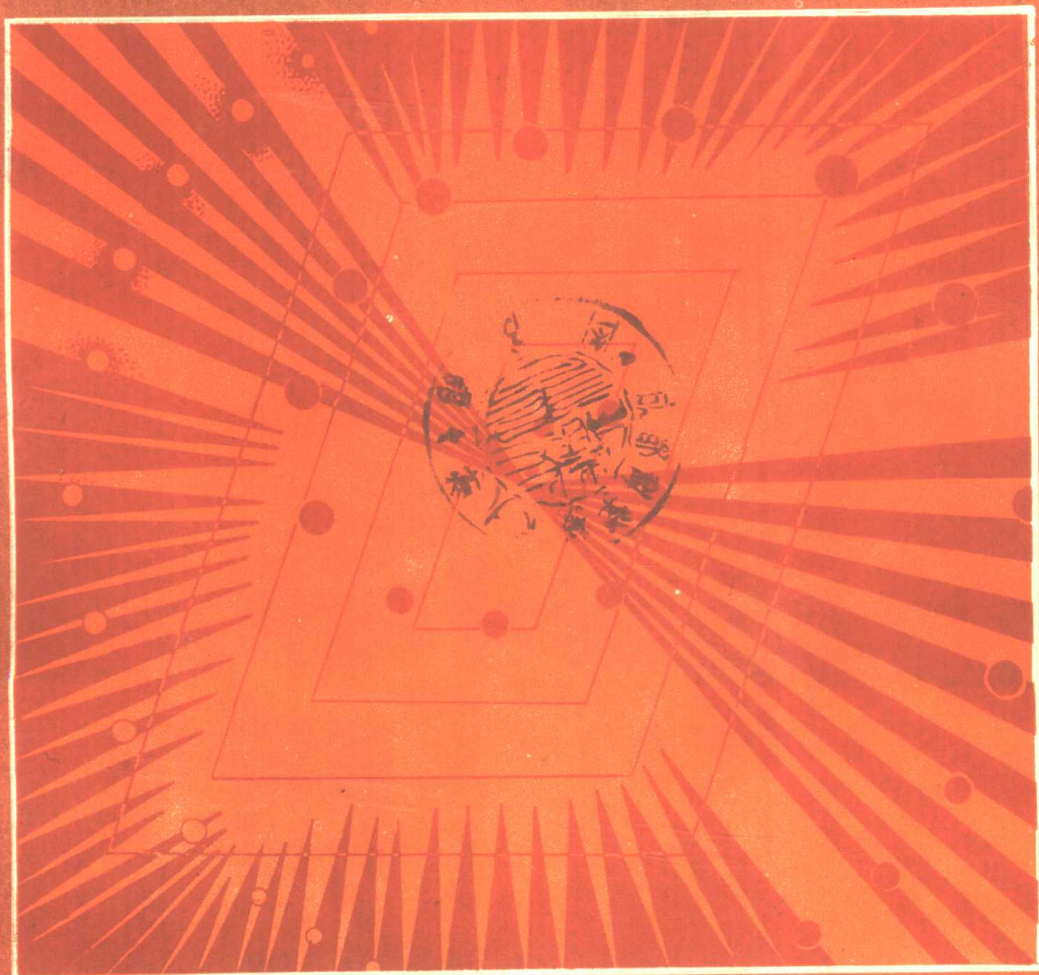


981647

高等学校试用教材

物 相 分 析

武汉工业大学 东 南 大 学
同 济 大 学 哈 尔 滨 建 工 学 院 合 编



2.4
3

武汉工业大学出版社

高等学校试用教材

物 相 分 析

武汉工业大学 东 南 大 学
同 济 大 学 哈 尔 滨 建 工 学 院 合 编

武汉工业大学出版社

鄂新登字 13 号

内 容 提 要

本书叙述了结晶学基础知识,介绍了光学显微镜分析、X 射线衍射分析、热分析、电子显微镜分析、红外光谱分析研究矿物的基本原理和方法以及在无机非金属材料研究中的应用。在内容编排上注意拓宽专业面,结合实际列举了许多分析应用实例,并注意反映了新近的科研成果。

本书可作为高等学校无机非金属材料、混凝土制品、材料科学、硅酸盐工程类的专业教材,也可供从事材料研究与制备的科研、设计部门或厂矿企业的科技人员及有关院校师生参考。

高等学校试用教材

物 相 分 析

武汉工业大学 东南大学
同济大学 哈尔滨建工学院 合编

责任编辑:徐 扬

责任校对:王 体

* * *

武汉工业大学出版社出版发行(武昌珞狮路 14 号)

武汉工业大学出版社核工业部 309 印刷厂印刷

* * *

开本: 787×1092 1/16 印张: 18.5 字数: 406 千字

1994 年 9 月第 1 版 1994 年 9 月第 1 次印刷

印数: 1—4000

ISBN 7-5629-0925-3/TB·S

定价: 12.50 元

前 言

科学技术的迅猛发展与市场经济的激烈竞争,对材料的性能和产品的质量提出了越来越高的要求,促使材料工作者去探求材料组成、结构、生产工艺和性能之间的关系,为原材料选择、工艺改进、材料改性以及研制预定性能的新材料等提供理论依据。材料性能和产品质量与材料的组成和结构是密切相关的,人们要改进材料的性能、提高产品的质量,必须要了解材料内部的组成和结构,“物相分析”就是为研究材料内部的物相组成和结构而设置的一门专业技术基础课。本教材是根据无机非金属材料类专业教材编审委员会制订的“物相分析”教学大纲编写的,供高等学校无机非金属材料、混凝土制品、硅酸盐工程等专业使用;也可作为从事材料研究与测试的科技人员和研究生的参考书。

本教材包括结晶学基础、各种物相分析的方法即光学显微镜分析、X射线衍射分析、热分析、电子显微镜分析及红外光谱分析等近代测试分析技术。在内容编排上注意拓宽专业面,结合实际列举了许多无机非金属材料的实例,并注意反映了新近的科研及测试成果。

本教材由武汉工业大学、东南大学、同济大学、哈尔滨建工学院合作编写。第一章由同济大学冯铭芬教授编写;第二章主要由哈尔滨建工学院巴恒静副教授编写,其中2.5.3、2.5.4及2.7部分由武汉工业大学杨淑珍副教授编写;第三章由东南大学唐修仁教授编写;第四章由武汉工业大学杨淑珍副教授编写;第五章由武汉工业大学王典芬副教授编写;第六章由武汉工业大学陈全讲师编写。全书由武汉工业大学杨淑珍副教授负责组织统稿、整理竣编等工作。

本教材是在上述院校多年来《物相分析》课程的教学基础上,经过多次反复试用修改后完成的。书稿完成后由武汉工业大学岳文海教授、上海科技大学翁臻培教授主审,在整个编写过程中,主审对教材编写的组织、内容、形式等都作了具体指导,并对书稿进行了认真、系统的审阅,提出了许多宝贵的意见。主审和编者所在单位对本教材的出版给予了大力支持。对于所有为本书付出了辛勤劳动的同志,编者借此机会向他们表示衷心的感谢。

由于时间仓促和编者水平所限,书中错误和不当之处在所难免,热忱希望读者予以批评指正。

编者

1993年9月

3A005/05

目 录

1 结晶学基础	(1)
1.1 晶体与非晶质体	(1)
1.1.1 晶体的定义	(1)
1.1.2 晶体的基本性质	(2)
1.1.3 非晶质体	(3)
1.1.4 晶体的投影	(3)
1.2 晶体的宏观对称	(5)
1.2.1 对称的概念	(5)
1.2.2 对称操作及对称要素	(6)
1.2.3 对称要素的极射赤平投影	(10)
1.2.4 对称要素的组合	(11)
1.2.5 32种对称型	(11)
1.2.6 晶体的分类	(14)
1.2.7 对称型的国际符号	(16)
1.3 晶体的定向及晶体学符号	(18)
1.3.1 晶体的定向	(19)
1.3.2 晶面符号	(20)
1.3.3 晶棱和晶带符号	(24)
1.4 晶体的理想形态	(25)
1.4.1 单形	(25)
1.4.2 聚形	(34)
1.4.3 单形符号	(35)
1.5 晶体的内部结构	(35)
1.5.1 晶体结构与空间点阵	(36)
1.5.2 十四种空间格子	(37)
1.5.3 晶胞	(39)
1.5.4 晶体内部结构的对称要素	(40)
1.5.5 空间群	(45)
2 偏光显微镜分析技术	(49)
2.1 晶体光学基础	(49)
2.1.1 光的波动性	(49)
2.1.2 自然光和偏振光	(50)
2.1.3 光的折射与全反射	(50)
2.1.4 光在均质体和非均质体中的传播特点	(52)
2.1.5 光率体	(53)
2.1.6 光性方位	(60)
2.2 偏光显微镜	(61)

2.3	单偏光镜下晶体的光学性质	(63)
2.3.1	晶体的形态	(63)
2.3.2	解理及解理夹角	(63)
2.3.3	矿物的颜色与多色性、吸收性	(65)
2.3.4	矿物的轮廓、贝克线、糙面及突起	(67)
2.4	正交偏光镜间晶体的光学性质	(70)
2.4.1	正交偏光镜的装置及光学特点	(70)
2.4.2	正交偏光镜间矿片的消光现象和消光位	(70)
2.4.3	正交偏光镜间光波的干涉现象	(71)
2.4.4	干涉色及干涉色色谱表	(73)
2.4.5	补色法则及补色器	(76)
2.4.6	正交偏光镜下晶体主要光学性质的观察与测定	(77)
2.5	锥光镜下晶体的光学性质	(82)
2.5.1	锥光镜的装置及特点	(82)
2.5.2	一轴晶干涉图	(83)
2.5.3	二轴晶干涉图	(90)
2.5.4	二轴晶光轴角的测定	(96)
2.6	油浸法	(98)
2.7	矿物颗粒大小及含量的测定	(99)
2.7.1	矿物颗粒直径的测定	(99)
2.7.2	矿物含量的测定	(100)
2.8	透明矿物薄片的系统鉴定	(102)
3	X射线衍射分析技术	(103)
3.1	X射线物理基础	(103)
3.1.1	X射线的本质	(103)
3.1.2	X射线的产生	(104)
3.1.3	X射线谱	(105)
3.1.4	X射线与物质的相互作用	(107)
3.1.5	X射线的探测和防护	(109)
3.2	X射线衍射原理	(110)
3.2.1	晶体对X射线的衍射及布拉格方程	(110)
3.2.2	衍射矢量方程及厄瓦尔德图解	(113)
3.2.3	结构因子与点阵消光法则	(115)
3.2.4	X射线衍射线束的强度	(117)
3.3	X射线衍射方法	(120)
3.4	X射线衍射仪	(124)
3.4.1	X射线光源	(125)
3.4.2	X射线测角仪	(127)
3.4.3	探测与记录系统	(136)
3.4.4	微型电子计算机对衍射仪的运控、测量和数据处理	(139)
3.4.5	实验与测量方法	(142)
3.5	粉晶X射线物相分析	(146)

3.5.1	粉晶 X 射线定性相分析	(146)
3.5.2	X 射线定量相分析	(156)
3.6	粉晶法衍射线的指标化	(173)
3.7	晶面取向度的测定	(175)
3.8	晶体结晶度的测定	(176)
4	热分析技术	(181)
4.1	差热分析	(181)
4.1.1	差热分析的基本原理	(181)
4.1.2	差热分析曲线	(184)
4.1.3	差热分析的应用	(191)
4.2	差示扫描量热分析	(194)
4.2.1	差示扫描量热分析的原理	(194)
4.2.2	差示扫描量热曲线	(196)
4.2.3	差示扫描量热法的温度和能量校正	(196)
4.2.4	差示扫描量热分析的应用	(198)
4.3	热重分析	(203)
4.3.1	热重分析的原理与仪器	(203)
4.3.2	热重曲线	(204)
4.3.3	影响热重曲线的因素	(205)
4.3.4	热重分析的应用	(208)
4.4	热膨胀法	(209)
4.4.1	热膨胀法的基本原理	(209)
4.4.2	热膨胀仪及实验方法	(209)
4.4.3	热膨胀法的应用	(210)
4.5	综合热分析法	(211)
4.5.1	综合热分析法概论	(211)
4.5.2	综合热分析法的应用	(212)
5	电子显微镜	(216)
5.1	概述	(216)
5.1.1	电镜发展简史	(216)
5.1.2	电镜的分类	(217)
5.1.3	电子与样品的相互作用	(217)
5.2	透射电镜	(218)
5.2.1	电子光学基础	(218)
5.2.2	透射电镜的构造与成像原理	(224)
5.2.3	电子衍射花样及简单标定方法	(230)
5.2.4	透射电镜在建筑材料研究中的应用	(236)
5.3	扫描电镜 SEM	(243)
5.3.1	扫描电镜的结构与成像原理	(243)
5.3.2	扫描电镜的分辨率与放大倍数	(244)
5.3.3	二次电子和背散射电子的检测及其图像	(245)
5.3.4	扫描电镜在建筑材料研究中的应用	(246)

5.4 电镜分析对样品的要求	(250)
5.4.1 透射电镜对样品的要求	(250)
5.4.2 扫描电镜对样品的要求	(251)
6 红外光谱	(253)
6.1 红外光谱的基本原理	(253)
6.1.1 红外光与红外光谱	(253)
6.1.2 分子内部的能级	(254)
6.1.3 分子的振动光谱	(255)
6.1.4 分子的基本振动类型	(256)
6.1.5 振动吸收的特征	(257)
6.2 红外分光光度计的构造及工作原理	(258)
6.2.1 红外分光光度计的种类及工作原理	(258)
6.2.2 红外分光光度计的组成	(260)
6.2.3 红外光谱实验技术	(261)
6.3 红外光谱的基本分析方法	(262)
6.3.1 定性分析	(262)
6.3.2 定量分析	(265)
6.4 红外光谱法在无机非金属材料研究中的应用	(268)
6.4.1 胶凝材料的红外光谱研究	(268)
6.4.2 陶瓷及其原料的红外光谱研究	(278)
6.4.3 玻璃的红外光谱研究	(281)
参考文献	(283)
附录1 角因数 $\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$	(284)
附录2 某些物质的特征温度 ^①	(285)
附录3 计算温度因子的数据(做为 x 的函数 $\Phi(x)$ 值)	(286)
附录4 德拜函数 $\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$ 数值	(286)
附录5 德拜-瓦伦温度因子 $e^{-2\sin^2 \theta / \lambda^2} = e^{-M}$	(287)

1 结晶学基础

1.1 晶体与非晶质体

本节主要阐明晶体的基本概念,晶体内部结构的共同特点——空间格子规律以及由此而得出一切晶体所共有的基本性质。此外,也阐明非晶质体的概念。

1.1.1 晶体的定义

人们认识晶体,是从外部形态的观察开始的,如图 1-1 所示的石英、食盐、方解石等,它们都具有独特的多面体外形。人们起先就将这种天然生成的而不是人为磨削的规则几何外形的固体,称之为晶体。然而,对晶体的这种认识,并没有抓住它最本质的特点,因为作为晶体,规则的几何外形并不是它的必要条件。例如盐湖中产出的食盐(NaCl),有立方体的,也有不规则形状的,它们之间,除在形态上有差异外,其它所有一切性质,如密度、硬度等都是完全相同的。而且,实践证明,如果将不规则外形的食盐颗粒,投放到 NaCl 过饱和的溶液中,让它有充分的空间去生长,最终也同样能长成立方体形态。由此可见,多面体外形并不能体现晶体的实质,它只是晶体内部某种本质因素所具有的规律性在外表上的一种反映而已。

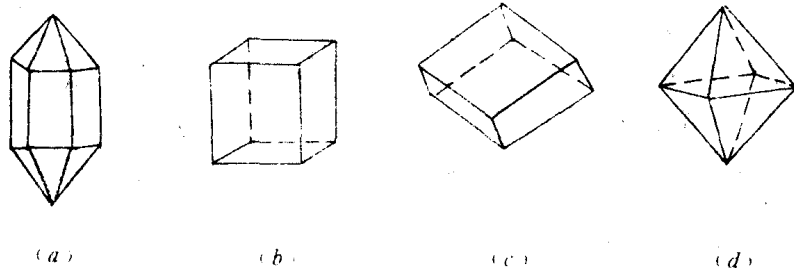


图 1-1 晶体的外形

(a) 石英; (b) 食盐; (c) 方解石; (d) 磁铁矿

有关晶体本质问题,直到本世纪初应用 X 射线对晶体结构进行研究后,才真正弄清楚。

原来,在一切晶体中,组成它们的物质之质点(原子、离子、离子团或分子)在空间都是按格子构造规律分布的,例如在食盐晶体中就可明显地看出这种规律性。

图 1-2(a)为食盐晶体的结构图,图 1-2(b)是在其结构中割取的一个能代表整个结构规律的最小单位(晶胞)。在图中,大球代表氯离子(Cl^-),小球代表钠离子(Na^+)。可以看出,这些离子在空间不同的方向上,各自都是按着一定间隔重复出现的。例如沿着立方体的三条棱边方向, Na^+ 离子与 Cl^- 离子各自都是每隔 $5.628 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$)的距离重复出现一次。而沿着二条棱边交角的角平分线方向,则各自都每隔 $3.978 \text{ \AA}$ 重复一次。在其它方向上,情况也都类似,只不过各自重复的间隔大小不同罢了。如果用不同的符号,例如用点与圈分别代表 Na^+ 离子和 Cl^- 子的中心点,并用直线将它们连接起来,那么显然可以得出一个格子状的

图形来。图 1-2(c)就是这个图形的最小单位(结晶格子)。实践证明,不论外部形态是否规则,所有的食盐,其结构中的质点都是作这样的立方格子排列的,食盐之所以能够成为立方体规则外形,正是受这种格子构造规律性所制约的必然结果。

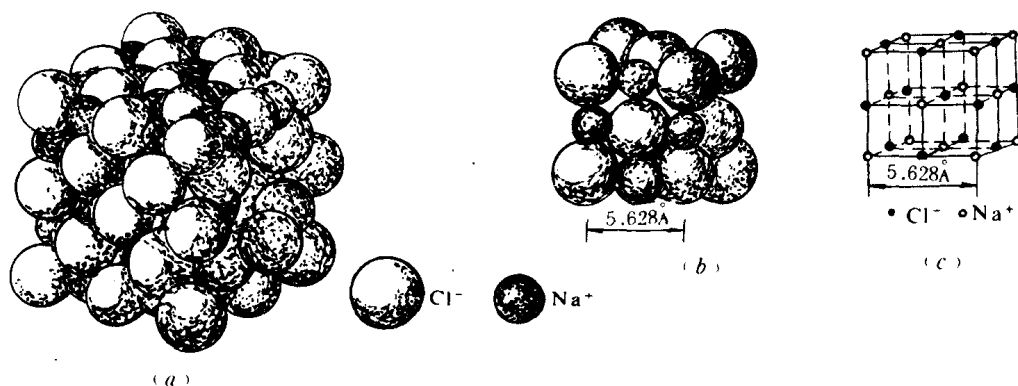


图 1-2 食盐的晶体结构

对于其它任何一种晶体而言,情况都是类同的,即不论它们的外形是否规则,其内部质点在三维空间都有规则地成周期性重复排列而构成格子状构造,这是毫无例外地为一切晶体所共有的性质。所不同的仅仅是,不同的晶体,其质点的种类、排列的方式和间隔都不相同。例如 MgO 晶体,组成它的内部质点是 Mg^{2+} 和 O^{2-} 离子,如果把图 1-2 中的大球看成是 O^{2-} 离子,小球看成是 Mg^{2+} 离子,那么,图 1-2 所示的结构也就成了 MgO 的晶体结构,亦即 MgO 内部质点排列的规律与 NaCl 结构相同。但它沿立方体棱边方向重复周期是 $4.203 \text{ \AA}$,这就与 NaCl 结构不同了。再如方解石 CaCO_3 。它的晶体结构相当于把 NaCl 的结构沿立方体中的一条对角线方向压扁到棱交角为 $101^\circ 55'$ 的程度,并以 Ca^{2+} 离子取代 Na^+ 离子的位置,以 CO_3^{2-} 离子取代 Cl^- 离子的位置而成(图 1-3)。此时,沿着棱面体棱的方向, Ca^{2+} 离子和 CO_3^{2-} 离子交替排列,而重复周期则为 $6.41 \text{ \AA}$ 。至于其它的晶体,如正长石 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 、高岭石 $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})$,等等,它们所包含的质点种类更多,结构的具体形式也复杂得多。但是,任何一个晶体,不管它的结构有多么复杂,其质点总是保持着在三维空间成周期性重复的规则排列。晶体这一特点,反映了晶体与其它状态物体之间的根本区别。所以,晶体的完整定义应当是:晶体是内部质点在三维空间呈周期性重复排列的固体。或者概括地说:晶体是具有格子状构造的固体。

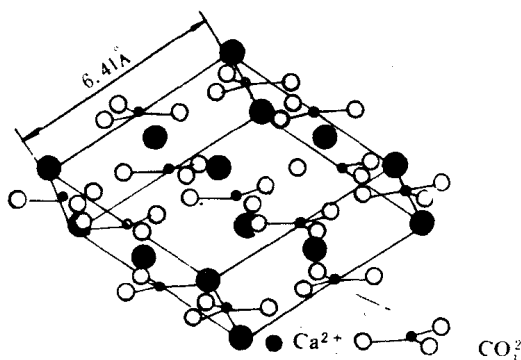


图 1-3 CaCO_3 晶体结构

1.1.2 晶体的基本性质

晶体是具有格子状构造的固体,因此,晶体也就具备了为其所共有的、由格子状构造所决定的基本性质,主要可分以下四种。

1. 自限性

晶体在适当的条件下可以自发地形成几何多面体的外形。晶体多为平的晶面所包围,晶

面相交成直的晶棱,晶棱又可会聚成尖的角顶。

晶体的多面体形态,是其格子构造在外形上的直接反映,因此晶面、晶棱与角顶分别与格子构造中的面网、行列及结点相对应。

2. 均一性与异向性

由于周期性重复排列的规律,晶体中的任何一部分,在结构上是相同的,因而由结构所决定的一切性质都是一样的。这就是说,不论从晶体上哪个部位割取下来的部分,它们的各种性质都是相同的,这就是晶体的均一性。

然而同一晶体,在不同方向上,由于质点排列一般是不同的,因而晶体的性质也不相同。也就是说,晶体的性质随方向而异,这就叫做晶体的异向性。蓝晶石矿物平行于 c 轴方向与垂直于 c 轴方向的硬度截然不同便是一例。

3. 对称性

晶体虽具有异向性,但并不排斥在某些特定方向上具有相同的性质。由于晶体的结构是质点在空间作周期性的无限重复排列而成的,那么,在晶体结构的几个方向上,就可能出现相同的行列和面网,因而在晶体的外形上,也常有相同的晶面、晶棱和角顶重复出现。这种相同的性质在不同的方向或位置上作有规律地重复,就是对称性。

4. 最小内能和最大稳定性

晶体的这一性质是指,在相同的热力学条件下,较之于同种化学成分的气体、液体及非晶质体,以晶体的内能为最小。这是因为规则排列质点间的引力和斥力达到平衡、质点处于平衡位置之故。从晶体熔融时要吸热、熔体结晶时会放热可以得到证明。又由于晶体结构中各质点是按同一方式排列的,破坏晶体各部分需要同样的温度,因此晶体具有一定的熔点。

晶体的稳定性是晶体具有最小内能必然的结果。无论是气体、液体还是非晶质体,由于它们不具格子构造,内部的质点一般说来都未达到平衡位置,因此当质点趋向规则排列而达平衡位置,亦即向结晶态转化时,必定放出多余的能量。所以,相对来说,晶体具有最大稳定性。

1.1.3 非晶质体

非晶质体与晶体存在着本质的区别。虽然非晶质体也呈固体状态存在,但其内部质点在三维空间不成周期性重复排列而是作杂乱无章分布(图 1-4(b))。因此,非晶质体不可能遵循为晶体所共同具有的格子状构造规律,它也不可能具有为晶体所共有的那些基本性质。表现在外形上,它在任何条件下都不可能自发地成长为规则的几何多面体、不具对称性;在内部结构上,其各部分之间,仅仅在统计意义上是均一的,在不同方向上的性质是同一的。所以,非晶质体在外部性质上是一种无定形的凝固态物体,在内部性质上则是统计上均一的各向同性体。

1.1.4 晶体的投影

投影是指在平面上表现立体图形的方法。由于用平面的图形来表示晶体中的点、线、面

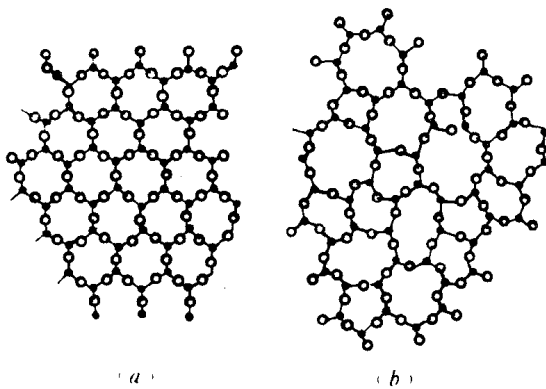


图 1-4 晶体(a)与非晶质体(b)构造的差异

在空间的位置较为方便,所以有必要介绍晶体投影的方法。这里重点介绍极射赤平投影。

如图 1-5,取任一点 O 为投影中心,以一定的半径作一个球,称为投影球。过球心作一平面 Q ,称为投影面(亦称赤道平面);投影面与投影球相交的圆称基圆(相当于地球的赤道,亦称大圆);垂直于投影面的直径 NS 称投影轴;投影轴的两个端点 N 和 S ,即投影球的北极和南极,分别称为上目测点和下目测点。由于目测点在南北极,投影落在赤道平面上,故称为极射赤平投影。投影分以下两个步骤。

1. 作球面投影

如图 1-6,想象将晶体置于投影球中,使晶体的中心与投影球的中心重合。自投影球中心点引每一晶面的法线,并延长使之与球面相交,其交点称为相应晶面的极点,这些极点便是各晶面的球面投影点。例如图 1-6 中的极点 a, b, c, d, e, f, g, h 分别为晶面 A, B, C, D, E, F, G, H 的球面投影点。显然,球面上极点的分布,相应地显示出晶面在晶体上的空间分布。

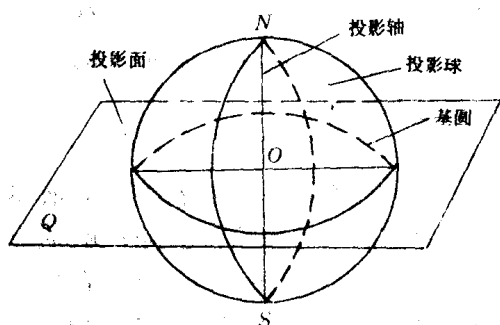


图 1-5 晶体投影的基本要素

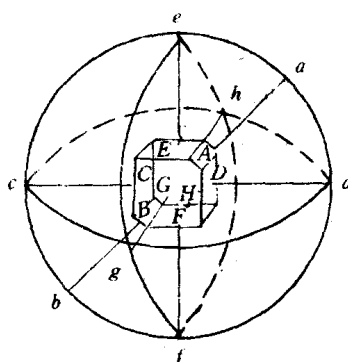


图 1-6 晶体的球面投影

晶体的球面投影图,由于投影点位于球面上,是一个立体图形,实际应用时仍不方便,因而还需要进一步转换成在平面上的投影。

2. 作极射赤平投影

为了把球面上的投影进一步转换为在赤道平面的投影,以南极 S 为目测点,由 S 向球

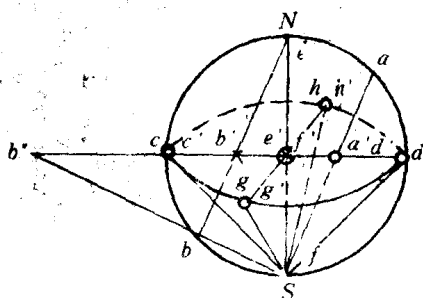


图 1-7 球面投影与极射赤平投影的关系

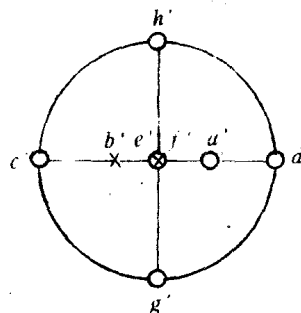


图 1-8 晶面的极射赤平投影

面上的极点作连线,连线与赤道平面的交点即为极点的极射赤平投影点。图 1-7 表示了由球面投影到极射赤平投影的转换。图 1-8 给出了晶面的极射赤平投影图。

应当指出,如果晶面的极点位于下半球,若仍以 S 为目测点时,则晶面的极射赤平投影点必位于基圆外(如晶面 B 之投影点 b')很不方便。因此,在这种情况下,则以 N 为目测点,此时晶面 B 之投影点 b' 就位于基圆内。为了区别上、下半球极点的投影,在极射赤平投影图中,以 $\bigcirc$ 表示上半球极点(即晶面)的投影, $\otimes$ 表示下半球极点(即晶面)的投影。

从图 1-8 结合图 1-6 可以看出:晶体上水平晶面的投影点位于基圆的中心(如 E 、 F 晶面的投影点 e' 、 f');直立晶面的投影点位于基圆上(如晶面 C 、 D 、 G 、 H 的投影点 c' 、 d' 、 g' 、 h');倾斜晶面的投影点位于基圆内(如晶面 A 、 B 的投影点 a' 、 b'),倾斜度愈近水平,其投影点距基圆中心愈近。

1.2 晶体的宏观对称

晶体突出的一个性质是它的对称性。晶体的对称是由它的内部格子构造的对称所决定的,所以一切晶体都是对称的。不过,不同晶体之间的对称往往又有差异,这表现在它们所具有的对称要素有所不同,并因而构成不同的对称型。因此,根据晶体对称的差异可以对晶体进行分类,即划分成晶族和晶系。

1.2.1 对称的概念

对称是指物体相同部分作有规律的重复。对称在自然界以及在日常生活中是一种十分普遍的现象。例如蝴蝶、花朵、动物的形体以及人为的许多建筑物都常呈对称的图形。

对称的图形必须由两个以上的相同部分组成,但是只具有相同的部分还不一定是对称的图形。如图 1-9 是由两个全等三角形组成,但并不是对称图形。因此,对称的图形还必须符合另一条件,那就是这些相同的部分,必须通过一定的操作(如反映、旋转、反伸)后可以作有规律的重复。如图 1-10 蝴蝶的两个相同的部分,可以通过垂直且平分它的镜面反映,彼此重合。这就好象是在蝴蝶的左右两边之间假想有一面镜子,通过它的反映,左边在镜中的影子(即镜像)恰好与右边蝴蝶的实体重合,而右边的影子则恰好与左边蝴蝶实体重合,亦即两者发生重复,这就是一种对称。

图 1-11 所示的花朵,则具有另一种形式的对称。它的六片花冠就可看作六个相同部分,如以花柄为轴,依次旋转 60° 、 120° 、 180° 、 240° 、 300° 、 360° 等角度,各个相同部分之间就能有规律地发生重复。

所以说对称是指物体相同部分作有规律的重复。

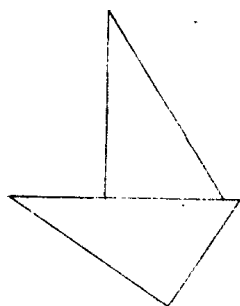


图 1-9 不对称的图形



图 1-10 蝴蝶的对称

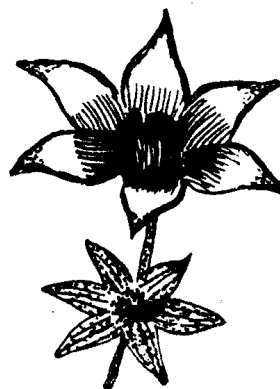


图 1-11 对称的花冠

晶体上相同的晶面、晶棱及角顶皆作有规律的排列,因此晶体具有对称性。但晶体的对称不同于动、植物及其它物体的对称,它是内部构造的反映,是由规律的格子构造所决定的,只有符合格子构造的对称才能在晶体外形上表现出来,因此晶体的对称是有限的,在其外形共有 32 种对称型。

1.2.2 对称操作及对称要素

研究晶体的对称,必须首先确定晶体相同部分排列的规律性。为此,可对晶体进行一定的操作(如反映、旋转等),以观察相同部分(晶面、晶棱或角顶)是否按一定的规律重复出现或重合。使相同部分得以重复出现或相重合所进行的操作,称为对称操作。有时只要进行一种操作(单纯的旋转或反映)就能使晶体上相同部分重复出现或重合,这是一种简单的对称操作;有时则需要连续进行两种不同的操作(如旋转加反伸或反映),这是一种复杂的对称操作。

在进行对称操作时,需要借助于一些假想的辅助几何要素(平面、直线或点)。如对一平面(假想通过晶体中心的平面)反映,或绕一根直线(假想过晶体中心的直线)旋转等。进行对称操作时所引用的几何要素,称为对称要素。

不同的晶体,由于其对称程度不同,所以具体表现为对称要素的种类及其数目不同。在晶体外形对称中可能存在的对称要素及相应的对称操作如下:

1. 对称面(P)——相应的对称操作是对平面的反映

对称面是一个过晶体中心假想的平面,它能把晶体分成互为镜像反映关系的两个相等部分。

图 1-12(a)中, P_1 和 P_2 平面(与纸面垂直)是对称面,因为它能把图形 $ABCD$ 平分成为两个互为镜像反映关系的相等部分;但图 1-12(b)中的 AD 平面不是对称面,因为它虽能把图形 $ABCD$ 平分成为两个相等的部分($\triangle ACD \cong \triangle DBA$),但这两部分并不是互为镜像反映关系,与 $\triangle ACD$ 成镜像反映关系的并不是 $\triangle DBA$ 而是 $\triangle AC'D$ 。检验这种关系最简单的办法是,看两相同部分上对应点的连线是否与对称面垂直等距,如果垂直等距,就是反映关系。

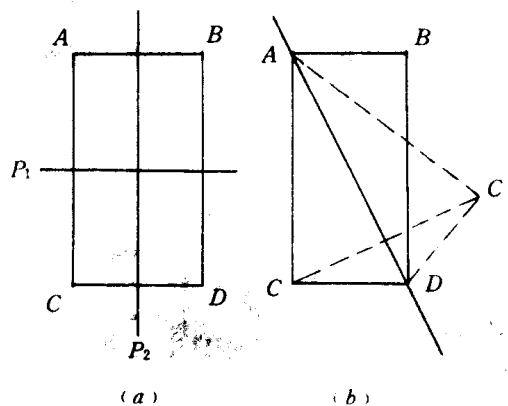


图 1-12 P_1 和 P_2 为对称面, AD 为非对称面

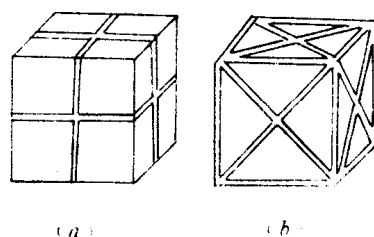


图 1-13 立方体的 9 个对称面

- (a) 与坐标面平行的 3 个对称面,它们分别垂直平分晶面和晶棱;
- (b) 与坐标面交叉的 6 个对称面,它们分别平分晶面和包含一对棱

晶体上如有对称面存在时,它必定通过晶体的几何中心并垂直平分某些晶面、晶棱或包含某些晶棱(图 1-13)。

对称面以符号 P 表示,在晶体中可以没有对称面,也可以有若干个,最多可达 9 个。在描述中一般把对称面的数目写在 P 的前面,如立方体有 9 个对称面则写作 $9P$ (见图 1-13)。

2. 对称轴(L)——相应的对称操作是围绕直线的旋转

对称轴是一根过晶体中心的假想直线,晶体绕此直线旋转一定角度后,可使相同部分(晶面、晶棱或角顶)重复。旋转一周重复的次数称为轴次(n)。重复时所旋转的最小角度称为基转角(α)。两者之间的关系为: $n=360^\circ/\alpha$ 。

对称轴以符号 L 表示,轴次写在它的右上角,如 L^n 。晶体外形上可能出现的对称轴如表 1-1 所列。

表 1-1 对称轴的种类

名 称	符 号	基转角(α)	轴次(n)	作图符号
一次对称轴	L^1	360°	1	
二次对称轴	L^2	180°	2	●
三次对称轴	L^3	120°	3	▲
四次对称轴	L^4	90°	4	■
六次对称轴	L^6	60°	6	⬢

一次对称轴 L^1 无实际意义,因为任何晶体围绕任何直线旋转 360° 都可以恢复原状,在研究晶体对称时, L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^6 则很重要。轴次高于 2 的对称轴称为高次轴。

图 1-14 为晶体中对称轴 L^2 、 L^3 、 L^4 和 L^6 的实例。

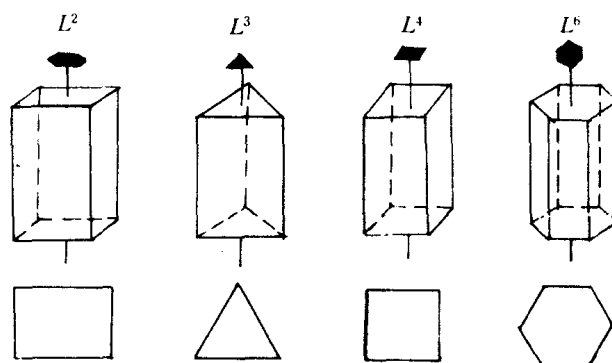


图 1-14 晶体中的各种对称轴

晶体中如有对称轴存在,其可能位置是通过晶体的几何中心,并为某两个平行面中心、某两个相对棱中点或某两个角顶的连线;晶体中如无对称中心,则可能是某一晶面的中心、晶棱的中点以及角顶三者中任意两者之间的连线。

晶体中只可能出现轴次为一次、二次、三次、四次和六次对称轴,不可能存在五次以及高于六次的对称轴,这就是晶体的对称定律。晶体对称定律所以成立是由空间格子构造规律决定的,在空间格子构造中,垂直对称轴一定有面网存在,而且只有按 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^6 五种对称轴的对称要求排布的结点所构成的面网的网孔,才能不留间隙地排满整个平面(图 1-15 中的 a 、 b 、 c 、 d 、 f)。除此之外的任意轴次,其所对应的面网的网孔,都不能无间隙地排满整个

平面(图 1-15 中的 e, g, h); 而且这样的网孔, 在平行的行列上结点间距也不相等(图 1-15 中的 i, j, k), 显然这是不符合空间格子理论的。所以在晶体中不可能存在五次及高于六次的对称轴。

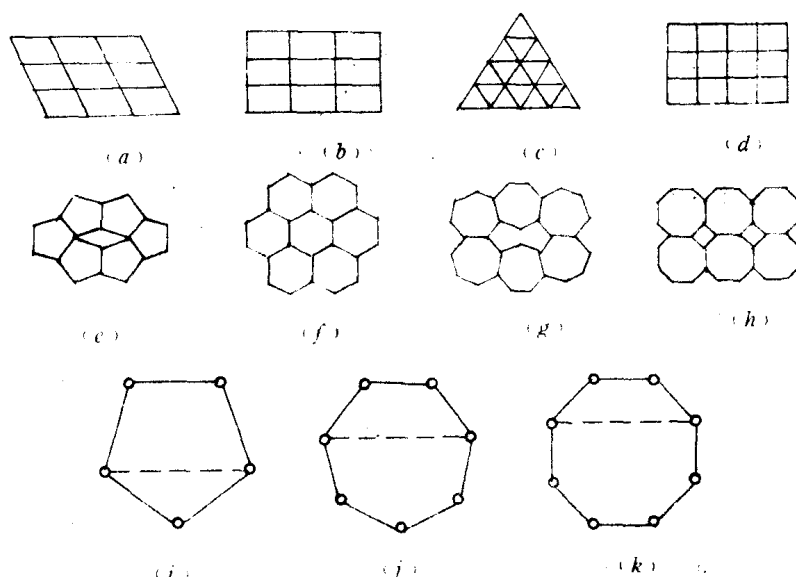


图 1-15

(a)、(b)、(c)、(d)、(f)符合格子构造规律的网孔;

(e)、(g)、(h)不符合格子构造规律的网孔;

(i)、(j)、(k)平行的行列上结点距离不等

3. 对称中心(C)——相应的对称操作是对一个定点的反伸(倒反)

对称中心是晶体内一个假想的点, 过此点作任意直线, 则在此直线上距对称中心等距离的两端上必定可以出现晶体的相同部分(面、棱或角)。

如图 1-16 所示, 过对称中心 O 点与 A, B, C 三点作连线, 再由 O 点反向延伸等距离, 必然找到其对应点 A', B', C' 点。由此关系可知, 具有对称中心的晶体, 每一个晶面必有另一个相等的晶面与它平行反向。如图 1-16 中的 ABC 与 $A'B'C'$ 、 $AB'C'$ 与 $A'BC$ 、 ABC' 与 $A'B'C$ 、 $AB'C$ 与 $A'BC'$ 均为两两相等而反向平行的二晶面。据此, 把晶体任一晶面平放以后, 看上面是否有形状相同, 大小相等而又与它平行反向的晶面存在, 就可以很容易地确定晶体有无对称中心的存在。

对称中心以字母 C 来表示。晶体的对称中心, 就是晶体的几何中心, 数目只可能有一个, 但晶体的几何中心不一定是对称中心, 因此, 晶体也可以没有对称中心。

4. 旋转反伸轴(L_i)又称倒转轴——相应的对称操作是围绕一根直线的旋转和对此直线上的一个点反伸(倒反)的复合操作

旋转反伸轴是一根过晶体中心假想的直线, 当晶体围绕此直线旋转一定角度后, 再继之对此直线上的一个点反伸(倒反), 方能使晶体相同部分重复。

如图 1-17 所示, 欲使四方四面体 $ABCD$ 中晶面 ABC 与 CDB 重复, 可想象地将晶体绕轴线 LL' 顺时针旋转 90° , 此时 ABC 晶面已处于 $A'B'C'$ 的位置, 之后, 再通过 LL' 上一点 O 的反伸, $A'B'C'$ (实际是 ABC) 面才与(未转动时的) CDB 面重复。同样, 经过 O 点的反伸, $A'C'D'$ 面与 CBA 面, $A'B'D'$ 面与 CDA 面, $B'C'D'$ 面与 DAB 面重复, 整个晶体重复了原来的

四方四面体的形态即晶体复原。由于旋转时的基转角为 90° , 故 LL' 称为四次旋转反伸轴, 记作 L_4^4 。

与对称轴的情况一样, 旋转反伸轴也只可能有 L_2^1 、 L_2^2 、 L_3^3 、 L_4^4 和 L_6^6 。

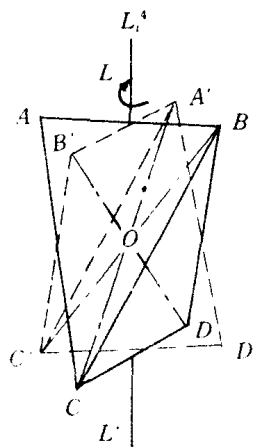
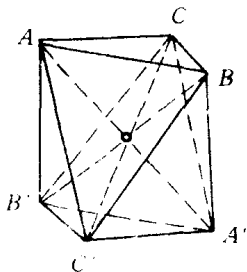


图 1-16 由对称中心联系起来的呈反向平行的相等晶面 图 1-17 四次旋转反伸轴

对于 L_4^4 来说, 因为是绕轴旋转 360° 后 (等于晶体未旋转) 再凭借轴上一点的反伸而使晶体相同的部分重复, 实际上与单独的反伸操作相当 (图 1-18(a))。所以, L_4^4 与对称中心是等效的, 即 $L_4^4 = C$ 。同样由于相互间的等效关系, 还可得出: $L_2^2 = P_\perp$ ($\perp$ 代表该晶面与 L_2^2 垂直); $L_3^3 = L_3^3 + C$; $L_6^6 = L_3^3 + P_\perp$ 。这些关系可从图 1-18 得到解释。

一般常用的旋转反伸轴为 L_2^1 、 L_3^3 和 L_6^6 , 在作图中分别以 $\triangle$ 、 $\square$ 、 $\circ$ 表示。

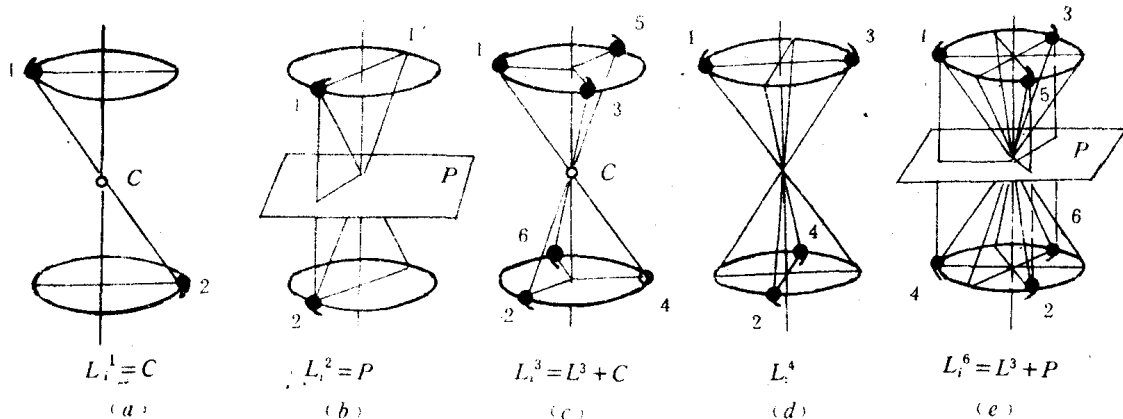


图 1-18 旋转反伸轴的图解

5. 旋转反映轴 (L_i^s) —— 其中以 s 表示反映, n 为轴次 (或用 L_n^s 表示, n 代表它所包含的简单对称轴的轴次, $2n$ 为其本身的轴次), 相应的对称操作为旋转加反映的复合操作。

旋转反映轴亦是一根过晶体中心假想的直线, 当晶体围绕它旋转一定角度后, 并对垂直于它的一个平面进行反映, 可使晶体的相同部分 (面、棱或角) 重复。

旋转反映轴有 L_2^1 、 L_2^2 、 L_3^3 、 L_4^4 (L_4^2)、 L_6^3 (L_6^3)。它们相应的基转角分别为 360° 、 180° 、 120° 、 90° 、 60° 。

L_4^4 旋转 360° 后反映, 等于单纯的反映 (图 1-19(a))。因此 $L_4^4 = P$ 。同理, 根据旋转反映轴的图解 (图 1-19) 可得出 $L_2^2 = C$, $L_3^3 = L_3^3 + P$, $L_6^6 = L_3^3 + C$ 。