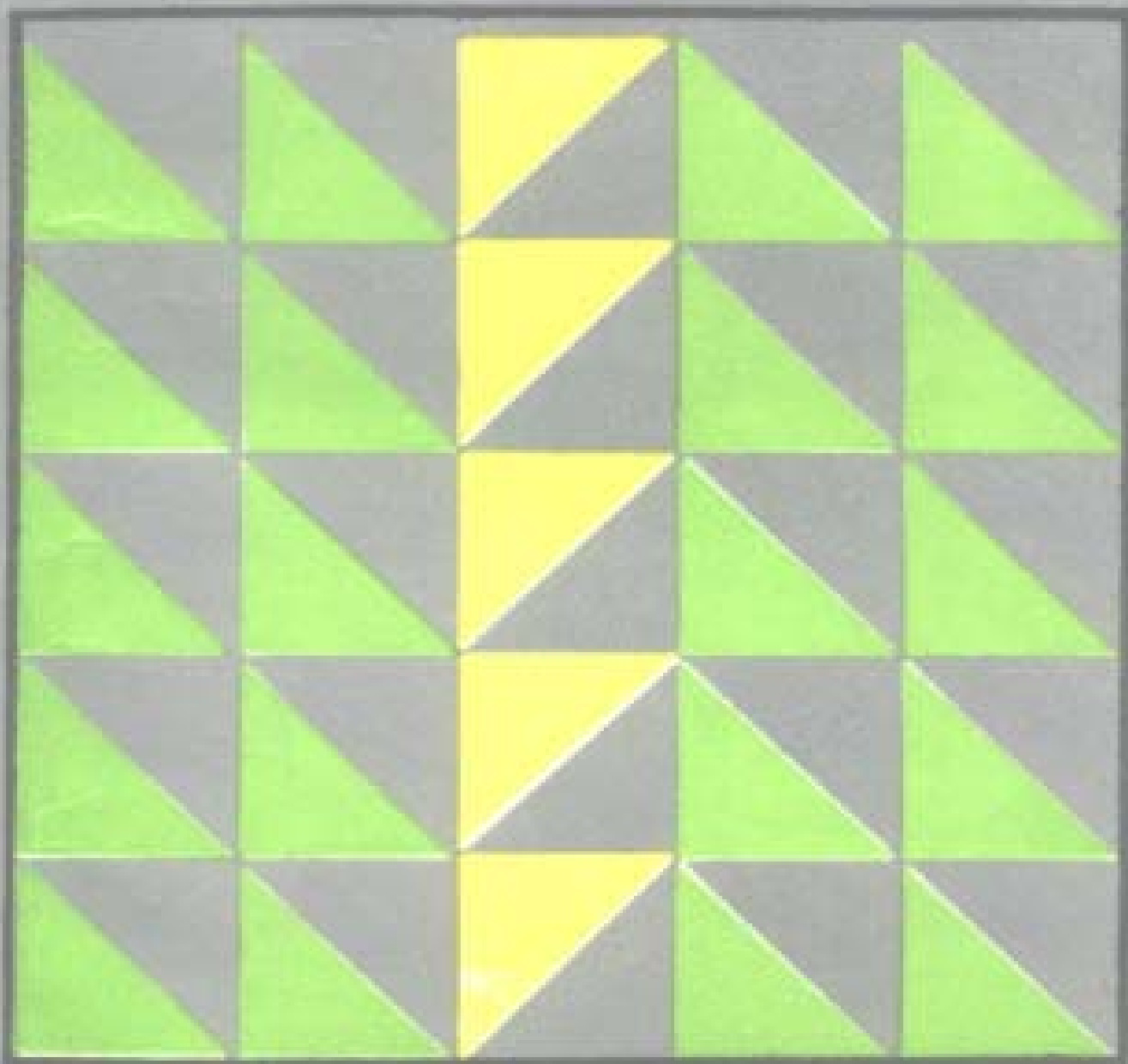


晶体结构的 周期性和对称性

周公度

高等教育出版社

JINGTI JIEGOU DE
ZHOUQIXING HE DUICHENXING



晶体结构的周期性 和对称性

周公度

(KG07/24) KG07/10



高等教育出版社

内 容 提 要

本书为结构化学丛书之一。

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

本书可供大学本科、研究生课程参考使用, 也可供有关科研人员学习参考。

(京)112号

晶体结构的周期性和对称性

周 公 度

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 3.375 字数 70 000

1992 年 5 月第 1 版 1992 年 5 月第 1 次印刷

印数 0001— 2 162

ISBN7-04-002569-8/O·851

定价 2.00 元

目 录

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

1. 晶体及其结构特征

什么是晶体？

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

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

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

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

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

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

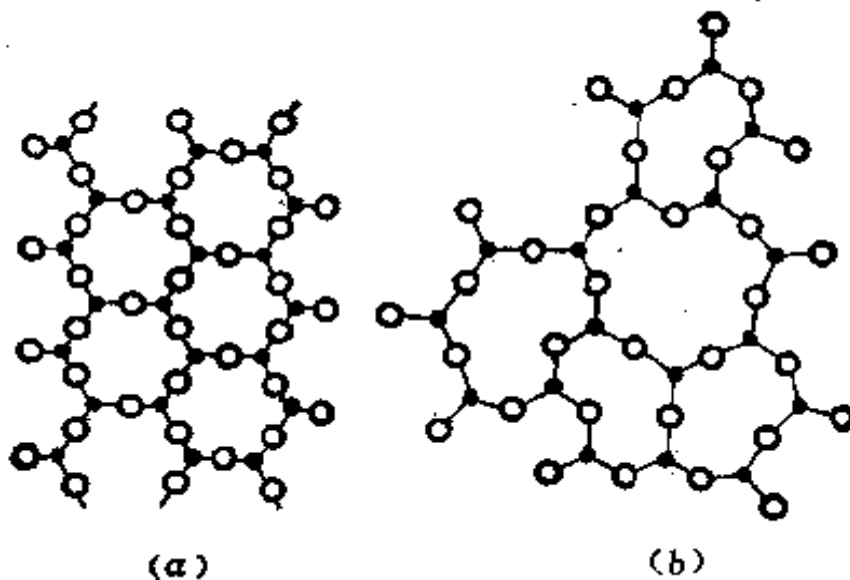


图 1.1 晶体(a)和玻璃体(b)的结构特点

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

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

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

晶体的周期性结构，使晶体具有下列共同的性质：

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

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

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

晶体在理想环境中生长，可长成凸多面体。凸多面体的

晶面数(F), 晶棱数(E), 和顶点数(V)之间, 符合下面公式:

$$F + V = E + 2$$

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

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

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



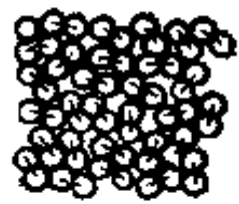


(5) **晶体的对称性** 晶体的理想外形和晶体的内部结构都有特有的对称性, 晶体的对称性和晶体的性质关系非常密切, 在后面将作专门讨论。

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

上述晶体的特性是由晶体内部原子或分子排列的周期性

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

表1.1 气体、液体和晶体中原子分布的特点及其性质

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

2. 点 阵

2.1 结构基元

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

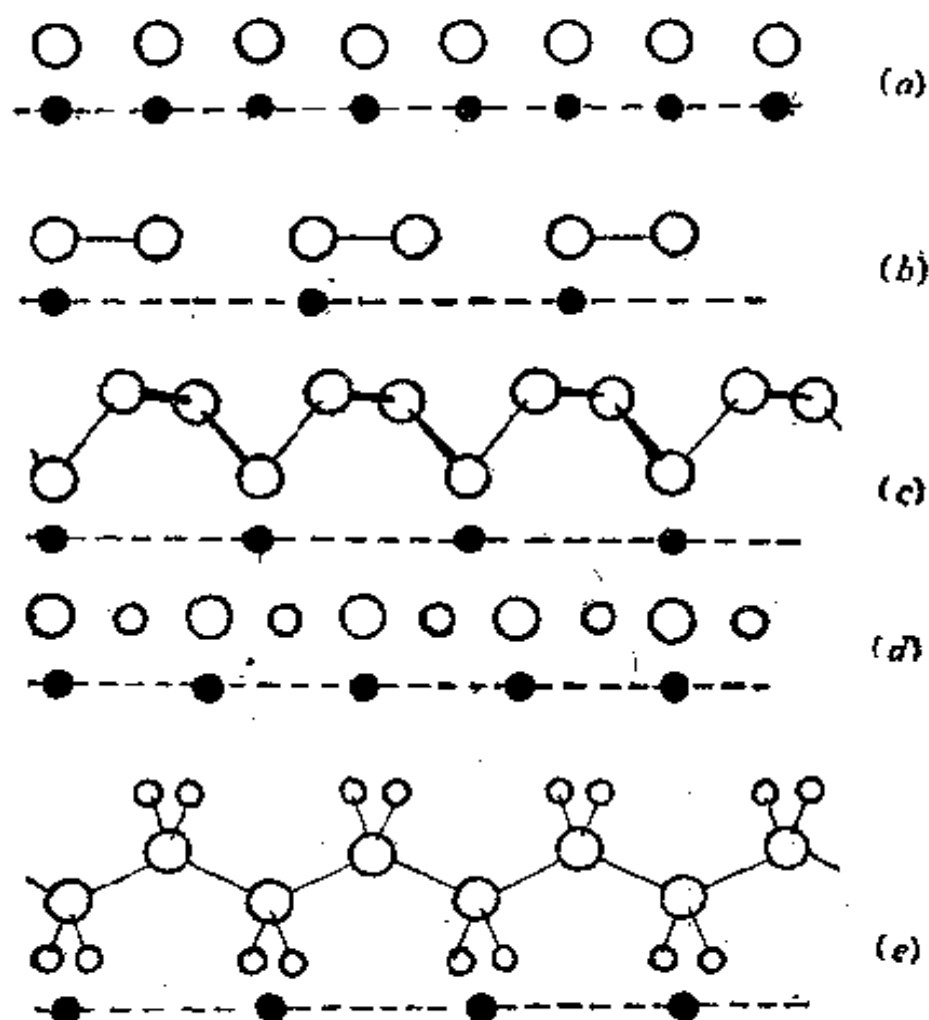


图 2.1 一维周期排列的结构及点阵(图中黑点代表点阵点)

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

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

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

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

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

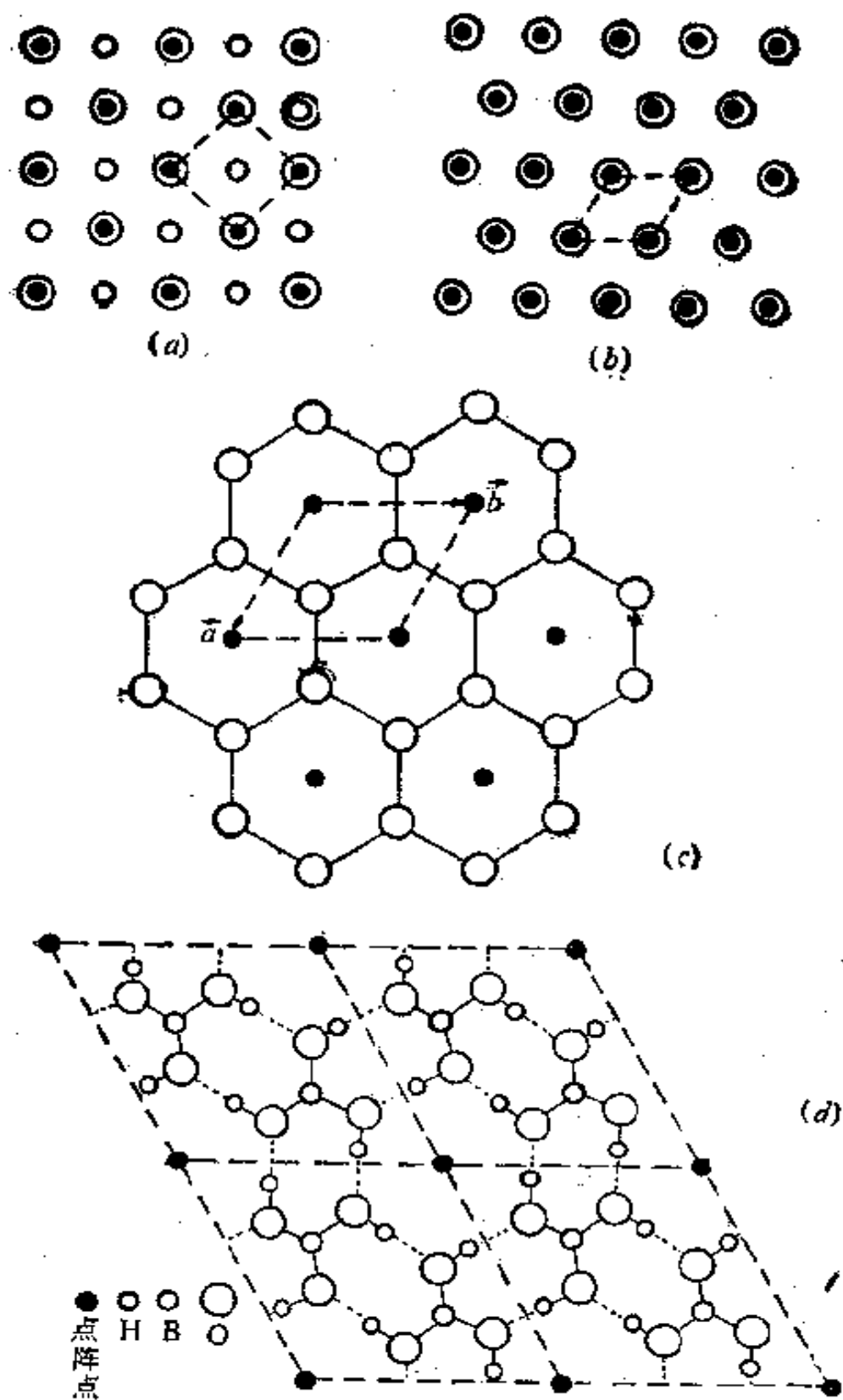


图 2.2 二维周期排列的结构及点阵(图中黑点代表点阵点)

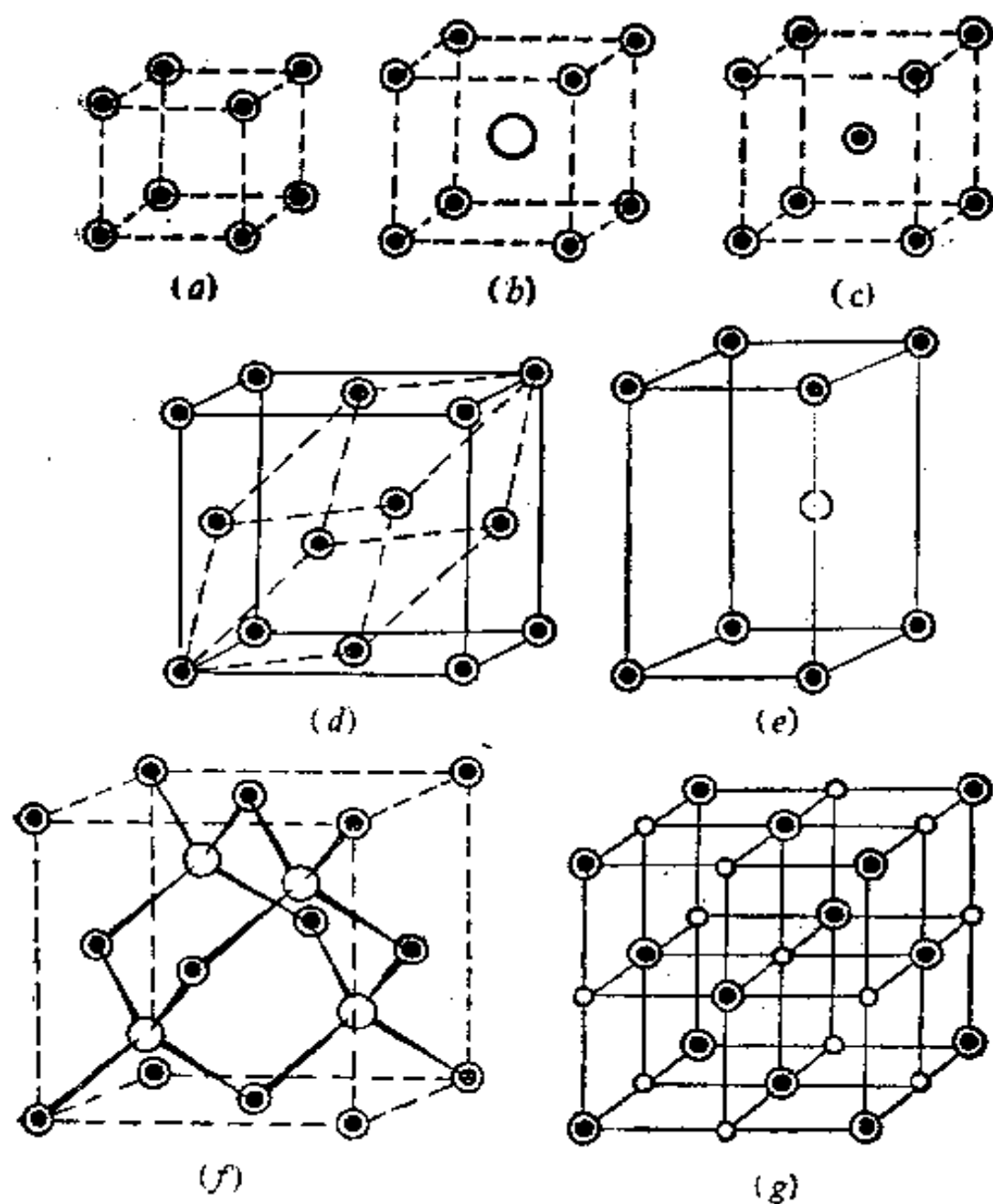


图 2.3 三维周期排列的结构及点阵
(图中的黑点表示点阵点)

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

画线的立方体为一结构基元，它包括一个 Cs^+ 和一个 Cl^- 。
 (c) 为金属钠的结构，虽然画出的立方体中包括两个 Na 原子，但是它可以画出只包含一个原子的平行六面体单位(如图 2.4(b) 所示)，这种平行六面体单位组成一结构基元，也就是一个 Na 原子组成一个结构基元。(d) 为金属铜的结构，画出的立方体中包含 4 个 Cu 原子。它也可以画出只包含一个 Cu 原子的平行六面体单位(如图 2.4(a) 所示)，一个 Cu 原子组成一个结构基元。(e) 为金属镁的结构，画出的平行六面体单位中包含两个 Mg 原子，八个顶角上算一个，中间还有一个，这两个原子周围环境不同，不能画出只含一个原子的平行六面体单位，所以两个 Mg 原子组成一个结构基元。取中心就八个顶角上原子的中心作为点阵点，则晶胞内的那个原子的不能再作点阵点了。(f) 为金刚石结构，相邻两个碳原子组成一个结构基元。取顶角上和面心上的原子作点阵点，则晶胞内的 4 个原子不是点阵点。(g) 为 NaCl 结构，一个 Na^+ 和一个 Cl^- 组成一个结构基元。

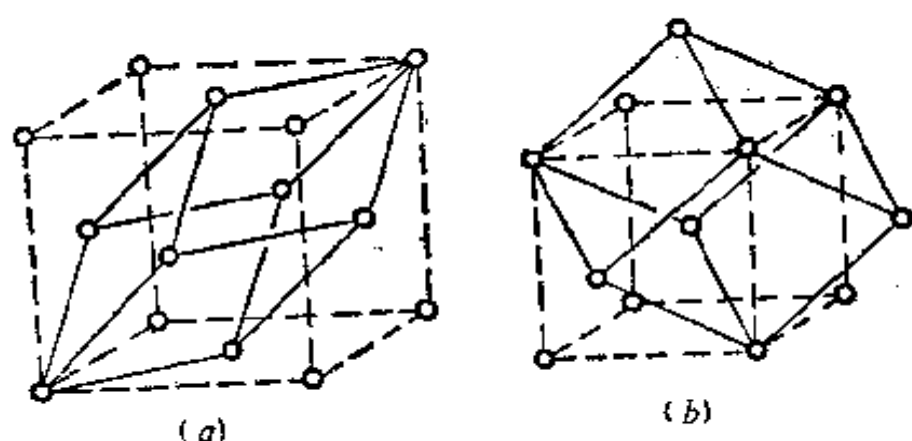


图 2.4 (a) 面心立方 (b) 体心立方
 (实线画出只含一个原子的平行六面体)

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

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

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

2.2 点阵和晶体结构

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

什么是点阵？

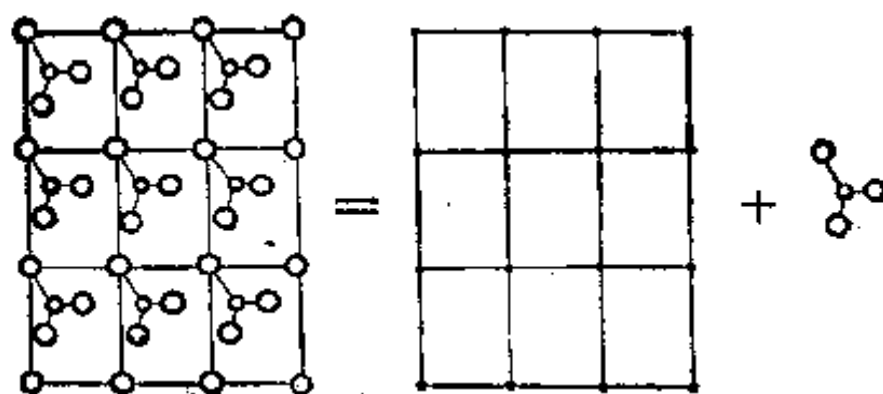
点阵是按周期性规律在空间排布的一组无限多个的点，在其中连接任意两点的矢量进行平移时，能使点阵复原。或者说当矢量一端落在任意一点阵点上，另一端也必定落在点阵点上。点阵中每个点都具有相同的周围环境。

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

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

图 2.5 用图形表示上式的含义。

将晶体结构抽象成点阵结构，是将实际晶体的缺陷、晶体



晶体结构 = 点阵 + 结构基元

图 2.5 晶体结构和点阵的关系

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

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

2.3 点阵单位

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

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

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

式中 n 为整数。图 2.6(a) 示出直线点阵及其单位矢量。

在平面点阵中,选择任意一点阵点作为原点,连接两个最邻近的点阵点间的矢量作为单位矢量 a , 再选择另一和 a 不平行的矢量作为 b 。这样,由单位矢量 a 和 b 划分成并置的平行四边形单位,而点阵中各点都位于各个平行四边形的顶点上,如图 2.6(b)所示。

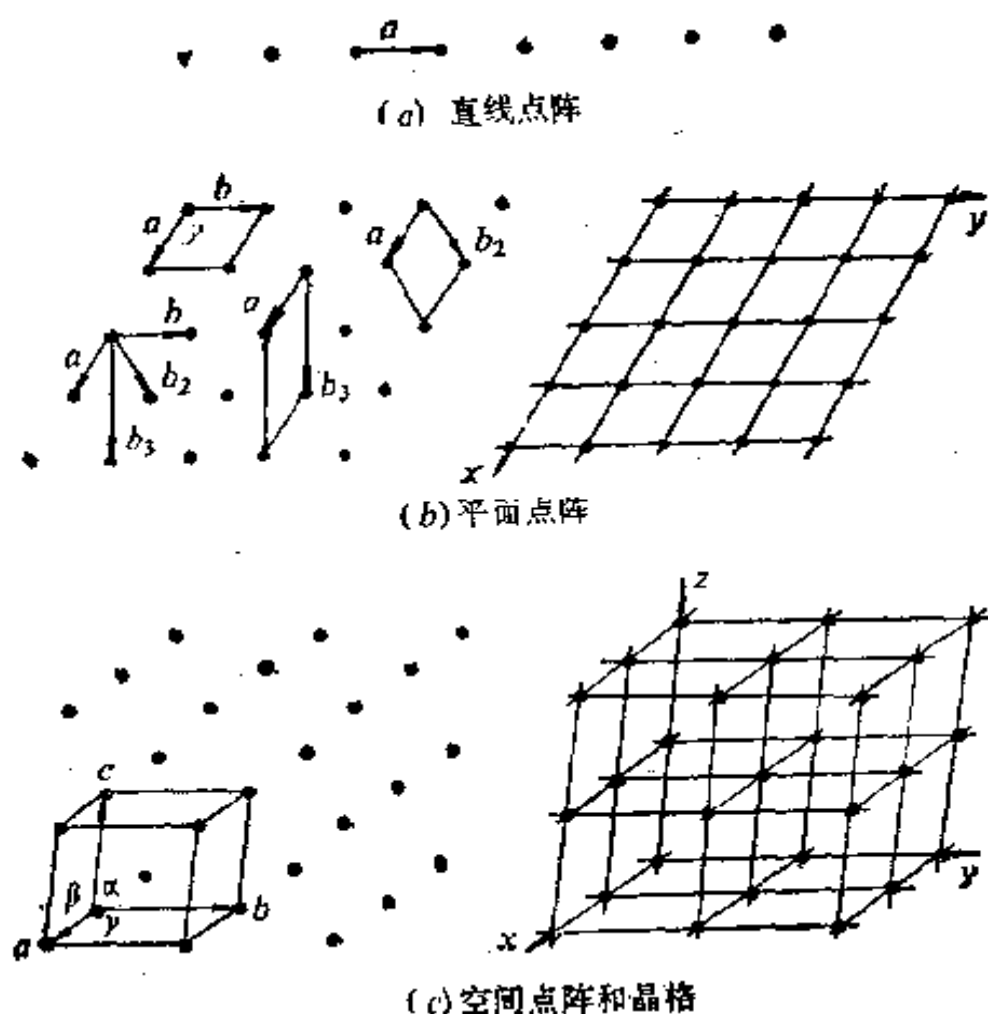


图 2.6 点阵和晶格

矢量 a 和 b 的长度 $|a|=a$, $|b|=b$ 及其夹角 $\gamma=a\wedge b$ 称为平面点阵参数。若原点取在点阵点上,则全部点阵点均坐落在下式所表示的矢量的端点上:

$$T = ua + vb$$

式中 u, v 均为整数。

有时为了研究点阵的性质，划分单位时所选单位向量的长度不一定是最短的。例如在图 2.6(b) 中 b_3 较 b 长。以 a 和 b_3 作该平面点阵的单位矢量，也同样有上述性质。 a, b 与 a, b_3 大小和方向有所不同，由此两对矢量划分出的平行四边形单位的形状也不同，但只要在平行四边形中包含点阵点的数目相同，则平行四边形的面积一定是相同的。

在空间点阵中，当选择任一点阵点为原点，连接三个不平行的邻近的点阵点间的矢量作为单位矢量 a, b, c ，可将空间点阵划分成并置的平行六面体单位，而点阵中各点都位于各平行六面体顶点上，如图 2.6(c) 所示。

矢量 a, b, c 的长度 a, b, c 及相互间的夹角 α, β, γ 称为点阵参数(或晶胞参数)：

$$|a| = a, \quad b \wedge c = \alpha$$

$$|b| = b, \quad a \wedge c = \beta$$

$$|c| = c, \quad a \wedge b = \gamma$$

通常根据矢量 a, b, c 选择晶体的坐标轴 x, y, z ，使它们分别和矢量 a, b, c 平行，并规定三个晶轴按右手坐标系安排(伸出右手的三个指头，食指代表 x 轴，中指代表 y 轴，大姆指代表 z 轴)。图 2.6(c) 所示者即为右手坐标轴系。当原点处在点阵点上，全部点阵点均坐落在矢量 T 的端点上：

$$T = ua + vb + wc$$

式中 u, v, w 为整数。

空间点阵可任意选择三个不相平行的单位矢量进行划

分，由于选择单位矢量不同，划分的方式也不同，可以具有无数多种形式。如图 2.4(a)和(b) 中各划出两种形式。这些不同的形式可归结为两类：一类是平行六面体单位中包含一个点阵点者，这种单位称为素单位。注意计算点阵点数目时要考虑处在顶点上的点阵点均为 8 个相邻的平行六面体单位所共有，每一平行六面体单位的 8 个顶点一共只算一个点阵点。另一类是每个平行六面体单位中包含二个或二个以上的点阵点，称为复单位。有时为了研究晶体性质的目的，将空间点阵按照复单位进行划分。

空间点阵选定了单位矢量后，按单位矢量将各点阵点连上线，把空间点阵用线划分成一个个确定的平行六面体单位，这时空间点阵形成由线连成的格子，称为晶格。晶格和点阵相比，它用直线把晶体的周期性划分出一个个平行六面体，能生动地显现出晶体的周期性规律。点阵和晶格有着相同的意义，都是从实际晶体结构中抽象出来，表示晶体周期性结构规律的一种理想化模型。

有些书中对 CsCl 等类型的结构，不是按结构基元抽象点阵点表示，而是把周期重复的 Cs^+ 和 Cl^- 分别抽象出各自的点阵和晶格， Cs^+ 的晶格和 Cl^- 的晶格互相穿插组成 CsCl 晶体的结构。这种抽象的方法不合适，因为它一方面增加了表达点阵结构的复杂性，使本来为一套点阵表达的图象，变成了多套图象。在复杂的晶体结构中，便难用多套晶格互相穿插表达。用点阵点代表结构基元，就已包含了结构基元中的每个原子，通过矢量 $T = ma + nb + pc$ 平移 (m, n, p 均为整数)，必定在另一周期中找到这个原子，一套晶格就已表达了

晶体的周期性结构。另一方面，若用几套晶格表达时，互相穿插的几套晶格之间的关系，不满足晶格的基本定义。

2.4 点阵点、直线点阵和平面点阵的指标

空间点阵选择某一点阵点为原点及单位矢量 a, b, c 后，就可按确定的平行六面体单位进行划分，并可标记出每个点阵点、以及每组直线点阵和平面点阵的指标。

2.4.1 点阵点指标, uvw

空间点阵中某一点阵点的指标，可作从原点到该点的矢量 r ，并将 r 用单位矢量 a, b, c 表示：

$$r = ua + vb + wc$$

即该点阵点的指标为 uvw 。图 2.7 示出点阵点 231 及相应矢量 r 。点阵点的指标可以为正值，也可以为负值。

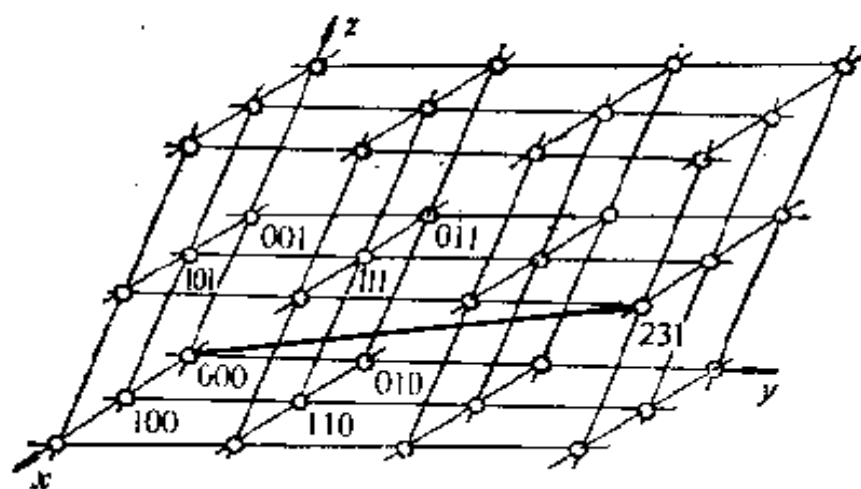


图 2.7 点阵点 231 在点阵中的位置

2.4.2 直线点阵指标或晶棱指标 $[uvw]$

晶体点阵中每一组直线点阵的取向，用记号 $[uvw]$ 表示，其中 u, v, w 为三个互质的整数。直线点阵 $[uvw]$ 的取向与矢量 $ua + vb + wc$ 平行。

晶体外形上晶棱的记号与和它平行的直线点阵相同。

2.4.3 平面点阵指标或晶面指标(hkl)

晶体的空间点阵可划分成一族平行而等间距的平面点阵。晶体外形中每个晶面都和一族平面点阵平行。可根据晶面和晶轴相互间的取向关系,用晶面指标标记同一晶体内不同方向的平面点阵族或晶体外形的晶面。

设有一平面点阵和三个坐标轴 x 、 y 、 z 相交,在三个坐标轴上的截距数分别为 r 、 s 、 t ,此截距数分别为以 a 、 b 、 c 为单位的截距数,截距数之比即可反映出平面点阵的方向。但当平面点阵和坐标轴平行时,截距数为 ∞ 。为了避免不确定的 ∞ ,规定用截距数的倒数之比 $\left(\frac{1}{r}:\frac{1}{s}:\frac{1}{t}\right)$ 作为平面点阵的指标。

由于点阵特性,这一比值可化为互质的整数之比, $\frac{1}{r}:\frac{1}{s}:\frac{1}{t} = h:k:l$ 。平面点阵用 (hkl) 标记,即平面点阵的指标为 (hkl) 。图 2.8 中 r 、 s 、 t 分别为 3、3、5,该平面点阵的指标为 (553) 。

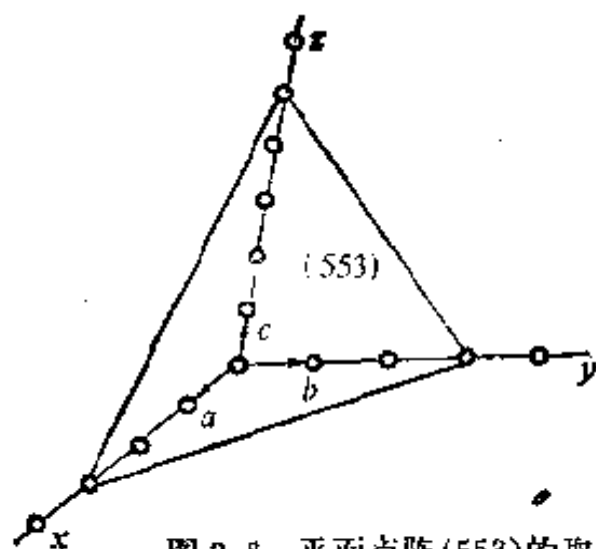


图 2.8 平面点阵 (553) 的取向

晶体外形中每个晶面都和一族平面点阵平行,所以 (hkl)

也作为和该平面点阵平行的晶面的指标。

2.5 平面间距

平面点阵族(hkl)中相邻两个平面的间距用 d 表示,这个 d 值是表示由该指标(hkl)规定的平面族中相邻两个平面之间的垂直距离。当点阵参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 已知时,即可用下列公式算出:^[6]

$$d = V [h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2 h k a b c^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2 k l a^2 b c (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2 h l a b^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)]^{-\frac{1}{2}}$$

式中

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{\frac{1}{2}}$$

上式是用于三斜晶系的公式,其他晶系可以简化:

$$\text{立方晶系} \quad d = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\text{四方晶系} \quad d = [(h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\text{正交晶系} \quad d = [h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\text{六方晶系} \quad d = [4(h^2 + hk + k^2)/3a^2 + l^2/c^2]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\text{单斜晶系} \quad d = \sin \beta (h^2/a^2 + k^2 \sin^2 \beta / b^2 + l^2/c^2 - 2 h l \cos \beta / ac)^{-\frac{1}{2}}$$

公式中未列出三方晶系,是因为三方晶系可取六方晶胞,按六方晶系公式计算;也可按三方晶胞用三斜晶系公式简化计算,简化时以 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma$ 代入即可。

在X射线晶体学中,常用不加括号的 hkl 表示衍射指

标, 衍射指标中 h, k, l 之间不要求互质。这时 d_{hkl} 表示衍射面间距, 上述公式也同样可用。

由于 (hkl) 中 h, k, l 是互质的, 在由 (hkl) 标记的这组平面中, 相邻两个平面的垂直距离为 d_{hkl} 。对于衍射指标, 三个指标可包含公因子, 设其公因子为 n , 当衍射面指标为 nh, nk, nl 时, 相邻两个衍射面的垂直距离 $d_{nh, nk, nl}$ 仅为 d_{hkl} 的 $1/n$ 。

3. 晶体结构的对称元素和晶系

3.1 晶体结构的对称元素

晶体的外形和晶体的内部结构都具有一定的对称性。对称的物体是由两个或两个以上的等同部分组成, 通过一定的对称操作后, 各等同部分调换位置, 整个物体恢复原状, 分辨不出操作前后的差别。对称操作指不改变等同部分内部任何两点间的距离, 而使物体中各等同部分调换位置后能够恢复原状的操作。对称操作所依据的几何元素, 亦即在对称操作进行时, 不动或不改变的点、线、面等几何元素, 称为对称元素。每一对称物体都有一组相应的对称元素, 形成对称元素系。物体具有什么样的对称元素系, 是物体本身的一种性质。对称元素系和对称操作群相对应。描述晶体的对称性常用晶体学点群和空间群。点群和空间群既反映了对称操作的性质, 也反映了对称元素系的全部情况。

了解晶体所具有的对称元素系, 是对晶体进行分类、认识晶体的结构和性质的重要依据。

晶体结构的最基本特点是具有空间点阵式的结构。使晶体结构复原的对称操作及相应的对称元素有下面七种:

(1) **旋转** 旋转操作相应的对称元素为旋转轴。 n 重旋转轴的国际记号为 n 。 n 重旋转轴的基本操作为绕轴转 $\frac{2\pi}{n}$ 。

(2) **反映** 和反映操作相应的对称元素为镜面。镜面的国际记号为 m 。

(3) **反演或称倒反** 反演操作的对称元素为对称中心，对称中心的国际记号为 $\bar{1}$ 。

(4) **平移** 和平移操作对应的对称元素为点阵，点阵通过重复的周期表示，没有记号。

(5) **旋转反演或称旋转倒反** 旋转反演是一复合的对称操作，进行旋转后接着进行反演操作。相应的对称元素为反轴。 n 重反轴的国际记号为 \bar{n} ，其基本操作为绕轴转 $\frac{2\pi}{n}$ 后，接着按对称中心进行反演。

(6) **螺旋旋转** 螺旋旋转是一复合的对称操作，进行旋转后接着沿旋转轴方向进行平移。相应的对称元素为螺旋轴，螺旋轴的国际记号为 n_m ，记号中 n 表示旋转操作，旋转 $\left(\frac{2\pi}{n}\right)$ ； m 表示滑移量，滑移 $m\left(\frac{\tau}{n}\right)$ ， τ 为结构中和螺旋轴平行的平移群中的素向量。

(7) **滑移反映** 滑移反映是进行反映后接着沿平行反映面的某个方向进行平移，是个复合的对称操作，相应的对称元素是滑移面。滑移面用一个小写的英文字母表示，随不同的滑移量而定。

上述对称操作从它的性质看可分成两类：一是第一类对称操作，它们能使各个相同的部分重合复原，属于这类的对称操作有：旋转、平移、螺旋旋转等。二是第二类对称操作，它们能使等同而不全等的对映部分（如左右手）重合复原，属于这类的对称操作有：反映、反演、滑移反映、旋转反演等。第一类

对称操作为实操作,它能具体操作、直接实现。第二类对称操作作为虚操作,它只能在想象中实现。

从对称操作的空间性质看,它们可分为点操作和空间操作两类。点操作是指进行对称操作时,物体中至少有一点是不动的。点对称操作有:旋转、反映、反演、旋转反演,相应的对称元素为旋转轴、镜面、对称中心、反轴。空间操作是指进行操作时,物体中的每一点都离开原来位置而动了。空间对称操作有平移、螺旋旋转、滑移反映,相应的对称元素为点阵、螺旋轴和滑移面。

晶体结构最基本的特点是具有空间点阵式的结构。由于受点阵结构的制约,在晶体结构中存在的对称轴,包括旋转轴、螺旋轴和反轴,其轴次只能为一、二、三、四、六。滑移面和螺旋轴中的滑移量也要受点阵的制约,由点阵中平移量所规定。

怎样证明具有点阵结构的晶体中,只存在一、二、三、四、六重轴呢?这可用图 3.1 证明。设点阵点 A_1, A_2, A_3, A_4 相隔为 a ,有一 n 重旋转轴通过点阵点。每个点阵点周围环境都相

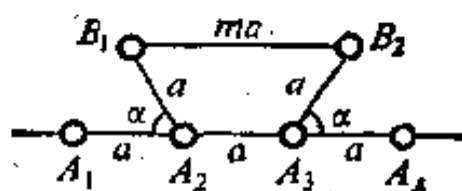


图 3.1 点阵结构中对称轴轴次的限制

同。每一对称操作都存在对应的逆操作。以 a 作半径转动角 $\alpha = 2\pi/n$,将会得到另一点阵点。绕 A_2 点顺时针方向转 α 角,

可得点阵点 B_1 ; 绕 A_3 点逆时针方向转 α 角, 可得点阵点 B_2 , 如图 3.1 所示。 B_1 和 B_2 线平行于 A_1 和 A_4 线, B_1 和 B_2 间的距离必须为 a 的整数倍, 设为 ma , m 为整数。这样可得:

$$a + 2a \cos \alpha = ma \quad (1)$$

$$\cos \alpha = (m-1)/2 \quad (2)$$

$$|(m-1)/2| \leq 1 \quad (3)$$

按照这一公式的限制条件, 可得不同 m 值的 α 角如下:


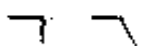


m	3	2	1	0	-1
$\cos \alpha$	1	1/2	0	-1/2	-1
α	0°	60°	90°	120°	180°

所以满足(1)式的 α 值只能有 0°, 60°, 90°, 120°, 180° 等。这就证明点阵结构中旋转轴的轴次只能有一、二、三、四、六重轴。

由于上述原因, 晶体中可能存在的对称元素只有下表 3.1 中所列出的几种。这表是按照国际晶体学会 1983 年出版的《晶体学国际表》^[2] 所列的记号表示的。它与 1952 年出版的《X射线晶体学国际表》^[1] 略有不同, 即用图示记号标记 a 、 b 、 c 滑移面时, 后者将 a 、 b 和 c 分成两种情况表示; 而前者用一种记号, 如表 3.1 所示。

表中的滑移面是一反映和滑移的复合操作。今以垂直于 b 轴的滑移面为例: a 滑移面是指先按该面进行反映, 然后沿 a 轴方向滑移 $\frac{1}{2}a$, 如图 3.2 所示; c 滑移面是指先按该面进行反映, 然后沿 c 轴方向滑移 $\frac{1}{2}c$; n 滑移面是指先按该面进

表3.1 晶体中可能存在的对称元素(没有包括点阵)

对称元素类型	书写记号	图示记号	
对称中心	$\bar{1}$	0	
镜 面	m	垂直纸面	在纸面内
			
	a, b, c	在纸面内滑移	箭头表示滑移方向
			

的 d 滑移面。

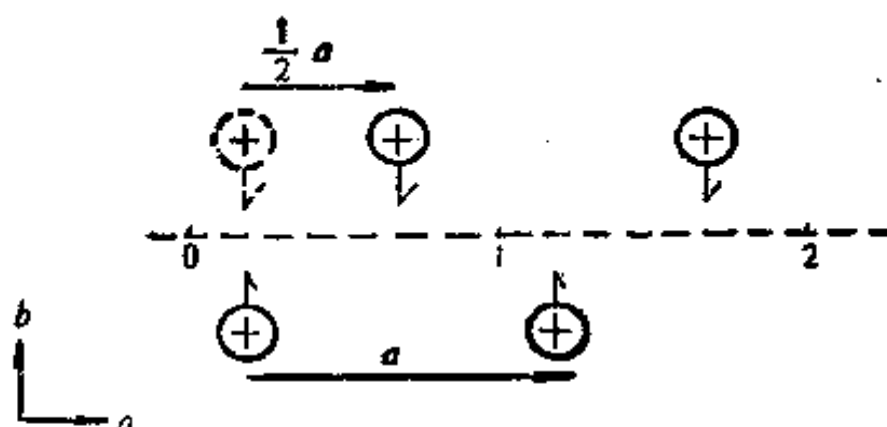


图 3.2 垂直 b 轴的 a 滑移面

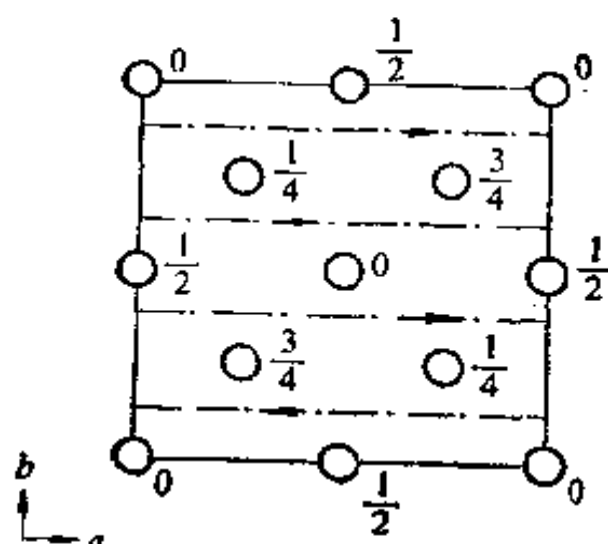


图 3.3 垂直 b 轴的 d 滑移面

3.2 晶系

晶系(crystal system)是根据晶体的对称性将晶体分成若干类的类型名称。根据晶体结构所具有的特征对称元素,共分成七个晶系,如表 3.2 所示。

要了解一个晶体属于哪一个晶系,需要根据晶体的对称性,沿表 3.2 从上而下的顺序检查晶体有无和该晶系对应的特征对称元素。

表3.2 晶系及其特征对称元素*

晶 系	特 征 对 称 元 素
立方晶系	4个按立方体对角线排列的方向上有三重轴
六方晶系	在一个方向上有六重轴
四方晶系	在一个方向上有四重轴
三方晶系	在一个方向上有三重轴
正交晶系	三个互相垂直的二重轴,或二个互相垂直的对称面
单斜晶系	一个二重轴或对称面
三斜晶系	无

* 表中的对称轴包括旋转轴、螺旋轴和反轴;对称面包括镜面和滑移面。

例如,等径圆球的六方最密堆积(如金属镁的结构,其结构图形已在图2.3(e)中示出)。这种结构称为六方最密堆积结构,是因为在它的结构中具有六重对称轴,它属于六方晶系。六重对称轴出现在什么位置上?让我们垂直于密置层方向,画出这一结构的投影图,可得图3.4(a)。图中平行四边形顶点上的原子在投影轴(c 轴)上高度的坐标为0,而中心原子高度的分数坐标为 $1/2$,如图上所注。在这结构中,存在两种类型的六重对称轴: 6_3 螺旋轴和六重反轴 6 。它们在结构中的位置示于图3.4(b)中。所以,这种晶体属于六方晶系。

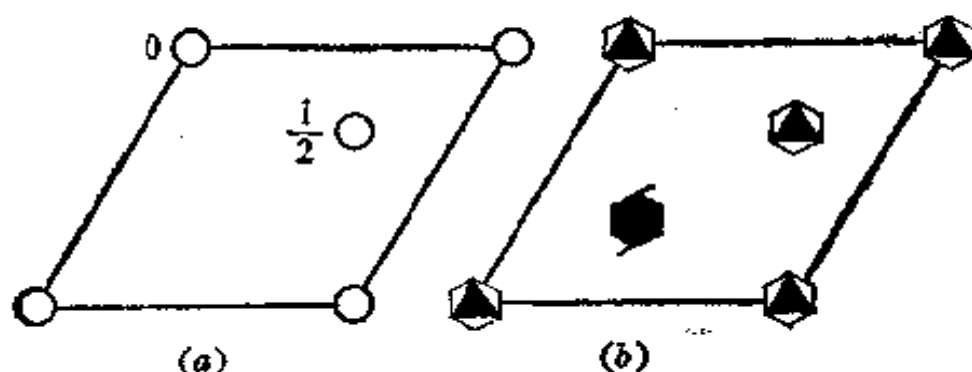


图3.4 等径圆球六方最密堆积结构沿六重轴的投影

(a) 原子排列位置 (b) 六重对称轴排列位置

4. 晶 胞

4.1 晶胞的划分和表达

按照晶体内部结构的周期性，划分出一个个大小和形状完全一样的平行六面体，作为晶体的基本结构单位，以代表晶体的结构。这种平行六面体的基本结构单位叫晶胞 (unit cell)。

晶胞有两个要素：一个要素是晶胞的大小和形状，它由晶胞参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 规定。晶胞参数和点阵参数是一致的，由直线划分所得的晶格，已描绘了晶胞的大小和形状。另一个要素是晶胞内部各个原子的坐标位置，它由原子坐标参数 (x, y, z) 表示。坐标参数的意义是指由晶胞原点指向原子的矢量 r 用单位矢量 a, b, c 表达：

$$r = xa + yb + zc$$

知道了晶胞的这两个基本要素，就知道相应晶体的空间结构了。

图 4.1 示出 NaCl 和 CsCl 的晶胞图形。NaCl 的立方晶胞参数 $a = 562.8 \text{ pm}$ ， Na^+ 和 Cl^- 坐标参数分别为：

$$\text{Na}^+: \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \quad 0, 0, \frac{1}{2}; \quad 0, \frac{1}{2}, 0; \quad \frac{1}{2}, 0, 0$$

$$\text{Cl}^-: \quad 0, 0, 0; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

CsCl 的立方晶胞参数 $a = 412.3 \text{ pm}$, Cs^+ 和 Cl^- 的原子坐标参数分别为:

$$\text{Cs}^+: 0, 0, 0; \quad \text{Cl}^-: \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

由于点阵结构, 原子坐标参数中加 1 或减 1 都是指相同的一种原子, 一般不必列出。例如晶胞八个顶角上的原子用 0, 0, 0 表示即可, 而不必写出 1, 0, 0; 0, 1, 0; ……等。

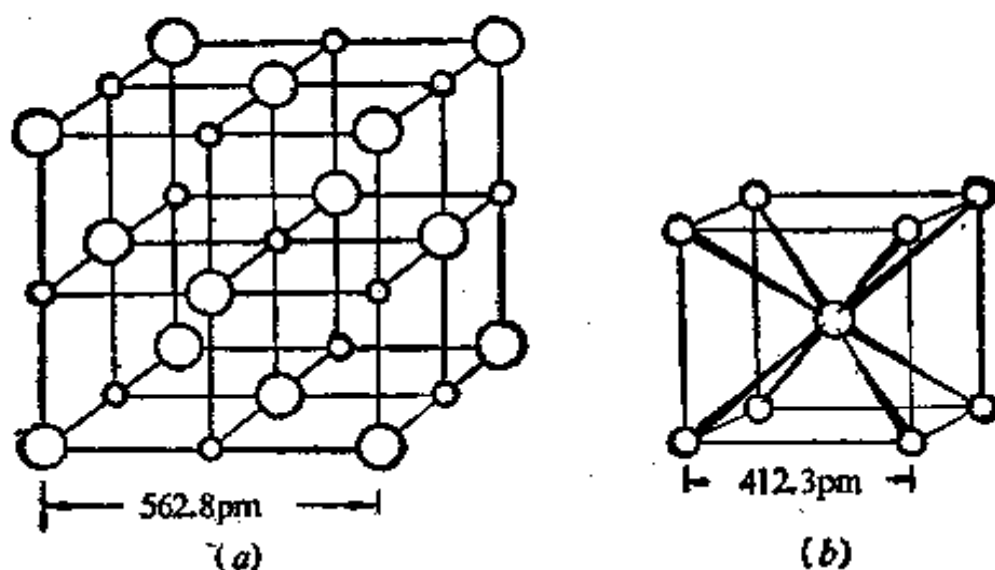


图 4.1 NaCl 和 CsCl 的晶胞

晶胞形状一定是平行六面体, 而不能选六方柱或八面体等作晶胞。晶体是按照晶胞在三维空间周期地重复排列并置堆砌而成。所谓并置堆砌是指晶胞的每一个顶点都为相邻的八个晶胞所共有。图 4.2(a) 示出晶胞并置堆砌成晶体的情况; 而图 4.2(b) 表示日常生活中常见到的一种用砖头砌墙的堆砌形式, 它不是并置堆砌, 不能用这种方式划分晶胞。

按晶体周期性规律划分晶胞的方式有多种, 但在实际确

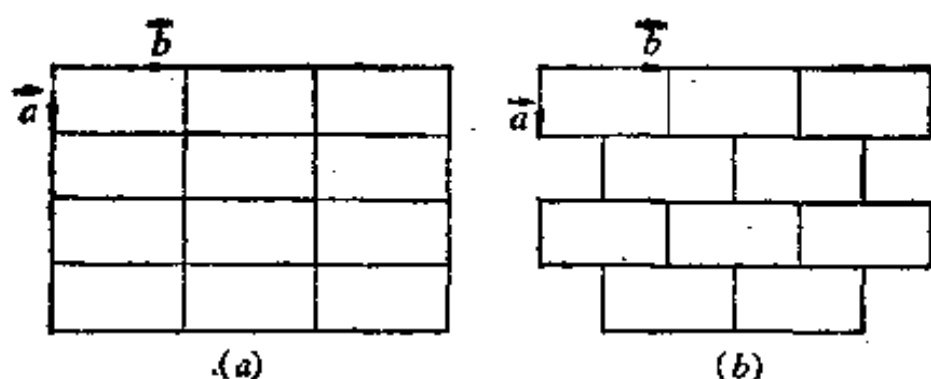


图 4.2 (a) 并置堆砌(在平面图形中,四个晶胞共用顶点的方式堆砌) (b) 非并置堆砌

定晶胞时规定按下面二个原则进行:一是对每个晶系规定了晶胞参数限制条件。有七种晶胞形状分别和七个晶系对应,称为该晶系的正当晶胞的形状。二是所划得的晶胞要尽可能地小。有时为了将结构表达清楚和其他研究目的,也可以在说明后不按上述两点规定划分。表 4.1 列出和七个晶系对应的正当晶胞形状和选择晶轴的方法。

表4.1 晶系的划分和选晶轴的方法*

晶 系	晶胞参数限制条件	选 晶 轴 的 方 法
立 方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	4个三重轴和立方体的4个对角线平行,立方体的3个互相垂直的边即为 a, b, c 的方向。 a, b, c 与三重轴的夹角为 $54^\circ 44'$
六 方	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	$c \parallel$ 六重对称轴 $a, b \parallel$ 二重轴或 \perp 对称面或选 $\perp c$ 的恰当的晶棱
四 方	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$c \parallel$ 四重对称轴 $a, b \parallel$ 二重轴或 \perp 对称面或选 $\perp c$ 的晶棱

(续表)

晶 系	晶胞参数限制条件	选 晶 轴 的 方 法
三 方	菱面体晶胞 $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma<120^\circ\neq90^\circ$	a, b, c 选三个与三重轴交成等角的晶棱
	六方晶胞 $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	c // 三重轴 a, b // 二重轴或 \perp 对称面或选 $\perp c$ 的晶棱
正 交	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a, b, c // 二重轴或 \perp 对称面
单 斜	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$	b // 二重轴或 \perp 对称面 a, c 选 $\perp b$ 的晶棱
三 斜	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90^\circ$	a, b, c 选三个不共面的晶棱

* 表中对称轴包括旋转轴、反轴和螺旋轴; 对称面包括镜面和滑移面。

4.2 晶体的空间点阵型式

晶体的空间点阵型式是根据晶体点阵结构的对称性, 将点阵点在空间的分布按正当晶胞形状的规定和带心型式进行分类, 共有 14 种型式。这 14 种型式最早(1866 年)由 Bravias (布拉维)推得^①, 又称布拉维点阵或布拉维点阵型式(Bravias types of lattices)。表 4.2 列出《晶体学国际表》^[3]所定的 14 种空间点阵型式。图 4.3 示出这些点阵型式。

根据点阵的特性, 点阵中全部点阵点都具有相同的周围环境, 各点的对称性都相同, 当按照点阵的对称性划分出正当

① A. Bravias, Etudes Crytallography, Paris(1866).

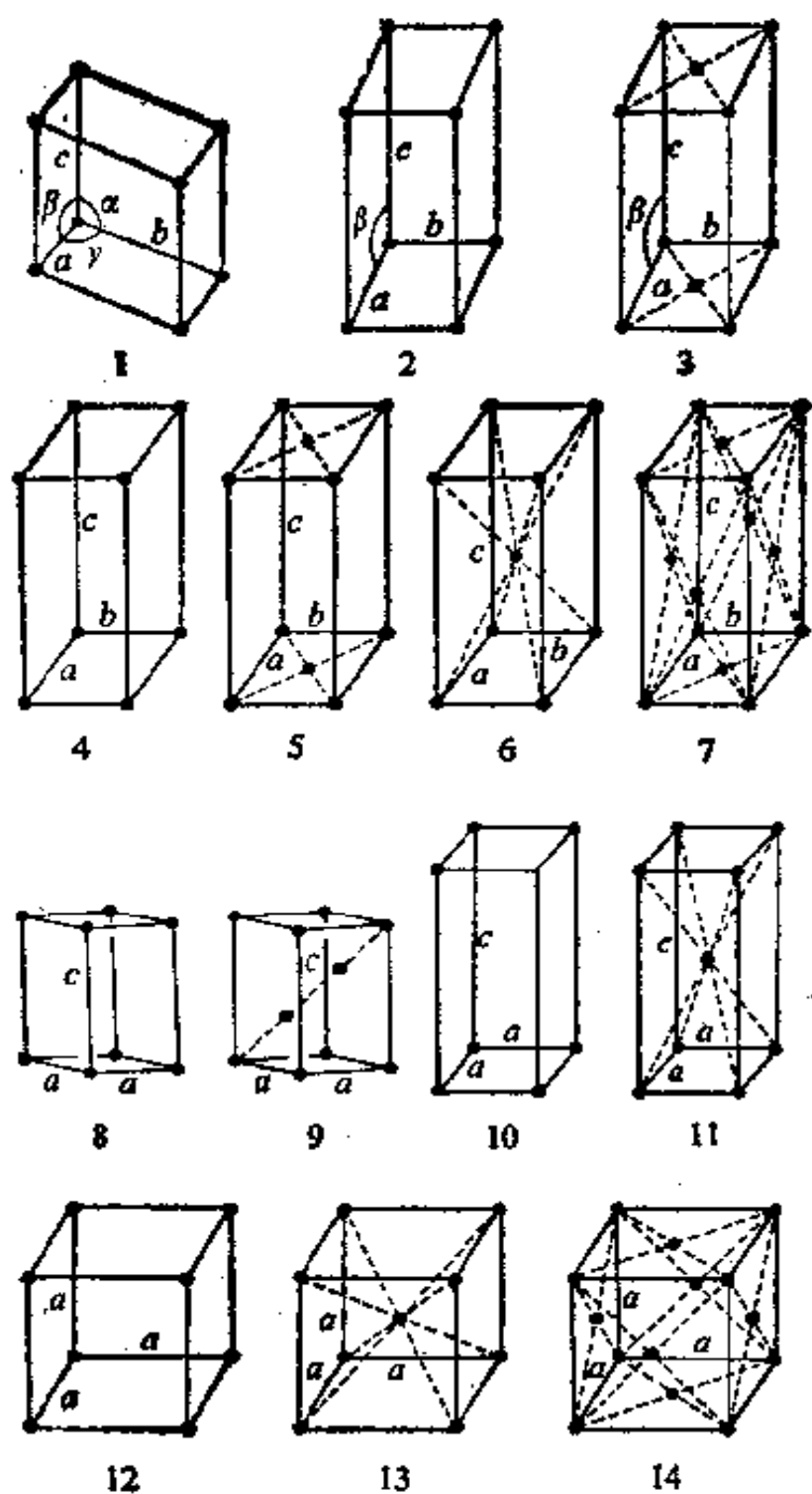


图 4.3 十四种空间点阵型式

1. 简单三斜 oP , 2. 简单单斜 mP , 3. C 心单斜 mC , 4. 简单正交 oP , 5. C 心正交 oC , 6. 体心正交 oI , 7. 面心正交 oF , 8. 简单六方 hP , 9. R 心六方 hR , 10. 简单四方 tP , 11. 体心四方 tI , 12. 简单立方 cP , 13. 体心立方 cI , 14. 面心立方 cF

点阵单位后,除了各种素单位外,尚有一些复单位存在。例如立方晶系,含有两个点阵点的体心立方单位和含有4个点阵点的面心立方单位,它们都满足立方晶系特征对称元素的要求。但若只有一个面带心,如 C 面带心(点阵点坐标位置 $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$),就会破坏体对角线上三重轴的对称性,不能保持立方晶系。所以立方晶系的点阵型式只有简单立方(cP)、体心立方(cI)、面心立方(cF)三种。四方晶系带心的只有体心四方(tI)一种,面心四方可划成更小的体心四方如图4.4(a); C 心四方可划成更小的简单四方,如图4.4(b);而 A 心或 B 心或 A 和 B 两面同时带心都不符合四方晶系点阵单位的要求。正交晶系带心型式较全,如表4.2所示。单斜晶系若以 b 轴作为单轴, C 心、 A 心和体心是等同的, B 心单斜可划成简单单斜。三斜晶系只有一种点阵型式。

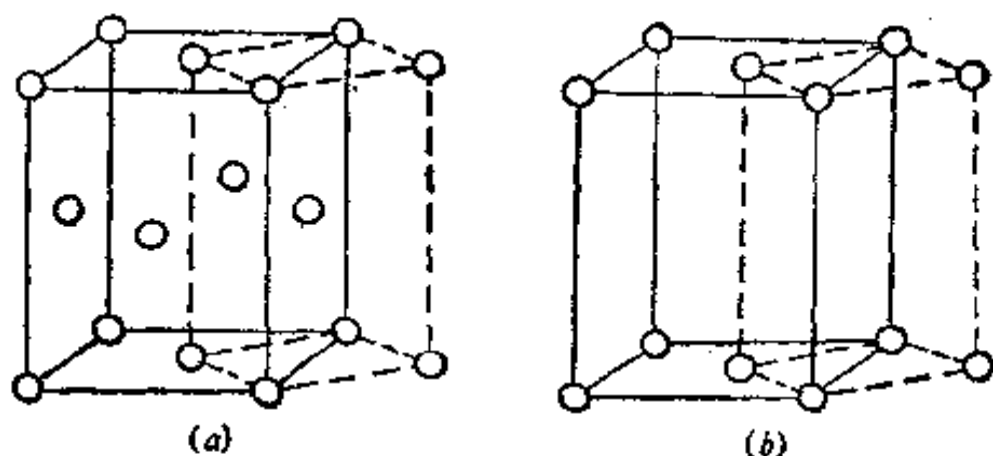


图 4.4 (a) 面心四方可划成更小的体心四方
(b) C 心四方可划成更小的简单四方

由表 4.1 可知三方晶系有两种表达晶胞形状的方法, 其

表4.2 14种空间点阵型式

记号*	晶系	晶胞参数的限制	空间点阵型式
<i>a</i>	三斜	—	<i>aP</i> 简单三斜
<i>m</i>	单斜	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	<i>mP</i> 简单单斜 <i>mC</i> (<i>mA</i> , <i>mI</i>) <i>C</i> 心单斜
<i>o</i>	正交	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>oP</i> 简单正交 <i>oC</i> (<i>oA</i> , <i>oB</i>) <i>C</i> 心正交 <i>oI</i> 体心正交 <i>oF</i> 面心正交
<i>t</i>	四方	$a = b$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>tP</i> 简单四方 <i>tI</i> 体心四方
<i>h</i>	三方	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	<i>hP</i> 简单六方 <i>hR</i> <i>R</i> 心六方
	六方		<i>hP</i> 简单六方
<i>c</i>	立方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>cP</i> 简单立方 <i>cI</i> 体心立方 <i>cF</i> 面心立方

*表中记号字母分别来自：*a*(anorthic), *m*(monoclinic), *o*(orthogonal), *h*(hexagonal), *t*(tetragonal), *c*(cubic)。

中一种与六方晶系相同。

六方晶系和三方晶系都可划分出六方型式的晶胞 ($a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$), 也可划分菱面体晶胞 ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$)。六方晶系晶体按六方晶胞表达, 均可得素晶胞; 若按菱面体晶胞表达, 就成复晶胞(如图 4.5(a))。三方晶系晶体按六方晶胞划分时, 一部分可得素晶胞, 即表 4.2 的 *hP* 空间点阵型式; 而另一部分为复晶胞, 晶胞中含有三个点阵点, 这

三个点的坐标位置定为: $0\ 0\ 0, \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{2}{3}$, 在表 4.2 中记为 hR 。 hR 空间点阵型式按菱面体型式的晶胞划分, 可得素晶胞, 如图 4.5(b)。这种三方晶系的两种点阵型式: P 和 R , 将在空间群的记号中加以运用。

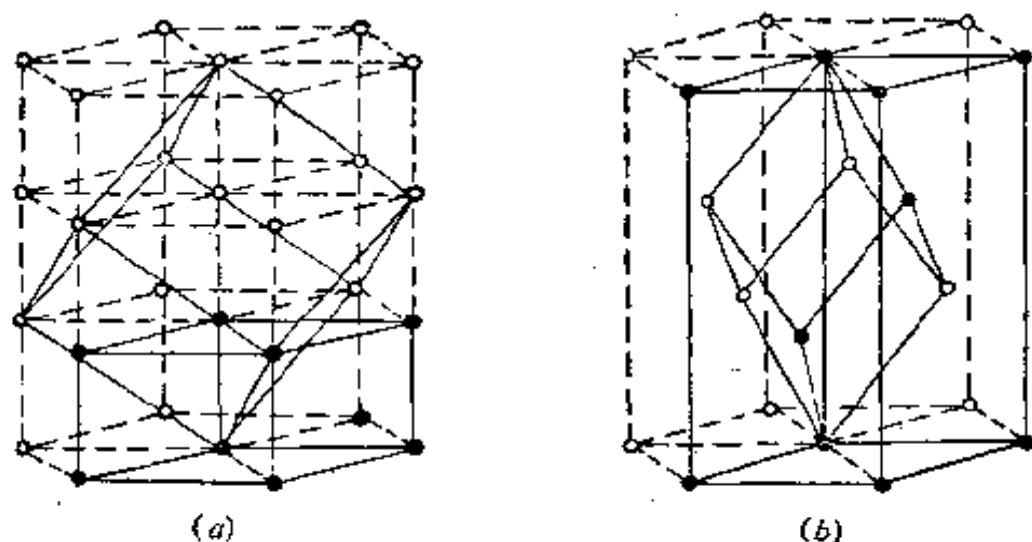


图 4.5 (a) hP 和菱面体复晶胞的关系
(b) hR 和菱面体素晶胞的关系
(图中通过黑点的实线为六方型式的晶胞)

《晶体学国际表》^[2]将 14 种空间点阵型式改为图 4.3 和表 4.2 所示的形式是十分必要的。它使读者明确了三方晶系的空间点阵型式的划分原则。

在此以前的 14 种空间点阵的图表中^{[1][6]}, 在划分点阵型式的原则和命名上, 有两个问题常使读者学习时产生困难: 一个是对三方晶系的简单菱面体点阵型式不称为简单三方, 而称为三方 R 点阵型式; 另一个是三方晶系中的简单点阵型式 P , 是取六方晶胞所得的简单点阵型式。

为了解决这两个问题,《晶体学国际表》将三方晶系和六

方晶系合在一起成为六方晶族，取六方型式的晶胞，它有两种带心型式：晶胞中只包含一个点阵点的称为简单六方(hP)，晶胞中有三个点阵点的为 R 心六方(hR)。这样使空间点阵型式的划分原则更为清楚。

菱面体晶胞也常应用。由六方晶胞参数(a_H, c_H)转换成菱面体晶胞参数(a_R, α)，可按下列公式进行计算：

$$a_R = \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 + c_H^2}$$

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2} \left[3 + \left(\frac{c_H}{a_H} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}$$

由菱面体晶胞参数换算成六方晶胞参数，可按下列公式进行计算：

$$a_H = 2a_R \sin \frac{\alpha}{2}$$

$$c_H = \sqrt{3} a_R \sqrt{1 + 2 \cos \alpha}$$

5. 晶体学点群和空间群

5.1 晶体学点群

当一个物体的全部对称操作的集合满足群的四条基本性质: 封闭性、主操作、逆操作和结合律时, 这些对称操作构成一个对称操作群。全由点对称操作组成的群, 称为点群; 包括空间对称操作的集合, 称为空间群。点群的特点是: 所有对称元素都是点对称元素, 它们至少通过一个公共点, 该点在全部对称操作进行时, 都保持在原处不变。

晶体的理想外形及其在宏观观察中所表现的对称性称为宏观对称性。晶体的宏观对称性是微观对称性的表现, 其对称元素和晶体微观结构中相应的对称元素平行。但是宏观观察区分不了平移的差异, 使晶体的宏观性质呈现连续性和均匀性, 微观对称操作中包含的平移已被均匀性所掩盖。结构中螺旋轴和滑移面等, 在宏观对称性中表现为旋转轴和镜面, 所以在晶体外形和宏观观察中表现出来的对称元素只有对称中心、镜面和轴次为 1、2、3、4、6 等旋转轴和反轴, 与这些对称元素相应的对称操作都是点操作。当晶体具有一个以上对称元素时, 这些宏观对称元素一定要通过一个公共点。将晶体中可能存在的各种宏观对称元素通过一个公共点, 按一切可能性组合起来, 总共有 32 种型式, 这 32 种相应的对称操作群称为 32 个晶体学点群, 点群常用对称元素系表示。

点群的记号有两种表示法, 一种是熊夫利斯 (Schoenfl-

lies) 记号, 这种记号一般在分子的对称性中有所介绍, 这种记号中的大写字母 T 、 O 、 C 、 D 、 S 各代表四面体群 (Tetrahedral group)、八面体群 (Octahedral group)、回转群 (Cyclic group)、双面群 (Dihedral group) 和反轴群 (S 取自德文 Spiegelachse); 小写字母中的 i 、 s 、 v 、 h 和 d 各代表对称中心 (i 取自 inversion, 反演)、镜面 (s 取自德文 spiegel, 镜面)、通过主轴的镜面 (v 取自 vertical mirror plane, 垂直镜面)、与主轴垂直的镜面 (h 取自 horizontal mirror plane, 水平镜面) 和等分二个副轴的交角的镜面 (d 取自 diagonal mirror plane, 对角镜面)。

另一种是国际记号, 又称 Hermann-Mauguin 记号, 这是晶体学中习惯使用的记号。国际记号用 1、2、3、4、6 分别表示相应轴次的旋转轴, 若数上方配一横线, 则表示反轴, 晶体中存在的反轴有 $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$ 。国际记号用 m 表示镜面。当镜面包含旋转轴时, 例如包含一个三次旋转轴, 则用 $3m$ 表示; 若镜面垂直于三次轴, 则用 $3/m$ 表示。

对称群的国际记号尽可能紧凑而又不重复地表述对称群的特征。在大多数情况下, 只写出完全确定对称群所需对称元素的最小数目。按表 5.1 中所列次序写出规定方向上的对称元素。例如 C_{3v} 点群有一个三重旋转轴和三个相交成 120° 通过三重轴的镜面, 国际记号为 $3m$, 而不重复写出另外两个镜面; 点群 D_{2h} 国际记号为 mmm , 实际上沿着两个镜面的交线都有一个二重轴。同理, C_{4v} 和 C_{6v} 的国际记号为 $4mm$ 和 $6mm$ 。只有两种情况国际记号的意义不完全明确, 它们是 T 和 D_3 , 点群 T 的国际记号用 23, 点群 D_3 的国际记号用 32。

表 5.2 列出 32 个晶体学点群。表中对称元素的方向和数目栏 a, b, c 的方向分别和 $[100], [010], [001]$ 相当。对称元素后圆括号内的数字代表由对称性联系和该方向相当的对称元素数目。

表 5.1 国际记号中对称性方向的规定

品 系	对 称 性 方 向*		
	第一位	第二位	第 三 位
三斜	任意	—	—
单斜	$[010]$	—	—
正交	$[100]$	$[010]$	$[001]$
四方	$[001]$	$[100]$	$[110]$
六方	$[001]$	$[100]$	$[120]$
三方 (六方晶胞)	$[001]$	$[100]$	—
三方 (菱面体晶胞)	$[111]$	$[1\bar{1}0]$	—
立方	$[100]$	$[111]$	$[110]$

* 按对称性联系的其他方向也可选用，例如立方晶系和 $[100]$ 等同的有 $[010], [001]$ ；和 $[110]$ 等同的有 $[1\bar{1}0], [011], [0\bar{1}1], [101], [1\bar{0}1]$ ；六方晶系和 $[100]$ 等同的有 $[010], [1\bar{1}0]$ ；和 $[120]$ 等同的有 $[1\bar{1}0], [2\bar{1}0]$ 等

表 5.2 中还列出五种晶体的物理性质在各个点群中的表现，其中“+”表示这种性质在该点群中有可能观察到，“-”表示这种性质在该点群不可能观察到。

在 32 个晶体学点群中，对称元素排布的极射赤平投影图，示于图 5.1 中。

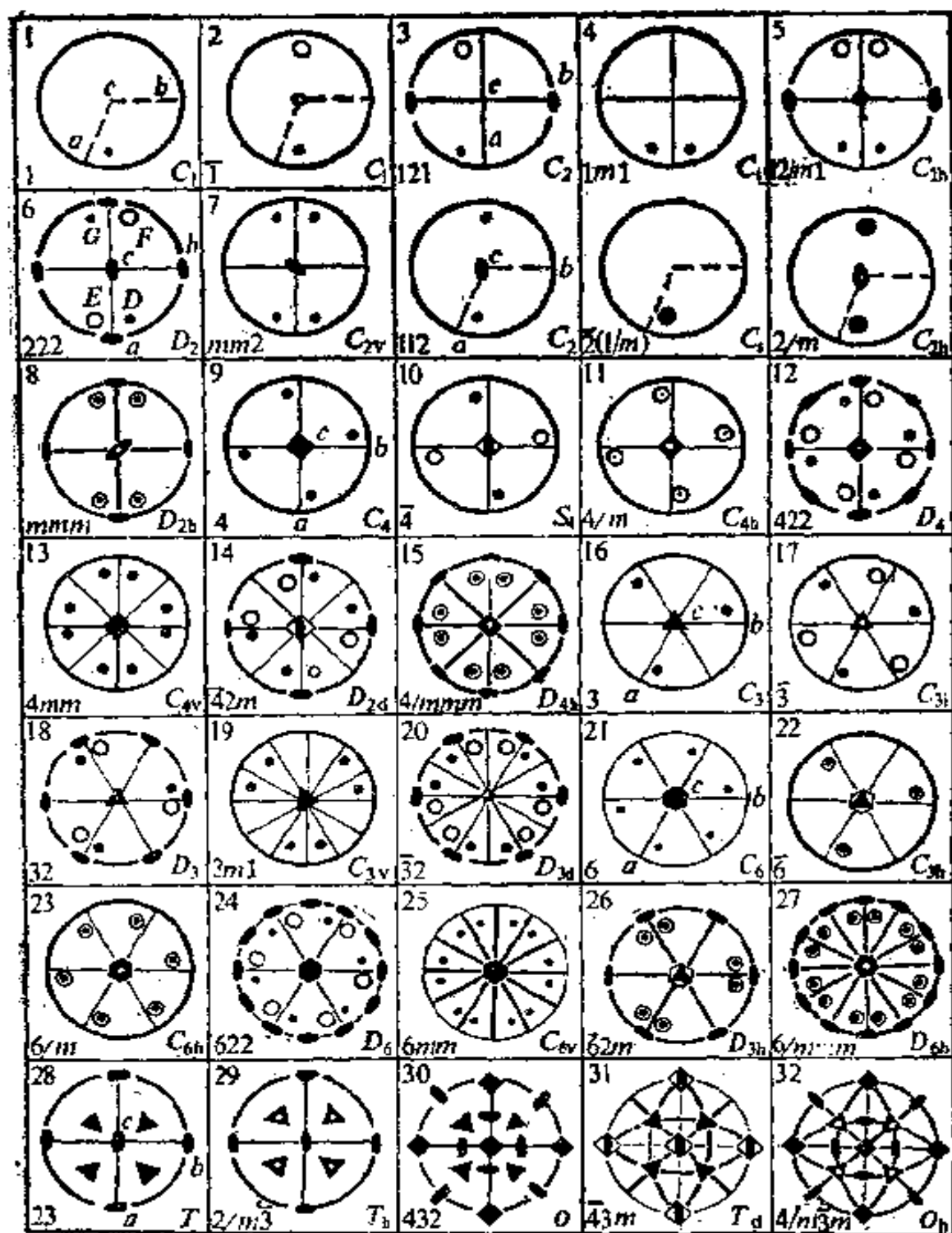


图 5.1 32 个晶体学点群的极射赤平投影图
(左上角为点群序号, 左下角为国际记号, 右下角为 Schoenflies 记号。单斜晶系 3、4、5 号三个点群上面以 b 轴为单轴, 下面以 c 轴为单轴。)

表5.2 32个点群及其性质*

晶系	点群			对称元素的 方向和数目			对映体	旋光性	压电效应	热电效应	倍频效应	劳埃群
	序号	熊夫利 斯记号	国际 记号	α	b	c						
三斜	1	C_1	1					+	+	+	+	$\bar{1}$
	2	C_2	$\bar{1}$				$\bar{1}$	-	-	-	-	
单斜斜	3	C_2	2		2			+	+	+	+	$2/m$
	4	C_2	m		m			-	(+)	+	+	
	5	C_{2h}	$2/m$		$2/m$		$\bar{1}$	-	-	-	-	
正交	6	D_2	222	2	2	2		+	+	+	-	mmm
	7	C_{2v}	$mm2$	m	m	2		-	(+)	+	+	
	8	D_{2h}	mmm	$2/m$	$2/m$	$2/m$	$\bar{1}$	-	-	-	-	
四方				c	a	$[110]$						$4/m$
	9	C_4	4	4				+	+	+	+	
	10	S_4	$\bar{4}$	$\bar{4}$				-	(+)	+	-	
	11	C_{4h}	$4/m$	$4/m$			$\bar{1}$	-	-	-	-	$4/mmm$
立方	12	D_4	422	4	$2(2)$	$2(2)$		+	+	+	-	
	13	C_{4v}	$4mm$	4	$m(2)$	$m(2)$		-	-	+	+	
	14	D_{2d}	$\bar{4}2m$	$\bar{4}$	$2(2)$	$m(2)$		-	(+)	+	-	
	15	D_{4h}	$4/mmm$	$4/m$	$2/m(2)$	$2/m(2)$	$\bar{1}$	-	-	-	-	

- 对称元素的方向和数目栏中,圆括号内的数字代表数目;倍频效应指用二次谐波分析器(SHA)测定晶体对激光产生的倍频效应。

(续表)

晶系	点群			对称元素的 方向和数目			对映体	旋光性	压电效应	热电效应	倍频效应	劳埃群
	序号	熊夫利 斯记号	国际 记号	c	a	—						
三方	16	C_3	3	3				+	+	+	+	3
	17	C_{3i}	$\bar{3}$	$\bar{3}$			$\bar{1}$	-	-	-	-	
	18	D_3	32	3	2(3)			+	+	+	-	$\bar{3}m$
	19	C_{3v}	3m	3	$m(3)$			-	-	+	+	
	20	D_{3d}	$\bar{3}m$	$\bar{3}$	2/ $m(3)$		$\bar{1}$	-	-	-	-	
六方				c	a	[210]						
	21	C_6	6	6	—	—		+	+	+	+	6/ m
	22	C_{2h}	$\bar{6}$	$\bar{6}$	—	—		-	-	+	-	
	23	C_{3h}	6/ m	6/ m	—	—	$\bar{1}$	-	-	-	-	
	24	D_3	622	6	2(3)	2(3)		+	+	+	-	6/ mmm
	25	C_{6h}	6mm	6	$m(3)$	$m(3)$		-	-	+	+	
	26	D_{3h}	$\bar{6}m2$	$\bar{6}$	$m(3)$	2(3)		-	-	+	-	
	27	D_{6h}	6/ mmm	6/ m	2/ $m(3)$	2/ $m(3)$	$\bar{1}$	-	-	-	-	
立方				a	[111]	[110]						
	28	T	23	2(3)	3(4)	—		+	+	+	-	$m\bar{3}$
	29	T_h	$m\bar{3}$	2/ $m(3)$	$\bar{3}(4)$	—	$\bar{1}$	-	-	-	-	
	30	O	432	4(3)	3(4)	2(6)		+	+	-	-	$m\bar{3}m$
	31	T_d	$\bar{4}3m$	$\bar{4}(3)$	3(4)	$m(6)$		-	-	+	-	
	32	O_h	$m\bar{3}m$	4/ $m(3)$	$\bar{3}(4)$	2/ $m(6)$	$\bar{1}$	-	-	-	-	

5.2 晶体的点群和晶体的物理性质

根据晶体的对称性,可以比较简明、确实地了解晶体所应具有的性质。

5.2.1 对映体现象(enantiomorphism 或 enantiomerism)

这一现象反映晶体的手型性(chirality)和不对称性(dissymmetry)。手型晶体可能出现两种外形不同的、呈对映体关系的晶体,它们分别和左手型及右手型相对应,这两种晶体的形状是镜象关系,不能通过第一类对称操作使它们叠合。图 5.2 示出石英的两种对映体的晶形。

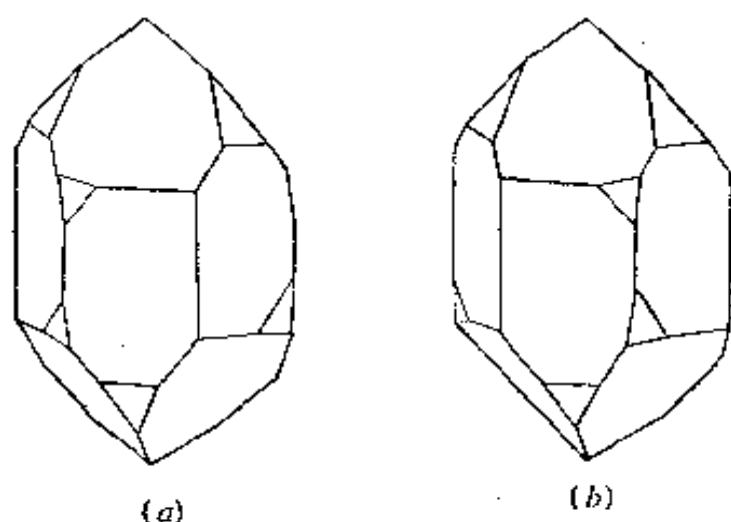


图 5.2 石英的两种对映体外形

手型晶体是指晶体没有反轴对称性的晶体,即不具有对称中心($\bar{1}$)、镜面(σ)和四重反轴等对称性的晶体。在 32 个晶体学点群中, C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_6 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_6 及 T 、 O 等点群的晶体有对映体现象。石英(SiO_2)为 D_3 点群,能出现对映体外形。

一般分子晶体的对映体现象和分子的对称性有关。手型

分子可结晶成相应的手型晶体；含两种等量的对映分子的化合物称为外消旋体，可结晶成非手型晶体或具有对称中心对称性的晶体，也可各自结晶成手型晶体。

两种对映的手型晶体，其旋光性相反，因此可称为光学异构体。

5.2.2 旋光性(optical activity)

旋光性只限存在于非中心对称的晶体。从点群来分析，除了 11 个具有对映体现象的点群外，还有 C_s-m , $C_{2v}-mm2$, S_4-4 , $D_{2d}-42m$ 等四个无对映体的点群在理论上可能存在旋光性，但实际上从未有过可信的实验结果，故表 5.2 旋光性一栏中加上括号。所以，共计有 15 个点群的非中心对称的晶体可能出现旋光性。其他 6 个非中心点群： $C_{3v}-3m$, $C_{4v}-4mm$, $C_{3h}-\bar{6}$, $C_{6v}-6mm$, $D_{3h}-\bar{6}2m$, T_d-43m 不存在旋光性。

立方晶系的两个具有对映体现象的点群 ($T-23$, $O-432$) 其旋光性是各向同性的。而其他的旋光晶体，偏振面的旋转实际上只在和光轴平行或近似平行的方向上观察到，这是因为双折射效应起了决定的作用。

含反轴和镜面的 4 个可能出现旋光性的晶体，沿反轴方向或沿着与镜面垂直或平行的方向无旋光性。

5.2.3 压电效应(piezoelectricity)

压电晶体是指晶体受到压缩或扭转而能诱发出偶极矩的晶体。

压电效应只能出现在除 $O-432$ 点群以外其他 20 个非中心对称的点群的晶体中。压电效应对判断晶体有无对称中心对称性是一种有力的方法。

5.2.4 热电效应和铁电效应 (pyroelectricity and ferroelectricity)

热电效应只能存在于有永久偶极矩的晶体中。当将晶体加热或冷却时,偶极矩发生变化,在某些晶面上出现电荷的变化,可通过实验予以测定。

电偶极矩只能出现在极性轴的方向上,极性轴两端没有对称性联系,这些方向可在 C_n 及 C_{nv} 两类点群中存在。所以只有下列 10 种点群具有热电效应。

C_1-1 , C_2-2 , C_3-3 , C_4-4 , C_6-6

C_s-m , $C_{2v}-mm2$, $C_{3v}-3m$, $C_{4v}-4mm$, $C_{6v}-6mm$

铁电效应是指在电场作用下,改变晶体的电偶极矩。它只出现于具有永久电偶极矩的晶体中,它出现的范围与热电效应相同。

5.2.5 倍频效应

倍频效应指二次谐波作用 (second-harmonic generation, SHG)。当光波通过非中心对称晶体时,产生出一新的频率为入射波二倍的光,故称为倍频效应。

除 $O-432$ 点群外,其他非中心对称的晶体均有可能出现。

倍频效应是一种很有效的用以判断晶体有无对称中心的方法。很少量的晶体粉末 (~ 10 mg),即足以探测出倍频效应讯号。

5.2.6 折光率 (optical indicatrix)

任何一种晶体都有折光率,只是其大小和性质有所不同(在表 5.2 中没有列出)。

晶体的折光率依赖于平面偏振光通过晶体的方向,通常

方向不同折光率会有变化,这种变化是连续的,所以其大小可由折光率椭球表示。不同晶系的晶体,椭球的大小和形状不同。大小决定于晶体的化学组成和晶体的结构,而形状则由晶系决定。表 5.3 列出各个晶系晶体的光学性质。

·表5.3 各晶系晶体的光学性质

晶系	折光率椭球形状	光 学 特 性
立方	圆球	各向同性,无双折射
四方 三方 六方	旋转椭球	{ 单光轴 各向异性 有双折射
正交 单斜 三斜	一般椭球	{ 双光轴 各向异性 有双折射

折光率椭球的取向,与晶体存在的对称性方向有关。在四方、三方和六方晶系中,晶体光学特性所显现的单光轴与晶体的主旋转轴平行。对正交晶系晶体,折光率椭球的三个主轴与三个对称性(二重轴或垂直于镜面)方向平行。对单斜晶体,折光率椭球的一个轴与单斜晶系对称性(二重轴或垂直于镜面)的一个方向平行。对三斜晶系晶体,则与所选的参考坐标系有关。三斜晶系晶体(严格讲包括单斜晶系晶体)折光率椭球的取向,还会随波长(λ)及温度(T)的改变而变化。

折光率的大小均随波长及温度的改变而变化;折光率椭球的形状,除立方晶系外,也随波长及温度的改变而变化。

5.3 空间群^{[1][2]}

晶体结构具有空间点阵式的周期性结构, 点阵结构的空间对称操作群称为空间群。和空间对称操作群相应形成空间对称元素系。常常用空间对称元素系的分布图形表达空间群。

5.3.1 空间群的推引

1890年, 俄国晶体学家 E. S. Fedorov(费多洛夫)完成了 230 个空间群的推引工作, 使晶体结构的几何理论得到较完整的发展。其后, 德国的 A. Schoenflies(熊夫利斯)与英国的 W. Barlow(巴罗), 也分别于 1891 年和 1894 年利用不同方法独立地推引出相同的结果。230 个空间群有时又称为费多洛夫群。230 个空间群反映了晶体几何属性上的对称性^①。

晶体的特征是具有空间点阵式的结构, 利用平移操作可使晶体结构复原, 因此在空间群中的对称操作是阶次无限的操作, 对称元素包括和平移操作相应的点阵在内的微观对称元素。推引空间群往往是从点群出发进行。

将 14 种空间点阵型式中的每个点阵点的对称性, 用相应的点群的对称元素表示。然后将每个点群中的宏观对称元素用微观对称元素代替, 即将每个点群的旋转轴用轴次相同的旋转轴或螺旋轴代替, 镜面用平行的镜面或滑移面代替, 将这些对称元素与点阵对应的平移操作结合。结合后产生的对称元素不超出表 3.1 中所列的范围, 相应的宏观对称性也不超出原有的点群。这样即可推引出 230 种空间群。

^① 如果不仅考虑几何上的属性, 还考虑它的物理属性, 例如考虑同一种原子中电子的两种自旋态, 用两种颜色表示两种自旋态的差异, 一种原子有两种颜色, 成对称和反对称关系, 则和 230 种空间群对应可推出 1651 种空间反对称群(或空间颜色群)。这首先由苏联晶体学家 A. V. Shubnikov(舒布尼柯夫)提出又称为舒布尼柯夫群, 可参看参考书目[6]。

5.3.2 晶体结构中对称元素的排布

在晶体结构中, 对称元素的分布周期要比晶体结构的周期小。这是对称元素组合的必然结果。下面通过两个实例说明:

例一 二重轴和点阵结合, 在平移周期内将产生新的二重轴。

为了说明这个问题, 先考虑任意的一个旋转轴通过 A 点和纸面垂直, 旋转角为 α , 与垂直旋转轴的平移矢量 t 相结合, 如图 5.3(a) 所示。 A_α 将 1 线上的 P_1 点带至 2 线上的 P_2 点, t 将 2 线上的 P_2 点带至 3 线上的 P_3 点, 即:

A_α 使 $P_1 \rightarrow P_2$

t 使 $P_2 \rightarrow P_3$

$A_\alpha \cdot t$ 使 $P_1 \rightarrow P_3$

这一效果与通过 B 点逆时针方向转 α 角的效果一样, 即

$$A_\alpha \cdot t_\perp = B_\alpha$$

今有一个二重轴处于 A , 如图 5.3(b) 所示, 这时 $\alpha = \pi$ 。和(a)对比, B 点正好落在平移矢量 t_\perp 的中点, 即 A_π 至 A' 的中点位置上, $\angle ABA' = \pi$ 。

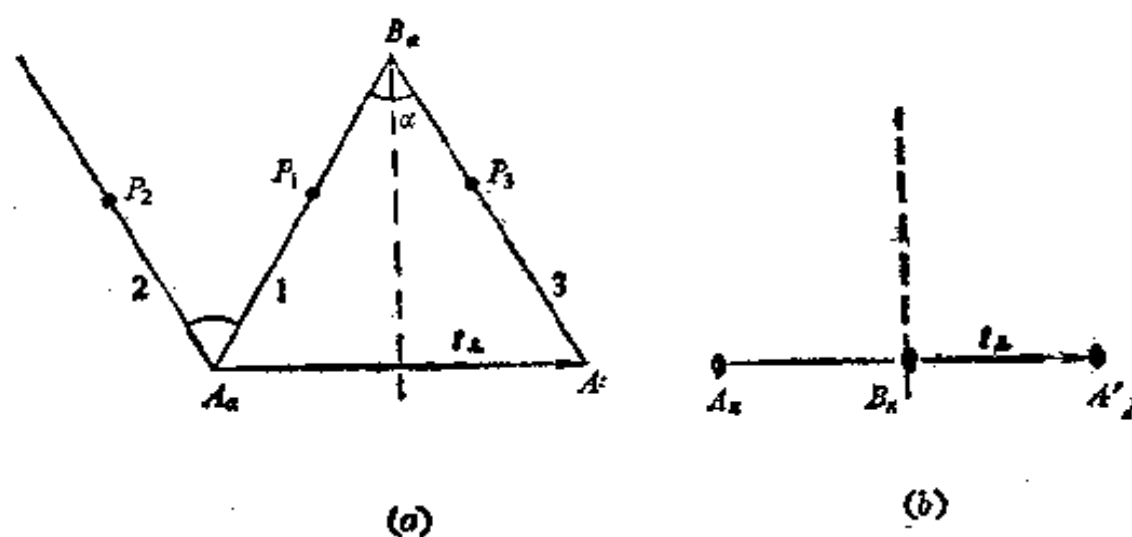


图 5.3 (a) A_α 和 t_\perp 结合, (b) A_π 和 t_\perp 结合

由此可知,在由点阵单位平移矢量 a 和 c 构成的平面单位中(如图 5.4(a)所示),当在 origin 位置上有一个二重轴垂直于此平面,则二重轴和 平移矢量 a 、 c 、 $a+c$ 结合时,必然在这些向量的端点和中点处出现二重轴,如图 5.4(b)所示。

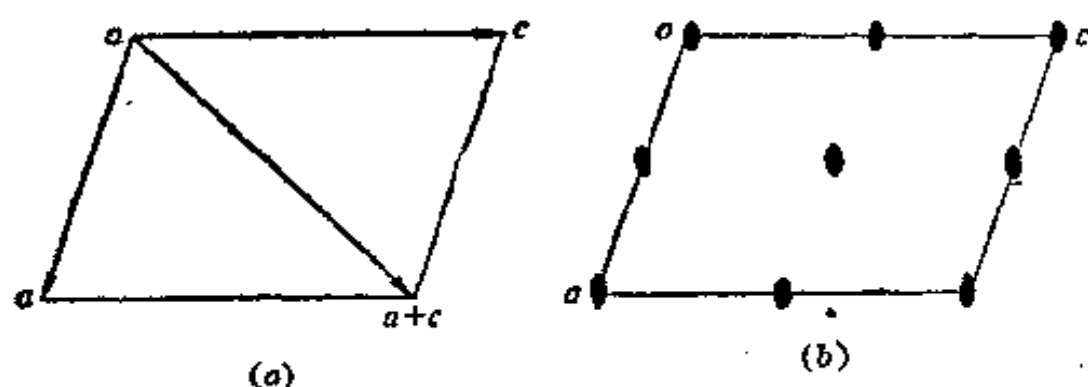


图 5.4 (a) 由点阵单位矢量 a 和 c 构成的平面单位
(b) 平面单位中二重轴的排布

例二 镜面与点阵组合,在平移周期的一半处将产生新的镜面。

设有一镜面垂直于单位矢量 a ,通过点阵点 1,由于点阵

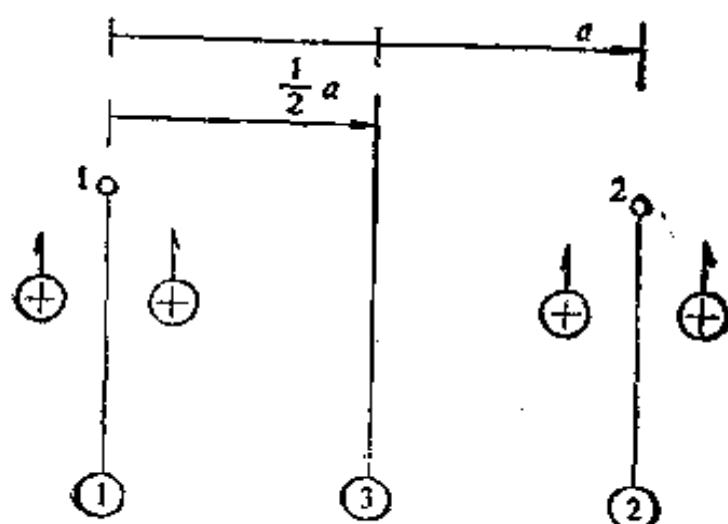


图 5.5 镜面和点阵的组合

对称性,在平移一点阵单位 a 处,一定也有一镜面通过点阵点 2。今有一个分子以 \circ 表示,通过反映和平移操作,一定可得如图 5.5 那样排列的 4 个分子。在这 4 个分子之间,在 $\frac{1}{2}a$ 处,出现了一个新的镜面③。

所以对称元素按一定方式组合时,必定产生新的对称元素,共同组成一个对称元素系。例如在宏观观察中某个方向有一个二重轴,在微观结构中在相同方向上就有无数个二重轴,而且这个二重轴可能是二重旋转轴,也可能是二重螺旋轴,这些二重轴既按点阵单位矢量所规定的周期重复排列,而且在单位矢量的中点还出现二重轴。230 个空间群的对称元素系的分布图形,均在《晶体学国际表》中列出,为我们应用空间群的知识,了解晶体中的原子的排列,提供了方便条件。

5.3.3 空间群记号

属于同一个点群的晶体,可以分别隶属于几个空间群。例如属于点群 $C_{2h}-2/m$ 有六个空间群。因为晶体为点阵结构,点阵型式可为简单单斜点阵(mP)和 C 心单斜点阵(mC),点群中的二重轴在空间群中可为二重轴(2)或二重螺旋轴(2_1),点群中的镜面在空间群中可为镜面(m)或滑移面(例如 c 滑移面)。因此,同一个点群 $C_{2h}-2/m$ 计有六种空间群:

$$C_{2h}^1-P2/m \quad C_{2h}^2-P2_1/m$$

$$C_{2h}^3-C2/m \quad C_{2h}^4-P2/c$$

$$C_{2h}^5-P2_1/c \quad C_{2h}^6-C2/c$$

表 5.4 列出 230 个空间群。每个空间群中前面的记号称为 Schoenflies 记号,后面是国际记号。例如 $D_{2k}^{16}-P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$

D_{2h} 是点群的 Schoenflies 记号, D_{2h}^{16} 是空间群的 Schoenflies 记号, “-”后是国际记号, 第一个大写英文字母 P 表示空间点阵型式为简单正交点阵 (oP), 其后三个记号分别表示晶体中三个方向的对称性。在正交晶系中, 第一位表示 a 方向, 第二位表示 b 方向, 第三位表示 c 方向。所以在这记号中, 第一位 $2_1/n$ 表示 $\parallel a$ 有 2_1 轴, $\perp a$ 有 n 滑移面; 第二位 $2_1/m$ 表示 $\parallel b$ 有 2_1 轴, $\perp b$ 有镜面; 第三位 $2_1/a$ 表示 $\parallel c$ 有 2_1 轴, $\perp c$ 有 a 滑移面。各个晶系的空间群的国际记号在三个位置上规定的方向与点群中的规定相同, 如表 5.1 所示。

有关 230 个空间群的对称性、等效点系、可能出现的衍射及投影的对称性等情况, 在《晶体学国际表》A 卷中均一一列出。

各种晶体归属在 230 个空间群中的分布情况, 数量上相差很大。有的空间群归属于它的晶体很多, 有的则很少。由形状不规则的有机分子堆积成的晶体, 归属于 C_{2h}^5 者最多。根据已测定结构的一部分有机晶体的统计, 这个空间群要占 1/4 左右, 所以它是最重要的一个空间群。图 5.6 示出 $C_{2h}^5-P2_1/c$ 空间群对称元素的分布沿三个方向的投影图及等效点系分布图。图中画出的框架是点阵单位或晶胞轮廓。

图中小圆圈代表对称中心, \parallel 代表 2_1 轴, 当 2_1 轴横躺时, 以 \cdots 表示。 $\sqrt{\frac{1}{4}}$ 代表在投影轴方向高度为 1/4 点阵单位处有滑移面, 滑移量沿箭头方向滑移 $\frac{1}{2}$ 点阵单位。平行四边形框架代表点阵单位的大小形状。右下角的图代表等效点系, 即当晶胞中有一个原子, 通过该空间群的对称操作就出现其

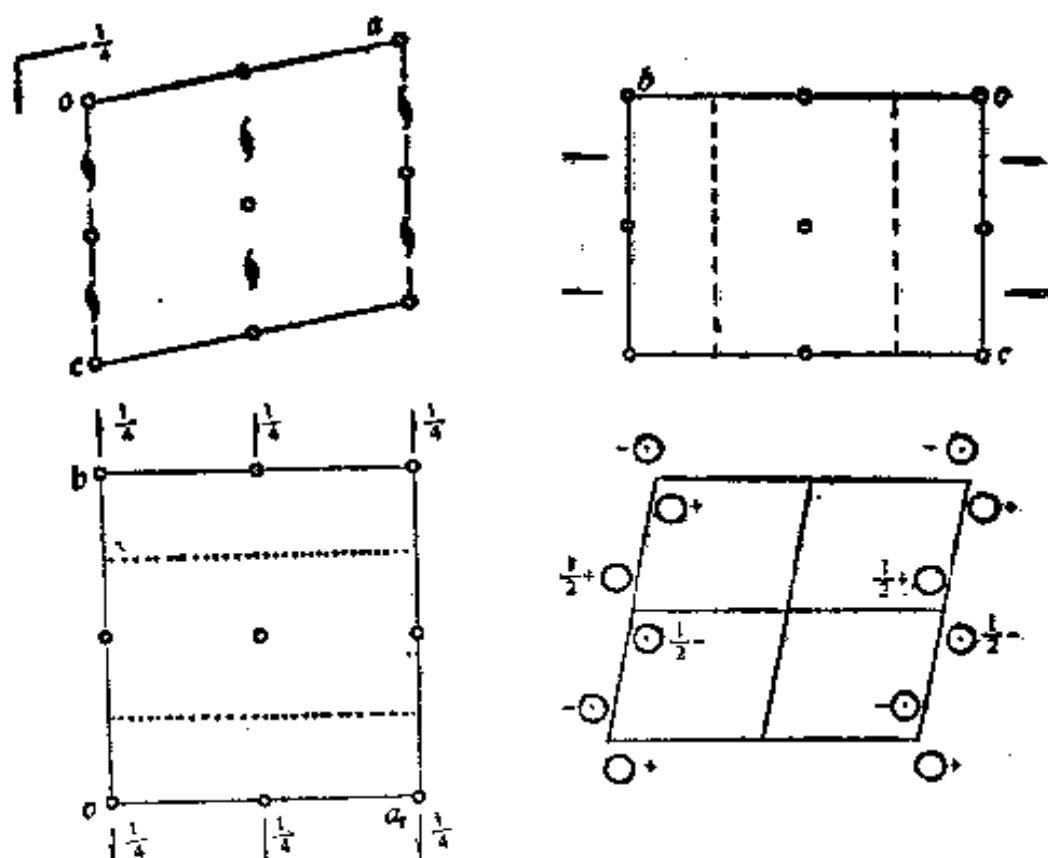


图 5.6 $C_{2h}-P2_1/c$ 空间群对称元素的分布沿三个方向的投影及等效点系分布图

(图中 $+$, $-$, $\frac{1}{2}+$, $\frac{1}{2}-$ 表示该原子在投影轴上的高度分别为 $+y$, $-y$, $\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{2}-y$ 。图中 \odot 和 \otimes 分别表示由对称面联系的两对映体)。

他原子，它们是由对称性联系的、等效的一套。

5.3.4 等效点系、不对称单位和结构基元

晶体的周期性结构可以用周期重复的基本单位即晶胞来描述。晶胞中对称元素按一定方式排布，当在某个坐标点有一原子时，由于对称性的要求，必然在另外一些坐标点上也要有相同的原子，这些原子由对称性联系起来，彼此是等效的，

表5.4 230个空间群记号

顺序号	熊夫利 记号	简 短 的 国际记号	完 全 的 国际记号	顺序号	熊夫利 斯记号	简 短 的 国际记号	完 全 的 国际记号
1	C_1^1	$P1$		28	C_{2v}^4		$Pma2$
2	C_1^1	$P\bar{1}$		29	C_{2v}^5		$Pca2_1$
3	C_2^1	$P2$	$P12_1$	30	C_{2v}^6		$Pnc2$
4	C_2^2	$P2_1$	$P12_11$	31	C_{2v}^7		$Pmn2_1$
5	C_2^3	$C2$	$C12_1$	32	C_{2v}^8		$Pba2$
6	C_2^4	Pm	$P1m1$	33	C_{2v}^9		$Pna2_1$
7	C_2^5	Pc	$P1c1$	34	C_{2v}^{10}		$Pnn2$
8	C_2^6	Cm	$C1m1$	35	C_{2v}^{11}		$Cmm2$
9	C_2^7	Cc	$C1c1$	36	C_{2v}^{12}		$Cmc2_1$
10	C_{2h}^1	$P2/m$	$P1\frac{2}{m}1$	37	C_{2v}^{13}		$Ccc2$
11	C_{2h}^2	$P2_1/m$	$P1\frac{2_1}{m}1$	38	C_{2v}^{14}		$Amm2$
12	C_{2h}^3	$C2/m$	$C1\frac{2}{m}1$	39	C_{2v}^{15}		$Abm2$
13	C_{2h}^4	$P2/c$	$P1\frac{2}{c}1$	40	C_{2v}^{16}		$Ama2$
14	C_{2h}^5	$P2_1/c$	$P1\frac{2_1}{c}1$	41	C_{2v}^{17}		$Aba2$
15	C_{2h}^6	$C2/c$	$C1\frac{2}{c}1$	42	C_{2v}^{18}		$Fmm2$
16	D_2^1		$P222$	43	C_{2v}^{19}		$Fdd2$
17	D_2^2		$P222_1$	44	C_{2v}^{20}		$Imm2$
18	D_2^3		$P2_12_12_1$	45	C_{2v}^{21}		$Iba2$
19	D_2^4		$P2_12_12_1$	46	C_{2v}^{22}		$Ima2$
20	D_2^5		$C222_1$	47	D_{2h}^1	$Pmmm$	$P\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
21	D_2^6		$C222$	48	D_{2h}^2	$Pnnn$	$P\frac{2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{n}$
22	D_2^7		$F222$	49	D_{2h}^3	$Pccm$	$P\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$
23	D_2^8		$I222$	50	D_{2h}^4	$Pban$	$P\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{n}$
24	D_2^9		$I2_12_12_1$	51	D_{2h}^5	$Pmma$	$P\frac{2_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$
25	C_{2v}^1		$Pmm2$	52	D_{2h}^6	$Pnna$	$P\frac{2}{n}\frac{2_1}{n}\frac{2}{a}$
26	C_{2v}^2		$Pmc2_1$	53	D_{2h}^7	$Pmna$	$P\frac{2}{m}\frac{2}{n}\frac{2_1}{a}$
27	C_{2v}^3		$Pcc2$	54	D_{2h}^8	$Pcca$	$P\frac{2_1}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$

(续表)

顺序号	熊夫利 斯记号	简短的 国际记号	完 全 的 国际记号	顺序号	熊夫利 斯记号	简 短 的 国际记号	完 全 的 国际记号
55	D_{2h}^3	<i>Pbam</i>	$P \frac{2_1}{b} \frac{2_1}{a} \frac{2}{m}$	73	D_{2h}^{17}	<i>Ibca</i>	$I \frac{2_1}{b} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{a}$
56	D_{2h}^{10}	<i>Pccn</i>	$P \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{c} \frac{2}{n}$	74	D_{2h}^{18}	<i>Imma</i>	$I \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$
57	D_{2h}^{11}	<i>Pbcm</i>	$P \frac{2}{b} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{m}$	75	C_4^1	<i>P4</i>	
58	D_{2h}^{12}	<i>Pnmm</i>	$P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{n} \frac{2}{m}$	76	C_4^2	<i>P4_1</i>	
59	D_{2h}^{13}	<i>Pmmm</i>	$P \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{m} \frac{2}{n}$	77	C_4^3	<i>P4_2</i>	
60	D_{2h}^{14}	<i>Pbcn</i>	$P \frac{2_1}{b} \frac{2}{c} \frac{2_1}{n}$	78	C_4^4	<i>P4_3</i>	
61	D_{2h}^{15}	<i>Pbca</i>	$P \frac{2_1}{b} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{a}$	79	C_2^1	<i>I4</i>	
62	D_{2h}^{16}	<i>Pnma</i>	$P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$	80	C_2^2	<i>I4_1</i>	
63	D_{2h}^{17}	<i>Cmcm</i>	$C \frac{2}{m} \frac{2}{c} \frac{2_1}{m}$	81	S_4^1	<i>P\bar{4}</i>	
64	D_{2h}^{18}	<i>Cmca</i>	$C \frac{2}{m} \frac{2}{c} \frac{2_1}{a}$	82	S_4^2	<i>I\bar{4}</i>	
65	D_{2h}^{19}	<i>Cmmm</i>	$C \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	83	C_{2v}^1	<i>P4/m</i>	
66	D_{2h}^{20}	<i>Cccm</i>	$C \frac{2}{c} \frac{2}{c} \frac{2}{m}$	84	C_{2v}^2	<i>P4_2/m</i>	
67	D_{2h}^{21}	<i>Cmma</i>	$C \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{a}$	85	C_{2v}^3	<i>P4/n</i>	
68	D_{2h}^{22}	<i>Ccca</i>	$C \frac{2}{c} \frac{2}{c} \frac{2}{a}$	86	C_{2v}^4	<i>P4_1/n</i>	
69	D_{2h}^{23}	<i>Fmmm</i>	$F \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	87	C_{2v}^5	<i>I4/m</i>	
70	D_{2h}^{24}	<i>Fddd</i>	$F \frac{2}{d} \frac{2}{d} \frac{2}{d}$	88	C_{3v}^1	<i>I4_1/a</i>	
71	D_{2h}^{25}	<i>Immm</i>	$I \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	89	D_3^1	<i>P422</i>	
72	D_{2h}^{26}	<i>Ibam</i>	$I \frac{2}{b} \frac{2}{a} \frac{2}{m}$	90	D_3^2	<i>P42_12</i>	
				91	D_3^3	<i>P4_122</i>	
				92	D_3^4	<i>P4_12_12</i>	
				93	D_3^5	<i>P4_222</i>	
				94	D_3^6	<i>P4_22_12</i>	
				95	D_3^7	<i>P4_322</i>	
				96	D_3^8	<i>P4_32_12</i>	
				97	D_3^9	<i>I422</i>	
				98	D_3^{10}	<i>I4_122</i>	
				99	C_{3v}^{10}	<i>P4mm</i>	
				100	C_{3v}^{11}	<i>P4bm</i>	

(续表)

顺序号	熊夫利 斯记号	简 短 的 国际记号	完 全 的 国际记号	顺序号	熊夫利 斯记号	简 短 的 国际记号	完 全 的 国际记号
101	C_{4v}^3	$P4_2cm$		128	D_{4h}^6	$P4/mnc$	$P \frac{4}{m} \frac{2_1}{n} \frac{2}{c}$
102	C_{4v}^4	$P4_2nm$		129	D_{4h}^7	$P4/nmm$	$P \frac{4}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2}{m}$
103	C_{4v}^5	$P4cc$		130	D_{4h}^8	$P4/ncc$	$P \frac{4}{n} \frac{2_1}{c} \frac{2}{c}$
104	C_{4v}^6	$P4nc$		131	D_{4h}^9	$P4_2/mmc$	$P \frac{4_2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{c}$
105	C_{4v}^7	$P4_2mc$		132	D_{4h}^{10}	$P4_2/mcm$	$P \frac{4_2}{m} \frac{2}{c} \frac{2}{m}$
106	C_{4v}^8	$P4_2bc$		133	D_{4h}^{11}	$P4_2/nbc$	$P \frac{4_2}{n} \frac{2}{b} \frac{2}{c}$
107	C_{4v}^9	$I4mm$		134	D_{4h}^{12}	$P4_2/nnm$	$P \frac{4_2}{n} \frac{2}{n} \frac{2}{m}$
108	C_{4v}^{10}	$I4cm$		135	D_{4h}^{13}	$P4_2/mbc$	$P \frac{4_2}{m} \frac{2_1}{b} \frac{2}{c}$
109	C_{4v}^{11}	$I4_1md$		136	D_{4h}^{14}	$P4_2/mnm$	$P \frac{4_2}{m} \frac{2_1}{n} \frac{2}{m}$
110	C_{4v}^{12}	$I4_1cd$		137	D_{4h}^{15}	$P4_2/nmc$	$P \frac{4_2}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2}{c}$
111	D_{2d}^1	$P\bar{4}2m$		138	D_{4h}^{16}	$P4_2/nem$	$P \frac{4_2}{n} \frac{2_1}{c} \frac{2}{m}$
112	D_{2d}^2	$P\bar{4}2c$		139	D_{4h}^{17}	$I4/mmm$	$I \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
113	D_{2d}^3	$P\bar{4}2_1m$		140	D_{4h}^{18}	$I4/mcm$	$I \frac{4}{m} \frac{2}{c} \frac{2}{m}$
114	D_{2d}^4	$P\bar{4}2_1c$		141	D_{4h}^{19}	$I4_1/amd$	$I \frac{4_1}{a} \frac{2}{m} \frac{2}{d}$
115	D_{2d}^5	$P\bar{4}m2$		142	D_{4h}^{20}	$I4_1/acd$	$I \frac{4_1}{a} \frac{2}{c} \frac{2}{d}$
116	D_{2d}^6	$P\bar{4}c2$		143	C_3^1	$P3$	
117	D_{2d}^7	$P\bar{4}b2$		144	C_3^2	$P3_1$	
118	D_{2d}^8	$P\bar{4}_n2$		145	C_3^3	$P3_2$	
119	D_{2d}^9	$I\bar{4}m2$		146	C_3^4	$R3$	
120	D_{2d}^{10}	$I\bar{4}c2$		147	C_{3i}^1	$P\bar{3}$	
121	D_{2d}^{11}	$I\bar{4}2m$					
122	D_{2d}^{12}	$I\bar{4}2d$					
123	D_{4h}^1	$P4/mmm$	$P \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$				
124	D_{4h}^2	$P4/mcc$	$P \frac{4}{m} \frac{2}{c} \frac{2}{c}$				
125	D_{4h}^3	$P4/nbm$	$P \frac{4}{n} \frac{2}{b} \frac{2}{m}$				
126	D_{4h}^4	$P4/nnc$	$P \frac{4}{n} \frac{2}{n} \frac{2}{c}$				
127	D_{4h}^5	$P4/mbm$	$P \frac{4}{m} \frac{2_1}{b} \frac{2}{m}$				

(续表)

顺序号	熊夫利 斯记号	简 短 的 国际记号	完 全 的 国际记号	顺序号	熊夫利 斯记号	简 短 的 国际记号	完 全 的 国际记号
148	C_{3i}^2	$R\bar{3}$		174	C_{2h}^1	$P\bar{6}$	
149	D_2^1	$P312$		175	C_{2h}^2	$P6/m$	
150	D_2^2	$P321$		176	C_{2h}^3	$P6_3/m$	
151	D_3^1	$P3_112$		177	D_4^1	$P622$	
152	D_3^2	$P3_121$		178	D_4^2	$P6_122$	
153	D_3^3	$P3_212$		179	D_4^3	$P6_222$	
154	D_3^4	$P3_221$		180	D_4^4	$P6_222$	
155	D_3^5	$R32$		181	D_4^5	$P6_422$	
156	C_{3v}^1	$P3m1$		182	D_4^6	$P6_222$	
157	C_{3v}^2	$P31m$		183	C_{4v}^1	$P6mm$	
158	C_{3v}^3	$P3c1$		184	C_{4v}^2	$P6cc$	
159	C_{3v}^4	$P31c$		185	C_{4v}^3	$P6_3cm$	
160	C_{3v}^5	$R3m$		186	C_{4v}^4	$P6_3mc$	
161	C_{3v}^6	$R3c$		187	D_{3h}^1	$P\bar{6}m2$	
162	D_{3d}^1	$P\bar{3}1m$	$P\bar{3}1\frac{2}{m}$	188	D_{3h}^2	$P\bar{6}c2$	
163	D_{3d}^2	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}1\frac{2}{c}$	189	D_{3h}^3	$P\bar{6}2m$	
164	D_{3d}^3	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}\frac{2}{m}1$	190	D_{3h}^4	$P\bar{6}2c$	
165	D_{3d}^4	$P\bar{3}c1$	$P\bar{3}\frac{2}{c}1$	191	D_{6h}^1	$P6/mmm$	$P\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
166	D_{3d}^5	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}\frac{2}{m}$	192	D_{6h}^2	$P6/mcc$	$P\frac{6}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$
167	D_{3d}^6	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}\frac{2}{c}$	193	D_{6h}^3	$P6_2/mcm$	$P\frac{6_2}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$
168	C_6^1	$P6$		194	D_{6h}^4	$P6_2/mmc$	$P\frac{6_2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$
169	C_6^2	$P6_1$		195	T^1	$P23$	
170	C_6^3	$P6_2$		196	T^2	$F23$	
171	C_6^4	$P6_3$		197	T^3	$I23$	
172	C_6^5	$P6_4$		198	T^4	$P2_13$	
173	C_6^6	$P6_5$					

(续表)

顺序号	熊夫利 斯记号	简 短 的 国际记号	完 全 的 国际记号	顺序号	熊夫利 斯记号	简 短 的 国际记号	完 全 的 国际记号
199	T^s	$I2_13$		216	T^s_d	$F\bar{4}3m$	
200	T^s_h	$Pm\bar{3}$	$P\frac{2}{m}\bar{3}$	217	T^s_d	$I\bar{4}3m$	
201	T^s_h	$Pn\bar{3}$	$P\frac{2}{n}\bar{3}$	218	T^s_d	$P\bar{4}3n$	
202	T^s_h	$Fm\bar{3}$	$F\frac{2}{m}\bar{3}$	219	T^s_d	$F\bar{4}3c$	
203	T^s_h	$Fd\bar{3}$	$F\frac{2}{d}\bar{3}$	220	T^s_d	$I\bar{4}3d$	
204	T^s_h	$Im\bar{3}$	$I\frac{2}{m}\bar{3}$	221	O^s_h	$Pm\bar{3}m$	$P\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$
205	T^s_h	$Pa\bar{3}$	$P\frac{2}{a}\bar{3}$	222	O^s_h	$Pn\bar{3}n$	$P\frac{4}{n}\bar{3}\frac{2}{n}$
206	T^s_h	$Ia\bar{3}$	$I\frac{2}{a}\bar{3}$	223	O^s_h	$Pm\bar{3}n$	$P\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{n}$
207	O^s	$P432$		224	O^s_h	$Pa\bar{3}m$	$P\frac{4}{n}\bar{3}\frac{2}{m}$
208	O^s	$P4_132$		225	O^s_h	$Fm\bar{3}m$	$F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$
209	O^s	$F432$		226	O^s_h	$Fm\bar{3}c$	$F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{c}$
210	O^s	$F4_132$		227	O^s_h	$Fd\bar{3}m$	$F\frac{4}{d}\bar{3}\frac{2}{m}$
211	O^s	$I432$		228	O^s_h	$Fd\bar{3}c$	$F\frac{4}{d}\bar{3}\frac{2}{c}$
212	O^s	$P4_132$		229	O^s_h	$Im\bar{3}m$	$I\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$
213	O^s	$P4_132$		230	O^s_h	$Ia\bar{3}d$	$I\frac{4}{a}\bar{3}\frac{2}{d}$
214	O^s	$I4_132$					
215	T^s_d	$P\bar{4}3m$					

称为等效点系。在每一空间群中,当选择的原点相同时,等效点系的坐标位置就是一定的。例如 $C_{2h}^2-P2_1/c$ 空间群,原点选在对称中心上,等效点系的坐标位置如下:

$$x, y, z; \quad \bar{x}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}; \quad \bar{x}, \bar{y}, z; \quad x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$$

这四个坐标表示晶胞中这套原子所处的位置,再加上平移操作,就得到晶体中这套原子全部的相对位置。

若坐标点处在对称元素上, x, y, z 具有特定的数值, 这时点的数目减少, 例如按图 5.6 所示, 原子的坐标为 $0, 0, 0$, 则等效点的数目降为 2, 这一特殊的等效点系为:

$$0, 0, 0; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

在《晶体学国际表》中, 列出每个空间群的一般等效点系和各种特殊位置的等效点系及其对称性。

等效点系是从原子排列的方式表达晶体的对称性, 对学习晶体化学有重要意义。

晶胞中的原子分别属于各个等效点系, 不同等效点系的原子之间没有对称性的联系。通常将晶胞中没有对称性联系的这些原子总称为一个不对称单位。一个不对称单位可看作晶体中空间的一部分, 由这部分出发, 利用空间群的全部对称操作, 可以准确地充满整个空间。所以一个不对称单位包括了描述晶体结构所需要的全部信息。不对称单位的划分方法不是单一的, 可根据应用的要求进行选择。例如在分子晶体中, 常选择包含一个或几个完整的分子的区域作为不对称单位, 以利于表达出分子的结构。有时分子的一部分就构成一个不对称单位。

不对称单位的概念与前面所说的结构基元的概念不同, 结构基元和点阵结构中的点阵点所代表的内容相应。在 $C_{2h}^2-P2_1/c$ 这个空间群中, 整个晶胞构成一个结构基元, 而这个结构基元由 4 个不对称单位组成。每个不对称单位包含许多个原子, 这些原子处在不同的坐标位置上。

5.4 平面群

[illegible]

两个点阵点, 其 x, y 的坐标为 $0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ 。

为了将二维点阵型式和三维的点阵型式区分开来, 点阵型式均用小写英文字母, 简单的为 p , C 面带心的为 c 。

现将二维的晶系、晶胞形状、点阵型式、平面点群记号, 二维空间群的编号和记号等情况列于表 5.6 中。

表5.6 平面点群和二维空间群

晶系	晶胞形状	点阵型式	平面点群记号	二维空间群		
				编号	简短记号	完全记号
单斜	$a \neq b$ γ 任意角度	p	1	1		$p1$
			2	2		$p2$
正交	$a \neq b$ $\gamma = 90^\circ$	p, c	m	3	pm	$p1m1$
				4	pg	$p1g1$
				5	cm	$c1m1$
			$2mm$	6		$p2mm$
				7		$p2mg$
				8		$p2gg$
				9		$c2mm$
四方	$a = b$ $\gamma = 90^\circ$	p	4	10		$p4$
			$4mm$	11		$p4mm$
				12		$p4gm$
六方	$a = b$ $\gamma = 120^\circ$	p	3	13		$p3$
			$3m$	14		$p3m1$
				15		$p31m$
			6	16		$p6$
			$6mm$	17		$p6mm$

在二维空间群记号中, 第一个英文小写字母 p 或 c 表示

点阵型式，接着的第 1 位记号表示垂直纸面方向投影的对称点，第 2 位记号表示平行纸面方向从左到右 (y 轴) 的镜面对称线或滑移面对称线，第 3 位记号表示平行纸面方向由上到下 (x 轴) 的镜面对称线或滑移面对称线。例如第 7 号二维空间群 $p2mg$ 的对称元素的排布及等效点系情况，示于图 5.7 中。

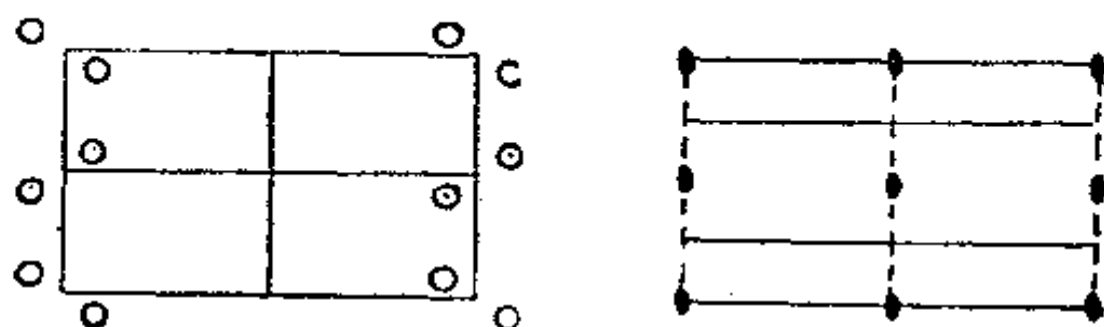


图 5.7 第 7 号二维空间群 $p2mg$

(a) 等效点系

(b) 对称元素分布

6. 晶体结构的表达和应用

6.1 晶体结构的表达方法

根据晶体结构周期性特点,在描述和表达一个晶体的结构时,主要是通过晶体的对称性、晶胞参数、晶胞内包含的分子数、晶胞内不对称单位中原子的坐标参数和热参数等体现。

晶体的对称性由晶体所属的晶系及空间群表示。晶系表达出晶体所具有的特征对称元素。空间群表达了晶体所具有的全部微观对称元素。

晶胞是组成晶体的基本单位。一个晶体可以有多种划分晶胞的方式,不同方式的晶胞,其形状、大小不同,相应的原子坐标参数也不同。有时微观对称元素的记号也不同。例如对单斜晶系若有一滑移面,当滑移量和 c 轴平行,称为 c 滑移面;当重新选择晶胞,滑移量和 $\frac{1}{2}(a+c)$ 平行,称为对角滑移面或 n 滑移面。对于同一种方式的晶胞,由于原点选择不同,原子坐标参数的数值可能不同,但各个原子间的差值是相同的,下面以实例说明。

图 6.1 示出 α -二水合草酸晶体的晶胞的选择情况。按 6.2 节实例三所示,该晶体的空间群为 $C_{2h}^2-P2_1/n$,晶胞参数为 $a=609.68\text{ pm}$, $b=349.75\text{ pm}$, $c=1194.6\text{ pm}$, $\beta=105.78^\circ$ 。图 6.1(a) 的实线即表示上述晶胞的形状。而虚线所画的晶

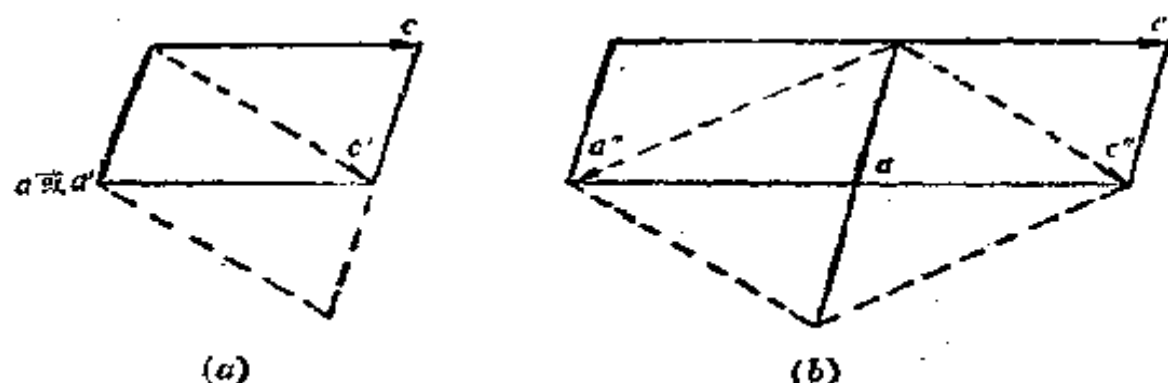


图 6.1 α -二水合草酸晶体的两种晶胞选择情况

胞和原来的晶胞的关系可由图看出: $a' = a$, $c' = a + c$ 。在虚线所画晶胞中, 因坐标轴取向改变, 滑移面的滑移量改变, 在新的虚线所画晶胞中, 原来的 n 滑移面变成了 c 滑移面, 相应空间群应为: $C_{2h}^3 - P2_1/c$ 。有时为了将晶体中分子间的堆积关系表达清楚, 画图的单位可选大一些。图 6.1(b) 中虚线所画的晶胞 a'' , c'' 和原来晶胞的 a , c 的关系为:

$$a'' = a - c, c'' = a + c$$

a'' , c'' 的晶胞比原来 a , c 规定的晶胞要大一倍。

晶胞内包含的分子数常以记号 Z 表示。 Z 的数值表示晶胞中包含多少个化学式数量, 以化学式数量代替分子数较好。因为有的晶体由分子组成, 有的不是由分子组成, 而是由离子, 或离子和分子组成。有时由两种不同的分子组成 (例如有机晶体中常常包含溶剂分子)。所以最好写化学式, 代表晶体的组成, 再用 Z 表示出晶胞中包含多少个化学式的数量。

晶胞为原子的坐标参数和热参数, 通常以表格的形式列出不对称单位中各个原子的数值, 并附以标准偏差。原子坐

标用 x, y, z 表示, 原子热参数则列出各向异性的六个数值 $B_{11}, B_{22}, B_{33}, B_{12}, B_{13}, B_{23}$ 。有时为了节省篇幅只列出等效热参数 B_{eq} 。

$$B_{eq} = \frac{3}{4}(a^2 B_{11} + b^2 B_{22} + c^2 B_{33} + ab B_{12} \cos \gamma + ac B_{13} \cos \beta + bc B_{23} \cos \alpha)$$

有时原子的热运动也用原子的振动振幅的热参数 $U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}$ 或 U_{eq} 表示。

$$B_{eq} = 8\pi^2 U_{eq}$$

上述晶系、空间群、晶胞参数、原子坐标参数等晶体学参数, 是以晶体学语言表达晶体的结构。为了解决化学问题, 常需要把晶体学参数换算成键长、键角、扭角、平面方程等和分子的构型有关的参数, 把晶体学语言变成化学语言。下面先介绍一些计算方法^{[5], [8]}。

(1) 键长的计算

设某晶体的晶胞的三个单位矢量为 a, b, c , 晶胞中某两个原子分别以 1 和 2 表示, 它的坐标参数分别为: $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2$ 。联系这两原子间的矢量 S_{12} 可表达如下:

$$\begin{aligned} S_{12} &= (x_2 - x_1)a + (y_2 - y_1)b + (z_2 - z_1)c \\ &= \Delta x a + \Delta y b + \Delta z c \end{aligned} \quad (1)$$

原子 1 和原子 2 间的距离 S_{12} 为联系这两原子间的矢量 S_{12} 的点乘的平方根。对于三斜晶系, 计算键长公式可表达如下:

$$\begin{aligned} S_{12} &= [S_{12} \cdot S_{12}]^{\frac{1}{2}} \\ &= [(\Delta x)^2 a \cdot a + \Delta x \Delta y a \cdot b + \Delta x \Delta z a \cdot c + \Delta y \Delta x b \cdot a \\ &\quad + (\Delta y)^2 b \cdot b + \Delta y \Delta z b \cdot c + \Delta z \Delta x c \cdot a + \Delta z \Delta y c \cdot b] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (\Delta z)^2 c \cdot c]^{\frac{1}{2}} \\
& = [(\Delta x)^2 a^2 + (\Delta y)^2 b^2 + (\Delta z)^2 c^2 + 2\Delta x \Delta y ab \cos \gamma \\
& \quad + 2\Delta z \Delta x ca \cos \beta + 2\Delta y \Delta z bc \cos \alpha]^{\frac{1}{2}} \quad (2)
\end{aligned}$$

其他晶系计算键长的公式列于表 6.1 中。

表6.1 计算键长的公式

晶系	1,2 两原子间的距离 S_{12}
三斜	见公式(2)
单斜	$[(\Delta x)^2 a^2 + (\Delta y)^2 b^2 + (\Delta z)^2 c^2 + 2\Delta x \Delta z ac \cos \beta]^{\frac{1}{2}}$
正交	$[(\Delta x)^2 a^2 + (\Delta y)^2 b^2 + (\Delta z)^2 c^2]^{\frac{1}{2}}$
三方*	$[(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2 + 2(\Delta x \Delta y + \Delta x \Delta z + \Delta y \Delta z) \cos \alpha]^{\frac{1}{2}} a$
四方	$\{[(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2] a^2 + (\Delta z)^2 c^2\}^{\frac{1}{2}}$
六方	$\{[(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 - \Delta x \Delta y] a^2 + (\Delta z)^2 c^2\}^{\frac{1}{2}}$
立方	$[(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 + (\Delta z)^2]^{\frac{1}{2}} a$

* 三方晶系若取六方晶胞则按六方晶系公式计算。

(2)键角的计算

设某一原子 1 有两个相邻的成键原子 2 和 3，相互关系

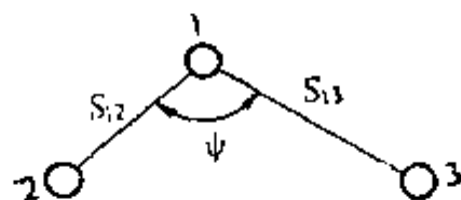


图6.2

如图 6-2 所示。原子 1 和 2 间的键长为 S_{12} ，原子 1 和 3 间的键长为 S_{13} ，键角 ψ (即 $\angle 213$) 的数值可由下式算得：

$$\cos \psi = \frac{S_{12} \cdot S_{13}}{S_{12} S_{13}} \quad (3)$$

设晶胞参数为 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ；原子 1 在晶胞中的坐标参

数为 x_1, y_1, z_1 ; 原子 2 的坐标参数为 x_2, y_2, z_2 ; 原子 3 的坐标参数为 x_3, y_3, z_3 。且令

$$\Delta_2x \equiv x_2 - x_1, \quad \Delta_3x \equiv x_3 - x_1$$

$$\Delta_2y \equiv y_2 - y_1, \quad \Delta_3y \equiv y_3 - y_1$$

$$\Delta_2z \equiv z_2 - z_1, \quad \Delta_3z \equiv z_3 - z_1$$

对各个晶系的矢量点乘乘积 $S_{12} \cdot S_{13}$ 的数值列于表 6.2 中。

按表 6.2 所列公式算出 $S_{12} \cdot S_{13}$ 数值, 并以键长乘积的数值相除, 即得 $\cos\psi$ 。

表 6.2 各晶系两向量点乘乘积 ($S_{12} \cdot S_{13}$)

晶系	$S_{12} \cdot S_{13}$ 的 数 值
三斜	$\Delta_2x \cdot \Delta_3x a^2 + \Delta_2y \Delta_3y b^2 + \Delta_2z \Delta_3z c^2 + (\Delta_2x \Delta_3y + \Delta_2y \Delta_3x) ab \cos\gamma$ $+ (\Delta_2z \Delta_3x + \Delta_2x \Delta_3z) ac \cos\beta + (\Delta_2y \Delta_3z + \Delta_2z \Delta_3y) bc \cos\alpha$
单斜	$\Delta_2x \Delta_3x a^2 + \Delta_2y \Delta_3y b^2 + \Delta_2z \Delta_3z c^2 + (\Delta_2x \Delta_3z + \Delta_2z \Delta_3x) ac \cos\beta$
正交	$\Delta_2x \Delta_3x a^2 + \Delta_2y \Delta_3y b^2 + \Delta_2z \Delta_3z c^2$
三方*	$[(\Delta_2x \Delta_3x + \Delta_2y \Delta_3y + \Delta_2z \Delta_3z) + (\Delta_2x \Delta_3y + \Delta_2y \Delta_3x + \Delta_2z \Delta_3x$ $+ \Delta_2x \Delta_3z + \Delta_2y \Delta_3z + \Delta_2z \Delta_3y) \cos\alpha] a^2$
四方	$(\Delta_2x \Delta_3x + \Delta_2y \Delta_3y) a^2 + \Delta_2z \Delta_3z c^2$
六方	$(\Delta_2x \Delta_3x + \Delta_2y \Delta_3y - \frac{1}{2} \Delta_2x \Delta_3y - \frac{1}{2} \Delta_2y \Delta_3x) a^2 + \Delta_2z \Delta_3z c^2$
立方	$(\Delta_2x \Delta_3x + \Delta_2y \Delta_3y + \Delta_2z \Delta_3z) a^2$

* 三方晶系若取六方晶胞则按六方晶系公式计算。

(3) 扭角的计算

对于 A、B、C 和 D 四个原子的序列, 它的扭角 $\omega(ABCD)$ 定义为: 沿 B—C 键轴观看时, 原子 D 按顺时针方向转离原子 A 的角度。如图 6.3 所示。

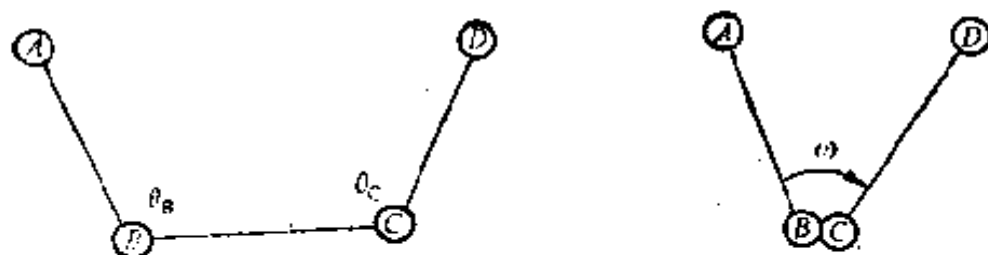


图 6.3 扭角的定义

这也可定义为 BA 和 CD 两矢量沿 BC 方向投影的夹角。由定义可得 ω 的计算公式:

$$\cos \omega = \frac{(\mathbf{AB} \times \mathbf{BC}) \cdot (\mathbf{BC} \times \mathbf{CD})}{(\mathbf{AB})(\mathbf{BC})^2(\mathbf{CD}) \sin \theta_B \sin \theta_C}$$

正的 ω 值意味着 $ABCD$ 系列形成右手螺旋。

(4) 平面方程的计算

为了了解结构中原子间的共面性,探讨分子的共轭效应,有关离子的配位和分子的几何构型,常选择有关的若干个原子,计算其平面方程、原子离平面的垂直距离和平面法线之间的夹角等数据。

(5) 螺旋构型的计算

规则的螺旋链由三个参数表征: r ——螺旋半径,以螺

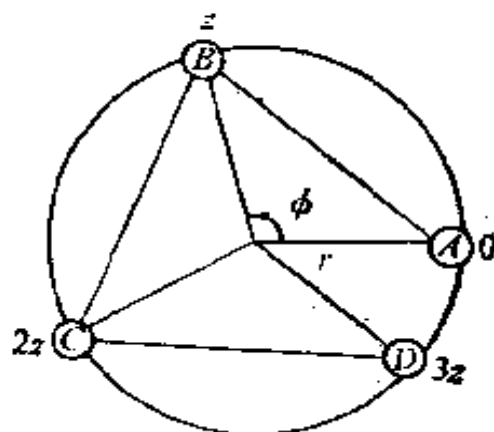


图 6.4 规则螺旋的参数

旋中心到形成螺旋的原子中心水平距离表示； ϕ ——投影方向的旋转角； z ——相邻原子之间的高度差。如图 6.4 所示。知道螺旋的参数，也就可以计算出扭角：

$$\cos \omega = [\sin^2 \phi + \cos \phi (z/r)^2] / [\sin^2 \phi + (z/r)^2]$$

上述这些晶体中原子间几何关系的计算，将晶体学语言变成化学语言，知道原子间的关系和分子的各种参数，对了解分子的性质有着很大帮助。

在表达晶体数据时，通常还用图形直观地显示出分子的空间结构。重要的图形有：

(1) **分子结构图** 这种图形根据分子的坐标参数、热参数以及晶胞参数等数据绘制而成。以热参数的数值为每个原子画出反映热振动大小的椭球，以坐标参数画出椭球球心在空间的相对位置，原子间成键的性质则以连线表示，有时还标出键长和键角值。图 6.5 示出 $C_{16}H_{14}SNF$ 分子的结构。

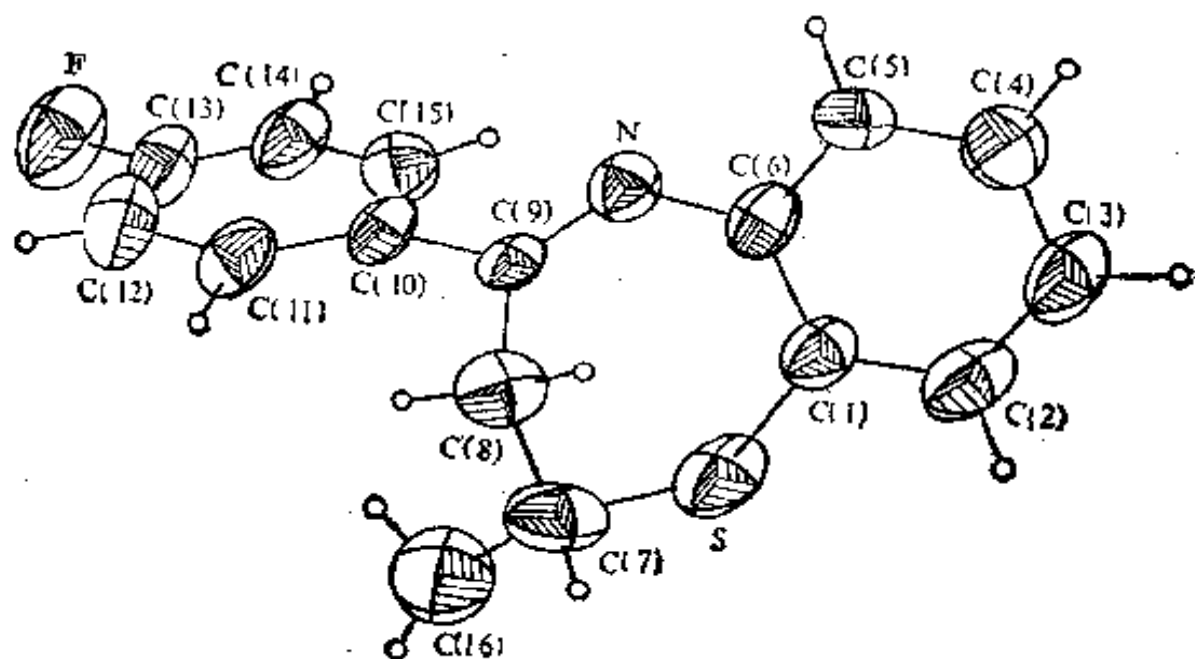


图 6.5 $C_{16}H_{14}SNF$ 分子结构

(2) **离子配位图** 把某些离子周围的配位情况单独用图形显示出来,以探讨它的性质。

(3) **晶体中分子堆积图** 通过此图可帮助我们了解分子的轮廓形状,分子间的关系,还可了解分子堆积使分子间出现的各种空隙的大小、形状,以及填隙分子的情况。在分子堆积图中标出晶胞的框架,就更明显地表达出周期性结构的晶体中,分子在三维空间中周期地重复排列的图象。

6.2 晶体结构数据应用实例

实例一 碘晶体

碘的晶体结构参数列于表 6.3 中。

表6.3 碘晶体的结构参数*

晶系	正交		
空间群	$D_{2h}^{18} = Cmc \left(C \frac{2}{m} \frac{2}{c} \frac{2_1}{a} \right)$		
晶胞参数	$a=713.6 \text{ pm}, b=468.6 \text{ pm}, c=978.4 \text{ pm} (110\text{K})$		
Z	8		
原子	x	y	z
I	0	0.15434	0.11741

* F. van Bolhuis, P. B. Koster and T. Michelsen, Acta Cryst., 23, 90(1967)。

根据上表提供的结构参数,可以通过计算,获得下面结果:

(1) **晶体结构图** 按晶系、晶胞参数和空间群等数据,画出晶胞的形状。图中画出沿 x 轴投影的晶胞轮廓图。按右手坐标轴系, x 轴由下向上。

在碘晶体的不对称单位中只包含一个碘原子。晶胞中其他七个碘原子可由这个碘原子推引出来,形成同一等效点系。晶胞中 8 个碘原子形成 C 心点阵型式,每一点阵点,即一个结构基元包括 4 个 I 原子,例如在图 6.6 中的①、②、③、④碘原子组成一个结构基元。一个晶胞中同一等效点系的 8 个碘原子,它们的坐标参数可由对称元素推引,也可以查阅《晶体学国际表》等手册,从中得到等效点系再进行推算获得,这 8 个碘原子的坐标参数如下:

- | | |
|--|--|
| 1 (0, 0.15434, 0.11741), | 2 (0, 0.84566, 0.88259), |
| 3 (0, 0.34566, 0.61741), | 4 (0, 0.65434, 0.38259), |
| 5 ($\frac{1}{2}$, 0.15434, 0.38259), | 6 ($\frac{1}{2}$, 0.84566, 0.61741), |
| 7 ($\frac{1}{2}$, 0.65434, 0.11741), | 8 ($\frac{1}{2}$, 0.34566, 0.88259) |

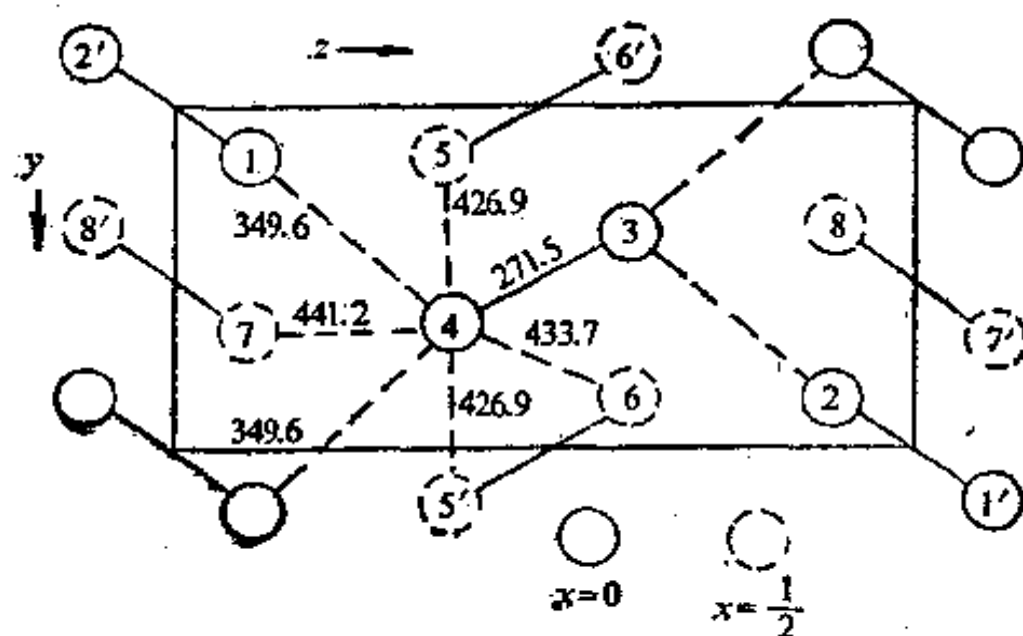


图 6.6 碘的晶体结构

由这些坐标参数画得晶胞中原子分布图,如图 6.6 所示。

(2) **键长** 根据正交晶系计算键长的公式,可算得 I_2 分子内 $I-I$ 键长为 271.5 pm (即③—④间距离)。I 原子间为共价单键,根据这键长可推得 I 原子的共价单键半径为 136 pm, 气态 I_2 分子的 $I-I$ 间键长为 266.2 pm, 由气态分子推得 I 原子共价单键半径为 133 pm。

(3) **分子间接触距离** 在晶体中,碘分子在垂直于 x 轴平面堆积成层型结构,即图 6.6 中由①—②、③—④等分子排成的平面结构。在层内, I_2 分子间原子的最短接触距离为 349.6 pm (①—④间距离)。

层间分子间的最短的接触距离为 426.9 pm (④—⑤间距离)。由几个数值相近的分子间接触距离可推得 I 原子的范德华半径为 218 pm。

由层内和层间的分子间接触距离可知,在碘晶体中,层内分子间最短的接触距离(349.6 pm)小于 I 原子的范德华半径和 (436 pm)。说明层内分子间存在一定的化学键力。这对碘晶体性质有很大的影响,例如碘晶体具有金属光泽,导电性能强等都与这种分子间作用力有关。碘的单晶体的电导率平行于 yz 平面为 $1.7 \times 10^{-8} S \cdot cm^{-1}$, 而垂直于 yz 平面电导率为 $5 \times 10^{-12} S \cdot cm^{-1}$ 。这种电导率的各向异性正是晶体结构所决定的,它反映了晶体结构的各向异性。

(4) **I_2 分子的大小和形状** I_2 分子呈哑铃形,长为 $272 + 2 \times 218 = 708$ pm, 直径为 $2 \times 218 = 436$ pm。如图 6.7 所示。

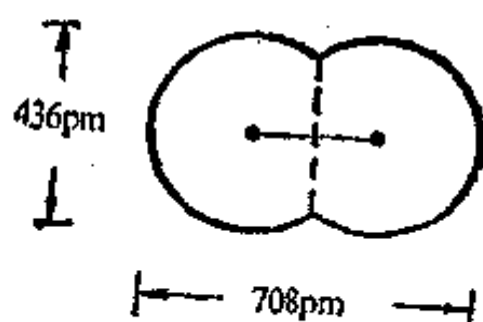


图 6.7 I_2 分子的大小和形状

(5) 晶体的密度(D) 根据晶胞参数可以计算晶胞体积(V);根据晶胞中包含原子的种类和数目,可算得晶胞中所包含的质量(m)。由这两个数据,可算得晶体的密度(D)。

$$D = 8 \times 127.0 / (6.02 \times 10^{23} \times 713.6 \times 468.6 \times 978.4 \times 10^{-30}) \\ = 5.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} (110 \text{ K})$$

实例二 LaNi_5 ①

LaNi_5 的晶体结构参数列于表 6.4 中。

表 6.4 LaNi_5 晶体的结构参数

晶系	六方		
空间群	$D_{6h}^{17} - P6/mmm$		
晶胞参数	$a = 501.7 \text{ pm}$, $c = 398.7 \text{ pm}$		
Z	1		
原子	x	y	z
La	0	0	0
Ni(1)	$2/3$	$1/3$	$1/2$
Ni(2)	$1/2$	0	0

(1) 晶体结构图 根据表 6.4 所给数据,为了将图形表

① T.N. Veziroglu (ed.), Metal Hydrogen Systems, Pergamon (1982).

达清楚，将晶体看作由层状结构堆积而成。图 6.8 中(a)和(b)分别示出在晶体中交替堆积排列的两种层的结构。(a)是由 La 和 Ni 共同组成的层，层中 Ni—Ni 间以实线相连；(b)是完全由 Ni 组成的层，Ni—Ni 间也以实线相连。平行四边形的虚线为晶胞轮廓。由(a)和(b)两种层交替堆积，即成晶体结构图(c)。图中三个取向不同的晶胞拼成六方柱，便于观看它的结构。

(2) 晶胞体积和晶胞中空隙数目

六方晶胞体积可按下式计算：

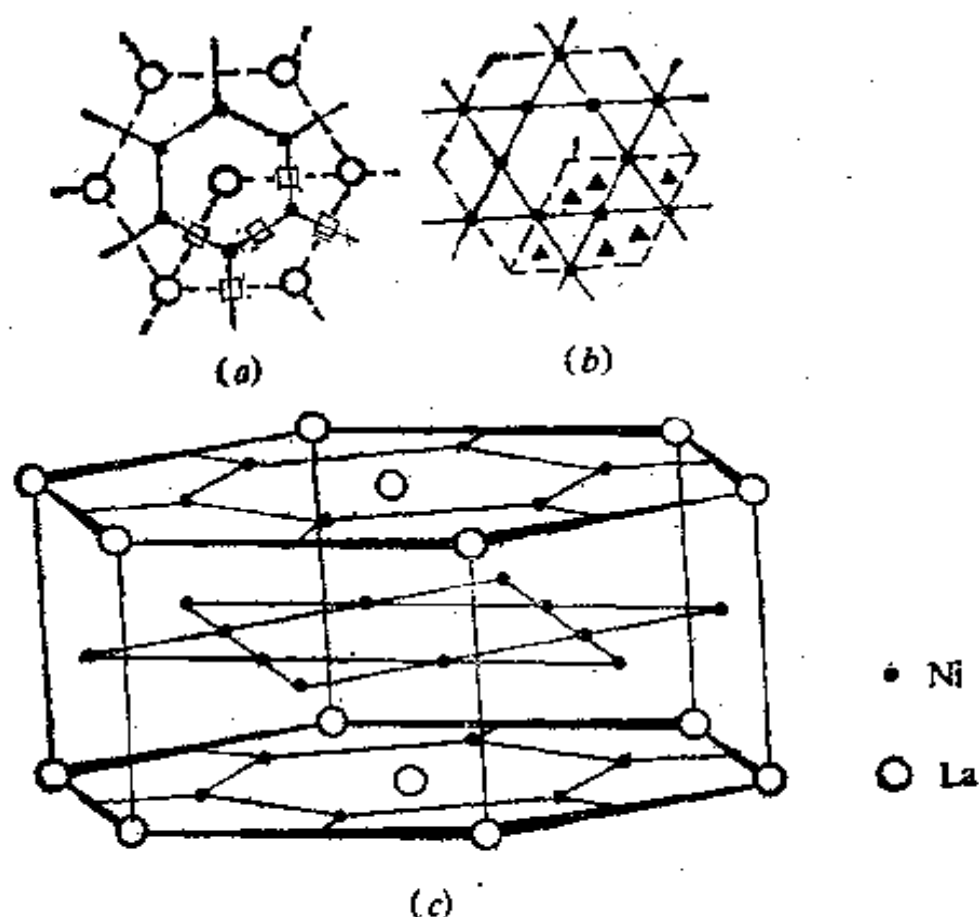


图6.8 LaNi_5 的晶体结构图

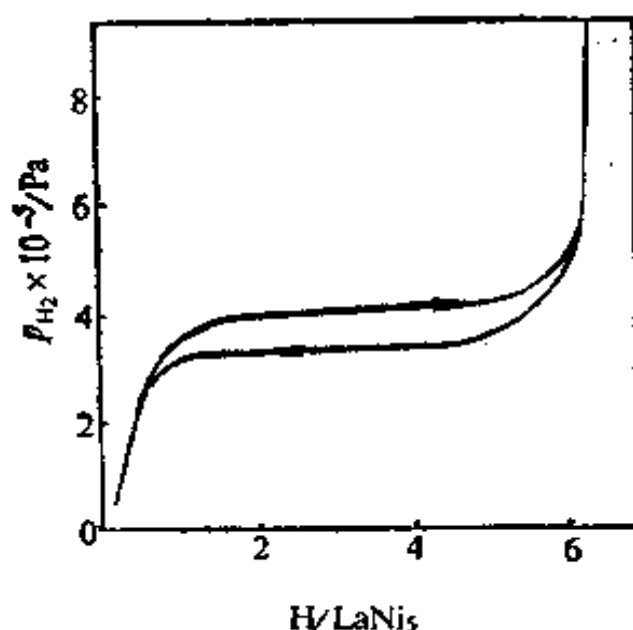


图 6.9 H_2 压力与 $LaNi_5$ 吸氢数量

$$V = a \times b \times \sin 60^\circ \times c = (501.7)^2 \times \sin 60^\circ \times 398.7 (\text{pm}^3) \\ = 8.69 \times 10^7 (\text{pm}^3) = 8.69 \times 10^{-23} (\text{cm}^3)$$

晶胞中有变形四面体空隙(图 6.8 中以▲表示)和变形八面体空隙(以□表示)。由图可见,1 个晶胞中四面体空隙数目为 6 个,八面体空隙数目为 3 个。

(3) $LaNi_5$ 的储氢性能 实验测定, $LaNi_5$ 具有优良的储氢性能, 储氢量大, 吸附和脱附均极快, 反应是可逆的。如图 6.9 所示, H_2 压力超过 $4 \times 10^5 \text{Pa}$ 时, $LaNi_5$ 大量吸附 H_2 , H_2 解离成 H 原子。H 原子进入金属的空隙中, 形成 $LaNi_5H_6$ 。当 H_2 压力降低, 放出 H_2 。

$LaNi_5H_6$ 的晶胞参数比 $LaNi_5$ 略有增加, 但增加不多 ($LaNi_5D_6$, $a = 541.0 \text{ pm}$, $c = 429.3 \text{ pm}$)。体积为 1 升的 $LaNi_5$ 合金, 能吸附储存多少氢气?

根据 LaNi_5 的晶胞体积 ($8.69 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$) 和一个晶胞有 6 个 H 原子计算, 晶胞内储氢量为:

$$\frac{6 \times 1}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$$

LaNi_5H_6 中氢的密度为:

$$D = \left(\frac{6 \times 1}{6.0 \times 10^{23}} \right) / (8.69 \times 10^{-23}) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$= 0.115 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 115 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

在标准状态下, 每升氢气的质量为:

$$2/22.4 (\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}) = 0.0893 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

所以 LaNi_5H_6 中储氢的密度比标准状态下氢气的密度大得多, 约达:

$$\frac{115}{0.0893} = 1288 \text{ 倍}$$

这是储存氢气, 纯化氢气的重要材料。

实例三 α -二水合草酸 ($\text{HOOC}-\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

α -二水合草酸的晶体学参数列于表 6.5 中。

表 6.5 α -二水合草酸的晶体学数据

晶系	单斜
空间群	$C_{2h}^5 - P2_1/n$
晶胞参数	$a = 609.68 \text{ pm}, b = 349.75 \text{ pm},$ $c = 1194.6 \text{ pm}, \beta = 105.78^\circ (100 \text{ K})$
Z	2

原子	x	y	z
C(1)	-0.0448	0.0586	0.0520
O(1)	0.0851	-0.0562	0.1501
O(2)	-0.2214	0.2424	0.0363
O(w)	-0.4515	0.6309	0.1787
H(1)	0.0234	0.0217	0.2228
H(w ₁)	-0.5783	0.6968	0.1127
H(w ₂)	-0.3581	0.4546	0.1495

(1) **晶体结构图** 为了获得晶胞中草酸分子周围配位的完整图象,用表 6.5 中所列的晶体学数据。按图 6.1(b)的方法,以 $a+c$ 和 $a-c$ 作为新的晶胞矢量,这个晶胞中 $Z=4$,所得结构沿 b 轴的投影图形,示于图 6.10 中。由图可见,每个草酸分子周围通过氢键和 6 个 H_2O 分子相连,而每个 H_2O 分子则和三个草酸相连,形成氢键体系。

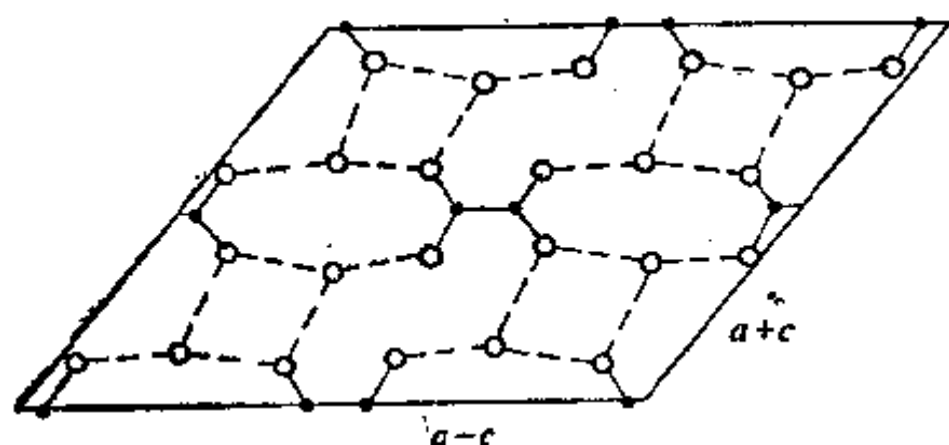


图6.10 α -二水合草酸晶体的结构

(2) **草酸分子的构型** 根据表 6.5 算得草酸分子的构型(如图 6.11 所示)。

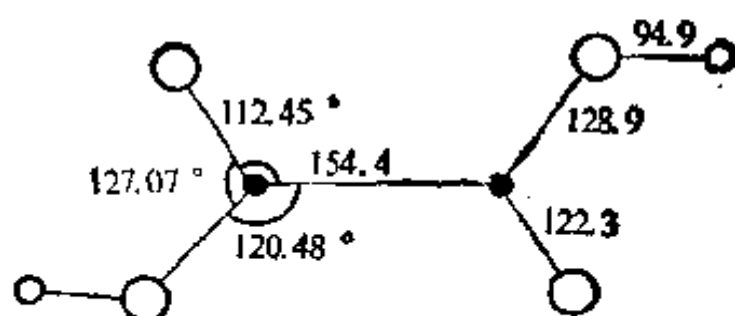
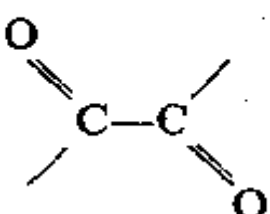


图 6.11 草酸分子的构型(键长单位为pm)

(3) 草酸分子中化学键的性质 由草酸分子的构型可

见,草酸分子为平面型分子,分子中为  单双键交

替的体系。但是为什么 C—C 键的键长在 100 K 下达 154.4 pm, 比单键键长还略长些呢?大多数草酸盐和草酸氢盐中, C—C 键室温下的键长也在 156~158 pm 之间。根据这一几何构型上的数据, 进行量子化学计算, 可知这是由于在占有电荷的分子轨道中, π 轨道和 π^* 轨道数目相同, 成键和反键互相抵消, 没有净的 π 键; 又由于 O 原子电负性较大, 电荷在 O 原子上分布较多, C 原子上较少 (如图 6.12 中括号内的数字), 这样影响了 C—C 键键级, 只有 0.831, 比 C—C 单键弱。

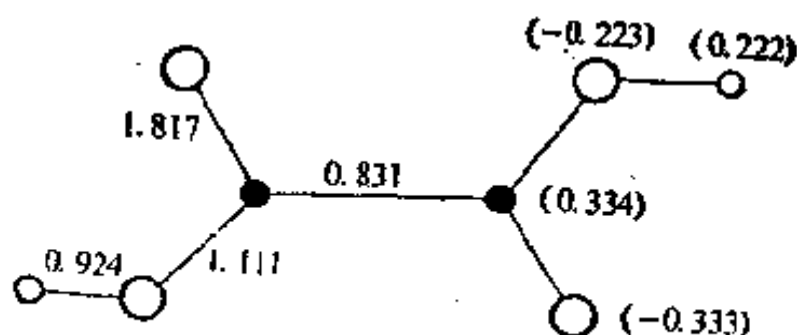


图 6.12 草酸分子中电荷的分布(括号内的数字)和键级

草酸容易氧化,从 C—C 键处断裂氧化成 2 个 CO_2 分子。这些情况与草酸分子的化学键性质有密切关系,而计算有关化学键性质的原始数据,来自晶体结构测定所得到的有关分子的构型数据①②。

实例四 氟硅酸脲③

氟硅酸脲是防治小麦锈病的一种农药,由四氯化硅气体通入尿素的甲醇溶液制得,晶体无色透明,化学式为: $\{[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2\text{H}\}_2 \cdot \text{SiF}_6$ 。其晶体学数据如表 6.6 所示。

表 6.6 氟硅酸脲的晶体学数据

晶系	四方						
空间群	$D_{2d}^1 - P4_12_12$						
晶胞参数	$a = 926.3 \text{ pm}, c = 1789.8 \text{ pm}$						
Z	4						
(原子坐标参数 $\times 10^3$, NH_2 上 H 的参数未列出)							
原子	x	y	z	原子	x	y	z
Si	179	179	0	N ₂	463	315	154
F ₁	37	136	57	N ₃	136	322	329
F ₂	288	70	52	N ₄	91	270	205
F ₃	219	318	57	C ₁	483	220	208
O ₁	573	243	261	C ₂	69	243	278
O ₂	-17	143	299	H ₁	171	171	500
N ₁	407	98	209	H ₂	413	413	500

由晶体结构数据可见,晶体由 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2\text{H}^+$ 和 SiF_6^{2-} 两种离子组成, SiF_6^{2-} 呈八面体构型,每两个尿素分子俘获一个质子形成脲合质子 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdots \text{H} \cdots \text{OC}(\text{NH}_2)_2]^+$,如图

① E. D. Stevens, P. Coppens, Acta Cryst., B36, 1864 (1980).

② 周公度,李奇,刘若庄,化学通报,第 1 期,第 43~47 页 (1988)。

③ 张泽莹,邵美成,徐小杰,唐有洪,科学通报,第 658~662 页 (1982)。

6·13 所示。这个 H^+ 处在 C_2 轴上，形成 $O\cdots H\cdots O$ 对称氢键，氢键键长为 244.3 pm 和 242.4 pm，这是一种很强的氢键。

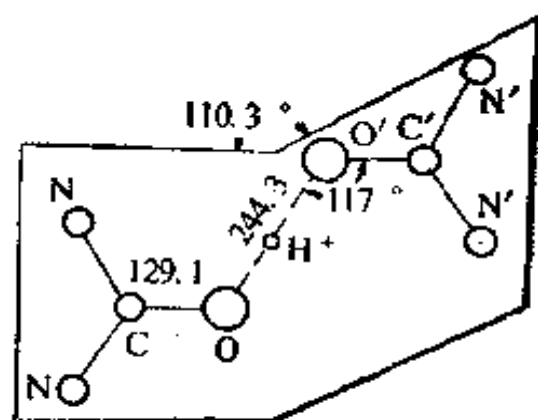


图 6.13 $[(NH_2)_2CO]_2H^+$ 的结构

氟硅酸脲常温下是晶体，在水中易溶解，水溶液呈酸性，有很好的防锈病药效，和含量相同的氟硅酸药效一样，但它比氟硅酸优越，一是能制成粉剂，便于包装、运输、贮藏，增加药剂稳定性，腐蚀性小；二是由于强氢键的形成，缓慢释放质子，抑制下一分解反应：



所以它能保持药效而减少药害。这个晶体结构的测定，为这个农药的投产和推广使用提供了科学依据。

7. 晶体的缺陷和准晶体

完整的晶体具有严格的周期性结构,可用空间点阵描述。实际上我们所接触到的各种晶体,不论是天然的或是实验室制备的,多少都有缺陷。晶体中一切偏离理想的点阵结构都称为晶体的缺陷。从字面上看,“缺陷”一词是贬词,确实晶体的缺陷影响到晶体的性质,使晶体的某些优良性质下降,例如金属晶体中存在位错,原子间的结合力减弱,使金属的机械强度降低。但是从缺陷能改变晶体的性质的角度看,在晶体中造成种种缺陷,就可使晶体的性质有着各种各样的变化,晶体的许多重要性能由缺陷产生。改变缺陷的形式和数量,就可制得所需性能的晶体。所以晶体缺陷正是人们改造晶体,使之成为具有特定性能材料的用武之地。我们只有了解晶体缺陷的情况,才能更好地创造出特定性能的晶体。

7.1 晶体的点缺陷

晶体的缺陷按几何形式分类有:点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷等。点缺陷包括空位、杂质原子、间隙原子、错位原子和变价原子等。图 7.1 示出几种常见的点缺陷类型:空位缺陷——在晶体中按照晶体周期性的排列,应当出现原子的位置上没有原子,如图中 *a* 的位置;置换缺陷或杂质原子——一种原子被另一种原子置换,如图中 *b* 所示;填隙缺陷或间隙

原子——在晶体中由原子堆积形成的空隙中，外来原子占据空隙位置，如图中 c 。

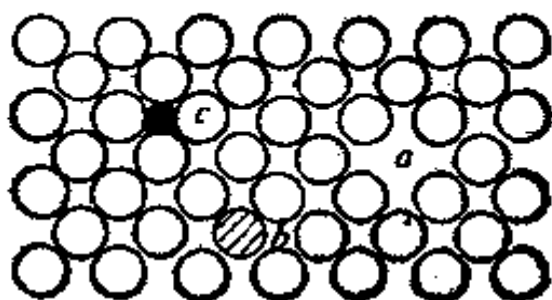


图 7.1 几种常见的点缺陷

对离子晶体常引进两种缺陷名称以描述其结构。一是 Frenkel(弗兰克尔)缺陷,这种缺陷是正离子离开它的位置而重新填入相邻的间隙中,形成正离子空位与间隙正离子,如图 7.2(a)所示。另一种是 Schottky(肖特基)缺陷,这种缺陷是正离子的空位与负离子的空位结合,如图 7.2(b)所示。这两种缺陷在晶体中造成空位。空位密度随温度升高而增加。例如 AgCl 晶体在接近熔点时,空位大约有 1%,空位的存在对固体中的扩散现象起了决定性作用。

从化学成分看,实际晶体中有杂质存在。例如工业用的

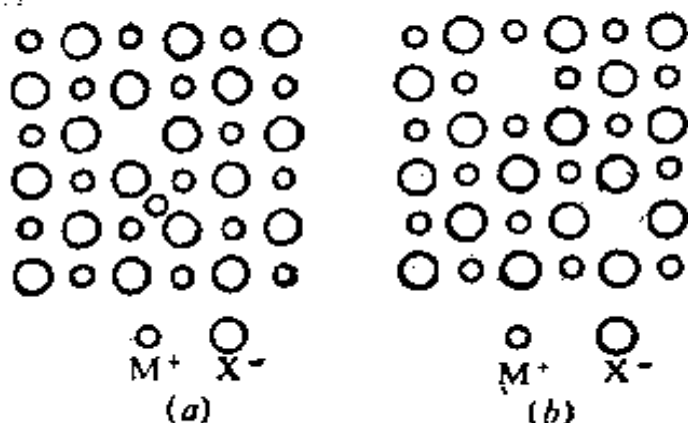


图 7.2(a) Frenkel 缺陷 (b) Schottky 缺陷

材料,其纯度达 99%,这时就有 1%的杂质。杂质的存在会极大地改变材料的性质。如纯铁是很软的物质,可以制作铁丝。当含有少量的碳,并经适当的热处理,铁就可大大改变它的硬度,成为钢材。作导体用的铜,含有杂质会使电阻增大,并使其变硬、变脆,所以作导线的铜要用电解提纯。ZnS 中掺进约 $10^{-4}\%$ (原子) 的 AgCl, 在电子射线激发下, 发射波长为 450nm 的荧光,是彩色电视屏幕的蓝色荧光粉。

碱金属卤化物晶体在碱金属蒸气气氛中加热时,金属含量会比理论值多,大约可超量万分之一。例如在氯化钠晶体中,有少量的钠原子掺入。当辐射的能量使钠原子电离为 $\text{Na}^+ + \text{e}^-$, Na^+ 占据正常的正离子位置,这时 Na^+ 过多, Cl^- 欠缺, Cl^- 离子的空位位置由电子占据,称为电子势阱。电子势阱能吸收可见光,致使离子晶体带色,这种在负离子空位位置中的电子势阱,称为色中心或 F' 中心。色中心的物质实际上是非整比化合物,化学式可表示为 Na_{1+x}Cl 。图 7.3 为一个色中心示意图。

晶体中出现空位或填隙原子使化合物的成分偏离整比性,这是很普遍的现象,称为非整比化合物。如 Fe_{1-x}O ,

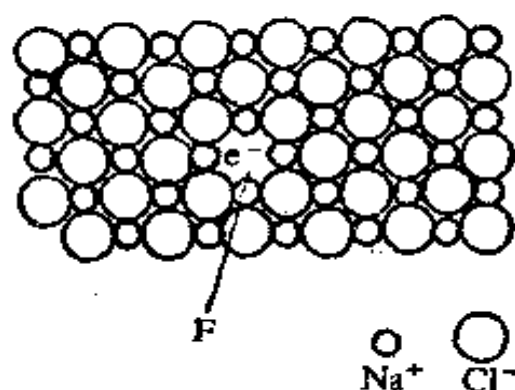


图 7.3 色中心示意图

$\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$, $\text{Ti}_{1+\delta}\text{O}$ 等。许多过渡金属氧化物和硫化物都为非整比化合物。这类化合物由于它们的成分可以改变,因而出现变价原子,使晶体具有特异颜色等光学性质,具有半导体性甚至金属性,具有特殊的磁学性质以及化学反应性能等,这类物质已成为重要的固体材料。下面举例说明:

(1) $\text{Zn}_{1+\delta}\text{O}$ 在 1000K 左右将氧化锌晶体放在锌蒸气中加热,晶体转变为红色,生成 $\text{Zn}_{1+\delta}\text{O}$ 的 n 型半导体,它在室温下的电导要比整比化合物大很多。

(2) $\text{TiO}_{1\pm\delta}$ 这种化合物的化学组成变化范围很宽,从 $\text{TiO}_{0.82}$ 到 $\text{TiO}_{1.18}$ 。由测定整比 TiO 晶体的密度和晶胞参数可知,常温下大约有 15% 的 Ti^{2+} 和 O^{2-} 空位。将 TiO 在高于或低于整比 TiO 的分解压的各种不同的氧气分压下加热时,既可以在空位中加入过量的氧,也可脱去部分的氧形成过量的钛。氧的数量不同,钛的价态也就不同,从而使导电性质不同,甚至可出现金属那样的导电性。

(3) $\text{Li}_{\delta}\text{TiS}_2$ ($0 < \delta < 1$) TiS_2 为层型分子,层型分子间硫原子靠范德华力连系。将 TiS_2 置于锂蒸气或浸在正丁基锂的非极性溶液中, Li^+ 可进入层间,生成 $\text{Li}_{\delta}\text{TiS}_2$ 。由于它导电性能很好,可以作为锂电池的的电解质。

硅单晶是常用的半导体。在硅的晶体中掺入不同杂质,可以改变其半导体性能。当高纯硅掺入微量磷原子,磷的价电子较硅多,形成 n 型半导体,如图 7.4(a) 所示;若掺入微量的镓,因镓的价电子较硅少,形成 p 型半导体,如图 7.4(b) 所示。利用这两种型式的半导体,可以制作 $p-n$ 结,它是生产各种晶体管的基础。

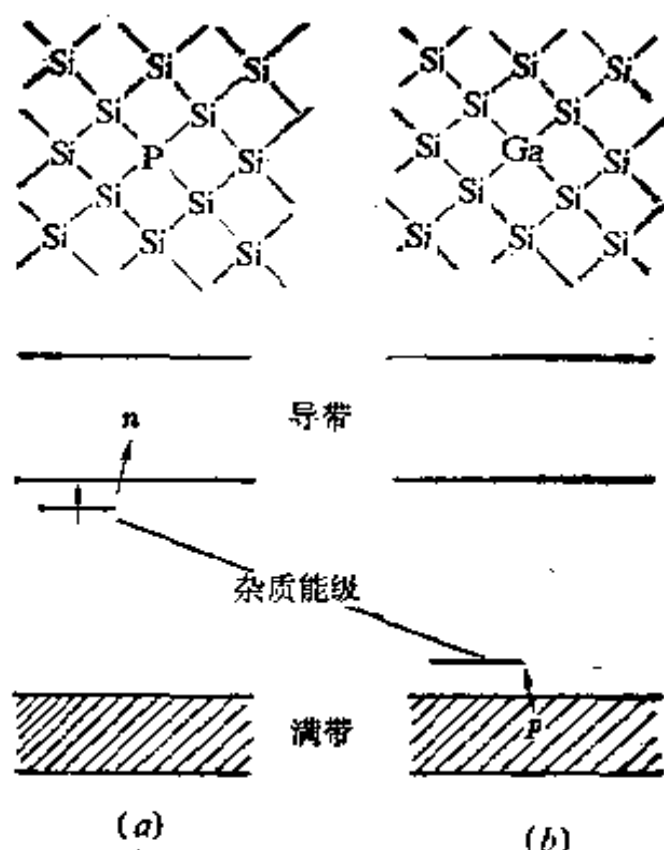


图 7.4 硅中掺入杂质的情况
(a) n型半导体 (b) p型半导体

7.2 晶体的线缺陷和其他缺陷

位错是晶体中存在的重要缺陷，也是金属形变机制中起主导作用的缺陷。当晶体受到外力发生滑移变形时，中间阶段出现位错。正常的滑移发生在原子密堆积面之间。滑移使结构发生变化，可看作在滑移面上加入另外一层原子，像刀刃插进点阵结构。图 7.5 示出刃型位错。晶体中还有螺旋位错，在晶体生长过程中，螺旋位错起重要作用。

堆垛层错是面缺陷的重要型式。立方最密堆积结构与六方最密堆积结构可以分别用密堆积层按 $ABCABC\cdots$ 和 $ABAB\cdots$ 表示。但在实际晶体中，有序规律可能偶然地被破坏，例

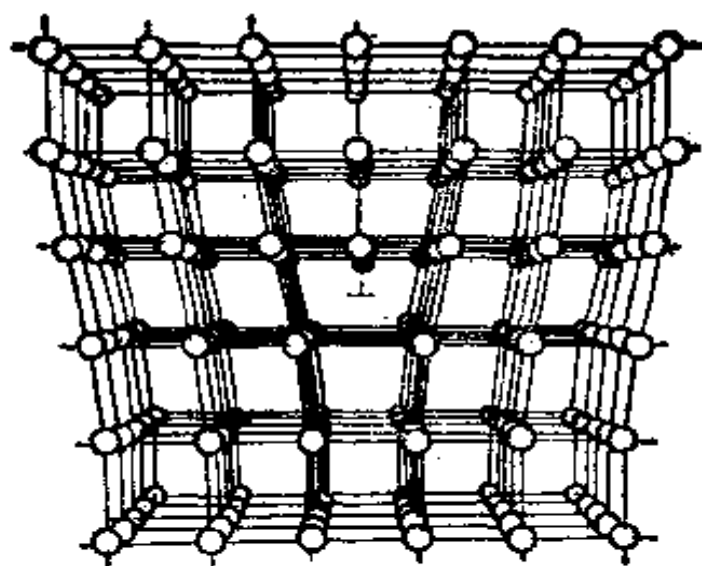


图 7.5 刃型位错

如出现

$ABCABCBAABCABC\dots$

或

$ABCABABCABC\dots$

的情况，这种缺陷叫堆垛层错。这种缺陷并不影响晶体的密度。

一种金属，例如钛，能以两种密堆积结构存在时，说明两种结构的能量差异相当小，这时堆垛层错就容易出现。

当堆积次序由 $ABCABC$ 转变为 $CBACBA\dots$ ，出现

\vdots
 $\dots ABCABC \vdots CBACBA \dots$
 \vdots

晶体的两部分有相同的结构，并共有一个平面，这种现象称为孪晶。孪晶界面上两部分晶体间的结合方式随晶体结构而异，但都是两部分晶体所共有的结构。图 7.6 表示文石的孪晶示意图。图中虚线之间的结构分别和两部分相同。

体缺陷是指晶体中某一微小区域存在一种不规则性，例

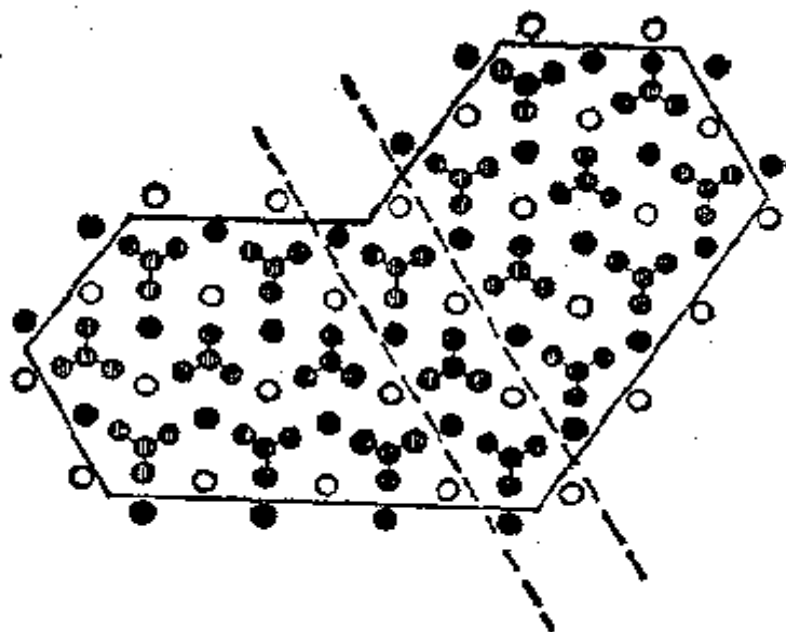


图 7.6 文石的单晶

如存在另一结构物相、气泡、杂质物相等。不均匀的固溶体中出现的体缺陷，常会使晶体的性质发生变化。例如碳钢淬火时金属中一部分出现针状的马氏体相，散布在铁素体相中，而退火时，碳经过扩散，聚集形成石墨相，散布在铁素体相中。马氏体相较硬，石墨相较软，不同的相影响到钢铁的性质。当然这里已涉及多晶材料的性质。一般体缺陷是指晶体中各个小晶粒内部存在的缺陷。

7.3 液晶和塑晶

晶体和液体之间存在两种中间状态：像晶体的液体和像液体的晶体，前者称为液晶 (liquid crystals)，后者称为塑晶 (plastic crystals) 或塑性晶体。

在晶体和液体之间出现中间状态，是因为熔化时存在两种无序作用：平动作用和转动作用。通常在同一温度下会同

时产生平动无序和转动无序，但是也有一些材料出现其中一种运动比另一种运动容易得多，因而出现和这两种转变相联系的中间状态。哪一种转变是和熔化相联系的呢？按晶体的定义，晶体具有平移的周期性，通过平移操作能使它复原，而液体没有这种周期性，所以熔化作用是和失去平移的周期性相联系的。液晶是先熔化，塑晶是后熔化。这两种熔化过程的机理示意于图7.7中。

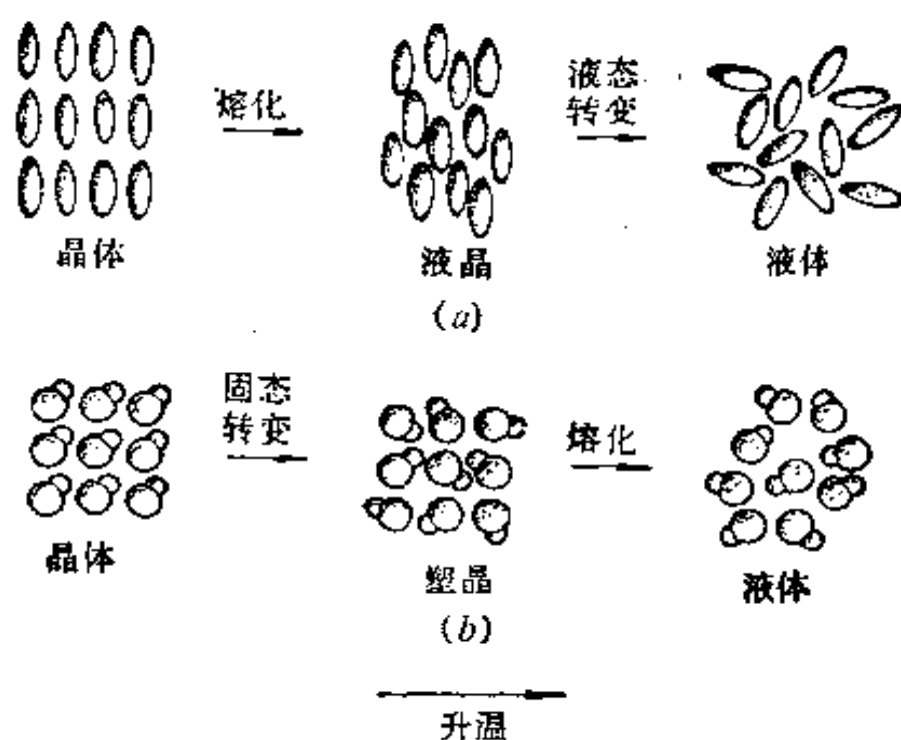
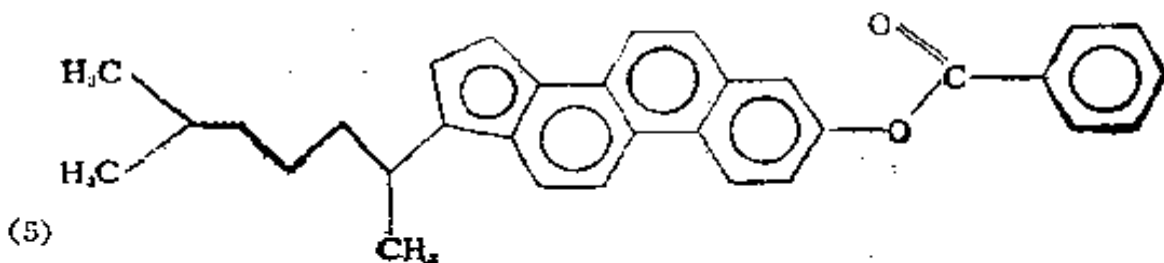
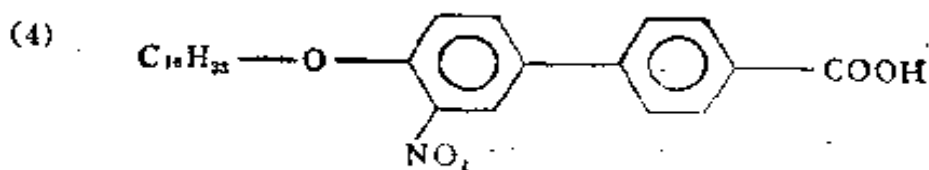
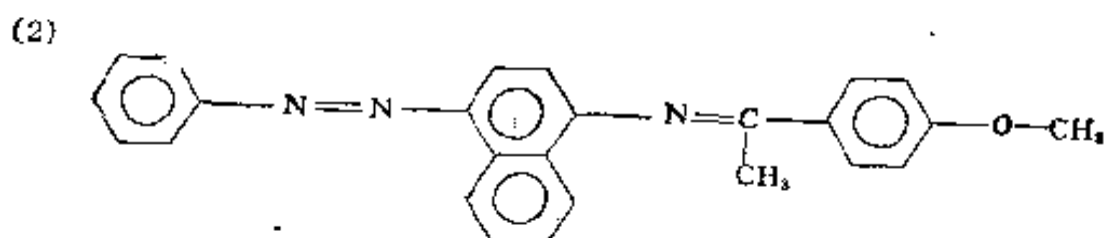
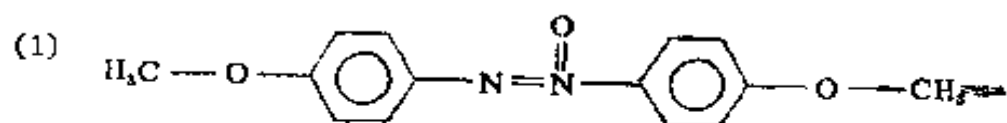


图 7.7 液晶(a)和塑晶(b)的熔化过程示意图

各向异性严重的分子如长条状分子和圆盘状分子，它们倾向于平行取向，如图7.7(a)所示。长条状分子要自由地转动需要相当大的空间和动能，往往只限制在绕分子的长条轴向转动。晶体熔化后，分子从它们的平移有序的位置上发生

位移,但彼此依然保持平行,这种状态的物体称为液晶。液晶在较高的温度下,分子有充分的动能去自由地旋转,发生从液晶到液体的转变。圆盘状的分子也和长条状的分子一样,容易出现液晶的过渡状态。

能形成液晶态的长条形分子,通常是对称性较低的或不对称的各向异性的分子,例如: [6]



这些分子中间有两个苯环或芳香基团,其两端或一端有一碳

氢链尾巴,它们在厚度上通常并不均匀,而截面在某些部分近似相等。下面还将分别介绍液晶和塑晶的一些性质。

液晶态的主要特点是分子平行地排列,沿某一方向有序。根据液晶中长条形分子堆积的不同,可分为下列三种类型:线型(nematic)液晶、胆固醇型(cholesteric)液晶和近晶型(smectic)液晶,如图 7.8 所示。

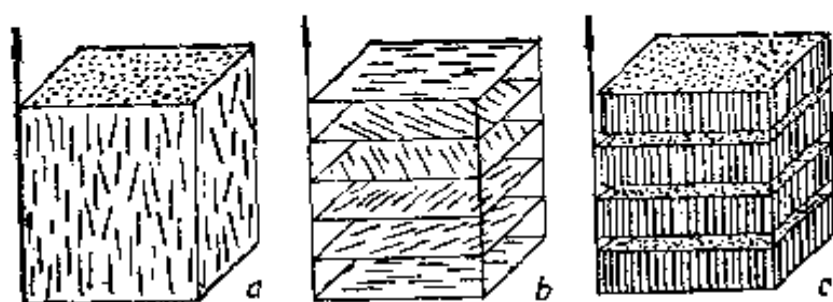


图 7.8 在液晶中分子堆积排列的情况

(a) 线型液晶 (b) 胆固醇型液晶 (c) 近晶型液晶

线型液晶中分子的排列像河里漂流的木头,沿着一个方向有序排列,长条型分子互相堆积在一起,这种堆积比无序状态的密度要大,是几何因素允许它们存在液晶状态。若从分子的几何重心在空间的排列来看,它们是完全无序的。前例中(1)、(2)两种分子通常可形成线型液晶。

胆固醇型液晶的特征是分子具有手型性,即为旋光性分子。它们以单分子层的状态聚集在一起。在层内分子的取向和线型液晶的有序特点相同,但相邻的层分子的取向不同,产生螺旋轴的排列,而使层间的堆积在垂直于层的方向出现螺旋轴,沿轴的方向逐渐地旋转,轴次很高,有的周期达数百纳米,有的更大。前例中分子(5)可形成胆固醇型液晶。

近晶型液晶一般由极性分子组成，在其中长条形分子互相平行，堆积成层型结构，在层内分子像火柴盒中的火柴。近晶层的形成说明分子间侧面的相互作用有足够的强度，所以这类分子一般不出现大的侧链基团，以免影响堆积密度。例如前面(3)式所示的分子在一定的温度区间(70°C 至 73.5°C)可以形成近晶型液晶。肥皂有时形成近晶型的液晶，具有层型的排列，在其中分子取向和层垂直。

能形成液晶态的圆盘形分子，可像盘子一样堆叠，分子平面互相平行，因而有一定的有序取向。有些分子能摞成柱体，这些柱体作为液晶的结构单元，以不同程度的有序方式进一步堆积。图 7.9(a) 示出一种圆盘形分子，(b) 示出圆盘形分子的堆叠结构示意图。

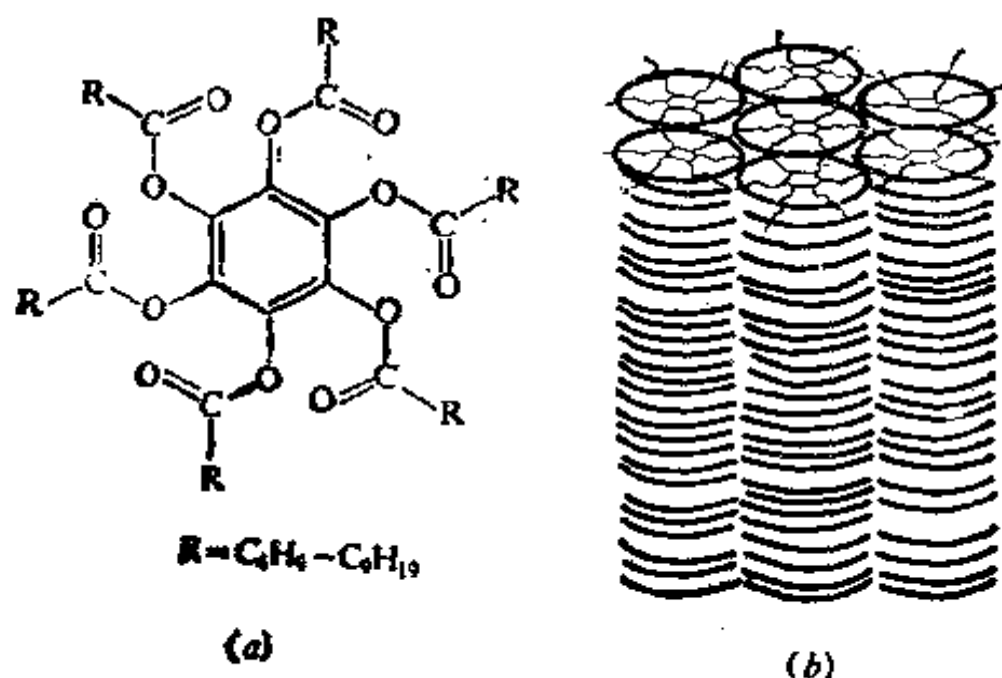


图 7.9 (a) 一种圆盘形分子，(b) 圆盘形分子的堆叠结构

长条形分子和圆盘形分子在一定的外界条件下,如温度、拉伸、电场或磁场等作用下,可使它们排列有序化成为液晶态。当外界条件作用于某一小区域,可使这一小区域中分子堆积的有序程度发生改变,从而改变它的光散射效应和旋光能力及其他电磁性质,因而可应用于制作电光显示等电子器件。

塑晶的内部结构具有一般晶体的特征,即具有三维的周期性,但因组成塑晶的分子一般接近球形,它显示的力学性质象塑料,它的结构示意图可参看图 7.7(b)。塑晶中分子间的结合力为微弱的无方向性的作用力。低温时分子有序排列,升高温度,分子可以自由旋转,但却保持原有的周期性,形成塑性晶体。

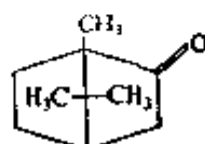
在塑晶中,阻碍分子旋转的势垒比阻碍扩散的势垒要小。由于转动,分子相互间的滑动较易,使晶体具有较大可塑性,在更高温度时,塑晶熔化,长程有序全部消失。

塑晶的一个重要特征是熔化熵(ΔS_f)小,其原因是晶体在熔化前就已发生分子旋转的固态转变,出现了取向无序化,因此塑晶与熔化的液体间有序化的差别很小。塑晶的这一特性可用作凝固点降低法测相对分子质量的溶剂,它们的凝固点降低常数 K_f 特别大:

$$K_f = \frac{RTM}{1000 \times \Delta S_f}$$

式中 M 为溶剂的摩尔质量, T 为溶剂的熔点, R 是理想气体常数, ΔS_f 为溶剂的熔化熵。熔化熵小, K_f 就大,若干溶剂的凝固点降低常数值,如表 7.1 所示。

由表可见, 樟脑 ($C_{10}H_{16}O$,



是表中所列的

具有最高 K_f 值的物质, 它低于 $-23^{\circ}C$ 是一种正常晶体, 高于 $179^{\circ}C$ 是正常液体, 在此温度之间则是塑晶, 当用刀切时, 软而像蜡, 能像黄油一样铺开。

H_2 、 H_2S 、 CCl_4 、金刚烷 ($C_{10}H_{16}$) 和环己烷等都呈现塑晶的性质。若干过渡金属六氟化物如 PtF_6 、 WF_6 、 ReF_6 、 OsF_6 和 IrF_6 等, 在熔化前会转变为塑晶。 PtF_6 在低温时为密堆积的正交晶系晶体, 在 275K 发生转变, 八面体形的分子自由地

表7.1 几种溶剂的凝固点降低常数

溶 剂	T_f/K	$K_f/K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
水	273.2	1.86
醋酸	289.9	3.90
苯	278.7	5.12
萘	353.4	6.9
溴仿	281.0	14.4
环己烷	279.7	20.0
樟脑	451.6	39.7

定向, 变为塑晶, 335K 熔化。

塑晶的另一特点是液态存在的温度范围很窄, 如过氟环己烷 (perfluorocyclohexane) 在 $51^{\circ}C$ 熔化, 在 $52^{\circ}C$ 沸腾。塑晶还具有较高的对称性 (通常是立方、六方晶系晶体), 并具有透明、可塑性高等特点。由于塑晶具有黄油样的稠度, 可用作低温下固体所需的低静压的传输介质。

固液相之间中间态的研究可帮助了解熔化作用。物质熔化的难易依赖于分子转动的难易和扩散的难易。分子容易转动的晶体,熔点高,熔化时体积改变小,熔化熵低,会出现固态相转变。当分子转动非常容易时,则此转变接近二级相变。稀有气体在低温下结晶成晶体时,因晶体由球形分子组成,非常容易转动,接近熔点时,转变为塑晶。而由具有各向异性分子组成的晶体,则倾向于出现一级相变。若分子形状偏离球形很多,分子转动困难,在转动无序发生前,会发生平移无序,使它具有液晶的结构特点。

7.4 无公度调幅晶体

晶体结构的基本特点是具有三维周期性的结构,晶胞中每个原子都可按同一公共尺度平移,在另外一晶胞的相应位置上找到相同的原子。但近些年来,也发现存在一些无公度结构(incommensurate structure)的晶体,在这种晶体中,出现两套或两套以上的亚点阵(sublattice)结构,它们由于某些微扰,使这两套亚点阵周期存在微小的差异,彼此的周期长度不相等,不能按照同一公共尺度去衡量,也就是不能用一种平移矢量使晶胞中的全部原子复原。

调幅晶体(modulated crystal)是指具有调幅结构的晶体。所谓调幅结构是指基本的晶体周期性结构或部分周期性结构受到微扰,而出现的一类改变了三维周期性的结构。调幅作用可用亚点阵周期性调制,两套或两套以上的亚点阵可按有公度的(commensurate)方式组成更大晶胞的超结构,也可按无公度方式组成晶胞很大的超结构,或者某些具有近似周期性的超结构。调幅作用在固态科学的许多领域中存在,

已有一系列的理论和概念对调幅作用加以解释^{①②}。

在组成近似为 $(\text{TTF})_7\text{I}_5$ 晶体中, TTF 分子和 I 原子分别有着各自的亚点阵, 由这种亚点阵组成的 $(\text{TTF})_7\text{I}_5$ 晶体, 具有无公度方式的超结构^③这种无公度结构晶体的近似超结构属单斜晶系, 晶胞参数为:

$$a = 4801.6 \text{ pm}, b = 1604.1 \text{ pm}, c = 2487.7 \text{ pm}$$

$$\beta = 91.31^\circ$$

$$Z = 12[(\text{TTF})_7\text{I}_5]$$

晶体的空间群为 $C_{2h}^5 - P2_1/a$ 。

在晶体中, TTF 沿 c 轴堆积, 这部分结构所属的空间群为 $C2/m$, 它的亚点阵的晶胞参数为:

$$a_1 = a/3, \quad b_1 = b, \quad c_1 = c/7$$

$$\beta_1 = \beta$$

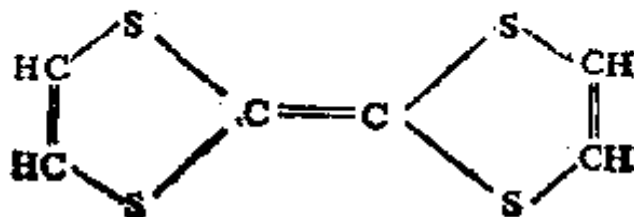
$$Z_1 = 4[\text{TTF}]$$

I 原子沿 c 轴成链状排列, 呈现 $A2/m$ 空间群的对称性, 它的亚点阵的晶胞参数为:

① J. M. Cowley, et al. (ed.), *Modulated Structures*, American Institute of Physics (1979).

② W. Opechowski, *Crystallographic and Metacrystallographic Groups*, North-Holland, Chap. 22 (1986).

③ C. K. Johnson and C. R. Watson, *J. Chem. Phys.*, 64, 2271 (1976). 文中 TTF 系指 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_n$, 其结构式为:

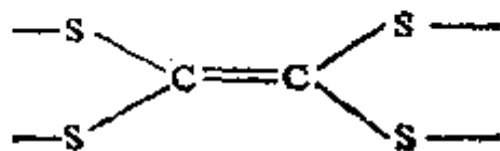


$$a_2 = 821.3 \text{ pm}, b_2 = b, c_2 = 502.3 \text{ pm}$$

$$\beta_2 = 103^\circ, Z_2 = 2[I]$$

TTF 的亚点阵(1) 和 I 的亚点阵(2) 的两种亚晶胞沿 b 轴结合, 但这两种晶胞在另外方向上出现无公度的现象, 因为超结构的晶胞是近似的。 $5c_2 = 2511.3 \text{ pm}$, 比 $7c_1 = 2487.7 \text{ pm}$ 约长 1%; 同样, $6a_2 = 4927.8 \text{ pm}$, 比 $3a_1 = 4801.6 \text{ pm}$ 约长 2.6%。

图 7.10 示出 (TTF) $_2$ I $_5$ 晶体的结构, 图中 $a/3$ 轴向着读者, b 轴指向右边, c 轴是上下垂直轴。为了清楚起见, 将 TTF 分子外侧的 CH 原子略去, 用



表示 TTF 分子。

晶体的无公度结构可从晶体衍射图所得的信息进行研究。因为固体的衍射图包含着固体内部结构的信息, 不同类别的固体, 对应着不同类别的衍射图。例如, 非晶物质中原子无规则排列, 相应地其衍射分布是连续的。单晶体具有三维周期性, 其衍射分布呈分立的点, 而点的位置可用倒易矢量 H 表示^{[3][8]}

$$H = ha^* + kb^* + lc^* \quad (1)$$

式中 h, k, l 为衍射指标, 均为整数; a^*, b^*, c^* 是倒易点阵的单位矢量。为了便于进一步表达高维结构, 可将(1)式改写为:

$$H = h_1 a_1^* + h_2 a_2^* + h_3 a_3^* \quad (2)$$

其中 h_1, h_2, h_3 都是整数, 即衍射指标; a_1^*, a_2^*, a_3^* 是倒易点阵的单位矢量。容易证明, 衍射点位置满足(1)式或(2)式的固体具有三维周期性。

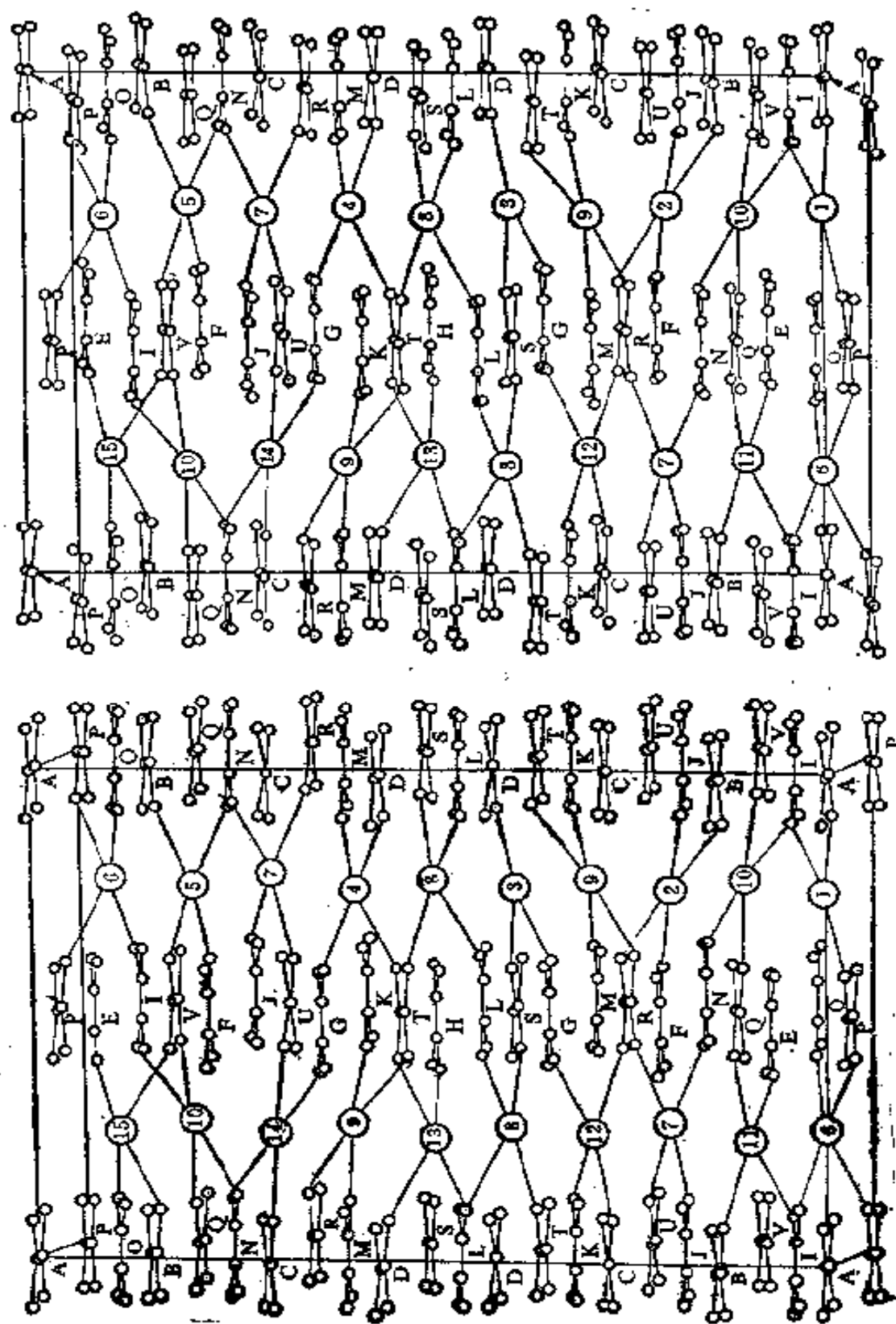


图 7.10 (TTF)₇I₅ 晶体的结构

实验还观察到另外一类固体,它们的衍射和单晶体类似,呈分立的点,但这类固体在三维空间又不具有周期性,因为其衍射点不能满足(1)式或(2)式,它们遵循下面(3)式的规律:

$$H_n = \sum_{i=1}^n h_i a_i^* \quad (3)$$

式中 $n > 3$, h_i ($i = 1, 2, \dots, n$) 是整数,且保证当 $H_n = 0$, h_i ($i = 1, 2, \dots, n$) 必为 0。这种 $n > 3$ 的结构,称为高维空间中的周期性结构,和这种结构相应的晶体称为高维晶体。无公度结构和下节所述的准晶体结构的衍射都是这种情况。

对衍射满足(3)式的高维晶体,还可根据其衍射点的分布和强度进一步加以分类。其中有一种衍射的图形如下:衍射点中有一套满足(1)式或(2)式的条件,且其强度较大,而在这套强的衍射点周围,出现若干强度较小的弱衍射点。一般称满足(1)式或(2)式的衍射点为主点,而分布在主点周围的点为卫星点。图 7.11 示出 $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 晶体 $k=3$ 时,用旋进法所拍摄的衍射图①。

这种带有卫星点的衍射图,在正空间相当于晶胞中原子的电子密度函数和晶体的无公度函数进行调幅,在衍射中出现的现象。若略去卫星点,和主点相对应的结构为具有三维周期性的平均结构。 $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 的平均结构属单斜晶系,空间群为 C_{2h}^3-C2/m , 晶胞参数为:

$$a = 890.4(3)\text{pm}, b = 523.9(2)\text{pm}, c = 604.2(2)\text{pm}$$

$$\beta = 101.35(2)^\circ, \quad Z = 4$$

① W. van Aalst, J. den Hollander, W. J. A. M. Peterse and P. W. de Wolff, Acta Cryst., B32, 47 (1976).

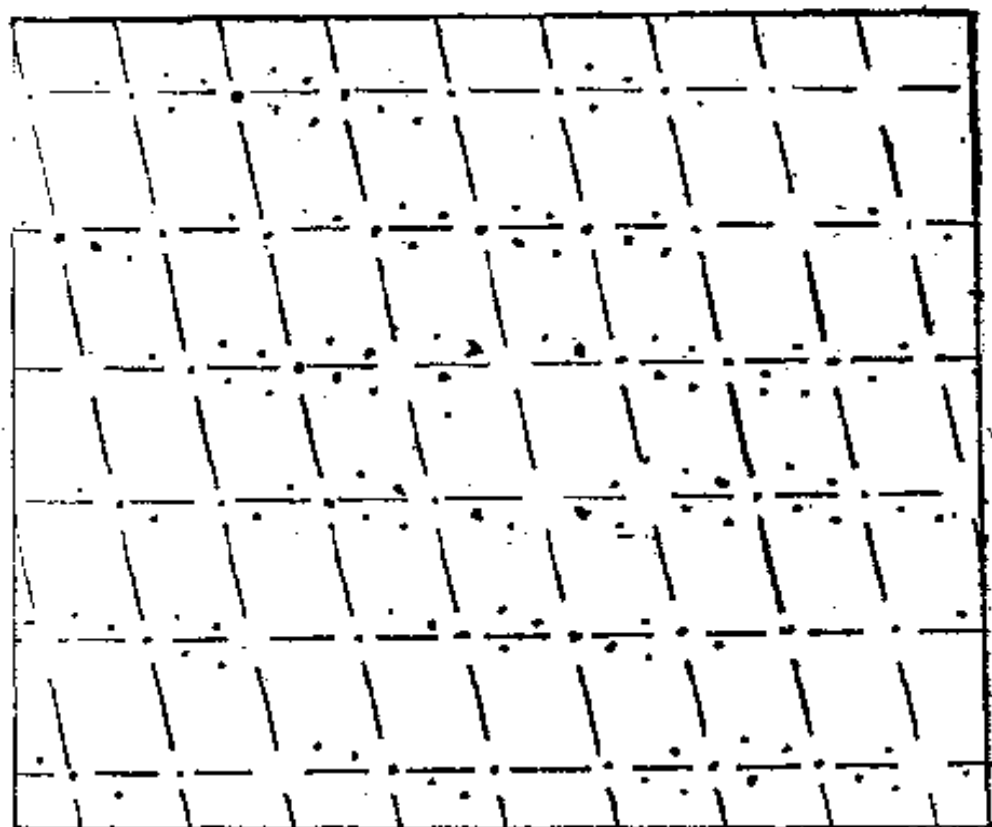


图 7.11 $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 晶体, $k=3$ 的旋进衍射图

在高维空间中, 原来三维空间的非周期的结构被描述成周期性的晶体。高维晶胞中的一个原子所描述的不再是单个原子, 而是与平均结构中某一原子相应的所有原子的集体行为。高维晶胞中原子的图形不再是具有球对称性的分立的实体, 而成为一些贯穿整个晶胞的连续图形, 不同类型的无公度调幅结构, 有着不同类型的图形。范海福等^①在对无公度调幅结构的衍射进行分析的基础上, 导出高维指标的无公度调幅结构的 Sayre (赛尔) 公式和三重积结构的不变量分布的

① Hao Quan, Liu Yi-Wei and Fan Hai-fu, Acta Cryst., A43, 820 (1987).

概率,指出用直接法解无公度调幅结构的方法,并以 γ - Na_2CO_3 的实际衍射数据出发,用直接法解出它的结构。

7.5 准晶体①-④

准晶体(quasicrystal)是指固体中原子的排列不具备点阵结构规律,没有平移有序,但具有长程定向有序,能对X射线等产生分立的衍射点和衍射图像的固体。它是近年才发现的一种固体结构形态①。

从快速冷却的Al-Mn合金可得微粒状的准晶体,微粒的大小尺寸不超过 $2\mu\text{m}$ 。这种微粒在高分辨电镜中展现出五重对称轴的图像,图7.12(a)示出Al-Mn合金的电子显微镜图。由图可以看出亮点排列的直线相互成 $72^\circ \left(= \frac{360^\circ}{5} \right)$ 角。

它们不能被平移所复原,不具有点阵结构的性质,即不具备晶体的基本特点,但它们却整齐规则地排列着,是一种有序结构。图7.12(b)示出微粒的电子衍射图,由图可以看出明锐的衍射点,排列成具有五重轴的对称性。有的准晶体还出现十重轴对称的衍射图像。这些衍射图像所揭示的信息,引起化学界和物理学界学者们的重视,认为它将对研究微观结构的各个学科都产生深远的影响。

怎样从微观结构认识准晶体所反映的客观实验事实呢?

① D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett., 53, 1951(1984).

② H. Q. Ye, D. N. Wang and K. H. Kuo, Ultramicroscopy(1985).

③ D. Levine and P. J. Steinhardt, Phys. Rev. Lett., 53, 2477(1984).

④ 彭志忠,地球科学,10, 159(1985)。

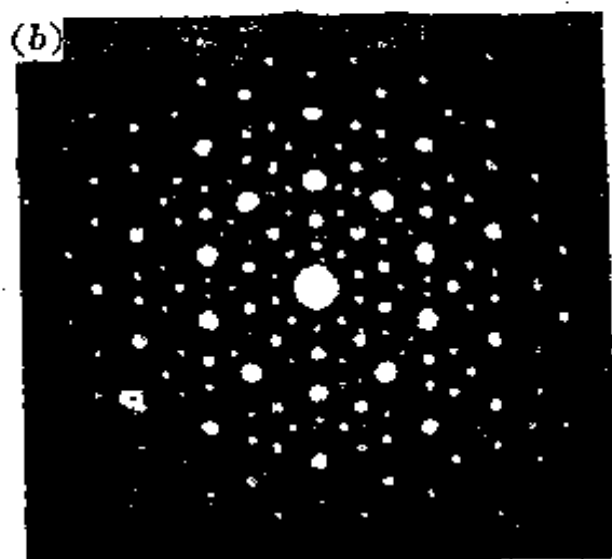
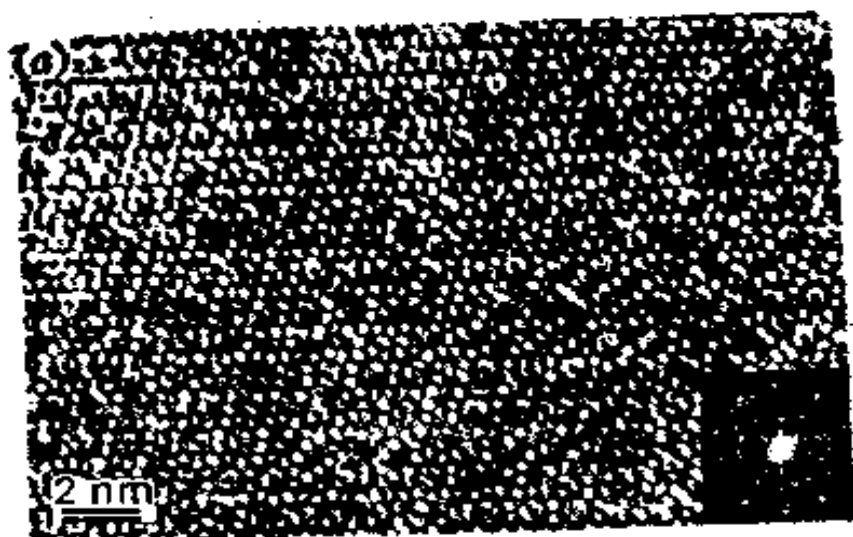


图 7.12 (a) 快速冷却 Al-14.3at. % Mn 合金的准晶体的
高分辨电子显微镜图

(b) 为和(a)相应的电子衍射图^①

从准晶体发现以来，许多人从事这方面的探索。我国彭志忠教授生前对准晶体的结构作了很有启发的探讨，对准晶体结构提出了两个原理：二十面体原理和黄金中值原理。二十面体

^① F.H. Li and W. Liu, *Acta Cryst.*, B42, 336 (1986)

原理是指大小相近的原子在其形成独立配位体时，倾向于形成二十面体配位。例如 Al-Mn 合金中形成 Al_{12}Mn 的二十面体。在晶体生长的初期，这种配位多面体是较其他配位形式更为稳定，因而容易出现的一种形式。图 7.13 示出 Al-Mn 合金中 Al_{12}Mn 的二十面体配位。

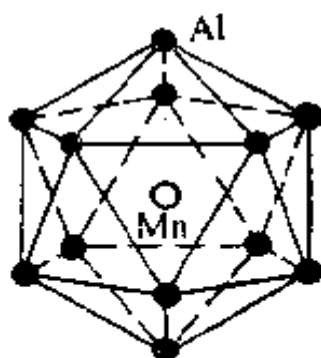


图 7.13 Al-Mn 合金中 Al_{12}Mn 二十面体配位

黄金中值原理是指在准晶体中原子的排列符合黄金中值律。黄金中值是无理数，数值上等于 $\frac{(\sqrt{5}+1)}{2}=1.618\cdots$ 。黄金中值的倒数为 $\frac{\sqrt{5}-1}{2}=0.618\cdots$ ，称为黄金分割数。

“黄金中值”是一个自然界的合理数，具有五重对称的五边形是黄金中值原理的最好又最简单的体现者。在正五边形中，各种连线的交点皆处于黄金分割位置。图 7.14 示出五边形 $ABCDE$ 的相间角顶的连线构成五角星，中央为一个小的五边形 $FGHIJ$ ，这样 B, J, F, E 等都处于黄金分割位置，从而可得：

$$\frac{BE}{BF} = \frac{BF}{BJ} = \frac{BJ}{JF} = 1.618\cdots$$

1974 年 Penrose(彭罗斯)设计一种贴砖图形。这种图形由两种形状不同的四边形拼成，可贴满平面，不出现空隙。这

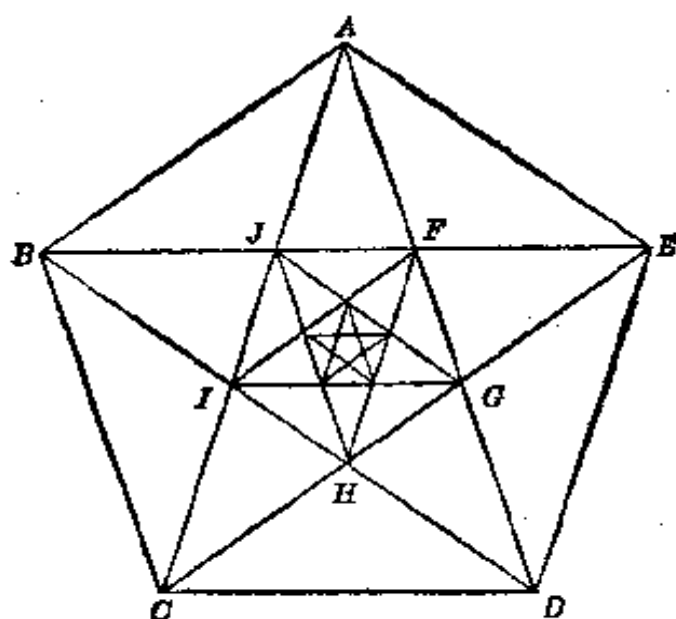


图 7.14 正五边形的黄金分割

种图形不存在平移周期，在某些局部存在五重轴对称性。两种四边形图形的边长比为黄金中值。图 7.15 示出 Penrose 图形。

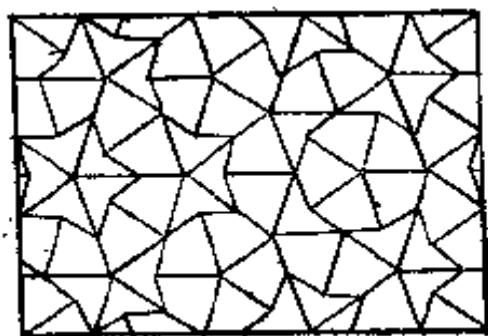


图 7.15 Penrose 图形

准晶体可以设想为一种三维的 Penrose 图形。在这种三维结构中，砌满空间的几何多面体的大小比例和数量比例为无理数，此种无理数的最佳中值为黄金中值。有人按这种模

型设计的结构进行傅立叶变换，所求得的衍射强度峰的分布与准晶体电子衍射图上斑点的分布非常符合，说明这种模型的合理性。

准晶体没有平移周期，也就没有晶胞，更谈不上原子在晶胞中的坐标。但是准晶体仍然是物质的一种有序状态，它不同于玻璃态。

植物生长过程中，当生长初期，二十面体原理起了作用。从一个二十面体核心向外生长，按黄金中值比扩展，符合自然规律，所以“草木花多五出”，是有其内部结构根源的。

迄今发现的准晶体的合金大多是在急速冷却的条件下获得的。在含 Mn 10~14% 的 Al-Mn 合金生长时，初期形成 Al_{12}Mn 的合金，呈二十面体配位，这是一种较稳定的结合形式。当按五重轴向外扩展生长，因为不能形成晶体结构，不能达到能量上最低的稳定态，所以又是不稳定的。准晶体是一种介稳状态。在自然界中，各种快速冷却凝固过程，在合适的条件下，有可能形成准晶体。

参 考 书 目

[1] N. F. M. Henry and K. Lonsdale(eds.), International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, Symmetry Groups, Kynoch Press(1952).

[2] T. Hahn(ed.), International Tables for Crystallography, Vol. A, Space Group Symmetry, D. Reidel(1983)。

[3] M. J. Buerger, X-ray Crystallography, Wiley(1942); Kreiger(1980).

[4] M. J. Buerger, Elementary Crystallography, Wiley(1956).

[5] J. P. Glusker and K. N. Trueblood, Crystal Structure Analysis, 2nd ed, Oxford University Press(1985).

[6] B. K. Vainstein, Modern Crystallography I, Symmetry of Crystals, Methods of Structural Crystallography, Springer-Verlag(1981);

B. K. Vainstein, V. M. Fridkin, V. L. Indenbom, Modern Crystallography II, Structure of Crystals, Springer-Verlag, (1982).

[7] 唐有祺, 对称性原理(一), 对称图象的群论原理, 科学出版社(1977)。

[8] 周公度, 晶体结构测定, 科学出版社(1981)。

[9] 周公度, 结构化学基础, 北京大学出版社(1989)。