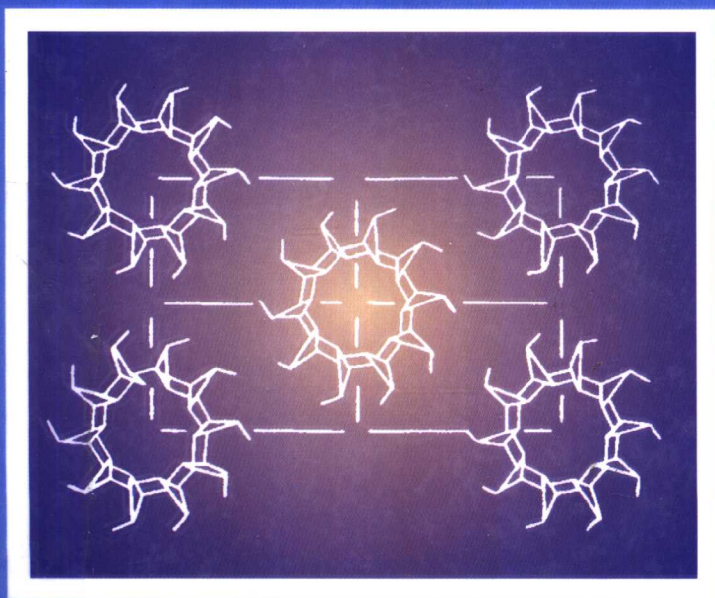


21世纪科学版化学专著系列

高分子X射线学

胡家骢 编著



科学出版社

内 容 简 介

X射线自20世纪初被发现以来,在研究物质结构方面已取得了辉煌的成就,仅在大分子领域就获得诺贝尔奖达10个之多。

本书主要介绍X射线在研究高分子微观结构、相态结构(晶相、非晶相、多相等)、超分子结构等方面的基础知识。内容包括晶体学基础、X射线物理学、高分子X射线学、同步辐射在高分子研究中的应用等,本书特点在于其具有基础性、系统性与先进性。

本书可作为高分子化学与物理、结构化学、结构生物学等相关专业研究生的教材和教学参考书,也可供高分子相关专业的科研、教学人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子X射线学/胡家骥编著. —北京:科学出版社,2003

(21世纪科学版化学专著系列)

ISBN 7-03-010357-2

I. 高… II. 胡… III. X射线分析-应用-高分子化学-研究 IV. O63

中国版本图书馆CIP数据核字(2002)第025377号

责任编辑:刘俊来 黄 海/责任校对:包志虹

责任印制:安春生/封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年1月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2003年1月第一次印刷 印张:33

印数:1—2 500 字数:653 000

定价:68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

序

1895 年德国的威廉·康拉德·伦琴(W. K. Röntgen)应用克鲁克斯真空放电管探索光的奥秘时,发现了 X 射线,并因之于 1901 年获得第一个诺贝尔物理学奖,至今已整整一个世纪了。百年以来,因应用 X 射线研究取得成果而获得诺贝尔奖就高达 22 个之多,其中物理奖(6 个)、化学奖(12 个)、生理学和医学奖(4 个)。X 射线的发现和应用使人们对物质的认识从宏观进入了微观,而一个世纪后的 2001 年,获诺贝尔物理学奖的研究成果却是人们(美国的埃里克·康奈尔和卡尔·维曼以及德国的沃尔夫冈·克特勒)利用 Bose-Einstein 凝聚使控制物质的运动从宏观进入了微观。

本书共分为十章,涉及 X 射线历史发展(第一章),X 射线基础知识及 X 射线与物质的相互作用(第二、三章),X 射线在大分子科学研究中的应用(第四至九章),以及近年发展起来的同步辐射光源的应用(第十章)等;在书末附有符号索引、主题索引及人名索引;关于对称性表、点群表和点阵表、滤波片参数表、散射函数表、系统消光、原子间距和聚合物晶胞参数表,以及同步辐射源参数表等,则在相关章节中分别予以介绍。

本书作为研究生的参考教材虽经多年讲授,但限于本人水平,难免有疏漏及错误之处,希望读者批评指正。

编书并非创作,虽有一些本人工作,但必学助于前人,作者曾参考 B. K. Vainshtein、L. E. Alexander、M. Kakudo 和 N. Kasai 等人的专著以及与本书有关的文献,在此向这些作者一并致谢。若有引用不当之处,亦望原作者与读者能予以指正。

胡家骢

目 录

序

第一章 概论	1
§ 1.1 X 射线衍射学的历史回顾	1
§ 1.2 高分子 X 射线学研究的范畴	6
参考文献	8
第二章 晶体学基础及高分子晶体	9
§ 2.1 空间点阵与晶胞	9
§ 2.2 点群与空间群	16
§ 2.3 高分子晶体的空间群	20
参考文献	44
第三章 X 射线物理学基础	46
§ 3.1 X 射线的发生和性质	46
§ 3.2 X 射线谱	47
§ 3.3 X 射线与物质的作用	51
参考文献	103
第四章 X 射线散射强度与结晶度	104
§ 4.1 结晶类高分子的聚集态模型	104
§ 4.2 X 射线散射强度与结晶度	107
§ 4.3 X 射线散射测量高分子的结晶度	115
参考文献	141
第五章 X 射线衍射峰宽与晶粒度和晶格畸变	143
§ 5.1 Laue 函数和峰宽	143
§ 5.2 峰宽与晶粒度——Scherrer 方程	150
§ 5.3 准晶模型及其 X 射线散射	155
§ 5.4 高分子准晶体系的 X 射线散射	183
参考文献	217
第六章 X 射线衍射与晶体结构	218
§ 6.1 晶体结构分析流程简述	218
§ 6.2 单晶、纤维晶与粉末晶	220
§ 6.3 晶体的 X 射线衍射测定方法	222

§ 6.4 晶体空间群的确定	242
§ 6.5 晶体结构的确定	245
§ 6.6 相角问题	246
§ 6.7 高分子晶体结构的分析	267
§ 6.8 各种结晶高分子的结构	290
参考文献	318
第七章 X 射线散射与高分子非晶	321
§ 7.1 高分子非晶概述	321
§ 7.2 电子密度径向分布函数 $P(r)$	323
§ 7.3 $P(r)$ 在 高分子非晶态结构研究中的应用	324
§ 7.4 非晶高分子链的 X 射线散射	329
§ 7.5 从非晶散射强度求结晶度	334
参考文献	341
第八章 X 射线衍射与择优取向	342
§ 8.1 晶粒取向与 X 射线衍射	342
§ 8.2 晶粒取向的分布	350
§ 8.3 取向度的测定	369
§ 8.4 FRS-XRS 测取向度	378
§ 8.5 总取向度与非晶取向度	381
§ 8.6 高分子液晶的取向	386
参考文献	390
第九章 X 射线小角散射	392
§ 9.1 预备知识	393
§ 9.2 散射能力与散射不变量	396
§ 9.3 简单的两相体系	397
§ 9.4 稀疏分散型体系	400
§ 9.5 致密聚集型体系	423
参考文献	449
第十章 同步辐射 X 射线源在 高分子研究中的应用	452
§ 10.1 概述	452
§ 10.2 同步辐射源的特点	454
§ 10.3 世界上建有 X 射线散射站的同步辐射装置	457
§ 10.4 同步辐射 X 射线散射线站的科学目的	458
§ 10.5 同步辐射 X 射线散射线束的布置	461
§ 10.6 同步辐射 X 射线散射在 高分子研究中的应用	463

参考文献.....	501
索引.....	503
一、符号索引	503
二、主题索引	510
三、人名索引	515

第一章 概 论

§ 1.1 X 射线衍射学的历史回顾

自 19 世纪末德国物理学家伦琴(W. K. Röntgen)发现 X 射线以来,X 射线散射在物质结构的研究方面已建立了不可磨灭的功勋,在此领域里获得的诺贝尔奖(Nobel Prize)高达 17 个之多^[1~3]。X 射线散射在分子结构研究方面,亦取得了许多举世瞩目的成果。下面就以大事记的形式对 X 射线散射在科学研究领域中所发生的重要事件作一简要的回顾。

1.1.1 X 射线衍射的发现

1895 W. K. Röntgen (德) 发现 X 射线,认为是短波长的“以太横波”。1901 年,获第一个诺贝尔物理学奖。

1901 R. D. Francis & H. William (美) 出版《X 射线在医学上的应用》,放射治疗开始系统化。

1905 C. G. Barkla(英) 研究 X 射线的散射和吸收时,发现 X 射线的偏振现象。

1908~1909 B. Walter & R. Pohl (德) 发现 X 射线经过尖劈形光阑出现模糊的干涉条纹。

1910 P. P. Koch (德) 用测微光度计测量了 Walter-Pohl 相片上的干涉。

1911 C. T. R. Wilson (英) 发明云雾室,证实 X 射线的电离作用。

1912 A. Sommerfeld (德) 根据 Koch 测量的结果,计算出 X 射线的波长约为 4×10^{-8} mm。

1912 M. von Laue, W. Friedrich & P. Knipping(德) 发现 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 结晶(三斜晶系)出现 X 射线衍射斑点,但尚未诠释。

1.1.2 X 射线衍射的运动学理论

1912 M. von Laue(德) 和 W. Friedrich 与 P. Knipping 通过 ZnS 、 PbS 和 NaCl 结晶(立方晶系)的 X 射线衍射,证明了 X 射线的波动性,提出了 Laue 方程,指明在 NaCl 晶体中,没有 NaCl 分子,而是以 Na^+ 和 Cl^- 离子形式存在——近代结晶化学开始发展。1914 年,获诺贝尔物理学奖。

1912~1913 W. L. Bragg & W. H. Bragg(英) 建立 X 射线反射公式——

X 射线晶体学诞生。1915 年,获诺贝尔物理学奖。

1.1.3 X 射线衍射的动力学理论

1913 C. G. Darwin(英) 提出 X 射线衍射的动力学理论,解释了完善晶体的初级消光与镶嵌晶体的次级消光。

1916 P. P. Ewald(德) 发展 X 射线衍射的动力学理论。

1931~1960 M. von Laue(德) 进一步完善了 X 射线衍射的动力学理论。

1941 G. Borrmann(德) 完善了晶体的异常透射理论。

20 世纪 50 年代末 60 年代初 N. Kato(日) 建立衍射干涉现象球面波的衍射理论。

1962~1968 S. Tagaki(日) 建立畸变晶体衍射动力学的普适方程。

1974 E. A. Stern(美) 提出吸收限精细结构理论(EXAFS)。

1.1.4 倒易点阵理论

1913 P. P. Ewald(德) 根据 Gibbs 倒易空间的观念,提出倒易点阵的概念,以及反射球构造法。

1916 P. J. W. Debye(荷) & J. A. Scherrer(美) 发明粉末法测定晶体的结构。1936 年,Debye 获诺贝尔化学奖。

1.1.5 X 射线谱学

1906~1909 C. G. Barkla(英) 发现化学元素的特征 X 辐射,即标志 X 射线谱。1917 年,获诺贝尔物理学奖。

1913 H. G. J. Moseley(英) 从 X 射线谱发现原子序数定律,是周期律的重要进展。

1914 K. M. Siegbahn(瑞士) 建立 X 射线谱学。1924 年,获诺贝尔物理学奖。

1917~1971 双晶衍射谱学、多重晶衍射谱学、Raman X 射线谱学、Compton 散射谱学与电子能谱等获得巨大的进展。

1.1.6 X 射线漫散射理论

1914 P. J. W. Debye(荷) 提出动畸变衍射理论。1936 年,获诺贝尔化学奖。

1947 黄昆(中) 提出静畸变(点缺陷统计分布)衍射理论。

1939 A. Guinier & R. Hosemann(德) 提出小角 X 射线散射理论。

1950 B. E. Warren & B. L. Averbach(德) 提出静畸变的位错、层错衍射理论。

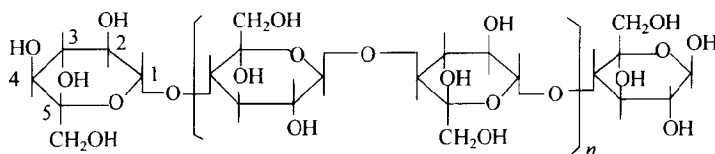
1.1.7 X 射线非相干散射理论

1923 A. H. Compton(美) 提出自由电子散射光子的量子理论。1927 年,获诺贝尔物理学奖。

1925~1926 吴有训(中) 发展 X 射线非相干散射的理论。

1.1.8 X 射线衍射在分子科学研究中有关的重要历史事件^[4,5]

1921 M. Polanyi(英) 在《自然科学》杂志发表的文章中,认为根据各种纤维素的 X 射线衍射数据可以推断,不论是由二个葡萄糖酐所组成的环还是由配糖体组成的长链均可符合 X 射线衍射的结果,并认为分子长链可以大于晶胞:



可惜这篇文章过了 11 年才被高分子科学的奠基者、1953 年诺贝尔化学奖获得者 H. Staudinger 看到。1923~1925, W. N. Haworth(英, 1937 年诺贝尔化学奖获得者)等人用化学手段证明在纤维素中 2,3,5-羟基是自由的, 则其葡萄糖单位必以 1,4 相连。由此证明 Polanyi 的看法是正确的。但直到 1935 年, W. N. Haworth, J. W. McBain(英)和 P. Karrer(德)等当时著名的科学家,都仍采用新胶束缔合论来认识高分子。

1925 J. R. Katz & O. Gerngross(德) 首次发现非晶高分子的明胶经拉伸后,其 X 射线衍射谱从表征非晶的晕圈转变为表征非晶与结晶共存的在弥散环上叠加衍射弧。

1925~1926 H. Mark & J. R. Katz 等(德) 从 X 射线结果认为纤维素、淀粉、橡胶等的晶胞都很小,而传统观念则认为一个分子不能大于一个晶胞,故将它们均视为小分子。

1926 L. O. Sponsler(美) 从纤维素的 X 射线衍射结果,认为纤维素应是长链分子,其结构单位和小分子糖酐一样进入晶胞,纤维素分子可以从一个晶区穿至另一个晶区,但错误地认为纤维素中的羟基是以 1,1 与 4,4 交替相连,这与 Haworth 的结果相左,因而有机化学家怀疑 X 射线衍射专家的看法。

1926 J. R. Katz(德) 发现非晶的三叶橡胶经拉伸六倍后,其 X 射线衍射图从仅表征非晶的晕圈转变为表征非晶与结晶共存的衍射图。这从微观上证明了 66 年前焦耳(1859, J. P. Joule)测得橡胶经拉伸放热应属结晶热,并用应变结晶解释了非晶橡胶拉伸后模量的增高。

1927 H. Staudinger 等(德) 对聚甲醛 $-(CH_2O)_nCl$ 的端基法测定相对分子

质量已确认其为大分子,而从 X 射线衍射测得它的每个晶胞只含 4 个 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 基,这说明了晶胞内的结构仅只是聚甲醛全分子的一部分。1953 年,由于他提出了“大分子”(macromolecule)的观念,并在实验上予以证明,故获诺贝尔化学奖。

1927 D. J. W. Debye(荷) X 射线衍射研究液体的凝聚态结构,证明其结构为近程有序,远程无序,并存在大量空穴。

1928 K. H. Meyer & H. Mark(德) 从橡胶、纤维素、淀粉、蛋白质的 X 射线衍射结果认为,它们都是长链,但链长不超过晶粒尺度。对纤维素而言,链长约为 50 单体单位;对橡胶而言,则约 150 单位。晶粒的截面决定了其中所含的链数,对纤维素与橡胶,均在 40~60 条链之间。这是一种新的胶束理论,胶束聚集力按 M. Dunkel 的蒸发热计算,即 $900 \text{ cal}/-\text{CH}_2-$,故这种胶束在溶液中不会拆开,依数性测得的是胶束的粒子量,从而否定这是“大分子”的分子量。

1928 K. H. Meyer & H. Mark(德) 从 X 射线衍射测得天然三叶橡胶(Hevea rubber)的晶胞参数,证明其复杂的构象是 *cis*-异戊二烯,而非 *trans*-异戊二烯。这是 X 射线法测定高分子长链复杂构型的开始。

1929 L. C. Pauling(美) 从结晶肽的 X 射线衍射结果,提出聚肽链在结晶中呈 α -螺旋与 β -折叠的二级结构,而七条螺旋链互相盘绕形成三级结构。从硅酸盐的 X 射线衍射结果,确定其可形成一维链、二维网与三维网络。1954 年,获诺贝尔化学奖。

1930 K. Herrmann & O. Gerngross(德) 从明胶的 X 射线衍射结果,首次提出半晶高分子结晶的缨状微束模型(fringe micelle model),明确高分子长链可以穿越多个微束的晶粒。并用微束两端缨状链的缠结来解释高分子的力学强度。

1931 W. H. Carothers & I. Williams A. M. Collins & J. E. Kirby(美) 从 X 射线衍射证实 PVC 链在其结晶中呈反式构象,重复周期为 $5.2\text{\AA}$ 。

1931~1933 W. T. Astbury, A. Street & H. J. Woods(英) 从毛发、羊毛与豪猪刺的 X 射线衍射结果,证实它们的氨基酸链的晶型均相同。在热拉伸过程中,其晶型从 α -型(螺旋链构象)转变为 β -型(伸展链构象)。

1934 J. D. Bernal & D. Crowfoot(英) 首次获得清晰的大分子胃脲酶晶体在其母液中(pepsin, $M \approx 40\,000$)的 X 射线衍射图,未予诠释。但已打开了结晶蛋白质 X 射线分析的大门。

1934~1945 J. M. Robertson(英) 从 X 射线衍射确定 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 与氢键的键长。

1935 A. L. Patterson(德) 提出对 X 射线衍射图进行诠释的 Fourier Analysis,应用电子密度分布解释了衍射点的相对强度。

1938 D. Crowfoot(英) 首次获得胰岛素晶体($M \approx 37\,000$)的 X 射线衍射图。

1938 R. Brill & H. Halle(德) 从 X 射线衍射证实拉伸聚异丁烯链(polyisobutene)在其结晶中呈螺旋构象,八个单体构成一个螺旋,周期长为 $18.63\text{\AA}$,从此,人们认识到在高分子晶体中,螺旋链构象成为一种基本构象形式。

1939 C. W. Bunn(英) 首次利用 Patterson's Fourier Synthesis,从 X 射线衍射结果证实在高分子量石蜡烃的结晶中($M \approx 42\ 000$), C—C 键长为 $1.53\text{\AA}$, C—C—C 键角为 112° ,说明碳链在晶体中的键角比四面体立体角($109^\circ 28'$)有所扩张,这为碳链高分子结晶提供了重要的结构参数。

1953 M. F. Perutz(英) & J. C. Kendrew(英) 发明将金、汞等重金属引入蛋白质的“同晶置换法”,通过 X 射线衍射解决了生物大分子晶体结构测定中的相位问题,使 X 射线衍射法上升为一门学科——大分子晶体学。1962 年,获诺贝尔化学奖。

1953 J. D. Watson(美) & F. H. C. Crick(英) 根据 M. Wilkins(英)对 DNA 的 X 射线衍射数据,提出 DNA 双螺旋分子的结构模型。1963 年,获诺贝尔生理学奖。

1953~1961 F. Sanger(英) 借助于 X 射线衍射等方法,确定牛胰岛素蛋白质分子中氨基酸的序列结构。这是自 E. Fischer(德)对蛋白质结构研究以来的又一大突破。1958 年,获诺贝尔化学奖。

1954 G. Natta(意) & K. Ziegler(德) 应用改进的 Ziegler 催化剂进行 α -烯烃与二烯烃的聚合,所合成的聚丙烯结晶经 X 射线衍射研究指出,属立体等规与立体间规型的聚丙烯。这在掌握自然界大量存在的有规立构化合物的本质上迈出了第一步。并由此出现了一个新型的塑料、纤维与橡胶的高分子工业部门。1963 年,获诺贝尔化学奖。

1955 D. Hodgkin(英) 从 X 射线衍射谱图确定了胰岛素、维生素 B_{12} 、青霉素等的分子结构。后二者的成功为测定复杂非蛋白质类分子结构奠定了基础。1964 年,获诺贝尔化学奖。

约 1960 A. Klug(英) 将 X 射线衍射与电子显微技术结合,研究了病毒、蛋白质等生物分子的结构,创立了生物分子图像学(显微影像重组技术)。1982 年,获诺贝尔化学奖。

1950~1956 H. A. Hauptman & J. Karle(美) 应用概率论解决了结晶的 X 射线衍射中长期存在的相位难题,使 X 射线衍射法进展到可对结晶结构进行直接的测定。1985 年,获诺贝尔化学奖。

70 年代以后, J. Deisenhofer, R. Huber & H. Michel(德) 利用 XRD 测定光合作用中心膜蛋白-色素的三维结构。1988 年获诺贝尔化学奖。

上面仅是将有关 X 射线衍射学(包括散射等)在科学发展中的重要历史事件作一简述。自伦琴发现 X 射线至今, X 射线衍射学取得了巨大的发展,现已广泛

地应用于物理学、化学、地学、生物学、医学、生命科学、材料科学、各种工程技术科学和军事科学等各个领域,并在工业、农业、科学技术以及国防建设中发挥了非常重要的作用。近 10 余年来,由于 X 射线源和辐射探测设备的不断更新,高速度、大容量电子计算机和 workstation 技术的广泛应用,尤其是分子和晶体结构的模型设计以及高维(4 维与 5 维)对称群理论的发展,使得 X 射线衍射学进入一个新的发展时期,可以预见它必将取得更为巨大的成就。关于世界各先进国家广泛应用同步辐射光源在 X 射线方面的研究,将在本书第十章中进行介绍。

§ 1.2 高分子 X 射线学研究的范畴^[6~8]

X 射线散射,包括广角 X 射线散射与衍射(WAXS 与 WAXD, $2\theta > 10^\circ$)和小角 X 射线散射(SAXS, $2\theta < 5^\circ \sim 10^\circ$),是研究各类物质结构的重要而有力的手段,当然对高分子体系也不例外。但是高分子体系的特殊性在于高分子是由长链构成的,由于各种高分子的结晶性与相容性相差很大,而同种高分子体系的结晶程度与相容程度受到制样与加工时动力学过程的影响,所以高分子体系的结构层次往往比小分子体系和金属体系要复杂得多、丰富得多。下面以半晶性高分子为例说明这一问题(图 1.1),同样共混高分子体系中非晶性微畴之间亦可存在极为复杂的多层次结构,即使所谓的“高分子单晶”亦非结晶学意义上的单晶,所谓的“高分子非晶”亦存在着局域的有序。

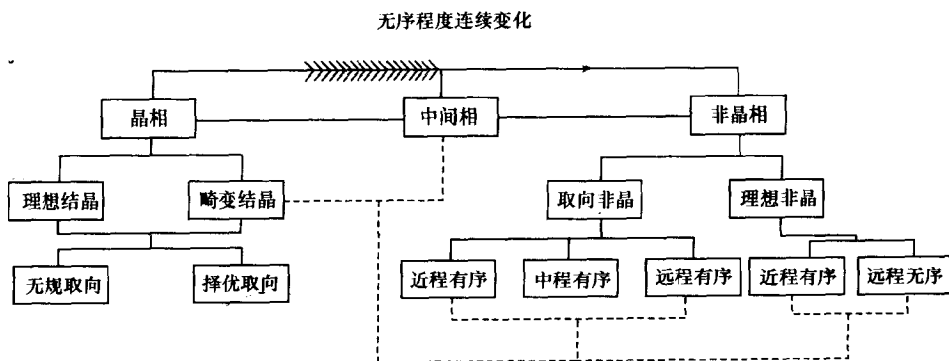


图 1.1 半晶性高分子体系多层次结构的示意图

①理想结晶或称完善结晶,但在高分子结晶中,即使是所谓的“单晶”亦不是结晶学意义上的单晶,因共折叠链晶面部分并不符合微观平移点阵的结构,而且其含量多至 20%~30%。②畸变结晶指其中含第 I 类和第 II 类畸变晶格的结晶,当畸变严重,则可称为次晶、近晶或介晶,当然畸变结晶与液晶是不同的。

③中间相按严格热力学定义应称中间态,亦有称之为过渡相、第三相、中介相和亚稳相等

1.2.1 WAXS 与 WAXD 研究高分子结构的范围

- (1)通过 X 射线衍射的峰位(P_j)与峰强(A_j)确定高分子结晶的晶胞(晶型、晶胞参数、空间群),包括晶胞中原子距离、键角大小与分子链的走向;
- (2)通过 X 射线衍射峰的积分宽度(B_j)确定高分子结晶的晶粒度与晶格畸变(第 I 类与第 II 类畸变);
- (3)通过 X 射线散射的总强度与晶区衍射的强度(Q_j)估求结晶性高分子的结晶度;
- (4)根据不同晶面在倒易空间的衍射分布确定晶粒的取向分布、取向类型以及取向度;
- (5)根据晶胞中各种原子的配置确定高分子链的构型与构象;
- (6)高分子应变结晶(SIC)与热结晶(TIC)过程中结晶结构的变化;
- (7)高分子晶相中分子的运动,包括晶型与晶形、晶粒的完善与增大等;
- (8)高分子非晶(包括近理想非晶与不同有序及取向程度的非晶)与熔体的凝聚态结构;
- (9)高分子液晶的类型、取向等凝聚态结构。

1.2.2 SAXS 研究高分子结构的范围

- (1)通过 Guinier 散射测定溶液中高分子的形态与尺寸;
- (2)通过 Guinier 散射测定高分子胶体中胶粒的形状、粒度以及粒度分布;
- (3)通过 Zimm 图测定粒子量与相互作用参数;
- (4)通过 Guinier 散射研究结晶高分子中晶粒、共混高分子中微区(包括分散相与连续相)、高分子中空洞和裂纹等的形状、尺寸及其分布;
- (5)通过 Bragg 衍射确定第(4)项中各种类型结构的取向分布;
- (6)通过长周期的测定研究高分子体系中晶片的取向、厚度与结晶百分数,亦包括非晶层的厚度等;
- (7)高分子体系中的分子运动和相变;
- (8)应变过程和热处理过程中高分子体系的超结构变化;
- (9)通过 Porod-Debye 相关函数法研究高分子多相体系(包括含晶相体系和非晶共混体系等)的相关长度、界面层厚度和总表面积。

总之,X 射线散射可以研究高分子体系中复杂而多样的各个层次的结构,从高分子微观结构一直到高分子的超分子结构以致复杂的织构。其中,高分子的一级结构如链节的直径 d 和长度 l ,顺式和反式等构型结构;高分子的二级结构如高分子链的尺寸与各种可能的构象(例如伸直链、折叠链、螺旋链和无规线团链等);高分子的三级结构即超分子结构,如晶态、液晶态、非晶态和中间态等;高分子的高级

结构即由上述三级结构所可能形成的各种复杂的织构。X 射线散射所研究的高分子体系可以从溶液、熔体到固体,从非晶、液晶到结晶,从均相均聚物到多相共混物,从各向同性高分子体系到择优多轴取向的高分子体系等,它已成为研究复杂的高分子多层次结构必不可少的重要手段。当然,其他各种结构研究的方法,如 FT-IR、Vis-UV、Raman、FL、PM、SALS、SANS、NMR、EMR、ED、DES、SEM、TEM、GPC、DSC、MS、CG、OEES 等,对高分子体系结构的综合研究是不可少的,它们与 X 射线散射所获得的结构信息是相互补充的。简而言之,只有根据实际需要与进行合理选择方法,才能获得完整而可靠的高分子体系的各个层次的结构知识^[9,10]。

参 考 文 献

- [1] International Edition, The Encyclopedia Americana, Vol. 1~30, Grolier Inc., New York, 1985
- [2] The New Encyclopædia Britannica, Vol. 1~30, Encyclopædia Britannica, Inc., London, 1980
- [3] 《诺贝尔奖金获得者传》编委会编. 诺贝尔奖金获得者传. Vol. 1~4, 1981, 1983, 1985, 1987, 长沙:湖南科学技术出版社
- [4] Ed. by R. B. Seymour. History of Polymer Science and Technology, Marcel Dekker, Inc., New York, 1982
- [5] H. Morawetz. Polymers—The Origins and Growth of a Science, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, 1985
- [6] E Leroy . Alexander, X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969
- [7] B. K. Vainshtein. Diffraction of X-Rays by Chain Molecules, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966
- [8] M. Kakudo and N. Kasai. X-Ray Diffraction by Polymers, Kodansha Ltd., Tokyo, 1972
- [9] J. F. Rabek. Experimental Methods in Polymer Chemistry, Physical Principles and Applications, John Wiley & Sons, New York, 1980
- [10] Ed. by B. Ke, Newer Methods of Polymer Characterization, Wiley-Interscience, New York, 1964

第二章 晶体学基础及高分子晶体

众所周知,X 射线散射在研究晶体方面具有独特的优势,而人类对晶体的认识亦已形成了一门相当完整的子学科——晶体学,所以在本书中有必要首先介绍一下应用 X 射线散射去认识晶体时所涉及的晶体学基础^[1~3]。

晶体的宏观定义是:具有规则几何多面体外形的固体。这个唯象定义显然不是严谨而充要的。例如,无机物中的褐帘石,其晶体具有规则多面体的外形,但它可以蜕变为仍保存多面体外形的非晶体;又如有机高分子聚乙烯单晶,它具有规则的多面体外形,但它并不完全是结晶;反之,许多具有结晶性的高分子,经退火结晶后,可以含有不同程度的结晶部分,但它们的晶区和非晶区之间的界线并不清晰,它们可以完全没有规则多面体的外形。

晶体的微观定义是其内部的质点(如原子、离子、原子团和分子等)在空间具有格子构造的(即周期性排列的)固体。关于晶体更严格的晶体学定义还将在下文叙述。

§ 2.1 空间点阵与晶胞^[4~7]

2.1.1 点阵

点阵是晶体结构周期性的几何描述,点阵与晶体结构以及结构单元之间的关系如图 2.1 所示。

点阵是这样的一组点,它们能通过沿连结其中任何两点的向量进行平移而复原,所以它们是由无限个周围相同的点所组成;结构基元则是点阵中的点阵点所代表的物质实体,在图 2.1 中即为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,每个点阵点所处的几何环境与物质环境都应相同,所以它是由等同点转化而来,进而所有等同点组成的等同点系在作数学抽象后即点阵。因之可见,等同点与等同点系是有物质内容的,而点阵点与点阵就纯属抽象的数学概念了。至此可知按晶体学定义,晶体是由其结构基元构成点阵构造的物体。

根据点阵的几何特点,又可以分为直线点阵、平面点阵和空间点阵三类(图 2.2)。由于实际晶体基本上均属三维结构,故下面对空间点阵作一简介。首先空间点阵必可合理地选择三个不相平行且又不都在同一平面上的单位矢量 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$,它们间的夹角分别为 $\angle \mathbf{bc} = \alpha$, $\angle \mathbf{ac} = \beta$, $\angle \mathbf{ab} = \gamma$,从而将空间点阵划分为无穷多个并置的平行六面体[图 2.2(c)],点阵点都位于这些平行六面体的顶点,若所选

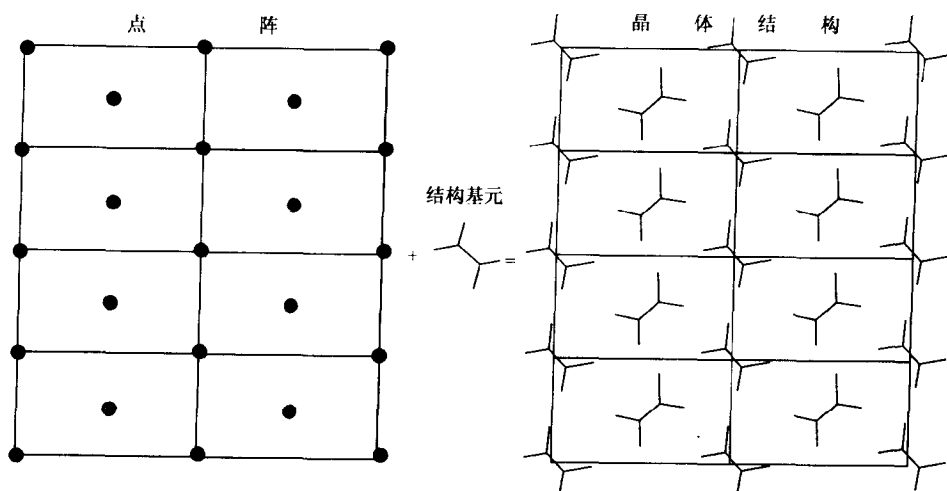


图 2.1 晶体结构与点阵和结构单元之间的关系图($\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$)

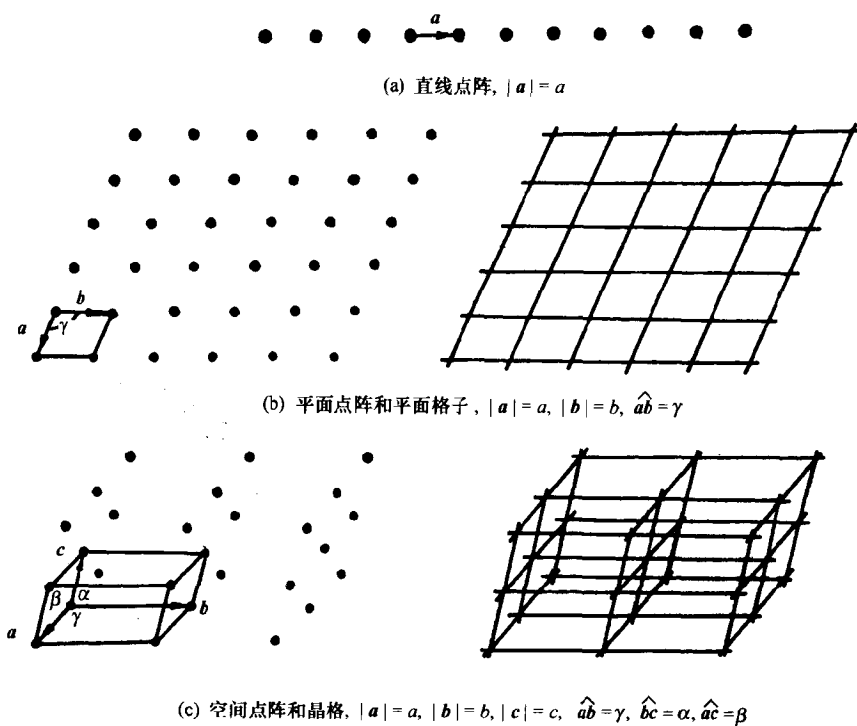


图 2.2 直线点阵(a)、平面点阵(b)与空间点阵(c)

每平行六面体单位中平均包含一个点阵点,则称为素单位,若包含多于一个点阵点,则称为复单位。这种平行六面体称为空间格子,晶体学上即为晶格。

其次,空间点阵中任一点阵点的坐标,可以用选定的原点至该点的矢量 $\mathbf{r}$ 的坐标来确定,即[图 2.3(a)]:

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (2.1)$$

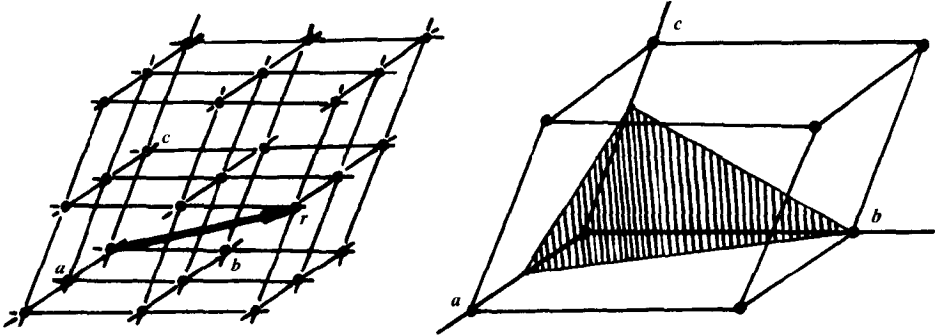
式中 $u, v, w = 0, 1, 2, 3, \dots, n$, 为整数,则此点阵点的指标记为 uvw ;若空间点阵中某直线点阵的取向与坐标为 u, v, w 的矢量 $\mathbf{r}$ 平行,则该直线点阵的取向指标记为 $[uvw]$,晶体外形上的晶棱指标与和它平行的直线点阵指标显然应该相同。 $[uvw]$ 的方向周期为

$$T_{uvw} = |u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}| \quad (2.2)$$

式中 $u, v, w = 0, 1, 2, \dots, n$, 为整数;空间点阵中点阵面指标 (hkl) 即为晶面指标,亦称 Miller 指数,若此晶面在单位晶格 a, b, c 各晶轴上的截数分别为 r, s, t , 则有 [图 2.3(b)]

$$h : k : l = \frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t} \quad (2.3)$$

式中 $r, s, t = 1, 2, \dots, \infty$, 它们为没有公因子的互质数。在点阵面族中,每个点阵面并不一定都有点阵点,对于六方晶系,点阵面指标取 (hkl) , $i = -(h + k)$ 。



(a) 点阵点 221 与点阵线 r

(b) 点阵面 (423)

图 2.3 点阵点 221、点阵线 $[221]$ 与点阵面 $[423]$

2.1.2 晶体结构的对称性

晶体的根本规律是其结构(包括宏观结构与微观结构)的对称性。尤其是在自然界,许多绚丽多彩的钻石、宝石与矿石都以高度和明显的对称性为其特征。所谓对称性是指物体具有两个以上的等同部分,它们可以按对称元素进行对称操作后达到主、客两部分都复原的属性(图 2.4)。所谓对称操作是指不改变等同部分内部