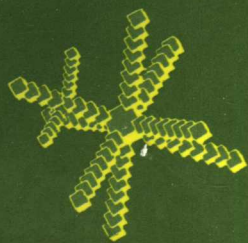
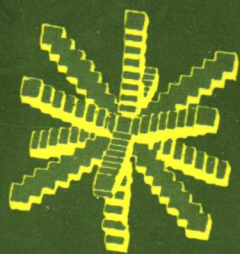


浙江大学出版社



结 晶 学

周志朝 蔡文永
朱永花 葛曼珍

编著



07/5

结 晶 学

周志朝 蔡文永 编著
朱永花 葛曼珍

浙江大学出版社

内容简介

本书共分 11 章,内容包括:晶体的概念;晶体生长的基本规律;单晶体的人工培养;晶体的面角恒等和投影;晶体的宏观对称和微观对称;晶体的理想形态和结晶符号;实际晶体的外部形态和内部构造;结晶化学基础等。

本书可作为高等院校金属材料类专业和无机非金属材料类专业学生的教学用书,也可作为科研、生产、科技部门的广大科技人员的参考书。

结 晶 学

周志朝 蔡文永 编著
朱永花 葛曼珍
责任编辑 涂 红

* * *

浙江大学出版社出版

(杭州玉古路 20 号 邮政编码 310027)

浙江大学出版社电脑排版中心排版

杭州金融管理干部学院印刷厂印刷

浙江省新华书店经销

* * *

787×1092 16 开 13.5 印张 329 千字

1997 年 6 月第 1 版 1997 年 6 月第 1 次印刷

印数 0001--1000

ISBN 7-308-01912-8/O·210 定价:14.00 元

前 言

本书是为高等院校材料科学与工程学系各专业本科教育编写的“结晶学”统一试用教材。“结晶学”是材料学科各专业,尤其是金属材料类和无机非金属材料类各专业的专业基础课程。以前,各专业根据自身的特点和需要各自拟定教学大纲、编写教材或讲义,有选择地讲授有关内容,材料类专业没有统一的要求和标准,无法建立全系统一的基础课程。为了规范教学,统一标准,在校系领导和各专业教研室的支持和鼓励下,我们组织起来集体编写了本书,尝试作为材料学科各专业的统一教材。

该教材是浙江大学材料系金属材料、无机非金属材料 and 材料科学三类专业,在已用多年的教学大纲和教材或讲义的基础上,结合材料学科的特点和需要,由各位任课教师共同拟定教材编写大纲,再分工编写,最后由主编进行统一修改和整理完成的。由于本书中主要是针对包括金属材料类专业和无机非金属材料(简称非金属材料)类专业的,基本上未涉及高分子有机材料类专业中遇到的结晶学问题。所以,本书可定名为《无机材料结晶学》,以反映本教材的自身特色,但为了扩大使用面,还是延用《结晶学》。

全书共分四篇十一章。第一篇三章分别简单介绍结晶学的内容、晶体与非晶体的概念及与其他学科间关系;用一章简单讨论自然界结晶作用类型和晶体生长的普遍规律;专设一章简要介绍单晶体的人工制造和培养的类型及其主要方法。第二篇分四章讨论在结晶多面体外形上存在的各种几何规律和理论以及实际晶体外形与理想晶体之间的差异。第三篇亦设两章分别讨论晶体构造中等同点及等质点在三维空间分布的几何理论和实际晶体构造中可能存在的各类构造缺陷。第四篇首先简单介绍结晶化学的基本原理、化学键及晶格类型,最后设专章有选择地简单介绍无机材料中常见或典型的部分矿物的晶格类型、结晶学特征和在材料科学中的应用。

本教材在保持以晶体几何学和晶体构造学为主的特点基础上,结合材料学科不同专业的特点和需要,增加了部分与材料科学有关的晶体生长学及晶体化学的部分内容。晶体物理学内容因后续课程中将有详细而深入的讨论,本书没有论及。为了照顾不同专业的需要,本书的内容比较多,各专业根据自身需要和特色,可有选择地讲授部分内容,其余部分可作为学生深入自学的内容。在教学过程中还可安排必要的实验和练习题。对于某一专业来说,全课程共需2~3个学分,计40~60个学时。

全书由周志朝担任主编,蔡文永编写第三、九、十一章,葛曼珍编写第十章,朱永花编写第五、六、七章,其余部分均由主编或由主编与蔡文永共同完成,卜万龙副教授参加编写大纲的讨论和第四章的编写。书稿完成后由主编统一进行整理、统稿和修改,再经各编者审定和修改,并请上海大学翁臻培教授审阅,进一步作了修改、补充和润色,最后定稿。

由于时间紧迫、内容较多、涉及知识面比较广泛,而编者尤其是主编的学术水平和知识面都是有限的。所以书中不当之处,甚至错误在所难免,恳请同行专家、学者和广大读者批评指正,我们将不胜感激!

本书在编写和出版过程中,得到许多同行专家学者和同事的支持和帮助,并提出了许多宝贵的意见和建议,有的还提供了不少珍贵的资料;周广兵同志帮助书稿的打印、修改和排版,使本书得以顺利出版,满足教学的需要,在此一并表示衷心的感谢!

目 录

第一篇 晶体与晶体生长

第一章 晶体的概念	1
§ 1-1 结晶学的研究内容	1
§ 1-2 结晶学与其他学科之间的关系	2
1-2-1 结晶学与基本学科的关系	2
1-2-2 结晶学与应用学科的关系	2
1-2-3 结晶学是材料学科的理论基础	3
§ 1-3 晶体是具有格子构造的固体	5
1-3-1 对晶体的认识过程	6
1-3-2 晶体的空间格子	7
1-3-3 晶体的分布	10
§ 1-4 晶体的基本性质	11
§ 1-5 非晶体的概念	13
第二章 晶体生长的基本规律	16
§ 2-1 晶体的形成方式	16
2-1-1 物质状态和结晶作用	16
2-1-2 气-固结晶作用	17
2-1-3 液-固结晶作用	17
2-1-4 固-固结晶作用	19
2-1-5 类固-固结晶作用	21
§ 2-2 晶核的形成	22
2-2-1 形成晶核的相变驱动力	22
2-2-2 均匀成核作用	23
2-2-3 非均匀性成核作用	26
§ 2-3 晶体的长大	27
2-3-1 晶体生长的形态	27
2-3-2 晶体生长学说	29
2-3-3 晶体生长的动力学规律	32
第三章 单晶体的人工培养	33
§ 3-1 晶体生长的动力学理论	33
3-1-1 晶体生长的边界层理论	33
3-1-2 热量和质量的输运效应	35

§ 3-2 从气相中生长单晶	37
§ 3-3 从溶液中生长单晶	39
3-3-1 低温溶液生长单晶	39
3-3-2 高温溶液生长单晶	41
3-3-3 高温高压水溶液生长单晶	42
3-3-4 单晶液体相外延生长	43
§ 3-4 从熔体中生长单晶	44
3-4-1 提拉法单晶生长	44
3-4-2 浮熔法单晶生长	44
3-4-3 下降法单晶生长	45
3-4-4 焰熔法单晶生长	46
§ 3-5 固相生长单晶	46

第二篇 晶体外形的几何理论

第四章 晶体的面角恒等和投影	48
§ 4-1 晶体的面角守恒定律	48
§ 4-2 晶体的测量	50
§ 4-3 晶体的投影	51
4-3-1 球面投影的概念	51
4-3-2 极射赤平投影	53
4-3-3 心射极平投影	55
§ 4-4 吴氏网及其应用	57
4-4-1 吴氏网和极式网	57
4-4-2 吴氏网的应用	58
第五章 晶体的宏观对称	62
§ 5-1 对称图形和晶体对称	62
§ 5-2 晶体的宏观对称操作和对称要素	63
5-2-1 简单对称要素	63
5-2-2 晶体的对称定律	65
5-2-3 复合对称要素	66
§ 5-3 宏观对称要素的组合定理	67
§ 5-4 晶体的 32 种对称型	70
§ 5-5 晶体的分类	74
5-5-1 晶体分类的依据和分类系统	74
5-5-2 晶体 32 个对称型的点群符号和极射赤平投影	75

第六章 晶体的理想形态和结晶符号	79
§ 6-1 晶体的理想形态	79
6-1-1 晶体的单形及其推导	79
6-1-2 晶体的 47 种单形	81
6-1-3 晶体的聚形及其分析	84
§ 6-2 晶体定向和整数定律	87
6-2-1 晶体的定向	87
6-2-2 晶体的整数定律	88
6-2-3 各晶系的晶体定向	89
§ 6-3 结晶符号	91
6-3-1 晶面符号和单形符号	91
6-3-2 晶棱符号和晶带符号	93
6-3-3 晶面符号与晶带符号间关系	95
第七章 实际晶体的外部形态	97
§ 7-1 实际晶体的形态缺陷	97
7-1-1 晶体的界面缺陷	97
7-1-2 晶体的特殊形态	98
§ 7-2 晶体的连生	100
7-2-1 晶体的不规则连生	100
7-2-2 晶体的规则连生	101
§ 7-3 同种晶体的孪生——双晶	102
7-3-1 双晶要素和双晶律	102
7-3-2 双晶类型	104
7-3-3 研究双晶的意义	105

第三篇 晶体构造的几何理论

第八章 晶体构造的微观对称	107
§ 8-1 晶体构造的 14 种空间格子	107
8-1-1 等同点和等质点	107
8-1-2 单位平行六面体	108
8-1-3 空间格子类型	109
8-1-4 七个晶系的空间格子	110
§ 8-2 晶体构造的微观对称	114
8-2-1 晶体构造微观对称的概念	114
8-2-2 晶体构造的微观对称要素	114
§ 8-3 晶体构造的空间群	118

§ 8-4 晶体构造的等效点系	124
8-4-1 等效点系的概念	125
8-4-2 等效点系的韦考夫符号和重复点数	126
8-4-3 等效点系与晶格构造	127
第九章 实际晶体的内部构造	130
§ 9-1 晶体构造的点缺陷	130
9-1-1 构造的热缺陷	130
9-1-2 构造的组成缺陷	131
9-1-3 构造的色心缺陷	131
§ 9-2 晶体构造的线缺陷	133
9-2-1 位错缺陷的类型	133
9-2-2 位错缺陷的起因及其它	134
§ 9-3 晶体构造的面缺陷	135
9-3-1 构造的层错缺陷	135
9-3-2 孪晶构造	135
9-3-3 晶界构造和相界面	136
§ 9-4 晶体构造的体缺陷	138
9-4-1 固溶体缺陷	138
9-4-2 包裹体缺陷	139
9-4-3 生长界面缺陷	139

第四篇 结晶化学和晶体构造

第十章 结晶化学基础	141
§ 10-1 晶体构造的结晶化学因素	141
10-1-1 质点的原子半径和离子半径	141
10-1-2 球体最紧密堆积原理	143
10-1-3 配位数和配位多面体	146
10-1-4 质点的极化作用	147
§ 10-2 结晶化学定律和鲍林规则	148
10-2-1 结晶化学定律	148
10-2-2 结晶化学的鲍林规则	149
§ 10-3 金属键和金属晶格	151
10-3-1 金属键的概念	151
10-3-2 金属晶格类型	151
§ 10-4 离子键和离子晶格	153
10-4-1 离子键的概念	153

10-4-2 简单化合物的离子晶格类型	153
10-4-3 硅酸盐类的晶格类型	162
§ 10-5 共价键和原子晶格	166
10-5-1 共价键的概念	166
10-5-2 原子晶格类型	167
§ 10-6 分子键和分子晶格	168
10-6-1 分子键的概念	168
10-6-2 分子晶格简介	168
第十一章 某些矿物的晶体构造	171
§ 11-1 单质及其固溶体的晶体构造	171
11-1-1 金属单质及其多晶变体	171
11-1-2 合金和单质固溶体	171
11-1-3 非金属单质	173
§ 11-2 化合物的晶体构造	174
11-2-1 二元化合物晶体	174
11-2-2 三元化合物晶体	179
11-2-3 多元化合物晶体	183
§ 11-3 硅酸盐类矿物的晶体构造	185
11-3-1 岛状硅酸盐矿物	185
11-3-2 群状硅酸盐矿物	189
11-3-3 链状硅酸盐矿物	189
11-3-4 层状硅酸盐矿物	193
11-3-5 架状硅酸盐矿物	196
附录一 32 个晶类中可能出现的单形名称及其符号	201
1. 三斜、单斜、斜方三晶系中单形的名称及单形符号	201
2. 四方晶系中单形的名称及单形符号	201
3. 三方、六方两晶系中单形的名称及单形符号	202
4. 等轴晶系中单形名称及单形符号	202
附录二 晶体的 230 种空间群简化国际符号	203
主要参考书目	205

第一篇 晶体与晶体生长

结晶学是以结晶体为研究对象的自然科学,在自然科学领域占有重要的地位,是多项应用科学的理论基础,材料科学,尤其是无机材料(包括金属材料 and 无机非金属材料)科学就是其中之一。

本书在讨论结晶学基本理论的基础上,进一步研究与无机材料密切相关的结晶学问题,例如,单晶体的人工培养,晶体构造缺陷对材料性能的影响,某些晶体的结晶化学性质,晶格特征及其在材料科学领域内的应用等,是结晶学的一门综合性分支学科,可称为无机材料结晶学。本篇首先就晶体和非晶体的概念进行分析和讨论,并简单介绍晶体生长的基本规律和单晶体的人工培养。

第一章 晶体的概念

结晶学是研究晶体的一门具有严密逻辑性的经典自然科学,内容丰富而广泛,发展历史悠久,与自然科学技术的进步、社会生产力的发展、人们的日常生活及其改善等方面均有密切的关系。本章主要讨论晶体和非晶体的区别和关系。

§ 1-1 结晶学的研究内容

结晶学是研究晶体的发生、成长、外部形状、内部构造、化学组成、物理性质、人工制造和破坏以及它们互相之间关系的自然科学。研究内容十分丰富、涉及知识面很广泛,目前结晶学已形成 5 个独立的分支学科。

一、晶体生长学

研究晶体的发生、成长、破坏和人工培养的科学,称为晶体生长学。其中又有结晶动力学、结晶热力学、单晶生长工艺学等专门分支学科。本书主要介绍晶体的形成方式、晶核形成和晶体长大的基本规律、影响晶体生长的主要环境因素等,并结合无机材料科学简单介绍单晶体的人工培养技术及其主要方法和设备。

二、晶体形态学

研究结晶多面体各界限要素之间几何关系及其规律的科学,称为晶体形态学,又称几何结晶学或晶体几何学。本书主要讨论晶体的面角守恒及面角测量和投影、晶体的宏观对称及 32 种对称型,根据对称特点对晶体进行科学分类,研究晶体的理想形态、晶体定向、结晶符号和晶带定律等,并讨论实际晶体的形态缺陷、特殊形态、晶体的不规则连生和规则连生以及双晶等。

三、晶体构造学

研究晶体内部构造中各类几何点在空间分布特点及规律的科学,称为晶体构造学,亦可称晶体构造几何学或晶体构造几何理论,其中又有 X 射线结晶学、晶体构造位错理论等专门分支学科。本书主要讨论晶体内部构造中等同点、等质点、等效点及倒易点等几何点在空间的分布特点和规律,包括晶体构造的十四种布拉维空间格子、微观对称及 230 种空间群、等效点系、倒易点阵,并简单介绍实际晶体构造中可能存在的各种构造缺陷类型及其对晶体性质的影响等。

四、晶体化学

研究晶体构造中各种化学质点在空间分布和结合规律的科学,称为晶体化学,又称结晶化学或化学结晶学。本书将在简单介绍结晶化学的基本原理、化学键和晶格类型的基础上结合材料科学的特点和要求,具体介绍与无机材料有密切关系的部分矿物晶体的晶格构造特点及其与材料性能之间的关系。

五、晶体物理学

晶体物理学是研究晶体的各种物理性质与其化学成分及晶格构造之间关系的科学。也就是说,晶体物理学是从化学组成及晶格构造的角度,研究晶体的力学、光学、热学、电学、磁性等物理性质,亦有多数专门的分支学科。由于在后续课程中将有专门论述,本书就不作讨论。

本书在保持传统结晶学基本特点的基础上,以晶体几何学和晶体构造学为主体,增加了晶体生长学及晶体化学中与无机材料学密切有关的内容。

§ 1-2 结晶学与其他学科之间的关系

结晶学是从研究天然矿物晶体形状及性质开始的。它经历了两百余年的发展历程,才从矿物学母体中脱胎出来,形成一门独立的学科。它不仅是许多应用学科的理论基础,亦是在诸多基础自然学科知识指导下发展起来的,与其他学科间关系简单地示于图 1-1。

1-2-1 结晶学与基本学科的关系

结晶学虽然是从地球科学的矿物学母体中独立出来而形成的学科,但仍与矿物学保持着密切关系,与其他地球科学如岩石学、矿石学、地层学、矿床学、岩组学、地球化学、构造地质学、工程地质学、土壤学等仍有着极为密切地血缘关系。可以说,结晶学是矿物学及其相关学科的基础,而这些学科的研究成果又进一步充实和发展结晶学的研究内容。

和任何自然科学发展一样,结晶学的形成、发展及其基本理论,都离不开多门基础学科的理论基础和基本知识。例如,数学是结晶学研究和发展的重要基础学科,许多结晶学理论是通过数学推导得到证实和完善的;结晶学与物理学及化学之间有着互相渗透和互为利用的关系,并形成了固体物理学、固体化学、晶体物理学和晶体化学等边缘学科等。

1-2-2 结晶学与应用学科的关系

对许多应用学科来说,无论是其物相组成、形成规律、生产制造、工作原理,还是各种基本性能及其实际应用和效果等,结晶学都是重要的理论基础之一。其中,直接以晶体为研究

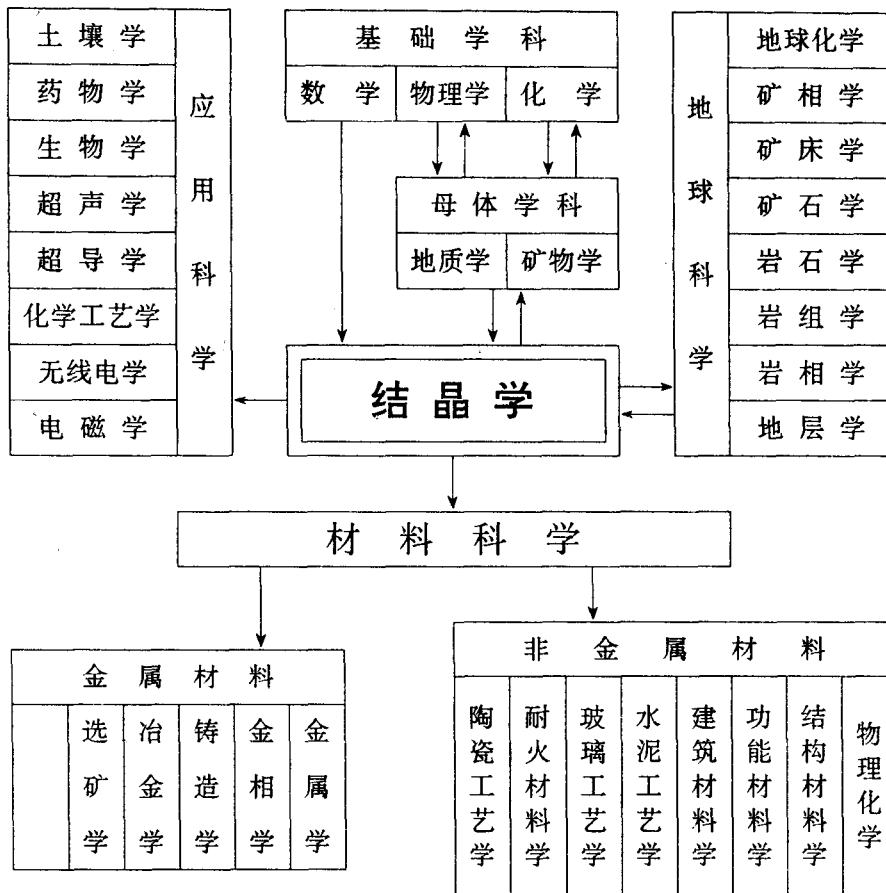


图1-1 结晶学与其他科学的关系

对象的学科有:选矿学、冶金学、金相学、铸造学、陶瓷工艺学、水泥工艺学、玻璃工艺学、耐火材料工艺学、化学工艺学、药物学等;在半导体、无线电、超声波、激光、超导等技术部门,均是利用晶体材料作为核心部件的,关键性理论均与结晶学有密切关系。还有如电子技术、仪器仪表、食品工业、农业以及环境科学等部门也或多或少地需要结晶学的必要知识作基础。

1-2-3 结晶学是材料学科的理论基础

结晶学是无机材料科学,包括金属材料学和非金属材料学的基础科学之一。在材料科学的发展,制品的研究、生产制造和实际应用,都离不开结晶学理论知识的指导,这从下述三方面可清楚地看出。

一、材料制品大多数是由晶体组成的

除少数非晶态材料之外,绝大多数金属材料 and 无机非金属材料及其制品都是由晶体或以结晶相为主组成的。

在金属材料中,无论是纯金属材料及其制品,还是各种合金、金属化合物、金属铸件或金属复合材料等,例如,铜材、铝材、合金材料及各类金属铸件等等,基本上都是晶体的集合体。

在无机非金属材料中,除玻璃及其制品外,可以分为单晶体材料和多晶集合体材料两

类:单晶材料是直接利用晶体自身某种特殊性能来制作有关器件的,常见的晶体材料有:水晶、红宝石、蓝宝石、冰洲石、白云母、金刚石、单晶硅、单晶锗等,它们可以是天然产出的单晶体,亦有是人工制造的单晶。目前已形成人工培养的独立单晶制造业,相应地亦出现了单晶生长工艺学。多晶集合体材料又有多晶单相制品和多晶多相制品两类:前者在制品中只存在同一种晶体的细小颗粒的集合体,例如,氧化铝瓷、钛酸钡瓷、锆钛酸铅瓷、刚玉质耐火材料等;而后者在制品中不仅存在两种或两种以上不同晶体的细小颗粒,有时还同时存在玻璃相、气相(气泡)等物相,例如,普通陶瓷、部分特种陶瓷、耐火材料、水泥熟料、铸石材料、研磨材料等。

即使在非晶态的玻璃制品中,亦常存在由晶体组成的各种缺陷,称为玻璃结石,研究这些玻璃中存在的结晶质夹杂物缺陷,对玻璃工业生产具有重要的实际价值。金属材料基本上都是由金属晶体组成的,其中还常会夹杂各种非金属的结晶矿物。此外,许多复合材料制品亦是由不同晶体或以晶体为主要物相构成的。

二、工业原料的组成相主要是晶体

各种材料及其制品的工业原料,无论是天然矿石原料,还是人造化工原料或者是其他工业的废渣,主要均是由晶体组成的。

天然矿石原料 金属材料工业的原料,基本上都是由晶体组成的天然矿石,例如,磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿、黄铜矿、铝土矿、菱镁矿、方铅矿、闪锌矿、黑钨矿等;冶金工业的人造富矿,例如,烧结矿、球团矿等,无一不是以结晶矿物为主组成的;冶金工业利用的溶剂性材料,例如,石灰石、白云石、萤石等天然矿石亦都是结晶的结合体;即使是冶金工业的废渣,绝大多数组成相亦是晶体。无机非金属材料工业所用的原料,主要有天然矿石原料、化工原料、其他工业的废渣及工业矿床开采的尾矿,它们亦都主要是由结晶矿物构成的。天然矿石原料主要是用来制造各类传统的硅酸盐材料,例如,普通陶瓷的主要原料是用石英、长石和粘土,有时还利用硅灰石、透辉石、叶腊石等天然矿石;硅酸盐水泥熟料是用石灰石、粘土、石英砂等烧制而成的;用石灰石、铝土矿和粘土等矿石则可烧制高铝水泥熟料;若只用铝土矿再加少数粘土,则可制造高铝质耐火材料;利用石英、粘土、铝土矿、菱镁矿、白云石、硅线石、铬铁矿等可以制造各种耐火材料;而硅酸盐玻璃的工业原料主要是石英、长石、石灰石、白云石、芒硝、天然碱等,如果再引入少量锆英石原料则可生产药用玻璃制品等等。

人造化工原料 化工原料是天然矿石经过人工加工或提取所获得的产品,主要被用来制造各种新型无机非金属材料,或者作为传统硅酸盐材料的辅助原料。前者例如,制造钛酸钡瓷、四钛酸钡瓷等所用的碳酸钡和钛白粉,利用工业氧化铝制造不同等级的氧化铝瓷、刚玉耐火材料,加上锆英石制造 AZS 质耐火制品等;后者例如,玻璃工业的主原料之一纯碱,以及玻璃混合料中引入的澄清剂、着色剂,耐火材料配合料中添加的高温结合剂、高压电瓷的改性原料工业氧化铝等,这些原料都是化工原料,它们亦都是由晶体组成的。

工业废渣和工业尾矿 亦可作为无机材料的工业原料,例如,水泥工业上大量使用的高炉矿渣,钢渣,电厂粉煤灰、煤渣和硫酸渣铁粉等,作为水泥混合材或某些水泥熟料组成的来源;利用铬矿渣可以制造铬镁质耐火材料;其他冶金工业熔渣、化学工业的废渣以及各种天然矿产开采的尾矿等,亦是某些无机材料的重要原料等。所有这些废渣及矿产尾矿主要亦是晶体或以晶体为主组成的。

三、指导材料制品的制造和应用

众所周知,材料的性能主要是由制品的化学成分、矿物组成和显微结构决定的。不同化学组成的材料,必然形成不同的矿物组成和显微结构,也就具有不同的理化性能及用途。即使是同样化学组成的制品,因为制造过程及工艺条件的不同,所形成的组成相和矿物组成亦会有差别,有时差异很大甚至完全不同。由于显微结构特征存在差异,制品的理化性能也存在差异,甚至相差甚远,结果就具有完全不同的用途和使用效果。

为了提高或改进材料的生产工艺或制品的技术性能,总是从不断改进制品的化学组成配方,调整影响矿物组成及显微结构特征的工艺因素等方面着手,以获得具有理想显微结构和最佳理化性能的材料制品。不难看出,结晶学知识在指导材料生产制造和使用,尤其对单晶体材料、功能材料和织构材料的性能与使用分析具有重要的作用。

例如,金属材料工业部门,需要用结晶学知识指导金属的冶炼、合金制造及金属热处理和金相分析,以控制制品中结晶相的内部构造、晶粒组成及其形状和大小,研究金属材料中各结晶相的构造缺陷特点,采用有效的工艺措施以获得特定金相结构和特殊性能的金属材料制品。又如,为提高陶瓷材料的性能亦可采用如金属材料一样的热加工,使瓷坯内组成的晶粒大小和排列达到有序,形成晶面和晶棱定向排列的各向异性的织构材料,获得兼有单晶特性的多晶材料。再如,为提高无机非金属结构材料的硬度和韧性,在制品中加入少量异性成分与原组成矿物晶体形成如金属合金固溶体的制品,在提高材料硬度的同时,还可利用某些晶体多相转变产生的体积效应以提高制品的韧性,改善制品的其他性能,这是当前国际上研究高温结构陶瓷的前沿热门课题之一。

从上述可见,无论是材料制品自身以及制造所用的工业原料,还是材料改性以及制造材料新工艺等的研究,都离不开结晶学的基础:一方面用结晶学知识可从理论上指导并解决材料的生产实践和实际应用方面的重要问题,帮助对材料相组成和显微结构的分析;同时,随着材料科学对晶体产生、成长、结合、性能等方面的研究成果,又可更加丰富和充实结晶学的理论和研究内容。

§ 1-3 晶体是具有格子构造的固体

人类对晶体的认识是从观察和研究天然矿物的外部形状开始的。在众多的天然矿物中绝大多数都是晶体,而且,有些天然晶体常呈现具有独特规则的天然多面体外形,如图1-2所示。最初人们就是基于这一特征来认识晶体的,并称凡是具有规则多面体外形的天然固体为晶体,而称没有规则多面体外形的固态物质为非晶体。这种对晶体的认识是不是正确呢,长时间人们对晶体还没有一个准确的定义和明确的概念。

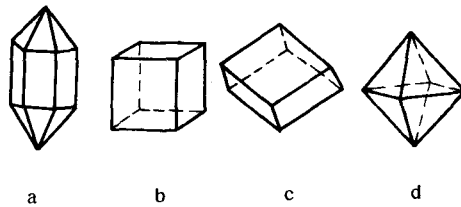


图1-2 天然石英(a)、食盐(b)、方解石(c)和萤石(d)的晶体外形

1-3-1 对晶体的认识过程

大量事实表明,仅仅根据固态物质是否具有天然规则多面体外形来判断是晶体与否则是不恰当的。例如,氯化钠(NaCl)是人类食用的食盐,常具有天然的规则的立方体外形,可是常常亦发现没有规则外形的食盐颗粒,二者除外部形状不同外,所有其他性质都是完全相同的,如果将无规则形状的食盐颗粒放到 NaCl 过饱和溶液中,亦会逐渐长成具有立方体外形的晶体;其他固态物质亦有类似的情况。这是因为外部形状只是一种固态物质外在表现形式而不是本质所在,判断固态物质是否是晶体应该研究物质的内部结构。可见,固态物质的外部形状是不能作为识别晶体与否标准的。

那么,晶体的本质又何在呢?很长时间内人们一直没有搞清楚,只停留在根据规则的多面体外形及部分物理性质提出对晶体本质的各种推想和假说上。直到1912年德国学者劳埃用 X 射线研究固态物质时,发现 X 射线透过晶体会产生衍射现象,根据衍射斑点及其规律才真正认识晶体,并得到结论:晶体的本质在于物质内部具有的规则构造,晶体的规则外形只是其内部构造规律性的外部表现。

人类用 X 射线测得第一个晶体内部构造的就是氯化钠(NaCl)晶体,图1-3所示就是氯化钠晶体构造,a 图为氯化钠晶体构造中的 Cl^- 和 Na^+ 两种离子的排列情况,图中示出了氯化钠晶体的八个基本单元,一个基本单元称为单位晶胞。在 1mm^3 的氯化钠晶体内大约有 7×10^{17} 个单位晶胞,图中大球代表氯离子(Cl^-),小球代表钠离子(Na^+),沿着立方体的任一条棱方向, Cl^- 和 Na^+ 两离子均是作等距离的交替排列,每隔 0.56402nm 重复出现一次,在立方体的对角线方向,两种离子各自均以 0.39882nm 等距离的连续排列;在立方体的其他方向,两种离子亦是作规则排列的,只是排列的方式不同,重复距离不等而已。

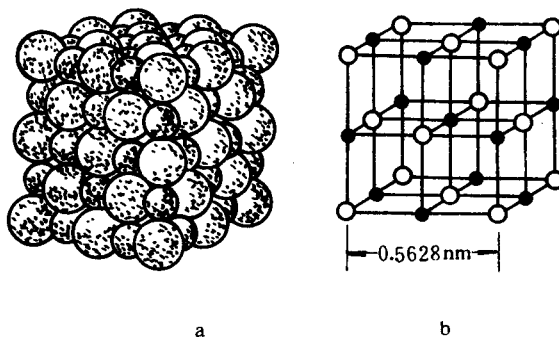


图1-3 氯化钠晶体内质点堆积(a)和格子构造(b)

由此可见,在氯化钠的晶体构造中, Cl^- 和 Na^+ 均是在三维空间作周期性重复排列的。如果用圆圈和圆点分别代表氯化钠晶体内氯离子和钠离子的中心,就构成氯化钠晶体构造的空间点阵,再用直线将这些圆圈和圆点的中心连接起来,就得如 b 图所示的格子状图案,称为氯化钠晶体的格子构造,又称为氯化钠的结晶格子。所有氯化钠晶体内部的氯离子和钠离子都是呈如此同形等大的立方体格子状排列的,氯化钠晶体的立方体外形只是这种内部构造的外部反映。也就是说,晶体的外部形状是受其内部格子构造规律控制的。

由此可见,在氯化钠的晶体构造中, Cl^- 和 Na^+ 均是在三维空间作周期性重复排列的。如果用圆圈和圆点分别代表氯化钠晶体内氯离子和钠离子的中心,就构成氯化钠晶体构造的空间点阵,再用直线将这些圆圈和圆点的中心连接起来,就得如 b 图所示的格子状图案,称为氯化钠晶体的格子构造,又称为氯化钠的结晶格子。所有氯化钠晶体内部的氯离子和钠离子都是呈如此同形等大的立方体格子状排列的,氯化钠晶体的立方体外形只是这种内部构造的外部反映。也就是说,晶体的外部形状是受其内部格子构造规律控制的。

所有其他晶体都具有类似的情况,这就是说,无论外部形状如何,所有晶体内部的质点(或构造单元)都是在三维空间作规则地周期性重复排列而呈格子状构造的,只是不同晶体构成的质点(或构造单元)种类、数量、排列方式和重复距离等不同,进而具有不同的外部形状而已。例如,方镁石(MgO)晶体是由 Mg^{2+} 和 O^{2-} 两种离子组成的,其排列方式与 NaCl 晶体

的构造相同,亦呈立方格子状构造,只是由 O^{2-} 取代了 Cl^- 处于大球位置,小球位置则以 Mg^{2+} 取代了 Na^+ ,因此质点的重复距离亦就不一样了,沿方解石晶体构造中立方体单位晶胞三条棱方向的重复周期为 $0.4203nm$;又如,方解石 ($CaCO_3$)晶体的内部构造,相当于将氯化钠晶体构造沿立方体某一对角线方向压扁,使三条棱之间夹角为 $105^\circ55'$,并以 Ca^{2+} 代替 Na^+ 处于小球位置,而大球位置则用 $(CO_3)^{2-}$ 取代 Cl^- ,即构成方解石晶体构造,这里的“ $(CO_3)^{2-}$ ”不是一个质点,而称为“构造单元”, Ca^{2+} 亦可作为一个构造单元,如图1-4所示,方解石晶体构造内构造单元的重复周期为 $0.641nm$ 。其他复杂晶体的内部构造亦具有类似的情况,只是所包含的离子(构造单元)的种类不同,数量更多,排列方式更复杂,重复周期各不相同,在晶体内部的质点总是在三维空间作规则地周期性重复排列的,晶体构造呈格子状分布的本质都是一样的。

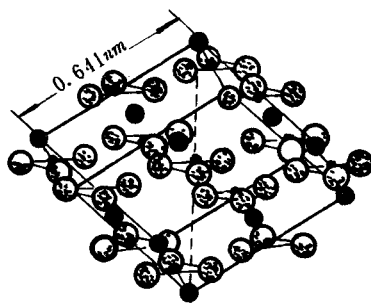


图1-4 方解石的晶体构造

根据上面所述可以得出结论:晶体和非晶体的根本区别不在于是否具有规则的几何外形,而是在于物质内部质点的排列是否有规律。凡是内部质点作规则地周期性重复排列成格子状的固体均是晶体,而不具有这一特征的物质都不是晶体,不管其外部形状是否有规则。据此,对晶体可作如下的科学定义:晶体是具有格子构造的固体。没有格子构造的任何物质都不是晶体,这些固态物质可总称为非晶体。

从空间点阵角度来看,晶体内部质点在三维空间的分布不仅近程有序,而且远程亦是有序的;而非晶体内部质点在三维空间的分布则是没有规律的,最多只是近程有序,远程却是无序的,与物体的外部形态无关。严格地讲,只有晶体才能称为固体,非晶态的固态物质不属于固体。

为区分结晶物质是否具有规则的多面体外形,对结晶物质给予不同的特定称谓:习惯上将凡是具有内部格子构造的所有结晶固体,总称为结晶质;只对在三维空间具有规则多面体外部形状结晶质的有限部分才称为晶体;而对没有规则外形结晶质的有限部分常被称为晶粒、晶块或结晶体、晶质体等。但习惯上人们却将所有这些结晶物质物体均统称为晶体。

根据晶体颗粒的大小,又可将晶体分为显晶质和隐晶质两类。原来两者的区分在于用肉眼和借助放大镜可否分辨为准。随着近代科学技术的发展,分别显晶和隐晶的标准亦有变化。目前常将凡是在光学显微镜下能够区分和识别的结晶体归为显晶质,而把用光学显微镜也无法分辨的结晶体才称为隐晶质。

1-3-2 晶体的空间格子

晶体内部的质点总是在三维空间作规则地周期性重复排列的,是具有空间格子构造的。那么晶体空间格子构造是如何组成的?具有什么规律?又如何进行描述呢?

一、空间格子的概念

从纯几何角度出发,将晶体内部构造中几何特征完全相同的几何点抽象出来,称为等同点,等同点在晶体格子构造中又称为相当点。也就是说,等同点是晶体构造中不仅化学性质相同,而且所占的位置、周围环境及所处的方位也是完全一样的几何点。等同点在晶体内部

三维空间分布和排列,可以反映该晶体内部各质点在三维空间排列的基本规律。在晶体构造中等同点分布和排列的阵势,称为晶体构造的空间点阵,等同点则称为空间点阵的阵点;如果将空间点阵中相邻阵点用直线连接起来就构成一个格子状的图案,被称为晶体构造的空间格子,如图1-5所示。构成空间格子的等同点被称为空间格子的结点。空间点阵和空间格子都是描述晶体构造规律的基本图案。

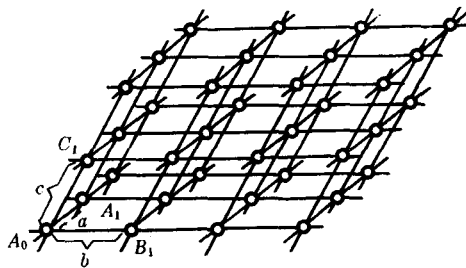


图1-5 晶体构造中的空间格子

例如,表示氯化钠晶体构造内等同点的选择和空间点阵,如图1-6所示。a 图示出氯化钠晶体构造中氯离子和钠离子在一个平面上的分布,从中任取一几何点(该几何点可以是某质点的中心,亦可取任何其他位置),再取与该点几何特征完全相同的所有几何点,这些几何点就是氯化钠晶体构造中的等同点,在平面中的分布,就构成了氯化钠晶体构造的平面点阵,如 b 图所示。当用直线将相邻等同点连接起来,就构成氯化钠晶体构造的一个平面格子(即面网)。

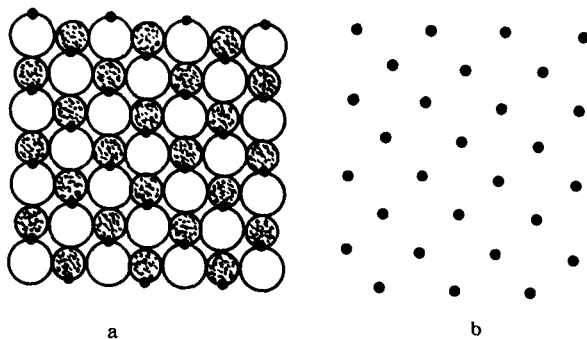


图1-6 氯化钠晶体构造中等同点选择(a)和空间点阵(b)

如果取氯化钠晶体构造在三维空间的所有同种等同点,就构成氯化钠晶体构造在三维空间的空间点阵。若再用直线将相邻等同点连接起来,就构成了反映氯化钠晶体构造中质点分布规律的空间格子。

不难看出,在同一个晶体构造中可取多种不同位置的等同点,构成多组空间点阵,但是在这些空间点阵中,等同点在三维空间的排列规律都是完全相同的。因此,用晶体构造中任意一组等同点组成的空间点阵,或称空间格子,如图1-5所示,均可以正确地反映晶体内部质点分布的规律性。显然,同种晶体必具有完全相同的空间点阵,而不同种晶体的空间点阵之间必存在一定差别,也就是说,用晶体构造中等同点构成的空间点阵,是反映晶体内部质点在三维空间周期性重复排列的基本几何图案。因此,研究晶体构造空间点阵(或空间格子)的几何规律是研究实际晶体构造的基础。

必须指出,研究晶体构造的空间点阵(或空间格子)时,是不考虑等同点在实际晶体构造中所代表化学质点的种类、形状和大小的,只作为一种纯几何点及其所构成几何图案来看待的。也就是说,晶体构造的空间点阵或空间格子只是反映晶体构造中质点在三维空间分布规律的一种抽象的基本几何图案,只有纯粹的几何意义,不代表具体晶体构造。

二、空间格子的规律

晶体构造的空间格子是由结点、行列、面网和平行六面体四个要素构成的。这些格子要