

图 6-19 CsCl 型晶体的点阵为立方简单的理由

正确的做法是按统一的取法把每一对离子 $A-B$ 作为一个结构基元，抽象成为一个点阵点。点阵点可以放在任意位置，但必须保持一致（例如都放在 A 处），就得到正确的点阵——立方简单。

同理，NaCl 型晶体中， A, B 离子不能都被抽象为点阵点，而是每一个离子对 $A-B$ 按统一的方式构成一个结构基元，抽象为一个点阵点。于是，点阵成为立方面心（图 6-20）。

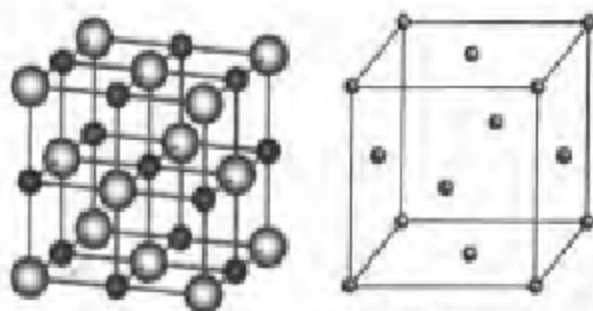


图 6-20 NaCl 型晶体及其点阵

如果说 CsCl 型和 NaCl 型晶体中都有 A, B 两种不同的原子，因而不能都被抽象为点阵点的话，金刚石中的 C 原子都能被抽象为点阵点吗？

假若可以这样做的话，得到的“点阵点”看上去与晶体中原子的分布相同。现在，请你根据点阵的数学定义来检验。例如，按图 6-21 中箭头所示

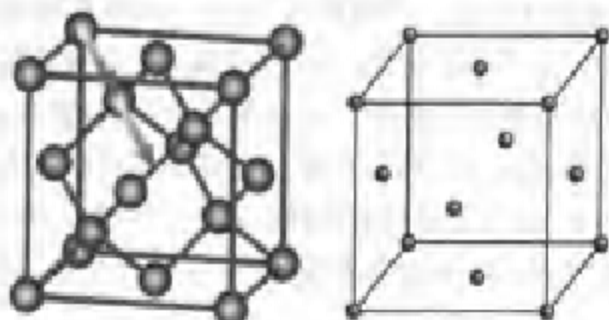


图 6-21 金刚石晶体的点阵为立方面心的理由

将所有点进行平移,这组点能复原吗?不能。说明这组点违反了点阵的定义,本身就不是点阵!更别说是金刚石晶体的点阵了。

正确的做法是按统一的取法把每一对原子 C—C 作为一个结构基元,抽象成为一个点阵点,就得到正确的点阵——立方面心。

类似地,六方金属晶体(例如 Mg)(图 6-22)也不能将每个原子都抽象为点阵点。否则,得到的所谓“点阵”也是违反点阵定义的,本身就不是点阵[图 6-23(a)]。

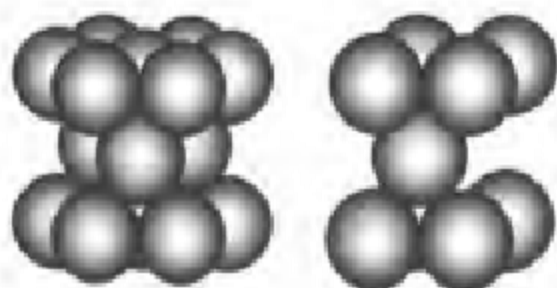
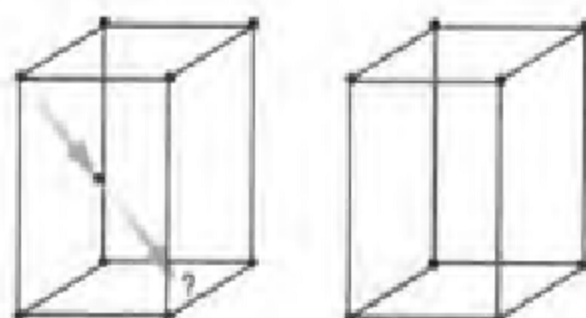


图 6-22 Mg 晶体结构(右图是一个晶胞)

正确的做法是按统一的取法把一对原子 Mg—Mg 作为一个结构基元,抽象成为一个点阵点,就得到正确的点阵——六方简单[图 6-23(b)]。



(a) 错误的点阵

(b) 正确的点阵

图 6-23 Mg 晶体的点阵

这些实例表明,将晶体抽象成点阵的关键是正确地辨认结构基元。为了避免出错,当你把一种晶体抽象成一组点以后,应当问自己两个问题:

(1) 这一组点符合点阵的定义吗?将金刚石、Mg 晶体中每个原子都抽象成所谓的“点阵点”,得到的一组点就违反了点阵定义,所以不是点阵。

(2) 它是所研究晶体的点阵吗?将 CsCl 型、NaCl 型晶体中的每个原子都抽象成点阵点,得到的一组点并不违反点阵定义,但却不是所研究晶体的点阵。

6.3.2 点阵单位(格子)

已知晶体可以抽象成点阵,点阵是无限的。实际上,只要从点阵中取一个小小的点阵单位即格子,就能够认识这种点阵。

那么,如何从点阵中取出一个点阵单位呢?我们从一维的直线点阵开始讨论。

1. 直线点阵:素向量与复向量

连接直线点阵上两个相邻点阵点的向量是素向量 a ,取法是唯一的;连接两个不相邻点阵点的向量是复向量 ma ,取法有无穷多种(图 6-24)。



图 6-24 直线点阵上的素向量和复向量

2. 平面点阵:素格子、复格子与正当格子

在平面点阵中,选择不相平行的两个素向量 a 和 b ,就能定义一种平面格子。

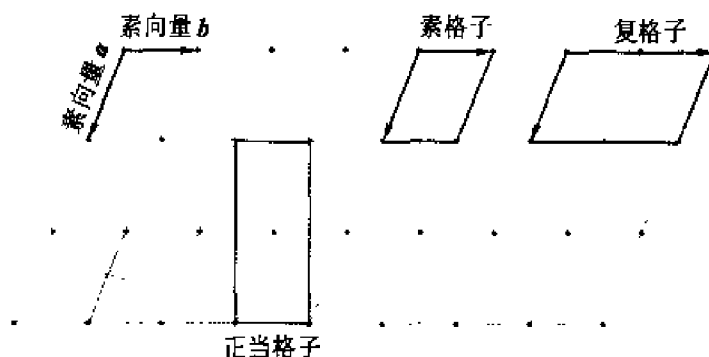


图 6-25 平面点阵中的素格子、复格子 and 正当格子

只含一个点阵点的格子是素格子,多于一个点阵点者是复格子。点阵点的数目是指“净含”的数目,即完全属于一个格子的点阵点数目,而不是表观上的点阵点数目。平面格子净含点阵点数的计算方法是:每个顶点算作 $1/4$ (因为 4 格共用);每个棱心算作 $1/2$ (因为 2 格共用);格内的点每个算作 1。

平面素格子的取法本身就有无限多种(但面积相同),复格子的取法也有无限多种。为了规范格子的选取,规定了选取所谓的“正当格子”的标准:

(1) 平行四边形;(2) 对称性尽可能高;(3) 包含点阵点数目尽可能少(图 6-25)。

3. 空间点阵: 素格子、复格子与正当格子

空间点阵中可用互不平行的 3 个素向量 a, b 和 c 定义空间格子。空间格子的点阵点数目计算方法是: 顶点为 $1/8$ (因为 8 格共用), 棱心为 $1/4$ (因为 4 格共用), 面心为 $1/2$ (因为 2 格共用), 格子内为 1。只含一个点阵点的空间格子是素格子, 多于一个点阵点者是复格子。

空间素格子、复格子的取法都有无限多种, 所以也规定了一种“正当格子”的标准: (1) 平行六面体; (2) 对称性尽可能高; (3) 含点阵点数目尽可能少。

选择正当格子的三条标准的次序不能颠倒。试观察图 6-26, 并想想:

(1) 尽管图 6-26(b) 将六方点阵的对称性表现得更直观, 但正当格子选择图 6-26(a)。为什么?

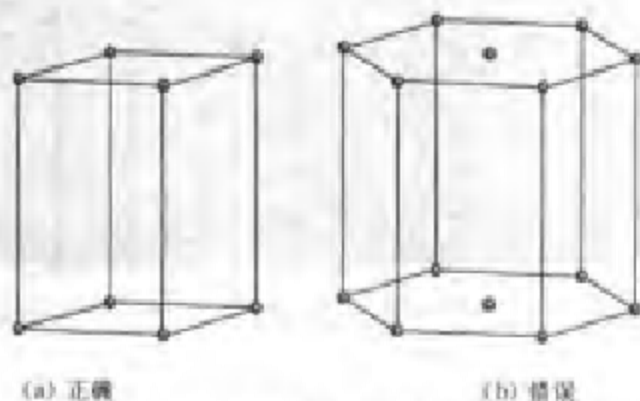


图 6-26 六方点阵中的正当格子

(2) NaCl 型晶体的晶胞 [图 6-27(a)] 要抽象成图 6-27(b) 所示的立方面心复格子, 而不抽象成图 6-27(c) 中实线所示的较小的素格子。为什么?

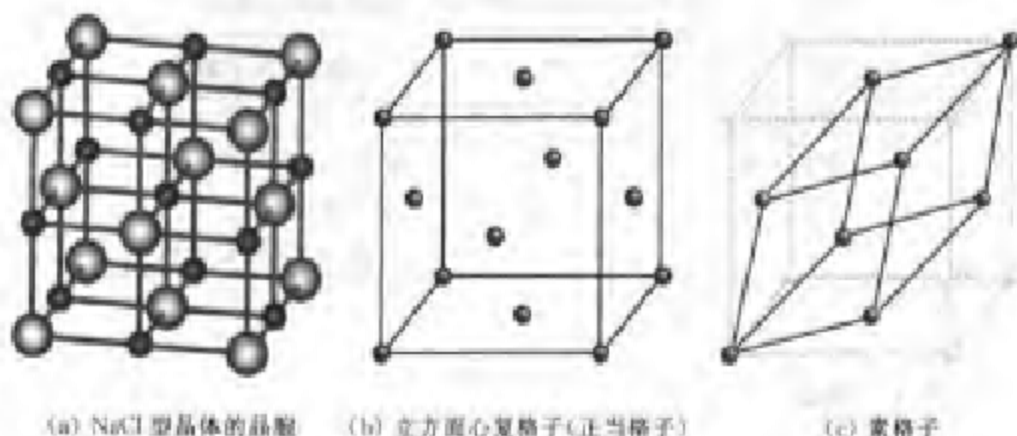


图 6-27

6.3.3 晶体结构的代数表示——平移群

点阵和格子分别是用点和线反映晶体结构的周期性,显然,二者都属于几何表示方式,优点是直观,缺点是画起来很麻烦且不利于运算。

是否还有别的方法能表示晶体结构的周期性?有。例如,图6-28中的点阵(只画出一部分,实际为无穷)难道不可以从原点出发,按照 a, b, c 矢量作无限次平移来产生吗?

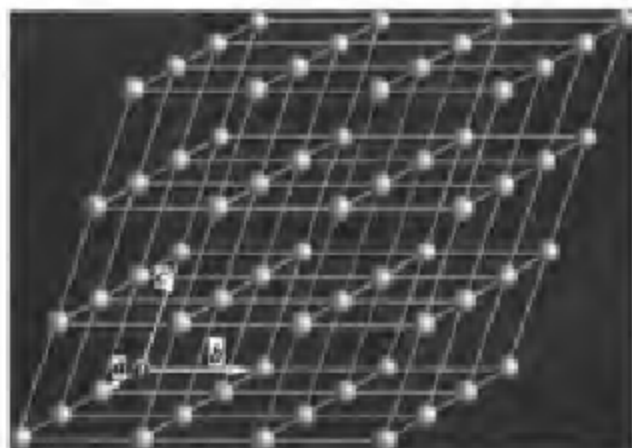


图6-28 一个点阵点沿矢量 a, b, c 作无限次平移构成点阵

当然可以,这就是晶体结构的代数表示——平移群:

$$T_{mnp} = ma + nb + pc, \quad m, n, p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

它虽不像点阵那样直观,但形式简洁,便于运算,在晶体X射线学中使用尤为方便。

表6-1 周期性结构的几何表示形式与代数表示形式

几何形式:点阵	代数形式:平移群
直线点阵	$T_m = ma$
平面点阵	$T_{mn} = ma + nb$
空间点阵	$T_{mnp} = ma + nb + pc$
	$m, n, p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

6.3.4 晶胞

我们把晶体先抽象成空间点阵,又把空间点阵划分成并置的平行六面体单位——点阵单位或称空间格子。现在设想把这点阵放回到晶体中去,

会是什么情形？点阵一定会把晶体切分成许许多多并置的平行六面体小晶块，每个空间格子对应一个小晶块。

显然，这些小晶块相互之间没有任何差别。所以，搞清楚一个小晶块的结构，也就搞清楚了整个晶体的结构。我们把这种小晶块称为晶胞，它是代表晶体结构的最小单位。例如，图 6-29 是 CsCl 型晶体的一个晶胞。

注意：结构基元是周期性结构中重复排列的最小单位，对应的是点阵点而不是点阵单位。仅由点阵点当然不可能知道它们在点阵中的排列情形，也就不知道结构基元在晶体中的排列情形。所以，结构基元必须再加上点阵才等于晶体。这就是通常所说的：晶体 = 结构基元 + 点阵。

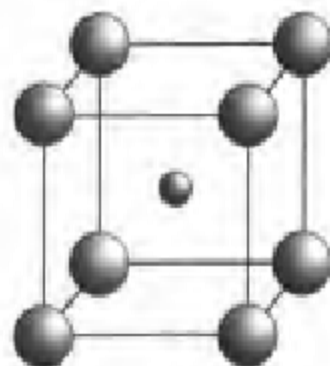


图 6-29 CsCl 型晶体的一个晶胞

而晶胞对应的则是一个点阵单位，即一个格子。晶胞既包含结构基元的信息，也包含结构基元在晶体中排列的信息，这样一来，它就包含了晶体结构的全部信息。所以，晶胞是代表晶体结构的最小单位，只要将晶胞简单地平行并置即可构成整个晶体。

晶胞参数

晶轴系通常采用右手坐标系，但不一定是直角坐标系，而是按各晶系（后面将介绍晶系的概念）的特点选择天然的坐标系。在这种晶轴系中，3 个互不平行的矢量 a, b, c 决定一个平行六面体晶胞（参见图 6-30）。

a, b, c 的绝对值 a, b, c 是晶胞的边长；与 a, b, c 相对的 3 个角分别为 α, β, γ 。 a, b, c 与 α, β, γ 统称晶胞参数。

晶胞两要素

(1) 晶胞的大小、型式。大小可由晶胞参数确定，型式是指素晶胞或复晶胞（正当晶胞中只含一个结构基元的晶胞是素晶胞，含一个以上结构基元的晶胞是复晶胞）。

(2) 晶胞的内容。这指的是晶胞中原子的种类和位置。表示原子位置要用分数坐标。设晶胞原点为 O ，则晶胞中原子 P 的位置可用向

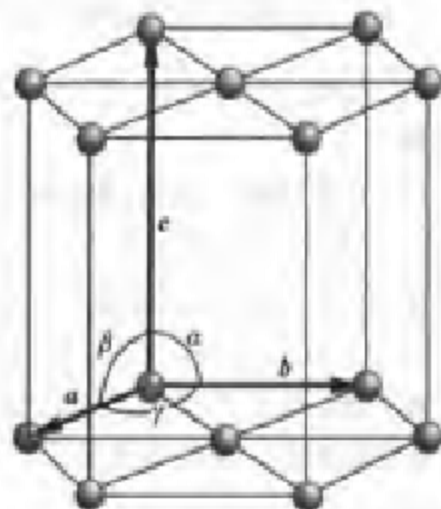


图 6-30 六方晶体中的晶轴系和晶胞参数

量 $r = \overrightarrow{OP} = xa + yb + zc$ 代表。 x, y, z 就是分数坐标, 因为它们不可能大于 1。例如 CsCl 晶体中两种原子的分数坐标分别为 $0, 0, 0$ (晶胞顶点处原子) 和 $1/2, 1/2, 1/2$ (体心处原子)。

采用分数坐标时, 晶胞中净含几个原子就写几组坐标, 而不管表观上含几个原子 (表观原子数总是多于净含原子数)。例如, CsCl 型晶体只写 $0, 0, 0, 1/2, 1/2, 1/2$, 而不再写出其他 7 个表观上的顶点原子的坐标, 因为那些原子的位置都可通过平移操作得知。

表 6-2 晶体与点阵的对应关系

真实的	抽象的
结构基元	点阵点
晶棱	直线点阵
晶面	平面点阵
晶体	空间点阵
素晶胞	素格子
复晶胞	复格子

CD 中提供了一些典型的晶体的晶胞, 作为观察和练习晶胞两要素的材料。这里不再重复。

6.4 晶体结构的对称性

晶体的对称性与分子的对称性既有相同之处, 也有重要区别, 这是由于晶体的点阵结构对晶体对称性有一定限制。

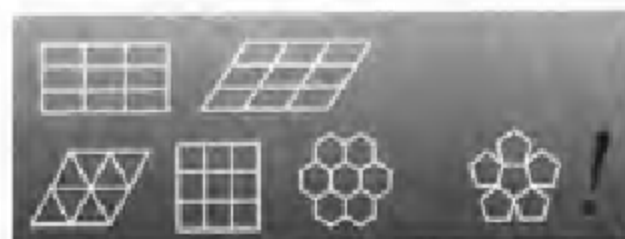
6.4.1 晶体对称性的两个定理

(1) 晶体中的对称轴 (旋转轴、反轴、螺旋轴) 的轴次只有 $1, 2, 3, 4, 6$ (轴次定理);

(2) 晶体中的对称轴 (旋转轴、反轴、螺旋轴) 必与一组直线点阵相平行, 除一重轴外, 对称轴必与一组平面点阵相垂直; 晶体中的对称面 (镜面、滑移面) 必与一组平面点阵相平行, 而与一组直线点阵相垂直。

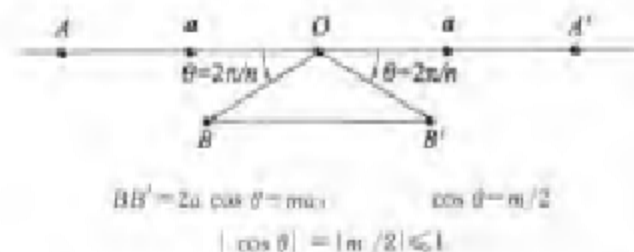
下面对轴次定理作一些定性解释和数学证明。

你大概还记得开普勒的老问题吧: 为什么天上不下五角形雪花? 让我们从瓷砖铺地的二维问题谈起: 二重对称的长方砖和平行四边形砖、三重对称的正三角形砖、四重对称的正方砖、六重对称的六角形砖都可铺出无空隙的地板。正五边形、正七边形也能如此吗? 直觉告诉我们, 这是不行的。



这一点还可以从数学上严格证明,而且证明非常简单:

对称轴 n 通过点阵点 O 并与平面点阵(纸面)相垂直,在平面点阵上必有过 O 点的直线点阵 AA' ,其素向量为 a 。利用对称轴 n 对 O 点两侧的 a 分别顺、逆时针旋转角度 θ ,产生点阵点 B 与 B' , BB' 必然平行于 AA' 。



可见, m 只能取 $-2, -1, 0, 1, 2$ 五个值,对应的基转角 θ 和轴次 n 也只有 5 个值:

m	$\cos \theta$	θ	$n = 360^\circ / \theta$
-2	-1	180°	2
-1	-1/2	120°	3
0	0	90°	4
1	1/2	60°	6
2	1	$360^\circ (0^\circ)$	1

6.4.2 晶体的宏观对称元素

晶体的理想外形及其在宏观观察中表现出来的对称性称为晶体的宏观对称性。这种对称性与有限分子的对称性一样,也是点对称。不过,晶体的宏观对称性与分子的对称性有一些重要的区别。例如,晶体的宏观对称性是在晶体微观对称性基础上表现出来的(待学过晶体微观对称性后,对这一点就会有所体会),所以,晶体中旋转轴、反轴的轴次 n 都要受轴次定理的限制,只能是 1, 2, 3, 4, 6(晶体的微观对称元素——螺旋轴的轴次也是如此)。

由此可知,尽管晶体宏观对称元素也像分子对称元素那样有 4 类,即旋

转轴、镜面、对称中心和反轴,但数量只有8种。

分子用映轴,而晶体用反轴。二者之间有简单的相互转换关系:三重反轴等于六重映轴,六重反轴等于三重映轴,四重反轴等于四重映轴。晶体使用反轴的好处是:具有三重或六重反轴的晶体正好分别属于三方或六方晶系。如果晶体使用映轴,这种对应关系就颠倒了,容易造成混乱。

分子与晶体的点群不仅在概念上有差别,而且具体到某种分子来说,分子点群与该分子形成的晶体的点群,也不一定保持一致。例如,苯分子属于 D_{6h} 点群,苯晶体却不是 D_{6h} 点群,而是 D_{3h} 点群(苯晶体是正交晶系, D_{6h} 点群却归于六方晶系)。当然,这并不意味着二者总是不一致。

6.4.3 晶体的微观对称元素

晶体还有分子所没有的微观对称元素:

- (1) 平移操作对应的点阵;
- (2) 螺旋旋转操作对应的螺旋轴;
- (3) 反映滑移操作对应的滑移面。

首先讨论螺旋轴。

图6-31(a)中对称等效部分(加了编号的点)沿“螺旋楼梯”分布。所以,单纯的三重旋转或沿轴向平移都不能复原(除非平移整数倍周期),即不能复原。但如果每一次三重旋转后紧接着平移周期 t 的 $1/3$ 就能复原。

这种 n 重旋转加 $m(t/n)$ 的操作叫作螺旋旋转,相应的微观对称元素是

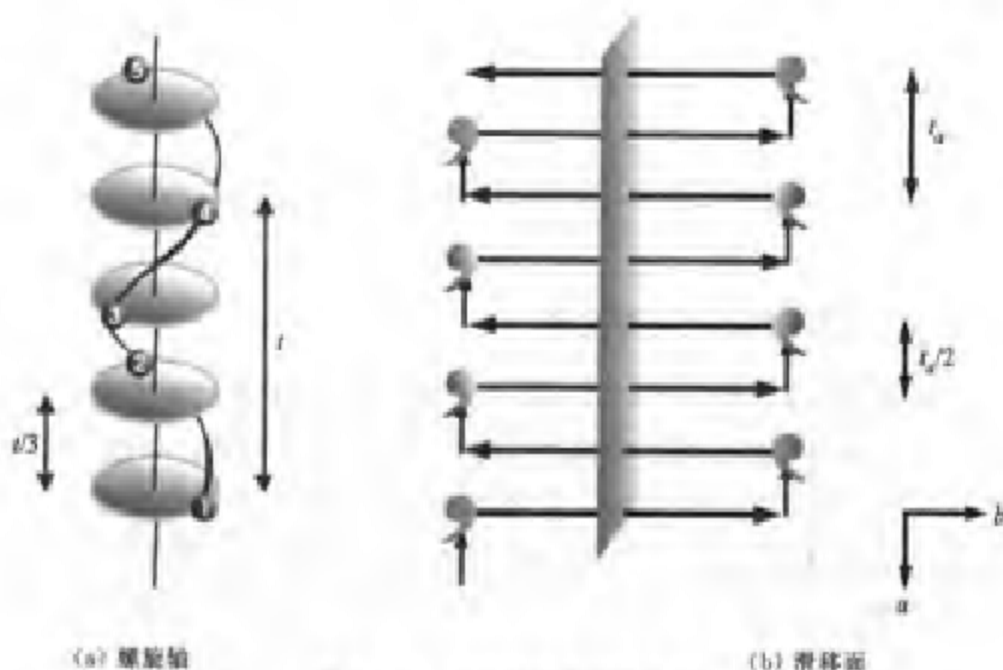


图 6-31 晶体的微观对称元素

螺旋轴 n_m ($n=1, 2, 3, 4, 6$; $m \leq n$)。

现在简要介绍反映滑移操作及对应的滑移面。

图 6-31(b) 中对称等效部分呈“锯齿状”分布。单纯的反映或沿轴向平移都不能复原(除非平移整数倍周期),但如果每一次反映后再沿 a 轴方向平移周期 t 的 $1/2$ 就能复原。这种操作叫作反映滑移,相应的微观对称元素是滑移面 σ (有几种类型的滑移面,这里不做详细讨论)。

由于微观对称操作中的平移量是极其微小的,宏观观察时根本不可能分辨出来。所以,螺旋轴和滑移面在宏观对称性中就分别表现为旋转轴和镜面。

现将晶体中可能存在的宏观和微观对称元素汇集于表 6-3,包括书写符号和图形符号。有些对称元素的含义比较复杂,目前不做详细解释。在讨论晶体对称性的许多场合都会用到这些符号,特别是表示晶体学点群时,书写符号将出现在国际符号中,而图形符号将出现在极射赤面投影图上。

表 6-3 晶体中可能存在的对称元素

对称元素	书写符号	图形符号	
对称中心	$\bar{1}$		
镜 面	m	垂直于纸面	在纸面内
滑 移 面	a, b, c	在纸面内滑移 离开纸面滑移	 箭头表示滑移方向
	n		
	d		
旋 转 轴	$\frac{2}{3}{4}{6}$		
螺 旋 轴	2_1 3_1 3_2 4_1 4_2 4_3 6_1 6_2 6_3 6_4 6_5		
反 轴	$\bar{3}$ $\bar{4}$ $\bar{6}$		

6.4.4 7 种晶系

根据晶体的对称性,可以将所有的晶体划分为 7 种晶系。划分的方法是:首先规定每个晶系的特征对称元素,这并不是该晶系的晶体的全部对称元素,而是一些有代表性的对称元素。例如,立方晶系的特征对称元素是 4 条沿正方体对角线的 $\bar{3}$;六方晶系的特征对称元素是六重对称轴(包括旋转轴、螺旋轴或反轴);等等。然后,将晶体归入对称性尽可能高的晶系。对称性最高的晶系是立方晶系,依次往下是六方、四方、三方、正交、单斜、三斜。

应当说明:每个晶系的晶胞都是具有特定边角关系的平行六面体。例如,立方晶系的晶胞类型是 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$;六方晶系的晶胞类型则是 $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$;等等。这就是说,每种晶系都有自己的特征对称元素,相应地就有一定的晶胞类型,如表 6-4 所示。

表 6-4 7 种晶系的特征对称元素与晶胞类型

晶系	特征对称元素	晶胞类型
立方	4 个按立方体对角线取向的 $\bar{3}$	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
六方	六重对称轴	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
四方	四重对称轴	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
三方	三重对称轴	菱面体晶胞: $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$ 六方晶胞: $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
正交	2 个 m 或 3 个二次对称轴互相垂直	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
单斜	二重对称轴或 m	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$
三斜	无	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

注:本表中的对称轴包括旋转轴、螺旋轴或反轴。

这就引出了一个常见的问题:既然按特征对称元素划分的晶系也具有特定形状的正当晶胞,为什么不直接按正当晶胞的形状划分晶系呢?对这个问题的回答是,至少有两个原因使我们这样做:

- (1) 特征对称元素从宏观观察就可以发现,而晶胞却不能从宏观上看到;
- (2) 即使通过晶体 X 射线衍射测定了晶胞参数,在实验精度范围内,也不一定能断定某些晶胞参数是否真正相等。

6.4.5 空间点阵型式:14 种 Bravais 格子

在 7 种晶系基础上,如果进一步考虑到简单格子和带心格子,就会产生 14 种空间点阵型式,也叫做 14 种 Bravais 格子。不过,格子是否带心并不

能从宏观上确定,所以,空间点阵型式属于微观对称性的范畴。

为什么要考虑带心格子呢?原因是:有些点阵中的格子,如果取成某种复格子就能充分表现出它固有的较高对称性,但若取成素格子,某些对称性就可能被掩盖,表现为较低的对称性。我们宁愿观察一个高对称性的复格子,也不愿观察一个低对称性的素格子。所以,选取正当格子时,首先照顾高对称性,其次才考虑点阵点尽可能少。

前面以 NaCl 型晶体的格子为例讲过,若取素格子,只能表现三方对称性(这是一种三方 R 心,现已很少用);若取作立方面心复格子,就表现出了立方对称性。当然,这并不是说格子的选取方式能够改变点阵本身的对称性,只是说,点阵固有的较高对称性,在素格子上被掩盖而不易表现出来(图 6-32)。

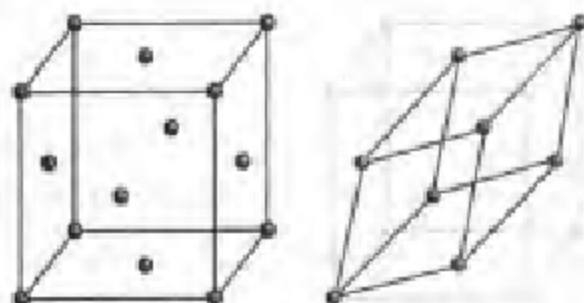
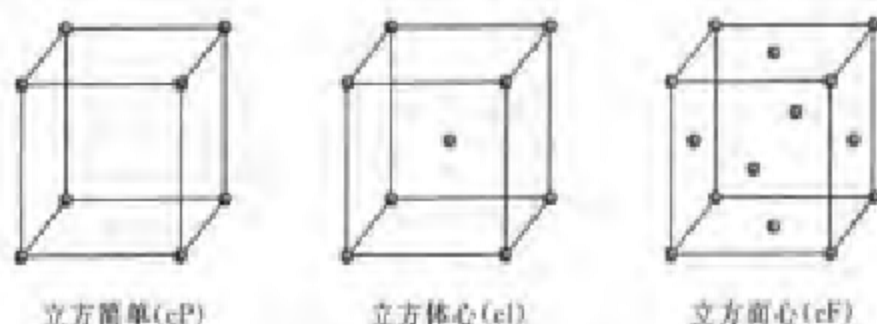


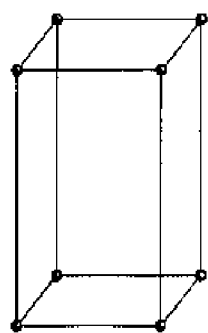
图 6-32 NaCl 型晶体的立方面心复格子(正当格子)与素格子

那么,任何点阵都能通过取带心格子表现出更高的对称性吗?否!例如,在三斜晶系的点阵中,无论取多少点,格子的对称性也仍是三斜。我们当然不去徒劳无益地选择带心格子。

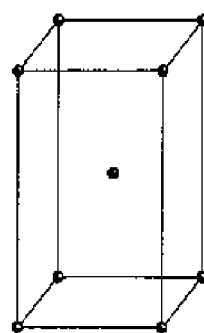
下面给出在七大晶系基础上进一步考虑简单和带心格子所产生的 14 种空间点阵型式,即 14 种 Bravais 格子(图 6-33)。

你能否发明更多的“Bravais 格子”?例如:四方面心、四方底心?立方底心?或除去立方面心上相对的两个面心?……

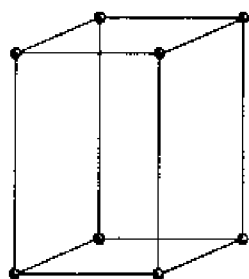




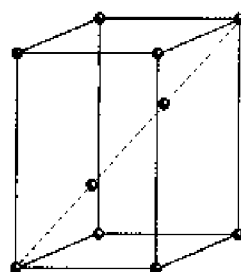
四方简单(tP)



四方体心(tI)

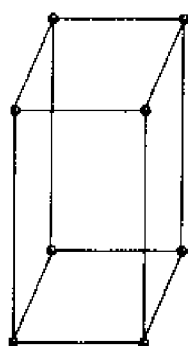


六方简单(hP)

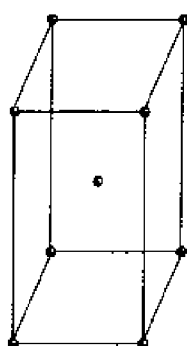


六方 R 心(hR)

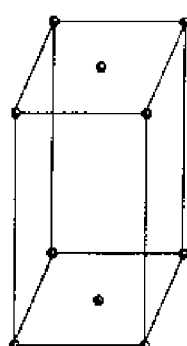
六方晶系晶体按六方晶胞表达只有 hP 三方晶系晶体按六方晶胞表达有 hP 和 hR 两种



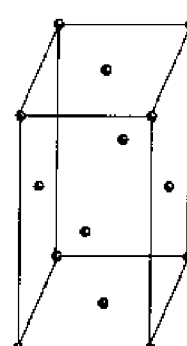
正交简单(oP)



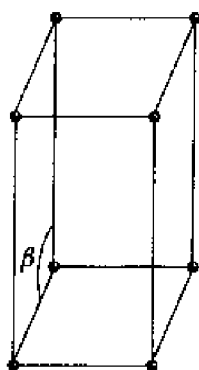
正交体心(oI)



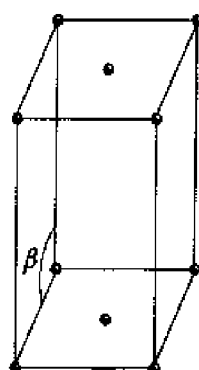
正交 C 心(oC)



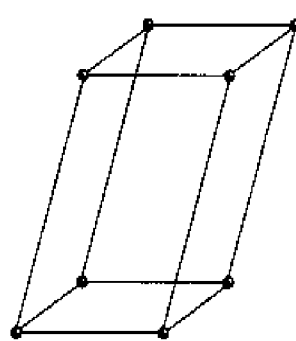
正交面心(oF)



单斜简单(mP)



单斜 C 心(mC)



三斜简单(aP)

图 6-33 14 种空间点阵型式

CD中给出了几个实例,你可以看出为什么不能这样做。例如,图6-34是立方面心被除去相对两个面心的结果。

试看:(1)沿体对角线的4个三重旋转轴还存在吗?(2)沿图中箭头平移时还能复原吗?

不难看出,立方面心失去相对两个面心后,不但丧失了作为立方格子的资格,而且丧失了作为点阵的资格!

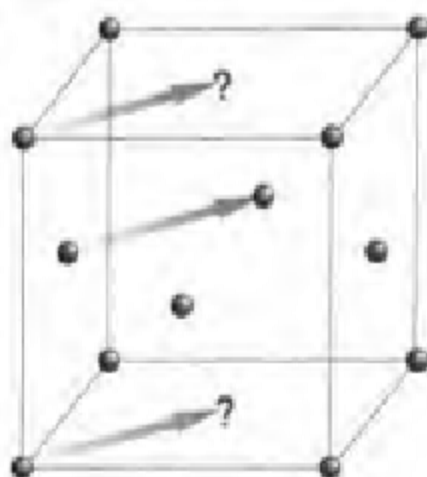


图6-34 立方面心失去相对两个面心后不再是点阵

6.4.6 32个晶体学点群

分子的对称操作的集合构成分子点群。同理,晶体的宏观对称操作也是点操作,所有宏观对称元素也会通过一个公共交点按一切可能组合起来,产生晶体学点群。不过,既然晶体中的宏观对称元素只有8种,晶体学点群数目也必然受到限制。可以证明晶体学点群只有32种。

晶体学点群可以用所谓的 Schönflies 符号表示,也可以用国际符号表示。前者由德国结晶学家 Schönflies 创造,我们在分子点群中已经用过,只不过由于轴次定理的限制,晶体学点群的 Schönflies 符号不会出现 C_{∞} , D_{∞} 等符号。国际符号则是尚未见过的新符号,需要作一简要介绍。

晶体学点群的国际符号一般由3个位构成,每个位代表与特征对称元素取向有一定联系的方向。所以,任何一位代表的方向,随晶系的不同而可能不同。下表列出七种晶系中国际符号的3个位的方向(表6-5)。

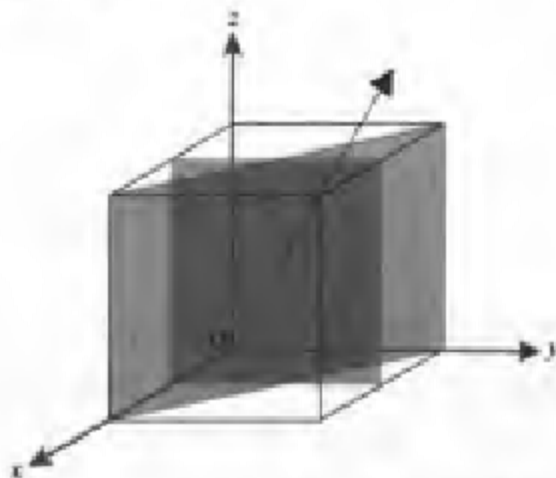
表6-5 国际符号3个位的方向

晶系	第1位	第2位	第3位
立方	a	$a+b+c$	$a+b$
六方	c	a	$2a+b$
四方	c	a	$a+b$
三方	$a+b+c$	$a-b$	
三方(取六方晶胞)	c	a	
正交	a	b	c
单斜	b		
三斜	a		

平行于某个方向的对称轴和/或垂直于该方向的对称面就标记在相应的位上。例如,立方晶系的3个位依次为 a , $a+b+c$, $a+b$,由矢量加法可知,它们分别是立方体的棱、体对角线、面对角线方向。将各方向上的对称元素依次标记在相应的位上,就是某个点群的国际符号。

晶体只有7个晶系,却有32个点群,所以,必然会有多个点群属于同一个晶系的现象。例如,属于立方晶系的点群共有5个,用Schönflies符号分别标记为 T , T_h , O , T_d , O_h ,国际符号是: 23 , $m\bar{3}$, 432 , $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$ 。尽管立方晶系的国际符号规定了3个位,但 23 和 $m\bar{3}$ 点群属于四面体群, $a+b$ 位上没有对称元素,故只列出前两个位的对称元素。

晶体学点群命名示意:



这是一个正方体,观察一下就会看出:(1)垂直于 a 的方向有镜面;(2)平行于体对角线方向有3次旋转轴;(3)垂直于面对角线方向有镜面。所以,点群的国际符号为 $m\bar{3}m$ (Schönflies符号为 O_h)。

可能有读者问:这些方向上还有别的对称元素,为什么只标记这样少数几个呢?这正是国际符号的奥妙之处,它要尽可能紧凑,同一方向上不止一种对称元素时,按一定规则选取最必要者标出。

事实上,国际符号又分为简略符号与完全符号。例如, $m\bar{3}m$ 是简略符号,但它已经包含了所有最必要的对称元素。如果需要的话,由这些对称元素出发,根据群论的组合原理就能导出点群中所有的对称元素。因此,很少使用完全符号。而且,即使完全符号也并不列出点群中所有的对称元素。

现在,读者一定明白为什么分子点群只用Schönflies符号,而不用国际符号的原因了吧?分子中没有晶轴的概念,国际符号的“位”对于分子根本没有意义。

晶体学点群还有一种图形表示法,称为极射赤面投影图。其基本思想是利用立体仪把球面上的点投影到赤道平面上,化立体为平面。

为此,先模仿地球仪造一个立体仪:(1)取一个单位圆球作为投影球 S ; (2)取赤道平面作为投影面 Q ,与 S 交成投影圆; (3)垂直于 Q 并通过球心 O 的极轴作为投影轴,两端分别为北极 N 和南极 S (图 6-35)。

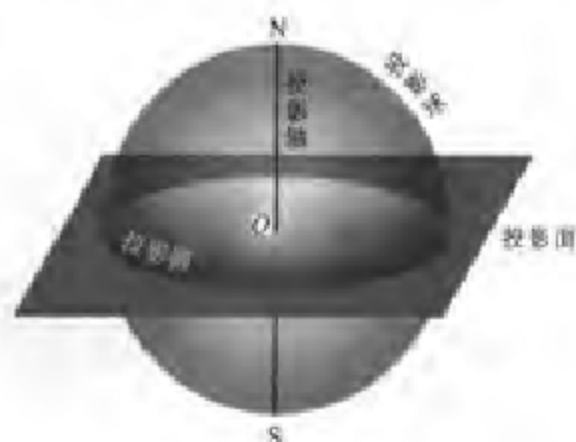


图 6-35 立体仪

用极射赤面投影图描述晶体学点群时,通常对每个点群画出两个投影图。以 $m\bar{3}m$ 的极射赤面投影图为例,图 6-36(a)表示晶体对称元素的投影,图 6-36(b)表示球上一组点的投影图,而这组点是从某一个普通的原始点开始,利用所有对称操作复制出来的,也反映了点群对称性。有的文献将这两种图合并在一起,如图 6-36(c)。

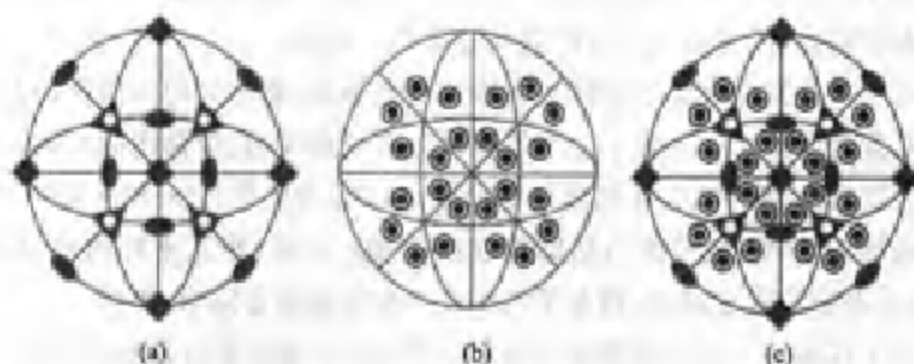


图 6-36 极射赤面投影图

我们以晶体对称元素为例,简要介绍立体仪投影法。

首先,将晶体对称元素系的公共交点置于投影球心 O 并按晶系的要求定向,从球心向各晶面引垂线(即晶面法线)并交于投影球,在球面上形成一组点的分布。由于这些晶面法线是晶体的各种对称轴,所以,这组点就构成了晶体对称轴的球面投影。类似地,晶体的对称面也可延伸至投影球,与球

面相交成圆。所以,除了对称中心处于球心,不会在投影球面上形成点以外,晶体的各种对称轴和对称面都可以在投影球上形成球面投影。

在此基础上,利用立体仪投影法,把球面上的点进一步投影到赤道平面上(图 6-37)。

设北半球球面上有一个点 P ,过 P 点向南极连线成 PS ,与赤道平面交于 P' 点,就在 P' 处画一个对称元素的图形符号;反之,若南半球球面上有一点 R ,过 R 点向北极连线成 RN ,与赤道平面交于 R' 点,就在 R' 处画一个对称元素的图形符号(图 6-37 中未画出)。

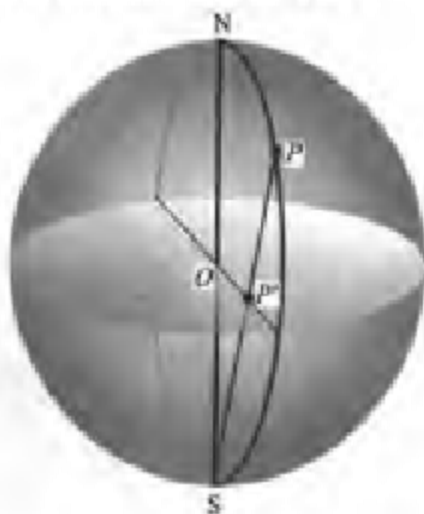


图 6-37 极射赤面投影原理

晶体对称面在投影球面上相交成圆,而圆又可以被看作无数点的集合。既然球面上每个点都能产生赤道投影,对称面当然也能表示在极射赤道投影图上。

关于极射赤道投影更详细的介绍,可以参考晶体学的有关书籍。

6.4.7 空间群

晶体的微观对称元素是在宏观对称操作基础上增加了点阵结构特有的平移操作。微观对称元素组合得到的是空间群。也可以换一个角度,从对称元素的同形性,看晶体学点群如何过渡到空间群。

几个对称操作若除了平移不同外其余都相同,就称为同形操作,相应的对称元素为同形对称元素。由于平移不会改变螺旋轴、滑移面的空间取向,不会改变螺旋轴的轴次和滑移面的反映,所以,相互平行、 n 相同而 m 不同的螺旋轴 n_m 同形,也与平行的同轴次旋转轴 n 同形;相互平行的滑移面同形,相互平行的镜面同形,相互平行的滑移面与镜面也同形,等等。

对于任何一个指定的晶体学点群,若把它所属晶系的各种点阵型式考虑进去,再把可能与之同形的螺旋轴、滑移面考虑进去,去掉重复的组合,就得到与该点群同形的几个空间群;反过来说,这几个空间群在宏观观察时,必然都会过渡到这同一个点群。

显然,空间群的数目多于点群的数目,事实上,空间群多达 230 个。不过,许多空间群在晶体结构中还未发现,大部分晶体的结构仅属于其中 100 多种。由于空间群是在点群的基础上增加平移操作而派生的,所以,几种晶体即使属于同一点群,也可能分属于若干个空间群。

空间群的记号也有 Schönflies 符号和国际符号,前者是在点群的 Schönflies 符号上增写右上标,后者是在点群的国际符号前增写点阵型式 P, I, F, A, B, C, R, 并写出存在的螺旋轴、滑移面。有时将 Schönflies 符号和国际符号结合起来使用, Schönflies 符号在前,以短横线与国际符号相连。

空间群在晶体结构测定方面有重要意义,它是 X 射线晶体结构分析的基础。

6.5 点阵点、直线点阵和平面点阵的指标

点阵点指标是指点阵中某一点阵点的坐标采用轴单位度量而得到的一组 3 个数 uvw 。

直线点阵指标是标志一组直线点阵在晶体中的方向的一组 3 个互质整数,记作 $[uvw]$ 。

平面点阵指标也称为晶面指标或米勒指数,是标志一族平面点阵在晶体中的方向的一组 3 个互质整数(个别晶系有 4 个整数,这里不讨论),记作 $(h^*k^*l^*)$ 。

对任何具体的点阵点、直线点阵、平面点阵,这些指标都是具体的数值。

显然,要求出上述任何一种指标,都应首先在空间点阵中选定晶轴系的坐标原点和单位矢量 a, b, c 。

下面分别介绍它们的求法:

(1) 为了写出点阵点 P 的指标,只要作出坐标原点 O 至 P 点的矢量 r ,并以单位矢量 a, b, c 表示成 $r = ua + vb + wc$,则分量 uvw 就是 P 的点阵点指标。例如, O 至 P 的矢量 $r = ua + vb + wc = 3a + 2b + 3c$, 点阵点 P 的指标为 323。

(2) 为了写出直线点阵 MN 的指标,只要设想将 MN 平行移动,使它通过坐标原点 O ,再从 MN 上任意取一个点阵点 Q ,将 Q 点坐标 X, Y, Z 分别以 a, b, c 度量并求出互质整数比 $u : v : w$:

$$(X/a) : (Y/b) : (Z/c) = u : v : w$$

则 $[uvw]$ 就是 MN 的直线点阵指标。

例如, OQ 矢量 $r = ua + vb + wc = 1a + 2b + 1c$, 所以, 直线点阵 MN 指标为 $[121]$ 。

显然,相互平行的一组直线,其直线点阵指标相同。

(3) 平面点阵指标或晶面指标需要经过 3 步才能写出:

写出晶面截数 r, s, t ; 求倒易截数 $1/r, 1/s, 1/t$ (晶面与哪条坐标轴平

行,相应的截数就是无穷大,求倒易截数就是为了消除无穷大);求出倒易截数的互质整数比,记作 $(h^*k^*l^*)$,即为晶面指标。

显然,相互平行的一族晶面,其 $(h^*k^*l^*)$ 相同。所以,对于通过坐标原点的晶面,可以取其平行晶面,这就避免了求倒易截数时反而引入无穷大。

下面3个图分别表现的是:

(1) 点阵点 P , 指标为 323 (图 6-38)

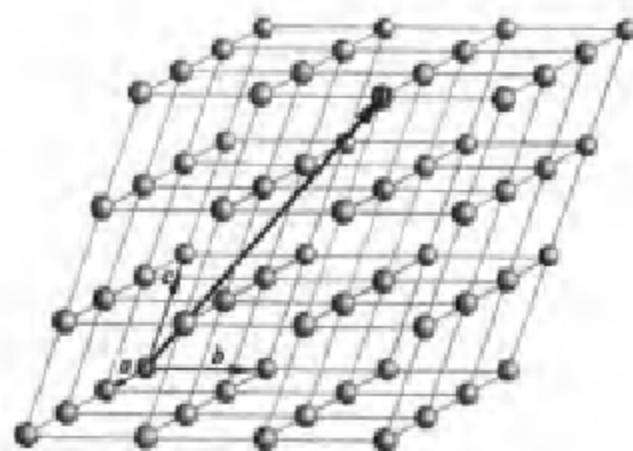


图 6-38 点阵点指标的确定

(2) 直线点阵 MN , 指标为 $[121]$ (图 6-39)

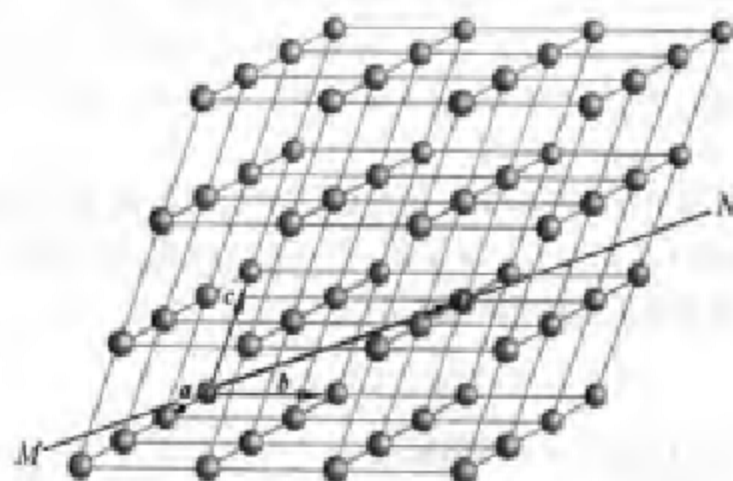


图 6-39 直线点阵指标的确定

(3) 晶面 (010) (图 6-40)

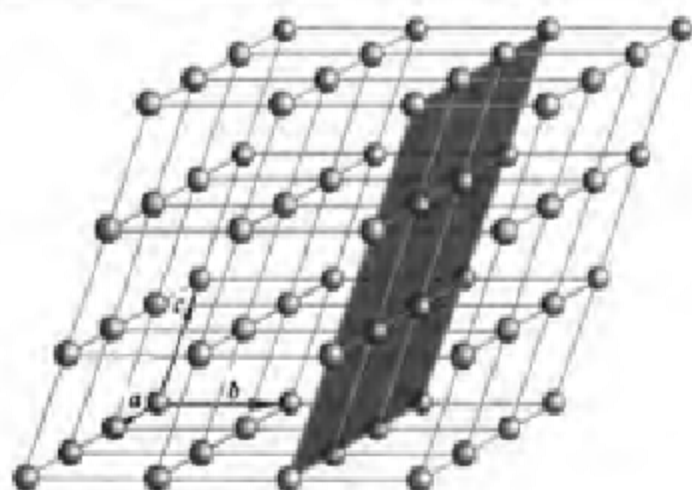


图 6-40 晶面指标的确定

对于指定的晶面,可以利用下列公式计算相邻晶面的晶面距(不过,这样计算的结果是针对简单格子而言,对于带心格子的某些晶面,需要再乘一个 $1/2$ 之类的系数):

$$\text{立方晶系: } d_{h^*k^*l^*} = a[h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\text{六方晶系: } d_{h^*k^*l^*} = \left[\frac{4}{3a^2}(h^{*2} + h^*k^* + k^{*2}) + \frac{l^{*2}}{c^2} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\text{正交晶系: } d_{h^*k^*l^*} = \left[\frac{h^{*2}}{a^2} + \frac{k^{*2}}{b^2} + \frac{l^{*2}}{c^2} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

6.6 X射线衍射法

晶体的周期性结构能够对 X 射线产生衍射效应。X 射线衍射法于 1912 年问世,到 20 世纪 40~50 年代,许多有代表性的无机物和有机物的晶体结构已被测定,总结出一系列结构化学规律,阐明固体物理的许多效应。近一个世纪来,晶体的 X 射线衍射取得了极为丰富的成果。计算机技术的发展促进了衍射实验和数据处理的自动化,更使 X 射线衍射法如虎添翼,成为人类认识物质微观结构的重要途径和化学、物理学、材料学、矿物学、冶金学、生物学等科学技术的基础。

6.6.1 X 射线的产生及晶体对 X 射线的衍射

1. X 射线的发生(图 6-41)

- (1) 高速电子流冲击金属阳极,原子内层低能级的电子被击出;
- (2) 高能级电子跃迁到低能级补充空位,多余能量以 X 射线的形式

放出。

2. X射线与晶体的作用

(1) 大部分透过；

(2) 非散射能量转换：热能，光电效应；

(3) 散射：不相干散射，相干散射。

晶体的X射线衍射效应利用的是相干散射，次生射线与入射线的位相、波长相同，而方向可以改变。

3. X射线晶体学的两大基石

衍射方向 衍射方向由点阵周期性相联系的结构基元或晶胞

所散射的次生X射线之间的相互干涉来决定，涉及的是衍射的有无问题。

衍射强度 主要关心由结构基元或晶胞内部无点阵周期性相联系的原子或电子散射的次生X射线之间的相互干涉造成的衍射强弱问题。

当然，衍射强度也会涉及到衍射的有无。例如，系统消光就是在满足衍射方向要求的情况下出现的衍射强度为零的现象。这种衍射有无的问题是强弱的极限情况，也可以从衍射强度公式计算出来。

这两方面的问题并不是互不相关的，因为衍射强度也与衍射方向有关，即不同方向的衍射有不同的强度。

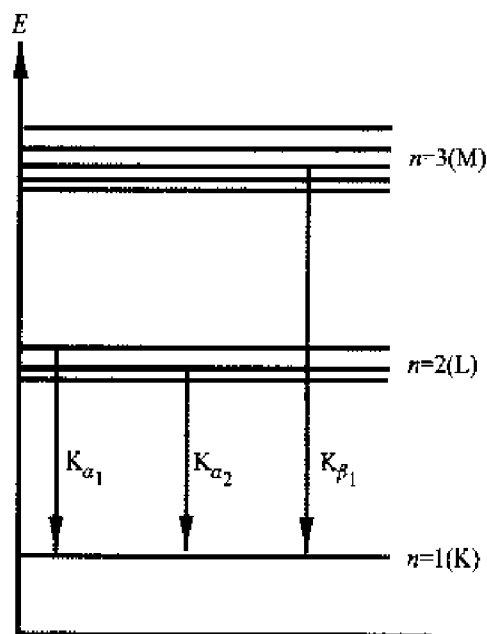


图 6-41 X射线的发生

6.6.2 衍射方向与晶胞参数

1. Laue 方程

Laue 方程是联系衍射方向与晶胞大小、形状的方程。它的出发点是将晶体的空间点阵分解成 3 组互不平行而相互贯穿的直线点阵，然后逐一考察每一组直线点阵上的衍射条件，各得到一个方程，整个空间点阵上就有 3 个形式相似的方程，构成一个方程组。下面介绍 Laue 方程组的推导。

设 X 光入射在平行于晶胞单位矢量 \mathbf{a} 的直线点阵上，入射线单位矢量 \mathbf{S}_0 与直线点阵形成入射角 α_0 。

若要各个点阵点散射的球面波能够相互加强，表现为衍射，相邻点阵点的波程差必须等于波长的整数倍。衍射线单位矢量 \mathbf{S} 与直线点阵形成衍射角 α 。

表示这种衍射条件的就是 Laue 方程。图解如下(图 6-42)。

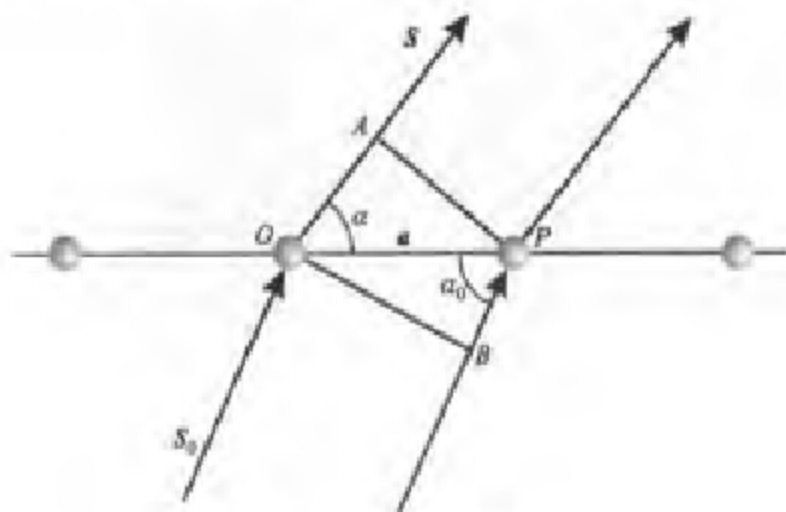


图 6-42 Laue 方程的推导

相邻两个点阵点 O 与 P 的波程差 = $OA - BP$, 其中 $OA = a \cdot S$, $BP = a \cdot S_0$,

Laue 方程矢量式: $a \cdot S - a \cdot S_0 = a \cdot (S - S_0) = h\lambda$

三角函数式: $a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda$

(衍射指标 h 为零和正、负整数)

依此类推, 另外两组直线点阵上也有类似的方程, 只是晶胞单位矢量、入射角与衍射角、衍射指标在 3 个方程中相互独立。于是构成 Laue 方程组:

矢量式:

$$\begin{cases} a \cdot S - a \cdot S_0 = a \cdot (S - S_0) = h\lambda \\ b \cdot S - b \cdot S_0 = b \cdot (S - S_0) = k\lambda \\ c \cdot S - c \cdot S_0 = c \cdot (S - S_0) = l\lambda \end{cases}$$

三角函数式:

$$\begin{cases} a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda \\ b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda \\ c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda \end{cases}$$

衍射指标 h, k, l 为整数(但并不都是互质整数), 决定了衍射方向的分立性, 即只有某些特定方向上才会出现衍射。

Laue 衍射圆锥的形成 与直线点阵成某一衍射角 α 的衍射线, 并不仅仅在一个方向上。显然, 以直线点阵为轴线而与直线点阵夹角为 α 的锥面上任何一条直线都满足 Laue 方程, 这就围成直线点阵上的衍射圆锥, 每个衍射圆锥对应衍射指标 h 的一个值, 所有可能的 h 形成有限多个衍射圆锥(图 6-43)。

空间点阵中衍射线的形成 真实的衍射是在空间点阵结构中发生的, 必须同时满足 Laue 方程组中的 3 个方程。由于 $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$,

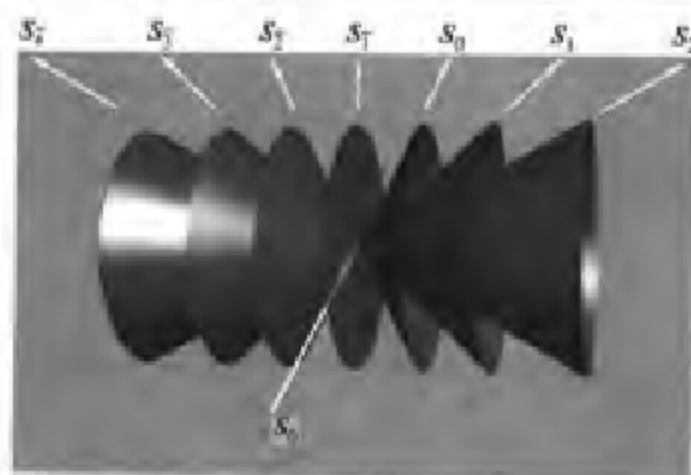


图 6-43 直线点阵上的衍射圆锥

使独立变量少了一个。必须再引入一个额外的变量,如变化波长或变化入射线方向才能使 Laue 方程组有解。不同的实验技术用不同的方法引入变量(见表 6-6 的黑体字)。

表 6-6 晶体 X 射线衍射的 3 种实验方法

	样品	X 射线	晶体安置方式	胶片安置方式
劳厄法	单晶	白色射线	静止	平面
回转法	单晶	特征射线	回转	圆柱状
粉末法	多晶	特征射线	静止(或回转)	圆柱状

当 Laue 方程组被满足时,相当于 3 个方向直线点阵的衍射圆锥交于一条直线,这就是要记录的衍射线;衍射线方向即为衍射线单位矢量 S (图 6-44)。

所以,尽管 3 组直线点阵上都有衍射圆锥,但对于一粒单晶样品来说,感光胶片上记录下的并不是衍射圆锥在胶片上形成的圆环,而是每 3 个特定的衍射圆锥相交成的衍射线在胶片上形成的衍射点。不同的衍射 hkl 都是由特定的衍射圆锥相交形成的,所以,这样的衍射线有许多条,记录下来的衍射点也就有许多。

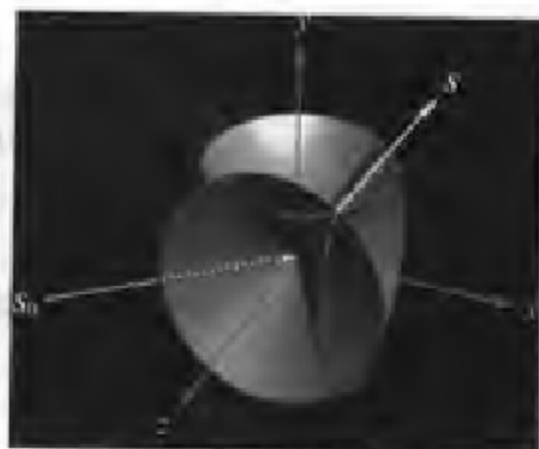


图 6-44 空间点阵中衍射线的形成

可以证明,当 Laue 方程组被满足时,衍射方向上任何两个点阵点的散射波都相互加强(但前提是这些点阵点要被平移群所概括。在带心点阵中,有些点阵点不能被平移群所概括,这将在系统消光一节中讨论):

$$\begin{aligned}\Delta &= T_{mp} \cdot (S - S_0) \\ &= ma \cdot (S - S_0) + nb \cdot (S - S_0) + pc \cdot (S - S_0) \\ &= m(h\lambda) + n(k\lambda) + p(l\lambda) \\ &= (mh + nk + pl)\lambda\end{aligned}$$

m, n, p 和 h, k, l 都是整数, $mh + nk + pl$ 当然是整数。所以,上式表明,被平移群 T_{mp} 联系着的任意两点之间的波程差 Δ 也必然是波长的整数倍。

等程面 联系衍射方向与晶胞大小、形状的另一方程是 Bragg 方程。它与 Laue 方程本质上是一致的。但着眼点是晶体分解成相互平行、间距相等的一族平面点阵,将衍射等效为平面点阵的反射,再考虑相邻平面点阵之间反射的加强条件。表示这一条件的就是 Bragg 方程。

但是,衍射等效为反射是有条件的:只有在等程面上,衍射才能等效地视为反射!所以,理解等程面概念是关键。那么,什么是等程面呢?

根据 Laue 方程,在空间点阵的 3 条直线点阵上,相邻两点的距离分别是 a, b, c ,波程差分别为 $h\lambda, k\lambda, l\lambda$ 。如果我们再从这 3 条直线点阵上各找一个点阵点,分别记作 R, S, T 。要求它们与原点 O 的距离分别为: $OR = (kl)a, OS = (hl)b, OT = (hk)c$ 。用 $h\lambda, k\lambda, l\lambda$ 取代 a, b, c ,就分别求出了 R, S, T 点与原点 O 之间的波程差,结果都等于 $(hkl)\lambda$ 。

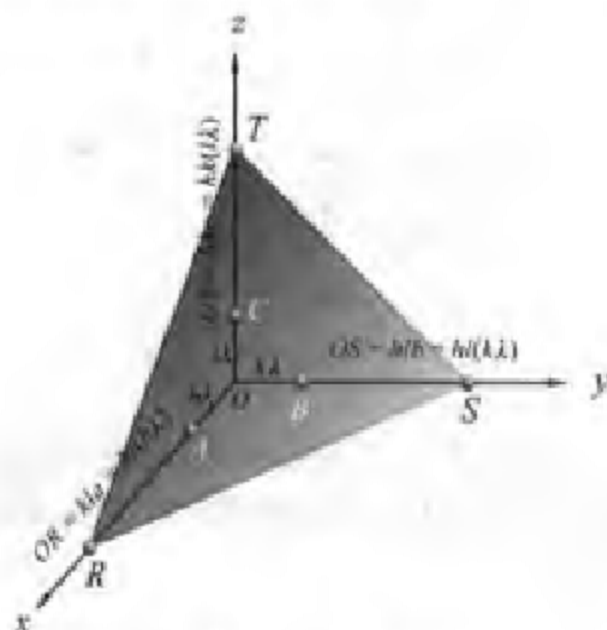


图 6-45 等程面

这表明 R, S, T 三点之间没有波程差。进而,由这三点决定的平面点阵上任何两点都没有波程差,是一个所谓的等程面(图 6-45)。

等程面的重要性在于:只有入射在等程面上的 X 光才会有类似于反射的表现,可以作为反射来处理。衍射等效为反射是有条件的,它们本质上是有所区别的:可见光照射到平面镜上产生反射,对入射角度并没有什么特殊要求,并且总是将入射线以等角度反射出去。衍射却不能这样无条件地等角反射。

等程面是相对于衍射指标而言,离开衍射指标谈论哪一族晶面是等程面,是完全没有意义的。那么,对于一种确定的衍射,什么样的晶面(或平面点阵)才能作为等程面呢?回答是:只有衍射指标与晶面指标对应地成同一整数倍 n 时,该晶面才能作为等程面。只要求出等程面的晶面指标,就可知确实如此。

根据等程面的定义可知,它的晶面截数是 kl, hl, hk , 倒易截数之比为

$$\frac{1}{kl} : \frac{1}{hl} : \frac{1}{hk} = h : k : l = nh^* : nk^* : nl^* = h^* : k^* : l^*$$

晶面指标为 $(h^* k^* l^*)$ 。可见,衍射指标 hkl 与晶面指标 $h^* k^* l^*$ 对应地成同一整数倍 n , 即 $h = nh^*, k = nk^*, l = nl^*$ (n 为正整数)。

一个等程面上各点之间都没有波程差,这已经很清楚了。但任何等程面都是相互平行的一族而不仅仅是一个,这些平行的等程面之间仍有波程差。图 6-46 表明,入射线、衍射线与晶面法线在同一平面内,相邻晶面的波程差为 $2d_{h^* k^* l^*} \sin \theta_{hkl}$ 。

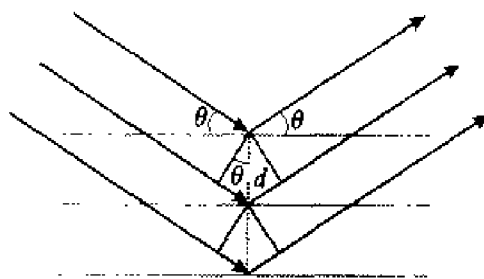


图 6-46 Bragg 方程的推导

其中, $d_{h^* k^* l^*}$ 是晶面 $(h^* k^* l^*)$ 的晶面距, θ_{hkl} 是入射角,也是衍射角。只有相邻等程面之间的波程差为波长的整数倍时,衍射才会发生。这一条件就是 Bragg 方程:

$$2d_{h^* k^* l^*} \sin \theta_{hkl} = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

n 是衍射级数。例如, n 等于 3 的衍射称为三级衍射。 n 的物理意义是通过

相邻晶面的波程差的波数,即波程差相当于波长的倍数。较大的 n 对应着较大的衍射角 θ_{hkl} 。但 $|\sin \theta_{hkl}| \leq 1$ 限定了 n 只可能取数目有限的几个正整数。可以证明,衍射级数 n 恰好是 hkl 与 $h^*k^*l^*$ 对应成比例的那个整数 n ,证明从略。

需要说明:为了方便初学者,本章沿用了 $(h^*k^*l^*)$ 和 hkl 这两套不同的符号区分晶面指标与衍射指标。好处是: $h^*k^*l^*$ 总是代表晶面指标的一组互质整数,而 hkl 代表衍射指标,是 $h^*k^*l^*$ 的一倍或几倍。

但在有些教科书或晶体结构分析文献中,通常将晶面指标记作 (hkl) 。加了括号的 hkl 为互质整数。按照这种习惯, Bragg 方程写为

$$2d_{(hkl)} \sin \theta_n = n\lambda$$

进而,这种 (hkl) 面上的所有 n 级衍射又都被视为 $(nh \ nk \ nl)$ 晶面上的一级衍射。例如,将真实的 (110) 晶面上发生的三级衍射——330 衍射,视为 330 晶面上发生的一级衍射。 (330) 并不一定是真实的晶面,而是所谓的“衍射面”。 d_{330} 只有 d_{110} 的 $1/3$ 。于是, Bragg 方程进一步被写成

$$2 \frac{d_{(hkl)}}{n} \sin \theta_n = \lambda, \text{ 或 } 2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

最后一式中 d_{hkl} 的下标去掉了括号,表示衍射面间距, hkl 是衍射指标。 $\sin \theta_n$ 与 $\sin \theta$ 相同,不过,从衍射指标中已能看出隐含的 n , θ_n 的下标就不需要了。

6.6.3 衍射强度与晶胞中原子的分布

衍射强度 I_{hkl} 既与衍射方向 hkl 有关,也与晶胞中原子分布(由分数坐标 x_j, y_j, z_j 表示)有关。

在 Laue 方程组或 Bragg 方程被满足的前提下,晶胞中不被周期性相联系的几套原子之间散射次生 X 射线的合作程度,会随着衍射方向的不同而不同(衍射方向虽有变化,但都满足 Laue 方程组或 Bragg 方程),这种差别通常造成衍射强度有强、弱之分,而不一定都是有、无之分。

另一种情况是:某些空间点阵型式或微观对称元素导致一些按 Laue 方程组或 Bragg 方程本来应当出现的衍射成群地消失了(虽然涉及的是衍射的有无,却不是因为 Laue 方程组或 Bragg 方程未被满足造成的),这种现象称为系统消光。

这两种情况是下面要讨论的主要内容。衍射的有无是强弱的极端情况,也可以通过计算衍射强度 I_{hkl} 来解决。由于衍射强度 I_{hkl} 正比于结构因子 F_{hkl} 的绝对值平方,所以,计算衍射强度首先需要计算结构因子 F_{hkl} 。

$$F_{\text{晶}} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

N 是晶胞中的原子数目。

推导:

原子 j 的位置矢量: $\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$

原子 j 与晶胞原点的波程差: $\Delta = \mathbf{r}_j \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = (hx_j + ky_j + lz_j)\lambda$

原子 j 与晶胞原点的位相差: $\alpha_j = 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$

$$\begin{aligned} \text{结构因子: } F_{\text{晶}} &= \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\alpha_j) \\ &= \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \end{aligned}$$

衍射方向对 $F_{\text{晶}}$ 的影响通过 hkl 体现; 晶胞中原子种类和分布对 $F_{\text{晶}}$ 的影响分别由原子散射因子 f_j 和原子分数坐标 x_j, y_j, z_j 来体现。

如前所述, 衍射强度 $I_{\text{晶}} \propto |F_{\text{晶}}|^2$, 求出结构因子就能计算衍射强度。这包括两种情况:

(1) 由带心点阵或微观对称元素引起的系统消光, 涉及的是衍射强度是否为零, 即衍射的有无。前者参见例 1 (立方体心的系统消光) 和例 2 (立方面心的系统消光); 后者参见例 3 (二重螺旋轴的系统消光)。

(2) 由结构基元内部没有周期性相联系的各原子相互干涉引起的强度变化, 它涉及的是衍射强度的大小, 即衍射的强弱。参见例 4 (CsCl 的衍射强度)。

例 1 立方体心在 $h+k+l$ 为奇数时发生系统消光。

以 100 衍射为例, 根据衍射指标的物理意义可知, OA 波程差为 λ , AD 波程差为 0, DP 波程差为 0 (注意: 任何两个不同点阵点之间总有几何距离, 却不一定有波程差!), 从而 OP 波程差为三者之和 λ 。体心 I 正好处于 OP 中点, 故 OI 波程差为 $\lambda/2$, IP 也是如此, 所以产生系统消光 (图 6-47)。

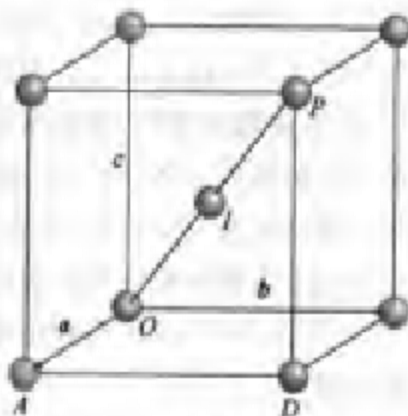


图 6-47 立方体心系统消光条件图解

用结构因子计算可得到同样的结果:

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f \exp[2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)] \\ &\quad + f \exp\left[2\pi i\left(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2}\right)\right] \\ &= f\{1 + \exp[\pi i(h+k+l)]\} \\ &= f\{1 + \cos[(h+k+l)\pi] + i \sin[(h+k+l)\pi]\} \end{aligned}$$

$h+k+l$ = 偶数时:

$$\sin[(h+k+l)\pi] = 0, \quad \cos[(h+k+l)\pi] = 1, \quad F_{hkl} = 2f$$

$h+k+l$ = 奇数时:

$$\sin[(h+k+l)\pi] = 0, \quad \cos[(h+k+l)\pi] = -1, \quad F_{hkl} = 0$$

常有初学者认为,系统消光是 Laue 方程组或 Bragg 方程没有被满足才引起的。这种理解是不正确的。前面曾证明:在 Laue 方程组被满足时,衍射方向上所有点阵点的散射波都相互加强,但前提是这些点阵点要能被平移群所概括,因为证明使用了平移群。

这暗示了有些点阵点可能不会被平移群所概括。事实确实如此。例如,对于立方体心点阵,要想表达体心,必须将平移群写成

$$T_{mp} = ma + nb + pc = a/2 + b/2 + c/2,$$

然而,平移群中的 m, n, p 只允许取整数(这不同于晶胞中原子位置矢量 r_i 中的 x_i, y_i, z_i)。既然平移群无法概括体心,体心就可能在某些衍射中不合作,引起系统消光。

面心也有类似的情况。

例 2 立方面心在 hkl 奇偶混杂时发生系统消光。

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f \left\{ \exp[2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)] \right. \\ &\quad + \exp\left[2\pi i\left(h \cdot 0 + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2}\right)\right] \\ &\quad + \exp\left[2\pi i\left(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot 0 + l \cdot \frac{1}{2}\right)\right] \\ &\quad \left. + \exp\left[2\pi i\left(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot 0\right)\right] \right\} \\ &= f\{1 + \exp[i\pi(k+l)] + \exp[i\pi(h+l)] + \exp[i\pi(h+k)]\} \\ &= f\{1 + \cos[(k+l)\pi] + \cos[(h+l)\pi] + \cos[(h+k)\pi]\} \end{aligned}$$

当 hkl 奇偶混杂时,三者中不外乎是一奇两偶或一偶两奇。从而 $(k+l)$, $(h+l)$, $(h+k)$ 总是两奇一偶(以下三角形顶点处为衍射指标,边上为两个衍射指标之和):



于是,上述3个余弦函数值总有2个 (-1) , 1个 $(+1)$ 。从而()中4项之和为零, F_{hkl} 为零,衍射强度也为零。这就是立方面心点阵在 hkl 奇偶混杂时产生系统消光的原因。

例3 c 方向的 2_1 处于 $x=y=0$ 时的系统消光。

晶胞中由该轴联系着的每一对原子的坐标为

$$x, y, z \leftrightarrow \bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$$

代入结构因子公式,得

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N/2} f_j \left\{ \exp[2\pi i(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)] + \exp\left[2\pi i\left(h \cdot \bar{x}_j + k \cdot \bar{y}_j + l \cdot \left(z_j + \frac{1}{2}\right)\right)\right] \right\}$$

对于该螺旋轴,直线点阵指标 $[hkl] = 00l$, 即 $h=0, k=0, l=l$:

$$\begin{aligned} F_{00l} &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp[2\pi i \cdot lz_j] \left[1 + \exp\left(2\pi i \cdot \frac{l}{2}\right) \right] \\ &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp[2\pi i \cdot lz_j] \left[1 + \exp\left(i2\pi \cdot \frac{l}{2}\right) \right] \\ &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp[2\pi i \cdot lz_j] \left\{ 1 + \left[\cos\left(2\pi \cdot \frac{l}{2}\right) + i \sin\left(2\pi \cdot \frac{l}{2}\right) \right] \right\} \end{aligned}$$

当 l 为偶数时, $l/2 = \text{整数 } n, n$ 为奇数或偶数: $\cos(2n\pi) = 1, \sin(2n\pi) = 0$:

$$1 + [\cos(2n\pi) + i \sin(2n\pi)] = 2$$

$$F_{00l} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp[2\pi i \cdot lz_j]$$

当 l 为奇数时, $l/2 = \text{半整数即 } n/2, n$ 为奇数: $\cos(n\pi) = -1, \sin(n\pi) = 0$:

$$1 + [\cos(n\pi) + i \sin(n\pi)] = 0, F_{00l} = 0$$

例4 CsCl 衍射强度。

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= f_{\text{Cs}} \exp[2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)] \\
 &\quad + f_{\text{Cl}} \exp\left[2\pi i\left(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2}\right)\right] \\
 &= f_{\text{Cs}} + f_{\text{Cl}} \exp[\pi i(h + k + l)]
 \end{aligned}$$

$h + k + l = \text{偶数时}, F_{hkl} = f_{\text{Cs}} + f_{\text{Cl}};$

$h + k + l = \text{奇数时}, F_{hkl} = f_{\text{Cs}} - f_{\text{Cl}}。$

(若交换 Cs 与 Cl, 则 $h + k + l = \text{奇数时}$ 得到 $F_{hkl} = f_{\text{Cl}} - f_{\text{Cs}}$, 这似乎是一个不同的结果。其实不然, 因为衍射强度 I_{hkl} 正比于 $|F_{hkl}|^2$ 而不是正比于 F_{hkl} 本身)。

6.6.4 多晶粉末衍射

多晶粉末衍射是一种重要的结构测定手段。在得不到很好的单晶样品的情况下尤其如此。顾名思义, 粉末衍射是利用晶体粉末作为样品。这些肉眼看去似乎不像晶体的粉末, 实际上仍然是一粒粒微小的晶体。

用照相法得到的粉末衍射图不同于单晶的 Laue 图或回转图: 粉末衍射图不是明显分立的衍射点, 而是衍射圆锥在感光胶片上形成的同心圆图案 (通常用环状胶片, 记录的是同心圆图案的一部分)。但这里所说的衍射圆锥与单晶直线点阵上的衍射圆锥是两个不同的概念 (已知, 单晶任一直线点阵上的衍射圆锥都不会在胶片上感光形成圆环, 而是以 3 组直线点阵上衍射圆锥的交线——衍射线来感光, 形成衍射点)。

对粉末衍射圆锥的成因可以解释如下: 一粒粉末是一粒小单晶, 在满足 Bragg 方程时产生某种衍射 hkl , 形成一条衍射线, 感光记录为一个衍射点 (图 6-48)。

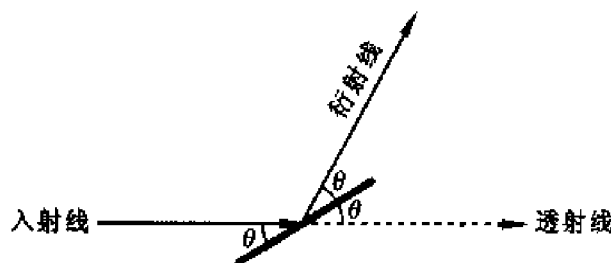
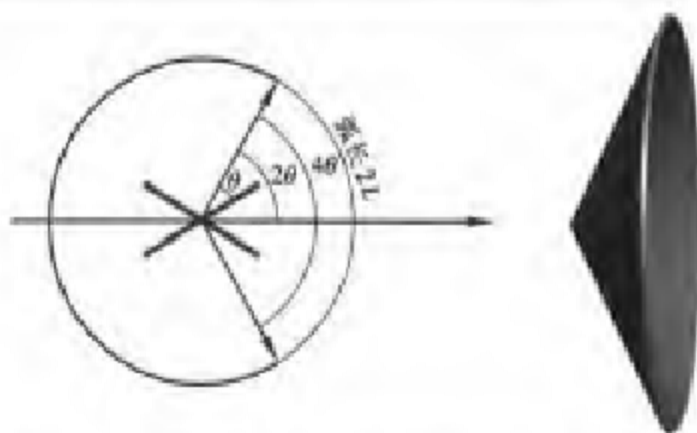


图 6-48 一粒粉末产生的某种衍射 hkl , 形成一条衍射线

样品中有极大数量的粉末, 在空间随机取向, 结果有许多粉末中都有同一族平面点阵以相同的衍射角 θ (同一衍射级数) 围绕着入射线。它们的衍射线围成 4θ 的衍射圆锥 (图 6-49)。

以上只考虑了某种晶面上的某一级衍射。实际上, 满足衍射条件的有多种晶面的多级衍射, 形成大小不等的许多圆锥 (4θ 等于 180° 的圆锥展成

图 6-49 大量粉末的某一种衍射 hkl , 形成一个衍射圆锥

平面)。粉末衍射实验要记录的就是这些圆锥的衍射角 θ 及其衍射强度 I 。

粉末衍射实验常用两种方法:照相法与衍射仪法。目前主要是衍射仪法。

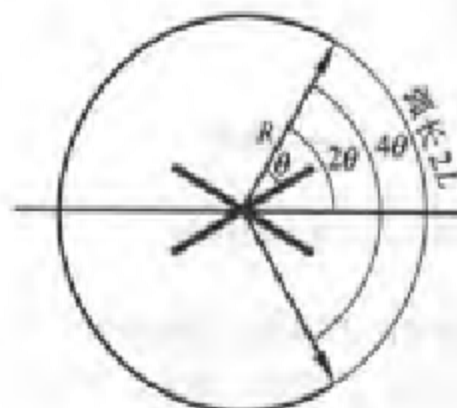
1. 照相法

若用平面胶片放在圆锥前面,可感光形成一系列同心圆,但难以记录大角度衍射。为此,用条状胶片围成圆筒,将粉末样品置于中心。这种收集粉末衍射数据的方法称为多晶衍射照相法,得到的图形称为粉末图,上面是一系列“括号”,然后变为直线,进而变成反向“括号”(图 6-50)。



图 6-50 大量粉末的各种衍射,相应地形成各个衍射圆锥

由这些“括号”可以计算相应的衍射角,经处理后得到晶胞参数。从任何一个衍射圆锥都很容易看出以下数学关系(图 6-51):



$$4\theta_{\text{max}} R = 2L, \theta_{\text{max}} = \frac{2L}{4R} = \frac{L}{2R}$$

$$\theta_{\text{max}} = \frac{180^\circ}{\pi} \times \frac{L}{2R} = 57.3^\circ \frac{L}{2R}$$

若将相机直径 $2R$ 定为 57.3 mm , 则

$$\theta_{\text{max}} = 57.3^\circ \frac{L}{57.3 \text{ mm}} = \left(\frac{L}{\text{mm}} \right)^\circ$$

图 6-51 多晶粉末照相法原理

由立方晶系的 $(h^2 + k^2 + l^2)$ 数列就能判别其点阵型式,但要进一步计算出晶胞内容,还需要将每个 $(h^2 + k^2 + l^2)$ 分解为 hkl ,这一步骤称为“指标化”,可以用“凑数法”求出。

图 6-52 给出立方晶系 3 种点阵型式的指标化结果,从中不难看出以上所讲的特征(为简单起见,将条状胶片上括弧形的衍射环纹画成了短竖线,短竖线位置对应于“括弧”最凸出的位置)。

实例

样品: Cu $\theta_{\text{弧距}} = 2L/(4R)$, $\theta_{\text{度}} = (180^\circ/\pi)[2L/(4R)]$,
 $2R = 57.3 \text{ mm}$, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$

No.	$2L$	$\theta_{\text{度}}$	$\sin^2 \theta$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$(\lambda/2a)^2$ $= \sin^2 \theta / (h^2 + k^2 + l^2)$
1	44.0	22.0	0.140 3	3	111	0.046 8
2	51.4	25.7	0.188 1	4	200	0.047 0
3	75.4	37.7	0.374 0	8	220	0.046 8
4	90.4	45.2	0.503 5	11	311	0.045 8
5	95.6	47.8	0.548 8	12	222	0.045 8
6	117.4	58.7	0.730 1	16	400	0.045 6
7	137.0	68.5	0.685 7	19	331	0.045 6
8	145.6	72.8	0.912 6	20	420	0.045 6
0.046 1(由此求 a)						

2. 衍射仪法

多晶衍射仪法不用胶片记录衍射圆锥,而是利用计数管和计数放大测量系统,将接收的衍射光转换成正比于衍射光强的讯号(图 6-53)。

样品放在衍射仪圆的中心,计数管始终对准中心。当样品转过 θ 角时,计数管必须转过 2θ 。

同步转动的记录仪逐一记录各衍射线强度,在记录纸上画出曲线。横坐标为 2θ ,纵坐标为衍射线强度。

由多晶衍射得到的基本数据是衍射面间距和衍射强度,即“ $d-I$ ”值。每种晶体都有一套特征的“ $d-I$ ”值,可进行物相分析。单个物相的定性分析常常利用 JCPDS 衍射卡片。通过指标化可以计算晶胞参数,由系统消光规律可求得点阵型式,等等。

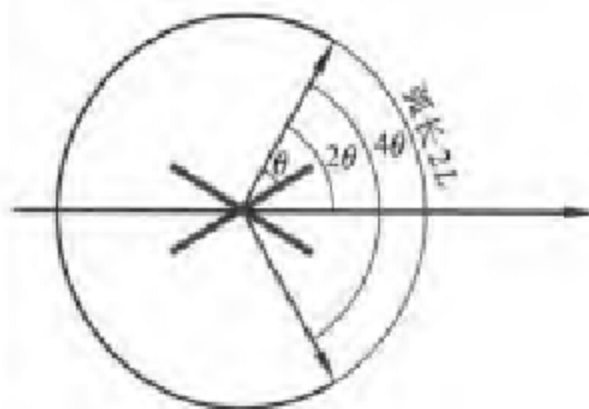


图 5-33 多晶衍射仪及衍射仪法

习 题

(本章习题有些晶体结构可从 CD 中查出)

5.1 选择题

- (1) 晶体等于
 - (A) 晶胞+点阵
 - (B) 特征对称要素+结构基元
 - (C) 结构基元+点阵
- (2) “六方晶系”这个名称表明其
 - (A) 晶胞形状为六棱柱
 - (B) 晶体中有 6 次对称轴
 - (C) 晶胞中含 6 个结构基元
- (3) 下列哪两种晶体具有不同的点阵型式:
 - (A) NaCl 与 CsCl
 - (B) NaCl 与 CaF_2
 - (C) NaCl 与立方 ZnS
- (4) Bravais 格子不包含“四方底心”和“四方面心”,是因为它们其实分别是
 - (A) 四方简单和四方体心
 - (B) 四方体心和四方简单
 - (C) 四方简单和立方面心
- (5) 某晶面与晶轴 x, y, z 轴相截,截数分别为 4, 2, 1, 其晶面指标是
 - (A) (124)
 - (B) (421)
 - (C) (1/4, 1/2, 1)
- (6) 下列哪种性质是晶态物质所特有的:
 - (A) 均匀性
 - (B) 各向异性
 - (C) 旋光性
- (7) 与结构基元相对应的是
 - (A) 点阵点
 - (B) 素向量
 - (C) 复格子
- (8) 点阵是
 - (A) 有规律地排布的一组点

- (B) 按连接其中任意两点的向量平移而能复原的无限多个点
(C) 只沿特定方向平移而能复原的有限数目的点
- (9) 金刚石与立方 ZnS
(A) 点阵型式都是立方面心
(B) 点阵型式都是立方简单
(C) 点阵型式不同
- (10) 在某立方晶体的 X 衍射粉末图上发现, $h+k+l = \text{奇数}$ 的衍射产生了系统消光, 这种晶体具有下列哪种点阵:
(A) 立方体心 (B) 立方简单 (C) 立方面心
- (11) “CsCl 型晶体的点阵为立方体心点阵”这一表述
(A) 正确
(B) 不正确, 因为立方体心不是一种点阵
(C) 不正确, 因为 CsCl 型晶体的点阵为立方简单点阵
- (12) 六方晶胞的形状是
(A) 六棱柱
(B) 6 个顶点的封闭凸多面体
(C) $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ 的平行六面体
- (13) 空间格子共有多少种形状和型式:
(A) 8, 32 (B) 7, 14 (C) 4, 5
- (14) 划分正当格子的第一条标准是
(A) 平行六面体 (B) 尽可能高的对称性 (C) 尽可能少的点阵点
- (15) 空间格子中, 顶点、棱心、面对格子的贡献分别为
(A) $1/8, 1/4, 1/2$ (B) $1, 1, 1$ (C) $1, 1/2, 1/4$
- (16) 当 Laue 方程被满足时, 空间点阵中被平移群 $T_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ 所概括的任意两点阵点之间的波程差的波数为
(A) $mh + nk + pl$ (B) $m + n + p$ (C) $h + k + l$
- (17) 晶面作为等程面的条件是
(A) $h = nh^*, k = nk^*, l = nl^*$ (n 为整数)
(B) $h = mh^*, k = nk^*, l = pl^*$ (m, n, p 为整数)
(C) $h = rh^*, k = sk^*, l = tl^*$ (r, s, t 为分数)
- 6.2 几何学中的正方体必然有 3×4 , 而立方晶系的特征对称要素却规定为沿体对角线的 4×3 。为什么? 试举例说明。
- 6.3 写出立方 ZnS 晶胞中离子的分数坐标。
- 6.4 为什么在分子中使用映轴, 而在晶体中使用反轴?
- 6.5 分子的点群与该分子所形成的晶体的点群, 是否总是保持一致?
- 6.6 为什么说在一个平面点阵中素格子的取法有无限多种而面积相同?
- 6.7 结构基元和晶胞有什么不同? 它们分别对应于点阵的什么内容?
- 6.8 在 14 种 Bravais 格子之外, 将你能想到的更多的格子型式画出来, 逐一检查它们为什么不能被作为 Bravais 格子。

- 6.9 Laue 方程中的衍射指标和 Bragg 方程中的衍射级数分别具有什么样的物理意义?
- 6.10 在 Laue 方程中, 当 a 与 s 的夹角为 α 时, 相应的衍射圆锥为 2α ; 然而用 Bragg 方程解释多晶衍射时, 若衍射角为 θ , 相应的衍射圆锥却为 4θ , 为什么?
- 6.11 在多晶衍射法中, 当样品转动 θ 时, 计数器为什么要转动 2θ ?
- 6.12 举例说明: 两个不同的点阵点之间必然有几何距离, 但对 X 光的衍射却不一定有波程差。
- 6.13 试计算 CaF_2 晶体的结构因子。
- 6.14 晶体是理想的中子单色器, 可以从反应堆释出的中子束萃取单一能量的中子。如果入射中子束与一族晶面距为 110 pm 的晶面成 30° 时产生一级衍射, 萃取出的中子能量是多大?
- 6.15 对某立方晶系 AB 型金属氧化物, 用波长为 $\lambda = 154.18 \text{ pm}$ 的 X 射线得到粉末衍射图, 各衍射线的 θ 角如下表。

线号	$\theta(\text{度})$	$\sin^2 \theta$	$h^2 + k^2 + l^2$	$\lambda^2 / (4a^2)$
1	18.488			
2	21.472			
3	31.180			
4	37.373			
5	39.343			
6	47.045			
7	52.903			
8	54.930			

- (1) 计算并填写上述表格;
- (2) 判断该晶体的点阵型式;
- (3) 计算晶胞常数 a 。

第七章 金属晶体与离子 晶体的结构

Chapter 7 The Structure of Metallic and Ionic Crystals



进入元素周期表这个王国,我们就会发现,由上到下、从左到右,大约80%是金属元素的领地。它们不仅是王国中最大的家族,而且在现代工业和新材料、新技术研究中具有至关重要的作用,尽管有些金属已被人类使用了至少三千年。

金属具有许多特有的属性。例如,很高的导电性和导热性,导电时不发生化学变化;对光的反射系数很大,不透明而呈现特有的所谓“金属光泽”;大多数金属有很高的机械强度和延展性,例如,金可以制成厚度为 10^{-6} m的半透明金箔,拉成 5×10^{-7} kg/m的金丝;金属还可以形成合金,等等。

使金属原子结合成金属的作用是金属键。金属键可以被看作是高度离域的共价键,成键电子可在整个金属中流动。然而,金属键没有饱和性和方向性,这与共价键显著不同。金属晶体的物理性质和结构特点都与金属键密切相关。

下面首先扼要介绍与金属键有关的能带理论,它有助于理解金属的物理性质。

7.1 金属能带理论

固体能带理论的主要内容是关于晶体的量子理论。对于金属中的能带,常见的是“近自由电子近似(NFE)”模型和“紧束缚近似(TBA)”模型。前者是先把金属中的电子看成是完全自由的,然后再考虑晶格周期性势场的调制。后者把金属看成是 N 个原子规则排列成的近乎无限的巨大分子,相邻原子的轨道重叠,组成属于整块金属的 N 个非定域分子轨道。随着 N 趋于无限大,能带总宽度逐渐增大,但仍保持有限值,因此能级间隔趋于零,称为能带。这可以看作是分子中LCAO-MO的推广。虽然NFE比TBA更适用于简单金属,但TBA更具有化学特色,所以,下面给出TBA的示意图(图7-1)。

每个能带有一定的能量范围。相邻原子之间内层轨道重叠少,形成的能带较窄;价层轨道重叠多,形成较宽的价带;激发能级也能形成能带。

各个能带按能量高低排列起来成为能带结构。电子只能填充在各能带的能级上。

如果按电子填充情况来看:

(1) 已充满电子的能带叫作满带。原子内层轨道能级分裂后形成的能带,其中各能级都是满带,不过,通常不关心它们。

(2) 部分填充电子的能带叫导带(因为存在导带才能导电)。价带可能是满带,也可能是导带。

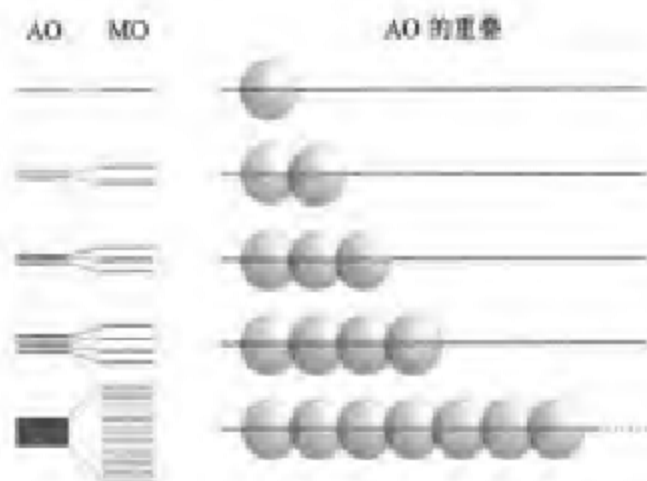


图 7-1 分子轨道演变成能带的示意图

(3) 没有填充电子的能带叫空带。激发能级形成的能带通常情况下是空带,但价电子可能被激发到空带中而参与导电,所以通常把空带也叫做导带或自由带。

(4) 满带与导带之间的间隙不允许电子存在,称为禁带,其宽度称为禁带宽度 E_g (当然,其他能带之间也有不允许电子存在的间隙,但通常不关心这些间隙)。

(5) 电子在能带中填充的最高能级称为费米能级 E_F 。

下面用能带理论说明金属晶体的导电性,顺便与绝缘体和半导体的能带结构作一比较。

导体的能带结构特征是具有导带。

在 Na 的能带结构中,1s, 2s, 2p 能带都是满带,而 N 个 3s 原子轨道组成的 3s 能带中只有 N 个电子,填充了其中 $N/2$ 个轨道,所以 3s 能带是部分填充电子的能带,即导带(图 7-2)。

Mg 的 3s 能带虽已填满,但与 3p 空带重叠,总体看来也是导带(图 7-3)。

为了与金属相对照,不妨顺便看看绝缘体和半导体的能带结构。

绝缘体的特征是只有满带和空带,且二者之间的禁带宽度 E_g 超过 5 eV,在一般电场条件下,难以将满带电子激发入空带,因此不能形成导带(图 7-4)。

半导体也只有满带和空带,但 E_g 小于 3 eV,易受光或热激发使满带中部分电子跃迁到空带,形成导带而导电(图 7-5)。

以上用能带理论讨论了金属晶体的电子结构特征。下面将把注意力集中于金属晶体中原子的堆积方式。

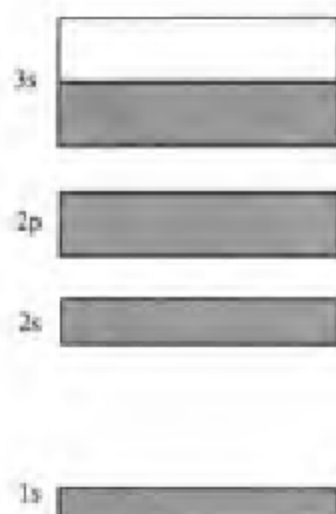


图 7-2 单价金属 Na 的能带结构

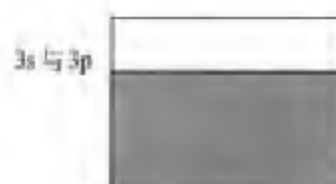


图 7-3 金属 Mg 的能带结构

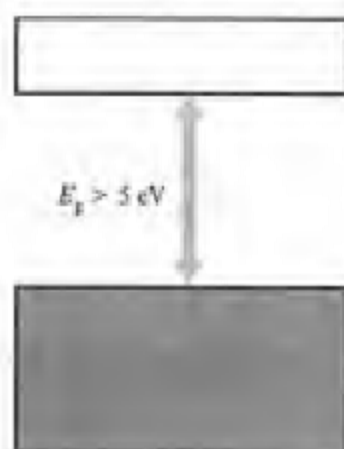


图 7-4 绝缘体的能带结构

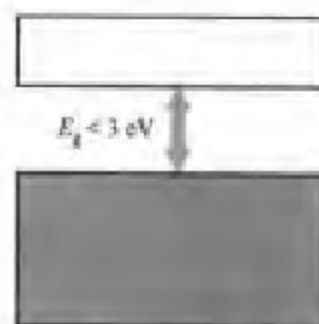


图 7-5 半导体的能带结构

7.2 金属单质的晶体结构

如前所述,金属是个大家族,在周期表中占了大约 80%。然而有趣的是,金属单质的晶体结构却比较简单。早在 1665 年,胡克就用堆枪弹的方法来模拟晶体的特有形状。250 年后,人们终于发现,从某一方面讲,他这种做法对于常见金属单质的晶体结构倒是相当形象的模拟。

金属单质晶体结构的这种简单性也与金属键密切相关。由于金属键没有方向性和饱和性,大多数金属元素按照等径圆球密堆积的几何方式构成金属单质晶体,主要有立方面心最密堆积、六方最密堆积和立方体心密堆积 3 种类型。这使得描述金属单质晶体结构变得非常容易。

7.2.1 等径圆球最密堆积与 A_1, A_3 型结构

等径圆球要以最密集的方式排成一行(密置列),进而并置成一层(密置层),再叠成两层(密置双层),都只有图 7-6 所示的一种方式。

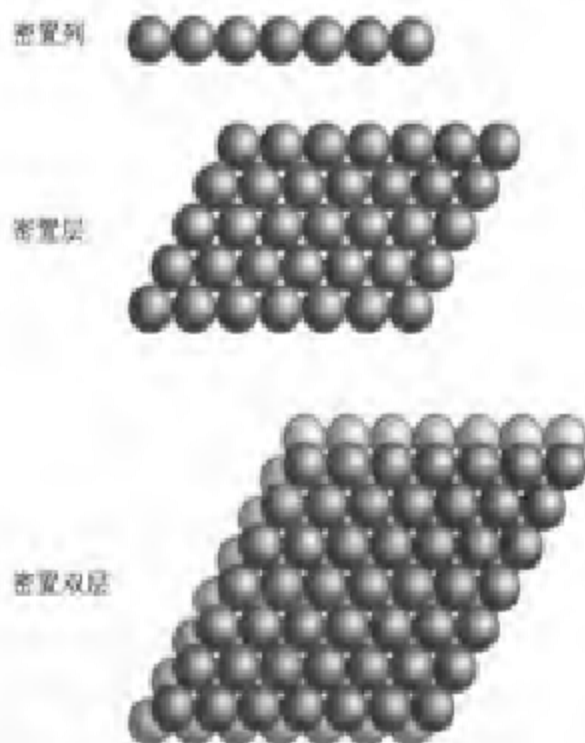


图 7-6 等径圆球密置列、密置层和密置双层

(说明:本章金属单质晶体的每一幅球堆积图上,球都是同种原子,色调只用来区别不同的密置层或不同环境。)

密堆积 如果有许多密置层叠起来,形成密堆积,又会是什么样呢? 我们不妨先考察一个密置层的结构特点。

从一个密置层上,可以看出这样几点:

(1) 层上有 3 个特殊位置:球心投影 A、上三角凹坑 B 和下三角凹坑 C (图 7-7)。我们不妨以该层为参照层,称之为 A 层(有的教科书以小写字母代表三角形凹坑位置。由于这些凹坑将会作为新一层的球心投影,所以,本章对球心投影和三角形凹坑位置一律采用大写字母,从上下文不难区分其含义)。

(2) 若第二层要叠加到 A 层上,它的各个球都要寻找 A 层的凹坑 B 或 C,以达到稳定状态;而且,一旦有一个球置入凹坑 B,则其余的球只能都置于 B(即第二层的球心投影在第一层的 B 处),故称第二层为 B 层;当然,若

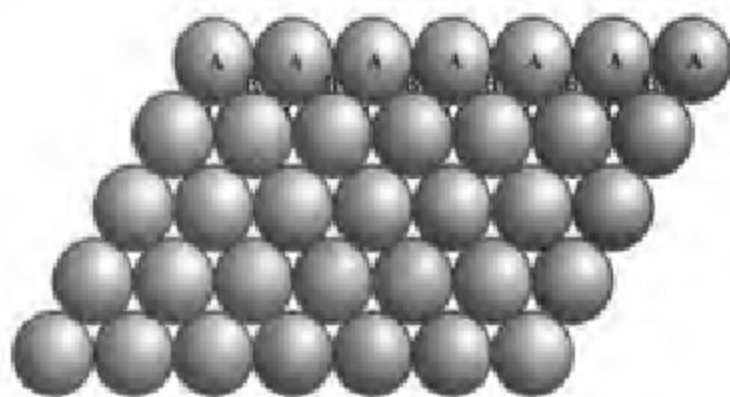


图 7-7 密置层上的 3 个特殊位置

第二层某个球一开始置入凹坑 C, 则第二层就是 C 层。但由于上下三角只是相对而言, 所以总可以称第二层为 B 层。不过, 无论如何, 第二层既不会是 A, 也不可能同时占据凹坑 B 与 C。所以, 两个相邻层不会同名, 同一个密置层也不会有两个名称。

(3) 第三层叠加到第二层 B 上时, 当然不可能为 B, 而只可能为 C 或 A。

(4) 由于第一层只有 3 个特殊位置 A, B, C, 所以, 无论叠加多少密置层, 其球心投影到第一层也不外乎这 3 个位置, 换言之, 密置层最多只有 A, B, C 三种; 又因相邻层不会同名, 所以, 密置层最少有 A, B 两种(你可能在文献中看到有些密置层标记为 H, 那是另一套表示法, 若某层的上下两层相同, 则把中间这一层记作 H, 否则记作 C)。

(5) 若以后各层均按此方式循环, 每三层重复一次, 或每两层重复一次, 就只会产生两种结构:

(i) ABCABC..., 即每三层重复一次, 这种结构称为 A_1 型(图 7-8 左图), 从中可以取出立方面心晶胞;

(ii) ABABAB..., 即每两层重复一次, 称为 A_2 型(图 7-8 右图), 可取出六方晶胞。

这两种最密堆积是金属单质晶体的典型结构, 将重点讨论。

(6) 尽管密置层最多只有 A, B, C 三种, 但它们也可能不按 A_1

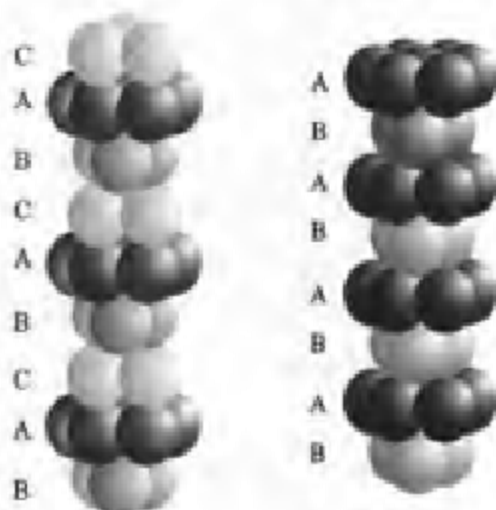


图 7-8 ABCABC... 与 ABABAB... 堆积

或 A_2 那样循环,就是说,还有其他不规则的最密堆积方式,如: $ABAC\cdots$, $ABABCBCAC\cdots$, $ABACABAC\cdots$, $ABCBACBC\cdots$, 等等。但本书不讨论它们。

下面重点讨论 A_1 和 A_2 型最密堆积。

先看 A_2 型最密堆积。垂直于 $ABAB\cdots$ 层来观察,前 3 层(ABA)如图 7-9 所示。

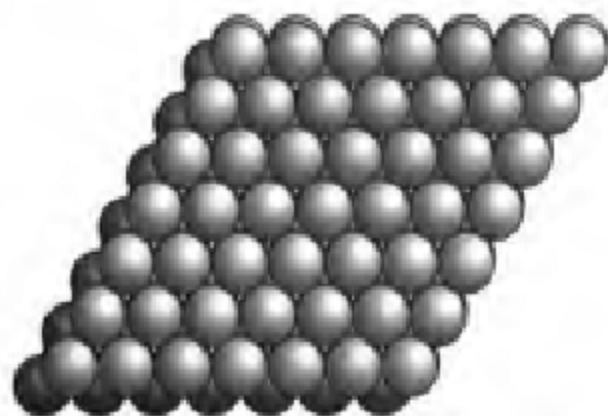


图 7-9 A_2 型最密堆积(垂直于密置层观察)

现在从另一角度看,这种堆积形成后,从中可以划分出什么晶胞? 我们可以直观地看出是六方晶胞(图 7-10)。

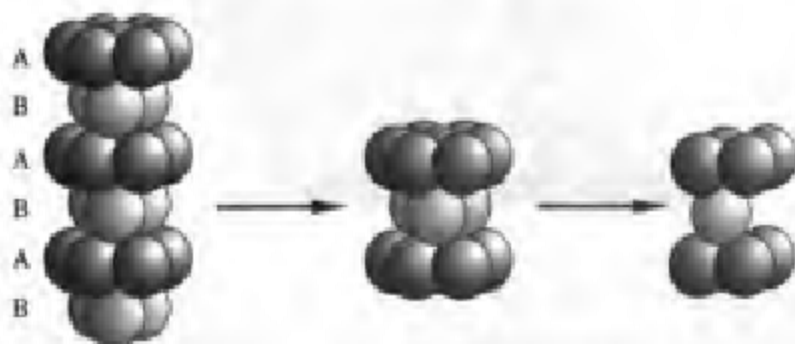


图 7-10 从 A_2 型最密堆积中划分出六方晶胞

这种六方晶胞的 c 轴垂直于密置层。

每个晶胞含 2 个原子。每个结构基元也由 2 个原子组成。所以,每个晶胞只含一个结构基元,抽象成六方格子后只含一个点阵点,这正是六方简单格子。

从 $ABAB\cdots$ 堆积中划分出六方晶胞,这一点可能会使人感到困惑。因为在一个密置层上,通过球心处的旋转轴是六重轴,通过三角形空隙处的旋

转轴却不是六重轴,而是三重轴(图 7-11)。

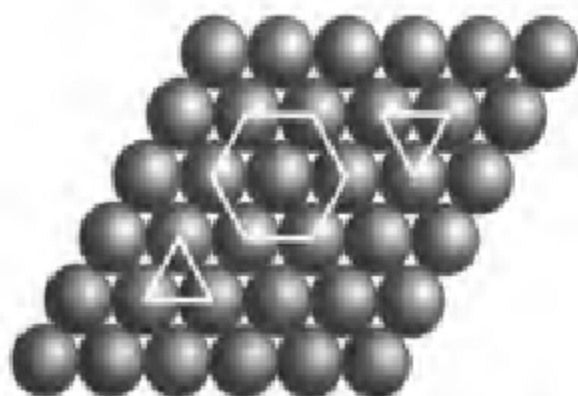
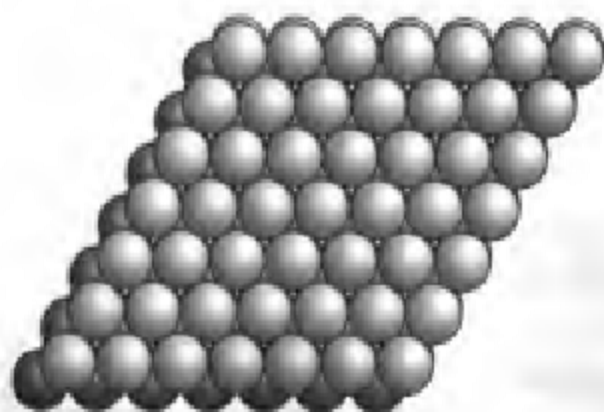


图 7-11 密置层中六重轴和三重轴的位置

因此,当一层的密置层堆积起来,上一层的球心对正下一层的三角形空隙时,三重旋转轴总是可以保留下来,但六重旋转轴却不能继续保留(试从下图观察)!



那么,“六方晶胞”又从何谈起呢?

如果注意到六方晶系的特征对称元素——六次对称轴并不限于六次旋转轴,也包括六次螺旋轴或六次反轴,就可以消除这种困惑。因为在这种晶胞中既存在六次螺旋轴,也存在六次反轴,因此是六方晶胞(图 7-12)。

再看 A_1 型最密堆积(图 7-13)。

如前所述,从 A_1 型堆积可以直观地看出六方晶胞。然而,现在来看 A_1 型堆积,问题就不那么简单了。事实上, A_1 最密堆积形成的是立方面心晶胞,但为什么不容易看出来呢?

例如,立方面心晶胞应当具有 4 条沿体对角线的 3,这从密堆积中能找到吗? 能! 它就在密置层垂直方向,而且确实有 4 条,只不过画成密堆积图

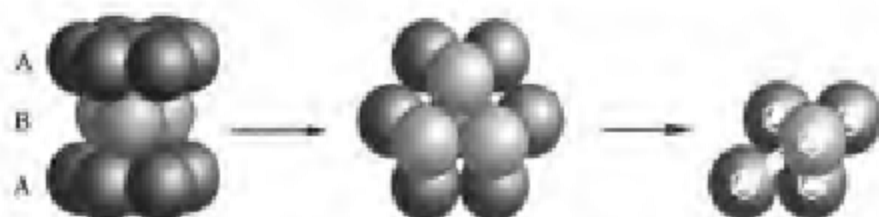
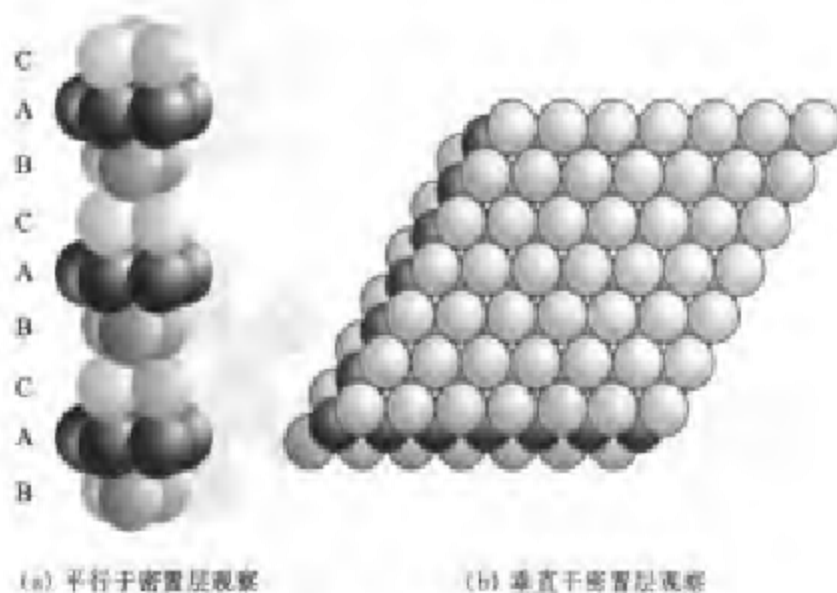


图 7-12 六方密堆积中的六次反轴和六次螺旋轴

图 7-13 A_1 型最密堆积

以后,看上去不直观。

为此,我们不妨按照图 7-14 中步骤来个逆向思维(请打开 CD 中的动画和彩图观察)。

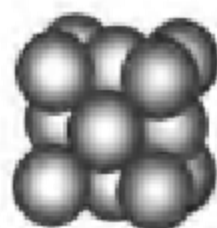
从逆向思维你已明白,立方面心晶胞确实满足 ABCABC...堆积。那么,再把思路正过来,ABCABC...堆积形成立方面心晶胞也容易理解吧?

附带说明:在等径圆球 A_1 最密堆积中,每一个原子周围都有 12 个配位原子,这很容易使人联想到具有 12 个顶角的正二十面体。若果真如此,则具有违反轴次定理的五重对称性。然而事实并非如此!

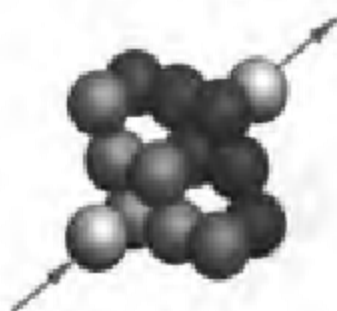
在 A_1 最密堆积中,这 12 个配位原子围成的是十四面体——8 个正三角形面与 6 个正方形面,换一个角度看,也就是截顶正方体(图 7-15)。显然,这种截顶正方体并不是一个晶胞。 A_1 最密堆积中每个原子周围的 12 个配位原子也形成十四面体,但形状有所不同(图 7-16)。

这两种十四面体中都能包住同样大小的原子,保证它们相互之间都能接触。

先取一个立方面心晶胞:



体对角线垂直方向就是密置层。
先设想拉开球间距离,并按图着色:



将视线逐步移向体对角线。
沿此线观察,你看到的正是ABCABC堆积:

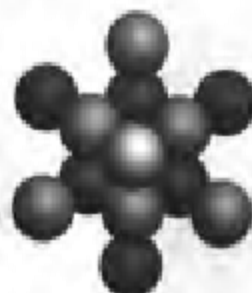


图 7-14 ABC 堆积形成立方面心晶胞的逆向思考过程

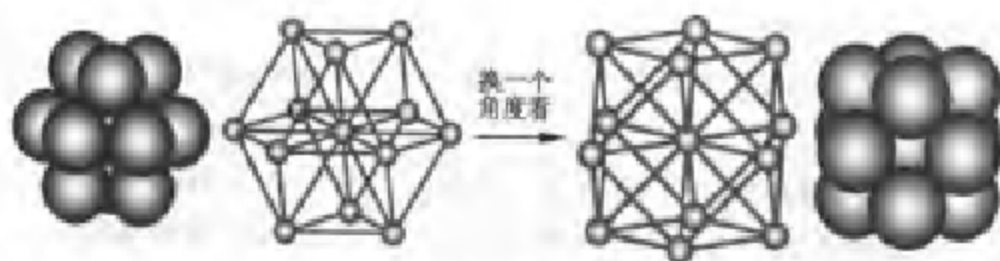


图 7-15 A_1 最密堆积中 12 配位围成的十四面体(即截顶正方体)

当然, 12 个原子也可以围成具有五重对称性的正二十面体, 但如果中心包着一个同样大小的原子, 虽然中心原子能够与每一个配位原子相接触, 但 12 个配位原子相邻之间却被撑开了, 出现所谓失配现象(在第八章准晶体一节, 我们将会讨论这种情况)(图 7-17)。

这种具有五重对称性的正二十面体不会出现在金属单质晶体中。

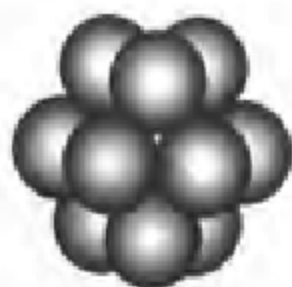


图 7-16 A_2 最密堆积中 12 配位围成的十四面体(不是截顶正方体)

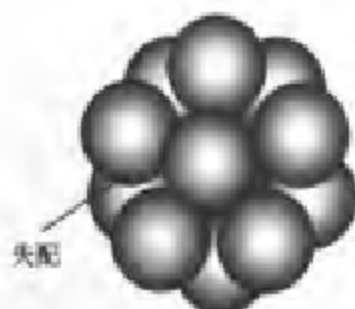
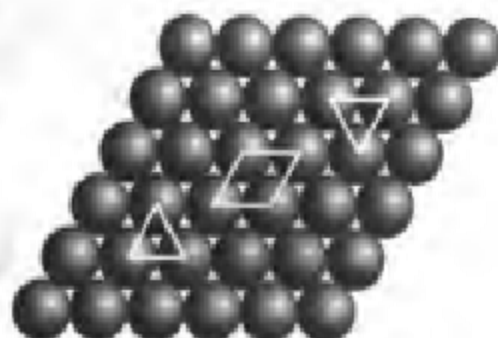


图 7-17 具有五重对称性的正二十面体中的失配现象

7.2.2 最密堆积结构中的空隙类型

球堆积绝不可能将空间完全填满,必然要留下空隙。我们用围成空隙的那些球的球心连线构成的多面体来为空隙命名,如正八面体空隙、正四面体空隙等。在研究合金结构或离子晶体时,空隙的类型和数量相当重要。下面将由简到繁地讨论这些空隙数目与球的数目有什么关系。



在一个密置层中,有上三角形和下三角形两种空隙。若划出图 7-18 所示的一个平行四边形,立即看出,球数 : 上三角形空隙数 : 下三角形空隙数 = 1 : 1 : 1,或者说球数 : 三角形空隙数 = 1 : 2。

密置双层中情况稍微复杂一些,出现了两种立体空隙(图 7-19):

- (1) 正八面体空隙(由 3A+3B 构成);
- (2) 正四面体空隙(由 3A+1B 或 1A+3B 构成)。

试从密置双层中划分出一个净含 2 个原子的平行六面体晶胞(由于仅仅是密置双层,所以这 8 个表观原子,每个算作 $1/4$ 个“净”原子,而不是 $1/8$ 个)。

请看图 7-20,这个晶胞中含 1 个正八面体空隙和 2 个正四面体空隙,所以,球数 : 正八面体空隙数 : 正四面体空隙数 = 2 : 1 : 2。

最后,我们来讨论 A_1 和 A_2 最密堆积结构中的空隙。

与密置双层类似, A_1 和 A_2 中也只有正八面体和正四面体空隙。为求

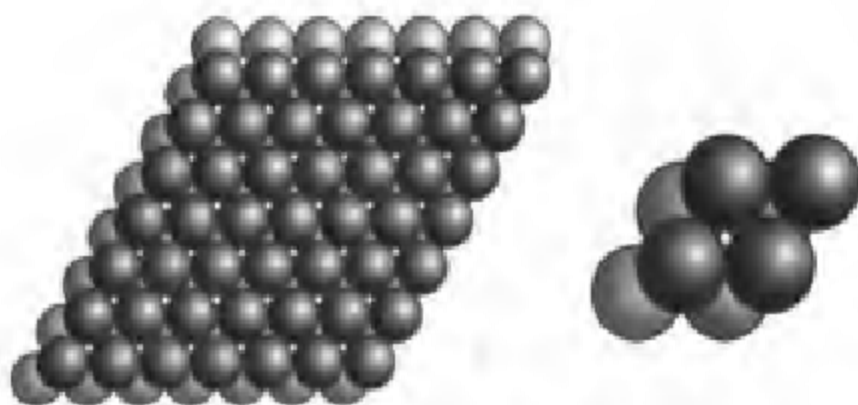
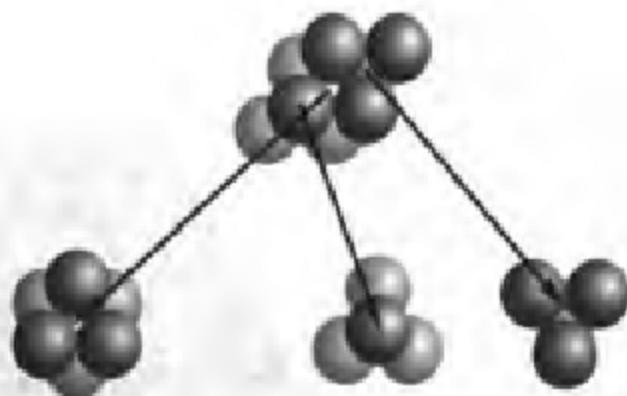


图 7-19 密置双层和其中的平行六面体晶胞



(a) 正八面体空隙

(b) 正四面体空隙

图 7-20 密置双层的平行六面体晶胞含 1 个正八面体空隙
和 2 个正四面体空隙

出它们与球数的比例,原则上也是取一个晶胞,数一下其中的球和两种空隙的数目。但实际做起来却不易搞明白。因为切下一个晶胞时,有些球和空隙可能被切碎,需要把那些碎块重新拼合起来。

为此,我们不妨换一种方法来理解:指定一个球,观察它参与形成正八面体空隙的次数,每参与一次,它就对应着 $1/6$ 个正八面体空隙(因为正八面体空隙由 6 个球围成),由此可求出这一个球对应的正八面体空隙数。对正四面体空隙也依此类推,只不过每参与一次对应着 $1/4$ 。

这个过程的具体讲解,请观看 CD 中对 $A_1(ABCABC\cdots)$ 的动画演示。看过以后,你会相信,那个指定的球 G 参与形成正八面体空隙共 6 次,故对应着八面体空隙数目为 $6 \times 1/6 = 1$; 参与形成四面体共 8 次,故对应着四面体空隙数目为 $8 \times 1/4 = 2$ 。从而证明了 A_1 堆积中球数:正八面体

空隙数：正四面体空隙数 = 1 : 1 : 2 的关系。

仿照以上方法很容易证明 A_3 堆积中也有相同的关系，因为 A_1 与 A_3 的差别丝毫没有改变这种比例关系。

7.2.3 非最密堆积结构

虽然绝大多数金属单质采取最密堆积，但还有相当一部分金属单质采取堆积密度较小的堆积方式。这表明堆积密度是重要的稳定因素，但不是唯一因素。

这些非最密堆积方式，最重要的是具有立方体心晶胞的 A_2 。还有金刚石型晶胞的 A_4 (图 7-22) 和少数的 $A_8, A_9, A_{10}, A_{11}, A_{12}$ 等。这些名称来自 *Strukturbericht* 和 *Structure Reports*。



图 7-21 布鲁塞尔的原子球博物馆
9 个直径 18 米的球形展厅构成一个巨大的
立方体心晶格模型

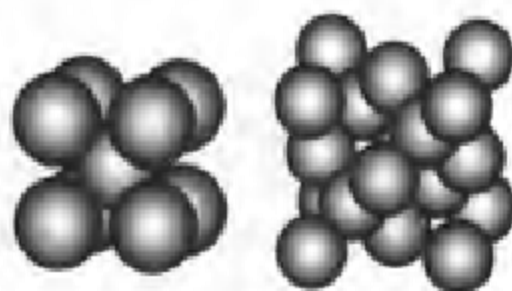


图 7-22 A_2 (立方体心密堆积) 和
 A_4 (金刚石型结构)

7.2.4 空间利用率

各种结构具有不同的堆积密度，定量表征堆积密度的指标是“空间利用率”或称“空间占有率”、“堆积系数” P_v ，即晶胞中原子总体积 $V_{\text{原子}}$ 与晶胞体积 $V_{\text{晶胞}}$ 的比值：

$$P_v = V_{\text{原子}} / V_{\text{晶胞}}$$

计算空间利用率时应注意两点：

(1) 晶胞中的原子数目应是“净”数目，而不是表观数目。

(2) 原子体积是用半径计算, 晶胞体积则用晶胞常数(例如边长)计算, 因此要找出二者之间的关系, 才能统一起来。这种关系随晶体结构而异, 寻找这种关系的关键是观察原子在哪个方向上刚好接触。

A_1 的空间利用率的计算 已知 A_1 密堆积形成立方体心晶胞, 原子在面对角线方向上刚好接触(图 7-23)。

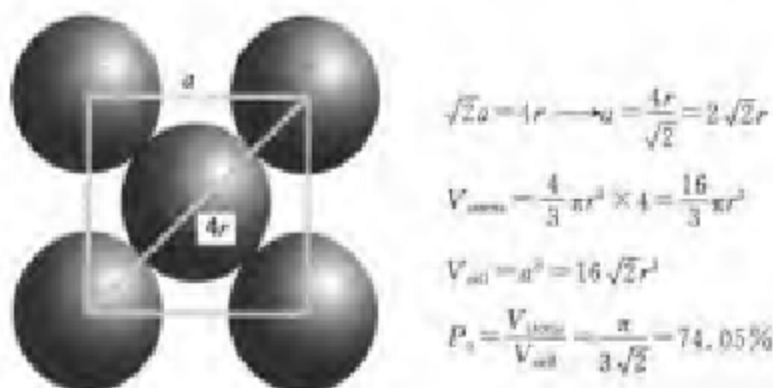


图 7-23 A_1 最密堆积中的几何关系

A_2 的空间利用率的计算 这种计算中稍微麻烦的是为计算晶胞体积而涉及的晶胞高度 h 。图 7-24 清楚地表明, A_2 晶胞的高度 h 是四面体高的两倍, 而四面体边长为 $2r$ 。

计算四面体高的一种简单方法是把它放入正方体, 四面体边长 $2r$ 乘以 $2^{1/2}$ 等于正方体边长; 再乘以 $3^{1/2}$ 等于正方体的体对角线长度; 再乘以 $2/3$ 等于四面体的高; 再乘以 2 等于 A_2 晶胞的高度 h 。于是

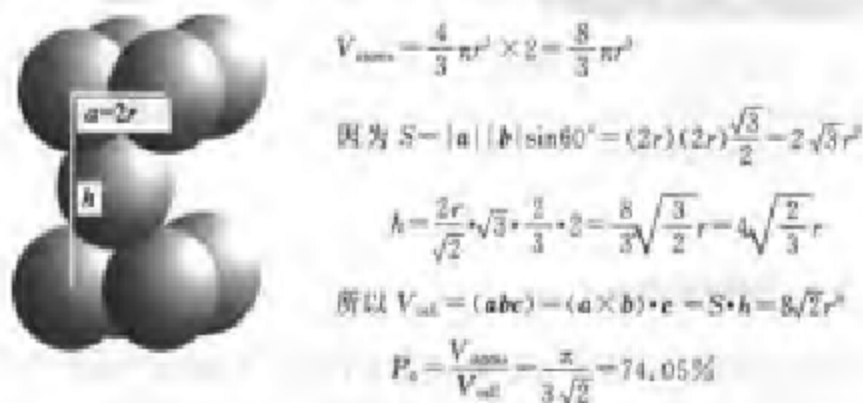
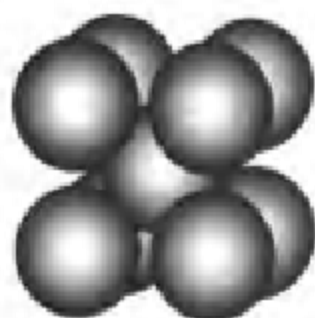


图 7-24 A_2 最密堆积中的几何关系

这是等径圆球密堆积所能达到的最高利用率, 所以 A_1 与 A_2 堆积都是最密堆积。

A_3 的空间利用率的计算 A_3 形成立方体心晶胞, 不是最密堆积, 原子

在体对角线方向上刚好接触(图 7-25)。



$$\sqrt{3}a = 4r \longrightarrow a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

$$V_{\text{原子}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \times 2 = \frac{8}{3}\pi r^3$$

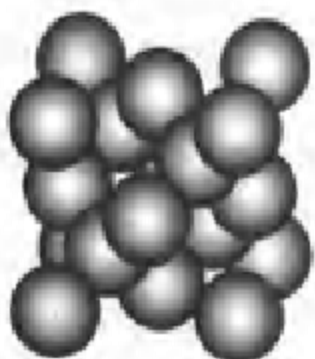
$$V_{\text{晶}} = a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 = \frac{64r^3}{3\sqrt{3}}$$

$$P_v = \frac{V_{\text{原子}}}{V_{\text{晶}}} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 68.02\%$$

图 7-25 A_2 密堆积中的几何关系

这一利用率小于 A_1, A_3 , 但这种结构几乎与 A_1 一样普遍。

A_4 的空间利用率的计算 这种晶胞中, 原子在正方体的边长和面对角线方向都没有相互接触, 而是在体对角线方向接触(图 7-26)。尽管在体对角线上缺少两个原子, 但从几何关系已经可以建立原子半径 r 与晶胞常数 a 的关系。



$$\sqrt{3}a = 8r \longrightarrow a = \frac{8r}{\sqrt{3}}$$

$$V_{\text{原子}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \times 8 = \frac{32}{3}\pi r^3$$

$$V_{\text{晶}} = a^3 = \left(\frac{8r}{\sqrt{3}}\right)^3 = \frac{512r^3}{3\sqrt{3}}$$

$$P_v = \frac{V_{\text{原子}}}{V_{\text{晶}}} = \frac{\sqrt{3}\pi}{16} = 34.01\%$$

图 7-26 A_4 堆积中的几何关系

7.2.5 小结: 金属单质晶体几种典型的结构

金属单质晶体结构以最密堆积 A_1 (及 A_2 , 每四层重复一次的 ABAC) 和 A_3 为主(表 7-1)。这表明多数金属中, 最邻近的金属键对结构的稳定起着主要作用, 而较长的键贡献很少。没有方向性的金属键在原子周围最大限度地形形成(在几何条件允许的范围内)具有高达 12 的极限配位数, 堆积密度最大。 A_1, A_3 就是这样。

非最密堆积以 A_2 为主, 其他结构较为少见, 也比较复杂, 本书不作讨论。这些结构的存在, 表明影响金属单质结构的因素不是唯一的。参与成

键的价电子数及其轨道也有一定的影响。此外,把金属原子视为等径圆球也不应绝对化。

表 7-1 金属单质晶体几种典型的结构

结构	堆积方式	密置层 叠放方式	配位 数	晶胞中 球数	球数: 八面体空隙数: 四面体空隙数	空间 利用率	实例
A_1	立方最密堆积	ABCABC	12	4	1:1:2=4:4:8	74.05%	Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, ... Be, Mg, Zn, Cd, Zr, La, ...
A_3	六方最密堆积	ABABAB	12	2	1:1:2=2:2:4	74.05%	Li, Na, K, Cr, Mo, W, ...
A_2	立方体心堆积		8	2		68.02%	Ge, 灰锡
A_4	金刚石型堆积		4	8		34.01%	

一种金属单质究竟采取哪种结构,既有内在原因,也受外部条件影响。

有些研究表明:金属原子价层的 s, p 电子数较多时倾向于 A_1 型,较少时倾向于 A_2 型,中间状况为 A_3 型。d 电子不直接决定晶体结构而主要影响键强度。

外部条件如温度、压力也会使金属单质结构改变,出现多种同素异构体。例如, Sr 从室温加热至熔化,会经历 fcc (立方面心 A_1) \rightarrow hcp (六方密堆积 A_3) \rightarrow bcc (立方体心 A_2); Fe 的晶体结构随升温也会出现下列变化: bcc (α 相) \rightarrow fcc (γ 相) \rightarrow bcc (δ 相)。化学手册或元素周期表中通常给出常温下的结构。

金属单质结构影响其力学性质。例如,延展性好的 Au, Ag, Cu, Ni, Al 等具有 A_1 结构,因为 A_1 在 4 个体对角线垂直方向都有容易相互滑动的密置层。不过,这只是原因之一,并非所有 A_1 结构的金属延展性都好。

7.3 离子键与晶格能

7.3.1 离子晶体与离子键

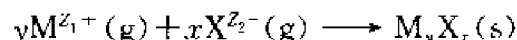
离子晶体通常是透明的不良导体,熔融时却能导电并可被电解;低价离子化合物一般可溶于水,形成导电溶液;盐溶液有明显的冰点降低效应;离子晶体中的配位数通常小于金属晶体而大于共价晶体;……,这都与离子

键的特点相符,表明离子晶体中的成键作用是离子键。离子键通常是在电负性较大的非金属元素与电负性很小的金属元素之间形成的。与极性共价键不同的是,离子键没有方向性和饱和性,所以,离子晶体中每一个离子周围倾向于键合较多的异号离子。

离子键的基础是正负离子之间的静电作用。这一模型可以从实验和理论上加以验证。所以,区分离子晶体与共价晶体的一种判据是:离子晶体的晶格能与静电模型符合得相当好。

7.3.2 晶格能

离子键的强弱可用晶格能的大小表示。晶格能是指在 0 K 时 1 mol 离子化合物中的正负离子(而不是正负离子总共为 1 mol),由相互远离的气态结合成离子晶体时所释放出的能量(取负值),也称点阵能。若用化学反应式表示,晶格能 U 相当于下列反应的热力学能改变量:



按照这种定义,晶格能为负值,负数的绝对值越大,晶体越稳定。(有的教科书以这个反应的内能改变量的绝对值作为晶格能,则晶格能越大,晶体越稳定。)

如果晶体中的键完全是离子键,就可以用某些方法计算晶格能。

一种方法是 M. Born 与 A. Landé 于 1918 年提出的二元离子晶格能方程。由离子的电荷、空间排列等结构数据,从理论上计算晶格能。

另一种方法是借助于一些实验数据,根据 Born-Haber 热化学循环来间接推算晶格能。

下面分别介绍这两种方法。

1. Born-Landé 方程

这种方法要经过下列几个计算步骤:

(1) 一对异号离子间的吸引与排斥势能 按照库仑定律,两个相距 R 的异性点电荷 $+Z_1e$ 和 $-Z_2e$ 的球形离子,库仑吸引势能 $V_{\text{吸引}}$ 为

$$V_{\text{吸引}} = -\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\epsilon_0R}$$

但离子并不完全是点电荷,它们有电子层结构。即使是两个异号离子,近距离接触时电子云之间也要排斥,相应的排斥势能 $V_{\text{排斥}}$ 为

$$V_{\text{排斥}} = \frac{B}{R^n}$$

式中 B 为比例常数, n 为 Born 指数, 与离子电子构型有关, 若正负离子电子构型不同则取其平均值。Born 指数可由晶体压缩系数求出:

离子电子构型	He	Ne	Ar, Cu ⁺	Kr, Ag ⁺	Xe, Au ⁺
n	5	7	9	10	12

(若将排斥势能 $V_{\text{排斥}}$ 取作更精确的形式 $b\exp(-R/\rho)$, Born-Landé 方程就变成 Born-Mayer 方程, 本章不讨论这个方程。)

对以上的吸引与排斥势能求和:

$$V = V_{\text{吸引}} + V_{\text{排斥}} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{B}{R^n}$$

根据平衡距离 R_0 处总势能最低原理可求出 B , 从而得到一对异号离子之间的势能 $V^{(1)}$:

$$\left(\frac{dV}{dR}\right)_{R=R_0} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} - \frac{nB}{R_0^{n+1}} = 0$$

$$B = \frac{Z_1 Z_2 e^2 R_0^n}{4\pi\epsilon_0 n}$$

$$V^{(1)} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

(2) 一个离子与其余所有离子之间的吸引、排斥势能 晶格能并不是 $V^{(1)}$ 绝对值的 N_A 倍! 因为晶体中的每个离子周围都有许多同号和异号离子与它相互作用, 而不是形成 N_A 个孤立的离子对!

下面以 NaCl 晶体为例(图 7-27), 先来看看一个离子与其余所有同号、异号离子之间的吸引、排斥势能。

当 Na^+ 和最近的 Cl^- 距离为 R_0 时, 每个 Na^+ 周围有:

- 5 个距离为 R_0 的 Cl^- ;
- 12 个距离为 $\sqrt{2} \cdot R_0$ 的 Na^+ ;
- 8 个距离为 $\sqrt{3} \cdot R_0$ 的 Cl^- ;
- 6 个距离为 $\sqrt{4} \cdot R_0$ 的 Na^+ ;
- 24 个距离为 $\sqrt{5} \cdot R_0$ 的 Cl^- ;
-

于是, NaCl 晶体中一个离子与其

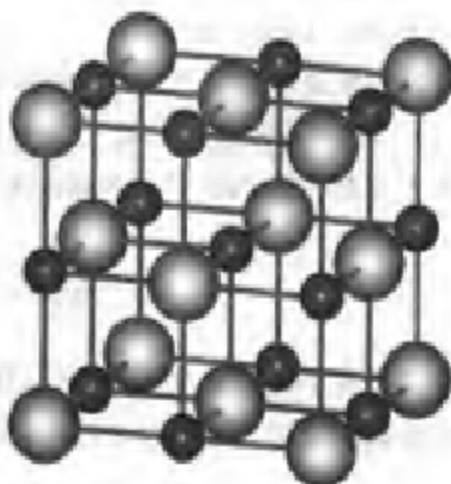


图 7-27 NaCl 晶体结构(球棍图)

余所有离子之间的吸引、排斥势能为 $V^{(2)}$;

$$V^{(2)} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \left[\frac{6}{R_0} - \frac{12}{\sqrt{2}R_0} + \frac{8}{\sqrt{3}R_0} - \frac{6}{\sqrt{4}R_0} + \frac{24}{\sqrt{5}R_0} - \dots \right]$$

$$= -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) A$$

A 称为 Madelung 常数, 只与晶体结构有关 (但详细分析表明, 直接按以上的方括号计算此级数并不收敛, 而需要取不断扩大的立方晶胞, 每次扩大后将新增加的离子数按净离子数计算方可收敛到 1.747 6, CsCl 型为 1.762 7, 立方 ZnS 型为 1.638 1, 六方 ZnS 型为 1.641 3)。

(3) 1 mol 晶体中所有离子之间的吸引、排斥势能 上面只以一个离子为中心, 考虑了它与其他所有同号、异号离子的相互作用, 尚未考虑其他各离子之间的相互作用。显然, 对晶体中所有离子都应考虑一次。

1 mol 晶体中共有 $(y+x)$ mol 离子, 那么, 将 $V^{(2)}$ 乘以 $(y+x)N_A$ 行吗? 否! 那将会把每两个离子之间的相互作用都重复计算一遍。这显然是不应该的, 因为离子 A 对 B 的作用与 B 对 A 的作用是一回事。以 4 个离子为例, 将 $V^{(2)}$ 乘以 4 等于计算了 12 种相互作用 (图 7-28 左图), 而实际上只有 6 种 (图 7-28 右图)。

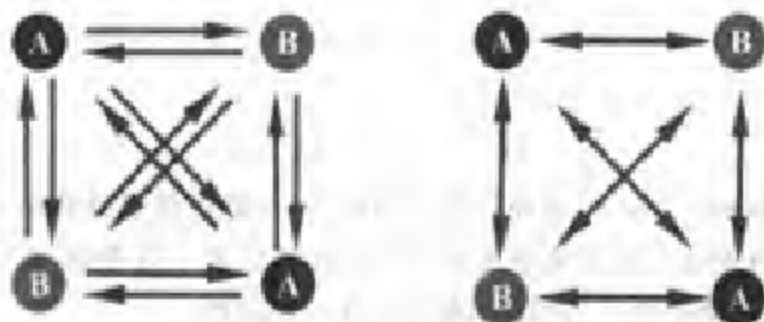


图 7-28 离子之间的相互作用

所以, 应将 $V^{(2)}$ 乘以 $(y+x)N_A/2$, 而不是 $(y+x)N_A$:

$$V^{(2)} = -\frac{(y+x)N_A}{2} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) A$$

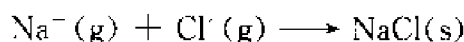
$$U = V^{(2)} = -\frac{(y+x)N_A}{2} \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) A$$

对于 NaCl, $Z_1 = 1, Z_2 = 1$; Born 指数 $n = (7+9)/2 = 8$; Madelung 常数 $A = 1.747 6$; $R_0 = 281.97 \text{ pm}$ 。由此计算出 $U = -753 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

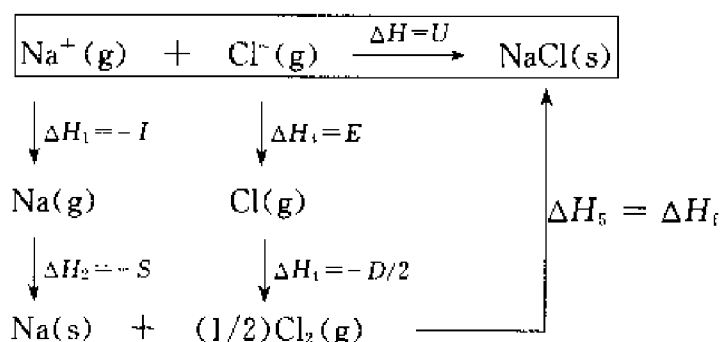
2. Born - Haber 热化学循环

晶格能 U 也可利用热化学的方法,通过 Born - Haber 循环间接计算。

仍以 NaCl 晶体为例,我们的目的是通过下列反应求 U :



但该反应却难以直接进行。Born - Haber 循环就是根据热力学中的 Hess 定律,设计迂回的途径来计算。



其中, S 为升华热, I 为电离能, D 为解离能, E 为电子亲和能, ΔH_f 为生成热。

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \\
 &= -I - S + E - D/2 + \Delta H_f \\
 &= (-495.0 - 108.4 + 348.3 - 119.6 - 410.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -785.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 U = \Delta H &= -785.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

根据 Born - Haber 循环计算的晶格能,与静电模型计算结果略有差异,这是由于静电模型未将色散能和零点能等因素予以考虑,而由 Born - Haber 循环计算时电子亲和能数值也存在一定误差。

由于晶格能较难由实验直接测定,而 Born - Haber 循环中的生成热、升华热、电离能等通常取自实验数据,所以常将按照 Born - Haber 循环计算的晶格能视为晶格能的实验值。

晶格能的静电模型计算不仅表明了离子晶体中键的本质,而且对预言晶体物理性质非常有用。从总体趋势看,晶格能较大的晶体,熔点、沸点较高,硬度较大,热膨胀系数和压缩系数较小。晶格能可用于计算电子亲合势、质子亲合势、络离子热化学半径、离子溶剂化能;在固体化学中分析离子化合物的稳定性,估计晶体中非离子键成分,判断固相复分解反应趋势,预测可能存在的未知化合物;在地球化学中解释矿物从溶液或熔融态中生成的天然过程,研究矿物生成的次序,研究地球的构造和历史,等等。

7.4 离子晶体的一些典型结构

7.4.1 离子半径

离子可近似地看作具有一定半径的弹性球。同号离子相互排斥,异号离子虽然相互吸引,但也只能接近到一定距离,因为正负离子都有电子云,具有近程排斥作用。这个距离就是离子键的平衡键长。

核间的平衡距离等于两个互相接触的球形离子的半径之和,但如何划分成正负离子半径则有各种不同的方案。此外,离子半径的数值也与所处的环境有关,并非一成不变。

7.4.2 离子半径比与配位数的关系

离子键没有方向性和饱和性。所以,许多离子晶体的结构也可以用球堆积模型来描述。不过要注意,与金属单质晶体不同的是,离子晶体中至少有两种不同的元素,从整体上来看,属于非等径圆球的堆积。

应当说明,在下面给出的二元离子晶体结构中,深浅不同的色调主要用来区分正负离子。至于哪种色调代表正离子,则根据元素的惯用色彩、显示效果和加注文字符号的需要而定,这从具体的图上很容易看出,一般不需要注明(尤其是正离子通常比较小)。读者不要把它们看作是一成不变的。

由于负离子通常较大,因此,对于二元离子晶体,可以把负离子看作等径圆球密堆积,正离子则填在空隙中。如图 7-29 所示的 CaF_2 型离子晶体。

确实,当极化效应很小时,一个离子周围键合的异号离子数目主要取决于几何因素即正负离子半径比。若正离子很小,周围又有过多的负离子配位,正离子就无法与所有的配位负离子接触,而负-负离子倒先接触了,这必然产生强烈的排斥,将一些负离子挤走,导致正离子的配位数降低(图 7-30)。

由此可见,决定正离子配位数 CN_+ 的主要因素是正负离子半径比 r_+/r_- 。

下面讨论:对于几种确定的 CN_+ ,理论上要求的 r_+/r_- 临界值(最小值)分别为多少?分析这一问题时要注意这样几点:

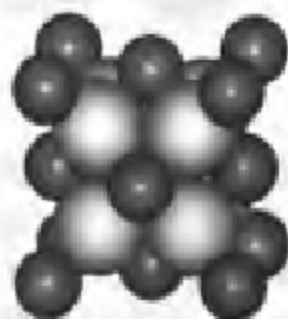


图 7-29 CaF_2 型离子晶体结构
(球堆积图,深色调者为正离子)

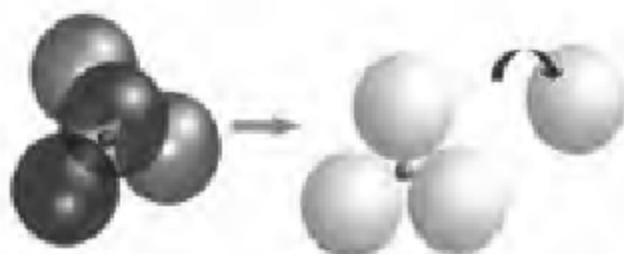


图 7-30 正负离子半径比太小导致正离子配位数降低

- (1) 正-负离子在哪个方向接触? 接触距离是多少?
- (2) 负-负离子在哪个方向接触? 接触距离是多少?
- (3) 这两种接触距离是什么关系?



$$\begin{aligned}
 r_+ + r_- &= (2r_- \cdot \sin 60^\circ) \cdot \frac{2}{3} \\
 &= 2r_- \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{2}{3} = \frac{2r_-}{\sqrt{3}} \\
 &= 1.155r_- \\
 r_+ / r_- &= 0.155
 \end{aligned}$$

图 7-31 三配位时正-负离子半径的关系

三配位的正三角形空隙(图 7-31)

这是三配位时半径比的最低临界值。从理论上讲,小于此值时 CN_+ 会下降,但大于此值时 CN_+ 并不会立即上升,而要等达到下一个更大的临界值时才上升。以下讲到的临界值也是如此。

四配位的正四面体空隙 按立方或六方最密堆积的负离子,就像 A_1 或 A_2 金属结构那样,也有正四面体和正八面体空隙(图 7-32)。所以,负离子数:正八面体空隙数:正四面体空隙数=1:1:2。

当正离子处于负离子形成的正四面体空隙时, $CN_+ = 4$, 正负离子半径比 r_+ / r_- 的临界值(图 7-33)可以这样方便地来计算:将正四面体放入边长为 a 的正方体中,使负离子处于正方体的 4 个交错的顶点,正离子自然就处于正方体的中心位置,正负离子接触方向在正方体的体对角线上。于是,正方



图 7-32 四配位时正-负离子半径的关系

体的体对角线长度为 $2(r_+ + r_-)$, 正方体的面对角线(即正四面体的棱)长度为 $2r_-$ 。



$$\sqrt{2}a = 2r_-$$

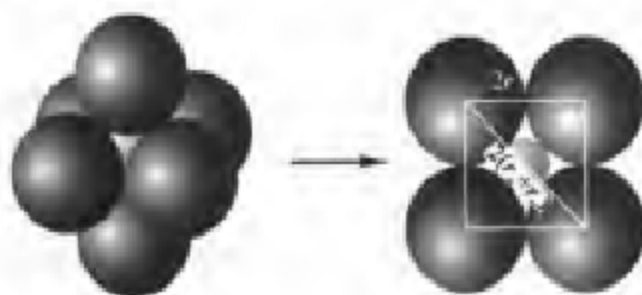
$$\sqrt{3}a = 2(r_+ + r_-)$$

$$r_+ + r_- = \frac{\sqrt{3}}{2}a = \frac{\sqrt{3}}{2}\sqrt{2}r_- = \frac{\sqrt{6}}{2}r_- = 1.225r_-$$

$$r_+/r_- = 0.225$$

图 7-33 借助于正方体计算四配位的正-负离子半径比临界值

六配位的正八面体空隙 当正离子处于负离子形成的正八面体空隙时, $CN_+ = 6$ 。为了求出正负离子半径比 r_+/r_- 的临界值, 仅从图 7-34 中取水平面来观察即可。



$$2(r_+ + r_-) = \sqrt{2}(2r_-)$$

$$r_+/r_- = 0.414$$

图 7-34 六配位时正-负离子半径的关系

八配位的正方体空隙 负-负离子接触方向在正方体的棱上, 长度为 $2r_-$ 。正-负离子接触方向在正方体的体对角线上。于是, 正方体的体对角线长度为 $2(r_+ + r_-)$ (图 7-35)。



$$2(r_+ + r_-) = \sqrt{3}(2r_-)$$

$$r_+ + r_- = 1.732r_-$$

$$r_+/r_- = 0.732$$

图 7-35 八配位时正-负离子半径的关系

极限：十二配位 这是 $r_+/r_- = 1$ 时的极限情况。当然，这已经是等径圆球最密堆积。不过，在离子晶体中也确实有接近于十二配位的情况。在后面的三元离子晶体 BaTiO_3 中， Ba^{2+} 与 O^{2-} 的半径比为 0.964，接近于 1， Ba^{2+} 周围就有十二个 O^{2-} 配位。

现将离子半径比与配位数的关系图示如下(图 7-36)。



图 7-36 离子半径比与配位数的关系

7.4.3 离子堆积与晶体结构

为了描述离子晶体的结构，我们可以使用两种不同的“语言”：

(1) 分数坐标“语言”的描述。方法非常简单，但既不容易想像晶体结构，又不容易总结出结晶化学规律。

(2) 离子堆积“语言”的描述。名词术语较多，但比较容易想像晶体结构，也有助于总结结晶化学规律。

下面以 NaCl 型晶体为例(图 7-37)，看看这两种“语言”的差别(附带说明，尽管下面对几种晶体结构型式都给出了球棍图和球堆积图两种图形，但两种不同的“语言”并不是指这两种图形。晶体结构常用的图形表示至少有 3 种，稍后再作讨论)。

NaCl 型晶体结构

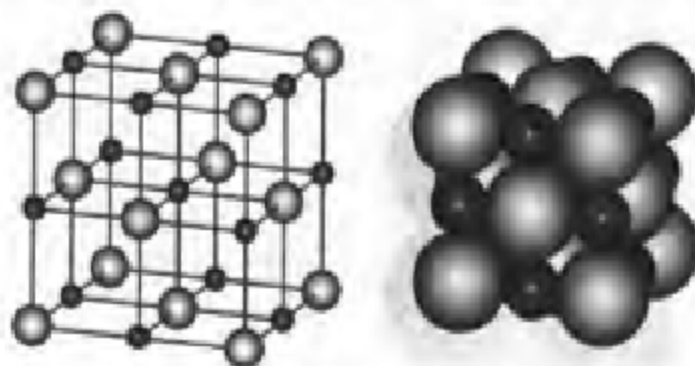


图 7-37 NaCl 型晶体的球棍图与球堆积图

两种“语言”的描述(A,B代表两种互为异号的离子):

分数坐标描述	A ₁	0	0	0	B ₁	1/2	0	0
		0	1/2	1/2		0	1/2	0
		1/2	0	1/2		0	0	1/2
		1/2	1/2	0		1/2	1/2	1/2

离子堆积描述	结构型式	NaCl 型
	化学组成比 n_+/n_-	1:1
	负离子堆积方式	立方最密堆积
	正负离子配位数比 CN_+/CN_-	6:6
	正离子所占空隙种类	正八面体
	正离子所占空隙分数	1

可见,用离子堆积语言描述离子晶体结构,需要先了解一些名词术语。下面仍以 NaCl 型晶体为例,对这些术语作一浅显说明。

(1) 化学组成比 n_+/n_- n_+/n_- 是化学组成比,即化学式中正负离子的最简整数比。对于 NaCl 型晶体为 1:1,即

$$A: 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4; B: 12 \times 1/4 + 1 = 4$$

(2) 结构型式 结构型式是用一些有代表性的晶体来命名的。例如,NaCl 就是一种人们比较熟悉的有代表性的晶体。说某种晶体属于 NaCl 型,只是说它的正负离子空间排布方式也采取 NaCl 晶体中那种方式,而化学组成可能与 NaCl 毫无共同之处。例如 MgO 晶体属于 NaCl 型,化学组成却全然不同。

(3) 负离子堆积方式 顾名思义,负离子堆积方式指的是:先不管离子晶体中的正离子,只看负离子堆积的方式。负离子通常较大,堆积中形成某些类型的空隙,可容纳一定大小的正离子(图 7-38)。

尽管负离子堆积方式是只描述负离子,但这种堆积方式的形成却是由正负离子共同决定的。由于同号离子相互排斥,负离子不可能单独进行堆积,而是每一个正离子周围排布几个负离子形成稳定结构。将负离子拿出来单独考虑其堆积方式,只是思考问题的一种步骤。

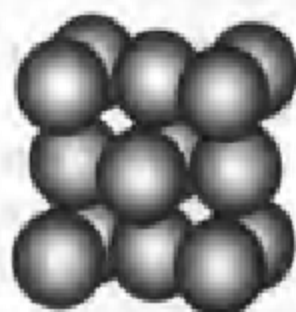


图 7-38 NaCl 型晶体中的负离子堆积

(4) 正负离子配位数之比 CN_+/CN_- 。正离子配位数 CN_+ 是一个正离子周围最邻近的负离子数目, 而负离子配位数 CN_- 则是一个负离子周围最邻近的正离子数目(配位数不是按“净”数目计算)。二者之比即为正负离子配位数之比。注意 $CN_+/CN_- = 6:6$, 并不化简为 $1:1$, 否则就失去了它描述的意义(图 7-39)。

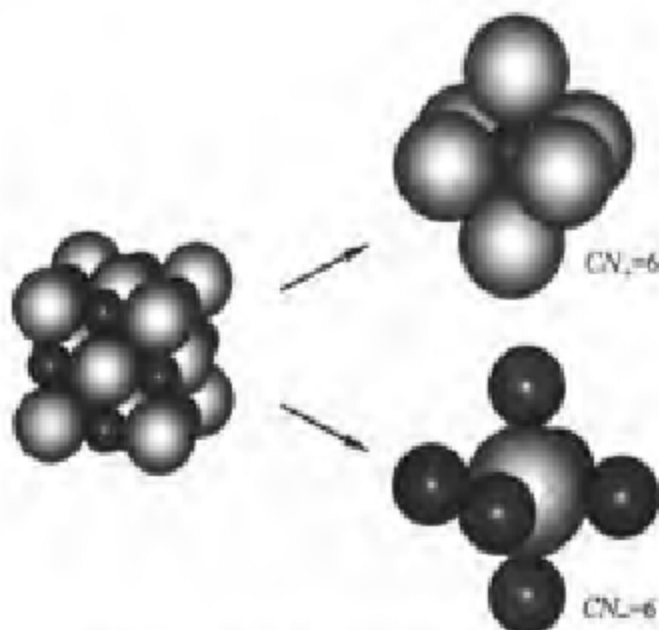


图 7-39 NaCl 型晶体中的 CN_+ 与 CN_-

决定 CN_+ 的最重要因素是正负离子半径比, 而 CN_- 则可以用化学组成比 n_+/n_- 与 CN_+ 计算出来: $CN_- = CN_+ (n_- / n_+)$ 。

(5) 正离子所占空隙种类 这个概念很清楚, 不需多加解释。

已知负离子堆积型式为立方密堆积(类似于金属单质晶体 A_1 型), 其中有正四面体和正八面体两种空隙, 而 $r_+/r_- = 0.54$ (大于 0.414, 小于 0.732) 决定了 CN_+ 等于 6, 正离子只选择占据正八面体空隙。

正离子所占空隙种类与 CN_+ 密不可分。知道了正离子周围有几个负离子配位, 也就知道了这些负离子堆成什么样的空隙供正离子占据(图 7-40)。

(6) 正离子所占空隙分数 这个分数只是针对正离子占据的那种空隙而言,

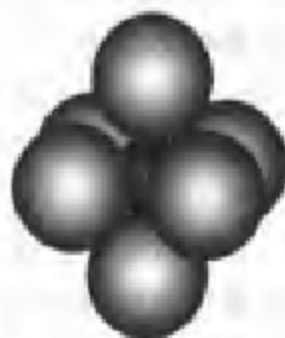


图 7-40 NaCl 型晶体中正离子占据的正八面体空隙 ($CN_+ = 6$)

而不是针对所有空隙。例如, NaCl 型晶体中, 正离子占据了全部正八面体空隙, 留下了全部正四面体空隙 (而且, 正四面体空隙数是正八面体空隙数的两倍), 正离子所占空隙分数为 1 而不是 $1/3$ 。在有些晶体中, 这个分数小于 1。

CsCl 型晶体结构 (图 7-41)

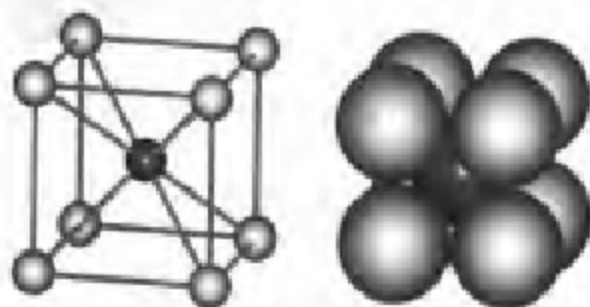


图 7-41 CsCl 型晶体的球棍图与球堆积图

两种“语言”的描述:

分数坐标描述			
A_1	0	0	0
B_1	$1/2$	$1/2$	$1/2$

离子堆积描述	结构型式	CsCl 型
	化学组成比 n_+/n_-	1:1
	负离子堆积方式	简单立方堆积
	正负离子配位数比 CN_+/CN_-	8:8
	正离子所占空隙种类	立方体
	正离子所占空隙分数	1

立方 ZnS 型 (闪锌矿) 晶体结构 (图 7-42)

立方 ZnS 型是一种非常重要的晶体结构。例如, 除 Si, Ge 单晶为金刚石型结构外, 许多半导体晶体, 如 GaAs, GaP, GaSb; InAs, InP, InSb; CdS, CdTe; HgTe 等是立方 ZnS 型结构。

两种“语言”的描述:

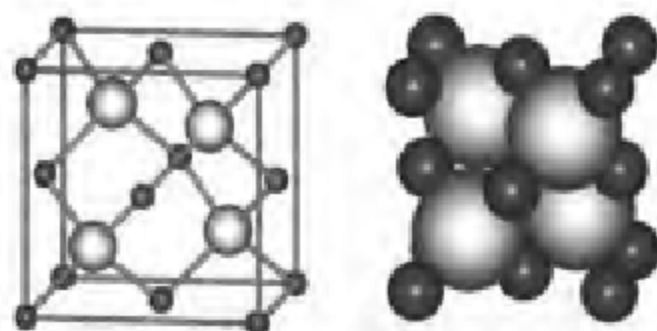


图 7-42 立方 ZnS 型晶体的球棍图与球堆积图

分数坐标描述			
A_2	0	0	0
	0	1/2	1/2
	1/2	0	1/2
	1/2	1/2	0
B_2	1/4	1/4	3/4
	1/4	3/4	1/4
	3/4	1/4	1/4
	3/4	3/4	3/4

离子堆积描述	结构型式	立方 ZnS 型
	化学组成比 n_+/n_-	1 : 1
	负离子堆积方式	立方最密堆积
	正负离子配位数比 CN_+/CN_-	4 : 4
	正离子所占空隙种类	正四面体
	正离子所占空隙分数	1/2

六方 ZnS 型晶体结构(图 7-43)

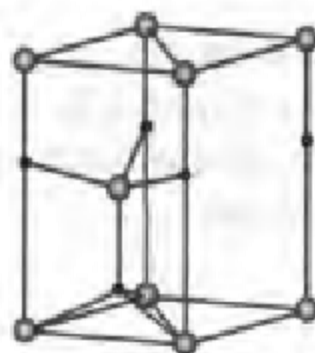


图 7-43 六方 ZnS 型晶体的球棍图

两种“语言”的描述:

分数坐标描述			
A_2	0	0	0
	$2/3$	$1/3$	$1/2$
B_2	0	0	$5/8$
	$2/3$	$1/3$	$1/8$

离子堆积描述	结构型式	六方 ZnS 型
	化学组成比 n_+/n_-	1:1
	负离子堆积方式	六方最密堆积
	正负离子配位数比 CN_+/CN_-	4:4
	正离子所占空隙种类	正四面体
	正离子所占空隙分数	$1/2$

CaF_2 (萤石)型晶体结构(图 7-44)

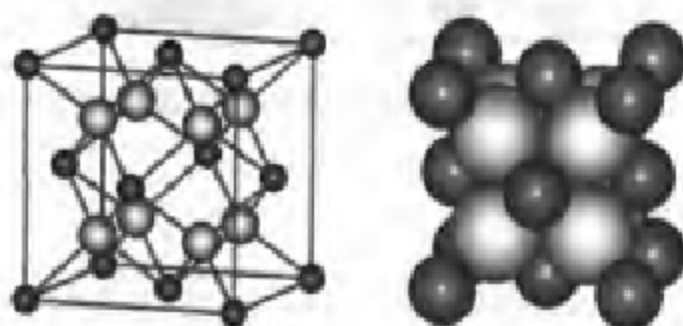


图 7-44 CaF_2 型晶体的球棍图与球堆积图 (深色调者为正离子)

两种“语言”的描述:

分数坐标描述								
A_4			B_4					
0	0	0	$1/4$	$1/4$	$1/4$	$3/4$	$3/4$	$1/4$
0	$1/2$	$1/2$	$3/4$	$1/4$	$1/4$	$3/4$	$1/4$	$3/4$
$1/2$	0	$1/2$	$1/4$	$3/4$	$1/4$	$1/4$	$3/4$	$3/4$
$1/2$	$1/2$	0	$1/4$	$1/4$	$3/4$	$3/4$	$3/4$	$3/4$

离子堆积描述	结构型式	CaF_2 型
	化学组成比 n_+/n_-	1 : 2
	负离子堆积方式	简单立方堆积
	正负离子配位数比 CN_+/CN_-	8 : 4
	正离子所占空隙种类	立方体
	正离子所占空隙分数	1/2

反萤石型 顺便谈谈反萤石型。这种结构与萤石型(CaF_2 型)相似,只是正负离子的位置刚好相反;负离子不是简单立方堆积,而是形成扩张的立方面心堆积,正离子占据其中全部四面体空隙。 K_2O 就是这种结构。

金红石型晶体结构(图 7-45)

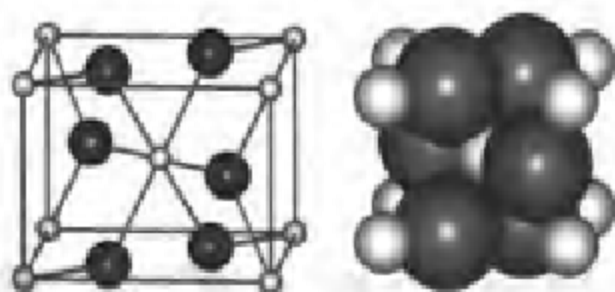


图 7-45 金红石型晶体的球棍图与球堆积图(深色调者为负离子)

离子堆积描述:

结构型式	金红石型
化学组成比 n_+/n_-	1 : 2
负离子堆积方式	假六方密堆积
正负离子配位数比 CN_+/CN_-	6 : 3
正离子所占空隙种类	八面体
正离子所占空隙分数	1/2

注意:这种结构应称为金红石型,而不应称为 TiO_2 型。因为 TiO_2 有金红石、锐钛矿、板钛矿 3 种变体。

小结

二元离子晶体的几种典型结构

结构型式	n_+/n_-	负离子堆积方式	CN_-/CN_+	正离子所占空隙种类	正离子所占空隙分数
NaCl 型	1 : 1	立方最密堆积	6 : 6	正八面体	1
CsCl 型	1 : 1	立方简单堆积	8 : 8	立方体	1
立方 ZnS 型	1 : 1	立方最密堆积	4 : 4	正四面体	1/2
六方 ZnS 型	1 : 1	六方最密堆积	4 : 4	正四面体	1/2
CaF ₂ 型	1 : 2	立方简单堆积	8 : 4	立方体	1/2
金红石型	1 : 2	假六方密堆积	6 : 3	八面体	1/2

7.4.4 二元离子晶体的结晶化学规律

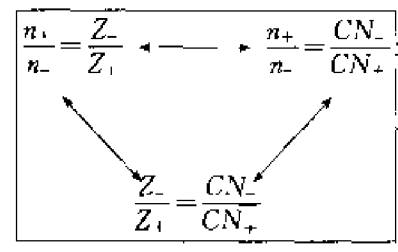
1. 离子半径比是决定 CN_+ 和配位多面体的重要因素

离子晶体可视为非等径圆球的堆积。在二元离子晶体中,通常是较大的负离子堆成某种结构,较小的正离子处于其中的某种空隙。

离子晶体的配位数通常小于金属晶体而大于共价晶体。

在极化效应很小时,正负离子半径比是决定正离子配位数的主要因素,同时决定了配位多面体的型式。极化效应很强时 CN_- 通常降低。

2. 正负离子数量比在晶体结构中的作用



$$CN_- = CN_+ \frac{n_-}{n_+} = CN_+ \frac{Z_-}{Z_+}$$

二元离子晶体的上述数量关系是容易理解的:

(1) 化学组成比与电价比成反比是因为体系整体是电中性,必须满足 $n_+ Z_+ = n_- Z_-$ 。

(2) 化学组成比与正负离子配位数比成反比,是因为正负离子都互相为对方配位。所以,如果负离子较多,就意味着正离子的配位数 CN_+ 成比例增大。

结合以上两条,自然得到:正负离子电价比与其配位数比成正比。

晶体结构的 3 种图形表示 我们已学习了描述离子晶体的两种“语

言”。如果从晶体结构(不仅是离子晶体)的图形表示来看,则有3种常用图形:

(1) 球棍图,侧重表现离子或原子间的化学成键情况(晶胞的边框线除外);

(2) 球堆积图,侧重表现离子或原子的堆积情况;

(3) 配位多面体堆积图,侧重表现配位多面体的形状及其相互连结方式。在这种图上,负离子被放在多面体顶点处,并沿着多面体顶点(即负离子球心)连线切割下来,正离子被包在多面体中心。

对于硅酸盐结构,还用环和笼来表示,但其他晶体一般不用。

配位多面体堆积图的应用日益广泛。其重要性在于,它概括了离子或原子最邻近环境的各向异性,更能反映晶体的实质和结构规律。在学习 Pauling 规则时,这种图是非常有用的。

下面以金红石(TiO_2)为例,看看这三种图形的特点(图 7-46)。



图 7-46 金红石(TiO_2)晶体结构的三种图形表示

7.4.5 多元离子晶体的结晶化学规律: Pauling 规则

上述二元离子晶体的结晶化学规律不足以描述更复杂的多元离子晶体。因此,对于多元离子晶体,如硅酸盐等,使用更为系统的规律——Pauling 规则,它对于二元和多元离子晶体都是适用的。

下面结合硅酸盐结构来介绍 Pauling 规则。

硅酸盐是由多种多样的硅酸根离子与各种金属离子结合而成的一大类硅的含氧酸盐。

第一规则(离子配位多面体规则) 正离子周围形成一个正离子配位体(也叫负离子多面体)。正负离子间距离取决于离子半径和,正离子配位数及正离子配位体型式取决于离子半径比。

硅酸盐的基本结构单位是硅(铝)氧四面体(图 7-47)。

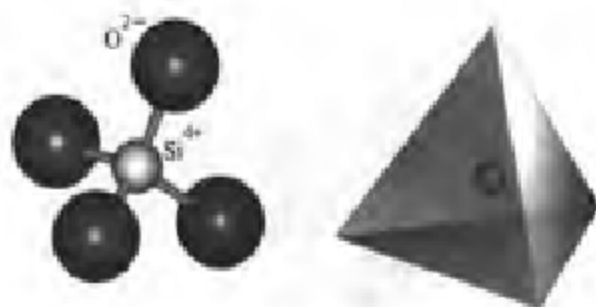


图 7-47 硅(铝)氧四面体的球棍图与配位多面体模型

$r(\text{Si}^{4+})/r(\text{O}^{2-})=0.040\text{ nm}/0.135\text{ nm}=0.30<0.414$, CN_+ 理论值为 4, 实际情况符合 Pauling 第一规则。不过, 由于 Si^{4+} 电价高, 半径小, 极化效应使 $\text{Si}-\text{O}$ 键带有共价成分, $\text{Si}-\text{O}$ 键长 0.16 nm , 略小于离子半径之和 0.175 nm 。

铝氧四面体与硅氧四面体很相似。差别在于:

硅氧四面体(电中性): $r_{\text{Si}-\text{O}}=0.16\text{ nm}$ $r_{\text{O}-\text{O}}=0.26\text{ nm}$

铝氧四面体(带负电): $r_{\text{Al}-\text{O}}=0.175\text{ nm}$ $r_{\text{O}-\text{O}}=0.286\text{ nm}$

第二规则(离子电价规则) 设正离子电价为 Z_+ , 配位数为 CN_+ , 则正离子至每一配位负离子的静电键强度 $S=Z_+/\text{CN}_+$, 而稳定离子化合物中负离子电价 Z_- 等于或近似等于该负离子至邻近各正离子静电键强度之和(注: 对 CN_+ 求和), 即

$$Z_- = \sum S_i = \sum [(Z_+)/(\text{CN}_+)]_i$$

不难看出, 第二规则要解决的问题是: 配位多面体的一个顶点可以被共用几个配位多面体之间。

对于硅氧四面体, $S_{\text{Si}-\text{O}}=Z_+/\text{CN}_+=4/4=1$ 。

根据 Pauling 第二规则, CN_- 应等于 2, 即分子筛中一个 O^{2-} (四面体顶点) 应该被 2 个硅氧四面体共用而不能被多个硅氧四面体共用(图 7-48)。事实正是如此。

第二规则图解: 静电键强度 S_i 相当于一个正离子 Si^{4+} 向它周围的每个配位

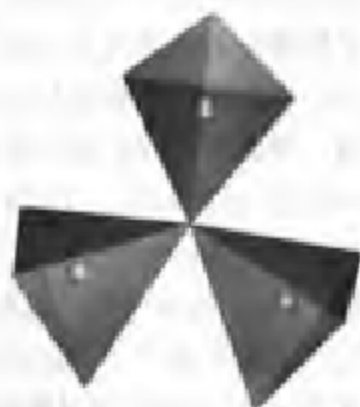


图 7-48 硅氧四面体的一个顶点被多于 2 个四面体共用(这种情况是 Pauling 第二规则所不允许的)

O^{2-} “馈赠”的正电荷, $4/4=1$ 表示 Si^{4+} 将它的 4 个正电荷平均分给了周围的 4 个配位 O^{2-} (见下图)。



配位体顶点上一个 O^{2-} 可能获得几个 Si^{4+} “馈赠”的正电荷, 究竟是个 Si^{4+} ? 这取决于这个顶点被几个配位多面体共用 (因为每个配位多面体中心都有一个馈赠者 Si^{4+})。

1 个 O^{2-} 不可能接受太多的“热情馈赠”, 它要控制在与自身负电荷平衡的水平。1 个 O^{2-} 只有 2 个负电荷, 于是, 它只能接受 2 个 Si^{4+} “馈赠”的正电荷, 即配位多面体的 1 个顶点被共用在 2 个配位多面体之间 (图 7-49)。

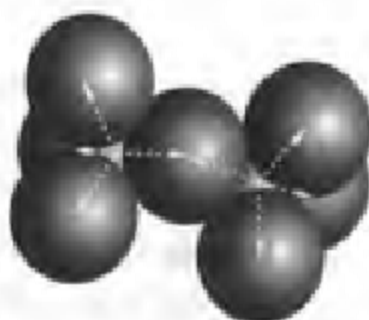


图 7-49 硅氧四面体的 1 个顶点被 2 个四面体共用

第三规则 (配位多面体共用顶点、棱、面规则) 相邻的正离子配位体之间共用棱 (即共用 2 个顶点)、特别是共用面 (即共用 3 个顶点) 的存在会降低结构的稳定性。

这个道理很简单: 若两个正离子配位多面体共用棱、面, 将使正-正离子距离 (即四面体中心之间的距离) 接近。例如, 设两个四面体共用顶点时正-正离子距离为 1, 则共用棱时减小到 0.58, 共用面时进一步减小到 0.33 (图 7-50)。库仑排斥明显增大, 导致结构不稳定因素增加。

第三规则也使我们容易理解为什么硅 (铝) 氧四面体通过共用顶点, 而不是共用棱、面来成环。这与第二规则的结论一致, 不过第二规则是用更为量化的方式表达的。

那么, 第三规则与第二规则有什么不同之处吗? 有!

第二规则要解决的问题是: 配位多面体的 1 个顶点可以被共用在几个配位多面体之间; 第三规则要解决的问题却是: 相邻配位体之间能否共用 1 个以上的顶点。

第四规则 当结构中有多重正离子时, 高价低配位的正离子配位多面体之间倾向于不共用几何元素。

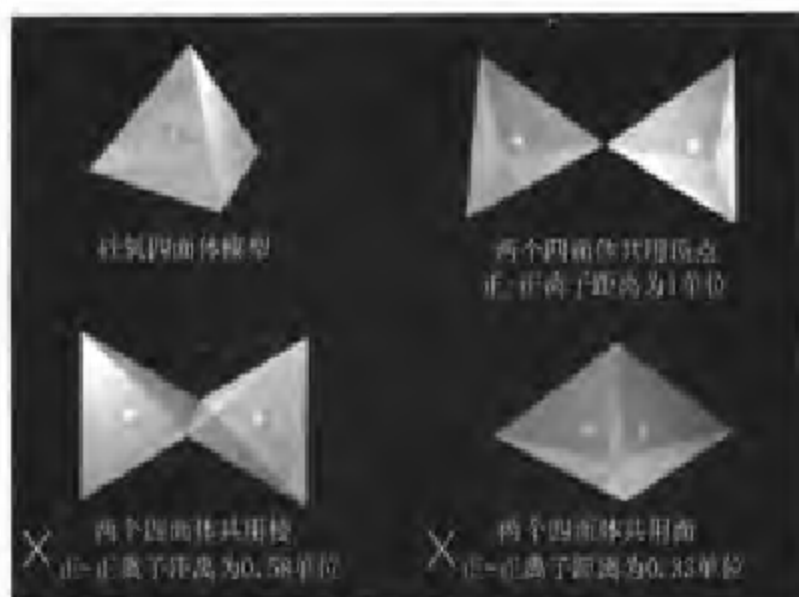


图 7-50 硅氧四面体之间共用棱、面导致正-正离子(白点)距离过分接近

第四规则也可看作是第三规则的推论。

第五规则 在结构中实质上不同的原子种类数目倾向于尽量少。

在以上五条规则中,第一规则类似于哥希密特早先发现的结晶化学定律。第二、三规则是核心。第四规则可被看作是第三规则的推论,而第五规则用得不多。

Pauling 规则主要是针对典型的离子晶体而言,但带有一些共价成分时还是适用的。若不符合这些规则,晶体结构就可能不稳定,或带有较多的共价成分。

Pauling 规则既有理论基础,又有相当的经验色彩,是一种定性规则。在此基础上,有些化学家提出了键价方法(bond-valence method),根据原子间距离和经验参数定量计算晶体中原子的键价,以解释晶体结构与性能的关系。邵美成教授曾对某些高温超导体做过键价分析。

下面,我们对硅酸盐和钙钛矿型晶体结构做一简单介绍,以加深对 Pauling 规则的理解。

硅酸盐的结构特征 硅酸盐最一般的结构特征是以硅氧四面体为基本结构单位。 $r(\text{Si}^{4+})/r(\text{O}^{2-}) = 0.30$,第一规则决定了可以形成硅氧四面体。 Si^{4+} 之间并不直接接触,而是通过硅氧四面体顶点 O^{2-} 来连接。

第二规则决定了每个顶点只能被 2 个硅氧四面体共用。

第三规则决定了 2 个硅氧四面体之间只能共用 1 个顶点而不能共用棱或面。

硅酸盐的分类 从硅酸盐的结构特征乍一想来,在这样苛刻的限制条件下,似乎不可能出现多么复杂的结构。其实不然,因为我们尚未考虑另一种复杂因素:每个硅氧四面体共有4个顶点,在形成硅酸盐时,它的几个顶点被共用了?第二、第三规则并没有对此做出限制。这个问题与硅酸盐结构的复杂性密切相关,也是硅酸盐分类的基础。

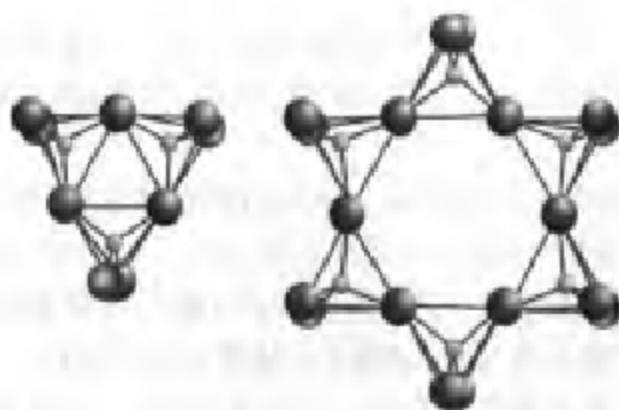
(1) 分立型硅酸盐

(i) 硅氧四面体相互之间不相连而单独存在,并与其他正离子组成硅酸盐,如石英和微晶石等。



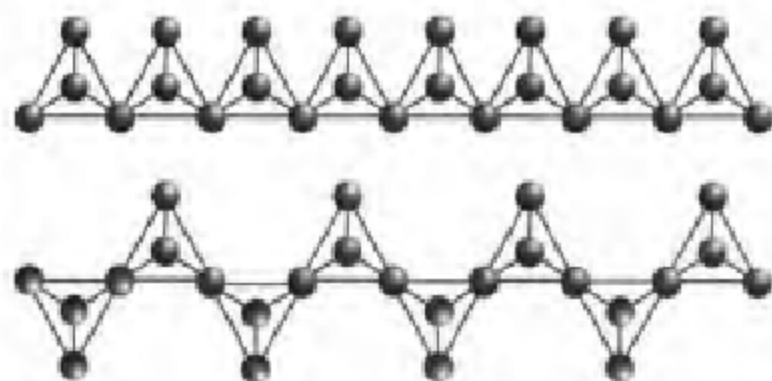
(ii) 2个硅氧四面体共用1个顶点形成阴离子 $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{4-}$,并与金属离子结合,如铈钇石等。

(iii) 有限个硅氧四面体共用2个顶点形成环状阴离子,并与金属离子结合,如绿柱石等。



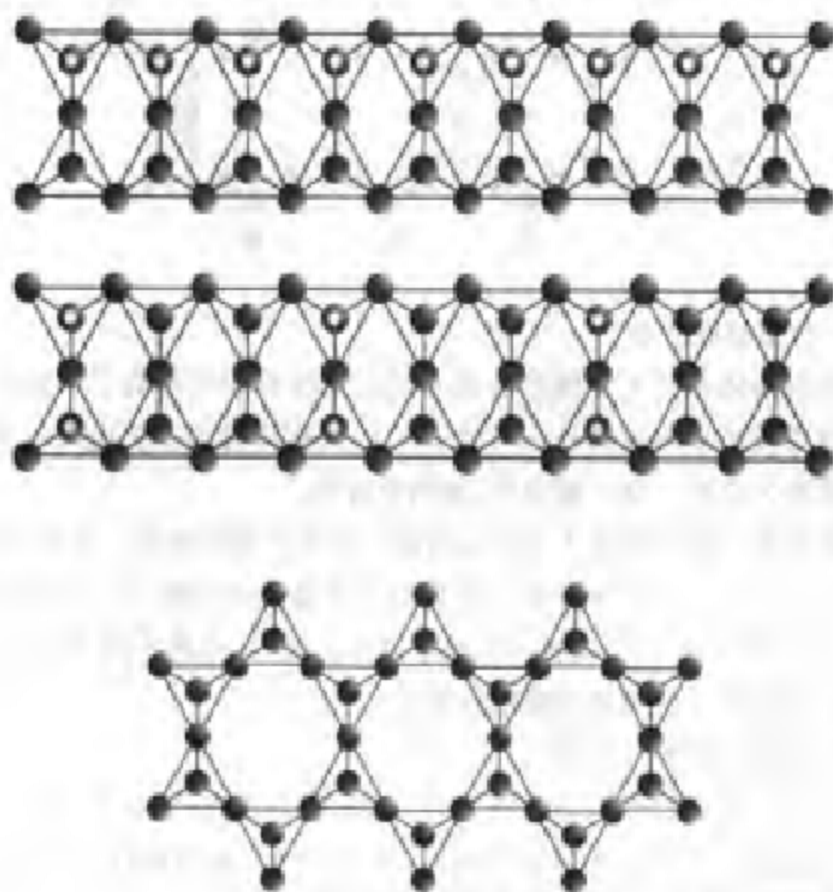
(2) 链型硅酸盐

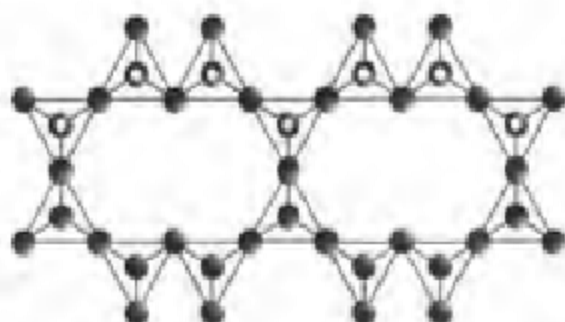
(i) 无限个硅氧四面体通过共用2个顶点连成单链状阴离子,并与金属离子结合,如透辉石等。单链状阴离子的连接型式很多,以下只是其中一部分。



(ii) 在上述单链中,若有部分硅氧四面体通过第三个顶点与另一条单链中的部分硅氧四面体共用,就形成双链状阴离子,并与金属离子结合,如透闪石等。

注意:下图氧原子上有大小不同的白点时,较小的白点为模型的反光,较大的白点为硅氧四面体中心的 Si^{4+} 离子。当硅氧四面体的一个顶点向着正前方时, Si^{4+} 离子被遮挡;当硅氧四面体的一个顶点向着正后方时, Si^{4+} 离子就显露出来。

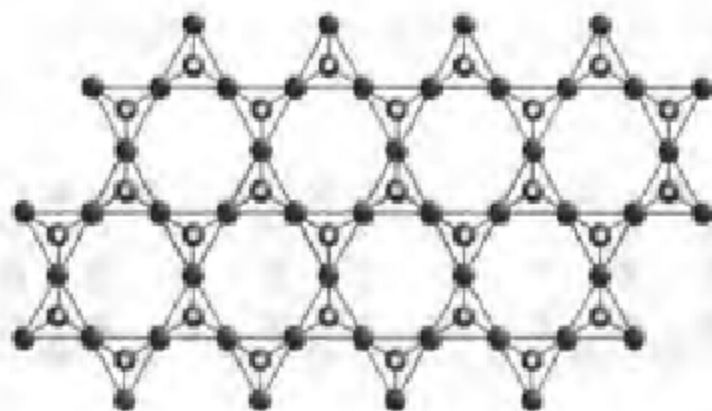




(3) 层型硅酸盐

硅氧四面体共用 3 个顶点形成无限的层状阴离子(有部分硅原子被铝原子取代),金属离子在层间以静电力将平行的层状阴离子结合起来。

层状阴离子的形式很多,下图只是其中一种形式(只画出了一层,垂直于层观察)。



(4) 骨架型硅酸盐

硅氧四面体共用 4 个顶点形成无限的三维骨架状阴离子。除硅石外,各类骨架型硅酸盐均有部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代而使骨架上负电荷过剩,于是在骨架外引入金属正离子来中和,如钠沸石等。

分子筛是一类天然或人工合成的沸石型水合硅铝酸盐。在骨架型硅酸盐中具有代表性。其中有许多孔径均匀的通道和排列整齐、内表面很大的空穴,只允许直径小于空穴孔径的分子进入孔穴,从而将不同大小的分子分开。这与普通筛子的筛选原理刚好相反。

(5) 硅氧四面体的成环

硅氧四面体通过共用顶点而连接起来(但带负电荷的 2 个铝氧四面体不能直接相连),可形成大小不等的环, n 个硅(铝)氧四面体形成的是 n 元环,如三元环、四元环、六元环、八元环等(图 7-51)。

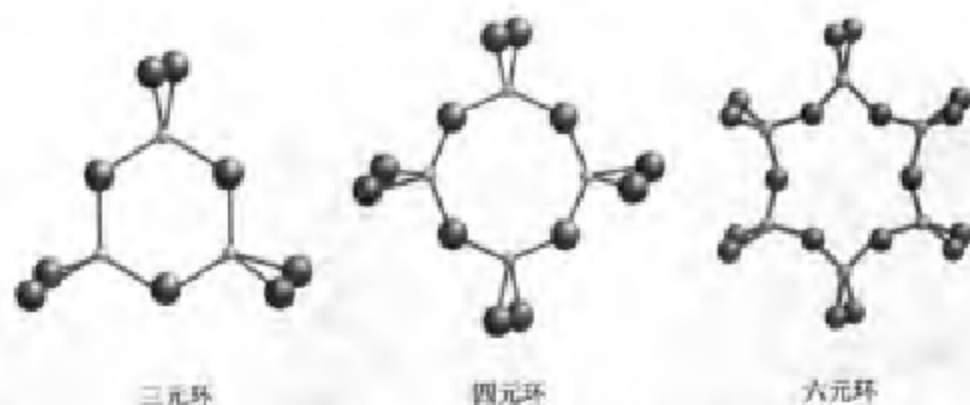


图 7-51 硅氧四面体的成环 (各图没有用相同的标度)

为了使环的表示简单方便,更常用的是多边形表示:将四元环画成正方形,六元环画成正六边形,等等。这种多边形表示主要用于硅酸盐。

应当注意,在配位多面体堆积图中,是把负离子(如硅氧四面体的 O^{2-})放在配位多面体顶点。在环的多边形表示中恰恰相反,是把正离子放在多边形顶点上, O^{2-} 处于棱边的中点附近(图 7-52)。

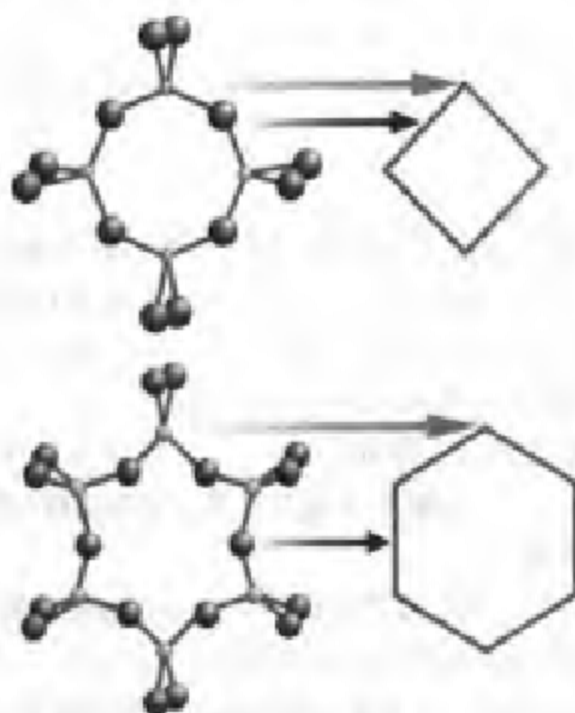


图 7-52 硅氧四面体成环的多边形表示

(6) 分子筛中的笼

环进一步连接可以形成所谓的“笼”。笼的类型很多,兹举几例

(图7-53)。

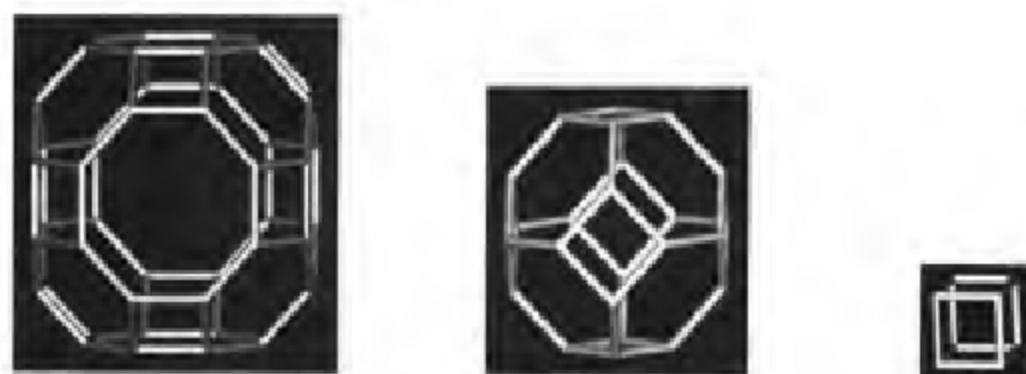


图 7-53 α 笼、 β 笼和立方体笼

	α 笼	β 笼	立方体笼
面数	26	14	6
四元环数	12	6	6
六元环数	8	8	
八元环数	6		
顶角数	48	24	8
有效直径/nm	1.14	0.66	
有效体积/nm ³	0.76	0.16	(容纳不下一般分子)

(7) 分子筛

各种笼相互组合,并且在空间按一定方式作周期性重复排列,形成了分子筛的晶体结构。分子筛有 A, X, Y 型等。由于铝氧四面体为负一价,所以分子筛中可含金属正离子 M^+ , 如 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 等, M^+ 不影响分子筛骨架,而是处于窗口附近,从而改变分子筛的孔径。

设想在 1 个正方体每个顶角处放 1 个 β -笼,并以立方体笼相连,其中又会新产生 1 个 α -笼。这就是 A 型分子筛的骨架结构(图 7-54)。

钙钛矿的结构特征

钙钛矿型结构是一种重要的结构形式。根据需要选择 Ti^{4+} 或 Ca^{2+} 作为晶胞原点,钙钛矿可画成图 7-55(a)或图 7-55(b)。

钙钛矿并不是钛酸盐,而是复杂氧化物。尽管钙钛矿还符合离子晶体的结构规律,但其中并非都是典型的离子键。

钛酸钡($BaTiO_3$)晶体具有钙钛矿型结构,是重要的电学材料。它在 $120 \sim 1460^\circ\text{C}$ 是立方晶系,其中有 TiO_6 八面体基团。在 $5 \sim 120^\circ\text{C}$, 八面体基团中 Ti^{4+} 与 O^{2-} 反向位移变为四方晶系。这种畸变是导致晶体具有非线性

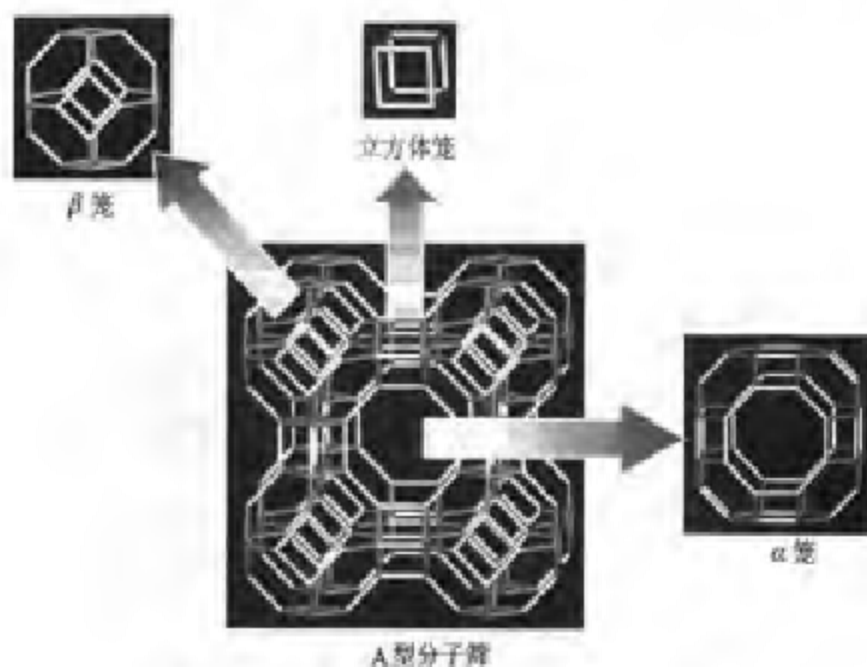
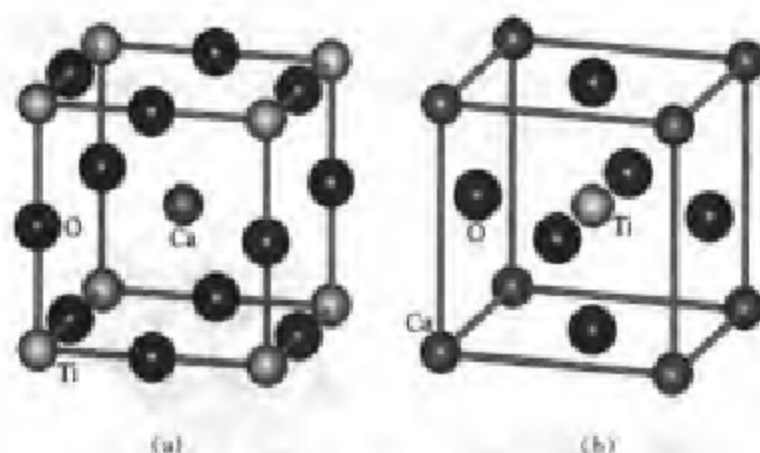
图 7-54 A 型分子筛中的 α 笼、 β 笼和立方体笼

图 7-55 钙钛矿型结构

性光学性能的结构根源(图 7-56)。

在 BaTiO_3 中:

$$r_{\text{Ti}^{4+}} / r_{\text{O}^{2-}} = 0.068 \text{ nm} / 0.140 \text{ nm} = 0.486 > 0.414 \quad (\text{CN}_+ = 6)$$

$$r_{\text{Ba}^{2+}} / r_{\text{O}^{2-}} = 0.135 \text{ nm} / 0.140 \text{ nm} = 0.964 > 0.732 \quad (\text{CN}_+ = 8, \text{实际为 } 12)$$

根据 Pauling 第一规则, Ti^{4+} 周围的氧配位数应为 6, 与实际相符(并不是以 TiO_4^{4-} 阴离子存在); Ba^{2+} 周围的氧配位数应为 8, 实际为 12, 负离子多面体也像 A_1 金属最密堆积的 12 配位那样是截顶正方体(图 7-57)。

Ba^{2+} 与 O^{2-} 的半径比 0.964 已经非常接近于 1, 12 配位也基本上符合 Pauling 第一规则。

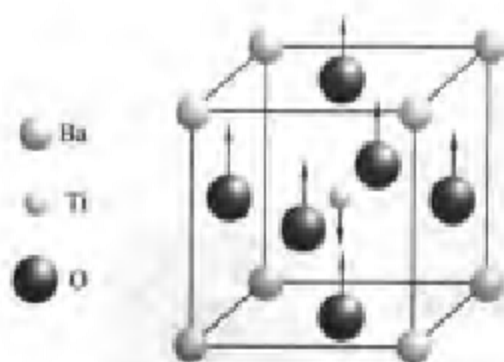


图 7-56 BaTiO_3 晶体中的畸变

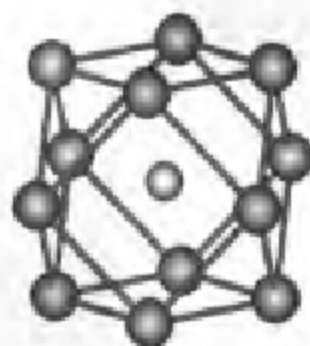


图 7-57 BaTiO_3 晶体中 Ba^{2+} 的 12 个配位 O^{2-} 围成截顶正方体

Ba^{2+} 至每一个配位 O^{2-} 的静电键强度为 $S_{\text{Ba-O}} = 2/12 = 1/6$, Ti^{4+} 至每一个配位 O^{2-} 的静电键强度为 $S_{\text{Ti-O}} = 4/6 = 2/3$; O^{2-} 的离子电价(绝对值)为 2, 正好等于 O^{2-} 的邻近各正离子静电键强度之和, 即 $Z = (1/6) \times 4 + (4/6) \times 2 = 2$ 。所以, 钙钛矿型结构也是符合 Pauling 第二规则的。

理想的钙钛矿型应该是立方晶系, 但许多晶体虽然属于这种结构类型, 却已畸变为四方、正交或单斜晶系。

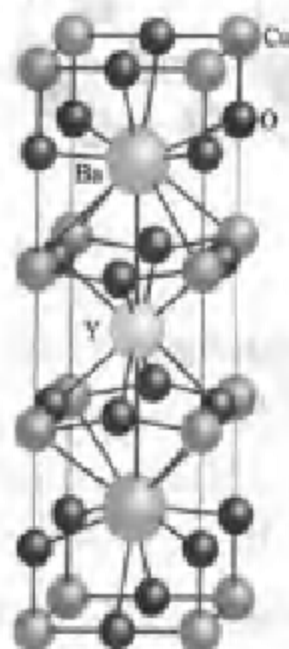
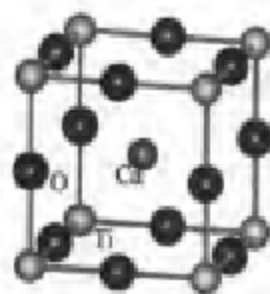


图 7-58 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 高温超导体(右图)为缺氧钙钛矿型三倍超格子结构

以钙钛矿型结构为基本单元,通过原子的空缺、置换、位移变形、堆叠组合等多种型式,可以描述多种氧化物超导相的结构。例如,钇钡铜氧高温超导体就是一种缺氧钙钛矿型三倍超格子结构,属正交晶系(图 7-58)。

7.5 离子极化

离子极化的概念是:在电场作用下,离子的电子云变形,偏离球对称,产生诱导偶极矩。在离子化合物中,这种电场作用来自于异号离子(图 7-59)。

尽管正负离子是互相极化的,都有极化对方和被对方极化的能力,但正离子电价越高半径越小,电子云越不易变形,倒是极化负离子的能力更强了;负离子电价越高半径越大,电子云越容易变形,更易被极化。所以,通常把正离子视为极化者,负离子为被极化者。

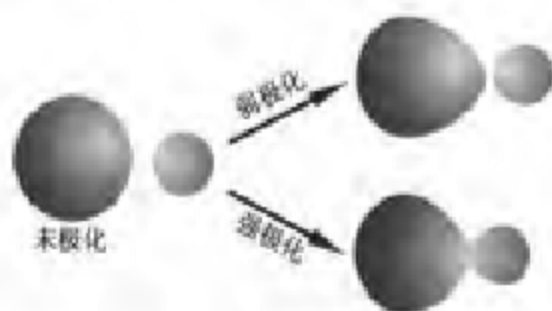


图 7-59 离子极化

衡量离子被极化难易的物理量是极化率。负离子的极化率一般比正离子大。

极化效应

- (1) 离子键中又增加共价键成分,导致键长缩短,键能、晶格能增加;
- (2) 共价键具有饱和性和方向性,使离子键合作用中几何因素的重要性减少,引起配位数下降;
- (3) 高配位的密堆积形式变为低配位,这意味着结构向层型、链型、岛型过渡,称为型变;
- (4) 离子性的减少,往往使溶解度降低。

下面是由于极化而降低配位数和型变的一些实例。

白硅石(SiO_2) AB_3 离子晶体的典型结构是 CaF_2 型(正负离子配位数比 8:4)和金红石(6:3)。离子半径比小于 0.414 时, AB_3 离子晶体的正负离子配位数比可降到 4:2。高电价低配位是高度极化的特征。所以这种晶体很少以离子型存在。

白硅石(SiO_2)是一种代表,离子半径比 0.29,配位数比 4:2(图 7-60)。

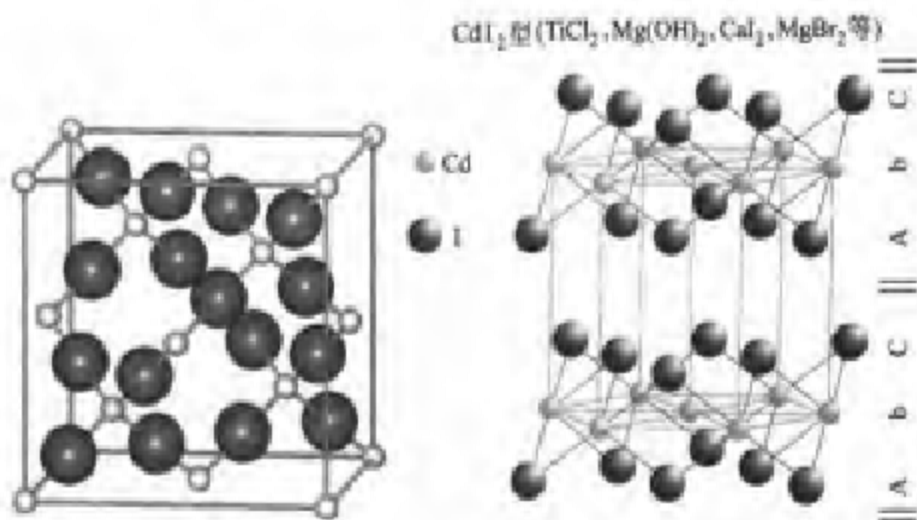


图 7-60 白硅石(SiO_2)的结构

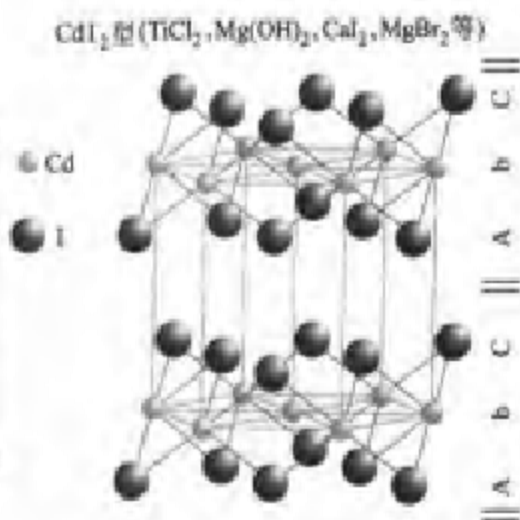


图 7-61 层状晶体结构

层状结构实例 CdI_2 型晶体,如 TiCl_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaI_2 , MgBr_2 等(图 7-61)。

分子晶体实例: CO_2 直线型 CO_2 位于立方晶胞顶点与面心,分子轴平行于立方体体对角线。

在本章中,我们讨论了金属晶体和离子晶体的一些典型结构。人类经过漫长的过程,认识到了影响晶体结构的主要因素,由 Goldschmidt 概括为结晶化学定律:晶体结构取决于组成者的数量关系、大小关系与极化性能。组成者是指原子、离子或原子团。

认识到晶体可以区分为离子晶体、金属晶体、共价晶体和分子晶体等,是人类认识晶体结构的一大进步。这种划分反映了晶体中化学键的主要特征,揭示了晶体中的成键规律性,对于研究物质结构具有重要的指导作用。但也应当说明,不应将这种区分绝对化。事实上,原子以某种纯粹的键型形成的晶体是少见的,多数晶体中有着不同程度的键型变异,它与极化、电子离域、轨道

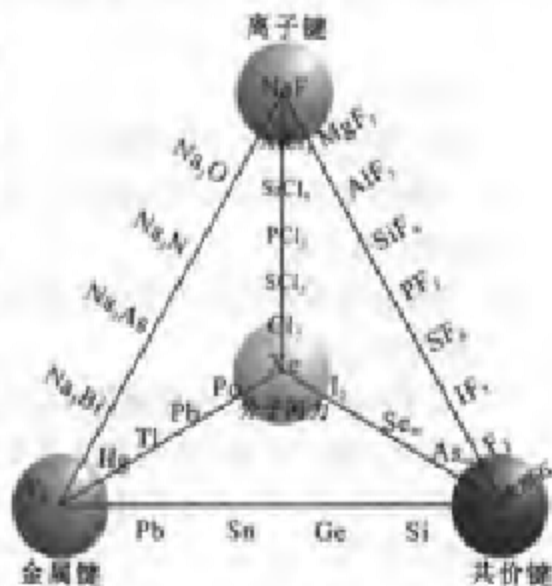


图 7-62 键型渐变四面体

重叠等因素密切相关,这就是键型变异原理,由著名化学家唐有祺教授 1963 年提出。

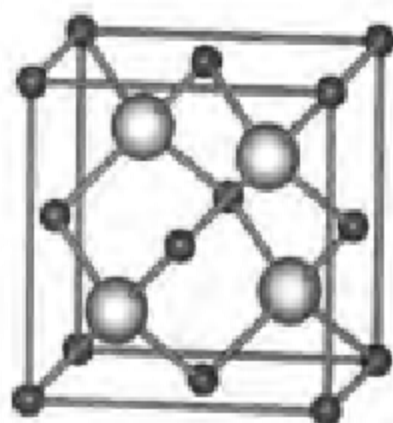
键型递变是化学中常见的现象,用四面体可以直观地表示出来(图 7-62)。

习 题

7.1 选择题

- (1) 在离子晶体中,决定正离子配位数的关键因素是
(A) 正负离子半径比 (B) 正负离子电价比 (C) 正负离子电负性之比
 - (2) 对于二元离子晶体,下列哪一式成立:
(A) $n_+/n_- = Z_-/Z_+ = CN_-/CN_+$
(B) $n_-/n_+ = Z_-/Z_+ = CN_-/CN_+$
(C) $n_+/n_- = Z_-/Z_+ = CN_+/CN_-$
 - (3) 马德隆(Madelung)常数与离子晶体的哪种因素有关:
(A) 化学组成 (B) 晶体结构型式 (C) 离子键长
 - (4) Ge 晶体(A_4 ,即金刚石结构)的空间利用率(堆积系数)小于 W 晶体(A_2),它们的晶胞中的原子数目是
(A) $Ge < W$ (B) $Ge > W$ (C) $Ge = W$
 - (5) NaCl 与 CaF_2 晶体的相同之处是
(A) 结构基元 (B) 负离子堆积方式 (C) 点阵型式
 - (6) $4:4$ 是下列哪一种晶体的 CN_+/CN_- :
(A) CsCl (B) NaCl (C) 六方 ZnS
 - (7) 对于 CaF_2 晶体,“简单立方”一词描述的是它的
(A) 负离子堆积方式 (B) 点阵型式 (C) 正离子堆积方式
 - (8) 某种离子晶体 AB 被称为 NaCl 型,这指的是
(A) 它的化学组成 (B) 它的结构型式 (C) 它的点阵型式
 - (9) 有的书中说 CaF_2 晶体是立方面心堆积中的全部四面体空隙被占据,有的书中却说是简单立方堆积中的半数立方体空隙被占据。说法不一的原因是
(A) 前一种说法错了 (B) 后一种说法错了
(C) 这是分别指正、负离子堆积
- 7.2 Mg 晶体属于六方晶系, $a=b=320\text{ pm}$ ($1\text{ pm}=10^{-12}\text{ m}$)。计算晶胞高度 c 和晶体密度 ρ 。
- 7.3 Ag 晶体为 A_1 堆积,晶体密度 $\rho=10.50$ 。计算晶胞常数 a 和原子半径 r 。
- 7.4 Si 的共价半径为 112.6 pm ,计算单晶硅的密度 ρ 。
- 7.5 LiH 晶体结构为 NaCl 型,晶胞常数 $a=408\text{ pm}$,计算晶格能。
- 7.6 UO 晶体结构为 NaCl 型,键长为 246 pm ,计算 Avogadro 常数 N_A 。
- 7.7 TlI 晶体中离子键长为 381 pm ,离子半径比 r_+/r_- 具有 8 配位极限值。计算 r_+ 与 r_- 。

7.8 GaAs, CdS, InAs, InSb, AlP 等重要的半导体材料具有下图所示的立方晶体结构:



- (1) 这是一种什么结构型式?
- (2) 将这种结构与金刚石晶体作比较,填写下列表格:

	结构基元	晶胞中结构基元数目	点阵型式	特征对称要素
金刚石				
上述晶体				

- (3) 负离子堆积方式是什么?
 - (4) 正负离子配位数比是多少?
 - (5) 正离子占据着什么空隙? 占据的空隙分数是多少?
 - (6) 假设 CdS 晶胞参数为 $a=583.9 \text{ pm}$, Cd 与 S 的相对原子质量分别为 112.411 和 32.066, Avogadro 常数 $N_A=6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 试计算晶体密度 ρ 为多大?
- 7.9 无色立方晶体 HgF_2 的结构型式为 CaF_2 型, Hg 与 F 的相对原子质量分别为 200.59 和 18.998, 试回答或计算:
- (1) 晶体的结构基元是什么? 结构基元重量为多少? 每个晶胞中有多少个结构基元?
 - (2) 有人说这种晶体可同时抽象出两种点阵——立方面心和立方简单, 你认为这可能吗? 如果不能, 为什么? 它应该是哪种点阵?
 - (3) 若晶体密度 $\rho=8.95$, 试计算晶胞参数 a 。
 - (4) 选择 F 或 Hg 作为晶胞原点, 画出 (110) 晶面上的原子分布。
 - (5) 计算 Hg—F 键长。
- 7.10 地球化学的先驱阿·费尔斯曼指出, 同一种离子对于各种离子化合物的晶格能的贡献差不多, 可用离子的“能量常数 Θ_K ”表征。每一单位的能量常数相当于 $1071.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。用这种方法可以快速地估算晶格能(绝对值):

$$U=1071.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times \sum n_i \Theta_{K_i}$$

n_i 为化学式中第 i 种离子的数目。

(1) Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , O^{2-} 的能量常数分别为 0.45, 1.75, 2.10, 0.37, 1.55, 试计算 NaF , CaO , MgO 的晶格能。

(2) 晶格能与离子晶体的一些性质密切相关。查阅这些化合物的熔点和莫氏硬度, 看看晶格能与这些物理性质有什么联系。

7.11 随着离子极化, 离子晶体逐步向共价晶体过渡, 这对键长、配位数、溶解度等有什么影响?

4

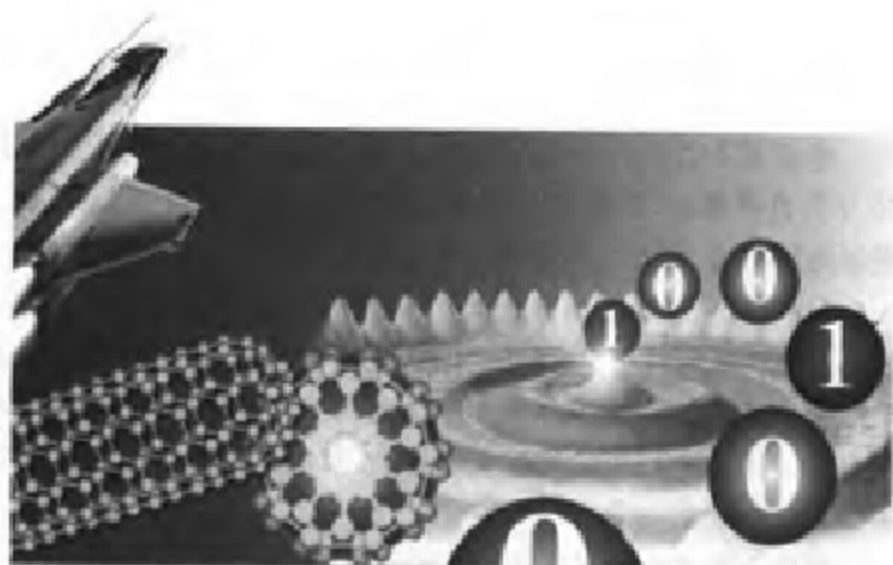
1

1
1
1

1

第八章 新型材料的结构简介

Chapter 8 Introduction to the Structure of New Materials



材料被称为人类社会进化的里程碑,现代文明的三大支柱之一。特别是 20 世纪下半叶,世界进入新技术革命时代以来,新材料已成为各个高新技术领域发展的突破口,半导体材料对于计算机技术、高强度材料对于航空航天事业、光导纤维对于现代信息产业的决定性作用,是有目共睹的代表性事例。何况这些高新技术还综合应用了多种多样的新材料。诸如此类的事例不胜枚举。

材料与化学的关系最为密切。由于结构决定性能,性能决定材料的应用价值,所以,材料研究的一个重要方向就是结构与性能的关系,这也是结构化学的主要任务。

材料的品种极其繁多,分类法也很复杂,可以从化学组成、状态、物理性质、物理效应、用途等角度分成不同的类别。在本章简短的篇幅中,只能涉及九牛一毛。所以,我们不太拘泥于复杂的分类,只是选取一些有代表性的新型材料,介绍其结构特征和主要性能。

8.1 新型合金材料

8.1.1 储氢合金

能源是人类生存的重要物质基础、国民经济发展的动力。自 20 世纪 60 年代世界进入“石油时代”以来,石油的快速消耗就引入关注。目前石油资源逐渐枯竭,可开采时间不足 50 年。

另一种重要能源是地球上异常丰富的氢,它不仅是洁净能源,而且燃烧放热量至少是同等质量煤的 4.4 倍,也高于汽油,但严重问题是其爆炸性,给储存、运输和使用带来了麻烦。为此,在 20 世纪 60 年代末研究开发了储氢合金。1976 年组成的国际氢能协会,对氢的发生、储存和利用作了大量研究。

利用金属或合金储氢已取得很大进展,先后发现了 Ni, Mg, Fe 基 3 个系列的储氢材料,其中 LaNi_5 性能良好,储氢密度超过液氢。

固态储氢材料的突出优点是:储氢密度高,不需要高压和隔热容器,安全,同时具有纯化作用。例如,在相同储氢量下, $\text{MnNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 储氢合金容器体积仅为过去 152 MPa 高压气瓶的 1/4。容器压力降到 10 MPa 以下,氢的纯度达到 99.999 9%。储氢合金不仅广泛用于氢的贮存和运输、而且用于氢同位素分离、温度和压力传感器、有机化合物氢化反应的催化剂和镍氢电池等领域。

下面以 LaNi_5 为例介绍储氢合金。

LaNi_5 是 CaCu_5 型结构(图 8-1), 六方晶系, $a=511 \text{ pm}$, $c=397 \text{ pm}$, 晶胞中含 1 个 LaNi_5 (大球为 La, 小球为 Ni), 晶胞体积 $90 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ 。晶体结构如图 8-1(a), 由两种结构不同的层[图 8-1(b)]交替堆积而成。

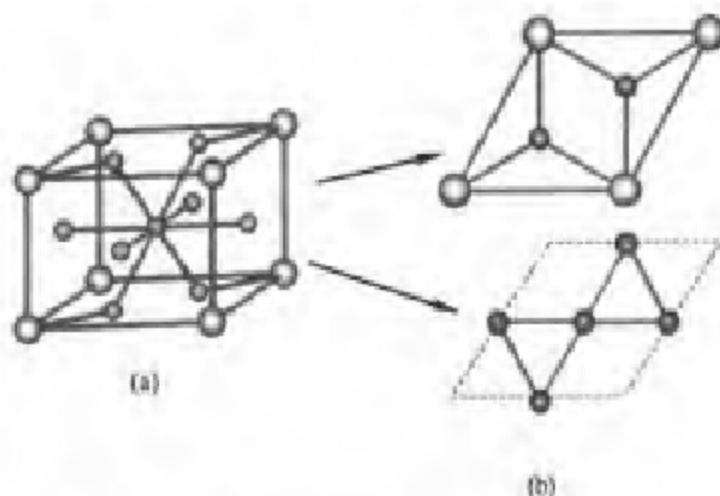


图 8-1 LaNi_5 晶胞和平行交替的两层的结构

晶胞中有 6 个变形四面体空隙(每个空隙由 $2\text{La}+2\text{Ni}$ 组成), 3 个变形八面体空隙($8 \times 1/4 + 2 \times 1/2 = 3$, 每个空隙由 $2\text{La}+4\text{Ni}$ 组成)(图 8-2)。若全填上 H 原子, 为 LaNi_5H_9 。通常填 6 个 H 较稳定, 所以, 可能只填在较大的变形四面体中, 组成为 LaNi_5H_6 。

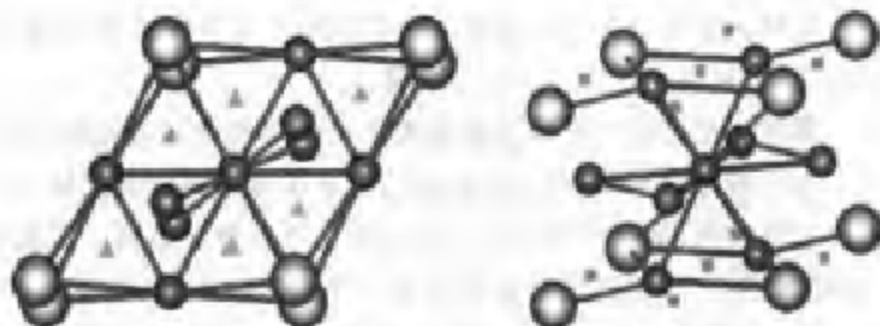


图 8-2 LaNi_5 晶胞中的 6 个变形四面体空隙(▲)和 3 个变形八面体空隙(■)

假定吸氢后体积不变, 则合金中氢的密度为

$$[6/(6.022 \times 10^{23})] \text{ g} / (90 \times 10^{-24} \text{ cm}^3) = 0.111 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

这比标准状态下氢气的密度大许多倍, 也比液氢密度大。

各种储氢材料的储氢机制不尽相同。对于 LaNi_5 来说, H_2 分子在合金表面上首先原子化, 然后进入合金内部的空隙位置, 同时起到纯化和功能转换作用。

对于储氢材料,不仅要求其储氢密度大,而且要能可逆、快速地吸放氢,有适当的平衡分解压,放氢温度低,循环寿命长,成本低等。传统的储氢合金虽已付诸实用,但储氢量等性能仍远不满足某些领域,特别是燃料电池的需要。近年来,储氢材料的研究转向高容量、长寿命材料,主要是固溶体储氢材料、络合催化氢化物、纳米储氢材料、纳米碳管或纳米碳纤维。纳米碳管储氢的研究已被国际能源协会(IEA)列为重点发展项目。

1997年,Heben等人发现单壁碳纳米管在室温下即可大量储氢,引发了研究热潮。S. M. Lee等发现氢在碳纳米管中以 H_2 分子形式存在,储氢量超过14% (质量分数,下同);P. Chen等发现,利用Li浸渍处理可使碳纳米管在653 K下储氢量超过20%,而K浸渍处理可使碳纳米管在常温常压下储氢量达到14%。清华大学吴德海等发现,混铜粉定向多壁碳纳米管电极的储氢量远大于非定向多壁碳纳米管电极,达5.7%,接近美国能源部(DOE)对车用储氢材料重量和储氢密度的要求。但目前各种文献报道的数据差别很大,有的数据不能被别的研究者重复。

8.1.2 形状记忆合金

1962年,美国海军军械实验室在Ni-Ti合金中发现了“形状记忆效应”。用这种合金丝制成弹簧。加热到150℃再冷却,随后拉直。把被拉直的合金丝再加热到95℃时,它又准确恢复了预设的弹簧形状,因此称为“形状记忆合金”(shape memory alloy, SMA)。

形状记忆合金在严重变形后恢复原状几乎百分之百,而且有些合金极耐疲劳,甚至使用数百万次不会断裂。

形状记忆合金的奇异性能起源于马氏体相变及其逆转变特性(图8-3)。与一般合金不同的是,形状记忆合金存在热弹性马氏体,含许多孪晶,受外力易变形,但原子结合方式并没变。所以再加热到一定温度就会逆变为稳定母相。形状记忆合金须具备3个特点:(1)马氏体是热弹性类型;(2)马氏体形变主要通过孪晶取向改变产生;(3)母相通常是有序结构。这种合金目前有50多种,但实用的主要是Ni-Ti, Ti-Ni-Cu, Ti-Ni-Nb, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Fe-Mn-Si等。

形状记忆合金(SMA)应用非常广泛,例如:

航天工业上可将SMA做成大型伞状天线,在马氏体状态下将它变形收拢。发射到轨道后,在阳光下升温打开,恢复原状。

SMA可制成医用内支架,恢复温度处理为30~33℃,在体温时自动变为预定形状。用于医疗和生物体的SMA必须确保无毒副作用。据报道,日本东北大学金属材料研究所专门开发了以钛为主,含镍16%~18%、锡

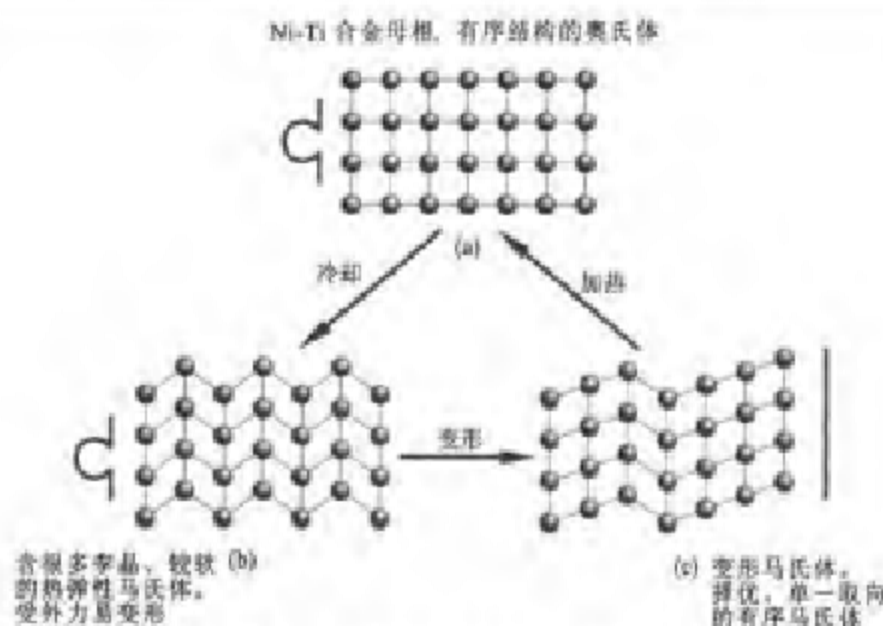


图 8-3 形状记忆合金变化示意图

4%~5%的生物体用 SMA。

用 SMA 加工成内径稍小于待接管外径的套管, 在低温下扩管后套在两根待接管接头上, 当温度升至常温后恢复至扩管前的口径, 套管收缩形成紧固密封, 效果甚至超过焊接。这种高效快速的连接方式在航空航天、核工业、输油管线等场合尤为重要。

SMA 的另一特点是具有感知与驱动双重功能, 特别适用于自动调控, 如自动电子干燥箱、灯光调节、自动启闭的电源开关等。

用 SMA 制作的自动窗, 当室内温度过高时可自动开窗, 让凉爽空气进入。采用 SMA 与偏置弹簧相配合的恒温水龙头, 能使冷热水流恰到好处地混合, 保持恒定水温。

利用 SMA 弹簧在不同温区之间产生的力矩差可以驱动轮盘转动, 将热能转化为机械能。这种机器可能用于某些特殊装置。

用 SMA 来制作微机器人的驱动器, 结构简单、无污染、无噪声, 具有传感功能、便于控制。加热 SMA 所需电压很低, 可与控制电路的电源一致起来, 简化系统。

继 SMA 之后, 法国煤化学公司于 1984 年开发出形状记忆聚合物 (shape memory polymer, SMP)。首例 SMP 是聚降冰片烯, 随后迅速发展, 先后开发了反式聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚氨酯、聚己酸内酯等。与 SMP 相比, SMA 形变量大, 赋形容易, 形状恢复温度便于调整、电绝缘和保温性能好、不生锈、易着色、可印刷、质轻、耐用、廉价。目前, SMP 的有些性能还不理想, 需要改进。

8.2 非晶态材料

8.2.1 非晶态固体及其结构特征

非晶态材料具有卓越的物理、化学、力学性能,近 20 多年来已成为高新技术领域的关键材料之一。国际上许多发达国家都先后投入巨资发展非晶态材料产业,尤其是非晶态合金。我国也将千吨级非晶态材料及制品开发列为“九五”重点攻关项目。

非晶态(amorphous)又称玻璃态。1960 年,P. Duwez 将熔融的 Au-Si 合金喷射到冷的铜板上,以大约每秒一百万度以上的降温速度快速冷却,使液态合金来不及结晶就凝固,首次获得非晶态合金。不过,这样得到的非晶态合金形状不规则、厚薄不均匀,无实用价值。后来发现,除快速冷却外,再加一定量的 B, C, Si, P, S, Ga, Ge, As 等元素,可以阻止晶化,得到尺寸均匀的条带、细丝和粉末。

非晶态物质的结构特点是短程有序。原子排列既不具备晶态物质那种长程有序性,又不像气体中的原子那样混乱无序,而是在每个原子周围零点几纳米内,最近邻原子数及化学键的键长、键角与晶态固体相似。

在短程有序的前提下,对非晶态物质的结构又提出了不同的模型,常见的两种是无规网络模型和微晶粒模型。

无规网络模型认为非晶态材料中的原子完全无规排列堆积,呈现混乱性和随机性,没有任何小区有序的部分[图 8-4(a)]。

微晶粒模型则认为非晶态材料由纳米量级的微晶(几个到几十个原子间距)组成,在微晶内部的小范围内具有晶态性质,但各个微晶无规取向,不存在长程有序性[图 8-4(b)]。

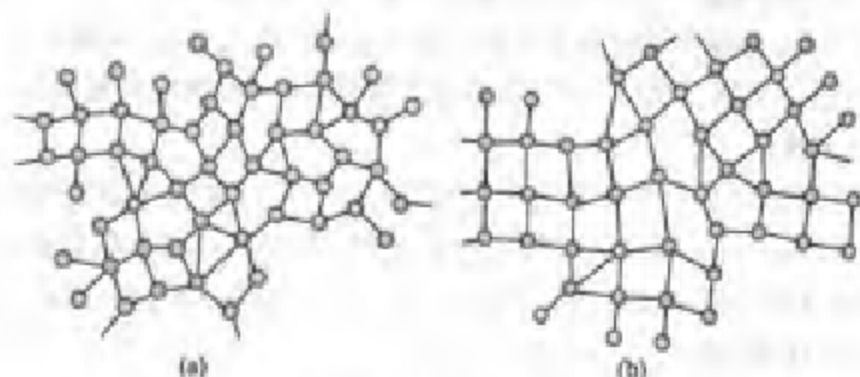


图 8-4 非晶态物质的无规网络模型和微晶粒模型

周公度教授认为,在含有 B, C, Si 等促进非晶化元素的金属玻璃中,会存在一些具有固定结构的原子团簇,这些多面体内部包含有促进非晶化的元素。多面体既可独立存在,也可彼此共面、共棱或共顶点连接在一起。在急冷过程中,团簇无规地紧密堆积排列在一起,形成金属玻璃。

长程无序的特点使得非晶态产生的 X 射线衍射图由较宽的晕和弥散的环组成,对研究结构作用非常有限。一种有力手段是广延 X 射线吸收精细结构(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)技术,能够定出非晶态材料中各种元素的原子周围近邻和次近邻的位置。不过,对非晶态结构的测定,仍远不及晶态那样准确。

非晶态材料种类很多,如非晶态合金、非晶态半导体、非晶态高聚物、非晶态电介质、非晶态离子导体等。下面主要讨论非晶态合金和非晶态半导体。

8.2.2 非晶态合金

非晶态合金也称金属玻璃。外观与金属晶体没有区别,密度仅略低于相同成分的金属晶体,表明二者的原子间距离相似。

晶态金属一般由微米量级的小晶粒组成,晶粒间存在晶界。而金属玻璃在微米量级水平上则是均匀固体,无晶粒和晶界。因此,金属玻璃的力学性能优越,强韧兼备,抗拉强度、硬度、断裂强度和弹性模量等都比晶态合金强得多,例如,非晶态 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 的断裂强度为一般结构钢的 7 倍多。所以,金属玻璃可作刀具、弹簧和复合材料等。

显微组织均匀,不含晶界、位错等缺陷,使金属玻璃的抗腐蚀性大大提高,具有耐强酸、强碱腐蚀的化学特性。例如, $\text{Fe}_{27}\text{Cr}_{13}\text{P}_{13}$ 的抗腐蚀性远远优于不锈钢。金属玻璃非常适合于制造医疗器械、电极材料、化学反应器等。

金属玻璃具有高导磁率、高磁致伸缩、高磁积能,低居里温度、低铁损、低矫顽力的特性,使它在磁传感器、高性能长寿命记录磁头、磁屏蔽材料等方面的应用成为重要研究课题。以 Fe, Co, Ni 为基质的金属玻璃有优越的软磁特性,用于制造变压器远优于硅钢片,总能量损耗可减少 40%~60%。据一些文献报道,美国 20 世纪 80 年代每年的配电变压器损失能量达 7 亿多美元,若用非晶态铁芯变压器每年的经济效益约为 4 亿美元,同时降低发电燃料消耗,减少 CO_2 , SO_2 , NO_x 等有害气体排放量。因此,非晶态合金又被誉为绿色环保材料。

我国的能源消费增长很快,国家非常重视非晶铁芯应用开发技术。目前,美国能生产最大宽度达 217 mm 的非晶带材,我国的千吨级非晶带材生产线成功喷出了 220 mm 宽带材。

普通的晶态合金电阻温度系数为正,电阻率随温度升高而升高,而金属

玻璃有高电阻、低温度系数的电学性能,且电阻温度系数有从正到负的变化。此外,已发现 15 种非晶态急冷超导合金,虽然超导转变温度低于晶态超导体,为 $1.5 \sim 8.71 \text{ K}$,但耐辐射能力远比晶态为强,因为非晶态本身就是长程无序结构。

非晶态材料也有不足之处:首先,它在热力学上是一种亚稳态,有向晶态转化的趋势(尽管由于动力学原因,转化可能很慢),这将导致非晶态的许多特性严重受损。所以,非晶态材料必须在低于晶化温度下使用。其次,制备非晶态材料所需的苛刻的冷却速率,使得形成的材料通常是很薄的条带或细丝状,限制了研究和开发利用。科学家们一直在探索大块非晶合金的制备方法。20 世纪 90 年代以来,终于取得突破性进展,发现了一些能在很低的冷却速率下获得大块非晶的合金体系,如 $\text{Mg}-\text{Y}-(\text{Cu}-\text{Ni})$, $\text{La}-\text{Al}-\text{Ni}-\text{Cu}$, $\text{Zr}-\text{Al}-\text{Ni}-\text{Cu}$ 等。目前,非晶形成能力最好的是 $\text{Zr}-\text{Ti}-\text{Ni}-\text{Cu}-\text{Be}$ 合金体系,冷却速率在 1 K/s 左右。

8.2.3 非晶态半导体

非晶态半导体在太阳能电池、复印材料、存储器件等方面都有广泛应用。非晶态半导体优异的防辐射性能使之可用于宇航、核反应堆和受控热核聚变等场合。目前研究最多的是非晶态太阳能电池,因为非晶硅制备工艺简单,易制成大面积器件,薄膜厚度只需约 $1 \mu\text{m}$,对阳光吸收效率高。非晶硅场效应晶体管用于液晶显示和集成电路也在试验之中。

目前,非晶态半导体的理论和应用研究都在快速发展。

已得到广泛应用的晶态半导体,其电学性质可用固体能带理论作出圆满的解释,这是量子力学在晶态固体上的重要成就之一。但与此同时,人们也产生过一种误解,以为非晶态不可能是半导体。1955 年发现非晶态也有半导体性质后,经过大量研究,逐步了解到:晶体的周期性结构可以简化计算,却不是解释固体电学、光学、磁学性质的必要条件。非晶态的电学性质主要起因于短程有序,而不是长程有序。

1958 年, P. W. Anderson 首先研究了材料中无序程度对导带中电子运动的影响。后来, N. F. Mott 等人在此基础上提出了 Mott-CFO 模型。他们因建立非晶态半导体的电子理论而荣获 1977 年诺贝尔物理学奖。

现在,人们已经知道,非晶态半导体的电子结构与晶态既有许多相似之处,也有许多相异之处。

非晶态也有导带、价带和禁带,且能带结构主要取决于原子附近的状况,这一特点为物理与化学建立了联系渠道,我们可以借助于化学键模型对非晶态半导体的性质作出定性解释。例如,非晶硅中 Si 采取 sp^3 杂化,与近

邻原子形成四面体形共价键,成键态对应于价带,反键态对应于导带。

另一方面,非晶态半导体中的电子态与晶态也有重要区别:晶态半导体的结构有周期性,电子运动的平均自由程远大于原子间距;而非晶态半导体没有周期性,结构缺陷使电子的平均自由程大大减小。

Mott 等人认为,晶态中锐利的能带边(即能带与禁带之间态密度骤然发生变化的明确界限)完全起源于长程周期性,非晶态的无序则会使能带边态密度的变化不像晶态那样陡,出现不同程度的“拖尾”(图 8-5)(Mott 还认为价带顶与导带底的带尾会交叠,但这不能解释某些实验事实。图 8-5 未画出这种交叠)。

能带中的电子态分为两类:带尾能态中的电子处于定域态,电子基本局限在某一区域;带中部是扩展态,电子属于整个固体所共有,在外场中运动类似于晶体中的电子,不过平均自由程变短了。每个能带中的定域态和扩展态都有明确边界(后来被人称为迁移率边缘),电子迁移率在此处发生突变。无序程度增大导致定域态增加,但一般非晶态的无序程度还不足以使所有电子都处于定域态。

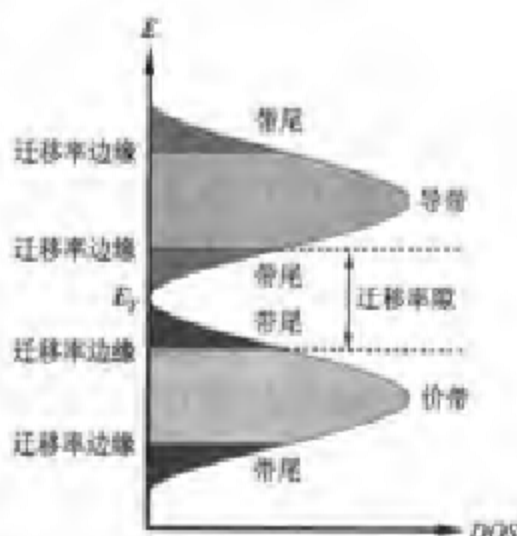


图 8-5 非晶态的能带结构示意图

目前,学术界对迁移率边缘仍有争论。

与晶态半导体相比,非晶态半导体中存在大量缺陷,在禁带中引入一系列定域能级,对电学、光学性质有重要影响。

非晶态半导体主要有硫属玻璃和四面体键非晶态半导体两大类。硫属玻璃是含硫族元素的非晶态半导体,如 As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 等,称其为“玻璃”是因为通常从熔体直接冷却来制备;四面体键非晶态半导体如非晶 Si, Ge, Ga, As 等,只能用蒸发、溅射或辉光放电由气相凝聚来制备。

这两大类非晶态半导体中都有缺陷,但缺陷的特点却大不相同。

非晶硅中的缺陷主要是空位和微空洞,使得有些 Si 原子周围不够 4 个近邻。无法成键的地方就成为所谓的“悬挂键”,中性悬挂键有一个未成键电子。

如果悬挂键放出未成键电子,它就成为带正电的施主态;反之,悬挂键接受电子就成为带负电的受主态。这两种带电状态的能级都在禁带之中,分别称为施主和受主能级。由于受主态有两个电子占据,库仑排斥作用使

其能级高于施主能级,称为正相关能。因此,在一般情况下,悬挂键保持只有一个电子占据的中性状态,在实验中可以观察到悬挂键上未配对电子的自旋共振。

若用硅烷 SiH_4 辉光放电来制备 $\alpha\text{-Si}$,会掺入大量的氢,对悬挂键起“饱和”作用,大大减少缺陷态数目。控制缺陷是非晶硅制备的关键问题之一。

与非晶硅不同,硫属玻璃具有一种最特别的性质:观察不到缺陷态上电子的自旋共振,即测不到自旋不成对的电子密度。

为了解释硫属玻璃的特性,Mott 等人根据 Anderson 的负相关能的设想,提出了 MDS 模型。其主要思想是:缺陷态上占据两个电子,既产生库仑排斥,也会引起点阵畸变,由畸变降低的能量可能超过电子间库仑排斥,这就是所谓“负相关能($-U$)”。所以,硫属玻璃受主态尽管有两个电子占据,能级却低于施主能级。这与非晶硅中正相关能的情况相反。

Mott 用 D^+ , D^0 , D^- 分别代表缺陷上不占有、占有 1 个、占有 2 个电子的状态。 $(-U)$ 意味着 $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$ 是放热过程。为了降低能量,缺陷应当主要以 D^+ , D^- 形式存在,于是,电子不配对的 D^0 就被消除了。 D^+ , D^- 被称为换价对。由此可见,硫属玻璃中观察不到电子自旋共振信号的原因是其缺陷不是简单的悬挂键,而是“换价对”。

以非晶态硒为例,Se 有 6 个价电子,最低能电子组态为 $s^2 p^4$,最大成键电子组态为 p^4 ,两个未成键 p 电子为孤对电子。Se 原子通常呈链状 2 配位,但也可能 1, 2, 3 配位,可能是中性或带正、负电荷。

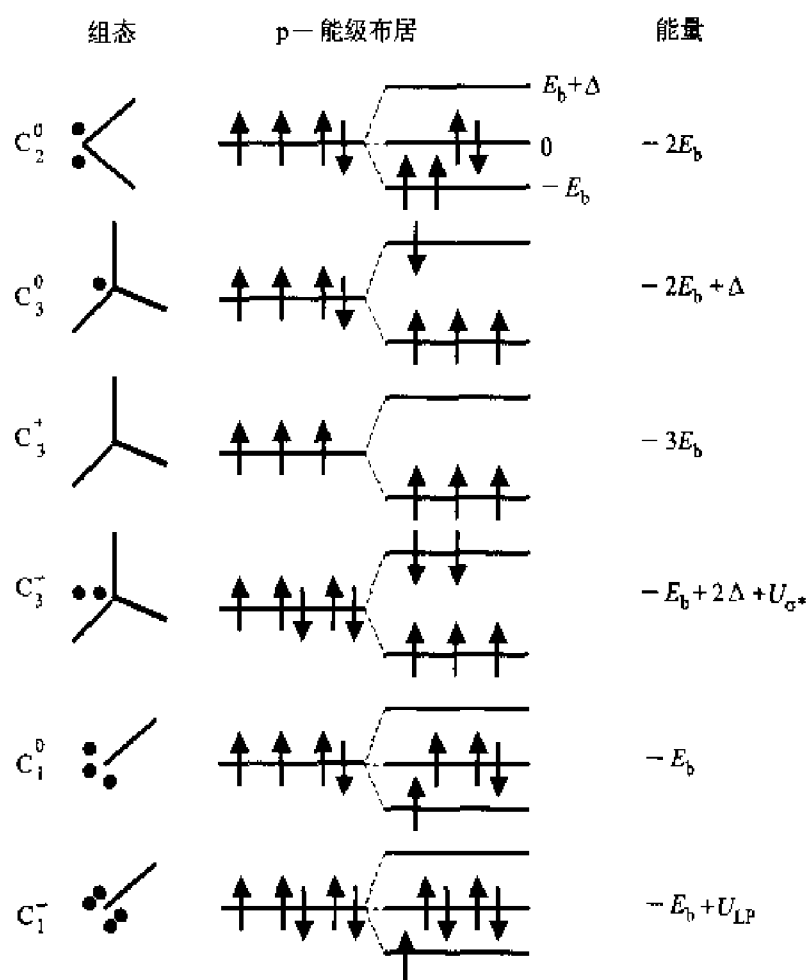
根据 MDS 模型,键端点相当于一个中性悬挂键,很可能发生畸变,与邻近的孤对电子成键并放出一个电子形成 D^+ ,放出的电子与另一悬挂键结合成孤对电子形成 D^- 。由于库仑吸引作用, D^+ , D^- 通常成对靠在一起形成紧密换价对,成键方式稍有改变就可形成,所以,这种缺陷浓度很高。

1976 年 3 月,Kastner, Adler 和 Fritzsche 等人采纳这种思想,对硫属玻璃提出了换价对(VAP)模型,也称 KAF 模型。这个模型也有很直观的化学图像,故作一简介。

KAF 模型认为硫属玻璃半导体的定域态主要起源于不同原子间孤对(非键)电子的相互作用及其与周围环境的相互作用。

如图 8-6 所示,组态 C 的下标代表配位数,上标代表电荷数。成键态和孤对都对应于价带,分别处于价带的底部和上部;而反键态对应于导带。KAF 模型中的 C_3^+ , C_3^0 , C_1^- 基本上与 MDS 模型中的 D^+ , D^0 , D^- 分别对应(不过 Mott 对这种修改过的方程有不同看法,特别是对 C_3^0 的描述)。

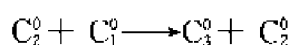
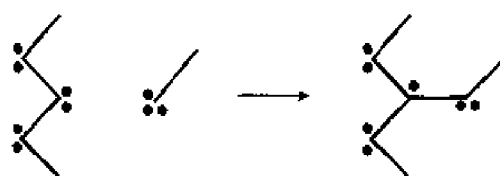
KAF 模型认为:悬挂键 C_1^0 是不稳定的,即使是额外成键的 C_3^0 也比它更稳定。因此,悬挂键 C_1^0 可与附近某个正常成键的 C_3^0 相互作用,将 C_1^0 转化为



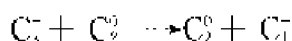
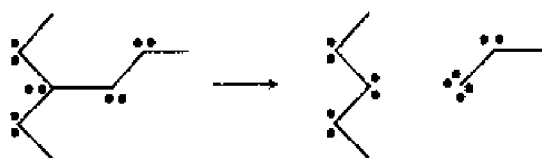
(注: 设原子轨道能级为 0, 成键、反键态能级分别为 $-E_b$ 和 $E_b + \Delta$, U_{σ^*} 是反键态上形成一个电子时增加的能量, U_{LP} 是非键态上形成第一个电子时增加的能量。)

图 8-6 非晶态硒中的成键模型

C_2^0 , 而原来的 C_2^0 则变成了 C_3^0 , 净结果是把不稳定的悬挂键 C_1^0 转化成了较稳定的额外成键 C_3^0 , 这在能量上是有利的:



不过, 额外成键的 C_3^0 还不是能量最低的缺陷, 能量最低的缺陷是一种换价对。因此, C_3^0 还会继续变化: 首先, 两个 C_3^0 通过失、得电子而转化为 C_3^+ 与 C_3^- ; 然后, 新产生的 C_3^- 遇到 C_2^0 时进一步反应, 变为更稳定的 C_2^0 与 C_1^- :



这两步的净结果是将两个 C_3 转化成了不寻常的最低能荷电缺陷 C_2^- 与 C_1^- , 这 C_3^- 与 C_1^- 就是所谓的换价对(VAP)。

这两步反应以及总反应的能量变化分别为

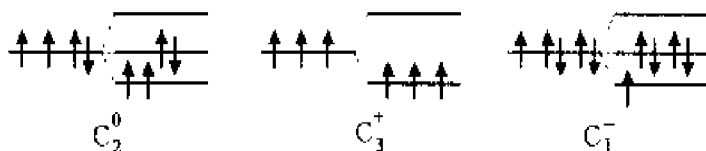
$$2C_3^0 \rightarrow C_2^- + C_1^- \quad (-3E_b) + (-E_b + 2\Delta + U_{\text{ex}}) - 2(-2E_b + \Delta) - U_{\text{ex}}$$

$$C_2^0 + C_3^0 \rightarrow C_2^- + C_1^- \quad (-E_b + U_{\text{LP}}) - (-E_b + 2\Delta + U_{\text{ex}}) = U_{\text{LP}} - 2\Delta - U_{\text{ex}}$$

$$\text{总反应:} \quad 2C_3^0 \rightarrow C_2^- + C_1^- \quad U_{\text{LP}} - 2\Delta$$

再考虑到原子弛豫的能量变化,总反应对于硫属玻璃是放热的。因此,在正常情况下,大多数硫属玻璃中有较多的换价对,它们形成了大量密度相同的正、负电荷陷阱。

由组态图不难看出,换价对 C_2^- 和 C_1^- 与正常成键的最低能组态 C_2^0 有共同特点:它们的反键和非键能级上都没有自旋不成对电子(而成键能级上的电子总是要与近邻原子配对),难怪硫属玻璃中观察不到缺陷态上电子的自旋共振,即测不到自旋不成对的电子密度。



8.3 准晶态材料

从前面介绍的晶体结构中,我们已经知道一个著名的晶体学轴次定理:晶体中对称轴的轴次只可能是 1, 2, 3, 4, 6, 而绝不可能是其他任何数。这一特点使得晶体有两种长程排列:取向排列和平移排列。

然而,1984 年,美国国家标准局的以色列物理学家 Dany Shechtman (邓尼·谢茨曼)在急冷 Al-Mn 合金中发现了一种令结晶学家和固态物理学家大吃一惊的现象:样品的电子散射显示出清晰的五重对称性!现在,已将这种不寻常的固体称为准晶体(quasicrystal),或称谢氏体。

准晶体激发了许多科学家的兴趣。大量研究表明,这种固体内部结构具有严格的取向排列(即位置序),却没有严格的平移周期性,而是一种准周

期性晶体,故名准晶体。

准晶态合金中原子的堆砌结构是相当复杂的,目前还不可能涉及。下面的讨论主要是为了浅显地说明不具有严格平移周期性的固体也可以是有序结构,由此体会到物质世界的丰富多彩。

Shechtman 的合金只形成约千分之一毫米的微小准晶体,电子散射已显示出清晰的五重对称性,更何况 1987 年发现的 Al-Li-Cu 合金可以长到毫米尺度。这就提出一个问题,准晶体没有严格的平移周期性,它是如何长大的呢?

我们先从简单的二维问题谈起。众所周知,单纯使用正六边形砖可以既不重叠也无空隙地铺砌地面,而单纯使用正五边形砖却一定会出现越来越大的缝隙,这种情形称为“失配”。



将砖块换成原子,就意味着原子可以按六重对称性密排成无限延伸的二维晶体,而按五重对称性排布却不行(图 8-7)。

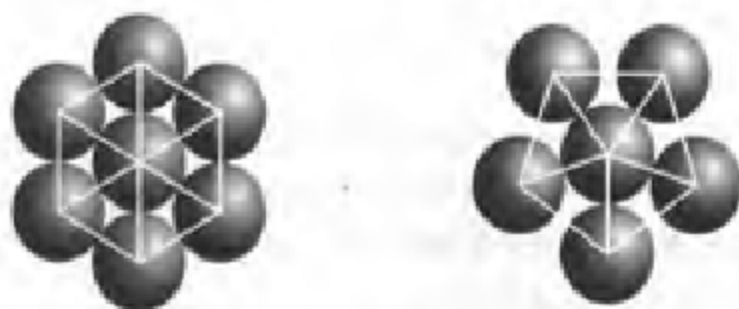


图 8-7 原子按五重对称性排布引起失配

但是,有没有别的办法可以铺砌成具有五重对称性的无空隙地面呢?有。

在发现准晶体 10 年之前,1974 年,牛津大学著名的数学物理学家 Roger Penrose 就找到了一种办法,但需要用两种形状的砖而不只是一种形状,铺砌也不能只沿两个独立方向重复,即铺砌图案只能是非周期性的而不能是周期性的!

Penrose 的这两种形状的砖分别称为“瘦菱形”和“胖菱形”，二者的边长相等但夹角不相等(图 8-8)。



图 8-8 二维 Penrose 铺砌所需的“瘦菱形”和“胖菱形”“砖块”

铺砌成的无空隙地面具有五重对称性(请从图 8-9 中标记着五角星处看)。

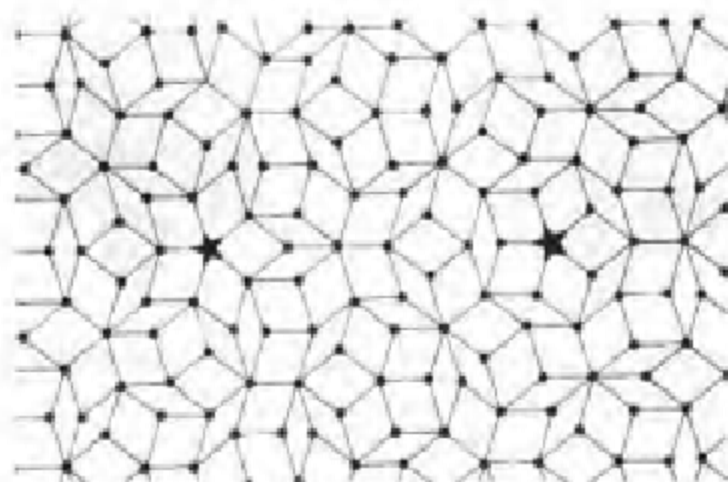


图 8-9 具有五重对称性的二维 Penrose 铺砌

这种图案并没有严格的平移周期性,但可以看出某种准周期性:只要把某个边平行于一个特定方向(如图 8-10 中粗黑线)的所有砖块涂上标记色,就会发现这些色块曲曲弯弯地大致沿一个方向(如图 8-10 中细黑线)延伸,且这些“延伸线”大致等距离。

图上只标出了一种延伸方向。实际上,这样的方向也有 5 个(从标记着五角星处很容易看出),交角为 72° 。这意味着五重对称性。

也许有人会想:能否用这两种菱形组合成某种单一图形,再用它做出具有严格的平移周期性的无缝隙铺砌呢?答案是不行。原因是:在 Penrose 铺砌中,“瘦菱形”和“胖菱形”数目之比恰好等于所谓的“黄金分割数” ϕ :

$$\phi = \frac{\sqrt{5}-1}{2} \approx 0.618$$

无理数不可能写成两个整数之比,即不可能取整数个“瘦菱形”和“胖

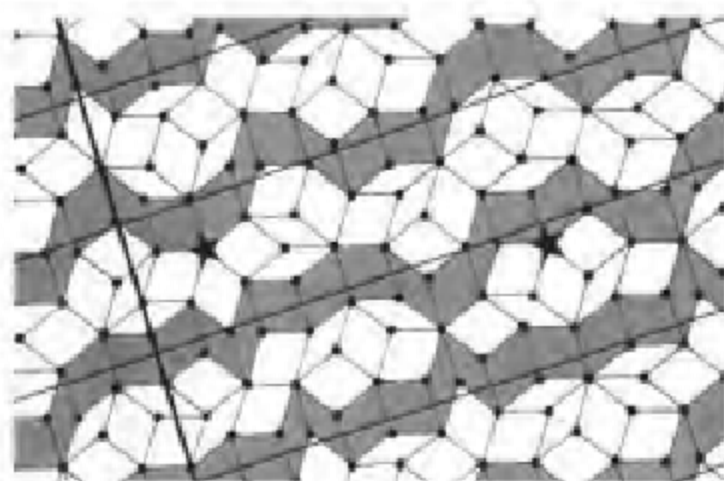
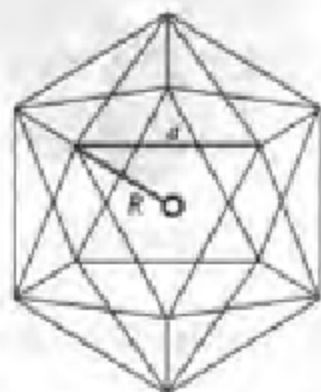


图 8-10 二维 Penrose 铺砌中的准周期性

菱形”构成某种单一图形来做周期性的无缝隙铺砌(确实可用单一的某种不规则五边形砖做无缝隙铺砌,虽然各砖取向并不全同,铺成的图案却可重新划分成相同的平行四边形格子,因而也是周期性二维铺砌,但那不是目前讨论的二维 Penrose 铺砌)。

将以上的讨论推广到三维空间,情况又如何呢?我们将会发现,具有五重对称性的正二十面体有 12 个顶点,需要 13 个原子堆成(中心必须有一个原子)。若将正二十面体相邻顶点的距离记作 a ,顶点到正二十面体体心(即正二十面体外接球的球心)的距离记作 R ,则由立体几何可知



$$R = \frac{a\sqrt{2(5+\sqrt{5})}}{4} = 0.951 a$$

$$a = \frac{1}{0.951} R = 1.051 R$$

这表明处于正二十面体顶点上相邻原子间距离,要比顶点到正二十面体体心的原子间距离远约 5%,这意味着失配。

此时,你也许会想起,金属单质最密堆积也是 12 配位,为什么各原子与相邻原子都刚好接触,而没有发生失配现象呢?我们曾扼要地提到过这一点:金属单质最密堆积时每一个原子周围的 12 配位原子(连同中心原子共 13 个原子)并不是形成具有五重对称性的正二十面体!例如 A_1 最密堆积时,每一个原子周围的 12 配位原子形成没有五重对称性的截顶正方体(图

8-11)。

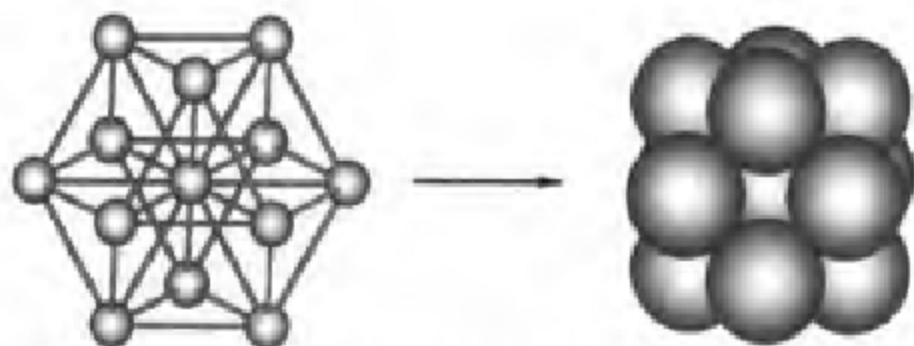


图 8-11 13 个等径圆球按 A_1 最密堆积形成的截顶正方体(没有失配现象)

图 8-12 清楚地表明,13 个原子堆成的正二十面体却存在失配现象,即表面上各个顶点处的原子之间有缝隙(图 8-12 左图),且随着原子数目的增加,失配越来越严重(图 8-12 右图,深色球代表新增的同种原子)。当然,可以将正二十面体体心换上一个较小的原子,使正二十面体中所有相邻原子重新接触,但这种情况只可能在合金中发生,而不可能在金属单质中发生。

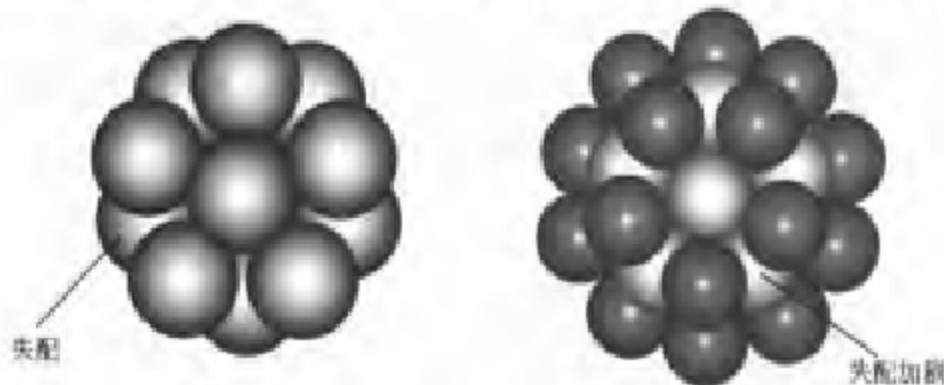


图 8-12 13 个原子堆成的正二十面体存在失配现象

即使在合金中能够出现没有失配的正二十面体,也不可能单纯使用这种正二十面体无缝隙地堆砌成三维固体。

从数学上看,解决这个问题也有办法:与二维 Penrose 铺砌类似,用边长相等而夹角不等的两种菱面体来堆砌三维固体,而这两种菱面体都可以借助于二十面体来确定(图 8-13)。

定义这两种菱面体的任何一种,只需要长度为 R 的 3 个基矢量,每一种菱面体的基矢量有唯一确定的夹角,分别为 63.43° 和 116.57° ,不妨称为“瘦菱面体”与“胖菱面体”,或“长菱面体”与“扁菱面体”。

在三维 Penrose 堆砌中,两种菱面体数目之比也恰好等于黄金分割数,

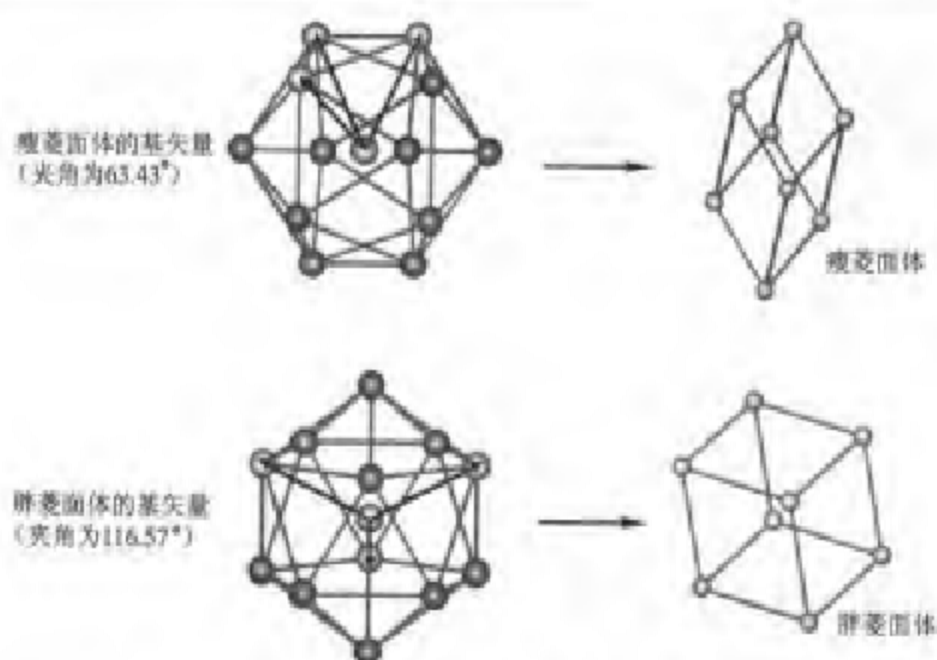


图 8-13 三维 Penrose 铺砌所需的瘦菱面体和胖菱面体

所以,也不可能用它们组合成某种单一的格子来做出具有三维平移周期性并充满整个空间的无缝隙堆砌。三维准晶体只有一种所谓的“二十面体准晶体”,其基本结构单元就是长菱面体和扁菱面体。

正如二维 Penrose 铺砌保持了五边形对称性一样,三维 Penrose 堆砌也保持了二十面体对称性。

Penrose 指出:准晶体镶嵌模式的一个显著特征是拼合必须是非局部的。意思是说,晶体在成长过程中可以依靠每次局部地添加一个原子来合理地完成装配,而准晶体在成长过程中却必须不时地“考虑”离装配点相当远处的模式状态,才能够保证装配在整体上不发生严重错误,而不能只“考虑”局部。这是当前围绕准晶体的结构和成长问题存在着争议的一部分。

准晶体是如何完成这种“考虑”的呢?根据 Penrose 的尝试性观点,这种装配一定有本质上量子力学的非局部性因素。可能与量子力学态叠加原理有某种联系,甚至可与大脑的可塑性作某种类比。Penrose 承认,这些猜测显然有许多模糊和疑虑之处,但也相信这种类比确实是有道理的。如果是这样的话,这种不寻常固体的成长机理也会使研究量子电脑的科学家感兴趣。

准晶体与高温超导体被视为 20 世纪 80 年代凝聚态物理的两大重要进展。材料学家对准晶体的应用也颇感兴趣。据文献报道,法国科学家已制造出准晶不粘锅。近期研究表明,它可能在储氢、隔热、太阳能利用等方面发挥重要作用。

不依古法但横行 自有风雷绕膝生

准晶体的发现并没有推翻晶体的轴次定理,却拓宽了人类对固体结构的认识。在此发现 10 年之前, Penrose 就从数学上发现和研究了这种结构,后来又对准晶体的成长机理大胆地提出了新颖的见解,思想的深度与广度都令人惊叹。

“不依古法但横行,自有风雷绕膝生”,这一系列的发现和认识,难道不发人深思吗?

8.4 高温超导材料

1911 年, K. Onners 研究金属汞在低温下的物理性质时意外地发现,汞被冷却到 4.2 K 附近时电阻突然消失,后来又发现许多金属和合金具有类似特性,他将这种性质称为超导电性。1933 年, W. Meissner 等人又发现,超导体处于超导态时完全排斥磁力线,这种现象称为 Meissner 效应。

超导体的零电阻和 Meissner 效应是超导态的两个重要且独立的电磁特性。从正常态转变为超导态的温度称为超导体的临界温度 T_c 。

目前已经发现的超导元素有 20 多种,有趣的是,通常的良导体 Cu, Ag, Au, 以及碱金属等一价元素都不是超导体; Cr, Mn, Fe, Co, Ni 等铁磁性或反铁磁性元素也不是。正常压力下 T_c 最高的超导元素是 Nb, 也只有 9.26 K。

超导合金和化合物有数千种。1986 年以前, T_c 最高的超导体是 Nb_3Ge (图 8-14) ($T_c = 23.3$ K), 其次是 V_3Si ($T_c = 17.3$ K), 在很长时期内一直是最主要的实用超导材料。

尽管 Nb_3Ge 的 T_c 比液氢沸点 20.3 K 高约 3 K, 但如此小的差值很容易被各种因素破坏, 超导体的使用条件仍限于昂贵的液氢。所以, 科学家一直在探索高温超导体。氮在常压下沸点为 77.4 K, 不仅比氢容易液化, 而且氮的惰性使它的安全性远高于氢。所以, T_c 高于 77.4 K 的超导体是科学家梦寐以求的材料。

20 世纪 80 年代以前, 对高温超导体的

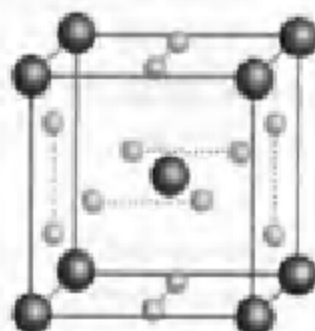


图 8-14 Nb_3Ge 晶胞

探索主要集中于金属和二元、多元合金,这似乎是顺理成章的。另一方面,氧化物超导体的 T_c 到 20 世纪 70 年代仍徘徊在 13 K 左右,并未显示出更大的优越性。

1986 年,高温超导性研究在氧化物超导体上取得了巨大突破。美国设在瑞士的 IBM 公司的物理学家 J. G. Bednorz 和 K. A. Müller 在 La-Ba-Cu-O 体系中发现了 T_c 达 35 K 的超导体,意味着超导体使用条件进入液氮的范围,引起了全世界的关注。高温超导氧化物的多组分特点为科学家提供了改造它的余地。1986 年底,包括中国科学院物理研究所在内的 3 个小组独立进行了以 Sr 替代 Ba 的实验,将 T_c 提高到约 40 K。1987 年 2 月,美国 Houston 大学朱经武等和中国科学院赵忠贤等独立发现 T_c 达 90 K 的 Y-Ba-Cu-O 超导氧化物,实现了液氮区的超导性。随后不久,发现了 T_c 超过 100 K 的 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系及 Tl-Ba-Ca-Cu-O 系超导体。

高温超导研究很快出现了世界范围的角逐,与不久前发现的以 C_{60} 为代表的球烯一起,引发了两股全球性的研究热潮。J. G. Bednorz 和 K. A. Müller 获 1987 年诺贝尔物理奖。

由上可见,高温超导研究的突破口主要是稀土-碱土-铜的三元氧化物。C. Michel 和 B. Avenau 等人曾对该体系中一些化合物的晶体结构、导电性、磁性、氧含量等做过大量基础性研究,对高温超导氧化物的发现起了重要的奠基作用。

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 高温超导体是一种缺氧钙钛矿型三倍超格子结构,属正交晶系(图 8-15)。以钙钛矿($CaTiO_3$)型结构为基本单元,通过原子的空缺、置换、位移变形、堆叠组合等多种型式,可以描述各种氧化物超导相的结构(图 8-16)。

在 Y-Ba-Cu-O 基础上,以稀土元素 Sc, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu 取代 Y 制成许多样品, T_c 达到或超过 90 K, 通称 R-Ba-Cu-O。

T_c 高达 125 K 的 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 于 1988 年发现。更高 T_c 的超导体也有报道。不过 $T_c > 100$ K 的超导体往往不能同时满足零电阻性、完全抗磁性、高度稳定性和可重复性等 4 方面的要求,只是呈现了一些超导现象。而 $T_c < 100$ K 的 Nb_3Ge , La-Ba-Cu-O 及

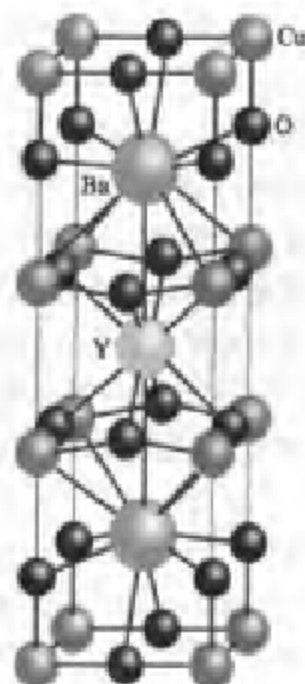


图 8-15 $YBa_2Cu_3O_7$

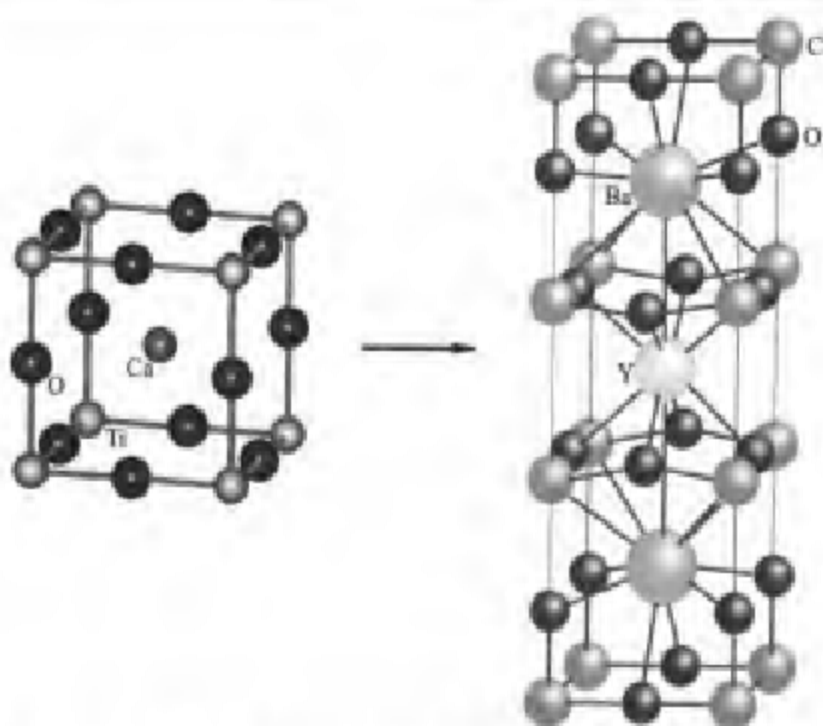


图 8-16 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 高温超导体: 缺氧钙钛矿型三倍超格子结构

$\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ 等超导体则能达到这 4 项要求。

由于制备过程和条件等复杂因素的影响,各种文献报道的某些高温超导氧化物的结构数据(如晶胞参数)、 T_c 等也有微小差异。

高温超导氧化物的超导机理是物理学的一个重要研究课题。对于金属元素和金属间化合物超导体,大量事实证明,以电子-声子相互作用为基础的 BCS 理论是一个成功的理论。它的两个基本概念之一是:费米面附近的电子两两结合成所谓的库珀对,可以在金属中无阻力地运动。

但 BCS 理论不能全盘照搬到高温超导氧化物上。所以物理学界又提出许多理论模型,以至诺贝尔奖获得者 Mott 说,这些理论说法多到几乎等于固体理论学家的人数了。这些理论仍以存在库珀对为前提,不同之处仅是形成库珀对的引力来自何处。

与此同时,化学家希望能从结构化学的角度,找出一些影响 T_c 的结构因素和规律,以指导进一步的探索。目前已经发现了下列一些结构因素:

(1) 高温超导体仅出现在共价性很强的氧化物中,可以提供具有金属性的能带。反之,很宽的导带只会出现低 T_c 超导体。

(2) 氧化物超导体的主要特征是含有混合价态正离子,有些正离子甚至以 3 种氧化态存在,例如 Cu^+ , Cu^{2+} , Cu^{3+} ; Bi^{3+} , Bi^{4+} , Bi^{5+} ; Cu , Tl , Bi 等具有变价能力。例如, Cu 的表观平均电价若不为 +2, Cu 自然可能歧化;即使 Cu 的表观平均电价为 +2,也仍然不能忽视 Cu^{2+} 歧化为 Cu^{3+} 和 Cu^+ 的

可能性。

(3) 带有近似直线型 $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ 连接的 CuO_2 网格层对超导性起重要作用。实验表明：稀土元素两侧的这种网格层之间相互作用非常小，它们与夹在中间的稀土离子也只有微弱作用[图 8-17(a)]。

(4) 增加连续堆叠的 CuO_2 网格层数目 n 有利于提高 T_c ，不过， n 与 T_c 的关系尚待探讨。

(5) Ba^{2+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 等正离子的存在有助于氧化物超导体的形成。其作用可能有助于形成具有直线型 $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ 连接的 CuO_2 网格层，增加 $\text{Cu}-\text{O}$ 键共价性，增加高氧化态 Cu^{2+} 和 Ba^{2+} 等稳定性。

(6) $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ 由正交晶系转向四方晶系，对超导性能不利。邵美成教授提出单维亲电子通道模型：每两条沿平行于 a 轴方向伸展的 $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-$ 直链，连同其上下方部分裸露的 Ba 离子，在晶体中围成一种通过 $0, 1/2, 0$ 面平行于 a 轴的通道，这是一种亲电子通道，因为链和 Ba 离子都将其正电势较集中地施加于通道的中线[图 8-17(b)]。

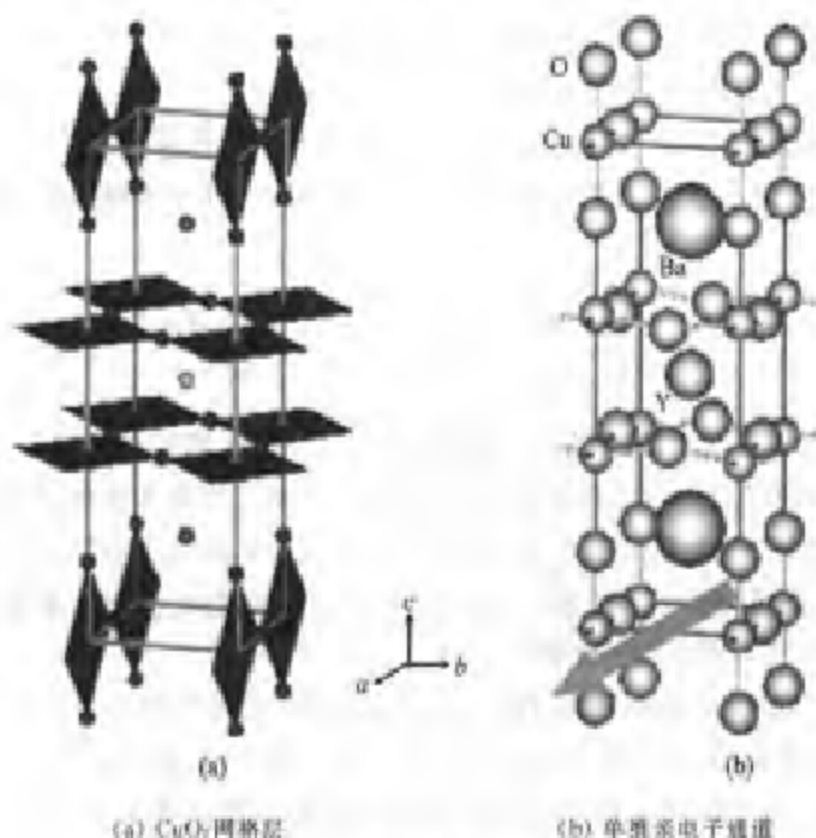


图 8-17

若正交晶系转向四方晶系，意味着平行于 a 轴方向伸展的 $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-$ 直链上的 O 将以相等概率分布在 $0, 1/2, 0$ 和 $1/2, 0, 0$ 处，使通道

变得曲折。实验证实正交晶系转向四方晶系时超导性能下降,表明单维直通道比曲折通道更有利于超导。

低温正交相与高温四方相的热力学相变温度在 973 K 左右,所以热处理过程应缓冷或低温淬火,以防四方相“冻结”在较低温度上。

这些经验规律对于高温超导体的制备具有一定的指导意义,但仍需继续完善。

辛厚文教授等人利用键参数拓扑指数 H_{in} ,得到了 $\text{Ba}_2\text{RECu}_3\text{O}_{9-\delta}$ 高温超导体 T_c 与组成元素的原子电荷-半径比之间的半经验公式,计算值与实验值相当符合。键参数拓扑指数理论预测,若用 Ag, Au 取代 Cu, T_c 会下降;若用 S, Se, Te 取代 O, T_c 则会提高。

高温超导探索之路崎岖而漫长。从应用角度讲,高温超导氧化物尽管 T_c 相当高,但化学元素昂贵;材料脆性大,用化学蒸气沉积制造薄膜容易,而加工成线材则较困难;多晶样品中跨晶界弱连接限制了其承载超导电流的能力。

在高温超导氧化物上频频打破新纪录的那个激动人心的时期虽然已经过去,但超导研究仍在稳步前进,物理学家和化学家们不仅为征服上述难题继续努力,而且还在不断发掘新的超导材料。

与高温超导氧化物同时升起的另一颗明星——球碳 C_{60} , 进入 20 世纪 90 年代后,也在超导领域崭露头角。亦已发现, C_{60} 和一些碱金属的化合物是超导体:

	K_3C_{60}	Rb_3C_{60}	$\text{Rb}_{2.7}\text{Tl}_{0.3}\text{C}_{60}$
T_c/K	19	33	42

2001 年 1 月,日本秋光纯研究小组发现,金属间化合物二硼化镁 (MgB_2) 具有超导电性,超导转变温度高达 39 K。使沉寂多年的简单化合物超导研究出现新的转机。约一个月后,中国科学院物理所靳常青研究小组用高温高压方法制成直径 5 mm,高 8 mm 的棕色柱状体二硼化镁超导体,超导转变温度达到甚至高于 39 K。

MgB_2 属六方晶系,两层 B 之间夹一层 Mg,超导性源于 B 层。实验表明, MgB_2 是以声子为媒介的 BCS 超导体。我国科学家发现,掺 Cu 的 $\text{Mg}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{B}_2$ (MgB_2 与 Cu_2Mg 的混合物) 超导转变起始温度为 49 K,零电阻温度为 45.6 K,在目前二硼化镁超导体中 T_c 最高。

二硼化镁的 T_c 虽然远低于高温超导氧化物,但在 BCS 超导体中 T_c 最高,且价格便宜,易制线材。多晶 MgB_2 超导体的电流密度较高,超导电流不受晶界连通性限制,优于高温超导氧化物;但超导电流密度随外磁场增加

而迅速减小。随后,熊仓浩明发现,缩短热处理时间能有效提高临界电流密度。

2002年,上海交通大学姚忻教授研制成功世界最大体积 SmBCO 超导单晶体, $a-b$ 面最大尺寸为 $23\text{ mm}\times 22\text{ mm}$, c 轴方向的尺寸为 19 mm ,经氧化处理后测得 T_c 为 93 K 。这一成果对理论和应用研究都具有重要意义。

超导体的应用研究也引人注目。1991年,日本原子能研究所和东芝公司共同研制成核聚变堆用的新型超导线圈。1992年,第一艘超导船“大和”1号在日本试航,超导超级对撞机在得克萨斯投入使用。1996年,欧洲皮雷利电缆公司、美国超导体公司和旧金山的电力研究所共同将 $6\,000\text{ m}$ 长的 Bi-Sr-Ca-Cu-O 超导线绕到液氮空管上。

8.5 纳米材料

如果有一天可以按人的意志安排一个个原子,将会产生什么样的奇迹?!

——1965年诺贝尔物理学奖得主

R. P. Feynman 1959年的一次演讲

8.5.1 纳米材料

纳米科学技术诞生于20世纪80年代末,它的出现将引导一轮新的技术革命。纳米材料学是纳米科技的一个重要分支。

纳米($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$)作为一个长度单位,20世纪80年代用于命名材料,将纳米颗粒限制在 $1\sim 100\text{ nm}$ 范围内。纳米材料在早期是指纳米晶、纳米非晶、纳米相等颗粒材料及其构成的薄膜或块体材料。随着纳米科技的发展,这个概念的内涵和外延都被扩大了。现在,纳米材料包括:

(1) 纳米材料基本单元:(i) 零维纳米材料,也称量子点,在空间中有三维均处于纳米尺度,如纳米颗粒、原子团簇等;(ii) 一维纳米材料,也称量子线,在空间中有两维处于纳米尺度,例如纳米丝、纳米棒、纳米管等(图8-18);(iii) 二维纳米材料,也称量子阱,在空间中有一维处于纳米尺度,例如超薄膜、多层膜、超晶格等。

(2) 由上述基本单元构成的致密或非致密固体,如20世纪80年代的纳米相材料、20世纪90年代前期的纳米复合材料、20世纪90年代中期至今的纳米结构组装体系。

纳米结构组装体系是由基本单元在一维、二维、三维空间按一定规律组装排列成的一种新体系,又可分为纳米结构人工组装体系和纳米结构自组

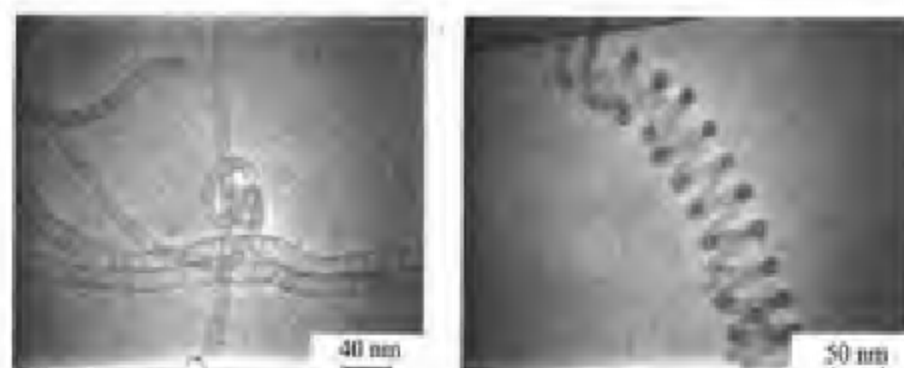


图 8-18 竹节碳纳米管和螺旋碳纳米管
(兰州大学化学化工学院卢虎林教授提供)

装体系:前者是人类根据自己的意愿,利用物理、化学方法组装而成;后者则是在平衡条件下,通过非共价键作用,如氢键、范德华引力、弱离子键协同作用自发缔结成的热力学稳定、结构确定、性能特殊的聚集体,人可以设计产物和启动这个过程,但自组装过程一旦启动,就会自动进行到终点而不需要人的干预。

8.5.2 纳米材料的基本物理效应

纳米本来只是“尺度阶梯”上的一级,为何纳米材料如此引人注目呢?一个重要原因是:这一尺度的材料包含的原子、分子数目大约为 $10^2 \sim 10^5$,是介于宏观与微观之间的过渡亚稳态物质。人类进入这个过去未曾涉足的领域后,正在实现 Feynman 的设想,按人的意志安排原子和分子,而材料在纳米这个尺度上,确实显示出极为特殊的表面和界面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等。

表面效应 众所周知,同体积的固体材料,粒径越小,比表面越大。一般体系的比表面很小,表面作用常被忽略。而纳米颗粒材料的比表面极大,表面原子数甚至占到原子总数的一半!大量原子从体相中暴露到表面上来,因配位不足而产生大量悬挂键,性质极其活泼。颗粒形态还会随时间的变化而形成各种形状,既不同于一般固体,又不同于液体。由于表面效应,无机纳米粒子会吸附气体并发生反应,金属纳米粒子在空气中会燃烧。纳米铂黑催化剂可使乙烯氢化反应的温度从 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降至室温,而超细的 Fe、Ni、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合轻烧结体可代替贵金属作为净化汽车尾气的催化剂。显然,纳米材料的表面效应再不可忽略。

小尺寸效应 由于颗粒尺寸变小而引起的光、电、磁、热、声等宏观物理性质的变化。例如:纳米颗粒尺度小于可见光波长,更小于红外线和微波波长,所以对这类电磁波的反射很弱。纳米级的金属都是黑色。纳米材料可

制作红外探测器,红外吸收材料和飞机的隐身材料等。纳米金属的熔点远低于通常的金属,颗粒小于 10 nm 量级时尤为显著。常言道:真金不怕火炼,但 2 nm 的金颗粒熔点只有约 600 K,比通常的金的熔点 1 337 K 要低得多!纳米级银粉熔点仅为 373 K(通常银的熔点 1 235 K)。这为低温烧结制造合金创造了条件。纳米颗粒的小尺寸效应也表现在超导、介电、声学 and 化学性能等方面。

量子尺寸效应 从一维势阱模型已知,粒子运动范围越小,能级差就越大。从这一规律定性地看更复杂的三维体系就不难理解:普通金属费米能级附近的准连续能级在纳米颗粒中会变为离散能级,而半导体中本来存在的窄能隙在纳米颗粒中会变宽。当这种能级差大于热能、电场能或者磁场能时,就会呈现出与宏观物体不同的反常特性,即量子尺寸效应。例如,金属在超微颗粒时可变成绝缘体,磁矩大小与颗粒中电子数的奇偶有关,光谱线向短波长方向移动,等等。

宏观量子隧道效应 具有波粒二象性的微观粒子,能够穿透势垒出现在经典禁区之外,这种现象称为隧道效应。人们发现,有些宏观物理量(如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等)也显示出隧道效应,故称宏观量子隧道效应。这种效应与量子尺寸效应一起,既是对目前微电子器件进一步微型化的限制,也是今后发展纳米电子器件的基础。

当前,纳米材料研究如火如荼,新成果不断出现,读者可以从网络和杂志随时查阅最新进展。下面,我们扼要介绍碳纳米管的结构。

8.5.3 碳纳米管的结构

碳纳米管(carbon nano-tube)也叫巴基管(Bucky tube),是日本 NEC 实验室的饭岛于 1991 年 11 月发现的。

碳纳米管有多层和单层之分。

多层碳纳米管(MWNT)通常是由 2~50 个单层碳纳米管(SWNT)组成的同轴管(图 8-19),层间距约 0.34 nm,直径约 2~20 nm。

为了仔细研究碳纳米管的结构与性能,科学家希望得到单层碳纳米管(图 8-20)。1993 年,饭岛和美国 IBM 公司的 Berhune 研究组几乎同时发现了单层碳纳米管。2000 年 3 月,中科院物理所解思深研究小组用



图 8-19 多层碳纳米管
(兰州大学化学化工学院力虎林教授提供)

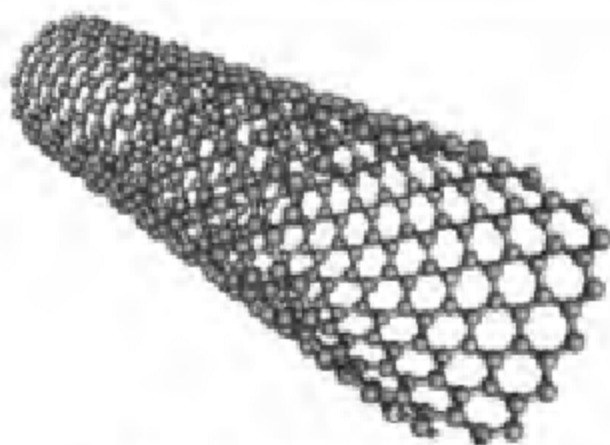


图 8-20 单层碳纳米管模型

常规弧放电方法制备出直径 0.5 nm 的碳纳米管,逼近理论极限 0.4 nm。他们还创造了长度为 3 mm 的碳纳米管。

单层碳纳米管的结构可分为单臂纳米管、锯齿形纳米管、手性纳米管 3 种类型。它们的区别可以被想像成石墨层沿不同的方向卷曲成管(仅仅是想像!并不代表碳纳米管真实的生长机理),而这可以用手性矢量和手性角来表示。

如图 8-21 所示,先指定两个单位矢量 a_1 与 a_2 ,就可以定义手性矢量 $C_h = na_1 + ma_2$,其中 n 与 m 均为整数,例如图中的 $(n, m) = (4, 2)$ 。

手性矢量与 a_1 的夹角称为手性角 θ 。

碳纳米管的直径 d 和手性角 θ 可由下列公式求出:

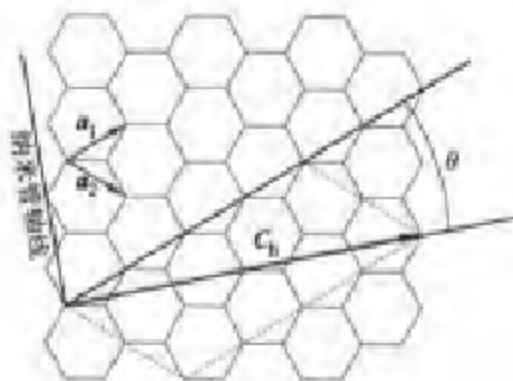


图 8-21 手性矢量与手性角

$$d = \frac{\sqrt{3}}{\pi} a_{C-C} \sqrt{m^2 + mn + n^2} \quad (a_{C-C} \text{ 为 CC 键长})$$

$$\theta = \arctan \frac{\sqrt{3}n}{2m+n}$$

石墨层“卷曲”成管时,手性矢量的首尾重叠,成为纳米管横截面的圆周,所以,管轴与手性矢量总是互相垂直的。

碳纳米管的 3 种结构类型以手性矢量和手性角区分,而这又取决于 n 与 m 值:

(1) 单臂纳米管: $n=m, \theta=30^\circ$, C—C 键与管轴垂直(图 8-22)。

(2) 锯齿形纳米管: $m=0, \theta=0^\circ$; $n=0, \theta=60^\circ$ 。不难看出,这两种情况其实是相同的, C—C 键均与管轴平行(图 8-23)。

(3) 手性纳米管: $\theta=0^\circ \sim 30^\circ$, C—C 键与管轴既不平行又不垂直,而是键在管壁上的走向呈螺旋形。图 8-24 显示了 C—C 键和六元环在管壁上两种相反的螺旋形走向。

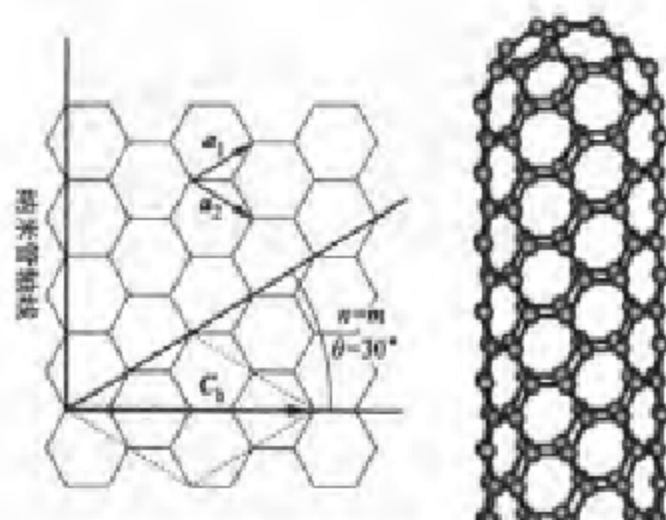


图 8-22 单臂纳米管的手性矢量与手性角

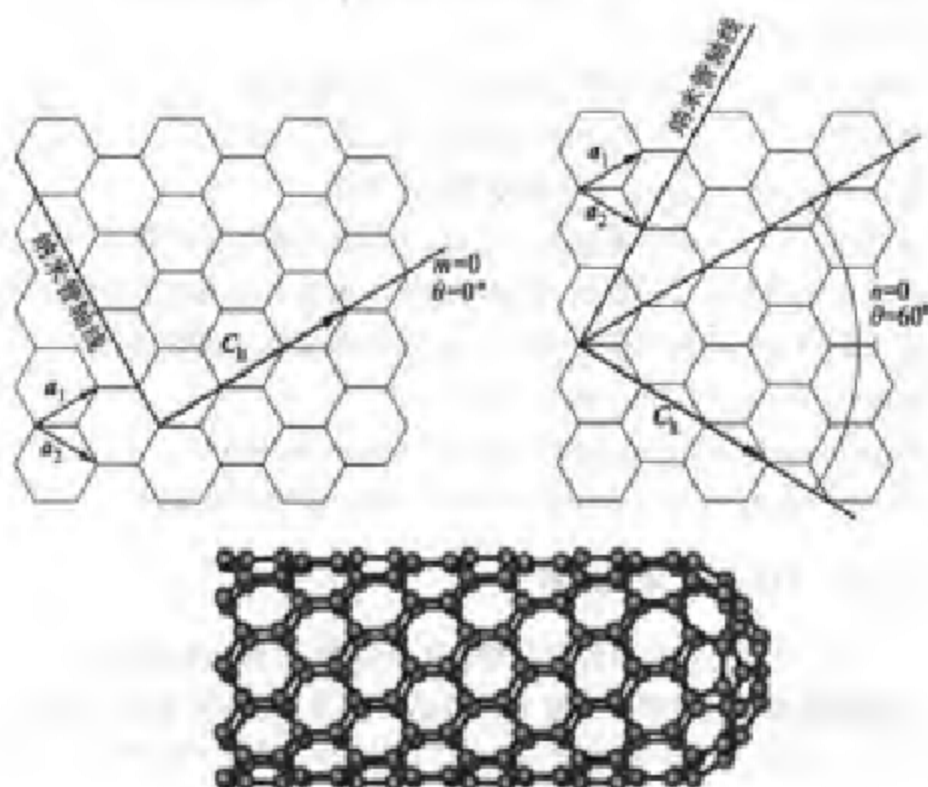


图 8-23 锯齿形纳米管的手性矢量与手性角

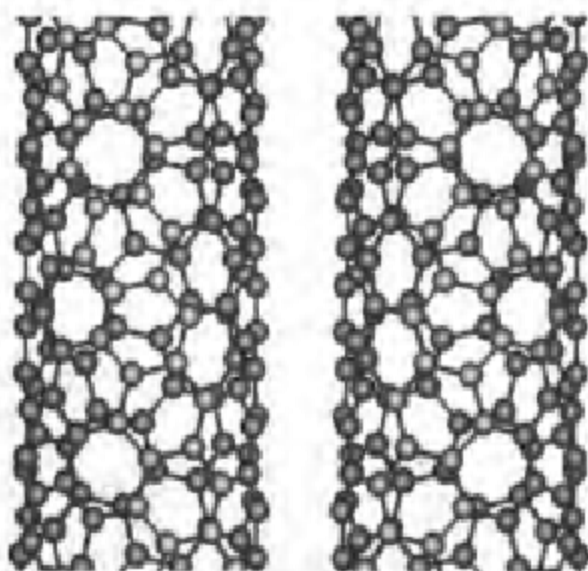


图 8-24 手性纳米管

如果把碳纳米管想像成由一层石墨片卷曲成的细管,不难看出石墨层与碳纳米管的边界条件不同:石墨层是沿两个方向近乎无限延伸的二维结构,碳纳米管却是准一维材料。因此,碳纳米管的电子只有沿轴向的运动与石墨层中相似,而环绕径向的运动则受到限制,导致波矢取分立值。

理论计算表明,对于小直径碳纳米管,其电子结构和性质与直径 d 和手性角 θ 有关(这也取决于 n 与 m 值):

管轴垂直于 C—C 键的单臂纳米管都是金属性的;

管轴平行于 C—C 键的锯齿形纳米管,当圆周长包含的六元环数目为 3 的倍数时为金属性,否则为半导体性或绝缘性。

这些预言已经得到实验证实。不过,这种理论模型比较简单,没有考虑电子间相互作用及杂质的影响,更精细的理论模型可以给出更好的结果。

有关碳纳米管的最新研究成果,可以从许多网站上找到,例如:

<http://www.ruf.rice.edu/~smalleyg/>

<http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html>

<http://www.personal.rdg.ac.uk/~scscharip/tubes.htm>

8.5.4 扫描探针显微技术

1982 年,国际商业机器公司苏黎世实验室的 G. Binnig 与 H. Rohrer 发明了扫描隧道显微镜 (STM), 放大倍数达 3 亿倍, 最小分辨率为原子直径的十分之一, 使人类第一次能够真实地“看见”单个原子在物质表面的排列情况。



G. Binnig



H. Rohrer

STM 是电子显微技术的一个重要里程碑,被誉为 20 世纪 80 年代世界十大科技成就之一,Binnig 与 Rohrer 为此荣获 1986 年诺贝尔物理学奖。

STM 利用的是量子力学隧道效应。将原子线度的极细探针和被研究的表面作为两个电极,当针尖与样品的距离非常接近(通常小于 1 nm)时,在外加电场作用下,电子穿过两电极间势垒流向另一电极。

STM 可以采取守恒电流扫描模式或守恒高度扫描模式。

守恒电流扫描模式是利用电子反馈线路控制隧道电流恒定,用压电陶瓷材料控制针尖在样品表面的扫描,探针在垂直于样品表面的方向上的高低变化就反映样品表面的起伏。将针尖扫描时的运动轨迹显示或记录,就得到样品表面态密度分布或原子排列图像(图 8-25)。

守恒高度扫描模式是,探针针尖保持高度守恒来沿着样品表面移动,若样品表面非常平整,则隧道电流保持不变;若表面有微小起伏,电流就发生成千上万倍的变化。将变化信号输入计算机,即可绘制出表面形状。

在扫描隧道显微镜(STM)的基础上,又相继发明了许多种新型扫描探针显微镜:如原子力显微镜(AFM)(图 8-26)、激光力显微镜(LFM)、静电力显微镜(EFM)、磁力显微镜(MFM)等,统称扫描探针显微技术(SPM)。

SPM 都有一个很细的针尖,在工作状态下,针尖与样品之间产生高度局域化的场,如电场、磁场、力场等。该局域场可以用作探针,去观察原子和分子,获取样品表面纳米尺度的形貌和电学信息。

由于针尖与样品之间的局域场还可以作为加工工具来操纵原子和分子,对表面进行纳米尺度的修饰加工,所以,SPM 集成像、性能表征和纳米加工于一身,成为纳米化学中的关键技术。

SPM 在化学和新技术发展中已得到广泛的应用;利用 SPM 的超高空

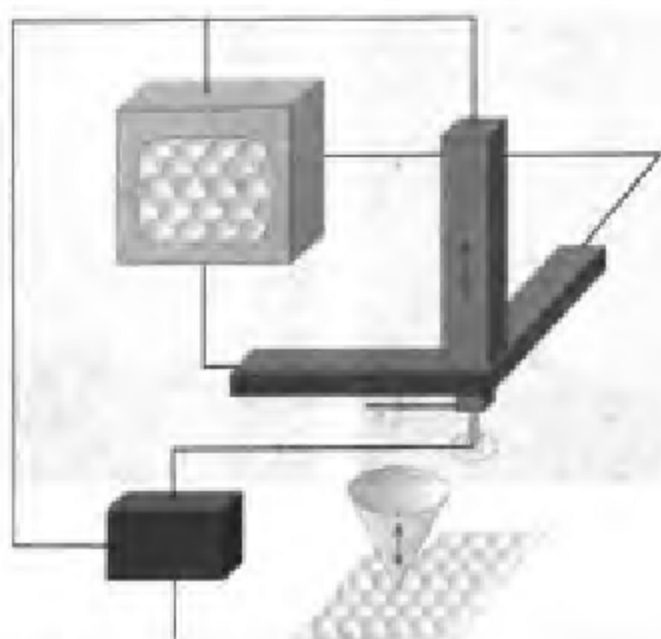


图 8-25 扫描隧道显微镜(STM)示意图



图 8-26 原子力显微镜(AFM)

间分辨本领获取表面原子和分子的大小、形状和堆积的信息,使人们看到原子、分子和某些聚集态的形象。例如,2001年,英国《自然》杂志发表了中国科技大学侯建国、杨金龙、朱清时等利用低温扫描隧道显微镜(STM)直接获得具有化学键分辨率的 C_{60} 单分子图像,以及一种新的分子取向暗结构。这项技术为确定团簇单分子的几何构型和探索其他有机分子的结构和特性开辟了一个具有潜力的途径,为进一步利用分子取向设计和制备具有特殊性能分子器件,如同质分子超晶格和分子高密度存储器等提供了新的途径和思路。

利用 SPM 针尖所产生的局域场,可能诱导某种场致化学反应的发生,或是利用局域场富集反应物质的效应,将特定化学过程限定在有限的空间范围内进行,对表面实施纳米尺度的修饰、加工,构建纳米尺度的超微结构及功能元件。例如,1990 年,IBM 的科学家用 STM 操纵 Xe 原子,将 35 个原子排成“IBM”字样;1993 年,中国科学院北京真空物理实验室操纵原子写出“中国”二字。还有人在 600 °C 下,搬动硅单晶表面原子造成底面为 36 nm×48 nm,高为 30 层原子的纳米级金字塔。

研究分子的结构与性质的传统方法是针对大量分子的体系,所得结果为体系中分子的统计平均值。SPM 方法则可研究单个分子的结构和性质。

传统的晶体 X 射线衍射研究的是晶体的静态结构。高分子结晶动态过程是高分子物理研究领域的热点。中科院化学所李林博士等人用 AFM 在纳米尺度上首次观察到高分子结晶的动态过程。

SPM 的迅速发展使其应用日益广泛,研究对象涉及物理、化学、生物、材料等学科。中国科学院副院长白春礼在此领域做出了创新性成果。

8.5.5 纳米材料的应用

纳米材料已成为最受关注的新材料之一。对纳米材料的开发,将会为人类提供前所未有的新材料。它将在电子、医药、化工、军事、航空航天等各个领域占据核心位置。下面仅仅从信息技术角度作一简介。

IBM 的前首席科学家 John Armstrong 在 1991 年写道:“正像 70 年代微电子技术引发了信息革命一样,纳米科学技术将成为下世纪信息时代的核心。”

纳米电子学是一个在全新概念上用单个原子和分子构建量子结构、量子器件、量子电路和量子系统的新领域。1989 年,Scott - Thomas 等报道了量子点旋转门;1993 年,Crommie 等报道用 STM 将 48 个 Fe 原子放在 Cu(111)面上形成半径为 7.13 nm 的“量子栅栏(quantum corral)”。1993 年,Nature 杂志副总编指出,以单电子隧道效应为基础的单电子晶体管很可能在 2000 年以后问世。仅仅两年后,日本科学家就率先研制成功单电子晶体管,使用的 Si 和 TiO₂ 尺寸为几个纳米。

1998 年,Nature 杂志接连报道了用直径为 1 nm 的碳纳米管制成的场效应晶体管,以及单原子点接触电子器件的消息。1999 年,北京大学电子学系薛增泉研究组首次将单壁碳纳米管竖立在金属表面,组装出世界上最细且性能良好的 STM 用探针。美国普度大学也制造出室温下就具有单电子隧道效应的单电子晶体管。2001 年,美国朗讯贝尔实验室利用以 C 为基础,包括 H,S 的有机半导体分子,制成单分子晶体管;德国北威州纳米研究

联合会和埃森大学等用 55 个 Au 原子平面分布的纳米簇制成单电子纳米开关原型。

此外,纳米电极材料、纳米巨磁电阻材料、纳米磁记录材料和磁性液体,也是当前的重要研究课题。

尽管纳米电子器件的完全实用化还要经历艰难的路程,但目前的研究进展之快仍然超出了人们的预料,人类有理由对纳米电子学的前景持乐观态度。



纳米材料对人体的潜在性影响

纳米科技的高速发展必将为人类带来巨大的利益。但是,人类不应忘记科学是一柄双刃剑,应当时刻保持理智,兴利除弊。

2001 年,中国医科大学金一和等公共卫生专家发表文章,建议全社会对纳米材料对人类的潜在性影响问题给予足够的关注和探讨,为人类合理应用纳米材料提供科学依据。

宏观材料制成纳米材料后,虽未发生化学变化,但出现了特殊的物理效应,因而对机体产生的生物效应性质和作用强度可能发生本质上的改变。已有实验证明,某些药物粒径减小后药效明显提高,毒副作用也不同程度地增大。这些事实正警示人类:过去对宏观物质的安全性评价结果有可能不适用于它的纳米材料。金一和等根据当时有关纳米材料的安全性评价资料检索结果指出:世界范围内还没有一个研究机构对纳米材料认真进行过安全性评价,尚未找到能够证明纳米材料绝对安全性的任何科学根据。因此,尽管有些宣传资料称“纳米材料对生物不存在任何危害性”,但这种说法的科学性存在很多疑点。

人类既不会因噎废食,也不应忘记科学史上的一些教训。只要按自然规律严谨办事,深入探讨、合理应用,纳米材料必将造福于人类。

习 题

- 8.1 在变形后恢复原状这一点上,形状记忆合金弹簧与普通金属弹簧有什么不同?
- 8.2 充分发挥你的想像力,为形状记忆合金找出新的用途。
- 8.3 非晶态物质的结构特点是什么?为什么它的抗辐射能力大于晶态?
- 8.4 非晶态的长程无序性对其能带结构产生了什么影响?

- 8.5 硫属玻璃中的负相关能是什么意思?为什么在硫属玻璃中观察不到电子自旋共振信号?
- 8.6 简要叙述硫属玻璃中换价对(VAP)的形成过程。
- 8.7 准晶态的结构特点是什么?与非晶态有什么不同?
- 8.8 试用 Penrose 的“瘦菱形”和“胖菱形”,在计算机上进行二维 Penrose 铺砌,并观察其中的准周期性。
- 8.9 一个原子周围有与之相同的 12 个原子配位,如果形成具有五重对称性的正二十面体,就必然出现失配现象。为什么?金属单质最密堆积正是 12 配位,为什么没有失配现象?
- 8.10 超导态的两个重要且独立的电磁特性是什么?
- 8.11 仔细观察晶体模型,说明如何以钙钛矿(CaTiO_3)型结构为基本单元,通过原子的空缺、置换、位移变形、堆叠组合等形成 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 高温超导体结构。
- 8.12 就目前所知,影响高温超导氧化物 T_c 的结构因素有哪些?
- 8.13 “一维”纳米材料是什么意思?是指这种材料在空间中有一维处于纳米尺度吗?
- 8.14 什么是纳米结构自组装体系?
- 8.15 纳米材料的基本物理效应有哪些?
- 8.16 从一维势阱模型粗略推测,普通金属颗粒的尺度减小到纳米颗粒时,费米能级附近的准连续能级会向着哪个方向变化?对于金属的导电性质可能产生什么影响?
- 8.17 单层纳米管的手性矢量和手性角是什么意思?纳米管的管轴与手性矢量是什么关系?
- 8.18 单层碳纳米管的结构可以分为几种类型?它们的手性角分别为多少?C—C 键与管轴分别是什么关系?其电学性质有什么不同?
- 8.19 STM 的工作原理和两种扫描模式是什么?



第九章 结构分析原理

Chapter 9 Structural Analysis Theory



9.1 分子中的量子化能级

近代测定物质微观结构的实验物理方法的建立,极大地提高了人类认识微观世界的能力,对于结构化学的发展起了决定性的推动作用。

我们已经熟知分子轨道能级是量子化的,在一定条件下,电子可以在这些轨道之间跃迁。实际上,这只是分子内部运动的一种方式。另外两种重要的运动——分子振动与转动,也有各自的量子化能级。如果进一步考察处于外磁场中的电子自旋和核自旋运动,就会发现它们也是如此。当然,各种运动形式的能级间隔大小不同,甚至相差悬殊。

光谱学的基本操作,是将电磁辐射作用于分子,激发能级之间的跃迁,测量跃迁时吸收或发射的能量,以得到分子结构的某些信息。

分子中各种运动方式的能级间隔大小不同,跃迁时吸收或发射不同频段的电磁波,所需要的观测技术也不同。例如,分子轨道的能级间隔很大,电子在其间跃迁时吸收紫外-可见光,需要光栅或棱镜分光,用光电池或光电倍增管检测;而 ^1H 核自旋,即使在1 T的有效强磁场中能级间隔也很小,跃迁时吸收的是射频,产生的核磁共振谱要用射频接收器来检测。

下表关于电磁波谱及其与物质的相互作用,描述了辐射频段、跃迁类型与光谱之间的对应关系。由于这个原因,光谱有时按分子中的运动方式来称呼,有时也按频率范围来称呼。例如,分子转动产生的光谱称为转动光谱,也称作远红外谱或微波谱;分子外层电子跃迁产生的光谱称为电子光

电磁波谱及其与物质的相互作用						
能量/eV	波长/cm	频率/Hz	辐射	光谱	跃迁类型	
4.1×10^6	3×10^{-11}	10^{21}	γ 射线	Mössbauer	核	核
4.1×10^4	3×10^{-9}	10^{19}	X射线	X射线谱		
4.1×10^2	3×10^{-7}	10^{17}	紫外线	真空紫外光谱	外层电子	外层电子
4.1×10^0	3×10^{-5}	10^{15}	可见光	紫外可见光谱		
4.1×10^{-2}	3×10^{-3}	10^{13}	红外线	红外、Raman光谱	分子运动	分子运动
4.1×10^{-4}	3×10^{-1}	10^{11}	微波	微波谱		
4.1×10^{-6}	3×10^1	10^9	射频	核磁共振谱	电子自旋翻转	电子自旋翻转
4.1×10^{-8}	3×10^3	10^7		核磁共振谱		

谱,也称紫外-可见光谱,等等。

习惯上将转动、振动、电子光谱统称为分子光谱;将核磁共振谱、顺磁共振谱称为波谱;还有一类别具特色的电子能谱。

9.2 分子光谱

分子光谱与原子光谱有许多不同之处。原子光谱由一条条谱线组成,谱线数目较少,间隔较大,特别是那些外层电子数目不多的原子。分子光谱却是另外一种情况,谱线数目很多且比较密集。进一步观察发现,这些谱线可以分成许多组,每一组谱线在波数大的一端非常紧密,仪器分辨率较低时往往不能将谱线分开,成为一连续光谱。

这就是说:分子光谱的一组吸收峰(吸收峰有时也称谱线,但不同于原子光谱那种线光谱)形成一个谱带,各谱带之间有较大距离;几个谱带又组成一组,成为一个谱带系,各谱带系之间的距离更大。

分子光谱的特点与分子内部运动的复杂性有关。原子只有一个核,电子相对于核进行运动。分子中却至少有两个核,除电子相对于核的运动外,还有各核在其平衡位置的微小振动和分子整体绕质心的转动(分子平动能级间隔太小,约 10^{-16} eV,在光谱上反映不出来,可将平动能级视为连续)。

分子内部的转动、振动、电子能级图如图 9-1 所示。

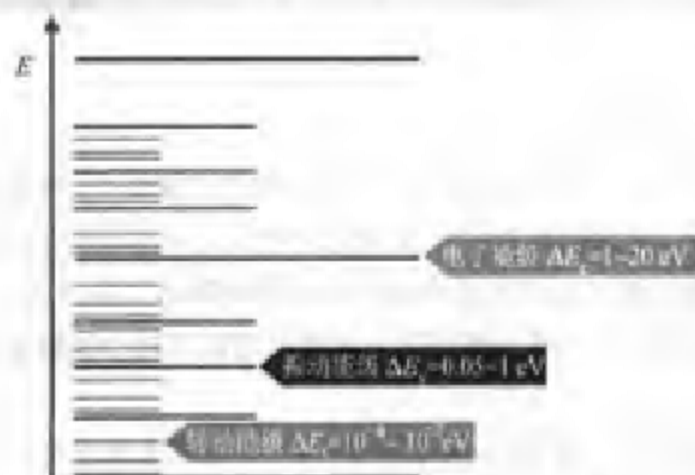


图 9-1 分子内部的转动-振动-电子能级图

转动、振动、电子跃迁各有一定的能量,且相互影响,其中一种运动状态改变,必将引起其他运动状态也改变。例如,电子状态改变必将引起振动、转动状态改变。但在一般近似情况下可忽略其相互影响,将整个分子的能

量视为转动能量 E_r 、振动能量 E_v 、电子能量 E_e 这三部分能量之和:

$$E = E_r + E_v + E_e$$

所以,可以分别研究分子的转动、振动、电子光谱。

分子光谱主要使用吸收光谱。谱仪品种繁多,结构复杂,但基本组成部分都比较相似:光源、样品池、分光器、检测记录器等。光源产生波长连续变化的光,分光器将各波长的光分开,检测记录器测量记录不同波长的光强度。现代谱仪使用了许多新技术,有的并不需要分光器。



9.2.1 转动光谱

在分子内部的3种运动形式中,转动能级间隔最小,相邻能级差约为 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ eV。转动跃迁吸收或发射光的波长处在远红外或微波区,故称远红外谱或微波谱。远红外或微波不足以激发振动和电子跃迁,只产生纯转动光谱。光谱仪分辨率足够高时可观察到对应于转动能级差的一条条转动谱线。

远红外光谱光子能量低,测量易受干扰,在化学上原来应用不普遍。计算机和激光技术的应用产生了不用分光的 Fourier 变换红外光谱和可调频率的激光红外光谱,测量范围和精密度大大提高。微波技术也不需要分光器,由振荡器发出单色电磁波,频率可以连续改变,测量样品对电磁波的吸收情况就得到微波谱,测量更加方便,研究日益增多。

双原子分子的转动光谱 将分子的转动与振动(及电子运动)近似分离开,意味着分子作为一个整体转动时核间距不变。这种模型称为刚性转子,

它大大简化了分子转动的数学处理。

设两原子的质量分别为 m_1, m_2 , 距质心 O 的距离分别为 r_1, r_2 (r_1 与 r_2 之和等于平衡核间距 r , 即 $r_1 + r_2 = r$) (图 9-2)。

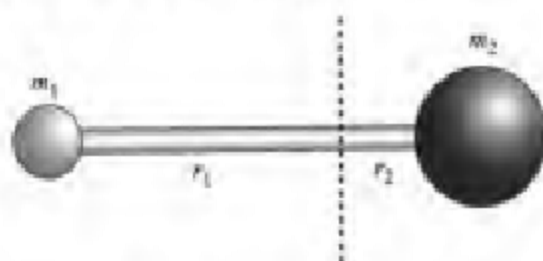


图 9-2 刚性转子模型

因为

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

(i)

$$m_1 r_1 + m_2 r_1 = m_2 r_2 + m_2 r_1$$

$$r_1 (m_1 + m_2) = m_2 (r_2 + r_1) = m_2 r$$

所以

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r$$

(ii)

$$m_2 r_2 + m_1 r_2 = m_1 r_1 + m_1 r_2$$

$$r_2 (m_2 + m_1) = m_1 (r_1 + r_2) = m_1 r$$

所以

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$$

转动惯量

$$\begin{aligned} I &= \sum m_i r_i^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \\ &= m_1 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} r \right)^2 + m_2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} r \right)^2 \\ &= \frac{m_1 m_2^2 + m_2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} r^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2 \end{aligned}$$

其中 μ 为折合质量。这相当于将上述刚性转子等价地化成了一个质量为 μ 的假想粒子在做半径为 r 的转动。双质点问题简化成了单质点问题。

将经典物理学中的平动与转动做一对比是有益的：

平 动	转 动
质量 m	转动惯量 I
速度 v	角速度 ω
动量 $p = mv$	角动量 $M = I\omega$
动能 $T = mv^2/2 = p^2/(2m)$	动能 $T = I\omega^2/2 = M^2/(2I)$

刚性转子核间距不变,没有拉伸势能,总能量等于动能。所以

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{M}^2}{2I}$$

Schrödinger 方程为 $\frac{\hat{M}^2}{2I}\psi_r = E_r\psi_r$

回忆原子轨道角动量平方 $M^2 = l(l+1)\hbar^2$

仿照此式可以写出刚性转子的能量公式(不过要把转动量子数记作 J ,并略去转动能量 E 的下标 r):

$$E_J = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}, \quad J=0,1,2,\dots$$

能级的一阶差分(即两个相邻能级之差)对应一条谱线:

$$\Delta E_J = E_{J+1} - E_J = 2(J+1)\frac{\hbar^2}{2I} = 2(J+1)\frac{\hbar^2}{8\pi^2 I}$$

$$\tilde{\nu}_J = \frac{\Delta E_J}{hc} = 2(J+1)\frac{h}{8\pi^2 Ic} \equiv 2(J+1)B = 2B(J+1)$$

其中 B 是转动常数。

能级的二阶差分对应两条相邻谱线之差:

$$\Delta\tilde{\nu}_J = \tilde{\nu}_{J+1} - \tilde{\nu}_J = 2B$$

应注意到各种差值的下标都使用了较低能级的量子数。

由此可以画出刚性转子能级图(图 9-3),解释转动光谱结构。

由于能量是 J 的二次函数,故能级图不是等间隔的,能量的一阶差分 ΔE_J 不是常数,对应的吸收频率不是唯一的,而可能有多条谱线;能量的二阶差分 $\Delta^2 E_J$ (对应于吸收频率的一阶差分)是常数,这意味着谱线是等间隔的。

但仅有能级图还不能确定光谱,必须考虑另外两个重要问题:跃迁选律和分子的能量分布。

(1) 跃迁选律决定什么分子会产生转动光谱(整体选律)和什么跃迁会产生转动光谱(具体选律)。

量子力学可以证明,整体选律是:非极性分子没有转动光谱。这可以从经典电磁理论来近似理解:电磁场作用于分子时,具有偶极矩的分子才能因为矩作用被加速。具体选律是:只有 $\Delta J = \pm 1$ 的跃迁是允许的。类似的其他选律今后还会经常遇到,基本上可以从光子具有自旋角动量来理解(光子在吸收过程中被湮灭,但其角动量必须守恒。所以,必须传递给核骨架或电子)。

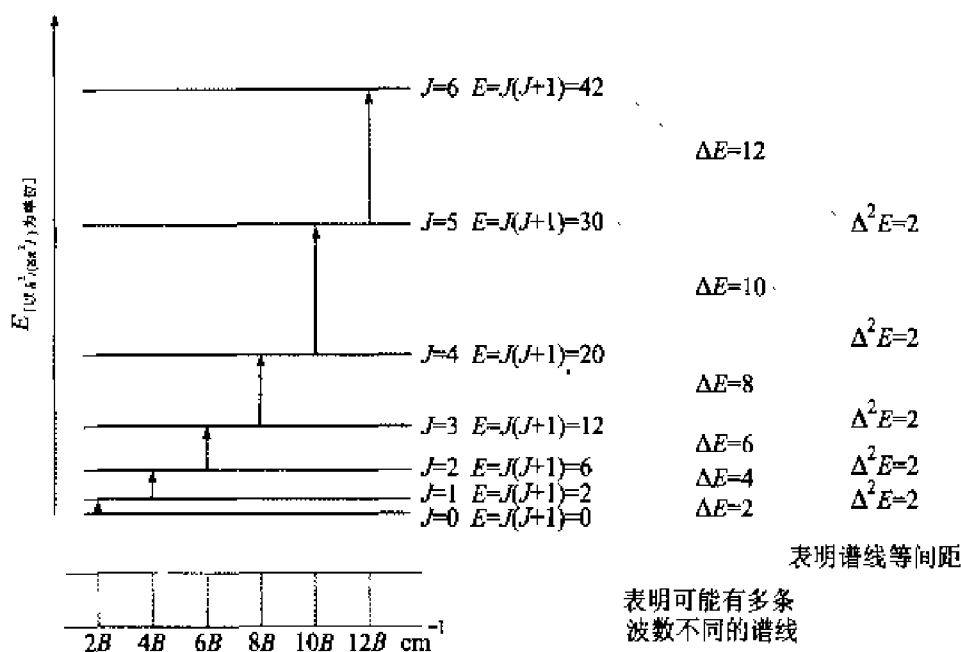


图 9-3 刚性转子能级及其一阶、二阶差分

可见,同核双原子分子没有转动光谱;异核双原子分子跃迁时,转动量子数也只能增减 1 (注意:在伴随振动产生的转动光谱中, $\Delta J = \pm 1$ 并不意味着转动跃迁只能到达相邻转动能级)。

(2) 分子的能量分布:样品中分子数目极大,在温度 T 时各能级上的分子数目服从玻耳兹曼分布,能级 E 的分子数正比于 $e^{-E/(kT)}$,能量愈高的状态,分子数目愈少。由于转动能级间隔很小,室温下各能级的分子数目差不多。处在 $J=0$ 的分子可跃迁到 $J=1$; $J=1$ 的分子可跃迁到 $J=2$;…。依此类推,就得到一系列距离相等的谱线,间隔为 $2B$ (图 9-4)。

实际上,分子不完全符合刚性转子假设(否则就没有振动光谱了!),所以,转动光谱也不是精确的等距谱线,但基本上是等距的。

由转动光谱计算键长 当 $\Delta \bar{\nu}_J$ 已知时,可按如下步骤求分子键长 r :

$$(1) B = \frac{\Delta \bar{\nu}_J}{2} \Rightarrow I = \mu r^2 = \frac{h}{8\pi^2 Bc}$$

$$(2) \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2) N_A}$$

$$(3) r = \sqrt{\frac{I}{\mu}}$$

例: H^{35}Cl 的远红外谱线波数为: 21.18 cm^{-1} , 42.38 cm^{-1} , 63.54 cm^{-1} , 84.72 cm^{-1} , 105.91 cm^{-1} , 试计算 I 与 r 。

解: 先由各相邻谱线求谱线间距,得到转动常数 B ,再计算 I 与 r 。

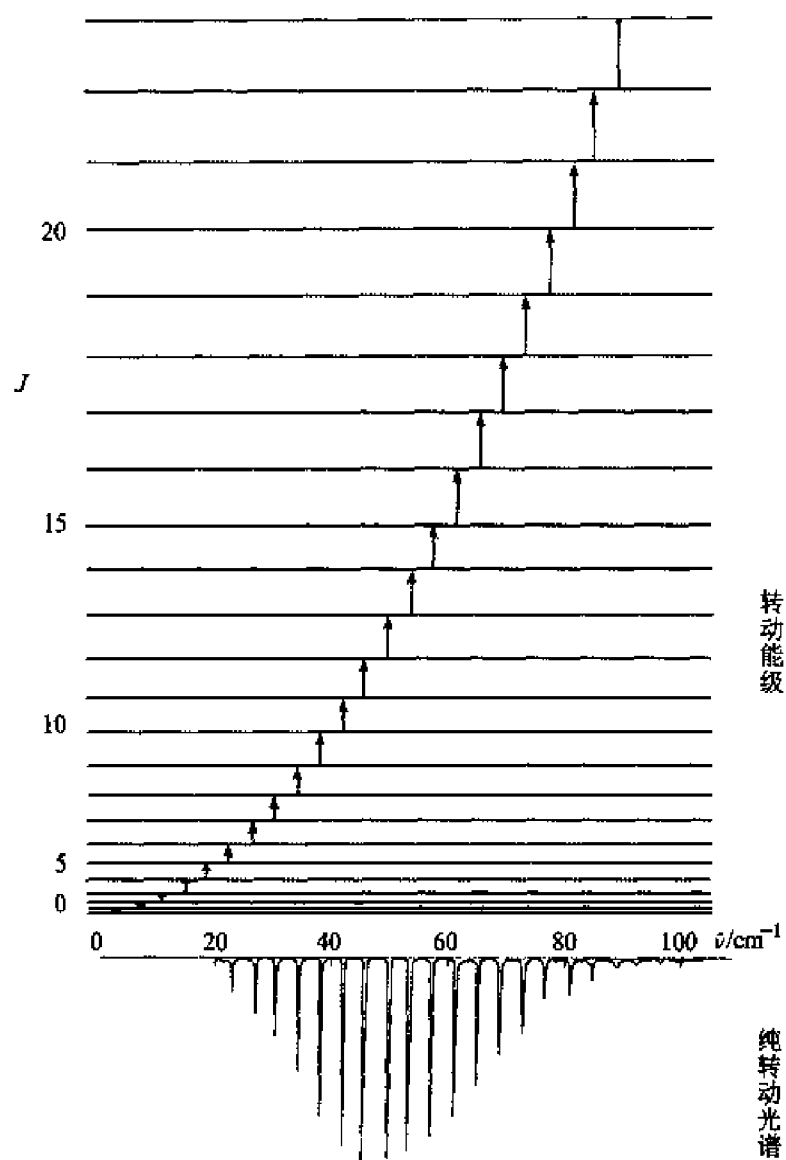


图 9-4 刚性转子能级与纯转动光谱

$$\Delta \bar{\nu} = 2B = 21.18 \text{ cm}^{-1}, \quad B = 10.59 \text{ cm}^{-1}$$

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c B} = 2.643 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$$

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2) N_A} = 1.62668 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = 127.5 \text{ pm}$$

书后 CD 中给出了由谱线间距计算键长的电子表格。

由转动谱线同位素位移研究同位素 若用下标 1 和 2 区分两种同位素

分子,则对于同一种转动跃迁,这两种分子产生的谱线的波数不同;又因二者丰度不同,谱线强度也不同,分别称主线和弱线。主线与弱线的波数之差称为同位素位移。

同位素位移:主线与弱线的波数之差

$$\Delta\tilde{\nu}=2B_1(J+1)\left(1-\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)$$

原因:同位素取代不改变 r 但改变 μ 和 I (因为 $I=\mu r^2$),从而改变谱线的波数 $\tilde{\nu}_J$ 和谱线间隔 $\Delta\tilde{\nu}_J$ (因为 $\Delta\tilde{\nu}_J=2B=2\frac{h}{8\pi^2 c I}$)。

$$\tilde{\nu}_1=2B_1(J+1)=\frac{h}{4\pi^2 c I_1}(J+1)$$

$$\tilde{\nu}_2=2B_2(J+1)=\frac{h}{4\pi^2 c I_2}(J+1)$$

$$\Delta\tilde{\nu}=\tilde{\nu}_1-\tilde{\nu}_2=\frac{h}{4\pi^2 c}(J+1)\left(\frac{1}{I_1}-\frac{1}{I_2}\right)$$

$$=\frac{h}{4\pi^2 c I_1}(J+1)\left(1-\frac{I_1}{I_2}\right)$$

$$=\tilde{\nu}_1\left(1-\frac{I_1}{I_2}\right)=\tilde{\nu}_1\left(1-\frac{\mu_1}{\mu_2}\right) \quad (\text{因为 } I=\mu r^2, \text{ 所以 } I\propto\mu)$$

$$=2B_1(J+1)\left(1-\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)$$

应注意:同一种分子的相邻两条谱线的波数之差是由这一种分子的二种跃迁($J\rightarrow J+1$ 和 $J+1\rightarrow J+2$)产生的,而同位素位移则是指两种同位素分子对子同一种跃迁产生的两条谱线——主线与弱线的波数之差。

小结 刚性转子公式汇总:

$$E_J=\frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}=J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}=J(J+1)hcB,$$

$$B=\frac{h}{8\pi^2 Ic}, \quad J=0,1,2,\dots$$

$$F_J=\frac{E_J}{hc}=J(J+1)B$$

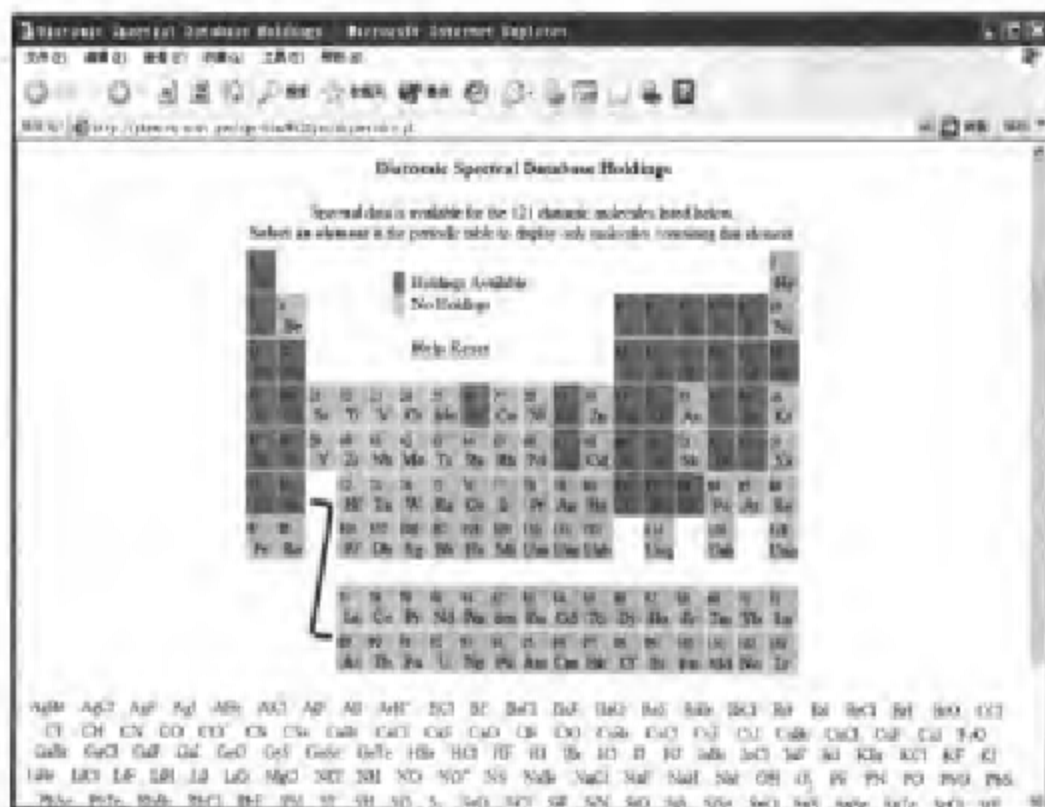
$$\Delta E_J=E_{J+1}-E_J=2(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}=2(J+1)hcB$$

$$\tilde{\nu}_J=\frac{\Delta E_J}{hc}=\frac{E_{J+1}}{hc}-\frac{E_J}{hc}=F_{J+1}-F_J=2B(J+1)$$

$$\Delta\tilde{\nu}_J=\tilde{\nu}_{J+1}-\tilde{\nu}_J=2B$$

双原子分子微波谱数据的网上检索:

<http://physics.nist.gov/cgi-bin/MolSpec/diatomic.pl>



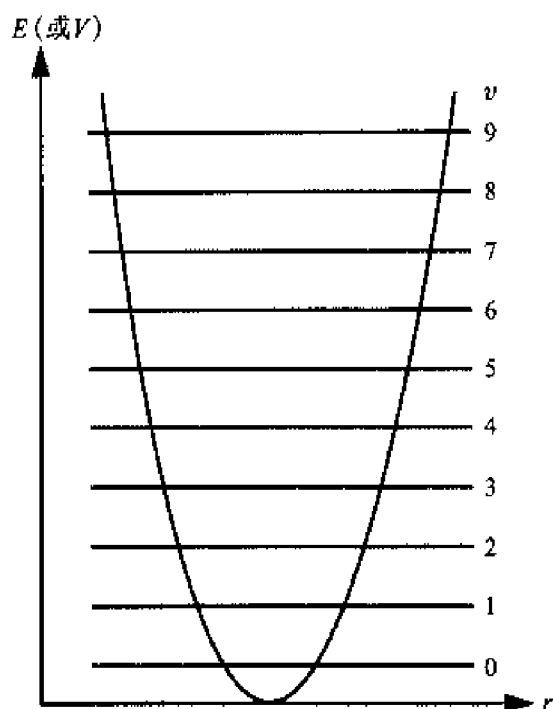


图 9-5 谐振子势能曲线和能级图

$$V = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 = \frac{1}{2}kq^2$$

$$\begin{aligned} T &= T_1 + T_2 = \frac{1}{2}[m_1 \dot{r}_1^2 + m_2 \dot{r}_2^2] \\ &= \frac{1}{2}\left[m_1 \left(\frac{m_2 \dot{r}}{m_1 + m_2}\right)^2 + m_2 \left(\frac{m_1 \dot{r}}{m_1 + m_2}\right)^2\right] \\ &= \frac{1}{2}\left[\frac{m_1 m_2^2 + m_2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} \dot{r}^2\right] = \frac{1}{2}\left[\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \dot{r}^2\right] \\ &= \frac{1}{2}\mu \dot{r}^2 = \frac{1}{2}\mu \dot{q}^2 \quad (\text{因为 } q = r - r_e, \text{ 所以 } \dot{q} = \dot{r}) \\ &= \frac{1}{2\mu}(\mu \dot{q})^2 = \frac{1}{2\mu}(\mu \dot{r})^2 = \frac{1}{2\mu}p_q^2 \end{aligned}$$

算符化: $\hat{T} = \frac{\hat{p}_q^2}{2\mu}$

双原子分子振动 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}kq^2\right]\psi = E_v \psi$$

振动能级

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \left(\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \right)$$

振动量子数 $v=0, 1, 2, 3, \dots$

这表明振动能级是量子化的(图 9-5)。

$v=0$ 时有最小能量 $\frac{1}{2}h\nu$, 称零点能。

零点能是一种量子效应, 说明分子即使在无限接近 0 K 时振动也不停息。这是不确定原理的一种表现。

谐振子能级是量子数 v 的一次函数, 故能级等间隔, 间隔为 $h\nu$ 。

谐振子振动跃迁选律 振动跃迁也必须考虑整体选律和具体选律。

整体选律: 只有能够引起分子固有偶极矩变化的振动方式才可能观察到红外光谱。这对多原子分子也是适用的。极性分子的固有偶极矩在分子骨架振动过程中总会发生变化, 所以, 极性分子总有红外光谱。但是, 能不能反过来说, 非极性分子一定没有红外光谱呢? 只有对非极性的双原子分子才能这样说, 因为它们只有一种不改变分子固有偶极矩变化的伸缩振动。但不能说非极性的多原子分子也一定没有振动光谱。N 个原子组成的分子共有 $3N-6$ 种简正振动方式(直线形分子有 $3N-5$ 种), 每一种简正振动是否可能具有红外活性, 首先应由整体选律来考察(这与任何非极性分子都没有转动光谱是不同的)。

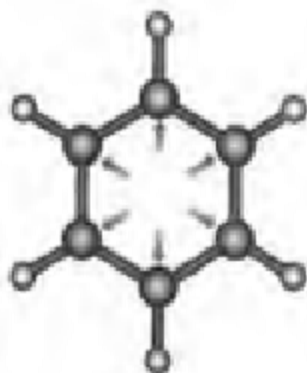
例如, 苯是 12 个原子组成的非极性分子, 它有 30 种简正振动方式, 其中有许多种能够引起分子固有偶极矩变化, 可观察到红外光谱。但有一种“呼吸振动”就没有红外活性, 因为这种振动不会引起分子固有偶极矩变化。

具体选律: 只有 $\Delta v = \pm 1$ 的跃迁是允许的。

谐振子能级是等间隔的, 间隔为 $h\nu$ 。再考虑到具体选律只允许 $\Delta v = \pm 1$ 的跃迁, 可以得出结论: 即使分子分布在多种振动能级上, 它们跃迁时也都对应着相同的能量吸收, 因而只有一个振动峰(若考虑其中包含的多条转动谱线, 就是一条谱带)。实际上, 振动能级间隔较大, 室温下大部分分子处于振动基态, 因而主要是 $v=0$ 到 $v=1$ 的跃迁。

实验表明这一推断基本是正确的, 确实只有一条很强的基本谱带; 但推断又不完全正确, 因为还发现了一些波数近似等于基本谱带整数倍而强度迅速衰减的泛音谱带。这一现象表明谐振子模型有缺陷。

不难想像, 分子不可能是完全的谐振子, 而应当是非谐振子。因为谐振



子的抛物形势能曲线暗示着:分子的核间距无论拉到多长,化学键也不会被破坏。至少这一点肯定是不真实的。所以,让我们再看看非谐振子模型。

非谐振子模型 对于非谐振子模型提出过几种势能函数,例如

$$V = \frac{1}{2}k(r-r_e)^2 + k'(r-r_e)^3$$

由此建立振动方程,解出的分子振动能级不再等间隔(图 9-6):

$$\begin{aligned} E_v &= \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu \cdot x \\ &= \left[\left(v + \frac{1}{2}\right) - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x\right] h\nu \\ v &= 0, 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

x 为非谐性系数。

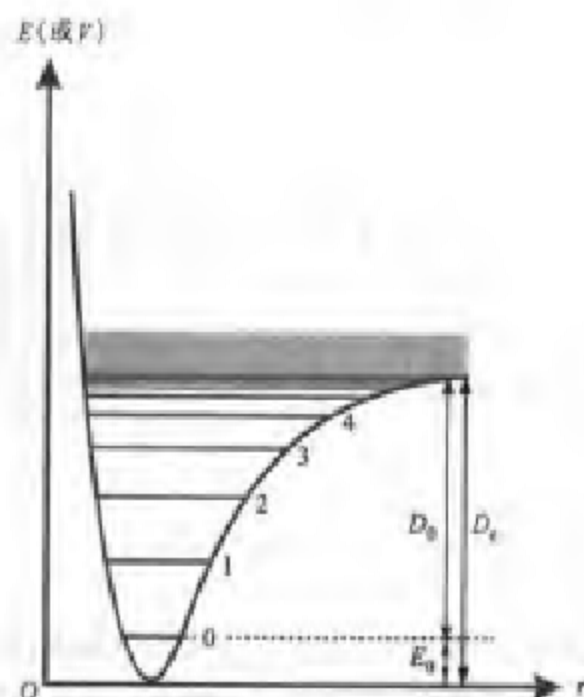


图 9-6 非谐振子势能曲线和能级图

非谐振子的整体选律与谐振子相同,但具体选律却允许 $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ 的跃迁。

考虑到室温下大部分分子处于 $v=0$ 的振动基态,可导出从 $v=0$ 跃迁到任一高能级 v 的吸收波数公式,很好地解释了实验上观察到的基本谱带和泛音谱带:

$$\begin{aligned}\bar{\nu}_v &= \frac{E_v - E_0}{hc} = \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 x - \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4}x \right) \right] \bar{\nu}_e \\ &= [1 - (v+1)x] \bar{\nu}_e\end{aligned}$$

于是

$$\begin{aligned}0 \rightarrow 1 & \text{ 基本谱带} & \bar{\nu}_1 &= \bar{\nu}_e(1 - 2x) \\ 0 \rightarrow 2 & \text{ 第一泛音带} & \bar{\nu}_2 &= 2\bar{\nu}_e(1 - 3x) \\ 0 \rightarrow 3 & \text{ 第二泛音带} & \bar{\nu}_3 &= 3\bar{\nu}_e(1 - 4x) \\ 0 \rightarrow 4 & \text{ 第三泛音带} & \bar{\nu}_4 &= 4\bar{\nu}_e(1 - 5x) \\ & \dots\dots\dots\end{aligned}$$

注意:此处的波数是以高能级的振动量子数标记的,因为低能级的振动量子数已指定为 0。

2. 振转光谱

振动激发可以同时伴随转动激发,用高分辨率红外光谱仪可观察到振转光谱。例如, HCl 的振转光谱如下(图 9-7)。

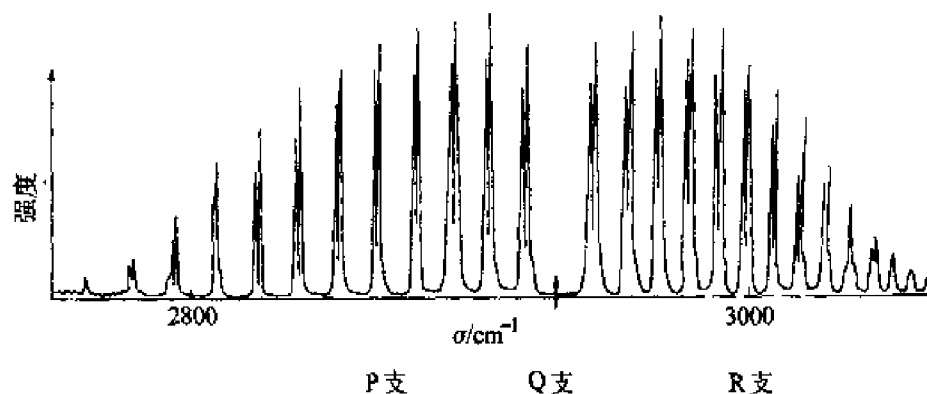


图 9-7 HCl 的振转光谱

左侧谱带波数较小,称为 P 支;右侧谱带波数较大,称为 R 支。它们都包含一组间隔为 $2B$ 的谱线。中间位置本来有一条称为 Q 支的谱带,但对于 Σ 电子态, Q 支是禁阻的,所以观察不到。转动谱线为双重线是因为样品中含 25% 的 H^{37}Cl , 产生了向低波数方向的同位素位移。

用下列振转能级图(图 9-8),结合跃迁选律,很容易解释振转谱带是如何产生的。可见,当振动激发同时伴随转动激发时,若高振动态的转动量子数比低振动态的转动量子数小 1,产生波数较小的 P 支;若高振动态的转动量子数比低振动态的转动量子数大 1,产生波数较大的 R 支。

注意: P 与 R 都是针对谱带位置而言,至于 $\Delta J = -1$ 或 $+1$,则由吸收或发射而定。通常教科书中说 P 支由 $\Delta J = -1$ 的转动谱线组成, R 支由

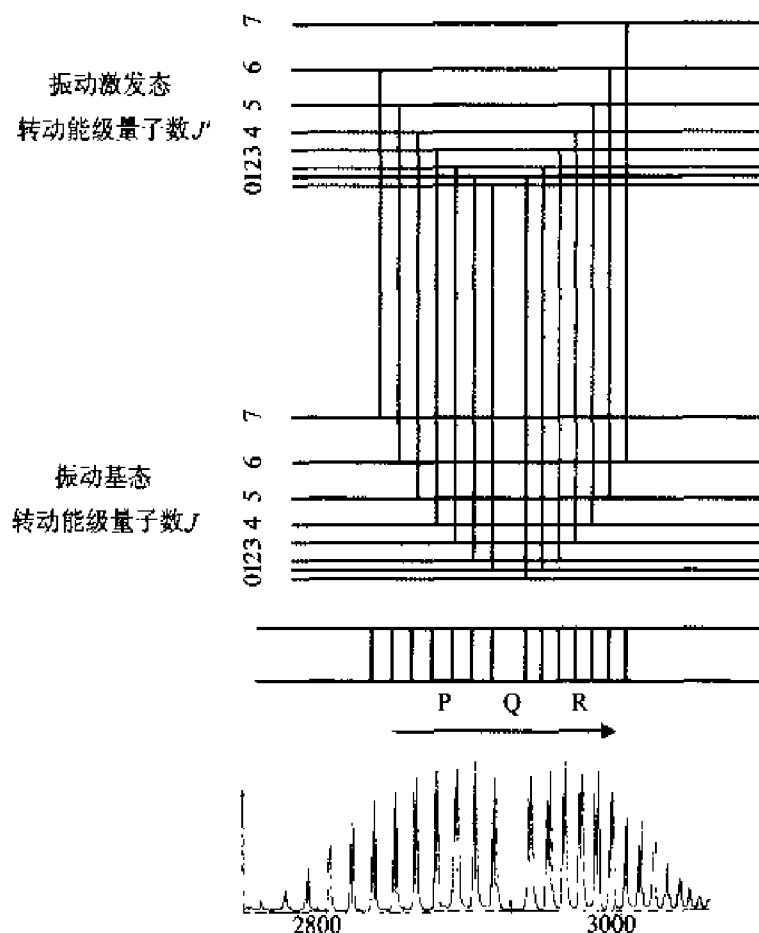


图 9-8 振转能级与振转谱带示意图

$\Delta J = +1$ 的转动谱线组成,这只对吸收光谱才成立。当然,分子光谱主要使用吸收光谱。

	P 支	Q 支	R 支
吸收光谱	$\Delta J = -1$	$\Delta J = 0$	$\Delta J = +1$
发射光谱	$\Delta J = +1$	$\Delta J = 0$	$\Delta J = -1$

3. 多原子分子红外光谱

N 原子分子有 $3N$ 个自由度,其中有 3 个属于平动,3 个属于转动(直线形分子为 2 个),剩余的 $3N - 6$ (直线形分子为 $3N - 5$ 个)个为振动自由度。每个振动自由度有一种称之为正则振动或简正振动的运动方式;所有原子以同频率、同位相振动,同时通过平衡点、同时到达极大值。正则振动方式可以用群论的方法处理,由投影算符给出。每种正则振动方式有 1 个特征频率,并可从理论上计算出来。

多原子分子的振动非常复杂。原则上,任何复杂振动都可以分解为正则振动的叠加。实际上,多原子分子的振动光谱很少直接使用纯粹的理论计算来解析,而多用经验规律解析。但近年来,计算化学中光谱模拟软件发展很快,对于光谱的辅助解析作用值得重视。

一般说来,化学键的伸缩振动频率大于弯曲振动频率,重键振动频率大于单键振动频率,连接较轻的原子(如 H)的化学键振动频率较高。

频率较高的振动不易受其他因素影响,能保留自己的特征。经验表明,官能团具有相对稳定的特征频率,因此,尽管任何振动方式原则上都是所有原子参与,但同一种官能团的振动频率在不同化合物中大致相同,据此可以鉴别不同类型的化合物。

频率较低的振动则很容易随环境而变,特征性很差,分子结构的细微差别就能引起这种振动的变化,因此反映的是每一种具体分子的结构信息,犹如人的指纹,这种振动出现的区域也就称为“指纹区”。

IR 谱的扫描范围通常在 $4\,000 \sim 650\text{ cm}^{-1}$,特征频率与指纹区大致以 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 为界(图 9-9)。

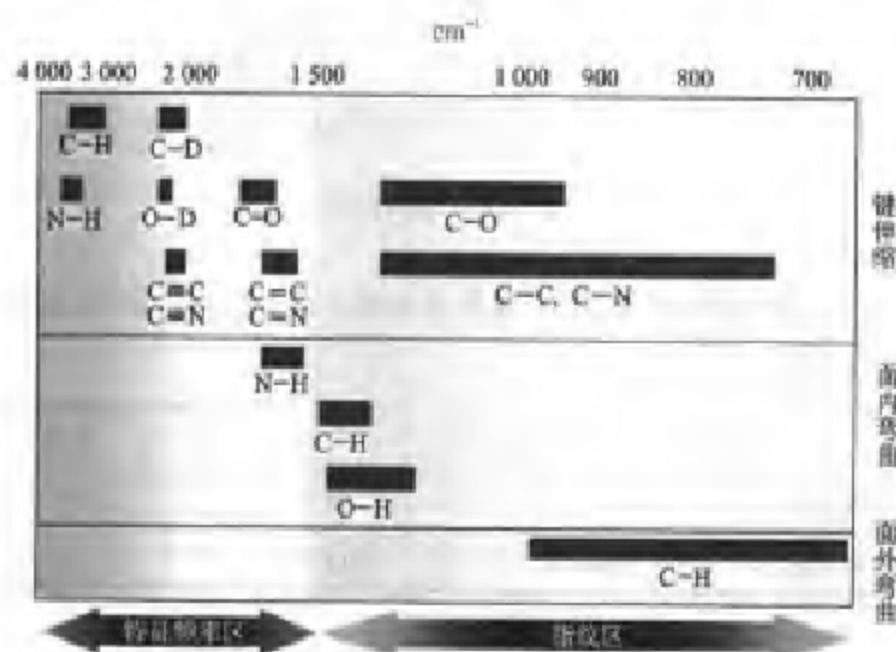


图 9-9 各类化学键振动波数

(1) 特征频率区 $4\,000 \sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$,又可分成两个小区;波数较高一端是与氢原子相结合的官能团,如 OH, NH, CH 键伸缩振动吸收带(C-H, N-H, O-H, $\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$);波数较低一端是叁键、双键和累积双键如 C=C=C 的吸收带(叁键 $\sim 2\,100\text{ cm}^{-1}$;双键, $1\,600 \sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$)。

(2) 指纹区 $1500\sim650\text{ cm}^{-1}$:这是单键伸缩振动和弯曲振动吸收(单键 $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$, $800\sim900\text{ cm}^{-1}$)。

解析红外光谱时可以查阅光谱手册,其中有详尽的特征频率表;若样品已被研究过,则可通过索引查阅各种图谱集,或查网上数据库来对照。一般说来,红外光谱完全相同的物质是同一种物质,只有对映异构体和少数大分子同系物是例外。

解析红外光谱的基本步骤 红外光谱对鉴别官能团、测定分子结构具有重要作用,但解释复杂分子的红外光谱并不容易,除了懂得基本原理外,更需要比较丰富的实践经验。初学者可以选择一些比较简单的分子做练习,但不可能很快取得成功。

(1) 根据化合物的分子式写出各种可能的结构式。

(2) 按照特征频率表,对整个光谱图认真检查,看看有哪些官能团和骨架的特征峰,如 $\text{N}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$, 烯基,芳环等。

(3) 检查 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩区域 ($2700\sim3300\text{ cm}^{-1}$),辨别是否有不饱和烃或芳香环:

(i) 饱和烃的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩一般不超过 3000 cm^{-1} ;

(ii) 烯烃的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩有对称与反对称之分:前者在 2975 cm^{-1} 处,往往与饱和烃甲基反对称伸缩重叠;后者在 3080 cm^{-1} 处,是烯烃的特征,但应注意芳烃 $\text{C}-\text{H}$ 、卤代烷、小环环烷的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩也在此区;

(iii) 芳烃的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩在 3030 cm^{-1} 附近;

(iv) 再检查 $1360\sim1380\text{ cm}^{-1}$ 区域,看是否有一 CH_2 —和一 CH_3 。

(4) 若化合物除 C , H , O 外,还有其他原子 X ,则寻找 $\text{X}-\text{H}$ 或 $\text{X}-\text{C}$ 特征峰。例如,亚胺的 $\text{N}=\text{C}$ 伸缩振动峰在 $1690\sim1640\text{ cm}^{-1}$ 区间,可判别亚胺基是否存在;而含有叁键的氰基 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动峰在 2245 cm^{-1} 附近,若发生共轭则降低约 30 cm^{-1} 。

(5) 若化合物不是芳香化合物,则 725 cm^{-1} 附近的宽带表示 4 个以上的 $-\text{CH}_2-$ 组成的长链。

(6) 继续查找其他特点。例如,单核芳烃的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动在 1500 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 附近有两个峰,一般前者较强后者较弱,可作为芳核存在的标志(图 9-10),等等。

红外光谱仪 红外光谱仪的光源可用碳化硅棒通过电热发光。样品池和棱镜等用透红外线的材料(如 NaCl , KBr , LiF 等)制作,也可用光栅分光。热电偶或热敏电阻探测器将信号传送给放大记录系统(图 9-11)。

Fourier 变换红外光谱简介 Fourier 变换红外光谱仪是非色散型光谱仪,其核心部分是一台双光束干涉仪(常用 Michelson 干涉仪)。当动镜移

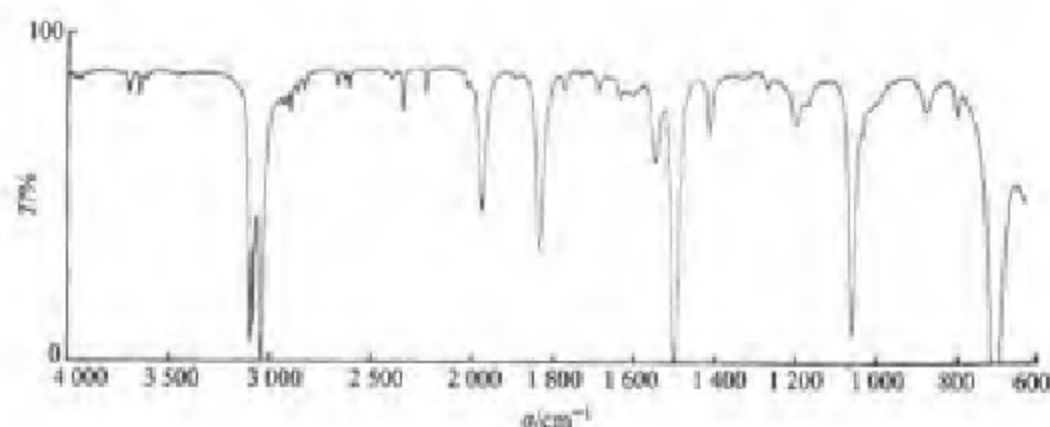


图 9-10 苯的红外光谱

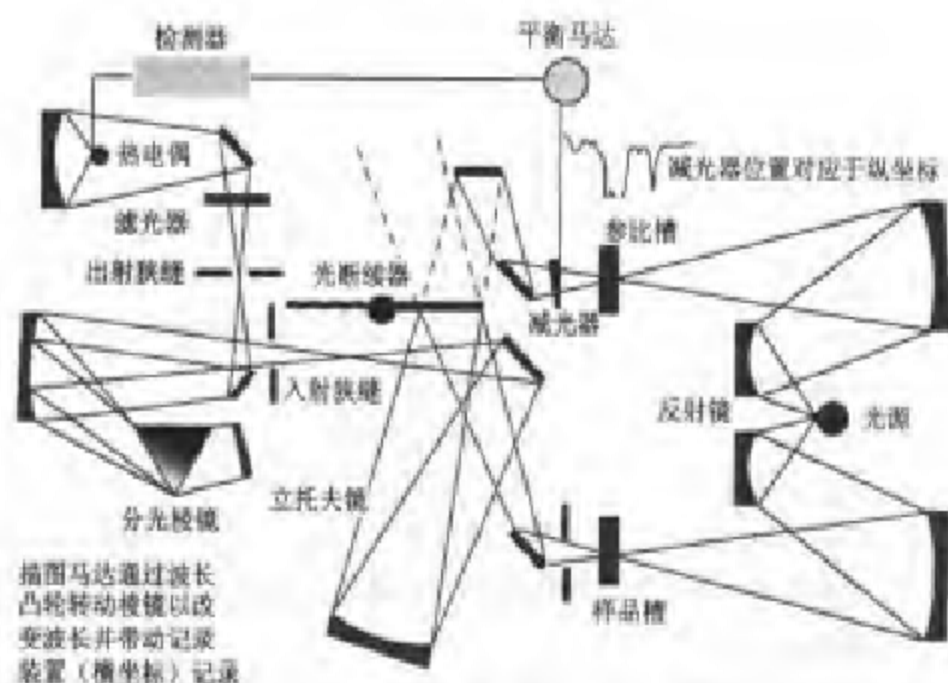


图 9-11 红外分光光度计光路图

动时,经过干涉仪的两束相干光的光程差改变,到达探测器的光强随之改变,得到干涉图,再经 Fourier 变换得到光谱(图 9-12)。Fourier 变换光谱仪的主要优点是:多道测量提高了信噪比;没有入射、出射狭缝限制,光通量高使仪器灵敏度提高;以氦-氖激光波长为标准,波数值精确度可达 0.01 cm^{-1} ;增加动镜移动距离可提高分辨率;工作波段从可见区可延伸到毫米区,实现远红外光谱测定。

4. Raman 光谱

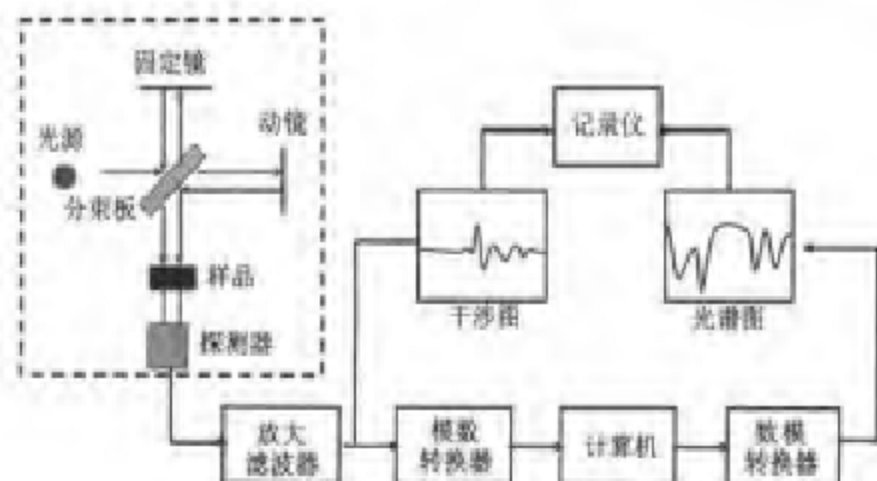


图 9-12 Fourier 变换红外光谱仪框图

分子振动也可能引起分子极化率的变化,产生 Raman 光谱。Raman 光谱不是观察光的吸收,而是观察光的非弹性散射,因此光源的频率不必与振动跃迁对应的频率相一致。例如用可见或紫外光源照射在样品上,在垂直于入射光的方向,观测散射光的强度随波长的变化关系,非弹性散射峰频率和弹性散射峰频率(即入射光频率)之差反映出分子的振动转动能级。非弹性散射光很弱,故 Raman 光谱过去较难观测。激光 Raman 光谱的出现使灵敏度和分辨力大大提高,应用日益广泛(图 9-13)。

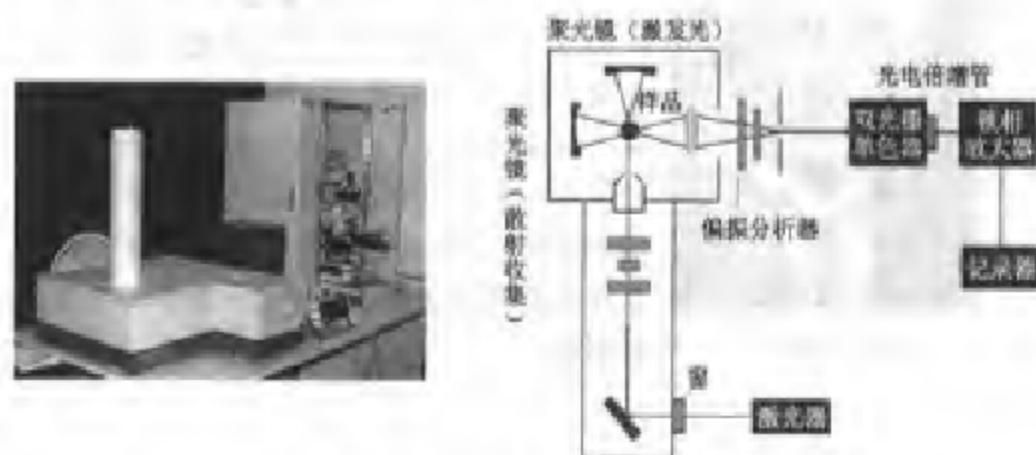


图 9-13 激光 Raman 光谱仪

Raman 现象可以在各种入射光频率下发生(例如用波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光)。Raman 光谱由于产生机理和红外光谱不同,在选律方面也不相同。

光子与分子碰撞时,少部分在侧向散射。其中,又有大部分是频率不变的弹性散射,少部分是频率增大或减小的非弹性散射。频率增减是由于非弹性散射时光子与分子交换能量引起的,频率减小和增大分别产生 Stokes 线与反 Stokes 线。

对于有对称中心的分子,任何一种振动方式都不会在红外与 Raman 光谱上都观察到,称为互斥规则。研究分子结构时二者可以互补。根据群论知识容易明白,光谱强度与下列矩阵元平方成正比。矩阵元不为零的必要条件是被积函数的宇称必须为 g。红外光谱的跃迁矩算符为 u 宇称的偶极矩算符,而 Raman 光谱的跃迁矩算符为 g 宇称的极化率算符。由于大多数分子的始态 ψ_i 为 g 宇称,所以,跃迁的终态 ψ_j 在红外与 Raman 光谱上的宇称必须分别是 u 和 g:

$$\text{IR: } \langle \psi_i | \hat{\mu} | \psi_j \rangle = \int \psi_i \hat{\mu} \psi_j d\tau, g \otimes u \otimes u = g$$

$$\text{Raman: } \langle \psi_i | \hat{P} | \psi_j \rangle = \int \psi_i \hat{P} \psi_j d\tau, g \otimes g \otimes g = g$$

对于没有对称中心的分子,不存在互斥规则。



C. Raman

科学发现漫谈

有人说过:机遇只偏爱有准备的头脑。

光的非弹性散射现象最早据说是由 R. W. Wood 记录下来的,但他却把这种谱线当成了谱片上的污迹。印度物理学家 Chandrasekhara Raman 认真研究了这种现象,用光量子概念解释了 Raman 效应,并根据这种效应来解释分子结构。他荣获 1930 年诺贝尔物理学奖,成为第一位获得这一荣誉的亚洲科学家。

9.2.3 电子光谱

分子中的价电子受到电磁辐射作用,在分子轨道之间跃迁,产生的吸收光谱称为电子光谱。价层分子轨道之间的能级差对应于电磁辐射的紫外或可见光区,因此电子光谱也称为紫外可见光谱。

1. 电子能级与跃迁类型

有机分子的价电子主要有 3 种类型： σ 电子、 π 电子和非键电子 n 。不同类型的分子可能包含不同类型的价电子，具有不同类型的跃迁。下面按分子类型分别讨论。

饱和烃分子 这类分子只有 σ 电子，只能产生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。能级差很大，吸收波长很短，位于远紫外区 150 nm 以下，这种基团称为非生色基。由于技术上的困难，研究很少。

不饱和烃分子 这类分子不但有 σ 电子，还有 π 电子。除 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 、 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁外，更重要的是能级较高、易激发的 π 电子产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁位于或接近近紫外区 (~ 200 nm)，是紫外分析最有实际意义的跃迁类型之一。通常称这种基团为生色基(另一种生色基是下面要讲的含杂原子双键)。

含杂原子不饱和烃分子 这类分子中的杂原子可能直接形成双键，也可能用孤对 p 电子与双键形成 $p-\pi$ 共轭，前者属于生色基，后者的含杂原子基团属于助色基。这类分子产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 (200~400 nm) 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 (~ 200 nm)，没有 $p-\pi$ 共轭时没有 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁是对紫外分析最有实际意义的另一种跃迁类型。

含杂原子饱和烃分子 在这类分子中，杂原子的孤电子对形成非键轨道 n 。分子除 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁外，还可产生接近或进入石英棱镜可测的近紫外区的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。

上述各种可能的跃迁可以汇集于图 9-14。当然，不同类型的化合物具有不同的分子轨道。

紫外光区分为两个区：远紫外区 (4~200 nm) 与近紫外区 (200~400 nm)，对于有机结构分析，最有用的是近紫外区。换言之，紫外光谱主要用于不饱和烃分子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

下面对有关问题再进行一些讨论。

生色基 含双键，叁键基团如乙烯基 $-\text{CH}=\text{CH}-$ ，乙炔基 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 等，其 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收位于或接近近紫外区；杂原子双键如硝基 $-\text{NO}_2$ ，亚硝基 $-\text{N}=\text{O}$ 等不但 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收位于近紫外区，而且还有波长更长的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃

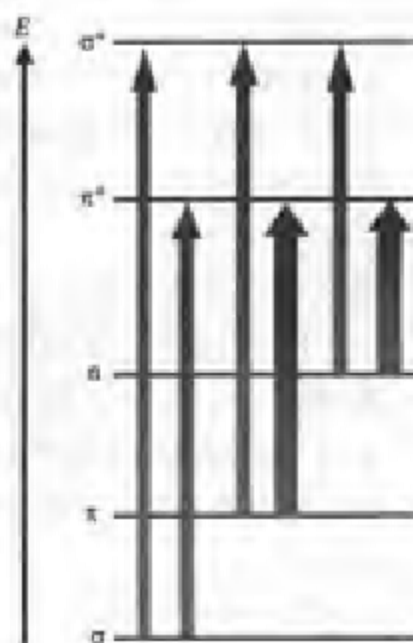


图 9-14

迁。这些基团一般称为生色基或发色团(此处“色”已突破可见色界限而扩大到近紫外区的肉眼不可见色。有的文献将不可见色不饱和基称为发色团,而将可见色不饱和基称为发色体)。这种特征吸收受其他原子或基团的影响较小,所以可用于定性分析。例如,含未共轭羰基的醛、酮在 280~290 nm 处有 1 个摩尔吸光系数较低的吸收峰。这个峰若不存在则羰基不太可能存在。

分子中若有 2 个以上生色基能够进一步形成共轭体系,则 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收波长变长,强度增大;共轭链很长时变为有色物质。例如, β -胡萝卜素是一种有名的色素。从图 9-15 中的结构式不难看出它有多么大的一个共轭体系!

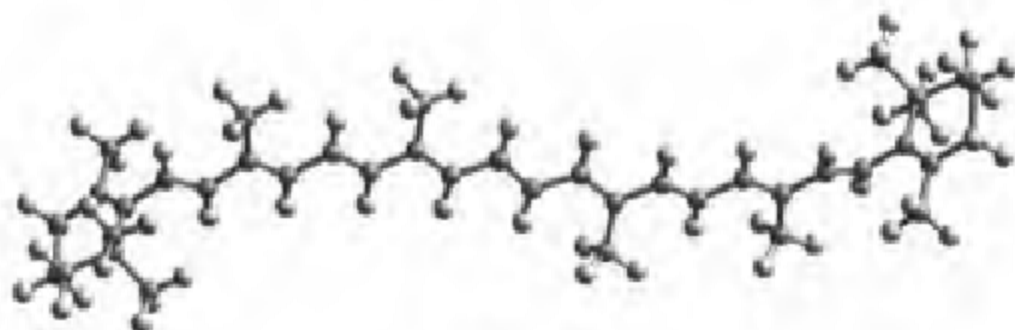


图 9-15

图 9-15 中结构是胡萝卜及其他某些植物显橙红色的主要成分。可用作人造黄油和其他食品色素、药品及化妆品。

有机染料的品种成千上万,但它们出现颜色的起因都是分子内存在着一定大小的、单双键交替的共轭体系。最古老的有机染料是靛蓝,四五千年前人们就已经用它染布。分子结构式如图 9-16 所示,生色基团主要是虚线圈中的“H-生色基”。

助色基 有些带孤对 p 电子的杂原子或基团,如 $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{SR}$ 等,虽然自身不能吸收波长大于 200 nm 的光,但若与双键基团相连,通过 $\pi-p$ 共轭可以使双键基团离域范围扩大,形成多电子大 π 键,导致 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能级间隔变小、波长增大、强度增加。这好比是对生色基的红移起了“推波助澜”的作用,所以称为助色基(有的染料化学文献称其为“给电子基”)。

2. 紫外可见光谱仪(图 9-17)

3. 紫外光谱的应用

电子跃迁的能级差(1~20 eV)较振动和转动能级差大,且通常伴有振

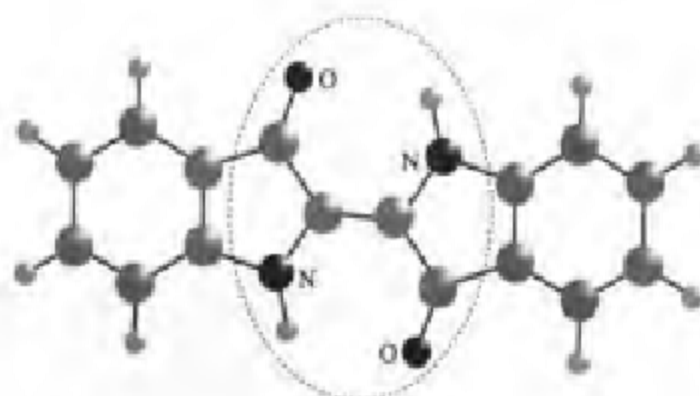


图 9-16

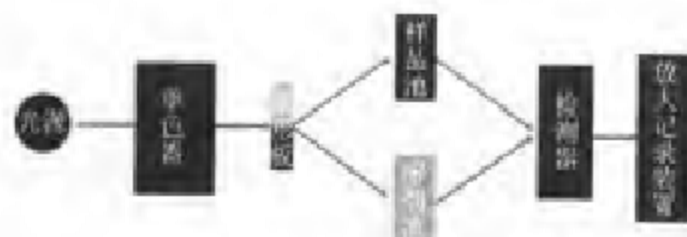


图 9-17 紫外分光光度计框图

动、转动跃迁,产生电子-振-转光谱,即每一条谱带系中包含若干条振动谱带,每一谱带又包含若干条转动谱线。紫外-可见光谱多用液体样品,分子间作用较强,很难分辨转动谱线,甚至很难分辨振动谱带,于是,一个谱带系就可能呈现为一个包,多种电子跃迁就会有若干个谱带系。

分子结构不同,光谱形状就不同,据此可作定性分析。不过,紫外可见光谱的吸收峰数目和光谱特征都比红外光谱差得多,吸收基本上是生色基和助色基的特性,而不是整个分子的特性,只能配合其他方法做结构分析。但紫外可见光谱的灵敏度高于红外光谱,可作微量、超微量和常量分析,已广泛用于冶金、石油化工、化学试剂、食品、饲料、生物、医学、制药及环保等行业。

9.3 核磁共振谱

核磁共振波谱学是一门发展极为迅速的科学。从 1946 年发现核磁共振现象至今的半个多世纪内,它沿着两个不同的方向发展,从 50 年代到 60 年代初是连续波核磁共振(CW-NMR)大发展的时期,60 年代中期脉冲 Fourier 变换核磁共振(PFT-NMR)兴起,标志着核磁共振技术的一次

革命。



图 9-18

核磁共振技术最初主要用于原子核磁矩的测量。后来很快就发现,它在化学、生物学、医学、药理学等研究领域有着更加广阔的应用前景。现在,它早已成为众多领域不可缺少的重要工具。

连续波核磁共振是用连续的射频作用于原子核系统,观察核的响应函数,这响应函数就是核磁共振波谱,其中包含着化学结构信息;脉冲 Fourier 变换核磁共振则是用一个射频脉冲作用于原子核系统,产生所谓“自由感应衰减”的响应信号,它是时间的函数。经快速 Fourier 变换后成为频率谱,获得化学结构信息。由于脉冲 Fourier 变换核磁共振原理比较复杂,基础课中主要介绍连续波核磁共振。

核磁共振的基本原理可以用 3 种观点去理解:量子力学观点、经典力学观点和半经典力学观点。量子力学观点可以对核磁共振理论和实验进行严格的分析与计算;经典力学观点不太严格,但更简单直观。下面的介绍以量子力学观点为主,但在某些场合,也不排除经典力学概念的使用。

9.3.1 核自旋磁矩的量子化

原子核具有量子化的自旋运动,由核自旋角量子数 I 描述。不同的核,其角量子数可能不同,分为 3 种情况:

质量数 A	原子序数 Z	核自旋角量子数 I
偶数	偶数	0
偶数	奇数	正整数
奇数	奇数或偶数	半整数

核自旋角动量及其在磁场方向 z 上的分量的大小分别为

$$|M_N| = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad M_{Nz} = m_I \hbar$$

相应地,核自旋磁矩及其在磁场方向 z 上的分量分别为

$$\begin{aligned} |\mu_N| &= |\gamma_N M_N| = \left| \frac{g_N e}{2m_N} \right| |M_N| \\ &= \frac{g_N e}{2m_N} \sqrt{I(I+1)}\hbar = g_N \frac{e\hbar}{2m_N} \sqrt{I(I+1)} \\ &= g_N \beta_N \sqrt{I(I+1)} \\ \mu_{Nz} &= m_I \gamma_N \hbar = m_I g_N \beta_N \end{aligned}$$

其中,核自旋角量子数 I = 整数或半整数;核自旋磁量子数 $m_I = I, I-1, \dots, -I$, 共 $(2I+1)$ 个值; g_N 和 r_N 分别是核的 g 因子和磁旋比; β_N 是 Bohr 核磁子。

9.3.2 核磁能级与核磁共振

核自旋磁矩若处于外磁场中,也会有 $(2I+1)$ 种量子化的取向。不同的取向与外磁场相互作用不同,于是就形成由核自旋磁量子数 m_I 表征的 $(2I+1)$ 个核磁能级:

$$\begin{aligned} E &= -\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{B} = -\mu_N B \cos\theta = -(\mu_{Nz} \cos\theta) B \\ &= -\mu_{Nz} B = -m_I \gamma_N \hbar B = -m_I g_N \beta_N B \end{aligned}$$

例 1 $I=1/2$ (图 9-19)

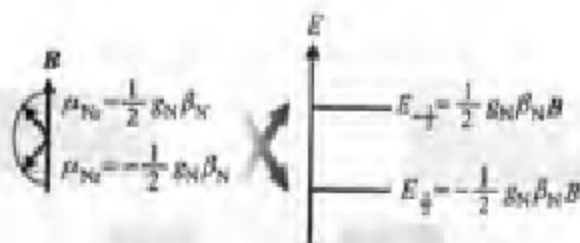
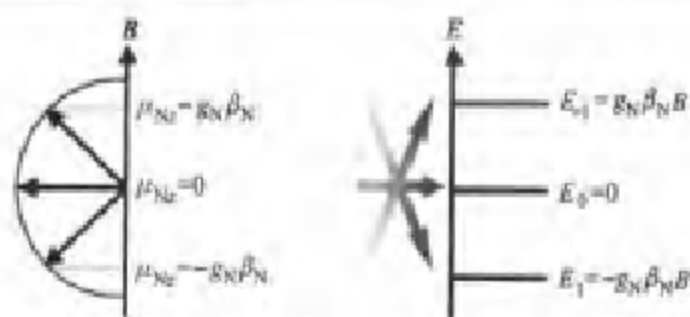


图 9-19 $I=1/2$ 的核自旋磁矩在外磁场中的取向与核磁能级

例 2 $I=1$ (图 9-20)

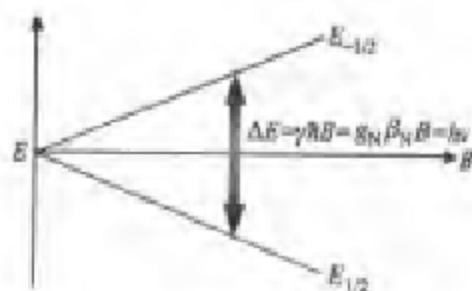
当入射电磁波能量正好等于两个核磁能级间隔且满足跃迁选律 $\Delta m_I = \pm 1$ 时,低能级的核就会吸收电磁波,跃迁到高能级,这种现象称为核磁共振。

$$\Delta E = h\nu = \gamma_N \hbar B = g_N \beta_N B$$

图 9-20 $I=1$ 的核自旋磁矩在外磁场中的取向与核磁能级

$$\nu = \frac{\gamma_N \hbar B}{h} = \frac{\gamma_N B}{2\pi}$$

这一重要公式表明:对于某种指定的核,其共振吸收的频率与外加磁场的磁感应强度 B 成正比。 B 越大,造成的核磁能级分裂越大,相邻能级间隔也越大,核磁共振所需吸收的频率也就越大(图 9-21)。

图 9-21 核磁能级分裂与外加磁场的磁感应强度 B 成正比

根据这一原理设计仪器时,既可以固定外加磁场的磁感应强度 B 而改变射频来满足共振条件,也可以固定射频而改变外加磁场的磁感应强度 B 来满足共振条件。前者称为扫频式,后者称为扫场式,多数仪器采用扫场式(图 9-22)。

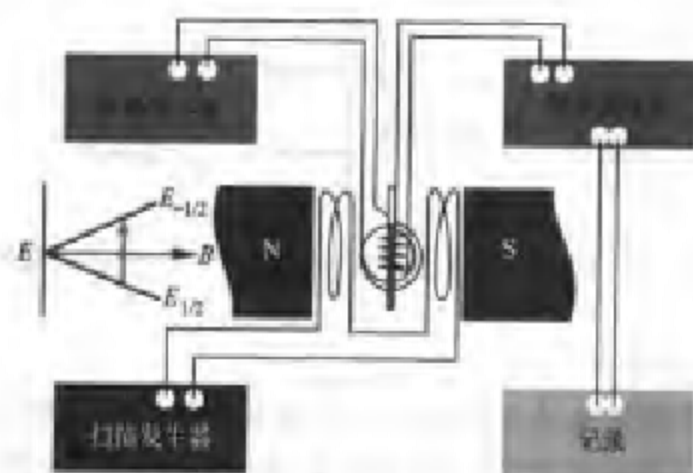


图 9-22 连续波核磁共振波谱仪框图

附带说明,尽管任一种核的共振吸收频率 ν 与磁感强度 B 成正比,但如果对各种不同的核进行比较,则扫频时共振吸收频率较大的核,在扫场时共振吸收反而对应着较小的磁感强度。你是否认为这有矛盾呢?看看图9-23就知道并不矛盾。

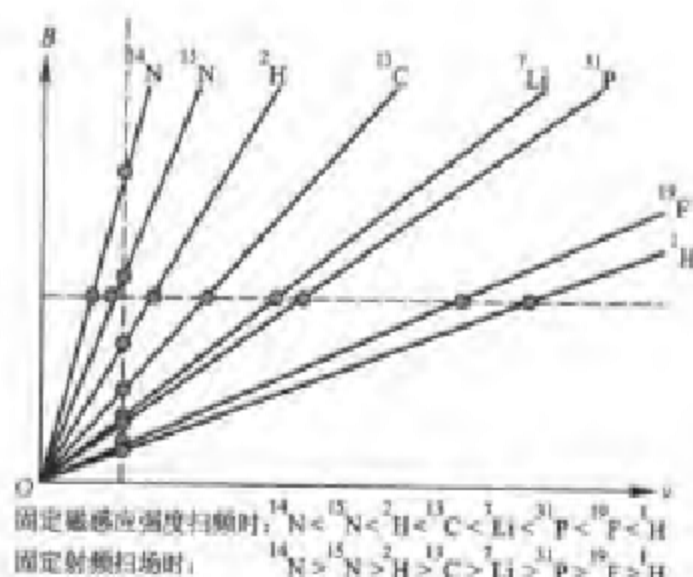


图 9-23

在所有的核中, ^1H 的核磁矩最大,核磁能级分裂大,分布在高低能级上核的数目悬殊,吸收信号强。 ^1H 的天然丰度很大,又是有机物的重要成分,而且 ^{12}C 与 ^{16}O 恰巧没有核磁矩,不干扰质子信号吸收,这些因素使质子核磁共振谱对有机物结构鉴定起了重要作用。尽管FT-NMR的出现使 ^{13}C 核磁共振谱的重要性大大增加,核磁共振氢谱仍然是非常重要的,也是本节的主要内容。

9.3.3 化学位移

已知同一种原子核的共振频率是一定的,若扫频,应在同一频率处发生共振;若扫场,应在同一磁感应强度 B 处发生共振。但实验发现并非如此。1950年虞福春和W. G. Proctor发现 NH_4NO_3 的 ^{14}N 核磁共振谱吸收峰不是一个而是两个,表明 NH_4^+ 和 NO_3^- 中的 ^{14}N 共振频率不同。此后发现这是一种普遍现象。

产生这种现象的原因在于:以上讨



图 9-24 乙醇的总电荷密度图

论一直是针对裸核而言,但分子中的核却不是裸核,它们被核外电子云包围着(图 9-24)。电子云在外磁场 B 作用下感应出一个大小与 B 成正比而方向相反的微弱磁场 $-\sigma B$,于是作用在核上的就不再是 B ,而是有效磁感应强度 $B_{\text{eff}} = B - \sigma B = (1 - \sigma)B$,这相当于电子云对核施加了一种屏蔽作用,故称 σ 为屏蔽常数。

核所处的化学环境不同,核外电子结构就不同,受屏蔽程度也不同。如果对它们施加相同的 B ,它们感受到的 B_{eff} 就不同。然而,为了使处于不同化学环境中的同一种核能够产生核磁共振,必须让它们感受到相同的 B_{eff} ,这就必须对核外电子云屏蔽造成的磁场损失进行补偿,受屏蔽越严重的核,要求的补偿也越多。这意味着:若用扫场式,则受屏蔽严重的核发生核磁共振需要更大的 B ;若用扫频式,则 B 已预先固定,受屏蔽越严重的核感受到的 B_{eff} 越小,核磁能级分裂越小,相邻能级间隔也越小,核磁共振所需的射频频率也就越小。

同一种核的共振频率随化学环境而发生的变化称为化学位移。这对化学产生了重要意义。如果没有化学位移,则扫场时分子中同一种核全都在同一 B 处共振,谱图上只有一个峰,这对了解分子结构毫无用处。事实上,1950 年发现化学位移之后,核磁共振很快就进入了化学实验室,获得迅速发展和广泛应用,现已成为化学中解决结构和动力学问题的强有力工具。

化学位移的测量与定义 化学位移很重要,那么如何测量它呢?是否将各种核的共振磁感应强度或共振频率直接视为化学位移呢?不是的。

根据核磁共振条件可知,对处在确定化学环境中的一种核来讲,共振磁感应强度与频率成正比。所以,如果在两台仪器上分别设定各自的频率 ν_1 与 ν_2 ,用扫场方式记录同一种分子中同一种核的信号,则共振磁场分别为 B_1 与 B_2 。用扫频方式也是同理。

为了消除仪器参数的影响,让化学位移只表示化学环境的差异,化学位移是参照一种标准物质并定义为量纲为一的 δ 。四甲基硅烷 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS) 易溶、不活泼、信号强、质子磁等价且出现在高场区,对多数有机物质子峰无干扰,众多优点使它成为相当理想的标准物质。

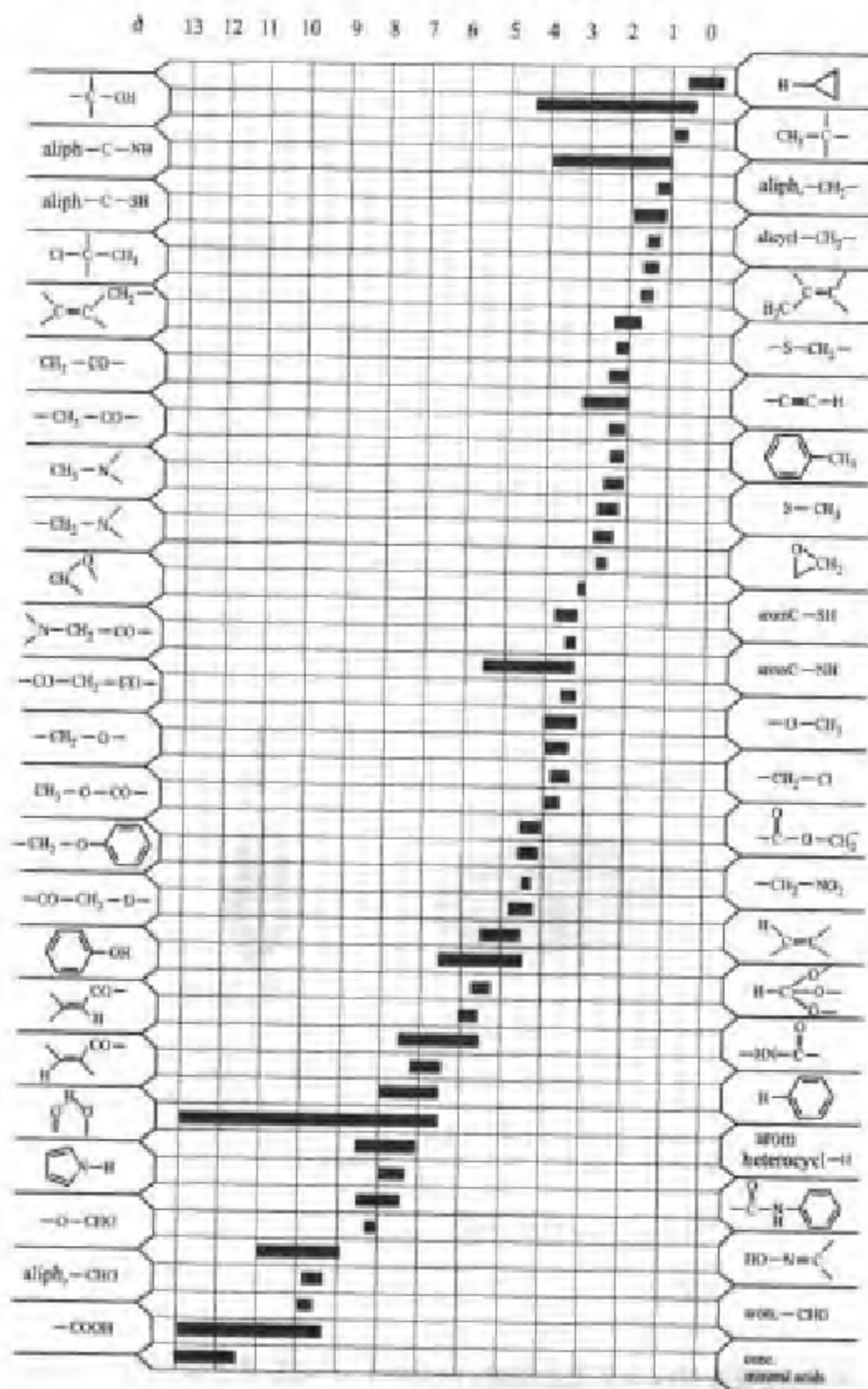
$$\text{扫场} \quad \delta = \frac{B_{\text{TMS}} - B_s}{B_{\text{TMS}}} \times 10^6 = \frac{\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_s}{1 - \sigma_s} \times 10^6 \approx (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_s) \times 10^6$$

$$\text{扫频} \quad \delta = \frac{\nu_s - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{TMS}}} \times 10^6 = \frac{\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_s}{1 - \sigma_{\text{TMS}}} \times 10^6 \approx (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_s) \times 10^6$$

(这两式表明,从理论上讲,用 σ 定义的 δ ,在扫场与扫频下有所不同,但很多教科书对此都不加区分,实际上也不必区分)。

上述定义中乘以 10^6 是因为化学位移数值太小。按此定义, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$

的 δ 值为 0.00, 而多数有机物中 ^1H 的 δ 值为正值(变化范围约 10), 并位于谱图左方, 这与通常习惯不同。



化学位移的不同反映了 ^1H 在分子中所处的化学环境不同,由此可鉴定分子结构。所以,化学手册中常常列出 ^1H 在不同官能团中的化学位移表,如上图,它适用于附近没有其他电负性基团相邻的情况。

上表中词头 aliph-代表脂肪族;alicycl-代表脂环族;arom-代表芳香族;heterocycl-代表杂环;mineral acids 为无机酸。

影响化学位移的因素 影响化学位移的因素很多,但主要是下列几种:

(1) 电子云密度的局部变化: C-H 紧邻电负性大的原子时,诱导效应使质子周围电子云密度减小, δ 增大到 2~5 区间;质子与电负性原子直接相连时(如 OH , NH_2) δ 更大。醇、酚、羧酸中的酸性质子受氢键影响, δ 变化范围很大。

(2) 反磁各向异性效应: 芳环($\delta=6\sim9$), 醛基($\delta=9.6\sim10$) 质子的 δ 异乎寻常的大,仅从诱导效应不能解释。事实上,这里起主要作用的是反磁各向异性效应: 外磁场方向垂直于苯环时,离域 π 电子产生的感应电流形成磁力线,它在苯环内反抗外磁场,而在苯环外即质子处加强外磁场,对质子起了去屏蔽作用,导致苯环质子峰移向低场,即 δ 增大[图 9-25(a)]。

乙炔中 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的 π 电子云是圆筒状对称分布的。在外磁场的作用下,感应电流的磁场在圆筒外侧与外磁场同向,而在圆筒末端质子处与外磁场反向,为反磁性屏蔽,因此质子化学位移与苯中质子刚好相反,不是增大而是减小至 2.4~2.9[图 9-25(b)]。

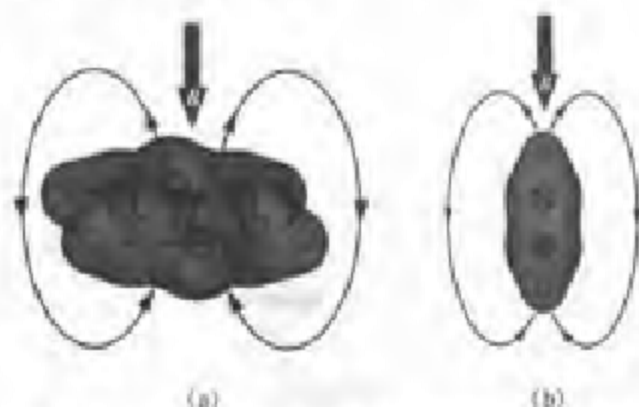


图 9-25 苯与乙炔分子中质子的反磁各向异性效应

(3) 氢键: 溶剂与溶质生成氢键时 δ 可增大。

9.3.4 自旋耦合与自旋分裂

从高分辨核磁共振谱上发现,具有一定化学位移的质子峰往往并不是只有一个峰,而可能分裂为数个小峰。例如乙醛中有 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CHO}$ 两种质子,按理说只应该有两个单峰,但实际上, $-\text{CH}_3$ 质子峰分裂为二重峰,

—CHO质子峰分裂为四重峰。这种现象起源于核自旋耦合引起的自旋分裂。这从下列图解很容易理解(图9-26)。

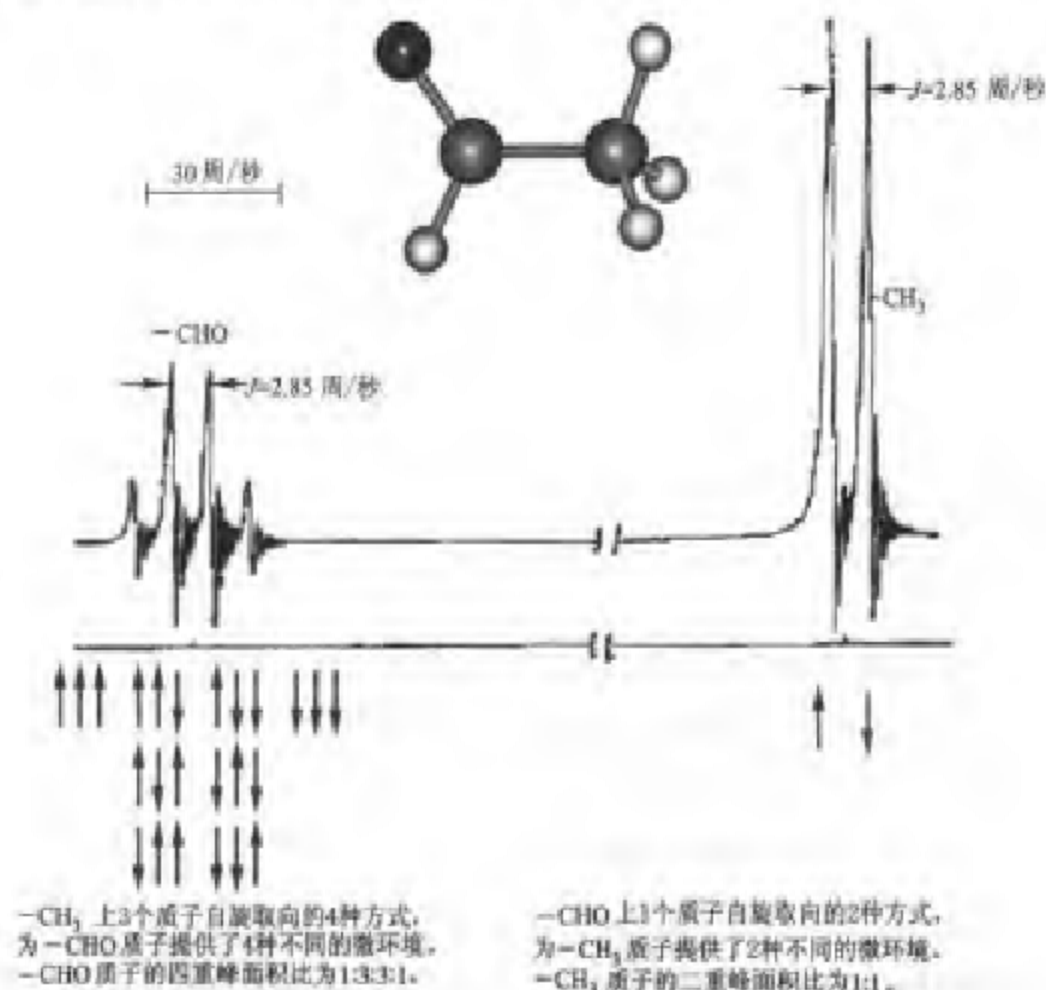


图 9-26 自旋耦合与自旋分裂

耦合常数 J 由自旋耦合产生的多重峰之间的间隔称为耦合常数 J 。在扫场时, 如果改变仪器设定的射频频率, J 并不改变, 而不同化学位移之间的间隔则成比例改变(尽管以 δ 表示的化学位移数值不变), 由此可以区分谱图上的多个峰究竟是哪一种原因造成的。

一般情况下, 当一组 m 个化学环境相同的质子 A_x 受到邻近另一组 n 个化学环境相同的质子(或其他 $I=1/2$ 的核) X_x 作用时, A_x 峰被分裂为 $n+1$ 个间隔相同的峰, 耦合常数为 J_{AX} , 多重峰的强度比服从二项式 $(x+y)^n$ 展开的系数比(图9-27)。

(同理, X_x 被分裂为 $m+1$ 个间隔相同的多重峰。耦合常数也是 J_{AX} , 多重峰的强度比也服从二项式系数比)。

由此来看, 任何一组多重峰的强度应当是对称的。但实际上, 几乎没有

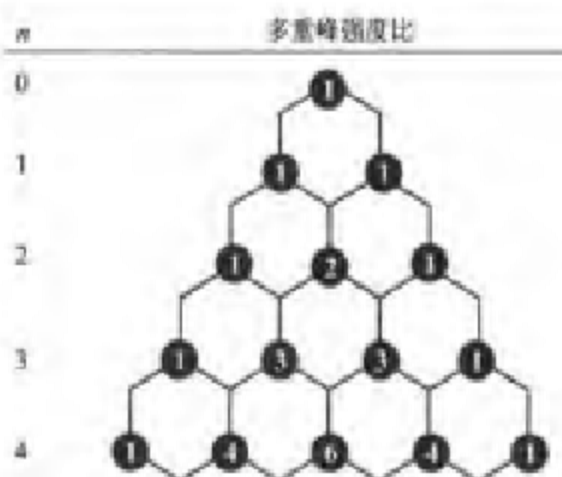


图 9-27 自旋分裂多重峰的强度比

这样完美对称的实例。两种不等价质子相互耦合产生的两组多重峰总是“遥相呼应”，即“内侧”高而“外侧”低。这在一种程度上暗示着它们相互耦合的事实，有助于解析谱图。

质子间的自旋耦合在相隔 3 个以上键时就可忽略，只有存在共轭 π 键等情况下才可能有远程耦合。这也是一件很幸运的事，否则 ^1H -NMR 谱可能复杂到几乎无法解析的地步。

9.3.5 一级谱的简单规律性

得到 ^1H -NMR 谱图后，通常是由化学位移鉴定基团；由耦合分裂多重峰的数目和耦合常数 J 确定基团之间的键连关系；根据各基团质子峰的积分面积确定这些基团的质子数之比。

核磁共振谱往往是比较复杂的。但在质子间耦合常数远小于化学位移差距 ($\nu\Delta\delta \gg J$ ，通常是 $\nu\Delta\delta/J \geq 6$ ，最好是 $\nu\Delta\delta/J \geq 25$) 时，谱图一般具有下列简单的规律性。符合这种规律的谱称为一级谱。这种体系被称为低级耦合体系，其中不等价的质子用字母表上相距较远的字母表示。

(1) 一组 m 个等价质子 A_m ，即化学位移相同的质子，尽管相互之间也存在耦合，但在谱图上观察不到分裂（因为允许的跃迁对应相同的能量）。例如 $-\text{CH}_3$ 的 3 个质子在谱图上是一条谱线。

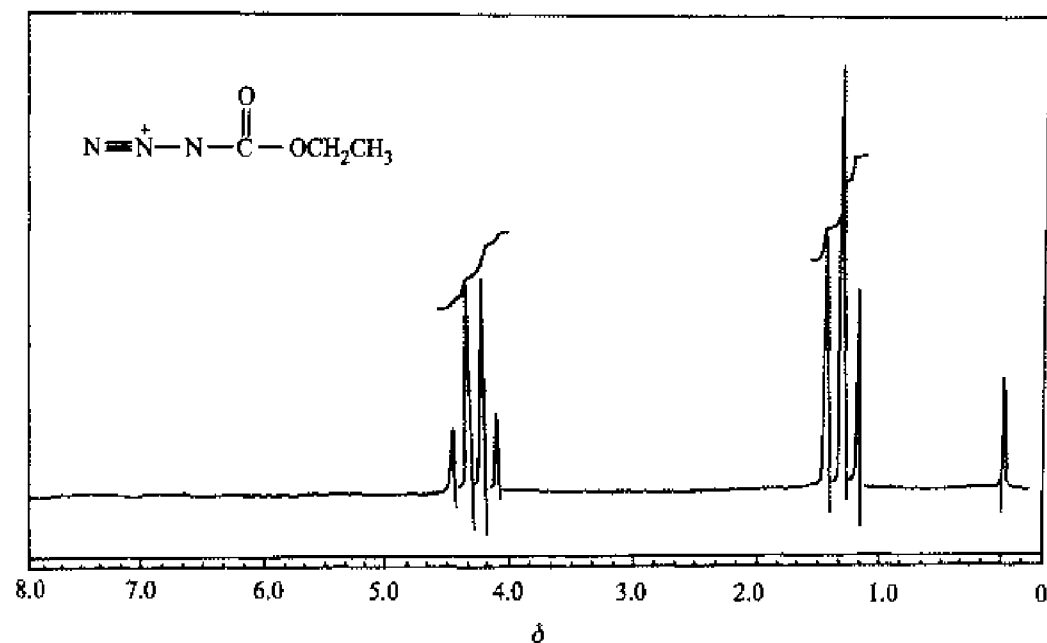
(2) A_mX_n 体系：一组 m 个等价质子 A_m 受另一组 n 个等价质子 X_n （或其他 $I=1/2$ 的核）作用时， A_m 峰被分裂为 $n+1$ 个间隔相同的多重峰，而 X_n 被分裂为 $m+1$ 个间隔相同的多重峰。这两种峰的耦合常数都是 J_{AX} ，强度比都服从二项式展开的系数比（更一般地说， A_m 峰被分裂为 $2nI_X+1$ 个多重峰， X_n 被分裂为 $2mI_A+1$ 个多重峰， I_X 和 I_A 分别是质子 X 和 A 的核自

旋角量子数。所以,质子只不过是 $I=1/2$ 的特例)。

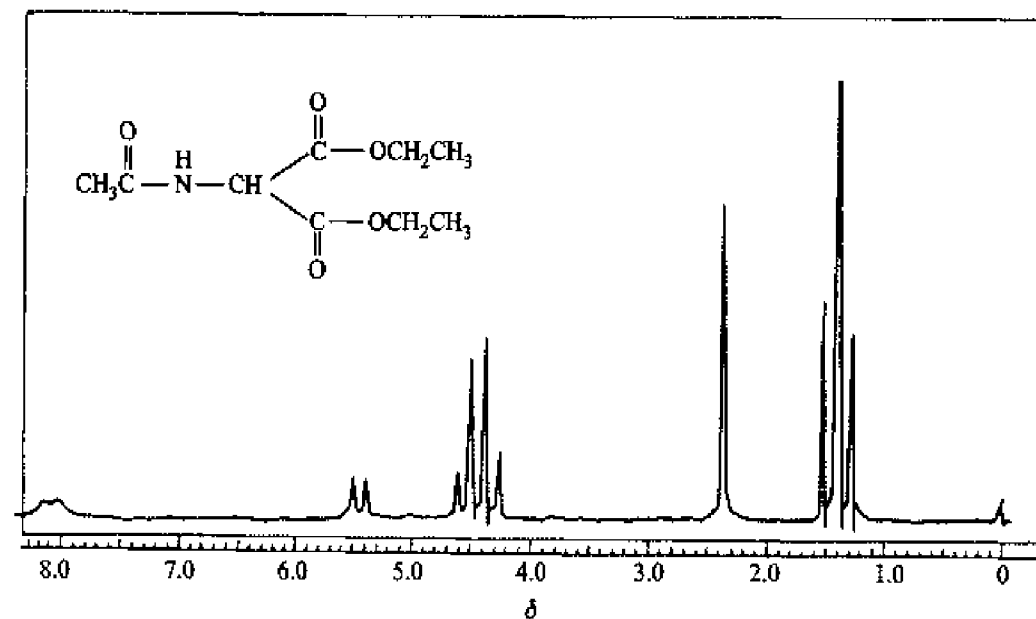
(3) $X_m A_p M_n$ 体系: 一组 p 个等价质子 A_p , 受一组 n 个等价质子 M_n 作用, 又受另一组 m 个等价质子 X_m 作用, 则 A_p 首先被分裂成 $n+1$ 个多重峰, 耦合常数为 J_{AM} ; 然后, 每个峰又被分裂成 $m+1$ 个多重峰, 耦合常数为 J_{AX} 。所以, A_p 最多会变成 $(n+1)(m+1)$ 个多重峰。但如果 J_{AM} 和 J_{AX} 相等或成简单整数比, 有些峰就可能发生重叠, 峰的数目就没有这么多。

下面给出两个一级谱的实例, 请对照以上规律进行练习。

例 1



例 2



9.4 电子能谱

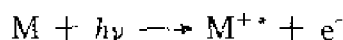
入射电磁波从物质中击出的光电子产生的谱称为能谱。

光电子能谱学(PES)是 20 世纪 60 年代随着超高真空技术和电子学技术发展而迅速发展起来的一种谱学新技术。它是对入射辐射从样品中击出的光电子进行能量分析。PES 给出的信息非常丰富。并能够探测固体材料的表面区域,广泛用于研究材料表面结构和吸附现象,这对材料性能和催化剂的研究极为重要。在纵剖面分析中,PES 更具有其他方法难以替代的独特功能,使材料分析领域发生了重大变革。

9.4.1 基本原理

光电子能谱与分子光谱不同,它不是探测被样品吸收后的电磁波,而是探测被入射辐射从样品中击出的光电子的能量分布、强度分布和空间分布。

被束缚在各分子轨道上的电子具有一定的结合能 E_b 。若激发源的能量 $h\nu$ 超过了 E_b ,就能将电子击出成为光电子:



M 代表分子或原子, M^{+*} 代表激发态的分子离子或离子。

光电子动能 E_k 为

$$E_k = h\nu - E_b$$

电子所处的分子轨道能级越低, E_b 就越大,击出这个电子耗费的能量就越多,所以,光电子就只具有较低的动能 E_k ;反之,击出一个被束缚得较松的电子时,光电子动能 E_k 就较高。

原子或分子中电子能级的量子化,使得光电子有一个动能分布,由一系列分立能带组成。不同动能的光电子通过能量分析器被区分开来,经检测、记录,得到信号强度,即光电子数 $n(E)$ 。

以电子结合能的负值(电离能)为横坐标,单位时间内发射的光电子数为纵坐标,记录的谱图即为光电子能谱。

9.4.2 仪器

光电子能谱仪主要由 6 部分组成:激发源、样品电离室、电子能量分析器、电子检测器、真空系统和数据处理系统(图 9-28)。

激发源照射样品产生光电子;光电子经电子透镜聚焦减速,进入电子能量分析器。电子能量分析器多用静电色散原理制成,光电子在分析器中受

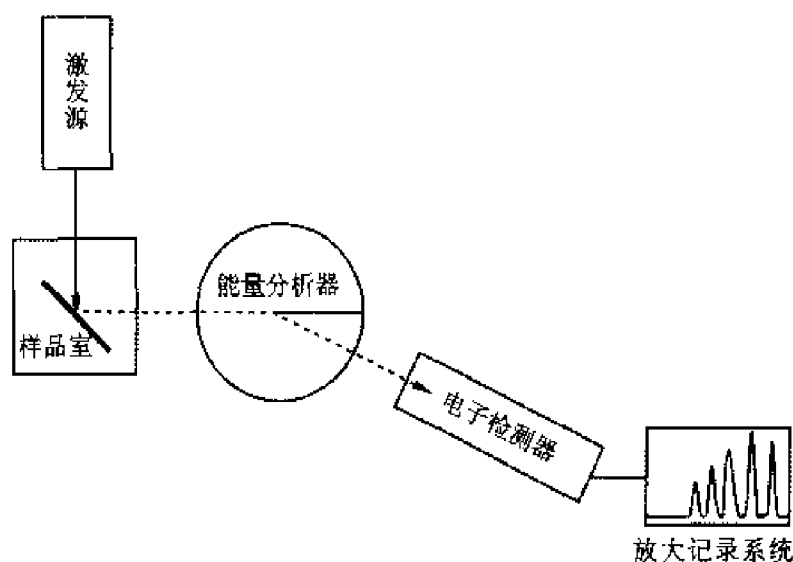


图 9-28 光电子能谱仪原理框图

电场作用,只有具备一定动能的光电子才能通过出口狭缝飞出;从能量分析器飞出的电子由电子检测器计数。

检测信号经放大、记录成为光电子能谱图,其横坐标为电子结合能 E_b 或电离能 I (若用光电子动能 E_k ,则 $E_k = h\nu - E_b$),纵坐标为单位时间内发射的光电子数。

为避免电子与气体碰撞并保持固体样品表面清洁,电子能谱必须维持高真空,样品室更需超高真空。

电子能谱分为以下几种类型:紫外光电子能谱(UPS)、X 光电子能谱(XPS,ESCA) 和 Auger 能谱(AES)。

9.4.3 紫外光电子能谱(UPS)

紫外光电子能谱(UPS)的入射辐射属于真空紫外能量范围,击出的是原子或分子的价电子,可以在高分辨率水平上探测价电子的能量分布,进行电子结构的研究。对于气态样品,能够测定从分子中各个被占分子轨道上激发电子所需要的能量,提供分子轨道能级高低的直接图像,为分子轨道理论提供坚实的实验基础。

另一方面,分子轨道理论也为解释紫外光电子能谱提供了理论基础。量子化学中的 Koopmans 定理指出:一个电子的电离势等于它原来占据的轨道能量的相反值。这对闭壳层分子一般是相当真实的。

W. G. Richades 和 D. L. Cooper 曾列举过一些小分子轨道能级的理论值与光电子能谱实验值:

分 子	轨 道	计算值/eV	光电子能谱 垂直电离能/eV
H_2	$1\sigma_g$	16.18	15.88
HF	1π	17.69	16.06
	3σ	20.90	20.00
CO	4σ	21.87	19.72
	5σ	15.09	14.01
	1π	17.40	16.91
N_2	$3\sigma_g$	17.28	16.96
	$2\sigma_g$	21.17	18.72
O_2	$3\sigma_g$	20.02	20.12
	$1\pi_g$	19.19	17.99
	$1\pi_u$	14.47	12.54

该定理隐含的前提是:当分子变为离子时,假设所有的轨道都不改变。这个要求并非总能得到满足,所以,Koopmans 定理给出的价层电离势通常高于实验值 8%。P. W. Atkins 认为,对这种近似规律以“定理”命名有些过分,叫作 Koopmans 规则也许更好些。尽管如此,量子化学从头计算的分子轨道能量(本征值)对解释光电子能谱还是很有帮助的。

对于固态,紫外光电子能谱提供价带(态密度)情况。所以,将它与 X 射线光电子能谱、Auger 能谱等固体表面分析技术放在一起介绍。

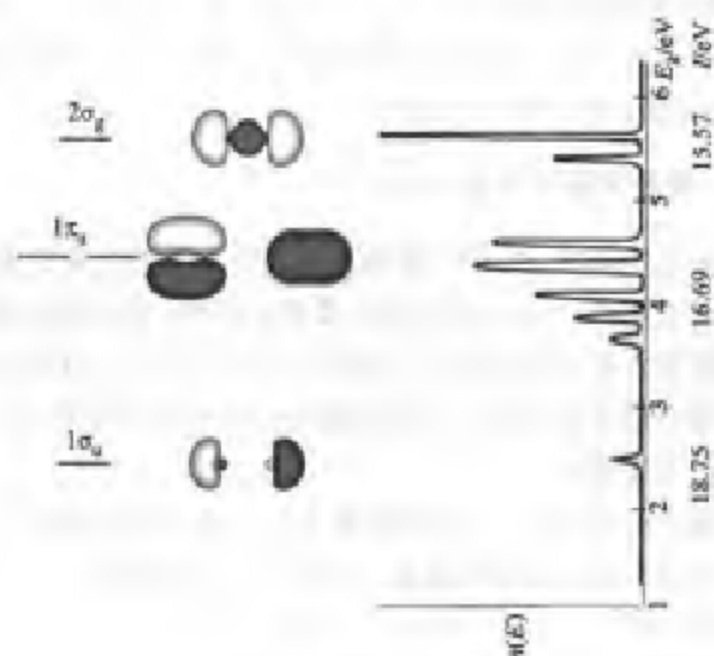


图 9-29

图 9-29 是 N_2 的紫外光电子能谱。由横坐标电离能可以确定分子轨道能级。电离能由小到大的 3 组多重峰对应着由高到低的 3 个能级。这就是我们熟知的 $2\sigma_g(\sigma_{2p_z})$ 、 $1\pi_u(\pi_{2p_x}, \pi_{2p_y})$ 和 $1\sigma_u(\sigma_{2s}^*)$ 能级。

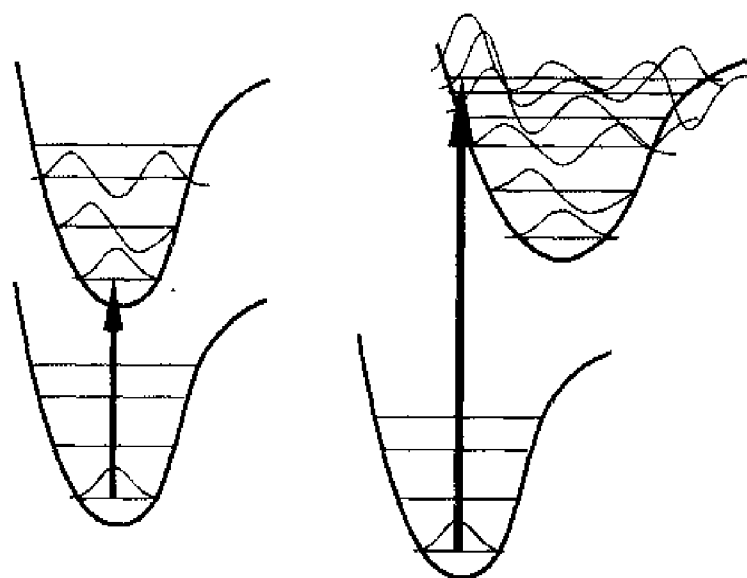
不过, 未做进一步分析之前, 我们还并不知道这 3 种能级对应的 MO 的成键、反键或非键性质。要了解这些, 需要根据 Franck - Condon 原理分析能谱的振动多重峰结构。

9.4.4 Franck - Condon 原理

该原理决定着分子的不同电子态的振动能级之间跃迁的光谱强度。考虑到核骨架与正在激发的电子之间质量相差很大, 电子跃迁非常快(10^{-18} s)而核骨架振动相对而言要慢得多($10^{-12} \sim 10^{-13}$ s), 该原理指出: 在电子跃迁过程中, 可以认为核骨架来不及变化, 于是发生垂直跃迁, 即从某种核骨架结构的电子基态跃迁到同一核骨架结构的电子激发态。由此可以进一步确定电子将到达电子激发态的哪个振动能级。

若被电离的是非键电子, 则代表电子态的两条曲线的极小点对应的平衡核间距相似, 所以电子激发态的势能曲线基本位于电子基态势能曲线的上方。在这种情况下, 电子将从电子基态的振动基态跃迁到电子激发态的振动基态, 跃迁时基本不伴随振动激发[图 9-3(a)]。

若被电离的是成键或反键电子, 则垂直跃迁到达电子激发态的振动激发态。原因是: 电离成键电子后要求更长的平衡核间距, 而电离反键电子后



(a) 非键电子电离

(b) 成键电子电离

图 9-30 Franck - Condon 原理图解

要求更短的平衡核间距。所以,电子基态与电子激发态的极小点对应着不同的平衡核间距,两条势能曲线向左或向右错开[图 9-30(b)]。

由于电子分布已经变化,分子电子基态的平衡构型对于分子电子激发态就成为一种高度压缩或拉伸的状态,使核处于一个新力场之中,核骨架有振动的趋势。换言之,尽管在电子激发的瞬间振动来不及立刻发生,但分子被激发到高电子能态后很快也会开始振动,电子激发通常总是伴随振动激发。由量子力学原理可知,跃迁到各振动能级的概率与两个电子态的振动波函数之间的重叠有关,重叠最大的两个振动态之间的跃迁最强。

电子基态的振动基态波函数是钟形曲线,其最大值在核骨架平衡位置处。电子激发态的许多振动波函数都能与此基态波函数重叠,但只有在此区间重叠最好的那些振动波函数才能有最大概率(图 9-31)。

所以,两条势能曲线错位使得只有振动波函数在电子激发态边缘部分

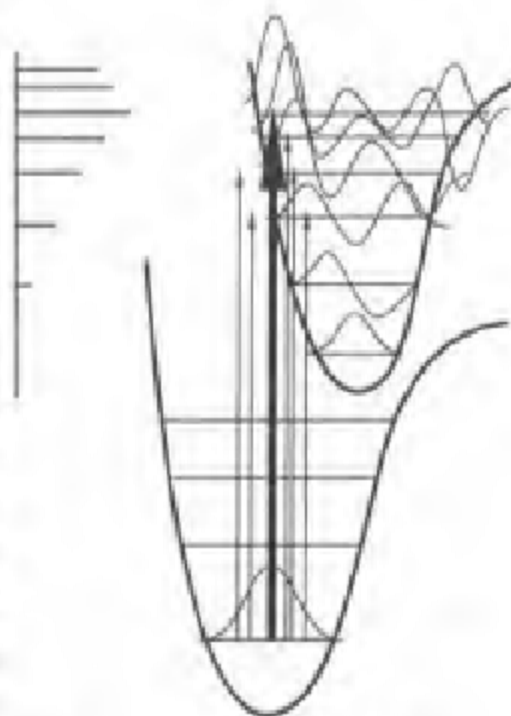


图 9-31 振动精细结构的产生

Raman 光谱测得 N_2 基频:

2330 cm^{-1}

$2175\text{ cm}^{-1} < 2330\text{ cm}^{-1}$
价层弱成键电子电离

$1873\text{ cm}^{-1} \ll 2330\text{ cm}^{-1}$
价层强成键电子电离

$2373\text{ cm}^{-1} > 2330\text{ cm}^{-1}$
价层弱反键电子电离

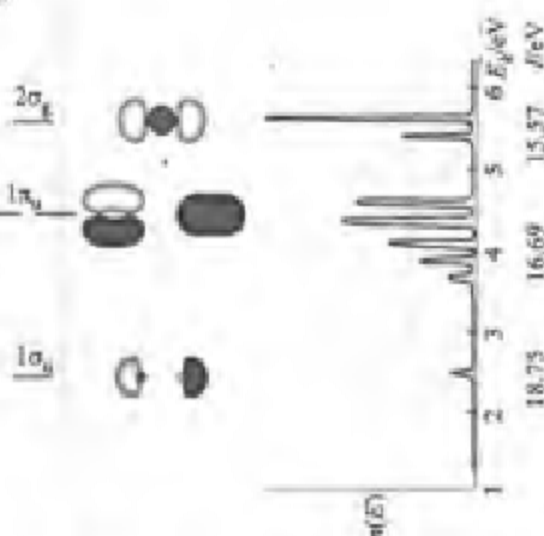


图 9-32

才对重叠起重要作用。

结论:

(1) 振动多重峰表明被电离的是成键或反键轨道上的电子;

(2) 进一步区分这两种情形则要看振动多重峰间隔相应的频率是小于还是大于基频:若振动多重峰间隔相应的频率小于基频,表明成键轨道上的电子被电离了;反之,若振动多重峰间隔相应的频率大于基频,表明反键轨道上的电子被电离了。

据此,对 N_2 的 UPS 谱做出如图 9-32 的分析。

9.4.5 X 射线光电子能谱(XPS)

X 射线光电子能谱使用能量较高的 X 射线作激发源,既可电离外层电子,也可电离内层电子,并且常激发出 Auger 电子。常用的激发源有 Mg K 辐射($h\nu=1\,253.6\text{ eV}$)和 Al K 辐射($h\nu=1\,486.6\text{ eV}$)。

X 射线光电子能谱可以探测非键的内层电子,而不同元素原子的内层电子结合能往往差异较大,具有高度特征性,因而可用于元素的定性和定量分析,故 X 射线光电子能谱又名化学分析光电子能谱(ESCA)(图 9-33)。



图 9-33

另一方面,尽管内层电子不参与形成化学键,其结合能高度特征,使之可用于元素分析,但内层电子结合能又不是一成不变的,而会随着周围化学环境的变化而变化。例如:原子结合成分子或晶体时价电子转移或共享引起的内层电子结合能变化;分子或晶体中其他原子所形成的势场对该原子内层电子结合能产生的影响;原子被电离掉 i 个电子后,其余电子不能完全保持其原来的状态和能量。

分子中某一原子的内层电子结合能与自由原子中内层电子的结合能之差定义为化学位移。因而,研究化学位移又能获得物质化学态的若干信息。分析 XPS 谱时,以下一些经验规律可作参考:

(1) 原子若失去价电子,或与高电负性原子结合而使价层电子远离,内层电子就被核束缚得更紧,电子结合能增大。因此,原子的氧化态越高,内层电子结合能就越大。

(2) 反之,若原子获得电子,则内层电子的结合能减小。

(3) 价层有某种变化时,所有内层电子结合能的位移都相同。
三氟代乙酸乙酯中C的结合能是很典型的实例(图9-34)。

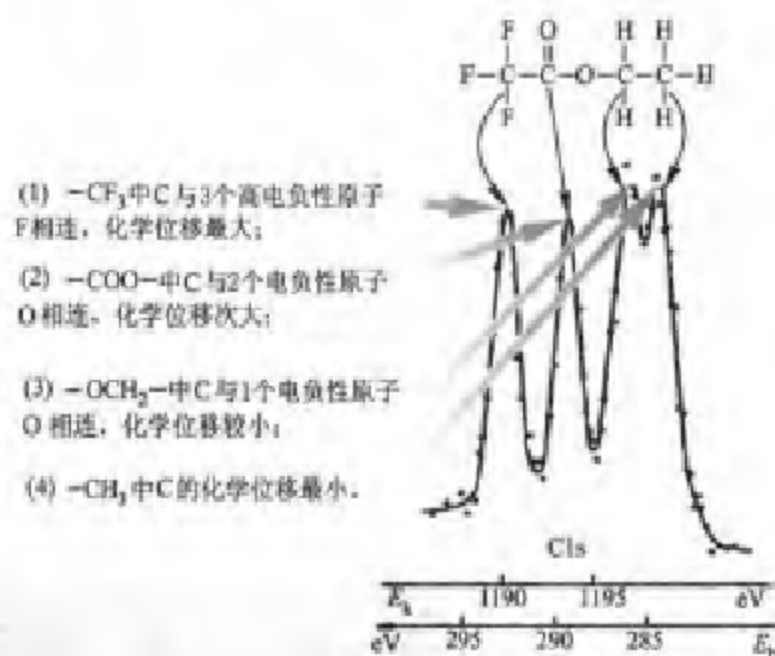


图9-34 三氟代乙酸乙酯中C的化学位移

XPS应用实例——月球岩石的化学成分分析(图9-35)。

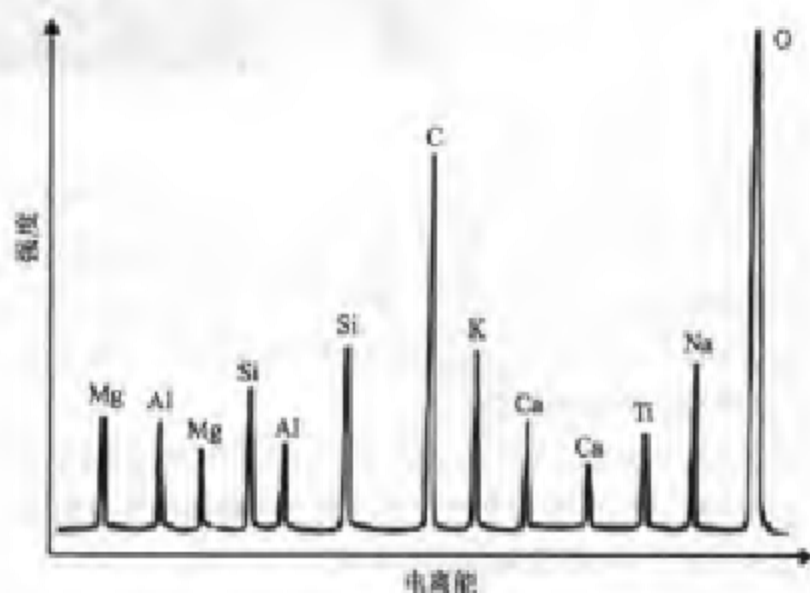


图9-35 月球岩石的XPS图

9.4.6 Auger 能谱(AES)

样品受人射的电子束或 X 射线照射电离出内层的一个电子后,较外层的一个电子跃迁到内层的空位,所释放能量以无辐射过程(而不是以特征 X 射线辐射)传递给同层或更高层的一个电子并使之发射出来,这个二次电子就是 Auger 电子。这种现象是由法国科学家 P. V. Auger 发现的(图 9-36)。

显然, Auger 电子动能与激发源能量的大小无关,所以,改变激发源能量时,光电子峰位置改变而 Auger 峰位置不变。Auger 峰反映了原子的能级特征。通常在峰上标出 Auger 过程涉及的 3 个电子的壳层,例如 AgMNN 表明 Ag 的 M 层电子被电离, N 层电子来补充空位,释放能量以无辐射过程将 N 层另一个电子电离。

Auger 电子能谱(AES)多用电子枪作激发源。电子束可以聚焦在极小的区间,所以可做微区($<500\text{ nm}$)的组分分析。控制电子束进行逐点扫描,可分析出样品表面各部位的成分变化。这就是扫描 Auger 电子能谱(SAM)。

若再配以氦离子枪轰击固体样品表面,在逐层剥离的同时,用 Auger 电子能谱或光电子能谱进行分析,就能逐点逐层了解样品的成分,此即纵剖面测定,这是其他分析技术很难做到的。

光电子能谱可以提供表面化学状态、表面结构和表面电子态的许多极有价值的信息。这些独特功能很快受到科技界和工业界的高度重视,发展非常迅速,广泛用于催化、吸附、电子、冶金、有机高分子、腐蚀、磨损、环境保护等化学和化工领域。

以上简要介绍了分子光谱(转动、振动、电子光谱)、核磁共振谱与电子能谱的基本原理。谱学方法还有很多,如质谱、Mössbauer 谱、旋光谱、圆二色性谱、扩展 X 射线吸收精细结构等。许多谱学方法已成为结构测定的常规手段。

近代分子光谱学进一步利用激光光谱、多光子光谱、束流光谱等鉴定与研究动态分子过程,揭示了许多新现象、新规律,使微观反应动力学成为物

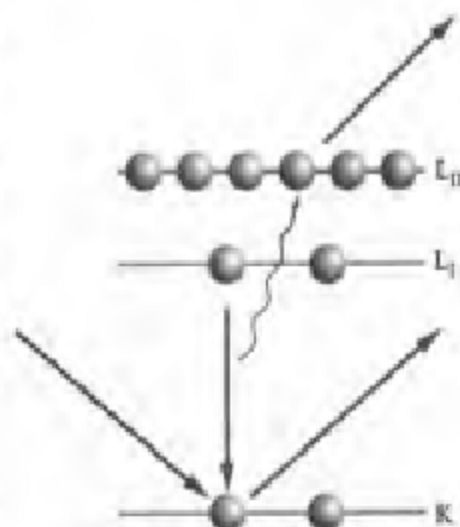


图 9-36 Auger 电子的产生

理化学的前沿领域之一。例如,处于低振动激发态的分子,振动能统计平均地分布在各个键上,而处于高振动激发态的分子却有所不同,通过某种设计,可以使全部或大部分能量长时间集中在一个键上。朱清时院士在 1988 年从高泛频光谱首次观测到 GeH_4 和 SiH_4 中若干个振动量子完全集中到一个键上,使 T_d 型分子光谱变为 C_{3v} 型,这正是化学家梦寐以求的选键化学的实验基础。这些谱学要求更多的量子力学知识,不可能在基础课中介绍,有兴趣的读者可参阅有关文献。

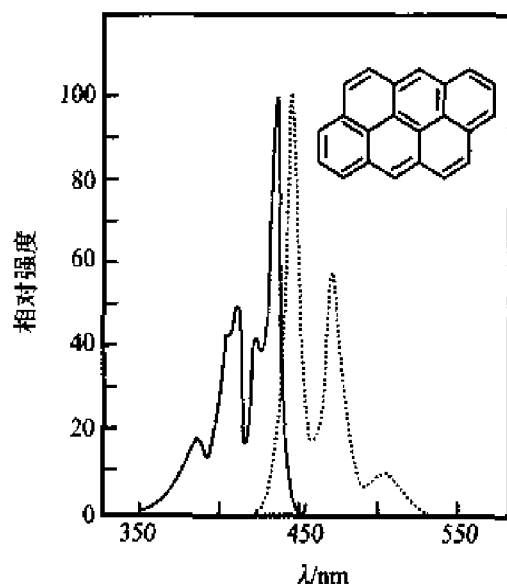
习 题

9.1 选择题

- (1) 红外谱图中波数大于 1500 cm^{-1} 的吸收,通常是由分子中哪类运动引起的:
 - (A) 重键或含 H 化学键的伸缩振动
 - (B) 弱键的弯曲振动
 - (C) 电子在分子轨道之间的跃迁
 - (2) 在紫外光电子能谱上,能峰在横坐标上的排列顺序与什么相对应:
 - (A) 振动频率顺序
 - (B) 价层分子轨道顺序
 - (C) 原子轨道顺序
 - (3) 根据 Franck - Condon 原理,当成键电子被电离时,在紫外光电子能谱上
 - (A) 观察到振动多重结构,且频率大于基频
 - (B) 观察到振动多重结构,且频率小于基频
 - (C) 观察不到振动多重结构
 - (4) 对于 CO_2 和 H_2O ,下列哪种说法是正确的:
 - (A) CO_2 振动的红外与 Raman 活性是互斥的,而 H_2O 则否
 - (B) H_2O 振动的红外与 Raman 活性是互斥的,而 CO_2 则否
 - (C) 它们都属于 C_{2v} 点群
- 9.2 没有偶极矩的分子不会产生转动光谱。这种分子也肯定不会产生红外光谱吗? 分子的偶极矩与红外光谱有什么关系?
- 9.3 HBr 键长为 141.4 pm ,试对它的纯转动光谱的前 5 种跃迁波数作理论计算。
- 9.4 通过互联网(例如 <http://physics.nist.gov/cgi-bin/MolSpec/diatomic.pl>)查阅几种双原子分子的微波谱,计算它们的核间距。
- 9.5 $^{39}\text{K}^{127}\text{I}$ 的核间距为 279 pm ,它的转动惯量 I ,转动常数 B 和两条相邻谱线之差是多少?
- 9.6 H^{35}Cl 与它的同位素取代产物 H^{37}Cl 具有相同的 D_e ,是否也有相同的 D_0 ? 如果不同的话,哪一种分子的 D_0 较大? 为什么?
- 9.7 H^{35}Cl 的红外振动基频 $\nu_e = 8.667 \times 10^{13}\text{ Hz}$ 。(1) 计算其零点能和力常数;(2) H^{37}Cl 基频将发生多大的位移?
- 9.8 稀溶液中苯酚 $\text{O}-\text{H}$ 的振动吸收带位于 3600 cm^{-1} 处。若用 D 取代 H, $\text{O}-\text{D}$ 的

振动吸收带将移向何处？（计算时可以忽略苯环）。

- 9.9 测得氧的 3 种振动吸收带为 1097 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1865 cm^{-1} , 它们可能由氧分子及其正、负离子产生, 试判断: O_2^+ 产生的可能是哪一种吸收带, 并说明理由。
- 9.10 从双原子分子的非谐振子势能曲线上, 观察核间距平均值随振动能级的变化, 说明固体受热时为什么会膨胀(当然, 固体并不一定由分子组成, 但总有某种类型的化学键振动)。
- 9.11 苯分子的每一种振动模式能否既是红外活性的, 也是 Raman 活性的? 试用群论知识加以说明。
- 9.12 分子的电子发射光谱通常是分子从电子激发态中振动基态能级垂直地降至电子基态中各个振动激发态能级。吸收光谱与发射光谱一般具有近似而又不完全对称的镜像关系(见下图实例, 实线为吸收光谱, 虚线为发射光谱)。这是为什么?

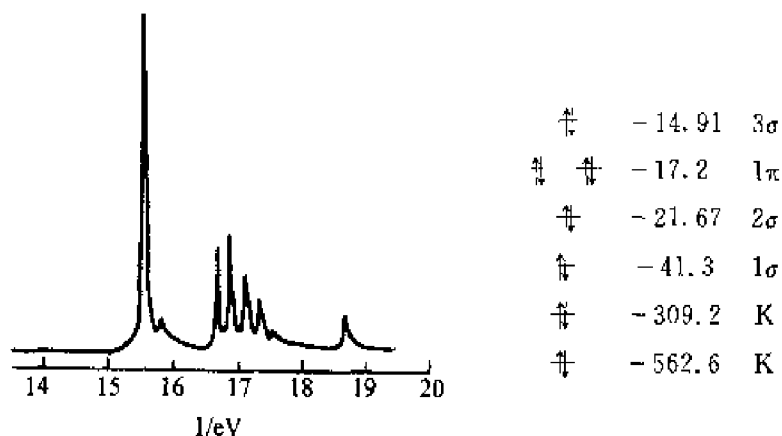


- 9.13 分子中能够被对称操作互换的质子称为对称等价质子, 几个对称等价质子构成一个对称等价组。试判断:
- (1) 一个对称等价组在核磁共振氢谱上给出几个吸收峰?
 - (2) 二氯环丙烷有几种异构体? 每种异构体有几个吸收峰?
 - (3) 对于二氯丙二烯和椅式 1,4-二氯环己烷作类似的分析。
- 9.14 下面有两种溴代烷烃, 试按两个 C 的顺序, 写出核磁共振氢谱上两种质子峰的相对位置、峰面积和自旋裂分情况:

	较低场或较高场	峰面积之比	自旋裂分多重峰
$\text{CHBr}_2-\text{CH}_2\text{Br}$			
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br}$			

- 9.15 下面左图是 CO 的紫外光电子能谱, 横坐标是以 eV 为单位的电离能; 右图是用

量子化学软件 HyperChem 的 HF/6-31G* 计算的以 eV 为单位的分子轨道能级 (只表示顺序而未按比例画出)。



试对谱线进行归属。

- 9.16 什么是 Koopmans 定理? 该定理隐含的前提是什么? 由该定理给出的价层电离势的误差通常有多大?
- 9.17 如何从紫外光电子能谱来区别分子轨道的成键与反键性质? 其理论依据是什么?
- 9.18 当分子中的电子被激发或电离时,如果分子势能曲线的平衡核间距增加,势阱变浅,说明激发或电离的是什么电子? 分子势能曲线的平衡核间距改变与垂直跃迁是否矛盾?

第十章 结构信息的采掘与QSAR

Chapter 10 Structured Data Mining and QSAR



10.1 如何采掘结构与物性数据

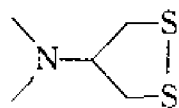
结构与物性的关系是结构化学的重要内容,也是化学中一个带有根本性的基础理论问题。学习了结构化学的一些基本概念、原理、规律后,常有学生问道:在此基础上,怎样获取所需的结构信息?又怎样将结构信息与物性数据关联起来,得到构效关系(SAR)或构性关系(SPR),从而进一步指导化学实践呢?这是一个很好的问题,也是一个比较大的问题。

应当说明,这方面的内容非常丰富,涉及多种学科,如化学信息学、计算量子化学、化学计量学等,不可能在本课程中详细讨论。但是,作一些简明扼要的介绍则是可行的,也是应当的,这有助于理论联系实际,学以致用。

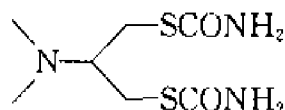
认识到化合物的性质与其结构相关并可借数学来描述是 19 世纪后期的事。20 世纪 40 年代,Hammett 提出线性自由能关系,开定量构效关系(quantitative structure-activity relationship, QSAR)研究之先河。但真正推动构效关系研究大规模开展的是 Hansch 等人在 20 世纪 60 年代对药物分子 QSAR 的创造性研究。众所周知,药物研发的费用惊人。近年来国际上统计:研制一种新药平均需要 10~12 年时间,耗资 2.0 亿~3.5 亿美元,且费用以每年 20% 的速度递增。可见,即使 QSAR 给出的预测不够精确,仍然可以减少很多盲目尝试,节约可观的费用。

Ohtaka 研究治偏头痛新药 lomerizine, Praha 和 Kuchár 等人研究治风湿性关节炎新药 flobufen,都是利用经典 QSAR 的成功实例。

农药研究也有一些成功的实例。其中很有代表性的一例是:科学家从海洋生物异足索沙蚕及马陆中分离出结构简单而毒性极大的沙蚕毒素后,式田制药厂经过构效关系研究,终于从几百种类似物中发现了对哺乳动物几乎无毒性的高效广谱农药 padan。1972 年年产量达 15 000 吨,占日本杀虫剂总消耗量的 20%,且大量出口。



沙蚕毒素

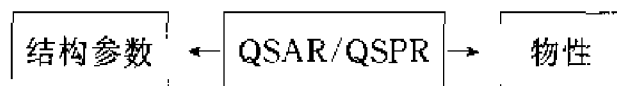


padan

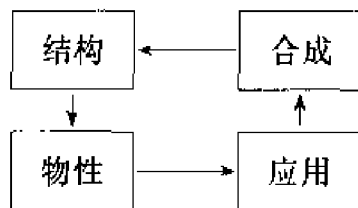
尽管定量药物设计并非都能如此成功,但这些事例大大鼓舞了化学家和药物学家的信心,药物设计中的 QSAR 研究方兴未艾,进展引人注目。90 年代出现的基于生物大分子三维结构的计算机辅助药物分子设计,使 QSAR 研究又提高到一个新的水平,前景非常广阔。

我国已加入 WTO,新药研究形势逼人, QSAR 研究更加值得关注。

顾名思义,构效关系(或构性关系)研究是用某些数学方法将结构参数与活性(或物性)数据关联起来:



这种关系可以看作是下列循环中的一部分:



构效关系研究既使用演绎法,也使用归纳法。

演绎法主要是用量子化学等对分子或固体进行理论计算,探索物性与微观结构之间的内在联系。量子化学理论和计算机软硬件技术的飞速发展,使这种曾经令人望而却步的复杂计算逐步成为化学实验室的常规工作,促进化学从纯经验学科中走出来,逐步增加理论成分,成为更有预见性的学科。

由于化学问题的复杂性,这种过渡比较慢,化学在一段时期内仍将是经验性为主的学科,“数据远远多于规律”是一种普遍现象。因此,从大量实验数据总结规律性的归纳法应用相当广泛。

演绎与归纳虽然是两种不同的科学研究方法,但并不是相互排斥的关系,而是相辅相成的。在科研工作中,两种方法常常交替使用。例如,用演绎法计算各个分子的结构参数,再用归纳法探索和总结分子结构与性质之间的关系,进而对新化合物的性质做出预报。

10.1.1 QSAR 中常用的结构参数

QSAR 可用的结构参数很多,究竟选择哪些,往往是决定成败的关键,也是最困难的一步,这主要依靠化学家对问题本质的了解和洞察力,有相当多的经验色彩。目前还没有什么好的办法能够事先告诉我们哪些结构参数是必需的,至多能够估计哪些对分类可能更重要一些。所以,往往需要尝试。

结构参数也称为变量、特征或描述符。不过,“特征”这个词含义往往比较模糊,而“结构参数”的含义往往比较具体。常用的特征大体可以分为以下几类。

拓扑特征 拓扑特征反映了分子中原子及化学键的类型、数目以及它们在二维平面上的连接关系。描述拓扑特征常常使用拓扑指数(或拓扑矩阵,我们熟悉的 Hückel 矩阵就是拓扑矩阵的一种类型)。迄今为止,已经提

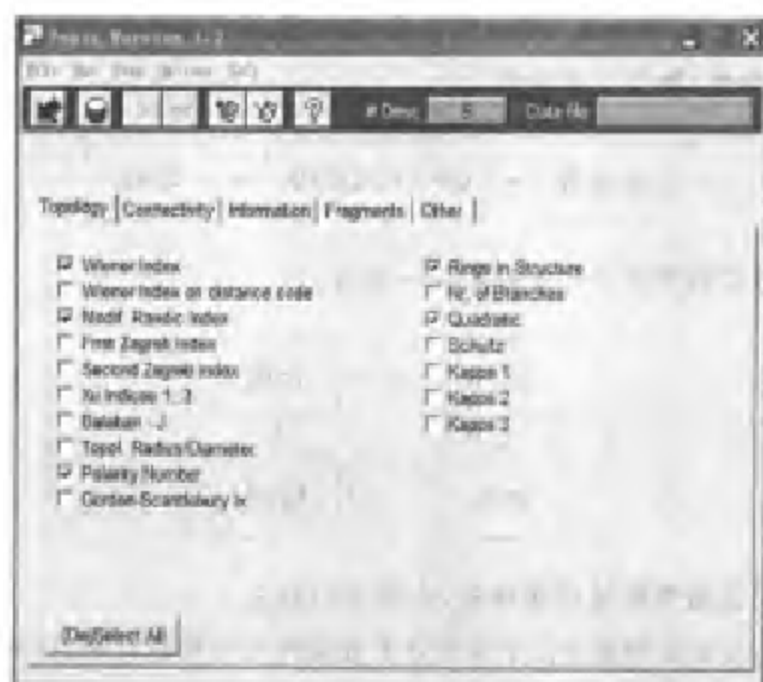


图 10-1 TOPIX 的 Topology 界面

出了多种拓扑指数,在 QSAR 研究中用的较多的有分子连接性指数, Randic 分枝指数、Winer 指数等,拓扑指数的手工计算很繁琐,所以发展了一些专用的计算程序。例如,TOPIX 就是一个这样的小型程序,可以计算多种拓扑指数(图 10-1)。

几何特征 分子的几何特征可以看作是由分子三维模型派生出来的,例如分子体积、分子表面积和分子立体参数等。有些计算化学程序可以给出这类参数,例如 HyperChem。只要进入菜单 Compute > QSAR Properties...,从图 10-2 所示的对话框选择即可。

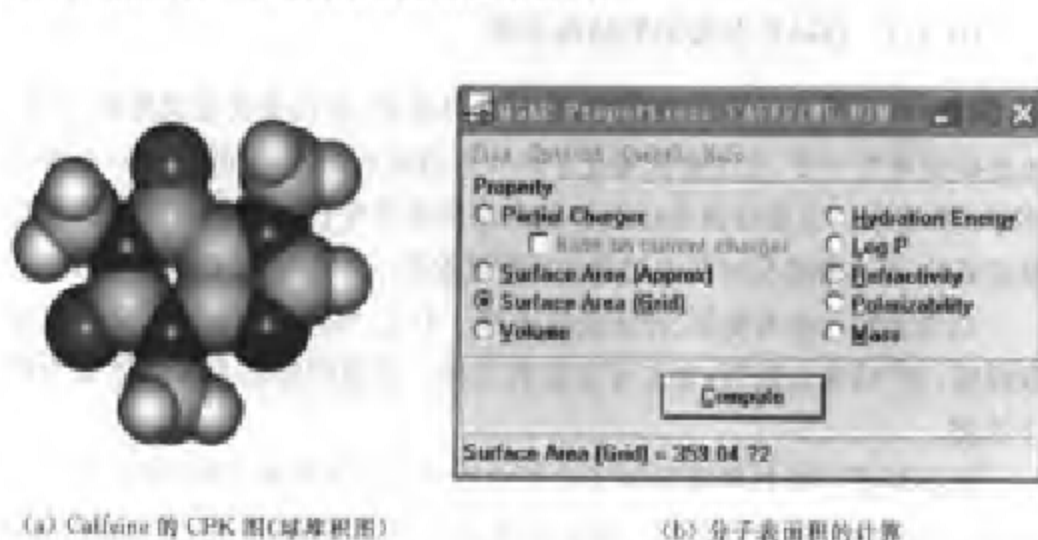
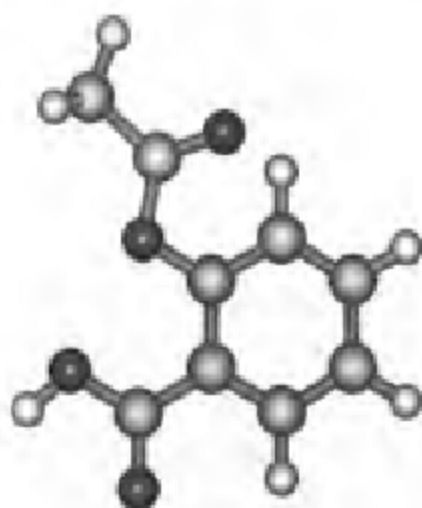
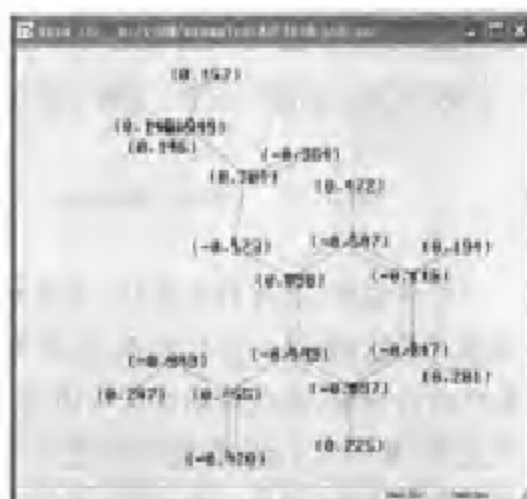


图 10-2

电子特征 例如电负性、HOMO 能级、LUMO 能级、超离域度、原子电荷密度、原子半径、电荷-半径比、键级……计算这些参数是量子化学最好的用武之地(图 10-3)。



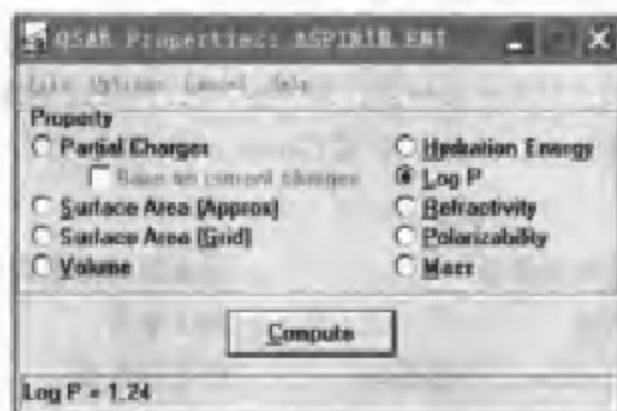
(a) Aspirin 的球棍图



(b) 原子电荷计算

图 10-3

理化特征 理化特征可用物质的物理化学参数来描述,如化合物的疏水参数、熔点、沸点、蒸气压、溶解度等,参见图 10-4 所示的分子疏水参数 $\log P$ 。

图 10-4 用 HyperChem 计算 Aspirin 的疏水参数 $\log P$

谱图特征 例如,化合物在 ^{13}C -NMR 谱上的化学位移,质谱上的质荷比 m/e ,红外、紫外光谱上的吸收峰波数,等等(图 10-5)。

化学组成 例如,某类物质的无机化学组成及有机化学组成,某些元素含量的比值等。

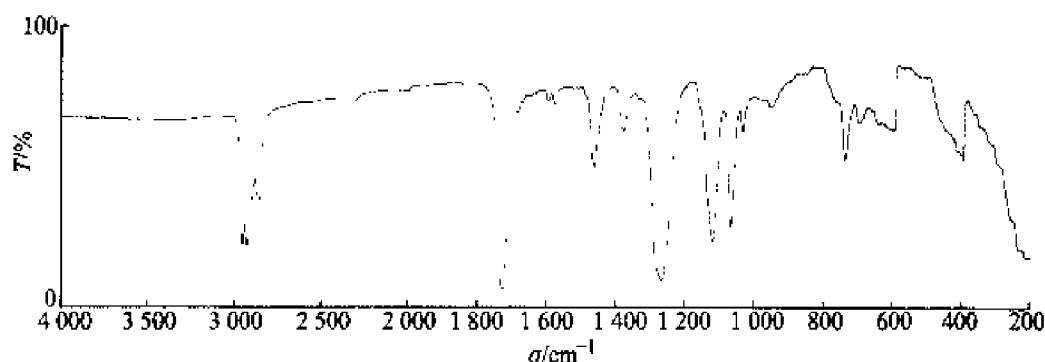


图 10-5 Diethyl phthalate (邻苯二甲酸二辛酯) 的红外光谱图

应当说明,上述有些特征,如疏水参数,实际上是物质的性质而非结构参数。药物的结构-活性关系,实际是一种自变量-因变量关系。以疏水参数作为自变量,以药物活性作为因变量建立相关,实际上只是一种性质-活性关系(从广义上讲,药物活性也是一种特定的性质)。若用分子拓扑特征预测其疏水性,则是一种结构-性质关系。尽管自变量不一定是结构参数,习惯上还是称为构效关系或构性关系。

10.1.2 结构参数的理论计算方法

确定了所需的特征后,如何获得这些数据呢?这不外乎两种方法:一是通过仪器测量(在第九章已讨论过),二是通过理论计算。可以自己亲自测量或计算,也可以从互联网或文献中查找数据。

目前的量子化学程序可以计算出大部分电子特征、几何特征和谱图特征;有的程序还包含某些经验性的计算方法,可以计算理化特征。

例如,最负盛名的 Gaussian 03(或 Gaussian 98)程序(图 10-6),具有多种计算功能:

分子结构与能量	过渡态的结构与能量
分子轨道	原子电荷
红外与 Raman 光谱振动	热化学性质
偶极矩与多极矩	NMR
电离势与亲和能	键能与反应能
反应通道	极化度与超极化度
静电势与电子密度……	

可以计算气态或某些溶液体系、基态或激发态。

量子化学程序通常还有图形软件,可以将化学家关心的原子电荷等计算结果以数值或不同的颜色直观地显示出来,对于讨论化学问题非常方便。

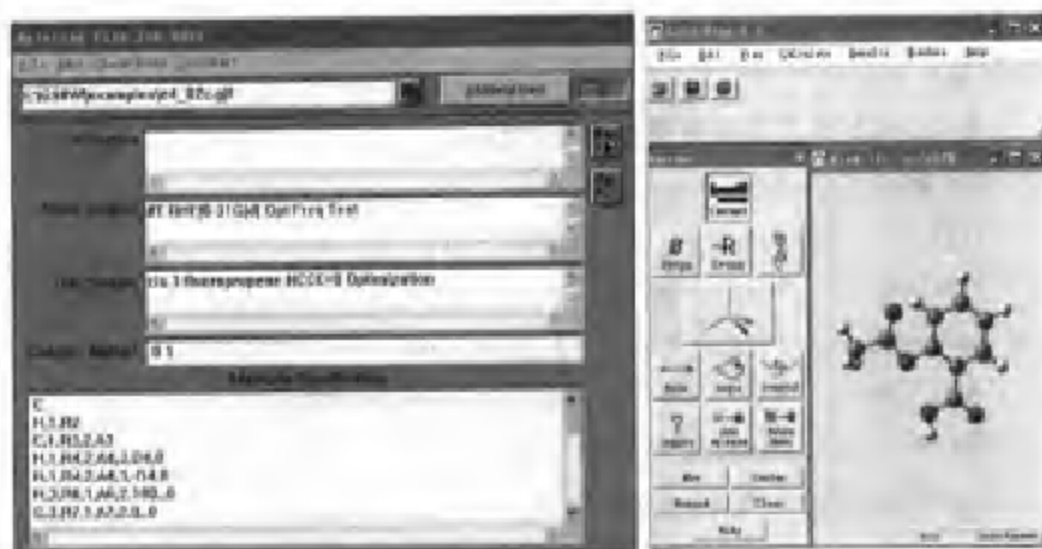


图 10-6 Gaussian 98 的输入窗口及 GaussView 的界面

如果关心的是分子构型的优化,用建立在经典力学基础上的分子力学,优化速度要比量子化学方法快得多,结果也相当好。

10.1.3 Internet 上的结构化学信息资源

我们已进入 21 世纪这样一个信息时代,化学又是一门具有海量信息的学科,化学信息的急剧增长,从化合物数量的激增就可见一斑;据美国化学文摘社(CAS) 2002 年美国东欧时间 12 月 4 日的数据库,共登记了 20 690 052 种有机和无机物质,24 037 773 种序列(各种异构体)。

如何从浩如烟海的信息中找到所需的结构信息呢?

Internet 作为最大的全球性网络,不仅有丰富的信息资源,而且有高效快速的检索工具、多种多样的服务方式,为化学工作者开展研究和相关领域合作提供了前所未有的机会。通过网络获取结构信息是最快速、最方便的手段,成为化学工作者,尤其是年轻一代的必备技能。当今大学生多数都很熟悉网络操作,所以本节只扼要介绍网上结构信息资源及有关知识。

通用资源搜索引擎与化学资源导航系统 Internet 是一个信息海洋,如果没有一种有力手段,查询信息无异于大海捞针。这种手段就是使用搜索引擎(search engine),只要给出关键词,即可迅速在千万计的网页中找到所需信息。

目前,化学家可用的搜索引擎大致有两类:一类是通用资源搜索引擎,另一类是针对化学学科或某个相关主题系统收集而成的 Internet 化学资源导航系统。

通用资源搜索引擎 通用资源搜索引擎很多,多数已为人们熟知。例

如,被广为使用的 Yahoo,其化学资源在 <http://www.yahoo.com/science/chemistry>。

此外,还有许多著名的搜索引擎,例如:

Google	http://www.google.com
百度	http://www.baidu.com
HotBot	http://www.hotbot.com
InfoSeek	http://www.infoseek.com
AltaVista	http://www.altavista.digital.com
Excite	http://www.excite.com
Lycos	http://www.lycos.com

等等。

化学资源导航系统 化学资源导航系统也很多,仅举数例。

国内有影响的化学资源导航系统有中国科学院化工冶金研究所计算化学开放实验室在联合国教科文组织 UNESCO 支持下建立的 ChIN 的 Web 主页:

中国科学院化工冶金研究所计算化学开放实验室

化学信息资源导航系统 ChIN(新版本)

<http://www.chinweb.com.cn/>

它注重收集:

(1) 主要工具及基本信息:

化学数据库 “Chemical Databases”

化学软件 “Chemical Software”

化学会议信息 “Meeting List in Chemistry”

化学类机构与学术团体信息 “Chemical Organization”

化学讨论组介绍与加入方法 “Introduction to Chemical Meeting List”

专利信息 and 网上免费专利信息查询 “Patent Services and Information on Internet”

图书信息 “Books”

(2) 化学在 Internet 上的最新应用:

化学类电子杂志 “Electronic Journals in Chemistry”

化学类电子会议 “Electronic Conferences of Chemistry”

化学品及其生产厂商在线目录 “Chemical Manufactures and Suppliers”

重要的化学科技与新闻 “Important News”

中国科学院计算机化学开放实验室与中国科学院上海有机化学研究所

的网页的化学网站导航也提供了许多链接:

中国科学院计算机化学开放实验室 中国科学院上海有机化学研究所

<http://202.127.145.116/hxwzdh.htm>

国外提供化学资源链接或查询的网站更多,例如,从美国加州大学洛杉矶分校(UCLA)化学和生物化学系网站提供的链接,可以很快找到大量的化学信息:

美国加州大学洛杉矶分校(UCLA)化学和生物化学系

<http://www.chem.ucla.edu/chempointers.html>

化学结构数据库 在化学信息数据库中,化学结构数据库占有很大的比例。如果熟悉这些网站或数据库,不必使用搜索引擎就可直接链接。本节摘要介绍,以供参考。

美国国家标准与技术研究院(NIST)开发: Chemistry WebBook

<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

包含 6 500 多种有机和无机化合物的热化学数据;9 800 多种反应的热化学数据;8 700 多种化合物的 IR 谱;12 600 多种化合物的 MS 谱;400 多种化合物的 UV/Vis 谱;4 100 多种化合物的电子与振动光谱;600 多种化合物的双原子分子光谱数据;16 000 多种化合物的离子能数据,等等。

印第安纳大学分子结构中心

<http://www.iumsc.indiana.edu/>

晶体结构和分子图来源。

中国科学院计算机化学开放实验室

<http://202.127.145.116/molinformatics.htm>

曼彻斯特大学-结构化学部

http://spec.ch.man.ac.uk/Structural_Chemistry.html

Ponder 实验室 WWW 服务器

<http://dasher.wustl.edu/>

主要内容为计算化学与分子模型。

维也纳大学-理论化学学院

<http://www.itc.univie.ac.at/>

辛辛那提大学- OBR 计算机辅助分子设计中心

<http://www.obr-camd.che.uc.edu>

佐治亚大学-计算量子化学中心

<http://zopyros.ccqc.uga.edu/>

国际晶体学联合会

<http://www.iucr.ac.uk/>

剑桥晶体结构数据中心

<http://www.ccdc.cam.ac.uk>

剑桥晶体结构数据中心(CCDC)设在剑桥大学化学实验室。其中的核心数据库——剑桥结构数据库(CSD),提供 180 000 种有机与金属有机化合物方面的晶体结构数据,每个条目由 1D,2D,3D information 组成。

布鲁克海文蛋白质数据库

<http://www.rcsb.org/pdb/>

蛋白质、DNA、RNA、病毒、碳水化合物等生物大分子的 3D 结构数据库,含原子坐标、一级序列与二级结构信息、晶体结构因子和 2D - NMR 数据。

美国矿物学家晶体结构数据库

<http://www.geo.arizona.edu/xtal/cgi/test>

矿物结构数据库

<http://database.iem.ac.ru/mincryst/search.php3>

2 344 种矿物的晶体结构参数和衍射资料,可由化学式首字母、晶体结构等检索。

矿物数据库

<http://www.webmineral.com/>

沸石结构数据库

http://www.zeolites.ethz.ch/zeolites/FMPro?db=Atlas_main.fp5&-lay=web%20layout&-format=DisordStructures.htm&-view

晶体学免费数据库资源

<http://www.crystalstar.org/resourcelink/Resources.htm>

X 射线粉晶衍射数据索引

<http://www.crystalstar.org/resourcelink/xrayindex.htm>

粉末法结构测定实例库

<http://sdpd.univ-lemans.fr/iniref.html>

X 射线应用数据库(DABAX)

<http://www.crystalstar.org/resourcelink/dabax/dabax.htm>

SDBS 有机化合物谱图库

<http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>

红外光谱网站

<http://www.nirpublications.com/>

德国化学界磁共振讨论组主页

<http://www.uni-hamburg.de/~chemie/ac/NMR/nmrtesgb.html>

Geneva 大学-电子顺磁共振网站

<http://www.unige.ch/epr>

美国国家标准与技术研究院(NIST)物理实验室

<http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>

物理化学参数。

Cambridgesoft 公司网络服务 CS Finder

<http://chemfinder.cambridgesoft.com/>

5 万多种化合物的分子结构、分子量、熔点、沸点、密度、溶解度等数据。

马萨诸塞大学-Auerbach 组

<http://samson.chem.umass.edu/>

中国材料公布板

<http://www.Chimeb.edu.cn>

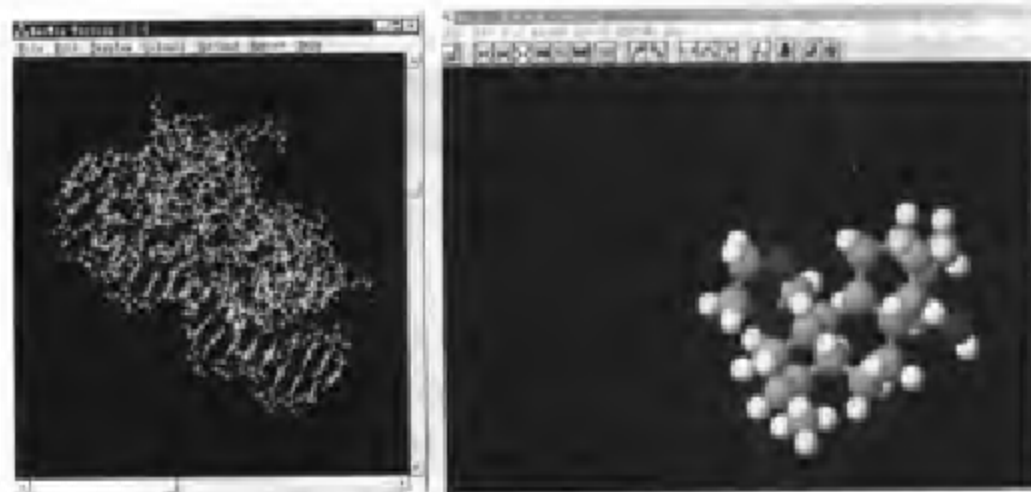
分子研究协会

<http://www.molres.org/>

主要内容为计算机辅助药物设计与毒性鉴定、计算、实验生物化学与医药学。

动态浏览网上分子结构：当一化学数据库文件中含有多媒体网际邮件扩展(MIME)协议表示的分子结构图形时，为了显示它就必须使用化学 MIME 显示程序。

例如，Rasmol 就是这样一个程序，它可以从 Internet 上获得(<ftp://ftp.dcs.ed.ac.uk/pub/rasmol>)。Rasmol 能够处理多种格式的分子数据文件，以球状、棒状、球棒等方式显示，并进行旋转、缩放、识别原子或基团等[图 10-7(a)]。



(a)

(b)

图 10-7 Rasmol 和 Chemsketch 的界面

自己构造 2D 与 3D 分子模型: Chemsketch 就是这样一个程序, 可以从 Internet 上获得 (<http://chin.icm.ac.cn/structure/chemsk35.htm>) [图 10-7(b)]。它可以绘制 2D 或 3D 分子结构, 以球状、棒状、球棒等方式显示分子模型, 并能够对分子模型进行多种处理。

10.2 QSAR 研究简介

QSAR 的建模方法很多, 有些学者将它们归结为下列几大类: 回归分析方法、模式识别方法和人工神经网络方法。

10.2.1 多元线性回归(MLR)

物性与各种结构参数的关系, 在广义上, 可以视为因变量与自变量的关系。若这种关系相当确定, 就称为函数关系; 若关系不很确定但又有某种规律, 则称为统计相关, 简称相关。实际上, 函数与相关并没有绝对的界限。

回归分析是处理变量的相关关系的一种数理统计方法。QSAR 研究常用的是多元线性回归(MLR)。它应用数学方法找出因变量 Y 与一组自变量 $\{X_i\}$ 之间的线性相关关系——回归方程:

$$Y = A + c_1 X_1 + c_2 X_2 + \cdots + c_n X_n$$

MLR 给出的是定量构效关系, 物理意义明确。使用这种方法的前提是: 各个自变量应尽可能相互独立而不相关, 样本数目至少是自变量数目的 3 倍, 最好达 10 倍以上。

逐步回归是多元线性回归的一种常用方法, 它并不将所考虑的变量一下子全部放进回归方程去求回归系数, 而是从一组变量 $\{X_i\}$ 的一个变量开始, 按它们对 Y 的影响显著程度, 从大到小逐个引入。先引入的变量可能会因后引入的变量而变得不显著, 于是被删除。引入或删除前后都要作所谓的 F 检验, 以保证每次引入新变量之前回归方程中只含显著变量, 直至再无显著变量可以引入为止。

应当说明, 任何变量被删除只能说明它与 Y 缺少显著的线性相关, 但不能由此断定其他形式的相关也不存在。

MLR 的原理比较简单, 容易理解, 也很容易自编程序。许多统计分析程序中都包括它, 翻阅一下说明, 很快就能使用。

在化学中, MLR 最广泛的成功应用是 Hansch 等人 1963 年基于下列假设提出的方程: 取代基对药物分子活性——疗效或毒性—— $\lg(1/C)$ 的影响主要与 3 种因素有关: 取代基疏水效应 π 、电子效应 σ 和立体效应 E_s 。这些效应彼此独立且可累加:

$$\lg(1/C) = a\pi + b\sigma + c E_s + d$$

这就是所谓的 Hansch 方程。其中浓度 C 是根据 ED_{50} , LD_{50} , IC_{50} 等定义的活性指标。

有些化合物的活性与 π 呈非线性关系:

$$\lg(1/C) = a\pi + b\pi^2 + c\sigma + dE_s + e$$

Hansch 方程已得到极其广泛的应用,然而应当注意:(1) 这种分析方法要求样本集中的所有分子都属于同一系列,有相同的基本骨架,这只有对于同系物才是比较真实的;(2) Hansch 方程代表的是统计学上的一种相当关系,尽管等号两端数值相等,但量纲完全不同,这与物理学中常见的方程不同;(3) 在给出这种方程时,必须同时列出样本数 n 、相

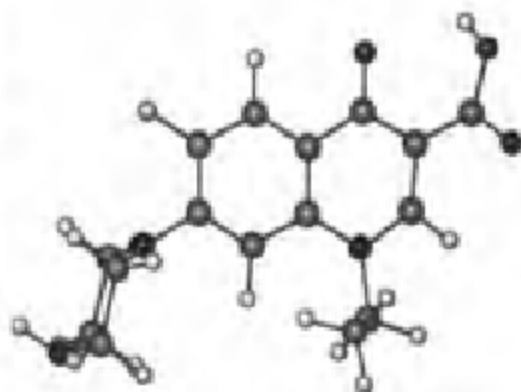


图 10-8 氟喹酮的结构(分子力学优化)

关系数 r 、标准差 s 、检验值 F 和可信度 P 。有关含义可参考统计学书籍。

著名的抗菌药物——氟喹酮(诺氟沙星)(图 10-8),就是古贺弘利用 Hansch 方程,进行了一系列 QSAR 研究而设计的。活性的理论计算值为 6.38,实验值为 6.63。

10.2.2 模式识别方法

QSAR 研究常用的另外一大类方法是化学模式识别(CPR),也称多元统计分析,早在 20 世纪 50 年代提出,80 年代已成为一种广为使用、非常成熟的多元分析方法。CPR 的计算方法很多,如主成分分析(PCA)、非线性映射(NLM)、聚类分析(CA)、簇类独立软模式(SIMCA)等。

模式识别这个术语听来似乎很抽象,实际上,我们时时处处都在自觉或不自觉使用它。我们的耳朵从交响乐中一下子就能分辨出某种乐器的音色;红外谱图并没有显示出分子模型,化学家却能由此辨别出其中有没有某些基团,以及分子结构的更多细节,这都可以被认为是广义的模式识别。

在二维、三维空间中,人类的模式识别能力很强,但是在多个结构参数张成的高维空间中就变得很差,必须借助于数学方法才能对模式进行区分。模式识别属于多元统计分析,是借助于电脑进行计算和显示来揭示物质内部规律的一种技术。

20 世纪 80 年代以来用于化学研究,且进展迅速的人工神经网络(ANN),已成为化学模式识别的重要方法,但它不是基于多元统计分析,而是具有自适应能力,有人称之为自适应化学模式识别,也有的文献不把它归入模式识别范畴。

本节将摘要介绍 PCA, NLM, CA 和 ANN。为此,先介绍一些有关的知识,但不涉及详细的数学内容,而是侧重于基本思想。读者需要时可参考有关文献。

模式空间 在模式识别中,将每一种化合物称为一个样本,全部 m 个样本构成的集合称为样本集;每一种结构参数 x 称为一种特征(feature)或描述符(descriptor),全部 n 个特征张成一个 n 维空间——模式空间。于是,每一个样本相当于 n 维模式空间中的一个点或一个矢量。 m 个样本的 n 个特征构成原始数据矩阵 X :

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ x_{m1} & \cdots & x_{mn} \end{bmatrix}$$

特征的选择和压缩 特征的选择是模式识别中关键而困难的一步。尽管做过很多研究,但尚无一通用的理论可以遵循。目前用得较多的是某些统计方法,例如,某种特征在各样本中差异较大,通常对样本分类贡献也大些,这种特征应予保留;反之,在各样本中差异很小的特征则应弃之。此外,各特征之间应尽量互不相关。

若提取了很多特征,但其中有些特征与所研究的性质并无实质性联系,把它们包括进去“成事不足,坏事有余”;此外,为了得到可靠的分类结果,通常要求样本数与特征数之比大于 3,最好大于 10。这就需要对所选特征进行压缩。

数据预处理 原始数据通常需要经过预处理才能用于模式识别。数据预处理的必要性,从一个简单的事实也可见一斑:例如,各种特征的类型可能差别很大,量纲很不一致;即使类型相似的特征,也会因使用不同计量单位而使绝对值相差几个数量级。从物理意义看,分类不应该受量纲差别的影响。此外,数据大小悬殊还可能影响计算的稳定性。因此,数据预处理是模式识别的重要一环。

数据预处理的方法很多,以下给出常用的几种。

方法之一:正规化变换

$$y_{ij} = \frac{x_{ij} - \min_i x_{ij}}{\max_i x_{ij} - \min_i x_{ij}}$$

式中最大、最小值是指 x_{ij} 所在的那一列中的最大、最小值。这样变换后得到的数据矩阵 Y , 每一列(对应一种特征)至少有一个 1 和一个 0, 其余元素介于 1 与 0 之间。

方法之二: 标准化变换 标准化处理也称 Z -变换或自身规范化(auto-scaling):

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_{.j}}{S_j} = \frac{x_{ij} - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m x_{ij}}{\sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (x_{ij} - \bar{x}_{.j})^2}}$$

行标处的圆点表示该平均值是在列标指定的列上对所有行求出的平均值。经过标准化处理的特征 z_{ij} , 权重相同, 均值为 0, 方差为 1。

方法之三 加权重

加权重是根据经验给比较重要的特征赋予较大的权重。这仅对有监督模式识别才可行, 在无监督模式识别中无法使用。

方法之四 函数变换

特征的变化范围太大时(如跨越几个数量级), 通过取对数、开方等函数变换可缩小范围。对于光谱谱图, 先进行 Fourier 变换, 再用于分类, 也许会得到更好的结果。

方法之五 特征组合

将原始特征进行某种组合以产生新的特征, 如相加、相减等。这种组合有时仅仅是数学变换, 但有时可能是出于物理意义上的考虑。例如, 将 LUMO 与 HOMO 组合成二者之差时, 通常是考虑到电子激发能对分类的影响。

活性指标 以上讨论了特征的选择和表示。下面简单介绍药物研究中所用的生物活性指标, 即疗效或毒性指标(对材料等研究用性质指标, 即各种物性数据)。生物活性指标多半由研究组亲自测试, 有些也可以从文献或数据库中查阅。

生物活性通常定义为产生预定生物效应所需的剂量或浓度 C 的倒数。常用剂量或浓度有:

半数有效剂量 ED_{50} , 半数致死剂量 LD_{50} ;

半数有效浓度 EC_{50} , 半数致死浓度 LC_{50} 等。

ED_{50} 是指化合物产生最大效应的一半时所需的剂量, 或使一组动物中的 50% 产生一定症状所需的剂量, 单位是 mg/kg (体重)。该数值对于不同给药途径是不同的。用 ED_{50} 可以避免单剂量测量时出现的偶然误差。对

于“全或无”响应,可用 LD_{50} ,即 50%动物致死的剂量,单位也是 mg/kg (体重)。

QSAR 研究中应当使用由 ED_{50} 或 LD_{50} 换算成的摩尔剂量或摩尔浓度 C 的负对数,即 $\lg(1/C)$ 。剂量越小或浓度越低,生物活性越高。

相似性量度 选定了结构参数和活性指标,接下来,就需要用某种手段——例如某种模式识别方法——把二者关联起来,得到定量或定性的构效关系。

模式识别的重要功能之一是分类。研究样本分类属于 Q 型模式,研究特征分类属于 R 型模式。通常对前者用得较多。无论哪种分类,都是依据“物以类聚”即相似者相聚的原理。这就需要从数学上给出某种相似性量度。下面介绍的相似性量度,有时对于样本而言,有时对于特征而言。

相似性量度有多种定义,常用的有:

协方差与协方差矩阵(及相关矩阵)

对于原始数据矩阵 X (m 为样本数, n 为特征数):

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ x_{m1} & \cdots & x_{mn} \end{bmatrix}$$

定义特征 k 与 l 之间的相似程度为协方差 c_{kl} (行标处的圆点表示该平均值是在列标指定的列上对所有行求出的平均值)。

$$c_{kl} = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (x_{ik} - \bar{x}_{.k})(x_{il} - \bar{x}_{.l})$$

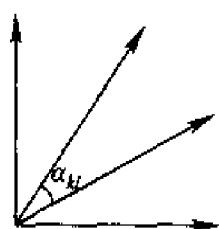
所有“特征对”的协方差汇集成协方差矩阵 C ,其主对角元是任一特征自身的方差 s^2 (s 称为标准差),故称 C 为“方差-协方差矩阵”,简称协方差矩阵。特征 k 与 l 越相似, c_{kl} 越大。

$$C = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_1^2 & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & s_2^2 & \cdots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & s_n^2 \end{bmatrix}$$

相关矩阵 如果先将原始数据矩阵标准化,再求其协方差,就得到标准协方差 r_{kl} ,其值在 (-1) 到 $(+1)$ 之间,也称相关系数;组成的矩阵称为相关矩阵 R 。特征 k 与 l 越相似, r_{kl} 越近于 1:

$$R = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1n} \\ r_{21} & r_{22} & \cdots & r_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ r_{n1} & r_{n2} & \cdots & r_{nn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & r_{12} & \cdots & r_{1n} \\ r_{21} & 1 & \cdots & r_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ r_{n1} & r_{n2} & \cdots & 1 \end{bmatrix}$$

夹角余弦、相似系数与相似矩阵 如前所述,从几何意义来看,每一个样本相当于 n 维空间中的一个模式矢量。样本 k 与 l 越相似,其模式矢量在模式空间中的夹角 α_{kl} 越小,夹角余弦越大。所以夹角余弦可以作为衡量样本相似性的一种指标。



$$\cos \alpha_{kl} = \frac{\sum_{j=1}^n x_{kj} \cdot x_{lj}}{\sqrt{\sum_{j=1}^n x_{kj}^2} \cdot \sqrt{\sum_{j=1}^n x_{lj}^2}}$$

夹角余弦是用原始数据定义的。如果改用与样本平均值的比较值,就是所谓的相似系数 r_{kl} (有的文献中也称为相关系数):

$$r_{kl} = \frac{\sum_{j=1}^n (x_{kj} - \bar{x}_k)(x_{lj} - \bar{x}_l)}{\sqrt{\sum_{j=1}^n (x_{kj} - \bar{x}_k)^2} \sqrt{\sum_{j=1}^n (x_{lj} - \bar{x}_l)^2}}$$

r_{kl} 构成的矩阵为相似矩阵,多用于 Q 型分析。式中求和对特征进行 (列标处的圆点表示该平均值是在行标指定的行上对所有列求出的平均值)。

距离 相似性还可以用模式空间中的“距离”来量度,这显然是由地理学上的距离概念转化而来。这种“距离”的定义很多,如 Minkoski 距离、Haming 距离、Tanimoto 距离等多种定义,这里不再赘述。

模式识别方法简介 模式识别方法很多,可以从不同的角度划分成不同的类别。若按是否需要训练集来划分,可以分为监督模式识别与无监督模式识别两大类。

监督模式识别需要有一训练集。例如,对于两类的情况,在训练集中,有一些样本属于 A 类,另外一些样本属于 B 类,将此信息输入计算机,经过训练之后,计算机可以对未知样本进行分类。监督模式识别包括线性判别、逐步判别分析、SIMCA 等方法。

无监督模式识别则不需要输入分类信息,例如,聚类分析等方法就是

如此。

人工神经网络可以是监督或无监督的。

监督模式识别方法 一般步骤是：

(1) 用一组已知类别的样本作为训练集，对计算机进行训练而得到判别模型。

(2) 用另一组已知类别的样本即测试集来测试所得数学模型的识别 (recognition) 率。测试集的分类对于研究者是已知的，却不输入计算机。

(3) 若识别率符合要求，就可以对预测集进行预测。无论对于研究者和计算机来说，预测集的活性都是未知的，预测结果正确与否需要由实验去检验。

有时只用训练集检验模型的识别率，然后用于预测集。

监督模式识别方法之一：主成分分析(PCA) 主成分分析是一种简化数据结构、突出主要矛盾的多元统计方法。它利用某些数学方法将原有特征组合成相互正交的新特征——主成分，以突出反映事物的规律性。它既是一种模式识别方法，也是一种数据预处理手段，用主成分作为新特征进行模式识别，有时分类结果会更好。

下面介绍其基本步骤。

(1) 写出原始数据矩阵 X ：

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ x_{m1} & \cdots & x_{mn} \end{bmatrix}$$

(2) 对 X 作标准化变换，构成标准化数据矩阵 Z ：

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_{\cdot j}}{S_j} = \frac{x_{ij} - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m x_{ij}}{\sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (x_{ij} - \bar{x}_{\cdot j})^2}}$$

(3) 求矩阵 Z 的协方差矩阵 Σ 。其矩阵元为

$$\sigma_{kl} = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (z_{ik} - \bar{z}_{\cdot k})(z_{il} - \bar{z}_{\cdot l})$$

(4) 解矩阵 Σ 的特征方程 $|\Sigma - \lambda I| = 0$ ，求得所有 n 个特征值及对应的 n 个特征向量 (这与求解 SHMO 久期方程做法相同)。 n 是特征数目。将非零特征值由大到小依次排列，特征向量也相应排列。

(5) 从这 n 个特征值中选出前 r 个特征值 ($r \leq n$ ，只要这 r 个特征值之

和占到 n 个特征值总和的 85% 以上即可), 并选出 r 个对应的特征向量作为列向量, 构成 n 行 r 列的系数矩阵 D 。

(6) 对标准化数据矩阵 Z 作变换: $P_{m \times r} = Z_{m \times n} D_{n \times r}$, 则 P 矩阵的每一行对应一个样本 (共 m 个), 每一列对应一个主成分 (共 r 个)。即: 对于每一个样本, 以一个特征向量作为线性组合系数, 将标准变量组合起来, 就得到一个主成分, r 个特征向量产生 r 个主成分。

主成分是相互正交的一组新特征, 用它代替原来的特征, 既能减少特征的数目, 提高样本-特征比, 又不会损失必要的信息, 因为每一个主成分都包含着原有特征的信息。于是, 原始的特征变量数目就可以多取一些, 只要样本-主成分比大于 3 即可。从这个意义上讲, PCA 可以作为数据预处理的一种手段。

如前所述, 在二维和三维空间中, 人的眼睛是最好的模式识别器, 但在高维空间中却不是这样。于是就必须先压缩空间维数再显示。这种压缩也叫做“空间约化”。样本在高维空间中有一种分布模式, 例如, 各样本之间有确定的“距离”。把高维空间约化成低维空间后, 不可能期望原来的分布模式一成不变, 只能期望畸变尽可能小一些。空间约化有不同的方法。若约化后的空间是原有空间坐标的非线性组合, 则称约化过程为“映射”; 若约化后的空间是原有空间坐标的线性组合, 约化过程就称为“投影”, 也有的文献将“投影”称为“线性映射”。

PCA 具有线性映射显示功能。以某两个主成分构成二维坐标平面, 可将所有样本显示在该平面上进行分类。

线性映射实例: 陈念贻等对 Keise Optonix 公司申请的德国专利系列中的 46 种稀土硼酸盐绿色荧光粉, 以 Tb, Ce 含量、原子序与离子半径比、平均电负性作为特征参数, 研究其与荧光粉亮度的关系, 得到分类图 (图 10-9)。

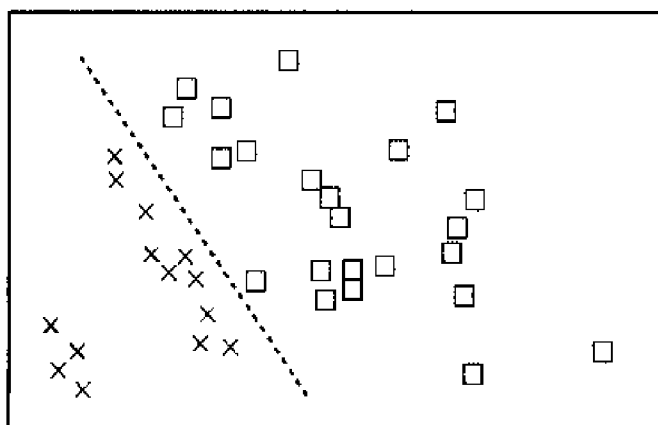


图 10-9 荧光粉线性映射分类图

根据显示的优化方向,可以设计出专利范围以外的新配方,有些已被实验证实。

监督模式识别方法之二:非线性映射(NLM) NLM是将高维空间中的点集映射到二维平面进行分类。为了使映射引起样本间距离的变化尽可能小,定义如下误差函数:

$$E = \frac{1}{\sum_{(i,j)} d_{ij}} \sum_{(i,j)} \frac{(d_{ij} - d_{ij}^*)^2}{d_{ij}}$$

式中 d_{ij} 与 d_{ij}^* 分别是 n 维和二维空间中两点间距离。映射过程力求 E 达到极小,最终归结为无约束的非线性规划问题去求解,结果可用二维映射图表示出来。

无监督模式识别方法 无监督方法不需要输入分类信息,相反,它的任务就是根据数据结构自己建立一种分类模式,特别适用于样本归属不清楚的情况。无监督方法包括最小生成树、聚类分析等。下面只介绍聚类分析。

在模式空间中,同类化合物倾向于聚集,不同类的化合物倾向于疏远。这也是很多模式识别方法的基本思想。聚类分析就是利用某种数学方法使相似的样本“聚”在一起,达到分类的目的。

聚类分析的最终结果是产生一个谱系图(dendrogram)。先看一个实例:

笔者等人采用两套结构参数,对于荧光素 16 种衍生物抗 ECa109(人食管癌细胞)活性进行聚类分析,得到两个谱系图,每个谱系图下方是相应的活性值。可以看出,分类结果与事实相当符合(图 10-10)。

由图 10-10 不难看出,聚类分析可按两种相反的过程进行:“逐次划分”或“逐次归并”。以下介绍逐次归并过程。

(1) 计算样本的相似矩阵 R ,其矩阵元为:

$$r_{kl} = \frac{\sum_{j=1}^n (x_{kj} - \bar{x}_{k.})(x_{lj} - \bar{x}_{l.})}{\sqrt{\sum_{j=1}^n (x_{kj} - \bar{x}_{k.})^2 \cdot \sum_{j=1}^n (x_{lj} - \bar{x}_{l.})^2}}$$

(2) 选取 R 中最大元素 R_{jk} ,它表明样本 j 与样本 k 最相似,可聚为一类,并从 R 矩阵中划掉样本 j 或 k 对应的行与列,称为“缩元”。但究竟应划掉 j 还是 k ? 经典聚类分析是划掉编号较大或较小者,这种人为做法并无任何道理。另一种比较合理的做法是用 Shannon 信息方程计算 j 与 k 的信息量,删去其中信息量较小的样本。

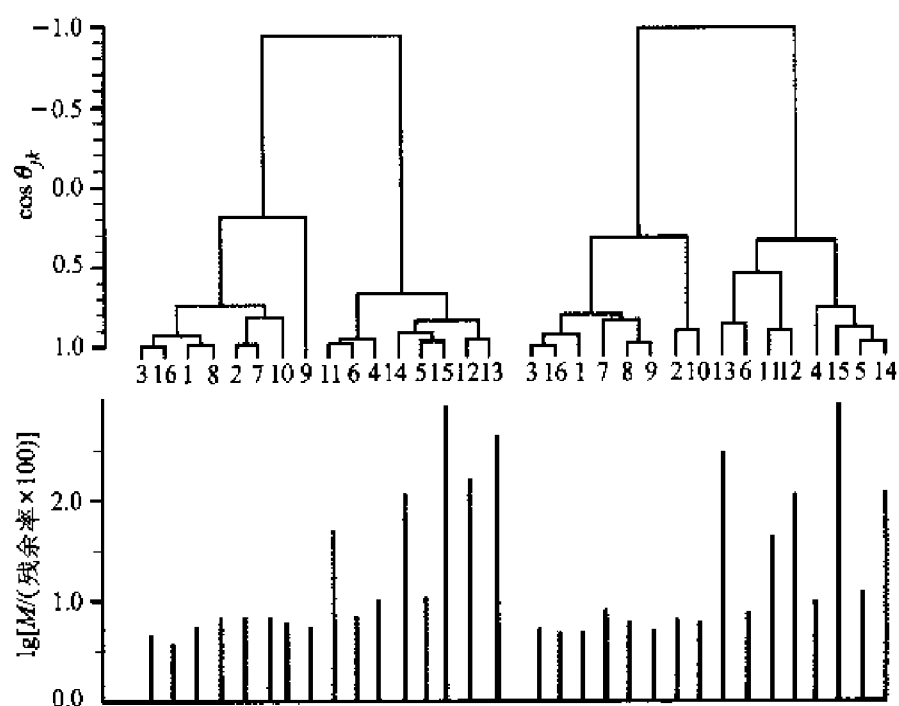


图 10-10 荧光素 16 种衍生物抗 ECa109 活性的聚类分析谱系图

(3) 依此类推。再从缩减后的矩阵 R 中选择最大元素,若对应的样本与已聚类的某样本相似,就将它归入已有的类中;否则另建一个新类。

(4) 如此循环往复,最终必然能将所有样本聚类,画出谱系图。

(5) 将谱系图与已知分类样本(如果已知的话)相对照,若相符,说明建模是成功的,可用于未知分类样本的判别;若不相符,需要重新选择结构参数再建模。

10.2.3 人工神经网络(ANN)

人工神经网络(ANN)是模拟人脑结构和功能的一种信息处理系统。真正的 ANN 是用硬件模拟人脑,但目前的 ANN 主要是用软件模拟来实现,已推出了许多商品化软件。

ANN 具有自适应能力,而不是基于多元统计分析,所以,有人称之为自适应模式识别,也有人 not 把它归入模式识别的范畴。ANN 已被广泛应用于许多领域,在化学中也成为 QSAR 研究的重要方法。

下面简单介绍 ANN 基本原理。

目前人们对大脑的工作机理虽了解甚少,但对其结构已有一定了解:大脑由大量神经元构成,每个神经元是一个小的处理单元,其中一个称为树突的部分接受冲击信号,通过树突支路传到细胞体,另一个称为轴突的部分将冲击信号从细胞体传出去。神经元之间通过突触连接,形成大脑内部的生

理神经网络。

研究表明,大脑的强大功能主要取决于神经元的相互连接方式而不是单个神经元的作用。人工神经网络也是如此,许多功能简单的人工神经元按某种方式连接成网络,就能处理复杂的问题。因此,人工神经网络这个术语强调的是网络而不是神经元。

人工神经元 人工神经元也称处理单元(PE),具有如下功能:

- (1) 处理各个输入信号以确定其强度——加权;
- (2) 确定所有输入信号的组合效果(净输入)——求和;
- (3) 将净输入非线性变换为输出信号——转换函数 F 。

人工神经元的结构与功能图示如下。

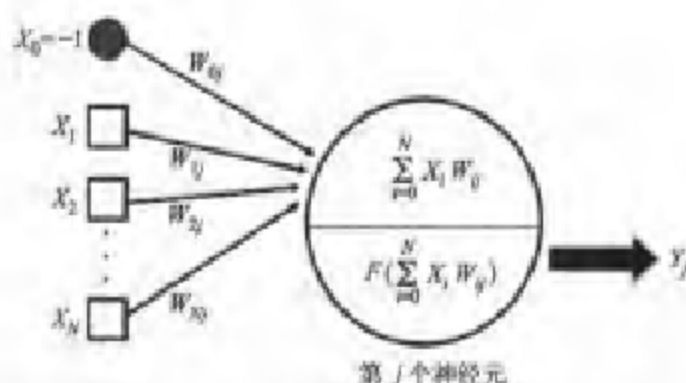


图 10-11 人工神经元的结构与功能

输入信号表示为输入行矢量 X :

$$X = (X_0, X_1, \dots, X_N)$$

连接到神经元 j 的权表示为加权矢量 W_j :

$$W_j = (W_{j0}, W_{j1}, \dots, W_{jN})$$

W_{ji} 的下标 i 为输入点编号, j 为神经元编号。

偏置项 θ_j 用 $X_0 = -1$ 表示,其连接权 $W_{j0} = \theta_j$ (偏置项的作用是提高了判别函数对于所处理的判别问题的稳定性)。

若令输入行矢量与加权矢量分别包含 X_0 和 W_{j0} ,则输入的加权和 s_j 可表示为输入行矢量与加权矢量的点积:

$$s_j = X \cdot W_j$$

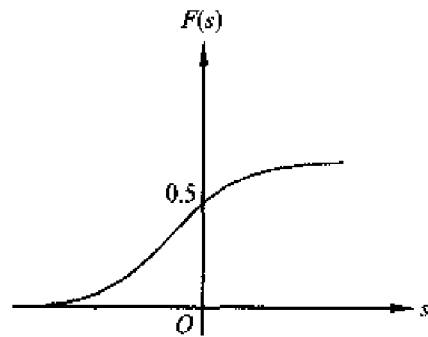
净输入 s_j 如果直接作为输出值 Y_j ,往往是不合理的,例如非常大或者是负值。所以需要通过一个转换函数 F ,将 s_j 变换为输出值 Y_j :

$$Y_j = F(s_j) = F(X \cdot W_j) = F\left(\sum_{i=0}^N X_i W_{ij}\right)$$

转换函数 F 将净输入变换到一个指定的有限范围内输出,这类似于生物神经元的非线性转移特性。 F 有许多类型,其中最重要的是 Sigmoid 压缩函数:

$$F(s) = 1/(1 + e^{-s})$$

人工神经网络的拓扑结构 神经元如何连接成网络呢? 各种不同类型的 ANN 有各种不同的连接方式。最一般化的做法是先让一组几个神经元(神经元也称为结点)形成一层。同一层的各神经元互不连接;层与层之间连接时,每个神经元都连接到下一层的所有神经元,形成多层网络。每个连接都有加权,每两层之间的连接构成一个加权矩阵 W :



$$W = \begin{bmatrix} W_{11} & W_{12} & \cdots & W_{1n} \\ W_{21} & W_{22} & \cdots & W_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ W_{N1} & W_{N2} & \cdots & W_{Nn} \end{bmatrix}$$

下面只涉及前馈全连接多层网络,这指的是:每一个神经元只连接到下一层的所有神经元,而没有部分连接,没有反馈连接,没有层内连接,也没有隔层前馈连接。(注意:“前馈”意味着信号流动方向是从输入端到输出端,“反馈”则意味着与此相反的方向)。

多层网络的一端是接受输入数据的输入层,另一端是给出最终结果的输出层。介于这二者之间的都叫做隐蔽层。通常所说的神经网络结构,就是指网络有多少层、每层各有多少个结点。例如,图 10-12 是一个 $(6 \times 8 \times 4 \times 1)$ 神经网络(不包括偏置项)。

由于输入层没有计算作用,通常不把它算作一层。从这个意义上看,该网络可以称为三层网络。不过,为了描述清楚起见,还是把它记作 $(6 \times 8 \times 4 \times 1)$ 网络。

实用的人工神经网络通常是两层网络或三层网络(不包括输入层)。多层网络的层间转换函数必须是非线性函数,否则多层网络的计算能力并不比单层网络强。

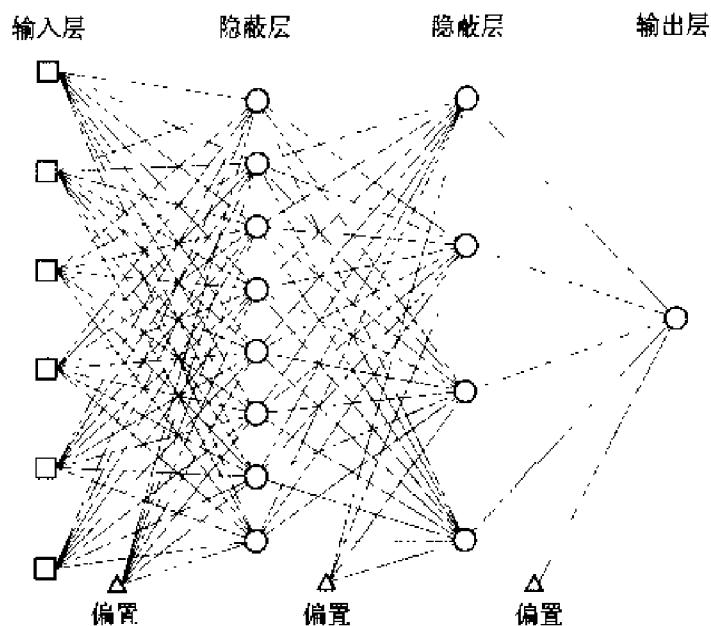


图 10-12 人工神经网络的结构

对于 QSAR 研究,每一层的结点数应当如何确定呢?

(1) 输入层结点数等于结构参数的数目,与样本数无关。

(2) 输出层结点数可以有不同的选择。例如,若想把预测集样本分为 p 类,应当用一个输出结点,将输出值划分为 p 段来确定每个样本的类别呢? 还是应当用 p 个输出结点,让每个结点产生一个二进制型输出(1 或 0)来确定每个样本的类别呢? 一般说来,后一种选择产生的误差小。

(3) 隐蔽层结点数的确定是一个理论上尚未解决的复杂问题,通常用尝试法来确定。尽管有一些经验性的估计方法。

训练算法 ANN 最有趣的特征是可以学习。要让它具有某种功能,必须先对它进行训练。训练与学习是分别从人和网络两个不同的角度来讲的。所谓学习,实质上就是权重矩阵随外部激励做自适应变化。

训练就是相继加入输入矢量,并按预定规则来调节网络权值。在训练过程中,网络的各权值都收敛到一确定值,以便对于每个输入矢量都会产生一个要求的输出矢量。调节权值所遵循的预定规则称为训练算法。

训练算法分为监督与无监督两类。

监督训练不但需要输入矢量,还要求与之对应的、表示所需输出的目标矢量,组成一个训练对;训练一个网络需要很多训练对,构成一个训练组。

当加上一个输入矢量时,先计算网络的实际输出,与相应的目标矢量比较,根据比较后给出的误差,按规定的算法改变权值。加入每个训练对以后,都要这样调节权值,直到训练组中所有训练对的误差都达到可接受的最

低值为止。

BP 算法 著名的误差反向传播(BP)就是一种应用最广泛的监督训练算法。在神经网络应用于化学的文献中,BP 约占 90%。

BP 的学习包含 4 个过程:

(1) 输入信号由输入层出发,经过各隐蔽层,正向传播到输出层的模式顺传播过程;

(2) 输出矢量与目标矢量相比较,误差信号由输出层经过隐蔽层向输入层反向传播,逐层修正连接权和阈值,即误差逆传播过程(BP 这一名称即由此而来);

(3) 以上两个过程反复交替进行的网络学习训练过程;

(4) 网络全局误差趋向极小的学习收敛过程。

在神经网络训练过程中,“过拟合”是一个常见问题,即随着迭代次数的增加,尽管训练集的均方根偏差可能还在下降,但测试集的均方根偏差却开始上升,这是网络模型为了拟合个别样本所致。这样得到的网络模型好比是“学死了”,没有实用价值。

为避免过拟合,有关专家建议:用测试集来监控训练集的训练过程,一旦测试集均方根偏差开始上升,无论训练集均方根偏差下降与否,均应停止训练。测试集的均方根偏差曲线可能有若干个极小值,取其最小值对应的迭代次数作为最优训练次数,相应的权重矩阵用于分类。

ANN 的应用 神经网络本质上是一种处理多变量和多响应的方法,对非线性问题尤其擅长,而这类问题在化学中相当多。所以,ANN 在化学中得到了广泛的应用。例如:多组分分析数据的聚类,QSAR,亲电芳香族取代反应研究,涂料制造的优化,红外、核磁等谱图与结构的相关,分子静电势的非线性投影、由氨基酸序列预测蛋白质二级结构,故障检测与过程控制等。兰州大学化学化工学院胡之德教授研究组在分离科学中利用 ANN 预测离子交换分配系数、处理光度分析、流动注射和原子吸收分析中偏离 Beer 定律的非线性问题等,取得了十分满意的结果。例如,用 EDBD 网络,选择光谱数据和分子连通性指数等 4 个参数,对 40 种芳香环酸性偶氮染料进行一次性分类,与文献中用 GCEDM 逐次分类结果吻合,且更简单、快速、准确。

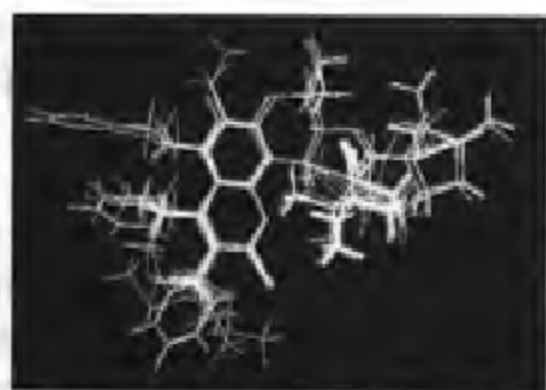
附带谈谈支持向量机(SVM)。这是一种建立在统计学习理论基础上的机器学习方法,其主要思想是在高维空间中寻找一个超平面作为两类的分割,以保证最小的分类错误率。通过学习算法,它可以自动寻找那些对分类有较好区分能力的支持向量,由此构造出的分类器可将类与类之间的间隔最大化,推广性能较好,分类准确率较高。用 SVM 实现分类,首先要从

原始空间中抽取特征,将原始空间中的样本映射为高维特征空间中的一个向量,以解决原始空间中线性不可分的问题。SVM 与 ANN 相似,非常适合于处理线性不可分的情况,但在防止过拟合方面具有优势。

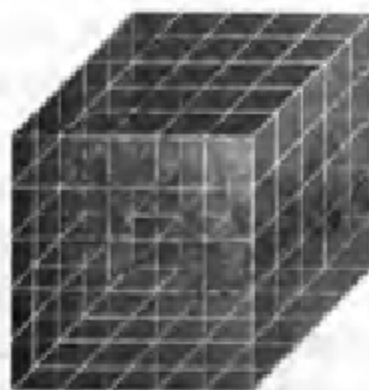
10.2.4 3D-QSAR 研究简介

传统的 2D-QSAR 要求所研究的样本属于同一系列,有相同的基本骨架。这不利于药物研究中寻找先导化合物。近年来,一个引人注目的进展是 3D-QSAR。目前广泛使用 80 年代末提出的比较分子场分析方法 (CoMFA),及其改进方法 CoMSIA。现以一类有机化合物抗 HIV 作用的 CoMFA 研究作为实例,说明其基本步骤:

- (1) 对一组作用机制相同的分子做 3D 结构优化,确定药效构象。
- (2) 根据某种规则,将所有分子向着一个选定的模板分子叠合起来[图 10-13(a)]。
- (3) 在叠合后的分子周围产生一个能包容所有分子的矩形盒子,并划分成规则排列的格点,形成一个三维网格[图 10-13(b)]。



(a) 分子叠合图



(b) 三维网格示意图(实际格点数
目远大于此图)

图 10-13

(4) 用某种原子、分子或基团作为探针,在盒中移动,算出探针在每个格点上与每个分子的立体作用能和静电作用能,作为自变量。

(5) 用偏最小二乘法(PLS)进行回归,得到 3D-QSAR 模型。

(6) 将计算结果以不同色彩显示成分子静电场和立体场三维等值面图(对于 CoMSIA,还有疏水场、氢键受体与给体场)。默认方式是:红-蓝色表示静电特征,红色区增加负电荷基团或蓝色区增加正电荷基团有利于提高活性;绿-黄色表示立体特征,绿色区增大基团体积或黄色区减小基团体积

有利于提高活性。

对于本例, 计算结果表明, 影响活性的主要因素是立体作用能, 次要因素是静电作用能。二者之比为 0.595 : 0.405 ; 三维等值图表明, 为了提高活性, 应当在哪些区域增加负电荷或正电荷基团, 增大或减小基团体积(三维等值面图是针对训练集所有分子的。为看得清楚, 图 10-14 中只画出一个分子)。

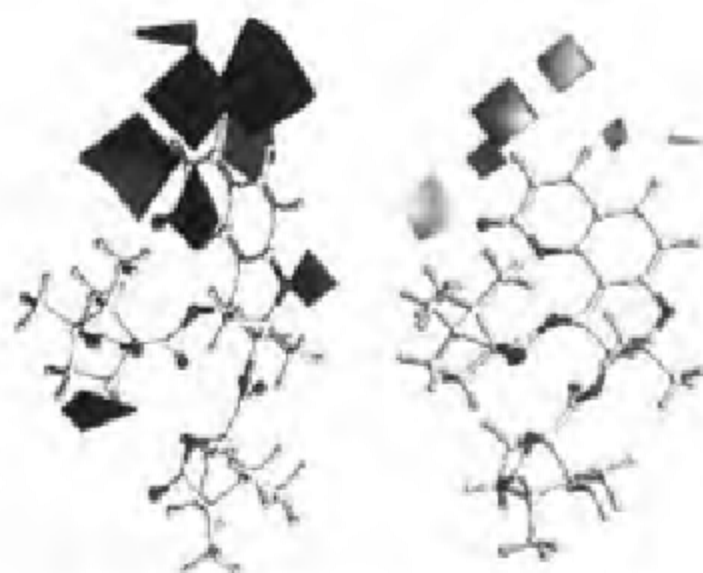


图 10-14 分子静电场和立体场三维等值面图

(7) 利用 3D-QSAR 模型预测新化合物的活性(图 10-15)。

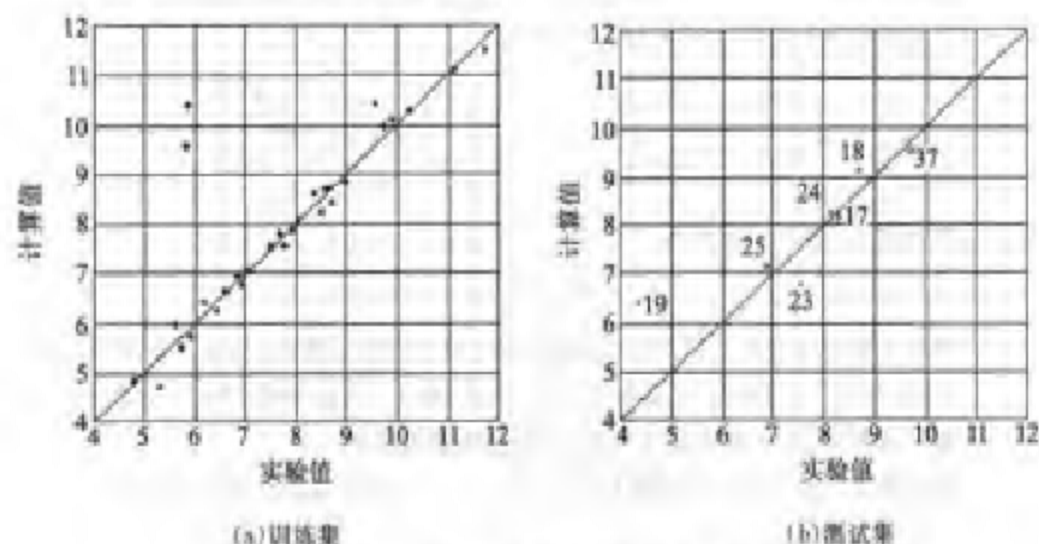


图 10-15 活性计算值与实验值对画图

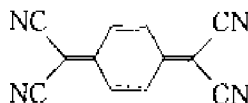
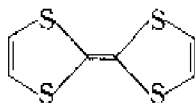
习 题

- 10.1 电负性 χ 是化学家常用的一种键参数。试举一些实例说明它的用途或可能的用途。
- 10.2 直链饱和烃的沸点随 C 原子数 N 增加而增加, 对此已得到许多种关系式。在 $N=1\sim 100$ 之间时, 下列函数有相当高的精度 (其中 bp 以 K 为单位):

$$\lg(1.078 - bp, K) = 3.0319 - 0.04999N^{2/3}$$

试用 Excel 电子表格计算 $N=1\sim 100$ 的 bp , 并查阅实验值, 计算出二者之差。

- 10.3 试查阅 30 种烷烃化合物 (不仅是直链烷烃) 的沸点, 利用任何合适的统计程序对于 C 原子数和甲基数作二元线性回归, 并输出方差分析表。
- 10.4 Wiener 指数 W 是一种基于距离矩阵 D 的拓扑指数。它的许多改进型被用于饱和烃热力学性质等研究。 W 的求法是: 画出饱和烃的隐氢图, 将两个 C 原子 i 与 j 之间最短通路上的键数定义为这两个 C 原子之间的距离 d_{ij} , 以 d_{ij} 为矩阵元构成距离矩阵 D , 其上一三角矩阵元之和即为 W 。试写出辛烷的 D 并计算 W 。
- 10.5 电荷-半径比是一种广为应用的键参数, 它有几种不同的定义, 其中一种是元素的价电子数与共价半径之比 z/r_{cov} 。
- (1) 试计算主族元素的 z/r_{cov} 。
 - (2) 以 z/r_{cov} 对 Pauling 电负性 χ_P 作图, 观察二者是否有近似的平行关系。
 - (3) χ_P 与元素的金属性有关。那么, z/r_{cov} 与金属性是否有某种关系?
- 10.6 纳米碳管储氢的研究已被国际能源协会 (IEA) 列为重点发展项目。试通过全球信息网 (WWW) 查询这种技术的最新进展。
- 10.7 1973 年, 由四硫代富瓦烯 TTF 为给体, 四氰代对二亚甲基苯醌 TCNQ 为受体, 合成有机导体 TTF-TCNQ, 开创了分子导体的研究。试用某种简单的量子化学程序计算它们的 HOMO 与 LUMO。

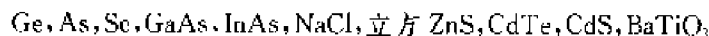


- 10.8 Mooser-Pearson 关系式

$$n_v/n_a + N_a - N_c > 8$$

可用于预测半导体。式中, n_v 是化学式单位的价电子数, n_a 是化学式单位的阴离子数, 从化学式得到; N_a 是每个阴离子的阴离子-阴离子键平均数, N_c 是各个阳离子的阳离子-阳离子键平均数, 需从晶体结构得到。

试查阅下列化合物的晶体结构, 用 Mooser-Pearson 关系式检验哪些是半导体:



- 10.9 试查阅一篇文献综述, 了解人工神经网络 (ANN) 在结构化学中的应用, 以及这种方法的局限性。

- 10.10 简要叙述误差反向传播(BP)的学习过程。
- 10.11 试查阅文献综述,了解药物设计中 QSAR 的应用。
- 10.12 通过全球信息网(WWW)查询 3D-QSAR 的最新进展。
- 10.13 1994 年以来,手性药物的世界销售额以每年 20% 的速度快速增长。试通过网络查询制造手性药物的各种技术。
- 10.14 下载免费软件来构筑一些新药的分子模型,并优化其三维结构。
- 10.15 访问一些计算化学和分子模拟网站,了解分子三维结构的多种文件类型。
- 10.16 若有条件,练习使用 HyperChem 程序计算分子体积和分子表面积。
- 10.17 通过网络查询一批无机晶体的结构,并以图形显示出来。
- 10.18 试查阅文献综述,了解量子化学在材料设计中的作用。

附录

A-1

常用物理常数表

名 称	符 号	数 值	单 位
真空中的光速	c	$2.997\,924\,58 \times 10^8$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
真空中磁导率	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$	$\text{N} \cdot \text{A}^{-2}$
真空电容率 $\left(\frac{1}{\mu_0 c^2}\right)$	ϵ_0	$8.854\,187\,817 \times 10^{-12}$	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$
Newton 引力常数	G	$6.672\,59 \times 10^{-11}$	$\text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$
Planck 常数	h	$6.626\,075\,5 \times 10^{-34}$	$\text{J} \cdot \text{s}$
基本电荷	e	$1.602\,177\,33 \times 10^{-19}$	C
电子质量(静)	m_e	$9.109\,381\,7 \times 10^{-31}$	kg
质子质量	m_p	$1.672\,623\,1 \times 10^{-27}$	kg
中子质量	m_n	$1.674\,928\,6 \times 10^{-27}$	kg
Rydberg 常数	R_∞	$1.097\,373\,153\,4 \times 10^7$	m^{-1}
Avogadro 常数	N_A	$6.022\,136\,7 \times 10^{23}$	mol^{-1}
Faraday 常数	F	$9.648\,530\,9 \times 10^4$	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
摩尔气体常数	R	$8.314\,510$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Boltzmann 常数	k_B	$1.380\,658 \times 10^{-23}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
Bohr 磁子	μ_B	$9.274\,015 \times 10^{-24}$	$\text{A} \cdot \text{m}^2$

国际单位制(SI)的基本单位

物 理 量 名 称	单 位 名 称	单 位 符 号
长 度	米	m
质 量	千克	kg
时 间	秒	s
电流强度	安	A
热力学温度	开	K
物质的量	摩尔	mol
发光强度	坎	cd

一些重要的导出单位

物理量名称	单位名称	单位符号(其他表示)
力	牛	N(kg · m · s ⁻²)
能	焦	J(N · m)
功率	瓦	W(J · s ⁻¹)
电荷量	库	C(A · s)
电位	伏	V(W · A ⁻¹)
电容	法	F(C · V ⁻¹)
电阻	欧	Ω(V · A ⁻¹)
频率	赫	Hz(s ⁻¹)
磁通量	韦	Wb(V · s)
磁感应强度	特	T(Wb · m ⁻²)
电感	亨	H(Wb · A ⁻¹)

A-2

标准键长表

(元素符号的右下标为原子的配位数)

单键键长/pm	C ₄	C ₃	C ₂	H	N ₃	N ₂	O ₂	F	Si	P	S	Cl
C ₄	154											
C ₃	152	146										
C ₂	146	145	138									
H	109	108	106	74								
N ₃	147	140	133	101	145							
N ₂	147	140	133	99	145	145						
O ₂	143	136	136	96	136	141	148					
F	136	133	130	92	136	136	142	142				
Si	185	185	185	148	174	174	163	156	232			
P	184	184	184	144	171	171	158	154	223	221		
S	182	182	182	134	167	167	154	159	215	210	205	
Cl	177	171	164	127	175	195	170	163	202	203	200	199

双键键长/pm	C ₃	C ₂	N ₂	O ₁	P	S
C ₃	134					
C ₂	131	128				
N ₂	132	132	125			
O ₁	122	116	122	121		
P	171	171	160	146	205	
S	171	171	157	143	186	189

叁键键长/pm	C ₂	N ₁	P
C ₂	120		
N ₁	116	110	
P	154	149	189

A-3 点群的特征标表

1. 无轴群

$$\frac{C_1 \cdot E}{A|1}$$

C ₁	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2
A''	1	-1	z, R_x, R_y	xy, yz, xz

C _i	E	i		
A _g	1	1	R_x, R_y, R_z	x^2, y^2, z^2
A _u	1	-1	x, y, z	xy, xz, yz

2. C_s 群

C _s	E	C ₂		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C ₃	E	C ₃	C ₃ ²		$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$			$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$

C ₄	E	C ₄	C ₂	C ₄ ³		
A	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$				$(x, y)(R_x, R_y)$	(yz, xz)

3. D_n 群

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_4	E	$2C_4$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

D_4	E	$2C_4$	$C_2 (= C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

4. C_{nv} 群

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma'_{v(yz)}$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_2$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

5. C_{nh} 群

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^2		$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E'	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon \\ \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon \\ \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon \\ \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon \\ -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* \\ -\epsilon \end{Bmatrix}$	(R_x, R_y)	(xz, yz)

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4	σ_h	S_4^3		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		x^2-y^2, xy
E_g	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i \\ -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i \\ i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i \\ -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i \\ i \end{Bmatrix}$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i \\ -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i \\ i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i \\ i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i \\ -i \end{Bmatrix}$	(x, y)	

6. D_{6h} 群

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_x	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1		xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1		yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1		

D_{6h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$		
A'_1	1	1	1	1	1	1	R_x	$x^2 + y^2, z^2$
A'_2	1	1	-1	1	1	-1		
E'	2	-1	0	2	-1	0		$(x^2 - y^2, xy)$
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1		
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_x	$x^2 - y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1		
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0		(x, y)
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

7. D_{nd} 群

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$2C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	2	-1	0		$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	-2	1	0		

8. S_n 群

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	z	$x^2 - y^2, xy$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -1 \\ -i & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -i \\ -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ i & 1 \end{Bmatrix}$	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_g	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & 1 \\ \epsilon^* & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & 1 \\ \epsilon & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon \\ 1 & \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & \epsilon^* \\ \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \\ \epsilon & \epsilon^* \end{Bmatrix}$	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy);$ (xz, yz)
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E_u	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & 1 \\ \epsilon^* & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & 1 \\ \epsilon & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\epsilon \\ -1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon & -\epsilon^* \\ -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \\ -\epsilon & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	(x, y)	

9. 立方体群

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		$e^{2\pi i/3}$
A	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
E	$\begin{pmatrix} 1 & \epsilon \\ 1 & \epsilon^* \end{pmatrix}$	ϵ	ϵ^*	1		$(2x^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T	3	0	0	-1	$(R_x, R_y, R_z)(x, y, z)$	(xy, xz, yz)

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2x^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

O	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	-1	1	1	-1		
E	2	0	2	-1	0		$(2x^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	1	-1	0	-1	$(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)$	
T_2	3	-1	-1	0	1		(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2x^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

10. 线型分子的 $C_{\infty v}$ 群和 $D_{\infty h}$ 群

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}$...	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	...	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	...	-1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos\Phi$...	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\Phi$...	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2\cos 3\Phi$...	0		
...		

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}$...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}$...	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	...	1	1	1	...	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
Σ_g^-	1	1	...	-1	1	1	...	-1	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Π_g	2	$2\cos\Phi$...	0	2	$-2\cos\Phi$...	0		$(x^2 - y^2, xy)$
Δ_g	2	$2\cos\Phi$...	0	2	$2\cos 2\Phi$...	0		
...		
Σ_u^+	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	z	
Σ_u^-	1	1	...	-1	-1	-1	...	1		
Π_u	2	$2\cos\Phi$...	0	-2	$2\cos\Phi$...	0	(x, y)	
Δ_u	2	$2\cos 2\Phi$...	0	-2	$-2\cos 2\Phi$...	0		
...		

11. 二十面体群^{*}

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
T_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1		
G_g	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0		
H_g	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1		$(2x^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2, xy, yz, zx)$
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
T_{1u}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	1		
G_u	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0		
H_u	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1		

* 对于纯转动群 I , 左上角方框内是特征标表; 当然, 下标 g 应该去掉, 并且 (x, y, z) 被指定为 T_1 表示的基。

A-4 晶体学坐标 (x, y, z) 与笛卡儿坐标 (X, Y, Z) 的转换矩阵:

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b \cos \gamma & c \cos \beta \\ 0 & b \sin \gamma & \frac{c(\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma)}{\sin \gamma} \\ 0 & 0 & V/ab \sin \gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

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

参考文献

- [1] 周公度,段连运. 结构化学, 第二版. 北京: 北京大学出版社, 1995
- [2] 徐光宪,王祥云. 物质结构, 第二版. 北京: 高等教育出版社, 1987
- [3] 唐有祺. 结晶化学. 北京: 高等教育出版社, 1957
- [4] 谢有畅,邵美成. 结构化学. 北京: 人民教育出版社, 1979
- [5] 何福成,朱正和. 结构化学. 北京: 人民教育出版社, 1979
- [6] 江元生. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 1997
- [7] 唐有祺. 对称性原理. 北京: 科学出版社, 1979
- [8] 刘若庄. 量子化学基础. 北京: 科学出版社, 1983
- [9] Levine I N. 量子化学. 宁世光译. 北京: 人民教育出版社, 1980
- [10] 阿特金斯 P W. 量子. 王竹新, 汤强余, 王作庆译. 北京: 科学出版社, 1986
- [11] Pilar F L. Elementary quantum chemistry. New York: McGraw-Hill, 1991
- [12] 喀兴林. 量子力学与原子世界. 太原: 山西科学技术出版社, 2000
- [13] 周世勋. 量子力学教程. 北京: 人民教育出版社, 1979
- [14] 瑞德尼克 B H. 量子力学史话. 黄宏基, 彭翻译. 北京: 科学出版社, 1979
- [15] 瑞斯尼克 R. 相对论和早期量子论中的基本概念. 上海师范大学物理系译. 上海: 上海科学技术出版社, 1978
- [16] 霍夫曼 B. 量子史话. 马元德译. 北京: 科学出版社, 1979
- [17] 著普勒 P A. 近代物理基础及其应用. 《近代物理基础及其应用》翻译组译. 上海: 上海科学技术出版社, 1981
- [18] 郭敦仁. 量子力学初步. 北京: 人民教育出版社, 1978
- [19] 默雷尔 J N, 凯特尔 S F A 等. 原子价理论. 文振翼, 姚维馨等译. 北京: 科学出版社, 1978
- [20] Knudson S K. J Chem Educ, 1997, 74: 930
- [21] 赖林 L. 化学键的本质. 卢嘉锡, 黄耀曾, 曾广植, 陈元柱等译校. 上海: 上海科学技术出版社, 1966
- [22] Tsapalis G. J Chem Educ, 1997, 74: 922
- [23] Atkins P W. Physical chemistry. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1982
- [24] 王固雄. 原子轨道与分子轨道. 北京: 高等教育出版社, 1986
- [25] 郭用敏, 刘传补. 大学化学, 1988, 8(4): 31
- [26] 曼狄 M, 雅费 H H. 对称性、轨道和光谱. 徐广智译. 北京: 科学出版社, 1980
- [27] 科顿 F A. 群论在化学中的应用. 刘春万, 游致曾, 赖伍江译. 北京: 科学出版社, 1975

- [28] 毕晓普 D M. 群论与化学. 新民, 胡文海等译. 北京: 高等教育出版社, 1983
- [29] 李政道. 对称与不对称. 北京: 清华大学出版社, 广州: 暨南大学出版社, 2000
- [30] 杨振宁. 基本粒子及其相互作用. 杨振玉, 范世藩等译. 长沙: 湖南教育出版社, 1997
- [31] Dillon A C, Jones K M, *et al.* Nature, 1997, 386: 377
- [32] 热 A. 可怕的对称. 苟坤, 劳玉军译. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1999
- [33] 福井谦一. 化学反应与电子轨道. 李荣森译. 北京: 科学出版社, 1985
- [34] 卡特迈尔 E, 富勒斯 G W A. 原子价与分子结构. 宁世光译. 北京: 人民教育出版社, 1981
- [35] Parker J, Wherter C M, Gilbert G. J Chem Educ, 1997, 74: 776
- [36] 桐山良一. 结构无机化学. 周孝楝, 胡秀仁译. 北京: 人民教育出版社, 1981
- [37] Shriver D F, Atkins P W 等. 无机化学. 第 2 版. 高忆慈, 史启祯, 曾克慰, 李炳瑞等译. 北京: 高等教育出版社, 1997
- [38] 伍德沃德 R B, 霍夫曼 R. 轨道对称性守恒. 王志中, 杨忠志译. 北京: 科学出版社, 1978
- [39] 大学化学编辑委员会. 今日化学. 北京: 北京大学出版社, 1995
- [40] 大学化学编辑部. 今日化学. 2001 年版. 北京: 高等教育出版社, 2002
- [41] 许锦泉. 大学化学, 2001, 16(5): 53
- [42] 纪尼叶 A. 物质结构. 林磊, 刘琳, 邱举良译. 北京: 科学出版社, 1985
- [43] 曾文曲, 王向阳等. 分形理论与分形的计算机模拟. 沈阳: 东北大学出版社, 1993
- [44] 刘新锦, 黄铁钢. 大学化学, 1992, 7(1): 12
- [45] 封继康. 大学化学, 1989, 4(6): 20
- [46] 李勇, 郭金梁, 宋心琦. 大学化学, 1994, 9(2): 1
- [47] 张克从. 近代晶体学基础. 北京: 科学出版社, 1998
- [48] 钱逸泰. 结晶化学导论. 第 2 版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1999
- [49] 本斯 G, 格莱泽 R M. 固体科学中的空间群. 俞文海, 周贵恩译. 北京: 高等教育出版社, 1981
- [50] 俞文海. 晶体结构的对称群. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1991
- [51] 梁栋材. X 射线晶体学基础. 北京: 科学出版社, 1991
- [52] 王文亮. 结晶化学. 北京: 高等教育出版社, 1961
- [53] Hardgrove G L. J Chem Educ, 1997, 74: 797
- [54] 杨宗璐, 施南华, 王文亮, 洪品杰, 戴树珊. 结构化学问题选讲. 北京: 科学出版社, 2000
- [55] 周公度. 晶体结构的周期性和对称性. 北京: 高等教育出版社, 1992
- [56] Breneman G L. J Chem Educ, 1987, 64: 216
- [57] 邵美成, 唐有祺. 大学化学, 1986, 1(1): 3
- [58] 周公度. 结构和物性. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 1993
- [59] 曹阳. 结构与材料. 北京: 高等教育出版社, 2003
- [60] 程秀兰等. 功能材料, 2002, 33(6): 594
- [61] 方俊鑫, 陆栋. 固体物理学. 上海: 上海科学技术出版社, 1981

- [62] 王庆,夏雷,肖学山等. 自然杂志,2001,23(3):145
- [63] Nelson D R. Scientific American(中译本),1986, 255(2):10~19
- [64] 彭罗斯 R. 皇帝新脑. 许明贤,吴忠超译. 长沙:湖南科学技术出版社,1996
- [65] 刘福媛. 自然杂志,1987,10(11):803
- [66] 邵美成. 鲍林规则与键价理论. 北京:高等教育出版社,1993
- [67] 张立德. 纳米材料. 北京:化学工业出版社,2000
- [68] 熊家炳主编. 材料设计. 天津:天津大学出版社,2000
- [69] 白春礼,田芳,罗克. 扫描力显微术. 北京:科学出版社,2000
- [70] 白春礼. 来自微观世界的新概念. 北京:清华大学出版社,广州:暨南大学出版社,2000
- [71] 方守狮,董远达. 自然杂志,2001,23(5):259
- [72] 游效曾. 分子材料. 上海:上海科学技术出版社,2001
- [73] 蒋建飞,蔡琪玉. 自然杂志,2001,23(1):10
- [74] 纽泽姆 R E. 结构与性能的关系. 卢绍芳,吴新涛译. 北京:科学出版社,1983
- [75] Adler D. J Chem Educ,1980,57:561
- [76] 周刚,段文晖,顾秉林. 高等学校化学学报,2001,22(11):1889
- [77] 张刚,段文晖,倪军,顾秉林. 材料研究学报,2001,15(1):138
- [78] 余海潮,周灵德,姜德生. 自然杂志,2001,23(3):145
- [79] 金一和,孙鹏,张颖花. 自然杂志,2001,23(5):306
- [80] 刘忠范,朱涛,张锦. 大学化学,2001,16(5):1
- [81] 石士考. 大学化学,2001,16(2):39
- [82] Levine I N. 分子光谱学. 徐广智,张建中,李碧钦译. 北京:高等教育出版社,1985
- [83] 游效曾. 结构分析导论. 北京:科学出版社,1980
- [84] Briggs D等. X射线与紫外光电子能谱. 桂琳琳,黄惠忠,郭国霖译. 北京:北京大学出版社,1984
- [85] 姚新生,陈英杰. 有机化合物波谱分析. 北京:人民卫生出版社,1981
- [86] 郑一善. 分子光谱导论. 上海:上海科学技术出版社,1963
- [87] 沈玉泉,梁德声. 有机化合物结构确定例题解. 北京:化学工业出版社,1987
- [88] 董庆年. 红外光谱法. 北京:石油化学工业出版社,1977
- [89] Allan M. J Chem Educ,1987,64:418
- [90] 胡立江,尤宏,郑志成. 网络与化学. 北京:科学出版社,2000
- [91] 陈念貽,钦佩,陈瑞亮,陆文聪. 化学模式识别在化学化工中的应用. 北京:科学出版社,2000
- [92] Cho S J, Tropsha A, Suffness M, *et al.* J Med Chem., 1996, 39:1383
- [93] 俞汝勤等. 化学计量学导论. 长沙:湖南教育出版社,1991
- [94] 陈淑英,葛航. 科技网站精粹. 北京:电子工业出版社,1998
- [95] 邵学广,蔡文生. 化学信息学. 北京:科学出版社,2001
- [96] 周家驹,王亭. 药物设计中的分子模型化方法. 北京:科学出版社,2001
- [97] 俞庆森,朱龙观. 分子设计导论. 北京:高等教育出版社,2000

- [98] 马萨特 D L,考夫曼 I. 聚类分析法解析分析化学数据. 刘昆元译. 北京:化学工业出版社,1990
- [99] 许禄. 化学计量学方法. 北京:科学出版社,1997
- [100] 周继成等. 人工神经网络. 北京:科学普及出版社,1993
- [101] Zupan J, Gasteiger J. 神经网络及其在化学中的应用. 潘忠孝,陈玲然译. 合肥:中国科学技术大学出版社,2000
- [102] 李后强,汪富泉. 分形理论及其在分子科学中的应用. 北京:科学出版社,1997
- [103] Seybold P G, May M, Bagal U A. J Chem Educ, 1987, 64: 575
- [104] 唐有祺,王夔主编. 化学与社会. 北京:高等教育出版社,2001
- [105] 王佛松,王夔,陈新滋,彭旭明主编. 展望 21 世纪的化学. 北京:化学工业出版社,2000
- [106] 曹保鹏,周锡煌,顾镇南. 化学通报网络版,1999,1:15
- [107] Mao C D, Sun W Q, Seeman N C. Nature, 1997, 386: 137
- [108] Grohn F, Bauer B, Akpalu Y A, *et al.* Macromolecules, 2000, 33: 6042

