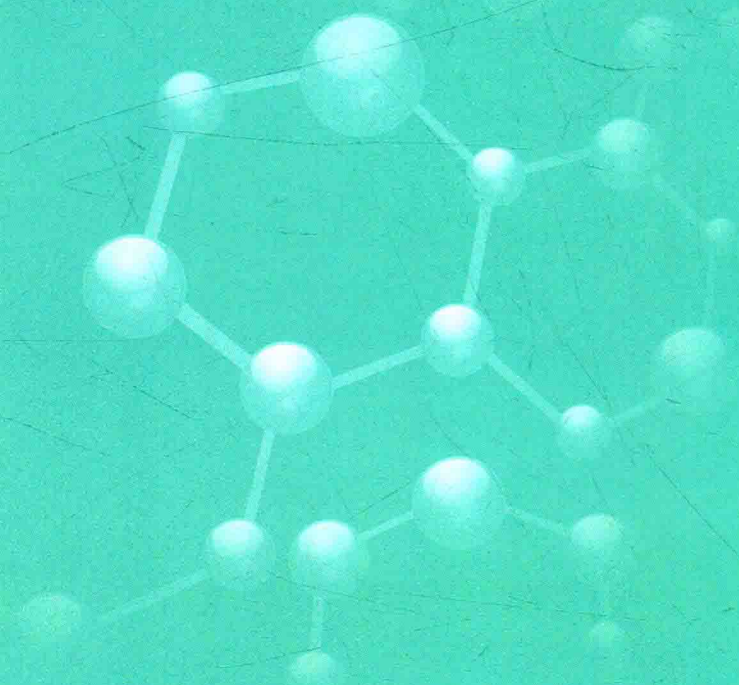
结晶学教程

（第3版）

李国昌 王萍 编著



国防工业出版社
National Defense Industry Press

结晶学教程

（第3版）

李国昌　王萍　编著



国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书共分为10章，主要内容包括晶体的宏观对称；晶体定向与结晶符号；单形和聚形；实际晶体的形态和规则连生；晶体的面角恒等及投影；晶体生长的基本规律；晶体结构的几何理论；晶体化学基础；晶体结构。针对材料科学与工程专业、无机非材料工程专业、金属材料专业及宝石学专业的特点，本书以几何结晶学和晶体化学的内容为主，晶体结构的几何理论、晶体生长学部分侧重于基本概念和基本理论的介绍。最后介绍了常见典型晶体结构。书后附有实验指导，供教学和学习参考。

本书可以作为高等院校材料科学与工程、无机非金属材料工程、金属材料、宝石学等学科专业的教材，也可以作为相关专业研究人员和教学工作者的参考用书。

图书在版编目 CIP 数据

结晶学教程 / 李国昌，王萍编著. —3 版. —北京：国防工业出版社, 2019.9

ISBN 978-7-118-11729-5

Ⅰ. ①结… Ⅱ. ①李… ②王… Ⅲ. ①晶体学－高等学校－教材 Ⅳ. ①O7

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2019）第 168261 号

※

国防工业出版社出版发行

（北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048）

涿州宏轩印刷服务有限公司

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 15½ 字数 355 千字

2019 年 9 月第 3 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 40.00 元

（本书如有印装错误，我社负责调换）

国防书店：（010）88540777 发行邮购：（010）88540776

发行传真：（010）88540755 发行业务：（010）88540717

第 1 版 前 言

结晶学是研究晶体的一门经典自然科学。它主要研究晶体的生长、形貌、内部结构、化学成分、物理性质及它们之间的相互关系等。历史上，结晶学曾经只是矿物学的一个分支，是随着对天然矿物的研究而发展起来的。随着科学技术的发展和人类知识水平的提高，人们发现晶体的分布领域越来越广，已经大大超出了矿物学的范畴。目前，结晶学与固体物理学、化学、无机非金属材料科学、金属材料、复合材料科学密切相关，是多种应用科学的理论基础。因此，结晶学便脱离了矿物学而成为一门独立的学科。

之前，本书作为无机非金属材料工程专业、材料科学与工程专业结晶学课程的校内讲义已连续使用四届，经过几年的教学实践，编者对讲义进行了数次的修改、补充和完善，最后定稿成书。全书共分为 10 章，主要内容包括晶体的形成；晶体的宏观对称；晶体定向与结晶符号；单形和聚形；实际晶体的形态和规则连生；晶体的面角恒等及投影；晶体生长的基本规律；晶体结构的几何理论；晶体化学基础；晶体结构。针对材料科学与工程专业、无机非金属材料工程专业、矿物材料专业及宝石学专业的特点，本书以几何结晶学和晶体化学的内容为主，晶体结构的几何理论、晶体生长学部分侧重于基本概念和基本理论的介绍。最后介绍了常见典型晶体结构。本书可以作为材料科学与工程、无机非金属材料工程、矿物材料学、宝石学等学科专业的教材，也可以作为相关专业研究人员和教学工作者的参考用书。

济南大学侯文萍教授对书稿进行了细致的审阅，提出了许多宝贵的意见和建议。

本书的编写和出版，得到了山东理工大学教材出版基金、山东省试点专业材料科学与工程专业教改项目的资助；山东理工大学教务处、山东理工大学材料科学与工程学院给予了大力支持，在此表示衷心的感谢！

编者

2006 年 6 月

第 2 版 前 言

本书于 2006 年 6 月出版，2007 年进行了修改，订正了部分错误，并于 2008、2010、2011、2013 年多次印刷。在第一版使用的八年多时间里，结晶学的教学及科研有了新的发展，对结晶学教材建设提出了新的要求；同时在教材的使用过程中发现了一些问题和不足，需进一步修改和完善，因此教材的再版势在必行。

本版教材在体系上与第 1 版相比未做大的变动，但对章节进行了删减和调整；增加了部分内容，对部分插图进行了修改和补充。调整的主要内容如下：

将第 1 版绪论和第一章进行了合并，增加了准晶的概念，补充了结晶学发展历史；增加了晶体的人工合成方法、补充了部分插图；添加了 230 种空间群表；重点对第三章~第十章的插图进行了修改和补充，使其更好地说明文字内容；对《结晶学实验指导书》进行系统修改，使其针对性、实用性更强。

本书的再版，得益于山东省高等教育名校建设工程的实施，得到了山东理工大学教务处、山东理工大学材料学院的支持，在此表示感谢！

编者

2014 年 5 月

第 3 版 前 言

结晶学是研究晶体的一门经典自然科学。它主要研究晶体的生长、形貌、内部结构、化学成分、物理性质及它们之间的相互关系等。历史上，结晶学曾经只是矿物学的一个分支，是随着对天然矿物的研究而发展起来的。随着科学技术的发展和人类知识水平的提高，人们发现晶体的分布领域越来越广，已经大大超出了矿物学的范畴。目前，结晶学与固体物理学、化学、无机非金属材料科学、金属材料学、复合材料科学密切相关，是多种应用科学的理论基础。因此，结晶学便脱离了矿物学而成为一门独立的学科。

全书共分为 10 章，主要内容包括晶体的形成；晶体的宏观对称；晶体定向与结晶符号；单形和聚形；实际晶体的形态和规则连生；晶体的面角恒等及投影；晶体生长的基本规律；晶体结构的几何理论；晶体化学基础；晶体结构。针对材料科学与工程专业、无机非金属材料工程专业、金属材料专业及宝石学专业的特点，本书以几何结晶学和晶体化学的内容为主，晶体结构的几何理论、晶体生长学部分侧重于基本概念和基本理论的介绍。最后介绍了常见典型晶体结构。为加深对书中内容的理解和掌握，书后附有实验指导，供教学和学习参考。

本书可以作为材料科学与工程、无机非金属材料工程、金属材料、宝石学等学科专业的教材，也可以作为相关专业研究人员和教学工作者的参考用书。

本书的出版，得到了山东理工大学教务处、山东理工大学材料学院的支持以及淄博市校城融合发展计划（2017ZBXC193）的资助，在此表示感谢。

目　录

第一章　绪论……1
　第一节　晶体的概念和空间格子规律……1
　第二节　晶体的基本性质……4
　第三节　非晶质体的概念……7
　第四节　准晶体的概念……8
　第五节　结晶学的研究内容及发展历史……8
第二章　晶体生长的基本规律……18
　第一节　晶体的形成方式……18
　第二节　晶核的形成……20
　第三节　晶体的生长……22
　第四节　晶面的发育……26
　第五节　影响晶体生长的外部因素……27
　第六节　晶体的溶解与再生……29
　第七节　晶体的人工合成方法……30
第三章　晶体的面角恒等及投影……37
　第一节　面角恒等定律……37
　第二节　晶体的测量……38
　第三节　晶体的球面投影及坐标……39
　第四节　极射赤道平面投影……42
　第五节　吴氏网……45
第四章　晶体的宏观对称……51
　第一节　对称的概念和晶体对称的特点……51
　第二节　晶体的宏观对称要素……52
　第三节　对称要素的组合定理和对称型……59
　第四节　晶体的对称分类……64
第五章　单形和聚形……67
　第一节　单形的概念和单形符号……67
　第二节　146 种结晶单形的导出……70
　第三节　47 种几何单形……76
　第四节　单形的类型……82
　第五节　聚形……85
第六章　晶体定向和结晶符号……88
　第一节　结晶轴和晶体几何常数……88

第二节　各晶系结晶轴的选择及其晶体几何常数特点……90
第三节　晶面符号……94
第四节　晶棱符号和晶带符号……99
第五节　对称型符号……102
第七章　实际晶体的形态和规则连生……105
第一节　实际晶体的形态……105
第二节　晶面花纹……107
第三节　晶体的规则连生……109
第八章　晶体结构的几何理论……115
第一节　14种空间格子……115
第二节　晶胞……121
第三节　空间格子中点的坐标、行列及面网符号……122
第四节　晶体内部结构的对称要素……123
第五节　空间群……130
第六节　等效点系……133
第七节　晶格缺陷……137
第九章　晶体化学基础……143
第一节　离子类型……143
第二节　原子半径和离子半径……144
第三节　离子极化……148
第四节　紧密堆积原理……149
第五节　配位数与配位多面体……152
第六节　化学键与晶格类型……154
第七节　晶体场理论……158
第八节　类质同像……166
第九节　型变（晶变）……169
第十节　同质多像……170
第十一节　多型……172
第十二节　晶体结构的有序和无序……173
第十章　晶体结构……176
第一节　元素单质的晶体结构……176
第二节　无机化合物的晶体结构……179
第三节　硅酸盐的晶体结构……189
参考文献……202
结晶学实验指导……203
实验一　晶体的形成……204
实验二　晶体的极射赤道平面投影……207
实验三　晶体的宏观对称（1）……210
实验四　晶体的宏观对称（2）……213

实验五　单形……215
实验六　聚形分析……218
实验七　等轴晶系晶体定向、单形符号及对称型国际符号……220
实验八　四方晶系晶体定向、单形符号及对称型国际符号……223
实验九　三方、六方晶系的晶体定向、单形符号及对称型国际符号……226
实验十　低级晶族的晶体定向、单形符号及对称型国际符号……230
实验十一　实际晶体的形态……233
实验十二　晶体内部结构的对称要素及空间群……235
实验十三　晶体结构分析……237

第一章　绪　论

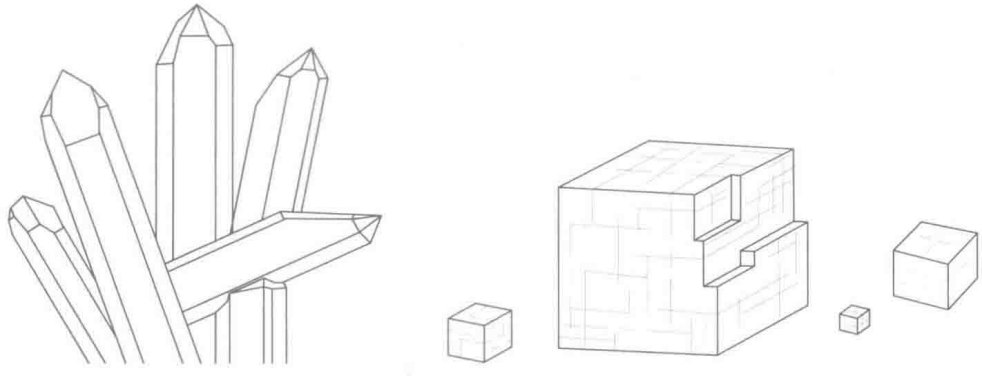
第一节　晶体的概念和空间格子规律

一、晶体的概念

晶体（crystal）一词源于希腊语“*κρνσταλλοσ*”，意为“洁净的冰”，直到17世纪人们还深信透明的石英以及水晶就是“永久冻结的水”；晶体的拉丁文为“*crystallus*”，原指具有几何多面体形状的宝石，17世纪转化为“crystal”，含义则扩展到具有规则形态的盐类。

人类对晶体的认识经历了漫长的发展过程。最初，人们在岩石洞穴及裂隙里发现有些矿物，其表面被若干天然形成的平面——晶面所包围，呈现某种特定形态的几何多面体，如石英呈带尖顶的六方柱、内陆盐湖中的石盐常呈立方体等（图1-1）。人们在研究了许多天然矿物以后，形成了一个早期的关于晶体的概念：**晶体是天然形成的具有几何多面体外形的固体**。显然，这个概念是表象的和不完善的。

在科学发展的过程中，随着人们对晶体结构认识的不断深入，晶体的概念也得以不断深化和完善。开始人们发现，如果把一个大的石盐晶体打碎，能够形成无数立方体外形的小晶体（图1-1（b））。基于这种现象，于是，阿羽依（R. J. Haüy）在1784年就曾经指出：这个过程能一直进行下去，直到一立方体形态的晶体“分子”。推而广之，他认为，所有晶体都是由具有几何多面体外形的“分子”构成的。这个理论遇到的严重困难是：有的晶体，如萤石，解理块为八面体，而仅用八面体是不能堆砌晶体的。况且，许多晶体的解理并不发育。另外，他把最小的平行六面体说成是“分子”，这显然也是错误的。



（a）　　（b）

图1-1　具有几何多面体外形的天然晶体

（a）石英晶体；（b）石盐晶体及解理块。

早在阿羽依之前的1690年，惠更斯（C. Huygens）就提出：晶体中质点的有序排列导致晶体具有一定的多面体外形。当时，这一观点并未被重视和接受。在阿羽依的理论遭到否定之后，惠更斯的理论就在布拉维（A. Bravais）等人的努力下发展成为晶体结构的点阵理论。

基于晶体的各向异性和均一性提出的点阵理论，成功地通过了实践的考验。1912年，劳厄（M.V. Laue）开创了X射线结晶学，它的发展一方面证明了晶体的点阵结构，即晶体内部具有格子构造；另一方面表明，这样定义下的晶体在自然界是普遍存在的。现在，我们甚至可以用高分辨率电子显微镜直接观察到点阵结构。

这样，我们就可以给晶体下一个比较科学的定义：**晶体是内部质点在三维空间周期性重复排列的固体，即晶体是具有格子构造的固体。**

在自然界及日常生活中，具有规则几何多面体外形的晶体是少数的。有些东西从外表看来似乎不是晶体，但实际也是晶体，如陶瓷、水泥、钢铁、洗衣粉、药片和化学肥料等，无一不是由无数微小晶体组成的多晶体。

二、晶体的空间格子规律

1. 空间格子的概念

空间格子是表示晶体内部结构中质点重复规律的立体几何图形。

人类利用X射线测出的第一个晶体结构是氯化钠的结构。现以氯化钠为例，说明空间格子的构成。氯化钠的结构如图1-2所示。

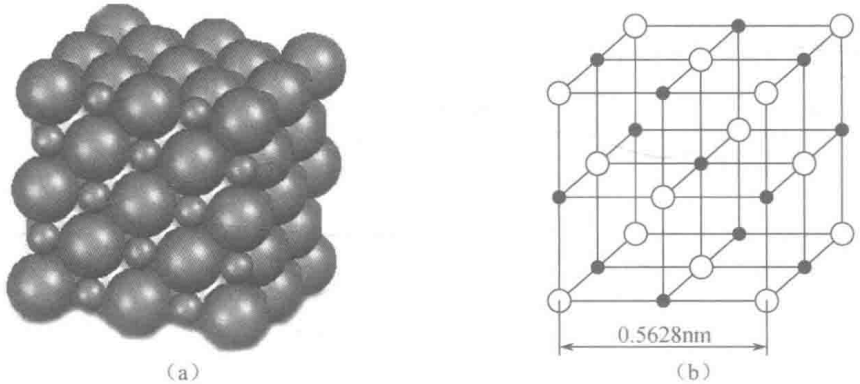


图1-2　氯化钠结构

（a）NaCl离子堆积；（b）晶胞。

大球—Cl^-；小球—Na^+。

由图1-2可以看出，沿立方体任何一条棱的方向，氯离子和钠离子均是作等距相间排列，每隔0.5628nm重复一次；沿立方体对角线方向，两种离子各自以0.3988nm的间距等距排列；在立方体的其它方向，两种离子的排列亦是规则的，只是排列方式与重复规律不同。为了进一步揭示这种规律，我们可以对结构进行抽象：首先，在结构中任选一几何点，这个点可以在氯离子或者钠离子的中心，或在它们中间的任意一点，然后，以此点为基准，在整个结构中把所有相同的点全部找出来，由此得出的每一个点，都应该是结构中占据相同位置、且周围具有相同环境的等同点，称为相当点。

相当点的条件：

（1）如果原始点选在质点中心，则质点种类要相同。

（2）相当点周围的环境、方位要相同，即相当点周围相同方向上要有相同的质点。

图 1-3（a）表示氯化钠结构中 Cl^- 和 Na^+ 在平面上的分布。若原始点选在 Cl^- 的中心，相当点的分布如图 1-3（b）所示；选在 Na^+ 的中心或其它任何部位，相当点的分布也相同。所以相当点的分布能够反映晶体结构中所有质点的重复规律。

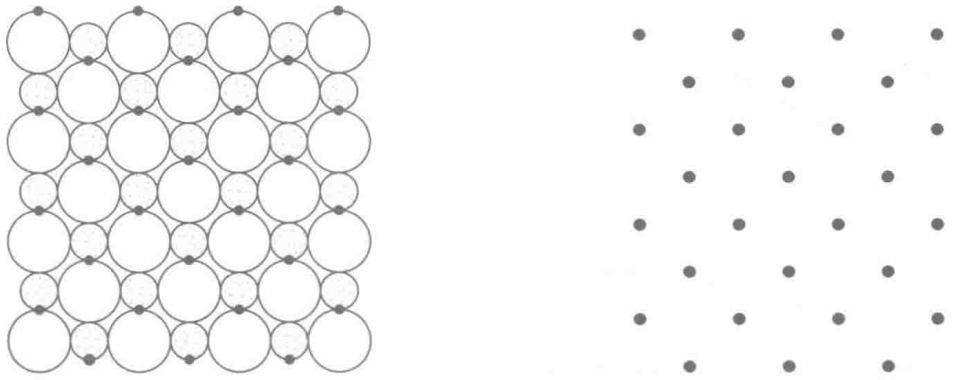


图1-3　氯化钠结构中Cl^-和Na^+在平面上的分布

（a）氯化钠结构中相当点的分布；（b）由此导出的点阵。

大球—Cl^-；小球—Na^+；黑点—相当点。

相当点在平面内的分布，就构成了晶体结构的平面点阵，用直线连接相当点，就构成平面格子；相当点在三维空间也规则排列，形成空间点阵，用直线连接三维空间的相当点，就构成空间格子。

为了研究晶体内部质点的重复规律而不受晶体自身大小的影响，我们设想相当点是在三维空间无限重复排列的，即空间格子是无限图形。

2. 空间格子要素

（1）结点（阵点）：空间格子中的点，它代表晶体结构中的相当点。在实际晶体中，结点的位置可以为同种质点所占据，但就结点本身而言，它并不表示任何质点，只具有几何意义，为几何点。

（2）行列（直线点阵）：分布在同一直线上的结点构成行列。显然，由任意两结点就决定一个行列。行列中相邻两个结点间的距离为该行列上的结点间距。同一行列的结点间距相同；相互平行的行列，结点间距相同；不同方向的行列，结点间距一般不同（图 1-4）。

（3）面网（平面点阵）：结点在平面上的分布即构成面网。显然，任意两相交的行列即可构成一个面网（图 1-5）。

面网上单位面积的结点数为面网密度。相互平行的面网，面网密度相同；互不平行的面网，面网密度一般不同。

（4）单位平行六面体（空间点阵）：从三维空间来看，空间格子可以划分出一个最小的重复单位，称为单位平行六面体，它由6个两两平行且相等的面构成，其大小和形状

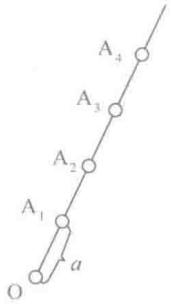


图1-4　空间格子的行列

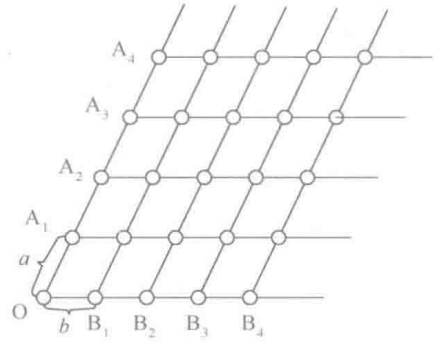


图1-5　空间格子的面网

由3条交棱的长度和夹角决定（图1-6）。整个空间格子可以看成是由无数个单位平行六面体在三维空间无间隙地叠置堆垛而成（图1-7）。

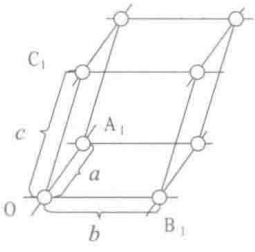


图1-6　单位平行六面体

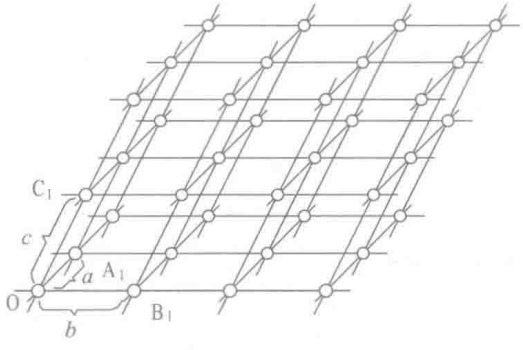


图1-7　空间格子

第二节　晶体的基本性质

晶体和其它所有物体一样，它们的各项性质都取决于其本身的化学组成和内部结构。从上一节我们已经知道，晶体是具有格子构造的固体，一切晶体的内部结构都遵循晶体的空间格子规律，这决定了一切晶体所共有的基本性质。

一、自限性（自范性）

晶体在合适的条件下，能自发地长成规则几何多面体外形的性质，称为晶体的自限性。在下一章我们会了解到，晶面是格子构造中的最外层面网，晶棱是最外层面网相交的公共行列（图 1-8）。既然一切晶体都具有格子构造，它们一定能够自发地形成规则几何多面体外形。

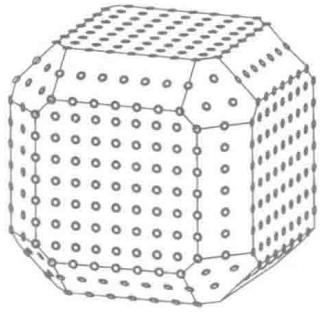


图1-8　晶面、晶棱、角顶与面网、行列、结点的关系示意图

合适条件主要指晶体生长的足够空间。

有些晶体并不具有规则几何多面体外形，这是

由于晶体生长时受到了空间限制。实际上，如果让不具有规则外形的晶体继续不受限制地自由生长，它们依然可以自发地长成规则几何多面体外形。所以，从本质上讲，晶体的自限性并不存在任何例外。

下面的实验也显示了晶体的这一性质：将明矾石晶体磨成圆球，用细线把它挂在明矾石的饱和溶液里，数小时后，圆球上出现了一些规则排布的小晶面，它们逐渐扩大并汇合，最后覆盖整个晶体而形成多面体外形（图 1-9）。

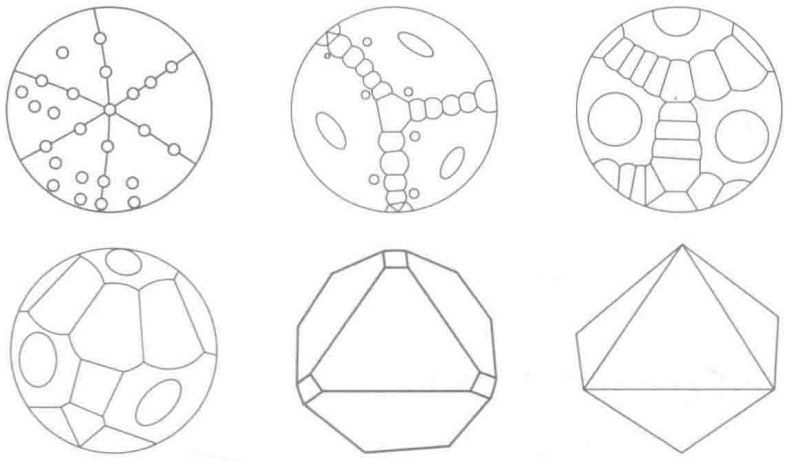


图1-9　晶体的自限性

二、各向异性

晶体的几何度量和物理性质常随方向不同而表现出量的差异，这种性质称为各向异性。当然，在晶体以对称性联系起来的方向上，其几何度量和物理性质是相同的。

晶体的各向异性是由晶体内部质点的有序排列决定的。在晶体结构的不同方向上，质点的排列方式不同（图 1-10），物理性质一定存在差异。图 1-11 示出氯化钠晶体在 a 方向、$b+c$ 方向和 $a+b+c$ 方向上抗拉强度的区别，3 个方向的抗拉强度比为 1:2:4。

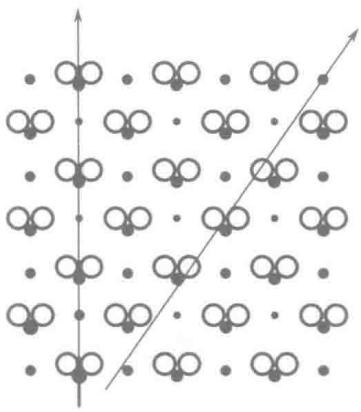


图1-10　晶体的各向异性

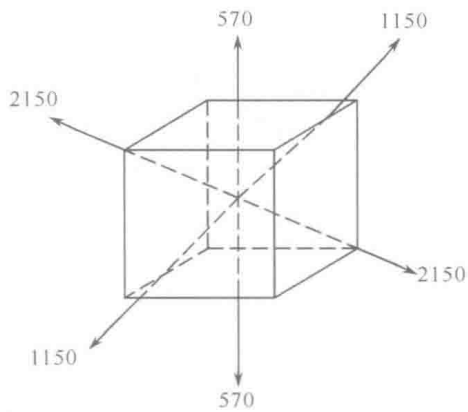


图1-11　氯化钠晶体的抗拉强度（单位：g/mm^2）

关于晶体的各向异性，我们还可以做一个实验：在霞石的底面和柱面上涂上一层石蜡，在酒精灯上将两根铁针烧热，分别把针尖靠近底面和柱面，底面上的石蜡化成圆形，

柱面上化成椭圆形，如图 1-12（a）所示；而在石盐晶体的每一个正方形面上，石蜡均化成圆形，如图 1-12（b）所示。这表明霞石底面上的热传导是各向同性的，而柱面上的热传导是各向异性的；石盐立方体的每一个晶面上的热传导都是各向同性的。

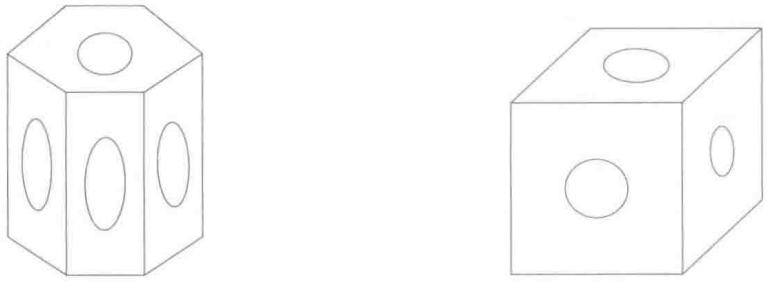


图1-12　晶体的热传导性

（a）霞石；（b）石盐。

三、均一性

同一晶体的任何部位的物理性质和化学组成均相同，这一性质称为晶体的均一性。例如，把石盐分成许多小块，每一小块都具有相同的性质（颜色、密度、味道），因为每一小块均具有完全相同的结构及化学组成。

均一性和各向异性在同一晶体上的表现，可以以电导率为例进行说明。在晶体上按不同方向测量，电导率除靠对称性联系起来的方向外都是不同的，这就是晶体的各向异性；而在晶体上的各个部位按相同方向测量的电导率都相同，这就是晶体的均一性。即晶体的各向异性均一地在晶体的每一点上表现出来。

四、对称性

所有的晶体都是对称的。晶体的对称不但表现在外形上，其内部构造也是对称的。晶体的对称性是晶体的重要性质，这将在后面的章节里专门讨论。

五、稳定性

晶体的稳定性是指在相同的热力学条件下，晶体与同种成分的非晶质体、液体和气体相比，以晶体最为稳定。非晶质体随时间推移可以自发地转变为晶体，而晶体决不会自发地转变为非晶体，就表明了晶体的稳定性。

晶体的稳定性是晶体具有最小内能的结果。晶体的格子构造，是质点间的引力和斥力达到平衡的结果，在这种平衡状态下，无论质点间的距离是增加还是减小，都将导致势能的增加。非晶质体、液体和气体的内部质点间的距离都不等于平衡距离，其势能较大，稳定性较差。

六、定熔性

定熔性是指晶体具有固定熔点的性质。

当加热晶体时，最初，晶体的温度是随时间上升的，当达到某一温度（熔点）时，晶体开始熔融，之后一段时间内，晶体的温度不随时间升高，此时，外界提供的热量全

部用于破坏格子构造。当晶体全部熔融时，温度才又开始上升（图 1-13）。

非晶质体没有固定的熔点。加热玻璃，玻璃随温度的升高逐渐变软，最后变成熔融液体，不存在由固相向液相转变的突变点（图 1-14）。

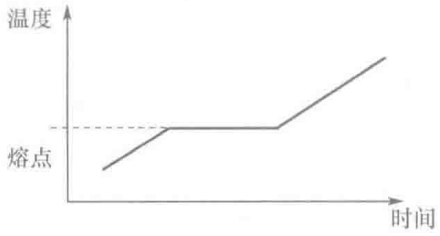


图1-13　晶体的加热曲线

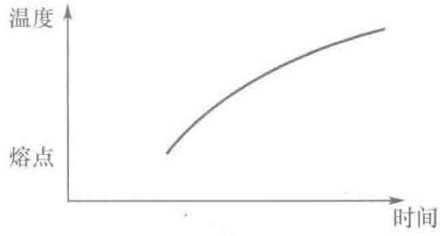


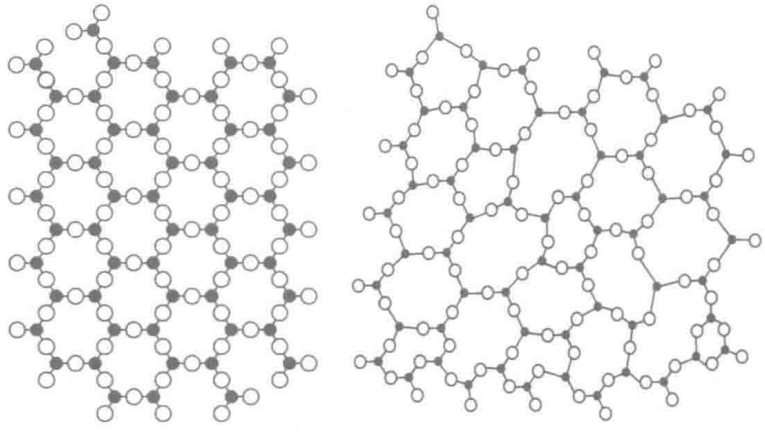
图1-14　非晶质体的加热曲线

在温度停顿的时间内，晶体吸收到一定的热量使自身变成液体，这部分热量称为熔融潜热。由于晶体内部各部分的质点都是按相同方式排列，破坏同一晶体结构的各部分需要同样的温度，因此，晶体具有固定的熔点。

第三节　非晶质体的概念

非晶质体是和晶体相对立的概念。它们也是固体，但其**内部质点在三维空间不成周期性重复排列，即非晶质体不具有格子构造。**

图 1-15 所示为石英晶体和石英玻璃的内部构造。可以看出，石英晶体内部质点呈规则排列，具有格子构造；而非晶质的石英玻璃内部质点的分布是没有规律性的，因此不具有格子构造。表现在外形上，非晶质体在任何条件下，都不会自发地长成规则几何多面体；在内部结构上，其各部分之间仅具有统计均一性，因而在不同方向上的性质是相同的。非晶质体在外形上是一种无定形的凝固态物体，内部结构上是统计均一的各向同性体。从以上这些特点上看，非晶质体类似于液体。因此，非晶质体也被认为是过冷却的液体，或是硬化的液体。加热非晶质体，它将逐渐软化，最后变成熔体，没有固定的熔点。



（a）　　（b）

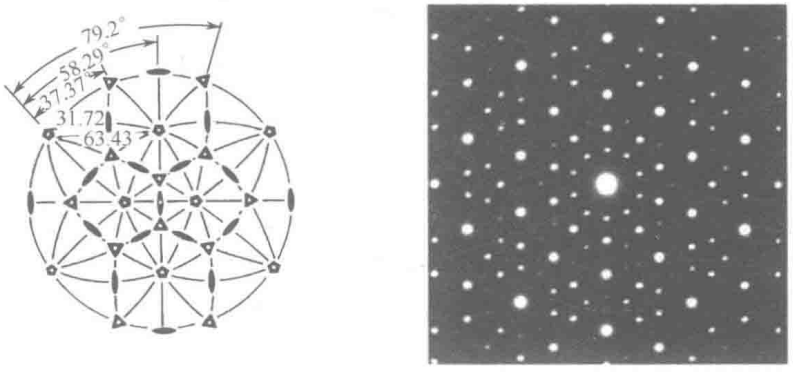
图1-15　晶体和非晶质体的内部构造

（a）石英晶体；（b）石英玻璃。

非晶质体的分布远不如晶体那么广泛。在岩石矿物中，只有琥珀、蛋白石和火山玻璃等少数非晶体，其它如玻璃、沥青、松香、塑料也为非晶体。在晶体与非晶体之间还存在着结构介于两者之间的固体，称为准晶体。高聚物中存在着一维或二维周期性重复排列的分子。

第四节　准晶体的概念

1982 年，以色列科学家谢赫特曼（D. Shechtman）在急冷凝固的 Al-Mn 合金中发现了一种质点分布呈短程有序和非整周期平移重复的新的凝聚态物质。后来，人们在许多合金中发现具有类似性质的物质，它们具有传统结晶学中不存在的 5 次或 6 次以上（如 8 次、10 次、12 次等）旋转对称轴（图 1-16）。这种特殊的固体不是传统意义上的晶体，而是**一种原子排列具有准周期性的晶体**，简称为准晶。所谓“准”周期性，是指质点在三维空间的排列并非像晶体那样，是某一种基本单元在三维空间的周期性重复排列，而是存在多级呈自相似的配位多面体，在三维空间作长程定向有序分布。这种排列既不像晶体那样简单地平移，又不像非晶态或玻璃那样杂乱无章。



（a）　　（b）

图1-16　具有5次旋转对称准晶的投影及电子衍射图（D. Shechtman，1984）

（a）投影图；（b）电子衍射图。

第五节　结晶学的研究内容及发展历史

一、结晶学的研究内容

结晶学（crystallography）是研究晶体的一门经典自然科学。它主要研究晶体的生长、形貌、内部结构、化学成分、物理性质及它们之间的相互关系。

历史上，结晶学曾经只是矿物学的一个分支，是从研究矿物晶体开始发展起来的。因为自然界的矿物绝大多数是晶体，它们是结晶学研究的一个重要方面。随着科学技术的发展和人类知识水平的提高，人们发现晶体的分布领域越来越广，已经大大超出了矿物学的范畴。因此，结晶学便脱离了矿物学，成为一门独立的学科。

如今，结晶学的研究内容已相当广泛和深入，形成了如下分支：