



“十三五”国家重点出版物出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

材料化学

Chemistry of Materials

● 翟玉春 编著

哈尔滨工业大学出版社

“十三五”国家重点出版物出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

材料化学

翟玉春 编著



哈尔滨工业大学出版社

内容提要

本书系统地阐述了材料化学的基础理论和基本知识。内容包括材料的结构化学、材料制备过程的热力学和材料制备过程的动力学。

本书可作为材料化学专业本科生、研究生的教材,也可作为冶金、材料、化学、化工、地质等专业的本科生、研究生的教材和参考书,还可供上述专业教师和相关专业技术人员参考。

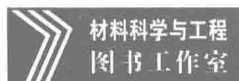
图书在版编目(CIP)数据

材料化学/翟玉春编著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2017.9

ISBN 978-7-5603-6073-7

I. ①材… II. ①翟 … III. ①材料科学-应用化学
IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 131208 号



材料科学与工程
图书工作室

策划编辑 杨桦

责任编辑 何波玲

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社址 哈尔滨市南岗区复华四道街10号 邮编 150006

传真 0451-86414749

网址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印刷 黑龙江艺德印刷有限责任公司

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 35.25 字数 834千字

版次 2017年9月第1版 2017年9月第1次印刷

书号 ISBN 978-7-5603-6073-7

定价 98.00元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

材料化学学科的专业课由材料化学的基础理论、材料的化学制备方法和材料化学的研究方法三部分构成。

材料化学是材料化学学科的基础理论课,内容包括材料的结构化学、材料制备过程的热力学和材料制备过程的动力学。材料的结构化学的主要内容是材料的化学组成、结构及其与性质、性能的关系。材料制备过程的热力学的主要内容包括气体和溶液的热力学、吉布斯自由能变化、相图和相变。材料制备过程的动力学的主要内容包括传质理论、化学反应速率和化学反应的控制步骤。

材料的化学制备方法的内容包括各种材料尤其是新材料的化学制备方法,涵盖材料制备的工艺技术条件和相应的装备。

材料化学研究方法的内容包括材料组成、结构、性质、性能的测试和表征方法及仪器,材料制备过程所涉及的体系的热力学量的测试、物性的测试,材料制备过程动力学的研究方法和动力学参数的测试方法及仪器等。

本书是作者在东北大学和中国科学院金属研究所讲授材料化学课的讲义基础上编写的。其中大部分内容参阅了一些其他作者的专著和教材,一部分内容是作者本人研究成果的总结。

感谢东北大学、东北大学秦皇岛分校为我提供了良好的写作条件!

作者感谢哈尔滨工业大学出版社,感谢本书的编辑杨桦、何波玲为完成本书,她们倾注了大量的心血和精力。

我的学生申晓毅博士、王佳东博士、谢宏伟博士、廖先杰博士、宁志强、王乐博士共同录入了全文,申晓毅博士、王佳东博士对全书文稿做了编排并配置了全部插图,在此向他们表示真诚的感谢!

还要感谢那些被我引用的专著和教材的作者!没有他们我也难以完成本书的写作。

感谢所有支持和帮助我完成本书的人,尤其是我的妻子李桂兰女士对我的全力支持,使我能够完成本书的写作!

由于作者水平有限,难免存在不妥之处,请读者批评指正!

作 者

2017年7月12日

目 录

第 1 章 晶体学基础	1
1.1 晶体的点阵结构	1
1.2 描述晶体特征的参数和定律	8
1.3 对称性概念	11
1.4 群论初步	14
1.5 晶体的宏观对称性和 32 个点群	16
1.6 晶体的微观对称性和 230 个空间群	17
习题	20
第 2 章 化学晶体学	22
2.1 晶体的分类	22
2.2 金属晶体	23
2.3 合金的结构	32
2.4 离子键与离子晶体	34
2.5 离子半径和离子的堆积	39
2.6 离子极化与过渡型晶体	44
2.7 共价键和共价晶体	48
2.8 范德瓦耳斯力	50
2.9 分子晶体	53
2.10 氢键和氢键晶体	55
2.11 多种键型晶体	60
2.12 硅酸盐	63
2.13 液晶	66
2.14 有机化合物晶体与高分子晶体	68
习题	75
第 3 章 晶体的缺陷	76
3.1 点缺陷	76
3.2 位错	87
3.3 晶体的表面与界面	108
3.4 固溶体	117
3.5 各类固溶体的固溶度	123
3.6 有序固溶体	126
3.7 中间相	129
习题	131

第4章 固态非晶体	133
4.1 固态非晶体的结构	133
4.2 非晶态固体——玻璃的形成	137
4.3 金属非晶体	142
4.4 无机氧化物玻璃	146
4.5 非晶态半导体材料	151
4.6 非晶态高分子	152
习题.....	156
第5章 纳米材料	157
5.1 纳米材料的特征	157
5.2 纳米微粒的理论和效应	160
5.3 纳米微粒的性质	163
5.4 一维纳米材料	170
5.5 纳米薄膜	173
5.6 纳米块体材料	174
5.7 纳米结构	184
5.8 纳米复合材料	189
习题.....	190
第6章 气体	192
6.1 理想气体	192
6.2 真实气体	193
6.3 真实混合气体	196
习题.....	198
第7章 溶液	199
7.1 溶液组成的表示方法	199
7.2 偏摩尔热力学性质	200
7.3 相对偏摩尔性质	208
7.4 理想溶液和稀溶液	212
7.5 实际溶液	215
7.6 活度标准状态的转换	220
7.7 超额热力学性质	224
7.8 正规溶液	226
习题.....	227
第8章 吉布斯自由能变化	228
8.1 吉布斯自由能变化的概念	228
8.2 标准吉布斯自由能变化的计算	229
8.3 溶解自由能	234
8.4 溶液中的组元参加的化学反应的吉布斯自由能变化	251
8.5 化学反应吉布斯自由能变化的应用	253

8.6	同时平衡	266
8.7	平衡移动原理的应用	268
	习题	270
第9章	相图	271
9.1	二元相图的基本类型	271
9.2	几个典型的二元相图	275
9.3	三元相图的一般原理	280
9.4	三元相图的基本类型	285
9.5	实际相图及其应用	296
	习题	302
第10章	相变	303
10.1	熔化	303
10.2	凝固	319
10.3	固态相变	341
	习题	395
第11章	扩散	396
11.1	分子传质	396
11.2	菲克第二定律	400
11.3	气体中的扩散	401
11.4	液体中的扩散	405
11.5	固体中的扩散	407
11.6	影响固体中扩散的因素	412
11.7	反应扩散	414
11.8	离子晶体中的扩散	416
11.9	高分子聚合物中的扩散	421
	习题	422
第12章	对流传质与相间传质理论	423
12.1	对流传质与流体的流动特性	423
12.2	边界层	425
12.3	相间传质理论	429
12.4	传质的微分方程	434
	习题	437
第13章	化学反应动力学基础	438
13.1	化学反应速率	438
13.2	化学反应速率方程	440
13.3	化学反应速率和温度的关系	441
13.4	确定化学反应级数	441
13.5	稳态近似	442
13.6	化学反应速率的控制步骤	445

13.7	非线性速率的线性化	445
习题		445
第 14 章	气-固相反应动力学	446
14.1	无孔隙固体与气体反应的一般情况	446
14.2	只生成气体产物的气-固反应	447
14.3	固体颗粒尺寸不变的未反应核模型	451
14.4	收缩未反应核模型——反应前后固体颗粒尺寸变化的情况	459
14.5	气体与多孔固体的反应	460
14.6	有固体产物的多孔固体的气-固反应	465
14.7	气-固反应中的吸附现象	467
习题		471
第 15 章	气-液相反应动力学	472
15.1	气泡的形成	472
15.2	气流在液体中的运动	478
15.3	气泡与液体间的传质	481
15.4	气-液相反应	484
15.5	气体与两个液相的作用	486
习题		489
第 16 章	液-液相反应动力学	490
16.1	界面现象	490
16.2	两个连续液相间的反应动力学	491
16.3	分散相在连续相中的运动与传质	497
习题		500
第 17 章	液-固相反应动力学	501
17.1	溶解	501
17.2	浸出	512
17.3	置换反应动力学	526
17.4	从溶液中析出晶体	527
17.5	金属的熔化	529
17.6	液态金属的凝固	533
习题		540
第 18 章	固-固相反应动力学	541
18.1	界面化学反应为控制步骤	541
18.2	扩散为控制步骤	543
18.3	化学反应和内扩散共同控制	547
18.4	影响固相反应的因素	550
18.5	加成反应	551
18.6	交换反应	553
习题		555
参考文献		556

第1章 晶体学基础

固态物质按组成它的原子、离子或分子的空间排列是否有序划分为晶体和无定形(非晶)体两大类。晶体的有序是指构成晶体的原子、离子或分子等微粒在空间呈周期性的、有规则的排列。

晶体在宏观上是均匀的,各个部分的性质相同,局部性质和整体的性质相同。这是构成晶体的微粒重复排列的结果。晶体又具有各向异性的性质,即沿晶体的不同方向的电导率、热导率、折光系数、解理性不一定相同。这是构成晶体的微粒在各个方向上排列不同所致。晶体在外形上常具有规则的几何形状,表现出对称性。这是构成晶体的微粒规则排列的结果。

除晶体外,还有一类物质称玻璃体,是物质从液态冷却时,微粒没有充分的时间做规则排列就冻结在无序的过冷液态中。这样冻结成的固体与晶体不同,没有周期性的结构,没有固定的熔点,没有宏观对称性,具有各向同性。这类物质如玻璃、金属玻璃、松香、动物胶等。

还有某些物质是由极微小的单晶组成的,每个晶粒仅包含几个或几十个晶胞,这种物质称为微晶物质,例如炭黑。

玻璃体和微晶物质通称为无定形体。

自然界中绝大多数固体物质是晶体,因此研究晶体具有重大意义。晶体的性质由其化学组成和空间结构决定。研究晶体的组成、结构和性质之间关系的科学称为结晶化学。结晶化学包括两部分内容:一是研究晶体结构数学特征的晶体学;二是研究构成晶体的微粒间相互作用的本质和规律及其与性质间关系的化学晶体学。本章主要讨论晶体学。

1.1 晶体的点阵结构

1.1.1 晶体结构的周期性

晶体的外形一般比较齐整和规则,呈多面体形状。晶体外表所呈现的规则多面体形状是晶体内部本质的一种外在反映,是构成晶体的原子、离子或分子等微粒在空间做规则排列的结果。晶体内部结构具有明显的空间排列的周期性。

所谓晶体结构的周期性,是指一定数量和种类的原子、离子或分子在空间排列上每隔一确定的距离重复出现的情况。一个周期性的结构包含两个要素:一个是周期重复的内容,即结构单元;另一个是重复周期的大小和方向。晶体可以定义为由原子、离子或分子在空间周期地排列所构成的热力学稳定的物质。

1.1.2 晶体结构与点阵

在讨论晶体的几何结构时,可以忽略构成晶体的微粒的属性和特征(不管其是什么种类的原子、离子或分子),将其抽象成没有大小、没有质量、不可分辨的几何点。这些按照一定的规律排布的几何点构成的图形称为点阵。通过研究点阵的性质来讨论晶体的几何结构的理论就称为点阵理论。

1.1.2.1 一维晶体与直线点阵

聚乙烯长链高分子 $[-CH_2-]_n$ 的周期结构如图 1.1 所示。

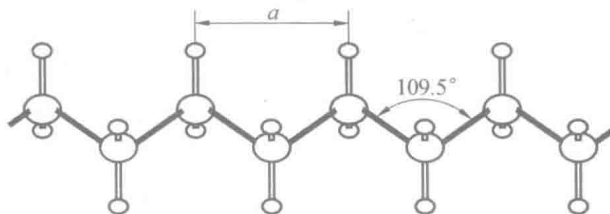


图 1.1 聚乙烯长链高分子 $[-CH_2-]_n$ 的周期结构

聚乙烯分子周期性重复的内容即结构基元是两个碳原子和四个氢原子组成的乙烯分子基团 $CH_2=CH_2$; 重复周期的尺寸就是图中不相连的最近的碳原子间的距离,方向由左向右。若把乙烯分子基团 $CH_2=CH_2$ 看作结构基元,并抽象为一个几何点,再将几何点放在乙烯分子基团 $CH_2=CH_2$ 同等位置、相同种类的原子中心。这样,由各结构基元所抽象出的点就沿着向量 a 的方向按直线排列,如图 1.2 所示。



图 1.2 由聚乙烯分子抽象成的直线点阵

与原子间距 a 相比,聚乙烯分子可看作无限长,由聚乙烯分子抽象出的一组点就构成一直线点阵。

在直线点阵中,可以找到与直线点阵相对应的平移群:

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

平移群中任一向量都是能使点阵结构复原的向量。点阵中仅过两个点阵点的向量称为素向量,点阵中最短的向量称为基向量,所以 a 既是素向量又是基向量。

这样,我们有了两个研究周期性结构的数学工具:反映结构周期性的几何形式——点阵和描述结构周期性的代数形式——平移群。

1.1.2.2 二维晶体和平面点阵

平面形 As_2O_3 晶体的周期性结构如图 1.3 所示。 As_2O_3 晶体周期性重复的内容即结构基元是由三个氧和一个砷组成的 As_2O_3 。将每个结构基元抽象为一个几何点,将其放于结构基元中同等位置——相同种类的原子中心,即可抽象出如图 1.4 所示的平面点阵。

平面点阵中只过两个点阵点的向量称为素向量。素向量可能有很多个。在不同方向上的两个最短的素向量称为基向量。基向量只有两个。因此与该平面点阵相对应的平移群为

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

平移群中的任一向量都能使点阵结构复原,即点阵按平移群向量变换是一等价变换。

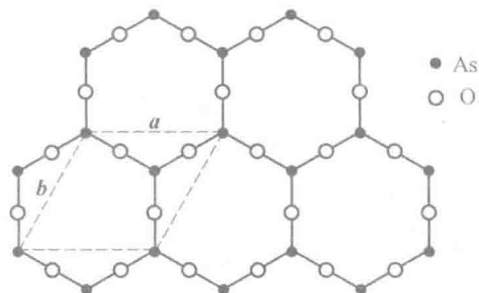


图 1.3 平面形 As_2O_3 晶体的周期性结构

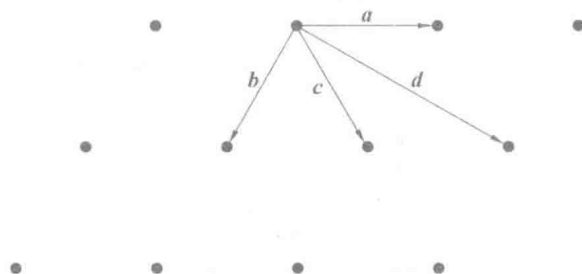


图 1.4 由 As_2O_3 晶体抽象出的平面点阵

1.1.2.3 三维晶体和空间点阵

三维 NaCl 晶体的结构如图 1.5 所示。

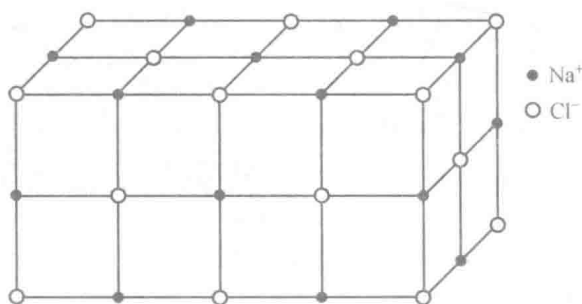


图 1.5 三维 NaCl 晶体的结构

NaCl 晶体周期性重复的内容即结构基元是一个钠离子和一个氯离子组成的 NaCl 。实际上氯化钠晶体中并不存在 NaCl 分子, NaCl 是表示其组成的化学简式。将每个结构基元 NaCl 抽象为一个几何点,可将其置于 Na^+ 或 Cl^- 的位置中心。这样就得到一个三维点阵或空间点阵,如图 1.6 所示。

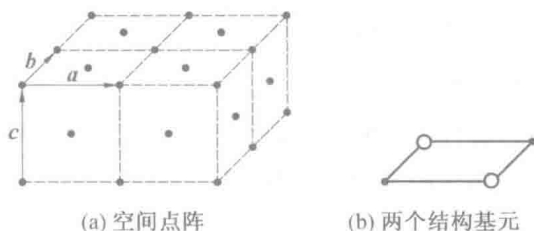


图 1.6 由 NaCl 晶体抽象出的空间点阵和结构基元

三个素向量是 a, b, c 。与空间点阵相应的平移群是

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

按 a, b, c 素向量可将空间点阵划分为空间格子。

1.1.3 点阵和格子

在平面点阵和空间点阵中选择一组平移向量的方式很多,如图 1.7 中的 a 和 b, a' 和 b' 等;图 1.8 中的 a, b, c 及 a', b', c' 等。

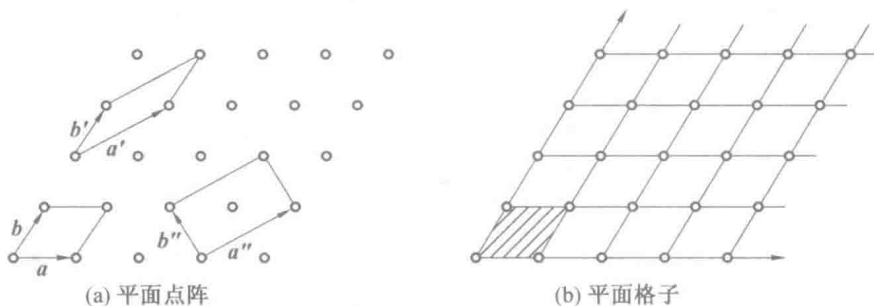


图 1.7 平面点阵和平面格子

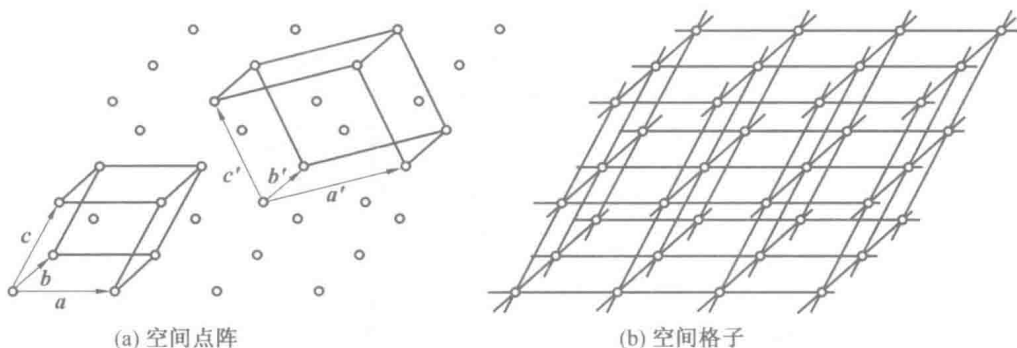


图 1.8 空间点阵和空间格子

以平移向量为边画出的平行四边形称为平面点阵的单位。只包含一个点阵点的单位称为“素单位”。例如 a 和 b 或 a' 和 b' 组成的单位的 4 个顶点都有一个点阵点,这种点为 4 个邻近的单位所共有,所以属于一个单位的点数仅为 $\frac{1}{4} \times 4 = 1$ 。而由 a'' 和 b'' 组成的单位除 4 个顶点外,中心还有一个点阵点,所以这一单位包含 $\frac{1}{4} \times 4 + 1 = 2$ 个点阵点。包含两个或两个以上点阵点的单位称为复单位。

只在两端有点阵点的向量称为素向量,其中不在同一方向上的两个最短的素向量称为基向量。与上面平面点阵相应的平移群可有多种写法:

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

同样,在空间点阵中以一组平移向量 a, b, c 为边画出的平行六面体称为空间点阵单位。

每个空间点阵单位的 8 个顶点上的点阵点为 8 个邻近单位所共有,所以每个单位包含 $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ 个点阵点。在空间点阵单位面上的点为两个邻近单位所共有,每个单位分到 $1/2$ 个点阵点。在空间点阵单位边线上的点为邻近 4 个单位所共有,每个单位分得 $1/4$ 个

点阵点。在空间点阵单位中心的点就全属于这个单位。空间点阵的素向量也不止一种，除 a, b, c 外还可以有 a', b', c' ; a'', b'', c'' , ...，所以相应的平移群也可以有多种写法：

$$T_{mnp} = ma + nb + pc = ma' + nb' + pc' = \dots$$

$$(m, n, p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; m', n', p' = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

按所选择的向量把全部平面点阵用直线连接起来所得的图形为平面格子。图 1.8 就是相应于向量 a 和 b 的平面格子。选择不同的向量可以把同一平面点阵划分为几种不同的平面格子。同样，按所选择的向量把全部空间点阵用直线连接起来所得的图形为空间格子。选择不同的向量可以把同一空间点阵划分为几种不同的空间格子。

在划分点阵点为格子时，遵循在考虑对称性的前提下尽量含点阵点少的原则。这样选取的单位称为正当点阵单位，相应的格子称为正当格子。

据此原则，平面正当点阵单位可有 5 种形式，如图 1.9 所示。

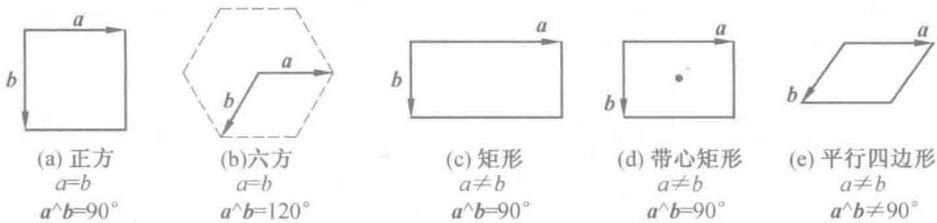


图 1.9 平面正当点阵单位

空间正当点阵单位按包含点阵点的情况可有 4 种类型，如图 1.10 所示。

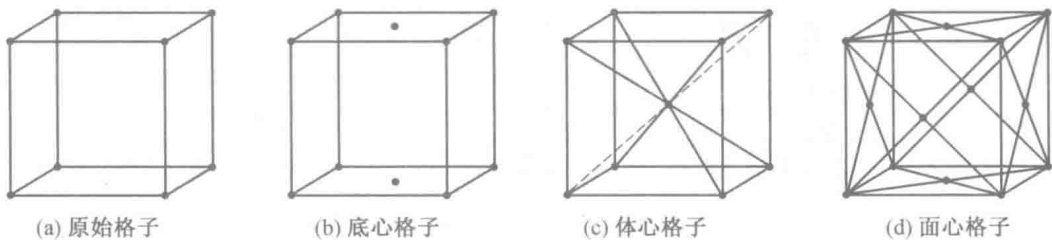


图 1.10 空间正当点阵单位

空间点阵单位是由 a, b, c 一组向量所规定的平行六面体。若根据 a, b, c 的相对长度和两个向量间的夹角特征，可以划分为 7 种类型，它们分别为：

立方： $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ；

六方： $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ；

四方： $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ；

三方： $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ；

正交： $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ；

单斜： $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ；

三斜： $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$ 。

在此基础上，再考虑点阵点的情况，即考虑是素单位和复单位，每种类型又可分为一种或几种形式，总计为 14 种，如图 1.11 所示。

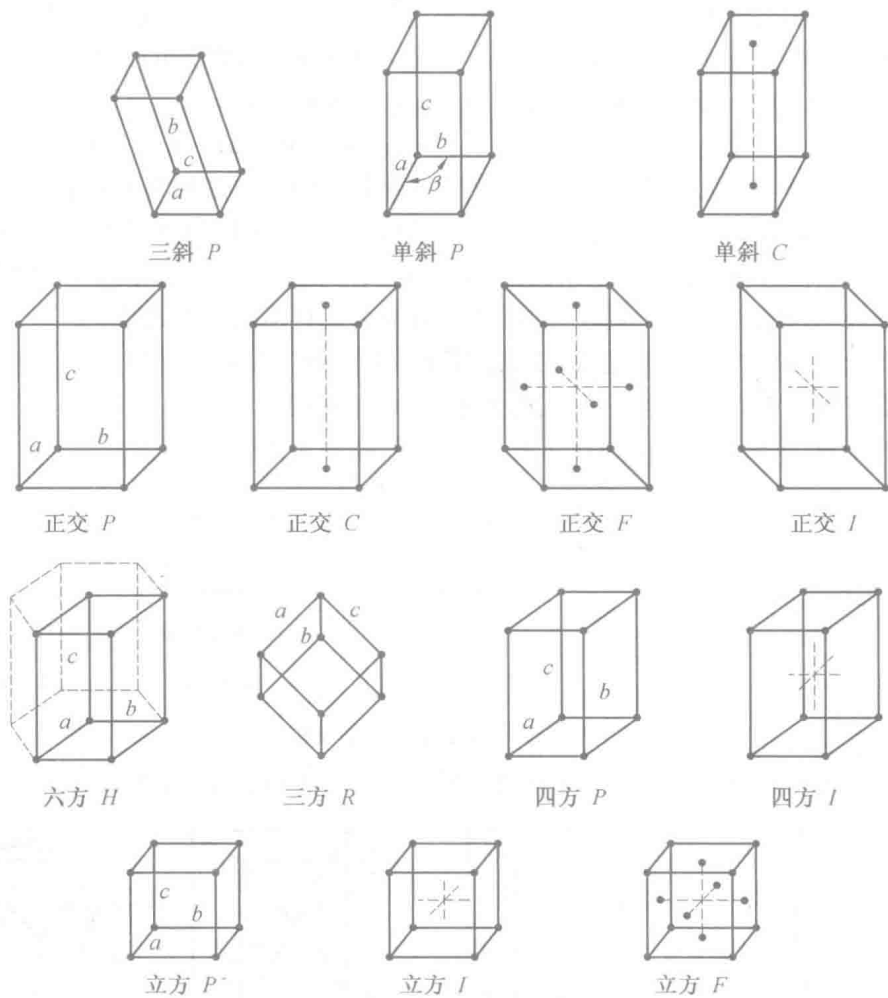


图 1.11 空间格子的 14 种形式

这 14 种空间点阵形式是由布拉维(Bravais)在 1885 年推导得到的,称为布拉维空间格子。这 14 种点阵形式对晶体来讲是唯一的,是由晶体点阵结构的特点及划分正当点阵单位的原则所决定的。

1.1.4 点阵和晶体、格子和晶胞

将格子放回到原来的晶体中,将晶体划分为晶格,截分的一个个包含等同内容的基本单位,称为晶胞。

例如,将 As_2O_3 晶体抽象出的点阵,按基向量 \boldsymbol{a} 和 \boldsymbol{b} 的方向划分成正当平面格子后,再将此平面格子放回 As_2O_3 晶体中,则将 As_2O_3 晶体划分为晶格,截分成平置的、包含有相同结构内容的基本单位——晶胞,如图 1.12 所示。

将 NaCl 晶体抽象出的点阵,按向量 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 的方向划分为正当空间格子后,再将此空间格子放回 NaCl 晶体中,则将 NaCl 晶体划分为晶格,截分的一个个包含相同结构内容的基本单位就是 NaCl 的晶胞,如图 1.13 所示。

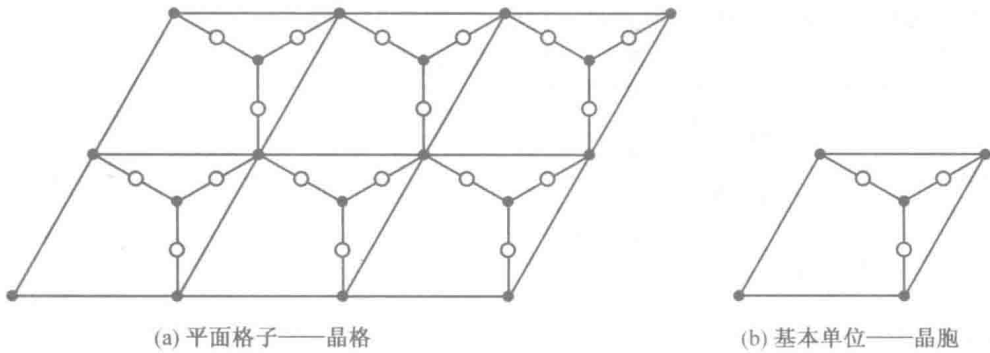


图 1.12 二维晶格和晶胞

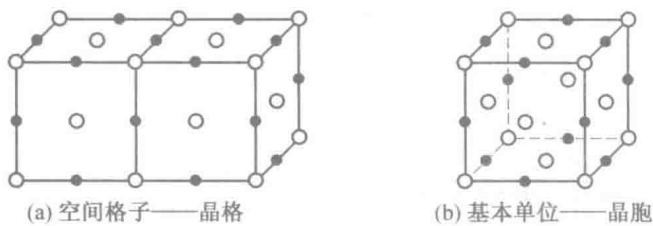


图 1.13 三维晶格和晶胞

晶胞是保持晶体结构特征的最小单位。整个晶体可以看作是由晶胞拼成的。

1.1.5 格子、正当点阵单位、晶格和晶胞

讨论了点阵以后,可以给晶体重新下一个定义,即原子、离子或分子按点阵排布的物质称为晶体。每个点阵点代表晶体中的结构基元。结构基元可以是原子、离子、离子团或分子等。

点阵划分为格子后所得到的正当点阵单位,在晶体结构中就是晶胞,它是晶体结构中的最小单位。

空间点阵可以从各个方向上划分成许多组平行的平面点阵。这些平面点阵组在晶体外形上就表现为晶面。平面点阵的交线就是直线点阵,在晶体的外形上就表现为晶棱。

晶胞是代表晶体组成、结构特征和性质的最小单位,晶胞形状的不同可以作为晶体分类的根据。相应于7种正当格子类型,有7种晶胞类型,称为7个晶系。

表1.1列出了7个晶系的名称和特征,其中立方晶系的对称性最高,称为高级晶族;六方、四方、三方晶系次之,称为中级晶族;正交、单斜、三斜晶系又次之,称为低级晶族。表中还列出特征对称元素。所谓特征对称元素,是晶体归入该晶系至少需要具备的对称元素。可以通过特征对称元素从晶体外形决定它所属的晶系。具体做法是,对一个具体晶体,按对称性由高到低次序来判断其所属晶系。先找有没有4个 $\bar{3}$,如果有则为立方晶系,若没有则找有没有6或 $\bar{6}$,如果有则属六方晶系,若没有则继续往下找。依次类推,直到找到为止。

每种类型的正当点阵单位,因其可以是素单位或复单位,又可以分为一种或几种形式,称为正当点阵单位形式,总计14种,相应晶体就有14种晶胞形式。这14种晶胞形式

和 14 种布拉维空间点阵单位形式是一样的,如图 1.11 所示。

表 1.1 7 个晶系的名称和特征

晶族	晶系	晶胞特征	特征对称元素	点群
高级	立方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 个 $\bar{3}$	$23, 432, m\bar{3}, \bar{4}3m, m\bar{3}m$
中级	六方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$\bar{6}$ 或 $\bar{6}$	$6, \bar{6}, 6/m, 6mm,$ $\bar{6}2m, 622, 6/mmm$
	四方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\bar{4}$ 或 $\bar{4}$	$4, \bar{4}, 4/m, 4mm,$ $\bar{4}2m, 422, 4/mmm$
	三方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$\bar{3}$ 或 $\bar{3}$	$3, \bar{3}, 3m, \bar{3}m, 32$
低级	正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	三个相互垂直的 $\bar{2}$ 或 两个相互垂直的 m	$mm, 222, mmm$
	单斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$	$\bar{2}$ 或 m	$2, m, 2/m$
	三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	无	$1, \bar{1}$

1.2 描述晶体特征的参数和定律

1.2.1 晶胞参数及晶胞内原子的分数坐标

空间格子将晶体结构分成一个个包含等同内容的基本单位,即晶胞。晶胞包含大小、形式、内容三个要素。大小是指三个素向量的大小和方向;形式是指简单格子还是带心格子;内容是指晶胞中有哪些原子、离子或分子,以及它们在晶胞中的位置和分布情况。如果了解晶胞中原子、离子或分子的分布情况,通过平移就知道晶体中所有的原子、离子或分子是怎样排列的。

围成晶胞的三个向量 a, b, c 的大小就是晶胞中三个互不平行的棱长,以 a, b, c 表示;其夹角为 $\alpha = \widehat{bc}, \beta = \widehat{ca}, \gamma = \widehat{ab}$; $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 合称为晶胞参数,规定了晶胞的大小和形状。

晶胞中原子的分布可以用原子的分数坐标来表示。晶胞的存在提供了天然、合理的空间坐标。选三个向量 a, b, c 的三个方向为三个晶轴 Ox, Oy, Oz , 三个向量的交点为坐标原点,每个轴的单位长度为 a, b, c 。这样,晶胞中原子的位置可以用表示其坐标的三个数来规定。

如图 1.14 所示, O 为晶胞原点, P 为晶胞中某原子的位置,则对于向量 OP 来说,有

$$OP = xa + yb + zc$$

由于 $x, y, z \leq 1$, 所以称 x, y, z 为分数坐标。

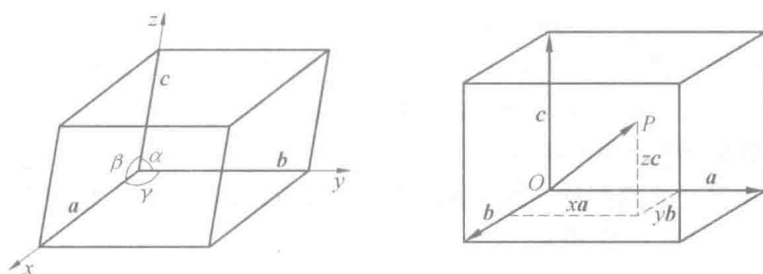


图 1.14 晶胞的坐标

例 1 NaCl 的晶胞原子分数坐标(图 1.15(a))为

$$\begin{array}{ll}
 \text{Na}^+ & (1) 1/2, 0, 0 \\
 & (2) 0, 1/2, 0 \\
 & (3) 0, 0, 1/2 \\
 & (4) 1/2, 1/2, 1/2 \\
 \text{Cl}^- & (1) 0, 0, 0 \\
 & (2) 1/2, 0, 1/2 \\
 & (3) 1/2, 1/2, 0 \\
 & (4) 0, 1/2, 1/2
 \end{array}$$

例 2 CsCl 的晶胞原子分数坐标(图 1.15(b))为

$$\text{Cs}^+ \quad 1/2, 1/2, 1/2; \quad \text{Cl}^- \quad 0, 0, 0$$

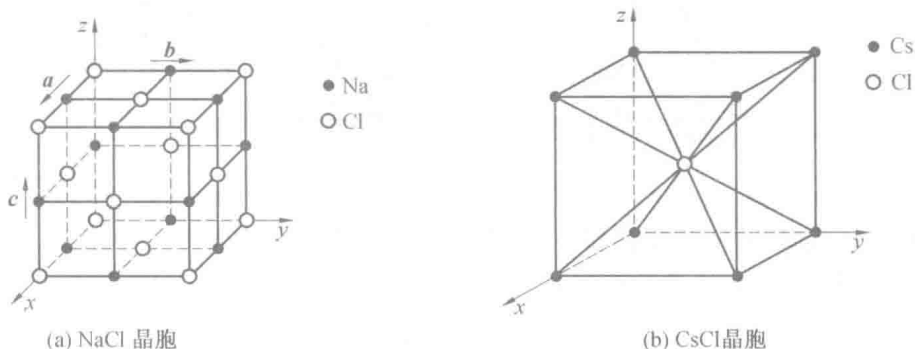


图 1.15 NaCl 晶胞和 CsCl 晶胞原子分数坐标

1.2.2 晶面指标及定律

晶体的空间点阵可划分为一族平行而等间距的平面点阵。晶体外形中的每个晶面都和一族平面点阵平行。所以可根据晶面和晶轴相互间的取向关系,用晶面指标标记同一晶体内不同方向的平面点阵族或晶体外形的晶面。

设有一平面点阵与三个坐标轴 x, y, z 相交,在三个坐标轴上的截数分别为 r, s, t (以 a, b, c 为单位的截距数),截数之比即可反映出平面点阵的方向,如图 1.16 所示。

但若直接由截数之比 r, s, t 表示时,当平面点阵和某一坐标轴平行时,截数将会出现 ∞ 。为了避免出现 ∞ ,可采用截数的倒数之比 $(1/r, 1/s, 1/t)$ 作为平面点阵的指标。由于平面点阵的特性,这个比值一定可化为互质的整数之比,即

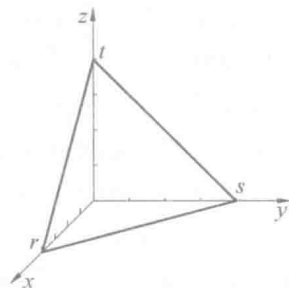


图 1.16 晶面在坐标轴上的截距