



化学影响力 (二)

文强 编著

目 录

晶体结构与晶体材料.....	1
晶体的结构特点	1
晶体的基本性质	3
晶体的对称性与晶系.....	4
晶体材料	7
晶体缺陷	10
小练习	12
无机材料.....	12
材料科学发展概况	12
金属材料	18
无机非金属材料	34
小练习	46
合成高分子材料	47
高分子的结构和特性.....	48
合成高分子材料	57
合成橡胶	61
新型高分子材料	64
复合材料	66
小练习	70
生命现象与化学	70
生命体中的重要有机化合物	71
基因、遗传信息	90
生物膜	92
氧自由基与人体健康.....	95
药物设计	97
小练习	100

营养与化学元素	100
生物体中的化学元素的分类和主要功能	102
营养与健康	112
树立平衡营养观念	122
小练习	128
化学与哲学	129
化学组成	129
化学结构	134
化学反应	139
小练习	151
化学的继往开来	152
小练习	166

晶体结构与晶体材料

绝大多数材料都是固态物质，以晶态物质为主，也有一些是非晶态的。因此作为学习材料部分的基础知识，了解晶体结构特点和晶体的基本性质及晶体的宏观对称性与晶系的关系是十分必要的。

晶体的结构特点

什么是晶体？晶体是由原子或分子按照一定的周期性规律在空间重复排列而成的固体物质。今以 NaCl 晶体为例讨论晶体结构的特点。

NaCl 是食盐的主要成分，市售粗盐经过重结晶可得到纯净、漂亮的 NaCl 晶体。NaCl 晶体呈立方体外形，肉眼可以看到平滑的晶面，尖锐的顶角和笔直的棱边。NaCl 晶体整齐的外形反映了晶体的内部结构规整性。用 X 射线衍射法测定的 NaCl 的晶体结构，如图 6-1 所示。

晶胞晶胞是晶体的一个基本结构单位，它的形状是一个平行六面体。图 6-1 给出了 NaCl 晶体的一个晶胞，无数的这种晶胞在空间规则地重复排列就形成 NaCl 晶体。

要确定晶体的结构，首先要知道晶胞的大小和形状，其次要知道晶胞中原子的种类、数目和原子的坐标位置。

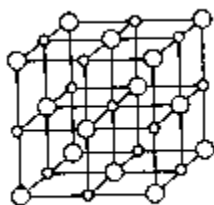


图6-1 NaCl的晶体结构

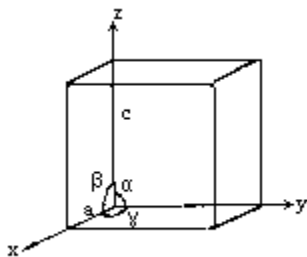


图6-2 晶体的晶胞参数

晶胞的大小和形状由晶胞参数规定。若把晶胞放在坐标系中，如图 6-2 所示，它的三条棱边 a ， b ， c 和三条棱边两两之间的夹角 α ， β ， γ 合称为晶胞参数。如 NaCl 晶体的晶胞参数为： $a=b=c=562.8\text{pm}$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ，这种晶胞称为立方晶胞。NaCl 晶体中 Na^+ 与 Cl^- 以离子键结合，所以 NaCl 晶体称为离子晶体。在 NaCl 晶体中，一个 Na^+ 周围配有 6 个 Cl^- （配位数为 6）。这 6 个配位 Cl^- 形成一个八面体， Na^+ 处于八面体的空隙中。同样地，以一个 Cl^- 为中心，周围也配有 6 个 Na^+ ， Cl^- 也处于 Na^+ 的八面体空隙中。由此可见，NaCl 只是个化学式，整块 NaCl 晶体是个巨大的分子，把 NaCl 看作一个分子（或分子式）是不确切的。

结构基元晶体结构具有周期性特点。结构基元是指晶体中做周期性规律重复排列的那一部分内容。它是晶体中重复排列的基本单位，必须满足化学组成相同、空间结构相同、排列取向相同和周围环境相同的条件。晶胞中含一个结构基元的称为素晶胞，含 2 个和 2 个以上结构基元的称复晶胞。图 6-1 的 NaCl 晶胞中含 4 个 Na-Cl 结构基元，是面心立方型式的复晶胞。图 6-3 给出了 CsCl 晶体和金属钨晶体的晶胞结构。CsCl 晶胞中只含 1 个结构基元 (Cs-Cl)，所以是素晶胞，它是立方晶胞，故称为简单立方。

金属钨立方晶胞中有 2 个 W 原子，一个 W 原子为一个结构基元，所以是复晶胞，称为体心立方。立方晶胞共有三种形式：简单立方、体心立方和面心立方。

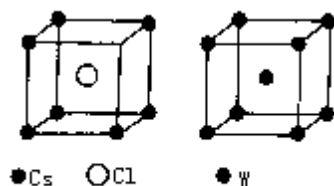


图6-3 CsCl和金属钨的晶胞结构

晶体的基本性质

晶体的基本性质由晶体的周期性结构决定的。晶体具有均匀性和各向异性。均匀性如晶体的化学组成、密度等性质在晶体中各部分都是相同的，这是由于晶体周期性结构中的周期很小，宏观上分辨不出的缘故。然而晶体中沿不同方向，原子或分子排列的情况不同，因此在不同方向上呈现不同的性质，这称为各向异性。例如石墨晶体是层状结构，层内的电导率为 $2.5 \times 10^4 \sim 0.2 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，但垂直于层方向为 $5 \sim 1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，两者相差 5000 倍。此外，像热膨胀系数、折光率、机械强度和力学性质等都存在各向异性。

晶体具有确定的熔点如果把晶体加热，随着温度的升高，晶体中原子之间的化学键会发生断裂，晶体的周期性规则排列遭到破坏，晶态向液态转化，转化时的温度就是晶体的熔点。

晶体具有对称性对称性是晶体的重要性质之一，晶体的外形和内部结构都具有特有的对称性，下面将做具体讨论。不论是天然晶体或人工培养的晶体，都呈现多

面体外形。

晶体能使 X 射线产生衍射当入射光的波长与光栅隙缝大小相当时，能产生光的衍射现象。X 射线的波长与晶体结构的周期大小相近，所以晶体是个理想的光栅，它能使 X 射线产生衍射。利用这种性质人们建立了测定晶体结构的重要实验方法。非晶态物质没有周期性结构，不能使 X 射线产生衍射，只有散射效应。

晶体的对称性与晶系

自然界不论是宏观物体还是微观粒子，普遍存在着对称性。晶莹的雪花、美丽的花朵、艳丽的蝴蝶都具有对称性，人体也具有对称性。地下的矿物，如水晶、钻石、闪锌矿……也都具有对称性。微观粒子如水分子、苯分子以及所有分子都具有对称性。对称性显示出物体的匀称和完美，为人们所喜爱和追求，因而设计师设计的宏伟建筑如天安门、人民大会堂、长江大桥……都呈现出对称性。

主要介绍晶体的宏观对称性，包括旋转轴、对称面 and 对称中心等，以及晶体宏观对称性与晶系的关系。

一、晶体的宏观对称性

晶体宏观对称性有旋转轴(也称对称轴)、对称面(也称镜面)和对称中心，分别介绍如下。

旋转轴旋转轴是对称元素，绕旋转轴可做旋转操作。
n 次旋转轴记为

$n, n = \frac{2\pi}{\alpha}$, α 称为基转角。例如 NaCl 晶体的外形是立方体，立方体对应面

中心连线方向有 4 次旋转轴，绕此轴每旋转 90° 后，

晶体形状不变；立方体对角线联线方向有 3 次旋转轴，绕此轴每旋转 120° 后，晶体形状不变；立方体对应棱边中心联线方向有 2 次旋转轴，绕此轴每旋转 180° ，晶体形状不变。图 6-4 示出这 3 种旋转轴。可以证明在晶体宏观外形中存在的旋转轴有 1, 2, 3, 4 和 6 次旋转轴 5 种，不存在 5 次轴和大于 6 次的旋转轴。

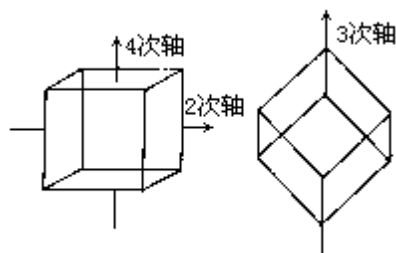


图6-4 晶体中的2, 3, 4次轴

对称面对称面是对称元素，对称面也称镜面，常用 m 表示。凭借对称面可以做反映操作，如同物体与镜子中的像是反映关系。人的双手手心相对，平行放置，左右手就互为镜象。许多晶体中存在对称面，NaCl 晶体有 9 个对称面。

对称中心对称中心也是对称元素，常用 i 表示。通过对称中心可以做倒反操作。例如人的双手手心相对，逆平行放置，此时左右手构成倒反关系。图 6-1 所示的 NaCl 晶胞中，在体心位置存在对称中心。因此晶胞中任意一个原子与对称中心相连，在反方向等距离处必存在同样的原子。晶体有无对称中心对晶体的性质有较大的影响。

凭借上述三种对称元素所做的对称操作都是简单操作，如果连续做两个简单操作就成为复合操作。旋转倒反操作是复合操作，与它对应的对称元素

称为反轴, 记为 $\bar{n}$ 。与旋转轴一样, 反轴 $\bar{n}$ 也只有 $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$ 和 $\bar{6}$ 五种, 但唯有 $\bar{4}$ 是独立存在的, 它不能由其他对称元素组合得到。

综上所述, 在晶体外形独立存在的宏观对称元素有 8 种: 1, 2, 3,

4, 6, $\bar{4}$, m , i 。这 8 种独立对称元素之间还可以组合, 得到 32 种宏观对称类型, 称为 32 种晶体学点群。

二、7 个晶系

自然界存在的晶体和人工培养的晶体有千万种, 但按照晶体宏观对称性可将它们分为 7 类, 称为 7 个晶系。每个晶体有多种对称元素, 如 NaCl 晶体有 4 个 3 次轴、3 个 4 次轴、6 个 2 次轴、9 个对称面和 1 个对称中心。在众多的对称元素中, 把对称性最高的叫做特征对称元素。晶系就是根据晶体的特征对称元素来划分的。凡晶体中有 4 个 3 次轴的归为立方晶系, 立方晶系的对称性最高。其次是六方晶系, 晶体中有一个 6 次轴是六方晶系的特征对称元素。表 6-2 列出七个晶系及其相应的特征对称元素。若要判断一个晶体属何种晶系, 先要找出该晶体存在的全部对称元素, 然后按照表 6-1 所示的顺序, 根据特征对称元素就可找到归属。

表 6-1 7 个晶系及其特征对称元素

晶系	特征对称元素
立方晶系	4 个 3 次轴
六方晶系	1 个 6 次轴
四方晶系	1 个 4 次轴
三方晶系	1 个 3 次轴
正交晶系	3 个互相垂直 2 次轴, 或 2 个互相垂直对称面
单斜晶系	1 个 2 次轴, 或 1 个对称面
三斜晶系	无

晶体材料

晶体的对称性对晶体的性质有重大影响，如非中心对称的晶体可能有对映体、旋光性、热电效应、铁电效应、压电效应和非线性光学效应等，因此非中心对称的晶体成为这类晶体材料的主要来源。通过实例介绍几种有代表性的晶体材料。

一、石英晶体与压电材料

压电效应把晶体切成薄片，薄片受压后在两个面上分别产生正电荷和负电荷，这就是晶体的压电效应。什么样的晶体才会产生压电效应呢？从实验事实可知，既然晶体薄片加压后两个面上带有相反的电荷，就说明这种晶体一定没有对称中心，没有对称中心的晶体叫做非中心对称晶体。只有非中心对称晶体可能有压电效应，因此利用压电效应可以帮助我们判断晶体的对称性。

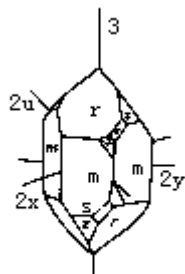


图6-5 石英晶体

图 6—5 示出石英晶体的形状，并标出了石英晶体的对称元素。它有 1 个 3 次轴，有 3 个 2 次轴垂直 3 次轴，没有对称中心，所以石英是非中心对称晶体，是很好的压电材料。石英晶体具有压电效应，把石英晶体切成薄片，石英片可以取代钟表中的摆和游丝。

二、钛酸钡晶体与非线性光学材料

非线性光学效应在传统的线性光学范围内，一束光通过晶体后，光的频率不会改变。然而当光通过某种晶体后产生频率为入射光两倍的光，则将这种现象称为非线性光学效应。产生非线性光学效应的晶体叫非线性光学晶体。这种晶体必须是非中心对称晶体。

钛酸钡晶体钛酸钡的化学式为 BaTiO_3 ，高温时它的晶体是立方晶系，图 6-6 示出 BaTiO_3 立方晶体的一个晶胞。晶胞中只有一个分子，Ba 原子位于体心位置，Ti 原子处于顶角，O 原子处于棱边。从图中可看到，立方晶胞的顶角有 TiO_6 八面体基团。立方 BaTiO_3 晶体有对称中心，因此没有非线性光学性能。当温度降低时， TiO_6 八面体基团发生畸变，基团中的 Ti 沿 4 次轴相对 O 原子移动 12pm，Ba 也在同方向移动 6pm，O 原子也偏离了正八面体。此时晶体转变为四方晶系，没有对称中心，四方 BaTiO_3 是非线性光学晶体，它能对高强度的激光光源进行调频、调相等技术处理。四方 BaTiO_3 还是优良的压电、铁电、电光等重要功能晶体材料。

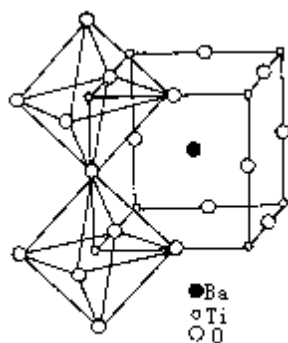


图6-6 BaTiO_3 晶体的结构

6.4.3 BGO 晶体材料

BGO 是化合物锗酸铋 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的简称。BGO 晶体无色透明，在光和 X 射线辐照下，BGO 在室温下有很强的发

光性质，是性能优异的新一代闪烁晶体材料，可用于探测 X 射线、 γ 射线、正电子和带电粒子等，在高能物理、核物理、核医学、核工业和石油勘探等方面有广泛的应用。诺贝尔奖获得者、著名的实验高能物理学家丁肇中教授在

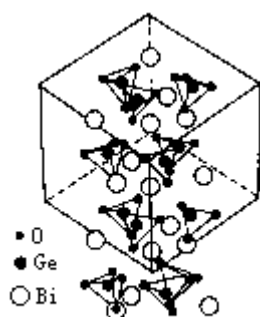


图6-7 BGO的晶体结构

西欧研究中心领导进行了一项大规模的科学实验，模拟宇宙初开时大爆炸过程，所需的 11 吨 BGO 晶体，就是中科院上海硅酸盐研究所提供的。

BGO 晶体属立方晶系，晶胞中有 4 个 Bi₄Ge₃O₁₂ 分子。Bi⁺³ 周围有 6 个 GeO₄ 四面体，图 6—7 示出 BGO 的晶体结构。作为闪烁晶体材料，对 BGO 晶体的纯度要求极高。如果起始原料中包含高于千万分之几的杂质，如 Fe, Pb, Cr, Mn 等，BGO 晶体在光和 X 射线辐照下就会变成棕色，形成辐照损伤，它的探测性能就明显下降。因此，生长 BGO 晶体需要用高纯（99.999%）的 Bi₂O₃ 和 GeO₂ 作原料，并且要严格地按化学计量比（Bi₂O₃ : GeO₂ = 2 : 3）配料，还要长时间保持稳定的温度。上海硅酸盐研究所曾培养出长 25cm，质量为 5kg 的 BGO 大晶体。

晶体缺陷

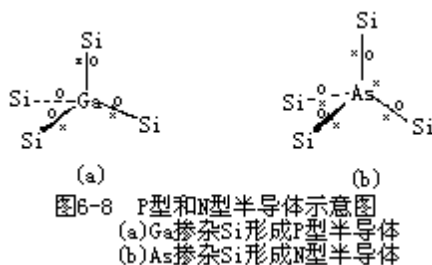
所谓理想晶体是指晶体中的原子、分子完全按照严格的周期性重复排列得到的晶体，晶体中所有的晶胞都是等同的。而在实际晶体中或多或少总会存在空位、位错、杂质原子等缺陷，这些因素促使实际晶体偏离理想的周期性重复排列，人们称之为晶体缺陷。对晶体材料来说，晶体缺陷非常重要。介绍的 BG0 晶体，存在千万分之几的杂质原子就会对闪烁晶体材料的性能产生重大影响。又如半导体材料单晶硅和单晶锗，杂质含量要求小于 10^{-9} 。因此人们千方百计设法克服晶体缺陷来满足要求。这两个例子似乎在说，晶体缺陷是件坏事，是需要克服消除的。其实不然，有的晶体材料需要克服晶体缺陷，更多的晶体材料需要人们有计划、有目的地制造晶体缺陷。因为晶体缺陷能影响晶体的性质，在晶体中有计划地制造种种缺陷，就可使晶体的性质产生各种各样的变化，以此造就各种性能的晶体材料来满足五彩缤纷的物质世界的需要。下面举例说明。

ZnS 晶体与蓝色荧光粉蓝色荧光粉的主要原料是硫化锌 (ZnS) 晶体，它是白色的。如果往 ZnS 晶体中掺入大约 0.0001% 的氯化银 (AgCl) 时， Ag^+ 和 Cl^- 分别占据 ZnS 晶体中 Zn^{2+} 和 S^{2-} 的位置，造成晶体缺陷，破坏了 ZnS 晶体周期性结构，使得杂质原子周围的电子能级与 Zn^{2+} 和 S^{2-} 周围的不同。这种掺杂的 ZnS 晶体，在阴极射线激发下，放出波长为 450nm 的荧光，可做彩色电视荧光屏中的蓝色荧光粉。

单晶硅、锗和信息材料高纯的单晶硅、单晶锗都是

很好的半导体材料，但如果掺杂后得到的掺杂半导体，其性能受掺杂的种类和数量控制，应用更为广泛。

(1) P 型半导体单晶硅是金刚石型结构，每个 Si 原子的配位数为 4，形成 4 个 Si—Si 单键，所以每个 Si 原子的外层有 8 个电子。如果往单晶硅中掺杂质 Ga (镓)，由于 Ga 原子价层只有 3 个价电子，当它取代了硅原子的位置后，Ga 原子外层只有 7 个电子，其中有一个 Ga—Si 键只有一个电子，即产生了一个空穴，如图 6—8 (a) 所示。相邻的 Si 原子价层上电子可移动到空穴，而又留下一个空穴，这相当于空穴在移动。这种由空穴迁移导电的称为 P 型半导体。



(2) N 型半导体若在单晶硅中掺杂质 As (砷)，由于 As 原子外层有 5 个价电子，当它取代硅原子位置后，成键的 As 原子外层就有 9 个价电子，见图 6—8 (b)，多出的一个电子可以激发到导带而导电。这类由电子移动导电的称为 N 型半导体。

(3) P—N 结单晶硅和单晶锗都可通过掺杂形成 P 型和 N 型半导体。若将单晶硅的一端掺 Ga，而另一端掺 As，则掺 Ga 部分形成 P 型半导体，掺 As 部分形成 N 型半导体。N 型和 P 型半导体的结合处称为 P—N 结，它具有一种特殊的功能，使电流只能单向导通。所以 P—N 结就是一个整流器，它可将交流电转变为直流电，使电流从 P—N 结的 P 区流向 N 区。利用 P—N 结可以做成晶

极管, P—N—P 或 N—P—N 晶体管都可以将光信号转变为电信号输出, 并且还能把光电流放大。把许许多多的晶体管集成在硅芯片上, 做成集成电路, 它是现代计算机技术、通信技术、遥控技术、自动化技术的基础。

小练习

1. 写出 CsCl, NaCl 和金属 W 三种晶体的晶胞形式。
2. 晶体有哪些基本物性?
3. CsCl 和 NaCl 晶体中的配位数各是多少。
4. 晶体可分为几种晶系? 写出它们的名称。
5. 写出 BGO 晶体的化学式, 它属哪个晶系? 有什么重要用途?
6. 举例说明什么是理想晶体和实际晶体?

无机材料

无机材料包括金属材料 and 无机非金属材料 (陶瓷材料)。先介绍一些材料科学发展概况, 再具体介绍金属材料 and 陶瓷材料。

材料科学发展概况

材料发展的历史从生产力的侧面反映了人类社会发展的文明史, 因此历史学家往往根据当时有代表性的材料将人类社会划分为石器时代、青铜器时代和铁器时代等。旧石器时代可追溯到公元前 10 万年左右。原始人采

用天然的石、木、竹、骨等材料作为狩猎工具，但是生产效率非常低。公元前 6000 年，人类发明了火，掌握了钻木取火的技术。有了火，不仅可以熟食、取暖、照明和驱兽，还可以烧制陶器。陶瓷材料的发明和应用，创造了新石器时代的仰韶文化，后来在制陶技术的基础上又发明了瓷器。这是陶瓷材料发展的一次飞跃，瓷器（英译名为 China）的出现已成为中华民族文化的象征之一，对世界文化产生过深远的影响。

人们在大量地烧制陶瓷的实践中，熟练地掌握了高温加工技术，利用这种技术来烧炼矿石，逐渐冶炼出铜及其合金青铜。可以说这是人类社会最早出现的金属材料，它使人类社会从新石器时代转入到青铜器时代。我国出土的大量古代青铜器表明，中国历史上曾有过灿烂的青铜文化，仅由 1965 年在湖北望山一号楚墓中出土的 2500 年前越王勾践的宝剑和青铜编钟来看，当时青铜器生产工艺已达到了很高的水平。

炼铜技术发展为炼铁应是顺理成章的事。用铁作为材料来制造农具，使农业生产力得到空前的提高，并促使奴隶社会解体和封建社会兴起。铁在农业上的广泛应用，推动了以农业为中心的科学技术日益进步。我国从公元前 3 世纪起，即秦汉时代起就进入农业经济发达社会，到了唐宋时代，经济繁荣，科学文化发达，社会安定，国泰民安，处于盛世，形成了我国封建社会的科学文化高峰。正如英国李约瑟博士所说的：“在 3~13 世纪，中国保持一个让西方人望尘莫及的科学知识水平”。

18 世纪发明了蒸汽机，爆发了产业革命，小作坊式的手工操作被工厂的机械操作所代替。工业迅猛发展，生产力空前提高，迫切要求发展铁路、航运，使生产出

来的产品远销他国，占据国际市场。社会经济的发展推动和促进了以钢铁为中心的金属材料大规模发展，有力地摧毁了封建社会的生产方式，萌发了资本主义社会。

第二次世界大战后各国致力于恢复经济，发展工农业生产，对材料提出质量轻、强度高、价格低等一系列新的要求。具有优异性能的工程塑料部分地代替了金属材料，合成纤维、合成橡胶、涂料和胶粘剂等都得到相应的发展和应用。合成高分子材料的问世是材料发展中的重大突破，从此以金属材料、陶瓷材料和合成高分子材料为主体，建立了完整的材料体系，形成了材料科学。

进入 20 世纪 80 年代以来，在世界范围内高新技术迅猛发展，国际上展开激烈的竞争，各国都想在生物技术、信息技术、空间技术、能源技术、海洋技术等领域占有一席之地。发展高新技术的关键往往与材料有关，因此新型材料的开发本身就成为一种高新技术，可称为新材料技术，其标志技术是材料设计或分子设计，即根据需要来设计具有特定功能的新材料。材料的重要性已被人们充分地认识，能源、信息和材料已被公认为当今社会发展的三大支柱。

科学技术的发展对材料不断提出新的要求。以计算机技术为例，1946 年世界上第一台电子数字计算机 ENIAC 问世时，它是用 18000 只电子管组装而成的，计算机总质量达 30 多吨，占地 150m^2 ，耗电几百千瓦，但它所完成计算的速度还不如今天的一台微型计算器。因为那时用的是电子管，后来发展了半导体材料，并制成了晶体管。用半导体晶体管代替电子管，使计算机技术跨进了一大步。为了使计算机体积小、质量轻，人们把许多晶体管和连线集成在硅基片上，出现了所谓集成电路。