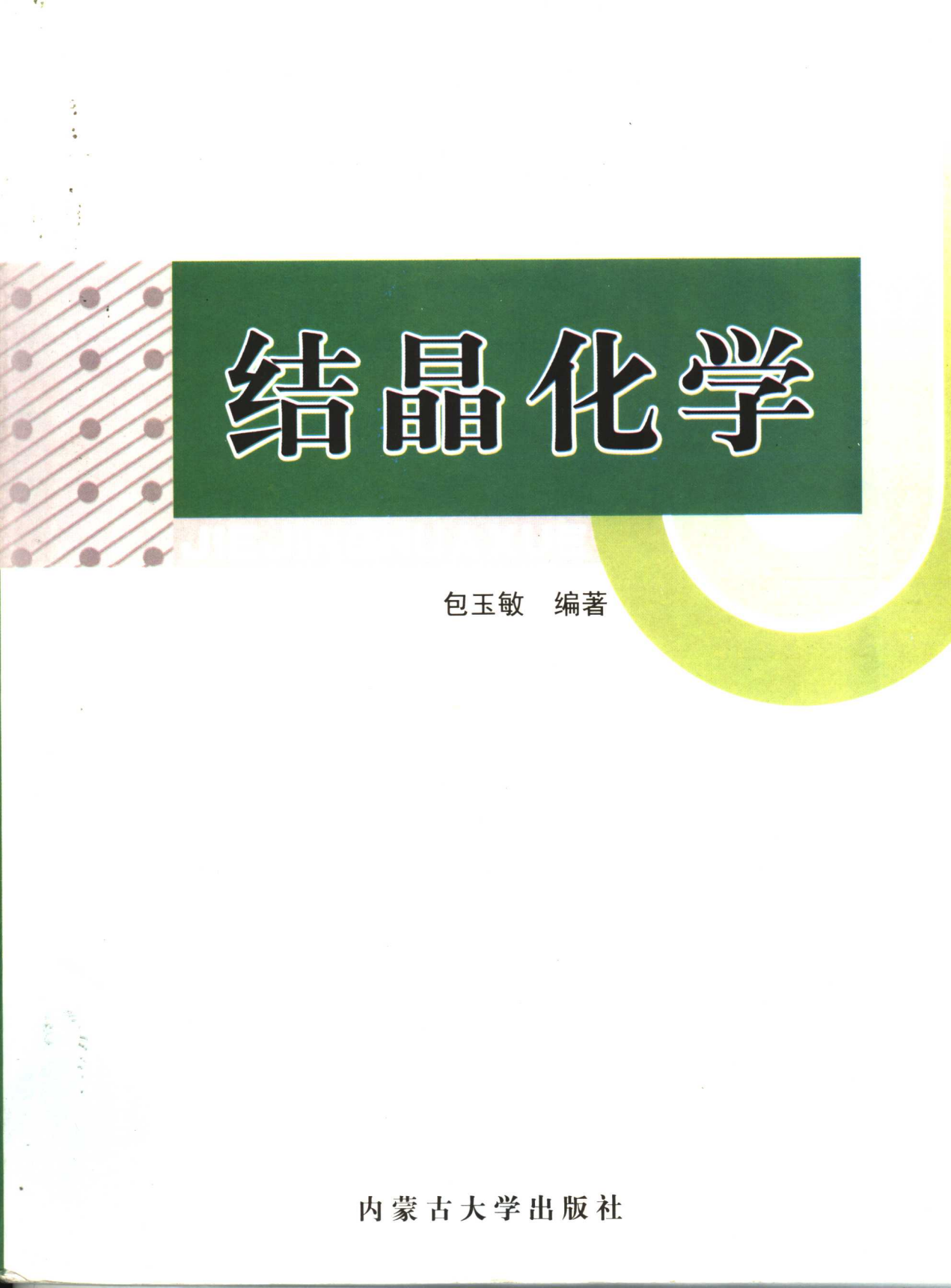




结晶化学

包玉敏 编著

内蒙古大学出版社

结晶化学

JIEJINGHUA XUE

包玉敏 编著

内蒙古大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

结晶化学/包玉敏编著. —呼和浩特: 内蒙古大学出版社, 2005. 12

ISBN 7-81074-903-X

I. 结… II. 包… III. 结晶化学-高等学校-教材 IV. 074

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 158686 号

书 名	结晶化学
编 著	包玉敏
责任编辑	张 志
封面设计	张燕红
出版发行	内 蒙 古 大 学 出 版 社 呼和浩特市大学西路 235 号(010021)
印 刷	内蒙古瑞德教育印务股份有限公司
开 本	787 × 960/16
印 张	10.875
字 数	215 千
版 期	2005 年 12 月第 1 版 2005 年 12 月第 1 次印刷
标 准 书 号	ISBN 7-81074-903-X/O·53
定 价	18.00 元

本书如有印装质量问题,请直接与出版社联系

内容提要

全书共5章。主要包括几何结晶学、X射线晶体衍射、金属晶体结构、离子晶体结构、材料科学和晶体化学等。每章附有适量习题。

本书可作为综合大学、师范院校化学专业的教材或参考书,也可供工科院校相关专业师生使用。

前 言

20 世纪是自然科学迅速发展的 100 年,物理学、化学、数学等基础学科的发展,促使现代测试分析技术进入高科技新层次,使人们能够对复杂的物质世界有了更加深入的认识,对深层次物质结构理论和应用的研究成为重要学科领域。为了适应社会主义现代化建设对高层次结晶化学专门人才的需要,本书系统介绍了结晶化学的理论和实验方法,并有意识地引入晶体材料化学的内容,以适应新时代对科学技术人才的要求。

结晶化学是结构化学的重要分支,它是研究晶体的结构及其性质之间关系的科学。结晶化学不仅是化学专业的一门重要课程,而且对于矿物学、材料学等专业的学生来说也是一门重要课程。随着科学技术的不断发展,结晶化学的重要性将日益增强。

结晶化学涉及的内容广泛,概念抽象,在写法上,本书以阐明概念为主,尽量做到浅显易懂;在内容上,本书尽量避免与先修课程的内容重复,加强了基本原理,加入了晶体材料化学部分,以有利于学生综合能力和科学素养的培养。

限于作者水平,书中错误、缺点之处在所难免,恳请读者批评指正。

包玉敏

2005 年 10 月于内蒙古民族大学

目 录

第1章 几何结晶学	(1)
1.1 晶体	(1)
1.1.1 晶体	(1)
1.1.2 晶体的特性	(2)
1.2 晶体结构理论	(3)
1.2.1 晶体结构理论的发展	(3)
1.2.2 晶体的点阵结构	(5)
1.2.3 点阵单位	(7)
1.2.4 点阵结构	(9)
1.2.5 晶胞及晶胞的两个要素	(10)
1.2.6 理想晶体与实际晶体	(12)
1.3 对称性概论	(13)
1.3.1 基本概念	(13)
1.3.2 对称元素	(14)
1.3.3 对称元素在点阵中的取向	(17)
1.3.4 对称轴与反轴的轴次	(18)
1.4 晶体的定向和晶面符号	(19)
1.4.1 晶体的定向	(19)
1.4.2 晶面	(19)
1.4.3 晶面符号	(20)
1.5 晶体的宏观对称性	(22)
1.5.1 宏观对称元素	(22)
1.5.2 宏观对称元素的组合	(23)
1.5.3 32个对称类型	(24)

1.5.4	7个晶系和14种空间点阵	(26)
1.5.5	对称类型的国际记号	(28)
1.6	晶体的微观对称性	(29)
1.6.1	微观对称元素	(29)
1.6.2	晶体的微观对称类型	(30)
1.6.3	宏观对称性与微观对称性的关系	(32)
习题		(34)
第2章	X射线晶体结构分析	(37)
2.1	X射线的产生及其性质	(37)
2.1.1	X射线的产生	(37)
2.1.2	X射线的性质	(40)
2.2	X射线在晶体中的衍射	(41)
2.2.1	衍射方向	(41)
2.2.2	劳埃方程和布拉格方程	(42)
2.2.3	衍射强度——结构因子	(48)
2.2.4	系统消光	(50)
2.3	实验方法	(52)
2.3.1	劳埃法(固定晶体法)	(52)
2.3.2	转动晶体法	(53)
2.3.3	粉末照相法	(56)
2.3.4	衍射仪法	(59)
2.3.5	单晶衍射法	(60)
2.4	晶体结构分析	(61)
2.4.1	粉末线处理步骤	(61)
2.4.2	立方晶系粉末线的指标化	(61)
2.4.3	晶体结构分析内容	(62)
2.4.4	晶体结构分析实例	(63)
2.4.5	物相定性分析	(66)
2.4.6	实验数据和卡片数据	(72)
2.5	X射线在化学中的其他应用	(73)
2.5.1	区别晶态和非晶态	(73)

2.5.2 鉴定晶体品种	(74)
2.5.3 区别混合物与化合物	(74)
2.5.4 物相分析	(74)
2.5.5 绘制相图	(75)
习题	(76)
第3章 金属的结构和性质	(79)
3.1 金属键和金属的一般性质	(79)
3.1.1 金属键的“自由电子”模型	(79)
3.1.2 固体能带理论	(81)
3.2 球的密堆积和金属单质的结构	(82)
3.2.1 等径圆球的堆积	(82)
3.2.2 金属单质的结构概况	(86)
3.2.3 金属原子半径	(88)
3.3 合金的结构和性质	(89)
3.3.1 金属固熔体的结构	(89)
3.3.2 金属化合物的结构	(91)
3.3.3 金属间隙化合物	(92)
3.4 固体表面的结构和性质	(93)
习题	(95)
第4章 离子化合物的结构化学	(97)
4.1 离子晶体的若干简单结构型式	(97)
4.1.1 不等径圆球的堆积	(97)
4.1.2 离子型化合物最简结构型式	(98)
4.2 点阵能	(102)
4.2.1 点阵能	(102)
4.2.2 点阵能的应用	(105)
4.3 键型变异	(107)
4.3.1 键型变异	(107)
4.3.2 离子极化	(108)
4.3.3 电子的离域	(109)

4.3.4 轨道的重叠	(109)
4.4 离子半径	(110)
4.4.1 离子半径	(110)
4.4.2 离子半径的测定	(110)
4.4.3 有效离子半径	(113)
4.4.4 离子半径的变化趋势	(114)
4.5 离子配位多面体及其连接规律	(116)
4.5.1 正负离子半径比和离子的配位多面体	(116)
4.5.2 配位多面体的连接	(118)
4.5.3 Pauling(鲍林)离子晶体结构规则	(118)
4.6 硅酸盐的结构化学	(120)
4.6.1 概述	(120)
4.6.2 SiO_2 的结构	(121)
4.6.3 各类硅酸盐的结构特点	(123)
4.6.4 沸石分子筛	(127)
习题	(130)
 第5章 材料科学与晶体化学	(132)
5.1 晶体结构缺陷	(133)
5.2 尖晶石结构材料及其应用	(135)
5.2.1 铁氧体材料	(135)
5.2.2 气体敏感材料	(138)
5.2.3 锂离子电池阴极材料	(140)
5.2.4 氮氧化铝尖晶石(AION)	(140)
5.3 萤石型结构材料	(142)
5.3.1 氧化锆基材料	(142)
5.3.2 稳定立方相的缺陷结构模型	(142)
5.3.3 应用举例	(143)
5.3.4 石榴石结构材料及其应用	(144)
5.3.5 钇铁石榴石系列	(145)
5.3.6 钇铝石榴石(TAG)	(148)
5.4 钙钛矿结构材料及其应用	(150)

5.4.1	钙钛矿 (CaTiO_3) 的结构特征	(151)
5.4.2	钙钛矿结构的铁电性	(152)
5.4.3	类质同象对材料性质的影响	(154)
5.4.4	钙钛矿材料在技术上的应用	(155)
5.5	其他结构材料及其应用	(161)
5.5.1	堇青石晶相陶瓷材料	(161)
5.5.2	储氢材料	(162)

第 1 章 几何结晶学

§ 1.1 晶 体

1.1.1 晶体

在开始研究晶体结构的时候,首先要明确什么是晶体。人们在自然界中与很多天然晶体接触,从而建立了一个初步的概念:一般说来,具有整齐外形,以多面体出现的固体物质,就称为晶体。例如六角柱状的水晶,立方体的食盐,菱面体的方解石等。

但是自然界还有很多物质不是多面体,如碎片水晶,其性质和六角柱状的水晶完全一样,所以也应该叫晶体;又如金属,肉眼看起来不像晶体,但在显微镜下仍可设法确定它们是很多的单个晶体堆积而成的;再如花岗岩和某些化学沉淀物的颗粒,它们的外形很不像晶体,但可用光学方法证明,就其内部结构与性质来说,它们也是晶体。

因此,结晶物质的分布非常广泛,可以这样说,自然界的固体物质中绝大多数都是晶体物质。整个岩石矿物界(除极少数例外)、工业产品中的金属、合金、硅酸盐制品(玻璃除外)、大多数的无机化合物和有机化合物、甚至植物纤维,这些都是结晶物质。

如上所述,晶体有的具有整齐外形,如食盐和石英;有的不具有整齐外形,如金属和很多化学沉淀物。那么,究竟晶体物质共同的特点是什么?对于这个问题,人们很早就从晶体外形的规律性中推测到晶体内部结构中的规律性了。但这种推测直到 1912 年用 X 射线研究晶体的方法发现以后,才在实验上得到了证实。

用 X 射线研究的结果,得知一切晶体是由在空间排列得很有规律的微粒组成的,例如食盐的晶体就是如图 1.1.1 所示的立方体(食盐的晶胞)并排地堆积而成。

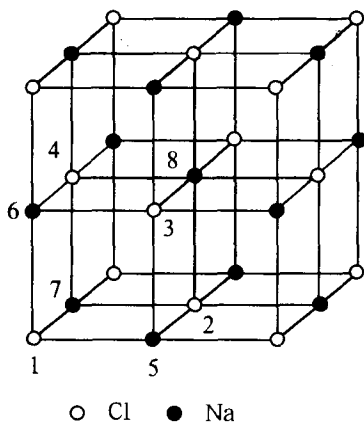


图 1.1.1 氯化钠的晶胞

当然,晶体的大小只随晶胞的数目多少而变。在一切氯化钠晶体中,不论晶体的大小或有无平面的晶面,其内部的晶胞本身和晶胞在空间重复再现的方式是一样的。

所以,应该把晶体认为是微粒(分子、原子、离子)在空间有规律地排布成的物质。这就是晶体的定义。微粒在空间排列的规律性称为周期性。在晶体学中,微粒排列的周期性也还可以解释为微粒按照点阵(格子)的方式排列。

1.1.2 晶体的特性

晶体具有很多特性,这些特性都和微粒排列的规律性(周期性)有关。

1. 晶体的均匀性

一块晶体各部分的性质相同,称为均匀性。晶体的均匀性只可能在宏观观察中表现出来,它是晶胞重复排列的结果。宏观看起来,这块晶体都是连续的、均匀的;与此相反,在微观观察中,晶体内结构都是不连续的、粒性的、非均匀的。研究方法不同,所得的结果完全不同。

气体、液体、无定形体也具有均匀性,但它们的均匀性是由于微粒排列得极为混乱,各种性质都是平均值,因而在本质上和晶体不同。

2. 晶体的各向异性

晶体中不同的方向具有不同的性质,称为各向异性。例如云母片上蜡的融化图形呈椭圆形,说明不同方向上云母的导热速率不同。又例如石墨在与层垂直方向上的电导率为与层平行方向上的电导率的 10^{-4} 。

各向异性是由于晶体内部各方向上微粒的排列情况不同所致。

气体、液体、无定形体都不具备各向异性,而是各向同性的。

3. 晶体的对称性

所有晶体都或多或少地具有对称性,也就是说,各种晶体的对称程度各有高低,但都有对称性。例如食盐晶体具有立方体外形,云母片上石蜡融化图形呈椭圆形,而不是呈其他任意的不规则形状,这些都说明晶体具有对称性存在。

晶体的对称性,当然也是微粒排列的规律性所引起的,非晶体就不具有对称性。

4. 晶体能使X射线发生衍射

衍射问题将在第二章中介绍,这个特点也是由于晶体内部微粒排列的规律性所引起的。

5. 晶体具有明显确定的熔点

晶体具有周期性结构,各个部分都按同一方式排列,当温度升高,热振动加剧,晶体开始融化时,各部分需要同样的温度,因而有一定的熔点。玻璃和晶体不同,它们没有一定熔点。例如将玻璃加热,它随着温度升高逐渐变软,黏度减小,变成黏稠的液体,进而成为流动性较大的液体。在此过程中,没有温度停顿的时候,很难指出哪一温度是其熔点。

总的来说,这些特点都是由于晶体结构的周期性所致。要研究晶体的结构和性质,必须先了解晶体的周期性问题,即点阵的问题。

§ 1.2 晶体结构理论

1.2.1 晶体结构理论的发展

人们从晶体外形及其某些其他特点开始认识晶体,而且人们也在很早以前就曾对晶体的内部结构开始臆测了。但近代晶体结构的理论却是从阿羽的晶体结构

理论的基础上发展起来的。

1784 年,阿羽把各种外形的方解石打碎后,发现方解石晶体是沿一定方向劈开(解理性),而且所得到的这些小碎块都是非常相似的平行六面体,它们具有相同的面角。他认为晶体分到最小的不可再分的平行六面体,因而组成晶体的最小单位是这样的平行六面体。它们是组成晶体的实心的“分子”。方解石晶体就是这些最小的平行六面体“分子”并排密集地堆砌而成的。如图 1.2.1 所示。晶体呈阶梯状,但宏观来看仍为光滑的平面。

阿羽当时提出了一种晶体结构的理论,这个理论的主要内容分为两点:第一,同一种晶体系由同样的平行六面体的单位组成的,所以不论外形如何不同,同一种晶体都具有完全一致的内部结构;第二,这些平行六面体是用并排密集的方式堆砌起来的。从这个理论出发,阿羽后来发现了有理指数定律。

阿羽的晶体结构理论大大推动了结晶学的发展,然而他也有一些不足之处:第一,阿羽所根据的解理性不大可靠,例如有些晶体的解理面是正四面体的解理面,正四面体堆砌起来就不能并排密集不留空隙;第二,阿羽把最小的平行六面体单位称为组成晶体的“分子”,今天看来显然也是错误的,因为晶体内部还不是那么实心与毫无间隙的。

道尔顿原子学说(1808 年)发表后,再经过布拉菲(1848 年)及 19 世纪最后 10 年内的费道洛夫与圣夫里西等人的发展,晶体结构理论已发展到今天的水平。实验的证明是 1912 年用 X 射线研究晶体后才做到的。

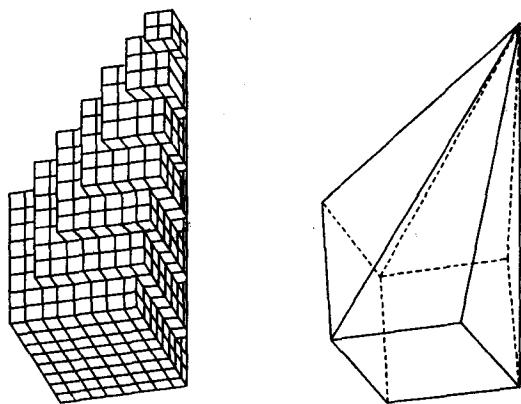


图 1.2.1 阿羽理论中方解石偏三角面体的结构

1.2.2 晶体的点阵结构

在晶体内部,原子和分子在三维空间做周期性地重复排列,每个重复单位的化学组成和空间结构相同,若忽略晶体的表面效应,重复单位的周围环境也相同。这些重复单位可以是单个原子或分子,也可以是离子团或多个分子。如果在每个重复单位上定一个点,可得到一组点,这些点按一定规律排列在空间,研究这些点在空间重复排列的方式,可以更好地描述晶体内部原子排列的周期性。从晶体中无数个重复单位抽出来的无数个点,在三维空间按一定周期重复,它具有一个重要性质:即这些点构成一个点阵。那么,什么是点阵呢?点阵是一组无限的点,连接其中任意两点可得一向量,将各个点按此向量平移能使它复原,凡满足这一条件的一组点称为点阵。(注意,这里所说的平移必须是按向量平行移动,而没有丝毫的转动,且点阵中每个点都具有完全相同的周围环境。)

点阵结构中每个点阵点所代表的具体内容,包括原子或分子的种类和数量及其在空间按一定方式排列的结构,称为晶体的结构基元。结构基元是指重复周期中的具体内容,点阵点是一个抽象的点。如果在晶体点阵中各点阵点的位置上,按同一方式安置结构基元,就得到整个晶体结构。所以,可以简单地将晶体结构示意图表示为:

$$\text{晶体结构} = \text{点阵} + \text{结构基元}$$

根据晶体结构的周期性,将沿着晶棱方向周期地重复排列的结构基元,抽象出一组分布在同一直线上等距离的点列,称为直线点阵。如图 1.2.2 示出按一维周期排列的结构及其点阵。图中(a)为金属铜中在直线上等间距排列的原子,一个原子为一个结构基元;(b)为层形石墨晶体某些方向上碳原子周期排列的情况,2个碳原子为一结构基元;(c)为硒晶体中链形硒分子按螺旋型周期排列,3个硒原子为一结构基元;(d)为 NaCl 晶体中一条晶棱方向上原子的排列,结构基元为相邻的一个 Na^+ 和一个 Cl^- ; (e)为伸展聚乙烯链的结构情况,结构基元为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。图中从各个结构基元抽象出点阵点,以黑点表示。由图可见,结构基元有时和化学组成的基本单位相同,而有时不同。

图 1.2.3 示出二维周期排列的结构及其点阵。图中(a)为 NaCl 晶体内部一个截面上原子的排列,其结构基元如虚线画出的正方形单位,包括一个 Na^+ 和一个 Cl^- , Cl^- 离子中心的黑点表示一个点阵点;(b)为等径原子的最密堆积层,一个原子为一个结构基元;(c)为层形石墨分子,其结构基元为 2 个碳原子,如虚线画出

的单位,每个结构基元以一个黑点表示;(d)为硼酸晶体中层型结构的一个层,两个硼酸分子形成一个结构基元。

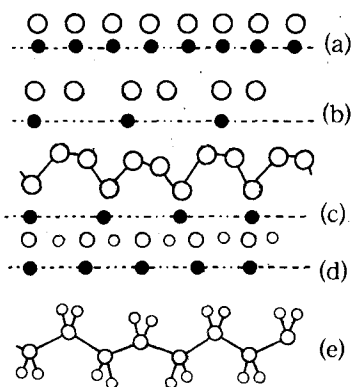


图 1.2.2 一维周期排列的结构及其点阵(黑点表示点阵点)

(a) Cu (b) 石墨 (c) Se (d) NaCl (e) 伸展聚乙烯

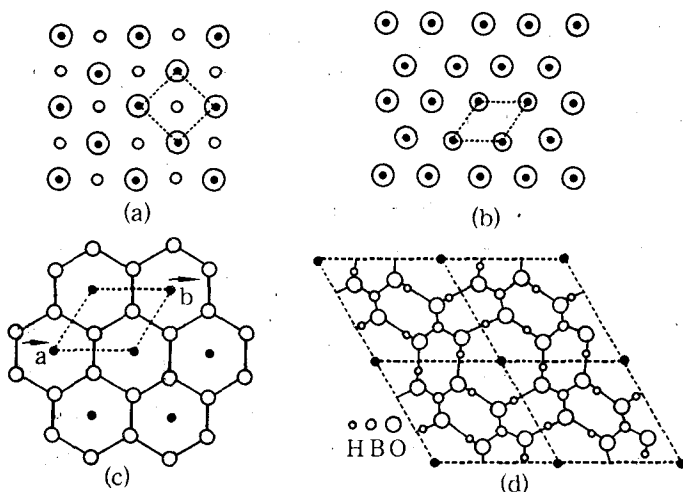


图 1.2.3 二维周期排列的结构及其点阵(黑点代表点阵点)

(a) NaCl (b) Cu (c) 石墨 (d) $B(OH)_3$

图 1.2.4 示出三维周期排列的结构及其点阵。图中(a)为金属钋的结构,一个钋原子为一个结构基元;(b)为 CsCl 的结构,一个结构基元包括一个 Cs^+ 和一个 Cl^- ; (c)为金属钠的结构,一个钠原子为一个结构基元;(d)为金属铜的结构,一个铜原子为一个结构基元;(e)为金属镁的结构,2 个镁原子为一个结构基元;(f)为

金刚石结构,两个碳原子构成一个结构基元;(g)为NaCl结构,一个 Na^+ 和一个 Cl^- 构成一个结构基元;(h)为石墨结构,4个碳原子构成一个结构基元。

为什么金属钋和金属钠的结构基元是1个原子,而金属镁和金刚石却是2个原子呢?这要按结构基元和点阵的定义去衡量。在金属钋、金属铜和金属钠中,每个原子都具有相同的周围环境,每个原子都作为结构基元,由这些结构基元抽象出来的点符合点阵定义的要求。金属铜的面心立方单位和金属钠的体心立方单位均可画出只含一个原子的平行六面体单位,整个晶体按这种单位堆砌而成,如图1.2.4所示。而金属镁和金刚石的情况就不同了。例如在金刚石中,虽然每个碳原子都是按正四面体的型式和周围的原子成键,但相邻两个碳原子的4个键在空间的取向不同,周围环境不同,不能画出只含一个碳原子的平行六面体单位。若以每个碳原子作为结构基元抽出一个点,这些点不满足点阵的定义,即不能按连接任意两个碳原子的矢量进行平移而使结构复原。金属镁也有着同样的情况,不能以1个镁原子作为一个结构基元。

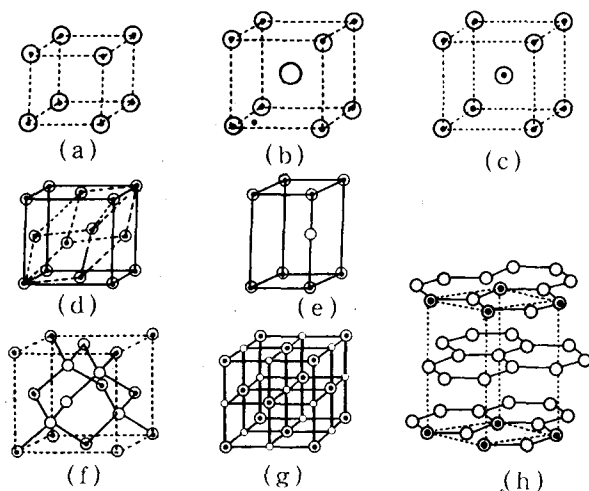


图 1.2.4 三维周期排列的结构及其点阵(黑点代表点阵点)

(a)Po (b)CsCl (c)Na (d)Cu (e)Mg (f)金刚石 (g)NaCl (h)石墨

1.2.3 点阵单位

在点阵中以直线连结各个点阵点,形成直线点阵,相邻两个点阵点的矢量 $\mathbf{a}$ 是这直线点阵的单位矢量,矢量的长度 $a = |\mathbf{a}|$ 称为点阵参数,如图1.2.5(a)。把