

● 钱逸泰 编著

第二版

结晶化学导论

中国科学技术大学出版社

结 晶 化 学 导 论

(第二版)

钱逸泰 编著

中国科学技术大学出版社

1999·合肥

图书在版编目(CIP)数据

结晶化学导论/钱逸泰编著。—2 版。—合肥:中国科学技术大学出版社,1999.3

ISBN 7-312-01088-1

I. 结… II. 钱… III. 晶体化学 IV. O74

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 40835 号

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路 96 号,邮编 230026)

中国科学技术大学印刷厂印刷

全国新华书店经销

开本:850×1168/32 印张:14.5 字数:377 千

1988 年 8 月第 1 版 1999 年 3 月第 2 版第 2 次印刷

印数:3001—6000 册

ISBN 7-312-01088-1/O·219 定价:18.00 元

第一版前言

结晶化学是研究晶体结构规律,并通过对晶体结构的理解来探索晶体性质的一门学科。

由于化学系的学生毕业后从事固体材料方面研究工作的逐年增加,因此自 1963 年以来中国科学技术大学化学系增设了结晶化学课程。它包括几何结晶学、X 光结晶学和结晶化学三部分。本书在几何结晶学部分着重论述了空间群理论;在 X 光结晶学部分重点介绍了 X 光粉末法及其在无机固体化学中的应用;在结晶化学部分,对于离子键和共价键型的化合物,以配位多面体的类型及其相互连接方式来对它们进行分类。作为补充,对于化学键的本质也从结晶化学在这个传统领域中取得的成就的角度来描述。

我们之所以对晶体结构如此关心,主要是晶体有着种种有用的性质,同时要继续发现新的晶体结构、开发其对科学或生活有用的性质。因此,本书在描述各种几何结构的同时,对近年来材料科学的成就,如超导材料,激光材料,非线性光学材料,铁电材料,储氢材料等也从结晶化学的观点出发来加以论述。这些都穿插在各有关章节中。

在本书的编写过程中,曾得到了傅佩珍,程瑞鹏,黄允兰和王俊新等同志的大力帮助。刘凡镇副教授和陈祖耀副教授也提出了一些宝贵的意见,并不断给予鼓励。

1963 年中国科学院化学所傅亨教授首次在中国科学技术大学主讲了结晶化学课程。作者在辅导该课程中取得了不少教益,在此也表示感谢。

钱逸泰

1987 年 6 月

第二版前言

《结晶化学导论》在 1988 年出版的《结晶化学》的基础上融合了我们近 10 年来取得的有关科研成果,吸收了结晶化学近年来取得的进展,增补、修订了有关内容,如特地新增了“超导氧化物的结晶化学”这一章(第十五章),对 10 年来引人瞩目的超导氧化物从结晶化学的角度做了较为全面和系统的介绍。此外,为了便于读者查阅,我们还增加了名词索引和化合物索引。我们此次尽量采用了国际标准单位,但考虑到晶体结构中大量使用的长度单位以埃($\text{\AA}$, $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$)最为方便,故仍予以保留,考虑到数据的准确性,书中的能量单位大部分仍使用千卡(kcal)。

作者要感谢唐凯斌博士编写了第十五章,赵亚盾博士审阅了本书的大部分内容,张厚波实验员为本书的出版所做的努力。傅佩珍副教授 10 年来使用本书在中国科学技术大学讲授结晶化学课程,谨此表示真挚的谢意。

在本书的再版修订过程中,得到了陆军、孟昭宇、严平、杨剑、胡俊青、陆轻铗,乔正平、张卫新等同学的大力支持,在此亦表示感谢。

结晶化学是一门历史悠久的学科,但它的发展却从未停止过,本书虽经修订,但仍难免有错误、不当之处,望读者批评指正。

钱逸泰

1999 年 1 月于中国科学技术大学

目 录

第一章 晶体及其本质	(1)
第一节 晶体	(1)
一、晶体概念的发展(1) 二、同质多象(3)	
第二节 晶体的基本特点	(5)
一、各向异性(5) 二、均匀性(7)	
第三节 点阵与点阵结构	(9)
一、点阵与点阵结构的概念(9) 二、点阵和平移群(10) 三、格子和晶胞(11)	
第四节 实际晶体	(14)
一、单晶体与多晶体(14) 二、实际晶体与理想晶体(15) 三、二面角守恒定律(15) 四、氯化钠晶体的抗拉强度(16) 五、液晶(17)	
第二章 晶体的宏观对称性	(19)
第一节 对称性概论	(19)
一、基本概念(19) 二、宏观对称元素(20) 三、对称元素和点阵的几何配置(24) 四、对称性定律(27)	
第二节 对称元素组合原理	(27)
一、反映面之间的组合(27) 二、反映面与旋转轴的组合(28)	
三、旋转轴与对称中心的组合(29) 四、旋转轴之间的组合(30)	
第三节 晶体的 32 点群	(30)
一、晶体 32 点群的推导(30) 二、7 个晶系(36) 三、点群符号(36)	
第四节 整数定律和晶面指数	(37)
一、整数定律(37) 二、晶面指数(38) 三、晶体的定向(39)	
四、布拉威定律(41)	
第五节 47 种单形	(42)
一、普形和特形(42) 二、单形和聚形(42) 三、立方晶系 O_h 的单形(43) 四、47 种单形(44)	

第六节 分子的对称性	(44)
一、分子的对称性(44) 二、分子结构的测定(45)	
第三章 晶体的微观对称性	(49)
第一节 7个晶系和 14种空间格子(49)	
一、布拉威法则(49) 二、点阵的对称性(50) 三、平行六面体的形状(52) 四、14种空间格子(52)	
第二节 晶体的微观对称元素	(57)
一、点阵(57) 二、螺旋轴(57) 三、滑移面(60)	
第三节 对称元素组合原理	(64)
一、两个平行反映面的组合(64) 二、平移和正交反映面的组合(64)	
三、平移和斜交反映面的组合(65) 四、旋转轴与垂直平移的组合(66) 五、旋转轴与斜交平移的组合(66)	
第四节 晶体的 230种空间群	(66)
一、微观观察下和宏观观察下的晶体(66) 二、空间群与点群的同形关系(67) 三、空间群的符号(68) 四、与点群 C_{2v} 同形的空间群(68) 五、与 C_{2v} 同形的空间群的投影图表示(76)	
第五节 等效点系	(79)
一、等效点系(79) 二、等效点系的符号(80)	
第六节 几何结晶学总结	(82)
一、对称性和几何度量(82) 二、对称性的重要性(83) 三、几何结晶学总结(84)	
第四章 X光与晶体	(86)
第一节 劳埃方程	(86)
一、晶体作为 X 光的衍射光栅(86) 二、劳埃方程(87) 三、X 光照相法(88)	
第二节 布拉格方程	(89)
一、离原点第一个点阵平面的方程(89) 二、布拉格方程(90)	
三、面间距公式(92)	
第三节 第一次 X 光结构分析	(93)
第四节 衍射强度和晶胞中的原子分布	(96)

一、原子散射因子(96)	二、结构因子(97)	三、结构因子的计算(100)
四、倍数因子(103)	五、偏振因子和洛仑兹因子(104)	六、衍射强度公式(105)
第五节 倒易点阵		(106)
一、布拉格方程的另一种表示方法(106)	二、点阵与倒易点阵(106)	
三、倒易点阵的向量推导(109)	四、倒易点阵和点阵的关系(111)	
第六节 倒易点阵和 X 光衍射		(112)
一、爱瓦尔德反射球(112)	二、倒易点阵中的结构因子(114)	
第五章 X 光粉末衍射法		(116)
第一节 立方晶系粉末相		(116)
一、粉末衍射原理(116)	二、立方晶系粉末相的指标化(118)	
三、CdTe 的结构分析(120)	四、KMgF ₃ 的结构分析(120)	
五、Fe ₄ N 中氮的价态研究(122)		
第二节 四方晶系粉末相		(125)
一、数学解析法指标化(125)	二、尿素晶体粉末相的指标化(125)	
三、尿素分子结构的测定(126)	四、TaSr ₂ (Nd _{1.5} Ce _{0.5})Cu ₂ O _y 粉末相的指标化和结构测定(131)	
第三节 六方晶系粉末相		(134)
第四节 X 光粉末衍射法在相和体系研究中的应用		(137)
一、格子变化对粉末线的影响(137)	二、铜金体系(138)	
三、相图的绘制(141)	四、不定比化合物(145)	
第五节 晶粒大小的测定		(146)
一、积分强度(146)	二、粉末线的半峰宽和颗粒度(146)	三、应用实例(149)
第六节 物相鉴定及应用		(151)
一、物相鉴定原理(151)	二、应用实例(153)	
第六章 晶体结构分析		(157)
第一节 劳埃照相		(157)
一、原理(157)	二、弗里德尔对称性(158)	三、应用(159)
第二节 转动照相和魏森堡照相		(160)

一、转动照相原理(160)	二、转动照相的缺点(163)	三、魏森堡照相原理(163)	四、应用(165)
第三节 旋进照相	(165)		
一、转动照相的倒易点阵解释(165)	二、倒易点阵照相法——旋进照相法(167)		
第四节 晶体中电子云密度的空间分布	(169)		
一、晶体中电子云密度的分布(169)	二、电子云密度投影图(170)		
第五节 重原子法	(171)		
一、重原子法原理(171)	二、重原子位置的确定(174)		
三、测定实例:肽花腈铂($\text{PtO}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$)结构分析(174)			
第六节 电子衍射和中子衍射	(175)		
一、电子衍射(175)	二、中子衍射(179)	三、中子衍射的用途(180)	
第七章 结晶化学概论	(183)		
第一节 等径球的密堆积	(183)		
一、球的六方 A_3 和立方 A_1 最紧密堆积(184)	二、空间利用率(186)	三、多层堆积(187)	四、原子半径(189)
第二节 不等径球的密堆积	(189)		
一、最紧密堆积中的空隙类型(189)	二、离子晶体的堆积(191)		
三、离子半径比对结构的影响(191)	四、离子半径的求解(193)		
第三节 分子的堆积	(198)		
一、格里姆·索末菲法则和非金属、分子的堆积(198)	二、有机分子的堆积(199)		
第四节 密堆积理论和空间群理论	(202)		
一、球最紧密堆积的空间群(202)	二、分子堆积的空间群(205)		
三、晶体在 219 种空间群中的分布(206)	四、空间群理论和密堆积理论(207)		
第五节 晶体结构研究的重要性	(208)		
一、同质多象及其分类(208)	二、类质同象(211)	三、固溶体(212)	四、反常固溶体(213)
五、晶体的连生和外延(214)			
第八章 离子键和共价键	(218)		

第一节 离子键·····	(218)
一、离子键(218) 二、晶格能(218) 三、玻恩-卡伯循环(221)	
四、晶格能的应用(222) 五、配位数对晶体中离子半径的影响(224)	
第二节 共价键·····	(224)
一、共价键(224) 二、共价半径(225) 三、杂化轨道理论(226)	
第三节 结晶化学定律·····	(228)
一、结晶化学定律(228) 二、离子大小与晶体结构(229)	
三、离子的极化(230) 四、极化对晶体结构的影响(232)	
第四节 鲍林规则·····	(234)
一、描述晶体结构的三种方法(234) 二、鲍林规则(235)	
第五节 离子键与共价键的相互过渡·····	(239)
一、电负性与晶体中的化学键(239) 二、化学键中离子键和共价键成分(241)	
三、离子键和共价键的相互过渡(242)	
第九章 四面体配位的结晶化学·····	(247)
第一节 孤立基团的稳定性·····	(247)
一、离子的屏蔽效应(247) 二、络离子的稳定性(249)	
第二节 SO_3 和 P_2O_5 的晶体结构 ·····	(249)
一、 SO_3 的结构和物性(249) 二、 P_2O_5 的结构和物性(250)	
第三节 硅酸盐·····	(251)
一、硅酸盐的结构特征(251) 二、硅酸盐的分类(252) 三、硅酸盐的结晶化学(257)	
第四节 分子筛·····	(259)
一、分子筛的结构特征(259) 二、A 型分子筛的结构(261)	
第五节 ZnS 的结构 ·····	(263)
一、 ZnS 的两种结构(263) 二、不定比性和无序结构(264)	
三、衍生结构(有序超结构)(264) 四、半导体的结晶化学(265)	
第十章 八面体配位的结晶化学·····	(268)
第一节 钙钛矿型结构·····	(268)
一、钙钛矿(CaTiO_3)型结构(268) 二、压电晶体、热电晶体和铁电晶体(271)	
三、钙钛矿型复合氧化物的超导电性(273)	

第二节 ReO_3 和相关结构	(275)
一、 ReO_3 结构(275) 二、钨青铜(A_xWO_3)结构及其超导电性(276)	
三、切变化合物(278)	
第三节 CdI_2 型和 CdCl_2 型结构	(280)
一、 CdI_2 和 CdCl_2 结构(280) 二、多层堆积和超结构(281)	
第四节 金红石和有关结构	(281)
一、金红石结构(281) 二、双金红石链结构(283)	
第五节 NaCl 型结构	(285)
一、 NaCl 结构(285) 二、晶格能对晶体结构的影响(287)	
三、不定比性和超结构(288)	
第六节 NiAs 型结构	(290)
一、 NiAs 结构(290) 二、不定比性和超结构(292)	
第七节 刚玉和有关结构	(292)
一、刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)结构(292) 二、 LiNbO_3 和 FeTiO_3 的结构(292)	
第八节 同多酸和杂多酸	(295)
一、同多酸阴离子的稳定性(295) 二、杂多酸阴离子(296)	
第十一章 其他配位多面体的结晶化学	(299)
第一节 三、四、五配位结构	(299)
一、三配位(299) 二、四配位(299) 三、五配位(300)	
第二节 三方柱配位—— MoS_2 型结构	(301)
一、 MoS_2 结构(301) 二、二硫化合物的结构(302) 三、 MS_2 及其夹层化合物的超导电性(303)	
第三节 七配位结构	(303)
一、七配位结构(303) 二、 ZrO_2 的相变(304)	
第四节 八配位结构	(304)
一、 CaF_2 结构(304) 二、 CsCl 结构(306) 三、 UO_2F_2 结构(307)	
四、 PbClF 结构(308)	
第五节 九配位结构	(309)
第六节 固体离子导体	(310)
一、固体离子导体(310) 二、 $\alpha\text{-AgI}$ 的结构和性能(310)	

三、用 Y_2O_3 稳定的立方 ZrO_2 (313)

第十二章 复杂结构的结晶化学..... (314)

第一节 硼酸盐..... (314)

一、硼酸盐的分类(314) 二、硼酸盐的非线性光学性质(316)

第二节 晶体场理论..... (318)

一、八面体配位(319) 二、四面体配位(321) 三、过渡金属离子的有效半径(321)

第三节 AB_2O_4 型结构 (323)

一、尖晶石(323) 二、反尖晶石(325) 三、决定尖晶石结构的因素(325) 四、金绿宝石(BeAl_2O_4)的结构(325)五、 AB_2O_4 (A_2BO_4)型结构的结晶化学(326) 六、 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 体系的结构(328)

第四节 晶体场对尖晶石结构和性能的影响..... (329)

一、晶体场稳定能和尖晶石结构(329) 二、姜·泰勒效应(331) 三、无序相和不定比性(333) 四、铁的氧化物(334)

第五节 石榴石的结构..... (335)

一、石榴石的结构(335) 二、钇铝石榴石(335) 三、钇铁石榴石(337)

第十三章 范德瓦尔斯键和氢键..... (338)

第一节 范德瓦尔斯键..... (338)

一、范德瓦尔斯键(338) 二、范德瓦尔斯半径(340) 三、极性范德瓦尔斯键(340) 四、夹层化合物(343)

第二节 氢键..... (344)

一、氢键(344) 二、冰的变体(345) 三、重要的氢氧化物的结构(347) 四、 $\text{KH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO})_2$ 晶体中的对称氢键(348) 五、氢键铁电体(350)

第三节 晶体结构中的水..... (351)

一、配位水和结构水($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)结构(351) 二、 $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构(352) 三、 $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构(353)

第四节 包合物..... (353)

一、管道状包合物(353) 二、笼形包合物(354)

第十四章 金属的结晶化学	(357)
第一节 能带理论	(357)
一、倒易点阵和衍射条件(357) 二、布里渊区(358) 三、能带理论(360) 四、金属、半金属、半导体和绝缘体(361)	
第二节 金属键	(362)
一、金属键(362) 二、金属氢(364) 三、TiC 中的化学键(364) 四、金属与半导体、绝缘体的相互转变(365)	
第三节 单质的结构	(365)
一、金属元素的结构(365) 二、非金属元素的结构(368)	
第四节 金属固溶体	(369)
一、置换固溶体(369) 二、有序固溶体——超格子相(372) 三、缺位固溶体(374)	
第五节 中间相	(375)
一、电子相(375) 二、拉维斯相(377) 三、化合物相(379)	
第六节 间隙固溶体	(380)
一、间隙固溶体(380) 二、铁和钢(381) 三、马氏相变(384) 四、储氢材料(385)	
第十五章 超导氧化物的结晶化学	(387)
第一节 K_2NiF_4 结构及相关的超导氧化物	(387)
第二节 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 及相关的超导氧化物	(391)
第三节 Bi 系超导氧化物	(396)
第四节 Tl 系超导氧化物	(397)
第五节 Pb 系超导氧化物	(399)
第六节 Hg 系超导氧化物	(401)
第七节 其它结构类型的超导氧化物	(402)
习题	(404)
化合物索引	(424)
名词索引	(440)
参考文献	(445)

第一章 晶体及其本质

第一节 晶 体

一、晶体概念的发展

自然界中一些现象的节奏是那么的鲜明,春夏秋冬,月缺月圆,日出日落。自然界中一些事物的外形又是如此的对称:飞着的蝴蝶、开着的花朵、具有天然多面体外形的矿物,如石英(图 1-1)。

古代人错误地认为透明的石英晶体是由过冷的冰形成的,他们称石英为“Krystallos”。这个名词的希腊文原意

是“洁净的冰”。英文 crystal(晶体)也起源于这个词。在中世纪,人们研究了许多矿物晶体后形成一个初步的概念:晶体是具有多面体外形的固体。

在科学发展的过程中,随着人们对晶体结构的理解,晶体的概念得到不断深化和完善。如果把氯化钠晶体打碎,能形成无数立方体外形的小晶体,1812 年浩羽(R.J.Haüy)提出:这个过程一直能进行下去,直到一立方体的氯化钠“分子”。所以他认为晶体是由具有多面体外形的“分子”构成的(图 1-2)。这个理论遇到的严

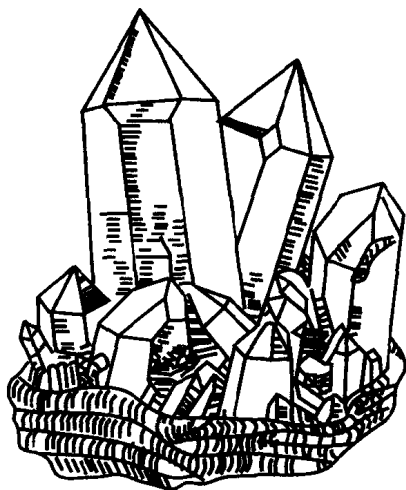


图 1-1 石英晶体

重困难是,有的晶体,如萤石,解理面为正八面体,而仅用正八面体不能堆砌晶体。况且有些晶体的解理面并不明显。还有,他把最小的平行六面体单位称为组成晶体的分子,这显然也是错误的。

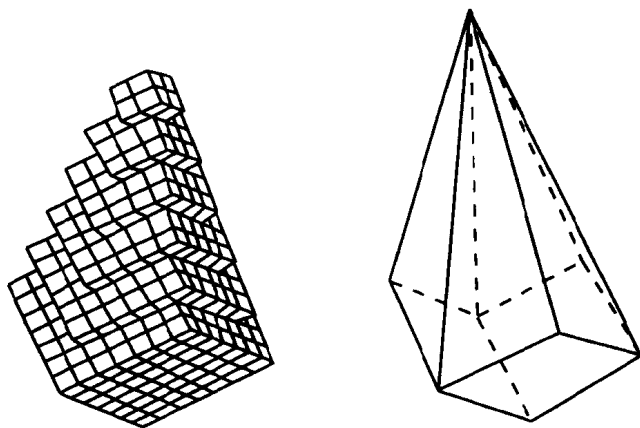


图 1-2 浩羽提出的晶体结构示意图

早在浩羽之前,1690 年惠更斯就提出:晶体中质点的有序排列导致晶体具有某种多面体外形(图 1-3)。在浩羽理论遭到否定以后,惠更斯的理论便在布拉威(A.Bravais)等人的努力下发展成晶体的点阵结构理论。

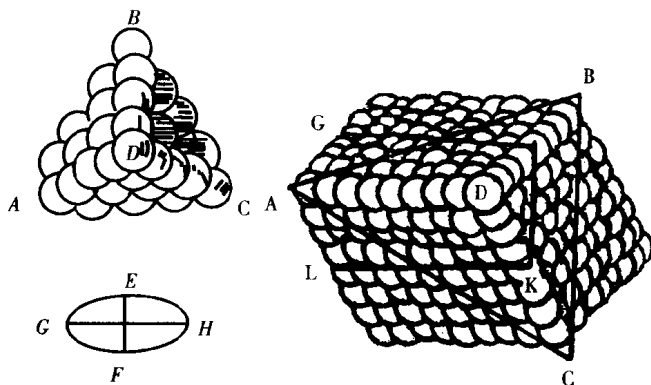


图 1-3 惠更斯对方解石晶体结构的臆测

基于晶体的各向异性和均匀性提出的点阵理论成功地经受了实践的考验,现在,我们能在电子显微镜下看到点阵结构。1912年劳埃开创了X光结晶学,它的发展一方面证明晶体是由构成晶体的质点(原子,离子,分子)在空间三维有序排列而成的结构——点阵结构;另一方面表明,这样定义下的晶体在自然界是普遍存在的。在自然界中,具有天然多面体外形的晶体是少数的。有些东西从外表看似不是晶体,但实际上也是晶体。矿石,沙子,水泥,钢铁,洗衣粉,化学肥料直到骨骼和牙齿无一不是由晶体构成。不过,这里不是较大的有多面体外形的晶体,而是由无数微小的晶体颗粒取向随机地结合在一起而成的多晶体。

二、同质多象

图 1-4 是椭圆形分子各种堆积方式的示意图。从图中可以看出,同样的分子(原子)可以以不同的方式堆积成不同的晶体(同一物质的液体、气体却只有一种)。这种现象叫做同质多象。下面举两个例子来说明。

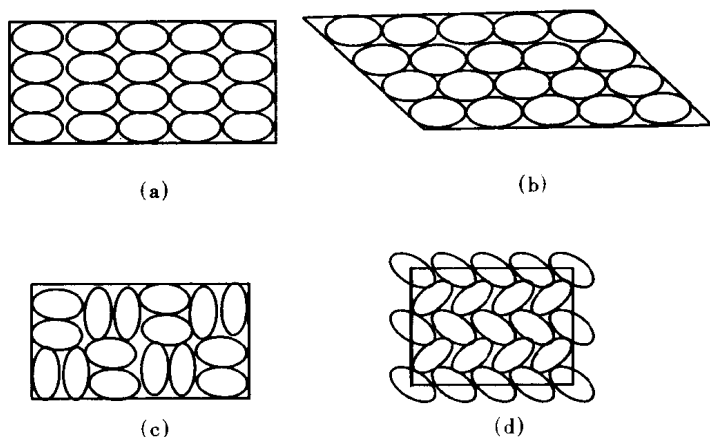


图 1-4 椭圆形分子的各种堆积方式

图 1-5 中,(a)是金刚石的结构,(b)是石墨的结构。从化学分

析知道,金刚石和石墨都由碳原子构成。这样,二者性质上的极大差别只能从碳原子排列(即晶体结构)的不同来解释。

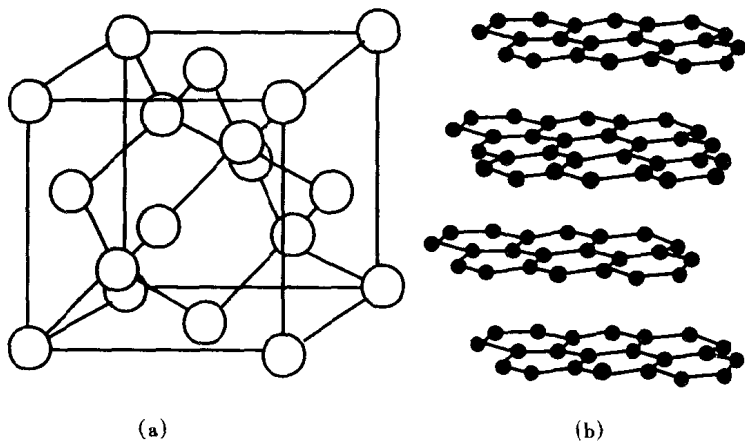


图 1-5 碳元素的两种结构
(a)金刚石结构 (b)石墨结构

在力学性质上,金刚石非常硬,作为莫氏硬度的标准,它的硬度定为 10,而其它任何天然物质的硬度都不到 10。在日常生活中用它来划玻璃,在地质部门用它来做钻头等等。而石墨非常软,可用来做铅笔和润滑剂。在光学性质上,金刚石无色透明,在阳光下闪闪发亮,对光的折射率高,人们用它来作贵重的装饰品;而石墨是黑色、不透明的,具有金属光泽。在电学性质上,金刚石不导电,为绝缘体。而石墨导电性能良好,在电解时经常用来做电极。在化学性质上,金刚石加热到 750°C 左右可以在空气中燃烧,而石墨是高温耐火材料。生长激光单晶 YAG 时,单晶的熔点为 1960°C ,对坩埚加热用的就是石墨加热器。

从同质多象可以得到这样一个结论:在研究晶体性质时,确定化学成分仅仅是第一步;只有进一步确定其结构才能深入探讨问题。因为对于晶体,化学成分必须通过结构方能决定性质。这也是我们学习结晶化学的目的。