

高等学校教材

无机材料物理化学

贺蕴秋 王德平 徐振平 编著

Chemical Industry Press



化学工业出版社
教材出版中心

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

无机材料物理化学/贺蕴秋, 王德平, 徐振平编著.
北京: 化学工业出版社, 2005. 6

高等学校教材

ISBN 7-5025-7237-6

I. 无… II. ①贺… ②王… ③徐… III. 无机材料-
物理化学-高等学校-教材 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 070830 号

高等学校教材

无机材料物理化学

贺蕴秋 王德平 徐振平 编著

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 杨欣欣

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 14½ 字数 357 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7237-6

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

材料科学是研究材料组成、结构和性能之间关系及其变化规律的应用基础科学。“无机材料物理化学”课程是材料科学与工程专业本科教学的重要专业基础课程之一。

根据同济大学材料学院材料科学与工程专业教学总体规划，材料专业学生在学习了材料科学的共同基础平台课程后，《无机材料物理化学》作为“材料科学基础”课程系列无机材料方向学生的专业基础本科教材，着重介绍无机材料相关的基础理论和基本概念，其宗旨是为学生在材料学科的继续学习和发展打下必要和扎实的基础。

本教材第1章~第5章叙述无机材料结构的基础知识，介绍材料的结晶学基础、材料的结构、结构缺陷、非晶态结构以及材料的表面和界面结构；第6章介绍相平衡基础和相平衡的应用；第7章~第10章介绍无机材料制备中的高温动力学过程基础，包括扩散过程、固相反应过程、相变过程和烧结的基本原理。教材的各章节从物理化学的热力学和动力学基本观点阐述无机材料结构的形成和变化，材料稳定结构和介稳结构的平衡和转变。教材在内容的选取上，注重专业基础教学的要求，同时力求反映无机材料学科的发展，尽可能做到内容精简、突出重点、阐明难点。

本书被列入同济大学“十五”规划教材，受同济大学教材和学术著作出版基金委员会资助，由同济大学材料学院“无机材料物理化学”教学组三位教师编写。贺蕴秋负责第1章~第4章的编写；王德平负责第5章、第6章节的编写；徐振平负责第7章~第10章的编写。鉴于时间仓促，加之编者的水平有限，书中难免存在错误和不妥之处，望读者给予指正。

编者

2005年1月于上海

内 容 提 要

本书为同济大学“十五”规划教材，着重介绍无机材料相关的基础理论和基本概念。本教材第1章~第5章叙述无机材料机构的基础知识，介绍材料的结晶学基础、材料的结构、结构缺陷、非晶态结构以及材料的表面和界面结构；第6章介绍相平衡基础和相平衡的应用；第7章~第10章介绍无机材料制备中的高温动力学过程基础，包括扩散过程、固相反应过程、相变过程和烧结的基本原理。

本教材是材料专业无机材料方向学生的专业基础本科教材，在内容的选取上，注重专业基础教学的要求，同时力求反映无机材料学科的发展，尽可能做到内容精简、突出重点、阐明难点，可供该专业的高等学校师生使用和参考。

目 录

第 1 章 几何结晶学基础	1
1.1 晶体的基本特征	1
1.1.1 晶体的基本概念	1
1.1.2 几何结晶学的空间格子	1
1.1.3 晶体的基本性质	2
1.2 晶体的宏观对称和晶体分类	3
1.2.1 宏观对称元素	3
1.2.2 对称元素组合原理	4
1.2.3 晶体的 32 个点群.....	5
1.2.4 晶体分类	6
1.3 晶体定向和晶面符号	6
1.3.1 晶体定向	6
1.3.2 晶面符号	8
1.4 晶体结构的基本特征	9
1.4.1 单位平行六面体的划分原则	9
1.4.2 十四种空间格子.....	10
1.5 晶体的微观对称元素和空间群.....	11
1.5.1 微观对称元素.....	11
1.5.2 空间群和空间群的表示法.....	14
习题	16
第 2 章 晶体化学基础和无机化合物晶体结构	17
2.1 晶体化学基本原理.....	17
2.1.1 离子晶体和晶格能.....	17
2.1.2 决定离子晶体结构的基本因素.....	18
2.1.3 鲍林规则.....	23
2.1.4 同质多晶.....	25
2.2 典型无机化合物晶体结构.....	25
2.2.1 典型二元化合物的结构.....	25
2.2.2 几种重要的多元化合物结构.....	30
2.2.3 硅酸盐结构.....	32
习题	41
第 3 章 晶体的结构缺陷	43
3.1 点缺陷.....	43

3.1.1	点缺陷的名称	43
3.1.2	点缺陷的类型	43
3.1.3	缺陷化学反应表示法	45
3.1.4	热缺陷的平衡浓度和化学平衡	48
3.1.5	固溶体	49
3.1.6	非化学计量化合物	53
3.1.7	固溶体的研究方法	55
3.2	线缺陷——位错	57
3.2.1	位错类型	57
3.2.2	伯格斯回路和伯格斯矢量	58
	习题	59
第4章	非晶态固体结构	61
4.1	玻璃的通性	61
4.2	玻璃的形成	63
4.2.1	非晶态固体的形成方法	63
4.2.2	非晶态固体形成的热力学条件	65
4.2.3	玻璃形成的动力学条件	65
4.2.4	玻璃形成的结晶化学条件	67
4.3	玻璃的结构	70
4.3.1	无规则网络学说	70
4.3.2	晶子学说	71
4.3.3	无规密堆积模型	71
4.3.4	拓扑无序模型	72
4.4	玻璃的类型	72
4.4.1	硅酸盐玻璃	73
4.4.2	硼酸盐玻璃	75
4.4.3	非氧化物玻璃	76
	习题	77
第5章	固体的表面与界面行为	79
5.1	引言	79
5.2	固体材料的表面特性及表面结构	79
5.2.1	固体表面特征	79
5.2.2	表面力场	80
5.2.3	固体表面应力和表面能	81
5.2.4	某些重要物质的表面结构	82
5.3	晶态固体材料中的晶界结构	86
5.3.1	晶界的结构特征	86
5.3.2	晶界结构	87

5.3.3	多晶体的组织	91
5.3.4	晶界应力	93
5.4	固体材料的界面行为	94
5.4.1	引言	94
5.4.2	弯曲表面效应	94
5.4.3	固体表面的吸附	96
5.4.4	润湿现象	100
5.4.5	黏附现象	103
5.4.6	固体的表面活性和改性	104
	习题	105
第6章 相平衡与相图		107
6.1	引言	107
6.2	相与相平衡	107
6.2.1	基本概念	107
6.2.2	相平衡	109
6.3	单元系统相图	110
6.3.1	单元系统相图的特征	110
6.3.2	SiO ₂ 相图	111
6.3.3	ZrO ₂ 系统	113
6.4	二元系统相图	114
6.4.1	二元系统相图的基本类型	115
6.4.2	二元系统相图实例分析	122
6.5	三元系统相图	125
6.5.1	基本原理	125
6.5.2	三元系统相图的特征	128
6.5.3	三元系统相图的基本类型	129
6.5.4	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 三元系统相图实例分析	139
	习题	142
第7章 扩散过程		145
7.1	固体中的扩散机构	145
7.2	扩散动力学方程	146
7.2.1	菲克定律	146
7.2.2	扩散的一般推动力	148
7.3	扩散系数	149
7.3.1	无序扩散过程及无序扩散系数	149
7.3.2	原子自扩散系数	149
7.3.3	扩散过程的术语和概念	151
7.4	扩散系数与温度、杂质的关系	152

7.5 氧化物中的扩散	154
7.6 外电场与离子电导	157
7.7 影响扩散系数的其他因素	159
7.7.1 键性的影响	159
7.7.2 晶体结构缺陷的影响	159
7.7.3 热历史的影响	159
习题	160
第8章 相变过程	161
8.1 相变的分类	161
8.2 成核与生长的机理	161
8.2.1 晶核生成速率	162
8.2.2 晶体生长速率	164
8.2.3 相变的总速率	166
8.2.4 成核-生长相变机理的应用举例	168
8.3 马氏体相变与有序—无序相变	169
8.3.1 马氏体相变	169
8.3.2 有序—无序转变	170
8.4 玻璃中的分相现象	171
8.4.1 液相的不混溶现象(玻璃的分相)	172
8.4.2 分相的结晶化学观点	175
习题	176
第9章 固相反应	178
9.1 固相反应的特点及分类	178
9.1.1 固相反应的特点	178
9.1.2 固相反应的一般历程	178
9.1.3 固相反应分类	179
9.1.4 固相反应中相图的应用	179
9.2 固相反应动力学方程	180
9.2.1 固相反应一般动力学关系	180
9.2.2 化学反应动力学范围	181
9.2.3 扩散动力学范围	182
9.3 MgO-Al ₂ O ₃ 系统固相反应举例	185
9.4 影响固相反应的因素	188
9.4.1 反应物化学组成与结构的影响	188
9.4.2 反应物颗粒尺寸及分布的影响	188
9.4.3 反应温度和压力与气氛的影响	189
9.4.4 矿化剂及其他影响因素	189
习题	190

第 10 章 烧结过程	192
10.1 烧结的推动力和传质机理	192
10.1.1 烧结过程的大致描述	192
10.1.2 烧结推动力与传质机理	193
10.2 固相烧结动力学	196
10.2.1 烧结模型	196
10.2.2 固相烧结动力学方程	197
10.3 液相参与的烧结动力学	200
10.3.1 类型和特点	200
10.3.2 流动传质	201
10.3.3 溶解-沉淀传质	202
10.3.4 各种传质机理分析比较	204
10.4 晶粒生长与二次再结晶	205
10.4.1 晶粒生长	205
10.4.2 二次再结晶	208
10.4.3 晶界在烧结中的作用	209
10.5 影响烧结的因素	210
10.5.1 原始粉料的粒度	210
10.5.2 外加剂的作用	210
10.5.3 烧结温度和保温时间	211
10.5.4 盐类的选择及其煅烧条件	212
10.5.5 气氛的影响	213
10.5.6 压力的影响	213
习题	215
附录 1 晶体结构的 230 种空间群	216
附录 2 有效离子半径 (据 Shannon, 1976)	219
参考文献	223

第 1 章 几何结晶学基础

结晶学是以晶体为研究对象的自然科学。根据材料中原子、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。不论是在自然界还是人工合成的材料中，晶体材料的分布和应用都极为广泛。对晶体的研究已有 300 多年历史，经历了晶体形态学、几何结晶学、晶体化学、准晶体学的漫长研究过程。晶体学的发展是伴随着数学、物理学、化学、地质学、材料科学以及现代测试分析技术和方法的进步而发展的。19 世纪末到 20 世纪 70 年代，X 射线的发现与应用使得对晶体的研究从晶体几何形态发展到对晶体内部结构的认识，从此在宏观对称研究的基础上，微观对称理论也日臻成熟。本章主要介绍几何结晶学基础。

1.1 晶体的基本特征

1.1.1 晶体的基本概念

晶体都具有一定的几何外形，如食盐 (NaCl) 具有规则的立方外形，石英具有六方柱状的外形 (图 1-1)。但是晶体的这些宏观几何外形受生长条件的影响，可以发生变化，形成各种不规则的形状。所以研究晶体的结构特征必须以晶体结构的本质为出发点。晶体最本质的特点是其内部的原子、离子或原子集团在三维空间以一定周期性重复排列而成，如氯化钠的结构中氯离子和钠离子相间排列而成 (图 1-2)。晶体中周期性重复排列的这些原子、离子、分子或原子集团叫做晶体结构基元，简称结构基元。晶体的外形往往只反映晶体结构基元排列的几何特征，而结晶学的基本内容是研究晶体中结构基元排列的共同规律和各类晶体中结构基元排列的几何特点。

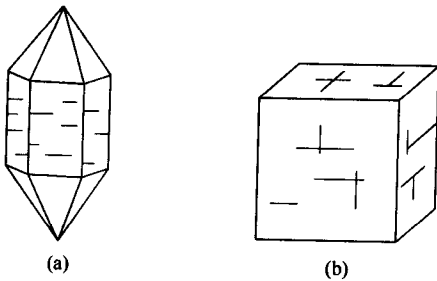


图 1-1 石英 (a) 和食盐 (b) 的几何外形

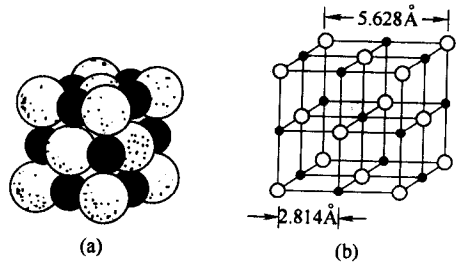


图 1-2 NaCl 结构
($1\text{Å} = 0.1\text{nm} = 10^{-10}\text{m}$)

1.1.2 几何结晶学的空间格子

在几何结晶学中，把晶体内部的原子、离子或原子集团等结构基元抽象成几何的点，实际晶体就可以用三维点阵代替，晶体的结构就可以看成是由几何点阵组成的具有空间格子构造的固体 (图 1-3)。空间点阵结构也称为晶体的空间格子构造。

任何一种晶体，不管它有多少种类的质点，也不管这些质点在三维空间排列的具体方式多么复杂，其晶体的内部结构都可以用点阵构成的空间格子构造表达。晶体的空间格子构造

有如下特点：

(1) 结点 空间格子中的点，在实际晶体中可以代表同种质点占有的位置，因此也称为晶体结构中的等同点位置。晶体中的一套等同点位置不但代表相同的质点，同时也代表它们具有相同的空间环境。因此，就结点本身而言，可以不一定代表任何实际质点，可以是几何意义上具有相同环境的等同点位置。

(2) 行列 结点在一维方向上的排列（图 1-4）。空间格子中任意两个结点连接的方向就是一个行列方向。行列中相邻结点间的距离称为该行列的结点间距，如图 1-4 中的结点间距为 a 。同一行列的结点间距相等，平行行列的结点间距也相等。

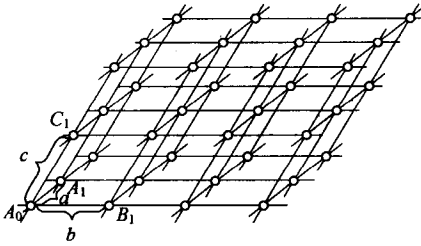


图 1-3 几何点阵组成的空间格子构造

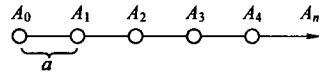


图 1-4 空间点阵中的行列

(3) 面网 结点在平面上的分布构成面网（图 1-5）。空间格子中，不在同一行列上的任意三个结点就可联成一个面网。一个二维的面网上，单位面积内的结点数目称为面网密度。任意两个相邻面网的垂直距离称为面网间距。密度大的面网，其相邻面网的间距也大；密度小的面网，相邻面网的间距也小。

(4) 平行六面体 空间格子中的最小单位（图 1-6）。它由六个两两平行且大小相等的面组成。晶体的空间格子结构可以看成是有无数个平行六面体在三维空间毫无间隙的重复堆积。在实际晶体结构中划分出的相应单位，称为晶胞。因此，实际晶体结构可视为无数个晶胞在三维空间的无间隙的重复排列。晶胞结构代表对应晶体结构特点。空间格子或空间点阵是对晶体结构的几何抽象。结点、行列、面网、平行六面体都是几何图形，从微观角度考虑，它们在空间的排列可以是无限延伸的。但是就实际晶体而言，构成晶体质点的具体原子、离子的数量是有限的，晶体的宏观形态也是有限的。此外，几何结晶学中空间格子构造所反映的结点在三维空间的分布规律，仅仅表征晶体中具体质点在空间排列的规律性，而不涉及结点位置上的具体原子和离子。

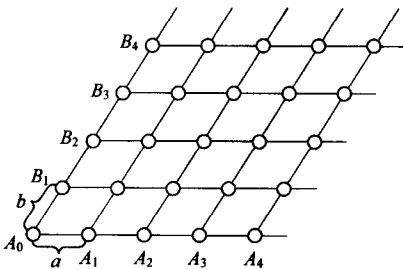


图 1-5 空间点阵中的面网

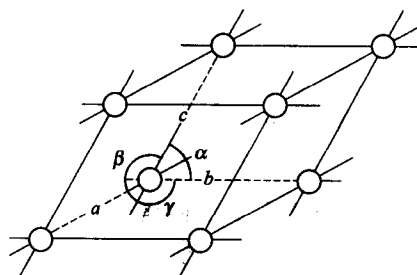


图 1-6 空间点阵中的平行六面体

1.1.3 晶体的基本性质

晶体的基本性质是指一切晶体所共有的性质，这些性质完全来源于晶体的空间格子构

造。晶体的基本性质主要包括以下五点：

(1) 自限性（自范性）指晶体在适当条件下自发形成封闭几何多面体的性质。晶体的多面体形态是其格子构造在外形上的反映。暴露在空间的晶体外表，如晶面、晶棱与角顶分别对应其晶体空间格子中的某一个面网、行列和结点。

(2) 结晶均一性指同一晶体的各个不同部分具有相同的性质。因为以晶体的格子构造特点衡量，晶体不同部分质点分布规律相同，决定了晶体的均一性。

(3) 对称性指晶体中的相同部分在不同方向上或不同位置上可以有规律地重复出现。这些相同部位可以是晶面、晶棱或角顶。晶体宏观上的对称性反映了其微观格子构造的几何特征。

(4) 各向异性指晶体的性质因方向不同而具有差异。如云母的层状结构显示了在不同方向上的结合强度不同。从微观结构角度考虑，代表云母晶体的空间格子在不同方向上结点位置的排列不同。

(5) 稳定性（最小内能）指在相同的热力学条件下，具有相同化学组成的晶体与气相、液相、非晶态相比，晶体具有最小内能，因此也是最稳定的结构。

1.2 晶体的宏观对称和晶体分类

晶体外部形态的对称性，通常称为宏观对称性。由于晶体外形具有有限的大小，所有的对称元素都必须相交于晶体内部的某一点。因此，宏观对称性又叫做点对称性。相对于晶体外部的宏观对称性，晶体内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，研究晶体的结构和性质必须了解晶体的对称性。

1.2.1 宏观对称元素

晶体的对称性表现为，晶体的相同部分借助于某一几何元素进行操作后，能够实现重复。这些几何元素为几何的点、线、面。图 1-7 的几何图形中，通过中线附加一个平面，图形的左右两个部分相互反映。这个反映的操作称为对称操作，实现图形两部分反映所依据的几何平面称为对称元素。表达晶体宏观对称性的对称元素和相关的对称操作有以下几种：

(1) 对称面 (P) 对称面是通过晶体中心的一个假想面，将晶体平分成互为镜面反映的两个相等部分。这个反映操作所凭借的平面称为对称面或反映面 (图 1-7)。

(2) 对称中心 (C) 对称中心是晶体中心的一个假想点，通过此点，任意直线的等距离两端，必定是晶体上的两个对应点。这两点对于对称中心，方向相反、距离相等。图 1-8 中通过对称中心 C 点的直线 CA 和 CA' 方向相反，距离相等。 CB 和 CB' 也是如此。对称中心的对称操作称为反伸或倒反。

(3) 对称轴 (L^n) 对称轴是通过晶体中心的一条假想线，晶体围绕此直线旋转一定角度后，晶体的相等部分实现重合。对称轴的对称操作是旋转。围绕对称轴旋转 360° ，晶体重复的次数称为对称轴的轴次 n ，实现重合所旋转的最小角度称为基转角 α 。轴次与基转角

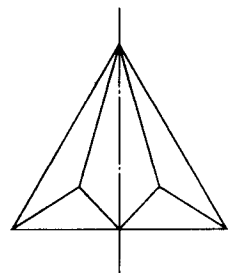


图 1-7 晶体的对称反映

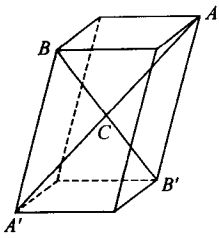


图 1-8 晶体中的对称中心和反伸操作

之间的关系为 $n=360^\circ/\alpha$ 。晶体中只能有 1、2、3、4 次和 6 次旋转轴。图 1-9 为旋转对称操作以及图示符号。图中未列出一对称轴，因为一次对称轴 L^1 无实际意义，任何晶体旋转 360° 都可以恢复原状。

(4) 倒转轴 (L_i^n) (或称旋转反伸轴) 倒转轴的对称动作是旋转和倒反组成的复合对称操作。符号中 i 表示倒反动作, n 为轴次, n 可以是 1、2、3、4、6。但是除了 L_i^4 以外, 其余的倒转轴都可以用其他简单的对称元素或它们的组合来代替 (图 1-10):

$$L_i^1 = L^1 + C = C; \quad L_i^2 = L^1 + P = P(P \perp L_i^2);$$

$$L_i^3 = L^3 + C(L^3 \parallel L_i^3); \quad L_i^6 = L^3 + P(L^3 \parallel L_i^3, L^3 \perp P)$$

L_i^4 的对称操作是旋转 90° 后倒反, 图 1-10 (d) 中的 1、3 点分别通过旋转 90° 和倒反组合操作后在 2、4 点重合。

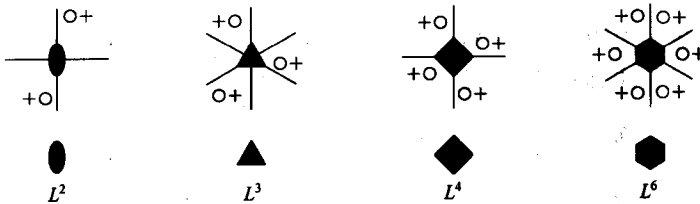


图 1-9 对称轴、对称操作及其图示符号

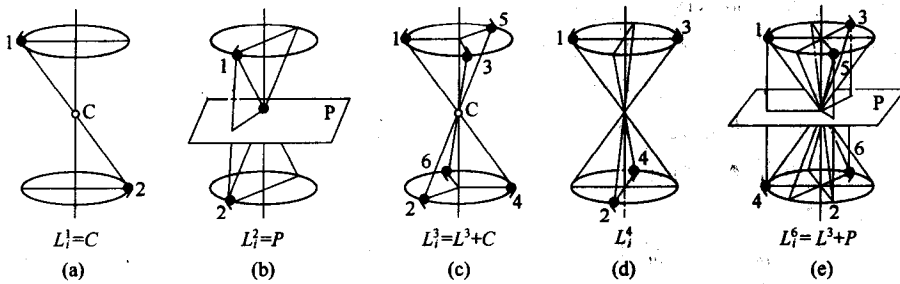


图 1-10 倒转轴的图解

1.2.2 对称元素组合原理

在宏观的几何多面体中, 可以有一个对称元素单独存在, 也可以有多个对称元素共同存在。对于有多个对称元素共存的晶体, 对称元素的组合不是任意的, 而是服从对称元素的组合原理。

(1) 对称轴与反映面的组合

① 定理 当一个反映面 P 平行且穿过对称轴 L^n , 必有 n 个反映面 P 平行且穿过 L^n , 而且相邻反映面 P 的交角满足如下关系 $\theta=360^\circ/2n$ 。

② 表达式

$$L^n \times P // \rightarrow L^n nP$$

式中, \times 表示组合; 下标 $//$ 或 \perp 表示 P 平行或垂直于 L ; \rightarrow 表示导出的对称组合。

③ 逆定理 如果有两个对称面 P 以 θ 角相交, 则其交线必为一根 n 次对称轴, 轴次 $n=360^\circ/2\theta$ 。

(2) 对称轴之间的组合

① 定理 如果有一根二次对称轴 L^2 垂直于 n 次对称轴 L^n , 则必有 n 根 L^2 垂直于 L^n , 且两根相邻 L^2 之间的交角满足如下关系 $\theta=360^\circ/2n$ 。

② 表达式

$$L^n \times L^2 \rightarrow L^n n L^2$$

③ 逆定理 如果两根相邻二次对称轴 L^2 以 θ 角相交, 则过两根 L^2 交点的公共垂线必为一根 n 次对称轴 L^n , 并且 $n=360^\circ/2\theta$ 。

(3) 对称轴与对称中心的组合

① 定理 如果有一偶次对称轴 L^n 垂直于对称面 P , 那么其交点必为对称中心。

表达式

$$L^n \times P_{\perp} \rightarrow L^n PC$$

② 逆定理一 如果有一个对称面和对称中心组合, 必有一根垂直于对称面的偶次对称轴。

表达式

$$P \times C \rightarrow L^n (\text{偶次}) P_{\perp} C$$

③ 逆定理二 如果有一根偶次对称轴 L^n 与对称中心组合, 必然存在垂直于该 L^n 的对称面。

表达式

$$L^n \times C \rightarrow L^n P_{\perp} C$$

(4) 倒转轴与对称轴的组合

① 定理 如果有一根二次对称轴 L^2 垂直于倒转轴 L_i^n (或者有一个对称面 P 平行且穿过 L_i^n), 当 n 为偶数时, 则必有 $n/2$ 根 L^2 垂直于 L_i^n 和 $n/2$ 个 P 平行且穿过 L_i^n ; 当 n 为奇数时, 则必有 n 根 L^2 垂直于 L_i^n 和 n 个 P 平行且穿过 L_i^n 。对称面 P 的法线与相邻 L^2 之间的交角 $\theta=360^\circ/2n$ 。

② 表达式

$$L_i^n (\text{偶次}) \times L_{\perp}^2 \quad \text{或} \quad L_i^n (\text{偶次}) \times P_{\parallel} \rightarrow L_i^n \frac{n}{2} L_{\perp}^2 \frac{n}{2} P_{\parallel}$$

$$L_i^n (\text{奇次}) \times L_{\perp}^2 \quad \text{或} \quad L_i^n (\text{偶次}) \times P_{\parallel} \rightarrow L_i^n n L_{\perp}^2 n P_{\parallel}$$

③ 逆定理 如果有一个 L^2 与 P 斜交, P 的法线与 L^2 的交角为 θ , 则包含 P 且垂直于 L^2 的直线必为一个 n 次倒反轴 L_i^n , 并且 $n=360/2\theta$ 。

(5) 斜交对称轴之间的组合

① 定理 n 次对称轴 L^n 与 m 次对称轴 L^m 以 θ 角斜交, 则围绕 L^n 必有共点且对称分布的 n 个 L^m , 围绕 L^m 必有共点且对称分布的 m 个 L^n 。任意两根相邻 L^n 和 L^m 之间的交角均等于 θ 。

② 表达式

$$L^n \times L^m (\text{斜交}) \rightarrow n L^m m L^n$$

1.2.3 晶体的 32 个点群

晶体学中所有对称元素的集合称为结晶学群。根据宏观晶体中可能出现的对称元素种类以及组合原理, 数学上可以推导出宏观晶体中对称元素组合的类型只有 32 种。由于宏观晶体的尺度在空间是有限的, 它的所有对称元素必须至少交于一点, 在对称操作中至少有一点是不动的。因此宏观晶体对称元素集合而成的结晶学群称为点群, 或称为晶体的对称型。宏观晶体共有 32 种点群。表 1-1 列出了宏观晶体 32 种点群的对称元素和对称元素的组合推导。

点群的表示法要求列出所有的对称元素, 并且规定了各对称元素的书写顺序。点群的首位写高次对称轴及其数量, 其次是低次对称轴及其数量, 然后写对称面及其数量, 最后写对

表 1-1 宏观晶体的 32 个点群 (对称型)

轴次	原始式	倒转	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^1)		(L^2PC)					正交	
				$3L^2$	L^22P		$3L^23PC$	三方	
n=3	L^3		L^3C	L^33L^2	L^33P		L^33L^23PC	三方	中级
n=4	L^4	L_4^1	L^4PC	L^44L^2	L^44P	$L_4^12L^22P$	L^44L^25PC	四方	
n=6	L^6	L_6^1	L^6PC	L^66L^2	L^66P	$L_6^13L^23P$	L^66L^27PC	六方	
	$3L^24L^3$		$3L^24L^33PC$	$3L^44L^36L^2$	$3L_4^14L^36P$		$3L^44L^36L^29PC$	等轴	高级

称中心。如四方柱形多面体的点群表示为 L^44L^25PC 。

1.2.4 晶体分类

表 1-1 列出的晶体 32 个点群中, 根据点群有无高次轴和高次轴的多少, 可以把晶体划分为低、中、高 3 个晶族。无高次轴的点群属于低级晶族, 只有一根高次轴的属于中级晶族, 多于一根高次轴的点群属于高级晶族。

在各晶族中又可以根据对称特点划分为 7 个晶系:

(1) 低级晶族 包括三斜晶系 (无 L^2 或 P)、单斜晶系 (L^2 或 P 均不超过一个) 和正交晶系或称斜方晶系 (L^2 或 P 多于一个)。

(2) 中级晶族 根据点群中一根高次轴的轴次可以分为三个晶系, 包括四方晶系 (有一根 L^4 或 L_4^1)、三方晶系 (有一根 L^3 或 L_3^1)、六方晶系 (有一根 L^6 或 L_6^1)。

(3) 高级晶族 仅有一个等轴晶系, 它的特点是有四根 L^3 。

在几何结晶学学习中, 需要熟练掌握 3 个晶族、7 个晶系、32 个点群的对称特点。

1.3 晶体定向和晶面符号

1.3.1 晶体定向

宏观晶体的外形是由晶面、晶棱和角顶组成的。宏观晶体暴露在外的晶面、晶棱和角顶分别对应晶体点阵中的某一面网、行列和结点。不同面网和行列的原子排列不同, 材料的许多性质和行为 (如物理性质、力学行为、相变、X 射线和电子衍射等特性) 都与晶体中面网和行列上的原子排列方式密切相关, 因此有必要表征不同晶面在空间的方向和位置。

1.3.1.1 晶体定向的基本概念

(1) 晶轴 晶体定向就是在晶体中选定一个三维坐标系。它需要确定三根坐标轴和坐标轴之间的夹角。用于晶体定向的三根坐标轴称为结晶轴或晶轴。晶轴不是任意选定的, 一般选对称轴或平行于晶棱的直线。晶轴一般表示为 X (或 a) 轴、 Y (或 b) 轴、 Z (或 c) 轴。三根晶轴交于晶体的中心, c 轴的位置规定为上下直立, 并且规定上正下负; b 轴的位置规定为左右方向, 右正左负; a 轴的位置是前后方向, 前正后负。晶轴之间的夹角称为轴角, 通常用 α 、 β 、 γ 表示。图 1-11 表示晶轴和轴角间的关系: 轴

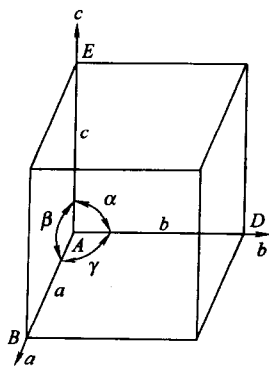


图 1-11 晶轴和轴角

角 α 是 b 轴和 c 轴间的夹角；轴角 β 是 a 轴和 c 轴之间的夹角；轴角 γ 是 a 轴和 b 轴之间的夹角。在晶体定向中，晶轴和轴角的关系是确定的。

(2) 轴率 各晶轴上的长度计量单位称为轴单位，记为 a_0 、 b_0 、 c_0 ，轴单位与晶轴方向上的结点间距一致，因此对于每一具体晶体是定值。由于晶体中的晶面定向只涉及晶面在空间的方向，因此不必确定轴单位的绝对长度，只需知道三个轴单位之间的比值。通常把三个晶轴的轴单位比值写为 $a:b:c$ ，称之为轴率。

(3) 晶体常数 在晶体定向中，轴率 $a:b:c$ 和轴角 α 、 β 、 γ 统称为晶体的几何常数，简称晶体常数，它是晶体定向的一组特征参数。各晶系的对称程度不同，各晶体常数应具有所属晶系的对称特征。

如果知道了轴角 α 、 β 、 γ 和轴单位 a_0 、 b_0 、 c_0 ，就可以确定晶胞的形状和大小（空间格子中的单位平行六面体）；如果知道了轴率 $a:b:c$ 和轴角 α 、 β 、 γ ，虽然不知道晶胞的大小，但是可以确定晶胞的形状。

1.3.1.2 各晶系晶体的定向原则

晶轴的选择不是任意的，应遵守如下原则：

① 选择晶体的晶轴应符合晶体本身固有的对称规律。因此选择晶轴，首先选对称轴，如果缺少对称轴，则选择对称面法线。若没有对称轴或对称面，则选择晶棱方向。

② 在上述前提下，应尽可能使晶轴相互垂直或接近于垂直，并使轴单位尽可能相等。即尽可能选取 $a=b=c$ 和轴角 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。

③ 上述三根晶轴的定向适用于七个晶系中除三方和六方晶系外的所有其他五个晶系。三方和六方晶系的定向需选择四根晶轴， c 轴选择惟一的高次轴，其他三根 a 、 b 、 d 轴处于水平方向或与高次轴对称配置的位置。水平方向的晶轴 a 规定为朝前偏左 30° （正方向）， b 轴为水平左右方向（正方向为朝右）， d 轴为水平朝后偏左 30° （正方向），如图 1-12 所示。

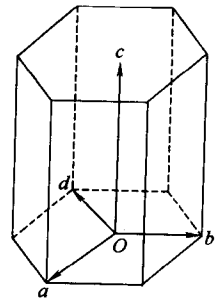


图 1-12 三方和六方晶系的晶体定向

不同对称特点的七个晶系的晶轴选择和晶体常数特点如表 1-2 所示。

表 1-2 各晶系的晶体定向和晶体几何常数

晶系	结晶轴的选择	结晶轴的安置	晶体几何常数
等轴	以三个相互垂直的四次对称轴和二次对称轴为 a 、 b 、 c 轴	c 轴，上下直立 a 轴，前后水平 b 轴，左右水平	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
四方	以惟一的四次对称轴和四次倒转轴为 c 轴，取垂直与 c 轴的两条互相垂直的二次对称轴和对称面的法线或晶棱（或角顶连线）方向为 a 轴或 b 轴	c 轴，上下直立 a 轴，前后水平 b 轴，左右水平	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
六方	以惟一的六次对称轴或六次倒转轴为 c 轴，取垂直于 c 轴的三条互成 60° 交角的二次对称轴或对称面法线或晶棱（或角顶连线）方向为 a 轴、 b 轴和 d 轴	c 轴，上下直立 b 轴，左右水平 a 轴，水平朝前偏左 30° d 轴，水平朝后偏左 30°	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$
三方	米勒尔定向 以与三次对称轴或三次倒转轴等角度相交、并且相互间也等角度相交的三条晶棱方向（或角顶连线）方向为 a 轴、 b 轴和 d 轴	三次轴，上下直立 a 轴、 b 轴和 d 轴向上与三次轴成对称配置	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$

晶系	结晶轴的选择		结晶轴的安置	晶体几何常数
三方	布拉维定向	以惟一的三次对称轴或三次倒转轴为 c 轴, 取垂直于 c 轴的两条二次对称轴或对称面法线或晶棱(或角顶连线)方向为 a 轴、 b 轴和 d 轴	c 轴, 上下直立 b 轴, 左右水平 a 轴, 水平朝前偏左 30° d 轴, 水平朝后偏左 30°	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$
正交	以三条相互垂直的二次对称轴为 a 、 b 、 c 轴, 或取惟一的二次对称轴为 c 轴, 两条垂直于 c 轴并互相垂直的对称面法线为 a 轴和 b 轴		c 轴, 上下直立 a 轴, 前后水平 b 轴, 左右水平	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
单斜	以惟一的二次对称轴或对称面法线为 b 轴, 取两条垂直于 b 轴的晶棱方向或角顶方向为 a 轴和 c 轴		c 轴, 上下直立 b 轴, 左右水平 a 轴, 前后倾斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta > 90^\circ$
三斜	以任意三条晶棱方向或角顶连线为 a 、 b 、 c 轴		c 轴, 上下直立 a 轴和 b 轴	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

1.3.2 晶面符号

表示晶面在空间位置的符号称为晶面符号。晶面符号有多种表示方法, 通常采用米氏符号。米氏符号的写法为: 先求出晶面在各晶轴上轴单位的截距系数, 再求此系数的倒数比, 化简后, 去掉比例号, 最后加以小括号。如图 1-13 所示, 一晶面在 a 、 b 、 c 三根结晶轴上的截距系数分别为 2、3、6, 其倒数比是 $\frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{6} = 3 : 2 : 1$, 去掉比例号, 加上小括号, 写为 (321), 这就是该晶面的米氏符号。

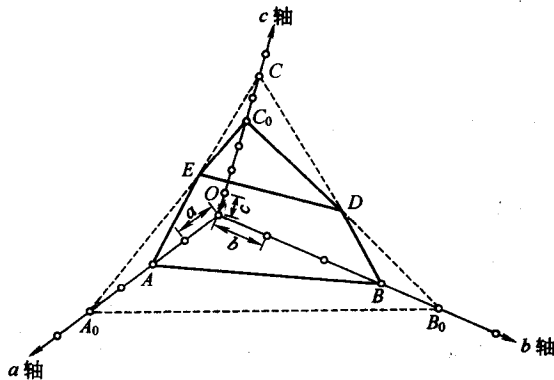


图 1-13 晶面符号的确定

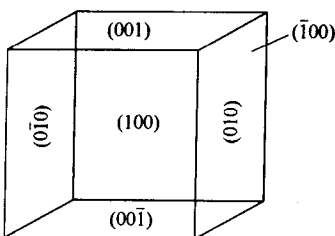


图 1-14 立方体各晶面的晶面符号

小括号中的数字称为晶面指数, 晶面指数的书写顺序规定为 a 、 b 、 c 轴, 晶面指数的一般式写为 (hkl) ; 对于三方和六方晶系, 晶面指数的书写顺序为 a 、 b 、 d 、 c 轴, 晶面指数的一般式写为 $(hkil)$, 而且晶面指数有 $h+k+i=0$ 的特点。若晶面平行于某结晶轴, 则此晶面在该晶轴上的截距系数为 ∞ , 截距系数的倒数为 $\frac{1}{\infty} = 0$, 晶面在该晶轴方向的指数为零。如果晶面与晶轴相交在晶轴的负方向, 则在此晶面指数上方加一负号“-”。如图 1-14 所示, 立方体的前、右、上晶面的晶面符号分别为 (100)、(010) 和 (001), 而立方体的后、左和下方的晶面符号分别