

JIEJINGZHUANGTAI

结晶状态

● 张瑞林 崔相旭 郑伟涛 丁 涛 胡安广

吉林大学
出版社

结 晶 状 态

张瑞林 崔相旭
郑伟涛 丁 涛 胡安广

吉林大学出版社

.....
图书在版编目 (C I P) 数据

结晶状态/张瑞林编. —长春: 吉林大学出版社,
2002. 10
ISBN 7-5601-2771-1

I. 结... II. 张... III. 晶体学—高等学校—教材
IV. 07

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 081404 号

结 晶 状 态

张瑞林 崔相旭 郑伟涛 丁 涛 胡安广

责任编辑、责任校对: 唐万新

封面设计: 孙 群

吉林大学出版社出版
(长春市明德路3号)

吉林大学出版社发行
长春市永昌福利印刷厂印刷

开本: 850×1168 毫米 1/32

2002 年 10 月第 1 版

印张: 11.625 插页: 4

2002 年 10 月第 1 次印刷

字数: 280 千字

印数: 1—400 册

ISBN 7-5601-2771-1/TG·3

定价: 17.00 元

前 言

“结晶状态”是吉林大学材料科学系材料物理专业的一门硕士研究生课。自 1978 年余瑞璜教授建议开设此课迄今已愈 20 年。最初以 Bragg W H 和 Bragg W L 合著的 The Crystalline State 一书为课程的主要参考书,在逐年的讲授过程中,不断地补充了些新材料,逐渐形成了本书的基本内容,即本书是在多年授课笔记的基础上加以整理和补充而写成的。

全书共四章。第一章晶体结构的描述,介绍了晶体结构对称性理论,并较具体地说明了怎样使用最新版本(1983)的晶体学国际表;第二章论述了 X-射线晶体结构分析的原理和方法;第三章介绍了晶体物理和晶体化学的理论基础。前三章概括了传统的“结晶状态”的内容;第四章是超出传统的晶体学范围的广义晶体学。共约需 70 学时。

本书适于具有理工科大学毕业或同样程度的研究生、材料科学工作者以及高校教师阅读。

本书第一章由张瑞林、丁涛执笔;第二章由崔相旭执笔;第三章由郑伟涛、丁涛执笔;第四章由胡安广执笔;全书校订由丁涛完成。

由于我们的水平所限,书中定有错误,不当之处,敬希读者指正。

目 录

第一章 晶体结构描述

§ 1-1 结晶状态	(1)
1.1 晶体外形	(1)
1.2 晶体的宏观特性	(1)
1.3 晶体中原子排列的基本特点	(2)
§ 1-2 晶体点阵	(3)
2.1 晶体点阵	(4)
2.2 平移	(4)
2.3 晶胞、晶系和 Bravais 点阵	(5)
2.3.1 晶胞	(5)
2.3.2 晶系	(5)
2.3.3 Bravais 点阵	(6)
2.4 晶体点阵几何学	(8)
2.4.1 单胞体积 V	(8)
2.4.2 倒易点阵	(8)
2.4.3 度量张量与晶体几何学公式	(9)
§ 1-3 晶体点群对称性	(11)
3.1 晶体对称性	(11)
3.1.1 对称性	(11)
3.1.2 晶体对称性	(12)
3.2 点对称操作	(13)
3.2.1 第一类操作	(13)
3.2.2 第二类操作	(13)
3.3 晶体的点对称操作表示	(13)
3.3.1 全同操作	(14)
3.3.2 旋转操作	(14)

3.3.3	倒反	(15)
3.3.4	反映	(15)
3.3.5	旋转倒反(非纯旋转)	(15)
3.4	点对称操作的组合	(17)
3.5	晶体点群	(18)
3.5.1	32种点群	(19)
3.5.2	晶体点群的表示	(19)
3.5.3	晶体点群的分类	(23)
§ 1-4	晶体结构空间群	(25)
4.1	晶体的非点式对称操作	(25)
4.1.1	螺旋旋转	(26)
4.1.2	滑移反映	(31)
4.2	晶体对称操作的分类	(35)
4.3	含有平移的操作构成的群	(36)
4.3.1	实仿射群	(36)
4.3.2	空间群和点阵平移群	(36)
4.3.3	空间群的商群与空间群点群	(37)
4.4	空间群分类	(38)
§ 1-5	空间群的符号	(39)
5.1	HM 符号	(39)
5.1.1	HM 符号的说明	(39)
5.1.2	标准的 HM 符号	(41)
5.1.3	简略的、完全的和扩展的 HM 符号	(41)
5.2	Schönflies 符号	(42)
§ 1-6	空间群的俯视图	(42)
6.1	一般等效位置图	(43)
6.2	对称元素配置图	(44)
6.3	几点附加说明	(44)
§ 1-7	等效点系	(46)
7.1	一般等效点系	(46)
7.2	特殊等效点系	(46)

7.3	Wyckoff 位置	(47)
7.4	取向关系确定的位置对称性符号	(47)
7.5	等效点系中点的位置坐标	(49)
§ 1-8	空间群的对称操作	(50)
8.1	基本对称操作	(50)
8.2	生成操作	(51)
§ 1-9	空间群表	(52)
9.1	空间群表中条目的译文	(52)
9.2	空间群表的内容	(53)
9.2.1	标题	(53)
9.2.2	对称元素和一般等效位置配置图	(55)
9.2.3	原点	(55)
9.2.4	无对称单元	(58)
9.2.5	反射条件	(59)
9.2.6	特殊投影的对称性	(60)
9.2.7	最大不同构子群	(60)
9.2.8	最低指数的最大同构子群	(62)
9.2.9	最小不同构母群	(63)
§ 1-10	晶体结构类型	(63)
10.1	晶体结构类型符号	(63)
10.2	某些元素的晶体结构	(64)
10.2.1	Al、W 和 Mg 的结构	(64)
10.2.2	金刚石结构(A4 型)	(67)
10.2.3	石墨结构(A9 型)	(68)
10.2.4	砷的结构(A7 型)	(70)
10.2.5	硒(γ -Se)的结构(A8 型)	(71)
10.2.6	镓 Ga 的结构(A11 型)	(71)
10.3	某些化合物的晶体结构	(72)
10.3.1	NaCl、CsCl 和闪锌矿的晶体结构	(72)
10.3.2	萤石(CaF_2)和黄铁矿(FeS_2)的结构	(75)
10.3.3	钙钛矿(CaTiO_3)的结构($E2_1$ 型)	(77)

10.4 合金相晶体结构举例	(81)
10.5 有机化合物结构举例	(81)
习题	(83)
参考文献	(84)
第二章 X 射线晶体结构测定	(86)
§ 2-1 晶体的 X 射线衍射方向	(85)
1.1 劳厄方程	(85)
1.2 布拉格方程	(86)
1.3 矢量方程	(88)
1.4 厄瓦尔德图解	(90)
§ 2-2 单晶衍射数据的收集	(91)
2.1 回摆法	(93)
2.2 魏森堡法	(97)
2.2.1 原理	(97)
2.2.2 零层线照相的诠释	(99)
2.2.3 等倾斜第 n 层线衍射斑点的分析	(104)
2.3 四圆衍射仪	(104)
§ 2-3 X 射线衍射强度	(106)
3.1 一个电子的散射	(106)
3.2 一个原子的散射	(108)
3.3 一个晶胞的散射	(111)
3.4 一个小晶体的衍射	(114)
3.5 衍射数据的还原	(116)
3.5.1 吸收因子	(117)
3.5.2 消光效应	(117)
3.5.3 偏振因子	(119)
3.5.4 劳伦兹因子	(119)
3.5.5 K 和 B 的计算方法	(120)
§ 2-4 空间群的测定	(122)
4.1 劳厄群的测定	(122)
4.1.1 Friedel 定律与劳厄对称性	(122)

4.1.2	劳厄群的测定	(123)
4.2	点群的测定	(124)
4.2.1	确定有无对称中心	(125)
4.2.2	区别对称面 m 和二次对称轴 2	(126)
4.2.3	区别旋转轴和旋转反演轴	(128)
4.3	空间群的确定	(128)
4.3.1	滑移面的确定	(128)
4.3.2	二次螺旋轴的确定	(129)
4.3.3	三次螺旋轴的确定	(130)
§ 2-5	单晶结构的分析	(136)
5.1	电子密度函数与相角	(136)
5.2	Patterson 帕特逊函数	(139)
5.2.1	Patterson 函数的定义及物理意义	(139)
5.2.2	Patterson 函数的性质	(142)
5.3	重原子法	(148)
5.3.1	重原子法的基本思想	(148)
5.3.2	重原子法应用举例	(149)
5.4	像寻法	(150)
5.4.1	矢量空间和像寻法	(150)
5.4.2	最小函数法	(153)
5.4.3	乘积函数法	(157)
5.5	直接法	(158)
5.5.1	统计权因子	(158)
5.5.2	归一化结构因子	(160)
5.5.3	结构不变量和半不变量	(161)
5.5.4	指定原点和绝对构象	(165)
5.5.5	结构不变量的概率分布	(170)
5.5.6	MULTAN 程序	(174)
5.6	结构的修正	(175)
5.6.1	差 Fourier 合成法	(176)
5.6.2	最小二乘法	(178)
习题		(184)

参考文献.....	(185)
第三章 晶体物理与化学.....	(186)
§ 3-1 晶体物理性质与晶体对称性.....	(186)
1.1 物理量和晶体的物理性质	(186)
1.2 晶体的对称性与晶体物理性质	(189)
1.2.1 Neumann 原理	(189)
1.2.2 晶体对称性对晶体物理性质的影响	(190)
§ 3-2 一阶张量	(193)
2.1 自发极化	(194)
2.2 热释电效应	(196)
§ 3-3 二阶张量	(202)
3.1 输运性质——电阻率	(202)
3.2 热力学性质——介电极化率	(205)
3.3 张量-标量性质——热膨胀	(207)
§ 3-4 三阶和四阶张量	(209)
4.1 三阶张量	(209)
4.2 四阶张量	(212)
4.2.1 压电电阻	(212)
4.2.2 弹性	(213)
§ 3-5 化学键和晶体结构	(217)
5.1 原子间的结合力和原子结构	(217)
5.2 离子键和一些离子晶体结构	(220)
5.3 共价键和若干共价晶体结构	(225)
5.4 金属键和一些金属元素的结构	(233)
§ 3-6 化学组成和晶体结构	(242)
6.1 元素的晶体结构	(243)
6.2 无机化合物的晶体结构	(247)
6.2.1 AX 化合物	(247)
6.2.2 AX ₂ 化合物	(252)
6.3 晶体结构形成的几个原理	(256)
6.4 合金	(259)

习题.....	(266)
参考文献.....	(267)
第四章 广义晶体学和广义对称性.....	(268)
§ 4-1 引言.....	(268)
§ 4-2 柱面群 G_1^3 和层状群 G_2^3	(270)
2.1 柱面群 G_1^3	(270)
2.1.1 定义和对称操作.....	(271)
2.1.2 柱面群的分类.....	(271)
2.2 层状群.....	(277)
2.2.1 定义和对称操作.....	(277)
2.2.2 层状群的分类.....	(277)
§ 4-3 高聚物的结构.....	(283)
3.1 引言.....	(283)
3.2 高分子的结构分类.....	(284)
3.2.1 缩聚物.....	(284)
3.2.2 加聚物.....	(285)
3.3 高聚物的晶态结构.....	(286)
3.3.1 平面锯齿形(或之字形)构象.....	(287)
3.3.2 螺旋形构象.....	(288)
3.3.3 β 折叠片的构象.....	(290)
3.3.4 DNA 的双螺旋结构.....	(290)
3.4 缩聚物的晶态结构.....	(295)
§ 4-4 非晶体学点群和二十面体点群.....	(297)
4.1 非晶体学点群.....	(297)
4.1.1 二维一般点群.....	(297)
4.1.2 三维一般点群.....	(298)
4.2 二十面体点群.....	(301)
4.2.1 等效面的指数.....	(302)
4.2.2 配位数.....	(304)
§ 4-5 准晶体的结构.....	(306)
5.1 引言.....	(306)

5.2 准晶格	(306)
5.3 准晶格构造法	(310)
5.4 一维准晶体	(312)
5.5 二维准晶体	(317)
§ 4-6 统计对称性	(321)
6.1 统计对称性	(321)
6.2 统计对称结构举例	(322)
习题	(327)
参考文献	(327)
附录 1 晶体点群对称操作矩阵	(328)
附录 2 230 种空间群的符号	(332)
附录 3 张量的变换及晶体张量性质	(351)

第一章 晶体结构描述

§ 1-1 结晶状态

我们讨论的对象是处于热力学平衡状态的宏观物质凝聚体系,这种状态的物质体系一般为晶体.实际晶体总是含有有限数目的基本组成单元,且有各种缺陷存在于其中.这里我们限于讨论理想晶体.

1.1 晶体外形

人类在自然界中发现晶体是从晶体的特殊外形开始的.晶体外部界限要素是由点(晶顶)、直线(晶棱)和平面(晶面)等几何元素组成的,单个的晶体就是一个规则的几何多面体.随着对晶体几何外形的深入研究发现了晶体外形特征方面的两个基本定律:晶面角守恒定律和有理指数定律.前者被广泛用于鉴别不同物质,后者给人们探索晶体微观结构以启迪.

1.2 晶体的宏观特性

外形特征不是晶体的本质特征.许多晶体(比如金属)往往不具有规则的几何外形.比外形更为本质的晶体宏观特性是各向异性性、均匀性和对称性.

所谓各向异性性是指对物质进行某种性质测量时,其测量值与物体摆放的方向有关,对不同摆放方向其测量值可能不同.当然并不是所有性质都有各向异性,但只要是晶体就至少有一些性质是各向异性的.

均匀性是指在同一晶体的任何部位,其各种性质都是一样的.由此可以推断晶态物质的化学成分是均匀的,各处相态相同,可看做是一种连续体.

对称性是指把晶体经过某种规则操作之后使其发生自恰的性质.比如晶体外形.

因为这些性质是所有晶体共同具有的基本特性,所以可以说晶态物质就是各向异性的、均匀的、对称性的介质.

1.3 晶体中原子排列的基本特点

晶体为什么会具有上述的外部特征?法国科学家 Haüy 首先从晶体微观结构进行了探索.根据对方解石解理实验的分析他提出:设想晶体是由形状为解理块的微观“分子”堆积而成.并据此说明了某些晶体外部特征.循此,晶体中最基本的粒子是怎样连贯地堆积起来形成宏观的整个晶体的问题就被认为是:原子或原子集团在三维空间规则地重复排列组成了晶体.

原子的这种排列的基本特点是它的图案性.所谓图案是一个整幅的图是由大量的同一种小的基本图形单元经过某些规则的平移排列起来形成的.比如壁纸、印花布等的图案就是如此.

由原子排列的图案性,对晶体结构,即晶体中原子的排布的研究可分为两步:图形单元的排列和图形单元的结构.为集中研究图形单元的排列可略去图形单元本身的特点而把它简化为一个点,这就把晶体中的原子排列简化为无限多个点的排列.所有的点都是等同点(具有相同的几何和物理环境).称由无限多个等同点形成的点集为点阵,其中任一个等同点称为一个阵点.

一个阵点代表晶体原子排列的一个基本平移单元,这种单元一般具有平行六面体形状,这种规则几何形状本身具有一定的对称性,因此它是由若干个等同部分呈对称配置起来形成的.其中的每一个等同部分本身不再具有对称性,称为无对称单元.

晶体原子排列图案性用二维壁纸示意说明于图 1.1.1. 下

部图案单元为一个方格部分；上部为两个方格部分，两者呈 2₁ 配置。

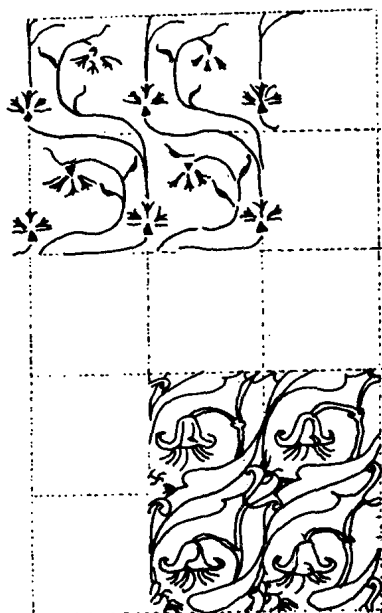


图 1.1.1 说明晶体原子排列图案性的二维壁纸示意图

§ 1-2 晶体点阵

对称性是晶体的基本特性，是理解晶体结构的关键。晶体中原子在三维空间周期性排列本身就体现了原子排列的平移对称

性. 根据原子排列的图案性研究, 我们首先讨论图案单元的排列, 即点阵问题.

2.1 晶体点阵

点阵: 由无限多个等同点形成的点的集合, 其中的等同点称为阵点.

等同点: 在点阵中的任何一个阵点处向任一指定方向看去和在任何其它的阵点处向同一方向看去所得印象完全相同, 则这些点被称为等同点.

由于阵点必须是等同点, 故点阵必须含无限多的点. 否则边缘点与内部点将不保持等同性.

晶体中的原子和原子间距都是 10^{-1}nm 量级的尺度, 相对于宏观晶体来说, 可以近似认为它们是无限多的, 因此对晶体中原子排列问题可以用点阵描述.

2.2 平 移

等同点意味着, 对点阵中的任一阵点经过某个平移操作 t_m (即平行移动一个矢量 t_m) 后到达另一个阵点处而使点阵实现重合. 这种平移操作称为平移对称操作, 记为 t_m . 一个点阵中含无限多阵点, 相应地平移对称操作也有无穷多个, 它们形成的集合称为平移群. 在三维空间中, 独立的平移矢量只有三个, 平移群中的任何平移矢量都可以由这样三个独立的平移矢量的线性组合表示. 图 1.2.1 的 a, b, c 就是点阵中的一组这样的平移矢量.

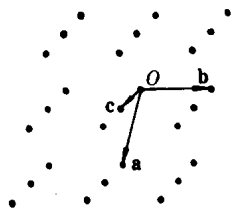


图 1.2.1 空间点阵及其
平移对称操作中的三个
独立的平移矢量

2.3 晶 胞、晶系和 Bravais 点阵

2.3.1 晶 胞

若以图 1.2.1 中的 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 三个矢量作棱构成一个平行六面体, 它恰好是这个点阵的基本重复单元的平行六面体, 称它为单胞.

在同一点阵中, 作为单胞棱的三个矢量可以有无穷多种取法, 即可以复制整个点阵的基本平行六面体有无穷多种取法. 若所选平行六面体只含一个阵点, 则它是点阵的最小平移单元, 称其为元胞. 元胞也有各种不同取法, 为确定起见, 规定选作棱的三个矢量为不共面且交于一点的三个最短的点阵平移矢量. 元胞也称为初基晶胞. 初基晶胞的缺点是常常不能显示晶体点阵的对称性. 为了使晶胞能充分反映晶体点阵的对称性而有时选取非初基晶胞. 这种以保持晶体点阵对称性为前提的最小单元称为惯用晶胞, 在惯用晶胞中有时含有两个或四个阵点(非初基晶胞).

2.3.2 晶 系

构成晶胞棱的三个点阵平移矢量 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 及其关系决定着晶胞形状的对称性. 这些矢量间的关系可以用六个参量描述: 各个矢量的长度 a, b, c 和矢量间夹角 α, β, γ , 如图 1.2.2 所示.

晶胞可看做是有限大小的平行六面体. 各种晶体点对称操作(纯旋转、非纯旋转)可以作用于晶胞, 不同点对称操作对指定晶胞是否适用反映了晶胞形状的对称性特点, 这

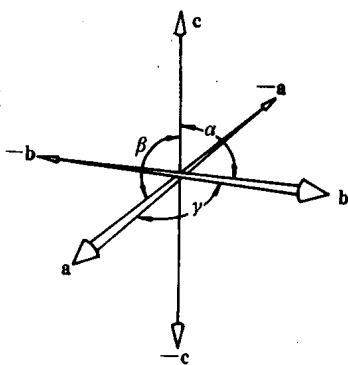


图 1.2.2 单胞的棱和它们间的夹角