没在由阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和棒感应表面活性剂组

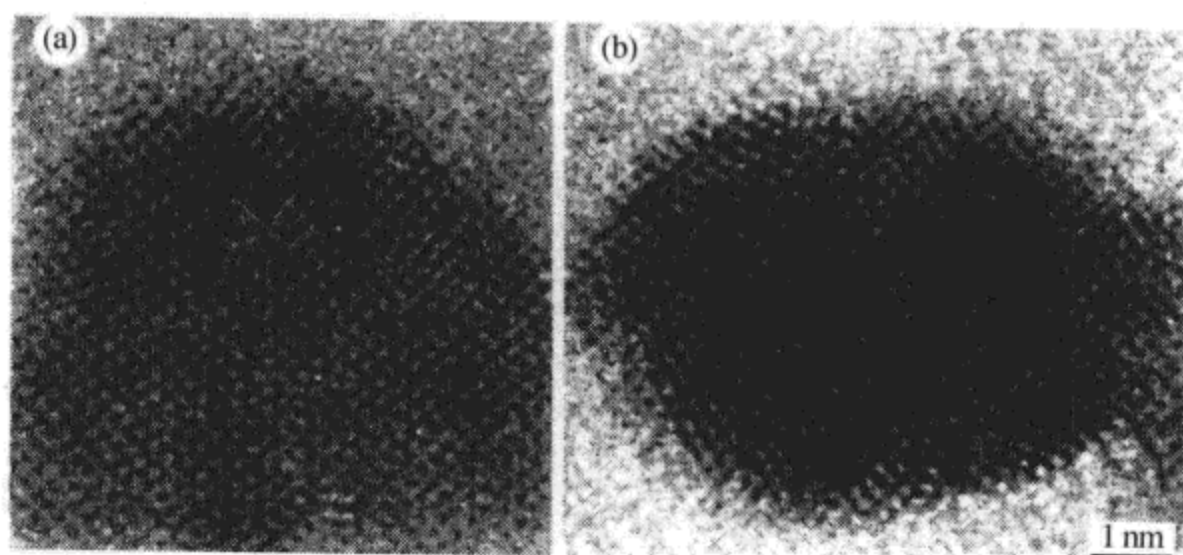


图 12.12 十面体金纳米晶体的 TEM 图像 (张金中 等, 2005)
(a) 十面体粒子; (b) 两个十面体组成的粒子

成的电解质溶液中。CTAB 不仅作为电解质助剂, 还作为阻止纳米粒子进一步生长的稳定剂。在电解质溶液中加入一定量的丙酮, 可以促进柱状诱导表面活性剂与 CTAB 胶束的混合。

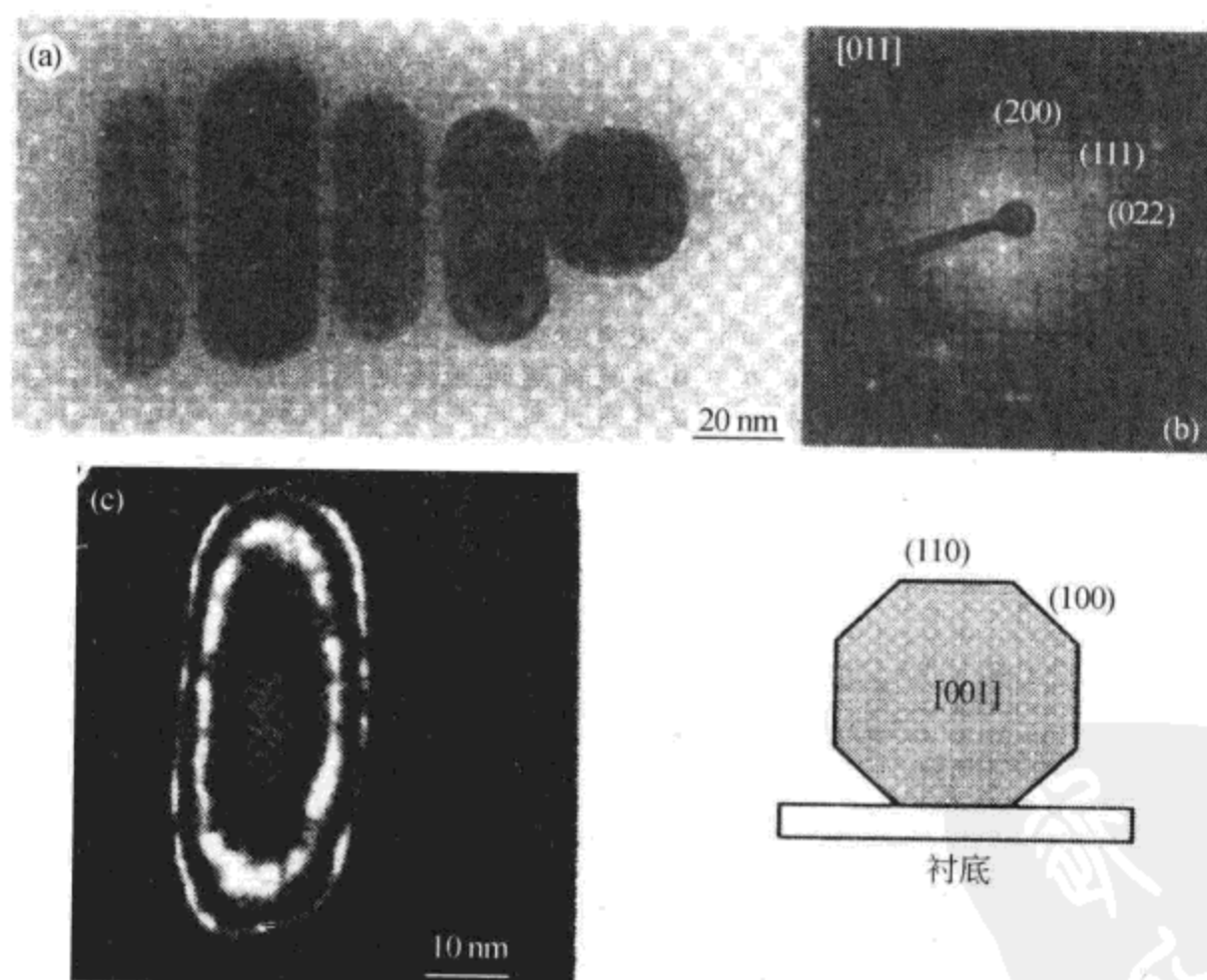


图 12.13 Au 纳米棒及其电子衍射 (张金中 等, 2005)
(a) $[110]$ 取向电子衍射花样亮场 TEM 图; (b) 垂直于衬底的 $[110]$ 明场 TEM 图;
(c) 近似平行于 $[110]$ 取向的暗场 TEM 图

Au 纳米棒以晶面为界, 其晶体生长是热力学不稳定的。几乎所有 Au 纳米棒都是不含孪生和位错的单晶。当把液滴分散在碳衬底上时, 纳米棒优先沿垂直于衬底的 $[111]$ 取向排列成直线, 见图 12.13 (a)。单个的 Au 纳米棒更容易沿 $[110]$ 取向, 见图 12.13 (b), 只有当纳米棒有 (110) 面时, 这种情况才能发生。当纳米棒沿近似平行于 $[110]$ 方向取向时, 由 (111) 面反射电子束得到的一个暗场 TEM 图像给出了由于样品厚度变化而产生的厚度干扰条纹, 见图 12.13 (c)。如果纳米棒仅被 4 个 (100) 面限定, 则条纹间距是相等的。中心处有限的带宽和强度的一致性表明中心区的厚度大约为 5 nm, 证明了 (110) 面的存在。

陈瀛、孙学良等新近合成出银纳米棒和银纳米线, 如图 12.14 所示。银纳米棒直径为 70 ~ 100 nm, 长度为 5 ~ 10 μm ; 银纳米线直径为 70 nm, 长度大于 15 μm 。图 12.15 为合成出的 Pt 纳米管和纳米球。Pt 纳米管内直径为 80 ~ 110 nm, 外直径为 100 ~ 140 nm, 管壁厚 25 ~ 30 nm; Pt 纳米球直径为 100 ~ 300 nm。

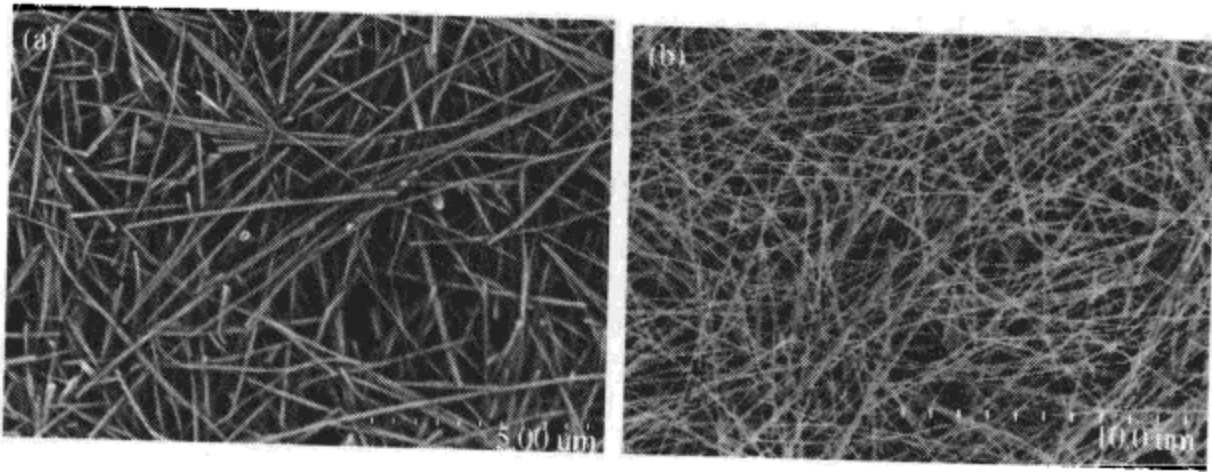


图 12.14 Ag 纳米棒和 Ag 纳米线 (陈敬中, 孙学良摄)
(a) Ag 纳米棒; (b) Ag 纳米线

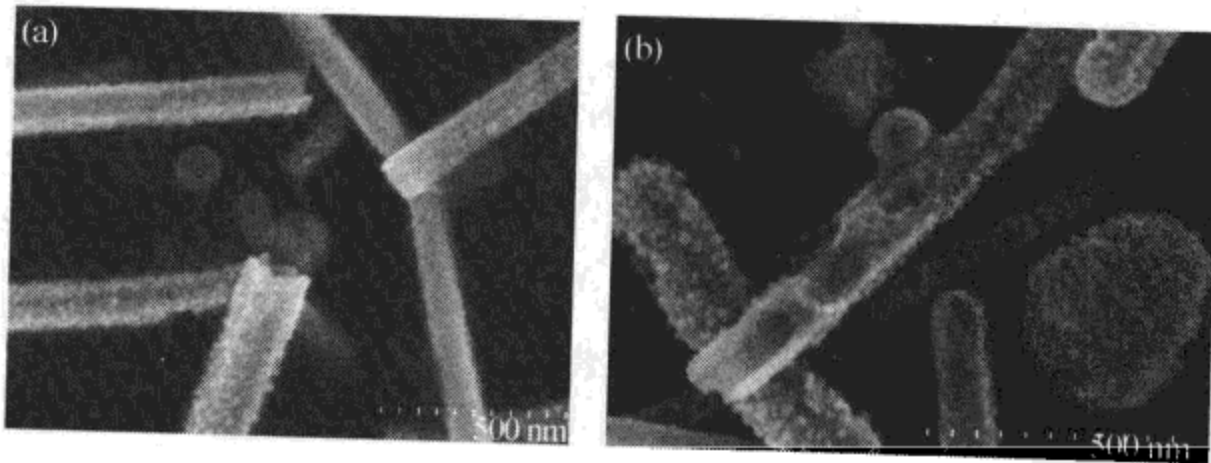


图 12.15 Pt 纳米管和 Pt 纳米球 (陈敬中, 孙学良摄)
(a) Pt 纳米管; (b) Pt 纳米球

2.7 纳米晶体表面缺陷

纳米晶体的表面经常存在点缺陷，如晶格空位、吸附原子、圆角、边缘和顶点。纳米晶体大的比表面积更有利于原子扩散、质量传递，具有很大的反应活性。纳米晶体的表面缺陷还包括表面台阶、凸起、扭曲，它们都是在纳米晶粒表面的生长过程中形成的。

TEM 可以观测到表面缺陷，也可以观测纳米微粒的结构。图 12.16 为 Pt 纳米晶体沿 $[110]$ 取向的 HRTEM 图像，可以清晰地分辨出表面原子，有几列表面原子缺失，表明表面上存在点缺陷和原子缺失。在纳米晶体，尤其是合成的纳米晶体中，经常观察到这类缺陷存在。

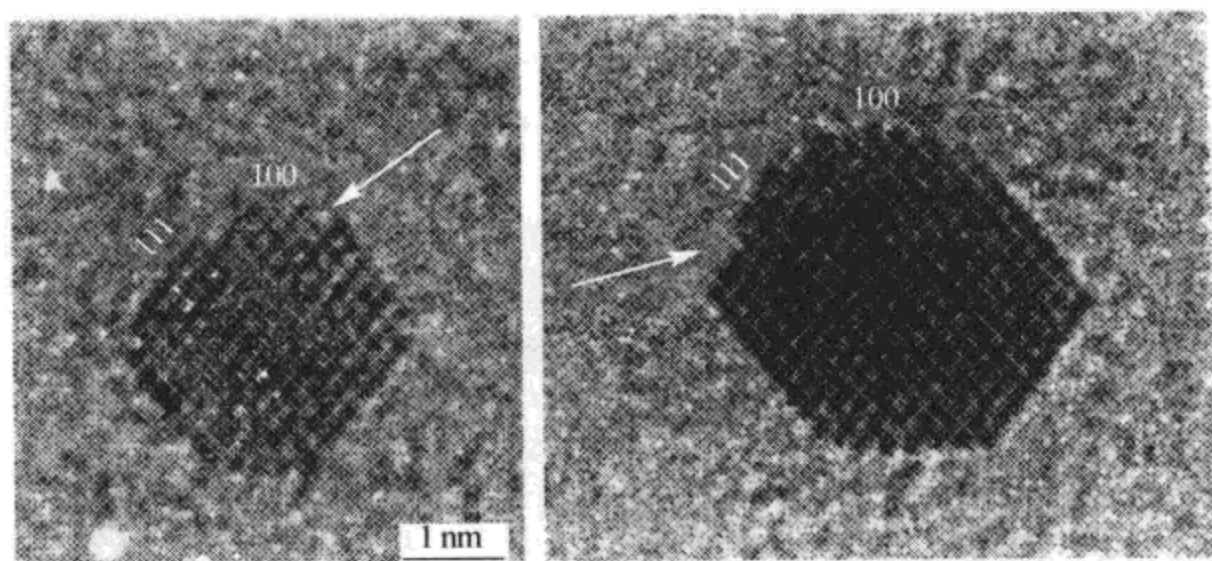


图 12.16 Pt 纳米晶体的侧面 HRTEM 图像 (张金中 等, 2005)
箭头标明表面缺陷

2.8 纳米晶体的表面重构

由于没有最近邻的原子，表面原子比体内原子成键数目少。表面原子倾向于占据新的平衡位置以达到力的平衡，从而产生表面重构。

Au 纳米棒 (110) 的表面重构使得表面由 (111) 等效晶面的 Z 形条纹组成；又如，沿 $[110]$ 方向，每隔一行都存在着 Au 原子的缺失，如图 12.17 (a) 所示，表面重构后形成牙齿形结构。图 12.17 (b) 给出了在 fcc 晶格上生长得到的完美的 (110) 表面的结构示意图。如果沿 $[110]$ 晶向有一列原子缺失， (110) 面就转变成 (111) 等效晶面的条纹。 (111) 等效晶面是 fcc 结构中最密排的表面，因而也是最稳定的。

2.9 超微粒的幻数

金纳米晶体结构是研究最多的结构。理论计算和实验表明，带有 116, 140,

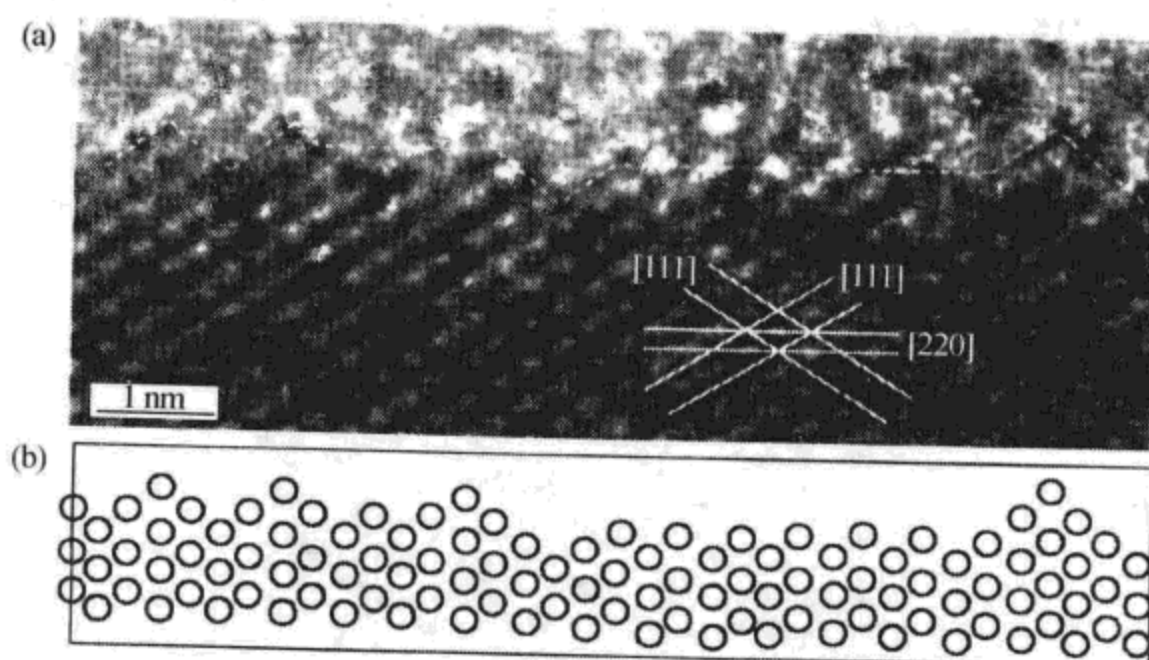


图 12.17 Au 纳米棒及投影原子行位置的 HRTEM 图像 (张金中 等, 2005)
(a) $[110]$ 取向的投影原子行位置的 HRTEM 图像; (b) 完美的 (110) 表面的结构示意图

225, 314 和 459 个原子的平截八面体金纳米晶体的能量最低, 是稳定的。已观察到带有 79, 38 甚至 28 个原子的更小的金团簇。每个纳米晶体的几何形状是特定的, 原子数目是一定的, 质谱中观测到的原子个数称为幻数。图 12.18 给出了一系列金纳米晶体的质谱, 这和理论预测的大量的纳米晶体的特定形状相一致。第二个峰是由在质谱仪中产生的聚集体造成的。低分辨率质谱 (实线), 峰宽化是由于表面活性剂单分子层变化的脱附作用引起的。高分辨的质谱 (虚线) 中主峰的宽度明显变窄。具有特定形状和尺寸的分子级纳米晶体可以作为自组装的结构单元。

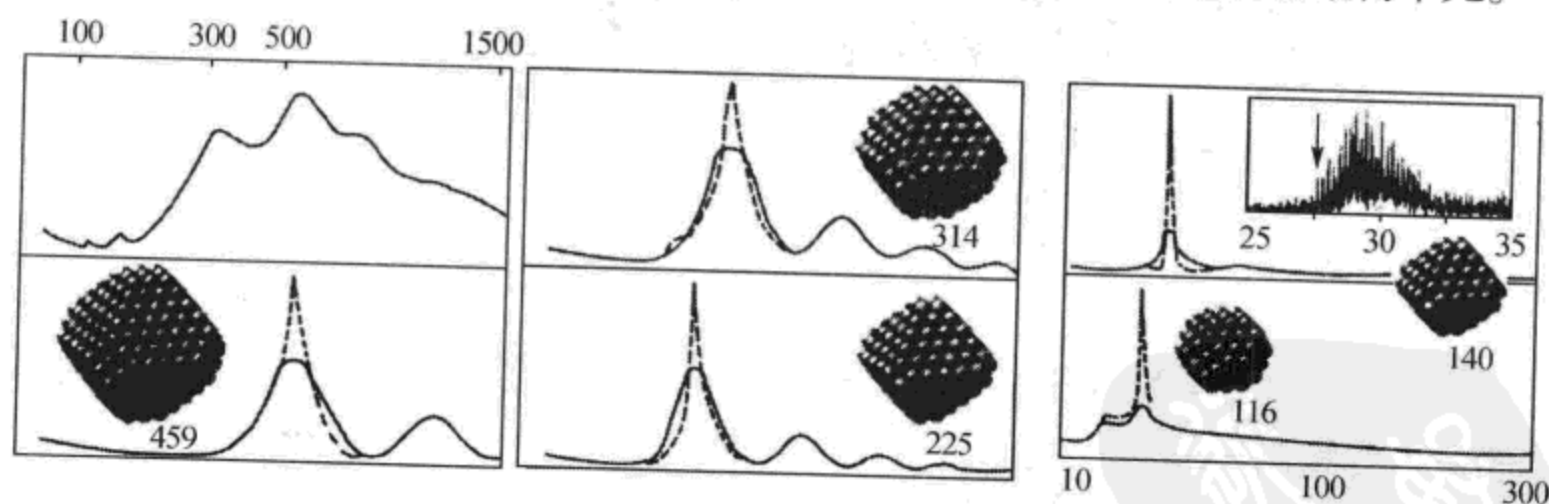


图 12.18 金纳米晶体的质谱 (张金中 等, 2005)
图中数字表示纳米晶体中的原子数

用 JEOL4000EX 型 HRTEM 观察在生长初期形核阶段的 Pt 原子团簇。分散在碳衬度上的粒子在较低的放大率时的图像表明, 大尺寸和小尺寸的微粒可共存, 见图 12.19 (a), 微粒以四面体和平截八面体为主, 大粒子以立方体形状为主。

微粒形状从四面体转化为八面体再到立方体是动力学控制生长的结果。图 12.19 (b) 可以反映出平截八面体的小尺寸团簇。如果微粒的形状是理想的, 微粒含有的原子数会是 225 和 79。

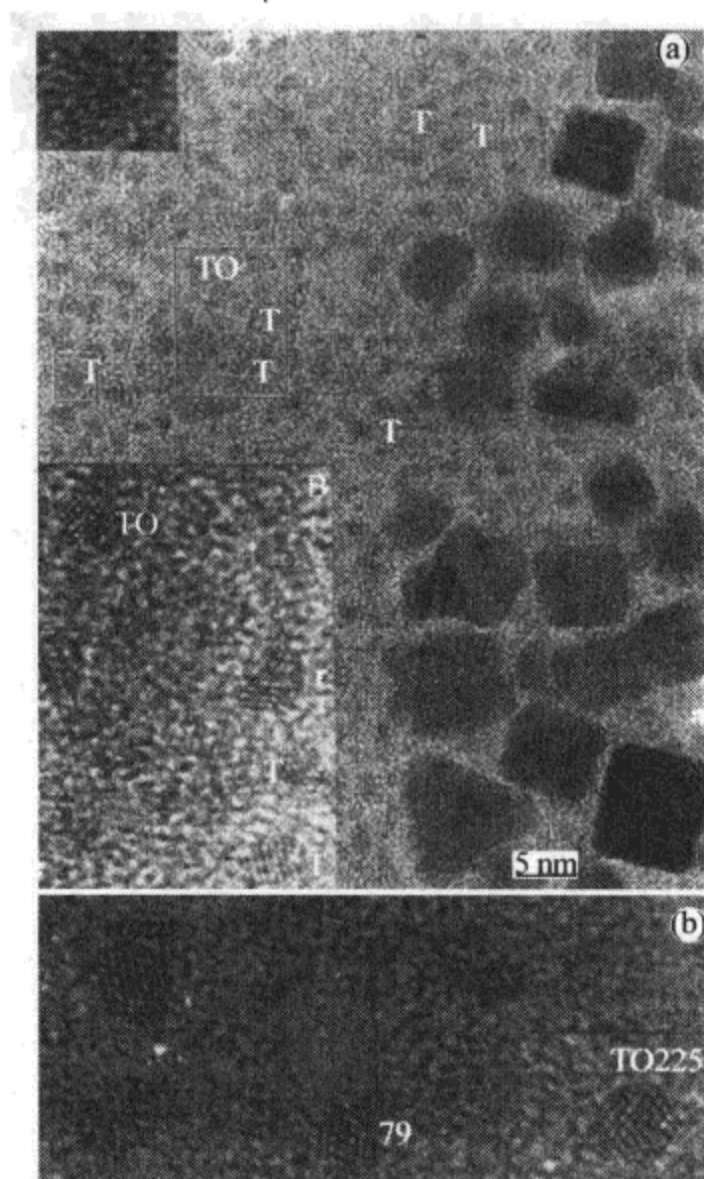


图 12.19 Pt 纳米晶体的 HRTEM 图像 (张金中 等, 2005)

3. 纳米晶体的自组装

纳米微粒的物理和化学功能的特性和选择性, 表明它们可以用作二维、三维团簇自组装超晶格结构 (粉粒、薄膜、固体) 的构造单元, 这些粒子具有结构清晰的分子, 并按长程平移、取向有序排列。从纳米晶“建筑单元”制备高度有序的固体, 为材料的优化、协调和性能的提高提供了新的方法。在均一粒子尺寸和粒子间距中有效地调节纳米晶体的性能, 这是团簇工程材料的一种新的开创性研究。

人们已经研制出了金属、半导体、氧化物团簇自组装钝化的纳米晶体超晶格, 或称纳米晶体阵列 (nanocrystal array, NCA) 新型材料。对 NCA 结构的优

化, 是对由这些构造单元组装而成的超结构本质, 以及这些新材料组装的设计和可控特性进行研究。包括四个关键步骤: ①制备形状和尺寸可控的纳米微粒; ②控制自组装过程以制备大尺寸有序的 NCA; ③结构表征; ④模拟体系的动力学行为。

自组装阵列包括单分子层、薄膜和尺寸可选的包覆着致密有机保护层的纳米簇超晶格的自组织。关键的一步是尺寸和形状控制, 可控 NCA 生长出应用领域的大尺寸晶体。微纳米粒的自组织是合成超晶格材料的新途径, 它运用纳米晶体作为构造单元来生成周期性排列, 利用胶体化学制备尺寸和形状可选择的纳米晶体, 再利用自组装将它们连接在一起 (图 12.20), 合成超晶格材料。NCA 的宏观性能不仅由单个粒子性质决定, 还受到相互连接和被有机分子隔离的纳米晶体间的相互作用的影响。改变分子链的长度可以导致量子转变和绝缘体向导体的转变。

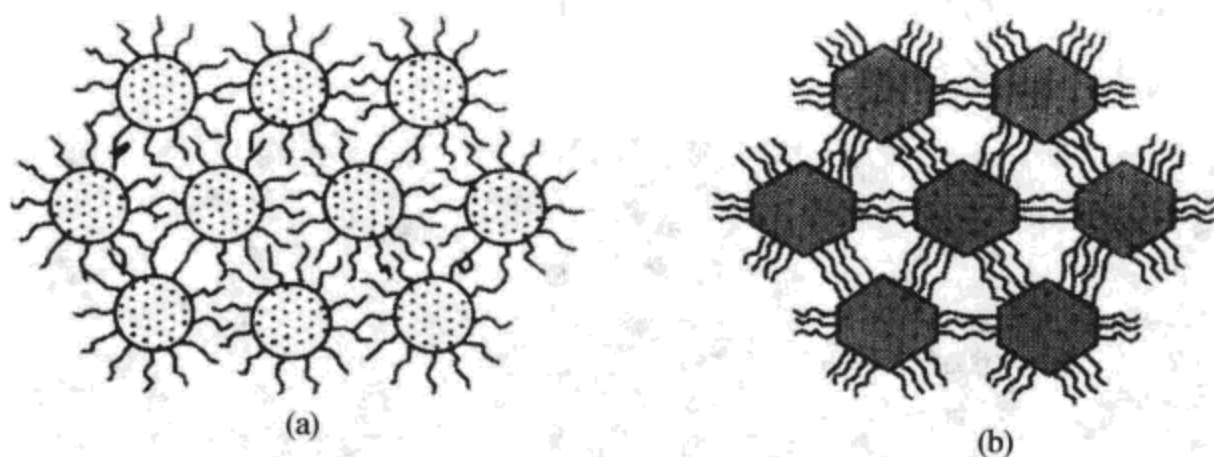


图 12.20 自组装纳米晶体的示意 (张金中 等, 2005)

(a) 小面纳米晶的二维组装; (b) 非小面纳米晶的二维组装

NCA 从尺寸均一性转变为取向有序, 通过多级过程合成, 包括自组装、退火、缺陷腐蚀、自组装单分子层可逆钝化和组装产物尺寸上的宏观分离。自组装粒子的尺寸要求在 10 nm 以下。纳米晶体薄膜主要是在固体衬底上经过纳米晶体的自组装得到的。另一种制备单分子层纳米晶体薄膜的技术是在液体表面利用 L-B 膜 (Langmuir-Blodgett film), 它们的合成和组装在纳米晶体方面已经展现出很大的潜力。

在纳米晶体自组装结构中, 由表面活性剂钝化了的单个纳米晶体作为基本的构造单元, 充当构建有序结构的“人工原子”。纳米晶体和原子具有明显的相似性, 如果纳米晶体尺寸低于 10 nm, 则单个纳米晶体的能级和原子相同, 是不连续的。与原子相比, 可以通过改变纳米晶体的尺寸来调节纳米晶体的能级间隔和其他的粒子特性。尺寸和形状可控的纳米晶体可看做具有特定形状和电子结构的分子, 纳米晶体的自组装可以形成具有平移和取向有序的纳米晶体固体。

科学家已经合成出各种类型的自组装结构, 如 CdSe、InP、CdS、Au、Ag、Pt、Co、FePt、Ni、TiO₂、CoO、Fe₂O₃、Ag₂S 等。

3.1 纳米粒子的表面钝化

裸露的纳米晶体大的比表面积预示着纳米粒子活泼的特性, 因此需要用表面活性分子形成化学来稳定晶体表面。

在升华沉积法中, 如果没有表面活性剂, 刚刚得到的金纳米晶体就会结合成更大的孪生纳米晶体, 但如果在反应室内使用了表面活性剂, 金纳米晶体就会保持原来的尺寸和形状。无机纳米晶体被致密的表面活性分子的单分子层包覆后, 纳米晶体的表面就变成憎水的, 这种纳米晶体-表面活性剂结合体可以和非极性溶剂相乳化, 并悬浮在溶液中形成稳定的胶体。当除去溶剂后, 由于纳米晶体被薄的分子层分隔开, 钝化的纳米晶体重排形成组装体, 而不是聚集在一起。如果纳米晶体尺寸是单分散的, 将会形成纳米晶体的有序自组装。图 12.21 是 Co 纳米晶体的有序排列, 各向异性的形状占主要地位。

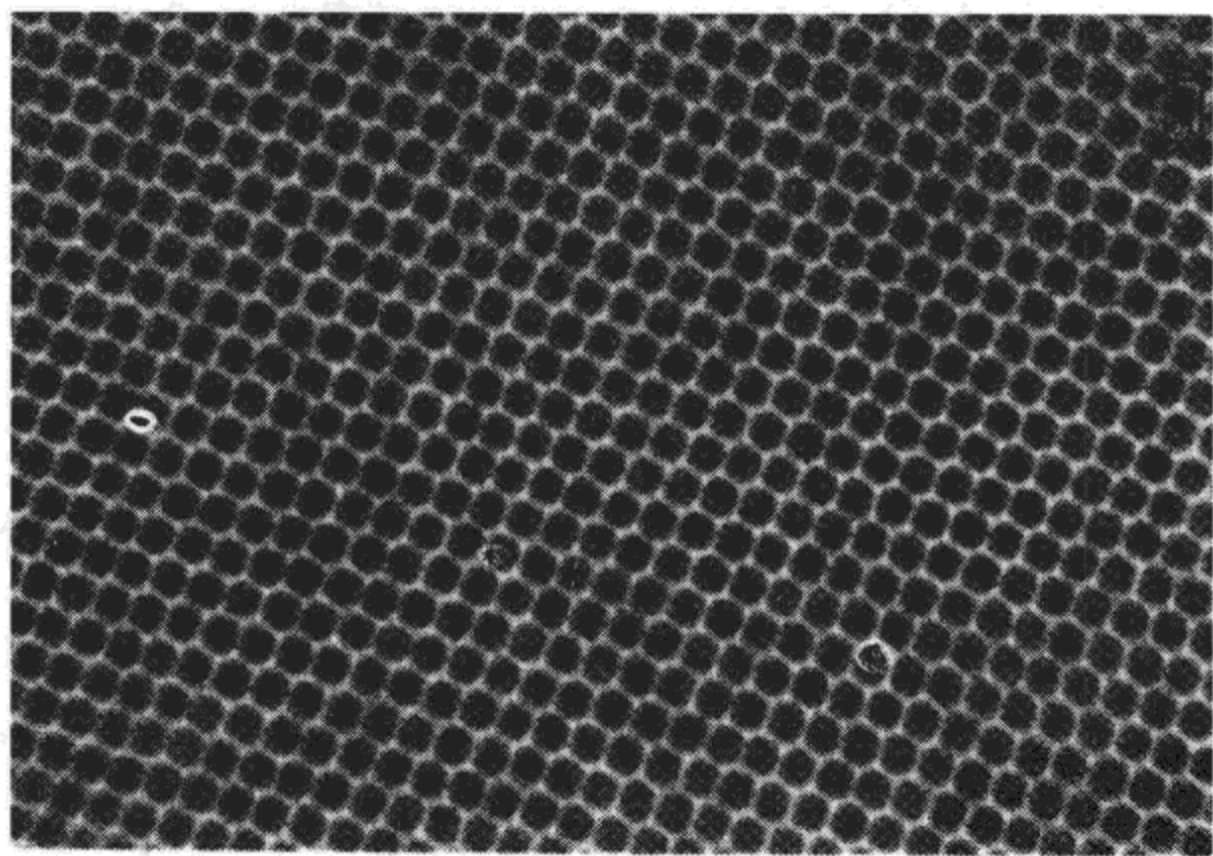


图 12.21 Co 纳米晶体的有序排列 (张金中 等, 2005)

金粒子是已广泛研究的分子晶体体系。常用烷基硫醇酯来钝化金纳米晶体。表面活性剂能够在纳米晶体表面形成一层致密有序的硫醇酯钝化层, 不仅可以作为纳米微粒保护层, 避免粒子间的直接碰撞导致的塌陷, 而且还有利于分子间的键合。键的强度表征了结构的稳定性, 键能耐受的最高温度取决于材料的承受极限。改变金与硫醇酯的比例可以控制粒子的尺寸。Au 核尺寸和硫醇酯的长度是

决定纳米晶体组装的三维晶体学的两个参数。芳烃二硫杂环戊二烯或芳烃二异腈可以取代硫醇酯，形成共价键合的 NCA，来提高结构稳定性和力学强度。

钝化表面活性剂也是形成 NCA 的关键。制备可磁化的 Co 晶体 (NCA) 的主要步骤：过氢化物的二辛醚溶液 (LiBET_3H) 通过将四氢呋喃 (THF) 过氧化物溶液和二辛醚混合后在真空条件下蒸发掉 THF 后得到。粒子合成时，将 2 mol 的二辛醚过氧化物溶液注入热的含有油酸和三烷基苯基磷化氢的 CoCl_2 二辛醚溶液中，200 °C 保温，使团簇稳定生长成尺寸单一的 Co 纳米晶体。在生长过程中，选取可与油酸相结合的磷化氢类型，可粗略控制粒子的平均尺寸，庞大体积的 $\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ 限制粒子生成 (2 ~ 6 nm)，而较小的 $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 可以促进生成较大的粒子 (7 ~ 11 nm)。

链分子的强度与原子热振动的动力学能相当，关键的点是以弱键键合的 NCA 的稳定性和相变行为。纳米晶体的熔点远低于块状物，钝化的有机分子具有更低的熔点，超晶格在高于环境温度下的稳定性是关注点，因为 NCA 可能应用于微电子和数据存储等领域。利用 TEM 已经观测到了氧化钴纳米粒子的单分子层自组装的 NCA 的原位行为。

3.2 纳米粒子间的键合

由于分子的单保护层的形成，纳米晶体主要靠范德瓦耳斯力结合。纳米晶体的有序自组装需要的条件：①构造单元（可以控制单分散尺寸和形状的纳米晶体）；②钝化层（合适的表面活性剂和溶液）；③可控的缓慢的干燥过程，允许钝化了的纳米晶体在溶液中可以扩散到平衡位置。

粒子间的相互作用敏感于粒子（保护单分子层）的化学性能。例如，被中性烷基硫醇酯单分子层钝化了的粒子，由于配位体的存在，粒子间距（“边到边”）仅比单个保护分子的尺寸稍长。而当在保护单分子层粒子中引入带电基团时，由于外围电基团的静电作用，最近邻粒子间距将变为保护配位体尺寸的 2 倍。

在控制粒子的结构方面，自组装动力学也起了重要的作用，溶剂的缓慢蒸发倾向于使粒子形成长程有序组装，因此可以通过调节溶剂的挥发速度来控制粒子自组装。可通过控制同一溶剂在不同大气压下的蒸发过程，进而控制蒸发速率。

4. 粒子的溶液相自组装

可控微小结构的刻蚀技术具有实用价值，在金属和半导体纳米晶体有序结构合成上取得了重大进展；制备不同纳米晶体的方法已得到了很大发展；溶液化学方法可用来制备具有自组装结构的单分散或准单分散的纳米晶体。

4.1 纳米金属晶体

金纳米晶体是迄今研究最彻底、最全面的体系。金纳米晶体的性质,包括色彩的尺寸效应、尺寸诱导量子效应、光吸收以及其他效应。金的内壳充满了轨道,外层却仅有一个电子,可用量子理论对其进行描述;可采用类氢模型对金进行理论计算。

金属可在高温下升华得到金属纳米团簇,但从溶液中还原金属粒子制得纳米粒子是更普遍更经济的技术。可用两相法制得稳定的胶状金属纳米晶体,也可用 CS_2 的磷溶液还原水溶液的金盐,得到一种红宝石色的分散的金纳米水溶液。在典型的过程中, AuCl_4^- 在油水界面处被还原,界面处有硫醇酯表面活性剂和还原剂(如 NaBH_4)存在, $\text{N}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$ 作相转移催化剂, AuCl_4^- 从水相转移到甲苯相,并且在十二烷基硫醇存在的情况下,用 NaBH_4 对 AuCl_4^- 进行还原。加入还原剂,有机相可以在几秒内从橘黄色变成深褐色。

有化学包覆材料存在时,可通过Pt离子制得Pt纳米晶体。室温下改变溶液中用于合成胶粒的Pt离子(自 K_2PtCl_4)和聚合物包覆材料(聚丙烯酸钠)的浓度比来控制Pt纳米粒子的形状和尺寸。在这种方法中, H_2 在溶液中的鼓泡速率很大。四面体、立方体、不规则斜方体、二十四面体和立方八面体的粒子形状都能观察到,它们的分布依赖于Pt阳离子和聚合物包覆的浓度比。

气溶胶法也可以用来制备单分散的金属纳米晶体。金原子首先在绝热真空碳管中的碳坩埚中进行升华,夹杂在He气中并且被来自烘箱的热气流和室温下的He气流组成的混合气冷凝形成纳米团簇。烘箱的控制条件和气流决定着团簇的平均尺寸。当团簇处于气相时,熔融,重结晶。团簇可以通过与十二烷基硫醇的有机溶液喷雾接触而分离,并作为稳定的胶状悬浮体得到回收。为确保所有的团簇都是单晶,悬浮在惰性气体中的团簇稀释气溶胶流要流经一个1 m长的管道,在管道内,团簇先在它们熔点以上的温度下加热,而后又在室温下冷却。

图12.22(a)为气溶胶法制得的Ag纳米晶体NCA图,Ag纳米晶体中四面体形状占优,并且它们的组装受到形状的影响。图12.22(b)和图12.22(c)给出了两种可能的结构模型。

4.2 纳米半导体晶体

半导体晶体的能带结构和块状材料有很大的区别(图12.23)。与块状半导体材料相比,半导体纳米晶体具有离散电子态和逐渐增加的带隙。尺寸越小,区别越大。运用光吸收谱可以很容易地区分出它们的差别。但对于Si、CdSe等间接带隙半导体,尽管它们单个的价带和导带本征态是离散的,但它们的光谱却

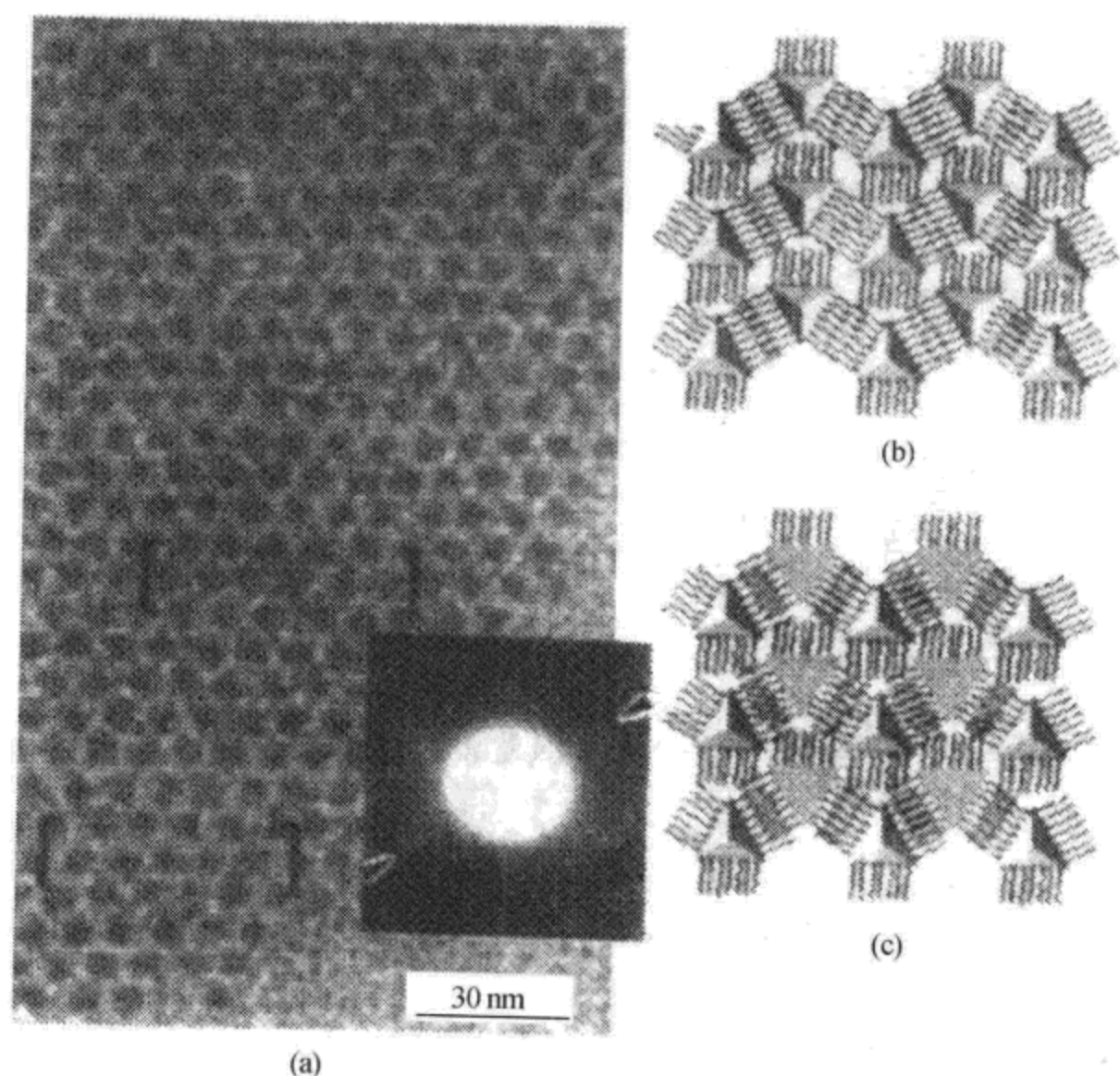


图 12.22 Ag 纳米晶体的有序自组装 (张金中 等, 2005)

(a) Ag 纳米晶体高分辨像; (b)、(c) 可能的结构模型

是连续的。通过控制晶体尺寸来调节带隙，是调节电子结构、控制粒子化学性质的一种有效的方法。

最典型的例子是 Si 纳米晶体。运用动力学和光谱学分析，发现 Si 纳米晶体放射出可见光。尺寸选择沉淀和尺寸排斥色谱法，可以从更大的晶体和聚集体中离析 Si 纳米晶体，并为荧光量子限制提供直接的证据。低温下测量量子收率高达 50%，这主要是高效氧化物钝化作用的结果。尽管具有 2.9 eV 的带隙，Si 纳米晶体仍被看做是具有低震荡强度的间接能隙材料。

更广泛的研究集中于复合半导体纳米晶体 (VI- II 和 V- III)。1988 年，Brus 小组报道了利用反向胶束法合成纯净、稳定的有机包覆 CdSe 的工艺。直到现在，CdSe 仍是被最广泛研究的半导体纳米晶体。将二甲基镉和 Se 粉共同溶解到三烷基 (丁烷、辛烷) 膦中，并将溶液注入热的 (340 ~ 360 °C) 三辛烷氧化膦中，迅速成核，并在 (280 ~ 300 °C) 生长成 CdSe 纳米晶体。将形核期与生长期和沉淀过程分开，几乎可以得到单分散的 CdSe 纳米晶体，通过对动力学的控制可以

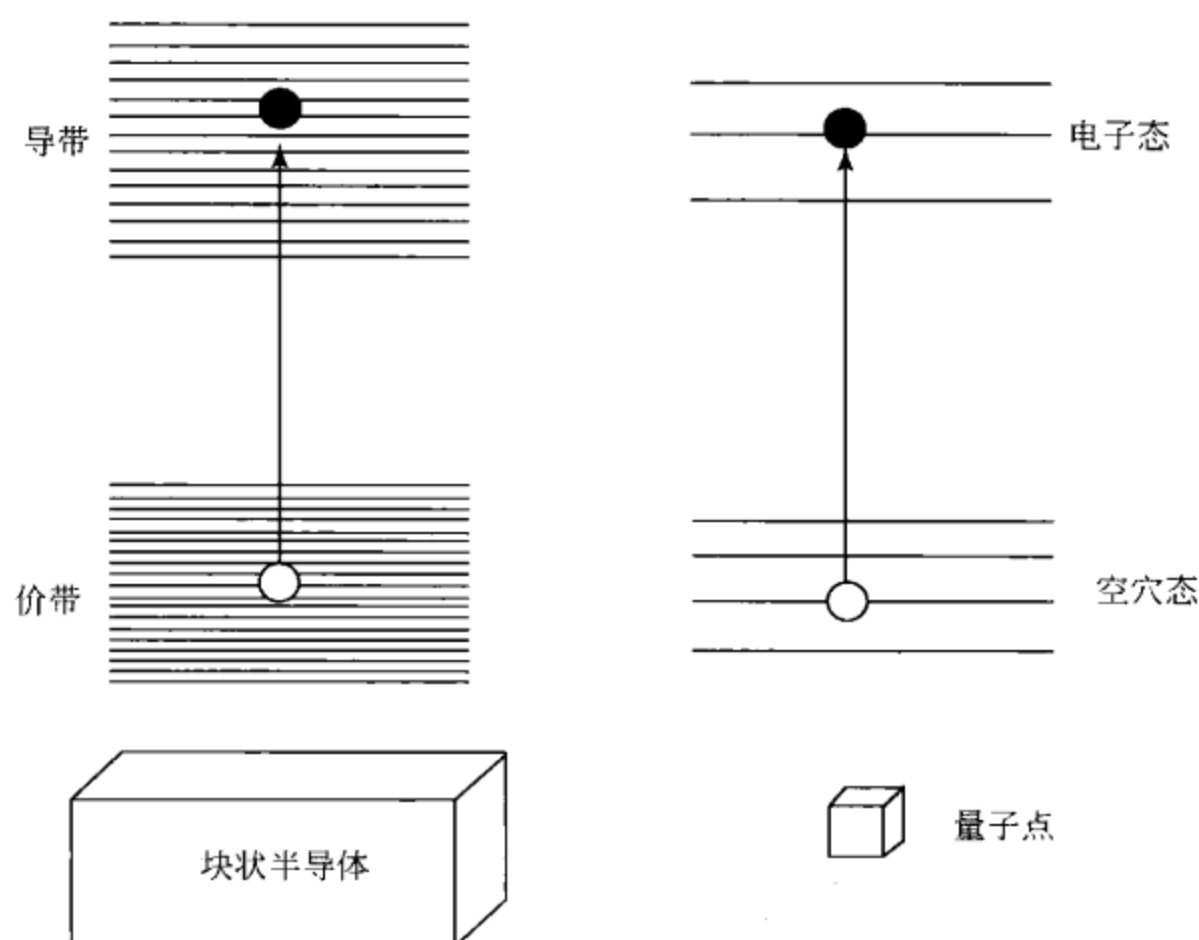


图 12.23 半导体纳米晶体和块状半导体的价带结构 (张金中 等, 2005)

得到 CdSe 纳米棒。将稳定剂磷酸钠和 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 注入去离子水中, 引入 H_2S , 并用 NaOH 调节 pH, 可以制得 CdS 纳米晶体。

与块状材料相比, 半导体纳米晶体具有离散电子态和不断增加的带隙。图 12.24 给出了一些单分散半导体纳米晶体的发射峰和尺寸的关系图。对于 Si、石

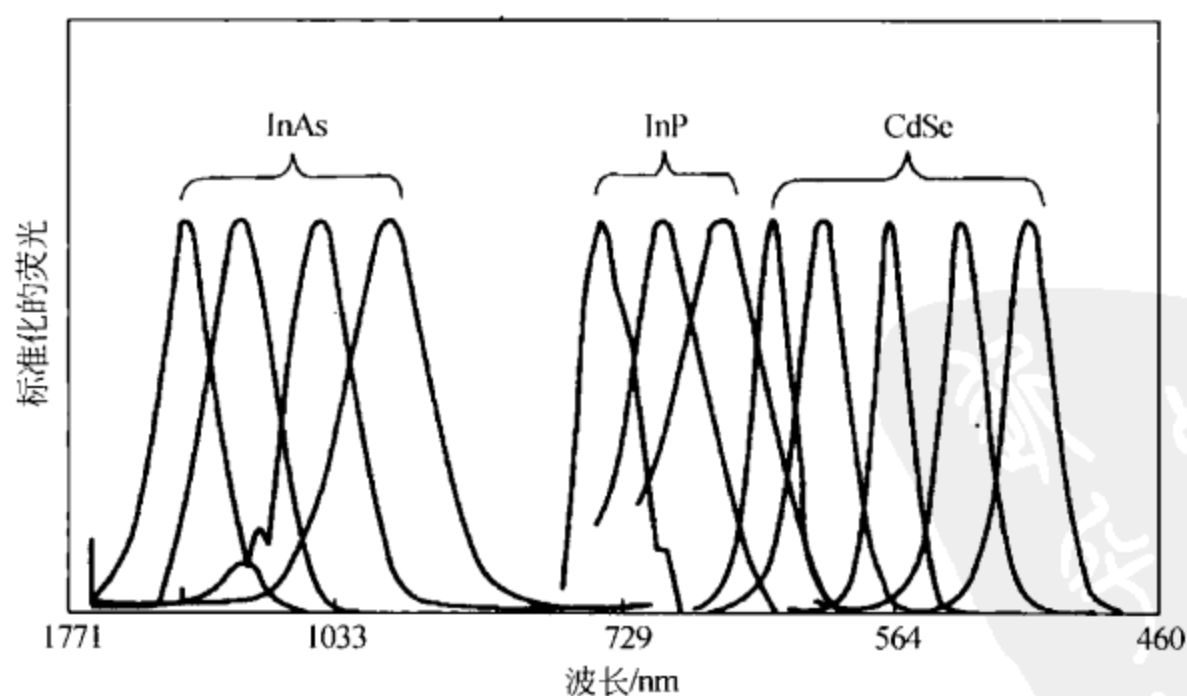


图 12.24 表面活性剂包覆单分散半导体纳米晶体的发射光谱 (张金中 等, 2005)

盐、CdSe 等纳米晶体的间接带隙半导体，尽管它们的带隙增加，导带本征态离散，但它们的光吸收谱是连续的，这是由于电子-声子的相互作用，许多重叠的不连续跃迁具有几乎一致的强度。

CdSe 纳米晶体在三维半导体量子点 (QDs) 超晶格的自组织已被证实。超晶格内的点距及尺寸受相邻的原子精度控制。这种控制是合成技术进步的结果，利用新的合成技术可以在原子的粗糙度限制内制备出单分散的 CdSe 纳米晶体。这种方法不仅适用于半导体 QDs，而且为不同材料纳米晶体有序结构的制备和表征提供一种通用的方法。

4.3 纳米金属磁性晶体

由于在信息存储、彩色成像、生物处理、磁性制冷和铁磁流体方面的潜在应用，磁性纳米晶体在科学和技术上都受到极大的关注。例如在超压缩信息存储方面，磁畴大小决定着存储密度的限度，而磁畴边界的锐度和介质噪声密切相关。这对于预测的 300 Gb/in^2 ($1 \text{ Gb} = 0.795\,775 \text{ A}$, $1 \text{ in}^2 = 6.451\,600 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) 的信息存储量是至关重要的，通过对晶界处非磁相的分离可以使声音得到还原，因此媒质至少应由两种材料组成。自组装钝化纳米晶体超晶格有望解决这一难题，钝化表面活性剂不仅可以作隔离层，而且可以作为纳米磁体的保护层。

在有机溶液中分解金属羰基化合物可以制得像 Fe、Co、Ni 这样的磁性纳米晶体。研究发现，金属羰基化合物在有机溶液（含有表面活性剂）中的热分解能得到窄尺寸分布的金属纳米晶体。人们已经系统地研究了羰基钴在不同溶液（甲苯、二甲苯等）中，在带有不同长度的 C—H 链和强离子基团（磺酸盐）表面活性剂条件下的热分解。

利用传统的反向胶束技术可以得到有序磁性纳米晶体的自组装。选取阳离子表面活性剂十二烷基溴化胺 (didodecyl ammonium bromide, DDAB) 和甲苯的二元体系，DDAB 作还原剂，在包覆材料 PR_3 ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$) 的辅助作用下，可以将 CoCl_2 中的 Co^{2+} 还原成 Co 纳米晶体。将 THF 过氢化物溶液和二辛醚混合，并在真空下蒸发掉 THF，可以得到过氢化合物 (LiBEt_3H) 的二辛醚溶液。粒子合成的第一步是，在油酸 [9-十八碳烯酸, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$] 和 PR_3 存在下，将二辛醚过氢化物溶液注入到热的 (200°C) CoCl_2 二辛醚溶液中。图 12.25 是 FePt 纳米晶体的一种自组装结构。这些粒子具有磁特性，可以作磁致电阻数据存储。IBM 认为这种自组装法是获得超高密度数据存储的一种极有潜力的方法，这一方法也是了解粒子间磁相互作用的模型体系。

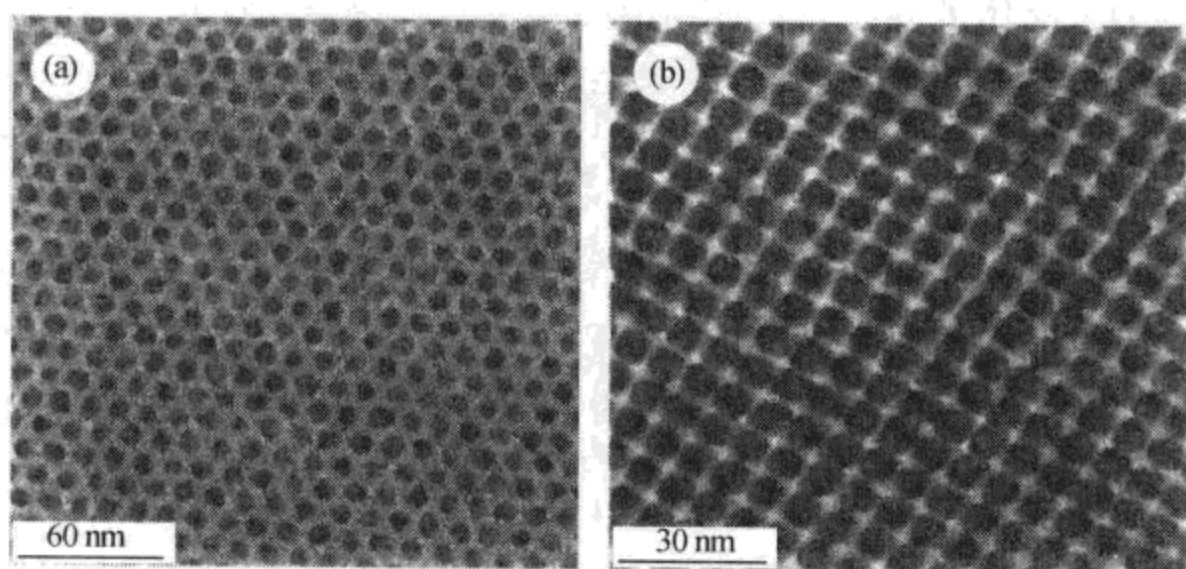


图 12.25 FePt 纳米晶体的自组装有序阵列 (张金中 等, 2005)

4.4 氧化物纳米晶体

氧化物纳米晶体有许多重要的应用, 如在传感器、催化剂、表面涂层等领域。在自组装结构中, 形状和尺寸可控的纳米晶体的合成是一项重要工作。

将纳米结构的铁磁流体晶体在空气中暴露大约一个月 (在表面活性剂油酸和十氢化奈的混合液中, 将羰基铁进行热分解处理), 发现铁纳米晶体已转变成氧化铁。干燥胶状溶液, 会在碳衬底上形成赤铁矿纳米粒子 (抗铁磁性) 的六角密堆积。纳米晶体的尺寸分布很窄 (平均粒子尺寸 6.9 nm)。通过 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和氨水间的气液反应合成的分散的 $\alpha\text{-Fe}_3\text{N}$ 粒子具有窄的尺寸分布, 并且形成了很好的局部有序的单分子层排列。

已经有简便的方法控制 TiO_2 纳米晶体生长和纳米结构 TiO_2 基材料的形成。制备方法是基于对烷氧基钛水解和缩合的控制。改变钛/正离子比例可以获得具有不同尺寸和形状的锐钛矿结构的 TiO_2 粒子。小团簇凝结成紧密的雪球结构, 这种结构按顺序自组装成超晶格。

通过 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 的热分解均质形核和生长, 可以得到单分散氧化钴纳米晶体。为防止纳米晶体发生团聚, 在晶体粒子生长初期加入二 (2-乙基己基) 丁二酸酯磺酸钠 [$\text{Na}(\text{AOT})$] 作为表面活性剂, 在纳米晶体表面形成单分子钝化层。通过对温度和浓度的控制可以优化纳米晶体的平均尺寸。氧化钴 (CoO 和 Co_3O_4) 是反铁磁性, 在垂直方向利用有马蹄形永久磁铁产生的小磁场对氧化钴中的 Co 进行相选择。在磁场力作用下, 钴纳米粒子浮在液体的表面, 而氧化物粒子则留在溶液中。较小尺寸的粒子由于布朗运动悬浮在溶液中, 而较大尺寸的粒子则沉降在底部。在磁场中持续 24 h, 选择悬浮在溶液表面不沉降的组分, 可以得到纯净的 Co 纳米粒子。

图 12.26 是 CoO 纳米晶体的单分子层组装 TEM 图像。从其插图可以看出, CoO 粒子具有四面体形状, 在 TEM 图像中表现出三角形的衬度。因为某些纳米晶体的形状仅在特定的尺寸范围内才可能稳定存在, 在一些情况下, 通过尺寸选择可以获得形状选择。

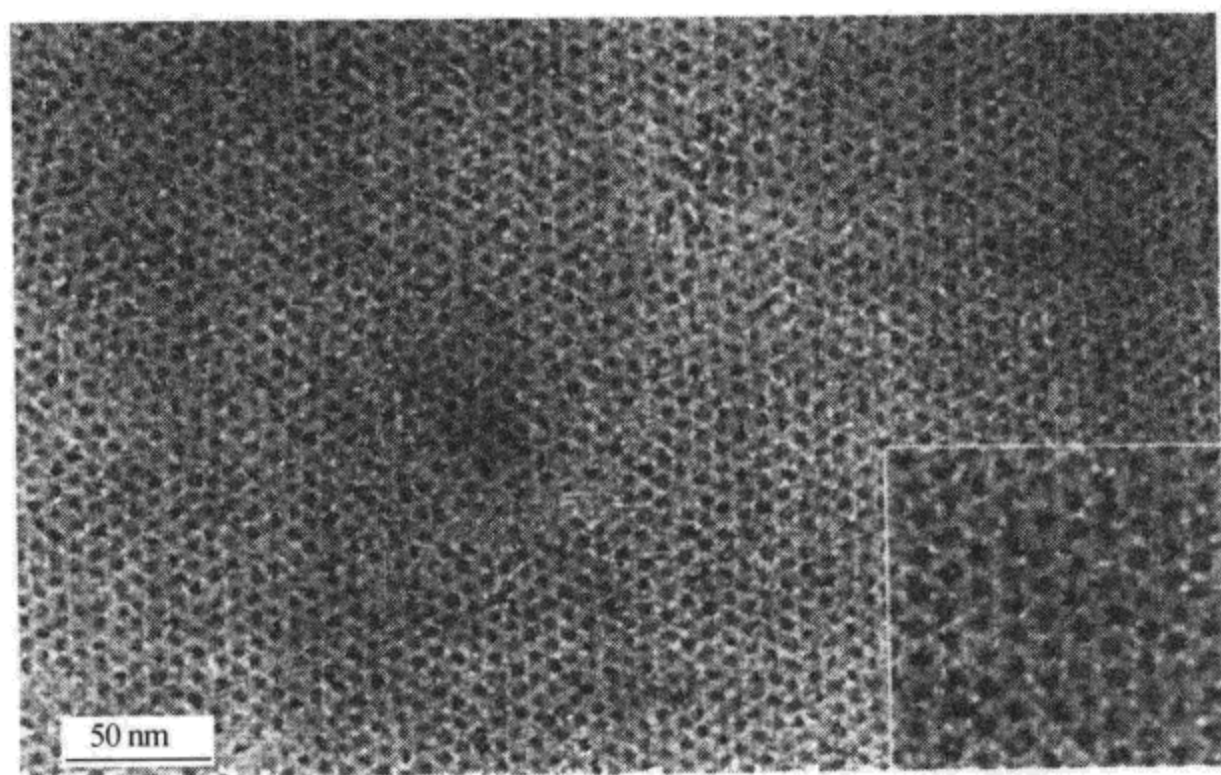


图 12.26 CoO 纳米晶体的单层自组装 TEM 图像 (张金中 等, 2005)

5. 纳米自组装技术

5.1 单分散纳米晶体的尺寸

对于有序自组装, 尺寸和形状选择是很关键的。疏液胶体纳米晶体由于范德瓦耳斯力而相互吸引。不同纳米粒子晶胞对其之间的力的线性叠加, 使得吸引力相当大。空间稳定性强烈依赖于溶剂和烷基的相互作用。缓慢地加入非溶剂可以得到纳米晶体分散的尺寸依赖絮状物。

许多溶剂/非溶剂体系可以用作尺寸选择, 如己烷/乙醇、氯仿/甲醇、吡啶/乙烷体系等。非溶剂的加入增大了溶剂的相对极性, 降低了絮凝作用的势垒。较大尺寸的纳米粒子有更大的可能性克服势垒而沉降。随着非溶剂的不断加入, 尺寸分布变得越来越窄。加入甲醇后, 光吸收峰变尖并向低能区移动。与块状体相比, 纳米晶体尺寸越小, 带隙越宽。吸收峰的变化意味着越来越多的大尺寸纳米晶体从胶体溶液中沉降出。该方法适用于 CdSe 半导体纳米晶体、金纳米晶体的分离, 适用于相对较小的多分散性纳米粒子。

运用光蚀法降低一些纳米晶体体系尺寸分布, 如在空气饱和六甲基磷酸钠溶

液中，多分散的 CdS 晶体通过单色光（波长缓慢从 490 nm 变化到 430 nm）的连续辐照，可以得到平均直径 4.2 nm 的分布。通过对 CdS 胶体光蚀产生的硫酸根离子数目的分析，CdS 粒子数目减少表明在光蚀过程中，被光蚀的 CdS 粒子凝聚成更大的粒子，并被进一步光蚀。

5.2 固定尺寸/相的纳米晶体粒子的组装

自组装的一个关键要求是纳米晶体尺寸的选择。具有粒子尺寸 r_A 、 r_B 的两种单分散纳米晶体（A 和 B）的混合物。在微米尺度内，当 $0.482 < r_A/r_B < 0.624$ 时，混合物可以形成稳定的结构；当 $r_A/r_B \approx 0.58$ 时，将形成稳定的 AB_2 结构；当 $0.458 < r_A/r_B < 0.482$ 时，发生相分离。

图 12.27 可以观察到纳米尺度双模型堆积的自组装，这与微米尺度的胶体晶体高度一致。因此，多分散金纳米晶体可以用来检测自组装机理。发现自组装是熵驱动的结晶过程。

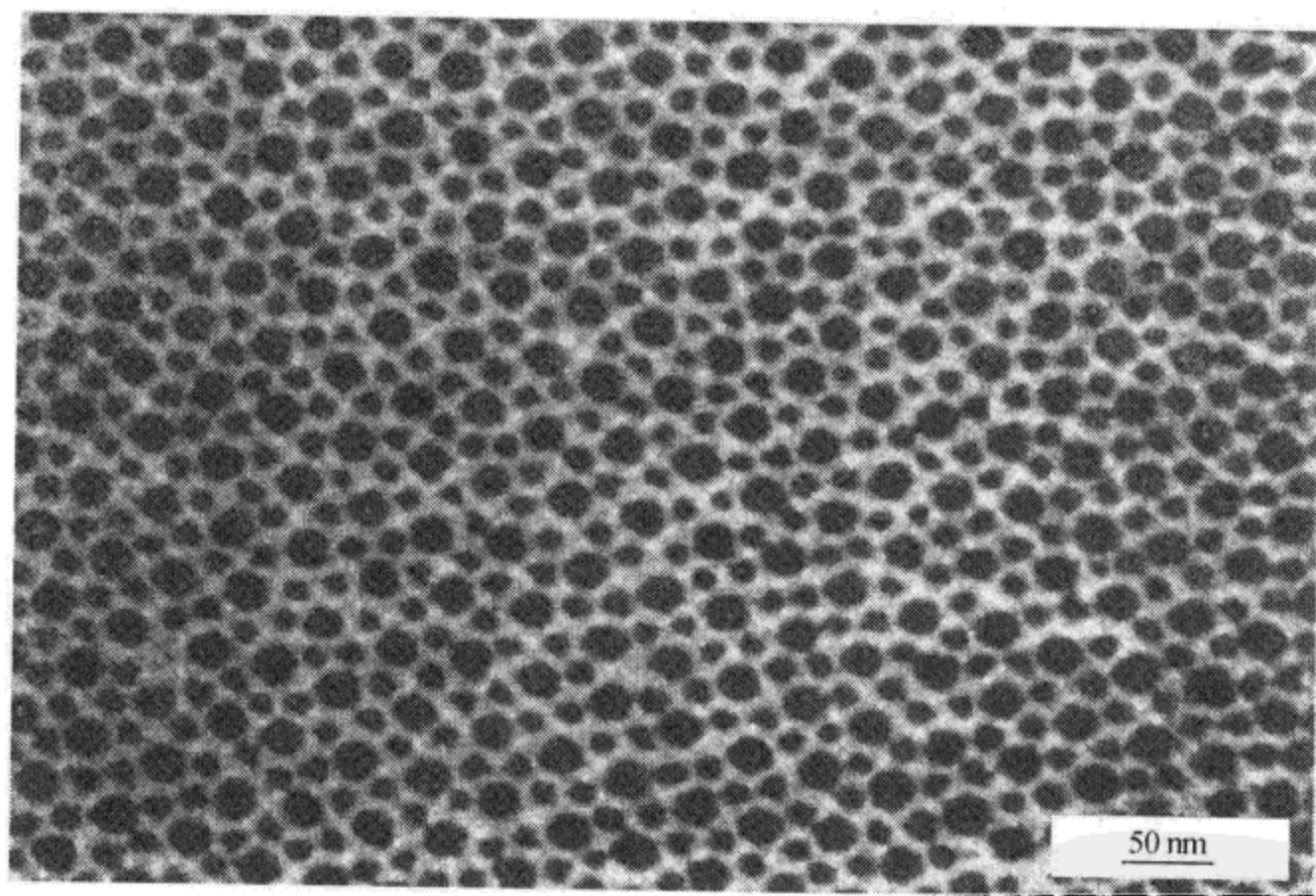


图 12.27 含有两种不同尺寸的金纳米晶体的单层有序晶格（张金中 等，2005）

在自组装过程中，由于尺寸分布，不同尺寸的粒子往往相互分离。图 12.28 是 5 nm 和 3 nm 的 Ag 纳米晶体自组装的 TEM 图像。图像表明，相同尺寸的晶体间往往形成自组装。这可能是受能量最小的驱动所致。

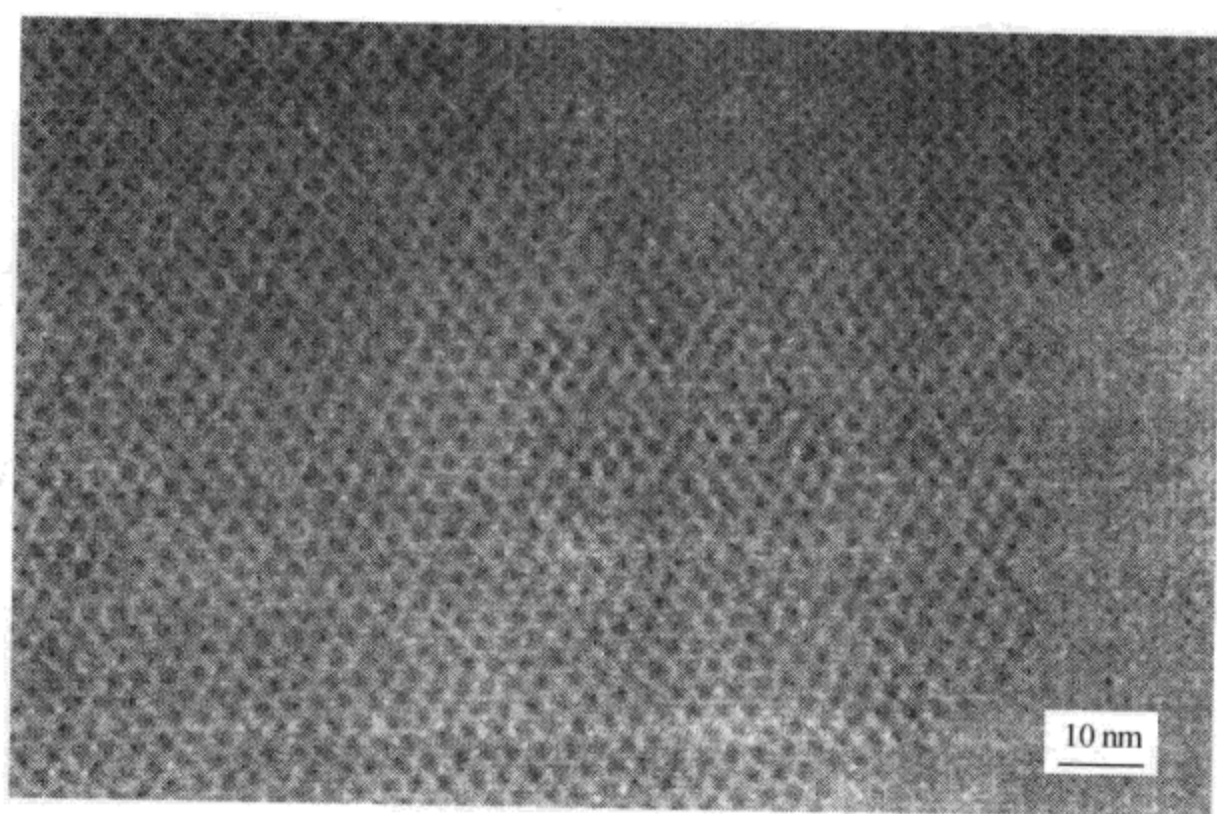


图 12.28 5nm 和 3nm 的 Ag 纳米晶体自组装的 TEM 图像 (张金中 等, 2005)

5.3 纳米晶体自组装的生长机理

许多类型材料的 NCA 已经实现, 但生长机理是一个问题。在许多 TEM 观测中, 纳米晶体黏附在衬底表面, 在 NCA 之间并没有“起球 (piling up)”效应, 在缓慢的干燥过程中, 在液体表面形成 NCA。纳米晶体起初都是悬浮在溶液中。如果纳米粒子在液体中的扩散速率低于液体表面的蒸发速率, 在液体表面正下方的粒子浓度就增大, 可能导致在液体表面形成二维单分子层的自组装, 而且表面张力可能是继续自组装的驱动力。随着蒸发的不断进行, 如果溶液中还有足够的粒子, 在第一层表面会形成第二层自组装。最后, 当蒸发层到达衬底时, 由于液滴和平的衬底表面的不匹配, 二维组装 NCA 层可能破裂, 但在大尺寸的 NCA 之间可能并不存在重叠。

图 12.29 为 Ag 的 NCA 过程。由球形纳米粒子组成的大多数 NCA 具有小片结构和大尺寸的单分子层, 表明生长是层层相叠的外延附生生长。如果纳米晶体被驱使扩散到液体表面, 通过测量缓慢干燥过程下生长的 Ag-NCA 的结晶度, 可验证机理。

对于多面体纳米晶体, 自组装的 NCA 总是具有小片结构, 可以观察到孪晶、堆垛层错等表面缺陷, 这表明每一层是行到行、粒子到粒子生长的, 这也支持了扩散模型。从 Harfenist 等的实验观测可以看出, Ag-NCA 的三角片状结构被 3 个 (110) 面界定, 面法线为 $[111]_s$ 。这种类型的结构可能是从单形核生长而来, 这种单形核是沿 $[110]$ 晶向行到行的二维生长得到的, 形成三角形单分子层;

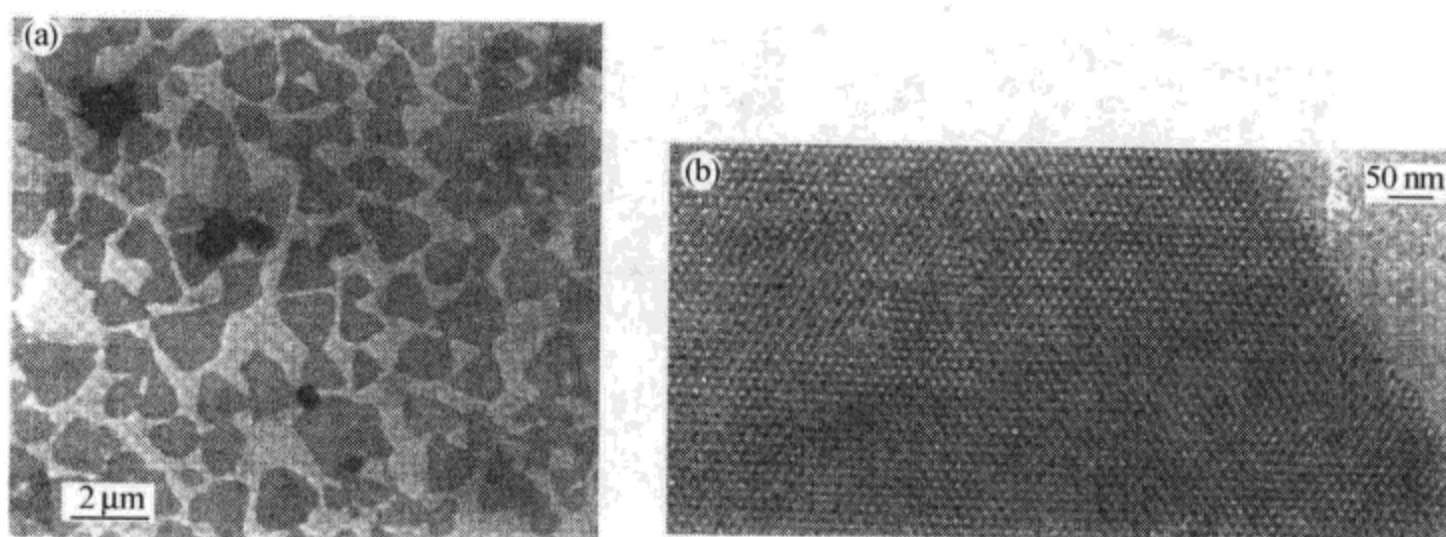


图 12.29 Ag 的 NCA 过程得到的具有一致厚度的片状结构 (张金中 等, 2000)
(a) (111) s 晶面的三角形状; (b) 自组装的放大 TEM 图像

在三角形单分子层表面存在连续的逐层外延生长, 因此粒子可能形成片状结构。

6. 自组装的纳米晶体性能

制备面积大和结构可控的自组装体系是很困难的。自组装受到很多条件的影响, 缺陷也是不可避免的。重要的是对这些缺陷的自组装结构进行处理。

分子线相连的金属/自组装单分子层异结构的二极管已经制造出, 电子迁移测量对异结构的不对称性具有一种特殊的纠错功能。用这些导电的分子线连接金属纳米晶体, 二极管的直径可以降到 10 nm 以下。弄清金属纳米晶体和表面活性分子之间的键合, 弄清金属纳米晶体内部和相互之间的电荷传递过程, 以及弄清纳米晶体间的相对距离, 是非常重要的。

纳米金属团簇的密堆平面阵列已经用于纳米自组装, 通过两端的刚硬、有机分子, 以共价键相连接。将被烷硫醇单分子层包裹的金纳米晶体从胶体溶液中取出, 再放在平面衬底上形成紧密堆积的团簇单分子层。芳基二硫醇或芳基二异腈取代了烷硫醇分子, 并与单分子层中的团簇共价相连, 形成金属 QDs 的二维超晶格。电子电导是通过直径为 3.7 nm 金团簇的超晶格来完成的, 金团簇沉积在 SiO_2 衬底上, 通过芳基二异腈相连, 表现出非线性库仑电荷行为。由芳基二硫醇和芳基二异腈分子相互连接的金团簇产生的电子电导, 可以用 STM 进行测量, 测量沉积在二硫醇自组装层 (SAM) 沿 Au_2 (111) 表面生长的金团簇的电流-电压特性。室温下小于 2 nm 的团簇在电导上表现出“库仑阶梯”行为。

原位测量法可用来测量有机官能化银纳米晶体的线性和非线性光学性能。Langmuir 单分子层是粒子间距的连续函数, 图 12.30 给出了银单层薄膜的阻抗光谱和光吸收谱。因为单分子层从金属核表面平均间隔为 (12 ± 2) Å 压缩到

$(5 \pm 2) \text{ \AA}$ 的线性和非线性光学特性揭示了经典的和量子的粒子间耦合现象。低于 5 \AA 时, 在两种光学信号中都可以明显观测到绝缘体向金属转变的证据。非线性的光学反应急剧地降到几乎为一个定值, 线性反射率快速降低到可以与连接的金属膜相匹配, 这种转变是可逆的, 粒子可以重新溶解为胶体, 如果孔道开通, 可以通过近乎绝缘的银纳米晶体的光学特性来重新表征薄膜。金属和绝缘体间的转变可以用一个新的参数 $D/2\gamma$ 来描述。其中, D 是粒子间隔; γ 是单分散纳米晶体的半径。 $D/2\gamma > 1.3$, 光学响应遵循经典耦合模型; $1.2 < D/2\gamma < 1.3$, 线性和非线性光学响应中量子耦合占优势; $D/2\gamma < 1.2$, 可以观察到明显的金属/绝缘体转变。

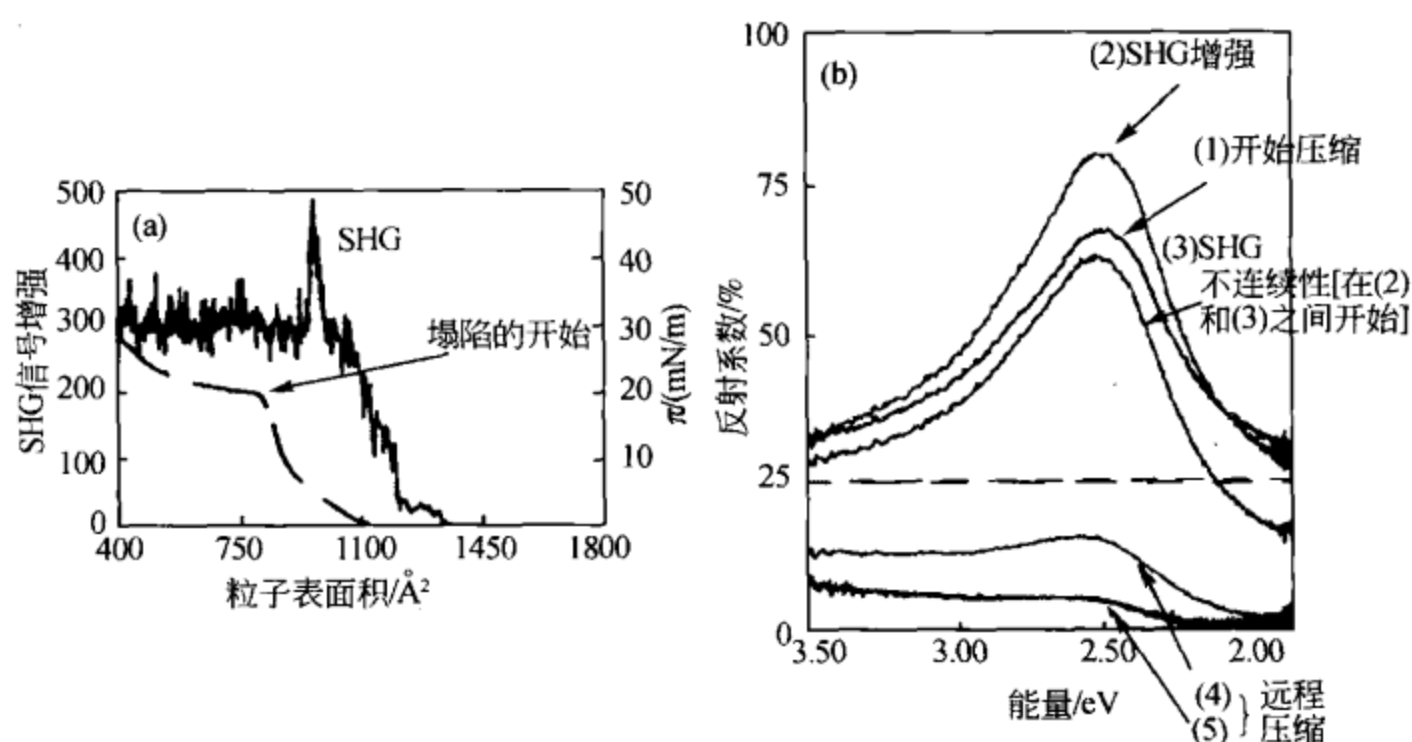


图 12.30 银单层薄膜的阻抗光谱和光吸收谱 (张金中 等, 2005)

(a) SHG 信号增强与粒子表面积的关系; (b) UV 光吸收谱

Alivisatos 等提出了一种合成“纳米晶体分子”的方法, 金纳米晶体离散的数目组成了空间的确定结构, 这一结构以 DNA 双螺旋模型 (Watson-Crick model) 为基础。具有特定长度和次序的单股 DNA 低核苷酸吸附在单个纳米晶体上, 加入补充的单股 DNA 模板使其组装成二聚体和三聚体。

自组装的构造单元是磁性纳米晶体, 将会额外地引入一些磁性效应。钴纳米晶体的二维单分子层成块温度为 $58 \sim 63 \text{ K}$ (绝缘体钴纳米晶体的平均尺寸约 5.8 nm)。在三维纳米晶体的自组装中这种差别会更大。磁性测量表明, 165 K 时超顺磁性向铁磁性的转变, 是由紧密堆积的纳米晶体网格中静磁粒子间相互作用造成的。但分散的磁性纳米晶体的稀释溶液, 转变温度为 105 K 。研究结果表明, 自组装中的纳米晶体之间的相互作用会影响磁性。

量子势阱中的量子限制斯塔克谱线碰裂效应对光学调制很有用。在半导体

中,能级由于外部电场的存在而进行协调,因此,纳米尺度的斯塔克谱线碰裂效应很强烈。由于量子效应,不同粒子尺寸的半导体纳米晶体能发出不同的颜色。这一特性可以用来示踪分子或细胞。应用这种技术,可以示踪它们在生物组织中扩散和运动的轨迹,这是纳米晶体在生物医药研究上的应用。

7. 模板辅助纳米自组装

纳米粒子间的相互作用以范德瓦耳斯力为主。这种弱相互作用对于自组装中的有序排列仅仅起到有限的促进作用,自组装的有序性主要是由粒子尺寸、表面钝化层的厚度以及形状决定的。纳米结构自组装的关键是制备大尺寸、长程有序、无缺陷的自堆积结构。溶液化学方法在自组装应用上是理想的,但大尺寸的自组装要借助于模板。模板作为形成有序结构的主体基质,可以制备出大尺寸、结构可控制的自组装结构。

7.1 纳米孔道阵列辅助自组装

电化学腐蚀得到的氧化铝纳米孔穴,是线状和棒状结构自组装的好的模板。酸性电解质中铝可在阳极氧化作用下制得氧化铝,阳极多孔氧化铝是带有纳米孔穴排列的自组装结构,这种阳极多孔氧化铝是具有中心的、圆柱形的、尺寸均一的孔穴,即圆柱形六角小腔的堆积排列。这些孔穴是纳米小腔体,可以制作成一系列的纳米结构,例如磁性纳米棒阵列用于纵向磁数据存储、光学器件、功能电极和电子发光显示器件。利用这些结构作为模板,已经合成了Y形、线形碳纳米管和半导体纳米线。

利用导体金属注射到沟槽绝缘面上,可以制备长的、纳米尺寸的金属线,已经制出长 $50\text{ }\mu\text{m}$,宽 200 nm ,堆积密度 $5\times 10^8\text{ cm}^{-2}$ 的大面积排列的纳米线。

利用分子结构可以得到超小尺寸的沟槽,如石墨型碳纳米线的规则包覆,以及介观基质MCM-41的 3 nm 宽的六角形沟槽。通过蒸汽或溶液转移引入丙烯腈单体,并在带有自由基引发剂的槽中聚合。槽内聚丙烯腈的热解会产生丝状物,这些丝状物的微波传导率是块状炭化聚丙烯腈的10倍。

7.2 纳米自然结构在自组装中的应用

生物结构是分子水平或细胞水平的自组装。细菌的S层,包含着原始细菌细胞被覆的自然特征。S层是单个蛋白质或糖蛋白分子的二维晶体结构,在 $3\sim 30\text{ nm}$ 范围内的形态单元的间隔,显示了斜方、正方、六角晶格的对称性。大多数的S层厚度在 $5\sim 15\text{ nm}$,具有尺寸均一的微孔,其形态结构在 $2\sim 6\text{ nm}$ 范围

内。S 层可以作为 5 nm 尺寸的 CdS 纳米晶体有序二维排列原位成核的模板。

纳米结构的 TiO_2 保护面可以用蛋白质晶体做模板来制备。从生物晶体到金属氧化物膜，再到石墨衬底的转变，是通过平行操作来实现的。直径为 10 nm 的孔穴的周期性排列是通过光滑石墨表面快原子束研磨制得的，以石墨表面 3.5 nm 厚的 TiO_2 面作为保护层。利用可控化学腐蚀，这种保护层技术可以用来制备硅表面的硅 QDs。

光导纳米晶体自组装也是一种控制纳米晶体自组装的有效方法，应用光敏基质和合适的防护层，在基质上形成不同的自组装花样。如表面结合的氨基基团可以衍生出硫烃终端，因此 CdS、CdSe 以及其他的半导体或金属纳米晶体的光导自组装也是可行的。

7.3 碳纳米管阵列的催化辅助生长

用 CVD 法生长碳纳米管 (CNTs) 时，生长速率依赖于金属催化剂，如 Fe 和 Ni，金属粒子作为催化活点可以促进碳原子规则生长。金属粒子能够固定 CNTs 的底部，或者在反应初期依赖于纳米粒子和衬底间的键合力。一个纳米粒子总是对应于一个 CNTs 的形核和生长，如果催化粒子的分子分布能在衬底表面上进行控制，那么会形成由催化剂决定的具有垂直模式排列的线状 CNTs。图 12.31 给出了由 CVD 法直线生长的 CNTs 图像。直线 CNTs 的生长是自组装过程。这类结构在电子场发射显示和环境净化方面有独特的应用。

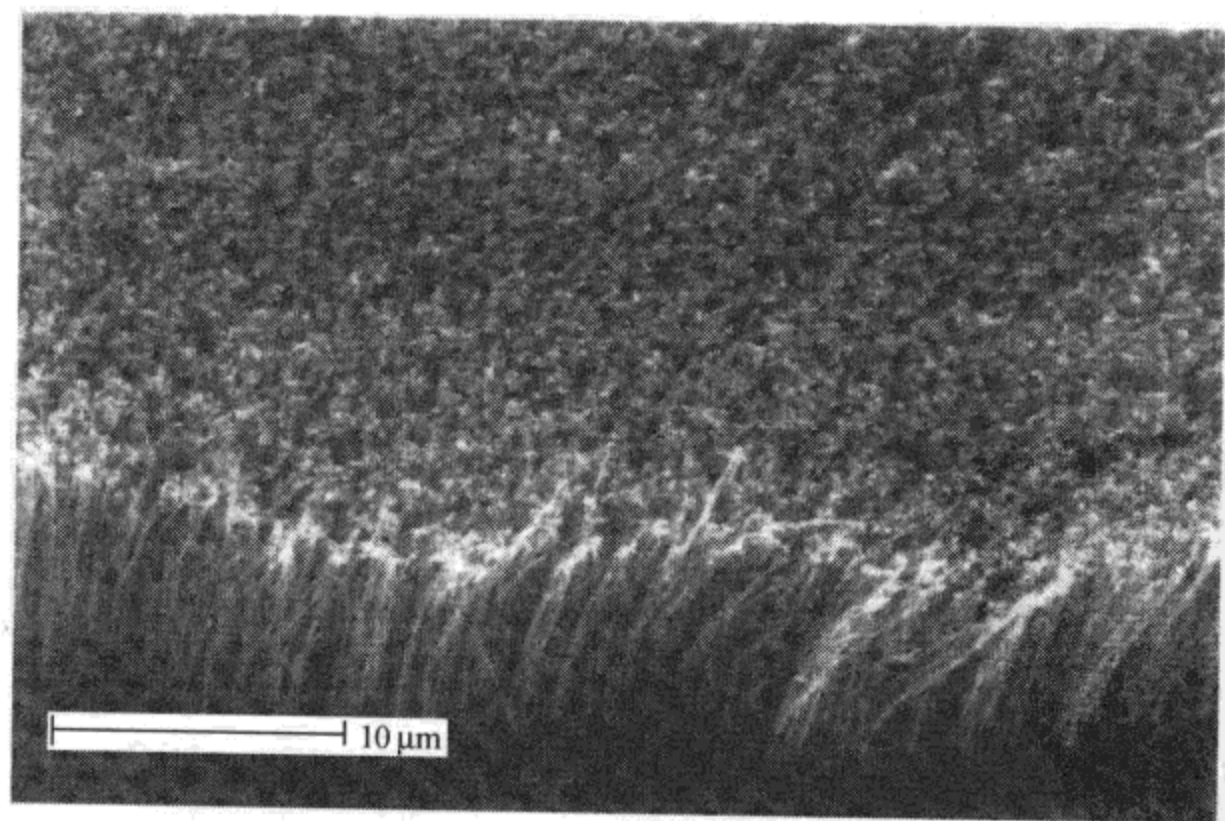


图 12.31 CVD 法制备的 CNTs 图像 (张金中等, 1999)

第十三章 晶体的 X 射线分析

1. X 射线分析基础

1.1 X 射线发现

1895 年，伦琴发现了 X 射线，1901 年获诺贝尔物理学奖。1912 年，劳厄发表了计算衍射条件的劳厄方程，1914 年获诺贝尔物理学奖。布拉格提出了布拉格方程，1915 年获诺贝尔物理学奖。此后，X 射线给晶体学研究带来飞速发展。

X 射线和可见光一样属于电磁辐射，但其波长比可见光短得多，约为 $10^{-2} \sim 10^2 \text{ \AA}$ 。X 射线的频率大约是可见光的 10^3 倍，所以它的光子能量比可见光的光子能量大得多，具有明显的粒子性。

波长短的 X 射线为硬 X 射线，波长长的 X 射线为软 X 射线。软、硬表示 X 射线穿透物质的能力。用于结构分析和成分分析的一般为短波长的 X 射线，用于医学透视的一般为长波长的 X 射线。

X 射线光学具有与普通光学相似的理论基础，但两者的性质却有很大的区别，X 射线与物质相互作用时产生的效应和可见光也迥然不同。

1.2 X 射线的性质

1.2.1 一般性质

X 射线和其他电磁波一样，能产生反射、折射、散射、干涉、衍射、偏振和吸收等现象。但是，在通常实验条件下，很难观察到 X 射线的反射。只有在其掠射角极小（不超过 $20' \sim 30'$ ）时，X 射线能产生全反射。对于所有的介质，X 射线的折射率 n 都小于但近于 1，几乎不能被偏折到有实际用途的程度，不能像可见光那样用透镜成像。

1.2.2 衍射性质

在物质的微观结构中，原子和分子的距离（ $1 \sim 10 \text{ \AA}$ ）正好在 X 射线的波长范围内，晶体对 X 射线的散射和衍射能够传递丰富的微观结构信息。X 射线应用研究，都集中在散射和衍射现象上，X 射线衍射方法是研究物质微观结构的主要方法。

1.2.3 穿透性质

X 射线可以穿透许多物质。在穿透物质的过程中，被吸收的程度则与物质的组成、密度和厚度有关。X 射线与物质之间的物理作用有入射线被电子散射（衍射）以及入射线能量被原子吸收。

1.2.4 散射性质

X 射线散射又分为两种：一种是只引起 X 射线方向的改变，不引起能量变化的散射，称为相干散射，这是 X 射线衍射的物理基础；另一种是既引起 X 射线光子方向改变，也引起其能量改变的散射，称为不相干散射。

1.2.5 吸收性质

物质吸收 X 射线主要表现为光电效应、俄歇效应和热效应。光电效应产生光电子和二次 X 荧光，用于物质成分的分析（XPS、XRF）。俄歇效应产生俄歇电子，也可用于对物质的成分分析。热效应可以使物质发热。

1.3 X 射线管的类型

高速运动的电子束流轰击样品时，还会产生一些重要的 X 射线信号。有多种 X 射线产生机制，但能获得足够强度的 X 射线的方法是用高速电子束轰击阳极靶的表面，X 射线管工作原理如图 13.1 所示。

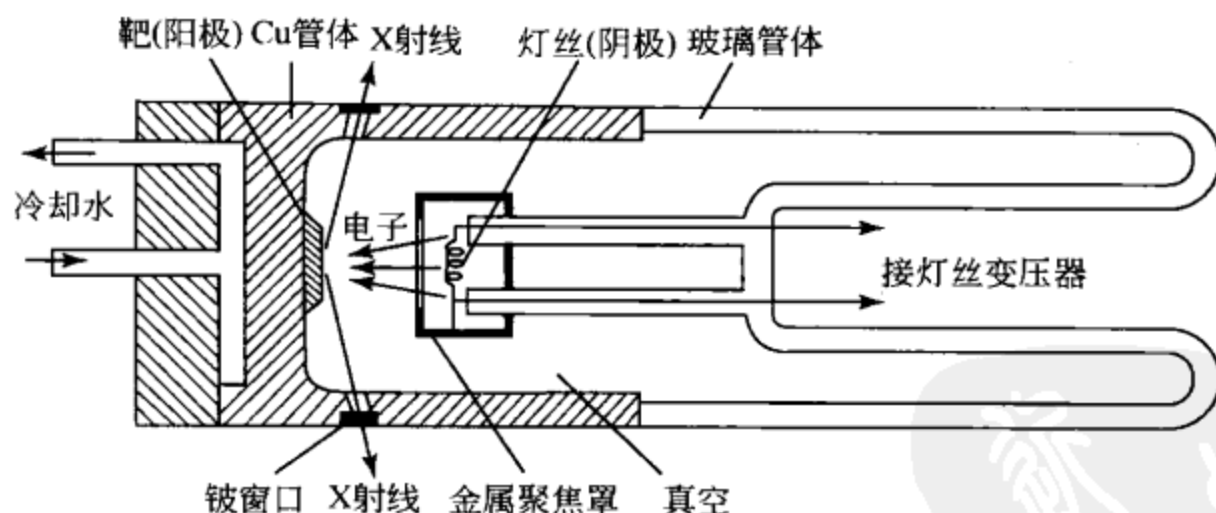


图 13.1 X 射线管工作原理

当灯丝被电流加热至 2000 °C 时会产生大量的热电子，在高电压的作用下高速电子轰击到靶面上。高速电子到达靶面，其动能部分转变为辐射能，以 X 射线的形式释放出来。X 射线管有 3 种类型：①可拆式管；②密封式管；③转靶式管。

2. 晶体对 X 射线的衍射

2.1 衍射的概念

X 射线作用到晶体上会发生衍射现象，这是一种重要性质。晶体结构（原子、分子或离子的排列）具有三维周期性。当 X 射线被晶体散射时，散射光的波长等于入射光波长，因此会互相干涉，在一些特定的方向加强，产生衍射效应。

晶体可能产生衍射的方向取决于晶体结构的类型及其基本参数（晶胞参数、晶面间距等），即取决于晶体构型的几何性质。

产生衍射的强度取决于晶胞中的原子种类、数量及其具体分布排列，取决于晶体的实质内容。光波的合成条件：波长相等，光程差 = 波长的整数倍。

2.2 劳埃方程

一个行列对 X 射线的衍射见图 13.2。行列为结点间距相等的一系列原子，原子间距彼此相等、无限重复。波长为 λ 的单色 X 射线从某一方向作用到行列上（即照射到行列中的原子上），则可由行列中的原子产生出波长等于入射光波长的二次 X 射线。

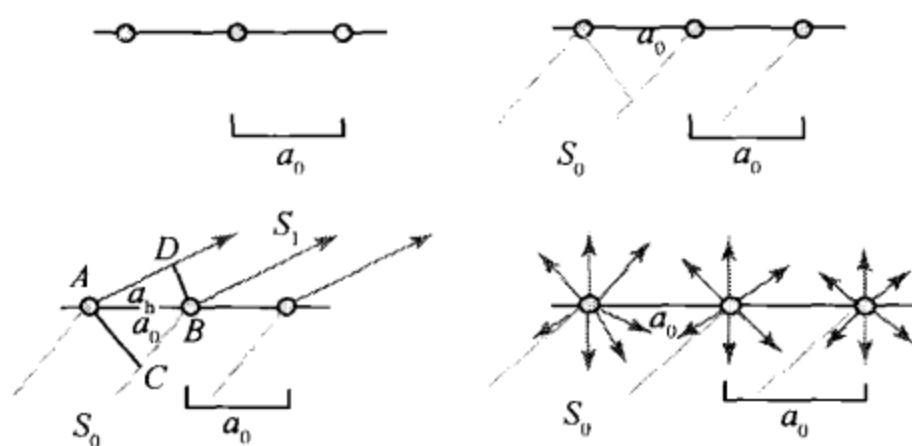


图 13.2 一个行列对 X 射线的衍射

原子产生二次射线（即散射出二次射线）的特点是保持原来的光波相位连续。尽管每个原子产生的二次射线是非常微量的，但由于晶体具有无限多个原子，因此，多个原子产生的二次散射互相叠加，将得到强度可观的二次射线信号。其一方向产生衍射（干涉加强）的条件：相邻原子产生二次射线，其光程差等于 $n\lambda$ 。

入射线方向 S_0 ，与行列夹角 α_0 。假定在 S_1 方向产生了衍射信号，则这时相邻原子产生的二次射线的光程差为

$$\begin{aligned}\Delta &= AD - CB = Ab\cos\alpha_h - AB\cos\alpha_0 = a_0(\cos\alpha_h - \cos\alpha_0) \\ &= h\lambda (h = 0, \pm 1, \pm 2 \cdots)\end{aligned}$$

由公式可知，衍射线必须与行列成 α_h 角，即与行列夹角为 α_h 的方向都可产生衍射，见图 13.3，因此衍射线分布在一个圆锥面上，圆锥的半顶角为 α_h 。

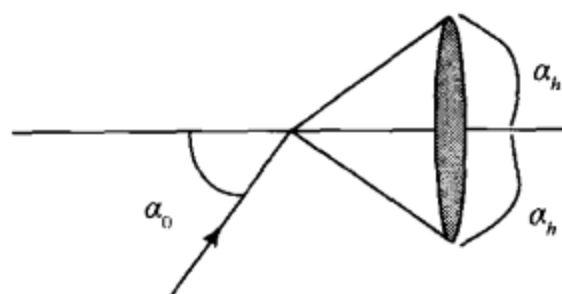


图 13.3 衍射线分布在一个半顶角为 α_h 的圆锥面上

h 每取一个整数值 ($0, \pm 1, \pm 2 \cdots$)，即形成一个圆锥状衍射面，因此最终的衍射效果为一套圆锥，如图 13.4 所示。

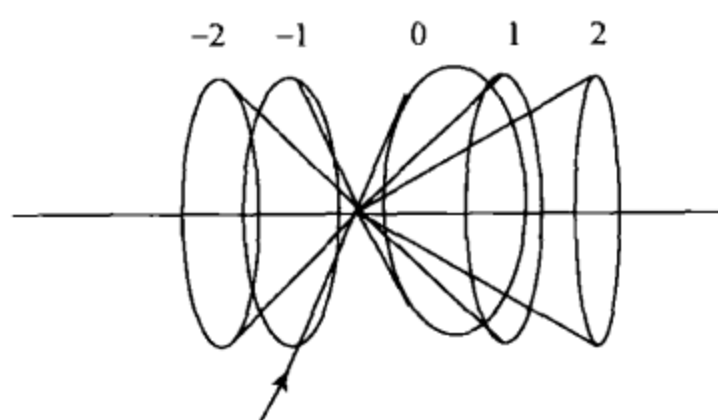


图 13.4 衍射效果为一套圆锥

当入射方向为特殊方向 ($\alpha_0 = 90^\circ$) 时 (图 13.5)，

$$\begin{aligned}\alpha_0 \cos\alpha_h &= h\lambda \\ \cos\alpha_h &= h\lambda/\alpha_0\end{aligned}$$

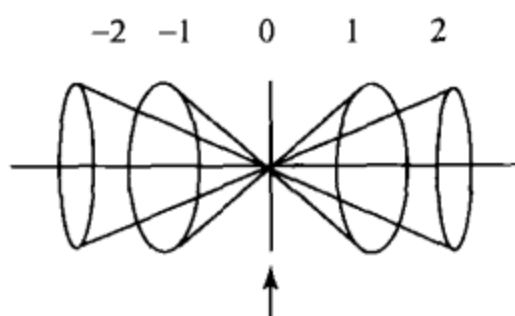


图 13.5 入射方向为特殊方向 ($\alpha_0 = 90^\circ$) 时

一个晶层 (面网层) 对 X 射线的衍射 (图 13.6)，得到两个方向相交的行列，X 行列和 Y 行列，其结点间距分别为 a_0 ， b_0 ，入射线分别与其夹角为 α_0 ， β_0 。

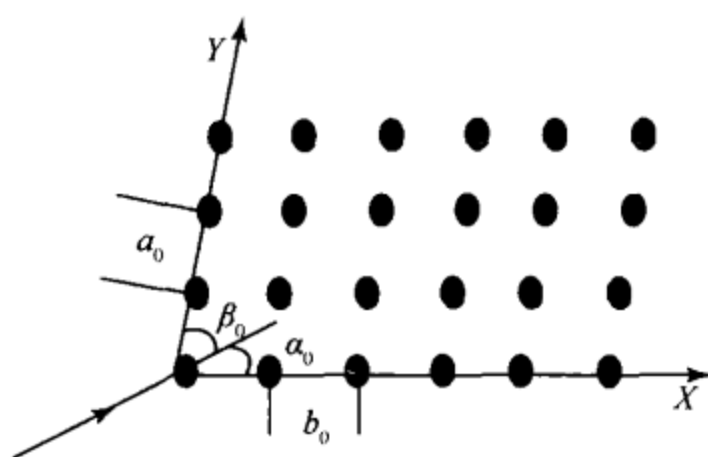


图 13.6 一个晶层（面网层）对 X 射线的衍射

因此可按两个相交行列来考虑去衍射效应，满足两个行列的衍射方向，必须满足：

$$\begin{cases} a_0(\cos\alpha_h - \cos\alpha_0) = h\lambda \\ b_0(\cos\beta_k - \cos\beta_0) = k\lambda \end{cases} \quad (h, k = 0, \pm 1, \pm 2 \dots)$$

最终的衍射方向为两个方向圆锥（两套圆锥）的交线，见图 13.7。

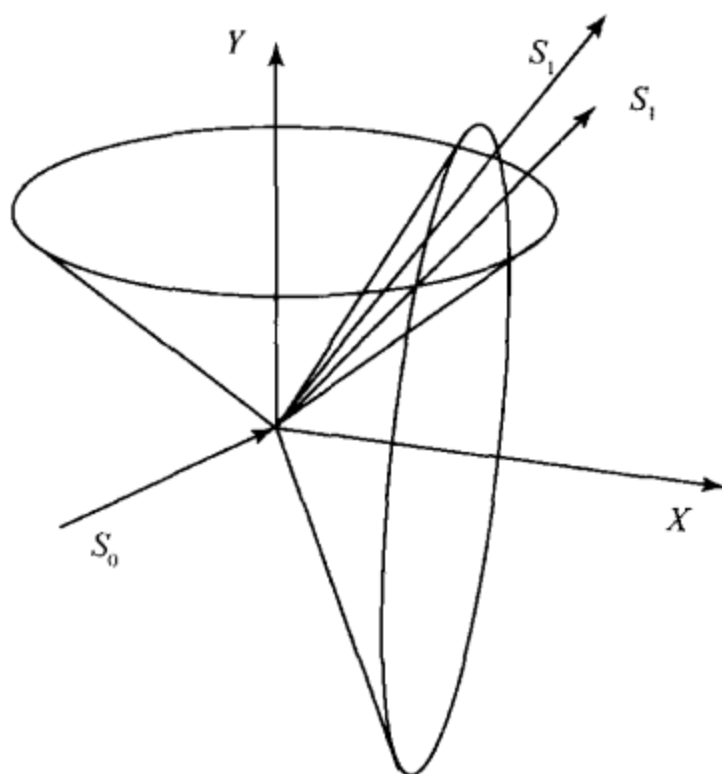


图 13.7 衍射方向为两个方向圆锥（两套圆锥）的交线

同样道理，三个方向的结晶格子所形成的衍射为三个方向圆锥的公共交线，见图 13.8。

要满足的方程式如下：

$$\begin{cases} a_0(\cos\alpha_h - \cos\alpha_0) = h\lambda \\ b_0(\cos\beta_k - \cos\beta_0) = k\lambda \\ c_0(\cos\lambda_l - \cos\lambda_0) = l\lambda \end{cases} \quad (h, k, l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots)$$

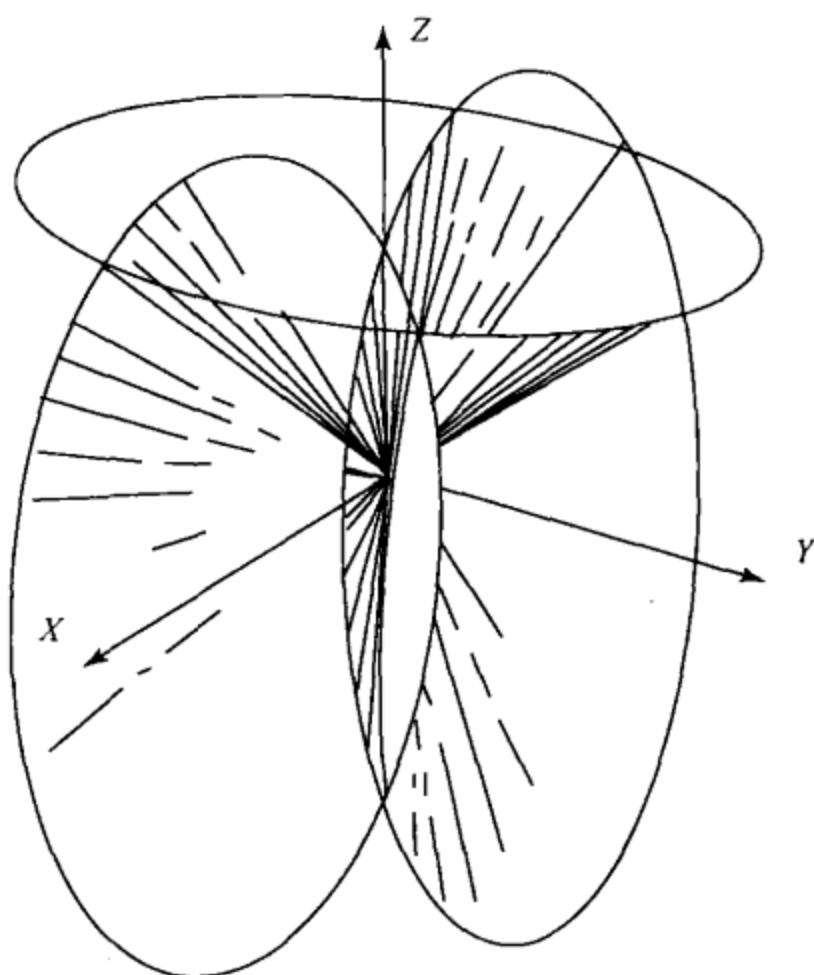


图 13.8 晶体格子形成的衍射为三个方向圆锥的公共交线

在直角坐标系的情况下，还有一个几何表达式： $\cos 2\alpha_h + \cos 2\beta_k + \cos 2\gamma_l = 1$ 。

以上四个方程式统称为劳埃方程式。式中， a_0, b_0, c_0 为晶胞轴长； $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ 为入射线夹角； $\alpha_h, \beta_k, \gamma_l$ 为衍射线夹角； λ 为 X 射线的波长； h, k, l 取整数（衍射指数，等同于面网符号）。

2.3 布拉格方程式

晶体的空间格子可划分为一族平行且等间距的面网。例如对于等轴晶系， $d_{001} = a$ ；即 (001) 面网组的面网间距等于 a ，并且彼此平行。设有一组面网，间距为 d_{hkl} ，一束平行的波长为 λ 的 X 射线照射到该面网上，入射角为 θ 。假定在其“反射”位置产生了干涉加强的现象，即产生了衍射。

现在考虑相邻面产生衍射的条件：如图 13.9 所示的面 1, 2, 3... 间距为 d_{hkl} ，相邻两个面上的入射线和散射线的光程差为 $MB + BN$ ，而 $MB = BN = d_{hkl} \sin \theta$ ，即光程差为 $2d_{hkl} \sin \theta$ ，当光程差为波长 λ 的整数倍时，相干散射波就能互相加强从而产生衍射。由此得晶面族产生衍射的条件为

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

式中， n 为 1, 2, 3... 称为衍射级数； θ 为相应 n 值的衍射角。该式即为布拉格方程，是 X 射线晶体学中最基本的方程之一，见图 13.9。

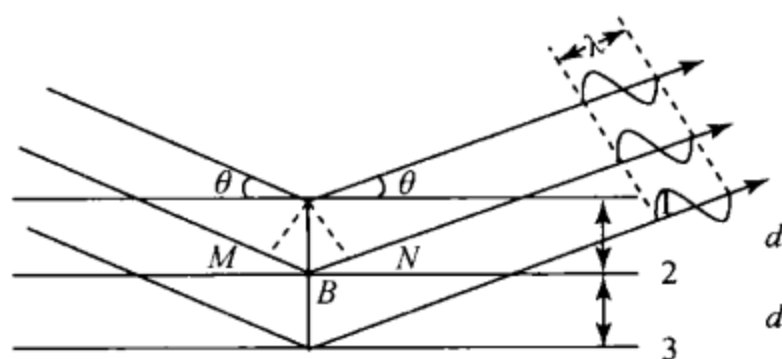


图 13.9 布拉格方程的证明

可以把晶体对 X 射线的衍射看成“反射”。只有符合布拉格方程的反射才能发生，又常称为“选择反射”。

2.4 两种方程式的统一

将劳埃方程式变形：

$$\begin{cases} (\cos\alpha_h - \cos\alpha_0) = h\lambda/a \\ (\cos\beta_k - \cos\beta_0) = k\lambda/b \\ (\cos\gamma_l - \cos\gamma_0) = l\lambda/c \end{cases}$$

左边的平方和经数学变换后为 $4\sin^2\theta$ 。右边的平方和为 $(h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2) \lambda^2 = \lambda^2/d_{hkl}^2$ 。布拉格方程式有普通形式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 和标准形式 $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ 。

2.5 布拉格方程式的意义

1) 由 $\lambda = 2d\sin\theta$ 可知，面网间距越大，衍射角 θ 越小，见图 13.10。

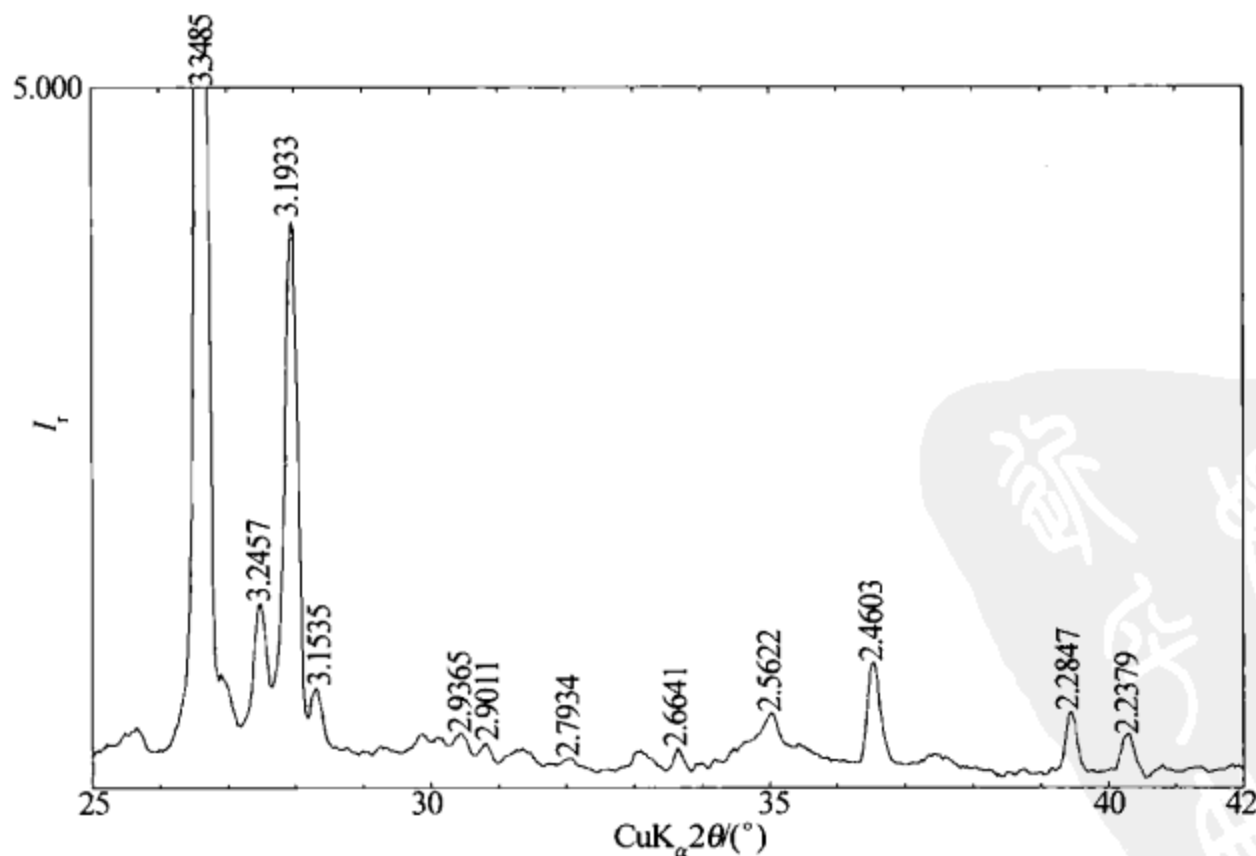


图 13.10 面网间距越大，衍射角 θ 越小

2) 根据 $\lambda = 2d\sin\theta$, 可求得 d , $d = \lambda / (2\sin\theta)$ 即固定波长, 通过测定衍射角度的方法求得 d 。

从而产生了两种不同类型的 X 射线衍射方法 (固定波长, 通过测定衍射角的方法求得 d): 多晶方法 (粉末法) 用于物相分析, 单晶方法用于晶体结构解析。

2.6 布拉格方程式和衍射方向

对于特定的面网, 如 (110), 产生符合布拉格方程的衍射如图 13.11 所示, 因此, 在实际测量中所得到的衍射角度都为 2θ 。

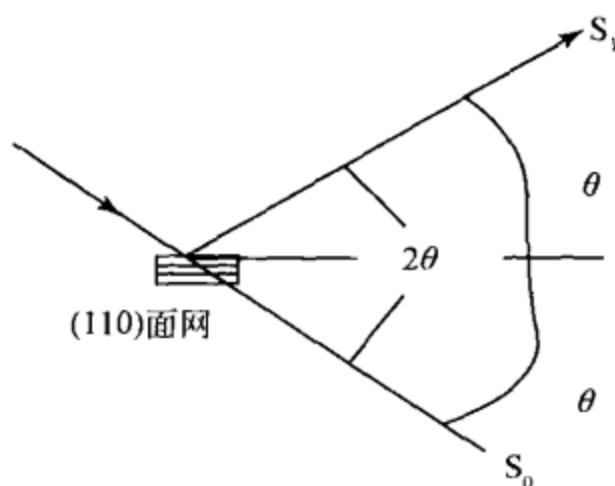


图 13.11 衍射角的 2θ 角度表示

2.7 面网间距检测范围

根据 $\lambda = 2d\sin\theta$, $d = \lambda / (2\sin\theta)$, $\theta = 90^\circ$ 时, 能获得最小的 d , 等于波长的一半; $\theta \rightarrow 0$ 时, d 为无穷大。因此, 理论上能检测到的面网间距范围为 $\lambda/2 \rightarrow \infty$ 。

接近于 0° 的位置有入射光直射的干扰, 因此总有一个衍射盲区。一般的衍射分析仪器, 盲区为 $0 \sim 3^\circ$, 因此所检测的面网间距范围约为 $0.8 \sim 3 \text{ nm}$ (Cu 靶)。

小角衍射仪, 只分析 $0.5 \sim 5^\circ$ 范围内的衍射, 分析范围为 1 nm 至几十纳米。

3. 晶体结构的 X 射线分析原理

3.1 晶体结构的 X 射线研究

1855 年, 布拉维推导出晶体的空间格子只有 14 种, 为近代晶体结构学理论奠定了基础。1889 年, 晶体学家费德洛夫 (俄, Federov) 推导出晶体结构的一切可能的空间对称形式, 即 230 种空间群。此后, 申弗利斯等分别推导出相同的 230 个空间群。晶体结构的几何理论日趋完善。1909 年, 劳厄提出了 X 射线

通过晶体会出现干涉现象，证明了晶体格子构造的客观性，开创了晶体学研究新时代，为研究固体状态提供了一种威力空前的方法。

X 射线分析使晶体结构和分子构型的测定从推断转为测量，这一进展对整个科学的发展有着重要的意义。此后，法国学者布拉格父子在一个不长的时期内测定了许多晶体结构，改善了晶体结构测定的理论和实验技术，从而开拓了晶体结构研究的新领域。

X 射线的发现与应用使晶体形态学进一步发展到晶体结构学。从 1909 年 X 射线通过晶体产生衍射效应的实验第一次获得成功以来，所有已知晶体结构的测定基本上都是应用上述方法做出的。大量的实际晶体的结构被揭示出来，并在此基础上发展建立起了研究晶体成分和晶体结构的学科，即晶体化学。

晶体结构的 X 射线分析是一种传统经典的研究方法，近百年来，X 射线分析方法在晶体结构和晶体化学研究方面占据统治地位。现代测试分析方法，如电子显微分析、扫描隧道显微分析、原子力显微分析的发展，开拓了晶体结构和晶体化学研究的新领域，但还需清楚地认识到，晶体结构的 X 射线分析研究仍然占有不可替代的地位。

3.2 晶体对 X 射线的衍射

3.2.1 衍射方向和衍射强度

X 射线与晶体作用后，产生的衍射效应包括两个方面：一个是 X 射线衍射的方向，一个是 X 射线衍射的强度。

1) 衍射方向

布拉格方程和劳厄方程确定了衍射方向与晶体结构基本周期的关系，通过对衍射方向的测量，可以确定晶体结构的对称类型和晶胞参数。

2) 衍射强度

X 射线对于晶体的衍射强度是指在一定的衍射方向上的衍射强度，衍射强度可用来测定原子在晶胞中的位置，衍射强度决定于晶体中原子的元素种类及其排列分布的位置。

3) 晶体的 X 射线衍射

一些 X 射线穿过晶体时作用在一个电子上会引起波长不变的散射，这是一个电子引起的相干散射；一个原子的多个电子集合的干涉现象可说明原子的散射；晶体中原子呈规则排列，系列原子散射产生的干涉结果，在特定的方向上散射的 X 射线具有一定的强度，这就是晶体的 X 射线衍射。

3.2.2 电子的 X 射线衍射

X 射线是一束波长较短的电磁波，其波长约为 $0.001 \sim 10 \text{ nm}$ ，在其传播的垂直方向有电矢量与磁矢量。在电场作用下电子产生振动，振动的电子成为一个辐射源，在一些方向产生了具有相同波长的次生电磁波，产生电场强度。X 射线分析中磁场强度很小，可忽略不计。

3.2.3 一个原子的散射作用

原子由原子核及核外电子组成，由于核的质量比电子大得多，而散射能力与质量成反比，因此讨论原子的 X 射线散射时，不考虑核散射的影响。原子对 X 射线的散射能力是随原子的电子数而递增的，并和电子的分布有关，还和衍射角 θ 及 X 射线波长 λ 有关。原子在空间有一定的体积，核外电子按一定的轨道分布，原子对 X 射线的散射强度不是简单等于一个电子的散射强度的倍数。一个原子的散射是各部分电子散射波干涉的结果，原子散射振幅为各部分振幅的积分，这一结果为原子散射因子。

3.2.4 一个晶胞对 X 射线的散射及结构因子

晶胞由 3 个平移矢量 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 所确定，晶胞中有 n 个原子。设第 j 个原子在晶胞中的分数坐标为 (x_j, y_j, z_j) ，原子散射因子为 f_j ，原子 j 到坐标原点的矢量为 \mathbf{r}_j ，见图 13.12 (a)。

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c} \quad (13.1)$$

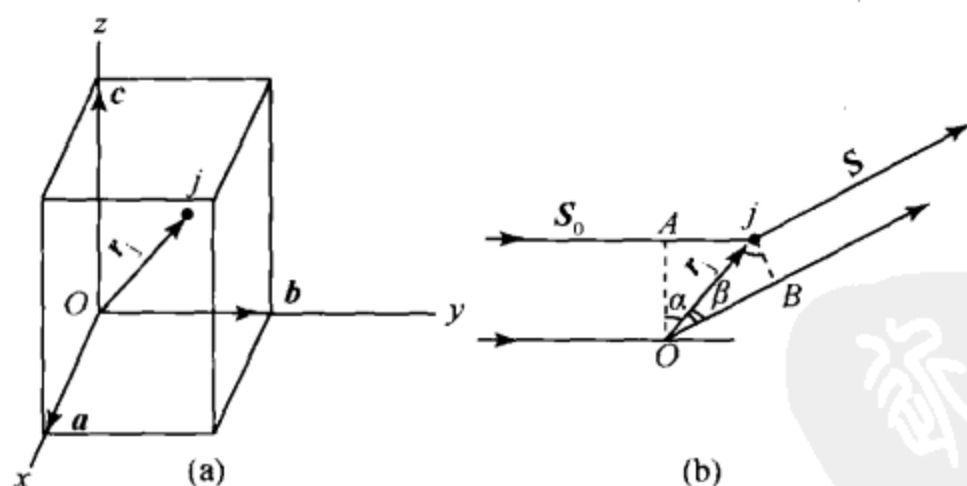


图 13.12 晶胞中 j 原子与原点 O 所散射波的光程差

X 射线通过晶体后由 j 原子所散射的波与原点散射的 X 射线波会产生光程差 [图 13.12 (b)]：

$$\Delta = OB - A_j = r_j \sin \beta - r_j \sin \alpha$$

用 S_0 、 S 分别代表入射 X 射线和衍射线的单位矢量, 即

$$r_j \cdot S_0 = |r_j| \cdot |S_0| \cos(90^\circ - \alpha) = |r_j| \sin \alpha$$

$$r_j \cdot S = |r_j| \cdot |S| \cos(90^\circ - \beta) = |r_j| \sin \beta$$

$$\text{则} \quad \Delta = S \cdot r_j - S_0 \cdot r_j = r_j \cdot (S - S_0) \quad (13.2)$$

倒易空间的衍射方程为

$$S - S_0 = \lambda H \quad (13.3)$$

将式 (13.3) 代入式 (13.2) 得

$$\Delta = r_j \cdot H \lambda \quad (13.4)$$

其周相差为

$$\begin{aligned} \alpha &= (2\pi \Delta) / \lambda = 2\pi r_j \cdot H \\ &= 2\pi(x_j a + y_j b + z_j c)(ha^* + kb^* + lc^*) \\ &= 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \end{aligned} \quad (13.5)$$

相角是指原子 j 所散射的波与原点所散射的波的相位差, 它与原子的分数坐标 (x_j, y_j, z_j) 及衍射指数 hkl 有关。

j 原子的衍射能力为 $f_j e^{i\alpha_j}$ (波函数的形式)。

晶胞中有 n 个原子, 每个原子散射波的振幅 (原子散射因子) 分别为 $f_1, f_2, \dots, f_j, \dots, f_n$, 与原点的相位差分别为 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_j, \dots, \alpha_n$ 。 n 个原子的散射波互相叠加, 在 hkl 方向形成合成波, 其指数形式为

$$F_{hkl} = f_1 e^{i\alpha_1} + f_2 e^{i\alpha_2} + \dots + f_j e^{i\alpha_j} + \dots + f_n e^{i\alpha_n} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\alpha_j} \quad (13.6)$$

式中, F_{hkl} 称为衍射 hkl 的结构因子, 其模 $|F_{hkl}|$ 称为结构振幅。

结构因子与原子种类 f_j 及原子在晶胞中的位置 a_j 有关, 物理意义为

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}}$$

$$|F_{hkl}| = \frac{\text{一个晶胞中全部原子所散射的 X 射线合成波的振幅}}{\text{一个电子所散射的 X 射线的振幅}}$$

$$\alpha_{hkl} = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

结构因子 F_{hkl} 是一个波矢量, 也可以用复数形式表示。

3.2.5 影响晶体衍射强度的因子

1) 理想小晶体的衍射

晶体是由无限多个晶胞构成的, 一个小晶体对 X 射线散射时可设定: ①晶体的各部分为同一点阵, 它们的散射波都是具有确定周期关系的相干波。②晶胞间与晶体和观察点之间的距离相比要小得多, 因此从晶体各处发出的散射线是平行的。③忽略晶体对入射 X 射线的吸收, 从而入射线对晶体中每个晶胞的作用都

相同。

一个晶胞的散射强度为 $I_e |F_{hkl}|^2$ ，在上述条件下，整个晶体的衍射强度为

$$I_{hkl} = NI_e |F_{hkl}|^2$$

式中， N 为一个小晶体内的晶胞总数； I_e 为一个电子的衍射强度。

2) 镶嵌晶体的衍射强度

实际晶体都具有镶嵌结构，由取向相差几秒乃至几分的镶嵌晶块组成，入射的 X 射线具有一定的发散度。

(1) 若原始 X 射线是完全平行的，每一组面网只有晶体取向位置满足布拉格方程 $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$ ，并对应于 θ_{hkl} 时才能产生散射。但实际晶体与一束 X 射线相遇，晶体各面网的“反射”有一定区间，衍射宽度增加。随原始 X 射线发散角度的增大，衍射的斑点就越大。

(2) 晶体中有镶嵌晶块时，各镶嵌小晶体的取向稍有不同，因此在某一衍射位置上能产生衍射的小晶块的数目随镶嵌晶体的取向分布而有不同。

所以，在实际晶体结构测定时，需建立衍射的积累能量及积分反射的概念来测量和计算衍射强度，对衍射强度进行极化因子（偏振因子）、积分因子（角速度因子）、温度因子、吸收因子、多重因子、消光影响的修正。

3.3 晶体几何参数计算

3.3.1 衍射点的指标化和面网间距

根据各晶系的下列公式，可以对衍射点指标化，求出有关的晶体几何参数 a 、 b 、 c ， a 、 b 、 g 和晶面符号 (hkl) 。

立方晶系：
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

六方及三方晶系取六方晶胞：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$

六方及三方晶系取菱形晶胞：

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$$

四方晶系：
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} + (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$

斜方晶系：
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

单斜晶系：
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \theta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \theta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \theta}$$

$$\text{三斜晶系: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk) + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl$$

式中,

$$\begin{aligned} S_{11} &= bcsin\alpha \\ S_{12} &= abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) \\ S_{22} &= (acsin\beta)^2 \\ S_{23} &= a^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) \\ S_{33} &= (absin\gamma)^2 \\ S_{13} &= ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta) \end{aligned}$$

3.3.2 结点间距

空间格子中任一行列的结点间距 (T) 可按各晶系计算公式中的晶胞参数 a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ 和行列符号 $[uvw]$ 计算出来。

$$\text{立方晶系: } T_{uvw}^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

$$\text{六方及三方晶系取六方晶胞: } T_{uvw}^2 = (u^2 + v^2 - uv)a^2 + w^2c^2$$

六方及三方晶系取菱形晶胞:

$$T_{uvw}^2 = a^2[u^2 + v^2 + w^2 + 2\cos\alpha(uv + vw + wu)]$$

$$\text{四方晶系: } T_{uvw}^2 = (u^2 + v^2)a^2 + w^2c^2$$

$$\text{斜方晶系: } T_{uvw}^2 = u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2$$

$$\text{单斜晶系: } T_{uvw}^2 = u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2 + 2uwaccos\beta$$

$$\begin{aligned} \text{三斜晶系: } T_{uvw}^2 &= u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2 + 2vwbccos\alpha \\ &+ 2uwaccos\beta + 2uvabcos\gamma \end{aligned}$$

3.3.3 晶胞体积

晶胞体积 (V) 可由晶胞参数计算出来, 各晶系公式如下:

$$\text{立方晶系: } V = a^3$$

$$\text{立方及三方晶系取六方晶胞: } V = a^2c \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\text{六方及三方晶系取菱形晶胞: } V = a^3(1 - \cos\alpha \sqrt{1 + 2\cos\alpha})$$

$$\text{四方晶系: } V = a^2c$$

$$\text{斜方晶系: } V = abc$$

$$\text{单斜晶系: } V = abcsin\beta$$

三斜晶系:

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$$

3.4 系统消光及空间群的确定

在晶体的 X 射线衍射中, 常有许多衍射点规律、系统地不出现, 这种现象称为系统消光。系统消光是由晶体中的非整平移量引起的, 与晶体中带心点阵类型 (格子类型)、滑移面及螺旋轴相关。

3.4.1 格子类型的作用

以体心格子为例, 晶胞中有一原子的坐标为 (x_j, y_j, z_j) , 必有坐标为 $(\frac{1}{2} + x_j, \frac{1}{2} + y_j, \frac{1}{2} + z_j)$ 相同种类的原子。它们对结构因子的贡献为

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} + f_j e^{i2\pi[\frac{1}{2}(h+k+l) + hx_j + ky_j + lz_j]} \\ &= f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} [1 + e^{i\pi(h+k+l)}] \end{aligned}$$

根据欧拉公式,

$$e^{i\pi(h+k+l)} = \cos\pi(h+k+l) + i\sin\pi(h+k+l)$$

由于 $h+k+l$ 是整数, $i\sin\pi(h+k+l) = 0$, 因此

$$1 + e^{i\pi(h+k+l)} = 1 + \cos\pi(h+k+l) = 2\cos^2 \frac{\pi}{2}(h+k+l)$$

$$F_{hkl} = 2\cos^2 \frac{\pi}{2}(h+k+l) \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

用 $G(hkl)$ 表示 $2\cos^2 \frac{\pi}{2}(h+k+l)$, 当 $h+k+l=2n$, $G(hkl) = 2$ 时,

$$F_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}; \text{ 当 } h+k+l=2n+1, G(hkl) = 0 \text{ 时, } F_{hkl} = 0.$$

这就是体心格子的消光条件。其他带心的晶胞也可以推导, 如表 13.1 所示。

表 13.1 格子类型的衍射条件

格子类型	衍射条件	格子类型所决定的平移量	$G(hkl)$
P	没有	没有	1
A	$hkl: k+l=2n$	$b/2 + c/2$	2
B	$hkl: h+l=2n$	$a/2 + c/2$	2
C	$hkl: h+k=2n$	$a/2 + b/2$	2
I	$hkl: h+k+l=2n$	$a/2 + b/2 + c/2$	2

续表

格子类型	衍射条件	格子类型所决定的平移量	$G(hkl)$
F	$hkl: h+k=2n$	$a/2+b/2$	4
	$hkl: k+l=2n$	$b/2+c/2$	
	$hkl: h+l=2n$	$a/2+c/2$	
R_{hex}	$hkl: -h+k+l=3n$ (正)	$a/3+2b/3+2c/3$ $2a/3+b/3+c/3$	3
	或	$a/3+2b/3+c/3$	3
	$hkl: h-k+l=3n$ (负)	$2a/3+b/3+2c/3$	

3.4.2 螺旋轴的作用

在空间群 $P2_1$ 中, 由 2_1 ($//b$) 轴联系的原子为 (x_j, y_j, z_j) 、 $(\bar{x}_j, \frac{1}{2}+y_j, \bar{z}_j)$, 其结构因子

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_j e^{i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} + f_j e^{i2\pi(h\bar{x}_j+ky_j+l\bar{z}_j+k/2)} \\ &= f_j e^{i2\pi ky_j} [e^{i2\pi(hx_j+lz_j)} + e^{i\pi(h\bar{x}_j+ky_j+l\bar{z}_j+k/2)}] \end{aligned}$$

若 h, l 都为零:

$$F_{0k0} = f_j e^{i2\pi ky_j} \{1 + e^{i2\pi k/2}\}$$

$$F_{0k0} = (1 + e^{i2\pi k/2}) \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi ky_j}$$

$$G(0k0) = 1 + \cos \pi k = 2 \cos^2 \frac{\pi}{2} k$$

当 $k=2n$, $G(0k0)=2$ 时, $F_{0k0} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi ky_j}$;

当 $k=2n+1$, $G(0k0)=0$ 时, $F_{0k0}=0$ 。

这就是 $2_1//b$ 的消光条件。在 b 方向有 2 次螺旋轴时, 在 $0k0$ 的衍射中, k 为奇数的衍射点都不出现。

各种螺旋轴的衍射条件列入表 13.2 中。

表 13.2 各种螺旋轴的衍射条件

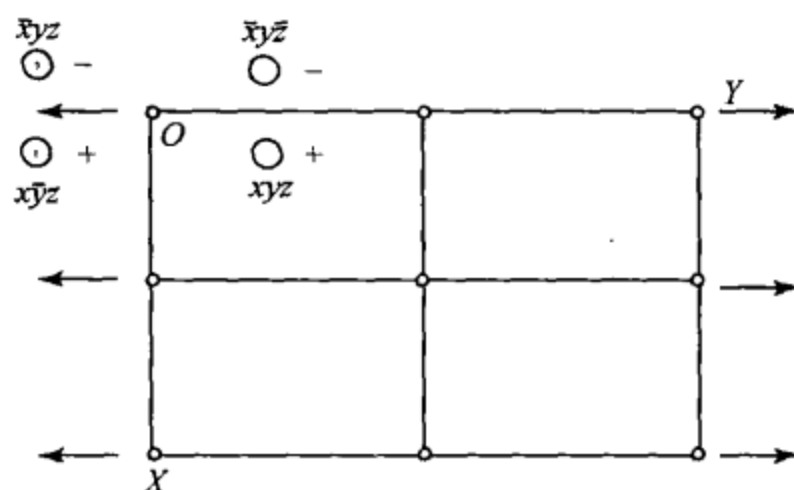
螺旋轴	方位	衍射条件	平移量
2_1	平行 a	$h00: h=2n$	$a/2$
2_1	平行 b	$0k0: k=2n$	$b/2$
2_1	平行 c	$00l: l=2n$	$c/2$

续表

螺旋轴	方位	衍射条件	平移量
3_1 或 3_2	平行 c	$000l; l = 3n$	$c/3, 2c/3$
4_1 或 4_3	平行 c	$00l; l = 4n$	$c/4$
4_2	平行 c	$00l; l = 2n$	$2c/4 (c/2)$
6_1 或 6_5	平行 c	$000l; l = 6n$	$c/6, 5c/6$
6_2 或 6_4	平行 c	$000l; l = 3n$	$2c/6, 4c/6 (c/3, 2c/3)$
6_3	平行 c	$000l; l = 2n$	$3c/6 (c/2)$

3.4.3 滑移面的作用

以空间群 Pc 为例, 见图 13.13, 由 c 滑移面联系的一般等效点系原子的坐标为 $(x_j, y_j, z_j); (x_j, \bar{y}_j, \frac{1}{2} + z_j)$, 其结构因子:

图 13.13 空间群 Pc 沿 c 轴投影

$$F_{hkl} = f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} + f_j e^{i2\pi(hx_j + k\bar{y}_j + lz_j + l/2)}$$

$$= f_j e^{i2\pi(hx_j + lz_j)} (e^{i2\pi ky_j} + e^{i2\pi(k\bar{y}_j + l/2)})$$

若 $k=0$,

$$F_{h0l} = (1 + e^{i\pi l}) \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + lz_j)}$$

$$= 2 \cos^2 \frac{\pi}{2} l \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + lz_j)}$$

当 $l=2n$, $G(h0l)=2$ 时,

$$F_{h0l} = \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + lz_j)};$$

当 $l=2n+1$, $G(h0l)=0$ 时, $F_{h0l}=0$ 。

这就是 c 滑移面的消光条件。在 $h0l$ 的衍射中, l 为奇数的衍射点都不出现。

表 13.3 中列出了各种滑移面的衍射条件。

表 13.3 各种滑移面的衍射条件

滑移面	方 向	衍 射 条 件	平 移 量
a	垂直 b	$h0l; h = 2n$	$a/2$
a	垂直 c	$hko; h = 2n$	$a/2$
b	垂直 a	$0kl; k = 2n$	$b/2$
b	垂直 c	$hk0; k = 2n$	$b/2$
c	垂直 a	$0kl; l = 2n$	$c/2$
c	垂直 b	$h0l; l = 2n$	$c/2$
n	垂直 a	$0kl; k + l = 2n$	$b/2 + c/2$
n	垂直 b	$h0l; h + l = 2n$	$a/2 + c/2$
n	垂直 c	$hk0; h + k = 2n$	$a/2 + b/2$

3.4.4 空间群的确定

在结构因子的计算中由于有非原始格子、螺旋轴及滑移面，使一些相对应的衍射类型中某些 hkl 的结构因子等于零，称为系统消光。根据衍射数据系统消光规律可确定衍射群或空间群。

空间群的确定步骤如下：

- (1) 根据晶体的外形、衍射强度及强度的分布来判断晶系和点群。
- (2) 根据衍射数据系统消光规律确定晶体的衍射群，其顺序为：①根据 hkl 型衍射确定格子类型。②根据 $hk0$ 、 $0kl$ 、 $h0l$ 型衍射， hkl 型衍射（四方、立方）及 $\bar{h}h0l$ 型衍射（三方、六方），确定滑移面。③根据 $h00$ 、 $0k0$ 、 $00l$ 、 $000l$ 型衍射，判断螺旋轴。
- (3) 利用强度的统计规律、晶体的物理性质等确定其空间群。

应注意，根据系统消光规律不能区分旋转轴、晶面及对称中心，因而在 230 个空间群中只有 58 个可根据消光规律确定下来，而有些属于同一点群的几个空间群具有相同的系统消光。因此，利用系统消光规律只能将 230 个空间群划分成 120 个衍射群。

3.5 单晶 X 射线分析

3.5.1 单晶衍射数据的收集

单晶衍射数据的收集是为了求得衍射线的方向及强度，确定晶体的对称性、空间点阵的类型和晶胞参数，进而确定晶体中原子的排列。

布拉格方程

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$$

式中, d_{hkl} 取决于定值晶胞参数, 而 X 射线波长 λ 及衍射角度 θ_{hkl} 可控制。为了使更多的面网满足衍射方程, 可有两种方法: ①改变入射线的波长 λ ——劳厄法; ②改变衍射角度 θ_{hkl} ——旋转法、回摆法、魏森堡法、旋进法及单晶衍射仪法。

根据记录衍射数据的方式分为两类: 照相法和衍射仪法, 下面作一简介。

1) 劳厄法

劳厄法是采用未经滤波的多色 X 射线作用在不运动的样品上, X 射线通过单晶体后在一固定的平板或圆筒状的胶片上感光, 通过所获得的 X 射线衍射图解释晶体的对称性, 确定 Laue 点群及晶体的取向。

2) 旋转法

旋转法是采用特征 X 射线作用在绕晶轴旋转样品上, X 射线通过单晶体后在一固定的圆筒状的胶片上感光, 通过所获得的呈层线状的 X 射线衍射图测量特征间距及晶体的取向。

3) 回摆法

回摆法是采用特征 X 射线作用在绕晶轴呈一定角度回摆的样品上, X 射线通过单晶体后在一固定的圆筒状的胶片上感光, 通过所获得的呈层线状的 X 射线衍射图测量回摆轴轴间距。

4) 魏森贝格法

魏森贝格法是采用特征 X 射线作用在绕晶轴在较小角度内作回摆运动的样品上, X 射线通过单晶体后在与晶体转动同步移动的圆筒状的胶片上感光, 将一层衍射点展成平面, 研究对称规律并测定轴间距。

5) 旋进法

旋进法是采用特征 X 射线作用在以入射 X 射线为轴作旋进运动的样品上, X 射线通过单晶体后在底片的法线与晶轴平行并一起作旋进运动的平板状胶片上感光, 通过所获得的与倒易点阵相似、呈层状的衍射图的研究, 解释晶体对称规律并获得晶体几何参数。

6) 单晶衍射仪法

从简单的各种无机物、矿物、配合物、药物等小分子, 到复杂的蛋白质、酶、激素、抗体、病毒等大分子, 要获得这些物质的分子中所有原子之间的键长、键角、分子的构象和构型等信息, 可以通过单晶 X 射线方法对它们的结构进行测定, 获得晶胞中每个原子的三维空间位置, 知道它们的键合方式以及在三维空间堆积形成晶体的精确数据和整体图像。

20 世纪 50 年代, 一个化合物的结构测定往往需要几年时间的艰苦努力; 80 年代, 随着单晶四圆 X 射线衍射技术的进步、结构解析方式的进展和计算机能力

的提高, 只需要 1 个月时间就可以测定一个结构了; 到 20 世纪末, 单晶衍射仪的检测器由原来的闪烁计数器发展为映象板 (image plate) 和电荷耦合检测器 (charge coupling detector, CCD) 这样快速的二维检测器, 而计算机的运算能力又有了飞速的提高, 完成一个小分子单晶结构的测通常只需要 8 ~ 10h。

3.5.2 四圆单晶衍射仪

四圆单晶衍射仪是由计算机控制的大型分析仪器, 它的特点是, 特征 X 射线作用于安装在测角仪上的单晶后产生衍射点, 通过检测器记录衍射点的强度数据。通过计算机控制完成衍射的自动寻峰、测定晶胞参数、收集衍射强度数据, 统计系统消光规律, 确定空间群等过程, 进而计算晶体结构。四圆单晶衍射仪主要包括光源系统、测角器系统、探测器系统和计算机系统四大部分, 装置结构如图 13.14 所示。

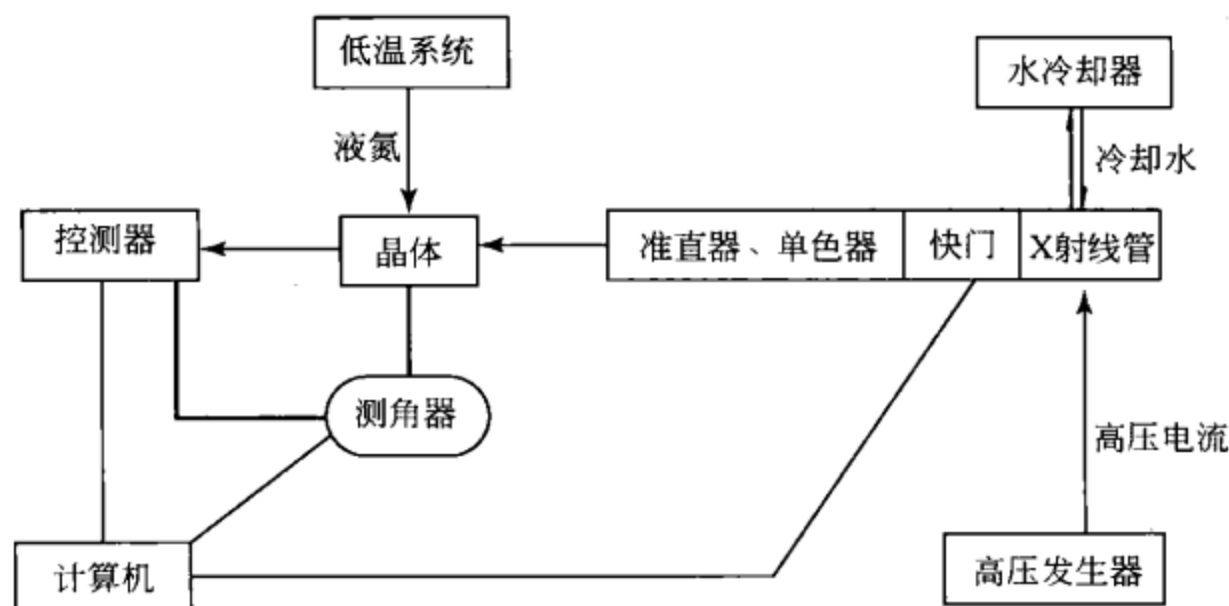


图 13.14 四圆单晶衍射仪基本构造示意图

四圆单晶衍射仪常用闪烁计数器作为探测器, 入射光和探测器在一个平面内 (称赤道平面), 晶体位于入射光与探测器的轴线的交点, 探测器在赤道平面内绕交点旋转, 只有法线在赤道平面内的晶面族通过样品和探测器旋转到适当位置时, 才发生衍射并被记录。同时使晶体做三维旋转, 使那些有可能不在赤道平面内的晶面族旋转到赤道平面内, 让它们发生衍射。根据所采用测角器的几何构造和原理, 四圆单晶衍射仪分为欧拉 (Eulerian) 式和卡帕 (Kappa) 式两种。

欧拉几何单晶衍射仪的结构如图 13.15 所示, 测角器安装在 ω 圆上, ω 圆处于水平位置, 上方有一个垂直旋转轴。不论 ω 取何值, ω 圆总是与 χ 圆互相垂直, χ 圆的转轴在水平方向, 载晶台直接安放在位于 χ 圆里面的 φ 圆上, θ 圆与 ω 圆共圆心, θ 圆上带有 X 射线探测器。

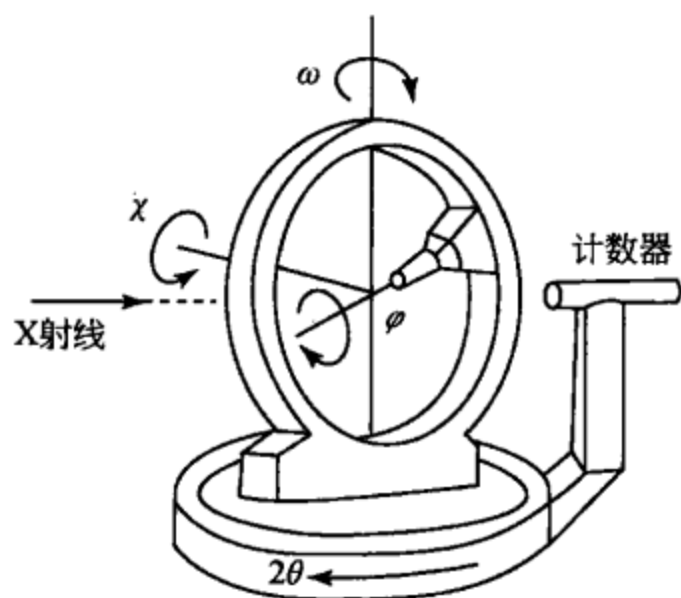


图 13.15 欧拉几何单晶衍射仪结构示意图

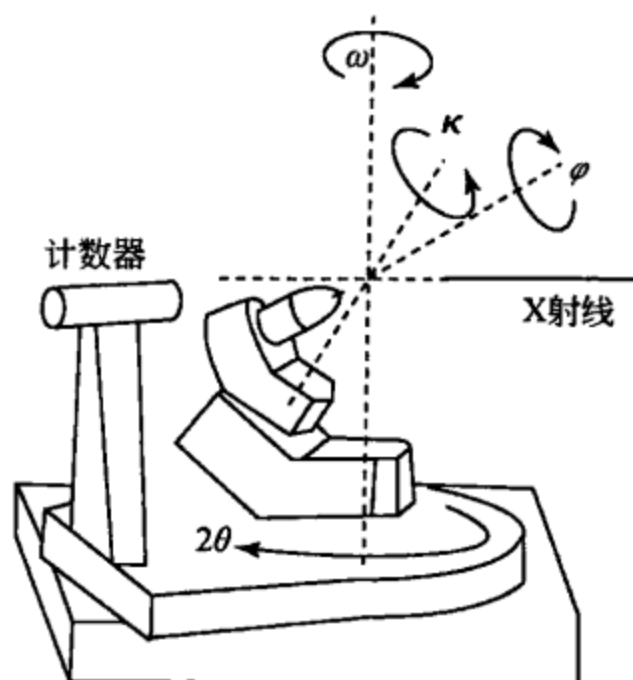
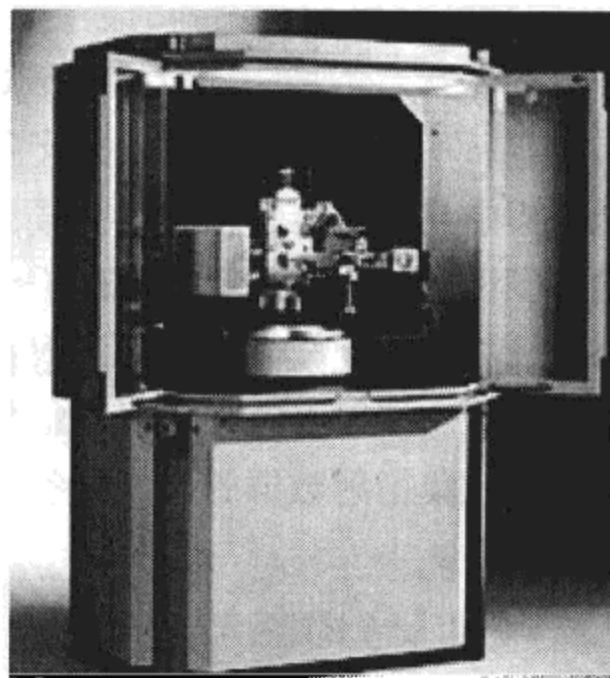


图 13.16 卡帕几何单晶衍射仪结构示意图

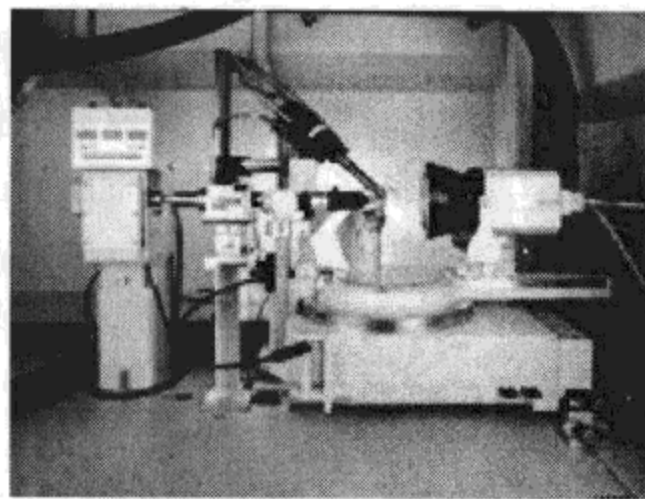
卡帕几何单晶衍射仪的结构如图 13.16 所示， θ 圆与 ω 圆与欧拉几何单晶衍射仪上相应的圆具有相同的功能。 χ 圆被 κ 圆代替， κ 圆的轴与水平方向倾斜 50° ，并连接一个安放载晶台的臂， φ 轴与 κ 轴成 50° 。利用 φ 与 κ 的不同组合，晶体通过 χ 轴旋转可以达到欧拉几何单晶衍射仪的大部分位置。与欧拉几何测角器相比，卡帕几何测角器在 ω 圆上没有限制，在安装冷却晶体的低温装置时比较方便。

3.5.3 面探测器衍射仪

图 13.17 为面探测器衍射仪。记录衍射数据的方法类似于传统的照相法，每次测量一幅含有很多衍射点的图像，利用电子技术，直接将图像转化为数字信号，可以看做照相法的电子数字化。



(a)



(b)

图 13.17 面探测器衍射仪

(a) 整机；(b) 探测器

目前常用于小分子晶体衍射的 X 射线面探测器是电荷耦合检测器和成像板探测器 (image plate detector, IPD)。

CCD 探测器的原理与数码相机类似, 探测器含有薄膜磷光材料, 它通过光学纤维直接与 CCD 芯片耦联。磷光材料被衍射 X 射线激活后, 发出可见荧光, 这些荧光经过电子器件快速转化为衍射强度相应的数字信号, 由计算机直接处理, 工作时, CCD 芯片需要冷却以降低背景噪声。由于 CCD 探测器的尺寸还没有大到一个位置一次测量晶体衍射所需角度范围内的所有数据, 因此探测器要安装在一个三圆的机械测角器 (相当于传统四圆衍射仪中 χ 圆被固定, θ 、 ω 、 φ 三个圆保留) 上, 驱动它对 X 射线形成各种取向, 在一定的 φ 角中进行曝光, 以获得相应的衍射图像。

IPD 探测器的成像板表面镀有一层掺杂 Eu^{2+} 离子的 BaClF 磷光材料, 通过这种材料把与 X 射线量子相关的信息存储为短期发光的光中心, 然后进入“读秒阶段”, 成像板在激光束的扫描下, 光中心被重新激发出可见光量子, 通过光电子倍增器转化并记录为数据化的强度。

IPD 探测器得到的衍射图像与 CCD 探测器的衍射图相似, 主要特点是探测器的面积大, 具有高的空间分辨能力和灵敏度, 但是读数的速度比 CCD 探测器慢。

面探测器测量晶体结构, 先获得若干张衍射图像, 经过计算机寻峰并指标化衍射图中的衍射点, 从而决定晶胞参数和取向矩阵。面探测器衍射仪在决定晶胞参数和取向矩阵时采用的衍射点数目明显多于四圆衍射仪, 同时它还可以在完成数据收集之后用全部衍射点来精修晶胞参数, 所以面探法获得的晶胞参数等数据的标准偏差比较小, 定错晶胞的机会也较小。面探测器的优点是, 只要保存原始的测量数据, 即使取向矩阵有差错, 程序也可以重新计算, 以获得正确的取向矩阵和晶胞参数, 再重新对衍射数据进行指标化, 获得一套正确的数据。

面探测器收集晶体衍射数据的原理与点探测器基本相同, 但是由于测角器与探测器的几何构型不同, 它们所采用的策略也有所不同。面探测器收集衍射数据需要考虑晶体与探测器之间的距离、每次曝光过程中晶体的旋转角度、扫描角度、晶体和准直器的大小、曝光时间、收集数据的范围以及扫描方式等因素的影响。与面探测器配套的控制软件的自动化程度一般都比较高的, 按照软件的缺省设置可以满足多数晶体衍射数据的收集, 但是, 遇到晶体不稳定、衍射强度很弱以及衍射数据的质量处于临界状态等特殊情况时, 就必须设计出收集衍射数据的最优化条件。

3.5.4 晶体结构的测定方法

晶体结构测定的核心问题是求得原子在晶体结构中的排列, 了解原子间的结合方式和规律。通过实验工作可以获得晶体的衍射强度数据 I_{hkl} , 对衍射强度数据进行各种因子校正后, 可求得结构振幅。要获得结构因子 F_{hkl} , 还需要相角 α_{hkl} 的数据

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}}$$

根据结构振幅和相角数据, 可计算电子密度分布函数

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-i2\pi(hx + ky + lz)}$$

式中, 相角 α_{hkl} 的数据不能直接测得, 它隐含在衍射强度数据之中。

相角的物理意义是, 当晶体产生衍射时, 晶胞中全部原子在 $[hkl]$ 方向产生衍射的周期与处于原点的原子在该方向散射光的周相之差称为相角, 或叫周相差。通常将衍射光的周期超前定为正值, 落后定为负值。

计算相角时, 首先需要知道原子的坐标, 所以, 解决相角问题就是结构测定的关键。因此, 晶体结构的测定方法实质上也就是测定相角的方法。目前, 结构分析中解决相角问题的方法有以下几种。

1) 模型法 (试差法)

根据晶体学数据、晶体性质和衍射强度的分布特点, 结合晶体结构和晶体化学规律, 提出可能和近似的模型 (原子坐标) 来解决相角计算问题。

2) 向量空间法

根据原子间向量空间函数 (帕特森函数) 推引出结构中重原子的位置, 再采用傅里叶法求出轻原子坐标。

3) 直接法

由于计算机的应用和迅速发展, 利用衍射强度 I_{hkl} 的统计规律求出相角越来越得到广泛的应用。直接法已成为晶体结构解析中最重要的方法。

3.6 衍射数据的处理

3.6.1 晶体结构解析的一般步骤

(1) 选择大小在 0.5 ~ 1 mm 之间, 最好三轴方向上长度近似, 无杂质、无裂纹、无双晶、品质良好的单晶体, 系统收集衍射数据。

(2) 对衍射斑点图进行指标化, 获得有关晶胞参数, 根据全部衍射线的衍射指标, 总结出系统消光规律, 推断出晶体所属的空间群。

(3) 将得到的衍射强度数据进行吸收校正、LP 校正等处理, 得到结构振幅 $|F|$ 。

(4) 用帕特森 Patterson 法推测相角, 确定初结构。帕特森函数是结构振幅平方的反傅里叶变换, 从帕特森图上可以得到晶体中所含重原子的位置坐标, 从而可以计算出各个衍射的相角。对于较大的有机分子, 其元素的相对原子质量相差不大, 帕特森函数非常复杂, 难以解析; 但如果分子中有一些原子比其他原子重得多, 与重原子相关的帕特森向量十分明显, 所以帕特森法通常用于含有重原子的结构。

(5) 直接法推测相角, 确定初结构。直接法是运用数学方法, 利用不同衍射点强度的关系, 从大量的衍射强度信息中, 直接找到各个衍射点的相角, 达到解析晶体结构的目的。结构解析的具体原理涉及较多的数学推导过程, 在此不作赘述, 在具体的结构解析过程中, 选用何种方法需要综合考虑。

(6) 对确定的初结构的精修。由帕特森法或直接法推导出的结构是粗糙和不完整的, 因而需要对确定的初结构进行完善和精修。常用的完善结构的方法是差值电子密度图法, 常用精修结构的方法是最小二乘法。经过多次反复, 最后可以得到精确的结构。

(7) 需要计算各个原子的各向同性或各向异性温度因子以及位置占有率因子, 最终结构的优劣用吻合因子 R 衡量:

$$R = \frac{\sum_1^n (|F_o|_k - |F_c|_k)^2}{\sum_1^n |F_o|_k^2}$$

$$R_w = \left[\frac{\sum_1^n \omega_k (|F_o|_k - |F_c|_k)^2}{\sum_1^n \omega_k |F_o|_k^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

式中, ω 为权重因子; 下标 o 和 c 分别表示实际测量值和理论计算值。

(8) 晶体结构的表达。在获得精确的原子位置以后, 通过对键长、键角等数据的计算, 绘制出分子结构图和晶胞结构图, 将结构完善地表达出来, 并从其结构特点探讨某些可能的性质。

3.6.2 结构解析中可能遇到的问题

晶体结构解析过程涉及复杂的晶体学理论和计算方法, 对于具体的晶体, 结构解析的难度和采取的解析方法会有所不同, 在实践中经常会遇到解不出结构的情况。下面简单介绍在晶体的结构解析过程中可能出现的一些问题。

1) 错误确定晶胞

决定取向矩阵是单晶结构分析的重要步骤, 正确的晶胞参数是由取向矩阵转化而来的。容易出现的错误是忽视弱的衍射点, 如对于有超结构的晶体, 在使用四圆衍射仪收集衍射数据时, 没有拍摄有关晶轴的照片, 或是使用面探衍射仪时没有仔细考察, 忽视了超结构的存在。按不正确的晶胞参数和空间群收集数据, 可能会指认一个过高的对称性来解析结构, 最终得到的也是实际结构的平均结构。解决这种问题的办法是重新测定晶胞, 收集新的衍射数据。

晶胞确定错误的情况还可能源于晶胞的误差, 所以在确定晶体结构时要求得

晶胞的标准偏差。例如，由于衍射仪的偏差，单斜晶系晶体的 α 或 γ 偏离 90° 零点几度，则计算机控制程序可能会把这个晶体的晶系确定为三斜，在这种情况下，在确定晶系之前，需要检查晶轴的对称性，以免多收集大量的等效衍射点。

2) 错误指认空间群

在结构解析过程中，出现空间群错误指认主要有以下三种情况：①晶胞的错误确定引起空间群的错误指认；②在多种可能的空间群之间的挑选中，人为地降低了晶体的对称性；③对于系统消光规律的错误判断引起空间群的错误指认。

主要是由于缺乏仔细的检查，采用了低对称的空间群解析晶体结构，或是按照正确的空间群解不出结构，通过人为降低对称性方法解出结构。遇到这类问题，可以采用空间群重新解析结构，也可以在结构精修过程中检查并转化出对应于正确空间群的正确原子坐标，再进行结构精修。第三种情况的产生，是由于测量的误差，有时某些本应该属于某种系统消光的衍射点还有一定的强度，被程序错误地判断为不存在这种系统消光现象，从而指认了错误的空间群，导致结构无法解出。因此，当结构解析出现困难时，最好重新检查空间群是否错误，并检查衍射数据，避免被程序误导。

3.6.3 晶体结构分析流程

在了解 X 射线晶体学的数理基础和实验操作等知识之后，就可以进一步学习晶体结构解析 (structure solution) 与结构精化 (structure refinement) 的方法了。图 13.18 概括了晶体结构分析的有关步骤。左边的框列出各种步骤，右边的框则列出每个步骤可以获得的重要结果或主要数据。

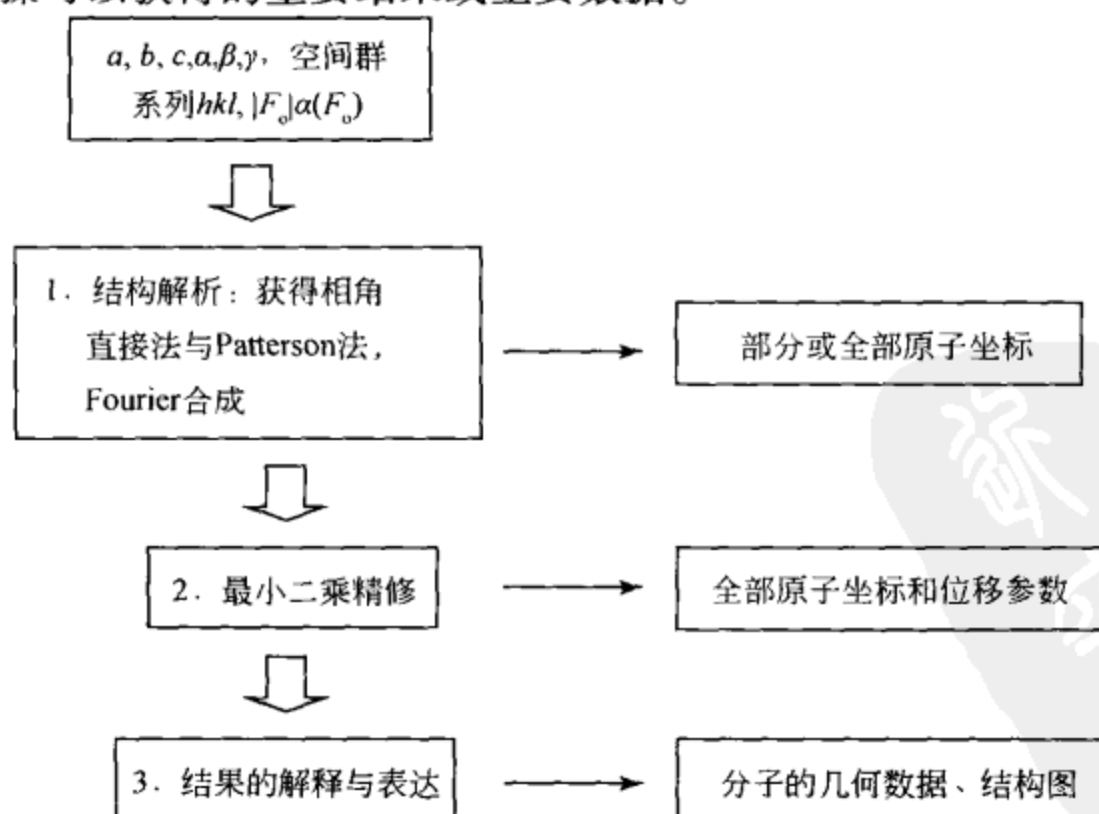


图 13.18 晶体结构分析流程

第十四章 晶体的显微分析

1. 电子光学基础

电子显微镜的分辨率极好，克服了人眼和光学显微镜的局限性。人眼分辨的极限只有 0.1 mm，光学显微镜分辨极限是 0.1 μm ，扫描电子显微镜的分辨率达到 1 nm，透射电子显微镜的分辨率普遍达到 0.3 nm，最好的透射电子显微镜的分辨率已经达到了 0.05 nm。一般原子、离子半径大约在 0.1 nm 左右。在透射电子显微镜下可以直接观察到分子，甚至原子的世界。这个分辨能力比人眼提高了近 200 万倍，比最好的光学显微镜也高 2000 倍。

1.1 电子束流的特点

电子显微镜是利用电子束流作光源使物体成像的。电子束流实际上是一种阴极射线流，是一种带负电的粒子流，它具有波动性和粒子性。1924 年，德布罗意 (de Broglie) 证明粒子在高速运动时会发射出一定波长的电磁辐射。这种波的波长 (λ) 与粒子运动速率 (v)、粒子质量 (m) 之间存在以下关系：

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (14.1)$$

式中， h 为普朗克 (Planck) 常量。

在电子显微镜中，电子在真空镜柱中运动的速率与加速电压密切相关，根据能量守恒定律：

$$eU = \frac{1}{2}mv^2 \quad (14.2)$$

式中， e 为电荷绝对值； U 为加速电压，kV； v 为电子运动速率； m 为电子的质量。从式 (14.2) 可以得到电子运动的速率为

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} \quad (14.3)$$

加速电压比较低时，电子运动速率比光速小得多，它的质量近似等于电子静止质量。

即 $m = m_0$ ，将 $v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$ 代入 $\lambda = \frac{h}{mv}$ ，整理得到

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0U}} \tag{14.4}$$

把 $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 、 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、 $m_0 = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 代入式 (14.4)，则可得到

$$\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{U}}$$

式中， λ 与 U 的单位分别为 \AA 与 V 。

加速电压比较高时，电子波长计算必须引入相对论校正，其表达式为

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0U(1 + \frac{eU}{2m_0c^2})}}$$

将 h 、 m_0 代入得

$$\lambda = \frac{12.25}{\sqrt{U(1 + 0.9788 \times 10^{-6}U)}}$$

按上式计算出不同加速电压下的电子波长，列于表 14.1。电子波长比可见光波长短得多，当加速电压为 50 ~ 100 kV 时，电子波长仅为 0.005 36 ~ 0.003 70 nm，为可见光波长的十万分之一。利用电子作光源，可以大大提高显微镜的分辨能力和有效放大倍数。只要能制造出使电子波聚焦的透镜，就能获得高分辨率、高放大倍数的图像。

表 14.1 电子波长（经相对论校正）

加速电压/kV	电子波长/nm	加速电压/kV	电子波长/nm
1	0.038 8	40	0.006 01
2	0.027 4	50	0.005 36
3	0.022 4	60	0.004 87
4	0.019 4	80	0.004 18
5	0.017 3	100	0.003 70
10	0.012 2	200	0.002 51
20	0.008 59	500	0.001 42
30	0.006 89	1000	0.000 687

1.2 电子在电磁场中的运动和电磁透镜

运动的电子束具有轴对称的磁场，其作用类似于光学透镜。运动的电子束在受到电场或磁场作用时会改变前进的轨迹和运动方向，并且不同的磁场对电子运

动轨迹的影响也不相同。电子束流在电磁场中发生弯曲（可折射性），类似于自然光线通过玻璃透镜时的情况。

电场和磁场能改变电子束运动的轨迹。当电场或磁场是轴对称的时候，它能使许多从同一点出发的电子经过各自不同的轨迹之后相交于另一点。电子具有能被聚焦的特点。这样的电场、磁场称为电子透镜，把这样的电场称为静电透镜，这样的磁场称为电磁透镜。因为电磁透镜像差小并且易操作，所以电子显微镜常选用电磁透镜。

当一个电子在磁场中运动时，如果它平行于磁场的磁力线方向，就不受外力影响；如果它垂直于磁力线，就会受到外力的作用。外力使电子在垂直于磁力线方向的平面上作匀速圆周运动，如图 14.1 所示。如果磁场强度是常量，电子运动轨迹就在垂直于磁力线的平面上描绘出一个圆。这个圆的半径（ r ）由向心力和电磁场决定，可由下面方程式表达： $r = mv/eB$ 。式中， v 为电子速率； e 为电子电荷； B 为磁感应强度。

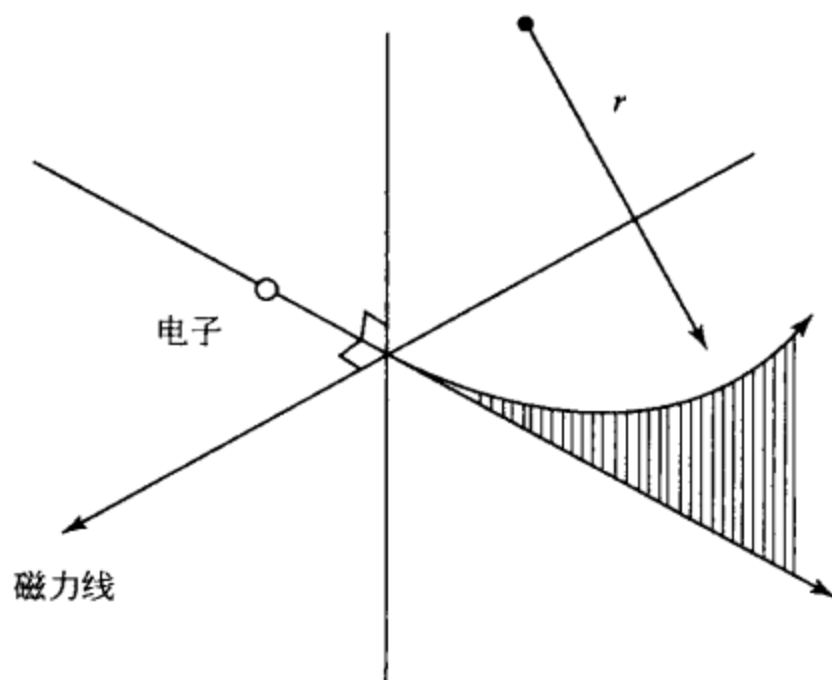


图 14.1 电子垂直于磁力线方向的平面上作匀速圆周运动

设一些电子以不同的速率和方向从垂直于均匀磁场平面上的 P 点同时发射。由于这些电子速率不同，圆形轨迹的半径也不同，但这些电子的角速度是相同的，所以不同方向发射的电子经一定的时间，将同时回到 P 点，如图 14.2 所示。

电子以一定的角度朝着均匀磁场发射时，将描绘出由沿磁场强度方向的直线运动和垂直于磁场强度方向的圆周运动合成的一个螺旋形的轨迹。如图 14.3 所示，一个电子以速率 v ，从 P 点朝着均匀磁场 H 成角度 α 发射，电子将描绘出一螺旋轨道“a”，它由速率分量 v_x （平行于磁场强度方向）和旋转速率分量 v_y （垂直于磁场强度方向）所决定，并且将在 P' 点与磁场相交。如果两个电子同时从源点 P 发射，将分别画出各自的轨道“a”和“b”，并在 P' 点再相遇。

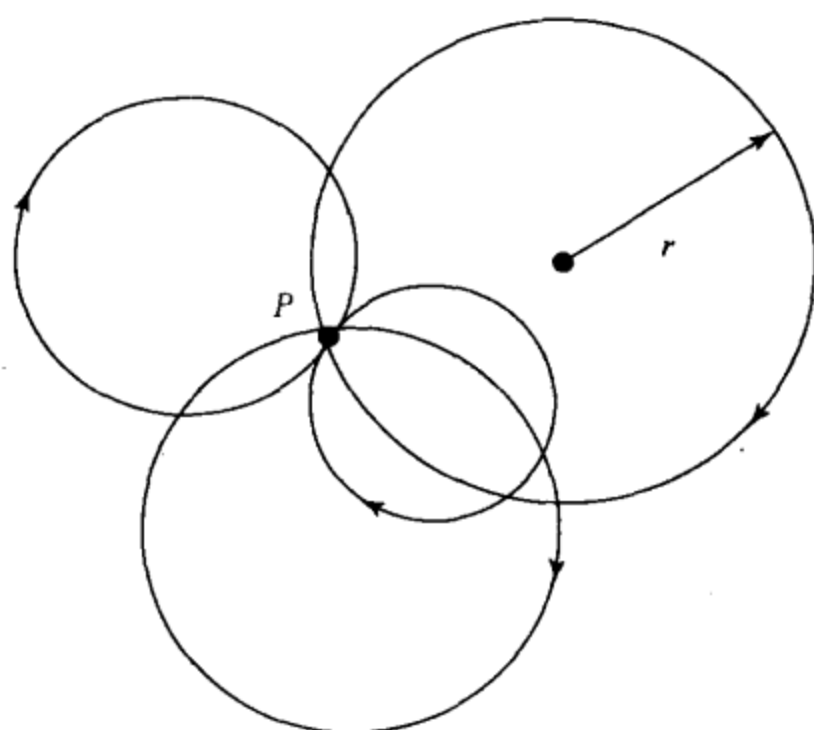


图 14.2 不同速率和方向的电子
从垂直于均匀磁场平面上的 P 点同时发射的圆形运动轨迹

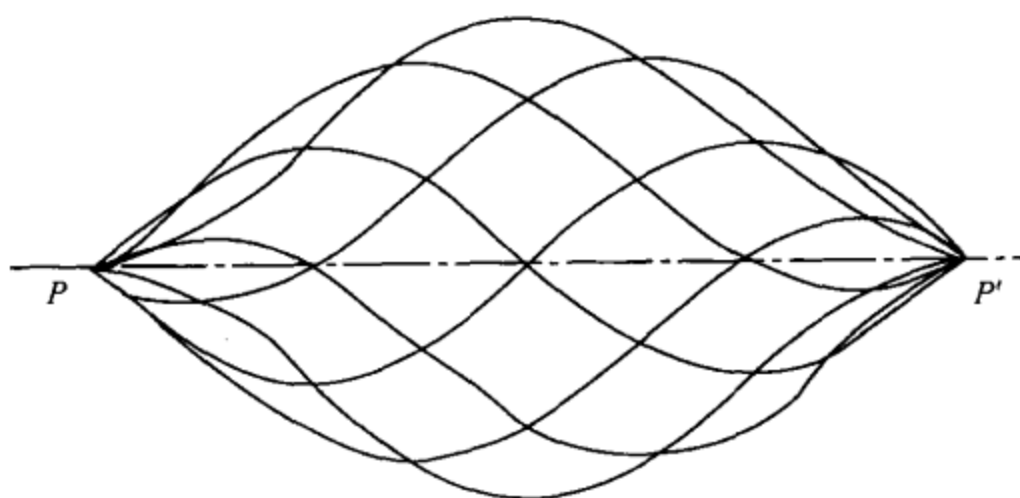


图 14.3 电子斜射到均匀磁场时描绘的轨迹

所有从一点发射出来的电子，经过轴对称的磁场，在它们各自描绘出不同螺旋轨迹后，将在另一点会合，与光学凸透镜原理相似，如图 14.4 所示。

但是，这种相似性是有差异的：在无像差光学凸透镜中，所有平行于透镜光轴的光线会聚于后聚焦面上的一点，而电子在均匀磁场中就不显示这样的会聚。

在电子光学系统中使用的是一种旋转对称非均匀的磁场，这种磁极装置叫做磁透镜。如果一束电子沿着透镜主轴方向射入透镜，其中精确地沿轴线运动的电子不受磁场作用，不改变运动方向，而其他与主轴平行的人射电子则作圆锥螺旋运动。一束平行于主轴的人射电子通过电磁透镜后，将被聚焦在轴线上一点，即焦点。这与光学玻璃凸透镜对平行轴线入射的光线的聚焦作用十分相似。这表明，电磁透镜与光学凸透镜有相似的光学性质，如图 14.5 所示。

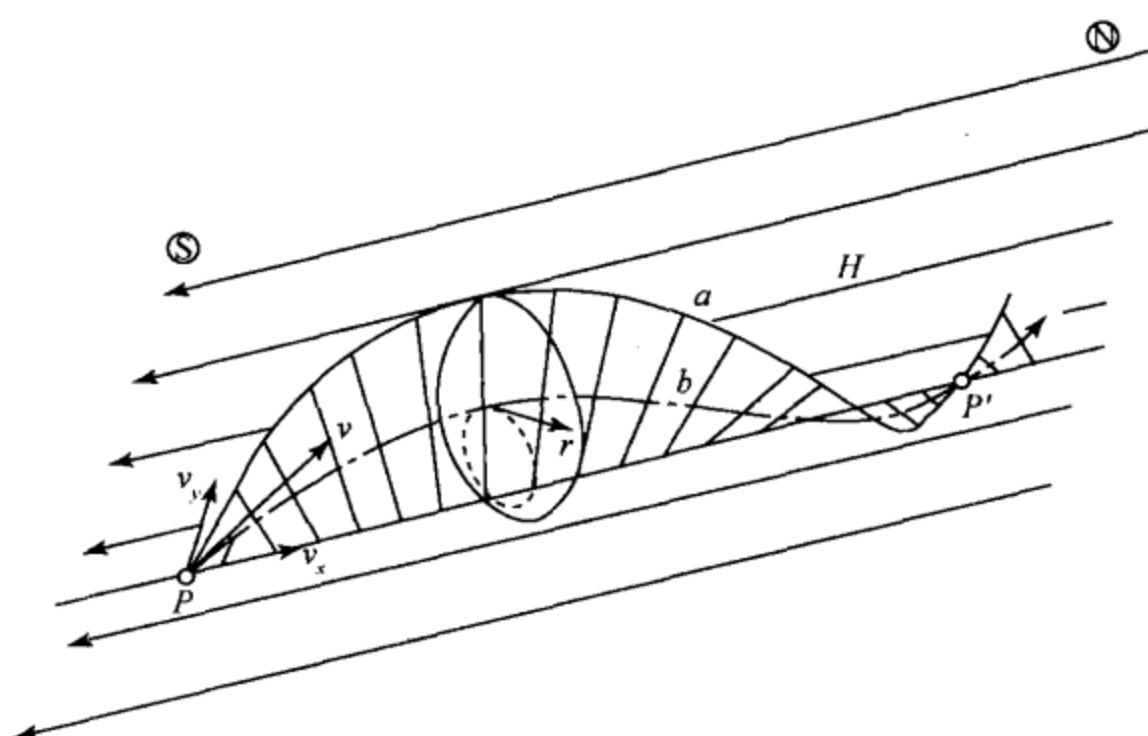


图 14.4 电子在轴对称磁场作用下的运动轨迹

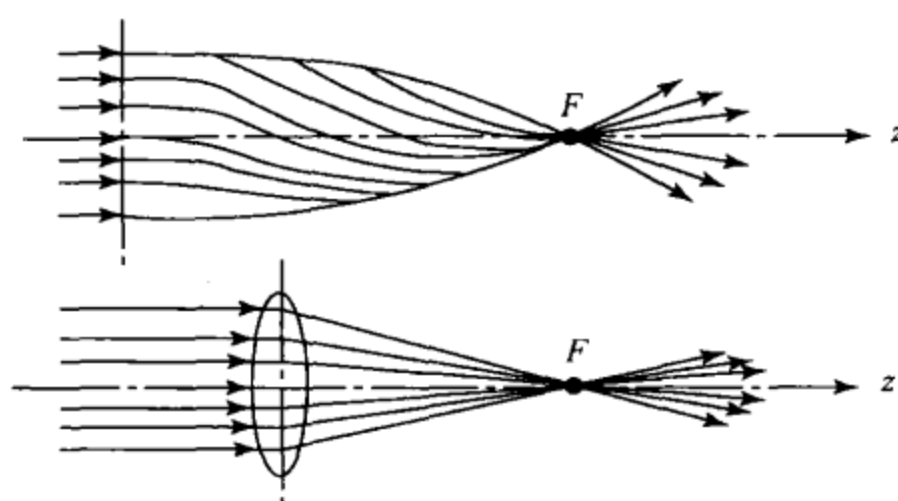


图 14.5 电磁透镜与光学透镜工作原理对比

电磁透镜的物距 L_1 、像距 L_2 和焦距 f 之间的关系也可用薄透镜成像原理公式表达：

$$\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} = \frac{1}{f}$$

电磁透镜的像放大倍数 (M) 也可以用下式表明：

$$M = \frac{L_2}{L_1}$$

磁场型电子透镜分为几种：一种是无芯的多层线圈型的螺旋管；一种用软铁包住线圈减少漏磁，将磁场集中在铁芯的内孔隙里；还有一种用软铁包住线圈，使磁场集中在被插入的极靴小孔隙中，分别如图 14.6 (a)、(b)、(c) 所示。图 14.6 (c) 是一种强磁透镜。由于透镜焦距与所采用的磁场相关，磁场越强，焦

距越短，放大倍数也就越大。电子显微镜的成像物镜大多采用短焦距的强磁透镜。

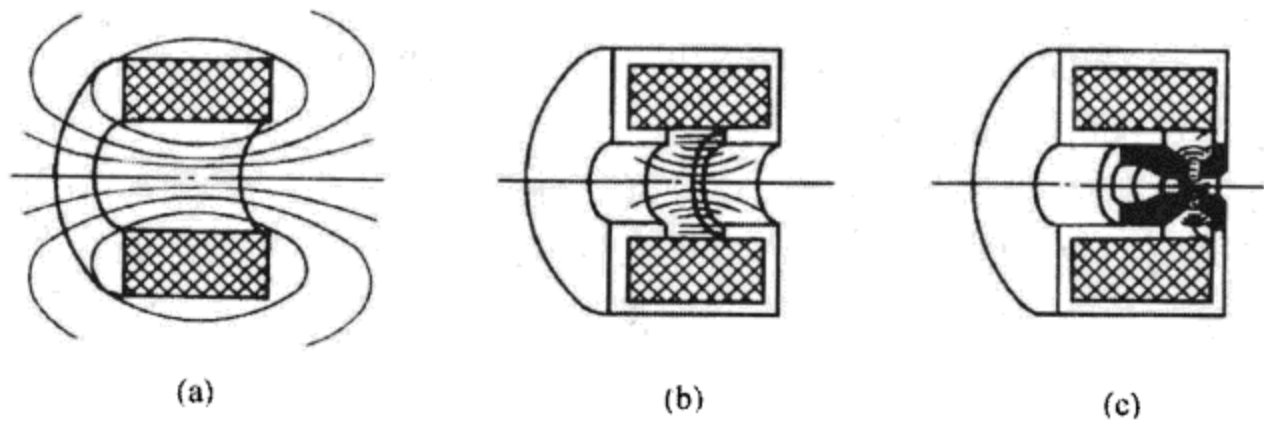


图 14.6 磁场型电子透镜

1.3 电磁透镜的像差、分辨本领、景深和焦长

1.3.1 电磁透镜的像差

电磁透镜存在各种像差：一类是透镜磁场几何上的缺陷产生的几何像差，包括球面像差（球差）、像散和像畸变；一类是电子波长或能量非单一性引起的色差；还有一类是由衍射效应引起的衍射像差。

1) 球面像差（球差）

球面像差是在电磁透镜的磁场中，近轴区域磁场对电子束的折射能力与远轴区域磁场对电子束的折射能力不同而产生的。一个理想的物点所散射的电子经过具有球差的电磁透镜后，不能会聚于同一个像点，而被分别会聚在一定的轴向距离上。在轴向距离范围内，存在着一个最小的焦斑。必须尽可能减小球差引起的最小散焦斑的尺寸，以利于提高透镜的分辨本领。

球面像差除了影响透镜分辨本领外，还会引起图像畸变，包括正球差、负球差、旋转畸变等，如图 14.7 所示。

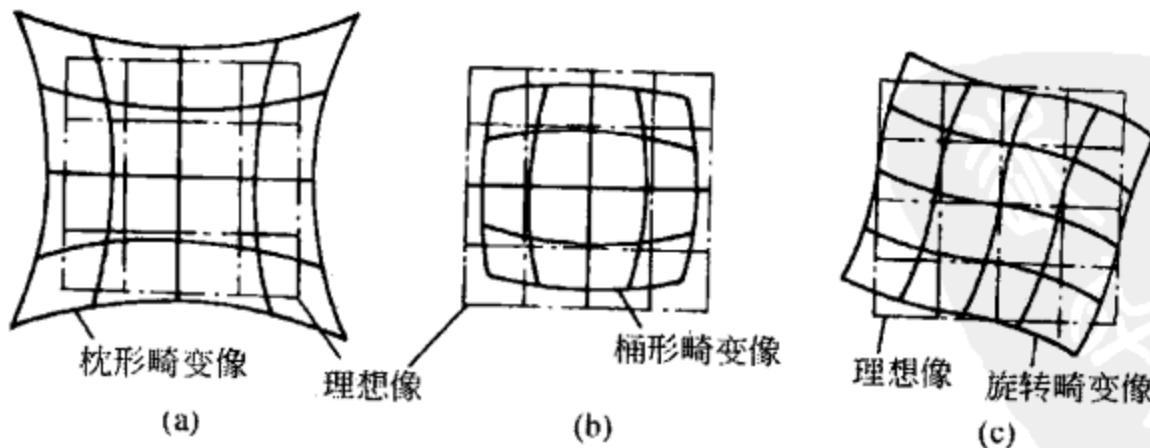


图 14.7 球面像差引起的像畸变

球差最小散焦斑半径 (r_s) 可表示为

$$r_s = \frac{1}{4} C_s \alpha^3 \quad (14.5)$$

式中, C_s 为电磁透镜球差系数; α 为电磁透镜半径角。球差最小散焦斑半径与球差系数成正比, 与 α^3 成正比。

增加极靴孔隙中的磁场强度, 就会降低球面像差系数。在电子束的路径上放置一个适当大小的光栏, 就能减小电子束发射角, 因而就减小了球面像差。但光栏孔太小就会使衍射像差变得明显, 需要适当选择光栏。图 14.8 表示了球面像差产生的基本原理。

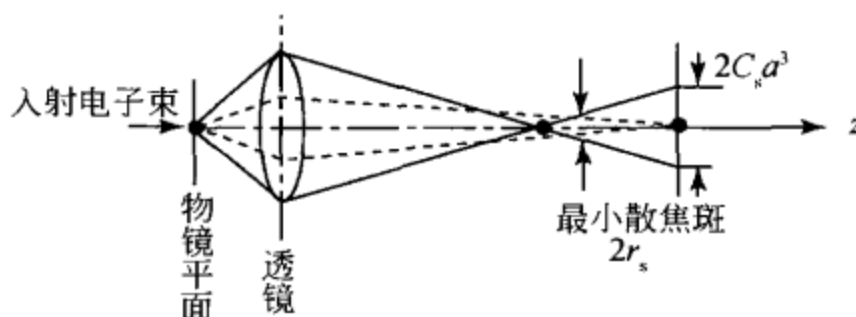


图 14.8 电磁透镜的球差

2) 色差

色差是由成像电子波长 (或能量) 变化引起电磁透镜焦距变化而产生的一种像差。由一个物点散射的、具有不同波长 (或能量) 的电子进入透镜磁场后, 如果不能聚焦到一个像点上, 而分别交在一定的轴向距离范围内, 则在轴向距离范围内存在着一个最小散焦斑, 即色差散焦斑, 如图 14.9 所示。

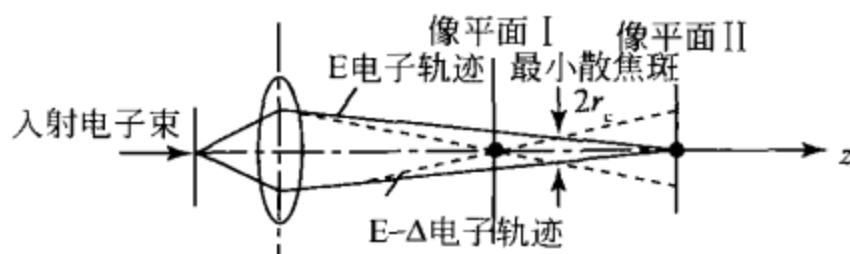


图 14.9 电磁透镜的色差散焦斑

其半径

$$r_c = C_c \cdot \alpha \left| \frac{\Delta E}{E} \right| \quad (14.6)$$

式中, C_c 为电子透镜色差系数, 随激磁电流增大 (使聚光镜刻度减小) 而减小; α 为电磁透镜孔半径角; $\Delta E / E$ 为电子束能量变化率。

减少色差的办法是改善加速电压的稳定性; 增加极靴中的磁场强度, 降低色差系数 C_c ; 样品不要太厚, 减少电子能量损失的差异。

3) 像散

像散是电磁透镜磁场非旋转对称引起的像差,是由下列几种原因引起的:极靴材料不均匀;机械加工精度差;电子束路径污染。一般采用消像散器来消除像散,像散严重时,则需要清洗电镜,甚至更换极靴。像散散焦斑半径可以表示为

$$r_A = \frac{\Delta f_A \alpha}{2}$$

式中, Δf_A 为由透镜磁场非旋转对称性产生的焦差; α 为透镜的半孔径角。见图 14.10。

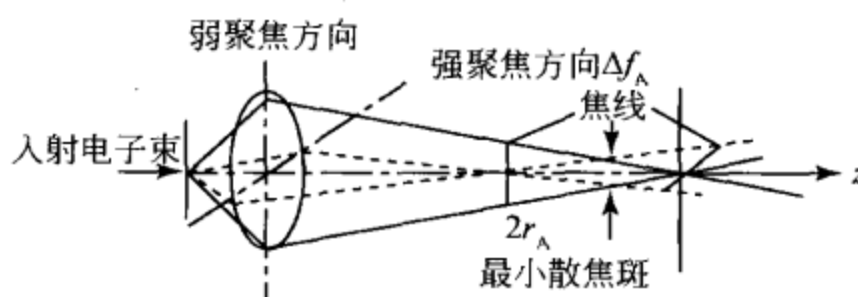


图 14.10 电磁透镜的像差

4) 衍射像差

衍射像差是一种波动光学像差,增大电磁透镜的半孔径角就可以减小这种像差,但却会引起球差增大,只有兼顾两个方面选择最佳孔径角。

1.3.2 电磁透镜的分辨本领

电磁透镜分辨本领取决于透镜的像差和衍射效应所产生的散焦斑尺寸的大小。光学显微镜在最佳情况下,分辨本领可以达到照明光波波长的 $1/2$ 。

电子束波长比可见光波长小 5 个数量级,如果电磁透镜像差(特别是球差)能得到较好的矫正,那么它的分辨本领理应达到照明波的半波长 0.002 nm 极限值。

由于至今还没有找到一种矫正球差的有效办法,故应采用尽可能小的孔径角成像。随透镜孔径角的减小,虽然球差散焦斑半径显著地减小了,但衍射效应引起的埃利斑却增大了,制造具有大孔径角、低球差、高分辨率的电磁透镜有一定难度。

采用小孔径角的电磁透镜成像,只能达到 0.14 nm 左右的晶格分辨率,比极限值 0.002 nm 还差 100 倍左右。

1.3.3 电磁透镜的景深和焦长

由于电子显微镜采用小孔径角成像,所以电磁透镜具有一些重要的特点,即景深很大、焦长很长。

1) 景深

样品都具有一定的厚度，当电磁透镜焦距、像距一定时，只有样品表面与透镜的理想物平面相重合时，透镜像平面上才获得理想图像。而偏离理想平面的物点都在一定程度上失焦，它们在像平面上将产生一个具有一定尺寸的失焦圆斑。如果失焦圆斑尺寸小于由像差和衍射效应造成的散焦斑，那么对透镜像的分辨本领并不产生什么影响，如图 14.11 所示。因此，透镜的景深 (D_f) 可以定义为透镜的物平面允许的轴向偏差值，它与电磁透镜分辨本领 $\Delta\gamma_0$ 、孔径半角 α 之间的关系为

$$D_f = \frac{2\Delta\gamma_0}{\tan\alpha} \approx \frac{2\Delta\gamma_0}{\alpha} \quad (\alpha = 10^{-1} \sim 10^{-13}) \quad (14.7)$$

由式 (14.7) 可以看出，电磁透镜孔径半角越小，景深越大。电磁透镜弧度 $D_f = (200 \sim 2000) \Delta\gamma_0$ 。若 $\Delta\gamma_0 = 1 \text{ nm}$ ， $D_f = (200 \sim 2000 \text{ nm})$ 。这样可以得到清晰样品图像。

2) 焦长

当透镜焦距和物距一定时，像平面在一定的轴向距离内移动也会引起失焦。如果失焦斑尺寸小于透镜像差和衍射引起的散焦斑大小，那么这种轴向移动对分辨率不会产生影响。

这种像平面允许的轴向偏差定义为透镜的焦长 (DL)。从图 14.12 可以看到， DL 与分辨本领 γ_0 及像点所张的孔径半角 β 之间关系为

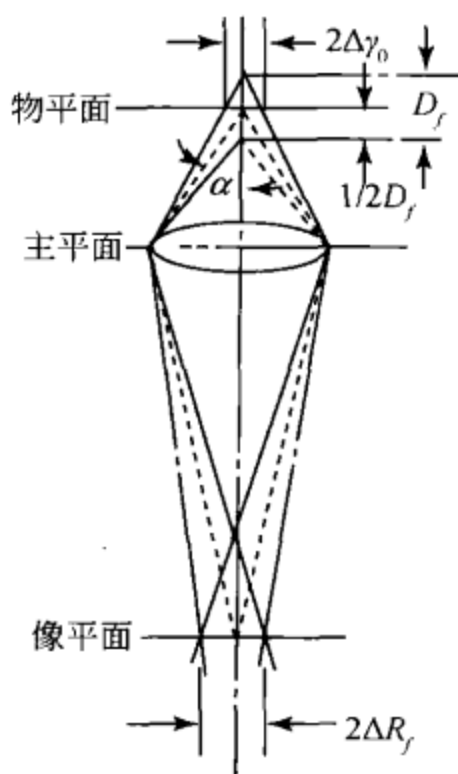


图 14.11 电磁透镜的景深

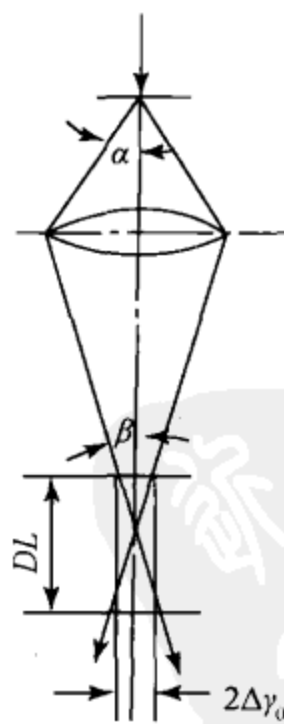


图 14.12 电磁透镜的焦长

$$DL = \frac{2\Delta\gamma_0 M}{\text{tg}\beta} \approx \frac{2\Delta\gamma_0 M}{\beta}$$

因 $\beta = \frac{\alpha}{M}$, 所以

$$DL = \frac{2\Delta\gamma_0}{\alpha} \cdot M^2 \quad (M \text{ 为透镜放大倍数})$$

当电磁透镜放大倍数和分辨本领一定时, 焦长随孔径半角 α 减小而增大。若 $\Delta\gamma_0 = 1 \text{ nm}$, $\alpha = 10^{-2}$ (弧度), $M = 200$ 倍时, $D_f = 8 \times 10^6 \text{ nm} = 8 \text{ mm}$ 。

多极电磁透镜组成的电子显微镜的放大倍数等于各级透镜放大倍数之积, 因此最终图像的焦长更长了, 约为 $10 \sim 20 \text{ cm}$, 这样就可以容易地拍摄到清晰的电子图像。

2. 电子束和物质之间的相互作用

高速运动的电子束轰击样品, 就会产生许多物理信息, 主要有背散射电子、二次电子、吸收电子、透射电子、特征 X 射线、连续 X 射线、荧光 X 射线、俄歇电子、阴极荧光、衍射电子、电动势场等, 如图 14.13 所示。

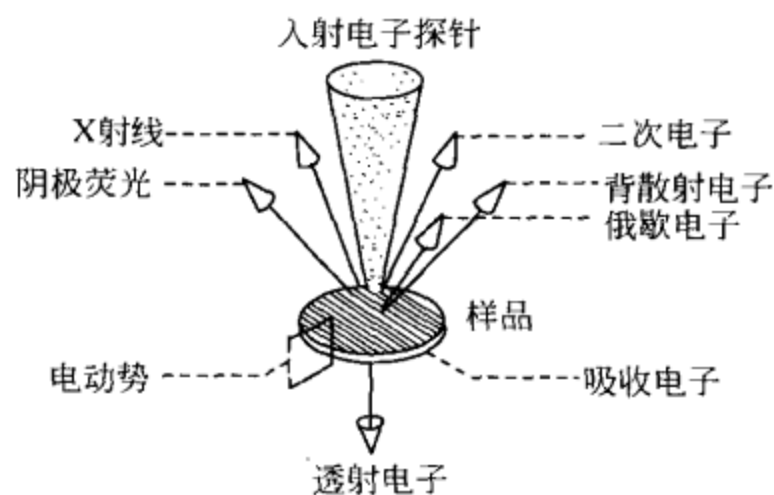


图 14.13 从样品中得到的物理信息

高速运动的入射电子受样品物质中原子核的散射, 一般只改变运动方向, 并不损失能量或者能量损失甚微, 这种散射叫做弹性散射。如果入射电子受样品物质作用不仅改变了电子运动的方向, 而且电子有不同程度的能量损失, 这种散射叫做非弹性散射。

2.1 几种物理信息

高速运动的电子与原子核和核外电子发生弹性和非弹性散射过程, 同时激发固体样品产生不同性质的物理信息, 了解这些物理信息的特点, 才能设法检测和

利用它们。

2.1.1 几种电子物理信息

电子物理信息主要有背散射电子、二次电子、吸收电子、透射电子等。

1) 背散射电子

背散射电子是被固体样品原子反射回来的一部分入射电子,其中包括弹性背散射电子和非弹性背散射电子。入射电子只受到原子核单次或很少几次大角度弹性背散射后被反射回来,能量没有或几乎没有发生变化,这种电子叫做弹性背散射电子。还有一些电子与核外电子,特别是价电子作用,除电子运动方向改变外,入射电子能量也不同程度地损失,这种电子叫做非弹性背散射电子。

背散射电子除了与样品形貌有关外,还与样品成分有密切关系,平均原子序数高的物相的背散射能力强。样品中不同物相对入射电子的背散射能力与不同物相各自的平均原子序数大小有关,平均原子序数大的物相背散射能力大,背散射系数高。

2) 二次电子

当以价电子为主的原子核外电子从入射电子那里获得了大于相应的临界电离激发结合能的能量后,可离开原子变成自由电子,其中一些从样品表面逸出,变为真空中的自由电子,即二次电子。由于价电子结合能很小,高能量的入射电子被样品吸收时可使样品产生许多自由电子,其中价电子电离约占电离总数的90%。所以,检测到的二次电子,绝大部分来自价电子的电离。

二次电子能量比较低,一般小于50 eV,大部分在2~3 eV之间。二次电子的产生与样品高低凹凸有密切的关系,所以可以用来观察样品形貌特点。二次电子是扫描电镜探测的主要信息。

3) 吸收电子

随着入射电子与样品中原子核或核外电子发生非弹性散射次数的增多,电子的能量和活动能力不断降低,以致最后被样品吸收。吸收电子像是背散射电子像、二次电子像的负像。常常利用电流表探测这种信号,可以监视电子探针的电流稳定度。

4) 透射电子

如果样品厚度比入射电子的有效穿透深度小得多,那么将会有相当数量的入射电子能穿透样品,这些电子称为透射电子。电子的穿透能力与加速电压有关,加速电压高,入射电子能量也高,穿透能力就强。透射电子是透射电子显微镜主要接收检测的信息。透射电子应用于高倍形貌像观察,高分辨的原子、分子和点阵格子像的观察分析以及电子衍射晶体结构分析。

5) 背散射电子、二次电子、吸收电子和透射电子的相互关系

如果样品接地保持中性, 那么入射电子激发固体样品产生的四种电子信号强度与入射电子强度之间必然满足以下关系:

$$i_b + i_s + i_a + i_t = i \quad (14.8)$$

式中, i_b 为背散射电子信号强度; i_s 为二次电子信号强度; i_a 为吸收电子 (或样品电流) 信号强度; i_t 为透射电子信号强度。式 (14.8) 可以改写为

$$\frac{i_b}{i_p} + \frac{i_s}{i_p} + \frac{i_a}{i_p} + \frac{i_t}{i_p} = 1$$

式中, $\frac{i_b}{i_p} = \eta$, 即背散射系数; $\frac{i_s}{i_p} = \delta$, 即二次电子产额 (或称电子发射系数);

$\frac{i_a}{i_p} = \alpha$, 即吸收系数; $\frac{i_t}{i_p} = \tau$, 即透射系数。所以,

$$\eta + \delta + \alpha + \tau = 1$$

当样品足够厚时, 透射系数 τ 为 0, 因此,

$$\eta + \delta + \alpha = 1$$

所以说, 背散射系数、电子发射系数和吸收系数三者之间存在互补关系。

2.1.2 几种 X 射线信息

高速运动的电子束流轰击样品时, 还会产生一些重要的 X 射线信号。

1) 特征 X 射线

电子探针分析中, 主要利用 K 系的 K_α 、M 系的 M_α 等, 如图 14.14 所示。

电子束流轰击固体样品时, 除了引起大量的价电子电离外, 还会引起一定数量的内层电子激发或电离, 使原子处于一种能量较高的激发状态。这是一种不稳定的状态, 较外层的电子会迅速地填补内层电子空位, 使原子的能量降低而重新恢复到稳定的状态。这种能级跃迁过程直接释放一种具有特征能量和特征波长的电磁波, 即特征 X 射线。

在高能量的电子作用下, 原子的一个 K 层电子电离, 原子体系就处于 K 激发态, 此时较外层的电子都可能落到那个空位上, 并释放特征 X 射线。若 L 层的电子落到 K 层空位上, 释放的特征 X 射线称做 K_β 。 K_β 线比 K_α 线能量高一些, 波长短一些。

当 L 层的电子被高能量的入射电子激发后, 则会产生 L 系特征 X 射线, 如 L_α 、 L_β 等。

2) 连续 X 射线

连续 X 射线或称为白色 X 射线是由电子枪发射的高速电子束轰击样品时突然改变速率而产生的。电子束轰击样品, 其中有些电子在一次碰撞中即被制止,

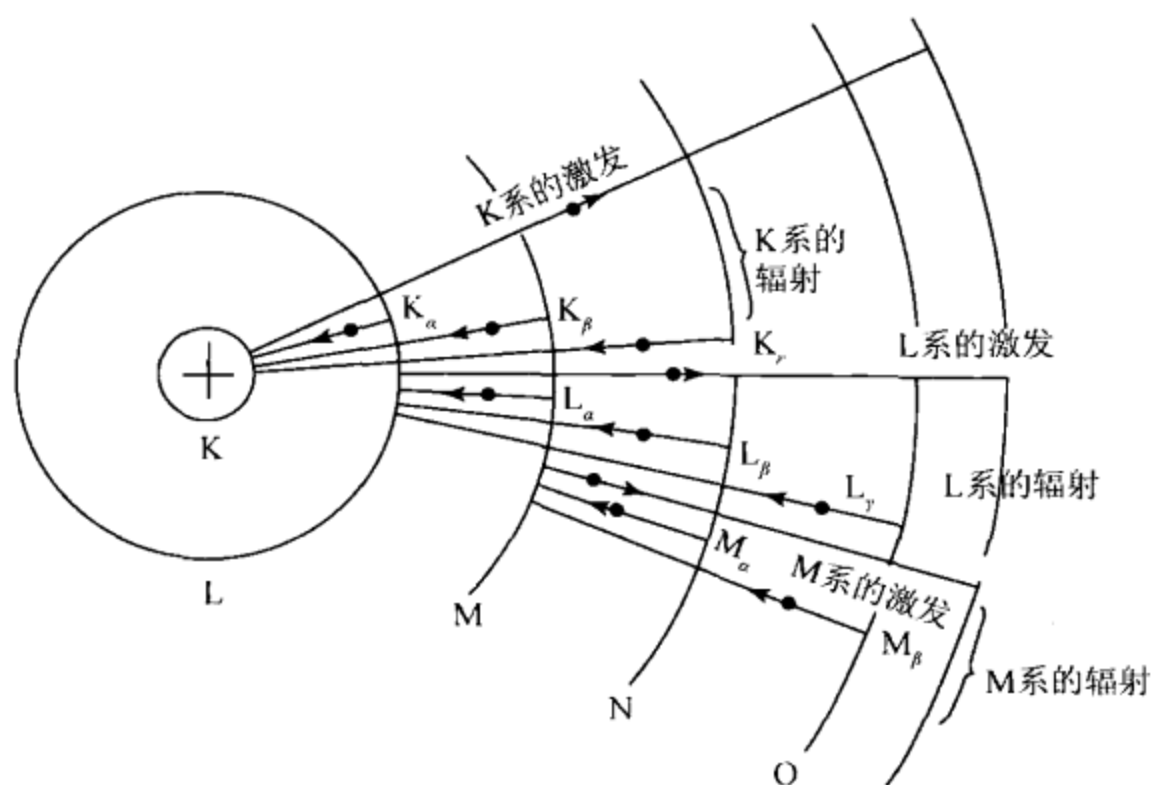


图 14.14 特征 X 射线的产生

从而立刻释放出其所有的能量。而大多数电子则会和样品的原子碰撞多次，逐次丧失部分动能，直到完全耗尽为止。所以，当大量具有高速运动的电子束撞击到样品上时产生电磁脉冲，可以设想为是具有一系列连续波长的电磁波的总和。将这种电磁脉冲分解为 X 射线波长，这些波长就具有连续分布的形式。连续 X 射线有时也称为轫致辐射。另外，能量高的背散射电子也会碰撞样品室内壁产生一些连续 X 射线。

连续 X 射线与特征 X 射线产生的原理是不同的，在电子探针定量分析中，连续 X 射线造成的背景是应该扣除的。

3) 荧光 X 射线

如果以 X 射线作为激发源来照射样品，样品会发射次级 X 射线，这种射线叫做荧光 X 射线。荧光 X 射线的产生机理与特征 X 射线相同，只是前者采用了 X 射线作为激发源，而后者采用了高能量的电子为激发源，从本质上看都是特征 X 射线，如图 14.15 所示。

高能量的电子束轰击样品会产生特征 X 射线和连续 X 射线。在特征 X 射线从样品中发射出来的过程中，有一部分特征 X 射线会激发另一些元素的内层电子而产生次级特征 X 射线。这种由特征 X 射线激发出来的二次特征 X 射线，叫做特征荧光 X 射线。从样品中发射出来的连续 X 射线也会激发一些次级 X 射线，叫做连续荧光 X 射线。电子探针定量分析的过程中，必须考虑荧光 X 射线效应的影响，进行荧光 X 射线校正。

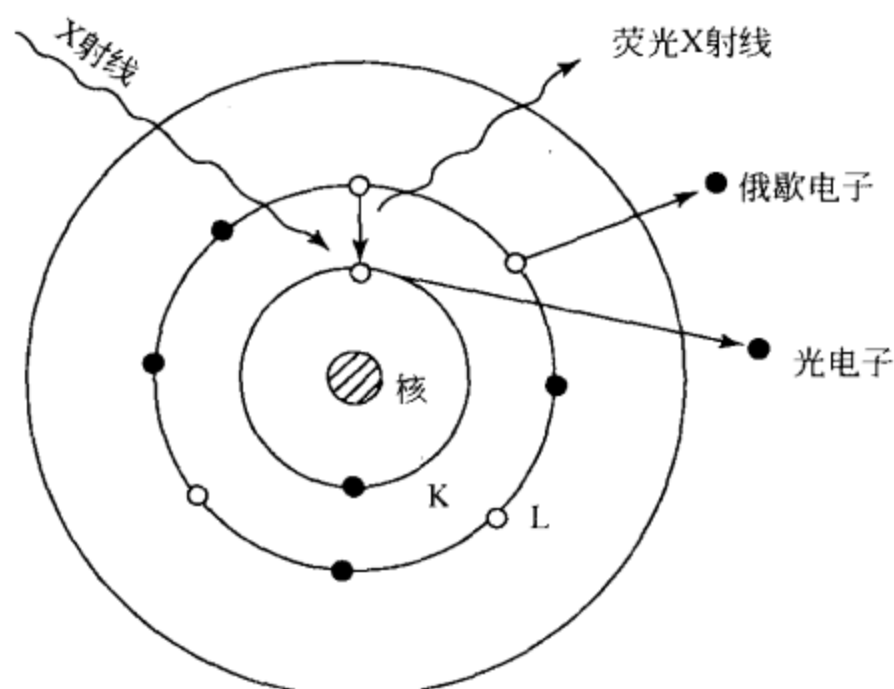


图 14.15 荧光 X 射线的产生

2.1.3 俄歇电子

俄歇电子产生的机理是一种复杂的物理过程。当原子的内层电子在高能量的人射电子作用下电离后，处于激发态的原子恢复到稳定态，可以经由两种相竞争的过程：①较高能级上的电子充填内层空穴，多余的能量以特征 X 射线辐射释放；②内层空穴被外层释放的电子充填，多余的能量以无辐射过程传给第二个电子，并使之发射出来，这种电子称为俄歇电子，这一过程即俄歇跃迁。

图 14.16 表示高能量的电子使原子 K 层电离激发后的俄歇跃迁过程。如果激发源不是高能量的电子而是 X 射线时，也会产生俄歇电子，这一过程也是俄歇跃迁。

由于俄歇跃迁通常有三个能级参与，至少涉及两个能级，所以第一周期的元素氢和氦不能产生俄歇电子。

符号为 KL_1L_2 的俄歇电子，表示最初 K 能级被电离， L_1 能级上的一个电子填入 K 能级空穴，多余的能量传给 L_2 能级上的一个电子，并使其发射出来。

俄歇电子谱仪是研究样品表面成分特点以及进行表面形貌观察的重要新型仪器。

2.1.4 阴极荧光

一些不导电的样品在高能电子作用下发射的可见光信号，叫做阴极荧光。它是由这些物质的价电子在受激态和基态之间进行能级跃迁，直接释放的波长比较长、能量比较低的波，其能量在几个至几十个电子伏，波长在可见光波长范围

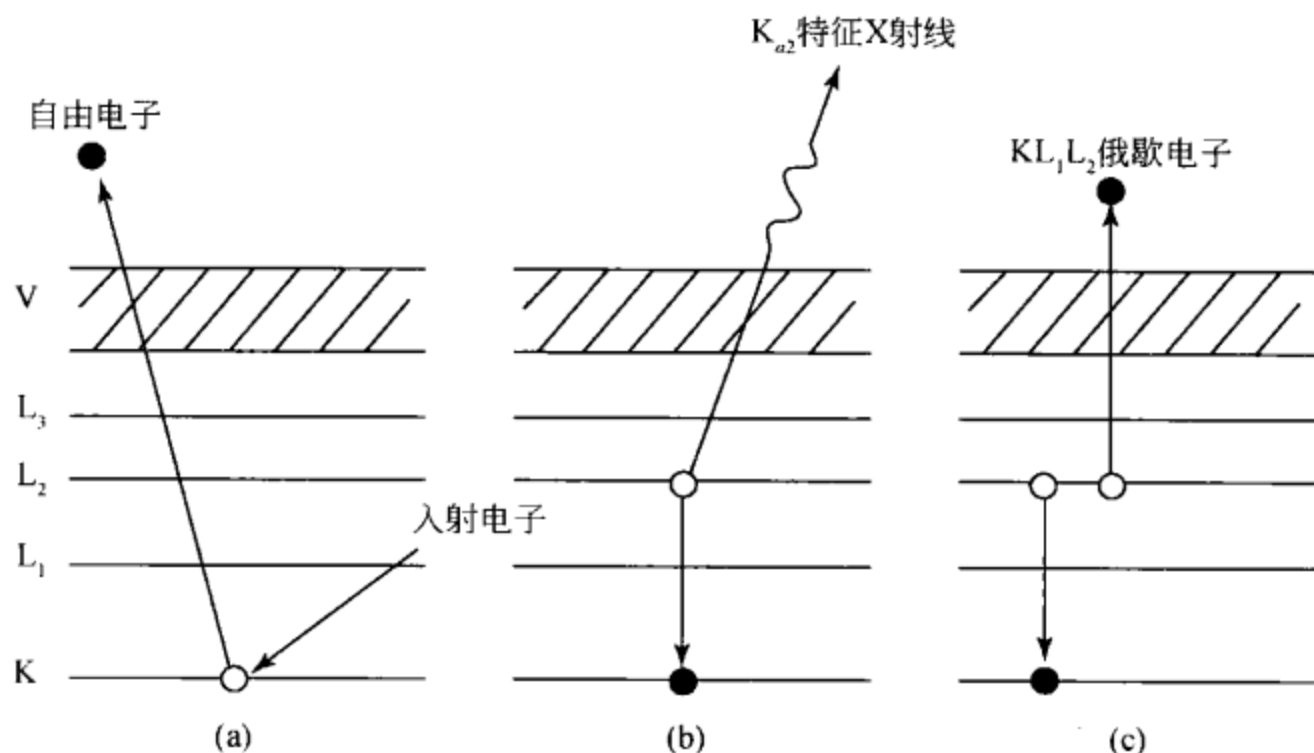


图 14.16 原子的 K 电离激发后的俄歇跃迁过程

内。阴极荧光谱取决于发光物质，包括主体物质和杂质的价电子能级分布。它可用来测定一些物相的阴极荧光特点，是一种重要的鉴定方法。

2.1.5 电子束感生电效应

一个高能量的电子被固体样品吸收时，将在样品中激发产生许多自由电子和相同数量的正离子，即所谓的电子-空穴对。其中一部分自由电子离开样品表面变成二次电子，但绝大部分自由电子将与离子化的原子复合。

对于金属来说，复合的时间仅为 10^{-12} s 左右；对于半导体来说，复合的时间有的长达几秒钟。在这段时间内，样品中形成多余的电荷载流子（自由电子和空穴），将对半导体有限的导电性产生很大的影响。

如样品两端加上由外接直流电源建立的电位差，这些多余的电荷载流子将向异性电极运动。在外接的电回路中，即可检测到电流信号，即电子束感生电导信号，反映了在电子束作用下半导体样品导电性发生了变化。

如果电荷载流子遇到某种障碍，如位错附近杂质原子聚集的区域，将形成不同的电位。在不同部位之间出现的电位差，叫做电子束感生电压信号。对半导体材料和固体电路的研究，电子束感生电效应是非常有用的物理信号。

2.2 不同物理信息产生的空间位置

在高能量的电子束作用下，固体样品将在一定的空间区域产生各种物理信息。虽然各种物理信息的分布空间区域没有严格界线，但大体可以分出空间区域

的不同。认识了解这些空间分布的特点,对利用各种物理信息有着重要的实际意义。在研究样品表面特征、样品形貌特征、样品元素成分特点以及晶体结构特点时,都应充分考虑这种空间位置造成的影响。

图 14.17 表示了各种物理信息的空间分布特征,清楚了解不同物理信息产生的不同空间位置对电子显微分析的学习是非常重要的。

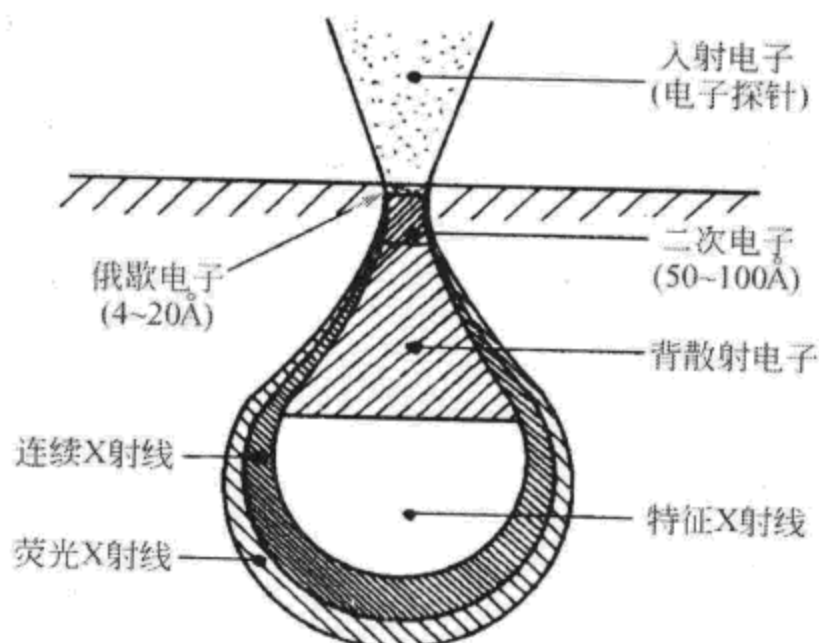


图 14.17 物理信息产生的空间位置

1) 俄歇电子的空间位置

俄歇电子能量一般是在 $50 \sim 2000 \text{ eV}$ 范围内,逸出深度约为 $0.4 \sim 2 \text{ nm}$,约为 $2 \sim 3$ 个原子层。俄歇电子反映出试样表面的特征,检测这些电子可以对试样表面成分和形貌进行分析。

2) 二次电子的空间位置

二次电子能量一般小于 10 eV ,大部分在 $2 \sim 3 \text{ eV}$ 范围,逸出深度约为 $5 \sim 10 \text{ nm}$ 。二次电子产率与形貌有关,分辨率约为 6 nm ,主要用于扫描电镜的图像观察分析。

3) 背散射电子的空间位置

背散射电子比二次电子、俄歇电子的能量都大一些,逸出深度也大得多,所以背散射电子图像分辨率较差。由于背散射电子产额与试样的平均原子序数有密切关系,平均原子序数高,背散射电子产额就高,所以背散射电子像不仅可以表示形貌特点,还是一种成分表征像。

4) 特征 X 射线的空间位置

特征 X 射线能量比较高,一般在 $1 \sim 15 \text{ keV}$,逸出深度一般为几微米。特征 X 射线从较深处逸出,会在样品中经过一段路程,这样就会被吸收一部分,还会激发荧光 X 射线。

5) 连续 X 射线的空间位置

连续 X 射线能量比较高, 是高速电子束轰击样品时突然改变速率而产生的, 是具有一系列连续波长的电磁波总和, 一般在 $1 \sim 15 \text{ keV}$, 逸出深度一般为几微米。在电子探针定量分析中, 连续 X 射线造成的背景是应该扣除的。

6) 荧光 X 射线的空间位置

高能量的电子束轰击样品, 会产生特征 X 射线和连续 X 射线。在特征 X 射线从样品中发射出来的过程中, 有一部分特征 X 射线会激发另一些元素的内层电子而产生特征荧光 X 射线。从样品中发射出来的连续 X 射线也会激发一些连续荧光 X 射线。X 荧光射线一般在 $1 \sim 15 \text{ keV}$, 逸出深度一般为几微米。电子探针定量分析的过程中, 必须进行荧光 X 射线校正。

7) 透射电子的穿透

电子束带有负电, 穿透能力很差, 只有当样品很薄时, 电子才能穿过样品, 一般情况下要求样品薄膜厚度小于 200 nm , 有时甚至要求薄膜在 10 nm 左右。透射电镜就是观察透射电子成像规律的。

3. 透射电子显微分析

1933 年, 德国物理学家鲁斯卡 (Ruska) 等研制成第一台透射电子显微镜, 1939 年, 德国西门子公司生产了分辨本领优于 10 nm 的电子显微镜。现代高性能的透射电子显微镜点分辨本领可达到 $0.1 \sim 0.05 \text{ nm}$, 放大倍数达 $80 \sim 100$ 万倍以上, 并具备多方面的综合分析功能。利用透射电子显微镜观察研究微观世界, 使人们进入了分子、原子物质微结构的世界, 为纳米科学的发展打下了坚实基础。

3.1 透射电子显微镜构造

透射电子显微镜是以短波长电子束作为照明源, 用电磁透镜聚焦成像的一种高分辨率、高放大倍数的电子光学仪器, 主要由电子光学系统 (镜体)、真空系统和电子器件系统组成。

最新 JEM-3100F 场发射透射电子显微镜 (图 14.18): 加速电压 300 kV , 分辨率 0.17 nm , 线分辨率 0.1 nm , 扫描透射分辨率 0.14 nm , 电子枪为热场发射枪, 亮度高, 束流强度大, 放大倍数 $60 \sim 1\,500\,000$, 可进行 X 射线能谱分析。

3.1.1 电子光学系统

电子光学系统包括电子照明系统、电子成像系统、图像观察和记录系统及样品室和样品台等。图 14.19 为普通的透射电子显微镜镜体剖面。

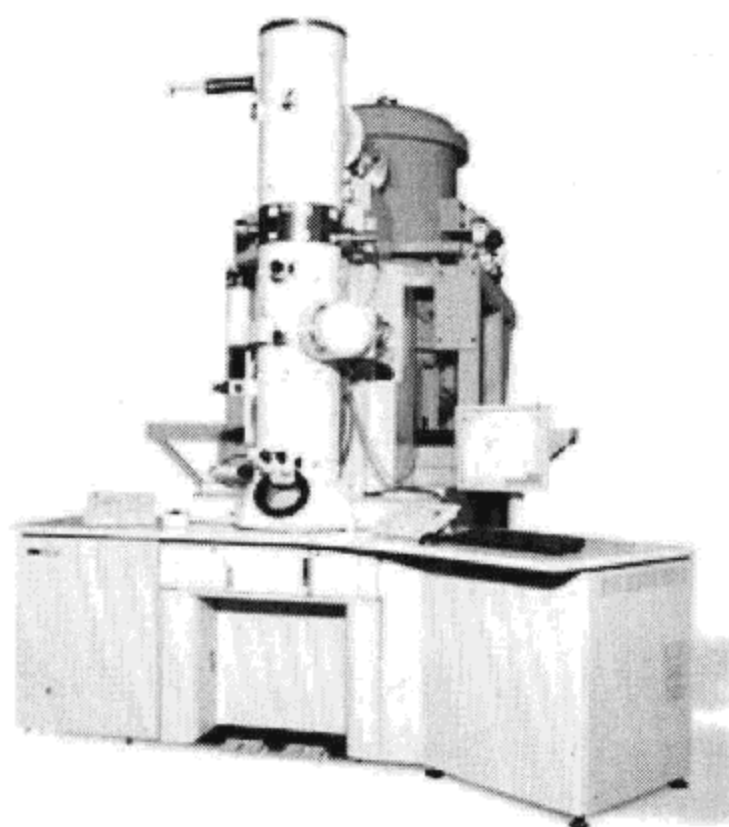


图 14.18 场发射透射电子显微镜

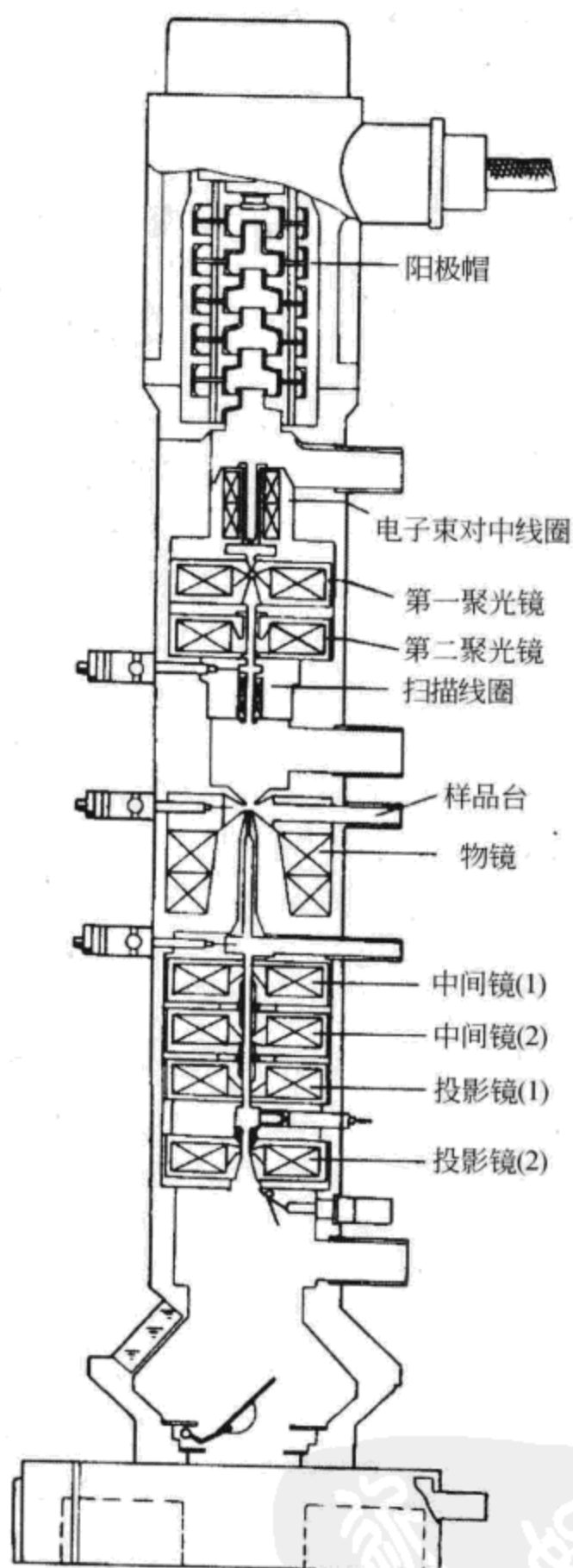


图 14.19 普通的透射电子显微镜镜体剖面

1) 电子照明系统

电子照明系统由电子枪、聚光镜以及对中装置等组成。

(1) 电子枪。透射电子显微镜常采用的是热阴极三极电子枪，它由阴极、

栅极和阳极组成，如图 14.20 所示。

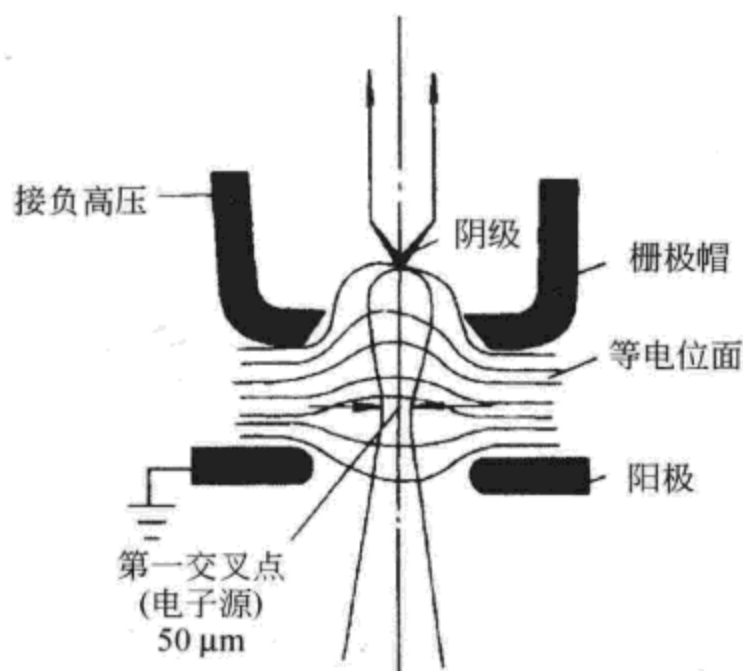


图 14.20 普通的热阴极三级电子枪

阴极发射的电子束波长可以用 $12.25/\sqrt{U}$ 求出。栅极对阴极电子束流发射有稳定、会聚等作用。阳极接地，阴极接负高压，保证了工作安全。加速电压一般为 50 ~ 200 kV，电子枪在阳极后排列若干个加速极，最后一加速电极和阴极之间的电位差为总的加速电压。

采用场发射电子枪、六硼化镧阴极电子枪，可提高电镜的分辨本领。

(2) 聚光镜。聚光镜用来会聚电子枪发射出的电子束照射样品，调节照射强度、孔径角和束斑直径大小。采用双聚光照明系统，其工作原理如图 14.21 所示。第一聚光镜采用强激磁透镜，可将电子枪第一交叉点直径缩小到 $1/10 \sim 1/50$ ，电子束斑直径约为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ ；第二聚光镜将束斑按 1:1 投射到试样平面上。第二聚光镜与物镜之间有较大空间，可以安放样品台和其他附件。由于第二聚光镜为弱激磁透镜，像差较大，必须采用光栏（孔径一般为 $100 \mu\text{m}$ 、 $200 \mu\text{m}$ 、 $500 \mu\text{m}$ ）和消散像器来降低球差，消除像散。

(3) 对中装置。对中装置的作用是改变电子束的方向和位置，以便使电子束和透镜系统成合轴或夹一小角度（一般为 $2^\circ \sim 3^\circ$ ），达到垂直照明、倾斜照明的效果，得到明场像和暗场像。对中装置采用电磁偏转器调节，其工作原理如图 14.22 所示。如果上、下偏转线圈对电子束的偏转角大小相等，方向相反，将电子束平移，平移距离 $s = h_1 \sin \theta$ 。如果下偏转线圈对电子束的偏转角比上偏转角大 $(\theta + \beta)$ ，方向相反，则相对成像系统电子束倾斜了 β 。当 $h_2 \sin \beta = h_1 \sin \theta$ 时，照明电子束中心不变。

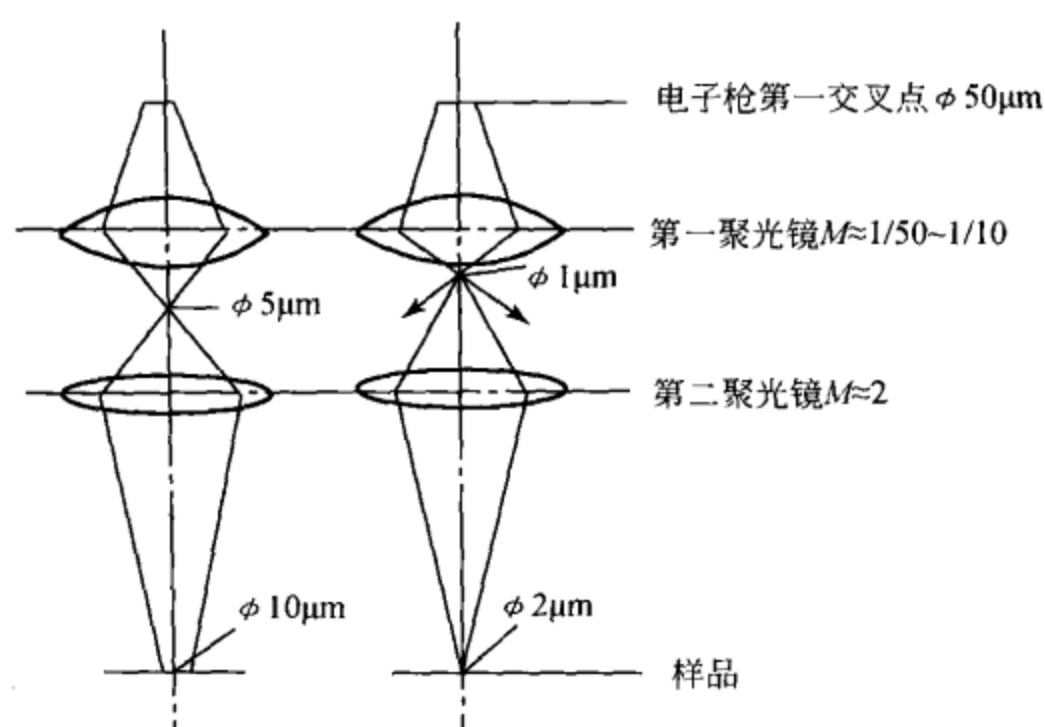


图 14.21 双聚光镜工作原理

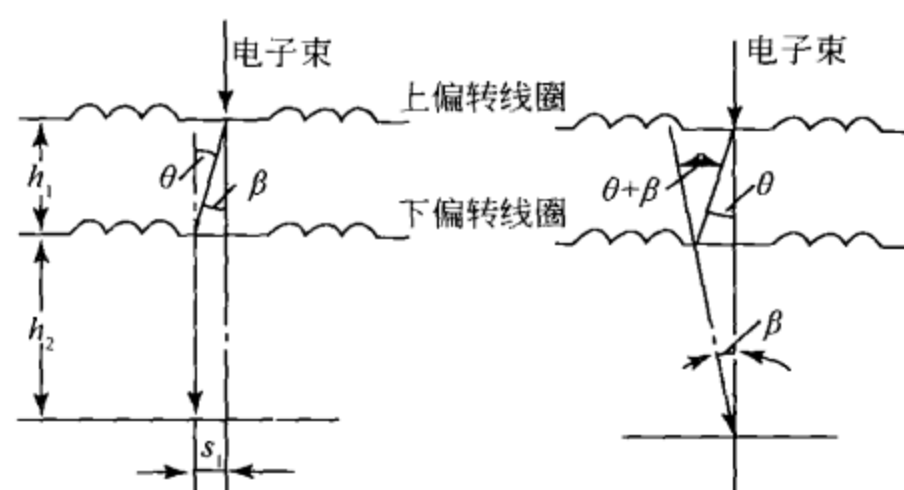


图 14.22 电磁偏转器原理

2) 电子成像系统

透射电子显微镜成像系统一般由物镜、中间镜和投影镜组成。磁透镜数目与最大放大倍数有关，它们也决定透射电子显微镜的分辨本领。

(1) 物镜。透射电子显微镜的分辨本领主要取决于物镜。物镜是用来形成第一幅高分辨电子像和电子衍射花样的磁透镜。物镜的焦距应尽量短，球差、色差、像散等应尽量小，这样才能获得高放大倍数和高分辨率。常用物镜为强激磁、短焦距（2 mm 左右）的磁透镜，放大率为 100 ~ 200 倍。同时采用物镜光栏（一般孔径 25 ~ 100 μm ）和消像散器，可进一步降低球差、消除像散，进一步提高分辨本领。试样放在物镜的前焦面附近，可以得到放大率高的图像。

(2) 中间镜。中间镜是一个弱激磁的长焦距变透镜，其电流的可调范围比较大，调节中间镜电流可以将放大倍数从 0 变化到 20，从而改变整个成像系统的

放大倍数。当中间镜放大倍数大于 1 时，用来进一步放大物镜像；当放大倍数小于 1 时，则用来缩小物镜像。一台透射电镜可以有一个或几个中间透镜。电子衍射时，有一个中间镜起衍射透镜的作用。

(3) 投影镜。投影镜是一个强激磁、短焦距的透镜，具有较高的放大倍数。它的作用是将物镜和中间镜形成的电子图像和电子衍射谱进一步放大投射到荧光屏上。

(4) 三级成像系统。简单的透射电子显微镜是由物镜、一个中间镜和一个投影镜组成的三级成像系统。三级成像的电子光路图如图 14.23 所示。

三级高倍成像：物镜成像于中间镜之上；中间镜以物镜像为物，成像于投影镜之上；投影镜以中间镜像为物，成像于荧光屏或照相底片上，如图 14.23 (a) 所示。电镜的放大率可以很大，只要改变一个透镜的放大率，总放大率就会改变。当调节透镜电流时，放大率可以连续改变。对于电镜中的磁透镜，物距 (p)、像距 (q) 和焦距 (f) 应满足下列关系式：

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{1}{f}, M(\text{放大率}) = \frac{q}{p}$$

设物镜的放大率为 M_0 ，中间放大率为 M_1 ，投影镜的放大率为 M_p ，成像系统的总放大率为 M 则为

$$M = M_0 \cdot M_1 \cdot M_p = \frac{q_0}{p_0} \cdot \frac{q_1}{p_1} \cdot \frac{q_p}{p_p}$$

三级中倍成像：如适当改变物镜激磁强度，使物镜成像于中间镜之下，中间镜以物镜像为“虚物”，将其形成缩小的实像于投影镜之上，投影镜以中间镜像为物，成像于荧光屏或照相底片上。结果获得中等放大倍数的像，约几千至几万倍，其光路图如图 14.23 (b) 所示。

二级低倍成像：关闭物镜，减弱中间镜激磁强度，使中间镜起长焦距物镜的作用，成像于投影镜之上，投影镜以中间镜像为物，成像于荧光屏或照相底片上，获得 100 ~ 300 倍、视域较大的图像，以便为高倍观察选定区域，如图 14.23 (c) 所示。

(5) 多级成像系统。高性能的透射电子显微镜具有多级成像系统。如四级成像系统，除物镜和投影镜之外，还有两个中间镜；又如五级成像系统，除物镜外，还有两个中间镜、两个投影镜。从成像原理看，多极与三级成像原理系统相似。

3) 图像观察和记录系统

透射电子显微镜采用荧光屏观察图像和照相方式记录。电子投影射到荧光屏上时，将会出现与电子分布强度成比例的可见光图像，将照相装置的快门打开，也就是把荧光屏翻起，即可使照相底片曝光，记录下电子强度分布图像。

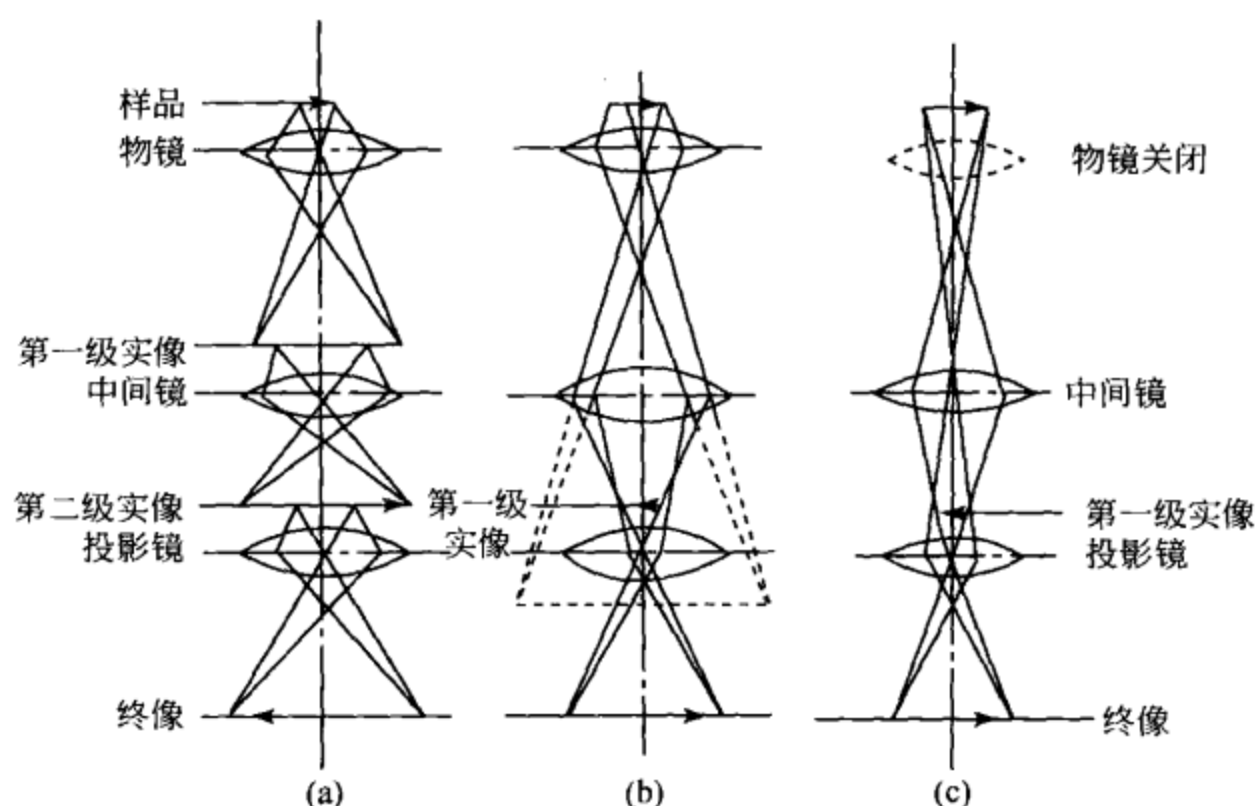


图 14.23 透射电镜成像光学原理

(a) 三级高倍成像; (b) 三级中倍成像; (c) 二级低倍成像

电子感光片是一种对电子束曝光敏感、颗粒很小的溴化物乳胶底片，是一种黑色盲片。照相曝光时间仅需几秒钟。采用电磁快门，曝光均匀；采用计算机控制，可拍系列照片。由于荧光屏分辨率比人眼好，照相乳胶的分辨能力比荧光屏更好，因此只要仪器调整得好，在拍摄的照片上能够得到更好的细节。

4) 样品室和样品台

透射电子显微镜的样品室有一定的空间，除了可以装配各种不同功能的样品台外，还可安装一些探测器，如二次电子探测器、X 射线能谱仪探测器、电子能量损失谱仪探测器。此外，还可以装入倾斜台、旋转台、冷台、热台及拉伸台等。这样可以利用一台透射电镜进行更广泛的研究。

3.1.2 真空系统

保持透射电子显微镜晶体的高真空是正常工作所必须的条件。在空气中，运动的电子与气体碰撞而散射时，电子能量很快减小，使得电子的平均自由路程很小。在电子显微镜中，从电子枪灯丝到荧光屏的距离约为 1 m，为了使电子的平均自由路程大于这个距离，需要优于 1.33×10^{-2} Pa 的真空度。

电子枪处于高真空状态中，可以保证绝缘性能良好，可以避免高压放电，保持高压状态稳定，进而使电子照明效果良好。高真空可以延长电子枪中灯丝寿命，保证了透射电子显微镜在较长时间内工作条件稳定。

试样处于高真空中可以减小污染等，使电子图像质量提高。

3.1.3 电子器件系统

电子器件系统包括：①电子枪高压电源。②磁透镜激磁电流电源。③电对中系统、消像散器、真空阀门、照相及自动控制系统的电器电源。④真空系统电源。⑤安全保护电器。断水时，切断电源，自动关闭真空阀门；真空不良、高压电压不稳时，自动关机。⑥透射电镜的计算机控制系统。

3.2 透射电子显微镜的性能

透射电子显微镜的性能主要有以下几点：分辨本领（分辨率）、放大倍率、加速电压、衍射相机长度、自动化程度以及仪器所具备的各种其他功能。

3.2.1 分辨本领

透射电子显微镜的分辨本领是表征电子显微镜观察物质微观细节的能力，是指示仪器水平的首要指标，也是电子显微镜性能的综合性指标。高分辨电子显微镜的点分辨率可达到 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm}$ 。

点分辨率是指在电子图像上能分辨开的试样上相邻两点间的距离。透射电子显微镜的分辨能力指的是点分辨率。点分辨率的测量方法一般是采用重金属蒸发粒子制成的样品进行观察和拍照。从电子图像上观察测量两个斑点之间的距离，除以图像放大倍数，就得到分辨率。

线分辨率（或晶格分辨率）是指电子图像上能分辨的最小晶体面网间的距离。若拍摄出金（200）、（220）晶格条纹像，线分辨率（或晶格分辨率）就分别是 0.204 nm 、 0.144 nm 。

3.2.2 放大率

透射电子显微镜的放大率是指电子图像相对试样的线性放大倍数。所谓有效放大率，是将最小可分辨距离放大到人眼可以分辨的尺寸所需要的放大倍数，有效放大率是与仪器分辨率相对应的。当人眼的分辨距离为 D ，电镜点分辨率为 r 时，有效放大率

$$M = \frac{D}{r}$$

仪器的最高放大率大于有效放大率，但放大率太高是没有意义的，不可能提高仪器的分辨率，也不可能看清更小的细节。

例如， $D = 0.1 \text{ mm}$ （人眼分辨本领）， $r = 0.3 \text{ nm}$ （透射电子显微镜分辨本领）

$$M_{\text{有效}} = \frac{D}{r} = \frac{0.1 \text{ mm}}{3 \times 10^{-7} \text{ mm}} = 330\,000$$

点分辨率 0.3 nm 的透射电子显微镜应具有 330 000 倍以上的有效放大率, 所以最高放大率在 600 000 ~ 800 000 倍是合适的。为了普查试样选择视场, 需要有 50 ~ 100 倍的低倍率。一台透射电子显微镜放大率一般为 50 ~ 800 000 倍, 并且是连续可调的。

3.2.3 加速电压

加速电压是指电子枪阴极灯丝相对于阳极的电压, 它决定电子束的波长和能量。加速电压高时, 电子束的波长短、能量大, 电子束对试样的穿透能力强。加速电压高有利于获得高分辨图像, 对试样造成的电子辐射损伤也比较小, 一般透射电子显微镜的加速电压可调范围在 50 ~ 200 kV, 超高压透射电子显微镜加速电压在 1000 kV 以上。

3.2.4 衍射相机长度

相机长度是指电子衍射分析时试样到照相底片的距离。图 14.24 显示的是电子衍射的基本几何关系:

$$\tan 2\theta = R/L$$

式中, L 为相机长度; R 为底片上衍射斑点 to 透射斑点的距离。又根据布拉格方程

$$2\sin\theta = \lambda/d$$

由于电子衍射的衍射角非常小 ($1^\circ \sim 2^\circ$), $\tan 2\theta \approx 2\sin\theta$, 所以 $\lambda/d = R/L$, 也可以写成 $L\lambda = Rd$ 。式中, λ 为电子束的波长, 可以根据加速电压计算出 λ ; d 为衍射斑点对应的一组面网间距。仪器可显示出相机的长度, 或者用已知 d 的晶体样品测量相机长度。

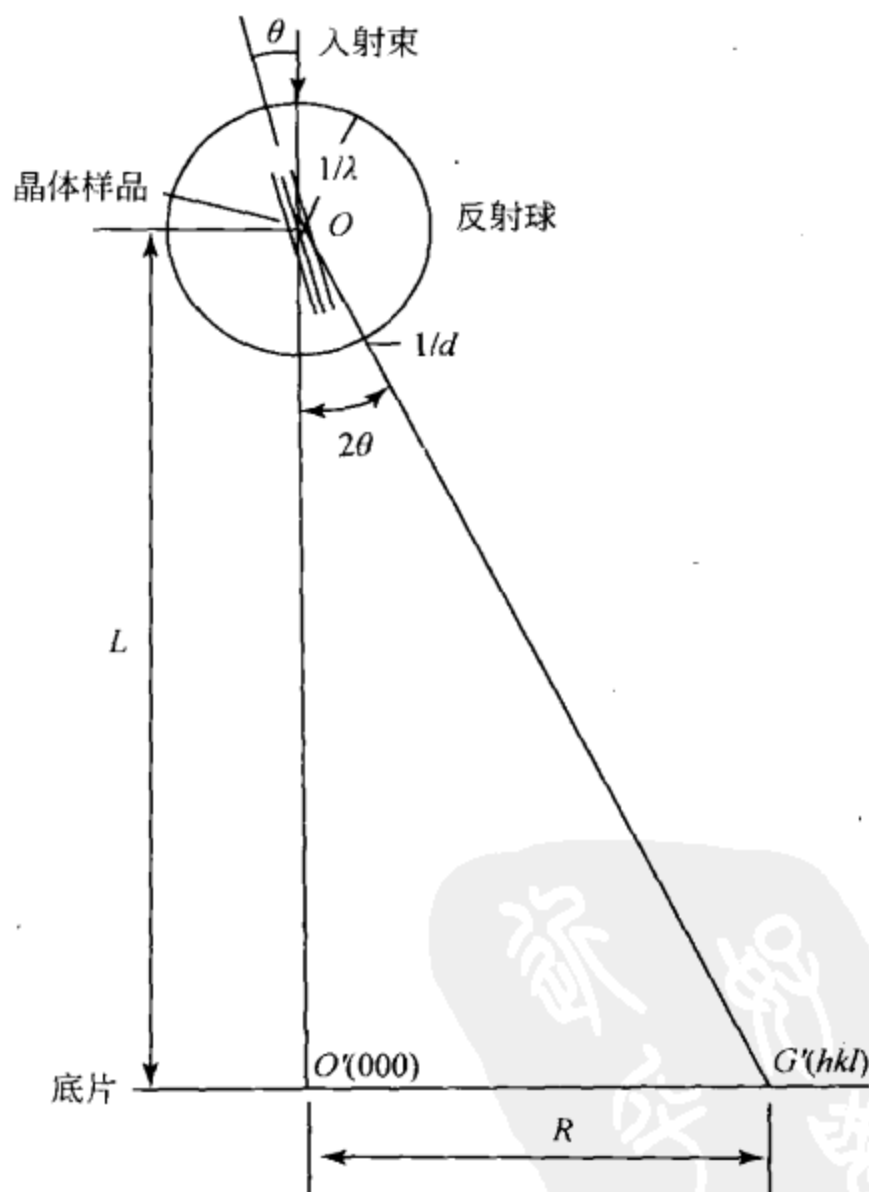


图 14.24 电子衍射的基本几何关系

3.3 透射电子显微图像原理

电子束与物质作用的过程是很复杂的。透射电子显微镜的图像衬度主要有散射（质量-厚度）衬度、衍射衬度和相位差衬度，这些衬度原理是透射电子显微图像分析的基础。

3.3.1 电子的散射

入射电子与原子核的作用主要发生弹性散射，而核外电子的作用主要发生非弹性散射。

入射电子被试样中原子散射后，偏离入射方向的角度称为散射角（ α ）。

一个电子被原子散射，散射角大于或等于某一定角 α 的概率称为该试样物质对电子的“散射截面”，用 δ_α 表示。 δ_α 包含了弹性散射截面（ δ_e ）和非弹性散射截面（ δ_i ），即 $\delta_\alpha = \delta_e + \delta_i$ 。式中，

$$\delta_e \propto \frac{Z^4}{V}, \quad \delta_i \propto \frac{Z^3}{V}$$

由此可见，随着原子序数（ Z ）的增加，散射截面（ δ_α ）增加，重元素比轻元素对电子的散射能力强。随着加速电压（ V ）的增加，散射截面下降，试样对电子的散射能力减小。

非弹性散射电子方向改变会导致能量损失，造成色差，使图像的清晰度下降。将弹性散射截面与非弹性散射截面相除，可以得到

$$\frac{\delta_e}{\delta_i} = \frac{\frac{Z^4}{V}}{\frac{Z^3}{V}} = \frac{1}{Z} \quad (14.9)$$

从式（14.9）可以看出，原子序数（ Z ）越小，非弹性散射所占的比例就越小，利用散射电子成像时，由于轻元素试样成像的色差较大，因此图像清晰度下降。

3.3.2 散射（质量-厚度）衬度的形成

试样上各部位由于质量、厚度不同（散射能力不同）所形成的衬度，称为散射衬度（质量-厚度衬度），如图 14.25 所示。透过试样的电子带有散射信息，由于物镜光栏挡住了大量散射电子，只有一部分电子可以通过光栏孔。电子束强度为 I_0 ，照射在试样的 A、B 点，电子束穿过试样上不同点后的散射情况不同。当散射角度大的电子被挡去后，穿过 A、B 点的电子强度就变为 I_A 、 I_B ，成像于

荧光屏上, 形成 A' 与 B' , 其电子像亮度不同, 则 $I_A < I_B$, 荧光屏上 A 点比 B 点暗。同理, 试样上其他所有点对电子束散射能力不同, 就会形成具有明暗反差的电子图像, 也称为明场像。

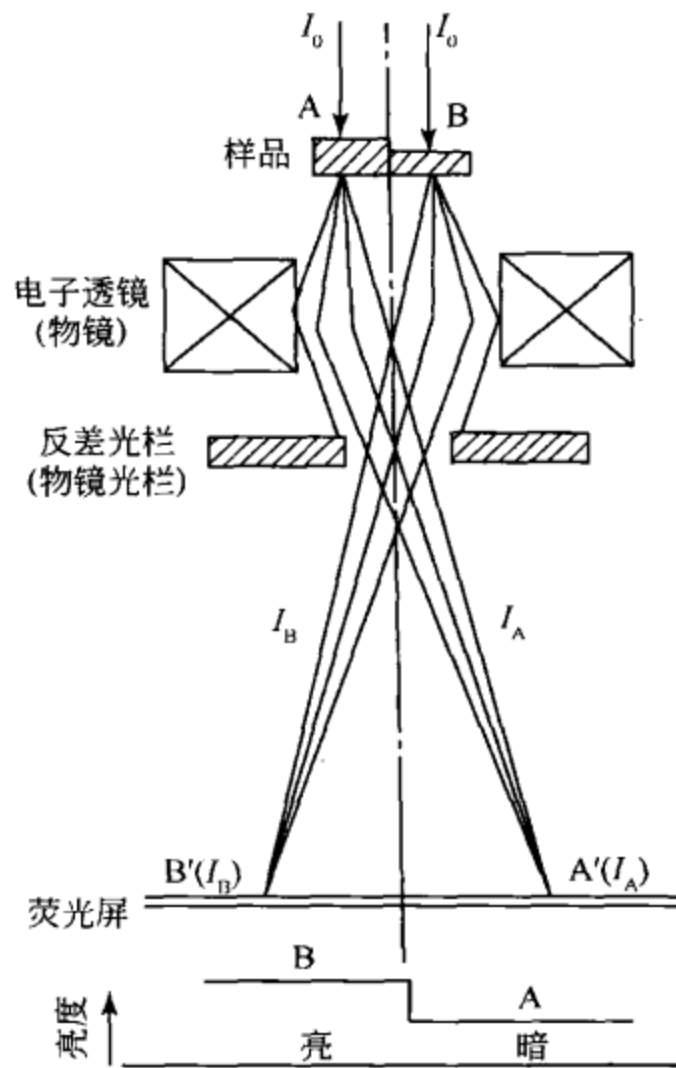


图 14.25 质量 - 厚度衬度像

暗场像则是用物镜光栏挡住直接透过的电子, 使散射电子从光栏孔穿过成像。常用两种方法实现暗场成像: 图 14.26 (a) 是使光栏孔偏离透镜轴; 图 14.26 (b) 是使入射电子束倾斜。两种方法都是使散射电子从光栏孔中穿过, 让散射电子在荧光屏上成像, 但后一种保持了近轴电子成像的特点, 所以分辨率较高。

3.3.3 散射 (质量 - 厚度) 衬度图像分析基础

散射衬度图像是试样上各部位对电子束散射能力差异所形成的结果。散射能力与试样的厚度 (d)、相对原子质量 A (原子序数 Z)、密度 (ρ) 以及试样对电子的散射截面 δ_α (α 为物镜光栏所限制的孔径角) 有关。参与成像的电子束强度 I 可表示为

$$I = I_0 e^{-\frac{N_A \delta_\alpha}{A} \cdot \rho d}$$

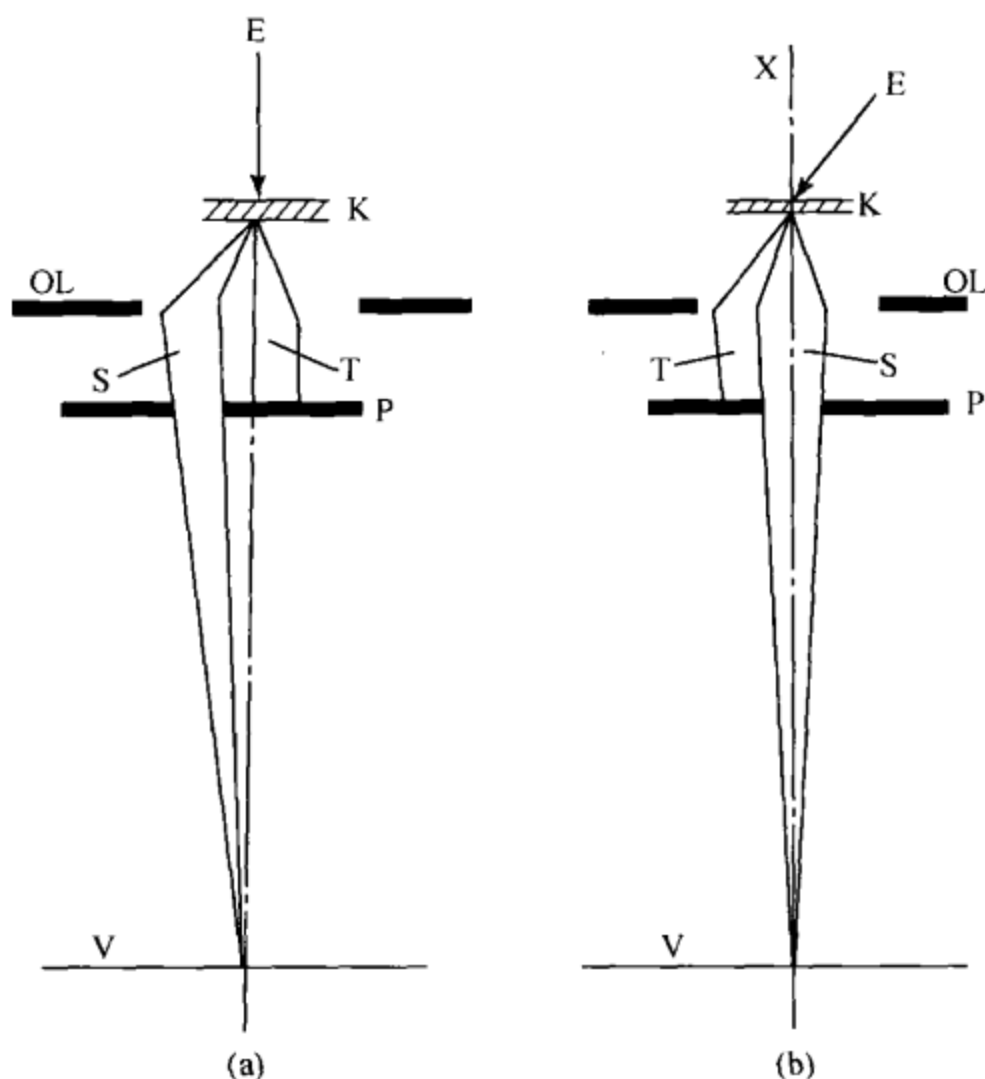


图 14.26 暗场成像的两种方法

式中, N_A 为阿伏伽德罗常数。

图像上相邻点的反差决定了成像电子束强度差 (G):

$$G = \frac{I_1 - I_2}{I_1} = 1 - e^{-N_A \left(\frac{\delta_{a1}}{A_1} \cdot \rho_1 d_1 - \frac{\delta_{a2}}{A_2} \cdot \rho_2 d_2 \right)}$$

在薄膜试样中, 可简化为

$$G = N_A \left(\frac{\delta_{a1}}{A_1} \cdot \rho_1 d_1 - \frac{\delta_{a2}}{A_2} \cdot \rho_2 d_2 \right) \quad (14.10)$$

从成像电子束的强度差 (G) 表达式可以分析图像上的衬度与试样微观结构的关系。

1) 图像衬度与试样物质原子序数的关系

物质对电子的透明系数 $1/\mu$ 可表示为

$$1/\mu = 1 / \frac{A}{N_A \delta_a \rho} \quad (14.11)$$

当试样相邻部位的厚度相同时, 将式 (14.11) 代入式 (14.10), 则可得到

$$G = d \left(\frac{1}{\mu_1} - \frac{1}{\mu_2} \right) \quad (14.12)$$

由式 (14.12) 分析, 图像衬度是由试样各处对电子的透明系数不同而确定的。而透明系数由原子序数所决定, 原子序数越大, 散射电子的能力越强, 在明场像中参与成像的电子越少, 荧光屏上相应的位置越暗。相反, 原子序数越小, 荧光屏上相应的位置就越亮。试样上相邻部位的原子序数相差越大, 电子图像上的反差越大。

2) 图像衬度与试样厚度的关系

当试样上相邻两部分物质种类和结构完全相同, 只是电子穿越的试样厚度不同时, 式 (14.10) 则可简化为

$$G = N_A \frac{\delta_a}{A} \rho (d_1 - d_2)$$

这时图像的衬度反映了试样上各部位的厚度差异, 荧光屏上暗与亮对应于试样的厚与薄。

3) 图像衬度与物质密度的关系

从式 (14.10) 分析, 图像衬度还与密度有关。试样中不同的物质处于不同的结构状态, 其密度一般也不相同, 也会形成图像的反差, 但这种反差比较弱。

原子序数 (Z)、试样厚度 (d) 及物质密度 (ρ) 等因素实际上是同时存在的, 应该根据试样的性质综合考虑影响因素。散射衬度主要是试样质量和厚度的差异表征的结果, 所以一般称为质量 - 厚度衬度。

3.3.4 高分辨透射电子显微分析 (相位衬度)

高分辨电子显微技术是观察固体中纳米级结构的一种方法, 其高分辨率是其他许多方法所不具备的。在高放大倍数下, 分析线性长度小至几纳米的物质组成和结构, 直接“看到”原子或原子团。用高分辨电子显微镜可以确定 X 射线晶体结构分析间接测定的原子位置排列的合理性, 还能观察到晶体的微观缺陷和不完整性。

高分辨电子显微镜成为研究矿物及固体材料中小至微米或纳米级的晶体结构、晶体缺陷、超大重复距离的长周期结构、微双晶、出溶、多型性、相变及形变等的理想工具, 能获得晶体生成的物理化学条件、形成过程, 为材料科学、固体物理、晶体化学、矿物学等研究领域提供微观数据。

成像原理: 入射电子穿过很薄的晶体, 类似于经过了一个“相位体”, 电子波的振幅基本不变, 而波的相位却由于晶体势场的作用而发生变化, 这些携带晶体结构信息的透射束和若干衍射束或两个以上衍射束经过透镜重构就得到了晶体的高分辨像。

衍衬成像是利用电子束振幅的变化单束成像; 而高分辨像是利用电子束相位的变化, 至少需要两束或多束成像。

图 14.27 示意两种成像模式的光路。图 14.27 (a) 是衍衬成像光路图, 在后焦面上的光阑是让一束衍射束 (或透射束) 通过, 图 14.27 (a) 下方是在后焦面形成的衍射斑, 光阑孔只套住其中的一个斑点; 图 14.27 (b) 是相位成像的光路, 图 14.27 (b) 下方示出成像时用光阑孔套住九个 (两个以上) 衍射斑点。前者在像面上获得振幅衬度, 后者在像面上获得相位衬度。

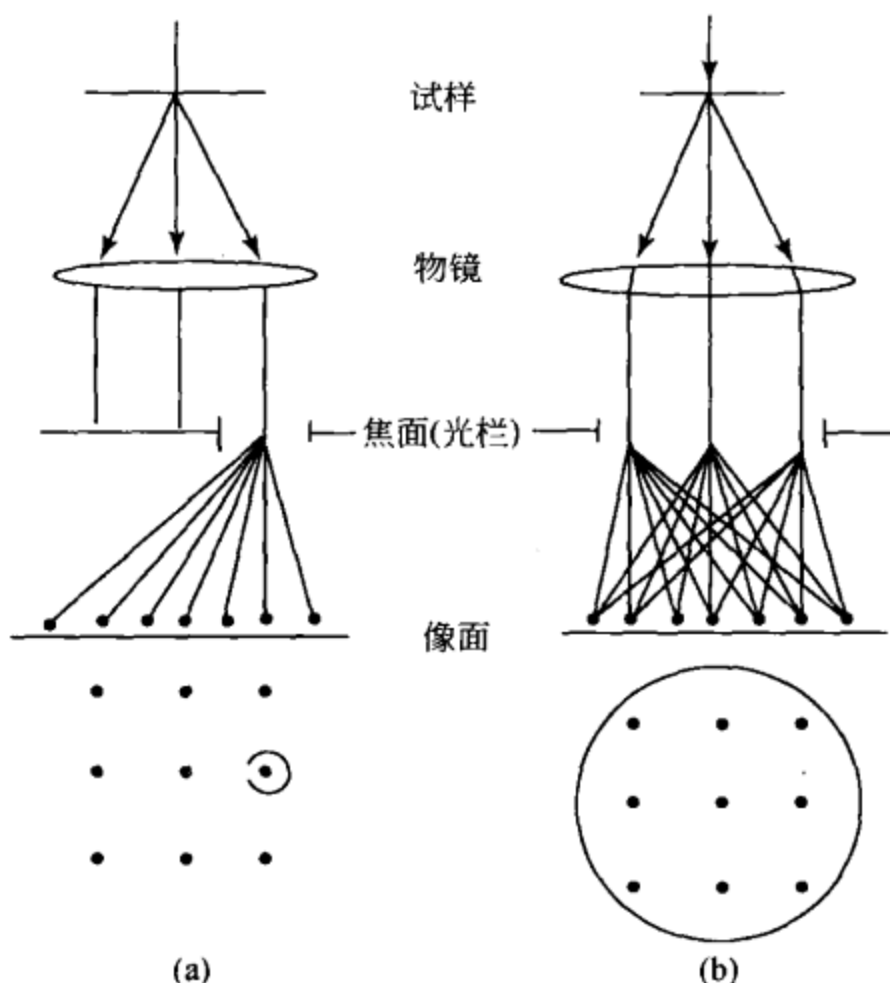


图 14.27 衍衬成像和相位成像

入射电子波经过聚光镜穿过试样后, 形成了携带试样结构信息的透射函数 $q(x, y)$ 。电子受试样散射的角分布被物镜在后焦面聚焦为衍射图 $Q(u, v)$, 即第一次成像。倒空间的 $Q(u, v)$ 实际上可示为正空间 $q(x, y)$ 的一次傅里叶变换, 即

$$Q(u, v) = F q(x, y)$$

再经过中间 (M_1) 形成放大的二次成像, 然后经过投影镜 (M_p) 在像平面上干涉重建物体的透射函数 $\varphi(x, y)$, 即 $Q(u, v)$ 经傅里叶逆变换 F^{-1} 形成 $\varphi(x, y)$

$$\varphi(x, y) = F^{-1} Q(u, v)$$

物体的透射函数 $\varphi(x, y)$ 在透镜的成像过程是由两次连续的傅里叶变换组成的, 如图 14.28 所示。因此, 经过试样的电子波在其相位上携带了试样的结构信息, 经过显微透镜的干涉成像, 有可能观察到晶体的高分辨像。高分辨像又分为

晶格条纹像（一维和二维）和结构像。

用透射电子显微镜拍摄高分辨率的晶体结构和原子像，试样厚度必须小于10 nm。在这种条件下，由散射（质量-厚度）衬度所产生的图像反差就很小了，单个原子成像的散射衬度数值约为1%，而人的眼睛只能分辨反差大于10%的图像，这类图像的形成原理只能用相位衬度的原理加以解释。

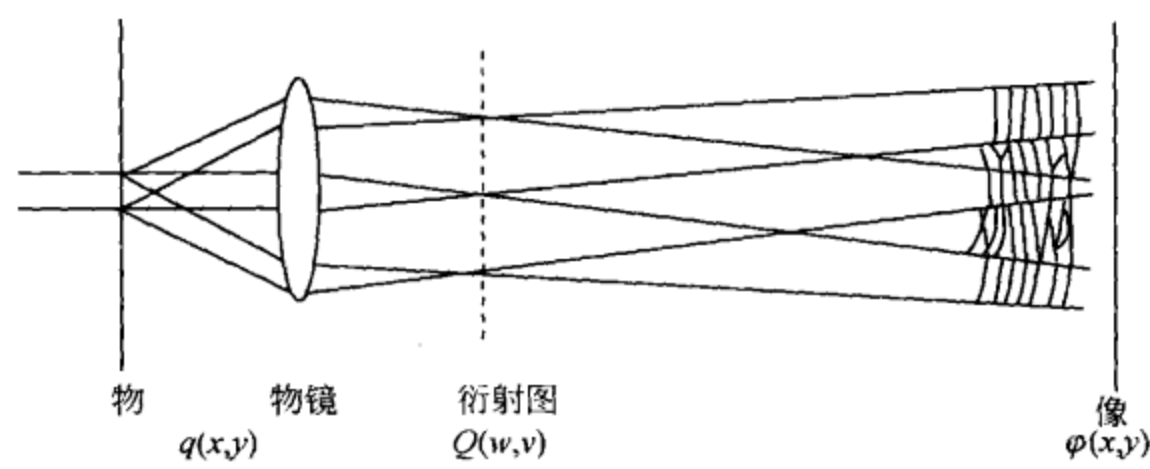


图 14.28 透镜成像两次连续的傅里叶变换过程

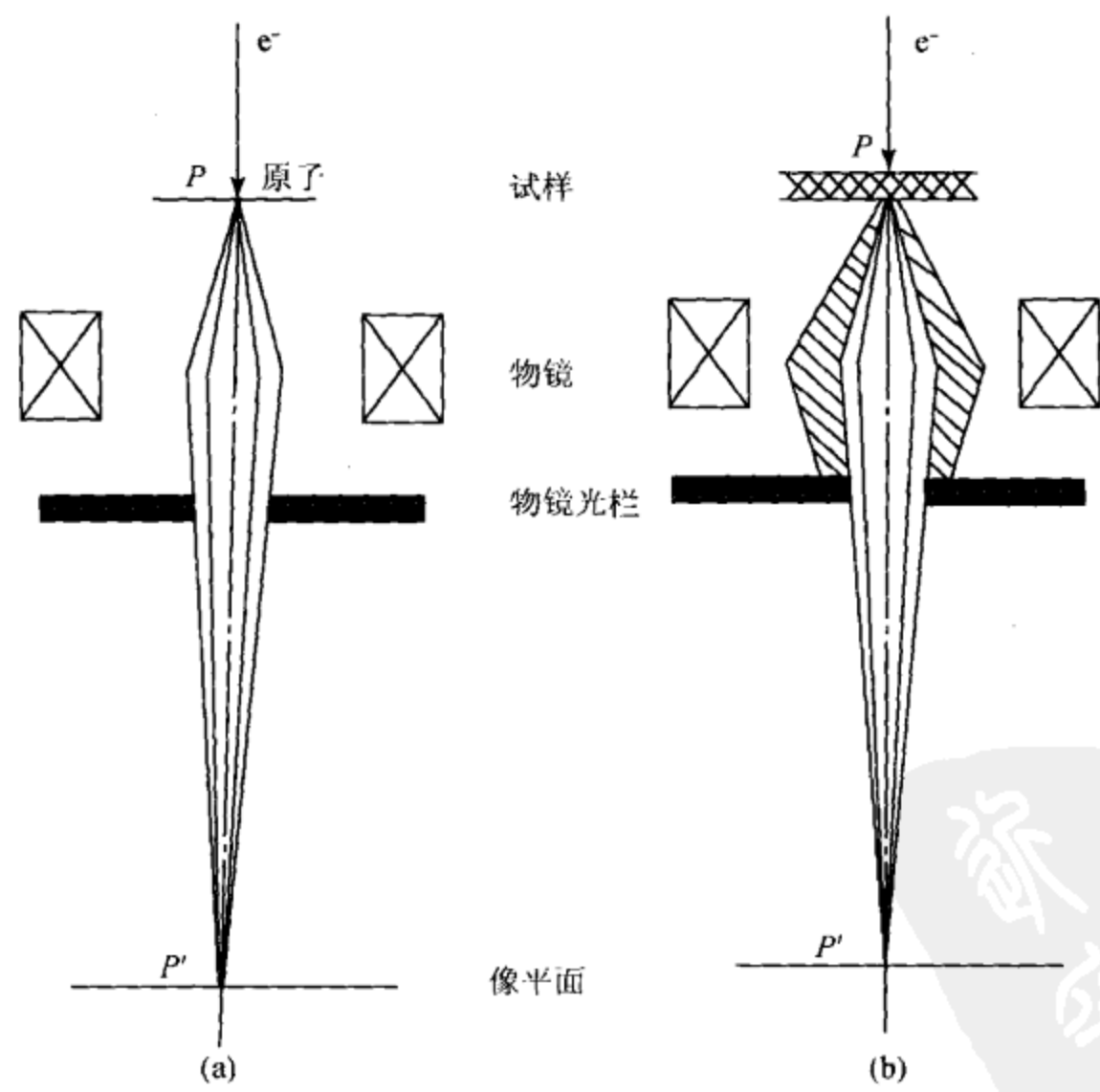


图 14.29 相位衬度与质量-厚度衬度的区别
(a) 相位衬度的形成；(b) 质量-厚度衬度的形成

图 14.29 说明了相位衬度与质量 - 厚度衬度的区别。在图 14.29 (b) 中, 电子束照射在较厚试样的 P 点, 由于物镜光栏挡住了散射角的大部分电子波, 穿过光栏孔的电子波的强度决定了像点 P' 的亮度, 形成质量 - 厚度衬度图像。在图 14.29 (a) 中, 电子束穿过极薄试样的原子层后, 散射角大的电子波很弱, 大量散射角小的散射电子波也能穿过物镜光栏孔。穿过光栏孔的电子波中, 散射波与直接穿透的电子波之间有一个相位差, 在像平面处形成相位衬度的图像 P' , P' 具有与试样特征相关的亮度。

进行高分辨观察时, 可以选用大孔径物理光栏, 也可以不用物镜光栏。相位衬度值与失焦量和球差值有关, 因此必须选择最佳失焦量等实验条件, 才能得到质量好的高分辨率图像。

当入射电子穿过极薄的试样后, 形成的散射波和直接透射波之间产生相位差, 加上透镜失焦和球差对相位差的影响, 经物镜的会聚作用, 在像平面上会发生干涉。由于穿过试样各点后电子波的相位差各异, 它们在像平面上电子波发生干涉形成的合成波也各不相同, 从而形成了相位衬度的图像。

3.3.5 电子衍射

电子与晶体物质作用可以发生衍射, 与 X 射线的衍射类似, 电子衍射也遵循布拉格定律 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 。当电子束 (λ) 的入射方向与晶体面网间距 (d) 的面网之间的夹角 (θ) 满足布拉格方程时, 就会在与入射束夹角为 θ 的方向上产生衍射束, 如图 14.30 所示。

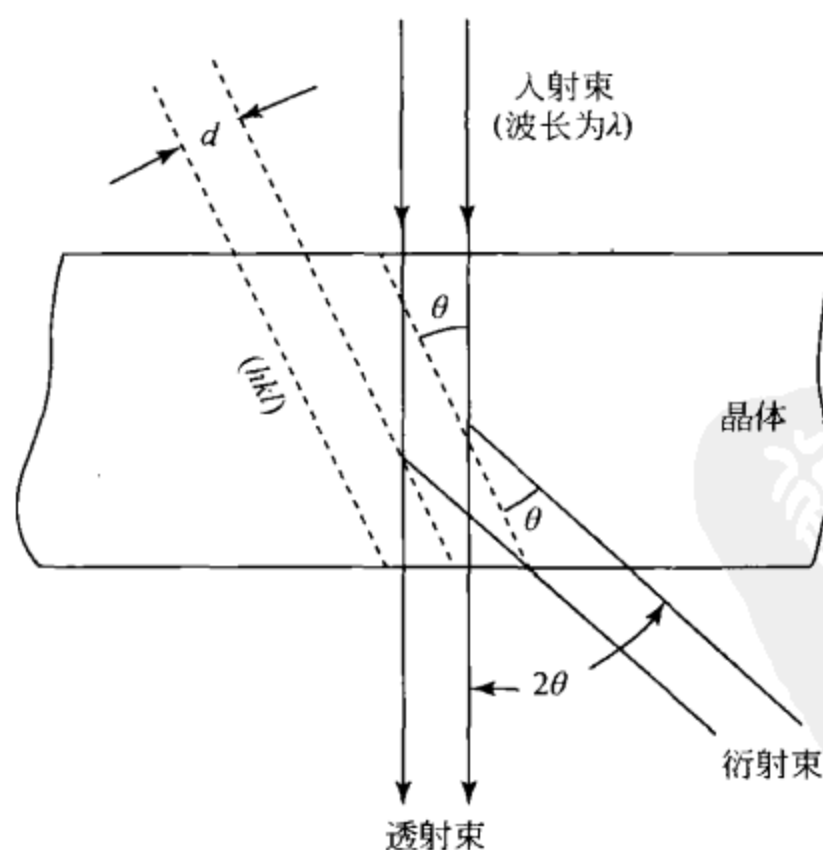


图 14.30 布拉格定律

工作中一般只考虑一级衍射，所以布拉格方程可写成： $\lambda = 2d\sin\theta$ 。晶体的各组不同面网产生的电子衍射束斑构成了有规律的衍射花样。

电子衍射花样主要有以下几种类型：①理想的单晶体试样产生的周期规则排列的衍射斑点；②准晶态物质试样产生准周期规则排列的衍射斑点；③多晶体试样产生的同心环状衍射花样；④织构态的样品产生弧状的衍射花样；⑤无定形的试样产生弥散环状的衍射花样。

3.3.6 衍射衬度

还有一些薄晶样品厚度较为均匀，样品上各部分的平均原子序数也相差不多，质量-厚度衬度也不明显。这种薄晶试样的电子图像的衬度与样品内结晶学性质有关的电子衍射特征相关，这种衬度称为衍射衬度。

假设试样中的两颗晶粒 A、B，它们的结晶方位不同，而质量、厚度非常接近。在实验中，用测角台倾斜试样，使 B 晶粒某一组面网正好与入射电子束交成布拉格角 θ_B ，而其他面网都不能满足布拉格条件。此时，B 晶粒在物镜的后焦平面上产生一个强衍射斑点 (W_{hkl})。如果忽略吸收电子入射电子束的强度，则近似地满足所谓“双束条件”（透射束和一个强衍射束），B 晶粒透射束强度 $I_{T,B}$ 与面网 (hkl) 的衍射束强度 I_{hkl} 之和为 I_0 。即 $I_{T,B} + I_{hkl} = I_0$ 。

假如取向不同的 A 晶粒的所有晶面都不满足布拉格条件，A 晶粒在物镜后焦面上不产生衍射斑点，式中 $I_{T(A)}$ 为 A 晶粒的透射束强度。即： $I_{T(A)} = I_0$

1) 衍射明场像

在物镜的后焦面处放置有物镜光栏，透射斑点 V_{000} 可以通过光栏孔，而衍射点 W_{hkl} 被挡住，如图 14.31 (a) 所示。若像平面处放置荧光屏，在荧光屏上对应于 B 晶粒的像 B' 处的电子束强度为 I_B ，即 $I_B = I_0 - I_{hkl}$ 。对应于 A 晶格的像 A' 处的电子束强度为 I_A ，即 $I_A = I_0$ 。

因此 A' 比较亮，而 B' 比较暗，呈现出明暗反差的图像，即衍射明场像。

2) 衍射暗场像

还可以用倾斜电子束（或者移动物镜光栏）的方法，使衍射斑点 W 正好可以通过反差光栏，而透射斑点 V 被光栏挡住，如图 14.31 (b) 所示。这时，在荧光屏上各晶粒相应的电子强度为 $I_B = I_{hkl}$ ，而 $I_A = 0$ ，因此 B 晶粒的像 B' 是亮的，A 晶粒的像 A' 是暗的。这种用衍射斑形成的像称为衍射暗场像。

衍射明场像和对应的暗场像的亮暗程度是互补的。由于晶体试样上各部位满足布拉格条件的程度差异，所形成的电子衍射像反映了试样内部的结晶学特性。图像中常含有一些衍射效应造成的特殊现象，薄晶试样的电子显微分析必须与电子衍射分析结合起来，才能正确理解图像的衬度。

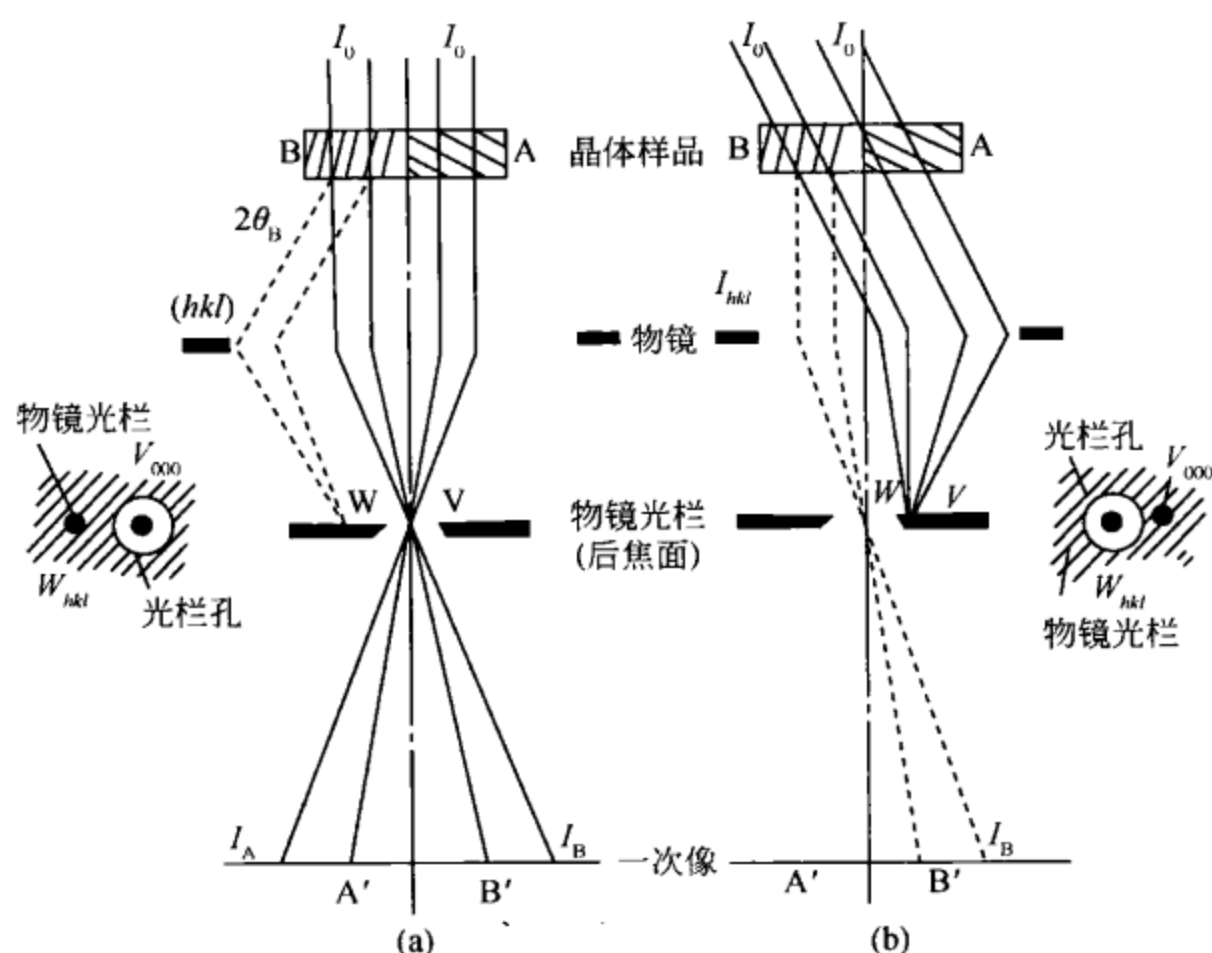


图 14.31 晶粒位向不同产生的衍射效应

3.4 电子衍射及其分析方法

3.4.1 电子衍射特点

电子衍射与 X 射线衍射的几何学都遵循劳厄方程或布拉格方程所规定的衍射条件和几何关系。但是，电子衍射与 X 射线衍射具有两个明显的差别：

(1) 由于电子（加速电压 100 kV）的波长比 X 射线小得多，根据布拉格方程 $2d\sin\theta = \lambda$ ，电子衍射的衍射角 θ 也要小得多。

(2) 由于物质对电子的散射比 X 射线的散射几乎要强 10^4 倍，所以电子衍射的强度要高得多，照相时间要比 X 射线短得多。

电子波长的大小决定了电子衍射的几何特点，它使单晶的电子衍射图与晶体倒易点阵的一个二维截面完全相似。散射强度决定了电子衍射的光学特点：①衍射束的强度有时几乎与透射束相当，因此就有必要考虑它们之间的交互作用；②电子在物质中的穿透深度有限，比较适合于用来研究微晶、表面和薄膜的晶体结构。

电子衍射和透射电子显微技术的密切结合，使衍射和成像有机地联系在一起，为多晶体结构研究，特别是微晶结构的研究开拓了新的途径。

3.4.2 电子衍射原理

1) 电子衍射花样

电子衍射图是二维倒易点阵平面的投影。在晶体结构分析中,对电子衍射来说,电子衍射图能直观地显示倒易点阵的一个二维截面,这是由电子束波长非常短这个特点决定的。 100 kV 加速电压产生的电子束的波长是 0.0037 nm , 反射球的半径是 270 nm^{-1} , 而当晶体低指数晶面间距为 0.2 nm 时,相应的倒易矢量的长度为 5 nm^{-1} 。

在图 14.32 的反射球构图中,反射球的半径 O_1O 约为低指数晶面的倒易矢量长度 OG 的 50 倍。在倒易点阵原点 O 附近的低指数倒易点阵范围内,反射球非常接近平面,反射球面与倒易点阵交截是一个二维倒易平面,在这个平面内的低指数倒易点都坐落在反射球面上,满足布拉格方程的衍射条件,产生相应的衍射束。

用埃瓦尔德作图的方法可以判断衍射条件。如图 14.33 所示,一个单晶薄膜在电子束作用下,它的倒易点阵与反射球相交,连接球心 O 与各交点就得到衍射束的方向。衍射束达到焦平面或荧光屏形成了衍射斑点。

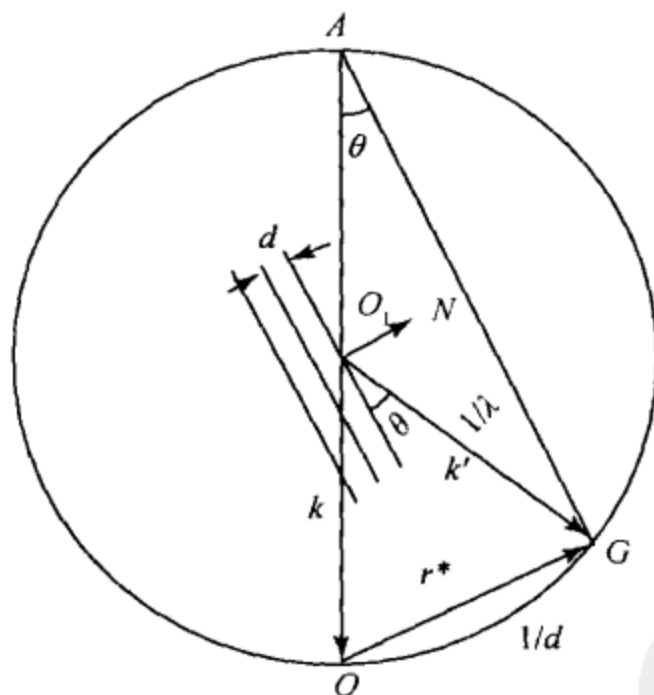


图 14.32 反射球构图

在电子衍射情况下,电子波长很短,反射球半径相当大,所以反射球面可当做平面;同时透射电子显微镜所用的是薄膜试样,选区的长宽方向的尺寸经常是其厚度的 $100 \sim 2000$ 倍,根据形状效应,它的倒易点阵的阵点是拉得很长的倒易杆,基于这两个原因,反映到荧光屏上的衍射斑点花样应当是晶体倒易点阵截面的放大图像。可以从两个方面来理解电子衍射花样:

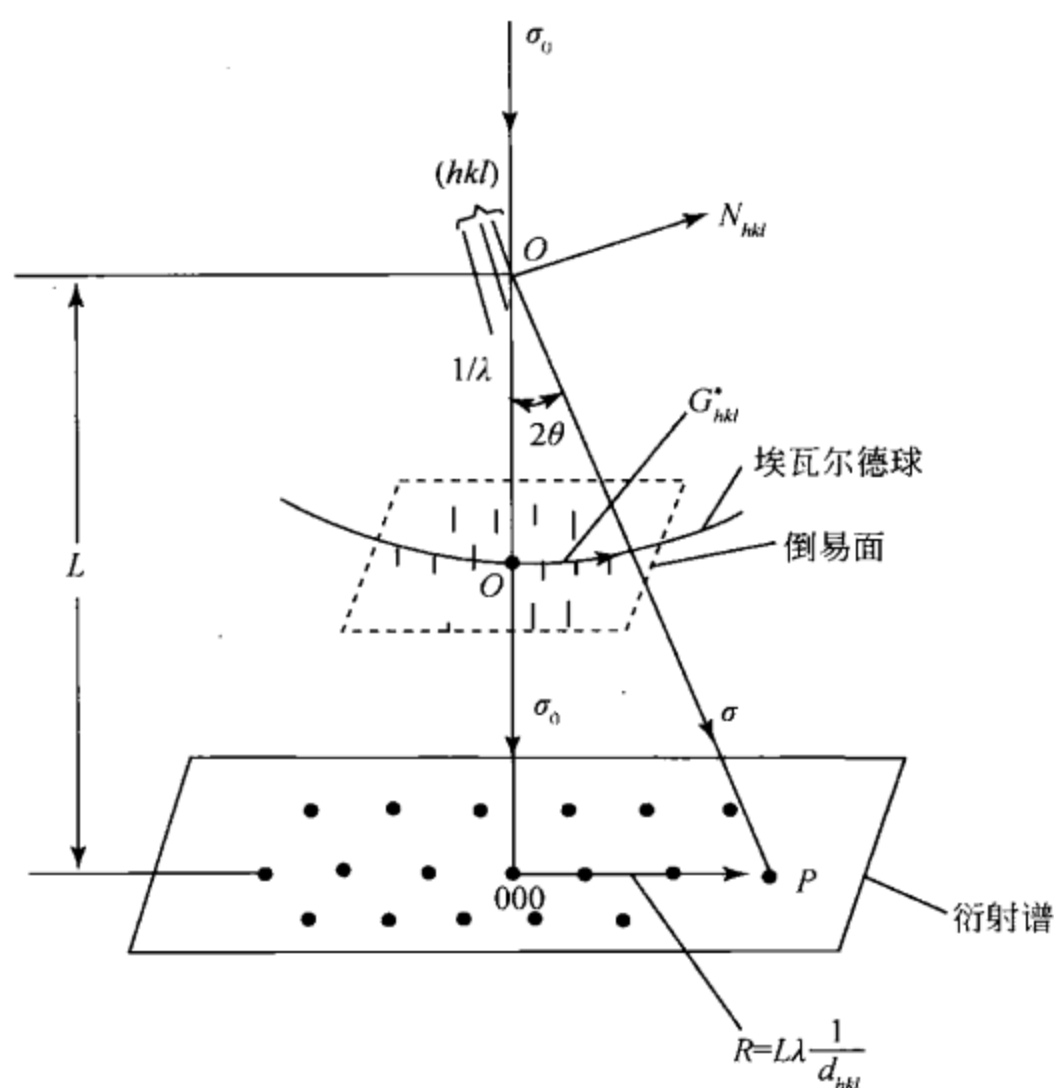


图 14.33 布拉格定律的埃瓦尔德球构图

(1) 整个的衍射谱提供了一个倒易平面 $(uvw)^*$ ，从入射的中心斑点到其他衍射斑的矢径也相应地反映了属于这个倒易面上的倒易矢量的大小和分布。例如图中的 R_{hkl} 就是倒易矢量 G_{hkl}^* 的放大像。

(2) 整个衍射谱提供了一个参加衍射的晶带，它显然对应于 (uvw) 倒易面 $(uvw)^*$ ，属于这个晶带的有一组晶面。每个倒易矢量都对应一个与它垂直的晶面，例如， G_{hkl}^* 或 $(hkl)^*$ 对应于晶面 (hkl) 。这样的晶面 $h_i k_i l_i$ 共交于一条直线，即各个平面 (uvw) 所属晶带的晶带轴。因此，上述从正空间或者从倒易空间两种角度来理解是一致的。同时还可以看出，这些倒易矢量与晶带轴互相垂直，这些晶面当然也和倒易面垂直。

2) 相机常数的测定

在电子衍射图中， R 为透射斑到衍射斑的距离， L 为样品到底片的距离，如图 14.33 所示。根据几何学可以证明如下结果：

$$L\lambda = R d_{hkl}$$

这就是电子衍射几何分析的基本关系式。 L 、 λ 的数值由衍射实验条件来确定。 $L\lambda$ 在一定的加速电压和透镜电流下是一个常量，一般称做相机常量或衍射常量，

它的单位为 $\text{mm} \cdot \text{nm}$ 。电子衍射图是一个二维倒易点阵的投影，它代表倒易点阵的二维截面。由于

$$R = L\lambda/d_{hkl}$$

所以从另一种意义上讲，电子衍射图是一个放大的二维倒易点阵，相机常数 $L\lambda$ 是其放大倍数。测定相机常量的方法有内标法和外标法。

3.4.3 电子衍射谱的特点及标定

电子衍射谱具有以下特点：

- (1) 晶体的结构信息和组织图像可以一一对应。
- (2) 适于分析微区和微相的晶体结构，其范围的直径可小于 50 nm，甚至小于 10 nm。
- (3) 由于电子散射强度比 X 射线高 10^4 倍，拍照电子衍射谱的曝光时间只需几秒，操作方便。
- (4) 易于测定晶体间的位相、晶体的精确取向、晶体中的超点阵和长周期，测定双晶、位错和层错的特征参数等。
- (5) 电子衍射谱本身是晶体倒易点阵的二维截面图像，底片上任意斑点到透射斑点的距离与相应晶面的面间距成正比。一般来说，衍射物质的单胞常数大，斑点密而多；反之，单胞参数小，斑点疏而少。此外，衍射面准确处于布拉格位置时，斑点较强；略偏离布拉格位置时，斑点较弱。
- (6) 衍射斑点的精细结构是衍射晶体形状效应的反映。因此，电子衍射斑点的形状能直接反映晶体形状、塑变、缺陷和应力场的特征。

电子衍射谱的标定可分为下列三种情况：

- (1) 衍射物质的晶体结构已知，要求标定衍射谱认定确属该物质。在这种情况下，电子衍射谱的标定可根据已知晶体的结构常数，先计算出倒易点阵方向指数 $[hkl]$ 在一定范围内的所有 $[hkl]^*$ 的长度及它们之间的夹角，从中选择若干对与电子衍射实验结果相符的距透射斑点最近且不在同一个方向上的两个衍射斑点的指数 h_1, k_1, l_1 及 h_2, k_2, l_2 ，由此进一步确定晶带轴 $[uvw]$ 。
- (2) 衍射物质的晶体结构虽然未知，但却属于一定的范畴，要求标定衍射谱，确定属于此范畴中的哪一种，这种情况下电子衍射谱的标定方法与第一种情况相同，也是利用已知晶体的尝试法进行标定，只不过是一种晶体一种晶体的试算，直到把所有可能出现的晶体试一遍，列出所有与实验相符的标定结果。
- (3) 在晶体结构未知的情况下，电子衍射谱的标定可利用“双倾台系统倾转法”和“三维倒易点阵的几何重构法”来确定未知晶体的三维点阵参数，同时标定电子衍射谱中衍射斑点的指数。

3.5 透射电子显微分析与 X 射线分析的特点对比

透射电子显微分析已广泛应用于微晶体和超微晶体结构分析,有着许多优点,是微区研究的重要方法。与 X 射线晶体结构分析相比有许多不同的特点,它们各有优点,也有各自的局限性。两种方法相互补充就可以深入研究许多重要的微区晶体结构晶体化学课题。

1) 负电性

电子束带负电荷,经过电磁场会发生偏转,通过调节磁透镜和扫描线圈等,可以改变电子束运动的轨迹和方向,使电子束聚焦。X 射线不带电荷,在磁场中也不偏转。

2) 穿透试样的能力

电子束穿透试样能力差,透射电子显微镜工作条件要求高真空。为观察样品细节,必须将样品制成薄膜试样,厚度一般为 100 ~ 200 nm,有时要求薄到 10 nm 以下。而 X 射线穿透能力很强,较厚的晶体(几毫米)也可以穿过。

3) 射线的衍射能力

电子衍射能力是 X 射线衍射能力的 10^4 倍左右,拍摄电子衍射花样的时间只需几秒,而 X 射线衍射则需几小时曝光时间拍摄底片。电子衍射可研究许多超微结构现象。

4) 波长及衍射特点

电子束的波长通过调节加速电压来选择大小,加速电压大于 100 kV 时,电子波长可短于 0.0037 nm。而 X 射线分析采用更换 X 射线光管来改变波长,不同 X 射线光管发射波长分别为:铜靶 CuK_α , 0.1542 nm;铁靶 FeK_α , 0.1937 nm;钼靶 MoK_α , 0.0711 nm 等。

电子衍射时,电子的波长比 X 射线的波长短得多,因此电子衍射的衍射角很小,一般为 $1^\circ \sim 2^\circ$,而 X 射线衍射角一般在 $10^\circ \sim 60^\circ$ 。波长短,决定了电子衍射的几何特点,它使单晶的电子衍射谱变得和晶体倒易点阵的一个二维截面完全相似,这就使晶体几何关系的研究变得简单方便多了。

5) 衍射方式

电子衍射有几种不同的方式,如电子衍射、微束衍射、会聚束衍射等。X 射线分析单晶法有不同的照相方式,可得到不同特点的图像,如回摆图、劳厄图、华盛顿图等,还包括全自动 X 射线单晶衍射仪法。

6) 三维衍射数据的获得

电子衍射谱是二维倒易点阵,通过倾斜样品获得三维倒易点阵信息。X 射线分析可通过单晶照相法,分层求得倒易点阵;也可以用全自动四圆单晶衍射仪求

得三维空间晶体的 X 射线衍射数据。

7) 微区成分分析和形貌观察

透射电子显微镜可以对微晶体进行形貌、成分及结构的综合分析, X 射线分析则需要用其他方法确定成分、观察形貌。

8) 高分辨像

利用高分辨率的透射电子显微镜可以直接观察晶体点阵格子像、分子像、原子像等。X 射线晶体分析不具备这些特点, 它尚不能直接观察图像和晶体结构。

9) 晶体的精细结构

电子衍射可进行多晶、单晶分析, 单晶的尺寸甚至可以小于 10 nm。所以说, 透射电子显微镜研究的是精细结构, 甚至是几纳米的局部结构特点。X 射线分析也可进行多晶和单晶分析, 但单晶颗粒一般要求 0.05 ~ 0.2 mm, 即 $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ nm。X 射线结构分析是亿万个晶胞的平均结构特点。

10) 制样要求及其他特点差异

透射电子显微镜的制样过程复杂困难, 仪器操作要求也很苛刻, 透射电子显微镜及电子衍射分析解析复杂, 在晶体结构计算方法方面也显得不够成熟。透射电子显微镜诞生、应用仅仅只有 60 年历史, 真正在微晶体结构研究方面的历史不过 30 多年, 现已经取得了巨大成果, 将来在各个科学领域更会取得重大突破。

X 射线分析在制样、操作方面都简单一些。X 射线分析在晶体结构计算方法方面已很成熟, 在晶体化学晶体结构研究方面已取得重大成果。

4. 扫描电子显微分析

4.1 扫描电子显微镜的结构

扫描电子显微镜是把聚焦很细的电子束以扫描方式照射到样品的一个微区上, 使样品产生各种不同物理信息, 然后分别加以收集和处理, 从而得出分析区域的微观形貌、成分和结构等物理信息的一种微观分析仪器。

扫描电子显微镜主要配有二次电子探测器、背散射电子探测器进行微形貌观察; 常配有 X 射线波长色散谱仪、X 射线能量色散谱仪进行微区成分分析; 有时配有透射附件、电子通道花样附件, 进行结构方面的探索。扫描电子显微镜的分辨率好 (2 ~ 6 nm), 放大倍数高 ($10 \sim 1.8 \times 10^5$ 倍), 制样极为简单, 所以广泛应用于各个学科领域。

图 14.34 为最新型号的 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜。

扫描电子显微镜主要由电子光学系统、信号检测放大系统、图像显示和记录系统、真空系统、电源系统等部分组成。

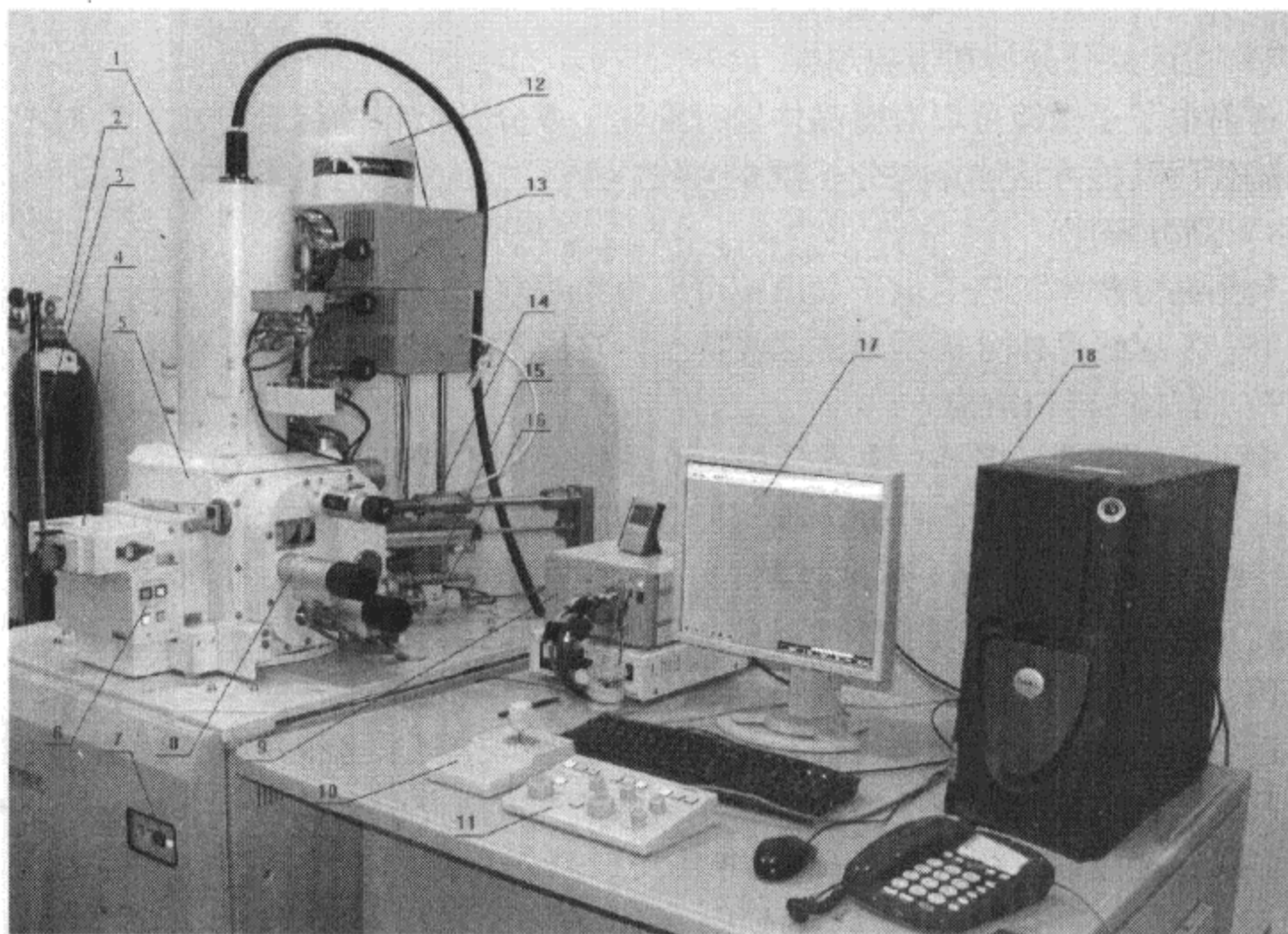


图 14.34 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜

1. 镜筒（内有灯丝、电磁聚焦透镜、物镜及偏转线圈等）；2. 高纯氮气钢瓶；
3. 送样杆；4. 样品交换室；5. 样品室；6. 样品交换控制面板；7. 观样开关；
8. 样品方位控制旋钮；9. 五轴控制电动机及其稳压电源；10. 样品方位操控杆；
11. 操作面板；12. 能谱（EDS）液氮罐；13. 离子泵（3个）；14. 二次电子探测器（闪光探头）；15. 皮拉尼真空规；16. 彭宁真空计；17. 扫描图像显示屏；18. 主控电脑

4.1.1 电子光学系统

电子光学系统包括：电子枪、电磁透镜、光栏、扫描系统、消像散器、样品室等部件。

1) 电子枪

常用普通热阴极电子枪由三级构成：第一级阴极为发叉式钨丝，加负高压后，灯丝发热而发射出热电子；第二级栅极，作用是改变栅极负偏压，将发射的电子束会聚起来，在阳极附近形成一束小交叉斑；第三级阳极，作用是通过高压电源在阴极与阳极之间形成加速电场，发射出一定能量的高速运动电子束。

还有六硼化镧（ LaB_6 ）电子枪与普通热阴极三级电子枪都属于热发射电子枪。六硼化镧阴极电子枪性能好一些，但价格贵一些。

场发射电子枪属于冷发射电子枪，它是利用曲率半径很小的阴极尖端，在电场作用下发射电子的。这种电子枪能提供直径小、亮度高的电子束。

2) 电磁透镜

扫描电子显微镜通常使用两个或三个电磁透镜，靠近电子枪的透镜叫做会聚透镜，主要用来调节轰击到样品上电子束的强度，以改变图像亮度和反差。而靠近样品的透镜叫物镜，物镜主要用来调节电子束斑直径并实现图像聚焦。

3) 光栏

扫描电子显微镜的光栏主要有聚光镜光栏和物镜光栏，它们一般都是由钨或铂制成的圆孔膜片。聚光镜光栏的作用是挡掉由电子枪出来的、散射角度较大的电子或其他杂散电子，以降低噪声本底。物镜光栏是用来限制入射电子束在样品上的张开角（孔径角），以减少物镜球差，提高分辨本领并改变景深。

4) 扫描系统

扫描系统的主要目的是使入射电子束在样品表面上扫描，同时阴极射线管电子束在荧光屏上也作同步扫描。改变入射电子束在样品表面扫描振幅，就可以在荧光屏上获得所需放大倍数的扫描像。除具有面扫描功能外，还可以进行线扫描。该系统由扫描信号发生器、放大控制器等以及相应的扫描线圈组成。

5) 消像散器

当电磁透镜轴对称电磁场被破坏时就会产生像散。由于像散，电子束圆形交叉斑像会发生变形，交叉斑像会椭圆化。消像散器一般都在物镜的极靴上方，其作用是消除电子光学系统因污染原因引起的像散，提高图像质量和分辨率。

6) 样品室

样品室位于物镜下面，室内安装有一个样品座，它可以使样品在 x , y , z 方向作适当调整，还可以倾斜和旋转。样品室装有二次电子、背散射电子探测器，还可以装 X 射线波长色散谱仪、X 射线能量色散谱仪以及光学显微镜等一些附件装置。

4.1.2 信号检测放大系统

此系统的作用是检测样品在入射电子作用下产生的物理信号，然后经视频放大作为显像系统的调制信号。大致可分为三类：①电子检测器，如二次电子、背散射电子、吸收电子探测器等；②X 射线探测器，如 X 射线波长、能量色散谱仪等；③阴极荧光检测器等。

4.1.3 图像显示和记录系统

此系统是把信号检测系统输出的调制信号转换为在阴极射线管荧光屏上显示的各种样品特征图像，以供观察、照相、记录。

4.1.4 真空系统

仪器工作时,为了防止电子与气体分子碰撞而造成散射损失,防止电子枪高压放电,延长灯丝寿命,防止样品污染,扫描电子显微镜的镜柱内必须保持高真空度,一般优于 $1.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 的真空度,才能保证电子光学系统正常工作。一般仪器配有机械泵、油扩散泵等,使真空度满足工作要求。

4.1.5 电源系统

电源系统由稳压、稳流及安全保护电路所组成,提供扫描电子显微镜各种部件所需的稳定电源,这样才能保证扫描电子显微镜的各种图像质量和各测试数据结果可靠。

4.2 扫描电子显微镜成像原理

各种物理信息的成像原理各不相同,扫描电子显微镜成像过程与电视显像过程有许多相似之处。

4.2.1 成像原理

二次电子图像是扫描电子显微镜中应用最广泛、分辨本领最好的一种图像,以二次电子成像原理来说明扫描电子显微镜成像原理,见图 14.35。

电子枪发射出高能量的电子束,经会聚镜和物镜缩小聚焦后在样品表面形成一个直径细小、具有高能量高强度的电子束。在扫描线圈的磁场作用下,入射电子束在样品表面上作光栅式逐点扫描。由于样品凹凸不平,二次电子产额是不同的。采用二次电子探测器可将电子束激发产生的、向各方向发射的二次电子汇集起来,经闪烁体转变成光信号,再经光导管到达光电倍增管,使光信号又转变为电信号。电信号经视频放大器放大,送至显像管栅极,调制显像管的亮度,在荧光屏上便呈现一幅亮暗程度不同的二次电子像。由于采取同步扫描,保证了入射电子束的扫描和显像管中电子束的扫描同步,从而在时间和空间上保证了样品上物点与荧光屏上像点一一对应。一幅扫描电子像由近 100 万个像点构成,从而保证了图像的分辨率。

4.2.2 分辨率

分辨率是指扫描电子显微镜的二次电子图像分辨本领。通常是在一定条件下拍摄的图像上测量两亮区之间的暗间隙宽度,然后除以总放大倍数,其最小值为分辨本领。影响扫描电子显微镜图像分辨率的主要因素有:

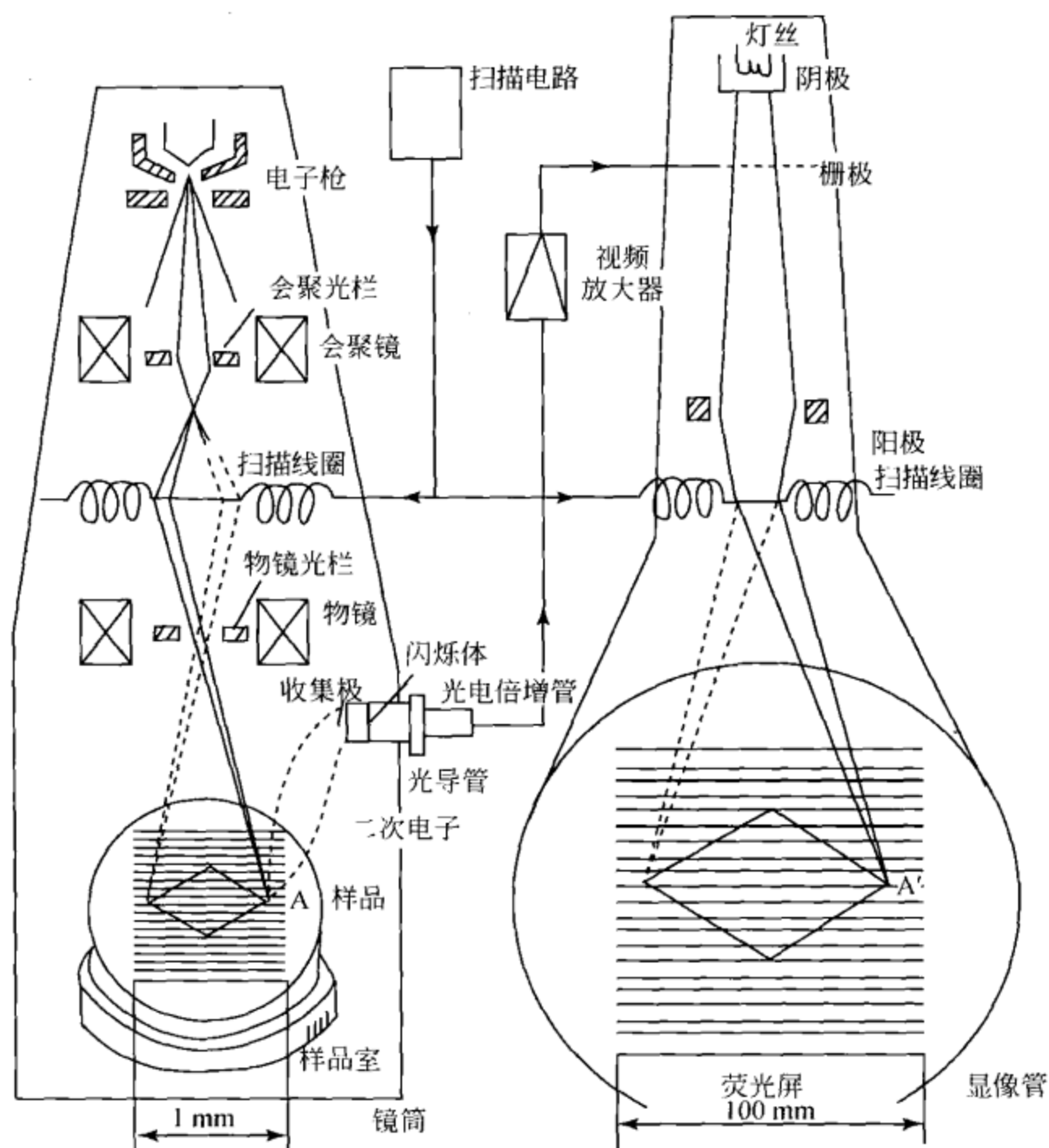


图 14.35 扫描电子显微镜成像过程示意图

(1) 扫描电子束斑直径 (探针直径)。分辨本领大于 (或等于) 扫描电子束斑直径, 取决于电子枪、电磁透镜、光栏孔径大小等。

(2) 分辨率受到电子枪类型的限制。热阴极三极电子枪的扫描电子显微镜的分辨率达到 6 nm, 六硼化镧阴极电子枪的扫描电子显微镜的分辨率可以达到 4 nm, 场发射电子枪的扫描电镜的分辨率可以达到 3 nm。

(3) 分辨率与探针电流有关。探针电流与探针直径之间有着密切关系, 探针电流加大, 分辨率就会降低。

(4) 加速电压与分辨率也有关系。加速电压 35 kV 时, 分辨率为 6 nm; 加速电压 25 kV 时, 分辨率为 10 nm; 加速电压 15 kV 时, 分辨率为 15 nm。

(5) 背散射电子图像的分辨率低于二次电子图像分辨率。这与入射电子束

在样品中的扩散效应有关，背散射电子在样品中的扩散效应大于二次电子。

(6) 分辨率还受仪器电子光学性能、机械性能稳定性限制，还与放大率、扫描方式及照相条件有关。

4.2.3 放大倍数及有效放大倍数

放大倍数 (M) 定义为像与物大小之比。扫描电子显微镜的放大倍数定义为显像荧光屏边长与入射电子束在样品上扫描宽度之比，如荧光屏边长为 100mm，入射电子束在样品上扫描宽度为 10 mm，则此时扫描电镜放大倍数为

$$M = \frac{100 \text{ mm}}{100 \text{ } \mu\text{m}} = \frac{100\,000 \text{ } \mu\text{m}}{100 \text{ } \mu\text{m}} = 1000$$

将样品细节放大到人眼看清楚的放大倍数称为有效放大倍数。如扫描电镜分辨本领为 6 nm，则有效放大倍数为

$$M_{\text{有效}} = \frac{\text{人眼分辨本领}}{\text{仪器分辨本领}} = \frac{0.2 \text{ mm}}{6 \text{ nm}} = \frac{2 \times 10^5 \text{ nm}}{6 \text{ nm}} \approx 33\,333$$

在实际工作中，为了操作者观察图像舒适、方便，细节常放大到 1 mm 左右，所以有效放大倍数约为 10 万左右。扫描电子显微镜的放大倍数可达 18 ~ 20 万倍，高于 10 万倍为空放大倍数。

由于扫描电子束发散度 β 很小，所以扫描电子显微镜的景深是很好的，图像立体感强、图像清楚、层次分明。从图 14.36 可看出，

$$F_f = \frac{d_0}{\tan \beta} \approx \frac{d_0}{\beta}$$

式中， d_0 为扫描像分辨率； F_f 为景深。

扫描电子显微镜的景深比光学显微镜大得多，所以它特别适用于粗糙表面的观察分析。

表 14.2 给出了在不同放大倍数下，扫描电子显微镜像分辨率和相应的景深值 ($\beta = 1 \times 10^{-3}$ 弧度)。为了便于比较，也给出相应放大倍数下光学显微镜的景深值。

表 14.2 扫描电子显微镜的像分辨率和相应的景深

放大倍数 (M)	分辨率 (d_0) / μm	扫描电子显微镜 景深 (F_f) / μm	光学显微镜 景深 (F_f) / μm
20	5	5000	5
100	1	1000	2
1000	0.1	100	0.7
5000	0.02	20	—
10000	0.01	10	—

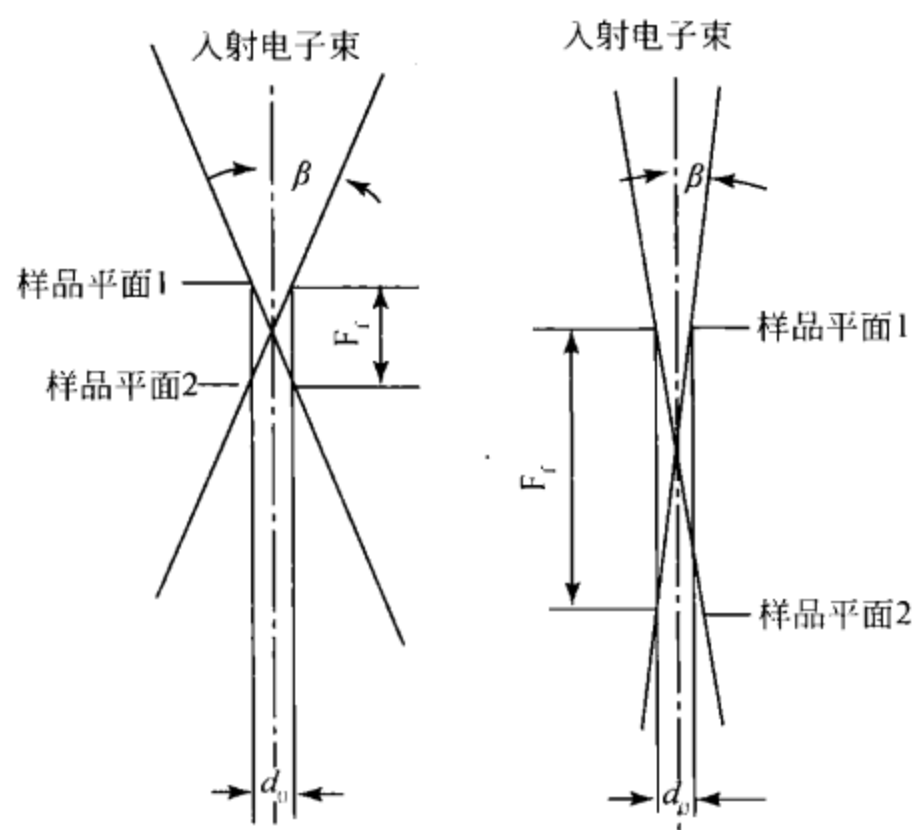


图 14.36 扫描电子显微镜的景深与电子发散度的关系

4.3 扫描电子显微镜的图像

通过检测和处理二次电子、背散射电子、吸收电子和 X 射线信息，可以获得表征样品形貌、元素分布等性质的扫描图像。

4.3.1 二次电子检测和二次电子像

二次电子是指入射电子束（一次）从样品表层 10 nm 左右深度激发出来的低能电子（二次， $\leq 50\text{ eV}$ ），如图 14.37 所示。根据电子能量的差别，可将二次电子与高能量的背散射电子分离开来。

二次电子探测器是用来检测和处理二次电子的附件，工作原理如图 14.38 所示，它由集电器（收集器）、闪烁器、光导管以及光电倍增管所组成。

集电器的作用好像一个静电屏障，可通过改变电压（ $-500 \sim 500\text{ V}$ ）控制进入到探测器的二次电子数量。当集电器（收集器）处于正电位（一般为 250 V 或 500 V）时，样品表面由于入射电子的作用向各个方向发射低能二次电子，在收集器正电场作用下都被拉向收集器。而被散射电子能量高，电子运动方向几乎不受收集电场影响。二次电子经加速以后，闪烁体受激发而发光，电信号转变为光信号。再经光导管和光电倍增管，又使光信号转变为电信号放大输出。这就是二次电子检测的基本过程。

二次电子发射量主要决定于样品表面的起伏状况。当电子束垂直于样品表面入射时，发射二次电子量最小，见图 14.39（a）；随着电子束的倾斜或样品倾

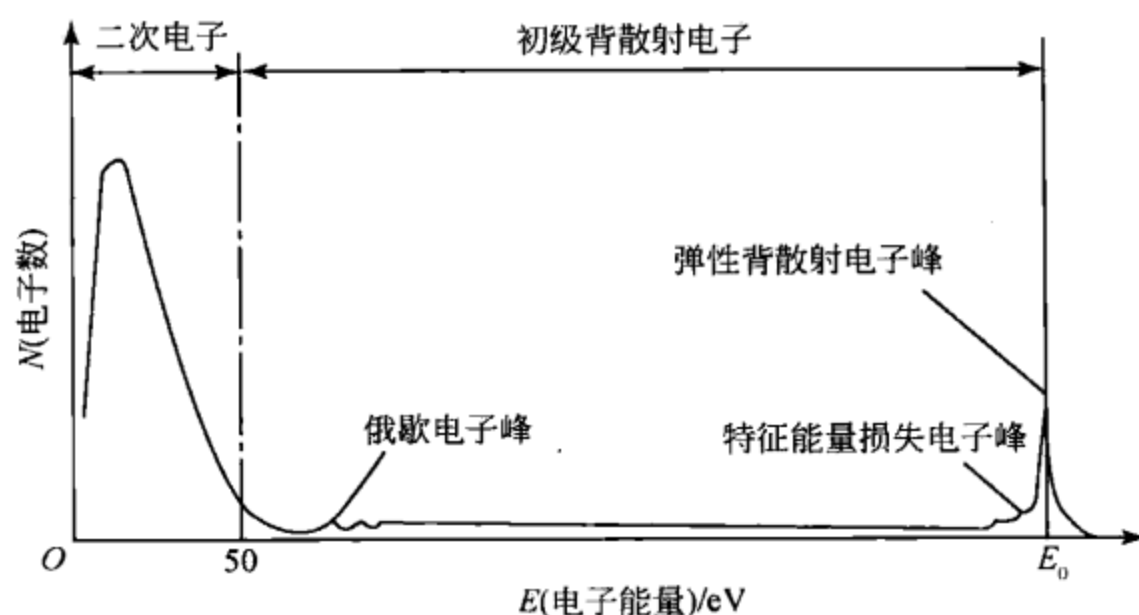


图 14.37 电子束作用下样品发射电子能谱

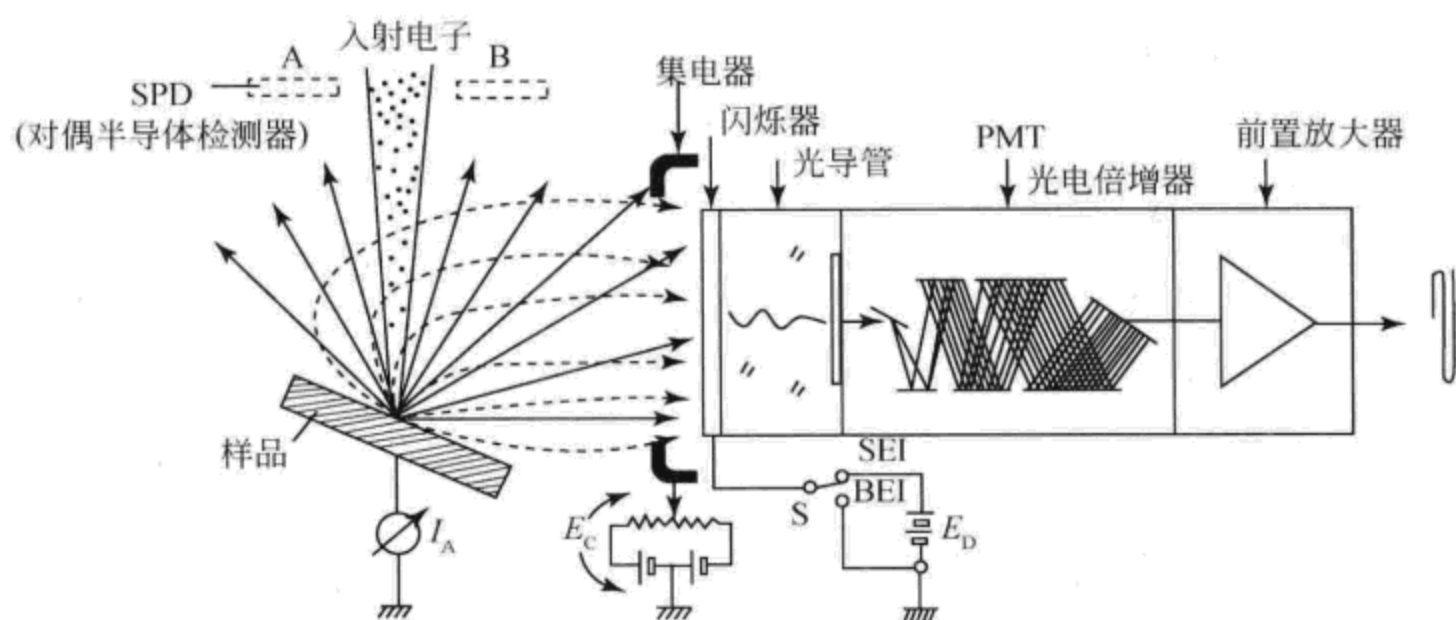


图 14.38 二次电子检测原理

斜，二次电子发射量就增加，见图 14.39 (b)。图 14.39 (c) 说明了当入射电子束相对于样品平面法线的倾角为 θ 时，在深度 x 处产生的二次电子沿着距离样品表面最短距离 h ($=x\cos\theta$) 前进，由于二次电子能量很小，如果 $x\cos\theta$ 太大，它们就不容易达到并离开样品表面。当 $\theta=0$ 时， $x\cos\theta=x$ ，此时样品表面与入射电子束垂直，二次电子发射量最小。二次电子发射的总量 I 可以表示为

$$I = K \cdot \frac{1}{\cos\theta} \quad (K \text{ 为比例常数})$$

另外，二次电子发射量还与样品中元素的原子序数有关。原子序数高，产生自由电子的价电子会增多。喷镀金膜除了使样品导电外，还有一个目的就是使样品表面二次电子产额增加。

样品的不同几何外形对二次电子作用是不一样的，图 14.40 表示了几种几何

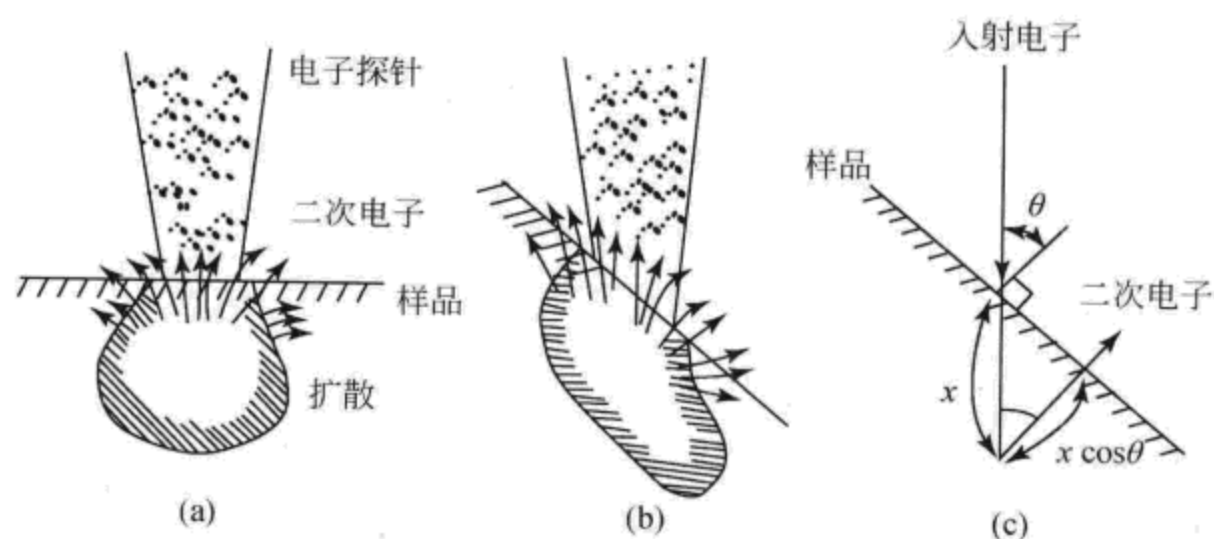


图 14.39 二次电子发射与样品倾斜角的关系

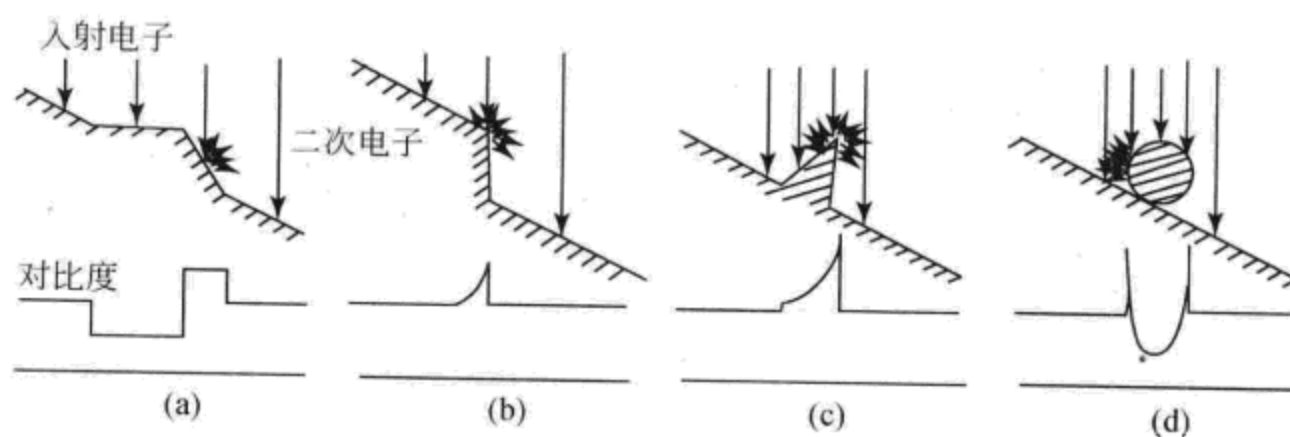


图 14.40 由样品的几何形状形成的对比度

形状形成的二次电子图像对比度特点。

4.3.2 背散射电子检测和背散射电子像

背散射电子信号有两种检测方法：

(1) 将二次电子检测器的收集器置于零电位，没有受到电场作用，二次电子和背散射电子将沿初始方向运动。进入检测器的背散射电子能量高，不经加速就可使闪烁体发光，而不经加速的二次电子不能使闪烁体发光。这样就达到检测背散射电子的目的，见图 14.38。

(2) 另一种背散射电子检测器称做对偶半导体 (A, B) 检测器，如图 14.41 (a) 所示，这种检测器置于物镜的极靴下，可以检测到大量的背散射电子信号。A、B 输出信号经运算器放大相加，可获得反应样品表面元素状况的背散射电子成分像；它们的输出信号经运算放大器相减，就能获得反应样品表面凹凸情况的形貌像，如图 14.41 (b) 所示。

在电子探针分析时，利用背散射电子成分像可以区分平坦样品的不同物相分布特点，准确地在不同物相上作电子探针分析。

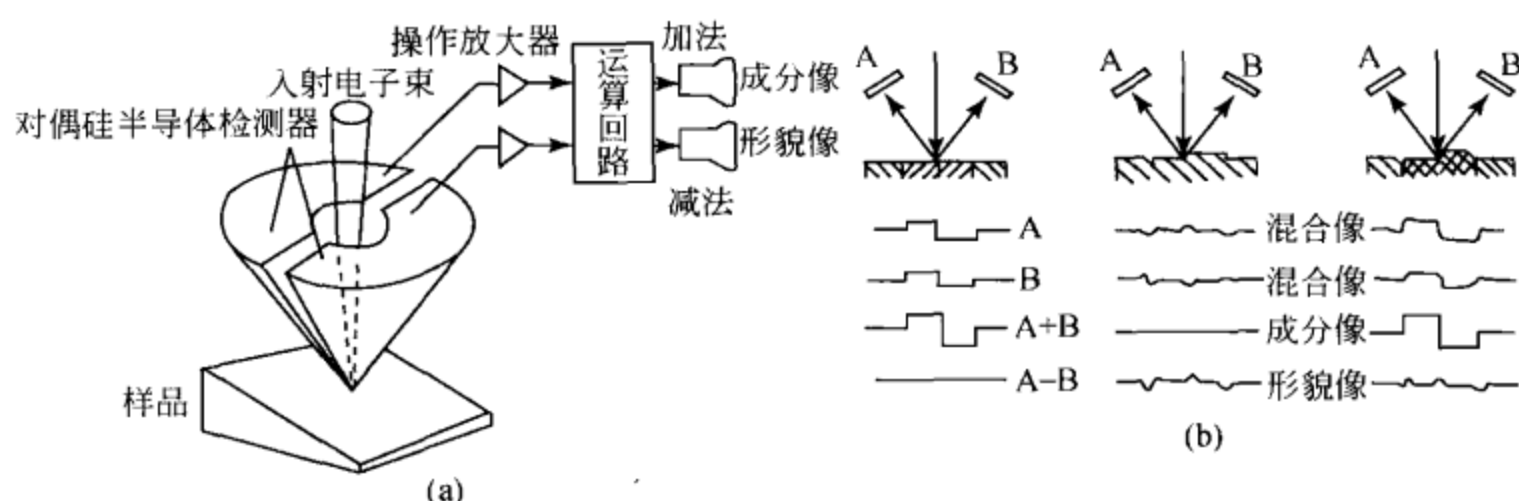


图 14.41 对偶硅半导体检测器信号处理

4.3.3 吸收电流检测和吸收电子像

吸收电流是指入射电子束照射样品时，残存在样品中的电子通过导线流向大地的电流。样品本身（检测器）将吸收电流放大，调显像管亮度便可得到吸收电流像，分辨率与电子线路信噪比有关，可以研究晶体管、集成电路 PN 结及晶体缺陷、杂质等现象。吸收电子像可以看成二次电子像和背散射电子像的负像。

4.4 扫描电子显微镜的样品制备

扫描电子显微镜制样方便、容易。扫描电子显微镜样品制备的要点：①样品要为干燥的固体，在真空条件下能保持稳定；②制样时每一个步骤都要严格防止样品被污染；③导电性好的样品可以保持原样形态，放进扫描电镜中观察；④不导电的样品表面一般镀上金属膜，使样品表面导电，消除电荷堆积现象，增加样品的二次电子发射率，提高图像衬度，减少入射电子对样品的照射损伤；⑤用 X 射线波长色散谱仪或能量色散谱仪进行样品元素分析时，应先进行样品磨平抛光，然后喷上一层碳膜；⑥样品室的规格是一定的，因此制备样品时，样品尺寸应该符合要求。

5. 扫描探针显微镜

扫描探针显微镜（scanning probe microscopy, SPM）是用一尖锐的传感器探针在样品表面扫描，来检测样品表面性质。

扫描探针显微镜第一个成员是扫描隧道显微镜（scanning tunneling microscopy, STM），它是由 Gerd Binnig（德国）和 Heinrich Rohrer（瑞士）于 1982 年发明的，两人因此获得了 1986 年的诺贝尔物理奖。由扫描隧道显微镜的工作原理得

到启发,人们制得一系列工作原理相类似的显微镜,如原子力显微镜 (AFM)、磁力显微镜 (MFM)、摩擦力显微镜 (LFM)、静电力显微镜 (EFM) 等。

5.1 扫描隧道显微镜

5.1.1 扫描隧道显微镜的工作原理

扫描隧道显微镜的工作原理:当探针与样品表面间距小到纳米级时,传统观点认为,由于中间的空气将探针与样品表面隔开,探针与样品表面是不导电的;但量子力学认为,探针尖端的原子与样品表面的原子具有波动性,两者的波函数会发生重叠,因此探针与样品表面之间会产生电流,该电流称为隧道电流,见图 14.42。

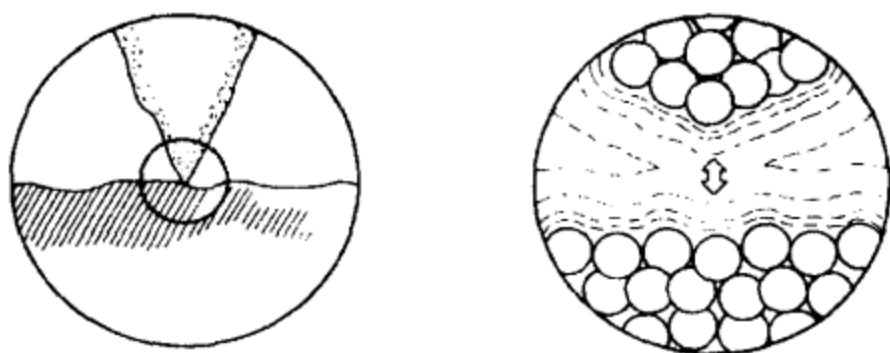


图 14.42 扫描探针与样品表面波函数重叠,产生隧道电流

1) 恒流模式

隧道电流的强度大小直接与探针、样品表面之间的相对距离有关,可通过反馈回路控制保持隧道电流恒定不变,即探针与样品表面相对距离保持恒定,这时探针在平面内扫描时,会在轴方向上运动,反映了样品表面的高低起伏变化,见图 14.43 (a)。

2) 恒高模式

也可以使探针的绝对高度保持不变,那么探针与样品表面的相对距离就会改变,即隧道电流会改变,通过测量电流的变化来反映样品表面的高低起伏,这种扫描方式叫恒高模式,见图 14.43 (b)。

人们从扫描隧道显微镜的工作原理得到启发,设计出探针与样品表面各种效应的检测方法,由此产生出一系列的扫描探针显微镜。如检测探针与表面的原子间排斥力的原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM)、检测探针与表面的磁力的磁力显微镜 (magnetic force microscope, MFM)、检测探针与表面摩擦力的摩擦力显微镜 (lateral force microscope, LFM)、检测探针与表面静电力的静电力显微镜 (electrostatic force microscope, EFM) 等,总称为扫描探针显微镜 (SPM)。

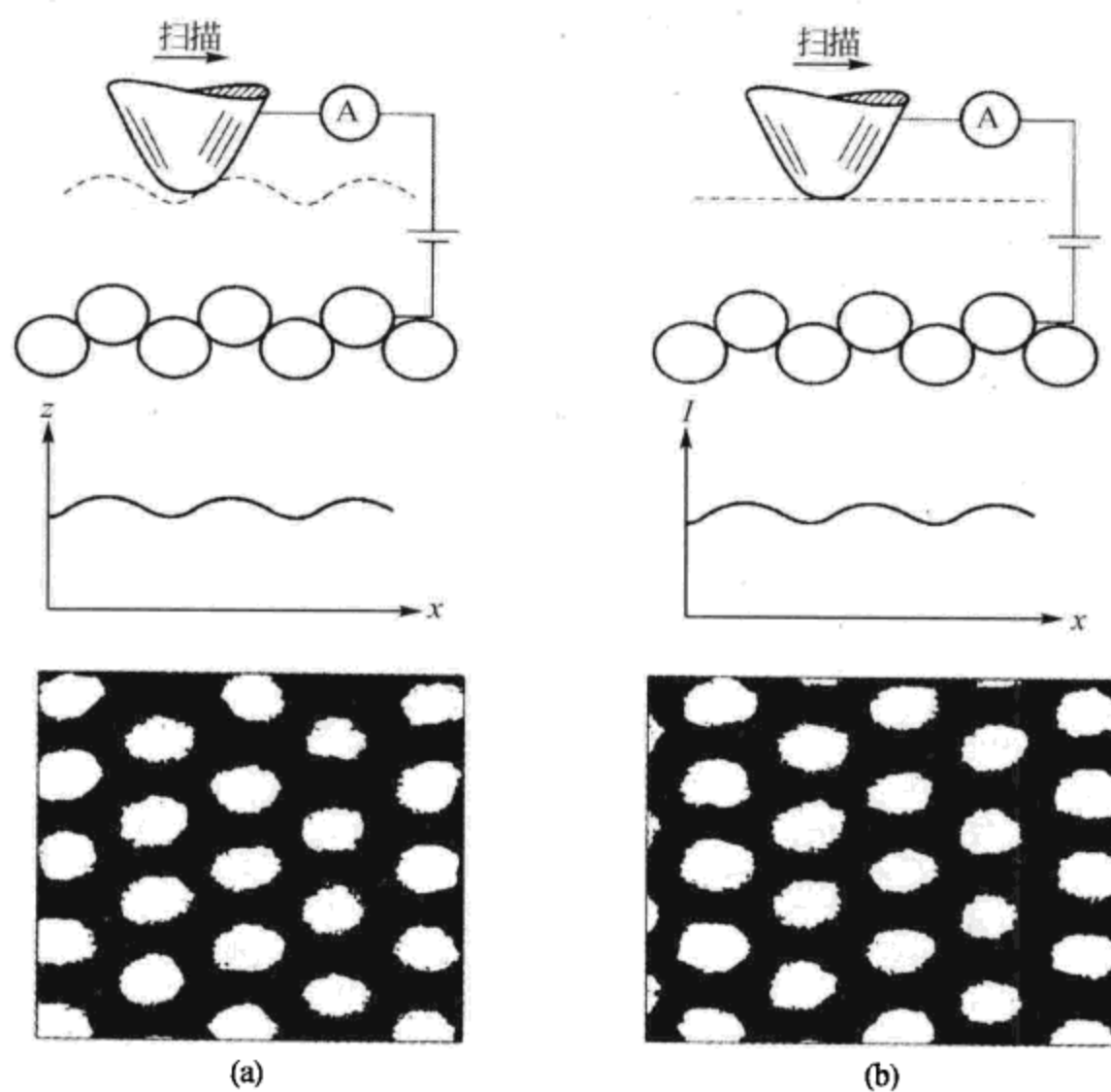


图 14.43 扫描隧道显微镜的工作模式

(a) 恒流模式：探针在 z 轴方向运动反映表面高低起伏；(b) 恒高模式：探针在 z 轴方向高度不变，但与样品表面相对距离及隧道电流会改变，测定隧道电流的强度反映表面高低起伏

5.1.2 扫描隧道显微镜的装置

扫描隧道显微镜的工作原理构思巧妙，但作为稳定运行的仪器设备来说，必须考虑更多因素，现代 STM 已采用了各种先进技术，作为一种先进的表面形貌观测仪器被广泛应用。仪器主要包括以下几个基本组成部分：振动隔绝系统、机械传感系统、电子控制系统、探头（隧道针尖）及计算机控制系统。核心部件为探头，安装于 STM 主体箱内，电子控制系统用于产生隧道电流并维持其恒定，控制针尖扫描，计算机控制各个系统运动，收集、存储、处理、获得信息和图像，振动隔绝系统保证系统工作不受外界振动等干扰。整个仪器为一有机整体。

1) 振动隔绝系统

由于 STM 工作时针尖与样品距离小于 1 nm ，任何振动包括声波振动都会影响仪器稳定性，好的仪器应有良好的振动隔绝系统，由振动引起的隧道间距变化必须小于 0.001 nm 。

隔绝振动的方法主要是提高仪器的固有频率和使用振动阻尼系统,常用的减震系统采用弹簧悬挂、磁性涡流阻尼及橡胶缓冲垫等综合措施防振减震。STM 探头部分放置于由多层金属板叠置而成的平台上,每层金属板之间放置三个橡胶制成的小圆柱,平台由二级弹簧框架悬挂在金属屏蔽或真空间,在弹簧悬挂的二级框架底部有磁性涡流阻尼系统,振动所引起涡流会与磁场作用产生阻尼而减小悬挂系统振动。从理论上估算,估算的振动幅度将小于 0.001 nm 。

2) 机械系统

STM 的机械系统应满足 STM 扫描及调整针尖与样品距离等基本操作的要求:

(1) 在 x 和 y 方向上的扫描范围至少为 $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$,也可以根据要求选择更大的扫描范围,如 $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ 。

(2) 在 z 方向的伸缩范围至少为 1 mm ,精度为 1 nm 。上述二项满足了仪器在三维方向精确移动、在所确定扫描范围内达到原子级分辨率的基本要求。

(3) 在 z 方向机械调节精度要高于 0.1 mm ,机械调节范围应大于 1 mm 。保证了能快速方便地将样品和针尖的距离调至能产生隧道电流的距离,在调节过程中不会与样品直接接触,同时不影响更换样品针尖及处理样品。

除以上三项条件外,仪器应具有较大的扫描范围,又能在原子级分辨率水平上对于样品的特定区域进行精细扫描,是通过更换不同控制器来做到这一点的。

3) 隧道针尖

隧道针尖是 STM 技术关键之一。针尖的大小、形状及其他物理、化学性质直接与 STM 的图像分辨率、图像形状及测定的电子态有关,从而决定着一台 STM 的最终质量及其使用。理想的针尖具有高的弯曲共振频率,尖端为一个稳定原子,针尖整体要求化学纯度极高,这样的针尖才能采集速度快、隧道电流稳定,比较容易获得清晰的原子级分辨率图像。

制备针尖多采用电化学腐蚀法及机械成型法,所用的金属多为钨和钼,也根据工作要求采用硅及碳化硅等材料。在加工中采用腐蚀、离子研磨等方法。相比较而言,钨针尖能满足刚性要求,在 STM 中广泛使用。但在空气或溶液中使用,易形成氧化钨层,使用时应注意并设法除去。现在也有采用铂铱合金(如 Pt 80%, Ir 20%)丝作隧道针尖材料,既可保持较高刚性,又不易氧化,保证了隧道针尖的化学同一性,避免涉及系列势垒。

4) 计算机系统

计算机系统在 STM 中的主要任务是仪器控制、数据采集、图像显示、处理以及存储等。在现代化的 STM 中,随着计算机技术的快速发展,STM 的功能得到扩展,操作更为简便、快捷,图像更为直观。

计算机软件程序主要包括仪器操作、参数设置、仪器控制、数据采集和实时

显示、数据分析及图像处理以及文件管理等内容。

通过图像的后处理,可以获得原子级分辨率的三维图像。采用 STM 三维图像可以直观有效地表示材料表面,如各种晶体薄膜表面形貌,特别对一些复杂结构更是如此。

5.1.3 扫描隧道显微镜的特点

与其他表面分析仪器相比较,STM 具有以下特点:

(1) 具有极高的分辨率,STM 在平行与垂直于样品表面两个方向上的分辨率可达 0.1 nm 和 0.01 nm,一般原子半径为 0.1 nm,利用 STM 可以直接观察分辨出单个原子。

(2) 可以获得实空间中表面的三维图像,用于观察和研究各种表面结构:周期性的结构、表面动态过程(如表面扩散、表面迁移等)。

(3) 可以直接观察单个原子层的局部表面结构,如表面缺陷及其运动、表面重构等,甚至直接观察到表面原子吸附、解吸等过程,而不再是体相或整个表面的宏观平均性质。

(4) 可在真空、大气、常温、变温等各种环境条件下工作,还可放置于液相中。STM 对样品制备无特殊要求,观察过程不对样品造成损伤。因此,不仅适用于物理与化学过程,而且特别适用于生物样品及生物过程的观测。

(5) 配合扫描隧道谱还可获得表面电子结构信息,如表面不同层次的态密度、表面电子阱、电荷密度、表面势垒变化和能隙结构等。

(6) 利用 STM 针尖,可以对原子和分子进行操纵,甚至可以在表面上移走原子而构成图形。

从上述 STM 的特点可以看到,物质表面形貌的观测不再只是一个几何尺度的概念,而且具有能量的含义(如表面不同层次态密度、电子阱等),所观察的不仅是宏观尺度(如晶体生长台阶)的运动,而且可以观察到单个原子的吸附和运动;不仅只是客观地观察已经存在的形貌,而且可以借助于 STM 针尖去操纵原子和分子,从而为表面形貌的观察增添了许多新的内容,也为这项工作加入了无限的活力和发展的机遇,使得表面形貌从一门客观地观察和研究物质表面形态和状态的观测技术发展到现在可以采用工程学的构思,实现材料设计和制备的新技术。

当然,作为一种新意义上的科学技术,这项工作还只是一个开始,有许多新的材料、新的现象正等着我们去观测和发现,许多新领域的工作等待开拓。因此,这一方面确实大有作为。

5.2 原子力显微镜

5.2.1 原子力显微镜的工作原理

原子力显微镜是扫描探针显微镜大家族的重要成员，它在扫描隧道显微镜的基础上提高了一步，即不要求样品表面导电。

它的工作原理：将探针装在一弹性微悬臂的一端，微悬臂的另一端固定，当探针在样品表面扫描时，探针与表面之间的原子间排斥力会使微悬臂变形，因此微悬臂的变形可作为探针-样品相互作用力的直接量度，见图 14.44。

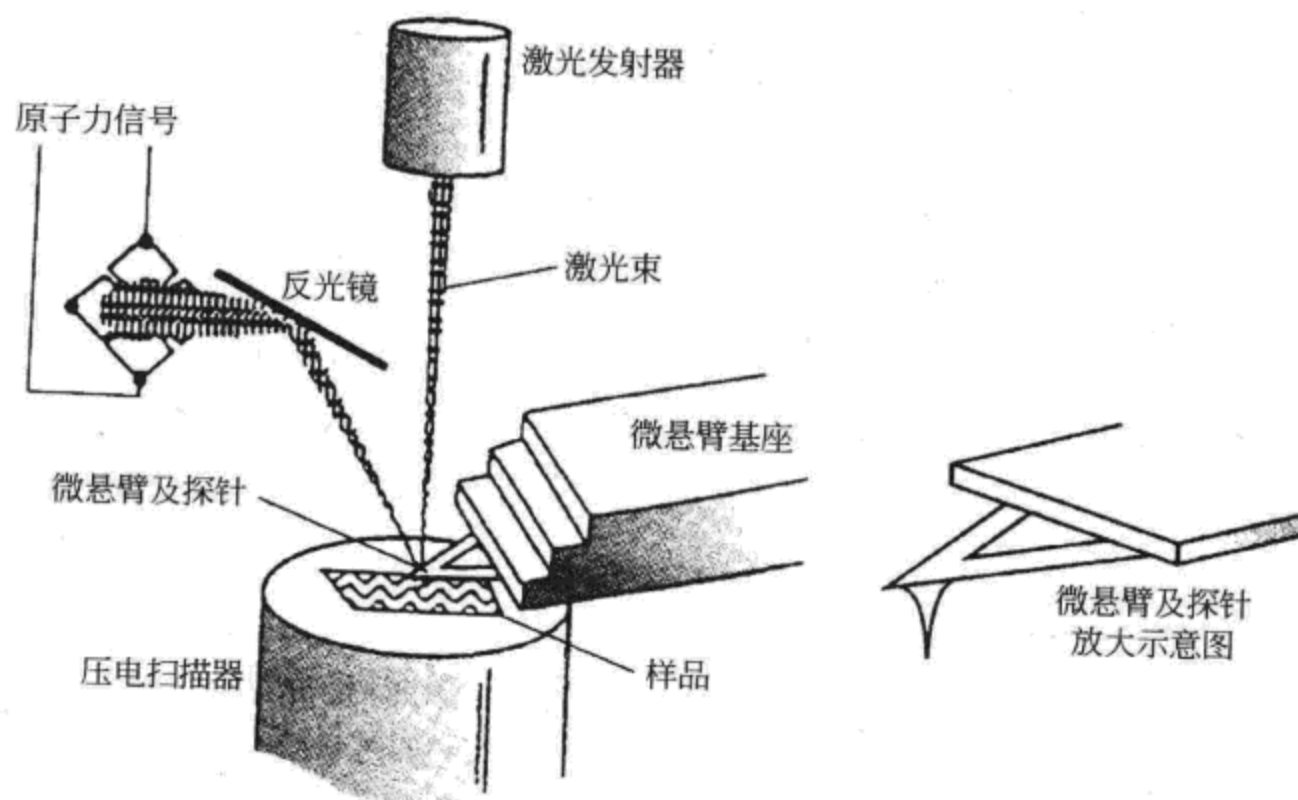


图 14.44 原子力显微镜的工作原理

一束激光经微悬臂背面反射到光电检测器，可精确测量微悬臂的微小变形，如小于 0.01 nm 的变形，用激光束将之反射到光电检测器后就变成了 3 ~ 10 nm 激光点位移，足以产生可测量的电位差。通过反馈系统使探针-样品表面作用力保持恒定，当探针在 xy 平面内扫描时，其 z 方向的运动就可反映样品表面形貌及其他表面结构。

AFM 有三种工作模式：接触模式、非接触模式和轻敲模式。

1) 接触模式

接触模式是指探针直接接触样品表面，这里的“接触”是指探针与样品表面的距离小到它们之间的原子排斥力（或吸引力）能起作用。该模式分辨率高，但容易损坏样品表面且造成图像失真，这是因为探针尖在样品表面的拖刮运动会使样品受到污染和损伤，并在样品与探针之间产生黏滞力，在所获图像中加入原

来不应该有的影像。

2) 非接触模式

非接触模式是指探针离样品表面有一定距离, 这时微悬臂由压电陶瓷器件产生高频振动, 频率接近其固有振动频率, 针尖与样品间的相互作用力对其距离的变化将会直接影响到微悬臂的振动频率及振幅, 用光学方法测量振幅的变化就可得知探针与样品表面作用力的变化, 即可测得样品表面结构、形貌等。非接触模式确实可以很好地解决黏滞力及样品表面损伤的问题, 但由于探针与样品表面的作用力太小, 且还可能受样品表面吸附层的表面张力的影响, 其分辨率不高, 有时还会因表面张力干涉而造成数据畸变。在实际工作中, 由于探针尖很容易被表面的黏滞力所捕获, 非接触模式的操作也较为困难。因此, 非接触模式目前基本上未被采用。

3) 轻敲模式

轻敲模式则是新近发明的一种较为先进的模式, 探针在样品表面上以接近微悬臂固有频率垂直振动, 交替地让针尖与样品表面“接触”和“抬高”, 这种交替通常每秒 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 次, 针尖与样品接触可提高分辨率, 针尖抬高离开样品表面可避免在表面形成拖刮。这一模式也是利用压电晶体(或陶瓷)通过微悬臂振动实现的。它结合了上述两种模式的优点, 既不损坏样品表面, 又有较高的分辨率。

AFM 横向分辨率可达 2 nm, 纵向分辨率可达 0.01 nm, 而且 AFM 对工作环境与样品制备的要求也很少, 可在空气、溶液中工作。

5.2.2 原子力显微镜的装置

和 STM 一样, AFM 也由振动隔绝系统、机械系统、针尖系统、电子系统和计算机系统几个大的部分组成。其关键部分仍然是针尖系统, 针尖感受的不是 STM 中直接的隧道电流, 而是原子间的排斥力, 因此由带针尖的力敏感元件和力敏感元件运动检测系统构成, 其反馈电路也用于监控力敏感元件的运动。AFM 对于隔绝振动、样品逼近、扫描和反馈控制、计算机图像存储和处理显示系统等方面, 可利用 STM 技术稍加改进, 但力传感器上的微悬臂及其针尖是 AFM 所特有的, 并且是技术成败的关键之处。

AFM 的微悬臂要求有相对低的力常数, 即受到很小的力就能产生可检测到的位移。AFM 数据采集速度主要受微悬臂力学共振频率的限制, 为了得到与 STM 相当的数据采集速度和成像带宽, 要求微悬臂的共振频率大于 10 kHz。较快的采集速度也有利于减小热漂移的影响。如果扫描速度太快或微悬臂的共振频率太低, 微悬臂的惯性会使得微悬臂上的针尖对表面陡峭的突起部位施加太大的力,

并且不能正确地反映出表面上凸下凹部位的真实斜率。对低弹性常数和高共振频率的要求可以通过减小力传感器的质量来满足。

对微悬臂横向刚性的要求是要减小横向力的影响，因为在微悬臂上针尖与样品表面的摩擦力会引起微悬臂的横向完全，从而导致得到的图像失真。将微悬臂制成 V 形会提高横向刚性。当使用光学反射方法检测光在微悬臂上的反射时，如果微悬臂一端的线性平移量是一定的，那么臂长越短，微悬臂的弯曲角度就越大，因而检测器的灵敏性与微悬臂长成反比。如果采用隧道电流的方式来检测微悬臂的位移，微悬臂的背面必须要有金属电极；若采用光学方法检测，则要求微悬臂的背面有尽可能平滑的反光面。当光强足够高时，电介质（如 SiO_2 或 Si_3N_4 ）的表面能提供足够的反性。

如同在 STM 中一样，要使 AFM 达到较高的分辨率，AFM 的微悬臂上应有一个尽可能尖的针尖。对于观察粗糙的或弯曲的表面，保证力传感器与样品表面只有一个接触点也是很重要的。

综上所述，为了准确反映样品表面形貌和尽可能提高仪器的刚性，力传感器要满足以下几个要求：①低的力弹性常数；②高的力学共振频率；③高的横向刚性；④短的微悬臂长度；⑤传感器带有镜子或电极，能通过光学或隧道电流方法检测其动态位移；⑥带有一个尽可能尖的针尖。

第一台 AFM 使用的力传感器是在一片 $0.8\text{mm} \times 0.25\text{mm} \times 0.025\text{mm}$ 的金箔上贴一块金刚石构成的，金箔作为微悬臂，而金箔一端的金刚石尖端作为针尖。对陶瓷（ Al_2O_3 ）的观察表明，这台 AFM 的横向分辨率约 3 nm ，而纵向分辨率小于 0.1 nm 。1987 年，美国斯坦福大学采用微电子加工技术制成 V 形 SiO_2 微悬臂及针尖力传感器，这种力传感器没有外加的针尖，而是利用微悬臂的 V 形尖端作为针尖（微悬臂与样品表面构成大约 20° 的夹角）。他们利用这种力传感器获得了石墨、二硫化钼和氮化硼表面的原子级分辨率图像。

也有人用电化学腐蚀的金属丝（Au, W）、金属箔（Au, W）、碳纤维、熔融石英纤维等制作 AFM 力传感器的微悬臂，有些也得到了很好的效果，但用微电子加工技术制作的 SiO_2 力传感器的重复性较好，故商品 AFM 都使用这种力传感器。

5.3 扫描隧道显微镜和原子力显微镜的应用

在过去的半个世纪中，已有许多表面分析技术问世，但各种技术都存在这样或那样的局限。SPM（包括 STM、AFM 等）是又一新型、先进的表面分析技术，它有原子级分辨率，且能在多种实验环境（真空、大气、溶液、低温等）下工作，还能操作原子等，以下介绍 STM、AFM 与其他表面分析技术不同的一些特

殊应用。

5.3.1 在表面结构测定中的应用

表面是材料和物质与外界接触及其机械或功能作用的主要部位。许多物理、化学过程都在表面首先发生，如晶体生长、氧化、防腐、润滑等。表面的形貌及各种表面缺陷，如台阶、位错、空位、扭折、吸附及表面的摩擦力、黏附性等都和材料的性质和应用有关系。

在 STM 问世之前，人们很难采用各种微观粒子束在纳米乃至原子尺度上广泛研究材料的表面性质，表面科学的发展及表面科学的指导作用都受到限制。

由于 STM 能在原子尺寸度上显示材料表面，故利用 STM 能够揭示表面原子的长程有序，又能揭示表面上小于单个原子空位缺陷。

1983 年，STM 的发明者 Binnig 和 Rohrer 首次发表 Si (111) 面 7×7 原子图像的例子，如图 14.45 所示。

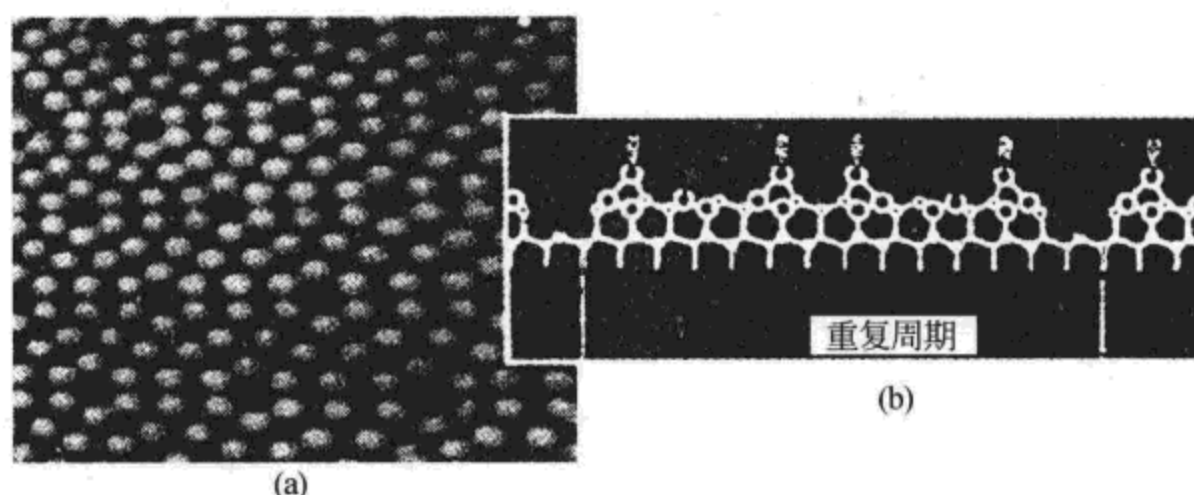


图 14.45 Si (111) 面 7×7 的重构图像

(a) 表面图像；(b) 剖面模型图示

由于硅单晶在微电子学中的重要地位一直受到人们的重视，而硅表面又是微电子器件和加工特别重视的研究对象。在微电子器件及微电子加工越来越向小型化、复合化方向发展的情况下更是如此，而 Si 的 (111) 面又是硅单晶最重要的表面之一。从能量观点来看，表面原子为了降低能量往往不能采取晶体内的格位，而要重新排列（重构）或移位（弛豫），使表面原子的周期发生变化，在 Si (111) 表面，重构使表面晶格的周期在两个基本方向上都是体内周期的 7 倍，也就是说，Si (111) 面 7×7 重构表面的元胞是体内元胞的 49 倍。

这一事实在 20 世纪 60 年代已经用低能电子衍射 (LEED) 发现了，但是在以后的 20 多年中，由于没有原子分辨率的设备，一直没有对这一复杂的重构表面原子结构有更清楚的了解。在 STM 发明以后，这一图像被清楚地显示了。Si

(111) 面 7×7 的重构图像成为 STM 发展史上的一个里程碑, 由此, 许多半导体材料的表面重构都被观察和研究, 如 Ge (111) 面为 43×43 重构, In 和 Ge (111) 面形成的复杂重构的一个元胞由 3 个小块组成, 而每个小块又含有 10 个左右的呈六角排列的小块等特征。

5.3.2 在纳米材料方面的应用

由于 SPM 是以纳米和原子尺度的分辨率来显示样品的图像, 因此, 在纳米材料的研究方面, SPM 有其广泛的应用和优势。材料是人类赖以生存和发展的物质基础, 新材料的开发和应用是当前国际上非常热门的一大研究方向, 有机材料由于其优良的性能和广泛的应用前景, 越来越受到各行各业的重视。构成有机体的主要元素是碳。在过去, 人们认为碳存在着三种同素异形体, 即金刚石、石墨和无定形碳。一直到 1985 年, 又发现了一种新的碳的同素异形体, 即由共价的碳原子组成笼状结构, 又称足球烯, 即 C_{60} 。由于它特殊的结构和性质, 在超导、纳米化学、高分子、催化剂、润滑剂、光电开关元件等领域均具有非常诱人的应用前景, 成为从多学科角度进行研究的重要材料。

近年来, 由于纳米科学的发展, 材料低维化的趋向越来越明显。1990 年, 美国科学家首次获得了在真空及大气环境下 C_{60} 分子的扫描隧道显微镜 (STM) 图像, 所用样品为 C_{60} 粉末, 真空升华至基底上进行观察。量子点、量子线等也引起人们的重视和研究。

1997 年, 又报道了作为分子量子线的碳纳米管。碳纳米管具有许多特殊的性质。在多壁碳纳米管中, 各碳管间呈现出共轴形式, 它们的电学性质在不同壁层数的碳纳米管间相差甚大。而对于单壁碳纳米管而言, 由于高度对称性结构, 人们预言其具有金属性, 而且它们的分子波函数能扩展到纳米管的整体。

可以用 AFM 对碳纳米管进行成像并测得其管长约为 3 mm, 直径约为 1 nm, 并且可以将碳纳米管的两端与两根 Pt 电极接触, 在这之间施加一偏压 (U_{bia})。另外再用第三个电极施加一个门电压 (U_{gate}) 用以改变纳米碳管的静电势。然后, 在纳米碳管上施加不同的偏压和门电压, 测得其电压 - 电压曲线, 从这些曲线可以分析和获得能隙准周期性遏制情况。AFM 在碳纳米管的库仑电荷以及碳纳米管的静电势随门电压的准确“调制”等许多方面, 均具有重要意义的研究和开创性的工作。

参考文献

- 陈纲, 廖理几. 1992. 晶体物理学基础 [M]. 北京: 科学出版社.
- 陈敬中. 1996. 准晶结构及对称新理论 [M]. 武汉: 华中理工大学出版社.
- 陈敬中. 2001. 现代晶体化学 [M]. 北京: 高等教育出版社.
- 陈敬中, 等. 2001. 尼日利亚石-塔菲石-黑铝镁铁矿及相关系列矿物的晶体结构构筑原理 [J]. 矿物学报, (1): 19-26.
- 陈敬中, 刘剑洪. 2006. 纳米材料科学导论 [M]. 北京: 高等教育出版社.
- 陈敬中, 张汉凯. 1997. 硅酸盐矿物中准周期非周期结构初步研究 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社.
- 陈世朴, 王永瑞. 1987. 金属电子显微分析 [M]. 北京: 机械工业出版社.
- 陈小明, 蔡继文. 2007. 单晶结构分析原理与实践 [M]. 北京: 科学出版社.
- 方奇, 于文涛. 2002. 晶体学原理 [M]. 北京: 国防工业出版社.
- 冯端, 师昌绪, 刘治国. 2001. 材料科学导论 [M]. 北京: 化学工业出版社.
- 郭建云, 郑广, 何开华, 等. 2008. Al、Mg 掺杂 GaN 电子结构及光学性质的第一性原理研究 [J]. 物理学报, (6): 3740-3746.
- 郭可信, 叶恒强, 吴玉琨. 1983. 电子衍射图在晶体学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社.
- 洪茂椿, 陈荣, 梁文平. 2005. 21 世纪的无机化学 [M]. 北京: 科学出版社.
- 冷思伟, 吴刚, 辛明红, 等. 2004. 以二茂铁二羧酸为配体的锌配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{Py})_2\text{L}]_n$ 的合成与晶体结构 [J]. 高等学校化学学报, 25 (5): 817.
- [德] 利鲍 F. 1989. 硅酸盐结构化学 [M]. 席耀忠, 译. 北京: 中国建筑工程工业出版社.
- 龙光芝, 陈瀛, 陈敬中. 2005. 准晶体中十二方晶系点群的对称性与矩阵表示 [J]. 华中师范大学学报 (自然科学版), (3): 320-324.
- 龙光芝, 陈瀛, 陈敬中. 2006a. 晶体学与准晶体学点群的母子群关系 [J]. 物理学报, (6): 2838-2845.
- 龙光芝, 陈瀛, 陈敬中. 2006b. 准晶体中八方晶系点群的对称性与矩阵表示 [J]. 大学物理, 25 (3): 17-20.
- 龙光芝, 高彦芳, 陈瀛, 等. 2006. 准晶体中十方晶系点群的对称性与矩阵表示 [J]. 华中师范大学学报 (自然科学版), 40 (3): 347-351.
- 龙光芝, 尚飞, 陈瀛, 等. 2004. 五方准晶系的对称性与矩阵表示 [J]. 地球科学, 29 (Suppl): 41-45.
- 陆洪文, 费奔. 2004a. 二维准格点阵的算术结构 [J]. 同济大学学报 (自然科学版), 32: 1100-1102.
- 陆洪文, 费奔. 2004b. 二维准晶准周期结构的算术理论 [J]. 自然科学进展, 14: 1322-1324.
- 马哲生, 施倪承. 1995. X 射线晶体学 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社.
- 马中骥. 2001. 物理学中的群论 [M]. 北京: 科学出版社.
- 宁桂玲, 仲剑初. 2007. 高等无机化学合成 [M]. 上海: 华东理工大学出版社.

- 潘兆橧. 1994. 结晶学及矿物学 (上、下册) [M]. 第3版. 北京: 地质出版社.
- 潘兆橧, 彭志忠. 1957. 结晶学教程 [M]. 北京: 地质出版社.
- 彭志忠. 1992. 彭志忠论文选集 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社.
- 彭志忠, 王奎仁. 1963. 塔菲石的晶体结构 [J]. 科学通报, (5): 70-71.
- 彭志忠, 周公度, 唐有祺. 1959. 葡萄石的晶体结构 [J]. 科学通报, (8): 330-331.
- 唐有祺. 1957. 结晶化学 [M]. 北京: 高等教育出版社.
- 王濮, 潘兆橧, 翁玲宝, 等. 1982, 1984, 1987. 系统矿物学 (上、中、下册) [M]. 北京: 地质出版社.
- 王仁卉, 郭可信. 1990. 晶体学中的对称群 [M]. 北京: 科学出版社.
- 吴刚. 2002. 材料结构表征及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社.
- 徐光宪, 王祥云. 1987. 物质结构 [M]. 第2版. 北京: 高等教育出版社.
- 叶大年. 1988. 结构光性矿物学 [M]. 北京: 地质出版社.
- 袁爱华, 沈小平, 郁开北, 等. 2003. 新型氰基桥联二维配位聚合物 $\{[\text{Fe}(\text{salen})]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}_n$ 的合成、晶体结构和磁性质 [J]. 化学学报, 61 (10): 1603-1607.
- 张金中, 王中林, 刘俊, 等. 2005. 自组装纳米结构 [M]. 曹茂盛, 曹传宝, 译. 北京: 化学工业出版社.
- 张立德, 牟季美. 2001. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社.
- 郑昌琼, 冉均国. 2003. 新型固体无机材料 [M]. 北京: 科学出版社.
- 仲维卓. 人工晶体 [M]. 1994. 北京: 科学出版社.
- 周公度. 1992. 晶体结构的周期性和对称性 [M]. 北京: 高等教育出版社.
- 周公度, 郭可信. 1999. 晶体和准晶体的衍射 [M]. 北京: 北京大学出版社.
- 朱静, 叶恒强, 王仁卉. 1987. 高空间分辨率分析电子显微学 [M]. 北京: 科学出版社.
- 朱龙观. 2007. 高等配位化学 [M]. 上海: 华东理工大学出版社.
- Ahmadi T S, Wang Z L, Green T C, et al. 1996. Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles [J]. Science, 28: 1924-1926.
- Alivisatos A P, 1996. Perspectives on the physical of semiconductor nanocrystals [J]. Journal of Physical Chemistry. B, 100: 13226-13239.
- Berry L G, Mason B. 1983. Mineralogy, Concepts, Descriptions, Determinations [M]. 2nd edition. San Francisco: Freeman.
- Braun P V, Osenar P, Stupp S I, 1996. Semiconducting superlattices templated by molecular assemblies [J]. Nature, 380: 325-328.
- Brus L. 1991. Quantum crystallites and nonlinear optics [J]. Applied Physics Letters A, 53: 465-474.
- Bu Xian-He, Chen Wei, Du Miao, et al. 2002. Chiral noninterpenetrated (10, 3) —A net in the crystal structure of Ag (I) and bisthioether [J]. Inorganic Chemistry, 41: 437-439.
- Chae H K, Siberio-Perez D Y, Kim J, et al. 2004. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals [J]. Nature, 427: 523-527.
- Chen Liang, Wang Xian-Wen, Chen Jing-Zhong, et al. 2007. Crystal structures and stability of two

- bipyridyl complexes of metal chloroacetates [J]. *Zeitschrift fur Naturforschung B: Journal of Chemical Sciences*, 62b: 1271-1276.
- Chen Quan-Li, Chen Jing-Zhong, Wang Xian-Wen, and et al. 2009. Structure and magnetic properties of a single-strand helical cobalt (II) coordination polymer [J]. *Zeitschrift fur Naturforschung B: Journal of Chemical Sciences*, 64b: 335-338.
- Chen Ying, Peng Jue, Chen Jingzhong, et al. 2005. Stereographic projections of symmetry elements and single forms on quasicrystals [J]. *Journal of China University of Geosciences*. (1): 16-23.
- Chen Ying, Wang Xian-Wen, Hu Bo, et al. 2007. Synthesis, characterization and crystal structure of a new linear trinuclear manganese (II) complex, $[\text{Mn}_3 (\text{Ph CH} = \text{CHCO}_2)_6 (\text{BPY})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (BPY = 2, 2'-bipyridine) [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 22: 2401-2408.
- Chui S S Y, Lo S M-F, Charmant J P H, et al. 1999. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3 (\text{TMA})_2 (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [J]. *Science*, 283: 1148.
- Cleveland C L, Landman U, Schaaff T G, et al. 1997. Structural evolution of smaller gold nanocrystals: The truncated decahedral motif [J]. *Physical Review Letters*, 9: 1873-1876.
- Collier C P, Saykally R J, Shiang J J, et al. 1997. Reversible tuning of silver quantum dot monolayers through the metal-insulator transition [J]. *Science*, 277: 1978-1981.
- Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. 2002. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular. MOFs and their application in methane storage [J]. *Science*, 295: 469-472.
- Evans O R, Xiong Ren-Gen, Wang Zhiyong, et al. 1999. Crystal engineering of acentric diamondoid metal-organic coordination networks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 38 (4): 536-537.
- Fendler J H, Meldrum F C. 1995. The colloid-chemical approach to nanostructured materials [J]. *Advanced Materials*, 7: 607-632.
- Forster P M, Burbank A R, Livage C, et al. 2004. The role of temperature in the synthesis of hybrid inorganic-organic materials: The example of cobalt succinates [J]. *Chemical Communications*, 368-369.
- Gao E Q, Yue Y F, Bai S Q, et al. 2004. From achiral ligands to chiral coordination polymers: Spontaneous resolution, weak ferromagnetism and topological Ferrimagnetism [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 126: 1419-1429.
- Gatteschi D, Sessoli R. 2003. Quantum tunnelling of magnetization and related phenomena in molecular materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 42: 268-297.
- Hahn T. 2002. International tables for crystallography, Volume A: Space-group symmetry [M]. 5th ed. Oxford, Great Britain: Alden Press.
- Halder G J, Kepert C J, Moubaraki B, et al. 2002. Guest-dependent spin crossover in a nanoporous molecular framework material [J]. *Science*, 298: 1762-1765.
- Hasenknopf Bernold, Lehn Jean-Marie, Boumediene Nedjia, et al. 1997. Self-assembly of tetra- and hexanuclear circular helicates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 119: 10956-10962.
- Hoskins B F, Robson R. 1989. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked

- rod-like segments [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 111: 5962-5964.
- Ino S, 1996. Epitaxial growth of metals on rocksalt faces cleaved in vacuum. II. Orientation and structure of gold particles formed in ultrahigh vacuum [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 21: 346-362.
- Jin Hong-Yun, Chen Jing-Zhong, Wang Xian-Wen, et al. 2009. Solvothermal synthesis and crystal structure of a 18-membered macrocycle schiff base dinuclear copper (II) complex: $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4(\text{APTY})_4$ (APTY = 1, 5-dimethyl-2-phenyl-4-{[(1E)-pyridine-4-methylene]amino}-1, 2-dihydro-3H-pyrazol-3-one) [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 39: 182-185.
- Kayoko Kasai, Masaru Aoyagi, Makoto Fujita. 2000. Flexible coordination networks with fluorinated backbones. Remarkable ability for induced-fit enclathration of organic molecules [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 122: 2140-2141.
- Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. 1999. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. *Nature*, 402: 276-279.
- Mishra A, Wernsdorfer W, Abboud K A, et al. 2004 Initial observation of magnetization hysteresis and quantum tunneling in mixed manganese-lanthanide single-molecule magnets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 126: 15648-15649.
- Muller A. 2003. The beauty of symmetry [J]. *Science*, 300: 749-750.
- Nuzzo R G, Allara D L. 1983. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 105: 4481-4483.
- Oh M, Carpenter G B, Sweigart D A. 2004. Supramolecular metal-organometallic coordination networks based on quinonoid π -complexes [J]. *Account of Chemistry Research*, 37: 1-11.
- Peng Jue, Chen Jingzhong, Luo Haosu, et al. 2004. Shear-mode piezoelectric properties of 0.69Pb ($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 -0.31PbTiO₃ single crystals [J]. *Solid State Communications*, 130: 53-57.
- Peng Jue, Luo Haosu, He Tianhou, et al. 2005. Elastic, dielectric, and piezoelectric characterization of 0.70Pb ($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 -0.30 PbTiO₃ single crystals [J]. *Materials Letters*, 59: 640-643.
- Peng Jue, Luo Haosu, Lin Di, et al. 2004. Orientation dependence of transverse piezoelectric properties of 0.70Pb ($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 -0.30Pb TiO₃ single crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 85 (25): 6221-6223.
- Petroski J M, Wang Z L, Green T C, et al. 1998. Kinetically controlled growth and shape formation mechanism of platinum nanoparticles [J]. *Journal of Physical Chemistry*, B102: 3316-3320.
- Pileni M P. 1997. Nanosized particles made in colloidal assemblies [J]. *Langmuir*, 13: 3266-3276.
- Prewitt T C. 1980. Reviews in mineralogy. Volume 7: Pyroxenes [M]. Washington D C: Mineralogical Society of America.
- Rowsell J L C, Spencer E C, Eckert J, et al. 2005. Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework [J]. *Science*, 309: 1350-1354.
- Schaaff T G, Knight G, Shafigullin M N, et al. 1998. Isolation and selected properties of a 10.4 kDa gold: Glutathione cluster compound [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 102: 10643-10646.

- Seo J S, Whang D, Lee H, et al. 2000. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalyst [J]. *Nature*, 404: 982-986.
- Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, et al. 1993. Magnetic bistability in a metal-ion cluster [J]. *Nature*, 365: 141-143.
- Shechtman D, Blech I, Gratias D, et al. 1984. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry [J]. *Physical Review Letters*, 53: 1951-1953.
- Smith D J, Barry J C, Bursh L A, et al. 1986. Atomic resolution imaging of crystalline defects and surfaces [J]. *JEOL NEWS*, (24E): 1, 2-6.
- Sun Y G, Xia Y N. 2002. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles [J]. *Science*, 298: 2176-2179.
- Veblen R D. 1981. *Reviews in mineralogy (Volume 9A): Amphiboles and other hydrous pyriboles-mineralogy* [M]. Washington D C: Mineralogical Society of America.
- Wang Xian-Wen, Chen Fu-Ping, Chen Liang, et al. 2007a. Crystal structure and fluorescence properties of a new ternary binuclear complex: $\text{Sm}_2 (\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_6 (\text{phen})_2$ [J]. *Zeitschrift fur Naturforschung B: Journal of Chemical Sciences*, 62b: 1267-1270.
- Wang Xian-Wen, Chen Fu-Ping, Chen Liang, et al. 2007b. Crystal structures and fluorescent properties of two linear trinuclear zinc (II) complexes [J]. *Journal of Molecular Structure*, 842: 75-80.
- Wang Xian-Wen, Chen Jing-Zhong, Liu Jian-Hong. 2007a. Photoluminescent Zn (II) metal-organic frameworks built from tetrazole ligand: 2D four-connected regular honeycomb (4^36^3) -net [J]. *Crystal Growth & Design*, 7: 1227-1229.
- Wang Xian-Wen, Chen Jing-Zhong, Liu Jian-Hong. 2007b. Structure and fluorescent properties of a chiral Cd (II) complex: $\text{Cd} (\text{bpy}) (\text{H}_2\text{O}) (\text{PhCH} = \text{CHCO}_2)_2$ [J]. *Zeitschrift fur Naturforschung B: Journal of Chemical Sciences*, 62b: 1139-1142.
- Wang Xian-Wen, Chen Ying, Chen Jing-Zhong, et al. 2008. Structure and stability of a linear trinuclear cobalt (II) complex: $\text{Co}_3 (\text{PhCH} = \text{CHCO}_2)_6 (\text{bpy})_2$ [J]. *Zeitschrift fur Naturforschung B: Journal of Chemical Sciences*, 63b: 129-133.
- Wang Xian-Wen, Dong You-Ren, Zheng Yue-Qing, et al. 2007. A novel five-connected BN topological network Mn (II) cluster complex [J]. *Crystal Growth & Design*, 7: 613-615.
- Wang Xian-Wen, Han Lei, Cai Tie-Jun, et al. A novel chiral doubly folded interpenetrating 3D metal-organic framework based on the flexible zwitterionic ligand [J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, 7: 1027-1030.
- Wang Xian-Wen, Li Xing, Chen Jing-Zhong, et al. 2008. Novel (3,4) - and (4,5) -connected lanthanide metal-organic frameworks [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 24: 98-105.
- Wang Xian-Wen, Zheng Yue-Qing. 2007a. A dinuclear copper (II) complex and a zigzag chain iron (II) polymer based on the 4-antipyrine derived Schiff base ligands. The hydroxylation and redox occurred under the solvothermal conditions [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 10: 709-712.

- Wang Xian-Wen, Zheng Yue-Qing. 2007b. Synthesis, structure and magnetic properties of a new dinuclear Nickel (II) complex: $\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_4(\text{APTY})_4$ (APTY = 1, 5-dimethyl-2-phenyl-4-(((1E)-pyridine-4-ylmethylene) amino)-1, 2-dihydro-3H-pyrazol-3-one) [J]. Journal of Coordination Chemistry, 60: 763-769.
- Wang Xin-Yi, Wang Lu, Wang Zhe-Ming, et al. 2006. Solvent-tuned azido-bridged Co^{2+} layers: Square, honeycomb, and kagome [J]. Journal of the American Chemical Society, 128: 674-675.
- Wang Z L. 1998. Structural analysis of self-assembling nanocrystal superlattices [J]. Advanced Materials, 10: 13-30.
- Wang Z L, Ahmadi T S, El-Sayed M A. 1997. Steps, ledges and kinks on the surfaces of platinum nanoparticles of different shapes [J]. Surface Science, 380, 302-310.
- Wang Z L, Gao R P, Nikoobakht B, El-Sayed M. A. 2000. Surface reconstruction of the unstable {110} surface in gold nanorods [J], Journal of Physical Chemistry, 104: 5417-5420.
- Wang Z L, Mohamed M, Link S, et al. 1999. Crystallographic facets and shapes of gold nanorods of different aspect ratios [J]. Surface Science, 440: 809-814.
- Weller H. 1996. Self-organized superlattices of nanoparticles [J]. Angewandte Chemie International Edition, 35: 1079-1081.
- Whetten R L, Khoury J T, Alvarez M M, et al. 1996. Nanocrystal gold molecules [J]. Advanced Materials, 8: 428-433.
- Whetten R L, Shafigullin M N, Khoury J T, et al. 1999. Crystal structures of molecular gold nanocrystal arrays [J]. Account of Chemistry Research, 32: 397-406.
- Yaghi O M, O' Keffe M, Ockwig N W, et al. 2003. Reticular synthesis and the design of new materials [J]. Nature, 423: 705-714.
- Yu Y Y, Chang S S, Lee C L, et al. 1997. Gold nanorods: Electrochemical synthesis and optical properties [J]. Journal of Physical Chemistry B, 101 (34): 6661-6664.
- Zhang Z, Ye H Q, Kuo K H. 1985. A new icosahedral phase with $m\bar{3}5$ symmetry [J]. Philosophical Magazine A, 52: 49-52.
- Zhu Long-Guan, Susumu Kitagawa, Hitoshi Miyasaka, et al. 2003. Syntheses and crystal structures of three one-dimensional copper (II) complexes constructed by salicylate and 4, 4'-bipyridine: Ladder, zig-zag, and linear polymeric assembly [J]. Inorganica Chimica Acta, 355: 121-126.
- Zhu Long-Guan, Xiao Hong-Ping, Lu J Y. 2004. In-air structural transformation observed from the synthesis of a new mixed-ligand coordination polymer [J]. Inorganic Chemistry Communications, 7: 94-96.
- Zou R Q, Sakurai H, Xu Q. 2006. Adsorption properties, and catalytic activity of 3D porous metal-organic frameworks composed of cubic building blocks and alkali-metal ions [J] Angewandte Chemie International Edition, 45: 2542.

“十一五”国家重点图书出版规划项目
现代化学基础丛书 20

现代晶体化学

Modern Crystal Chemistry

陈敬中 等 编著

科学出版社
北京

科学出版社
PDG

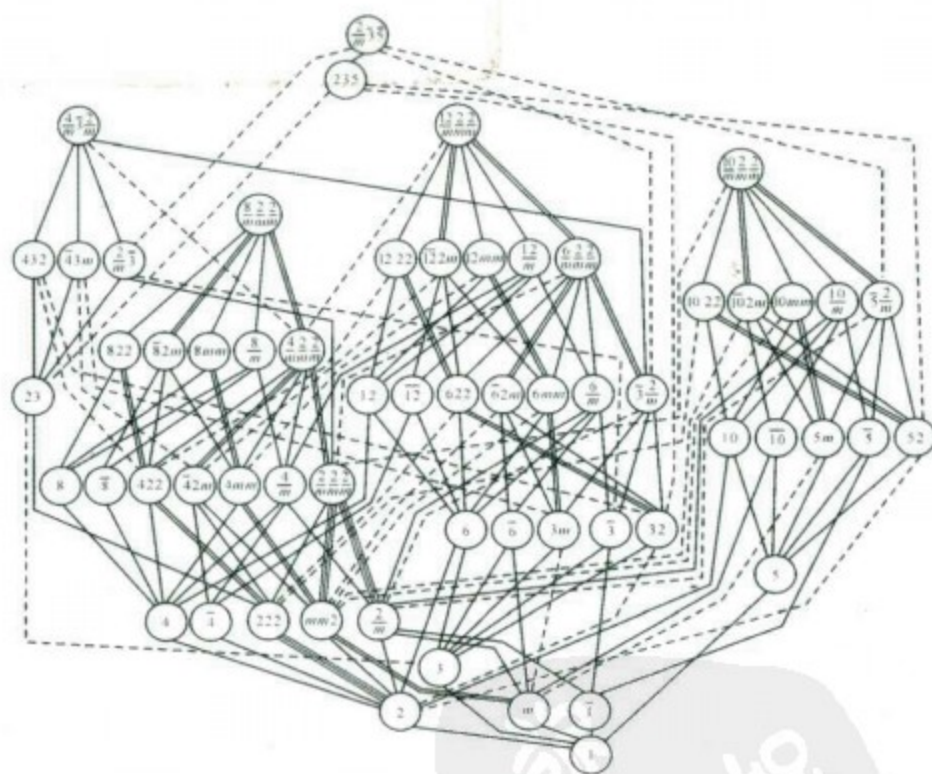
“十一五”国家重点图书出版规划项目

现代化学基础丛书 20

现代晶体化学

Modern Crystal Chemistry

陈敬中 等 编著



 科学出版社
www.sciencep.com

现代化学基础丛书 20 现代晶体化学

- 晶体化学是多种学科专业的基础
- 本书在教育部推荐研究生教材的基础上，与时俱进修改完善而成
- 跟踪世界最新科研成果，总结学科新理论知识，反映学科前沿新成就
- 理论严谨，结构合理，文字精练，图件清楚，富有启发性

科学出版社·化学化工分社
电 话：010-64001053
E-mail:zhouqiaolong@mail.sciencep.com

销售建议：化学/无机化学

ISBN 978-7-03-027389-5



9 787030 273895 >

定 价：68.00 元

《现代化学基础丛书》编委会

主 编 朱清时

副主编 (以姓氏拼音为序)

江元生 林国强 佟振合 汪尔康

编 委 (以姓氏拼音为序)

包信和 陈凯先 冯守华 郭庆祥

韩布兴 黄乃正 黎乐民 吴新涛

习 复 杨芑原 赵新生 郑兰荪

卓仁禧



《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的1687年作为近代科学的誕生日，仅300多年中，知识以正反馈效应快速增长：知识产生更多的知识，力量导致更大的力量。特别是20世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲，发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域，化学与人类的日常生活关系最为密切，对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成DDT开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料，把农业生产推到了前所未有的高度，以致人们把20世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活，使材料科学成为了20世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到，化学虽然创造了大量人类需要的新物质，但是在许多场合中却未有效地利用资源，而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在21世纪开始之时，化学正在两个方向上迅速发展。一是在20世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展；二是全方位的“绿色化”，即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变，既满足人们的需求，又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状，科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主，介绍这些学科领域目前发展的重点和热点，并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物，希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

生活+

PDG

《现代晶体化学》编写人员名单

(以姓氏拼音为序)

陈敬中 陈 瀛 宫斯宁

龙光芝 王贤文 夏 华

新学社

PDG

中国地质大学（武汉）研究生培养模式与教学改革项目
教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心项目
联合资助



前 言

20 世纪是自然科学飞速发展的 100 年, 物理学、化学、数学、生物学、地质学等基础学科的发展, 促使现代测试分析技术进入高科技的新层次, 使人们对复杂的物质世界有了更加深入的认识, 对深层次物质结构理论和应用的研究成为重要学科领域。面向 21 世纪, 大力培养各方面科学技术人才, 是我国高等教育发展的重中之重。

为此, 我们编写了《现代晶体化学——理论与方法》一书, 并于 2001 年由教育部资助、高等教育出版社出版, 教育部研究生工作办公室向全国高校、研究院所推荐此书为研究生教学用书。《现代晶体化学——理论与方法》出版以来, 用于研究生和高年级本科生教学实践中, 获得了很好的效果。

为及时反映现代科学技术发展的新成果, 在原书的经典章节的基础上, 对一些不太合理的章节进行了认真修改, 形成了《现代晶体化学》一书。为了适应现代化建设对高层次晶体学、晶体化学、固体物理、材料科学、矿物学、宝石学等专业人才的需要, 本书注意跟踪世界最新科研成果, 总结学科新理论知识, 反映学科前沿新成就, 同时也体现了作者多年来的科研成果。

本书力求做到理论严谨、结构合理、文字精练、图件清楚, 从物质结构的基础理论、基本分类规则和现代测试分析方法上系统地阐述了传统晶体化学向现代晶体化学发展的科学进程, 展望了 21 世纪现代晶体化学发展的必然趋势, 适应新时代对科学技术人才的要求。

全书包括前言、正文十四章以及参考文献, 最后由陈敬中负责定稿。

正文十四章包括: 第一章绪论 (由陈敬中执笔), 内容有晶体学、晶体结构、准晶结构、晶体化学研究与发展、纳米材料晶体化学、物质结构对称新理论。第二章晶体几何学理论 (由陈敬中执笔), 内容有对称操作、点群、空间格子 (点阵)、空间群。第三章倒易点阵及晶体衍射方向 (由陈敬中执笔), 内容有布拉格定律、倒易点阵、正点阵与倒易点阵的指数变换、六方晶系的指数变换、晶系中正点阵与倒易点阵的单胞参数及晶体学公式。第四章晶体化学基本原理 (由陈敬中、陈瀛执笔), 内容有晶体化学研究、晶体化学基础、晶体结构变异。第五章晶体生长与晶体合成 (由夏华、陈敬中执笔), 内容有晶体生长基本理论、晶体生长实验方法。第六章晶体结构缺陷 (由陈敬中执笔), 内容有晶体

中的缺陷、点缺陷、位错（线缺陷）、面缺陷、晶体表面和界面、晶体缺陷的研究方法。第七章准晶体学基础（由龙光芝、陈瀛、陈敬中执笔），内容有群论基础、晶体与准晶体中点群及极赤投影图、晶体学与准晶体学点群的母子群关系（60 个点群的“家谱”）、纳米微粒多重分数维准晶结构模型。第八章单质、氧化物及类似物的晶体化学（由陈敬中执笔），内容有单质及类似物的晶体化学、氧化物及类似物的晶体化学、复杂氧化物的晶体化学。第九章硅酸盐晶体化学（由陈敬中执笔），内容有硅酸盐矿物的化学组成、硅酸盐的晶体结构特征、硅酸盐矿物的分类、硅酸盐中过渡性晶体结构。第十章配合物晶体的设计与合成（由夏华、陈敬中执笔），内容有常规的溶液法、扩散法、水热及溶剂热法。第十一章几种新颖配合物的晶体化学（由王贤文、陈瀛、陈敬中执笔），内容有功能配位化学研究的前沿方向、功能金属-有机框架化合物的结构性质——拓扑图形、四氮唑配体构筑的蜂巢状（ 4^36^3 ）拓扑构型荧光锌（II）二维金属-有机框架、镧系金属-有机框架（3,4）-结点和（4,5）-结点新型化合物及性能、四核锰（II）簇构造的新型 BN 拓扑金属-有机框架化合物、基于柔性两性离子配体的新颖手性二重穿插 dia 拓扑构型三维金属-有机框架化合物、多元配合物的晶体化学研究意义。第十二章纳米材料晶体化学（由陈瀛、陈敬中执笔），内容有纳米晶体、纳米晶体的多面体形态、纳米晶体的自组装、粒子的溶液相自组装、纳米自组装技术、自组装的纳米晶体性能、模板辅助纳米自组装。第十三章晶体的 X 射线分析（由陈敬中、王贤文、陈瀛执笔），内容有 X 射线分析基础、晶体对 X 射线的衍射、晶体结构的 X 射线分析原理。第十四章晶体的显微分析（由陈敬中、陈瀛执笔），内容有电子光学基础、电子束和物质之间的相互作用、透射电子显微分析、扫描电子显微分析、扫描探针显微镜。

主要参考文献由宫斯宁、陈敬中整理编写。宫斯宁博士负责文字录入、图件整理、文献编辑、书稿校对和其他日常工作。

晶体化学是多种学科专业的基础，与固体物理学、结构化学、配位化学、材料科学、矿物学、宝石学、晶体学、准晶体学、晶体合成、晶体结构、纳米科技、纳米材料学、现代测试分析等学科密切相关。因此，编写一本与时俱进的晶体化学教材是非常必要的。在编写本书的过程中，作者们力求做到：内容符合多种学科教学要求，符合学生认识科学的基本规律，富有启发性，有利于学生能力的培养；结构完整合理，理论和实例配合适当；理论论证科学准确，公式推导及运算正确，结合学科发展联系实际；系统表述教学基本内容，符合学科内在规律；能及时、恰当、准确地反映国内外先进成果，学术思想观点正确，有利于弘扬民族科学文化，体现唯物辩证法；逻辑性强，利于学生素质的提高与培养；内容结构、体系安排均具有明显的特点和一些创新；文字规范，

语言流畅，图文配合得体，图形、符号、单位符合国家标准。

本书的出版得到中国地质大学（武汉）研究生培养模式与教学改革项目和教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心项目的联合资助。在此表示衷心的感谢！

陈敬中
2010年2月



内 容 简 介

本书是在教育部研究生工作办公室推荐的研究生教材《现代晶体化学——理论与方法》一书的基础上,与时俱进修改补充完善而成的。

全书共有十四章。系统介绍了晶体化学的形成和发展,晶体几何学理论,倒易点阵及晶体衍射方向,晶体化学基本原理,晶体生长与晶体合成,晶体结构缺陷,准晶体学基础,单质、氧化物及类似物的晶体化学,硅酸盐晶体化学,配合物晶体的设计与合成,几种新颖配合物的晶体化学,纳米材料晶体化学,晶体的X射线分析,晶体的显微分析等。内容安排符合教学要求,富有启发性,有利于学生素质、能力的培养和提高;理论论证科学,实践性也很强,及时、准确地反映了国内外的先进成果。

本书适合结晶矿物学、晶体化学、材料科学、应用化学、应用物理等专业的本科生和研究生学习,也可供有关专业的教学和科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代晶体化学/陈敬中等编著. —北京:科学出版社, 2010
(现代化学基础丛书: 20)

ISBN 978-7-03-027389-5

I. ①现… II. ①陈… III. ①晶体化学 IV. ①O74

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第077901号

责任编辑:周巧龙 刘 冉 / 责任校对:朱光光

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年5月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2010年5月第一次印刷 印张: 26 3/4

印数: 1—2 500 字数: 520 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)