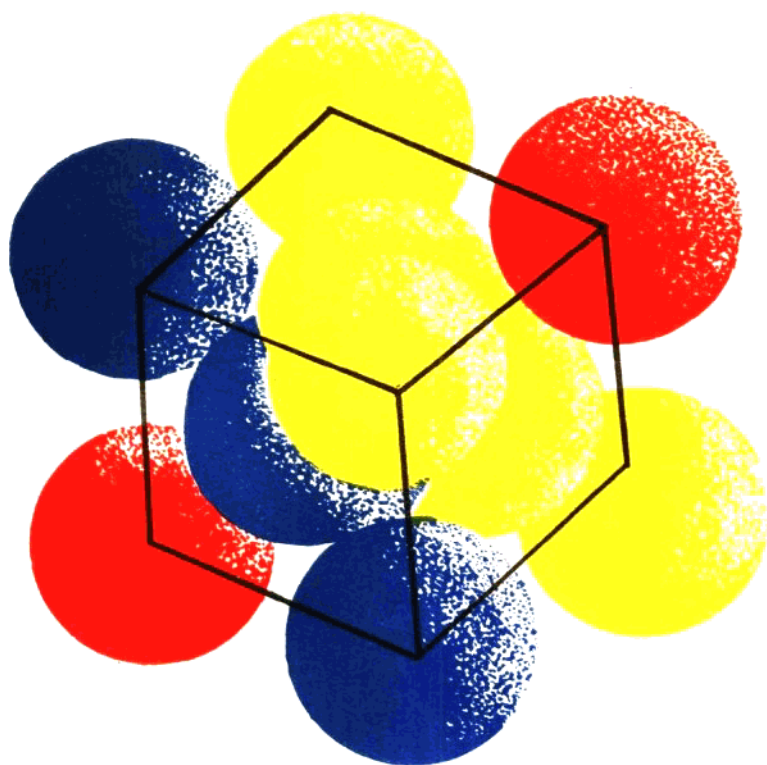




JIEJINGHUAXUE

结晶化学

邱关明 编

华中工学院出版社

序

在编写本书的过程中得到学部委员龚祖同、干福熹和倪加纘等三位所长的关怀和鼓励，在本书整理编写过程中得到黄良钊讲师的帮助，我对他们表示深切感谢。

由于作者的水平有限、时间匆忙，书中可能存在不足或错误，敬请读者批评指正。

作者

1985. 12

绪 论

在结晶学中，我们已经讨论了晶体的许多外部现象和特性，以及与之有关的晶体内部结构的某些共同规律和几何特征。但是，根据这些规律只能解释晶体中带有共同性的问题，而要阐明具体的现象和特性，还必须要学习关于各别晶体内部结构的知识。实际晶体构造中的点是实在的质点，晶体构造取决于组成它的各种化学元素的原子或离子；以及这些原子和离子的结构、大小、数量比和相互之间的作用力视元素的种别而不同。因此，晶体的构造与其化学成分有关，成分是内容，构造是形式，两者是辩证的统一，是决定晶体各项性质的基本因素，晶体构造有其内在的规律，这就是结晶化学所要研究的内容。

因此，结晶化学(晶体化学)是研究单质或化合物的微粒在晶体内的分布规律及其相互作用，从而阐明化学组成与内部结构的关系、晶体结构与晶体性质(物理的、化学的、物理化学的)以及与缺陷的关系，并研究晶体形成和变化的条件等诸方面的现象和规律，以及它们相互的内在联系，应用结晶化学的理论，从本质上解释晶体所表现的一系列性质及变化过程，并推测晶体还有哪些尚未被发现的性质；反之，根据晶体表现的性质也可推求或测定晶体的内部结构。因而，结晶化学的知识对于矿物学、地球化学、材料科学等来说，提供了必要和充分的依据。结晶化学知识还可以指导我们更合理地进行晶体分类和利用结晶物质。此外，运用结晶化学的原理还使人们有可能来改造晶体的性质，研究晶体的成因，以致能创造出具有预期性质的新品种晶体。

结晶化学是以晶体结构的实际资料为基础的，而在理论上则是以化学和物理的知识为指导的。

在十八世纪末叶，人们开始从科学的意义上研究晶体的多面形，并着手测量晶面相互构成的夹角，这就产生了记述的几何结晶学。同时，物质的化学分类学开始发展，因而提出了关于晶体形态和化学化合物之间的关系问题。迄今，已有上千种晶体被测量过，这些晶体的面角、轴截矩、对称要素已被确定。这些数据为研究晶体的物理状态，化学性质提供了有利的条件。1819年，瑞典化学家米彻尔利希(Mitscherlich)首先在 KH_2PO_4 、 KH_2AsO_4 晶体中发现了类质同象的现象；其后，在1822年，他又发现了S和 CaCO_3 的同质多象现象，并提出了晶形取决于原子的数目和它们的结合方式的见解。1860年，法国学者巴斯脱(Pasteur)在酒石酸晶体中首先发现了左右对称形，并把它们与晶体旋光性的存在联系了起来。1911年，俄国学者布特列罗夫(Бутлеров)提出了关于化合物构造的规则，试图来解决化学组成和构造之间的关系。所有这些成就都为现代晶体化学的内容提供了原始资料。关于当时联系晶体外形与化学组成之间的工作成果，总结在二十世纪初出版的两本巨著中。其一是德国格罗思(Groth)在1906~1919年完成的“化学结晶学”，书中收集了7350个品种的晶体外形数据。该书说明，组成愈复杂，对称性愈低。另一是费多罗夫(Фёдоров)在1920年完成的“结晶界”。在此基础上，创立了一种根据晶体外形数据来鉴定未知晶体的

方法,称为费多罗夫结晶化学分析。

在1912年以前,结晶化学处于萌芽时期,它的主要内容仅局限于探讨化学组成与晶形之间的关系。挪威学者戈德施米特(Goldschmidt)是晶体化学的奠基人之一。他参与了测定首批离子半径值的工作,并综合研究了决定晶体构造的因素,提出了结晶化学第一定律(戈德施米特定律)。美国学者鲍林(Pauling)于1901年提出了复杂的无机物晶体中离子排布的一些规则。英国的布拉格(Bragg)和贝尔纳(Bernal)、俄国的别洛夫(Белов)等人对硅酸盐结构的研究,也做了很大的贡献,而近代结晶化学的出现,则是在1912年开始用X射线来研究晶体构造之后。由于X射线晶体结构分析的应用,使晶体的化学成分与晶体结构之间的关系得以统一。本世纪三十年代以来,对晶体形成的物理化学条件及相平衡的研究,使结晶化学逐步摆脱了描述性的状态,进入了研究一般原理的阶段。最近十多年来,可以认为,结晶化学正在经受着其发展史上的重大变革。这次变革是由于物理和化学、特别是固体物理和量子化学方面的理论和现代先进的研究方法及测试技术应用于结晶化学而发生的,它不但将使结晶化学的基本理论和研究方法发生重大的变革,也势必对其它学科带来很大影响。随着固体共振波谱技术的发展,在结晶学、结晶化学与固体物理学之间形成了一门新兴边缘学科——晶体物理学。这门学科的形成,有力地推动了晶体材料研究工作的发展。目前,除了对晶体结构尚未测定的晶体和新型晶体进行结构分析外,研究已深入到晶体结构中的类质同象、有序-无序、多型、混合层结构等诸方面的理论研究以及对一些晶体系列(例如长石、橄榄石、辉石等)作精确的结构测定,从而使人们对晶体的化学组成、性质和成因之间的关系有了本质上的认识。

因此,晶体化学问题的范畴就更加扩大了,晶体物理学与晶体化学趋向于同时发展,它们概括了对于一种物质的晶体构造和该物质的物理及化学性质关系的研究;因此,应当称之为物理和化学结晶学,它主要阐明晶体内质点的特有排列,并从晶体构造去解释一系列的物理和化学性质,从而成为许多技术科学的理论基础。

结晶化学目前有一个急迫的任务,这就是加强各种现代化测试技术和测试方法的研究,使晶体的各种物理和化学性质的测定达到精确化、快速化、微量化和自动化的先进水平。

解放前,我国结晶化学的研究十分落后,只有少数学者在国外做过一些晶体结构分析的工作。解放以后,由于党和国家的重视,在综合大学中开设结晶化学课程,在一些科学研究机构及高等学校里建立了X射线结构分析实验室,培养了许多人才,做了一些X射线结构分析的研究工作。可以预计,随着四个现代化的日益发展,我国结晶化学的发展将会迅速赶上世界的先进水平。要使结晶化学的知识深入到科学与技术中去,必须消除现在存在于晶体化学与晶体学、化学以及晶体物理等学科间的脱节现象。

本书以结晶化学内容作为贯穿全书的线索,但考虑到结晶学本身的系统性,在第一章中对结晶学基础仍作了介绍,不过在具体内容的取舍上有所侧重,以便能围绕结晶化学的需要,有重点地作较为详细的阐述,使这两方面内容既能各自独立,又能相互联系。从第二章开始将探讨晶体构造的主要因素、晶体场理论与配位场理论、同质多象与类质同象以及讨论晶体内部质点间的相互作用及其所导致的七种晶格类型,并按照这些特点进行分类,阐述一些典型构造;最后则研究各种晶体构造相互间的内在联系及其与外界环境的联系。

目 录

绪论	(I)
第一章 结晶学基础	(1)
第1-1节 空间格子和点阵	(1)
第1-2节 群、平移群	(9)
第1-3节 点阵结构	(10)
第1-4节 晶体结构	(10)
第1-5节 七个平行六面体单位和十四种空间点阵	(11)
第1-6节 对称型的概念	(14)
第1-7节 晶体的32种对称型	(15)
第1-8节 晶体的230个空间群	(15)
第1-9节 等效点系和等效位置	(32)
第1-10节 有色对称	(33)
第二章 决定晶体构造的基本因素	(34)
第2-1节 引言	(34)
第2-2节 原子和离子类型	(34)
第2-3节 原子半径和离子半径	(35)
第2-4节 极化	(41)
第2-5节 球体最紧密堆积原理	(47)
第2-6节 配位数和配位多面体	(54)
第2-7节 决定晶体构造的部分综合因素	(61)
第2-8节 成分复杂程度与对称程度的关系	(62)
第2-9节 元素的电负性	(62)
第三章 晶格类型	(64)
第3-1节 引言	(64)
第3-2节 离子晶格	(64)
第3-3节 晶格能	(70)
第3-4节 模型物质	(82)
第3-5节 原子晶格	(83)
第3-6节 金属晶格	(95)
第3-7节 分子晶格	(101)
第3-8节 共振	(103)
第3-9节 四种晶格类型之间的关系	(106)
第3-10节 氢键型晶格	(109)
第3-11节 混合键型晶体	(111)
第3-12节 可移动晶格	(111)

~ II ~

第四章 晶体场理论与配位场理论	(113)
第4-1节 晶体场理论的基本概念	(113)
第4-2节 d轨道的晶体场分裂	(115)
第4-3节 晶体场稳定能	(117)
第4-4节 八面体位置优先能	(121)
第4-5节 畸变效应	(121)
第4-6节 过渡金属离子的有效半径	(124)
第4-7节 尖晶石的晶体化学	(126)
第4-8节 硅酸盐结构中阳离子占位与有序化	(126)
第4-9节 分子轨道理论	(128)
第4-10节 配位场	(132)
第五章 同质多象和类质同象	(140)
第5-1节 同质多象	(140)
第5-2节 多型性	(156)
第5-3节 类质同象	(159)
第5-4节 晶变现象	(166)
第5-5节 有序与无序结构	(167)
第六章 单质	(171)
第6-1节 金属	(171)
第6-2节 惰性气体与氢	(174)
第6-3节 非金属	(174)
第6-4节 元素半导体	(179)
第七章 二元化合物晶体	(181)
第7-1节 AB型化合物	(181)
第7-2节 AB ₂ 型化合物	(187)
第7-3节 A _m B _n 型化合物	(191)
第7-4节 二元化合物晶型规律	(193)
第八章 多元化合物晶体	(196)
第8-1节 配合物	(196)
第8-2节 金属配合物异构现象	(199)
第8-3节 ABO ₃ 型化合物	(203)
第8-4节 ABO ₄ 型化合物	(206)
第8-5节 A ₂ BO ₄ 型化合物	(207)
第8-6节 A ₃ B ₂ O ₁₂ 型化合物	(208)
第九章 无机非金属化合物选论	(212)
第9-1节 硅酸盐概论	(212)
第9-2节 有限的硅氧骨干的硅酸盐	(216)
第9-3节 链型硅酸盐	(217)
第9-4节 层型硅酸盐	(219)
第9-5节 硅石的各种变体	(221)
第9-6节 骨架型硅酸盐	(223)

第9-7节 硼酸盐晶体.....	(227)
第9-8节 钨酸盐和磷酸盐晶体.....	(228)
第十章 金属互化物	(230)
第10-1节 金属键形成判据.....	(230)
第10-2节 二元金属互化物.....	(231)
第10-3节 有序合金统计理论.....	(241)
第10-4节 晶体中的不完整性.....	(243)
第十一章 有机、高分子	(251)
第11-1节 有机分子形状及其化学键合.....	(251)
第11-2节 高分子链结构.....	(255)
第11-3节 高聚物结构.....	(256)
参 考 文 献	(259)

第一章 结晶学基础

第1—1节 空间格子和点阵

一、晶体结构的周期性

晶体结构的周期性早已为X射线分析所证实了。图1-1为NaCl晶体的内部结构。由图可知， Na^+ 离子(小球)和 Cl^- 离子(大球)之间是靠库仑引力联系起来的，而 Na^+ 离子和 Cl^- 离子的最短距离为 0.2814nm 。所示的小立方体只是从结构中割取出来的极小部分。在 1mm^3 的NaCl晶体中，大约有 10^{19} 个上述的小立方体，并含有大约 2.25×10^{19} 个 Cl^- 离子和同样数量的 Na^+ 离子，而且在每个小立方体中质点排列的方式完全一致。例如在沿小立方体的棱上，总是 Cl^- 离子和 Na^+ 离子相间地排列着，两个 Cl^- 离子(或两个 Na^+)中心间最小距离也总是 0.5628nm ($= 0.2814 \times 2$)，如图1-2所示。这就是说，假如我们从任意一个 Cl^- 离子中心出发，在平行于立方体棱的方向上，每隔 0.5628nm 就必定会遇到另一个 Cl^- 离子中心。当然，在这里并不限定必须要选择 Cl^- 离子的中心作为起始点，若选择 Na^+ 离子的中心或者结构中其它任意位置上一个点作起始点，其结果完全相同。

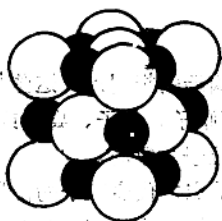


图1-1 NaCl晶体的内部结构

大球—— Cl^- 离子；小球—— Na^+ 离子

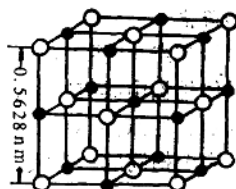


图1-2 NaCl晶体结构

○—— Cl^- 离子；·—— Na^+ 离子；

重复周期 0.5628nm

由上述可知，在NaCl晶体结构中，那些相互等同的质点总是作周期性的重复排列的。出现重复的最小间距称为重复周期。显然，NaCl晶体结构中沿立方体棱方向上的重复周期是 0.5628nm ；而在平行于立方体对角线方向上， Cl^- 离子或 Na^+ 离子各自均以 0.3978nm 的相等间隔连续排列；在其它任何方向上也都是如此。总之，在NaCl晶体内部结构中，所有氯离子和钠离子在三维空间均以周期性重复的规律排列，由此构成一种格子状的构造。

二、空间格子

在NaCl晶体结构中，那些相互等同的点，称等同点或相当点(即质点种类相同，周围环境相同及方位也相同)。它们总是作周期性重复排列的。由于这些点在三维空间作格子状的排列，所以称之为空间格子。从NaCl晶体结构中抽象出的空间格子形状见图1-3。

实际上, 这个结论对于任何结晶状态构造中的任意方向都是适用的。所差的只是重复周期的具体数值和方位不同, 因而所得到的空间格子的形状也不一样。图 1-4 为空间格子的一般形状。

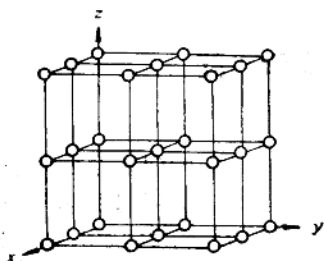


图1-3 从NaCl 晶体结构中抽象出的空间格子
图中○——相当点或等同点

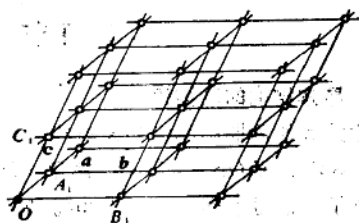


图1-4 空间格子的一般形状

在 1mm 的间距的 NaCl 晶体内大约重复排列着 10^8 个 Cl^- 和 10^8 个 Na^+ 。在许多情况下, 实际晶体的线度大都超过 1mm。因此, 晶体的线度大小通常都远远超过晶体构造的重复周期, 从而可以近似地认为, 相当点在三维空间是无限地排列的, 所以空间格子是无限的。

三、空间格子和空间点阵的要素和性质

(一) 结点和阵点

空间格子中所有点(如图 1-4 所示)都是代表晶体构造的相同点, 这些相同的点便称为结点, 它是把晶体结构中具有物理、化学意义的质点(原子、分子、离子或某些集团)抽象地看成几何学的点。结点并不代表粒子本身, 而是指粒子的重心。

仅当晶体是完全相同的一种质点所组成时, 这些结点才代表粒子的位置。如果晶体中含有数种质点, 这数种质点构成基本的结构单元(即基元), 则结点代表基元的重心。

每一平移的距离称为周期, 因此, 在一定的方向有着一定的周期, 而不同方向上的周期一般不相同。这样, 空间格子中每个结点的周围情况都是一样的。实际上, 任何两个基元中相应质点周围的情况是相同的, 而每个基元中各个质点的周围情况则是不相同的。结点在空间作周期性排列是晶体状态内部结构的普遍特征。

如图 1-5 所示, 我们首先在其结构中任意选择一个几何点, 例如选某一氯离子和钠离子的接触点, 然后以此为准, 在整个结构中把所有这样的点都找出来。这样的每一个点都应该是在晶体结构中占据相同位置(即 Cl^- 离子和 Na^+ 离子的接触点), 且具有相同环境(下面必定为一氯离子, 上面必定为一钠离子)的等同点。显然, 这样的一系列等同点, 必定也在三维空间成周期性重复分布, 它的重复规律正好体现了 NaCl “分子”在空间排列的周期性重复规律。

不难理解, 不论开始时点选在何处, 对于同一晶体结构来说, 所得出的一系列等同点在空间的相对分布, 肯定都是一致的, 但对于不同的晶体结构, 显然是有差别的。

一系列在三维空间成周期性重复分布的几何点, 构成了一个所谓空间点阵, 其中的

等同点则称为阵点。由于任何晶体的内部质点肯定都在三维空间中成周期性重复排列，因

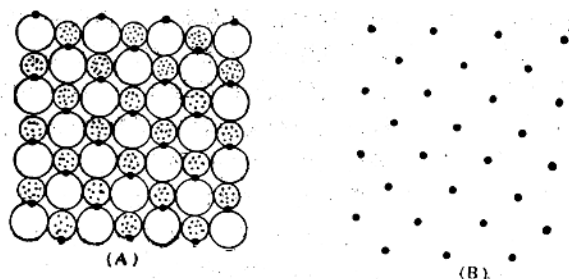


图1-5 NaCl 晶体结构中等同点的分布(A)及由此导出的点阵(B)

大球—— Cl^- ； 小球—— Na^+ ； 黑点——等同点

此，对应于每一种晶体结构，就必定可以作出一个相应的空间点阵，而点阵中各个阵点在空间分布的重复规律，正好体现了相应结构中质点排列的重复规律。在三维空间内成周期性重复这一性质，体现了为一切晶体所共有的基本特征，也就是点阵概念的物理含义。点阵的点是指出去了具体离子、原子、分子或集团内容后的几何点，阵是指这些几何点在空间的排列，体现着阵点在空间排列的周期性。因此，凡是结晶状态均具有点阵结构，点阵概念是晶体内部结构知识中极为重要的概念。

点阵按其阵点分布的情况分为三类，即直线点阵、平面点阵和空间点阵。

几何结晶学中，把晶体中占据同种质点的相同位置，且其环境及位向均完全相同的结点的集合称为等同点系。一个实际晶体可以由一套或很多套等同点系所构成，但必须要求这些套等同点系是相同的，并有一定的安插位置。不同的质点(微粒)分别分布在各自的等同点系上，但相同的微粒(质点)则并不一定都属于同一等同点系，它可以分属于几套结构相同的等同点系。点阵和等同点系从严格上说应有一定区别，点阵结构强调的是阵点的周期性，点的数目应该是无限多的；而实际晶体中的等同点系，由于晶体不可能是无限的结构，因此等同点系中的点也就不可能是无限的。不过考虑到晶体中相同微粒之间的距离一般在1nm左右，对于边长为1mm的晶体，由于在其边长各个方向上可以排列周期数达 10^6 数量级的相同微粒，故可以近似地把结点数看成无限多，且不失去点阵概念的真实性。

在很多情况下，阵点与结点、直线点阵与行列、平行点阵与面网、空间点阵与空间格子，它们相互之间并不严格加以区别而往往视为同义词。

(二) 行列与直线点阵

联结在同一直线上的结点构成一个所谓的行列，见图1-6所示。空间格子中任意两个结点连接起来就是一条行列的方向。每一行列各自均有一个最小重复周期，它等于行列中

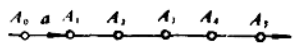


图1-6 空间格子的行列

$A_0, A_1, A_2 \dots$ 为结点，

a ——结点间距

相邻结点的距离，称为该行列的结点间距。即图 1-6 中 a 。在一个空间格子中，可以有无穷多个方向相同的行列，其结点间距是相等的，而且相互平行的行列中的行列间距也是相等的（见图 1-10 中 $OA//B_1A_1//B_2A_2$ 中行列间距均为 b ），但同一空间格子中，不同方向的行列其结点间距一般是不相等的，有的结点分布密，有的则较稀。

阵点分布在同一直线方向的点阵称为直线点阵或单维点阵。直线点阵是无限、等周期的点列。点阵中各阵点在同一方向上移动同一距离的动作（或操作）称为平移。点阵上各个阵点均可借一定的平移而重合。可使阵点重合的最小平移距离即等于此直线点阵的重复周期，亦即阵点间距。点阵进行平移时，要用矢量（或称向量）表示，指明平移的方向和大小。将直线点阵中任意相邻两点所确定的矢量 A_0A_1 用 a 表示（见图 1-6），称为该直线点阵的素向量（或基矢）。素是最简单的意思，素向量的长度 a 称为该直线点阵的周期（阵点间距）。能使这一直线点阵恢复原状的平移动作只能是： $0, \pm a, \pm 2a \dots$ ，即每一点与另一相当点重合，看起来好象没有移动过一样。所有这些平移可以用下式表示：

$$T_m = ma \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (1-1)$$

在上述平移群中，各向量的长度显然为素向量 a 的整数倍。

点阵是微粒排列的方式，这种方式可用模型来表示，可以画图表示，也可以用数学式表示，平移群就是点阵的数学表达式。

$T_m = ma$ 就是上述直线点阵的平移群，可以代表上述直线点阵。

一般说，某图形（点阵）按其向量进行平移后，若其中每一点移动至等同点所占据的位置上时，称为复原。这样，一组周围相同的按连结其中任何两点的向量进行平移后而能复原的点称为阵点。点阵必须由无限多的、不连续的点所组成。能使一个点阵复原的全部（所有）平移（包括素向量和大于 a 的复向量，组成一个向量群，这个向量群称为平移群）形成一平移的群，它与该点阵相对应。点阵可以用平移群来表示。

点阵与其相应的平移群间必存在下列两种关系：其一是，用平移群中的任何一个向量，使点阵中任一阵点为起始点进行平移，则向量顶端必指向另一阵点；其二是，点阵中任意两点相联的向量必定属于平移群。如果这两种关系不能同时满足，就可断定这些点的排列不成为点阵，或者说平移群写错了。例如图 1-7(A) 中 $\times$ 处没有阵点，则用任一向量

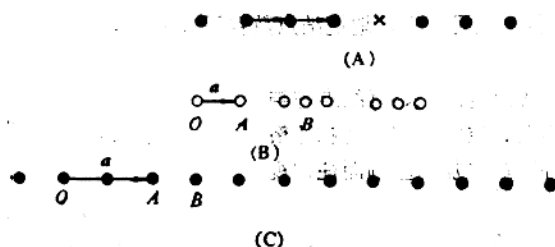


图1-7 平移群条件

进行平移，不能使每一点与它重合（即向量顶端不一定指向一个阵点），可知这些点的排列

不是点阵。当然，一组为数有限的点不可能为平移动作所复原。此外，在一组非等同点中，若按连结它们的向量进行平移，则这一组点就不可能复原了。又如图1-7(B)中，从O点到B点的向量是 $2.5a$ ，这个向量显然不属于 $T_n = ma$ 之中，所以这些点的排列并非点阵。再如图1-7(C)中，从O点到B点的向量是 $1.5a$ ，也不属于 $T_n = ma$ 之中。这并不是由于这些点不是点阵，而是平移群写错了。若以图中 a 的一半来写平移群就完全对了。按连结点阵中任意二点的向量进行平移时，若能使该点阵复原，这样的向量必然包括在平移群中。

作为一组点阵周期性的反映，重复单元不能是一个阵点本身，而是一个阵点加上周围长度为 a 的区域，这就是素单位。为了同三维的一致，姑且把 a 叫作基矢。为便于表示，把素单位画成图1-8(b)的形式。基矢两端各有一个和相邻的素单位所共有的阵点，每个素单位仍然只有一个阵点。这里，每个阵点的周围情况都一样，如图1-8(a)中，在离0点 x 处的情况与离3点 x 处的情况完全相同。用数学的语言可以这样来表述：若 A 代表一维点阵的任一种物理性质，对于一维点阵内任一点 x ，恒有

$$A(x + na) = A(x) \quad (1-2)$$

式中 a ——周期； n ——整数。

上式表示，素单位中任一 x 处的物理性质同另一素单位相应处的物理性质相同。

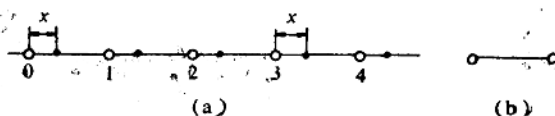


图1-8 一维点阵

下面将介绍一维的复式点阵。以两种阵点为例来说明。设 A 、 B 两种阵点组成一个无限的周期性行列，所有的 A 形成一个一维点阵，所有的 B 也形成一个一维点阵。点阵的周期性要求这两个空间格子具有相同的周期，如图1-9所示的 a 。而这两个一维点阵互相错开一个距离 b [见图1-9(a)]，这个复式点阵的复单位，可以是图1-9(b)所示的情况 (A 阵点在复单位的两端)，也可以是图1-9(c)所示的情况 (B 阵点在复单位的两端)。这两种情况都表示基矢为 a ，复单位中各含一个 A 阵点和 B 阵点。此外，对于 A 、 B 周围情况的表达也是一致的，只要按周期性规律重复下去，所得出关于 A 或 B 的情况都是一样的。对于由 n 种阵点所构成的一维点阵，每个复单位包含 n 个阵点。

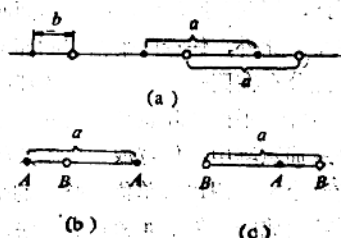


图1-9 一维复式点阵

(三) 面网与平面点阵

联接分布在同一平面内的结点则构成一个所谓的面网，或称平面格子，如图1-10(a)所示。在空间格子中通过不在一直线上的任意三个结点的平面就是面网，任意两个相交的

列也可决定一个面网。面网可以看成是由一个行列按一定的周期进行很多次的平移重复而成。此平移矢量 $\mathbf{b}$ 与该行列本身的平移矢量 $\mathbf{a}$ 不相平行。按照这两个平移矢量可以将平面格子划分为一系列相互平行排列的平行四边形，而在每个平行四边形的顶点上都分布有结点。面网上单位面积内的结点数则称为面网结点密度，或简称为面网密度。一个空间格子中有一系列的面网取向。在同面网中，面网密度相等，相互平行的面网，其面网密度必定相等，而不相平行的面网在一般情况下其面网密度则不相等。任意两个相邻面网间的垂直距离称为面网间距（用 d_i 表示）。相互平行的面网，其面网间距也必定相等。不平行的面网，一般来说它们的面网间距都不相等。

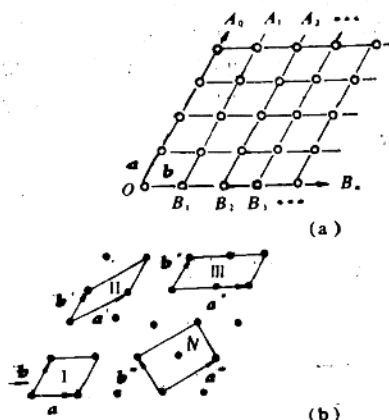


图1-10 (a)平面格子；(b)平面点阵

在图 1-11 中我们只画出了分布于图纸平面上的一些结点。垂直于图纸平面的不同方向的可能面网，与图纸平面的交线分别为 AA' 、 BB' ...等行列。不难理解，这些行列的结点间

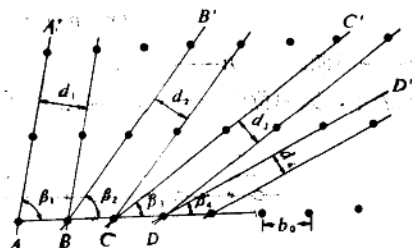


图1-11 面网密度与面网间距之间关系的示意图

距越来越大，相应面网的密度就越小。但随着这些行列的结点间距（用 b_0 表示）越来越大，它们与某一固定行列 AD 之间的交角 β_i 则越来越小，而它们的面网间距 d_i 又与 $\sin\beta_i$ ($i = 1, 2, \dots$) 成正比，即

$$d_i = b_0 \sin\beta_i \quad (1-3)$$

因此，面网密度越大，相应的面网间距也越大；反之，面网密度越小，相应的面网间距也越小。此外，任意两个相交的面网之交线必为一公共行列。

阵点分布在同一平面上的点阵（阵点在二维平面作无限周期性重复排列）称为平面点阵或二维点阵。平面点阵也是无限的，如图 1-10(b) 所示。

在平面点阵中，任意取三个不共线的点 O 、 A 和 B ，设 $OA = \mathbf{a}$ ， $OB = \mathbf{b}$ ，矢量 $\mathbf{a}$ 和 $\mathbf{b}$ 可以确定一个平行四边形单位。整个的平面点阵就可以看成由这个平行四边形单位在同一平面上平移而成的。矢量 $\mathbf{a}$ 和 $\mathbf{b}$ 的取法，可以是多种多样的（无限多的），因而所构成的平行四边形单位也是多种多样的，如图 1-10(b) 中的 I、II、III 和 IV 等。不同的平行四边形单位，可以用分摊到的阵点数目多少来表示，例如图 1-10(b) 中的 I 和 II 单位平行四边形的四个顶点上有阵点，由于每一个顶点上的阵点为四个平行四边形单位所共有，所以每个阵点分摊到平行四边形上只有 $1/4$ ，每个平行四边形有四个顶点，因此，属于这个单位平行四边

形的阵点数目为 $4 \times 1/4 = 1$ 。把阵点数目为 1 的平行四边形称为该平面点阵的素单位。而 III 和 VI 就不同。对 III 而言, 单位平行四边形的阵点数目应为 $4 \times 1/4 + 2 \times 1/2 = 2$; 对 IV 则应为 $4 \times 1/4 + 1 = 2$ 。当单位平行四边形的阵点数为 2 或大于 2, 我们称此平行四边形为复单位。形成平面点阵的一套矢量 a 和 b 称为点阵的一套素向量, 一套素向量可能构成素单位, 也可能构成复单位。

能够使平面点阵复原的平移群可以用下式表示:

$$T_{m,n} = ma + nb \quad (m, n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots) \quad (1-4)$$

进行的全部平移即为该平面点阵的平移群, 其中的 a 和 b 必须是与单位相应的一套素向量。

平移群有一个重要的性质, 即属于某平移群的任何两向量之和或差也属于平移群, 即

$$T_{m,n} = ma + nb; \quad T_1 = m_1 a + n_1 b; \quad T_2 = m_2 a + n_2 b$$

$$T_3 = T_1 \pm T_2 = (m_1 \pm m_2) a + (n_1 \pm n_2) b = m_3 a + n_3 b$$

由于 m_3 和 n_3 也是整数, 所以向量 T_3 也属于平移群。

在平面点阵中, 任何两个阵点的方向, 即为一个直线点阵。平面点阵可分解为一组平行的、各组的周期和间距都相等的直线点阵。

平面点阵按照它本身的周期划为无数并置的平行四边形单位。平面点阵的单位可有图 1-12 中的四种类型。我们一般尽可能选取一个最小可能的正方形单位或六方形单位; 如不可能时, 优先选取一最小可能的矩形单位; 如再不可能时, 则只能选取一平行四边形的素单位了。矩形单位又可分为不带心和带心的两种形式, 故平面点阵中的单位共有四种类型、五种形式。

(四) 平行六面体与平行六面体单位

联接分布在三维空间内的结点就构成了所谓的空间格子。平行六面体从图 1-13 所示的空间格子来看, 任意三个相交且不在同一平面内的行列可决定一个空间格子。空间格子必可分解为三组平行的面网, 亦即空间格子可看成是由一个面网按一定的周期进行多次的平移重复而成, 此平移矢量与该面网本身内的任一平移矢量均不平行 (总共三个平移矢量 a 、 b 、 c)。空间格子本身将被三组相交行列划分成一系列相互平行迭置的平行六面体, 见图 1-13(b) 所示。因此它的六个面三对平行, 而且相等。对于简单的空间格子来说, 结点就分布在平行六面体的顶角处, 每一平行六面体的三组矢量恰好就是三个相应行列的结点间距。

阵点不处在同一平面上, 而是分布在三维空间的点阵称为空间点阵或三维点阵或立体点阵 (如图 1-13(a) 所示)。任意取四个不在同一平面上, 又无三个处于同一直线上的阵点

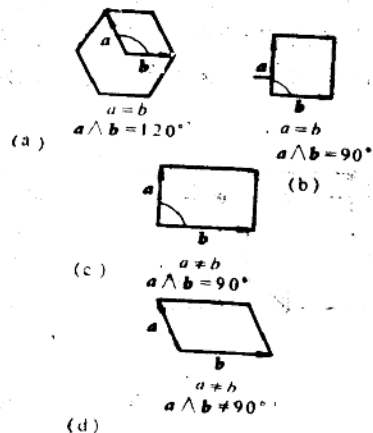


图1-12 平面点阵中单位的四种类型
(a) 六方形单位 (b) 正方形单位
(c) 矩形单位 (d) 平行四边形单位

O 、 A 、 B 和 C 。设 $OA=a$, $OB=b$, $OC=c$, 矢量 a 、 b 、 c 可以确定一个平行六面体单位, 整个的空间点阵就可以看成是以这个平行六面体单位在空间平移动作而成的, 空间点阵也是向三维空间无限延伸的, 形成无数并置的平行六面体单位。同样, 矢量 a 、 b 、 c

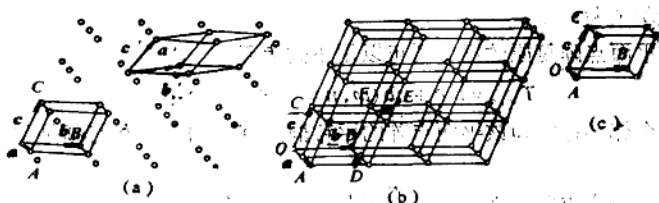


图1-13 (a) 空间点阵; (b) 空间格子; (c) 平行六面体

的取法可以多种多样, 因而可以有无限多的划分平行六面体单位的不同方式。但是, 不论按哪一种方式来划分, 它所构成的单位, 也可分为素单位和复单位两类。在计算属于指定的平行六面体单位的阵点数时, 只要注意到平行六面体顶角上的阵点只有 $1/8$ 的贡献, 在棱上的阵点有 $1/4$ 的贡献, 在面上的阵点有 $1/2$ 的贡献, 在平行六面体单位内部的阵点有一份贡献, 因为它不和相邻的平行六面体共有。这样就不难计算出属于平行六面体单位的阵点数目。例如, 若所划分出的平行六面体单位只占有一个阵点, 则称之为“素单位”, 如图 1-14(a)。被素单位划分的空间点阵其各个阵点都分布在平行六面体的角顶处, 除此以外再无其它的阵点。由于每一平行六面体均有八个角顶, 从而共分布八个阵点, 但每个角顶上的阵点都是同时属于相邻并置的八个平行六面体所共有的, 因此作为素单位的每一平行六面体单位实际上平均只有一个阵点 ($8 \times 1/8 = 1$)。另一种情况是, 每一所划分出的平行六面体单位占有的阵点多于一个, 这样的平行六面体称为“复单位”。

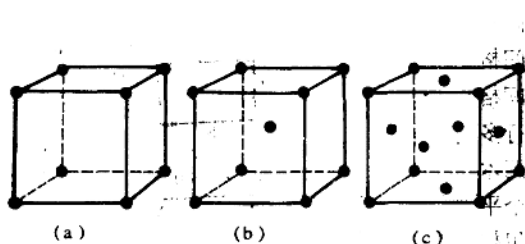


图1-14 (a) 素单位; (b) 和 (c) 复单位。

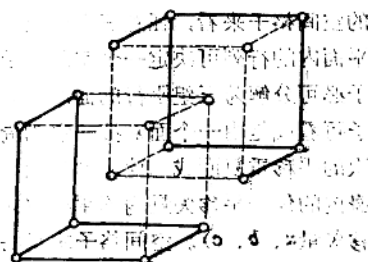


图1-15 体心单位

在图 2-14(b) 中, 除顶角上有阵点外, 还有一个阵点在六面体单位的中心, 故称体心单位。初看体心单位顶角和体心上阵点的周围情况似乎不同, 实际上(图1-15), 对整个空间点阵来看, 完全可把单位的顶点取在原来单位的体心上, 这样心就变成角, 角也就变成心, 所以在顶角和体心上阵点周围的情况仍是一样的, 不过体心单位中包含两个阵点。

在图 2-14(c) 中, 除顶角上有阵点外, 在六面体的六个面的中心还有六个阵点, 故称为面心单位。同对体心单位情况的论证相同, 面心的阵点和顶角的阵点周围情况实际上是

一样的。每个面为两个相邻的单位所共有，于是每个面心单位只有 $1/2$ 是属于一个单位的，六个面心阵点中，有效的只有三个阵点是属于这个单位的，因此面心单位具有四个阵点。

任一空间点阵不论是按素单位划分还是按复单位划分，划分方法的可能性都是无限多的，因而一个空间点阵可以被划分成无限多的点阵形式。在实际工作中，一般只选取其中一种形式，而选取时是按一定原则来进行的。有关这方面的问题将在 1-5 节中再作进一步地讨论。

设 a 、 b 、 c 形成该空间点阵的一套素向量，则能够使空间点阵复原的平移动作，可用下式表示：

$$T_{m,n,p} = ma + nb + pc \quad (m, n, p = 0, \pm 1, \pm 2 \dots) \quad (1-5)$$

进行的全部平移即为该空间点阵的平移群。其中 a 、 b 、 c 必须是与单位相应的一套素向量。

同样，一个空间点阵也可以分解为无限多不同取向的平面点阵和直线点阵。

结点、行列、面网与平行六面体是空间格子四要素，故空间格子的定义可写为：“空间格子是表示晶体构造规律性的几何图形，是由等同点在三维空间无限排列而成的。空间格子是由结点所构成的，这些点分布于相等的、位置平行而且充满着空间的平行六面体的顶点、心及面心上”。当整个空间是平行六面体单位在三维空间的无限重复时便形成了空间点阵。

第 1—2 节 群、平移群

直线点阵、平面点阵和空间点阵，阵点的周期性是以 a 、 b 或 c 矢量的平移动作来体现的；这些平移动作的集合构成一个群，因此，在几何结晶学中通称为平移群。每一个平移动作为群中的一个元素，因为以矢量表示的平移动作的集合，符合数学群论中群的定义。什么样的集合可以称为群呢？凡符合以下四个条件的元素的集合称为群：

1. 有封闭性。在集合 G 上定义一种运算，称为“乘法”，则群中任何两个元素的乘积必为群中的一个元素，即

$$A \cdot B = C \quad (1-6)$$

若 A 、 B 属于 G ，则 C 也属于 G 。但要注意 $A \cdot B$ 和 $B \cdot A$ 并不一定相等。

2. 乘法满足结合律。群中任何三个元素 A 、 B 、 C 均符合下列关系：

$$A \cdot (B \cdot C) = (A \cdot B) \cdot C \quad (1-7)$$

3. 存在有单位元素 E 。群中必有一个元素 E ，对于集合 G 中任何一个元素 A 有

$$E \cdot A = A \cdot E = A \quad (1-8)$$

4. 有逆元素 A^{-1} 存在。对集合 G 中任一元素 A ，必有一逆元素 A^{-1} 存在，使

$$A \cdot A^{-1} = A^{-1} \cdot A = E \quad (1-9)$$

例如 1, 0, -1 这三个数，对于算术加法，这种运算就构成一个群。这个群中共有三个元素即 0、1 和 -1，其单位元素是 0。有逆元素存在，1 的逆元素为 -1，反之亦然，它们显然满足封闭性和结合律，所以对 1, 0, -1 这三个数的集合，其加法运算构成一个群。

对于点阵来讲,反映周期性本质的平移动作用平移矢量表示,它也构成一个群。如以直线点阵为例,这个群中的元素是 $O, a, -a, 2a, -2a$ 等等,定义的“乘法”就是矢量加法,单位元素为 O (O 表示不动),任一元素 ma 其逆元素为 $-ma$,这样的元素显然符合结合律,如 $3a + (2a + 5a) = (3a + 2a) + 5a$;再如 $3a + 2a = 5a$, $5a$ 也是该群的一个元素,所以又符合封闭性。由于表示点阵中平移动作的平移矢量是构成一个群的,所以点阵也称为平移群。

第1—3节. 点阵结构

任何能为平移复原的图形或结构称为点阵式图形或点阵结构。能使一点阵结构复原的全部平移形成一个平移群,称为该结构的平移群。与结构的平移群相应的点阵称为结构的点阵。直线点阵、平面点阵与空间点阵的结构分别称为直线点阵结构、平面点阵结构与空间点阵结构。一个结构只能为一个平移群所复原,因此,能使点阵结构复原的全部平移一定形成一个为数无限的平移组成的平移群。在点阵结构中,若将结构的平移群中某一向量安于某点,这个向量必指向一个该点的相当点。点阵结构中由平移群连接起来的每一套相当点,事实上都可看作该结构的点阵。直线点阵的平移群中各向量必须都与某一直线平行,平面点阵结构的平移群中向量必都与某一平面平行,空间点阵结构的平移群中向量必都与某一平行六面体平行。

要强调的是,空间点阵以及组成空间点阵的阵点、直线点阵、平面点阵和平行六面体单位等,均只是一些抽象化了的几何概念,所讨论的点在空间的重复以及空间的划分等问题,也都只是纯粹的数学问题,但晶体的构造则是由具体的质点所构成的实在物质。晶体是由平行六面体面对面平行地迭起来的,因此,空间点阵不能直接等于晶体的构造,而结点也不直接代表一种具体的质点。空间点阵和阵点本身都只具有纯粹的几何意义而没有任何物理、化学上的意义。

点阵结构的周期性既然可为其阵点所充分反映,显然点阵结构可按其点阵的单位划分结构的单位。点阵的每一单位对整个点阵具有代表性。

第1—4节 晶体结构

在物质世界中,理想完整的点阵结构实际是不存在的,只存在着晶体的结构。其原因如下:

1. 晶体中微粒数总是有限的,即晶体是空间点阵的有限部分。这样,处于晶体边缘的微粒就不能通过平移来和其它微粒重合。不过这种边缘微粒数目比起整个晶体中的微粒数,毕竟是很少的,可以近似地把晶体结构看成是无限的结构。

2. 晶体中微粒在它的平衡位置附近作持续振动,这种振动即使在 $0K$ 时也存在。这种振动就使两个微粒间的距离(周期)不为常数,时大时小,亦即微粒的振动破坏了结构的周期性。但由于微粒振动的振幅远比周期小得多,可以忽略,故仍可以把晶体结构近似看成是具有周期性的。

尽管点阵结构不存在,但由于晶体可以近似地看作是有点阵结构的,故称晶体具有

~10~