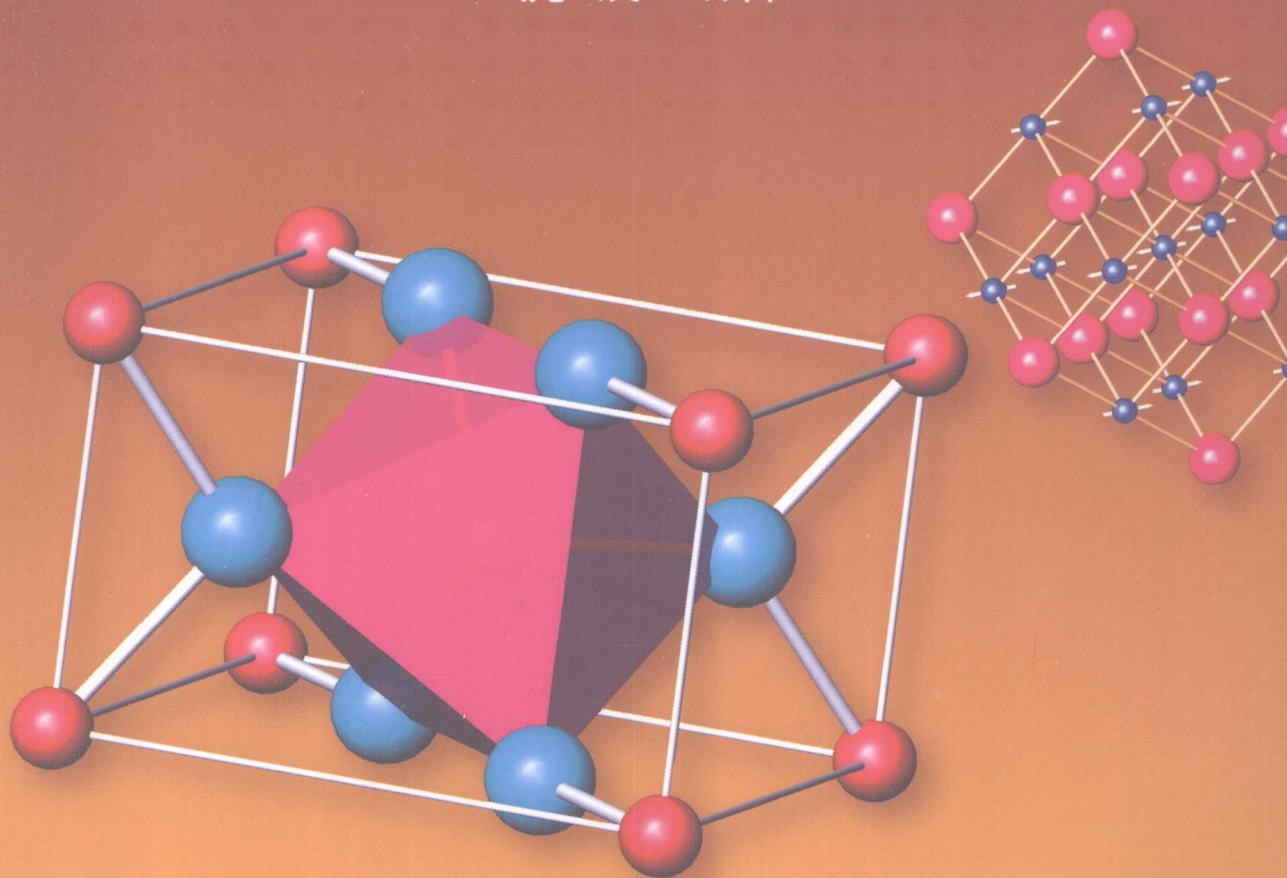


高等学校教材

Solid State Chemistry

固体化学

庞震 编著



化学工业出版社

高等学校教材

固体化学

庞震 编著



化学工业出版社

北京

元 08.00 ; 售 室

本书作为一本基础性的教科书，力求使初学者能建立一个完整的固体化学概貌。

第1章向读者介绍了认识固体物质结构的方法之一，即用密堆积的方法去描述固体物质，为以后讨论它们的组成、结构、形态与性能之间的关系作必要的准备。第2章对固体物质中成键形式和结构类型的关系进行了讨论。第3章介绍了研究非分子型固体最重要的技术——衍射技术，重点介绍了X射线衍射技术及其具体运用。另外，还介绍了电子衍射和中子衍射。当然，显微技术、光谱技术和热分析技术都是研究固体的极其重要的技术，它们都有各自独特的运用之处，在第4章对其进行了介绍。第5章介绍了固体的缺陷，它是各种固体材料获得特殊应用的基础。第6章介绍了有关相图的知识。第7章介绍了固体的电性质，包括它的金属性、超导性和半导体性与结构和键型的关系。在第8章对固体的磁性质和光性质作了简单的介绍。第9章介绍了一些固体的合成方法，包括纤维、薄膜、泡沫、陶瓷、粉末、纳米颗粒以及单晶的合成。

本书可作为高等院校化学、材料科学、应用化学等专业本科生和研究生的教材，也可供从事固体化学、材料科学等学科的教师和研究者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

固体化学/庞震编著. —北京: 化学工业出版社,
2008.6

高等学校教材

ISBN 978-7-122-02738-2

I. 固… II. 庞… III. 固态化学-高等学校-教材
IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 102174 号

责任编辑: 宋林青
责任校对: 吴 静

文字编辑: 焦欣渝
装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 16½ 字数 426 千字 2008 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 29.80 元

版权所有 违者必究

序

固体化学是化学学科一个重要的分支，是由无机化学、物理化学、仪器分析和材料科学等众多学科互相渗透交叉而产生的一个新兴领域，它的发展与现代科学技术所提供的丰富研究成果紧密相关。虽然它的理论体系与其他学科相比还不够完善，但新材料和新技术的不断涌现，使人们有可能对固体物质的组成、结构、形态与性能之间关系的认识不断走向深入，对固体的体相结构和表面性质的关系也有了更深层次地了解。这种认识和了解，有助于人们去解释更多的新现象、新材料，由此进一步推动固体化学的发展。因此，固体化学是一个充满活力，并已成为当前无机化学以至化学领域十分活跃的重要新分支学科。

高等院校作为科学知识的传播中心和未来人才的培养基地，及时将当今科学研究的最新成果反映到教科书中，不断满足并完善社会对人才的知识结构的需求，积极推动这样一个重要学科的发展是义不容辞的，也是理所当然的。本书和先前出版的有关固体化学的其他众多的教科书从不同的侧面对这一领域进行介绍，希望可以给从事固体化学的科研及教学人员更多的裨益和参考。

复旦大学化学系教授

金国新

2008年3月

前 言

固体化学是一门新兴的交叉学科，在当今社会能源、信息、材料三大支柱高新技术领域的迅猛发展中，固体化学日益显示出它的重要作用。当然，作为基础性的教科书，受篇幅限制，本书必须对大量的相关内容进行取舍，但又力求使初学者能建立一个完整的固体化学概貌。为此，本书的内容作如下的编排：

第1章向读者介绍了认识固体物质结构的方法之一，即用密堆积的方法去描述固体物质，为以后讨论它们的组成、结构、形态与性能之间的关系作必要的准备。第2章对固体物质中的成键形式和结构类型的关系进行了讨论，包括离子键和金属键这两个极端的成键模型以及其中所含的共价键成分对它性质的影响。第3章介绍了研究非分子型固体最重要的技术——衍射技术，特别是X射线衍射技术，以及这种技术的具体运用。电子衍射和中子衍射是对X射线衍射技术的一种补充。当然，显微技术、光谱技术和热分析技术都是研究固体极其重要的技术，它们都有各自独特的运用之处，在第4章对其进行了介绍。第5章介绍了固体的缺陷，它是各种固体材料获得特殊应用的基础，该章介绍了固体中缺陷的形成机制、测量和控制方法。第6章介绍了有关相图的知识。相图在固体化学中占有非常重要的地位，它把物质的相平衡规律通过温度、组成或压力等变量用几何图形直观地展现出来。当然，固体化学感兴趣的主要是凝固态相律。第7章介绍了固体的电性质，包括它的金属性、超导性和半导性与结构和键型的关系。它是固体作为材料在目前运用得最广泛的性质，众多新材料的出现与固体电性质的形成或制成有关。在第8章对固体的磁性质和光性质作了简单的介绍。它们的应用不及电性质那样普遍，有待研究和开发。第9章介绍了一些固体的合成方法，包括纤维、薄膜、泡沫、陶瓷、粉末、纳米颗粒以及单晶的合成。了解这些合成方法对优化制备或制造过程是绝对重要的。

作为一本基础性教科书，本书内容包括了固体化学中一些最基本的理论、概念、方法的论述和重要的应用实例。本书可作为高等院校化学、材料科学、应用化学等专业的本科生和研究生的教材，也可供从事固体化学、材料科学等学科的教师和研究者参考。

由于固体化学涉及面广，发展迅猛，加上编者的水平有限，书中难免有疏漏之处，恳请读者批评指正。

庞震

2008年3月

目 录

第 1 章 晶体结构	1	2.11 金属键和能带理论	61
1.1 点群, 空间群和晶体结构	1	2.11.1 金属的能带结构	63
1.1.1 一维点阵结构	2	2.11.2 绝缘体的能带结构	64
1.1.2 二维点阵结构	2	2.11.3 半导体的能带结构: Si	64
1.1.3 三维点阵结构	3	2.11.4 无机固体中的能带结构	65
1.2 点阵面, Miller 指数和方向指数	9	2.12 什么是最佳键合力的模型?	69
1.3 d 间距公式	12	第 3 章 结晶学和衍射技术	70
1.4 晶体密度和晶胞参数	12	3.1 分子型固体和非分子型固体	70
1.5 晶体结构的描述 (密堆积结构和空间 多面体结构)	13	3.2 固体结构的鉴定	71
1.5.1 等径圆球密堆积	13	3.3 衍射技术	71
1.5.2 球密堆积的方式	14	3.3.1 X 射线衍射技术	71
1.5.3 密堆积结构的空隙和配位数	15	3.3.2 劳埃方程	74
1.5.4 可描述成密堆积的材料	19	3.3.3 布拉格方程	75
1.6 常见的晶体结构	25	3.3.4 系统消缺反射	79
1.6.1 AX 型	25	3.3.5 多重性	80
1.6.2 AX ₂ 型	27	3.3.6 X 射线衍射的实验方法	81
1.6.3 ABX ₃ 型	28	3.3.7 X 射线的衍射强度	85
1.6.4 硅酸盐结构类型	28	3.3.8 常规 X 射线粉末衍射的应用	93
1.7 空间填充多面体结构模型	30	3.3.9 高温 X 射线粉末衍射的应用	95
第 2 章 固体中的键合力	34	3.3.10 电子衍射技术	96
2.1 离子键	34	3.3.11 中子衍射技术	96
2.1.1 离子和离子半径	34	第 4 章 固体的其他鉴定技术	100
2.1.2 离子型结构的一般原则	35	4.1 显微镜技术	100
2.2 离子型结构	37	4.1.1 光学显微镜	100
2.3 半径比规则	39	4.1.2 电子显微镜	103
2.4 离子型晶体的点阵能	41	4.2 光谱技术	105
2.5 Kapustinskii 公式	45	4.2.1 振动光谱: IR 和 Raman	106
2.6 Born-Haber 循环和热化学计算	45	4.2.2 可见和紫外光谱	109
2.7 部分共价键	47	4.2.3 核磁共振波谱	110
2.8 配位聚合物的结构	48	4.2.4 电子自旋共振波谱	113
2.8.1 有效核电荷	48	4.2.5 X 射线光谱: XRF、AEFS、 EXAFS	115
2.8.2 原子半径	48	4.2.6 电子光谱	119
2.8.3 电负性和部分带电原子	49	4.2.7 Mössbauer 谱	122
2.8.4 配位聚合结构	52	4.3 热分析技术	123
2.8.5 Mooser-Pearson 图和离子性	52	4.3.1 热重分析	124
2.9 键价和键强	53	4.3.2 差热分析及差示扫描量热分析	124
2.10 非键电子效应	54	4.3.3 应用	125
2.10.1 d 电子效应	54	第 5 章 晶体缺陷, 非整比和固溶体	129
2.10.2 惰性电子对效应	60	5.1 固体中的缺陷	129

5.2 缺陷的表示及其分类	130	7.3.1 零电阻的性质	176
5.2.1 Schottky 缺陷	130	7.3.2 完美的反磁性, Meissner 效应	176
5.2.2 Frenkel 缺陷	130	7.3.3 临界温度 T_c , 临界磁场 H_c 和	
5.3 缺陷的描述及质量作用定律	131	临界电流 J_c	176
5.3.1 缺陷的描述	131	7.3.4 I 型、II 型超导体, 涡流混合	
5.3.2 Schottky 和 Frenkel 缺陷生成的		状态	177
热力学	132	7.3.5 超导材料概观	178
5.3.3 缺陷的类型	134	7.3.6 钙钛矿铜酸盐的晶体化学	179
5.3.4 色心	135	7.3.7 $YBa_2Cu_3O_7$	181
5.3.5 在非整比晶体中的空位和填隙子	136	7.3.8 富勒烯	184
5.4 杂质和掺杂	137	7.3.9 超导体的应用	184
5.4.1 实际晶体中的杂质	137	7.4 半导体性	184
5.4.2 杂质对可变价态的阳离子的		7.4.1 硅的掺杂	185
影响	137	7.4.2 其他半导体	187
5.4.3 晶体的结构对缺陷生成的影响	138	7.4.3 应用	187
5.5 固溶体	138	7.5 离子电导和固体电解质	188
5.5.1 取代固溶体	138	7.5.1 碱金属卤化物, 空位导电	189
5.5.2 填隙固溶体	140	7.5.2 氯化银, 填隙导电	192
5.5.3 固溶体形成机理	141	7.5.3 固体电解质	194
5.5.4 研究固溶体的实验方法	145	7.6 固体电解质的应用	204
5.6 固体的位错和力学性质	147	7.6.1 热力学测量	204
5.6.1 位错的观察	151	7.6.2 钠-硫电池和 Zebra 电池	205
5.6.2 位错和晶体结构	151	7.6.3 微型电池, 心脏起搏器	206
第 6 章 相图的阐述	155	7.6.4 锂电池	206
6.1 相律	155	7.6.5 固体氧化物燃料电池	207
6.2 单组分体系	158	7.7 介电材料	208
6.2.1 H_2O 体系	158	7.8 铁电性	209
6.2.2 SiO_2 体系	158	7.9 热电性	212
6.2.3 凝聚的单组分体系	159	7.10 压电性	213
6.3 二组分凝聚体系	159	7.11 铁电性、压电性和热电性之间的	
6.3.1 简单低共熔体系	160	关系	213
6.3.2 有化合物存在的二元体系	162	7.12 铁电体、压电体及热电体的应用	213
6.3.3 具有固溶体的二元体系	164	第 8 章 固体的磁性质和光学性质	215
6.3.4 有固-固相转变的二元体系	166	8.1 物质的磁性	215
6.3.5 有相转变和固溶体的二元体系:		8.1.1 物质在磁场中的行为	215
低共熔体和包析体	167	8.1.2 温度效应: Curie 定律和 Curie-	
6.3.6 液相不互溶的二元体系: $MgO-$		Weiss 定律	216
SiO_2	167	8.1.3 磁矩	217
6.3.7 一些技术上重要的相图	168	8.1.4 铁磁性与反铁磁性的有序化机	
第 7 章 固体的电性质	171	理, 超交换	218
7.1 电性质和电子材料概述	171	8.1.5 某些补充定义	219
7.2 金属导电性: 有机金属	172	8.2 磁性材料的范例及其结构和性质	220
7.2.1 掺杂的聚乙烯	172	8.2.1 金属和合金	220
7.2.2 聚对位亚苯基和聚吡咯	174	8.2.2 过渡金属氧化物	222
7.2.3 有机电荷转移络合物	174	8.2.3 尖晶石	223
7.3 超导性	175	8.2.4 石榴石	225

8.2.5	钴铁矿和钙钛矿	226	9.2.6	沸石的合成	240
8.2.6	磁铅石	227	9.2.7	制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导氧化 物膜	240
8.2.7	应用: 结构和性质的关系	227	9.3	水热合成法	240
8.3	无机固体的光学性质: 发光和激光 ...	228	9.4	插层反应和脱插层反应	242
8.3.1	磷光和发光体	228	9.5	气相输运法	244
8.3.2	位形坐标模型	230	9.6	薄膜的制备: 电化学方法, 化学气相 沉积, 溅射和激光消融	246
8.3.3	一些发光体的例子	231	9.6.1	电化学方法	246
8.3.4	反-Stokes 发光体	232	9.6.2	热氧化	246
8.3.5	激光	232	9.6.3	化学气相沉积	246
第9章	固体的合成方法	234	9.6.4	溅射和蒸发	250
9.1	固态反应	234	9.7	单晶生长	251
9.1.1	成核和长大, 外延生长和拓扑 生长	234	9.7.1	提拉法	251
9.1.2	固态反应的例子	236	9.7.2	坩埚移动法	251
9.1.3	问题: 如何使反应混合物均匀? ...	237	9.7.3	区域熔融法	252
9.2	溶胶-凝胶方法	237	9.7.4	从溶液或熔体中沉淀: 助熔剂法 ...	252
9.2.1	MgAl_2O_4 的合成	239	9.7.5	火焰熔化法	253
9.2.2	氧化硅玻璃的合成	239	9.8	高压法	253
9.2.3	氧化铝纤维的纺纱	239	参考文献	254	
9.2.4	锡酸钡及其他涂膜的制备	239			
9.2.5	制备 YSZ 陶瓷	239			

第1章 晶体结构

固体化学是固体科学的一个分支，并且是固体科学中最核心的部分。固体化学研究固体材料的合成、结构、性质以及应用。固体材料通常是无机材料，但并不全是无机的，包括许多有机材料、高分子材料以及有机-无机杂化材料。对固体材料的认识，通常可以从无机晶体材料着手来进行讨论。

无机晶体材料通常可以分为两大类：一类是分子型晶体，它们由分子堆积而成；另一类是非分子型晶体，它们的结构由原子或离子在三维空间中的堆积所决定。

晶体材料的共同特点是有规则的外形，这些规则的外形反映了内部结构的有规律排列。晶体的可压缩性、扩散性都很差，它们有固定的熔点，物理性质为各向异性。

这两类晶体具有共同的特点，即：可压缩性、扩散性都很差，有固定的熔点，物理性质各向异性。这些性质除了与组成该固体的原子或离子本身固有的性质有关外，还与组成这些固体的原子或离子在三维空间的堆积方式有关。原子或离子相同，但如果在三维空间的排列变了，它们的集合体所表现出来的物理性质也就变了。所以，了解组成无机材料的原子或离子在空间的排列方式常常是认识晶体结构并了解该材料性质的第一步。

固体的形态可以是晶体、粉末或是烧结块。晶体可以是单晶、多晶或其他复杂的组成形式。粉末通常是多晶，即是大量细小晶体的集合体。掌握空间群的基本原理，可以帮助我们从小晶体的结构。从大量无机晶体材料的性质和应用的情况可以惊奇地发现，它们只涉及很少一部分结构的类型。因此在讨论这些结构之前，我们须首先学习一些结晶学的基础概念。

1.1 点群，空间群和晶体结构

晶体通常是由在三维空间排列得很有规律的微粒（如原子、离子、分子等结构微粒）形成的。这种微粒的排列按一定的方式不断重复出现。这种性质叫晶体结构的周期性。晶体的一些特性都和这些结构微粒周期性排列的方式有关。出于对晶体的认识需要，我们关注以下两点：

- ① 重复出现的周期大小，即图 1-1 中的 a ；
- ② 重复出现的内容（结构基元），即图 1-1 中的

圆球是由什么东西组成的。



图 1-1 周期性和结构基元

晶体的各个部分会具有某些相同的性质，例如晶体的各个部分都具有相同的密度，这是晶体的均匀性；晶体的某些性质又具有方向性，例如石墨的电导率在平行于石墨层方向上的数值要比垂直于石墨层方向上的数值大得多，这就是晶体的各向异性。晶体的各向异性显然是由于晶体内部各个方向上微粒排列情况的不同引起的。气体、液体和无定形的物体都没有晶体那样的内部结构，所以它们的许多性质不是各向异性，而是各向同性的。其他如晶体外形的对称性、晶体有固定的熔点以及晶体能使 X 射线发生衍射等特性，也都和晶体内部微粒排列的规律性有关。

晶体结构的周期性可以通过点阵的性质反映出来，通过点阵的性质来探讨晶体几何结构的理论叫做点阵理论。为了便于研究晶体的几何结构，可将晶体中的微粒抽象为几何学中的

点, 无数这样的点在空间按照一定的规律重复排列而成的几何图形就叫做点阵。更确切地说, 凡一组点按连接其中任何两点的向量进行平移后能复原者即为点阵。因此, 可以将点阵定义为: 一组连续点的阵列中任意两点间的向量平移后能够复原的点列。

点阵结构, 就是从该点列中抽提出的点阵的结构。

1.1.1 一维点阵结构

图 1-2 中描绘的 $(\text{BO}_2)_n^{2-}$ 和等规聚乙烯的空间结构都是链状的, 都可以把它们抽象地看成一维点阵结构。

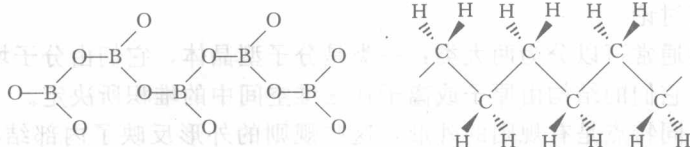


图 1-2 $(\text{BO}_2)_n^{2-}$ 和等规聚乙烯的一维链状结构

图 1-3 中的黑点及其连线显示了从等规聚乙烯结构中抽提出的一维点阵点以及该点阵点的连线结构所表示出的周期性。每个点阵点则代表了 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ 这样一个结构单元。

直线点阵是等距离分布在一条直线上的无限点列, 按连接任意两点形成的向量进行平移都能使该点阵复原。连接相邻两点阵点的向量如图 1-3 中所示的 \vec{a} 称为素向量。距离 a 则表示该点阵的周期。对该点阵的平移操作可由下式表示:

$$T_m = m \vec{a} \quad (m=0, \pm 1, \pm 2 \dots) \quad (1-1)$$

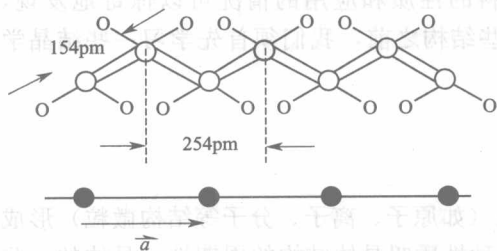


图 1-3 从等规聚乙烯的一维点阵结构中抽提出点阵及其显示出的周期性

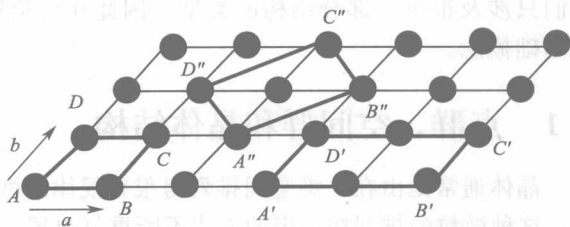


图 1-4 平面格子形成的二维点阵结构

1.1.2 二维点阵结构

当抽提出来的点阵点分布在同一平面上, 如图 1-4 所示, 便形成了二维点阵, 也称为平面点阵。连接相邻两点阵点给出的向量 \vec{a} 和 \vec{b} 则表示了该平面点阵的两个平移复原的素向量。以向量 \vec{a} 和 \vec{b} 为边可以画出一个平行四边形 $ABCD$ 。这样的平行四边形可作为该二维平面点阵的“单位”, 整个平面点阵可以看成将平行四边形 $ABCD$ 沿向量 \vec{a} 和 \vec{b} 平移后形成的二维点阵。当然, 构成平行四边形的两个向量的取法是多种多样的, 因而平面点阵的单位也是多种多样的。如图 1-4 中的 $A'B'C'D'$ 和 $A''B''C''D''$ 等, 它们也可以形成该二维平面点阵的“单位”。由于处在平行四边形顶点上的点阵点是由相邻的 4 个平行四边形共享, 因此该点阵点对每一个平行四边形的贡献都只有 $1/4$ 点。而处在平行四边形边上的点阵点由相邻的两个平行四边形共享, 因此该点阵点对平行四边形的贡献为 $1/2$ 点。对于平行四边形 $ABCD$ 来讲, 所有的点阵点都处在四边形的顶点上, 因此它只包含一个点阵点。而对于平行四边形 $A'B'C'D'$

和 $A''B''C''D''$ 来讲,除了顶点上有点阵点以外,在四边形的边上或是内部都有点阵点,因此它们都包含了两个点阵点。只含有一个点阵点的平行四边形单位称为素单位,含有两个或两个以上点阵点的平行四边形称为复单位。任何一个平行四边形单位沿以边为向量的方向平移后都可以将点阵复原。但在一个给定的平面点阵中,复单位可以有多种取法,而素单位只有唯一的一种取法。使二维点阵复原的平移操作可由下式表示:

$$T_{m,n} = m\vec{a} + n\vec{b} \quad (m, n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots) \quad (1-2)$$

1.1.3 三维点阵结构

空间点阵的点阵点分布在三维空间,便形成了三维点阵结构,如图 1-5 所示。

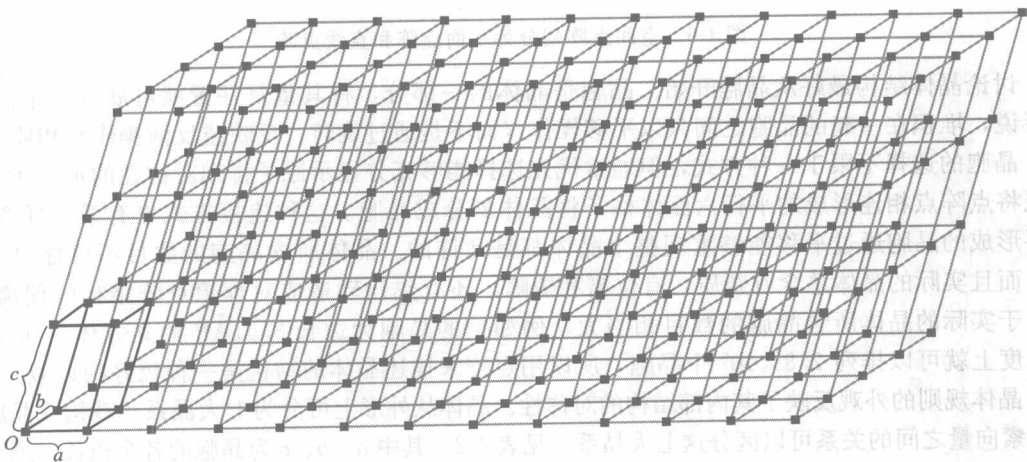


图 1-5 空间格子形成的三维点阵结构

从图 1-5 中的 O 点出发连接相邻的点阵点可得到三个素向量 \vec{a} , \vec{b} 和 \vec{c} 。沿任意一个素向量的方向进行平移操作可都使三维点阵结构复原。根据这三个素向量可以画出一个平行六面体,从而组成该空间点阵的一个“单位”。根据上面所给出的定义,这三个素向量决定的单位便是“素单位”。因为处在该平行六面体素单位中各个顶点上的点阵点被八个相邻的六面体所共享,所以对该六面体的贡献只有 $1/8$ 个点阵点,因此这个素单位包含了最少的点阵点——1 个。和平面二维点阵的情况相似,由其他点阵点组成的平行六面体都包含了多于 1 个的点阵点,它们是复单位。同样,使三维点阵复原的平移操作可由下式表示:

$$T_{m,n,l} = m\vec{a} + n\vec{b} + l\vec{c} \quad (m, n, l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots) \quad (1-3)$$

所有这些平移因满足数学中关于群的定义,所以称为平移群。由三维点阵结构组成的空间格子在晶体学中称为晶格,空间点阵的单位在晶体学中叫晶胞。晶胞可视为晶体结构的最小单位。空间点阵的单位有素单位或复单位,晶胞也有素晶胞和复晶胞。

知道了离子、原子或分子在晶胞中的分布以后,通过晶胞的平移也就知道了离子、原子或分子在整个晶体中的分布情况。

空间点阵可以从不同的方向划分为若干组平行的平面点阵(如图 1-6 所示),两组平行点阵间的交线都是直线点阵。平面点阵在晶体外形上表现为晶面,直线点阵在晶体外形上表现为晶棱。表 1-1 列出了晶体和点阵之间的对应关系。

表 1-1 晶体和点阵之间的对应关系

空间点阵	空间格子	点阵点	素单位	复单位	平面点阵	直线点阵
晶体	晶格	结构单元	素晶胞	复晶胞	晶面	晶棱

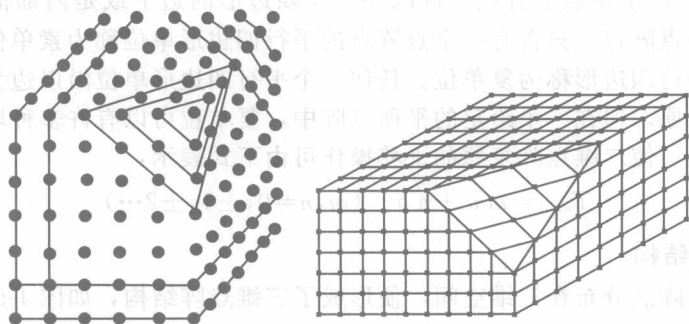


图 1-6 空间点阵划分为平面点阵和直线点阵

讨论晶体结构最好从晶胞开始。晶胞是晶体的一部分，将其重复并置就可展现整个晶体。或者说，堆积在一起的晶胞之间只以平移操作（而不是通过旋转、反映或反演操作）相联系。

晶胞的选择不限于一种方式，但通常优先选择能够充分显示原子排列对称性的那一种。用直线将点阵点相连形成的平行六面体格子将晶体划分成晶胞。这种连接方式也有某种任意性，只要形成的晶胞通过平移能够重现整个晶体都是允许的。晶体所含晶胞的数目不可能是无限的，而且实际的晶体总含有杂质，有位错和缺陷，还有热运动造成对理想点阵结构的偏离等。但由于实际的晶体所含晶胞的数目相当大，例如铜的晶胞为边长 3.61Å ^① 的立方体，在 1mm 的长度上就可以排列 2.8×10^6 个晶胞，所以用点阵来描述晶体的结构是一种较好的近似。

晶体规则的外观反映了其内部结构的对称性。晶体从外形上可分为七大晶系。就构成晶胞的三个素向量之间的关系可以区分这七大晶系，见表 1-2。其中 a 、 b 、 c 为晶胞的各个边长，通常就是各对应的素向量的模。晶胞边 a 和 b 的夹角为 γ ， b 和 c 的夹角为 α ， a 和 c 的夹角为 β 。

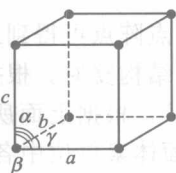
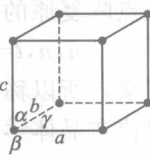


表 1-2 七大晶系的晶胞参数及实例

晶系	晶轴长短	轴间夹角	实例
			
立方	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	NaCl, CaF ₂ , ZnS, Cu
四方	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	SnO ₂ , MgF ₂ , NiSO ₄ , Sn
正交	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	K ₂ SO ₄ , BaCO ₃ , HgCl ₂
单斜	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	KClO ₃ , BaSO ₄ , HgCl ₂ , I ₂
三斜	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	KClO ₃ , K ₃ [Fe(CN) ₆], Na ₂ B ₄ O ₇
六方	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	CuSO ₄ · 5H ₂ O, K ₂ Cr ₂ O ₇
三方	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Al ₂ O ₃ , CaCO ₃ , As, Bi

① 1Å (埃) = 0.1nm 。

从点阵结构中抽提出来的晶胞，并不是越小越好。如对于 NaCl 来讲，图 1-7 是 NaCl 晶体的一个截面。图中每个点阵点代表一个 NaCl 单位，但点阵点是定位在 Na^+ 上还是 Cl^- 上或两者之间，是无关紧要的。连接这些点阵点就可以构成单胞。图 1-7(b) 中表示出了两种连接方法：水平连接和斜连。以斜连方式形成的晶胞只在角上有点阵点，是素单位，称为初基，以 P 表示。而按水平连接方式所形成的晶胞中则包含有附加的点阵点，是有心的。有心点阵有几种可能的类型。面心点阵 F 在每个面的中心上有附加的点阵点。NaCl 的晶胞就是选择面心立方的，因为这样选择的晶胞具有最大的结构对称性，见图 1-8。其他还有侧面点阵，记为 C 心点阵，是只在在一对相对的晶面上有额外的点阵点（见表 1-3 体心结构）；体心点阵记为 L，是在体心位置有额外的点阵点（见表 1-3 体心结构）。铁具有立方单胞，因铁原子位于晶胞中顶角和体心的位置，因此是体心立方的。CsCl 也具有立方晶胞的结构，但铯原子处在晶胞顶角的位置，氯原子在体心的位置（或相反），这样所形成的晶胞是初基的。这是因为对于一个体心的点阵结构，处于顶角位置的原子或原子团必须与处于体心位置的原子或原子团相同，它们的位置经平移后应能重复。

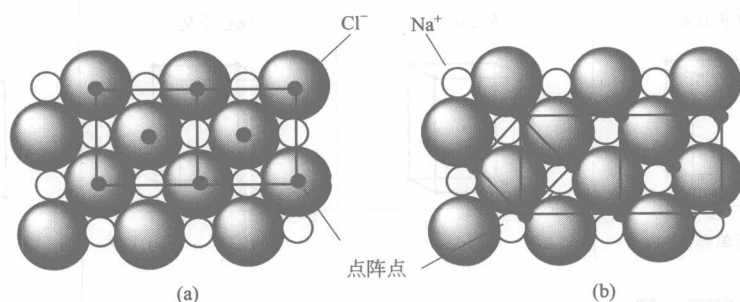


图 1-7 点阵点的不同取法

(a) 取在 Cl^- 离子上；(b) 取在两个 Cl^- 和一个 Na^+ 中间
每个点阵点代表一个 NaCl 单位。两种取法的效果相同

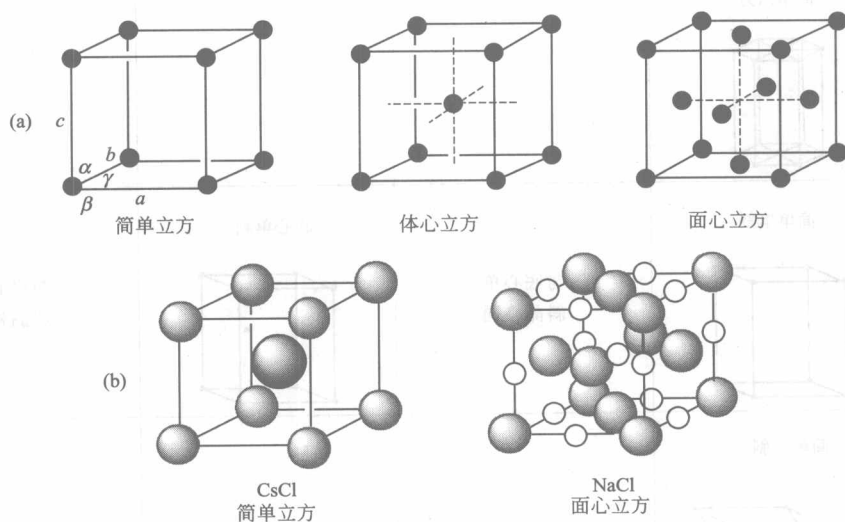
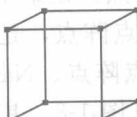
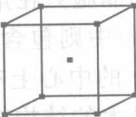
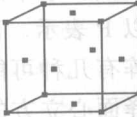
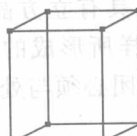
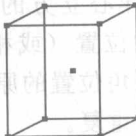
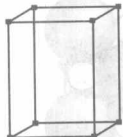
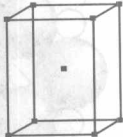
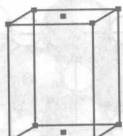
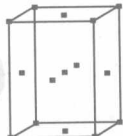

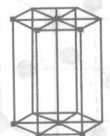
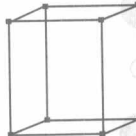
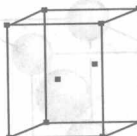



图 1-8 (a) 立方晶系的三种单胞；(b) CsCl 晶体为简单立方，NaCl 晶体为面心立方

表 1-3 14 种 Bravais 格子

晶系	简单	体心	底心	面心
立方	简单立方 	体心立方 		面心立方 
四方	简单四方 	体心四方 	与简单四方晶格同	与体心四方晶格同
正交	简单正交 	体心正交 	底心正交 	面心正交 
菱形	简单菱形 			
六方	简单六方 			
单斜	简单单斜 	与底心单斜晶格同	底心单斜 	与底心单斜晶格同
三斜	简单三斜 			

晶系与点阵类型的组合可以给出不同结构的 Bravais 点阵。有 14 个可能的 Bravais 点阵。它们可用晶系和空间点阵的各种允许的组合推导出来，见表 1-3。例如，简单立方、体心立方和面心立方即是 14 种可能的 Bravais 点阵中的 3 种。表中有空缺的点阵类型与单胞组合，是由于：①这种组合破坏了对称性要求，例如底心点阵不能是立方的，因为它没有必要的三重轴；②由于该组合可以用更小的另一种晶胞来表示，例如底心四方晶胞可再划分成体心四方晶胞，对称性仍是四方的，体积却仅为原来的 $1/4$ 。

晶体的对称性可以分为点对称性和面对称性两大类。点对称性包括镜面、旋转轴、反轴和对称中心等对称元素，面对称性包括滑移面和螺旋轴等对称元素。通过对称元素的各种操作后，虽然微观上被作用的对象发生了一些位移，但在宏观上不能将这些位移前后的状态区分出来。如在图 1-9 示出的硅氧四面体中的 4 个氧原子在宏观上是不能区分的。各个氧原子的下标只是帮助我们区分在对称操作前后这些氧原子确实发生了位移。对各种对称元素的介绍见下：

(1) 镜面 记为 m 。当分子或离子的两半部分可以通过一个镜面完成一次想象中的反映过程而相互交换位置，则晶体中存在镜面。如在图 1-9(a) 中表示出了的硅氧四面体的三个镜面，它们分别通过 O_1SiO_2 、 O_1SiO_3 和 O_1SiO_4 ，相交于 O_1Si 。对镜面 m_1 来说， O_1SiO_2 就在镜面上，并不受反映操作的影响。而 O_3 和 O_4 则互为镜像，通过镜面 m_1 的作用， O_3 和 O_4 位置发生了互换。但宏观上我们不能区分这两个氧原子，看到的只是该硅氧四面体在通过镜面 m_1 的操作后构型复原了。

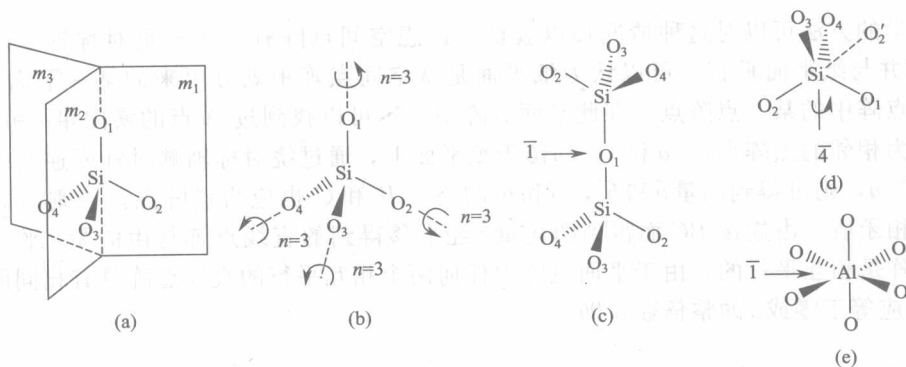


图 1-9 硅氧四面体中可以出现镜面 (a)、旋转轴 (b)、反轴 (d) 等对称元素，但没有对称中心。只有在两个共顶的硅氧四面体结构中才可能出现对称中心 (c)

(2) 旋转轴 记为 n 。绕此旋转轴转动 $360/n$ 度可以使作用对象复原。通过 n 次重复的操作可以使被作用对象回复到最初的构型，因此称为 n 重旋转轴。如图 1-9(b) 中的硅氧四面体有 4 个 3 重旋转轴。如绕通过 SiO_1 的 3 重旋转轴旋转 120° ，该硅氧四面体复原，重复旋转 3 次可回到最初的构型。

(3) 对称中心 记为 $\bar{1}$ 。图 1-9(c) 中的 $Si_2O_7^{6-}$ 基团为两个共顶的硅氧四面体。它由一个直线形的 $Si-O_1-Si$ 桥（实际晶体中通常不是直线形的，而是具有一定的角度）与两个具有交错构象的 SiO_4 四面体组成，对称中心 $\bar{1}$ 在成桥的氧 O_1 上。若从任一个端基氧引一条线，通过对称中心，在延长线上的另一边相等距离的地方必定会存在另一个端基氧。单独四面体（例如 SiO_4 ）是没有对称中心的。从图 1-9(d) 可见，对于硅氧四面体来说，假如以 Si 为对称中心，则在 OSi 延长线上另一边相等距离的地方没有氧原子。硅氧四面体只有旋转反映轴。而对于一个八面体来讲（如 AlO_6 ），却是有对称中心的 [图 1-9(e)]。

(4) 反轴 记为 \bar{n} 。 \bar{n} 是一种包括旋轴（按照 n 操作）和通过中心的反演的组合操作。图 1-9(d) 表示出了一根 $\bar{4}$ 轴（四重反轴）。通过该反轴操作的第一步是旋转 $360^\circ/4=90^\circ$ ，把 O_3 转到 O_2' 的位置，再通过第二步以 Si 原子作为中心进行反演，使 O_2' 到达 O_2 的位置，完成结构的复原。

晶体中可能存在的反轴限于 $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 和 $\bar{6}$ 重轴的旋转对称性，而 $n=5,7$ 等情况则从未观察到。这并不是说晶态物质中不存在具有五角对称性的分子。当然它们可以存在，不过其五重对称性不能被晶体作为一个整体所显示。图 1-10(a) 显示出这种情况：企图将五角形构成一个完整的层是无效果的，但却很容易使具有六重旋转轴的六角形 (b) 构成一个密堆积层。

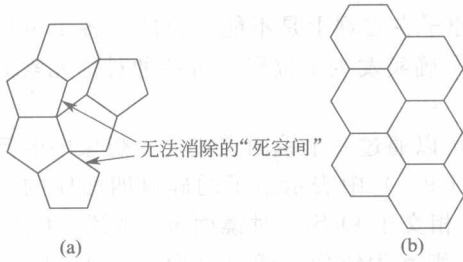


图 1-10 五角形不能密堆积排列，而六边形很容易形成密堆积排列

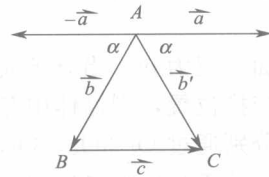


图 1-11 晶体中旋转轴次的推导

用数学的方法可以对这种情况加以验证。设想空间点阵有一个 n 重对称轴通过图 1-11 中的 A 点并与纸平面垂直，可以认为纸平面是从空间点阵中划分出来的某一平面点阵， A 点是平面点阵中的某一点阵点。在此平面点阵中一定可以找到过 A 点的素向量 \vec{a} 和 $-\vec{a}$ （它们的端点为相邻的点阵点）， \vec{a} 和 $-\vec{a}$ 均位于纸平面上。通过绕对称轴顺时针或逆时针旋转角度 $\alpha=360^\circ/n$ ，则可得到向量 \vec{b} 和 \vec{b}' ， \vec{b} 和 \vec{b}' 的终点 B 和 C 也应为点阵点，否则与 n 重对称轴的存在相矛盾。由连接 BC 而得到的向量 \vec{c} 经平移得到的直线点阵与由向量 \vec{a} 平移而得到的直线点阵是相互平行的，由于平面点阵中任何两个相互平行的直线点阵具有相同的素向量 \vec{a} ，因此 \vec{c} 应等于零或 \vec{a} 的整倍数，即：

$$\vec{c} = m \vec{a}$$

其中 m 为零或正、负整数。但 \vec{c} 的长度 $BC=2a\cos\alpha$ ，式中 a 为 \vec{a} 的长度，故有 $2a\cos\alpha=ma$ ，由此即得：

$$\cos\alpha = \frac{m}{2}$$

$$|\cos\alpha| = \left| \frac{m}{2} \right| \leq 1$$

能满足上式的 m 为 0, $\pm 1, \pm 2$ ；它们所对应的 α 及 n 值见表 1-4。

表 1-4 晶体对称轴的轴次和所对应的旋转角度

m	$\cos\alpha$	α	$n = \frac{360^\circ}{\alpha}$
-2	-1	180°	2
-1	-1/2	120°	3
0	0	90°	4
+1	+1/2	60°	6
+2	+1	360°	1

有限大小的分子的对称性只限于点对称性，而晶体由于其无限的重复结构（相对于所有实用目的），能具有空间对称元素。这就涉及点对称元素（旋转、镜面反映）与贯穿晶体的平移操作的组合，就可形成面对称性元素。

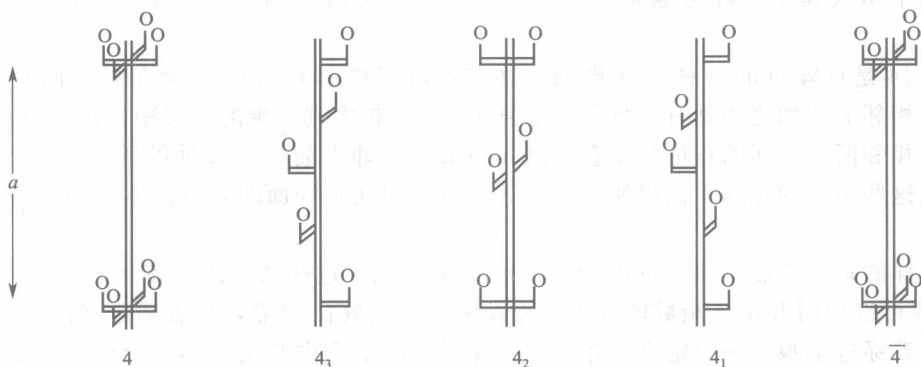


图 1-12 四重螺旋轴和四重反轴示意图

(1) 螺旋轴 是平移和旋转的组合。在具有螺旋轴的晶体中，原子或离子位于环绕于这些轴的螺旋线上，如图 1-12 所示。螺旋轴的符号记为 X_Y ，表示在绕此螺旋轴作 $\frac{1}{X} \times 360^\circ$ 旋转的同时，沿螺旋轴方向上作单胞边长 Y/X 的分数平移。图 1-11 中各图示意在绕一根 4 重轴作 90° 的旋转后再分别沿此轴作 $\frac{1}{4}a$ 、 $\frac{2}{4}a$ 、 $\frac{3}{4}a$ 和 a 的平移，与之相对应的螺旋轴分别为 4_1 、 4_2 、 4_3 和 $4_4 = \bar{4}$ 。如果晶体有一个四重轴，则在与此四重轴平行的方向上必然具有四重螺旋轴。反过来，如果从晶体的点阵结构中找到了 4_1 、 4_2 、 4_3 和 $\bar{4}$ 中的任何一种螺旋轴，则晶体在宏观上必然存在与之平行的四重轴 $\bar{4}$ 。这就是微观的螺旋轴与宏观的对称轴之间的关系。

(2) 滑移面 是平移和反映的组合。平移可以平行于单胞的任何一根轴 (a 、 b 或 c)，或一条面对角线 (n)，或一条体对角线 (d)。 a 、 b 、 c 和 n 滑移面都有在这些方向上半个单胞的平移量。按定义， d 滑移面的平移量是体对角线的 $1/4$ 。对于轴滑移面 a 、 b 和 c ，很重要的一点是要知道平移和反映面的方向，例如一个 a 滑移面可能垂直于 b (在 ac 面上)，也可能垂直于 c 。所以轴线滑移就是在反映动作之后，再沿 \vec{a} 、 \vec{b} 和 \vec{c} 中任一个方向平移 $\frac{1}{2}a$ 或 $\frac{1}{2}b$ 或 $\frac{1}{2}c$ 的距离，与之相对应的滑移面分别用 a 、 b 和 c 来表示。滑移操作的示意图如图 1-13。

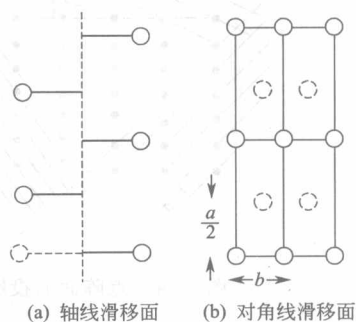


图 1-13 滑移面示意图

1.2 点阵面，Miller 指数和方向指数

点阵面的概念显然是明确的，但也由此会引起相当多的混乱的推断。这里有两个很容易混淆的独立的概念。任何一个密堆积结构 [如金属结构、离子型结构 (NaCl 、 CaF_2 等)] 都能在一定取向上看做是由堆积原子构成的层或平面所形成的三维结构。这些原子层通常以简单的方式与此晶体的单胞相关联。例如一个原子层可以正好与晶胞的某一个面相重合。然