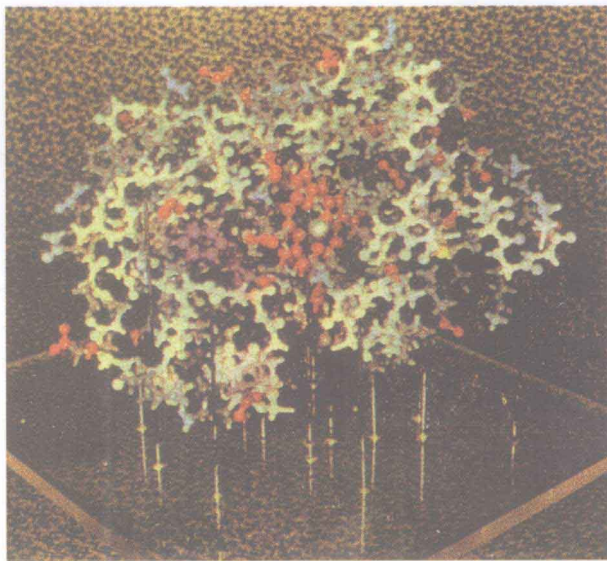


MODERN CRYSTALLOGRAPHY

现代晶体学

2



晶体的结构

Structure of Crystals

[俄] B·K·伐因斯坦

[俄] V·M·弗里特金 著

[俄] V·L·英丹博姆

吴自勤 高琛 译

中国科学技术大学出版社

晶体的结构

Structure of Crystals

2

[俄] B·K·伐因斯坦 著
[俄] V·M·弗里特金 著
[俄] V·L·英丹博姆 著
吴自勤 高琛 译

中国科学技术大学出版社

安徽省版权局著作权合同登记号：第 1211935 号

Translation from the English language edition:

Modern Crystallography 2

Structure of Crystals

by Boris K. Vainshtein, Valdimir M. Fridkin, Valdimir L. Indenbom

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1982, 1995, 2000

Springer is a part of Springer Science + Business Media

All Rights Reserved

图书在版编目(CIP)数据

现代晶体学. 第 2 卷, 晶体的结构/(俄罗斯)伐因斯坦(Vainshtein, B. K.),
(俄罗斯)弗里特金(Fridkin, V. M.), (俄罗斯)英丹博姆(Indenbom, V. L.)
著;吴自勤,高琛译. —合肥:中国科学技术大学出版社,2011.7

ISBN 978-7-312-02787-1

I. 现… II. ①伐… ②弗… ③英… ④吴… ⑤高… III. ①晶体学
②晶体结构 IV. O7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 097281 号

中国科学技术大学出版社出版发行

地址:安徽省合肥市金寨路 96 号,230026

网址: <http://press.ustc.edu.cn>

合肥现代印务有限公司印刷

全国新华书店经销

开本: 710 mm×1000 mm 1/16 印张: 31 插页: 4 字数: 557 千

2011 年 7 月第 1 版 2011 年 7 月第 1 次印刷

定价: 60.00 元

现代晶体学

MODERN CRYSTALLOGRAPHY

卷1 晶体学基础：对称性和结构晶体学方法

卷2 晶体的结构

卷3 晶体生长

卷4 晶体的物理性质

编辑组：

[俄]B·K·伐因斯坦(主编)

[俄]A·A·契尔诺夫

[俄]L·A·苏伏洛夫

内 容 简 介

《现代晶体学》由 4 卷组成,原著俄文版和英文版近乎同时出版,出版后曾在整个学术界引起了很大反响.1994 年《现代晶体学》卷 1 英文扩展第 2 版出版,1994 年和 2000 年分别出版了《现代晶体学》卷 2 英文扩展第 2 版和第 3 版.

本书为卷 2,主要内容包括:晶体结构的形成原理,系统介绍了化学键、晶体化学半径系和晶体结构的几何规则;晶体结构的主要类型,系统介绍了无机晶体、有机晶体、聚合物、液晶和生物大分子的结构;晶体的能带结构;点阵动力学和相变;实际晶体的结构,主要介绍晶体缺陷,包括点缺陷、位错、层错、亚晶界、孪晶等.

本书可供固体物理、材料科学、金属学、矿物学、化学、分子生物学等专业的大学生、研究生作为教材或教学参考书,并可供有关科技人员参考.

译者的话

在《现代晶体学》卷2第1版的前言中,3位著者(B·K·伐因斯坦、V·M·弗里特金、V·L·英丹博姆)介绍了书中5章的主要内容和3位编著者的分工.

B·K·伐因斯坦是4卷本《现代晶体学》的主编,我们已经在《现代晶体学》卷1“译者的话”中做过比较详细的介绍.另两位著者弗里特金和英丹博姆是俄罗斯晶体学研究所资深科学家.弗里特金在1973—1980年间出过3本专著(Fridkin V M. Photoferroelectrics[M]. New York; Springer-Verlag, 1979; Fridkin V M. The Physics of the Electro-photographic Process[M]. London, New York; The Focal Press, 1973; Fridkin V M. Ferroelectric Semiconductors[M]. New York; Plenum Press, 1980).英丹博姆是位错理论专家,获得过“俄罗斯荣誉科学家”称号.

卷2第2版的扩展由B·K·伐因斯坦联合H·A·基谢列夫通信院士(生物电镜专家,1986年因核糖体上蛋白质生物合成的结构的基础研究获得列宁奖)等另外8位专家完成.第2版增补的内容约占全书的1/5,在伐因斯坦执笔的《现代晶体学》卷2第2版的前言中介绍了新增第6章全部11节(6.1—6.11节)的标题.

从这些章节可以看出,新增内容大体上分为3类:

1. 重大创新成果.如6.2节中的富勒烯(C_{60})获1996年诺贝尔化学奖,6.4节中的氧化物高温超导体获1987年诺贝尔物理学奖,6.9节中的液晶、聚合物理论研究获1991年诺贝尔物理学奖.

2. 已显著深化的成果.如6.6节中的X射线分析已从一般的(原子)结构分析深化到化学键分析;6.8节中的生物分子晶体的结构分析依靠新的同步辐射等实验方法;6.11节中的铁电体中光和热激发相变具有新的特点.

3. 已显著系统化的成果.如6.1节中的结构分析数据库(到20世纪80年代研究过的结构已达约100 000个);6.3节中的硅酸盐和相关化合物的晶体化学;6.7节中的有机晶体化学,等等.

从卷1和卷2的增补内容可以看出,只有在著名学者牵头之下,联合众多

的专家,才能完成一个相当大的学科在相当长时间的各方面重大进展(包括上述分支学科领域获得的诺贝尔奖)的综述的任务.

2000年《现代晶体学》卷2出版了英文第3版,此时B·K·伐因斯坦院士已去世4年,V·L·英丹博姆教授也已离去.第3版的前言由V·M·弗里特金执笔,他在前言中指出:“国际晶体学界失去了两位很杰出的学者.”他还说明,在英文第3版出版之前,对这两位学者编著的第1章、第2章和第5章仍请专家做了校订.

吴自勤 高琛

2011年3月于中国科学技术大学

第 2 版 序

4 卷本《现代晶体学》出版于 20 世纪 80 年代初期. 晶体学是发展了几个世纪的老学科, 它的基本概念和规律早已确立. 然而 20 世纪所有分支学科的迅速发展并没有绕过晶体学. 我们对物质的原子结构、晶体形成和生长以及晶体的物理性质的知识不断深化, 有关的实验方法也经常得到改进. 为了使《现代晶体学》名副其实, 我们必须丰富它的内容、补充新的资料.

第 1 版的大部分内容仍旧保留, 但若干章节已经更新, 有些内容已经改进并补充了新的图例. 值得重视的许多新结果被总结在各卷的更新章节中. 显然, 我们不能忽视 20 世纪 80 年代发现的准晶体和高温超导体、分子束外延的进展、表面熔化、非本征铁电体、无公度相等. 我们还增加了已在晶体学中得到应用的新实验方法, 如扫描隧道显微术、EXAFS、X 射线强度的位置灵敏探测器等. 参考文献也做了补充和修改.

《现代晶体学》第 2 版的修订^①主要是由第 1 版的作者完成的. 我们的一些同事还提供给我们新的结果、图例和文献. 在此我们向他们全体表示衷心的感谢.

编辑组:

B·K·伐因斯坦(主编)

A·A·契尔诺夫

L·A·苏伏洛夫

^① 《现代晶体学》第 2 版的修订限于卷 1(1994 年出第 2 版)和卷 2(2000 年出第 3 版), 卷 3 和卷 4 的修订尚未完成. ——译者注

序

晶体学——关于晶体的科学——的内容在它的发展过程中得到不断的丰富。虽然人类在古代就对晶体发生了兴趣，但直到 17—18 世纪，晶体学才作为独立的分支学科开始形成。当时发现了控制晶体外形的基本规律，发现了光的双折射现象。晶体学的发生和发展在相当长的时间内曾和矿物学密切相关，矿物学的最完整的研究对象正是晶体。后来晶体学和化学接近，因为晶体外形和它的组分密切相关并且只能以原子分子概念为基础加以说明。20 世纪晶体学趋向于物理学，因为新发现的晶体固有的光学、电学、力学、磁学现象愈来愈多。数学方法后来也应用到晶体学中来，特别是对称性理论在 19 世纪末发展成完整的经典理论（建立了空间群理论）。数学方法的应用还体现在晶体物理的张量运算上。

20 世纪初发现了晶体的 X 射线衍射，这使得晶体学以至整个物质原子结构科学发生了全面的变化。固体物理也得到了新的推动。晶体学方法，首先是 X 射线衍射分析，开始渗透到其他许多分支科学，如材料科学、分子物理学和化学等。随后发展起来的有电子衍射和中子衍射结构分析，它们不仅补充了 X 射线结构分析方法，并且还提供了有关晶体的理想和实际结构的一系列新的知识。电子显微术和其他现代物质研究方法（光学、电子顺磁和核磁共振方法等）也给出晶体的大量原子结构、电子结构、实际结构的结果。

晶体物理得到迅猛发展，在晶体中发现了许多独特的现象，这些现象在技术上得到广泛的应用。

晶体生长理论（它使晶体学接近热力学和物理化学）的积累和实用的人工晶体合成方法的进展是推动晶体学发展的另外的重要因素。人工晶体日益成为物理研究的对象并且开始迅速渗透到技术领域。人工晶体的生产对传统技术分支，如材料机械加工、精密仪器制造、珠宝工业等有重要的推动，后来又在很大程度上影响了许多重要分支，如无线电电子学、半导体和量子电子学、光学（包括非线性光学）和声学等的发展。寻找具有重要实用性质的晶体、研究它们的结构、发展新的合成技术是现代科学的重大课题和技术进步的重要因素。

应当把晶体的结构、生长和性质作为一个统一的问题来研究。这三个不可

分割地联系在一起。现代晶体学领域是互相补充的。不仅研究晶体的理想结构、而且研究带有各种缺陷的实际结构的好处是：这样的研究路线可以指导我们找到具有珍贵性质的新晶体，使我们能利用各种控制组分和实际结构的方法来完善合成技术。实际晶体理论和晶体物理的基础是晶体的原子结构、晶体生长微观和宏观过程的理论和实验研究。这种处理晶体结构、晶体生长和晶体性质的方法具有广阔的前景，并决定了现代晶体学的特点。

晶体学的分支以及它们和相邻学科间的一系列联系可以用下面的示意图表示出来。各个分支间互相交叉，不存在严格的界线。图中的箭头只表示分支间占优势的作用方向，一般来说，相反的作用也存在，影响是双向的。

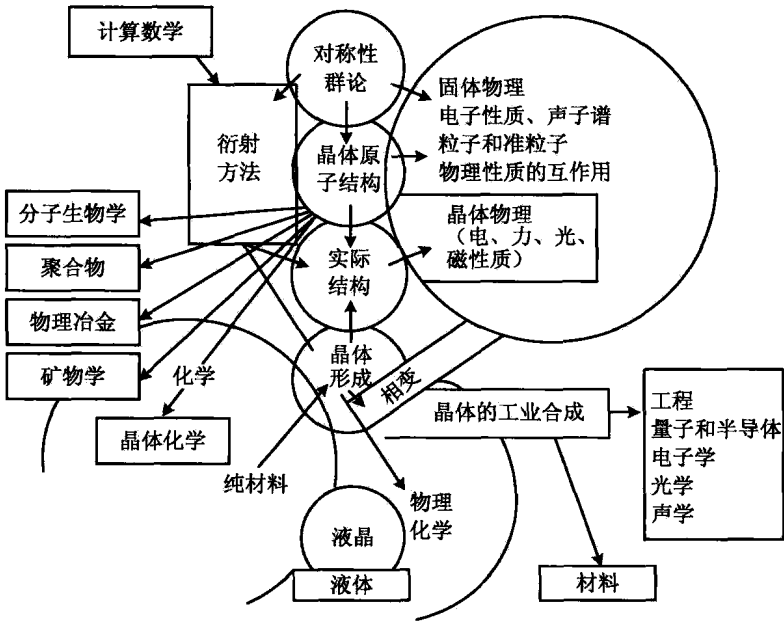


图1 晶体学的分支学科以及它们和其他学科之间的联系

晶体学在图中恰当地位于中心部位。它的内容有：对称性理论、用衍射方法和晶体化学方法进行的晶体结构研究、实际晶体结构研究、晶体生长和合成及晶体物理。

晶体学的理论基础是对称性理论，近若干年来它得到了显著的发展。

晶体原子结构的研究目前已经扩展到非常复杂的晶体，晶胞中包含几百至几千个原子。含有各种缺陷的实际晶体的研究愈来愈重要。由于物质原子结构研究方法的普适性和各种衍射方法的相似性，晶体学已经发展成为不仅是晶体结构的分支科学，而且是一般凝聚态的分支科学。

晶体学理论和方法的具体应用使结构晶体学渗透进物理冶金学、材料科学、矿物学、有机化学、聚合物化学、分子生物学和非晶态固体、液体、气体的研究中。晶体的生长和成核长大过程的实验和理论研究带动了化学和物理化学的发展,不断地对它们作出贡献。

晶体物理主要涉及晶体的电学、光学、力学性质以及和它们密切相关的结构和对称性。晶体物理与固体物理相近,后者更关注晶体的物理性质的一般规律和晶格能谱的分析。

《现代晶体学》的头两卷涉及晶体的结构,后两卷涉及晶体生长和晶体的物理性质。我们的叙述力图使读者能从本书得到晶体学所有重要问题的基本知识。由于篇幅有限,一些章节是浓缩的,如果不限篇幅,则不少章节可以展开成为专著。幸运的是,一系列这样的晶体学专著已经出版了。

本书的意图是:在相互联系之中讲述晶体学的所有分支学科,也就是把晶体学看成一门统一的科学,阐明晶体结构统一性和多样性的物理含义。书中从晶体学角度描述晶体生长过程中和晶体本身发生的物理化学过程和现象,阐明晶体性质和结构、生长条件的关系。

4卷本的读者对象是:在晶体学、物理、化学、矿物学等领域工作的研究人员,研究各种材料的结构、性质和形成的专家,从事合成晶体和用晶体组装技术设备的工程师和技术人员。我们希望本书对大学和学院中的晶体学、固体物理和相关专业的大学生和研究生也是有用的。

《现代晶体学》是由前苏联科学院晶体学研究所的许多作者一起编写的。编写过程中得到许多同事们的帮助和建议。本书俄文版出版不久就出了英文版。在英文版中增加了一些最新的成果,在若干处做了一些补充和改进。

B·K·伐因斯坦

第 3 版前言

4 卷本《现代晶体学》中卷 2 的内容是晶体的结构. 它已经出版过两版, 第 1 版出版于 1982 年, 第 2 版出版于 1995 年. 在以后的几年中, B·K·伐因斯坦教授和 V·L·英丹博姆教授离开了我们. 国际晶体学界失去了两位很杰出的学者. 他们是本书的主要作者.

出版于新千年前夜的第 3 版, 对正文做了一些修订, 增加了一些文献. 在此, 本人愿意对审读第 5 章(作者为 V·L·英丹博姆)的 S. Pikin 教授和校阅第 1 章与第 2 章(作者为 B·K·伐因斯坦)的 W. Melik-Adamian 博士表示诚挚的感谢.

V·M·弗里特金

2000 年 4 月于莫斯科

第 2 版前言

《现代晶体学》卷 2 第 2 版的名称仍然是“晶体的结构”，但是它已经补充了 1982—1992 年间得到的元素、有机和无机结构以及生物结构的新的晶体结构知识。对第 1 版的 1—5 章已做了一些修改，但最重要的扩展是增加了第 6 章“结构晶体学的新进展”。这一章包括以下由不同专家编写的 11 节(6.1—6.11 节)：

- 6.1 结构分析的进展 数据库 (N. G. Furmanova 编写)
- 6.2 富勒烯和富勒烯化物 (B · K · 伐因斯坦编写)
- 6.3 硅酸盐和相关化合物的晶体化学 (D. Yu. Pushcharovsky 编写)
- 6.4 超导电体的结构 (V. I. Simonov, B · K · 伐因斯坦编写)
- 6.5 组件结构 晶块 晶片 (B. B. Zvyagin 编写)
- 6.6 研究化学键的 X 射线分析 (V. G. Tsirelson 编写)
- 6.7 有机晶体化学 (N. G. Furmanova, G. N. Tishchenko 编写)
- 6.8 生物分子晶体的结构研究 (B · K · 伐因斯坦编写)
- 6.9 液晶中的序 (B. I. Ostrovsky 编写)
- 6.10 LB 膜 (L. A. Feigin 编写)
- 6.11 铁电体中光和热激发的相变 (V · M · 弗里特金编写)

文献已经过修订并补充了新的条目。

作者对认真帮助本书编写的 V. V. Udalova, I. I. Man, I. L. Tolstova, L. A. Antonova 表示诚挚的感谢。

B · K · 伐因斯坦
1994 年 6 月于莫斯科

前 言

《现代晶体学》卷2论述晶体的结构,它是《现代晶体学》卷1的续集.卷1论述晶体的对称性、晶体几何和研究晶体原子结构和实际结构的方法,本卷论述晶体点阵的原子结构和电子结构概念、晶体点阵动力学和实际晶体的微结构.晶体结构是在一定热力学条件下,在晶体形成和生长的过程中发展起来的.《现代晶体学》卷3将处理这些问题.《现代晶体学》卷4将阐明已形成的晶体如何决定着晶体的物理性质.

本卷第1章详细介绍的基础知识包括:晶体原子结构的理论、原子间化学键的理论、晶体化学的基本概念、晶体结构形成和点阵能的几何原理与对称性原理.

第2章叙述元素、无机化合物和有机化合物、金属和合金的晶体结构的主要类型.大多数晶体学书籍实际上忽略了聚合物、液晶和生物晶体、生物大分子的结构,本书则对它们进行了认真的介绍.以上两章由伐因斯坦执笔.

第3章叙述晶体点阵的电子理论和能带结构的基础知识.

第4章涉及晶格动力学和相变.讨论的问题主要是:晶体中原子的振动,晶体的热容量和热传导,以及晶体热力学特性、对称性和相变的关系.第3章和第4章由弗里特金执笔.其中的4.8节由E. B. Loginov编写.这两章是晶体学和固体物理之间的桥梁,它们为晶体的许多物理性质的处理提供了微观的方案.

最后,第5章不再把晶体结构看做由原子组成的具有严格周期性的系统,而是看做存在各种缺陷的实际结构.这一章对晶体缺陷的主要类型进行了分类和分析,重点介绍位错理论.这些知识有助于我们理解卷3涉及的实际晶体结构的形成机制.同时,它们还为阅读论述晶体物理性质的卷4打下了基础,因为许多物理性质,特别是力学性质与实际结构密切相关.第5章由英丹博姆执笔.

作者对为本书的编写提供过帮助的L. A. Feigin, A. M. Mikhailov, V. V.

Udalova, G. H. Tishchenko, I. I. Man, E. M. Volonkova 以及其他许多同事
表示感谢.

B · K · 伐因斯坦 V · M · 弗里特金 V · L · 英丹博姆
1982 年 4 月于莫斯科

目 录

001	译者的话
003	第2版序
005	序
009	第3版前言
011	第2版前言
013	前言
001	第1章 晶体原子结构的形成原理
002	1.1 原子的结构
002	1.1.1 晶体是原子的组合
003	1.1.2 原子中的电子
007	1.1.3 多电子原子和周期表
015	1.2 原子间化学键
015	1.2.1 化学键的类型
018	1.2.2 离子键
025	1.2.3 共价键 价键法
027	1.2.4 杂化和共轭
031	1.2.5 分子轨道(MO)法
035	1.2.6 晶体中的共价键
040	1.2.7 共价键的电子密度
045	1.2.8 金属键
047	1.2.9 弱(范德瓦耳斯)键
048	1.2.10 氢键
051	1.2.11 磁有序
053	1.3 晶体点阵能
053	1.3.1 晶体点阵能实验测量

054	1.3.2	势能的计算
058	1.3.3	有机结构
060	1.4	晶体化学半径系
060	1.4.1	原子间距离
060	1.4.2	原子半径
064	1.4.3	离子半径
076	1.4.4	强键的原子-离子半径系
079	1.4.5	分子间半径系
081	1.4.6	弱键和强键半径
082	1.5	晶体原子结构的几何规则
082	1.5.1	晶体的物理模型和几何模型
083	1.5.2	晶体的结构单元
084	1.5.3	最密堆积原理
085	1.5.4	结构单元对称性和晶体对称性的关系
088	1.5.5	空间群的出现概率
089	1.5.6	配位
090	1.5.7	结构按团聚单元维数的分类
092	1.5.8	配位结构
092	1.5.9	配位和原子尺寸的关系
093	1.5.10	最密堆积
097	1.5.11	按球密堆而成的化合物结构
101	1.5.12	岛状、链状和层状结构
103	1.6	固溶体和同形性
103	1.6.1	同构晶体
103	1.6.2	同形性
104	1.6.3	替代固溶体
108	1.6.4	填隙固溶体
111	1.6.5	调制结构和无公度结构
111	1.6.6	复合物超结构
115	第2章 晶体结构的主要类型	
116	2.1	元素的晶体结构
116	2.1.1	元素结构的主要类型
124	2.1.2	元素的晶体化学性质