



基于光谱技术的寒地水稻 稻瘟病害分析及机理研究

JIYU GUANGPUJISHU DE HANDISHUIDAO
DAOWENBINGHAIFENXI JI JILYANJIU

尚廷义 谭 峰 田芳明 著

HEUP 哈尔滨工程大学出版社

基于光谱技术的寒地水稻 稻瘟病害分析及机理研究

尚廷义 谭 峰 田芳明 著

 哈尔滨工程大学出版社

内 容 简 介

本书首先对光谱技术的用途和国内外发展现状进行了介绍,在此基础上从理论组成和实践深入两个部分来介绍如何使用光谱技术对水稻稻瘟病进行分析。全书共分为十一章,较为系统地对光谱学一般知识、光谱分析理论基础和国内外研究、寒地水稻稻瘟病原理及如何使用近红外光谱和拉曼光谱分析来进行水稻稻瘟病的诊断这几方面的内容进行了介绍。

本书是一本将基础性原理与光谱的实践检测相结合的产物,旨在从最基本的理论解决现实问题,以达到检测精确的效果,同时也为光谱学的深入研究打下基础,可作为光谱学和稻瘟病检测人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

基于光谱技术的寒地水稻稻瘟病害分析及机理研究/
谭峰,尚廷义,田芳明著. —哈尔滨:哈尔滨工程大学
出版社,2016.6

ISBN 978 - 7 - 5661 - 1306 - 1

I. ①基… II. ①谭… ②尚… ③田… III. ①水稻—
病理学—研究 IV. ①S435.111.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 161875 号

选题策划 刘凯元
责任编辑 张忠远 付梦婷
封面设计 恒润设计

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451 - 82519328
传 真 0451 - 82519699
经 销 新华书店
印 刷 黑龙江龙江传媒有限责任公司
开 本 787 mm × 1092 mm 1/16
印 张 15.75
字 数 340 千字
版 次 2016 年 6 月第 1 版
印 次 2016 年 6 月第 1 次印刷
定 价 35.00 元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前言

水稻耕作历史悠久,是我国主要的粮食作物之一。寒地水稻指东北地区所产的水稻,一般为单季晚稻品种。稻瘟病是寒地水稻的重要病害之一,每年均有发生,稻瘟流行的年份将减产 10% ~ 20%,严重时甚至会减产 40% ~ 50%。近年来为了提高水稻品质,农民大量种植优质品种,造成了品种的单一性;同时,因为施用氮肥的增加,也使稻瘟病发病逐年严重。虽然黑龙江垦区内稻谷的种植面积相对较小,但因其人口少,产量潜力大,米质优,商品率高,已经成为我国重要的商品粮基地。垦区每年遭遇病虫害的面积巨大,给农民和国家造成了巨大的损失。而要更好地稳定东北水稻产量,来建设绿色有机稻谷基地,就需要依靠科技进步来解决水稻种植的发展瓶颈。

因稻瘟病是影响水稻稳产、高产的主要病害之一,研究水稻稻瘟病内部的发病机理以及研究对水稻结构破坏的机理一直是许多研究工作者的主要方向。基于国内外在拉曼光谱和近红外光谱方面的研究成果,本书以水稻为对象进行了详细深入的研究。为了从光谱的角度和手段来了解稻瘟病菌群及发病植株被菌群破坏后的有机结构特征,本书采集了寒地水稻植株发病后的稻粒、秸秆以及稻叶片的光谱;其中包括近红外光谱和拉曼光谱两个部分。稻瘟病菌是引起水稻重要病害的病原菌,从稻瘟病不同程度发病的状态进行分析,是研究植株一般病害侵染及病害进展情况的有效途径,也是解决水稻病害困扰和摸清稻瘟病发病规律的好方法。

本书分为理论组成部分和实践深入两个部分。理论组成部分从基本的物理理论出发,阐述了光的波粒二象性和电磁本质;在物质方面则阐述了物质结构,并分别从物质的晶体组成方面、能级结构方面对物质所具有的能带结构以及光学性质这几个方面进行分析。在关于光与物质相互作用方面中,阐述了光的吸收和发射,通过爱因斯坦关于光与物质的相

互作用形式以前其相关的辐射理论,引入了吸收截面等光学参数,并利用量子力学理论阐述了光的微扰理论,包括简并模式与非简并模式下的一级微扰理论和含时微扰理论;在光谱应用方面,本书阐述了多种光谱的产生机理,并且将其与物质的结构和形态结合起来。本书的实践深入部分则是在充分理解光与物质之间的关系基础上,应用光谱学相关知识,将物质结构与光谱联系起来,再将光谱与病害联系起来,最终分析得到因病害侵染造成的水稻有机结构的变化与光谱特别是拉曼光谱之间的联系,探索了拉曼光谱与稻瘟病害检测之间的规律,进一步研究稻瘟病害的光谱检测机理。其具体内容包括近红外光谱法的寒地水稻稻瘟病检测技术研究,寒地水稻拉曼光谱法分析技术;利用拉曼光谱法对稻瘟病植株基团拉曼特征频率的指认,利用拉曼光谱技术分析水稻叶片、籽粒的物质结构特征,并利用拉曼光谱分析蛋白质的主链结构和二级构象,最终分析出拉曼光谱特征与稻瘟病害的关系,深入研究了拉曼光谱技术对稻瘟病害的诊断机理。

本书将基础性原理与光谱的实践检测相结合,旨在从最基本的理论解决现实问题,以达到检测精确的效果,同时也为光谱学的深入研究打下基础。第1章、第2章、第3章、第4.1节、4.2节为黑龙江八一农垦大学尚廷义撰写;第4.3节、4.4节、4.6节、第5章至第9章、第11章为黑龙江八一农垦大学谭峰撰写;第4.5节、第10章为黑龙江八一农垦大学田芳明撰写。

本书在编写和出版中,得到了国家科技支撑计划项目(2014BAD06B01)、黑龙江省自然科学基金项目(F201329)和黑龙江八一农垦大学博士启动基金(XDB2013-18)等项目的支持,同时,黑龙江八一农垦大学汪春教授提出了许多建设性意见并给予了很大帮助。在此对给予帮助的各位领导和同仁深表感谢!但由于作者水平有限,不可避免会出现很多缺点和不足,望各位读者在阅读的同时提出宝贵意见和建议。

著者

2016年3月

目 录

第 1 章 光谱学一般知识	1
1.1 散射分析方法简介	1
1.2 光的电磁性质	2
1.3 光学常数	5
1.4 固体的能带结构	6
1.5 激光——拉曼光谱使用的光源	15
1.6 激光器的分类	16
第 2 章 经典与量子光散射理论	19
2.1 粒子碰撞与散射概述	19
2.2 爱因斯坦的辐射理论	23
2.3 辐射微扰理论初步	25
2.4 光的吸收与发射	33
第 3 章 分子光谱理论	37
3.1 光谱的分类及分子的运动	37
3.2 不同波段的红外光谱法	41
3.3 色散经典理论	46
3.4 原子能级结构与光谱特征	49
3.5 分子的特征光谱	53
第 4 章 作物拉曼及近红外光谱分析理论	63
4.1 作物细胞结构与稻瘟病真菌致病过程	63
4.2 作物近红外光谱分析的理论基础	70

4.3	作物拉曼光谱分析的理论基础	75
4.4	红外及拉曼光谱计算原理	81
4.5	光谱分析化学计量学方法	84
4.6	本章小结	131
第5章	寒地水稻的光谱研究内容简述	132
5.1	寒地水稻及稻瘟病背景	132
5.2	光谱国内外研究进展	133
5.3	研究目的和意义	137
5.4	研究的主要内容	137
5.5	研究方法	140
第6章	寒地水稻近红外光谱分析技术研究	141
6.1	近红外光谱仪器简介	141
6.2	基于近红外光谱的寒地水稻稻瘟病检测数据分析	142
6.3	本章小结	147
第7章	寒地水稻拉曼光谱分析技术研究	148
7.1	拉曼光谱仪工作原理	148
7.2	稻瘟病植株拉曼光谱特征研究	152
7.3	稻瘟病害影响下的特征频率偏移研究	161
7.4	本章小结	165
第8章	水稻叶片有机结构及拉曼光谱分析	166
8.1	细胞中重要成分及拉曼光谱分析	166
8.2	水稻蛋白质的主链构象与二级结构定量估计	168
8.3	水稻核蛋白及遗传物质的二级结构定量估计	173
8.4	本章小结	176
第9章	寒地水稻稻瘟病害早期诊断的光谱方法研究	177
9.1	相关性及散射截面与稻瘟病害关系的研究	177
9.2	基于相关性分析的稻瘟病害早期诊断方法研究	182
9.3	本章小结	187

第 10 章 寒地水稻稻瘟病害早期诊断的化学计量学方法研究	188
10.1 样本获取.....	188
10.2 样本预处理.....	190
10.3 PCA 方法提取主成分	193
10.4 SPA 方法提取特征波长.....	198
10.5 LS - SVM 病害鉴别研究	200
10.6 K - S 算法划分子集	202
10.7 程序及相关处理.....	203
10.8 本章小结.....	229
第 11 章 结论与展望	230
11.1 结论.....	230
11.2 展望.....	232
附录 GB/T 15790—2009	234
参考文献	236

第 1 章 光谱学一般知识

1.1 散射分析方法简介

1.1.1 散射的定义

在光学性质均匀的介质中或两种折射率不同的均匀介质的界面上,光的直射、反射和折射,都仅限于在特定的一些方向上,而在其他方向光强则为零,因此若沿光束的侧向观察无法见到光,但是当光束通过光学性质不均匀的物质时,从侧向却可以看到光,这种现象叫作光的散射。

1.1.2 散射分析方法

散射理论表明,由于衍射作用,小于 90° 的散射光强分布主要与散射体的大小有较大关系,而大于 90° 的散射则主要与散射体的介电常数有关。许多研究者利用多种数学方法完成从散射光中分离物质结构以丰富信息。其中用得较多的散射分析方法有三种。

1. 多角度散射法

多角度散射法即采用同心圆环光电探测器从不同角度得到散射体的散射形式,在同一坐标系中采用数学集聚算法(Mathematical Clustering Algorithm)来确定散射体分类。

2. 散射强度曲线法

这种方法是基于 Mie 散射理论而进行分析的分析方法。它以一定波长的激光光束照射悬浮液中的颗粒,在全部散射角度范围内测得散射光强的角度分布后,利用所得散射强度分布图与 Mie 散射图形的对比分析得到散射体颗粒大小,同时利用极大和极小值角度位置得到折射率信息。

这种方法最大的缺点是对散射体粒径大小有限制。

3. 多向散射法

多向散射法是通过测量光线前向散射、后向散射和侧向散射的数据,对散射体进行分类和计数。这种方法已经被用于人体周围血液中的淋巴细胞、单核细胞和粒细胞的区分。

除了以上三种方法,还有研究者在以上方法的基础上进行了改进,如两角度强度比值法、 90° 散射法等。

1.1.3 理论散射模型

物质的散射分四类,即物质粒子的边缘的衍射,由于物质及其周围介质不同折射率引起的折射,不同光学边界面的反射和物质的吸收所造成的二次辐射。

不同的散射理论也适用于不同的模型。如瑞利散射不能用于生物细胞的检测,因为瑞利散射只适用于与入射光波长相比拟的粒子检测;而米氏散射理论就适用于任何走私和折射率大小的球形颗粒,所以在实际应用中要将其所要分析的物质看作是球形结构,且为各向同性球体的弹性散射。

生物细胞的弹性光散射也具有各种不同模型,其中最简单的是二维不透光的圆盘模型。因光照射到宏观物体上后,在其后面形成的是二维阴影,所以可以在生物细胞的散射分析中,将它看作是二维的不透光圆盘。令该圆盘的法线与入射光方向平行,所有穿过圆盘的光线都被吸收;而通过圆盘边缘的光则被衍射,整个细胞和细胞核的折射、反射及细胞核的衍射都忽略不计。

若用一个均匀介质球模型作为理论模型,则可以更加深入分析细胞边缘的衍射和细胞表面的反射与折射。因为这种模型的光散射除了用于描述细胞的大小,还可以反映细胞的平均折射率。1972年,Kerker等人提出一种镀膜球模型。在这种模型中,当生物细胞相对折射率接近于1时,可以考虑使用 Rayleigh - Debye - Gans 近似式。1986年,Sloot等人通过改进的 RDG 近似式的形状因子,给出了一个球壳模型的弹性光散射。

虽然镀膜球模型最能代表生物细胞,但从细胞形态学的角度来说,细胞的形态多种多样,且四细胞内在结构、自身表面张力及细胞的生理机能等原因,其光学散射结构不是理想的球形结构,所以不能将镀膜球模型套用在所有情况上。

1.2 光的电磁性质

1.2.1 麦克斯韦电磁方程及其边界条件

自20世纪麦克斯韦提出光的电磁说后,关于光的电磁理论研究便得到了学者们的广泛关注。而光的电场强度和磁场强度满足麦克斯韦方程组,即

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}\end{aligned}\quad (1-1)$$



式中, $\mathbf{E}, \mathbf{B}, \mathbf{H}, \mathbf{D}$ 分别为光的电场强度、磁感应强度、磁场强度和电位移矢量。

在向各同性介质中传播时, 电磁波的以上四个参量之间存在相互关系, 称为介质的本构关系式:

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \varepsilon \mathbf{E} \\ \mathbf{B} &= \mu \mathbf{H} \\ \mathbf{J} &= \sigma \mathbf{E} \end{aligned} \quad (1-2)$$

式中, ε, μ 和 σ 表示介质的介电常数、磁导率和电导率。

1.2.2 光在介质中的吸收

由式(1-1)可以得到光在介质中传播时的波动方程为

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{E} - \mu\sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} - \varepsilon\mu \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{H} - \mu\sigma \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} - \varepsilon\mu \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = 0 \end{cases} \quad (1-3)$$

电场强度和磁场强度是时间和空间坐标的函数, 可以写为 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 和 $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ 。在耗散介质中, 电导率不为零, 而非耗散介质中的电导率为零。所以上述波动方程在两种介质中所对应的波动方程也具有各自不同的形式。对于角频率为 ω ($\omega = 2\pi\nu$) 的单色光来说, 电场强度的磁场强度是时谐的, 即

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \\ \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{H}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (1-4)$$

非耗散介质中的波动方程为

$$\begin{cases} \nabla^2 \mathbf{E} + \omega^2 \varepsilon\mu \mathbf{E} = 0 \\ \nabla^2 \mathbf{H} + \omega^2 \varepsilon\mu \mathbf{H} = 0 \end{cases} \quad (1-5)$$

耗散介质中的波动方程为

$$\begin{cases} \nabla^2 \mathbf{E} + (i\omega\mu\sigma + \omega^2 \varepsilon\mu) \mathbf{E} = 0 \\ \nabla^2 \mathbf{H} + (i\omega\mu\sigma + \omega^2 \varepsilon\mu) \mathbf{H} = 0 \end{cases} \quad (1-6)$$

从式(1-5)和式(1-6)中可以看出, 虽然两个方程组中的某些参数不同, 但是它们属于同一类微分方程, 即它们的解的差异主要体现在相关参数上, 格式是类似的。而此参数的差异也体现了物质对于光的吸收作用。

值得注意的是, 现实生活中的透光介质并不是完全对光不产生吸收, 即现实中的介质严格来讲皆可视作耗散介质。同时, 某些介质对于光的吸收很弱, 在近似处理过程中可以作为非耗散介质近似求解。

对于频率为 ν 的单色光, 角频率为 $\omega = 2\pi\nu$, 其代表光波的电场强度与磁场强度的复数

形式为

$$\begin{aligned} E(\mathbf{r}, t) &= E(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \\ H(\mathbf{r}, t) &= H(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (1-7)$$

对于耗散介质,其波数对应是复数 $k = \sqrt{(i\omega\mu\sigma + \omega^2\varepsilon\mu)} = \alpha + \beta i$,其电场与磁场强度表示为

$$\begin{aligned} E &= E_0 e^{-\beta x} e^{i\alpha x} \\ H &= H_0 e^{-\beta x} e^{i\alpha x} \end{aligned} \quad (1-8)$$

从式(1-8)中可以看出,光在耗散介质中的振幅以指数为 β 的自然指数方式衰减,光强度与电矢量振幅的平方成正比,则光强度在耗散介质中为 $I = I_0 e^{-2\beta x} = I_0 e^{-\tau x}$,其中 τ 为介质的浊度。

1.2.3 光偏振特性

光是一种电磁波,它由变化的磁场与电场组成。因为电场强度和磁场强度都是矢量,且都具有方向性,所以光也可以分为不同形式的偏振光,主要分为线偏振光、部分偏振光、圆偏振光和椭圆偏振光几类。由于光与物质相互作用时主要是以电场强度影响物质中的电子的运动状态,所以通常以电场强度 E 的偏振方向作为光的偏振方向。

若在光的传播过程中只包含一种振动,且其振动方向始终保持在同一平面内,这种光即被称为线偏振光或平面偏振光。若光波包含一切可能方向的电场横向振动,但不同方向上的振幅不等,在两个互相垂直的方向上振幅具有最大值和最小值,这种光则被称为部分偏振光。当光线从空气射入介质时,布儒斯特角的正切值等于介质的折射率 n 。因为介质的折射率与光波长有关,所以穿过同样的介质时,布儒斯特角的大小也与光波有关。若在光的传播过程中,空间每个点的电矢量均以光线为轴做旋转运动,且电矢量端点描出的是椭圆轨迹,这种光即被称为椭圆偏振光。迎着光线方向看,其电矢量顺时针旋转的称为右旋椭圆偏振光,逆时针旋转的称为左旋椭圆偏振光。椭圆偏振光中的旋转电矢量是由两个频率相同、振动方向互相垂直、有固定相位差的电矢量振动合成的结果。旋转电矢量端点描出圆轨迹的光称为圆偏振光,是椭圆偏振光的特殊情况。在观察的时间段中平均后,圆偏振光的数据看似与自然光相同,但是圆偏振光的偏振方向是按一定规律变化的,而自然偏振方向变化是随机且没有规律的。



1.3 光学常数

为了描述光散射中的各种光学过程,引入反射率 R 、吸收率 A 和透过率 T 。反射率的定义为反射光功率与入射光功率的比值;吸收率定义为吸收光功率与入射光功率的比值;透过率定义为透射光功率与入射光功率的比值。因为光在物质中传播有且只有这三种形式,根据能量守恒有

$$A + T + R = 1 \quad (1-9)$$

在实验中会发现光在固体中传播时其强度一般会发生衰减,且以指数形式进行衰减。从微积分推导可以得到光在物质中传播一段距离 z 后,光强度 I 的变化规律为

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad (1-10)$$

此规律在很早已经被证明,即比尔-朗伯定律。这里的 α 称为吸收系数,表示光在传播距离为 $d = 1/\alpha$ 时,光强度衰减到原来的 $1/e$ 。

如前所述,散射引起的衰减仍然遵从朗伯定律,即

$$I = I_0 e^{-N\sigma_s z} \quad (1-11)$$

式中, N 表示散射粒子数密度, σ_s 称为散射截面。在散射中的衰减系数 $\alpha = N\sigma_s$ 。为方便描述介质对光的宏观光学性质,引入复折射率、相对介电常数、极化率和光电导率的概念。

1.3.1 复折射率 $\tilde{n}$

复折射率与我们平时所说的折射率具有相似性质,但是数学表达上它是复数形式。它可以表述为

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (1-12)$$

其中的实部即为折射率;虚部 κ 称为消光系数,它与光在介质中的吸收相联系。将理想介质中的折射率换为耗散介质的复折射率即可求得复折射率中的波矢量,即

$$\tilde{k} = \tilde{n} \frac{\omega}{c} = (n + i\kappa) \frac{\omega}{c} \quad (1-13)$$

代入光波的电场矢量中可得

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\frac{\omega}{c}z - \omega t)} = (\mathbf{E}_0 e^{-\kappa\omega z/c}) e^{i(\omega n z/c - \omega t)} \quad (1-14)$$

可见光矢量随传播距离的增大而指数衰减,衰减的快慢取决于消光系数 κ 。通过电场矢量可以求得光强表达式,即

$$I = \langle |\mathbf{S}| \rangle = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 n |\mathbf{E}_m|^2 = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 n |\mathbf{E}_0|^2 e^{-2\kappa\omega z/c} = I_0 e^{-\frac{2\kappa\omega}{c}z} \quad (1-15)$$

比较式(1-15)与式(1-9)可得消光系数与吸收系数之间关系为

$$\alpha = 2\omega\kappa/c = 4\pi\kappa/\lambda \quad (1-16)$$

1.3.2 相对介电常数 $\tilde{\epsilon}$

折射率与介电常数的关系为 $n = \sqrt{\epsilon}$, 由于折射率为复折射率, 则可得到耗散介质中的相对介电常数为

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon} = \epsilon_r + i\epsilon_i \quad (1-17)$$

根据复折射率的实部和虚部可以计算它们与相对介电常数实虚部之间的关系为

$$n^2 - \kappa^2 = \epsilon_r, 2n\kappa = \epsilon_i \quad (1-18)$$

1.3.3 极化率 $\tilde{\chi}$

在相对较弱光场强度下, 电位移矢量与电场强度之间的关系可近似看作线性关系, 即

$$P = \epsilon_0 \tilde{\chi} E \quad (1-19)$$

这里的极化率 $\tilde{\chi}$ 一般为复数。通过 $D = \epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 E + P$, 可以计算得到极化率与相对介电常数的实部与虚部关系为

$$\tilde{\chi} = \tilde{\epsilon} - 1 = \chi_r + i\chi_i \quad (1-20)$$

$$\chi_r = \epsilon_r - 1, \chi_i = \epsilon_i \quad (1-21)$$

1.3.4 光电导率 $\tilde{\sigma}$

光电导率满足 $\tilde{\sigma} = -i\epsilon_0\omega\tilde{\chi}$, 利用前面的极化率表达式可以得到光电导率的实部和虚部表达式为

$$\sigma_r = \epsilon_0\omega\chi_i = \epsilon_0\omega\epsilon_i, \sigma_i = \epsilon_0\omega\chi_r = \epsilon_0\omega(\epsilon_r - 1) \quad (1-22)$$

1.4 固体的能带结构

1.4.1 固体物质及晶体

根据固体物质的结构不同, 可将固体分为晶体、非晶体和准晶体三类。晶体是分子或原子在三维空间排布具有周期重复性的固体物质, 即具有长程有序性。绝大部分金属材料、半导体材料和绝缘材料都具有晶体结构, 如日常见到的食盐、金刚石、钢铁等。而所谓非晶体即分子或原子排布完全没有规律性的物质, 如玻璃、沥青等。但是在 1984 年学者们

发现一种不具备晶体周期性,却显现出长程有序性的固体材料,称为准晶体。准晶体一般既坚硬又有弹性、非常平滑,而且导电与导热特性比金属差很多。这种材料不具备平移对称性。同是,普通晶体具有二次、三次、四次或六次旋转对称性,但是准晶体的布拉格衍射具有其他的对称性。图 1-1 给出了雪花的晶体结构和金刚石的原子结构模型。

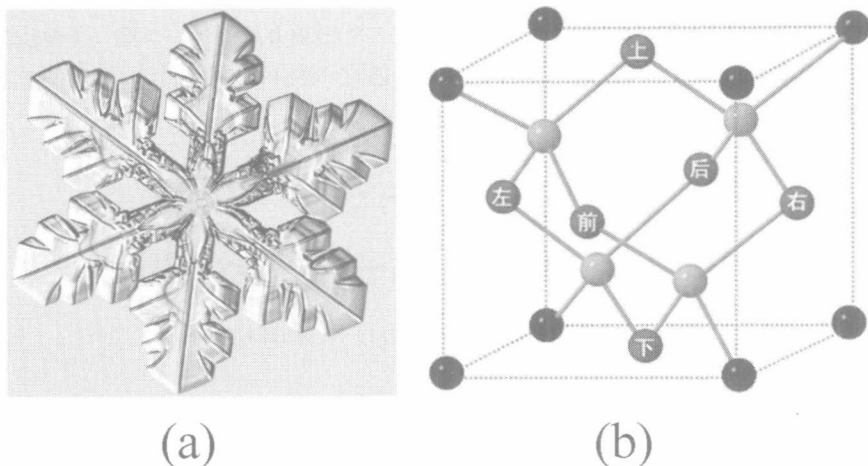


图 1-1 雪花的晶体结构和金刚石的原子结构模型

(a)雪花的晶体结构;(b)金刚石的原子结构模型

晶体在结构方面的有序性决定了它具有固定的熔点,并且几乎所有晶体都具有各向异性。按照结合力的不同晶体可以分为以下四大类。

1. 离子晶体

以离子间的库仑吸引力为结合力形成的晶体即为离子晶体。它由正、负离子或离子基团按一定比例通过离子键结合,形成的晶体一般具有硬且脆的性质,并且都具有较高的熔点和沸点。这种现象的产生原因是正负离子间的相互作用为库仑力,并且这种库仑力的作用距离是离子半径数量级。由此可知,离子半径越小、离子所带电荷越多,离子键就越强,其形成的化合物的熔沸点也就越高。在微粒半径方面,金属阳离子半径小于其原子半径;非金属阴离子半径大于其原子半径;高价离子半径小于低价离子半径;电子层结构相同的微粒,核电荷越多半径越小。常见化学元素半径有如下关系,即

$$\text{N}^{3-} > \text{O}^{2-} > \text{F}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} \quad (1-23)$$

$$\text{S}^{2-} > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} \quad (1-24)$$

除 AlCl_3 以外的大部分盐类、强碱、典型金属氧化物等都是离子化合物,形成离子晶体结构。

2. 原子晶体

原子晶体通常也称为共价晶体。1916 年,美国化学家 Lewis 认为分子中每个原子都应该具有稳定的惰性气体电子层结构,可以通过原子间共用一对或几对电子来实现。这种靠共用电子对结合的化学键叫作共价键。量子力学的计算表明,具有两个 $1s^1$ 电子构型的氢原子彼此靠近,两个 $2s$ 电子以自旋相反的方式形成电子对时,可以使体系的能量降至最低。这应该是共价键形成的能量最低原理方面的一个很好的解释。当然,这种现象也可以从电子云的角度得到解释,即可以认为 H 的 $1s$ 轨道在两核间重叠,使电子在两核间出现的概率变大,形成负电中心,同时吸引两核形成氢分子结合在一起。

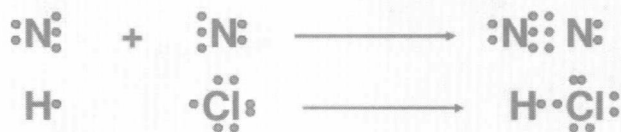


图 1-2 共价键化合物示意图(以 N_2 和 HCl 为例)

根据价键理论描述,自旋相反的两个单电子原子相互靠近时,原子轨道可以发生最大限度的重叠,使两原子核间出现电子云密集区域,这一方面降低了两核间的正电排斥,另一方面增加了两个原子核对核间负电荷区域的吸引,使体系能量降低,从而形成了共价键。可见共价键的本质也是电性的。

共价键最大的特点是饱和性和方向性。两个原子之间形成的共价键数量与原子中含有孤对电子的数量有关。一般而言,两原子中含有几个未成对电子就可以形成几个共价键。一个原子中一个未成对电子与另一个原子中的未成对电子配对后,就不能再与其他原子的未成对电子配对。因此,共价键的饱和性与其未成对电子的个数是一致的。在形成共价键时,两个原子的电子云重叠得越多,所形成的共价键就越稳定。在主量子数相同的原子轨道中,哑铃形 p 轨道的电子云密度沿坐标轴方向伸展比 s 轨道大,所以一般情况下 p 轨道共价键比 s 轨道共价键更牢固。在成键方面,共价键的形成总是趋向于电子云密度最大的方向,这就是共价键的方向特性。

共价键可以分为 σ 型和 π 型两种。所谓 σ 型共价键,是指原子轨道沿键轴方向以头碰头方式重叠形成的共价键形式。这种共价键使得电子轨道重叠最大,形成了化学键也最为稳定。而 π 型共价键是以肩并肩方式进行轨道重叠的成键方式,稳定性不高,但在化学反应方面 π 型共价键更容易参与。

配位键可以看作是一种特殊的共价键。配位键成键是由一个原子提供空轨道,另一个原子提供孤对电子所形成的化学键。一氧化碳就是由氧原子提供孤对电子形成配位键化合物。虽然配位键化合物在成键方面有所不同,但是配位键一旦形成,其结果与共价键没

有区别。所以认为配位键是一种特殊的共价键。此外,配位键广泛存在于配位化合物及一些无机含氧酸根中。

3. 分子晶体

某些分子结晶与前述的共价晶体以及离子晶体有着本质的区别。如图 1-3 所示,它们的结合不是离子化学键,也不是原子之间的共价化学键,而仅仅是由分子之间的微弱作用力相结合而结晶。这种晶体称为分子晶体,这种分子间相互作用力叫作范德瓦尔斯力。

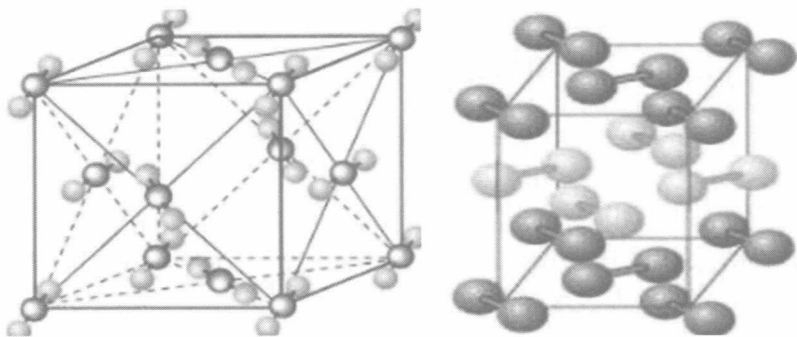


图 1-3 二氧化碳分子及碘分子晶体结构示意图

分子晶体具有较低的熔点和沸点,同时,分子间作用力越大,它的熔沸点越高。分子晶体熔化时一般只破坏分子间作用力而不破坏分子内部的化学键。由于范德瓦尔斯力是较弱的力,所以分子晶体硬度相对较小,且只有部分分子晶体的水溶液导电,其本身并不导电。几乎所有非金属氢化物,部分非金属单质、稀有气体,部分非金属氧化物,几乎所有的酸以及绝大多数的有机物晶体都是分子晶体,如 H_2O , CO_2 , H_2SO_4 等。其中最为特殊的一种晶体结构即为石墨。石墨为层状结构,各层之间以范德瓦尔斯力相结合,很容易滑动;石墨的各层均为平面网状结构,碳原子之间以很强的共价键结合,因此具有很高的熔沸点。从这个角度来看,单层石墨是一种共价晶体结构,而石墨本身却是一种分子晶体结构。所以,在实际分析中我们把它叫作混合键型晶体。

4. 金属晶体

金属也是一类非常具有特点的晶体。金属原子能够结合到一块,是由原子间的金属键维系的。金属原子脱落下来的价电子形成遍布整块晶体的电子气,被所有原子共用并把所有原子维系在一起。即它的成键微粒是金属阳离子和自由电子,如图 1-4 所示。

由于在金属中的电子会形成自由的电子气,所以金属一般具有良好的导电性、导热性与延展性。当金属受到外力作用时,各原子层将会发生相对滑动,但此时排布方式不发生变化,即金属离子与自由电子形成的化学键没有被破坏,所以金属具有良好的延展性。在