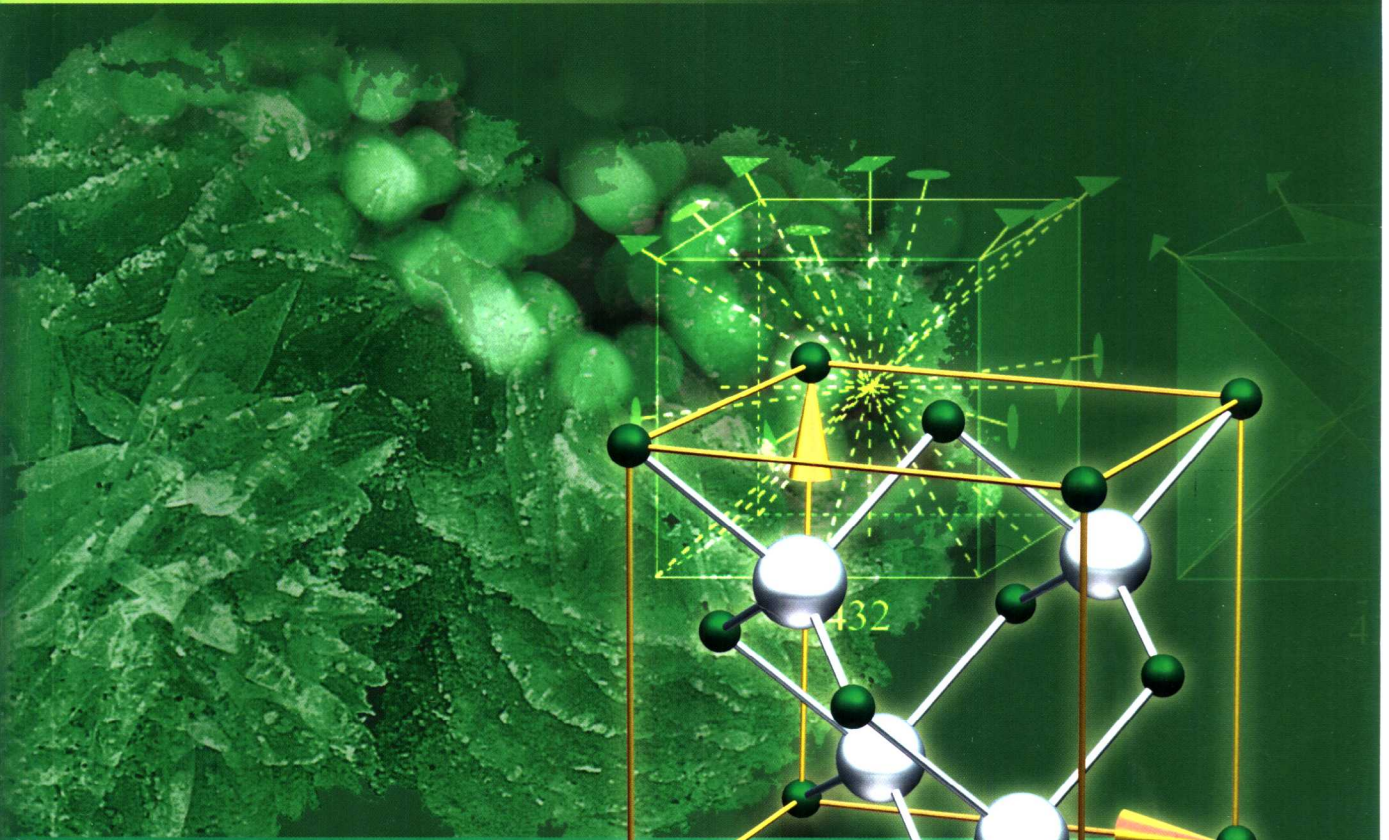


北京大学国家地质学基础科学研究和教学人才培养基地系列教材

晶体学基础

秦善 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

北京大学国家地质学基础科学研究和教学人才培养基地系列教材

晶体学基础

秦 善 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书是系统论述晶体学基础理论的教材,全书共分11章。第1章介绍晶体及其相关概念;第2章介绍晶体的投影和乌尔夫网;第3~7章系统论述晶体的宏观对称、晶体学符号、理想外形、规则连生以及晶体内部的微观对称和空间群;第8章讨论晶体结构的表达及相变的基本原理;第9章和第10章介绍晶体化学和晶体物理学的基础知识;第11章介绍晶体的形成和缺陷。每章均有思考题,并在附录中给出了简略的答案。此外,本书还附有实习指导。

本书可作为高等院校地质、物理、化学、材料、冶金等学科的教材和教学参考书,也可供相关学科的研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

晶体学基础/秦善编著. —北京:北京大学出版社,2004.9
(北京大学国家地质学基础科学研究和教学人才培养基地系列教材)
ISBN 7-301-07518-9

I. 晶… II. 秦… III. 晶体学-教材 IV. 07

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第056493号

书 名: 晶体学基础

著作责任者: 秦 善 编著

责任编辑: 郑月娥

标准书号: ISBN 7-301-07518-9/O·0598

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电子信箱: zpup@pup.pku.edu.cn

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 理科编辑部 62752038

排 版 者: 兴盛达打字服务社 82715400

印 刷 者: 北京飞达印刷有限责任公司

经 销 者: 新华书店

787毫米×1092毫米 16开本 12印张 300千字

2004年9月第1版 2004年9月第1次印刷

定 价: 20.00元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,翻版必究

前 言

晶体学是一门研究晶体的自然科学,它涉及晶体的发生和生长,以及晶体的外部形态、内部结构、物理性质和化学性质等诸方面。

晶体学的早期是依附在矿物学上面的,其历史可以追溯到有文字记载以前。那时主要由于矿物晶体瑰丽的色彩和特别的多面体外形引起了人们的注意,成为人们观察和研究对象。人们对晶体一般规律的探索也是从研究晶体外形开始的,17世纪中叶,面角守恒定律的发现可以说是晶体学作为一门正式科学的标志,该定律是丹麦学者斯丹诺(Nicolaus Steno,1638—1686)1669年提出的,他找出了晶体复杂外形中的规律性,从而奠定了几何晶体学的基础。其后,随着1801年整数定律(阿羽依,René Just Haüy,1743—1822)、1805—1809年晶带定律(魏斯,Christian Samuel Weiss,1780—1856)的发现以及晶体外形对称理论的进展和晶体测角术的广泛应用,至19世纪下半叶,几何晶体学发展到了相当高的程度。几乎同时,关于晶体内部构造的理论也取得了很大的进展,如14种空间格子(布拉维,Auguste Bravais,1811—1863)和230种空间群(费德洛夫,Ефграф Степанович Фёдоров,1853—1919;圣佛利斯,Arthur Moritz Schönflies,1853—1928)的推导,使得晶体构造的几何理论也近乎成熟。1912年,德国人劳厄(Max von Laue,1879—1960)首次成功进行了晶体的X射线衍射实验。劳厄实验的成功起了划时代的作用,它不仅揭示了晶体内部的周期性结构,证实了晶体构造的几何理论,而且也开拓了晶体结构学研究的新领域。在此之后,英国的布拉格(William Lawrence Bragg,1890—1971)和俄国的乌尔夫(Юрий Викторович Вульф,1863—1925)也相继推导出了晶体X射线衍射的基本方程——乌尔夫-布拉格公式,并测量了大量的晶体结构。如果说230种空间群确定了晶体结构的数学基础,那么X射线衍射实验则是晶体结构方法学的基础。至此,晶体学研究完成了从表面到内部、从理论到实验的跨越,成为了一门严谨的科学。

在对晶体形态和结构认识深入的基础上,人们开始探索晶体的化学组成与形态和结构之间的关系,这便是晶体化学的萌芽。挪威的戈尔特施密特(Victor Moritz Goldschmidt,1888—1947)和鲍林(Linus Carl Pauling,1901—1994)是近代晶体化学的奠基人,他们提出的一系列原理对晶体化学发展起到了极大的推动作用。事实上,X射线晶体结构分析也将物理学推向了晶体研究的前沿,其后的晶体物理学、固体物理学(后扩大为凝聚态物理学)都是在晶体结构分析基础上发展壮大。

从晶体学的发展历史不难看出,晶体学经历了由表及里、由浅至深、由宏观到微观的过程,至今已经发展成为一门以晶体为实际基础,且具有高度理论性和严密逻辑性的现代科学。

晶体学以及矿物学是地质学和地球化学专业的入门必修课程,也是其他地学课程,诸如岩石学、矿床学、地球化学、构造地质学、地层古生物学、宝石学、地貌学等的先行课程。课程的一

些基本知识,如晶体化学、晶体结构及其表达和分析等,也是无机化学、固体物理学和材料学等相关学科所必需的基础知识。在知识和信息日益膨胀的今天,各个学科更广泛深入的交叉和融合已经势在必行。事实上,晶体学和矿物学已经和材料、化学、物理等相关基础和应用学科建立了密不可分的联系。例如在人工无机材料领域,新材料的合成及其结构分析,都建立在晶体学知识的基础之上。因此,本教材比较着重知识的基础性、系统性和通用性,编者的初衷是让本书不仅可作为高等院校地学类本科教材,也可作相关专业(物理、化学、材料、冶金等)晶体学内容方面的教学参考书。

基于上述考虑,在本教材编写过程中,在以下几方面进行重点改进:

(1) 对一些基本概念进行描述时,尽量多使用通俗的数学语言,这样可以使概念的描述更加准确。如在对晶体的基本性质——均一性进行介绍的时候,就用 $F(x) \equiv F(x+x')$ 来代替以往的文字描述;又如针对对称操作的表达,便引入“对称操作矩阵”的内容。

(2) 针对比较抽象的内容(如对称、单形、晶体结构描述等)所附的插图,制作了准确和立体感较强的图片,以便学生更好地理解 and 掌握。例如,在 32 种点群的图片中,可以清楚观察到点群中对称元素的空间分布及其相互之间的关系;书中涉及的矿物的晶体结构,都是根据实际结构数据利用计算机绘制的立体图形;单形和实际晶体的形态,也是利用计算机绘制的。

(3) 引入了新的知识点和科研成果。如非常实用的晶体结构的描述及其表达,这在以往的教科书中是比较薄弱的。本书中不仅强调了这一内容,而且还介绍了国际化标准的 CIF 文件格式,这对从事结构研究非常有价值;又如晶体的相变、结构在温度压力下的变化等部分内容,也引入了最新的国外研究成果。

(4) 与传统教材相比,重新编排了有关章节并强调了某些知识点。这主要是考虑知识的连续性和循序渐进的需要。如在介绍空间格子的时候,以具体实例,先从一维情况谈起,然后再过渡到二维、三维和空间格子;又如介绍空间群之前,增加了二维空间群的内容,同时也扩充了空间群的内容,以便读者能更好地理解这个重要且实用的概念。

此外,在每一章最后,还列有对正文补充的思考题,有的难度还比较大,在附录 4 中可以查看简略的答案。另外,附录 1 为涉及教学内容的实习指导,附录 2 和附录 3 给出了重要的图、表和公式以及主题词索引,以便读者快速查找相关内容。

本书为“北京大学国家地质学基础科学研究和教学人才培养基地”系列教材之一,也是北京大学主干基础课“结晶学与矿物学”的使用教材。它的编写和出版得到了北京大学地球与空间科学学院以及地质学系教学主管部门领导的关心和督促,同时北京大学出版社也给予了大力支持。曹正民教授和鲁安怀教授审阅了书稿的内容并提出了宝贵的修改意见。刘迎新同志协助制作了部分插图。在编写过程中还参阅和引用了国内外有关教材和书籍(见主要参考书目)的部分内容。在此一并表示感谢!

由于编者时间和水平所限,书中难免存在缺点和错误,恳请专家和读者予以批评指正。

秦 善

2004 年 6 月 20 日于北京大学

目 录

1 晶体	(1)
1.1 晶体的概念	(1)
1.2 晶体点阵	(2)
1.2.1 图案与点阵	(3)
1.2.2 空间点阵的基本规律	(5)
1.2.3 空间点阵中结点、行列和面网的指标	(5)
1.3 倒易点阵	(6)
1.4 晶体的基本性质	(8)
1.5 准晶体	(9)
思考题	(11)
2 晶体的投影	(12)
2.1 面角守恒定律	(12)
2.2 晶体的球面投影及其坐标	(13)
2.3 极射赤平投影和乌尔夫网	(14)
2.4 乌尔夫网的应用举例	(15)
思考题	(17)
3 晶体的宏观对称	(19)
3.1 对称的概念	(19)
3.2 晶体的对称	(20)
3.3 晶体的宏观对称元素和对称操作	(20)
3.3.1 对称心	(21)
3.3.2 对称面	(22)
3.3.3 对称轴	(22)
3.3.4 倒转轴	(24)
3.3.5 映转轴	(25)
3.4 对称元素的组合	(27)
3.5 晶体的 32 种点群及其符号	(29)
3.6 晶体的对称分类	(33)
3.7 准晶体的对称分类	(36)

思考题.....	(37)
4 晶体定向和晶体学符号.....	(40)
4.1 晶体学坐标系和宏观晶体定向	(40)
4.2 各晶系晶体的定向方法	(41)
4.2.1 晶体的三轴定向.....	(41)
4.2.2 晶体的四轴定向.....	(43)
4.3 晶体内部结构的划分和坐标系	(44)
4.3.1 空间格子的划分.....	(44)
4.3.2 14种布拉维空间格子	(45)
4.4 晶胞	(48)
4.5 晶体学符号	(48)
4.5.1 晶面符号.....	(49)
4.5.2 晶棱符号.....	(50)
4.5.3 晶带和晶带符号.....	(51)
思考题.....	(53)
5 晶体的理想形态.....	(56)
5.1 单形和单形符号	(56)
5.2 单形的推导	(57)
5.3 47种几何单形	(60)
5.4 单形的命名	(65)
5.5 聚形	(69)
思考题	(70)
6 晶体的规则连生.....	(72)
6.1 平行连生	(72)
6.2 双晶	(72)
6.2.1 双晶的概念.....	(72)
6.2.2 双晶要素.....	(73)
6.2.3 双晶类型.....	(75)
6.3 衍生	(78)
思考题.....	(79)
7 晶体内部结构的微观对称和空间群.....	(81)
7.1 晶体内部的微观对称元素	(81)
7.1.1 平移轴.....	(81)
7.1.2 螺旋轴.....	(81)
7.1.3 滑移面.....	(82)
7.2 二维空间群	(85)

7.2.1	10种二维点群	(86)
7.2.2	5种二维布拉维点阵	(86)
7.2.3	17种二维空间群	(87)
7.3	空间群	(88)
7.3.1	空间群的概念	(88)
7.3.2	空间群的符号	(90)
7.3.3	空间群的等效点系	(91)
	思考题	(93)
8	晶体结构及其变化	(94)
8.1	晶体结构参数及其表达	(94)
8.2	固溶体、类质同像和型变(晶变)	(97)
8.2.1	固溶体的概念	(97)
8.2.2	类质同像	(97)
8.2.3	晶体的型变	(100)
8.3	晶体的相变	(100)
8.3.1	晶体相变的类型	(100)
8.3.2	温度导致的相变	(101)
8.3.3	压力导致的相变	(103)
8.3.4	有序-无序及其相变	(103)
8.4	多型和多体	(106)
8.4.1	多型的概念及其特点	(106)
8.4.2	多体的概念	(107)
	思考题	(107)
9	晶体化学基础	(109)
9.1	原子结构和元素周期表	(109)
9.1.1	原子核外电子运动状态	(109)
9.1.2	量子数和轨道	(111)
9.1.3	原子的能级和原子的电子构型	(111)
9.1.4	原子的电子构型和周期表	(112)
9.2	原子半径和离子半径	(114)
9.3	密堆积原理	(120)
9.3.1	等大球的六方和立方密堆积	(120)
9.3.2	等大球密堆积的空隙	(122)
9.3.3	等大球密堆积的空间利用率	(123)
9.3.4	密堆积的空间群	(125)
9.3.5	不等大球体堆积	(125)

9.4	配位数和配位多面体	(126)
9.5	化学键和晶格类型	(128)
9.5.1	离子键和离子晶体	(128)
9.5.2	共价键和共价晶体	(129)
9.5.3	金属键和金属晶体	(130)
9.5.4	分子键和分子晶体	(130)
9.5.5	氢键和氢键型晶体	(130)
	思考题	(132)
10	晶体物理学基础	(134)
10.1	晶体物理性质的张量表示	(134)
10.2	晶体宏观物理性质和晶体的对称性	(136)
10.3	晶体的电学性质	(137)
10.3.1	晶体的介电性质	(137)
10.3.2	晶体的压电性质	(138)
10.3.3	晶体的热释电性质	(139)
10.3.4	晶体的铁电性质	(139)
10.4	晶体的力学性质	(140)
10.4.1	应力与应力张量	(140)
10.4.2	应变和应变张量	(141)
10.4.3	晶体的弹性和范性性质	(142)
10.5	晶体的磁学性质	(143)
10.6	晶体的热膨胀性	(144)
	思考题	(145)
11	晶体的形成和晶体的缺陷	(146)
11.1	晶核的形成	(146)
11.2	晶体形成的方式	(147)
11.3	晶体生长的理论模型	(147)
11.3.1	科塞尔-斯特兰斯基模型	(147)
11.3.2	螺旋位错模型	(148)
11.3.3	布拉维法则	(149)
11.3.4	居里-乌尔夫原理	(150)
11.3.5	周期键链(PBC)理论	(151)
11.4	影响晶体生长的外部因素	(151)
11.5	晶体的缺陷	(152)
11.5.1	点缺陷	(153)
11.5.2	线缺陷	(154)

11.5.3 面缺陷·····	(156)
思考题·····	(159)
附录1 实习指导 ·····	(160)
实习一 晶体的测量和投影·····	(160)
实习二 晶体外形的对称·····	(161)
实习三 晶体定向和晶面符号·····	(163)
实习四 单形和单形符号·····	(164)
实习五 聚形分析·····	(165)
实习六 晶体的规则连生·····	(166)
实习七 晶体结构和晶体内部的对称元素·····	(168)
附录2 重要的图、表和公式索引 ·····	(170)
附录3 主题词索引 ·····	(172)
附录4 思考题答案 ·····	(178)
主要参考书目 ·····	(181)

1

晶 体

1.1 晶体的概念

晶体(crystal)是其内部质点(原子、离子或分子)在三维空间成周期性重复排列的固体。这种质点在三维空间周期性的重复排列也称为格子构造,所以也可以说,晶体是具有格子构造的固体。

在晶体的这一定义中,格子构造是一个重要的基本概念,随后几节将详细解释。至于说晶体是一类固体,这主要是相对液体和气体而言的。自然界中绝大多数固体物质均是晶体,如日常生活见到的食盐、冰糖,建筑用的岩石、砂子、水泥以及金属器材等,都是晶体。实际上,不论是何种物质,只要是晶体,则它们都有着共同的规律和基本特性,并据此可以与气体、液体以及非晶态固体(非晶质体)相区别。

图 1-1 表示的是 α -石英(α -quartz)晶体的外表形态,可以看出, α -石英具有规则的凸几何多面体外形。而在其内部,1 个 Si^{4+} 周围规则排列 4 个 O^{2-} ,且这种排列具有严格的周期性,如图 1-2 所示,图中线条框出的菱形区域就是一个最小的重复单位。如果 α -石英柱体的宽度为 1 cm,那么在其内部某一个方向上,这种周期就有 2×10^7 个之多。从这个角度,把这种大范围的周期性的规则排列叫做长程有序(long-range order)。

再来考察 SiO_2 玻璃的平面结构,如图 1-3。玻璃虽然也是固体,但不是晶体。在其内部 Si^{4+} 和 O^{2-} 的排列并不像 α -石英那样是长程有序的,尽管 1 个 Si^{4+} 周围也排列 4 个 O^{2-} ,但这只是局部范围的,只是在原子近邻具有周期性,这类现象称为短程有序(short-range order)。

至于液体和气体,前者只具有短程有序,而后者既无长程有序,也无短程有序。除此之外,玻璃、液体和气体也没有一定的外表形态,这一点也与晶体有本质的差别。

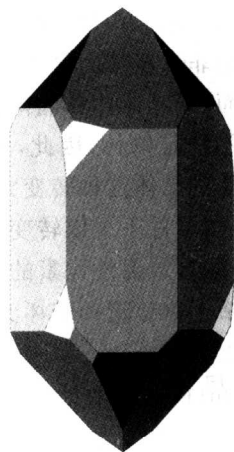


图 1-1 α -石英的形态,具有规则的凸几何多面体外形

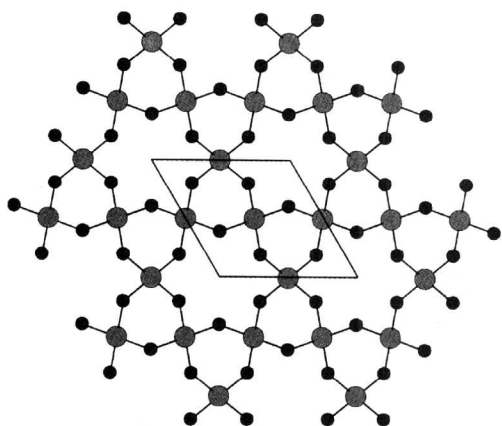


图 1-2 α -石英的内部结构
大球代表 Si^{4+} , 小球代表 O^{2-}

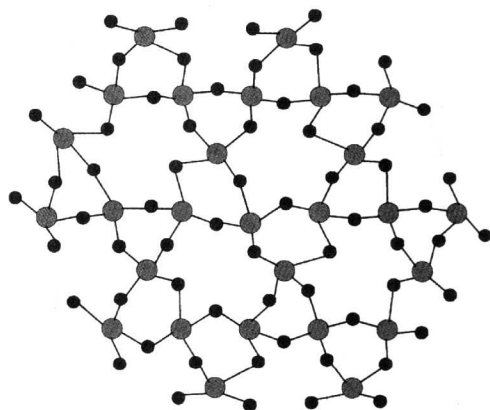


图 1-3 SiO_2 玻璃的内部结构
大球代表 Si^{4+} , 小球代表 O^{2-}

非晶质体(non-crystal)与晶体在性质上是截然不同的两类物体,指的是其内部质点在三维空间排列不具有周期性的固体。这里只是狭义地引入这个概念,即非晶质体是一类固体,而不包括其他的液体、气体等物质态。由于非晶质体不具有空间格子构造,所以其基本性质也与晶体有显著的差别。上述晶体的一些基本性质都是非晶质体所没有的,如非晶质体不具有规则的几何外形、没有对称性、没有异向性、对 X 射线不能产生衍射等。上面提到的玻璃便是一个典型的非晶质体的例子。

然而,非晶质体和晶体在一定条件下可以相互转化。由于非晶质体是一种没有达到内能最小的不稳定物体,因此,它必然要向取得内能最小的结晶状态转化,最终成为稳定的晶体。非晶质体到晶体这种转变大多是自发进行的。例如,火山作用可形成的非晶岩石——火山玻璃,在自然条件下可以转变为晶质态,这种作用也称为晶化作用或脱玻璃化作用。与这一作用相反,一些含放射性元素的晶体,由于受放射性元素发生蜕变时释放出来的能量的影响,使原晶体的格子构造遭到破坏变为非晶质体,这种作用称为变生非晶质化或玻璃化作用。

1.2 晶体点阵

晶体内部最基本的特征是具有格子构造,即晶体内部的质点(原子、离子或分子)在三维空间呈周期性排列。为了便于研究,这种质点排列的周期性,可以抽象成只有数学意义的周期性的图形,称为点阵(lattice),也叫空间点阵(space lattice)。空间点阵中的每一个点称为阵点(lattice point)或结点(node),阵点的环境和性质是完全相同的,它不同于质点,质点仅代表结构中具体的原子、离子或分子。

为了更清楚地理解空间点阵的概念,下面用简单的图形,先从图形的一维和二维周期性谈起,然后引申到三维图形。为了和空间点阵比较,在 1.3 节还引入了倒易点阵(reciprocal lattice)的概念,此概念是晶体结构分析中一个非常重要的数学工具。

1.2.1 图案与点阵

质点在一个方向上等距离排列,叫行列(row)。图 1-4 是 NaCl 结构中沿 y 轴方向上质点 Na^+ 和 Cl^- 排列的情况,即一个行列。可以看出, Na^+ 和 Cl^- 是相间等距离排列的, Na^+ 与 Na^+ 以及 Cl^- 与 Cl^- 之间均相距 a (图 1-4A)。如果把 Na^+ 抽象出来(图 1-4B)并用一个几何点代替,即用阵点代表质点 Na^+ ,那么就得到如图 1-4C 样的图形。可以理解,把 Cl^- 抽象为几何点也可以得到完全相同的图形。此外,在 Na^+ 和 Cl^- 之间任取一点,则在行列两端一定能找到环境与之相同的另外的点,因此也可以获得上述的图形。图 1-4C 便是几何抽象得到的结果。利用类似的方法,对图 1-5 那样的周期性一维图形也可以进行抽象处理,也得到类似的图形。像这样的在一条直线上等距离分布的无限点集,称为直线点阵。利用数学方法来处理,直线点阵可描述为

$$\mathbf{R} = m \mathbf{a} \quad (1-1)$$

其中 \mathbf{a} 是单位平移矢量(基矢); $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, 为任意整数; \mathbf{R} 是表示该直线点阵所有阵点的一个集合。由于阵点可以通过平移而重合,故它也是一种平移群。

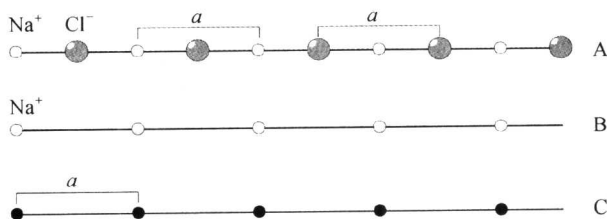


图 1-4 NaCl 中一维对称图案(A)以及 Na^+ 的直线排列(B)和抽象为直线点阵(C)
 a 是直线点阵的单位周期



图 1-5 硅酸盐中 Si—O 四面体一维排列图案

同样的道理,可以定义面网(net)即质点的面状分布,并引出平面点阵(平面上阵点周期分布的无限点集)的概念。图 1-6A 是 NaCl 结构中平行 xy 平面的面网平面图,表示了 Na^+ 和 Cl^- 分布的情况。类似一维图形的处理方式,如果将 Na^+ 或者 Cl^- 连接起来,则得到图 1-6B,可以发现,连接 Na^+ (实线)或者连接 Cl^- (虚线)可以获得相同的图形,用几何点代替 Na^+ 或者 Cl^- ,则两者均为图 1-7 样的图形,即平面点阵,其中的 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 为两个直线方向上的几何点重复周期。当然,以其他环境相同的任意点作为阵点,也可以得到相同的图形。对于平面点阵,可视为直线点阵的组合。

平面点阵的数学表达为

$$\mathbf{R} = m \mathbf{a} + n \mathbf{b} \quad (1-2)$$

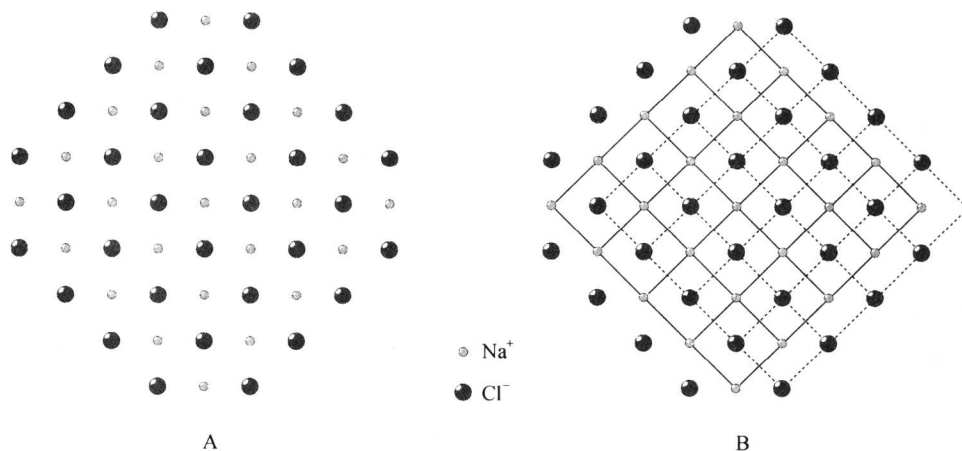


图 1-6 NaCl 结构中的二维对称图形(A) 以及连接 Na^+ 或 Cl^- 的相同的几何图形(B)

式中 R 是平面点阵的平移群; a 和 b 是基矢, 由 $a + b$ 构成的四边形叫单位平行四边形, 整个平面点阵可看成是由单位平行四边形构成的; m 和 n 为整数, 称为平面阵点指数。

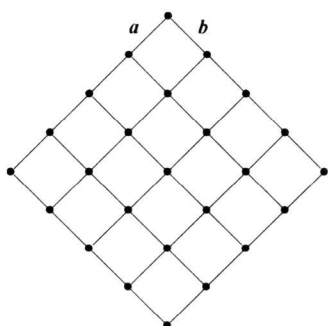


图 1-7 平面点阵图形

将二维平面点阵推广到三维空间, 就很容易得到所谓的空间点阵。空间点阵就是三维空间周期性分布的无限点集, 即

$$R = m a + n b + p c \quad (1-3)$$

式中 R 是空间点阵的平移群, m, n 和 p 为阵点指数, a, b 和 c 是空间点阵的基矢, 它们构成的 $a + b + c$ 平行六面体称为空间格子。由于点阵是周期性重复的, 故整个空间点阵可视为无数空间格子的集合。

图 1-8 表示的是 NaCl 三维晶体结构, 利用上述处理方法, 以 Na^+ (或 Cl^-) 为阵点, 也可抽象出其相应的空间点阵来。图 1-9 所示的是一般形式的空间点阵图形。

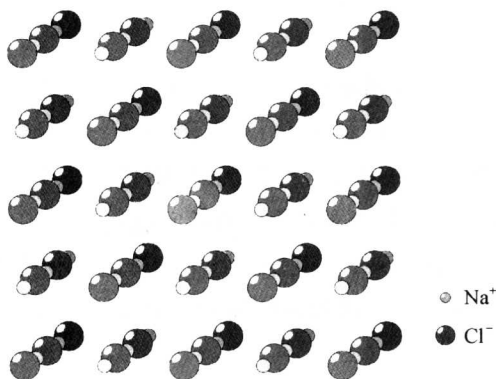


图 1-8 NaCl 的三维结构图

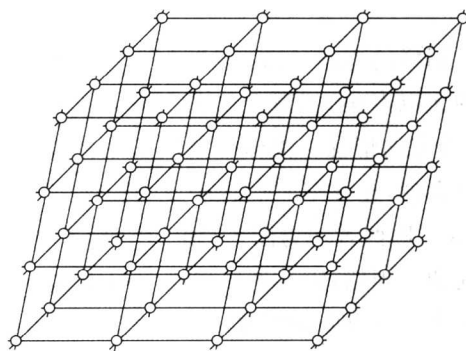


图 1-9 空间点阵

1.2.2 空间点阵的基本规律

对应于一种晶体结构,必定可以作出一个相应的空间点阵,而空间点阵中各个阵点在空间分布的重复规律,也正好体现了相应结构中质点排列的重复规律。根据空间点阵的基本特性,任一空间点阵均应具有如下的共同规律:

(1) 分布在同一直线上的结点(阵点)构成一个行列。显然,由任意两个结点就可决定一个行列。每一行列各自均有一最小重复周期,它等于行列上两个相邻结点间的距离,称为结点间距(row-spacing)。在一个空间点阵中,可以有无穷多不同方向的行列,但相互平行的行列,其结点间距必定相等;不相平行的行列,一般说其结点间距亦不相等。

(2) 连接分布在同一平面内的结点则构成一个面网。显然,由任意两个相交的适当行列就可决定一个面网。在一个空间点阵中,可以有无穷多不同方向的面网,但相互平行的面网,其单位面积内的结点数——面网密度也必定相等,且任意两相邻面网间的垂直距离——面网间距(inter-planar spacing)也必定相等。

(3) 连接分布在三维空间内的结点就构成了空间点阵。显然,由三个不共面的适当行列就可以决定一个空间点阵。此时,空间点阵本身将被这三组相交行列划分成一系列平行叠置的平行六面体,结点就分布在它们的角顶上(图 1-9)。每一平行六面体的三组棱长恰好就是三个相应行列的结点间距。平行六面体的大小和形状可由结点间距 a, b, c 及其相互之间的交角 α, β, γ 表示,它们被称为点阵参数(图 1-10)。

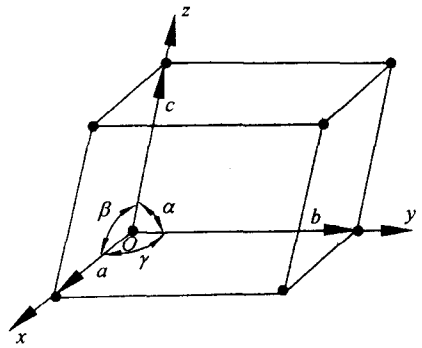


图 1-10 点阵参数及其表达

最后,仍然要强调指出,结点或阵点只是几何点,它并不等于实在的质点;空间格子也只是一个几何图形,它并不等于晶体内部包含了具体质点的格子构造。但格子构造中具体质点在空间排列的规律性,则可由空间格子中结点在空间分布的规律性予以表征。对一些很复杂的晶体结构,只要确定了阵点而抽象出空间点阵来,那么复杂晶体结构的重复规律等就变得比较清晰了。

1.2.3 空间点阵中结点、行列和面网的指标

空间点阵中,其结点、行列和面网(也称点阵点、点阵直线和点阵平面)可以通过一定的方法以一定的符号形式把它们的位置或方位表示出来。这与 4.5 节所描述的晶面、晶棱等的符号表示相近。

为了能确定符号,首先要在空间点阵中建立坐标系统。通常把坐标原点置于平行六面体左侧后下方角顶处,以交于此角顶的三条棱分别作为 x, y, z 轴,以 a, b, c 作坐标轴上的度量单位(图 1-10)。

对于空间点阵中的结点,其坐标的表示方法与空间解析几何中确定空间某点的坐标位置的标记方法完全相同,表达形式为 uvw , 如图 1-11 所示。可以作从原点到该点的空间矢量 R , 并用单位矢量 a, b, c 表示:

$$R = ua + vb + wc \quad (1-4)$$

则结点的指标即为 uvw 。图 1-11 示出阵点 231 及其相应的矢量 R 。点坐标 uvw 中的三个数值可全为正值；如结点在坐标负方向时也可出现负值。当在一个单位晶胞中确定具体质点的坐标时(参见 4.4 节),往往也用分数坐标。分数坐标是将轴单位的长度当作一个单位时的坐标。如在体心格子中,位于体心的结点的坐标为: $1/2, 1/2, 1/2$ 。

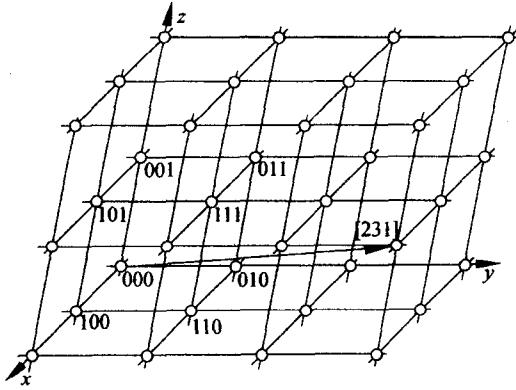


图 1-11 空间点阵中结点、行列的表示方法
箭头实线表示行列方向,圆圈代表结点

行列符号与晶棱符号(参见 4.5 节)在表示方法及形式上完全相同,即 $[uvw]$ 。如一行列通过坐标原点,选一距原点距离最近的结点,其坐标为 u, v, w ,则此行列的符号就为 $[uvw]$,如图 1-11 之 $[231]$ 。行列符号表示了一组互相平行、取向相同的行列,其取向与矢量 $ua + vb + wc$ 平行。

至于面网符号,其与晶面符号的表示方法(见 4.5 节)及形式基本相同。但晶面符号仅仅表示晶体外形上某一晶面的空间方位,而面网符号则表示一组互相平行且面网间距相等的面网。在晶面符号 (hkl) 中, h, k, l 之间是互质的,而在面网符号中,可以不互质。

此外,一组互相平行的面网 (hkl) ,其面网间距用 d_{hkl} 表示。当点阵参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 已知时, d_{hkl} 值可以用下列公式算出:

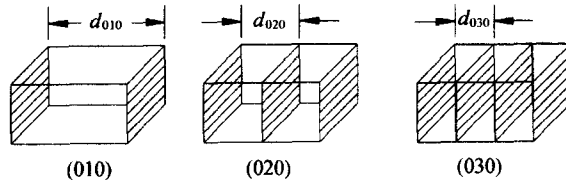


图 1-12 平行于 (010) 晶面的面网符号

此外,一组互相平行的面网 (hkl) ,其面网间距用 d_{hkl} 表示。当点阵参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 已知时, d_{hkl} 值可以用下列公式算出:

$$d_{hkl} = V[h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2hkabc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2kla^2 bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2hlab^2 c(\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)]^{-1/2} \quad (1-5)$$

其中, $V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$ 。显然,随着不同晶系晶体(晶系的划分见 3.6 节)点阵参数的不同,上式可以有相当程度地简化。当面网指标有公倍数时,即

$(nh \ nk \ \ nl)$,则表示 $d_{nhnknl} = \frac{1}{n} \cdot d_{hkl}$ 。图 1-12 中, $d_{020} = \frac{1}{2} \cdot d_{010}$, $d_{030} = \frac{1}{3} \cdot d_{010}$ 等。

1.3 倒易点阵

晶体是具有空间点阵的周期性结构,由晶体结构的周期性规律抽象出的点阵,称为晶体点阵。倒易点阵也是一种点阵,它同样也从晶体点阵中抽象出来,并与晶体点阵有着某种关系。如果晶体点阵的基矢为 a, b 和 c ,那么晶体点阵就是由 a, b, c 在三维空间平移组成。可以

定义倒易点阵的基矢为 a^* , b^* 和 c^* , 规定两种点阵的基矢间存在如下关系:

$$\left. \begin{aligned} a^* \cdot a = 1, a^* \cdot b = 0, a^* \cdot c = 0 \\ b^* \cdot a = 0, b^* \cdot b = 1, b^* \cdot c = 0 \\ c^* \cdot a = 0, c^* \cdot b = 0, c^* \cdot c = 1 \end{aligned} \right\} \quad (1-6)$$

则由 a^* , b^* 和 c^* 规定的点阵就是晶体点阵的倒易点阵, 倒易点阵就由 a^* , b^* , c^* 平移而构成。如果将晶体点阵称为正空间, 则倒易点阵称为倒空间。这样定义的新点阵在晶体学上有重要的意义, 不仅可以方便地导出晶体几何学中一些主要的关系式, 而且作为形象的数学工具可方便表达单晶体 X 射线衍射和电子衍射的几何学, 也可用之描述电子在晶体中的运动状态或晶格的振动状态。

式(1-6)包含的晶体点阵和倒易点阵的关系有:

- (1) a^* 垂直于 bc 平面, b^* 垂直于 ac 面, c^* 垂直于 ab 面。
- (2) 设晶体点阵单位晶胞的体积为 V , 则单胞长度之间的关系为

$$\left. \begin{aligned} a^* &= (b \times c) / V = bc \sin \alpha / V \\ b^* &= (c \times a) / V = ca \sin \beta / V \\ c^* &= (a \times b) / V = ab \sin \gamma / V \end{aligned} \right\} \quad (1-7)$$

- (3) 单胞体积之间的关系为

$$V^* = 1/V = abc(1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2\cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^*)^{1/2} \quad (1-8)$$

- (4) 晶轴夹角之间的关系如下:

$$\left. \begin{aligned} \cos \alpha^* &= \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma} \\ \cos \beta^* &= \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha} \\ \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta} \end{aligned} \right\} \quad (1-9)$$

式(1-7)~(1-9)反映了晶体点阵和倒易点阵之间的晶胞参数之间的关系, 其逆关系可通过调换正空间和倒空间中的参数获得。这是一般情况的表达式, 在某些特殊情况下(如 α, β, γ 等是一些特殊值)则可有不同程度的简化。

考虑两种基矢之间的定量关系, 如果假设

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = [M] \begin{pmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{pmatrix} \quad (1-10)$$

式(1-10)等式两边同乘以行矩阵 $[a \ b \ c]$, 再结合式(1-6)和(1-7), 可导出

$$[M] = \begin{pmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ba \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ca \cos \beta & cb \cos \alpha & c^2 \end{pmatrix} \quad (1-11)$$

式(1-11)是一般情况下的表达式, 同样, 在某些特殊情况下也可以得到相应的简化。

倒易点阵与晶体点阵的关系由式(1-6)规定, 即是说, 倒易点阵中的一个阵点(结点), 代表