



南京大学地质学核心课程系列教材

罗谷风 著

结晶学导论

第二版

Introduction to Crystallography



地质出版社



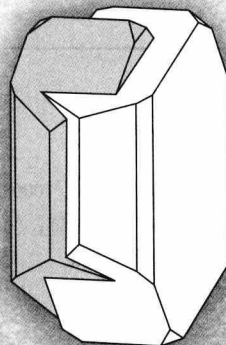
南京大学地质学核心课程系列教材

结晶学导论 (第二版)

Introduction to Crystallography (2nd ed.)

罗谷风 著

Luo Gufeng



地质出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书是作者以其在南京大学从事结晶学教学与科研实践 47 年之经验和心得的基础上,融合现代结晶学发展前沿的成果编著而成。作为一本教材,它力求更有利于学生对结晶学基本理论与基础知识的全面理解、掌握和提升;同时还有利于培育学生开阔的学识视野、独立分析思维和评判的综合能力。为此,全书正文以两种不同的字体排印,其宋体字部分的内容前后完全连贯,自成独立完整的基础结晶学体系,可作基本教材使用;楷体字部分为适度拓宽和延伸的内容,既可作为研究生课程的教材,也可供其他读者参考之用。此外,每章末均有习题与思考题;全书并附有 46 幅精选之天然晶体的彩照和相应的文字解释;书末则有专业术语索引。

本书是《矿物学导论》(第二版)的姊妹篇,两书既相互衔接又各有分工,内容上两者各自独立。故本书不仅适用于地球科学各专业,也可用作其他与晶体密切相关专业的结晶学教材。

图书在版编目(CIP)数据

结晶学导论 / 罗谷风著. —2 版. —北京:地质出版社, 2010. 7
ISBN 978-7-116-06488-1

I. ①结… II. ①罗… III. ①晶体学 - 高等学校 - 教材 IV. ①O7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 102518 号

责任编辑: 罗军燕

责任校对: 关风云

出版发行: 地质出版社

社址邮编: 北京海淀区学院路 31 号, 100083

咨询电话: (010) 82324508 (邮购部); (010) 82324514 (编辑部)

网 址: <http://www.gph.com.cn>

电子邮箱: zbs@gph.com.cn

传 真: (010) 82324340

印 刷: 北京天成印务有限责任公司

开 本: 787mm × 1092mm 1/16

印 张: 13; 图版: 8 面

字 数: 310 千字

印 数: 1—1500 册

版 次: 2010 年 7 月北京第 2 版·第 1 次印刷

定 价: 22.00 元

书 号: ISBN 978-7-116-06488-1

(如对本书有建议或意见, 敬请致电本社; 如本书有印装问题, 本社负责调换)

前 言

结晶学（即晶体学）是以晶体为研究对象的一门自然科学。晶体由于其种类繁多，数量巨大，分布领域极其广阔，所以诸如化学、物理学、地球科学、生物学、材料科学、数学以及更多的二级学科，莫不都与结晶学有着密切的关联，并因而使结晶学成为各相关专业的一门主要基础课程。

本书的第一版《结晶学导论》（高等学校教材，罗谷风编，地质出版社，1985）当时系作为部定地质学科矿物岩石地球化学专业结晶学教学大纲的配套教材出版的。它实际上乃是《结晶学与矿物学》（高等学校试用教材，南京大学地质学系岩矿教研室陈武、罗谷风、汪正然、季寿元、林承毅编著，地质出版社，1978）之修订版的结晶学分册；而其矿物学分册则以《矿物学导论》同时出版。自当年至今已相隔有 25 年之久，其间虽曾以此二书为基础，在作了重大调整、增删和修订后出版过《基础结晶学与矿物学》（罗谷风主编，南京大学出版社，1993），但迄今也已有 17 年了。然而在此 25 年中，世界及我国的科学、技术都取得了长足且巨大的进步，其中结晶学由于它与广泛的其他学科间之紧密关系所起的桥梁作用，使它在现代科学中已承担了日益重要的作用；尤其是 1984 年准晶体的发现，使经典结晶学经受了强大的冲击和洗礼，也使结晶学在继 1912 年晶体衍射效应的发现之后，又一次经历着质的飞跃。而为了使原先的教材能跟上时代前进的步伐，因此，在我的老师王德滋院士的积极倡导和多方鼓励之下，使作者在以古稀之龄退休后五年之际，再作冯妇，担起了对老版《结晶学导论》的全面修订任务，并在南京大学地球科学与工程学院的领导与精心组织之下，历时两年又半，数易其稿，最终得以按期完成，幸不辱命。

由于新版与老版间的时间跨度大，故在新版的修订工作中，除了始终秉持作者一贯所追求的目标（见第一版《前言》第三段）以外，这次对传统的经典内容主要是精炼文字、优化结构；对其余内容则区别情况，既有强化，亦有精简：以求进一步夯实基础。例如对重点内容对称原理的阐述，在坚持采用老版中形象直观而更有利于学生树立空间概念的几何学方式之同时，也赋予了更多关于群论的思想和方法，并强调指出了对称要素与对称操作间的密切关联性和根本区别的所在。同时，为了使学生了解学科的当代水平，更有利于培育学生开阔的国际视野和综合能力，还适当增加了反映当代先进水平的宽口径内容。但对后者特别注意了尽力做到了深浅适度、深入浅出，着眼于起向导的作用。此外，为了便于组织教学，新版还沿用了当年《结晶学》（上、下册，高等学校交流讲义，南京大学矿物岩石教研组季寿元、罗谷风等编，人民教育出版社，1961）所用的方式，全书以两种不同字体印刷，其中宋体字部分的内容前后完全连贯，自成独立完整体系，可作基本教材使用，且对于不同专业，任课教师还可自行斟酌取舍；楷体字部分则主要供作参考之用，亦可作为研究生课程的教材。再有，作者在汲取当年主编《基础结晶学与矿物学》（1993）时经验的基础上，在新版的每章末均增加了习题与思考题及其有选择的部分答案，它们都是构成教材整体的有机组成部分之一，其全部命题均系作者在毕生 47 年之结

晶学教学、科研生涯中经验积累基础上的原创。其目的是通过这种类型的作业来强化学生在自主学习中的分析思维能力，从而深化对基础知识的理解，厘清并掌握不同概念间的区别及其内在的深层关联性。本次新增的还有 46 幅反映国内外天然晶体之典型特征的精美彩色照片。对它们的选择和所作的文字说明，都按修编全书的通盘需要进行，也是全书内容中不可或缺的一个有机组成部分。同时，为了方便读者检索，在书末则增加了专业术语索引，并在相应正文处附有英文。此外，还有一点需作说明的是：这次在新版中对出现在国内外少数（但其中有的是在国际上有着十分重大影响的）教科书内之基本概念上的原则性错误作了讨论和纠正。作者认为，这不仅对结晶学本身是必要且有益的，而且通过对这样具体事例的实际探讨，更能有助于开发学生独立思考和评判性思维的能力。

如上所述，这次对《结晶学导论》的修订是在时隔 25 年之后所作的一次全面修订，从章、节以至小节，覆盖面都达到 100%，而不同部分之间的差异仅在于修订的程度不尽相同。总计完全重写和新增的内容共占新版总篇幅的约 60%。在新版所有的 473 幅插图中有 60.3% 是这次新增或更新的；对其余也大多作了再加工；而在正文的全部插图中则有 26.8% 是由作者在迄今的 50 年中陆续自行设计并绘制的，以力求使它们能最大限度地紧密配合文字阐释的需要。这次在新版中还进一步对图、表的出处尽可能地作了注明，包括查明了 30 余幅出自 19 世纪图件的原创者。但这一工作实际上困难多多，关键在于往往难以作出确切的判断，此时便只能暂且付之阙如了。

本书的修编工作自始至终得到了王德滋院士的热忱关怀和指导，以及南京大学地球科学与工程学院的鼎力支持和具体帮助。同时还得到了南京大学诸多同仁的多方关心和协助。其中本院薛纪越和赵明两位教授审阅了全稿，并提出了许多宝贵的意见；本院周新民伉俪与胡文瑄、王汝成等教授多次提出了中肯的指导性意见；南京大学现代分析中心张富生、林承毅教授，南京大学介观化学研究所罗晓鸣教授，南京大学图书馆外国教材中心暨王玉华副研究馆员，本院方金满、蔡元峰、孙涛、谢磊副教授和潘宇观工程师等各位同仁，也都热诚地给予了多方面的无私帮助。作者在此谨向他（她）们表示诚挚的由衷感谢！

最后，作者真诚地期盼各位读者——不仅是专家、学者，还有广大的青年学子们，对本书直率地提出批评、改进意见！

罗谷风

2010 年 7 月 12 日于南京大学

联系方式: ygpan@nju.edu.cn

南京市汉口路南京大学地球科学与工程学院, 210093

第一版前言

本书是《结晶学与矿物学》（南京大学地质学系岩矿教研室编著，地质出版社 1978 年出版）修订版的结晶学部分。它是按 1980 年审订通过的高等地质院校矿物岩石矿床地球化学专业和放射性矿产地质专业适用的结晶学—矿物学教学大纲进行修编的。

鉴于原书将结晶学和矿物学两门学科的内容合为一本教材，与当前有关专业的需要以及本门学科发展的现状和趋势都已不相适应，因此经有关部门同意后，这次将修订版改为《结晶学导论》和《矿物学导论》两书分别出版。分开后两书各自保持本身完整的独立体系，但仍相互衔接；内容有重叠的个别章节则适当作了分工，两书各有侧重，以免机械重复。

本书的修编工作是在南京大学教务处和地质系的领导下进行的。它的目标是：内容上力求既少而精且重点突出，又适当留有可供选择和扩展的余地；取材上力求既能反映学科的当代水平，又能符合于作为专业基础课教材的要求；叙述上力求概念准确严谨，资料、数据确切可靠，阐释清楚透彻、详略得当，文辞简洁明了，图、表、实例与文字叙述紧密配合，使读者易于理解，便于自学。为此，这次修编时删除了原版本中外延过宽的内容；更新或增补了有关的新内容；对于保留部分的内容也作了必要的修改和调整。总计全书中新增加和重新改写的部分约占总篇幅的 $\frac{2}{3}$ ，而全书的总版面字数则比原版本的结晶学部分精简了约 $\frac{1}{6}$ 。全书现共有插图 193 幅，其中有 100 幅是这次新增加或更新的，另有 43 幅局部作了修改。为使图文密切配合，全部插图中的 $\frac{1}{2}$ 系由编者自行设计绘制。引用的图、表均注明了出处。

本书初稿于 1983 年 8 月完成后，即油印寄送高等地质院校矿物学教材编审委员会全体委员及各兄弟院校。全稿由北京大学地质系曹正民、于洸同志负责主审；编委会于同年 12 月成都会议上对之进行了评审。修改稿最后由主审单位代表曹正民同志及应聘协助主审单位工作的兰州大学李万茂、河北地质学院陆慕孙同志负责审定。在整个修编过程中，许多兄弟单位及个人曾给予帮助或提出宝贵意见；南京大学地质系季寿元、陈武同志自始至终参加了对修编稿的讨论和修改；郑意春同志承担了大部分插图的清绘工作（小部分沿用原版本的插图主要由高秀英同志清绘）。对于所有为本书付出辛勤劳动的同志，编者谨借此机会向他们表示衷心的感谢！

在本书的修编工作中，编者虽在主观上作了努力，但因限于水平，实际上离前述的目标仍存在着差距。书中错误和不足之处在所难免，热忱希望读者予以批评指正。

编 者

一九八四年四月十四日于南京大学

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 晶体、非晶质体及准晶体	(1)
1.1.1 晶体的概念	(1)
1.1.2 非晶质体的概念	(3)
1.1.3 准晶体的基本概念	(4)
1.2 结晶学及其发展简史	(4)
1.3 学科交叉点上的结晶学与矿物学	(6)
1.4 矿物与准晶体学和介观结晶学	(7)
1.4.1 碲金矿与准晶体学	(7)
1.4.2 蛋白石与介观结晶学	(7)
习题与思考题	(9)
第2章 晶体外形的自范性与晶体内部结构的三维平移有序性	(10)
2.1 晶体结构的三维平移有序性	(10)
2.2 空间格子及其规律	(11)
2.2.1 空间格子的导出	(11)
2.2.2 空间格子的基本规律	(12)
2.3 晶体的自范性	(13)
2.4 晶体的面角守恒定律	(14)
2.5 晶体测角术	(16)
2.6 晶体投影	(17)
2.6.1 球面投影	(17)
2.6.2 极射赤平投影	(18)
2.6.3 极射赤平投影网	(20)
2.6.4 吴氏网的运用	(21)
习题与思考题	(23)
第3章 晶体的宏观对称性	(25)
3.1 对称的概念和晶体的对称性	(25)
3.2 形象对称及其对称变换与对称要素	(25)
3.3 晶体的宏观对称要素和晶体对称定律	(26)
3.3.1 简单对称要素	(27)
3.3.2 晶体对称定律	(28)
3.3.3 复合对称要素	(29)
3.4 对称要素的组合和晶类	(31)
3.4.1 对称要素的组合	(31)

3.4.2	晶类、对称型和点群的概念	(33)
3.4.3	晶体的 32 种晶类	(34)
3.4.4	晶类的符号	(37)
3.5	晶体宏观对称的分类	(39)
3.5.1	晶族、晶系和晶类的划分	(39)
3.5.2	三方晶系之“?”	(39)
3.5.3	晶类的特殊类型	(42)
3.5.4	晶体的 10 种平面点群	(42)
3.6	非结晶学点群	(42)
3.6.1	非结晶学点群的类型	(43)
3.6.2	晶体物理性能的对称性	(44)
3.7	晶体的高维对称和彩色对称	(45)
	习题与思考题	(46)
第 4 章	结晶学坐标系和结晶学符号	(48)
4.1	结晶学坐标系	(48)
4.2	有理指数定律	(48)
4.3	宏观晶体中坐标系的选择	(50)
4.3.1	晶体坐标系选择的基本原则	(50)
4.3.2	各晶系晶体坐标系选择的法则	(50)
4.3.3	三方晶系的米勒定向	(51)
4.4	晶面的米氏符号	(51)
4.4.1	米氏符号之构成	(54)
4.4.2	米氏符号的含义	(55)
4.5	晶体的四轴定向及其晶面符号	(56)
4.5.1	晶体的四轴定向	(56)
4.5.2	四轴定向的米氏符号之构成	(56)
4.6	晶棱符号	(57)
4.6.1	晶棱符号之构成	(58)
4.6.2	四轴定向时的晶棱符号	(59)
4.7	晶带及晶带符号	(59)
4.7.1	晶带的概念	(59)
4.7.2	晶带符号	(59)
4.8	晶带定律及其应用	(61)
4.8.1	晶带定律	(61)
4.8.2	晶带方程的应用	(61)
	习题与思考题	(63)
第 5 章	结晶多面体的理想晶形	(65)
5.1	单形的概念和单形符号	(65)
5.1.1	单形的概念	(65)

5.1.2	单形符号	(65)
5.2	146 种结晶学单形	(68)
5.2.1	导出单形的途径	(68)
5.2.2	146 种结晶学上不同的单形	(69)
5.3	47 种几何学单形	(72)
5.3.1	单形的命名	(72)
5.3.2	几何学上不同的 47 种单形的特征	(72)
5.3.3	左右形与正负形	(79)
5.4	聚形	(80)
5.4.1	聚形的概念	(80)
5.4.2	聚形条纹	(81)
5.5	晶棱的对称组合与晶向组符号	(82)
	习题与思考题	(83)
第 6 章	晶体的规则取向连生	(84)
6.1	平行连晶	(84)
6.2	双晶的概念和构成双晶的基本要素	(84)
6.2.1	双晶的概念	(84)
6.2.2	双晶要素	(85)
6.2.3	双晶要素与对称要素间的关系	(86)
6.2.4	双晶接合面	(87)
6.2.5	双晶律	(88)
6.3	双晶类型	(88)
6.3.1	双晶的接合类型	(88)
6.3.2	双晶的成因类型	(90)
6.4	双晶的意义及矿物中常见的双晶	(93)
6.4.1	双晶的实际意义	(93)
6.4.2	矿物中常见的双晶	(93)
6.5	异种晶体间的规则连生	(99)
6.5.1	衍生	(99)
6.5.2	交生和浮生	(100)
6.6	晶体间的择优取向	(101)
	习题与思考题	(101)
第 7 章	晶体结构的几何特性	(103)
7.1	晶体结构的格子构造及其坐标系	(103)
7.1.1	单位平行六面体	(103)
7.1.2	布拉维格子	(104)
7.1.3	空间格子之间的某些相互关系	(107)
7.1.4	晶胞	(110)
7.1.5	面网族的符号	(111)

7.2	晶体结构的微观对称要素	(111)
7.3	晶体结构的空間群	(114)
7.3.1	空間群的基本概念	(114)
7.3.2	空間群国际符号的构成	(115)
7.3.3	晶体的 230 种空間群	(116)
7.3.4	空間群的分类	(117)
7.4	等效点系	(119)
	习题与思考题	(120)
第8章	晶体化学基本原理	(121)
8.1	离子类型和晶格类型	(121)
8.1.1	离子类型	(121)
8.1.2	晶格类型	(122)
8.2	原子和离子半径	(122)
8.3	球体紧密堆积原理	(123)
8.3.1	等大球体最紧密堆积的基本型式	(123)
8.3.2	球体紧密堆积方式在实际晶体结构中的体现	(126)
8.4	原子及离子间的配位关系	(127)
8.4.1	配位数与配位多面体	(127)
8.4.2	配位多面体的相互联接	(130)
8.5	鲍林法则	(131)
8.6	等结构性	(132)
8.6.1	等结构性与典型结构	(132)
8.6.2	晶体结构的图解表示	(134)
8.7	类质同像性与固溶体	(135)
8.7.1	类质同像性的概念	(135)
8.7.2	类质同像的类型	(136)
8.7.3	决定和影响类质同像性的因素	(137)
8.7.4	固溶体的概念	(138)
8.8	同质多像性	(139)
8.8.1	同质多像性的概念	(139)
8.8.2	同质多像转变及其类型	(140)
8.9	多型性	(143)
8.10	多体性	(144)
8.11	模块结构	(146)
8.12	晶格缺陷	(147)
8.12.1	点缺陷	(148)
8.12.2	线缺陷	(148)
8.12.3	面缺陷	(151)
	习题与思考题	(153)

第 9 章 晶体的形成与变化	(155)
9.1 结晶作用	(155)
9.2 成核作用	(156)
9.2.1 均匀成核作用	(156)
9.2.2 非均匀成核作用和二次成核作用	(157)
9.3 晶体成长的机理	(157)
9.3.1 层生长机理	(157)
9.3.2 螺旋生长机理	(158)
9.3.3 粘附型生长机理	(160)
9.4 晶面生长速度	(161)
9.5 晶面发育所遵循的规律	(163)
9.5.1 布拉维法则	(163)
9.5.2 居里-吴里弗原理	(164)
9.5.3 PBC 理论	(165)
9.5.4 影响晶体形状的外因	(165)
9.6 晶体的变化	(166)
9.6.1 晶体的解体	(166)
9.6.2 晶体的非晶化	(167)
9.6.3 同质多像转变	(167)
9.6.4 类质同像混晶的分解——出溶	(167)
9.7 再结晶作用和重结晶作用	(171)
9.7.1 再结晶作用	(172)
9.7.2 重结晶作用	(172)
习题与思考题	(172)
第 10 章 准晶体概观	(174)
10.1 准晶体之由来	(174)
10.2 准晶体的对称性	(175)
10.3 准晶体结构的准周期性	(176)
10.4 准晶体中的配位多面体	(179)
10.5 准晶体其他性质之点滴	(183)
习题与思考题	(184)
习题与思考题答案	(185)
主要参考书及结晶学网络资源	(189)
索 引	(191)

常见图、表、公式目录

公式 (3.5) 倒转轴与简单对称要素或其组合间的全等关系式	(31)
公式 (3.6) 映转轴与倒转轴间的全等关系式	(31)
公式 (3.7) ~ (3.17) 常见对称要素组合的关系式	(33)
表 3.1 晶体的 32 个晶类	(35)
图 3.10 某些常见晶类中其对称要素在空间的配置	(38)
表 3.2 晶体的宏观对称分类	(40)
表 3.3 32 个点群中之子群与母群的关系	(41)
表 3.4 全部点群的分系表	(43)
表 4.1 各晶系晶体定向表	(52)
表 5.1 三斜晶系各晶类之单形及其形号	(70)
表 5.2 单斜晶系各晶类之单形及其形号	(70)
表 5.3 正交晶系各晶类之单形及其形号	(70)
表 5.4 四方晶系各晶类之单形及其形号	(70)
表 5.5 三方晶系和六方晶系各晶类之单形及其形号	(71)
表 5.6 等轴晶系各晶类之单形及其形号	(71)
表 5.7 低级晶族单形的几何特征	(74)
图 5.8 低级晶族的单形及其极射赤平投影	(74)
表 5.8 中级晶族单形的几何特征	(75)
图 5.9 中级晶族的单形及其极射赤平投影	(76)
表 5.9 高级晶族单形的几何特征	(78)
图 5.10 高级晶族的单形及其极射赤平投影	(79)
表 7.1 14 种布拉维格子	(107)
图 7.6 14 种布拉维格子	(108)
图 7.14 具有各种对称轴、螺旋轴以及倒转轴了几何图形	(113)
表 7.2 宏观和微观对称要素的图示符号	(114)
表 7.3 与点群之国际符号 (及空间群国际符号后半部分) 的各个位相对应的 对称要素之空间取向	(116)
表 7.4 晶体空间群的分类表	(118)
表 8.1 离子半径值表	(124)
表 8.3 阴离子作最紧密堆积时配位多面体之联接方式与相关参数	(131)
表 8.4 费尔斯曼异价类质同像替代的对角线规则	(137)
图 8.13 SiO_2 天然同质多像的热力学稳定范围和转变关系	(140)

第1章 绪 论

结晶学是以晶体为研究对象的一门自然科学。因此，首先应当对于晶体以及与之相近的非晶质体和准晶体有一基本的了解。

1.1 晶体、非晶质体及准晶体

1.1.1 晶体的概念

在大多数人的印象中，可能认为晶体是一种相当罕见的东西，但实际上晶体却是非常常见的一类物体。自然界的冰、雪；组成大地的土壤和岩石中的几乎所有矿物；人们吃的食盐、白糖、味精等；诸如维生素 C、青霉素、阿司匹林、胆固醇、海洛因等大多数固体药物；各种金属和合金材料；陶瓷及水泥制品；诸如号称“塑料王”的聚四氟乙烯和聚乙烯等塑料，以及蛋白质^①等高分子化合物；直至组成软体动物之硬壳、珍珠和脊椎动物之牙齿、骨骼的主要物质，以及作为名贵中药材的牛黄、马宝等人畜器官内的各种结石；等等，莫不都是晶体。

晶体最引人注目的特点是：它们常呈一定形状的规则几何多面体产出。例如当仔细观察食盐(NaCl)时，可以发现它们都呈立方体形状，这在粗盐中尤为明显。又如长在岩石裂隙或空洞中的水晶(SiO_2)，常呈图 1.1A 那样带有尖顶的六边形柱体；图 1.1B 则是另一种较常见以规则晶形产出的方解石(CaCO_3)晶体。其他实例见彩版 II-1 ~ II-12。

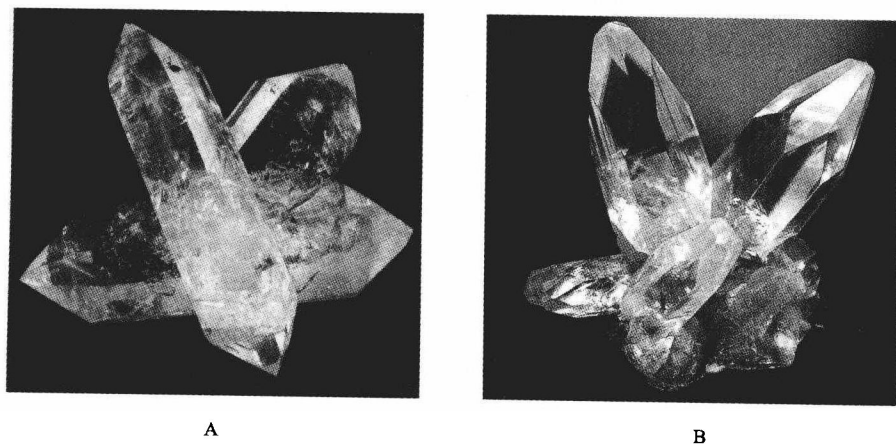


图 1.1 呈天然几何多面体外形产出的晶体

A—两端都呈尖顶状的水晶晶体（长约 150mm）； B—方解石晶体（标本宽 48mm）

（A：据刘光华，2003； B：据 Medenbach）

① 例如我国于 1965 年首次用人工方法合成之具有全部生物活力的蛋白质——结晶牛胰岛素。

人类对于晶体的认识,首先是从水晶开始的。古代人们在生产活动中,于野外的山石内发现了无色透明之水晶的天然规则几何多面体,认为它们是冻结时间极长而变为石头的冰块。因此在古希腊把它们称为 $\kappa\rho\upsilon\sigma\tau\alpha\lambda\lambda\omicron\varsigma$,意为“冷凝的”,即“冰”;在拉丁文中相应地称为 *crystallum*,后转化成为 *crystal*。我国古代则称为“水精”,且亦有“此乃千年老冰”之说(宋孙宗鉴《东皋杂录》)。后来人们陆续发现其他不少矿物也能表现为天然长成的规则几何多面体,于是 *crystal* (晶体)一词便被用来泛指一切天然形成的而不是人为磨削而成之规则几何多面体形状的固体。

随着生产的发展和科学技术的进步,人们对晶体的认识也在不断地深化。许多事实说明,仅仅从有无规则的几何外形来区分是否是晶体,这是不恰当的。例如,具有立方体外形的食盐(NaCl)颗粒和不具有规则外形的食盐颗粒,除外形外,两者所有的性质都相同。如果把一个不具有规则外形的食盐颗粒放在 NaCl 的过饱和溶液中让它继续成长时,结果它也能长成立方体的规则几何外形。由此可见,晶体是具有自发地生长成凸几何多面体外形之能力的,这是晶体固有的特性,即所谓的**自范性**(*property of self-confinement*)。但这一特性实际上常因受到环境条件的限制而被湮没,因此还须从晶体中不受外因干扰的内在固有本质上来寻找识别晶体的基本判据。

NaCl 的结构是在人类历史上第一个被测定的具体晶体结构。之后的大量实际资料表明,一切晶体不论其化学组成如何,也不论其外形是否规则,它们内部的原子(本章内所称的“原子”系泛指,包括丢失或获得额外电子的离子)总是在三维空间有规则地以周期性平移重复的方式排布,从而构成呈平行六面体的格子状构造。晶体内部原子的这种规则排布,目前已可借助于高分辨电子显微术而直接观察到。图 1.2A 中部是一个宽仅 2~3nm 之金晶体的高分辨电子显微像。在该平面内 Au 原子(亮团)沿三个互成 60° 交角的方向,均成等间距的规则分布,并相应具有六边形轮廓,表现出自范性。图 1.2B 则是一种有机染料氯化酞菁铜晶体的高分辨电子显微像,并在其右下角叠合于图像上勾画出了该晶体的化学结构。从中可以明显看出,每若干个一定的原子共同组合成一个个相同的基本花样(*motif*),例如图 1.2B 中呈四射花朵状的菱形单元,后者相互间又以平行一致的空间取向关系排布成呈周期性平移重复的格子构造。实际上,所有晶体结构内的原子在三维空间的排布都具有与此类同的规律性,彼此间的差异仅在于构成基本花样的原子种类和/或数目不同(在单质的最简单情况下,例如图 1.2A 中的金,一个 Au 原子就是一个基本花样),以及平移重复的具体方向和距离不同。凡物质内原子的分布呈特定之规律的现象统称为**有序**(*order*);否则便称为**无序**(*disorder*)。由此可见,晶体内部结构中原子排布的有序性才是晶体有别于其他物体之根本所在,也是决定晶体外形自范性的根源。

所以,晶体(*crystal*)^①乃是其内部原子在三维空间呈周期性平移重复排布,亦即具有三维长程**平移有序**(*translational order*)的固体;或者说晶体是具有平行六面体状格子构造的固体。此处所说的**长程有序**(*long-range order*)是指在一个物体结构中绵延不断的有序性;反之则为**短程有序**(*short-range order*),或称**近程有序**。

① 国际结晶学联合会执委会曾在其《Report on the Executive Committee for 1991》中推出过关于晶体之全新的概念(详见 175 页的脚注①及其相关的正文),但迄今并未被多数人所认同和采用。

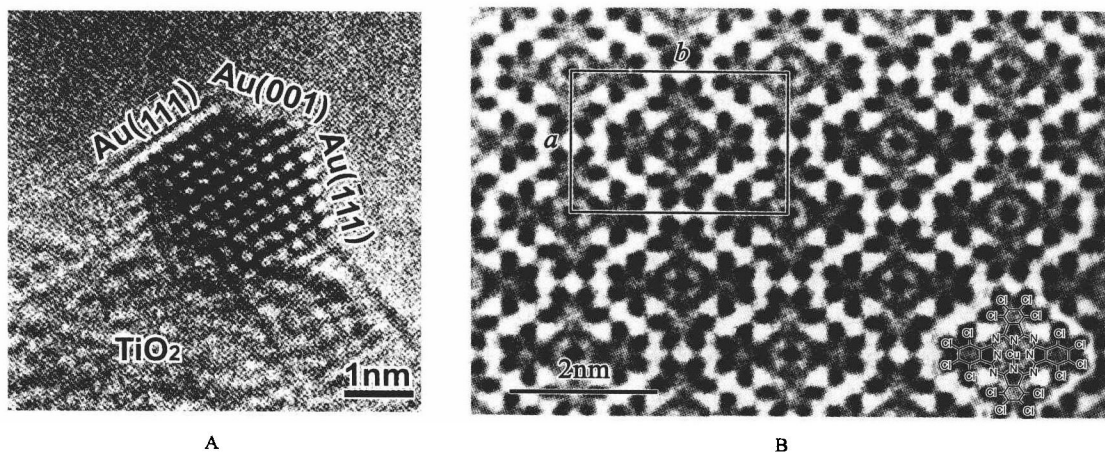


图 1.2 晶体内部原子呈周期性平移重复之规则排布的高分辨电子显微像

A—TiO₂/Au 催化剂中之纳米结构金(Au)晶体的(111)面二维原子分布显微像,其中正六边形范围内的亮团为Au原子; B—氯化酞菁铜(C₃₂N₈Cl₁₆Cu)晶体的(001)面二维原子分布显微像,晶体的化学结构叠合勾画于右下角的原子像上,矩形为晶体之单斜底心格子晶胞的范围

(A: 据 Ichikawa 等, 2003; B: 据 Fujiyoshi, 1999, 有补充)

于是,基于晶体内部原子排布的三维长程平移有序性不难理解,若在晶体中的不同部位各圈定足够大的一块体积时,它们必定都具有完全相同的格子构造。这意味着,一个晶体在其任一部位上的宏观性质都是均一的,具有**结晶均一性**(homogeneity)。同时,在同一格子构造的不同方向上,原子的重复方式一般是各不相同的,因此晶体的性质又是随方向而异的,表现为**各向异性**(anisotropy)。但这并不排斥在某些特定方向上存在相同的重复方式,从而表现出一定的**对称性**(symmetry)。因此按属性而言,晶体是一种均一而又对称的各向异性体。

与晶体的定义相适应,原子在三维空间呈周期性平移重复排列的固态物质称为**结晶质**(crystalline),简称**晶质**。晶体即是由结晶质构成的物体。

不过在矿物学、岩石学等许多学科中,习惯上往往仍将“晶体”这一名称专门用于指具有几何多面体外形的晶体,而将不具有几何多面体外形的晶体称为**晶粒**(crystalline grain)。如果是由许多晶粒(一般指同种晶体的晶粒)密集生长在一起而构成的聚合体,例如一般金属材料,则称之为**多晶体**(polycrystal),简称**多晶**。相对于多晶体,对于单个的晶体(尤指具有几何多面体外形者),则称之为**单晶体**(single crystal),简称**单晶**。此外,还常根据结晶颗粒的大小,将结晶质分为显晶质和隐晶质两类。凡结晶颗粒能用一般放大镜分清者,称为**显晶质**(phanerocrystalline);无法分辨者,则称为**隐晶质**(cryptocrystalline)。

1.1.2 非晶质体的概念

非晶质体与晶体同属固体,然而在其内部结构中,每一原子仅在与周围的近邻、次近邻原子间存在着固有之统计上的有序分布,而随着原子间距离的增大,这种有序性便很快

衰退而消失。因此，**非晶质体**（non-crystal）乃是内部原子间仅有统计上的**短程有序**而总体呈**长程无序**（long-range disorder）的固体。它在属性上则呈统计上均一的各向同性体，且无任何固有的规则外形，因而也被称为**无定形体**（amorphous body）。当加热非晶质体时，它并不像晶体那样表现出有确定的熔点，而是随着温度的上升而逐渐软化，最后成为流体。因此可以认为，非晶质体实际上只是一种黏滞性很大的过冷却液体。

与非晶质体相对应的物质概念是**非晶质**（non-crystalline, amorphous substance）^①，即原子在三维空间不呈规律性重复排列的固态物质。非晶质体即是由非晶质构成的物体。

非晶质体的分布远不如晶体那么广泛。在矿物、岩石中，只有像水铝英石、焦石英、黑曜岩、松脂岩等，还有由于受到放射性蜕变影响而内部结构呈非晶质状态的一些放射性矿物等，属于非晶质体。在其他领域中，也只有诸如玻璃、树脂（包括琥珀、松香等）、某些塑料、凝胶体等少数种类的物体属于非晶质体的范畴。与晶体相比，它们只占极少部分。

晶体与非晶质体在一定的条件下是可以相互转化的。例如，由岩浆迅速冷凝而成的火山玻璃，在漫长的地质年代中，其内部原子进行着极其缓慢的扩散、调整过程，趋向于形成规则排列。这种由非晶质体调整其内部原子的排列方式而向晶体转变的作用，称为**晶化**（crystallizing）。反之，晶体因内部原子的规则排列遭到破坏而向非晶质体转变的作用，则称为**非晶化**（non-crystallizing）。

应当强调指出，上述两种相反的转变作用有着本质上的不同。这是因为非晶态在结构上与液态完全相同，只是因黏滞系数极大而呈固态状，而结晶态则是固体的热力学平衡态，因此，晶体具有**稳定性**（stability），而非晶质体则是不稳定的，有自发地向晶体转变的必然趋势，但晶体决不会自发地向非晶质体转变。实际上，晶体之得以发生非晶化，必定与能量的介入有关（参见 9.6.2 小节）。

1.1.3 准晶体的基本概念

准晶体（quasicrystal）是于 1984 年首次发现的一种新型的凝聚态物体。它与晶体和非晶质体均呈固态，但其内部原子的分布既无晶体那样的长程周期性平移有序，又不像非晶质体那样呈长程无序，而是一种仅有长程取向有序的固体，且具有为晶体所不可能有的对称性。在此所谓的**取向有序**（orientational order）是指：在物体内部结构中，由原子间的键联所构成的各个键角既有相互的关联性，同时还有固定的取向性。详见 10.3 节。

1.2 结晶学及其发展简史

结晶学（crystallography）亦称**晶体学**，它是以晶体为研究对象的一门自然科学。但近 20 多年来，由于准晶体的发现以及由此引起的对晶体中某些现象认识的演变，晶体的内涵也相应有所变化。对此虽然目前尚未达成完全的共识，但肯定无疑的是包括准晶体及其他所谓的非周期晶体（参见 10.3 节）都在内的、广义的各类“晶体”，都是现代结晶

^① 在有些学科中，通常称非晶质为**玻璃质**（hyaline），晶化和非晶化分别被称为**脱玻化**（devitrification）和**玻璃化**（vitrification）。



学研究的对象。

晶体虽然早在史前时代就已以其天然多面体之晶莹瑰丽、万姿千态、鬼斧神工、浑然天成的特质而为人类所知晓，然而直至 1669 年，由于在同种结晶多面体中对应晶面间夹角守恒规律的发现，人们才打开了对晶体本质之科学认识的大门，并为之后结晶学的诞生奠定了第一块基石。基于当时人们以为只有那些存在于岩石中且具有天然多面体外形的矿物才是晶体，因而在其后的大约 200 年内，在对晶体外形规律的研究和由表及里地对内部结构的探索工作中，结晶学曾长期作为矿物学的一个主要分支而在其中发育和成长。其间随着人们对晶体认识的不断深化，发现晶体的分布范围日益超越了矿物的范畴，从而使结晶学从矿物学中逐渐脱颖而出，最终成为涉及众多学科领域的一门独立学科。

在 18 世纪末到 19 世纪初期间，人们取得了大量晶体测角的实际资料，从而促使结晶学进入了一个快速发展的时期。到了 19 世纪上半叶，关于晶体外形之种种宏观几何性质及其理论的全面研究，即几何结晶学 (geometrical crystallography) 的发展已臻于成熟。在此基础上，兴起了对晶体内部结构规律的新一波深入探究。在化学理论知识和数学方法的融合之下，到 19 世纪 80 年代末，有关晶体结构的格子构造几何理论和原子分布的空间群对称理论都已发展成为完整的经典理论，只待实际检验了。

1912 年，以 X 射线照射硫酸铜晶体使之产生衍射的实验取得了预期的结果和巨大的成功。它既完全证实了早先关于晶体内部结构理论的正确性，并确证了 X 射线乃是波长很短之电磁辐射的本质，更开拓了实际测定晶体以及其他凝聚态物体之微观结构的广阔途径，具有划时代的里程碑意义；同时也为经典结晶学向现代结晶学的过渡创造了必要的前提条件。1913 年，一门全新的分支学科——X 射线晶体学 (X-ray crystallography) 宣告诞生；同时，NaCl 晶体作为历史上的首例，其具体的晶体结构也被成功地实际测定。由此又使晶体结构学 (crystallography) 和晶体物理学 (crystallophysics) 都获得了迅猛的发展，并在晶体中发现了诸如半导体性能等一系列特异的现象，并将它们作为晶体功能材料广泛地应用于各种高科技中。

与此同时，正是在以上结晶学分支学科及其他相关学科蓬勃发展所取得巨大成果的基础上，使得曾长期在结晶学中孕育着的另一个主要分支，以研究晶体的化学组成与晶体结构及晶体的化学、物理性质间关系之规律性为任务的晶体化学 (crystallochemistry)，得以在 20 世纪初以崭新的面貌正式问世，且迅速取得了长足的进展。而在继 X 射线衍射技术之后发展起来的电子衍射和中子衍射，还有以可达纳米量级之超微区、高分辨能力为特点的各种电子显微术，除可弥补 X 射线衍射方法的某些不足外，更能揭示在晶体实际结构中相当普遍地存在的种种晶格缺陷和其他许多超微结构现象，而且由它们还可解读出有关晶体生长和变化过程中的许多信息。正是运用这些高新技术，在 20 世纪 80 年代先后发现了两种新的凝聚态物体——准晶体和介观晶体，并开创了全新的准晶体学和介观结晶学 (参见 1.4 小节) 新领域。

此外，对于晶体生成的研究，虽早在发现对应晶面间夹角守恒关系的同时就已开始了，但晶体生成学 (crystallogeny) 作为结晶学的又一个主要分支学科则始于 19 世纪中叶。而晶体生长理论的问世则是结晶学与热力学及物理化学相结合的结晶。另一方面，随着现代科技生产的快速发展，对于晶体材料的需求剧增，因而也推动了晶体人工合成方法的进步和创新，以及对新晶体材料的研究和开发。显然，以上两方面也是促进结晶学各分