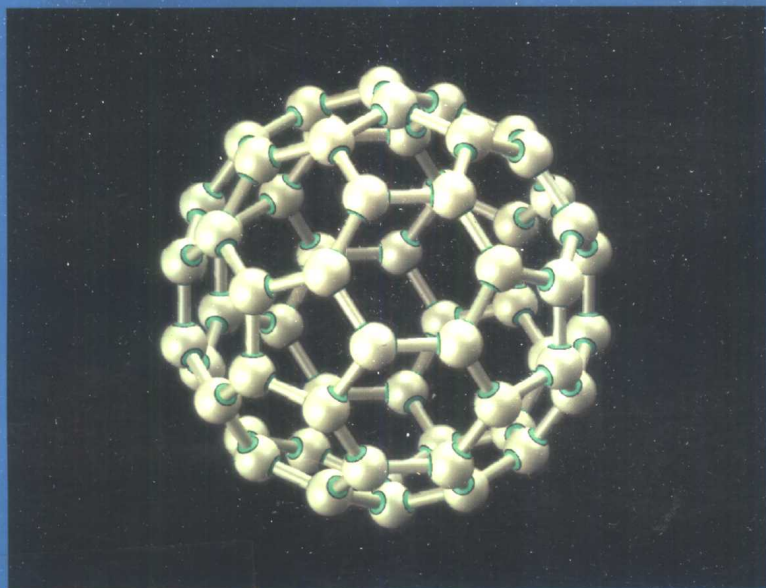


CAILIAO JIEGOU YU XINGNENG

材料结构与性能

李宗全 陈湘明 编著



浙江大學出版社

内 容 简 介

《材料结构与性能》是为了适应现代科学技术对培养材料科学人才的高要求而撰写的。第一、二、三章介绍了有关材料结构和性能的基础知识,以后几章分别介绍了形状记忆合金、贮氢材料、纳米材料、非晶合金、准晶材料的力学性质、介电性能、铁电性能等有关内容。

全书以材料结构为基础,介绍了材料的性能、结构与性能的关系,以及最近一二十年来材料研究的新成果、新概念。

本书可作材料科学、材料物理等有关专业基础课的教材和参考书,也可供材料领域科研人员、工程技术人员、教师和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料结构与性能 / 李宗全, 陈湘明编著. —杭州: 浙江大学出版社, 2001. 7

ISBN 7-308-02673-6

I. 材... II. 李... III. 工程材料—结构性能—研究 IV. TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 13129 号

责任编辑 傅百荣

封面设计 张作梅

出版发行 浙江大学出版社

(杭州浙大路 38 号 邮政编码 310027)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

(E-mail: zupress@mail.hz.zj.cn)

排 版 浙江大学出版社电脑排版中心

印 刷 浙江大学印刷厂

开 本 787mm×1092mm 16 开

印 张 12

字 数 307 千字

版 印 次 2001 年 7 月第 1 版 2001 年 7 月第 1 次印刷

印 数 0001—1000

书 号 ISBN 7-308-02673-6/TB·015

定 价 18.00 元

前 言

材料在人类社会的发展中始终起着重要的作用。到了高科技时代的今天,材料成了三大支柱产业之一,其重要性就更加明显了。材料科学包括了材料的制备和加工、材料理论、材料的结构及其表征、材料的性能等几个方面,它们之间相互联系、相互影响,成为一个有机的整体。但对实际应用和材料科学的发展来讲,材料的结构和性能成了材料科学的中心。改进材料的微结构是改进材料性能、开发新材料的有效途径。因此,高性能新材料的问世,总是和新型结构的发现和大规模制备新结构材料方法的发明联系在一起的。近一二十年来,材料科学取得了很大的进展,一批新型材料相继出现,比如非晶态合金、形状记忆合金、新型贮氢合金、团簇(特别是 C_{60})、纳米材料、人工超晶格材料、准晶、高温超导体等等的成功制备,不仅为材料家族增添了新成员,也极大地丰富了材料物理、材料微结构的内容,开拓了材料学科的新领域。

特别值得一提的是,近年来在理论研究基础上成功地制备了人工合成超硬材料 $\beta-C_3N_4$,打破了过去主要靠经验研制新材料的格局,为研究新材料开拓了一条新路。

正是由于材料的微结构与材料性质的密切关系和对材料学科的重要性,两年前浙江大学材料系决定开设《材料的结构与性能》这门新课。我们根据系领导对本课程提出的基本要求,结合材料系的主要研究领域选择了有关专题,努力做到既介绍材料结构和性能的基础知识,又介绍材料科学近一二十年出现的有关材料结构、性能的最新成果、新概念、新知识,以期开阔读者的眼界,引导读者立足基础知识,着眼于新型高性能材料,从而为开拓新材料打下基础。

本教材引用了大批材料科学工作者的研究成果,可以说没有他们的辛勤劳动就不可能有材料科学的今天,也就不可能有本教材的问世。由于篇幅有限,不能将所有参考文献都列举出来。我们对原文献的作者,包括那些未在参考文献中列举出来的文献作者表示衷心的感谢。

本教材第一至第九章由李宗全撰写,第十章、十一章由陈湘明撰写。

材料结构类型、种类繁多,性能千差万别,取舍之间难免有不当之处;加之编写水平有限,遗漏、不当、错误之处难免发生,望读者提出宝贵意见,以便改正。

编著者
2001年5月

目 录

第一章 晶体结构及晶体中的缺陷	1
§ 1.1 空间点阵和布喇菲胞	1
§ 1.2 晶体的宏观对称性	3
1.2.1 对称性	3
1.2.2 晶体的宏观对称元素与晶体学点群	3
1.2.3 32种晶体学点群	5
1.2.4 晶系	6
§ 1.3 晶体的微观对称性	7
1.3.1 微观对称元素	7
1.3.2 230种空间群	10
§ 1.4 晶体的物理性质与对称性.....	10
§ 1.5 晶体中的位错.....	11
1.5.1 位错基本概念和性质.....	11
1.5.2 晶体的滑移体系.....	12
1.5.3 堆垛层错和不全位错.....	13
§ 1.6 晶界.....	13
1.6.1 概述.....	13
1.6.2 小角晶界.....	14
1.6.3 大角晶界.....	18
1.6.4 晶界的性质.....	21
参考文献	25
第二章 原子结构和晶体的结合力	27
§ 2.1 原子结构.....	27
2.1.1 概况.....	27
2.1.2 单电子原子.....	28
2.1.3 多电子原子.....	29
2.1.4 晶体的结合力.....	30
§ 2.2 离子键.....	31
2.2.1 电负性.....	31
2.2.2 离子键的特征和结构类型.....	32
2.2.3 离子半径.....	34
2.2.4 点阵能.....	36

2.2.5	离子的极化	37
2.2.6	离子晶体的性能	38
§ 2.3	共价键	39
2.3.1	结构特征	39
2.3.2	共价晶体的主要结构类型	40
2.3.3	共价键的性质	41
§ 2.4	金属键	41
2.4.1	基本特征	41
2.4.2	典型金属结构	42
2.4.3	泡林关系	43
2.4.4	金属晶体的性能	44
§ 2.5	分子键	45
2.5.1	范德瓦尔斯力	45
2.5.2	原子的范德瓦尔斯半径	45
2.5.3	分子键晶体的性质	46
§ 2.6	氢键	46
§ 2.7	混合键	47
	参考文献	48
第三章	材料的输运性质	50
§ 3.1	能带理论	50
3.1.1	原子、分子及晶体的能谱	50
3.1.2	导体、半导体和绝缘体	52
§ 3.2	半导体	53
3.2.1	半导体材料	53
3.2.2	半导体掺杂	54
3.2.3	非晶半导体	55
§ 3.3	磁阻效应	56
3.3.1	材料的磁性	56
3.3.2	磁场对电阻的影响	57
3.3.3	巨磁阻效应	57
§ 3.4	超导电性	60
3.4.1	超导体的一般特征	60
3.4.2	超导体	62
3.4.3	高温超导体	63
3.4.4	超导材料的应用	65
§ 3.5	快离子导体	66
	参考文献	68

第四章 马氏体相变与形状记忆合金	70
§ 4.1 马氏体相变	70
4.1.1 扩散与相变	70
4.1.2 马氏体相变的一般特征	71
§ 4.2 热弹性马氏体相变	72
4.2.1 非热弹性马氏体相变	73
4.2.2 热弹性马氏体相变	73
4.2.3 热弹性马氏体相变的晶体学特征	73
§ 4.3 形状记忆合金	76
4.3.1 形状记忆效应	76
4.3.2 应力诱发马氏体相变及赝弹性	78
§ 4.4 TiNi 合金	80
4.4.1 TiNi 合金的结构和相变	80
4.4.2 TiNi 合金相变的影响因素	81
§ 4.5 铜基合金	84
4.5.1 铜基合金的种类	84
4.5.2 铜基合金的相变	84
4.5.3 Cu 基记忆合金的特点	84
§ 4.6 形状记忆合金的应用	85
4.6.1 单程形状记忆合金的应用	86
4.6.2 双程记忆合金的应用	86
4.6.3 形状记忆合金在医学上的应用	86
4.6.4 形状记忆合金薄膜	87
参考文献	87
第五章 贮氢材料	88
§ 5.1 贮氢材料的种类和结构	88
5.1.1 LaNi ₅ 的结构	88
5.1.2 TiFe(AB 型)	89
5.1.3 AB ₂ 型合金	89
§ 5.2 贮氢材料基本原理	90
5.2.1 金属-氢系的相平衡	90
5.2.2 金属氢化物的热力学	91
5.2.3 贮氢合金的组成	91
5.2.4 合金状态的影响	92
5.2.5 晶粒大小的影响	92
§ 5.3 贮氢合金的特性	93
5.3.1 AB ₅ 型贮氢合金	93
5.3.2 AB 型合金	93

5.3.3	AB ₂ 型合金	94
§ 5.4	贮氢材料的应用	95
5.4.1	氢的存贮和运输	96
5.4.2	Ni/MH 电池	96
5.4.3	氢的分离、回收	96
5.4.4	氢的同位素分离	97
5.4.5	氢的压缩	97
5.4.6	金属氢化物热泵	97
5.4.7	泡沫铝的制备	97
	参考文献	98
第六章 团簇及纳米材料		99
§ 6.1	团簇	99
6.1.1	团簇的结构及其稳定性	99
6.1.2	团簇的性质	101
§ 6.2	C ₆₀ 及有关结构	103
6.2.1	C ₆₀ 的结构	103
6.2.2	C ₆₀ 的性质	104
6.2.3	C ₆₀ 固体	105
6.2.4	碳纳米管和布基苾	105
§ 6.3	纳米材料	106
6.3.1	纳米材料的制备	106
6.3.2	纳米材料的结构	110
§ 6.4	纳米材料的性能	111
6.4.1	力学性能	111
6.4.2	物理性能	114
6.4.3	化学性能	116
	参考文献	117
第七章 非晶态合金		120
§ 7.1	非晶态合金的形成	120
7.1.1	一般特点	120
7.1.2	液态金属的凝固与非晶态转变	121
7.1.3	非晶态合金的分类	122
7.1.4	大体积非晶态合金	123
§ 7.2	影响非晶态合金形成的因素	124
§ 7.3	非晶态合金的结构	125
7.3.1	短程有序	125
7.3.2	径向分布函数(RDF)	126
§ 7.4	非晶态合金的结构模型	128

7.4.1	微晶模型	129
7.4.2	随机密堆硬球模型	129
7.4.3	无规堆积模型	130
§ 7.5	非晶态合金的性质	131
7.5.1	结构的稳定性	131
7.5.2	力学性能	133
7.5.3	非晶态合金的腐蚀特性	135
7.5.4	非晶态合金的运输性质	136
7.5.5	磁学性质	137
	参考文献	137
第八章	准晶	140
§ 8.1	准晶结构模型	141
8.1.1	一维准周期序	141
8.1.2	彭罗斯图	141
8.1.3	准晶的结构模型	142
§ 8.2	三维准晶	143
§ 8.3	二维准晶	145
§ 8.4	准晶的形成	146
§ 8.5	准晶的性能	147
	参考文献	148
第九章	材料的力学性质	150
§ 9.1	弹性	150
9.1.1	材料的弹性	150
9.1.2	多晶材料的弹性	153
§ 9.2	硬度	154
9.2.1	材料的硬度	154
9.2.2	超硬材料	155
§ 9.3	位错对材料力学性能的影响	157
9.3.1	位错与溶质原子的相互作用	158
9.3.2	霍尔-皮奇关系	159
9.3.3	合金强化机理	161
	参考文献	163
第十章	材料的介电性能	164
§ 10.1	电介质基本概念	164
10.1.1	电介质	164
10.1.2	极化	164
10.1.3	极化机理	165

10.1.4	介电弛豫	165
10.1.5	介电损耗	165
§ 10.2	电介质基本方程	166
10.2.1	Clausius-Mosotti 方程	166
10.2.2	Debye 方程	167
10.2.3	Cole-Cole 分布	167
§ 10.3	铁电体、反铁电体与压电体	168
10.3.1	铁电体	168
10.3.2	铁电相变	169
10.3.3	反铁电体	169
10.3.4	压电体	170
§ 10.4	铁电与压电效应的热力学描述	170
	参考文献	171
第十一章 铁电陶瓷的性能与微结构关系		172
§ 11.1	铁电性的起源	172
§ 11.2	铁电陶瓷	173
11.2.1	钛酸钡陶瓷	173
11.2.2	BaTiO ₃ 基固溶体	173
11.2.3	钙钛矿多形体	175
§ 11.3	介电损耗的起源	177
11.3.1	畴壁与介电损耗	177
11.3.2	阳离子与阴离子空位	178
11.3.3	畴壁的钉扎(pinning)与介电损耗	178
11.3.4	传导损耗	178
§ 11.4	阳离子有序排列与介电损耗	180
11.4.1	有序-无序现象	180
11.4.2	弛豫铁电陶瓷	180
	参考文献	182

第一章 晶体结构及晶体中的缺陷

根据材料组成原子、分子的排列规律,可以将材料分成晶体、非晶体和准晶体三大类。日常所接触到的金属、陶瓷、半导体等材料大都是晶态材料。晶态材料在生产、生活中起着非常重要的作用。本章将重点介绍晶体结构的基本概念,在后面有关章节中介绍晶态材料的性能及非晶体、准晶体的结构特点和性能。

§ 1.1 空间点阵和布喇菲胞^[1,2]

晶体由原子、分子、离子或其集团在三维方向上周期性重复排列而成,是三维周期性结构。晶体中周期重复排列的这些原子、分子、离子或其集团叫做结构基元。如果用阵点来代替结构基元,实际晶体的结构便由三维点阵所代替。因此,晶体的结构可以看成是结构基元加上点阵而成。

晶体三维点阵中存在一个体积最小的平行六面体,晶体可以看成是这种平行六面体在三维方向上重复排列而成。我们把这个组成晶体的基本平行六面体叫做初基胞,又叫做晶胞。平行六面体的3个邻边便是表征晶体结构的基本平移矢量 a, b, c ,简称作基矢。通常用标量形式来表征晶胞,即晶胞三个邻边的大小 a, b, c 及它们之间的夹角 α, β, γ ,这6个参数,叫做点阵参数。 α 是与 a 轴对应的基面上的角度,即 b, c 轴之间的夹角, β 是 c, a 轴之间的夹角, γ 是 a, b 轴之间的夹角,见图1-1。

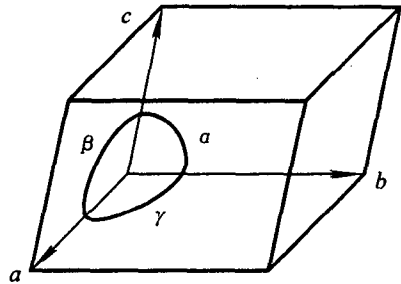


图 1-1 晶胞参数

习惯上选择对称性高的对称轴或对称面的法线方向为坐标轴,以能直观地反映晶体对称性的平行六面体作为晶胞,这样选择的晶胞叫做惯用晶胞,又叫做布喇菲胞。布喇菲胞的体积或等于初基胞,或是初基胞体积的2倍或4倍。惯用晶胞的选取原则是:

- (1) 反映晶体的宏观对称性;
- (2) 尽可能多的直角;
- (3) 相等的棱边和夹角尽可能多;
- (4) 满足上述条件下,晶胞体积最小。

按上述原则选取的布喇菲胞中出现了简单、面心、体心及底心等多种晶胞,共14种,图1-2为14种布喇菲胞的示意图。按晶体的宏观对称性,将这14种布喇菲胞归纳为7个晶系,按对称性由高到低的顺序,这7个晶系分别是立方、六角、四方、三角、正交、单斜和三斜晶系。由于晶体结构上的特征,使一些晶系独立的点阵参数的数目有所下降。如正交晶系的点阵参数, $a \neq b$

$\neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 只要知道了 a, b, c 的大小, 其晶胞的形状和大小也就确定下来了。因此, 正交晶系独立的点阵参数的数目为 3。与此相类似, 其他晶系的独立的点阵参数数目也有所减少, 7 个晶系的点阵参数列于表 1-1 中。

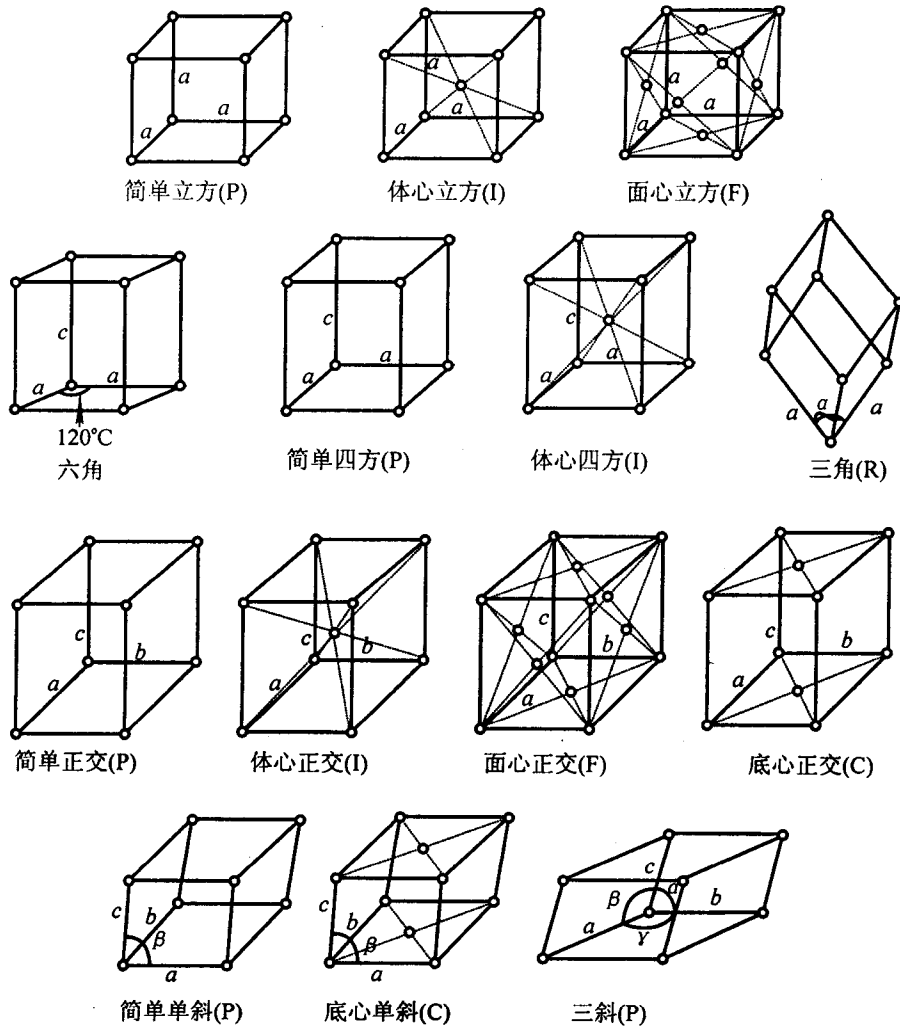


图 1-2 14 种布喇菲胞的示意图

表 1-1 七个晶系的点阵参数

晶系	点阵参数	独立点阵参数	布喇菲胞类型
三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	简单
单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ < \beta$	a, b, c, β	简单, 底心
正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c	简单, 底心, 体心, 面心
三角	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	a, α	菱面体
四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, c	简单, 体心
六角	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	a, c	简单
立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a	简单, 体心, 面心

§ 1.2 晶体的宏观对称性^[3,4]

1.2.1 对称性

我们周围很多物体由相同部分组成,这些相同部分以某种规律重复地出现。例如,图 1-3 所示的多面体绕一个 A 轴将半个多面体转动 180° 后,这半个多面体与另外半个多面体重合。从另一个角度讲,将该多面体绕一个 A 轴转动 180° 后,该多面体又回到原有位置,就像未经过旋转一样。同样,将多面体经 P 面作镜面反映,也得到相似的结果。我们把物体相同部分有规律地重复出现的性质叫做对称性;使相同部分相互重合的操作叫做对称操作。把对称操作中凭借的几何元素,如图 1-3 中的对称面、对称轴、对称中心等叫做对称元素。从图 1-3 可以看出,该多面体外形有三个对称面、三个 2 次对称轴和一个对称中心 C 。晶体就是一种具有对称性的物质。晶体中不同位置上的几何图形经适当操作后会相互重合,晶体的这种性质叫做晶体的对称性。这里讲的几何图形是指晶体的组成原子及其排列方式。

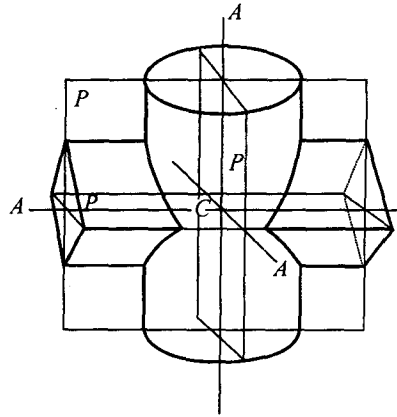


图 1-3 多面体外形的对称性

晶体外部形态的对称性,通常称为宏观对称性。晶体外形具有有限的大小,所有的对称元素必须相交于一点。因此,宏观对称性又叫做点对称性。晶体内部原子排列的对称性称为微观对称性,它是晶体内部原子无限排列所具有的对称性。晶体的宏观对称性和微观对称性从两个不同的角度反映了晶体结构的本质,宏观对称性是微观对称性的外在表现,微观对称性是宏观对称性的内在基础。晶体的物理、化学性质不仅与组成元素有关,也与晶体中原子的位置、排列方式有关。因此,研究晶体的结构、性能等必须了解晶体的对称性。

1.2.2 晶体的宏观对称元素与晶体学点群

晶体的宏观对称操作分为单一对称操作和复合对称操作两大类。单一对称操作有倒反(又称反演)、旋转和反映等三种。与这三种操作相对应的对称元素分别是对称中心、对称轴和对称面。在上述三种对称操作中,如果将两种对称操作进行复合,便产生复合对称操作和相应的对称元素。复合对称操作有倒反加旋转的倒转操作和反映加旋转的映转操作。与复合对称操作相对应的对称元素分别是倒转对称轴(简称“倒转轴”)和映转对称轴(简称“映转轴”)。下面就各对称元素作简单的介绍。

(1) 对称中心

如果一个几何图形经对称操作前后的等效点距某几何点距离相等、方向相反,这种对称操作叫做倒反,又叫做反演。倒反操作所凭借的这一几何点称为对称中心,习惯上记作“ C ”。晶体中可以有对称中心,也可以没有对称中心。如果有对称中心,则只有一个。

(2) 对称轴

当一物体围绕一直线旋转一定角度后,该物体又回复到原始状态,或者说物体的等同部分经旋转一定角度后又重复出现,这种对称操作叫做旋转操作;旋转操作所围绕的那条直线叫做旋转对称轴,简称为旋转轴。

旋转操作时使晶体中等同部分重复出现的最小角度,称为基转角,以 α 表示。旋转一周晶体中等同部分出现的次数称为该旋转轴的轴次,以 n 表示。轴次与基转角有如下关系:

$$n = 360^\circ/\alpha \quad (1-1)$$

晶体中旋转轴的轴次,也就是基转角的大小受晶体对称性的制约,只能取某些特定的值。对称定性律表明,晶体中只能有轴次为 1,2,3,4 和 6 的旋转轴。1 次轴实际上不存在对称性。

对称轴的习惯记号为“ L^n ”,右上角的“ n ”表示轴次。晶体中存在 L^1, L^2, L^3, L^4 和 L^6 等 5 种对称轴,它们的国际符号分别用 1,2,3,4 和 6 来表示。图 1-4 为各旋转轴所对应的旋转操作的示意图和图示符号。

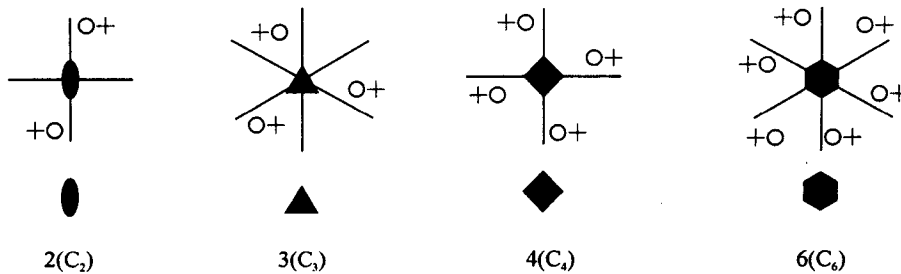


图 1-4 旋转对称操作及图示符号

1 次轴实际上不存在对称性,无专门图示符号。图中 + 号表示投影面上方的点

晶体中可以不存在对称轴,也可以存在一个或一个以上的对称轴。当晶体中存在多个对称轴时,这些对称轴的轴次及它们之间的夹角只能取某些特定的值。

(3) 对称面

使物体相对于某平面成镜像反映的对称操作叫做反映,反映操作所凭借的那个平面称为对称面,又叫做反映面。晶体中的对称面是一个假想的平面,它使晶体中的等效部分彼此成镜像反映,如图 1-5 所示。晶体中可以不存在对称面,也可以存在一个或一个以上的对称面。当晶体中存在多个对称面时,这些对称面之间的夹角只能取某些特定的值。

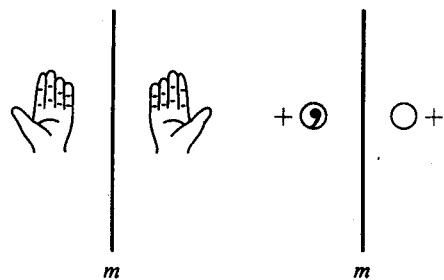


图 1-5 反映操作,反映面垂直于纸面

圆圈与带逗号的圆圈表示两者有左右手的区别

对称面的习惯记号为“ P ”,国际符号为“ m ”。

(4) 倒转轴

倒转轴是一种复合对称元素,由对称中心和通过此中心的一个旋转轴复合而成。该对称操作是,绕旋转轴旋转一定角度后,再相对于对称中心进行倒反。虽然倒转轴是一个复合对称操作,但它并不是旋转轴和对称中心两种对称操作的简单叠加。倒转轴的基转角也受到晶体周期性结构的制约,与旋转轴一样,只能是 $360^\circ, 180^\circ, 120^\circ, 90^\circ$ 和 60° 等角度,它们分别叫做 1 次、2

次、3次、4次和6次倒转轴。倒转轴的习惯符号为“ L_i^n ”，其中 i 代表倒反，而 n 则为轴次。例如，3次倒转轴记号为 L_i^3 。国际符号分别用 $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ 和 $\bar{6}$ 来表示各次倒转轴。倒转操作及其图示见图 1-6。从图中可以看出， $\bar{1}$ 就是对称中心， $\bar{2}$ 等效于对称面。

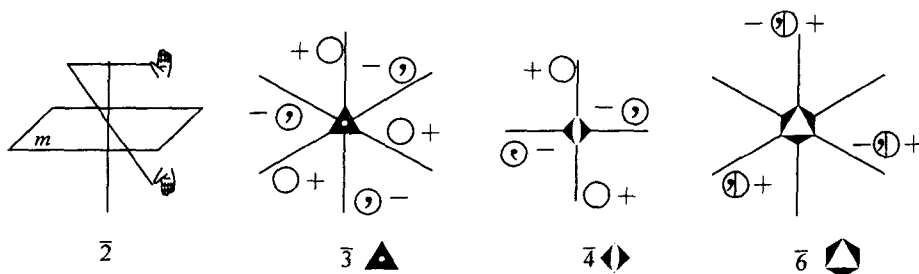


图 1-6 倒转操作及其图示
正、负号分别表示投影面上、下方的点

晶体中可以不存在倒转轴，也可以存在一个或一个以上的倒转轴。与旋转轴类似，当晶体中存在多个倒转轴时，这些倒转轴的轴次及它们之间的夹角只能取某些特定的值。

(5) 映转轴

由旋转、反映组合而成的复合操作叫做映转轴操作。这种操作是绕一个轴旋转一定角度后，相对于垂直于该轴的平面进行反映操作。映转轴操作所凭借的轴叫做映转轴，映转轴的旋转角度也只能是 $360^\circ, 180^\circ, 120^\circ, 90^\circ$ 和 60° 。每一映转轴都可以用一倒转轴来代替。

上面简要讨论了全部点对称操作及其对称元素。这些对称元素中，独立的对称元素只有 8 个： $L_1, L_2, L_3, L_4, L_6, C, P$ 和 L_i^4 。其他的对称元素可以由这些对称元素组合而成。通常把轴次为 3, 4, 6 的旋转轴、倒转轴叫做高次轴。

1.2.3 32 种晶体学点群

晶体中对称元素的组合受到对称定律、对称元素组合定律、宏观对称元素必须交于一点等条件的制约，晶体中对称元素可能组合而成的对称类型的数目只有 32 种。每一种对称操作组合是数学上的一个群，因此，我们把一组对称操作的集合叫做晶体学群。由于每个对称要素都交于一点，这样的群叫做晶体学点群。晶体中宏观对称元素的组合只有 32 种，因此晶体只有 32 种点群。晶体的 32 种点群所包括的对称元素及点群的国际符号列于表 1-2 中，括号内为该点群的国际符号。

为了方便表示各点群，常用国际符号或熊夫利符号表示晶体的 32 种点群，不同的符号系统用不同的符号来表示同一点群。点群的国际符号是用三个特定方向上的对称元素来表示该点群，但有的晶系只有一个或两个特征方向，表 1-3 列出了各晶系的特征方向。第一特征方向通常是高次轴所在的主轴方向。当特征方向上只有旋转轴或倒转轴时，以旋转轴或倒转轴的轴次来表示。如果除旋转轴或倒转轴外，还有垂直于旋转轴或倒转轴的反映面，即反映面的法线方向在此特征方向上时，便以分数形式表示，分子位置上记录旋转轴或倒转轴的轴次，分母位置记录 m 。例如，点群 $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ 属立方晶系，按表 1-3 所标出的特征方向，点群符号表示晶体中的 4 次轴在 $[001]$ 方向上，并在垂直于 $[001]$ 方向上有一对称面，即 (001) 面为对称面； $\bar{3}$ 次倒转轴在 $[111]$ 方向上；2 次轴在 $[110]$ 方向上，并在垂直于 $[110]$ 方向上有一对称面。从点群符号就

可知道晶体中主要对称轴的轴次、方向及主要对称面的方向。应用对称元素组合定理,就可从点群符号推导出该点群的全部对称元素^[4]。

表 1-2 晶体 32 种点群所包括的对称元素及其国际符号

晶系	单一转轴 L^n	单一倒转轴 L_i^n	转轴 + 中心 $L^n P_{\perp}(C)$	复合转轴 $L^n L^2$	单一轴面 $L^n P_{\parallel}$	平面转轴 $L_i^n P_{\perp} L^2$	复合轴面 $L^n P_{\parallel} L_{\perp}^2$
三斜	L^1 (1)	L_i^1 ($\bar{1}$)					
单斜	L^2 (2)	L_i^2 ($\bar{2}$)	$L^2 PC$ ($2/m$)				
正交				$3L^2$ (222)	$L^2 2P$ ($mm2$)		$3L^2 3PC$ (mmm)
三角	L^3 (3)	L_i^3 ($\bar{3}$)		$L^3 3L^2$ (32)	$L^3 P$ ($3m$)	$L_i^3 3L^2 3P$ ($\bar{3}m$)	
四方	L^4 (4)	L_i^4 ($\bar{4}$)	$L^4 PC$ ($4/m$)	$L^4 4L^2$ (422)	$L^4 4P$ ($4mm$)	$L_i^4 2L^2 2P$ ($\bar{4}2m$)	$L^4 4L^2 5PC$ ($4/mmm$)
六角	L^6 (6)	L_i^6 ($\bar{6}$)	$L^6 PC$ ($6/m$)	$L^6 6L^2$ (622)	$L^6 6P$ ($6mm$)	$L_i^6 3L^2 3P$ ($\bar{6}m2$)	$L^6 6L^2 7PC$ ($6/mmm$)
立方				$3L^2 4L^3$ (23) $3L^4 4L^3 6L^2$ (432)		$3L_i^4 4L^3 6P$ ($\bar{4}3m$)	$3L^2 4L^3 3PC$ ($m\bar{3}$) $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ ($m\bar{3}m$)

注:符号“ \parallel ”、“ \perp ”分别表示该对称元素平行或垂直于前面一个对称元素。

表 1-3 各晶系的特征方向

晶系	第一特征方向	第二特征方向	第三特征方向	注
三斜	[100]			
单斜	[010]			
正交	[100]	[010]	[001]	
三角	[111]	[110]		菱面体坐标系
三角	[001]	[100]	[210]	六角坐标系
四方	[001]	[100]	[110]	
六角	[001]	[100]	[210]	
立方	[001]	[111]	[110]	

1.2.4 晶系

按点群间的共同特征,又可把这 32 个点群划分成 7 大类,叫做 7 个晶系。这 7 个晶系的单胞就是 7 种惯用晶胞,每种晶胞有特定的晶胞参数。必须强调的是,晶系的决定因素是其对称性,而不是晶胞参数的值。现在我们从对称性较低的晶系开始,简要介绍各晶系的对称特点。

如果晶体中只存在对称元素 1 或 $\bar{1}$ 时,这类晶体便属于三斜晶系,包括 1 和 $\bar{1}$ 两种点群。

对称元素中只有一个 2 次轴或反映面的晶类称作单斜晶系,它包括 2, m , $2/m$ 三种点群。

222 , $mm2$ 和 mmm 三种点群的一个共同特征是,都有 2 次轴,2 次轴和对称面的总和等于或大于 3。这三种点群的 2 次轴或与其他 2 次轴垂直,或与反映面的法线垂直。这三种点群组成了正交晶系。

惟一的高次轴为 3 次轴或 3 次倒转轴的点群有 5 种。它们是 $3, 32, 3m, \bar{3}$ 和 $\bar{3}2/m$, 这 5 种点群组成了三角晶系。三角晶系的三个基矢的大小相等, 每两个基矢之间的夹角也相等, 因此, 它只有两个独立的点阵参数, 即基矢的大小 a 与基矢之间的夹角 α 。习惯上常用六角坐标系来表示三角晶系的点阵参数。用六角坐标系来表示三角晶系时, 每个单胞内有三个阵点, 六角坐标系的点阵参数 a_H, c_H 与三角坐标系的点阵参数 a_R, a_R 之间存在下列关系:

$$\left. \begin{aligned} a_H &= a_R \sqrt{2(1 - \cos\alpha)} \\ c_H &= a_R \sqrt{3(1 + 2\cos\alpha)} \end{aligned} \right\} \quad (1-1)$$

惟一的高次为 4 次轴或 $\bar{4}$ 次倒转轴的点群有 7 种: $4, 422, 4/m, 4mm, 4/mmm, \bar{4}$ 和 $\bar{4}2m$, 这 7 种点群属于四方晶系。

惟一的高次轴为 6 次轴或 $\bar{6}$ 次倒转轴的点群属于六角晶系, 包括 $6, \bar{6}, \bar{6}m2, 62, 6/m, 6mm$ 和 $6/mmm$ 等 7 种点群。

还有 5 种点群, 它们的共同特点是, 都含有多个高次轴和对称元素 $3L^24L^3$ 。这 5 种点群属于立方晶系, 它们是 $23, m\bar{3}, \bar{4}3m, 432$ 和 $m\bar{3}m$ 。

§ 1.3 晶体的微观对称性^[5,6]

我们在前一节讨论了晶体的宏观对称性, 它只涉及方向的对称性, 并未涉及到晶体内部原子的位置。考虑到原子位置的对称性叫做微观对称性。微观对称性中, 等同的对称元素按晶体的周期性无限排列, 不受相交于一点的限制。

1.3.1 微观对称元素

晶体的宏观对称性是晶体微观对称性在宏观上的表现。因此, 晶体的宏观对称元素在微观对称性中必然全部存在, 而微观对称性中涉及到原子位置的对称元素在宏观对称中却不一定出现。微观对称元素除了包括上面所介绍的宏观对称元素外, 还包括只在微观对称性中出现的下面几种微观对称元素。

(1) 平移轴

晶体结构可以用三维周期性点阵来表示。当晶体从一个阵点平移到另一阵点时, 整个晶体结构完全自相重合, 就像晶体未发生移动一样。晶体的这种性质叫做平移对称性, 平移操作所沿的直线叫做平移轴。很明显, 晶体空间点阵中连接任意两阵点的直线都是平移轴, 因此, 晶体中的平移轴有无限多个。

晶体空间点阵中所有平移轴的集合所构成的对称解, 叫做空间点阵的平移群。平移群反映了平移轴的可能组合类型。因此, 空间点阵的类型数便是平移群数。晶胞可以是简单点阵, 也可在体心、面心或底心等处附加阵点, 这些具有附加阵点的晶胞分别叫做体心、面心或底心晶胞。考虑到附加阵点的可能性和位置, 7 个晶系可以分成 14 种布喇菲点阵, 也就是 14 种平移群。这 14 种平移群的示意图见图 1-2。

(2) 螺旋对称轴

当晶体质点绕旋转轴旋转一定角度, 再平行于此轴平移一定距离后, 整个晶体中的质点均与完全相同的质点重合, 晶体的构形又完全自相重合。旋转与平移的复合操作构成了螺旋轴

作, 旋转与平移的顺序可以相互调换。螺旋操作所凭借的轴线叫做螺旋对称轴, 简称作螺旋轴。螺旋轴的基本参数包括旋转轴的轴次 n 和平移矢量 τ 。螺旋轴可能的轴次与旋转轴的轴次相同, 只有 1, 2, 3, 4 和 6 五种。而平移矢量 τ 必须满足:

$$\tau = \frac{s}{n}T$$

式中, T 是平行于螺旋轴方向上点阵的平移矢量, s 为小于轴次 n 的正整数, $s = 1, 2, \dots, n - 1$ 。所以, 平移矢量 τ 是晶体点阵矢量 T 的一个简单分数。螺旋轴的国际符号为 n_s , 它的轴次为 n , 基转角 $\alpha = \frac{2\pi}{n}$ 。

1 次螺旋轴实际上等于晶体未进行任何对称操作, 下面就其他各次螺旋轴进行讨论:

1) 2 次螺旋轴

$s = 0$ 时, 便是 2 次旋转轴, 为特殊的螺旋轴; $s = 1$ 时, 便是 2 次螺旋轴 2_1 , 它的平移矢量 τ 是晶体点阵平移矢量 T 的一半, 见图 1-7。

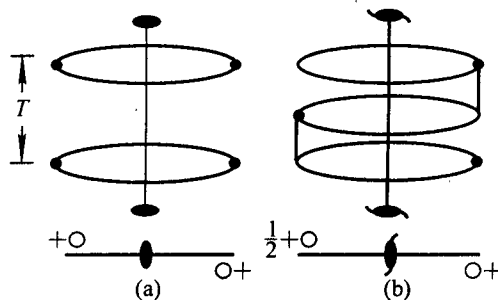


图 1-7 2 次轴和 2 次螺旋轴
(a) 2 ; (b) 2_1

2) 3 次螺旋轴

3 次螺旋轴包括 3_1 、 3_2 等螺旋轴。3 次螺旋轴有左、右螺旋轴之分。如果以竖直向上的轴向为正向, 用手握住螺旋轴, 拇指与轴向前进方向相同, 并拢弯曲的四指便与旋

转方向相一致, 转动 120° , 并向上平移 $\frac{1}{3}T$, 晶体中的相同部分便相重合。如果此时用的是右手, 该螺旋轴被称为右螺旋轴, 国际符号用 3_1 表示; 如果是用左手, 该螺旋轴被称为左螺旋轴。螺旋轴的国际符号以右螺旋为准。左螺旋轴相当于绕轴逆时针转动 120° , 并向上平移 $\frac{2}{3}T$, 因此, 该螺旋轴的国际符号为 3_2 。图 1-8 为 3 次螺旋轴的示意图。

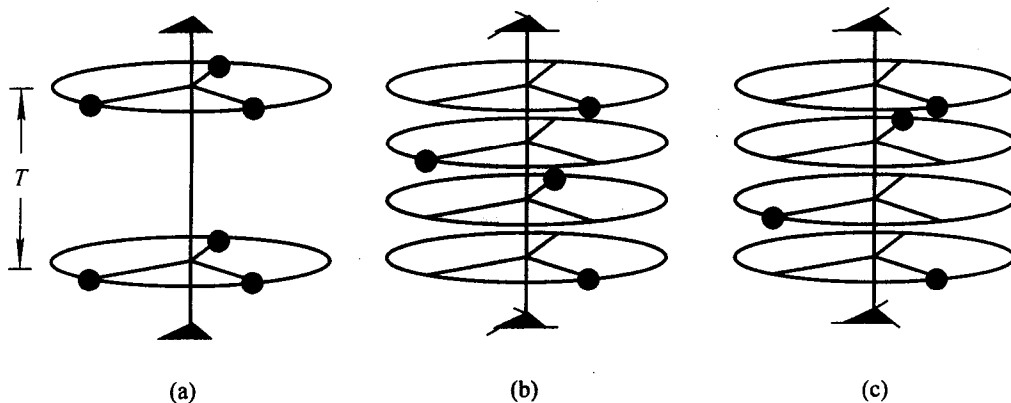


图 1-8 3 次轴和 3 次螺旋轴的示意图
(a) 3 次旋转轴; (b) 3_1 次螺旋轴; (c) 3_2 次螺旋轴

3) 4 次螺旋轴

4 次螺旋轴有 4_1 、 4_2 和 4_3 等三种。螺旋轴 4_2 为双轨螺旋轴, 4_1 是右螺旋轴, 4_3 是左螺旋轴。