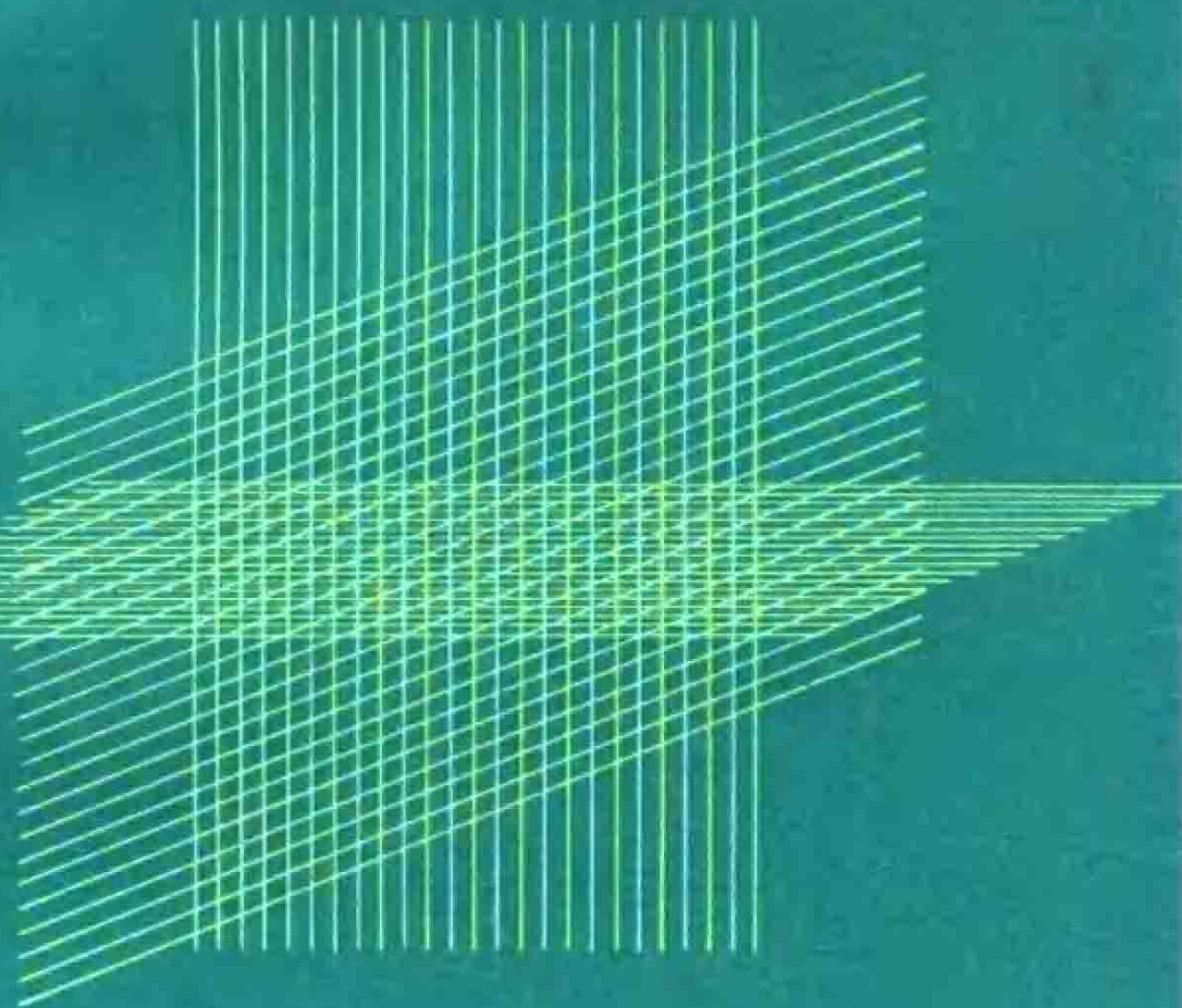


结构矿物学导论

郑 轍 编著

北京大学出版社



● 北京大学地质学教学丛书

内 容 简 介

结构矿物学导论是一本论述矿物晶体结构的基础性著作。全书分六章,第一章介绍晶体的对称性和空间群;第二章到第四章,在从量子力学角度阐述了原子结构和原子间相互作用——化学键以后,论述了离子晶体、共价晶体和金属晶体的结构特征和所依从的规律;第五章从结构角度论述了矿物晶体的相变、结构的有序和无序、晶畴结构;第六章讨论了晶体结构的缺陷和缺陷结构特征,此外还扼要介绍了透射电子显微镜研究晶体结构缺陷的方法原理。本书不仅注重基础概念,强调它们的物理内涵,而且引用了某些热门研究的内容,如长石的有序无序、云辉闪石矿物系的结构特征等。本书可作为综合性大学和高等地质院校有关专业的教材和教学参考书,也可作为地质、冶金、物理、化学、材料科学教学和研究人员的参考书。

新登字 (159) 号

结构矿物学导论

郑 轍 编著

责任编辑: 姚梅生

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1168毫米 32开本 11.875印张 300千字

1992年3月第一版 1992年3月第一次印刷

印数: 0001—1500册

ISBN 7-301-01661-1/P·25

定价: 8.05元

S2108/20

结构矿物学导论

郑 轍 编著

北 京 大 学 出 版 社

前 言

结构矿物学是研究矿物的晶体结构和结构所依从的规律的科学，是矿物学的基础学科，也是现代矿物学最活跃的前沿研究领域。它的诞生和发展与晶体科学是同步的、密不可分的。人类发展的早期就对矿物晶体有所认识，晶体 (crystal) 一词源于希腊字 κρυσταλλος，意思是冰。17 世纪，根据晶体外形和解理，推论晶体内部质点是规则排列的；1784 年，Haüy 提出了结构单位概念，给出了方解石和等轴晶系三种“结构模型”；1912 年，Laue 和 Bragg 给出了晶体的 X 射线衍射方程，此后，晶体结构科学确立了。在一段时期里，晶体结构科学的主要任务是确定晶体结构；研究晶体组成的原子的“几何性质”来预测晶体结构型；并将它归属到晶体化学范畴。这些研究工作是建立在以下三个基础之上的：1897 年发现的电子和 1913 年 Bohr 原子结构模型，它表达了晶体结构的物理内涵，是研究晶体结构的物理基础；1885—1890 年，Федоров 提出了 230 空间群，它确立了晶体结构的数学模式，是研究晶体结构的数学基础；1912 年，Laue 在胆矾和闪锌矿晶体上发现晶体的 X 射线衍射现象，它确立了晶体结构的衍射分析方法，是研究晶体结构的方法学基础。晶体化学所得到的结果主要适用于化学键单一的、结构较为简单的晶体，它能以直观地理解和预测它们的结构特征。但是，对于化学键和结构都比较复杂的晶体，则不大适用，尤其是对晶体结构的细节所表现出来的异常则更难于理解。到了 50 年代，随着科学和技术的进步，晶体结构

科学日趋成熟，主要标志是：(i) 逐步将1926年建立的量子力学引入晶体结构科学，并将分子轨道理论作为研究晶体结构的新的物理基础。根据分子轨道理论或晶体场理论的精确计算所得到的结果可以更好地理解晶体结构和晶体中原子相互作用的关系。近25年来，尤其是近十多年，引入赝势原子(pseudopotential atom)，赝势近似计算晶体中的电子能级并构造一些决定晶体结构的参数，如原子的赝势半径等，也可以更好地理解晶体结构和划分结构型。所有这些工作，到目前为止，还只在少数几种结构型，如二元化合物的结构型、尖晶石结构型等获得了成功的应用，而对于那些结构上、化学上更为复杂的晶体和矿物晶体，则几乎还不能通过精确计算来理解结构和原子相互作用的关系。(ii) 四维群的引入。(iii) 在方法学上，四圆衍射仪和配套的计算机软件的应用。70年代前后，高分辨电子显微术在晶体结构和微结构研究中的应用，是方法学的重大进展。晶体个体的真实结构决定着晶体个体的特征性状，30—40年代开始的晶体缺陷的研究已经成为当前晶体结构研究的最活跃的领域之一。80年代以来，用高分辨电子显微镜研究 Al-Mn 合金和 Zr_4Al_3 合金聚合体时，发现了具有五次对称轴的准晶体(quasicrystal)，这一发现是人们为挣脱已经建立起来的理想的点阵模式框框的束缚所取得的重大的实验成果。

作者在结晶学、矿物学教学和科研活动中，深感需要一本反映现代矿物晶体结构原理的教学参考书，于是，积多年的资料整理编纂成书，这是一次尝试。本书主要论述晶体的对称性和空间群，晶体内原子之间的相互作用以及晶体相变有序化的结构原理和晶体缺陷。关于晶体结构的研究方法，基本上没有述及，只是在晶体缺陷一章中，对透射电子显微镜的研究方法和其它几种研究晶体缺陷的方法给予简要的说明。全书在论述结构矿物学的晶体结构基础内容的同时，也力图反映矿物结构研究的某些热门内

容,例如长石结构的有序化和相变,云辉闪石结构特征等。此外,作者还尽力以简练的语言阐明与晶体结构有关的诸多概念和术语,强调它们的物理内涵。然而,由于水平限制,时间紧迫,多有不尽如意之处,缺点、错误难免,恳请专家和读者批评指正。

在全书编写过程中,得到冯钟燕教授的热情鼓励和支持,季寿元教授在百忙之中审阅了书稿,提出一些宝贵意见,作者对他们表示衷心的感谢。作者还要感谢罗谷风教授、殷纯嘏、寿曼丽、魏琦英教授,他们与作者进行过一些有益的讨论,并给予许多帮助。许鑑儒和徐筠同志为本书绘制了精美的插图,方美君女士为本书处理了大量事务性事例,作者谨向他们致以深深的谢意。

郑 徽

1988年3月20日

北京大学蔚秀园

目 录

第一章 晶体的对称和晶体结构.....	(1)
§ 1.1 晶体	(1)
§ 1.2 点阵和14种 Bravais 格子.....	(6)
§ 1.3 晶体的对称和对称表示	(14)
§ 1.4 晶体外形的 32 点群	(24)
§ 1.5 晶体定向和晶面符号	(34)
1. 晶体定向	(34)
2. 原子坐标	(38)
3. 晶棱符号	(38)
4. 晶面符号	(39)
5. 晶带方程	(41)
§ 1.6 倒易点阵	(42)
§ 1.7 微观对称元素和 230 空间群.....	(49)
1. 微观对称元素	(50)
2. 微观对称元素组合定理	(55)
3. 空间群	(60)
4. 等效点系	(67)
§ 1.8 反对称的概念和 1651 种黑白空间群	(83)
§ 1.9 矿物晶体结构的主要类型	(87)
1. 晶体结构的几何表示	(88)
2. 重要矿物晶体结构类型的描述	(91)
第二章 原子结构	(103)
§ 2.1 Bohr 原子结构模型	(104)
§ 2.2 量子力学和原子结构	(108)

1. 物质的粒子性和波动性	(108)
2. 原子轨道	(111)
3. Schrödinger 方程	(112)
4. 氢原子 Schrödinger 方程解和量子数	(113)
§ 2.3 多电子原子的电子构型	(124)
1. 中心力场模型和电子能级序列	(124)
2. 原子的电子构型	(127)
3. 轨道半径	(130)
§ 2.4 原子的电负性	(133)
第三章 离子键和离子晶体	(140)
§ 3.1 离子键的性质	(142)
1. 离子的电价	(142)
2. 离子键百分数	(143)
3. 离子极化	(145)
§ 3.2 离子晶体的晶格能	(147)
1. Born-Landè 晶格能公式	(147)
2. Born-Haber 热循环计算方法	(151)
3. 晶格能的近似计算方法	(152)
§ 3.3 离子半径	(155)
1. 离子半径的标定	(156)
2. 半径比和配位数	(160)
3. 离子半径和配位数关系	(163)
4. 离子半径表	(165)
§ 3.4 球密积	(175)
1. 等大球密积	(175)
2. 等大球密积表示式	(178)
§ 3.5 晶体结构的 HD 表示式	(182)
§ 3.6 晶体结构的几个晶体化学定律	(188)
1. Goldschmidt 定律	(188)

2. Pauling 规则	(190)
第四章 共价键和共价晶体	(195)
§ 4.1 价键理论	(197)
1. 氢分子的量子力学处理	(197)
2. 价键成键原理	(201)
3. 杂化轨道理论	(203)
4. 共价键的离子性	(211)
§ 4.2 分子轨道理论	(213)
1. 氢分子离子的分子轨道理论处理结果	(214)
2. 分子轨道种类	(219)
3. 分子轨道的能级	(220)
4. 分子的电子构型和净键电子数分析	(221)
5. 多原子分子的共价键	(224)
§ 4.3 共价晶体结构	(227)
1. 原子的共价半径	(227)
2. 共价晶体结构	(231)
3. 冰的晶体结构和氢键	(245)
§ 4.4 金属键和金属晶体结构	(247)
1. 能带理论	(248)
2. 分子轨道理论和能带的关系	(254)
3. 金属和金属互化物的典型结构	(258)
4. 金属原子半径	(259)
§ 4.5 分子键和分子晶体结构	(261)
第五章 固溶体和矿物的相变	(266)
§ 5.1 固溶体和类质同象替换	(266)
§ 5.2 晶体结构的无序和有序	(270)
1. 晶体结构的无序类型	(272)
2. 有序度	(275)
3. 有序—无序和熵	(277)

4. 固溶体的熵和内能	(279)
§ 5.3 矿物晶体的相变	(282)
1. 第一类相变和第二类相变	(283)
2. 两种结构转变	(284)
3. 准稳定相的结构	(286)
§ 5.4 矿物晶体的有序化和畴结构	(290)
1. 两种有序化	(291)
2. 两种畴结构	(293)
§ 5.5 长石的多形转变	(297)
1. 长石的结构	(297)
2. 钾长石的无序—有序转变	(300)
3. 钠长石的无序—有序转变	(303)
4. 钙长石的多形转变	(307)
§ 5.6 链状硅酸盐矿物结构和多形转变	(310)
1. 硅氧四面体链和 I-束(I-beam)	(311)
2. 辉石的多形转变	(314)
3. 辉闪石矿物的多型和多体	(317)
第六章 矿物晶体结构的缺陷	(323)
§ 6.1 点缺陷	(324)
1. 空位和间隙原子	(324)
2. 点缺陷的形成能和点缺陷的平衡浓度	(326)
3. 点缺陷的迁移率	(328)
4. 离子晶体中的点缺陷	(329)
5. 点缺陷和不定比化合物晶体	(332)
§ 6.2 位错	(334)
1. 位错的形态	(334)
2. Burgers 矢量	(336)
3. 位错的运动和几种位错结构	(338)
4. 晶体中位错方向	(341)
5. 位错密度	(343)

§ 6.3	面缺陷和相界	(344)
1.	镶嵌结构和晶界	(344)
2.	层错	(347)
3.	孪晶 twin	(350)
4.	相界	(351)
§ 6.4	晶体缺陷的研究方法	(352)
1.	场离子显微镜	(352)
2.	透射电子显微镜	(353)
3.	其它方法	(357)
附录1	物理和化学常数	(359)
附录2	能量单位转换系数	(359)
附录3	SI 基本单位的名称和符号	(359)
附录4	某些 SI 导出单位的名称、符号和定义	(360)
附录5	某些非 SI 单位制的单位	(360)
附录6	用于构成十进倍数和分数的词头	(360)
主要参考书目		(361)
人名索引		(364)
名词索引		(365)
元素周期表		(369)

第一章 晶体的对称和晶体结构

晶体结构是现代结晶学的基础研究内容之一。长期以来，人们一直从二个不同的侧面来研究晶体结构，其一是以组成晶体的诸原子之间相互作用的能量和物理本质来揭示晶体结构的基本规律，其二是从组成晶体诸原子在晶体空间内的几何配置来揭示晶体结构的构型规律。这二个侧面是相互关联的，相辅相成的。但是，在早期，人们主要是研究晶体结构的几何构型，它为揭示晶体结构的物理本质奠定了必要的基础。这一章将讨论晶体的对称性质并以对称为基础，讨论几种主要的典型矿物晶体结构的几何构型。

§ 1.1 晶 体

晶体和非晶体是两种结构不同的物质。在早期，X射线晶体衍射现象证明，晶体内原子是周期重复排列的。后来，70年代的高分辨电子显微镜拍摄的晶体高分辨分子象(molecular image)，则清晰地、直观地展现了原子周期重复排列的景象，图1.1是Uyeda在1981年拍摄的氯代酞菁铜晶体的分子象。因此，原子作周期重复排列的物质就是晶体，理想的晶体具有严格的重复周期。例如石英，其中硅原子和氧原子在 a 方向上，其恒同周期为 $4.904\text{ \AA}$ ，在 c 方向上为 $5.397\text{ \AA}$ 。非晶体内的原子排列，不是周期重复的，同种原子间没有恒同的重复周期。液体和气体是非晶体，外表显固体状的过冷液体，例如石英玻璃，也是非晶体。

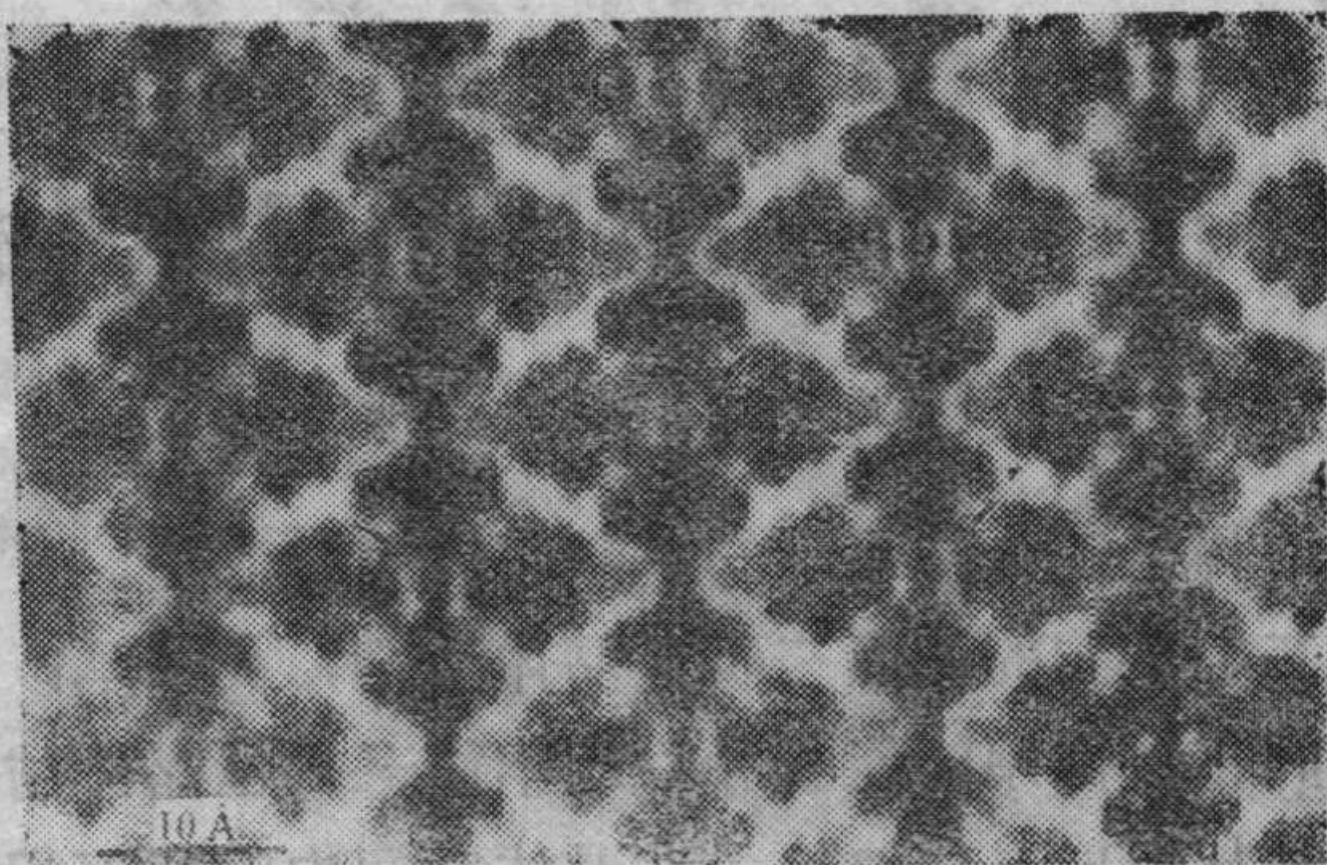


图1.1 氯代酞菁铜晶体的分子象

从热力学角度看，晶体内能最小，非晶体内能较高，因而，当温度下降时，非晶态物质要自动地降低内能，向晶态物质转变。由热力学有

$$F = U - TS \quad (1.1)$$

F 是自由能， U 是内能， T 为绝对温度， S 是熵。在一定温度条件下， $dF < 0$ ，非晶态物质向晶态物质转变时，则要求内能最小，熵最大。内能最小，意味着体系释放能量，原子被固定在最佳成键位置上，不能随意改变自己的位置，从而导致原子的规则的和周期重复的排列并形成晶体。熵的增大，有利于自由能的减小，它意味着原子排列状况的构型数增多，导致原子趋向于无规排列。然而，在温度较低的情况下，熵对自由能的影响远小于内能的影响，即内能起主导作用，所以，随温度的下降非晶态物质要自动地转变为晶态物质（晶体）。晶体内原子间相对位置是井然有序的，通常将原子间的恒同周期排列现象称为原子排列的长程有序（long-range order），原子有相同的近邻现象称为短程有序（short-range order）。过冷液体和液体，存在短程有序，没有长程有序；气体中的原子排列杂乱无章，没有长程有序，也没有短

程有序。

由晶体内原子周期重复排列特性决定了晶体具有下列一些基本性质。

i. 均一性：晶体内任何二个部分的化学组成和物理效应是等同的。设从晶体的 x 处和 $x + x'$ 处切下小块晶体，则

$$F(x) \equiv F(x + x') \quad (1.2)$$

该式表明，晶体的化学组成和物理效应与位置无关，显然，这是由晶体内原子排列的周期重复性决定的。

ii. 异向性：晶体的各种几何量度和物理性能与方向有关，一般说，不同方向上的晶体几何量度值是不同的，物理性能的强弱有差异。设在晶体中任取二个方向 n 和 n' ，则

$$F(n) \neq F(n') \quad (1.3)$$

这就意味着，需要对晶体各个方向的性质和量值进行研究。例如，晶体内某原子周围原子的分布状况和原子间距以及晶体结构的几何参数等，都有异向性；晶体在物理能量作用下表现出来的性能参数，如折射率、膨胀系数、电导率等，都具有异向性。晶体物理性能参数的量值需要使用矢量来表示，若作出各方向的矢量值，连接其端点，可以得到相应的物理性能的曲面，它们通常不是球形，而是椭球形或花瓣形，如图 1.2 所示的石英压电荷密度曲面。有些矿物晶体或金属材料，例如玉髓、金属块，它们是由许多微细晶体构成的集合体。由于微细晶体的取向是随机的，所以，晶体集合体的物理性能参数难于或者不能反映单晶体所表现出的异向性。

iii. 对称性：晶体虽然具有异向性，但是，它往往在某几个特定的方向上具有等同的物理性能参数，这

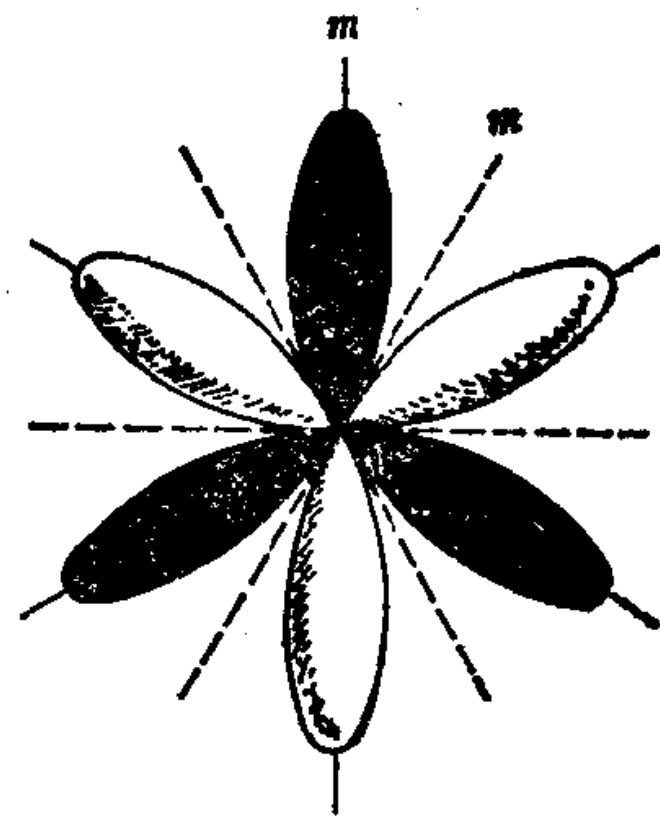


图1.2 石英压电荷密度曲面

些方向呈对称配置。设晶体中有 $n_1, n_2, \dots, n_n$ 个方向, 且

$$F(n_1) = F(n_2) = \dots = F(n_n) \quad (1.4)$$

则说晶体某一性能 F 关于 $n_1, n_2, \dots, n_n$ 呈对称配置, 这就是对称性。晶体的物理性能的对性性是晶体中原子对称分布的反映。设晶体在初始阶段是球形, 由于晶体异向性, 各方向的生长速度不等, 生长速度大的晶面将趋于消失, 生长速度小的晶面将趋于显露, 又由于晶体的对称性, 显露的晶面必呈对称配置, 因此, 球形晶体生长一段时间以后, 将不能保持球形, 逐渐长成被有限个晶面所围成的规则的几何多面体。由此可见, 晶体的规则几何多面体外形实际上是晶体异向性和对称性的宏观表现。

自然界的情况是很复杂的, 晶态和非晶态物质是二种理想的典型情况, 除了这二种典型状态的物质外, 还发现了一些过渡状态以及局部结构受到破坏的缺陷结构。过渡状态的物质有类晶体和液晶。一些由长链分子构成的聚合物, 其链本身有大致恒同的重复周期, 但链体的长短是不确定的。链体间距没有恒同周期, 显然, 这类聚合物是介于晶体和非晶体之间的过渡态物质, 称为类晶体 (paracrystal), 其状态称为类晶态, (paracrystalline state)。液晶 (liquid crystal) 是介于晶体和液体之间的物质, 它的外观和液体一样, 可以流动, 但结构与晶体相似。所有液晶分子 (多为长条形或层形) 大致平行排列, 有近似的恒同重复周期, 因而, 液晶有明显的异向性, 有固定的“熔点”。当温度高于熔点, 液晶变为典型的液体。图 1.3 给出晶体、类晶体、液晶和液体等四种物态的结构模型。1984年, 在含 10%—14% Mn 的骤冷的铝锰合金中, 首次发现了五次对称轴。1985年, 我国科学家也在骤冷的钛镍合金聚集体中发现了五次对称轴。这些合金没有恒同的重复周期, 但是有 20 面体配位结构的长程定向有序。现在人们将这类合金晶体称为二十面体的准晶体 (icosahedral

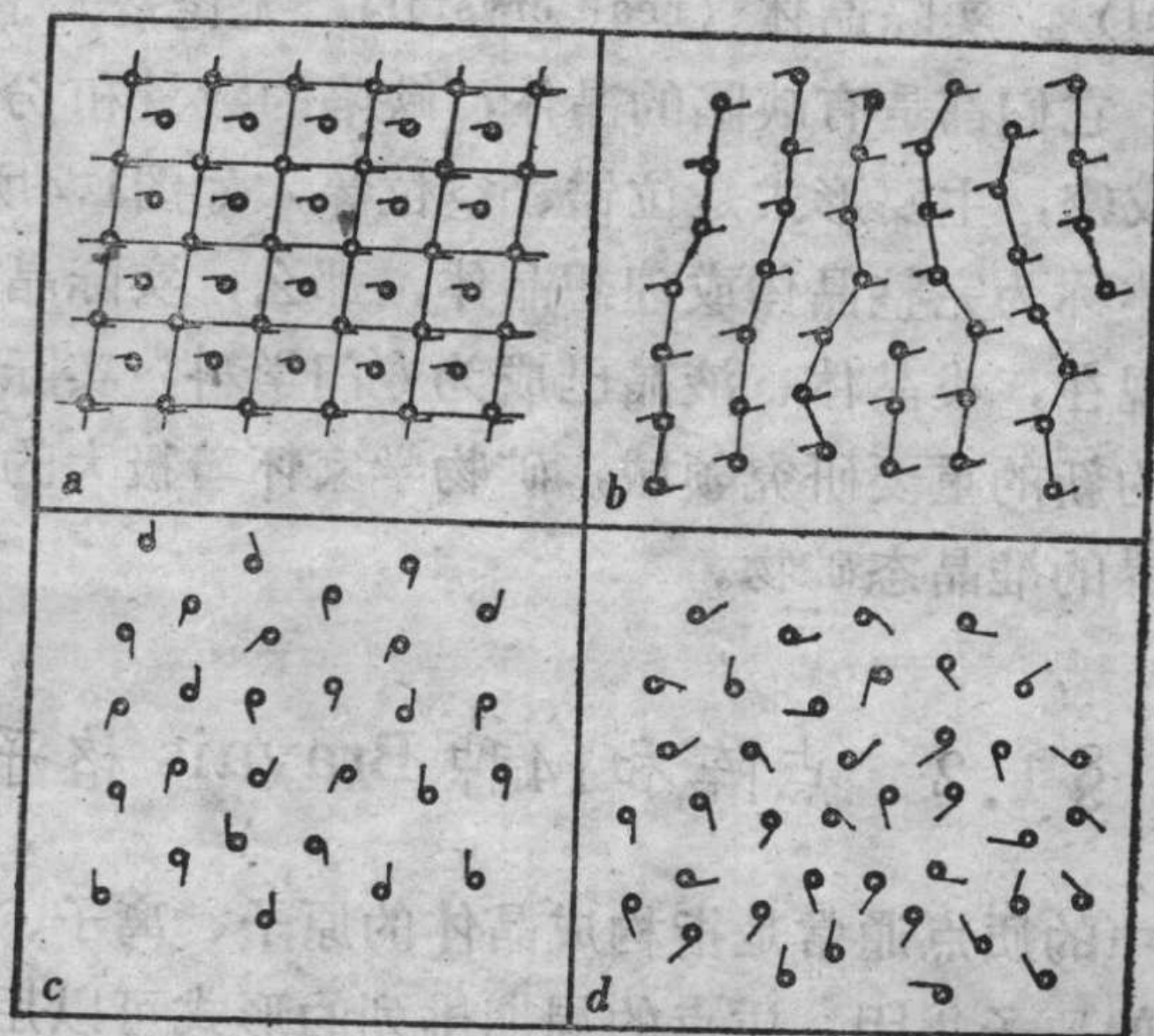


图1.3 凝聚体四种状态的结构模型

a 晶态 b 类晶态 c 液晶态 d 非晶态

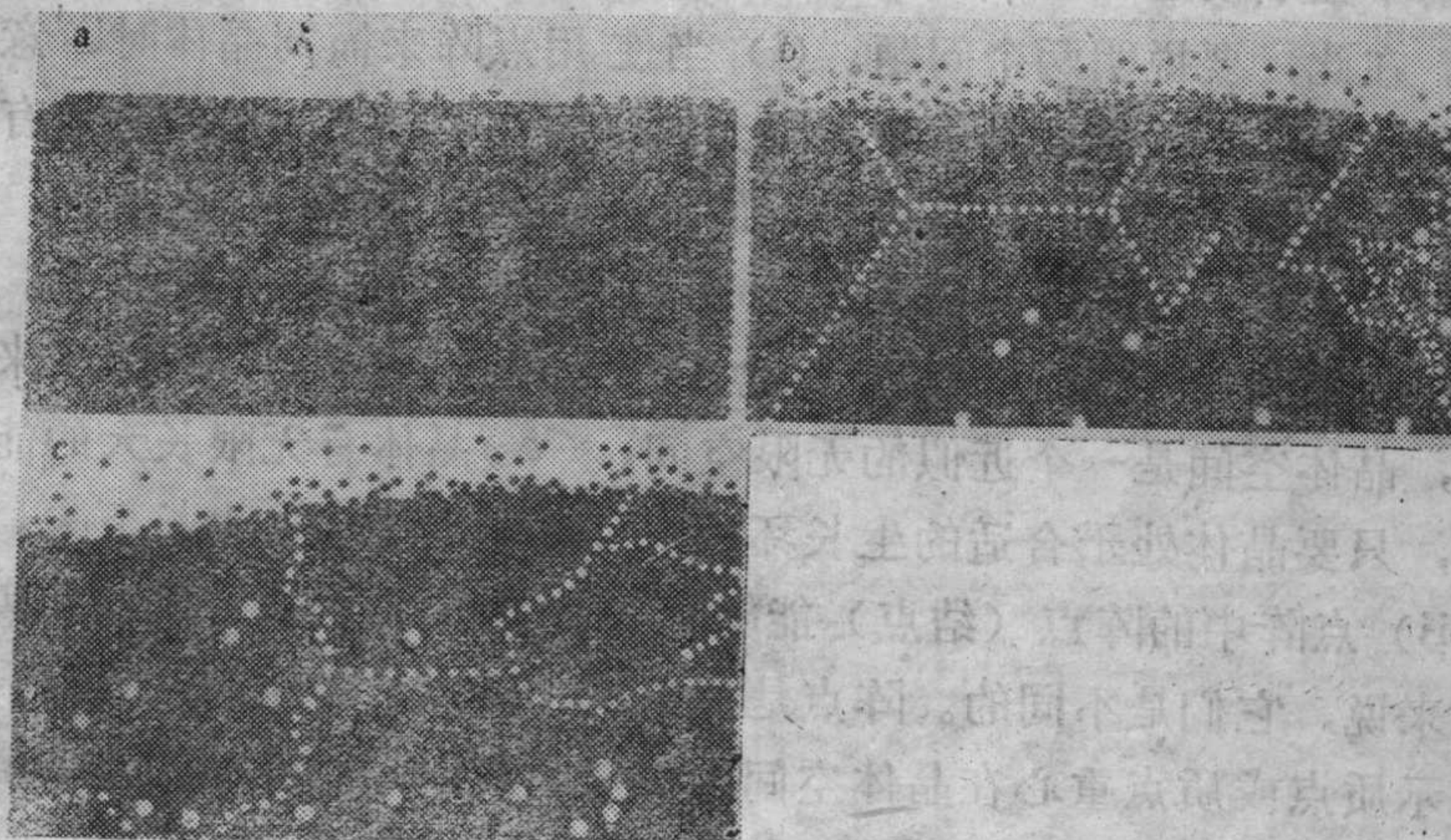


图1.4 二维晶体模型

a 完整晶体 b 含缺陷的晶体 c 晶体的界面