



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 固体化学

---

主 编 王育华

副主编 吴春芳 高 辉 刘文晶 赵争妍

---

GUTIHUAXUE



兰州大学出版社



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



# 固体化学

---

主 编 王育华

副主编 吴春芳 高 辉 刘文晶 赵争妍

---



兰州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

固体化学/王育华主编. —兰州:兰州大学出版社,  
2007.11

ISBN 978-7-311-03027-8

I. 固... II. 王... III. 固态化学—高等学校—教材  
IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 166889 号

---

书 名 固体化学  
主 编 王育华  
副 主 编 吴春芳 高 辉 刘文晶 赵争妍  
出版发行 兰州大学出版社 (地址:兰州市天水南路 222 号 730000)  
电 话 0931-8912613(总编办公室) 0931-8617156(营销中心)  
0931-8914298(读者服务部)  
网 址 <http://www.onbook.com.cn>  
电子信箱 [press@onbook.com.cn](mailto:press@onbook.com.cn)  
印 刷 兰州新华印刷厂  
开 本 787×1092 1/16  
印 张 26.75  
字 数 507 千字  
版 次 2008 年 2 月第 1 版  
印 次 2008 年 2 月第 1 次印刷  
书 号 ISBN 978-7-311-03027-8  
定 价 45.00 元

---

(图书若有破损、缺页、掉页可随时与本社联系)

## 序 言

近年来固体科学与技术的应用引起了广泛的关注并获得了很大的发展。1980年以后,准晶体、高温氧化物超导体、介观材料、纳米碳管、强有机磁性体等具有新型结构和性能的物质被相继发现;还发现了二价镁的超导体、钙钛矿型氧化物的超大磁性阻抗等。从应用的方面看,出现了氮化镓蓝光二极管固体照明光源和半导体激光等发明。考虑固体科学与技术的进步,从化学的观点出发来总结固体的结构、反应和性能是时代的需求。

尽管固体化学越来越重要,我们却发现很少有教科书从化学工作者而不是从物理工作者的观点出发去处理固态理论。这些书中如果不是全部,至少也有大多数针对的是最后一年的大学本科生和研究生。我们意识到,需要有一本从化学工作者的观点出发探讨固态理论,并且可以让大学本科生在他们初期的学位课程中能够接触到的书。本书就是提供这样一本书的一个尝试。由于这种规模的一本书不能涵盖固体化学的所有课题,因此我们选择集中在固体的结构和键合,以及测定晶体和电子结构的性质时它们之间的相互作用上,同时积极地加入了沸石分子筛及其相关结构、低微材料等的概念。近年来受到各方面注意的纳米科学与技术也在本书中具有一定的位置。

在固体物理学的基础上,阐明一种固体物质的性质主要是化学家的任务,关于这些,在本书中主要运用非线性光学、磁学和电学等方面的知识,对固体的电学性质、磁学性质、光学性质等作了详细的讨论。

固体化学这门学科具有很广泛的应用性,对某种固体物质在实际应用中所表现的优异性能,应该从该种固体物质的电子结构、化学键、缺陷、电偶极子、磁偶极子等基础的概念入手说明。本书努力从材料科学的观点,对具有优异性能的物质以及其已实用化的材料作出介绍。

第一章是晶体学基础。它介绍了很多将出现在随后章节里的晶体结构,这里包括诸如密排结构、四面体和六面体空位的概念,这些随后将用于解释很多固体的性质。

第二章介绍了固体中的化学键及能带理论。关于能带理论,主要的方法就是

利用紧束缚模型,这在化学工作者看来就是分子轨道理论的延伸。物理工作者更多地是采用自由电子理论来完善能带模型,而这里为求完整也将包括这些内容。这一章还讨论了固体以及具有特殊性质和应用的半导体中的电导率。

第三章关注的是不完美晶体。该章的主题是出现的点缺陷类型以及它们在固体中组织起来的方式。是缺陷导致了一些有趣和可开发利用的性质。

第四章是第三章的延伸,即固溶体。

第五章是制备方法。

第六章是无机固体的鉴定技术。

另外的几章都是论及一种性质或者一类特殊的固体,第七至九章分别是固体的光学性能、电学性质及固体的磁学性质;第十章涉及到低维固体,其性质是各向异性的;第十一章涉及到一类有趣的化合物——沸石,它在工业上有广泛的应用(例如作为催化剂),其性质强烈地反映了其结构。

本书以固体物质的结构、制备、性能为基础,以学习固体化学和材料化学的大学生、研究生以及从事材料科学与技术研究的人员为读者对象。由于本书涉及的科技内容非常广泛,而编著者的知识有一定的局限,书中可能会有阐明不够充分或论证欠妥的地方,恳请读者批评指正,我相信这是编著者的最大心愿。

同时我们也知道现代固体化学就是在固体物理理论和实验成就的基础上发展起来的。只是在上个世纪 60 年代及以后才有几本固体化学的专著,也才开始有专门的固体化学国际性学术会议和学术刊物。历史上各个学科分支在产生和发展过程中,总是在不断地互相交叉、互相融合,又产生新的学科,固体科学也是这样。兰州大学王育华博士 2001 年在北京谈到他们几位从事材料化学工作的青年教师拟编写《固体化学》一书,请我给予具体指导。他们几次和我一起讨论了本书的章节,经过他们几年的努力,终于凭着对这一领域的强烈热爱完成了本书的编写过程。借此机会我愿向他们表达敬意。

北京大学材料化学系教授 **苏勉曾**

2007.10

## 目 录

第一章 晶体学基础	(1)
本章重点	(1)
§ 1.1 晶体的基本性质	(1)
§ 1.2 晶体结构几何理论的历史发展简况	(4)
§ 1.3 点 阵	(8)
§ 1.4 平面点阵与空间点阵的性质	(11)
§ 1.5 晶体的点阵结构	(12)
§ 1.6 晶 胞	(13)
§ 1.7 典型晶体结构举例	(15)
§ 1.8 晶向指数与晶面指数	(20)
§ 1.9 晶体结构的对称性	(22)
思考题	(26)
第二章 固体中的化学键及能带理论简介	(27)
本章重点	(27)
§ 2.1 晶体结构中的键型	(27)
§ 2.2 晶体结构的球体密堆及其基本类型	(29)
§ 2.3 鲍林规则	(32)
§ 2.4 晶体结合的类型	(33)
§ 2.5 结合能	(37)
§ 2.6 离子晶体的结合能	(39)
§ 2.7 分子晶体的结合能	(43)
§ 2.8 固体中的能带模型简介	(44)
§ 2.9 导体——简单金属	(46)
§ 2.10 半导体——硅和锗	(51)
§ 2.11 杂质半导体(doped semiconductor)	(54)
§ 2.12 化合物——GaAs 中的能带	(56)
§ 2.13 d 区化合物——过渡金属一氧化物中的能带	(57)
思考题	(60)

<b>第三章 固体中的缺陷</b> .....	(61)
<b>本章重点</b> .....	(61)
§ 3.1 缺陷的分类 .....	(61)
§ 3.2 缺陷的表示符号 .....	(64)
§ 3.3 本征缺陷 .....	(65)
(1) § 3.4 杂质缺陷 .....	(67)
(1) § 3.5 电子和空穴 .....	(69)
(1) § 3.6 点缺陷的局域能级 .....	(73)
(4) § 3.7 缺陷的缔合 .....	(76)
(8) § 3.8 价键和点缺陷 .....	(78)
(11) <b>思考题</b> .....	(85)
<b>第四章 固溶体</b> .....	(86)
(13) <b>本章重点</b> .....	(86)
(21) § 4.1 概述 .....	(86)
(20) § 4.2 取代固溶体 .....	(90)
(22) § 4.3 填隙固溶体 .....	(94)
(26) § 4.4 更复杂的固溶体机理——变价取代 .....	(95)
(27) § 4.5 固溶体形成条件的进一步讨论 .....	(100)
(29) § 4.6 研究固溶体的实验方法 .....	(101)
(27) § 4.7 非化学计量化合物 .....	(106)
(29) <b>思考题</b> .....	(118)
<b>第五章 制备方法</b> .....	(120)
(32) <b>本章重点</b> .....	(120)
(32) § 5.1 固相反应 .....	(120)
(30) § 5.2 溶胶—凝胶法 .....	(132)
(34) § 5.3 水热法和高压法 .....	(135)
(44) § 5.4 离子交换和插层反应 .....	(139)
(40) § 5.5 气相输运法 .....	(145)
(12) § 5.6 薄膜制备 .....	(148)
(24) § 5.7 燃烧法 .....	(155)
(20) § 5.8 电化学还原法 .....	(156)
(27) § 5.9 晶体生长 .....	(157)
(20) <b>思考题</b> .....	(160)

第六章 无机固体的鉴定技术	(162)
(033) 本章重点	(162)
(133) § 6.1 衍射技术	(162)
(133) § 6.2 显微镜技术	(173)
(133) § 6.3 光谱技术	(184)
(133) § 6.4 热分析	(208)
(133) 思考题	(222)
第七章 材料的光学性能	(224)
(133) 本章重点	(224)
(133) § 7.1 电磁波频谱	(224)
(133) § 7.2 金属的交流电导率	(226)
(133) § 7.3 反射率	(227)
(133) § 7.4 半导体的光学性能	(234)
(133) § 7.5 光学介电函数	(235)
(133) § 7.6 克喇末-克朗尼格(Kramers-Kronig)关系	(237)
(133) § 7.7 复合物的光学性能	(238)
(133) § 7.8 非线性极化	(239)
(133) § 7.9 激子	(242)
(133) § 7.10 色心	(244)
(133) § 7.11 发射率	(246)
(133) 思考题	(249)
第八章 电学性质	(250)
(133) 本章重点	(250)
(133) § 8.1 电学性质和电学材料概论	(250)
(133) § 8.2 金属导电性——有机金属	(252)
(133) § 8.3 超导性	(257)
(133) § 8.4 半导性	(271)
(133) § 8.5 离子电导	(277)
(133) § 8.6 介电材料	(314)
(133) § 8.7 铁电性	(315)
§ 8.8 热电性	(321)
§ 8.9 压电性	(321)
§ 8.10 铁电体、压电体及热电体的应用	(322)
§ 8.11 温差电效应	(323)



§ 8.12 霍尔(Hall)效应	(329)
思考题	(330)
<b>第九章 材料的磁学性能</b>	<b>(332)</b>
本章重点	(332)
§ 9.1 固体中磁的来源	(332)
§ 9.2 自由原子和离子	(332)
§ 9.3 固体中的原子和离子	(336)
§ 9.4 顺磁性	(348)
§ 9.5 磁矩间的相互作用	(353)
§ 9.6 铁磁性	(357)
§ 9.7 反铁磁性	(365)
§ 9.8 亚铁磁性	(369)
思考题	(373)
<b>第十章 低维固体材料</b>	<b>(374)</b>
本章重点	(374)
§ 10.1 一维固体材料	(374)
§ 10.2 二维固体	(384)
思考题	(389)
<b>第十一章 沸石分子筛及其相关结构</b>	<b>(390)</b>
本章重点	(390)
§ 11.1 引言	(390)
§ 11.2 沸石分子筛的化学组成及结构	(391)
§ 11.3 沸石分子筛的合成	(402)
§ 11.4 沸石分子筛的表征方法	(403)
§ 11.5 沸石分子筛的应用	(406)
§ 11.6 其它骨架类型的沸石分子筛	(414)
§ 11.7 粘土矿	(416)
思考题	(417)
<b>参考文献</b>	<b>(419)</b>
<b>后记</b>	<b>(420)</b>
	8.8
	9.8
	10.8
	11.8

## 第一章 晶体学基础

### 本章重点

结晶无机固体材料的许多性质与应用只与令人备感意外的少数结构类型有关。在对这些结晶无机固体材料进行描述之前,首先应该认识晶体学的一些基本概念。本章首先通过晶体与非晶体在宏观性质和微观结构上的区别介绍了晶体的基本性质,然后重点介绍了晶体结构的几何理论,点阵的概念与性质,晶胞的概念和不同类型晶胞的选取,几种典型的晶体结构,并介绍了用于表示晶向和晶面的晶向指数和晶面指数以及晶体结构的对称性。

### § 1.1 晶体的基本性质

#### 1.1.1 晶体与非晶体在宏观性质上的区别

在自然界中以及在进行生产和科学实验的过程中,我们经常接触到许许多多固态物质,如冰、岩盐、石英(水晶)、方解石、石膏、单晶硅以及各种金属与合金制品、玻璃等等。如果我们对这些固态物质作进一步的考察和试验,将会发现它们之间有许多性质不相同,有的性质甚至根本不同。

在日常生活中常将具有多面体外形的固体称为晶体。例如水晶与玻璃,虽然它们的化学成分都是  $\text{SiO}_2$ ,但水晶呈现为六方柱或六方锥形态,玻璃则无固定形态。生长在自然界中的矿物晶体呈现千姿百态的多面体外形,除六方柱状的水晶外,还有菱面体形的方解石、八面体形的萤石、六方柱状的绿柱石、四方锥状的白钨矿等等;也还有由两个同样多面体的单晶体对称地结合在一起的孪晶,如石膏的燕尾孪晶、长石的卡尔斯帕孪晶等。矿物晶体的多面体外形曾经是晶体学研究的主要对象。因此,常误认为晶体都具有多面体外形,不具有多面体外形的固体过去概不认为是晶体而认为是非晶体。任何晶体物质在适宜的生长条件下都有成长为一个具有对称形态的端正的多面体的可能性,但是如果生长条件和环境不佳就不可能形成多面体外形。如冰花仅成为六角形枝晶,一定条件下生长的单晶硅为圆锥形等,它们都不具有多面体外形。可见多面体外形并不是区分晶体与非晶体的必要根据,但具有多面体外形者必为晶体。

在一般情况下(立方晶系晶体除外),单晶体的许多宏观物理量(如弹性系数、

导电率、膨胀系数、折射率等)的大小是随测试方向的不同而不同的。例如一块石英单晶体的弹性系数和弹性模量在各个测试方向上就具有不同的数值。宏观物理量随晶体学方向的不同而改变其大小的性质,称为各向异性。宏观物理量的各向异性,是非立方晶系单晶体的一种基本性质。宏观物理量在各个方向上皆具有相同数值的性质,称为各向同性。立方晶系的单晶体和所有非晶体的宏观物理量的大小在各个方向测试出的数值都是相同的,它们都是各向同性物体。例如石英玻璃受热时其各方向上的膨胀系数皆相同。

由许多微细单晶体的集合体,称为多晶体。常见的金属块大多是由许许多多微细金属晶粒构成的多晶体。它们通常都显示出与非晶体相似各向同性。这是因为在这种多晶体中组成它的众多微小单晶体都是杂乱无章地聚集在一起,每一个单晶体的取向各不相同,当我们从一个方向上来测定多晶体的某种物理量时,所测得的数值乃是其中取向不一的许多个单个晶体所显示的数值的平均值。由于这个缘故,从任何方向上测得的该物理量的数值都相同。因此,这种由取向杂乱的单晶体集合成的多晶体,显示出各向同性(图 1.1)。当金属或合金制品受到应力作用时,或者磁性金属或合金制品处于磁场中受到磁力作用时,多晶体中的各个单晶体将沿一定取向平行排列,此种情况称为择优取向。这种具有择优取向的多晶体呈现出各向异性(图 1.1)。

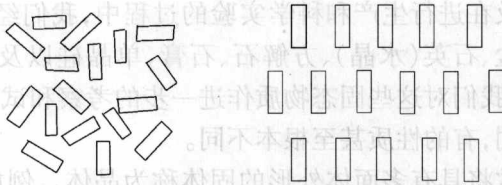


图 1.1 取向杂乱的晶体(a)与具有择优取向的晶体(b)示意图

晶体具有固定的熔点,非晶体受热至某一温度时开始软化为粘度很大的物体,然后粘度逐渐变小,最后过渡为流动性大的液体。石英晶体(水晶)加热到 1730℃ 时熔化为液体;非晶态的石英玻璃则随温度升高由固体逐渐软化成塑性流体而无固定熔点。晶体之所以具有固定熔点,可以用最小内能来解释。因为晶体的内能趋向于取最小值,故晶体转化为液体时要吸热,开始熔化后所吸收的热就消耗在状态的转变上,因此温度不升高。如果晶体已全部转变为液体,则所吸收的热又用来增高液体的温度。非晶体与同成分的晶体相比较,非晶体具有较大的内能。我们知道,内能最小的物态是稳定态。因此,在熔点以下的温度范围内,晶体是稳定态。非晶体虽然内能较大,却也相对地稳定,故非晶体具有亚稳性。在一般情况下,非晶体较难转变为同成分的晶体。在 1730℃ 以下,结晶的石英会由高温型的晶体转变为各种低温型的晶体,例如在一个大气压下当温度达 573℃ 时,六次对称的  $\beta$ -

石英晶体就转变为三次对称的 $\alpha$ -石英晶体(此过程称同质多象转变或相变)。在常温常压下石英玻璃较难转变为石英晶体。不过随着时间的推移,亚稳态的石英玻璃久而久之也会逐渐晶化成石英晶体。古时火山喷发出的玻璃质岩石,现多已转变为结晶质岩石。

在与非晶体的相互比较中,我们粗略地知道了晶体的一些宏观性质。从多面体外形、各向异性和固定熔点这些宏观性质上,大体可将晶体与非晶体区别开来。但是,这些宏观性质上的差别还没有揭示出晶体与非晶体的本质上的差异。

### 1.1.2 晶体与非晶体在微观结构上的差异

晶体与非晶体的本质上的差异是它们的内部结构上的差异。构成石英晶体和玻璃的硅原子和氧原子,都连接成以硅原子为体中心、氧原子为角顶的硅氧四面体(图 1.2(a),(b))。但在石英晶体的内部结构中,硅氧四面体排成很规则的骨架,而在玻璃的内部结构中,硅氧四面体则连成不规则的骨架(图 1.2(c))。晶体与非晶体的根本区别是:晶体具有按一定几何规律排列的内部结构,非晶体的内部结构则排列得不十分规则甚至毫无规则。上面提到的冰、岩盐、硅片、石墨、金刚石、方解石以及各种金属与合金等都是晶体。晶体的内部结构,称为晶体结构,它是由原子、离子、分子或其它原子集团,按一定几何对称和周期重复规律排列成的;由于基本上是以原子作为它的组成粒子,因此常称为晶体的原子结构或者称为晶体的原子组态。如果深入一层去探讨晶体内部结构中电子的分布和运动规律,则所考虑的晶体内部结构就是晶体的电子结构。本章所涉及的范围主要是晶体的原子结构,在实际晶体中绝对完整的晶体结构是不存在的。实际晶体结构中的“粒子”(所谓的粒子,包括组成晶体的原子结构的原子、离子、分子或其它原子集团)并非完全固定不动而是每时每刻在一固定点做周期运动,但是在较长时间内,晶体结构的粒子占据着一固定点的机会较多(即出现在该固定点的几率较大)。因此,从时间平均的意义上来说,晶体结构是其组成粒子按一定几何对称和周期重复规律排列的完整结构。今后我们所说的完整晶体结构就是这种从时间平均意义上来说的完整结构。

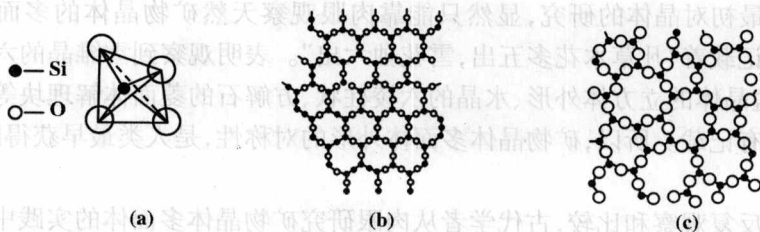


图 1.2 (a)硅氧四面体、(b)石英晶体结构、(c)石英玻璃的内部结构示意图

由于所处热力学条件(温度、压力等)及所处环境的变化,粒子排列得完整的晶体结构也会发生变化,有时仅局部、小范围内粒子排列出现缺陷,有时甚至大范围内的粒子发生错乱排列,于是完整晶体结构转变为不完整晶体结构,甚至成为非晶体。另一方面晶体中粒子排成完整结构时,晶体具有最小的内能。完整晶体结构是较稳定的状态,所以粒子错乱排列的非晶态结构,在一定条件下随时间的推移也会逐渐转化为较完整的晶体结构。总之,固态物质是由结构完整的晶体状态和结构较错乱的非晶态组成的矛盾对立统一体。当完整排列状态属于主要方面时就显示为晶体;当错乱排列状态属于主要方面时就呈现为非晶体。在一定条件下,两者可以互相转化。

晶体结构与非晶体结构的主要差异,是晶体结构中粒子排列的周期性,即相同的原子或离子的周期重复排列可伸展到无限远。这种在整个空间中各方向上周期重复的状况,称为长程有序。在晶体结构和某些固态物质的内部结构中,每个原子周围的近邻原子按一定几何规律排列成规则形态,这种具有规则近邻关系的状况,称为短程有序。例如,在石英晶体结构中,硅原子呈现长程有序;每个硅原子的近邻有四个氧原子有规则地排列在以硅为中心的四面体的顶点上,这就是短程有序。在石英玻璃结构中,硅原子在整个空间不作周期排列,故为长程无序;但每个硅原子的近邻皆是作为四面体顶点的四个氧原子,因此也呈现短程有序。非晶态固体的结构的细节,目前尚未精确测定出来,石英玻璃的结构(如图 1.2(c)中所示)也仅是假想的示意图。不过,晶体结构呈现长程有序,非晶体结构呈现长程无序,这是无疑的。

## § 1.2 晶体结构几何理论的历史发展简况

晶体结构几何理论发展的方面较多,简述如下。

### 1.2.1 晶体多面体几何研究中的几个经验定律

人类最初对晶体的研究,显然只能靠肉眼观察天然矿物晶体的多面体外形。我国古书记载着“凡草木花多五出,雪花独六出”。表明观察到雪雉晶的六次对称。此外,岩盐晶体的立方体外形、水晶的六棱柱状、方解石的菱面体解理块等等,我国古书上均有记载。所以,矿物晶体多面体外形的对称性,是人类最早获得的晶体几何知识。

经过反复观察和比较,古代学者从肉眼研究矿物晶体多面体的实践中,归纳出一系列晶体几何的经验定律。这些经验定律有的在今天仍起作用。现择其主要者叙述如下。

**面角守恒定律** 1669年丹麦学者斯丹诺(N. Steno, 1638—1686)发现,故又称斯丹诺定律。这个定律的内容如下:在相同热力学条件下生长的同一成分的同种晶体之间,其对应晶面间的夹角恒等。

面角守恒定律表明,成分相同的同种晶体之间有着潜在的恒定的本质上的联系。实际上,这引起对晶体内部结构规律的探索。因为同一内部结构有着固定位置的两个晶面间的夹角恒等,不随晶体个体而改变。

另一方面,在晶体多面体上本应显示为对称配置的各晶面,因受生长环境所限制常呈现大小不一形状各异而不显示出它们之间的对称联系。但是,通过精确的面角测定,根据晶面间夹角相等情况,就可确定它们之间的对称配置。

面角守恒定律奠定了以晶体外形为研究对象的几何晶体学的基础,也透露出晶体结构原子规律排列的信息,有助于晶体结构几何理论的建立。

**整数定律(有理指数定律)** 1801年法国学者阿羽依(R. J. Haüy, 1743—1822)提出,故又名阿羽依定律。其内容是:晶体多面体上任意一晶面,在三个相交于一点且不在同一平面上的晶棱(取为三坐标轴)上所截的截距比值之比,为一简单整数比。

整数定律表明,晶面在三坐标轴上截取的距离为各轴上长度单位的整数倍。这种宏观晶面间的整数数量关系,揭示出晶体微观结构中原子排列的周期性。阿羽依提出这个定律时也曾认为晶体是由形状、大小相同的分子多面体(平行六面体)堆砌而成,晶面就是分子多面体堆砌的外边界面,因此作为二晶面交线的晶棱上只能排列着整数个分子多面体而且沿该晶棱方向递减排列。

**晶带定律** 19世纪初德国学者魏斯(C. S. Weiss, 1780—1856)提出,故又称魏斯定律。在晶体多面体上,彼此相交于平行晶棱的一组晶面,称为晶带。晶带定律的内容是:晶体多面体上任一晶面至少同属于两个晶带。这个定律可以用晶体结构的空点阵理论来证明。

### 1.2.2 最早提出的晶体结构几何理论

前面所述几何晶体学的几个经验定律,是17世纪中叶到19世纪初这时期发现的,虽然来源于晶体多面体外形的研究,但却透露出晶体内部结构中具有对称性和周期性的信息。因此,总结了这些经验定律,人们势必要深入探索晶体内部结构中原子排列的规律性。到了19世纪中叶逐步创立了晶体结构的空点阵理论;到19世纪末终于完成了晶体原子结构的对称理论。

德国学者弗兰肯汉姆(M. L. Frankenheim, 1801—1869)提出:晶体的内部结构应该以按周期排列成的三维点格(平行六面体)来代替阿羽依的分子多面体。他于1842年推导出15种可能存在的空间格子。其后,法国学者布拉维(A. Bravais,

1811—1863)根据三维格子的对称性和正交性修正了弗兰肯汉姆的 15 种空间格子理论,于 1855 年确定了晶体结构中一切可能的空间格子共有 14 种不同的类型。这就是在晶体结构几何理论中占有重要地位的 14 种布拉维格子,即 14 种布拉维点阵。

全面而完整地表明晶体结构内原子排列规律的理论,是 230 种空间群学说。首先是费多洛夫对他所提出的作为晶体结构周期重复单位的平行面体,进一步划分成方位不同的较小的多面体——六面体。从六面体在晶体空间排列的对称性,费多洛夫于 1889 年第一个推导出 230 种空间群(费多洛夫群)。几乎同时,德国学者熊夫利(A. M. Schönflies, 1853—1928)于 1891 年、英国学者巴罗(W. Barlow, 1848—1934)于 1894 年相继以不同的方法推导出 230 种空间群。14 种布拉维格子和 230 种费多洛夫群的提出,标志着晶体原子结构的几何理论已基本完成。这两项理论加深了人们对晶体物质的认识,对 20 世纪科学技术的发展有极深远的影响。

### 1.2.3 晶体结构几何理论新发展的几个方面

#### 1. 球体紧密堆垛理论

开展晶体结构分析的初期正值量子力学兴起,用量子力学的理论进行计算的结果表明,原子的核外电子呈各种对称形状的云状分布(电子云)。原子核及围绕核运动着的电子在空间形成一个电磁场,对离子或金属原子来说场的作用范围为具有一定半径的球。在离子晶体结构或金属晶体结构中,由于整个体系处于平衡(内能最小)状态,相邻两个离子或原子间的相互作用达到平衡,即两个离子球或原子球保持紧密接触,它们之间的距离为它们的半径之和。一般情况下,可近似地认为,离子晶体结构或金属晶体结构中任何离子或原子的半径保持恒定数值。

就离子晶体或金属晶体来说,整个晶体结构可视为具有一定半径的球的紧密堆垛,其中大球与大球直接接触,小球则填充在大球堆垛的间隙之中。球体紧密堆垛(球体密堆)成为描述晶体结构的一种几何图像。对一些晶体学问题的解决,用球体密堆较用点阵描述晶体结构有利得多。

#### 2. 配位多面体构型理论

配位多面体是从球体密堆导出的多面体。离子晶体结构中,阴离子较大,形成直接接触的球体密堆;阳离子较小,填充在间隙中而与阴离子接触。与间隙中的阳离子接触的阴离子的个数称为阳离子的配位数。若将与阳离子接触的阴离子球的球心用直线连接起来,则构成一个以阳离子为中心的多面体——配位多面体,球体密堆被改变成以顶点或棱或面相连接的配位多面体体系(配位多面体构型)。在金属晶体结构的球体密堆中,将一金属原子球与近邻各金属原子球的球心用直线连

接起来也构成一个以金属原子为中心的配位多面体。在共价晶体结构中虽然不形成原子球的密堆,但仍将一原子球周围近邻原子球的球心用直线连接起来构成配位多面体。所以,金属原子晶体结构和共价晶体结构也可改变成配位多面体构型。

配位多面体构型是用来描述晶体结构的另一种几何图像,配位多面体的理论主要是美国化学家鲍林(L. Pauling)建立发展的。前苏联杰出的晶体学家别洛夫著有《离子晶体和金属相的结构》一书,详尽地论述了球体堆垛和配位多面体构型理论。配位多面体不仅表示晶体结构中原子或离子间的几何关系而且还表示晶体结构中原子或离子间的能量关系。配位多面体也用来描述分子的结构,是结构化学课程的主要内容之一。

### 3. 倒易点阵理论

倒易空间矢量与正空间矢量之间互为倒易关系的基本表达式,在矢量几何中早已有之。厄瓦耳(P. P. Ewald)于1921年用倒易矢量和反射球的几何作图来表示布拉格方程式所表明的晶面族衍射原理。从厄瓦耳作图可确定出晶体结构中晶面族( $hkl$ )的倒易矢量  $G_{hkl}$ ,从而建立了与晶体结构相关的倒易点阵。正空间的晶体结构与倒易空间的倒易点阵之间的几何对应关系(包括周期性和对称性的对应关系),对于晶体结构的理论研究和实验数据的处理,均极为重要。用倒易点阵的理论来解释晶体结构衍射的各种实验原理极其方便。我们在进行晶体结构衍射实验中记录下来的衍射谱是倒易空间的一种反映晶体结构几何规律的图像,因此必须用倒易点阵的周期性和对称性的理论来处理晶体结构分析的实验数据。倒易点阵是探讨晶体结构几何规律的重要数学工具,倒易点阵的几何理论是晶体结构几何理论的重要组成部分。

### 4. 约化胞理论

将晶体结构空间划分为格子状单胞的方式应该是唯一确定的。否则从所确定的单位晶胞测定出的晶胞常数不能作为每种晶体结构的特征常数。在一般情况下,按照选取14种布拉维格子的准则得到的单胞是唯一确定的;但是对某些晶体结构特别是对称程度低的晶体结构来说,单用布拉维格子不能得到唯一确定的单胞。这个确定晶体结构单胞的唯一性问题,是晶体结构几何理论中的一个基本的原则性的问题。早在1928年,尼格里根据代数学中的二次型约化理论提出的44种约化胞(尼格里胞)已从理论上解决了这个问题。此后前苏联的杰龙列和美国的布尔格提出了确定约化胞的具体计算方法(约化法),但这些约化法不够完善致使单胞选取的唯一性问题实际上未得到彻底解决。直到1970年以后 A. Santoro、A. D. Mighell、B. Gruber 等人编制了符合尼格里约化胞的电算程序才建立了将晶体结构空间划分成唯一确定的单胞的算法。单胞选取唯一性问题的彻底解决,对未知晶体结构衍射谱的诠释、晶体结构对称的确定、晶胞参数的准确测定等等方



面,都有很大用处。

## § 1.3 点 阵

### 1.3.1 晶体结构中微粒排列的一般规律

晶体一定的微粒在同一方向的直线上皆以相等的间距周期性地重复出现。这就意味着这些重复出现的微粒所在点的周围环境是完全相同的,而把晶体中周围环境完全相同的点抽取出来便构成了点阵。

### 1.3.2 点阵的定义

根据晶体结构中微粒排列的一般规律可给点阵定义如下:一组无限的、周围环境完全相同的点列。

点阵中的每一个点称为点阵点。根据点阵的定义,在一个点阵中的点阵点的数目是无限多的,而不管哪种晶体其大小都是有限的,怎么能抽象出无限多个点阵点来呢?这是因为实际晶体中重复的周期都是很小的,如晶体结构中的基本重复单位即晶胞的体积约在  $10^{-22} \sim 10^{-21} \text{cm}^3$  之间。一颗  $0.1 \text{cm}^3$  大小的氯化钠晶体就含有约  $10^{20}$  个小晶胞,因此可以近似地把它看做是由无限多个小晶胞组成的,也即能从晶体结构中抽取无限多个点阵点来。应当指出,点阵中的点阵点虽然只是抽象的几何点,但它们都是从具体的晶体微观结构中抽象出来的,而每一种晶体都有它特殊的结构,因此从不同种类晶体中抽象出来的点阵不尽相同,而从每一种晶体结构中却只能抽象出一个点阵与其对应。由此可知,点阵能够充分而形象地体现晶体中的微粒在三维空间中周期性地重复排列的情况。

### 1.3.3 点阵的性质

根据点阵的定义容易推出它的两条基本性质:

1. 点阵是由无限多个周围环境完全相同的等同点组成的;
2. 从点阵中任意一个点阵点出发,按连接其中任意两个点阵点的矢量进行平移,当矢量的一端落在任意一个点阵点时,矢量的另一端必定也落在点阵中的另一个点阵点上。换句话说,可以把点阵看做是一种无限的图形,当按连接其中任意两个点阵点所得矢量将整个点阵平移时整个点阵图形必能复原。

点阵的这两条基本性质也正是判断一组点是否为点阵的依据。