

凝聚态物理学丛书

# 近代晶体学基础

(上册)

张克从 著



科学出版社

凝聚态物理学丛书

# 近代晶体学基础

上册

张克从 著

KG24/21



科学出版社

1998

## 内 容 简 介

本书是作者根据多年来的教学、科研的实践和成果总结编写而成。本书系统地论述了晶体和晶体学、点阵、晶体对称群、晶体键合、晶体结构、晶体的结晶形态、晶体的射线衍射效应和应用、晶体缺陷、晶体生长、晶体的物理性质和晶体材料在新技术中的应用等。

全书共十二章,分上、下册出版,前六章为上册,后六章为下册。

本书可供从事晶体生长、晶体物理、晶体化学、材料科学等研究、教学和应用的科技人员及大专院校有关专业师生参考。

### 凝聚态物理学丛书 近代晶体学基础

上册

张克从 著

责任编辑 李义发

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

地质五印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1987年2月第一版 开本:850×1168 1/32

1998年11月第二次印刷 印张:10

印数:1 751—3 250 字数:255 000

ISBN 7-03-006432-1/O · 987

定价:20.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

## 《凝聚态物理学丛书》出版说明

以固体物理学为主干的凝聚态物理学，通过半个世纪以来的迅速发展，已经成为当今物理学中内容最丰富、应用最广泛、集中人力最多的分支学科。从历史的发展来看，凝聚态物理学无非是固体物理学的向外延拓。由于近年来固体物理学的基本概念和实验技术在许多非固体材料中的应用也卓有成效，所以人们乐于采用范围更加广泛的“凝聚态物理学”这一名称。

凝聚态物理学是研究凝聚态物质的微观结构、运动状态、物理性质及其相互关系的科学。诸如晶体学、金属物理学、半导体物理学、磁学、电介质物理学、低温物理学、高压物理学、发光学以及近期发展起来的表面物理学、非晶态物理学、液晶物理学、高分子物理学及低维固体物理学等都是属于它的分支学科，而且新的分支尚在不断进发。还有，凝聚态物理学的概念、方法和技术还在向相邻的学科渗透，有力地促进了材料科学、化学物理学、生物物理学和地球物理学等学科的发展。

研究凝聚态物质本身的性质和它在各种外界条件(如力、热、光、气、电、磁、各种微观粒子束的辐照乃至各种极端条件)下发生的变化，常常可以发现多种多样的物理现象和效应，揭示出新的规律，形成新的概念，彼此层出不穷，内容丰富多彩，这些既体现了多粒子体系的复杂性，又反映了物质结构概念上的统一性。所有这一切不仅对人们的智力提出了强有力的挑战，更重要的是，这些规律往往和生产实践有着密切的联系，在应用、开发上富有潜力，有可能开辟出新的技术领域，为新材料、元件、器件的研制和发展，提供牢固的物理基础。凝聚态物理学的发展，导致了一系列重要的技术突破和变革，对社会和科学技术的发展将发生深远的影响。

为了适应世界正在兴起的新技术革命的需要，促进凝聚态物

理学的发展,并为这一领域的科技人员提供必要的参考书,我们特组织了这套《凝聚态物理学丛书》,希望它的出版将有助于推动我国凝聚态物理学的发展,为我国的四化建设做出贡献。

主 编 葛庭燧

副主编 冯 端

# 前 言

当前,世界正面临着一场新技术革命。无论哪个国家,都要碰到能源、材料和信息问题。信息能反映人们的思想、社会存在和科学技术的发展等;能源既是人类生活的基础,也是每个国家的经济、科学技术发展的基础;材料是决定科学技术发展的关键之一,材料的种类和性能的优劣直接影响到科学技术发展的深度与广度。

材料所以能够日新月异地发展,并形成一门新兴学科——材料科学,这在很大程度上得力于晶体在微观尺度上的结构理论所提供的知识与观点。

在人类历史上,人们很早就发现了晶体,但在早期,人们只能通过观察晶体外形去探测其组成与结构。自从1912年德国科学家劳厄(M. von Laue)发现晶体的X射线衍射现象以来,人们对晶体的研究经历了从宏观到微观的更深层次的发展阶段,并用实验方法证明了晶体结构的几何理论和原子在晶体结构中作点阵式的周期性排列等。在发现晶体的X射线衍射现象以前,物质的固体状态是各种状态中最不易处理的状态,但在发现衍射现象以后,物质的晶态则成为测定其结构或原子不同层次上相互作用的不可缺少的条件。

由于晶体的X射线衍射现象的发现,在晶体学中形成了X射线晶体学。几十年来,通过X射线对晶体结构的测定,积累了大量的结构数据,总结出了原子间的键长、键角及其变异规律,分子结构的知识主要来源于X射线晶体学,特别是近年来,晶体结构的测定设备改进与发展很快,当把晶体的X射线衍射与电子计算机等新技术相结合后,晶体结构测定的精度、速度和广度大为提高,过去技术工作中的经验解法,由于有了高精度的结构数据,就

可由理论计算来代替了。同时，由于测定生物大分子晶体结构的效率的显著提高，促成 X 射线晶体学与分子生物学的关系变得更为密切。

近代晶体学向化学渗透的结果便形成了晶体化学。它的任务在于研究化合物或单质晶体中的原子、离子的分布规律，研究晶体的组成、结构及其物理化学性质之间的联系和晶体结构的变异规律等。利用晶体化学的原理，对晶体进行改性工作，这在晶体材料的应用中有着比较重要的现实意义。

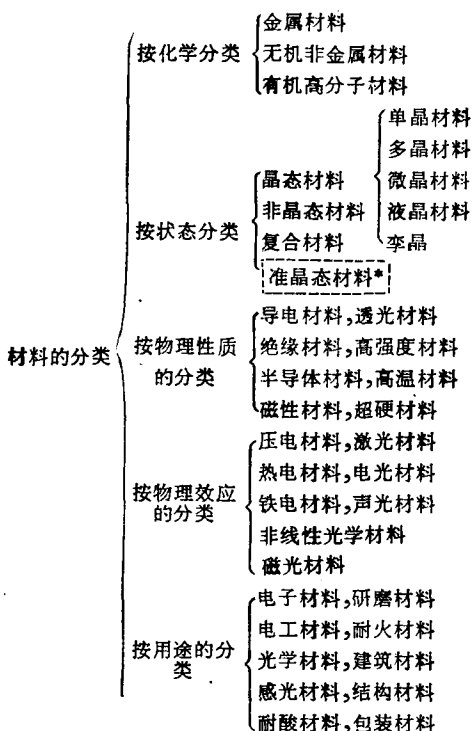
近几十年来，随着近代科学技术的发展，晶体学已成为固体科学的基础，固体物理成了固体理论发展的基础。同时，用晶体制成的各种电、磁、光、热与力等敏感功能器件的应用范围越来越广，各种各样的新功能晶体材料不断涌现，所有这些都促进了晶体物理的向前发展。

晶体的物理性能与其结构缺陷有着密切的关系，晶体结构缺陷的基础是点阵结构，晶体结构缺陷的发生、变化等是以其所在的基质晶体结构为基础的。这些使晶体的某些动态行为(如晶体导电、扩散、生长、强度以及反应性能等)明显地偏离了理想晶态，这就是晶体结构敏感性能的来源与其关键的所在之处。

材料的种类繁多，详细的分类见表 I。任何一种材料，都有其组成、结构、性能及其相互关系，都有其形成的规律，因此，对于任何一种材料都可以采用近代晶体学的观点与方法来加以分析和处理。

关于晶体材料的研制和发展，目前除对现有晶体材料进行工业生产、改性和扩大品种等等之外，在全世界范围内，现在的主要发展方向是，由研制晶体材料扩展到研制非晶态材料；由研制棒状或块状单晶材料逐渐转向研制薄膜晶体材料；由研究完整晶体到逐渐重视研究晶体缺陷；由研究通常的晶格转向研究半导体和金属的超晶格；由简单配比组分、且较易生长的晶体转向多组分、且较难生长的晶体；由研究单一功能晶体转向研究多功能晶体；由研究晶体的体内性质转向研究晶体的表面性质；由研究高对称性晶

表 1 材料的分类



\* 准晶态是近一、两年来利用快冷技术发现的,这一新的发现将对凝聚态物理学发生重大的影响,它将导致对现有的固体量子理论的重新评述。可以预期,在不久的将来,将有可能研制出准晶态材料,从而将导致又一门新兴分支学科的诞生,即准晶态材料与物理。

体转向研究低对称性晶体;在研究范围方面,由无机晶体扩大到一般有机晶体和有机高分子晶体等等。

一般来说,晶体材料属于较为贵重的材料,用量不大,但功能显著。可以肯定地说,近代一切尖端科学技术的发展,在很大程度上取决于晶体材料的种类、性能以及它们是否能适应这些尖端技术不断提出的各种高、精、尖的技术要求。

生物大分子体系的结构、功能和信息,这三者是相互关联的。在本世纪 50 年代逐步建立起了分子生物学,这要归功于生物大



分子(核酸盐、蛋白质等)晶体结构的 X 射线测定结果。

晶体学既是一门比较古老的基础学科,但同时又是一门正在发展中的学科,从经典晶体学发展到近代晶体学。各学科之间相互渗透,相互促进,因而促进了多种学科和技术的全面发展。

本书作者张克从同志多年来从事晶体学教学和晶体生长的科研工作,主编过《晶体生长》(科学出版社,1981年)等书。他是读者熟悉的著者之一。作者为了更好、更快地发展晶体生长和晶体材料等学科,花费了大量的精力和时间,承担本书的编写任务,使本书得与广大读者见面,这是一件非常令人高兴的事。

更值得指出的是,作者在编写的过程中,克服重重困难,努力奋斗,终于在较短时间内完成了这项艰巨的任务,以自己的实际行动为振兴中华作出贡献,这种精神更是令人钦佩的。

吴乾章

一九八五年八月

# 目 录

## 上 册

<b>第一章 晶体与晶体学</b> .....	1
§ 1.1 晶体.....	1
§ 1.2 晶体学.....	4
1.2.1 经典晶体学 .....	4
1.2.2 近代晶体学 .....	6
§ 1.3 晶体材料.....	9
参考文献.....	15
<b>第二章 晶体点阵</b> .....	16
§ 2.1 图案与点阵.....	16
2.1.1 一维图案与直线点阵 .....	16
2.1.2 二维图案与平面点阵 .....	17
2.1.3 晶体结构与空间点阵 .....	19
§ 2.2 方向指数.....	22
2.2.1 平面点阵的阵点直线方向指数 .....	22
2.2.2 空间点阵的阵点直线方向指数 .....	25
§ 2.3 有理指数定律和阵点平面指数.....	28
2.3.1 有理指数定律 .....	28
2.3.2 阵点平面指数 .....	28
2.3.3 三方及六方晶体的四轴坐标系平面指数 .....	30
2.3.4 晶带 .....	32
§ 2.4 倒易点阵.....	35
2.4.1 倒易点阵的定义 .....	35
2.4.2 倒易点阵的两个基本性质 .....	38
2.4.3 倒易矢量在晶体学中的应用 .....	41

参考文献	46
<b>第三章 晶体对称群</b>	<b>47</b>
§ 3.1 群论基础及其有关的基本概念	47
3.1.1 群的基本性质	47
3.1.2 群的乘法表	49
3.1.3 子群	52
3.1.4 循环群	53
3.1.5 同构群和同态群	53
3.1.6 交换群	55
3.1.7 子群 $H$ 的陪集	56
3.1.8 不变子群和因子群	57
3.1.9 群 $G$ 的共轭元素、共轭子群和群类	59
3.1.10 有限群 $G$ 的生殖元素	60
3.1.11 群 $G$ 的直接积	61
§ 3.2 点群	62
3.2.1 宏观对称元素	62
3.2.2 宏观对称元素的组合	66
3.2.3 32 种晶体学点群	70
§ 3.3 平移群	92
3.3.1 空间点阵类型与晶系的关系	93
3.3.2 14 种布喇菲点阵型式	95
§ 3.4 空间群	99
3.4.1 晶体的微观对称元素	99
3.4.2 晶体结构的对称元素组合	103
3.4.3 点群与空间群的同形性	105
3.4.4 推引空间群	106
3.4.5 空间群符号	112
3.4.6 等效点系	113
3.4.7 一些常用技术晶体的空间群	115
参考文献	118
<b>第四章 晶体键合</b>	<b>120</b>
§ 4.1 原子结构	120

4.1.1	原子核外电子的运动状态 .....	120
4.1.2	量子数与轨道 .....	122
4.1.3	电子云的分布 .....	124
4.1.4	原子的电子排布 .....	125
4.1.5	原子的电离能、电子亲和能及电负性 .....	130
§ 4.2	离子键 .....	133
4.2.1	离子键的形成及其晶格能 .....	133
4.2.2	离子半径 .....	136
4.2.3	离子的极化 .....	143
§ 4.3	共价键 .....	146
4.3.1	电子配对法 .....	146
4.3.2	分子轨道法 .....	148
4.3.3	键参数 .....	151
4.3.4	共价键晶体的特点 .....	156
§ 4.4	金属键 .....	157
4.4.1	能带理论的基本要点 .....	158
4.4.2	金属原子半径 .....	161
4.4.3	金属单质晶体的紧密堆积结构 .....	161
§ 4.5	范德瓦耳斯键 .....	164
4.5.1	取向力 .....	164
4.5.2	诱导力 .....	165
4.5.3	色散力 .....	165
4.5.4	范德瓦耳斯半径 .....	166
4.5.5	范德瓦耳斯键与分子晶体的物理化学性质的关系 .....	167
§ 4.6	氢键 .....	168
4.6.1	氢键的键能与键长 .....	169
4.6.2	氢键的类型 .....	170
4.6.3	氢键对晶体性能的影响 .....	172
4.6.4	氘键 .....	173
§ 4.7	中间型(混合型)键 .....	174
4.7.1	离子键与共价键的中间型键 .....	175
4.7.2	共价键与金属键的中间型键 .....	176

§ 4.8 晶体场理论与配位场理论简介	177
参考文献	179
<b>第五章 晶体结构</b>	<b>181</b>
§ 5.1 晶体结构的类型	181
§ 5.2 元素单质的晶体结构	183
5.2.1 金属单质的晶体结构	183
5.2.2 稀有气体的晶体结构	185
5.2.3 非金属单质的晶体结构	186
§ 5.3 无机化合物的晶体结构	189
5.3.1 二元化合物典型的晶体结构	193
5.3.2 多元化合物典型的晶体结构	208
§ 5.4 有机化合物的晶体结构	245
5.4.1 有机分子的键长与键角	245
5.4.2 有机分子的堆积及其对称性问题	247
5.4.3 六次甲基四胺的晶体结构	249
5.4.4 尿素的晶体结构	250
5.4.5 硫酸三甘肽的晶体结构	251
参考文献	255
<b>第六章 晶体外形</b>	<b>256</b>
§ 6.1 晶体的测量与投影	256
6.1.1 晶体的测量	257
6.1.2 晶体的投影	258
§ 6.2 晶体的理想外形	263
6.2.1 晶体的单形	263
6.2.2 47种单形在32种点群中的分布	264
6.2.3 单形的组合——聚形	271
6.2.4 32种点群中聚形举例	274
§ 6.3 实际晶体的生长外形	282
6.3.1 晶体的生长习性	282
6.3.2 晶体生长的二型性	286
6.3.3 类质同象与类质多象	287
6.3.4 双晶	288

6.3.5 物理化学条件对晶体生长外形的影响 .....	295
6.3.6 实际晶体的对称性 .....	298
6.3.7 晶体生长过程中的形态稳定性 .....	299
参考文献 .....	301

## 下 册

<b>第七章</b>	<b>晶体衍射效应及其应用</b>
<b>第八章</b>	<b>晶体缺陷</b>
<b>第九章</b>	<b>晶体生长</b>
<b>第十章</b>	<b>晶体的力学、热学、电学、磁学和声学性质</b>
<b>第十一章</b>	<b>晶体的光学性质</b>
<b>第十二章</b>	<b>晶体材料在新技术中的应用</b>
<b>附录 I</b>	<b>点群及其同形空间群</b>
<b>附录 II</b>	<b>晶体物理坐标轴的定向规则</b>
<b>附录 III</b>	<b>晶体物理性质矩阵表</b>

# 第一章 晶体与晶体学

晶体与非晶体之间的主要差别在于它们是否具有点阵结构。晶体的各种性质,无论是物理、化学方面的性质,或是几何形态方面的性质,都与其内部点阵结构紧密相联系。晶体之所以能成为重要的功能材料,其原因就在于它们具有一些优异的性能。由于近代科学技术的迅速发展,使得作为边缘学科的近代晶体学广泛地向化学、固体物理学、固体电子学、分子生物学等学科渗透,而这种相互渗透的结果不仅促进了各学科本身的进一步发展,而且往往揭示出新的效应,开拓出新的领域,从而推动了整个科学技术的向前发展。

## §1.1 晶 体

人们对晶体的认识是从认识自然界晶体开始的。对晶体的认识经历了一个由感性到理性、由宏观到微观、由现象到本质的过程,这种认识过程是随着人们对自然界认识的不断深入而发展的。

最初,人们认为,凡是具有规则几何外形的天然矿物,均称为晶体,但在今天看来,这个定义显然是不够严谨的。尽管晶体的实际外形是千变万化的,但影响晶体外形的主要因素只有两个方面,即晶体的内部结构与晶体生长的物理化学条件。若将一个外形不规则的晶种放入生长液中,在适宜的条件下,使其自由生长,最终将形成具有规则几何外形的晶体。晶体的这种性质是受其内部结构规律所支配的,晶体规则的几何外形是晶体内部结构规律的外在反映。

X射线衍射的结果表明,一切固体物质,不论其外形及透明度如何,不论是单质还是化合物、是天然的还是人工合成的,只要是

晶体,它的结构基元(原子、离子、分子或络合离子等)都具有长程有序的排列。玻璃、石蜡和沥青等,虽然也都是固体物质,但它们的结构基元仅具有短程有序的排列(即一个结构基元在较小的范围内,与其近邻的几个结构基元间保持着有序的排列),而没有长程有序的排列,这些固体物质均称为非晶体,或称为非晶质体。由于非晶质体不能自发地生长成规则的几何外形,因而非晶质固体又称为无定形体。但晶体与无定形体之间要划分一绝对严格的界限也是困难的,有些物质(如:有机高聚合物等)的性质介于晶体与无定形体之间,其结构基元的排列具有一维或二维近似长程有序,处于这种状态的物质,称为液晶体,或简称液晶。

在实际晶体中,结构基元均按着理想、完整的长程有序的排列是不可能的,而晶体中总是或多或少地存在着不同类型的结构缺陷,因此就形成了长程有序中的无序成分,当然长程有序还是基本的,因此,晶体结构基元的长程有序排列包含着结构缺陷,从而在某些动态行为上会明显地偏离理想晶态。

晶体是由其结构基元在三维空间内按长程有序排列而成的固体物质,因此,按此真实的概念来鉴别物质时可以发现,地球上大部分固体物质都是晶体结构的,不仅在地球上到处都是无机或有机晶体,而且在其他天体上也不断地进行着晶体形成和破坏的演变过程;甚至在整个宇宙中,也广泛地存在着晶体物质;如飞落到地球上的陨石基本上也是由晶体组成的。晶体不仅统摄着无生命世界的物质,而且也存在于有生命的物质中,所以在探索生命起源的研究中,也日益显示其重要作用,如在无数生物的物质中,蛋白质占有显著的特殊地位,“生命是蛋白体的存在方式”,蛋白质是形成动物组织的主要物质。早在 60 年代,我国的科学工作者首次成功地采用人工方法生长出世界上第一块纯净的蛋白质晶体,并出色地测定了它的晶体结构,使得晶体结构的测定工作和生物的活动过程在微观尺度上联系起来,这项成就的取得表明我国在晶体生长等某些科学技术领域已进入了世界先进水平的行列。

晶体中原子的周期性排列,促成晶体具有一些共同的性质:均



匀性,即晶体不同部位的宏观性质相同;各向异性,即在晶体中不同方向上具有不同的物理性质;自限性,即晶体具有自发地形成规则的几何外形的特性;对称性,即晶体在某几个特定方向上所表现出的物理化学性质完全相同以及具有固定熔点等。

晶体与非晶质体在一定的条件下,可以相互转化。如玻璃调整其内部结构基元的排列方式可向晶体转化,称为退玻璃化或晶化。晶体内部结构基元的周期性排列遭到破坏,也可以向非晶质体转化,称为玻璃化或非晶化。含有放射性元素的矿物晶体,由于受到放射性蜕变时所发出的 $\alpha$ 射线的作用,晶体结构遭到破坏,而转化为非晶质矿物。

当晶体内部的结构基元为长程有序的排列,且处于平衡位置时,其内能为最小。对于同一物质的不同凝聚态来说,晶体是最稳定的,因此,晶体玻璃化作用的发生,必然与能量的输入或物质成分的变化相关联,但晶化过程却完全可以自发产生,从而转向更加稳定的晶态。

在三维空间中单晶的内部结构基元处于不间断地长程有序的排列。其中有不少种类的晶体是属于非常重要的特异功能材料。

两个或两个以上的同种单晶(单体),彼此间按一定的对称关系相互结合在一起的晶体,称为孪晶。研究消除孪晶与鉴别孪晶的类型,有益于晶体的应用和对其形成条件的了解。

多晶是由许多取向不同而随机排布的小单晶组成,或者说多晶是由许许多多的晶粒所组成。晶粒间的分界面,称为晶粒间界。多晶具有X射线衍射效应,有固定的熔点,但显现不出晶体的各向异性。多晶的物理性质,不仅取决于所包含晶粒的性质,而且晶粒的大小及其相互间的取向关系也起着重要的作用。

微晶颗粒甚小,其线度数量级约为微米( $\mu\text{m}$ )。如磁记录材料 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉,其颗粒线度约为 $0.1\mu\text{m}$ 。碳黑的颗粒线度相当于几个至几十个晶胞边长的长度,很难观察到它的X射线衍射效应。

液晶是一种具有特定分子结构的有机化合物凝聚体,这类有