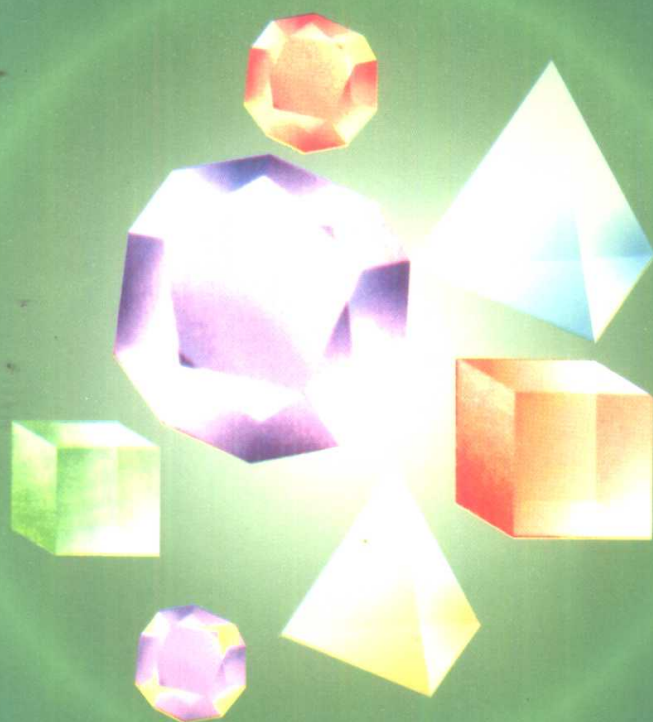


晶体和准晶体的衍射

■周公度 郭可信



北京大学出版社

PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

晶体和准晶体的衍射/周公度,郭可信著. —北京:北京大学出版社,1999.2

ISBN 7-301-04041-5

I. 晶… II. ①周… ②郭… III. ①晶体-衍射 ②准晶体-衍射 IV. 0722

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 03089 号

书 名: 晶体和准晶体的衍射

著作责任者: 周公度 郭可信

责任编辑: 段晓青

标准书号: ISBN 7-301-04041-5/O·427

出版者: 北京大学出版社

地址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

电话: 出版部 62752015 发行部 62754140 编辑部 62752032

排印者: 中国科学院印刷厂

发行者: 北京大学出版社

经销者: 新华书店

850×1168 32开本 11.375印张 295千字

1999年5月第一版 1999年5月第一次印刷

定 价: 23.00元

内 容 简 介

本书论述了晶体和准晶体的衍射。内容共分九章。第一章介绍晶体衍射的历史和现状。第二到第五章论述和晶体及其衍射有关的概念、原理、定律和测定晶体结构的方法。第六章通过晶体结构应用的实例,论述晶体结构和结构化学的基本原理。第七章结合作者自己的研究工作的对准晶体的衍射特征和研究进展作回顾。第八和第九章讨论各种类型准晶的衍射及结构测定情况。

本书可作为化学、物理、材料、生物、矿物、冶金等学科的研究生教材,也可供上述学科的师生和科技工作者参考。

序 言

晶体衍射和准晶体衍射的发展情况不同。从 1912 年发现晶体的 X 射线衍射并用以测定晶体的结构以来,晶体衍射已经历了近一个世纪的发展,成为比较完善的学科,它的成果非常丰富,对自然科学许多领域的发展已产生深刻影响。而准晶体衍射的发现仅有十多年,正处于成长发展的阶段。晶体的周期性和准晶体的非周期性好像是互不相容的,但是它们却有着密切的联系。非周期性晶体已成为晶体学中的一个新的生长点。

我们两位作者,长期地分别从事晶体和准晶体衍射的研究工作和教学工作。今应北京大学出版社之约,有机会合写这本书,将晶体和准晶体的衍射介绍给读者,以供从事晶体结构、结构化学、材料科学、结构生物学、矿物学等有关专业的大学生、研究生、教师和研究学习、参考。

本书前六章是关于晶体衍射的内容,由周公度执笔。第一章介绍晶体衍射的历史和现状。第二章到第五章介绍晶体及其衍射的基本概念、基本原理、基本定律和测定晶体结构的方法。第六章以较大篇幅从几个方面介绍晶体结构数据的应用,着重联系有关结构化学的内容。

本书后三章是关于准晶体衍射的内容,由郭可信执笔。第七章对准晶体的衍射特征及发现过程、准晶体研究十多年来的进展作

概括性回顾。第八章讨论各种类型的准点阵及其电子衍射图。第九章介绍十重准晶及二十面体准晶的 X 射线单晶体结构的测定。

借此书出版的机会,作者深切地感谢北京大学化学学院和中国科学院凝聚态物理中心北京电镜实验室的同仁们的关怀和帮助,感谢北京大学出版社段晓青副编审对本书出版所作的认真细致的编辑工作。

周公度 郭可信

1999年1月于北京中关村



■ 周公度

1953年毕业于四川大学化学系。1957年北京大学毕业。北京大学教授。长期从事晶体结构的测定、晶体化学和结构化学的科研和教学工作。发表科研论文和教学文章80多篇，撰写专著、教材十余本，主要有：《晶体结构测定》、《无机结构化学》、《结构化学基础》（此书获得国家级优秀教材奖）、《结构和物性：化学原理的应用》（此书获得国家教委优秀教材一等奖）和《现代化学的晶体学》等。



■ 郭可信

1946年毕业于浙江大学化学系。1947-1955年在瑞典从事合金相结构和电子显微镜研究。1956年回国任中国科学院金属研究所研究员；1985年迄今任北京电子显微镜开放实验室（1997年并入中国科学院凝聚态物理中心）研究员。1980年被选为中国科学院院士和瑞典皇家工程科学院外籍院士。1984年以来主要从事准晶研究。发表论文逾二百篇，1987年获国家自然科学基金一等奖，1993年获第三世界科学院物理奖。

JINGTIHEZHUNJINGTIDEYANSHE

责任编辑 段晓青
封面设计 张虹

ISBN 7-301-04041-5



9 787301 040416 >

ISBN 7-301-04041-5/O·427 定价：23.00元

目 录

第一章 晶体衍射研究的发展	(1)
1.1 早期的工作	(1)
1.2 无机物晶体结构的发展	(4)
1.3 有机物晶体结构的发展	(7)
1.4 蛋白质和生物物质晶体结构的发展.....	(10)
1.5 现状和展望.....	(16)
参考文献	(20)
第二章 晶体	(24)
2.1 晶体的点阵结构.....	(24)
2.2 晶体的对称性.....	(27)
2.2.1 晶体的对称元素和空间点阵形式	(27)
2.2.2 晶体点群	(33)
2.2.3 空间群	(35)
2.3 单晶体的培养.....	(38)
2.4 单晶体的选择和安置.....	(44)
参考文献	(46)
第三章 晶体的衍射方向和倒易点阵	(48)
3.1 X射线的性质.....	(48)
3.2 Laue 方程	(49)
3.3 Bragg 方程	(51)
3.4 倒易点阵.....	(55)
3.4.1 倒易点阵的定义	(55)
3.4.2 倒易点阵的性质	(59)
3.5 晶体的衍射方向和倒易点阵.....	(63)

3.6	收集单晶体衍射数据方法简介	(65)
	参考文献	(71)
第四章	衍射强度和结构因子	(72)
4.1	原子散射因子	(72)
4.1.1	一个电子对 X 射线的散射	(72)
4.1.2	一个原子对 X 射线的散射	(73)
4.2	结构因子	(74)
4.2.1	一个晶胞对 X 射线的散射	(75)
4.2.2	结构因子在复数平面上的表示	(76)
4.2.3	结构因子的矢量表达式	(77)
4.2.4	结构因子的电子密度函数表达式	(78)
4.2.5	中心对称晶体的结构因子	(80)
4.2.6	单位结构因子	(80)
4.2.7	归一结构因子	(81)
4.2.8	Friedel 定律	(82)
4.2.9	结构因子中衍射指标的简化表示	(83)
4.3	结构因子和衍射强度	(83)
4.4	系统消光和微观对称元素	(86)
4.5	结构因子和电子密度函数	(89)
4.5.1	晶体空间和倒易空间的 Fourier 变换	(89)
4.5.2	电子密度函数的 Fourier 级数表达式	(90)
	参考文献	(93)
第五章	晶体结构测定法	(95)
5.1	相角问题	(95)
5.2	直接法	(98)
5.2.1	归一结构因子的若干统计规律	(99)
5.2.2	结构不变量	(100)
5.2.3	结构半不变量	(102)
5.2.4	原点的规定	(103)
5.2.5	Sayre 公式	(104)
5.2.6	直接法的两个基本公式	(105)

5.2.7	E 图的应用	(107)
5.3	Patterson 函数法	(108)
5.3.1	Patterson 函数	(108)
5.3.2	Harker 截面	(112)
5.3.3	重原子法	(113)
5.3.4	分子置换法	(115)
5.4	同晶置换法	(117)
5.5	电子密度函数法	(121)
5.5.1	电子密度函数表达式	(121)
5.5.2	ρ_O, ρ_C 和 ρ_E	(122)
5.5.3	差值电子密度图	(123)
5.5.4	变形电子密度图(X-N 图和 X-X 图)	(124)
	参考文献	(126)
第六章	晶体结构数据的应用	(128)
6.1	晶胞参数的应用	(128)
6.2	分子的几何构型	(133)
6.2.1	键长和键角的计算	(133)
6.2.2	分子几何构型测定实例	(135)
6.2.3	键长和原子半径	(145)
6.3	分子的构象	(146)
6.3.1	构型和构象	(146)
6.3.2	构象的表示	(148)
6.3.3	多肽链的构象	(149)
6.3.4	天花粉蛋白的结构与功能的研究	(151)
6.4	化学键的类型和性质	(154)
6.4.1	化学键的本质及其多样性	(154)
6.4.2	变形电子密度图在化学键研究中的应用	(159)
6.5	晶体中分子和离子的堆积	(161)
6.5.1	冰的结构	(162)
6.5.2	钙钛矿(CaTiO_3)的结构	(167)
6.5.3	若干水合包合物的结构	(175)

6.6	分子绝对构型	(180)
6.6.1	手性及绝对构型	(180)
6.6.2	反常散射效应	(182)
6.6.3	分子绝对构型测定的方法和实例	(185)
6.7	晶体中原子的运动	(187)
6.7.1	晶体中原子的热运动	(187)
6.7.2	晶体中进行的聚合反应	(191)
6.7.3	晶体中进行的消旋反应	(194)
	参考文献	(197)
第七章	准晶体	(202)
7.1	二十面体	(203)
7.1.1	二十面体对称	(203)
7.1.2	二十面体密堆	(210)
7.1.3	二十面体骨架	(214)
7.2	三维准晶	(222)
7.2.1	Al-Mn 等二十面体准晶	(222)
7.2.2	Ti-Ni 等二十面体准晶	(227)
7.2.3	稳定的二十面体准晶	(232)
7.3	二维准晶	(234)
7.3.1	十重准晶	(234)
7.3.2	八重准晶	(242)
7.3.3	十二重准晶	(247)
7.4	一维准晶	(251)
	附录:电子衍射与成像	(252)
	参考文献	(257)
第八章	准点阵及衍射	(263)
8.1	一维准点阵	(265)
8.1.1	Fibonacci 数列	(265)
8.1.2	$\sqrt{2}$ 数列	(268)
8.1.3	二维空间投影	(269)

8.1.4	高维空间切割	(275)
8.2	二维准点阵	(277)
8.2.1	Penrose 图	(278)
8.2.2	八重拼图	(285)
8.2.3	八重准点阵	(287)
8.2.4	五重、十重准点阵	(298)
8.3	三维准点阵	(304)
8.4	准点阵的缺陷及衍射	(309)
	参考文献	(311)
第九章	准晶体结构测定法	(315)
9.1	准晶的结构模型	(317)
9.1.1	三维结构模型	(318)
9.1.2	六维结构模型	(321)
9.2	十重准晶的结构测定	(325)
9.2.1	十重准晶的五维超点阵	(325)
9.2.2	Patterson 函数	(327)
9.2.3	$\text{Al}_{65}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}$ 十重准晶的结构	(330)
9.3	二十面体准晶的结构测定	(337)
9.3.1	二十面体准晶的六维超点阵	(337)
9.3.2	中子衍射	(338)
9.3.3	$\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$ 二十面体准晶的结构	(342)
	参考文献	(344)
索引	(347)

第一章 晶体衍射研究的发展

晶体能对 X 射线、电子束和中子束产生衍射效应。利用这种衍射可以测定晶态物质在原子水平上的结构,提供详细的结构数据:原子间的距离、键角、扭角、分子的立体结构、绝对构型、热振动参数、原子和分子的堆积、有序或无序的排列以及非计量的程度等等。而获得这些数据的样品只是用一颗直径大约 0.3 mm 的单晶体,收集该晶体的衍射数据,通过数学处理等结构分析步骤而得。在衍射过程中晶体一般不受损坏。对于一些简单的结构,利用粉末样品或多晶样品常常也可得到许多有用的结构信息。通过衍射法对物质的结构所提供的大量知识,对化学、物理学、生物学、材料科学、冶金学、矿物学及其他科学领域的发展,提供新的观点、开拓新的思路。

在本章中,我们将简要地以晶体的 X 射线衍射的历史发展进程,说明晶体的衍射对化学发展所起的重要作用^[1,2]。

1.1 早期的工作

1895 年,W. C. Röntgen(伦琴)发现了 X 射线^[3],由于这种射线具有高度穿透性,对它的本质认识不清,不知道它是波还是一种粒子流,用光栅去测定它的波长,没有成功,所以用“X”这一未知数符号表示,称为 X 射线。Röntgen 因为发现了 X 射线,于 1901 年获得第一个诺贝尔物理学奖。

M. von Laue(劳埃)根据当时科学家所估计的晶体中原子间距离的数据约为 10^{-10} m,它可能和估计的 X 射线的波长相当,可作为 X 射线衍射光栅。Laue 的两个助手 W. Friedrich(弗里德里

克)和 R. Knipping(尼平)于 1912 年选择硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)晶体,将 X 射线照射到晶体上,研究它的衍射效应,得到第一张晶体的 X 射线衍射图^[4],一箭双雕地解决了两个问题:第一,说明 X 射线是波长很短的电磁波;第二,说明晶体好像三维光栅,具有三维周期性结构,周期的大小和 X 射线波长相当,大约是 10^{-10} m。

根据波的衍射条件和晶体结构的周期性,Laue 提出满足衍射条件的 Laue 方程(见 3.2 节)。

在当时,W. H. Bragg(布拉格)正从事研究从 α 射线到 X 射线对气体的电离作用,他认为 X 射线是中性的粒子流。他的儿子 W. L. Bragg 对 X 射线衍射的研究亦很感兴趣。1912 年夏,W. L. Bragg 利用 NaCl, KCl, ZnS 等晶体进行 X 射线衍射实验,他将晶体出现衍射看作晶体中原子面的反射,测定出 NaCl 和 KCl 等第一批晶体的结构,同时推引出满足衍射条件的 Bragg 方程(见 3.3 节)^[5]。

NaCl 晶体由 Na^+ 和 Cl^- 组成,晶体中每个 Na^+ 周围有 6 个 Cl^- 配位;同样地,每个 Cl^- 周围有 6 个 Na^+ 配位,形成一个无限的周期性结构。NaCl 的这种结构形式,可解释它的许多性质,并在化学中产生深远的影响,例如:

(1) NaCl 晶体由 Na^+ 和 Cl^- 交替排列而成,晶体中并不存在 Na—Cl 双原子分子。准确地说,不应称 NaCl 为氯化钠的分子式,而应称为化学式;它的分子量应称化学式量。

(2) Na^+ 和 Cl^- 间的接触距离为 282 pm,这对了解离子的大小提供了直接的实验数据。

(3) NaCl 晶体溶于水的过程是晶体中正负离子水化的过程,而不是中性双原子分子 Na—Cl 的电离过程。溶液中由于存在 Na^+ 和 Cl^- 而能迁移导电。

(4) NaCl 晶体的熔点较高(801°C),这与它的结构密切相关,每个离子的周围都被异性离子包围吸引,不存在特别薄弱的环节。

(5) NaCl 晶体中离子位置固定,是绝缘体,不导电,但熔化后

带电的 Na^+ 和 Cl^- 可以迁移导电。

这些 NaCl 晶体的结构和性能间的相互联系情况,说明只要对晶体的结构有着本质的认识,就能深刻地理解所呈现的各方面的性质的内部结构根据。

在 1912 年前后, W. H. Bragg 用电离分光计研究 X 射线谱, 并用以测量衍射的方向和强度。他发现 X 射线谱中除有连续光谱外, 尚有波长取决于靶材的特征光谱, 它可为晶体衍射提供波长单一、强度集中的特征 X 射线。金刚石是第一个应用特征射线的衍射数据测定结构的晶体^[6]。图 1.1 示出金刚石的结构。

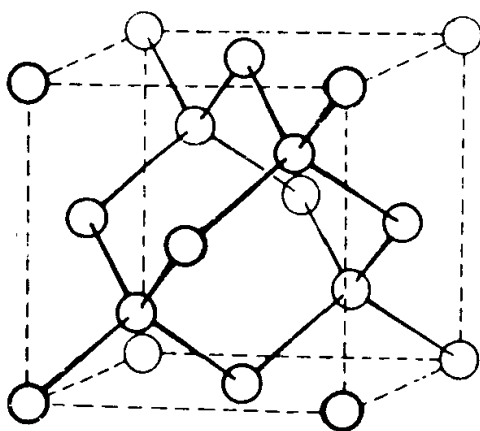


图 1.1 金刚石的结构

金刚石结构在化学中对确立碳原子的 4 个键按空间四面体分布得到直接的实验证据。在这之前, Van't Hoff (范霍夫) 和 LeBel (拉贝尔) 曾预言: 饱和的碳原子的 4 个键应是四面体结构。而只有在金刚石晶体的结构测定之后, 才从实验上直接“看到了”它的空间图像。

根据金刚石的立方晶胞参数 $a = 356.68 \text{ pm}$, 及碳原子在晶胞中的分数坐标, 可算出金刚石中 C—C 单键的键长为 154.4 pm , 对了解原子的大小及分子的大小和形状提供了科学数据。

在金刚石结构中,每个 C—C 键的中心点具有对称中心的对称性,即相邻两个 C 原子采用交叉式构象连接,使整个结构在能量上特别稳定。

利用氯化钠和金刚石的晶胞参数以及晶体的密度等数据,Bragg 父子算得阿佛加德罗数值为 $(6.0228 \pm 0.0011) \times 10^{23}$,数据精确度高,物理图像明晰。

碳的四面体结构成键规律是一切脂肪族化合物中饱和的碳原子的立体结构的基础。以后对苯的衍生物及石墨晶体结构的测定,奠定了芳香族化合物中碳原子的立体结构的基础。

1914 年,W. L. Bragg 发表了金属铜的晶体结构^[7]。这一结构提供了金属中原子进行密堆积的实验数据。证实了 W. Barlow(巴罗)关于金属中原子密堆积的模型^[8]。

由于金属单晶很难得到,1916 年,P. Debye(德拜)和 P. Scherrer(谢乐)发表了多晶衍射法,又称为 X 射线粉末法^[9a]。1917 年,A. W. Hull(霍尔)也独立地创立这个方法,并测定 α -Fe 的结构^[9b]。以后在 1920 年,改进了粉末照相机,使得在本世纪 20 年代测定出许多常见的金属和合金的结构,为合金化学和金属材料奠定了基础。X 射线粉末法结合一系列同晶型晶体的结构特点,为许多无机物测定出结构,积累了一批结构数据。

1.2 无机物晶体结构的发展

在晶体的 X 射线衍射发现的头 20 年间,Bragg 父子,Debye 和 Scherrer,A. W. Hull,L. Vegard(维加特),P. P. Ewald(埃瓦尔特),G. Aminoff(阿明诺夫),W. H. Zachariasen(沙哈雷兹),R. W. G. Wyckoff(威柯夫),L. Pauling(鲍林)等,对无机物晶体的结构进行了大量的研究^[1]。下面大体按照测定结构的时间顺序,列出一些晶体名称和情况^[10]。

1915 年,Bragg 父子在其交付出版的《X 射线与晶体结构》手

稿中,已描述了下面 9 类化合物的完整结构:

- 氯化钠型(NaCl , KCl , KBr , KI , PbS)
- 金刚石(C)
- 立方硫化锌型(ZnS)
- 六方硫化锌型(ZnO , CdS)
- 氯化铯型(CsCl , NH_4Cl)
- 立方密堆积结构(Cu)
- 萤石(CaF_2)
- 黄铁矿型(FeS_2 , MnS_2 , CoAsS_2)
- 方解石型(CaCO_3 , MgCO_3 , MnCO_3 , FeCO_3 , ZnCO_3 , NaNO_3)

对尖晶石(MgAl_2O_4)、赤铜矿(Cu_2O)、赤铁矿(Fe_2O_3)等晶体结构的研究也有介绍。

1916 年,石墨、金红石(TiO_2)和锐钛矿(TiO_2)等的结构得到测定。

1919 年, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [层型 CdI_2 型结构]的结构得到测定。

1921 年,定出 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 和 K_2PtCl_6 的结构。

1922 年,测定 K_2PtCl_4 型化合物的结构。

1923 年,测定 NiAs 的结构及第一个合金 Mg_2Sn 的结构。

1924 年,测定石榴石型的晶体结构。

1925—1930 年间,对石英和硅酸盐的结构原理及若干分立型、链型、层型和骨架型硅酸盐的结构特点和一些有代表性的结构进行了测定。确立了 $[\text{SiO}_4]$ 的四面体配位型式、连接规律,以及 Al 置换 Si 形成复杂多样的硅(铝)酸盐的结构规律。

在上述这些晶体结构的基础上,离子晶体结构理论得到发展。其中 E. Madelung(马德伦)、K. Kossel(柯塞尔)、M. Born(玻恩)、F. Haber(哈伯尔)等有关正负离子的堆积型式、作用力本质、点阵能的计算等工作为离子化合物的结构及离子键本质的认识奠定了基础。

在此期间, V. M. Goldschmidt(哥德希米特)有两方面的工作推进了对离子化合物的结构认识^[11]: 其一是提出了结晶化学定律: “晶体的结构取决于其组成者的数量关系、大小关系与极化性能。组成者系指原子(有关的离子)与原子团。”这个定律对矿物学和晶体学的发展产生了一定的影响。其二是利用经验方法对 1923 年 J. A. Wasastjerna(瓦萨斯雅那)提出的十余个离子半径数据作了修订, 并加以扩充, 得到 80 多个离子的半径值。

L. Pauling 也对离子晶体结构作了两个方面意义深远的工作: 其一是用半经验方法推引出离子半径数据^[12]。他利用原子结构的经验规律, 摆脱某些实验数据的限制, 较完整地推引出各种离子的半径。在推引离子半径过程中, 阐明了配位数不同对半径大小影响等有关离子半径的知识; 其二是在 1929 年发表了“决定复杂的离子晶体结构的原理”一文^[13]。在这篇文章中, 他提出了人们称之为离子化合物结构的 Pauling 规则。

上述这些原理、规则、方法和数据, 为无机物晶体的结构化学奠定了坚实的基础。在以后的半个世纪中, 这些成果不断得到补充发展, 使有关的内容更加充实完善, 例如:

1. 有效离子半径

R. D. Shannon(解农)等^[14]利用由晶体结构测定所得的大量氧化物和氟化物数据, 按离子的价态、配位数、电子自旋状态、配位多面体的几何构型等不同情况, 利用 Goldschmidt 求离子半径的方法, 划分离子间的接触距离为离子半径, 获得约五百个有效离子半径值。用这些数据估算各种晶体结构中离子间的距离, 预见性高、结果更符合实际。

2. 键价理论

键价理论认为: 晶体中每个原子有其一定的原子价, 每个原子和周围配位的原子间形成一定的化学键, 每个键均有一定的键价; 每个原子所连诸键的键价之和等于该原子的原子价(价和规则)。I. D. Brown(布朗)等^[15]根据大量晶体结构实验测定的键长数据,