基本館藏
301242

高等学校教学用书

晶体結构几何理論

肖序剛編著

人民教育出版社

3373
9007
301242

高等学校教学用书

晶体結构几何理論

肖序剛編著

人民教育出版社

X-RAY

本书系根据作者在东北工学院讲授晶体学时所写的讲稿經补充、修改而成。书中着重于闡述晶体結构几何理論的一些基本概念和定理，但对晶体外形上的一些基本的几何規律，也从晶体結构几何理論上作了必要的解釋。

本书可供高等工业院校金属学热处理以及其他要講授X射綫晶体結构分析、晶体化学、晶体物理学等課程的各专业作为"晶体学"或"晶体結构几何理論"課程的教学参考书，也可供其他高等院校有关专业参考。

晶体結构几何理論

肖序剛編著

人民教育出版社出版 高等学校教学用书編輯部 北京宣武門内承恩寺7号

（北京市书刊出版业营业許可証出字第2号）

京华印书局印装　新华书店发行

統一书号 13010·795　开本 850×1168 1/32 印張 6 7/16　插頁 2

字数 142,000　印数 0001—5,000　定价（6）¥0.65

1960 年 7 月第 1 版　1960 年 7 月北京第 1 次印刷

序

数年来編者在东北工学院为金属学热处理等专业講授晶体学，边講边学逐年累集起来的講稿和笔記便是本书的基本材料。对这些专业来說，晶体学主要是作为X射綫結构分析的基础課程，因此本书中对晶体外形的几何理論沒有作深入的闡述。另一方面，考慮到有关晶体化学、晶体物理学及晶体生长理論等方面的知識，在其他专业課程中要詳細討論到，因此，本书对这方面的知識沒有加以介紹，而着重地叙述了晶体結构的几何理論。

这次整理出版时，考慮到其他一些专业的需要，补充了一些从前未曾講过的材料。此外，有的章节是为了深入闡明晶体結构几何理論的一些問題而添写的。这对学时数少的专业来說，仅供参考，教师可斟酌情况加以縮減。

最初講授这門課程时，同学們往往会对一些未解释的概念和未証明的定理提出疑問。因此，編者根据可能找到的参考文献，对晶体結构几何理論的基本概念作了解释，对大部分重要定理也作了証明；其中有的地方是本人的見解，不見得恰当，甚或还有錯誤，但为了寻求别人的帮助和批判，改进今后的教学，仍把它保留下来，未作刪減。

本书的編写是在东北工学院采矿系領导及矿山地質測量专业党支部的支持与鼓励下完成的。

限于水平，难免有錯誤及不当之处，尚望批評和指正。

肖序剛

1959年4月30日于东北工学院。

1109015

目　录

序……V

緒論……1

§1. 晶体和非晶体……1
§2. 晶体的性质……3
§3. 晶体学的内容及与其他科学的关系……8
§4. 晶体学发展簡况……10

第一章　晶体結构和空間点陣……13

§1. 晶体結构中质点分布的基本規律……13
§2. 空間点陣的概念和晶体的严格定义……15
§3. 空間点陣的基本性质及空間点陣的明显的几何形象……18

第二章　晶体图形的对称性……24

§1. 两图形的相等及相等图形間的变換……25
§2. 晶体图形的对称变換……27
§3. 对称元素的对称配置及对称群的基本規律……41
§4. 对称元素的組合定理……45
§5. 点群及其对称图形……52
§6. 平移群和空間点陣的类型……68
§7. 空間群和等效点系……78
§8. 空間群和等效点系的图示法以及空間群和点群的国际符号……83

第三章　晶体的定向、点的坐标、直綫指数和平面指数……98

§1. 晶体的定向……99
§2. 点的坐标……105
§3. 直綫指数……110
§4. 整数定理和平面指数……113
§5. 三方及六方晶系的四軸定向……118
§6. 点群直綫系和点群平面系(单形)的符号……123
§7. 直綫指数与平面指数間的关系……126

第四章　晶体投影……131

§1. 晶体投影的基本原理……131
§2. 球面投影……132

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

§3. 极射赤面投影及吳里弗网……135
§4. 极射赤面投影的基本作图題……139
§5. 心射切面投影……144
第五章 晶带……149
§1. 晶带的概念……149
§2. 晶带定律……151
§3. 晶带的投影……153
§4. 发展晶带法和标准投影图……158
第六章 面間距离、倒易点陣及定向轉換……162
§1. 单位平行六面体的体积和面間距离……162
§2. III 面的方程式及其在 x、y、z 三軸上的截距……168
§3. 倒易向量和倒易点陣……172
§4. 晶体定向的轉換……181
第七章 晶体結构的一些主要的类型……188
§1. 晶体結构的几何类型及其表示法……188
§2. 单質的主要結构类型……191
§3. AX 和 AX_2 型化合物的主要結构类型……194

緒　論

§1. 晶体和非晶体

大家知道，固态物体有两种：晶体和非晶体。两者的差别主要在于它們是否具有規律排列的內部結构。

首先以石盐(NaCl)来說明晶体。根据X射綫晶体結构分析結果証明，石盐晶体是由 Na^+ 和 Cl^- 按一定的几何規律排列成的。如图 0-1 所示，在互相垂直的 x、y、z 三方向上，Na^+ 和 Cl^- 相間排列，Na^+ 和 Na^+，Cl^- 和 Cl^- 之間的距离均为 5.628Å[①]，这种內部結构中的質点(原子、离子、分子)作規律排列的固态物体，称为晶体。自然生长起来的石盐晶体，如果生长环境良好，就可形成一个完整端正的立方体。这种具有規則多面体外形的晶体，叫做結晶多面体。如果生长环境不好，受到周圍介質的阻碍，就不可能长成完整端正的規則多面体，甚至不具有多面体外形；但若其內部結构是規律排列的，仍是晶体[②]。

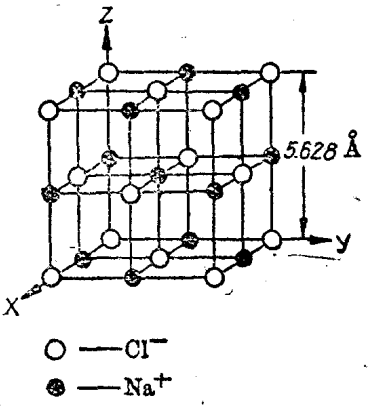

图 0-1. 石盐的晶体結构。

結晶多面体的面叫做晶面，棱边叫晶棱。根据立体几何学中的欧拉(*Euler*)定理，多面体的頂点数 v，面数 f，棱边数 e 有如下

① Å 讀如埃。$1Å = 10^{-8}cm$。

② 有的书上把具有多面体外形的称为晶体，不具有多面体外形而具有規律內部結构的称为"晶質体"。

关系：

$$v+f=e+z$$

其次以玻璃来說明非晶体。通常的玻璃其主要化学成分为 SiO_2。如图 0-2 所示，Si 和 O 排列成的結构并不十分有規律，Si 和 O 虽連結成一个以 Si 为体中心，O 为頂点的 Si—O 四面体，但由 Si—O 四面体构成的环却是无規律地排列的。这种内部結构中的质点排列得不十分規律的固态物体，称为非晶体。

非晶体的内部結构較为复杂，但一般說来与液体的内部結构

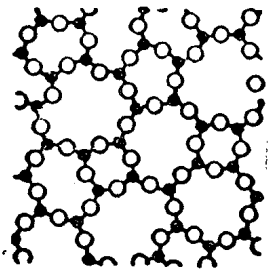

图 0-2. 石英質玻璃的内部結构。

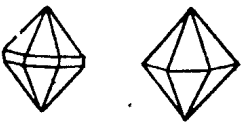

图 0-3. β-石英的結晶多面体。

很相似。当温度突然降低到液体的凝固点以下时，构成液体内部結构的质点来不及形成規律排列的結构，液体就固化成了非晶体。玻璃就是高温的 SiO_2 熔体突然冷却而形成的。如果温度緩慢地下降，SiO_2 熔体中的 Si 和 O 由于时間充裕就会排列成規律的結构而成为石英晶体。但石英晶体不一定具有多面体外形，只当其生长的空間环境充分自由时才能形成一个美丽的六方双錐形的結晶多面体（图 0-3）。非晶体在通常环境下其内部結构处于不稳定状态，久而久之它将会轉化为内部結构穩定的晶体。根据地質学証据，很古以前火山噴出的高温熔体，最初是形成非晶体，但今天我們所見到的火山噴出物，許多已轉化成了晶体。

从内部結构的規律性和稳定性来說，只有晶体才是标准的固态物体（固体），非晶体虽也呈現为固态，但严格說来只是一种过冷

的粘性极大的液体。

除非晶体外，液体和气体也能形成晶体。从非晶体，液体和气体形成晶体的过程称为結晶或結晶作用。

§2. 晶体的性质

晶体的性质不仅决定于其化学組成，而且决定于其内部結构的型式。金剛石和石墨的化学組成都是碳，但它們的晶体結构不相同(图 0-4 和图 0-5)，所以性质也各异；譬如金剛石的硬度最大，

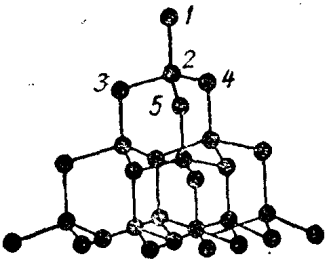

图 0-4. 金剛石的晶体結构。

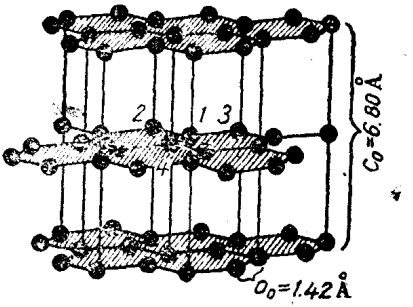

图 0-5. 石墨的晶体結构。

而石墨的硬度则甚小。

根据观察和計量的方式的不同，晶体的性质可分为两类。如在对晶体的性质加以观察和計量时，仅見到晶体的外表形态，则所得的性质称为宏观性质；观察外表形态时通常用的工具是肉眼和显微鏡。如在观察和計量时能探测出晶体内部結构，则所得的性质称为微观性质；晶体内部結构通常是利用X射綫衍射效应，也可利用电子和中子在晶体中的衍射效应来探测。晶体的宏观性质都是微观性质在宏观条件下的統計性的反映，微观性质是宏观性质的基础。許多宏观性质都可用晶体内部結构的規律性来加以解釋。

晶体的性质又可分为几何性质、物理性质和化学性质。其中

与晶体内部結构規律性有关的性质，称为晶体的基本性质。

晶体各方面的性质，无論宏观或微观的，都是我們今后要深入探討的，但是有必要在这里先叙述几种基本的宏观性质，以便易于用簡单的宏观观察法去認識晶体和区别晶体与非晶体。

(1)自范性　晶体具有自发地生长成为一个結晶多面体的可能性，即晶体常能以平面作为与周圍介质的分界面，这种性质称为晶体的自范性。非晶体則无此种性质。因此自发地生长成多面体外形的固态物体必是晶体。当生长环境不良好时，晶体的外形也可能是无規則的，与非晶体无异，但是如果将此外形不規則的晶体重新置入良好的生长环境中，使之作为結晶核心，則仍然会长成一个結晶多面体。

(2)各向异性　晶体的几何度量和物理效应，一般說来，常随方向的不同而表現出量上的差异①，此种性质称为各向异性。在外形上晶体常形成規則多面体，从多面体中心到其表面上的距离就随方向的不同而异其长短。晶体受物理能量的作用时所产生的物理效应的数值，也随方向而改变；例如晶体的弹性系数，膨脹系数，折射率，导电系数等等，在不同方向上一般都具有不同的数值。又如晶体生长的速度和被溶解的速度在各方向上也不尽一样。由于这个緣故，对于晶体的几何度量，我們常随方向之不同而使用不同的度量单位(参閱第三章晶体的定向)；因此，对于晶体的物理效应常用向量来表示。这一表示法是将表示各方向物理效应的向量都从一点作出，然后将所有向量的另一端点連絡起来，結果就得到一个表征某一物理效应的几何曲面。由于各种物理效应除具有各向异性外还具有对称性，因此这种几何曲面也常是对称的，例如石

① 在晶体的某些特殊方向上，由于对称性(后面要談到)的关系，其几何度量和物理效应的大小可能是相同的。

英晶体的折射率旋转椭圆体曲面(图 0-6)就是一种对称图形。

与晶体不同，非晶体则是各向同性物体。在外形上它不能形

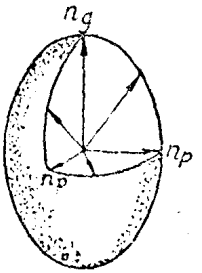

图 0-6. 石英晶体的折射率旋转椭圆体曲面：
n_g—最大折射率；n_p—最小折射率。

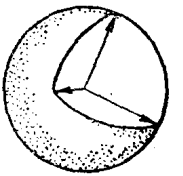

图 0-7. 各向同性物体的物理效应曲面。

成自然生长的规则多面体，表示其物理效应的向量的数值在各方向上均相等，因此連絡各向量端点的曲面是一个球面(图 0-7)。

必须指出，某些特殊晶体受某种物理作用时所产生的宏观效应却是各向同性的。例如石盐，萤石这类等轴晶系晶体的折射率就是如此，其曲面也是一球面，但其他晶系晶体的折射率则是各向异性的。

金属的鑄件大多是由大量极微小的单个晶体杂乱地聚集而成的多晶体。其中每个单晶体虽具有各向异性，但大量微小单晶体是无定向地排列起来的，它們所显示的各向异性将互相抵消；因此由它們聚集成的多晶体金属鑄件就不呈現出各向异性而是各向同性的。当金属块受到应力作用而使其中单晶体按某一定方向排列起来时，各向异性就能显示出来。

(3)均匀性　在宏观情况下，晶体中每一点上的物理效应和化学組成均相同，这种性质称为晶体的均匀性。必須指出，在宏观条件下非晶体上的每一点也可能具有相同的物理效应，因此只凭宏观的物理均匀性很难将晶体跟非晶体区别开来。但是如果与各向

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

异性或晶体的其他基本性质連系起来考察，就能区别了。晶体的各向异性在各点上也是均匀地表現出来的。从晶体上每一点作出的表示物理效应的向量，其端点都构成形状大小相同、方位一样的非球形曲面；而从非晶体上每一点作出的表示物理效应的向量曲面都是球面(图 0-8)。

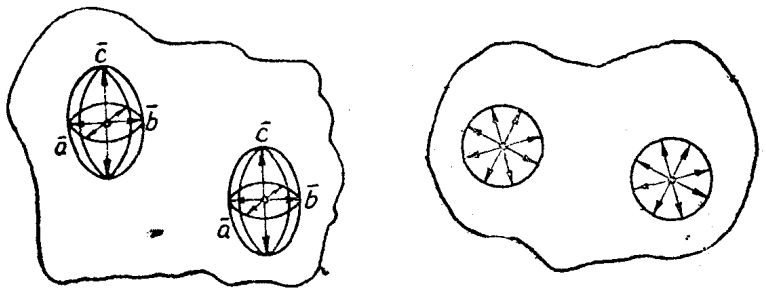

图 0-8. (a)晶体的均匀性——晶体上每一点的物理效应曲面为形状大小、方位相同的非球形曲面；(b)非晶体的均匀性——非晶体上每一点的物理效应曲面均为球面。

晶体的宏观均匀性是一个与晶体内部結构有关的基本性质。晶体上每一宏观质点的内部結构均相同，非晶体上每一宏观质点的内部結构則不相同。

(4)对称性　石盐晶体在良好生长环境下往往形成一个端正的立方体。如果以它的两个平行的正方形晶面的中心連綫作为旋轉軸，将它旋轉，那么每当轉动 90°，立方体的形态和位置就跟原先未旋轉时完全一样，亦即重复出現一次，而且在此旋轉軸周圍的相等的正方形晶面或相等的晶棱就将依次得到重合，这种由于某种規律动作而使晶体的規則图形作規律重复，且图形中相等部分得到重合的性质，称为对称性。具有对称性的規則图形称为对称图形。

晶体的物理性质虽然是各向异性的，但表示物理效应的向量，

其数值在所有方向上并不一定不相等。我們常可发現在某些方向上这种向量具有相等的数值，而且这些数值相等的向量也能由于某种規律的动作而重复出現。因此，晶体的物理性質也具有对称性，其各向异性曲面也是一个对称图形。但这种对称图形一般不是球形，而非晶体的曲面則常呈球形对称。

(5)最小內能和固定熔点　实驗証明：从气体，液体和非晶体过渡到晶体时都要放热；相反地，从晶体轉变为非晶体，液体和气体时都要吸热。这說明在一定热力学条件(P和T)下，同样化学組成的物質以成晶体状态时具有的內能最小。

晶体受热至一定温度时开始熔解，从熔解开始到熔解完成，全部变为液体为止，一直保持着一定的温度，就是說晶体具有固定的熔点。非晶体受热至某一温度时开始軟化为粘度很大的物体，然后粘度逐漸变小，最后过渡为流动性大的液体。在由固态过渡到液态的全部过程中，非晶体的温度与时間俱增，卽无固定的熔点。晶体和非晶体受热熔解的情况可从以时間(分)为横坐标，温度(t°C)为縱坐标作成的加热曲綫看出(图 0-9, 0-10)：晶体的加热曲綫具有一段水平部分，非晶体的加热曲綫則是連續变化的。

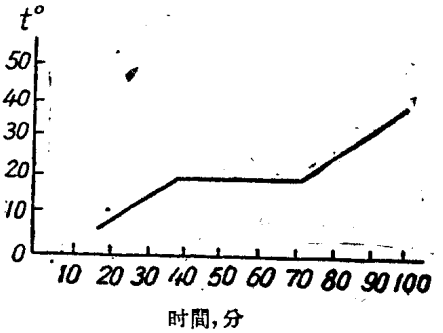

图 0-9. 晶体的加热曲綫。

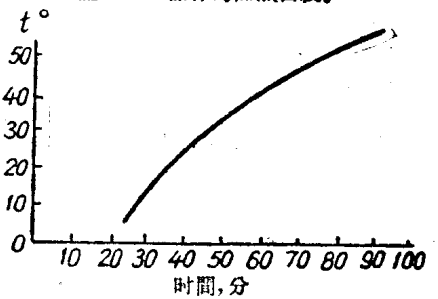

图 0-10. 非晶体的加热曲綫。

晶体之具有固定熔点，可以用最小內能来解釋。因为晶体具有最小的內能，当

它过渡为液体时要吸热，所以开始熔化后所加于它的热就消耗在状态的轉变上，因此温度不升高；如晶体全部已轉变为液体，則所加之热又用来升高液体的温度。

§3. 晶体学的內容及与其他科学的关系

晶体学是研究晶体的科学。这門科学現在已經成了許多理論科学及技术科学的基础。它綜合地探討晶体各方面的性质。为了方便起見，通常将这門綜合性科学分成三个主要部分：

(1)几何晶体学——研究从晶体外表形态及內部結构抽象而得的几何图形的規律性；

(2)物理晶体学(晶体物理学)——研究晶体的物理性质(力学，热学，光学，电磁等性质)以及晶体內部結构与这些物理性质間的关系；

(3)化学晶体学(晶体化学)——研究构成晶体的质点(原子、离子、分子等)在晶体內部結构中分布的規律性，并从此来探討晶体的化学性质。

这三部分不是各自孤立而是彼此相关的。此外，以晶体的发生、成长和破坏过程为研究对象的晶体生长理論，也日趋重要而逐漸构成晶体学的一个主要部分。

从晶体学內容各方面来看，数学、物理学和化学是研究晶体学所不可缺少的基础学科。晶体外形和結构的对称理論直接建立在几何学和群論基础上。晶体計算及作图需要用到解析几何、球面三角和向量代数。晶体物理性质的对称性与張量的对称性密切相关。在晶体結构分析中常用富氏級数来計算。因为晶体实际上就是固体，所以从事固体物理的研究也要具备晶体結构几何理論的知識，同时常用晶体結构分析作为研究手段。金属物理、半导体物理、固体的弹性与塑性形变、发光性、偏振与双折射、压电性、鉄磁

性等等方面的理論，都与晶体学有关。晶体化学也是化学的一分支学科；晶格能与化学鍵的理論研究要用到量子化学。晶体生长理論处处离不开物理化学。作为有机化学基础的立体化学則是晶体学的姊妹学科，两者有着极相类似的内容。

在历史上矿物学曾經促进了晶体学的发展，两者曾經一度不可分离。今天，虽然晶体学已独立成为一門科学，但是矿物学及与矿物学有关的一系列地質学科如地球化学、岩石学、矿床学等仍紧密地依賴着晶体学。

晶体学是金属学基础学科之一，在金属学領域內有着广泛的应用。金属元素及合金的晶体結构的探討实际上就是晶体化学的一部分內容。金属相变的理論与晶体化学和晶体生长理論密切关联着。表示金属多晶体中单晶体排列型式的极图是用晶体投影方法作成的。晶体結构分析与晶体光学方法是研究金属的有力工具。

除矿物和金属外，半导体、压电材料、光学材料、磁性材料、耐火材料、建筑材料、无綫电材料、化学試剂、医疗用葯品等等工业用材料，大都是結晶物質。在关于这些材料的理論研究和工艺过程上，晶体学的理論知識和实驗技术起着巨大作用。因此，目前在工业各部門如地質普查、勘探、采矿、选矿、有色金属及鋼鉄的冶炼和加工、机械制造、无綫电技术、化工等方面都广泛用到晶体学的知識及实驗方法。

晶体結构几何理論是晶体学內各分支学科的基础。晶体外形的几何規律須用晶体結构几何理論来闡明，晶体化学及晶体結构分析則直接以之为基础。晶体的宏观物理性質与晶体的对称密切相关；在研究晶体結构中的电子过程时，也必須具有晶体原子結构几何理論的知識。总之，掌握晶体結构几何理論是深入探討晶体各方面性質的开端。

§4. 晶体学发展簡况

很古以前，人类在生产劳动及日常生活中，就对自然界中广泛分布着的具有各种各样多面体外形的矿物晶体，感到无比兴趣。六角形的雪花、立方体形的石盐、菱面体形的方解石、六方柱形的水晶等，古书上都有記載。随着生产的发展，生活范圍的扩大，为要制造生产工具和生活用品，进一步利用了天然矿物晶体，关于矿物晶体的知識也就累积得越来越多，然而这只是些零碎的表面的感性知識，还未成为系統的科学。晶体学的逐渐建立起来，是从十七世紀后半期开始的。从那时到現在将近三百年时期中，晶体学各方面发展都很大，其中具有划时代意义的，是关于晶体結构的理論和实驗的創立。先是 1890 年俄国院士 E. C. 費多洛夫 (1853—1919)提出了关于晶体結构中質点排列規律性的 230 空間群学說，1895 年后德国物理学家倫琴发現了X射綫，而 1912 年德国物理学家劳埃应用X射綫研究晶体結构，从实驗上証实了 E. C. 費多洛夫的学說。从此以后，晶体学遂由着重宏观形态和宏观性質的研究轉入以微观結构和微观性質为主的探討上。由于这个緣故，通常以二十世紀初作为晶体学发展上的一个轉折点，而将晶体学的发展分为两个阶段。

第一阶段　从十七世紀后半期到十九世紀末。这一时期的初期，晶体学是以天然的矿物晶体的多面体外形为主要研究对象，因此长久以来晶体学只是矿物学的一部分。到十九世紀后半叶才开始研究人造晶体，同时利用了物理和化学的知識，展开了晶体物理性質和化学性質的研究，于是晶体学就成为了一門以数学、物理学和化学作为基础的独立科学，不再隶属于矿物学了。在对外形上規律性作探討的同时，晶体内部結构几何規律性的理論也在此时期中逐渐形成。在晶体外形方面，1669 年斯丹諾发現的面角恒等

定律，1774—1801年間阿羽依发現的整数定律，1805—1809間魏斯发現的晶带定律以及1837年米勒創立的晶面符号，在晶体学中都占着很重要地位。总結晶体多面体外形对称規律性的32对称型，則是1867年由俄罗斯学者加多林严格地推导出的。在晶体結构几何理論方面，除上述E. C. 費多洛夫院士的230空間群学說外，必須提到布拉維于1855年創立的14种空間格子的理論，这种理論后来也为X射綫晶体結构分析的結果所証实。

第二阶段　从二十世紀到現在。晶体学着重于晶体結构的分析和研究。晶体成为物理学家、化学家、物理化学家、地質矿物学家、金属学家研究的对象，并在工业技术上得到广泛应用。1912年即劳埃用X射綫来研究晶体的次年，俄国物理学家Г. B. 吳里弗和英国的布拉格父子各自独立地推导出作为現在晶体結构分析基础的吳里弗-布拉格公式。到現在已經分析出数千种晶体的内部結构。在这基础上，晶体化学迅速发展起来。英国的布拉格父子、挪威的戈尔德斯密特、瑞士的尼格里、美国的鮑林以及苏联H.B.别洛夫院士，对晶体化学都有很大貢献。这一时期晶体物理学，在晶体的力学性質、压电性、磁性、光性上，都作了許多深入的研究。半导体在工业技术上日显重要，也是晶体物理学发展的結果。苏联A. Ф. 約非院士、A. B. 苏布尼可夫院士都是当代著名的晶体物理学家。苏布尼可夫在晶体学上的貢献尤其广泛，他于1951年創立了正負对称性。苏联青年学者A. M. 扎莫扎也夫和H. B. 别洛夫院士，根据这种对称性将費多洛夫230空間群推广为1651个苏布尼可夫群，这个理論并在晶体結构研究上得到应用。近年来由于工业上需要人造晶体，因此晶体生长理論也迅速发展起来。在这一时期中，晶体化学和晶体生长理論的知識广泛用于金属学的各个領域內，特别是X射綫晶体結构分析用来研究鋼及其他合金在制造和加工过程中晶体結构的变化，更是大大有助于工业生产的

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com