



“十一五”国家重点图书 化学与应用化学丛书
普通高等教育化学类专业规划教材
国家级精品课程配套教材

结晶化学

林树坤 ◎主 编
高绍康 陈建中 ◎副主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

结晶化学

林树坤 ◎主 编
高绍康 陈建中 ◎副主编

图书在版编目(CIP)数据

结晶化学/林树坤主编;高绍康,陈建中副主编.
—上海:华东理工大学出版社,2011.2
(普通高等教育化学类专业规划教材)
ISBN 978-7-5628-2958-4

I. ①结... II. ①林... ②高... ③陈... III. ①结晶化
学-高等学校-教材 IV. ①074

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 263484 号

“十一五”国家重点图书·化学与应用化学丛书·
普通高等教育化学类专业规划教材
国家级精品课程配套教材

结晶化学

主 编 / 林树坤

副 主 编 / 高绍康 陈建中

策划编辑 / 刘 强

责任编辑 / 刘 强

责任校对 / 李 晔

封面设计 / 陆丽君 裘幼华

出版发行 / 华东理工大学出版社

地址:上海市梅陇路 130 号,200237

电话:(021)64250306(营销部) (021)64251837(编辑室)

传真:(021)64252707

网址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 江苏句容市排印厂

开 本 / 890mm×1240mm 1/32

印 张 / 8.875

字 数 / 252 千字

版 次 / 2011 年 2 月第 1 版

印 次 / 2011 年 2 月第 1 次

印 数 / 1—2000 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2958-4/O·233

定 价 / 38.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)



“十一五”国家重点图书 化学与应用化学丛书
普通高等教育化学类专业规划教材
国家级精品课程配套教材

内 容 提 要

本书介绍结晶化学的核心知识,主要包括晶体及晶体的投影、几何结晶学、晶体的 X 射线衍射分析、晶体化学、晶体的物理性质等内容。

本书适合化学、应用化学、化学工程、材料化学、生物化学、医药化学等专业高年级本科生及研究生选作教材,也能作为教师、科研人员的参考书和工具书。

“十一五”国家重点图书·化学与应用化学丛书· 编委会成员名单

顾问委员

郑兰荪(中国科学院院士,厦门大学)

张玉奎(中国科学院院士,中国科学院大连化学物理研究所)

刘若庄(中国科学院院士,北京师范大学)

魏可镁(中国工程院院士,福州大学)

陈小明(中国科学院院士,中山大学)

杨锦宗(中国工程院院士,大连理工大学)

刘新厚(中国科学院理化技术研究所)

梁逸曾(中南大学)

主任委员

陈光巨(北京师范大学)

陈六平(中山大学)

冯亚青(天津大学)

龚跃法(华中科技大学)

胡常伟(四川大学)

黄元河(北京师范大学)

李浩然(浙江大学)

林贤福(浙江大学)

聂 进(华中科技大学)

荣国斌(华东理工大学)

王海水(华南理工大学)

谢如刚(四川大学)

袁履冰(大连理工大学)

陈建中(福州大学)

杜一平(华东理工大学)

高士祥(南京大学)

何 仁(大连理工大学)

黄可龙(中南大学)

蓝闽波(华东理工大学)

李祥高(天津大学)

穆 劲(华东理工大学)

宁桂玲(大连理工大学)

童叶翔(中山大学)

王利民(华东理工大学)

杨光富(华中师范大学)

张维冰(中国科学院大连化学物理研究所)

张文清(华东理工大学)

委 员

安永林(大连理工大学)

陈国荣(华东理工大学)

陈若愚(江苏工业学院)

方德彩(北京师范大学)

高绍康(福州大学)

杭义萍(华南理工大学)

康诗钊(华东理工大学)

李桂玲(华中科技大学)

李 奇(北京师范大学)

李向清(华东理工大学)

刘海燕(华东理工大学)

刘淑芹(大连理工大学)

鲁礼林(武汉科技大学)

罗曦芸(上海博物馆)

马思渝(北京师范大学)

钱 枫(华东理工大学)

舒谋海(上海交通大学)

唐明生(郑州大学)

唐燕辉(华东理工大学)

童晓峰(华东理工大学)

王 磊(华东理工大学)

王 敏(华南理工大学)

王全瑞(复旦大学)

王文锦(华南理工大学)

陈东红(华中科技大学)

陈立功(天津大学)

戴启广(华东理工大学)

冯文芳(华中科技大学)

郭璇华(华南理工大学)

胡 坪(华东理工大学)

李方实(南京工业大学)

李明慧(大连工业大学)

李硕凡(华南理工大学)

林树坤(福州大学)

刘建宇(华南理工大学)

卢 怡(华东理工大学)

罗 钊(华中科技大学)

吕玄文(华南理工大学)

潘铁英(华东理工大学)

邵超英(东华大学)

宋慧宇(华南理工大学)

唐 乾(华中科技大学)

陶晓春(华东理工大学)

王芳辉(北京化工大学)

王立世(华南理工大学)

王 氢(华东理工大学)

王世荣(天津大学)

王幸宜(华东理工大学)

王亚光(华东理工大学)
王朝霞(华东理工大学)
徐志珍(华东理工大学)
许艳杰(天津大学)
杨 毅(大连工业大学)
俞开潮(华中科技大学)
袁天佑(广西大学)
张大德(华东理工大学)
张绍文(北京理工大学)
张玉兰(华东理工大学)
张兆国(上海交通大学)
赵 平(华东理工大学)
仲剑初(大连理工大学)
周志彬(华中科技大学)
朱龙观(浙江大学)

王 燕(华东理工大学)
伍新燕(华东理工大学)
许 琳(华南理工大学)
杨铁金(齐齐哈尔大学)
于建国(北京师范大学)
袁红玲(华中科技大学)
张春梅(华东理工大学)
张 敏(华东理工大学)
张小平(北京师范大学)
张玉良(华东理工大学)
张正波(华中科技大学)
郑炎松(华中科技大学)
周丽绘(华东理工大学)
朱 红(北京交通大学)
邹 刚(华东理工大学)

“十一五”国家重点图书《化学与应用化学丛书》联系邮箱 hxyyyhx@163.com

序

材料科学是现代文明的三大支柱(材料、能源、信息)之一,也是人类文明的物质基础。而晶体学属于材料科学,现代一些高新科学技术的发展都与晶体材料密切相关。人们已经预计,进入 21 世纪后,由于人类社会的快速发展,促使人们采用不同的理论方法去合成与设计许多新型的功能材料,而这些过程均需要结晶化学作为基础。

结晶化学是一门专门讨论晶体的化学组成、结构与晶体性质之间关系的科学。这里的性质主要指晶体本身表现出来的特殊物理性质,即由晶体组成和结构所决定的性质,如晶体的非线性光学性质、热膨胀系数、铁电性等。由于晶体的特殊物理性质是随晶体组成、结构的改变而变化,使得人们去设计和制备某些预计特殊性能的材料成为可能,而结晶化学可以帮助我们去实现这一科学梦想。由此可以认为,结晶化学是一门极具创造性的科学。

本书所介绍的结晶化学主要内容包含以下四大部分:几何结晶学、X 射线晶体衍射学、晶体化学和晶体物理。几何结晶学是应用对称性的几何理论讨论了晶体宏观外形的对称性和晶体内部微观结构的对称性;X 射线晶体衍射学包括晶体 X 射线衍射学基本理论、X 射线衍射的基本实验方法及 X 射线粉末法在化学中的应用;晶体化学包括了对无方向性和不饱和性的金属键、离子键、范德瓦尔斯键所构成的晶体结构(用圆球的密堆积模型)规律与性能之间关系的描述,而对于较复杂

化合物的晶体结构则应用负离子配位多面体的构型进行描述;晶体物理部分则应用群论的工具分别计算了晶体的力学、电学、磁学、光学等物理参量,并导出晶体相应的物理性质,从理论上给出晶体的组成、结构与各种特殊性能之间的关系。

本书对上述知识原理部分的分析相当深刻与透彻,对于初学者是一本不可多得的理想学习课本。因而本书可作为化学、化工和材料类专业本科生的教材,也可作为研究生和科研工作者的学习参考书和自学教材。

中国工程院院士

魏可镁

前言

众所周知,晶体的性质是由其组成以及晶体内部固有的结构规律所决定的。而结晶化学就是研究晶体的组成、晶体内部的结构规律与探索其性质的一门学科。

由于目前国内许多高校在制订本科教学计划时,根据学校办学特点,将物理化学中的结构化学和晶体化学的内容从教材和课程中剥离出来,进行教材的单独编写和独立设课。我们认为,无论结构化学和晶体化学的内容是否被编写在物理化学教材内,还是将这部分知识的内容进行独立设课和编写教材,这只是一种形式上的问题。关键是如何使这些课程的知识内容能够做到相互联系、相互渗透,才是一个十分重要的问题。这不仅是现代科学发展的需要,也是提高本科教学质量的要求。

福州大学化学系根据学校办学特点与学科发展的需要,从办学初期以来就独立开设《结晶化学》课程。这门课程在内容上包括几何结晶学、X 射线晶体结构分析、晶体化学和晶体物理四大部分。在几何结晶学章节部分着重介绍晶体内部的结构规律,通过晶体内部结构规律的归纳总结充分讨论了晶体的本征特性。在此基础上,对晶体的对称性问题给予全面的介绍,同时在 X 射线晶体结构分析这一章中详细讨论了晶体对 X 射线衍射的基本原理与实验方法,并简单介绍了晶体 X 射线衍射过程的某些实际应用。在晶体化学章节部分主要介绍了单质金

属和单质非金属晶体、离子化合物晶体、复杂化合物晶体(主要为硅酸盐和分子筛晶体)的结构规律及其性能间的关系。此外,由于近年来材料科学的发展,诸如对非线性光学晶体材料、激光材料、铁电材料、磁光材料、超导材料等结构与性能方面的大量研究,本书也考虑增加编写了晶体物理部分的内容。由于学时与篇幅的要求,我们对课程基本知识点和原理部分的叙述较为详细,对于一些具体例子不予详尽的介绍。因此本书可以作为所有化学与应用化学专业的本科生课程教材或研究生课程选修或参考教材。考虑目前学科的发展与相互间的渗透,本书也适用于化学工程、材料化学、生物化学、医药化学等学科的学生作为参考书。

参加本书编写工作的有林树坤教授(绪论、第一、二、三、四章)、高绍康教授(第五章)。本书的编写曾得到陈建中教授的指导,王彬、胡晓玲老师的帮助,在此表示感谢。

由于时间仓促,书中存在不足之处在所难免,敬请读者不吝赐教,以便再版时予以修订,充实和完善。

目 录

绪 论	1
-----------	---

第 1 章 晶体及晶体的投影

1.1 晶 体	6
1.1.1 晶体的定义	6
1.1.2 晶体的特性	7
1.2 晶体结构和空间点阵	9
1.2.1 晶体结构中质点分布的周期性	9
1.2.2 空间点阵的概念和晶体的严格定义	10
1.2.3 空间点阵的基本性质及空间点阵的几何形象	13
1.2.4 空间格子的形象	14
1.2.5 平移群	19
1.3 面角守恒定律和晶体的投影	19
1.3.1 面角守恒定律	20
1.3.2 晶体的测量	21
1.4 晶体的投影	23
1.4.1 晶体的球面投影及其坐标	23
1.4.2 晶体的极射赤平投影与心射极平投影	25

习 题	28
-----------	----

第 2 章 几何结晶学

2.1 晶体的宏观对称性	30
2.1.1 对称性的概念	30
2.1.2 晶体的对称要素	32
2.1.3 对称要素的组合原理	38
2.1.4 32 种宏观对称类型	41
2.1.5 对称类型的符号	45
2.1.6 晶体的对称分类	47
2.1.7 对称型的类型	52
2.2 晶体定向和晶面符号	53
2.2.1 晶体的定向和晶体几何常数	53
2.2.2 整数定律和晶体定向的基本原则	57
2.2.3 晶面符号	61
2.3 晶体的微观对称性	62
2.3.1 晶体的微观对称要素	62
2.3.2 晶体的微观对称类型(230 种空间群)	66
2.3.3 空间群推导举例	72
2.3.4 微观对称性和宏观对称性的关系	74
习 题	75

第 3 章 晶体 X 射线结构分析

3.1 X 射线的产生及其性质	78
3.1.1 X 射线的产生	78
3.1.2 X 射线的性质	78
3.2 X 射线在晶体中的衍射效应	80
3.3 劳厄方程和布拉格-乌尔夫方程	82
3.3.1 直线点阵衍射条件	82
3.3.2 平面点阵衍射条件	83

3.3.3	空间点阵衍射条件	84
3.3.4	X 射线在平面点阵上的“反射”	85
3.3.5	布拉格-乌尔夫方程	87
3.4	测定晶胞大小及形状的实验方法	88
3.4.1	劳厄法	88
3.4.2	回转法	89
3.4.3	粉末法	92
3.4.4	衍射仪法	94
3.5	衍射强度公式——晶胞中原子位置的确定	95
3.6	晶体结构分析内容	97
3.7	多晶粉末法的应用	98
3.7.1	确定简单晶体结构点阵型式	98
3.7.2	固体样品的物相分析	101
3.7.3	平均粒度的测定	103
习 题		106

第 4 章 晶体化学

4.1	单质的晶体结构	110
4.1.1	金属键和金属的一般性质	110
4.1.2	等径圆球的堆积	111
4.1.3	金属元素的晶体结构	115
4.1.4	金属的原子半径	116
4.1.5	非金属元素单质的晶体结构	117
4.1.6	单质晶体结构的过渡	119
4.2	合金的结构	121
4.2.1	金属固溶体	121
4.2.2	金属化合物	122
4.2.3	间隙固溶体	123
4.2.4	钢铁的结构和性能	124
4.3	离子化合物晶体的结构通论	127

4.3.1	离子型化合物晶体结构的描述	127
4.3.2	点阵能	131
4.3.3	点阵能的意义	135
4.3.4	离子半径	135
4.3.5	离子的堆积	137
4.3.6	离子的极化	140
4.3.7	结晶化学定律	144
4.4	鲍林规则及硅酸盐晶体结构	145
4.4.1	鲍林第一规则(负离子多面体规则)	145
4.4.2	鲍林第二规则(电价规则)	146
4.4.3	鲍林第三规则(负离子多面体公用顶点、棱与面的规则)	147
4.4.4	硅酸盐晶体的结构特征	148
4.4.5	硅酸盐的结构分类	149
4.4.6	分子筛的结构与性能	152
4.5	同晶现象(类质同象)	159
	习 题	161

第 5 章 晶体的物理性质

5.1	张量基础知识	165
5.1.1	张量的概念	165
5.1.2	张量的变换定律	167
5.1.3	二阶张量的几何表示法	171
5.1.4	晶体对称性对晶体物理性质的影响	175
5.2	晶体的力学性质	177
5.2.1	晶体的弹性性质	177
5.2.2	晶体的范性性质	181
5.2.3	晶体的解理性	183
5.2.4	晶体的硬度	183
5.3	晶体的热学性质	185

5.3.1	晶体的导热性质	185
5.3.2	晶体的热膨胀	188
5.4	晶体的电学性质	190
5.4.1	晶体的介电性质	191
5.4.2	晶体的压电性质	196
5.4.3	晶体的热释电性质	198
5.4.4	晶体的铁电性质	201
5.5	晶体的磁学性质	205
5.5.1	晶体的磁性	206
5.5.2	磁致伸缩与磁弹性能	215
5.5.3	磁光效应	218
5.5.4	磁信息(记录)、磁光及磁致伸缩材料	220
5.6	晶体的光学性质	224
5.6.1	晶体的颜色及呈色机理	224
5.6.2	晶体的发光性	228
5.6.3	晶体光学基础	230
5.6.4	晶体中的双折射现象	233
5.6.5	晶体光学的几何示性面——光率体和折射率面	234
5.6.6	晶体折射率色散	242
5.6.7	晶体的电光效应	244
5.6.8	晶体的弹光效应与声光效应	247
5.6.9	晶体的非线性光学效应	250
习 题		260
参考文献		262