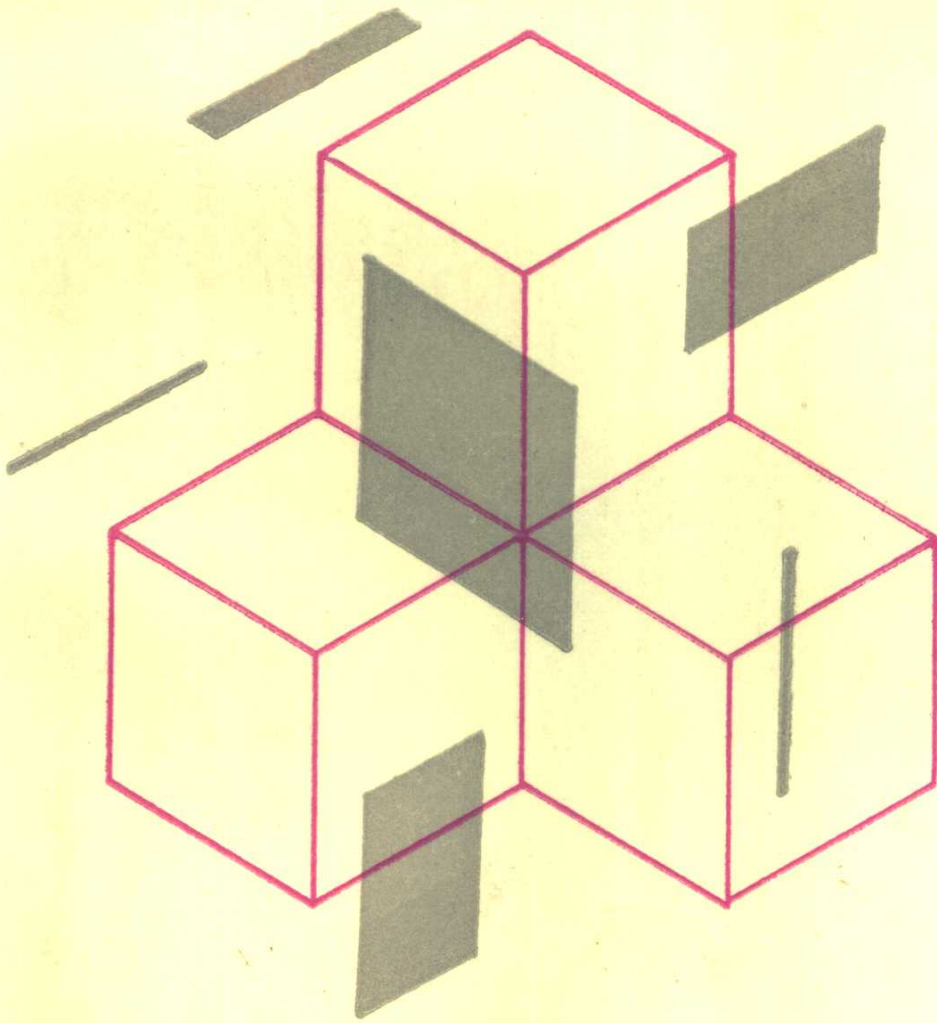


现代晶体学

第二卷

Б. К. 伐因斯坦 著 吴自勤 译



中国科学技术大学出版社

现代晶体学

(第二卷)

[苏] Б. К. 伐因斯坦
B. M. 弗里特金
B. П. 英丹博姆 著
吴 自 勤 译

中国科学技术大学出版社

1992·合肥

БОРИС КОНСТАНТИНОВИЧ ВАЙНШТЕЙН,
ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ ФРИДКИН,
ВЛАДИМИР ЛЬВОВИЧ ИНДЕНБОМ

Современная кристаллография том второй
Издательство «Наука», Москва, 1979

[皖]新登字08号

现代晶体学(第二卷)

[苏] Б. К. 伐因斯坦
В. М. 弗里特金 著 吴自勤 译
В. Л. 英丹博姆

*

中国科学技术大学出版社出版
(安徽省合肥市金寨路96号, 230026)

中国科学院开封印刷厂印刷
安徽省新华书店发行

*

开本:850×1168/32 印张:15.375 字数:396千
1992年9月第1版 1992年9月第1次印刷
印数:1-2500册

ISBN7-312-00306-0/O·99 定价:9.00元

内 容 简 介

“现代晶体学”由四卷组成。原著以俄文出版后，很快就出了英文版，得到学术界的广泛重视。

本卷为第二卷——晶体结构，其主要内容为：1. 晶体结构的形成原理，系统介绍了化学键、晶体化学半径系和晶体结构的几何规则。2. 晶体结构的主要类型，系统介绍了无机晶体、有机晶体、高聚物、液晶和生物大分子的结构。3. 晶体的能带结构。4. 点阵动力学和相变。5. 实际晶体的结构，主要介绍晶体缺陷，包括点缺陷、位错、层错、亚晶界、孪晶等。

本书可供固体物理、材料科学、金属学、矿物学、化学、分子生物学等专业的大学生、研究生作为教材或教学参考书，并可供有关科技人员参考。

译者序

Б. К. 伐因斯坦是苏联科学院院士、以 А. В. 舒勃尼科夫命名的苏联科学院晶体学研究所所长。他是一位国际上知名的晶体学学者。他所领导的研究所也是国际上知名的。

由 Б. К. 伐因斯坦(主编)、А. А. 契尔诺夫、Л. А. 舒瓦洛夫组成的编写组组织了十几位苏联学者编写了《现代晶体学》这部四卷巨著。

《现代晶体学》第一卷(晶体对称性、结构晶体学方法)、第二卷(晶体结构)、第三卷(晶体生长)和第四卷(晶体的物理性质)的俄文版分别于70年代末至80年代初出版。其英文版作为Springer 固态科学丛书中的第15卷、第21卷、第36卷、第37卷于80年代初期和中期由联邦德国 Springer-Verlag 出版社出版。

正如伐因斯坦院士在前言中说的那样,《现代晶体学》的作者们把晶体学看成一门统一的学科。它和不少其他苏联著作一样,内容系统而且丰富,理论和实验研究方法并重,很有参考价值。

《现代晶体学(第二卷)》俄文版出版于1979年,英文版出版于1982年。英文版比俄文版有较多的补充和改进。因此这里出版的中译本主要根据俄文本、参照英文版译出。在翻译过程中力求做到准确和通顺,但由于译者的水平和知识面有限,错误和缺点难免,希望得到广大读者的指正。

1988年苏联科学院晶体学研究所伐因斯坦院士、H. A. 基谢列夫通讯院士接受我校年轻学者前往短期工作,1990年他们又接受我校另一名年轻学者前往工作一年。值此《现代晶体学(第二卷)》中译本出版之际,谨向他们表示衷心的感谢。

吴自勤

1991年3月于中国科学技术大学

• i •

序

晶体科学——晶体学——的内容在它的发展过程中得到不断的丰富。虽然人类在古代就对晶体发生了兴趣，但晶体学作为独立的分支学科开始形成于 17—18 世纪，当时发现了晶体外形的基本规律和光的双折射现象。晶体学的发生和发展在相当长的时间内曾和矿物学密切相关，矿物学的最完整的研究对象正是晶体。后来晶体学和化学接近，因为晶体外形和它的组分密切相关，很明显的事情是：要说明这些外形只能以原子分子概念为基础。数学方法后来也渗透到晶体学中来，对称性理论在 19 世纪末发展成完整的经典理论，建立了空间群理论，这一渗透还表现在晶体物理的张量运算工具上。

20 世纪初发现了晶体 X 射线衍射，这使得晶体学以至所有物质的原子结构科学发生革命性变化。固体物理也开始得到迅速发展。晶体学方法，首先是 X 射线学开始渗透到其他许多分支学科，如材料科学、无机和有机分子、聚合物的物理学和化学等等。随后发展起来的有电子衍射和中子衍射学，它们不仅补充了 X 射线结构分析方法，并且还提供了晶体的理想和实际结构的一系列新的知识。电子显微术和其他现代物质研究方法（光学、顺磁和核磁共振方法等）也给出许多重要结果。

晶体物理得到迅猛发展，在晶体中发现了许多独特的现象，并在技术上得到广泛的应用。

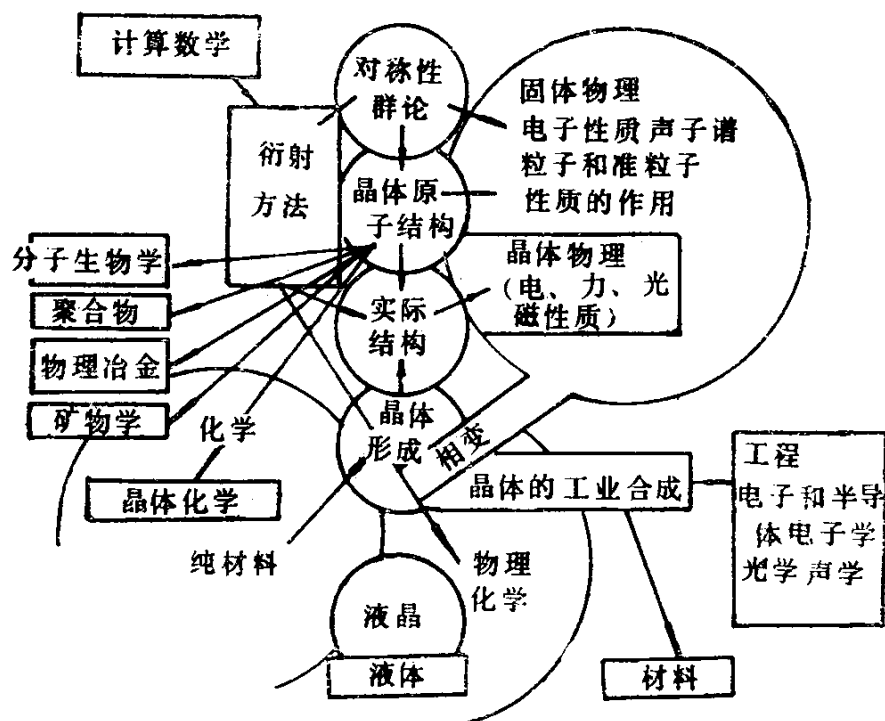
晶体生长理论的出现使晶体学和热力学、物理化学接近。实际的需要推动了人工晶体合成方法的发展。这两方面也是推动晶体学发展的重要因素。人工晶体日益成为物理研究的对象并且开始迅速渗透进技术领域。人工晶体的获得和生产对传统技术部门，如精密仪器、珠宝工业等有重要意义，后来又在很大程度上决

定了许多重要部门,如无线电电子学、半导体和量子电子学、应用光学和声学等的发展。寻找具有重要实用性质的晶体、研究它们的结构、发展新的合成方法是现代科学重大课题之一和科学技术进步的重要因素。

晶体研究中最富有成果的途径是: 把它们的构造、生长和性质作为一个统一的综合问题来研究, 这三个不可分割地联系在一起是现代晶体学方面是互相补充的。不仅研究晶体的理想结构, 而且研究带有各种缺陷的实际结构很有好处, 这样的研究指导我们寻找到具有珍贵性质的新晶体, 使我们能利用各种控制组分和实际结构的方法以完善合成方法。

实际晶体的理论和晶体物理的基础是晶体的原子结构、晶体生长微观和宏观过程的理论和实验研究。这种处理晶体结构、生长和性质问题的方法具有广阔的前景, 并决定现代晶体学的特点。

晶体学的分支以及它和相邻学科间的联系可以用下面示意图表示出来, 各个分支间的严格界线是不存在的, 它们互相渗透、互



晶体学的分支以及它和其他学科之间的联系

相影响。图中的箭头也是有条件的，它只表示占优势的作用方向，一般来说，相反的作用也存在，影响总是双向的。

晶体学在图中占中心部位。属于它的有：对称性理论、用衍射和晶体化学方法进行的晶体结构研究、实际晶体研究、晶体生长和合成、晶体物理。

晶体学的理论基础是对称性学说，最近它得到了新的进展。

原子结构的研究目前已扩展到非常复杂的晶体，晶胞中包含几百至几千个原子。含有各种缺陷的实际晶体的研究愈来愈重要。由于物质原子结构研究方法的普遍性和各种衍射方法的相似性，晶体学已经发展成为不仅是晶体结构的分支学科，而且是一般凝聚态的分支学科。

晶体学理论和方法的具体应用使结构晶体学渗透进金属学、材料科学、矿物学、有机化学和高分子化学、分子生物学和非晶态固体、液体、气体的研究。

晶体的成核长大理论和实践得到化学和物理化学成果的支持，并反过来促进它们的发展。最近在晶体学的所有分支，特别是晶体结构分析中大量应用了电子计算机，这实际上是一般科学发展的特征。

晶体物理主要研究晶体电学、光学、力学性质以及和它们密切相关的结构和对称性。晶体物理与固体物理相近，只不过固体物理更多地强调晶体物理性质的一般规律和点阵能谱。

以上列举的现代晶体学的基本部分在四卷本中都得到了反映。

头二卷涉及晶体构造，后二卷涉及晶体生长和晶体物理性质。我们力图使读者能从本书得到所有晶体学重要问题的基本知识。由于篇幅有限，不少章节是浓缩的，如果不限篇幅，则不少章节可以展开成为专著。幸运的是，一系列这样的晶体学专著已经出版了。

本版的任务是在相互联系之中讲述晶体学的所有章节，也就是把晶体学看成一门统一的科学，阐明晶体结构统一性和多样性

的物理涵义，用具体的晶体学方法描述晶体生长过程中和晶体中发生的物理化学过程，阐明晶体性质和结构、生长条件的关系。

四卷本的读者对象是在晶体学、物理、化学、矿物学等领域工作的科学工作者，研究各种材料的结构、性质和形成的专家，从事合成晶体和用晶体组装技术设备的工程师和生产工作者，以及晶体学、固体物理和相近专业的大学生和研究生。

《现代晶体学》是由较多的作者集体编写的。编写过程中得到苏联科学院晶体学研究所和其他单位的同事们的帮助。本书俄文版出版后不久就出了英文版，在英文版中增加了一些最新的成果，在若干处作了一些补充和改进。

Б.К. 伐因斯坦

前 言

这本《现代晶体学》(第二卷)论述晶体的结构。它是《现代晶体学》(第一卷)的续集。第一卷涉及晶体对称性、晶体几何和研究晶体原子结构和实际结构的方法。本卷讨论晶体点阵的原子结构和电子结构的概念,晶体点阵动力学和实际晶体的微结构。晶体结构是在一定热力学条件下在晶体形成和生长过程中发展起来的。《现代晶体学》(第三卷)将处理这些问题,而在《现代晶体学》第四卷中将阐明已形成的晶体结构如何决定着晶体的物理性质。

本卷第一章介绍的基础知识包括:晶体原子结构的理论、原子间化学键理论;晶体化学的基本概念、晶体结构形成的几何原理和对称性原理,和点阵能的基本概念。

第二章综述元素、无机和有机化合物、金属和合金的晶体结构的主要类型。大多数晶体学书籍实际上忽略了高聚物、液晶和生物晶体、生物大分子的结构;本卷则对它们进行了认真的介绍。以上二章由伐因斯坦执笔。

第三章叙述晶体点阵的电子理论和能带结构的基础知识。

第四章涉及点阵动力学和相变。讨论的问题有:晶体中原子的振动,晶体的热容量和热传导,和晶体热力学特性、对称性和相变的关系。第三章和第四章由弗里特金执笔,但其中的4.8节由洛琴诺夫编写。这二章是晶体学和固体物理之间的桥梁,它们为晶体的许多物理性质的处理提供了微观的方案。

最后,第五章不再把晶体结构看作具有严格三维周期性的原子组成的系统,而是看作存在各种缺陷的实际结构。对晶体缺陷的主要类型进行了分类和分析,重点介绍位错理论。这一章将有助于理解第三卷涉及的实际晶体结构形成机制。同时它还为阅读论述晶体物理性质的第四卷作了准备;许多物理性质、特别是力学

性质与实际结构密切相关。第五章由英丹博姆执笔。

作者对尽力帮助本书编写的 Л. А. 费依金、А. С. 米哈依洛夫、В. В. 乌达洛娃、Г. Н. 基辛柯、Л. И. 曼、И. М. 伏隆柯娃和其他许多同事表示感谢。

Б. К. 伐因斯坦 В. М. 弗里特金 В. П. 英丹博姆

1982年4月于莫斯科

目 录

译者序	(i)
序	(iii)
前言	(vii)
第一章 晶体原子结构的形成原理	(1)
1.1 原子的结构	(1)
1.1.1 晶体是原子的组合	(1)
1.1.2 原子中的电子	(2)
1.1.3 多电子原子和周期表	(8)
1.2 原子间化学键	(17)
1.2.1 化学键的类型	(17)
1.2.2 离子键	(21)
1.2.3 共价键、价键法	(29)
1.2.4 杂化和共轭	(32)
1.2.5 分子轨道(MO)法	(37)
1.2.6 晶体中的共价键	(42)
1.2.7 共价键的电子密度	(48)
1.2.8 金属键	(54)
1.2.9 弱(范德瓦耳斯)键	(57)
1.2.10 氢键	(59)
1.2.11 磁有序	(63)
1.3 晶体点阵能	(65)
1.3.1 晶体点阵能实验测量	(65)
1.3.2 势能的计算	(67)
1.3.3 有机结构	(71)
1.4 晶体化学半径系	(73)

1.4.1	原子间距离	(73)
1.4.2	原子半径	(76)
1.4.3	离子半径	(78)
1.4.4	强键的原子-离子半径系	(94)
1.4.5	分子间半径系	(96)
1.4.6	弱键和强键半径	(97)
1.5	晶体原子结构的几何规则	(100)
1.5.1	晶体的物理模型和几何模型	(100)
1.5.2	晶体的结构单元	(100)
1.5.3	最密堆垛原理	(102)
1.5.4	结构单元对称性和晶体对称性的关系	(103)
1.5.5	空间群的出现概率	(107)
1.5.6	配位	(108)
1.5.7	结构按单元维数的分类	(109)
1.5.8	配位结构	(111)
1.5.9	配位和原子尺寸的关系	(112)
1.5.10	最密堆垛	(113)
1.5.11	按球密堆而成的化合物结构	(119)
1.5.12	岛状、链状和层状结构	(124)
1.6	固溶体和同形性	(128)
1.6.1	同构晶体	(128)
1.6.2	同形性	(129)
1.6.3	替代固溶体	(129)
1.6.4	填隙固溶体	(135)
1.6.5	调制结构和无公度结构	(139)
1.6.6	复合物超结构	(139)
第二章	晶体结构的主要类型	(142)
2.1	元素的晶体结构	(142)
2.1.1	元素结构的主要类型	(142)
2.1.2	元素的晶体化学性质	(152)

2.2	金属间结构	(152)
2.2.1	固溶体及其有序化	(153)
2.2.2	电子化合物	(156)
2.2.3	金属间化合物	(157)
2.3	具有离子性键的结构	(159)
2.3.1	卤化物、氧化物和盐的结构	(159)
2.3.2	硅酸盐	(164)
2.3.3	快离子导体	(176)
2.4	共价结构	(178)
2.5	络合物和相关化合物的结构	(185)
2.5.1	络合物	(185)
2.5.2	含金属原子簇的化合物	(190)
2.5.3	金属-分子键(过渡金属 π 络合物)	(192)
2.5.4	惰性元素化合物	(194)
2.6	有机晶体化学原理	(194)
2.6.1	有机分子的结构	(195)
2.6.2	分子的对称性	(200)
2.6.3	晶体中分子的堆垛	(203)
2.6.4	含H键的晶体	(211)
2.6.5	包合物和分子化合物	(214)
2.7	高聚物的结构	(216)
2.7.1	非晶体学有序	(216)
2.7.2	高聚物链状分子的结构	(217)
2.7.3	高聚物材料的结构	(223)
2.7.4	高聚物晶体	(223)
2.7.5	高聚物结构中的无序	(227)
2.8	液晶结构	(231)
2.8.1	液晶中的分子堆垛	(231)
2.8.2	液晶序的类型	(232)
2.9	生物材料的结构	(242)

2.9.1	生物分子的类型	(242)
2.9.2	蛋白质结构原理	(245)
2.9.3	纤维蛋白	(254)
2.9.4	球蛋白	(256)
2.9.5	核酸的结构	(286)
2.9.6	病毒的结构	(295)
第三章	晶体的能带结构	(310)
3.1	理想晶体中电子的运动	(310)
3.1.1	薛定谔方程和波恩-卡曼边界条件	(310)
3.1.2	电子的能谱	(315)
3.2	布里渊区	(317)
3.2.1	弱键近似下的电子能谱	(317)
3.2.2	布里渊区的面和劳埃条件	(320)
3.2.3	带边界和结构因子	(323)
3.3	等能面、费米面和能带结构	(323)
3.3.1	强结合近似下电子的能谱	(324)
3.3.2	费米面	(326)
第四章	点阵动力学和相变	(328)
4.1	晶体中原子的振动	(328)
4.1.1	原子链的振动	(328)
4.1.2	振动支	(329)
4.1.3	声子	(331)
4.2	晶体的热容量、热膨胀和热传导	(333)
4.2.1	热容量	(333)
4.2.2	一维热膨胀	(334)
4.2.3	热传导	(335)
4.3	多形性、相变	(335)
4.3.1	一级和二级相变	(337)
4.3.2	相变和结构	(338)
4.4	原子振动和多形性相变	(341)

4.5	有序型相变	(345)
4.6	相变和电子-声子相互作用	(348)
4.6.1	晶体自由能中电子的贡献	(348)
4.6.2	带间电子-声子相互作用	(349)
4.6.3	光激相变	(353)
4.6.4	居里温度和能隙宽度	(354)
4.7	德拜状态方程和格临爱森公式	(355)
4.8	相变和晶体对称性*	(357)
4.8.1	二级相变	(357)
4.8.2	对称性允许的二级相变的描述	(359)
4.8.3	不改变晶体原胞中原子数的相变	(363)
4.8.4	相变时晶体性质的变化	(365)
4.8.5	相变中形成的孪晶(畴)的性质	(367)
4.8.6	低对称相均匀态的稳定性	(367)
第五章	实际晶体的结构	(370)
5.1	晶体点阵缺陷的分类	(370)
5.2	晶体点阵中的点缺陷	(371)
5.2.1	空位和填隙原子	(371)
5.2.2	杂质电子和空穴的作用	(378)
5.2.3	外界影响的效应	(379)
5.3	位错	(381)
5.3.1	伯格斯回路和矢量	(382)
5.3.2	直位错的弹性场	(385)
5.3.3	位错反应	(389)
5.3.4	多边形位错	(391)
5.3.5	弯曲位错	(395)
5.4	堆垛层错和部分位错	(397)
5.5	位错的连续统描述	(406)
5.5.1	位错密度张量	(406)
5.5.2	例子: 位错列	(408)

5.5.3	位错密度标量	(409)
5.6	晶体的亚晶界(嵌镶结构)	(410)
5.6.1	亚晶界的例子: 倾斜晶界和扭转晶界	(410)
5.6.2	一般亚晶界的位错结构	(412)
5.6.3	亚晶界能	(416)
5.6.4	非共格界面	(416)
5.7	孪晶	(418)
5.7.1	孪晶操作	(419)
5.7.2	引起晶体形变的孪晶化	(421)
5.7.3	不引起形变的孪晶化	(425)
5.8	点阵缺陷的直接观察	(428)
5.8.1	离子显微镜	(428)
5.8.2	电子显微镜	(428)
5.8.3	X射线貌相术	(433)
5.8.4	光弹性法	(439)
5.8.5	选择浸蚀法	(439)
5.8.6	晶体表面的研究	(440)
参考文献		(442)
著作和期刊		(461)