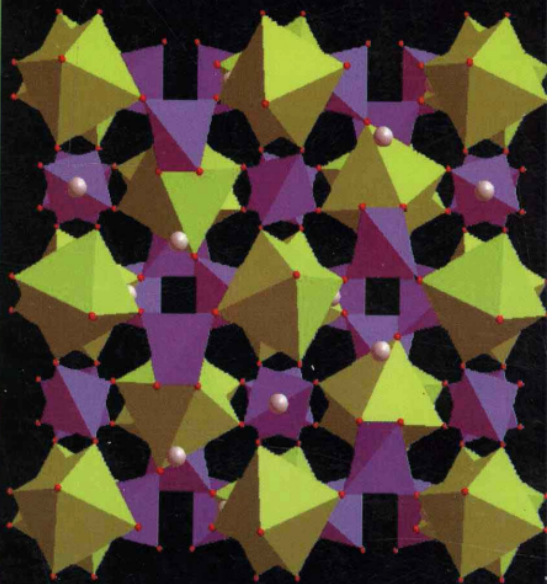


晶体化学

及晶体物理学

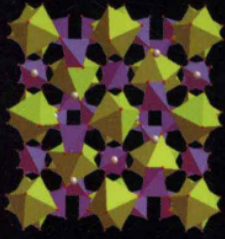
第二版

廖立兵 夏志国 编著



科学出版社

(O-4940.0101)



晶体化学 及晶体物理学 第二版

www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-035909-4



9 787030 359094 >

定价：78.00 元

晶体化学及晶体物理学

(第二版)

廖立兵 夏志国 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

全书共九章,主要包括:晶体学基础;原子键合(原子结构及各种键型和晶体特点);晶体场理论及配位场理论;晶体结构;晶体的相变及有关现象;晶体缺陷;晶体的物理性质;晶体生长简介等。针对矿物材料学、矿物学、岩石学、矿床学、宝石学、地球化学等地质学科的特点,本书以晶体化学为主,晶体物理学部分重在基本概念和基本原理的介绍,略去很多晶体物理学中的张量推导,因此有较强的针对性和实用性。

本书可作为无机材料学、矿物材料学、矿物学、岩石学、矿床学、宝石学、地球化学等学科专业的教材,也可作为从事以上专业研究和教学工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

晶体化学及晶体物理学 / 廖立兵,夏志国编著. —2 版. —北京:科学出版社,2013

ISBN 978-7-03-035909-4

I. ①晶… II. ①廖…②夏… III. ①晶体化学-高等学校-教材②晶体物理学-高等学校-教材 IV. ①O74②O73

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 257568 号

责任编辑:周 强 周巧龙 丛洪杰 / 责任校对:宋玲玲

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

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>

新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000 年 3 月第 一 版 开本:B5 (720×1000)

2013 年 1 月第 二 版 印张:20

2013 年 1 月第一次印刷 字数:406 000

定价:78.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第二版前言

本书是在 2000 年出版的《晶体化学及晶体物理学》的基础上修编而成的。《晶体化学及晶体物理学》(第一版)自出版以来,一直被作为中国地质大学(北京)材料学、矿物学、岩石学、地球化学、宝石学等专业的研究生教材使用,也被清华大学等高等学校选为相关专业的研究生教材,而且为很多学者所参考和引用,受到广泛好评。但由于《晶体化学及晶体物理学》(第一版)出版至今已过去很长时间,原书的一些内容需要更新和补充,加之第一版印数有限,早已不能满足需求,因此决定对原书进行修编再版。

本次再版修编,作者对原书内容进行了大量的补充和修改。增加了第 2 章“晶体学基础”和第 9 章“晶体生长简介”,将第一版第 2 章、第 4 章中有关晶体化学定律和最紧密堆积的内容移至本书的第 2 章,第 4 章增加了“电子轨道和原子态的对称变换”,第 8 章增加了“晶体的电学性质”。此外,对其他很多章节内容也进行了补充和修改,尽量反映最新的研究成果。总之,通过本次修编,作者努力使《晶体化学及晶体物理学》(第二版)的内容更加系统、充实、新颖和适用。

《晶体化学及晶体物理学》(第二版)共九章,主要内容包括:晶体学基础;原子键合(原子结构及各种键型和晶体特点);晶体场理论及配位场理论;晶体结构;晶体的相变及有关现象;晶体缺陷;晶体的物理性质;晶体生长简介等。《晶体化学及晶体物理学》(第二版)仍以晶体化学为主,晶体物理学部分重在基本概念和基本原理的介绍,略去很多晶体物理书中的张量推导,因此保留了第一版的风格和特点,具有较强的针对性和实用性。

本次修编由廖立兵和夏志国共同完成,课题组其他师生也参与了部分资料的查阅与整理。夏志国参加了第 2 章、第 9 章的编写和部分资料、图表的更新和补充,廖立兵负责全书结构调整、内容补充修改和审校。由于作者水平有限,本书不足之处在所难免,恳请广大读者指正。

本书得到了中国地质大学(北京)研究生教材基金的资助,在此表示衷心感谢!

作 者

2012 年 10 月于北京

第一版前言

晶体化学和晶体物理学是晶体学的重要学科分支,是研究晶体的化学组成与晶体结构、晶体结构与晶体的物理性质之间关系的科学。晶体化学和晶体物理学与很多学科,如固体物理学、固体化学、材料学、矿物学、岩石学、矿床学、地球化学、宝石学、结构化学等有密切的联系,对这些学科的发展有重要的影响,还是许多重要新兴学科,如自动化技术、激光技术、红外遥感技术、电子计算机及空间技术等的重要基础。因此晶体化学和晶体物理学已被溶入各种领域的研究中,晶体化学和晶体物理学的有关规律和知识已在多方面得到广泛的运用。

晶体化学历来受矿物、岩石、矿床、地球化学工作者的重视,并一直被作为“结晶矿物学”的重要内容之一。“晶体化学”课则很早便被作为矿物学、岩石学、宝石学等学科研究生的必修课程。晶体化学理论在矿物学、岩石学、宝石学等学科的很多实际研究中得到成功应用。随着以上各学科的发展,特别是矿物材料学的兴起,晶体化学的作用将更加明显,晶体化学研究将比以往更为重要,“结晶矿物学”中的内容将远远满足不了未来发展的需要。晶体物理学是晶体材料学等学科的重要基础,过去很少受到矿物学、岩石学、矿床学、地球化学等科学工作者的重视,但近年来已有越来越多的学者认识到,晶体物理学研究,如矿物晶体的热膨胀、磁学性质、电学性质等的研究,有助于很多地质现象的解释。矿物材料学研究更是离不开晶体物理学研究。因为矿物应用归根到底是对其性质的应用。上述的各种原因加上以往人们对矿物物理性质研究的忽视,使得编写一本系统深入介绍晶体化学的有关知识,同时适当介绍晶体物理的基本原理和重要概念,可供矿物学、岩石学、地球化学、宝石学、特别是矿物材料学等学科教学和研究参考用的著作很有必要。

在本书出版前的几年中,为适应学科发展的需要,作者在给有关专业研究生讲授“晶体化学”课时,在过去只讲授晶体化学内容的基础上增加了晶体物理学的部分内容,经过几年的教学实践,后来形成了“晶体化学与晶体物理学”课程的基本体系并编写了相应的讲义,本书即是在此讲义的基础上修改补充而成的。全书共分七章,主要内容包括:原子键合(原子结构及各种键型和晶体特点);配位场理论及其应用;晶体结构类型及典型晶体结构;晶体缺陷;晶体相变及有关现象;晶体物理性质等。针对矿物材料学、矿物学、岩石学、矿床学、宝石学、地球化学等地学学科的特点,本书仍以晶体化学为主,晶体物理部分重在基本概念和基本原理的介绍,略去很多晶体物理书中的张量推导,因此有较强的针对性和实用性。

由于作者水平有限,本书不足之处在所难免,恳请本书的使用者指正。

伍万力同志帮助完成全书图件的计算绘制,本书的出版还得到了中国地质大学“211”工程“岩矿新材料设计、制备与表征”子项目的资助,在此一并表示衷心的感谢!

作者

1999年9月于北京

目 录

第二版前言

第一版前言

1 绪论	1
1.1 晶体化学和晶体物理学的概念	1
1.2 晶体化学和晶体物理学的形成与发展	3
1.3 晶体化学和晶体物理学研究的意义	5
2 晶体学基础	7
2.1 几何晶体学理论	7
2.1.1 晶体学基本概念	7
2.1.2 晶体的宏观对称性与点群	15
2.1.3 晶体的微观对称性与空间群	24
2.2 晶体化学的若干基本定律	30
2.2.1 晶体化学第一定律——哥德施密特定律	30
2.2.2 格罗兹定律	30
2.2.3 伦伯格规则	30
2.2.4 迪特泽尔关系	31
2.2.5 鲍林规则	31
2.2.6 晶格能计算公式——玻恩公式	34
2.2.7 测定晶格能实验值的方法——玻恩-哈伯循环	35
2.2.8 晶体化学第二定律——卡普斯钦斯基原理	37
2.2.9 费尔斯曼改进公式	37
2.2.10 球体紧密堆积原理	38
2.2.11 其他规律	45
3 原子键合	46
3.1 原子结构	46
3.1.1 原子核外电子的运动状态	46
3.1.2 量子数与轨道	48
3.1.3 电子云及其分布	49
3.1.4 原子的电子排布	50
3.1.5 原子的电离能、电子亲和能及电负性	52

3.2	离子键和离子晶体	53
3.2.1	离子键的性质	53
3.2.2	离子半径	56
3.2.3	离子半径比与配位数的关系	58
3.2.4	离子晶体的特点	59
3.3	共价键和共价晶体	60
3.3.1	共价键理论	60
3.3.2	键参数	65
3.3.3	共价晶体的特点	69
3.4	金属键和金属晶体	69
3.4.1	能带理论	69
3.4.2	分子轨道理论和能带的关系	73
3.4.3	金属原子半径	73
3.4.4	金属晶体的特点	74
3.5	分子键和分子晶体	74
3.5.1	分子键	74
3.5.2	分子半径	76
3.5.3	分子晶体的特点	76
3.6	氢键	76
3.7	氦键	77
3.8	中间型键	77
3.8.1	离子键与共价键的中间型键	77
3.8.2	共价键与金属键的中间型键	77
4	晶体场理论及配位场理论	79
4.1	晶体场理论	79
4.1.1	过渡金属元素电子壳层结构的特点	79
4.1.2	晶体场分裂及晶体场稳定能	79
4.1.3	$10Dq$ 参数	81
4.1.4	影响 Δ 值的因素	82
4.1.5	低对称环境的晶体场分裂——Jahn-Teller 效应	84
4.2	电子轨道和原子态的对称变换	86
4.2.1	谱项	87
4.2.2	群论基础	89
4.2.3	对称操作对电子轨道的作用	92
4.2.4	对称操作对原子谱项的作用	98

4.2.5	与不可约表示有关的光谱学选律	100
4.2.6	其他光谱学选律	103
4.3	晶体场理论的应用	103
4.3.1	晶体颜色和多色性的解释	104
4.3.2	过渡金属元素离子半径变化规律的解释	106
4.3.3	过渡元素晶体的磁性	107
4.3.4	尖晶石晶体化学	107
4.3.5	一些硅酸盐结构中离子占位有序现象的解释	109
4.3.6	稀土掺杂发光材料发光性能的调控	110
4.4	配位场理论	112
5	晶体结构	114
5.1	晶体结构的类型	114
5.2	元素单质的晶体结构	114
5.2.1	金属单质的晶体结构	115
5.2.2	稀有气体单质的晶体结构	116
5.2.3	非金属单质的晶体结构	117
5.3	无机化合物的典型晶体结构	119
5.3.1	二元无机化合物的晶体结构	120
5.3.2	多元无机化合物的晶体结构	129
5.4	硅酸盐的晶体结构	141
5.4.1	岛状结构	141
5.4.2	环状结构	145
5.4.3	链状结构	147
5.4.4	层状结构	154
5.4.5	架状结构	162
6	晶体的相变及有关现象	168
6.1	固溶体和类质同象替换	168
6.2	晶体结构的无序与有序	170
6.2.1	位置无序	171
6.2.2	畸变无序	171
6.2.3	替换无序	172
6.2.4	取向无序	173
6.2.5	电子及原子核自旋态无序	173
6.3	同质多象和多形性	181
6.4	多型及多体构型	184

7 晶体缺陷	188
7.1 晶体的点缺陷	188
7.1.1 本征缺陷	188
7.1.2 杂质缺陷	191
7.1.3 色心	192
7.1.4 非计量化合物中的缺陷	194
7.2 晶体中的线缺陷——位错	195
7.2.1 位错的类型	195
7.2.2 伯格斯矢量	196
7.2.3 位错的成因	198
7.3 晶体中的面缺陷	199
7.3.1 平移界面缺陷	199
7.3.2 孪晶界面缺陷	200
7.3.3 位错界面缺陷	200
7.4 其他一些宏观和亚微观缺陷	201
7.4.1 包裹体	201
7.4.2 胞状组织	202
7.4.3 晶体生长条纹	202
7.4.4 开裂	202
7.4.5 生长扇形界缺陷	202
7.5 晶体缺陷的研究意义	203
8 晶体的物理性质	204
8.1 张量基础知识	204
8.1.1 张量的定义	204
8.1.2 张量的变换定律	205
8.1.3 张量的几何表示法	207
8.2 晶体的对称性对晶体物理性质的影响	209
8.2.1 诺埃曼原则	209
8.2.2 晶体对称性对物理性质的影响	209
8.2.3 晶体物理性质的相互关系	210
8.3 晶体的力学性质	213
8.3.1 晶体的弹性性质	213
8.3.2 晶体的范性性质	215
8.3.3 晶体的解理性	217
8.3.4 晶体的硬度	217

8.4	晶体的热性能	218
8.4.1	晶体的热容	218
8.4.2	晶体的热膨胀	219
8.4.3	晶体的热传导	222
8.4.4	晶体的热辐射	223
8.5	晶体的介电性质	224
8.6	晶体的压电性质	227
8.7	晶体的热释电性质	228
8.8	晶体的铁电性质	229
8.8.1	电滞回线	229
8.8.2	铁电晶体的居里温度 T_c	230
8.8.3	弛豫型铁电晶体	231
8.9	晶体的磁性	234
8.9.1	磁致伸缩与磁弹性能	238
8.9.2	磁光效应	239
8.10	晶体的声学性质	240
8.11	晶体的光学性质	240
8.11.1	晶体光学基础	240
8.11.2	光的折射	241
8.11.3	晶体中的双折射现象——光率体和折射率面	242
8.11.4	晶体折射率色散	248
8.11.5	晶体对光的反射	248
8.11.6	晶体对光的吸收和透射	249
8.11.7	晶体对光的散射	249
8.11.8	晶体的电光效应	250
8.11.9	晶体的弹光效应与声光效应	252
8.11.10	晶体的磁光效应	257
8.12	晶体的电学性质	258
8.12.1	电子类载流子导电	258
8.12.2	离子类载流子导电	259
8.12.3	半导体	259
8.12.4	pn 结	261
8.12.5	超导体	261
9	晶体生长简介	262
9.1	晶体生长理论	262

9.1.1	晶体的形成与生长	262
9.1.2	晶体生长的几种基本理论	264
9.2	晶体生长方法简介	268
9.2.1	晶体生长的实验技术	268
9.2.2	影响晶体生长的因素	273
9.3	重要人工晶体及其晶体生长简介	277
9.3.1	非线性光学晶体	277
9.3.2	激光晶体	278
9.3.3	磁光晶体	279
9.3.4	铁电晶体	279
附表 1	晶格类型及其键性、结构和物理性质特点	281
附表 2	元素的电子亲和能	282
附表 3	元素的电离能	283
附表 4	元素的电子构型和离子半径	285
附表 5	原子的共价半径和分子半径	300
参考文献		301
关键词索引		303

1 绪 论

1.1 晶体化学和晶体物理学的概念

晶体化学和晶体物理学的研究对象是晶体,因此在了解晶体化学和晶体物理学的概念之前,应先对晶体有所了解。晶体是固体物质的主要存在形式,晶体与非晶体的主要区别在于它们是否具有点阵结构。换言之,晶体与非晶体之间的本质区别是晶体结构中的质点在三维空间作有规律的重复。晶体的各种性质,包括物理性质、化学性质和几何性质等都与其周期性的内部结构相关。

在人类了解晶体的内部结构之前,人们将具有规则几何外形的天然矿物均称为晶体。实际上这种认识是不全面的,因为物体的外形是其内部结构及其生长环境的综合反映。一般来说,在适宜的条件下,具有规则内部结构的晶体自由生长,最终都可以形成具有规则几何外形的晶体,在这种情况下,人们最初给晶体下的定义是正确的。但当生长条件不能充分满足晶体自由生长的需要时,晶体最终的外形将是不规则的,此时就不能简单地依据外形来定义。非晶体由于不具有规则的内部结构(严格地说应为长程有序结构),不能自发地生长成规则的几何外形,因此非晶体也称为无定形体。随着科学的发展,人们已认识到,晶体与非晶体或定形体与无定形体之间的界限已越来越无法严格划分。性质介于晶体与非晶体之间的物态不断被发现。例如,液态晶体(简称液晶),其结构基元的排列具有一维或二维近似长程有序。又如,准晶具有特定的对称性和原子排列规律,含有一般晶体所不可能有的5次、8次、10次、12次等对称轴,而且介于准晶与晶态之间的物质,如一维准晶、二维准晶等也陆续被合成出来。即使对于我们所说的晶体,其结构基元的排列也并非理想的、完整的长程有序,而是或多或少地存在不同类型的结构缺陷,使长程有序结构在不同程度上被破坏,也使实际晶体的各种性质在一定程度上偏离了理想晶体。但结构缺陷不会从根本上破坏长程有序的特点,晶体的各种性质也不会发生根本的改变。

由于结构上具有长程有序的特点,晶体具有如下的共同特性。

- (1) 均匀性: 晶体不同部位的宏观性质相同;
- (2) 各向异性: 晶体中不同方向上具有不同的物理性质;
- (3) 自限性: 晶体具有自发形成规则的几何外形的特点;
- (4) 对称性: 晶体在某几个特定方向上所表现出的物理化学性质完全相同以

及具有固定熔点等。

晶体与非晶体在一定条件下可以相互转化。退玻璃化就是玻璃内部结构基元的排列向长程有序发展演变的晶化过程。与之相反,玻璃化就是晶体内部结构长程有序遭到破坏而向非晶体转变的过程。含放射性的某些晶质矿物就经常由于放射性蜕变时所发出的 α 射线的作用而转化为非晶质矿物。

具有均匀、连续周期结构的晶体称为单晶。两个或两个以上的同种单晶体彼此间按一定的对称关系相互结合在一起的晶体称为孪晶(或双晶)。多晶则指许多取向不同的小单晶的集合体。多晶体也具有 X 射线衍射效应,也有固定的熔点,但不具有单晶体的各向异性。多晶体的物理性质不仅取决于所包含的晶粒的性质,还与晶粒大小以及相互间的取向有关。

当单晶体晶粒小到相当于几个至几十个晶胞大小时,晶体向非晶体过渡,此时已很难观察到它的 X 射线衍射效应。

液晶是一种特殊的物质,是具有特定分子结构的有机化合物凝聚体,液晶相变时不是由晶态直接转变为液态,而是要经过一个过渡态。液晶之所以称为液晶,首先因为它是液态的,具有液体的流动性,其次因为它具有晶体的有序性。液晶的力学性质如同流体,但它的电、光、热等物理性质却如同晶体,具有显著的各向异性等。

不仅地球上的大部分物质是晶体(包括有机、无机),而且其他天体也存在大量的晶体物质。晶体不仅广泛存在于无生命世界中,在生命世界中也有举足轻重的作用,如蛋白质晶体,蛋白质是生命的存在形式。

晶体化学和晶体物理学都是晶体学的重要分支,晶体化学是研究晶体的化学组成与晶体结构之间关系的一门学科,晶体物理学则是研究晶体结构与晶体物理性质间关系的一门学科。具体而言,晶体化学研究各种元素在晶体中的含量和赋存状态(如类质同象、机械混入物等);研究各种质点(原子、离子或分子)在晶体内部的排布、相互结合和作用(如晶体空间群、晶胞参数、质点排布与配位、离子价态、化学键类型及键长、键角等);研究晶体的不完整性(如各种晶体缺陷和晶体有序—无序、调幅结构等结构现象);研究晶体成分、晶体结构与晶体形成条件间的关系等。晶体物理学研究晶体的各种物理性质以及晶体结构、晶体形成条件对晶体物理性质的影响等。可见晶体化学与晶体物理学都以晶体为研究对象,只是侧重点有所不同。它们的研究内容有许多相同或相似之处,如晶体结构、晶体结构的不完整性等。实际上,晶体化学与晶体物理学紧密相连,因为晶体的化学成分与晶体的物理性质密切相关。

1.2 晶体化学和晶体物理学的形成与发展

晶体化学和晶体物理学是晶体学的重要分支,它们的形成与发展离不开整个晶体学的形成与发展。晶体学的诞生与矿物学分不开,因为晶体学最早的研究对象是自然产出的矿物晶体,因此,最初晶体学只是矿物学的一个分支。当晶体学的研究对象超出了矿物学的范畴,研究内容不断增多以后,晶体学开始脱离矿物学而成为一门独立的学科。对晶体学的建立有重要贡献的首先是丹麦学者斯丹诺(Steno),他于1669年通过对石英等晶体的研究发现了晶面守恒定律,这一定律使人们能从晶体千变万化的复杂外形中找到反映晶体结构的内在规律,奠定了晶体几何学的基础。其后,法国晶体学家赫羽依(Hauy)基于对方解石(CaCO_3)晶体沿解理面破裂现象的观察,提出了有理指数定律,较圆满地解释了晶体外形与其内部结构之间的联系,推动了晶体结构理论的发展。18世纪末,晶体测角仪的出现使晶体测角工作得以开展,1809年,William Hyde Wollaston发明的反射测角仪的问世更使测角精度大为提高。在大量的矿物晶体测角的实际资料基础上,1805年至1809年,德国学者韦斯(Weiss)总结出了晶体对称定律。1815年,韦斯提出了结晶轴的概念和结晶轴与三维空间中对称轴的关系,并确定了晶体学中的重要定律之一——晶带定律,阐明了晶面与晶棱间的关系。1825年,摩斯(Mohs)则证明了单斜和三斜晶系的存在,从而为晶体的科学分类奠定了基础。1818年至1839年,韦斯和英国学者米勒(Miller)先后创立了用以表示晶面空间方位的晶面符号。1830年,德国学者赫塞尔(Hessel)推导出描述晶体外形对称性的32种点群,并认为只有二、三、四、六次旋转对称轴才与平移相容。1848年,布拉维(Bravais)独立推出了32个晶类和14种空间格子类型,并发现14种空间格子具有7种不同的点阵对称,对应于以前所认识到的7个晶系。1879年,Sohncke发现了螺旋轴和滑移面,在此基础上,俄国学者费德罗夫(Fedrov)于1881年推导出了230个空间群,随后德国学者熊夫利斯(Schönflies)和英国人巴罗(Barlow)也相继从不同的途径推导出所有的空间群。因此到19世纪末期,晶体结构的点阵理论已基本成熟,为以后的晶体学发展奠定了理论基础。

晶体学的另一部分内容是晶体的发生与成长。早期,斯丹诺曾经从溶液中培育出盐类晶体。英国学者玻意耳(Boyle)研究过熔体过冷对晶体生长的影响。1866年,布拉维首先从晶体的面网密度出发,提出晶体生长的最终外形应为面网密度大的晶面包围。法国著名科学家居里(Curie)提出了晶体生长的最小表面能原理,讨论了晶体生长过程中,晶体与周围介质的平衡条件。我国古代学者对晶体的结晶习性及其形成规律也作过研究,并有记载。例如,宋朝程大昌著《演繁露》一书中载有“盐已成卤水,暴烈日中,即成方印,洁白可爱,初小渐大或数十印累累相

连”等论述。

1982年4月8日,以色列科学家达尼埃尔·谢赫特曼(Daniel Shechtman)首次在电子显微镜下观察到一种“变态”景象:铝锰合金的原子采用一种不重复、非周期性但对称有序的方式排列——准晶。而此前人们普遍以为,晶体内的原子都以周期性重复的对称形式排列,这种周期构造是形成晶体所必需的,自然界中不存在谢赫特曼发现的那种原子排列方式的晶体。然而在谢赫特曼发现准晶体后,科研人员陆续在实验室中制造出其他种类的准晶体,并在取自俄罗斯一条河流的矿物样本中发现天然准晶体。瑞典一家公司也在一种钢中发现准晶体,这种准晶体如同盔甲一般增加材料强度。如今,科学家正尝试将准晶体应用于其他产品,如不粘锅涂层和柴油机制造等。2011年10月,谢赫特曼因在1982年发现“准晶”而独享2011年诺贝尔化学奖。

晶体学还包括对晶体物理性质的研究。早在17世纪,就开始了晶体光学性质的研究,到19世纪已达到相当成熟的程度。1857年,英国学者索尔贝(Sorby)首先利用天然方解石晶体制成的偏光显微镜来研究晶体的光学性质。对晶体的磁学、电学、力学等性质的研究也开始得相当早。早在战国时期,我国的古代发明家就利用磁铁矿晶体的铁磁性制造了指南车,利用天然石榴子石、金刚石等硬质晶体作钻磨、雕琢等工具。随后,人们又发现了天然晶体的压电、热释电等性质。

晶体学发展过程中的一个大飞跃发生于1912年。德国科学家劳厄(Laue)发现的晶体X射线衍射现象,证实了晶体结构点阵理论的正确性,确定了X射线是一种电磁波的性质。更重要的是这一开创性的成果翻开了结晶学新的一页,因为它使人们有了认识晶体微观结构的手段,并由此产生了一门新的学科——X射线晶体学。1913年,英国晶体学家布拉格父子(W. H. Bragg, W. L. Bragg)和俄国晶体学家吴里夫(Вульф)分别独立地推导出X射线衍射的最基本公式——布拉格-吴里夫公式,开始了晶体结构分析的工作。20世纪20年代,完成了收集X射线衍射图谱和推引空间群方法等工作,40年代着重应用了X射线衍射强度数据,将数学上的帕特逊(Patterson)函数和傅里叶(Fourier)级数应用到结构分析上来。在这个时期中,各类有代表性的无机物和不太复杂的有机物的晶体结构大多数已得到了测定,并总结出原子间的键长、键角和分子构型等重要科学资料。60年代,人们已成功地测定了蛋白质大分子的晶体结构,它标志着X射线晶体结构分析工作已达到了相当高的水平。随后采用了电子学和计算数学的新技术与新成就,使晶体结构分析测定的精度、速度和广度得到了更进一步的提高。

X射线的发现不仅对晶体学的发展产生了极大的影响,而且对晶体化学和晶体物理学的形成与发展起着决定性的作用。从晶体学的发展过程可以看出,1809年Wollaston发明反射测角仪后,积累了大量天然矿物和化学上重要的人工晶体的精确的结晶学实验数据,使得Mitscherlich于1819年和1822年分别发现了类