

无机材料科学基础

(硅酸盐物理化学)

陆佩文主编

武汉工业大学出版社

70.1

高等学校试用教材

无机材料科学基础

(硅酸盐物理化学)

陆佩文 主编

武汉工业大学出版社

(鄂)新登字 13 号

内 容 提 要

无机材料科学基础是高等工科院校无机非金属材料与工程专业的重要基础理论课程。本书主要内容有结晶学基础、晶体结构与缺陷、熔体和玻璃体、表面与界面、热力学应用、相平衡、扩散与固相反应、相变、烧结共九章,每章后附有习题。本书除作教材外,也适于从事无机非金属材料研制与生产的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机材料科学基础/陆佩文主编. —武汉:武汉工业大学出版社,1996.8
ISBN 7-5629-1108-8

I. 无… I. 陆… III. ①无机材料-理论-研究②硅酸盐物理化学 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 10531 号

武汉工业大学出版社出版
(武昌珞狮路 14 号 邮编 430070)
新华书店湖北发行所发行 各地新华书店经销
南京化工大学印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:2105 字数:520 千字
1996 年 8 月第 1 版 1996 年 8 月第 1 次印刷
印数:1-5000 定价:22 元

前 言

当今世界经济的腾飞和高科学技术的崛起是以信息科学、生命科学和材料科学为三大支柱,将人类的物质文明推向崭新的 21 世纪。材料是一切技术发展的物质基础,材料也是人类进化的重要里程碑。人类文明的发展也是以石器时代、青铜器时代、铁器时代来划分,即以材料进化为主要标志的。材料的制造由简单到复杂,由以经验为主到以科学知识为基础的发展过程,逐渐形成了一门新兴的边缘学科——材料科学。

材料科学是研究材料的组分、结构与性能之间相互关系和变化规律的一门应用基础科学。它所包含的内容组成了一个以固体的“结构”、“化学反应”、“物理性能”及“材料工艺”为顶点的四面体,因而它是具有立体性质的一个科学领域。材料科学的发展对金属、有机高分子和无机非金属材料的研制与生产起了巨大的推进作用。它是研究材料共性规律的一门学科。

金属、有机和无机三大材料,由于其各自分子或原子键合方式不同,它们既有相同的基础理论和规律,也有各自独特的结构组织和性质之间的变化规律。无机材料是各种非金属无机物固体材料的统称。无机材料中最传统的基础是硅酸盐制品。随着工业水平提高和高科技的发展,硅酸盐工艺已不局限于仅仅制造陶瓷、玻璃、水泥和耐火制品而发展了一系列不含硅的氧化物、氮化物、非晶态薄膜、碳硼纤维……等无机新型材料。为此,将本教材原有名称“硅酸盐物理化学”更名为“无机材料科学基础”,既是适应新型无机材料飞速发展的需要,又能使本专业基础理论知识与“材料科学”这门学科相对应。

无机材料科学基础是无机非金属材料与工程专业的一门重要基础理论课程。本专业的学生是未来的材料研究与制备的工程技术人才,掌握材料的结构、物性和化学反应的规律及相互间的联系,无疑对今后从事复杂的技术工作和开发新型材料是十分有益的。

本教材是编者在 1991 年出版的“硅酸盐物理化学”教材基础上修订的,教材在内容取材上力求既能反映本学科的近代水平,又能适合作为专业基础课教学的要求,少而精且重点突出,并适当留有可供不同院校教学选择和扩展的余地(教材内用 * 号表示)。在文字叙述上力求概念确切严谨,资料、数据正确可靠,图、表、实例与内容叙述紧密配合,使读者易于理解和便于自学。为加深学生对基本概念的理解和提高解决实际问题的能力,各章后附有习题。

本书由南京化工大学无机材料科学教研室四位教师编写,由陆佩文主编。编写分工:薛万荣第一、二章;陆佩文第三、四、八、九章;余桂郁第六章;曾燕伟第五、七章。

本书由浙江大学材料系王民权审稿。我们根据审稿中提出的意见作了修改。但限于编者水平,书中错误和不当之处在所难免,殷切希望使用本书的教师、学生、读者给予批评与指正。

编 者

1996 年 6 月于南京

目 录

第一章 结晶学基础	1	八、TiO ₂ (金红石)型结构	42
§ 1-1 晶体的基本概念与性质	1	九、CdI ₂ 型结构	42
一、晶体的基本概念	1	十、 α -Al ₂ O ₃ (刚玉)型结构	43
二、晶体的基本性质	3	十一、CaTiO ₃ (钙钛矿)型结构	43
§ 1-2 晶体的宏观对称	3	十二、MgAl ₂ O ₄ (尖晶石)型结构	45
一、对称的概念	3	§ 2-2 硅酸盐晶体结构	47
二、晶体的对称要素	4	一、岛状结构	48
三、对称要素的组合及对称型	6	二、族群状结构	48
§ 1-3 晶体的对称分类	7	三、链状结构	49
§ 1-4 晶体定向和结晶符号	7	四、层状结构	50
一、晶体定向和整数定律	7	五、架状结构	53
二、各晶系晶体的定向法则	9	§ 2-3 晶体结构缺陷	57
三、结晶符号	10	一、点缺陷	58
§ 1-5 晶体的理想形状	13	二、固溶体	65
一、单形的概念	13	三、非化学计量化合物	69
二、聚形的概念	14	四、固溶体的研究方法	71
§ 1-6 晶体结构的基本特征	14	五、线缺陷(位错)	72
一、单位平行六面体的划分	14	习题	74
二、十四种布拉维格子	16	第三章 熔体和玻璃体	77
三、晶胞的概念	18	§ 3-1 熔体的结构——聚物理理论	77
四、晶体的微观对称要素	18	一、聚合物的形成	78
五、空间群的概念	20	二、“聚合物浓度”算法	80
§ 1-7 晶体化学基本原理	22	三、聚合物结构模型	84
一、原子半径和离子半径	22	§ 3-2 熔体的性质	85
二、球体紧密堆积原理	22	一、粘度	85
三、配位数和配位多面体	24	二、表面张力·表面能	89
四、离子的极化	24	§ 3-3 玻璃的通性	90
五、电负性	25	一、各向同性	90
六、鲍林规则	26	二、介稳性	90
七、“晶体场理论和配位场理论”	29	三、熔融态向玻璃态转化的可逆 与渐变性	91
习题	37	四、熔融态向玻璃态转化时物理化学 性质随温度变化的连续性	91
第二章 晶体结构与晶体中的缺陷	38	§ 3-4 玻璃的形成	91
§ 2-1 典型结构类型	38	一、玻璃态物质形成方法简介	91
一、金刚石结构	38	二、玻璃形成的热力学观点	92
二、石墨结构	38	三、形成玻璃的动力学手段	92
三、NaCl型结构	39	四、玻璃形成的结晶化学条件	94
四、CsCl型结构	39	§ 3-5 玻璃的结构	96
五、 β -ZnS(闪锌矿)型结构	40	一、晶子假说	97
六、 α -ZnS(纤锌矿)型结构	40		
七、CaF ₂ (萤石)型结构	41		

二、无规则网络假说	98
§ 3-6 常见玻璃类型	101
一、硅酸盐玻璃	101
二、硼酸盐玻璃	103
习题	104
第四章 表面与界面	106
§ 4-1 固体的表面	106
一、固体表面的特征	106
二、晶体表面结构	107
三、固体的表面能	110
§ 4-2 界面行动	112
一、弯曲表面效应	112
二、润湿与粘附	114
三、吸附与表面改性	117
§ 4-3 晶界	118
一、晶界结构与分类	119
二、多晶体的组织	121
三、晶界应力	122
四、晶界电荷	124
§ 4-4 粘土-水系统胶体化学	125
一、粘土的荷电性	125
二、粘土的离子吸附与交换	127
三、粘土胶体的电动性质	128
四、粘土-水系统的胶体性质	130
五、瘠性料的悬浮与塑化	137
习题	139
第五章 热力学应用	141
§ 5-1 热力学在凝聚态体系中应用 的特点	141
一、化学反应过程的方向性	141
二、过程产物的稳定性和生成序	142
三、经典热力学应用的局限性	142
§ 5-2 热力学应用计算方法	143
一、经典法	143
二、 Φ 函数法	145
三、 ΔG 计算法举例	145
§ 5-3 热力学应用实例	148
一、纯固相参与的固相反应	148
二、伴有气相参与的固相反应	152
三、伴有熔体参与的固相反应	154
四、反应热平衡计算	155
五、金属氧化物的高温稳定性	156
§ 5-4 相图热力学的基本原理	159

一、自由能-组成曲线	159
二、自由能-组成曲线相互关系的确定	162
三、从自由能-组成曲线推导相图举例	163
习题	165
第六章 相平衡	167
§ 6-1 硅酸盐系统相平衡特点	167
一、热力学平衡态与非平衡态	167
二、硅酸盐系统中的组分、相及相律	168
§ 6-2 单元系统	170
一、水型物质与硫型物质	170
二、具有同质多晶转变的单元系统相图	171
三、 SiO_2 系统	171
四、 ZrO_2 系统	173
§ 6-3 二元系统	174
一、二元凝聚系统相图的基本类型	175
二、具体二元系统相图举例	182
三、凝聚系统相图测定方法	186
§ 6-4 三元系统	188
一、三元系统相图概述	188
二、其它三元凝聚系统相图基本类型	194
三、三元系统相图举例	202
§ 6-5 四元系统	213
一、四元系统组成表示方法	213
二、简单四元系统	214
三、生成化合物的四元系统	215
四、 $\text{CaO-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_4\text{AF}$ 系统	219
§ 6-6 交互三元系统	222
一、组成表示法	222
二、状态图	223
习题	225
第七章 扩散与固相反应	229
§ 7-1 晶体中扩散的基本特点与宏观 动力学方程	229
一、基本特点	229
二、扩散动力学方程	230
三、扩散动力学方程的应用举例	232
§ 7-2 扩散过程的推动力、微观机构	

与扩散系数	235	三、分相的动力学	276
一、扩散的一般推动力	235	四、分相的结晶化学观点	278
二、质点迁移的微观机构与扩散系数	236	习题	280
三、非化学计量氧化物中的扩散	238	第九章 烧结	281
§ 7-3 固体材料中的扩散及影响扩散的诸因素	239	§ 9-1 概述	281
一、晶体组成的复杂性	240	一、烧结定义	281
二、化学键的影响	240	二、与烧结有关的一些概念	282
三、结构缺陷的影响	240	三、烧结过程推动力	283
四、温度与杂质对扩散的影响	242	四、烧结模型	283
§ 7-4 固相反应及其动力学特征	242	§ 9-2 固态烧结	284
§ 7-5 固相反应的动力学方程	243	一、蒸发-凝聚传质	284
一、固相反应一般动力学关系	243	二、扩散传质	286
二、化学反应动力学范围	244	§ 9-3 液相参与的烧结	292
三、扩散动力学范围	246	一、特点和类型	292
§ 7-6 影响固相反应的因素	250	二、流动传质	293
一、反应物化学组成与结构的影响	250	三、溶解-沉淀传质	295
二、反应物颗粒尺寸及分布的影响	251	四、各种传质机理分析比较	297
三、反应温度、压力和气氛的影响	252	§ 9-4 晶粒生长与二次再结晶	298
四、矿化剂及其它因素的影响	252	一、晶粒生长	298
习题	253	二、二次再结晶	302
第八章 相变	255	三、晶界在烧结中的作用	304
§ 8-1 相变的分类	255	§ 9-5 影响烧结的因素	304
一、按热力学分类	255	一、原始粉料的粒度	304
二、按相变方式分类	257	二、外加剂的作用	305
三、按质点迁移特征分类	257	三、烧结温度和保温时间	306
§ 8-2 液-固相变过程热力学	259	四、盐类的选择及其煅烧条件	306
一、相变过程的不平衡状态及亚稳区	259	五、气氛的影响	308
二、相变过程推动力	260	六、成型压力的影响	308
三、晶核形成条件	261	§ 9-6 *特种烧结原理	309
§ 8-3 液-固相变过程动力学	263	一、热压烧结	309
一、晶核形成过程动力学	263	二、活化烧结	312
二、晶核生长过程动力学	255	习题	313
三、总的结晶速率	266	附 录	315
四、析晶过程	268	附录一 晶体的 47 种单形	315
五、影响析晶能力的因素	269	附录二 晶体结构的 230 种空间群	317
§ 8-4 液-液相变过程	270	附录三 有效离子半径	320
一、液相的不混溶现象	270	附录四 无机物热力学性质数据	325
二、分相的热力学理论	273	附录五 氧化物标准自由能与温度的函数关系	329
		附录六 单位换算和基本物理常数	330
		附录七 国际单位制(SI)中基本常数的值	330
		参考文献	332

第一章 结晶学基础

结晶学是以晶体为研究对象的自然科学。随着生产和科学技术的发展,人们对晶体的认识不断深化。晶体最本质的特点是在其内部的原子或离子,以一定周期性重复方式在三维空间作有规则的排列。从这一观点考虑,不论在自然界还是人工合成的材料中,晶体实际上是分布极为广泛的一类物体。结晶学对晶体的研究首先是从研究晶体几何外形的特征开始的。随着科学技术的发展,新的实验仪器和方法得到应用。1912年,X射线晶体衍射实验的成功,使人们对晶体的研究从晶体的外部进入到晶体的内部。使人们对晶体的认识有了质的变化并使结晶学进入一个崭新的发展阶段。目前,结晶学的发展,从其研究内容看主要包括以下几个方面:

(1)晶体生成学:研究天然及人工晶体的形成、生长和变化的过程与机理以及控制和影响它们的因素。

(2)几何结晶学:研究晶体外表几何多面体的形状及其间的规律。

(3)晶体结构学:研究晶体内部结构中质点排列的规律性以及晶体结构的不完整性。

(4)晶体化学:研究晶体的化学组成以及晶体结构与性质之间关系及其规律。

(5)晶体物理学:研究晶体的各项物理性质及其产生的机理。

本章所涉及的结晶学基础是学习以后章节如几何结晶学、晶体结构学和晶体化学所必须的最基本的内容。

§ 1-1 晶体的基本概念与性质

一、晶体的基本概念

人们最早对晶体的认识是从晶体的规则几何多面体外形开始的。例如食盐(NaCl)具有规则的立方体外形。但是,实践证明,仅从是否具有规则的几何外形来区分晶体是不正确的。很多晶体由于受到生长条件的限制而不具有规则的几何外形。例如有的食盐晶粒就不具有规则立方体外形。但是,如果把这种食盐晶粒放在饱和的 NaCl 溶液中继续生长,那么它也能长成规则的立方体外形。因此,规则的几何外形并不是晶体的本质,而是由其内部结构所决定的外部现象。

1912年,X射线晶体衍射实验证明了晶体内部质点在三维空间排列的规律性,从而揭示了晶体结构的本质。图1-1是实际测定的 NaCl 晶体结构。图中大球代表 Cl^- 离子,小球代表 Na^+ 离子。 Cl^- 离子和 Na^+ 离子以相同的间隔交替排列。这种规则的交替排列在三维空间是完全相同的。 Cl^- 离子和 Na^+ 离子在三维空间周期性重复的规则就形成了一种格子状的构造。因此,晶体的正确的定义应当是:晶体是内部质点在三维空间按周期性重复排列的固体;或者说晶体是具有格子构造的固体。晶体的这一定义表明,不论晶体的组成如何不同,也不论其是否具有规则的几何外形,晶体的共同特征是内部质点在三维空间按周期性的重复排列。不具备这一特征的物体就不是晶体。

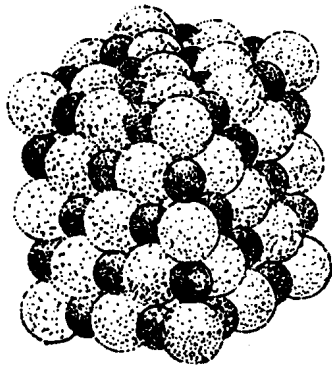
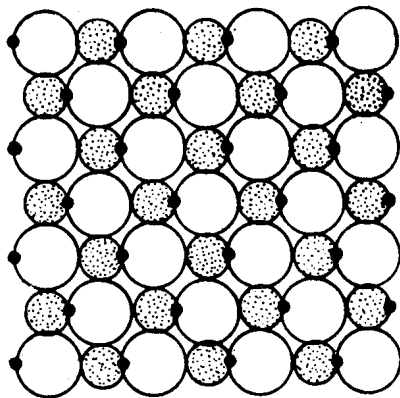


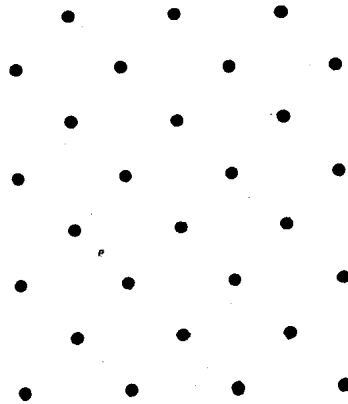
图 1-1 NaCl 的晶体结构
 大球—Cl⁻; 小球—Na⁺

根据图 1-2 所给出的 NaCl 结构可以进一步理解晶体的空间格子构造。如果我们在 NaCl 结构中任意选一个几何点(如选在 Cl⁻ 离子或 Na⁺ 离子中心,也可选在 Cl⁻ 离子和 Na⁺ 离子的交界处)。显然,一定可以在整个结构中找出所有这样的点,这些点称为等同点。因为它们在晶体结构中占据相同的位置和具有相同的环境。按晶体的定义可知,从晶体结构中找出的一系列等同点,必定在三维空间成周期性重复排列。我们把由一系列在三维空间按周期性排列的几何点称为一个空间点阵,把空间点阵中的几何点或等同点称为阵点或结点。因此,对应于每种晶体结构都可以作出一个相应的空间点阵,点阵中的结点在空间的排列则体现了相应结构中质点

排列的重复规律(图 1-2)。不同的晶体可以具有不同的结构,对应的空间点阵也可有所不同。但是,它们的差别仅在于结点产生重复的方向和间距不同而已。



(A)



(B)

图 1-2 NaCl 晶体结构中等同点的分布(A)及由此导出的点阵(B)
 大球—Cl⁻; 小球—Na⁺; 黑点—等同点

在空间点阵中,分布在同一直线上的结点构成一个行列。很显然,任意两个结点就可以决定一个行列。行列中两个相邻结点间的距离称为结点间距。联结分布在同一平面内的结点即构成一个面网。当然,由任意两个相交的行列也可以决定一个面网。联结分布在三维空间内的结点就构成了空间格子。同理,由三个不共面的行列就可以决定一个空间格子(图 1-3)。由图 1-3 可以看出,空间格子是由一系列平行叠置的平行六面体所构成。结点分布在平行六面体的角顶上,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。

以上叙述使我们对晶体的格子构造有了较明确的认识。空间格子或者说空间点阵实际上是由晶体结构抽象而得到的几何图形。空间格子中的结点只是几何点,并非具体的质点(离子或原子)。空间格子或空间点阵是几何上的无限图形。而对于实际晶体来说,构成晶体的内部质点是具有实际内容的原子或离子,晶体的宏观形态也是有限的。但是,空间格子中结点在空间分布的规律性表征了晶体格子构造中具体质点在空间排列的规律性。

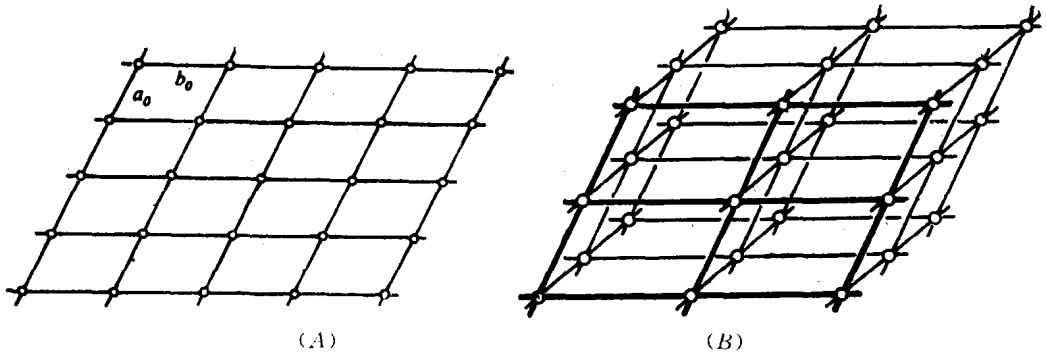


图 1-3 面网(A)及空间格子(B)

二、晶体的基本性质

晶体的基本性质是指一切晶体所共有的,而与其它状态的物体相区别的性质。它是由晶体所具有的格子构造所决定的。晶体的基本性质主要有以下五项。

(1) 结晶均一性: 由于晶体内部结构的特征,因此,晶体在其任一部位上都具有相同的性质。例如,任意在晶体的不同部位取下两小块测定其密度时,它们应该完全相同。同样,它们在相应方向上的光学、电学、热学等性能也完全相同。

(2) 各向异性: 晶体在不同的方向上表现出性质的差异称为晶体的各向异性。例如晶体的刻划硬度,在不同的方向上是不相同的。这也是由于晶体的格子构造所决定的。因为在晶体的不同方向上,质点的排列方式和距离可以是不同的,所以反映在晶体的性能上,不同方向就有差别。

(3) 自限性: 晶体能自发地形成封闭的凸几何多面体外形的特征,称为晶体的自限性或自范性。结晶多面体上的平面称为晶面。晶面的交棱称为晶棱。对应于晶体的空间格子构造,晶面相当于最外层的面网,晶棱就相当于最外面网相交的行列。晶体的自限性也是由晶体的本质所决定的。只要有足够的空间,晶体就能生成一定的规则几何外形。反之,晶体由于生长条件的限制,往往不具有规则的几何外形。但是,这并不能说明晶体不具有自限性。

(4) 对称性: 晶体中的相同部分(包括晶面、晶棱等)以及晶体的性质能够在不同的方向或位置上有规律地重复出现,称为晶体的对称性。它也是由晶体内部质点按周期重复排列的结果。

(5) 最小内能性: 在相同的热力学条件下,晶体与同组成的气体、液体及非晶质固体相比其内能为最小。因此,晶体是最稳定的。

§ 1-2 晶体的宏观对称性

一、对称的概念

对称是指物体中相同部分之间的有规律重复。例如家庭中使用的吊扇,其叶片即每隔 120° 重复一次。又如人的左右手(图 1-4),可以设想在两手之间有一面镜子,通过镜子的反映,左右手正好重复。因此,对称的条件是物体必须有若干个相同的部分以及这些相同的部分能借助于某种特定的动作发生有规律的重复。如吊扇中的叶片以转子中心线成对称分布。三个叶片之间可以借助于这根中心线每旋转 120° 重复一次。

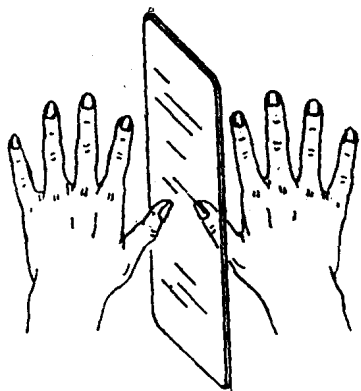


图 1-4 双手的反映对称

在讨论晶体的宏观对称时需要用到对称变换和对称要素的概念。对称变换又称对称操作是指能使对称物体中各相同部分作有规律重复的变换动作。如吊扇叶片旋转一定角度的动作。双手之间的反映动作。在对称变换中有的可以通过实际动作具体进行，如旋转。有的则无法具体进行，如反映。但是，这种对称变换仍然是存在的。物体经过对称变换后和变换前完全相同，如同没有进行过变换一样。

对称要素是指在进行对称变换时所凭借的几何要素——点、线、面等。如吊扇叶片旋转的对称变换所凭借的是与转子中心线重合的直线。反映的对称变换则是借助于两手之间的平面。因此，上述旋转所围绕的直线（称为旋转轴）和反映的平面（称为对称面）都是对称要素。可以看出一定的对称要素都与一定的对称变换相对应。

可以看出一定的对称要素都与一定的对称变换相对应。

二、晶体的对称要素

宏观晶体中所可能出现的对称要素有以下几种：

(1) 对称中心(符号 C)：它是一个假想的几何点，其相应的对称变换是对于这个点的倒反(反伸)。图 1-5 中(A)图形具有对称中心，并可理解倒反对称变换的具体操作。很显然，通过对称中心作任意直线，在此直线上位于对称中心两侧等距离的两点是性质完全相同的对应点。在晶体中，如有对称中心存在必位于晶体的几何中心。

(2) 对称面(符号 P)：它是一个假想的平面，相应的对称变换为对此平面的反映。对称面就象一面镜子，把物体的两个相同部分以互成镜象反映的关系联系起来。图 1-5 中(B)图具有对称面。可以看出，垂直于对称面作任意直线，位于直线两侧等距离的两点是性质完全相同的对应点。晶体中如有对称面存在时，必定通过晶体的几何中心并将晶体分成互成镜象反映的两个相同部分。

(3) 对称轴(符号 L^n)：它是一根假想的直线，相应的对称变换是绕此直线的旋转。物体在旋转一周的过程中复原的次数称为该对称轴的轴次。如吊扇叶片转一周重复三次。该对称轴就称为三次对称轴，使物体复原所需的最小旋转角称为基转角 α 。显然， 360° 必然能被 α 整除。因此，轴次 n 可写成：

$$n = \frac{360^\circ}{\alpha} \quad (1-1)$$

在晶体的宏观对称中， n 的数值不能是任意的。晶体对称定律证明，在晶体中只可能出现一次、二次、三次、四次和六次轴，而不可能存在五次及高于六次的对称轴。这一结论实际上是由晶体内部的格子构造所决定的。晶体中如存在对称轴，必定通过晶体的几何中心。图 1-5 中(C)图表示具有垂直图面的二次对称轴 L^2 。凡轴次 n 大于 2 的称高次轴。

(4) 倒转轴(符号 L^n_i)：它是一种复合对称要素，由两个几何要素构成——一根假想的直线和在此直线上的一个定点。相应的对称变换是绕此直线旋转一定角度以及对此定点的倒反。对倒转轴而言，这两个对称变换缺一不可，但与对称变换的次序无关。可以先旋转后倒反，也可以先倒反后旋转，两者效果完全相同。因此，倒转轴也称为旋转反伸轴或反轴。与对称轴一样，倒

转轴也有一定的轴次 n 和基转角 α ; 也没有五次和高于六次的倒转轴。但是, 在晶体宏观对称中可能出现的 $L_1^1, L_2^2, L_3^3, L_4^4$ 和 L_6^6 中, 仅有 L_4^4 是独立的复合对称要素。其余四种倒转轴都和一个或两个简单的对称要素的联合相等效。通过对称变换, 可以得到如下的等效关系:

$$\begin{aligned} L_1^1 &= L^1 + C = C; & L_3^3 &= L^3 + C(L^3 // L_3^3); \\ L_2^2 &= L^1 + P = P(P \perp L_2^2); & L_6^6 &= L^3 + P(L^3 // L_6^6, P \perp L^3). \end{aligned}$$

因此, 在晶体宏观对称中只有 L_4^4 独立存在。另外, 在下面讲到的晶体分类中 L_6^6 还被采用, 其它倒转轴都由简单对称要素或它们的联合来代表。图 1-5 中(D)图即可看到具有四次倒转轴。

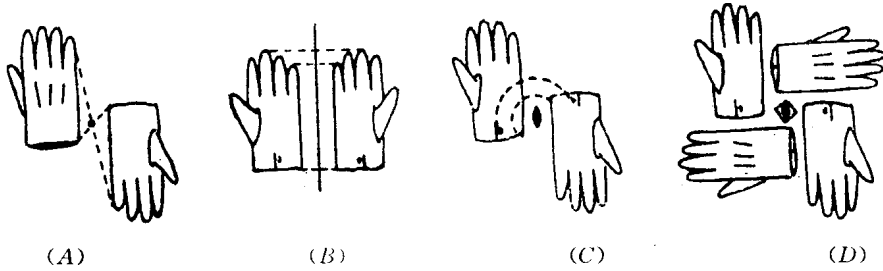


图 1-5 具有某几种对称要素的图案

(A) 具有对称中心; (B) 具有对称面; (C) 具有二次对称轴; (D) 具有四次倒转轴

(5) 映转轴(符号 L_i^n): 它也是一种复合对称要素。由一根假想的直线和垂直此直线的平面构成。相应的对称变换是绕此直线旋转一定角度以及对此平面的反映。同样, 映转轴也可以由其他对称要素等效, 它们之间的等效关系为:

$$\begin{aligned} L_2^2 &= L^1 + P = L_2^2; & L_4^4 &= L_4^4 \\ L_3^3 &= L^1 + C = L_3^3; & L_6^6 &= L^3 + C = L_3^3; \\ L_6^6 &= L^3 + P = L_6^6; \end{aligned}$$

表 1-1 宏观晶体的对称要素

对称要素	对 称 轴					对称中心	对称面	倒转轴			
	一次	二次	三次	四次	六次			三次	四次	六次	
辅助几何要素	直线					点	平 面	直线和直线上的定点			
对称变换	围绕直线的旋转					对于点的倒反	对于平面的反映	围绕直线的旋转及对于定点的倒反			
基转角	360°	180°	120°	90°	60°			120°	90°	60°	
习惯符号	L^1	L^2	L^3	L^4	L^6	C	P	L_3^3	L_4^4	L_6^6	
国际符号	1	2	3	4	6	1	m	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$	
等效的对称要素						L_4^4	L_2^2	$L_3^3 + C$		$L_3^3 + P$	
图示记号							或 C	双线或粗线			

所以, 实际上映转轴都可以由等效的倒转轴代替。因此, 在晶体的宏观对称中不存在独立的映转轴。在描述晶体的宏观对称性时将不使用映转轴这种对称要素。

根据以上的讨论, 可以把宏观晶体中可能存在的对称要素以及所用的符号和图示记号归纳于表 1-1。

三、对称要素的组合及对称型

宏观晶体的几何外形可以是多种多样的,晶体中所存在的对称要素也是不同的。有的晶体可以只有一个对称要素,而多数晶体却具有不止一个对称要素。晶体中有几个对称要素共存时,它们在空间的分布也必符合于整体的对称关系。因此,对称要素的组合是有一定规律的而不是任意的。例如,在一个几何图形中存在两个相交为 60° 的对称面时,这两个对称面的组合就会出现新的对称要素——三次旋转轴。这个 L^3 位于两个对称面的交线。这个新出现的 L^3 又可以和原来的对称面分别组合,其结果是又得出一个新的对称要素——第三个对称面。它和原有的两个对称面也成 60° 夹角。图 1-6 为对称要素组合合成的图解。 P_1 、 P_2 为原对称要素。图中小三角锥 1 经 P_1 和 P_2 的对称变换到 3 位。但小三角锥 1 也可以通过 P_1 、 P_2 的交线所产生的新对称要素 L^3 的变换而到达 3 位。因此, P_1 、 P_2 两者连续作用的效果,等于 L^3 的单独作用。数学上认为 L^3 等于 P_1 、 P_2 两者的乘积。同理,可以推出第四个对称要素 P_3 。此外就没有更多的对称要素产生。因此,对称要素的组合不是任意的。根据数学上群论的理论,可以推导出两个对称要素组合所遵循的普遍规律——对称要素组合定理。有关对称要素组合定理的具体内容,可参考结晶学中的有关章节。

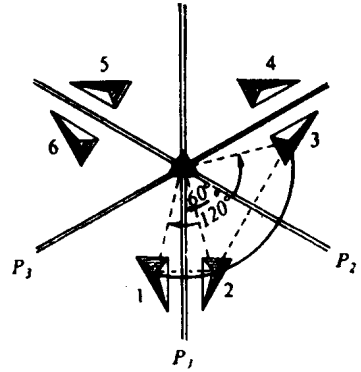


图 1-6 对称要素组合合成图解

对称型是指宏观晶体中对称要素的集合。它包含了宏观晶体中全部对称要素的总和以及它们相互间的组合关系。在宏观晶体中所存在的对称要素都必定通过晶体的中心(如果不通过

表 1-2 宏观晶体的三十二种对称型

名称	原始式	倒转原始式	中心式	轴式	面式	倒转面式	面轴式	晶系	晶族
$n=1$	L^1		C					三斜	低 级
				L^2	P		L^2PC	单斜	
$n=2$	(L^2)		(L^2PC)					正交	中 级
				$3L^2$	L^22P		$3L^23PC$		
$n=3$	L^3		L^3C	L^33L^2	L^33P		L^33L^23PC	三方	高级
$n=4$	L^4	L^4	L^4PC	L^44L^2	L^44P	L^42L^22P	L^44L^25PC	四方	
$n=6$	L^6	L^6	L^6PC	L^66L^2	L^66P	L^63L^23P	L^66L^27PC	六方	
	$3L^24L^3$		$3L^24L^33PC$	$3L^44L^36L^2$	$3L^44L^36P$		$3L^44L^36L^29PC$	等轴	高级

晶体中心,那么这个对称要素不可能在宏观晶体中存在)。因此,不论对称变换如何,晶体中至少有一个点是不变的,故对称型也称为点群。根据宏观晶体中可能出现的对称要素种类以及它们的组合规律,从数学推导可以得出:在一切宏观晶体中,总共只能有三十二种不同的对称要素组合方式,即三十二种对称型。这表明,宏观晶体的几何外形可以变化多端,但是从对称型的角度去认识,它们只可能有三十二种,表 1-2 中列出了宏观晶体中可能存在的三十二种对称型。

§ 1-3 晶体的对称分类

宏观晶体中可能存在的对称型只有三十二种。因此,可以用晶体的对称性对晶体分类。首先是把晶体中是否存在高次轴及其数目将晶体划分成三个晶族。高级晶族——高次轴($n > 2$)多于一个。中级晶族——高次轴只有一个。低级晶族——无高次轴。在每个晶族下又可按旋转轴和倒转轴的轴次和数目把晶体划分成七个晶系。高级晶族中仅有等轴(立方)晶系一个。中级晶族中有六方晶系,四方晶系和三方晶系三个。低级晶族中有正交(斜方)晶系、单斜晶系和三斜晶系三个。表 1-3 中列出了晶体的对称分类。如六方晶系的晶体,它唯一的高次轴为六次轴。正交晶系的晶体中,必须是对称轴(没有高次轴仅为二次轴)和对称面之和不少于三个。可以看出:等轴晶系的晶体对称性最高,而三斜晶系的晶体对称性最低。

§ 1-4 晶体定向和结晶符号

宏观晶体的几何外形是由晶面、晶棱和角顶组成的。由于它们在晶体外形上按一定的对称分布,因而可以确定晶体的对称型。但是,知道了晶体的对称型并不能知道晶体的具体形状。为了确定晶面、晶棱等在空间的具体取向,可以在晶体中按一定的规则选定一个坐标系。然后用一定的数学符号来表征晶面,晶棱的空间方位。这就是晶体定向和结晶符号所要解决的内容。

一、晶体定向和整数定律

所谓晶体定向就是在晶体中选定一个三维坐标系。它包含两方面的内容。首先是在晶体中选择三根直线作为结晶轴,也就是晶体中的坐标轴。选作坐标轴的三根直线不是任意的,一般选对称轴或平行于晶棱的直线等。对于不同晶系的晶体,下面将会给出结晶轴的具体选择方法。作为晶体的坐标轴,一般标记为 X (或 a) 轴、 Y (或 b) 轴、 Z (或 c) 轴。三个坐标轴的交点应位于晶体的中心。坐标轴的安置方式是 c 轴上下直立,上正下负; b 轴左右方向,右正左负; a 轴前后方向,前正后负。每两个坐标轴之间的交角称为轴角,通常用 α, β, γ 表示。从图 1-7 中可以看出轴角与相交的坐标轴之间的关系为: $\alpha = b$ 轴 \wedge c 轴, $\beta = c$ 轴 \wedge a 轴, $\gamma = a$ 轴 \wedge b 轴。

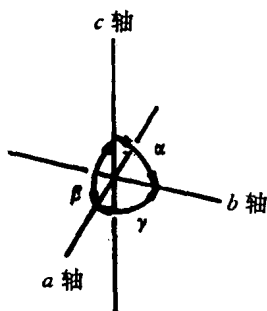


图 1-7 坐标轴与轴角

坐标轴选好后,第二步是决定坐标轴的轴单位。所谓轴单位就是在结晶轴(坐标轴)上作为长度计量单位的线段。但是,在讨论晶体外形几何特征时只涉及晶面、晶棱的方向问题,并不考虑它们的具体位置和大小。因而不需知道三个轴单位的绝对长度,只需求得三个轴单位之间的比值即可。为此,把 a 轴、 b 轴、 c 轴的轴单位的连比($a : b : c$)称为轴率。通常都以 b 为单位长度写成连比式 $A : 1 : C$ 的形式。其中 $A = a/b, C = c/b$ 。在晶体定向中,轴率 $a : b : c$ 和轴角 α, β, γ 合称为晶体几何常数。它是表示晶体坐标系特征的一组参数。

轴率 $a : b : c$ 和轴角 α, β, γ 合称为晶体几何常数。它是表示晶体坐标系特征的一组参数。

表 1-3 晶体的对称分类

晶族	晶系	对 称 特 点		对 称 型		晶体实例	
				对称要素总和	国际符号		
低 级	三斜	无 高次轴	无 L^2 和 P	所有的对称要素必定互相垂直或平行	L^1 $* * C$	1 $\bar{1}$	高岭石 钙长石
	单斜		L^2 和 P 均不多于一个		L^2 P $* * L^2PC$	2 m $2/m$	镁铅矾 斜晶石 石膏
	正交(斜方)		L^2 和 P 的总数不少于三个		$3L^2$ L^22P $* * 3L^23PC$	222 $mm2$ mmm	泻利盐 异极矿 重晶石
中 级	三方	必定有且只有一个高次轴	唯一的高次轴为三次轴	除高次轴外如有其他对称要素存在时,它们必定与唯一的高次轴垂直或平行	L^3 $* L^3C$ $* L^33L^2$ L^33P $* * L^33L^23PC$	3 $\bar{3}$ 32 $3m$ $\bar{3}m$	细硫砷铅矿 白云石 α -石英 电气石 方解石
	四方(正方)		唯一的高次轴为四次轴		L^4 L^4 $* L^4PC$ L^44L^2 L^44P L^42L^22P $* * L^44L^25PC$	4 $\bar{4}$ $4/m$ 422 $4mm$ $\bar{4}2m$ $4/mmm$	彩铅铅矿 砷硼钙石 白钨矿 镍矾 羟铜铅矿 黄铜矿 锆石
	六方		唯一的高次轴为六次轴		L^6 $+L^6$ $* L^6PC$ L^66L^2 L^66P L^63L^23P $* * L^66L^27PC$	6 $\bar{6}$ $6/m$ 622 $6mm$ $\bar{6}m2$ $6/mmm$	霞石 磷酸氢二银 磷灰石 β -石英 红锌矿 蓝锥矿 绿柱石
高 级	等轴(立方)	高次轴多于一个	必定有四个 L^3	除 $4L^3$ 外,必定还有三个相互垂直的二次轴或四次轴,它们与每一个 L^3 均以等角度相交	$3L^24L^3$ $* 3L^24L^33PC$ $3L^44L^36L^2$ $* 3L^44L^36P$ $* * 3L^44L^36L^29PC$	23 $m\bar{3}$ 432 $\bar{4}3m$ $m\bar{3}m$	香花石 黄铁矿 赤铜矿(?) 黝铜矿 方铜矿

* * 矿物中常见的对称型; * 矿物中较常见的对称型; + 矿物中尚未发现的对称型

在研究晶体定向时如何正确选择坐标轴及轴率,如何用数学方法来表达晶体中的晶面、晶棱的方位并在此基础上建立结晶符号,很重要的条件是这些用于描述晶体几何外形的数学表达式必须和晶体内部的格子构造相一致。否则,这种数学表达式就是错误的。法国学者阿羽依在进行了大量晶体测量工作的基础上总结出—条整数定律,为正确建立晶体定向和结晶符号奠定了基础。

整数定律的具体内容是:若以平行于三根不共面晶棱的直线为坐标轴,则晶体上任意二个晶面在三个坐标轴上截距的比值之比为一简单整数比。如果设晶面 $A_1B_1C_1$ 和 $A_2B_2C_2$ 在三个坐标轴上的截距分别为 $\overline{OA_1}$ 、 $\overline{OB_1}$ 、 $\overline{OC_1}$ 和 $\overline{OA_2}$ 、 $\overline{OB_2}$ 、 $\overline{OC_2}$ 则可根据整数规律有如下关系:

$$\frac{\overline{OA_1}}{\overline{OA_2}} : \frac{\overline{OB_1}}{\overline{OB_2}} : \frac{\overline{OC_1}}{\overline{OC_2}} = e : f : g \quad (1-2)$$

式中 $e : f : g$ 必为简单的整数比。

整数定律虽然是从晶体测量工作总结出来的,但从晶体内部的格子构造看,整数定律是完全正确的。在晶体的格子构造中,晶面相当于最外层的面网,晶棱则为最外层面网的交线,也即是行列。整数定律中的三根坐标轴即为交于公共结点上的三个不共面的行列。因此,晶面在坐标轴上的截距必然是相应行列结点间距的整数倍。其中:

$$\begin{aligned} \overline{OA_1} &= ma, & \overline{OB_1} &= pb, & \overline{OC_1} &= sc \\ \overline{OA_2} &= na, & \overline{OB_2} &= qb, & \overline{OC_2} &= tc \end{aligned}$$

a, b, c 分别为三个坐标轴对应行列的结点间距,相当于轴单位。 m, n, p, q, s, t 则相当于截距系数,它们均为整数。将 $\overline{OA_1} = ma, \overline{OB_1} = pb \dots$ 代入(1-2)式,则 $e : f : g$ 必为整数比。

二、各晶系晶体的定向法则

从整数定律可知,当结晶轴(或坐标轴)为行列方向时,晶体中的晶棱、晶面就可以用简单整数形式的数学符号来表征它们的方位。因此在选择坐标轴时必须选行列方向。晶棱肯定是行列方向;此外,从晶体格子构造理论可知,晶体中的对称轴、倒转轴也都是行列方向,因为对称轴、倒转轴都通过晶体中心,如果它们不是行列方向,就不可能是对称轴和倒转轴。同理,对称面的法线方向也是行列方向。而且,它们都是格子构造中结点间距较小的行列。因此,晶体定向时都优先选择这些对称要素作为坐标轴。这样不但符合整数定理,而且,也能更好地反映晶体的对称性。按上述原则选好坐标轴后,其轴率应该与三个相应行列的结点间距之比一致。正确的晶体定向,其晶体几何常数将与晶体内部结构中的晶胞参数(见 § 1-6)是一致的。下面根据以上所述的晶体定向原则对各个晶系规定具体的定向法则。

(1)等轴晶系:等轴晶系的对称特点是晶体中必有三个相互垂直的 L^4 或 L^2 (没有 L^4 时)。选这三个 L^4 或 L^2 为坐标轴。由于这三个 L^4 或 L^2 可以通过等轴晶系所特有的 $4L^3$ 的作用而重复。因此,这三个坐标轴的性质完全相同,轴单位应该是等长的,这就决定了 $a=b=c$ 。所以,等轴晶系的晶体几何常数为 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ, a=b=c, a:b:c=1:1:1$ 。

(2)四方晶系:晶体中只有一个 L^4 ,选此 L^4 为 c 轴。再选与 c 轴垂直,本身也相互垂直的两个 L^2 为 a 轴与 b 轴。若晶体中无 L^2 时,则选方向也满足上述条件的两个对称面的法线为 a 轴与 b 轴。如果晶体中不存在这样的对称面,则可选方向与上述 a, b 轴相当的两个显著晶棱作为 a 轴与 b 轴。四方晶系中由于 L^4 的作用, a 轴和 b 轴可以对称重复,所以 $a=b$ 。但是它们和 c 轴之间没有对称要素相联系。因此,四方晶系的晶体几何常数为 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ, a=b \neq c$ 。由于 $a=b$,所以轴率可用 $a:c$ 来表示。对于不同的晶体,其 $a:c$ 值可大于1,也可小于1。

(3)三方晶系:晶体中只有一个 L^3 ,围绕三次轴,晶体中存在着三个性质相同的方向,它们与 L^3 的交角相同,相互之间的交角也相等(互成 60° 角)。三方晶系的三轴定向,就是选择与三次轴成相同交角,且本身相互间交角相等,而不在一个平面内的三个显著晶棱方向作为 a 轴、 b 轴和 c 轴。结晶轴安置时,使三次轴直立,三个结晶轴围绕三次轴分布,它们以借助于三次轴的作用而相互重复。这种三轴定向称为米勒定向。用米勒定向时三方晶系的晶体几何常数为 $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ, a=b=c, a:b:c=1:1:1$ 。 a 值随不同晶体而异。由于三方以及六方晶系的对称特点,一般在晶体定向时不用三轴定向而用四轴定向。选 L^3 为 c 轴。再选与 c 轴垂直的平面内互成 60° 交角的 L^2 或对称面的法线方向为水平坐标轴: a 轴、 b 轴和 d 轴。三个水平轴的具体排列和正负端方向列于图1-8。对于六方晶系晶体,由于存在 L^6 ,它的轴次高于 L^3 。也即 L^6 中必然包含一个 L^3 。因此,六方晶系的晶体定向完全和三方晶系一样。 L^6 就选作 c 轴,另外选三个水平轴 a, b, d 。对于三方和六方晶系而言, $a=b=d\neq c$ 。轴率可用 $a:c$ 表示。其晶体几何常数为 $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ, a:c\neq 1$ 。对不同的晶体, $a:c$ 可大于或小于1。

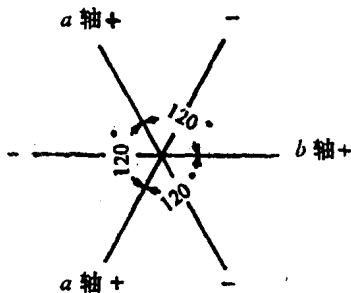


图1-8 六方和三方晶系中三个水平结晶轴的安置

(4)正交晶系:晶体中有三个 L^2 时,选三个相互垂直的 L^2 为坐标轴。若只有一个 L^2 时则选此 L^2 为 c 轴,另选两个对称面的法线为 a 轴和 b 轴。在正交晶系中,三个坐标轴之间没有对称联系。因而,正交晶系的晶体几何常数为: $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ, a\neq b\neq c, a:b:c$ 之值随晶体不同而变化,一般以 b 为1, a 和 c 可大于或小于1。

(5)单斜晶系:晶体中只有一个 L^2 和 P 。选 L^2 或 P 的法线为 b 轴。另选与 b 轴垂直的,显著的晶棱方向为 a 轴和 c 轴。一般 a 轴和 c 轴不可能正交,但应接近于 90° 。单斜晶系的晶体几何常数是: $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta\neq 90^\circ, a\neq b\neq c$ 。轴率 $a:b:c$ 中以 b 为1,则 a 和 c 可大于或小于1。在单斜晶系中,由于 $\beta\neq 90^\circ$,一般使 a 轴向前下方倾斜,使 $\beta>90^\circ$ 。

(6)三斜晶系:晶体中只可能有对称要素 c 或 L^1 ,不存在可被选为坐标轴的对称要素。一般选三个显著的,相互间较接近于 90° 的晶棱方向作为坐标轴。很明显,轴角 $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$,且 $a\neq b\neq c$ 。三斜晶系的晶体几何常数是 $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ, a\neq b\neq c$ 。轴率 $a:b:c$ 中以 b 为1,则随晶体不同 a 和 c 可大于或小于1。轴角也因晶体不同而不同。但在具体定向时使 b 轴向右下方倾斜, a 轴向前下方倾斜。因而, $\alpha>90^\circ, \beta>90^\circ, \gamma$ 则可为钝角或锐角。表1-4列出了各晶系的晶体定向和晶体几何常数。

三、结晶符号

表示晶面、晶棱等在晶体上方位的简单的数字符号称为结晶符号。根据晶面与各结晶轴的交截关系,用简单数字符号来表达晶面在晶体上的方位称为晶面符号。同理,用简单数字符号来表达晶棱或其他直线(如坐标轴)在晶体上的方向的结晶学符号称为晶棱符号。

1. 晶面符号

晶面符号的表示方法有多种,目前国际上通用的是米氏符号。晶面的米氏符号,简称晶面符号。由晶面在三个坐标轴的截距系数 p, q, r 的倒数比 $\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r}$,经简化后按 a, b, c 轴次序连写在一起,再加小括号而得。其通式 (hkl) ,其中 h, k, l 称为晶面的米氏指数。