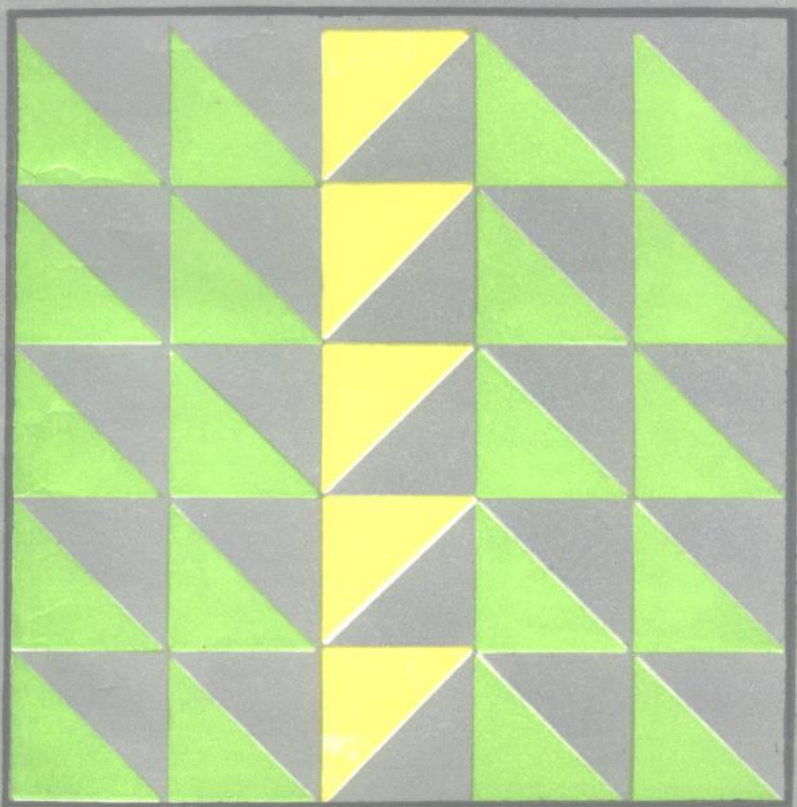


晶体结构的 周期性和对称性

周公度

高等教育出版社

JINGTI JIEGOU DE
ZHOUQIXING HE DUICHENXING



晶体结构的周期性 和对称性

周 公 度

高等教育出版社

内 容 提 要

本书为结构化学丛书之一。

该书是物质结构课程的学习参考书。全书共分七部分，分别对晶体的结构特征、点阵(包括结构基元)、对称元素和晶系、晶胞、点群和空间群、晶体结构的表达和应用、晶体的缺陷和准晶体几方面作了阐述。本书取材较新，介绍了国内外的一些新成果，对结构化学教学内容有所丰富，有助于读者进一步搞清基本概念、提高知识水平。

本书可供大学本科、研究生课程参考使用，也可供有关科研人员学习参考。

(京)112号

晶体结构的周期性和对称性

周 公 度

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 3.375 字数 70'000

1992年5月第1版 1992年5月第1次印刷

印数 0001— 2 162

ISBN7-04-002569-8/O·851

定价 2.00元

目 录

1. 晶体及其结构特征	1
2. 点阵	6
2.1 结构基元	6
2.2 点阵和晶体结构	12
2.3 点阵单位	13
2.4 点阵点、直线点阵和平面点阵的指标	17
2.5 平面间距	19
3. 晶体结构的对称元素和晶系	21
3.1 晶体结构的对称元素	21
3.2 晶系	26
4. 晶胞	28
4.1 晶胞的划分和表达	28
4.2 晶体的空间点阵型式	31
5. 晶体学点群和空间群	37
5.1 晶体学点群	37
5.2 晶体的点群和晶体的物理性质	43
5.3 空间群	47
5.4 平面群	58
6. 晶体结构的表达和应用	62
6.1 晶体结构的表达方法	62
6.2 晶体结构数据应用实例	69
7. 晶体的缺陷和准晶体	80
7.1 晶体的点缺陷	80
7.2 晶体的线缺陷和其他缺陷	84
7.3 液晶和塑晶	86
7.4 无公度调幅晶体	93
7.5 准晶体	99
参考书目	104

1. 晶体及其结构特征

什么是晶体？

在人们心目中，晶体是那些亮晶晶的物体，它晶莹透明、表面光洁、线条笔直、对称排布、美丽而完整，具有多面体的外形。

人们对晶体内部结构进行研究后，发现晶体不同于其他物质，晶体内部原子的排列非常有规则，齐齐整整地按照一定的周期方式排布，周而复始，贯彻始终，形成整齐而固定的阵列。晶体是由原子或分子按照一定的周期性规律在空间重复地排列而成的固体物质。

很多晶体从混浊的溶液中生长出来，它“出污泥而不染”，质地纯洁，不含杂质。人们常常通过结晶作用，得到晶体，而使物质提纯。

晶体的分布非常广泛，自然界的固体物质中，绝大多数是晶体。气体、液体和非晶物质在一定条件下，也可以转变成晶体。我们日常生活中接触到的岩石、砂子、金属器材、水泥制品、食用的盐和糖以及实验室用的固体药品等绝大多数是由晶体组成。在这些物质中，晶体颗粒大小十分悬殊，有些每颗质量只有几毫克，有些则达几十吨。食用盐、砂糖、药品等晶粒大小可用毫米计，金属中晶粒大小甚至以微米计。但是不

1106839

• 1 •

论晶体颗粒的大小如何，晶体内部原子或分子按周期性规律重复地排列的结构特征都是共同的。

在固体物质中，除了晶体以外，还有玻璃体、微晶体和介于晶体与玻璃体之间的固体高聚物。属于玻璃体的有玻璃、松香、明胶等，在它们内部，原子或分子的排列没有周期性的结构规律，而是像液体杂乱无章地分布，可以看作过冷液体。微晶体是晶粒非常小、原子排布的周期数目很少，显示不出晶体的特性的物质。在固体高聚物中，一部分是晶体，具有周期性排列的特点；一部分是无定形体，像玻璃体那样，这两部分的相对数量决定于高聚物的性质和制备方法。图 1.1 示意表示出晶体和玻璃体的结构特点。

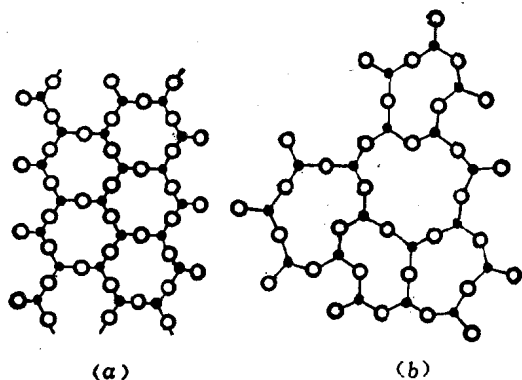


图 1.1 晶体(a)和玻璃体(b)的结构特点

晶体和人类的关系十分密切。我们生活的地球表面的岩石和泥砂，就是由大小不等的、各种各样的晶体堆积形成的；日常生活中接触和使用的金属器件和金属材料，是由很小的金属晶体聚集而成；现代科学技术提供的许多家用电器，其核

心部件常常是由晶体加工生产而成，如计时的石英钟、电视荧光屏上的荧光粉、各种电子器件中的晶体管等；另外，一些科学仪器设备也和晶体密切相关，例如固体激光器中的宝石、电子计算机的磁芯等。

晶体所以具有这样广泛的功能，在于它内部原子排列的周期性，以及在这基础上进行改造的可能性。

晶体的周期性结构，使晶体具有下列共同的性质：

(1) **均匀性** 一块晶体内部各个部分的宏观性质是相同的，例如有着相同的化学组成、相同的密度等。晶体的均匀性来源于晶体中原子周期排布的周期很小，宏观观察分辨不出微观的不连续性。气体、液体和玻璃体也有均匀性，那是由于原子杂乱无章地分布，其均匀性来源于原子分布的统计性规律。

(2) **各向异性** 在晶体中，不同的方向上具有不同的物理性质，例如电导率、热膨胀系数、折光率和机械强度等在不同的方向上有着差异。晶体的这种特性，是晶体内部原子的周期性排列决定的。在周期性结构中，不同方向上原子或分子的排列情况是不同的，因而反映出物理性质具有异向性。玻璃等非晶物质，不会出现各向异性，而是等向性。例如玻璃的折光率、热膨胀系数一般不随测定的方向而改变。

(3) **自发地形成多面体外形** 晶体在生长过程中自发地形成晶面，晶面相交成为晶棱，晶棱会聚成顶点，从而出现具有多面体的外形。晶体的这种性质决定于晶体内部结构的周期性。

晶体在理想环境中生长，可长成凸多面体。凸多面体的

晶面数(F), 晶棱数(E), 和顶点数(V)之间, 符合下面公式:

$$F + V = E + 2$$

例如四面体有 4 个面, 6 条棱, 4 个顶点; 立方体有 6 个面、12 条棱, 8 个顶点; 八面体有 8 个面、12 条棱、6 个顶点等。

玻璃体不会自发地形成多面体外形。当一块玻璃冷却时, 随着温度降低, 粘度增大, 流动性变小, 固化成表面圆滑的无定形体, 与晶体的有棱、有顶角、有平面的性质完全不同。

(4) **晶体具有确定的熔点** 在晶体的周期性结构中, 各个周期内部原子的排列方式和结合力相同。当温度升高, 热振动加剧, 到达熔点时, 各个周期都处于吸热熔化的过程, 而使温度恒定不变。晶体具有明显而确定的熔点。玻璃体和晶体不同, 它们没有一定的熔点, 因为它们没有周期性结构。将玻璃加热, 随着温度升高, 一部分结合力较弱处先熔化, 逐渐变软, 粘度减小。温度再升高, 熔化更多, 成为粘稠液体, 进而成为流动性较好的液体。在这过程中, 没有温度恒定不变的时候, 很难指出哪一温度是它的熔点。

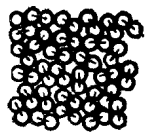
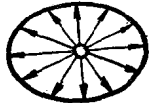
(5) **晶体的对称性** 晶体的理想外形和晶体的内部结构都有特有的对称性, 晶体的对称性和晶体的性质关系非常密切, 在后面将作专门讨论。

(6) **晶体对 X 射线的衍射** 晶体结构的周期大小和 X 射线的波长相当, 可作为三维光栅, 使 X 射线产生衍射现象。而晶体的 X 射线衍射数据, 成为了解晶体内部结构的重要实验方法。非晶物质没有周期性结构, 只能产生散射效应, 而得不到衍射图象。

上述晶体的特性是由晶体内部原子或分子排列的周期性

所决定的,是各种晶体所共有的,是晶体的基本特性。晶体的这些基本性质不同于气体和液体(包括过冷液体或玻璃体)。表 1.1 示出气体、液体和晶体的结构特点和性质。

表1.1 气体、液体和晶体中原子分布的特点及其性质

聚 集 状 态	形 状	体 积	均 匀 性	物 性 的 特 征
气体 	无一定形状	无一定体积	统计的均匀性	各向同性 
液体 沸点 	无一定形状	有一定体积		
晶体 熔点 	有一定形状	有一定体积	周期性的均匀性	各向异性 

2. 点 阵

2.1 结构基元

在晶体内部，原子在三维空间按周期性规律重复排列，每个重复单位的化学组成相同、空间结构相同、排列取向相

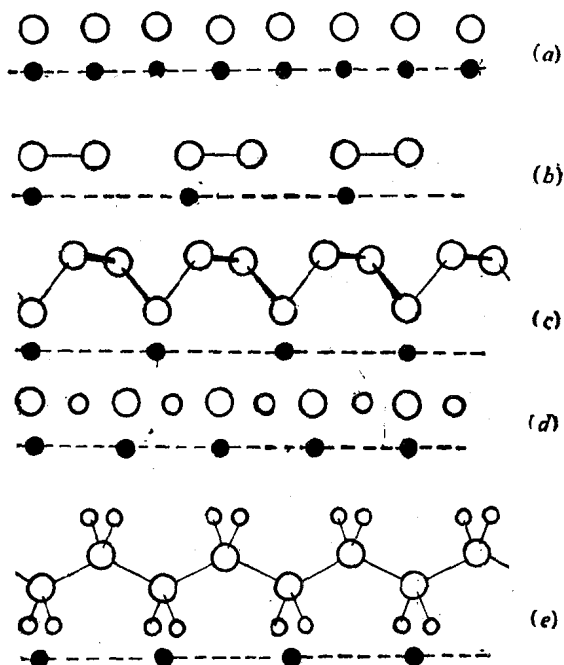


图 2.1 一维周期排列的结构及点阵(图中黑点代表点阵点)

同、周围环境相同。这种组成晶体的重复排列的基本单位叫结构基元(在参考书目[5]中称它为 structural motif)。

图 2.1、2.2 和 2.3 分别示出按照一维、二维和三维周期排列的结构基元的若干实例。

图 2.1 示出若干按一维周期排列的结构实例。图(a)为在直线上等间距排列的原子,许多单质晶体中在某一方向上原子常常按这种方式排列,像金属铜中原子密置列的方向就是这样排列的。在这种结构中,一个原子组成一个结构基元。(b)为层型石墨分子中某些方向上碳原子排列的情况,两个原子组成一结构基元。(c)为硒晶体中链型硒分子按螺旋型周期排列的情况,三个原子组成一结构基元。(d)为 NaCl 晶体中一些晶棱方向上原子排列的情况,结构基元为相邻的一个 Na^+ 和一个 Cl^- 。(e)为伸展的聚乙烯链的结构情况,结构基元为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

图 2.2 示出若干按二维周期排列的结构实例。图(a)为 NaCl 晶体内部一个截面上原子的排列,其结构基元如虚线画出的正方形单位,顶角上的每个原子只有 $\frac{1}{4}$ 属于该单位,所以每个单位包括一个 Na^+ 和一个 Cl^- 。(b)为等径原子最密堆积层,虚线画出的平行四边形单位为一结构基元,它包括一个原子。(c)为层型石墨分子,其结构基元由两个碳原子组成,如虚线画出的单位。(d)为硼酸晶体中层型结构,两个硼酸分子组成一个结构基元。

图 2.3 示出若干按三维周期排列的结构实例。图(a)为金属钋的结构,在立方体内包含一个 Po 原子,因为 8 个顶角

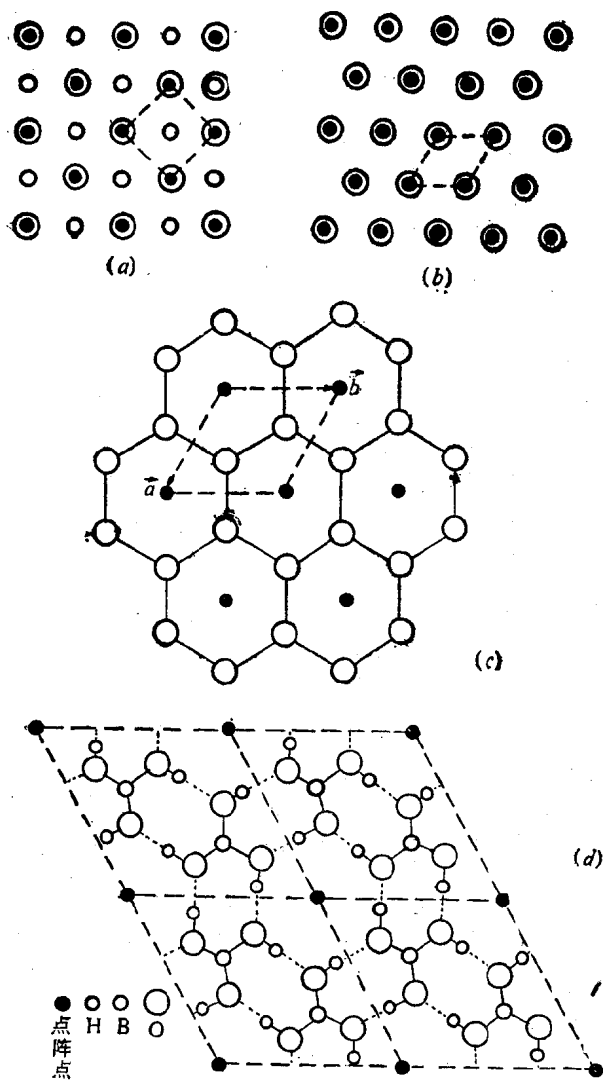


图 2.2 二维周期排列的结构及点阵(图中黑点代表点阵点)

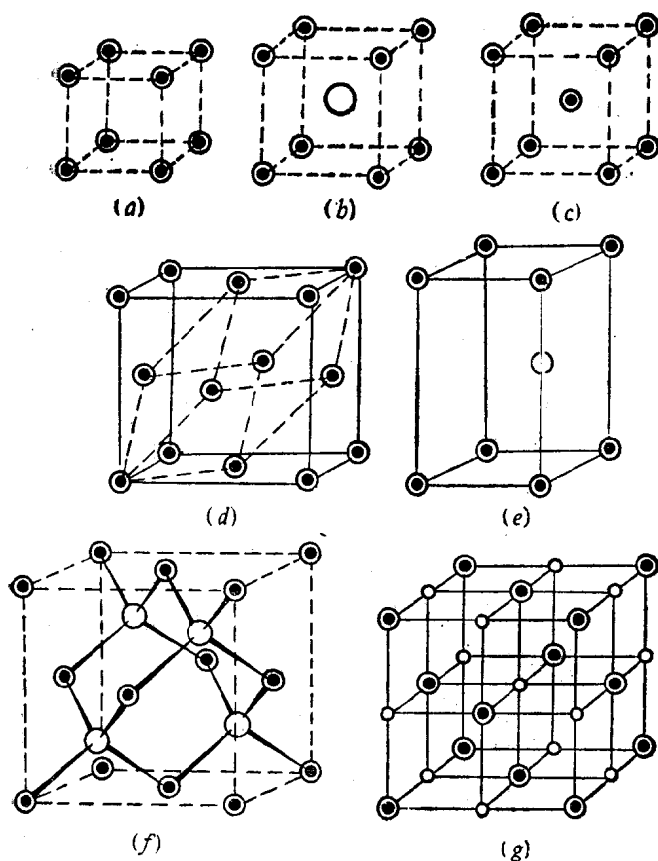


图 2.3 三维周期排列的结构及点阵
(图中的黑点表示点阵点)

上只有 $\frac{1}{8}$ 的原子处在立方体之内，所以平均一个 Po 原子属于一个小立方体，它是一个结构基元。(b)为 CsCl 结构，

画线的立方体为一结构基元，它包括一个 Cs^+ 和一个 Cl^- 。
 (c) 为金属钠的结构，虽然画出的立方体中包含两个 Na 原子，但是它可以画出只包含一个原子的平行六面体单位(如图 2.4(b) 所示)，这种平行六面体单位组成一结构基元，也就是一个 Na 原子组成一个结构基元。(d) 为金属铜的结构，画出的立方体中包含 4 个 Cu 原子。它也可以画出只包含一个 Cu 原子的平行六面体单位(如图 2.4(a) 所示)，一个 Cu 原子组成一个结构基元。(e) 为金属镁的结构，画出的平行六面体单位中包含两个 Mg 原子，八个顶角上算一个，中间还有一个，这两个原子周围环境不同，不能画出只含一个原子的平行六面体单位，所以两个 Mg 原子组成一个结构基元。取中心就八个顶角上原子的中心作为点阵点，则晶胞内的那个原子的不能再作点阵点了。(f) 为金刚石结构，相邻两个碳原子组成一个结构基元。取顶角上和面心上的原子作点阵点，则晶胞内的 4 个原子不是点阵点。(g) 为 NaCl 结构，一个 Na^+ 和一个 Cl^- 组成一个结构基元。

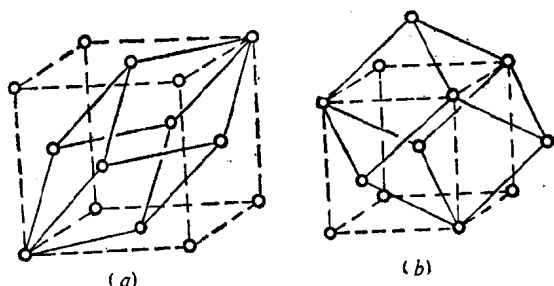


图 2.4 (a) 面心立方 (b) 体心立方
 (实线画出只含一个原子的平行六面体)

上述许多实例帮助我们了解结构基元的含义。结构基元是指周期地重复排列的结构中，能够通过平移在空间重复排列的基本结构单位。结构基元要同时满足化学组成相同、空间结构相同、排列取向相同、周围环境相同这样四个相同条件。结构基元不同于化学组成的基本单位，如聚乙烯的化学组成的基本单位为 $-\text{CH}_2-$ ，而结构基元则为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ；硒的化学组成的基本单位为 Se 原子，而螺旋形排列的硒链的结构基元为三个硒原子。在图 2.2 和 2.3 中，金属钋、金属铜和金属钠中一个原子形成一个重复单位，即一个结构基元由一个原子组成。而有的晶体中多个原子才组成一个结构基元。

为什么金属钋、金属铜和金属钠的结构基元是一个原子？为什么金属镁和金刚石却是两个原子？这就要求我们用前面所说的四个相同的条件去衡量。在金属钋、金属铜和金属钠中，每个原子都具有相同的周围环境，若分别以每个原子作为中心，其周围的情况一定完全相同。这些结构都可以划分出只包含一个原子的平行六面体单位，按这单位并置重复排列，就形成晶体的结构，如图 2.4 所示。金属镁和金刚石中的情况就不同了，在这些结构中，相邻两个原子具有不同的周围环境。例如金刚石结构中，虽然每个碳原子都是按正四面体的型式和周围的原子成键，但仔细观察相邻两个碳原子，它们周围的 4 个键在空间取向不同、周围环境不同，因而不能以每个碳原子作为一个结构基元。金属镁中顶角上的原子和中心的原子，周围的环境不同，所以两个原子才组成一个结构基元。判断结构基元由哪些原子组成，需要用上述四个相同条件来衡量，分析这四个条件是否同时都能满足。

结构基元中原子的种类和数目，由晶体结构决定；一般分子晶体中结构基元由一个或数个分子组成。一般说来，分子中原子的数目越多，结构基元包含的原子数目也就越多，像蛋白质晶体中一个结构基元常由上千个原子组成。

2.2 点阵和晶体结构

为了更简明地描述晶体的结构，了解晶体内部原子排列的周期性，常把晶体中每个结构基元抽象成一个几何上的点来代表它，而不考虑结构基元中包含的具体内容和具体结构，集中反映结构基元在晶体中的周期重复方式。在图 2.1、2.2 和 2.3 中所画的黑点，就是将每一结构基元抽象成一个黑点所得到的图形。这样根据晶体结构中每个结构基元的某个原子中心点或某个键的中心点，或任意其他指定的点，画一个点代表这个结构基元。这些从晶体中无数个结构基元抽象出来的一组点，在三维空间按一定周期重复，这组点具有一种重要的性质：它形成一个点阵(lattice)。

什么是点阵？

点阵是按周期性规律在空间排布的一组无限多个的点，在其中连接任意两点的矢量进行平移时，能使点阵复原。或者说当矢量一端落在任意一点阵点上，另一端也必定落在点阵点上。点阵中每个点都具有相同的周围环境。

根据晶体结构、结构基元和点阵间的关系，可以简单地将晶体结构用下式示意地表示：

$$\text{晶体结构} = \text{点阵} + \text{结构基元}$$

图 2.5 用图形表示上式的含义。

将晶体结构抽象成点阵结构，是将实际晶体的缺陷、晶体

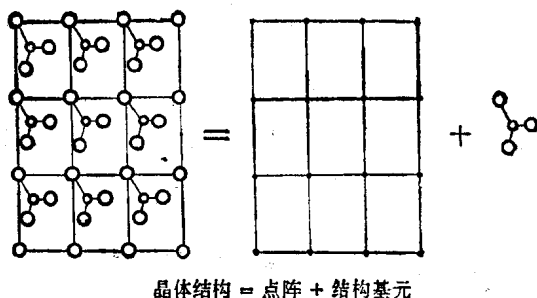


图 2.5 晶体结构和点阵的关系

的不完整性予以忽略的理想化模型。这种抽象，对研究晶体的性质及其应用是一种很好的近似处理方法。

由上可见，晶体结构最基本的特点是它具有空间点阵式的结构。点阵是从晶体周期性结构中抽象出来，反映晶体中周期重复的结构规律，反映晶体结构的本质。点阵结构是抽象的结构，是实际晶体结构周期性规律的反映。

2.3 点阵单位

根据点阵的性质，把分布在同一直线上的点阵叫直线点阵；分布在同一平面上的点阵叫平面点阵；分布在三维空间的点阵叫空间点阵。

在直线点阵中，连接相邻两个点阵点的矢量，称为直线点阵的单位矢量 $\mathbf{a}$ ，单位矢量的长度 $|\mathbf{a}| = a$ ，称为直线点阵参数。若任选一点阵点作为原点，则全部点阵点均坐落在下式所表示的矢量的端点上。

$$\mathbf{T} = u\mathbf{a}$$

式中 u 为整数。图 2.6(a) 示出直线点阵及其单位矢量。