

高等学校试用教材

结构化学

下册

谢有畅 邵美成 编

人民教育出版社

高等学校试用教材

结 构 化 学

下 册

谢有畅 邵美成 编

人 民 教 育 出 版 社

高等学校试用教材
结 构 化 学
下 册
谢有畅 邵美成 编

人 民 教 育 出 版 社 出 版
四川省新华书店重庆发行所发行
重庆新华印刷厂印装

开本 787×1092 1/32 印张11.125 插页1 字数265,000

1979年10月第1版 1981年3月第2次印刷

印数12,001—32,000

书号 13012·0378 定价 0·82 元

目 录

第五章 晶体学基础	1
§ 5.1 晶体结构的周期性与点阵	1
§ 5.2 晶体学规律的结构基础	10
§ 5.3 晶体的晶系、点阵型式、点群与空间群	28
第六章 晶体的X射线衍射效应	49
§ 6.1 X射线的发生和晶体衍射现象概述	51
§ 6.2 衍射方向与晶胞参数、晶面间距	57
§ 6.3 衍射强度与晶胞中原子的分布	66
* § 6.4 晶体的空间群与系统消光	74
§ 6.5 多晶粉末法的应用	78
* § 6.6 单晶结构分析简介	94
第七章 金属与合金的结构与金属键	103
§ 7.1 金属的一般性质与金属键	103
§ 7.2 金属单质的三种典型结构型式	106
§ 7.3 金属原子半径	114
§ 7.4 合金的结构与性能	115
* § 7.5 金属键和固体能带理论大意	126
第八章 离子键与离子化合物的结构	133
§ 8.1 离子键与离子化合物的一般性质	133
§ 8.2 离子半径	139
§ 8.3 离子晶体的结晶化学	146
§ 8.4 离子晶体中的同质多晶现象	163
* § 8.5 硅酸盐的结构	174
第九章 分子间作用力和氢键	200
§ 9.1 分子间作用力	200
§ 9.2 分子间作用力与物质的物理化学性质	202
§ 9.3 范德华半径	205
§ 9.4 氢键	206

第十章 分子光谱	214
§ 10.1 分子的内部运动和分子光谱	214
§ 10.2 研究分子光谱的实验方法简单介绍	219
§ 10.3 吸收定律和吸收光谱各种表示法	221
§ 10.4 分子的转动光谱	223
§ 10.5 双原子分子的振动光谱	227
§ 10.6 多原子分子的振动光谱	232
§ 10.7 联合散射光谱简介	251
§ 10.8 分子的紫外可见光谱(电子光谱)及其应用	252
第十一章 物质的磁性和磁共振谱	268
§ 11.1 磁化率和分子结构	268
§ 11.2 核磁共振	272
§ 11.3 顺磁共振	291
第十二章 质谱	303
§ 12.1 原理	303
§ 12.2 分子离子和碎片离子的产生和质谱的指纹作用	306
§ 12.3 分子量的测定	307
§ 12.4 分子式(化学式)的测定	309
§ 12.5 同位素峰	310
第十三章 电子能谱	317
§ 13.1 基本原理	317
§ 13.2 紫外光电子能谱	321
§ 13.3 X光电子能谱	326
§ 13.4 俄歇电子能谱及其它表面分析技术	330
第十四章 穆斯鲍尔效应	335
§ 14.1 无反冲 γ 射线共振吸收	335
§ 14.2 穆斯鲍尔参数及其在化学中的应用	342

第五章 晶体学基础

§ 5.1 晶体结构的周期性与点阵

晶态是物质存在的一种基本形式。

最初，晶态物质以其能生长出规则的多面体外形而吸引了人们的注意，如根据晶体的外形、晶面之间的夹角鉴定矿物品种等等。但当今科学发展的深度早已不是停留在只从外形去研究晶体的水平上了。我们现在拥有强有力的手段，不仅能测知晶体中原子、分子排列的顺序、方式，而且可以测定分子的大小、化学键的键长、键角等非常细致的微观领域的情况。

晶体是以其内部原子、离子、分子在空间作规则排列，这个突出的结构特征与非晶态固体（如玻璃体）、液体、气体相区别的。正因为晶体具有规则排列这个突出的特征，物质在晶态下进行研究具有非常有利的条件，从而使我们在晶态下为结构化学提供、积累了大量丰富的结构资料。

不同物质的晶体，其内部原子、分子的排列方式是丰富多样、各不相同的，无机物与有机物都有各自的特点，金属与离子化合物也有很大差别。但这些晶体所共有的一个基本点是它们内部结构都具有明显的空间排列上的周期性。

所谓结构的周期性是指一定数量种类的原子（或带电的原子即离子）、分子或原子、分子集团在空间排列上每隔一定距离重复出现的情况说的。一个周期性的结构总可分解为两个要素：一是周期性重复着的内容，即结构基元；一是重复周期的大小与方向。

我们将无数个互相接触沿直线方向排列成一行的直径相同的

圆球称为等径圆球的密置列。如图 5.1-1 所示，同种类的球在 a 方向以 a (即球的直径) 的间隔在空间作有规则的排列。不难看出，在密置列中重复着的基元是圆球而重复的基本周期是 a 。显然，若将 a 这个平移向量作用在球数无限的密置列上 (即将结构向右平移推动 a 的距离) 密置列将复原 (即在平移动作之后图形或结构又恢复原状)。

为了专门研究结构的周期性，我们将密置列中每个球的球心抽出来，可以得到分布在一条直线上无穷多个等距离的点。这一组等周期间隔的点列称为直线点阵。在直线点阵中相邻二个点阵点的间隔即结构的基本周期 a ，平移向量 a 称为直线点阵的基本向量或素向量。

显然，称为平移群的下列一组平移，是与直线点阵相对应的 (每一向量都与一个点阵点对应)

$$T_m = ma, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

我们可注意到， T_m 中任一向量都是能使结构复原的向量，但其中 a 为素向量。



图 5.1-1 等径圆球密置列与相应的直线点阵

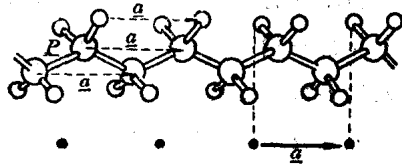


图 5.1-2 聚乙烯链分子及其周期

点阵是反映结构周期性的几何形式，平移群的表达式则是反映结构周期性的代数形式。

能抽出直线点阵来的结构称为直线点阵结构或单维点阵结构。等径圆球密置列的结构基元是一个球，它要算是最简单的单维点阵结构了。图 5.1-2 所示的聚乙烯的长链高分子也是单维点阵结构，但对聚乙烯分子，情况要复杂些。从化学观点看，似乎

$[-CH_2-]$ 是聚乙烯分子的基本单位。但从晶体学看, 连接由化学键相连的二个碳原子的向量 $\underline{P}$ ($P=1.54\text{\AA}$)不能使整个结构复原(将此向量作用在任何一个原子上不能都指向同类原子, 请验证之), 因此 $\underline{P}$ 并不是结构的基本周期。经仔细观察, 能使整个结构复原的向量是 $\underline{a}$ ($a=2.52\text{\AA}$), 我们可以通过检验, 将 $\underline{a}$ 作用在任一原子上, 向量 $\underline{a}$ 的尖端必可指向另一同类原子, 并可发现 $\underline{a}$ 是最基本的素向量。为了找出与链分子相对应的点阵, 我们可先任意取一个点作为点阵的原点。在我们从结构中抽取了素向量 $\underline{a}$ 之后, 将平移群的诸向量 $\underline{T}_m = m\underline{a}$ ($m=0, \pm 1, \pm 2\cdots$)作用在原点上, 在每个向量的末端放一个点阵点, 就可得到与结构相对应的直线点阵。

我们将直线点阵再平行地放回到聚乙烯分子上, 则可由点阵将结构截分为一段段互相同等的部分。图 5.1-2 中示出若将点阵点放在 C—C 键的中心, 则任两个相邻点阵点所截取的内容为通过点阵点的两相邻平行虚线所包含的内容, 其中包括按四面体向共价单键互相连结起来的二个 C 原子四个 H 原子, 这也就是周期地重复着的结构基元。我们知道了基元的具体内容, 又知道了结构的基本周期 a , 整个结构也就掌握在手了。

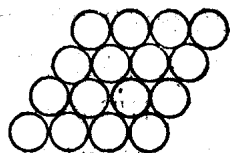


图 5.1-3 等径圆球的密置层

从以上的分析中, 我们注意到点阵结构与相应点阵间有着密切的对应关系而平移群不过是点阵的代数形式而已。

将互相平行并共面的密置列紧密靠拢则组成如图 5.1-3 所示的密置层。这是沿二度空间或平面向无限伸展的等径圆球最密堆积唯一的一种排列方式。密置层在描述金属和离子晶体结构时是很重要的基本概念, 我们特别要注意它在几何上的特点。

根据前述相仿的道理，我们不难由密置层中抽象出相应的点阵来，如图 5.1-4(a) 所示，这是一个在二度空间无限伸展的平面点阵或二维点阵。能抽出平面点阵来的结构叫做二维点阵结构。平面点阵中必可找到两个独立而互不平行的基本向量 $\underline{a}$ 与 $\underline{b}$ ($\underline{a}$ 和 $\underline{b}$ 是两个方向上的基本周期)，则与平面点阵对应的平移群当为

$$\underline{T}_{mn} = m\underline{a} + n\underline{b}, \quad m, n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

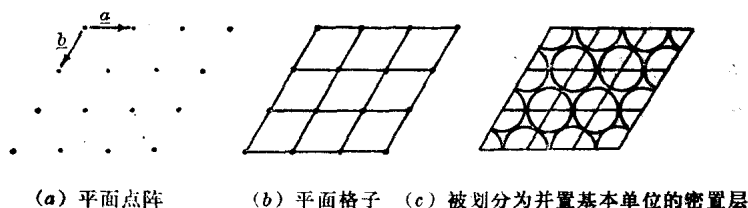


图 5.1-4

若我们沿 $\underline{a}$ 和 $\underline{b}$ 的方向将点阵点用直线连结起来则得到如图 5.1-4(b) 所示的平面格子。在平面格子中，平面点阵被划分为无数并置的平行四边形。将平面格子平行地放回到密置层中去，则可将密置层结构截分为并置的包含有相同结构内容的基本单位，这个单位就是周期性重复着的结构基元。

上述平行四边形单位四个顶点位置有点阵点，但每个顶点为 4 个平行四边形单位所公用，这种每个单位只分摊到一个点阵点的单位叫做素单位。

这里要提及一点。由结构中抽象出来的点阵是由结构中客观存在的周期性所决定的。但将点阵划分为格子或单位的方式是有相对性的。如图 5.1-5 中所示的点阵若取 $\underline{a}$ 、 $\underline{b}$ 为基本向量，平行

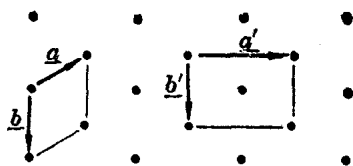


图 5.1-5 素单位与复单位

四边形只分到一个点阵点，是素单位。若取 $\underline{a'}$ 、 $\underline{b'}$ 为基本向量，则平行四边形是包含二个点阵点的复单位或称带心单位或带心格子单位。在此场合，由于 $\underline{a'}$ 与 $\underline{b'}$ 有互相垂直的优点，选取带心的矩形单位比较方便。一般在划分平面格子时应尽量选取具有较规则形状的较小的平行四边形单位，这样的单位称作正当单位，这样的格子称为正当格子。据此原则，平面点阵的正当单位可有四种形状(或类型)，其中矩形单位又分简单格子和带心格子两种(见下图)。

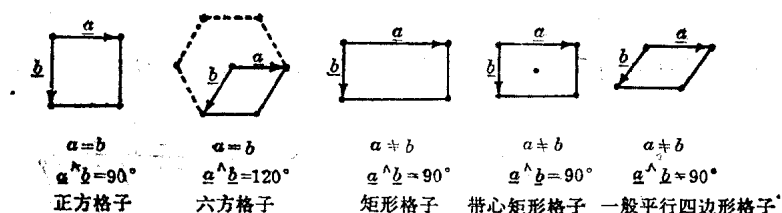


图 5.1-6 四种形状五种型式的平面格子正当单位

此处要注意，六方格子或六方点阵中是容纳了六重旋转轴的对称性的，每个点阵点周围都有六个点阵点相邻。但六方格子的基本单位必须取平行四边形(这是平面格子单位的共性)，此单位的特殊性在于两个基本向量的大小相等，两者间夹角为 120° 。上述密置层结构中抽出来的就是六方点阵，此点阵应按六方格子来划分。

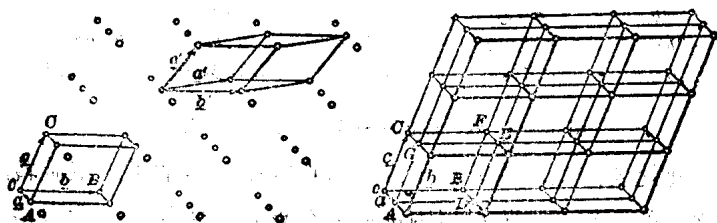
对于密置层这个二维周期性结构来说，它的两个结构要素从它的基本单位中明显反映出来了。一个要素是基本单位的大小、形状，它反映了两个基本周期 $\underline{a}$ 和 $\underline{b}$ 的大小与取向。另一个要素是基本单位中所包括的结构基元的内容，即处在平行四边形单位顶点位置的一个球(注意! 每个单位的四个顶点有球，但每个顶点为四个单位所公用，因此每个单位中包含 $4 \times \frac{1}{4} = 1$ 个球)。显然，

我们掌握了基本单位, 将诸单位左、右、上、下彼此并置起来就得到了整个结构。

在讨论了单维和二维的点阵结构之后, 再来分析晶体结构的周期性问题的原则上已没有太大的困难了。晶体结构是在三度空间上伸展的点阵结构, 是三维点阵结构。由晶体结构中取出的空间点阵中, 一定可找出与三个基本周期相应的三个互不平行的向量 $\underline{a}$ 、 $\underline{b}$ 、 $\underline{c}$ 来, 与空间点阵相应的平移群是

$$T_{mnp} = m\underline{a} + n\underline{b} + p\underline{c}, \quad m, n, p = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (5.1-17)$$

按 $\underline{a}$ 、 $\underline{b}$ 、 $\underline{c}$ 向量将点阵点互相联结起来则可将空间点阵划分为空间格子或晶格(见图 5.1-7)空间格子可将晶体结构截分为一个个包



(a) 空间点阵

(b) 空间格子

图 5.1-7

含等同内容的基本单位, 这个基本单位叫做晶胞。晶胞是与三个基本向量 $\underline{a}$ 、 $\underline{b}$ 、 $\underline{c}$ 对应的一个平行六面体的单位。将一个个晶胞前、后、上、下、左、右并置起来就得到整个晶体结构。显然我们只要掌握了晶胞也就掌握了整个晶体的结构。晶胞包括二个要素: 一是晶胞的大小、型式, 一是晶胞的内容。晶胞的大小、型式主要是指三个基本向量的大小和方向(如是否垂直或成一定角度)以及是简单格子(即素单位或素晶胞)还是带心的格子(即复单位或复晶胞)。晶胞的内容主要是指晶胞中有那些原子、分子以及它们在

晶胞中的分布位置。图 5.1-8 中示出了 NaCl 晶体结构中 Na^+ 与 Cl^- 离子交替地规则排列的情况, 显然在 a 、 b 、 c 三个方向上都存在着重复排列的基本周期。图 5.1-9 中示出 NaCl 的晶胞和相应

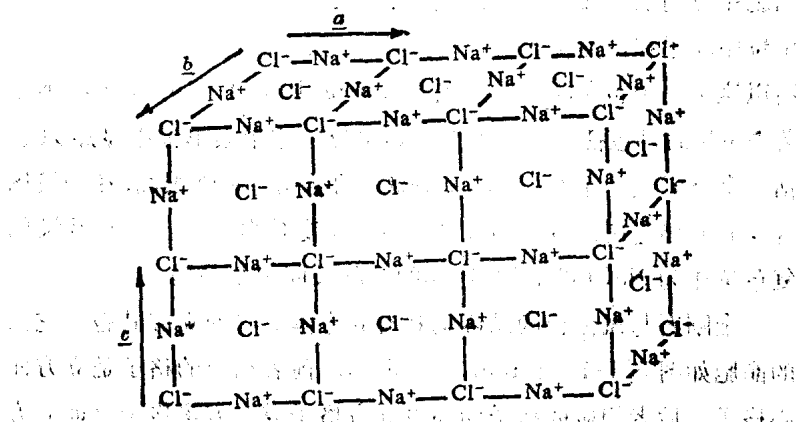


图 5.1-8 NaCl 的晶体结构

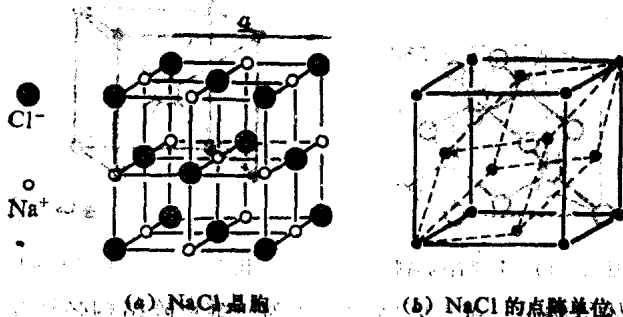


图 5.1-9

的点阵(或格子)单位。在 NaCl 晶胞中三个基本向量(或基本周期)是大小相等并互相垂直的。 $a=b=c=5.64\text{\AA}$, 夹角 $\hat{b}\hat{c}=\alpha=90^\circ$, $\hat{c}\hat{a}=\beta=90^\circ$, $\hat{a}\hat{b}=\gamma=90^\circ$ 。 a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ 合称为晶胞参数, 它们规定了晶胞的大小与形状。在 NaCl 晶胞中顶点位置有一个 Cl^- (注意! 晶胞有 8 个顶点, 8 个晶胞公用一个顶点), 面心位置有

三个 Cl^- (晶胞有 6 个面, 每个面为相邻两晶胞所公有), 体心位置有一个 Na^+ , 棱心位置有三个 Na^+ (晶胞有 12 个棱, 每个棱为相邻 4 个晶胞所公有)。所以晶胞中共有 4 个 Na^+ 和 4 个 Cl^- 。与上述晶胞相应的点阵或格子称做立方面心点阵或立方面心格子, 每个单位中除了在顶点位置有点阵点外, 在面心位置还有三个点阵点, 所以这是一个包含四个点阵点的复单位, 图 5.1-9(b) 中虚线所示为 NaCl 的只包括一个点阵点的素单位, 这个素单位中显然只包括一个 Na^+ 或一个 Cl^- 。由于 NaCl 的结构对称性很高, 在一般场合, 我们仍选用能直观地反映 NaCl 高度对称性的立方体形状的复单位作为 NaCl 的晶胞, 这样的晶胞又叫做复晶胞。

金刚石与氯化铯的晶体也具有立方体形状的立方晶胞, 它们的晶胞如图 5.1-10 和图 5.1-11 所示。前者相应的格子是立方面心格子, 后者相应的格子为简单立方格子或立方素格子 (即立方素单位)。

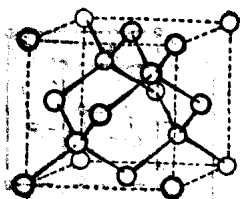


图 5.1-10 金刚石的晶胞

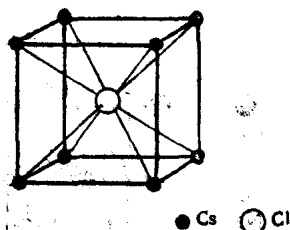


图 5.1-11 氯化铯的晶胞

晶体结构是三维点阵结构。作为三维点阵结构必然存在具有平行六面体形状的晶胞。晶胞是晶体学中我们需要掌握的最重要的基本概念之一。

关于晶胞类型的划分问题在 § 5.3 节中我们还将结合晶体的对称性作进一步的讨论。下面我们将晶胞内容即晶胞中原子分布的解析表达法介绍一下

晶胞的六个参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 反映了晶胞的大小和形状。晶

胞中原子的分布则可用原子的分数坐标来表达。

晶胞的存在已为我们提供了天然合理的空间坐标系。与晶胞三个基本向量相对应可给出三个晶轴($\underline{OX}$ 、 $\underline{OY}$ 、 $\underline{OZ}$)，这三个晶轴既规定了方向($\underline{OX} \parallel \underline{a}$ 、 $\underline{OY} \parallel \underline{b}$ 、 $\underline{OZ} \parallel \underline{c}$)，也给出了每个轴的单位长度 a 、 b 、 c 。根据立体几何的原理，在给定的坐标系下，空间的一个点或一个原子中心在空间的位置可以用三个数来规定。

如图 5.1-12 所示，设 O 为晶胞原点， P 点为晶胞中原子 P 中心所在位置，则向量

$$\overrightarrow{OP} = x\underline{a} + y\underline{b} + z\underline{c} \quad (5.1-2)$$

由于 P 点在晶胞内， $x, y, z \leq 1$ ，我们将 x, y, z 称为原子 P 的分数坐标。在用这种解析法描述晶胞内容时，晶胞中若有二个原子，应写出二组分数坐标；若有四个原子，应写出四组分数坐标。

例如 对 NaCl 的晶胞，原子分数坐标为

$$\text{Na}^+: \frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$\text{Cl}^-: 0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

对 CsCl 的晶胞，原子分数坐标为

$$\text{Cs}^+: \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$\text{Cl}^-: 0, 0, 0$$

设晶胞中原子 P_1 和 P_2 的分数坐标分别为 x_1, y_1, z_1 和 x_2, y_2, z_2 ，则可由晶胞参数和原子分数坐标按下式计算 P_1 与 P_2 的原子间距 P_1-P_2 如下

$$P_1-P_2 = |\overrightarrow{P_1P_2}| = |(x_2-x_1)\underline{a} + (y_2-y_1)\underline{b} + (z_2-z_1)\underline{c}| \quad (5.1-3)$$

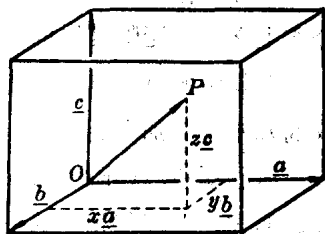


图 5.1-12

例如,已知 NaCl 立方晶胞参数 $a=b=c=5.64\text{\AA}$, 可由在原点的 Cl^- 的分数坐标 0, 0, 0 和在校心位置与其相邻的 Na^+ 的分数坐标, 按上式算得 Na^+ 与 Cl^- 间的离子键长为

$$\text{Na}^+ - \text{Cl}^- = \left| \left(\frac{1}{2} - 0 \right) \underline{a} + (0 - 0) \underline{b} + (0 - 0) \underline{c} \right| = \frac{a}{2} = 2.82\text{\AA}$$

由于 $\underline{a}$, $\underline{b}$, $\underline{c}$ 是三个互不平行的向量, 在非互相垂直的斜坐标系中, 原子间距的计算要复杂些。但式(5.1-3)作为一般原理还是对的。

§ 5.2 晶体学规律的结构基础

在前一节中我们已对作为晶体结构基本特征的周期性, 以及有关点阵、平移群、晶胞等基本概念有了初步的了解。在这一节中, 我们拟在点阵理论的基础上对晶体的一系列特性和基本规律, 作出分析并揭示其与点阵理论间内在的联系。

(1) 点阵的严格定义和它的基本性质

不是任意的一组点能称作点阵的。只有“按连结其中任意二点的向量平移后能复原的一组点”才能称作点阵。

平移动作是一种空间对称动作, 为平移能复原的点阵在空间分布上必然是无限伸展的。因而, 点阵中所包含的点数是无限的。

点阵中的每个点阵点均具有周围相同的环境, 这一点可由点阵的基本定义加以论述。

前已阐述, 点阵是结构周期性的体现, 而相应的平移群则为其代数形式。点阵与相应的平移群间的对应关系还体现在下列二个比较重要的定理上, 即

(a) 连结任两点阵点的向量必定属于平移群 T 。

(b) 属于平移群 T 中的任何向量作用于点阵点上必指向另一点阵点。

根据点阵与平移群间的这种对应关系，可不难论述属于平移群向量之组合仍属于平移群等重要推论。

例如，向量 A 与 B 均属于平移群。则将 A 作用在点阵点 O 上必指向另一点阵点，称其 P 。再将向量 B 作用在点阵点 P 上则必指向另一点阵点，称其为 Q 。因 O 和 Q 均为点阵点，故连结此两点阵点的向量必属于平移群。由此证明属于平移群的向量 A 和 B 的合向量 $A + B$ 仍属于平移群。

由属于平移群向量之组合仍属于平移群，这一推论我们可对数学群论中关于群的封闭性这一基本性质有所体会。以后我们将通过应用，对点阵与平移群的对应关系以及这些重要推论有进一步的认识。

(2) 晶体均匀性与各向异性

在宏观观察中，晶体一般表现为均匀的各向异性的物体。这个规律可从晶体点阵结构与宏观观察的特点中得到阐明。

在宏观观察中，由于分辨能力的限制，晶体中原子、分子的粒性受到掩盖，物体在宏观观察中就表现成为一个宏观性质连续的对象。晶体结构是由相同的晶胞并置而成，在平行方向的宏观观察中，晶体必然表现为各部分性状相同的均匀物体，例如在晶体某个平行方向去观察其折射率或密度，这些性质是有均匀性的。均匀性并非晶体所特有的，一般气体和液体在宏观观察中也会有均匀性。但各向异性则是晶体区别于非晶体非常重要的一个特征。晶体的有些性质如密度是各向同性的（即不具有方向性），但有许多性质则是随方向的不同而改变的。例如石墨晶体具有层型的结构，它在与层分子平行的方向上的导电率是在与层分子垂直的方向（ c 轴）上导电率的 $\sim 10^4$ 倍。又如云母晶体只有在沿与 c 轴垂直的平面方向有明显的解理性（晶体受到定向机械力作用时，可平行于一个或几个平整的晶面而分裂的性质称为解理性）。由于晶体

具有点阵式的周期性结构，原子、分子在晶体中作非常规则的排列，在不同的方向原子、分子的排列与取向不同，自然就会表现出各向异性来。不同方向的晶面(或平面点阵)生长速度不同，不同方向晶面的催化活性、表面吸附性能不同，这些都是有关晶体各向异性的重要表现。

(3) 晶面、晶棱与晶体的自范性

结晶物质在合宜的外界条件下，能自发地生长出由晶面、晶棱、与顶点等几何元素所围成的凸多面体外形来，晶体物质的这一性质称为晶体的自范性。晶体的外形、晶面生长的速度，既受内部结构的制约，又在一定程度上受外因(温度、压力、浓度、杂质)的影响。在外因条件均匀的条件下，晶体一般能生长出具有规则多面体的外形来。

晶体外形中的晶面是与结构中的平面点阵对应的(晶面与一定的平面点阵平行)，晶棱则与结构中的直线点阵对应(即两者平行)。这就是晶面、晶棱的结构基础。

图 5.2-1 中示意出石英晶体外形中晶面、晶棱与平面点阵、直线点阵间的对应关系(这只是个示意图)。

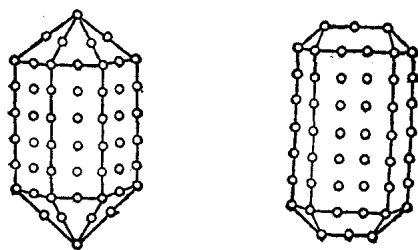


图 5.2-1

(4) 晶面交角(或夹角)守恒定理

晶面夹角是二个晶面间的夹角，晶面交角则是二个晶面法线之间的夹角。例如石英晶体的六个六方柱晶面，在均匀生长的条件