

高等学校教材

结晶化学

何涌 雷新荣 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

结晶化学是一门专门讨论晶体的化学成分和结构与晶体本征性质之间关系的学科。本教材采用图解加描述的方式展现晶体本征性质与晶体成分和结构的联系。全书共分九章,第1章介绍晶体的概念,说明了晶体、准晶体和非晶态物质在结构上的异同;第2章从晶体的几何形态入手,重点介绍点群和基本结晶学符号;第3章的重点是空间群和等效点系,这些知识在建立晶体结构和解读各种分子谱图时十分重要;第4章介绍晶体结构的构成规律,并以实例介绍晶体结构分析的基本内容和步骤;第5章讨论晶体的化学成分特点和晶体化学式;第6章从结构缺陷入手介绍一些关于实际晶体结构的新认识,这些结构特征是形成功能材料一些性质的关键;第7章介绍晶体在科学技术上有广泛应用的物理性质及其成因;第8章介绍了晶体的化学分类原则,并在该分类体系下比较全面地介绍了在科学技术上得到应用的50种晶体的成分、结构、主要物理性质和应用现状;第9章简要地介绍了结晶材料的计算机模拟技术,即计算材料学。

本书适于材料科学、应用化学、结构化学、固体物理学和理论化学等相关学科的研究生、本科生和研究人员及教师使用,也可作为从事与品质材料制备和性质改进有关人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

结晶化学/何涌,雷新荣编著. —北京:化学工业出版社,2008.7
高等学校教材
ISBN 978-7-122-03191-4

I. 结… II. ①何…②雷… III. 结晶化学-高等学校-教材 IV. O74

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第097403号

责任编辑:宋林青
责任校对:郑捷

文字编辑:刘志茹
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张12¼ 字数296千字 2008年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:28.00元

版权所有 违者必究

前言

众所周知，晶体的性质是由其成分和结构决定的。晶体有两种用途，一是作为原料，二是作为材料。作为原料，利用的是其化学成分；作为材料，利用的是其物理性质。结晶化学是一门专门讨论晶体的化学成分和结构与晶体性质之间关系的学科。这里所讲的性质指晶体的本征性质，即由晶体的成分和结构决定的性质，如晶体的热胀系数和铁电性等。结晶质材料有两种基本状态：单晶体和多晶集合体（包括单相和多相）。本教材将单晶体状态材料称作晶体，而将多晶集合体叫做晶质材料以示区别。之所以这样强调，是因为多晶材料除了具有晶体的本征性质外，还展现出一些非本征性质，其中一些具有重要的技术价值，如铁电陶瓷的正温度系数（PTC）特性和结构陶瓷的抗热震能力等，这些性能主要受控于材料的显微结构。原则上，结晶化学讨论的是晶体的本征性质。由于本征性质随晶体成分和结构的改变而变化，这使得定量裁制晶体的性质成为可能。定量裁制材料的性质是人类利用材料的终极目标，而结晶化学知识可以帮助我们在结晶质材料方面达到这一目标，虽然现在还远远没有达到。由此可以看出结晶化学是一门相对年轻的学科，也是极富活力的学科。

在达到定量裁制晶体性质这个目标的过程中，结晶化学知识可用来改善材料的性质，例如尖晶石型铁氧体的磁性通过改变其化学成分得到大幅度提高；结晶化学知识也已经被用来为特殊工况选择材料，如为反复冷热激变的工作环境选择低热胀系数的材料；在没有现成的合适材料时，晶体化学知识可以指导我们制备出适合某工况的材料：调整某类晶体的成分和结构，如NZP材料，将它的低热胀系数降低到接近于零，那么材料就可以抵抗严酷的冷热激变环境，达到显著降低生产成本的目的。事实上，已经有不少专门技术从结晶化学的概念中诞生，如（晶质）材料掺杂改性技术的理论依据就是晶体的类质同象，一些结晶质膜的制备原理是基于晶体外延生长的概念等。结晶化学指出，异质同象（即结构相同，成分不同）晶体具有相似的性质：在这一认识的指导下，人们就可以制备出更多新型的晶体，以致更多的新型晶质材料，如 β -石英具有负的热胀系数，但不能稳定存在于常温，而与之同结构的一种锂辉石可以稳定地存在于室温，因具有负的热胀系数而得到实际应用；这样的例子还有很多，预期将来还会不断涌现。根据结晶化学原理，人们可以在现有晶体各种有用性质的基础上，在具有相同和衍生（类似）结构的晶体中找寻类似的性质，然后改善它们，最终开发利用它们为人类服务。简单地说，就是结晶化学知识具有启发功能，启发人们有目的地去发现和制备新材料，从已知材料上发现新性质，从而开发出新用途。以上所述还只是结晶化学关于成分和结构决定性质的一面。

结晶化学的另一面是晶体本征性质的微小变化，反映了晶体成分和结构的细微变化，专业地说是晶体性质对晶体结构缺陷或缺陷结构构型的揭示作用。结晶化学的这一方面内容在人类实物观察能力有限的今天尤为重要，例如，我们至今尚不能看到电子，也不能方便、清晰

地看到晶体的原子像以及晶体结构缺陷和缺陷团的构型特征与分布规律，而晶体结构缺陷恰恰是功能材料的有用性质的发源地。为了认识和理解功能材料有用性质的成因和化学元素的某些性质，人类目前只能通过各种谱学（如红外光谱、拉曼光谱、吸收光谱、核磁共振谱等）图形来代替直接的肉眼观察，间接形成这些物质的图像。如果没有结晶化学知识，一些分子光谱就不可能得到合理的解释；因为对无机晶体而言，所谓分子光谱就是晶体中一种无限大量、规则重复排列的基团（在一些学科中称为分子）对外来能量的激发作出反应，当这些反应被记录下来就形成了各种“谱”；通过“读谱”，再在人们脑海里建立起基团的实物图像。从这个过程可以看出，利用晶体化学知识理解晶体结构（或分子）的细微变化还取决于测试技术的进步。试想，如果在技术上不能记录下那些微弱的信号，还怎么去读它呢？

这本“结晶化学”正是基于以上理念而编写的。教材在内容安排上尤其注重展现晶体本征性质与晶体成分和结构的联系。在内容讲述上，本教材没有采用数理推导的方式，而是采用了直观易懂的图解加描述的方式。因为编者考虑本书的大多数读者是利用结晶化学知识去解决工作和学习中遇到的种种问题，而不是去做深入的理论研究；对那些准备和正在这方面做深入理论研究的读者，本教材也不失为一本有益的参考书，因为任何理论推导都需要实物模型的支撑。在编写过程中，编者参考了大量的专著和学术论文，为节省篇幅，参考文献中只列出了主要专著，应该承认略去学术论文是本教材的一大缺憾。

教材的编写分工如下：第1、4、5、6、7和9章由何涌博士执笔，第2章由杨志红博士执笔，第3和8章由雷新荣博士执笔。全书初稿完成后，由何涌统一文字和图件，对全书内容进行修改和调整；最后由何涌定稿。书中最终付印图件全部由何涌统一完成，其中晶体形态和晶体结构图件分别用软件 SHAPE 7.1 和 ATOM 6.2 完成。

何涌

2008 年 4 月于武汉

第1章 概 论

1.1 晶体的概念

1.1.1 晶体的定义

什么是晶体？内部质点（原子、离子、离子团和分子等）在三维空间周期重复排列所构成的固体就是晶体。晶体的定义揭示：晶体的构成基元是原子或离子，它们可以是一种，也可以是多种；晶体是用三轴坐标体系（ X, Y, Z ）标定的，故其中每一个基元的空间位置可以被精确标定。既然有多种质点在三维空间周期性重复排列，晶体就应该有一个供周期重复排列的最小重复单位，这个最小重复单位叫晶胞。

图 1.1 是石盐（ NaCl ）部分晶体结构的剖面图，图中大灰球是 Cl^- ，小黑球是 Na^+ ， Cl^- 和 Na^+ 之间的连线表示为化学键。反映晶体中全部基元之间关联特征的整体称为晶体结构。晶体结构有 4 种结构要素。第一种结构要素是质点，即构成晶体的离子或原子，如果质点，即图 1.1 中的 Cl^- 和 Na^+ 分别按确定的距离 a 沿 X 、 Y 、 Z 方向无间隙地平移，可将整个晶体结构“复制”出来。

第二种结构要素是行列，它是质点在一维方向上周期重复排列构成的一条直线；晶体结构中的行列可由同种离子或原子构成，也可由不同的离子或原子构成，如图 1.1 中的行列 OG 和 OY 。每一根行列都有一个最小重复长度，如行列 OY 上的长度 OB ；沿着行列 OY 的正、负方向无间隙地平移 OB 即可“复制”出一条无限长、具有周期排列规律的行列。互相平行的相同行列归为一组，同组行列的最小重复长度相等，不互相平行的行列的最小重复长度一般不等。

第三种结构要素叫面网。面网是质点在二维方向上周期重复排列所形成的平面，构成面网的离子或原子可以相同，也可以不同，如图 1.1 中的面网 EDG 和 $OZIY$ 。每个面网有一个二维的最小重复单位面积，如图 1.1 中的正方形网格 $OCDB$ 就是面网 $OZIY$ 的最小重复单位面积；在二维方向（ YZ 平面）无间隙地平移网格 $OCDB$ 不仅复制出面网 $OZIY$ ，还可以复



图 1.1 氯化钠部分晶体结构的剖面图

制出一个包含 $OZIY$ 的无穷大面网。相互平行的相同面网（平移重复）归为一组面网，同组面网中相邻两面网间的距离叫面网间距（ d ）。同组面网间的面网间距相等，不同组面网间的面网间距一般不等。

第四种结构要素是晶胞，即晶体结构的最小重复单位。实际上，由 X 、 Y 、 Z 轴中的两个轴界定的三组面网的最小重复单位所围成的一个几何多面体就是该结构的晶胞，如图 1.1 中的晶胞 $OAGBDFEC$ 。将图 1.1 中的晶胞 $OAGBDFEC$ 在三维空间无间隙地平移即可将整个石盐晶体结构建立起来（确定晶胞的具体方法在第 3 章空间格子一节中介绍）。晶胞给出了

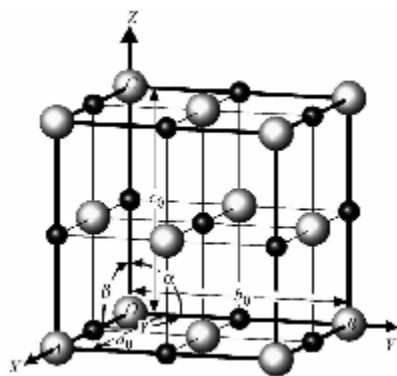


图 1.2 氯化钠的晶胞和晶体常数
大球是 Cl^- ，小球是 Na^+

了晶体结构的完整信息，同时为晶体的研究带来了极大的方便：任何晶体结构是其晶胞在三维空间的简单平移重复，如果搞清了晶胞的特点，整个晶体的成分和结构特征就清楚了；由于晶体的性质是由其成分和结构决定的，所以晶体性质的形成原因也就容易查清楚了。从图 1.1 容易想象，如果让石盐的晶胞无限平移，石盐晶体的形状一定是一个立方体，而石盐晶体的晶面只是其结构中最外层的那六个面网。

晶胞的形状和大小由晶格常数确定。从石盐晶体的晶胞图（图 1.2）中可以看出晶胞由三组单位面网围成，每两组单位面网的交线形成的三组行列构成了晶胞的轮廓线。首先，定义 O 点为原点，取交 O 点的三根行列 OX 、 OY 、 OZ 方向分别为晶轴 X 、 Y 、 Z ，三晶轴的轴单位长 a_0 、 b_0 、 c_0 分别等于 OA 、 OB 、 OC 。晶轴 Y 与 Z 的夹角（轴角）为 α ，晶轴 Z 与 X 的轴角为 β ，晶轴 X 与 Y 的轴角为 γ 。显然，晶胞的大小和形状由参数 a_0 、 b_0 、 c_0 ， α ， β ， γ 决定，这六个参数一起被叫做晶体常数或晶格常数。

1.1.2 晶体结构、玻璃结构和准晶结构的异同

自然界中的固体有三种状态：晶态、准晶态和玻璃态；三种状态对应三种结构特征。目前，已经发现具有相同化学组成的晶态和玻璃态物质，但还没有证据显示发现了具有相同化学组成的晶态和准晶态物质以及具有相同化学组成的玻璃态和准晶态物质。已知的准晶态物质的成分都很简单，这似乎反映准晶态可能是晶态和玻璃态之间的过渡态。图 1.3 示出晶态、准晶态和玻璃态结构的异同。

图 1.3a 是一晶体结构的二维平面图像，由小黑球和大灰球两种质点构成。每个黑球都有三个灰球与之相连形成一个等边三角形，这种规律称为短程有序。那些等边三角形以共角顶的方式相连形成一个规则的六方孔状面网，其平面晶胞为一菱形（见图），无限地平移菱形晶胞即可获得整个平面结构。这种贯穿结构始终的有序现象称作长程有序，而那种通过平移实现的、贯穿结构始终的有序现象叫做长程平移有序。显然，晶体结构同时具有短程有序、长程有序和长程平移有序的特征。

图 1.3b 是玻璃结构的二维平面示意图，该玻璃具有与图 1.3a 晶体相同的化学组成。在该玻璃结构中，每个黑球也都与三个灰球相连形成等边三角形，即玻璃结构具有短程有序特征。虽然等边三角形也以共角顶的方式相连，但这些等边三角形彼此相连的角度是任意的，

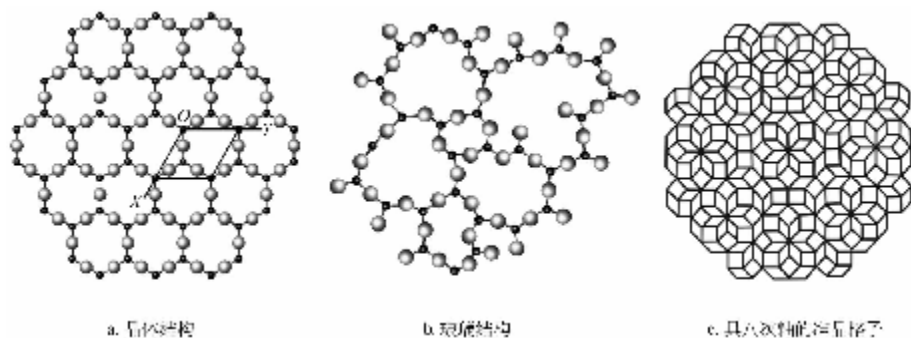


图 1.3 晶态、玻璃态和准晶态物质二维结构的区别

导致整个结构不显示任何规律，更不能从中找出一个可供平移的晶胞。因此，玻璃结构只具有短程有序特征，没有长程有序规律。

图 1.3c 是一个具有八次对称轴的准晶格子图，容易看出整个格子的排列十分规则有序，即具长程有序规律，但却找不出一个可供平移而获得整个结构的晶胞。因此，结构具有长程有序而无平移长程有序特征的物质被定义为准晶。

1.2 晶体的基本性质

晶体性质取决于晶体的化学成分和结构。不同的晶体可以具有不同的化学成分和不同的结构，也可以具有相同的化学成分和不同的结构，还可以具有不同的化学成分和相同的结构，而相同的晶体一定具有相同的化学成分和相同的结构。虽然每种晶体都有区别于其他晶体的个性，但凡是晶体都具有下述共有的基本性质。

(1) 自限性

晶体能自发地形成封闭的凸几何多面体外形的现象叫做自限性。换句话说，发育完好的晶体必然是由平的晶面、直的晶棱和尖的角顶围成，如石英晶体（图 1.4a）。晶体外形是内部结构的体现。晶体结构由无数个晶胞在三维空间周期紧密排列而成，所以，晶体结构上最外的那层面网就是晶面，而晶棱就是两面网相交的一条行列，角顶就是质点的所在。面网、行列、离子或原子和晶面、晶棱、角顶的对应关系示于图 1.4b 中。立方体（图 1.4c）是石盐晶体的常见晶形；宏观尺度看晶面是一平面，但在纳米尺度上看晶面，其图像如同图 1.4b 示出的一样。图 1.4b 和 c 清楚地表达出了石盐晶体的形态与晶体结构以及晶胞的依存关系，因此，晶体的外形只能形成凸几何多面体。

(2) 对称性

对称就是相同部分的重复出现。晶体上的相同部分，包括形态和物理性质，在不同方向上有规律地重复出现表现出晶体的对称性。图 1.4d 是石英晶体（图 1.4a）//Z 轴的投影图，图中直线是晶棱，晶棱围起来的平面是晶面，X、Y、Z 是三根晶轴的出露点。在图 1.4d 中可分出三个相同部分，彼此间的方位相差 120° ，即正下方的那组晶面绕 Z 轴旋转 360° ，相同图形会重复出现三次；又因为晶面即是面网，所以，当晶体绕 Z 轴旋转 360° 时，相同的面网重复出现三次意味着相同的物理性质也会重复出现三次。以上讨论证明了晶体的

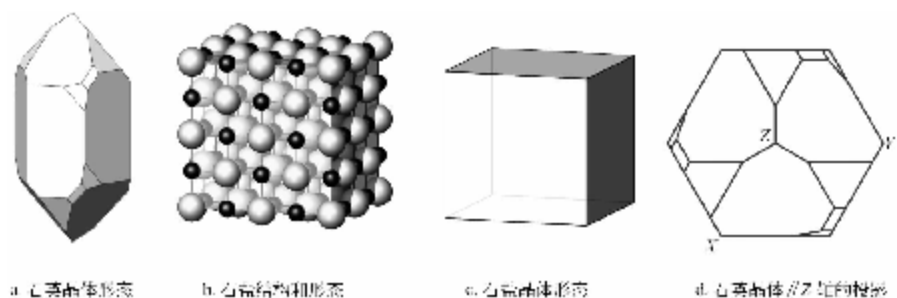


图 1.4 几种晶体形态

对称性。晶体的对称性还可以被更简单地证明：晶体结构中的质点在三维空间周期重复排列的现象就是对称，因为晶体结构是对称的，所以晶体是对称的。

(3) 异向性

晶体的性质随方向不同而不同的现象即为异向性。在图 1.3a 的二维晶体结构中容易看出，平行 Y 轴方向与垂直 Y 轴方向上质点的排列方式和单位长度内质点的数量明显不同，该现象反映了不同方向上的结构和成分存在区别，因此，晶体在这两个方向上的性质一定存在区别，这就是晶体异向性的产生原因。读者可以容易地在图 1.4b 中找出晶体异向性的证据。

(4) 均匀性

晶体的均匀性指晶体上任何不同部位的物理性质和化学性质相同。既然晶体结构是晶胞在三维空间周期重复排列的结果，那么，在晶体不同部位取一块样品，其中至少包含一个晶胞，即使是数万个晶胞，其中质点的种类和排列规律是完全一样的，因此，晶体各部分的物理和化学性质必然完全一样。这就是晶体均匀性之所在。

(5) 稳定性

稳定性指晶体的内能最小，准确地说是同成分不同物态的物质中，晶体最稳定。在晶体中，当被束缚在固定晶格位置上的质点获得能量后，离（原）子之间的距离变大；随着能量的增加，晶体熔融变成无定形态的熔体，即晶体的长程有序首先被破坏；当熔体继续获得能量就会变成气体。在自然界中，结晶的矿物形成后可以稳定存在数亿年，而玻璃，尤其是天然的玻璃在漫长的地质年代中都会自发地转变成晶态。实验上，将 NaCl 晶体粉末加热到 801℃，晶体开始熔化，这时体系的温度保持在 801℃；直到 NaCl 晶体粉末全部熔化以后，体系的温度才继续上升；到达 1465℃ 时，NaCl 熔体开始汽化。当气态的 NaCl 突然遭遇室温，它们立即沉淀成固态（不是晶态）。可见，就同成分物质的物态而言，晶态最稳定是因为它的内能最小。

第2章 晶体的宏观对称

2.1 单形

2.1.1 单形的概念

单形是由对称要素联系起来的一组晶面的组合。单形的特点是：属于同一单形的晶面同形等大；不同形等大的晶面属于不同的单形。图 2.1 的两个晶体图中，晶体 a 上的全部晶面都是一种同形等大的等腰三角形，显然晶体 a 是一个单形，换句话说就是该单形由 12 个相同的等腰三角形晶面围成。晶体 b 由两种不同形态的晶面围成，所以它不是单形。

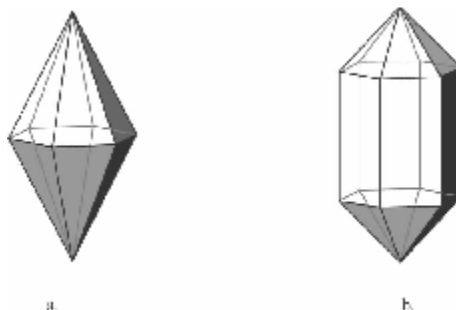


图 2.1 两种晶体的立体图

2.1.2 几何单形

(1) 47 种几何单形

几何单形共有 47 种，它们的名称和形态特征分别示于图 2.2 中。学习几何单形时要同时记住单形名称和单形上平面的数量。在单形名称后打有“*”的 14 种单形要求熟练掌握，其余只需一般了解。图中 1~7 号单形归为低级晶族的单形。3 号平行双面由大小和形态相同、彼此平行的两个面构成。虽然斜方四面体、斜方柱和斜方单锥都由 4 个面构成，但斜方四面体的 4 个面构成一个封闭的空间，而斜方柱和斜方单锥分别有 2 个和 1 个开口。斜方双锥由 8 个不等边三角形晶面围成。需要注意的是斜方柱、斜方单锥和斜方双锥的横截面都为



1. 单面



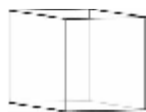
2. 双面



3. 平行双面*



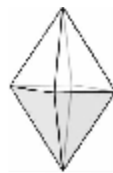
4. 斜方四面体



5. 斜方柱



6. 斜方单锥



7. 斜方双锥*



5~6 号的横截面图形



8. 三方柱*



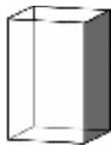
9. 三方单锥



10. 三方双锥



8~10 号的横截面图形



11. 四方柱*



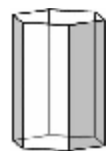
12. 四方单锥



13. 四方双锥*



11~13 号的横截面图形



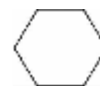
14. 六方柱*



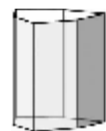
15. 六方单锥



16. 六方双锥*



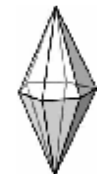
14~16 号的横截面图形



17. 复三方柱



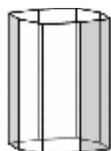
18. 复三方单锥



19. 复三方双锥



17~19 号的横截面图形



20. 复四方柱



21. 复四方单锥

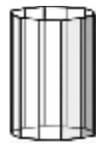


22. 复四方双锥



20~22 号的横截面图形

菱形。



23. 复六方柱



24. 复六方单锥



25. 复六方双锥



23~25 号的横截面图形



26. 四方四面体*



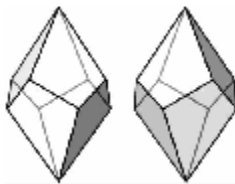
27. 复四方偏三角面体



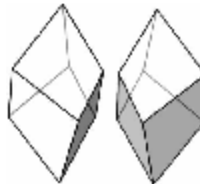
28. 菱面体*



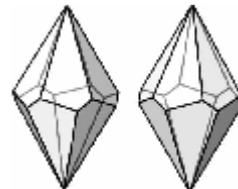
29. 三方偏三角面体



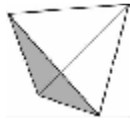
30. 四方偏方面体 (左、右形)



31. 三方偏方面体 (左、右形)



32. 六方偏方面体 (左、右形)



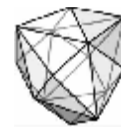
33. 四面体*



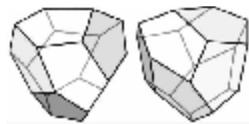
34. 三角三四面体



35. 四角三四面体



36. 六四面体



37. 五角三四面体 (左、右形)



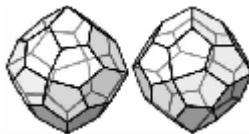
38. 八面体*



39. 三角三八面体



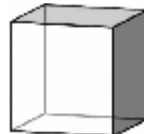
40. 四角三四面体



41. 五角三四面体 (左、右形)



42. 六八面体



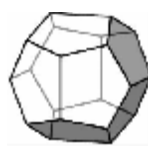
43. 立方体*



44. 四六面体



45. 菱形十二面体*



46. 五角十二面体



47. 偏方复十二面体

图 2.2 47 种几何单形

序号 8~32 的单形为中级晶族的单形。三方柱、三方单锥和三方双锥分别由 3 个面和 6 个面围成，而它们的横截面为等边三角形；四方柱、四方单锥、四方双锥分别由 4 个面和 8 个面围成，它们的横截面为正方形；六方柱、六方单锥、六方双锥分别由 6 个面和 12 个面围成，它们的横截面为等边正六边形。注意：构成 8~16 号中单锥单形和双锥单形的晶面都是等腰三角形。17~25 号的单形是在 8~16 号的单形名称前加了一个复字。比较一下两组单形的横截面图形就容易理解它们的区别：8~16 号单形横截面图形中的内角相等，而 17~25 号单形横截面图形中的内角相间相等。例如，六方柱和复三方柱都是 6 个面围成，但两者的横截面图形不同。26 号的四方四面体由 4 个等腰三角形围成，垂直其长轴方向的横截面是正方形，借此容易与斜方四面体区别。菱面体由 6 个菱形围成，它与三方双锥的区别在于不仅晶面形态不同，更主要的是菱面体的 6 个面中，上三个面与下三个面彼此错开 60° 。

序号 33~47 的单形为高级晶族的单形，该族单形全部被晶面围成封闭的空间。这些单形可分成三组：四面体组的基础单形是四面体，其他可以看成是由四面体演变而成。八面体组的单形可以看成是由八面体演变而成。需要注意的是，构成四面体和八面体的平面都是等边三角形，这是高级单形和中、低级单形的区别。立方体组单形中的立方体由 6 个正方形构成，菱形十二面体由 12 个菱形构成，而五角十二面体由 12 个五角形构成。

(2) 几何单形的分类

① 特殊形和一般形 特殊形指晶面垂直或平行于晶体中的任何一种对称要素，或与对称要素等角度相交的单形。一般形指晶面与晶体中的对称要素以任意角度相交的单形。

② 开形和闭形 开形指晶面不能自行闭合的单形，如柱类和单锥类单形。闭形指晶面能自行形成闭合空间的单形，如双锥类和高级晶族的单形。

③ 定形和变形 定形指晶面间的夹角固定、且不能变的单形，如八面体和四面体；变形指晶面间的夹角是可变的单形，如四方双锥。

④ 左形和右形 形态完全类同、在空间取向上彼此相反的两个单形体；它们互为镜像，但不能通过自身对称要素的操作而重复。左形和右形是根据人的左、右分之。例如，中级晶族的四方偏方面体（第 30 号）上的平面由三种不同长度的晶棱围成，上面两根晶棱等长，下面两根晶棱一长一短。伸出你左或右手的大拇指和食指：正好一长一短；如果右手的一长一短与晶棱的一长一短符合，则该单形为右形，与左手相符的为左形。高级晶族中左和右形单形的判别与中级不同。判别四面体组的五角四面体的左、右形是将单形上对应四面体四个角顶的任两个角顶连线，看单形上三根晶棱构成的下端三角折线向哪个方向突出，向左为左形，向右为右形。而五角三八面体左、右形的判别是以对应八面体六个角顶的任两相邻角顶连线为准线，看单形上三根晶棱折线的上端三角突向哪方：向左为左形，向右为右形。

2.1.3 几何单形的聚合

晶体的几何形态都以单形来规范，上述 47 种单形可能出现在不同的晶体上。但是，晶体自限性指出晶体不可能有敞开的空间；显然，开形类的单形不可能独立地出现在晶体上，它们需与其他单形聚合起来才能使晶体形成一个封闭的空间。事实上，不仅开形类的单形可以聚合，闭形类的单形也可以聚合起来构成晶体的几何外形。因此，两种以上单形聚合所形成的封闭的几何多面体叫做聚形，例如图 2.1b 和图 2.3 所示。

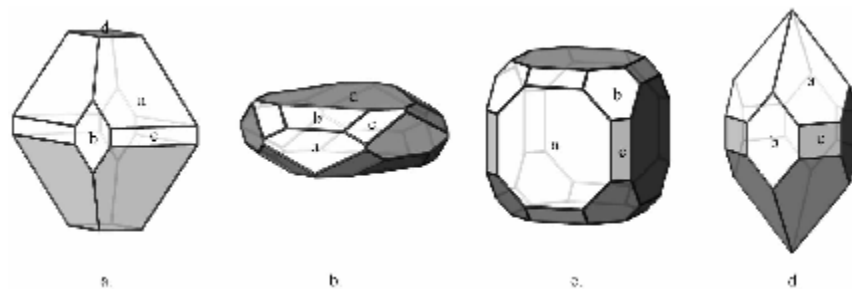


图 2.3 聚形

晶体上单形的聚合是有条件的。在对称的基本原则下，具体有以下 4 个注意事项。

① 同晶族的单形原则上可以聚合，不同晶族的单形不能聚合。例如低级晶族的单形彼此可以聚合，图 2.3a 中的单形 a、b、c 和 d 分别是斜方双锥、平行双面、斜方柱和平行双面；中级晶族的单形彼此可以聚合，如图 2.3b 中的单形 a、b、c 和 d 分别是六方柱、菱面体、六方双锥和平行双面；高级晶族的单形彼此可以聚合，如图 2.3c 中的单形 a、b 和 c 分别是立方体、八面体和菱形十二面体。

② 平行双面和单面可以和中级晶族的单形聚合，原因是中级晶族的开形需要闭合，见图 2.3b。

③ 中级晶族的单形中，“四方”开头的单形彼此可以聚合（例见图 2.3d，单形 a、b 和 c 分别是四方柱、四方柱和四方双锥），但不能和“三方”和“六方”开头的单形彼此聚合，而部分“三方”和“六方”开头的单形彼此可以聚合（例见图 2.3b）。

④ 高级晶族的单形中，四面体组的单形（图 2.2 中序号 33~37 的单形）不能和八面体组的单形（图 2.2 中序号 38~42 的单形）聚合。

分析一个聚形是由几个单形构成的工作叫做聚形分析。在分析聚形时，聚形上有几种不同晶面就有几种单形；这时，单形的晶面形态已没有鉴定意义，但单形的对称性、晶面数和方位可以帮助鉴定单形。

2.2 点 群

2.2.1 对称的概念

对称，就是相同部分有规律的重复。晶体的宏观对称主要指晶体形态上相同部分有规律地重复，这些相同部分指晶面、晶棱和角顶。实现晶体的宏观对称必须具备两个条件：①要有一个以上的相同部分，如图 1.4(a) 石英晶体顶端的三组相同晶面；②相同部分可以通过一定的操作得以重复，如使图 1.4(a) 中右上方的那组晶面绕 Z 轴顺时针旋转 120° ，必然能与下方的那组晶面重合——相同部分重复了；“旋转”就是一种对称操作，那根用来旋转的直线——Z 轴则是一种对称要素。

2.2.2 宏观对称要素和对称操作

使对称图形中的相同部分重复的操作就是对称操作，本书主要介绍镜像反映、旋转和反

伸三种对称操作。进行对称操作时所借用的辅助几何要素，即一个平面、一根直线、一个几何点以及它们的组合等都叫做对称要素。

(1) 对称面

对称面是一个假想的平面，相应的对称操作是镜像反映（如照镜子时，人的本像和镜子里镜像的关系）。对称面将图形分成形态、大小相同的两个部分，且两部分彼此互为镜像。对称面的符号是 P ，国际符号是 m ，对称面垂直纸面的图形符号为一实线，如图 2.4 所示。

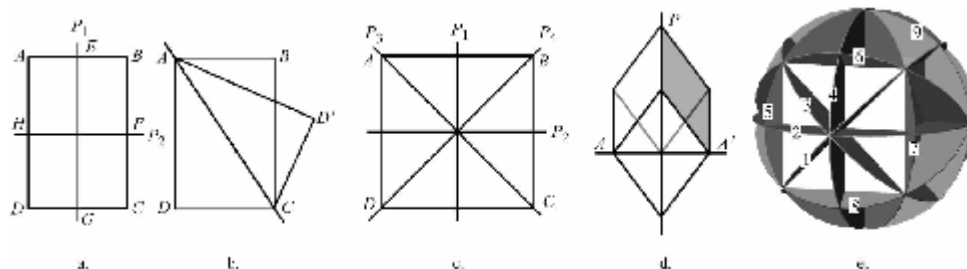


图 2.4 对称面和镜像反映示意图

图 2.4a 中的矩形平面 $ABCD$ 上， P_1 是垂直于该平面的一假想平面，它将矩形分成右、左两个相同部分，即图形 $EADG$ 和图形 $EBCG$ ；图形 $EADG$ 和图形 $EBCG$ 以平面 P_1 对映，彼此处处重合，即互为镜像，所以 P_1 是一个对称面。显然，图 2.4a 中的 P_2 也是一个对称面。在图 2.4b 中，平面 AC 将矩形 $ABCD$ 分成两个相同部分：三角形 ADC 和 ABC ，但三角形 ADC 和 ABC 向平面 AC 对映时，彼此不能重合，而能与三角形 ADC 呈镜像反映的是三角形 $AD'C$ ，显然，平面 AC 不是对称面。在图 2.4c 的正方形 $ABCD$ 上可以找到 4 个对称面。需要指出的是，以上都是在平面上找对称面的举例，在立体的几何多面体上找对称面时，要记住对称面两边的立体图像必须互为镜像，而不是其中的某个平面互为镜像，如图 2.4d 中的 P 是对称面，而 AA' 就不是对称面。

由于几何多面体的形态不同，在凸几何多面体上最多可以找到 9 个对称面，如图 2.4e 的立方体，图中深灰色的平面表示对称面。有的凸几何多面体上也可以没有有一个对称面。结晶学上，一个凸几何多面体上存在几个对称面就写几个 P ，例如，图 2.4a 的矩形 $ABCD$ 上存在 $2P$ ，图 2.4c 的正方形上存在 $4P$ ，而图 2.4e 的立方体上有 $9P$ （图中深色圆平面是对称面，数字 1~9 示出 $9P$ 之所在）。

(2) 对称轴

对称轴是一根假想的直线，相应的对称操作是旋转。物体（图形）绕该直线旋转一定角度后，物体（图形）上的相同部分重复出现。相同部分重复的最小旋转角叫基转角（ α ），旋转 360° 重复的次数称为该对称轴的轴次（ n ）， $n=360^\circ/\alpha$ 。对称轴的符号 L^n ， $n=1、2、3、4、6$ ，对应的国际符号：1、2、3、4、6。除 L^1 无图形符号外，二至六次对称轴垂直纸面的图形符号分别为 $\perp$ ， $\blacktriangle$ ， $\blacksquare$ ， $\bullet$ 。对称轴 $L^n=L^1、L^2、L^3、L^4、L^6$ ，分别简读作：一次轴、二次轴、……、六次轴，其中 $L^1、L^2$ 叫低次轴， $L^3、L^4、L^6$ 叫高次轴。

判断一个几何多面体上有 n 次对称轴，只要看其上几个相同的平面绕哪根直线旋转 360° 重复几次，那根直线就是几次对称轴，例如图 2.5 中的几何多面体与所标示的对称轴的关系。图 2.5 中图 a、c、e、g、i 分别示出 $L^1、L^2、L^3、L^4、L^6$ 在不同几何多面体中出现的

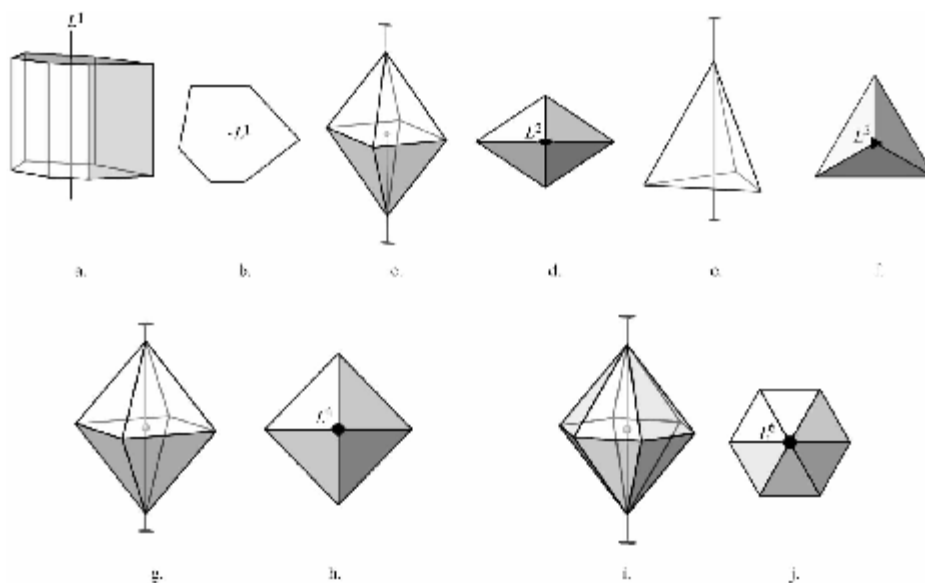


图 2.5 对称轴 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^6 举例

位置，而图 b、d、f、h、j 是左边立体图平行对称轴方向的投影图。

一个几何多面体上至少存在一种对称轴，如图 2.5e 和 f 的 L^3 。也可以同时存在多个和多种对称轴，如图 2.5c 和 d 中垂直 L^2 的两个方向分别存在另两个 L^2 ，即该几何多面体有 3 个 L^2 ，记作： $3L^2$ ；又如图 2.5g 和 h 中垂直 L^4 的四个方向分别存在四个 L^2 ，则该几何多面体上存在一个 L^4 和 $4L^2$ 。那么，在图 2.5i 和 j 中存在几个 L^2 呢？读者可自己判别一下。当一个几何多面体上同时存在多种对称轴时，按对称程度的高低，对称轴的排列秩序是：高次轴在前，低次轴在后。例如，几何多面体（图 2.5g）上存在 1 个 L^4 和 4 个 L^2 ，记作 $L^4 4L^2$ 。

晶体中只有 1、2、3、4、6 次对称轴，不存在 5 次和 6 次以上的对称轴，这就是晶体对称定律的表述。如果读者希望进一步了解它的证明过程，请参阅几何结晶学的教科书。

(3) 对称中心

对称中心是一个假想的几何点，相应的对称操作是反伸。反伸操作如图 2.6 所示，设有一点 A 与对称中心 C 有距离 AC，延伸直线 AC 过 C 到对称中心的另一侧，在直线上与 AC 等距离处一定存在一个与点 A 完全相同的点 A'。对称中心的符号是 C，国际符号是 $\bar{1}$ 。

当对称中心作用于平面图形时，其结果与点的反伸有很大区别。一个平面可以看成由无数个点组成，而一个等腰三角形可以用其角顶的那三个点代表。在图 2.6 中，当对称中心 C 将该等腰三角形 ABD 反伸到对称中心的另一侧形成等腰三角形 A'B'D' 后，三角形 ABD 和 A'B'D' 的形态和大小没变，但方位却颠倒了 180°，即三角形 ABD 和三角形 A'B'D' 彼此反向平行。因此，判断一个几何多面体有没有对称中心，只要看该几何多面体上有没有同形等

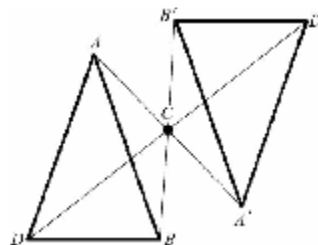


图 2.6 反伸的过程与结果

大、两两平行、方向相反的两个图形就可以确定；如果有，就必然存在对称中心。显然，图 2.5 中的几何多面体 c、g、i 都存在对称中心。

(4) 旋转反伸轴

旋转反伸轴是一根假想的直线，由对称轴和对称中心复合而成，相应的对称操作是旋转+反伸。物体绕该直线旋转一定角度 (α) 后，再通过直线中心的一点进行反伸，则旋转前后物体上的相同部分重复。旋转反伸轴的符号 L_i^n ， $n=1、2、3、4、6$ ，对应的国际符号， $\bar{n}=\bar{1}、\bar{2}、\bar{3}、\bar{4}、\bar{6}$ ，除 L_i^1 外，其他旋转反伸轴的图形符号分别是 $\bar{0}、\triangle、\square、\diamond$ 。

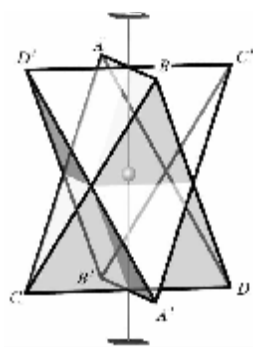


图 2.7 说明了四次旋转反伸轴的作用原理。图中四方四面体 $A'B'C'D'$ 为原始位置。第一步， L_i^4 将四方四面体 $A'B'C'D'$ 旋转 90° 来到四方四面体 $ABCD$ 的位置，然后将四方四面体 $ABCD$ 上的所有平面反伸；从图 2.7 看出四方四面体 $ABCD$ 反伸后与四方四面体 $A'B'C'D'$ 上的所有对应平面重合，即四方四面体 $A'B'C'D'$ 在原位没动。可以想象， L_i^4 再继续三次这样的旋转 90° ，然后反伸之后，四方四面体 $A'B'C'D'$ 最终回到原位，则 L_i^4 的对称操作完成。

5 个旋转反伸轴中 L_i^1 、 L_i^3 、 L_i^4 和 L_i^6 较多见，其中 $L_i^1=C$ (对称中心)， L_i^4 实际是一根 L^2 (见图 2.7)；而 $L_i^3=L^3+C$ ， $L_i^6=L^3+P$ 。这些关系可以帮助我们在多面体中快速找到有关的旋转反伸轴。

图 2.7 四次旋转反伸轴

2.2.3 对称要素的组合定理

对称要素可以单独存在，也可以多种对称要素组合在一起，换句话说，就是晶体中可以只有一种对称要素，也可以同时存在若干种对称要素。晶体中的对称要素越多，特别是高次对称轴的数量越多，晶体的对称程度就越高。在确定单形或晶体的对称程度时，要找出其中全部的对称要素。利用对称要素的组合定律就可以在分析单形或晶体的对称性时不会遗漏对称要素。

定理 1 如果有一个 L^2 垂直于 n 次轴 L^n ，必有 n 个 L^2 垂直于 L^n ，即：

$$L^n \times L_{\perp}^2 = L^n n L_{\perp}^2$$

且相邻两个 L^2 的夹角为 L^n 的基转角的一半。例如，图 2.8 中的聚形（四方柱和平行双面）：有一个 L^2 垂直于 L^4 ，则必有 4 个 L^2 垂直于 L^4 。

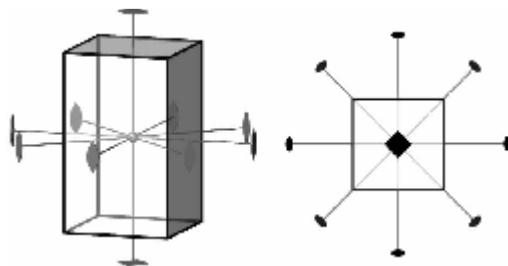


图 2.8 定理 1: $L^4 \times L_{\perp}^2 = L^4 4 L_{\perp}^2$

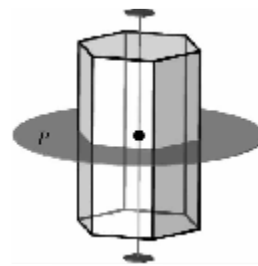


图 2.9 定理 2: $L^6 \times P_{\perp} = L^6 P_{\perp} C$

定理 2 如果有一个对称面 P 垂直于一个偶次轴 L^{2n} ，则其交点必为一个对称中心，即：

$$L^{2n} \times P_{\perp} = L^{2n} P_{\perp} C$$

例见图 2.9 中六方柱的 L^6 与一个 P 垂直，必产生一个 C ，有 $L^6 P_{\perp} C$ 。从定理 2 可产生三个推理： $L^2 \times P_{\perp} = C$ ， $C \times P = L_{\perp}^2$ ， $C \times L^2 = P_{\perp}$ 。

定理 3 如果有一个对称面 P 包含一个对称轴 L^n ，则必有 n 个 P 包含该对称轴，即：

$$P_{\parallel} \times L^n = L^n n P_{\parallel}$$

且相邻两个 P 的夹角为 L^n 的基转角 (α) 的一半。例如图 2.10 的三方柱有一个 L^3 ，同时有三个 P 包含 L^3 ，相邻两个 P 的夹角为 60° 。

定理 4 若一个 L^2 垂直于一个 L_i^n ，或一个 P 包含一个 L_i^n ，则有 (1) 当 n 为奇数时，必有 n 个 L^2 垂直于 L_i^n 和 n 个 P 包含 L_i^n ，即：

$$L_i^n \times L_{\perp}^2 = L_i^n \times P_{\parallel} = L_i^n n L_{\perp}^2 n P_{\parallel}$$

例如，图 2.11 中菱面体的 L_i^3 有一个 L^2 与之垂直 (或者有一个 P 包含 L_i^3)，则必有 $L_i^3 3 L^2 3 P$ 。推导参考思路：因为 $L_i^3 = L^3 + C$ ， $C \times L^2 = P$ ，则 $P_{\parallel} L_i^3$ 。

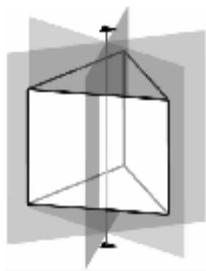


图 2.10 定理 3: $P_{\parallel} \times L^3 = L^3 3 P_{\parallel}$

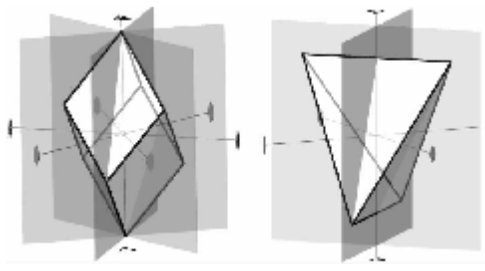


图 2.11 定理 4 中 L_i^3 和 L_i^4 的举例

(2) 当 n 为偶数时，必有 $n/2$ 个 L^2 垂直于 L_i^n 和 $n/2$ 个 P 包含 L_i^n ，即：

$$L_i^n \times L_{\perp}^2 = L_i^n \times P_{\parallel} = L_i^n n/2 L_{\perp}^2 n/2 P_{\parallel}$$

例如图 2.11 的四方四面体的 L_i^4 被一个 P 包含 (或一个 L^2 与之垂直)，则必有 $L_i^4 2 L^2 2 P$ 。需要注意的是，图 2.11 中与 L_i^n 相关的 L^2 和 P 彼此不能重合，而是相交的关系。

灵活利用以上 4 个对称要素组合定理，可以容易地把 47 种单形中每种单形上的全部对称要素找出来。读者应能熟练地将下列常见单形上的对称要素全部找出来：斜方柱、斜方双锥、四方四面体、四方柱、四方双锥、三方柱、六方柱、六方双锥、菱面体、立方体、八面体、四面体、菱形十二面体。

2.2.4 点群

点群就是晶体 (几何多面体) 上全部宏观对称要素的组合。在数学上，晶体上的全部宏观对称要素构成一个群，且这些对称要素都交晶体中心于一点上，无论这些对称要素怎么反映、旋转和反伸，这个交点始终不动，所以全部宏观对称要素的组合叫做点群。点群的另一个名称叫对称型。

点群 (对称型) 共有 32 个，其书写格式为：对称轴在前，对称面随后，对称中心放在最后；存在多种对称轴时，高次轴在前 (等轴者除外)。具体例子参见表 2.1 中的点群。

根据对称性，32 个点群分成 A 组和 B 组，它们的推导原则和结果列于表 2.1 中。推导

时，对称轴被选作起点，然后分别对对称轴添加其他对称要素，再根据对称要素组合定律将 32 个点群推导出来。需要说明的是，B 组中的 $3L^2 4L^3$ 和 $3L^4 4L^3 6L^2$ 两个组合应该看成是一个整体，如同一个 L^6 或 L^4 一样。

表 2.1 32 个点群（对称型）的推导

对称要素组合	点群(对称型)						
	A 组					B 组	
L^n	L^1	L^2	L^3	L^4	L^6	$3L^2 4L^3$	$3L^4 4L^3 6L^2$
$L^n nL_{\perp}^2$		$3L^2$	$L^3 3L^2$	$L^4 4L^2$	$L^6 6L^2$		
$L^n P_{\perp}(C)$		$L^2 PC$		$L^4 PC$	$L^6 PC$	$3L^2 4L^3 3PC$	$3L^4 4L^3 6L^2 9PC$
$L^n nP_{\parallel}$		$L^2 2P$	$L^3 3P$	$L^4 4P$	$L^6 6P$		
$L^n nL^2(n+1)P(C)$		$3L^2 3PC$		$L^4 4L^2 5PC$	$L^6 6L^2 7PC$		
L_i^n	$L_i^1 = C$	$L_i^2 = P$	$L_i^3 = L^3 C$	$L_i^4 = L^2$	$L_i^6 = L^3 P_{\perp}$		
$L_i^{n(\frac{n}{2})} nL_{\perp}^2 nP_{\parallel};$ $L_i^{n(\frac{n}{2})} n/2L_{\perp}^2 n/2P_{\parallel}$			$L_i^3 3L^2 3P$	$L_i^4 2L^2 2P$	$L_i^6 3L^2 3P$	$3L_i^4 4L^3 6P$	

读者应能熟练地将下列常见单形的点群正确地写出来：斜方柱、斜方双锥、四方四面体、四方柱、四方双锥、三方柱、六方柱、六方双锥、菱面体、立方体、八面体、四面体、菱形十二面体。

2.3 晶体的对称分类

2.3.1 晶体的对称分类

目前，世界上已知的晶体至少有 3000 种，但它们在对称上必属于 32 个点群之一。因此，结晶学根据对称性对晶体进行了分类。首先，将具有同一点群（对称型）的晶体归为一个晶类，故有 32 个晶类，每个晶类都有一个单形名称做前缀，例如，属于点群 $L^2 PC$ 的晶类叫做斜方柱晶类，属于 $L^4 4L^2 5PC$ 点群的晶类叫做复四方双锥晶类，属于 $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ 点群的晶类叫六八面体晶类等。然后，根据点群的对称特点（有无对称轴、对称轴的轴次和数量）将 32 个晶类归并成 7 个晶系，它们（对称特点）分别是：三斜晶系（无 L^2 、 P ），单斜晶系（ $1L^2$ 和/或 $1P$ ），斜方晶系（ $P > 1$ ， $L^2 > 1$ ），三方晶系（ L^3 或 L_i^3 ），四方晶系（ L^4 或 L_i^4 ），六方晶系（ L^6 或 L_i^6 ），立方晶系（ $4L^3$ ）。最后，根据点群中有、无高次轴或有多个高次轴的特点，将 7 个晶系进一步归并成 3 个晶族：低级晶族（无高次轴），中级晶族（一个高次轴）和高级晶族（多个高次轴）。晶体的对称分类体系总结性地列于表 2.2 中。

2.3.2 点群与结晶单形

在几何单形一节讲到同一晶系的单形可以互相聚合。现在，根据晶体的对称分类知道 32 个晶类的对称程度各不相同，即使在同一晶系中，各晶类的对称程度也有高低之分。这自然会引出一个问题：不同晶类上几何形态相同的单形的对称程度相同吗？例如点群 $L^2 PC$ 和 $L^4 4L^2 4PC$ 上都可以存在几何单形平行双面，但这两个平行双面的对称程度完全不同，

表 2.2 晶体的对称分类体系

晶族	晶系	对称特点	点群				晶类名称
			序号	对称型符号	Schönflies 符号	国际符号	
低级晶族 (无高次轴)	三斜晶系	无 L^2 , 无 P	1	L^1	C_1	1	单面晶类
			2	C	C_i	$\bar{1}-1$	平行双面晶类
	单斜晶系	L^2 或 P 不多于 1 个	3	L^2	C_2	2	轴双面晶类
			4	P	C_{1h}	m	反映双面晶类
			5	$L^2 PC$	C_{2h}	$2/m$	斜方柱晶类
	斜方晶系	L^2 或 P 多于 1 个	6	$3L^2$	$D_2=V$	222	斜方四面体晶类
			7	$L^2 2P$	C_{2v}	$mm2$	斜方单锥晶类
			8	$3L^2 3PC$	$D_{2h}=V_h$	mmm	斜方双锥晶类
中级晶族 (有一个高次轴)	四方晶系	只有 1 个 L^4 或 L_i^4	9	L^4	C_4	4	四方单锥晶类
			10	$L^4 4L^2$	D_4	422	四方偏方面体晶类
			11	$L^4 PC$	C_{4h}	$4/m$	四方双锥晶类
			12	$L^4 4P$	C_{4v}	$4mm$	复四方单锥晶类
			13	$L^4 4L^2 4PC$	D_{4h}	$4/mmm$	复四方双锥晶类
			14	L_i^4	S_4	$\bar{4}$	四方四面体晶类
			15	$L_i^4 2L^2 2P$	$D_{2d}=V_d$	$\bar{4}2m$	复四方偏三角面体晶类
	三方晶系	只有 1 个 L^3 或 L_i^3	16	L^3	C_3	3	三方单锥晶类
			17	$L^3 3L^2$	D_3	32	三方偏方面体晶类
			18	L_i^3	C_i^3	$\bar{3}$	菱面体晶类
			19	$L^3 3P$	C_{3v}	$3mm$	复三方单锥晶类
			20	$L_i^3 3L^2 3P$	D_{3d}	$\bar{3}m$	复三方偏三角面体晶类
	六方晶系	只有 1 个 L^6 或 L_i^6	21	L^6	C_6	6	六方单锥晶类
			22	$L^6 6L^2$	D_6	622	六方偏方面体晶类
			23	$L^6 PC$	C_{6h}	$6/m$	六方双锥晶类
			24	$L^6 6P$	C_{6v}	$6mm$	复六方单锥晶类
			25	$L^6 6L^2 7PC$	D_{6h}	$6/mmm$	复六方双锥晶类
			26	L_i^6	C_{3h}	$\bar{6}$	三方双锥晶类
			27	$L_i^6 3L^2 3P$	D_{3h}	$\bar{6}2m$	复三方双锥晶类
高级晶族 (有多个高次轴)	立方晶系	有 4 个 L^3	28	$3L^2 4L^3$	T	23	五角三四面体晶类
			29	$3L^2 4L^3 3PC$	T_h	$m\bar{3}$	偏方复十二面体晶类
			30	$3L_i^4 4L^3 6P$	T_d	$\bar{4}3m$	六四面体晶类
			31	$3L^4 4L^3 6L^2$	O	432	五角三八面体晶类
			32	$3L^4 4L^3 6L^2 9PC$	O_h	$m\bar{3}m$	六八面体晶类

一个属于低级晶族，另一个属于中级晶族。因此，当考虑了单形的对称性时，这两个平行双面分别是两个不同的单形；这种进一步考虑了对称性的单形叫结晶单形。又例如，四方晶系的两个点群 L^4PC 和 L^44L^24PC 上都有几何单形四方柱，由于对称程度不同，这两个四方柱是两个不同的结晶单形。

简言之，结晶单形只属于具体的点群，不同点群中几何形态相同的结晶单形是不同的结晶单形。已知每个点群可以产生 7 个结晶单形，这样一来，32 个点群不是可以产生 $32 \times 7 = 224$ 种结晶单形吗？事实上，一些点群中会同时出现两个相同的结晶单形，如点群 L^44L^24PC 中可以同时存在两个四方柱的结晶单形，而这两个结晶单形只能算作一种。这样一来，结晶单形只有 146 种。

2.4 结晶符号

2.4.1 晶体定向

数学上，如果把一个晶体（几何多面体）置于一个坐标体系中，则这个晶体（无论以单形或以聚形形式出现）上的每一个晶面和晶棱都可以用数学方程来定量描述。在发现 X 射线以前，尽管不知道每根晶轴的准确轴单位，人们就已经利用点群中对称要素的关系为每个晶体建立了坐标体系。发现 X 射线以后，晶体外表的晶面、晶棱和角顶与晶体内部结构中面网、行列和质点的一一对应关系就一目了然了。现在，融合了近代和现代知识的晶体坐标体系不仅将晶体的外部形态和内部结构有机地结合起来，而且还是从成分和结构入手定量研究晶体物理性质的钥匙，尤其是对计算材料学。

（1）晶体坐标体系与晶轴选择原则

晶体的坐标体系原则上是一个三轴坐标体系。在 X 射线技术发明以前，对晶体的规则几何多面体形态，对称要素被用作晶轴。由于 32 个点群的对称程度不同，其中对称要素的种类和数量差别很大，所以被用作坐标轴的对称要素必将各不相同。为不同晶系的晶体建立坐标系时，有一个选轴的总原则：① 尽量以对称要素为晶轴，且要与晶体的对称性一致；② 轴角尽可能等于 90° 。例如，点群 $3L^44L^36L^29PC$ 属立方晶系，当选彼此交角为 90° 的 3 个 L^4 作 X、Y、Z 轴，而对四方晶系的点群 L^44L^25PC ，当选 L^4 作 Z 轴，分别取与 L^4 垂直、且彼此交角 90° 的两个 L^2 作 X、Y 轴。晶体的坐标体系建立后，晶体上各晶面、晶棱的空间方位就容易确定了。

（2）晶轴与晶格常数的关系

根据晶体的定义，将晶胞在三维方向上无限平移即可建立晶体结构，留在最外的面网就是晶体的晶面。图 2.12 是一个 8 晶胞的石盐晶体结构图，图中粗线所限为晶胞所在。将图 2.12 晶体结构的最外层网看成晶面，该结构形成一个立方体，其点群为 $3L^44L^36L^29PC$ 。根据选轴原则，3 个互相垂直的 L^4 为晶轴 X、Y、Z。从图 2.12 容易看出，作为宏观晶轴的 $3L^4$ 分别与晶胞的三根晶轴 X、Y、Z 重合。既然宏观晶轴与微观晶轴是相同的行列，那么该晶体的晶格常数就可以直接用来规范晶体的宏观晶轴。对于图 2.12 的石盐晶体，作为宏观晶轴 X、Y、Z 的 3 个 L^4 ，分别有轴角 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，有轴单位 $a_0 = b_0 = c_0$ 。以上讨论告诉我们，只要宏观晶轴选对了，宏观晶轴和微观晶轴是同一根行列，晶体的晶格常数可以无误地用在宏观晶轴上。

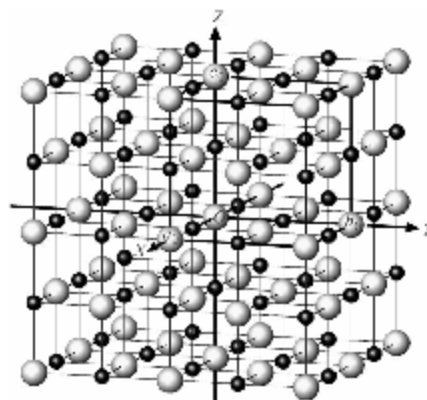


图 2.12 晶体结构中的坐标体系

(3) 各晶系晶体的定向原则

① 立方晶系 晶格常数： $a_0 = b_0 = c_0$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。互相垂直的 $3L^4$ ， $3L_i^4$ ，或 $3L^2 = X, Y, Z$ 轴； $a_0 = b_0 = c_0$ 表示 X, Y, Z 轴的轴单位等长，所以立方晶系也叫做等轴晶系。图 2.13 示出立方晶系晶体的定向原则。图 2.13a 立方体的点群是 $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ ，高次轴 $3L^4$ 反映了该晶体的对称性，且 3 个 L^4 的夹角都等于 90° ，故选 $3L^4$ 作 X, Y, Z 轴； $3L^4$ 与 X, Y, Z 轴的对应关系示于图 2.13b 中。图 2.13c 四面体的点群是 $3L_i^4 4L^3 6P$ ， $3L_i^4$ 反映了该晶体的对称性，且 3 个 L_i^4 的夹角都等于 90° ，故选 $3L_i^4$ 作 X, Y, Z 轴； $3L_i^4$ 与 X, Y, Z 轴的对应关系示于图 2.13d 中。在点群 $3L^2 4L^3 3PC$ 中，3 个 L^2 的夹角都等于 90° ，故选 $3L^2$ 作 X, Y, Z 轴。

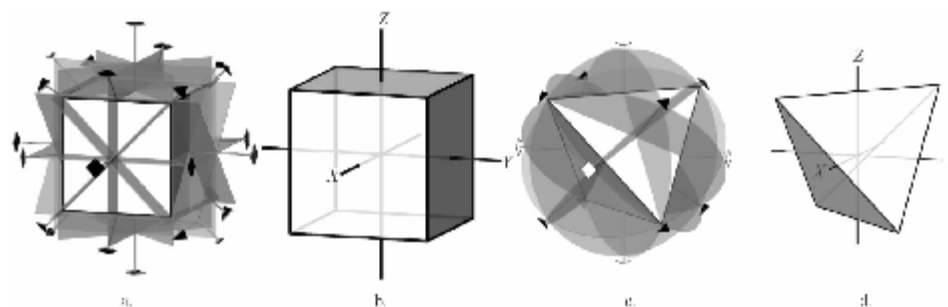


图 2.13 等轴晶系晶体的定向原则

② 四方晶系 晶格常数： $a_0 = b_0 \neq c_0$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。 L^4 或 $L_i^4 = Z$ 轴，与 L^4 或 L_i^4 垂直，且互相垂直的 $2L^2$ 做 X, Y 轴；如无 L^2 ，则选互相垂直的 $2P$ 的法线为 X, Y 轴。 $a_0 = b_0 \neq c_0$ 表示 X, Y 轴的轴单位相等，而 Z 轴的轴单位必须大于或者小于 X, Y 轴的轴单位；如果相等了，晶体的对称将上升为等轴晶系。图 2.14 是四方晶系晶体的定向举例，图 2.14a 是晶体（四方柱+平行双面；点群 $L^4 4L^2 5PC$ ）的定向，图 2.14b 是点群 $L^4 4P$ 的晶体（四方单锥+单面）的定向，图 2.14c 是点群 $L_i^4 2L^2 2P$ 的晶体（四方四面体）的定向。

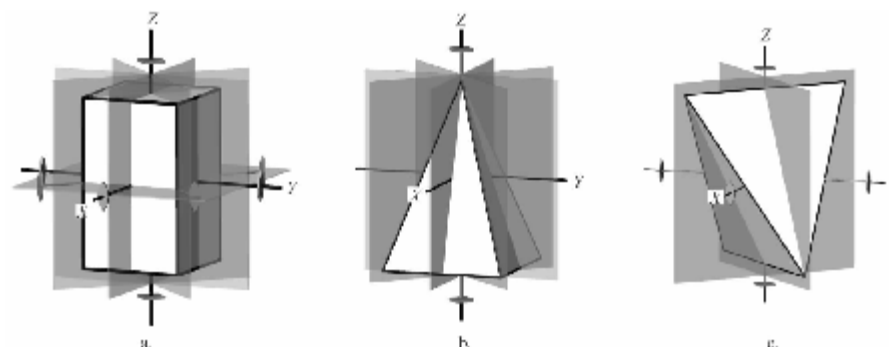


图 2.14 四方晶系晶体的定向原则

③ 三、六方晶系 晶格常数： $a_0 = b_0 \neq c_0$ ， $\alpha = \beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 120^\circ$ 。 L^6 ， L_i^6 ， L^3 或 $L_i^3 = Z$ 轴。由于 γ 角过大，故在 Y 轴之后加一根辅助轴 U ，且 $\gamma = 120^\circ$ ，因此，需要选 $\perp Z$ 、交角 $= 120^\circ$ 的 3 个 L^2 作 X 、 Y 、 U 轴；如果没有 L^2 ，则取 $3P$ 的法线作 X 、 Y 、 U 轴。 $a_0 = b_0 \neq c_0$ 表示 X 、 Y 、 U 轴的轴单位相等，而 Z 轴的轴单位必须大于或者小于 X 、 Y 轴的轴单位。图 2.15 示出三、六方晶系晶体的定向原则，图 2.15a 是点群 $L^6 6L^2 7PC$ 的晶体（六方柱 + 平行双面）的定向；图 2.15b 示出 L^6 和 $3L^2$ 与晶轴 Z 和 X 、 Y 、 U 的关系和三、六方晶系坐标体系的正确方位；图 2.15c 是点群 $L_i^3 3L^2 3P$ 的菱面体晶体的定向。

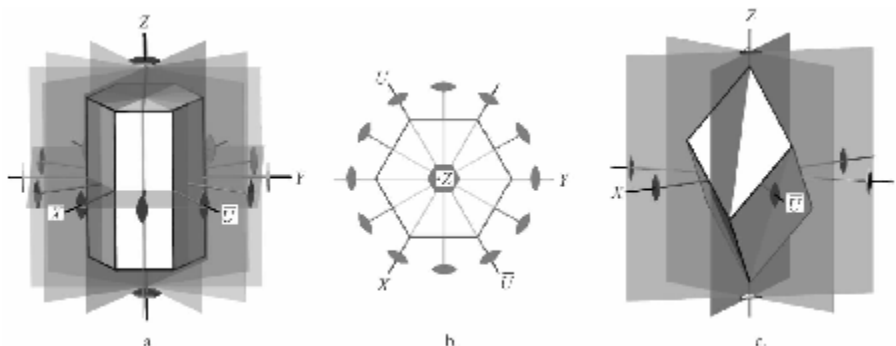


图 2.15 三、六方晶系晶体的定向原则

④ 斜方晶系 晶格常数： $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。互相垂直的 $3L^2 = X$ 、 Y 、 Z 轴；如果无 $3L^2$ ，则取 L^2 做 Z ， $2P$ 的法线做 X 、 Y 轴。该晶系所以叫斜方晶系是因为 X 、 Y 、 Z 三轴的轴单位彼此都不相等，但三轴角还是 90° 。图 2.16a 和 b 是斜方晶系晶体的定向原则，图 2.16a 是点群 $3L^2 3PC$ 的晶体（斜方双锥）的定向，图 2.16b 是点群 $L^2 2P$ 的晶体（斜方单锥 + 单面）的定向。

⑤ 单斜晶系 晶格常数： $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ， $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ， $\beta > 90^\circ$ 。 L^2 或者 P 的法线为 Y ，选与 Y 垂直的 2 根晶棱、并将它们平移到晶体中心去做 X 、 Z 轴。在单斜晶系的坐标系中， X 、 Y 、 Z 三轴的轴单位不相等，轴角 β 一定要大于 90° ，所以该晶系叫单斜晶系。图 2.16c 是单斜晶系晶体的定向原则，图中示出点群 $L^2 PC$ 的晶体（聚形）的定向特征。

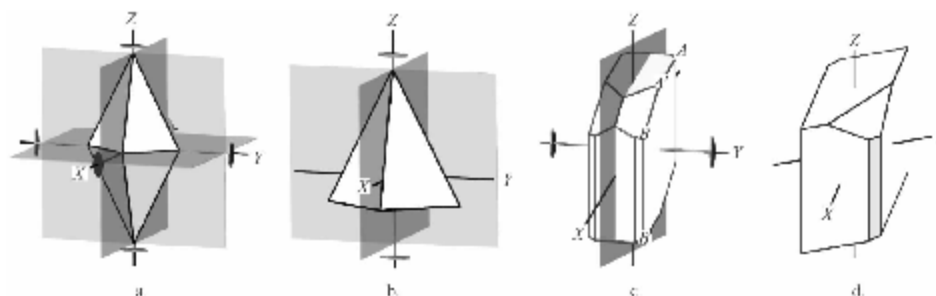


图 2.16 低级晶族晶体的定向原则

⑥ 三斜晶系 晶格常数： $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ， $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ 。选择不在一个平面上、夹角尽量接近 90° 的 3 根晶棱、并将它们平移到晶体中心做 X 、 Y 、 Z 轴。在三斜晶系的坐标系中，不仅三轴的轴单位不相等，三个轴角也都不能等于 90° ，图 2.16d 示出三斜晶系晶体的定向原则。

2.4.2 晶面符号

晶面符号（米氏符号，Miller；1839）是晶面在三个晶轴上的截距系数的倒数比。在图 2.17a 中有晶面 (HKL) 分别交 X 、 Y 、 Z 三轴于 H 、 K 、 L 上，在三轴上的截距分别为 $2a$ ， $3b$ ， $6c$ ，即截距系数分别为 2，3，6。那么，截距系数的倒数比为 $1/2 : 1/3 : 1/6$ ，然后同乘以 6 得： $6/2 : 6/3 : 6/6 = 3 : 2 : 1$ ，去掉其中的“：”，同时用小括号将数值括起来，得晶面 HKL 的晶面符号是 (321) ，括号中的三个数叫晶面指数，按 X 、 Y 、 Z 的顺序排列。

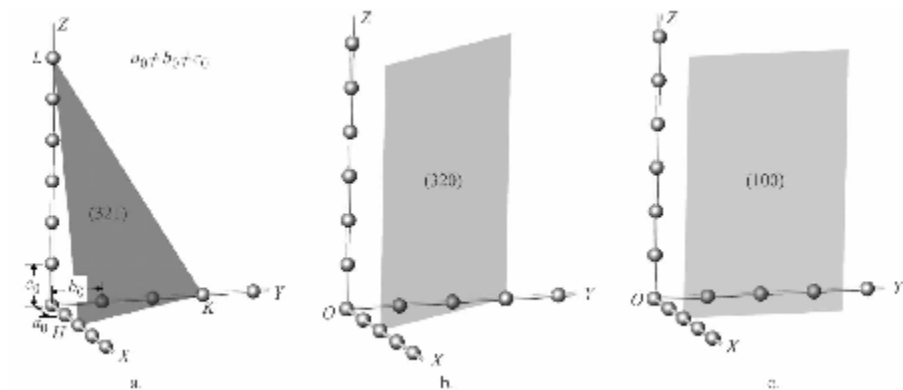


图 2.17 晶面符号的确定（一）

当某晶面与某个晶轴不相交，即平行时，如图 2.17b 中的晶面与 Z 轴平行，它在 Z 轴上的截距可看成为 ∞ ，而 $1/\infty = 0$ ，故晶面在 Z 轴上的晶面指数 $= 0$ ，该晶面符号为 (320) 。如果某晶面同时与两个晶轴平行，如图 2.17c 的晶面在 X 轴上的截距系数为 2，在 Y 和 Z 轴上的截距系数 ∞ ，则有 $1/2 : 1/\infty : 1/\infty = 2/2 : 2/\infty : 2/\infty = 1 : 0 : 0$ ，故该晶面的面号为 (100) 。

在晶面指数 $\neq 0$ 的情况下，晶面指数越大，晶面在某轴上离坐标原点越近；如果晶面指

数越小，则晶面离坐标原点越远，如图 2.17a 所示。

然而，当面对一个实际晶体或几何多面体时，所选晶轴的轴单位是看不见的，但是，晶面在三晶轴上的实际截距长度却是一目了然的。这时，需要结合晶面符号的定义和 a_0 、 b_0 、 c_0 的概念来确定晶体或几何多面体上晶面的符号。首先，知道晶面是晶体结构最外的一层面网，则它交某晶轴的截距系数一定是一个整数 N 。已知立方晶系晶体的 $a_0 = b_0 = c_0$ ；当晶面 HKL 交 X 、 Y 、 Z 三晶轴的实际截距相等时，应该理解为该晶面在三轴上的截距分别是 Na_0 ， Nb_0 ， $Nc_0 = Na_0$ ， Na_0 ， Na_0 ，根据晶面符号的定义得该晶面符号为 $1/N : 1/N : 1/N = 1 : 1 : 1 = (111)$ ，如八面体（图 2.18a）的晶面 a 。在 $a_0 = b_0 = c_0$ 条件下，如果发现某晶面交 X 、 Y 、 Z 三轴的实际截距不相等，例如五角十二面体（图 2.18b）上的晶面 b 已交 X 轴，延长一段距离后才与 Y 轴相交，而与 Z 轴平行，即晶面 b 在三轴上的截距分别为 Ma_0 ， Na_0 ， $0a_0$ 。在肉眼的条件下，晶面 b 在 X 、 Y 晶轴上的截距系数不可知。这时，晶面指数就必须用晶面指数一般形式： h 、 k 、 l 。指数 h ， k ， l 分别对应 X ， Y ， Z 轴。因此，晶面 b 的晶面符号为 $(hk0)$ 。

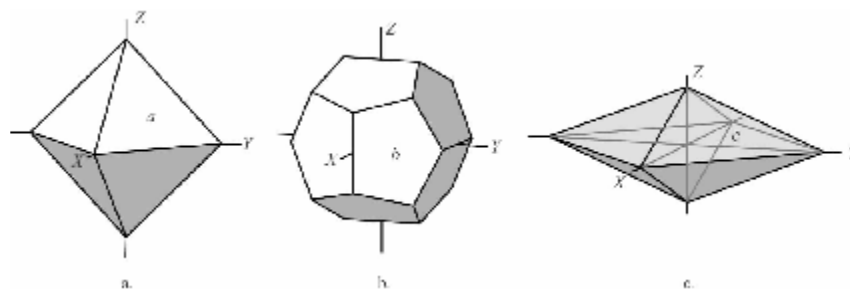


图 2.18 晶面符号的确定（二）

四方晶系中， $a_0 = b_0 \neq c_0$ 表明 c_0 一定要比 a_0 或 b_0 长或短一些，绝不能相等（相等就成为等轴晶系了）。那么， $c_0 \neq a_0$ 的意思是晶面交 X 轴与 Z 轴的实际截距不相等，但它们的截距系数却是相等的。例如，四方双锥（图 2.18c）的晶面 c 交 X 、 Y 、 Z 三轴的截距分别是 Na_0 ， Nb_0 ， $Nc_0 = Na_0$ ， Na_0 ， Nc_0 ；因为 $c_0 < a_0$ ，晶面 c 在 Z 轴上的截距一定比 X （ Y ）轴上的截距短。所以，该晶面的面号为 (111) 。如果在四方晶系的晶体上发现一晶面交 X 、 Y 、 Z 三轴的实际截距相等，根据 $a_0 = b_0 \neq c_0$ 知道该晶面在三晶轴上的截距系数为不可知，因此，该晶面符号也只能用晶面符号的一般式，即 (hhl) 。

同理，在确定低级晶族晶体的晶面符号时一定要牢记每个晶系的晶格常数特点，这样才能准确确定晶体上的晶面符号。对于那些具有一般形式晶面指数的晶面 (hkl) ，如果需要，可以通过晶体测量技术获得它们的准确晶面指数。

图 2.19a 八面体的对称型是 $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ ，属等轴晶系，晶格常数： $a_0 = b_0 = c_0$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。取其 3 个 L^4 做 X 、 Y 、 Z 轴。根据八面体上的晶面都是等边三角形知道这些晶面交 X 、 Y 、 Z 轴正端的截距系数相等，故 X 、 Y 、 Z 轴正端的晶面的面号是 (111) 。如果晶面交某晶轴的负端，那么，对应该轴的晶面指数为负数，负号放在指数的上面。八面体上前 4 个晶面的晶面指数表示在图 2.19a 中。

图 2.19b 的四方双锥具点群 $L^4 4L^2 5PC$ ，属四方晶系，晶格常数 $a_0 = b_0 \neq c_0$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。故取其 L^4 做 Z 轴，取垂直 L^4 、出露在角顶上的两根 L^2 作 X 、 Y 轴。容易看出四

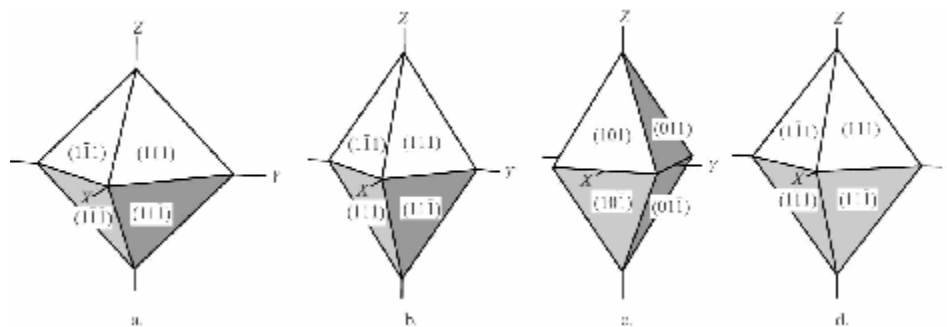


图 2.19 确定晶体上晶面的符号

方双锥上的晶面为等腰三角形，即 $a_0 = b_0 \neq c_0$ 的结果（这里 $a_0 = b_0 < c_0$ ）。因此，图 2.19b 四方双锥的晶面只需用简单整数表示。已知点群 $L^4 4L^2 5PC$ 有四个 L^2 垂直 L^4 ，所以图 2.19b 的定向方式不是唯一的。当选择出露在棱中点上的两根 L^2 作 X 、 Y 轴时，同一晶体上相同晶面的符号就会不一样，如图 2.19c 四方双锥的定向和面号。这种现象在中级晶族的晶体定向中常会碰到。

图 2.19d 是一个斜方双锥，它的晶面都是不等边三角形。该晶体具点群 $3L^2 3PC$ ，属斜方晶系，晶格常数 $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。故取三个交角为 90° 的 L^2 作 X 、 Y 、 Z 轴。已知斜方晶系的 $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ，不等边三角形的晶面表明晶面在 X 、 Y 、 Z 轴上的截距系数相等。所以，斜方双锥上晶面的符号只用简单整数表示，如 (111) 等，而不应该用符号 (hkl) 表示。图 2.19d 示出了斜方双锥前面 4 个晶面的符号。

从图 2.19 容易发现，分属于不同晶族的八面体、四方双锥和斜方双锥有着不同的晶面形态、相同的晶面数和相同的晶面符号。该现象再次表明，晶面符号是在特定坐标体系中表示晶面空间方位的符号，在使用晶面符号讨论问题时，一定要说明它所在的坐标体系。

三、六方晶系晶体的晶面符号由 4 个晶面指数构成，对应 X 、 Y 、 U 、 Z 轴的秩序有一般形式的面号为 $(hkil)$ 。在确定三、六方晶体的晶面符号时，要注意在 X 、 Y 轴正端中间出现的是 U 轴的负端，所以在写 U 轴上的晶面指数 i 时不要忘记在 i 上面加负号（见图 2.20）。六方柱的点群是 $L^6 6L^2 7PC$ 。选 L^6 作 Z 轴，在与 Z 垂直的 6 根 L^2 中选 3 根作 X 、 Y 、 U 轴。所以，六方柱有两种定向方式，一种是选出露在棱中点的 $3L^2$ （图 2.20a），一种是选出露在面中心的 $3L^2$ （图 2.20b）。因此，六方柱有两种不同的形号（见图 2.20）。加了一根 U 轴的三、六方晶系可视为四轴定向体系，其晶面指数一定满足公式 $h + k + i = 0$ ；如果 $h + k + i \neq 0$ ，那么这个晶面符号一定确定错了。

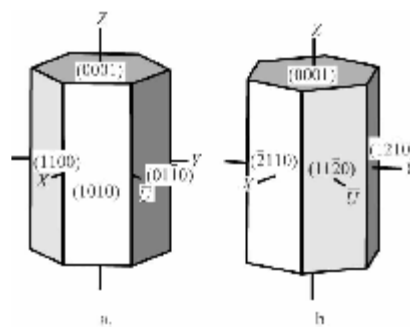


图 2.20 三、六方晶系晶面符号的确定

2.4.3 晶棱符号

表示晶体上晶棱的空间方位的符号叫晶棱符号。晶棱实际上是暴露在晶体表面的行列，



图 2.21 晶棱（行列）
符号的确定

所以晶棱符号也叫行列符号。晶体定向后，设想将晶体上的一根晶棱平移，使它的一端落到坐标原点，然后，读出晶棱的另一端在 X 、 Y 、 Z 三轴上的截距系数，按相应秩序写成比例形式 $U:V:W$ ；将三个数约化成三个不能再约的简单整数 u, v, w ，并将它们用中括号括起来即为该晶棱的符号，如 $[uvw]$ 。方括号中的数字为晶棱指数， u, v, w 是晶棱指数的一般形式。

图 2.21 中行列 OA 交 X 、 Y 、 Z 三轴上的截距系数分别为 1, 2, 3，有 $1:2:3$ ，所以，行列 OA 的符号为 $[123]$ 。行列 OB 交 X 、 Y 两轴的截距系数分别为 2、2，交 Z 轴的截距系数为 0，有 $2:2:0=2/2:2/2:0/2=1:1:0$ ，即行列 OB 的符号为 $[110]$ ；同理，行列 OX 、 OY 、 OZ ，即 X 、 Y 、 Z 轴的符号分别是 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 。

如果将图 2.21 看成是一个晶体，也不知道三轴的轴单位长度，这时晶棱 OA 的符号只能是 $[uvw]$ 。但是，晶棱 OX 、 OY 、 OZ 的符号总可以确定，分别是 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 。确定晶棱 OB 的符号需要利用晶体的对称性。若为四方晶系，且截距 BY 和 BX 相等，则晶棱 OB 的符号为 $[110]$ ；如果截距 BY 和 BX 不相等，也不成比例关系，则符号为 $[uv0]$ ；若晶体属斜方晶系，其情况正好与四方晶系的相反。

当某晶棱指数为 0，表示晶棱在该晶轴的分量交于原点。当晶棱交某晶轴负端时，该晶棱指数为负数，负号放在指数之上。由于晶棱（行列）是可以平移的，因此，晶棱指数应尽可能为正数。

在三、六方晶系中，一般用三轴定向体系（即不考虑辅助轴 U ）来确定其中的晶棱符号，这样可以和其他晶系的相关符号一致，如三、六方晶系的 X 轴的晶棱符号也是 $[100]$ 。但是，也常见用四轴坐标体系描述三、六方晶系中晶棱符号的现象，如 $[UVTW]$ 。同一根晶棱在两种坐标体系中的符号完全不同，但两者之间存在换算关系。在 $U+V+T=0$ 的前提下，三、六方晶系中同一晶棱的三轴和四轴晶棱指数的换算关系如下：

$$U:V:T:W=(2u-v):(2v-u):(-u-v):3w \quad (2.1)$$

$$u:v:w=(U-T):(V-T):W \quad (2.2)$$

根据以上两个公式，知道三、六方晶系 X 轴的四轴晶棱符号是 $[\bar{2}110]$ 。

2.4.4 单形符号

属于同一单形的晶面在 3 个晶轴上的晶面指数是相同的，不同的只是方位，如图 2.22a 八面体的 8 个晶面符号分别是 (111) 、 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(\bar{1}1\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 (111) 。因此，可以从中选出一个晶面来代表该单形，将这个代表晶面的晶面指数用大括号括起来就形成了单形的符号，例如单形八面体的形号是 $\{111\}$ 。

单形代表晶面的选择原则是前、右、上原则。所谓前、右、上原则是一个逐步淘汰的选择过程。例如，在三轴定向体系中，首先考虑单形上交 X 轴正端的那些晶面，如八面体（图 2.22a）中交 X 轴正端的晶面有 4 个： (111) 、 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}11)$ 及 $(\bar{1}1\bar{1})$ ；然后，考虑这 4 个面中交 Y 轴正端的几个晶面，即 (111) 和 $(11\bar{1})$ ；最后，考虑 (111) 和 $(11\bar{1})$ 中交

Z 轴正端的那个晶面，所以， (111) 是八面体的代表面，八面体的形号是 $\{111\}$ 。另一个例子是六八面体单形符号的确定；在图 2.22b 中，与 X 轴正端已经相交的晶面只有 8 个： (321) 、 $(3\bar{2}1)$ 、 $(31\bar{2})$ 、 $(3\bar{1}2)$ 、 $(\bar{3}21)$ 、 $(\bar{3}\bar{1}2)$ 、 (312) 及 $(3\bar{1}2)$ ，还没有相交的晶面则不再考虑；然后看其中哪几个面交 Y 轴正端：晶面 (312) 、 $(3\bar{2}1)$ 、 $(32\bar{1})$ 和 $(3\bar{1}2)$ 都需要延伸才能与 Y 轴正端相交；当延伸晶面 (321) 和 $(3\bar{2}1)$ 与 Y 轴正端相交时，另两个面还没有交到 Y 轴正端，则符合右原则的面是 (321) 和 $(3\bar{2}1)$ ；最后，只剩晶面 (321) 与 Z 轴正端相交，所以，六八面体的形号是 $\{321\}$ 。如果一开始就只有一个面交 X 轴的正端，如立方体的 (100) 面，则直接取该面为代表面：立方体的形号是 $\{100\}$ 。

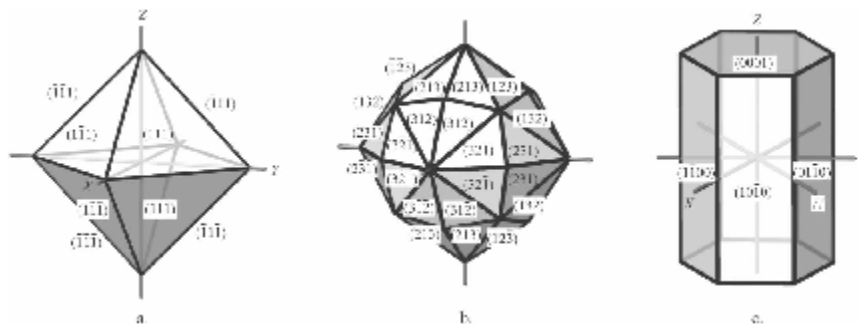


图 2.22 单形形号的确定

在四轴定向体系中，前、右、上原则中的“前”指的是 X 轴和 $-U$ 轴的角平分线方向 $[30\bar{3}0]$ ，其他与三轴定向体系一样。图 2.22c 六方柱的形号是 $\{10\bar{1}0\}$ ，平行双面的形号是 $\{0001\}$ 。

2.5 点群的符号

2.5.1 点群的国际符号

点群的国际符号（Hermann-Mauguin 符号）是一种简单明了的点群符号。它只列出晶体三个特定方向上的对称要素组合，利用对称要素组合定理可以将点群完整地推导出来。由于七个晶系的对称程度不同，所以，每个晶系中的这三个方向也有所不同。

(1) 特定方向上对称要素的书写原则

虽然各晶系的三个方向不同，但每个方向上对称要素或对称要素组合的写法是一样的。首先，看平行所选方向有没有对称轴；如果有，记为 n ；如果没有 n ，但有垂直该方向的对称面，记为 m 。其次，如果平行所选方向既有 n ，又有垂直该方向的 m ，则记为 n/m 。例如， L^2PC 和 L^4PC 分别记为 $2/m$ 和 $4/m$ 。其次，如果平行所选方向上有 n ，同时还有包含 n 的 m ，则只写 n 。第三，如果平行所选方向上没有任何对称要素（ L^1 除外），则什么都不写。

下面举例说明各晶系中点群国际符号的确定方法。

(2) 各晶系确定点群国际符号的三个方向

等轴晶系的 3 个方向分别是：方向 (1) $\parallel X$ 轴 = $[100]$ ，方向 (2) $\parallel L^3 = [111]$ ，

方向 (3) // X 和 Y 轴的角平分线 = $[110]$ ，这三个方向标示在图 2.23a 的立方体上。立方体的点群是 $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ ；在立方体的 (1)、(2) 和 (3) 方向上分别可以找到对称要素 $4/m$ 、 $\bar{3}$ 和 $2/m$ ，把它们按顺序放在一起得点群的国际符号： $4/m \bar{3} 2/m$ ，简写为 $m\bar{3}m$ 。四面体的点群是 $3L^4 4L^3 6P$ ，其国际符号是 $\bar{4}3m$ 。

四方晶系的 3 个方向分别是：方向 (1) // Z 轴 = $[001]$ ，方向 (2) // X 轴 = $[100]$ ，方向 (3) // X 和 Y 轴的角平分线 = $[110]$ ，这三个方向标示在图 2.23b 中。图中晶体的点群是 $L^4 4L^2 5PC$ ，在方向 (1)、(2)、(3) 上分别可以找到对称要素组合 $4/m$ 、 $2/m$ 和 $2/m$ ，把它们放在一起得该点群的国际符号： $4/m 2/m 2/m$ ，简写为 $4/mmm$ 。四方四面体的点群是 $L^4 2L^2 2P$ ，其国际符号是 $\bar{4}2m$ 。

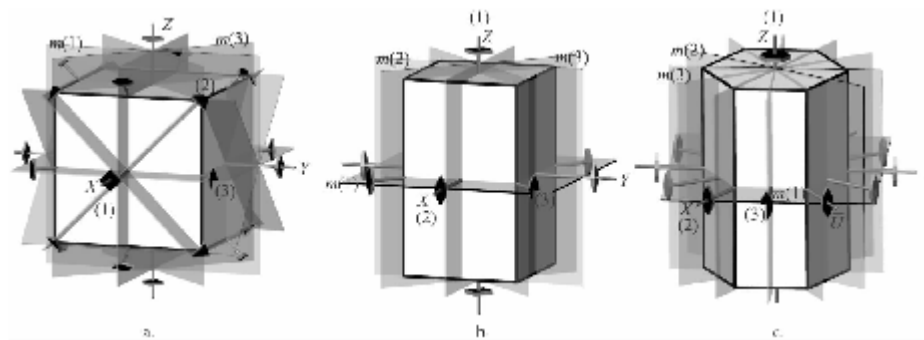


图 2.23 高、中级晶族的点群国际符号的三个方向

三、六方晶系的 3 个方向分别是：方向 (1) // Z 轴 = $[0001]$ ，方向 (2) // X 轴 =

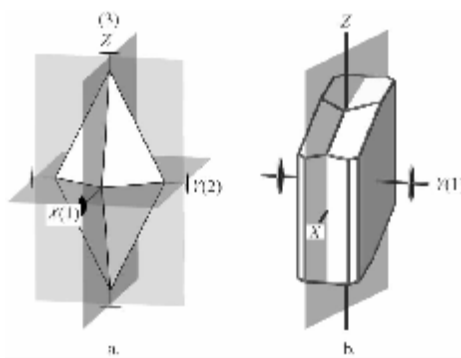


图 2.24 确定低级晶族点群国际符号的方向

$[2\bar{1}\bar{1}0]$ ，方向 (3) // X 和 $-U$ 轴的角平分线 = $[30\bar{3}0]$ ，这三个方向标示在图 2.23c 中。图中晶体的点群是 $L^6 6L^2 7PC$ ，在相应的三个方向上找到的对称要素组合分别是 $6/m$ 、 $2/m$ 、 $2/m$ ，把它们放在一起得该点群的国际符号： $6/m 2/m 2/m$ ，简写为 $6/mmm$ 。菱面体所属点群 $L^3 3L^2 3P$ 的国际符号是 $\bar{3}2/m$ ，简写成 $\bar{3}m$ 。

斜方晶系的 3 个方向分别是：方向 (1) // X 轴 = $[100]$ ，方向 (2) // Y 轴 = $[010]$ ，方向 (3) // Z 轴 = $[001]$ ，具体标示在图 2.24a 中。图中斜方双锥的点群是 $3L^2 3PC$ ，国际符号是 $2/m 2/m 2/m$ ，简写成 mmm 。而点群 $L^2 2P$ 的国际符号是 $mm2$ 。

单斜晶系只有一个方向：// Y 轴 = $[010]$ ，如图 2.24b 所示。图中晶体的点群是 $L^2 PC$ ，其国际符号是 $2/m$ 。

三斜晶系的对称要素很少，可直接写出对称要素的国际符号，如 $\bar{1}$ 和 1。

2.5.2 点群的圣佛利斯 (Schönflies) 符号

点群的圣佛利斯符号是一种在对称要素组合定律基础上提炼出的、比较常用的简明点群符号。它的书写原则如下。

C_n : C 表示直立的对称轴, 下标 n 表示轴次, 等于 L^n 。 C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 分别等于 L^1, L^2, L^3, L^4, L^6 。

C_{nh} : 直立的对称轴上加上一个水平的对称面, 等于 $L^n P(C)$ 。 $C_{1h}, C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}$ 分别等于 $P, L^2 PC, L^3 P=L_i^6, L^4 PC, L^6 PC$ 。

C_{nv} : 直立的对称轴上加上一个直立 (即包含对称轴) 的对称面, 等于 $L^n nP_{//}$ 。 $C_{1v}=C_{1h}, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$ 分别等于 $P, L^2 2P, L^3 P=L^3 3P, L^4 4P, L^6 6P$ 。

D_n : 直立的对称轴上加上一个垂直的 L^2 , 等于 $L^n nL^2$ 。 D_1 等于 L^2, D_2, D_3, D_4, D_6 分别等于 $3L^2, L^3 3L^2, L^4 4L^2, L^6 6L^2$ 。

D_{nh} : 直立的对称轴上加上一个垂直的 L^2 和一个水平的对称面, 等于 $L^n nL_{(n+1)}^n P(C)$ 。 D_{1h} 等于 $C_{2h}, D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}$ 分别等于 $3L^2 3PC, L_i^6 3L^2 3P, L^4 4L^2 5PC, L^6 6L^2 7PC$ 。

D_{nd} : 直立的对称轴上加上一个垂直的 L^2 和一个包含对称轴的对称面, 该对称面位于两相邻 L^2 的角平分线上, 有 D_{2d} 和 D_{3d} 分别等于 $L_i^4 2L^2 2P$ 和 $L_i^3 3L^2 3P$ 。

i : 反伸。有 $C_i=L_i^1=C$ 和 $C_{3i}=L_i^3$ 。

S : 反映。有 $S_2=C, S_4=L_i^4, S_6=L_i^3$ 。

V : $=D_2$ 。有 $V_h=D_{2h}, V_d=D_{2d}$ 。

T : 四面体对称要素的组合 $3L^2 4L^3$ 。 T_h 表示 $3L^2 4L^3$ 中加入一个水平的对称面 ($P \perp L^2$), 由此得到点群 $3L^2 4L^3 3PC$; T_d 表示 $3L^2 4L^3$ 中加入一个斜交 L^2 的对称面, 由此得到点群 $3L_i^4 4L^3 6P$ 。

O : 八面体对称要素的组合 $3L^4 4L^3 6L^2$ 。 O_h 表示 $3L^4 4L^3 6L^2$ 中加入一个水平的对称面 ($P \perp L^4$), 由此得到点群 $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ 。

32 个点群的国际符号和圣佛利斯符号一并列于表 2.2 中。

2.6 晶体的规则连生

晶体不仅以单晶形式存在, 也以多晶 (两个以上) 共生的形式存在。在多晶共生形式中, 又有无规律共生和规律共生两种方式。晶体的规律共生有两种类型: 同种晶体的规则连生 (如双晶) 和不同种晶体的规则连生 [如浮生 (外延生长) 和交生 (固溶体离熔)]。

2.6.1 双晶

(1) 双晶的概念

两个、两个以上同种单体按一定的对称关系取向所形成的规则连生晶体即为双晶。构成双晶的两个单体通过相关的对称操作彼此重合, 或平行。

锡石的膝状双晶由两个单晶体构成 (图 2.25a), 图中的坐标系是针对上部单晶体的。容易看出, 下面那个单体通过图 2.25a 中平面 $ABCD$ 的反映与上面那个单体完全重合。钾

长石的卡式双晶（图 2.25b）是互为双晶的两个单体通过对称操作而彼此平行的例子；图中深色单体通过直线 tl 旋转 180° 后不能与无色单体重合，但两者的所有晶面和晶棱，以及对称要素都彼此平行。因此，图 2.25 中的两个规则连生的晶体都是双晶。

（2）双晶要素

使双晶的两单体重合或者平行所借助的几何要素叫双晶要素，如双晶面和双晶轴。

① 双晶面 (tp) 双晶面是一假想的几何平面，构成双晶的两个单体通过它的反映达

到重合或平行。图 2.25a 中的平面 $ABCD$ 是锡石膝状双晶的一个双晶面。注意：双晶面始终平行于晶体上的某一个晶面方向，但决不能平行于晶体的对称面。所以，双晶面用晶面符号表示，例如双晶面 $ABCD$ 与 (011) 面平行，所以膝状双晶的双晶面记作： $tp// (011)$ 。

② 双晶轴 (tl) 双晶轴是一根假想的直线，双晶的一个单体通过它旋转 180° 与另一个单体重合或平行。图 2.25b 卡式双晶上的直线 tl 即为一根双晶轴。注意：双晶轴决不能平行单体中的偶次对称轴。双晶轴以双晶中一个单体的晶棱符号 $[uvw]$ 表达，如卡式双晶中的 $tl// [001]$ ，或 $// Z$ 轴（深色单体）。

一个双晶可以有多个双晶面和双晶轴。双晶面与双晶轴的关系是或者平行，或者垂直。

（3）双晶结合面

双晶结合面是双晶中两个单体彼此结合的物理界面，它可以是一个平面，如锡石膝状双晶的双晶结合面就是平面 $ABCD$ ；它也可以是一个折线状的面，如卡式双晶中深、浅色单体的折线状界面。

与双晶面一样，双晶结合面也用晶面符号表示，如膝状双晶的双晶结合面是 (011) ，而卡式双晶的双晶结合面是 (010) 。

（4）双晶律

单体构成双晶的规律就叫双晶律。

双晶律的命名原则如下：①以双晶的特征矿物命名，如尖晶石律；②以发现地命名，如卡尔斯巴双晶（卡式双晶）；③以双晶的特殊形状命名，如膝状双晶；④以双晶要素（如 tp/tl ）命名；⑤以双晶面的性质命名，如底面双晶。

（5）双晶类型

根据双晶中两单体的结合方式分双晶为两大类型。

① 穿插双晶 两个或多个单体互相穿插形成双晶，特征是双晶结合面曲折复杂（不是一个简单平面），如卡式双晶。

② 接触双晶 双晶结合面为简单平面的双晶。接触双晶进一步分成如下几种。

a. 简单接触双晶：两单体以一平面状的双晶结合面结合形成的双晶，如膝状双晶。

b. 聚片双晶：多个单体按同一双晶律聚合，而且它们的双晶结合面互相平行，如纳长石律聚片双晶。

c. 环状双晶：三个以上单体按同一双晶律聚合成一封闭的环。

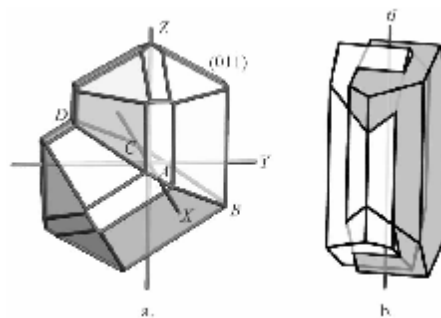


图 2.25 膝状双晶和卡式双晶

d. 复合双晶：即两种不同的双晶律同时存在于一个双晶中，如卡-钠复合双晶。

(6) 双晶成因和研究意义

双晶的成因说法很多，但并没有搞得十分清楚，但下面三种形成方式基本得到认可。

① 生长双晶 生长过程中形成的双晶。

② 转变双晶 晶体形成后，因温度或压力的变化而形成的双晶，如从 β -石英转变成 α -石英时，在 α -石英中形成的道芬双晶，前人的研究显示该双晶还可能为应力所致。

③ 机械双晶 因机械力产生的双晶，如方解石的负菱面体 $\{01\bar{1}2\}$ 双晶。

双晶的存在将降低材料的品质，甚至使材料失去技术价值，如 α -石英、刚玉（红宝石）、冰洲石等。但是，双晶可以帮助鉴定物相。

2.6.2 外延生长（浮生）

一种晶体按一定结晶学方位附生在另一种晶体表面上的现象叫晶体的外延生长（或叫浮生），它也包括一种晶体以另一种晶体为晶核，并在晶核上长大的现象。外延生长的必要条件是互为附生的两种晶体有结构特征相似的面网，如质点的排布方式和质点间距等。结构差距越小，附生成功的概率越大；当然，如果质点的性质也相近，附生成功的概率更大。图 2.26a 是三方晶系的赤铁矿^h（ Fe_2O_3 ）以（0001）面在等轴晶系的磁铁矿^h（ Fe_3O_4 ）（111）面上附生的例子，从图中可以看到两种晶体的 L^3 彼此平行（重合）。图 2.26b 是 // 赤铁矿^h [0001] 方向局部结构的投影图，其中大白球是氧，小黑球是 Fe；图 2.25c 是 // 磁铁矿^h [111] 方向局部结构的投影图，其中大白球是氧，小黑球是 Fe。赤铁矿（H）和磁铁矿（M）结构中黑球构成的六边形中两黑球中心的距离分别是 0.503nm 和 0.587nm，则两者的错配率（ $|R_M - R_H| / R_M \times 100\% = 14.31\%$ ）。

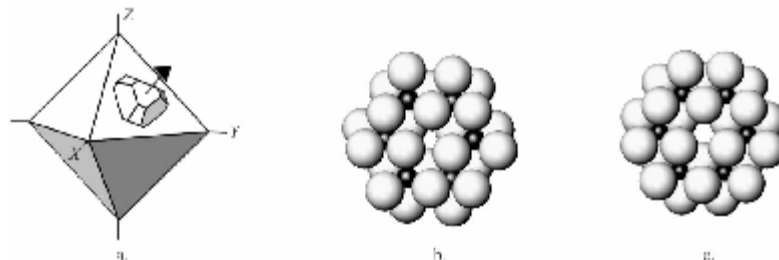


图 2.26 磁铁矿上附生的赤铁矿晶体，两者的局部结构特征

今天，很多晶质薄膜材料和器件的制备就采用浮生（外延生长）这种技术路线。例如，在单晶硅（Si）基片上生长金刚石（C）薄膜；发光二极管（LED）和半导体激光器生产过程中，在 GaAs 基片上生长 Ga(AsP) 薄膜；在蓝宝石（ Al_2O_3 ）基片上沉淀单晶硅用于生产多晶薄膜太阳能电池等。单晶硅与金刚石同结构，虽然单晶硅的 $a_0 = 0.357\text{nm}$ 比金刚石的 $a_0 = 0.356\text{nm}$ 大很多（错配率 = 0.28%），如果选择合适的切面就可以缩小两者局部结构的差距。GaAs 和 GaP 同为闪锌矿型结构，两者的 a_0 分别为 0.3565nm 和 0.3541nm，其错配率 = 0.71%。显然，在 GaAs 上生长 Ga(AsP) 比在单晶硅（Si）上生长金刚石要容易得多。在蓝宝石基片上沉淀单晶硅是另一类例子：互为浮生的晶体不仅组分不同，而且结构也不同。

外延生长的另一个重要应用体现在微晶玻璃 (glass-ceramic, 玻璃陶瓷) 材料中的非均匀成核过程。微晶玻璃中的主晶相在异质晶核上定向附生, 然后长成足够大的晶体。这些小晶体不仅粒度均匀, 而且在材料中的分布也非常均匀, 从而使玻璃陶瓷材料同时具有玻璃和陶瓷的优点。当晶核物质 (N) 和主晶相 (M) 的结构差距 (如 a_0): $|(a_M - a_N)/a_M| \leq 15\%$ 时, 主晶相很容易在异质晶核上附生并长大。

2.6.3 固溶体离溶 (交生)

交生是一种晶体按一定结晶学方位嵌生于另一种晶体中的现象。该现象的形成机理是高温固溶体在常温下的离溶, 即某种在高温条件下稳定, 具有比较复杂组分的晶相在降温途中失稳, 一种晶相从主晶相中分离出来; 由于晶体的空间已基本确定, 其中数量少的晶相只好嵌于主晶相的晶体 (寄主) 中。例如, 钛铁矿 (FeTiO_3 , $\bar{R}3$) 中含有大量赤铁矿 (Fe_2O_3 , $\bar{R}3c$) 片晶。原因是高温时, 大量 Fe_2O_3 溶解在 FeTiO_3 晶体中; 当温度下降到 $550 \sim 660^\circ\text{C}$ 时, 赤铁矿呈薄的叶片状从钛铁矿中析出, 并定向地存在于钛铁矿晶体中。闪锌矿含乳滴状黄铜矿的现象也是这种成因。

第3章 空 间 群

3.1 空 间 格 子

空间格子是一种从晶体结构中抽象出来，用来表现晶体结构中质点排列规律的三维立体几何点阵图像，是一种由几何点构成的纯几何的图像。图 3.1 示出某种空间格子的一部分，图中那些直线是为了便于分辨几何点与几何点之间的空间方位和距离而加上的；几何点被直线连接起来形成的图像看起来像一个个连在一起的格子，故图形被叫做空间格子。空间格子可以在三维空间无限延伸，所以，它是一个无限的图形。与晶胞不同，空间格子上的点没有任何物理意义，是一个纯粹的几何点；与晶胞相似的是，空间格子有空间格子要素，它们分别是结点、行列、网面和平行六面体。空间格子的另一个重要作用就是可以帮助在晶体结构中确定晶胞。

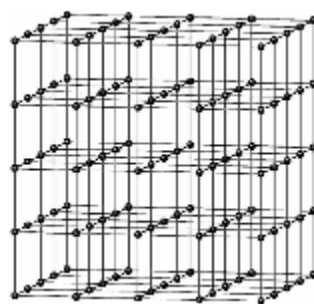


图 3.1 一种空间格子的部分图像

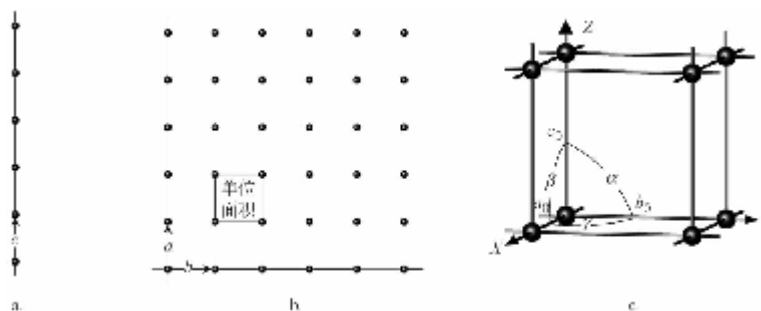
3.1.1 空间格子要素

(1) 结点

指空间格子中的点（如图 3.1 中直线的交点）。如果选择其中一个点，将它在三维空间按一定规律无限平移，空间格子就可以被容易地“推导”出来。因此，空间格子中的结点（node）有无数个。

(2) 行列

结点在一维方向上排列形成的直线图形叫做（空间格子的）行列（row），如图 3.2a 所示。行列中相邻结点间的距离称为行列的结点间距，同一条行列中的结点间距相等。因此，可以理解一条行列是结点按一定的结点间距在三维空间无限平移的结果；互相平行的行列



空间格子中，任意两个结点就可以决定一条行列，所以，同一组的行列的结点间距相等，不同组（即不平行）行列的结点间距一般不等。因此，空间格子中有无数组行列。

(3) 面网

结点在二维方向上排列形成的平面图像叫做（空间格子的）面网（net），如图 3.2b 所示。面网可以看成是某一行列沿第二维方向等距离平移的结果，或沿另一行列方向，且按那行列结点间距平移的结果。面网上单位面积内的结点数量称为面网密度；相互平行的面网的面网密度相同，故将它们归为一组面网。同一组面网中相邻两面网间的垂直距离叫做面网间距（ d ）。同一组面网中面网的面网密度和面网间距相等，而不同组中面网的面网密度和面网间距一般不等。在空间格子中，面网密度大的面网，其面网间距大，而面网密度小的面网，其面网间距亦小（关于这一事实，读者可以利用图 3.1 和图 3.2 自行图解证明之）。空间格子中任意 3 个不在同一行列上的结点就可决定一个面网，或任意两个相交的行列可决定一个面网，所以，空间格子中的面网数组也为无数。

(4) 平行六面体

平行六面体（parallel hexahedron）是一个由 3 组面网的单位面网构成的一个几何图形，如图 3.2c 所示。如将平行六面体沿交于其角顶的三个行列方向（即三维空间）无限平移，这个空间格子就可以被“推导”出来。因此，作为一个立体图像，平行六面体是空间格子的最小重复单位。如果只考虑图 3.2c 平行六面体的几何外形，它是一个立方体，对称程度为 $m3m$ ；那么，其上交于角顶的对应 3 个“晶棱”方向分别为该图形的 X 、 Y 、 Z 轴方向。如果将平行六面体的一个角顶定为原点 O ，则交于原点且构成平行六面体的 3 根行列分别就是它的 X 、 Y 、 Z 轴，各轴的轴单位长 a_0 、 b_0 、 c_0 就是该行列的结点间距，而坐标系中对应的轴角分别是 α ($Y \wedge Z$)， β ($Z \wedge X$)， γ ($X \wedge Y$)。平行六面体的形状和大小就由 a_0 、 b_0 、 c_0 和 α 、 β 、 γ 六个参数决定，这六个参数就是晶体常数，与第 1 章中晶胞的晶体常数是一样的。因此，如果确定了某晶体结构的平行六面体，其晶胞也就确定了。

注意：一套空间格子中只能有一种平行六面体。

3.1.2 平行六面体的选择原则

在空间格子中选取平行六面体有三个原则是必须遵守的。

原则一：所选的平行六面体应能反映结点分布整体所具有的对性。

原则二：所选的平行六面体中棱与棱之间的夹角尽可能为直角。

原则三：所选的平行六面体的体积最小。

如果所选的平行六面体能同时满足以上三个条件，那么，它就是所在空间格子的平行六面体。下面以图 3.3a 格子为例，说明在空间格子中平行六面体的选取过程。通过观察，发现图 3.3a 所示部分格子的对称性属于 $m3m$ ，那么，图 3.3a 格子的 (001) 面网与 (100) 和 (010) 面网相同。由于平面图形比立体图形容易观察，故先考察在平面上选取平行六面体上一对面对面的过程。图 3.3b 是该格子 (001) 面网 $\parallel [001]$ 的投影图，图中示出了 3 种平面格子的选择。其中只有平面格子 1 和 3 中存在 L^4 ，符合空间格子的对称性，故在选之列；当然，图 3.3b 示出的整个格子范围也可以被选作一个平面格子，因它包含了平面格子 1 和 3，不满足选择原则三，故不必考虑。就面积而言，在平面上，平面格子 1 比平面格子 3 更符合原则，但在空间格子的 $[110]$ 方向，平面格子 1 的正面没有 L^4 ；这不符合选择原则一，而平面格子 3 仍符合选择原则一。两者的区别可以从图 3.3c 看出：再考虑第三维方向的形态，平行六面体 1 是一个四方柱，而平行六面体 3 仍是一个立方体；由于没有比平行六面体 3 更小且合适的平行六面体了，因此，平行六面体 3 就是图 3.3a 所示空间格子的平行六面体。

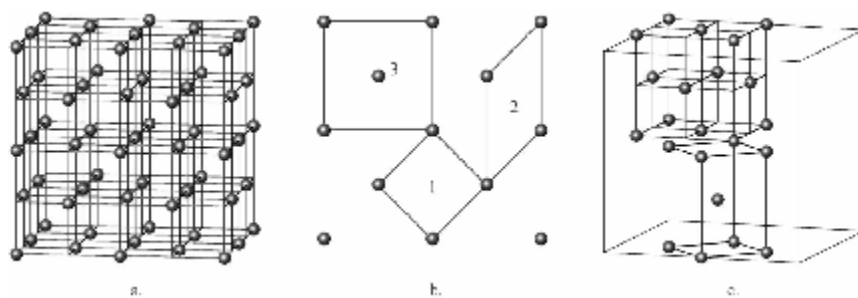


图 3.3 立方面心格子中平行六面体的选择

3.1.3 在晶体结构中确定空间格子的方法

一个晶体结构可以由一种，或多种质点构成。尽管这些质点在三维空间规律地周期重复排列，当多种质点重复排列时，晶体结构就显得非常复杂难懂，例如，图 3.4a 是四种质点构成的镁铝榴石晶体 ($\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ ，立方晶系) 及其部分晶体结构图。在晶体结构中发现其中质点排列规律的过程就是提取空间格子的过程。

首先，建立相当点 (equivalent point) 的概念：相当点是一个没有任何物理意义的纯几何点。在晶体结构中确定相当点有两个条件：①所选点所在位置的种类和空间位置相同，如位于某种质点的中心，或某个特定几何构型的中心等；②所选点的周围环境 (三维空间) 相同，如在该点的相同方位和距离上有相同的质点和几何构型。凡符合这两个条件的几何点就叫做相当点。先以石墨为例介绍从晶体结构中提取空间格子的方法。

图 3.4b 是石墨晶体 (六方晶系) 及其部分晶体结构图。图 3.5a 中是图 3.4b 面网 $A \parallel [0001]$ 方向的投影图。在面网 A 中任取一质点的中心为原始点 (如 a' 所示)，点 a' 周围有三个 b' 质点形成的、尖角向上的等边三角形。根据这一特征，容易将该平面图中点 a' 的相当点都找出来；根据平行六面体的选择原则，将这些相当点用直线连接起来就构成了一套平面格子 a ，如图 3.5b 中用实线连接者。图中点 b' 不是点 a 的相当点，但是点 b' 的相当点自己也构成了一套平面格子 b ，如图 3.5b 中的虚线格子。平面格子 a 和 b 的最小重复单位是同

一个菱形，但彼此错开了一定距离；这可理解为：平面格子 b 沿菱形的长对角线方向平移 $1/3$ 对角线长就得到平面格子 a 。同理，如果将平面格子 b 长沿对角线方向平移 $2/3$ 对角线长就得到第三套平面格子 d ；如果将平面格子 b 平移并使其中一个结点落在点 c 的位置，就可得到第四套平面格子 c ；如此平移下去，只要不重复，就可以得到一套新的平面格子。然而，无论得到多少套平面格子，它们的最小重复单位却是一样的，这表明它们反映的是同一个规律。从这个例子可以总结出一个结论：一个晶体结构只存在一种空间格子。

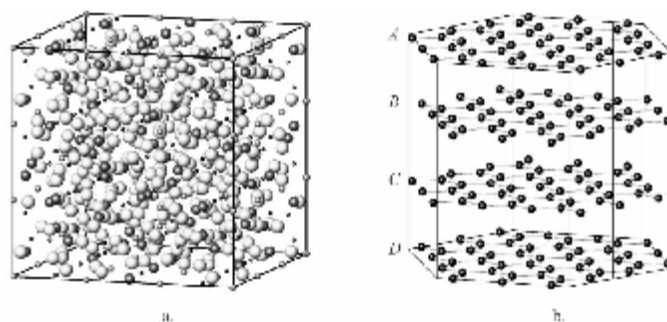


图 3.4 三种不同组成的晶体结构图

a. 石榴石（小黑球，Si；大黑球，Al；小灰球，Mg；大白球，O）；b. 石墨（C）

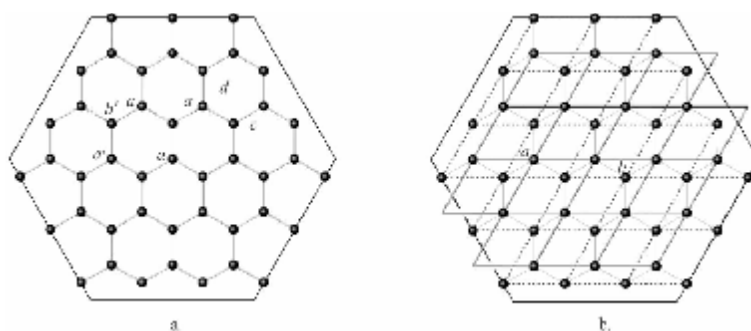


图 3.5 石墨（0001）面网图（a）和平面格子图（b）

图 a 中字母 a' 、 b' 、 c 、 d 分别代四套相当点位；图 b 示出相当点 a 、 b 构成的两套平面格子

下面找出石墨晶体结构的平行六面体。图 3.6a 示出相当点 a 第三维的环境特点。相当点 $a \parallel [000\bar{1}]$ 方向在面网 B 存在一个质点，且质点周围三个质点构成的等边三角形的角顶向下；继续往下，在面网 C 中找到一相当点 a 。可以想象，石墨结构面网 A 中的平面格子 a 平移一定距离（ d ）即与面网 C 中的平面格子 a 重合；平面格子 a 沿 $[000\bar{1}]$ 和 $[0001]$ 方向，按距离 d 无限平移即可获得石墨的空间格子。图 3.6b 示出石墨的部分空间格子及其平行六面体。

3.1.4 十四种布拉维格子

平行六面体是空间格子的最小重复单位，完整反映了晶体结构中质点的排列规律。经布

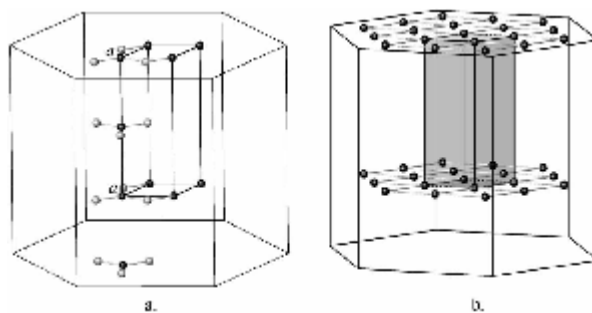


图 3.6 石墨结构中相当点的三维特征和空间格子图

拉维父子研究证明，所有空间格子中只存在十四种不同的平行六面体。所以，后来者习惯将这十四种平行六面体叫做十四种布拉维格子，也有教材将平行六面体叫做空间格子，而不再考虑那个无限图形的空间格子。本教材亦沿用这一习惯，凡此后文中出现名词“空间格子”或“布拉维格子”都是指平行六面体。布拉维格子包含两个内容：格子形态和结点分布。

(1) 布拉维格子的形态

布拉维格子的形态由晶体常数决定 (a_0 、 b_0 、 c_0 、 α 、 β 、 γ)。7 个晶系的晶格常数特点列出如下：

立方晶系： $a_0 = b_0 = c_0$ ； $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

四方晶系： $a_0 = b_0 \neq c_0$ ； $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

六方晶系及三方晶系 [四轴坐标系 (H)]: $a_0 = b_0 \neq c_0$ ； $\alpha = \beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 120^\circ$ 。

三方晶系 [三轴坐标系 (菱面体, R)]: $a_0 = b_0 = c_0$ ； $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ， 60° ， $109^\circ 28' 16''$ 。

斜方晶系： $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ； $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

单斜晶系： $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ； $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ， $\beta > 90^\circ$ 。

三斜晶系： $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ； $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ 。

因此，七个晶系就有七个不同形态的格子，见图 3.7。

(2) 布拉维格子中结点的分布

在平行六面体中，结点只有 4 种可能的分布，与之对应的有 4 种格子类型 (见图 3.8)。

① 原始格子 (P ；菱面体格子： R) 8 个结点分别分布于平行六面体的 8 个角顶上。

② 底心格子 (C) 10 个结点分别分布于平行六面体的 8 个角顶和 (001) 和 ($0\bar{0}\bar{1}$) 面心上。如果那两个结点分布在 (010) 和 ($0\bar{1}0$) 面心上，就叫 B 心格子 (B)；如果那两个结点分布在 (100) 和 ($\bar{1}00$) 面心上，就叫 A 心格子 (A)。

③ 体心格子 (I) 8 个结点分别分布于平行六面体的 8 个角顶和体中心。

④ 面心格子 (F) 14 个结点分别分布于平行六面体的 8 个角顶和 6 个面的面中心。

(3) 14 种布拉维格子

既然平行六面体有 7 种形状和 4 种格子类型，为什么不是 $7 \times 4 = 28$ 种空间格子而只有 14 种呢？这是因为某些类型的格子彼此重复并可转换，还有一些不符合某晶系的对称特点而不能在该晶系中存在。现举几例说明之。

图 3.9a 中浅色线示出的是一个三斜面心格子，但是，在该格子中可以选出一个体积更小的三斜原始格子 (粗实线)，所以，三斜晶系中就不可能存在三斜面心格子。图 3.9b 中浅

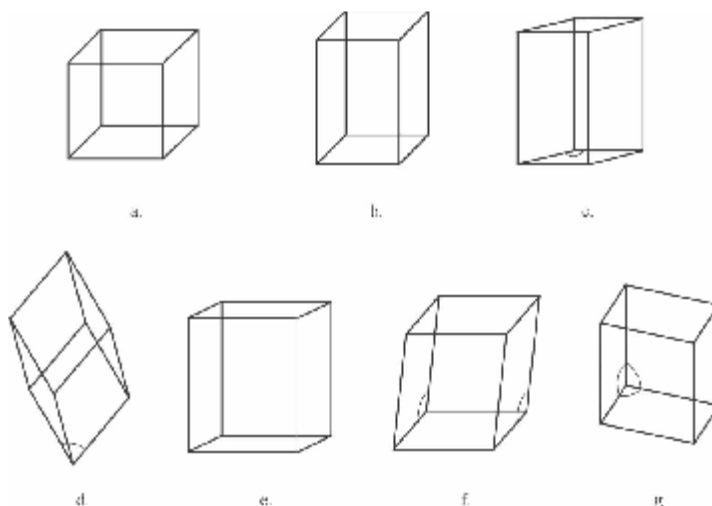


图 3.7 七个晶系布拉维格子的形状

a. 立方；b. 四方；c. 六方；d. 三方；e. 斜方格子；f. 单斜格子；g. 三斜格子

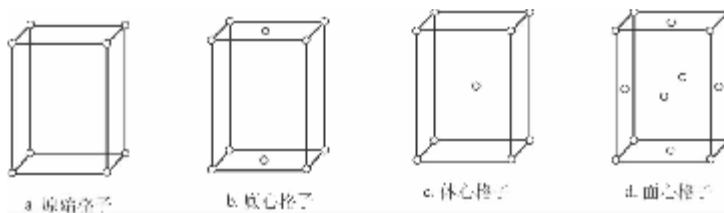


图 3.8 四种布拉维格子类型

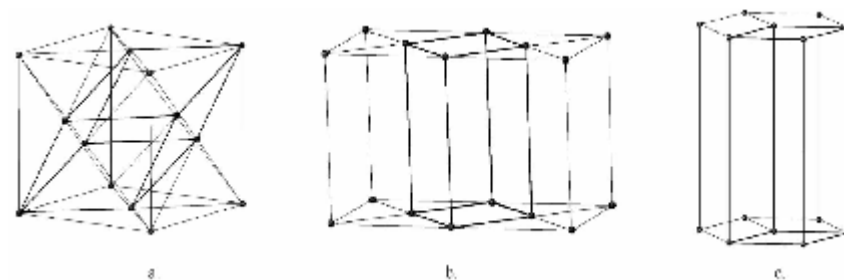


图 3.9 几种布拉维格子的正确选取

色线示出的是一个四方底心格子，但在该格子中可以选出一个体积更小的四方原始格子（粗实线）。图 3.9c 示出的是一个六方底心的格子，而且平行 C 轴有 L^6 ，但是，该格子不是一个六面体；将这个八面体一分为三，形成三个相同的斜方柱状的原始格子，它们中每一个都完好地体现了六方晶系的晶格常数，而且也是体积最小的平行六面体，所以，六方晶系（包括三方晶系）只有一个斜方柱状的原始格子，如图 3.9c 中粗实线表现的那个“斜方柱”。

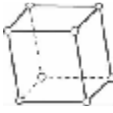
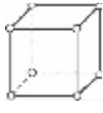
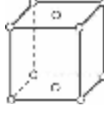
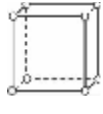
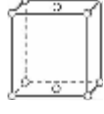
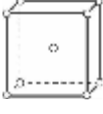
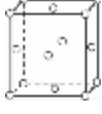
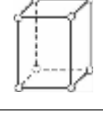
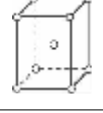
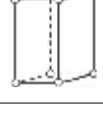
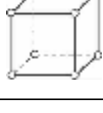
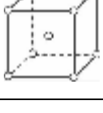
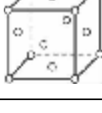
在立方晶系中，若在立方格子中的一对面中心安置结点，则格子的对称程度立即降低成

四方对称，所以，立方晶系中不能存在立方底心格子。

以上表明：在晶体结构中只可能出现 14 种空间格子，即 14 种布拉维格子。

综合考虑平行六面体的形状、结点的分布情况和格子的对称属性，当去掉一些重复的、不可能存在的空间格子后，从晶体结构中只可能抽象出 14 种不同形式的空间格子。由于是布拉维（A. Bravais）父子（1848 年）最先推导出来的，故空间格子也称为布拉维格子。14 种布拉维格子列于表 3.1 中。

表 3.1 14 种布拉维格子

晶 系	原始格子 P	底心格子 C	体心格子 I	面心格子 F
三斜晶系		$C=P$	$I=P$	$F=P$
单斜晶系			$I=C$	$F=C$
斜方晶系				
四方晶系		$C=P$		$F=I$
三方晶系		与对称不符	$I=R$	$F=R$
六方晶系		与对称不符	$I=P$	$F=P$
立方晶系		与对称不符		

在三、六方晶系中，六方原始格子（ H ）可以转换为具有双重体心的菱面体格子（ R ），转换后的 R 格子的体积是六方原始格子的 3 倍（见图 3.10a），即与包括 3 个六方原始格子的六方柱状的底心格子的体积相当。同样，三方菱面体格子也可转换为具有双重体心的六方格子（见图 3.10b），它的体积相当于菱面体格子的 3 倍。显然，上述转换后的格子都是不符合选择原则的。但为了适应晶体的布拉维定向（即选取 4 个晶轴），三方菱面体格子常按六方格子进行转换；此时，晶胞的棱长前者以 a_{rh} 表示，后者以 a_h 和 c_h 表示。

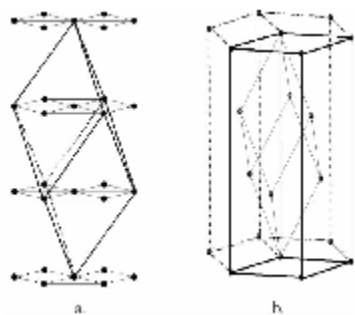


图 3.10 三方格子和六方格子的互相转换

(4) 布拉维格子与晶胞的关系

布拉维格子是空间格子的最小重复单位，反映了晶体中质点的排列规律；而晶胞是晶体结构的最小重复单位，其中的质点是实在的化学元素，这些化学元素在晶胞的不同位置上按照布拉维格子规律在三维空间周期重复排列。因此，一种晶体结构中只有一种布拉维格子。在实际的晶体结构中，尤其在那些多种质点构成的晶体结构中找到它们的晶胞不是一件容易的事，所以，人们发明了用空间格子来确定晶胞的方法。通过相当点的方法很容易从看似复杂的晶体结构中抽象出它的空间格子，然后确定出它的布拉维格子。因此，布拉维格子和晶胞在几何形态和尺寸上完全一致，

当一个晶体结构的布拉维格子确定后，它的晶胞就确定了。布拉维格子和晶胞的关系，前者是一个几何图像，后者是一个物质实体，构成该实体的质点，无论同种还是异种，都在各自的结构位置上按布拉维格子所示的规律在三维空间周期重复排列。

3.2 晶体内部结构的对称要素

将原子与哪怕是米粒大小的晶粒进行尺度比较，完全可以将晶体结构看成是一个无限的三维图形，这也是人们为什么用空间格子规律来研究晶体结构的原因之一。从上一节空间格子的知识知道，尽管晶体结构无限大，但只要搞清楚其晶胞的内容与质点的关系，我们对整个晶体结构就一目了然了。为此，我们今后关于晶体结构的所有讨论都基本限于晶胞范围内；如果想做更大范围晶体结构的研究，只需将其晶胞在三维空间做平移即可。晶胞中包含按一种布拉维格子规律排列的质点，彼此在三维空间错开一定距离，它们之间的有机联系通过“平移”布拉维格子实现。晶体结构中的很多对称要素都要借助“平移”这个操作来实现它们的存在。习惯上，将带有平移操作、只用于表征晶体结构中质点排列的对称性的那些对称要素叫做微观对称要素。事实上，晶体几何形态上的那些对称要素同样会出现在晶体结构中。

有别于点群中的对称要素关系，晶体结构中的任何一种对称要素有无穷多个。因为只要它出现在晶胞中，通过平移就可以复制出无数个相同的对称要素，且彼此平行。晶体内部的对称要素介绍如下。

3.2.1 平移轴

平移轴 (translation axis) 为一根假想的直线，对应的对称操作就是平移。具体现象是：图形沿该直线平移一定距离即与相同部分重合，这时，整个结构重合。晶体结构中的任意一条行列都是一根平移轴，但是平移距离是该方向布拉维格子的结点间距 (即利用了相当点的概念)。例如，图 3.5b 石墨 (0001) 面网中 a_0 的那根行列就是一根平移轴，从中容易看出平移轴的特点。

3.2.2 螺旋轴

螺旋轴 (screw rotation axis) 为一根假想的直线，对应的对称操作就是旋转 + 平移。

具体现象是：当图像绕该直线旋转一定角度，并沿该直线方向平移一定距离后与相同图像重合，这时整个结构重合。

螺旋轴的国际符号一般写成 n_s ，其中 n 为轴次， s 为小于 n 的自然数 ($s=1,2,3,4,5$)。与对称轴一样， n 分别为 1、2、3、4、6，对应的最小基转角 $\alpha=360^\circ$ 、 180° 、 120° 、 90° 、 60° 。若将沿螺旋轴方向的结点间距标记为 T ，则质点平移的距离（螺距） $t=(s/n)T$ 。

螺旋轴根据其轴次和平移距离可分为 2_1 ； 3_1 ， 3_2 ； 4_1 ， 4_2 ， 4_3 ； 6_1 ， 6_2 ， 6_3 ， 6_4 ， 6_5 共 11 种。对于一次螺旋轴，由于不存在小于 n 的 s 值，它实际上是一个一次对称轴。当 $s=n$ 时，平移距离 t =结点间距 T ，即旋转后不发生螺距 t 的平移作用，则该直线是对称轴，即对称轴可视为移距为零的同轴次“螺旋轴”。可见，晶体结构中同样存在对称轴，以及旋转反伸轴和对称中心。

根据旋转的方向，螺旋轴有左旋螺旋轴（顺时针旋转），右旋螺旋轴（逆时针旋转）和中性螺旋轴（顺、逆时针旋转均可）之分。一般规定：凡 $0 < s < n/2$ 者，为右旋螺旋轴（包括 3_1 ， 4_1 ， 6_1 ， 6_2 ）；凡 $n/2 < s < n$ 者，为左旋螺旋轴（包括 3_2 ， 4_3 ， 6_4 ， 6_5 ）；而 $s=n/2$ ，为中性螺旋轴（包括 2_1 ， 4_2 ， 6_3 ）。

下面分轴次详细介绍各类螺旋轴。

(1) 二次螺旋轴

二次螺旋轴 ($\alpha=180^\circ$) 国际符号为 2_1 ，图形符号见图 3.11。图 3.11 中左下角那个质点绕 2_1 向右旋转 180° ，同时向上平移 $T/2$ 的距离，与右边中间一相同质点重合（图形重合）；继续绕 2_1 旋转 180° ，再向上平移 $T/2$ ，与另一相同质点重合，二次螺旋轴的对称操作结束。根据具体情况，也可以向左旋转完成 2_1 的对称操作，结果一样。

(2) 三次螺旋轴

三次螺旋轴 ($\alpha=120^\circ$) 三次螺旋轴有左、右旋之分。右手法则，右手大母指指向平移方向，四指弯曲的方向为旋转方向，左手法则与之类似。

① 右旋三次螺旋轴 国际符号为 3_1 。图 3.12a 中右下角一起始质点绕一直线 3_1 逆时针旋转 120° ，并向上平移该方向 T 的 $1/3$ ，与该处一质点重合；再连续绕这线旋转 120° 、向上平移 $T/3$ 两次，即旋转 360° 后，起始质点与该方向上距离为 T 处的那个质点重合，该对称操作结束。右旋三次螺旋轴所以记为 3_1 ，是因为起始质点逆时针旋转 120° ，平移 $T/3$ 即实现了重合。

② 左旋三次螺旋轴 除旋转方向与右旋者不同外，其他相同。左旋三次螺旋轴，所以记为 3_2 ，是因为起始质点逆时针旋转 120° ，需要平移 $(2/3)T$ 才能实现两个质点的重合。 3_1 和 3_2 的图形符号分别见图 3.12a 和 b 中轴的两端。

(3) 四次螺旋轴

四次螺旋轴 ($\alpha=90^\circ$) 有左、右旋和中性三种之分。

① 右旋四次螺旋轴 设有一点绕一直线逆时针旋转 90° ，平移该行列上结点间距的 $1/4$ ，该处有一点与之重合；继续绕该直线旋转 90° ，平移该行列上结点间距的 $T/4$ ，…，旋转 4 个 90° 、平移 $1/4$ 结点间距后，图形将重合 4 次，该操作结束。

② 左旋四次螺旋轴与右旋者方向相反。

③ 中性四次双轨螺旋轴 特点是一对称的图形同时绕一直线顺时针旋转 90° ，平移该行列上结点间距的 $1/2$ ，该处有一点与之重合；继续绕该直线旋转 90° ，（继续向上）平移该行列上结点间距的 $1/2$ ，…，旋转 4 个 90° 、平移 $1/2$ 结点间距后，图形将重合 4 次，该操作



图 3.11 二次螺旋轴

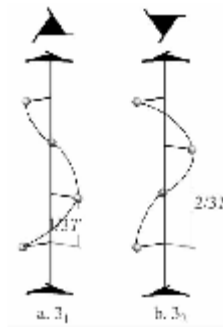


图 3.12 三次螺旋轴

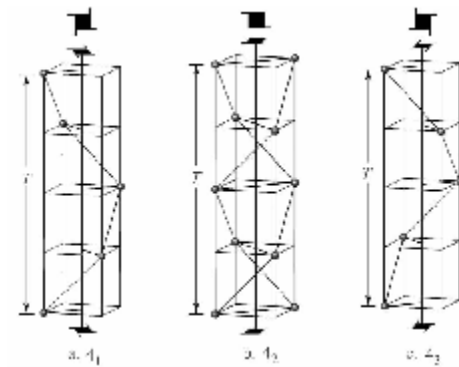


图 3.13 四次螺旋轴

结束；由于从左、右旋转的结果相同，故为中性。国际符号为 4_1 , 4_2 , 4_3 。

(4) 六次螺旋轴

六次螺旋轴 ($\alpha=60^\circ$) 有左、右旋和中性之分，又有单轨、双轨和三轨之分。

① 右旋六次螺旋轴 有右旋单轨六次螺旋轴 6_1 和右旋双轨六次螺旋轴 6_2 两种。 6_1 (图 3.14a) 设有一质点绕一直线逆时针旋转 60° ，向上平移该行列结点间距的 $1/6$ ，与该处一质点重合；继续 5 次绕该轴旋转 60° 、平移 $T/6$ 后，起始点与 T 那端的相同质点重合，操作结束。 6_2 (图 3.14b)：一对对称的质点（双轨）同时右旋，向上平移 $1/3 T$ ；但作为一根对称轴，必须旋转 360° ，操作才算完成，所以在相同图像重复了两次。

② 左旋六次螺旋轴 有 6_5 和 6_4 两种，分别示于图 3.14e 和 d。这两种轴的旋转方向与 6_1 、 6_2 相反，但平移距离相同。

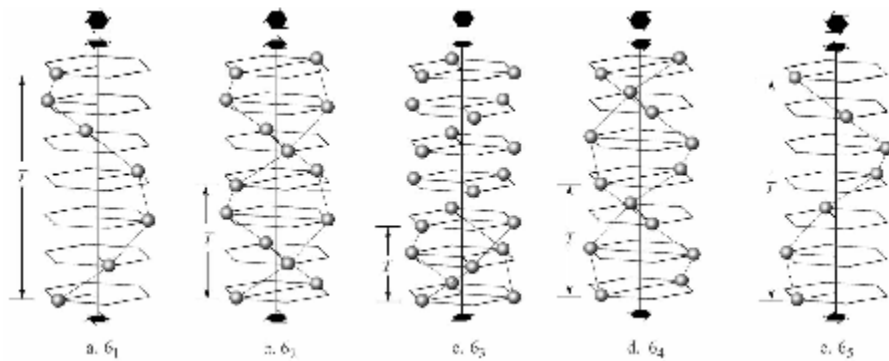


图 3.14 六次螺旋轴

③ 六次三轨中性螺旋轴 6_3 (见图 3.14c) 一个由三个质点构成对称图形绕一轴 6_3 顺时针（或逆时针）旋转 60° ，向上平移 $T/2$ ，与该处的相同图形重合；继续重复以上操作 5 次，即 6_3 完成 360° 旋转，图形重合，该操作结束。因为左、右旋转的结果相同，故为中性。

3.2.3 滑移面

滑移面是一假象的平面，对应的对称操作是平移+反映，或者反映+平移。滑移面在晶

体结构中的表现是：在晶体结构中任意选择一个质点，将它沿某行列方向平移一定距离（ $T/2$ 或 $T/4$ ）后，对滑移面做反映，一定与滑移面对面一相同质点重合，且整个结构重合；再继续滑移相同距离并反映，使图形（结构）重合。当起始点与该行列结点间距另一端的相同质点重合时，该操作结束。

滑移面按其滑移的方向和距离可分为 a 、 b 、 c 、 n 和 d 这 5 种。其中 a 、 b 、 c 滑移面叫做轴向滑移面，分别平行 X 、 Y 、 Z 轴方向滑移，滑移距离分别为 $a/2$ 、 $b/2$ 、 $c/2$ ；图 3.15a 示出的两个面分别是 b 和 c 滑移面。 n 滑移面叫做对角线滑移面，它的滑移方向是两个晶轴的角平分线方向（也可以是三个晶轴的体角平分线方向），但滑移距离是所涉晶轴轴单位的 $1/2$ ，如 $\frac{1}{2}(a+b)$ 、 $\frac{1}{2}(b+c)$ 、 $\frac{1}{2}(a+c)$ 、 $\frac{1}{2}(a+b+c)$ 等；图 3.15b 示出的是 n 滑移面 $[\frac{1}{2}(a+c)]$ 。 d 滑移面即金刚石滑移面，它的滑移方向是两个晶轴的角平分线方向（也可以是三个晶轴的体角平分线方向），但滑移距离是所涉晶轴轴单位的 $1/4$ ，如移距为 $\frac{1}{4}(a+b)$ 、 $\frac{1}{4}(b+c)$ 、 $\frac{1}{4}(a+b+c)$ 、等；图 3.15c 示出的是 d 滑移面 $[\frac{1}{4}(a+b)]$ 。

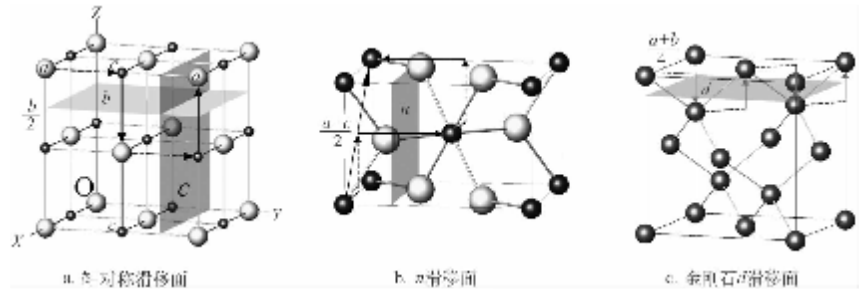


图 3.15 滑移面示意图

晶体结构中的对称要素概括起来有两大类：对称轴和对称面，其中对称轴有 2 ， 2_1 ， 3 ， 3_1 ， 3_2 ， 4 ， 4_1 ， 4_2 ， 4_3 ， 6 ， 6_1 ， 6_2 ， 6_3 ， 6_4 ， 6_5 ， $\bar{1}$ ， $\bar{4}$ ， $\bar{6}$ 共 18 种，对称面有 m ， a ， b ， c ， n ， d 共 5 种；所有这些对称要素的国际符号和图形符号列于表 3.2 中。就对称程度而言，对称轴高于螺旋轴，对称面高于滑移面。这些图形符号在阅读空间群的投影图，了解对称要素的空间分布，以及各种对称要素之间关系时十分重要。

表 3.2 晶体结构中对称要素的图形符号

	与纸面垂直				与纸面平行		与纸面斜交
对 称 轴	2		6		2		
	2_1		6_1		2_1		
	3		6_2		3		
	3_1		6_3		3_1		
	3_2		6_4		4_1		
	4		6_5		6_5		
	4_1		$\bar{1}$		$\bar{4}$		
	4_2		$\bar{4}$				
	4_3		$\bar{6}$				

续表

	与纸面垂直	与纸面平行	与纸面斜交
对 称 面	m 		
	a, b, c (//投影方向) 		
	a, b, c (⊥投影方向) 		
	n 		
	d 		

3.3 空间群

3.3.1 空间群的基本概念

空间群 (space group) 是晶体内部结构中全部对称要素的组合，具体说是晶胞中全部对称要素的组合。空间群首先由费德洛夫 (E. C. Фёдоров) 于 1889 年推导出来，随后不久圣弗利斯 (Schönflies) 也独立推导出了相同结果；故空间群亦称为费德洛夫群或圣弗利斯群。

由于晶体结构被视为一个无限图形，它的对称性通过晶胞来表征。除了晶体外形出现的对称要素外，晶体结构还存在平移轴、滑移轴、螺旋轴等微观对称要素。与点群不同，这些对称要素在晶胞中不交于一点，相同的对称要素也不止一个，如金刚石晶胞中平行 Z 轴的 4_1 有 4 根，彼此平行，且可以通过平移而重合。所以，空间群也叫做平移群。

空间群是从点群推导而来的，具体方法是：在空间格子的各结点上放置点群，然后进行对称操作。那些位于空间格子中的对称要素通过平移操作而相互作用，产生出另外一些对称要素，由此形成的一部分空间群叫作点式空间群。其次，在点式空间群的基础上用螺旋轴和滑移面代替对称轴和对称面，又产生一些空间群，称作非点式空间群。这种“置入”的和“派生”的对称要素形成了空间群的另一重要特点：在同一个结晶学方向（如平行 Z 轴）可以同时存在对称程度不同的对称要素。例如，当晶体的点群是 4 时，该晶体结构中的相应方向上就可能有 4, 4_1 , 4_2 或 4_3 ，也可能有 2 或 2_1 （参见图 3.16）；如果点群中存在对称面，则在内部结构的相应方向上就可能存在滑移面。由于每一点群可产生多个空间群，32 点群一共可产生 230 种空间群，它们都列于表 3.3 中。

图 3.16 示出四方晶系中与点群 4 对应的 6 个晶胞（布拉维格子；空间群分别是 $P4$ 、 $P4_1$ 、 $P4_2$ 、 $P4_3$ 、 $I4$ 和 $I4_1$ ）的立体图和平面图。图中细线示出晶胞的空间范围，这 6 个晶胞的晶格常数相同，置入的原始质点的结构坐标也一样： $\left(\frac{1}{5} \frac{1}{10} 0\right)$ 。结构坐标中的 3 个位置对应于 X 、 Y 、 Z 三轴，里面的数值是该轴轴单位的倍数，如 $1/5$ ($=0.2$) 表示该点在 X 轴的分坐标为 $0.2a_0$ ，而 $1/10$ 和 0 分别对应 $0.1b_0$ 和 $0.0c_0$ ；至于 a_0 、 b_0 和 c_0 的具体值需要根据具体晶体结构而定。为方便观察，图 3.16 中的立体图中只列出了四次轴，没有列出

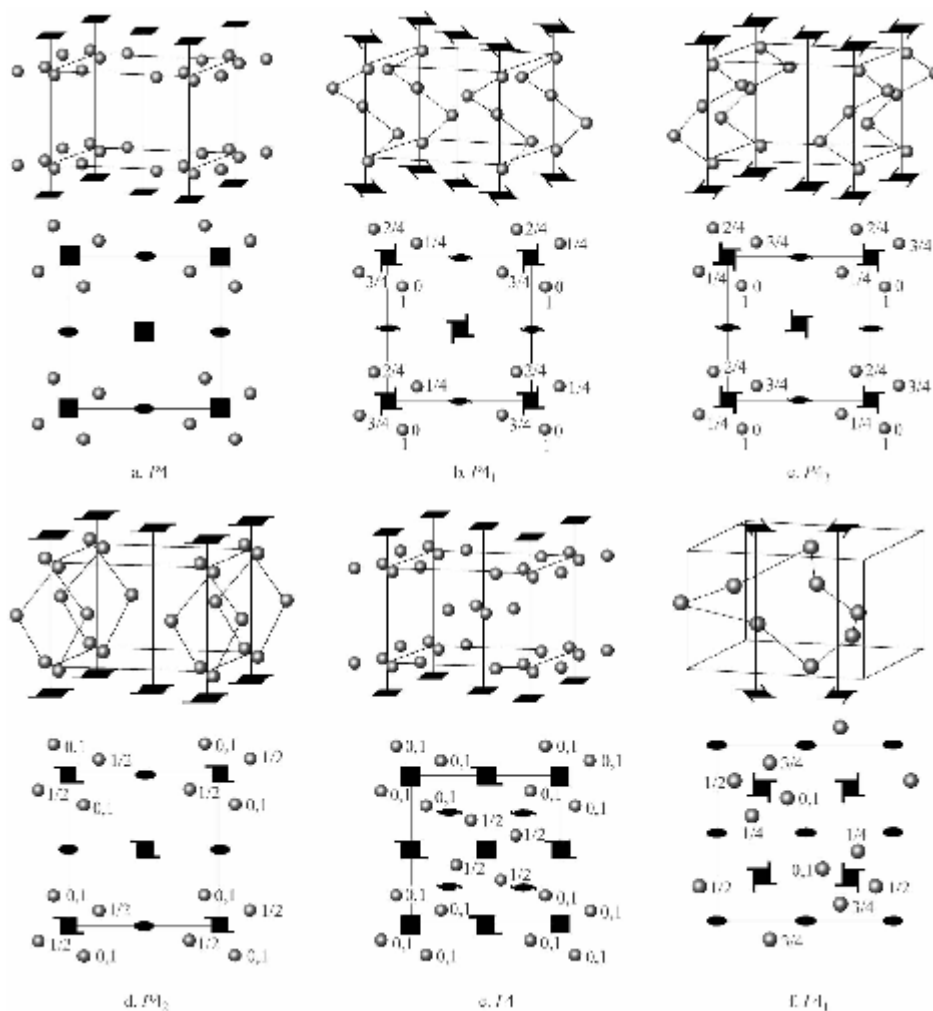


图 3.16 四方晶系中 6 个空间群的立体和平面投影图

的对称轴可以从平面图中看出；尤其是图 3.16f 的立体图中只列出了 4_1 和 4_3 各一根。从图 3.16 可以看出， 4_1 、 4_2 或 4_3 与 2 或 2_1 互相平行排列，而且数量不止一个。对比观察某晶胞的立体图和平面图，通过对称要素周围质点的分布可以清楚地看出有关对称要素的存在；也可以清楚地看出这些对称要素在晶胞中的分布规律和空间方位。这些内容在建立空间群符号时十分重要。

3.3.2 空间群符号

目前，使用最广的是国际空间群符号和圣弗里斯空间群符号。空间群的国际符号也叫作 H—M 符号，H 和 M 是发明该符号的两个人的姓的第一个字母。

空间群的国际符号由两部分组成：前一部分是格子类型 $[P, C(A, B), I, F]$ ；后一

表 3.3 230 种空间群及其等效点系

序号	点群	圣弗利 斯符号	国际符号	等效点系[套数, 对称(重复点数)]
1	$1, C_1$	C_1^1	$P1$	$C_1(1)$
2	$\bar{1}, C_i$	C_i^1	$P\bar{1}$	$8C_i(1); C_1(2)$
3	$2, C_2$	C_2^1	$P2$	$4C_2(1); C_1(2)$
4		C_2^2	$P2_1$	$C_1(2)$
5		C_2^3	$C2$	$2C_2(1); C_1(2)$
6	m, C_s	C_s^1	Pm	$2C_s(1); C_1(2)$
7		C_s^2	Pc	$C_1(2)$
8		C_s^3	Cm	$C_2(1); C_1(2)$
9		C_s^4	Cc	$c_1(2)$
10	$2/m, C_{2h}$	C_{2h}^1	$P2/m$	$8C_{2h}(1); 4C_2(1); 2C_s(2); C_1(4)$
11		C_{2h}^2	$P2_1/m$	$4C_i(2); C_s(2); C_1(4)$
12		C_{2h}^3	$C2/m$	$4C_{2h}(1); 2C_i(2); 2C_2(2); C_s(2); C_1(4)$
13		C_{2h}^4	$P2/c$	$4C_i(2); 2C_2(2); C_1(4)$
14		C_{2h}^5	$P2_1/c$	$4C_i(2); C_1(4)$
15		C_{2h}^6	$C2/c$	$4C_i(2); C_2(2); C_1(4)$
16	$222, D_2$	D_2^1	$P222$	$8D_2(1); 12C_2(2); C_1(4)$
17		D_2^2	$P222_1$	$4C_2(2); C_1(4)$
18		D_2^3	$P2_12_12$	$2C_2(2); C_1(4)$
19		D_2^4	$P2_12_12_1$	$C_1(4)$
20		D_2^5	$P222_1$	$2C_2(2); C_1(4)$
21		D_2^6	$C222$	$4D_2(1); 7C_2(2); C_1(4)$
22		D_2^7	$F222$	$4D_2(1); 6C_2(2); C_1(4)$
23		D_2^8	$I222$	$4D_2(1); 6C_2(2); C_1(4)$
24		D_2^9	$I2_12_12_1$	$3C_2(2); C_1(4)$
25	$mm2, C_{2v}$	C_{2v}^1	$Pmm2$	$4C_{2v}(1); 4C_s(2); C_1(4)$
26		C_{2v}^2	$Pmc2_1$	$2C_s(2); C_1(4)$
27		C_{2v}^3	$Pcc2$	$4C_s(2); C_1(4)$
28		C_{2v}^4	$Pma2$	$2C_2(2); C_i(2); C_1(4)$
29		C_{2v}^5	$Pca2_2$	$C_1(4)$
30		C_{2v}^6	$Pnc2$	$2C_2(2); C_1(4)$
31		C_{2v}^7	$Pmn2_2$	$C_s(2); C_1(4)$
32		C_{2v}^8	$Pba2$	$2C_2(2); C_1(4)$
33		C_{2v}^9	$Pna2_1$	$C_1(4)$
34		C_{2v}^{10}	$Pnn2$	$2C_2(2); C_1(4)$
35		C_{2v}^{11}	$Cmm2$	$2C_{2v}(1); C_2(2); 2C_s(2); C_1(4)$
36		C_{2v}^{12}	$Cmc2_1$	$C_s(2); C_1(4)$
37		C_{2v}^{13}	$Ccc2$	$3C_2(2); C_1(4)$
38		C_{2v}^{14}	$Amm2$	$2C_{2v}(1); 3C_s(2); C_1(4)$
39		C_{2v}^{15}	$Abm2$	$2C_2(2); C_i(2); C_1(4)$
40		C_{2v}^{16}	$Ama2$	$C_i(2); C_s(2); C_1(4)$
41		C_{2v}^{17}	$Aba2$	$C_2(2); C_1(4)$
42		C_{2v}^{18}	$Fmm2$	$2C_{2v}(1); C_2(2); 2C_s(2); C_1(4)$
43		C_{2v}^{19}	$Fdd2$	$C_s(2); C_1(4)$
44		$C_{2v}^{20}4_{2v}$	$Imm2$	$2C_{2v}(1); 2C_s(2); C_1(4)$
45		C_{2v}^{21}	$Iba2$	$2C_2(2); C_1(4)$
46		C_{2v}^{22}	$Ima2$	$2C_{2v}(2); C_s(2); C_1(4)$

续表

序号	点群	圣弗利 斯符号	国际符号	等效点系[套数, 对称(重复点数)]
47	mmm, D_{2h}	D_{2h}^1	$Pmmm$	$8D_{2h}(1); 12C_{2v}(2); 6C_2(4); C_1(8)$
48		D_{2h}^2	$Pnnn$	$4D_2(2); 2C_2(4); 6C_2(4); C_1(8)$
49		D_{2h}^3	$Pccm$	$4D_{2h}(2); 4D_2(2); 8C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
50		D_{2h}^4	$Pban$	$4D_2(2); 2C_2(4); 6C_2(4); C_1(8)$
51		D_{2h}^5	$Pnma$	$4D_{2h}(2); 2C_{2v}(2); 2C_2(4); 3C_2(4); C_1(8)$
52		D_{2h}^6	$Pnna$	$2C_2(4); 2C_2(4); C_1(8)$
53		D_{2h}^7	$Pmna$	$4C_{2h}(2); 3C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
54		D_{2h}^8	$Pcca$	$2C_2(4); 3C_2(4); C_1(8)$
55		D_{2h}^9	$Pbam$	$4C_{2h}(2); 2C_2(4); 2C_2(4); C_1(8)$
56		D_{2h}^{10}	$Pccn$	$2C_2(4); 2C_2(4); C_1(8)$
57		D_{2h}^{11}	$Pbcm$	$2C_2(4); C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
58		D_{2h}^{12}	$Pnnm$	$4C_{2h}(2); 2C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
59		D_{2h}^{13}	$Pnnn$	$2C_{2v}(2); 2C_2(4); 2C_2(4); C_1(8)$
60		D_{2h}^{14}	$Pbcn$	$2C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
61		D_{2h}^{15}	$Pbca$	$2C_2(4); C_1(8)$
62		D_{2h}^{16}	$Pnma$	$2C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
63		D_{2h}^{17}	$Cmcm$	$2C_{2h}(2); C_{2v}(2); C_2(4); C_2(4); 2C_2(4); C_1(8)$
64		D_{2h}^{18}	$Cmca$	$2C_{2h}(2); C_2(4); 2C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
65		D_{2h}^{19}	$Cmmm$	$4D_{2h}(1); 2C_{2h}(2); 6C_{2v}(2); C_2(4); 4C_2(4); C_1(8)$
66		D_{2h}^{20}	$Cccm$	$2D_2(2); 4C_{2h}(2); 5C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
67		D_{2h}^{21}	$Cmma$	$2D_2(2); 4C_{2h}(2); C_{2v}(2); 5C_2(4); 2C_2(4); C_1(8)$
68		D_{2h}^{22}	$Ccca$	$2D_2(2); 2C_2(4); 4C_2(4); C_1(8)$
69		D_{2h}^{23}	$Fmmm$	$2D_{2h}(1); 3C_{2h}(2); D_2(2); 3C_{2v}(2); 3C_2(4); 3C_2(4); C_1(8)$
70		D_{2h}^{24}	$Fddd$	$2D_2(2); 2C_2(4); 3C_2(4); C_1(8)$
71		D_{2h}^{25}	$Immm$	$4D_{2h}(1); 6C_{2v}(2); C_2(4); 3C_2(4); C_1(8)$
72		D_{2h}^{26}	$Ibam$	$2D_2(2); 2C_{2h}(2); C_2(4); 4C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
73		D_{2h}^{27}	$Ibca$	$2C_2(4); 3C_2(4); C_1(8)$
74		D_{2h}^{28}	$Imma$	$4C_{2h}(2); C_{2v}(2); 2C_2(4); 2C_2(4); C_1(8)$
75	$4, C_4$	C_4^1	$P4$	$2C_4(1); C_2(2); C_1(4)$
76		C_4^2	$P4_1$	$C_1(4)$
77		C_4^3	$P4_2$	$3C_2(2); C_1(4)$
78		C_4^4	$P4_3$	$C_1(4)$
79		C_4^5	$P4$	$C_4(1); C_2(2); C_1(4)$
80		C_4^6	$P4_1$	$C_2(2); C_1(4)$
81	$\bar{4}, S_4$	S_4^1	$\bar{P}4$	$4S_4(1); 3C_2(2); C_1(4)$
82		S_4^2	$\bar{I}4$	$4S_4(1); 2C_2(2); C_1(4)$
83	$4/m, C_{4h}$	C_{4h}^1	$P4/m$	$4C_{4h}(1); 2C_{2h}(2); C_{4h}(1); 2C_2(2); C_2(4); 2C_2(4); C_1(8)$
84		C_{4h}^2	$P4_2/m$	$4C_{4h}(2); 2S_4(2); 3C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
85		C_{4h}^3	$P4/n$	$2S_4(2); C_4(2); 2C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
86		C_{4h}^4	$P4_2/m$	$2S_4(2); 2C_2(4); 2C_2(4); C_1(8)$
87		C_{4h}^5	$I4/m$	$2C_{4h}(1); C_{2h}(2); S_4(2); C_4(2); C_2(4); C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
88		C_{4h}^6	$I4_1/a$	$2S_4(2); 2C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
89	$432, D_4$	D_4^1	$P422$	$4D_4(1); 2D_2(2); 2C_4(2); 7C_2(4); C_1(8)$
90		D_4^2	$P42_12$	$2D_2(2); C_4(2); 3C_2(4); C_1(8)$
91		D_4^3	$P4_122$	$3C_2(4); C_1(8)$
92		D_4^4	$P4_12_12$	$C_2(4); C_1(8)$

续表

序号	点群	圣弗利 斯符号	国际符号	等效点系[套数, 对称(重复点数)]
93	$422, D_4$	D_4^i	$P4_122$	$6D_2(2); 9C_2(4); C_1(8)$
94		D_4^o	$P4_22_12$	$2D_2(2); 4C_2(4); C_1(8)$
95		D_4^c	$P4_122$	$3C_2(4); C_1(8)$
96		D_4^s	$P4_12_12$	$C_2(4); C_1(8)$
97		D_4^a	$I422$	$2D_4(1); 2D_2(2); C_4(2); 5C_2(4); C_1(8)$
98		D_4^{10}	$I4_122$	$2D_2(2); 4C_2(4); C_1(8)$
99	$4mm, C_{4v}$	C_{4v}^1	$P4mm$	$2C_{4v}(1); C_{2v}(2); 3C_2(4); C_1(8)$
100		C_{4v}^2	$P4bm$	$C_4(2); C_{2v}(2); C_2(4); C_1(8)$
101		C_{4v}^3	$P4_2cm$	$2C_{2v}(2); C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
102		C_{4v}^4	$P4m2nm$	$C_{2v}(2); C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
103		C_{4v}^5	$P4cc$	$2C_4(2); C_2(4); C_1(8)$
104		C_{4v}^6	$P4nc$	$C_4(2); C_{2v}(4); C_1(8)$
105		C_{4v}^7	$P4_2mc$	$3C_{2v}(2); 2C_2(4); C_1(8)$
106		C_{4v}^8	$P4_2bc$	$2C_2(4); C_1(8)$
107		C_{4v}^9	$I4mm$	$C_{4v}(2); C_{2v}(2); 2C_2(4); C_1(8)$
108		C_{4v}^{10}	$I4cm$	$C_4(2); C_{2v}(2); C_2(4); C_1(8)$
109		C_{4v}^{11}	$I4_1md$	$C_{2v}(2); C_2(4); C_1(8)$
110		C_{4v}^{12}	$I4_1cd$	$C_2(4); C_1(8)$
111	$\bar{4}2m, D_{2d}$	D_{2d}^1	$\bar{P}4_2m$	$4D_{2d}(1); 2D_2(2); 2C_{2v}(2); 5C_2(4); C_4(4); C_1(8)$
112		D_{2d}^2	$\bar{P}4_2c$	$4D_2(2); 2S_4(2); 7C_2(4); C_1(8)$
113		D_{2d}^3	$\bar{P}4_21_m$	$2S_4(2); C_{2v}(2); C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
114		D_{2d}^4	$\bar{P}4_21_c$	$2S_4(2); 2C_2(4); C_1(8)$
115		D_{2d}^5	$\bar{P}4_2m2$	$4D_{2d}(1); 3C_{2v}(2); 2C_2(4); 2C_2(4); C_1(8)$
116		D_{2d}^6	$\bar{P}4_2c2$	$2D_2(2); 2S_4(2); 5C_2(4); C_1(8)$
117		D_{2d}^7	$\bar{P}4_2m2$	$2S_4(2); 2D_2(2); 4C_2(4); C_1(8)$
118		D_{2d}^8	$\bar{P}4_2n2$	$2S_4(2); 2D_2(2); 4C_2(4); C_1(8)$
119		D_{2d}^9	$\bar{I}4_2m2$	$4D_{2d}(1); 2C_{2v}(2); 2C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
120		D_{2d}^{10}	$\bar{I}4_2c2$	$D_2(2); 2S_4(2); D_2(2); 4C_2(4); C_1(8)$
121		D_{2d}^{11}	$\bar{I}4_2m$	$2D_{2d}(1); D_2(2); S_4(2); C_{2v}(2); 3C_2(4); C_2(4); C_1(8)$
122		D_{2d}^{12}	$\bar{I}4_2d$	$2S_4(2); 2C_2(4); C_1(8)$
123	$4mmm, D_{4h}$	D_{4h}^1	$P4/nmm$	$4D_{4h}(1); 2D_{2h}(2); 2C_{4v}(2); 7C_{2v}(4); 5C_2(4); C_1(16)$
124		D_{4h}^2	$P4/mcc$	$D_4(2); C_{4h}(2); D_4(2); C_{2h}(2); C_{2h}(4); D_2(4); 2C_4(4); 4C_2(8); C_2(8); C_1(16)$
125		D_{4h}^3	$P4/nbm$	$2D_4(2); 2D_{2d}(2); 2C_{2h}(4); C_4(4); C_{2v}(4); 4C_2(8); C_2(8); C_1(16)$
126		D_{4h}^4	$P4/nmc$	$2D_4(2); D_2(2); S_4(4); C_4(4); C_2(8); 4C_2(8); C_1(16)$
127		D_{4h}^5	$P4/mbm$	$2C_{4h}(2); 2D_{2h}(2); C_4(4); 3C_{2v}(4); 3C_2(8); C_1(16)$
128		D_{4h}^6	$P4/nmc$	$2C_{4h}(2); C_{2h}(2); D_2(4); C_4(4); 2C_2(8); C_2(8); C_1(16)$
129		D_{4h}^7	$P4/nmm$	$2D_{2d}(2); C_{4v}(2); 2C_{2h}(4); C_{2v}(4); 2C_2(8); 2C_2(8); C_1(16)$
130		D_{4h}^8	$P4/ncc$	$D_2(4); S_4(4); C_4(4); C_2(8); 2C_2(8); C_1(16)$
131		D_{4h}^9	$P4_2/nmc$	$4D_{2h}(2); 2D_{2d}(2); 7C_{2v}(4); C_2(8); 3C_2(8); C_1(16)$
132		D_{4h}^{10}	$P4_2/mcm$	$2D_{2h}(2); 2D_{2d}(2); D_2(4); C_{2h}(4); 4C_{2v}(4); 3C_2(8); 2C_2(8); C_1(16)$
133		D_{4h}^{11}	$P4_2/nbc$	$3D_2(4); S_4(4); C_2(8); 5C_2(8); C_1(16)$
134		D_{4h}^{12}	$P4_2/nmm$	$2D_{2d}(2); 2D_2(4); 2C_{2h}(4); C_{2v}(4); 5C_2(8); C_2(8); C_1(16)$
135		D_{4h}^{13}	$P4_2/nbc$	$C_{2h}(4); S_4(4); C_{2h}(4); D_2(4); 3C_2(8); C_2(8); C_1(16)$
136		D_{4h}^{14}	$P4_2/nmm$	$2D_{2h}(2); C_{2h}(4); S_4(4); 3C_{2v}(4); C_2(8); 2C_2(8); C_1(16)$
137		D_{4h}^{15}	$P4_2/nmc$	$2D_{2d}(2); 2C_{2v}(4); C_2(8); C_2(8); C_2(8); C_1(16)$
138		D_{4h}^{16}	$P4_2/nmc$	$D_2(4); S_4(4); 2C_{2h}(4); C_{2v}(4); 3C_2(8); C_2(8); C_1(16)$

续表

序号	点群	圣弗利 斯符号	国际符号	等效点系[套数, 对称(重复点数)]
139	$4/mmm, D_{4h}$	D_{4h}^{12}	$I4/mmm$	$2D_{4h}(1); D_{2h}(2); D_{2d}(2); C_{4v}(2); C_{2h}(4); 4C_{2v}(4); C_2(8); 3C_2(8); C_1(16)$
140		D_{4h}^{18}	$I4/mcm$	$D_4(2); D_{2d}(2); C_{4h}(2); D_{2h}(2); C_{2h}(4); C_4(4); 2C_{2v}(4); 2C_2(8); 2C_2(8); C_1(16)$
141		D_{4h}^{19}	$I4_1/amd$	$2D_{2d}(2); 2C_{2h}(4); C_{2v}(4); 2C_2(8); C_2(8); C_1(16)$
142		D_{4h}^{20}	$I4_1/acd$	$S_4(4); D_2(4); C_2(8); 3C_2(8); C_1(16)$
143	$3, C_3$	C_3^1	$P3$	$3C_3(1); C_1(3)$
144		C_3^2	$P3_1$	$C_1(3)$
145		C_3^3	$P3_2$	$C_1(3)$
146		C_3^4	$R3$	$C_3(1); C_1(3)$
147	$\bar{3}, C3i$	C_{3i}^1	$P\bar{3}$	$3C_{3i}(1); 2C_3(2); 2C_1(3); C_1(6)$
148		C_{3i}^2	$R\bar{3}$	$2C_{3i}(1); C_3(2); 2C_1(3); C_1(6)$
149	$32, D_3$	D_3^1	$P312$	$6D_2(1); 3C_3(2); 2C_2(3); C_1(6)$
150		D_3^2	$P321$	$2D_2(1); 3C_3(2); 2C_2(3); C_1(6)$
151		D_3^3	$P3_112$	$2C_2(3); C_1(6)$
152		D_3^4	$P3_121$	$2C_2(3); C_1(6)$
153		D_3^5	$P3_212$	$2C_2(3); C_1(6)$
154		D_3^6	$P3_221$	$2C_2(3); C_1(6)$
155		D_3^7	$R32$	$2D_3(1); C_3(2); 2C_2(3); C_1(6)$
156	$3m, C_{3v}$	C_{3v}^1	$P3m1$	$3C_{3v}(1); C_3(3); C_1(6)$
157		C_{3v}^2	$P31m$	$C_{3v}(1); C_3(2); C_2(3); C_1(6)$
158		C_{3v}^3	$P3c1$	$3C_3(2); C_1(6)$
159		C_{3v}^4	$P31c$	$2C_3(2); C_1(6)$
160		C_{3v}^5	$R3m$	$C_{3v}(1); C_3(3); C_1(6)$
161		C_{3v}^6	$R3c$	$C_3(2); C_1(6)$
162	$\bar{3}m, D_{3d}$	D_{3d}^1	$P\bar{3}1m$	$2D_{3d}(1); 2D_3(2); C_{3v}(2); 2C_{2h}(3); C_3(4); 2C_2(6); C_2(6); C_1(12)$
163		D_{3d}^2	$P\bar{3}1c$	$D_3(2); 2C_{3i}(2); 2D_3(2); 2C_3(4); C_1(6); C_2(6); C_1(12)$
164		D_{3d}^3	$P\bar{3}m1$	$2D_{3d}(1); 2C_{3v}(2); 2C_{2h}(3); 2C_2(6); C_3(4); C_1(12)$
165		D_{3d}^4	$P\bar{3}c1$	$D_3(2); C_{3i}(2); 2C_3(4); C_1(6); C_2(6); C_1(12)$
166		D_{3d}^5	$\bar{R}3m$	$2D_{3d}(1); C_{3v}(2); 2C_{2h}(3); 2C_2(6); C_3(4); C_1(12)$
167		D_{3d}^6	$\bar{R}3c$	$D_3(2); C_{3i}(2); C_3(4); C_1(6); C_2(6); C_1(12)$
168	$4, C_6$	C_6^1	$P6$	$C_6(1); C_3(2); C_2(3); C_1(6)$
169		C_6^2	$P6_1$	$C_1(6)$
170		C_6^3	$P6_5$	$C_1(6)$
171		C_6^4	$P6_2$	$2C_2(3); C_1(6)$
172		C_6^5	$P6_4$	$2C_2(3); C_1(6)$
173		C_6^6	$P6_3$	$2C_3(2); C_1(6)$
174	$\bar{6}, C_{3h}$	C_{3h}^1	$P\bar{6}$	$6C_{3h}(1); 3C_3(2); 2C_3(3); C_1(6)$
175	$6/m, C_{6h}$	C_{6h}^1	$P6/m$	$2C_{6h}(1); 2C_{3h}(2); C_6(2); 2C_{2h}(3); C_3(4); C_2(6); 2C_3(6); C_1(12)$
176		C_{6h}^2	$P6_3/m$	$C_{3h}(2); C_{3i}(2); 2C_{3h}(2); 2C_3(4); C_1(6); C_2(6); C_1(12)$
177	$622, D_6$	D_6^1	$P622$	$2D_6(1); 2D_3(2); C_6(2); 2D_2(3); C_3(4); 5C_2(6); C_1(12)$
178		D_6^2	$P6_122$	$2C_2(6); C_1(12)$
179		D_6^3	$P6_522$	$2C_2(6); C_1(12)$
180		D_6^4	$P6_222$	$4D_2(3); 6C_2(6); C_1(12)$
181		D_6^5	$P6_422$	$4D_2(3); 6C_2(6); C_1(12)$
182		D_6^6	$P6_322$	$4D_3(2); 2C_3(4); 2C_2(6); C_1(12)$
183	$6mm, C_{6v}$	C_{6v}^1	$P6mm$	$C_{6v}(1); C_{3v}(2); C_{2v}(3); 2C_3(6); C_1(12)$
184		C_{6v}^2	$P6cc$	$C_6(2); C_3(4); C_2(6); C_1(12)$

续表

序号	点群	圣弗利 斯符号	国际符号	等效点系[套数, 对称(重复点数)]
185	$6mm, C_{6v}$	C_{6v}^1	$P6_3cm$	$C_{3v}(2); C_3(4); C_2(6); C_1(12)$
186		C_{6v}^4	$P6_3mc$	$2C_{3v}(2); C_2(6); C_1(12)$
187	$62m, D_{3h}$	D_{3h}^1	$\overline{P6}m2$	$6D_{3h}(1); 3C_{3v}(2); 2C_{2v}(3); 3C_2(6); C_1(12)$
188		D_{3h}^2	$\overline{P6}c2$	$D_3(2); C_{3h}(2); D_2(2); C_{3h}(2); D_3(2); C_{2h}(2); 3C_3(4); C_2(6); C_3(6); C_1(12)$
189		D_{3h}^3	$\overline{P6}2m$	$2D_{3h}(1); 2C_{3h}(2); C_{3v}(2); 2C_{2v}(3); C_3(4); 3C_2(6); C_1(12)$
190		D_{3h}^4	$\overline{P6}2c$	$D_3(2); 3C_{3h}(2); 2C_3(4); C_2(6); C_3(6); C_1(12)$
191	$6/mmm, D_{6h}$	D_{6h}^1	$P6/mmm$	$2D_{6h}(1); 2D_{3h}(2); C_{6v}(2); 2D_{2h}(3); C_{3v}(4); 5C_{2v}(6); 4C_2(12); C_1(24)$
192		D_{6h}^2	$P6/mcc$	$D_6(2); C_{6h}(2); D_3(4); C_{3h}(4); C_6(4); D_2(6); C_{2h}(6); C_3(8); 3C_2(12); C_3(12); C_1(24)$
193		D_{6h}^3	$P6_3/mcm$	$D_{3h}(2); D_{3d}(2); C_{3h}(4); D_3(4); C_6(4); C_{2h}(6); 3C_{2v}(6); C_3(8); C_2(12); 2C_3(12); C_1(24)$
194		D_{6h}^4	$P6_3/mmc$	$D_{3d}(2); 3D_{3h}(2); 2C_{3v}(4); C_{2h}(6); C_2(12); 2C_3(12); C_1(24)$
195	$23, T$	T^1	$P23$	$2T(1); 2D_2(3); C_3(4); 4C_2(6); C_1(12)$
196		T^2	$F23$	$4T(1); C_3(4); 2C_2(6); C_1(12)$
197		T^3	$I23$	$T(1); D_2(3); C_3(4); 2C_2(6); C_1(12)$
198		T^4	$P2_13$	$C_3(4); C_1(12)$
199		T^5	$I2_13$	$C_3(4); C_2(6); C_1(12)$
200	m^3, T_h	T_h^1	$Pm3$	$2T_h(1); 2D_{2h}(3); 4C_{2v}(4); C_3(6); 2C_3(12); C_1(24)$
201		T_h^2	$Pn3$	$T(2); 2C_{3i}(4); D_2(6); C_3(8); 2C_2(12); C_1(24)$
202		T_h^3	$Fm3$	$2T_h(1); T(2); C_{2h}(6); C_{3v}(6); C_3(8); C_2(12); 2C_3(12); C_1(24)$
203		T_h^4	$Fd3$	$2T(2); 2C_{3i}(4); D_2(6); C_3(8); 2C_2(12); C_1(24)$
204		T_h^5	$Im3$	$T_h(1); D_{2h}(3); C_{3i}(4); 2C_{2v}(6); C_3(12); C_1(24)$
205		T_h^6	$Pa3$	$2C_{3i}(4); C_3(8); C_1(24)$
206		T_h^7	$Ia3$	$2C_{3i}(4); C_3(8); C_2(12); C_1(24)$
207	$432, O$	O^1	$P432$	$2O(1); 2D_4(3); 2C_4(6); C_3(8); 2C_2(12); C_1(24)$
208		O^2	$P4_232$	$T(2); 2D_3(4); 3D_2(6); C_3(8); 5C_2(12); C_1(24)$
209		O^3	$F432$	$2O(1); T(2); D_2(6); C_4(6); C_3(8); 3C_2(12); C_1(24)$
210		O^4	$F4_132$	$2T(2); 2D_3(4); C_3(8); 2C_2(12); C_1(24)$
211		O^5	$I432$	$O(1); D_4(3); D_3(4); D_2(6); C_4(6); C_3(8); 3C_2(12); C_1(24)$
212		O^6	$P4_332$	$2D_3(4); C_3(8); C_2(12); C_1(24)$
213		O^7	$P4_132$	$2D_3(4); C_3(8); C_2(12); C_1(24)$
214		O^8	$I4_132$	$2D_3(4); 2D_2(6); C_3(8); 3C_2(12); C_1(24)$
215	$\overline{43}m, T_d$	T_d^1	$P\overline{4}3m$	$2T_d(1); 2D_{2d}(3); C_{3v}(4); 2C_{2v}(4); C_2(12); C_3(12); C_1(24)$
216		T_d^2	$F\overline{4}3m$	$4T_d(1); C_{3v}(4); 2C_{2v}(6); C_3(12); C_1(24)$
217		T_d^3	$\overline{I4}3m$	$T_d(1); D_{2d}(3); C_{3v}(4); S_4(6); C_{2v}(6); C_3(12); C_2(12); C_1(24)$
218		T_d^4	$P\overline{4}3n$	$T(2); D_2(6); 2S_6(6); C_3(8); 3C_2(12); C_1(24)$
219		T_d^5	$F\overline{4}3c$	$2T(2); 2S_6(6); C_3(8); 2C_2(12); C_1(24)$
220		T_d^6	$\overline{I4}3d$	$2S_6(6); C_3(8); C_2(12); C_1(24)$
221	$m3m, O_h$	O_h^1	$Pm3m$	$2O_h(1); 2D_{4h}(3); 2C_{4v}(6); C_{3v}(8); 3C_{2v}(12); 3C_2(24); C_1(48)$
222		O_h^2	$Pn3n$	$O(2); D_4(6); C_{3i}(8); S_4(6); C_4(12); C_3(16); 2C_2(24); C_1(48)$
223		O_h^3	$Pm3n$	$T_h(2); D_{2h}(6); 2D_{3d}(6); D_2(8); 3C_{2v}(12); C_3(16); C_2(24); C_3(24); C_1(48)$
224		O_h^4	$Pn3m$	$T_d(2); 2D_{3d}(4); D_{2d}(6); C_{3v}(8); D_2(12); C_{2v}(12); 3C_2(24); C_3(24); C_1(48)$
225		O_h^5	$Fm3m$	$2O_h(1); T_d(2); D_{2h}(6); C_{4v}(6); C_{3v}(8); 3C_{2v}(12); 2C_3(24); C_1(48)$
226		O_h^6	$Fm3c$	$O(2); T_h(2); C_{4h}(6); C_{2v}(12); C_4(12); C_3(16); 2C_2(24); 2C_3(24); C_1(48)$
227		O_h^7	$Fd3m$	$2T_d(2); 2D_{3d}(4); C_{3v}(8); C_{2v}(12); C_3(24); C_2(24); C_1(48)$
228		O_h^8	$Fd3c$	$T(4); D_3(8); C_{3i}(8); S_4(12); C_3(16); 2C_2(24); C_1(24)$
229		O_h^9	$Im3m$	$O_h(1); D_{4h}(3); D_{3d}(4); D_{2d}(6); C_{4v}(6); C_{3v}(8); 2C_{2v}(12); C_3(24); 2C_3(24); C_1(48)$
230		O_h^{10}	$Ia3d$	$C_{3i}(8); D_3(8); D_2(12); S_4(12); C_3(16); 2C_2(24); C_1(24)$

部分与点群的国际符号基本相同，不同的是那三个特定方向上的对称要素取自晶胞中对应方向上对称程度最高的那种对称要素。因此，推导与点群 4 相关空间群的思路如下：已知四方晶系只有两种布拉维格子，即 P 和 I 格子；在点群 $4(L^4)$ 下，晶体结构中应有 $4, 4_1, 4_2$ 或 4_3 与之对应；将两者排列组合，可以得到 8 个空间群， $P4, P4_1, P4_2, P4_3, I4, I4_1, I4_2$ 和 $I4_3$ ，但其中 $I4_2 = I4$ 和 $I4_3 = I4_1$ ，所以只有 6 个独立的空间群，如图 3.16 所示。在确定晶胞的空间群时，先确定格子类型，如 P （图 3.16a, b, c 和 d）和 I （图 3.16e 和 f）；然后，再根据点群国际符号的构成原则，沿三个方位选择对称要素。例如，四方晶系点群国际符号的三个方位分别是：（1）// Z 轴，（2）// X 轴，（3）// $X \wedge Y$ 轴的角平分线方向。同理，在图 3.16 的 6 个晶胞中，只有方位（1）有最高次轴，因此，容易从中选出 6 个不同的空间群国际符号，它们分别是 $P4, P4_1, P4_2, P4_3, I4$ 和 $I4_1$ 。

空间群的圣弗里斯符号的表示方法很简单，在其点群圣弗里斯符号的右上角加上序号即可。如上例点群 4 的圣弗里斯符号为 C_4 ，与之对应的 6 个空间群 $P4, P4_1, P4_2, P4_3, I4, I4_1$ 的圣弗里斯符号分别为 $C_4^1, C_4^2, C_4^3, C_4^4, C_4^5, C_4^6$ 。

表示一个空间群时，圣弗里斯符号和国际符号并用。圣弗里斯符号的优点是每一圣弗里斯符号只与一种空间群相对应（参见表 3.3），其缺点是不能直观地看出空间格子的形式和在什么方向上存在着什么对称要素。国际符号的优点是能直观地看出空间格子的形式和在什么方向上有什么对称要素，其缺点是同一种空间群由于不同的定向以及其他因素，可以写成不同的国际符号；例如空间群 D_{2h}^8-Pcca ，因为晶体结构的定向取向不同，它的国际符号可以分别写成 $Pcca, Pccb, Pbab, Pbc b, Pbaa$ 或 $Pcaa$ ，而它的圣弗里斯符号却只有一个，即 D_{2h}^8 。目前，对任何一个空间群，规定要用圣弗里斯符号和国际符号一起来表达它，如金红石（ TiO_2 ）结构的晶胞为 $D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$ 。

3.4 等效点系

在晶胞范围内，一原始点经空间群中全部对称要素的操作推导出来的规则点系就叫做等效点系。一个原始点只能推导出一套等效点系，这与点群中一个原始晶面只能推导出一个单形的情况类似。理论上，晶胞几何空间中的任何位置都可以放置原始点，似乎一个空间群可以导出无数套等效点系。原始点落在任何对称要素（除 L^1 外）上推导出来的等效点系叫做特殊等效点系，落在一般位置，即 $1(C_1)$ 上的等效点系叫做一般等效点系。现规定：每个空间群中只能有一套一般等效点系。因此，每一个空间群只能推导出有限套等效点系。无论如何，所有等效点系都具有 4 个基本特点。

① 单位晶胞内，属于同一套等效点系的质点的数量叫做该套等效点系的重复点数。虽然每个晶胞共有 8 个角顶、12 根棱和 6 个面，但它们同时被其他晶胞共用，所以计算晶胞中质点数时需要注意几点：a. 位于晶胞角顶上的质点只能算 $1/8$ 个质点，因为在三维空间中晶胞的每个角顶被 8 个晶胞共用，所以，属于每个晶胞的质点份额只有 $1/8$ ；b. 位于晶胞棱上的质点只能算 $1/4$ 个质点，因为在三维空间中晶胞的每条棱被 4 个晶胞共用；c. 位于晶胞面网上的质点只能算 $1/2$ 个质点，因为在三维空间中晶胞的每个面被 2 个晶胞共用；d. 质点重心落在晶胞内的质点才完全属于该晶胞。

② 每套等效点系都有确定的对称性。空间群中各种对称要素在晶胞中的位置是确定的，它们的对称程度有很大的不同，而且有的单独存在，有的集合起来交于一点，晶胞中也有不

存在任何对称要素的空间，当原始点落在不同的空间位置时，就具有了所在位置的对称性，即所在位置的对称性高，该套等效点系的对称程度就高；如果原始点落在没有对称要素的空间，那么，该套等效点系的对称就是 1 (C_1)，它就是该空间群的一般等效点系。等效点系的对称性是采用定向位置对称符号（如 .m. 和 42.2 等）表示的，这样做的好处是可以与点群的国际符号一致。

③ 每套等效点系都有一个魏考夫 (Wyckoff) 符号标示，如 $a, b, c, d, e, f, g, \dots$ 。在这个排序中，等效点系 a 的对称程度最高，重复点数最少；随着字母的级序增加，等效点系的对称程度下降，而重复点数增加，最后一套等效点系就是一般等效点系，它的重复点数最高。

④ 等效点系中所有点（位置）都有确定的坐标（结构坐标）。考虑到普适性，也因为范围就限制在 3 个轴的轴单位范围内，所以结构坐标不用具体的轴单位值，而将取值范围限制在 0~1 之间，其间的数值常用分数。例如，结构坐标 (000) 表示该点在原点上；(100) 表示该点在 X 轴正方向 (+) 的角顶上，而 (1/200) 和 (1/21/20) 分别表示质点在 X 轴方向的棱中点上和晶胞下底面的面心上。当质点在晶胞中的位置不能定量确定时，就用 ($x y z$) 表示， x, y, z 的具体值需要实验确定，如 X 射线衍射法。

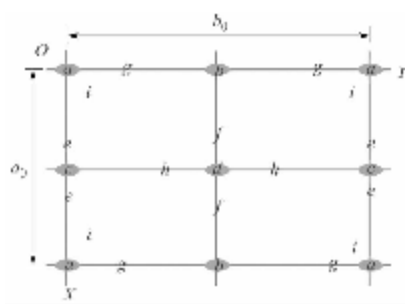


图 3.17 空间群 C_{2v}^1 - $Pmm2$ 的等效点系

下面通过一个等效点系的推导实例来说明等效点系的特点和需要注意之处。图 3.17 中的浅色部分是空间群 C_{2v}^1 - $Pmm2$ 的空间群平行 [001] 的投影图，晶胞的原点坐标是 (00 z)。首先，将原始点 a 置于空间群的原点上，故其结构坐标是 (00 z)，对称程度为 $mm2$ ；点 a 通过空间群中全部对称要素的操作，形成等效点系 a [可以看出，等效点系 a 位于晶胞的 8 个角顶上，故它的重复点数是 1。

将原始点 b 置于 (01/2 z) 位置上，其对称程度为 $mm2$ [经空间群操作后得到等效点系 b ，它的重复点数是 1。将原始点 c 和 d 分别放在 (1/20 z) 和 (1/2 1/2 z) 上时，所导出两套等效点系的对称性和重复点数与前两套相同。当原始点 e 置于 (x 0 z) 位置上时，其对称程度为 .m. [该符号表示是方向 (2) 上的 m ，另两个方位无对称要素]，经空间群操作后得到等效点系 e ，但它的重复点数是 2 [因此，新生点的坐标为 ($\bar{x}$ 0 z)。除结构坐标不同外，等效点系 f, g 和 h 的其他特征与等效点系 e 的相同。至此，再放入的原始点 i 只能落在一般位置 (对称程度: 1) 上，它的坐标为 ($x y z$) [从图 3.17 中知道等效点系 i 的重复点数是 4，另外三个点的坐标分别是 ($\bar{x} \bar{y} z$)、($x y z$) 和 ($\bar{x} y z$)。在书写位置坐标时，通常选择距原点最近的点，这可以使坐标简洁。以上关于空间群 C_{2v}^1 - $Pmm2$ 中等效点系的推导结果都列在表 3.4 中。

现在，230 种空间群平行 C 轴的投影图，坐标原点位置和相关等效点系的内容都发表在工具书“X 射线结晶国际表”（简称“国际表”）中。在这本书中，有相当一些空间群有两个坐标原点供选择，由此就有两套结构坐标与之对应。因此，我们在阅读文献资料或查找有关数据时，一定要搞清原点位置。空间群 C_{2v}^1 - $Pmm2$ 只有一个坐标原点。由于立方晶系的空间群对称要素多且组合复杂，“国际表”中只画出了其投影图的 1/4。空间群投影图中对称要

表 3.4 空间群 C_{2v}^1-Pmm2 中的等效点系

重复点数	Wyckoff 符号	位置对称	坐 标				等效点系的数量
4	<i>i</i>	1	x, y, z	$\bar{x}, \bar{y}, z$	$x, \bar{y}, z$	$\bar{x}, y, z$	∞
2	<i>h</i>	<i>m.</i>	$1/2, y, z$	$1/2, \bar{y}, z$			∞
2	<i>g</i>	<i>m.</i>	$0, y, z$	$0, \bar{y}, z$			∞
2	<i>f</i>	<i>.m.</i>	$x, 1/2, z$	$\bar{x}, 1/2, z$			∞
2	<i>e</i>	<i>.m.</i>	$x, 0, z$	$\bar{x}, 0, z$			∞
1	<i>d</i>	<i>mm2</i>	$1/2, 1/2, z$				∞
1	<i>c</i>	<i>mm2</i>	$1/2, 0, z$				∞
1	<i>b</i>	<i>mm2</i>	$0, 1/2, z$				∞
1	<i>a</i>	<i>mm2</i>	$0, 0, z$				∞

素旁的数字，如 $1/4$ ， $7/8$ 等表示该对称要素在晶胞中的高度。

在以上推导等效点系时，似乎每套等效点系都是唯一的，这是一个误导，当然很多等效点系是唯一的，但也有一些却是无穷套，如当点位置对称性为 C_p ， C_{pv} ，或 C_s ， $p=1, 2, 3, \dots$ 时，等效点系的数量是无穷套。例如，空间群 C_{2v}^1-Pmm2 中的等效点系 *a*，从它的坐标 $(0\ 0\ z)$ 知道， z 的值在 $0\sim 1$ 的范围内只要稍微变化一点，就推导出一套对称于 *mm2* 的等效点系，由此可以导出无穷套，见表 3.4。在材料科学和各种现代谱学研究中经常要涉及元素所在结构位置的对称性，都要用到等效点系的知识。那么，在解读晶体结构对元素的影响时，以上内容是一定要考虑进去的。由于等效点系的内容非常重要，所以我们在空间群表（表 3.3）中列出了每个空间群的等效点系内容（坐标除外）。

以空间群 C_{2v}^1-Pmm2 为例说明表 3.3 中等效点系内容的编排秩序。从表 3.4 知道，空间群 C_{2v}^1-Pmm2 有 9 套等效点系，按 Wyckoff 符号的先后秩序从前向后排列，将对称程度相同的等效点系放在一起，以它们的圣弗利斯符号为代表，将它们的数量和放在圣弗利斯符号之前，在圣弗利斯符号之后括号内的数字表示该种等效点系的重复点数。那么，空间群 C_{2v}^1-Pmm2 中等效点系的排列为 $4C_{2v}(1)$ 、 $4C_s(2)$ 、 $C_1(4)$ 。表中的黑体表示该套等效点系有无限套，唯一的等效点系就用一般的字体。所以用圣弗利斯符号，是因为它的唯一性和现代谱学文献中习惯使用它。

第4章 晶体的结构

4.1 最紧密堆积原理

构成晶体的质点（原子和离子）都被看成球状。这些球状质点按一定的规律排列而形成晶体。对金属键和离子键晶体，球状质点按最紧密堆积的方式排列以达到晶体内能最小；对共价键晶体，虽然球状质点的排列因共价键的方向性和饱和性而不成最紧密堆积，但所表现出的结构特征仍然适合用最紧密堆积所产生的若干概念来理解。

4.1.1 等大球最紧密堆积

当等大球在一平面上做最紧密排列时，球层中存在两种三角形空隙：一种三角形向上，记作 U，另一种向下，记作 D（见图 4.1a）。为获得最紧密堆积，第二层球只能放在第一层球的两种三角形空隙之一，U 或 D 上。这时，两种放置是等价的：如图 4.1b 中的第二层球放在第一层球的 U 空隙上，但将图旋转 180°就等于放在 D 空隙上。当第三层球放在第二层球上时，放 U 空隙或者放 D 空隙上的堆积就不等价了。现以第二层球放在第一层球的 U 空隙上（图 4.1b）为起点，然后观察后续球层放在不同空隙上的结果有何不同。

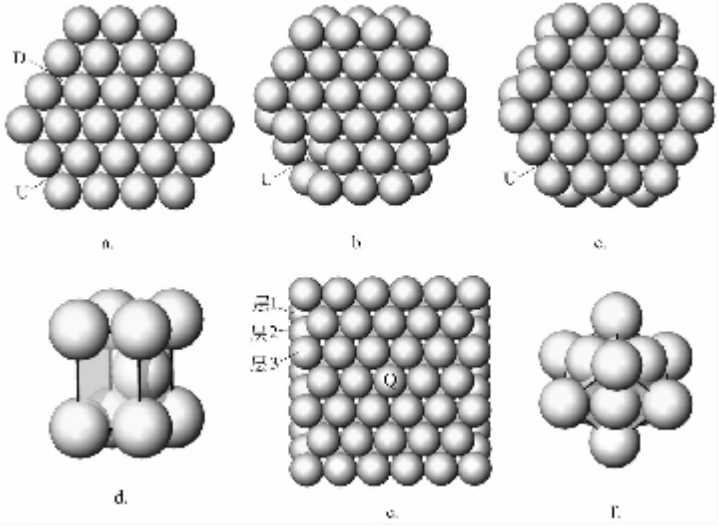


图 4.1 等大球的最紧密堆积原理

① 当第三层球放在第二层球的 D 孔隙上时，第三层球与第一层球重复，试比较图 4.1b 和图 4.1c 的球层。当第四层球再放在第三层球的 U 孔隙上时，第四层球则与第二层球重复。反复按放 U-D-U-D-孔隙的规律堆积球层，球层将形成两层一重复的堆积周期。如果把第一层球叫 A 层，与之不重复的第二层球就叫 B 层；因为第三层球与第一层球重复，所以第三层叫 A 层，第四层当然叫 B 层，即球层的重复规律是(AB AB …)。从这两层一重复的最紧密堆积体中抽出的晶胞是一个六方原始格子（见图 4.1d），故该等大球最紧密堆积体叫做六方最紧密堆积，堆积层 // (0001)。

② 当第三层球继续放在第二层球的 U 孔隙上时，第三层球与第一层球不重复，记作 C 层，如图 4.1e 所示。当第四层球仍然放在第三层球的 U 孔隙上时，第四层球与第一层球重复，即为 A 层。如果后续球层一直放在前一层的 U 空隙上，即按 U-U-U-U-的规律堆积，球层将形成三层一重复的周期堆积规律，即 ABC ABC…。从这三层一重复的等大球堆积体中提出的晶胞是一个立方面心格子（见图 4.1f），故这种等大球堆积体叫做立方最紧密堆积，堆积层 // (111)。

③ 最紧密堆积体中的孔隙。在图 4.1c 和图 4.1e 的最上和次上两堆积层中都可以见到两种孔隙。一种是由上层三个球、下层一个球，或上层一个球、下层三个球所构成的孔隙；将这 4 个球的球心用直线连起来正好形成一个四面体，故这种孔隙叫四面体孔隙（参见图 4.2a）。另一种空隙由上层三个球和下层三个球围成，将这 6 个球的球心用直线连起来正好形成一个八面体，故这种孔隙叫八面体孔隙（参见图 4.2c）。从图 4.1c 和 e 看出，无论是六方或是立方最紧密堆积中都存在四面体孔隙和八面体孔隙。那么，两种最紧密堆积体中各有多少个四面体孔隙和八面体孔隙呢？

取图 4.1e 中的球 Q 为中心，球 Q 位于其下层三个球形成的 D 孔隙上：已然形成 1 个四面体孔隙。同层中有 6 个球直接与球 Q 相切接触，并在球 Q 周围形成 U、D 两种孔隙各三个。容易看出，三个 U 孔隙分别与下层的等大球一起形成 3 个四面体孔隙；而构成 D 孔隙的三个球与其下层的三个球一起分别形成 3 个八面体孔隙。结果是：这两层球在球 Q 周围形成了 4 个四面体孔隙和 3 个八面体孔隙。设想在球 Q 所在层的 U 孔隙上再放上一层球，构成六方最紧密堆积，容易发现这层球与球 Q 所在层的关系和球 Q 所在层与其下一层球的关系一样。因此，在这上两层球中，球 Q 参与形成的孔隙也是 4 个四面体孔隙和 3 个八面体孔隙。将三层球一起考虑，球 Q 参与构成的孔隙总数是 8 个四面体孔隙和 6 个八面体孔隙。

设想第三层球放在球 Q 所在层的 D 孔隙上构成立方最紧密堆积。容易发现在这上两层球中，球 Q 参与形成的孔隙同样是 4 个四面体孔隙和 3 个八面体孔隙，只是立方最紧密堆积中上层和球 Q 所在层形成的两种孔隙的分布与六方最紧密堆积中的不同。

如果三层球一起考虑，无论在六方最紧密堆积或立方最紧密堆积中，球 Q 参与构成的孔隙总数都是 8 个四面体孔隙和 6 个八面体孔隙。那么，属于球 Q 的孔隙各有几个呢？已知每个四面体孔隙和八面体孔隙分别由 4 个球和 6 个球构成，则属于球 Q 的四面体孔隙 = $8/4 = 2$ 个，八面体孔隙 = $6/6 = 1$ 个。因此，在 N 个等大球构成的最紧密堆积体中有 N 个八面体孔隙和 $2N$ 个四面体孔隙。计算证明两种等大球最紧密堆积体的孔隙率为 25.95%。

等大球紧密堆积是金属晶体的一种常见结构形式，例如，金 (Au) 就以立方最紧密堆积的方式构成晶体，而钨 (Os) 晶体结构呈六方最紧密堆积。

4.1.2 非等大球紧密堆积

当等大球最紧密堆积体中的八面体和四面体空隙被大小相当的小球充填时，就构成了非等大球的最紧密堆积。这时，整个非等大球最紧密堆积体的孔隙率将大大降低，而密度大大增加。离子键化合物中的阴离子通常比阳离子大很多，所以就将离子键化合物理解成大个的阴离子作等大球最紧密堆积，小个的阳离子充填在其中的八面体空隙或/和四面体空隙中。例如，石盐(NaCl)晶体就被看成是 Cl^- 作立方等大球最紧密堆积， Na^+ 充填在其中的全部八面体空隙中，因此， $\text{Na}:\text{Cl}=1$ 。

4.2 配位数和配位多面体

4.2.1 配位数

晶体结构中，一种原子或离子（叫做中心原子或离子）最紧邻的原子或异号离子（即配位原子或离子）的数目叫中心原子或离子的配位数(CN)。例如，在图 4.1 的等大球最紧密堆积中，球 Q 被 12 个最紧邻的等大球所包围，这 12 个最紧邻的球叫做球 Q（中心球）的配位球，所以球 Q 的配位数是 12。由此知道，等大球最紧密堆积体中每个原子或离子的配位数是 12。

在非等大球最紧密堆积体中，当四面体空隙被某种小半径离子占据后，该小半径离子的配位数为 4；而占据八面体空隙的中心离子的 $\text{CN}=6$ 。

确定中心质点配位数的依据是纯几何的，原则是：①当配位质点的外圆彼此相切、中心质点与配位质点的外圆也彼此相切时，配位堆积达到最稳定状态；②如果中心质点太小，为达到配位堆积的最稳定状态，配位质点数将相应减少。在以上原则的指导下，每种配位状态中的中心离子与配位离子的半径比值($R_{\text{中}}/R_{\text{配}}$)是一个确定的数值；反之，如果知道了某结构中 $R_{\text{中}}/R_{\text{配}}$ 的比值，就可以预知中心离子的配位数。然而，大量的矿物晶体结构研究表明，原则①确定的是配位状态的下限；在自然界的晶体中，任何一种配位状态可以不达到原则①而稳定存在。所以，每种配位数的 $R_{\text{中}}/R_{\text{配}}$ 比值是一个范围，而不是一个定值。除了几何的因素外，化学键的性质是影响配位数的另一重要因素。各种常见的配位数与 $R_{\text{中}}/R_{\text{配}}$ 比值的关系统列于表 4.1 中。

4.2.2 配位多面体及其对称性

配位多面体是将配位质点的中心用直线连接起来所形成的几何多面体。例如，立方等大球紧密堆积中 12 个配位球中心连线所形成的配位多面体是一个聚形，叫配位立方八面体（见表 4.1）；又例如在图 4.2 中，非等大球最紧密堆积中 $\text{CN}=4$ 的配位体形成配位四面体，而 $\text{CN}=6$ 的配位多面体叫做配位八面体。如果中心质点是阳离子，配位质点是阴离子，这种配位多面体叫做阴离子配位多面体；反之，叫做阳离子配位多面体。

自然界的晶体中有很多配位多面体，常见的配位多面体及其配位数已列于表 4.1 中。表 4.1 列出的是配位多面体的理想形态，所以它们具有能够达到的最高对称。在实际的晶体结构中，绝大多数配位多面体的形态都或多或少地偏离了它们的理想形态，如八面体可以畸变成四方双锥、斜方双锥，甚至三斜对称的多面体。准确掌握配位多面体的对称性在实际研

表 4.1 配位质点半径比值与配位数和配位多面体的关系

配位质点半径的比值($R_{\text{中}}/R_{\text{配}}$)	配位数	配位多面体 ^① (最高对称)
0.000~0.155	2	 哑铃形($mm2$)
0.155~0.225	3	 平面三角形($3m$)
0.225~0.414	4	 四面体($\bar{4}3m$)  平面正方形($4mm$)
0.414~0.732	6	 八面体($m3m$)  三方柱($\bar{6}2m$)
0.732~1	8	 立方体($m3m$)
1	12	 立方八面体($m3m$)

① 中心质点与配位质点的大小不成比例。

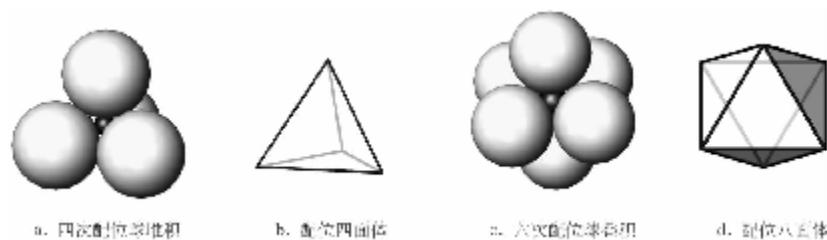


图 4.2 配位四面体和配位八面体

究工作中非常重要。首先，配位多面体的对称性是由中心离子所在等效点系的对称性决定的。例如，刚玉中只有一种配位八面体，中心离子 Al^{3+} 位于所在空间群的 c 等效点系中，从空间群国际表知道 c 等效点系的对称是 $3(C_3)$ ，因此，畸变的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体的对称是 $3(C_3)$ 。其次，配位质点的种类不同只会降低配位多面体的对称性，例如对称是 3 的畸变 $[\text{AlO}_6]$ 八面体中的一个 O 被一个 F 替代，形成畸变 $[\text{AlO}_5\text{F}]$ 八面体，这时畸变 $[\text{AlO}_5\text{F}]$ 八面体的对称程度就可能下降成斜方，或者单斜，甚至三斜晶系（具体情况要具体分析）。

配位多面体的建立引入了晶体场的概念，即一种配位多面体对中心离子而言就是一个晶体场。在利用晶体结构解读各种谱图时，尤其要搞清化学元素所在晶体场的对称程度，因为高对称场和低对称场对中心离子简并态的解除程度非常不同。

4.2.3 配位多面体的连接

以球和化学键为基本单元构建的结构叫做晶体的球键结构，而以配位多面体为基本单元构建的结构叫做晶体的配位多面体结构，这是描述晶体结构的两种常用方法；第三种方法是

两者的混合使用。在晶体结构中，配位多面体有 3 种基本连接方式：共角顶、共棱和共面，如图 4.3 所示。有的晶体结构只用一种配位多面体和一种连接方式建立，如 α -石英的结构就是以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共角顶连接而成；而有的结构用一种配位多面体和两种连接方式建成，如金红石结构是由 $[\text{TiO}_6]$ 八面体以共棱和共角顶的方式形成。在由两种或两种以上配位多面体构建的晶体结构中常存在这样一种现象，即不同的配位多面体中的一种自己不直接连接，而是通过其他配位多面体相连，进而构成晶体结构。那种自己不直接相连的配位多面体被认为是孤立地存在于晶体结构中。

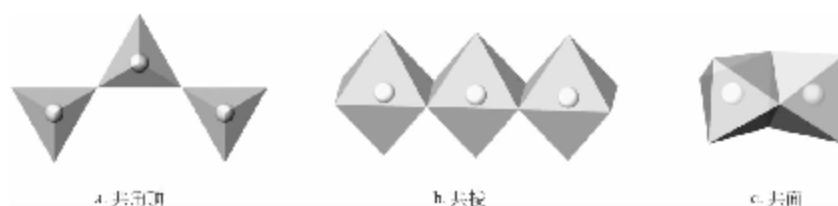


图 4.3 配位多面体的 3 种基本连接方式

将晶体结构的球-键堆积形式转换成配位多面体的连接形式，不仅简化了结构的构成单元，还能更清楚地揭示晶体结构的规律性。因此，晶体的配位多面体结构已成为一种常见的结构表达形式。习惯上，配位多面体结构都是用阴离子配位多面体构建的；当用阳离子配位多面体构建晶体结构时，一定要事先说明。本教材在后续章节中遵循这一习惯。

4.3 鲍林法则

鲍林 (L. Pauling) 详细研究了离子晶体的晶体结构之后，于 1928 年提出了著名的鲍林法则。鲍林法则的主要内容如下。

法则 1 阴离子配位多面体中，阴、阳离子的间距取决于两者半径之和，阳离子（中心离子）的配位数取决于两者半径的比值，如表 4.1 所示。

法则 2 在一个稳定的晶体结构中，阴离子周围最近邻阳离子与阴离子形成的静电键强度之和等于阴离子的电荷数。离子的静电键强度 = 离子的电价 (Z) / 离子的配位数 (CN)。法则 2 换句话说：当阳离子的静电键强度 (S_c) [阳离子电价 (Z_c) / 阳离子配位数 (CN_c)] 等于阴离子的静电键强度 (S_a) [阴离子电价 (Z_a) / 阴离子配位数 (CN_a)] 时，该晶体结构是稳定的，否则就不稳定。因此，法则 2 也可用公式 $Z_a/\text{CN}_a = Z_c/\text{CN}_c$ 表示。

首先，利用公式 $Z_a/\text{CN}_a = Z_c/\text{CN}_c$ 可以判别晶体结构是否稳定。例如 NaCl 型结构中阴、阳离子的电价相等，即 $Z_a = Z_c = Z$ ，已知 $\text{CN}_a = \text{CN}_c = 6$ ，得 $Z/6 = Z/6$ ；因此，NaCl 型结构是一个稳定结构。其次，利用公式 $Z_a/\text{CN}_a = Z_c/\text{CN}_c$ 可以计算稳定结构中阴离子的配位数；例如，金红石 (TiO_2) 结构中 $\text{CN}_{\text{Ti}} = 6$ ，故有 $2/\text{CN}_{\text{O}} = 4/6$ ，则 $\text{CN}_{\text{O}} = 3$ ，即金红石结构中氧离子的配位数是 3； $\text{CN}_{\text{O}} = 3$ 还表示金红石结构中的每个氧离子被三个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共用。公式 $Z_a/\text{CN}_a = Z_c/\text{CN}_c$ 还可以用来判断一个结构中多面体的稳定连接方式。以石英晶体为例，设 O^{2-} 的配位数可能是 2、3 或 4，换句话说就是设 $[\text{SiO}_4]$ 的角顶可以由 2 个、3 个或 4 个 $[\text{SiO}_4]$ 共用；那么， O^{2-} 配位数等于几时，结构才是稳定的呢？已知 $S_{\text{Si}} = 4/4 = 1$ ；当 $\text{CN}_{\text{O}} = 2、3、4$ 时， $S_{\text{O}} = 1、0.67、0.5$ 。显然，只有 $\text{CN}_{\text{O}} = 2$ 时结构是稳定的，

即石英晶体中的 $[\text{SiO}_4]$ 只能共角顶相连。当石英晶体中出现 Al^{3+} 代替 Si^{4+} 时,有 $Z_a/\text{CN}_a=2/2=1$,而 $Z_c/\text{CN}_c=3/4<1$,可见 Al^{3+} 代替 Si^{4+} 将降低石英的稳定性。

法则3 当配位多面体以共棱,特别是以共面的形式连接时,结构的稳定性降低。对高电价、小半径的阳离子而言,该效应更明显。这一法则可以从图4.3得到理解,当阳离子共棱,甚至共面时,两阳离子的距离靠得更近,同性离子的斥力迅速增强,从而导致晶体结构不稳定。

法则4 在含有多种阳离子的晶体结构中,那些高电价、小半径(即配位数小)的阳离子趋向于远离,即尽量不共用其配位多面体的面、棱、角。该法则是法则3的进一步说明。

法则5 在晶体结构中,本质不同的结构组元的种类越少越好。换个角度,法则5的意思是,虽然一个空间群内有多套不同的等效点系,但同一种离子尽可能占据同一套等效点系,如果需要占两套,也只占那些性质(即对称性和重复点数)相同的,而不是那些性质差别大的等效点系。

4.4 晶体结构基型

根据最强化学键在空间的分布和配位多面体的连接方式,晶体结构可分为如下基型。

(1) 配位基型

晶体结构中只有一种化学键,且化学键在三维空间均匀分布。配位多面体以共面、共棱和共角顶的方式连接,特点是每一个角顶为三个以上配位多面体所共用。

(2) 岛状基型

晶体结构中存在两种或两种以上配位多面体,其中一种通常是络阴离子团,团内化学键的强度远大于团外的化学键。络阴离子团的多面体可以是一个单独的多面体(如 $[\text{SiO}_4]$ 四面体),也可以是两个共角顶的多面体(如 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 双四面体),还可以是三个以上多面体共角顶连接成一个封闭的环(如四面体共角顶连成的三方环 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 和六方环 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 等)。无论络阴离子团多面体的形式怎样复杂,但彼此不能直接相连,而只能依靠其他配位多面体相连接,就像在离子海洋中的座座孤岛,故称作岛状。

(3) 链状基型

晶体结构中的最强化学键趋向于一维方向分布。某种配位多面体连接成一维的多面体链,链和链彼此不直接相连,而是靠其他多面体将它们连接起来构成晶体。例如,顽火辉石的 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 四面体链靠 $[\text{MgO}_6]$ 八面体链连接。

(4) 层状基型

晶体结构中的最强化学键趋向于二维方向分布。某种配位多面体连接成二维的多面体网层,层和层彼此不直接相连,而是靠其他离子或多面体将它们连接起来构成晶体。例如,滑石的 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 四面体层靠 $[\text{MgO}_6]$ 八面体层连接。

(5) 架状基型

晶体结构中的最强化学键趋向于在三维方向上均匀分布。某种配位多面体以共角顶的方式连接成相对开阔的晶体结构,且该配位多面体的每个角顶只为两个配位多面体所共用。

以上结构基型的分类是相对的,在实际晶体结构中存在着这些基型间的过渡类型;其中一些结构可以被看成这种基型,也可以用另外一种基型去理解。因此,在实际工作中需要根据实际情况去认识和理解晶体结构。

4.5 同 质 多 象

4.5.1 同质多象的概念

具有相同的化学成分，不同的晶体结构的现象叫做同质多象，也叫做同质异构。那些具有相同成分不同结构的晶体叫做同质多象变体，它们是不同的晶相或矿物种，因而具有不同的物理和化学性质。

石墨和金刚石是碳的同质二象，称石墨是金刚石的同质多象变体，或金刚石是石墨的同质多象变体。图 4.4a 和 b 分别是石墨和金刚石的部分晶体结构图，黑线所限范围是晶胞。金刚石的空间群是 $Fd3m$ ，其中 C 的配位数是 4，配位多面体是四面体，结构为配位基型（每个角顶为 4 个四面体共用）；石墨的空间群是 $P6_3/mmc$ ，其中 C 的配位数是 3，配位多面体是平面三角形，结构为层状基型。因此，金刚石和石墨是两种完全不同的矿物。

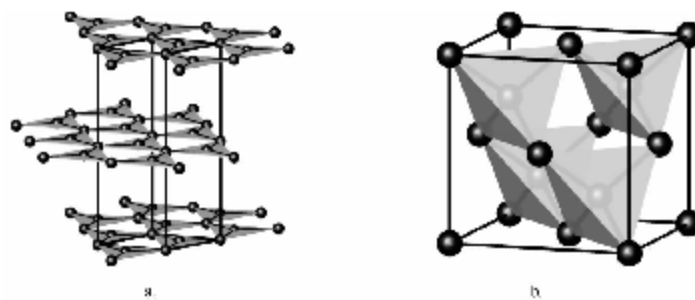


图 4.4 碳的同质二象——石墨和金刚石的晶体结构

自然界中的同质多象现象很常见。例如，金红石、锐钛矿和板钛矿的化学组成都是 TiO_2 ，配位多面体都是八面体 $[TiO_6]$ ，因三种晶相中八面体 $[TiO_6]$ 的连接方式各不相同而成为三种不同的晶相，故称它们是 TiO_2 的同质三象。自然界中同质多象变体数量最多的要数 SiO_2 ，它们至少是同质十三象。

通常，将 α 、 β 、 γ 等字母放在同质多象变体的名称之前以示区别，如 α -石英和 β -石英；有的则是加在晶相的分子式前，如 $\gamma-Al_2O_3$ 和 $\alpha-Al_2O_3$ （刚玉）。

4.5.2 同质多象的转变

根据晶体结构的变化特点，同质多象变体的转变可分为两种类型，即位移型和重建型。

(1) 位移型

当同质多象变体 1 向变体 2 转变时，结构中配位多面体的形态和连接方式不变，仅仅是配位多面体的连接角度有所改变。图 4.5a 和 b 分别是 α -石英（三方晶系）和 β -石英（六方晶系）部分结构平行 $[0001]$ 方向的投影图，图中菱形框是平面晶胞范围， α -石英平面晶胞的角顶所在是一根 3_1 ，而 β -石英平面晶胞的角顶所在是一根 6_1 。 α -石英和 β -石英中共角顶的两个 $[SiO_4]$ 四面体的夹角（Si—O—Si）分别是 137° 和 150° 。当 α -石英向 β -石英转变时，只需要将 $[SiO_4]$ 四面体的夹角（Si—O—Si）从 137° 调整到 150° ，转变就完成了。

(2) 重建型

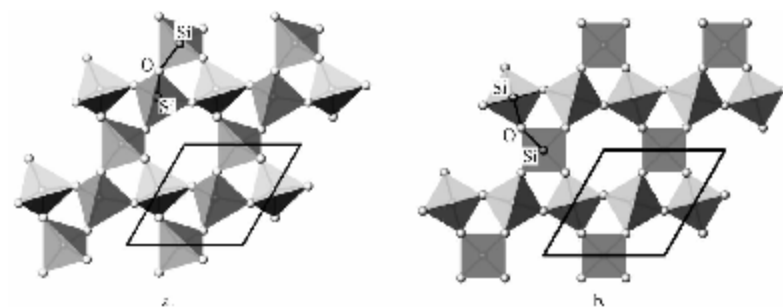


图 4.5 α -石英和 β -石英部分结构平行 $[0001]$ 的投影图

当同质多象变体 1 向变体 2 转变时，结构发生根本或显著改变，如石墨 $\rightarrow$ 金刚石，两者中的配位多面体形态完全不同。当配位多面体和结构型完全不同的两变体相互转变时，难度很大；而配位多面体相同，结构型不同的两变体之间的转变相对就容易得多，如锐钛矿（架状基型）向金红石（链状基型）的转变。

同质多象变体间转变的难易在很大程度上受它们结构差异的影响。总结起来，同质多象变体间的结构差异（从难到易）有如下类型。

①配位数和结构基型都不同；②配位数不同，结构基型相同；③配位数相同，结构基型不同；④配位数和结构基型都相同。

温度和压力是决定同质多象变体间转变发生的重要外因。压力一定时，温度是同质多象变体转变的主因，如在常压下， CaCO_3 同质二象变体文石 $\rightarrow$ 方解石的转变温度约为 400°C ， α -石英与 β -石英的转变温度为 573°C ， ZnS 同质二象变体纤维锌矿向闪锌矿的转变温度是 1020°C 。如果压力升高，同质多象变体的转变温度也会升高，例如在 3000atm 下，文石 $\rightarrow$ 方解石的转变温度为 420°C ， α -石英 $\leftrightarrow\beta$ -石英的转变温度是 644°C 。用石墨人工合成金刚石时，相转变需要高温和高压同时存在的条件下才能发生。

同质多象变体的转变分可逆与不可逆两种。可逆的例子是 α -石英与 β -石英的转变：当温度低于 573°C 时，高温相迅速地转变成低温相，反之亦然；不可逆的例子是文石向方解石的转变，迄今尚未见到方解石向文石转变的报道。可逆同质多象转变的例子很多，而不可逆同质多象转变的例子相对少得多。自然界里还发现，在相同的温度和压力条件下，影响同质多象变体形成的因素还有介质的化学成分和酸碱度，如 FeS_2 在碱性介质中生成黄铁矿，在酸性介质中生成白铁矿。

通常，从低温变体转变到高温变体时，晶相的体积会增大，如 α -石英转变成 β -石英时晶相的体积将增加 5.85% ，而当 β -石英转变成 α -石英时，晶相的体积将收缩 5.53% 。然而，也有少数低温向高温同质多象的转变结果是体积减少，如 ZrO_2 的同质多象变体斜锆石在 1170°C 向四方氧化锆转变时伴随 $3\%\sim 5\%$ 的体积收缩，反之就是体积增加；该现象已被用来增韧陶瓷。

4.6 异质同象

异质同象也叫做异质同构，指晶体具有不同化学组成，相同晶体结构的现象。自然界的

这种现象非常普遍，例如，方镁石（MgO）、方铅矿（PbS）等十多种晶体都具有氯化钠型结构，Si、Ge 和灰 Sn 与金刚石同结构。再例如，具有钙钛矿结构的晶相目前已多达 14 种以上，这里还不包括经过类质同象处理（所谓掺杂改性）的晶相。

晶体的异质同象现象早在 1920 年就被认识到，一些简单的结构型也被编了号，如单质晶体结构用 A_n 表示，像铜（Cu）型结构是 A_1 ，铁（Fe）、镁（Mg）、金刚石（C）结构的代号分别是 A_2 、 A_3 、 A_4 ；简单化合物，如石盐、CsCl、闪锌矿、纤维锌矿结构的代号分别是 B_1 、 B_2 、 B_3 、 B_4 ，而萤石和金红石的代号分别是 C_1 和 C_4 等。这些代号现在还不时出现在各种书籍和文献中。随着越来越多的晶体结构被解析出来和越来越多、越来越复杂的晶体结构被科学、技术和工业所利用，上述代号已不能满足现时工作的需要。因此，人们就以最早被详细研究的那个晶相命名它的结构，如石盐（NaCl）结构、金刚石结构、尖晶石结构等。现在，很多著作将这些结构称做典型结构，意思是掌握了一种典型结构，就掌握了一批晶相的结构。随着所掌握典型结构数量的增多，就会发现很多看似复杂的晶体结构其实可以用几个简单的结构去理解它；同时，一些新的术语也变得容易理解，例如当某典型结构的空位群和质点所占等效点系不变，但原结构中的阳离子和阴离子所占的位置被其他反号离子占据了，这种结构就叫原结构的反结构，如 K_2O 的反萤石型结构。又如超结构（也叫衍生结构），它指两种结构具有相同或者相似的结构型，但其中一个的大小是另一个的整数倍，如烧绿石结构被看成是萤石结构的超结构；简单的萤石结构可以帮助我们理解复杂的烧绿石结构。

异质同象现象还启示我们，如果发现一种结构具有可利用的性质，但目前还达不到技术要求，我们就可以在其异质同象的晶体中，或超结构晶体中去发现新材料或开发新性质。

4.7 多型

4.7.1 多型的概念

多型是一维方向上的同质多象现象。多型现象主要发生在具有层状基型的晶体上。因此，多型性可以用最紧密堆积型结构和层状结构来体现，而且所有这些层在结构和成分上都是相同的，只是层和层在堆积时错开的角度不同。下面以纤维锌矿（ZnS）为例说明多型现象。

纤维锌矿结构的特点是 $[ZnS_4]$ 四面体共三个角顶连成一 $[ZnS_4]$ 四面体基元层 A，层中所有 $[ZnS_4]$ 四面体剩余的那个角顶都朝向同一方向（见图 4.6a），层 A 的高度 $c' = 0.312\text{nm}$ （见图 4.6d）。第二层 $[ZnS_4]$ 四面体层堆积在 A 层之上时有两种选择：或者落在图 4.6a 中标有 B 的角顶位置上，或者落在图 4.6a 中标有 C 的角顶位置上，二者只能居其一。如果第二层落在 B 位，注意该层四面体在平面上的指向和 A 层的相反，称这种层为 B 层，见图 4.6b；如果第二层落在 C 位，注意该层四面体在平面上的指向和 A 层的相同，称这种层为 C 层，见图 4.6c。

已知纤维锌矿结构有三种 $[ZnS_4]$ 四面体层，即 A、B、C 层，下面分别用字母 A、B、C 代表相关的层来考察三种层的堆积秩序。当这三种层在 c 轴方向按不同秩序堆砌时，可形成不同的堆积周期。例如，整个结构按 AB 两层一重复的周期堆砌，得六方晶系的晶胞，构成纤维锌矿最基本的多型 2H；如果结构按 ABCB 四层一重复的周期堆砌，就形成另一种 4H

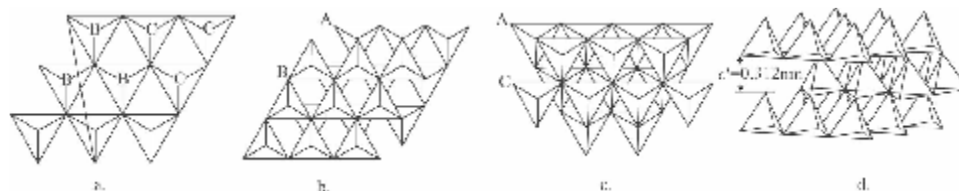


图 4.6 纤维锌矿结构中基元层的两种基本堆积方式

多型。如此这般地变换堆砌层的重复秩序，纤维锌矿已发现有 154 种多型，其中部分多型结构的特点列于表 4.2 中。表 4.2 最后两列中的多型晶胞参数显示，所有多型的 a_0 基本相同，而 c_0 都是基元层 c' 的整数倍，所以说多型是一维方向上的同质多象。如果整个结构按 ABC 三层一重复的周期堆砌而成，得到一等轴晶系的晶胞（见表 4.2），晶相叫闪锌矿。闪锌矿不是纤维锌矿的多型，而是纤维锌矿的同质多象高温变体。

表 4.2 纤维锌矿的部分多型

多型	基元层的堆积规律	空间群	a_0/nm	c_0/nm
2H	AB	$P6_3mc$	0.381	0.624
4H	ABCB/ACBC	$P6_3mc$	0.382	1.248
6H	ABCACB	$P6_3mc$	0.381	1.872
8H	ABCABACB	$P6_3mc$	0.382	2.496
10H	ABCABCACB	$P6_3mc$	0.382	3.120
9R	ABCBCACAB	$R3m$	0.382	2.808
12R	ABACBCBACACB	$R3m$	0.382	3.744
15R	ABCACBCABACACB	$R3m$	0.382	4.680
21R	ABCACACBCABABACBCBCB	$R3m$	0.382	6.552
3C	ABC	$F\bar{4}3m$	0.540	

4.7.2 多型的符号

AB 或 ABCB 等字母顺序揭示了不同多型结构在晶胞范围内基元层的重复规律，是常见的多型表示方法之一。该方法的实质是以基元层内的某一离子层作为该基元层的代表，如纤维锌矿中 A 层的 Zn，所赋予的字母 A 代表离子所在基元层。另一种类似的表示方法是把基元层中所有的离子层都表示出来，则纤维锌矿的 AB 多型可表示成 $A\alpha B\beta$ ，其中大写英文字母指 S 层，希腊字母表示 Zn 层。这种多型表达方式清楚地显示出晶胞中各原子层的位置。尽管这两种多型符号很直观，但都不能表现出多型结构的对称特点；尤其对那些重复周期很多的多型，这类多型符号就太过于冗长了。

一种常用的、简洁的多型符号由两部分组成。第一部分是数字，表示基元层的重复层数；第二部分是各晶系英文单词第一个字母的大写，表示对称性，如 C 代表立方晶系，H 是六方晶系，R 是三方晶系，Q 是四方晶系，O 是斜方晶系，M 是单斜晶系，T 是三斜晶系。例如符号 6H 表示多型属六方晶系， c 轴方向上基元层的重复层数是六；3R 表示多型属三方晶系， c 轴方向上基元层的重复层数是三；2M 表示多型属单斜晶系， c 轴方向上基元层的重复层数是二。在黑云母的多型里可见到这样的符号：2M₁ 和 2M₂，下标 1 和 2 表示两者上、下基元层的堆砌方向不同。纤维锌矿部分多型的这种多型符号已列在表 4.2 的第一列中。

当某晶相具有多个多型时，如晶相 CdI_2 已发现的多型有 240 多种，在其多型的列表中，第一个多型总是最常见的，第二个是次常见的，排在后面的多型少见。

目前，多型是矿物学的一项基础研究内容。多型在地学上的应用表现在标型性上，例如当在某断层带里发现大量 3T 型白云母时，表明该断层是高压型的。多型在工业技术上的一个应用例子是用 3R 型石墨合成金刚石；因 3R 型石墨与金刚石结构很接近，在一定温度、压力下合成金刚石的产量很高，而 2H 型石墨在相同条件下就不容易形成金刚石。

4.8 晶体的典型结构分析

典型结构分析的目的是为了掌握所分析晶体结构的特点。所掌握的典型结构越多，对晶体结构与性质的关系的认识就越深入，就越有能力预测、调控和利用晶体的性质。下面通过几个例子说明典型晶体结构分析的一些基本内容和分析步骤。

4.8.1 萤石结构

萤石晶胞的球-键结构图（图 4.7a）中，黑球是 Ca^{2+} ($r=0.120\text{nm}$)，白球是 F^- ($r=0.123\text{nm}$)， $\text{F}-\text{Ca}$ 之间的连线表示化学键，细黑线是晶胞的界线。从图 4.7a 可以获得如下知识。

(1) 格子类型和空间群

用相当点的方法可以确定萤石晶胞是一立方晶胞（F）。在立方晶胞的 3 个特定方向上分别可以找到有关对称要素组合：方向（1） $4/m$ ，方向（2） $\bar{3}$ ，方向（3） $2/m$ 。因此，萤石晶胞的空间群是 $Fm\bar{3}m$ 。实测的 $a_0 \approx 0.545\text{nm}$ 。

(2) 分子式和分子数

图 4.7a 显示有 8 个 F 位于晶胞内，即属于该晶胞的 F 是 8 个。下面确定该晶胞中 Ca 的个数：立方体晶胞的 8 个角顶各有一个 Ca，但在晶体结构中晶胞的每个角顶为 8 个晶胞共用，所以每个角顶上属于该晶胞的 Ca 是 $1/8$ 个，则 8 个 $1/8=1$ ，即 8 个角顶上属于该晶胞的 Ca 是 1 个；再看立方体晶胞 6 个面网的中心各有一个 Ca，但每个面网由 2 个晶胞共用，故面心上的 Ca 只有 $1/2$ 属于该晶胞，那么 6 个面心上的 Ca 只有 $6 \times 1/2=3$ 个属于该晶胞；因此，真正属于该晶胞的 Ca 是 4 个。（提示：晶胞的棱由 4 个晶胞共用）。根据晶胞的离子数 $\text{Ca}_4\text{F}_8=4\text{CaF}_2$ 得出萤石的分子式是 CaF_2 ，而晶胞中的分子数 $Z=4$ 。

(3) 离（原）子坐标

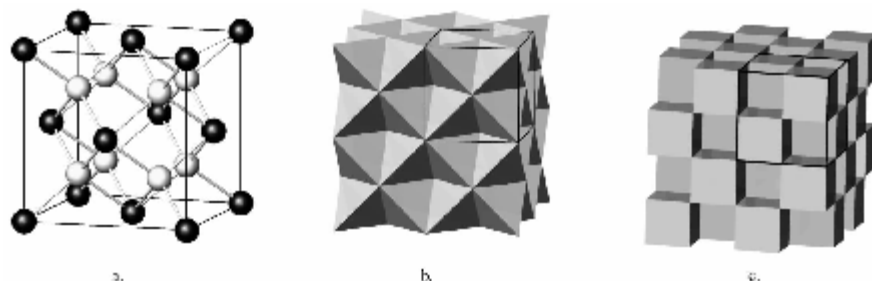


图 4.7 萤石的晶体结构图

令图 4.7a 中的 $a_0=1$ ，计算出 4 个 Ca 和 8 个 F 的结构坐标如下。

$$\begin{aligned} 4\text{Ca:} & \quad 000(1/8 \times 8 \text{ 个角顶}), 1/2 \ 00(XZ \text{ 个面心}), \\ & \quad 0 \ 1/2 \ 0(YZ \text{ 个面心}), 00 \ 1/2(XY \text{ 个面心}); \\ 8\text{F:} & \quad 1/4 \ 1/4 \ 1/4, 3/4 \ 1/4 \ 1/4, 1/4 \ 3/4 \ 1/4, 3/4 \ 3/4 \ 1/4, \\ & \quad 1/4 \ 1/4 \ 3/4, 3/4 \ 1/4 \ 3/4, 1/4 \ 3/4 \ 3/4, 3/4 \ 3/4 \ 3/4. \end{aligned}$$

以上是获得离（原）子坐标的一种方法，对像萤石这样的简单结构可以使用，对一些复杂结构就不好使用。但无论结构和成分如何复杂，总可以用上述方法为每种离子准确确定一个结构坐标，然后再在“国际表”中相应的空间群表中查对等效点系的结构坐标，这样不仅可以得到每种离子所占等效点系的重复点数、魏考夫符号及对称程度，同时也可以核对所得到的每套等效点系的质点坐标。例如，在 $Fm\bar{3}m$ 空间群表中查得 Ca 和 F 所占等效点系的重复点数、魏考夫符号及对称程度分别是 $4a$ ($m\bar{3}m$) 和 $8c$ ($\bar{4}3m$)，而查出的两套等效点系的结构坐标与以上从晶胞中计算出的一样。

实际工作中，等效点系的重复点数和魏考夫符号常用来表述离子在结构中的占位，如萤石的 Ca 和 F 分别占据 $4a$ 和 $8c$ 位。这种表述的优点是既指明了质点所属的等效点系，同时又给出了该等效点系的点数；从两套等效点系的点数立即知道萤石的分子式和分子数分别是 CaF_2 和 $Z=4$ 。

(4) 堆积方式

讨论堆积方式是为了更好地理解和掌握晶体结构特征的方法之一，不必过多考虑晶体的化学键性和阴、阳离子的半径。萤石结构可以理解为（参考图 4.7a）： Ca^{2+} 做立方最紧密堆积， F^- 充填在其中全部四面体空隙中。最紧密堆积原理指出 $\text{Ca}:\text{F}=1:2$ ，故得其分子式为 CaF_2 ，但分子数 Z 还需要从图 4.7a 中数出来。同时，“F 充填四面体空隙”指出 F 的配位数是 4，配位多面体是四面体。这样使我们很容易记住萤石结构的基本特征。

(5) 配位数和配位多面体

图 4.7a 显示 Ca^{2+} 最紧邻有 8 个 F^- 与之配位，故 Ca^{2+} 的配位数是 8，其阴离子配位多面体是立方体 $[\text{CaF}_8]$ ；每个 F^- 最紧邻有 4 个 Ca^{2+} 与之配位，即 F^- 的配位数是 4，其阳离子配位多面体是四面体 $[\text{FCa}_4]$ 。

(6) 配位多面体的连接方式

如果阴、阳离子配位多面体相同，则晶体的配位多面体结构形式是一样的；如果阴、阳离子配位多面体不同，则晶体的阴、阳离子配位多面体结构形式是不同的。萤石中阴、阳离子配位多面体不同，所以有两种看起来完全不同的配位多面体的结构形式。

图 4.7b 是阳离子配位四面体共棱连接形成的萤石结构（部分）。图中每个阳离子配位四面体 $[\text{FCa}_4]$ 的角顶是 Ca^{2+} ，中心离子是 F^- （现都被省略），黑线所限是晶胞范围。萤石的晶胞由 8 个 $[\text{FCa}_4]$ 共棱连接而成，而且四面体的每根棱都被共用了。容易发现，被 8 个 $[\text{FCa}_4]$ 包围的空间是一个八面体空隙，即晶胞轮廓线的中点都是八面体空隙的中心所在；八面体空隙中心占据 $4b$ 位（等效点系），其代表点的坐标是 $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ 。因此，阳离子配位四面体表示的萤石结构至少涉及三套等效点系，其中两套分别被阳、阴离子占据，第三套是八面体结构空位。根据一个空间群中有多套等效点系的知识知道，结构中还存在多套潜在的空位。

图 4.7c 是阴离子配位立方体共全部棱形成的萤石结构（部分）。图中每个配位立方体 $[\text{CaF}_8]$ 的角顶是 F^- ，中心离子是 Ca^{2+} ，黑线所限是晶胞范围。因为共棱，萤石晶胞由 4

个 $[\text{CaF}_8]$ 配位立方体与4个立方体空隙相间排列而成；整个萤石结构也由这一实一虚的两种立方体堆砌而成。在这种结构形式中，配位多面体和结构空位的形态是一样的。比较图4.7b和c，该立方体空隙中心与八面体空隙中心位于同一套等效点系。这个现象表明，空间群中固有的等效点系位置不会因配位多面体的不同而改变。需要指出的是，图4.7c中晶胞的原点较图4.7b晶胞的原点平移了 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 的距离。

习惯上，多使用阴离子配位多面体结构形式来表达晶体结构，但有时阳离子配位多面体结构形式能更好地说明晶体结构的特点，如萤石。图4.7b和c中配位多面体的每个角顶都被三个以上配位多面体所共用，所以，萤石结构属配位基型结构。

4.8.2 烧绿石结构

铁电相晶体结构之一的烧绿石结构是一个复杂结构，常被看成是萤石的衍生结构。

烧绿石的晶体化学通式是 $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Z}$ ，空间群 $O_h^7\text{-Fd}3m$ （原点在 $\bar{3}m$ ）， $a_0=1.040\text{nm}$ 。图4.8a是烧绿石晶胞的球-键结构图，图中大白球是 $\text{X}=\text{O}^{2-}$ ，大灰球是 $\text{Z}=\text{O}^{2-}$ 、 F^- ，中等灰球是 $\text{A}=\text{Ca}^{2+}$ 、 Y^{3+} ，小黑球是 $\text{B}=\text{Nb}^{5+}$ 、 Ti^{4+} ；粗黑线所限空间是晶胞范围。在烧绿石晶胞中，A离子占 $16d$ 位（ $\bar{3}m$ ），结构坐标： $1/2, 1/2, 1/2$ （已知空间群时，只需写出某等效点系中的一个质点坐标即可，后同）；B离子占 $16c$ 位（ $\bar{3}m$ ），结构坐标： $0, 0, 0$ ；X离子占 $48f$ 位（ $2mm$ ），结构坐标： $x, 1/8, 1/8$ ；Z离子占 $8b$ 位（ $\bar{4}3m$ ），结构坐标： $3/8, 3/8, 3/8$ ；坐标中 $x=0.3175\text{nm}$ （实测）。根据离子占位得 $\text{A}_{16}\text{B}_{16}\text{X}_{48}\text{Z}_8=8\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Z}$ ，即分子数=8。

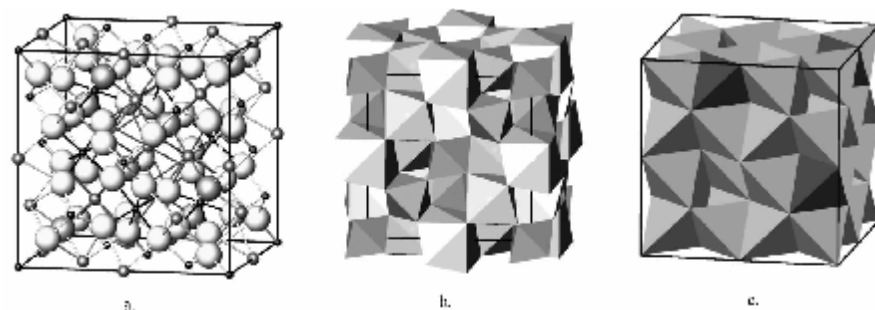


图4.8 烧绿石晶胞的两种表达方式

图4.8a显示，A类阳离子的配位数=8，其配位多面体可以看成是一个畸变的立方体 $[\text{AO}_6\text{F}_2]$ （见图4.8b），畸变立方体之一体对角线上的两角顶是Z类阴离子；B类阳离子的配位数=6，为配位八面体 $[\text{BO}_6]$ ；X类阴离子的配位数=4，其阳离子配位多面体是四面体 $[\text{XA}_2\text{B}_2]$ ；Z类阴离子的配位数=4，其阳离子配位多面体是四面体 $[\text{ZA}_4]$ 。因为阴离子的配位数是4，即一个角顶被4个多面体共用，故烧绿石结构属配位基型。图4.8b是烧绿石晶胞的阴离子配位多面体结构图，从中可见畸变立方体之间和畸变立方体-八面体之间共棱相连，而八面体之间则共角顶相连。与萤石结构比较，在烧绿石晶胞的Y轴方向（见图4.8b），配位多面体从左至右的排列秩序是：八面体-空位-立方体-空位-，……。

烧绿石结构也可看成是阳离子做立方最紧密堆积，而阴离子充填其中 $7/8$ 的四面体空隙中。这一点可以从烧绿石的分子式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Z}$ 知道：阳离子 $2\text{A}+2\text{B}$ 的最紧密堆积体可以产生8个四面体空隙，而阴离子 $6\text{X}+\text{Z}=7$ ，所以阴离子只占有其中 $7/8$ 的四面体空隙，如图

4.8c 所示。图中灰色四面体是四面体 $[X(AB)_4]$ ，黑色四面体是四面体 $[Z(AB)_4]$ 。图 4.8c 烧绿石晶胞与萤石 8 晶胞图（图 4.7b）大小相同，而烧绿石晶胞中缺失 8 个四面体（坐标： $1/8\ 1/8\ 1/8$ ）。由于 A、B 两类离子的占位是有序的，所以烧绿石晶胞是萤石晶胞的 $(2 \times 2 \times 2)$ 倍，称作萤石结构的 $(2 \times 2 \times 2)$ 超结构。

4.8.3 闪锌矿结构

闪锌矿结构是半导体材料的重要结构之一。图 4.9a 是闪锌矿的球-键及配位多面体晶胞图，其中大白球是 S^{2-} ，小黑球是 Zn^{2+} 。从图 4.9a 容易看出闪锌矿晶胞具有立方面心格子 (F)， S^{2-} 和 Zn^{2+} 配位数都是 4，配位多面体都是四面体。将萤石晶胞（图 4.7a）中的 4 个四面体相间地拿掉就形成了闪锌矿晶胞（图 4.9a），原来共棱相连的四面体因减少了一半而变成共角顶相连。因为闪锌矿晶胞中的 4 个 $[SZn_4]$ 四面体共角顶形成一个大四面体，所以闪锌矿晶胞的对称从萤石的 $Fm\bar{3}m$ 下降成 $F\bar{4}3m$ 。在 $F\bar{4}3m$ 空间群表中， Zn^{2+} 和 S^{2-} 所占等效点系的重复点数、魏考夫符号及对称程度分别是 $4a\ (\bar{4}3m)$ 和 $4c\ (\bar{4}3m)$ ，代表结构坐标是 $Zn^{2+}\ 0\ 0\ 0$ 和 $S^{2-}\ 1/4\ 1/4\ 1/4$ ；因此，闪锌矿的分子式是 ZnS ，分子数 $Z=4$ ， $a_0=0.357nm$ 。

从图 4.9a 容易看出， $[SZn_4]$ 四面体（ $[ZnS_4]$ 四面体也是一样）共角顶连成的四面体基元层与 $[111]$ 方向垂直。图 4.9b 是闪锌矿结构（部分）平行 $[111]$ 方向的投影图，从中可见四面体层是 ABC 三层重复的堆积规律。就图 4.9a 而言，四面体基元层 $\parallel (111)$ 就是 $\parallel \langle 111 \rangle$ ，说明结构是各向同性的，已知 Zn^{2+} 的配位数是 4，所以闪锌矿结构属配位型结构。从图 4.9a 还可以看到闪锌矿结构存在大量结构空位： $4b$ （八面体）和 $4d$ （四面体）。

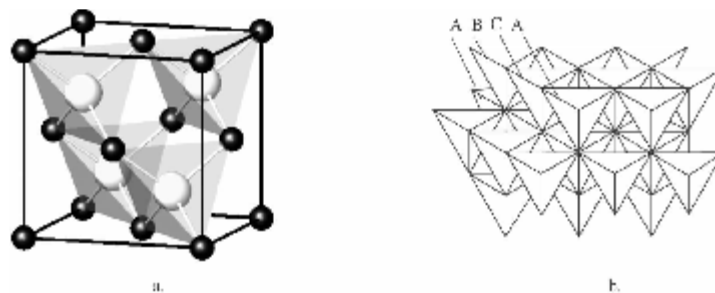


图 4.9 闪锌矿的晶体结构图

黑球是 Zn，白球是 S

由于 S^{2-} 和 Zn^{2+} 都呈配位四面体，所以闪锌矿只用一种配位多面体结构形式表达，如图 4.9a。如果将图 4.9a 中的 S 变成 C，闪锌矿晶胞中的 $\bar{4}$ 就由 $4_1/d$ 或 $4_3/d$ 代替，从而变成金刚石结构 ($Fd\bar{3}m$)。如果将闪锌矿结构的 ABC 三层重复周期改变成 AB 两层重复周期，闪锌矿结构就成为 2H 多型的纤维锌矿结构。

4.8.4 纤维锌矿结构

纤维锌矿结构是半导体材料的一种重要结构。图 4.10a 是纤维锌矿 (2H) 的球-键晶胞图，图中白球是 S^{2-} ($r=0.156nm$)，黑球是 Zn^{2+} ($r=0.068nm$)，S-Zn 间的连线是化学键，

黑线所限为晶胞范围， $a_0=0.382\text{nm}$ ， $c_0=0.626\text{nm}$ 。从图中知道该晶胞含 S 和 Zn 各 2 个，有分子式 ZnS ， $Z=2$ ；Zn 和 S 的代表结构坐标分别是： $2/3\ 1/3\ 0$ 和 $2/3\ 1/3\ 3/8$ 。然而，各种教科书给出的纤维锌矿球-键晶胞如图 4.10b 所示，从中容易看出纤维锌矿晶胞的六方原始格子 (P) 和空间群为 $P6_3mc$ 。但是，如果直接从图 4.10b 的纤维锌矿晶胞确定 Zn 和 S 的结构坐标时，如 $S\ 0\ 0\ 0$ 和 $\text{Zn}\ 0\ 0\ 5/8$ ，你就会发现 $C_{6v}^4-P6_3mc$ 空间群表中并没有这两套等效点系。这个事实表明：当直接从文献给出的晶胞获取离子结构坐标时，一定要确认该晶胞是根据有关空间群表中等效点系的质点坐标所建立，否则就可能得不到所要的晶体结构。

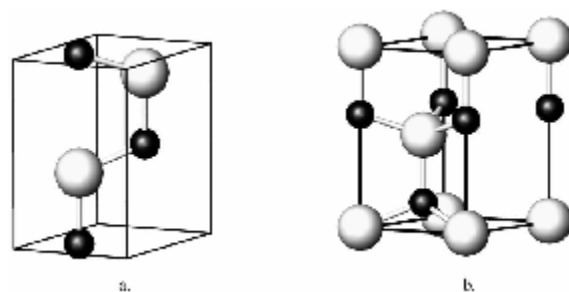


图 4.10 纤维锌矿的晶胞

从最紧密堆积的观点看，纤维锌矿结构是由 S 作六方最紧密堆积，Zn 充填在半数的四面体孔隙中而形成。虽然 Zn 和 S 的配位数都是 4，阴、阳离子配位多面体都是四面体，但该结构属层状基型结构，而不是配位基型。关于纤维锌矿结构的堆积规律请参见“多型”一节的内容。

4.8.5 尖晶石结构

尖晶石结构是一个复杂结构，晶胞拥有的离子数达 56 个。尖晶石结构也是一个常见结构，不仅具有尖晶石结构的晶相很多，如磁铁矿、铬铁矿、锂锰氧尖晶石、 γ -氧化铝和氮氧化铝等，还有不少结构具有尖晶石结构的特点，如磁铅矿结构和 β -氧化铝结构。

图 4.11a 是尖晶石晶胞的球-键结构图，图中白色大球是 O^{2-} ($r=0.127\text{nm}$)，灰色中球是 Mg^{2+} ($r=0.66\text{nm}$)，黑色小球是 Al^{3+} ($r=0.61\text{nm}$)，Mg 和 Al 与 O 之间的连线为化学键，粗黑线所限范围是晶胞，该晶胞是根据空间群表的坐标建立的。在图 4.11a 中不易一眼看出晶胞的格子类型，如果将晶胞的原点沿 X 轴平移 $1/2a_0$ ，即将原点选在 Al 离子上，立方面心 (F) 格子就容易看出来，如图 4.11b。尖晶石结构的空間群为 O_h^7-Fd3m ， $a_0=0.808\text{nm}$ 。从图 4.11a 可以数出属于该晶胞的 O^{2-} 有 32 个 (晶胞棱上 $2\text{个} \times 1/4 \times 12\text{根棱} + \text{晶胞面上 } 4 \times 1/2 \times 6\text{个面} + \text{晶胞内 } 14\text{个}$)， Al^{3+} 有 16 个 (晶胞棱上 $1\text{个} \times 1/4 \times 12\text{根棱} + \text{晶胞面上 } 2 \times 1/2 \times 6\text{个面} + \text{晶胞内 } 7\text{个}$)， Mg^{2+} 只有 8 个 (都在晶胞内)，因此得分子式 MgAl_2O_4 ，分子数 (Z) = 8，Mg、Al 和 O 的视结构坐标分别是： $1/8\ 1/8\ 1/8$ ， $1/2\ 1/2\ 1/2$ 和 $1/4\ 1/4\ 1/4$ 。而在 $Fd3m$ 的空间群表中，Mg、Al、O 所占等效点系分别是 $8a\ (\bar{4}3m)$ ， $16d\ (\bar{3}m)$ ， $32e\ (3m)$ ，但其中等效点系 e 的代表坐标是 $x\ x\ x$ ，实测 $x=0.262\text{nm}$ 。该例说明，简单地从球键结构图获得的质点结构坐标有时是不准确的。

尖晶石结构可理解为 O 作立方最紧密堆积，Al 充填在其中 1/2 的八面体孔隙和 Mg 充

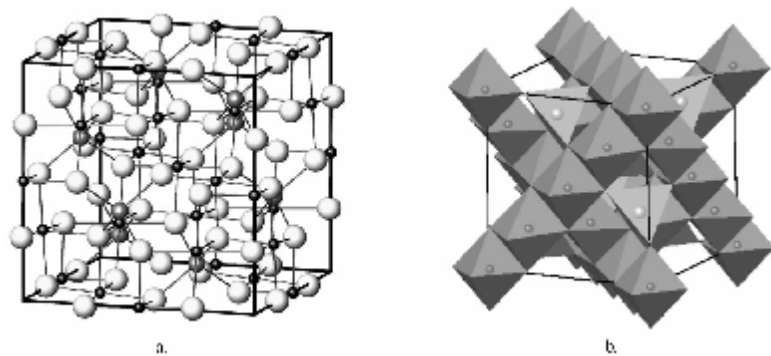


图 4.11 尖晶石晶胞的结构图

填在其中 1/8 的四面体孔隙中，所以 $[\text{AlO}_6]$ 配位多面体是八面体 ($\text{CN}_{\text{Al}}=6$)， $[\text{MgO}_4]$ 配位多面体是四面体 ($\text{CN}_{\text{Mg}}=4$)。铝氧八面体 $[\text{AlO}_6]$ 在 (111) 方向上共棱相连形成八面体层，相邻两 $[\text{AlO}_6]$ 层同时由共棱相连的 $[\text{AlO}_6]$ 和共角顶相连的镁氧四面体 $[\text{MgO}_4]$ 连接，在 $[111]$ 方向上形成八面体层与八面体+四面体层互层的结构特点，如图 4.11b 所示。

平行尖晶石结构 $[111]$ 方向可以选取一个六方晶胞。图 4.12a 中的黑线范围是一个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体层的最小重复单位，属于该单位的 Al 有 3 个，O 有 4 个，这表明 Al 充填了该层中 3/4 的八面体孔隙，而所有四面体孔隙空置，故有层分子式 Al_3O_4 。图 4.12b 中的黑线范围是一个 $[\text{AlO}_6] + [\text{MgO}_4]$ 层的最小重复单位，该单位中有 4 个 O、1 个 Al 和 2 个 Mg，即表明该层中只有 1/4 的八面体孔隙被 Al 充填， $2/8=1/4$ 的四面体孔隙被 Mg 充填，有分子式 Mg_2AlO_4 。由于这两层合起来构成整个结构的单元层，它的分子式就是晶体的分子式： $\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Mg}_2\text{AlO}_4 = \text{Mg}_2\text{Al}_4\text{O}_8 = 2\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 。根据立方最紧密堆积的原理，单元层的重复周期应该是 3。

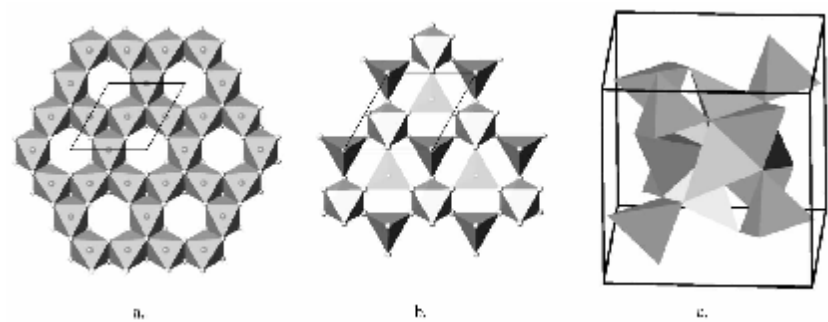


图 4.12 尖晶石配位多面体晶胞垂直 $[111]$ 的断层图和阳离子配位多面体结构图

以上讨论都是基于尖晶石阴离子配位多面体结构进行的，为什么不讨论它的阳离子配位多面体结构呢？图 4.12c 是尖晶石的阳离子配位多面体结构（部分），结构的基本特点是 4 个 $[\text{O}(\text{Al}_3\text{Mg})_4]$ 四面体共棱相连形成一个四面体团，四面体团之间以共角顶的方式连接（见图 4.12c 中部 4 个四面体的连接特点）。用什么形式更容易表达结构是我们描述结构的目

的，如果某种形式不能使我们容易地展示和理解晶体结构，那我们就不用它。由于尖晶石的阳离子配位多面体结构形式不能清楚地展示该结构的特点，人们就不愿意用它了。

从阴离子配位多面体结构看，尖晶石结构为配位型结构，但也兼具了层状结构的特征。

以上 5 个晶体结构分析的举例反映了几个事实：①建立一个晶体结构一定要有空间群和质点的结构坐标参数；②最紧密堆积原理是一种很方便的描述晶体结构特征的工具，虽然它出自金属晶格和离子晶格；③最紧密堆积原理与等效点系一起使用才能准确地说明晶体的化学计量性；④不同晶体中，位于相同空间群、相同等效点系的不同离子的配位数可以不同，更多地取决于离子的性质，如烧绿石和尖晶石结构中的等效点系 d 中的离子；⑤在描述和理解晶体结构时，阴离子配位多面体和阳离子配位多面体扮演着同等重要的角色。

查明晶体结构中实配位体和空配位体的空间分布特点，有利于帮助理解和掌握其他晶体结构的构成和演变规律，有利于理解有关离子的迁移或扩散路径，有利于模拟计算晶体缺陷的形成能。

第5章 晶体的化学组成

5.1 晶体的化学成分

化学成分是决定晶体性质的两个关键内容之一。晶体可以由一种元素构成，也可以由两种或两种以上元素构成，前者在化学上叫单质，后者叫化合物。根据晶体中主要化学键的性质，单质可分成共价键单质、金属键单质和混合键性单质，而化合物可分成离子键化合物、共价键化合物、金属键化合物（金属互化物）和混合键性化合物等。影响化学键形成的主要内因是元素的外电子层构型，外因则是晶体形成时的温度、压力、组分浓度和氧化还原条件等。化学中将电负性大于2的元素叫作非金属元素，小于2的元素叫作金属元素；习惯上，化合物中的金属元素叫阳离子，非金属元素叫阴离子，而将构成单质的元素叫原子。有鉴于此，本教材将晶体的化学成分分为三类：阴离子、阳离子和原子，并依次介绍晶体中主要阴离子、阳离子和原子的价电子层构型特点，然后，介绍它们互相结合的基本规律。

5.1.1 阴离子

凡能从外界获得电子，并使自身最外层电子轨道变成惰性气体型外电子层构型的离子叫做阴离子。晶体中最常见的阴离子是卤素（ F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- ）和氧（ O^{2-} ），其次是硫（ S^{2-} 和 S_2^{2-} ），再次是Se和Te。

（1）卤素阴离子

卤素主要指F、Cl、Br、I四种元素，它们的外电子层构型为 ns^2np^5 ，当它们获得一个电子后成为一价的阴离子，其价电子层构型变成 ns^2np^6 。它们的有关参数列于表5.1中。

表 5.1 卤素和卤素阴离子的基本化学参数

原子	外电子层构型	共价半径/nm	电负性	离子	外电子层构型	离子半径 ^① /nm
F	$2s^2 2p^5$	0.072	4	F^-	$2s^2 2p^6$	0.125
Cl	$3s^2 3p^5$	0.099	3	Cl^-	$3s^2 3p^6$	0.172
Br	$4s^2 4p^5$	0.114	2.8	Br^-	$4s^2 4p^6$	0.188
I	$5s^2 5p^5$	0.133	2.5	I^-	$5s^2 5p^6$	0.213

① 六次配位。

从 F^- 到 I^- ，离子半径逐渐增大，离子的变形性也逐渐增大，电负性却逐渐减小。通常，氟化物晶体被认为是离子键晶体，而碘化物晶体被认为是共价键晶体。例如，氟化银 AgF 具有石盐结构， Ag^+ 充填在 F^- 立方最紧密堆积体中的全部八面体孔隙中， Ag-F 的实测间距与用两种离子理论半径计算的离子间距几乎一样（见表5.2），说明 AgF 的确是离子

键晶体；而共价键的黄碘银矿 γ -AgI 具闪锌矿结构，Ag 和 I 的配位数都降低为 4。黄碘银矿表现出来的共价键应该是由 Ag^+ 和 I^- 的大半径和强变形性形成的，这一点可以从表 5.2 中的晶体结构数据看出来。

表 5.2 卤化银晶体的基本结构参数

名称	分子式	结构型	a_0/nm	配位数 Ag/F	正负离子间距/nm			电负性差值	熔点/ $^{\circ}\text{C}$
					实测	离子键	共价键		
氟化银	AgF	氯化钠	0.493	6/6	0.246	0.248	0.206	2.2	435
氯角银矿	AgCl		0.555	6/6	0.278	0.295	0.233	1.2	455
溴角银矿	AgBr		0.576	6/6	0.288	0.311	0.248	1	432
黄碘银矿	AgI	闪锌矿	0.650	4/4	0.281	0.336	0.267	0.7	558

AgCl 和 AgBr 同具有石盐结构；根据 a_0 测得 Ag-Cl 和 Ag-Br 的间距比用两种离子理论半径计算的离子间距要小，但远大于用两种原子共价半径计算的原子间距。Ag 的外电子层构型为 $5s^1$ ，共价半径 = 0.134nm，电负性 = 1.8，六次配位 Ag^+ 半径 = 0.123 nm。外电子层为 18 电子的 Ag^+ 具有大的极化力和变形性。表 5.2 中的数据显示， Ag^+ 与 Cl^- 和 Br^- 之间的极化作用使 Ag-Cl 和 Ag-Br 的离子键加入了相当程度的共价键成分。当 Ag^+ 与半径更大的 I^- 化合时，它们之间的强烈极化作用使两者的电子云充分重叠而形成共价键， Ag^+ 与 I^- 的配位数也都降为 4。另外，从 AgF 到 AgI，4 种卤化物晶体熔点升高的趋势也证明晶体中共价键成分在不断增加，但其中 AgBr 熔点下降的原因尚不清楚。

CdI_2 是证明 I 以离子形式存在的一个例子。 CdI_2 （水镁石型结构，空间群： $P\bar{3}m$ ； $a_0=0.424\text{nm}$ ， $c_0=0.684\text{nm}$ ）被认为是共价键晶体，Cd 的外电子层构型为 $5s^2$ ，它的共价半径 = 0.141nm，电负性 = 1.5。六次配位 Cd^{2+} 的半径 = 0.103nm。 Cd^{2+} 的外电子层为 18 电子，具有大的极化力和变形性。 CdI_2 的晶体结构可看成是 I 作六方最紧密堆积，Cd 相间地充填在 I 六方最紧密堆积体的八面体空隙层中，在垂直 (0001) 方向形成次序为 I-Cd-I-I-Cd-I……的堆积层。 I^- 六方最紧密堆积层中 I^- - I^- 的距离是 0.424nm，非常接近理论离子半径之和 0.426nm，表明了 CdI_2 的离子晶格特点；但 $[\text{CdI}_6]$ 八面体中 I-Cd 的距离是 0.299nm，小于理论离子半径之和 0.316nm，似乎又表明其中存在一些共价键成分。遗憾的是尚未查明这些共价键是离子极化作用形成的，还是 Cd 和 I 间的 sp^3d^2 轨道杂化形成的。

我们认为卤素 F、Cl、Br、I 主要是以阴离子的形式存在于晶体中。 F^- 既作为晶体的主要成分出现，也常以附加阴离子的形式参加晶体的构成，如可切削陶瓷中的金云母 $\text{Mg}_3[(\text{Si}_3\text{Al})_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$ ，而 Cl^- 则常以附加阴离子的形式出现在矿物晶体结构中，如氯磷灰石 $\text{Ca}_2\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$ 。

(2) 氧阴离子

氧原子的外电子层构型为 $2s^22p^4$ ，电负性 = 3.5，半径小，通常不认为有变形性；因此，在形成晶体的过程中， O^0 容易从其他原子上获得 2 个电子，形成阴离子。

当 O^0 与那些电负性小、半径大、无变形性或变形性小的原子（如碱金属和碱土金属元素）结合时， O^0 获得 2 个电子形成氧阴离子 O^{2-} ，其价电子层构型为惰性气体型 $2s^22p^6$ 。 O^{2-} 通常作立方或六方，或近似立方或六方的最紧密堆积（当阳离子半径较大时），与充填其中空隙的阳离子以离子键的形式结合形成晶体，如钙钛矿 CaTiO_3 和尖晶石 MgAl_2O_4 ，其中 O^{2-} 的配位数分别是 6 和 4。

氧在晶体结构中的第二种常见形式是拿出一个 ($2p^1$) 电子与电负性及变形性都较大的

原子的一个电子形成共价键（在符号上用“ $\downarrow$ ”表示）： $O^{\downarrow}$ ；剩下那个（ $2p^1$ ）轨道接受的电子只起一个负电荷的作用，在符号上用“ $-$ ”表示一个电荷： $O^{\downarrow-}$ ；原则上 $O^{\downarrow-}$ 还是阴离子。这时，氧的价电子层构型在形式上还是 $2s^2 2p^6$ ，但意义与 O^{2-} 有很大差别， $O^{\downarrow-}$ 表示氧阴离子具有混合键性。例如酸根 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[SiO_4]^{4-}$ 和 $[MoO_4]^{2-}$ 等中的氧就是以 $O^{\downarrow-}$ 的方式存在，其中 $[]$ 表示所括的是一个络离子。O 先与 C、N、P、S、Si、Cr、Mo 等原子以共价键形成络阴离子，络阴离子再以离子键的方式与其他阳离子结合形成晶体，如方解石 $Ca[CO_3]$ 、硬石膏 $Ca[SO_4]$ 和橄榄石 $Mg_2[SiO_4]$ 等。氢氧根 OH^- 中氧的形式也呈 $O^{\downarrow-}$ 形式：氧原子的一个 $2p^1$ 电子与一个 H 原子的（ s^1 ）电子配成一个共价键（ $p^{\downarrow}\uparrow$ ）。OH 再从其他金属原子获得一个电荷以离子键的方式结合形成晶体，如水镁石 $Mg(OH)_2$ 。在这类晶体中 O 的配位数一般大于或等于 3。

氧在晶体结构中的第三种存在形式是用 $2(p^{\downarrow}\uparrow p^1 p^1)$ 轨道中的两个未成对电子与其他原子的未成对电子形成两个共价键 $O^{\downarrow\downarrow}$ 。例如，石英晶体中 Si^0 的价电子轨道（ $3s^2 3p^2$ ）杂化成（ $3s^1 3p^3$ ），并分别与 4 个 O^0 形成 4 个共价键（呈四面体），而每个 O^0 则分别接受 2 个 Si^0 提供的电子形成 2 个共价键：即 $2(p^{\downarrow}\uparrow p^{\downarrow}\uparrow p^1 p^1)$ 。事实上，石英中 O 的配位数正好是 2；因此，石英应该是共价键晶体，其中 O 和 Si 都应该是原子，但人们习惯把它们看作是离子： O^{2-} 和 Si^{4+} 。

（3）硫阴离子

硫的价电子层构型为 $3s^2 3p^4$ ，电负性 = 2.5；与 O 相比，S 的半径较大，变形性也大，所以 S 不容易形成纯粹的阴离子。和 O 一样，S 也从其他原子处获得两个电子形成惰性气体型价电子层构型 $3s^2 3p^6$ ，并表示成 S^{2-} 和 $S^{\downarrow-}$ 两种基本形式。由于 S 的电负性小和变形性大的特点，与硫结合的元素多是些电负性大和变形性大的金属原子（如周期表中副族中的金属元素）。虽然彼此在形式上也给出电子和接受电子，但彼此间往往会发生不同程度的极化作用，因此，硫化物晶体基本上都含有相当程度的共价键成分，即含共价键的离子键晶体，如方铅矿 PbS ，其中 S^{2-} 的配位数 = 6；由于阴、阳离子间强的极化作用，一些硫化物晶体还含有金属键，如 PbS 。

很多硫化物晶体被认为是共价键晶体，如闪锌矿 ZnS 被认为是 Zn 和 S 用共用电子对的形式按 sp^3 杂化轨道形成 4 个共价键，Zn 和 S 的配位数 = 4。

（4）其他

长期以来，化合物中的非金属元素习惯被看成是阴离子，因为即使它们以共价键与其他原子结合，在形式上仍然要获得电子。所以，本教材将晶体中几种较为常见的非金属元素 Se、Te、N、P、As 和 C 看成阴离子加以介绍，尽管它们在晶体中主要以共价键与金属元素结合。

N 的价电子层构型为 $2s^2 2p^3$ ，是一个比较稳定的构型，其电负性 = 3。与 O 和 S 不同，N 可以获得单个电子形成三个共价键，也可以形成四个共价键（其中一个为配位键），所以氮化物晶体多为共价键晶体，如纤维锌矿结构的 AlN 。P 和 As 具有与 N 一样的价电子层构型，加上它们的电负性小，而半径大，所以磷化物和砷化物都是共价键晶体。

Se 和 Te 的化学性质与 S 相似，但电负性更小，半径和变形性更大，所以 Se^{2-} 和 Te^{2-} 通常与其他元素以共价键的形式结合形成晶体。

C 的价电子层构型为 $3s^2 2p^2$ ，电负性 = 2.5。C 常以 $ns^1 np^3$ 形式的杂化轨道接受电子，与提供电子的原子以共价键的方式形成晶体，如 SiC 。

5.1.2 阳离子

化学上将丢失了价电子，外电子层呈惰性气体型构型的离子叫做阳离子。根据阳离子外电子层构型，分阳离子为三种类型。

① 惰性气体型离子 外电子层构型为 2 和 8 个电子，主要包括碱金属和碱土金属离子。它们的电负性小，半径相对大，容易与氧离子、卤素离子、氢氧根和酸根形成离子键晶体。

② 铜型离子 外电子层构型为 18、18+2 个电子；因与 Cu^+ 的构型相似，故称为铜型离子，主要包括周期表中的 I B、II B 的离子。它们半径小，电离能大，极化力大，常以共价键与硫结合形成硫化物。

③ 过渡型离子 外电子层构型为 9~17 个电子，包括周期表中副族 III B~VIII B 的离子。这些离子的性质介于惰性气体型和铜型离子之间，其中电子层构型近 8 者，亲氧性强，易形成氧化物和含氧盐；那些电子层构型近 18 者，亲硫性强，易形成硫化物及其类似化合物（Se、Te、As 和 N 等），其中具双重性的 Fe 和 Mn 形成什么化合物晶体视环境而定。

5.1.3 原子

单质晶体由一种元素构成，故认为它们以原子的形式存在。单质晶体中的原子因相互结合的方式不同而分成共价键和金属键，所以，元素有共价半径和金属半径的区别。由于形成共价键时电子云有相当大的重叠，所以元素的共价半径小于它的金属半径。在自然界里，非金属元素单质晶体中的原子以共价键结合，所以它们的配位数小，晶体结构也不具最紧密堆积；金属元素单质晶体中的原子则以金属键结合，原子通常做等大球最紧密堆积，所以它们的配位数为大，价电子为所有原子共有；而半金属元素单质晶体（As、Sb、Bi）中的原子主要以共价键结合，但都含有一定成分的金属键，所以半金属元素单质的晶体结构不具等大球最紧密堆积特点。

还有一类以原子状态存在的晶体是金属互化物，如铜金矿 CuAu 和一些合金等。

5.1.4 晶体中的水

很多晶体是含水的，与晶体有关的水大约有 5 种存在形式。

① 吸附水 被机械吸附在晶体表面和裂缝中的中性水分子（ H_2O ）。当温度在 100~110℃ 时，吸附水将从晶体表面和裂缝中挥发，对晶体的成分、结构和性质不产生影响。但当晶体被粉碎到纳米级大小时，晶体粉末颗粒上吸附的水在 800℃ 下也不易被去除干净。

② 结晶水 一种中性水分子（ H_2O ），它参加晶体结构的构成，在晶体结构中占有自己的位置，是晶体化学组成的一部分。形成原因是一定数量的中性水分子与阳离子形成水合阳离子，然后与其他络阴离子团结合成晶体，如石膏 $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。因此，结晶水从一定晶体结构中逸出时的温度是比较确定的：逸出温度范围在 200~500℃。当结晶水从晶体结构中逸出后，该晶体结构不复存在，如石膏 $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 变成硬石膏 $\text{Ca}[\text{SO}_4]$ ；但是，如果条件合适，有些晶体中的结晶水还会回来，如硬石膏 $\text{Ca}[\text{SO}_4]$ 再变回石膏 $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

③ 结构水 结构水以 OH^- 的形式出现，是晶体结构的构成质点之一，在结构中占据自己的等效点系，是晶体化学组成的一部分。如高岭石 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 。结构水与晶体结构中其他质点是等效的，所以它只在晶体结构遭到破坏时才会逸出，其逸出温度范围为

500~1000℃，如高岭石在 500℃ 逸出其中的 OH^- 后变成亚高岭石。通常，结构水逸出后不会再回来；但也一个例外，粉末磷灰石中的 OH^- 在 1200℃（大气条件下）被赶走后，可以在样品降到室温时又回到晶体中。

④ 层间水 存在于一些层状结构硅酸盐矿物结构层中间的中性水分子 (H_2O)。这些中性水分子数量不定，与阳离子形成水合阳离子，因此，层间水从晶体结构中逸出的温度一般不高，大部分在 110℃ 以内逸出。当层间水从晶体结构中逸出后，该晶体结构没有改变，但垂直结构层方向的晶胞常数会有所缩小；当矿物处于潮湿环境时，中性水分子又会重新回到矿物的结构层中。该现象是实现矿物插层的基础，如在蒙托石中插入有机高分子可以获得性质优异的填料。

⑤ 沸石水 存在于沸石宽大结构通道中的中性水分子 (H_2O)。这些中性水分子与阳离子形成水合阳离子，并在晶体结构中占有一定位置；其含量与环境的湿度有关，上限值与晶体中其他组分有着简单的比例关系。因此，沸石水逸出的温度一般不高，从 80℃ 开始逸出，到 400℃ 基本逸出完毕。沸石水逸出后，晶体构型基本没有改变，但晶体的物理性质有所变化。当晶体处于潮湿环境时，中性水分子会重新回来，同时晶体的物理性质完全恢复。

5.1.5 化学计量性和非化学计量性

化学上将化学组分遵守化学定比和倍比定律的物质叫做化学计量物质。

① 晶体的化学计量性 即晶体的化学组成遵守定比和倍比定律的现象。该名词表达的是一个纯化学现象，丝毫没有考虑晶体结构的存在；可见它是一个早期引入结晶化学的概念。空间群中，不同等效点系中的等效点数是确定的，其比值一定具有定比和倍比关系；当每套点系被一种质点占据，理想晶体的化学组成一定是化学计量的。可是，研究发现尤其是人工合成的结晶材料，其化学成分虽然是化学计量的，但其密度却低于理论密度，该现象表明晶体结构中本应被充满的有关等效点系没有被完全占满，即晶体结构变得不完整了；这是因为化学分析结果是一个相对值。例如，化学计量晶体 TiO 的组成特点是 $\text{Ti}:\text{O}=1$ ，即 Ti 50%（摩尔分数）和 O 50%（摩尔分数）。就化学分析方法而言，不论 TiO 晶体结构中的等效点系是否充满，只要 TiO 中 Ti 和 O 的含量等量减少，分析结果就会是 Ti 50%（摩尔分数）和 O 50%（摩尔分数）。因此，不能仅凭晶体的化学成分具有化学计量性就判断晶体结晶得完好；要完整认识晶体，除了化学成分，还要同时考虑晶体结构。

② 晶体的非化学计量性 即晶体的化学组成不遵守化学定比和倍比定律的现象。该现象揭示晶体结构中一些应该被充满的等效点系没有被完全占满，使结构中出现缺位，例如 Fe_{1-x}S 。然而，也有一些简单看来是非化学计量的晶体其实是化学计量的，关于这个问题请看第 6 章的有关内容。所以，仅凭晶体的化学成分来判断晶体是否结晶完好是非常危险的。

5.2 类质同象

5.2.1 类质同象的概念

晶体结构中一种质点被另一种性质类似的质点所代替，结构形式不变，仅引起晶格常数和物理性质不大变化的现象叫做类质同象。类质同象也叫固溶体。类质同象在晶体结构中的

表现是：某套等效点系中的部分质点被他种质点代替了，即一套等效点系中出现了两种不同的质点。这显然与等效点系只能被同一种质点占据的概念相矛盾，然而，实际晶体中存在大量的类质同象现象。由于等效点系概念的限制，对于发生在一套等效点系中的类质同象，互为类质同象的不同质点一定要有相似之处，否则在正常情况下，那套等效点系是进不去的。

在晶体化学式中，每一个元素符号表示该元素占有一套独立的等效点系，如菱镁矿的分子式 $\text{Mg}[\text{CO}_3]$ 表示组分 Mg、C、O 分别占据三套不同的等效点系。当 $x \text{ mol}$ 的 Fe^{2+} 类质同象代替 Mg^{2+} 时，由于代替发生在同一套等效点系，故将互为类质同象的质点用 () 括

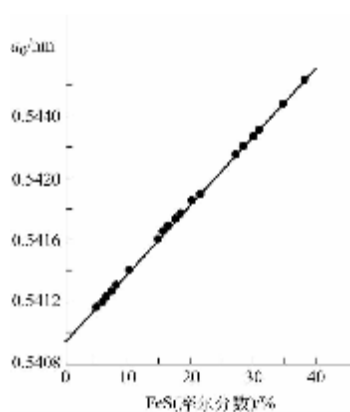


图 5.1 闪锌矿 ZnS 中 FeS 含量与 a_0 的关系

起来，高含量者在前，彼此用 “,” 分开，如 $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})[\text{CO}_3]$ ；如果代替质点的原子数已知，就将数量写在元素的右下角，如 $(\text{Mg}_{0.90}^{2+}, \text{Fe}_{0.10}^{2+})[\text{CO}_3]$ ，即 Mg 等效点系中 10% (摩尔分数) 的 Mg 被 Fe^{2+} 替代了。

菱镁矿 $\text{Mg}[\text{CO}_3]$ 的 $a_0 = 0.462 \text{ nm}$, $c_0 = 1.499 \text{ nm}$ ，晶体的颜色为白色，密度为 3 g/cm^3 。当发生 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ 类质同象后，随着 Fe^{2+} 含量的增加、 Mg^{2+} 含量的减少，晶体逐渐变成褐黑色，晶格常数和密度逐渐增加；当 Fe^{2+} 完全取代 Mg^{2+} 时形成菱铁矿 $\text{Fe}[\text{CO}_3]$ ，其 $a_0 = 0.468 \text{ nm}$, $c_0 = 1.526 \text{ nm}$ ，晶体的颜色为黑色，密度为 3.8 g/cm^3 ——因为 Fe 的相对原子质量大于 Mg 的相对原子质量。

自然界的闪锌矿 (ZnS) 中部分 Zn^{2+} 经常被 Fe^{2+} 类质同象代替，最大替代量达 26% (摩尔分数)，即有晶体 $(\text{Zn}_{0.56}, \text{Fe}_{0.44})\text{S}$ 。由于 Fe^{2+} 的半径 (0.063 nm) 大于 Zn^{2+} 的半径 (0.060 nm)，而 Fe 的相对原子质量小于 Zn 的相对原子质量，故随 Fe^{2+} 增加， $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$ 的 a_0 线性地增大 (见图 5.1)，密度逐渐减小，晶体的颜色从浅黄色变成黑褐色。

5.2.2 类质同象的类型

① 根据类质同象代替的程度，将类质同象分成完全类质同象和不完全类质同象两种。完全类质同象指互相替代的质点可以以任意比例替代，最大可达 100%。例如，菱镁矿 $\text{Mg}[\text{CO}_3]$ 中的 Mg^{2+} 可以被 Fe^{2+} 逐步取代，以形成具有各种中间组分的晶相 $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})[\text{CO}_3]$ ，直到 Mg^{2+} 被 Fe^{2+} 完全取代形成菱铁矿 $\text{Fe}[\text{CO}_3]$ 。 $\text{Mg}[\text{CO}_3]$ - $\text{Fe}[\text{CO}_3]$ 系列中 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 在 100% 的范围内互相取代即构成了一个完全类质同象系列。

不完全类质同象指互相替代的质点不能以任意比例替代，替代被限制在一个有限的范围内。不完全类质同象的例子是闪锌矿 (ZnS)，其中的 Zn 被 Fe^{2+} 类质同象代替的最大量只有 44% (摩尔分数)，即 $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Fe}_x)\text{S}$, $x = 0.00 \sim 0.44$ (即该套等效点系中点数的 44%)。

② 根据互相代替质点的电价，将类质同象分成等价类质同象和异价类质同象两种。如 $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})\text{CO}_3$ 中的 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ 和 $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Fe}_x)\text{S}$ 中的 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ 都是等价类质同象的例子。在方铁矿 $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$ 中，由于等效点系中 Fe^{2+} 的数量不足，为保持晶体的电价平衡，必然要发生 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的异价类质同象现象 [研究表明， Fe_xO , ($x < 1$) 中的 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow$

Fe^{2+} 发生在不同的等效点系中, 具体见第 6 章有关讨论]; 这里发生的替代是 1 对 1 的替代, 根据电价平衡原理可计算出 $\text{Fe}_{0.92}\text{O} = (\text{Fe}_{0.76}^{2+}, \text{Fe}_{0.16}^{3+})_{0.92}\text{O}$ 。而在钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 和钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 中发生的异价类质同象 $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^{+}$ 和 $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ 则是同时发生在 2 套等效点系中的 2 对 2 的替代: $\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Na}^{+} + \text{Si}^{4+}$ 。

5.2.3 影响类质同象的因素

影响类质同象形成的因素可以分成内因和外因两大类。内因有化学成分因素和晶体结构因素; 外因主要是温度、压力和晶体形成时的环境化学浓度和氧化还原条件等因素。

(1) 原子/离子半径

这是一个纯几何的判据, 要求互相替代的原子/离子的半径尽可能相近。设 r_1 和 r_2 分别代表互相替代的原子/离子的半径, 且 $r_1 \neq r_2$ 。大量统计的结果表明, ①当 $(r_1 - r_2)/r_2 \times 100\% < 15\%$ 时, 互相替代的两种质点一般可以形成完全类质同象, 例如 $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})[\text{CO}_3]$ 中 $(r_{\text{Fe}} - r_{\text{Mg}})/r_{\text{Mg}} \times 100\% = 8.75\%$ 。②当 $(r_1 - r_2)/r_2 \times 100\% = 15\% \sim 25\%$ 时, 互相替代的两种质点一般在高温下可以形成完全类质同象; 但当温度降低时, 两组分将分离开来, 并形成各自的晶体, 该现象即为“离溶”, 是晶体交生的成因。例如, Ti^{4+} ($r_1 = 0.069\text{nm}$) 在高温与磁铁矿中的 Fe^{3+} ($r_2 = 0.057\text{nm}$) 呈完全类质同象, 但温度降低后, 由于 $(r_1 - r_2)/r_2 \times 100\% = 21\%$, Ti^{4+} 从高温磁铁矿中离溶出来形成钛铁矿 (FeTiO_3), 由于此时矿物的体积空间已经确定, 析出的钛铁矿晶片只能平行磁铁矿的 $\{111\}$ 方向定向排列, 被包含在磁铁矿晶体中。③当 $(r_1 - r_2)/r_2 \times 100\% = 25\% \sim 45\%$ 时, 一般在高温形成不完全类质同象, 在低温时不能形成类质同象。

前苏联地球化学家费尔斯曼发现并提出了元素类质同象的对角线法则: 即在元素周期表中右下方的离子通常可以类质同象替代其左上方的离子; 因为在对角线方向, 离子的半径十分接近, 容易实现类质同象替代。这一发现在自然界的矿物中得到了验证。

(2) 总电价平衡

该原则要求原子/离子在类质同象替代前后必须保持晶体的总电价平衡。在总电价平衡的条件下, 离子半径是否相近就变得次要起来, 如 $(r_{\text{Al}} - r_{\text{Si}})/r_{\text{Si}} = 50\%$, 而 $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ 的异价类质同象在很多晶体中都存在, 条件是要求这些晶体具有比较开阔的结构, 如具链、层和架状结构的硅酸盐晶体中普遍存在 $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ 现象。在电价平衡的条件下, 那些在高温形成不完全类质同象, 在低温不能形成类质同象的元素之间可以形成一定程度的类质同象。

在电价平衡的前提下, 有三种常见的类质同象替代方式。①简单替代或 1:1 替代, 如前述的 $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 和金云母 $\text{KMg}_3[(\text{Al}, \text{Si}_3)_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 中的 $\text{F}^- \rightarrow \text{OH}^-$; ②成对替代, 如斜长石中的 $(\text{Al}^{3+}, \text{Ca}^{2+}) \rightarrow (\text{Na}^{+}, \text{Si}^{4+})$ 和磷灰石中的 $(\text{Ce}^{3+}, \text{Si}^{4+}) \rightarrow (\text{Ca}^{2+}, \text{P}^{5+})$; ③不等量替代, 如云母中的 $2\text{Al}^{3+} \rightarrow 3\text{Mg}^{2+}$, 以及立方氧化锆中的 $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$, 同时晶体结构中失去一个 O^{2-} 。

(3) 离子类型和化学键

该原则指出, 离子类型相同或相近的离子间容易形成类质同象。因为离子类型相同或相近, 质点相互结合的化学键一般也相似, 所以类质同象替代容易发生。如惰性气体型离子间的替代 $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ 可以发生, 铜型离子与过渡金属离子间的替代 $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 也可以发生, 而惰性气体型离子 Ca^{2+} 与铜型离子 Hg^{2+} 之间的替代不能发生, 尽管 Ca^{2+} 与 Hg^{2+} 的电价相同和离子半径非常接近。然而, 凡事都有例外: 在很多晶体中都可发生 $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

完全类质同象。

(4) 温度、压力、组分浓度和氧化还原条件

该部分是影响类质同象形成的外部因素。温度升高能增强质点的振动幅度，使中心质点与配位质点的距离增大，配位多面体的对称程度提高，有利于类质同象的形成；显然，低温不利于形成类质同象。压力的作用与温度相反，压力升高可以使中心质点与配位质点的距离减小，配位数降低，通常不利于类质同象的形成。晶体形成时的环境组分浓度对类质同象的形成起着非常重要的作用；如果晶体形成时，其构成组分供应充足，晶体中不容易发生类质同象；只有当构成晶体的物质来源不充足时，晶体结构不得不吸纳那些性质类似的离子使晶体继续长大，客观上促进了类质同象的形成。另外一种类似情况也有利于类质同象的形成：当晶体生长速度很快时，构成组分因扩散速度跟不上而就近吸纳性质类似的离子，以满足晶体的快速长大。氧化还原条件则是通过改变离子的电价来影响离子间类质同象形成的。

5.2.4 常见类质同象系列

类质同象现象在自然界的矿物中非常普遍，所以才导致纯物质结晶材料的人工合成。因此，本教材只举一些典型的类质同象系列加以介绍，以起举一反三的作用。在了解各种替代系列时，一定要同时注意替代程度与晶体结构的关系。表 5.3 列出的是离子键为主晶体中的常见类质同象系列，上半部分是等价类质同象系列，下半部分是不等价类质同象系列。

表 5.3 离子键为主晶体中的常见类质同象系列

系 列	类质同象类型	晶体举例[替代量为%(摩尔分数)]
$\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$	不完全	锂辉石(8%), 磷锂铝石(30%), 磷铁锂矿(26%), 羟磷铝钠石(38%)
$\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$	高温: 完全 常温: 不完全	钾长石-钠长石(100%) 钾长石(30%)-钠长石(33±%), 明矾石(26%)
$\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$	完全	所有含氧盐类晶体, 如菱镁矿, 辉石, 云母, 石榴子石
$\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$	完全	锰橄榄石, 石榴子石
$\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$	不完全	锰尖晶石(30%)
$\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$	不完全	菱镁矿(Ca 与 Mg 更多形成互化物: 白云石和透辉石)
$\text{Sr}^{2+} \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}$	完全	重晶石-天青石(100%), SrTiO_3 (100%)
$\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$	不完全	碳酸盐, 硫化物晶体
$\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$	不完全	刚玉, 尖晶石, 石榴子石
$\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$	完全	磷铝石-红磷铁矿、石榴子石
$\text{TR}_2(\text{Ce}^{3+} \text{ 族}) \leftrightarrow (\text{Y}^{3+} \text{ 族})$	完全	独居石, 铈磷灰石
$\text{Y}^{3+} \leftrightarrow \text{Sc}^{3+}$	不完全	铈钇石
$\text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Hf}^{4+}$	完全	锆石, 铪石, 氧化锆
$\text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Th}^{4+}, \text{U}^{4+}$	不完全	锆石
$\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Ta}^{5+}$	完全	氧化物晶体
$\text{Li}^+ + \text{Al}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+}$	完全	云母
$2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{TR}^{3+}$	不完全	钙钛矿, 铈铈钙钛矿
$2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Zr}^{4+}$	不完全	氧化锆
$3\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Y}^{3+}$	不完全	萤石
$\text{Y}^{3+} \leftrightarrow \text{Zr}^{4+}$	不完全	锆石, 氧化锆
$\text{Y}^{3+} + \text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+}$	不完全	磷钇矿
$\text{Ti}^{4+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$	不完全	刚玉, 尖晶石, 石榴子石
$\text{Ca}^{2+} + \text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{TR}^{3+} + \text{Ti}^{4+}$	不完全	烧绿石, 铌钙矿, 黑稀金矿
$\text{Y}^{3+} + \text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{U}^{4+} + \text{Ti}^{4+}$	不完全	黑稀金矿, 铀钼矿
$3\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{2+}$	不完全	金红石, 钙钛矿, 榍石, 钛铁矿

表 5.4 中是部分金属键和共价键晶体的常见类质同象系列。由于共价键有方向性和饱和性，这类晶体中类质同象系列的数量明显比离子键晶体中的少很多。

表 5.4 金属键和共价键晶体中的常见类质同象系列

系 列	类质同象类型	晶体举例[替代量为%(摩尔分数)]
Ag↔Au	完全	金属金(100%),金属银(100%)
Cu↔Ag, Fe↔Ni	不完全	硫化物, 砷硫化物(>30%)
Cu↔Pt	完全	等轴铜铂矿(100%)
Pt↔Rh↔Ru↔Pd↔Os↔Ir	不完全	铂族金属及其互化物
As↔Sb	完全/不完全	黝铜矿(100%), 硫锑铜银矿(55%)
Sb↔Bi	不完全	辉锑矿(17%), 辉铋矿(50%)
Ge↔Sn	完全	硫银锗矿(100%)
Cd, Ga, In↔Zn	不完全	闪锌矿
S↔Se↔Te	不完全	硫化物, 硒化物, 碲化物

与阳离子相比，阴离子间的类质同象研究显得薄弱得多。表 5.5 中是晶体中阴离子间的常见类质同象系列。作为附加阴离子， F^- 、 Cl^- 、 OH^- 和 O^{2-} 之间可以形成完全的类质同象替代，在卤化物中，几乎不见 F^- 和 Cl^- ， Cl^- 和 I^- 形成类质同象，但在氧化物和氢氧化物中可以见到 O^{2-} 和 OH^- 之间存在有限的类质同象。含氧盐类矿物中络阴离子之间的有限类质同象更多的可能是由于其生成时复杂的组分环境引起的。

表 5.5 晶体中阴离子间的常见类质同象系列

系 列	类质同象类型	晶体举例[替代量为%(摩尔分数)]
$O^{2-}, F^-, Cl^- \leftrightarrow OH^-$	完全	云母(100%), 磷灰石(100%)
$Br^- \leftrightarrow Cl^-$	完全	氯化物晶体, 溴化物晶体
$O^{2-} \leftrightarrow N^{3-}$	不完全	氮氧化物晶体
$[SiO_4]^{4-} \leftrightarrow [PO_4]^{3-}$	不完全	含稀土的磷灰石结构晶体
$[FeO_4]^{3-}, [AlO_4]^{3-} \leftrightarrow [SiO_4]^{4-}$	不完全	硅酸盐晶体
$[PO_4]^{3-}, [SiO_4]^{4-} \leftrightarrow [BO_4]^{5-}$	不完全	硼酸盐晶体
$[MoO_4]^{2-} \leftrightarrow [WO_4]^{2-}$	不完全	白钨矿(40%), 钼钨钙矿(10%)

虽然化学上可以制造出任何人类想要的化合物（不管它们的化学键性如何），但是真正在现代高科技领域得到广泛应用的绝大多数合成结晶材料都具有某种矿物结构，它们具有纯的、可控的化学成分，因而具有可控的性质。表 5.3～表 5.5 提供的资料仅仅是一个参考，它们告诉或启发我们在常压和常温或不高的温度条件下，哪些类质同象系列是可以发生，并且是稳定的。类质同象现象在地学研究中，找矿和矿石的综合利用领域中有着十分重要的科学意义和实际应用。

类质同象现象在结晶材料合成领域是经常使用的重要技术手段，被用来改变材料的性质（即所谓掺杂改性）。通过类质同象替代，在 GaAs（闪锌矿结构，宽带隙）中加入 P 形成 Ga(As, P) 改进材料的半导性，用做发光二极管（LED）和半导体激光材料；又如用一些过渡离子（包括稀土）类质同象地替代钙钛矿结构晶相中的 Ba^{2+} 和 Ti^{4+} 可以大大提高材料的介电性能。通过类质同象技术改进晶相性质使之在科学技术上获得广泛利用的例子不胜枚举。

5.3 晶 格 类 型

晶体结构根据其中主要的化学键性可分成 4 种晶格类型。

(1) 离子晶格

阴、阳离子以静电相吸的方式构成晶体。由于 $r_{\text{阴离子}} > r_{\text{阳离子}}$ ，这类晶体结构一般认为是阴离子做最紧密堆积，阳离子充填其中的四面体和八面体孔隙中。离子晶格晶体的特点是：透明，玻璃光泽，半导体-绝缘体，硬度较大，熔点高，熔体导电。

(2) 原子晶格

原子以共价键的形式构成晶体。这类晶体结构不具最紧密堆积，原子的配位数与共价键的方向性和饱和性有关。金属晶格晶体的特点是：透明-半透明，玻璃-金刚石光泽，绝缘体，硬度大，熔点高，熔体不导电。

(3) 金属晶格

晶体中，原子的价电子为所有构成晶体的原子共用，晶体靠这些共用电子联系。这类晶体结构为等大球最紧密堆积，质点的配位数=12。原子晶格晶体的特点是：电和热的良导体，不透明，金属光泽，硬度低，密度大，高延展性。

(4) 分子晶格

当晶体中存在分子时，分子内原子以共价键相连，分子间则靠分子间力联系。这类晶体的特点是：透明，电和热的不良导体，膨胀率高，密度小，硬度低。

(5) 氢键

氢键不能独立构成晶体，多与其他化学键一起构成晶体。

事实上，只有少数晶体具有一种化学键，如单质自然金中只有金属键，金刚石中只有共价键，而大多数晶体具有混合的化学键，如金红石 (TiO_2) 以离子键为主，还具有些共价键成分，方解石 $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ 中 C—O 为共价键， $\text{Ca}-[\text{CO}_3]$ 为离子键。

5.4 晶体化学式及其计算

晶体化学式是一种既反映晶体化学组分特征，又反映一定晶体结构特征的化学式。化学里有一种化学式叫实验式，它直接将分析数据中各氧化物的质量分数换算成分子数后，将它们并列写出：如白云母的实验式是 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，还有一种晶体成分的表达式是分子式：白云母分子式是 $\text{H}_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 。无论实验式还是分子式都只能显示晶体化学组分的计量化学特征，不能提供组分之间、组分与结构之间关系的信息，晶体化学式则可以提供这些信息。当然，化学分析实验室发出的化学分析报告本身也是晶体化学成分的一种表达形式。

晶体化学成分的化学分析报告是任何化学式的基础，它可以用湿化学分析法和/或仪器分析法获得；但湿化学分析法提供的分析数据更可靠些。化学分析报告给出的数据通常是若干项原子的质量分数（见表 5.7 中第一和第二列数据）或若干项元素氧化物的质量分数（表 5.8），其总量=100%（质量分数）。考虑分析误差，一套合格数据的总量应在 99.00%~101.00%（质量分数）之间。

对于成分简单的晶体，如石灰 CaO 和尖晶石 MgAl_2O_4 ，它们的分子式与晶体化学式在形式上一样，但在理解上存在区别。石灰的化学式仅仅表达石灰是由 100% 的 CaO 组成的，而晶体化学式表达的是：石灰由 100% 的 CaO 组成，其中 O^{2-} 做立方最紧密堆积， Ca^{2+} 充填在其中全部的八面体孔隙中，由此还分析出一系列关于该晶体的其他信息；尖晶石的晶体化学式表示：该晶体中 O^{2-} 做立方最紧密堆积， Al^{3+} 充填在其中半数的八面体孔隙中，而

Mg^{2+} 仅充填在其中 $1/8$ 的四面体孔隙中, O^{2-} 的配位数是 4 等。

对于复杂成分和复杂结构的晶体, 晶体化学式给出的信息就更多了, 如白云母的晶体化学式 $\text{KAl}_2[(\text{Si}_3\text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ 中 $[(\text{Si}_3\text{Al})_4\text{O}_{10}]^{5-}$ 表示白云母是一种铝硅酸盐, 该铝硅酸根为层状结构, 其中 Si 与 Al 为类质同象关系, 比值 $=3:1$, 白云母中的附加阴离子主要是 OH^- , 但它可以与 F 和 Cl 呈类质同象替代; 两层铝硅酸根活性氧之间 $2/3$ 的八面体孔隙被 Al^{3+} 占据形成二八面体单元结构层, 单元层之间由 K^+ 联系。显然, 白云母的晶体化学式提供的信息远比其他分子式要多。

5.4.1 晶体化学式表示方法

下面以化合物的晶体化学式为例介绍晶体化学式的写法 (可参考白云母的晶体化学式)。

① 阳离子在前, 阴离子或络阴离子团 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 在后, 附加阴离子 OH^- 或 F^- 、 Cl^- 等在最后。

② 存在多种阳离子时, 低电价阳离子排在前面。

③ 晶体中的水 (H_2O) 放在晶体化学式的主体之后, 并在水之前加一点 “·”, 将水与化学式主体隔开, 如石膏 $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的 $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

④ 互为类质同象的元素用小括号括起来, 如 (Si_3Al) ; 络阴离子团用中括号括起来, 如 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 和 $[\text{SO}_4]$; 每种质点的摩尔数量放在元素代号的右下角, 而水的数量放在元素代号之前, 如 $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

需要指出的是, 晶体化学式中的每种离子 (互为类质同象的离子算一种) 至少占据一套等效点系, 有时有的离子还不只占一套, 具体的离子占位要参考晶体的 X 射线资料。

5.4.2 晶体化学式的用途举例

晶体化学式在矿物学研究中非常重要。闪锌矿 $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$ 中 Fe 替代 Zn 的量与闪锌矿的形成温度呈线性关系; 这种定量关系已经绘制成图, 只需将类质同象的 Fe 含量投到图上就可以得到闪锌矿的形成温度, 进而知道闪锌矿所在地质体的形成温度。另外, 通过晶体化学式的计算可以确定闪锌矿的类质同象组分, 如 $(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Cd})\text{S}$, 在提炼 Zn 的同时可以回收有用元素 Cd。同样, 也可以排除非类质同象组分。

锂锰尖晶石是锂离子电池的阴极材料, 其理想的晶体化学式是 $\text{Li}^+(\text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+})_2\text{O}_4$, 理论容量是 $148\text{mA} \cdot \text{h}$ 。该电池过程为: $\text{Li}^+(\text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+})_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Li}^+ + \square(\text{Mn}^{4+})_2\text{O}_4$, 可知决定晶体电容量的是 Li^+ 或 Mn^{3+} 的含量。实际上, 人工合成的锂锰尖晶石会因结晶得不够好等因素而难以达到理论容量。设有锂锰尖晶石 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$, 显然这是一个非化学计量晶体, 但现在不考虑离子的占位, 只讨论晶体的电容量问题。晶体化学式计算表明 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4 = \text{Li}_{1.04}(\text{Mn}_{0.88}^{3+}, \text{Mn}_{1.08}^{4+})_{1.96}\text{O}_4$, 则该材料的电容量 $= 0.88 \times 148\text{mA} \cdot \text{h} = 130.24\text{mA} \cdot \text{h}$, 小于其理论值。

在软磁铁氧体钇铁石榴石晶体 $\text{Y}_3^{3+}\text{Fe}_2^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]_3$ 中, 络阴离子内和外晶格位上离子的磁矩方向相反, 那么, $\text{Y}_3^{3+}\text{Fe}_2^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]_3$ 的磁性强度由络阴离子内和外的 Fe^{3+} 数量决定。根据这个关系, 如果用稀土磁性离子, 如 Gd^{3+} 替代非磁性离子 Y^{3+} , 则络阴离子外的磁性离子数量将大于络阴离子内的磁性离子数量, 晶体的磁性将得到增强; 如果再用 Al^{3+} 去替代络阴离子内的 Fe^{3+} , 那么, 该材料的磁性就会得到进一步增强。这些都可以通过晶体化学式预测。

另一个利用晶体化学式和类质同象知识设计和裁制材料性能的例子是锂锰尖晶石。现发现锂锰尖晶石电容量与循环性能之间存在反比关系。作为电池材料，要求循环次数越多越好，电容量低一点可以接受，而提高循环性能与晶体结构稳定性有关。根据对尖晶石族晶相的理解，可以类质同象的方式掺入其他元素来稳定晶体结构达到提高循环性能的目的。由于掺入的组分对电容量有影响，若要保持材料容量不降或尽量少降，这就需要设计，例如，对锂锰尖晶石掺杂改性的比较设计结果如表 5.6 所示。

表 5.6 锂锰尖晶石的掺杂改性设计

设计晶体化学式	分析式	容量	晶体特点
$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_4$	不变	Li 过量
$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\text{Li}_{1-x}(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_4$	变小	Li 不足
$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1-3x}^{3+}\text{Mn}_{1+2x}^{4+})\text{O}_4$	变小	Li 过量, Mn 不足
$\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$	$\text{Li}(\text{Mn}_{1+2\delta}^{3+}\text{Mn}_{1-2\delta}^{4+})\text{O}_{4-\delta}$	不变	O 不足
$\text{LiMn}_2\text{O}_{4+\delta}$	$\text{Li}(\text{Mn}_{1-2\delta}^{3+}\text{Mn}_{1+2\delta}^{4+})\text{O}_{4+\delta}$	变小	O 过量
$\text{LiMn}_2(\text{O}_{4-\delta}\text{F}_\delta)$	$\text{Li}(\text{Mn}_{1+2\delta}^{3+}\text{Mn}_{1-2\delta}^{4+})(\text{O}_{4-\delta}\text{F}_\delta)$	不变	$\text{F} \rightarrow \text{O}$
$\text{Li}(\text{A}_x^{2+}\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$	$\text{Li}(\text{A}_x^{2+}\text{Mn}_{1-2x}^{3+}\text{Mn}_{1+x}^{4+})\text{O}_4$	变小	A^{2+} : 二价离子
$\text{Li}(\text{A}_x^{3+}\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$	$\text{Li}(\text{A}_x^{3+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_4$	变小	A^{3+} : 三价离子
$\text{Li}(\text{A}_x^{4+}\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$	$\text{Li}(\text{A}_x^{4+}\text{Mn}_x^{3+}\text{Mn}_{1-x}^{4+})\text{O}_4$	不变	A^{4+} : 四价离子
$\text{Li}(\text{A}_x^{3+}\text{Mn}_{2-x})\text{O}_{4-\delta}$	$\text{Li}(\text{A}_x^{3+}\text{Mn}_{1-x+\delta}^{3+}\text{Mn}_{1-2\delta}^{4+})\text{O}_{4-\delta}$	变小	
$\text{Li}(\text{A}_x^{2+}\text{Mn}_{2-x})(\text{O}_{4-\delta}\text{F}_\delta)$	$\text{Li}(\text{A}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x+\delta}^{3+}\text{Mn}_{1-2\delta}^{4+})(\text{O}_{4-\delta}\text{F}_\delta)$	变小	

以上设计方法同样可以用来裁制钕铁石榴石的磁性，优化生产过程和产品质量。

5.4.3 晶体化学式的计算

计算晶体化学式的方法有很多种。这里只介绍两种基本的，也是常用的方法：阴离子法和阳离子法；计算条件是晶体的晶体化学式或晶体化学通式已知。

(1) 阴离子法

方法的前提是设晶体结构中阴离子亚格子完整，计算结果可以表征晶体结构中阳离子亚格子是否完整。

例 1 锂锰氧尖晶石的晶体化学式计算。尖晶石晶体化学通式为 AB_2O_4 ，其中氧离子数 = 4，分子的总负电价 = -8。具体计算步骤如下（见表 5.7）。

表 5.7 阴离子法计算锂锰氧尖晶石的晶体化学式

组分	含量/%(质量分数)	相对原子质量	原子数	离子系数	电价
Li	3.84	6.940	0.5533	1.0004	+1.0004
Mn	60.77	54.938	1.1062	2.0000	+7.0000
O	35.40	16.000	2.2125	4.0002	-8.0004
合计	100.01				0.0000
$A = 2.2125/4 = 0.5531$					
LiMn_2O_4					

- ① 将各组分的元素符号依次列于表 5.7 的第一列；
- ② 将化学分析出的各组分的质量分数列于第二列；
- ③ 将相应各组分的相对原子质量列于第三列；
- ④ 将各组分的质量分数除以它们的相对原子质量，得各组分的原子数（见第四列）；
- ⑤ 将氧原子数（2.2125）除以氧离子数（4）得数 A（0.5531）；

- ⑥ 将第四列中各组分的原子数除以 A ，得各组分的离子系数，并列于第五列；
- ⑦ 将第五列中各组分的离子系数乘该离子的电价，并列于第六列。合格计算结果的阴、阳离子电价之和应 $\leq 0.00n$ ；因为原始数据的有效位数在小数点后第二位，所以计算数值的误差值在小数点后第三位时，计算结果判为合格。
- ⑧ 按照晶体结构特点和类质同象规律，合理地将各组分离子安排在合适的结构位置上；其离子系数有效数值取小数点后两位即可； LiMn_2O_4 。

例 2 红色镁铝榴石的晶体化学式计算。石榴子石晶体化学式通式： $\text{X}_3\text{Y}_2[\text{ZO}_4]_3$ ，式中的氧离子数=12，总负电价=-24。计算步骤如下（见表 5.8）。

表 5.8 阴离子法计算镁铝榴石的晶体化学式

组 分	含量 /%(质量分数)	相对分子质量	分子数	阳离子数	氧离子数	阳离子系数	氧离子系数	阳离子电价
SiO_2	42.62	60.08	0.7094	0.7094	1.4188	3.000	6.0001	12.000
TiO_2	0.19	79.90	0.0024	0.0024	0.0048	0.010	0.0201	0.040
Al_2O_3	21.11	101.96	0.2070	0.4141	0.6211	1.751	2.6268	5.254
Cr_2O_3	3.21	151.99	0.0211	0.0422	0.0634	0.179	0.2679	0.536
Fe_2O_3	1.07	159.68	0.0067	0.0134	0.0201	0.057	0.0850	0.170
FeO	5.99	71.85	0.0834	0.0834	0.0834	0.353	0.3526	0.705
MgO	21.88	40.30	0.5429	0.5429	0.5429	2.296	2.2961	4.592
CaO	4.66	56.08	0.0831	0.0831	0.0831	0.351	0.3514	0.703
K_2O	0.03							
Na_2O	0.03							
烧失量	0.11							
合计	100.90				2.8375	7.997	12.0000	24.000
再合计	100.73				$A = 2.8375/12 = 0.2365$ $(\text{Mg}_{2.36}, \text{Fe}_{0.353}, \text{Ca}_{0.35})_3 (\text{Al}_{1.75}, \text{Cr}_{0.18}, \text{Fe}_{0.06}, \text{Ti}_{0.01})_{1.99} [\text{SiO}_4]_3$			

① 将合格的分析结果列在表 5.8 的第一、二列。然后，清除明显不可能属于该矿物的机械混入组分，如组分 K_2O 、 Na_2O 和烧失量。重新合计组分，将结果列于“再合计”一格中；如果合计结果差别较大，如 95%（质量分数），可将全部组分归一后再开始计算。

② 将各组分的相对分子质量列成第三列；然后计算各组分的分子数；将计算出的各组分分子数列成第四列，各组分中的阳离子数列成第五列；

③ 将各组分中的氧离子数列成第六列，并加和后除以晶体化学式的氧离子数 12 得数 A ， $A = 2.8375 \div 12 = 0.2365$ ；

④ 将第五列的所有阳离子数除以数 A 得阳离子系数，将计算结果列成第七列；

⑤ 将第六列的氧离子数除以数 A 得氧离子系数，将计算结果列成第八列；然后加和，应等于 12，与晶体化学式中氧离子数一致，所以总电价=-24；

⑥ 将第七列的阳离子系数乘以各阳离子的电价数得阳离子的电价，列成第九列；加和阳离子的电价得总的正电价=+24；

⑦ 计算的正、负电价之差=0，故计算合格。然后，可以根据通式和类质同象知识书写晶体化学式：见表 5.8 的最后一行。

(2) 阳离子法

方法的前提：设晶体结构中阳离子亚格子完整，计算结果可以表征晶体结构中的阴离子亚格子是否完整。

例3 铁氧体钇铁榴石的晶体化学式计算。具石榴石结构，晶体化学通式为 $X_3Y_2[ZO_4]_3$ ，式中X位的配位数=8，Y位的配位数=6，而Z位的配位数=4，Al在该晶体中占据四次配位的结构位置。石榴子石晶体化学式中的氧离子数=12，总负电价=-24。

钇铁榴石晶体化学式计算步骤，计算结果和晶体化学式都列于表5.9中。计算步骤与阴离子法基本一致，只是数A的得来有些区别。具体计算步骤请读者自习体会。钇铁榴石晶体化学式的正确与否，需要与材料的一些性质互相印证，如钇铁榴石的磁感应强度。

表 5.9 阳离子法计算钇铁榴石的晶体化学式

组 分	含量 /%(质量分数)	相对分子质量	分子数	阳离子数	阴离子数	阳离子系数	阴离子系数	阳离子电价
Y ₂ O ₃	28.52	225.82	0.1263	0.2526	0.3789	1.9999	2.9999	6.00
Gd ₂ O ₃	22.88	362.40	0.0631	0.1263	0.1894	0.9997	1.4996	3.00
Al ₂ O ₃	3.22	101.96	0.0316	0.0632	0.0947	0.5001	0.7501	1.50
Fe ₂ O ₃	45.38	159.68	0.2842	0.5684	0.8526	4.5003	6.7504	13.50
烧失量	0.91							
合计	100.91			1.0104	1.5156	8.0000	12.0000	24.00
再合计	100.00			A=1.0104/8=0.1263				
				(Y _{2.00} ,Gd _{1.00}) ₃ Fe _{2.00} [(Fe _{2.50} Al _{0.50})O ₄] ₃				

第 6 章 实际晶体结构

在理想的晶体结构中，不同等效点系被不同离子完全占满，而等效点系的概念奠定了晶体化学组分之间的定比或倍比关系（计量化学特征）。然而，实际晶体结构中的等效点系常常并没有被同一种离子完全占满，传统的点缺陷观点认为晶体中存在各种各样的结构缺陷。理论研究表明，绝对零度以上的晶体中都存在点缺陷，这就是说晶体中绝对存在缺陷，只是缺陷的种类和数量相对不同。

晶体结构存在缺陷并不一定是坏事，因为一些功能材料的特殊性质正是由结构缺陷引起的。因此，晶体结构的缺陷及其在结构中的行为等问题一直是人们关注的热点。传统点缺陷观点认为必须在电价平衡的条件下讨论实际晶体中点缺陷的行为。点缺陷的特点归纳起来有三点：①点缺陷可分立存在，也可通过相互作用组合起来；②点缺陷可以运动；③点缺陷以及其组合的分布可以是无序的，也可以是有序的。

随着科学技术的发展，人们关于晶体中的缺陷不断有新的认识产生。本章将在传统点缺陷观点的基础上，介绍一些较新的现象，力图体现出晶体结构缺陷和缺陷结构研究方面的研究思路。需要说明的是，本章介绍的内容只是该领域研究成果中极少的一点。

6.1 结 构 缺 陷

6.1.1 点缺陷的基本类型

传统上将晶体中的缺陷大致分成四类：点缺陷、线缺陷、面缺陷和缺陷团，其中点缺陷是基本形式，其他缺陷可看成是由点缺陷构成的。下面以晶相 $M^{2+}X^{2-}$ 为例介绍若干基本点缺陷及其符号（Kröger-Vink 符号）。

① 电子和正电子（空穴） e' 是电子， $h\cdot$ 是正电子，上标'和 $\cdot$ 分别表示 1 个负电价和 1 个正电价。

② 空位 晶体结构中原本应该被质点占据的晶格位空置而形成的一个空位。空位有阳离子空位 V_M'' 和阴离子空位 $V_X\cdot$ 。 V 表示空位，下标是产生空位的离子；符号 V_M'' 表示 M^{2+} 空位是负二价的，理由是：失去了一个二价阳离子，晶体中就多出两个负电价。同理， $V_X\cdot$ 表示 X^{2-} 空位为正二价。

③ 晶隙离子 指进入晶格中本就空置的等效点系中的离子。符号 $M_i^{\cdot\cdot}$ 中的下标 i 表示晶隙离子， M 是成为晶隙离子的那个元素的符号，如 Na_i ；符号中的“ $\cdot\cdot$ ”表示 2 个正电子。晶隙离子可以是构成晶体的离子，也可以是其他离子，分别叫做晶隙阳离子 $M_i^{\cdot\cdot}$ 和晶隙阴离子 X_i'' 。当一个 M^{2+} 进入晶隙时，它带入 2 个正电子（ $\cdot\cdot$ ），而 X^{2-} 带入 2 个电子（ $''$ ）。

④ 类质同象（固溶体）离子 符号 N_M 中 M 是某晶格位中的离子， N 是类质同象取代 M 的离子。如果 $N^{2+} \rightarrow M^{2+}$ ，代换不引起电价变化；如果 $N^{+} \rightarrow M^{2+}$ ，记作 N'_M ，因为晶体中少了一个正电子，故多了一个负电子；当有 $N^{3+} \rightarrow M^{2+}$ 时，记作 $N^{\bullet}_M$ ，晶体中多了一个正电子。

⑤ 正常晶格位置上的质点 M_M 和 X_X 。

⑥ 组合缺陷 两种和两种以上不同点缺陷成对形成的缺陷。例如 Schottky 缺陷 ($V_M V_X$) 和 Frenkel 缺陷 ($V_M M_i$)。Frenkel 缺陷的特征是结构中的质点脱离其晶格位进入到晶体中空置的等效点系中形成晶隙离子，同时在原晶格位留下空位；Schottky 缺陷的特征是阴、阳离子同时脱离其晶格位置，运动到晶体表面并逸出晶体，使原晶格位保持空位状态。无论是 Frenkel 缺陷还是 Schottky 缺陷，虽然都是由两种不同的点缺陷构成，但构成它们的点缺陷却不必在一起，在晶体中即可（保持静电平衡）。

研究表明，在 0K 以上的任何温度下，纯物质晶体中都存在点缺陷。当点缺陷的浓度 $< 1\%$ （原子分数）时，点缺陷彼此分立存在；当缺陷浓度增加时，点缺陷将发生相互作用，形成复杂的缺陷团。晶体中这类呈热力学平衡态且不能被任何热处理或退火过程所消除的缺陷叫本征缺陷，例如 Frenkel 缺陷和 Schottky 缺陷。晶体中倾向存在哪种缺陷取决于缺陷的形成能 H ，形成能小的缺陷将是晶体中的主导缺陷。因此，传统的缺陷观点认为晶体中缺陷的数量与晶体所处的温度有关。

6.1.2 点缺陷的运动和相互作用

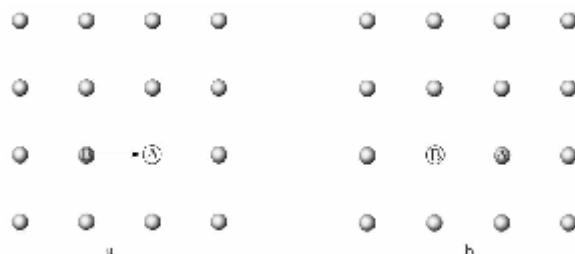
晶体结构中的质点始终在其晶格位上振动着。当晶体结构中产生了一个空位，周围的质点或者向该空位运动，或者远离空位，这一过程叫做“弛豫”。点缺陷可以在晶体结构中运动、反应、结合和湮灭，所有这些过程的目的或结果旨在降低晶体的内能，以形成一个稳定于特定环境的结构。

缺陷在晶体结构中的运动有多种跃迁机理来描述，其中空位跃迁机理用得最多。空位跃迁机理设晶格中存在一空位 A （见图 6.1a），当质点 B 跃迁到空位 A 后，质点 B 留下了一个空位（见图 4.12b），故看成是空位 A 跃迁到了空位 B 。图 6.1 是个示意图，实际晶体中缺陷的迁移是非常复杂的。例如，晶体结构中的数套等效点系被几种构成离子占据，还有一些套等效点系则完全空着；当某等效点系中的一个离子发生跃迁时，是向本套等效点系中的空位跃迁，或向其他被占等效点系中的空位跃迁，还是进入到空置的等效点系中去呢？进入到哪套空置的等效点系中呢？离子跃迁需要克服的势垒 H_i 越大，成功跃迁的可能性越小。所以，真要知道一个离子的跃迁途径，就须先查明周围不同等效点系对它的势垒各是多少，然后才能确定其可能的跃迁途径。由于晶体结构的复杂性，虽然人们目前还不能准确把握晶体

图 6.1 空位跃迁机制示意图

中缺陷的真实迁移路径，但已经在实验上用衍射技术和高分辨电子显微镜的观察结果，辅以计算机模拟技术来理解缺陷的可能迁移过程。

从能量学的角度，由于每套等效点系的配位环境有所不同，如配位数、对称性和空隙的大小等，迁入某空位的离子将与配位离子发生相互作用。相互作用的结果不外有二：①释放大量能量，离子被固定在那里；②释放的能量不足以固定离子，离子“伺机”继续跃迁。从这一点看，无序分立存在的点缺陷将提高晶体的内能（晶格能）；传统的缺陷观点认为它们



既不能改变晶体结构的形式，也不会降低晶体结构的对称。但是当点缺陷相互作用，并结合成内部排列有序的缺陷簇团时，含缺陷晶体的内能不但不会提高，反而会降低。例如，模拟研究给出刚玉中每个铝离子 Frenkel 缺陷 ($\text{Al}_i\text{V}_{\text{Al}}$) 的形成能（形成的能垒）是 7.09eV，刚玉中每个 Ti_{Al} 的形成能是 7.98eV，而反应形成的缺陷簇团 ($\text{Ti}_{\text{Al}}\text{O}_i$) 的形成能是 5.9eV 和稍大一点的缺陷簇团 ($3\text{Ti}_{\text{Al}}\text{V}_{\text{O}}$) 的形成能是 1.79eV。而缺陷簇团 ($\text{Ti}_{\text{Al}}\text{O}_i$) 和 ($3\text{Ti}_{\text{Al}}\text{V}_{\text{O}}$) 的结合能（形成时释放的能）分别是 3.05eV 和 5.23eV，这表明簇团 ($3\text{Ti}_{\text{Al}}\text{V}_{\text{O}}$) 形成时释放的能量比簇团 ($\text{Ti}_{\text{Al}}\text{O}_i$) 多，即 ($3\text{Ti}_{\text{Al}}\text{V}_{\text{O}}$) 作为一个整体比 ($\text{Ti}_{\text{Al}}\text{O}_i$) 更稳定。特别需要指出的是，簇团有自己的构型，三个 Ti_{Al} 和一个 V_{O} 都是缺陷簇团的构成元素；除非簇团被破坏，每个元素都不再迁移。

6.1.3 缺陷簇团

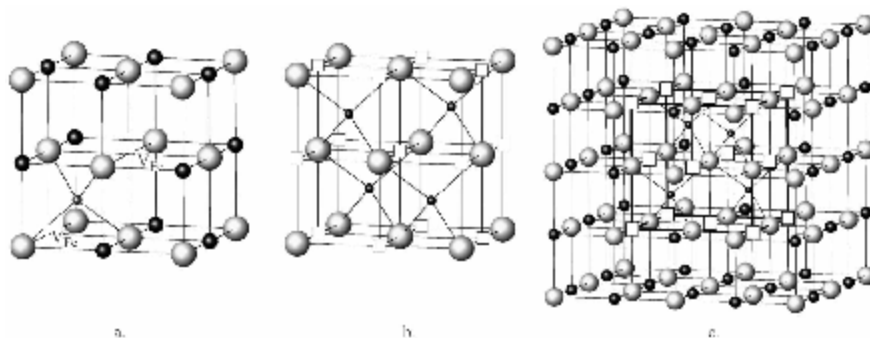
晶体多种多样，其中的缺陷自然也丰富多彩，但也有个基本规则，即①如果是点缺陷，则形成能小的缺陷为晶体中的主导缺陷；②如果是缺陷簇团，则能最大限度地降低晶格能的簇团为晶体中的主导缺陷簇团。研究发现，相同结构型的不同种晶体中的缺陷簇团可以相同，也可以不同，而不同结构型的不同种晶体中的缺陷簇团一般不同。下面介绍一些关于缺陷簇团的知识。

(1) 氯化钠结构晶体

方铁矿 Fe_{1-x}O 是一非计量化学晶体，在自然界找不到具有分子式是 FeO 的方铁矿。通常认为方铁矿结构中的 O^{2-} 亚格子是完整的，而 Fe 亚格子中的 Fe 不足，存在一些 V_{Fe}'' 。为平衡电价，结构中必然出现一些 Fe^{3+} ，它们不在八面体位置，而是在 V_{Fe}'' 周围的四面体位置中（提示：氯化钠结构中所有四面体位置都是空的）。根据所处温度的不同，晶体中将出现各种缺陷簇团，其中基本的缺陷簇团形式示于图 6.2。图 6.2a 是 Fe_{1-x}O 中的一种基本缺陷簇聚体（叫 Roth 簇聚体），其体积相当于方铁矿晶胞体积的 1/8，由 2 个 V_{Fe}'' 、2 个八面体位 Fe^{2+} （大黑球）、4 个 O^{2-} （白球）和 1 个 Fe_i^{3+} （小黑球）构成。Roth 簇聚体的存在使晶格具有了磁铁矿（反尖晶石结构）的特点。

图 6.2 方铁矿中两种主要缺陷簇团

高温时，Roth 簇聚体无序地分布在方铁矿结构中。温度降低时，Roth 簇聚体与其他 V_{Fe}'' 相互作用聚合成更大的缺陷簇团，即 Kock-Cohen 簇团（如图 6.2b），它由 4 个 Fe_i^{3+} 、13 个 V_{Fe}'' 和 14 个 O^{2-} 构成，图中的“□”是 V_{Fe}'' 。仔细观察图 6.2b 容易发现这是一个闪锌矿型晶胞，不同的是由 4Fe 和 4 O^{2-} 构成；因此，该簇团的基元可看成由 1 个 Fe_i^{3+} 、4 个 V_{Fe}'' 和 4 个 O^{2-} 构成。由于 Kock-Cohen 簇团中存在大量的 V_{Fe}'' ，为平衡电价，簇团外围的 Fe_{Fe} 都荷载一个不定域的 $h^\cdot$ 。所以，一个完整 Kock-Cohen 缺陷簇团的范围还要向外扩大



一圈，如图 6.2c 所示。如果用 $4V_{Fe}''/Fe_i^{3+}$ 来考察缺陷簇团聚积 V_{Fe} 的能力，那么 Kock-Cohen 簇团基元 ($Fe_i^{3+} \cdot 4V_{Fe}''$) 的聚积量是 $4/1=4$ 。一个 Kock-Cohen 缺陷簇团可分解成 8 个小立方块，每个立方块含 4 个 V_{Fe} 。设所有这些点缺陷无序且分离地分布，即晶体结构中有 32 个 V_{Fe}'' 和 4 个 Fe_i ，则 Fe_i 对 V_{Fe}'' 的聚积量是 $32/4=8$ ；可是，一个 Kock-Cohen 缺陷簇团的聚积量是 $13/4=3.25$ 。可见，随着有序缺陷簇团体积的增大，晶体中缺陷的绝对量明显减少，其结果必然增加晶体的稳定性。如果再将缺陷定域化释放的能量计算在内，晶体的内能还会进一步降低。以上计算只是从另一个角度定性地说内部有序排列的缺陷簇团在降低晶格能过程中的作用。

具氯化钠结构的 TiO 中的缺陷特点与方铁矿的明显不同。TiO 在高温所含的点缺陷浓度高达 30%（原子分数）以上，晶体化学式为 Ti_xO ， $0.8 < x < 1.25$ 。随着温度下降，点缺陷通过相互作用而逐步有序化和定域化。图 6.3 中黑色小球是 Ti，白色大球是 O，白色小球是 V_{Ti} ； a_0 是 TiO 原晶胞的晶格常数， a'_0 是一种 Ti_xO 超结构晶胞的晶格常数。图 6.3 显示，点缺陷 V_{Ti} 在功能上已从缺陷转化成为超结构的一个组成元素，此时的晶体中已经没有了点缺陷了。

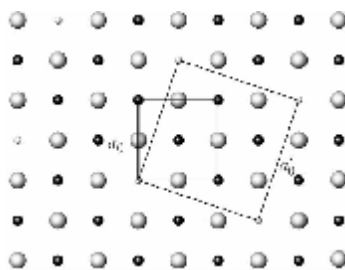


图 6.3 Ti_xO 二维结构与超结构示意图

(2) 萤石型结构晶体

非计量化学萤石型结构晶体的分子式常写成 MO_{2+x} 或 MO_{2-x} ，如晶质铀矿的分子式是 UO_{2+x} 。早期的点缺陷理论认为晶质铀矿中的缺陷，主要是 O_i ；后来的研究发现结构中 O_i 的数量比化学式中的多，同时还存在相当大量的 V_O 。这些点缺陷通过相互作用形成各种内部有序排列的缺陷簇团，其中之一如图 6.4 所示。图中白球和黑球分别是 O_O 和 Ce_{Ce} ，灰色球 O_i^1 是过剩的晶隙氧离子，分别沿 $[1\bar{1}0]$ 和 $[\bar{1}10]$ 方向分布；“□”是

V_O ，原 V_O 上的两个氧离子分别沿 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 和 $[11\bar{1}]$ 方向移动成为晶隙氧离子 O_i^2 。这个有序的缺陷簇团叫做 Willis $2:2:2$ 簇团，它由 2 个 V_O 、2 个过剩 O_i^1 和 2 个从晶格位脱离出来的 O_i^2 构成。除了 $2:2:2$ 簇团外， UO_{2+x} 中常见的缺陷簇团还有 $2:1:2$ 簇团和 $3:2:3$ 簇团。

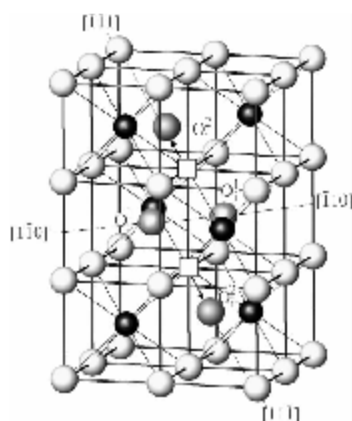


图 6.4 UO_{2+x} 的 $2:2:2$ 缺陷簇团示意图

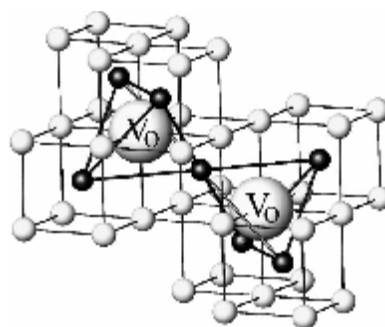


图 6.5 CeO_{2-x} 的缺陷簇团示意图

CeO_2 和 PrO_2 是具有非计量化学萤石分子式 MO_{2-x} 的晶体。图 6.5 是这类晶体中的一种常见缺陷簇团，图中大白球表示 V_O ，小白球是 O_O ，黑球是 Ce_{Ce} 。该缺陷簇团在形式上呈哑铃形状，特点是由 2 个 V_O 将 7 个 $[CeO_8]$ 立方配位体有序地结合起来，记做 $MO_6V_2(MO_7)_6$ ，叫做 Bevan 簇团。

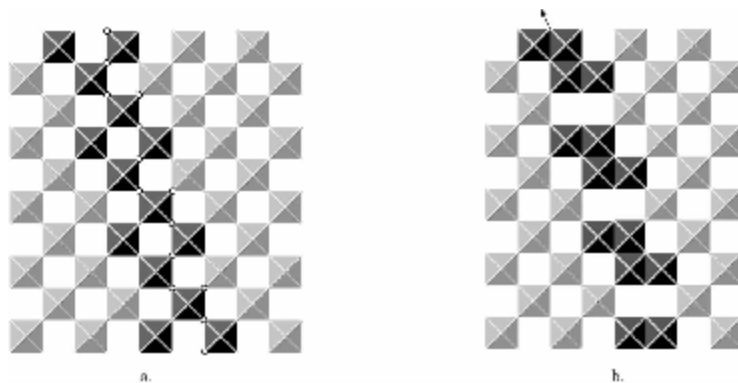
以上例子显示，虽然点缺陷依然存在，但晶体有能力将分离的它们有序地聚集起来，并通过相互作用释放能量使它们定域化。尽管与原晶体结构的有序特点还有差别，但若它们进一步在三维方向有序分布，这些簇团就不再是缺陷而成为晶体结构（超结构）的一部分了。同时，晶体在成分上从计量化学性转变成非计量化学性。

(3) 类钙钛矿型结构晶体

所谓类钙钛矿型结构泛指那些氧配位八面体共角顶相连的架状型氧化物晶体结构，当配位八面体之间的大空隙被占据时就可以形成立方钙钛矿和钨青铜之类的结构。类钙钛矿型结构的特点是能将点缺陷湮灭掉， WO_3 和 ReO_3 属于这类物质。图 6.6 示出 ReO_3 结构湮灭结

图 6.6 ReO_3 二维结晶学共享面的形成示意图

构中点缺陷 V_O 的过程；图 6.6a 中的小圆圈是 V_O ，黑色八面体 $[ReO_6]$ 表示是与 V_O 湮灭有关的 $[ReO_6]$ 八面体。图 6.6a 中折线状分布的 V_O 将该二维结构一分为二，（如果在三维的情况下， V_O 则呈面状分布）。为了消灭这些 V_O ， V_O 周围的一部分 $[ReO_6]$ 八面体按一定的结晶学方位共棱相连，形成一线形（二维）有序结构（在三维是为面形的有序结构）。图 6.6b 中箭头表示的方向是 $\{102\}$ ，这样的面状结构叫做结晶学共享面（CS 面），其结构单元由 4 个共棱相连的八面体构成。在这类结构中，结晶学共享面有好多种。结晶学共享面的形成将晶体中点缺陷的浓度降到 $10^{-2}\%$ （原子分数）以下，同时也使晶体中阴离子的数量减少，晶体在化学成分上明显显示出非计量化学特征。



6.2 实际晶体结构

上一节介绍了晶体中的点缺陷和一些搞得比较清楚的、大小不等、内部有序的缺陷簇团。当这些点缺陷或缺陷簇团在晶体结构中无序分布时，虽然含量不高，由于它们在局部扰乱了晶体结构的周期排列规律，故晶体结构是有缺陷的。可是当这些点缺陷，尤其是缺陷簇团在晶体结构中有序分布时，它们与原晶体结构一起形成新的周期排列规律，构成所谓的超结构。以上是点缺陷和缺陷簇团与原晶体结构的两个极端情况，由于缺陷簇团本身的可变性，使晶体在这两个极端之间产生多种中间结构。这些中间结构有时可以被看作超结构，也可能不行，需根据实际情况而定；无论中间结构有序与否，新的结构与原结构绝对存在区别。

在尚未发现点缺陷功能转换的事实之前，人们用非计量化学性概念来认知晶体结构中存在不定量无序分布的点缺陷。一些看似计量化学的晶体同样含有大量缺陷，例如计量化学晶体 TiO 中的 $\text{Ti}:\text{O}$ 应该是 $1:1$ ，可是晶体 $\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{0.8}$ 的 $\text{Ti}:\text{O}$ 也是 $1:1$ ；从化学成分看，它是个计量化学的晶体，可从结构的完整性看，它含有大量的 Schottky 缺陷。显然，仅根据晶体的计量或非计量化学性来判断晶体结构是否完整的观点现在看来是不一定对了。当一个由点缺陷参与构成的超结构形成后，它的组分虽然偏离了原来的计量化学性，可这个结构却是完全有序的，它的化学成分也是计量化学性的，只是与原晶体的计量化学性有差别而已。例如，图 6.3 中长度为 a_0 的平面晶胞是 TiO 的计量化学晶胞，而标有 a'_0 的晶胞则是其超结构的晶胞，按原晶胞的规律具有分子式 $\text{Ti}_{0.8}\text{O}$ ，即该晶体是一个具有结构缺陷的晶体。如果按超结构的规律，得分子式 $\text{Ti}_4\text{O}_5 (= \text{Ti}_{0.8}\text{O})$ ，这不就是一个计量化学的分子式吗？这里面显然缺失一个必要的说明，当一个“非计量化学”分子式可以被改写成另一种较复杂的计量化学分子式时，我们就应该想到该晶体中可能已不含传统意义的点缺陷了。

晶体将点缺陷转换成其结构的构成元素的能力与它所在的热力学环境有关。在晶体形成超结构的过程中，缺陷簇团的形成非常关键。在一定的热力学条件下，这些缺陷簇团可以是无序分布，也可以是局部有序分布，还可以长程有序分布。在缺陷簇团乃至超结构的形成过程中，晶体结构对点缺陷的处理不外乎两种方式：一是吸收点缺陷成为缺陷簇团的组成元素，二是湮灭点缺陷形成缺陷簇团。目前，缺陷簇团（和超结构）的形成机理有三种：①吸收点缺陷，但不引起晶体结构再造；②吸收点缺陷，引起晶体结构再造；③去除点缺陷，同

时引起晶体结构再造。本节将主要介绍这三种基本过程。

6.2.1 利用点缺陷，不引起晶体结构再造的缺陷簇团

氯化钠结构的 TiO 是具有这种缺陷簇团成因机制的晶体之一。它的特点是在它的阳离子和阴离子亚格子中都出现离子空位，甚至当它的组分呈计量化学特征时，其结构中两种离子空位的浓度可达 30%（原子分数）。当它的组成特征显示了非计量化学性，其化学式可写成 TiO_x ， $0.8 < x < 1.25$ 。在这看似连续的成分系列的两端存在两个不同的超结构，其中之一是图 6.3 中的超结构 $\text{TiO}_{1.25}$ （= $\text{Ti}_{0.8}\text{O}$ ），另一个的分子式是 TiO （= $\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{0.8}$ ）。图 6.3 中 $\text{Ti}_{0.8}\text{O}$ 的超结构显示，阴、阳离子的配位数和配位多面体的连接形式没有改变， V_{Ti} 所在位置就是原钛离子的位置，即氯化钠结构形式没有变化，只是这些分布十分有序的 V_{Ti} 与晶格上的其他离子一起形成了一个超结构。 V_{Ti} 在结构中不仅数量一定，而且结晶学位置也一定，相当于空间群中一套空位的等效点系。因此，它不再是点缺陷，而是结构的一部分。

在 TiO_x 的两端元超结构之间，随着 x 的变化形成一系列具有不同超结构的中间产物。氯化钠结构的共性使它们之间存在若干共用的面网，在面网的一边是一种超结构，那边是另一种超结构。图 6.7 中 (120) 是超结构 TiO 和 $\text{TiO}_{1.25}$ 的共用面网；(120) 面上部是 $\text{TiO}(\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{0.8})$ 超结构，细黑线所限是其平面晶胞；(120) 面下部是 $\text{Ti}_{0.8}\text{O}$ 超结构；图中部的方框是正常氯化钠结构 TiO 的平面晶胞。

萤石型结构氧化物 MO_2 中缺陷簇团的形成方式与氯化钠型结构氧化物一样，它们的化学式可写成 MO_{2+x} 或 MO_{2-x} 。在以晶质铀矿 UO_{2+x} 为代表的物质中，常见的缺陷簇团是 Willis 2:1:2 型、2:2:2 型和 3:2:3 型。随着温度和氧分压的变化，这些缺陷簇团继续相互作用并形成分子式为 U_4O_9 的超结构，这是一个新相。有文献就认为晶质铀矿 $\text{U}_2^{4+}\text{U}^{6+}\text{O}_7$ 的空间群是 $Pa3$ ，而不是萤石的 $Fm3m$ 。这些研究成果都表达了一个意思：在晶质铀矿 UO_{2+x} 中，不存在传统意义上的点缺陷，在不改变原结构型的前提下，多了一套未被占据的亚晶格而已。

在 MO_{2-x} 为代表的物质中常见的缺陷簇团是 Bevan 簇团。这个形式上由 7 个 $[\text{MO}_8]$ 构成的簇团可以看成是一个晶格分子，在适当部位“插入”

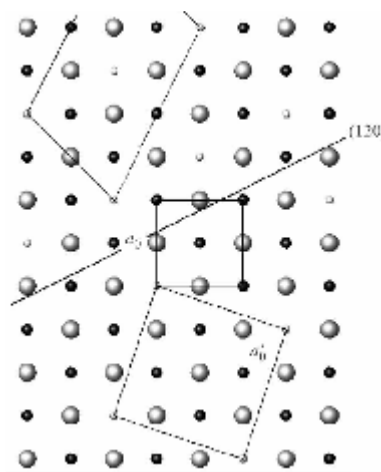


图 6.7 TiO 两个二维超结构的示意图

萤石结构。它们在结构中的分布可以是无序的，也可以是有序的。在 PrO_{2-x} 中，当 Bevan 簇团沿 $[111]$ 方向连接成链时，一个具有计量化学分子式 $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$ 的同源中间相就此产生。表 6.1 列出 Pr-O 体系的同源中间相及其非计量化学性。

表 6.1 Pr-O 体系中的同源中间相

$\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$ 的计量化学式	n	PrO_x 中的 x	均质范围	稳定温度/℃
Pr_2O_2	2	1.500	1.500~1.503	1000
Pr_7O_{12}	7	1.714	1.713~1.719	700
Pr_9O_{16}	9	1.778	1.776~1.778	500

Pr_5O_8	5	1.800	1.779~1.801	450
$\text{Pr}_{11}\text{O}_{20}$	11	1.818	1.817~1.820	430
Pr_6O_{10}	6	1.833	1.831~1.836	400
PrO_2		2.000	1.999~2.000	400
PrO_2		2.000	1.750~2.000	1000

从结晶学观点看来，以上超结构现象是结构调整空间群的结果。原结构中点缺陷（如 $\text{Ti}_{0.8}\text{O}$ 中的 V_{Ti} 和 PrO_{2-x} 中的 V_{O} ）的有序化将本应该被充满的某套等效点系一分为二：一部分是原质点，另一部分是空位；二者都有自己确定的结构坐标和质点数。这显然不符合等效点系的定义，它们应该分属两套等效点系。体系中各要素相互作用的结果是超结构所属的空间群与原空间群不同。在 UO_{2+x} 中，进到原来空置等效点系中的 O_i 和 V_{O} 分别构成的两套等效点系必然会改变原结构空间群的对称性，使超结构进入到另一个空间群的范畴。有序-无序的知识告诉我们，超结构的空间群的对称程度一定低于原结构的空间群。由于空间群发生了变化，可以知道这种所谓“不引起结构重建”的说法只是指晶体构成离子的配位数，配位多面体和配位多面体的连接方式没变，其实整个结构在数学上已经做了全面调整。不同空间群中等效点系的对称一般不同，这意味着离子所位的晶体场可能不同，那么，离子对晶体稳定性的贡献也将不同。

6.2.2 利用点缺陷，引起晶体结构再造的缺陷簇团

表现这种缺陷簇团成因机制的晶体之一是方铁矿 Fe_{1-x}O ，其特点是氯化钠结构的阳离子亚格子出现空位。从前面的讨论知道，方铁矿中的常见缺陷簇团是 Koch-Cohen 簇团；在形式上，它是一个由氯化钠型面网包围的闪锌矿型晶胞（ $\text{Fe}_4^{3+}\cdot\text{O}_4$ ）。已知 Koch-Cohen 簇团中的 Fe^{3+} 是四次配位，且完全没有八面体配位的 Fe，而原结构的氧亚格子没有任何变化（相对而言），因此认为原氯化钠结构被改造了。

在方铁矿 Fe_{1-x}O 中， Fe^{3+} 通过位于结构中四面体位置而把 V_{Fe} 聚集起来，所形成的 Koch-Cohen 簇团具有较高的负电价。为补偿负电价，簇团最近邻外围正常结构层八面体位中的 Fe^{2+} 就会吸附足够数量的 h^+ ，使每个 Koch-Cohen 簇团被一正电子层包围着，如此便形成了一个完整的 Koch-Cohen 簇团。该种簇团在结构中或者无序分布，或者随温度降低，聚集成更大的簇团，以至最后形成超结构。目前的研究认为，方铁矿 Fe_{1-x}O 中多是完整 Koch-Cohen 簇团的单元以共棱和/或共角顶的方式相连而构成晶体结构。

6.2.3 重建结构，形成结晶学共享面以湮灭点缺陷

结晶学共享（CS）现象目前主要发现在 WO_3 、 MoO_3 、 TiO_2 等过渡金属氧化物中。当结构中因各种原因出现 V_{O} 时，为消灭 V_{O} 而形成结晶学共享面。CS 面的形成实质上减少了晶体中的氧含量，使物质表现出传统意义上的非计量化学性，但晶体中并没有点缺陷。当 WO_3 晶体失去少量氧（组分为 $\text{WO}_{2.998}$ ）时，结构中就会在 $\{102\}$ 方向形成 CS 面（见图 6.6b），但此时的 $\{102\}$ CS 面在 WO_3 结构中的分布是无序的；当组分达到 $\text{WO}_{2.94}$ ，即 $\text{W}_{18}\text{O}_{53}$ 时， $\{102\}$ CS 面的分布变得完全有序。结论是当晶体的组分满足分子式 $\text{W}_n\text{O}_{3n-1}$ 时， $\{102\}$ CS 面在结构中完全有序分布。

随着 V_{O} 的增加，当组分低于 $\text{WO}_{2.93}$ 时，CS 面将沿 $\{103\}$ 方向产生。 $\{103\}$ CS 面上的结构单元由 6 个共棱相连的八面体构成（在图 6.6b 中 $\{102\}$ CS 面的 4 个八面体下再加 2 个八面体即是）。与 $\{102\}$ CS 面不同， $\{103\}$ CS 面的分布非常有序，其组分范围是

WO_{2.92}-WO_{2.87}，计量化学式为 W₂₅O₇₃-W₁₆O₄₆。{103} CS 面的通式是 W_nO_{3n-2}。在组分范围 WO_{2.92}-WO_{2.94} 之间，{102} CS 面和 {103} CS 面两相平衡共存。

W_nO_{3n-1} 或 W_nO_{3n-2} 是计量化学的表达式，式中的 *n* 表示 {102} CS 面或 {103} CS 面之间正常结构部分中八面体的个数。由于 CS 面的不同，形成了一系列的中间相物质，它们被称作“同类中间相”（homologous series of intermediate phases）。

金红石结构的晶体中也存在同类中间相现象，它的分子式通式是 Ti_nO_{2n-1}。表 6.2 列出 Ti_nO_{2n-1} 体系同类中间相，表中数据显示不同组分范围里的 CS 面有着不同的结晶学方向。在强烈还原的金红石（TiO_{1.750}-TiO_{1.900}）中，中间相是由有序的 (1 $\bar{2}$ 1) CS 面构成的；在组分 TiO_{1.90}-TiO_{1.937} 内，CS 面从 (1 $\bar{2}$ 1) 方向变到 (1 $\bar{3}$ 1)；在组分 TiO_{1.937}-TiO_{1.973} 内，中间相是由有序的 (1 $\bar{3}$ 2) CS 面构成。在 TiO_{1.973}-TiO_{1.999} 内，(1 $\bar{3}$ 2) CS 面无序地分布在金红石结构中；在 TiO_{1.999}-TiO_{2-x} 内，由于金红石结构中 (1 $\bar{3}$ 2) CS 面之间的距离太大，它们之间的相互作用不可能发生，(1 $\bar{3}$ 2) CS 面只能分离地、无序地分布在金红石结构中。该例再次表明，由于 CS 面的存在，晶体中没有了点缺陷。

表 6.2 TiO₂ 系列中的同类中间相

计量化学组分	Ti _n O _{2n-1} 中的 <i>n</i>	无序类型
TiO _{1.750} -TiO _{1.900}	4< <i>n</i> <10	(1 $\bar{2}$ 1)CS 面
TiO _{1.90} -TiO _{1.937}	10< <i>n</i> <16	CS 面从(1 $\bar{2}$ 1)变到(1 $\bar{3}$ 2)
TiO _{1.937} -TiO _{1.973}	16< <i>n</i> <37	(1 $\bar{3}$ 2)CS 面
TiO _{1.973} -TiO _{1.999}	37< <i>n</i> <1000	(1 $\bar{3}$ 2)CS 面成组, 无序分布
TiO _{1.999} -TiO _{2-x}	<i>n</i> <1000	(1 $\bar{3}$ 2)CS 面无序分布
TiO _{2-x} -TiO ₂ (<i>x</i> <10 ⁻⁴)	∞	金红石中点缺陷的浓度小于 10 ⁻² % (原子分数)

在 Mo-O 体系中，随着 MoO_x 中 *x* 从 3 减小到 2，Mo_nO_{3n-1} 形成了 7 个同类中间相；结构从 MoO₃ 中八面体共角顶的连接方式通过 CS 面逐渐转变成八面体共棱、共角顶的连接方式。以上介绍的是二维的 CS 面，在 Nb-O 体系中还存在更复杂的三维同类中间相。虽然 CS 面现象没有得到满意的解释，但它揭示了一个事实，那就是这些晶体中没有传统意义上的点缺陷。它提醒我们，当发现所研究的晶体表现出规律的非计量化学性时，就需要考虑其中是否存在同类中间相。

关于缺陷簇团和同类中间相的讨论都表明晶体中的点缺陷不是被吸收做了超结构（包括局部超结构）的组成部分，就是被 CS 面湮灭，从而失去了它们作为缺陷的功能，同时，晶体中的点缺陷浓度也降得很低。以上两节主要表述了这样一个事实：晶体中没有点缺陷是相对的，而晶体中存在点缺陷是绝对的，只是个浓度问题；不能简单地用晶体的化学成分偏离计量化学的程度来判断晶体中点缺陷的含量，而应该更多地考虑到缺陷簇团以及超结构因素，然后再建立它们与晶体性质的联系。

6.2.4 晶体的非晶质化

晶体的非晶质化，或蜕晶质化（metamict）指矿物晶体被所含放射性元素的衰变辐射损伤变成玻璃态，仍保持晶体形态的现象。下面以锆石为例介绍矿物晶体的非晶质化过程和结果。

锆石（Zr[SiO₄]）中经常含有放射元素 U 和 Th，最高分别可达 7%（质量分数）和 10%（质量分数）。U 和 Th 等放射性元素在衰变过程中主要放出 α 粒子和 γ 射线。一次 α

蜕变将放射性母元素一分为二：一个 α 粒子（一个 He^{2+} ）和一个蜕变产生的子元素。 α 粒子的能量一般在 $4\sim 8\text{MeV}$ 之间。 α 蜕变发生时， α 粒子朝一个方向高速飞出，新生的原子核向反方向反弹，故称作反弹原子核。已知质量为 M 的粒子的能量 E 与动量 P 的关系为 $P^2=2ME$ ，反弹核的能量可用公式 $M_\alpha E_\alpha = M_{\text{核}} E_{\text{核}}$ 计算出来。例如 Pu^{239} 的 α 粒子有能量 5.15MeV ，则其子元素 U^{235} 的反弹能为 $E_{\text{核}} = (M_\alpha E_\alpha) / M_{\text{核}} = 5.15 \times 4 \div 235 = 0.087\text{MeV}$ 。通常，反弹核的能量为 0.1MeV 。

高能辐射粒子与矿物晶体的相互作用产生两个结果：①放射粒子不断消耗能量，最终停止下来；②晶体组分吸收能量而使晶体发生永久性或暂时性变化。碰撞过程中，高能放射粒子不但失去能量，其自身运动方向也不断变化，这些变化受能量守恒定律支配。碰撞分弹性和非弹性碰撞两种。在弹性碰撞中，粒子的动量增加。在非弹性碰撞中，粒子以离子化和激发作用为主，高能粒子的能量被物质吸收，从而增加了被撞物质的势能。

无论是放射粒子或是反弹核，当它们的动能很大时都不会以弹性碰撞的形式消耗能量，所以不会在晶体中产生大量位移。只有当它们的动能下降到一个临界值时，其碰撞性质将发生质的变化，该临界值记作 $L_c = A\text{keV}$ ，式中 A 为运动粒子的质量数。当运动粒子的动能 $E > L_c$ 时，粒子以离化和激发作用消耗能量；当 $E < L_c$ 时，运动粒子将在晶体中引起离子位移。例如一个 $E = 5.15\text{MeV}$ 的 α 粒子，在它的运动后期才会使晶格位上的离子产生位移，这一事实已为大量实验观察所证实；而对 ^{239}Pu 的蜕变子元素 ^{235}U ，其动能为 87keV ，小于它的 $L_c = 235\text{keV}$ ，故一开始它就在晶体中产生离子位移。

将晶格位上的离子移动到晶隙位所需的最小能量叫最小位移能 (E_d)。将晶格位上的一个离子沿阻力最小方向移动到邻近的晶隙位，且周围离子有时间弛豫，绝热条件下平均只需要 10eV ，而在高速撞击条件下平均需要 25eV 。事实上，不同的晶体，其 E_d 是不同的，如金刚石的 $E_d = 80\text{eV}$ ，而单晶硅的 $E_d = 13\text{eV}$ ；相同的晶体，移动方向不同，其 E_d 也不同，如石墨的 $E_d = 25\text{eV}$ 和 60eV 。

当锆石经受的放射总剂量达 $10^{19}\alpha/\text{g}$ 时，晶体完全玻璃化，密度从 $4.7\text{g}/\text{cm}^3$ 下降到 $3.96\text{g}/\text{cm}^3$ ，体积增加了 18.4% 。计算表明，每一次 α 衰变在锆石中引起 1500 个位移；更详细的计算结果是 α 粒子可产生 200 个位移，反弹核产生 1200 个位移，其他是先位移的离子可能产生少量位移。以上计算的依据是 E_d ，它是固体物质放射损伤研究的重要参数之一。

从结构损伤的角度描述锆石晶体的非晶质化过程如下： α 粒子和反弹核在撞击途中使大量离子发生位移，初次位移的离子也可使邻近晶格位上的离子产生位移，从而形成许多由空位和晶隙离子构成的、彼此分离的位移穗。由于 α 粒子和反弹核不断切割晶体结构并产生非晶质物质（即无序的空位和晶隙离子），晶体被分割成无数个小晶畴。随放射剂量的增加，位移穗互相重叠，晶畴被逐渐消灭而使晶体达到 X 射线无序状态。当晶体结构无序化完成后，各向异性的锆石晶体变成光学均质体，原晶体的各种性质将显著变化。

锆石晶体结构无序化过程可分为三个阶段。第一阶段，少量的离子位移不使晶体结构发生明显的损伤。第二阶段，锆石的 X 射线衍射峰 (112) 开始变宽，并向低角度方向移动，同时衍射峰变得不对称，向低角度方向倾斜。这时，透射电镜下可以见到非晶质体。随放射剂量的增加，非晶质体含量增加，并把晶体分割成许多 5nm 大小的晶畴。这些晶畴的方位随着晶体内应力的出现而发生偏转，彼此变得不再平行。在该阶段后期，晶体已由大量晶畴和玻璃体组成。第三阶段，整个结构失去长程有序变成无序态，晶体的 X 射线衍射线消失。

事实上，一次 α 衰变产生位移离子数的计算值总比观察值大，这说明所用模型不够完

善。除了应考虑能量在碰撞过程中以热的形式被消耗外，还应考虑环境温度的影响。在合适的温度下，晶体中空位和晶隙离子的运动会得到加强，其复合速率增加，使晶体中的缺陷数量减少，晶体的有序程度逐渐恢复，这个过程叫“退火”。退火过程非常重要，它可以将完全非晶质化的晶体结构恢复到不同的有序程度；长时间的退火，被辐射损伤的晶体结构可以被完全恢复。因此，研究放射所致变化只能在非常低的温度下进行。

矿物的非晶质化来自晶体的内部，现代技术是利用外源高能粒子使晶体非晶质化。外源高能粒子使晶体非晶质化的过程与矿物非晶质化过程基本相同，在未经退火处理的非晶质化晶体中存在着大量点缺陷。在技术上，局部非晶质化的锆石就被用作波导材料。现代技术常用的高能粒子一般是高能电子、离子、质子和中子。电子的质量太小，至少要 1MeV 的电子才能使离子产生位移，且位移数量也少；高能离子的缺点是它会污染被轰击晶体的成分。中子是相对比较好的轰击源。 γ 射线和 X 射线不能产生离子位移，它们通常是把能量传递给电子，造成电子激发态。

6.3 结构缺陷对晶体性质的影响举例

晶体可分成定价化合物和变价化合物两类。稳定于 $2300\sim 2950^\circ\text{C}$ 的立方氧化锆 (ZrO_2 ，萤石型结构) 是一定价化合物晶体。为使立方氧化锆在室温下仍保持立方对称，必须用 Ca^{2+} 或 Y^{3+} 在结构中替代 Zr^{4+} ，以阻止立方氧化锆向四方氧化锆相变。当 $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ 时将引起晶体电价失衡，所以，有两种可能的替代模型：① $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ ，则结构中 will 存在 Ca^{2+} ，分子式为 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_{2x}\text{O}_2$ 。② $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ ，结构中形成 $\text{Ca}_{\text{Zr}}^{''}$ ，同时多出 2 个 e^- ；为平衡电价，O 亚格子中需产生空位 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ ，其分子式为 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ 。设它们都是点缺陷，现要查明在一定条件下晶体结构中是哪一种模型为主导。

为辨别这两种模型，要获得以下数据：① 分别测定两模型不同 x 下两个系列立方氧化锆样品的 α_0 ，实测密度和 Zr、Ca、O 的质量分数。② 用实测的 α_0 和 Zr、Ca、O 的质量分数计算出样品的理论密度。③ 在同一张图上，做出两个模型的成分-理论密度相关直线。④ 将两系列立方氧化锆的实测密度和实测 Zr、Ca、O 的质量分数投到相关图上。⑤ 投图的结果显示，实测密度与氧空位模型的直线相当符合。因此，确定立方氧化锆中的主导缺陷状态为 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ 无序态。

立方氧化锆中 Ca_{Zr} 的含量可达 20% (摩尔分数)，这意味着结构的氧亚格子中存在 20% (摩尔分数) 的 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ 。如此巨大浓度的 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ 显著地增大了氧在该结构中的扩散系数，使立方氧化锆成为非常快的氧离子导体。由于立方氧化锆的电子导电性很小，它很早就被用做燃料电池的固体电解质，同时也是某些氧传感器的关键部件。但是，立方氧化锆器件的工作温度很高，约为 800°C 。为了降低工作温度，人们选择了同是萤石结构的 CeO_2 。事实证明，掺杂 CeO_2 有着与立方氧化锆相当的性质，但工作温度较低约 700°C 。这个例子的意义在于：当想达到某种应用目的时，可以以现材料为起点，在其同结构或衍生结构的物质中很可能找到合适的材料。

一些半导体晶体的半导性是由其中的电子缺陷造成的，而导致电子缺陷形成的关键原因是晶体能带的宽度 E_g 。半导体晶体的 E_g 比电介质晶体的小，但比金属晶体的大。其实，有一类电介质晶体也可以具有半导性。下面说明电介质晶体转变成半导体的机理。设有计量化学的纯物质 MO (绝缘体)，M 为变价元素。当 MO 中产生非计量化学特征时，有两种可能

的状态： $M > O$ 和 $M < O$ 。

当 $M > O$ 时，有 2 种模式：A 型 MO_{1-x} 和 B 型 $M_{1+x}O$ 。按传统点缺陷观点，A 型 MO_{1-x} 中存在 $V_O^{\bullet\bullet}$ ，可有两种方法来平衡晶体的电价：①让 $V_O^{\bullet\bullet}$ 捕获 2 个 e' ，但该方式因需要很大的能量而难以发生；②让自由 e' 暂时被束缚在阳离子上，即 $2M^{2+} \rightarrow 2M^{2+} + 2e' = 2M^+$ ，这种形式只需要很小的能量。因此，后一种平衡电价的方式相对容易实现。B 型 $M_{1+x}O$ 表示晶体中存在 M_i^+ ，为平衡电价，也只能让 e' 暂时被束缚在阳离子上： $2M^{2+} \rightarrow 2M^{2+} + 2e' = 2M^+$ 。A 和 B 型的共同特点都是引入 e' ，且不固定于某个金属离子。这种状态的 e' 在不大的激活能的激发下，如热能，就容易从一个离子跃迁到另一个离子。随着温度的升高，晶体的导电性随之增加——这一点与本征半导体的半导体特征一致。因电子而导电的半导体叫做 n 型半导体晶体，那么，这种由非计量化学性导致电子半导性的电介质晶体属于 n 型半导体晶体。

当 $M < O$ 时，也有 2 种模式：C 型 $M_{1-x}O$ 和 D 型 MO_{1+x} 。C 型 $M_{1-x}O$ 中存在 V_M'' ，而 V_M'' 需要在结构中引入 2 个 h^+ 来平衡电价。同理，这些 h^+ 被暂时束缚在阳离子上，使 $2M^{2+} \rightarrow 2M^{2+} + 2h^+ = 2M^{3+}$ 。相应地在 D 型 MO_{1+x} 中也有相同的反应： $2M^{2+} \rightarrow 2M^{2+} + 2h^+ = 2M^{3+}$ 。C 和 D 型的共同特点是引入 h^+ ，且不固定于某个金属离子。这种状态的 h^+ 在热能激活下可容易地从一个离子跃迁到另一个离子。晶体因正电子（空穴）而导电，所以，该类晶体属于 p 型半导体。

绝缘的纯晶体 MO 可以通过引入缺陷而转变成半导体的例子表明，如果想提高一些本征半导体的导电性，向它们中引入结构缺陷应该是一个不错的办法。纯物质晶体非计量化学性的强弱取决于其形成时组成元素的分压，制造起来十分困难，而不纯物质晶体的非计量化学化就容易得多。杂质可使晶体的组分具有更大的变化范围，且不必强调材料的制造气氛。例如，使 Li^+ 进入到 NiO （八面体位）中形成 $(Li_xNi_{1-x})O$ ， $0 \leq x \leq 0.1$ ， Li_{Ni} 使结构中形成 Ni^{+2+h} 。 $(Li_xNi_{1-x})O$ 的导电性能比非计量化学的纯 NiO 要大得多；当 Li 的掺入量相当大时， $(Li_xNi_{1-x})O$ 晶体的导电率与金属的相当，但晶体本身仍是半导体。

以上讨论表明，缺陷结构对不同晶体性质的影响显著不同。在实际工作中要注意分辨晶体成分和结构之间的差异，然后再考虑晶体性质与晶体缺陷结构的关系。现在，这方面的研究开展得很不充分，还处于积累资料的阶段；要想总结出缺陷结构的完整形态，阐明形成机制和确定其与性质的定量关系，还有大量的工作要做。

第7章 晶体的物理性质

晶体的物理性质是晶体作为材料得以利用的根本，也是晶体作为材料有别于矿石的根本。晶体的物理性质取决于晶体的成分和结构。当我们要修改或调整晶体的某种性质时，就必须在晶体的成分和结构上下工夫。只有搞清楚了所要修改或调整的性质机理，才有可能定量地控制那个性质并加以应用。本章将从形成机理的角度介绍晶体的一些有用性质，为更深入的机理研究和应用开发做一个铺垫。

7.1 晶体的光学性质

7.1.1 晶体的颜色

晶体的颜色分自色和它色两种。自色指具有理论化学成分和结构的晶体所呈现的颜色，如刚玉的成分为 Al_2O_3 ，其结构特点是氧做六方最紧密堆积，铝充填在其中 $2/3$ 的八面体空隙中。纯刚玉无色透明，即自色为无色。当刚玉中的 Al 被少量过渡离子以类质同象的方式替代时，刚玉就呈现各种颜色，如出现 Cr_{Al} 时，刚玉呈现红色，这是刚玉的一种它色。在这一节里，我们不再刻意指明晶体的自色和它色，读者当自己加以区别。

物质的颜色是物质的成分和结构与可见光相互作用的结果。自然白光由 7 种纯色光构成，图 7.1 是反映这些色光分布与关系的色品图。图中黑心圈是自然白光之所在；过自然白光的直线所连接的两种色光叫做互补色光，如图中的蓝色-黄色光。这对互补色光等量混合时形成白光；如果不等量混合时就会出现浅黄色光或浅蓝色光。当互补色光之一被完全吸收，物质就呈现补色光，如黄色光被吸收，就只剩蓝色光；又如等量的紫红色和绿色光照射在某晶体上，紫红色光被吸收而绿色光透过，这时晶体呈绿色。在电磁学中，可见光只是电磁波谱中的很小一段电磁辐射，它们可分别用波长 (λ)、波数 (m^{-1}) 和能量 (eV) 三种单位表示。三者之间的换算关系如后：波数 = $1/\text{波长}$ ，能量 $\times$ 波长 = $1.24 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{m}$ ，波数/能量 = $8.065 \times 10^5 \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。图 7.1 列出了各色光的波长值和能量值。

颜色被认为是一个精神效应。例如，肉眼看图 7.1 中的 D 点是粉红色，而粉红色至少可以由三种不同的途径合成：①橙色光 + 适量白光；②少量蓝绿色光 + 较多量红色光；③少量紫色光 + 少量绿色光 + 多量红色光。可见，只有出自分光光度计的吸收光谱才能准确确定晶体颜色的色光组成。下面介绍的四种晶体呈色机理都只部分合理地解释了晶体的颜色，虽然这些理论并不十分成熟，却给读者留下了很大的拓展空间。

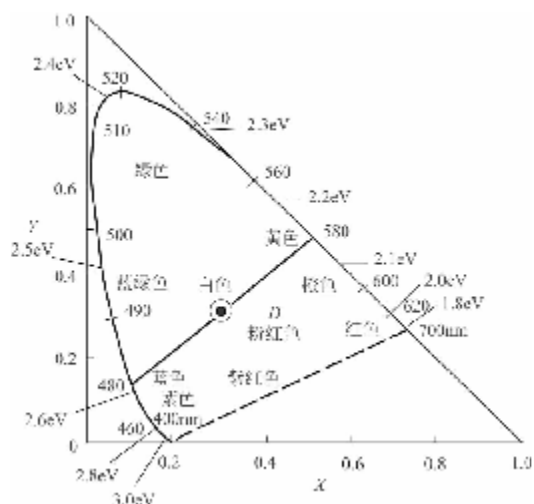


图 7.1 色品图

(1) 晶体场呈色机理

晶体场呈色有两个必要条件：外电子层未被充满的过渡离子和晶体场。过渡离子的外电子层构型为 d^N 和 f^N ，其中 $3d^N$ 电子构型的离子在晶体场中的行为被了解得更清楚些。自由过渡离子的 5 个 d 轨道位于同一能级水平上，呈五重简并态。当过渡离子进到立方晶体场中，五重简并态将分裂成一个三重简并态和一个二重简并态；如果过渡离子在中级场中，如四方场，立方场下的三重简并态将进一步分裂成一个二重简并态和一个一重简并态，立方场下的那个二重简并态则进一步分裂成两个一重简并态；如果过渡离子在低级场中，五重简并态将被全部解除，形成 5 个不在同一水平的一重简并态。分离的能级越多，吸收光谱中的吸收峰越多；在高质量的吸收光谱中，允许跃迁的吸收峰数量等于分离的能级数 (n) 减 1，即 $n-1$ ， $n=2, 3, 4, 5$ 。

在分离能级中，最低的能级为基态，其他高于它的能级是激发态。以立方场为例，分裂能级之间的能级差 (Δ) 越大，将基态上的电子激发到激发态所需的能量也越大。能级差的大小取决于晶体场的强度，而晶场强度又由配位阴离子的种类和晶体场的大小综合决定。设有一尺寸确定的八面体场， O^{2-} 或 F^- 都可以成配位阴离子。由于 O^{2-} 的负电荷多， O^{2-} 八面体场的晶体场强度比 F^- 八面体场要大。又设有两个 O^{2-} 八面体场，一个体积小，一个体积大；对中心离子而言，小晶体场的强度就大，因为配位阴离子与中心离子的距离近，相互作用就强。强大的晶体场使基态和激发态能级间的距离增大，由于晶体场下 d 轨道基态和激发态能级间的能级差与可见光的能量相当，所以可见光正好能将基态 d 轨道上的电子激发到激发态能级上。当电子跃迁所吸收的能量等于某波长色光时，晶体就有可能呈现其补色光的颜色。下面以 Cr^{3+} 为例，通过几个实例综合说明晶体场呈色的基本要点及所存在的问题。

Cr^{3+} 的外电子层构型是 $3d^3$ ，其原子光谱项有自旋四重态 ($^4F, ^4P$) 和自旋二重态 ($^2P, ^2D, ^2G$ 和 2H 等)，它们的能级排布秩序见图 7.2 的 A 列。图 7.2 中 B 列是晶体场 (Δ) = 0 时 Cr^{3+} ($3d^3$) 的自由离子谱项分布，而 C 列显示随着 Δ 的增加 (向右)，各谱项将进一步发生分裂，如 4F 分裂成 $^4A_2, ^4T_2$ 和 4T_1 ， 4P 转化成 4T_1 ，而 2G 分裂成 $^2E, ^2T_1, ^2T_2$ 和 2A_1 等，

其中 4A_2 为基态。选律指出，只有自旋态相同的能级间的跃迁才是允许的，因此允许跃迁的吸收带宽大，而禁戒跃迁的吸收带细窄。图 7.2 的 D 列是相应的能级图和几个允许跃迁。刚玉的晶体场强为 2.23eV ，故可在图 7.2C 横坐标 $\Delta = 2.23\text{eV}$ 处做一垂线，该直线与 ${}^4T_2(\text{F})$ 、 ${}^4T_1(\text{F})$ 和 ${}^4T_1(\text{P})$ 三能级线各有一交点，它们对应于 Cr^{3+} 的三个允许跃迁： $U = 18000\text{cm}^{-1}$ （绿光）、 $Y = 24800\text{cm}^{-1}$ （紫蓝光）和 $Y' = 39000\text{cm}^{-1}$ （紫外光）。图 7.2 的 E 列是红宝石（ $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ ， Cr_{Al} ）的吸收光谱图，从中可以看出，紫蓝色光（ $Y = 24800\text{cm}^{-1}$ ）和黄绿色（ $1600 \sim 1800\text{cm}^{-1}$ ）被强烈吸收，而红光（参考 $R = 14400\text{cm}^{-1}$ 的位置）大量透过，虽然也透过少量蓝光（ $\lambda \approx 460\text{nm}$ ， 22000cm^{-1} ），但不影响刚玉晶体呈红色。事实上，刚玉（ Al_2O_3 ）的空间群是 $R\bar{3}c$ ， $\text{Al}(\text{CN}_{\text{Al}} = 6)$ 所处晶体场的对称为 $\bar{3}$ ，故用八面体场作为一种近似来讨论以上问题。

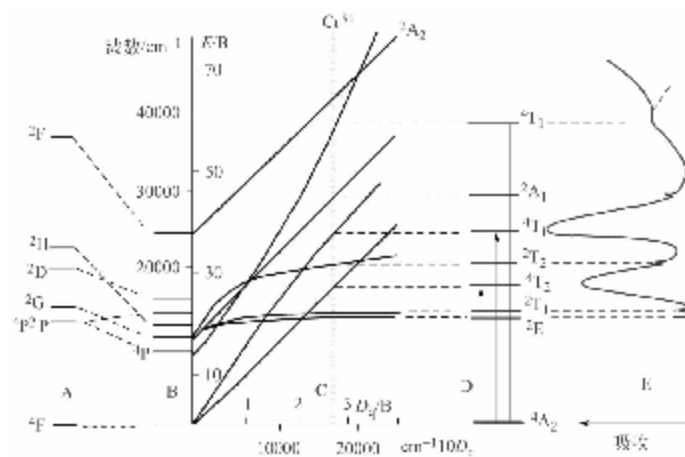


图 7.2 八面体场中 Cr^{3+} 的能级图和红宝石的吸收光谱图

绿柱石（ $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ ）的空间群是 $P6/mcc$ ， $\text{Al}(\text{CN}_{\text{Al}} = 6)$ 所处晶体场的对称为 222。当 Cr^{3+} 代替绿柱石中的 Al 时，晶体呈鲜艳的苹果绿色（叫祖母绿）。绿柱石的晶体场强为 2.05eV ，小于刚玉的场强，因此，祖母绿中 Cr^{3+} 的对应能级要较低一点，相关的吸收带分别位于 $U = 16667\text{cm}^{-1}$ （黄光）和 $Y = 24000\text{cm}^{-1}$ （蓝光）。祖母绿的吸收光谱图显示，大量的红光和紫光被吸收，而较大量的绿光得以透过，所以晶体呈绿色。

同样是 Cr^{3+} ，为什么晶体场强的微小变化引起颜色发生如此大的变化？已知 $\Delta \propto Qr^4/R^5$ ，式中， Q 是配体的电荷； r^4 是 d 轨道半径四次方的平均值（它是个定值），而 R 是中心离子与配体的距离。方程表明 R 的微小增加将导致 Δ 的显著减小，这是原因之一；原因二可能是绿柱石中配体的有效电荷小于刚玉配体的有效电荷，即晶体场弱了， Cr^{3+} 使晶体呈绿色。

在具橄榄石结构的变石（金绿宝石， BeAl_2O_4 ）中， Al^{3+} 占据一小、一大两种八面体位置，其中大八面体的数量要少一些。当少量的 Cr_{Al} 存在时， Cr_{Al} 更愿意占据大八面体位置。变石在日光下呈带红色的蓝绿色，而在白炽灯下呈深紫红色。变石晶体场的平均场强是 2.17eV ，位于刚玉和绿柱石的场强之间。有研究者认为正是这个程度的场强使 Cr^{3+} 位于一个既可呈红色，又可呈绿色的境地。也有人认为变石现象是一个精神物理学现象，与晶体的

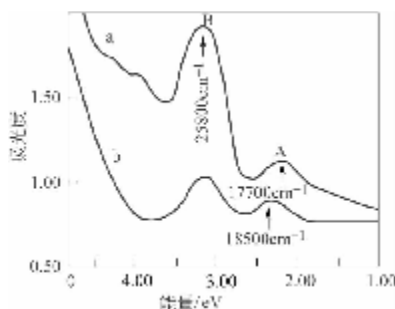


图 7.3 变石和红宝石的吸收光谱

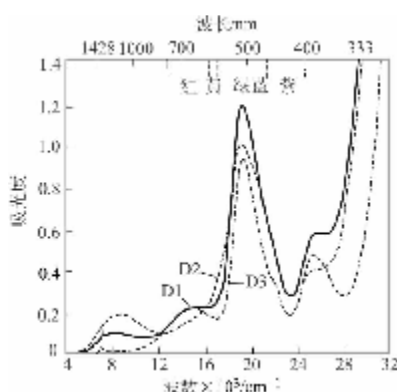


图 7.4 三个红色电气石的吸收光谱

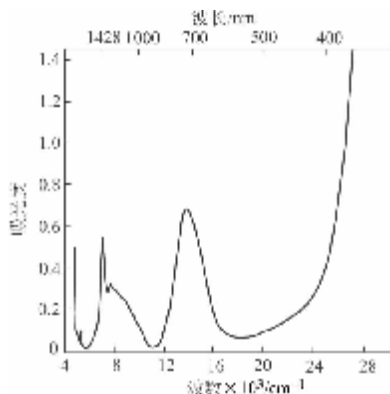


图 7.5 绿色电气石的吸收光谱

性质无关。变石和刚玉的吸收峰在吸收强度和位置上还是有区别的（见图 7.3），只是没人对它做细致的工作。可以预计，当 Cr^{3+} 进入到小八面体位置中，它就可能使变石晶体呈红色。

晶体场的大小对晶体颜色的影响还可以通过温度变化得到证明。变石被加热到 600°C ，晶体一直呈绿色，因为高温使晶体场变大；而在降温到室温的途中，红色逐渐恢复。红宝石也是一样，加热红宝石到 400°C 以上，晶体呈绿色。

研究还发现，类质同象替代的“量变”可以引起晶体颜色的“质变”。刚玉中 Cr_{Al} 量少时，刚玉中 $\text{Al}-\text{O}$ 的距离不变，是 0.186nm 和 0.197nm ，晶体呈红色；当 Cr_{Al} 含量达 25% （摩尔分数）时，晶体呈灰色；继续增加 Cr_{Al} 含量，晶体开始呈现绿色，再增加 Cr_{Al} 晶体就呈现深绿色，并一直保持到 100% 的 Cr_2O_3 。纯 Cr_2O_3 与刚玉同结构，但 $\text{Cr}-\text{O}$ 的距离大些，是 0.193nm 和 0.203nm ；纯 Cr_2O_3 的晶体场强约为 2.15eV 。这种现象在石榴石族晶体中也有体现，如镁铝石榴石（ $a_0 = 1.146\text{nm}$ ）含少量 Cr_{Al} 时，晶体呈红色；可在钙铬石榴石中， Cr 完全占据了那套八面体配位的等效点系（ $a_0 = 1.200\text{nm}$ ），则晶体呈鲜艳的翠绿色。镁铝石榴石和钙铬石榴石的晶体结构一样，但前者的 a_0 小，晶体场强，故晶体为红色；后者的晶体场弱，故晶体为绿色。这样的例子在自然界不少。

有时，一些晶体吸收光谱图的解释并不能唯一。图 7.4 是三个红色电气石的吸收光谱图，图谱显示红色电气石吸收了大量的绿光和蓝光而透过大量红光，所以晶体呈红色。图 7.5 是一个绿色电气石的吸收光谱图，其中红光被大量吸收，透过的主要是绿蓝色光，所以晶体呈绿色。表 7.1 列出了这几个电气石的允许吸收谱带和其中铁与锰的浓度。电气石的空间群为 $R3m$ ， Fe^{2+} 和 Mn^{3+} 以 Fe_{Al} 和 Mn_{Al} 的形式存在于电气石中，所以， Fe 和 Mn 所

位晶体场的对称为 C_3 。实际上， Fe 和 Mn 位于一个由 5 个 O 和一个 F 或 OH 构成的中级晶体场。

Mn^{3+} 和 Fe^{2+} 的外电子层构型分别是 $3d^4$ 和 $3d^6$ ，原子光谱项都是 5D ，但在八面体晶场下分别分裂为 $^5T_{2g}$ （基态）和 5E_g 、 5E_g （基态）和 $^5T_{2g}$ 。在立方场下，两种离子都只有一个允许吸收带。先近似考虑 Fe^{2+} 和 Mn^{3+} 位于一个中级场。文献认为 8500cm^{-1} 处的吸收带来自于 Fe^{2+} ，因它在近红外区，故不会使晶体呈色； 19500cm^{-1} 和 25500cm^{-1} 的吸收带归属

于 Mn^{3+} ，而 13800cm^{-1} 吸收带没有合适的归属。问题是，既然晶体场相同，为什么图 7.5 中只有 13800cm^{-1} 吸收带呢？该吸收带是谁导致的呢？如果考虑 Fe^{2+} 和 Mn^{3+} 位于一个低级场，这时 ${}^5\text{T}_{2g}$ 和 ${}^5\text{E}$ 的简并态将全部解除而形成 5 个一重简并态。理论上电气石的吸收光谱可以出现 4 个允许的吸收带。如果从这一角度看图 7.4，似乎真能找到 4 个跃迁，可这又不能解释图 7.5 为什么就没有了 Mn^{3+} 的吸收，其实绿色电气石的 Mn 含量并不少。比较表 7.1 中 4 个电气石的 Fe 和 Mn 含量和吸收谱带，有理由认为绿色电气石的呈色不是晶体场机理，而是电荷转移机理。确有文献指出，电气石的绿色是铁离子的电荷转移机理引起的。

表 7.1 四个电气石的吸收谱带和 Fe 和 Mn 含量 (X 射线荧光分析)

样品	颜色	Fe/ $\times 10^{-6}$	Mn/ $\times 10^{-6}$	吸收谱带/ cm^{-1}
D1	粉红	390 ± 30	11050 ± 30	8500, 19500, 25500
D2	粉红	250 ± 20	8690 ± 30	13800, 19500, 25500
D3	粉红	700 ± 20	11750 ± 30	8500, 13800, 19500, 25500
绿色	绿色	7450 ± 500	9000 ± 30	8500, 13800

这个例子显示这两张电气石吸收光谱图的解释目前不是唯一的。作者是想提醒读者在用晶体场理论解读晶体的颜色和晶体结构信息时要考虑多方面因素的综合影响。

(2) 离子间的电荷转移

离子间的电荷转移指电子从一过渡金属离子跃迁到另一离子上，引起两种离子价态变化的过程；后一离子可以和前一离子相同，也可以不同。例如蓝宝石（刚玉）的蓝色就是这种机理导致的。早在 1902 年，法国化学家 Verneuil（1856~1913 年）根据晶体场呈色机理在实验室成功合成出红宝石，随后便合成蓝宝石。他先用钴，后又试用了一系列其他离子都未能赋予刚玉以蓝色。蓝宝石的成分分析揭示，所有的蓝宝石都含有约 0.1%（质量分数）的 FeO 和 TiO_2 。在晶体场理论看来，铁最多使刚玉呈浅黄色，而钛不致色。可是当两种组分适量地放在一起时，合成的刚玉晶体果真呈现出醉人的深蓝色。显然，这蓝色不是晶体场所致，而是 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 之间的电荷跃迁转移形成的。人们认识这一呈色机理花了约 60 年的时间。

铁可以呈 Fe^{2+} 或者 Fe^{3+} ，而钛主要呈 Ti^{4+} ，铁和钛在刚玉中以 Fe_{Al}' 和 Ti_{Al}' 的形式存在。当 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 分别同时替代两紧邻的 Al^{3+} 时，它们之间就可能发生相互作用。例如，当刚玉中共面的两个八面体中的 Al 分别被 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 取代时， Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 之间的距离为 0.265nm ，这使得两离子的 dz^2 轨道彼此重叠，电子就容易从 Fe^{2+} 跃迁到 Ti^{4+} 上。 Fe^{2+} 丢掉一个电子转变为 Fe^{3+} ，而 Ti^{4+} 得到一个电子转变为 Ti^{3+} ，即组合 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ 成立。两组合的能级差为 2.11eV 。当能量 (E) 为 2.11eV 的光被组合 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ 吸收，就会引起上述的电荷转移，形成中心位于 588nm 的宽吸收带；该过程也叫做光化学的氧化-还原作用。电荷转移跃迁的强度可以比晶体场的 d-d 跃迁强 $100 \sim 1000$ 倍。图 7.6 是蓝宝石的偏振吸收光谱。在常光 o 吸收光谱（偏振方向垂直于 c 轴）上，谱带 a 是 $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$ 引起的，谱带 b 是 $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Ti}^{4+}$ 引起的，谱带 c 是 Fe^{3+} 的晶体场吸收峰，而谱带 d 是 $\text{O}^{2-} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$ 引起的。o 光谱显示，蓝宝石让蓝光与紫光通过，而吸收了其他色光，所以晶体呈深蓝色。

在平行刚玉 a 轴方向上，相邻 $[\text{AlO}_6]$ 八面体共棱相连，Al-Al 的距离稍大一些，是 0.297nm 。当 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 同时取代这两个 Al 时，由于距离较远，两离子间的轨道重叠程度较小，故电荷转移的能级差稍小，吸收强度也小。这些现象表现在图 7.6 中的非常光 e 偏振吸收光谱上（偏振方向平行 c 轴），其谱带 b ($\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Ti}^{4+}$) 的位置向低能量方向移动，

吸收强度降低；e 光谱也显示蓝光与紫光透过，其他色光全被吸收。o 和 e 光谱的谱带 b 不在同一位置还指出了蓝宝石颜色的二向性。

蓝宝石中发生的异核离子间的电荷转移模式是有代表性的。目前，其他一些深蓝色、棕色或黑色的宝石与矿物晶体都被认为是 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ 引起的，甚至尚未得到充分研究的许多其他材料的颜色也用这一机理解释，因为晶体中总存在着相应的致色离子。另外，同核离子间的电荷转移模式也较常见，如刚玉质黑宝石的黑色是 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 引起的；另一个例子是磁铁矿 ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$)。现在关于同核离子间电荷转移呈色的认识有点分歧，主流认为只有不同等效点系中的同核离子间电荷转移才能呈色。这显然不能解释黑宝石的黑色，似乎可以解释磁铁矿的黑色。但实际上，磁铁矿中的 Fe^{2+} 和部分 Fe^{3+} 就占在同一套等效点系中。到底是同一等效点系，还是不同等效点系中的 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 致色还没有搞明白。

还有一些物质的颜色是用金属离子和配位阴离子间的电荷转移来解释的，如图 7.6 中的

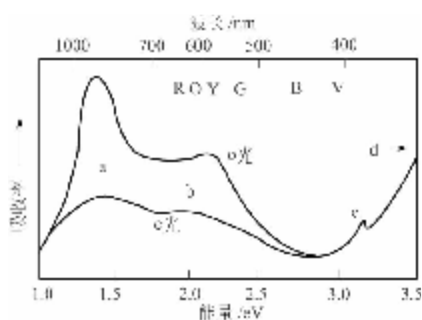


图 7.6 蓝宝石的吸收光谱

谱带 d；据研究，赤铁矿的砖红色也来自 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 。阴离子间的电荷转移也可以使晶体呈色，如天青石的蓝色就来自 S 离子之间的电荷转移；一些被画家广泛使用的无机颜料的颜色也来自于阴离子间的电荷转移。

在大多数氧化物与硅酸盐矿物晶体中，因电荷转移所需的能量较高，该跃迁引起的吸收一般都发生在光谱紫外光区域。当这些吸收带的尾部扩展到可见光谱的紫光区域，且无其他吸收时，晶体就呈棕色，这种颜色常被认为来自极微量的铁杂质。总之，电荷转移呈色的特点是：呈色离

子的含量低，电荷转移产生的吸收强，因此所形成的颜色深。

(3) 能带呈色机理

能带论几乎解释了金属和半导体的所有性质，它认为电子是不定域的。金属的能带特点是费米能级 (E_F) 以下是价带，以上是导带，其间没有带隙。正是这种能带特点，使得各种能量的光都能将价带上的电子激发到导带上去，这就是说，金属可以吸收所有照射到它上面的可见光。正是这强烈的吸收导致了强烈的反射：被电的良导体的金属吸收的光会在金属的表面诱发交变电流，这些交流电立即在金属中再发出光来，从而形成强烈的反射。所以，金属的光泽只是高的反射率。百分反射率 (R) 由下列方程表示：

$$R = 100 \times \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (7.1)$$

式中， n 是物质的折射率； k 是吸收系数。据式 (7.1) 的计算，表面光滑的银 ($n=0.18$, $k=3.6$) 的反射率为 95%。金属的表面只有在很光滑时才有高的反射率，即才有金属光泽；当金属的表面很粗糙时，光的颜色被保留下来，而金属光泽却失去了——因为反射没了。

图 7.7 是几种金属的反射光谱，其中银几乎将所有的光都反射了，但在紫光区的反射稍弱一些，所以银呈略带暖色（黄色）的白色；铝也几乎将所有的光都反射了，而在红端的反射稍弱一些，可以预期铝呈略带冷色的白色；金对蓝-紫光的反射相对不强，即有一定的吸收，所以金呈黄色；铜与金的反射光谱相似又有不同，所以铜呈铜红色；铁对所有的光都较均匀地吸收，故铁呈黑色。

合金的颜色很复杂。例如，在金里加入 25% 的银，合金呈绿色；当加入等量的铜时，合金呈红色；当加入适量的钯或铜、镍和锌时，合金呈白色；加铁到金中，合金可呈蓝色，而加铝到金中，合金呈绛紫色。在特殊场合，在金属上可见到透射光产生的颜色，如当延展性很好的金被制成厚度为 100nm 的金箔时，金箔为蓝绿色。图 7.7 显示金对红光的反射最强，即吸收也最强，而蓝紫端的光则可以部分透过金，所以金箔呈蓝绿色。

半导体的能带特点是价带和导带之间存在带隙 (E_g)，表 7.2 列出一些常见半导体的带隙宽度及其晶体的颜色。金刚石的 $E_g=5.4\text{eV}$ ，可见光的能量因都小于 5.4eV 而透过晶体，故金刚石无色透明。当晶体的带隙宽度落在可见光能量范围之内时，晶体将吸收所有能量大于带隙的光，而让能量小于带隙的光透过。例如， $E_g=2.6\text{eV}$ 的硫镉矿吸收紫光和部分蓝光，结果晶体呈鲜艳的黄色； $E_g=2.4\text{eV}$ 的磷化镓吸收绿光以上色光，晶体呈橙色； $E_g=2.0\text{eV}$ 的辰砂吸收黄光以上的色光，只剩红光透过，故晶体呈红色，而黑辰砂的 $E_g=1.6\text{eV}<1.8\text{eV}$ （红光下限，见图 7.1），所以它吸收了所有的色光，晶体呈黑色。表 7.2 中黑辰砂以下晶体的带隙都小于 1.8eV ，所以它们都毫无例外地呈黑色。

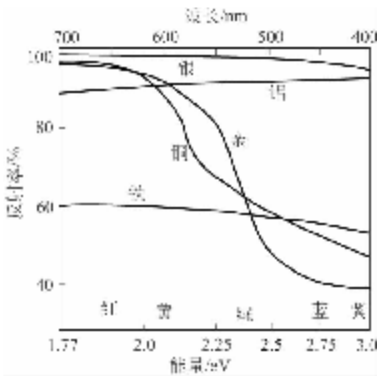


图 7.7 几种金属的反射光谱图

表 7.2 一些半导体的带隙宽度及其晶体的颜色

名称(分子式)	带隙宽度(E_g)/eV	颜色	名称(分子式)	带隙宽度(E_g)/eV	颜色
金刚石(C)	5.4	无色	黑辰砂(HgS)	1.6	黑色
红锌矿(锌白, ZnO)	3.0	无色	砷化镓(GaAs)	1.3	黑色
碳化硅(SiC)	3.0	无色	单晶硅(Si)	1.1	黑色
硫镉矿(镉黄, CdS)	2.6	黄色	单晶锗(Ge)	0.7	黑色
磷化镓(GaP)	2.4	橙色	方铅矿(PbS)	0.4	黑色
辰砂(HgS)	2.0	红色			

当半导体中存在类质同象杂质时，晶体的颜色会有很大的变化。例如，含微量 $N_C'(10\times 10^{-6})$ 的金刚石呈黄色。因为 N 的价电子比 C 多一个，多余的价电子只能进入到带隙中，并在费米能级 (E_f) 之下、价带顶之上形成一个电子缺陷能级，N 缺陷能级与价带顶的距离 (E_d) 为 1.4eV 。由于 N 缺陷能级上的电子受激发容易跃迁到导带上去，所以 N 叫施主，该施主能级到导带底的间隙 (E_q) 为 4.0eV 。可是，热振动等因素可以使 N 施主能级增宽成一个带，增宽后的施主能级顶到导带底的间隙 (E_q') 变小。含微量 N 金刚石的吸收光谱显示，它吸收了能量大于 2.2eV 的色光，而让能量小于 2.2eV 的色光透过，结果金刚石呈黄色，这表明 $E_q=2.2\text{eV}$ 。由于室温的热能不足以使施主能级上的电子越过 2.2eV 的带隙，故含 N_C 的黄色金刚石是绝缘体。 N_C 的含量为 $10^3\times 10^{-6}$ 时，金刚石呈绿色。

当微量的 B 代替金刚石中的 C 时，比 C 少一个价电子的 B 就会在 E_f 之下、价带顶之上形成一个空位缺陷能级；该缺陷能级与价带顶的间隙 (E_a) 只有 0.4eV 。因此，价带的电子受激发容易跃迁到该空位能级上（或称电子被空位缺陷捕获），所以称 B_C 是受主，空位缺陷能级也叫受主能级。和 N 施主能级一样，B 受主能级也可以增宽，使金刚石能吸收一

些可见光。当 B 的含量为 $(1 \sim n) \times 10^{-6}$ 时，金刚石呈蓝色。由于 $E_a = 0.4 \text{ eV}$ ，室温的热能就能将价带的电子激发到受主能级上而在价带上留下空位。这些空位在电场的作用下运动，使晶体具有导电性。因此，含 B 的蓝色金刚石是 p 型半导体。

(4) 色心呈色机理

色心是能使晶体产生颜色的晶体结构缺陷，可以是点缺陷，也可以是几个点缺陷构成的缺陷团。当这些缺陷捕获电子（或正电子）时，缺陷就叫做电子（正电子）陷阱。含色心的晶体通常具有大的带隙，如卤化物晶体的 $E_g = 5 \sim 20 \text{ eV}$ 。能带论中，电子陷阱位于导带之下、费米能级之上，并有自己的局部能级。当色心中的电子吸收光子跃迁到局部能级的激发态 (E_a) 上时，色心就呈现出颜色。当足够大的热能作用在色心中的电子上时，被捕获的电子将跃迁到导带，然后返回价带，结果是色心脱色。稳定的色心通常要在几百摄氏度的高温作用下才能将捕获的电子释放，并失去色心引起颜色。由此可见，色心的稳定性是由能隙 E_b （局部能级底到导带底的能隙）决定的， E_b 越大色心越稳定。

由于色心与结构缺陷有关，所以色心的种类非常多，有所认识的色心只是少数。下面仅介绍一些了解得比较清楚和常见的色心。纯萤石 (CaF_2) 是无色透明的。如果萤石结构中的 $\text{V}_\text{F}^\cdot$ 捕获一个电子就形成一个色心，它使萤石呈美丽的紫色，这种捕获一个电子的阴离子空位叫做 F 心。石盐晶体 (NaCl) 中的 F 心使晶体呈黄棕色（吸收峰在 2.7 eV ），而同结构的钾盐 (KCl) 中的 F 心使晶体呈紫色（吸收峰在 2.2 eV ）。当 F 心再捕获一个电子就形成一个 F' 心；当相邻的两个 F 心相互作用成为一个整体时，该色心叫 F_2 或 M 心，但它的吸收带位于红外区。以上讨论的是电子心。

当石英晶体中存在 Al'_{Si} (含量 $\geq 100 \times 10^{-6}$)、 H^+ 在晶隙中平衡电价时，晶体是无色的。当 Al'_{Si} 附近 O^{2-} 上的一电子被激发到 H^+ 上形成 H 时， $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 转变成 $[\text{AlO}_4]^{4-}$ ($= [\text{AlO}_4]^{5-} + \text{h}^\cdot$) 而形成空穴（正电子）色心。色心数量多时，石英晶体呈深棕色，甚至黑色，即所谓的烟水晶。与 Al'_{Si} 不同，石英中的 Fe'_{Si} 使晶体呈浅黄色；当石英中形成正电子心 $[\text{FeO}_4]^{4-}$ ($= [\text{FeO}_4]^{5-} + \text{h}^\cdot$) 时，石英晶体呈紫色，即为紫水晶。

色心的含量通常不高于 0.01% （摩尔分数），但所产生的颜色却非常强烈。实验证明，稳定的色心要通过高能辐照才能够形成，如阴极射线、X 射线、 γ 射线和高能离子等，其中效果最好的是 γ 射线和中子。高能辐照可使晶体非晶质化，在晶体中产生各种各样的结构缺陷和色心，然后再通过热处理去掉那些不稳定的色心，留下那些稳定且呈美丽颜色的色心。很多宝石的颜色都是通过这样的处理方法实现的，即使天然宝石也是如此，只是产生色心的辐射源也是天然的。形成色心的方法很多，辐照只是其中的一种，对此感兴趣的读者可阅读有关专著。

7.1.2 晶体的折射率

表征光在晶体中的传播速度的参数叫折射率 (n)，其表达式是：光在真空中的速度与光在晶体中的速度之比，即 $n = v_{\text{真空}} / v_{\text{晶体}}$ 。折射率是晶体的本征性质。晶体的各向异性使光在晶体不同方向上的传播速度不同，如等轴晶系晶体只有一个 n ；中级晶族的晶体有两个折射率，即 n_e 、 n_o ，如果 $(n_e - n_o) > 0$ ，晶体为正光性，如果 $(n_e - n_o) < 0$ ，晶体为负光性；而低级晶族的晶体有三个折射率： n_g 、 n_m 及 n_p ，如果 $(n_g - n_p) > 0$ ，晶体为正光性；如果 $(n_g - n_p) < 0$ ，晶体为负光性。对各向异性的晶体，最大折射率和最小折射率之差叫双折射率。当光束沿一定方向通过晶体时，双折射率大的晶体，如冰洲石（方解石）可以将

光束分解成肉眼可辨的两束偏振光。因此，冰洲石被制成起偏器，以获得高质量的偏振光。

晶体的折射率与晶体成分和结构密切相关。如果原子或离子排列紧密，光线通过时的阻力大，速度就慢，那么晶体那个方向的 n 就大。根据晶体结构中离子（原子）间的相互作用关系可以计算出晶体的折射率，图 7.8 以各种 SiO_2 同质多象变体为例，显示出晶体密度与其 n 的线性关系。晶体的密度越大，其 n 越大。

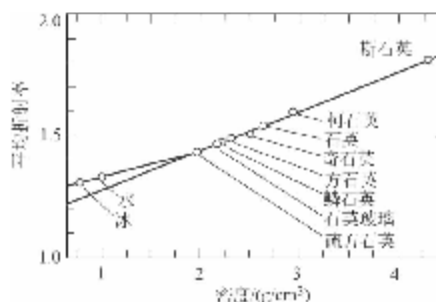


图 7.8 SiO_2 同质多象变体的密度与 n 的关系

7.1.3 晶体的发光性

晶体受到外界能量的激发而发出可见光（冷光）的现象统称为晶体的发光性。虽然发光性不是晶体的本征性质，但它却有着巨大的应用价值。能发光的物质必须具备两个条件：①是绝缘体或半导体，金属没有发光现象；②能发光的物质受激发时能吸收一定能量。

(1) 晶体发光的形式

晶体发光的形式是根据激发源确定的。根据激发源的不同，晶体的发光可分成：光致发光、紫外发光、阴极发光、热发光、场致发光、辐射（高能射线）发光、摩擦发光、生物发光、化学发光和声发光等。目前，在技术上得到广泛应用的有光致发光（例如高速公路上的标牌和激光等）、阴极发光（如各种荧光屏等）和场致发光〔如发光二极管（LED）和半导体激光等〕。热发光在科学技术上也有重要应用，如热发光计量学在监测环境辐射程度和年代测定技术等方面。

(2) 晶体发光的类型与机理

尽管发光方式很多，但根据余辉的长短将晶体的发光分成两类：荧光和磷光。余辉指激发停止后晶体发光消失的时间。

① 荧光 余辉时间 (t_a) $\leq 10^{-8}$ s 者，即激发一停，发光立即停止。这种类型的发光基本不受温度影响。

② 磷光 余辉时间 $\geq 10^{-8}$ s 者，即激发停止后，发光还要继续一段时间。根据余辉的长短，磷光又可分成短期磷光 ($t_a \leq 10^{-4}$ s) 和长期磷光 ($t_a \geq 10^{-4}$ s)。磷光的衰减强烈地受温度影响。

图 7.9 示意地表示出激发与荧光和磷光之间关系。荧光体一旦吸收辐射激发即刻就会发光，辐射激发一停，荧光马上消失。而磷光体要吸收一定量辐射以后才开始发光，并且有一个发光最大值 ($t_{\text{最大}}$)；辐射激发停止后 ($t_{\text{停}}$)，磷光还要延续一段时间，最后衰减为零，这段时间就是余辉 (t_a)。在实际应用上，人们常根据温度对发光衰减的影响来区别荧光体和磷光体。

能带理论对晶体发光的机理做出了较好的解释。

图 7.10 示意出荧光和磷光在形成机理上的区别。在

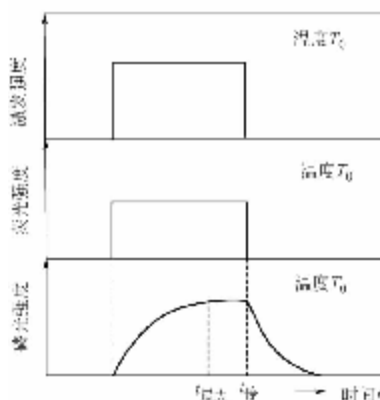


图 7.9 激发与荧光和磷光的关系

荧光过程中，激发光将价带的电子激发到导带上（跃迁1），在价带留下空穴。这时导带上立即有电子返回到价带与那里的空穴复合；复合时多余的能量如果以光的形式释放（如发光1），该复合过程叫辐射复合，如果多余的能量是以热的形式释放，则复合过程叫无辐射复合。当激发光停止，不再有电子被激发到导带上，已经跃迁到导带上的电子也迅速回归到价带，这就是荧光过程。

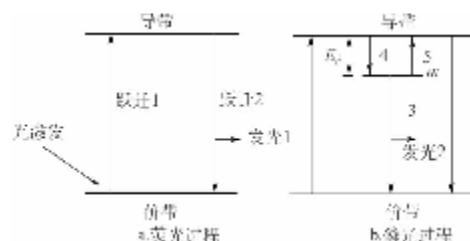


图 7.10 荧光和磷光的发光机理示意图

在磷光过程中，激发光将价带的电子激发到导带上，这时导带上立即有电子向价带回跃，但电子在回跃途中被磷光体中的局部能级 m （缺陷能级）捕获。当缺陷能级 m 被填满后，电子就直接回到价带（即发光1）与那里的空穴复合。当激发光停止时，发光1类型的辐射复合立即停止，这时被捕获在 m 上的电子继续不断地向价带做辐射复合，放出光子（发光2），直到 m 能级上的电子全部回到价带上。这时磷光也就消失了。

当辐射作用于发光体时，辐射能的一部分被吸收，并被转换成一种较长波长的光发射出来，这就是 Stock 定律。通常，对发光体而言，激发光的波长是特征的，而发光体却可以发出不同的光，如红外光、可见光和紫外光等。

（3）发光的猝灭

猝灭是指发光突然熄灭的现象。事实上，发光过程有时并不是立刻全部熄灭，这种较之正常发光效率有降低的发光现象叫部分猝灭。导致发光猝灭的原因很多，主要有下面几种。

① 光猝灭 当长波长的光照射磷光体时，除能产生光致发光外，还会导致光致猝灭。一些磷光体被红外线照射时，开始发出弱的闪光，然后发光强度下降。例如，红外线容易使 $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Co}$ 型磷光体发生光致猝灭。这类物质被白光照射时得不到最大的激发，但可被蓝滤光片滤过的光良好激发，因为有猝灭作用的红光和红外光被滤掉了，尽管激发光弱了许多。研究认为该现象是磷光体中两种或两种以上激活剂相互作用的结果。与之相反的是敏化：即掺入的两种不同离子之一本身不发光（敏化剂），但它吸收能量并把能量传递给另一种离子（激活剂）使之发光。

② 热猝灭（温度猝灭） 发光物质的发光效率在一定温度下锐减，甚至观察不到发光的现象。例如 $\text{ZnS}:\text{Mn}, \text{Cu}$ 型磷光体的发光效率从 17°C 开始缓慢线性衰减， 97°C 时迅速衰减，到 127°C 时已很难观察到发光峰。又如 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ 的热猝灭温度为 $200\sim 250^\circ\text{C}$ ，超过这个温度就很难从发光曲线上看到任何信息了。

③ 杂质猝灭 发光体中杂质离子导致的猝灭。这类杂质，如 Cu 、 Fe 、 Co 、 Ni 和 Cr 等可使晶体的发光效率强烈下降。杂质猝灭被认为是无辐射复合作用引起的。这类复合中心（即电子与空穴的复合处）也称“猝灭中心”。离子种类和离子价态对不同发光体系的猝灭效率不同，需要具体情况具体对待。例如， Fe^{3+} 的猝灭效率最高，而 Fe^{2+} 一般都差一些。

④ 浓度猝灭 发光体中掺入离子浓度的增加导致的猝灭。例如 Dy 和 Tm 是已知的重要发光激活剂，当 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}, \text{Tm}$ 的发光强度随激活剂含量的增加而增强；但掺入浓度 $> 0.3\%$ （摩尔分数）时，发光体的热发光强度随激活剂的掺入量增加而迅速下降，此即浓度猝灭效应。该现象被认为是孤立激活中心特性，即当一种激活剂离子位于另一种激活剂离子周围一定半径内时，发光就会猝灭。例如方解石中的 Mn^{2+} 在另一 Mn^{2+} 的 2.5 个晶胞参数

范围内，其发光就会猝灭。浓度猝灭效应是发光分析时需要考虑的重要因素之一。

7.2 晶体的力学性质

7.2.1 晶体的密度

晶体单位体积的质量就是晶体的密度 (D)，单位是 g/cm^3 。晶体的密度与构成离子的相对原子质量和晶体结构的堆积密度有直接关系。对同结构晶体，构成离子的相对原子质量越大，晶体的密度越大；构成离子的相对原子质量相同，结构呈最紧密堆积的晶体的密度最大。晶体密度可分成理论密度和实测密度两种。

晶体的理论密度（也称 X 光密度）的表达式是：

$$D = MZ / N_A V \quad (7.2)$$

式中， M 是实测的相对分子质量； Z 是单位晶胞中的分子数； N_A 为阿伏加德罗常数 ($N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$)； V 为单位晶胞的体积（计算 V 用的 a_0 、 b_0 、 c_0 是用 XRD 方法获得）。例如，根据方铁矿的化学分析结果计算出其晶体化学式 (1) 为 $\text{Fe}_{0.945}\text{O}$ ，这表示其阳离子亚格子有空位；另外，方铁矿的晶体化学式 (2) 也可以写成 $\text{FeO}_{1.058}$ ，这意味着氧离子占据了其他等效点系（如晶隙离子 O_i ）。用粉晶 XRD 技术获得该方铁矿的 $a_0 = 0.4301 \text{nm}$ ，得 $V = 0.0476^3 \text{nm}^3 = 7.9562 \times 10^{-23} \text{cm}^3$ 。已知 $Z=4$ 。将 $\text{Fe}_{0.945}\text{O}$ 模式的有关数据代入式 (7.2)，得：

$$D_1 = \frac{68.7499 \times 4}{6.023 \times 10^{23} \times 7.9562 \times 10^{-23}} \text{g}/\text{cm}^3 = 5.740 \text{g}/\text{cm}^3$$

而模式 $\text{FeO}_{1.058}$ 的理论密度为

$$D_2 = \frac{72.778 \times 4}{6.023 \times 10^{23} \times 7.9562 \times 10^{-23}} \text{g}/\text{cm}^3 = 6.076 \text{g}/\text{cm}^3$$

然而，方铁矿 Fe_xO 的两个密度值只有一种是正确的。用比重瓶法测得该方铁矿的密度为 $5.728 \text{g}/\text{cm}^3$ ，显然， $5.740 \text{g}/\text{cm}^3$ 是该方铁矿的理论密度值，即方铁矿的结构特点是 Fe 不足。

晶体的实测密度是用仪器或设备实测晶体获得的密度值。测定物质密度的方法不少，如重液法、扭力天平法和比重瓶法等，但所得密度值的精度相差很大；目前，测量精度最高的还是比重瓶法。

比重瓶法是根据阿基米德原理设计的：将试样置于一定体积的比重瓶内，加入介质液体后，用加热沸腾和/或抽真空的方式排除试样所吸附的气体，根据测出的液体的质量和液体的密度计算出试样的体积，从而算出试样的真密度。比重瓶法特别适于测量粒度不大于 $75 \mu\text{m}$ 粉末状样品的真密度。从理论上讲，用于真密度测定的粉体颗粒越细越好，这样可以彻底消除晶体中的物理缺陷；但颗粒太细，其太大的表面能使粉体颗粒难以被介质液体分散和完全湿润，导致测量结果不可靠。

当今，即使在单相超细粉体的性质列表中都不常见到材料的真密度数据，这未必是该性质不重要，更多的原因是不易获得精确可靠的测量结果。尽管比重瓶法的测量精度高，但其烦琐、耗时的测试步骤也许是人们回避使用真密度数据的另一可能原因。当然也有必须使用真密度数据的时候，例如美国石油焦炭质量的国家标准就要求必须使用比重瓶法测定的真密

度数据。如果密度的测量精度要求达 $\pm 0.00n$ ，就不得不使用比重瓶法。在实际工作中，单晶材料中可能存在细小的包裹体，而单相多晶材料中难免存在闭口孔隙；如果不将它们排除，测量结果就不可靠。比重瓶法正好能满足这一要求。

作者对比重瓶法的测定过程做了实质性的改进，不仅简化了测试过程，还可一次测定多个 μm 级粉末样品的真密度，并且将测量精度提高到 ± 0.002 。下面介绍改进比重瓶法的测试过程。

方法的工作原理是：取两个比重瓶 A 和 B，在两比重瓶活塞的同一高度处标上一刻度线；然后根据自己实验室条件用水银在几个温度下对比重瓶的容积进行标定；如果要求不高，可以用水标定。之后，将注满二甲苯（A 瓶）和二甲苯+试样（B 瓶）的两个比重瓶并排地放在同一环境中静置 30min 左右或更长时间；当比重瓶塞中毛细管内的液面相继下降到刻度处时，立即称量出它们的质量。由于两个比重瓶并排地放在同一环境中静置，可以认为两比重瓶的温度偏差可以忽略。将比重瓶 A 测得的二甲苯密度值直接用于比重瓶 B 的数据计算。该方法不限于采用双比重瓶测定一个试样，亦可采用多个比重瓶同时对多个试样的真密度（如 B 瓶、C 瓶、D 瓶、E 瓶等）进行测定，从而大大提高工作效率。具体操作步骤如下。

① 比重瓶体积的校准 将两比重瓶洗净烘干，冷却至室温后置于分析天平上测出比重瓶的质量 m_a 、 m_b ，然后向比重瓶中注满新鲜的蒸馏水。在室温 25°C 的环境中静置一段时间，待比重瓶温度恒定后测得其质量，得 m_1 和 m_2 ，由下式计算比重瓶的体积：

$$V_a = \frac{m_1 - m_a}{\rho_{\text{水}(25^\circ\text{C})}} \quad (7.3)$$

$$V_b = \frac{m_2 - m_b}{\rho_{\text{水}(25^\circ\text{C})}} \quad (7.4)$$

式中， $\rho_{\text{水}(25^\circ\text{C})} = 0.99708\text{g}/\text{cm}^3$ 。重复称量 5 次，取其平均值为所测比重瓶的体积值。然后洗净比重瓶 A 和 B。

② 真密度测量 将洗净的比重瓶 A 和 B 烘干。将试样在 105°C 温度下干燥 1h，冷却至室温后称取 5~10g（精确到 0.1mg）装入 B 瓶中，称得质量 m_3 ；然后向 B 瓶中注入二甲苯至样品表面以上 5mm 左右，将该比重瓶放入真空箱中抽真空至临界沸腾状态，并保持到无气泡冒出时再取出（30min 左右）。之后，分别向比重瓶 A、B 中注入二甲苯至充满，静置 30min 待温度稳定后插上活塞，将溢出的液体小心擦拭干净；待两比重瓶活塞内液面相继挥发降至刻度线时，立即读出 A 瓶的质量 m_4 和 B 瓶的质量 m_5 。

③ 试验结果计算 根据以上获得的数据，样品质量为：

$$m_{\text{样}} = m_3 - m_b \quad (7.5)$$

A 瓶中二甲苯的密度为：

$$\rho_{\text{二甲苯}} = \frac{m_4 - m_a}{V_a} \quad (7.6)$$

B 瓶中样品的真体积为：

$$V_{\text{样}} = V_b - V_{\text{二甲苯}} = \frac{V_b - (m_5 - m_3)V_b}{(m_4 - m_a)} \quad (7.7)$$

最后，样品的真密度为：

$$\rho_{\text{样}} = \frac{m_{\text{样}}}{V_{\text{样}}} = \frac{(m_3 - m_b)(m_4 - m_a)}{(m_4 - m_a)V_b - (m_5 - m_3)V_a} \quad (7.8)$$

在测量不同粉体的真密度时，要求液体介质不与样品发生反应，并对样品有良好的湿润能力。常用的介质液体有纯水、乙醇、煤油和二甲苯等。该比重瓶法同样可以用于多相材料的密度测试。

真密度是结晶物质的一个重要的本征性质，它不仅被有效地用于矿物鉴定，也可以用于定量确定晶体结构中的缺陷数量，辅助判断晶体的结晶程度，如上述方铁矿结构缺陷模式的确定。高精度的密度数据在材料学及其相关科学和技术领域都有着重要应用。

比重 (G) 是晶体的一个常用的无量纲参数，在数值上与物质的密度值一致。比重的定义是：晶体的质量与同体积的 4°C 水的质量之比 ($\rho_{4^\circ\text{C 水}} = 1\text{g/cm}^3$)。

7.2.2 晶体的弹性模量

弹性模量是材料的一个重要宏观性质，但它却直接反映了晶体结构中化学键变形的难易程度。当一个拉力 f 均匀地作用在晶体上，与力方向垂直的两相邻面网的间距 d 将会增加 Δd ，即原子发生了移动。研究发现，在一定 Δd 的范围内可以观察到晶体的线弹性行为（近似的）。

先观察拉力 f 作用在一对紧邻原子的情况。当 $f=0$ 时，平衡态两原子的间距为 a_0 （见图 7.11a）；当 $f>0$ 时，两原子的间距增大为 a （见图 7.11b），则原子间的位移 $u = a - a_0$ 。晶体中的原子靠原子间的相互作用势能 ϕ 联系，而 ϕ 由引力项和斥力项两部分组成。当力 f 使两原子产生位移 u 时， ϕ 也因此发生改变，所以有函数关系 $\phi(u)$ 。 $\phi(u)$ 是一个在 $u=0$ 时有极小值的连续函数，故可在其平衡位置附近将 $\phi(u)$ 展开成泰勒级数：

$$\phi(u) = \phi + \left(\frac{d\phi}{du}\right)_0 u + \left(\frac{d^2\phi}{du^2}\right)_0 \left(\frac{u^2}{2}\right) + \dots \quad (7.9)$$

式中，下标 0 表示 $u=0$ 时的值。已知 $d\phi(u)/du=0$ ，且上式中含 u^3 及其更高次幂的项可以忽略，得到：

$$f = \left(\frac{d^2\phi}{du^2}\right)_0 u = ku \quad (7.10)$$

式中， k 是一个比例常数。工程弹性常数分别用应力 $\sigma = F/S_0$ （一定面积上所受的力）和应变 $\epsilon = \Delta L/L$ 代替力 f 和位移 u ，有关系式 $\sigma = E\epsilon$ ， E 是弹性模量。考虑一对原子间的一根原子键，有 $\epsilon = u/a_0$ ；设面积 S_0 上有 N 根原子键 (N/S_0)，有 $f = F/N$ ，式(7.10) 可写为 $F = Nk\epsilon a_0$ 或 $\sigma = (N/S_0) k\epsilon a_0$ 。因单位面积上原子键的数量为 $1/a_0^2$ ，最终得 $\sigma = (k/a_0) \epsilon$ 。比较 $\sigma = E\epsilon$ ， E 是弹性模量 $= k/a_0$ 。

从式(7.10) 知道， k 与原子间的相互作用势能有关，如果知道了准确描述离子间相互作用势能的方程，弹性常数就可以用第一原理方法计算出来。对离子晶体，一对正、负离子间的势能有如下形式：

$$\phi = -\frac{q_c q_a}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{C}{r^n} \quad (7.11)$$

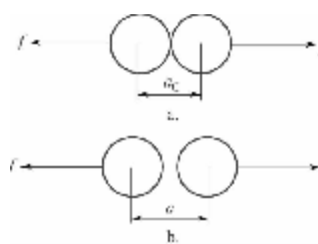


图 7.11 作用在一对原子上的拉力

式(7.11) 右边第一项为离子间的静电吸引力项，第二项是一个含有经验常数 C 和 n 的排斥力项；式中 q_a 和 q_c 分别是阳离子和阴离子的电荷数； r 是正、负离子中心之间的距离； ϵ_0 是真空介电常数。考虑晶体中所有离子之间的相互作用，在吸引力项中要引入马德隆(madelung) 常数 A 以描述某特定类型晶体结构中相互作用的加和，而排斥力项被认为是短程的 (n 值较大)，只有与之配位的 z 个离子的作用较显著。故得另一势能方程：

$$\phi_z = -\frac{Aq_cq_a}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{zC}{r^n} \quad (7.12)$$

式(7.12) 整理后得：

$$\phi_z = -\frac{Aq_cq_a}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{a_0^{n-1}}{nr^{n-1}}\right) \quad (7.13)$$

式(7.13) 除以配位数 z 即可获得某晶体结构中配位多面体内离子间的势能，如石盐中离子的配位数=6，则它的势能和式(7.13) 形式一样，只是将 4 变成 24 即可。根据式(7.10) 中势能方程与位移的关系，将式(7.13) 对 r 两次微分，并令 $r=a_0$ 后得：

$$\left(\frac{d^2\phi_z}{dr^2}\right)_0 = \frac{Aq_cq_a(n-1)}{4z\pi\epsilon_0 a_0^3} \quad (7.14)$$

式中， z 是配位数。已知 $E=k/a_0$ ，所以有：

$$E = \frac{Aq_cq_a(n-1)}{4z\pi\epsilon_0 a_0^4} \quad (7.15)$$

又如在静水压力下，作用在晶体中一根键上的力为 $f=\sigma a_0^2$ ，且力产生的位移是 u ，则晶体体积的变化率为 $\Delta V/V=3u/a_0$ 。根据体积模量 $B=\sigma/(\Delta V/V)$ 和胡克定律得到 $B=(d^2\phi_z/dr^2)_0/3a_0$ ，故有

$$B = \frac{Aq_cq_a(n-1)}{12z\pi\epsilon_0 a_0^4} \quad (7.16)$$

式(7.16) 预测的 a_0^{-4} 的关系在石盐结构的晶体上得到了很好的验证，很好地描述了离子键晶体的形变行为。以上讨论的是各向同性的晶体，各向异性晶体的情形更为复杂。

材料力学中 4 种弹性常数（体积模量、弹性模量、剪切模量和泊松比）之间存在换算关系，知道其中两个就可以计算出第三个：

$$\text{体积模量} \quad B = \frac{E}{3}(1-2\nu) \quad (7.17)$$

$$\text{剪切模量} \quad \mu = \frac{E}{2}(1+\nu) \quad (7.18)$$

$$\text{弹性模量} \quad E = 3B(1-2\nu) \quad (7.19)$$

$$\text{泊松比} \quad \nu = \frac{3B-E}{6B} \quad (7.20)$$

7.2.3 晶体的破裂和解理

当晶体所受的外力超过晶体的理论劈裂强度时，晶体就会破裂。归纳起来，发生在晶体上的破裂现象只有两种：一种是破裂面不平滑也没有方向性，二是破裂面非常平滑且有方向性。矿物学称前者为破裂，后者为解理。这种区别同样源于晶体结构中的化学键。

考虑在拉应力作用下，晶体相邻面网破裂成两个面的情况（如图 7.12）。由于原子间相互作用势能的存在，所施加的拉应力将随着面网间距 d 的增加而增大。当应力增加到某一

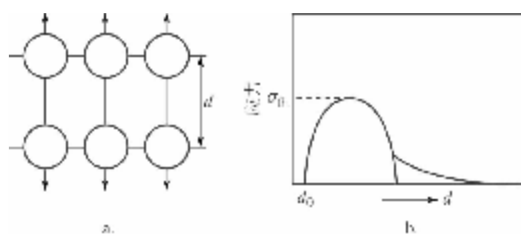


图 7.12 相邻面网的劈裂和对应的应力-位移曲线图

值时，应力克服了原子间的相互作用力使晶体破裂并形成两个新面，该应力值称作晶体沿应力方向的理论劈裂强度 σ_{th} 。下面从晶体内能的角度考虑上述断裂过程。设应力 σ -位移 u 函数是一正弦函数：

$$\sigma = \sigma_{th} \sin \left(\frac{2\pi u}{\lambda} \right) \quad (7.21)$$

式中， u 是位移； λ 是正弦函数的波长。设 γ 为表面能；为使断裂产生，必须提供足够的能量以形成两个新的表面，则所需的能量必须至少等于 2γ 。如令 σ - u 曲线下的面积等于该能量：

$$\int_0^{\lambda/2} \sigma_{th} \sin \left(\frac{2\pi u}{\lambda} \right) du = \frac{\lambda \sigma_{th}}{\pi} = 2\gamma \quad (7.22)$$

考虑晶体在低应力作用下是弹性的，则有 $\sin x \approx x$ ；再考虑长度方向的应变 $= u/d_0$ (d_0 是无应力时的面网间距)，根据胡克定律得：

$$\sigma = \sigma_{th} \left(\frac{2\pi u}{\lambda} \right) = \frac{E u}{d_0} \quad (7.23)$$

联立式(7.22)和式(7.23)消去 λ ，得：

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E\gamma}{d_0}} \quad (7.24)$$

陶瓷材料力学研究发现，式(7.24)的右边近似等于 $E/10$ 。以上研究没有考虑到晶体的各向异性以及晶体结构中一些特殊方向面网，如解理面对 σ_{th} 的影响。这说明进一步的讨论有难度，也表明这里有很大的研究空间。实验研究表明，晶体，乃至陶瓷材料的实测强度通常是其理论劈裂强度的 1%，甚至更小，其原因被认为是材料中各种缺陷导致的。例如晶须的强度就比同种大晶体的强度要大很多，因为晶须中的缺陷要少很多。

解理是晶体的一个本征性质，定义为晶体在外力的作用下，沿一定结晶学方位破裂成光滑平面的现象；这光滑的破裂面叫解理面。解理面出现时不是一个面，而是一组互相平行的光滑破裂面。晶体个体越大，解理（如果有的话）现象越明显，对结晶材料的强度影响也越大；如果晶体的颗粒很小（如十数个 μm 大小），则解理现象基本观察不到。

解理的形成主要受晶体结构和成分的制约。主要原因归纳为 5 点：① 平行晶体结构中电性中和的面网方向，如闪锌矿的(110)。② 平行晶体结构中面网密度最大的面网方向，如石盐的(100)。③ 平行晶体结构中面网间距最大的面网方向，如石盐的(100)。④ 平行晶体结构中同号离子相邻（异性相斥）的面网方向，萤石的(111)。⑤ 平行晶体结构中化学键力强的面网方向，石墨的(0001)。

既然解理面的结晶学方位一定，该解理面经晶体结构中点群的操作必然形成一个单形，如

等轴晶系的闪锌矿的解理面{110}可构成一个单形{110},由对称要素联系起来的这6个方位的面网性质是相同的,所以闪锌矿有6组解理;石盐的{100}解理表示它有3组解理;而六方晶系的石墨只有一组解理{0001}。注意:描述晶体解理用的是单型符号,而不是面号。

根据解理产生的难易将解理分成4级:极完全解理、完全解理、中等解理及无解理。极完全解理的特征是晶体可以被撕成薄片,如云母和石墨;完全解理的特征是晶体破裂后的碎块(解理块)由光滑的解理面围成,如萤石;中等解理的解理面不光滑,呈阶梯状,如白钨矿,而无解理就看不到任何形式的解理面,如石英。

到目前为止,尚没有人试图从晶体结构入手,从原子间相互作用势能的角度讨论解理的形成机理,哪怕是定性的。

7.2.4 晶体的硬度

晶体的硬度是晶体抵抗外来应力的能力。当外力刻划或压入晶体时,晶体所表现出的一定牢固性由硬度的大小来表征。

成分和结构是影响晶体硬度的主要因素。晶体的硬度与构成离子(原子)的价态呈正比,而与离子(原子)间距离的平方呈反比,这些规律分别反映在表7.3和表7.4中。通常,共价键晶体的硬度高,离子键晶体的硬度较高,金属键晶体的硬度低,分子键晶体的硬度最低。然而,绝大多数晶体都呈混合键性,这使化学键对晶体硬度的影响趋于复杂。表7.3和表7.4列出了晶体的共价键成分(百分含量),结果显示共价键成分越高,硬度越大。需要说明的是影响晶体硬度的因素还很多,很可能在讨论具体问题,一些看起来次要的因素起了决定性作用。因此,要具体情况具体分析才能得到真实的认识。

表 7.3 晶体硬度和离子价态之间的关系

结 构	角银矿		萤石		红砷镍矿		金红石	
	AgCl	CaS	CaF ₂	UO ₂	NiAs	FeS	TiO ₂	MgF ₂
离子价态	1 : 1	2 : 2	2 : 1	4 : 2	3 : 3	2 : 2	4 : 2	2 : 1
摩氏硬度	2.5	3.75	4.0	±5.5	5.5	4.0	6.5	4.5
离子间距 /nm	0.277	0.284	0.236	0.237	0.243	0.245	0.197	0.201
共价键性 /%	47	57	7	33	98	70	51	12

表 7.4 石盐型结构晶体的硬度和离子间距的关系

结 构	LiCl	NaCl	KCl	MgO	SrO	BaO	MgS	SrS	BaS
离子间距 /nm	0.257	0.281	0.314	0.210	0.258	0.76	0.260	0.301	0.319
摩氏硬度	2.75	2.25	1.75	5.5	3.5	3.0	4.75	3.25	3.00
共价键性 /%	34	32	28	29	17	15	67	54	51

硬度的测试通常是在晶体上没有裂纹(解理和裂开)的平面(晶面、解理面或某一定向切面)上进行。晶体的硬度有两种表达方式。一种是摩氏硬度(Mohs,1822年),分十级,每一级用一种矿物的硬度为标准;十种矿物按硬度从低到高的次序排列如后:滑石、石膏、方解石、萤石、磷灰石、长石、石英、黄玉、刚玉和金刚石。这十个级别是人为决定的,完全没有考虑晶体的各向异性,所以各级之间的差距非常不同。这十种矿物合在一起构成所谓的摩氏硬度计。

另一种是绝对硬度,或显微硬度。这是一种压入硬度,硬度值用具体的数值来表征,数值越大硬度越大。绝对硬度的测试方法有好多种,但原理一样。各种绝对硬度数据之间一般存在换算关系,不能直接用来比较。所以,用绝对硬度表达硬度时,一定要同时说明所用的方法。下以

维氏硬度为例说明绝对硬度的测定。

以一个四方单锥状的金剛石做压入器,相对两晶面的夹角(α)为 136° 。当压入器负载达一定质量(P, kg)后,金剛石压头就侵入被测晶体表面,并留下一个四边形的凹坑。测量凹坑对角线的长度(d, mm),然后将有关数据代入下列公式:

$$H_v = 2 \frac{P}{d^2} \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (7.25)$$

即可获得被测晶体的维氏绝对硬度值,对非等轴晶系晶体,还应该将被测平面的方向(面号)列出来。绝对硬度与摩氏硬度没有换算关系。摩氏硬度计中的每个矿物都有自己的绝对硬度值,而且值和值之间的差距很不一致。

7.3 晶体的磁性

晶体的磁矩来自构成原(离)子上的两种电子运动:自旋运动和轨道运动。每种运动都形成一个磁矩;由于磁矩是一个矢量,所以原(离)子的净磁矩是原子上所有电子磁矩的矢量和。通常,电子的轨道磁矩比自旋磁矩要小得多。物理学上根据相对磁导率 μ_r 将物质分成3种基本类型:顺磁性、抗磁性和铁磁性,它们的磁性成因各不相同。

7.3.1 磁介质的磁性成因

① 顺磁性 $\mu_r > 1$ 。晶体中的每个金属原(离)子都有磁矩,磁矩因无序排列而彼此抵消,结果晶体无磁性。顺磁性晶体在磁场中可以产生微弱的附加磁矩,其方向与磁场方向相同(例如黑云母和辉石)。因此,顺磁晶体能被强大的电磁铁吸引,选矿业用电磁铁来分选顺磁矿物。

② 抗磁性 $\mu_r < 1$ 。晶体中的每个原(离)子都无磁性。抗磁性晶体在磁场中也能产生微弱的附加磁矩,但其方向与磁场方向相反(例如方解石和萤石)。抗磁性晶体甚至不能被强大的电磁铁所吸引。

③ 铁磁性 $\mu_r \gg 1$ 。具有铁磁性的晶体需要同时满足三个条件:构成原(离)子必须具有未被充满的电子壳层;未充满电子壳层中必须存在不成对电子;原(离)子所在晶体的晶格常数至少比未充满电子壳层的半径大3倍。简言之,铁磁性晶体的磁性来自磁性原(离)子+晶体结构。

7.3.2 铁磁性晶体的磁性特征

(1) 铁磁性晶体的分类

铁磁性可进一步分成铁磁性、抗铁磁性和亚铁磁性三种。

铁磁性晶体中的每个磁性原(离)子都有一个总磁矩。由于磁性原(离)子间的距离接近,磁矩又大,彼此之间发生的强烈交换作用使相邻离子的磁矩平行定向排列而形成一个自发磁化达饱和的区域,即磁畴。磁畴大小在 10^4 nm 左右,域内含 $10^{12} \sim 10^{15}$ 个原(离)子。相邻磁畴之间存在一个厚度约为 10 nm 的畴壁。通常,一个磁畴与相邻磁畴的磁矩方向是不同的,磁矩通过畴壁连续地从一个磁畴方向转变到另一磁畴方向,使整体的净磁化强度为零,故晶体不显磁性。当铁磁性晶体在磁场中磁化时,不同磁畴的磁矩方向趋向于与外磁场方向一致,晶体获得最大的磁化强度。

在抗铁磁性和亚铁磁性晶体的结构中,磁性原(离)子分别占据两套不同的等效点系,这

两套磁亚格子的磁矩方向相反。如果这两套磁亚格子的磁化强度相等,则晶体的净磁化强度为零,晶体不显磁性,此即抗铁磁性。如果这两套磁亚格子的磁化强度不相等,则晶体的净磁化强度不为零,等于两套格子磁化强度之差,故晶体显磁性,此即亚铁磁性。

(2) 居里温度

铁磁性和亚铁磁性晶体的饱和磁化强度在 0K 时最大,磁性随着温度的升高而逐渐减弱。当温度高于某一温度时,晶体中的自发磁化完全消失,变成顺磁性,这一温度叫做居里温度。晶体从铁磁态和亚铁磁态向顺磁态的转变有时并不剧烈,转变可在 $5 \sim 10^\circ\text{C}$ 的范围内完成。

(3) 磁滞 (B - H) 回线

当铁磁性和亚铁磁性晶体置入一个哪怕是极弱的磁场中,晶体中磁畴的磁矩方向就会沿外磁场方向进行调整,变成磁性物质。在这过程中,一些磁畴变大,一些磁畴消失,直到所有磁

畴的方向与外磁场方向平行为止。磁滞 (B - H) 回线很好地描述了这一过程。

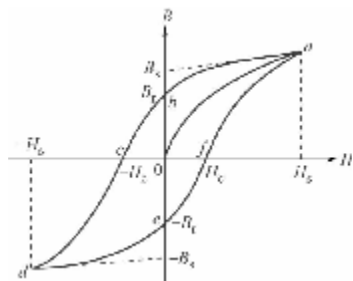


图 7.13 磁滞回线

图 7.13 是铁氧体的典型磁滞回线。图中原点 O 处为不显磁性的原始状态铁氧体,晶体的磁感应强度 B 随外磁场 H 的增加沿 $0a$ 曲线迅速增加。到 a 点后,继续增加 H , B 也不再增加,这时磁化已达饱和,饱和磁感应强度用 B_s 表示。达 B_s 后, B 随 H 的减小而减小,但不沿 $a0$ 曲线,而是沿 ab 曲线返回。当 $H = 0$ 时,晶体的 $B = B_r$, B_r 叫剩余磁感应强度。为使 $B = 0$,必须沿外磁场的相反方向增加 H ; 当 $H = -H_c$ 时,晶体的 $B = 0$,所以 H_c 值叫做矫

顽力。继续增加反向磁场强度到 $-H_s$,这时晶体在反方向的磁化达到饱和,有 $-B_s$ 。再沿磁场正方向增加 H ,磁化曲线沿 $defa$ 路径变化,并分别在 B 轴和 H 轴上交两个点: $-B_r$ 和 H_c 。

之后,反复在 $\pm H_s$ 范围内改变 H ,晶体的 B 都只沿闭合回线 $abcdefa$ 变化。由于 B 的变化总是滞后于 H 的变化,故回线 $abcdefa$ 叫做磁滞 (B - H) 回线。磁滞回线的面积表示了晶体的磁滞损耗。 B - H 回线的形状和面积, B_r 、 H_c 和 B_s 都是技术上的重要参数。

7.3.3 铁氧体

铁氧体属于亚铁磁性材料。目前得到广泛应用的铁氧体有三种结构类型:尖晶石、石榴子石和磁铁铅矿 ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, $P6_3/mmc$)。具前两类结构的氧化物属于软磁铁氧体,具后一类结构的氧化物属于硬磁铁氧体。软磁铁氧体的特点是磁导率大,矫顽力小 ($H_c < 10^2 \text{ A/m}$) 和磁滞损耗低;其 B - H 回线的形状为细长条形。这些特点表明软磁铁氧体容易磁化,也容易退磁,适用于交变电场。硬磁铁氧体的特点是剩余磁感应强度大和矫顽力大 ($H_c > 10^2 \text{ A/m}$); 其 B - H 回线的形状肥大。在交变磁场作用下,铁磁性和亚铁磁性晶体的几何形状随之改变的现象叫磁致收缩。

铁氧体(陶瓷)有 4 种类型的磁滞回线:普通回线 a、恒磁导率回线 b、高磁导率回线 c 和矩形回线 d,具体见图 7.14。具普通回线的陶瓷铁氧体的磁导率中等,磁滞损耗较高, $B_r/B_s = 0.5 \sim 0.75$ 。具恒磁导率回线的陶瓷铁氧体中畴壁很容易移动,且基本可逆。恒磁导率意味着 μ 是个常数,几乎不随 H 变化;该材料的磁滞损耗极低, $B_r/B_s < 0.5$ 。具高磁导率回线的陶瓷铁氧体在低 H 下,有低且恒定的 μ 和接近于零的磁滞损耗;当高于临界场 H 时, μ 迅速增加;在一定的 H 范围内循环时,材料的剩磁和矫顽力基本为零;若材料被饱和磁化,高磁导率回线将变

成普通回线。矩形回线的 $B_r/B_s = 0.8 \sim 1.0$, 有两种矩形回线: 自发矩形回线是由晶体的各向异性引起的, 而感生矩形回线是由磁致收缩引起的。

铁氧体的磁性是可以调整的。在与铁氧体磁性有关的众多参数和特性中, 只有调整本征特性才能调控铁氧体的磁性。铁氧体的本征特性主要有饱和磁化、磁各向异性、磁致收缩、居里温度和铁磁共振等。

7.4 晶体的电学性质

7.4.1 导电性

晶体的导电性分为电子导电性和离子导电性两类。

(1) 晶体的电子导电性

晶体的电子导电性根据电阻率分为三类: 良导体、半导体和绝缘体。从能带理论的角度, 三类晶体的区别如下。

① 良导体 电阻率(ρ) = $10^{-8} \sim 10^2 \Omega \cdot \text{m}$ 。导体中, 导带与价带之间没有明显的界限。在 0K 以上, 导带中已经存在可以自由移动的电子, 故导体的导电机制是电子的自由移动。电阻率随温度的升高而升高。

② 绝缘体 电阻率(ρ) = $10^8 \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{m}$; $\Delta E = 1.5 \sim 10 \text{eV}$ 。导带底与价带顶的带隙很宽, 足够大的热能也不能将价带的电子激发到导带, 故绝缘体的导带是空的, 而价带是满的。

③ 半导体 电阻率介于导体和绝缘体之间。 $\Delta E = 0.1 \sim 1.5 \text{eV}$ 。导带底与价带顶的带隙不是很宽, 少量的热能就能使价带的电子进入导带。半导体可分成两类: 本征半导体和非本征半导体。本征半导体的 $\Delta E \leq 1.5 \text{eV}$, 其带隙能量等于或略大于热能, 因此价带的一些电子容易进入导带, 同时在价带留下空穴。这两种载流子(电子和空穴)对晶体的导电性做出相同贡献。在 0K 下, 本征半导体为绝缘体; 随温度上升, 其导电性增加(即电阻率下降)。

凡 $\Delta E > 1.5 \text{eV}$ 、通过类质同象掺入杂质导致半导性的晶体都可归属于非本征半导体范畴, 如金刚石 $\Delta E = 5 \text{eV}$ 。在这类晶体结构中的各等效点系是充满的, 如杂质原子的价电子数高于被掺原子(施主, 提供 e'), 由于电子(e')是载流子, 这类半导体称为 n 型半导体。如杂质原子的价电子数低于被掺原子(受主, 提供 h'), 由于正电子(h')是载流子, 这类半导体称为 p 型半导体。如果晶体中施主和受主的量相等时, 材料叫做补偿半导体。当本征半导体也被掺入类质同象杂质时, 其带隙能将小于环境的热能, 这时其价带和导带中载流子的量变得很高, 这类半导体叫退化半导体。

非计量化学晶体也可以形成非本征半导体。例如, 有晶体 $M_{1-x}O$, $M_{1-x}O = (M^{2+} + M^{3+})_{1-x}O$, 其中 $M^{3+} = M^{2+} + h'$; 这里 h' 是载流子, 所以晶体属 p 型半导体。又有晶体 $M_{1-x}O$, $M_{1+x}O = (M^{2+} + M^+)_{1+x}O$, 因 $M^+ = M^{2+} + e'$; 这里 e' 是载流子, 所以晶体属 n 型半导体。

(2) 晶体的离子导电性

具离子导电性的晶体叫离子导体。在一定工作温度和电场条件下, 离子导体允许某种离子

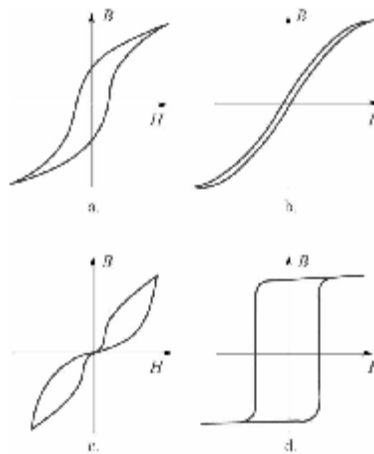


图 7.14 铁氧体的 4 种磁滞回线

在晶体中快速运动(电导率 $\sigma > 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 的现象。通常,这种离子就是晶体的构成离子之一。离子导体的电子导电性很低或非常低。

离子导体在技术上常被用作固体电解质,与过程有关的电子通过外电路做功。现以固体氧化物燃料电池: $\text{H}_2-(\text{Zr}, \text{Ca})\text{O}_2-\text{O}_2$ 体系为例来说明离子导体的一种重要应用。该燃料电池的负极是氢气,正极是氧气,立方氧化锆 $(\text{Zr}, \text{Ca})\text{O}_2$ 用作电池的电解质;因为氢气是一种燃料,故称该电池为燃料电池。在固体电解质的两端涂镀金属铂用作电极、催化剂(将氢气和氧气催化成离子)和集电器,并用金属导线连接起来。燃料电池实际上是一个浓差电池。在电池的工作温度下,氧气在正极获得两个电子变成 O^{2-} 进入立方氧化锆,并在浓差压力下迅速向负极运动;与此同时,氢气也在负极被催化成氢离子: $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$, 那两个 e 通过外电路做功并运动到正极,使氧变成氧离子。 O^{2-} 运动到负极并在那里与 2 个 H^+ 结合形成 H_2O 分子。只要两极处的氧气和氢气不断,外电路上始终有电流通过。立方氧化锆晶体就是一种只让 O^{2-} 通过的氧离子导体,而 O^{2-} 导电作用是通过外电路完成的。

技术上有用的离子导体晶体通常是绝缘体。离子导体晶体结构在表象上有两种特征,一种是结构中存在大量某种离子的空位,如立方氧化锆 $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_{2-x}$ 中存在因 $\text{Ca}^{2+}_{\text{Zr}}$ 而形成的大量 $\text{V}^{\bullet}_{\text{O}}$, 使 O^{2-} 能够在晶体中迁移;另一种是晶体结构中没有缺陷,但结构开阔且存在数套空置的等效点系,例如 α -碘化银(AgI) 是 Ag^+ 的离子导体。

离子导体的化合物类型和结构类型很重要,只要这两方面相似,晶体就可能具有离子导电性。例如立方氧化锆为萤石型结构,则具萤石型结构的氧化物都有离子导电性,且因阳离子不同而有不同的工作温度。如 Sc 掺杂立方氧化锆 $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.08}$ 作为氧离子导体的工作温度 $\geq 800^\circ\text{C}$ [电导率 $= 0.18 \sim 0.31 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} (1000^\circ\text{C})$], 而氧化铈 $(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.10}$ 的工作温度可降低到 700°C [电导率 $= 0.25 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} (1000^\circ\text{C})$]。不仅如此,甚至萤石结构的衍生结构也具有离子导电性,如烧绿石结构。

虽然为什么某种离子在离子导体结构中的扩散系数相对很大,而在其他结构中扩散系数很小这个问题没有彻底搞清楚。但有一点认识较一致,那就是在离子导体晶体结构中,某套等效点系上离子的缺陷形成能低,使得离子不会被牢牢地束缚在晶格位置上,又由于缺陷形成能低,离子才能够以大的速度在晶体结构中迁移或扩散。离子导体中离子迁移的路径也是至今没有得到成功解决的问题,现状是各个研究者根据自己的知识做出“合理”的推测。

除了燃料电池外,氧离子导体还有很多成功的应用,如传感器和化合物自由能测量仪等。由于固体电解质的工作温度太高,人们正在寻找能在常温下工作的离子导体。上述固体氧化物燃料电池利用的是氧离子,如果找个氢离子导体是否就能降低电池的工作温度呢?现已发现一些有机物是很好的氢离子导体,它们不仅工作温度低(常温)而且容易变形,可以制成能够变形和易于携带的聚合物燃料电池。

7.4.2 介电性

晶体的介电性是用相对介电常数 ϵ_r 表征的($\epsilon_r =$ 晶体的介电常数 $\epsilon /$ 真空的介电常数 ϵ_0)。晶体的 ϵ_r 值越大表示晶体在电场中越容易被极化。晶体的极化是指晶体在电场作用下,原本重合的正、负电荷中心发生相对位移,形成电偶极子(P_m),且电偶极矩的方向与电场一致。在晶体内部,电偶极子的正、负电荷相邻而保持了电中性,但在与外电场方向垂直的两晶体表面上分别出现等量的正、负电荷。这些电荷既不能离开晶体,也不能在晶体中自由移动。常见的 4

种极化方式图示于图 7.15 中。

介电强度是晶体介电性的另一个重要参数,它表征一定厚度的晶体所能承受的最大电场和允许通过电流的能力,单位是 V/cm 或 V/mil (千分之一英寸)。例如,云母是一种高介电强度晶体,它的介电强度为 $125 \sim 5500 \text{V/mil}$,这与其层状结构不无关系。

介电性的第三个重要参数是介电损耗。理想的电介质中完全没有电荷的流动,只有极化导致的电荷位移。当一薄的理想介电晶片置于平板电极中,在交变(正弦)电场下,电流将领先电压 $\pi/2$ 个相角。这时,电介质没吸收任何能量,所构成的电容是零损耗。实际上,任何材料都会有损耗,其电流和电压的相角 $\neq \pi/2$;实际电流比理想电流要滞后一个角度 δ ,而滞后的值 $= \tan\delta$ 。介电损耗 $\tan\delta = K''/\epsilon_r$,式中, K'' 是相对损耗因子。介电损耗主要起因于 ① 离子的迁移;② 离子的振动和变形;③ 电子极化。其中离子的迁移是最主要的,它强烈地受温度和频率的影响;由此引起的介电损耗在低频和高温条件下就会增加。

7.4.3 压电性

压电性是指在晶体的极轴方向施压或者拉伸时,在极轴两端的平面(垂直施压方向)上产生异号、等量电荷的现象。极轴被压缩或拉伸时产生的电量相等,但符号相反。

压电性产生的原因与晶体结构有关。原本重合的正、负电荷重心受压后产生分离而形成电偶极子,从而使晶体特定方向的两端带有符号不同的等量电量。例如,当沿石英的 X 轴(极轴)施压时,与 X 轴正端垂直的平面上带负电,而另一端带正电。电荷量(q)与晶体的大小无关,与压力(f)成正比: $q = Kf$,式中, K 是压电常数,石英的 $K = 6.5 \times 10^{-8}$ 静电单位电量/达因。反之,如果在极轴两端施加一定频率的交变电场,则定向晶片的两侧将产生反复的膨胀和收缩(形成机械振荡),该现象称为电致伸缩;当交变电场的频率与石英的振动频率一致时,石英晶片产生强烈的共振,石英振荡片就是利用该性质制造的。常见的压电晶体有石英、闪锌矿、方硼石、电气石、红锌矿、GaAs、具钙钛矿结构及其衍生结构的晶体、 KH_2PO_4 、罗息盐($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和糖等。所有压电晶体的共同特点是所属点群中没有对称中心。32 个点群中有 20 个点群不具对称中心,但具点群 432 的晶体却不显压电性。事实上,有机会得到实际应用的压电晶相的种类并不多。

7.4.4 热电性

热电性是指当某些晶体受热时,在其极轴的两端产生等量、符号相反的电荷的现象。

热电性的成因是晶体结构中原本重合的正、负电荷重心受热后沿极轴方向极化,形成与极轴平行的电偶极子,在极轴两端产生数量相等,但符号相反的电量。热电性晶体可以看成是压电性晶体的一个亚类,即具有热电性的晶体一定具有压电性,而具有压电性的晶体不一定具有

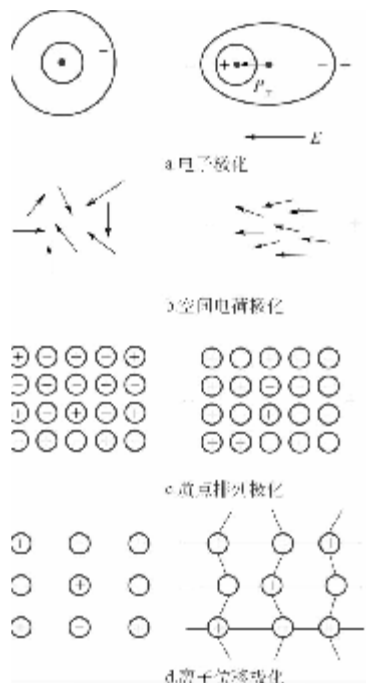


图 7.15 4 种电极化机理的示意图

热电性。例如,20个具有压电性的点群中,只有10个具有热电性;其区别在于压电晶体的极轴多于一个,而热电晶体只有一个极轴。常见的热电晶体有电气石、纤维锌矿、 BaTiO_3 与 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、罗息盐和硫酸锂等。

当温度升高到几百摄氏度时,大多数热电晶体的热电性都会丧失。 LiTaO_3 晶体的热电性可以保持到 609°C ,该晶体可以非常精确地测定该温度区间的温度,可精确达 10^{-6}°C 。因此, LiTaO_3 晶体可以制成一种专门测量微弱热量的仪器,如一种监测催化过程的监测设备。该设备中 LiTaO_3 晶片的厚度为 $50\mu\text{m}$,而整个设备的体积是 $5 \times 5 \times 0.5(\text{mm}^3)$ 。

7.4.5 铁电性

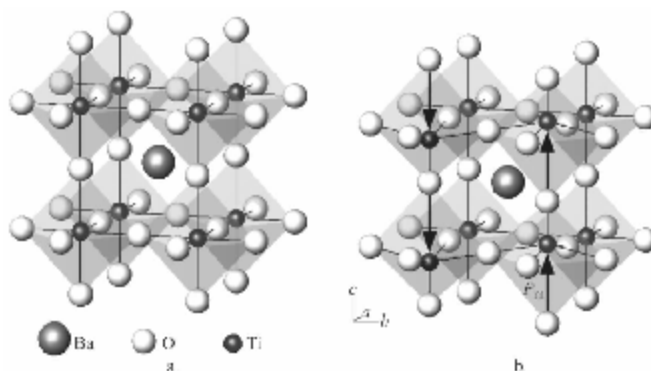
铁电性是晶体因自发极化而产生铁电畴的现象;铁电性在居里温度以上消失。自发极化是指在无外电场的情况下,晶体中自发形成电偶极子的现象。晶体的铁电性主要源自于晶体结构,下面以 BaTiO_3 为例说明铁电晶体的铁电行为。在 $120 \sim 1460^\circ\text{C}$ 之间, BaTiO_3 的结构属等轴晶系(见图7.16a),其中Ti位于氧配位八面体中心(Ti与6个 O^{2-} 的距离相等),而Ba位于8个 $[\text{TiO}_6]$ 中间,配位数是12;这时晶体没有铁电性。当温度下降到 120°C 以下时,氧八面体孔隙对 Ti^{4+} 而言显得过大。为获得稳定的配位, Ti^{4+} 将向6个 O^{2-} 中的一个靠拢,同时被接近的 O^{2-} 也因静电引力向 Ti^{4+} 靠拢,这时在一个畸变的八面体中形成一个电偶极子 P_m ,如图7.16b所示。配位八面体的畸变使 BaTiO_3 晶体结构的对称从等轴下降成四方($4mm$)。当一个电偶极子 P_m 形成后,它会对周围的八面体产生影响,使近邻的电偶极子 P_m 的方向与之平行。这些方向相同的电偶极子在晶体中具有一定的体积范畴,这个范畴称为铁电畴。每一个Ti在 $[\text{TiO}_6]$ 中移动时有6个选择,每种选择都可以形成一种方向的铁电畴。虽然在四方晶系 BaTiO_3 中有六种方向的铁电畴存在,但两相邻铁电畴之间的关系却只有两种: 90° 和 180° ,分别叫做 90° 畴和 180° 畴。当晶体中 90° 畴和 180° 畴无序分布时,整个晶体不显电性。将原始铁电晶体置于一个强大的外电场 E 中,晶体中所有的铁电畴都将按外电场的方向排列;当外电场撤销后,铁电晶体中保留着剩余电极化强度 P_r 。正是因为铁电体具有与铁磁性相似的特性,所以才叫做铁电体。图7.17是铁电晶体的电滞回线,图中 E 是施加的外电场(单位 kV/cm), P 是电极化强度。原始铁电晶体随外电场 E 的增加,沿 $0a$ 曲线变化;当 E 达到 E_s 时,铁电晶体的电极化强度达到饱和 P_s 。然后降低 E ,铁电晶体中的 P 不再按 $a0$ 曲线变化,而是按 $abcdefa$ 路径变化。当 $E=0$ 时,铁电晶体有剩余电极化强度 P_r ;调转 E 的方向并继续增大,在 $E=-E_c$ 处,铁电晶体的 $P=0$,和铁磁性类似, E_c 叫做矫顽场。

图7.16 立方和自发极化后 BaTiO_3 的部分晶体结构

使晶体中铁电畴定向最大化的方法是从其居里温度开始施加一个电场,然后逐渐降低温度,例如 BaTiO_3 的极化开始温度是 120°C 。居里温度是铁电晶体失去铁电性,转变成顺电性的温度。

铁电晶体与压电晶体和热电晶体的一个显著区别在于铁电单晶体由无数个铁电畴构成,这使单相多晶陶瓷的铁电性和单晶的铁电性差别不大,而压电和热电晶体的压电性和热电性只能在单晶上才有体现。相比单晶的生产,陶瓷的生产要容易得多。经过极化处理的铁电陶瓷在机械压力和热的作用下可以很容易地产生压电和热电效应。因此,铁电陶瓷在很多场合取代了压电晶体和热电晶体。

铁电晶体可分成软、硬两类。软铁电晶体指那些含有氢键的晶体,居里温度以上时,其中的



H^+ 和氢键无序分布;在居里温度以下时,晶体从无序态转变成有序态的铁电结构,在这里 H^+ 可以形成可逆的电偶极子。硬铁电晶体指一些氧化物晶体,如具钙钛矿结构及其衍生结构的晶体,其中氧八面体中含高电价的离子(如 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 等)。一些含所谓“孤对”电子构型离子(Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Te^{4+} 、 I^{5+} 等)的 d 电子层之外有两个电子,它们在离子的一侧形成有方向性的键合,使结构方便自发极化而形成电偶极子。

另一种分类是根据原子位移及其导致的自发极化强度。一些晶体,如 $BaTiO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 $SbSI$ 和 Bi_2WO_6 等的原子位移方向只有一个,故它们的自发极化强度高,约为 $25\mu C/cm^2$;有些晶体($BaCoF_4$ 和 $NaNO_3$)的原子位移方向是二维的,其自发极化强度约为 $5\mu C/cm^2$;有些三维方向位移的铁电晶体的自发极化强度约为 $3\mu C/cm^2$ 。显然,原子位移方向越复杂,晶体的自发极化强度越低。

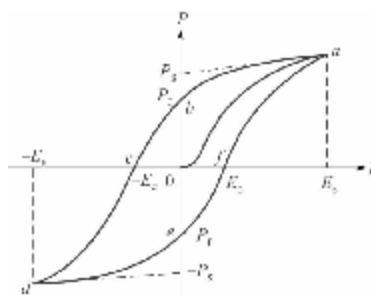


图 7.17 铁电体的电滞回线

7.5 晶体的热学性质

7.5.1 熔点和熔化行为

纯晶体的熔点是确定的。类质同象对晶体的熔点有一定的影响,通常是降低晶体的熔点。因晶体成分和结构的原因,晶体的熔融行为不同,一些一致熔融,一些不一致熔融。一致熔融指晶体在它的熔点开始熔融,直到晶体全部融化成熔体,熔体的成分和晶体的成分一致。不一致熔融是指晶体在某一确定的温度分解成一部分熔体和一部分它种晶体,熔体的成分和原始晶体的成分不一致;当温度继续升高到分解出晶相的熔点,待该晶相一致熔融完以后,整个熔体的成分才和原始晶体的成分一致。升华是一种直接从晶体变成气体的过程,而分解则是晶体的部分组分在一定温度下变成气体逸出,而剩余固体部分变成另一种晶相的过程。

晶体是熔融还是升华取决于晶体中化学键的强弱,如果结构的化学键很强,晶体的熔点一定很高,如金刚石、金属 W 和 HfC ;如果结构的化学键是分子键、氢键,晶体的熔点一定很低,如金属 Na。实验研究发现:弱键合的碱金属晶体熔点低;较强键合的过渡离子(Fe 、 Co 、 Ni)有

较高的熔点;高价离子晶体中共价键成分越多,晶体的熔点越高;强共价键晶体的熔点非常高;强金属键晶体(W和Ta)的熔点也非常高。

7.5.2 热容

热容 C 的定义是使物质的温度升高 1°C 所需的热量,其单位是 $\text{cal}/^\circ\text{C}$ 或 $\text{cal}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ 。关于热容还有几个名词,如摩尔热容,它指使一摩尔物质的温度升高 1°C 所需的热量;另一个是比热容,它的定义是物质的热容与 15°C 水的比热的比值,这是个无量纲的值。热容和比热容在数值上几乎相等,因为 15°C 水的比热等于 $0.99976 \text{ cal}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ 。

温度主要从三个方面影响晶体的热容:① 晶格上离子(原子)的振动和转动;② 晶体结构中电子能量水平的变化;③ 晶格缺陷的形成、有序-无序转变、磁定向以及同质多象变体转变过程中质点位置的变化。

一些单相多晶陶瓷的研究结果表明热容对晶体结构和晶体成分的敏感程度很低,而陶瓷的孔隙率对陶瓷热容的影响很大。与致密材料相比,孔隙率大的材料单位体积所含的晶体实体少。加热一个致密材料和一个多孔材料到一个确定的温度,多孔材料所需的热量要比致密材料少。因此,衬有多孔耐火材料或纤维隔热材料的炉子的升温和冷却过程都比致密耐火材料的炉子迅速得多。

7.5.3 热导率(k)

热导率 k 表征的是晶体的导热能力,单位是 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。热量的传播受晶体中现存热能、热载子性质和热损耗量的控制。现存热能是体积热容的函数,热载子通常是电子和声子,其中声子可简单地理解成量子化的晶格振动;而损耗量是散射效应的函数,可以看成是格波衰减的距离(有时也叫作平均自由程 λ)。

热导率 k 正比于热容 C 、载子的数量及速度 v 和平均自由程 λ :

$$k \propto C \cdot v \cdot \lambda \quad (7.26)$$

理想晶体结构中的原(离)子按空间格子规律排列,量子力学用正弦波的形式来定量描述这种长程有序的点阵。理想晶体情况下,这一正弦波的波长从头到尾都保持一致。如果结构中发生了类质同象替代或/和空位等结构缺陷,那么正弦波到了这些地方就断了,格波到此就发生衰减。因此,有结构缺陷的晶体的平均自由程 λ 就短了;结构缺陷越多,种类越复杂,晶体的 λ 就越短。在 C 和 v 一定的条件下, λ 越短,晶体的热导率越小。例如,金属中的热载子是电子;因金属键的缘故,自由的电子遍布整个晶体结构。大量的电子和长的 λ 使纯金属具有很高的热导率,如铜或银的 $k = 400 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。当金属中加入了另一种原子,打乱了原晶体的 λ ,使合金的 λ 显著缩短,故合金的 k 减小,如中碳钢的 $k = 51 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。另一个例子是不锈钢,人们按常理会认为它应该有很高的热导率;可事实上,不锈钢的导热能力可以很差,如它被用来做保温容器,如旅游用的保温杯。这是因为不锈钢的 λ 很小的缘故。

总的来说,能够获得最高热导率的无机晶体的特征是晶体结构中尽可能没有任何结构缺陷和最好由单一元素构成,如果是多种元素构成,要求构成元素的原子量和半径相近。金刚石和石墨都是单元素晶体,前者的 $k = 900 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,是铜的两倍;后者 $// a_0$ 的 $k = 2000 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,而 $// c_0$ 的 $k = 10 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,显然这与石墨层状结构、金属键和 $// \{0001\}$ 的分子键不无关系。

BeO 、 SiC 和 B_4C 等二元晶体 also 具有很高的 k 。因为这些晶体中元素的原子量和大小相近,

晶格的热振动很容易通过这些质点,所以晶格的热散射小。可是, UO_2 的 k 却很小(是 BeO 的 $1/10$),因为 U 和 O 的原子量和大小相差太大,晶格对热产生了巨大的散射。

掺 Ni 的 MgO (陶瓷)是类质同象导致 k 下降的例子。 Ni^{2+} 和 Mg^{2+} 的半径分别是 0.069nm 和 0.072nm 。虽然 Ni 是过渡金属, NiO 和 MgO 之间为完全类质同象。图 7.18 显示 MgO 中 NiO 含量对晶体 λ 的显著影响。

温度对 k 的影响很大。在 $k \propto C v \lambda$ 中,热容随温度升高而增加,但到一定温度后就基本变成常数, v 也是个常数,而 λ 与温度为反比关系,即 $\lambda \propto 1/T$ 。在晶体中,晶格振动是热传导的基本方式。由于 λ 主导了晶体的 k ,故 k 随 T 增加而减小。对玻璃而言,结构是无序的,其 λ 很小;所以玻璃的 k 将随 C 增加而增加。

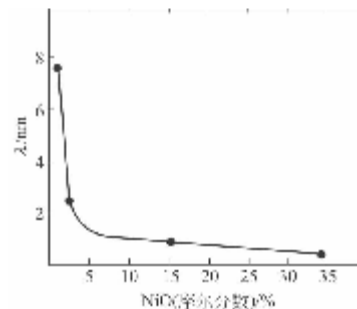


图 7.18 MgO 中 NiO 含量与 λ 的关系

7.5.4 热胀系数

热胀系数中用得最多的是晶体的线胀系数 α_l :

$$\alpha_l = \frac{\Delta l}{l_0} \times \frac{1}{\Delta T} \quad (7.27)$$

式中, l_0 是晶体 0°C 时某结晶学方向上的长度; l 是晶体在另一温度时相同结晶学方向上的长度; $\Delta l = (l - l_0)$ 是长度的改变量; ΔT 是温度的改变量; α_l 的单位是 $(1/^\circ\text{C})$ 。

热能的输入使晶格上的离(原)子以更大的振幅振动,化学键也增长,结果晶体体积膨胀。随着离(原)子间距的增加,离(原)子的振动将减弱,这时体积模量将抑制晶体的膨胀。这一理论的定量关系式如下:

$$\alpha = \frac{g C_V}{3 V_0 B_0} \quad (7.28)$$

式中, g 是 Gruneisen 常数; C_V 是物质的比热容; V_0 是 0K 时物质的比体积; B_0 是 0K 时的体积模量。随着温度的升高,热胀系数随比热的增大而增大;对强键合晶体,这一增大趋势非常缓慢,对弱键合晶体,增大趋势就大。在材料力学中,把晶体对温度变化(ΔT) 的响应(应变) 看成是一个二阶张量,则相关的性能也是二阶张量。它的分量定义为线热胀系数 α_{ij} , 有关系式:

$$\epsilon_{ij} = \alpha_{ij} \cdot \Delta T \quad (7.29)$$

由于 ϵ_{ij} 是对称的,且与晶体的三晶轴方向一致,那么 α_{ij} 也是对称的,与晶体的三晶轴方向一致。这时就只需要 3 个线热胀系数分量: α_{11} 、 α_{22} 、 α_{33} (分别平行于 a_0 、 b_0 、 c_0)。现设晶体中一个球形区域受热使温度提高了 ΔT , 该球体将变成一个椭球体,其三个轴的分量分别是 $(1 + \alpha_{11} \Delta T)$, $(1 + \alpha_{22} \Delta T)$, $(1 + \alpha_{33} \Delta T)$ 。对等轴晶系的晶体,3 晶轴方向的质点排列规律是一样的,故有 $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33}$,即等轴晶系晶体的线热胀系数只有一个。同理,中级晶族的晶体有两个线热胀系数,而低级晶族的晶体有三个线热胀系数。

α_l 主要受晶体结构和化学键的影响。由于金属具有最紧密堆积结构,被热能增大的原子间距之和就等于该结晶学方向上的线热胀系数。如果其中的金属键弱,金属晶体的 α_l 就很大,如金属 Na ;如果其中的金属键很强,晶体的 α_l 就相对较小,如金属 W 和 Mo ;键强中等的晶体的 α_l 就介于上述两类 α_l 之间。

离子键晶体也是最紧密堆积结构。所以它们的线热胀行为与金属晶体很相似：某结晶学方向上的 α_l 等于该方向增大的离子间距之和，强的离子键和高的共价键成分将有效降低晶体的 α_l 。表 7.5 列出一些常见晶体的热胀系数。从表中晶体看出，对单化学键晶体，纯共价键晶体的 α_l 比纯离子键晶体的小（如金刚石和石盐）；强纯共价键晶体的 α_l 比弱共价键晶体的小（如金刚石和单晶锗）；混合键性晶体共价键的含量和强度越大，晶体的 α_l 越小（如闪锌矿和石盐）。对多化学键晶体（同时存在共价键、离子键和 / 或分子键），如果这些化学键的强度差异大，则晶体的 α_l 可能为负值（如石墨、方解石、 α -堇青石和 NZP）。

表 7.5 一些常用晶体的热胀系数 ($20 \sim 800^\circ\text{C}$) / ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)

晶体名称(化学式)	晶系	// $a_0(a_{11})$	// $b_0(a_{22})$	// $c_0(a_{33})$	$(a_0 + b_0 + c_0)/3$
金刚石(C)	等轴	3.2	3.2	3.2	3.2
石墨(C)	六方	0.0	0.0	28.5	9.5
单晶硅(Si)	等轴	3.8	3.8	3.8	3.8
单晶锗(Ge)	等轴	7.1	7.1	7.1	7.1
α -碳化硅(SiC)	六方	5.2	5.2	4.8	5.1
β -碳化硅(SiC)	等轴	5.2	5.2	5.2	5.2
碳化锆(ZrC)	等轴	6.4	6.4	6.4	6.4
碳化钨(WC)	六方	4.9	4.9	4.2	4.7
方镁矿(MgO)	等轴	13.5	13.5	13.5	13.5
尖晶石(MgAl_2O_4)	等轴	8.6	8.6	8.6	8.6
磁铁矿(Fe_3O_4)	等轴	13.8	13.8	13.8	13.8
刚玉(Al_2O_3)	三方	8.1	8.1	8.8	8.3
斜锆石(ZrO_2)	单斜	7.5	1.1	12.5	7.0
氧化锆($\text{ZrO}_2:2\%\text{Y}_2\text{O}_3$)	四方	9.0	9.0	13.0	10.3
α -石英(SiO_2)	三方	14	14	9.0	12.3
锆石($\text{Zr}[\text{SiO}_4]$)	四方	3.6	3.6	6.2	4.5
α -堇青石($\text{Mg}_2\text{Al}_3[(\text{AlSi})_5\text{O}_{18}]$)	六方	2.5	2.5	-0.9	1.4
α -莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	斜方	3.9	7.0	5.8	5.5
β -锂霞石($\text{LiAl}[\text{SiO}_4]$)	六方	8.2	8.2	-17.6	-0.4
β -锂辉石($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)	六方	6.5	6.5	-2.0	3.7
闪锌矿(ZnS)	等轴	7.1	7.1	7.1	7.1
纤维锌矿(ZnS)	六方	7.8	7.8	7.2	7.6
钛酸铝(Al_2TiO_5)	斜方	-2.6	19.4	11.8	9.5
NZP($\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$)	三方	-4.8	-4.8	1.9	-2.6
BZP($\text{BaZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$)	三方	3.8	3.8	-1.0	2.2
方解石(CaCO_3)	三方	-3.7	-3.7	25.1	5.9
石盐(NaCl)	等轴	42.2	42.2	42.2	42.2

高温工程材料根据 $\alpha_{\text{平均}}$ 被分成三类：低热胀系数类 ($\alpha_l < 2.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)、中热胀系数类 [$\alpha_l = (2.0 \sim 8.0) \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$] 和高热胀系数类 ($\alpha_l > 8.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)。虽然表 7.5 所列数据不多，但从中可看出一些趋势：碳化物晶体属于中 α_l 类；氧化物晶体基本属于高 α_l 类；硅酸盐晶体主要落在中 ~ 低 α_l 类。看来，似乎应该在盐类物质中寻找新的低 α_l 晶相。

如果结合具体的晶体结构去看表 7.5 中的数据，晶体的热胀行为似乎更容易理解。例如，金刚石是配位型结构，C—C 的距离是 0.154nm，强共价键相连；而石墨为层型结构，层内 C—C 的距离是 0.142nm，彼此以更强的共价键及金属键相连，而层与层间的距离是 0.340nm，彼此以分子键相连，所以金刚石和石墨的热胀行为显著不同。然而，对同结构的金刚石 ($a_0 = 0.356\text{nm}$)、单晶硅 ($a_0 = 0.543\text{nm}$) 和单晶锗 ($a_0 = 0.566\text{nm}$) 的热胀行为，似乎只能从共价键强度和原子的变形性去理解了。

表 7.5 中的 β -锂霞石和 β -锂辉石实际不是指矿物学的两种晶相，而是指一种具 β -石英结构固溶体系列中的两种晶相。在这固溶体中，Li、Al、Si 完全无序地分布在 β -石英结构中的 Si 位置中，它们的配位数都是 4。图 7.19 显示 α -石英在升温过程中体积迅速膨胀，在 573°C 转变

成 β -石英后,晶体的体积随温度升高而平稳下降。 α -石英和 β -石英的晶体结构基本相同, $[\text{SiO}_4]$ 四面体的每个角顶为两个 $[\text{SiO}_4]$ 共用,平行 c 轴连接成螺旋状 $[\text{SiO}_4]$ 链。区别在于 α -石英的晶体结构由平行 c 轴的一小和一大的三次 $[\text{SiO}_4]$ 螺旋链构成,链中共角顶的两 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角为 137° 。随着温度的升高,弯曲的键角逐渐伸直,大螺旋 $[\text{SiO}_4]$ 链不断膨胀(a, b 轴方向),对称程度逐渐增高;结构变得开阔(密度下降)。当 α -石英 $\rightarrow$ β -石英相变完成后, β -石英结构中相邻两 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角为 150° ,大 $[\text{SiO}_4]$ 螺旋链的对称从三方变成六方。继续升高温度, β -石英的 $\alpha_{\text{平均}}$ 开始平稳收缩。资料显示升高温度, β -石英的 α_i 沿 c 轴变小,而在 a, b 轴方向几乎不再变化。在 $\text{Li}-\text{Al}-\text{Si}$ 的 β -石英结构固溶体中, β -锂霞石和 β -锂辉石在 a, b 轴方向有较大的膨胀,这种差异只能从 β -石英与 $\text{Li}-\text{Al}-\text{Si}$ β -石英固溶体的成分差异考虑:成分越复杂,键性差异越大,导致的各向异性也大。

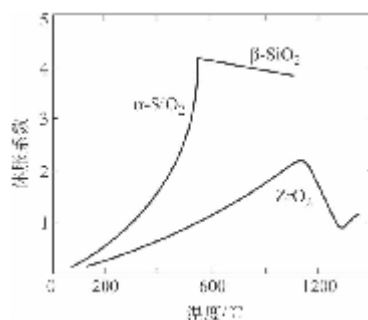


图 7.19 石英和 ZrO_2 的热膨胀行为

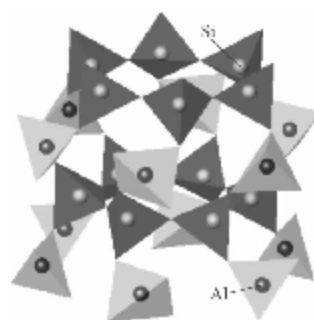


图 7.20 α -堇青石结构中的四面体骨干

在 α -堇青石结构中,由 5 个 $[\text{SiO}_4]$ 和 1 个 $[\text{AlO}_4]$ 四面体共角顶连成的四面体六方环 $[(\text{AlSi}_5)_6\text{O}_{18}]$ 与 $[\text{AlO}_4]$ 四面体共角顶相连,形成堇青石的结构骨干;图 7.20 中深色四面体环为 $[(\text{AlSi}_5)_6\text{O}_{18}]$,浅色四面体为 $[\text{AlO}_4]$ 。图 7.20 显示, $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 沿 c 轴方向交替形成一条折线状的四面体链,这种线状链显示很大的可调整性。在 a, b 轴方向,在相邻两 $[\text{AlO}_4]$ 之间是一个与 $[\text{AlO}_4]$ 共棱相连的 $[\text{MgO}_6]$ 八面体, $\text{Mg}-\text{O}$ 间为离子键。当 α -堇青石受热时, $[\text{MgO}_6]$ 的膨胀率当大于 $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{SiO}_4]$;为适应 $[\text{MgO}_6]$ 的膨胀,只有平行 c 轴方向的 $[\text{AlO}_4]-[\text{SiO}_4]$ 链有调整的余地。膨胀和角度调整的结果是 α -堇青石在 a, b 轴方向膨胀,在 c 轴方向收缩。以上只是一种解释,还需要实验证明。

在 NZP 晶体结构中,孤立的 $[\text{PO}_4]$ 四面体和 $[\text{ZrO}_6]$ 八面体 $([\text{PO}_4]:[\text{ZrO}_6])$ 数量比 = 3 : 2) 共角顶相连形成架状结构骨干; Na 充填在相邻的两个 $[\text{ZrO}_6]$ 间的畸变大八面体孔隙中,形成平行 c 轴、共面相连的 $[\text{ZrO}_6]-[\text{NaO}_6]-[\text{ZrO}_6]$ 八面体短柱。这种结构特点导致晶体受热时沿 c 轴方向膨胀,而在 a, b 轴方向收缩。同结构的 BZP 中,由于 Ba_{Na} 必然使原 Na 所占的亚格子里出现一半空位, BZP 晶体结构必然要做出相应的调整。面对结构缺位,晶体结构的通常反应是收缩。表 7.5 的数据表明当 BZP 受热时,它的 α_i $\parallel a, b$ 轴膨胀,而 $\parallel c$ 轴收缩。这表明结构空位导致 BZP 晶体结构在 a, b 轴方向发生了较大的收缩变形,而在 c 轴方向却略有膨胀(注意: Ba 的半径 0.144nm 比 Na 的半径 0.110nm 大很多)。当晶体受热时,加剧的原子热振动使 BZP 结构克服常温的畸变状态向理想结构发展,因此才有 BZP 的热胀系数如表 7.5 所列。

以上讨论的是单晶体的热膨胀行为,不难发现有些晶体的热胀系数可以通过调整晶体的化学成分得以调整,如 NZP 系列的晶相;而更多晶体的热胀系数是不能被调整的,如金刚石和

堇青石。然而,一些由各向异性晶相构成的多晶材料的热胀系数也是可调的,但调整的是材料的显微结构。根据以上两点,人们可以根据应用目的去裁制材料的线热胀系数。有关内容可以参考陶瓷方面的著作。

第8章 常见晶体的结构与性质

3.1 晶体的晶体化学分类

自然界有确定结构和成分的矿物已达 3000 多种,再加上人工合成的晶相,晶体的种类就更多了。面对这么多晶体种类,又要对它们有系统的认识,我们有必要对它们进行分类。通过分类,不仅能迅速地理解这些晶相,而且可以清楚地把握数千种晶相之间的相互关系及其内在的规律性。目前,无论对天然的,还是合成的晶体,不同学科有着自己的分类方法,但随着科学技术的发展而逐渐趋于相同。本教材综合分析了各种分类方案,认为晶体化学分类体系在目前最为先进合理。该分类体系同时考虑了晶相的化学成分和晶体结构,使人容易联想到晶相的物理和化学性质。因此,本教材根据晶体化学分类原则对教材所涉及的晶相进行分类,并对这些晶相从晶体化学的角度进行介绍。本教材的晶体化学分类级序如下:

大类

类

(亚类)

族

(亚族)

种

晶相的种属是晶体化学分类的最小单位。晶相种属(简称种)的定义是:结构型相同、化学成分分类质同象地在一连续范围内变化的所有晶相个体属于同一个种。“结构型相同”是以晶体结构中的质点占用相同的空间群和等效点系来标志;“化学成分分类质同象地在一连续范围内变化”可以理解为:同种晶相的化学成分是确定且相同的,但允许少量或微量杂质以类质同象的方式存在,如立方氧化锆($\text{Zr,Ca}\text{O}_2$)中的 Ca_{Zr} 可达 20%(摩尔分数),原则是成分的变化绝不能改变结构型。

晶体化学分类体系中的大类是依据晶体的化合物类型和化学键划分的。首先,将晶体分为单质和化合物,如石墨 C 和方解石 $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ 。在化合物中,根据阴离子的种类将化合物分成卤化物(如 CaF_2 和 CdI_2)、氧化物和非氧化物(包括氮化物、碳化物、磷化物以及金属互化物)等,它们分别构成不同的大类。还有一大批化合物晶体由金属离子与络阴离子团(或称酸根)结合而成,例如硬石膏 $\text{Ca}[\text{SO}_4]$ 、顽火辉石 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 、方解石 $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ 和块磷铝石 $\text{Al}[\text{PO}_4]$ 等。这类化合物在化学上被称作盐,其共同特点是:酸根内的化学键是共价键,络阴离子团则与其他金属阳离子以离子键相连,故晶体呈现离子晶格的主要特点。以上所列盐类晶体的酸根中都含有氧,故这类晶体被归为一个大类:含氧盐大类(也有专著将含氧盐化合物类与氧化物类一

起归为一个大类:氧的化合物大类,限于篇幅,本教材不这样分)。因此,本教材将晶体分成 6 个大类:单质大类、卤化物大类、硫化物大类、氧化物大类、含氧盐大类和非氧化物大类。

大类之下,类的划分依据对单质是元素类型,如金属类和非金属类;对化合物是阴离子或络阴离子的类型,例如,氧化物大类可分成氧化物类和氢氧化物类;含氧盐大类可根据酸根种类不同分成硅酸盐类、磷酸盐类和硼酸盐类等。对一些具有复杂成分和结构的晶体需要进行亚类的划分,其划分依据主要考虑络阴离子的结构型,如硅酸盐中层状结构的络阴离子 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ 与阳离子形成的晶体属层状硅酸盐亚类。

族的划分依据是化学成分类似和结构型类似。例如,滑石族与云母族的不同在于滑石层中的络阴离子是硅酸根 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$,而云母族中的络阴离子是铝酸根 $[(\text{Si}_3\text{Al})_4\text{O}_{10}]$ 。族之下是亚族,其划分的依据是基中的阳离子种类,层状硅酸盐亚类云母族的晶体结构和基本成分是相似的,但根据单元结构层中八面体层里的阳离子种类和数量的不同,云母族可分成白云母亚族和黑云母亚族。亚族之下便是种。

本教材的晶体化学分类级序、分类依据和举例综合表示在表 8.1 中。

表 8.1 晶体化学分类体系

级 序	划 分 依 据	举 例
大类	化合物类型	氧化物大类
类	阴离子 / 络阴离子种类	氧化物类
(亚类)	络阴离子结构	
族	晶体结构型和阳离子性质	尖晶石族
(亚族)	阳离子种类	
种	一定结构和一定成分	磁铁矿
		含氧盐大类
		硅酸盐类
		层状结构硅酸盐亚类
		滑石族
		叶蜡石亚族
		叶蜡石

本教材的晶体分类体系如下:



8.2 第一大类 单质

8.2.1 第一类 金属单质

铜族

自然铜(copper), Cu

【化学成分】 自然铜的 Cu 含量可以达 95%(质量分数),其他是一些混入物,常见的有铁、银、金等。精炼铜的含量接近 100%(质量分数)。铜与锌和锡等一起形成合金,如黄铜和青铜,也可以与银或金形成合金。

【晶体结构】 等轴晶系，点群 $m\bar{3}m$ ；空间群 $Fm\bar{3}m$ 。晶格常数： $a_0 = 0.3615\text{nm}$ ， $b_0 = 0.3615\text{nm}$ ， $c_0 = 0.3615\text{nm}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ 。晶胞体积(V) = 0.0472 nm^3 。 $Z = 4$ 。
原子坐标：Cu, $4a$ ； $0, 0, 0$ 。

图 8.1a 是铜型结构的晶胞图。Cu 做立方最紧密堆积，形成立方面心格子，铜原子的配位数为 12，配位多面体为立方体和八面体聚形(图 8.1b)。结构中，Cu—Cu 键长为 0.2560nm 。

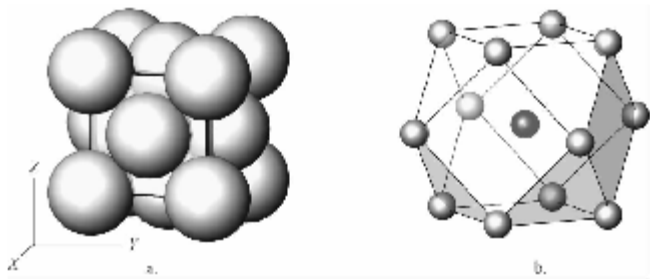


图 8.1 自然铜的晶体结构和配位多面体
a. 晶胞中的原子分布；b. Cu 原子的 12 次配位多面体

【化学与物理性质】 自然铜的化学键为金属键，强金属光泽，是电和热的良导体。纯铜晶体的颜色为铜红色；摩氏硬度(H) = $2.5 \sim 3$ ；密度(D) = 8.94 g/cm^3 ；熔点： 1083°C 。因 Cu 做等大球立方最紧密堆积的原因，铜具有良好的延展性。

【相关物质】 与自然铜等结构的物质有：金(Au)、银(Ag)、自然铅(Pb) 和铂(Pt) 等，它们的主要特征见表 8.2。它们的共性是：强金属光泽，电和热的良导体，延展性优良。

表 8.2 铜型结构晶体的比较

物 质 名 称	铜	金	银	铂	铅
化学式	Cu	Au	Ag	Pt	Pb
a_0 / nm	0.3615	0.4079	0.4086	0.3924	0.4951
H	$2.5 \sim 3$	$2.5 \sim 3$	$2.5 \sim 3$	4	1.5
$D / (\text{g/cm}^3)$	8.94	19.3	10.5	21.5	11.37
颜色	铜红色	金黄色	银白色	银白色	灰 - 白

8.2.2 第二类 非金属单质

(1) 金刚石族

金刚石(diamond), C

【化学成分】 金刚石的化学成分是碳，C 100% (质量分数)。金刚石有天然和人工合成两种之分，天然金刚石含有各种杂质元素，其中氮(N) 和硼(B) 最重要，是金刚石分类的依据。含 N 的金刚石叫做 I 型金刚石，再根据 N 的存在形式进一步分成 I a 型和 I b 型两种。I a 型金刚石中的 N 含量大于 0.1% (质量分数)，呈细小的片状存在于金刚石结构中，使金刚石的硬度得到增强；天然金刚石的 98% 是 I a 型；I b 型金刚石中的 N 呈原子状态存在于金刚石结构中，人工合成金刚石主要呈 I b 型。这些现象表明 N 可能在金刚石结构中不与 C 呈类质同象关系。II 型金刚石含极微量的 N[0.001% (质量分数)]，故认为不含 N。根据含 B 与否，II 型金刚石被分成 II a 型和 II b 型，前者不含 B 或含 B 极少，后者具有良好的半导体性和热导性，说明 B 在金刚石结构中 与 C 呈类质同象关系，其他都以矿物包裹体的形式存在于金刚石中。优质纯净的

金刚石无色透明,含少量杂质元素,含硼的金刚石可以呈现美丽的蓝色。

【晶体结构】 等轴晶系,点群 $m\bar{3}m$ 。空间群 $Fd\bar{3}m$ 。晶格常数:0.3567, 0.3567, 0.3567; $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ 。 $V = 0.0454$ 。 $Z = 8$ 。

原子坐标: C, $8a; 0, 0, 0$ 。

金刚石的同质多象变体是石墨。

【化学与物理性质】 该晶体是典型的原子晶体,每个碳原子都以 sp^3 杂化轨道与四个碳原子形成强的共价键,键长为 0.155nm,键角为 $109^\circ 28' 16''$,即 C 的配位数为 4,配位多面体是四面体。碳碳配位四面体在三维空间共角顶相连,形成最坚强的晶体结构。图 8.2a 是金刚石晶胞的结构图。因此,金刚石的晶体结构可以看成是一部分 C 作立方最紧密堆积,另外一部分 C 相间地充填在其中的四面体孔隙中而构成。因此,可以把整个金刚石晶体看成一个巨大的分子。如果金刚石晶胞沿一个 L^3 立起来,如图 8.2b 所示,金刚石似乎显示出层状结构特征,虽然不是很特征,但金刚石的确平行 $\{111\}$ 存在中等解理。由于 C—C 键的键能大(347kJ/mol),价电子都参与了共价键的形成,使得晶体中没有自由电子,所以金刚石是自然界中最坚硬的固体,熔点高达 3550°C (绝氧)。

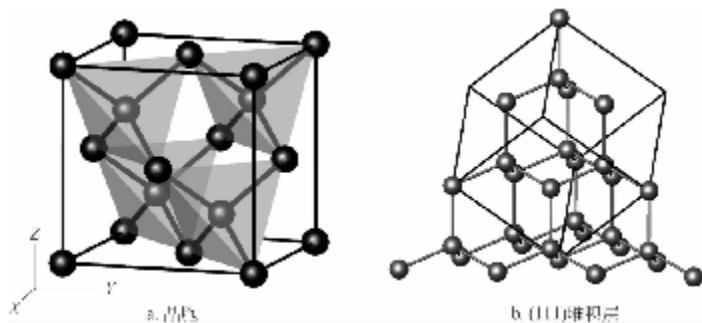


图 8.2 金刚石的晶体结构

金刚石实际上是一种很好的半导体材料,只是由于其能带带隙很宽($E_g = 5.4\text{ eV}$),表现为绝缘体;它具有很高的热导率,可作为超大集成电路的热沉,但该性质因为金刚石硬度太大,难以加工而没有得到广泛利用。金刚石具有发光性,特别是热发光,有些金刚石在人体温度的激发下就可以发光。纯净的彩色金刚石是非常贵重的宝石,它们的颜色可能是色心呈色机理,所以这些颜色可以通过辐射和热处理形成和消除。人工合成的金刚石只能作磨料使用,宝石级金刚石的合成实验一直在进行中,但目前还没有商业化。

【相关物质】 与金刚石等结构的物质有:单晶硅(silicon, Si)、锗(germanium, Ge)、 α 锡(α -tin, Sn),见表 8.3。

单晶硅(silicon), Si

单晶硅是一种非常重要的半导体材料,但单晶硅有多种同质多象变体,只有金刚石结构的单晶硅(立方相 -1) 在微电子技术方面有广泛应用。几种单晶硅同质多象变体的晶体结构参数列于表 8.4,它们的晶体结构特点见图 8.3。表 8.4 示出的 7 种同质多象变体中,立方相、六方相 -2、四方相和斜方 -1 相中 Si 的配位数皆为 4 次,但配位多面体的对称程度差别很大(见表 8.4 中各等效点系的对称,其晶体结构分别见图 8.3a, b, e, f),具体表现在它们的键长和键角显著不同;而六方相 -1 中 Si 的配位数是 8,斜方 -2 相中 Si 的配位数有两种:10 和 11,这两种晶体结

构见图 8.3d 和 c。

表 8.3 金刚石及其等结构物质比较

物 质 名 称	金 刚 石	单 晶 硅	锗	α 锡
化学式	C	Si	Ge	Sn
a_0/nm	0.3567	0.5431	0.5623	0.6489
H	10	7	6	5
$D/(\text{g}/\text{cm}^3)$	3.51	2.336	5.47	5.77
颜色	无色	黑色	淡灰色	白色
熔点 / $^{\circ}\text{C}$	3550	1410	958	937
主要用途	超硬材料	半导体材料	半导体材料	焊锡材料
特点	由左至右,物质的共价键性逐步变弱			

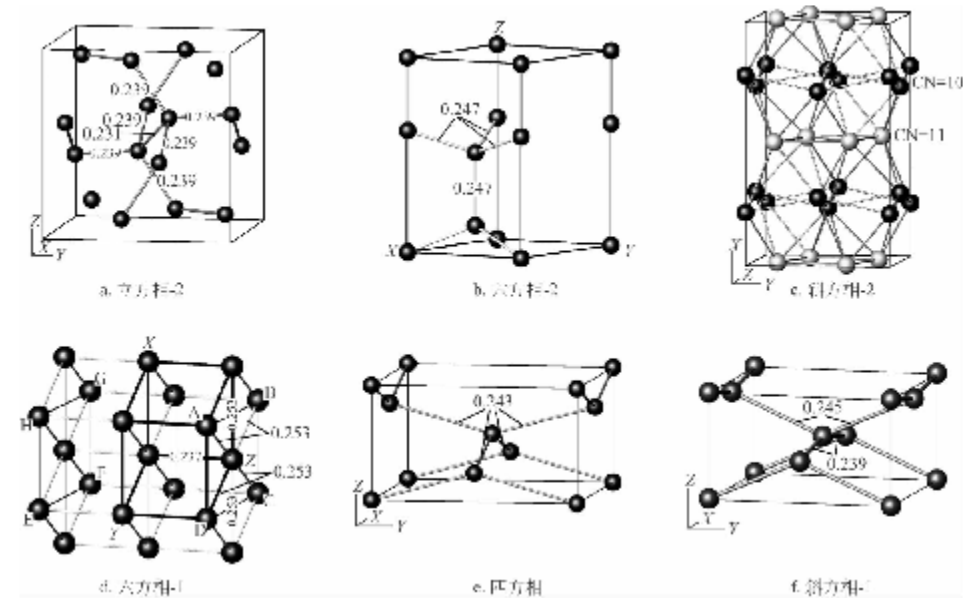


图 8.3 几种单晶硅同质多象变体的晶体结构

金刚石结构单晶硅和六方相 -2 中的 $[\text{SiSi}_4]$ 四面体是标准的四面体,键角为 109.5° ,前者的对称是 $43m$,键长为 0.233nm ;后者的对称是 $3m$,键长为 0.247nm 。立方相 -2 的 $[\text{SiSi}_4]$ 是个三方单锥,其中三根键的键长为 0.239nm ,另一根键长 0.231nm ;三根长键之间的键角为 117.5° ,短键与长键的夹角为 99.1° 。四方相中 $[\text{SiSi}_4]$ 是四方四面体,其键长相等,为 0.243nm ,但键角为 149.2° 和 94.1° 。斜方相 -1 中的 $[\text{SiSi}_4]$ 是斜方四面体,其键长有两组(2 根 / 组): 0.221nm 和 0.245nm ,长键键角为 133° ,短键键角为 171.2° 和长短键之间的夹角为 93.1° 。斜方相 -2 中 Si—Si 的 10 和 11 根键长

名 称	晶 体 结 构 参 数
立方相 -1	等轴晶系,空间群 $Fd3m$ (金刚石型结构) 晶格常数: $0.5431, 0.5431, 0.5431; 90^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ}$ 。 $V = 0.1603$ 。 $Z = 8$ 原子坐标:Si $8a \bar{4}3m; 0, 0, 0$
	等轴晶系,空间群 $Ia3$

立方相-2	晶格常数:0.6636,0.6636,0.6636;90°,90°,90°。 $V = 0.2922$, $Z = 16$ 原子坐标:Si 16c 3;0.1003, 0.1003, 0.1003
四方相	四方晶系,空间群 $I4_1/amd$ 晶格常数:0.4686,0.4686,0.2585;90°,90°,90°。 $V = 0.0567$, $Z = 4$ 原子坐标:Si 4a $\bar{4}m2$;0, 0, 0
六方相-1	六方晶系,空间群 $P6/mmm$ 晶格常数:0.2527,0.2527,0.2373;90°,90°,120°。 $V = 0.0131$, $Z = 1$ 原子坐标:Si 1a $6/mmm$;0, 0, 0
六方相-2	六方晶系,空间群 $P6_3mc$ (纤维锌矿型结构) 晶格常数:0.404,0.404,0.66;90°,90°,120°。 $V = 0.0933$, $Z = 4$ 原子坐标:Si $2b\ 3m$;1/3, 2/3, 0 Si $2b\ 3m$;1/3, 2.3, 0.375
斜方相-1	斜方晶系,空间群 $Imma$ 晶格常数:0.4377,0.4502,0.255;90°,90°,90°。 $V = 0.0544$, $Z = 4$ 原子坐标:Si $4e\ mm2$;0,0.25,0.192
斜方相-2	斜方晶系,空间群 $Cmca$ 晶格常数:0.8024,0.4796,0.4776;90°,90°,90°。 $V = 0.1838$, $Z = 16$ 原子坐标:Si $8d\ 2$;0.218(5), 0, 0 Si $8f\ m$;0,0.173(5),0.328(5)

种 Si 在(100)方向形成各自的层,并在 X 轴方向上交替排列(见图 8.3c),所形成的配位多面体共棱相连。六方相-1 中 Si 的配位多面体是一个六方双锥,整个结构由六方双锥共棱连接而成。

单晶硅中配位多面体 Si—Si 键长和键角的变化,尤其是配位数的变化,表示硅之间化学键的性质也在变化。在立方相-1 中, Si 按 sp^3 杂化轨道形成四个相同的共价键,而在另外四个相中,所形成的四个共价键的键长和键角都偏离了理想 sp^3 杂化轨道共价键的特征。如果还认为它们是共价键,硅的 sp^3 杂化轨道形态可变就需要有合理的解释,但目前还没有。表 8.4 中结晶硅各相的平均键长为:立方相-1 0.233nm,立方相-2 0.237nm,斜方相-1 0.242nm,四方相 0.243nm,六方相-2 0.247nm,斜方相-2 0.248nm,六方相-1 0.249nm。对相同物质,键长是键强的间接表征,金刚石型结构结晶硅的键长最短,内能相对最小,随着键长的增加,晶相的内能增加,结构趋于不稳定。已有的资料显示,立方相-1 结晶硅的稳定性最高,其他都欠稳定。

以上各相单位体积(个/nm³)中的原子数($D' = Z/V$)也可以定性地揭示结晶硅各相中化学键性质的不同,如立方相-1:49.38,立方相-2:54.75,六方相-2:42.87,四方相:70.47,斜方相-1:73.56,六方相-1:76.22,斜方相-2:87.05。该事实显示晶体结构的变化怎样敏感地揭示了化学键的变化。共价键因方向性和饱和性不做紧密堆积,因紧密堆积的缘故,离子键越强, D' 就越大。以上各晶相的 D' 值反映立方相和六方相-2 中是共价键,其他相中主要是离子键。在可能是离子键的几个晶相中,结构上表现出继承性:六方相-1 晶体结构中划分出一块空间,如图 8.3d 中 ABCDEFGH,其中质点的分布与四方相(图 8.3e)和斜方相-1(图 8.3f)相当;比较可以发现,面网 ABCD 以及隔层面(如网 EFGH)中心的质点向上移动一定距离就形成了四方晶胞;如果在中心质点移动的同时,六方网层的间距也缩小,四方晶胞就变成了斜方相-1 的晶胞。在这个变化中, Si 的配位数从 8 降到了 4。从平均键长和 D' 看,四方相和斜方相-1 的稳定性相当。现在的问题是,随着键长和键角的缩小,结构是否能够向金刚石型结构转变呢?因为除了键长和键角不同外,三者的配位多面体连接方式是相同的。这一推测需要进一步的试验证明,例如将形成温度考虑进去。从结构的角度看,结晶硅中还存在一个系列需要调查,即斜方相-2 结构向哪个晶相衍变?

(2) 石墨族

石墨(graphite, 2H), C

【化学成分】 石墨的化学成分是碳, C 100%(质量分数)。天然成因, 所以石墨中多少含有一些杂质, 在 10% ~ 20%(质量分数)。

【晶体结构】 六方晶系, 点群 $6/mnm$ 。空间群 $P6_3/mmc$; 晶格常数: 0.2464, 0.2464, 0.6711, $90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ 。 $V = 0.0353$ 。 $Z = 4$ 。

原子坐标: C, $2b: 0, 0, 1/4$;
 $2c: 1/3, 2/3, 1/4$ 。

石墨的同质多象变体是金刚石。石墨晶体结构中 C 的配位数是 3, 配位多面体是平面三角形, $[CC_3]$ 三角形在二维方向共角顶连接成一个由 C 组成的六方网层, 如图 3.5 所示。层内 C—C 间距为 0.142nm(与金刚石结构中 C—C 距离相当), 而层间 C—C 的距离为 0.340nm。因此, 石墨晶体结构为层状型结构, 其结构单元层是由 C 组成的六方网层, 图 8.4b 和 c。石墨有 2H 和 3R 两种多型。图 8.4a 是 2H 多型石墨的晶胞; 图 8.4c 中黑线所限的菱面体是 3R 多型石墨的晶胞。两种多型的区别在于结构单元层的堆垛方位不同。设任取一六方网层为起点层, 并选出一个菱面体平面晶胞, 如图 8.4a。在 2H 多型中, 第二层六方网层在第一层方位的基础上沿 X 和 $\bar{U}$ 轴角平分线方向平移 $1/2$ 质点间距, 后续(第三)层在第二层的方位上向后退 $1/2$ 质点间距, 回到与第一层的相同方位, 即实现了两层一重复的事实。这种平移过程可以用最紧密堆积原理来理解: 如果后续单元层按前进一定距离, 后退相同距离方式堆积就形成两层一重复的堆积体; 如果后续单元层始终按向一个方向前进相同距离的方式堆积就形成三层一重复的堆积体, 例如 3R 多型结构中的各六方网层就按这种规律堆积, 所以 3R 多型结构的重复特点是三层一重复(试比较图 8.4b 和 c)。3R 型石墨结构层的重复周期与金刚石相同(ABC), 所以 3R 型石墨在合成金刚石时容易转变成金刚石, 使合成的产率提高。

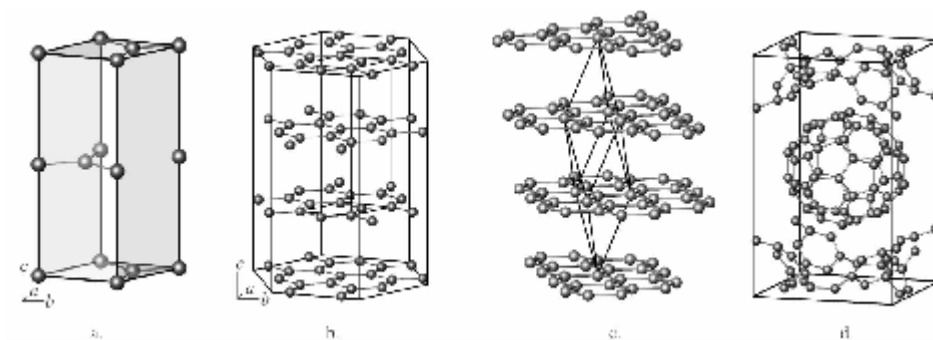


图 8.4 石墨和 C_{60} 的晶体结构

a. 2H 石墨晶胞; b. 2H 石墨的层状结构; c. 3R 石墨的层状结构及其晶胞; d. Fullerite 的晶胞

【化学与物理性质】 石墨属于典型的混合键型晶体。石墨中的 C 采用 sp^2 杂化轨道与相邻的三个 C 以 σ 键(共价键)结合, 故 C 的配位数是 3, 配位多面体是平面等边三角形, 配位三角形在二维方向共角顶相连形成六方网状的平面结构层(见图 8.4b)。由于每个碳原子还有一个 2p 轨道电子, 且这些 p 轨道又彼此平行, 并垂直于碳原子 sp^2 杂化轨道构成的平面, 在层间形成了大 π 键, 因而石墨中共价的 C 原子结构层之间依靠大 π 键(范德华力)连接。需要指出的是, 石墨中大 π 键类似金属键而不是化学意义上的分子键。因此, 石墨晶体具有非常强烈的各向异性。

由于金属键,石墨具有金属光泽,平行(0001)方向具有很好的导电性,是重要的电极材料。由于层间弱的连接力,石墨具有 $\{0001\}$ 的极完全解理,即石墨可以非常容易地解理成很薄的解理片。加上石墨耐高温[熔点为 $(3850 \pm 50)^\circ\text{C}$],所以石墨在工业上被用作固体润滑剂。常见的石墨鳞片并不是它的晶体,而是它的解理片。由于化学稳定性高,如抗腐蚀和耐酸,石墨常用于冶炼用的高温坩埚。

【相关物质】 Fullerite, C_{60} 是一种实验室产物(1985 年诞生),是一种由 60 个 C 形成的一种分子晶体。在一个 C_{60} 分子中, C—C 配位多面体是平面三角形,但配位平面三角形共角顶相连成一个封闭的网状球,球上的网孔有六方的,也有五方的。因此, C_{60} 不属于晶体,它的结构特点见图 8.4d。3R 石墨与 Fullerite 的晶体结构参数见表 8.5。

表 8.5 3R 石墨与 C_{60} 的晶体结构参数

物质名称	3R 石墨	C_{60}
空间群	$R\bar{3}m$	$Immm$
晶格常数/nm	$a_0 = b_0 = c_0 = 0.3635, \alpha = \beta = \gamma = 39.49^\circ$	$a_0 = 0.9026, b_0 = 0.9083, c_0 = 1.5077$
原子坐标	C 6c: 0, 0, 0.031 C 6c: 0, 0, 0.094 C 6c: 0, 0, 0.239 C 6c: 0, 0, 0.365	C 16a: 0.0807, 0.2530, 0.1698 C 16a: 0.1308, 0.3352, 0.0958 C 16a: 0.1573, 0.1284, 0.1973 C 16a: 0.2518, 0.2855, 0.0483 C 16a: 0.2866, 0.0810, 0.1500 C 16a: 0.3336, 0.1592, 0.0779 C 8n: 0.4111, 0.0873, 0. C 8m: 0.0757, 0, 0.2269 C 8l: 0, 0.4133, 0.0518
主要用途	用于合成金刚石	超导性质及掺杂后的各种其他性质

8.3 第二大类 卤化物

8.3.1 石盐族

石盐(halite), NaCl

【化学成分】 Na 39.4%(质量分数), Cl 60.6%(质量分数)。

【晶体结构】 等轴晶系, 点群 $m\bar{3}m$ 。空间群 $Fm\bar{3}m$; 晶格常数: $a_0 = 0.5628\text{nm}, b_0 = 0.5628\text{nm}, c_0 = 0.5628\text{nm}, \alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ, V = 0.1785\text{nm}^3, Z = 4$ 。

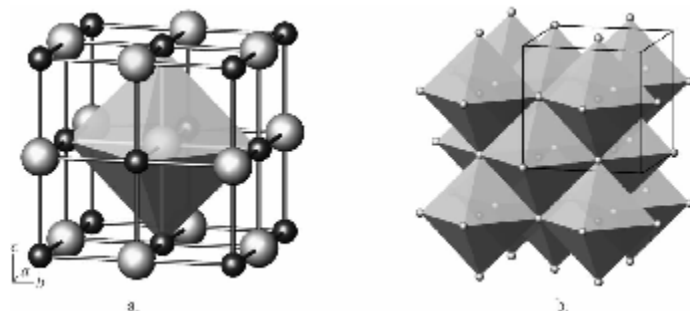
原子坐标: Na, 4a: 0, 0, 0;
Cl, 4b: 1/2, 1/2, 1/2。

NaCl 型结构由 Cl 做立方最紧密堆积, Na 填充其中所有八面体空隙所构成。所以, NaCl 型结构为立方面心格子, 结构的特点是 Na 分布在角顶和面心, Cl 分布在棱中点和体心。Na 和 Cl 离子的配位数都是 6, 配位多面体为八面体, NaCl 型结构的晶胞和阳离子配位多面体如图 8.5a 所示。图 8.5b 示出 NaCl 型结构为配位型结构。

图 8.5 石盐的晶体结构

a. NaCl 的晶胞; b. NaCl 的配位多面体结构图。浅色球是 Cl, 黑色球是 Na

【化学与物理性质】 石盐晶体中, Na 和 Cl 以纯粹的离子键相结合, 键长为 0.282nm。因



此,晶体易溶于水,表现为具吸潮性。具 $\{100\}$ 完全解理。 $H:2 \sim 2.5; D = 1.97 \sim 1.99$ 。

【相关物质】 与石盐等结构的物质有很多,但由于其中阴、阳离子间的化学键性不同,它们的物理性质产生了很大差异,主要表现在共价性增加,离子键性减少;因此,在用途上也有很大差异。与石盐等结构的物质主要包括氯化物、碳化物、氮化物、氧化物、氟化物、溴化物、硫化物等,如表 8.6 所列。

表 8.6 与石盐等结构的物质

氯化物	碳化物	氮化物	氧化物	氟化物	溴化物	硫化物
钾盐(KCl)	碳化钛(TiC)	氮化钒(VN)	方镁石(MgO)	氟化锂(LiF)	溴化钠(NaBr)	硫化锰(MnS)
β -氯化铯(RbCl)	碳化钒(VC)	氮化钛(TiN)	石灰(CaO)	氟化银(AgF)	溴化钾(KBr)	方铅矿(PbS)
	碳化锆(ZrC)	氮化锆(ZrN)	方锰石(MnO)		溴化铷(RbBr)	
		氮化铪(ScN)	方铁矿(FeO)			
		氮化铈(EuN)	绿镍矿(NiO)			

8.3.2 萤石族

萤石(fluorite), CaF_2

【化学成分】 Ca 51.33%(质量分数), F 48.67%(质量分数)。萤石中的钙可以被稀土元素(TR)替代,最大替代量为 $\text{TR}:\text{Ca} = 1:6$ 。当 Y 替代 Ca 时,结构中出现过量的 F 离子($\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_{2\sim 3}$ 。

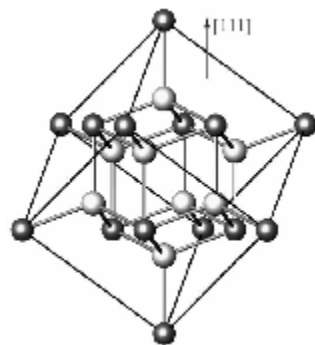
【晶体结构】 等轴晶系,点群 $m3m$ 。空间群 $Fm3m$ 。晶格常数:0.5450,0.5450,0.5450; $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ 。 $V = 0.1619$ 。 $Z = 4$ 。

原子坐标: Ca, 4 $a:0, 0, 0$;
F, 8 $c:1/4, 1/4, 1/4$ 。

萤石型结构在第 4 章中有详细介绍,在此不再讨论。很多晶体具有萤石型结构,即阳离子做立方最紧密堆积,阴离子充填在其中的全部四面体孔隙中,如图 8.6 示出萤石晶胞中平行 $\{111\}$ 的离子堆积层。因此,反萤石型结构中阴离子的配位数为 8,阳离子的配位数为 4。

图 8.6 萤石晶胞中的离子堆积层 $\{111\}$
浅色球, F, 黑色球, Ca

【化学与物理性能】 萤石一般无色透明,但萤石经常呈现各种美丽的颜色,而且一个晶体上就可以有多种颜色;这些颜色主要是色心呈色。萤石的 $H = 4, D = 3.18$ 。但由于其发育的 $\{111\}$ 完全解理,萤石显得很脆;但含 Y 的萤石解理不发育,无色透明者可以用作光学材料,如制作镜头和某些仪器的窗口。彩色的致密萤石集合体是一种中档的玉料。萤石主要有两大用



途：一是作为助熔剂广泛应用于钢铁冶炼及铁合金生产、化铁工艺和有色金属冶炼；在陶瓷工业是釉的重要原料之一。二是用来生产氢氟酸。

【相关物质】 具有萤石结构的物质主要有氯化锶(SrCl_2)、氯化钡(BaCl_2)、氟化铅(PbF_2)、氧化铀(UO_2)及氮化铀(UN_2)等。另外氧化钾(K_2O)、氧化钠(Na_2O)、氧化锂(Li_2O)、硼化铍(Be_2B)及硅化镁(Mg_2Si)等物质具有反萤石型结构。常见正、反萤石型结构物质的名称、分子式和晶格常数列于表 8.7 中。

表 8.7 主要的萤石型结构和反萤石型结构物质

结 构 类 型	物质名称; a_0/nm	物质名称; a_0/nm
萤石型结构	萤石(CaF_2): 0.5450	氧化铀(UO_2): 0.492(2)
	氯化锶(SrCl_2): 0.6971	立方氧化锆(ZrO_2): 0.4947
	氯化钡(BaCl_2): 0.760(1)	氮化铀(UN_2): 0.531(1)
	氟化铅(PbF_2): 0.594	
反萤石型结构	氧化钾(K_2O): 0.6436	硅化镁(Mg_2Si): 0.6391
	氧化钠(Na_2O): 0.5512	硼化铍(Be_2B): 0.4661
	氧化锂(Li_2O): 0.461	

8.4 第三大类 硫化物

8.4.1 闪锌矿族

闪锌矿(sphalerite), ZnS

【化学成分】 Zn 67.1%(质量分数), S 32.9%(质量分数)。天然闪锌矿含有各种杂质, 所以只能用作矿石。具体的杂质种类和数量与闪锌矿的形成环境和条件密切相关。

【晶体结构】 等轴晶系, 点群 $\bar{4}3m$, 空间群 $F\bar{4}3m$ 。晶格常数: $a_0 = 0.5409\text{nm}$, $b_0 = 0.5409\text{nm}$, $c_0 = 0.5409\text{nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 0.1583\text{nm}^3$, $Z = 4$ 。

原子坐标: $\text{Zn}, 4a; 0, 0, 0;$

$\text{S}, 4c; 1/4, 1/4, 1/4$ 。

在闪锌矿型结构中, 可以将 S 看作立方最紧密堆积, Zn 相间地填充其中半数的四面体空隙中, 或者将两者换过来堆积和充填, 其结构相同。 S 和 Zn 都呈四面体配位, 其中 $\text{S}-\text{Zn}$ 的键长相等, 四面体在三维空间共角顶连接, 形成配位型结构。闪锌矿型结构在第 4 章已有详细介绍。

闪锌矿型结构是一个重要的半导体材料结构。

与纤维锌矿互为同质二象变体。

【化学与物理性质】 闪锌矿是一个混合键性晶体,其中 Zn—S 间以离子键为主,含有部分共价键性质,键长为 0.234nm 。 $H = 3.5 \sim 4$ 。 $D = 3.9 \sim 4.1$ 。

闪锌矿是一个重要的半导体材料。通过类质同象替代,可以提高它的半导性。例如,当结构中的 Zn 被适量过渡元素,如 Fe 等类质同象替代时,闪锌矿作为一种半导体材料可应用于光催化领域。

【相关物质】 与闪锌矿等结构的物质很多,主要包括氯化物、碳化物、氮化物、磷化物、硫化物、氧化物、砷化物、硒化物、碲化物等,其中部分列于表 8.8 中。

表 8.8 与闪锌矿等结构的物质

物 质 类 型	物质名称; a_0/nm
氯化物	氯化铜(CuCl):0.5501
碳化物	碳化硅(SiC):0.4358
氮化物	氮化硼(BN):0.3615
磷化物	磷化硅(SiP):0.5241; 磷化硼(BP):0.455; 磷化铝(AlP):0.542; 磷化铟(InP):0.5873
硫化物	硫化镉(CdS):0.581; 硫化锡(SnS):0.5445; 黑辰砂(HgS):0.5871
氧化物	氧化镉(CdO):0.540; 氧化钴(CoO):0.455
砷化物	砷化镓(GaAs):0.5654; 砷化铟(InAs):0.6048
硒化物	硒化汞(HgSe):0.6084; 硒化锰(MnSe):0.582
碲化物	碲化铝(AlSb):0.6126; 碲化铟(InSb):0.6474

8.4.2 纤维锌矿族

纤维锌矿(wurtzite), **ZnS**

【化学成分】 Zn 67.1%(质量分数),S 32.9%(质量分数)。天然纤维锌矿少见。

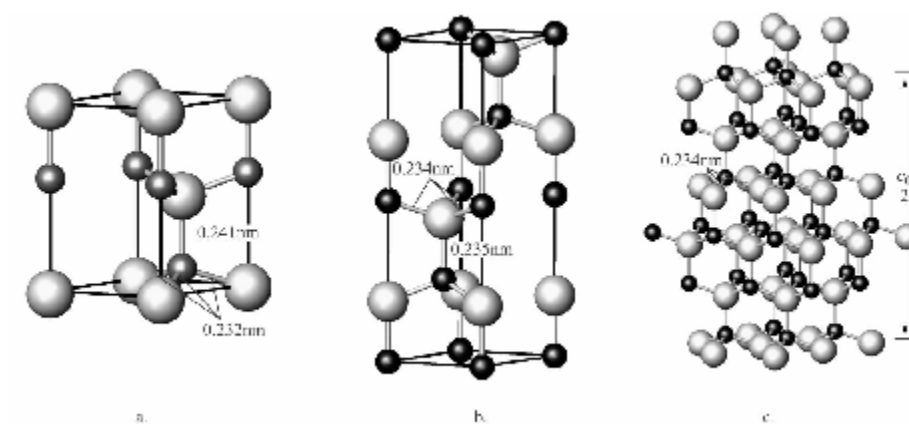
【晶体结构】 2H 多型。六方晶系,点群 $6mm$ 。空间群 $P6_3mc$ 。晶格常数: $a_0 = 0.3820\text{nm}$,
 $b_0 = 0.3820\text{nm}$, $c_0 = 0.6260\text{nm}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。 $Z = 2$ 。

原子坐标: Zn, $2b:2/3,1/3,0$;

S, $2b:2/3,1/3,3/8$ 。

纤维锌矿是闪锌矿的同质多象变体。纤维锌矿型结构也是一个重要的半导体材料结构。纤维锌矿型结构可以看作是 S 做六方最紧密堆积,Zn 相间地填充其中半数的四面体空隙中。S 和 Zn 都呈四次配位,但配位多面体是一个三方单锥,即平行 Z 轴的那根 S—Zn 键长比另外三根 S—Zn 键要长一些。这些三方单锥(俗称四面体)在三维空间共角顶连接,它们的长 S—Zn 键平行 Z 轴且指向相同,因此,纤维锌矿结构为层型结构。纤维锌矿已发现的多型有 154 种,最常见的是 2H 型(见第 4 章多型一节)。纤维锌矿是一种具有极轴的晶体,这种性质与其中三方单锥配位多面体有关。研究根据实验数据建立的纤维锌矿多型结构发现,从 2H 型到 4H 型,再到 10H 型,多型的空间群没有变,但其中的配位多面体 $[\text{ZnS}_4]$ 从三方单锥逐渐变成四面体,这一点可以从图 8.7 中键长的变化看出。这似乎表明晶体的极性在减弱。

图 8.7 纤维锌矿中配位多面体键长随多型的变化



a. 2H; b. 4H; c. 10H。浅色球 S, 黑色球 Zn

当 2H 型纤维锌矿的 $c_0/a_0 = 1.633$, Z 轴的坐标 $z = 3/8$ 时, S 和 Zn 的配位多面体是四面体, 即 4 个 S—Zn 键长相等。如果晶体的极性强烈地受配位多面体形态的影响, 那么, 可以通过调整晶体的成分使 2H 型纤维锌矿结构不满足以上两个条件, 从而达到定量调整晶体极性的目的。

【化学与物理性质】 纤维锌矿的化学键性与闪锌矿相似, 是一个混合键性晶体。 $H = 3.5 \sim 4$, $D = 3.9 \sim 4.1$ 。

纤维锌矿是一种重要的半导体材料。通过类质同象替代, 可以改善它的半导体性。

【相关物质】 与纤维锌矿等结构的物质有很多, 常见的有红锌矿 (ZnO)、碳化硅 (SiC) 和氮化铝 (AlN) 等, 它们的一个共同特点是都是半导体。这些晶体将在后续章节中介绍。

8.4.3 红砷镍矿族

红砷镍矿 (nickeline), **NiAs**

【化学成分】 Ni 43.9% (质量分数), As 56.1% (质量分数)。

【晶体结构】 六方晶系, 点群 $6/mmm$ 。空间群 $P6_3/mmc$ 。晶格常数: 0.361, 0.361, 0.5028; $90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ 。 $V = 0.0567$ 。 $Z = 2$ 。

原子坐标: Ni $2a: 0, 0, 0$;

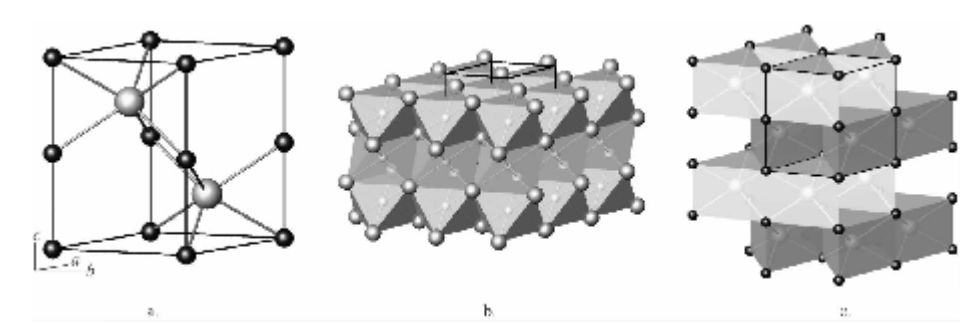
As $2c: 1/3, 2/3, 1/4$ 。

红砷镍矿结构的堆积特征是 As 做六方最紧密堆积, Ni 充填其中所有八面体空隙, 图 8.8a 是红砷镍矿晶胞的立体图。虽然 Ni 和 As 的配位数都是 6, 但 $[\text{NiAs}_6]$ 为八面体, 而 $[\text{AsNi}_6]$ 为三方柱。 $[\text{NiAs}_6]$ 沿 c 轴方向共面相连, 在水平方向共棱连接 (见图 8.8b)。八面体中 Ni—As 的键长为 0.243 nm, 但由于上、下共面八面体中的两个 Ni—Ni 的距离为 0.251 nm, 使得结构中的化学键性除离子键外, 还具有明显的金属键性质。

图 8.8 红砷镍矿的晶体结构

a. 晶胞; b. 阴离子配位多面体结构; c. 阳离子配位多面体结构; 浅色大球是 As, 黑色小球是 Ni

红砷镍矿的阳离子配位多面体结构形式示于图 8.8c 中, 它由 $[\text{AsNi}_6]$ 三方柱共棱连接而成, 从中容易看出 Ni—Ni 在 c 轴方向的距离小于 a 和 b 轴方向的距离。比较之下, 红砷镍矿的阳



离子配位多面体结构显得能将该结构表达得更清楚一些。

【物理性质与等结构物质】 红砷镍矿具有强导电性。 $H = 5$ 。 $D = 7.6 \sim 7.8$ 。具有该结构型的晶体在结构中常常形成阳离子缺位；当这些缺位在结构中有序排列时，形成一系列超结构；这时晶体的对称从六方变成斜方，如磁黄铁矿 Fe_{1-x}S 因 $\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ 而显磁性。

红砷镍矿在工业上主要作为冶炼镍的原料，但很多在科学和技术上有用的物质具有红砷镍矿型结构，它们包括氮化物、硫化物、硒化物、锑化物、砷化物及金属互化物等，如表 8.9 所列。

表 8.9 与红砷镍矿等结构的物质

物 质 类 型	物质名称： $a_0, c_0 / \text{nm}$	
氮化物	氮化硼(BN):0.2504,0.6661	
硫化物	硫化镍(NiS):0.342,0.53; 硫化钴(CoS):0.3384,0.516;	磁黄铁矿(Fe_{1-x}S):0.343,0.579; 硫化钒(VS):0.334,0.5785
硒化物	硒化镍(NiSe):0.366,0.533; 硒化铁(FeSe):0.361,0.587;	磁黄铁矿(Fe_{1-x}S):0.343,0.579; 硒化镓(GaSe):0.3755,1.594
锑化物	锑化镍(NiSb):0.3928,0.512; 锑化铂(PtSb):0.413,0.5472	磁黄铁矿(Fe_{1-x}S):0.343,0.579;
砷化物	砷化锰(MnAs):0.3725,0.5703	
金属互化物	锗钛(PoTi):0.3992,0.6569; 锗锆(PoZr):0.4031, 0.6907	磁黄铁矿(Fe_{1-x}S):0.343,0.579;

8.5 第四大类 氧化物和氢氧化物

8.5.1 综述

- ① 化学成分 阳离子是惰性气体型离子和亲氧的过渡离子，阴离子是 O^{2-} 和 OH^- 。氧化物晶体中的类质同象现象比较发育。
- ② 晶体化学特征 O^{2-} 的电负性大，惰性气体型离子和亲氧的过渡离子的极化力小，故氧化物是以离子键为主，含部分共价键 / 金属键成分的多键性化合物。通常，将 O^{2-} 看作最紧密 / 近似最紧密堆积，阳离子充填在其中的四面体 / 八面体孔隙中而形成各种结构。
- ③ 物理性质 氧化物晶体属于透明物质；它们的 $H > 5$ ，熔点高，典型结构多。但氢氧化物的硬度小，分解温度低。

8.5.2 第一类 氧化物

(1) 刚玉族

刚玉(corundum), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

【化学成分】 Al_2O_3 100% (质量分数)。天然刚玉含有各种各样的杂质元素。当这些元素适量地类质同象替代 Al 时, 刚玉呈现各种美丽的颜色, 其中著名的有红宝石(Cr)、蓝宝石(Ti, Fe)、黄宝石(Ni) 和黑宝石(Fe) 等。在实验室, 适量的稀土元素类质同象替代 Al 亦使刚玉呈现各种美丽的颜色。

【晶体结构】 三方晶系, 点群 $\bar{3}m$ 。空间群 $R\bar{3}c$ 。晶格常数: $a_0 = 0.4761\text{nm}$, $b_0 = 0.4761\text{nm}$, $c_0 = 1.2994\text{nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 0.2550\text{nm}^3$ 。 $Z = 6$ 。

原子坐标: O, 18e; 0.6937, 0, 1/4;
Al, 12c; 0, 0, 0.3522。

刚玉结构的堆积特征是 O^{2-} 做六方最紧密堆积, Al^{3+} 充填在其中 2/3 的八面体孔隙中, 如图 8.9a 刚玉晶胞所示; 因此, $\text{CN}_{\text{Al}} = 6$, $\text{CN}_{\text{O}} = 4$ 。 $[\text{AlO}_6]$ 八面体在 $//(0001)$ 方向共棱相连, 形成一个由八面体构成的六方网层(见图 8.9b); 而在 $//c$ 轴方向, $[\text{AlO}_6]$ 八面体共面相连。无论是在 c 轴方向, 还是在 (0001) 平面上晶胞的长对角线方向, 都以两个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和一个空心八面体的规律连接, 区别在于 $//c$ 轴方向共面, 在 (0001) 平面上共棱, 试比较图 8.9a 和 b。

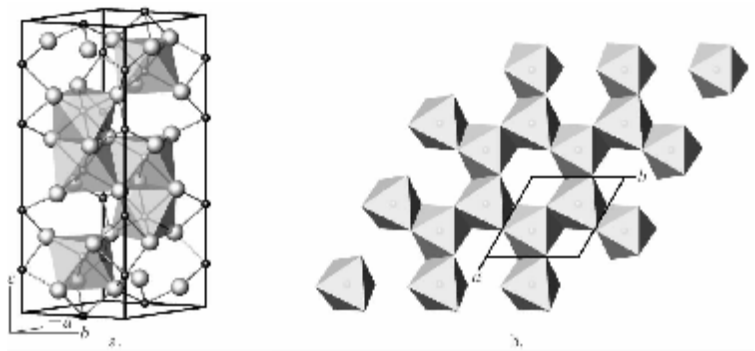


图 8.9 刚玉的晶体结构

- a. 晶胞中 2 个 $[\text{AlO}_6]$ 配位多面体和一个空八面体共面相连;
b. 2 个 $[\text{AlO}_6]$ 配位多面体和一个空八面体共棱相连。图中浅色大球是 O, 黑色小球是 Al

【化学与物理性质】 刚玉中的化学键具有离子键向共价键过渡的性质, Al—O 键长为 0.197nm 。化学性质稳定, 不易腐蚀。纯刚玉无色透明, 呈美丽颜色者是高档宝石原料。一定浓度的致色离子可使刚玉晶体呈现美丽的颜色, 如表 8.10 所列。 $H = 9$, $D = 3.95 \sim 4.10$ 。熔点 $2000 \sim 2030^\circ\text{C}$ 。主要用作研磨材料、耐火材料和精密仪器轴承, 人工合成的红宝石用作红色激光的材料。

表 8.10 彩色刚玉的致色离子及其浓度

氧化物	浓度 / % (质量分数)	颜色	氧化物	浓度 / % (质量分数)	颜色
-----	------------------	----	-----	------------------	----

Cr ₂ O ₃	0.01 ~ 0.05	浅红	Co ₃ O ₄	1.0	绿色
	0.1 ~ 0.2	桃红	V ₂ O ₅	0.12	
	2 ~ 3	深红	NiO	0.3	
Cr ₂ O ₃	0.2 ~ 0.5	橙红	TiO ₂	0.5	紫色
NiO	0.5		Fe ₃ O ₄	1.5	
NiO	0.5	金黄	Cr ₂ O ₃	0.1	
Cr ₂ O ₃	0.01 ~ 0.05		V ₂ O ₅	日光下	蓝紫色
NiO	0.5 ~ 1.0			灯光下	红紫色
TiO ₂	0.5	蓝色	Fe ²⁺ , Fe ³⁺		黑色
Fe ₂ O ₃	1.5				

【相关物质】 刚玉存在多种同质多象变体,它们结构型的有关参数列于表 8.11 中。还有很多物质与刚玉等结构,它们的有关参数见表 8.12。

表 8.11 刚玉的各种同质多象变体的晶体结构参数

名 称	化 学 式	结 构 参 数	原 子 坐 标
δ-Al ₂ O ₃	Al _{12.66} O ₄	四方晶系, $P\bar{4}m2$ $a_0 = 0.5599, c_0 = 2.3657$, $Z = 12$	Al 1 <i>a</i> : 0, 0, 0 Al 1 <i>c</i> : 0.5, 0.5, 0.5 Al 2 <i>e</i> : 0, 0, 0.3333 Al 2 <i>g</i> : 0, 0.5, 0.2550 Al 2 <i>g</i> : 0, 0.5, 0.5899 Al 2 <i>g</i> : 0, 0.5, 0.9189 Al 2 <i>f</i> : 0.5, 0.5, 0.1667 Al 4 <i>j</i> : 0.2608, 0, 0.2148 Al 4 <i>j</i> : 0.2708, 0, 0.5480 Al 4 <i>j</i> : 0.2604, 0, 0.8681 Al 4 <i>k</i> : 0.2689, 0.5, 0.0476 Al 4 <i>k</i> : 0.2722, 0.5, 0.3704 Al 4 <i>k</i> : 0.2603, 0.5, 0.7090 O 4 <i>j</i> : 0.2689, 0, 0.1288 O 4 <i>j</i> : 0.2951, 0, 0.2986 O 4 <i>j</i> : 0.2595, 0, 0.4601 O 4 <i>j</i> : 0.2822, 0, 0.6259 O 4 <i>j</i> : 0.2437, 0, 0.7856 O 4 <i>j</i> : 0.2381, 0, 0.9479 O 4 <i>k</i> : 0.2332, 0.5, 0.125 O 4 <i>k</i> : 0.2707, 0.5, 0.2917 O 4 <i>k</i> : 0.2515, 0.5, 0.4569 O 4 <i>k</i> : 0.2755, 0.5, 0.6328 O 4 <i>k</i> : 0.24, 0.5, 0.79 O 4 <i>k</i> : 0.2755, 0.5, 0.9606
γ-Al ₂ O ₃	Al _{10.666} O ₁₆	四方晶系, $I4_1/amd$ $a_0 = 0.5600, c_0 = 0.7854$, $Z = 1$	O 16 <i>h</i> : 0, 0.74, 0.37 Al 8 <i>d</i> : 0, 0.25, 0.625 Al 4 <i>a</i> : 0, 0, 0 (似尖晶石型结构)
θ-Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	单斜晶系, $C12/m1$ $a_0 = 1.1795, b_0 = 0.291(1)$, $c_0 = 0.5621, Z = 4$	O 14 <i>i</i> : 0.1627, 0, 0.1228 O 24 <i>i</i> : 0.4895, 0, 0.2613 O 34 <i>i</i> : 0.8299, 0, 0.4386 Al 14 <i>i</i> : 0.1013, 0, 0.7944 Al 24 <i>i</i> : 0.3524, 0, 0.6874
κ-Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	斜方晶系 $Pna2$ $a_0 = 0.4844, b_0 = 0.8330$, $c_0 = 0.8954, Z = 8$	Al 4 <i>a</i> : 0.6787, 0.8416, 0 Al 4 <i>a</i> : 0.1846, 0.3432, 0.7868 Al 4 <i>a</i> : 0.8115, 0.6489, 0.6972 Al 4 <i>a</i> : 0.6678, 0.4696, 0.9993 O 4 <i>a</i> : 0.8608, 0.3301, 0.8663 O 4 <i>a</i> : 0.3290, 0.8313, 0.8927 O 4 <i>a</i> : 0.0248, 0.4909, 0.6292 O 4 <i>a</i> : 0.3360, 0.4993, 0.9001 O 4 <i>a</i> : 0.5145, 0.6729, 0.1213 O 4 <i>a</i> : 0.4717, 0.6648, 0.6381

表 8.12 与刚玉等结构的物质

物质名称	a_0 /nm	c_0 /nm	物质名称	a_0 /nm	c_0 /nm
------	-----------	-----------	------	-----------	-----------

赤铁矿(Fe_2O_3)	0.5038	1.3772	氧化钽铌(BaTeO_3)	0.5501	1.3217
三方氧钒矿(V_2O_5)	0.4949	1.3998	氧化铝铌(AlNbO_3)	0.5322	1.2916
氧化铬钒(CrVO_3)	0.4986	1.3762	三氧化二钛(Ti_2O_3)	0.5157	1.3610
氧化铜钨(CuLaO_3)	0.5501	1.3217	绿铬矿(Cr_2O_3)	0.4961	1.3599

(2) 钙钛矿族

本族矿物的晶体化学通式为 ABX_3 , A 组为大半径阳离子($\pm 0.1\text{nm}$), 主要是 Ca、Sr、Ba、TR、U、Pb、Na、K 等, B 组为较小半径阳离子($\pm 0.07\text{nm}$), 主要是 Ti、Nb、Ta、Zr、Al、Fe 等, X 主要是 O。因此, 该族晶体在化学成分上存在较广泛的类质同象; 在晶体结构上, 以钙钛矿结构型为基础, 在配位多面体形态上发生变化, 从而改变晶体的对称性。

钙钛矿, CaTiO_3

【化学成分】 CaO 41.42%(质量分数), TiO_2 58.76%(质量分数)。Sr、Ba、Pb 可以完全取代 Ca, Ti 也可以被 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、Zr 部分或完全替代。为弥补 Nb^{5+} 等引入的阴离子电价不足, A 位引入一价的阳离子以平衡之。

【晶体结构】 斜方晶系, 点群 mmm 。空间群 $Pcmn$ 。晶格常数: 0.5367, 0.7644, 0.5444; $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ 。 $V = 0.2233$ 。 $Z = 4$ 。

原子坐标: Ca 4c: 0, 0.25, 0.03, Ti 4b: 0.5, 0, 0
O 4c: 0.463, 0.25, -0.018; O 8d: 0.232, -0.026, 0.232。

钙钛矿结构不是一个最紧密堆积结构, 图 8.10a 示出钙钛矿晶胞三种离子的连接特点。结构中, Ti—O 键长为 0.192nm 和 0.193nm, 形成畸变的配位八面体 $[\text{TiO}_6]$ 。 $[\text{TiO}_6]$ 共角顶相连形成 $[\text{TiO}_6]$ 八面体骨架, Ca 离子充填在每 8 个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体构成的空隙中心, 所以, $\text{CN}_{\text{Ca}} = 12$, Ca—O 键长分别是 0.247nm、0.255nm、0.258nm、0.269nm、0.299nm、0.303nm。

除斜方钙钛矿外, 还有三方和立方钙钛矿等同质多象变体, 结构参数见表 8.13。事实

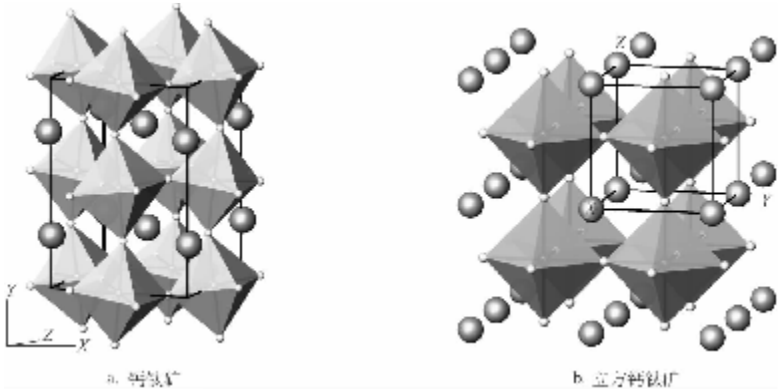


图 8.10 钙钛矿和立方钙钛矿的晶体结构

黑线范围为晶胞, 八面体是 $[\text{TiO}_6]$, 灰色大球是 Ca, 白色小球是 O 上, 斜方钙钛矿也有多种不同的结构类型。图 8.10b 示出立方钙钛矿的晶体结构, 其中 Ti—O 键长为 0.190nm, Ca—O 键长为 0.268nm。斜方和立方钙钛矿结构的结构型没变, 但立方钙钛矿中的 $[\text{TiO}_6]$ 是正八面体, 并将晶胞范围从斜方结构的 12 个 $[\text{TiO}_6]$ 缩小成 8 个。

表 8.13 钙钛矿的同质多象变体晶体结构参数

名 称	化学式	晶体结构参数	原子坐标
立方钙钛矿	CaTiO_3	$Pm\bar{3}m$ $a_0 = 0.3795, Z = 1$	Ca $1a; 0, 0, 0$ Ti $1b; 0.5, 0.5, 0.5$ O $3c; 0.5, 0.5, 0$
三方钙钛矿	含杂质	方解石或文石型结构	

温度影响结构的实质是高温增大了离子在晶格位中的振幅,使配位多面体的对称性增加,从而晶体的对称性提高。那么,加入大半径离子可以得到相同结果。钙钛矿结构的对称性与 A 位离子的半径关系密切。如 Ba 或 Sr 或其离子替代 Ca 进入结构,理论上可以获得不同对称程度的钙钛矿同质多象结构。钙钛矿本身在现代技术中没有什么用途,但具有钙钛矿高温同质多象变体结构的物质显示出优异的铁电性,因而在技术上得到广泛应用。为获得更好的性质,对钙钛矿结构而言,只要改变晶相的成分就可以了。所以,钙钛矿结构物质目前还在被继续开发研究中。

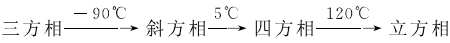
【化学与物理性能】 钙钛矿为褐-灰黑色,含 TR 或 Nb 者颜色加深。晶体不显铁电性,介电常数约在 200。 $H = 5.5; D = 4$ 。不溶于酸。

【相关物质】 从钙钛矿结构衍生出来的物质很多,最典型的如合成物质 SrTiO_3 、 BaTiO_3 等,表 8.14 列出了这两种物质的晶体结构数据。 $\text{Zr, Nb, Ta} \rightarrow \text{Ti}$ 所形成的各种钙钛矿结构的衍生物质都具有铁电性。

表 8.14 钙钛矿结构 SrTiO_3 和 BaTiO_3 的晶体结构参数

名 称	相	化学式	晶体结构参数	原子坐标
SrTiO_3	立方相	SrTiO_3	$Pm\bar{3}m$ $a_0 = 0.3905, Z = 1$	见表 8.13
	四方相	$\text{Sr}_3(\text{Ti}_2\text{O}_7)$	$I4/mmm$ $a_0 = 0.3905, Z = 1$	Sr $2b; 0.5, 0.5, 0$ Sr $4e; 0.5, 0.5, 0.1842$ Ti $4e; 0, 0, 0.0964$ O $2a; 0, 0, 0$ O $4e; 0, 0, 0.1934$ O $8g; 0, 0.5, 0.0961$
BaTiO_3	立方相	BaTiO_3	$Pm\bar{3}m$ $a_0 = 0.4046, Z = 1$	见表 8.13
	四方相	BaTiO_3	$P4mm$ $a_0 = 0.4007, c_0 = 0.4017, Z = 1$	Ba $1a; 0, 0, 0$ Ti $1b; 0.5, 0.5, 0.515(5)$ O $4d; 0.521(6), 0.521(6), -0.031(3)$ O $2c; 0, 0.5, 0.481(3)$
	六方相	$\text{BaTiO}_{2.916}$	$P6_3/mmc$ $a_0 = 0.5731, c_0 = 1.3991, Z = 6$	Ba $2b; 0, 0, 0.25$ Ti $2a; 0, 0, 0$ Ba $4f; 0.3333, 0.6667, 0.0965$ Ti $4f; 0.3333, 0.6667, 0.8473$ O $6h; 0.5174, 0.0349, 0.25 (0.916)$ O $12k; 0.8343, 0.6685, 0.0808$
	三方相	BaTiO_3	$R\bar{3}m$ $a_0 = 0.4004, \alpha = 89.87^\circ, Z = 1$	Ba $1a; 0, 0, 0$ Ti $1a; 0.4889, 0.4889, 0.4889$ O $3b; 0.5110, 0.5110, 0.0180$
	斜方相	BaTiO_3	$Amm2$ $a_0 = 0.3983, b_0 = 0.5675, c_0 = 0.5692, Z = 2$	Ba $2a; 0, 0, 0$ Ti $2b; 0.5, 0, 0.5171$ O $2a; 0, 0, 0.4891$ O $4e; 0.5, 0.2561, 0.2343$

钙钛矿结构 BaTiO_3 的铁电性主要来自 $[\text{TiO}_6]$ 八面体中 Ti^{4+} 向配位的 O^{2-} 位移而引发的自发极化,原因是 Ti^{4+} 较八面体孔隙略小。纯 BaTiO_3 晶体铁电性的成因在第 7 章铁电性一节已做介绍。 SrTiO_3 和 BaTiO_3 及其类质同象物质的各种同质多象变体都具有铁电性。例如 SrTiO_3 的 4 个同质多象变体的相转变温度为:



除立方相 SrTiO_3 外,其他三相皆具铁电性。纯 BaTiO_3 物质的介电常数为 1500,当 $\text{Pb}, \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}, \text{Zr} \rightarrow \text{Ti}$ 等适量的类质同象代替发生时, $\epsilon_r \approx 10000$ 。 $\epsilon_r = 18000$ 的钙钛矿结构物质在几年前就已经制出,但作为一个技术上有用的材料,要求同时具有高的 ϵ_r 和低的介电损耗 ($\tan\delta$),当然还有其他一些指标。

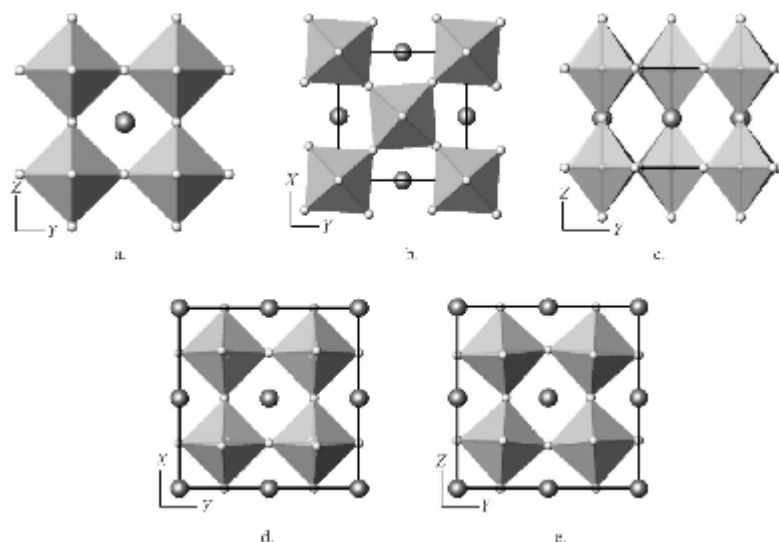
钨青铜 $\text{Na}_{0\sim 1}[\text{WO}_3]$

【结构与物理性能】 钠钨青铜是钨青铜结构物质的代表晶相,它有同质三象:立方相、四方相-1和四方相-2,三相的晶体结构参数列于表 8.15 中。立方钠钨青铜具立方钙钛矿型结构: $[\text{WO}_6]$ 八面体共角顶连接, Na 充填在 8 个 $[\text{WO}_6]$ 八面体构成的大空隙中, 配位多面体为立方八面体 $[\text{NaO}_{12}]$, 其中 Na—O 键长为 0.273nm。因此, 钨青铜结构被看成是立方钙钛矿结构的衍生结构。与立方钙钛矿不同, 立方钠钨青铜结构中的立方八面体空隙通常只被部分充填; 为平衡电价, 八面体中的部分 W^{5+} 必须为 W^{6+} 。需要指出的是, 以上三种同质多象变体中的 $[\text{WO}_6]$ 为八面体, 但四方相钠钨青铜结构中的 $[\text{WO}_6]$ 八面体连接时, L^4 不在一条直线上, 而是发生了扭曲, 导致原立方八面体空隙发生畸变, 如四方相-1 中 Na—O 键长分别为 0.281nm、0.272nm 和 0.264nm, 四方相-2 中键长则在 c 轴方向为 0.280nm, 横向为 0.256nm。这种 12 次配位的畸变空隙特征可以从图 8.11b、c、d 和 e 中清楚看出。

【相关物质】 钨青铜的空间群显示它本身没有极轴,但在钨青铜结构基础上,通过对 Na 和 W 的类质同象代换,可形成各种具有钨青铜衍生结构的物质。这些物质无例外地具有良好的铁电性;例如,铌酸锶钨系列的具有光折变效应的激光晶体。

图 8.11 钠钨青铜同质多象变体晶体结构的投影图

表 8.16 具钨青铜衍生结构的铌酸锶钡的晶体结构参数



原子坐标:

Nb $2b$:0,0.5,-0.0176

Nb $8d$:0.0753,0.2109,-0.0187

Sr $2a$:0,0,0.4507

Sr $4c$:0.1709,0.6709,0.4760

O $2b$:0,0.5,0.513(5)

O $4c$:0.2817,0.7817,-0.054(4)

O $8d$:0.1413,0.0647,-0.059(4)

O $8d$:0.3413,0.0055,-0.054(4)

O $8d$:0.2965,0.4176,0.468(4)

八面体是一个畸变的八面体,6个Nb—O键长有5个不同的值(范围为0.192~0.202nm); $[\text{NbO}_6]$ 在(001)方向共角顶连接成畸变八面体的网层(见图8.12), $[\text{NbO}_6]$ 网层沿Z轴方向无限平移(畸变八面体共角顶)从而构成整个结构。两层畸变 $[\text{NbO}_6]$ 八面体之间形成三种不规则孔隙,平面上看分别为三角形、四角形和五角形(见图8.12),后两种孔隙被Sr、Ba无序占据,“四角形”孔隙中Sr/Ba的配位数为12,“五角形”空隙中者为15。

(3) 金红石族

金红石(rutile), TiO_2

【化学成分】 TiO_2 100%(质量分数)。天然金红石常含铁。

【晶体结构】四方晶系,点群 $4/mmm$ 。空间群 $P4_2/mnm$ 。晶格常数:0.4594,0.4594,0.2959;90°,90°,90°。 $V=0.0624$ 。 $Z=2$ 。

原子坐标 Ti $2a$:0,0,0;

O $4f$:0.3058,0.3058,0。

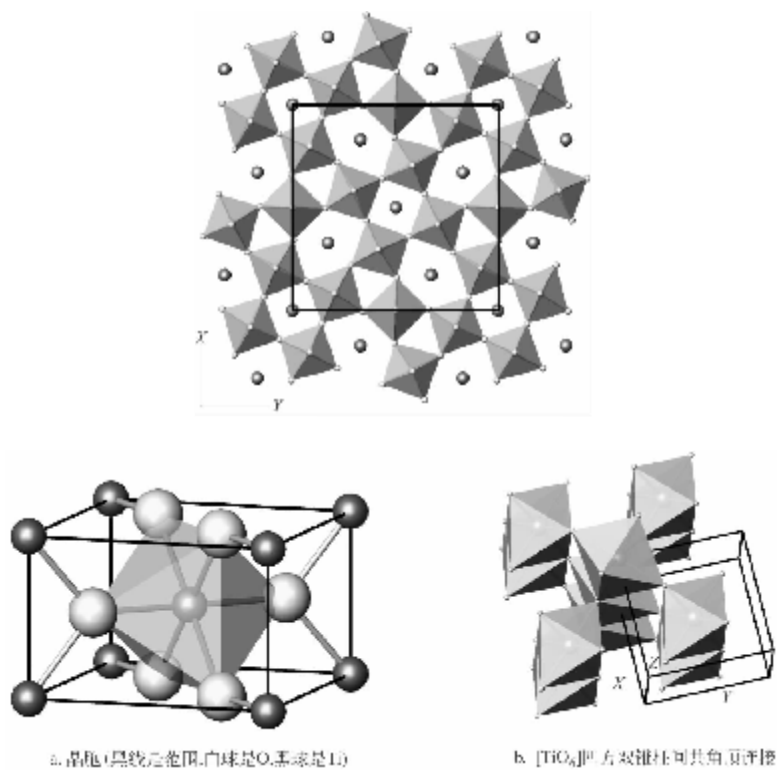
图8.13a是金红石的晶胞。 O^{2-} 在结构中做近似的六方最紧密堆积,阳离子充填在其中

图8.12 铌酸锶钡晶体结构的投影图

黑线是晶胞范围,黑球Sr和Ba,小白球O,八面体 $[\text{NbO}_6]$

图8.13 金红石的晶体结构

半数的畸变八面体(四方双锥)孔隙中; $[\text{TiO}_6]$ 八面体中Ti与上、下4个O的键长为0.194nm,与水平方向2个O的键长为0.199nm,故而是一个四方双锥。Ti和O的配位数分别是6和3,符合鲍林法则2,故晶体以离子键为主。 $[\text{TiO}_6]$ 八面体//c轴共棱(2根棱)相连成八面体柱,柱



与柱之间共角顶相连(见图 8.13b)。

【化学与物理性能】 金红石因结构中的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体链而经常长成细针状(一向延长)。由于 $[\text{TiO}_6]$ 八面体链间的连接力较小,晶体的 $\{110\}$ 完全解理就垂直角顶的连接方向产生。纯金红石无色透明,含杂质就会呈现颜色。 $H = 6$ 。 $D = 4.2$ 。双晶为膝状双晶和环状双晶。

【相关物质】 金红石有两种同质多象变体:锐钛矿和板钛矿,其结构数据见表 8.17。在板钛矿结构中, O^{2-} 作四层一重复的近似最紧密堆积,堆积层平行 (100) 方向,阳离子充填在其中畸变的八面体孔隙中; $\text{CN}_{\text{Ti}} = 6$ 。该 $[\text{TiO}_6]$ 八面体中的 Ti—O 键长分别为 0.186nm、0.192nm、0.194nm、0.199nm、0.199nm、0.204nm。每个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体与周围的 3 个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共棱相连, $\parallel c$ 轴形成锯齿状 $[\text{TiO}_6]$ 八面体链,如图 8.14a 中数字表示与八面体 0 共棱的 3 个 $[\text{TiO}_6]$ 。

表 8.17 金红石两种同质多象变体晶体结构参数

名 称	化学式	晶体结构参数	原子坐标
锐钛矿(Anatase)	TiO_2	$I4_1/amd$ $a_0 = 0.3804, c_0 = 0.9614$ $V = 0.1391, Z = 4$	Ti $4a; 0, 0, 0$ O $8e; 0, 0, 0.2076$
板钛矿(Brookite)	TiO_2	$Pbca$ $a_0 = 0.9184, b_0 = 0.5447$ $c_0 = 0.5145$ $V = 0.2573, Z = 8$	Ti $8c; 0.1290, 0.0972, 0.8629$ O $8c; 0.0101, 0.1486, 0.1824$ O $8c; 0.2304, 0.1130, 0.5371$

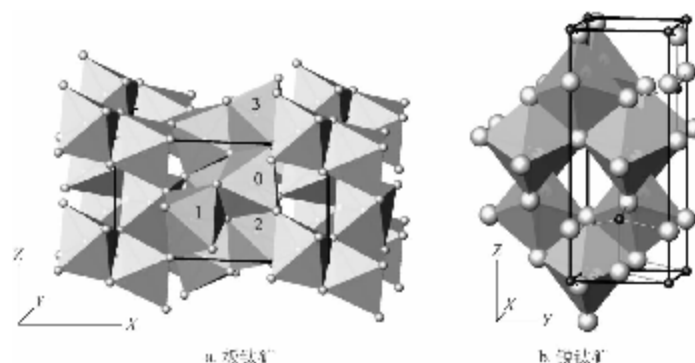


图 8.14 板钛矿和锐钛矿的晶体结构
黑线为晶胞范围, 配位八面体是 $[\text{TiO}_6]$, 白球是 O, 黑球是 Ti

在锐钛矿的结构中, O^{2-} 近似做立方最紧密堆积, Ti 离子充填在其中的八面体孔隙中; $\text{CN}_{\text{Ti}} = 6$ 。 $[\text{TiO}_6]$ 八面体沿 c 轴方向略有拉伸: 横向 Ti—O 的键长为 0.195nm, 纵向为 0.200nm。每个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体与相邻的 4 个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共棱相连, 如图 8.14b 所示。 $[\text{TiO}_6]$ 八面体 // c 轴形成螺旋状链。与金红石比较, 共四条棱的八面体不如共两条棱的八面体稳定。

TiO_2 三个同质多象变体之间的相转变温度一定, 金红石是相转变的高温终点。板钛矿于 700℃ 转变成金红石; 锐钛矿于 750℃ 以上转变成金红石。锐钛矿晶相在现代工业中应用较多, 如锐钛矿是一些自洁净 TiO_2 膜的主晶相。那么, 要想保持膜的性质不变, 即保持锐钛矿不变成金红石, 就要使操作温度不能高于 750℃。

与金红石异质同象的物质主要是氧化物和氟化物, 其中常见的一些物质列于表 8.18 中。

(4) 石英族

石英(quartz), $\alpha\text{-SiO}_2$

【化学成分】 SiO_2 100% (质量分数)。基本不含杂质。

【晶体结构】 三方晶系, 点群 32。空间群 $P3_221$ 。晶格常数: 0.4913, 0.4913, 0.5405; $90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ 。 $V = 0.1130$ 。 $Z = 3$ 。

原子坐标: Si $3a$: 0.4699, 0, 2/3;

O $3c$: 0.4141, 0.2681, 0.7855

图 8.15a 是石英的晶胞图。结构中, Si 与 4 个 O 形成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体, 其中的 Si—O 键长为 0.161nm。四面体的每个角都与相邻的 SiO 键结构物顶角相连构成架状结构,

类 型	名 称	化学式	$a_0, c_0/\text{nm}$	阴离子坐标(x, y)
氧化物	锡石(Cassiterite)	SnO_2	0.4737, 0.3185	0.3071
	氧化锰(Pyrolusite)	MnO_2	0.4388, 0.2865	0.302(4)
	斯石英(Stishovite)	SiO_2	0.4179, 0.2665	0.3062
	氧化钒	VO_2	0.4555, 0.2853	0.3001
	氧化锗(Argutite)	GeO_2	0.4398, 0.2863	0.3059
	氧化铬	CrO_2	0.4419, 0.2915	0.3048
	氧化铅(Plattnerite)	PbO_2	0.4958, 0.3388	0.3067

氟化物	氟化镁 (Sellaite)	MgF ₂	0.4641, 0.3052	0.3029
	氟化镍	NiF ₂	0.4642, 0.3084	0.3012
	氟化钴	CoF ₂	0.4695, 0.3174	0.3053
	氟化锌	ZnF ₂	0.4705, 0.3134	0.3024
	氟化锰	MnF ₂	0.4873, 0.3310	0.3099
	氟化铁	FeF ₂	0.4697, 0.3309	0.3000
	氟化钒	VF ₂	0.4804, 0.3235	0.3050

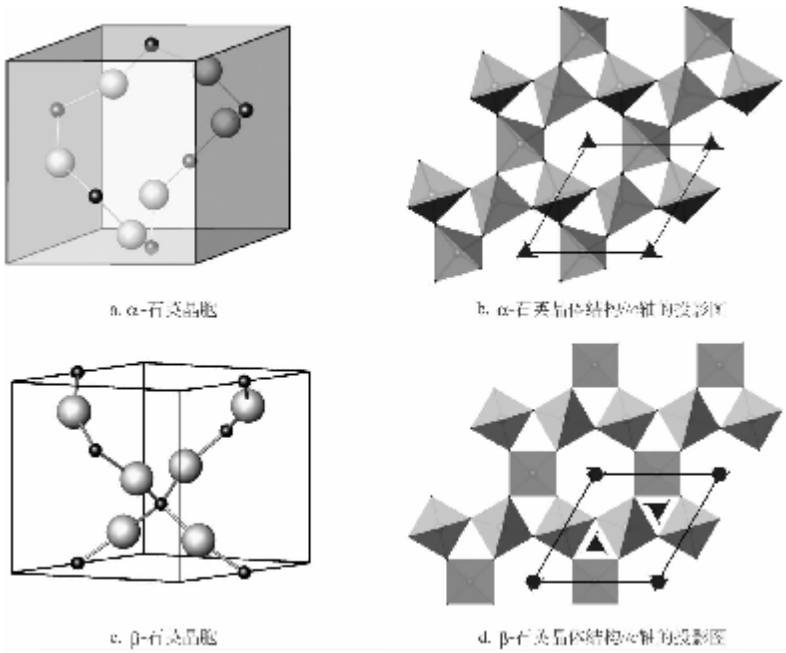


图 8.15 石英的晶体结构

Si—O—Si 键角为 143.7°。图 8.15b 是石英晶体结构平行[0001]方向的投影，从中容易看出 3₁ 和 3₂ 之所在。比较图 8.15a 和 b 可以看出硅氧四面体链在结构中是怎样旋转的。

高温石英(β-SiO₂) 是石英的同质多象变体。石英和高温石英的转变温度是 573℃，而且该同质多象转变是可逆的、迅速的。图 8.15c 和 d 分别是高温石英的晶胞图和晶体结构平行[0001]方向的投影图，Si—O—Si 键角为 156.1°。通过比较图 8.15b 和 d 可以看出高温石英与石英晶体结构的异同点。

【化学与物理性能】 石英长柱状结晶习性，晶体形态发育完整。常见双晶有道芬双晶、巴西双晶和日本双晶。纯晶体无色透明，晶面具玻璃光泽；但也可以因色心而呈色，如紫色、黄色或黑色；其中紫色被认为是 Fe²⁺ 替代 Si⁴⁺ 在晶体中造成色心的结果。另外，也可以直接通过高能辐射在石英中制造结构缺陷，然后用热处理的方法逐步恢复结构，最后保留下能呈现美丽颜色的色心。无解理，*H* = 7。*D* = 2.65。具压电性。作为压电材料的石英晶体要求没有双晶，所以，现在使用的石英晶体都是人工合成的。

石英的稳定存在温度在 573℃ 以下，高温石英的稳定温度范围是 573 ~ 870℃。石英在转

变成高温石英的过程中体积不断膨胀;但高温石英形成后,晶体的体积随温度升高而下降,这表明 β -SiO₂ 的热胀系数小。那么,具有 β -SiO₂ 结构的晶相一定具有小的热胀系数。高温石英向石英转变时,伴随着体积的膨胀,所以陶瓷中要尽量避免这种相转变发生。

【相关物质】 石英族有多种同质多象变体,分别稳定于不同的温度和压力环境,其结构数据见表 8.19。磷铝矿(Al[PO₄])与石英同结构,也具有压电性,但强度不如石英。

表 8.19 石英的同质多象变体的晶体结构参数及常压下稳定的条件

名 称	稳定条件	晶体结构	原子坐标
β -石英(Quartz,high)	573 ~ 870℃ 稳定	六方 $P6_222$ $a_0 = 0.5013, c_0 = 0.5470$ $V = 0.1195, Z = 3$	Si 3c;1/2,0,0; O 6j;0.4152,0.2076,1/6
α -鳞石英(Tridymite)	117℃ 以下准稳定	斜方 $C222_1$ $a_0 = 0.8756, b_0 = 0.5024,$ $c_0 = 0.8213$ $V = 0.3613, Z = 8$	Si 8c;0.1664,0.5467,0.4377 O 4a;0.3308,0.3/4 O 4b;0,0.5583,1/2 O 8c;0.2519,0.3149,0.5233
β_1 -磷石英(Tridymite,low)	117 ~ 163℃ 准稳定	六方 $P6_3/nmc$ $a_0 = 0.501, c_0 = 0.818$ $V = 0.17781, Z = 4$	Si 4f;1/3,2/3,0.47 O 2c;1/3,2/3,1/4 O 12i;0.425,0,0
β_2 -磷石英(Tridymite 2H high)	870 ~ 1140℃ 稳定 163 ~ 870℃ 准稳定	六方 $P6_3/nmc$ $a_0 = 0.5052, c_0 = 0.827$ $V = 0.18279, Z = 4$	Si 4f;1/3,2/3,0.0620 O 2c;1/3,2/3,1/4 O 6g;1/2,0,0
α -方石英(Cristobalite alpha)	268℃ 以下准稳定	四方, $P4_12_12$ $a_0 = 0.4979,$ $c_0 = 0.6953$ $V = 0.1724, Z = 4$	Si 4a;0.2970,0.2970,0 O 8b;0.2400,0.0992,0.1760
β -方石英(Cristobalite high)	1470 ~ 1723℃ 稳定 268 ~ 1470℃ 准稳定	等轴, $Fd\bar{3}m$ $a_0 = 0.7166$ $V = 0.3680, Z = 8$	Si 8a;1/8,1/8,1/8 O 96h;0,0.0444,0.9556
柯石英	常温常压下准稳定 高压下稳定	单斜	数据暂缺
斯石英(Stishovite)	常温常压下准稳定 高压下稳定	四方	见金红石型结构
凯石英(Keatite)	人工合成	四方, $P4_32_12$ $a_0 = 0.7456, c_0 = 0.8064$ $V = 0.4783, Z = 12$	Si 8b;0.326,0.12,0.248 Si 4a;0.41,0.41,0 O 8b;0.445,0.132,0.4 O 8b;0.117,0.123,0.296 O 8b;0.344,0.297,0.143

(5) 尖晶石族

尖晶石型结构在第 4 章中已做详细介绍。这里讨论尖晶石族晶体的分类。尖晶石晶体化学通式为 $A^{2+}B_2^{3+}O_4$, 这表示在尖晶石晶胞中, 二价阳离子 A 占据了晶胞中 1/8 的四面体空隙, 三价阳离子 B 占据晶胞中 1/2 的八面体空隙, 那么, 具有这种离子占位特点的结构叫做尖晶石结构, 代表是尖晶石($MgAl_2O_4$)。当尖晶石晶胞中 1/8 的四面体空隙被 B^{3+} 占据, 而晶胞中 1/2 的八面体空隙被 B^{3+} 和 A^{2+} 各占一半, 即有分子式 $B^{3+}(A^{2+}, B^{3+})_2O_4$ 时, 这种结构叫做反尖晶石结构, 具反尖晶石结构的物质代表是磁铁矿⁺ [$Fe^{3+}(Fe^{2+}, Fe^{3+})_2O_4$]。之所以出现反尖晶石结构, 是因为在这种组分组合下或一定形成条件下, 二价阳离子进入八面体位置可以更多地降低晶体的内能(使晶体更稳定)。晶体场理论用离子择位能的概念很好地解释了这一现象。当结构中该占的孔隙被 A^{2+} 和 B^{3+} 无序占据时, 结构叫做混合尖晶石结构, 代表晶相是镁铁矿(Fe, Mg)₃O₄。

尖晶石(Spinel), $MgAl_2O_4$

【化学成分】 MgO 28.23% (质量分数), Al₂O₃ 71.8% (质量分数)。尖晶石与铁尖晶石 FeAl₂O₄ 呈完全类质同象。

【晶体结构】 等轴晶系, 点群 $m\bar{3}m$ 。空间群 $Fd\bar{3}m$ 。晶格常数: 0.8075, 0.8075, 0.8075; 90°, 90°, 90°。V = 0.5265。Z = 8。

原子坐标: Mg 8a: 1/8, 1/8, 1/8;

Al 16d: 1/2, 1/2, 1/2;

O 32e: 0.264(1), 0.264(1), 0.264(1)。

【化学与物理性能】 纯尖晶石无色透明, 少量过渡离子类质同象地加入尖晶石结构, 就可以使尖晶石呈现各种各样的颜色。含 Cr 的红色尖晶石, 如不仔细辨认, 容易与红宝石混淆。玻璃光泽。硬度 8, 密度 3.55。

【相关物质】 具有尖晶石结构的物质主要是氧化物, 其次是硫化物, 如表 8.20 所列。LiMn₂O₄ 是具尖晶石结构的锂离子电池阴极材料之一, 它的理论容量是 148(mA·h)/g, 优点是资源丰富, 价格便宜, 物质无毒性。材料的工作原理是 Li⁺ 在外电压的驱动下脱离晶体, 使 LiMn₂O₄ 变成 λ-Mn₂O₄ (尖晶石结构物质); 电池放电时, Li⁺ 再回到晶体结构中。如此循环往复, 使锂离子电池可以反复充电使用。与 LiCoO₂ 相比, LiMn₂O₄ 目前的循环性能还需要进一步改进, 而改进需要从稳定晶体结构方面入手。

表 8.20 部分尖晶石型结构物质的晶体结构参数

结构式	a_0/nm	结构式	a_0/nm	结构式	a_0/nm
Fe ₃ O ₄ (磁铁矿)	0.84	NiAl ₂ O ₄	0.8045	Co ₃ S ₄	0.9406
γ-Fe ₂ O ₃	0.832	CoAl ₂ O ₄	0.8095	NiCo ₂ S ₄	0.9387
MnFe ₂ O ₄	0.8515	ZnAl ₂ O ₄	0.8086	Fe ₂ SiO ₄	0.8234
MgFe ₂ O ₄	0.836	Co ₃ O ₄	0.8084	Ni ₂ SiO ₄	0.8044
TiFe ₂ O ₄	0.85	GeCo ₂ O ₄	0.8318	Co ₂ SiO ₄	0.814
LiMn ₂ O ₄	0.8246	VCo ₂ O ₄	0.8382	Mg ₂ SiO ₄	0.812
CuMn ₂ O ₄	0.8357	NiGa ₂ O ₄	0.8258	TiZn ₂ O ₄	0.8456
VMn ₂ O ₄	0.8575	MgGa ₂ O ₄	0.8278	VZn ₂ O ₄	0.8395
LiTi ₂ O ₄	0.8391	MnGa ₂ O ₄	0.8456	SnMg ₂ O ₄	0.8639
MnTi ₂ O ₄	0.86	ZnIn ₂ S ₄	1.059	TiMg ₂ O ₄	0.841
ZnCr ₂ O ₄	0.828	MgIn ₂ O ₄	0.8864	WNa ₂ O ₄	0.9133
CoCr ₂ O ₄	0.8336	CuV ₂ S ₄	0.98	CdIn ₂ O ₄	0.9166

反尖晶石结构是一种重要的铁氧体结构, 其特点是含 Fe 离子, 代表是磁铁矿。尖晶石型铁氧体的磁性随组分离子的种类和浓度变化而变化, 如表 8.21 所示。这表明材料的磁性可以被定量裁制。

表 8.21 尖晶石型铁氧体磁矩与组成离子的关系(0K)

铁氧体 晶体分子式	四面体位 (IV) 离子	八面体位 (VI) 离子	IV 位离 子的磁矩	VI 位离 子的磁矩	单位分子式 MFe ₂ O ₄ 中的磁矩	
					理论值	实测值
MnFe ₂ O ₄	Fe _{0.2} ³⁺ + Mn _{0.8} ²⁺	Mn _{0.2} ³⁺ + Fe _{1.8} ³⁺	5	5 + 5	5	4.6
FeFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺ + Fe ³⁺	5	4 + 5	4	4.1
CoFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	Co ²⁺ + Fe ³⁺	5	3 + 5	3	3.7
NiFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	Ni ²⁺ + Fe ³⁺	5	2 + 5	2	2.3
CuFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	Cu ²⁺ + Fe ³⁺	5	1 + 5	1	1.3
MgFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	Mg ²⁺ + Fe ³⁺	5	0 + 5	0	1.1
Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄	Fe ³⁺	Li _{0.5} ⁺ + Fe _{1.5} ³⁺	5	0 + 7.5	2.5	2.6

(6) 氧化锆族

氧化锆(zirconia) ZrO_2

【化学成分】 ZrO_2 100% (质量分数)。Ca、Mg、Sc、Y 和 TR 等与 Zr 呈不完全类质同象关系,并经常被掺入到氧化锆晶体中。工业技术上使用的氧化锆都是合成的。作为原料,氧化锆粉末的成分越纯越好。

【晶体结构】 ZrO_2 晶体有同质三象:斜锆石、四方氧化锆和立方氧化锆。 ZrO_2 同质三象的晶体结构示于图 8.16 中,有关数据见表 8.22。立方氧化锆与萤石等结构,其中 $[\text{ZrO}_8]$ 立方体中的 Zr—O 键长为 0.214nm,见图 8.16a 和 b。四方氧化锆中 Zr 的配位数为 4, $[\text{ZrO}_4]$ 四方四面体中 Zr—O 键长为 0.207nm,两种键角分别是 122.87° 和 103.21° (见图 8.16c); $[\text{ZrO}_4]$ 四面体共角顶连接成 $[\text{ZrO}_4]$ 网层[// (001) 方向],层与层彼此独立(见图 8.16d)。单斜氧化锆中 $[\text{ZrO}_7]$ 配位多面体的 Zr—O 键长各不相同(见图 8.16e),分别为 0.204nm、0.210nm、0.215nm、0.216nm、0.218nm、0.226nm、0.226nm; $[\text{ZrO}_7]$ 共角顶和共棱连接成晶体结构(见图 8.16f)。

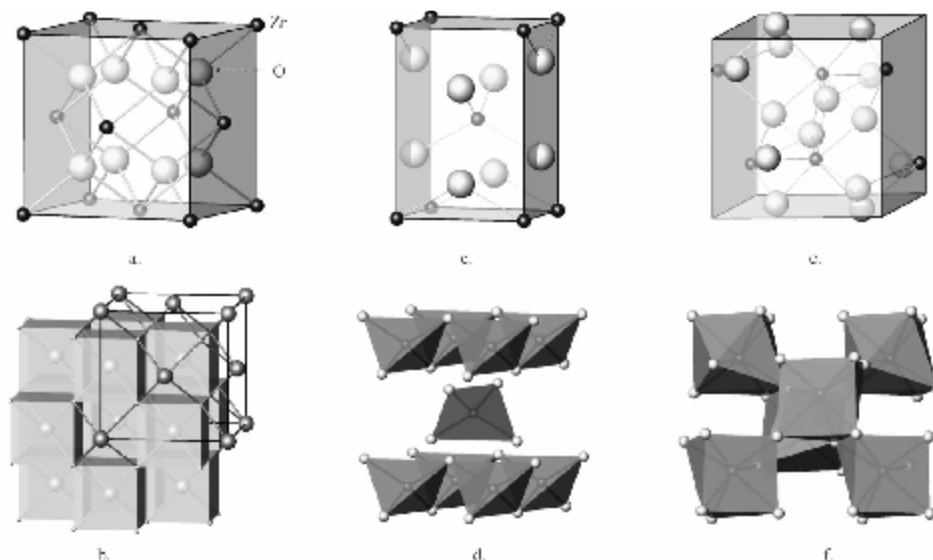


图 8.16 氧化锆的晶体结构

a 和 b 分别是立方氧化锆晶胞及其配位多面体结构图;c 和 d 分别是四方氧化锆晶胞及其配位多面体结构图;e 和 f 分别是单斜氧化锆晶胞及其配位多面体结构图

表 8.22 氧化锆的晶体结构参数

相 态	结构参数	原子坐标
立方相	$Fm\bar{3}m$; $a_0 = 0.4947$; $V = 0.1211, Z = 4$	Zr $4a$; 0, 0, 0 O $8c$; 0.25, 0.25, 0.25
四方相	$P4_2/mnc$; $a_0 = 0.364, c_0 = 0.527$; $V = 0.069, Z = 2$	Zr $2a$; 0, 0, 0 O $4d$; 0, 0.5, 0.188
单斜相	$P12_1/c1$; $a_0 = 0.5170$, $b_0 = 0.5233, c_0 = 0.5342$, $\beta = 99.25; V = 0.1426, Z = 4$	Zr $4e$; 0.2759, 0.0405, 0.2089 O $4e$; 0.069(8), 0.342(5), 0.345(9) O $4e$; 0.451(3), 0.758(7), 0.479(9)

【化学与物理性能】 三相的相转变温度如后:斜锆石稳定于 1170℃ 以下,四方氧化锆稳定于 1170 ~ 2370℃ 范围内,立方氧化锆稳定于 2370 ~ 2680℃ 之间。氧化锆的熔点是 2680℃。

从相变关系知道,单斜氧化锆最为稳定,立方氧化锆最不稳定。从相图(图 8.17) 知道,在晶体结构中引入适量离子类质同象替代 Zr,可获得常温下稳定的立方氧化锆(俗称稳定氧化锆,根据引入元素不同,可区别叫做钙稳定氧化锆,或钇稳定氧化锆等)。从相图中还知道四方氧化锆只是一个过渡相,自然条件下它不可能在常温下稳定存在。当四方氧化锆向单斜氧化锆转变时,晶体伴随 3% ~ 5% 的体积膨胀,这一现象被用来增韧材料。使四方氧化锆保持到室温的一个有效措施是控制材料中四方氧化锆的粒度,使分散的四方氧化锆晶粒在周围晶粒边界的约束(外力)下不能发生相变;然后通过技术手段诱导部分四方氧化锆晶粒发生相变,利用相变产生的局部体积膨胀达到增韧材料的目的。含四方氧化锆的氧化锆叫做部分稳定氧化锆,是一类重要的结构陶瓷材料。

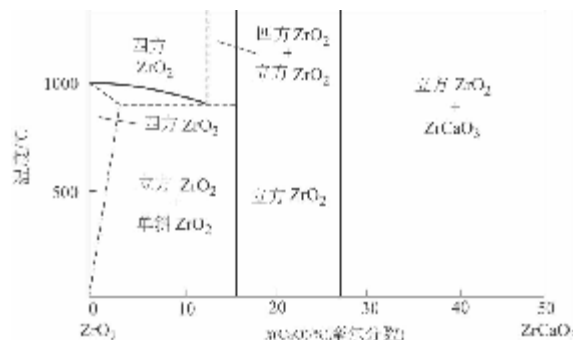
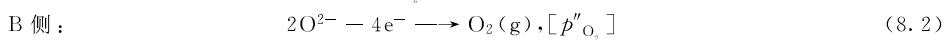
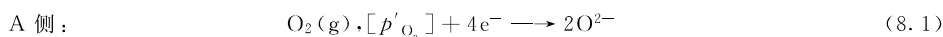


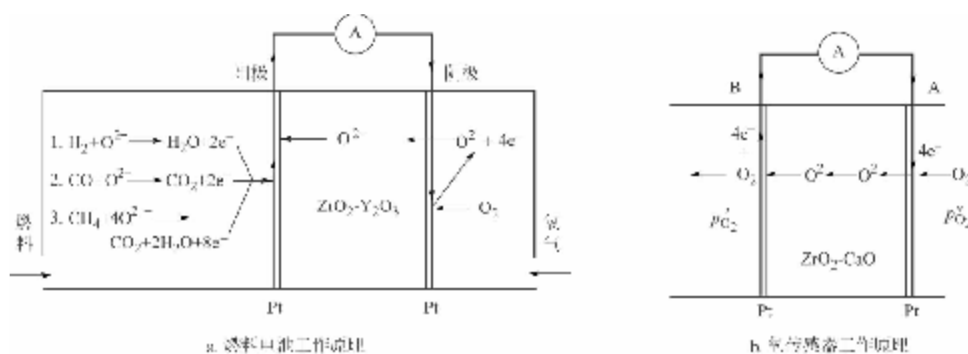
图 8.17 ZrO₂-CaO 富氧化锆端的部分相图

稳定氧化锆是一种氧离子导体材料,它的离子导电率几乎达到 100%,电子绝缘性好,因而在科学和技术上有很多应用,其中最突出的是在电化学方面。稳定氧化锆的一个重要应用是在固体氧化物燃料电池中用作固体电解质。燃料电池将燃料氧化的化学能转变成电能,其效率不受卡诺循环的限制,考虑和不考虑废热回收问题时,其燃料/电能的转换效率分别是 80% 和 60%;而且燃料电池产生的是清洁能源。图 8.18a 是燃料电池的工作原理图,电池的工作温度是 800℃。Y 稳定氧化锆做为电解质将电池的铂质阴、阳极分开,铂的化学稳定性高、良导体,还有强的催化能力,容易将与它接触的氧气和氢气(燃料)分解成原子进而成离子;电池阴极端通入氧气,阳极端通入燃料,如氢气、煤气和天然气等。当氢气分子与铂电极接触即被催化形成氢离子,同时放出的电子通过电路经负载电路回到阳极侧并被

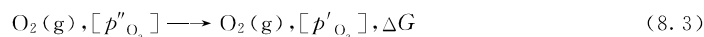
电极上的氧原子结合形成氧离子,氧离子在浓度差的作用下,通过 Y 稳定氧化锆固体电解质在阳极与氢离子结合形成水分子,水再通过管道排除。为节约成本,还可以用空气代替氧气。

图 8.18b 是氧传感器的工作原理图,这也是一个浓差电池:A 和 B 两侧的氧气 O₂ 浓度不同。A 侧的 O₂ 在电极上获得 4 个电子 e⁻ 变成 O²⁻,并进入 Ca 稳定氧化锆固体电解质;穿过固体电解质后,O²⁻ 在 B 侧电极的作用下,释放 4 个 e⁻ 再形成 O₂。与上述过程有关的两个化学反应如下:





总反应式是：



已知

$$\Delta G = -4EF \quad (8.4)$$

和

$$\Delta G = \mu'_{\text{O}_2} - \mu''_{\text{O}_2} = RT \ln [p'_{\text{O}_2} / p''_{\text{O}_2}] \quad (8.5)$$

由式(8.4)和式(8.5)得：

$$p'_{\text{O}_2} = p''_{\text{O}_2} \exp[-4EF/RT] \quad (8.6)$$

如果将式(8.6)中的 p''_{O_2} 取一个大气压或空气中氧的分压(0.21个大气压), E 是开路电动势, T 是测量时的热力学温度, F 和 R 是常数, 那么 p'_{O_2} 就可以计算出来了。如果两侧的氧分压差异很大, 就会不断有氧离子传递到氧分压低的一侧, 从而起到调整氧浓度的功效。该装置已经用于改善汽车发动机的燃烧状态。将该装置稍加改动就可以形成一个测定金属熔体中氧浓度的氧浓度计, 主要用于钢铁的冶炼。

8.5.3 第二类 氢氧化物

(1) 水镁石族

水镁石(brucite), $\text{Mg}(\text{OH})_2$

【化学成分】 MgO 69.12%(质量分数), H_2O 30.88%(质量分数)。Fe、Mn、Ni、Zn 等可以类质同象置换 Mg。

【晶体结构】 三方晶系, 点群 $3m$ 。空间群 $P\bar{3}m1$ 。晶格常数: 0.313, 0.313, 0.475; 90° , 90° , 120° 。 $V = 0.0403$ 。 $Z = 1$ 。

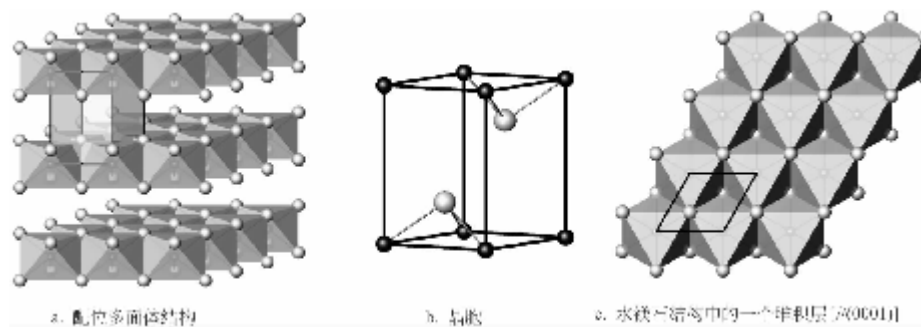
原子坐标: Mg $1a: 0, 0, 0$;

(OH) $2d: 2/3, 1/3, 0.2222$ 。

图 8.19a 中, $(\text{OH})^-$ 做六方最紧密堆积, Mg^{2+} 隔层充填在所充填层的全部八面体空隙中, 形成配位八面体单元结构层(如图 8.19c 所示), 单元结构层之间为一空八面体层; 整个结构由单元结构层和空八面体层相间排列而成。水镁石型结构为层型结构。

图 8.19 水镁石的晶体结构

【化学与物理性能】 结构层内为离子键, 结构层间以氢键相连。水镁石的层状结构决定了它主要以板片状形态出现的离子键晶体。水镁石在 500°C 分解, 失去水转变成方镁石(MgO)。纯水镁石呈白色, 含杂质者可根据其种类和含量呈各种颜色, 如含锰或铁者呈红褐



色。解理 // (0001) 极完全。 $H = 2.5$ 。 $D = 2.3 \sim 2.6$ 。

天然水镁石主要用于提取镁和氧化镁,纤维状水镁石是补强材料,天然与合成的水镁石都可以做阻燃材料。

【相关物质】 具有水镁石型结构的物质很多,主要有氯化物、溴化物、碘化物、硒化物、碲化物、硫化物等。还有一些物质具有水镁石型反结构,即阳离子排列成层,阴离子充填间隔一层的所有八面体空隙。具有水镁石型结构和反水镁石型结构的主要物质见表 8.23。

表 8.23 水镁石型结构和反水镁石型结构的主要物质的晶体结构参数

类 型	晶体化学式	$a_0, c_0 / \text{nm}$	结构式	$a_0, c_0 / \text{nm}$
氯化物	VCl_2	0.36, 0.583	VCl_2	0.3601, 0.5835
	MgCl_2	0.3641, 0.5927	TiCl_2	0.343, 0.61
溴化物	TiBr_2	0.3629, 0.6492	MgBr_2	0.3823, 0.6269
	CoBr_2	0.3692, 0.6132	CdBr_2	0.3895, 1.884
	FeBr_2	0.3748, 0.6183		
碘化物	PbI_2	0.4557, 0.6979	FeI_2	0.405, 0.676
	MnI_2	0.4146, 0.6829	CdI_2	0.425, 0.685
	CoI_2	0.397, 0.666		
硒化物	TiSe_2	0.3533, 0.5995	ZrSe_2	0.38, 0.619
	PtSe_2	0.3728, 0.5031		
碲化物	NiTe_2	0.3854, 0.5260	TiTe_2	0.3777, 0.6498
硫化物	TaS_2	0.335, 0.586	ZrS_2	0.368, 0.585
	SnS_2	0.362, 0.585		
其他	SrGe_2	0.4104, 0.5165	CaSi_2	0.385, 0.52
	PtO_2	0.31, 0.4161	BaSi_2	0.4047, 0.533
反结构	Ag_2O	0.3072, 0.4941	Ti_2O	0.296, 0.483

(2) 三水铝石族

三水铝石(gibbsite), $\text{Al}(\text{OH})_3$

【化学成分】 Al_2O_3 65.4% (质量分数), H_2O 34.6% (质量分数)。天然者常含各种杂质。

【晶体结构】 单斜晶系,点群 $2/m$ 。空间群 $P12_1/n1$ 。晶格常数:0.8676, 0.5070, 0.9721; $90^\circ, 94.57^\circ, 90^\circ$ 。 $V = 0.4262$ 。 $Z = 8$ 。

原子坐标: Al 4e: 0.166, 0.5, 0; OH 4e: 0.480, 0.132, -0.106;
Al 4e: 0.333, 0, 0; OH 4e: -0.017, 0.632, -0.108;
OH 4e: 0.183, 0.202, -0.105; OH 4e: 0.293, 0.702, -0.105;
OH 4e: 0.674, 0.67, -0.104; OH 4e: 0.806, 0.170, -0.103。

图 8.20a 中, $(\text{OH})^-$ 做六方最紧密堆积, Al^{3+} 隔层充填在所充填层中 $2/3$ 的八面体空隙中; 由于少占一个八面体空隙, 氧离子在 (0001) 平面上也不在一条直线上, 所形成的网状八面体单元结构层中的六方网孔不再六方对称, 如图 8.20c 所示。与水镁石型结构一样, 两单元结构层之间为一空八面体层; 整个结构由网状单元结构层和空八面体层相间排列而成。所成结构为层型结构。

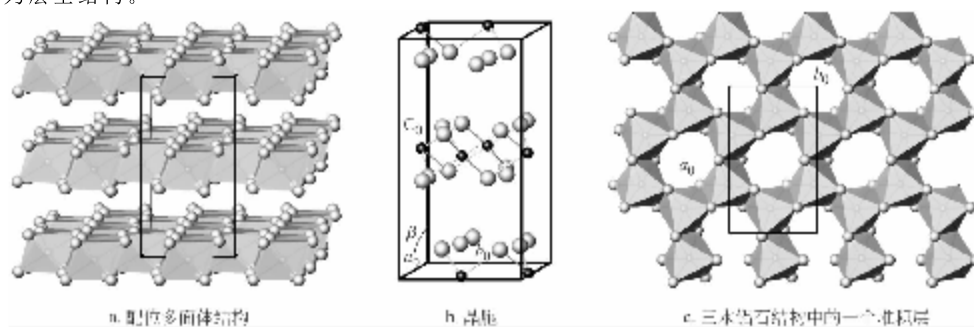


图 8.20 三水铝石的晶体结构

三水铝石有 3 个同质多象变体, 它们分别是三斜三水铝石、三羟铝石和 β -三羟铝石。

【化学与物理性能】 三水铝石单元结构层内为离子键, 结构层间以氢键相连。由于 Al^{3+} 的极化力大于 Mg^{2+} , 缩小了单元结构层间的距离 (0.279nm), 在层间形成氢氧氢键, 使三水铝石的硬度明显大于水镁石。三水铝石加热时, 在 170°C 开始脱水, 350°C 失去 $1.5\text{H}_2\text{O}$ 转变成一水软铝石 (Boehmite, AlOOH); 继续升温到 560°C , 一水软铝石开始分解, 失去水分转变成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (尖晶石结构), 在约 900°C 转变成刚玉。而一水软铝石的同质多象变体硬水铝石 (Diaspore) 失水分解后, 直接转变成刚玉。这种不同的相变结果与它们的结构有密切关系。纯三水铝石呈白色; 解理 $\{0001\}$ 极完全。 $H = 2.5 \sim 3.5$ 。 $D = 2.43$ 。

三水铝石可以填料, 更多的是制备各种 Al_2O_3 产品的原料。

8.6 第五大类 含氧盐

8.6.1 第一类 硅酸盐

(1) 综述

硅酸盐类矿物种类繁多, 用途广泛。硅酸盐矿物的化学组成中, 阳离子主要为惰性气体型离子和亲氧的过渡离子, 阴离子是络阴离子 $[\text{SiO}_4]^{4-}$, 还有一些硅酸盐矿物中含有附加阴离子, 如 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 等; 其中类质同象现象广泛。络阴离子内为共价键, 络阴离子与金属阳离子之间为离子键, 所以该类物质显示离子晶格的物性特征, 如熔点高, 硬度大。

络阴离子 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 中 Si 以 sp^3 杂化轨道分别与 4 个 O 中的一个 p^1 电子形成 4 个共价键, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的形状为四面体。硅氧四面体每个角顶上的氧还剩一个 p^1 轨道待用, 这时 p^1 轨道有两个选择: ① 接受阳离子, 与 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 等的一个电子形成一个离子键; ② 接受另一个 Si 的一个 sp^3 杂化轨道而形成另一个共价键。前者的结果是直接形成离子晶体, 后者是扩大硅氧络阴离子团。当硅氧络阴离子团很大时, 整个晶体结构看上去主要由这些硅氧络阴离子

团支撑,那些少量的金属阳离子只是在其间起一个连接的作用,因此,硅酸盐中的由 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 构成的硅氧络阴离子团被称为硅氧骨干。根据硅氧骨干的结构特点及其在晶体结构中的分布状态,硅氧骨干被分成四个类型:岛状、链状、层状和架状。

① 岛状硅氧骨干 岛状硅氧骨干的特点是比较小,它们分离地存在于晶体结构中的阳离子之间,像阳离子大海里的孤岛。岛状硅氧骨干又分成两种:孤立岛状和环状。孤立岛状硅氧骨干有硅氧四面体和硅氧双四面体两种。硅氧四面体(见图 8.21a)中心是 Si^{4+} ,四个角顶上每个 O^{2-} 剩一个活性氧。所以,硅氧四面体的晶体化学式是 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 。在双四面体硅氧骨干(图 8.21b)中,中间那个 O 的两个负电价被两个 Si 用完,这种氧叫做惰性氧或桥氧,原则上它不再参与成键作用。可见,双四面体硅氧骨干的活性氧只有 6 个,它的晶体化学式是 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 。

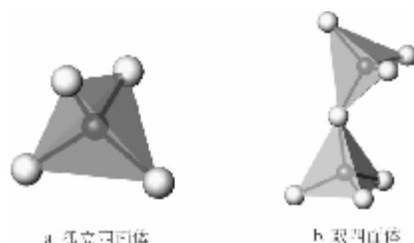


图 8.21 孤立岛状硅氧骨干(1)

当 $[\text{SiO}_4]$ 共角顶连接成封闭的环时,就叫做环状硅氧骨干。图 8.22a 是一个三方环,由 3 个 $[\text{SiO}_4]$ 共角顶连接而成,每个 $[\text{SiO}_4]$ 上只有 2 个活性氧;已知整个三方环上有 3 个桥氧和 6 个活性氧,故其晶体化学式是 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 。图 8.22b 是一个四方环,其晶体化学式是 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ 。

图 8.22c 是一个六方环,其晶体化学式是 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ 。图 8.22d 是一个六方复环,其晶体化学式是 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$ 。

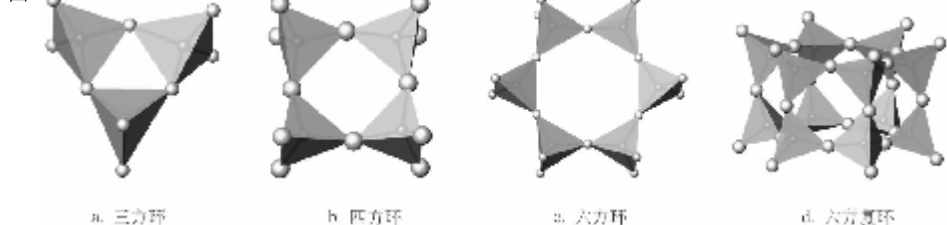


图 8.22 孤立岛状硅氧骨干(2)

$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ 环的内角相间相等,就叫做复三方环。图 8.22d 是一个六方复环,它的晶体化学式是 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$ 。

从以上晶体化学式看出,岛状硅氧骨干的活性氧数量随其中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体角顶的共用数增加而减少。今后,根据晶体化学式可以容易地分辨出硅酸盐晶体的结构类型。

② 链状硅氧骨干 $[\text{SiO}_4]$ 在一维方向共角顶连接成链状硅氧骨干,又分单链和双链。图 8.23a 是以辉石族矿物为例得名的辉石单链或辉石链,链中每个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共两个角顶与相邻 $[\text{SiO}_4]$ 四面体连接。辉石链的最小重复单位是 2 个 $[\text{SiO}_4]$,该单位有 2 个 Si、4 个活性氧和 2 个桥氧(两端的 O 只有 1/2 属于该单位),所以辉石链的晶体化学式是 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 。硅酸盐矿物中还有其他单链,如硅灰石链 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 和蔷薇辉石链 $[\text{Si}_5\text{O}_{10}]^{10-}$ 等。

图 8.23b 是角闪石双链或闪石链,犹如两个辉石单链通过一个对称面相连而成。图中画出角闪石链的最小重复单位。在数惰性氧时,要注意每个惰性氧属于该单位的份额,角闪石链的

晶体化学式是 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ 。其他双链还有夕线石链 $[\text{AlSiO}_5]^{3-}$ 和星叶石链 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ 等。

③ 层状硅氧骨干 当所有 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的一个角顶向上,一个底面在一个平面上共用全部三个角顶时,形成一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体网层,如图 8.24 所示。拥有这个层的代表矿物是滑石,故该 $[\text{SiO}_4]$ 四面体网层叫做滑石层,它可以看成是角闪石链在二维方向无限平移的结果。滑石层的最小重复单位如图 8.24 中黑线所限,其晶体化学式是 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ 。滑石层是层状硅酸盐晶体中最基本的结构单元。

④ 架状硅氧骨干 $[\text{SiO}_4]$ 在三维方向共全部角顶相连形成开阔的架状结构,问题是整个结构的电价是平衡的。为了有多余的负电价与其他阳离子形成离子键,Al 在结构中代换 Si 形成 $[\text{AlO}_4]$ 四面体。从鲍林法则 2 知道 Al_{Si} 将降低结构的稳定性,所以,在架状硅酸盐结构中, Al_{Si} 的量控制在 $\text{Al}:\text{Si} \leq 1$ 。例如钾长石亚族中硅氧骨干的晶体化学式是 $[(\text{AlSi}_3)_4\text{O}_8]^-$,如图 8.25 所示。因此,所有架状结构硅酸盐晶相都是铝硅酸盐。

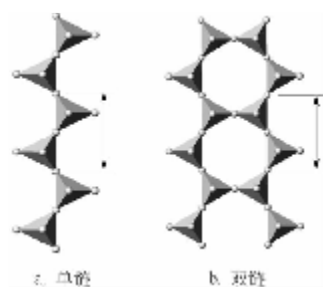


图 8.23 链状硅氧骨干

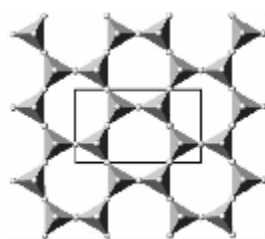


图 8.24 层状硅氧骨干



图 8.25 架状硅氧骨干

以上结果显示,Al 在硅酸盐中有两种作用:替代硅氧骨干中的 Si, $\text{CN}_{\text{Al}} = 4$,形成铝硅酸根;作为一般阳离子, $\text{CN}_{\text{Al}} = 6$,形成铝的硅酸盐,或铝的铝硅酸盐。

(2) 岛状结构硅酸盐亚类(孤立岛状)

锆石(zircon), $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$

【化学成分】 ZrO_2 67.01%(质量分数), SiO_2 32.99%(质量分数)。该结构中,Hf 与 Zr 呈完全类质同象。天然锆石中常含有放射性元素 UO_2 和 ThO_2 ,最高 UO_2 和 ThO_2 含量分别达 5%(质量分数)和 15%(质量分数)。

【晶体结构】 四方晶系,点群 $4/mmm$ 。空间群 $I 4_1/amd$ 。晶格常数: $a_0 = 0.6607\text{nm}$, $b_0 = 0.6607\text{nm}$, $c_0 = 0.5982\text{nm}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ 。 $V = 0.2611\text{nm}^3$ 。 $Z = 4$ 。

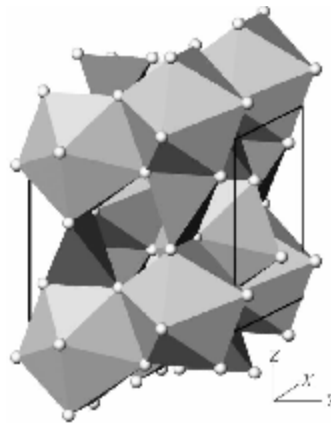
原子坐标 Zr 4a: 0,0.75,0.125;
 Si 4b: 0,0.75,0.625;
 O 16h: 0,0.0661,0.1953。

在锆石结构中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体呈孤立岛状,之间借助 Zr 相连接,Zr 为八次配位,配位多面体 $[\text{ZrO}_8]$ 由 12 个三角形(也称畸变立方体)围成。锆石晶体结构的特点是 $[\text{ZrO}_8]$ 与 $[\text{SiO}_4]$ 平行 Z 轴方向相间共棱连接成链,链与链通过 $[\text{ZrO}_8]$ 共棱连接,如图 8.26 所示。

图 8.26 锆石的晶体结构

黑线为晶胞范围,四面体是 $[\text{SiO}_4]$,大的多面体是 $[\text{ZrO}_8]$,小白球是 O

【化学与物理性能】 锆石的化学性质非常稳定,它可以作为沙矿存在于江河湖海中达千万



年而不受侵蚀。纯锆石无色透明,含杂质可以呈现多种颜色;美丽者可做宝石。 $H = 7.5 \sim 8, D = 4.4 \sim 4.8$ 。在工业上,锆石是提取锆的主要原料,在陶瓷工业中用作釉的乳浊剂。

【相关物质】 与锆石等结构的物质主要有硅酸盐、钒酸盐等,如表 8.24 中所列。

表 8.24 与锆石等结构物质的晶体结构参数

晶体化学式	$a_0, c_0/\text{nm}$	晶体化学式	$a_0, c_0/\text{nm}$
Hf[SiO ₄]	0.657, 0.595	Er[VO ₄]	0.7097, 0.6272
U[SiO ₄]	0.6995, 0.6262	Ce[VO ₄]	0.734, 0.647
Th[SiO ₄]	0.7142, 0.6327	Nd[VO ₄]	0.7329, 0.6436
Y[VO ₄]	0.712, 0.6289	Er[PO ₄]	0.6863, 0.6007
Tb[VO ₄]	0.7177, 0.6329	Lu[PO ₄]	0.6792, 0.5955
Dy[VO ₄]	0.7143, 0.6313	Lu[AsO ₄]	0.6949, 0.6227
Ho[VO ₄]	0.7121, 0.6296	Tb[AsO ₄]	0.709, 0.632
Sc[VO ₄]	0.678, 0.612	Dy[AsO ₄]	0.706, 0.6313
Lu[VO ₄]	0.701, 0.619	Ta[BO ₄]	0.6213, 0.5486
Gd[VO ₄]	0.719, 0.633	Cr[TbO ₄]	0.7166, 0.6281
Eu[VO ₄]	0.72, 0.635	Cr[NdO ₄]	0.7311, 0.6402
Sm[VO ₄]	0.724, 0.636	Cr[SmO ₄]	0.7251, 0.6356
Nd[VO ₄]	0.733, 0.643	Ca[CrO ₄]	0.725, 0.634
Pr[VO ₄]	0.73, 0.642	Er[CeO ₄]	0.5751, 1.4821

橄榄石 (olivine), $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 [\text{SiO}_4]$

【化学成分】 橄榄石中 Mg 和 Fe 呈完全类质同象, 所以, 在矿物学上将含分子 $\text{Fe}_2 [\text{SiO}_4]$ 在 0 ~ 10% (摩尔分数) 的 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 [\text{SiO}_4]$ 叫做镁橄榄石 (Forsterite), 含分子 $\text{Mg}_2 [\text{SiO}_4]$ 在 0 ~ 10% (摩尔分数) 的 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 [\text{SiO}_4]$ 叫做铁橄榄石 (Fayalite)。Ni 和 Mn 可以取代 Fe 形成镍橄榄石和锰橄榄石; Ca 分别和 Mg、Fe、Mn 一起形成独立的钙镁橄榄石 $\text{CaMg} [\text{SiO}_4]$ 、钙铁橄榄石 $\text{CaFe} [\text{SiO}_4]$ 、钙锰橄榄石 $\text{CaMn} [\text{SiO}_4]$; 从这里可以看出橄榄石结构中阳离子所占的位置在大小上是有区别的。

【晶体结构】 斜方晶系, 点群 mmm 。空间群 $Pbnm$ 。橄榄石结构的晶格常数和原子坐标列于表 8.25 中。

表 8.25 橄榄石两个端员相的晶格常数和原子坐标

项 目	Mg 端员	Fe 端员
晶格常数	0.4753, 1.0194, 0.5981; 90°, 90°, 90°。V = 0.2898。Z = 4	0.4818, 1.0470, 0.6086; 90°, 90°, 90°。V = 0.307。Z = 4
原子坐标	Mg 4a; 0, 0, 0 Mg 4c; 0.9915, 0.2774, 0.25 Si 4c; 0.4262, 0.0940, 0.25 O 4c; 0.7657, 0.0913, 0.25 O 4c; 0.2215, 0.4474, 0.25 O 8d; 0.2777, 0.1628, 0.0331	Fe 4a; 0, 0, 0 Fe 4c; 0.9851, 0.2803, 0.25 Si 4c; 0.4292, 0.0973, 0.25 O 4c; 0.7680, 0.0907, 0.25 O 4c; 0.2079, 0.4552, 0.25 O 8d; 0.2890, 0.1650, 0.0404

在橄榄石晶体结构中, 氧离子平行于 (100) 方向做近似的六方最紧密堆积, Si 充填其中 1/8 的四面体空隙, 形成孤立岛状的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体, Mg 充填堆积体中 1/2 的八面体空隙中。但是, 橄榄石结构中有两套八面体位置, 一套是位于对称中心上的 4a (或 M1 位置), 一套是位于对称面上的 4c (M2 位置)。结构的特点是, $[\text{M1O}_6]$ 八面体平行 Z 轴共棱形成 $[\text{M1O}_6]$ 八面体链, 如图 8.27a 中的浅色八面体链, $[\text{M1O}_6]$ 八面体的两侧与 $[\text{M2O}_6]$ 八面体共棱相连, 整个 M1-M2 八面体链呈锯齿状平行 Z 轴排列, 链间靠孤立岛状的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体连接, 如图 8.27b 所示。在镁橄榄石结构中, 阳离子在 4a 位置和 4c 位置中的分布是无序的。

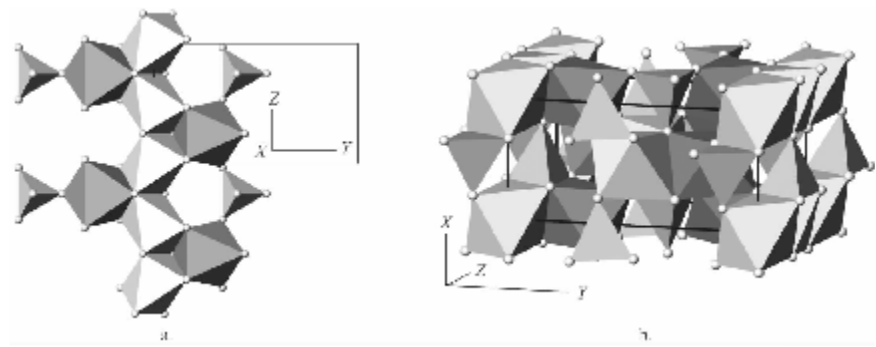


图 8.27 橄榄石的晶体结构

- a. 橄榄石结构中一个 (001) 断面的投影图;
b. 配位多面体结构图。黑线为晶胞范围, 四面体是 $[\text{SiO}_4]$, 浅色八面体是 $[\text{M1O}_6]$, 深色八面体是 $[\text{M2O}_6]$, 小白球是 O

【化学与物理性能】 镁橄榄石由于含铁而呈橄榄绿色, 透明晶体可作宝石, 颜色随着铁

含量的增加逐渐加深。 $H=5\sim 7$ 。 $D=3.24\sim 4.37$ 。镁橄榄石的熔点是 1890°C ，是耐火材料的重要晶相之一，而铁橄榄石的熔点是 1217°C 。

【相关物质】 金绿宝石 BeAl_2O_4 和铁磷锂矿 ($\text{LiFe}[\text{PO}_4]$) 具橄榄石结构，在这些同结构晶体中，阳离子在 M1 和 M2 中有可能不是无序分布。颜色美丽的金绿宝石也叫变石；铁磷锂矿作为锂离子二次电池的阴极材料是当前的研究热点之一。

(3) 石榴石族(Garnet)

石榴石指的是一类具有孤立岛状硅骨干的矿物，它们的晶体化学通式是 $\text{A}_3\text{B}_2[\text{SiO}_4]_3$ ，式中 A 为二价阳离子 Mg、Fe、Mn、Ca 等；B 为三价阳离子 Al、Fe、Cr、V 等。A 和 B 各自系列内的离子彼此呈类质同象关系。在人工合成条件下，该结构中的 Si 可以分别被 Al 和 Fe 取代，形成在现代科学和技术上具有重要应用的钕铝石榴石和钕铁石榴石。

自然界常见的石榴石矿物 $\text{A}_3\text{B}_2[\text{SiO}_4]_3$ 有两个系列，一个是镁铝石榴石系列，其组分特点是 A 位离子是 Mg、Fe、Mn，B 位离子是 Al；一个是钙铁石榴石系列，其组分特点是 A 位离子是 Ca，B 位离子主要是 Fe^{3+} ，以及可以类质同象代替 Fe^{3+} 那些三价离子，如 Al、Cr、V…… 无论该族晶相种类怎么繁多，但晶体结构型相同，化学组成和 a_0 不同。

镁铝石榴石(pyrope) $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$

【晶体结构】 等轴晶系，点群 $m\bar{3}m$ 。空间群 $Ia\bar{3}d$ 。晶格常数： $a_0 = 1.152$ 。 $Z = 8$ 。

原子坐标：Mg $24c$ ：0, 0.25, 0.125；

Al $16a$ ： 0, 0, 0；

Si $24d$ ： 0, 0.25, 0.375；

O $96h$ ： 0.0328, 0.0503, 0.6535。

石榴石型结构是一个复杂结构，晶胞中有 4 种离子共 160 个。在石榴石型晶体结构中有三种配位多面体： $[\text{SiO}_4]$ 四面体、 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和畸变立方体 $[\text{MgO}_8]$ ，如图 8.28 所示。图 8.28 是石榴石晶体结构中一个 (100) 断面 // $[100]$ 的投影图，图中黑线框为晶胞范围的投影。从图中可以看出 $[\text{MgO}_8]$ 与 $[\text{AlO}_6]$ 相间共棱连接成平行 $[001]$ 方向的“S”形状的链，链与链之间一是靠 $[\text{SiO}_4]$ 以共棱和共角顶的方式连接，二是链中的 $[\text{MgO}_8]$ 畸变立方体与 X 和 Y 轴方向的 $[\text{MgO}_8]$ 共棱相连。整个石榴石结构就是 $[\text{AlO}_6]$ - $[\text{MgO}_8]$ - $[\text{AlO}_6]$ 链在 X、Y 和 Z 轴方向交织，其间再被 $[\text{SiO}_4]$ 连接而成。

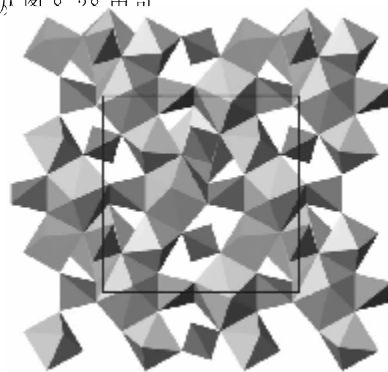


图 8.28 石榴石结构中一个(100)断面 // $[100]$ 的投影图

以看出 $[\text{SiO}_4]$ 四面体孤立地存在于整个结构中，还容易看出石榴石结构中 O 的配位数是 4 (1Si, 1Al 和 2Mg)。

【化学与物理性能】 镁铝榴石的颜色以紫红色为主,Cr 是其主要的呈色离子,所以镁铝榴石的红色调随 Cr 浓度的高低而加深变浅。红色透明的镁铝榴石是中档宝石。含 Cr 镁铝榴石是寻找原生金刚石的重要指示矿物。由于 $[\text{AlO}_6]$ - $[\text{MgO}_8]$ - $[\text{AlO}_6]$ 链的三维方向交织,使石榴石结构稳定;它的硬度大,在工业上主要用作研磨材料。 $H = 6.5 \sim 7.5$ 。 $D = 3.5 \sim 4.2$ 。 H 和 D 的变化由成分引起。

【相关物质】 石榴石结构因为 A、B 类阳离子的变化而存在很多种不同的类型,主要有镁、铁、钙、锰等类质同象系列,非硅酸盐晶体也具有石榴石结构,如表 8.26 所列。

表 8.26 具有石榴石结构晶体的晶体结构参数

晶体化学式	a_0/nm	结构中氧的原子坐标
$\text{Mg}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$ (knorringite)	1.164	0.0343,0.0528,0.656
$\text{Mg}_3\text{V}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.168	0.0346,0.0537,0.6568
$\text{Mg}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$ (majorite)	1.169	0.0347,0.0539,0.657
$\text{Mg}_3\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.17	0.0348,0.054,0.6572
$\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ (almandine)	1.1497	0.04(1),0.055,0.640
$\text{Fe}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.167	0.0347,0.0523,0.6558
$\text{Fe}_3\text{V}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.171	0.0351,0.0532,0.6567
$\text{Fe}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.172	0.0351,0.0534,0.6568
$\text{Fe}_3\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.173	0.0352,0.0536,0.657
$\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.1846	0.0380,0.0447,0.6512
$\text{Ca}_3\text{Ga}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.202	0.0294,0.0477,0.6541
$\text{Ca}_3\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.207	0.0398,0.0488,0.6551
$\text{Ca}_3\text{Sc}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.222	0.041,0.0517,0.6578
$\text{Ca}_3\text{In}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.234	0.0418,0.0539,0.6599
$\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.2060	0.0394,0.0485,0.6553
$\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.1950	0.035(1),0.04(1),0.655(2)
$\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.1603	0.04(1),0.055(1),0.640(2)
$\text{Mn}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.178	0.0363,0.0507,0.6552
$\text{Mn}_3\text{V}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.183	0.0366,0.0516,0.6561
$\text{Mn}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.184	0.0367,0.0518,0.6562
$\text{Mn}_3\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.185	0.0377,0.052,0.6564
$\text{Co}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.148	0.0332,0.0495,0.6531
$\text{Cd}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.176	0.037,0.0455,0.6515
$\text{Sr}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.206	0.041,0.0414,0.65
$\text{Ba}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	1.233	0.0442,0.0375,0.6485
$\text{Y}_3\text{Fe}_2[\text{FeO}_4]_3$	1.2376	-0.0274,0.0572,0.1492
$\text{Tb}_3\text{Al}_2[\text{AlO}_4]_3$	1.200(2)	0.148(1),-0.0314,0.0502
$\text{Ho}_3\text{Al}_2[\text{AlO}_4]_3$	1.200(2)	0.1503,-0.0311,0.0513
$\text{Gd}_3\text{Ga}_2[\text{AlO}_4]_3$	1.2383	0.9720,0.0539,0.1502

钇铁榴石(YIG), $\text{Y}_3\text{Fe}_2[\text{FeO}_4]_3$

具有石榴石结构的钇铁榴石是一种软磁铁氧体,主要用于微波;它具有很高的电阻,适用于 100 ~ 500MHz 的频率范围;它的另一种重要应用是磁记录,用来存储信息。

YIG 结构中的 A 位被 Y 占据,B 和 Z 位被 Fe 占据。所以,在 YIG 中有三套磁亚格子,其中 A 和 B 位亚格子的磁矩平行排列,而 Z 位亚格子的磁矩与它们相反。当这三套磁亚格子被磁性或非磁性离子占据时,晶体一定显示磁性,而且容易看出:YIG 的磁性可以通过调整离子的占位而得到调整。A、B 和 Z 位三套等效点系的质点数分别 24、16 和 24。

Y 是非磁性离子,所以 YIG 的净磁矩由 B 和 Z 位的离子数决定:

$$M = M_Z - M_B \quad (8.7)$$

表 8.27 给出通过改变 B 和 Z 位中 Al 和 Fe 的数量调制材料磁性的例子。从中看出, YIG 的磁性随 Al 的增加而降低, 当晶体中没有 Fe 时, 晶体就变成没有磁性的钇铝榴石(YAG)。Al 代替 Fe 还会使 YIG 的居里温度和晶体的温度稳定性都下降。研究发现, YIG 中 Al 代替 Fe 的量应控制在 0.27% (摩尔分数) 以内。

表 8.27 Al-Fe 置换对 YIG 磁性的影响

晶相	A 位(0.1nm)	B 位(0.07nm)	Z 位(0.05nm)	磁矩 /Gs
YIG	Y_{24}^{3+}	$Fe_{16}^{3+} \uparrow$	$Fe_{24}^{3+} \downarrow$	1750
YAIG	Y_{24}^{3+}	$Fe_{16}^{3+} \uparrow$	$Al_3^{3+}, Fe_{23}^{3+} \downarrow$	1200
YAIG	Y_{24}^{3+}	$Al_5^{3+}, Fe_{14}^{3+} \uparrow$	$Al_9^{3+}, Fe_{16}^{3+} \downarrow$	200
YAG	Y_{24}^{3+}	Al_{16}^{3+}	Al_{24}^{3+}	0(电介质)

表 8.27 提醒我们: 在 A 位中加入磁性离子一定能够提高材料的磁性。事实正是如此, 如用稀土离子 Gd^{3+} 代替 Y 可以明显提高 YIG 的磁化强度, 这时的净磁矩计算公式为:

$$M = M_A + M_B - M_Z \quad (8.8)$$

稀土离子 Gd^{3+} 代替 Y 可以明显提高 YIG 的磁化强度。但是, TR 代替 Y 后, 所有材料的饱和磁矩会随温度升高而降低到零, 然后再重现磁化强度, 最后在 550℃ 消失(居里温度)。该现象被认为是热使 TR 离子的磁矩减弱, 降为零后, B、Z 位 Fe 离子的磁相互作用再增强。

钇铝榴石(YAG), $Y_3Al_2[AlO_4]_3$

纯的 YAG 无色透明, 是一个绝缘体。当 YAG 中掺入适量的稀土离子 Nb^{3+} 时, 它便成为一种重要的蓝色激光材料, 但它一定得是晶体。 Nb^{3+} 代替 Y 加入到 A 位, 因此, 用立方体场来近似 Nb^{3+} 所位的晶体场。在立方体场中, Nb^{3+} 的 f 轨道的七重简并态将被解除, 分裂成不同的能级, 如图 8.29 所示。当电子被激发进入激发态能级后, 并不直接返回基态而是先通过各种途径下降到亚稳定能级上, 然后再从亚稳定能级跃迁回到终态; 最后从终态回到基态。在激发态电子从亚稳定能级返回终态的跃迁中, 多余的能量以光的形式释放。亚稳定与终态能级差是

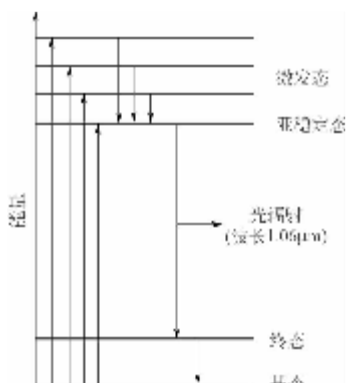


图 8.29 Nb^{3+} 的能级和电子跃迁图

1.06 μm , 所以, Nb-YAG 发出波长为 1.06 μm 的蓝光。当 Nb-YAG 晶体放在谐振腔中, 受到激发就可以产生出蓝色激光。

从图 8.29 可以看出, Nb^{3+} 上的电子需要激发才能跃迁, 目前只能用特定波长的光激发它们; 受激电子回落到亚稳定态和从终态回落到基态都是以放热的形式完成, 所以激光器需要良好冷却以防止被热损坏。可见, 激光器是一个精密且复杂的仪器。

(4) 岛状结构硅酸盐亚类(环状)

绿柱石(beryl), $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$

【化学成分】 BeO 14.1% (质量分数), Al_2O_3 19.0% (质量分数), SiO_2 66.9% (质量分数)。天然绿柱石中常含各种碱金属离子, 如 Li^+ , Cs^+ 等。过渡离子 Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 等可类质同象替代其中的 Al。

【晶体结构】 六方晶系，点群 $6/mmm$ 。空间群 $P6/mcc$ 。晶格常数：0.9209, 0.9209, 0.9197; $90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ 。 $V = 0.6755$ 。 $Z = 2$ 。

原子坐标：Al 4c: 0.3333, 0.6667, 0.25;
 Be 6f: 0.5, 0, 0.25;
 Si 12l: 0.3784, 0.1156, 0;
 O 12l: 0.3092, 0.2357, 0;
 O 24m: 0.4982, 0.1448, 0.1446。

绿柱石晶体结构中， $[\text{SiO}_4]$ 四面体形成六方环状络阴离子团 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ 。 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ 环面垂直 c 轴方向排列，上下两个环在方位上错 25° ，环与环不直接相连，而是由 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{BeO}_4]$ 四面体连接。绿柱石晶体结构特点示于图 8.30 中。图 8.30a 是该结构 $// [0001]$ 方向的投影图，从中可以看出 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 六方环与 $[\text{AlO}_6]$ 和 $[\text{BeO}_4]$ 的连接关系，从图 8.30b 中可以看出三者的空间分布关系。图中黑线表示出晶胞范围。从结构图中可见平行 c 轴排列的 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 六方环筒中心存在较大空洞，直径为 0.515nm，可以容纳大阳离子或者水分子。

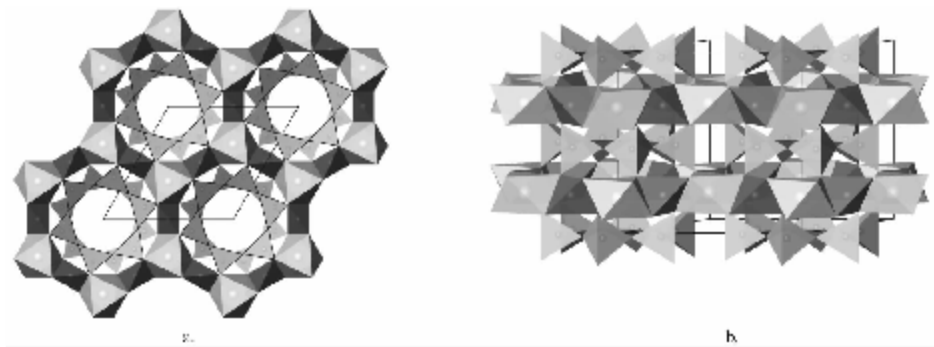


图 8.30 绿柱石的晶体结构
 a. 结构沿 c 轴方向的投影；b. 配位多面体结构立体图，图中浅色四面体是 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ ，深色四面体为 $[\text{BeO}_4]$ ，浅色八面体是 $[\text{AlO}_6]$ ，黑色直线是晶胞范围

【化学与物理性能】 绿柱石晶体无色透明，含杂质可以呈现多种颜色，色泽美丽者可以作为高档宝石原料，绿色者叫祖母绿 $[\text{Cr}$ 致色，0.103% ~ 0.137% (质量分数)]，蓝色者叫海蓝宝石 $(\text{Fe}^{2+}$ 致色)。为工业冶炼 Be 的重要原料。 $H = 7.5 \sim 8$ 。 $D = 2.6 \sim 2.9$ 。

【相关物质】 与绿柱石同结构的晶相是印度石，或 β -堇青石，晶体化学式为 $\text{Mg}_2\text{Al}_2[(\text{AlSi}_5)_6\text{O}_{18}]$ ，六方晶系。印度石的低温同质多象变体是堇青石，或 α -堇青石，斜方晶系。两种堇青石的结构数据见表 8.28。人工合成的堇青石都是 β -堇青石，而且它会稳定存在。在常压条件下实现 β -堇青石 $\rightarrow$ α -堇青石的转变，需要在低温下进行长时间的热处理。

堇青石的硅氧骨干中存在 Al 对 Si 的代换，因此，堇青石中 Mg 是八面体配位，Al 是四面体配位。高温时， $[(\text{AlSi}_5)_6\text{O}_{18}]$ 中的 Al 和 Si 为无序占位，所以保持 $[(\text{AlSi}_5)_6\text{O}_{18}]$ 环位六方对称。温度降低， $[(\text{AlSi}_5)_6\text{O}_{18}]$ 环变为单斜，晶格常数 a, b, c 和 β 角均发生变化。

印度石(indailite)	六方晶系。空间群： $P6/mcc$ 。晶格常数：0.9782, 0.9782, 0.9354; $90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ ； $V = 0.7750$ ， $Z = 2$	
	原子坐标：Mg 4c: 0.3333, 0.6667, 0.25 Al 6f: 0.5, 0.5, 0.25 Si 12l: 0.3767, 0.2672, 0	O 24m: 0.4885, 0.3489, 0.1426 O 12l: 0.2301, 0.3094, 0

堇青石(cordierite)	斜方晶系。空间群： C_{2cm} 。晶格常数： $1.703, 0.967, 0.935, 90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ ； $V = 1.5397, Z = 4$
	原子坐标： $Mg\ 8g: 0.333, 0.0, 0.25$ $O\ 8l: 0.032, -0.284, 0$ $Al\ 4b: 0.5, 0.25$ $O\ 8l: 0.126, 0.189, 0$ $Al\ 8k: 0.25, 0.25, 0.25$ $O\ 8l: 0.158, -0.095, 0$ $Si\ 8l: 0.19, 0.063, 0$ $O\ 16m: 0.24, -0.09, 0.35$ $Si\ 8l: 0.126, -0.255, 0$ $O\ 16m: -0.068, 0.405, 0.35$ $Si\ 8l: 0.062, 0.316, 0$ $O\ 16m: -0.167, -0.315, 0.35$

低为斜方对称,形成 α -堇青石。在地质作用下,Fe可以类质同象替代Mg,替代量达50%(摩尔分数)以上;然而在常压条件下,能进入结构的Fe量有限。这表明使Fe大量进入堇青石结构的主要因素是形成时的压力而不是组分浓度。

无论是印度石还是堇青石,它们的热胀系数都很低。目前可以得到的热胀系数基本来自印度石： $// a: 2.5 \times 10^{-6}/^\circ C$ ， $// c: -0.9 \times 10^{-6}/^\circ C$ 。堇青石的热胀系数与印度石的相似。堇青石是重要的低热胀系数材料之一,它在红外辐射方面也有应用。

(5) 链状结构硅酸盐亚类

辉石族(pyroxene)

【化学成分】 辉石族矿物的晶体化学通式是 $XY[T_2O_6]$,式中 $X = Li, Na, Ca, Mg, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$ 等; $Y = Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Al, Cr, Ti$ 等; $T = Si, Al$ 等。

【晶体结构】 辉石族矿物晶体结构中的硅氧骨干为辉石单链 $[Si_2O_6]$, $[Si_2O_6]$ 链沿 c 轴延伸,两 $[Si_2O_6]$ 链顶端的活性氧相对堆积形成较小的八面体空隙(俗称M1,见图8.31),里面充填Y类阳离子; $[Si_2O_6]$ 链的另一种堆积方式是底面相对,底面上的活性氧与相邻链顶端的活性氧一起形成较大、畸变的八面体空隙(M2,见图8.31b),里面充填X类阳离子(见图8.31a中的M2)。

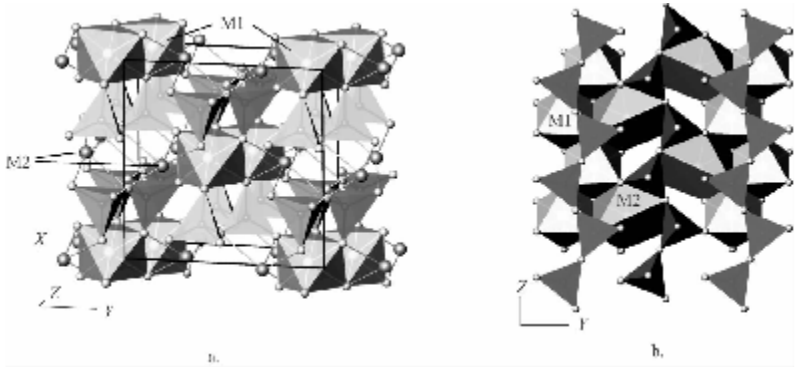


图 8.31 透辉石的晶体结构

a. 立体图,黑线是晶胞范围;b. 一个(100)层断面的投影图。小白球是O,四面体链是 $[Si_2O_6]$

如果M1和M2位都被小半径的Y类阳离子占据,这时的辉石型结构呈斜方对称,因组分变化所得的辉石都属斜方晶系,归在斜方辉石亚族中。当M1位被小半径的Y类阳离子占据,M2位被较大半径的X离子Ca、Na等占据时,所形成的辉石都属于单斜晶系,归在单斜辉石亚族中。

几种代表性的斜方和单斜辉石亚族矿物的晶体结构参数列于表8.29中。

表 8.29 辉石族矿物的晶体结构参数

顽火辉石(enstatite)	晶体化学式: $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, 斜方晶系。空间群: $Pbca$ 。晶格常数: 1.8235, 0.8818, 0.5179; $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$; $V = 0.83276$ 。 $Z = 16$ 原子坐标: Mg 8c: 0.37584, 0.65393, 0.8658 O 8c: 0.56231, 0.34035, 0.8002 Mg 8c: 0.3768, 0.4869, 0.3588 O 8c: 0.31091, 0.5026, 0.0432 Si 8c: 0.2717, 0.3417, 0.0503 O 8c: 0.4328, 0.4829, 0.6891 Si 8c: 0.4736, 0.3373, 0.7983 O 8c: 0.3032, 0.2226, 0.1680 O 8c: 0.1835, 0.3401, 0.0347 O 8c: 0.4476, 0.1951, 0.6036
透辉石(diopside)	晶体化学式: $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$; 单斜晶系。空间群: $C12/c1$; 晶格常数: 0.9699, 0.8871, 0.5251; $90^\circ, 107.03^\circ, 90^\circ$; $V = 0.4319$ 。 $Z = 4$ 原子坐标: Ca 4e: 0.0, 0.2898, 0.25 O 8f: 0.1166, 0.0862, 0.1436 Mg 4e: 0.0, 0.9059, 0.25 O 8f: 0.3662, 0.2504, 0.3302 Si 8f: 0.2901, 0.0921, 0.2395 O 8f: 0.3527, 0.0180, 0.0054
锂辉石(spodumene)	晶体化学式: $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$; 单斜晶系。空间群 $C12/c1$; 晶格常数: 0.9449, 0.8386, 0.5215; $90^\circ, 110.10^\circ, 90^\circ$; $V = 0.3881$ 。 $Z = 4$ 原子坐标: Li 4e: 0.0, 0.2753, 0.25 O 8f: 0.1099, 0.0823, 0.1402 Al 4e: 0.0, 0.9066, 0.25 O 8f: 0.3646, 0.2673, 0.3009 Si 8f: 0.2941, 0.0935, 0.2560 O 8f: 0.3565, 0.0129, 0.0578

【物理性能】 辉石族矿物由于组分变化很大,晶体的颜色和熔点变化也很大,凡是不含铁的晶相都具有较高的熔点(1400℃ 以上)。透辉石和锂辉石都是重要的陶瓷原料,而顽火辉石是耐火材料中的一种常见晶相。当不含铁的辉石族晶相含适量过渡离子时呈现美丽的颜色,如翠绿色硬玉 $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (俗称翡翠)的绿色来自 Cr_{Al} 。

锂辉石, $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$

【化学成分】 Li_2O 8.07%(质量分数), Al_2O_3 27.44%(质量分数), SiO_2 64.49%(质量分数)。

【物理性能】 锂辉石,又称 α -锂辉石,在 900℃ 以上迅速地、不可逆地转变成 β -锂辉石。 β -锂辉石属四方晶系,与凯石英同结构;如果在 700℃ 长时间保温并加以着力研磨,这种转变就可以发生。锂辉石的另一高温同质多象变体属六方晶系,与 β -石英同结构,该结构锂辉石中的 Li、Al、Si 在结构中的占位是无序的;这种晶相的热胀系数在相当一段温度段内是负值,因此,由它形成的材料具有很好的抗热震能力。锂辉石是高抗热震锂辉石玻璃陶瓷或陶瓷产品中的重要晶相。

(6) 层状结构硅酸盐亚类

a. 四面体层(T)和八面体层(O)

i. T 层。每个 $[\text{SiO}_4]$ 在二维方向共(3 个)角顶连成六方的四面体网层,剩下一个活性氧朝向同一方向,即 T 层;在活性氧构成的每一个六方网孔中心,与活性氧同高度处存在一个 OH^- ,见图 8.29a 和 b 中的黑色小球。

ii. O 层。两个 T 层活性氧相向、错开一定距离做紧密堆积,阳离子充填其中全部的八面体孔隙,形成一个八面体层,即 O 层,见图 8.32b 中间层。从结构的角度看,每个活性氧和 OH 组成的六方网孔之下存在 3 个八面体空隙,如图 8.32c 所示。

b. 三八面体型结构和二八面体型结构 当每个六方网孔下的 3 个八面体空隙(一共是—6 价)被三个(二价)阳离子充填时,整个结构称作三八面体型结构,见图 8.32c;当 3 个八面体空隙被两个(三价)阳离子充填时,则结构称作二八面体型结构,见图 8.32d。

c. 结构单元层及基本类型 T 层和 O 层的不同堆积方式构成了层状结构硅酸盐的结构单元层,结构单元层按一定规律沿层面法线方向堆积构成各种层状硅酸盐的晶体结构。有两种基本结构单元层。

i. 2 : 1 型(TOT 型): 两层 T 层夹一层 O 层, 见图 8.32e。代表矿物是滑石, 故称滑石型结构层, 简称滑石层。

ii. 1 : 1 型(TO 型): 一层 T 层和一层 O 层, O 层下底面的电价网全部由 OH^- 构成, 见图 8.32f。代表矿物是高岭石, 故称高岭石型结构层, 简称高岭石层。

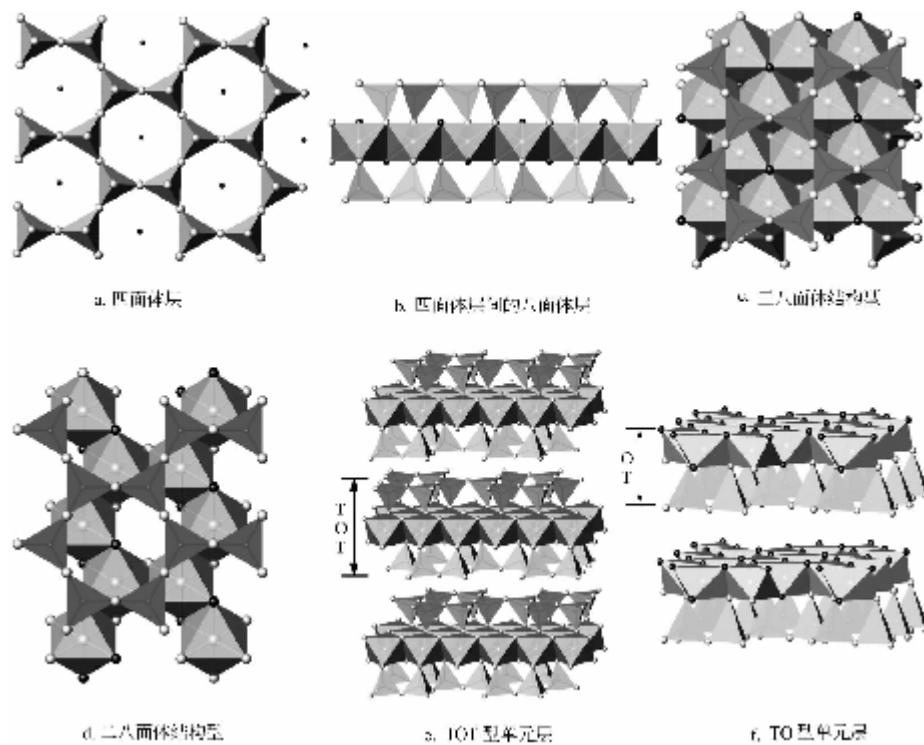


图 8.32 层状硅酸盐基本结构特征

d. 层间域 结构单元层之间的空间叫层间域。层间域可以完全空置, 也可以被其他物质充填, 如离子、分子、水分子和有机物等。因层间域中充填物不同, 可形成不同的层状硅酸盐矿物, 也可以形成不同的矿物变种。

e. 多型性和混层矿物 由于结构单元层的堆积方式不同, 该亚类矿物中普遍存在多型现象, 主要原因是因为结构单元层底面的相似性。TO 型和 TOT 型的结构单元层可以混合堆积而形成矿物, 如果混层堆积有规律, 则被看作是新矿物。

高岭石(kaolinite), $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$

【晶体结构】 三斜晶系, 空间群 $C1$ 。晶格常数: 0.514, 0.891, 0.726; 91.69°, 104.86°, 89.91°。V = 0.3161。Z = 1。

原子坐标: Si 1a: -0.1950, 0.0020, 0.3840	O 1a: -0.3850, -0.1050, 0.4550
Si 1a: -0.1950, 0.3390, 0.3860	O 1a: 0.1120, -0.0410, 0.4540
Al 1a: 0.2815, 0.4997, 0.4657	OH 1a: -0.7230, 0.3210, -0.1280
Al 1a: 0.8005, 0.3248, 0.4634	OH 1a: -0.2230, 0.1750, -0.1280

O 1a: -0.2630, 0.3220, 0.1550 OH 1a: -0.6960, -0.0030, -0.1360
O 1a: -0.3040, 0.0040, 0.1570 OH 1a: -0.7630, 0.1860, 0.1550
O 1a: -0.2090, 0.1770, 0.4750

高岭石的结构单元层是 TO 型, 二八面体型结构, 如图 8.32d 和 f。

【化学与物理性能】 纯高岭石为白色, 因含杂质可染成深浅不同的黄、褐、红、绿、蓝等各种颜色。单元层内部电价平衡, 层间域中未充填任何离子或分子。单元层之间靠分子键连接, 故高岭石具有一组 {001} 极完全解理。具可塑性, 但不膨胀。 $H = 2.0 \sim 3.0$ 。 $D = 2.60 \sim 2.63$ 。

高岭石是陶瓷制品的最基本原料。此外, 在医药、电器、建材、日用品及橡胶、造纸业等工业也有广泛应用。高纯的高岭石是战略物资。

滑石 (talc), $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$

【晶体结构】 单斜晶系; 空间群 $C12/c1$ 。晶格常数: 0.526(2), 0.910(2), 1.881(3); 90° , 100.08° , 90° 。 $V = 0.8865$ 。 $Z = 4$ 。

原子坐标: Mg 4a: 0, 0, 0; Si 8f: -0.239, 0, 0.143;
Mg 8f: 0, 0.333, 0; Si 8f: 0.261, 0.167, 0.143;
O 8f: 0.203, 0.5, 0.058; O 8f: 0.025, 0.083, 0.176;
O 8f: 0.203, 0.167, 0.058; O 8f: -0.475, 0.083, 0.176;
O 8f: 0.275, 0.333, 0.176; OH 8f: 0.203, -0.167, 0.058

滑石的结构单元层是 TOT 型, 三八面体型结构, 如图 8.32b、c 和 e 所示。

【化学与物理性能】 纯滑石为白色, 含杂质可呈不同的颜色。单元结构层内电价平衡, 层间域无任何充填物; 晶体形态呈二维延展的片状。由于单元结构层内结合牢固, 层间靠分子键联系, 滑石具有一组 {001} 极完全解理; 因层间域无任何充填物, 其解理片有挠性, 而无弹性。 $H = 1$ 。 $D = 2.58 \sim 2.83$ 。滑石极低的硬度和极完全解理使滑石表现出极好的润滑性能。

滑石的电绝缘和耐热性能较高, 也耐强酸、强碱; 其超细粉有良好的吸附性和覆盖性, 广泛用于陶瓷、造纸、涂料、塑料、橡胶、化妆品等行业。

叶蜡石 (pyrophyllite), $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$

【晶体结构】 单斜晶系, 空间群 $C12/c1$ 。晶格常数 ($2M_1$): 0.514(2), 0.890(2), 1.8550; 90° , 99.93° , 90° 。 $V = 0.8359$ 。 $Z = 4$ 。

原子坐标: Al 8f: 0, 0.333, 0 Si 8f: -0.239, 0, 0.143
Si 8f: 0.261, 0.167, 0.143 O 8f: 0.275, 0.333, 0.176
O 8f: 0.203, 0.5, 0.058 O 8f: -0.475, 0.083, 0.176
O 8f: 0.203, 0.167, 0.058 O 8f: 0.025, 0.083, 0.176
OH 8f: 0.203, -0.167, 0.058

叶蜡石的晶体结构与滑石基本相同, 不同的是叶蜡石是二八面体型结构, 见图 8.32d; 因为 2Al^{3+} 已经是 +6 价, 在电价平衡的前提下, Al^{3+} 只能占据八面体层中 $2/3$ 的八面体孔隙。

【化学与物理性能】 纯叶蜡石为白色, 含杂质者可以呈各种颜色。由于 Al—O 的结合力强于 Mg—O, 叶蜡石的 $H = 1 \sim 1.5$ 。 $D = 2.65 \sim 2.9$ 。也是因为 Al 的原因, 叶蜡石的解理程度稍差, 粉末也不具良好的润滑感。因层间域无任何充填物, 所以解理片有挠性, 而无弹性。但是, 叶蜡石是很好的雕刻材料等。

白云母 (muscovite), $\text{KAl}_2[(\text{Al}, \text{Si}_3)_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$

【化学成分】 K_2O 11.80% (质量分数), Al_2O_3 38.50% (质量分数), SiO_2 45.20% (质量

分数), H_2O 4.5% (质量分数)。K 可以被 Na、Li、Ca 等类质同象替代; 因 $1/4$ 的硅氧四面体中的 Si 被 Al 替代, 所以云母族晶体属铝硅酸盐。由于 Al_{Si} , 硅氧骨干多出一个负电价, 所以 K^+ 进入云母的层间域平衡电价。

【晶体结构】 2M_1 多型。单斜晶系。空间群 $\text{C}12/c1$ 。晶格常数: 0.5194, 0.8997, 2.0096; $90^\circ, 95.18^\circ, 90^\circ$ 。 $V = 0.9352$ 。 $Z = 4$ 。

原子坐标:

K 4e: 0, 0.0988, 0.25;	O 8f: 0.3523, 0.2479, 0.0539;
Al 8f: 0.27110, 0.0848, 0.0;	O 8f: 0.4330, 0.0919, 0.1723;
Si 8f: 0.4506, 0.2567, 0.1376;	O 8f: 0.2493, 0.8112, 0.0534;
Si 8f: 0.4662, 0.9294, 0.1374;	O 8f: 0.2456, 0.3624, 0.1732;
O 8f: 0.4766, 0.9557, 0.0538;	OH 8f: 0.4714, 0.3710, 0.1685。

白云母的单元结构层为 TOT 型, 二八面体型结构。平衡负电荷用的大半径阳离子 K 充填在层间域中 $[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}]$ 网环中心之下, 如图 8.33 所示。图中黑线所限为晶胞范围, 层间域中的大灰球是 K。白云母有多种多型, 其中 2M_1 型最常见; 3T 多型形成于高压条件, 在地学中指示高压地质作用。

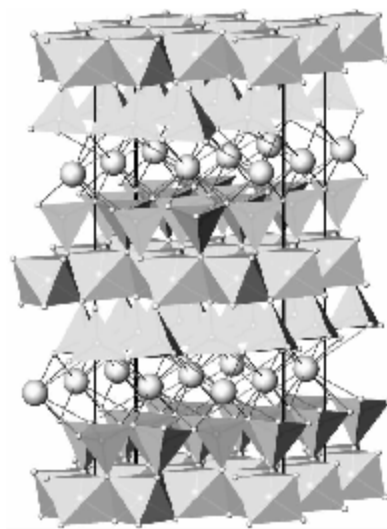


图 8.33 白云母的晶体结构图

【化学与物理性能】 位于层间域中 2 个 T 层底面惰性氧构成的六方网环之间的 K^+ 与上、下 12 个惰性氧呈 12 次配位, 并形成化学键 (如图中细黑线所示), 所以, 白云母, 以致云母族矿物的硬度为 2 ~ 3, 它们的解理片有弹性。无色到各种浅色。密度为 2.7 ~ 3.1。

由于白云母的绝缘性极好、耐热性良好、化学稳定性高, 因此常用于电器和电子工业。由云母为主晶相的玻璃陶瓷或陶瓷材料可以通过金加工手段被加工成各种各样的部件或产品, 加上其他一些性质, 该材料具有较广阔的应用前景。

【相关物质】 当 O 层中的八面体全部被二价阳离子 Mg 占据时, 结构为三八面体型, 所成晶相称做金云母 (phlogopit)。纯的金云母具有与白云母相当的电绝缘性质, 它有两种颜色: 棕

红色和暗绿色。由于天然金云母中经常有 Fe_{Mg} 发生,这时金云母的介电性质下降,当 O 层中的八面体全被二价的 Fe 占据时,所成晶相称作黑云母 (biotite);金云母与黑云母是一个完全类质同象系列的两个端员物质。

当白云母的 O 层中出现适量的 Li 替代 Al 时,结构仍为二八面体型,但晶相称作锂云母 (lepidolite),锂云母的颜色呈粉红色。当白云母 T 层中的 Al 对硅的代换量约为 0.75:3.25 时,层间域中的阳离子 K 的含量则约为 0.75,同时层间域还可能含少量水分子,这种晶相称作伊利石 (illite),而不再叫做白云母。

蒙皂石族,或微晶高岭石: $(\text{Ca}, \text{K}, \text{Na})_{0.3} (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_{2\sim3} [\text{Al}_x \text{Si}_{4-x} \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

【化学成分】 SiO_2 48% ~ 57.5% (质量分数), Al_2O_3 14.7% ~ 24.1% (质量分数), MgO 1.37% ~ 5.74% (质量分数), CaO 1.79% ~ 5.2% (质量分数), H_2O 10.4% ~ 16.7% (质量分数)。T 层中的 Si 可以被少量 Al 或 Fe 替代, O 层中亦存在大量异价类质同象现象;因此,其单元结构层中的电荷不平衡,单位晶胞中的层电荷数为 0.66,电荷的平衡靠层间域中充填阳离子。根据层间域中阳离子的种类,蒙皂石主要被分成钙质蒙皂石和钠质蒙皂石两种。蒙皂石的分类见表 8.30。

表 8.30 蒙皂石族矿物的分类及成分特征

八面体类型	八面体阳离子:物相	
	层电荷来源以 O 为主	层电荷来源以 T 为主
二八面体类型	Al:蒙脱石	Al:贝得石 Fe ³⁺ :绿脱石
三八面体类型	Mg:斯皂石 Mg(Li):锂皂石	Mg:皂石 Fe ²⁺ :铁皂石 Zn:锌皂石

【晶体结构】 蒙皂石结构属 TOT 型;根据 O 层中的阳离子种类,有三八面体结构和二八面体结构之分。晶体结构图可参见白云母的晶体结构,只是将层间域中的 K 换成其他阳离子和水分子即可。

【化学与物理性能】 由于单位晶胞总体剩余电荷约为 0.34,单位晶胞层间域的阳离子只有 0.1 ~ 0.3;为使电荷平衡,层间域中含有大量的水分子以分散和传递电荷。单元层内为离子键,单元层之间为很弱的范德华力。晶体颗粒细小,具有较强的吸附性和阳离子交换性能。与高岭石不同的是蒙脱石吸水后有明显的体积膨胀。 $H = 2 \sim 2.5$ 。 $D = 2 \sim 2.7$ 。

不含铁的蒙脱石为白色,含铁或其他杂质的可呈各种浅色。利用蒙脱石的吸附性,可用于脱色剂、净化剂等;利用其阳离子交换性可制成多种不同的有机或无机复合体,广泛用于橡胶、塑料油漆中。

(7) 架状结构硅酸盐亚类

长石族 (feldspar), $\text{A}[\text{T}_4\text{O}_8]$

$\text{A}[\text{T}_4\text{O}_8]$ 是长石族矿物的晶体化学通式,式中 $\text{A} = \text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba}$ 等;当 A 为 K、Na 时, $\text{T} = \text{AlSi}_3$;当 A 为 Ca、Ba 时, $\text{T} = \text{Al}_2\text{Si}_2$ 。根据化学成分知道,长石族矿物属铝硅酸盐,可分成钾长石和斜长石两个亚族。钾长石亚族中 $\text{A} = \text{K}$,斜长石亚族中 $\text{A} = \text{Na}, \text{Ca}$;斜长石中 $\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+}$ 和 $\text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+}$ 构成完全类质同象系列。

【结构与性能】 长石族矿物的晶体结构特点基本相同,不同在于对称性不同,分单斜和

三斜两种。长石晶体结构中,所有 $[\text{SiO}_4]$ 四面体在三维空间共角顶相连,氧的配位数是2,所以是架状型结构。由于有 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的代换产生了多余负电荷,因此,引进大半径、高配位数离子K、Na、Ca、Ba等来平衡电荷。硅氧骨干中Al、Si与O为其价键相连,但硅氧骨干与金属阳离子则以离子键形式连接,最后,晶体表现为离子晶格的特点。长石族矿物一般为白色或浅色。 $H = 6 \sim 6.5$; $D = 2.5 \sim 2.7$ 。主要用作玻璃和陶瓷产品的原料。

长石族的矿物种类很多,常见的几种列于表8.31中。

表 8.31 主要的长石族矿物的晶体结构参数

正长石(orthoclase)	晶体化学式: $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 晶格常数:0.8561,1.2996,0.7192; $90^\circ, 116.01^\circ, 90^\circ$; $V = 0.7191, Z = 1$ 原子坐标:K 4 <i>i</i> :0.2838,0,0.1373 Al 8 <i>j</i> :0.0095,0.1844,0.2239 Al 8 <i>j</i> :0.7089,0.1178,0.3443 Si 8 <i>j</i> :0.0095,0.1844,0.2239 Si 8 <i>j</i> :0.7089,0.1178,0.3443	单斜晶系 空间群: $\text{C}12/m1$ O 4 <i>g</i> :0,0.1459,0 O 4 <i>i</i> :0.6346,0,0.2851 O 8 <i>j</i> :0.0349,0.3106,0.2607 O 8 <i>j</i> :0.8280,0.1470,0.2282 O 8 <i>j</i> :0.1815,0.1258,0.4065
微斜长石(microcline)	晶体化学式: $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 晶格常数:0.85784,1.296,0.7211; $90.3^\circ, 116.03^\circ, 89.12^\circ$; $V = 0.7203, Z = 4$ 原子坐标:Na 4 <i>e</i> :0,0.2898,0.25 Ca 4 <i>e</i> :0,0.2898,0.25 Mg 4 <i>e</i> :0,0.9059,0.25 Mg 4 <i>e</i> :0,0.2898,0.25 Fe 4 <i>e</i> :0,0.9059,0.25 Fe 4 <i>e</i> :0,0.2898,0.25 Fe 4 <i>e</i> :0,0.9059,0.25	三斜晶系 空间群: $\text{C}\bar{1}$ Al 4 <i>e</i> :0,0.9059,0.25 Al 8 <i>f</i> :0.2901,0.0921,0.2395 Si 8 <i>f</i> :0.2901,0.0921,0.2395 O 8 <i>f</i> :0.1166,0.0862,0.1436 O 8 <i>f</i> :0.3662,0.2503,0.3302 O 8 <i>f</i> :0.3527,0.0180,0.0053
钠长石(albite)	晶体化学式: $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 晶格常数:0.8138,1.2789,0.7156; $94.33^\circ, 116.57^\circ, 87.65^\circ$; $V = 0.6642, Z = 4$ 原子坐标:Si 4 <i>i</i> :0.008,0.171,0.209 Si 4 <i>i</i> :0.183,0.382,0.359 Si 4 <i>i</i> :0.508,0.318,0.241 Si 4 <i>i</i> :0.692,0.11,0.315 Na 4 <i>i</i> :0.272,0.99,0.145	三斜晶系 空间群: $\text{C}\bar{1}$ O 4 <i>i</i> :0.818,0.112,0.192 O 4 <i>i</i> :0.321,0.353,0.259 O 4 <i>i</i> :0.009,0.134,0.967 O 4 <i>i</i> :0.595,0.997,0.279
钙长石(anorthite)	晶体化学式: $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ 晶格常数:0.8170,1.2860,0.7110; $93.60^\circ, 116.3^\circ, 89.8^\circ$; $V = 0.6681, Z = 4$ 原子坐标:Na 4 <i>i</i> :0.2694,0.0145,0.1219 Ca 4 <i>i</i> :0.2694,0.0145,0.1219 Si 4 <i>i</i> :0.0043,0.8191,0.2327 Si 4 <i>i</i> :0.0059,0.1649,0.2154 Si 4 <i>i</i> :0.6859,0.1096,0.3186 Si 4 <i>i</i> :0.6814,0.8802,0.3564 O 4 <i>i</i> :0.0135,0.6902,0.2159	三斜晶系 空间群: $\text{C}\bar{1}$ O 4 <i>i</i> :0.1928,0.867,0.4319 O 4 <i>i</i> :0.0072,0.128,0.9783 O 4 <i>i</i> :0.5835,0.9959,0.2756 O 4 <i>i</i> :0.813,0.1052,0.1857 O 4 <i>i</i> :0.8194,0.8554,0.2452 O 4 <i>i</i> :0.0163,0.2948,0.2795 O 4 <i>i</i> :0.196,0.1073,0.384

沸石族(Zeolite)

沸石族的晶体化学通式是 $\text{A}_m\text{T}_p\text{O}_{2p} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,式中 $\text{A} = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}$ 等; $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$ 。沸石的组分变化范围很大,但有两个比值是不变的: $\text{A}^{2+} : \text{Al}_2 = 1 : 1$ 和 $\text{O} : (\text{Si}, \text{Al}) = 2 : 1$ 。不同矿物中的水含量依矿物而定。沸石属铝硅酸盐矿物,自然界已发现的沸石有40多种。

【晶体结构与物理性能】 沸石的晶体结构属于架状型结构。Si和Al在 $[\text{TO}_4]$ 四面体中的分布是无序的。每个 $[\text{TO}_4]$ 四面体的4个角顶分别与其他4个 $[\text{TO}_4]$ 四面体的一个角顶相连,在结构中形成很大的孔道。“二次结构单位”(SBU, secondary building unit)概念被用来描述这些孔道,即将相连接四面体的中心连接起来所构成的图形就是一种SBU,并给予一个符号,如4个 $[\text{TO}_4]$ 连成的一个平面的四方环叫做单四联环,记做S4R,见图8.34a左下角那四个 $[\text{TO}_4]$;如果连成的一个六面体就叫做双四联环,记做D4R等。这些SBU组合成中空的立体图像叫做“笼子”。沸石结构中的“笼子”种类很多。除了“笼子”,结构中还有很多管道,它们可以

是一维的、二维的或是三维的,可以相交,也可以不相交,而且孔道的直径也不相同。充填于这些孔道中的阳离子 A 以及水分子可以与外界阳离子发生交换。所以沸石是一种离子交换材料、吸附材料和分子筛。沸石中的水可以被排除,这时晶体的晶格常数有所变化,但性质基本不变;在潮湿的环境下,失去的水还会回到晶体结构中,晶体恢复到失水前的状态。沸石矿物一般为浅色, $H = 3.5 \sim 5.5$, $D = 1.9 \sim 2.3$ 。表 8.32 列出了两种沸石的晶体结构数据。

表 8.32 部分沸石的晶体结构参数

八面沸石 (faujasite)	结构式: $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 。空间群 $Fd3m, a_0 = 2.465, V = 2.5826, Z = 16$ 原子坐标: Si $48g; 0.1254, 0.9465, 0.0362$ O $96h; 0.2527, 0.2527, 0.1435$ Na $24c; 0.0699, 0.0699, 0.0699$ O $96h; 0.1053, 0.8947, 0.0000$ O $96h; 0.1742, 0.1742, 0.3232$ H ₂ O $16b; 0.1673, 0.1673, 0.1673$ O $96h; 0.1773, 0.1773, 0.7134$ H ₂ O $16b; 0.2720, 0.2720, 0.2720$
菱沸石 (chabazite)	结构式: $\text{Ca}_{1.95}[\text{Al}_{3.9}\text{Si}_{6.1}\text{O}_{24}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{13}$; 三方晶系, 空间群: $R\bar{3}m$ 晶格常数: $0.942, 0.942, 0.942, 94.47^\circ, 94.47^\circ, 94.47^\circ, V = 0.8278, Z = 1$ 原子坐标: Si $12i; 0.1045, 0.334, 0.8755$ O $6h; 0.025, 0.025, 0.324$ Ca $12i; 0.355, 0.478, 0.586$ H ₂ O $6h; 0.244, 0.244, 0.571$ O $6f; 0.262, -0.262, 0$ H ₂ O $2c; 0.2, 0.2, 0.2$ O $6g; 0.158, -0.158, 0.5$ H ₂ O $2c; 0.415, 0.415, 0.415$ O $6h; 0.252, 0.252, 0.897$ H ₂ O $3e; 0.5, 0.5, 0$

八面沸石结构是沸石结构中最开阔的一种,里面存在立方八面体的笼子,笼子之间通过 S6R 连接,这些笼子再通过一些 SBU 连接成更大的笼子。它们一起形成沸石结构中宽大的通道,如图 8.34b 中间那两个椭圆形的通道,长轴为 0.996nm;可知八面沸石有一个较宽的分子吸收范围。各种阳离子,包括结构中 Na、Ca 和 H₂O 就存在于这些孔道中。八面沸石结构中的这些通道是三维相通的。

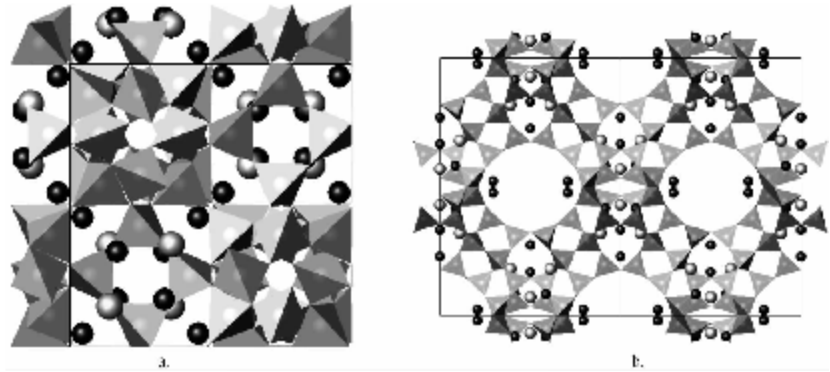


图 8.34 八面沸石的晶体结构

a. 四分之一晶胞 // [100] 的投影图; b. // [110] 的投影图;
黑线是晶胞范围,深色球是水分子,浅色球是钠

菱沸石也是一种孔道三维相通的沸石。在成分上中存在两种类质同象: $(\text{Na}, \text{K}) + \text{Si} \rightleftharpoons \text{Ca} + \text{Al}, \text{Ca} \rightleftharpoons \text{Na}_2 \rightleftharpoons \text{K}_2$ 。菱沸石的晶胞为菱面体,其 $[\text{TO}_4]$ 连接成六方双环,双环的中心落在菱面体晶胞的角顶上,形成一个笼子状的晶胞。笼子之间有八元环相连通,形成交叉的孔道,孔径为 0.36 ~ 0.42nm。菱沸石能迅速吸附氩气和甲烷,但对丙烷吸收极慢,因此可以在常温下用来分离甲烷和丙烷。Ca、Na 和水分子都存在于孔道中;如果 Na 过多地代替 Ca,孔道就会被堵塞,菱沸石的吸附能力就要下降。菱沸石中的 Ca 可以被多种离子取代,除 K、Na 外,还有 Rb、Cs、NH₄、Ag、Sr、Ba、Pb 等,这些替代只对菱沸石的晶格常数略有影响,这是因为

菱沸石的硅氧骨干比较刚性,不容易被离子交换或脱水过程所影响。

8.6.2 第二类 碳酸盐

(1) 综述

阳离子主要为 Ca、Mg、Mn、Zn、Fe、Ba、Sr、Pb 等二价阳离子;阴离子为 $[\text{CO}_3]$ 。按离子排列方式和晶体对称的不同,本教材中的碳酸盐类晶体可分为方解石型结构和文石型结构两个族:方解石族和文石族。

在碳酸盐类晶体中, $[\text{CO}_3]$ 配位多面体为平面三角形,它们在三维空间做近似最紧密堆积,不同半径的金属阳离子就充填在其中的孔隙中。随着阳离子半径的不断增大,三方的方解石型结构逐渐转变成斜方的文石型结构。这种具有相同晶体化学式、相同类型化合物中结构型随化学成分变化而规律变化的现象叫“型变”。引起型变的主要原因被认为是离子半径和离子极化力的不同。

方解石和文石型结构物质的晶体化学式是 $\text{R}^{2+}[\text{CO}_3]$ 。当半径小于 0.1nm 的阳离子 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 等分别与 $[\text{CO}_3]$ 结合,形成方解石型结构晶相(R^{2+} 六次配位);当半径大于 0.1nm 的阳离子 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 等分别与 $[\text{CO}_3]$ 结合,形成文石型结构晶相(R^{2+} 九次配位)。 Ca^{2+} 的半径介于上述两类离子之间,所以 $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ 有同质二象:方解石和文石。在 $\text{R}^{2+}[\text{CO}_3]$ 的型变过程中,随着 R^{2+} 半径的增大,不同晶相菱面体晶胞的夹角逐渐增大,最后转变成斜方对称。从配位数知道,文石的密度应该大于方解石。

(2) 方解石族

方解石(calcite), $\text{Ca}[\text{CO}_3]$

【化学成分】 CaO 56.03%(质量分数), CO_2 43.97%(质量分数)。

【晶体结构】 三方晶系,点群 $3m$ 。空间群 $\bar{R}3c$ 。晶格常数: $a_0 = 0.4989$, $b_0 = 0.4989$, $c_0 = 1.7062$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。 $V = 0.3678$ 。 $Z = 6$ 。

原子坐标: $\text{Ca } 6b$: 0,0,0;
 $\text{C } 6a$: 0,0,0.25;
 $\text{O } 18e$: 0.2593,0,0.25。

方解石型结构可视为 NaCl 型结构的衍生结构:将 NaCl 结构中的 Na 和 Cl 分别替代为 Ca 和 $[\text{CO}_3]$,并使 $[\text{CO}_3]$ 平面三角形垂直于一个 L^3 便形成了方解石型结构。由此导致原来的立方面心晶胞沿该三次轴方向压扁成菱面体,晶体的对称也降低为三方。方解石型结构如图 8.35a 所示。方解石的低温同质多象变体是文石。

【化学与物理性能】 方解石晶体的重折率很大。具有 $\{10\bar{1}0\}$ 完全解理。 $H = 3$ 。 $D = 2.6 \sim 2.9$ 。无色透明的方解石叫做冰洲石,无双晶者是高级光学材料,用来生产起偏器。由

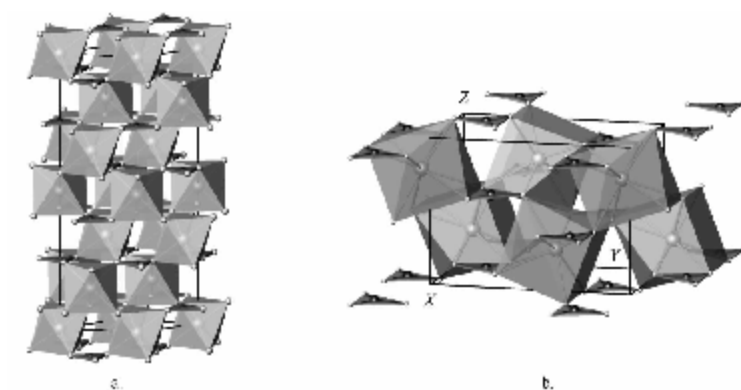
图 8.35 方解石和文石晶体结构

a. 方解石的晶胞;b. 文石的晶胞。平面三角形是 $[\text{CO}_3]$,配位多面体中心是 Ca

于 $\{10\bar{1}0\}$ 的完全解理,在开采冰洲石时要非常小心,另外一个要小心的原因是它容易因机械力而形成双晶。其他类型的方解石大量用来生产石灰和水泥;纯净者可做填料和涂料,如改性方解石粉可用于橡胶、塑料、油漆等方面。致密块状的集合体可以做建筑装饰石材。

【相关物质】 与方解石等结构的主要物质列于表 8.33。

表 8.33 与方解石等结构物质的晶体结构参数



英文名称	晶体化学式	$a_0, c_0/\text{nm}$	英文名称	晶体化学式	$a_0, c_0/\text{nm}$
菱钴矿(sphaerocobaltite)	$\text{Co}[\text{CO}_3]$	0.4662, 1.4963	菱锰矿(rhodochrosite)	$\text{Mn}[\text{CO}_3]$	0.4773, 1.5642
菱锌矿(smithsonite)	$\text{Zn}[\text{CO}_3]$	0.4652, 1.5025	白云石(dolomite)	$\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$	0.4803, 1.5984
菱镁矿(magnesite)	$\text{Mg}[\text{CO}_3]$	0.4637, 1.5023	菱镉矿(otavite)	$\text{Cd}[\text{CO}_3]$	0.4923, 1.6287
菱铁矿(siderite)	$\text{Fe}[\text{CO}_3]$	0.4691, 1.5379			

文石(aragonite), $\text{Ca}[\text{CO}_3]$

【晶体结构与物理性能】 斜方晶系；点群 $3mmm$ 。空间群 $Pmcn$ 。晶格常数:0.4961, 0.7967, 0.5740; $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ 。 $V = 0.2269$ 。 $Z = 4$ 。

原子坐标:Ca 4c:0.25, 0.4150, 0.7597;

C 4c:0.25, 0.7622, -0.0862;

O 4c:0.25, 0.9225, -0.0962;

O 8d:0.4736, 0.6810, -0.0862。

在文石晶体结构中, Ca 和 $[\text{CO}_3]$ 按六方最紧密堆积的方式排列。每个 Ca 周围有 6 个 $[\text{CO}_3]$, Ca 周围有 9 个氧与之配位, 因此 $\text{CN}_{\text{Ca}} = 9$ 。 $\text{CN}_{\text{O}} = 4(3\text{Ca}, 1\text{C})$ 。图 8.35b 是文石晶体结构。文石在 420°C 左右不可逆地转变成方解石。生物成因的碳酸钙物质一般都是文石型结构, 诸如贝壳和鸡蛋壳之类。

文石为白色或浅色; $H = 3.5 \sim 4.5$; $D = 2.9 \sim 3.3$ 。

【相关物质】 与文石等结构的主要物质列于表 8.34。

表 8.34 与文石等结构物质的晶体结构参数

英文名称	晶体化学式	$a_0, b_0, c_0/\text{nm}$
碳酸锶矿(strontianite)	$\text{Sr}[\text{CO}_3]$	0.5090, 0.8358, 0.5997
白铅矿(cerussite)	$\text{Pb}[\text{CO}_3]$	0.5180, 0.8492, 0.6134
碳酸钡矿(witherite)	$\text{Ba}[\text{CO}_3]$	0.5312, 0.8895, 0.6428

8.6.3 第三类 磷酸盐

(1) 磷灰石族

磷灰石族的晶体化学通式是 $\text{R}_5[\text{TO}_4]_3\text{X}$, 式中 $\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Na}, \text{TR}$; $\text{T} = \text{P}, \text{As}, \text{V}, \text{S}, \text{Si}, \text{Cr}$; $\text{X} = \text{F}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{O}, \text{N}$ 。R, T, Z 组内元素可以呈一定程度的类质同象替代。

磷灰石(apatite), $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{Cl}, \text{OH}, \text{F})$

【化学成分】 磷灰石属正磷酸盐, 其中 CaO 54.58%(质量分数), P_2O_5 41.36%(质量分

数), Cl 2.27% (质量分数), F 1.23% (质量分数), H₂O 0.56% (质量分数)。根据附加阴离子不同, 磷灰石被分成三个亚种: 氯磷灰石 Ca₅[PO₄]₃Cl、羟磷灰石 Ca₅[PO₄]₃(OH)、氟磷灰石 Ca₅[PO₄]₃F。羟磷灰石被用作生物材料。

【晶体结构】 六方晶系, 点群 $6/m$ 。空间群: $P6_3/m$ 。晶格常数: $a_0 = 0.9432\text{nm}$, $b_0 = 0.9432\text{nm}$, $c_0 = 0.6881\text{nm}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。 $V = 0.5301\text{nm}^3$ 。 $Z = 2$ 。

原子坐标: Ca $4f$: $1/3, 2/3, 0.001$; O $6h$: $0.329, 0.484, 1/4$;
Ca $6h$: $0.246, 0.993, 1/4$; O $12i$: $0.348, 0.259, 0.073$;
P $6h$: $0.4, 0.369, 1/4$; OH $2a$: $0, 0, 1/4$ 。
O $6h$: $0.589, 0.466, 1/4$;

在磷灰石晶体结构中, [PO₄] 四面体呈孤立岛状, Ca 有两种配位多面体 [CaO₉] 和 [Ca(O₆X)₇], [CaO₉] : [Ca(O₆X)₇] = 2 : 3。[CaO₉] 平行 c 轴方向共棱连接成 [CaO₉] 链 (见图 8.36a 中标志 1 的浅色多面体链), [Ca(O₆X)₇] 多面体与 [PO₄] 四面体亦平行 c 轴方向共角顶和棱连接成 [CaO₉] 与 [PO₄] 交替排列的双链 (见图 8.36a 中标志 2 的链, 图中黑色三角形是 [PO₄])。整个磷灰石结构就是这两种链交替连接而成。结构中每个 [PO₄] 四面体上一个底面上的三根棱分别与 2[CaO₉] 和 1 个 [Ca(O₆X)₇] 共用, O²⁻ 的配位数为 4, 其中 1P、2Ca₉、1Ca₇。以上磷灰石晶体结构的一些特点综合表示在图 8.36b 和图 8.36a 中。图 8.36b 是磷灰石结构平行 [0001] 方向的投影图, 图中的三角形是 [PO₄], 大黑球是 X 离子, 浅色球是 [Ca(O₆X)₇] 中的 Ca, 较深色球是 [CaO₉] 中的 Ca。

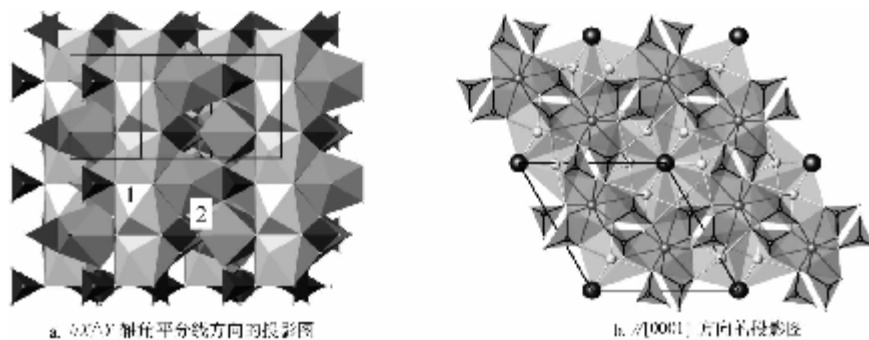


图 8.36 磷灰石的晶体结构

【化学与物理性能】 纯磷灰石为白色, 天然者常呈带灰色调的各种彩色。 $H = 5$ 。 $D = 3.18 \sim 3.21$ 。生物的骨质基本就是羟基磷灰石, 只是骨头中羟基磷灰石晶体的排列组合具有生物特点。因此, 磷灰石是一种重要的生物材料。

【同结构物质】 具有磷灰石结构的物质除了络阴离子是 [PO₄] 的磷灰石外, 还有砷灰石 Ca₅[AsO₄]₃F、砷铅矿 Pb₅[AsO₄]₃Cl、钒铅矿 Pb₅[VO₄]₃Cl、硫磷灰石 Ca₅[SO₄]₃(OH) 和羟硅铈钙石 Ca₂Ce₃[(Si,P)O₄]₃(F,OH) 等, TR₅[SiO₄]₃N 则是 sialon 相关体系中的重要晶相。

(2) 磷酸钠锆族(NZP)

【化学成分】 NZP 是磷酸钠锆的英文缩写, 晶体化学式是 NaZr₂[PO₄]₃, 其中 Na 和 Zr 分别可以被其他一价、二价和三价、四价、五价的离子类质同象替代, 形成各种相关晶相。NZP 系列晶相都是人工合成产物。

【晶体结构】 六方晶系, 点群 $3m$ 。空间群 $R\bar{3}c$ 。晶格常数: $0.8815, 0.8815, 2.2746; 90^\circ$,

$90^\circ, 120^\circ, V = 1.5306, Z = 6$ 。

原子坐标: Na $6b:0,0,0$; O $36f:0.1911,0.1675,0.0876$;
Zr $12c:0,0,0.1457$; O $36f:0.1841,-0.0165,0.1956$ 。
P $18e:0.2916,0,0.25$ 。

【化学与物理性能】NZP 结构的特点是 $[\text{ZrO}_6]$ 八面体和 $[\text{PO}_4]$ 四面体在三维方向共角顶相连,形成一开阔的架状结构骨干,其中 $[\text{ZrO}_6]$ 八面体的重心在 c 轴方向位于一根直线上,且上、下相邻 $[\text{ZrO}_6]$ 八面体之间存在两种孔隙:畸变八面体孔隙和三方柱孔隙, Na^+ 充填在大的畸变八面体孔隙中(见图 8.37a)。在(0001)方向, $[\text{ZrO}_6]$ 八面体、 $[\text{NaO}_6]$ 八面体和 $[\text{PO}_4]$ 四面体的排列规律示于图 8.37b 中。

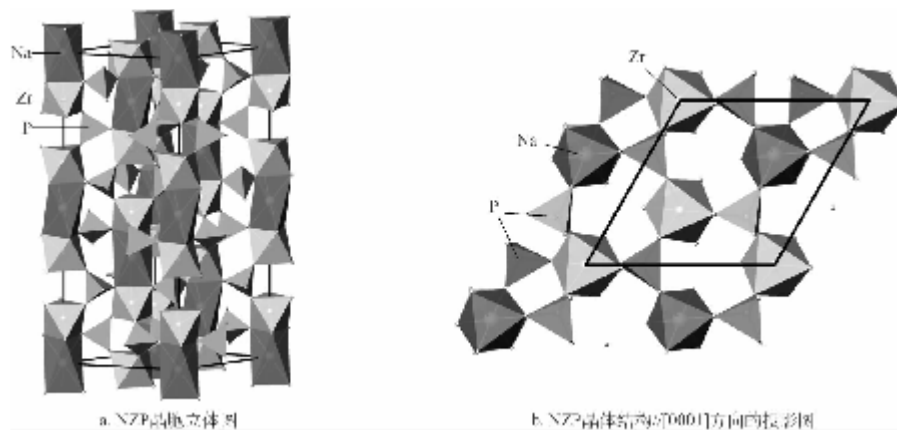


图 8.37 NZP 的晶体结构

NZP 系列材料具有低热膨胀性、高温稳定性、快离子传导等特性,是一种优越的功能陶瓷材料。NZP 系列材料的热膨胀性质主要受 Na^+ 所占八面体的影响,通过改变那种八面体孔隙中的阳离子种类,可以显著改变 NZP 系列材料的热胀系数。如果详加研究,有望在将来获得 $\alpha = 0$ 的 NZP 结构材料。

(3) 铁磷锂矿族

铁磷锂矿(triphyllite), $\text{LiFe}[\text{PO}_4]$

【化学成分】 Li_2O 9.47%(质量分数), FeO 45.54%(质量分数), P_2O_5 44.99%(质量分数)。 Mn^{2+} 与 Fe^{2+} 在结构中呈完全类质同象。

【晶体结构与性能】铁磷锂矿与橄榄石同结构,斜方晶系,点群 mmm 。空间群 $Pnma$ 。晶格常数:1.0332,0.6010,0.4787; $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ 。 $V = 0.29725, Z = 4$ 。

原子坐标: Li $4a:0,0,0$; O $4c:0.4567,0.25,0.2060$
Fe $4c:0.2822,0.25,0.9747$; O $4c:0.0968,0.25,0.7430$;
P $4c:0.0948,0.25,0.4192$; O $8d:0.1656,0.0466,0.2847$ 。

原子坐标显示, Li^+ 位于橄榄石结构的 M1 位置, Fe 位于结构的 M2 位置。磷酸铁锂是一种良好的锂离子电池的正极材料,它的工作原理是在外电压驱动下, Li^+ 脱离晶体移向电池的阳极,结构中的 Fe^{2+} 变成 Fe^{3+} ;在放电时,在 Li^+ 回到晶体结构位置中的同时,结构中的 Fe^{3+} 转变成 Fe^{2+} 。在这种情况下, Li^+ 和 Fe 在 M1 和 M2 中的分布是无序的才好,这样既有利于 Li^+ 的

进出,而且也有利于稳定晶体结构,使它不至于在反复的收缩和膨胀过程中过早崩溃。对该材料,阳离子的占位情况尚没有得到很好的证明。

8.6.4 第四类 硫酸盐

(1) 石膏族

石膏(gypsum), $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

【化学成分】 CaO 32.50%(质量分数), SO_3 46.60%(质量分数), H_2O 20.90%(质量分数)。

【晶体结构】 单斜晶系,点群 $2/m$ 。空间群 $C12/c1$ 。晶格常数: $a_0 = 0.5670$, $b_0 = 1.5201$, $c_0 = 0.6533$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 118.60^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ 。 $V = 0.4944$ 。 $Z = 4$ 。

原子坐标: $\text{Ca } 4e; 0.5, 0.0787, 0.25$; $\text{O } 8f; 0.9623, 0.1314, 0.5515$;
 $\text{S } 4e; 0, 0.0784, 0.75$; $\text{O } 8f; 0.7586, 0.0216, 0.6674$ 。
 $\text{O } 8f; 0.3784, 0.1824, 0.4597$ 。

在石膏的晶体结构中,硫酸根 $[\text{SO}_4]$ 呈斜方四面体, Ca 的配位数为 8, 配位多面体 $[\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ 由 12 个三角形面构成, 见图 8.38a。 $[\text{SO}_4]$ 和 $[\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ 平行 Z 轴共棱连接成 $[\text{SO}_4] + [\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ 双链, H_2O 分布在 $[\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ 多面体平行 X 轴的两个角顶上, 具体见图 8.38a 和 b。 $[\text{SO}_4] + [\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ 双链之间在 X 轴方向靠 H_2O 的氢键连接, 形成一个平行 (010) 方向、由 $[\text{SO}_4] + [\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ 双链构成的层(见图 8.38b); $[\text{SO}_4] + [\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ 双链层之间靠分子间力连接, 如图 8.38a 所示。

【物理性能】 石膏常呈白色或无色。由于结构双链的排列原因, 具有平行 $\{010\}$ 极完全解理, $\{100\}$ 中等解理。硬度显异向性, $H = 1.5 \sim 2$ 。 $D = 2.3$ 。微溶于水。结构中的水分子在 $70 \sim 90^\circ\text{C}$ 失去一半, 形成半水石膏; 150°C 失去全部水变成硬石膏($\beta\text{-Ca}[\text{SO}_4]$); 1193°C 以上转变呈 $\alpha\text{-Ca}[\text{SO}_4]$ 。但是, 硬石膏处在潮湿环境时会吸水再转变成石膏, 并伴随体积的膨胀。石膏主要用于生产水泥、熟石膏(即硬石膏)等制品。

【相关物质】 硬石膏(Anhydrite)一般是石膏脱水的产物, 其晶体结构参数如下。

晶体化学式: $\text{Ca}[\text{SO}_4]$ 。斜方晶系。空间群 $Amma$ 。

晶格常数: $0.6991, 0.6996, 0.6238$; $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ 。 $V = 0.3051$ 。 $Z = 4$ 。

原子坐标: $\text{Ca } 4c; 3/4, 0, 0.346$; $\text{O } 8g; 1/4, 0.171, 0.015$; $\text{S } 4c; 1/4, 0, 0.155$; $\text{O } 8f; 0.08, 0, 0.298$ 。

(2) 重晶石族

图 8.38 石膏的晶体结构

a. // $[100]$ 方向的投影图; b. 一个 (010) 双链层 // $[010]$ 方向的投影图。

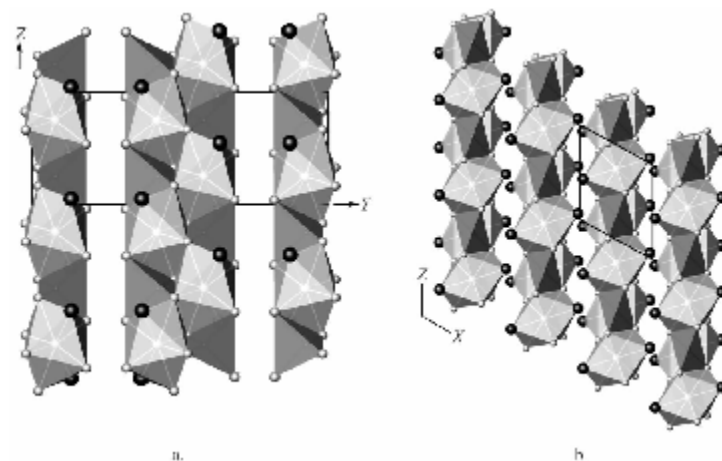
黑线所限为晶胞范围, 黑球是 H_2O , 深色四面体是 $[\text{SO}_4]$, 浅色多面体是 $[\text{CaO}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$

重晶石(barite), $\text{Ba}[\text{SO}_4]$

【化学成分】 BaO 65.70%(质量分数), SO_3 34.30%(质量分数)。 Sr 与 Ba 呈完全类质同象, Ca 和 Pb 亦可以部分替代 Ba 。

【晶体结构】 斜方晶系, 点群 mmm 。空间群 $Pnma$ 。晶格常数: $0.8884, 0.5458, 0.7153$; $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ 。 $V = 0.3468$ 。 $Z = 4$ 。

原子坐标: $\text{Ba } 4c; 0.1846, 1/4, 0.1581$; $\text{O } 4c; 0.5878, 3/4, 0.1062$;
 $\text{S } 4c; 0.4370, 3/4, 0.1914$; $\text{O } 8d; 0.4186, 0.9702, 0.3190$ 。



O 4c;0.3192,3/4,0.0515。

在重晶石晶体结构中, $[\text{SO}_4]$ 四面体呈孤立岛状, Ba 处于 7 个 $[\text{SO}_4]$ 四面体之间与其中的 12 个 O 连接形成一个 12 次配位的多面体。在结构中, $[\text{BaO}_{12}]$ 多面体共棱平行 (100)

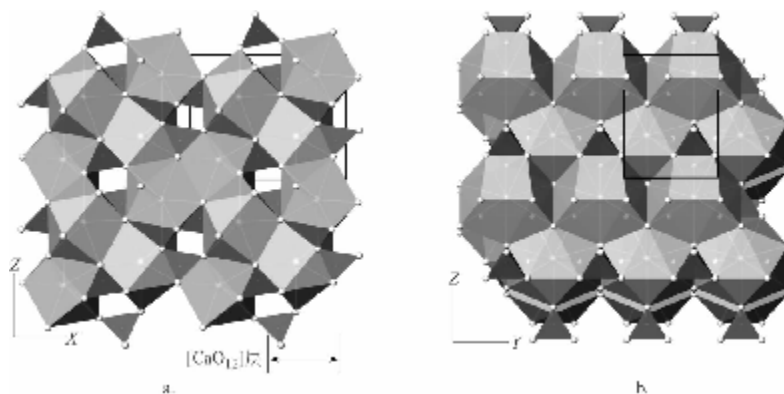


图 8.39 重晶石的晶体结构

a. // $[010]$ 方向的投影图; b. 一个 (100) 层 // $[100]$ 方向的投影图。黑线所限为晶胞范围;
深色多面体是 $[\text{SO}_4]$, 浅色多面体是 $[\text{BaO}_{12}]$; 小白球是 O

方向形成一个 $[\text{BaO}_{12}]$ 多面体层, 层内与一部分 $[\text{SO}_4]$ 四面体共棱连接, 层间亦通过 $[\text{BaO}_{12}]$ 多面体和 $[\text{SO}_4]$ 以共棱的方式连接, 从而构成重晶石晶体结构, 如图 8.39a 和 b 所示。

【物理性能】 重晶石常呈白色或浅色。解理 $\{001\}$ 完全, $\{210\}$ 中等。 $H = 3 \sim 3.5$ 。 $D = 4.3 \sim 4.5$ 。主要用于冶炼 Ba, 亦可用作钻进泥浆的加重剂。

8.7 第六大类 非氧化物

8.7.1 第一类 碳化物

碳化钙, CaC_2

【晶体结构】 四方晶系，点群 $4/mmm$ 。空间群 $I4/mmm$ 。晶格常数： $a_0 = 0.3885$ ， $b_0 = 0.3885$ ， $c_0 = 0.6400$ ； $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ 。 $V = 0.0966$ 。 $Z = 2$ 。

原子坐标 Ca $2a:0,0,0$ ； C $4e:0,0,0.3987$ 。

图 8.40 是碳化钙的晶体结构图，图中黑线为晶胞范围，黑球是 C，白球是 Ca。Ca 为 10 次配位，配位多面体为四方柱和四方双锥的聚形。 $[\text{CaC}_{10}]$ 配位多面体中，C—C 双键的键长为 0.115nm ，C—C 单键键长为 0.343nm ；C—Ca 键长侧向为 0.281nm ，纵向为 0.262nm 。 $[\text{CaC}_{10}]$ 配位多面体共四方双锥的 8 根棱，四方柱 $[001]$ 方向的 4 根棱构成碳化钙的晶体结构。

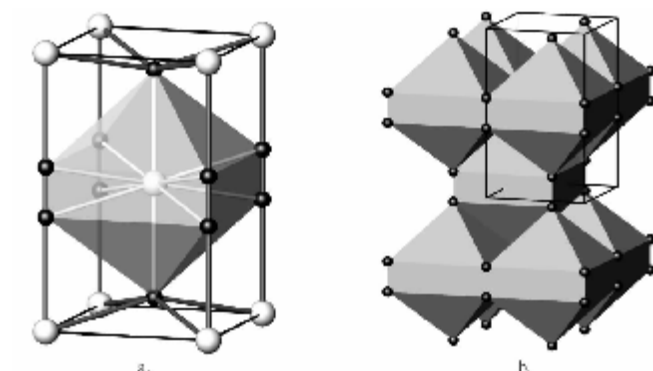


图 8.40 碳化钙的晶体结构

a. 晶胞；b. 配位多面体结构图。黑线所限为晶胞范围；黑球是 C，白球是 Ca

【物理性能】 碳化钙为灰色或深色。 $D = 2.22$ 。熔点 447°C ，沸点 2300°C 。碳化钙遇水分解产生乙炔气体和氢氧化钙，并放出大量的热。因此，碳化钙又称为电石。

碳化钨，WC

【晶体结构】 六方晶系，点群 $\bar{6}2m$ 。空间群 $P\bar{6}m2$ 。晶格常数： 0.2906 ， 0.2906 ， 0.2836 ； 90° ， 90° ， 120° 。 $V = 0.0207$ 。 $Z = 1$ 。

原子坐标 W $1a:0,0,0$ ， C $1f:2/3,1/3,1/2$ 。

图 8.41 是碳化钨的晶体结构。如图所示，W 和 C 为六次配位，配位多面体都是三方

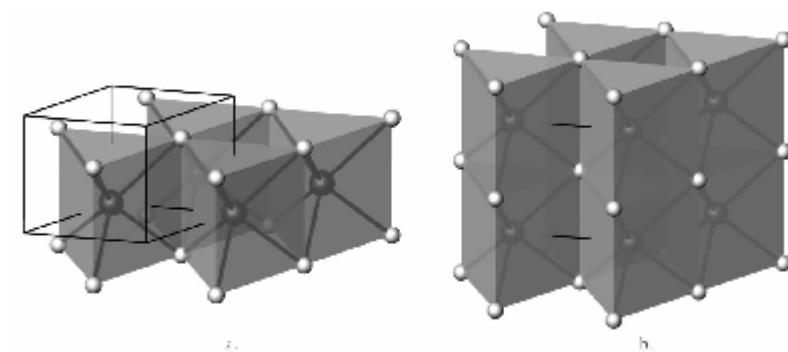


图 8.41 碳化钨的晶体结构

a. 晶胞；b. 配位多面体结构图。黑线所限为晶胞范围；黑球是 W，白球是 C

柱,其中 C—C 键长横向为 0.291nm,纵向为 0.284nm,W—C 键长 0.220nm。 $[\text{WC}_6]$ 三方柱在 Z 轴方向共面相连,形成一 $[\text{WC}_6]$ 三方柱,柱和柱之间共棱相连。平行 Z 轴观察 WC 结构,它是实心的三方柱与空心三方柱在 X、Y 轴方向交替排列而成。

【物理性能】 碳化钨是一种超硬材料,是结构陶瓷的主要原料之一。

碳化硅, SiC

【化学成分】 Si 70.03% (质量分数), C 29.97% (质量分数)。

【晶体结构】 无论是天然的还是合成的碳化硅只具有两种结构型:纤维锌矿型和闪锌矿型。所以,碳化硅为同质二象。纤维锌矿型结构可以产生多种多型。纤维锌矿型碳化硅中目前已知 42 种多型,常见的有 α -SiC15R, 6H, 4H, 21R 和 33R (对应合成产物的代号分别是 α -SiC I、II、III、IV 和 VI) 等。两种 SiC 同质多象变体以及一个三方多型体的晶体结构参数列于表 8.35 中。在碳化硅各相的晶体结构中, Si 为四次配位, $[\text{SiC}_4]$ 四面体共角顶连接成架状,但连接的方式不同而形成了不同的多型结构。不同结构相中, C—Si 键长相等,为 0.189nm。

表 8.35 SiC 的晶体结构参数

α -碳化硅 6H	SiC, 纤维锌矿型结构。六方晶系, 空间群 $P6_3mc$ 晶格常数: 0.3080, 0.3080, 1.5117; $90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ 。 $V = 0.1242$ 。 $Z = 6$ 原子坐标: Si $2a; 0, 0, 0$ Si $2b; 2/3, 1/3, 0.1667$ Si $2b; 1/3, 2/3, 0.3332$; C $2a; 0, 0, 0.1253$; C $2b; 2/3, 1/3, 0.2919$; C $2b; 1/3, 2/3, 0.4585$
α -碳化硅 15R	SiC, 纤维锌矿型结构。三方晶系, 空间群 $R\bar{3}m$ 晶格常数: 0.3079, 0.3079, 3.778; $90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ 。 $V = 0.3101$ 。 $Z = 15$ 原子坐标: Si $3a; 0, 0, 0.05$ Si $3a; 0, 0, 0.183$ Si $3a; 0, 0, 0.45$ Si $3a; 0, 0, 0.65$ Si $3a; 0, 0, 0.917$ C $3a; 0, 0, 0$ C $3a; 0, 0, 0.133$ C $3a; 0, 0, 0.4$ C $3a; 0, 0, 0.6$ C $3a; 0, 0, 0.867$
β -碳化硅	SiC, 闪锌矿型结构。等轴晶系, 空间群 $F\bar{4}3m$ 晶格常数: 0.4358, 0.4358, 0.4358; $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ 。 $V = 0.0827$ 。 $Z = 4$ 原子坐标: 见闪锌矿

【物理性能】 常见的 α -碳化硅的基色调是绿色,以蓝绿色为主,而 β -碳化硅的色调为深绿,甚至蓝黑色。纯碳化硅的熔点是 2300°C 。 $D = 3.20 \sim 3.25$ 。 $H = 9.5$, 是一种超硬材料。具有优良的导热和导电性能,高温时比较能抗氧化。高纯度的碳化硅是优质半导体材料,但由于硬度太大,很难加工而没有作为半导体材料使用。

8.7.2 第二类 氮化物

氮化铝, AlN

【结构与物理性能】 AlN 有两种同质多象变体,一种具纤维锌矿结构,另一种为闪锌矿结构,它们的晶体结构参数列于表 8.36 中。该晶相为人工合成产物。

表 8.36 AlN 的晶体结构参数

立方氮化铝	闪锌矿型结构。等轴晶系, 空间群 $F\bar{4}3m$ 晶格常数: 0.4342, 0.4342, 0.4342; $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ 。 $V = 0.0818$ 。 $Z = 4$ 原子坐标: 见闪锌矿
六方氮化铝	纤维锌矿型结构。六方晶系, 空间群 $P6_3mc$ 晶格常数: 0.3113, 0.3113, 0.4981; $90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ 。 $V = 0.0418$ 。 $Z = 2$ 原子坐标: 见纤维锌矿

常用的氮化铝为立方相, $D = 3.05$ 。热稳定性好,最高可达 2200°C ;导热性能好,热胀系数

小,是良好的耐热冲击材料;但致密 AlN 陶瓷在制备上有困难。AlN 可以制备成薄膜或 AlN 晶须。

氮化钛

【结构与物理性能】 氮化钛有三种晶相,一种的晶体化学式是 TiN ,具有氯化钠型结构;另两种为同质二象,晶体化学式是 Ti_2N 。三种氮化钛的晶体结构参数见表 8.37。四方氮化钛,记做四方 -1 型,为反金红石型结构,其同质二象变体,即四方氮化钛 -2 具反锐钛矿型结构。三种晶相中以立方型和四方 -1 型比较稳定。

表 8.37 氮化钛的晶体结构参数

立方氮化钛	TiN 。等轴晶系,空间群 $Fm\bar{3}m$ 晶格常数:0.44,0.44,0.44;90°,90°,90°。 $V = 0.0851$ 。 $Z = 4$ 原子坐标:见石盐型结构
四方氮化钛 -1	Ti_2N 。反金红石型结构。四方晶系,空间群 $P4_2/nmm$ 晶格常数:0.4945,0.4945,0.3034;90°,90°,90°。 $V = 0.0742$ 。 $Z = 2$ 原子坐标: N 2a;0,0,0; Ti 4f;0.296(1),0.296(1),0
四方氮化钛 -2	Ti_2N 。反锐钛矿型结构。四方晶系,空间群 $I4_1/and$ 晶格常数:0.4140,0.4140,0.8805;90°,90°,90°。 $V = 0.1509$ 。 $Z = 4$ 原子坐标:N 4b;0,1/4,0.375; Ti 8e;0,1/4,0.140(3)

氮化钛的性质为硬而脆,广泛用于刀具、模具等零部件的涂层;纳米氮化钛具有良好的导电性,可用作溶盐电解的电极及电触头等导电材料。

氮化锂, Li_3N

【晶体结构与性能】 六方晶系,点群 $6/mmm$ 。空间群 $P6/mmm$ 。晶格常数:0.3649,0.3649,0.3877;90°,90°,120°。 $V = 0.0447$ 。 $Z = 1$ 。

原子坐标: Li 1b;0,0,1/2;
Li 2c;1/3,2/3,0;
N 1a;0,0,0。

氮化锂的晶体结构中,Li 有两种配位,一为 3 次配位,配位多面体为平面三角形 $[\text{LiN}_3]$,一为哑铃形 $[\text{LiN}_2]$,如图 8.42a 所示;那么,氮化锂的晶体结构可以看成是 $[\text{LiN}_3]$ 在 (0001) 方向共棱连接

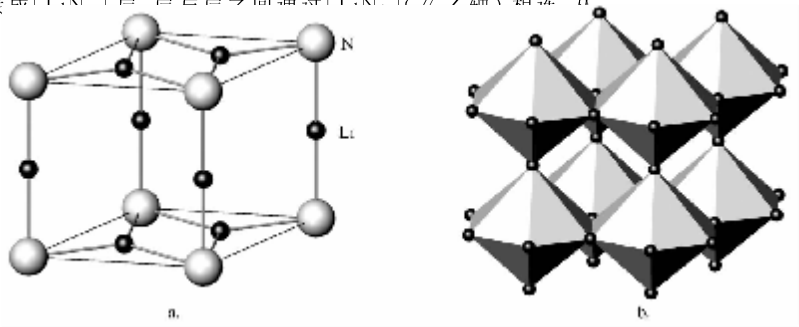


图 8.42 氮化锂的晶体结构

a. 晶胞的球-键结构图;b. $[\text{NLi}_3]$ 阳离子配位多面体结构
外缘黑线示晶胞范围;黑球是 Li,白球是 N

这种配位多面体结构可以看出, Li^+ 在层间有很大的活动空间,可以预期该材料是锂离子导体材料。在结构中,N 为 8 次配位,配位多面体 $[\text{NLi}_8]$ 为六方双锥。因此, Li_3N 结构也可以看成是

[NLi₈] 六方双锥在 X 和 Y 轴方向共棱、在 Z 轴方向共角顶相连而成,如图 8.42b 所示;从图中也容易看出 Li⁺ 有着很大的活动通道。

氮化锂是一种离子电导率高而电子电导率非常低的锂离子导体材料。

氮化镁, **Mg₃N₂**

【晶体结构】 等轴晶系, 点群 $m\bar{3}$ 。空间群 $Ia\bar{3}$ 。晶格常数: 0.9964, 0.9964, 0.9964; 90°, 90°, 90°。V = 0.9892。Z = 16。

原子坐标: Mg 48e: 0.387, 0.152, 0.382;

N 8b: 0.25, 0.25, 0.25;

N 24d: -0.037, 0, 0.25。

在氮化镁晶体结构(图 8.43)中, N 做立方最紧密堆积, Mg 分布在其中 3/4 的四面体空隙中。整个结构可以看成是 [MgN₄] 四面体共角顶连接而成; 因 N 的配位数是 6, 结构为配位型结构。图 8.43b 显示, 该结构可以用萤石结构去理解, 只是该结构中的阳离子只占了全部四面体孔隙的 3/4, 所以可将该结构看成是萤石结构的 2 × 2 × 2 衍生结构。

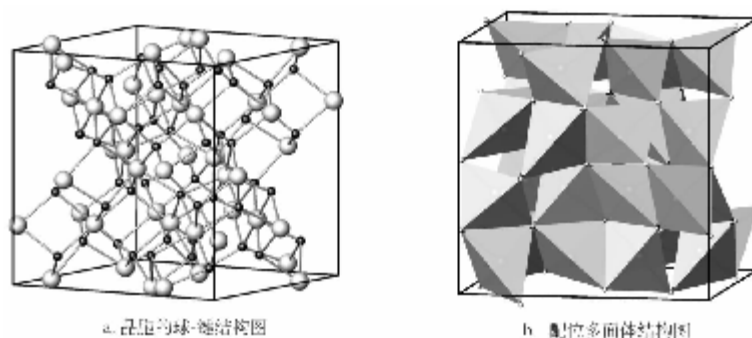


图 8.43 氮化镁的晶体结构

外缘黑线示晶胞范围; 黑球是 Mg, 白球是 N

【物理性能】 从萤石的衍生结构考虑, 氮化镁应该具有 {111} 完全解理; 如果解理不好, 说明氮与镁的化学键中加入了共价键成分。氮化镁在潮湿空气中或遇水分解时会生成氢氧化镁, 并放出氮气。氮化镁是钢铁冶炼中的一种有效的脱硫剂, 有利于提高钢材的密度、强度、拉力和承受力。

8.7.3 第三类 硼化物

硼化镁, **MgB₂**

【结构与物理性能】 六方晶系, 点群 $6/mmm$ 。空间群 $P6/mmm$ 。晶格常数: 0.3086, 0.3086, 0.3524; 90°, 90°, 120°。V = 0.0291。Z = 1。

原子坐标: Mg 1a: 0, 0, 0;

B 2d: 1/3, 2/3, 1/2。

图 8.44a 是硼化镁晶胞的球-键结构图, 可见 B 的配位数为 6, 三方柱状的配位多面体; Mg 的配位数为 12, 配位多面体为六方柱 [MgB₁₂]。六方柱 [MgB₁₂] 在三维空间共面堆积而形成硼化镁晶体结构(见图 8.44b)。硼化镁是正在研究中的一种超导材料。

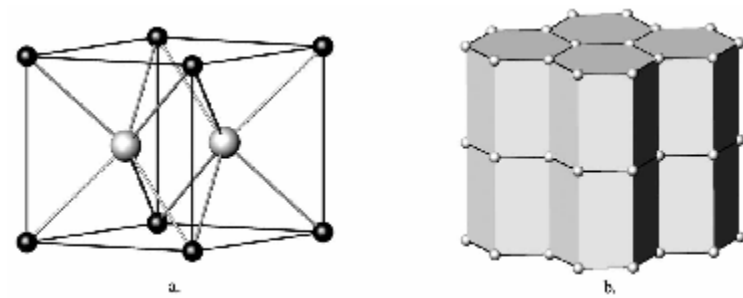


图 8.44 硼化镁的晶体结构

a. 晶胞的球-键结构图; b. $[\text{MgB}_{12}]$ 配位多面体结构图, 外缘黑线示晶胞范围。黑球是 Mg, 白球是 B

硼化钙, CaB_6

【晶体结构】 等轴晶系, 点群 $m\bar{3}m$ 。空间群 $Pm\bar{3}m$ 。晶格常数: 0.4145, 0.4145, 0.4145; $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ 。 $V = 0.0712$ 。 $Z = 1$ 。

原子坐标: Ca $1a$: 0.5, 0.5, 0.5;

B $6e$: 0, 0, 0.293(1)。

图 8.45 是硼化钙的晶胞, Ca 位于晶胞的中心, B 分布在所有的晶棱上。所以, Ca 的配位数是 24, 整个晶胞就是一个配位立方八面体, 其中 Ca—B 键长为 0.305nm; 而整个结构由晶胞在三维空间无限平移而成。 CaB_6 是一例脱氧效果极佳的高效铜脱氧剂材料, 也可用作耐火材料抗氧化剂。

硼化锆

【结构与性能】 硼化锆常见有三种不同晶相, 它们的晶体结构参数列于表 8.38 中。立方硼化锆-1 与氯化钠等结构, 其中 Zr、B 均为 6 次配位。六方硼化锆与硼化镁等结构, B 为 6 次配位, Zr 为 12 次配位。立方硼化锆-2 的结构中, Zr 为 24 次配位, Zr—B 键长 0.276nm, 其配位多面体为立方八面体, 如图 8.46 所示。

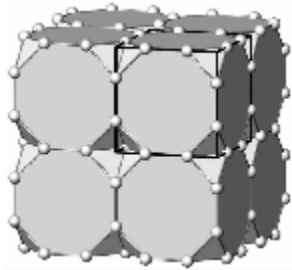


图 8.45 硼化钙晶体的配位多面体结构
黑线是晶胞,其中心是 Ca,白球是 B

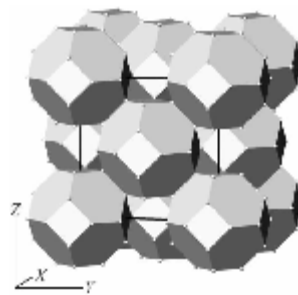


图 8.46 立方硼化锆-2 的配位多面体结构
黑线是晶胞

三种晶相的硼化锆均为特种陶瓷的主要材料,其中六方相的温度范围最广。

表 8.38 硼化锆的晶体结构参数

立方硼化锆-1	ZrB ₂ , 石盐型结构。等轴晶系, 空间群 $Fm\bar{3}m$ 晶格常数: 0.465(3), 0.465(3), 0.465(3); 90°, 90°, 90°。V = 0.1005, Z = 4 原子坐标: 见石盐
立方硼化锆-2	ZrB ₁₂ , 等轴晶系, 空间群: $Fm\bar{3}m$ 晶格常数: 0.7408, 0.7408, 0.7408; 90°, 90°, 90°。V = 0.4065, Z = 4 原子坐标: Zr 4a; 0, 0, 0 B 48i; 0.5, 0.167, 0.167
六方硼化锆	ZrB ₂ , 六方晶系, 空间群 $P6/mmm$ 晶格常数: 0.3165, 0.3165, 0.353; 90°, 90°, 120°。V = 0.03062, Z = 1 原子坐标: 与硼化镁等结构

硼化镧

【结构与性能】 硼化镧分立方相(LaB₆)和四方相(LaB₄),其晶体结构参数见表 8.39。立方相的结构中(图 8.47a, b), La 为 24 次配位, La—B 键长为 0.305nm。四方相的晶体结构中(图 9.44c), La 为 20 次配位, La—B 键长为 0.282nm、0.285nm、0.291nm。

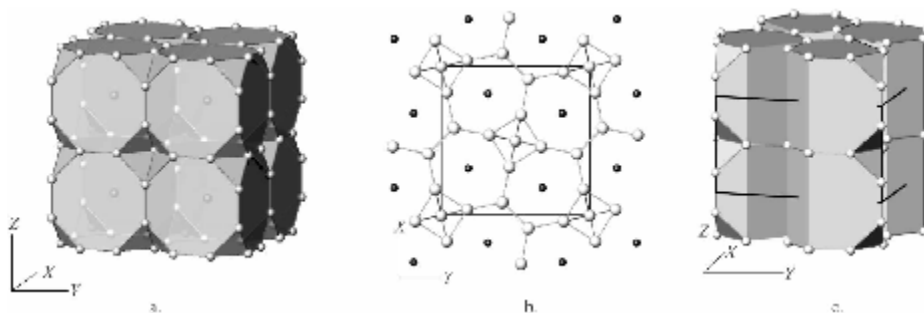


图 8.47 硼化镧的晶体结构

a. 配位立方八面体中心的 La 是立方硼化镧的晶胞的角顶; b. 四方硼化镧结构
// [001] 的投影, 图中黑线是晶胞; c. 四方硼化镧的配位多面体结构图

表 8.39 硼化铜的晶体结构参数	
立方硼化铜	LaB_6 等轴晶系, 空间群 $Pm\bar{3}m$ 晶格常数: 0.4157, 0.4157, 0.4157; $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$; $V = 0.1718$; $Z = 1$ 原子坐标: La 1a; 0, 0, 0 B 6f; 0.1975, 0.5, 0.5
四方硼化铜	LaB_4 四方晶系, 空间群 $P4/m\bar{2}m$ 晶格常数: 0.7324, 0.7324, 0.4181; $90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$; $V = 0.2242$; $Z = 4$ 原子坐标: La 4g; 0.3166, 0.8166, 0; B 4e; 0, 0, 0.2088; B 4h; 0.0884, 0.5884, 0.5; B 8j; 0.1743, 0.0394, 0.5

立方相的化学稳定性和热稳定性很高,常用作大功率电子发射源;四方相者属毒性物质。

第9章 晶体的模拟研究简介

当前,计算材料学(材料的计算机模拟)在理论和实验研究之外已成为第三类重要的研究领域,它的研究手段是高速大容量的计算机。计算材料学的研究范围非常广泛,几乎涉及材料科学和工程的所有领域,研究对象的几何尺寸从零点几纳米到数米,所涉及的时间从数皮秒(ps)到数年。

晶体结构及晶体性质的计算和预测是计算材料学的重要内容之一。从量子力学知道,晶体的一部分物理性质是由晶格动力学决定的,如声传播、热膨胀、非金属晶体的热导率、比热容和结构缺陷等,另一部分则是由晶体中的电子体系决定的,如电导率、金属晶体的热导率和超导电性等。考虑到电子的弛豫时间比原子核的小3个量级,Born和Oppenheimer将轻的电子和重的原子核的运动分开来处理,即原子核无论在哪里,电子体系始终保持为基态,从而提出Born-Oppenheimer模型或近似(绝热近似)。

模型(model)或模拟(simulation)是一种近似,目前有两类不同的近似方法:确定性方法和随机性方法。前者的代表是第一原理方法和分子动力学方法(包括基于第一原理的分子动力学方法),后者的代表是Monte Carlo方法。对确定性的方法,模拟可分为静态模拟和动态模拟两种。静态模拟计算没有考虑时间因素,因此,只能提供与状态方程有关的平衡态晶体性质,如第一原理方法。动态模拟计算考虑了时间因素,不仅能提供与状态方程有关的晶体演化的信息,而且能提供任意时刻(非平衡态)的晶体性质,如分子动力学方法和基于第一原理的分子动力学方法。本章仅对与晶体物理领域的模拟有关的理论和方法做一知识性介绍。如果读者感兴趣和工作需要,可以进一步深入学习有关方法。

9.1 第一原理方法

第一原理方法(Ab initio methods)或第一性原理方法也叫“从头算起方法”。第一原理方法是目前各种分子模拟方法中精确度最高的方法。与其他方法不同,它只需要分子(晶体)结构和少数几个常数,如光速(c)、普朗克常数(h)、电子质量(m_e)和电荷(q_e)就可以计算出分子(晶体)的性质,揭示分子的反应和分子轨道的形状和大小。由于不需要实验参数,因此它也是最难的方法。第一原理方法研究分子的电子结构,要解很多积分,要建立并解一些复杂的矩阵,同时还要建立一些只能利用计算机的强大计算能力才能解的一些方程。尽管如此,所得到的也只是复杂体系薛定谔方程的近似解。该方法由两大部分组成:一些理论和一些电子组态(basis sets)。下面介绍这两方面的主要内容,以便对该方法的实质有所了解。

9.1.1 Hartree-Fock(HF) 自洽场(SCF) 理论和方法

HF-SCF 计算的基本步骤如下:

- ① 在所研究的体系中任选一套适合所有电子的近似轨道(即电子组态);
- ② 计算电子的静态平均势能。HF 约定:以其中一个电子作为起始电子,令其他电子固定不动,起始电子在其他电子所形成的平均势能中运动。然后,计算该体系的势能;
- ③ 同时解所选电子的薛定谔方程,为该电子安排一个新的、更精确的近似轨道;
- ④ 对体系中的其他电子,分别一个一个地重复完成步骤 ② ~ ③ 的计算过程,为每个电子安排一个新的、更精确的近似轨道;
- ⑤ 当体系中的每一个电子的计算都做完了,则一个循环结束。得到一套关于该体系的新的分子轨道和能量;
- ⑥ 以新的分子轨道和体系能量为起点,对体系中的电子开始新一轮的计算,即重复步骤 ② ~ ⑤ 的计算过程;
- ⑦ 不断重复上述的循环计算过程,直到所计算的表示轨道的系数值和能量值不再改变(或在设定范围内)时为止。以上计算过程叫做“自洽”过程。
- ⑧ 至此,计算结束。接下来是评价计算结果。第一原理计算给出两个基本结果:能量和轨道。能量用于说明结构的几何优化、反应能量学和激活能等,而轨道用于展示反应方向、电荷、偶极矩和静电势能等。

电子组态(basis sets)是一组原子轨道(AO),FH 方法用它们来构建分子轨道(MO)。由于薛定谔方程只对氢原子有精确解,其他原子的解都是近似的。那些与氢原子轨道近似的轨道叫自然轨道,特点是容易被积分。高斯函数有着与自然轨道相似的函数形式,且容易被积分,所以高斯函数被用来近似自然轨道。HF 方法通过线性组合一些初级高斯函数以形成各种基础函数,并用它们来近似自然轨道。在现行的各种第一原理计算软件中,各种元素的优化平衡轨道(即 basis sets)多已设计完毕,使用者只需根据自己的理解和需要直接从 basis sets 库中调用。例如,最简单的、代号为 3-21G 的一个电子组态(basis set)是由原子核(核)的原子轨道和价电子(壳)的原子轨道组成。代号中的数字表示核的 AO 由 3 个初级高斯函数构成,而壳的 AO 则由两个分离的函数构成:其中一个由两个初级高斯函数组成,另一是一个初级高斯函数。模拟选用的轨道(即一个 basis set)使用初级高斯函数的数量越多,近似计算结果的质量就越高,当然所耗时也越多。因此,使用者须在两者之间做取舍,而这往往取决于使用者的经验。

在第一原理的计算中,经常会用到几何优化和能量最小化的概念。实际上,自洽过程就是一个能量最小化过程。可以看出,第一原理计算的特点是一个几何点、一个几何点地计算,然后再计算由这些点组成的具有最小能量的几何构型,就这样一步步扩大计算范围;最后,在最佳几何构型的基础上计算出研究对象的各种物理性质。

上述的初级 HF 方法没有包含电子间的关联关系,这影响了计算结果的精确性。后来改进的第一原理方法都考虑了电子间的关联关系,其计算结果的精度也高于初级 HF 方法。下面介绍改进的第一原理方法所用到的一些新理论及相应的方法。

9.1.2 Moller-Plesset(MP) 微扰理论

MP 微扰理论考虑了电子的关联关系,其特点是将电子的激发态加入到 HF 波函数中。它

先分别计算基态电子的 HF 波函数和一些激发态电子的 HF 波函数,再将基态和激发态波函数结合起来。如果扰动足够小,体系的能量和波函数都可表示成幂级数,将它们带入与时间无关的薛定谔方程(亦是幂级数)解之。一阶 MP 理论给出的能量和波函数与未受扰动的 HF 能量和波函数一样;二阶到四阶的 MP 模型(MP2 ~ MP4)常用于小体系的计算。MP 后的数字越大,考虑的电子越多;虽然计算结果的精度要高一些,但耗时巨大。

9.1.3 耦合官能团理论

耦合官能团理论(coupled cluster,CC)是有关理论中最现代的一种理论。它的特点是在复杂晶体结构或大分子中选取一段认为重要的官能团,然后对它做详细计算。由于纯粹的第一原理方法的研究对象不能太大,对一些很复杂的大结构,这种计算不失为一个十分有用的起点。如果有足够的机时,你就可以选择更大的基团。该理论的缺点是,当你选择了那个官能团后,复杂结构的其他部分就如同不存在了。这种理论没有考虑到晶体的周期性对有关性质的影响。另外,如果所选的官能团太小,计算结果可能会完全不准确。

9.1.4 密度泛函理论

密度泛函理论(density functional theory,DFT)将体系的总能量定义成电荷密度的函数。体系总能量由三种能量组成:无相互作用粒子体系的动能、传统的库仑能和交换与相互关联能。DFT 同样需要用循环计算的方法来精确计算交换函数。在这里,引入局部密度近似(LDA)的概念,它的作用是将单个粒子的交换关联能在整个空间里积分。在当前的一些第一原理计算软件中,DFT 方法取代了 HF 方法。DFT 计算关联关系时,直接考虑电子密度而不是分子轨道。在计算关联关系方面,DFT 方法比 MP2 快,但精度要差。

9.1.5 其他模型与方法

其他模型包括极化函数、扩散函数、多体理论和周期计算方法等。这些理论(与方法)的加入,更加提高了第一原理方法解决问题的能力和计算结果的精度。其中周期计算方法使复杂结构晶体及其性质的计算更加容易,但该方法用于小晶胞和高对称的晶体才可获得最好效果。

总之,第一原理方法是非常优秀的研究电子结构的方法。它的主要优点是能对一个可能的分子和分子体系的性质进行精确计算,而且计算结果能很好地与实验结果相吻合,或者与理论预测非常相近。目前,它的主要缺点是只能应用于小的分子体系(50 个原子左右),这主要取决于计算机的计算能力,体系越大,计算量越大(费用也越大)。可以预测,如果计算机的能力足够大,获得的薛定谔方程近似解就会非常接近方程的精确解。现在,第一原理方法在理论上可获得晶体的几乎所有性质,如弹性模量、能带、晶格能、缺陷形成能、热容等。为了充分利用第一原理方法的优点,克服计算速度慢的缺点,人们开发出基于第一原理的分子动力学方法,并取得了满意的效果。当今,国内外已存在多种版本的第一原理计算程序供人们选择使用。

9.2 分子动力学方法

分子动力学方法(MD)是一种确定性的模拟方法,它可以跟踪体系中每个粒子的运动轨迹。B-O 近似将波函数分解成两部分,一部分描述电子动力学,另一部分描述原子核动力学。已知,薛定谔方程可分解成含时间的和不含时间的两部分。经典的分子动力学只考虑原子核的运

动,认为所有电子都处于基态,然后近似求解这种简化的薛定谔方程。如果用基态瞬时平衡电子模拟原子组态,就需要一个含有原子相互作用的力,该力通常从经验势能函数的导数获得。

9.2.1 势能模型

原子间的相互作用是势能函数的基础,它由两个或多个原子间的相对位置决定,其中包括电荷、离子极化率、局域电子密度等参数。早期的分子动力学方法主要采用二体经验势能函数,相邻原子间的相互作用能和作用力通过一对对的加和求得,没有包含内聚力贡献。经验势能函数中的各种参数则通过使用经验势能函数去拟合晶体的本征性质而获得,如拟合弹性常数、晶格常数、结合能等。二体势能都是径向对称的,不反映化学键的方向性。与二体势能相比,经验的各向同性多体势能认为原子内聚能由原子周围的局域电子密度决定,所以该势能既可用于复杂体系,也可用于一般研究。分子动力学模拟常用的势能模型有①壳模型,它是原子之间作用势的一种,主要用于离子键或共价键晶体的分子动力学模拟,如卤化物、氧化物、硅酸盐和纯共价键晶体;②紧束缚势能模型,它是介于局域密度泛函理论和各向同性多体势之间的一种近似方法。采用原子轨道的线性组合(LCAO)作为基函数是该模型的中心思想,它还考虑了键的方向性、成键态、反键态和原子位移引起的能量变化。LCAO可用于模拟晶体的能带结构;③局域密度泛函理论,原则上讲,该理论不属于分子动力学的内容,因为局域密度泛函理论研究的是电子的动力学问题,而分子动力学研究的是原子的动力学问题。在分子动力学模拟中,局域密度泛函理论从电子密度的角度而不是多体势能函数来处理原子间的相互作用。

9.2.2 原子体系的运动方程和边界条件

分子动力学方法用确定的势能函数描述由 N 个原子或分子构成的物质体系,它的任务之一是建立一套完整的运动方程,即粒子在笛卡尔坐标体系中的牛顿运动方程;任务之二是将原子尺度上的模拟结果与实验观察结果进行比较,或预测那些无法看到的原子过程。因此,分子动力学模拟必然要将一些环境条件,如恒压、恒温 and 固定键长等引入运动方程。

设定边界条件时,要考虑使用尽可能少的计算机时和尽可能小的模拟盒(即尽可能少的原子个数),但还需保证模拟的晶胞足够大以避免对晶格缺陷研究的干扰和满足统计学处理的可靠性的要求。

9.2.3 分子动力学模拟的基本过程

分子动力学模拟的典型标定参数是:原子间距为 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm}$,原子振动周期为 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ ps}$,粒子数为 $10^3 \sim 10^9$ 个。MD方法的主要计算步骤如下。

① 确定势能函数。分子动力学模拟常用的势函数(模型)除了以上介绍的几种外,还有EAM势能函数,它将晶体的总势能分成两部分:一部分是晶格位上原子核之间的二体势能,另一部分是原子核在电子云背景中的嵌入能,它代表多体相互作用。因此,EAM势能函数当多体势能函数使用。模拟晶体时壳模型用得更多些。

② 确定初始条件,即确定粒子的初始位置和速度。由于体系的初始条件是不知道的,可以取输入的晶体结构坐标为 $t = 0$ 时的初始位置;初始速度可以设为零,也可以通过玻耳兹曼分布随机抽样获得。合理的初始条件可以缩短体系达到平衡的时间,并获得高的计算精度。

③ 平衡计算,所谓平衡计算就是解运动方程。在计算过程中,一些能量要加入体系或者从体系中抽出来,直到算得的能量值不变为止;这时,体系被认为已达到平衡。体系达到平衡所需

的时间叫做弛豫时间。计算时,时间步长的大小决定模拟计算所需的时间。为了提高计算精度,时间步长要小,但时间步长过小,弛豫时间就会太长(即需机时太多)。可见,时间步长的选择也需要经验。

④ 物理性质的计算。在平衡结构的基础上,计算晶体(体系)的各种物理性质。

⑤ 计算结果讨论。当体系通过平衡计算达到完全弛豫时,模拟计算将给出体系真实的分布实况;粒子的运动、蒸发、扩散和体系的详细动力学图像。不仅如此,我们还可以获得在平衡调整过程中不同时刻体系中离子的结构坐标、能量状态和体系的实时图像。

分子动力学模拟的领域非常宽泛,晶体的模拟是内容之一。在不同空间尺度(从 0.1 nm 到微米)的材料中,MD 方法不仅使我们能得到原子的运动轨迹,还能“真切地”看到体系内部的各种“化学反应”及其过程。对一个平衡体系,可以在一个分子动力学观察时间内得到一个物理量(即物理性质)的统计平均值;对一个非平衡体系,也可以观察到某一时间内(一般为 1 ~ 10ps)的物理现象。模拟得到的与原子有关的许多细节是无法在实验中看到的,而在计算机模拟中可以容易获得,这也是分子动力学模拟在材料科学中尤具吸引力的原因之一。目前,分子动力学模拟已在下列领域得到应用:失配位错的结构、界面结构及其迁移率、晶格位错的结构和能量、偏析效应、微裂纹结构、薄膜和表面、异相界面、材料设计、原子论和有限元等。

9.3 原子力学方法

原子力学方法研究的最小单位是原子,不是电子。通常,原子力学方法是分子力学方法(MM)的一种,被认为是分子动力学方法的一个分支。它将原子看成是由“弹簧”连接起来的球,球与球之间的关系用一些参数化常数(势能)来表示;这些参数化常数可以是完全经验的,也可以从第一原理的计算中获得。这样使得该体系可通过经典物理学和简单的势能函数来表征。方法的缺点是只能展示体系的静态特征,而不能追寻体系的反应路径;计算的精度极大地取决于所用的参数化常数。一些计算软件通常带有一些原子与原子间的参数化常数,它们一般是二体的,而原子的实际关联关系是多体的。因此,该方法需要用已知的物质性质与计算结果进行比较来修正有关的参数化常数。这里以 GULP 为例介绍原子力学方法的计算过程。

GULP 是一种主要用于具有空间格子特征物质的软件,特别适合晶体及其性质的模拟计算。GULP 是根据晶体内能最小的原理设计的。晶体中每个离(原)子都有自己的结构坐标,即每个晶体的几何构型是一定的。但该构型的内能(晶格能)是不是最小需要数据说明。因此,在输入的晶体结构基础上,GULP 将计算出具有最小内能的结构型。具体过程是先计算输入结构的晶格能,然后一个离子、一个离子地改变它们的空间位置;改变一次,就计算一次晶格能,直到获得一个具有最小内能的构型来(参考下一节的内容)。第二步是计算该构型的本征性质,并将其中一些重要性质,如弹性常数、介电常数、压电常数等,与可能得到的实验数据进行比较,如果不符合或符合不好,则调整有关参数化常数后再重新计算,直到计算结果与相关实验数据的符合达到要求为止。这时,晶体的各种本征性质就计算出来了,同时软件一并给出导致这些性质的结构构型——即晶胞中全部离子的新结构坐标,可以用相关软件将该结构的图像展现出来。如果对这些本征性质的计算结果满意,就可以开始进一步计算晶格缺陷及其有关的各种晶体性质,如点缺陷的形成能、离子迁移的激活能等。为了获得精确度更高的计算结果,应该考虑使用多体参数化常数,但这将耗费大量机时。

9.4 蒙特卡罗方法

蒙特卡罗方法(Monte-Carlo;MC)是采用无相关随机数进行大量计算机实验的一种技术。蒙特卡罗模拟技术分直接法和统计法两种。直接法模拟那些可以分解成各个独立过程的随机事件,而统计法是用数值求解多维定积分。基于蒙特卡罗方法的模拟软件有很多种,并应用于不同的领域。这里仅简要介绍与晶体模拟有关的 Metropolis 蒙特卡罗方法,以了解蒙特卡罗方法的特点。

Metropolis 蒙特卡罗算法是一种权重的方法。在化学组分恒定的体系中,其概率分布是体系哈密顿量的函数;而在化学组分变化的体系中,其概率分布是体系化学势的函数。对有 N 个经典离子组成的体系,其热力学状态可以用位置矢量的 3 个分量和动量矢量的 3 个分量来描述。这 $6N$ 个分量可以看成状态矢量在 $6N$ 维相空间中的分量。体系的任意两个状态矢量都可以通过转换概率(π_{ij})联系起来,即表示系统从状态 i 转换到状态 j 的概率。

Metropolis 算法为系统中的 N 个粒子都安排了一个初始位置,然后就计算该组态的哈密顿量(能量)。任意地或者系统地改变粒子的位置即可给出一个新组态,例如,将原子的位置从 i 改变成 j 就表示体系的状态发生了变化,在相空间就表示体系从点 i 运动到了点 j 。根据粒子间的相互作用,这一位移使体系从能量 i 改变成能量 j 。如果该体系的化学成分是恒定的,则原子的这种位移不影响体系的化学组成。

显然,上述变化是以某种概率发生的。在化学成分恒定的体系中,与新组态相关的体系能量(哈密顿量)的改变量是可以计算出来的,即等于试探态(如状态 j)的能量减去初始态的能量。如果新态的能量值比初始态(i)的小,说明位移使体系处于较低能量状态,则粒子位置的变更被接受,即位移的原子被留在新的位置上。如果新态的能量值比初始态的大,且新组态不被接受,原子回到初始位置,然后再随机选择其他原子重复上述过程,直到体系获得一个能量最小的组态为止。

通常,建立一个蒙特卡罗模型需要 3 个步骤。第一,将所研究的物理问题转变成类似的概率或统计模型,并进行公式化处理;第二,应用蒙特卡罗算法,即通过数值随机抽样实验对概率模型进行求解,其中包括大量的算术运算和逻辑操作;第三,用统计方法对得到的结果进行分析处理,即输出和解释模拟结果。

蒙特卡罗方法在材料学方面已经涉及如下研究内容:表面与界面、扩散、相变、聚合物、外延生长及结构、异相界面、晶体生长、断裂和材料的热力学性质等。

参考文献

- [1] 赵珊茸主编. 结晶学及矿物学. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [2] D. 罗伯. 计算材料学. 项金钟, 吴兴惠译. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 陈敬中主编. 现代晶体化学理论与方法. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- [4] G. D. Green. 陶瓷材料力学性能导论(1998). 龚江宏译. 北京: 清华大学出版社, 2003.
- [5] M. V. 斯温. 陶瓷的结构与性能(1994). 郭景坤等译. 北京: 科学出版社, 1998.
- [6] 周方桥. 红外光学材料. 武汉: 华中理工大学出版社, 1994.
- [7] 潘兆槽主编. 结晶学及矿物学. 第3版. 北京: 地质出版社, 1993.
- [8] 刘梅冬, 许疏春. 压电电材料器件. 武汉: 华中理工大学出版社, 1990.
- [9] 赵光敏, 余万伦. 晶体场理论. 成都: 四川教育出版社, 1988.
- [10] 罗谷风. 结晶学导论. 北京: 地质出版社, 1985.
- [11] 陈武, 季寿元. 矿物学导论. 北京: 地质出版社, 1985.
- [12] 王濮, 潘兆槽, 翁玲宝. 系统矿物学(上). 北京: 地质出版社, 1982.
- [13] 王濮, 潘兆槽, 翁玲宝. 系统矿物学(中). 北京: 地质出版社, 1984.
- [14] 王濮, 潘兆槽, 翁玲宝. 系统矿物学(下). 北京: 地质出版社, 1987.
- [15] K. 拿骚. 颜色的物理和化学(1983). 李士杰, 张志三译. 北京: 科学出版社, 1991.
- [16] 彭志忠. X射线分析简明教程. 北京: 地质出版社, 1982.
- [17] H. B. 别洛夫, A. A. 戈道维柯夫, B. B. 巴卡金. 理论矿物学概论(1982). 齐进英, 张建洪译. 北京: 地质出版社, 1988.
- [18] G. C. 特里网艾亚特. 矿物的多型性. 罗谷风编译. 北京: 地质出版社, 1981.
- [19] 何福城, 朱正和. 结构化学. 北京: 人民教育出版社, 1979.
- [20] 程守洙, 江之永. 普通物理学(三). 第3版. 北京: 人民教育出版社, 1979.
- [21] 《简明地球化学手册》编译组. 简明地球化学手册. 北京: 科学出版社, 1977.
- [22] 徐登科. 矿物化学式计算方法. 北京: 地质出版社, 1977.
- [23] R. G. 伯恩斯. 晶体场理论的矿物学应用. 任觉, 郭其梯译. 北京: 科学出版社, 1977.
- [24] 王德滋. 光性矿物学. 上海: 上海人民出版社, 1974.
- [25] 徐光宪. 物质结构. 北京: 人民教育出版社, 1961.
- [26] 王文亮. 结晶化学. 北京: 人民教育出版社, 1961.
- [27] H. G. F. 温克勒. 晶体结构与晶体性质. 邵克忠译. 北京: 科学出版社, 1960.
- [28] 刘昊, 何涌. 发明专利: 双比重瓶粉末真密度测定法. ZL200510018838.0, 2007.
- [29] R. Tilley. Crystal and crystal structures. New York: John Wiley & Sons Ltd., 2006.
- [30] A. Kelly, G. W. Groves, P. K. Idd. Crystallography and crystal defects. Revised ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2000.
- [31] M. Ladd. Crystal structures. Horwood Publishing Ltd., 1999.
- [32] R. G. Burns. Mineralogical applications of crystal field theory. 2nd ed., Cambridge Cambridge Uni. Press, 1993.
- [33] D. W. Richerson. Modern ceramic engineering. properties, processing and use in design. New York: Mureal Dekker, Inc., 1992.
- [34] B. G. Hyde. Inorganic crystal structures. New York: John Wiley & Sons Ltd., 1989.
- [35] M. F. C. Ladd. Symmetry in molecules and crystals. England: Ellis Horwood Ltd., 1989.
- [36] H. W. Jaffe. Introduction to crystal chemistry. 2nd ed. Cambridge: Cambridge Uni. Press, 1988.
- [37] R. J. D. Tilley. Defect crystal chemistry and its applications. London: Blackie & Son Ltd., 1986.
- [38] G. W. C. Kaye, T. H. Laby. Tables of physical and chemical constants and some mathematical function, 15th ed. London: Longman, 1986.
- [39] T. Hahn ed. International tables for X-ray crystallography. 2nd ed. Dordrecht: D Reidel Publishing Company, 1987.
- [40] S. W. S. McKeever. Thermoluminescence of solids. Cambridge: Cambridge Uni. Press, 1985.
- [41] F. Liebau. Structural chemistry of silicates. Berlin: Springer-verlag, 1985.
- [42] W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman. Rock-forming minerals. V. 1A, 2nd ed. London: Longman, 1982.
- [43] A. S. Marfunin. Physics of minerals and inorganic materials. Berlin: Springer-verlag, 1979.
- [44] B. T. Kelley. Irradiation damage to solids. Oxford: Pergmon Press., 1966.
- [45] Y. Flint. Essentials of crystallography. Moscow: Peace Publishers, 1965.
- [46] C. Frondel. Silica minerals. V3. in The system of mineralogy of Dana, 17th ed, 1962.