

现代仪器分析方法

(下册)

主 编 李秋萍
副主编 张义英 袁 寰



哈尔滨地图出版社

现代仪器分析方法

XIANDAI YIQI FENXI FANGFA

(下册)

主 编 李秋萍

副主编 张义英 袁 寰

哈尔滨地图出版社

• 哈尔滨 •

图书在版编目(CIP)数据

现代仪器分析方法. 下册/李秋萍主编. —哈尔滨: 哈尔滨地图出版社, 2007. 7

ISBN 978-7-80717-661-9

I. 现… II. 李… III. 仪器分析—高等学校—教材
IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 100993 号

哈尔滨地图出版社出版发行

(地址: 哈尔滨市南岗区测绘路 2 号 邮政编码: 150086)

哈尔滨市动力区哈平印刷厂印刷

开本: 787 mm×1 092 mm 1/16 总印张: 22.875 总字数: 600 千字

ISBN 978-7-80717-661-9

2007 年 7 月第 1 版 2007 年 7 月第 1 次印刷

印数: 1~1 000 总定价: 38.00 元

序

随着仪器分析的发展,不仅仪器性能提高,而且操作更简便、效率更高,特别是引入微型计算机后使仪器操作与测量操作程序化,已往只能依靠专门技术人员进行的特殊测量,现也可由研究人员自行操作,为适应这种需求供初学者阅读的人门书,在仪器操作所需的基础知识和测量方法、结果处理等方面,特别是补充了作者们的一些实际经验和体会,以便读者通过实际测量体验,进而掌握最新的仪器分析方法。本书将许多仪器分析方法汇总在一起,旨当成为实际工作的向导。读者若欲了解更详细的内容可参阅各种有关仪器分析的专著。

在编写本书的过程中,着重注意了以下一些问题:

一、注重基本理论、基础知识和基本技能的培养和训练,以确保本书具有大学基础仪器分析课程教材的特点。

二、主要内容是讲述目前广泛应用的光学分析法、核磁共振波谱法、电化学分析法和色谱分析法的原理、仪器和测试方法。考虑到本学科的发展,对某些已广为应用的现代仪器分析技术,也作了简要的介绍。

三、对各种分析方法重点介绍一种仪器,剖析各种组件的功能,以求对方法原理深入理解,也有助于掌握测试要领。

四、力求条理清晰、重点突出、概念准确;对问题阐述简明、文字通顺,并注意归纳对比,以利于阅读和理解。同时配有习题,便于巩固提高。

本书分为上、下两册,本册由李秋萍担任主编,张义英、袁寰担任副主编。具体分工如下:李秋萍(佳木斯大学)编写第4章;张义英(佳木斯大学)编写第2章、第3章;袁寰(佳木斯大学)编写第1章。最后由李秋萍统稿、定稿。

本书在编写过程中得到北京化工大学韩丙勇教授、石油化工科学研究院徐广通研究员和中国科学院化学所谢杰研究员的热诚帮助,在此致以诚恳的谢意。

由于编者水平有限,难免有错误及不妥之处,欢迎读者批评指正。

编 者

2006年7月

内 容 提 要

《现代仪器分析方法》是介绍仪器分析方法的入门书,全书共包括分子光谱基础、红外和拉曼光谱、紫外和可见吸收光谱、核磁共振谱、质谱法、X射线衍射与荧光光谱、电子能谱、电分析化学引论、原子发射和原子吸收光谱法、色谱分析法等。本书内容精练、简明易懂,实用性强,除可作为理工科大学本科生、研究生的教学用书外,还可供相关专业的科研人员、工程技术人员和管理人员参考使用。

目 录

第 1 章	X 射线衍射与荧光光谱	1
1.1	X 射线的产生、性质及特点	1
1.2	晶体结构的周期性与对称性	4
1.3	X 射线单晶衍射法	9
1.4	X 射线多晶衍射法	17
1.5	电子衍射法简介	21
1.6	X 射线荧光光谱分析	24
第 2 章	磁共振谱	30
2.1	物质的磁性	30
2.2	核磁共振的基本原理	33
2.3	核磁共振谱仪简介	37
2.4	^1H 核磁共振	40
2.5	核磁共振碳谱	59
2.6	其他核磁共振技术	65
2.7	电子顺磁共振谱	68
第 3 章	电分析化学引论	82
3.1	化学电池 (Chemical cell)	82
3.2	电极电位	84
3.3	液接电位及其消除 (Elimination)	86
3.4	电极极化与超电位 (Polarization and overvoltage)	86
3.5	电位分析与离子选择性电极	87
第 4 章	色谱分析法	103
4.1	概述	103
4.2	色谱过程及常用术语	106
4.3	色谱分离的基本理论	114
4.4	基本类型色谱法及其分离机制	122
4.5	色谱法的应用领域及发展趋势	132
4.6	高效液相色谱法	138
4.7	色谱联用技术	161
参考文献		184

第1章 X射线衍射与荧光光谱

X射线是伦琴(Roentgen)在1895年研究阴极射线时发现的一种短波长的电磁波,或称为高能光子。1912年劳埃(Laue)又发展了X射线的衍射理论,它开创了人类认识物质微观结构的新纪元。

近一个世纪来X射线让人类认识了大量物质微观世界的秘密,发展了许多新兴的相关学科如X射线衍射学,X射线光谱学,结晶化学,固体物理,结构生物学,等等。

尽管近几十年来出现了许多微观结构测试的方法和仪器,但X射线衍射仍是测定物质几何结构的最权威方法之一。据不完全统计,围绕X射线发现、发展和应用而进行科研工作的科学家获诺贝尔奖的就有近卅人之多。因此,可以说X射线的发现和广泛应用是廿世纪科学发展中最伟大成就之一。

本章主要介绍X射线衍射法和X射线荧光光谱以及它们在物质的结构测定和成分分析中的应用。

1.1 X射线的产生、性质及特点

1.1.1 X射线的产生及性质

X射线是一种波长在 $1\sim 10^4$ pm的电磁波,常用于结构测定的X射线波长约为 $50\sim 250$ pm。为了获得这种X射线,在真空度为 10^{-4} Pa的X射线管中,将阴极钨丝通以几十毫安电流*i*,加热发射出电子*e*,这种电子在高压电场*V*的加速下,冲击阳极金属靶。这时从阳极上就能发射出X射线,其典型的X射线波长分布明显分成二种类型,一种为波长连续的X射线,另一种是波长特定的特征X射线。

连续X射线

这部分X射线波长是连续的,也称为白色X射线。它是由于高速电子在金属靶中受阻急剧减速而发射的电磁波,由于电子受阻程序不同,发射电磁波长也不同,从而形成波长连续变化的“白色射线”。根据经典理论看,质量为*m*的电子被电场加速后的最大能量为

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (1.1.1)$$

而它最大限度转化为X射线的能量关系是:

$$E = h\nu = hc/\lambda_{min}$$

于是这种连续X射线的最小波长为:

$$\lambda_{min} = hc/E = hc/eV = \frac{1\,234\,500}{V(\text{伏})} \text{ pm} \quad (1.1.2)$$

实际上由于电子在达到靶子前被X光管中少量气体分子碰撞而消耗了部分能量,加上在靶

中受阻时,大部分电子动能转化为热能,所以白色 X 射线的波长极大部分都分布在大于 $\lambda_{\min}$ 区域。

此外为避免靶子受热熔化而损坏,还需要用高压循环冷却水冷却金属靶子。由于这种连续 X 射线积分强度 I 与管电流 i 和高压 V 及金属靶材料的原子序数 Z 有关:

$$I = KiZV^2,$$

式中: K ——比例常数。

所以当需要连续 X 射线时常用 Z 较大的金属钨做靶材料。

1. 特征 X 射线

另一部分高速电子把靶的原子内层电子激发出来,然后外层电子填入内层空位,同时释放多余的能量,产生 X 射线。由于这种 X 射线的能量只与原子中两个能级的差有关,波长有特定值,称为特征射线。

例如, Cu 靶中 $L_I(^2P_{3/2})$ 、 $L_{II}(^2P_{1/2})$ 和 M 层电子填补到 $K(^2S_{1/2})$ 层产生的 X 射线的波长分别是 $\text{Cu}(K\alpha_1)$: 154.056 pm; $\text{Cu}(K\alpha_2)$: 154.439 pm; $\text{Cu}(K\beta)$: 139.222 pm。图 1.1.2 给出 Cu 靶的 X 射线。

当分辨率不高时, $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 分不开。就取平均值 ($\lambda_{K\alpha} = 2/3 \lambda_{K\alpha_1} + 1/3 \lambda_{K\alpha_2}$) 154.18 pm。为了获得单色 X 射线 $K\alpha$, 需要滤去 $K\beta$ 和白色射线。常用方法是选用原子序数比 Cu 小 1 的金属 Ni 的薄片作为滤波片,正好能吸收掉 $K\beta$ 射线。

1.1.2 X 射线与物质的相互作用

X 射线由于它的波长短,穿透能力强,所以照到物质时大部分是透射,极少部分反射,而一部分被吸收和散射。它们的关系是:

$$\text{X 射线} \rightarrow \text{物体} \begin{cases} \text{透射(大部分): 因为波长短,透射力强} \\ \text{吸收(部分): 满足比尔—朗伯定律} \\ \text{反射(小部分)} \end{cases}$$

由上面关系可见 X 射线与物质的相互作用主要是吸收。物质对 X 射线的吸收满足比尔—朗伯定律

$$I = I_0 e^{-\mu l},$$

式中: I_0 和 I ——分别是入射和出射强度;

l ——物体厚度;

μ ——物质的线性吸收系数,有关系 $\mu \propto Z^n \lambda^{-n}$ (指数 $n = 2.5 \sim 3$)。

因此 X 射线的吸收是随着波长减少而减少的,在 Ni 的吸收曲线,当 λ 小到一定值,即 X 射线能量大到足以将 Ni 原子的 K 层电子击出时,吸收突然增大,这个波长称为 K 临界吸收波长,对 Ni 原子是 148.8 pm,所以它可以作为 Cu 的 $K\beta$ 的滤色片。表 1.1.1 提供了常用 X 光管的靶于材料的特征波长和相应滤片材料。

表 1.1.1 靶子材料的特征波长及滤色片的选用

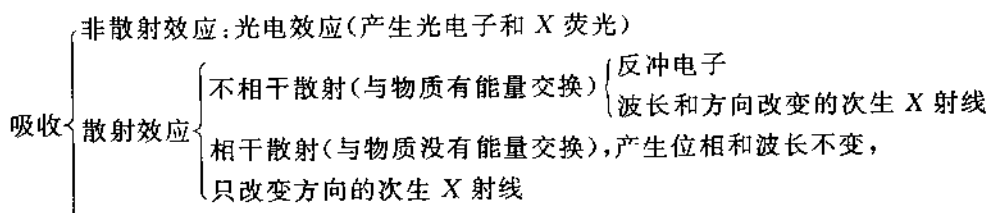
靶子 (原子序数)	$K\alpha$ 波长 (pm)	滤色材料 (原子序数)	K 临界吸收波长 (pm)	滤色片厚度要求 (μm)
铬 Cr(24)	229.09	钒 V(23)	209.6	15.3

续表

靶子 (原子序数)	K _α 波长 (pm)	滤色材料 (原子序数)	K 临界吸收波长 (pm)	滤色片厚度要求 (μm)
铁 Fe(26)	193.73	锰 Mn(25)	189.6	15.1
镍 Ni(28)	165.91	钴 Co(27)	158.4	12.0
铜 Cu(29)	154.18	镍 Ni(28)	148.8	15.8
钼 Mo(42)	71.07	锆 Zr(40)	68.9	3.0
银 Ag(47)	56.09	钯 Pd(46)	50.9	41.0

由表可知按 K_{α} 和 K 临界吸收波长的规律,一般总是选择比靶子元素低一至二个原子序数的元素作为滤色片材料。

吸收的 X 射线与物质的粒子作用又有二种效应。即



这里主要介绍与本章内容有关的 X 射线荧光和相干次生 X 射线产生的机理。

1. X 射线荧光发射

X 射线荧光产生的机理类似于图 1.1.2 所示特征 X 射线,不同之处是它以 X 射线为激发手段,而特征 X 射线以高速电子为激发源。当 X 射线和物质作用被吸收时,一部分与物质粒子产生非散射效应的 X 射线将粒子的 K 层电子以光电子形式击出,其空穴由 L 层电子填补并发射出 K_{α} 射线,这种射线称为荧光 X 射线。荧光 X 射线能量为 $\Delta E = E_K - E_L$,其能量小子激发的 X 射线能量。

不同元素的原子,其原子结构不相同,可以发射出不同波长的荧光 X 射线,据此可根据测得的 X 射线荧光波长,确定某一元素存在与否,并根据谱线强度测定物质中某元素含量。这就是 X 射线荧光光谱分析,我们将在本章 1.5 节详细予以讨论。

需要注意的是,当 L 层电子向 K 层空穴跃迁时,也可能是非辐射的跃迁过程,而这部分能量使核外与 L 层邻近的一个电子激发成自由电子,称为俄歇(Auger)电子的弛豫过程。原子在 X 射线激发下,这二个过程之间存在一定的竞争,对较重的元素,内层 K 空穴的充填以发射 X 射线荧光为主,因此在 X 射线荧光分析中多采用 K, L 系荧光。而俄歇过程将在第七章电子能谱详细讨论。

2. 相干次生 X 射线的产生

相干次生 X 射线的产生,起源于物质中电子在入射 X 射线的电磁场作用下吸收其能量作受迫振动,其振动频率和位相与入射 X 射线相同,因此,每一个电子(由于核的质量远大于电子,所以振幅很小,这种散射可忽略,故主要讨论电子)都是这种相干次生 X 射线的波源。它们可以发射出的具有和入射 X 射线相同位相和频率的相干次生 X 射线,而且是以电子为中心的球面波。

这种相干散射过程也可看做是入射 X 光子和电子作弹性碰撞的过程,次生 X 射线是碰撞后的 X 光子。由于是弹性碰撞,没有能量交换,所以散射 X 光子能量不变(即具有和入射线相同频率和位相),只改变方向(可能有多种方向,即球面波)。

这种发源于以各个电子为中心的相干次生 X 射线(球面波)会产生干涉现象。这就是产生 X 射线衍射的基础。这种干涉现象对固体的结构分析,特别是对具有周期性和对称性的晶体结构测定是非常有用的。

1.2 晶体结构的周期性与对称性

任何固体按其内部结构排列的有序程序可以分成两大类:晶体和无定型。前者是长程有序的,后者则不是。所谓长程有序是指固体中原子(或分子)在空间按一定方式周期性的重复排列。本节从这种有序排列的周期性和对称性出发来介绍晶体内部空间几何结构的规律。

1.2.1 结构周期性和点阵单位

1. 周期性和点阵

具有长程有序的晶体是由一些具有相同结构的单元在空间周期性重复排列而成的。一个具有周期性的结构总是包括两个基本要素:

(1)重复排列周期的方向和大小;

(2)周期性重复的内容,即结构单元,又称结构基元。

如果把周期性结构中的每个结构基元所在位置用一个抽象的几何点表示,这样一组周期性间隔的点列称为点阵。

点阵的严格定义是:“按连接点阵中任意两点的向量平移后能复原的一组点列称为点阵”。

因此点阵应该包含无限多个点阵点,并且每个点阵点都有相同的环境,这样才能保证它们通过平移后复原。

具有周期性结构的晶体,按上面方法可以抽提出点阵。这样的点阵应该是空间三维的,点阵所具有的平移后复原的特征反映了晶体周期性结构的重复周期的方向和大小,而每一个点阵点代表周期性重复的内容,即结构基元,因此晶体结构可简单表示为

$$\text{晶体结构} = \text{点阵} + \text{结构基元}$$

2. 点阵单位和晶胞

可以在晶体结构抽提出的三维空间点阵中选择三组互不平行的直线点阵(方向分别为 a, b 和 c),将空间点阵划分成相同形状和大小的空间格子,其中每个格子都是以向量 a, b 和 c 为边的平行六面体单位,这个单位称为点阵单位。向量长度 a, b, c 和夹角 α, β, γ 称为点阵参数。同样该空间格子也将晶体结构截成一个个包含等同内容的基本单位,这个基本单位就是晶胞。

因此晶胞也和点阵单位一样是一个以素向量 a, b, c 为边的平行六面体。晶胞包括二个基本要素:

(1)晶胞大小和形状,这和与它对应的点阵单位一样是由三个素向量长度 a, b, c 和它们的夹角 α, β, γ 所决定,也称为晶胞参数;

(2)晶胞的内容,即晶胞中的原子种类,数目及它们的空间位置。

整个晶体可由许多晶胞并置拼成或晶胞在 a, b, c 三个方向平移而得到,(就像由砖头砌成墙一样),因此掌握了晶胞,也就能了解整个晶体结构。

由于在三维空间点中选择三组互不平行的直线点阵的取法有许多种,这样点阵单位形状就

是很任意的。为了研究方便,约定这种 a, b, c 三个方向直线点阵取法要能使得到的点阵单位既有较高对称性,又是最简单的。选取原则和次序如下:

- (1) 对称性尽量高;
- (2) 相互夹角尽量为直角;
- (3) 点阵单位中点阵点尽量少。

选取后的点阵单位内只含一个点阵点的称为素单位,对应晶胞为素晶胞;反之,超过一个点阵点(往往出现在体心或面心位置)称为复单位,对应为复晶胞。

决定晶胞形状的三个基本向量 a, b, c 很自然地构成了晶体三维空间的一套坐标系,这些坐标方向也称为晶轴。晶胞中的原子的位置可以用它在三个晶轴上的投影(x, y, z)的值表示,其值均小于1,故称为分数坐标。例如平行六面体中心有一个原子,其分数坐标则为 $(1/2, 1/2, 1/2)$,若在 ab 面上的面心有一个原子,其分数坐标则是 $(1/2, 1/2, 0)$ 。

给出常见的 CsCl 晶体的晶胞参数 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 称为立方格子,格子内只有一个点阵点,是素单位,对应是素晶胞。结构基元就是 CsCl, Cl^- 和 Cs^+ 的分数坐标分别为

$$\begin{aligned}\text{Cl}^- & (0, 0, 0); \\ \text{Cs}^+ & (1/2, 1/2, 1/2)。\end{aligned}$$

NaCl 也是立方格子,但格子内有4个点阵点(8个顶点算一个点阵点 $[8 \times \frac{1}{8} = 1]$, 6个面心点算三个点阵点 $[6 \times \frac{1}{2} = 3]$), 是立方面心结构,所以是复单位,对应是复晶胞,每个晶胞含4个结构基元,每个结构基元含一个 Na^+ 和一个 Cl^- , 它们的分数坐标分别是:

$$\begin{aligned}\text{Cl}^- & : (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2); \\ \text{Na}^+ & : (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (0, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 1/2)。$$

同样金刚石也是立方晶胞,每个晶胞含4个点阵点,也是立方面心结构,晶胞内有8个碳原子,其中4个在点阵点位置,另外4个不在点阵点上,并与相邻点阵点相距 $\frac{1}{4}(a+b+c)$ 。分数坐标分别是:

$$\begin{aligned}& (0, 0, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0); \\ & (1/4, 1/4, 1/4), (1/4, 3/4, 3/4), (3/4, 1/4, 3/4), (3/4, 3/4, 1/4)。$$

1.2.2 结构对称性和晶系的划分

晶体结构除了具有周期性的特征外,还具有一定的对称性。晶体的对称性可用一组对称元素组成的对称元素系来描述,晶体所具有的对称元素系是对晶体进行分类的基础。

晶体结构也和分子结构一样存在四类对称性和相应对称元素,即旋转轴,反映面,旋转反轴和对称中心。这些对称元素同样存在于晶胞之中。由于晶体具有空间排列的周期性,所以晶体结构中一般不存在5次旋转轴和6次以上旋转轴。

由于晶体结构还存在平移对称性(即周期性结构),平移对称操作和前面四类操作(又称为点操作,即操作时图形中总有一点保持位置不变)相结合产生二类新的空间对称操作即螺旋轴和滑移反映,对应对称元素为螺旋轴和滑移面,由于前面四类对称性会影响晶胞的形状和晶体生成的外形,一般称为宏观对称性,后面的平移、螺旋旋转和滑移反映是反映晶体结构内部排列的,故常称为微观对称性。

1. 晶系划分和空间点阵型式

晶体结构可按它们所具有旋转对称元素的多少和轴次的高低分成七类,称为7大晶系,每个晶系有它自己的特征对称元素。所谓特征对称元素是晶体归入该晶系至少要具有的特征对称元素,表1.2.1按对称性由低到高列出了7个晶系的名称、特征和相应的特征对称元素。

表 1.2.1 7个晶系的划分和32晶体学点群

对称性	晶系	特征对称元素	晶胞类型	点阵型式	点群
低	三斜	无	$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P	$C_1, C_2 (2)$
	单斜	$\underline{2}$ 或 m	$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C	$C_2 (3) \quad C_s (4) \quad C_{2h} (5)$
	正交	二个互相垂直的 $\underline{m}$ 或三个互相垂直的 $\underline{2}$	$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F, C	$D_2 (6) \quad C_{2v} (7) \quad D_{2h} (8)$
中	四方	$\underline{4}$	$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I	$C_4 (9) \quad S_4 (10) \quad C_{4h} (11) \quad D_4 (12) \quad C_{4v} (13) \quad D_{2d} (14) \quad D_{4h} (15)$
	三方	$\underline{3}$	菱面体晶胞 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$ 六方晶胞 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$	R	$C_3 (16) \quad C_{3i} (17) \quad D_3 (18) \quad C_{3v} (19) \quad D_{3d} (20)$
	六方	$\underline{6}$	$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$	H	$C_6 (21) \quad C_{3h} (22) \quad C_{6h} (23) \quad D_6 (24) \quad C_{2v} (25) \quad D_{3h} (26) \quad D_{6h} (27)$
高	立方	$\underline{4} \underline{3}$ 在立方体的体对角线方向	$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, F, I	$T (28) \quad T_h (29) \quad O (30) \quad T_d (31) \quad O_h (32)$

根据对称性高低,七个晶系又分成三个晶族,其中立方晶系对称性最高,它有多多个高次轴(大于2次的轴),属于高级晶族;六方、四方和三方晶系次之,它们只有一个高次轴,属于中级晶族;正交、单斜和三斜又次之,没有高次轴,属于低级晶族。

由于晶胞是晶体结构中具有等同内容的基本单位,晶胞的外形也反映了晶体结构所具有的最基本的特征对称性,因此晶系的划分也可认为是根据晶胞的形状不同进行的分类。表1.2.1就反映了七个晶系和七种晶胞外形的一一对应关系。

属于每一晶系的点阵,根据单位是素单位和复单位的不同,又可分为一种或几种型式,称为空间点阵型式。例如立方晶系的点阵是具有立方体的点阵单位,但每种单位在不降低其对称性的前提下可能是素单位,或体心,或面心的复单位。因为体心和面心单位也完全满足立方晶系有4个3次轴的特征对称元素的要求。

因此立方晶系有三种点阵型式:简单立方(P)、体心立方(I)和面心立方(F)。点阵单位型式常以P(Primitiv)表示简单的,F(Flächenzentriert)表示面心,I(Innenzentriert)表示体心,以及以A,B,C分别表示在a,b,c方向的侧心和底心。同理四方晶系只有简单P和体心两种点阵型式,因为四方面心可以由更小的四方体心代替;正交晶系最丰富,四种点阵型式P,I,F,C(或称A,B)都有;单斜晶系只有P和C两种;而六方、三方和三斜晶系都只有素单位,习惯上它们的点

阵型式分别记为 H, R, P。于是七个晶系共有十四种空间点阵型式。由于这些点阵型式是由布拉维(A. Bravais)在 1866 年推得的, 所以常称为“布拉维点阵”。表 1.2.1 也列出了它与七个晶系的关系。

2. 对称性组合和 32 点群

晶体的理想外形及其宏观观察中所表现的对称性称为宏观对称性。晶体的宏观对称性是以其微观对称性为基础的, 所以晶体宏观对称性中的对称元素一定和结构中微观对称元素方向一致, 即平行。包含平移动作的螺旋轴、滑移面等在宏观对称性中表现为旋转轴和镜面。

于是晶体外形和宏观观察中表现出的对称元素只有旋转轴 C_n 和镜面 σ 二类, 其中旋转轴的轴次由于周期性限制只有 1 次、2 次、3 次、4 次和 6 次轴即 C_1, C_2, C_3, C_4 和 C_6 。旋转操作和镜面操作的组合也只有 $C_2\sigma_h = S_2 = I$ 和 $C_4\sigma_h = S_4$ 是独立的。

因此, 晶体中独立的宏观对称元素共计八种 $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, \sigma, I, S_4$ 。这些对称操作都是点操作, 所以当晶体具有一个以上宏观对称元素时, 这些对称元素一定通过一个公共点。

这八种对称元素通过公共点的组合共有 32 种方式, 称为晶体学中的 32 点群。表 6.2.2 列出八种对称元素组合出 32 个点群的具体关系, 其中第一列为只有旋转轴的组方式共 11 种, 其他都是它们再和 σ, I 或 S_4 进一步组合的方式, 括号中表示重复出现的组合方式, 表中不重复的组合方式共 32 种, 即 32 点群。表中点群符号称为熊夫里斯符号。

表 1.2.2 晶体中的 32 点群

C_n	I	σ_h	σ_v	σ_d	S_4
C_1	$S_2 = C_2$	$C_{1h} = C_1$	$(C_{1v} = C_1)$		S_4
C_2	C_{2h}	(C_{2h})	C_{2v}		
C_n	I	σ_h	σ_v	σ_d	S_4
C_3	$S_4 = C_{2i}$	C_{3h}	C_{3v}		
C_4	C_{4h}	(C_{4h})	C_{4v}		
C_6	C_{6h}	(C_{6h})	C_{2v}		
D_2	D_{2h}	(D_{2h})	(D_{2h})	D_{2d}	
D_3	D_{3d}	D_{3h}	(D_{3h})	(D_{3d})	
D_4	D_{4h}	(D_{4h})	(D_{4h})		
D_6	D_{6h}	(D_{6h})	(D_{6h})		
T	T_h	(T_h)	(T_h)	T_d	(T_d)
O	O_h	(O_h)	(O_h)	(O_h)	

晶体的宏观对称类型 32 点群就晶体对称性而言(即包含特征对称元素的多少)分属七个晶系。因此某些属于不同点群的晶体都含有相同的特征对称元素, 仍属同一晶系。例如 O_h, O, T_d, T_h 和 T 五个点群都有 4 个 3 次轴, 故同属立方晶系。32 点群和七个晶系的关系列于表 1.2.1。

1.2.3 晶面的表示方法

晶体的空间点阵可划分为一簇平行而等间距的平面点阵, 这种平面点阵又有许多种划分方

法,而晶体外形中的每个晶面必然和其中一簇平面点阵平行。这种点阵平面之间的距离又是晶体结构中的重要结构参数,由它们同样可得到晶体三维结构信息。因此如何标记这种点阵平面及测量和求算点阵平面间距,就显得相当重要。

1. 晶面指标

为了描述和标记这种晶面和点阵平面,一般采用密勒(Miller)提出的方法。即采用晶面(或点阵平面)在三个晶轴上的倒易截数的互质整数之比(h^* , k^* , l^*)来标记该晶面,其中 h^* , k^* , l^* 称为晶面指标或密勒指数(Miller Index)。

例如,某点阵平面与 a, b, c 轴相交于 N_1, N_2, N_3 三点,其截距长分别为 ra, sb, tc ,所以截数是 r, s, t ,此截数之比也能反映该平面的方向,但当该平面和晶轴(a ,或 b ,或 c)平行时,截数就会出现无穷大,为了避免在晶面标记中出现无穷大的记号,故采用截数的倒数之比,即 $\frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t}$, (称为倒易截数之比)作为晶面的指标。

由于点阵的特征,截数 r, s, t 都是整数,所以其倒易截数之比一定可以化为互质的整数之比,即 $\frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t} = h^* : k^* : l^*$ 。

例如 N_1, N_2 和 N_3 三点的截数分别是2, 2, 3, 而 $\frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t} = \frac{1}{2} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} = 3 : 3 : 2$,该平面的晶面指标是(3, 3, 2)。同样给出晶体结构中常见的(100), (110)和(111)面在三维点阵中的取向关系。图中还给出一些和 c 轴平行的晶面在 ab 平面投影的取向,这些平面指标的特点是第3位上全是0,如果在某一晶轴上的截数是负值,则在晶面指标中用数字上加一横表示,例如($\bar{1}\bar{1}0$)面。

晶面指标中一个非常有用的特性应该记住,就是指数绝对值越小,晶面越接近于平行对应的轴。例如 h 越小越接近平行于 a 轴。当 $h^* = 0$ 时就平行于 a 轴,同样($h^* 0 l^*$)而平行于 b 轴, ($h^* k^* 0$)面平行于 c 轴。

2. 晶面距离

平面点阵簇中,相邻两个平面的间距常用 d 表示,称为晶面间距。密勒指数对表示晶面间距是非常有用的。已知点阵参数 a, b, c 和 α, β, γ 以及晶面指标(h^*, k^*, l^*),利用解析几何知识可以严格计算晶面间距。例如正方格子中($h^* k^* 0$)面间距 $d_{h^* k^* 0}$ 有关系:

$$\frac{1}{d_{h^* k^* 0}^2} = \frac{h^{*2} + k^{*2}}{a^2}$$

即

$$d_{h^* k^* 0} = \frac{a}{(h^{*2} + k^{*2})^{1/2}} \quad (1.2.1)$$

推广到三维立方点阵,则晶面间距计算公式为:

$$\frac{1}{d_{h^* k^* l^*}^2} = \frac{h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}}{a^2}$$

即

$$d_{h^* k^* l^*} = \frac{a}{(h^{*2} + k^{*2} + l^{*2})^{1/2}} \quad (1.2.2)$$

再推广到一般正交点阵, $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 则有关系:

$$\frac{1}{d_{h^* k^* l^*}^2} = \frac{h^{*2}}{a^2} + \frac{k^{*2}}{b^2} + \frac{l^{*2}}{c^2}$$

即

$$d_{hkl} = \frac{1}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)^{1/2}} \quad (1.2.3)$$

由上面公式可见,晶面指标的绝对值越大的晶面其间距越小,从而点阵平面上的点阵点密度也越小。在晶体实际生长过程中,这种平面长得很快,所以很容易消失。由此在实际晶体的外形上稳定晶面的指数 h^* , k^* , l^* 很少有大于5的。

1.3 X射线单晶衍射法

晶体具有周期性的点阵结构,而且其点阵常数和X射线的波长在同一个数量级范围(10^{-10}m),这样诸原子或电子间产生的次级X射线就会相互干涉,可将这种干涉分成两大类:

1. 由点阵周期性相联系的晶胞或结构基元产生的次生X射线在空间给定的方向有确定的光程差 Δ ,在 Δ 等于波长整数倍的方向,各次生波之间有最大加强,这种现象称为衍射。次生波加强的方向就是衍射方向。而衍射方向是由结构周期性(即晶胞的形状和大小)所决定。因此,测定衍射方向可以决定晶胞的形状和大小。

2. 晶胞内非周期性分布的原子和电子的次生X射线也会产生干涉,这种干涉作用决定衍射强度。因此,通过衍射强度的测定可确定晶胞内原子的分布。

1.3.1 衍射方向和晶胞参数

决定衍射方向和晶胞参数(晶胞形状和大小)之间关系的方程有两个:劳埃方程和布拉格(Bragg)方程。两个方程讨论的出发点不同(前者是从组成晶体点阵结构的直线点阵出发考虑,后者是从平面点阵考虑),但最后效果是一致的。

1. 劳埃方程

设有一周期为 a 的直线点阵,如所示。X射线入射方向 S_0 与直线点阵交角为 α_0 ,若在与直线点阵夹角为 α 的 S 方向发生衍射,则二相邻点阵点散射的次生波的光程差 Δ 必定是波长整数倍,即

$$\begin{aligned} \Delta &= OA - PB = a \cos \alpha - a \cos \alpha_0 \\ &= a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda \end{aligned} \quad (1.3.1)$$

式中: h ——整数。

设 S_0 和 S 分别是入射和衍射方向单位向量,上式可表示为

$$\Delta = a \cdot S - a \cdot S_0 = h\lambda \quad (1.3.2)$$

此方程规定了衍射方向 S 与入射方向 S_0 及点阵周期 a 的关系,即衍射条件。由于次生X射线是球面波,因此满足衍射条件的衍射方向不是一条直线,而是一个以 a 为轴以 α 为交角的圆锥面。不同整数 h 对应不同 α 值,就得到不同锥面。图给出 $h = 0, \pm 1, \pm 2$ 等几个表示衍射方向的圆锥面。

将(1.3.1)和1.3.2)式推广到三维空间点阵,取空间三组互不平行的直线点阵方向分别平行于晶胞单位矢量 a, b, c ,入射方向 S_0 和衍射方向 S 与 a, b, c 的夹角分别为 $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ 和 α, β, γ 。于是得到衍射方向 S 同时满足 a, b, c 三组直线点阵的衍射条件是

$$a \cdot (S - S_0) = h\lambda \quad a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda$$

$$\begin{aligned} b \cdot (S - S_0) &= h\lambda \text{ 或 } b(\cos\beta - \cos\beta_0) = h\lambda \\ c \cdot (S - S_0) &= l\lambda \quad c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda \end{aligned} \quad (1.3.3)$$

这个方程组称为劳埃方程,其中 h, k, l 为整数。这组整数 h, k, l 的值决定了晶体的衍射方向 S ,所以称为衍射指标。

称此衍射为 h, k, l 衍射。衍射指标 h, k, l 的整数性决定了衍射方向的分立性,即只有在空间某些方向才会出现衍射。这些方向就是围绕 a, b, c 三轴并且满足一维衍射条件的圆锥面的交线方向。

虽然劳埃方程是从三组互不平行的直线点阵组出发得到的衍射条件,但它适用于整个三维空间点阵。就是说只要满足劳埃方程,三维点阵中任意两点的次生波在 S 方向上的光程差 Δ 必是波长整数倍(即产生衍射)。这结果可简证如下:因为联系任意两点阵点的向量属于平移群

$$T_{m,n,p} = ma + nb + pc,$$

此两点的光程差是:

$$\begin{aligned} \Delta &= T_{m,n,p} \cdot (S - S_0) \\ &= ma \cdot (S - S_0) + nb \cdot (S - S_0) + pc \cdot (S - S_0) \\ &= mh\lambda + nk\lambda + pl\lambda \\ &= (mh + nk + pl)\lambda \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

由于 m, n, p 和 h, k, l 都是整数,故 Δ 必是波长整数倍。因此劳埃方程是决定晶体衍射方向的基本方程。同样,可利用劳埃方程,通过实验得来的晶体衍射方向求得晶胞的参数 a, b, c 。具体做法放在实验方法部分详细讨论。

布拉格方程

对于三个素向量为 a, b, c 的空间点阵,根据晶面指标定义和解析几何知识可知晶面指标为 h^*, k^*, l^* 的平面点阵组满足方程

$$h^*x + k^*y + l^*z = N \quad (1.3.5)$$

式中: x, y, z ——点阵点在 a, b, c 方向的坐标;

N ——整数。

通过坐标原点 $O(0, 0, 0)$ 的平面对应 $N = 0$,相邻的面 N 值相差 ± 1 。对于 h, k, l ($h = nh^*, k = nk^*, l = nl^*$)衍射,具有确定 N 值的平面上任何一点 $P(x, y, z)$ 与原点 O 的光程差是

$$\begin{aligned} \Delta &= OP \cdot (S - S_0) \\ &= (Xa + Yb + Zc) \cdot (S - S_0) \\ &= xa(S - S_0) + yb(S - S_0) + zc(S - S_0) \end{aligned}$$

根据劳埃方程(1.3.3),上式变为

$$\begin{aligned} \Delta &= xh\lambda + yk\lambda + zl\lambda \\ &= xnh^*\lambda + ynk^*\lambda + znl^*\lambda \\ &= n\lambda(h^*x + k^*y + l^*z) \end{aligned} \quad (1.3.6)$$

再利用(1.3.5)式代入上式得光程差 Δ 为

$$\Delta = nN\lambda \quad (1.3.7)$$

由于光程差仅与 N 有关,该点阵平面上所有点具有相同确定的 N 值,所以到原点 O 光程差相同,因此 h^*, k^*, l^* 平面点阵对于 $h = nh^*, k = nk^*, l = nl^*$ 的衍射具有等程面的特征。

由于是等程面,所以平面上任意两点 P, Q 的光程差都为零。设此两点组成的平移向量为 PQ ,即有

$$\Delta = PQ \cdot (S - S_0) = 0 \quad (1.3.8)$$

式中说明了向量 $(S - S_0)$ 和 PQ 互相垂直。

由于 $(S - S_0)$ 垂直于平面上的任意向量 PQ ,所以它必垂直此平面。由图1.3.2可见,由于 $S - S_0$ 垂直点阵平面,且 $S - S_0$ 与 S 和 S_0 共面,又因 S 和 S_0 是单位向量,所以 $(S - S_0)$ 与 S 和 S_0 夹角相等。这样 S 和 S_0 与 h^*, k^*, l^* 平面的夹角 θ 也相等。因此,对于 hkl 衍射, $h^*k^*l^*$ 面相当于反射面。

根据上面结论,立刻可以得到对于 hkl 衍射,相邻的 $h^*k^*l^*$ 平面的光程差 Δ 可见

$$\begin{aligned} \Delta &= MB + BM \\ &= 2d_{h^*k^*l^*} \sin\theta_{hkl} \\ &= 2d_{h^*k^*l^*} \sin\theta_{h^*k^*l^*} \end{aligned} \quad (1.3.9)$$

由(1.3.7)式可知,第 N 个点阵面与原点光程差是 $nN\lambda$,相邻的第 $N+1$ 平面则是 $n(N+1)\lambda$,因而它们之间的光程差 Δ 是

$$\Delta = n(N+1)\lambda - nN\lambda = n\lambda \quad (1.3.10)$$

联合(1.3.9)和(1.3.10)式得

$$2d_{h^*k^*l^*} \sin\theta_{h^*k^*l^*} = n\lambda \quad (1.3.11)$$

这就是布拉格方程,常简写成

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (1.3.12)$$

类似简单的反射公式。

此时使用布拉格方程特别要注意把衍射看成反射的条件。布拉格方程(1.3.11)的下标给出了方程明确的物理意义,即对于 nh^*, nk^*, nl^* (即 h, k, l)衍射,只有 h^*, k^*, l^* 晶面才类似于反射面和等程面,而相邻面的光程差是 $n\lambda$, $d_{h^*k^*l^*}$ 是晶面距离, n 取整数,又可称为衍射级数。

例如110晶面,可对110,220,330衍射做出反射,其衍射级数分别是1,2,3。由于 $\sin\theta \leq 1$,而 λ 和 d 有接近的数量级,所以

$$n = \frac{2d \sin\theta}{\lambda} \leq \frac{2d}{\lambda},$$

一般只有有限几个值,对 d 越小的晶面, n 可取值也较少,有的甚至没有。布拉格方程联系着衍射方向和晶面间距 d 的关系。由晶体结构可知晶面间距 d 和晶胞参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 有关。例如对 α, β, γ 都为 90° 的正交晶系,根据几何关系可知

$$d_{h^*k^*l^*} = \frac{1}{\sqrt{(h^*/a)^2 + (k^*/b)^2 + (l^*/c)^2}} \quad (1.3.13)$$

若是立方晶系 $a = b = c$,则

$$d_{h^*k^*l^*} = \frac{1}{\sqrt{h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}}} \quad (1.3.14)$$

所以布拉格方程和劳埃方程一样能决定衍射方向与晶胞大小和形状的关系。

1.3.2 衍射强度和晶胞内原子分布

1. 原子散射强度:

当强度为 I_0 的入射X射线贯穿物质时,它的电磁波产生的电磁场使物质原子中的原子核和电子都处于被迫振动的状态,由于核的质量比电子质量大得多,所以可以忽略核的振动,振动着