

目 录

《现代化学基础丛书》序

前言

第一章 绪论	1
1. 晶体学	1
2. 晶体结构	2
3. 准晶结构	3
4. 晶体化学研究与发展	4
5. 纳米材料晶体化学	5
6. 物质结构对称性理论	6
第二章 晶体几何学理论	8
1. 对称操作	8
2. 点群	20
3. 空间格子 (点阵)	23
4. 空间群	28
第三章 倒易点阵及晶体衍射方向	43
1. 布拉格定律	43
2. 倒易点阵	44
3. 正点阵与倒易点阵的指数变换	50
4. 六方晶系的指数变换	57
5. 晶系中正点阵与倒易点阵的单胞参数及晶体学公式	58
第四章 晶体化学基本原理	63
1. 晶体化学研究	63
2. 晶体化学基础	66
3. 晶体结构变异	92

第五章 晶体生长与晶体合成	103
1. 晶体生长基本理论	103
2. 晶体生长实验方法	134
第六章 晶体结构缺陷	140
1. 晶体中的缺陷	140
2. 点缺陷	141
3. 位错（线缺陷）	145
4. 面缺陷	151
5. 晶体表面和界面	159
6. 晶体缺陷的研究方法	160
第七章 准晶体学基础	162
1. 群论基础	162
2. 晶体与准晶体中点群及极赤投影图	166
3. 晶体学与准晶体学点群的母子群关系（60 个点群的“家谱”）	171
4. 纳米微粒多重分数维准晶结构模型	174
第八章 单质、氧化物及类似物的晶体化学	184
1. 单质及类似物的晶体化学	184
2. 氧化物及类似物的晶体化学	186
3. 复杂氧化物的晶体化学	191
第九章 硅酸盐晶体化学	202
1. 硅酸盐矿物的化学组成	202
2. 硅酸盐的晶体结构特征	203
3. 硅酸盐矿物的分类	205
4. 硅酸盐中过渡性晶体结构	222
第十章 配合物晶体的设计与合成	242
1. 常规的溶液法	242
2. 扩散法	251
3. 水热及溶剂热法	257

第十一章 几种新颖配合物的晶体化学	262
1. 功能配位化学研究的前沿方向	262
2. 功能金属 - 有机框架化合物的结构性质——拓扑图形	266
3. 四氮唑配体构筑的蜂巢状 (4^36^3) 拓扑构型荧光锌 (II) 二维金属 - 有机框架	271
4. 镧系金属 - 有机框架 (3, 4)-结点和 (4, 5)-结点新型化合物及性能	278
5. 四核锰 (II) 簇构造的新型 BN 拓扑金属 - 有机框架化合物	285
6. 基于柔性两性离子配体的新型手性二重穿插 dia 拓扑构型三维金属 - 有机框架化合物	290
7. 多元配合物的晶体化学研究意义	295
第十二章 纳米材料晶体化学	296
1. 纳米晶体	296
2. 纳米晶体的多面体形态	297
3. 纳米晶体的自组装	308
4. 粒子的溶液相自组装	311
5. 纳米自组装技术	317
6. 自组装的纳米晶体性能	320
7. 模板辅助纳米自组装	322
第十三章 晶体的 X 射线分析	324
1. X 射线分析基础	324
2. 晶体对 X 射线的衍射	326
3. 晶体结构的 X 射线分析原理	331
第十四章 晶体的显微分析	348
1. 电子光学基础	348
2. 电子束和物质之间的相互作用	357
3. 透射电子显微分析	364
4. 扫描电子显微分析	385
5. 扫描探针显微镜	394
参考文献	404

第一章 绪 论

晶体研究已有 300 多年历史, 经历了晶体形态学、晶体结构学、晶体化学、准晶体学、纳米材料晶体化学、现代晶体化学的漫长发展过程, 它是伴随着数学、物理学、化学、地质学、材料科学及测试分析技术和方法的发展而成长起来的。

1. 晶 体 学

晶体学作为一门科学出现, 科学界公认始于 17 世纪中叶。丹麦斯泰诺 (Steno N, 1638 ~ 1686 年) 奠定了晶体学的基石, 1669 年, 他提出了晶体的面角守恒定律, 奠定了几何结晶学的基础。1688 年, 古列尔米尼 (Guglielmini, 1655 ~ 1710 年) 把面角守恒定律推广到多种晶体上。1749 年, 俄国罗蒙诺索夫 (1711 ~ 1756 年) 创立了物质结构的微分子学说, 从理论上阐明了面角守恒定律的实质。到 1772 年, 法国得利 (Del'lele R, 1736 ~ 1790 年) 测量了 500 种矿物晶体的形态, 写出了著名的《晶体形态学》, 肯定了面角守恒定律的普遍性。从此, 人们了解到晶体晶面的相对位置是每一种晶体的固有特征, 而晶面的大小在很大程度上取决于晶体生长期间的物理化学条件。

1784 年, 法国阿维 (Haüy R J, 1743 ~ 1822 年) 提出了晶体均由无数具有多面体形状分子平行堆砌而成, 1801 年发表著名的整数定律, 从而解释了晶体外形与其内部结构的关系。他认为晶体是对称的, 晶体的对称性不但为晶体外形所固有, 同时也表现在晶体的物理性质上。

1809 年, 德国魏斯 (Weiss C S, 1780 ~ 1856 年) 根据晶体的面角测量数据进行晶体投影和理想形态的绘制, 确定了晶体形态的对称定律: 晶体只可能有 1、2、3、4 和 6 次旋转对称轴, 而不可能有 5 次和高于 6 次的旋转对称轴存在。这为晶体对称分类奠定了基础。

1830 年, 德国黑塞尔 (Hessel J F C, 1796 ~ 1872 年) 推导出晶体的 32 种对称型 (点群)。到 1867 年, 俄国加多林 (Gadolin A F, 1828 ~ 1892 年) 又用数学方法推导出晶体的 32 种对称型。德国申弗利斯 (Schoenflies, 1835 ~ 1928 年) 创立了以他名字命名的对称型符号 (Schoenflies 符号), 赫尔曼 (Hermann) 和莫

甘 (Mauguin) 创立了国际符号 (HM 符号), 从而完成了晶体宏观对称理论的总结。在对称理论迅速发展期间, 魏斯还确定了晶带定律。魏斯和米勒 (Miller W H, 1801 ~ 1880 年) 分别于 1818 年和 1839 年先后创立了用以表示晶面空间位置的魏斯符号和米勒符号。到 19 世纪末, 由于晶体形态对称理论的迅速发展, 整个几何结晶学理论达到了相当成熟的程度。

2. 晶体结构

19 世纪末到 20 世纪 70 年代, X 射线的发现与应用, 使得晶体形态学进一步发展到晶体结构学, 微观对称理论也日益成熟。晶体的结构被揭示出来, 并在系统完成一大批晶体结构研究的基础上发展建立起了以研究晶体成分和晶体结构及其与物理化学性质关系为主要内容的学科, 即晶体化学。

19 世纪中叶, 在几何结晶学基础上, 借助于几何学、群论方法以及化学、物理学发展所创造的条件, 晶体构造理论得到了进一步发展。在阿维的晶体构造理论的启示下, 19 世纪产生的空间点阵 (或空间格子) 构造理论, 逐渐演化成为质点在空间规则排列的微观对称学说。1855 年, 法国结晶学家布拉维 (Bravais A, 1811 ~ 1863 年) 运用数学方法推导出晶体的 14 种空间格子, 为晶体结构理论奠定了基础。但是, 此理论只能说明晶系中对称最完全的晶类的对称, 而不能解释对称较低的晶类的对称。

俄国费奥多罗夫 (Fedorov, 1853 ~ 1919 年) 圆满地解决了晶体构造的几何理论, 创立了平行六面体学说, 提出了反映及反映滑移等新的对称变换, 于 1889 年推导出晶体构造 (无限图形) 的一切可能的对称形式, 即 230 种空间群, 并发现了结晶学极限定律。此后, 德国申弗利斯等分别推导出相同的 230 个空间群。晶体构造的空间几何理论日趋完善。

19 世纪末, 晶体结构的几何理论已被许多学者所接受。1895 年, 德国学者伦琴 (Roentgen W C, 1845 ~ 1923 年) 发现了 X 射线。1909 年, 德国学者劳厄 (Laue M, 1827 ~ 1960 年) 提出了 X 射线通过晶体会出现干涉现象, 并与弗里德里希 (Friedrich) 等用实验证明了晶体格子的客观性, 劳厄等开创了晶体学研究的新时代。此后, 法国学者布拉格父子 (Bragg W H 和 Bragg W L) 发表了第一个测定的氯化钠晶体结构, 并在一个不长的时期内测定了许多晶体结构, 而且改善了晶体结构测定的理论和实验技术, 从而开拓了晶体结构研究的新领域。从 1909 年 X 射线通过晶体产生衍射效应的实验第一次获得成功以来, 所有已知晶体结构的测定基本上都是用上述方法做出的。

自 1889 年费奥多罗夫推导出 230 个空间群之后, 俄国舒布尼柯夫 (1887 ~

1970 年) 将对称理论向前推进了一步, 1951 年提出正负对称型的概念, 创立了对称理论的非对称学说。随后, 扎莫扎也夫和别洛夫 (1891 ~ 1982 年) 根据正负对称型概念增加了晶体所可能有的对称形式, 将费奥多罗夫 230 个空间群发展为 1651 个舒布尼柯夫黑白对称群。1956 年, 别洛夫又提出多色对称理论的概念, 并探讨了四维空间的对称问题。这些理论在晶体学、晶体化学、晶体物理学领域中得到广泛的应用。

现在, 已可利用高分辨率透射电子显微镜来直接观察晶体的内部结构了。1932 年, 德国鲁斯卡 (Ruska) 等试制出世界上第一台电子显微镜, 在早期, 人们主要是利用电子显微镜的放大能力, 观察一些细微晶体的形态。后来在电子显微镜中安装了观察晶体的电子衍射图像装置, 使人们在 20 世纪广泛运用电子衍射花样及显微图像来研究晶体的微细结构一类现象。1956 年, 英国科学家门特 (Menter) 在酞菁铂晶体上观察到了晶面间距为 1.19nm 的 $(20\bar{1})$ 面的晶格像。逐步建立了高分辨成像理论, 发展了高分辨透射电子显微镜。现在, 它们的分辨率已优于 0.1nm。从而可以直接观察晶体中的晶格像、结构像, 甚至于可以观察到晶体中的原子像。用 500kV 超高分辨电子显微镜拍摄的氯代酞菁铜晶体的分子像, 清晰地显示出氯代酞菁铜的分子, 并且在分子内可以看出铜原子像、氯原子像等。

X 射线衍射法是根据晶体试样中所有晶胞对 X 射线散射, 以散射波叠加后得到的平均效应进行分析的。例如, 1mm^3 单晶试样中约有 10^{17} 个晶胞, 测定晶体结构是根据 10^{17} 个晶胞的散射波总和来分析的, 所以测得的结构只能是一种“平均结构”, 也就是说, 它是一种晶胞级上的“平均结果”。电子显微镜, 尤其是高分辨电子显微镜则不同, 它可以直接在 0.1nm 的分辨率上来观察和研究有关结构现象, 结果真实地反映了晶胞级上的各种微细结构和微观现象。

自 20 世纪 70 年代以来, 电子显微镜研究方法已经成为物质超微结构研究的基本方法。

3. 准晶结构

晶体对称理论诞生近两个世纪以来, 一直排斥 5 次或 6 次以上对称轴存在。1984 年 10 月, 肖特曼 (Shechtman D) 等在美国物理评论快报上发表的“长程定向有序而没有平移对称的金属相”一文中报道了 Mn-Al 合金中发现 5 次对称轴, 整个科学界立刻为之震动。中国科学院郭可信等也于 1985 年春在 $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_2\text{Ni}$ ($x=0.1\sim0.3$) 急冷合金中发现了具有 5 次对称的准晶, 并用朗道相变理论解释准晶生长。从此, 5 次对称轴作为 20 世纪 80 年代的重大科学发现载入科学史册。

准晶体科学，从此破土而出。

5 次旋转对称这个禁区被突破后，8、10、12 次旋转对称准晶相继被发现。这些准晶都属于二维准晶，在主轴方向呈周期性平移对称，而在与此轴垂直的二维平面上呈准周期分布对称。除了二维与三维准晶外，一维准晶也应存在。这是一种二维层在其法线方向的准周期堆垛结构，准晶的存在具有普遍性。

陈敬中等认为晶体和准晶体中共有 12 个晶系，其中晶体有 7 种晶系，准晶体有 5 种晶系；60 个点群，其中晶体有 32 种，准晶体有 28 种；89 种单形，其中晶体有 47 种，准晶体有 42 种。

准晶体的第一个模型产生于堆砌数学。Mackay A L 等于 1982 年提出了 Penrose 模型，后来根据 Penrose 模型计算出的衍射峰图与 Shechtman D 等（1984）的准晶结构研究结果很吻合。Shechtman D 等（1984）提出了二十面体的准晶结构是由无规则连接的二十面体原子团簇组成的，Stephens P W 等称其为准晶结构的二十面体玻璃模型。它消除了匹配规则的必要性，对准晶体生长提出了一个较合理的解释，无序现象很相似于衍射图中峰加宽显示的无序现象。尽管这种模型在推测衍射图方面获得较满意的效果，但在解释准晶体结构无序方面问题太多。无规堆砌模型综合了 Penrose 模型和二十面体玻璃模型中一些优点。认为 Penrose 模型的严格匹配规则并非必须遵守，只要在结构中没有间隙就可以不遵守那些规则。无序堆砌模型推测出非常完全的明锐衍射峰，就像其更有序的同类 Penrose 模型一样。

准晶结构的理论模型有 Penrose 模型、玻璃模型、无规堆砌模型和微粒分数维模型。

1992 年，陈敬中提出的“纳米微粒多重分数维准晶结构模型”更为符合凝聚态物理、分数维几何学、纳米科学、晶体结构和晶体化学等多种理论，是一种理想的准晶结构模型。作为特邀代表，陈敬中于 2002 年在法国国际准晶结构理论大会上以此为内容做了主题发言。

4. 晶体化学研究与发展

晶体化学，是研究晶体成分与晶体结构以及它们与晶体的物理、化学性质之间关系的科学。伴随着物理学、化学、晶体学、晶体结构、X 射线分析、电子显微分析、扫描隧道显微分析等的飞速发展，大量周期晶体结构测定完成，同时准周期、非周期结构、物质结构的缺陷、纳米材料结构等研究越来越深入，现代晶体化学已成为一门重要的基础科学。

现代晶体化学主要研究内容：从天然晶体结构研究，到合成晶体结构研究；

从单个晶体结构研究,到系列晶体结构研究;从矿物、金属、无机材料的晶体结构测定,到多元配合物的晶体结构测定;从单相晶体结构研究,到多相晶体结构相互关系研究;从静态晶体结构研究,到动态晶体结构研究;从理想晶体结构研究,到缺陷结构研究;从周期晶体结构研究,到准周期、非周期物质结构研究;从超微结构研究,到周期调制结构探索;从类质同象晶体结构研究,到同质多象晶体结构研究;从微米晶体结构研究,到纳米晶体结构研究;从实体晶体结构研究,到晶体空洞结构研究;从晶体结构图形表征,到拓扑结构表征;从晶体的物理、化学性质测定,到晶体结构中原子、分子、结构单位的量子物理、量子化学计算表征;从粉晶 X 射线物相分析,到单晶 X 射线分析,再到晶体的电子显微分析、扫描隧道显微分析和原子力显微分析。

5. 纳米材料晶体化学

人类对自然界的认识,始于宏观物体又溯源于微观原子、分子,然而对纳米微粒却缺乏深入的研究。人类认识客观世界,主要为两个层次:一是宏观领域,二是微观领域。在宏观领域和微观领域之间,存在着一片有待开拓的介观领域,也称为中等尺度领域。一些纳米科技涉及的并非纳米尺度,而是微米尺度上的结构,比纳米尺度大了 1 000 倍或更多。许多情况下,纳米科技是对纳米结构的基础研究,此类结构至少有一个维的尺度是 1nm 到几百纳米。

纳米微粒由两种组元构成:一是具有纳米尺度的颗粒,称为“颗粒组元”,它由颗粒中的所有原子构成;一是这些颗粒之间的分界面,称为“界面组元”。纳米固体颗粒极小,界面组元所占的比例显著增大。

纳米结构体系构筑方式可以分为两大类:一是人工纳米结构组装体系;二是纳米结构自组装体系和分子自组装体系。

纳米结构是以纳米为尺度的物质基本单元,这些单元按一定规律构筑或营造一种新的体系,它包括零维、一维、二维、三维、分维、多重分维体系。纳米物质单元包括纳米微粒、纳米管、纳米棒、纳米丝、纳米膜、团簇或人造原子以及纳米尺寸的孔洞。

纳米微粒、纳米固体和纳米结构材料的基本特性:①小尺寸效应;②表面与界面效应;③量子尺寸效应;④宏观量子隧道效应。纳米微粒、纳米固体和纳米结构材料等呈现出许多奇异的物理、化学性质。

纳米科技是在 1nm 至数百纳米范围内,研究物质的特性和相互作用(包括原子、分子操作)以及利用这些特性的多学科交叉的科学和技术。

纳米材料指三维空间尺度上至少有一维处于纳米量级或由它们作为基本单元

构成的材料。

纳米科技和纳米材料是具有下列几个关键特征的系统与材料：①必须至少有一个维具有从1nm到数百纳米的尺度；②设计过程必须体现微观的操作与控制能力，能够从根本上控制纳米尺寸结构的物理性质与化学性质；③能够组合起来形成更大的结构；④这种纳米结构可能具有优异的电学、光学、磁学、机械、化学等性能，至少是在理论上具备这样的性能，但不能理解为越小越好；⑤把原子和分子按设计方案一个一个地排布起来，而这种原子、分子排布出的纳米结构必须具有可利用范围内的化学稳定性。

纳米微粒的制备有两种分类方案：①物理法、化学法、物理化学及生物化学方法；②气相法、液相法和固相法（高能球磨法）等。

通过对纳米微粒表面的物理、化学方法修饰，可以达到以下目的：①改善纳米粒子的分散性；②提高或控制微粒表面活性；③使微粒表面产生新的物理、化学、机械性能及新的功能；④改善纳米粒子与其他物质之间的相容性。

6. 物质结构对称性理论

对称性可定义为“变换中的不变性”。对称性理论，要从对称性的范围、对称性的尺度、简单对称性和复合对称性等方面来研究。准晶结构、分形结构、纳米结构、拓扑结构、团簇结构、空洞结构、反结构、记忆结构、全息结构、生物克隆等的对称基本特征反映出对称理论的新进展。

对称性的范围：变换中的不变性包括一切类型的对称性。政治经济学、材料科学、信息科学、工程技术、文学艺术、体育音乐等自然科学和社会科学的各个领域都具有不同特征的对称性。这些对称性的集合将是一个无限的总体。在研究过程中，同样有对称性、对称破缺、对称恢复及其相互关系等综合复杂的过程。

对称性的尺度：在讨论对称性问题时，除了注意对称性的范围外，还必须考虑研究问题的大小尺度，宏观、微观对称要素的差别，例如点群与空间群、晶胞和分子、人体外形对称与人体内部结构对称。

简单对称性和复合对称性：对称性理论表明，物质结构不仅存在着简单对称性，还常常以复合对称性表征。目前一些对称性研究比较注重简单对称性，而忽视了复合对称性特征。

物质结构的对称理论根据研究的领域范围和尺度大小，有时可从简单对称性讨论问题，有时则需要从复合对称性深入探讨。

对称性理论新进展：拓扑对称变换、幻数和团簇结构、空洞结构（反结

构)、记忆结构、全息结构与克隆技术。

现代对称性理论具有更广泛的内涵,包括了一切类型的对称性,涵盖自然科学(数学、物理、化学、生物学、地质学、天文学、材料科学、信息科学等)、社会科学(文学艺术、体育音乐、政治经济)、工程技术等各个领域。这些对称性的集合将是一个无限的总体。

在各个学科领域开展对称性规律研究是极为重要的!

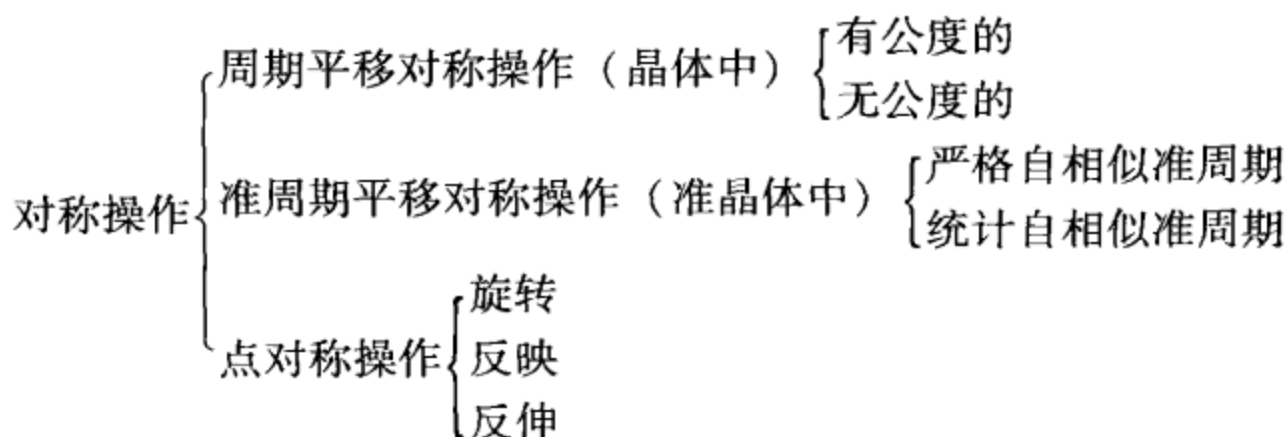


第二章 晶体几何学理论

对称性是一种有规律的重复，具有变化中的不变性，是自然科学中一个重要的基本概念。晶体就是指原子或分子在空间按一定规律重复排列构成的固体物质。晶体结构的基本特征是其中的质点在三维空间做规律的重复排列。晶体结构研究就是揭示晶体内部原子和分子在空间排列上的对称规律，这种规律只有在晶体结构中每个原子在空间相对位置揭示出来时才能得到完整证明。

1. 对称操作

晶体学中的对称图形是通过对称操作来表征的。



1.1 平移对称

1.1.1 平移对称的概念

在传统晶体学中，平移对称仅仅是指周期的或有公度的平移对称，不承认 5 次或高于 6 次等旋转对称轴的存在，因为这些轴次与有公度的平移对称是不相容的。据此理论，俄国科学家费奥多罗夫于 1889 年完成了 230 个空间群的推导。

周期平移是晶体学中最基本的对称操作。它通过平移操作使晶体中的某个点或图形在某些晶体学方向上做有规律的周期重复。晶体结构正是周期性平移操作的结果。

图 2.1 表示了周期平移对称性。将图中的一个星形图案的中心作为原点 A ，则图中的其他星形图案均可通过对位于 A 的星形图案的平移来获得。可以将图案从 A 平移至 B 和 C ，也可将图案从 A 平移至 C 然后再平移至 F 。

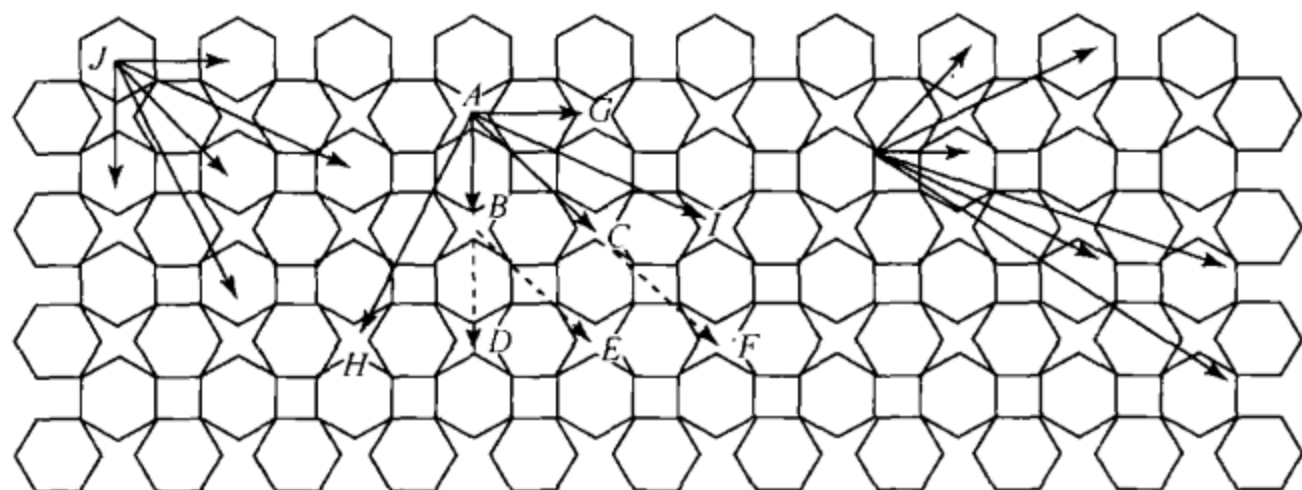


图 2.1 点阵平移的单位矢量的几种选择方法

1.1.2 空间点阵

在图 2.1 的单位平移中，有两个最短的矢量，如图 2.2 所示。原点的选择是任意的，任何图案的平移对称都可从图案的一点开始描述。如将图案抽象成一个点，通过上述的一套平移对称操作即可得到一套平面上点的集合，称为网格或二维点阵（图 2.3）。在空间三维情况下，称做空间格子或空间点阵，点阵中的每个点称为结点或点阵点。

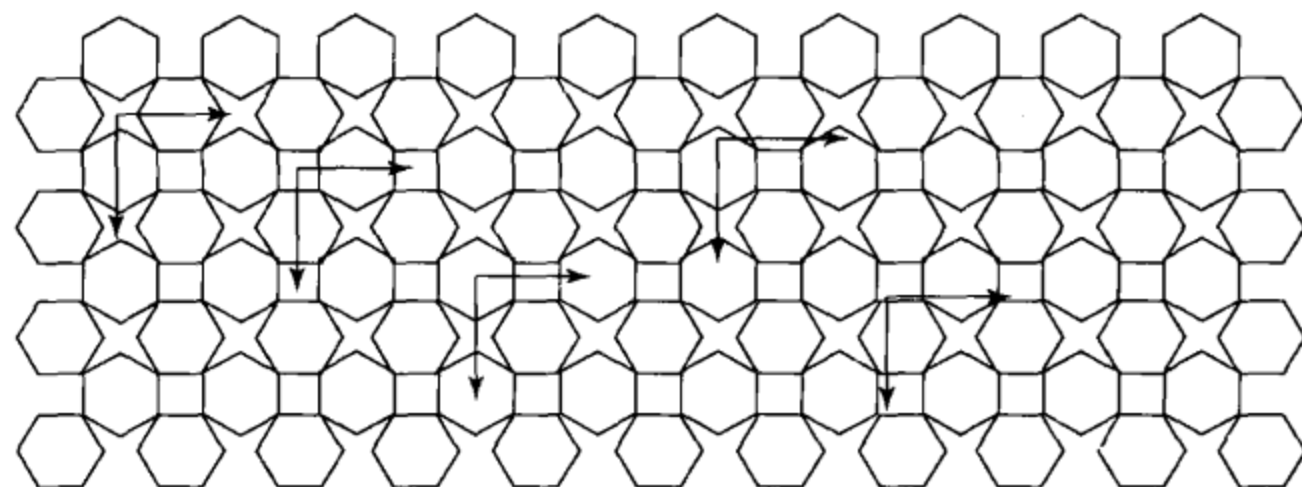


图 2.2 单位网格的原点的选择是任意的

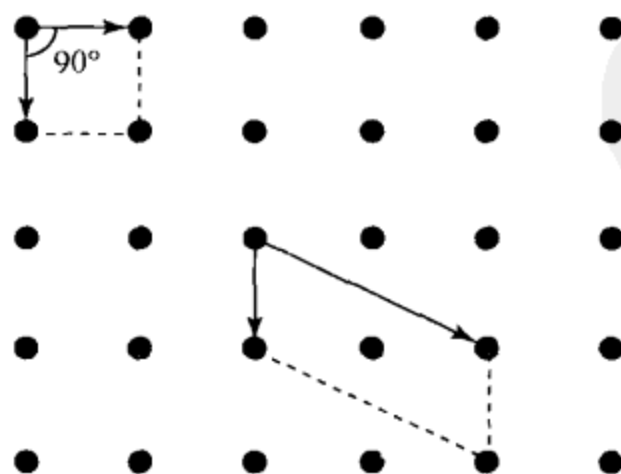


图 2.3 网格或二维点阵

由两个平移矢量限定的区域叫做单位网格。在三维空间中, 由 3 个单位矢量所限定的体积叫做单位晶胞 (图 2.4)。单位网格是一个平行四边形, 而单位晶胞则是一个平行六面体。

同一点阵可用不同的单位平移矢量组合来描述, 如图 2.1 所示, 既可用 AG 和 AB 这一对矢量, 也可用 AH 和 AI 这一对矢量来描述。对于同一点阵来说, 可有多种晶胞选取方式, 通常将 3 个最短的不共面的单位平移矢量所限定的区域称为约化晶胞 (简称约化胞)。

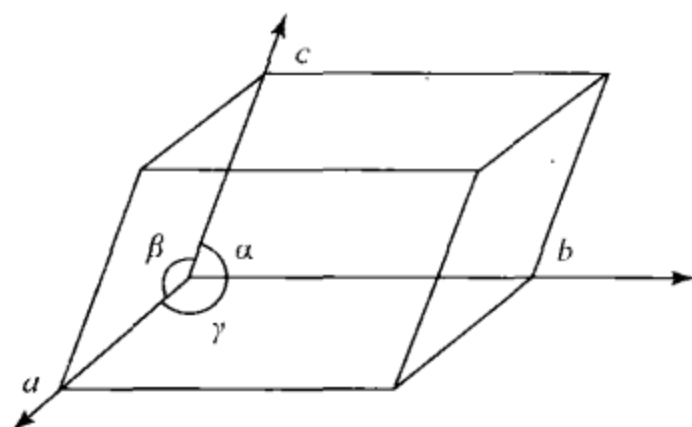


图 2.4 三维点阵的单位晶胞

单位平移符号用 t 表示, 对于二维点阵, 一般用 a 和 b 这两个平移矢量及其夹角 γ 来描述单位网格。根据两个单位矢量所构成的平行四边形的形状, 二维点阵可分为 5 种网格。

在三维点阵中, 可用 3 个不共面的单位矢量 a 、 b 、 c 将三维点阵划分为平行六面体, 平行六面体的顶点都落在点阵点上。这样的平行六面体称做单位晶胞。矢量 a 、 b 、 c 的长度 (a 、 b 、 c) 及其相互间的夹角 α 、 β 、 γ 称为点阵参数或晶胞参数, 如图 2.4 所示。由图可以看出:

$$|a| = a \quad \alpha = \angle(bc) \quad |b| = b \quad \beta = \angle(ca) \quad |c| = c \quad \gamma = \angle(ab)$$

根据矢量 a 、 b 、 c , 按右手定则选择晶体的坐标轴 x 、 y 、 z , 它们分别和矢量 a 、 b 、 c 平行。

a 、 b 、 c 规定了空间点阵的一种素单位, 通过平移对称操作即可形成该点阵的平移群, 可用下式表示:

$$T_{mnp} = ma + nb + pc$$

在传统晶体学中, m 、 n 、 p 必须是整数。对晶胞内的平移对称操作而言, 平移可与旋转或倒反操作结合起来形成螺旋轴及滑移面, 此时平移周期可以是一个分数值 (t/m)。上述两种平移统称有公度平移。

1.1.3 点阵中结点、行列及面网的指标

单位晶胞的原点及单位矢量 a 、 b 、 c 确定后, 点阵中的任一点阵点、直线点

阵及平面点阵都可用一定的指标来标记确定的位置。

1) 点阵点指标 (结点符号)

一点阵点的坐标, 可作从原点至该点的矢量 \mathbf{r} , 并将 \mathbf{r} 用单位向量 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 表示。若 $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, 则该点阵点的指标即为 $[[uvw]]$ 。

点阵点指标表示的是空间点阵中任一点阵点坐标, 分布在晶胞角顶上点的指标为整数。如图 2.5 所示, 结点 A 的坐标为 $(1a, 2b, 0c)$, 指标为 $[[120]]$; 结点 B 的坐标为 $(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b, 0c)$, 指标为 $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]]$ 。

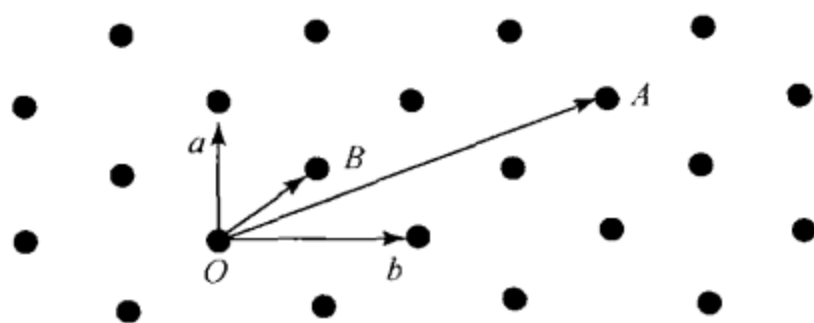


图 2.5 点阵点指标

2) 直线点阵指标及晶棱指标 $[uvw]$

直线点阵指标及晶棱指标 $[uvw]$ 又称为行列符号, 用来表示某一直线点阵 (行列) 的方向。其中 u 、 v 、 w 是 3 个互质的整数, 行列 $[uvw]$ 的取向与矢量 $u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ 平行。在图 2.6 中, OA 的取向为 $1\mathbf{a} + 1\mathbf{b} + 1\mathbf{c}$, 指标为 $[111]$, OB 取向为 $\frac{1}{2}\mathbf{a} + 0\mathbf{b} + 1\mathbf{c}$, 指标为 $[102]$; OC 取向为 $-\frac{2}{3}\mathbf{a} + 1\mathbf{b} + 1\mathbf{c}$, 指标为 $[\bar{2}33]$ 。晶体外形上的晶棱符号与和它平行的行列符号相同。

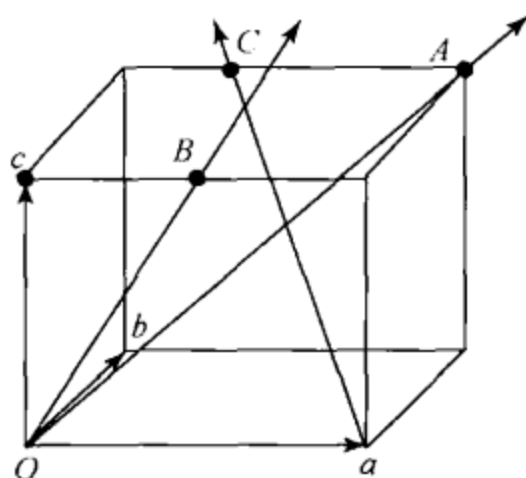


图 2.6 直线点阵指标

3) 平面点阵指标 (面网符号) (hkl)

空间点阵可划分为一族平行且等距的平面点阵, 要描述这组平面, 需要知道

这组平面对坐标的取向以及各相邻平面间距离。为此，就要确定该组平面中与原点距离最近的平面对坐标轴的取向及这个平面到原点的距离。

面网符号采用米氏符号 (hkl) 形式， h 、 k 、 l 是平面在晶轴上的分数截距的倒数。米氏符号为 (hkl) 的面网在晶轴平面上的截距为 a/h 、 b/k 、 c/l ，见图 2.7 (a)，其分数截距为 $1/h$ 、 $1/k$ 、 $1/l$ 。以图 2.7 (b) 为例，平面在 3 个轴上的分数截距为 $a/2$ 、 $3b/4$ 、 $1c$ ，其截距的倒数分别为 2、 $4/3$ 、1，它们的互质为 6、4、3，故与此面平行的等间距的平面族的面网指标 (hkl) 为 (643) 。

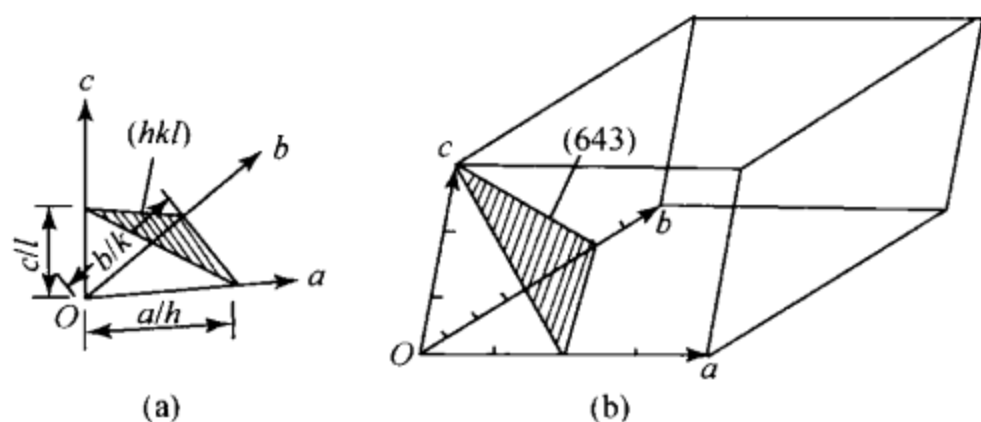


图 2.7 面网符号

晶体的每个晶面都和一组平面点阵平行，可用 (hkl) 作为与该平面点阵平行的晶面的指标。但是，面网符号与晶面的米氏符号是有差别的，晶面的米氏符号中的指数总是化简为最简单的整数，且相互平行的晶面的米氏符号中的指数总是相同的，它只有取向的意义，而面网不仅有确定的方向，还有确定的位置。在面网符号中， h 、 k 、 l 之间可有公因子 n （即不是最简单的整数比）。当 n 不同时，其面网间距也就不同。如图 2.8 (a) ~ (c) 所示，对于平面 B，它在晶轴上的截距分别为 ∞ 、 $\frac{1}{2}b$ 、 ∞ ，则截距倒数的互质整数比为 $0:2:0$ ，面网符号 (hkl) 是 (020) ；平面 A 在晶轴上的截距是 ∞ 、 $1b$ 、 ∞ ，则截距倒数的互质整数比为 $0:1:0$ ，因此其面网符号 (hkl) 即为 (010) 。

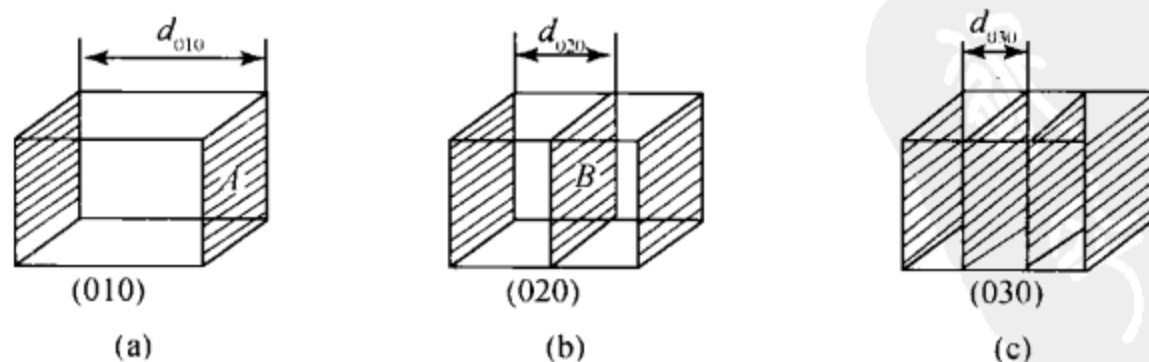


图 2.8 平面点阵指标

由图 2.8 可以看出, 从原点至平面 A 的距离与从原点至平面 B 的距离是不同的。用 d_{hkl} 表示某一组面网的相邻面网之间的面网间距, 由图可以看出, $d_{020} = \frac{1}{2}$

d_{010} 。对于 (nh, nk, nl) 的面网, 其面网间距为 $d_{nh,nk,nl} = \frac{1}{n}d_{hkl}$ 。

1.2 旋转对称

旋转对称操作是指一个点和基本图案围绕一个轴的重复。基本图案围绕轴旋转一定角度后可使相等部分重复。旋转一周间隔 180° 、 120° 、 90° 、 60° 重复, 相应轴称为 2、3、4、6 次旋转轴。一个角度间隔 α 就与一个 n 次的旋转轴相对应, $n = 360^\circ/\alpha$ 。 n 常称为旋转轴的轴次, α 则称为基转角。

在传统晶体学中, 有公度的平移对称性严格地将旋转轴的轴次限制在 5 种, 即 1、2、3、4、6 次旋转轴, 几何证明如图 2.9 所示。

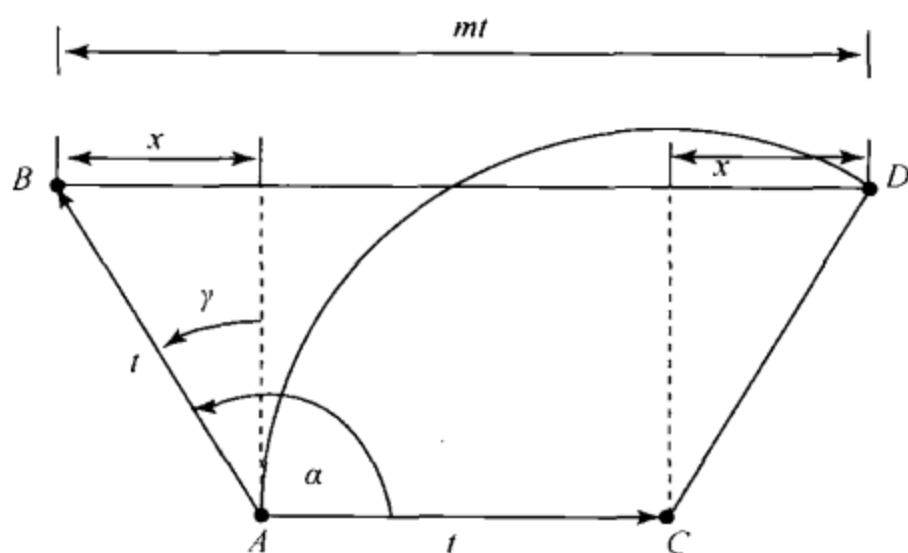


图 2.9 能与周期平移共存的 5 种旋转轴的证明

设原点位于 A, 单位平移长度为 t , 其基转角为 α 的旋转轴通过 A 点并垂直于纸面。由于 α 角间隔的旋转可将一个结点 B 转到另一平移等效的结点 C 上。在 A 点的旋转轴也必在 C 点存在, 而且结点 A 和结点 D 通过 C 点以基转角 α 相关联必为等效, 从而 BD 之间的距离必是单位平移 t 的整数倍 m , 即

$$\overline{BD} = mt = t + 2x$$

这里 $x = t \sin \gamma$, 从而得出

$$mt = t + 2t \sin \gamma = t + 2t \sin (\alpha - 90^\circ) = t - 2t \cos \alpha$$

或者

$$m = 1 - 2 \cos \alpha$$

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

因为 $|\cos \alpha| \leq 1$, 根据等式计算出 m 值只能是 -1、0、1、2 和 3 (表 2.1)。

在传统晶体学中可能存在的旋转轴仅有 1、2、3、4 和 6 次轴，见表 2.1。

表 2.1 与整平移适应的旋转轴次

m	$\cos\alpha$	α	n
-1	1	360°	1
0	$1/2$	60°	6
1	0	90°	4
2	$-1/2$	120°	3
3	-1	180°	2

旋转对称操作可用矩阵形式表示点的坐标的变换关系，以 2 次旋转轴为例，如图 2.10 所示。

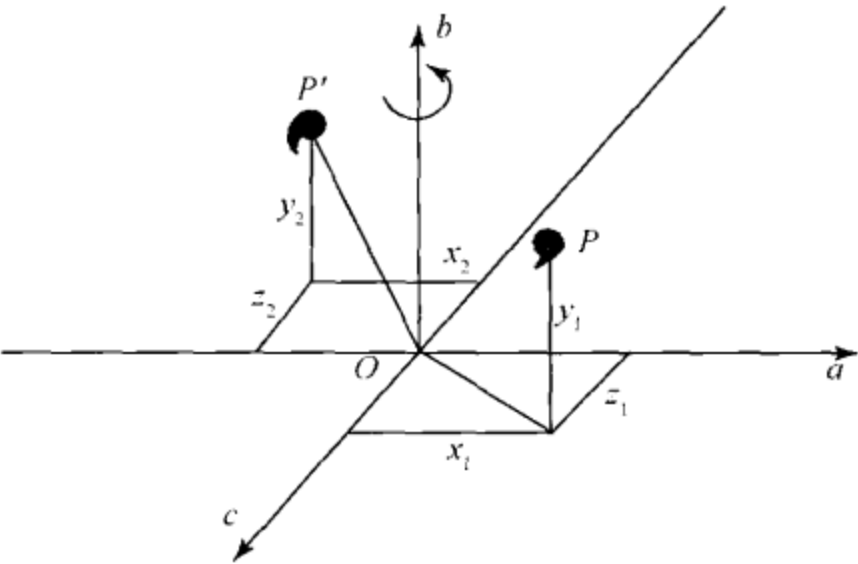


图 2.10 2 次旋转轴的对称操作示意图

设晶胞的基矢量 a 、 b 、 c 为坐标轴，构成一个晶轴系，并设 2 次旋转轴和 b 轴重合，点 P 的坐标为 (x_1, y_1, z_1) ，旋转 180° 的操作把 P 带到 P' ， P' 的坐标 (x_2, y_2, z_2) 服从下面的变换关系：

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x_1 \\ y_1 \\ -z_1 \end{bmatrix} = R(2) \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix}, \quad R(2) = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$$

方阵 $R(2)$ 为 2 次旋转轴操作的矩阵表示。

1.3 反映对称

一个点或者一个基本图案在空间通过反映进行重复的操作称为反映，如同用一面镜子来反射一个影像一样，因此反映平面被称为镜面。如同旋转轴一样，镜面的位置在一个结构中必须与点阵平面相一致，只能出现在点阵平面处或者点阵

平面之间的一半处，点阵平面在垂直于它的方向上必定存在点阵行列。

在图 2.11 中，镜面是用粗直线及符号 m 标出的。这是从垂直于纸面的第三方向对镜面的投影。镜面一侧的全部二维空间被镜像反映到另一侧，即基本图案 A 和 B 、 C 和 D 呈镜像反映关系，因此是等效的。第二套镜面 m_2 沿对角线方向穿过星形图案，从而产生两套相交于星形图案中心的等效平面族。

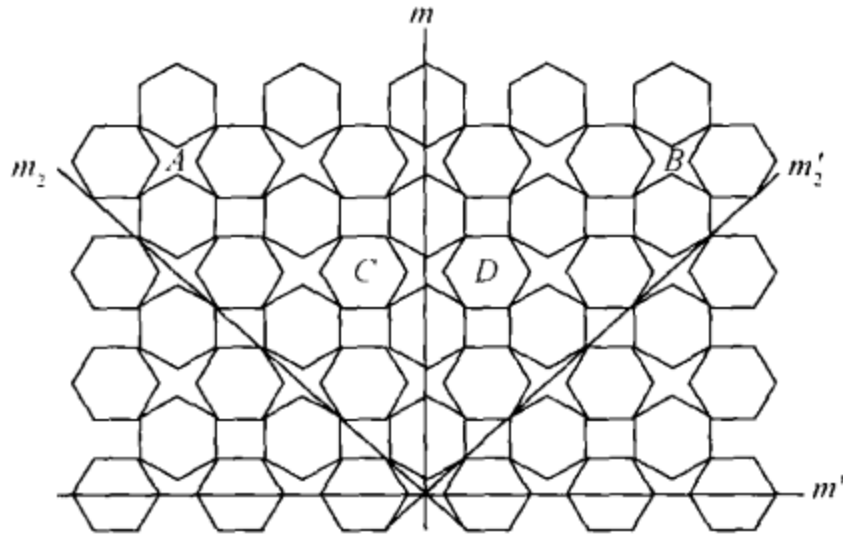


图 2.11 由 4 次旋转轴联系起来的等效的镜面 m 和 m' 、 m_2 和 m'_2

镜面 m_2 与 m 没有等效关系

图中的每个星形图案都是通过等效平移操作而产生的，某一个星形图案存在两套等效的、相互垂直相交的镜面族，则所有的星形图案都存在这两套镜面族。

对于宏观对称要素的组合来说，对称要素的组合集中在一个特定的点上，因此称为点对称（即点群）。对于微观对称要素的组合来说，由于平移对称操作的存在，对称元素的组合可以分布在整个晶体空间的无限个等效位置上，这样的对称元素的组合称为空间对称群（即空间群）。

在镜面反映中，如果将图 2.11 中的两组镜面的投影线 m' 和 m 分别标记为 a 和 b 的晶轴方向，而与 a 、 b 平面相垂直的方向标为 c ，则用矩阵形式表示的点坐标的变换关系为

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \mathbf{R}(m) \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{R}(m) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

1.4 反伸对称

在反伸对称操作中，一个点或基本图案通过一点做等距离投影来进行重复。这个操作可以想象为通过一个点的反映。前面的镜像例子则是通过一个面的反映。做反伸操作的这个点称做反伸中心（或对称中心），可用记号 i 来标记。图

2.12 (a) 说明了这种操作。

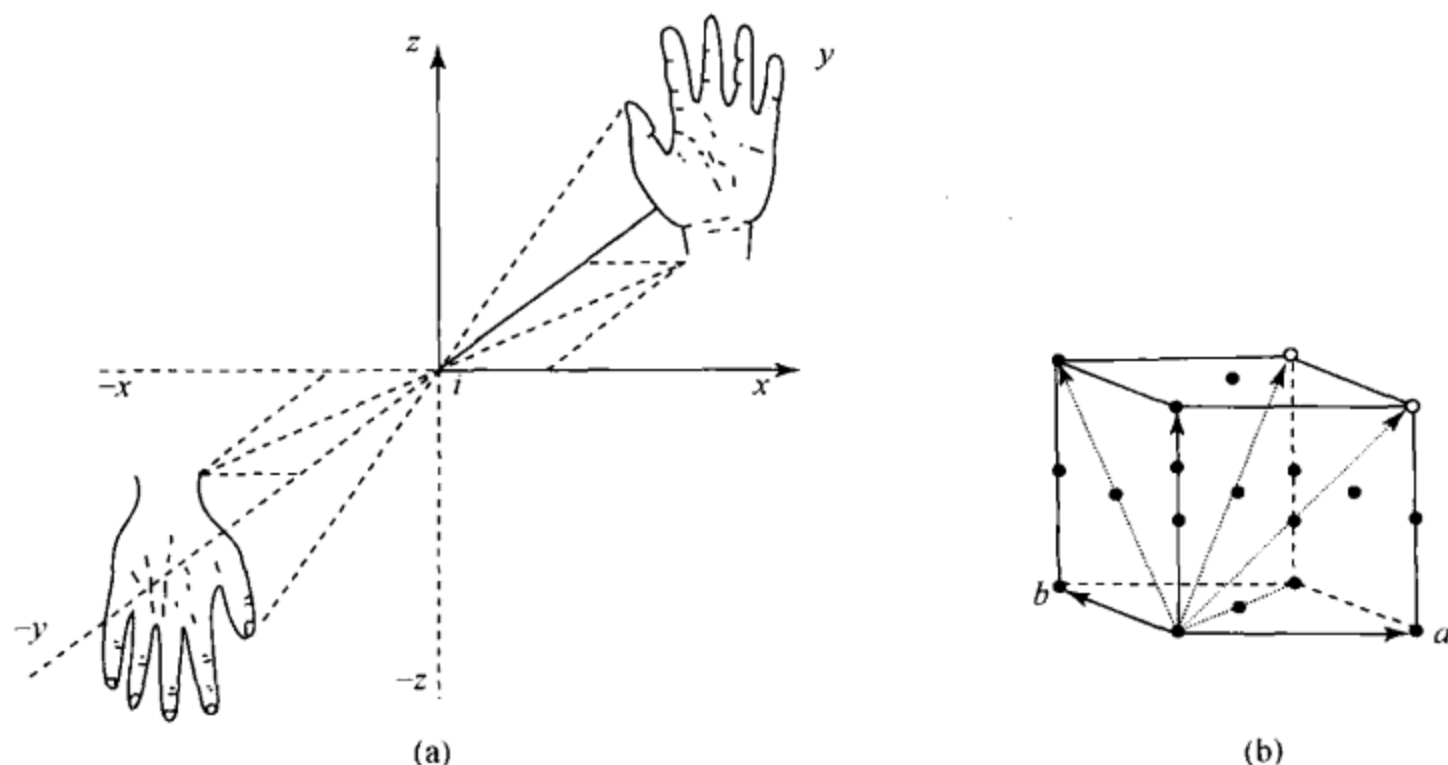


图 2.12 (a) 一个反伸中心的操作；(b) 当晶胞原点存在有反伸中心时，则晶胞中心及所有面的中心和晶棱的一半处必然存在反伸中心

反伸中心的允许位置限制在该点或结点间的中点上。通过这些点的位置，所有成对的结点按反伸操作是等效的。在图 2.12 (b) 的三维晶胞中，反伸中心（或对称中心）必须位于所有的角顶和所有的棱的中点、面的中心和晶胞的中心。

反伸对称平移操作中，用矩阵形式表示其点的坐标的变换关系为

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x_1 \\ -y_1 \\ -z_1 \end{bmatrix} = \mathbf{R}(i) \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{R}(i) = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$$

通过平移和旋转操作使一个左手基本图案重复为另一个左手基本图案，而镜面和反伸操作使基本图案的“指向”倒转，即使左手基本图案重复为右手基本图案，故称这种操作为对映操作，如图 2.12 (a) 所示。

1.5 复合对称

复合对称操作是基本对称操作的组合。当两个操作结合时，只有两个操作都完成时基本图案才能被重复。对称操作的可能组合很多，但其中只有 3 种组合产生的对称图样是独特的，它们不能用一组基本操作的依次作用而复制出来。

1.5.1 螺旋旋转

螺旋旋转由两个基本操作——旋转和平移构成。该旋转轴称为螺旋轴。在点

阵中，螺旋轴被限制在旋转轴允许的位置上。为了与点阵相容，平移分量的量值 τ 必须是平行于轴的单位平移的约数。

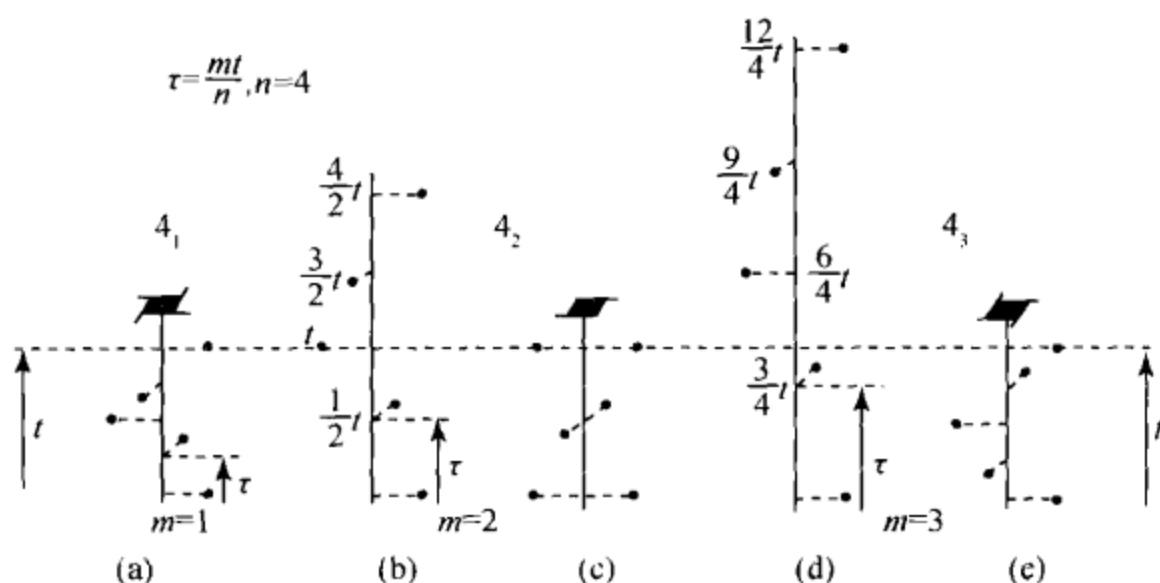


图 2.13 4 次螺旋轴的复合对称操作

(a) 4_1 ; (b) 4_2 表示 4 个 90° 旋转后的 $2t$ 平移; (c) 恢复了点阵点的平移等效后的 4_2 ;

(d)、(e) 总平移为 $3t$ 的 4_3 和恢复了平移等效性的 4_3

对于每一个 n 次旋转轴， τ 的可能值由 $\tau = \frac{m}{n}t$ 得出。

这里， m 是一个整数， t 是沿旋转轴的单位平移。例如，与一个 4 次轴相容的 τ 和 m 值为 $\tau = \frac{1}{4}t$ ($m=1$)、 $\tau = \frac{2}{4}t = \frac{1}{2}t$ ($m=2$) 及 $\tau = \frac{3}{4}t$ ($m=3$)。螺旋轴的惯用符号是 n_m ，在这个例子中其值为 4_1 、 4_2 和 4_3 。图 2.13 (a) 中第一个符号的意思是基本图案先旋转 90° ，然后平移 $\frac{1}{4}t$ ，然后基本图案再旋转 90° ，再平移 $\frac{1}{4}t$ 。令这个操作再重复两次，直至旋转 360° 以后，总共的平移是 $\frac{4}{4}t$ 或一个整的单位平移为止。这样的操作循环进行使原来的基本图案返回到一个平移等效位置。图 2.13 (b) 中第二个符号可以理解为将图形先旋转 90° ，然后平移 $\frac{2}{4}t$ ，如此一直进行下去，直到旋转 360° 且平行螺旋轴的全部平移是 $\frac{8}{4}t$ ，即 $2t$ 为止。正常的平移要求，如果一个基本图案在 $2t$ 处存在，则它必定也在 t 处存在。同样，基本图案在 $\frac{5}{4}t$ 处存在，则它必定也在 $\frac{1}{4}t$ 处存在，如图 2.13 (c) 所示。图 2.13 (d) 中在 4_3 螺旋轴情况下，第一次旋转 90° 后伴随着 $\frac{3}{4}t$ 的平移。这样的操

作重复多次，直到总的旋转为 360° 以及平移为 $\frac{12}{4}t$ ，即 $3t$ 为止。点阵平移要求在 $3t$ 处的基本图案必在 $2t$ 及 t 处重复，而且在 $\frac{9}{4}t$ 处的基本图案应在 $\frac{5}{4}t$ 及 $\frac{1}{4}t$ 处重复，如图 2.13 (e) 所示。其他的螺旋轴及它们的符号见图 2.14。

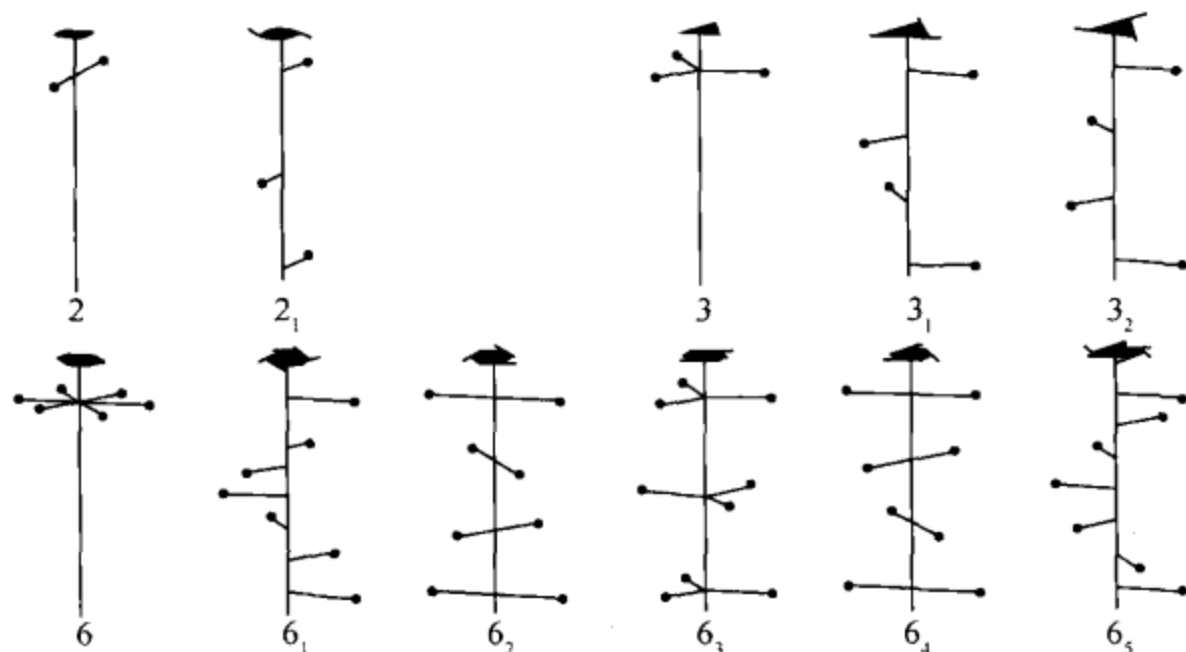


图 2.14 2、3 及 6 次螺旋轴示意图 (恢复平移等效性以后)

1.5.2 滑移反映

包含有平移及反映的复合对移操作称滑移反映。反映面称滑移面，限制在与镜面相同的位置上。滑移的平移分量 τ 必须与平面中的单位平移 t 平行，且其量值为 $\frac{1}{2}t$ ，见图 2.15 (a)。如果 τ 平行于晶胞的棱，称之为轴滑移。如果 τ 指向晶胞的中心或晶胞的任一面的中心，称之为对角线滑移。金刚石型滑移的 τ 值是对角线滑移量的一半，且只限于有心的晶胞。各种不同类型的滑移列于表 2.2 中。

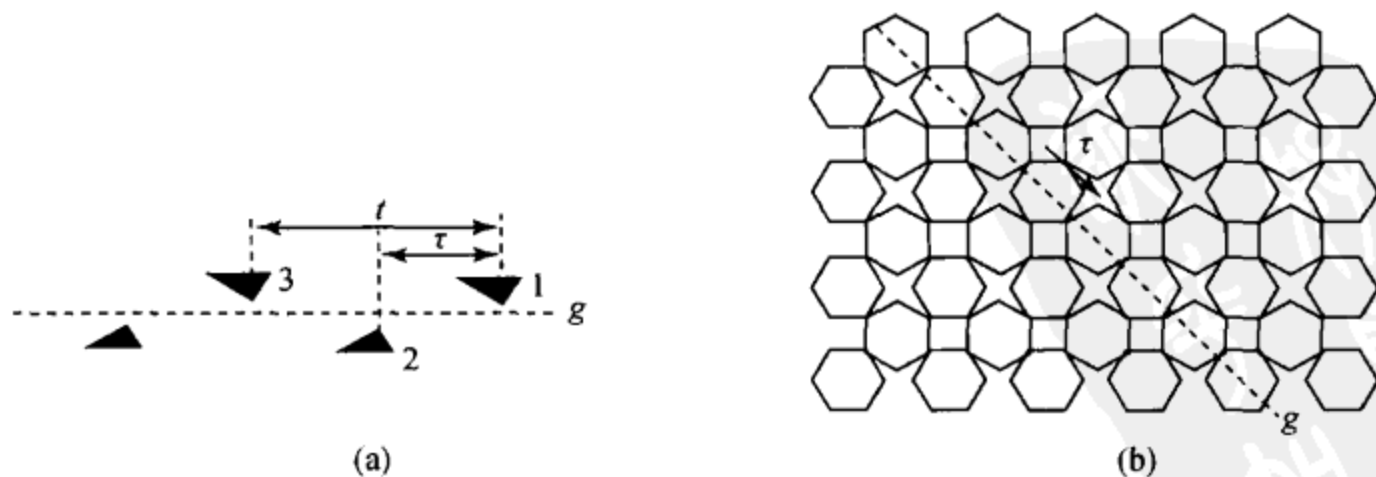


图 2.15 滑移面 g 的操作

(a) 滑移面 g 的操作；(b) 图案上的虚线表示一套滑移面中的一个滑移面 g 的位置

图 2.15 (b) 中，用虚线表示一个与纸面垂直的对角滑移面，其滑移分量 τ 平行纸面称为水平滑移。除图 2.15 (b) 中用虚线表示的水平滑移外，还有垂直滑移和斜向滑移。另外，点线表示一个垂直的滑移面，其滑移分量 τ 垂直于纸面，点划线称为斜向滑移或对角线滑移，表示一个垂直的滑移面而 τ 与纸面成不等于 90° 的角。见表 2.2。

表 2.2 滑移面的类型、平移方向及平移分量

滑移类型	平移方向	τ 值	滑移符号
轴	a	$a/2$	a
	b	$b/2$	b
	c	$c/2$	c
对角线	n	$a/2 + b/2$	n
	n	$a/2 + c/2$	n
	n	$b/2 + c/2$	n
金刚石	d	$a/4 + b/4$	d
	d	$a/4 + c/4$	d
	d	$b/4 + c/4$	d

1.5.3 旋转反伸

旋转反伸操作包括一个旋转轴和一个反伸中心。该旋转轴称为旋转反伸轴。旋转反伸轴的 4 种类型如图 2.16 所示，它们的符号分别是 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 和 $\bar{6}$ ，以区别于正常的旋转轴。这里 n 和 i 的操作次序是无关紧要的。基本图案可以先旋转后反伸，也可以先反伸后旋转。其中 $\bar{1}$ 相当于 i （反伸中心）， $\bar{2}$ 相当于 m （对称面）， $\bar{3}$ 相当于 3 次轴加反伸中心， $\bar{6}$ 相当于 3 次轴加对称面，因此只有 $\bar{4}$ 是具有独立意义的旋转反伸轴。

其他可能的复合对称操作有旋转和反映、反映和反伸以及反伸和平移的联合操作，它们可用连续的基本操作更简单地表达。

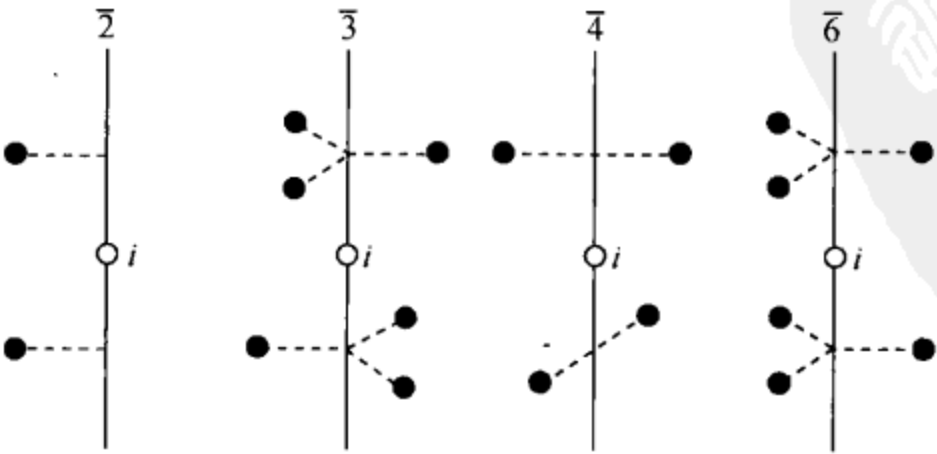


图 2.16 旋转反伸操作

2. 点 群

2.1 点对称要素

晶体外形上可能出现的对称要素称为点对称要素，包括对称中心、对称面、旋转轴及旋转反伸轴。这些对称要素的特点是在进行对称操作过程中至少有一点是不动的。

二维空间的对称要素：旋转点，2、3、4、6次轴；反映线， m 。

三维空间的对称要素：旋转轴，2、3、4、6次轴；反伸（对称）中心， i ；镜（对称）面， m ；旋转倒反轴， $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$ 。

点对称要素组合的基本定律：

(1) 对称面的交线为对称轴，其基转角等于相邻对称面夹角的两倍。如两个相互垂直的对称面夹角为 90° ，则基转角即为 $90^\circ \times 2 = 180^\circ$ ，交线为 2 次轴。因此，若有一个对称面 P 包含 L^n （轴次为 n 的旋转轴），则必有 n 个对称面包含 L^n ，即 $L^n \times P_{(//)} \rightarrow L^n nP$ 。

(2) 有一个 L^2 垂直 L^n ，必有 n 个 L^2 垂直 L^n ，即 $L^n \times L^2_{(\perp)} \rightarrow L^n nL^2$ 。

(3) 偶次对称轴垂直对称面，其交点为对称中心，即 $L^{n(\text{偶})} \times P_{(\perp)} \rightarrow L^n PC$ 。反过来也可以说，对称面与对称中心组合时一定产生垂直此对称面的偶次轴。

(4) 旋转反伸轴（反轴） L_i^n 中 n 为奇数时必须有对称中心，即 $L_i^n \rightarrow L_i^n C$ 。

(5) 当 n （偶数）次旋转反伸轴 L_i^n 与包含它的对称面 P 或垂直于它的 2 次旋转轴 L^2 组合时，则 $L_i^n \times P_{(//)} = L_i^n \times L^2_{(\perp)} \rightarrow L_i^n \frac{n}{2} L^2_{(\perp)} \frac{n}{2} P_{(//)}$ 。

2.2 二维点群

二维点对称要素的组合称为二维点群，共有 10 个点群，4 个晶系，如表 2.3 所示。

表 2.3 二维点群

晶系		斜方	正交	正方	六方
点群	申弗利斯符号	C_1 C_2	C_1 C_{2i}	C_4 C_{4i}	C_3 C_{3i} C_6 C_{6i}
	国际符号	1 2	1 m 2 mm	4 4 mm	3 3 m 6 6 mm
命名方法		第一位置 第二位置 第三位置	旋转点 垂直 X 的对称线 垂直 Y 的对称线	旋转点 垂直 X 、 Y 的对称线 对角线方向的对称线	旋转点 垂直 X 、 Y 、 U 的对称线 [21] 方向的对称线

2.3 三维点群

三维空间点对称操作中对称要素的组合所得到的对称群称为三维点群。点群不存在平移操作，所有的对称要素都集中在一个共同的点上。对称要素是旋转、反映、反伸（对称中心）和旋转反伸。这些对称要素组合的 32 个点群的申弗利斯（Schoenflies）符号及国际符号如表 2.4 所示。

申弗利斯符号中 C 为循环点群，表示只有一个对称轴的点群。右下角的数字为旋转轴的轴次，如存在对称中心，在符号的右下角加字母 i ；如有与对称轴垂直的对称面，在符号的右下角加字母 h ；当有与对称轴平行的对称面时，在符号的右下角加字母 v 。 D 为二面体点群，表示只有对称轴的组。右下角的数字表示其主轴的轴次，如有对称面与主轴平行，而与其余的轴斜交，在其右下角加字母 d ；如有对称面与主轴垂直，在其右下角加字母 h 。 S 为反伸轴群，其右下角的数字代表旋转反映轴的轴次。 T 为四面体群（四面体的对称轴的组）， O 为八面体群（八面体的对称轴的组）。

国际符号（Hermann-Mauguin 符号，HM 符号）表示时，简单对称轴以轴次的数字表示；旋转反伸轴亦用轴次的数目表示，但在数字之上加“-”号；对称面以 m 表示；当镜面垂直 4 次轴时，写作 $4/m$ ；而镜面包含（平行）4 次轴时，则写成 $4mm$ 。现将 32 个点群及劳厄群列于表 2.4。

劳厄群是 32 个点群加进对称中心而得出的，11 个劳厄群在晶体学实验研究中有广泛应用。

表 2.4 32 个点群及其劳厄群

晶系	点群 申弗利斯符号	点群 国际符号	轴向对称要素方向和数目 (圆括号内数字代表该对称要素的数目)	劳厄群
三斜	C_1	1		$\bar{1}$
	C_i	$\bar{1}$		
单斜	C_2	2		$2/m$
	C_s	m		
	C_{2h}	$2/m$		
正交	D_2	222		mmm
	D_{2v}	$mm2$		
	D_{2h}	mmm		

续表

晶系	点群 申弗利斯符号	点群 国际符号	轴向对称要素方向和数目 (圆括号内数字代表该对称要素的数目)			劳厄群
			c	a	$[110]$	
四方			4			$4/m$
	C_4	4	$\bar{4}$			
	S_4	$\bar{4}$	$\frac{4}{m}$			
	C_{4h}	$4/m$				$4/mmm$
	D_4	422	4	$2(2)$	$2(2)$	
	C_{4v}	$4mm$	4	$m(2)$	$m(2)$	
	D_{2d}	$\bar{4}2m$	$\bar{4}$	$2(2)$	$m(2)$	
三方	D_{4h}	$4/mmm$	$\frac{4}{m}$	$\frac{2}{m}(2)$	$\frac{2}{m}(2)$	
			c			
	C_3	3	3			$\bar{3}$
	C_{3i}	$\bar{3}$	$\bar{3}$			
	D_3	32	3	$2(2)$		$\bar{3}m$
	D_{3v}	$3m$	3	$m(3)$		
六方	D_{3d}	$\bar{3}m$	$\bar{3}$	$\frac{2}{m}(3)$		
			c	a	$[210]$	
	C_6	6	6			$6/m$
	C_{3h}	$\bar{6}$	$\bar{6}$			
	C_{6h}	$6/m$	$\frac{6}{m}$			
	D_6	622	6	$2(3)$	$2(3)$	$6/mmm$
	C_{6v}	$6mm$	6	$m(3)$	$m(3)$	
	D_{3h}	$\bar{6}m2$	$\bar{6}$	$m(3)$	$2(3)$	
	D_{6h}	$6/mmm$	$\frac{6}{m}$	$\frac{2}{m}(3)$	$\frac{2}{m}(3)$	
立方			c	$[111]$	$[110]$	
	T	23	$2(3)$	$3(4)$		$m\bar{3}$
	T_h	$m\bar{3}$	$\frac{2}{m}(3)$	$\bar{3}(4)$		
	O	432	$4(3)$	$3(4)$	$2(6)$	$m\bar{3}m$
	T_d	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3(3)$	$3(4)$	$m(6)$	
	O_h	$m\bar{3}m$	$\frac{4}{m}(3)$	$\bar{3}(4)$	$\frac{2}{m}(6)$	

3. 空间格子（点阵）

晶体结构的基本特征是其中的质点在三维空间做有规律的重复排列；表示这种晶体结构基本规律性的几何图形，就是空间格子。

二维空间中平移等效点的集合产生了一个“网格”，而在三维空间中其基本平移矢量终点的集合组成一个空间格子，常称为“晶格”或“点阵”。

3.1 点阵的定向原则

不同晶系的单位晶胞及基矢量的选取规定如下：

(1) 每个基矢量是从原点出发到达其行列中最近的网格点的点阵矢量。基矢量的定义要符合右手系原则。

(2) 对于立方点阵，基矢量应与 4 次轴平行。

(3) 对于六方点阵，一个基矢量与 6 次轴平行，记作 c 。其余的两个基矢量是两个 2 次轴的方向，这两个方向必须成 120° 夹角且矢量的长度尽可能地短。

菱面体点阵有两种定向方法：第一种是按“六方”定向，即将 3 次轴当做 c 。定向以后，点阵点占据在 $(0, 0, 0)$ 、 $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ 及 $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$ 位置时称正定向，晶体学工作中遵循正定向原则。在正定向及负定向的晶胞内两个附加点的分布如图 2.17 所示。第二种定向是选择一个菱面体晶胞，选 a 、 b 、 c 为 3 个与 3 次轴相交成等角度且不共面的 3 个最短的点阵矢量。

(4) 四方晶系，选取 4 次轴为 c ，而 a 、 b 两个基矢量是两个互相垂直的 2 次轴且应是矢量长度最短的那一套。

(5) 正交点阵， a 、 b 、 c 为 3 个互相垂直的 2 次轴。

(6) 单斜点阵，晶体学国际表 (Hahn, 2002) 上列出了两种定向：第一种定向， b 方向是唯一的，即 b 轴平行于 2 次轴， a 、 c 是垂直于 b 的面网中的两个最短矢量，它们之间的夹角 β 应选为非锐角，即 $\beta \geq 90^\circ$ 。另一种定向是 c 作唯一方向，即 c 平行于 2 次轴，在这种情况下， a 和 b 是垂直于 c 的面网中的两个最短的矢量，且 a 与 b 之间的夹角 $\gamma \geq 90^\circ$ 。一般将 b 作为唯一方向的定向方式称做标准定向。

(7) 三斜点阵，必须用约化胞的方法来加以描述。

运用上述规则时，有时会发现不是所有的点阵点都能用整数坐标来进行描述。在某些情况下，一个晶胞内可含有 2、3、4 个点阵点。这种含附加的点的晶胞称为带心晶胞（或复晶胞）。在传统定向时应使带心的数目尽可能少。

二维情况下只有两种情况：

P : 无心 (原始的或素的)

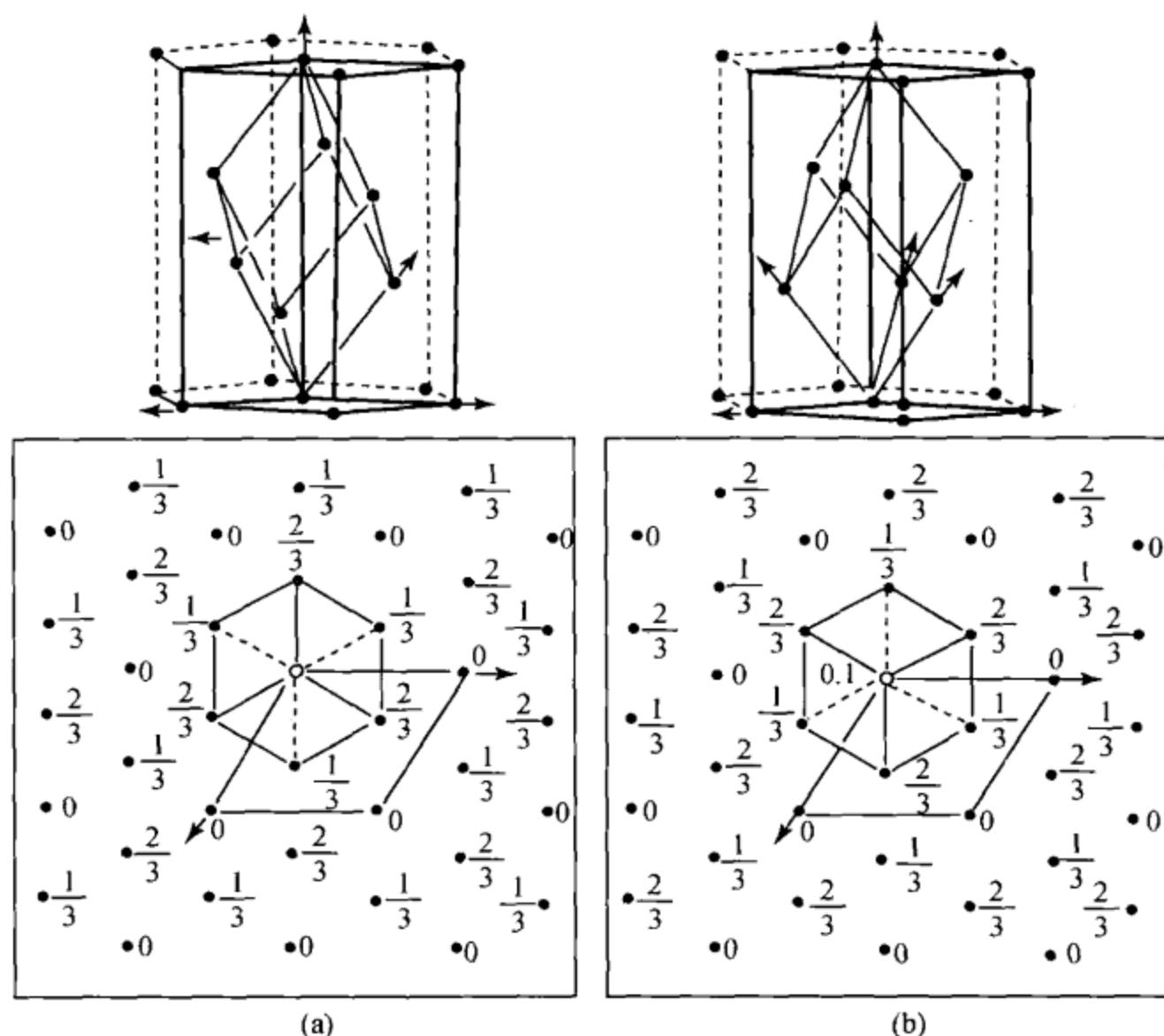


图 2.17 (a) 菱面体六方定向正取向; (b) 菱面体六方定向负取向

C : 底心

三维情况的晶胞:

P : 无心 (原始的或素的)

I : 体心

F : 面心

A 、 B 、 C : 底心, 即 (b, c) 、 (c, a) 及 (a, b) 上带心或称 A 面心、 B 面心、 C 面心

R : 菱面体按六方定向时的带心情况

三斜晶系中不存在带心点阵。

单斜晶系中, A 面心和 C 面心是相同的 (a 轴和 c 轴可以互换)。 B 面心可以选为 P , 见图 2.18 (a)。 I 、 F 点阵也可以选成 A 及 C , 见图 2.18 (b)、(c)。 因此, 在标准定向中, 单斜晶系只有 P 、 C 两种, 见图 2.18 (d)。

正交晶系中, 原始的 P 、 C 面心 (A 及 B 面心可用换轴的方法选为 C)、 I 体

心及 F 面心都有。

四方晶系，点阵类型只有 P 及 I 两种 (C 可改选成 P , F 可改选成 I)。

三方、六方晶系有 P 及 R 两种点阵。

立方晶系有 P 、 I 、 F 点阵。

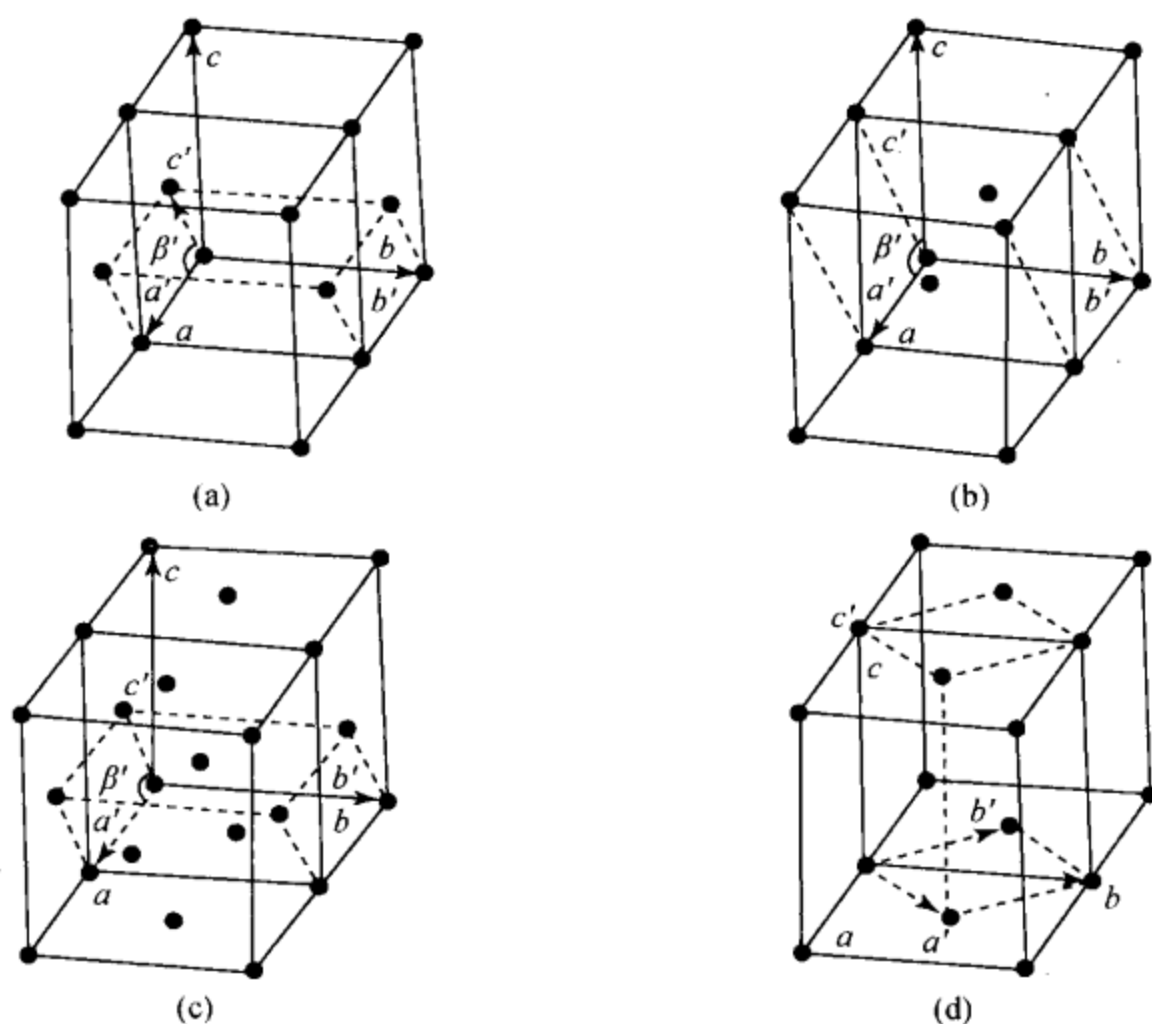


图 2.18 (a) 单斜格子 $B \equiv P$; (b) 单斜格子 $I \equiv A$;
(c) 单斜格子 $F \equiv C$; (d) 单斜格子 $C \neq P$

3.2 布拉维点阵

考虑到空间格子的点群对称及带心情况，1866 年布拉维按点群分类的原则得出布拉维晶格。只有在两个晶格的点群对称性及带心情况完全一致时，它们才被视为同一布拉维晶格类型。布拉维点阵的数目在一维情况下是 1，二维情况下是 5，见图 2.19 (a)，三维情况下是 14，见图 2.19 (b)，四维情况下是 64。布拉维点阵可用拓扑学方法及代数方法推导出来。布拉维点阵原理也适用于准晶体点阵空间，如图 2.19 (a) 所示，第一行是常规晶体中的 5 种二维布拉维点阵，第二行是准晶体中推导出的 4 种二维布拉维准点阵。该图标出了每个点阵点的点群对称符号。准点阵的平移对称呈以无公度平移矢量为特征的放大或缩小操作。在常规晶体中的三维情况下，各晶系 14 种布拉维点阵是：

三斜晶系: $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$, 只有一种原始格子 P 。

单斜晶系: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$ 及 120° 。

有两种定向: ① $\gamma \geq 90^\circ$; ② $\beta \geq 90^\circ$ 。

有两种格子: P 、 C 。

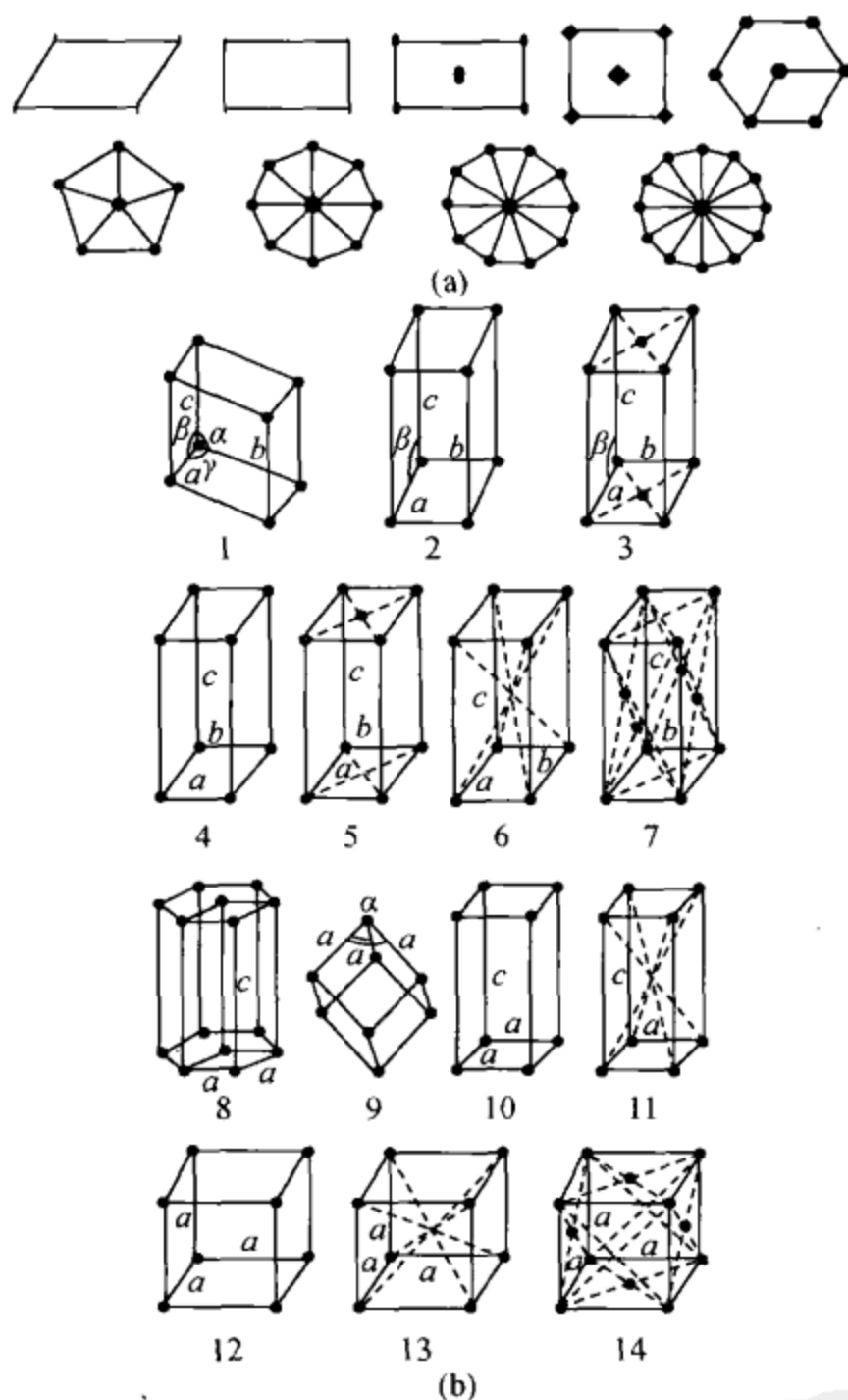


图 2.19 (a) 晶体与准晶体的二维布拉维晶胞; (b) 三维布拉维点阵的 14 种常规晶胞

1. 三斜原始 (P); 2. 单斜原始 (P); 3. 单斜底心 (C); 4. 正交原始 (P); 5. 正交底心 (C);
6. 正交体心 (I); 7. 正交面心 (F); 8. 六方原始 (P); 9. 三方菱面体 (R); 10. 四方原始 (P);
11. 四方体心 (I); 12. 立方原始 (P); 13. 立方体心 (I); 14. 立方面心 (F)

这里应注意: ① A 心格子与 C 心格子相同, 因 a 、 c 轴可以互换 (但注意 b 轴的方向); ② B 心格子应选为 P 格子, 即 $B \equiv P$, 如图 2.18 (a) 所示, 若 B 心

格子晶胞参数为 a, b, c , P 格子晶胞参数为 a', b', c' , 则 $a' = a, b' = b, c' = \frac{a}{2} + \frac{c}{2}$; ③ I 及 $F \equiv A$, 见图 2.18 (b)、(c); ④ C 心格子不能取成 P 格子, 见图 2.18 (d)。

正交晶系: $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

以 3 个互相垂直的 2 次轴或垂直对称面的方向为轴向。

格子类型: P, A (或 B, C)、 I, F 。

四方晶系: $a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

将 4 次轴选为 c 轴, a, b 平行于 2 次轴或垂直于对称面等。

格子类型: P 及 I (这里 $C \equiv P, F \equiv I$)。

立方晶系: $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

4 个 3 次轴为立方体对角线方向, 立方体的 a, b, c 与 3 次轴的夹角为 $54^\circ 44'$ 。

格子类型: P, I, F 。

六方晶系: $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ 。

c 平行于 6 次轴, a, b 平行于 2 次轴或垂直于对称面。

为 P 格子 (可有 O, P, H 定向)。

三方晶系: 特点是有一个 3 次轴。格子类型有两种: P 及 R 。

P 格子: $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ, c$ 平行于 3 次轴, a, b 平行于 2 次轴或垂直于对称面。

R 格子: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$ 。

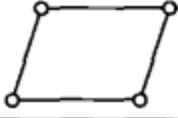
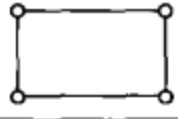
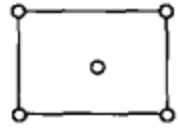
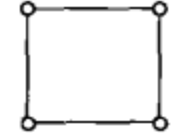
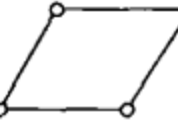
菱面体可按六方定向, 将其 3 次轴作为 c 轴, 其最小六方单位晶胞除 $(0, 0, 0)$ 点外, 还有两个附加点 $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right), \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$ 。菱面体相对于“6 次轴”可有两种取向: 一为正取向, 点阵点占据在 $(0, 0, 0), \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right), \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$; 另一种是负取向, 点阵点在 $(0, 0, 0), \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right), \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right)$, 见图 2.17。通常采用正取向。需要注意, 此时菱面体按六方定向的衍射条件是: $-h + k + l = 3n$ 。

三维点阵的单位晶胞除了用轴长 (a, b, c) 及轴角 α, β, γ 来描述外, 也用可成对的基矢量的数量积表示。各对数量积可写成 3×3 矩阵形式:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_k = (g_{ik}) = \mathbf{G}, \quad i, k = 1, 2, 3$$

\mathbf{G} 称为度量系数矩阵或度量张量 (表 2.5)。

表 2.5 二维布拉维点阵参数及度量张量

布拉维 点阵	点阵参数		度量参数			投影
	常规的	原始的	常规的	原始的	系数间关系	
mP	$a、b$ γ	$a、b$ γ	$g_{11} \quad g_{12}$ g_{22}	$g_{11} \quad g_{12}$ g_{22}		
oP		$a、b$ $\gamma = 90^\circ$		$g_{11} \quad 0$ g_{22}		
oC	$a、b$ $\gamma = 90^\circ$	$a_1 = a_2$ γ	$g_{11} \quad 0$ g_{22}	$g'_{11} \quad g'_{12}$ g'_{11}	$g'_{11} = \frac{1}{4} (g_{11} + g_{22})$ $g'_{12} = \frac{1}{4} (g_{11} - g_{22})$ $g_{11} = 2 (g'_{11} + g'_{12})$ $g_{22} = 2 (g'_{11} - g'_{12})$	
tP	$a_1 = a_2$ $\gamma = 90^\circ$	$a_1 = a_2$ $\gamma = 90^\circ$	$g_{11} \quad 0$ g_{22}	$g_{11} \quad 0$ g_{22}		
hP	$a_1 = a_2$ $\gamma = 120^\circ$	$a_1 = a_2$ $\gamma = 120^\circ$	$g_{11} \quad -\frac{1}{2} g_{11}$ g_{11}	$g_{11} \quad -\frac{1}{2} g_{11}$ g_{11}		

4. 空 间 群

4.1 空间对称要素

晶体微观结构的对称要素组合包括点对称操作、平移对称操作，而且对称要素的分布不局限于晶格结点上。这种分布于整个晶体空间的对称要素组合称为空间群。

空间群对称要素中，除了旋转、反映、反伸外，还有螺旋轴及滑移面。各种对称要素的印刷及图形符号在 X 射线结晶学国际表中均有明确规定。

4.2 对称要素组合规律

4.2.1 由点阵的平移性推论

由点阵的平移性可知：①旋转轴平行于点阵行列，同时垂直于点阵平面；②某一结点有对称轴，所有的点阵点都有对称轴；③对称面平行于点阵平面，垂直于点阵行列。

4.2.2 两个间距为 d 的反映面组合

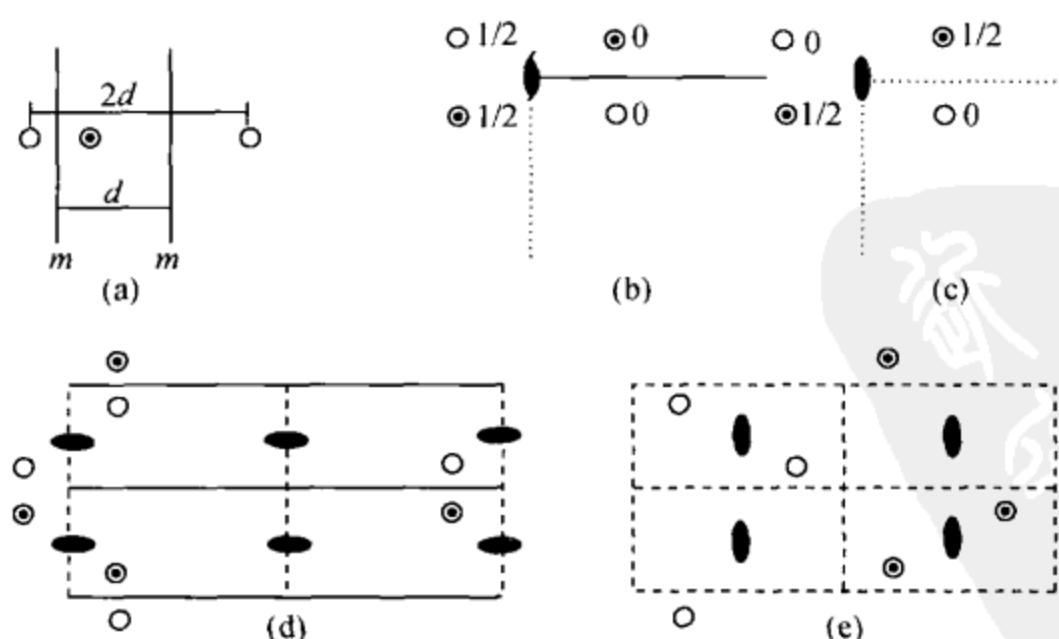
两个间距为 d 的反映面组合将产生一垂直于它们的平移点列，其平移周期为 $2d$ ，见图 2.20 (a)。

4.2.3 两交角为 90° 的对称面，交线必为对称轴

①相互垂直的两对称面交线为 2 次旋转轴；②对称面与竖直滑移面垂直时，产生 2 次螺旋轴，见图 2.20 (b)；③两个竖直滑移面相垂直（滑移方向平行交线方向），交线为 2 次旋转轴，见图 2.20 (c)；④反映面（或水平滑移面）与水平滑移面相交，在滑移方向的 $1/4t$ 处（ t 为周期）产生 2 次螺旋轴，见图 2.20 (d)、(e)；⑤两个滑移面之一是水平滑移面时，在水平滑移方向的 $1/4t$ 处产生 2 次螺旋轴，见图 2.20 (f)、(g)。

4.2.4 由带心点阵所派生的对称要素

①底心点阵：a) 有垂直底心平面的反映面，就有与反映面平行的滑移面，相互间为 $1/4t$ ，见图 2.20 (h)；b) 若有竖直方向的滑移面，就有和它平行的 n 滑移面，相互间隔为 $1/4t$ ，见图 2.20 (i)。②侧心点阵：a) 有垂直于 a 轴方向的反映面 m ，则此 m 反映必包含有 n 滑移面，它们相互重合，见图 2.20 (j)；b) 有垂直于 a 轴方向的 b 滑移面，则 b 滑移面必包含有 c 滑移面，它们相互重合，见图 2.20 (k)。③面心点阵：三维的底心点阵，所以适用底心点阵的组合规律，通过组合可出现 d 滑移面。④体心点阵：a) 有对称面 m ，平行它的方向必有斜向滑移面 n ，它们相互间隔为 $1/4t$ ，见图 2.20 (l)；b) 有水平滑移面，必有平行它的竖直滑移面，它们相互间隔为 $1/4t$ ，见图 2.20 (m)。



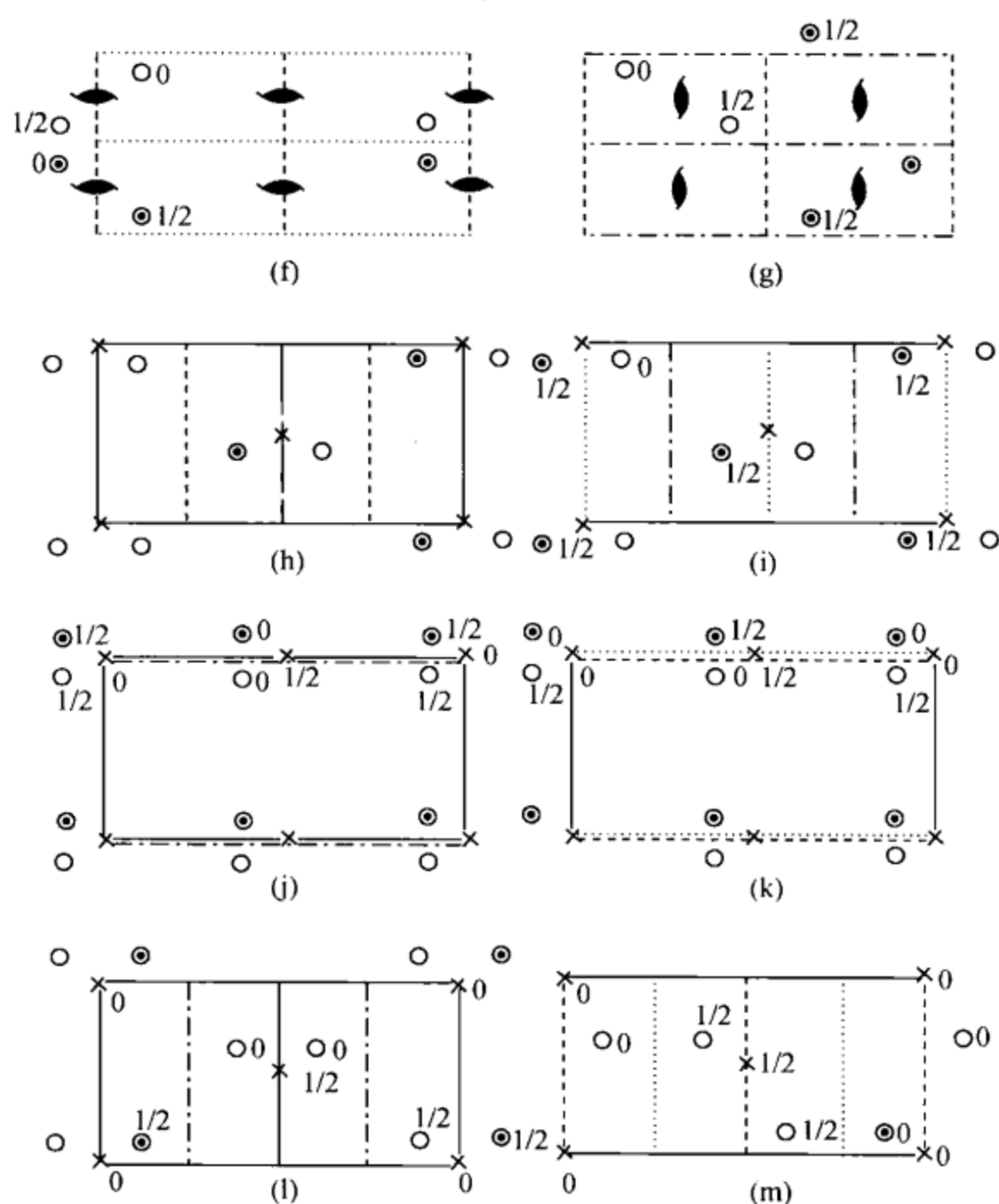


图 2.20 对称要素组合规律图

4.3 平面群

平面群是空间对称要素一切可能的组合在二维平面上的投影，共有 17 个平面群，如图 2.21 所示。以 $P2$ 平面群为例，讨论其对称要素的组合过程。将图 2.22 (a) 中 2 次旋转点对称要素配置到网格原点上，见图 2.22 (b)。进行平移对称操作的结果是使网格的每个结点均配置了 2 次旋转点，见图 2.22 (c)，这样的配置引起了附加的 2 次旋转点。这些 2 次旋转点在图 2.22 (c) 中是在晶胞的 $(0, 1/2)$ 、 $(1/2, 0)$ 及 $(1/2, 1/2)$ 处。将已配置了上述对称要素的晶胞进行二维方向的平移，其结果如图 2.22 (c) 所示。此时，这个二维方向无限伸展的平面群即为 $P2$ 。

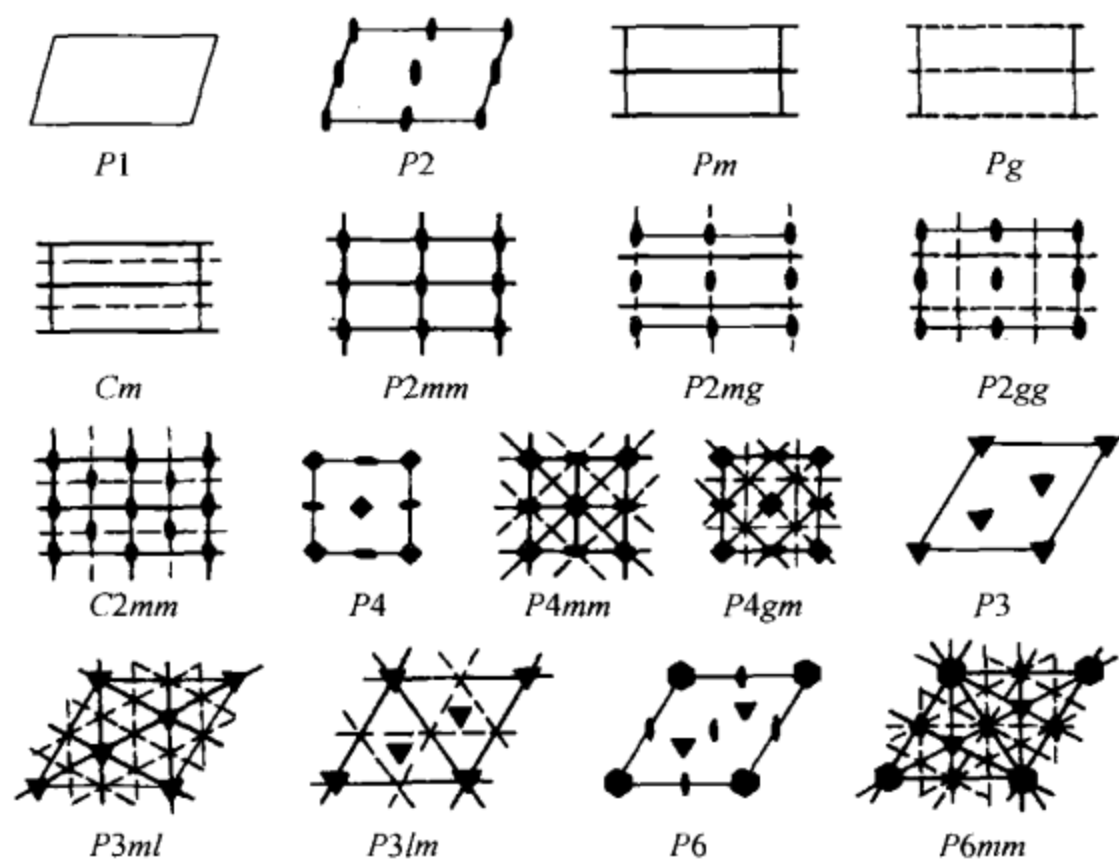


图 2.21 17 个平面群及其符号

粗实线及虚线分别表示镜面和滑移面，其方位与纸面垂直

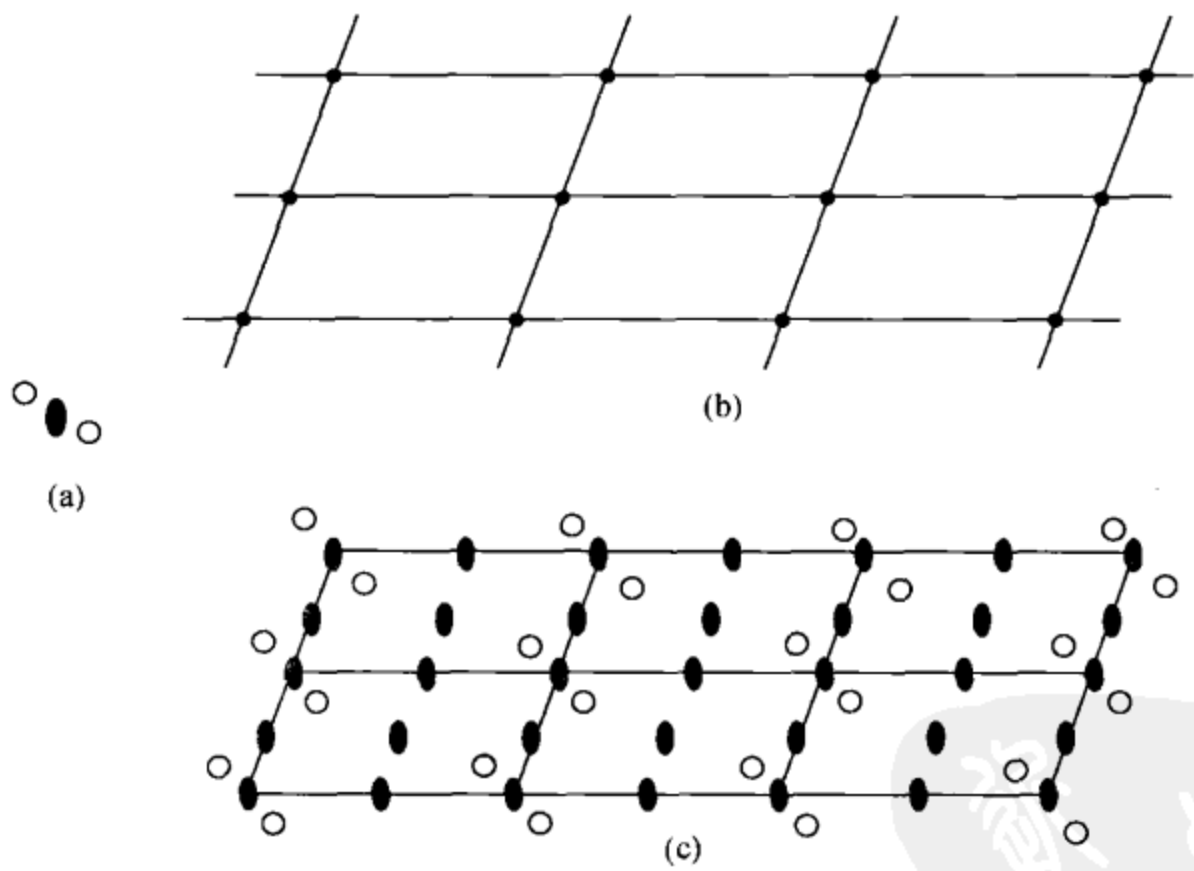


图 2.22 平面群 $P2$ 的组合示意图

在国际表中平面群符号可由 4 个位置（最多是 4 个位置）的符号表示。第一个位置表示晶胞类型，第二个位置表示垂直于纸面的旋转点是一个数字（2、3、4、6），第三及第四位置表示垂直于单位平移矢量的对称要素。如 $P2$ 平面群， P 表示素格子，2 表示 2 次旋转点。平面群 $P2gg$ 中前两位字符仍表示素格子及 2

次旋转点，第三及第四位置上的 gg 表示垂直于平移基矢量 a 和 b 方向均有滑移线。 $P2gg$ 的对称要素及等效点分布如图 2.23 所示。

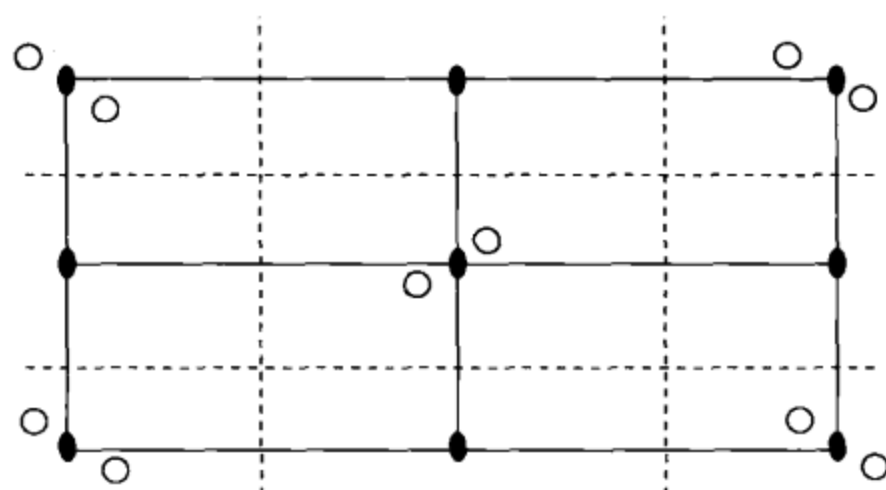


图 2.23 $P2gg$ 平面群的表示

图中规定 x 轴方向是从上至下， y 轴方向是从左至右。原点选在图形左上角的结点上。网格中点的位置用分数坐标表示。国际表中给出了 $P2gg$ 的不对称单位。不对称单位是指单位晶胞（或单位网格）中不能由对称操作产生的非重复部分。对于 $P2gg$ ，范围为 $0 \leq x \leq 1/2$ ， $0 \leq y \leq 1/2$ 的 $1/4$ 网格称为不对称单位。网格的其他部分可由该不对称单位通过对称操作而产生。下面列出了各种等效点位置的分数坐标：

重复 点数	点的 符号	点的 对称	坐 标	反射情况
4	c	1	$x, y; x, y; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y$	hk : 无
2	b	2	$\frac{1}{2}, 0; 2, \frac{1}{2}$	$h0$: $h = 2n$ $0k$: $k = 2n$
2	a	2	$0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	条件同上，外加 hk : $h + k = 2n$

4.4 空间群

空间群是点对称操作和平移对称操作的对称要素全部可能的组合，点群反映的是晶体外形上的对称关系，而空间群则表示了晶体结构内部原子及离子间的对称关系，空间群共 230 个，它分属于 32 个点群。

4.4.1 空间群符号

空间群符号只能把原始的对称要素表示出来，而把推导出来的其他对称要素

略去。与点群一样，空间群符号有两种——国际符号（HM 符号）和申弗利斯（Schoenflies）符号。国际符号中，前一部分为空间格子类型符号 P、C（A、B）、I、F，后一部分与该空间群所属的点群的国际符号基本相同，只是在相应的位置上换上了内部对称要素的符号。如点群 $C_{2h} - 2/m$ ，考虑格子类型及相应的内部对称要素，则有

$$\begin{array}{lll} C_{2h}^1 - P2/m & C_{2h}^2 - P2_1/m & C_{2h}^3 - C2/m \\ C_{2h}^4 - P2/c & C_{2h}^5 - P2_1/c & C_{2h}^6 - C2/c \end{array}$$

这样共有 6 个空间群，它们的申弗利斯符号是在其所属的点群的申弗利斯符号的右上角加一个数字编号（1~6）。230 个空间群列于表 2.6 中。

表 2.6 230 个空间群

晶系	点群		空 间 群							
	Schfl	HM								
三斜	C_1	1	$P1$							
	C_i	$\bar{1}^*$	$P\bar{1}$							
单斜	$C_2^{(1-3)}$	2	$P2$	$P2_1$	$C2$					
	$C_3^{(1-4)}$	m	Pm	Pc	Cm	Cc				
	$C_{2h}^{(1-6)}$	$2/m^*$	$P2/m$	$P2_1/m$	$C2/m$	$P2/c$	$P2_1/c$	$C2/c$		
正交	$D_2^{(1-9)}$	222	$P222$	$P222_1$	$P2_12_12$	$P2_12_12_1$	$C222_1$	$C222$	$F222$	
	$C_{2v}^{(1-22)}$	$mm2$	$Pmm2$	$Pmc2_1$	$Pcc2$	$Pma2$	$Pca2_1$	$Pnc2$	$Pmn2_1$	
			$Pba2$	$Pna2_1$	$Pnn2$	$Cmm2$	$Cmc2_1$	$Ccc2$	$Amm2$	
			$Abm2$	$Ama2$	$Aba2$	$Fmm2$	$Fdd2$	$Imm2$	$Iba2$	
			$Ima2$							
	$D_{2h}^{(1-28)}$	mmm^*	$Pmmm$	$Pnnn$	$Pccm$	$Pban$	$Pmma$	$Pnna$	$Pmna$	
$Pcca$			$Pbam$	$Pccn$	$Pbcm$	$Pnnm$	$Pmnn$	$Pbcn$		
$Pbca$			$Pnma$	$Cmcm$	$Cmca$	$Cmmm$	$Cccm$	$Cmma$		
$Ccca$			$Fmmm$	$Fddd$	$Immm$	$Ibam$	$Ibca$	$Imma$		
四方	$C_4^{(1-6)}$	4	$P4$	$P4_1$	$P4_2$	$P4_3$	$I4$	$I4_1$		
	$S_4^{(1-2)}$	$\bar{4}$	$P\bar{4}$	$I\bar{4}$						
	$C_{4h}^{(1-6)}$	$4/m^*$	$P4/m$	$P4_2/m$	$P4/n$	$P4_2/n$	$I4/m$	$I4_1/a$		
	$D_4^{(1-10)}$	422	$P422$	$P42_12$	$P4_122$	$P4_12_12$	$P4_222$	$P4_22_12$	$P4_322$	
	$C_{4v}^{(1-12)}$	$4mm$	$P4mm$	$P4bm$	$P4_2cm$	$P4_2nm$	$P4cc$	$P4nc$	$P4_2mc$	
$P4_2bc$			$I4mm$	$I4cm$	$I4_1md$	$I4_1cd$				

续表

晶系	点群		空 间 群							
	Schfl	HM								
四方	$D_{2d}^{(1-12)}$	$\bar{4}2m$	$P\bar{4}2m$	$P\bar{4}2c$	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{4}2_1c$	$P\bar{4}m2$	$P\bar{4}c2$	$P\bar{4}b2$	
			$P\bar{4}n2$	$I\bar{4}m2$	$I\bar{4}c2$	$I\bar{4}2m$	$I\bar{4}2d$			
	$D_{4h}^{(1-20)}$	$4/mmm^*$	$P4/mmm$	$P4/mcc$	$P4/nbm$	$P4/nnc$	$P4/mbm$	$P4/mnc$	$P4/nmm$	
三方			$P4/ncc$	$P4_2/nmc$	$P4_2/mcm$	$P4_2/nbc$	$P4_2/nnm$	$P4_2/mbc$	$P4_2/mnm$	
			$P4_2/nmc$	$P4_2/ncm$	$I4/mmm$	$I4/mcm$	$I4_1/amd$	$I4_1/acd$		
	$C_3^{(1-4)}$	3	$P3$	$P3_1$	$P3_2$	$R3$				
	$C_{3i}^{(1-2)}$	$\bar{3}^*$	$P\bar{3}$	$R\bar{3}$						
	$D_3^{(1-7)}$	32	$P312$	$P321$	$P3_112$	$P3_121$	$P3_212$	$P3_221$	$R32$	
六方	$C_{3v}^{(1-6)}$	3m	$P3m1$	$P31m$	$P3c1$	$P31c$	$R3m$	$R3c$		
	$D_{3d}^{(1-6)}$	$\bar{3}m^*$	$P\bar{3}1m$	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}c1$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}c$		
	$C_6^{(1-6)}$	6	$P6$	$P6_1$	$P6_5$	$P6_2$	$P6_4$	$P6_3$		
	$C_{3h}^{(1)}$	$\bar{6}$	$P\bar{6}$							
	$D_{6h}^{(1-2)}$	$6/m^*$	$P6/m$	$P6_3/m$						
	$D_6^{(1-6)}$	622	$P622$	$P6_122$	$P6_522$	$P6_222$	$P6_422$	$P6_322$		
	$C_{6v}^{(1-4)}$	6mm	$P6mm$	$P6cc$	$P6_3cm$	$P6_3mc$				
	$D_{3h}^{(1-4)}$	$\bar{6}m2$	$P\bar{6}m2$	$P\bar{6}c2$	$P\bar{6}2m$	$P\bar{6}2c$				
立方	$D_{6h}^{(1-4)}$	$6/mmm^*$	$P6/mmm$	$P6/mcc$	$P6_3/mcm$	$P6_3/mmc$				
	$T^{(1-5)}$	23	$P23$	$F23$	$I23$	$P2_13$	$I2_13$			
	$T_h^{(1-7)}$	$m\bar{3}^*$	$Pm3$	$Pn3$	$Fm3$	$Fd3$	$Im3$	$Pa3$	$Ia3$	
	$O^{(1-8)}$	432	$P432$	$P4_232$	$F432$	$F4_132$	$I432$	$P4_332$	$P4_132$	
			$I4_132$							
	$T_d^{(1-6)}$	$\bar{4}3m$	$P\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$	$I\bar{4}3m$	$P\bar{4}3n$	$F\bar{4}3c$	$I\bar{4}3d$		
	$O_h^{(1-10)}$	$m\bar{3}m^*$	$Pm\bar{3}m$	$Pn\bar{3}n$	$Pm\bar{3}n$	$Pn\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}c$	$Fd\bar{3}m$	
			$Fd\bar{3}c$	$Im\bar{3}m$	$Ia\bar{3}d$					

注：Schfl 为申弗利斯符号，HM 为国际符号；* 为有心点群（对应的空间群亦有心）。

4.4.2 等效点系

等效点系是利用一个空间群中所有对称要素的操作由一个原始点推导出来的规则点系。由于原始点与空间群中对称要素的相对位置有区别，可以推导出数种等效点系。一般等效点系：从原始点在一般位置上（也包括原始点在螺旋轴及滑移面上）推导出来的等效点系称为一般等效点系。特殊等效点系：从与对称要素

有特殊的位置关系（如位于对称面、对称轴、对称要素的交点、对称中心或旋转反伸中心上）的点所得出的等效点系称为特殊等效点系。由于各等效点系的对称要素的位置有别，其本身的对称程度也有区别。一般等效点系的对移程度最低。一套等效点系在一个晶胞中所具有的等效点数称为该等效点系的重复点数。在一个空间群中，等效点系可在 X 射线结晶学国际表上查到。

4.4.3 空间群表的说明与使用

在国际表中，每个空间群图表占两页篇幅，其内容是：

左页：

标题第一行：

①空间群的简略 HM 符号，单斜、正交、四方和六方晶系空间群的 HM 符号与晶轴的选取有关（表 2.7）。

②空间群的申弗利斯符号，如 $C2/m$ 的符号是 C_{2h}^3 （平面群没有这一项）。

③空间群的点群的简略 HM 符号，如 $C2/m$ 的点群的简略 HM 符号是 $2/m$ 。将空间群的申弗利斯符号右上角的序号去掉，就得其点群的申弗利斯符号。

④晶系的名称。

标题第二行：

①空间群的序号。

②空间群的完全 HM 符号，如 $C2/m$ 的完全符号是 $C12/m1$ 。

③帕特森对称性。

某些空间群标题有三行，第三行的内容是原点选择（origin choice），或是坐标轴定向和单胞选择。

空间群的图示：

标题之下的空间群图标出了对称要素的相对位置和取向，并图示一般等效位置，即一组在对称性上等效的一般位置的配置。

原点（origin）：

原点的选择应有利于晶体结构测定的计算及其描述，空间群图表选择原点的习惯：

①90 种中心对称的空间群，选对称中心为原点。如其中 24 种空间群含有不在对称中心的高对称性点，就再选高对称性点为原点。

②空间群 $P2_12_12_1$ 的 3 个方向上的 2_1 螺旋轴互不相交，此时原点取位于 3 对 2_1 轴的中心，其他一些含有 $2_12_12_1$ 为子群的非中心对称空间群也照此方式取原点。

③非中心对称空间群，原点一般取在最高对称点处。若位置对称性都不比 1

高，通常把原点放在螺旋轴上或在滑移面上，或在若干这样的对称元素的交点上。

空间群图表在第一条中首先给出原点的位置对称性，然后标出通过原点的对称元素。对于原点有两种选法的空间群，还给出该原点相对于另一原点的关系。

不对称单位 (asymmetric unit)：

不对称单位指该空间群独立对称操作的空间，包含了为充分描述晶体结构所必需的一切信息。

对称操作 (symmetric operations) (表 2.8 和表 2.9)：

列出了从任意点 (x, y, z) 的位置出发，用所有的空间对称操作进行变换得出的位置 (一般位置)，及在对称操作中基本对称操作类型及相应对称元素的方向和位置。

表 2.7 HM 符号的对称性方向

布拉维晶系		第一位 HM 符号的对称性方向		
		第一位	第二位	第三位
二维	斜交	平面中的旋转点		
	矩形		$[10]$	$[01]$
	正方		$\begin{Bmatrix} [10] \\ [01] \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} [1\bar{1}] \\ [11] \end{Bmatrix}$
	六角		$\begin{Bmatrix} [10] \\ [01] \\ [\bar{1}\bar{1}] \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} [1\bar{1}] \\ [12] \\ [2\bar{1}] \end{Bmatrix}$
三维	三斜	无		
	单斜	$[010]$ (唯一性轴 b) $[001]$ (唯一性轴 c)		
	正交	$[100]$	$[010]$	$[001]$
	四方	$[001]$	$\begin{Bmatrix} [100] \\ [010] \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} [1\bar{1}0] \\ [110] \end{Bmatrix}$
	六方	$[001]$	$\begin{Bmatrix} [100] \\ [010] \\ [\bar{1}\bar{1}0] \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} [1\bar{1}0] \\ [120] \\ [2\bar{1}0] \end{Bmatrix}$
	菱面体 (六角坐标)	$[001]$	$\begin{Bmatrix} [100] \\ [010] \\ [\bar{1}\bar{1}0] \end{Bmatrix}$	

续表

布拉维晶系		第一位 HM 符号的对称性方向		
		第一位	第二位	第三位
三维	菱面体 (菱面体坐标)	$[111]$	$\begin{Bmatrix} [1\bar{1}0] \\ [01\bar{1}] \\ [\bar{1}01] \end{Bmatrix}$	
	立方	$\begin{Bmatrix} [100] \\ [010] \\ [001] \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} [111] \\ [1\bar{1}\bar{1}] \\ [\bar{1}\bar{1}1] \\ [\bar{1}1\bar{1}] \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} [1\bar{1}0] & [110] \\ [01\bar{1}] & [011] \\ [\bar{1}01] & [101] \end{Bmatrix}$

右页:

生成操作的选择 (generators selected):

位于空间群图表右页上方。选择生成操作的原则:

- ①同晶类的空间群尽可能选同类对称操作。
- ②生成操作及其顺序要选择突出该空间群的尽可能多的子群。
- ③生成操作应选择适当,使得操作的乘幂的乘积生成该空间群的对称操作时仅出现二次乘幂。
- ④中心对称空间群总是选某反伸操作(尽可能位于坐标原点的反伸中心)作为生成操作。

位置(positions):

在空间群图表中的位置条款下从左至右给出:

- ①Wyckoff 位置的多重性(multiplicity)。
- ②Wyckoff 符号(Wyckoff symbol)。
- ③位置对称性(site symmetry)。
- ④坐标(coordinates)。
- ⑤反射条件(reflection conditions)。

表 2.8 对称要素的印刷符号及其相应的对称操作

印刷符号	对称要素及其方向	产生滑移或螺旋向量的对称操作
m	$\begin{cases} \text{反映面, 镜面} \\ \text{反映线, 镜线 (二维)} \\ \text{反映点, 镜点 (一维)} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{通过一个面的反映} \\ \text{通过一个线的反映} \\ \text{通过一个点的反映} \end{cases}$
$a, b \text{ 或 } c$	轴向滑移面	按滑移矢量, 通过一个面滑移反映
a	$\perp [010] \text{ 或 } \perp [001]$	$\frac{1}{2}a$
b	$\perp [001] \text{ 或 } \perp [100]$	$\frac{1}{2}b$

续表

印刷符号	对称要素及其方向	产生滑移或螺旋向量的对称操作
c	$\left\{ \begin{array}{l} \perp [100] \text{ 或 } \perp [010] \\ \perp [\bar{1}\bar{1}0] \text{ 或 } \perp [110] \\ \perp [100] \text{ 或 } \perp [010] \text{ 或 } \perp [\bar{1}\bar{1}0] \\ \perp [\bar{1}\bar{1}0] \text{ 或 } \perp [120] \text{ 或 } \perp [2\bar{1}0] \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2}c \\ \frac{1}{2}c \\ \frac{1}{2}c \\ \frac{1}{2}c \end{array} \right\} \text{ 六方坐标系}$
n	对角线滑移面	按滑移矢量, 通过一个面滑移反映
	$\perp [001]; \perp [100]; \perp [010]$	$\frac{1}{2}(a+b); \frac{1}{2}(b+c); \frac{1}{2}(a+c)$
	$\perp [\bar{1}\bar{1}0]; \perp [01\bar{1}]; \perp [\bar{1}01]$	$\frac{1}{2}(a+b+c)$
	$\perp [110]; \perp [011]; \perp [101]$	$\frac{1}{2}(-a+b+c); \frac{1}{2}(a-b+c);$ $\frac{1}{2}(a+b-c)$
d	金刚石滑移面	按滑移向量, 通过一个面滑移反映
	$\perp [001]; \perp [100]; \perp [010]$	$\frac{1}{4}(a\pm b); \frac{1}{4}(b\pm c); \frac{1}{4}(c\pm a)$
	$\perp [\bar{1}\bar{1}0]; \perp [01\bar{1}]; \perp [\bar{1}01]$	$\frac{1}{4}(a+b\pm c); \frac{1}{4}(\pm a+b+c);$ $\frac{1}{4}(a\pm b+c)$
	$\perp [110]; \perp [011]; \perp [101]$	$\frac{1}{4}(-a+b\pm c); \frac{1}{4}(\pm a-b+c);$ $\frac{1}{4}(a\pm b-c)$
g	滑移线 (二维)	按滑移向量, 通过一条线滑移反映
	$\perp [01]; \perp [10]$	$\frac{1}{2}a; \frac{1}{2}b$
1	无	全等
2, 3, 4, 6	$\left\{ \begin{array}{l} n \text{ 次旋转轴, } n \\ n \text{ 次旋转点, } n \text{ (二维)} \end{array} \right.$	绕一个轴反时针旋转 $360^\circ/n$ 绕一点反时针旋转 $360^\circ/n$
$\bar{1}$	对称中心, 反伸中心	通过一个点反伸
$\bar{2}=m, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$	旋转反伸轴 \bar{n}	绕一个轴反时针旋转 $360^\circ/n$, 然后通过轴上一点反伸
$\left. \begin{array}{l} 2_1 \\ 3_1, 3_2 \\ 4_1, 4_2, 4_3 \\ 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5 \end{array} \right\}$	n 次螺旋轴, n	绕一个轴按右手方向旋转 $360^\circ/n$, 并按螺距 $(P/n)t$ 螺旋移动, 这里 t 是螺旋方向上平行该轴最短点阵平移矢量

















表 2.9 一维、二维、三维空间对称要素的图形符号
(a) 垂直于投影面的对称面 (三维) 及图形中的对称线 (二维)

对称面或对称线	图形符号	与点阵平移矢量平行或与投影面垂直的晶胞中的滑移量	印刷符号
反映面, 镜面 反映线, 镜线 (二维)		没有	m
轴向滑移面 滑移线 (二维)		沿平行于投影面的 $\frac{1}{2}$ 沿面中线的 $\frac{1}{2}$	a, b 或 c g
轴向滑移面		垂直投影面的 $\frac{1}{2}$	a, b 或 c
“对角线”滑移面		沿平行于投影面的线的 $\frac{1}{2}$ 垂直于投影面的 $\frac{1}{2}$	n
“金刚石”滑移面 (一对平面, 只有在带心晶胞中存在)		沿平行于投影面的线的 $\frac{1}{4}$ 及垂直投影面的 $\frac{1}{4}$ (对于垂直分量为正) 箭头表示平行于投影面的方向	d










(b) 平行于投影面的对称面

对称平面	图形符号	在平行于投影面的点阵平移矢量的晶胞中的滑移向量	印刷符号
反映面, 镜面		没有	m
“轴向”滑移面		箭头方向的 $\frac{1}{2}$ 处	a, b 或 c
“轴向”滑移面		两个箭头方向任一个的 $\frac{1}{2}$ 处	a, b 或 c
“对角线”滑移面		箭头方向的 $\frac{1}{2}$ 处	n
“金刚石”滑移面 (一对平面, 只在有心晶胞中出现)		箭头方向的 $\frac{1}{2}$ 处, 滑移矢量始终是一个带心矢量的一半, 即常规晶胞的对角线的 $\frac{1}{4}$	d








(c) 垂直于投影面的对称轴（三维）及图面上的对称点（二维）

对称轴或对称点	图形符号	在平行轴方向点阵的 最小右旋平移距离	印刷符号
自身	无	无	1
2 次旋转轴 2 次旋转点（二维）		无	2
2 次螺旋轴 “2 ₁ ”		$\frac{1}{2}$	2 ₁
3 次旋转轴 3 次旋转点（二维）		无	3
3 次螺旋轴 “3 ₁ ”		$\frac{1}{3}$	3 ₁
3 次螺旋轴 “3 ₂ ”		$\frac{2}{3}$	3 ₂
4 次旋转轴 4 次旋转点（二维）		无	4
4 次螺旋轴 “4 ₁ ”		$\frac{1}{4}$	4 ₁
4 次螺旋轴 “4 ₂ ”		$\frac{1}{2}$	4 ₂
4 次螺旋轴 “4 ₃ ”		$\frac{3}{4}$	4 ₃
6 次旋转轴 6 次旋转点（二维）		无	6
6 次螺旋轴 “6 ₁ ”		$\frac{1}{6}$	6 ₁
6 次螺旋轴 “6 ₂ ”		$\frac{1}{3}$	6 ₂
6 次螺旋轴 “6 ₃ ”		$\frac{1}{2}$	6 ₃
6 次螺旋轴 “6 ₄ ”		$\frac{2}{3}$	6 ₄
6 次螺旋轴 “6 ₅ ”		$\frac{5}{6}$	6 ₅
对称中心，反伸中心 “ $\bar{1}$ ” 反映点，镜点		无	$\bar{1}$

续表

对称轴或对称点	图形符号	在平行轴方向点阵的最小右旋平移距离	印刷符号
带有对称中心的 2 次轴		无	$2/m$
带有对称中心的 2 次螺旋轴		$\frac{1}{2}$	$2_1/m$
倒反轴 “ $\bar{3}$ ”		无	$\bar{3}$
倒反轴 “ $\bar{4}$ ”		无	$\bar{4}$
带有对称中心的 4 次旋转轴		无	$4/m$
带有对称中心的 4_2 次旋转轴		$\frac{1}{2}$	$4_2/m$
倒反轴 “ $\bar{6}$ ”		无	$\bar{6}$
带对称中心的 6 次旋转轴		无	$6/m$
带对称中心的 6_3 次旋转轴		$\frac{1}{2}$	$6_3/m$

(d) 平行于投影面的对称轴

对 称 轴	图形符号	在平行轴方向点阵的最小平移距离	印刷符号
2 次旋转轴		无	2
2 次螺旋轴 “ 2_1 ”		$\frac{1}{2}$	2_1
4 次旋转轴		无	4
4 次螺旋轴 “ 4_1 ”		$\frac{1}{4}$	4_1
4 次螺旋轴 “ 4_2 ”		$\frac{1}{2}$	4_2
4 次螺旋轴 “ 4_3 ”		$\frac{3}{4}$	4_3
倒反轴 “ $\bar{4}$ ”		无	$\bar{4}$

特殊投影的对称性 (symmetry of special projections):

列出了该空间群的沿 3 个方向的投影的对称性。

在每一投影方向后列出空间群沿该方向投影所得平面群的 HM 符号。

随后一行列出平面群惯用坐标的单位矢量。

列出投影结构的平面群, 原点相对于空间群的单胞的位置。

最大不同构子群 (maximal non-isomorphic subgroups):

分为以下三组:

①同平移子群。

② II $a1$ 同晶类子群, 空间群与子群惯用晶胞一样。

③ II $b1$ 中晶类子群, 子群的惯用晶胞比空间群的大。

最低指数的最大同构子群 (maximal isomorphic subgroups of lowest index)。

最小不同构超群 (minimal non-isomorphic supergroups)。



第三章 倒易点阵及晶体衍射方向

1. 布拉格定律

一定波长的 X 射线或入射电子与晶体试样相互作用，可以用布拉格定律来表征产生衍射的条件。如图 3.1 所示，设平行电子束 σ_0 入射到晶体中面间距为 d_{hkl} 的晶体面网组 (hkl) ，在入射波前 SS' 处，两电子波位相相同，如果左边一支波经历波程 $PA + AD = n\lambda$ ， n 为零或正整数，则两支波离开晶体后达到新波前 TT' 时，将具有相同的位相，相干结果可以达到衍射极大；反之，若 $PA + AD \neq n\lambda$ ，则达到 TT' 时，它们位相不同，不能相干得到衍射极大。

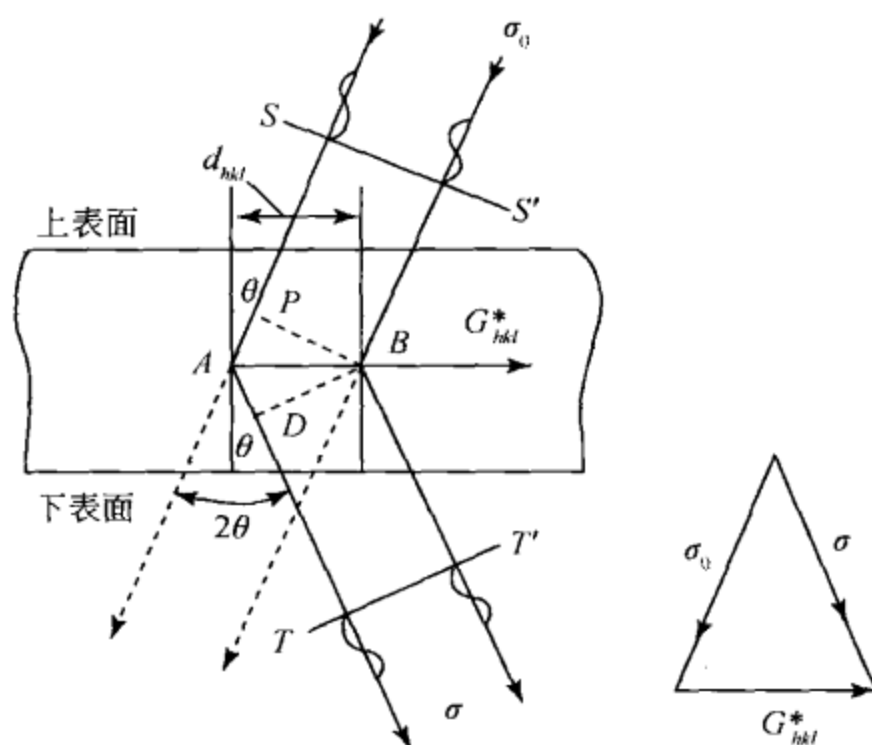


图 3.1 布拉格定律的几何说明

由图 3.1 可知，

$$PA + AD = 2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

此即布拉格方程， n 称为衍射级数。式 (3.1) 也可以写成

$$2\left(\frac{d_{hkl}}{n}\right)\sin\theta = \lambda$$

因为 $d_{hkl}/n = d_{nh,nk,nl}$ ，故可把 n 级 (hkl) 反射看成与 (hkl) 平行但面网间距缩小 n 倍的 (nh, nk, nl) 的一级反射。这样，布拉格方程可以写成一般形式：

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad (3.1a)$$

还可以写成下述形式:

$$\sin\theta = \frac{1/d_{hkl}}{2/\lambda} \quad (3.1b)$$

只要满足布拉格方程, 就获得了产生衍射极大的条件。式 (3.1a) 中, d_{hkl} 为晶体中晶面组 (hkl) 的晶面间距; λ 为入射电子束的波长; θ 为入射电子束方向相对于晶体 (hkl) 的掠射角。

倒易点阵是埃瓦尔德 (Ewald P P) 在 1913 年建立的一种晶体学表达方法。X 射线和电子衍射的研究对象是晶体, 晶体结构的三维周期性可以用点阵的平移对称来描述, 称为晶体点阵。晶体点阵不但是一种数学表达, 而且有着严格的物理概念。倒易点阵是晶体点阵的倒易, 是对晶体点阵 (也称正点阵) 的一种数学表达, 纯粹是一种数学模型。在晶体结构分析中, 通常把晶体内部结构称为正空间, 而晶体对 X 射线和电子的衍射称为倒易空间。

正点阵中一维的点阵方向与倒易点阵中二维的倒易点阵平面对应, 而前者中二维点阵平面又与后者中一维的倒易点阵方向对应。用倒易点阵分析晶体几何关系要比正点阵方便。例如, 点阵平面在三维空间中的取向和转动可以用相应的倒易点阵方向或倒易点阵来描述。从电子衍射的几何关系看, 电子衍射图相当于一个二维倒易点阵平面的投影, 每一个衍射斑点与一个倒易阵点对应。这样, 就可以从单晶的电子衍射图绘制倒易点阵。反之, 也可以利用倒易点阵解释各种电子衍射图的几何特征。

倒易点阵已成为 X 射线分析、电子衍射分析研究工作中不可缺少的基础理论。

2. 倒易点阵

2.1 倒易点阵定义

若已知晶体点阵的单位矢量 a 、 b 、 c , 可以定义倒易点阵的单位矢量 a^* 、 b^* 、 c^* , 该点阵的方向矢量垂直于同名指数的晶体平面, 它的大小等于同名指数晶面间距的倒数, 该点阵称为倒易点阵。若将晶体点阵空间称为正空间, 则倒易点阵的空间称为倒易空间。

如图 3.2 所示, 取一晶体单胞, 晶体点阵的单位矢量为 a 、 b 和 c , 相应点阵的 6 个参数是 a 、 b 、 c 、 α 、 β 和 γ 。而此晶体点阵的倒易点阵所具有的 3 个单位倒易矢量为 a^* 、 b^* 和 c^* 。相应的倒易点阵的 6 个参数是 a^* 、 b^* 、 c^* 、 α^* 、 β^* 和 γ^* 。根据倒易点阵的定义可求出 a^* 。其表达式为

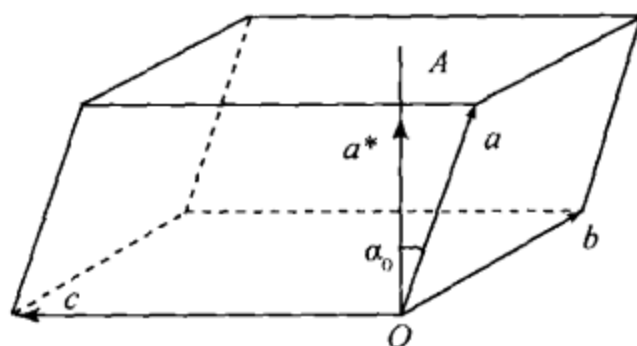


图 3.2 正点阵与倒易点阵和基矢量的相互关系

$$a^* = R_{100}^* = 1/d_{100} = 1/h_{100} \quad (3.2)$$

式 (3.2) 中的 h_{100} 为晶体平行六面体单胞中垂直于 (100) 面的高 OA 。设 OA 与 a 的夹角为 α 。则以下两个同名基矢的标量积应有如下结果：

$$a^* \cdot a = a^* \cdot a \cdot \cos\alpha_0 = h_{100}/h_{100} = 1$$

同理，倒易点阵基矢量 a^* 、 b^* 和 c^* 有下列性质：

$$a^* \cdot a = b^* \cdot b = c^* \cdot c = 1 \quad (3.3)$$

式 (3.3) 说明正点阵与倒易点阵的同名基矢量的点乘积等于 1。由式 (3.3) 可得倒易基矢长度为

$$\begin{aligned} a^* &= [a \cos(a \wedge a^*)]^{-1} \\ b^* &= [b \cos(b \wedge b^*)]^{-1} \\ c^* &= [c \cos(c \wedge c^*)]^{-1} \end{aligned} \quad (3.4)$$

从图 3.2 中可以看出，正点阵与倒易点阵的异名基矢量之间是相互垂直的，即 $a^* \perp b$ ， $a^* \perp c$ ，所以有下列关系式：

$$a^* \cdot b = a^* \cdot c = b^* \cdot a = b^* \cdot c = c^* \cdot a = c^* \cdot b = 0 \quad (3.5)$$

式 (3.5) 说明正点阵与倒易点阵的异名基矢量的点乘积等于零。

定义晶体正点阵的单位基矢量 (a 、 b 和 c) 与倒易点阵的单位基矢量 (a^* 、 b^* 和 c^*) 之间有如下关系：

$$\begin{aligned} a^* &= \frac{b \times c}{V} \\ b^* &= \frac{c \times a}{V} \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} c^* &= \frac{a \times b}{V} \\ a &= \frac{b^* \times c^*}{V^*} \\ b &= \frac{c^* \times a^*}{V^*} \\ c &= \frac{a^* \times b^*}{V^*} \end{aligned} \quad (3.7)$$

式中, V 和 V^* 分别是正点阵和倒易点阵单胞的体积。倒易基矢量 \mathbf{a}^* 在正点阵单胞基矢量 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 构成的平面法线方向, 它的长度等于这个平面族的面间距的倒数。同理, \mathbf{b}^* 与 \mathbf{c} 、 \mathbf{a} 构成的平面正交, \mathbf{c}^* 与 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 构成的平面相交, 它们的长度也分别等于这两个平面族的面间距的倒数。

正倒点阵单胞的体积 V 和 V^* 分别等于 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 和 \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* 的三重标量积。

$$V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \times \mathbf{a} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b} \quad (3.8)$$

$$V^* = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^* = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^* \times \mathbf{a}^* = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^* \quad (3.9)$$

分别以 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 乘式 (3.6) 两边即得出式 (3.3) 和式 (3.5) 的标量积关系。

由倒易基矢 \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* 组成的倒易矢量是

$$\mathbf{r}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (3.10)$$

它的端点是 hkl 倒易阵点。如 h 、 k 、 l 取遍所有整数值, 即构成一个无穷尽的倒易点阵, 正如在正空间中 $\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ 的端点处的阵点构成的一个正点阵一样。正点阵与倒易点阵有完全对应的倒易关系。

下面来讨论一下正点阵与倒易点阵基矢量之间的定量关系, 假设它们基矢量的列矩阵间存在矩阵因子 $[M]$, 其关系式表示如下:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

等式两边分别右乘以正点阵的行矩阵 $[\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}]$, 则有

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{bmatrix} [\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}] = [M] \begin{bmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{bmatrix} [\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}] = [M] \begin{bmatrix} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} & \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} & \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} & \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

根据式 (3.3) 和 (3.5), 上述等式右方最后一个矩阵为单元矩阵, 对角线上的元素皆为 1, 其他均为 0。由此可见, 这种定义与式 (3.3)、式 (3.5)、式 (3.9) 给出的定义是一致的。不过, 它不受点阵维数的限制 (即可扩展到任意维数)。因此由上式可以求出 $[M]$ 并表示如下:

$$[M] = \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{bmatrix} [\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}] = \begin{bmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ba \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ca \cos \beta & cb \cos \alpha & c^2 \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

式中, α 、 β 、 γ 分别为晶体基轴 \mathbf{b} 与 \mathbf{c} 、 \mathbf{c} 与 \mathbf{a} 和 \mathbf{a} 与 \mathbf{b} 之间的夹角。

将等式 (3.11) 两边同时左点乘以 $[M]$ 的逆矩阵 $[M]^{-1}$, 因为 $[M]^{-1} \cdot [M]$ 的点乘积等于单元矩阵, 则得到以下结果:

$$[M]^{-1} \cdot \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{bmatrix}$$

将等式两边同时右点乘以倒易点阵基矢的行矩阵 $[a^* b^* c^*]$, 有

$$[M]^{-1} = \begin{bmatrix} a^* \cdot a & a^* \cdot b & a^* \cdot c \\ b^* \cdot a & b^* \cdot b & b^* \cdot c \\ c^* \cdot a & c^* \cdot b & c^* \cdot c \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

并进一步解得

$$[M]^{-1} = \frac{1}{A} \begin{bmatrix} \frac{\sin^2 \alpha}{a^2} & \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{ab} & \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{ac} \\ \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{ab} & \frac{\sin^2 \beta}{b^2} & \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{bc} \\ \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{ac} & \frac{\cos \gamma \cos \beta - \cos \alpha}{cb} & \frac{\sin^2 \gamma}{c^2} \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

式中, $A = 1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma$ 。

对于常用的七个晶系, $[M]$ 及 $[M]^{-1}$ 的矩阵表达式可以简化, 如表 3.1 所示。

表 3.1 不同晶系的坐标变换矩阵 $[M]$ 及 $[M]^{-1}$

晶系	$[M]$	$[M]^{-1}$
三斜	$\begin{bmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{V} \begin{bmatrix} \frac{\sin^2 \alpha}{a^2} & \frac{\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta}{ab} & \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{ac} \\ \frac{\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta}{ab} & \frac{\sin^2 \beta}{b^2} & \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{bc} \\ \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{ac} & \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{bc} & \frac{\sin^2 \gamma}{c^2} \end{bmatrix}$ (注 1)
单斜	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & ac \cos \beta \\ 0 & b^2 & 0 \\ ac \cos \beta & 0 & c^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2 \sin^2 \beta} & 0 & \frac{-\cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ \frac{-\cos \beta}{ac \sin^2 \beta} & 0 & \frac{1}{c^2 \sin^2 \beta} \end{bmatrix}$
菱形 (三角)	$\begin{bmatrix} a^2 & a^2 \cos \alpha & a^2 \cos \alpha \\ a^2 \cos \alpha & a^2 & a^2 \cos \alpha \\ a^2 \cos \alpha & a^2 \cos \alpha & a^2 \end{bmatrix}$	$\frac{1}{a^2 S} \begin{bmatrix} \sin^2 \alpha & \cos \alpha - \cos^2 \alpha & \cos^2 \alpha - \cos \alpha \\ \cos \alpha - \cos^2 \alpha & \sin^2 \alpha & \cos \alpha - \cos^2 \alpha \\ \cos^2 \alpha - \cos \alpha & \cos \alpha - \cos^2 \alpha & \sin^2 \alpha \end{bmatrix}$ (注 2)

续表

晶系	$[M]$	$[M]^{-1}$
正交	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{bmatrix}$
四方	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{bmatrix}$
六方 (六角)	$\begin{bmatrix} a^2 & -\frac{a^2}{2} & 0 \\ -\frac{a^2}{2} & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{4}{3a^2} & \frac{2}{3a^2} & 0 \\ \frac{2}{3a^2} & \frac{4}{3a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{bmatrix}$
立方	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & a^2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a^2} \end{bmatrix}$

注 1: $T = (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$;

注 2: $S = \sin^2 \alpha - 2 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha$ 。

2.2 倒易关系

从式 (3.3) 和式 (3.5) 可以看出, 正点阵单胞的基矢与倒易点阵单胞的基矢是完全对称的, 两者互为倒易关系。倒易点阵在晶体几何方面的重要意义就在于它与正点阵间存在有一系列的倒易关系。分别从 a 、 b 和 c 与 $r_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*$ 的标量积得出

$$r^* \cdot a/h = 1, r^* \cdot b/k = 1, r^* \cdot c/l = 1 \quad (3.16)$$

它们是正点阵矢量 r 与倒易点阵矢量 r^* 的标量积

$$r \cdot r^* = n (n \text{ 为任意整数}) \quad (3.17)$$

的几个特例, $r \cdot r^* = 0$ 表示 r 在 r^* 上的投影为零。所有与 r^* 正交的正点阵矢量 r 都满足这一关系, 并都坐落在一个通过原点且与 r^* 正交的平面上。根据倒易点阵矢量 $r_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*$ 的定义, h 、 k 、 l 均为整数, 因此, (hkl) 点阵平面的指数也必定是整数。

可将正点阵与倒易点阵之间的关系归纳如下：

- (1) 正点阵与倒易点阵互为倒易，即正点阵的倒易是倒易点阵。倒易点阵的倒易是正点阵，这一点可以通过式 (3.6)、式 (3.7)、式 (3.8) 和式 (3.9) 反映出来。
- (2) 倒易点阵中的方向 $[hkl]^*$ 与正点阵中同名指数 (hkl) 正交 (图 3.3)，倒易原点到倒易点的距离 $r_{hkl}^* = 1/d_{hkl}$ 。同样，正点阵中的晶向 $[uvw]$ 与倒易点阵中同名指数倒易平面 $(uvw)^*$ 正交，正点阵原点到 uvw 阵点的距离 $r_{uvw} = 1/d_{uvw}^*$ ， d_{uvw}^* 是倒易面 $(uvw)^*$ 的面间距，如图 3.4 所示。

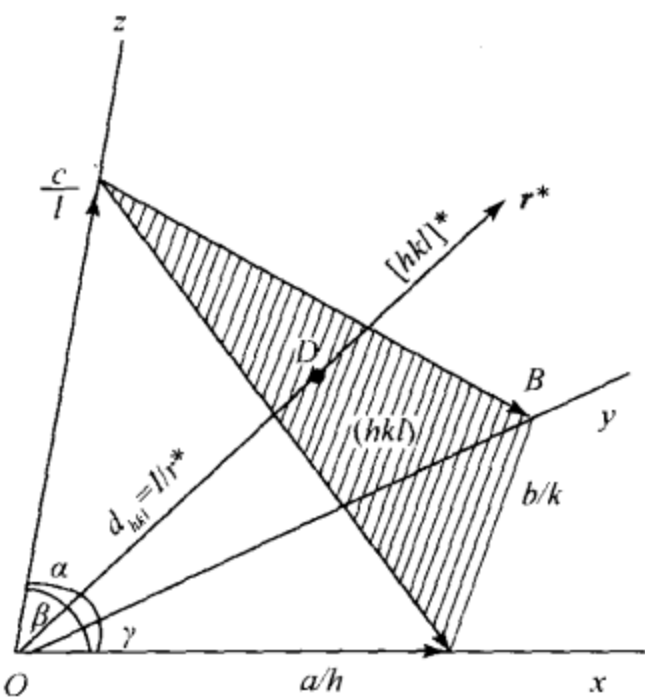


图 3.3 点阵平面 (hkl) 与倒易点阵方向 $[hkl]^*$ 正交，且 $r_{hkl}^* = 1/d_{hkl}$

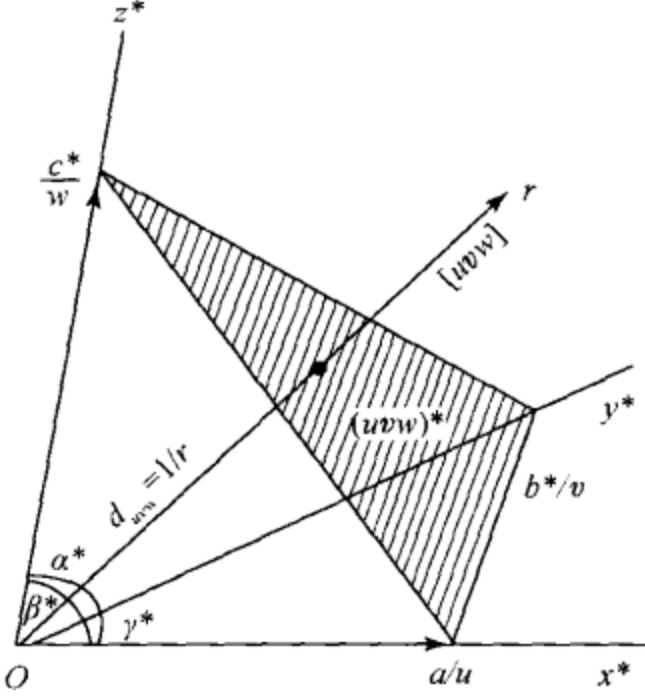


图 3.4 倒易点阵平面 $(uvw)^*$ 与点阵方向 $[uvw]$ 正交，且 $r_{uvw} = 1/d_{uvw}^*$

表 3.2 正空间和倒空间的相互关系

项目	正空间	倒空间
单胞参数	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	$a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$
单胞结点	原子	倒易点，各代表一组由原子组成的晶面
平面	由原子规则排列组成的晶面	由倒易点规则排列组成的倒易面
布喇菲点阵的倒易关系	简单 (P) 侧心 (A、B、C) 体心 (I) 面心 (F) 菱形 (R)	简单 (P) 侧心 (A、B、C) 面心 (F) 体心 (I) 菱形 (R)
单位	长度: nm, mm, cm 等 体积: nm ³ , mm ³ , cm ³ 等	长度: nm ⁻¹ , mm ⁻¹ , cm ⁻¹ 等 体积: nm ⁻³ , mm ⁻³ , cm ⁻³ 等
埃瓦尔德球表示	晶体位于球 O	倒易原点 O* 置于沿电子束方向的直径下端点

注意，只有在立方晶系情况下，正点阵中的晶向 $[uvw]$ 才与正点阵中同名指数晶面 (uvw) 正交，而其他晶系则不一定有这种正交关系（表 3.2）。

(3) 常见的七个晶系空间倒易关系见表 3.2。如图 3.5 中，以面心、体心立方为例，示意说明两者互为倒易的情况。图中，(a) 为正空间的面心立方，其相应的倒空间为体心立方 (b)；(c) 为正空间的体心立方，其相应的倒空间为面心立方 (d)；(a)、(c) 上圆点代表原子；(b)、(d) 上的圆点是倒空间的倒易点，从坐标原点到这些点的向量称为倒易矢量，它代表正空间一族晶面。

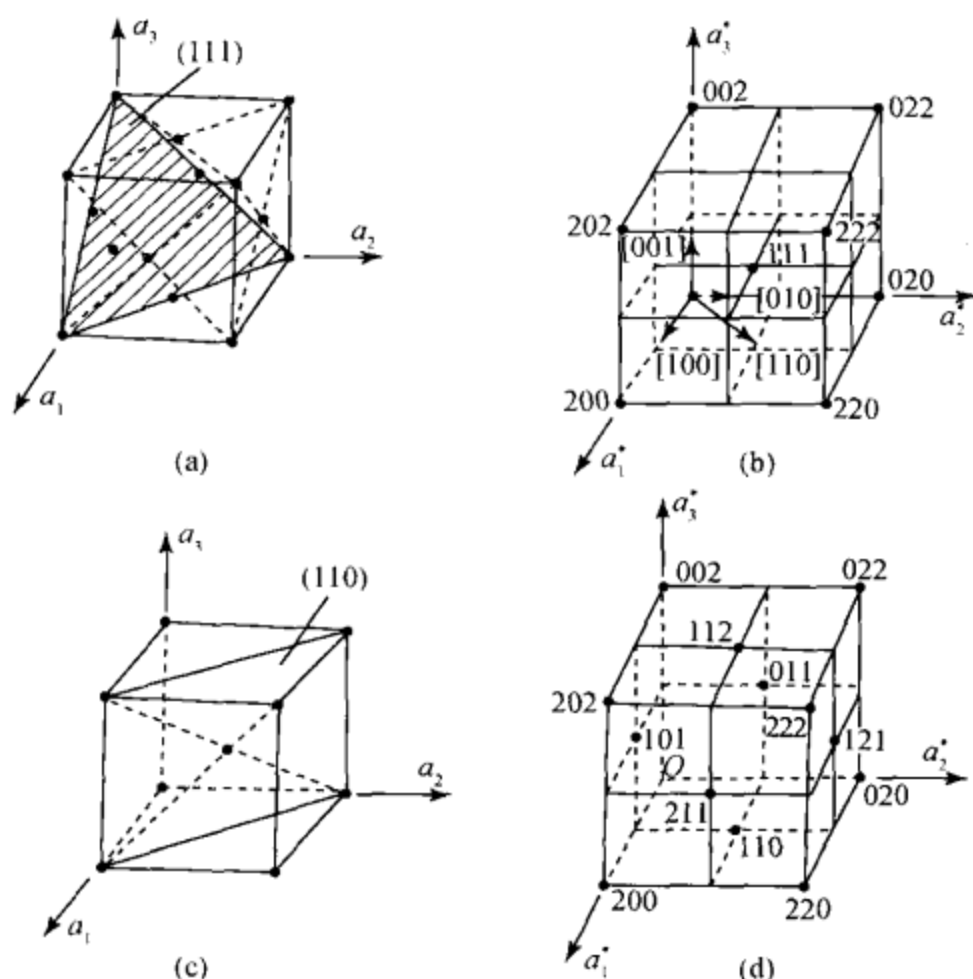


图 3.5 面心立方、体心立方正空间与倒空间的相互关系

(4) 正点阵与倒易点阵的单胞体积互为倒易关系。由式 (3.5) ~ 式 (3.9) 和式 (3.13) 不难得到如下结果：

$$V^2 = |M| \quad VV^* = 1$$

$$\text{由此得 } V^* = 1/V = |M|^{-\frac{1}{2}}$$

3. 正点阵与倒易点阵的指数变换

3.1 晶带及晶带定律

晶体中的许多晶面族 (hkl) 同时与一个晶向 $[uvw]$ 平行时（图 3.6），这些晶面族总称为一个晶带，这个晶向称为晶带轴。常常用晶带轴代表整个晶带，

如 $[uvw]$ 晶带。

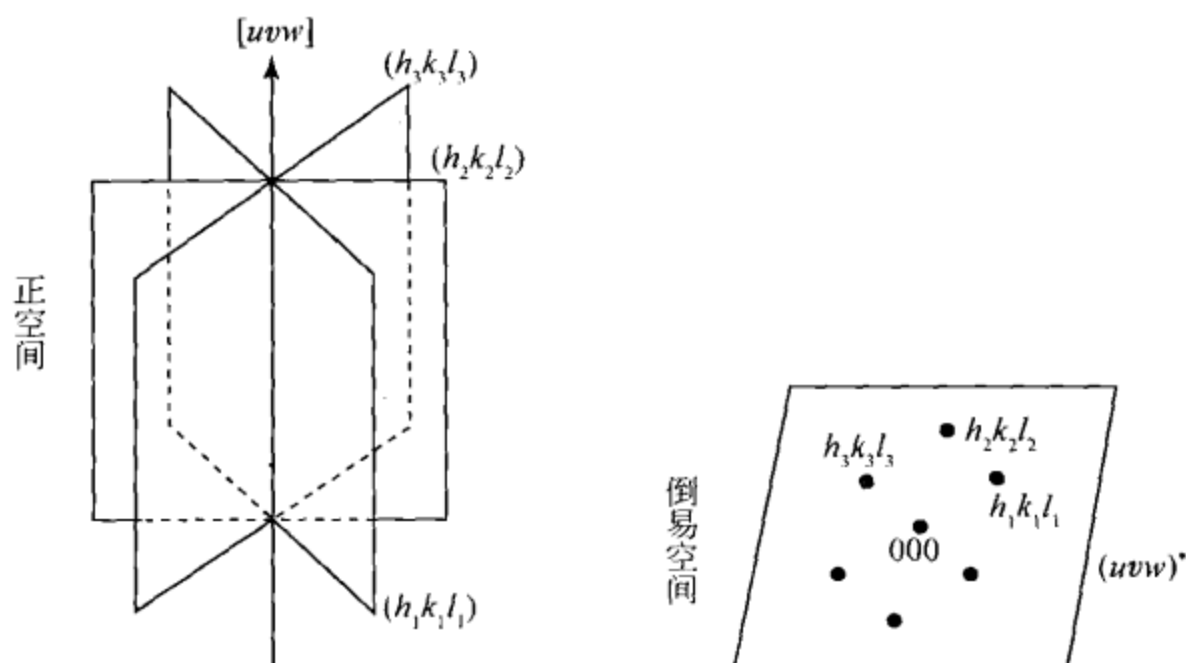


图 3.6 晶带的示意图

既然这些晶面族都平行于晶带轴的方向，那么它们的倒易矢量

$$\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

就构成一个与晶带轴方向

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

正交的二维倒易点阵平面 $(uvw)^*$ 。易于证明，当 \mathbf{r} 在 \mathbf{r}^* 上的投影为零 ($\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^* = 0$) 时，可得出晶带定律：

$$hu + kv + lw = 0 \quad (3.18)$$

式 (3.18) 也可写成四轴形式

$$hu + kv + it + lw = 0 \quad (3.19)$$

它反映了正空间与倒空间一些有特定关系的矢量与平面指数间的关系：

(1) 说明了相互垂直的正空间矢量 $[uvw]$ 和倒空间矢量 $[hkl]^*$ 之间的指数关系，或者理解为相互垂直的正空间平面 (hkl) 与倒空间平面 $(uvw)^*$ 之间的指数关系。

(2) 说明了正空间与倒空间各自的平面与平面上直线指数之间的关系，即晶带平面 (hkl) 和晶带轴 $[uvw]$ 之间以及倒易面 $(uvw)^*$ 和面上倒易矢 $[hkl]^*$ 之间的指数关系。

利用晶带定律可很方便地求解下列几何命题。

(1) 已知晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和晶面 $(h_2k_2l_2)$ ，可求解它们的晶带 $[uvw]$ 。由晶带定律式 (3.18) 可得到下列方程组：

$$h_1u + k_1v + l_1w = 0$$

$$h_2u + k_2v + l_2w = 0$$

解出它们的晶带轴指数 u 、 v 、 w ：

$$\begin{aligned} u &= k_1 l_2 - l_1 k_2 = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} \\ v &= l_1 h_2 - h_1 l_2 = \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} \\ w &= h_1 k_2 - k_1 h_2 = \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (3.20)$$

为了方便起见，通常写为下列便于记忆的形式：

$$\begin{array}{c|ccc|ccc|ccc} h_1 & k_1 & & l_1 & & h_1 & & k_1 & l_1 \\ & & \times & & \times & & \times & & \\ h_2 & k_2 & & l_2 & & h_2 & & k_2 & l_2 \\ \hline & u & & v & & w & & & \end{array} \quad (3.21)$$

此即常用的由两个点阵平面指数求晶带轴的公式。点阵平面 $(h_1 k_1 l_1)$ 、 $(h_2 k_2 l_2)$ 、 $(h_3 k_3 l_3)$ 同属于同一晶带的条件是倒易点阵矢量 \mathbf{r}_1^* 、 \mathbf{r}_2^* 、 \mathbf{r}_3^* 在一个倒易点阵平面上，即 $V^* = \mathbf{r}_1^* \cdot (\mathbf{r}_2^* \times \mathbf{r}_3^*) = 0$ ，展开得

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0 \quad (3.22)$$

(2) 已知两个晶带指数 $[u_1 v_1 w_1]$ 和 $[u_2 v_2 w_2]$ ，求解它们所在平面的指数 (hkl) 。

根据式 (3.18)，应有

$$hu_1 + kv_1 + lw_1 = 0$$

$$hu_2 + kv_2 + lw_2 = 0$$

解出它们所在平面指数 h 、 k 、 l ：

$$\begin{aligned} h &= v_1 w_2 - v_2 w_1 = \begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix} \\ k &= u_2 w_1 - u_1 w_2 = \begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{vmatrix} \\ l &= u_1 v_2 - u_2 v_1 = \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (3.23)$$

或写成较易记忆的形式：

u_1

u_2

v_1

v_2

w_1

w_2

u_1

u_2

v_1

v_2

w_1

w_2

\times

\times

\times

h

k

l

(3.24)

同理，三个点阵方向 $(u_1v_1w_1)$ 、 $(u_2v_2w_2)$ 、 $(u_3v_3w_3)$ 应满足：

u_1

v_1

w_1

u_2

v_2

w_2

u_3

v_3

w_3

$=0$

(3.25)

(3) 已知晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和晶面 $(h_2k_2l_2)$ 在一个晶带 $[uvw]$ 上，求解位于此晶带上介于二晶面之间的另一晶面 $(h_3k_3l_3)$ 。

同样，根据式 (3.18)，有

$h_1u + k_1v + l_1w = 0$

$h_2u + k_2v + l_2w = 0$

可得

$(h_1 + h_2)u + (k_1 + k_2)v + (l_1 + l_2)w = 0$

此结果应满足 $V^* = \mathbf{r}_1^* \cdot (\mathbf{r}_2^* \times \mathbf{r}_3^*) = 0$ 或式 (3.22)。

图 3.7 是晶带定律的示意图，属于 $[uvw]$ 晶带的晶面族的倒易阵点 hkl 都在一个二维倒易点阵平面上。根据倒易关系，正点阵的 $[uvw]$ 方向与倒易点阵的 $(uvw)^*$ 倒易平面正交，因此这些 hkl 倒易点构成的二维倒易点阵平面就是 $(uvw)^*$ 。这个倒易点阵平面通过原点，满足关系式 $\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^* = 0$ ，用 $(uvw)_0^*$ 表示。在它上面或下面并与之平行的第 N 层 $(uvw)^*$ 倒易面不通过原点：

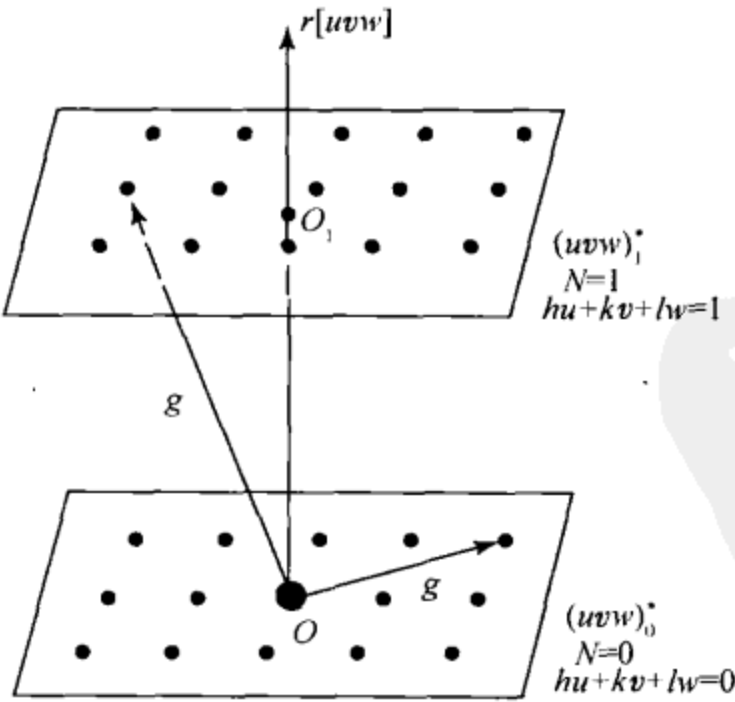


图 3.7 晶带定律的示意图

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^* = N$$

或

$$hu + kv + lw = N \quad (3.26)$$

这是广义的晶带定律。由于 hkl 及 uvw 都是一些整数， N 当然也是整数，一般代表 $(uvw)^*$ 倒易面的层数。式 (3.26) 给出第 N 层 $(uvw)^*$ 倒易面上倒易阵点 hkl 的指数。

3.2 点阵的指数变换

在讨论正点阵与倒易点阵互为倒易的关系时已经指出，正点阵的 (hkl) 晶面与倒易点阵的同指数倒易方向 $[hkl]^*$ 垂直，正点阵的 $[uvw]$ 晶向与倒易点阵的同指数倒易平面 $(uvw)^*$ 垂直（图 3.3 和图 3.4）。在晶体及其衍射谱的分析工作中，还要知道 (hkl) 晶面的法线 $[uvw]$ 的指数，或者反过来，与 $[uvw]$ 垂直的 (hkl) 晶面的指数。只有在立方晶系中，才有 $h = u$ 、 $k = v$ 、 $l = w$ 的简单指数关系。对非立方晶系，不能认为电子束是垂直于正空间 (uvw) 面的。一般说来， (hkl) 晶面的法线指数 u 、 v 、 w 不一定是整数，与 $[uvw]$ 晶向垂直的晶面的指数也如此。

根据法线的定义，设 $[uvw]$ 与 (hkl) 垂直。倒易坐标的原点与正点阵的坐标原点相重合，根据倒易点阵与正点阵的倒易关系，在此倒易坐标中引出的、代表 (hkl) 面的倒易矢量 $[hkl]^*$ 也是垂直于 (hkl) 面的，即 $[uvw]$ 和 $[hkl]^*$ 是同一矢量在正、倒空间的不同表示方式，可用数字式表示如下：

$$ua + vb + wc = ha^* + kb^* + lc^* \quad (3.27)$$

这就是说，在正点阵中的系数是 u 、 v 、 w ，在倒易点阵中的系数是 h 、 k 、 l 。将式 (3.27) 分别乘以 a^* 、 b^* 、 c^* ，根据式 (3.3) 和式 (3.5)，有

$$\left. \begin{aligned} u &= ha^* \cdot a^* + ka^* \cdot b^* + la^* \cdot c^* \\ v &= hb^* \cdot a^* + kb^* \cdot b^* + lb^* \cdot c^* \\ w &= hc^* \cdot a^* + kc^* \cdot b^* + lc^* \cdot c^* \end{aligned} \right\} \quad (3.28)$$

整理以后写成矩阵形式：

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a^* \cdot a^* & a^* \cdot b^* & a^* \cdot c^* \\ b^* \cdot a^* & b^* \cdot b^* & b^* \cdot c^* \\ c^* \cdot a^* & c^* \cdot b^* & c^* \cdot c^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = [M]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

这就是在 (hkl) 晶面为已知的情况下求法线 $[uvw]$ 的公式，也是把一个倒易矢量改用正点阵坐标描述的公式。

如果分别以 a 、 b 、 c 乘以式 (3.27) 两边，同理可以得出

$$\left. \begin{aligned} h &= ua \cdot a + va \cdot b + wa \cdot c \\ k &= ub \cdot a + vb \cdot b + wb \cdot c \\ l &= uc \cdot a + vc \cdot b + wc \cdot c \end{aligned} \right\} \quad (3.30)$$

或写成矩阵形式:

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \cdot a & a \cdot b & a \cdot c \\ b \cdot a & b \cdot b & b \cdot c \\ c \cdot a & c \cdot b & c \cdot c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

由此可以得出与 $[uvw]$ 正交的 (hkl) 晶面的指数, 这也就是正点阵矢量改用倒易点阵描述的系数。式 (3.31) 和式 (3.29) 中的 $[M]$ 和 $[M]^{-1}$ 即前述的正、倒基矢转换矩阵和逆矩阵。

可以用图解的方法表示正倒空间指数的转换或对应的关系。图 3.8 中用斜方块表示平面, 用箭头表示一维线的方向, 用上角 “*” 表示倒空间所隶属的线或面, 图中各行的意义在文中都作了相应的说明。

正空间平面矢量转换成平行的倒易矢量, 或者进行相反的转换, 其指数不变。

正空间的方向矢量转换成平行的倒易面矢量, 或者进行相反的转换, 其指数不变。

正空间的方向矢量转换成平行的倒易矢量, 其指数必须左乘以 $[M]$ 矩阵, 进行相反转换时, 其指数必须左乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。

根据正倒点阵线面互应指数不变的规则, 可推导出正空间平面转换成平行的倒易面必须左乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵, 进行相反转换时必须左乘以 $[M]$ 矩阵。

归纳图 3.8 可以组合成一个综合的表示形式, 如图 3.9 所示, 由图中可以看出图解的上、下两行表示正倒空间线面之间是相互对应的, 转换成指数不变; 对角之间表示正倒空间平行方向 (线) 间或平行平面间指数的转换关系, 从下一行转到上一行均需左乘以 $[M]$ 矩阵, 进行相反的转换, 从上一行转到下一行均需乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。

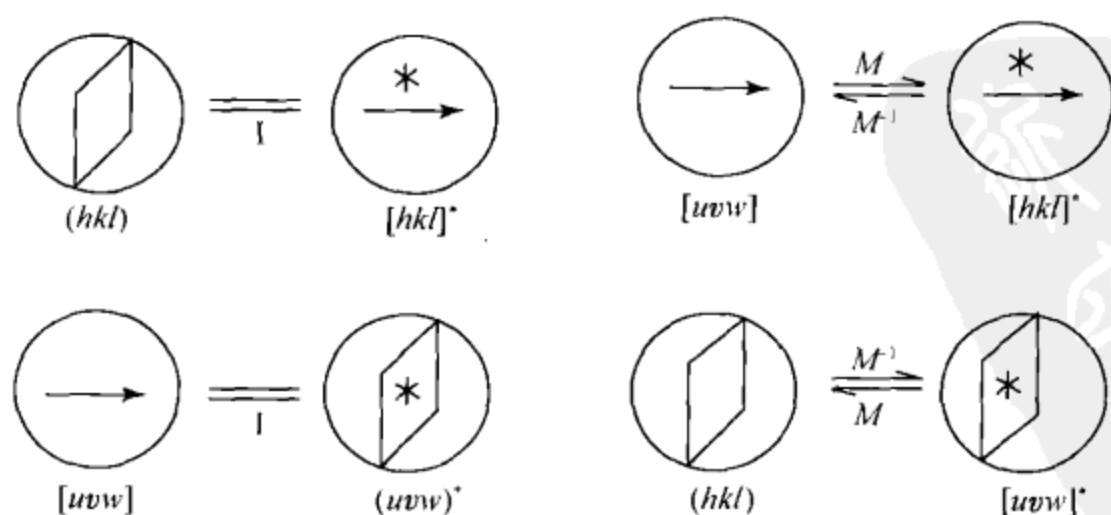


图 3.8 倒空间指数转换关系

图 3.9 中垂直的两行之间的意义是：左列是 $[uvw]$ 平行于 $[hkl]^*$ 的直线方向，而 $[hkl]^*$ 垂直于 (hkl) ，因此 $[uvw]$ 也是垂直于 (hkl) 的。同理， $[hkl]^*$ 是倒空间垂直于倒易面 $(uvw)^*$ 的倒易矢量的指数。显然，左右两列中从下一行转到上一行同样需要乘以 $[M]$ 矩阵。当然，进行相反的转变需要乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。因此，从图 3.9 可一目了然地了解正倒空间线面之间的各种平行或垂直关系指数转换的简单规则，并归纳如下：

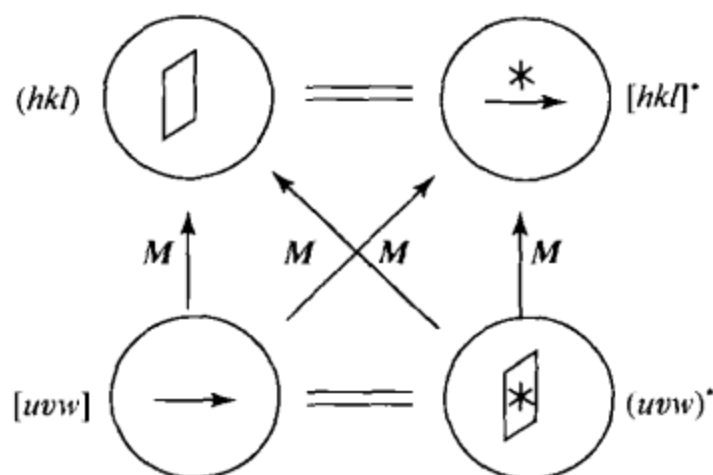


图 3.9 正倒空间指数转换的图解

(1) 正空间的垂线转换到其垂面，其垂线指数必须左乘以 $[M]$ 矩阵，进行相反转换时，其垂面指数必须左乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。即 $[uvw] \xrightleftharpoons[M^{-1}]{M} (hkl)$ ，也可以写成矩阵形式：

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} \quad \text{或} \quad \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = [M]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (3.32)$$

(2) 倒易空间的平面转换到倒易垂线，其平面指数必须左乘以 $[M]$ 矩阵，进行相反转换时，其垂线指数必须左乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。即 $(uvw)^* \xrightleftharpoons[M^{-1}]{M} [hkl]^*$ ，或写成矩阵形式：

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}^* = [M] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}^* \quad \text{或} \quad \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}^* = [M]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}^* \quad (3.33)$$

(3) 由晶向转换为平行的倒易矢量，那么晶向指数必须左乘以 $[M]$ 矩阵，进行相反的转换时，其倒易矢量指数必须左乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。即 $[uvw] \xrightleftharpoons[M^{-1}]{M} [hkl]^*$ ，或写成矩阵形式：

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}^* = [M] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} \quad \text{或} \quad \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = [M]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}^* \quad (3.34)$$

(4) 由倒易平面转换为平行的晶面时, 则倒易平面指数必须左乘以 $[M]$ 矩阵, 进行相反的转变时, 其晶面指数必须左乘以 $[M]^{-1}$ 矩阵。即 $(uvw)^* \xrightarrow[M^{-1}]{M} (hkl)$, 或写成矩阵形式:

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}^* \quad \text{或} \quad \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}^* = [M]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (3.35)$$

4. 六方晶系的指数变换

六方晶系的特征是沿 c 轴方向有一个六次旋转对称轴。在 (001) 平面上的两个轴 (a_1 与 a_2) 的长度相等又都与 c 轴正交, 是六次对称分布, 夹角为 120° (图 3.10 和图 3.11)。用三轴坐标系描述六方点阵, 在 (001) 平面上显不出六次对称特征。在标定六方晶系的衍射图时, 有三轴坐标系的米勒指数和四轴坐标系的米勒-布拉维指数的两种表示方法, 对这两种指数的换算及其倒易点阵的表示见图 3.10、图 3.11 和表 3.3。

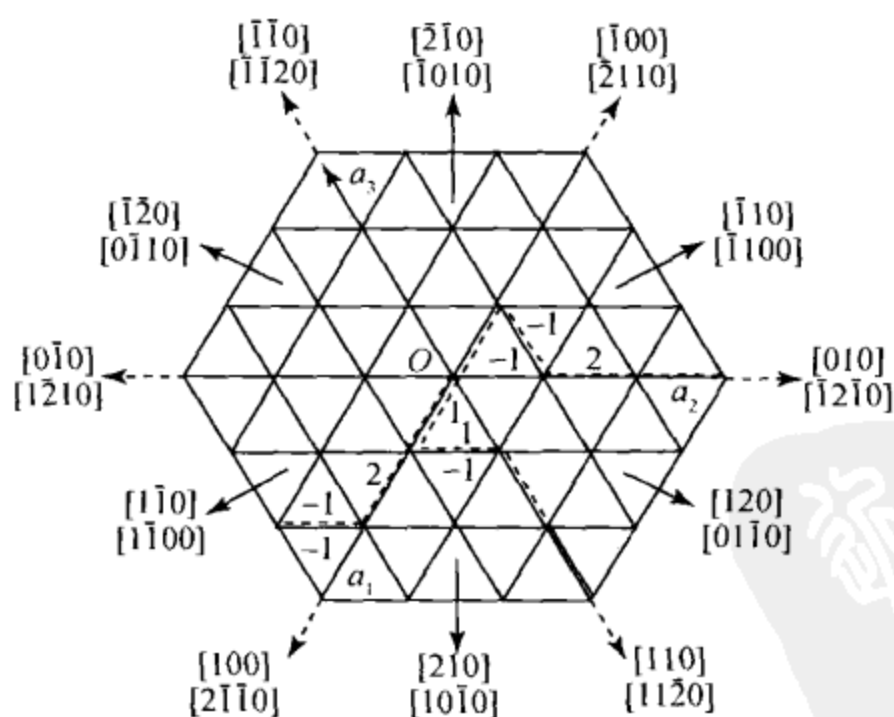


图 3.10 六方点阵中点阵方向指数的两种表示

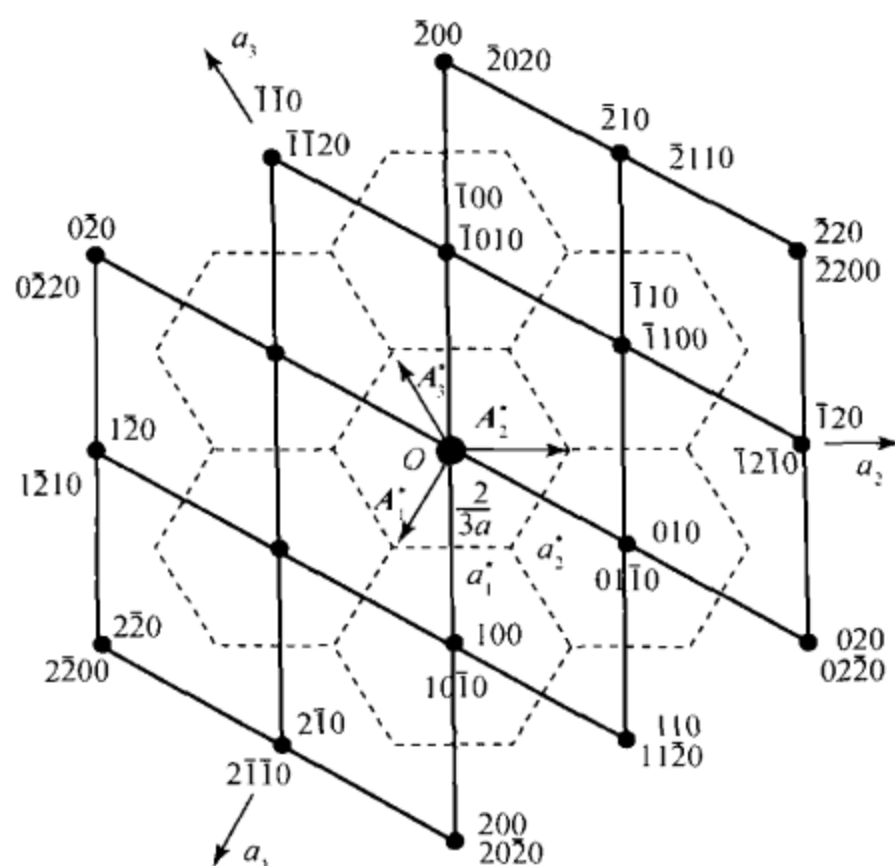


图 3.11 六方晶系中倒易点阵的两种描述方法

表 3.3 六方晶系的米勒指数与米勒-布拉维指数

	米勒指数	米勒-布拉维指数
晶面	(hkl)	$(hkil)$ 或 $(hk \cdot l)$, $i = -(h+k)$
晶向	$[uvw]$	$[UVTW]$ 或 $[UV \cdot W]$ $T = -(U+V)$, $U = \frac{1}{3}(2u-v)$, $V = \frac{1}{3}(2v-u)$
晶带定律	$hu + kv + lw = 0$	$hU + kV + iT + lW = 0$
晶面的法线	$\left[2h+k, h+2k, \frac{3a^2}{2c^2}l \right]$	$\left[hki \frac{3a^2}{2c^2}l \right]$
与晶向正交的晶面	$\left(\frac{1}{3}(2u-v), \frac{1}{3}(2v-u), \frac{3c^2}{3a^2}w \right)$	$\left(UVT \frac{2c^2}{3a^2}W \right)$
两晶面法线正交的条件 (l_1, l_2 中有一个指数为 0) .	$h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + h_2k_1) = 0$	$h_1h_2 + k_1k_2 + i_1i_2 = 0$
$1/d_{hkl}^2$ (d 为晶面间距)	$\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$	$\frac{2}{3a^2}(h^2 + k^2 + i^2) + \frac{l^2}{c^2}$
$r^2 = 1/d_{(uvw)}^2$. (r 为晶向长度)	$a^2(u^2 - uv + v^2) + c^2w^2$	$\frac{3a^2}{2}(U^2 + V^2 + T^2) + c^2W^2$

5. 晶系中正点阵与倒易点阵的单元参数及晶体学公式

各个晶系中的正点阵、倒易点阵的单元参数以及常用晶体学公式列于表 3.4 中。

表 3.4 各晶系正点阵、倒易点阵单胞参数及常用晶体学公式

晶系	立方	六方	四方 (正方)	正交 (斜方)
正点阵单胞参数	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = a^3$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = a^2 c$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = abc$
倒易点 阵单胞 参数	a_1^* $1/a$	$2/(\sqrt{3}a)$ $1/a$	$1/a$	$1/a$
	a_2^* $1/a$	$2/(\sqrt{3}a)$ $1/a$	$1/a$	$1/b$
	a_3^* $1/a$	$1/c$	$1/c$	$1/c$
	α^* 90°	90°	90°	90°
	β^* 90°	90°	90°	90°
	γ^* 90°	60°	90°	90°
	V^* $1/a^3$	$2/(\sqrt{3}a^2c)$	$1/(a^2c)$	$1/abc$
计算 $\frac{1}{d^2}$ 和 $\cos\varphi$ 所需参 数	a_1^{*2} $1/a^2$	$4/(3a^2)$ $1/a^2$	$1/a^2$	$1/a^2$
	a_2^{*2} $1/a^2$	$4/(3a^2)$ $1/a^2$	$1/a^2$	$1/b^2$
	a_3^{*2} $1/a^2$	$1/c^2$	$1/c^2$	$1/c^2$
	$a_1^* \cdot a_2^*$ 0	$2/(3a^2)$ 0	0	0
	$a_2^* \cdot a_3^*$ 0	0	0	0
	$a_3^* \cdot a_1^*$ 0	0	0	0
$\frac{1}{d_{hkl}^2}$ (d 为面间距)	$\frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$	$\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$	$\frac{1}{a^2}(h^2 + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
$\cos\varphi$ (φ 为晶面夹角)	$\frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)]^{1/2}}$	$\frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + h_2k_1) + \frac{3a^2l_1l_2}{4c^2}}{[(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{3a^2l_1^2}{4c^2}) \times (h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{3a^2l_2^2}{4c^2})]^{1/2}}$	$\frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{l_1l_2}{c^2}}{[(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}) \times (\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2})]^{1/2}}$	$\frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{l_1l_2}{c^2}}{[(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}) \times (\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2})]^{1/2}}$

续表

晶系	立方	六方	四方(正方)	正交(斜方)
$r^2 = \frac{1}{d_{(uvw)}^2}$ (r 为晶向长度)	$a^2(u^2 + v^2 + w^2)$	$a^2(u^2 - uv + v^2) + c^2w^2$	$a^2(u^2 + v^2) + c^2w^2$	$a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2$
$\cos\varphi$ (φ 为晶向夹角)	$\frac{u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2}{[(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)]^{1/2}}$	$\frac{u_1u_2 + v_1v_2 - \frac{1}{2}(u_1v_2 + v_1u_2) + \frac{c^2}{a^2}w_1w_2}{\left[\left(u_1^2 + v_1^2 - u_1v_1 + \frac{c^2}{a^2}w_1^2 \right) \times \left(u_2^2 + v_2^2 - u_2v_2 + \frac{c^2}{a^2}w_2^2 \right) \right]^{1/2}}$	$\frac{a^2(u_1u_2 + v_1v_2) + c^2w_1w_2}{[(a^2u_1^2 + a^2v_1^2 + c^2w_1^2) \times (a^2u_2^2 + a^2v_2^2 + c^2w_2^2)]^{1/2}}$	$\frac{a^2u_1u_2 + b^2v_1v_2 + c^2w_1w_2}{[(a^2u_1^2 + b^2v_1^2 + c^2w_1^2) \times (a^2u_2^2 + b^2v_2^2 + c^2w_2^2)]^{1/2}}$
晶系	菱形(三角)	单斜		
正点阵参数	$a = b = c$ $90^\circ \neq \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ $V = a^3(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)^{1/2}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $V = abcsin\beta$		
倒易点阵参数	a_1^*	$1/(asin\beta)$		
	a_2^*	$1/b$		
	a_3^*	$1/(csin\beta)$		
	α^*	90°		
	β^*	$180^\circ - \beta$		
	γ^*	90°		
	V^*	$1/(abcsin\beta)$		
		$(bcsin\alpha)/V$ $(acsin\beta)/V$ $(absin\gamma)/V$ $\cos^{-1}[(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)/(\sin\beta\sin\gamma)]$ $\cos^{-1}[(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)/(\sin\gamma\sin\alpha)]$ $\cos^{-1}[(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)/(\sin\alpha\sin\beta)]$ $\frac{1}{abc}(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{-1/2}$		

续表

晶系	菱形(三角)	单斜	三斜
a_1^{*2} a_2^{*2} a_3^{*2} $a_1^* \cdot a_2^*$ $a_2^* \cdot a_3^*$ $a_3^* \cdot a_1^*$	$\frac{\sin^2 \alpha}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$ $\frac{\cos^2 \alpha - \cos \alpha}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$	$1/(a \sin \beta)^2$ $1/b$ $1/(c \sin \beta)^2$ 0 0 $-\cos \beta / (a \sin^2 \beta)$	$\left(\frac{b \sin \alpha}{V} \right)^2$ $\left(\frac{a \sin \beta}{V} \right)^2$ $\left(\frac{a b \sin \gamma}{V} \right)^2$ $[c^2 ab (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)] / V^2$ $[a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)] / V^2$ $[b^2 ac (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)] / V^2$
$\frac{1}{d_{hkl}^2}$ (d 为晶面间距)	$\frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + hl + kl) \times (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$	$\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{a \sin^2 \beta}$	$\frac{1}{V^2} (S_{11} h^2 + S_{22} k^2 + S_{33} l^2 + 2S_{12} hk + 2S_{23} kl + 2S_{13} hl)$ <p>式中: $S_{11} = (b \sin \alpha)^2$</p> $S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$ $S_{22} = (ac \sin \beta)^2$ $S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$ $S_{33} = (ab \sin \gamma)^2$ $S_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$
$\cos \varphi$ (φ 为晶面夹角)	$\frac{(h_1 l_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2) \sin^2 \alpha + (h_1 k_2 + h_2 k_1 + h_1 l_2 + h_2 l_1 + k_1 l_2 + k_2 l_1) \times (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) \sin^2 \alpha + 2(h_1 k_1 + k_1 l_1 + l_1 h_1) (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)] \times [(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) \sin^2 \alpha + 2(h_2 k_2 + k_2 l_2 + l_2 h_2) (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)] }^{1/2}$	$\frac{h_1 l_2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{(h_1 l_2 + l_1 h_2) \cos \beta}{a \sin^2 \beta}$ $\left[\left(\frac{h_1^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2h_1 l_1 \cos \beta}{a \sin^2 \beta} \right) \times \left(\frac{h_2^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2h_2 l_2 \cos \beta}{a \sin^2 \beta} \right) \right]^{1/2}$	$\frac{F}{A_{h_1 k_1 l_1} \times A_{h_2 k_2 l_2}}$ <p>式中: $F = h_1 h_2 (bc)^2 \sin^2 \alpha + k_1 k_2 (ac)^2 \sin^2 \beta + l_1 l_2 (ab)^2 \sin^2 \gamma + abc^2 (k_1 h_2 + h_1 k_2) (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + ab^2 c (h_1 l_2 + l_1 h_2) (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + a^2 bc (k_1 l_2 + l_1 k_2) (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$</p> $A_{hkl} = h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2hlabc^2 (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + 2lka^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)^{1/2}$

续表

晶系	菱形(三角)	单斜	三斜
$r^2 = \frac{1}{d_{uvw}^2} \cdot$ <p>(r 为晶向长度)</p>	$a^2[u^2 + v^2 + w^2 + 2(uv + vw + wu)\cos\alpha]$	$a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2 + 2acuw\cos\beta$	$a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2 + 2uvbc\cos\alpha + 2uwac\cos\beta + 2vwab\cos\gamma$
$\cos\varphi$ <p>(φ 为晶向夹角)</p>	$\frac{u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2 + (v_1u_2 + u_1v_2 + w_1u_2 + u_1w_2 + w_1v_2 + v_1w_2)\cos\alpha}{\{[u_1^2 + v_1^2 + w_1^2 + 2(u_1v_1 + v_1w_1 + w_1u_1)\cos\alpha] \times [u_2^2 + v_2^2 + w_2^2 + 2(u_2v_2 + v_2w_2 + w_2u_2)\cos\alpha]\}^{1/2}}$	$\frac{a^2u_1u_2 + b^2v_1v_2 + c^2w_1w_2 + ac(w_1u_2 + u_1w_2)\cos\beta}{[a^2u_1^2 + b^2v_1^2 + c^2w_1^2 + 2acu_1w_1\cos\beta \times (a^2u_2^2 + b^2v_2^2 + c^2w_2^2 + 2acu_2w_2 \times \cos\beta)]^{1/2}}$	$\frac{L}{I_{u_1v_1w_1} \cdot I_{u_2v_2w_2}}$ <p>式中: $L = a^2u_1u_2 + b^2v_1v_2 + c^2w_1w_2 + bc(v_1w_2 + w_1v_2)\cos\alpha + ac(w_1u_2 + u_1w_2)\cos\beta + ab(u_1v_2 + v_1u_2)\cos\gamma$</p> $I_{uvw} = (a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2 + 2bvw\cos\alpha + 2cauw\cos\beta + 2abuw\cos\gamma)^{1/2}$



而产生程度不同的变化。

1.4 现代晶体化学研究方法

基础科学数学、物理、化学、天文、地质等发展,促使测试分析技术和方法的发展,反过来现代测试分析技术和方法又促使自然科学的发展。

1.4.1 第一阶段,肉眼观察自然世界与晶体形态学

人类最初只是用肉眼直接观察自然世界,但人的眼睛观察物体的能力是非常有限的。一般情况下,在 25cm 的距离内,人眼只能分辨相距 0.1mm 以内的两个物体,也就是说,当两个物体相距不到 0.1mm 时,人眼就会把它们看成一个物体了。这个极限值就称为人眼睛的分辨本领。肉眼观察矿物的颜色、形态等,一般物理方法鉴定硬度、密度等,一般化学方法鉴定组成、性质、化学染色等。

1.4.2 第二阶段,光学显微镜研究与晶体形态学

17 世纪中期,发明了光学显微镜,从此进入了光学显微镜的世界。在偏光显微镜下,人们可以观察可见光通过晶体所发生的各种物理现象。应用偏光显微镜,可以研究透明晶体所产生的光折射、光的双折射、偏振光、光干涉、锥光、旋光、光的吸收、光的色散等现象,研究这些现象的规律性。研究不透明样品采用反光显微镜,观察研究样品的反射率、反射色、内反射、偏光图等规律,包括单偏光、正交偏光、锥光、反光、费氏台、油浸法等。

但是,光学显微镜还有许多局限,其分辨本领大约为 $0.2\mu\text{m}$,即约 200nm 左右,有效放大率始终不能突破一个恒定的极限值 2 000 倍。

1.4.3 第三阶段,X 射线分析与晶体结构和晶体化学

X 射线的发现与应用,使得晶体形态学进一步发展到晶体结构学,微观对称理论日益成熟。近百年来,大量实际晶体的结构被揭示出来,并在此基础上发展建立起了研究晶体成分和晶体结构的学科,即晶体化学。

19 世纪末,晶体构造的几何理论已被许多学者所接受,但是,这种理论还有赖于实验的证明。1895 年,德国物理学家伦琴发现了 X 射线。1909 年,德国学者劳厄提出了 X 射线通过晶体会出现干涉现象的设想,并很快由他的学生弗里德里希和克尼平做了实验,证明了晶体格子构造的真实性。劳厄开创了晶体学研究新时代,因为这一发现为研究固体状态提供了一种威力空前的方法。X 射线分析使晶体结构和分子构型的测定从推断转为测量,不难看出这一进展对整个科学的发展有着重要的意义。法国布拉格父子做了大量的测量工作,从第一个晶体结

构氯化钠开始, 在一个不长的时期内测定了许多晶体结构, 而且改善了晶体结构测定的理论和实验技术, 从而开拓了晶体结构研究的新领域。

从 1909 年 X 射线通过晶体产生衍射效应的实验第一次获得成功以来, 所有已知晶体结构的测定, 基本上都是应用上述方法做出的。

X 射线分析方法包括粉晶 (多晶) 照相法、单晶照相法 (德拜法、华盛顿法、旋进法等)、粉晶 (多晶) X 射线分析、全自动四圆单晶衍射分析等。

1.4.4 第四阶段, 电子显微分析与晶体结构和现代晶体化学

电子显微分析方法包括扫描电子显微分析、电子探针分析 (X 射线波长色散谱仪、X 射线能量色散谱仪)、透射电子显微分析、俄歇电子谱仪分析等。

根据短波长的电子在电磁透镜中运动聚焦的规律及分辨率约为波长一半的原理, 1938 年, 德国鲁斯卡 (Ruska) 研制了透射电子显微镜, 分辨率达到 10nm。人类从光学显微镜的时代, 进入了电子显微镜的时代。1986 年, 鲁斯卡获得诺贝尔物理学奖。

①20 世纪 50 ~ 60 年代对厚度为几百纳米的薄晶体中位错等晶体缺陷的衍衬像的直接观察, 开创了透射电子显微学; ②70 年代的极薄晶体 (10nm) 的点阵结构像及原子的观察, 直接揭示晶体中原子的排列, 形成了高分辨电子显微学; ③近二十多年来兴起的分析电子显微学, 可对几个纳米区域的固体物质, 用 X 射线能谱仪及电子能量损失谱仪进行微区成分分析, 以及用微束电子衍射进行结构分析。

电子探针分析就是用电子束轰击试样产生 X 射线, 根据特征 X 射线的波长和强度鉴别存在的元素并计算元素的浓度。电子探针空间分辨本领在 1 ~ 2 μm , 分析元素范围为 5 号 (B) 至 92 号 (U)。1951 年, 法国卡斯坦 (Castaing) 制成了电子探针 X 射线显微分析仪, 它已广泛应用于矿物学、金属材料、非金属材料等学科领域。

扫描电子显微镜是 20 世纪 70 年代发展起来的, 是一种使用方便、用途广泛的新型仪器。1965 年, 德国研制了第一台扫描电子显微镜, 分辨本领提高到 6nm, 如用 LaB₆ 电子枪或场发射电子枪, 分辨率可达到 4nm 或 3nm。

扫描电子显微镜可配多种附件, 如特征 X 射线波谱仪、特征 X 射线能谱仪、电子通道花样以及热台、冷台、拉伸、压缩等装置。扫描电子显微镜是进行微区形貌观察、成分分析和结构分析的大型精密仪器。

1.4.5 第五阶段, 现代纳米测试分析技术与晶体结构和现代晶体化学

具有原子分辨率的高分辨透射电镜 (HRTEM)、扫描隧道显微镜 (STM) 和

原子力显微镜 (AFM) 等技术和方法是现代纳米测试分析技术, 它们能直观地给出纳米微粒、纳米固体和纳米晶体结构特征, 并能进行纳米微粒及原子操作。

高分辨透射电子显微镜的空间分辨率可达 $0.1 \sim 0.2\text{nm}$, 可以观察纳米微粒的晶体结构图像, 甚至直接看到原子像, 还可分析几十个纳米区域的成分。透射电镜主要用于各种物质纳米级的形貌、成分、结构的研究。

1982 年, 德国的宾宁 (Binning G) 等发明了扫描隧道显微镜, 1986 年获得诺贝尔物理学奖。扫描隧道显微镜具有原子级的空间分辨率, 基本原理是量子隧道效应和扫描, 主要用来描绘表面三维原子结构图及对表面的纳米加工, 包括对原子、分子的操纵和对表面的刻蚀。

STM 的关键是利用压电动作机构以小于 1nm 的精度在三维方向上操作物体的运动, 装配在压电动作机构上的导电原子探针的尖端可能只有一颗原子。当探针在样品表面扫描时, 通过一个反馈回路, 可以恒定偏压下维持探针与样品间的隧道电流恒定, 从而保持探针与样品表面的间距恒定。此时记录下加在垂直方向动作的压电材料两端的电压的波形, 就反映了样品表面的形貌。通过计算机处理, 可得到原子尺寸的表面拓扑图像。STM 主要用于导电纳米物质原子级的空间分辨率研究。

原子力显微镜能探测针尖与样品之间的相互作用力, 达到纳米级的空间分辨率。AFM 也可作为纳米材料制造的手段。由于 STM 依靠隧道电流工作, 因此, 只适用于导电样品。为了获得绝缘材料原子图像, 在 STM 的基础上, 又出现了原子力显微镜。

当探针接近样品表面时, 原子间的相互作用力使得装配探针的悬臂发生微弯曲, 检测到微弯曲的情况, 就能知道表面和探针间的原子力大小。探针沿表面扫描时, 保持尖端与表面原子力恒定所需施加于压电材料两端的电压波形, 就反映了表面形貌。

2. 晶体化学基础

2.1 原子结构

原子由原子核及核外电子两部分组成, 是一个异常复杂的电磁系统。原子核包括不带电荷的中子和带正电荷的质子, 它们又统称为核子。原子核半径的级序为 10^{-6}nm , 而原子半径的级序为 10^{-1}nm , 即原子核的半径比原子半径小 10^5 倍, 但它几乎集中了整个原子的质量, 核子的平均密度比电子的密度大 3×10^6 倍。核外电子呈云雾状的“电子云”弥漫于原子核周围的空间, 它们处于不同的能量状态。电子的能量状态可以用 n 、 l 、 m 、 s 四个量子数来确定。

2.1.1 主量子数 n

主量子数关系到电子与原子核的平均距离, n 能取由 1 到无穷的全部正整数, 它是决定一个电子的能量的重要因素。在其他因素相同的情况下, n 值越低, 电子能量越低; n 值越高, 电子能量越高。

原子序数为 Z 的原子, 是由带 Z 个单位正电荷的原子核和 Z 个绕核转动的核外电子所组成的。电子分布在以 K, L, M, N, O, P...命名的不同壳层中, 每一壳层均可以整数 n 表示, 即主量子数, 其对应关系为

n : 1, 2, 3, 4, 5, 6...

壳层: K, L, M, N, O, P...

其中, 除 K 层外, 又可以分裂为若干支壳层。原子中的 Z 个电子可以设想为依据主量子数 n 或能级的增加次序, 对原子核形成由近而远的若干电子壳层, 最外面壳层上的电子通常称为价电子。

表征电子在原子中的运动状态, 不仅与主量子数 (n) 有关, 而且与角量子数 (l)、磁量子数 (m)、自旋量子数 (s) 有关。

2.1.2 角量子数 l

角量子数或称轨道角动量量子数 l , 与轨道的形状有关, 表征一个电子在一个轨道中旋转的角动量。 l 只能取正整数, 而且它的极大值受轨道的 n 值所限制, l 可取 0, 1, 2, ..., $n-1$ 。例如, $n=1$, $l=0$; $n=2$, $l=0, l=1$; $n=3$, l 能取 0, 1, 2。根据 l 值给每一轨道一个字母符号:

l : 0, 1, 2, 3, 4...

符号: s, p, d, f, g...

2.1.3 磁量子数 m

磁量子数 m 指示出轨道角动量是如何相对某些固定方向取向的, 它粗略地表征空间中电子云的最大伸展方向, 它可以取 $+l$ 到 $-l$ 间的全部整数值, 共有 $(2n+1)$ 个值。例如, 对一给定量的主量子数 n 以及 $m=0$, 只可能有一个轨道, 即 $m=0$ 的轨道, 所以每一个主量子壳层只有一个 s 轨道, 它们标记为 1s、2s、3s、4s 等轨道。对于一个给定的 n 以及 $l=1$, m 可以有三个值: $-1, 0, +1$ 。除 $n=1$ 外, 对于每一个主量子数, 有三个 p 轨道; 对于一个给定的 n , $l=2$, m 可取 2, 1, 0, $-1, -2$, 即有五个 d 轨道; 同样, f 轨道有七个, 等等。一般情况下, 具有相同的 n 和 l 值但 m 不同的轨道的能量相同 (除了处在一个强电场或磁场之中例外)。因此, 一个壳层中的全部三个 p 轨道具有相同的能量, 五个 d

轨道也是如此。p 轨道称为三重简并，d 轨道称为五重简并。

2.1.4 自旋量子数 s

电子可有两种自旋，一种是顺时针方向旋转，另一种是逆时针方向旋转，分别以自旋量子数 $s = \frac{1}{2}$ 和 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 来标记。对于量子数为 n 、 l 及 m 的每一个空间轨道，一般都可以容纳两个自旋方向相反的电子。

原子中电子运动必须遵守四个量子条件，电子分布还必须服从以下两个基本规律：

1) 泡利 (Pauli) 不相容原理

在同一原子中，最多只能有两个电子处在 n 、 l 、 m 三个量子数规定的同一状态，并且这两个电子的自旋方向必须相反。也就是说，同一原子中不可能有四个量子数都相等的两个或两个以上的电子。从这个原理出发，可以确定在非受激的原子中各个壳层所容纳的最多电子数为 $Z_n = 2n^2$ 。例如，K 层最多只能容纳 2 个电子，L 层为 8 个，M 层为 18 个，等等。

2) 最低能量原理

原子中电子的分布，在不违背不相容原理的条件下，将尽可能地占据最低的空能级而使整个原子体系能量为最低。能级主要是由量子数 n 决定的， n 越大能级也越高。一般情况下，最靠近核的壳层首先被电子占据。能级也和角量子数 l 有关，在某些情况下， n 较小的壳层尚未被占满，而 n 较大的壳层中已开始有电子占据。

当内层电子被高能电子激发形成空穴时，原子处于激发态，外层电子立即跃迁填充空穴，并以发射 X 射线或俄歇电子来释放能量，使原子恢复到稳定态。

电子的量子数可归纳如表 4.1。由此可知，亚层内电子的最大容量分别为： s 为 2， p 为 6， d 为 10， f 为 14 等；而每个电子层内电子的最大容量应分别为：K 为 2，L 为 8，M 为 18，N 为 32 等。

表 4.1 电子的量子数

n	l	m	m_s
1K 层	0 s 亚层	0 轨道数 = 1	
2L 层	1 p 亚层	+1, 0, -1 轨道数 = 3	$+\frac{1}{2}$
3M 层	2 d 亚层	+2, +1, 0, -1, -2 轨道数 = 5	或
4N 层	3 f 亚层	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3 轨道数 = 7	$-\frac{1}{2}$

核外电子的排布影响着电子的能量状态。一般地说，电子的能量首先随 n 值的增大而增大，同一层内，电子能量随亚层 s 、 p 、 d 、 f 的不同依次增大。不同电子层的亚层的能量也有所不同。因此，多电子的原子具有一系列的能级。在正常状态下，原子内位于最低能级的电子最稳定。一般说来，电子首先充填能量最低的亚层。表 4.2 列出了原子的电子轨道配位。

由于核外电子互相排斥，尽可能地彼此远离，因此电子亚层充填时，首先单电子占据亚层内各轨道，并且各轨道内电子的自旋方向相同，然后是自旋方向与之相反的电子依次进入各轨道，配成成对电子。

表 4.2 原子的电子轨道配位（组态）

周期	原子 序数	元素	每个亚层轨道中的电子数目												
			层	K	L		M			N				O	
			亚层	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p
1	1	H		1											
	2	He		2											
2	3	Li		K	1										
	4	Be		(2)	2										
	5	B			2	1									
	6	C			2	2									
	7	N			2	3									
	8	O			2	4									
	9	F			2	5									
	10	Ne			2	6									
3	11	Na		K	L		1								
	12	Mg		(2)	(8)		2								
	13	Al					2	1							
	14	Si					2	2							
	15	P					2	3							
	16	S					2	4							
	17	Cl					2	5							
	18	Ar					2	6							

续表

周期	原子 序数	元素	每个亚层轨道中的电子数目												
			层	K	L		M			N				O	
			亚层	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p
4A	19	K		K	L		2	6		1					
	20	Ca		(2)	(8)		2	6		2					
	21	Sc					2	6	1	2					
	22	Ti					2	6	2	2					
	23	V					2	6	3	2					
	24	Cr					2	6	4	2					
	25	Mn					2	6	5	2					
	26	Fe					2	6	6	2					
	27	Co					2	6	7	2					
	28	Ni					2	6	8	2					
4B	29	Cu		K	L		2	6	9	2					
	30	Zn		(2)	(8)		2	6	10	2					
	31	Ga					2	6	10	2	1				
	32	Ge					2	6	10	2	2				
	33	As		K	L		2	6	10	2	3				
	34	Se		(2)	(8)		2	6	10	2	4				
	35	Br					2	6	10	2	5				
	36	Kr					2	6	10	2	6				
5A	37	Rb		K	L	M			2	8		1			
	38	Sr		(2)	(8)	(18)			2	6		2			
	39	Y							2	6	1	2			
	40	Zr							2	6	2	2			
	41	Nb							2	6	4	1			
	42	Mo							2	6	5	1			
	43	Tc							2	6	5	2			
	44	Ru							2	6	7	1			
	45	Rh							2	6	8	1			
	46	Pd							2	6	10				
5B	47	Ag		K	L	M			2	6	10	1			
	48	Cd		(2)	(8)	(18)			2	6	10	2			

续表

周期	原子 序数	元素	每个亚层轨道中的电子数目												
			层	K	L		M			N				O	
			亚层	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p
5B	49	In							2	6	10	2	1		
	50	Sn							2	6	10	2	2		
	51	Sb							2	6	10	2	3		
	52	Te							2	6	10	2	4		
	53	I							2	6	10	2	5		
	54	Xe							2	6	10	2	6		

周期	原子 序数	元素	每个亚层轨道中的电子数目														
			层			N				O				P			Q
			亚层			4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
6A	55	Cs	K	L	M	2	6	10		2	6			1			
	56	Ba	(2)	(8)	(18)	2	6	10		2	6			2			
	57	La				2	6	10		2	6	1		2			
	58	Ce				2	6	10	2	2	6			2			
	59	Pr				2	6	10	3	2	6			2			
	60	Nd				2	6	10	4	2	6			2			
	61	Pm	K	L	M	2	6	10	5	2	6			2			
	62	Sm	(2)	(8)	(18)	2	6	10	6	2	6			2			
	63	Eu				2	6	10	7	2	6			2			
	64	Gd				2	6	10	7	2	6	1		2			
	65	Tb				2	6	10	9	2	6			2			
	66	Dy				2	6	10	10	2	6			2			
	67	Ho				2	6	10	11	2	6			2			
	68	Er				2	6	10	12	2	6			2			
	69	Tm				2	6	10	13	2	6			2			
	70	Yb				2	6	10	14	2	6			2			
	71	Lu				2	6	10	14	2	6	1		2			
	72	Hf				2	6	10	14	2	6	2		2			
	73	Ta				2	6	10	14	2	6	3		2			
	74	W				2	6	10	14	2	6	4		2			

续表

周期	原子 序数	元素	每个亚层轨道中的电子数目														
			层			N				O				P			Q
			亚层			4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
6A	75	Re				2	6	10	14	2	6	5		2			
	76	Os				2	6	10	14	2	6	6		2			
	77	Ir				2	6	10	14	2	6	7		2			
	78	Pt				2	6	10	14	2	6	9		1			
6B	79	Au	K	L	M	N				2	6	10		1			
	80	Hg	(2)	(8)	(18)	(32)				2	6	10		2			
	81	Tl								2	6	10		2	1		
	82	Pb								2	6	10		2	2		
	83	Bi								2	6	10		2	3		
	84	Po								2	6	10		2	4		
	85	Ar								2	6	10		2	5		
	86	Rn								2	6	10		2	6		
7A	87	Er	K	L	M	N				2	6	10		2	6		1
	88	Ra	(2)	(8)	(18)	(32)				2	6	10		2	6		2
	89	Ac								2	6	10		2	6	1	2
	90	Th								2	6	10		2	6	2	2
	91	Pa								2	6	10	2	2	6	1	2
	92	U								2	6	10	3	2	6	1	2

2.2 原子和离子半径

在晶体结构中，各个原子或离子的中心保持一定的距离，这是相互作用着的原子或离子静电引力和斥力达到平衡的结果。它说明每个原子和离子各自都有一个其他原子或离子不能侵入的作用范围，这个范围通常被看做是球形的，它的半径被称为原子或离子的有效半径。在晶体结构中原子或离子间距可以看做两个原子或离子有效半径之和。

同种元素的两个原子以共价单键结合时，其核间距的一半称为该原子的共价键；在金属单质晶格中，两相邻原子核间距的一半称为原子的金属半径；当两原子间仅存在范德瓦耳斯相互作用时，相邻两原子核间距的一半称为范德瓦耳斯半径。原子和离子半径数据是晶体化学最基本的参数之一（表 4.3 和表 4.4）。

表 4.3 常见离子有效半径(单位: nm) (Berry et al, 1983)

格子内左边的阿拉伯数字表示氧化态, 罗马数字表示配位数, 同种配位数中的两个数据一个为低自旋状态另一个为高自旋状态。																
Li 1V0.059 V0.076 VII0.092	Be 2III0.016 IV0.027 V0.045											B 3III0.001 IV0.011 V0.027	C 4III0.008 IV0.015 V0.016	N 3V0.146 3V0.016 5III0.010 V0.013	O 2II0.135 III0.136 IV0.138 V0.140 VII0.142	F 1II0.129 III0.130 IV0.131 V0.133 VII0.008
Na 1IV0.099 V0.100 V0.012 VII0.118 IX0.124	Mg 2IV0.057 V0.066 V0.072 VII0.089											Al 3IV0.039 V0.048 V0.054	Si 4IV0.026 V0.040	P 3V0.044 5IV0.017 V0.029 VII0.038	S 2IV0.184 4V0.037 6IV0.012 VII0.029	Cl 1IV0.181 5III0.012 7IV0.008 V0.027
K 1IV0.137 V0.138 V0.146 VII0.151 IX0.155 X0.159 X0.164	Ca 2V0.100 V0.106 VII0.112 IX0.118 X0.123 X0.134	Sc 3V0.075 VII0.087	Ti 2V0.086 3V0.067 4V0.042 V0.051 V0.061 VII0.074	V 2V0.079 3V0.064 4V0.053 V0.058 VII0.072 5IV0.036 V0.046 V0.054	Cr 2V0.073 V0.080 3V0.062 4V0.041 V0.055 5V0.035 VII0.057 6IV0.026	Mn 2IV0.066 V0.067 VII0.096 3V0.058 4V0.039 V0.053 6IV0.026 7V0.046	Fe 2IV0.063 V0.064 V0.078 VII0.092 3V0.049 V0.055 4V0.040 VII0.078	Co 2IV0.058 V0.065 V0.075 VII0.090 3V0.055 V0.061 4V0.040 VII0.053	Ni 2IV0.055 V0.063 V0.069 3V0.056 V0.060 4V0.048	Cu 1II0.046 IV0.060 V0.077 2IV0.057 V0.065 V0.073 3V0.054	Zn 2IV0.060 V0.068 V0.074 VII0.090	Ga 3IV0.047 V0.055 V0.062	Ge 2V0.073 4IV0.039 V0.053	As 3V0.058 5IV0.034 V0.046	Se 2V0.198 4V0.050 6IV0.026 VII0.042	Br 1V0.196 3IV0.059 5III0.031 7IV0.025 V0.039
Rb 1V0.152 V0.156 V0.161 IX0.163 X0.166 X0.169 0.172	Sr 2V0.118 V0.121 VII0.126 IX0.136 X0.144 0.131	Y 3V0.090 V0.096 VII0.102 IX0.108	Zr 4IV0.059 V0.066 V0.072 VII0.078 VII0.084 IX0.089	Nb 3V0.072 4V0.068 VII0.079 5IV0.048 V0.064 V0.069 VII0.074	Mo 3V0.069 4V0.065 5IV0.046 V0.061 6IV0.041 V0.050 V0.059 VII0.073	Tc 4V0.065 5V0.060 7IV0.037 V0.056	Ru 3V0.068 4V0.062 5V0.057 7IV0.038 8IV0.036	Rh 3V0.067 4V0.060 5V0.055	Pd 1II0.059 2IV0.064 V0.086 3V0.076 4V0.062	Ag 1II0.067 IV0.100 V0.109 V0.115 VII0.122 VII0.128 2V0.079 VII0.094	Cd 2IV0.078 V0.087 V0.095 V0.103 VII0.110 0.131	In 3IV0.062 V0.080 VII0.092	Sn 4IV0.055 V0.062 V0.069 V0.075 VII0.081	Sb 3IV0.076 V0.080 V0.076 5V0.060	Te 2V0.221 4III0.052 IV0.066 V0.097 6IV0.043 VII0.056	I 1V0.220 5III0.044 V0.095 7IV0.042 V0.053
Cs 1V0.167 VII0.174 IX0.178 X0.181 X0.185 0.188	Ba 2V0.135 V0.138 VII0.142 IX0.147 X0.152 X0.157 0.161	La - Lu 镧系	Hf 2IV0.058 V0.071 VII0.076 VII0.083	Ta 3V0.072 4V0.068 5V0.064 VII0.069 VII0.074	W 4V0.066 5V0.062 6IV0.042 V0.051 V0.060	Re 4V0.063 5V0.058 6V0.055 7IV0.038 V0.053	Os 4V0.063 5V0.058 6V0.049 V0.055 7V0.053 8IV0.039	Ir 3V0.068 4V0.063 5V0.057	Pt 2IV0.060 V0.080 4V0.063 5V0.057	Au 1V0.137 3IV0.068 V0.085 5V0.057	Hg 1II0.097 IV0.119 2II0.069 IV0.096 V0.102 VII0.114	Tl 1IV0.150 VII0.159 0.170 3IV0.089 V0.098 VII0.075	Pb 2IV0.098 V0.119 VII0.123 VII0.129 IX0.135 X0.140 X0.145 0.149	Bi 3V0.096 V0.103 VII0.117 5V0.076	Po 4V0.094 VII0.108 6V0.067	At 7V0.062
Fr 1V0.180	Ra 2V0.148 0.170	Ac - Lr 锕系														
镧系		La 3V0.103 V0.110 VII0.116 IX0.122 X0.127 0.136	Ce 3V0.108 V0.107 VII0.114 IX0.120 X0.125 0.134 4V0.087 VII0.097	Pr 3V0.099 V0.113 IX0.118 4V0.085 VII0.096	Nd 2V0.129 IX0.135 3V0.098 VII0.111 IX0.116 0.127	Pm 3V0.097 VII0.109 IX0.114	Sm 2V0.122 VII0.127 IX0.132 3V0.096 VII0.102 VII0.108 IX0.113 0.124	Eu 2V0.117 VII0.120 VII0.125 IX0.130 X0.135 3V0.095 VII0.101 VII0.107	Gd 3V0.094 V0.100 VII0.105 IX0.111	Tb 3V0.092 VII0.098 VII0.104 IX0.110 4V0.076 VII0.088	Dy 2V0.107 VII0.113 VII0.119 3V0.091 VII0.097 VII0.103 IX0.108	Ho 3V0.090 VII0.102 IX0.107 X0.112	Er 3V0.089 VII0.095 VII0.100 IX0.106	Tm 2V0.103 VII0.109 3V0.088 VII0.099 IX0.105	Yb 3V0.087 VII0.093 VII0.099 IX0.104	Lu 3V0.086 VII0.098 IX0.103

表 4.4 范德瓦耳斯半径、共价半径和金属原子半径 (单位: nm)
(徐光宪等, 1987)

	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	O	
1	H 0.120 -0.145 0.037															He 0.180	
2	Li 0.180 0.123 0.152	Be 0.089 0.113 _α									B 0.088 0.083	C 0.165 -0.170 0.077	N 0.155 0.070	O 0.150 0.066	F 0.150 0.064	Ne 0.160 0.131	
3	Na 0.230 0.157 0.154	Mg 0.170 0.136 0.160									Al 0.125 0.143	Si 0.210 0.117	P 0.185 0.110	S 0.180 0.104	Cl 0.170 -0.190 0.099	Ar 0.190 0.174	
4	K 0.280 0.203 0.227	Ca 0.174 0.179 _α 0.194 _β	Sc 0.144 0.161	Ti 0.132 0.145 _α 0.143 _β	V 0.122 0.132	Cr 0.117 0.125 _α 0.131 _β	Mn 0.117 0.124 _α 0.137 _β 0.133 _γ	Fe 0.117 0.124 _α 0.129 _β 0.127 _γ	Co 0.116 0.125	Ni 0.160 0.115 0.125	Cu 0.140 0.117 0.129	Zn 0.140 0.125 0.133	Ge 0.190 0.125 0.122 0.123	As (0.185) 0.121 0.125	Se 0.190 0.117	Br 0.180 -0.200 0.114	Kr 0.200 0.189
5	Rb 0.216 0.248	Sr 0.192 0.215 _α 0.216 _β 0.210 _γ	Y 0.162 0.181	Zr 0.145 0.160	Nb 0.134 0.143	Mo 0.129 0.136	Tc 0.136	Ru 0.124 0.133	Rh 0.125 0.135	Pd (0.163) 0.128 0.138	Ag 0.170 0.134 0.144	Cd 0.160 0.141 0.149	In 0.190 0.150 0.163	Sb (0.220) 0.141	Tc 0.210 0.137 0.143	I 0.195 -0.215 0.133	Xe 0.220 0.209
6	Cs 0.235 0.265	Ba 0.198 0.217	La-Lu 镧系	Hf 0.144 0.156 _α	Ta 0.134 0.143	W 0.130 0.137	Re 0.128 0.137	Os 0.126 0.134	Ir 0.126 0.136	Pt 0.170 -0.180 0.129 0.138	Au 0.170 0.134 0.144	Hg 0.150 0.144 0.160	Tl 0.200 0.155 0.170 _α 0.188 _β	Pb 0.200 0.154 0.175	Po 0.153 0.167 _α 0.168 _β	At 0.214	Rn 0.214
7	Fr 0.270	Ra 0.220	Ac-Lr 锕系	104	105	106	107	108	109								
镧系		La 0.167 0.188	Ce 0.165 0.183	Pr 0.165 0.183	Nd 0.164 0.182	Pm 0.181	Sm 0.166 0.180	Eu 0.185 0.204	Gd 0.161 0.180	Th 0.159 0.178	Dy 0.159 0.177	Ho 0.158 0.177	Er 0.157 0.176	Tm 0.156 0.175	Yb 0.170 0.194	Lu 0.156 0.173	
锕系		Ac 0.188	Th 0.180 _α 0.178 _β	Pa 0.161	U 0.190 0.139 _α 0.153 _β	Np 0.131 _α 0.138 _β 0.152 _γ	Pu 0.151 _γ 0.164 _δ 0.158 _ε	Am 0.184	Cm 0.180	Bk 0.178	Cf 0.177	Es 0.177	Fm 0.176	Md 0.175	No 0.194	Lr	

① r_v 为范德瓦耳斯半径; ② r_c 为共价半径 (单键); ③ r_m 为金属原子半径 (α 、 β 、 γ ...表示变体)

从元素周期表特点，可以总结出原子和离子半径有如下规律：

(1) 对于同种元素的原子半径，共价半径总小于金属半径和范德瓦耳斯半径，而且范德瓦耳斯半径可在较大范围内变化。对于同种元素的离子半径：阳离子由于失去电子，其半径小于原子半径，正电价越高，半径越小；阴离子由于获得电子，其半径大于原子半径，负电价越高，半径越大。

(2) 在同一周期的元素中，在周期表的水平方向上，其原子和离子半径随原子序数的增大而减小。因为在同一周期内原子的电子层数不变，而核电荷随原子序数的增大而增大，因此有缩小半径的倾向；尽管当核电荷增加一个单位时，电子壳上同时也增加一个电子，使电子间的斥力有增加半径的倾向，但前者作用大于后者，因而总的倾向是半径减小，如 $\text{Na} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Si}$ 半径递减。

(3) 在同一族元素中，在周期表的垂直方向上，其原子和离子半径随元素的周期数的增大而增大。这是电子层数增加的缘故，如 $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ 半径递增。

(4) 从上述两条规律可得出第三条规律，即从周期表左上方到右下方的对角线方向上，原子和离子半径相近似。如 $\text{Li} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Sc} \rightarrow \text{Zr}$, $\text{Na} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Y}$, $\text{Ti} \rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{W}$ 等半径相近。

(5) 在镧系和锕系元素中，其原子和离子半径随原子序数的增加而递减，这一现象称为镧系、锕系收缩。这是因为随原子序数的增大，所增加电子不是充填最外层而是充填于次外层或外数第三层（表 4.2），最外电子层没有增加电子，而核电荷的逐渐增加却增大了对核外电子的引力的缘故。由于镧系收缩影响，镧系之后的第六周期的元素与同一族中第五周期的元素相比，其原子、离子半径十分相近。如：

第五周期 Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In

第六周期 Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl

(6) 对于同一种元素来说，阳离子由于失去了电子，离子半径小于原子半径，正电价越高，半径越小；相反，阴离子由于获得电子，其半径大于原子半径。一般说来，阳离子半径常介于 $0.01 \sim 0.2\text{nm}$ 之间，而阴离子半径则在 $0.12 \sim 0.22\text{nm}$ 之间。

(7) 同种元素，电价相同的情况下，原子和离子半径随配位数的增高而增大。

(8) 过渡元素离子半径的变化趋势较为复杂，有其独特的规律性，运用晶体场理论可给予较圆满的解释。

原子和离子半径不是完全固定的，在不同的晶体结构中，原子和离子的大小可以有所改变。此外，随着晶体所处的热力学环境的变化，原子和离子半径也有

所变化。一般说来，温度升高，压力减小时，原子或离子半径增大。

结构单位的大小，特别是相对大小，对晶体中质点的排列影响甚大。从晶体化学的角度来看，晶体结构是一些各种大小的质点（一般呈球形）紧密堆砌而成的一个体系。

2.3 最紧密堆积

在晶体结构中，质点之间趋向于尽可能地相互靠近，形成最紧密堆积，以达到最小内能，而使晶体处于最稳定的状态。尽管对于具有共价键的晶体来说，原子的排列受到化学键的方向性和饱和性的影响，但对于大多数具离子键和金属键的晶体来说，用等大球体的最紧密堆积观点来进行分析，还是非常合适的。

1) 第一层

等大球在一个平面内的最紧密堆积只有一种形式，如图 4.1 的 A 位。这时，每个球周围有六个球围绕，并在球与球之间形成两套数目相等、指向相反的弧线三角形空隙，分别记为 B、C，见图 4.1。

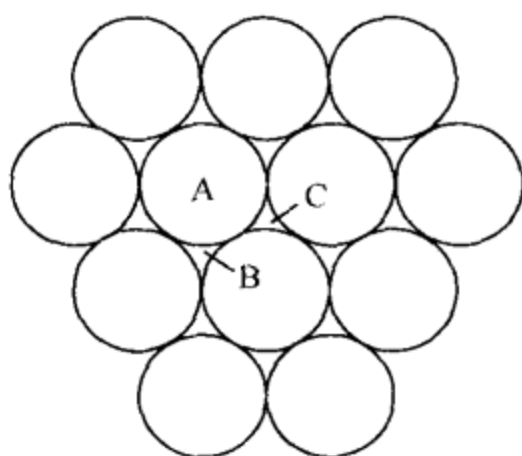


图 4.1 一层球的最紧密堆积

2) 第二层

继续堆积第二层球，球只可能置于第一层球的三角形空隙上才是最紧密的，即置于图 4.1 的 B 处或置于图 4.1 的 C 处。但无论置于 B 处或 C 处，其结果是一样的，因为将图 4.2 (a) 旋转 180° 与图 4.2 (b) 完全相同。所以说两层球作最紧密堆积的形式依然只有一种。

3) 第三层

再继续堆积第三层球时，则有两种不同的形式。第一种形式是第三层球的位置重复第一层球的位置（图 4.3）。第二种形式则是第三层球置于第一层和第二层重叠的三角形空隙之上，即第三层球不重复第一层和第二层球的位置（图 4.4）。

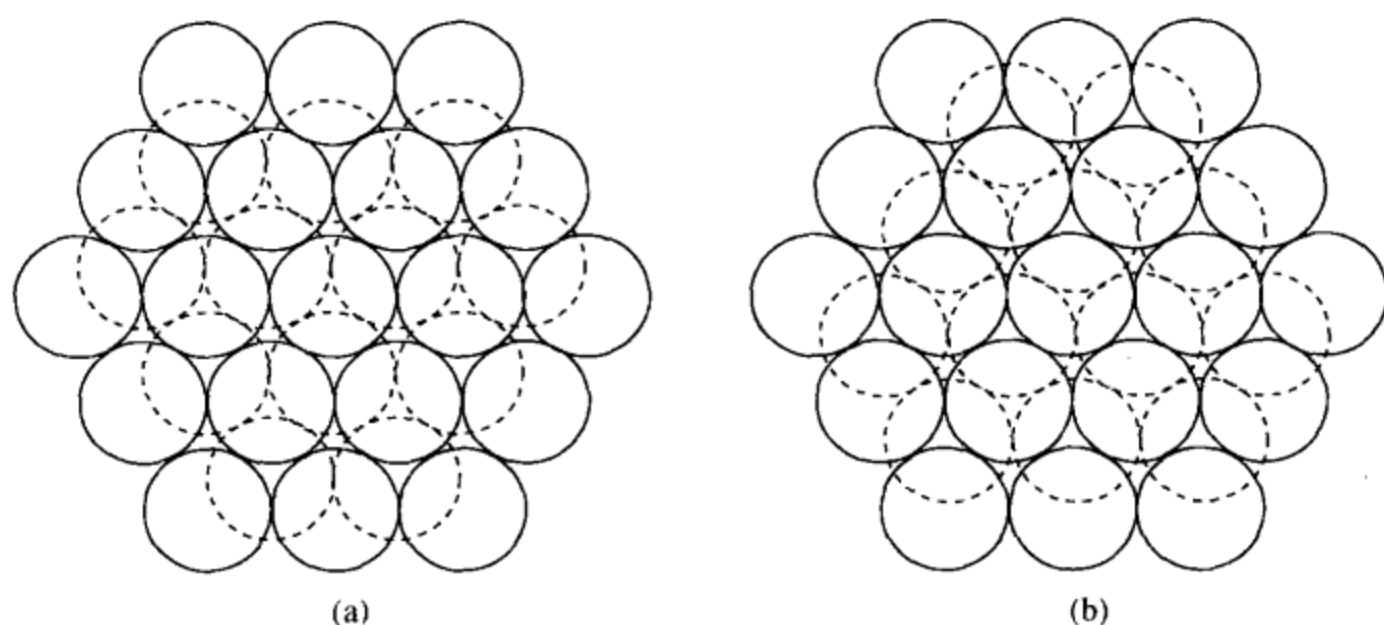


图 4.2 两层球的最紧密堆积

- (a) 第二层球（虚线）置于尖端指向下方的三角形空隙上；
 (b) 第二层球（虚线）置于尖端指向上方的三角形空隙上

4) 第四层

如果在第一种形式的基础上，使第四层球与第二层球的位置重复，并按 ABABAB…或 AACACAC…等两层重复一次的规律连续堆积（图 4.3 (a)），其结果球在空间的分布与空间格子中的六方底心格子一致（图 4.3 (b)），称之为六方最紧密堆积。

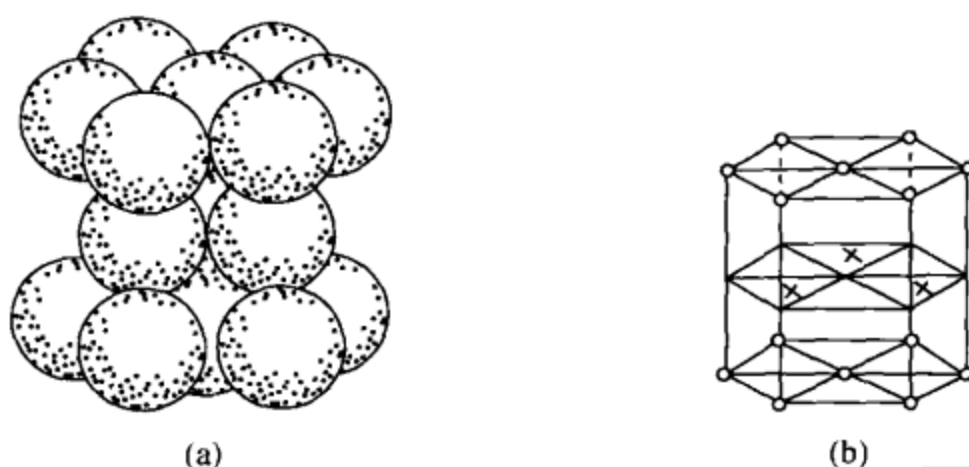


图 4.3 六方最紧密堆积

- (a) 球的堆积形式；(b) 球中心的分布（与六方底心格子相当）
 O：A 层球中心；x：B 层球中心

如果在第二种形式的基础上，使第四层球与第一层球重复，并按照 ABCAB-CABC…或 ACBACBACB…等三层重复一次的规律连续堆积（图 4.4 (a) 和 (b)），则球在空间的分布与空间格子中立方面心格子一致（图 4.4 (c) 和 (d)），则称之为立方最紧密堆积。

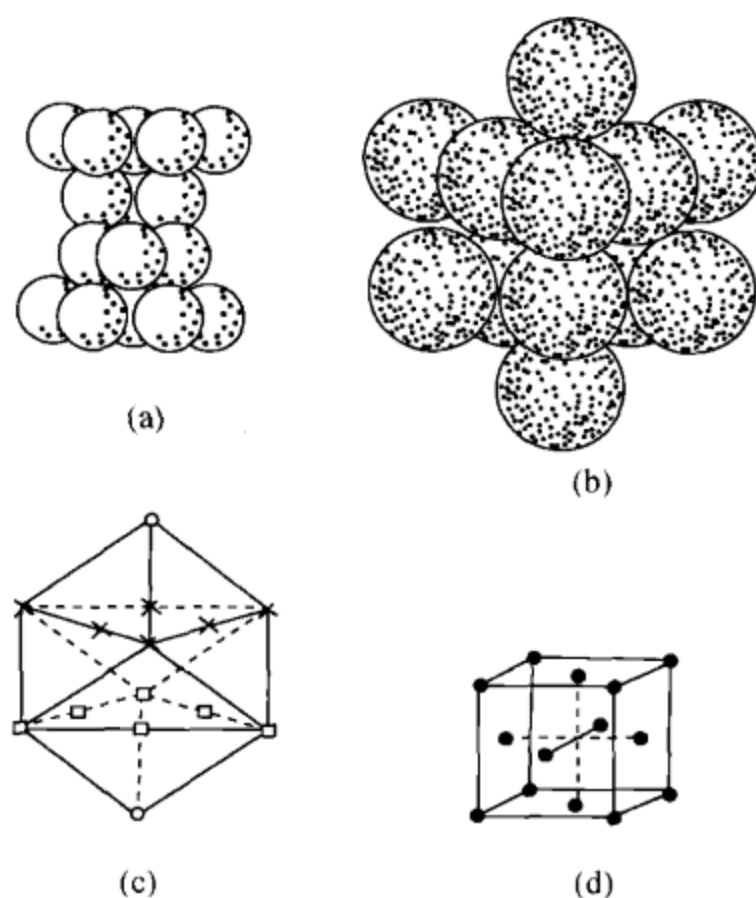


图 4.4 立方最紧密堆积

(a)、(b) 球的堆积形式；(c) 与图 (b) 相适应的球中心的分布与立方面心格子相当（三次轴直立）
○：A 层球中心；□：B 层球中心，×：C 层球中心；(d) 立方面心格子（四次轴直立）

以上这两种堆积形式是基本和最主要的最紧密堆积形式。

5) 多层

当然，在一些晶体结构中还见到其他的一些堆积形式，如黄玉 $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2$ 中，阴离子是按 ABACABAC… 四层重复一次的形式堆积的。从数学的观点来看，依次类推，可以有五层重复、六层重复等无穷多种形式的堆积。任何多层堆积都可视为六方最紧密堆积层和立方最紧密堆积层的组合。

6) 最紧密堆积层中的空隙

在等大球的最紧密堆积中，球体之间仍有空隙存在，空隙占整体空间的 25.95%。空隙有两种。一种空隙是由四个球围成的，将四个球的中心联结起来就可以构成一个四面体，所以这种空隙称为四面体空隙（图 4.5 (a) 和 (b)）。另一种空隙是由六个球围成的，其中三个球在上层，三个球在下层，上下层球彼此错开 60° ；将六个球的中心联结起来就可以构成一个八面体，所以这种空隙称为八面体空隙（图 4.5 (c) 和 (d)），八面体空隙显然较四面体空隙为大。

7) 四面体和八面体空隙的数目

四面体空隙和八面体空隙的数目与球的数目之间的关系由图 4.6 可以看出来。两个球分别代表六方最紧密堆积（左）和立方最紧密堆积（右）中的任意

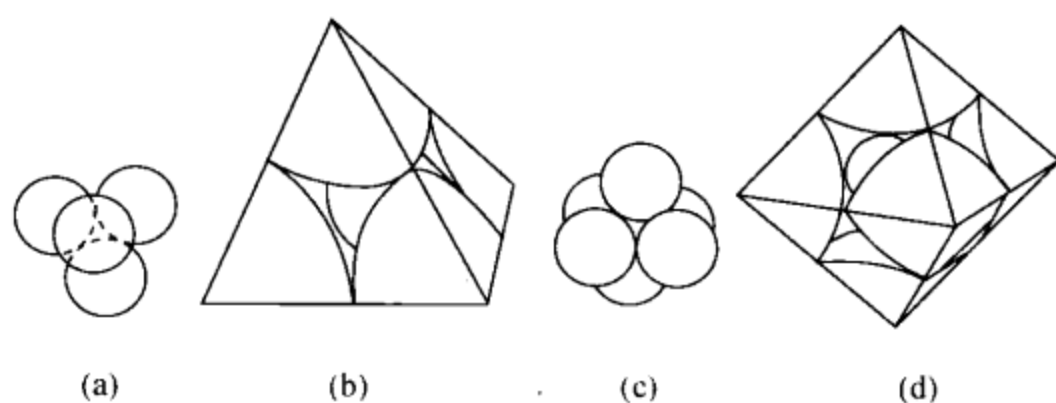


图 4.5 四面体空隙 (a)、(b) 和八面体空隙 (c)、(d)

的球体；四面体和八面体分别代表在该球周围分布着的四面体空隙和八面体空隙。在六方和立方最紧密堆积中，在一个球的周围四面体和八面体空隙的分布虽有不同（在六方中上下相对成对排列，而立方中上下错开相间排列），但数目都是相同的，即一个球的周围有六个八面体空隙和八个四面体空隙。由于八面体空隙和四面体空隙分别由六个球和四个球围成，所以对 n 个球的最紧密堆积来说，八面体应有 $\frac{6n}{6} = n$ 个，四面体空隙应有 $\frac{8n}{4} = 2n$ 个。

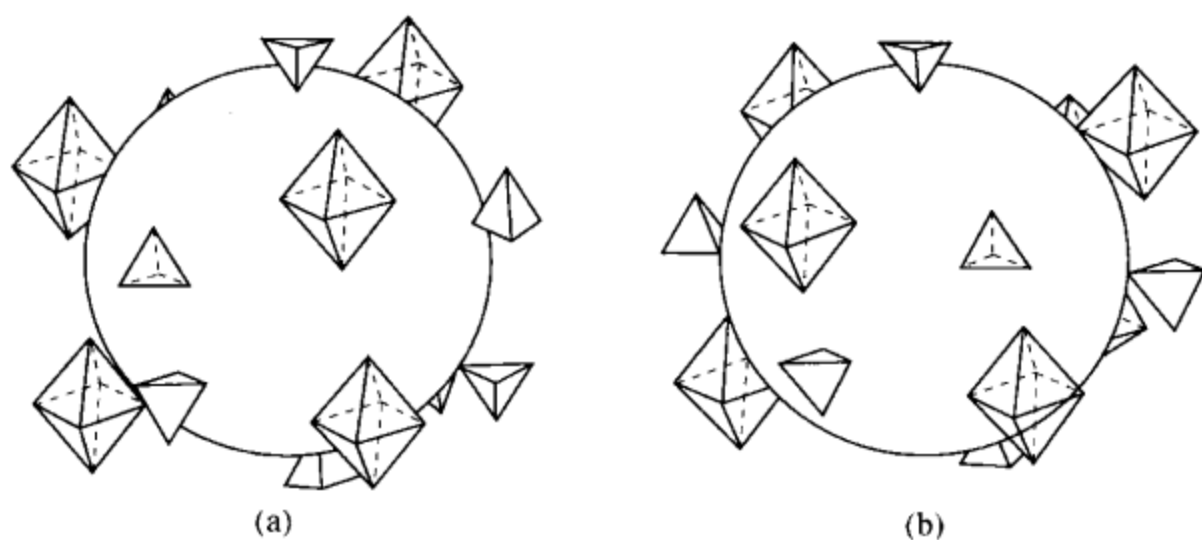


图 4.6 六方 (a) 和立方 (b) 最紧密堆积中一个球周围的四面体空隙和八面体空隙的分布

研究最紧密堆积及其空隙，对于了解离子化合物和金属的晶体结构有很大的帮助。就单质来说，许多金属元素的晶体结构常体现为金属原子作等大球的最紧密堆积。如铜、银、金、铂、钯……为立方最紧密堆积；铍、镁、钛、锆……为六方最紧密堆积。而在离子化合物的晶体结构中，则常常是阴离子作最紧密堆积，阳离子填充其空隙。如在 NaCl 的晶体结构中， Cl^- 离子作立方最紧密堆积， Na^+ 离子充填八面体空隙。在分子化合物中，分子作最紧密堆积，但因分子的形状不为球形，情况就更为复杂。

但在以共价键为主的原子晶格中，由于共价键的方向性和饱和性，其组成的

原子不能作最紧密堆积。在一些离子晶格中，也会出现阳离子大小不适合阴离子最紧密堆积的四面体或八面体空隙的情况，使结构发生变形。在金属晶格中，也有不呈最紧密堆积的情况，如 α -Fe 晶体中 Fe 原子为立方体心式堆积，此时其空隙占整个堆积空间的 31.8%，不是最紧密堆积的形式。

2.4 配位数和配位多面体

在晶体结构中，原子或离子是按照一定方式与周围的原子或异号离子相接触的。每个原子或离子周围邻近的原子或异号离子的数目称为该原子或离子的配位数。若以一个原子或离子为中心，将其周围的原子或异号离子的中心联结起来，即可获得一个多面体，称为配位多面体。

在等大球的最紧密堆积中，每个球与周围 12 个球相联结。事实上，在不少金属晶体（如铜、银、金）中，金属原子作等大最紧密堆积，配位数为 12。在离子晶体中，存在着不同的阴阳离子，形成非等大球的堆积。对离子晶体来说，只有当异号离子相互接触时才是稳定的，这种情况从平面上来看如图 4.7 (a) 所示。如果阳离子变小，直到与阴离子相互接触，如图 4.7 (b) 所示，此时结构仍是稳定的，但已达稳定的极限。如果阳离子更小，则它可能在阴离子中间移动，这样的结构是不稳定的，将引起配位数的改变，如图 4.7 (c)、(d)、(e) 所示。

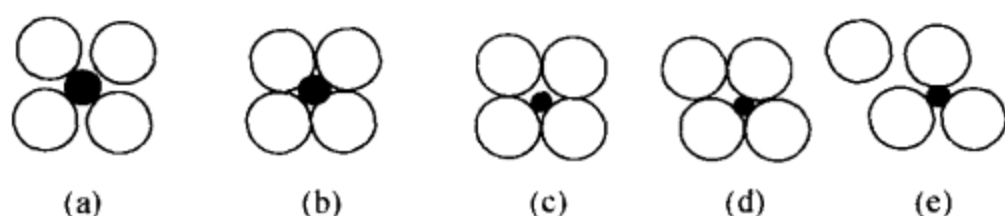


图 4.7 阴阳离子组成稳定结构的平面示意图

(a) 稳定的结构；(b) 稳定结构的极限；(c)、(d)、(e) 结构不稳定，引起配位数的改变

从几何观点来看，离子的配位数取决于离子的相对大小。若以 R_K 和 R_A 分别代表阳离子和阴离子的半径，则由表 4.5 可以说明阴阳离子的比值 $\frac{R_K}{R_A}$ 和阳离子的配位数的关系。

表中所列的各种配位数的极限是根据几何方法计算出来的。以配位数为 6 的情况为例，阳离子周围的阴离子分布于八面体的角顶，通过四个阴离子中心的切面，见图 4.8。从图中可以看出， $2(2R_A)^2 = (2R_K + 2R_A)^2$ ，由此可得 $\frac{R_K}{R_A} = \sqrt{2} - 1 \approx 0.414$ 。也就是说，当配位数为 6 时， $R_K : R_A \geq 0.414$ ，阳离子再小，则结构不稳定，如比值近于这个临界值，则 4、6 两种配位数都有可能。

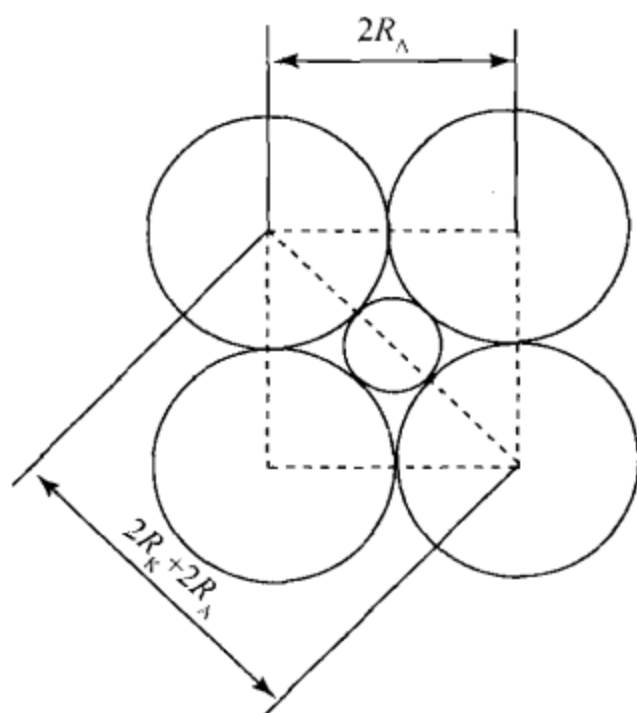


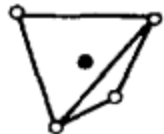

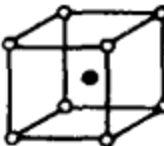



图 4.8 八面体配位（配位数 6）中通过四个阴离子的切面

表 4.5 配位数与离子半径比值的关系

离子半径比值 R_K/R_A	配位数	配位多面体的形状
0.000 ~ 0.155	2	 哑铃状
0.155 ~ 0.225	3	 三角形
0.225 ~ 0.414	4	 四面体
0.414 ~ 0.732	6	 八面体
0.732 ~ 1.000	8	 立方体
1	12	 立方八面体

许多已知晶体结构证实了配位数与 $\frac{R_K}{R_A}$ 之间的关系，但也有配位数与 $\frac{R_K}{R_A}$ 的比值不一致的情况，其主要原因是化学键的影响。配位数取决于阴阳离子半径的比

值只是对纯离子晶格才是完全正确的。当化学键带有极性时,还必须考虑极化作用的影响。对于以共价键结合的晶格,配位数则取决于共价键的方向性和饱和性,也就是说取决于键在空间的分布规律。由于上述原因,在实际晶体结构中,配位数和配位多面体的形式远远超出表 4.5 所列,如 5、7、9、10 等配位数也可能出现。即使同一种配位数也可以有不同的配位形式,如在四次配位中不仅可为四面体配位,还可以成平面四方形配位;在六次配位中不仅有八面体配位,也可能出现三方柱配位等。配位多面体常用于晶体结构的描述中,晶体结构可以被看做由配位多面体以各种形式联结而成的一个体系。在晶体结构中,各种阳离子共价键杂化类型、配位数和配位多面体形状列于表 4.6。

外界条件,如温度、压力和组分浓度等也可以影响配位数。

温度增高使离子的配位数减小,而压力增大则使配位数增大。例如在硅酸盐矿物中, Al^{3+} 可以有 4 和 6 两种配位数;在高温生成的长石等矿物中, Al^{3+} 主要呈四次配位,而在低温的黏土矿物中,它则呈六次配位。

压力对配位数的影响也很大,如石榴子石族各矿物中含有配位数为 8 的 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子。这些离子的半径由 Ca^{2+} 到 Mg^{2+} 递减,于是造成不同石榴子石形成的压力条件就不一样。 Ca^{2+} 呈八次配位需要的压力不大,因此钙铝榴石形成于接触变质条件下; Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 一般呈六次配位,而八次配位则需要在高压条件下才能形成,因而锰铝榴石形成于压力较大的低级区域变质条件下,铁铝榴石形成于压力更大的中级区域变质条件下,而镁铝榴石则见于压力极高的深层的榴辉岩中。压力使晶体中的离子,特别是 O^{2-} 离子受到压缩,从而使阳离子的 O^{2-} 配位数增高。

表 4.6 共价键晶体结构中阳离子键杂化轨道类型、配位数和配位多面体形状

配位数	多面体形状	共价键杂化	元 素
2	线状	sp , dp	H ; Cu^{I} , Ag^{I} ; Hg^{II} , Au^{IV}
2	角状	p^2 , ds	H ; As^{V} , Sb^{V} , Bi^{V} , S^{VI} , Se^{VI} , Te^{VI}
3	三角形	sp^2 , dsp	Cu^{II} , B , SB^{3+} ; C^{IV} , Se^{4+}
3	三角锥	p^3 , d^2p	Sn^{2+} , Pb^{2+} ; As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} ; Se^{4+} , Te^{4+} , I^{5+}
4	四方形	dsp^2 , d^2p^2	Cu^{2+} , UO_2^{2+} , W^{6+}
4	矩形	—	Cu^{II} , Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II}
4	四方锥	d^4	Sn^{2+} ; Pb^{2+} ; Bi^{3+} ; Te^{4+}
4	四面体	sp^3 , d^3s	Li , Be , Mg , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn , Cd , Hg^{II} ; B , Al , Fe^{III} , Ga^{III} , In^{III} ; Si^{IV} , Ge^{IV} , Sn^{IV} ; V^{V} , As^{V} , Sb^{V} , Nb^{5+} , Ta^{5+} ; S^{VI} , Se^{VI} , Cr^{VI} , Mo^{6+} , W^{6+}

续表

配位数	多面体形状	共价键杂化	元 素
5	五边形	—	UO ²⁺
5	四方锥	d ² sp ² , d ⁴ s	Cu ²⁺ , Zn, Ni; Al, Ti ⁴⁺ , V ⁵⁺
5	三方双锥	d ³ sp	V ⁵⁺
6	六边形	—	UO ₂ ²⁺ , MoO ₂ ²⁺
6	四方双锥	—	Cu ²⁺ , Zn; Te ⁴⁺ ; V ⁵⁺
6	三方柱	d ⁴ sp, d ⁵ p	Fe ^{II} , Co ^{II} ; Ni ^{III} ; Mo ^{IV} , W ^{IV}
6	八面体	d ² sp ³ , sp ³ d ²	Li, Na, Mg, Ca, Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn, Cd; Al, V ³⁺ , Cr ³⁺ , Mn ³⁺ , Fe ³⁺ , Y, In ³⁺ , Tl ³⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺ , Co ^{III} ; Si, Ti, Zr, Mn ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ , Ge ⁴⁺ , Pb ⁴⁺ , Pd ^{IV} , Pt ^{IV} , Fe ^{IV} , Ni ^{IV} ; V ⁵⁺ , Sb, Nb, Ta, Mo, W
7	柱-八面体	—	Na; Ca, Pb ²⁺ ; Y, La, Ce; Zr
8	复方偏三角面体及其他	—	Ca, Pb ²⁺ ; Y, Zr, Th, U ⁴⁺
8	立方体及其他	—	Na, K, Ca, Sr, Ba, Pb ²⁺ ; Y, Ce ³⁺ , Ce ⁴⁺ , Th, U ⁴⁺
9	面心三方柱	—	Ca, Sr, Ba, Pb, La, Ce
12	立方八面体及其他	—	Na, K, NH ₄ ⁺ , Ca, Ba; La, Ce; Cu, Ag, Au; Pb, Bi; Os, Ir, Pt

配位数也因组分的浓度而发生变化。例如，岩浆岩中碱金属浓度增大有利于铝的硅酸盐（Al³⁺呈六次配位）向铝硅酸盐（Al³⁺呈四次配位）转变。在碱性岩的矿物中，Zr⁴⁺的配位数降低到6，因而在矿物晶格中存在六次配位Ti⁴⁺的置换，如异性石。另外，碱性岩中Ti⁴⁺的配位数可降低为4，因而可置换Si⁴⁺，例如霞石正长岩中的钛榴石 [Ca₂(Al, Fe, Ti)₂] · [(Si, Ti)O₄]₃。

2.5 化学键

在晶体结构中，质点之间的作用力称为化学键。这种作用力因质点的种类而不同。化学键主要有四种类型，即离子键、共价键、金属键和分子键。

2.5.1 离子键和离子晶格

在离子晶格中占主导地位的化学键为离子键。原子结合成离子晶体时电子重新配置，由一个原子将其一个或几个电子交给另一个原子，从而形成了具有稳定电子壳的阳离子和阴离子。它们之间靠静电引力联系起来，形成离子键。阴阳离

子相互结合时，一般保持原有的电子层结构，电子层并不产生显著的变形，离子皆具有球形对称，离子键无方向性和饱和性。离子晶体结构一般呈最紧密堆积，有较高的配位数；为了保持电性中和，阴阳离子保持一定的数量比例。

鲍林总结了离子晶体结构的规律，提出了以下五条法则：

(1) 在阳离子周围，形成一个阴离子配位多面体。阴阳离子间距取决于它们的半径之和，而配位数取决于它们的半径之比。

(2) 阳离子的电价为其周围的阴离子的电价所平衡。

(3) 当配位多面体共棱，特别是共面时，晶体结构的稳定性会降低。对于高电价和低配位数的阳离子，这个效应更为明显。

这是因为配位多面体共棱和共面时与其共角顶时相比，其中心阳离子之间的距离缩短，从而使斥力增加，稳定性降低。以四面体和八面体配位为例，它们的共角顶、共棱和共面的情况如图 4.9 所示，其中心阳离子间距的对比列于表 4.7。

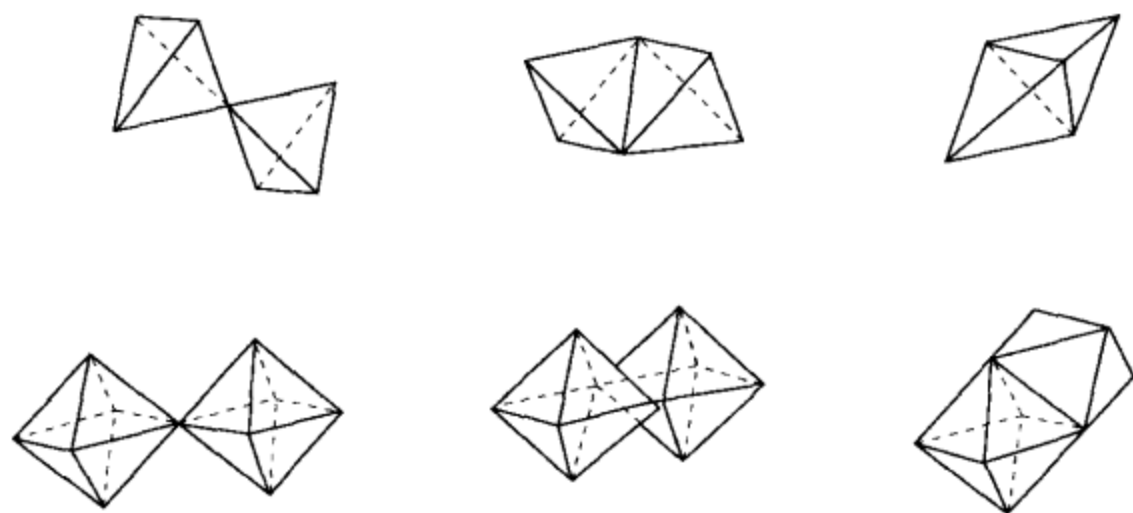


图 4.9 四面体和八面体共角顶、共棱和共面的联结

表 4.7 四面体和八面体配位多面体共角顶、共棱和共面时中心阳离子间距的对比

四面体			八面体		
共角顶 阳离子间距	共棱 阳离子间距	共面 阳离子间距	共角顶 阳离子间距	共棱 阳离子间距	共面 阳离子间距
1	0.58	0.33	1	0.71	0.58

就已知情况来看，硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 只共角顶；钛氧八面体 $[\text{TiO}_6]$ 可以共棱，但不共面。 TiO_2 的三个变体金红石、板钛矿和锐钛矿的晶体结构都是以 $[\text{TiO}_6]$ 八面体为基础的，但 $[\text{TiO}_6]$ 八面体在这三个矿物中共棱的数目分别为 2、3 和 4。在自然界中，金红石的普遍性以及锐钛矿的罕见，是由于金红石、板钛矿至锐钛矿的结构稳定性是递减的。此外，在配位多面体共棱、共面的情况下，常由于中心阳离子的斥力而使配位多面体变形。例如，在金红石中， $[\text{TiO}_6]$ 八面体共用棱上 O—O 间距的为 0.246nm，而非共用棱上 O—O 的间距为 0.295 ~

0.278nm。对于正常的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体，O—O 间距为 0.277nm。

(4) 在晶体结构中有几种阳离子存在时，电价高、配位数低的阳离子趋向于远离。

例如，在岛状硅酸盐结构中， $[\text{SiO}_4]$ 四面体彼此不相联结，在其他类型的硅酸盐中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体也仅以角顶相联结；而镁橄榄石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ 中， $[\text{SiO}_4]$ 四面体与 $[\text{MgO}_6]$ 或 $[\text{FeO}_6]$ 八面体可以共棱。

(5) 在晶体结构中，晶体化学上不同的部分趋向于最小限度。这一法则意味着，在一种晶体结构中，化学上相同的离子应尽可能具有等同的排列位置。

离子晶体的物理性质与离子键的特征密切相关。由于电子皆属于一定离子，质点间电子密度小，对光的吸收较少而使光易于通过，因此，光学性质上表现为折射率及反射率均低、透明或者半透明、具有非金属光泽等。由于不存在自由电子，故一般为不良导体，但熔化后可以导电。由于离子键的键力比较强，所以晶体的热胀系数较小，但因为离子键的强度与电价的乘积成正比，与半径之和成反比，因此晶体的机械稳定性、硬度与熔点等有很大的变动范围。

2.5.2 共价键和共价晶格

在以共价键结合的晶格中，原子以共用电子对的方式达到电子壳的稳定，两原子的电子层发生重叠，因而使介于原子之间的电子密度增高，形成负电桥，把带正电荷的原子核联系起来，从而构成了牢固的共价键。共价键中共用电子对是由两个原子供给的，但也可以由一个原子单独提供，从而形成所谓配位键。

如在闪锌矿中，锌和硫的配位数都是 4。为了四个共价键的形成，硫原子提供六个电子，Zn 原子提供两个电子。图 4.10 中箭头向内表示接受电子对，箭头向外表示给出电子对，没有箭头的线表示一般的共价键。配位键与共价键只是在形成方式上不同，二者在形成之后没有区别。

共价键受电子壳构型的控制，因而有一定的数目，并按一定的方向排布，这称为共价键的饱和性和方向性。

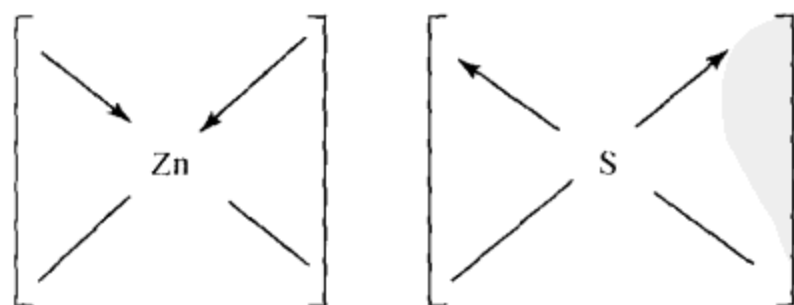


图 4.10 闪锌矿的配位键

自由原子中的价电子有成对的，也有不成对的。两个原子不成对的电子自旋方向相反时才能形成共价键。因为在这种情况下两个电子所产生的磁场彼此闭

合，使两个原子核之间的电子层发生叠合，密度增大，电子的位能降低，从而形成共价结合的稳定结构。共价键的数目等于原子的不成对的价电子数。

以硼为例，在基态中不成对的电子只有一个 ($2p^1$)，即



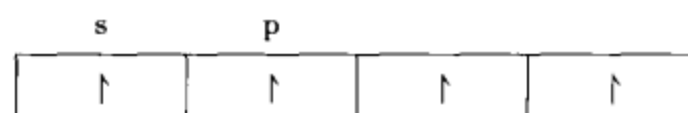
但当它与其他原子作用而处于激发状态时， s 亚层轨道中的一个电子跃迁至 p 亚层的轨道中形成



产生了 sp^2 杂化轨道，出现三个不成对的电子，从而可形成三个共价键。它们按平面三角形分布，彼此以 120° 角相交，如络离子 $[BO_3]^{3-}$ 。同样，碳可以由



激发为



产生 sp^3 杂化轨道，形成四个共价键，呈四面体分布，键角为 $109^\circ 28'$ ，如金刚石 (C)。

各元素的电子壳结构见表 4.5，共价键杂化轨道类型及其在空间分布见表 4.6。

由于共价键具方向性和饱和性，因而在晶体结构中，原子配位数小并不一定呈最紧密堆积。一般说来，共价键是相当牢固的，所以晶体有较大的硬度和较高的熔点；共价晶体不导电，与离子晶体不同的是熔体也不导电，呈透明至半透明，具有玻璃-金刚光泽。与键的强度有关的物理性质的差异取决于原子的化合价及其半径的大小。

2.5.3 金属键和金属晶格

金属原子一般倾向于丢失价电子。在具有金属键的晶体中，这些电子作为自由电子而弥漫于整个晶体之中，失去了电子的金属阳离子为自由电子所联系，从而形成金属键。但由于运动着的自由电子在某一瞬间属于某一个原子，而另一瞬

间属于另一个原子，因此在任何一个瞬间看来，在晶体中有原子、阳离子和自由电子共存。

金属键不具方向性和饱和性，因而晶体中的原子常呈现高配位数，并呈最紧密堆积。如自然铜的晶体中，铜原子呈立方最紧密堆积。

由于自由原子的存在，金属晶体为良导体，其硬度较小，有延展性，不透明，反射率高，有金属光泽。

2.5.4 分子键和分子晶格

在晶体结构中，如果结构单位是中性分子，则在它们之间存在的微弱的键力称为分子键。这是由于分子电荷分布不均匀，使分子形成偶极，从而在分子间形成了电性引力。分子键有三种类型：极性分子定向排列（偶极键）、非极性分子在结构中极化而形成极性分子（极化键）和分子热运动产生的临时偶极（弥散键）。

一般说来，分子键没有方向性和饱和性，所以分子间可以实现最紧密堆积，由于分子不是球形，所以最紧密堆积的形式也就比较复杂了。

具有单纯分子键的实例是固态的惰性气体元素。因为它们的原子具有8电子的稳定的外壳，所以它们之间仅以单纯的分子键相维系。矿物晶体中具有分子键的实例如斜方硫，八个硫原子以共价键结合成S₈分子，分子间以分子键相联系。分子呈最紧密堆积，每一个晶胞中有16个分子。

由于分子键是相当弱的，所以分子晶体一般熔点低，可压缩性大，热膨胀率大，导热率小，硬度低，电学及光学性质变化的范围很大，它们取决于分子内原子的种类以及原子间的作用力，但大多数分子晶体是透明而不导电的。

现将各种化学键的特性及其在晶体结构和晶体物理性质上的反映综合列于表4.8。

表 4.8 化学键的特性及其在晶体结构和物理性质上的反映

	离子键	共价键	金属键	分子键
键的特性	阴阳离子间静电引力，无方向性和饱和性	原子间共用电子对，具方向性和饱和性	阳离子溶于电子云中，无方向性和饱和性	分子间偶极引力，无方向性和饱和性
晶体结构	高配位数，最紧密堆积	低配位数，非最紧密堆积	高配位数，最紧密堆积	非球形分子的最紧密堆积
物理性质	透明，玻璃光泽，不良导体，但熔体导电，一般膨胀系数小，高熔点，高硬度，但随离子电价和半径有一定变化范围	透明，玻璃－金刚光泽，电绝缘体，熔体也不导电，一般熔点高，硬度大，物性差异取决于原子的化合价和半径的大小	不透明，金属光泽，良导体，一般硬度低，有延展性	透明，玻璃－金刚光泽，熔点低，硬度小

上述只是典型的四种键型，在实际矿物晶体中，不仅可以同时存在多种化学键，而且化学键更常常是带有过渡性的。如上述自然硫中 S_8 分子内部为共价键，分子之间为分子键；很多金属硫化物的化学键具有离子键 - 共价键或离子键 - 金属键的过渡特征；在 SiO_2 中，化学键是半离子半共价型的。

各种化学键本质的差异在于电子配置的不同，四种典型化学键中电子分布的示意图如图 4.11 所示。

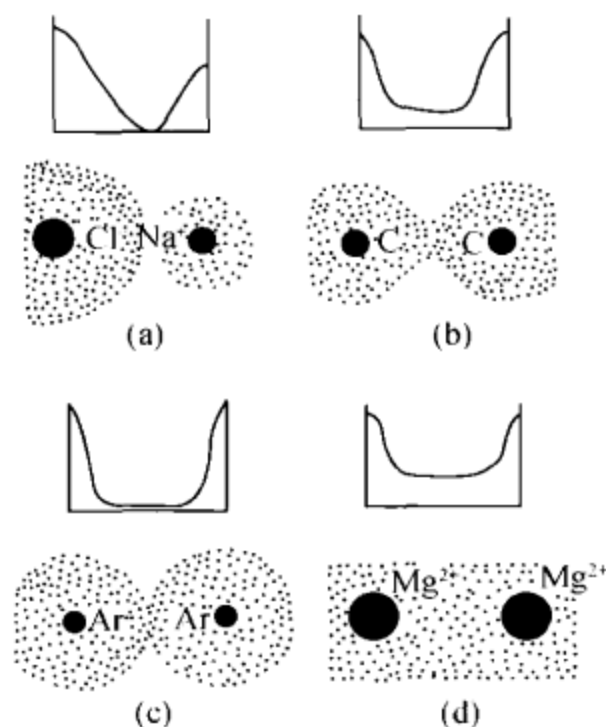


图 4.11 各类化学键中电子的分布
(a) 离子键；(b) 共价键；(c) 分子键；(d) 金属键

决定质点间化学键的是不同质点间接受电子能力的对比（这一点决定了化学键是趋向于离子键或趋向于共价键），以及所有这些质点对电子维系力的大小（这一点决定了化学键的金属键性）。

元素电负性标志着原子接受电子的能力，它是化学键性的主要因素，此外，化学键性的过渡还可以用离子极化来解释。

2.6 元素的电负性

化学键是相互作用着的原子中的电子发生重新配置而产生的作用力。键性决定于电子重新配置的特点，取决于电子作各种不同的重新配置时所放出或吸收的能量大小。如果以 I 和 E 分别代表电离势和电子亲和能，则在原子 A 和 B 相互作用时，电子由 A 移向 B 的条件为

$$E_B - I_A > E_A - I_B$$

或

$$I_B + E_B > I_A + E_A$$

$I + E$ 称为元素的“电负性”。它标志着某一种元素的原子与其他原子作用时从后者接受电子的能力。各种元素的电负性见表 4.9。

元素的电负性越高,则该元素的原子接受电子的能力越强。两个相互作用的原子的电负性之差决定着电子移动情况,因而也就决定着化学键的性质。当两种元素的电负性相差较大时,则电负性低的原子的价电子向电负性高的原子迁移,并将全部集中在这个原子上,从而形成离子键;当两种元素的电负性相同时,则两原子间的电子对对称地分布于两原子之间,为二者所共有,从而形成共价键;当两种元素的电负性之差介于以上两者之间时,则电子偏向于电负性较大的一方,从而可形成过渡性的化学键。

电负性的差值 ($\Delta\chi$) 与键型的关系如图 4.12 所示。当电负性差值悬殊,接近于 4 时形成离子键;而电负性差值很小,接近于 0 时,形成共价键;电负性差值在 0~4 之间时,根据差值的大小,可确定其过渡情况即离子键和共价键所占的百分数。

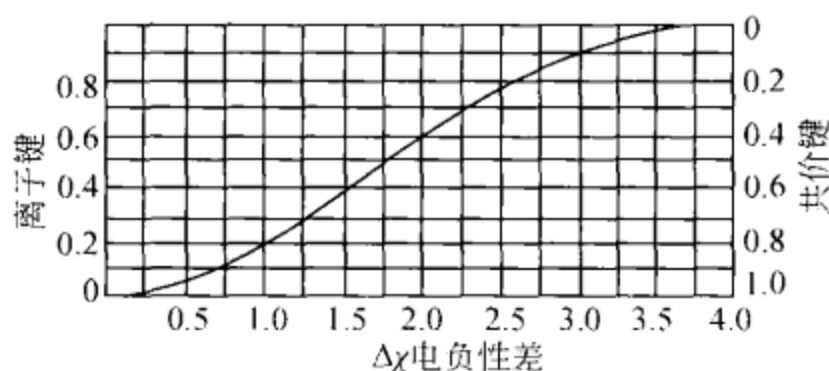


图 4.12 电负性的差值与化学键型的关系

电负性取决于原子的核电荷、电价和电子壳的结构。因此,电负性的大小按元素周期表规律变化,即同一周期内电负性从左到右增大,同一族自下而上增大。因而周期表中右上方的元素电负性高,而左下方的元素电负性低(表 4.9)。

由此可得出:

- (1) 最初几族和最后几族元素相结合时将生成以离子键为主的化合物。
- (2) 中间几族元素彼此相结合或最后几族元素彼此结合时生成共价键为主的化合物,而最初几族元素彼此相结合或长周期中部元素彼此相结合时则形成金属键。
- (3) 以氧为起点,向周期表的左方和下方看,与其邻近的元素电负性与氧相近,从而与氧形成共价结合,如 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{NO}_3]$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 等络阴离子。而与氧相隔较远的元素,由于电负性远低于氧,因而与氧形成离子键结合。

表 4.9 元素的电负性

	I A	II A	III B	IV B	VB	VIB	VII B	VIII	IB	II B	III A	IV A	VA	VIA	VII A	0	
1	H 2.1	He															
2	Li 1.0	Be 1.5															
3	Na 0.9	Mg 1.2															
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.6	V 3+1.4 5+1.9	Cr 3+1.4 4+2.2	Mn 2+1.4 4+1.5	Fe 2+1.7 3+1.8	Co 1.7	Ni 1.8	Cu 1+1.8 2+2.0	Zn 1.5	Ga 1.5	C 2.5	B 2.0	Ne	
5	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.5	Nb 1.7	Mo 4+1.6 6+2.1	Tc 5+1.9 7+2.3	Ru 3+2.8	Rh 2.1	Pd 2.0	Ag 1.8	Cd 1.5	In 1.5	Sn 2+1.7 4+1.8	Sb 3+1.8 5+2.1	Te 2.1	Xe
6	Cs 0.7	Ba 0.9	TR 1.1 ~1.2	Hf 1.4	Ta 1.7	W 4+1.6 6+2.1	Re 5+1.8 7+2.2	Os 2.0	Ir 2.1	Pt 2.1	Au 2.3	Hg 1.8	Tl 1+1.5 3+1.9	Pb 2+1.6 4+1.8	Bi 1.8	Po 2.0	Rn
7	Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Rf 1.4	Db 1.7	Sg 4+1.4 6+1.9											
镧系		La 1.1	Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.2	Pm 1.2	Sm 1.1	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.2	Dy 1.2	Ho 1.2	Er 1.2	Tm 1.1	Yb 1.1	Lu	

2.7 离子极化

电子层不是刚性的。当原子或离子位于电场中时,其电子层就可发生变形,并使正负电荷的重心发生相对位移,从而产生偶极。此时,原子或离子的外形将不再呈球形,大小也将有改变,这种现象即称为极化。

在晶体结构中,一方面离子受到由周围离子所产生的外电场作用而“被极化”;另一方面离子本身的电场作用于周围的离子而使后者极化,本身具有“极化力”。

由于不同离子的电子层构型、半径的大小和电荷的多少不同,因而具有不同的极化性质。一般来说,阳离子半径小,电荷集中,外层电子与核的联系较牢固,因此不易“被极化”,而主要表现是具有使其他离子极化的“极化力”,电荷越多,半径越小,极化力越强。而大半径的阴离子则主要表现为被极化。具有18电子外层的铜型离子,一方面半径小有强极化力,另一方面外层电子多也容易被极化。

离子极化引起离子的变形和电子层的穿插,从而使离子键向共价键过渡。同时,极化的结果又使离子配位情况发生变化,并促使配位数降低,甚至可导致晶体结构的复杂化,形成链型、层型或分子结构。

2.8 晶体结构模型

根据晶体结构中最强的化学键在空间的分布和原子或配位多面体联结形式可将晶体结构作如下的分类。

2.8.1 配位基型

晶格中只有一种化学键存在,它可以是离子键、共价键或金属键。键在三度空间作均匀分布。配位多面体以共用面、棱或角顶联结,同一角顶所联结的多面体不少于三个。

2.8.2 架状基型

最强的键也在三度空间作均匀分布。但配位多面体主要是共角顶,同一角顶联结的配位多面体不超过两个,这是使结构开阔的一个原因。在结构的空隙中有时有水分子或附加离子的充填。组成架状基型的配位多面体经常是四面体(如 SiO_4 、 PO_4 、 BO_4 、 AlO_4 、 BeO_4 和 MgO_4),或八面体(如 MoO_6 、 WO_6 、 AlF_6)。

2.8.3 岛状基型

结构中存在着原子团(岛),在团内原子联结的键的强度远大于团外的联

结, 这些原子团是可以单一的, 它们可呈线状 (如 S_2 、 AsS 、 SbS)、三角形 (BO_3 、 CO_3 、 NO_3)、锥状 (SeO_3 、 TeO_3 、 IO_3)、四面体 (SiO_4 、 PO_4 、 CrO_4 、 BF_4) 或八面体 (Ti_6 、 ZrO_6 、 SiF_6 、 AlF_6) 等。原子团也可以由两个配位多面体, 如 $[Si_2O_7]$ 双四面体、 $[B_2O_5]$ 三角等, 或更多的配位多面体, 如 S_8 环、 $[SiO_4]$ 四面体组成的三方环 $[Si_3O_9]$ 、四方环 $[Si_4O_{12}]$ 、六方环 $[Si_6O_{18}]$ 等组成。

2.8.4 链状基型

最强的键趋向于单向分布。原子或配位多面体联结成链, 链间以分子键或低价原子相联结。链又可分为单链如 $[Se]_n^0$ 、 $[BO_2]_n^{n-}$ 、 $[SiO_3]_n^{2n-}$ 或双链如 $[Sb_4O_6]_n^0$ 、 $[Si_4O_{11}]_n^{6n-}$ 等。

2.8.5 层状基型

最强键两向分布, 原子或多面体联结成单向网层, 层间由分子键或其他弱键相联结。

在上述各种结构基型之间, 有时出现过渡型, 如我国测定的葡萄石的结构为架状层等。

3. 晶体结构变异

3.1 类质同象

3.1.1 类质同象的概念

晶体的化学成分在一定的范围内是可以变化的, 主要原因有: 一种是晶体结构中质点的取代, 即类质同象; 另一种是外来物的机械混入的包体。

类质同象是指在晶体结构中部分质点为其他质点所代换, 晶格常数变化不大, 晶体结构保持不变的现象。

如果相互代换的质点可以成任意的比例, 称为完全类质同象。它们可以形成一个成分连续变化的类质同象, 如 $FeCO_3$ (菱铁矿) - $(Fe, Mg)CO_3$ - $MgCO_3$ (菱镁矿), $FeCO_3$ 和 $MgCO_3$ 称为这一系列的端员。

如果相互的代换只局限于一个有限的范围内, 则称为不完全类质同象, 如闪锌矿 ZnS 中, Fe^{2+} 代换 Zn^{2+} 局限于一定的范围。在类质同象代换中, 常把次要的成分称为类质同象混入物。

当相互代换的质点电价相同时称为等价的类质同象; 如果相互代换的质点电价不同, 则称为异价的类质同象, 必须有电价补偿, 以维持电价的平衡, 如 Al^{3+}

代 Si^{4+} 的同时伴随着 Ca^{2+} 代 Na^{+} 等。

3.1.2 类质同象的形成条件

类质同象的形成，必须具备下列条件。

1) 质点大小相近

相互代替的原子（离子）有近似的半径，如以 r_1 和 r_2 表示相互代换的原子（离子）半径。根据经验数据：

$\frac{r_1 - r_2}{r_2} < 15\%$ 完全类质同象

$\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ 为 $15\% \sim 25\%$ 一般为有限的代换，在高温的条件下完全类质同象

$\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ 为 $25\% \sim 40\%$ 在高温条件下形成有限的代换，低温条件下不能形成

类质同象

还应指出，配位数对类质同象代换的影响，如 Al^{3+} 与 O^{2-} 半径之比近于四面体和八面体配位的临界值，而 Si^{4+} 与 O^{2-} 半径之比则大大低于此值，因此，硅酸盐 Al^{3+} 可以置换四面体中的 Si^{4+} ，而 Si^{4+} 则不能置换八面体配位中的 Al^{3+} 。

在元素周期表中，从左上方到右下方的对角线方向上，元素的阳离子半径相近，一般右下方的高价元素易置换左上方的低价元素，从而形成异价类质同象的对角线法则（表 4.10，单位是 Å）。

表 4.10 异价类质同象置换的对角线法则

Li 0.82							
Na 1.10	Mg 0.80	Al 0.61					
K 1.46	Ca 1.68	Sc 0.83	Ti 0.69				
Rb 1.57	Sr 1.21	Y 0.98	Zr 0.80	Nb 0.72	Mo 0.68		
Cs 1.78	Ba 1.44	TR 1.13 0.94	Hf 0.79	Ta 0.72	W 0.68	Re 0.65	

2) 电价总和平衡

在离子化合物中，类质同象代换前后，离子电价总和应保持平衡。电价不平衡将引起晶体结构的破坏。对于异价类质同象，电价的补偿可通过下列方式：①电价较高的阳离子被数量较多的低价阳离子代换，或相反。前者如在云母中 3Mg^{2+} 代换 2Al^{3+} ；后者如磁黄铁矿中 2Fe^{3+} 代换 3Fe^{2+} ，此时在晶体结构中某些 Fe^{2+} 的位置将被空着（缺席结构）。②高价阳离子代换低价阳离子的同时，另有

低价阳离子代换高价阳离子，即离子成对的代换以求得电价的补偿。如斜长石中 $\text{Na}^+ \text{Si}^{4+}$ 置换 $\text{Ca}^{2+} \text{Al}^{3+}$ 。③高价阳离子置换低价阳离子伴随着高价阴离子代换低价阴离子。如磷灰石中 Ce^{3+} 代换 Ca^{2+} 伴随着 O^{2-} 代换 F^- 。④低价阳离子代换高价阳离子，所亏损的电价由附加阳离子来补偿。如绿柱石中 Li^+ 代换 Be^{2+} ，所亏损的正电荷由附加阳离子 Cs^+ 来补偿。

3) 相似的化学键性

类质同象的置换受到化学键性的限制。键性与离子外层电子壳的构型有关。离子类型不同，极化力强弱各异，惰性气体型离子易形成离子键，而铜型离子趋向于共价结合。这两种不同类型的离子之间，不易形成类质同象代换。如 Ca^{2+} 和 Hg^{2+} ，在六次配位中半径分别为 0.108nm 和 0.110nm，非常相近，但因离子类型不同所形成的键性各异，所以它们之间不产生类质同象代换。硅酸盐矿物中不易发现铜、汞等元素，相反，在铜和汞等元素的硫化物中也不易发现钠、钙等元素。配位多面体的形状有时也影响类质同象的代换，如辉钼矿 MoS_2 、辰砂 HgS 、辉铜矿 CuS_2 和雌黄 As_2S_3 等中只允许很少种元素的类质同象代换。

4) 热力学条件

除决定类质同象的内因外，还要考虑外部条件的影响。

温度升高类质同象代换的程度增大，温度下降则类质同象代换减弱。如高温下磁铁矿 FeFe_2O_4 - 钛铁矿 FeTiO_3 、钠长石 $\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$ - 钾长石 KAlSi_3O_8 形成固溶体，而低温下发生分解。

压力的增大，有时会限制类质同象代换的范围，并促使固溶体分解。

组分的浓度对类质同象也会产生影响。如在磷灰石的形成过程中，若 P_2O_5 浓度很大而钙量不足，则锶、钡族等元素可以占据钙的位置，从而使磷灰石中可以聚集相当大量的稀有分散元素。

3.1.3 等价类质同象

1) 一价元素

① Li^+ 与 Na^+ 代换不完全，如在锂辉石中 Na^+ 代 Li^+ 可达 8%。② Na^+ 与 K^+ 的代换常见，如钾长石与钠长石在熔融点为连续系列，温度下降发生离溶。③ Rb^+ 在钾微斜长石和云母中可以代换 K^+ 。④ Cs^+ 在云母和光卤石中可以代换 K^+ ，钾长石中 Cs_2O 可达 0.3；铯榴石中 K_2O 可达 0.8。

2) 二价元素

① Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 之间的类质同象甚为广泛。 Mg^{2+} 与 Fe^{2+} 在辉石、角闪石和石榴子石中，可以形成 Fe-Mg 连续类质同象系列。 Fe^{2+} 与 Mn^{2+} 在锰橄榄石、石榴子石中为连续系列。 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 之间的代换是不完全的。② Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 的

代换不完全,在方解石中 Mg^{2+} 代 Ca^{2+} 达 22%。但是,更为常见的是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 不形成类质同象而形成复化合物,如白云石、透辉石、透闪石等。③ Fe^{2+} 与 Ca^{2+} 的代换不完全,在方解石中 Fe^{2+} 代换 Ca^{2+} 可达 18%,在石榴石中 Fe-Ca 为不完全系列。④ Mn^{2+} 与 Ca^{2+} 的代换常不完全。如在碳酸盐、硅灰石-蔷薇辉石、石榴子石中皆为不完全的类质同象。⑤ Sr^{2+} 与 Ba^{2+} 的代换见于重晶石、天青石,在碳锶石-毒重石中有巨大间断的不完全系列。⑥ Zn^{2+} 与 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 的有限代换见于碳酸盐、硫酸盐。

3) 三价元素

①在高温条件下, Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 V^{3+} 成类质同象。② Fe^{3+} 和 Al^{3+} 在石榴子石中为连续系列,在绿帘石中 Fe^{3+} 可达 40%,在正长石中 Fe^{3+} 代换 Al^{3+} 可达 10%。③稀土元素的类质同象是非常特征的。常分为两组:钇组稀土—— Y^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} (配位数为 6 时在 0.094 ~ 0.102nm 之间);铈组稀土—— La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nb^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Eu^{3+} (配位数为 6 时半径在 0.103 ~ 0.113nm 之间)。稀土元素的离子电价相同,外层电子结构相同,半径相近,因而在矿物中可互相代换,密切共生。④在钇钪石中, Y^{3+} 代 Sc^{3+} 可达 17%。

4) 四价元素

① Zr^{4+} 与 Hf^{4+} 经常呈类质同象,如锆石和其他含锆硅酸盐。② Zr^{4+} 与 Th^{4+} 亦可成类质同象,但 Zr^{4+} 与 Th^{4+} 的代换极为有限。③ Ge^{4+} 在硅酸盐中可以代换 Si^{4+} 。

5) 五价元素

Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 在各种铌钽复杂氧化物中的相互代换是非常特征的,可以形成连续系列。

6) 六价元素

Mo^{6+} 代换 W^{6+} 出现在白钨矿 (Mo^{6+} 代 W^{6+} 达 40%)、黑钨矿中,钼铅矿中 W^{6+} 代 Mo^{6+} 可达 50%。

3.1.4 异价类质同象举例

① K^{+} 与 Ba^{2+} , 以 $\text{KSi} \rightarrow \text{BaAl}$ 的代换方式在长石中形成代换系列; $2\text{K} \rightarrow \text{Ba}$ 的不完全代换见于沸石中。② Na^{+} 与 Ca^{2+} , 在斜长石中以 $\text{NaSi} \rightarrow \text{CaAl}$ 的代换方式形成系列;在阳起石、蓝闪石中的 $\text{NaAl} \rightarrow \text{CaMg}$, 在角闪石中 $\text{NaFe}^{3+} \rightarrow \text{CaMg}$ 的代换是有限的;在沸石中有 $2\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$ 的代换;在铈铌钙钛矿中, $\text{NaNb} \rightarrow \text{CaTi}$ 可形成有限代换。③ Li^{+} 和 Fe^{2+} , 以 $\text{LiAl} \rightarrow 2\text{Fe}$ 的代换方式在云母中形成连续系列。④稀土元素的三价离子常置换 Ca^{2+} 。 $2\text{Ca} \rightarrow \text{NaTR}$ 不完全系列见于钙钛矿; $\text{CaAl} \rightarrow$

CeFe 代换系列见于褐帘石； $\text{CaNb} \rightarrow \text{TRTi}$ 不完全系列见于烧绿石（TR 代 Ca 达 70%）； $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Y}$ 的有限代换见于萤石（Y 代 Ca 达 17%）。⑤ Y^{3+} 和 U^{4+} 的有限代换见于黑稀金矿 - 钛铀矿（ $\text{YNb} \rightarrow \text{UTi}$ ）； Y^{3+} 和 Zr^{4+} 的代换以 $\text{YP} \rightarrow \text{ZrSi}$ 见于磷钇矿（Zr 代 Y 达 3%）；在锆石中 Y 代 Zr 可达 15%。⑥ Mg^{2+} （ Fe^{2+} ）与 Al^{2+} 的代换，还有 $\text{MgSi} \rightarrow 2\text{Al}$ 在普通辉石、普通角闪石中为不完全系列， $3\text{Mg} \rightarrow 2\text{Al}$ 在云母中系列有间断。⑦ Al^{3+} 与 Si^{4+} 的代换，还有 $\text{Si} \rightarrow \text{NaAl}$ （普通角闪石、霞石中为不完全代换）等。⑧ Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 和 Ti^{4+} 的代换是经常的，如 $3\text{Ti} \rightarrow 2\text{Nb} + \text{Fe}$ 在金红石中（Nb + Fe 代 Ti 达 30%），在钙钛矿、榍石、钛铁矿中 Nb、Ta 也极为常见。此外， Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 还可以代换锆石中的 Zr^{4+} 和锡石中的 Sn^{4+} 。

以上为离子晶体类质同象，下面再对以共价键、金属键为主的矿物晶体中的类质同象举例。

铂族元素铑、钌、钯、铱、铱、铂半径近似，它们的类质同象颇为广泛。铁、铜、镍、锌、镱等亦常可以类质同象混入物代换铂族元素。金与银有相似的原子半径、化学性质和晶体结构，常形成完全类质同象。在硫化物和硒化物、碲化物中的类质同象比较复杂。铜和银（黝铜矿中银代铜达 34%，砷硫银矿中铜代银达 36%）、锌和镉（硫镉矿中锌代镉达 58%，闪锌矿中镉代锌达 3.5%）之间形成广泛的类质同象。另外，铜和金、锌、汞之原子半径相近，亦可形成有限的类质同象。在碲化物中，金和银之间表现广泛的类质同象，如碲金银矿。闪锌矿中类质同象混入物的元素多至十几种（铁、镉、锰、汞、镱、锗、铟以及较少的铊、硒、碲等）。某些混入物的出现与温度有关，如锗见于低温浅色闪锌矿，而铟则见于较高温度下生成的深色闪锌矿。高温时， ZnS 和 FeS 可形成类质同象，这是因为温度升高时 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的配位数将降至 4，因而可以代换锌。当温度降低时， Fe^{2+} 的配位数将增大为 6，则固溶体发生分解。

Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 的代换如黄铁矿（镍含量达 20%）、方硫镍矿（铁含量达 16%）。 Co^{3+} 和 Ni^{3+} 的完全类质同象系列见于方钴矿中。 As^{3+} 和 Sb^{3+} 在黝铜矿中形成完全的连续系列，在硫锑铜银矿中砷代锑达 55%。 Sb^{3+} 和 Bi^{3+} 的类质同象，在辉锑矿中 Sb 代 Bi 达 17%，在辉铋锑矿中达 50%，在锑硫镍矿中铋代锑达 12%。 Ge^{4+} 和 Sn^{4+} 在硫银锗矿中形成连续代换系列。铼是一种典型的分散元素，但 Re^{4+} 和 Mo^{4+} 的半径相近，化学性质相似，因而铼常代换钼，实际上，铼主要集中于辉钼矿中，其集中程度可达 0.05 ~ 1.00 g/1 000kg。

阴离子和络阴离子的类质同象代换也有等价和异价、完全和不完全之分，有时阴离子的代换与阳离子的代换平行地进行，如独居石的化学式可写成 $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}, \text{Ca}, \text{Y} \cdots) [(\text{PO}_4), (\text{SiO}_4), (\text{SO}_4)]$ 。

一些阴离子团的形状、大小相似，其中的一些能形成类质同象代替：

O^{2-} , F^{-} , OH^{-} ;
 S^{2-} , Se^{2-} , Br^{-} , Cl^{-} , I^{-} ;
 $[NO]^{-}$, $[CO_3]^{2-}$, $[BO_3]^{3-}$;
 $[ClO_3]^{-}$, $[B_2O_3]^{-}$;
 $[MnO_4]^{-}$, $[ClO_4]^{-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[SeO_3]^{2-}$, 部分的 $[CrO_4]^{2-}$;
 $[SeO_4]^{2-}$, $[CrO_4]^{2-}$, $[VO_4]^{2-}$, $[AsO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[SiO_4]^{4-}$, $[GeO_4]^{4-}$,
 $[MoO_4]^{2-}$, $[WO_4]^{2-}$, $[IO_4]^{-}$, $[MoO_4]^{-}$ 。

3.1.5 类质同象的分解

一定的物理化学条件下类质同象的形成相对稳定, 当条件改变就变得不稳定, 甚至于发生分解。类质同象混合物分解的主要因素有温度、压力和氧化还原电位等。

温度升高和压力减小有利于形成类质同象; 反之, 温度下降和压力增大促使固溶体分解。黄铜矿 $CuFeS_2$ -方黄铜矿 $CuFe_2S_3$, 镍黄铁矿 $(Fe, Ni)_9S_8$ -磁黄铁矿 $Fe_{1-x}S$, 黝锡铁矿 Cu_2FeSnS_4 -黄铜矿 $CuFeS_2$, 磁铁矿 $FeFe_2O_4$ -钛铁矿 $FeTiO_3$, 钾长石 $KAlSi_3O_8$ -钠长石 $NaAlSi_3O_8$ 等都是温度下降后固溶体分解的实例。固溶体分解时被分离出的物相受晶体结构的控制, 因此常在主晶体中呈定向排列。

若固溶体中类质同象混入物是变价元素, 当氧化电位增高时, 该元素将从低价状态变为高价状态。同时, 阳离子半径减小, 因而原矿物晶格发生破坏, 类质同象混入物就从主晶体中析出。例如, 铁、锰在内生成矿作用中主要呈二价, 彼此可呈类质同象代换, 但在外生条件下, 则被氧化为高价 (Fe^{3+} 、 Mn^{4+}), 因而从晶格中析离。它们可形成独立矿物, 在有利条件下还可以形成矿床。同样, 铬、钒在内生成矿作用中主要呈三价离子, 与 Fe^{3+} 、 Ti^{3+} 相互代换, 但在外生条件下转变为高价离子 (Cr^{6+} 、 V^{5+}), 因而与铁、锰、钛分离, 然后再与氧结合成络离子 ($[CrO_4]^{2-}$ 、 $[VO_4]^{5-}$) 并形成铬酸盐与钒酸盐矿物。类似的实例还有镍与钴、铁与镁、铀等。许多矿物氧化时, 不但元素的电价发生改变, 而且元素之间从共价结合转变为离子结合, 从而导致类质同象混入物从主晶体中分离出来; 黝铜矿、闪锌矿氧化时许多类质同象混入物的分离就可以这样来解释。

类质同象混入物的分解常常能造成某些元素的工业集中。例如, 超基性岩矿物中的类质同象混入物氧化和分离的结果有时可形成铁、锰和镍的次生矿床。了解类质同象分解也有助于分析矿床氧化带和原生矿床的关系, 从而进一步寻找原生矿床。

类质同象是矿物中一个极为普遍的现象, 它是引起矿物化学成分变化的一个主要原因。地壳中, 有许多元素本身很少或根本不形成独立矿物, 而主要是以类

质同象混入物的形式赋存于一定的矿物的晶格中。例如，铯经常存在于辉钼矿中，镭、铀、镓经常存在于闪锌矿中。类质同象的研究有助于阐明矿床中元素赋存状态，寻找稀有分散元素，进行矿床的综合评价。同时，由于类质同象的形成与矿物生成条件有关，因而类质同象的研究还有助于了解成矿环境。

类质同象代换所引起的矿物的化学成分的规律变化，必然会相应地导致矿物相应的物理性质，如颜色、光泽、条痕、折射率、密度、硬度、熔点等的规律变化。根据矿物物理性的测定还可以系统地研究这些规律变化的相互关系，从而确定矿物组分的变化。

3.2 型变（晶变）现象

类质同象的代换只引起晶格常数不大的变化，而晶格结构并不破坏。但类质同象只能在一定条件下产生，超越这些条件的范围将引起晶体结构的改变（型变）而获得新物质。

在化学式属于同一类型的化合物中，随着化学成分的规律变化，引起晶体结构型式的明显而有规律的变化现象称为型变现象。晶体结构单位的半径和极化性质的巨大差别是引起型变的主要原因。

以二价金属的无水碳酸盐矿物为例。离子半径小于 1 的二价阳离子 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 分别形成方解石族的菱镁矿、菱钴矿、菱锌矿、菱铁矿和菱锰矿，它们都具有属于三方晶系的方解石（ CaCO_3 ）型结构（配位数为 6）。随着阳离子半径的改变，它们所形成的晶体的菱面体 $\{10\bar{1}1\}$ 的面角稍有变化。但离子半径大于 1 的二价阳离子 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 则分别形成属于斜方晶系的文石（ CaCO_3 ）型结构（配位数为 9），随着离子半径的改变，它们所形成的斜方柱面也稍有变化。而离子半径近于 1 的二价阳离子 Ca^{2+} 则在不同的条件下，分别可以形成三方晶系的方解石和斜方晶系的文石。

类质同象和型变现象体现了事物由量变到质变的规律。型变现象的研究有助于阐明许多晶体结构之间的关系，并把它们系统化。

3.3 同质多象

同种化学成分的物质，在不同的物理化学条件（温度、压力、介质）下，可以形成不同结构的晶体，这种现象称为同质多象。这些结构不同的晶体称为该种成分的同质多象变体。

例如，金刚石、石墨和富勒烯 C_{60} 就是碳的三种同质多象变体。每一种变体都有自己一定的热力学稳定范围，都具备自己特有的形态和物理性质，因而都是一个独立的矿物种。

同一物质的同质多象变体在晶体学中通常根据形成温度由低到高依次用希腊字母 α -、 β -、 γ - 等冠于其名称或成分之前加以区别。

同质多象各种变体之间在一定的外界条件下可以发生相互的转变。因为转变的温度是较为固定的，所以自然界矿物中某变体的存在或某种转化过程，常可以帮助我们推测该矿物所存在的地质体的形成温度。因此，它们被称为“地质温度计”。表 4.11 列出了矿物中一些同质多象变体的转变温度，对于同一物质来说，一般是高温变体具有较高的对称。

压力的变化对同质多象的转变有很大的影响。例如，从表 4.12 可以看出，在深度不同的地下由于压力不同， α -石英 \rightleftharpoons β -石英的转变温度发生很大变化。此外，介质的化学成分有时也可以对变体的转变温度产生一定的影响。

表 4.11 某些矿物同质多象变体的转变温度

同质多相变体	成分	晶系	转变点温度
α -石英, β -石英	SiO_2	三方, 六方	573℃
β -鳞石英, β -白硅石	SiO_2	六方, 等轴	1470℃
硅灰石, 假硅灰石	$\text{Ca}_3 [\text{Si}_3 \text{O}_9]$	三斜, 假六方	1190℃
闪锌矿, 纤锌矿	ZnS	等轴, 六方	1020℃
辉铜矿, 等轴辉铜矿	Cu_2S	斜方, 等轴	91 ~ 105℃
螺状硫银矿, 辉银矿	Ag_2S	斜方, 等轴	170℃

表 4.12 不同压力下 (地下不同深度) α -石英 \rightleftharpoons β -石英的转变温度

压力/ $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$	1	250	1250	2500	3000	5000	7500	9000
相当于地下深度/km	0	1	5	10	12	20	30	36
α -石英 \rightleftharpoons β -石英的转变温度/℃	573.0	580.3	601.6	626.2	644.0	681.3	734.5	832.0

一些同质多象变体可以在几乎相同的温度与压力下形成，而且都稳定。如 FeS_2 成为白铁矿（斜方）和黄铁矿（等轴）； TiO_2 成为金红石（四方）、锐钛矿（四方）和板钛矿（斜方）； CaCO_3 成为方解石（三方）和文石（斜方），等等。它们的成因比较复杂，一般是与介质成分、杂质以及酸碱度有关。如 FeS_2 在同一温度和压力下，在碱性介质中沉淀生成黄铁矿，而在酸性介质中生成白铁矿；在地壳表面的情况下，在基性岩的风化壳上 CaCO_3 易形成文石，而在其他场合则生成方解石，而锶的存在可促使文石结构稳定。

同质多象的转变又可分为单向的（不可逆的）和双向的（可逆的）两种

类型。

单向的转变如 CaCO_3 的斜方变体文石在 400°C 左右可以转变为三方变体方解石，但温度降低则不再形成文石。

双向的转变如 α -石英 \rightleftharpoons β -石英转变在 573°C 时瞬时完成，而且可逆。因此， α -石英与 β -石英不能在同一热力学条件下存在，自然界中所生成的 β -石英晶体已全部变成了 α -石英。

同质多象转变的难易一般与变体间结构差异程度有关。差异越大，转变越难，且往往是不可逆的。

同质多象变体间晶体结构的差异，有如下几种类型：

(1) 配位数不同，晶体结构的类型也不一样，如碳的两种变体金刚石（等轴晶系，配位数为 4，配位型结构）和石墨（六方晶系，配位数为 3，层型结构）。

(2) 配位数不同，但结构类型相同。如 CaCO_3 的两种变体方解石（三方晶系，配位数为 6）和文石（斜方晶系，配位数为 9）配位数不同，都属岛型结构。

(3) 配位数相同，但结构类型不同。如 Sb_2O_3 的两个变体锑华和方锑矿，配位数相同，但前者为三方晶系链型结构，后者为等轴晶系岛型结构；在 TiO_2 的变体金红石和锐钛矿中，Ti 的配位数都是 6，但前者为四方晶系的链型结构，后者为四方晶系的架型结构。

(4) 配位数和结构类型都相同，仅晶体结构上有某些差异。如 ZnS 的变体闪锌矿（等轴）与纤锌矿（六方），配位数相同皆为 4，并且结构都属配位型，只是阴离子堆积形式不同，前者为立方最紧密堆积，后者为六方最紧密堆积。又如， SiO_2 的几种变体的晶体结构差异主要在于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间 Si—O—Si 联结的角度不同（图 4.13）。

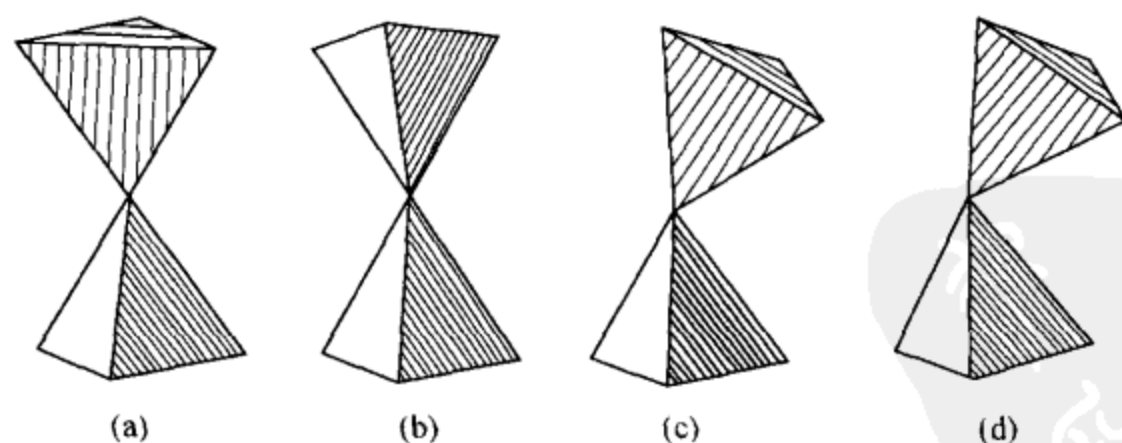


图 4.13 SiO_2 的变体中 Si—O—Si 联结的角度

(a) β -白硅石 (180°C)；(b) β -鳞石英 (160°C)；(c) β -石英 (150°C)；(d) α -石英 (137°C)

3.4 多型

多型是一种一维的特殊类型的同质多象。各种多型中虽存在相同的单位层，但单位层的堆积顺序不同，也就是说，同种物质的不同多型仅以堆积层的重复周期不同相区别。

例如，ZnS 有两种同质多象变体，即阴离子作立方最密积堆积的闪锌矿和阴离子作六方最紧密堆积的纤锌矿。但在纤锌矿中存在有多种不同的多型，它们如表 4.13 所列。

表 4.13 纤锌矿多型变体

多型	堆积层的重复周期	空间群	晶胞参数（均按六方晶胞）	
			a_0/nm	c_0/nm
2H	A B	$P6_3mc$	0.381	0.624
4H	A B C B	$P6_3mc$	0.382	1.248
6H	A B C A C B	$P6_3mc$	0.381	1.872
8H	A B C A B A C B	$P6_3mc$	0.382	2.496
10H	A B C A B C B A C B	$P6_3mc$	0.382	3.120
9R	A B C B C A C A B	$R3m$	0.382	2.808
12R	A B A C B C B A C A C B	$R3m$	0.382	3.744
15R	A B C A C B C A B A C A B C B	$R3m$	0.382	4.680
21R	A B C A C A C B C A B A B A C A B C B C B	$R3m$	0.382	6.552

由表 4.13 可以看出，纤锌矿的各种多型在平行层的方向上晶胞参数相等，在垂直层的方向上晶胞参数则等于单位层厚度的整数倍。

在多型的晶体结构中，原子配位的情况是相同的，仅仅有堆积层顺序上的差异，因此，不同多型具有相近的内能，它们在形态物性上也几乎没有差异，甚至不同多型可以在同一块晶体之中共存。多型在矿物学中被看成是同一矿物种的结构变种。

多型在很多具有层型结构的晶体中存在，如碳硅石、石墨、辉钼矿、云母、绿泥石、高岭石等。

3.5 有序与无序结构

当两种不同的原子或离子在晶体结构中可以占据相同的位置时，如果它们相互间的分布是任意的，即它们占据任何一个该等同位置的概率都是相同的，则这种结构称为无序结构，如果它们相互间的分布是有规律的，即两种原子或离子各

占有特定的位置，则这种结构称为有序结构。

以成分简单的金三铜矿 Cu_3Au 和铜金矿 CuAu 为例。金三铜矿在 395°C 以上具无序结构，Au 和 Cu 原子彼此任意分布于立方面心晶胞的角顶和面中心，空间群为 $Fm\bar{3}m$ 。但若将其缓慢冷却，Au 和 Cu 原子在晶胞中的位置便发生分化，Au 原子占据晶胞的角顶，Cu 原子占据晶胞面的中心，如图 4.14 (a)，格子类型变为立方有序结构，空间群变为 $Pm\bar{3}m$ 。

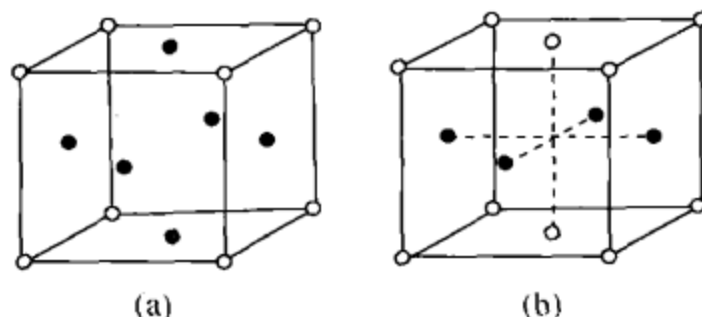


图 4.14 金三铜矿 (a) 和铜金矿 (b) 的有序结构

圆圈表示 Au；黑点表示 Cu

铜金矿在高温时亦具无序结构，Au、Cu 原子彼此任意分布于立方面心格子的角顶和面心。但若将其缓慢冷却至 380°C 左右，Au、Cu 原子将平行 (001) 面相间成层地分布，从而形成四方晶胞 ($c/a = 0.93$)，空间群变为 $P4/mmm$ ，如图 4.14 (b) 所示。

黄铜矿 CuFeS_2 在 550°C 以上具闪锌矿 (ZnS) 型结构，即阴离子作立方最紧密堆积，阳离子填充 $1/2$ 四面体空隙，此时，铜和铁离子在原来锌离子所占据的位置上彼此任意地分布，空间群 $F\bar{4}3m$ ， $a_0 = 0.529\text{nm}$ ；但如果它的形成温度在 550°C 以下，则处于四面体配位中的铜和铁离子将规律地相间分布，从而破坏了立方对称，形成两个闪锌矿型晶胞沿 z 轴重叠而成的四方晶胞，空间群 $I\bar{4}2d$ ， $a_0 = 0.524\text{nm}$ ， $c_0 = 1.030\text{nm}$ 。

晶体从无序转变为有序，可能使晶胞扩大，对称性也可能发生变化，而相应的晶体的物理性质也可能产生一些变化。在完全有序和无序之间还存在着过渡情况，即部分有序。结构有序的程度称有序度。

有序和无序是对立统一的、可以互相转化的两种状态。在结晶过程中，质点倾向于按照能量最低的结合方式进入某特定的位置，并尽可能地使此种结合方式贯穿整个晶体，形成有序结构。所以，有序结构放热多，能量较低，较稳定。而无序结构，由于各处质点分布不同，能量有高有低，不是最稳定的状态。因此，温度升高，可使晶体从有序向无序转变；而温度缓慢降低，则有利于无序结构的有序化。研究晶体结构的有序和无序，有助于确定晶体的形成温度，对探讨晶体物质的形成条件是很有意义的。

第五章 晶体生长与晶体合成

晶体包括天然生长晶体与人工合成晶体。天然物质中的晶体包括地球上的矿物（约 4000 种）、月球中的矿物、天体物质、生物体中的晶体、新生环境中的晶体物质。人工合成晶体包括金属材料晶体、无机非金属材料晶体、化学化工晶体、药物食物晶体、配合物晶体、纳米晶体等。

晶体生长理论已有 100 多年的发展历程，但晶体生长与晶体合成的理论并不完善，在生长与合成过程中还有许多问题尚待解决。

下面着重介绍晶体生长的成核理论、界面状态及稳定性以及晶体生长的几种界面机制，并介绍相图在晶体生长中的应用、远离平衡条件下枝状晶体生长的最新研究成果、晶体生长的常用方法。

1. 晶体生长基本理论

1.1 成核理论

1.1.1 均匀成核

晶体生长是从成核开始的，成核是指生长体系内原子、分子或离子形成有序的核，并长到临界大小的过程。成核是一个相变过程，即在母液相中形成固相小晶芽，若体系中的空间各点出现晶芽的概率是相同的，则在晶核形成的涨落过程中不考虑外来杂质或基底空间的影响，这种过程称均匀成核，否则为非均匀成核。均匀成核是较少发生的，但它的基本原理是理解非均匀成核的理论基础。

均匀成核的基本思想是，当晶核在亚稳相中形成时，可把体系的吉布斯自由能变化看成是由两项组成的，即

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (5.1)$$

式中， ΔG_v 为新相形成时体积自由能的变化，且 $\Delta G_v < 0$ ； ΔG_s 为新相形成时新相与旧相界面的表面自由能，且 $\Delta G_s > 0$ 。也就是说，晶体的形成，一方面由于体系从液相转变为内能更小的晶体相而使体系自由能下降，另一方面又由于增加了液-固界面而使体系自由能升高。

设晶核为球形，则式 (5.1) 可写为

$$\Delta G = (4/3) \pi r^3 \Delta G_v^0 + 4\pi r^2 \Delta G_s^0 \quad (5.2)$$

式中， ΔG_v^0 与 ΔG_s^0 分别表示单位体积新相形成时的体积自由能下降和单位面积新旧相界面的表面自由能增加。

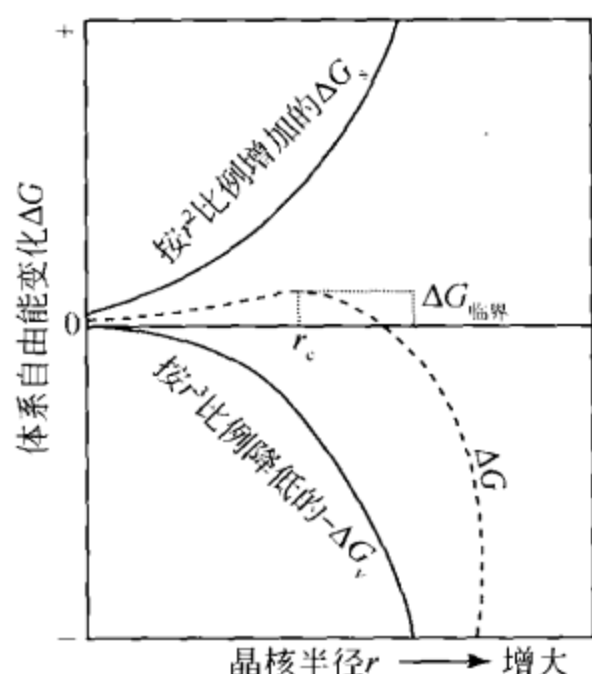


图 5.1 成核过程中晶核半径 r 与体系自由能变化 ΔG 的关系

用式 (5.2) 作 $\Delta G - r$ 曲线，见图 5.1。图 5.1 中虚线为体系自由能变化 ΔG 。由图可见，随着晶核的长大（即 r 的增加），开始的时候体系自由能变化是升高的，这意味着当晶核很小时，界面能 ΔG_s 的升高大于体自由能 ΔG_v 的降低；但是，当晶核半径达到某一值（ r_c ）时，体系自由能变化开始下降，这意味着当晶核较大时，界面能 ΔG_s 的升高小于体自由能 ΔG_v 的降低。体系自由能变化由升高到降低转变时所对应的晶核半径 r_c 称为临界晶核半径。

只有当 $r > r_c$ 时， ΔG 下降，晶核才能稳定存在，否则不能成核。

影响成核的外因主要是过冷度与过饱和度，成核的相变有滞后现象，就是说当温度降至相变点 T_0 ，或当浓度刚达到饱和浓度时，并不能看到成核相变，成核总需要一定程度的过冷或过饱和。

这种经典的成核理论有很大的局限性。最大不足之处，是把宏观热力学量（如表面能等）用于微观体系，这只在过饱和度低以及临界晶核半径较大的情况下才有很好的近似，但在高过饱和度及临界晶体仅有几个至几十个原子的情况下，就会产生很大的误差，采用宏观表面能的概念以及把成核的吉布斯自由能（ G ）变化以体积自由能和表面自由能来处理就不合理了。由于成核过程是发生在大量质点体系中凝聚作用情况下，具有统计的特点，因而越来越多地采用统计力学的方法来研究，同时也需要引进量子力学的方法来处理。其次，均匀成核的经典理论只把晶核形成能表示为体积自由能和表面自由能两项，而忽略了其他方面的作用，例如，所形成的晶芽可以自由地在母相中平动和转动，结果会减少晶芽的形成能等。

1.1.2 非均匀成核

在相界表面上，如在外来质点、容器壁以及原有晶体表面上形成晶核，称为非均匀成核。在非均匀成核体系中，空间各点成核的概率自然也就不同了。在自然界里，雨雪、冰雹等的形成都属于非均匀成核。钢铁工业中的铸锭、机械工业

中的铸件，制盐、制糖工业结晶等也都属于非均匀成核。在单晶生长，特别是薄膜外延生长等方面，一般也都是非均匀成核。

下面讨论基底表面上的成核情况。基底表面上的成核概率比体系中自由空间的成核概率大，基底表面对成核起到了催化作用。在基底表面上成核，常把基底作为平面，并将晶核形状看做球冠状，它的表面与基底表面形成浸润角 θ ，如图 5.2 所示。

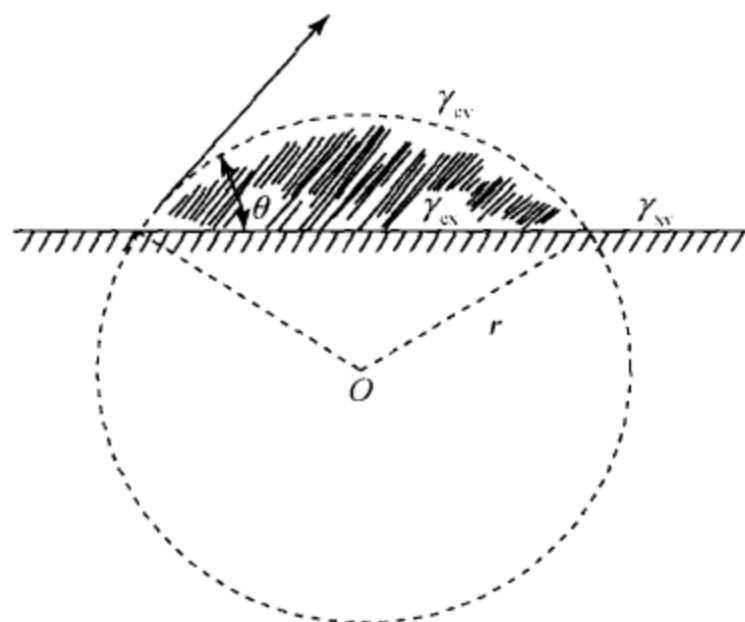


图 5.2 基底表面上球冠状晶核的形成

从图 5.2 中可以看出，球冠状晶核的界面能必须满足力学平衡的条件。即 γ_{cv} 为晶核与流体介质间的比表面能； γ_{cx} 为晶核与基底间的比表面能； γ_{xv} 为基底与流体介质间的比表面能； r 为球冠状晶核的曲率半径

$$\begin{aligned}\gamma_{cv} \cos \theta &= \gamma_{xv} - \gamma_{cx} \\ \cos \theta &= (\gamma_{xv} - \gamma_{cx}) / \gamma_{cv}\end{aligned}\quad (5.3)$$

由初等几何学可以求出球冠状晶核体积 V_c 、晶核与流体介质的界面面积 A_{cv} 以及晶核与基底的界面面积 A_{cx} ：

$$\begin{aligned}V_c &= (\pi r^3 / 3)(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \\ A_{cv} &= 2\pi r^2(1 - \cos \theta) \\ A_{cx} &= \pi r^2(1 - \cos^2 \theta)\end{aligned}\quad (5.4)$$

当球冠状晶核在基底上形成后，体系吉布斯自由能的变化为

$$\Delta G'(r) = (V_c / \Omega) \Delta g_v + (A_{cv} \gamma_{cv} + A_{cx} \gamma_{cx} - A_{xv} \gamma_{xv}) \quad (5.5)$$

式中， Ω 为一个原子或分子所占有的体积； Δg_v 为一个原子或分子发生相变时的自由能变化。

将式 (5.4) 代入式 (5.5)，并根据式 (5.3)，化简后可得到

$$\Delta G'(r) = [(4\pi r^3 / 3\Omega) \Delta g_v + 4\pi r^2 \gamma_{cv}](2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 / 4 \quad (5.6)$$

将式 (5.6) 对 r 求微商，并令

$$\partial G'(r) / \partial r = 0$$

则求得球冠状晶核的临界曲率半径

$$r_c = 2\gamma_{cv} \Omega / \Delta g_v \quad (5.7)$$

将式 (5.7) 代入式 (5.6)，则求得形成临界晶核时体系自由能变化：

$$\Delta G'_c(r_c) = (16\pi \Omega^2 \gamma_{cv}^3 / 3\Delta g_v^2)(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 / 4 \quad (5.8)$$

或写成

$$\Delta G'_c(r_c) = 16\pi\Omega^2\gamma_{cv}^3/3\Delta g_v^2 f(\theta) \quad (5.9)$$

式中

$$f(\theta) = (1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)/4 = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/4 \quad (5.10)$$

在相同相变驱动力的条件下，在自由空间所产生的球状晶核和在外来基底平面上所产生的晶核相比，两者的临界晶核半径 r_c 应该是相等的，当球状晶核形成时，该体系的吉布斯自由能变化应为

$$\Delta G_c = 16\pi\Omega^2\gamma_{cv}^3/3\Delta g_v^2 \quad (5.11)$$

由此可得到

$$\Delta G'_c = \Delta G_c f(\theta) \quad (5.12)$$

当 $\theta = 180^\circ$ 时， $\cos\theta = -1$ ， $f(\theta) = 1$ ， $\Delta G'_c = \Delta G_c$ ，流体介质与基底平面完全不浸润，基底对成核不起任何催化作用。

当 $\theta = 0^\circ$ 时， $\cos\theta = 1$ ， $f(\theta) = 0$ ， $\Delta G'_c = 0$ ，介质与基底完全浸润，即在基底平面上形成晶核所需要的形成功，即自由能的变化为零。

当 $0^\circ < \theta < 180^\circ$ 时， $-1 < \cos\theta < 1$ ， $\Delta G'_c < \Delta G_c$ ，这意味着在基底平面上形成晶核时所需要的形成功小于在自由空间形成球状晶核所需要的形成功。从这里可以看出，不溶性固体基底平面的存在直接影响晶核的比表面能，从而影响到晶核的形成。

对于非均匀成核，除了现成的固体杂质作为基底来促进成核外，各种外加力场（电场、磁场、辐射场以及超声波等）对晶核形成均有影响作用，但这方面的研究尚不够深入，有待今后作进一步探索。

实际上，在所有物质体系中都会发生非均匀成核，在培育单晶时，为了提高体系的稳定性，常采用过热处理的方法，使溶液或熔体过热，以消除杂质表面的活性，破坏已存在的成核中心，从而消除促使成核的作用。

人工降雨、雾和雹的消除等都是非均匀成核问题。如果物态的变化只能通过均匀成核，那么人工降雨就无法进行。在天空中撒入碘化银（AgI）粉末作为成核中心，就能得到人工降雨的良好效果。在钢铁工业中，当铸铁中加入镁（Mg）时就能促使铸铁中的碳在沉淀时起到成核作用，使碳以球状石墨而不是以片状石墨的形式沉淀出来，结果便形成球墨铸铁，从而改善铸铁的机械性能。在半导体工业中，外延生长中的衬底就起到了成核催化剂的作用。单晶生长使用的坩埚以石墨为材料，这是由于石墨与熔体不相浸润，能使熔体的过冷度保持稳定。在制盐（NaCl）、制糖工业中，利用非均匀成核可提高产品的质量。同样，对于化学工业中的大量结晶问题，利用非均匀成核也可达到降低成本、提高产品质量与纯度的目的。

1.1.3 成核的原子理论

前面已阐明了用唯象的方法来处理成核问题。在流体相的过饱和度或过冷度不太大的情况下,这种处理方法是正确的,所形成的临界晶核至少包含有数十个原子或分子,可认为是“宏观晶核”,并可利用表面自由能这一宏观量来描述。然而,若体系具有很大的过饱和度或过冷度,计算出来的临界晶核尺寸将接近于原子大小,再用宏观量处理的方法显然是不妥当的。在这种情况下,晶核形成的问题应当根据原子的观点来确定,而不能用宏观的方法来处理。

近些年来,一些学者提出了不少晶核形成的原子理论,例如, Walton 理论、Zinsmeister 理论、Logan 理论、Lewis 理论以及广义的成核-生长-聚集理论等。对于小尺寸的聚集体(原子尺寸晶核)提出了一些原子模型。例如,当聚集体中全部原子数目为 N 时,表面原子的不饱和键数取决于聚集体的形状,如基底上的三个原子可以是链状或三角形,但三个原子成链状是不稳定的结构,必须成三角形才是具有两个键的最小稳定聚集体;由四个原子组成的聚集体,只有成四面体形状时,其形成功才是最小的。这样的模型由几个原子组成,以聚集体所具有的键能来代替经典理论中的吉布斯自由能。一个原子能否构成聚集体的一个部分,取决于结合于聚集体的键能能否降低其势能。用稳定的聚集体(原子团)概念来代替经典的临界晶核的概念,这里的临界晶核就是那些加上了一个原子,其生长概率从小于或等于 $1/2$ 转化为大于或等于 $1/2$ 的聚集体。因此,临界晶核加上一个原子就构成了最小稳定聚集体,用最小稳定聚集体的形成速率作为其成核速率的测量。在小尺寸的聚集体中,元素原子(如金属)既可按照晶体学最紧密堆积的规则排列,也可形成非晶体学的 5 次对称的聚集体,五边形的聚集体之所以存在,是因为在这种堆积的前一个配位球中,原子间距对于晶体学堆积的偏离很小,但在这些球中的饱和键数却大于晶体学最紧密堆积的键数。在此聚集体中,随着原子数目的增多,对于具有 5 次对称的多面体,不可能充满空间的定律就起了作用,而使这种堆积方式变得不利。

1.2 界面状态及稳定性

形成晶核后,就形成了晶体-介质界面,界面状态将直接影响在界面上发生的晶体生长过程。

1.2.1 界面粗糙度因子 α

1958 年,杰克逊(Jackson K A)提出了一种描述界面结构的晶格模型,这种模型只考虑晶相表层与界面上的两层相互作用,因此也叫双层模型。

假设的条件：①界面层内所包含的全部晶体相与流体原子都位于晶格座位上；②将体系中各原子区分为晶相原子和流体相原子；③晶相原子与流体相原子之间无相互作用；④流体相原子间无相互作用；⑤晶相原子只考虑其与最近邻之间的作用；⑥忽略界面层内原子的偏聚效应（即原子集团的作用）等。

所设想的晶格模型如图 5.3 所示。当晶相与流体相界面的平衡温度为 T_c 时，假定在单原子层中有 N 个可利用的生长位置，根据假设，在这些生长位置上都存在着单原子生长基元。如果在这 N 个生长基元中，有 N' 个生长基元属于晶相原子，那么单原子层所含有的晶相原子的分数为 $x = N'/N$ ，显然，属于流体相的生长基元分数为 $1 - x$ ，在这种情况下，如果 $x = 50\%$ ，则界面上晶相原子与流体相原子各占一半，称这样的界面为粗糙面；如果 $x = 0$ 或 100% ，则界面上都为晶相原子或都为流体原子，称这样的界面为光滑面。

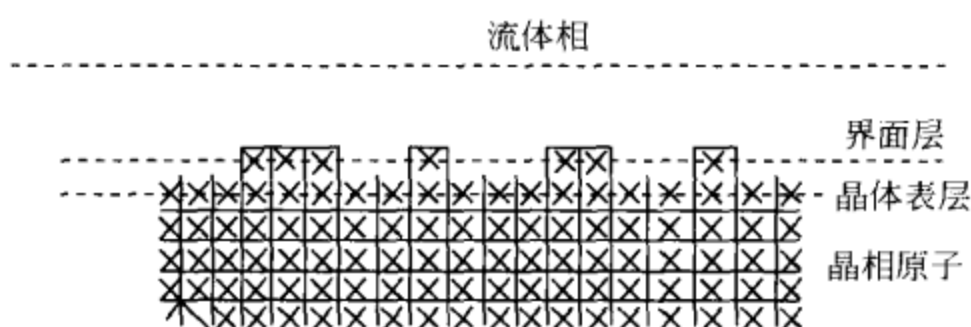


图 5.3 粗糙突变界面模型

☒代表晶相原子

在单原子界面层中，单位质量的晶相和流体相的内能 (E)、体积 (V) 和熵 (S) 是不同的，因此，界面层的 N 个原子属于晶相的分数 x 不同，则在界面层中引起的自由能变化 ΔG 也不同。在两相平衡温度 T_c 与压力 p 下，由 N' 个流体相原子转变为 N' 个晶相原子所引起的自由能变化 ΔG 为

$$\Delta G = \Delta E + p\Delta V - T_c\Delta S \quad (5.13)$$

式中， ΔE 、 ΔV 和 ΔS 分别为界面中流体相原子转变为晶相原子所引起的内能、体积和熵的变化量。

ΔE 来源于键能的改变。 N' 个原子组成的晶相体积与流体相体积相比，如果流体相为气相，则晶相体积可以忽略不计。同时，气相可近似地视为理想气体，符合 $pV = N'kT$ ， k 为玻尔兹曼常量。对于熔体结晶，一般来说体积变化很小，例如，金属只收缩 $3\% \sim 5\%$ ，故 ΔV 可忽略不计。在界面层中， N' 个流体相原子转变为 N' 个晶相原子，从而产生流体相原子与晶相原子的统计分布，以达到新的平衡状态，使熵增加 ΔS 。

假定原子统计分布在界面层的点阵座位上，这样，界面层中的晶相原子和流体相原子的分布状态就与温度无关。采用统计计算，引用布拉格 - 威廉斯

(Bragg-Williams) 近似处理, 可得出界面自由能变化 ΔG 与晶相原子分数 x 间的函数关系:

$$\Delta G = NkT_c [\alpha x (1-x) + x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] \quad (5.14)$$

或者
$$\Delta G/NkT_c = \alpha x (1-x) + x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \quad (5.15)$$

其中
$$\alpha = (l_0/kT_c) (n_1/v) \quad (5.16)$$

式中, α 称为界面粗糙度因子 (或称杰克逊因子); l_0 为单个原子的结晶相变热; n_1 为界面层中的原子在该层中的近邻数; v 为晶相内一个原子的配位数, 或晶体内部一个原子的近邻数。

从式 (5.16) 可以看出, α 由两个因子的乘积所组成。其中一个因子为 l_0/kT_c , 称为相变熵; 另一个因子为 n_1/v , 称为界面取向因子。如果用键能取代键数, α 也可表示为

$$\alpha = (l_0/kT_c) E_{\text{slice}}/E_{\text{crystal}} \quad (5.17)$$

式中, E_{slice} 表示在界面上一个晶片层的键能; E_{crystal} 表示整个晶体的键能。

实际上, 式 (5.15) 给出了界面自由能变化 ΔG 与晶相原子在界面层的分数 x 以及杰克逊因子 α 三者的关系, 对于不同的 α , 可绘出 $\Delta G/NkT_c$ 与 x 的函数关系, 见图 5.4。

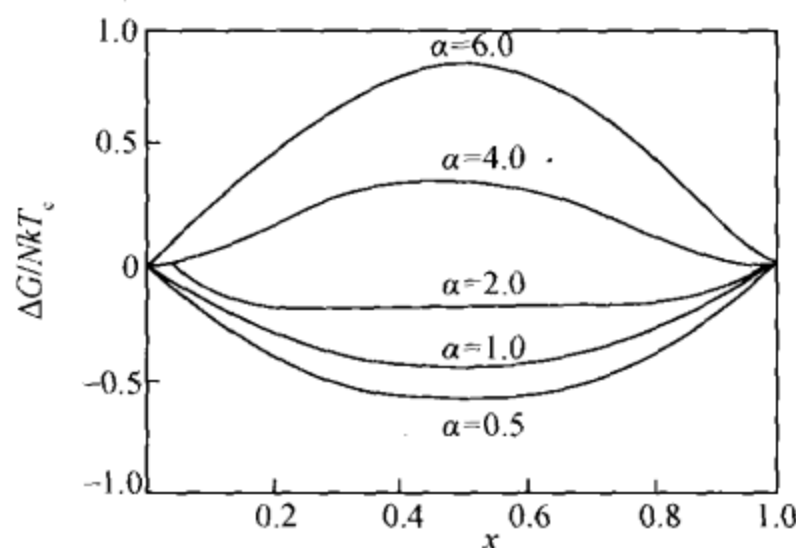


图 5.4 $\Delta G/NkT_c$ 与 x 的函数关系

从图 5.4 中可以看出下面几种情况:

- (1) 对不同的 α , 相对自由能曲线 $\Delta G(x)/NkT_c$ 的形状不同。
- (2) 对于给定的 α , 可从相对自由能曲线上找到自由能变化 ΔG 为最小值时的 x , 此 x 值能说明界面的平衡性质, 即说明界面是光滑的, 还是粗糙的。例如, $\alpha=1.0$ 的相对自由能曲线, 在 $x=50\%$ 时, ΔG 的绝对值最大, 因而粗糙面不是其平衡结构, 而只有当 $x=0\%$ 或 $x=100\%$ 时, ΔG 的绝对值才为最小值, 界面平衡结构是光滑界面。

(3) $\alpha = 2.0$ 的曲线可看做分界线, 取为临界值 α_c , 可用来判断各种结晶界面的平衡性质:

当 $\alpha > \alpha_c$ 时, $x = 0$ 或 1, 界面是光滑面;

当 $\alpha < \alpha_c$ 时, $x = 50\%$, 界面是粗糙面。

当 $x \approx 0$ 时, 意味着在几乎是在平坦光滑的界面上分散着少数晶相原子; 当 $x = 1$ 时, 表明在几乎是平坦光滑的界面上分散着少数流体相原子的凹坑。

上述双层模型只考虑晶体最表层及最邻近的一层介质流体层, 因此是有局限性的。实际界面可能是由多层晶体层及流体层组成, 因此特姆金 (Temkin) 于 1966 年提出了多层模型。多层模型考虑 n 层流体中每一层的晶相原子分数, 并且引入第 n 层与第 $n+1$ 层的关系。所要解决的主要问题是热平衡状态下确定界面的扩散度, 即界面是锐变的还是弥散的等问题。

1.2.2 生长驱动力 $\Delta G/kT$ 与 α 对界面粗糙度的影响

前已叙及, 特姆金提出了多层模型。此外, 特姆金另一个较大的贡献是提出了界面粗糙度不仅与 α 有关, 还与生长驱动力 $\Delta G/kT$ 有关, 这种关系可从图 5.5 中看出。图 5.5 中有两个区域 A 和 B, A 为稳定区, 在 A 区的生长驱动力范围内, 界面保持光滑。随着生长驱动力增加到 B 区域, 界面不稳定, 转变为粗糙界面。当 $\alpha < 1.2$ 时, 不管 $\Delta G/kT$ 如何变化, 界面总是粗糙的; 当 $\alpha > 1.2$ 时, 界面可随 $\Delta G/kT$ 的增大由平滑变粗糙。而当 α 大到一定程度 (通常认为 $\alpha > 4$) 时, 尽管 $\Delta G/kT$ 很大, 界面也能保持光滑。

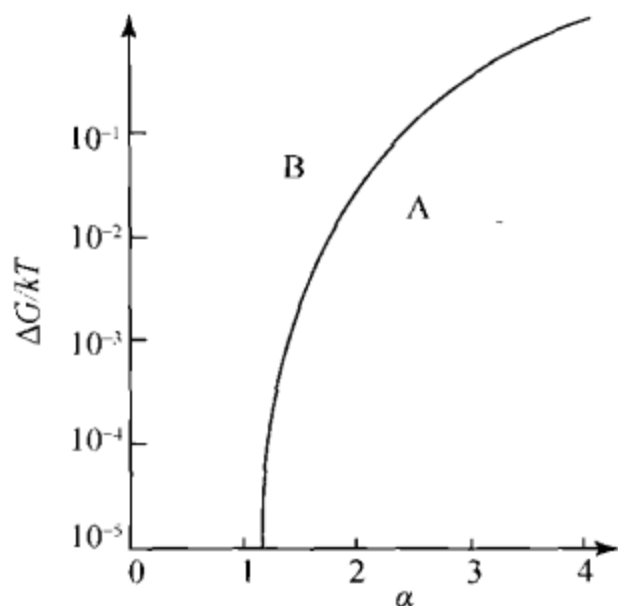


图 5.5 生长驱动力 $\Delta G/kT$ 与 α 对界面粗糙度的影响

在处理实际问题时, $\Delta G/kT$ 就相当于生长实验条件中的过饱和度或过冷度。

日本学者砂川一郎也提出了类似的关系, 见图 5.6, 即晶体生长机制和界面粗糙度与生长速率 (R) 及化学势差 ($\Delta\mu/kT$) 有关, 而 $\Delta\mu/kT$ 相当于生长驱动力 $\Delta G/kT$ 或过饱和度 σ 。由图 5.6 可见, 当 $\sigma < \sigma^*$ 时, 界面是光滑的, 生长机制为螺位错生长; 当 $\sigma^* < \sigma < \sigma^{**}$ 时, 界面还是光滑的, 但生长机制为二维成核生长, 并有可能形成骸晶; 当 $\sigma > \sigma^{**}$ 时, 界面变粗糙, 生长机制为快速连续线性生长, 形成的晶体往往是骸晶、枝晶。

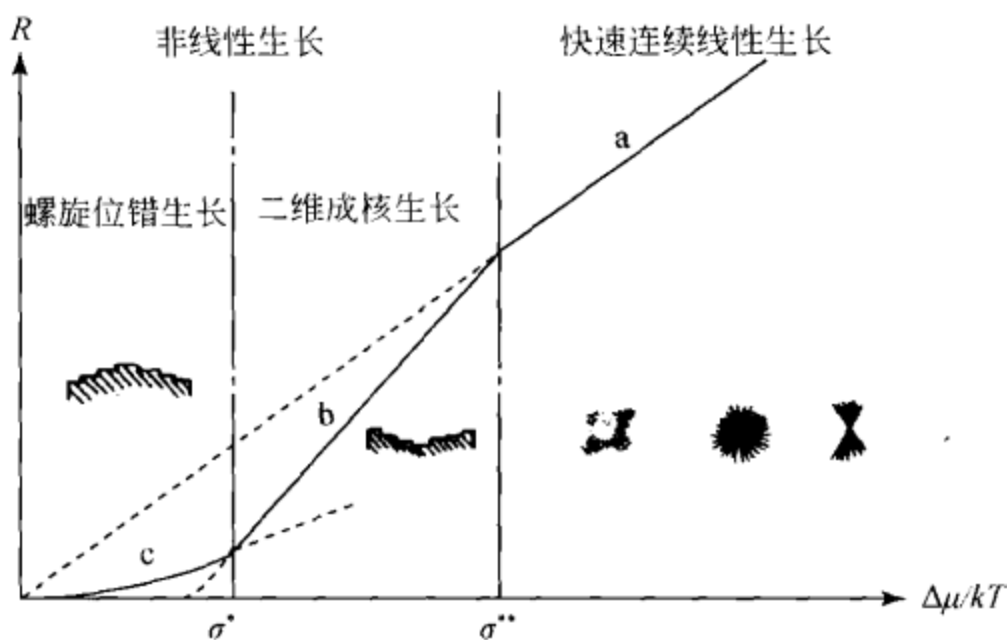


图 5.6 生长速率 R 、化学势差 $\Delta\mu/kT$ 与界面粗糙度及生长机制的关系

1.2.3 界面稳定性

前面已经叙及，界面粗糙度越大，生长速率就越大，越易形成枝晶；界面粗糙度越小，生长速率就越小，形成的是光滑的晶面。形成枝晶意味着界面不平衡，不稳定。这一小节将讨论界面的稳定性及界面失稳与枝晶的形成机理。

界面的稳定性主要与温度梯度和浓度梯度两个因素有关。

1) 温度梯度

设一正在液体中生长的晶面，在结晶界面处的温度应等于固 - 液相变点温度 T_m ，而远离界面的液体，温度应高于 T_m ，这时，在界面前沿液体的温度分布呈图 5.7 (a) 所示的情况，叫正温度梯度；相反，在某些特殊情况下，当晶体生长时，在界面上形成的结晶相变热在液体中逸散，造成界面前沿液体的温度分布呈图 5.7 (b) 所示的情况，叫负温度梯度。

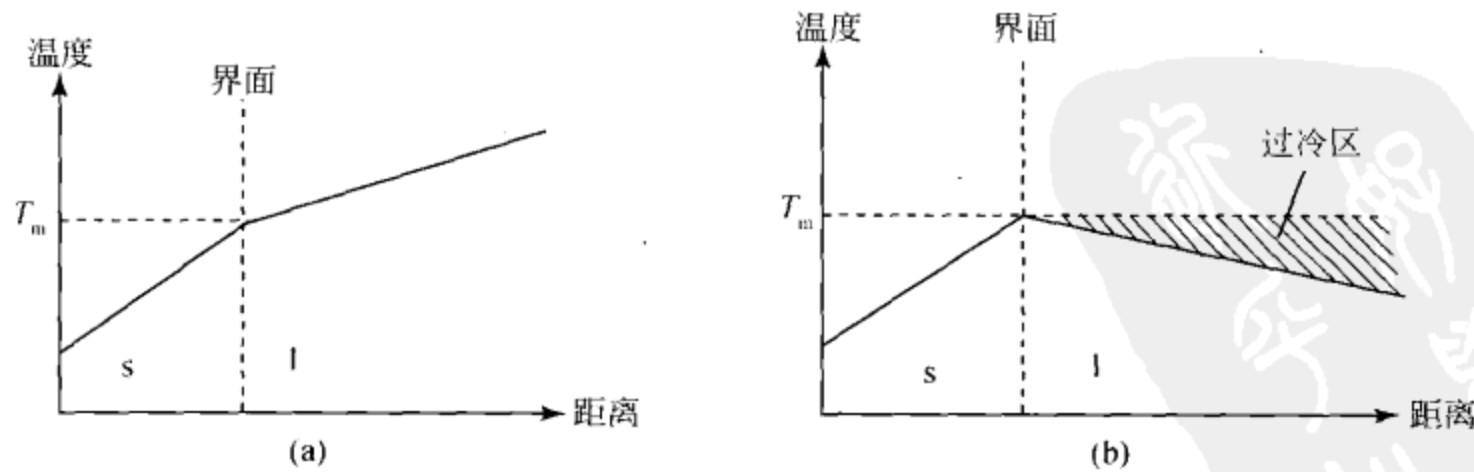


图 5.7 固 - 液界面前沿液体的温度分布
(a) 正温度梯度；(b) 负温度梯度

在正温度梯度下，生长界面保持为平滑面，因为一旦偶然发生局部凸出生长，则进入了高于 T_m 的高温区而被溶化了，所以偶然的涨落、微扰形成的凸出部分是不稳定的，生长界面能始终保持平滑、平衡的状态。

负温度梯度的情况不同，界面上一旦形成了凸出部分，这一凸出部分就进入低于 T_m 的低温区，加快凸出部分的生长，结果导致胞状组织或枝晶的形成，并且由于微扰形成的凸出部分进入过冷区，会在主干枝的界面上形成次一级分枝，见图 5.8。

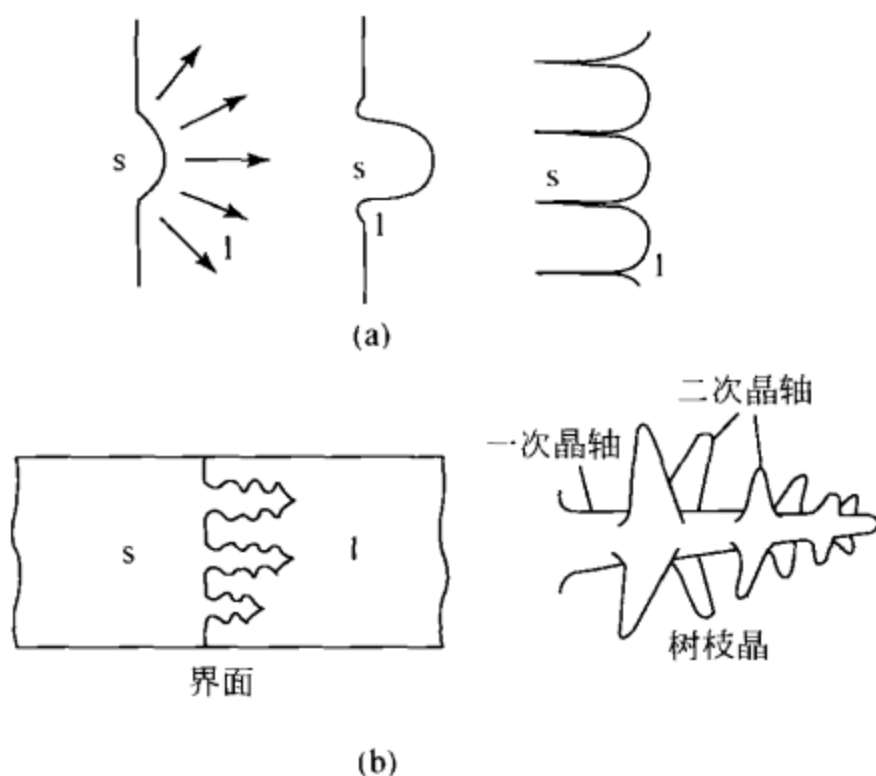


图 5.8 胞状组织 (a) 和枝晶 (b) 示意图

因此，负温度梯度下的界面状态是不稳定的。但通常负温度梯度的情况比较少见，许多情况下，枝晶的形成是由于杂质元素的存在及其引起的与界面前沿液体浓度梯度有关的成分过冷。

2) 浓度梯度

当晶体生长体系为多组分体系，或生长体系含有杂质元素时，晶体生长会产生分凝效应，即某元素在晶体与液体中的浓度不等。设在晶体中的浓度 c_s 小于在液体中的浓度 c_l ，随着晶面生长前移，该元素在界面前沿的浓度将提高，形成界面前沿液体中的浓度梯度，见图 5.9。该元素浓度的提高会改变凝固点温度，一般会使凝固点下降。这时，界面前沿液体中有两个温度分布，见图 5.10， T_l 为液相线的温度分布，即靠近界面液相线温度（即凝固点）下降， T_1 是实际温度分布，即为上述的正温度梯度。在界面前沿有一个区域，实际温度 T_1 小于液相线温度 T_l ，造成界面前沿出现过冷现象，这种由成分分布变化而引起的过冷现象叫成分过冷或组分过冷。同样，组分过冷现象也会使界面上偶然的凸出部分快速

生长而形成枝晶，当组分过冷较小时，则会形成胞状组织。但如果正温度梯度非常大，如图 5.10 中的 T_2 ，则不会产生组分过冷现象。

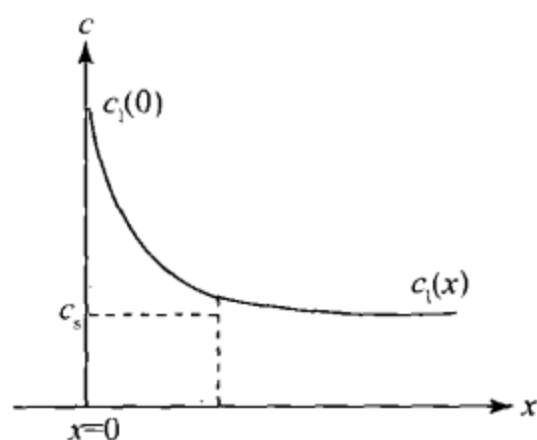


图 5.9 某元素在界面前沿的浓度分布

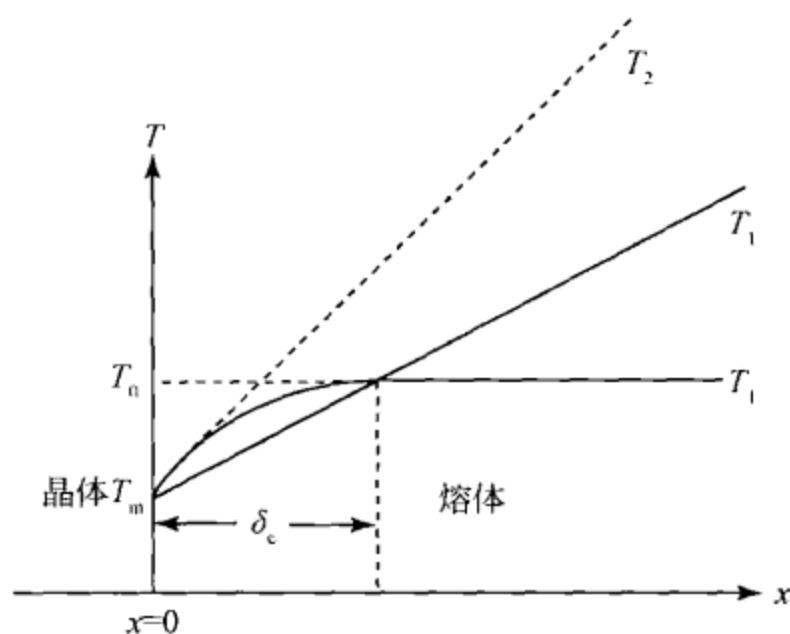


图 5.10 界面前沿各种温度分布

1.3 晶体生长的界面机制

晶体生长最重要的过程是界面过程，涉及生长基元如何从母液相传输到生长界面，以及如何在界面上定位成为晶体的一部分。几十年来，人们提出了许多不同的生长机制或模型来探讨这一过程。本小节将简要介绍界面的生长机制或模型。在前面讨论成核和界面状态时，主要是从宏观的热力学方面讨论的，而晶体生长的界面机制主要是从界面微观结构的动力学方面进行讨论。

1.3.1 完整光滑界面生长机制

完整光滑界面生长机制也叫成核生长理论模型，或科塞尔 - 斯特兰斯基 (Kossel-Stranski) 理论模型，该模型于 1927 年由科塞尔首先提出，后经斯特兰斯基加以发展。这一模型要讨论的关键问题是在一个尚未生长完全的界面上找出最佳生长位置。图 5.11 表示了一个简单立方晶体模型的一光滑界面上的各种位置，各位置上成键数目不同，新原子就位后的稳定程度不同。成核数目越多（如图 5.11 中的 k 位），新原子就位后越稳定，这种位置就是最佳生长的位置。当这一界面上的所有最佳生长位置都生长完全后，如果晶体还要继续生长，就必须在这一光滑界面上形成一个二维核，由此来提供最佳生长位置。形成二维核需要较大的过饱和度，但许多晶体在过饱和度很低的条件下也能生长，为了解决这一理论模型与实验的差异，弗兰克 (Frank) 于 1949 年提出了螺型位错生长机制。

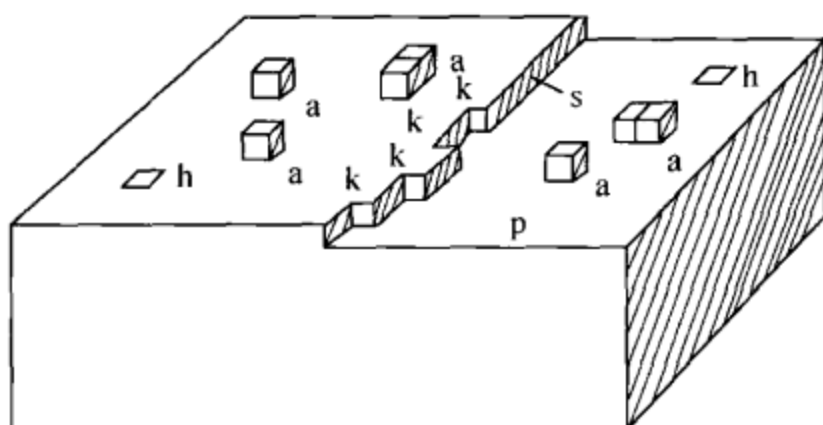


图 5.11 光滑界面上的不同位置

p. 平坦面; s. 台阶; k. 曲折面; a. 吸附分子; h. 凹陷

1.3.2 非完整光滑界面生长机制

非完整光滑界面生长机制也叫螺型位错生长机制，或 BCF 理论模型。该模型在 1949 年由弗兰克首先提出，后由弗兰克等 (Buston, Cabresa, Frank) 进一步发展并提出一系列与此相关的动力学规律，总称 BCF 理论模型。该模型认为，晶面上存在的螺型位错露头点可以作为晶体生长的台阶源 (图 5.12)，或者可以对光滑界面的生长起催化作用，这种台阶源永不消失，因此不需要形成二维核，这样便成功地解释了晶体在很低过饱和度下仍能生长，且生长出来的晶体的质量和光滑界面几乎没有什么区别这一实验现象。

螺型位错形成的台阶源 (图 5.12) 可围绕螺型位错线形成螺旋状阶梯层层上升，见图 5.13，按 1, 2, 3, 4, 5 的顺序依次生长，1 高于 2，2 高于 3，最后形成一螺旋线的锥形，如图 5.13 (d) 所示。由于螺型位错的存在，晶面生长速率大大加快。在许多实际晶体中，利用电子显微镜、相衬显微镜等，都能很容易地观察到中间有螺型位错露头点的生长丘。有时整个晶面为一个生长丘所覆盖。理论和实验都证实了这一理论是正确的，是非常成功的一个晶体生长模型，许多实际晶体的生长可以用这一机制来解释。

1.3.3 其他位错生长机制

虽然弗兰克提出螺型位错理论时曾经指出，能够提供永不消失台阶源的位错不一定是螺型位错。但是长期以来，人们提到位错理论时，总是提出螺型位错而不曾考虑其他位错的作用。近来的研究表明，刃型位错和层错都可为晶体生长提供永不消失的台阶源。

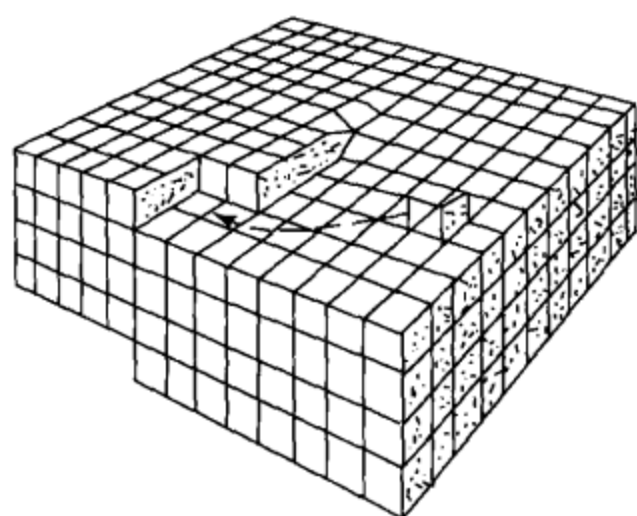


图 5.12 螺型位错在晶面上形成台阶源

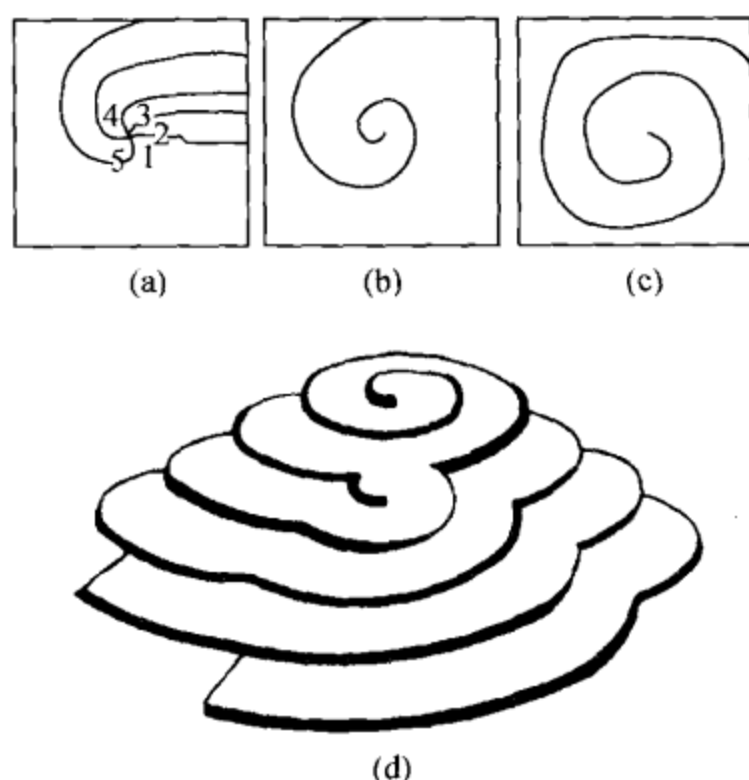


图 5.13 螺型位错生长示意图

(a) - (c) 螺旋迁移阶段; (d) 生长的螺旋台阶

1) 刃型位错

鲍塞尔等在采用微分干涉相衬显微镜观察低饱和度下生长的 GaAs 密排面的过程中, 发现在 GaAs 非常平坦的 (100) 外延层上存在单原子层台阶, 通过 X 射线形貌图及显微镜照片的对照判定, 生长锥和位错露头点有一一对应的关系。经过对不同晶面的仔细观察和研究, 得出结论: 任何终止于晶体表面的位错, 不论其类型和特点如何, 都可以作为台阶源, 仅仅是其作为台阶源的活性有所不同而已。其后, 他们又以透射电镜证明其中与一个生长锥相关的位错并不具有螺型位错分量, 从而在实验上证明了刃型位错也可以为晶体生长提供一个永不消失的台阶源。

但是, 在解释刃型位错也可提供台阶源这一事实时, 他们并不承认刃型位错与螺型位错一样, 可以提供一个几何的台阶源, 他们只是认为由于刃型位错的存在, 晶面上在位错露头点附近总有个位置, 在此位置上成核要比在其他非应变状态的均匀区域成核更为有利。鲍塞尔等进一步认为, 传统的所谓“螺型”位错或“刃型”位错的划分易起误导作用。他们认为, 由于位错类型及台阶类型的定义都是相对的, 在这里位错线的方向已经毫无意义。他们甚至提出采用“纵向”或“横向”台阶源来解释这一实验事实。

由此看来, 尽管从实验上已经发现了刃型位错可以作为台阶源, 但对其如何具体地为晶体生长提供永不消失的几何台阶的问题并未从理论上解决, 反而引起了许多争论以及观念上的混淆。

闵乃本及其合作者推广了晶体生长的位错机制, 并设计了相应的模型, 很好

地解决了这一问题。他们认为,在实际晶体中,位错的应力场使晶面扭曲,使某些原来相互平行、互不连通的原子面转变成一个螺蛳面或是多重螺蛳面,从而在某些表面出现永不消失的台阶。若表面与位错线相交,且该表面不处于以位错的伯格斯矢量为轴的晶带中,则位错在该表面的露头处将存在永不消失的台阶,而不管位错线的取向如何,也不论是螺型位错、刃型位错还是混合型位错。

螺型位错作为永不消失的台阶源的问题早已解决。混合型位错具有螺型位错分量也不存在问题。为了说明这一性质与位错线取向无关,重要的是解决纯刃型位错产生永不消失的台阶问题。

我们知道,可以将刃型位错的形成看做将某一个完整晶体的一部分切开并插入一个原子层,故可以设想将一立方晶体沿平行于 (010) 面的 $ABCD$ 面切开,加外力使切割面两岸沿 $[010]$ 方向相对位移,位移量为一个晶格常数单位,即 $b = a [010]$;然后,用相同的物质原子面 $ABCD$ 来填满切割面两岸由位移形成的空隙,并除去外力。这样,我们就人为地在一个理想晶体中引入了一个位错,其位置就在所填充物质“半”原子面的边缘处,沿 AB ,其伯格斯矢量为 $b = a [010]$,而其位错线则平行于 $[100]$,根据位错的定义,这是一个纯刃型位错。将晶体割面两岸沿 $[010]$ 方向相对位移一个晶格单位时,在 (010) 会产生相应的原子位移(图 5.14)。

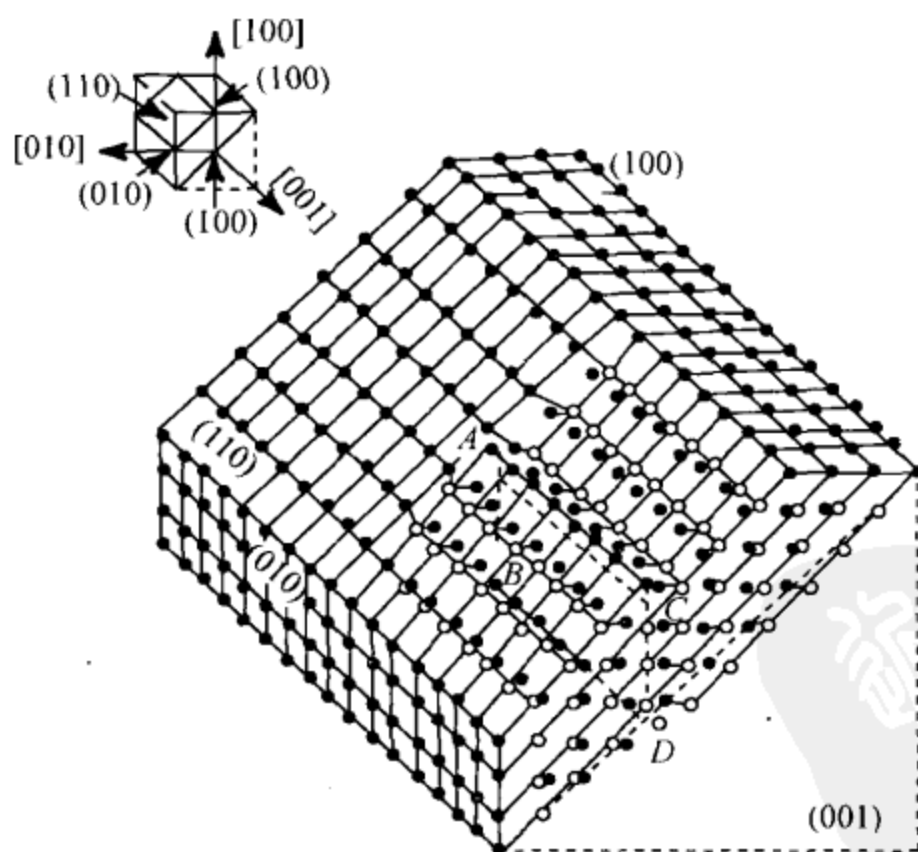


图 5.14 引入刃型位错在 (110) 面产生的台阶

从 (110) 面来看,左边的原子相对于 (110) 面向上位移,右边的原子相对于 (110) 面向下位移,而且位移相对于 (110) 面的法向分量又刚好与

(110) 面的面间距离相等, 因而任一 (110) 面在晶体中的切割面处正好与另一层相接。这样通过人为地在晶体中引入刃型位错, 形象地说明了可以将一个与此相关的、原来是互相平行、互不连通的 (110) 点阵面转变为一个螺旋面。这个螺旋面在 (110) 面上的露头处即为一个永不消失的台阶源。于是, 该晶体 (110) 面的生长过程也就是该台阶绕位错在 (110) 面上露头点旋转的过程。这样, 二维成核所需的二维成核势垒则完全消除, 和螺旋位错一样, 刃型位错所形成的台阶源同样使这一晶体面的生长成为一个连续过程。

2) 层错

层错是一种面缺陷。在紧密堆积结构中, 正常堆积的次序发生破坏的区域称为层错。从形式上来看, 晶体结构都可以看成是由一层层原子面按一定方式堆积而成的。密集面内的原子间键合较强, 相邻密集面间原子的键合一般较弱, 故可以把晶体想象成是由一层层原子密集面堆积而成的。在简单立方晶体结构中, (100) 面是其密集面; 在面心立方晶体结构中 (111) 面是其密集面; 而在体心立方晶体结构中, (110) 面是其密集面。

闵乃本及其合作者详细地考察了在面心立方晶体结构中的 (111) 生长面, 有层错面分别为 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(11\bar{1})$ 三组层错与之相交, 其交角为 70.53° 。由于在产生层错过程中原子的位移距离不同, 每一层错面可能有三组层错矢量, 而层错面和生长面 (111) 相交时, 由于具有不同的层错矢量, 故在生长面上可能有不同高度的台阶产生。每一层错面的三组层错矢量在生长面上产生的台阶高度计算结果表明, 不论何种情况, 产生的台阶有两种类型: 台阶高度分别等于 (111) 面间距的 $1/3$ 和 $2/3$ 。由于这类台阶的高度小于面间距, 被称为亚台阶。高度等于面间距的台阶则称为全台阶。而层错所形成的两类亚台阶都可以成为晶体生长中永不消失的台阶源。图 5.15 形象地说明了这一问题。

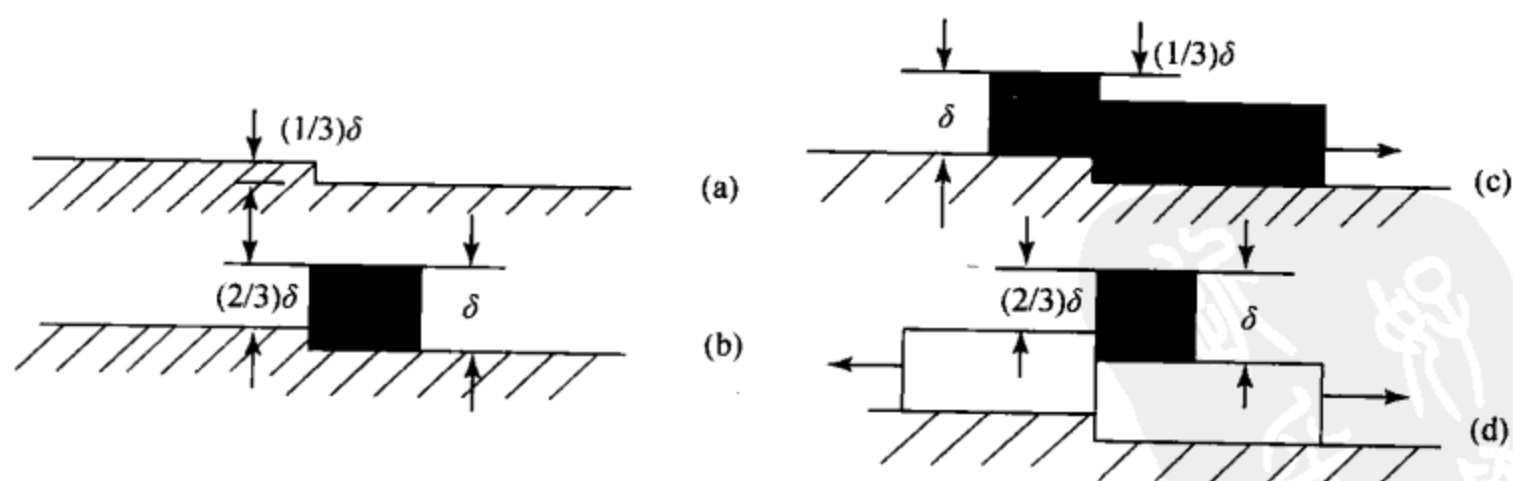


图 5.15 层错机制中台阶的产生过程

图 5.15 (a) 为由层错产生的高度为 (111) 面间距 $1/3$ 的一个亚台阶。由于此处二维成核能量低于完整的 (111) 面, 在附近没有其他更为优势的成核位

置时；高度为 (111) 面间距的二维核自然会优先沿此亚台阶形成，这就是图 5.15 (b) 所示的情况，在这种情况下，原来的 $1/3$ 高度台阶的右侧由于一个二维核的加入，就成了个台阶高度为 (111) 面间距的全台阶，而在这个全台阶的左边，即原来层错所形成的 $(1/3)\delta$ 台阶又出现了一个高度为 $(2/3)\delta$ 的亚台阶。这样，全台阶可以作为一个生长源而延伸，而 $(2/3)\delta$ 的台阶仍可吸收二维核而又在核处形成一个全台阶和一个 $(1/3)\delta$ 台阶，这就是图 5.15 (c) 所表示的结果。这样，不但有了两个全台阶，而且仍然保留着一个 $(1/3)\delta$ 台阶，这个 $(1/3)\delta$ 台阶可以重复图 5.15 (a) 的过程，即图 5.15 (d)。由这一循环可以看出，这一过程可以无限重复。很显然，层错的露头处在生长面上也可以成为一个永不消失的台阶源。

1.3.4 孪晶凹角机制

孪晶往往能够提供凹角，而凹角最容易生长。下面以金刚石孪晶生长为例说明。金刚石结构晶体的 (111) 面为光滑面，故这类晶体的自然外形是由八个 (111) 面构成的八面体。由于 (111) 为光滑面，需二维成核机制生长，生长速率低，晶体难以长大。但在天然金刚石中，有一些尺寸较大的片状晶体，仍由 (111) 面组成，但每片晶体中至少存在一个孪晶面。图 5.16 所示为具有一孪晶面的金刚石晶体。从图 5.16 (a) 看，晶体仍由 (111) 面构成，在孪晶露头处存在三个凸角和三个凹角。凸角对生长无贡献，凹角处成为快速生长方向，晶体很快长成片状晶体 [图 5.16 (b)]。

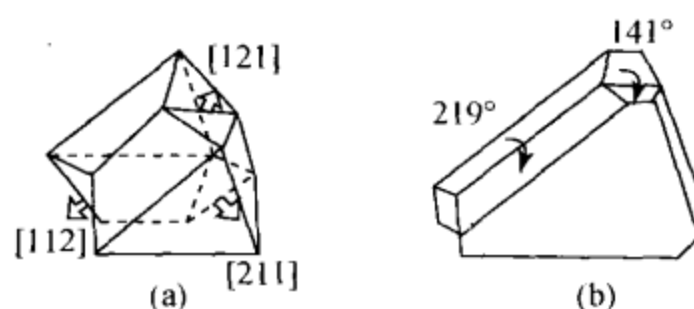


图 5.16 金刚石的孪晶和凹角生长

1.3.5 负离子配位多面体生长基元理论模型

在前面述及的晶体生长机制中，考虑晶体生长界面过程时，将晶体生长简化为离子晶体中的简单生长过程，并且把生长基元或是看成质点，或是看成圆球，有时也将其假设为一个六面体。但是，实际的晶体生长是一个特定的化学物理过程。在晶体生长系统中，生长基元不但要遵循其以物理过程为基础的界面过程，如吸附、输运等动力学规律，也要服从以化学过程为基础的基元的生成、基元的界面过程以及基元的聚集、分解、生长等规律。因而，除了研究晶体生长中的界

面结构外，对生长体系中生长基元的存在及其可能结构的研究，对不同生长基元在生长过程中的行为及其对晶体习性及形貌等方面影响的探索，也有助于进一步阐明和丰富晶体生长基本过程。

仲维卓及其合作者对于配位型晶体的形貌及其生长基元之间的关系做了大量观察和分析，从中总结提出负离子配位多面体结构基元与晶体形貌之间关系的一般规律。为了阐明晶体生长过程，除了研究过程赖以发生的场所——晶体生长界面的结构外，还要注意晶体生长的主体，即介质中生长基元的存在及其结构，研究生长基元生长中在晶体各个晶面上叠合的难易程度，并且研究这种基元及其叠合对于晶体最后生长形态（即长成的外形）的影响及其规律。

仲维卓及其合作者根据他们的观察结果认为：在一些重要的配位型复杂晶体的生长过程中，构成晶体生长的基本单元往往不是简单的分子、离子，而是一些负离子配位多面体。在生长介质中，配位多面体结构基元结晶方位直接与生长晶体的形貌有关，介质中饱和度不同，造成负离子配位体中生长基元的维数不同。一般而言，负离子多面体顶角相对的面族，晶面显露面积小，显露概率小，往往容易消失；与负离子配位多面体面相对的面族则显露面积大，在许多情况下均顽强显露；而负离子配位多面体棱所对向的面族，显露的概率及面积均介于上述两者之间。这就是说，在配位型晶体中，负离子配位体具有生长基元特征。

下面以锡石在不同条件下的生长行为为例说明该理论模型的应用。锡石在不同成矿温度下的结晶形貌明显不同。当温度较高时，晶体的结晶形貌只显露四方锥（111）面族，随着温度的下降，另一族四方双锥（101）和两族四方柱（100）、（110）开始显露。温度继续降低，最后只保留了四方双锥（111）和四方柱（110）面族，见图 5.17。可从生长基元的结构和维度以及往各族晶面上叠合的难易程度进行分析。

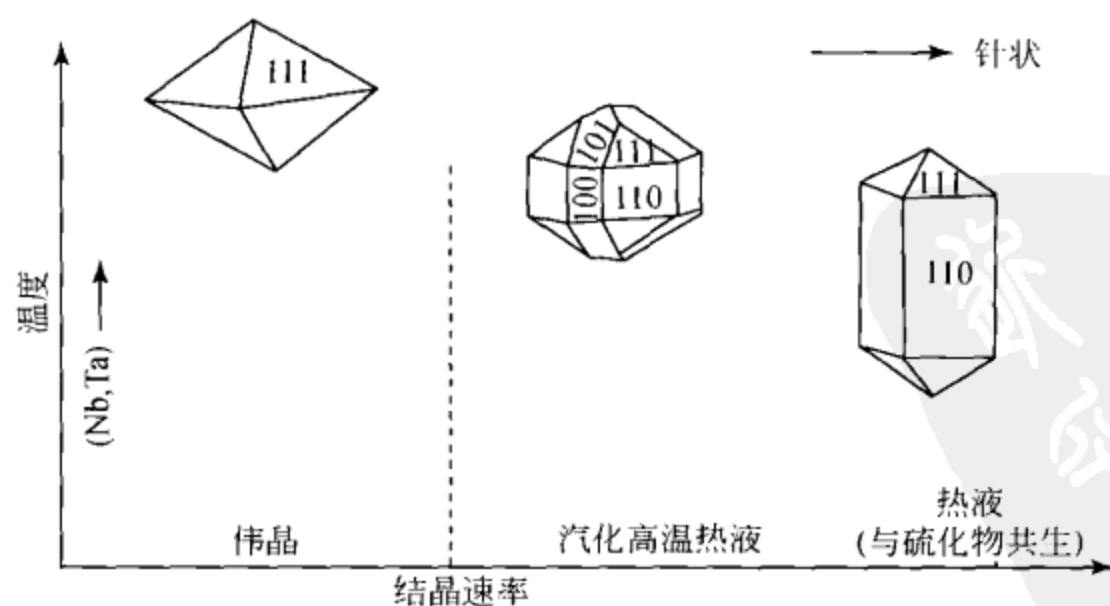


图 5.17 锡石的结晶形貌与形成温度的关系

在不同温度条件下，由于溶液过饱和度不同，生长基元维度不同，往各族晶面上叠合的速率也发生了变化。为了说明这个问题，首先从晶体结构入手，锡石主要结构基元为 Sn-O_6 八面体，从 Sn-O_6 八面体在各个面族上的结晶方位来剖析这个问题比较清楚，在柱面 (100) 上， Sn-O_6 八面体的一个顶角和一个棱正对着该面族（棱和顶角各占 1/2），见图 5.18。三联分子往 (100) 面上叠合时有五个点与该面相连接（a—f—b—c—e），四联分子往该面上叠合时可以有六个点相连接（a—b—c—d—e—f），单个 Sn-O_6 八面体生长基元可与 a, f 两个顶点相连，也有可能与 d 或 b 点相连（图 5.19）。值得注意的是，当一个 Sn-O_6 八面体与 d 或 b 点相连接时，其顶点正对着界面，两侧的四个自由端可与邻近的四个八面体同时连接，它相当于八面体 f 与左右两侧 Sn-O_6 八面体相连接的情况。由于该面族 Sn-O_6 八面体的显露是以棱或顶角两个行列前后交替出现的，所以单个 Sn-O_6 八面体在该面上叠合也是比较容易的。在生长基元维度较小时，该面也应该有较快的生长速率，所以 (100) 面在低过饱和度时不易显露。

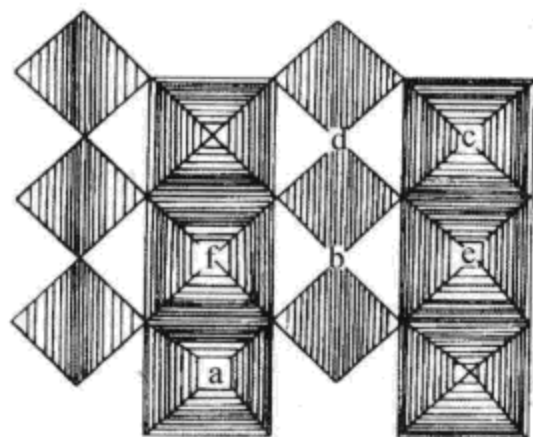


图 5.18 锡石 (100) 面 Sn-O_6 八面体的联结与分布

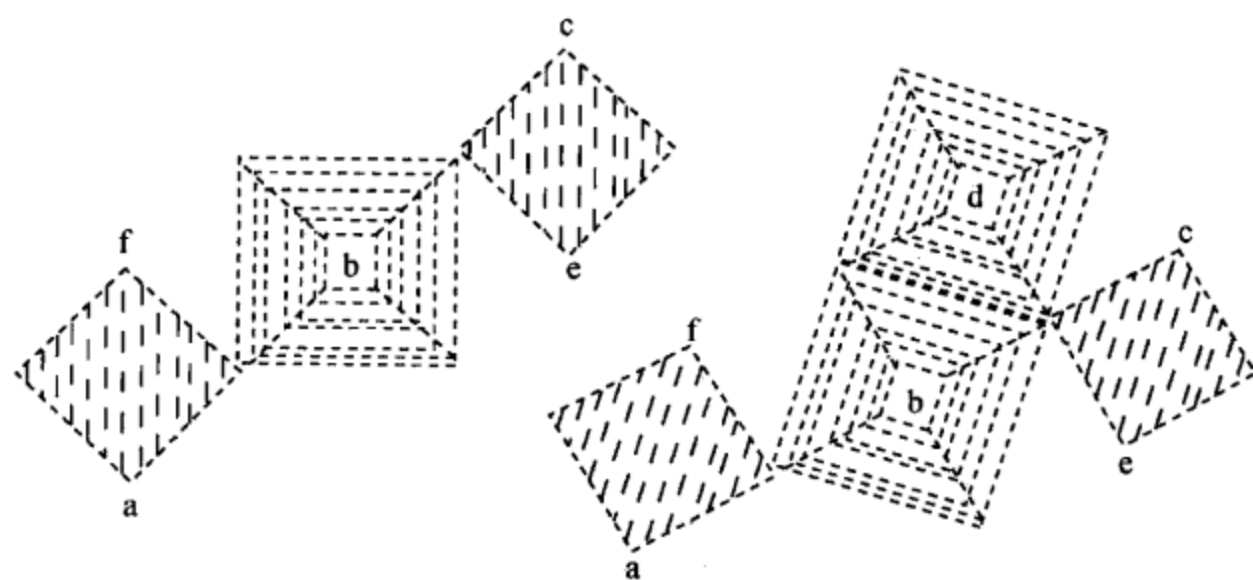


图 5.19 Sn-O_6 八面体三联、四联分子往 (100) 面上的叠合

Sn-O_6 八面体在 (110) 面上显露情况见图 5.20。从图中可以看出， Sn-O_6 八面体在该面族的方位是偏斜的，八面体的一个面正对着该族晶面，从晶体中负离子配位多面体的结晶方位与晶面显露的规律来看，该面族的生长速率最慢。

从图 5.20 中可以看出，在该面族内 Sn-O_6 八面体排列可分为前后两个层次，单一的 Sn-O_6 八面体与一个层相连接，可有 a、b、c 自由端中的一个或两个。显然，与 (100) 面族相比概率要低，只有当相邻的两层 Sn-O_6 八面体同时排列成

行后, Sn-O_6 八面体生长基元才有可能在两个行列上同时相连, 但也只能有三个点相连 (e, b, d), 显然比在 (100) 面族的连接要困难些, 故生长速率慢。所以, (110) 面在低过饱和度时易显露。在高饱和溶液中生长时, 基元的维度较大, 大维度的生长基元可以在两个层次上同时相连接。从图中可以看出, 以 Sn-O_6 八面体五联分子为例, a—b—c—d—e 可同时在 (110) 面上与 a—b—c—d—e 相连接, 故叠合速率快。因此, 当生长基元维度较大时, 往 (100) 和 (110) 面的叠合都比较容易, 即当过饱和度较大时, (100) 和 (110) 都不易显露。因此, 在自然界成矿温度较高的情况下, 溶液过饱和度大, 生长基元维度高, 所以 (100) 和 (110) 两个面族同时消失, 晶体呈现锥形。随温度下降, 生长基元维度降低, (100) 和 (110) 面族同时显露, 但生长速率有些差异。当温度继续降低时, 溶液过饱和度降低, 生长基元维度也相应降低, (100) 和 (110) 面族生长速率差异增大, (100) 面族消失而 (110) 面族则顽强显露。

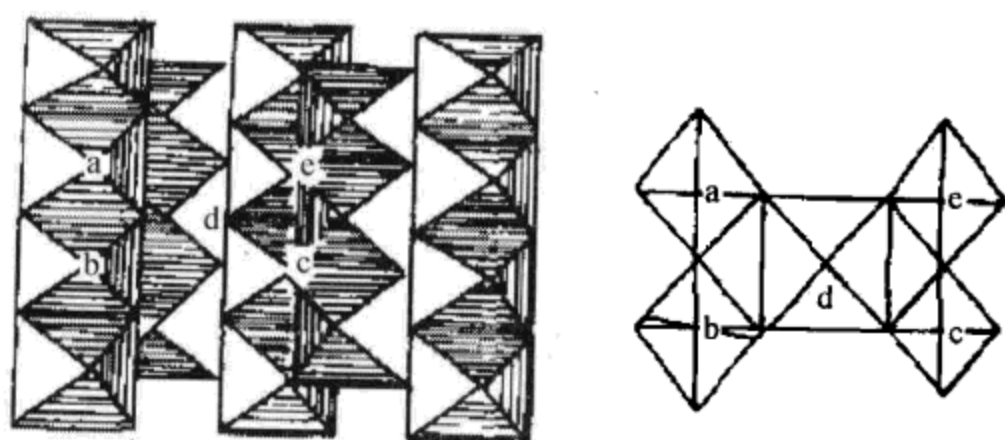


图 5.20 Sn-O_6 八面体五联分子在 (110) 面上的叠合

此外, 负离子配位多面体生长基元理论模型可对极性晶体的生长形貌进行解释。对于极性晶体, 极轴两端的形貌特点大不一样, 用传统的周期性键链 (periodic bond chain, PBC) 理论是无法解释的, 因为垂直极轴两端的面网是相互平行的, 面网结构及 PBC 数目与分布都相同, 发育的形貌特点也应该相同。那么, 负离子配位多面体生长基元理论模型可很好地对其进行解释, 下面以闪锌矿为例说明。

闪锌矿 (ZnS) 为等轴晶系, 面心立方结构, 对称型 $3L^44L^36P$, Zn 原子配位于立方面心上。S 原子被四个 Zn 所包围, 配位数为 4, 构成 S-Zn_4 四面体结构, 见图 5.21 (a)、(b)。单位晶胞是由四个 S-Zn_4 四面体构成, 其三次对称轴与晶体的三次对称是一致的。

同样, Zn 周围有四个 S 配位 Zn-S_4 四面体, 其方位是倒转的, 但两种四面体的三次对称轴与晶体的极轴 L^3 都是平行的。Zn 和 S 原子在闪锌矿晶体各族晶面上的分布是不同的, 在 $[100]$ 和 $[010]$ 方向上呈对称分布, 但在 $[111]$ 极轴

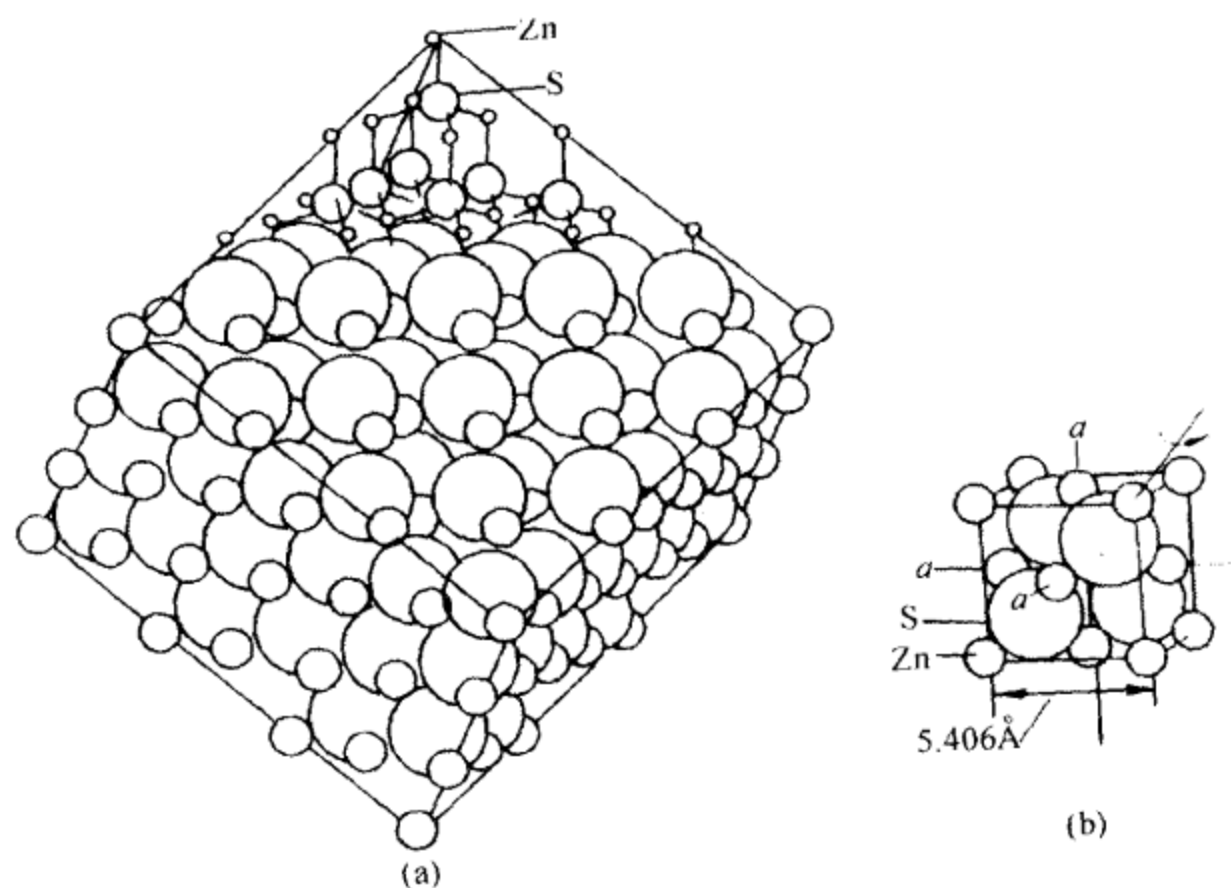


图 5.21 闪锌矿的晶体结构示意图
(a) Zn 和 S 原子堆积结构; (b) 晶胞 S-Zn 四面体

方向上则呈不对称分布, 见图 5.22。

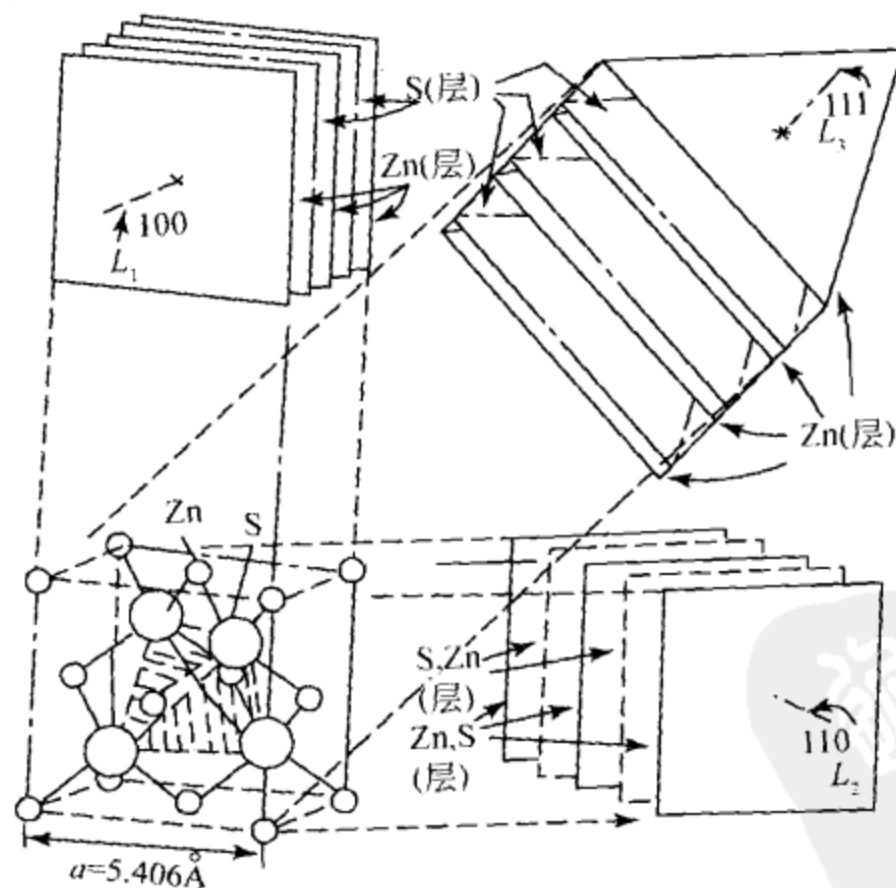


图 5.22 闪锌矿中 Zn、S 在 $[100]$ $[010]$ 和 $[111]$ 方向的分布状态

闪锌矿常见的结晶形貌为正、负四面体或为正、负四面体与立方体所组成的聚形, 见图 5.23。

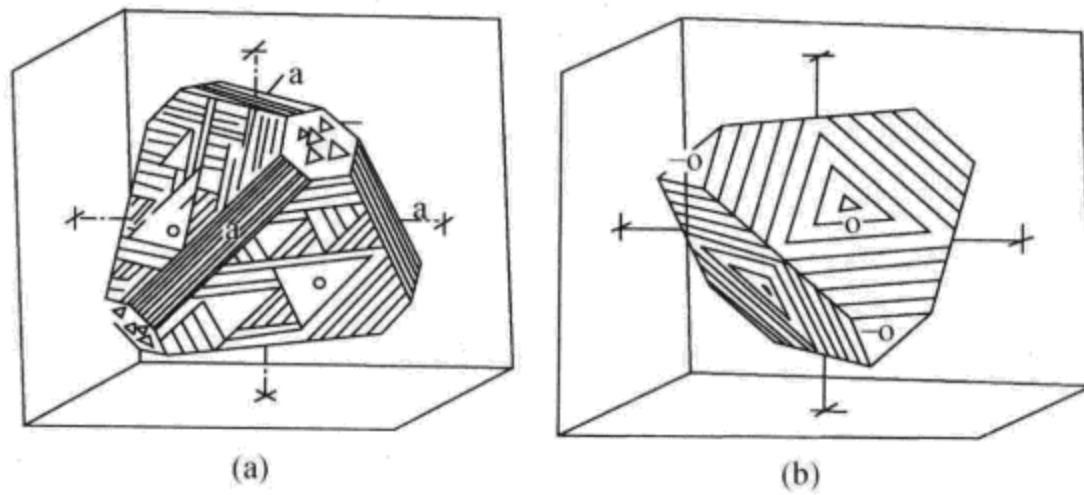


图 5.23 闪锌矿晶体的形貌

-o 代表负四面体；o 代表正四面体；a 代表立方体

由此可见，在极轴 L^3 的两端中，一端为正四面体的晶面和晶面花纹，另一端为负四面体的晶面和晶面花纹，而正、负四面体的晶面性质不相同，两者的表面光泽度和腐蚀度也不相同，即说明了极轴两端的晶面形貌不相同，用 PBC 理论无法解释。但负离子配位多面体生长基元理论模型对此的解释是：负四面体的面发育较大，因为它的方位恰好与负离子配位多面体 $Zn-S_4$ 四面体的面对应，而正四面体的面却与 $Zn-S_4$ 四面体的角顶相对应，因此不易发育成大晶面，这就导致了极轴两端晶面发育情况不同。但正四面体的面与 $S-Zn_4$ 四面体的面对应，当介质中 S 浓度小而 Zn 浓度大时，有可能形成 $S-Zn_4$ 四面体生长基元，这时正四面体的面会发育较大，这说明闪锌矿形态中正、负四面体晶面的相对大小可反映介质环境。

1.4 相图在晶体生长中的应用

在晶体生长工作中必须根据相图确定原料配比、生长温度区间，选择生长方法。因此，相图在晶体生长中起着“战略地图”的作用。

1.4.1 相图在单晶生长中的应用

1) 选择固液同成分体系

固液同成分体系对于晶体生长是特别有利的，因为它可以保证整个晶体（上部、中间和下部）组成均匀，因而可以允许较大的生长速率，且可以减小晶体中由于组成不均而引起的各种缺陷。如果配料组成偏离同成分点，那么对熔体来说，生长过程中的温度波动将会引起晶体成分的不均匀。即使生长过程中温度控制很好，由于某个组分在固、液相的分配系数 $K_0 = c_s/c_l \neq 1$ （ c_s 和 c_l 分别为某组分在固相和液相的浓度），晶体上、中、下部的组成仍然是不均匀的。例如， $LiNbO_3$ 晶体是一种性能优良的电光、非线性光学和压电晶体，早在 1958 年就发

表了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 体系的相图，但当时错误地把 LiNbO_3 看做 1:1 的整比化合物，其固液同成分点也定在 $n(\text{Li}_2\text{O}):n(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 1:1$ 处。根据这个相图的同成分点配料，生长出的晶体性能总是不好，1968 年以后，人们又先后修正了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 二元体系相图，发现 LiNbO_3 的同成分点位于 48.6% Li_2O （摩尔分数）处，与同成分点对应的固溶体结构式不是 LiNbO_3 ，而是 $\text{Li}_{0.945}\text{NbO}_{2.973}$ 。

图 5.24 是 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 二元体系相图的一部分。从上述同成分点生长 LiNbO_3 单晶，晶体质量得到很大提高。图中标有 1974 的曲线是固相脱溶线。

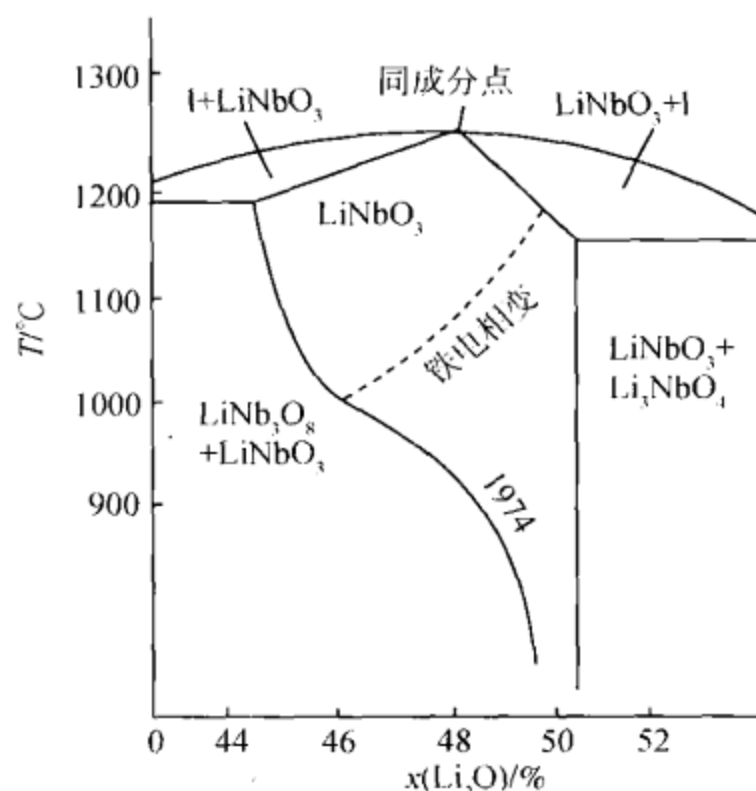


图 5.24 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 二元体系相图的一部分

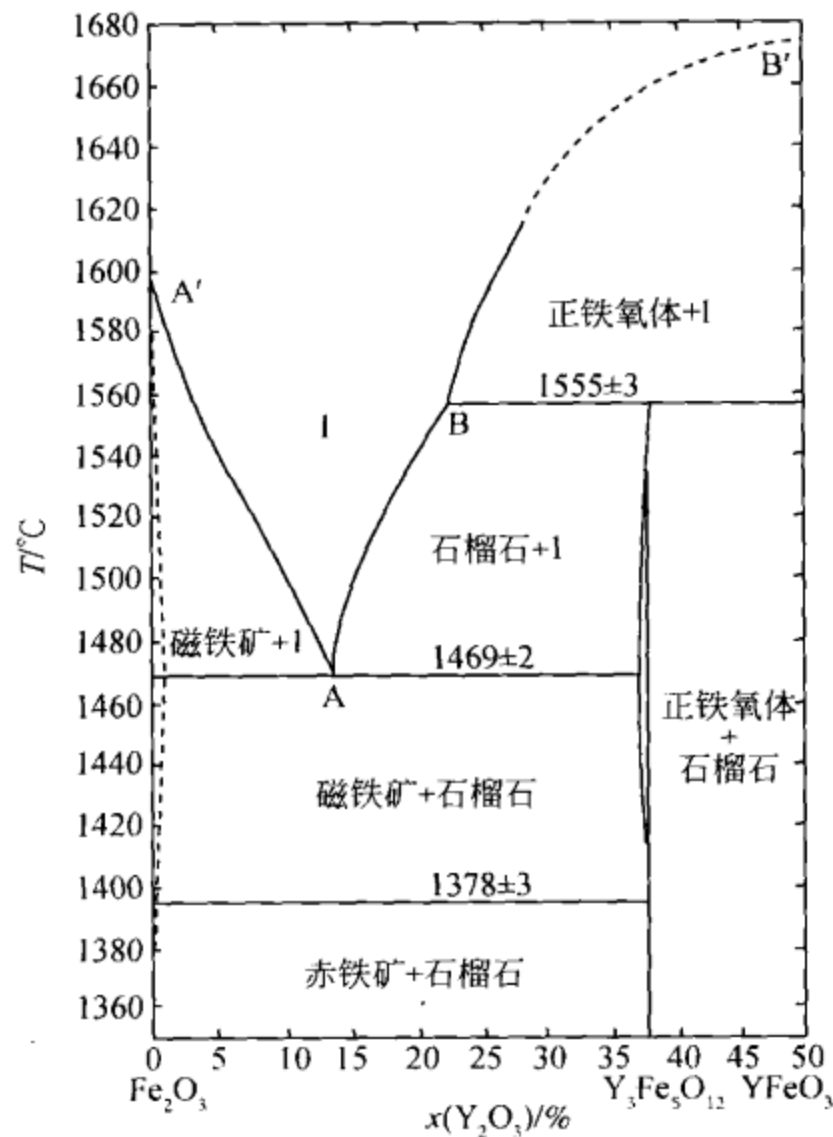
2) 选择固相线和液相线斜率较大的区域

从二元固溶体体系生长晶体时，从以上叙述可知，随着温度的降低（晶体生长过程需要不断降温），晶体及液相成分均在不断变化，长出的晶体各部分的组成是不均匀的。为了减少这种不均匀性，可以采用两个办法：①在选择原料配比时，应选在液相线和固相线斜率均较大的地方，这样，同样多的原料在降低同样多的温度时，晶体的组成变化较小；②尽量用较大尺寸的坩埚生长较小尺寸的晶体，降低较小的温度即可生长出所需样品，这也可使样品中的组成比较均匀。

3) 避开包晶反应

对于具有包晶反应的体系的生长单晶过程，配料时应选择在包晶反应温度与低于包晶反应温度的另一条等温线之间的液相线对应的组成范围内。

例如，图 5.25 是 Fe_2O_3 和 Y_2O_3 二元体系相图的一部分。YIG（钇铁石榴石）晶体在 1555°C 非同成分熔化，YIG 晶体只在图中液相线 AB 所对应的区间内才是稳定相，所以只有在与 A、B 点对应的组成之间配料才能生长出 YIG 单晶。

图 5.25 Fe_2O_3 - Y_2O_3 二元体系相图的一部分

4) 避开固-固相变对晶体的破坏

有固-固相变的二元体系生长单晶时, 应区别不同情况采取相应措施:

(1) 含有破坏性相变的体系, 应采取适当措施 (如选择适当助熔剂), 将晶体生长温度降低至破坏性相变点之下, 避开破坏性相变点。

例如, BaTiO_3 是著名的铁电和光折变材料, 但获得优质单晶是一件十分困难的事情。主要原因之一是该晶体在 1460°C 从六方相转变到四方相时, 易产生应力、孪晶和开裂等缺陷, 因而不易在同成分点 (1612°C) 生长出优质单晶, 通常采用助熔剂等方法, 降低 BaTiO_3 的生长温度至 1460°C 以下。实验表明, TiO_2 的摩尔分数为 55% ~ 69%, 是从熔盐中直接生长立方 BaTiO_3 单晶的最佳配比原料范围。这样可以避开六方 BaTiO_3 的生成。

(2) 含有固-固非破坏性相变的体系也很多, 由于从一种变体到另一种变体的相变总要涉及原子、离子或分子的位移, 因而这些相变也会引起晶体的应变和应力。

例如上例中提到的立方相 BaTiO_3 , 在 120°C 由立方非铁电相转变为四方铁电

相；在 5℃ 由四方铁电相转变为斜方铁电相；在 -80℃ 由斜方铁电相转变为三方铁电相。这一系列相变也会在晶体中引发微孪晶或使晶体破裂。在这种情况下，在晶体降温过程中，一般在相变点附近要放慢降温速率，以使原子或离子有比较充分的时间调整位置，并减小应力。

(3) 对固相可能发生脱溶转变的体系，当晶体降温到脱溶点附近时，通常应加快降温速率，因为这类固-固相变一般进行得比较缓慢，快速降温有可能使第二相来不及成核就降到了较低的温度。在较低的温度下，这种亚稳体系有可能维持很长的时间。例如，在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 二元相图（图 5.24）中，在固相区就有一条脱溶线（上面写有 1974 字样的曲线），从同成分点附近生长出的无色透明的 LiNbO_3 单晶，如果在 900 ~ 1000℃ 长时间退火，晶体就会变成不透明的乳白色，这是由于在其脱溶点附近有 LiNb_3O_8 相的析出。当生长出的 LiNbO_3 晶体按照合适的降温程序退火时，可以避免 LiNb_3O_8 相的析出，而且这种晶体在室温附近放置若干年都不会观察到脱溶现象。

1.4.2 相图在提纯中的应用——区熔提纯

许多原料的提纯都有赖于相图，如工业结晶等。现代科学技术有时对材料的纯度提出很高的要求，例如半导体材料锗和硅，要求纯度达“8 个 9”（即 99.999999%）以上。这么高的纯度用一般的化学方法是达不到的，而区域熔炼（简称区熔）则为制备高纯度物质提供了一个有效的方法。

由于微量杂质的存在，金属 A 的熔点会发生变化。熔点可能降低，见图 5.26 (a)，也可能升高，如图 5.26 (b) 所示。由于杂质一般是微量的，所以图 5.26 是放大的示意图，图中纵坐标代表温度，横坐标代表杂质 B 的质量分数。在液相线和固相线之间两相平衡共存。杂质在液相和固相中的质量分数是不一样的，如令 c_l 和 c_s 分别代表杂质在液相和固相中的质量分数，则杂质的分配系数 K_0 可表达为

$$K_0 = c_s / c_l \quad (5.18)$$

显然，图 5.26 (a) 中 $K_0 < 1$ ，图 5.26 (b) 中 $K_0 > 1$ 。

首先讨论 $K_0 < 1$ 的情况。设将图 5.26 (a) 中 P 点所对应组成的原料置于水平管式炉中的盛料舟或坩埚中，见图 5.26 (c)。管外有可以移动的加热环（如电阻或高频加热环）。开始时，将加热环放在最左端，使左端金属全部熔化成液体，然后使加热环慢慢向右移动，熔化区也慢慢向右移动。随着加热环向右移动，左端温度逐渐下降，当温度降至其凝固点时，就会有图 5.26 (a) 中 N 点所对应组成的固相析出。此时，固相中的杂质含量就低于原料中杂质的含量，而液相中杂质含量则高于原料中的含量。所以，随着熔区向右移动，固相-液相界面

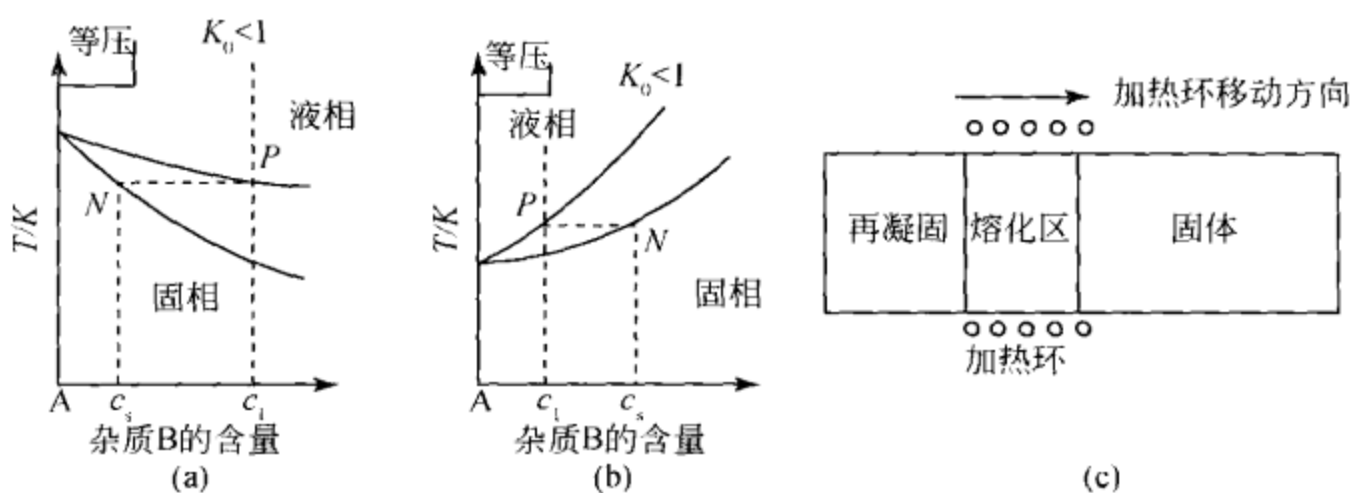


图 5.26 (a)、(b) 熔体凝固时杂质含量的变化；(c) 区熔法提纯示意图

也不断向右移动，熔区的杂质则越集越多，最后全部凝固后，左端的杂质含量远低于右端的杂质含量。当加热环移到右端后，再把它重新放到左端。重新使左端固体熔化，同样使加热环缓慢右移，这样最左端固体中杂质含量又少了些。如此重复进行，最后把杂质集中到右端，而在最左端则得到极纯的金属或化合物。所以对于 $K_0 < 1$ 的体系，区熔提纯的结果是杂质向尾部集中。

而对于 $K_0 > 1$ ，区熔提纯的结果是杂质集中于头部（即最左端），尾部可以得到高纯度的金属或化合物。

硅中的所有杂质都是 $K_0 < 1$ ，所以区熔提纯后，杂质均集中于尾部，把尾部切除，可使硅的纯度大大提高。对于那些既含有 $K_0 < 1$ 的杂质又含有 $K_0 > 1$ 的杂质的单质或化合物，区熔提纯后，应斩头去尾，这样可以使纯度提高。

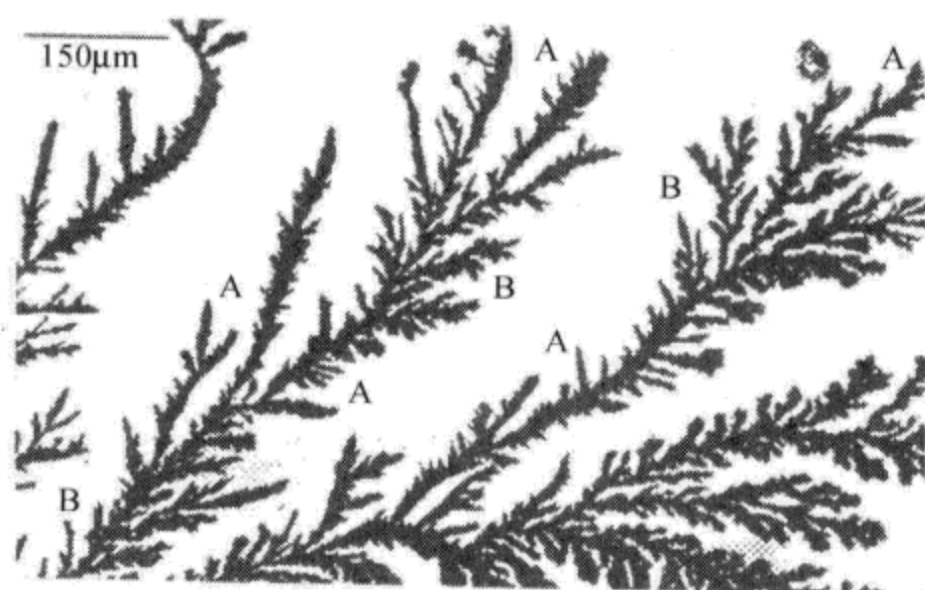
1.5 远离平衡条件下枝状晶体的生长

在前面介绍的平衡态晶体生长，确切地说，是近平衡态条件下晶体生长界面机制。界面失稳会形成枝晶，即枝晶只有在远离平衡条件下才能形成。

1.5.1 枝晶与密枝

图 5.27 是电化学沉积硫酸亚铁的典型图形，类似水草的枝蔓、蕨类植物的叶秆。实验是在两片靠得很近的载玻片之间灌入 FeSO_4 溶液，两玻片的距离为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ ，再引入分别用纯铁和石墨制成的阳极和阴极，然后通电流，控制电场，使沉积得以进行。 FeSO_4 枝晶形貌有两种形态：一种有明显主干，主干旁边有许多侧枝，称为枝晶；另一种是没有主干，有许多无规则分枝及小晶粒，称为密枝。

开始以枝晶形态生长的晶体，到一定时候尖端会发生分裂，此时生长速率锐减，接着发生密枝形态生长。在密枝中，有一个或几个尖端长得快，最快的一个

图 5.27 FeSO_4 电解沉积结晶形貌

A. 枝晶; B. 密枝

或几个又会发展成为枝晶。测量结果表明,这两种形态转变前后的生长速率是恒定的。因此得出结论:尽管形态发生变化,尽管界面推进速率不同,但物质的沉积速率是恒定的。

在电沉积系统中,宏观的界面动力学、宏观电场和扩散是决定晶体生长形态的几个竞争因素。在电沉积开始阶段,通电后将 Fe^{2+} 驱向阴极,阴极附近 Fe^{2+} 浓度比其他地方高, Fe^{2+} 本身有足够的各向异性使其保持枝晶生长形态。随着晶体的生长,杂质富集,形成一屏蔽层阻碍沉积,又减小了各向异性,而使枝晶形态向密枝形态转变;而密枝形态由于界面扩大和活跃,杂质也以比较大的速率沉积而降低了屏蔽层作用,界面有效各向异性增加,因而在密枝生长的某一个或几个尖端又可恢复枝晶生长,由此开始另一个振荡过程。在体系中起作用的杂质很可能是氢离子 (H^+)。

枝晶是具有最大生长速率的晶体形态,枝晶生长能够克服扩散的不稳定性。从动力学来讲,生长形态由最高生长速率的机制决定。在多种生长形态同时存在的情况下,只有生长得最快的一种形态才能非线性地稳定。

在材料科学领域,常见晶体快速生长形成的枝晶。在自然界的矿物晶体中,如 β -锂辉石枝晶、安山岩中的普通辉石也会出现枝晶,这些枝晶较少发育为密枝,其枝晶主干以及侧枝主要受晶体结构中强键链控制,枝晶形态的对称性反映了晶体结构的对称性。

1.5.2 分形

枝晶和密枝形态就像有所差异的“枝叶”,分形则像向四面八方延伸的“水草”,是一种比枝晶生长饱和度更大,即生长驱动力更大的一种远离平衡态的晶

体生长形态。分形生长离平衡态更远，不容易进行重复实验，还不能形成一般规律。

1) DLA 模型

1981 年，美国威滕（Witten T A）和桑德尔（Sander L M）提出了扩散受限聚集（diffusion-limited aggregation, DLA）模型，开始是针对悬浮在大气中的煤灰、烟尘或金属粉末的扩散凝聚过程而提出的，现可用来解释分形及其形成过程。

DLA 模型，是取一个二维的方形空间，将它分割成许多小方格，形成方形点阵。在点阵中央附近的格点上，放置一个静止的微粒做种子微粒。在距种子微粒较远处随机地产生一个微粒，令此微粒在各格点上作类似于布朗运动的随机行走。随机行走最终会产生两种后果：一是与种子微粒相碰，此时令该微粒附着于种子微粒之上，与之结合形成凝聚集团；二是行走至点阵的边界，此时令该微粒被边界吸收。如此不断进行，于是以种子微粒为中心就会形成不断增长的凝聚集团。利用计算机按此模型求得的凝聚集团呈枝状，如图 5.28 所示。图中可看出，凝聚集团具有向周围伸展的分枝，除了微粒大小和凝聚集团本身的大小之外，还具有自相似性的特征。

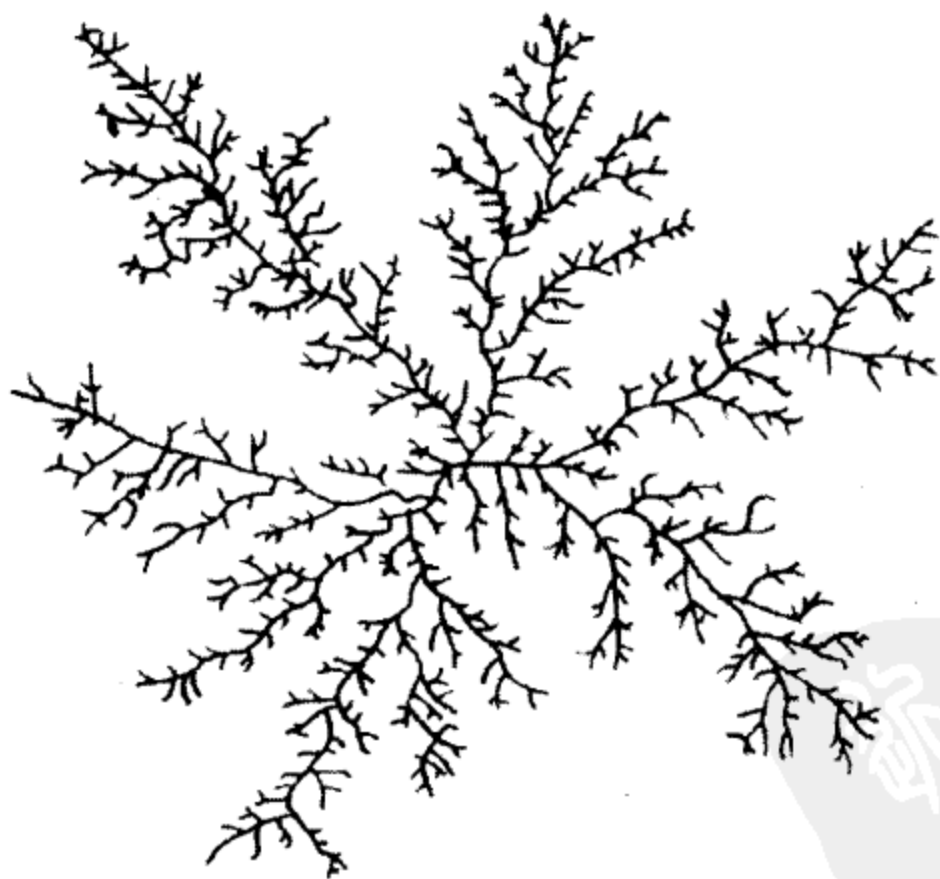


图 5.28 DLA 模型

这一生长模型是远离平衡态的，可以进行重复实验，如硫酸铜溶液中铜在导线上所形成的图案及将低黏滞性流体压入高黏滞性流体内所形成的分枝指状图案等。

2) NLA 模型

如果溶质离子或基团能够输运到晶体生长的前沿,也许还不能直接生长在原来的晶体上,而是在前沿某个地方重新成核。这种自我维持的随机连续成核形成分形的过程,称为成核限制聚集模型,简称 NLA 模型。

激励成核的范围都在离生长中的小晶体周围几个微米的范围内。在几个微米的范围内,生长中的小晶粒能够不断地向外发出信号,促使在其前沿有新核形成,从而有连续不断的新晶粒来延续这不断向外生长的分形分枝。

在这种远离平衡态的条件下,这一高饱和度的生长体系中的成核对任何微小的干扰都是十分敏感的。由于分形晶体的生长,分形晶体前沿的溶质不断消耗,引起其他地方向前沿补充溶质。这样,相应于分形晶体前沿浓度梯度边界层存在着一个表面张力梯度,溶质的起伏和周期性变化形成了表面张力的周期性变化,就产生了一个由分形晶体生长前沿为中心向外径向传播的表面张力波。在小晶体溶质输运范围内,由于过饱和度较小而不能成核。而表面张力波可达到过饱和度较大的区域内,能够在机械波的扰动下刺激新核随机产生。这一新核在生长中又形成了一个新的沿径向传播的机械扰动源,这一扰动又刺激了下一代新核的产生。

DLA 模型与 NLA 模型的区别在于前者是由扩散过程直接控制不存在壁垒,凡是能扩散到分形晶体表面的粒子,都能被分形晶体容纳而连续生长;而 NLA 模型的局部生长速率则正比于随机成核速率,成核是一个具有壁垒的非线性过程,只有当局部的浓度高于临界饱和度时,成核才能发生。根据这一模型作出计算,并用蒙特卡罗法模拟分形形态,与实际相符合,说明这一理论模型客观地反映了驱动力极高而使成核现象不能忽略的分形生长过程。

1.5.3 天然菊花石

自然界中存在另一种枝状晶体形态,由于形似菊花而被誉为“菊花石”。它是一种放射状多晶集合体形貌,并没有形成枝状,与上述“枝叶”、“水草”有很大区别,并且是否为远离平衡态生长而成也没有定论。但是,菊花石生长模型也具有不断成核、枝体不断增多的过程,这一点与上述 DLA 模型、NLA 模型相似,并且菊花石生长模型具有分形特点,这一点也与 DLA 模型、NLA 模型相似,因此,在这里对菊花石生长机制及模型作一简单介绍。

能形成菊花石的矿物晶体有许多,如方解石、天青石、红柱石等。赵珊茸等对天青石类的菊花石作了较详细的研究,这种菊花石形态美丽,作为工艺品开采已有上百年的历史,见图 5.29。

菊花石是在沉积后、成岩前或成岩初期的淤泥中由 SrSO_4 溶液渗滤、迁移、

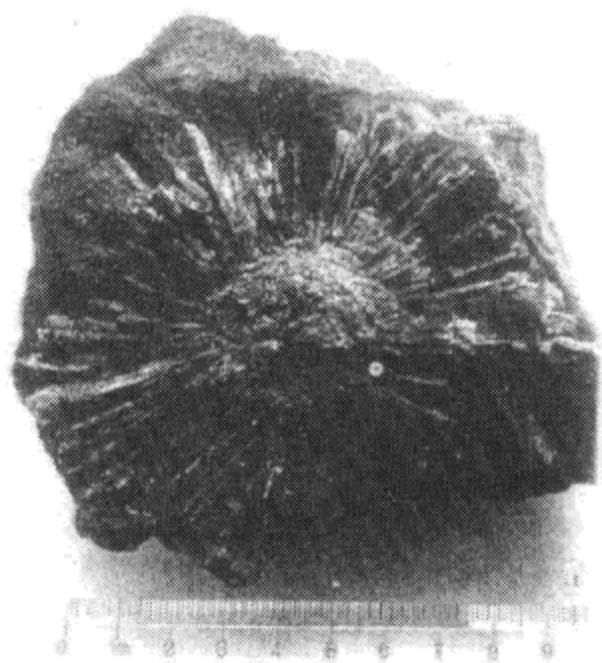


图 5.29 菊花石标本

富集结晶而成的。因此，淤泥对结晶质 SrSO_4 扩散作用及天青石晶面生长作用的阻碍是影响菊花石生长的最主要因素，也就是菊花石生长模型与 DLA 模型、NLA 模型最根本的区别。

菊花石晶体生长时要排开其前面的淤泥，但淤泥不能均匀地扩散到介质中去，就会在生长晶面之前形成一道屏障。当此屏障达到一定厚度时，晶面的生长力小于淤泥对它的阻力，结晶质不能穿越屏障，晶面即停止生长。因此，在这种条件下不易形成大的晶体和晶面，特别是在生长速率较大的情况下，要使晶面向淤泥中快速推移是很困难的。但是，结晶质可以形成许多小的柱状晶体伸进淤泥中生长，这样淤泥会被排开到柱体的两边，结晶质受到的淤泥阻力减小，从而提高生长速率。因此，菊花石这种放射状的柱状体是在有淤泥阻碍的生长体系中较快速生长的结果。

天青石结晶要求较低的 pH (6.3 ~ 6.6) 和较高的氧化还原电位 (Eh 值) (0.82 ~ 0.85 V)。含菊花石的碳酸盐岩中，有丰富的生物化石，当某一生物体死亡分解时，在细菌的作用下，会释放出 NH_3 、 H_2S 、 CO_2 和有机酸，使介质的性质 (pH 和 Eh 值等) 发生变化，从而导致沉积物化条件的改变。当介质的物化条件达到适合天青石结晶的 pH 和 Eh 值时，这一生物就成为菊花石的生长中心，相当于 DLA 模型中的种子微粒，而淤泥中 SrSO_4 结晶质向生长中心运移、聚集而结晶的过程就相当于 DLA 模型释放粒子而附着种子微粒或凝聚集团。

当晶体呈放射状生长时，两柱状晶体的间距会越来越大。由于淤泥对结晶质扩散作用的阻碍，两晶体间的结晶质运移到晶体柱面上生长会越来越困难，又由于淤泥对柱状晶面生长的阻碍，柱状晶体也不易沿横向长得太粗。当淤泥对结晶

质的阻碍达到某一程度时，两柱状晶体间的结晶质会重新聚集形成另一柱状晶体，这一现象称“间距成核”，与 NLA 模型中随机成核相类似。“间距成核”作用使柱状体越来越多，但柱状体本身并没有分枝，这是与 DLA 和 NLA 模型的区别。基于这种生长机制，建立了一个菊花石生长的理想几何模型。

设原始晶核半径为 r ，围绕晶核首先生长 x 根晶体，则晶体之间的间距为 $H = 2\pi r/x$ 。随着放射状向外生长，花瓣晶体间距会逐渐变大。假如当花瓣间距增大到达 H 时，淤泥阻碍作用会使花瓣柱体之间的结晶质重新聚集形成另一花瓣柱体。依此类推，随着生长半径成倍地增加，晶体数目也会成倍地增加。如果不考虑每个单晶柱体的宽度，简化为线状体，这一生长模型如图 5.30 所示。

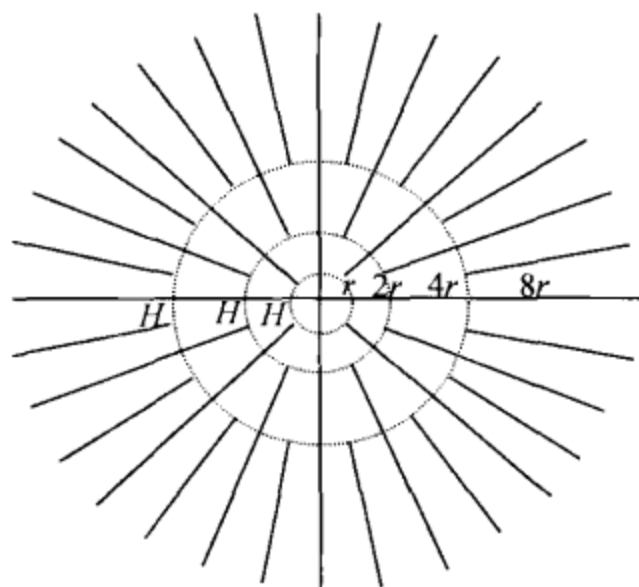


图 5.30 菊花石理想生长几何模型

这一几何图案的特点是：虚线内所画的每环晶体的长度按 2^N ($N=0, 1, 2, 3\cdots$) 倍增加，每环晶体的数目也按 2^N ($N=0, 1, 2, 3\cdots$) 倍增加，第 N 环晶体的长度等于第 $(N-1)$ 环以内所有环晶体的长度之和。

该模型与实际菊花石形态有很大差别：实际菊花石均有花核-花瓣界线，花核是不规则的粒状构造，花瓣是放射状构造；而几何模型无花核-花瓣界线，都为均匀的放射状构造。其原因是几何模型中假定发生“间距成核”时晶体间距 H 是保持不变的，而在实际生长过程中， H 是由小变大的。

因为在整个菊花石生长过程中，结晶质不断向中心聚集，淤泥不断被外推，因此从中心向外，结晶质浓度会越来越低，这就使“间距成核”越来越困难，即 H 会越来越大。设 H 有一个临界值 H_0 ， H_0 是在某种条件下能阻碍天青石柱面生长的淤泥的最小厚度，当 $H < H_0$ 时，两花瓣柱体间的结晶质是可以互相传输的，这时就可能一个花瓣长大，而另一个花瓣溶解消失。也就是说，当 $H < H_0$ 时，两花瓣之间未达到平衡态，这种不平衡就导致不能形成规则的放射状结构，而只能是不规则的粒状集合体，即形成花核。当 $H \geq H_0$ 时，两花瓣柱体就能平

衡地、稳定地各自沿柱体向外生长，形成各自独立的花瓣。这就是造成花核 - 花瓣明显界线的原因。

对实际菊花石形貌的测量表明，在花核 - 花瓣界线处，花瓣间距基本保持为 0.5 mm 左右不变，与产地无关，说明 H 不随环境变化而变化。但是，菊花石的形态特征值 δ （花瓣长度/花核直径）是随产地变化的，而 δ 与 H 的演变速率有关，即当 H 由小变大至 H_0 时，形成花核 - 花瓣界线，演变速率越快，到达花核 - 花瓣界线越早，花核就越小， δ 值就越大。不同产地的 δ 值不同，说明 H 的演变速率在不同的环境中是不同的。

由上述可知， H 的演变速率会引起菊花石形态特征值 δ 的改变，这种改变也可以通过在几何模型图案中引进一个参数的变形来表征。设 H 是由小变大的， H 的增大率为 β ，即从第 1 环至第 N 环，花瓣间距依次为 $H, \beta H, \beta^2 H \cdots$ (β 为大于 1 的常数)，这样导致图 5.30 中的每环晶体长度不再以 2^N 倍速率增加，而是以 $(2\beta)^N$ 倍速率增加。 β 的不同取值会导致图 5.30 的几何模型的不同变形。图 5.30 是 $\beta = 1$ 的特例， $\beta = 1.5, 2, 2.5$ 的几何模型分别见图 5.31 (a)、(b)、(c)。

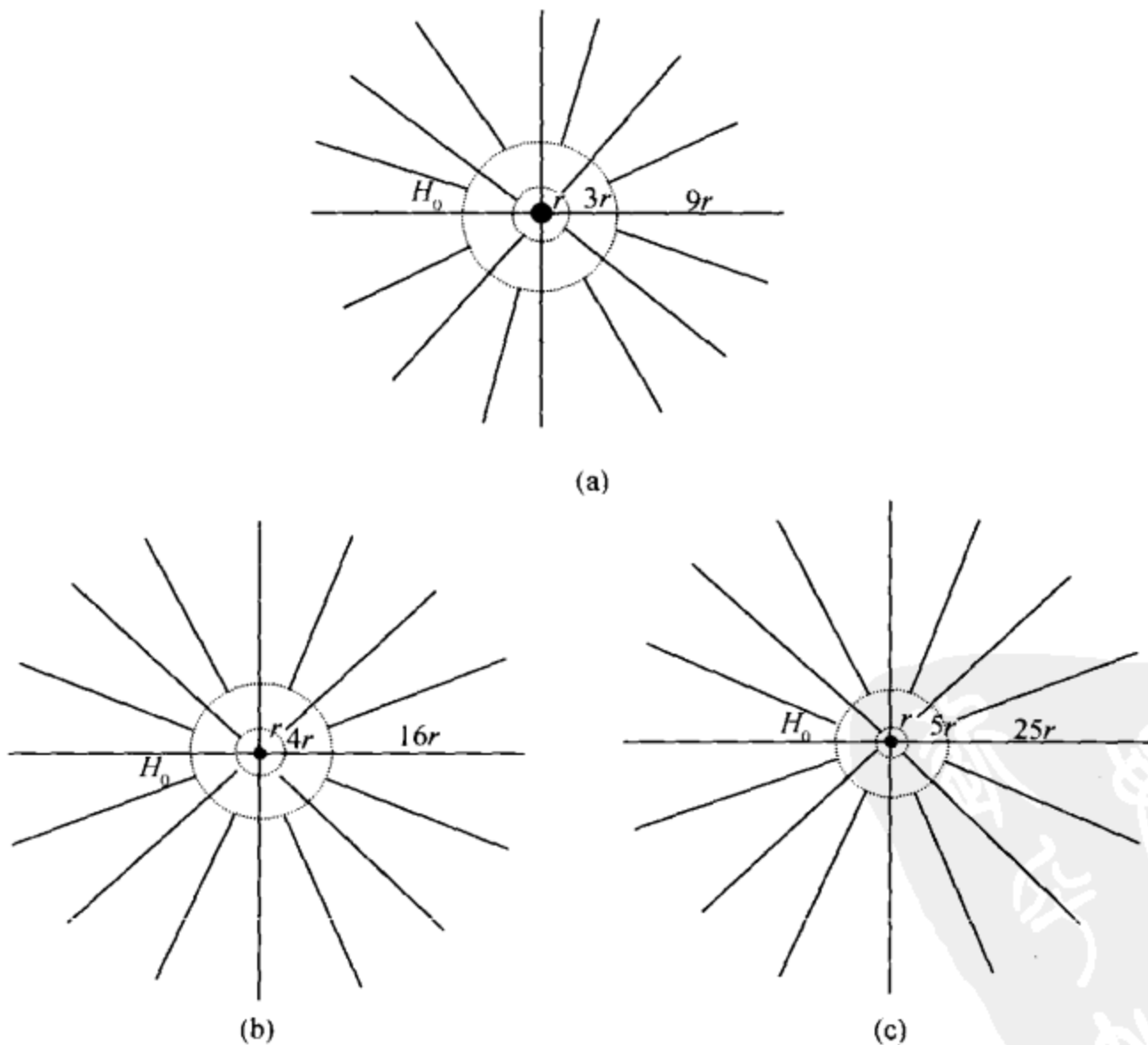


图 5.31 不同 β 值的菊花石生长几何模型

(a) $\beta = 1.5$; (b) $\beta = 2$; (c) $\beta = 2.5$

上述的“枝叶”、“水草”、“菊花”都与植物界的花草树木相似，说明无机界与生物界之间蕴涵着复杂的规律和联系。

2. 晶体生长实验方法

晶体生长有各种不同的方法，可根据结晶物质的物理化学性质和应用要求进行选择，下面简要介绍利用熔体、溶液和气相等生长晶体的方法。

2.1 从熔体中生长晶体

从熔体中生长晶体是研究得最早、最广泛的一种生长晶体的技术，光学、半导体、激光技术、非线性光学等所需要的晶体材料，大多数是从熔体中生长出来的，如碱卤化物晶体、硅（Si）、锗（Ge）、砷化镓（GaAs），掺钕钇铝石榴石（ Nd^{3+} -YAG）、铌酸锂（ LiNbO_3 ）、钽酸锂（ LiTaO_3 ）晶体等。

当结晶物质的温度高于熔点时，它就熔化为熔体。当熔体的温度低于凝固点时，熔体就转变为结晶固体。晶体从熔体中生长，只涉及固-液相变过程。熔体生长晶体时，将结晶物质加热到熔点以上，在一定的温度梯度下进行冷却，用各种方式缓慢移动固-液界面，使熔体逐渐凝固成晶体。结晶的驱动力是过冷度。

从熔体生长晶体的最大优点在于：熔体生长速率大多高于溶液生长速率，标准的熔体生长速率范围为几毫米/时至几毫米/分，而溶液生长速率范围则是

1 $\mu\text{m}/\text{h}$ 至几毫米/天，两者相差10~1000倍。在熔体生长过程中，生长体系的温度分布与热量输运起着支配作用。另外，杂质分凝效应、相界面的稳定性、流体动力学效应等问题对晶体生长质量均有重要影响。

从熔体中生长晶体的方法有许多种，如提拉法、坩埚下降法、泡生法、焰熔法等，在这里主要介绍提拉法。提拉法又称丘克拉斯基（Czochralski）法，它是在熔体生长中应用最广泛的方法，如图5.32所示。

提拉法操作的技术要点：

①结晶物质要同成分地熔化而不分解，熔体要适当经过热处理。结晶物质不得与周围环境气氛起反应。②籽晶预热，然后将籽晶插入熔体，微熔，再缓慢地提拉和转动晶杆。③降低坩埚温度，不断提拉，使籽晶直径变大（放肩阶段）。当坩埚温度达到恒定时，晶体直径不变（等径生长阶段）。要建立提拉速度与生长体系温度梯度的合理组合条件。④当晶体已经生长达到所需要的长度后，升高

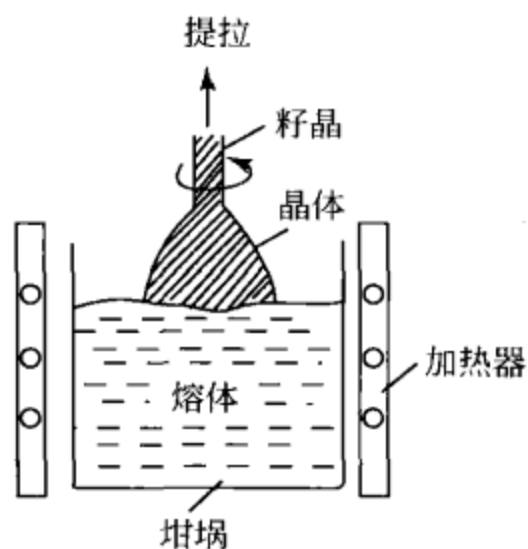


图 5.32 提拉法示意图

坩埚温度使晶体直径减小,直到晶体与熔体拉脱为止,或者将晶体提出,脱离熔体界面。⑤晶体退火。

近些年来,由于激光技术的发展,对晶体的质量要求越来越高,从而促进了提拉法的改进,如晶体等径生长的自动控制、液封和导模等技术的应用。这些技术的应用对改善晶体质量和提高晶体的有效利用率都有很大帮助。

2.2 从溶液中生长晶体

从溶液中生长晶体的基本原理:将待结晶的物质溶解在溶剂中,控制适当的条件使溶液处于过饱和状态,让晶体在过饱和溶液中的亚稳区生长。从溶液中生长晶体包括低温溶液(如水和重水溶液、凝胶溶液、有机溶剂溶液等)、高温熔液(即熔盐)与热液等生长方法。

2.2.1 低温溶液生长

从低温溶液(室温至 75°C 左右)中生长晶体是一种最古老的方法。在工业结晶中,从海盐、食糖到各种可溶性固体化学试剂等的生产都采用了这一技术。工业结晶大多希望能长成具有高纯度和颗粒均匀的晶态物质,靠自发成核或放入晶种来促进生长。近代科学技术的发展,要求从低温溶液中培育出各种高度完整的大单晶。

从低温溶液中培育单晶的最显著优点:

①晶体可以在远低于熔点温度的条件下生长,可用的加热器和培育容器易于选择。②容易生成大块的均匀性好的晶体。③生长的晶体外形完整,同时可以观察晶体生长全过程,这对研究晶体生长形态与动力学提供了方便的条件。

由于溶液的组成较为复杂,杂质不可避免,因此影响晶体生长的因素较复杂;晶体生长速率慢,单晶生长的周期长;可供使用的温度范围较窄。从低温溶液中生长单晶的最关键因素是控制溶液的过饱和度,晶体只有在稳定的过饱和溶液中生长才能确保晶体的质量。

单晶生长方法与生长温度区间的选择是由结晶物质的溶解度及溶解度温度系数决定的。若结晶物质的溶解度及溶解度温度系数均较大,就可采用降温法;若结晶物质的溶解度大小一般,但溶解度温度系数很小或为负值,则要采用恒温蒸发法;若结晶物质的溶解度很小(难溶盐),就可采用凝胶法。

1) 降温法

降温法是从溶液中培育单晶的一种最常用的方法,关键问题是在晶体生长的全过程中要求严格控制温度,并按一定程序降温,使溶液始终处在亚稳区,并维持适宜的过饱和度来促成晶体的正常生长,如图 5.33 所示。

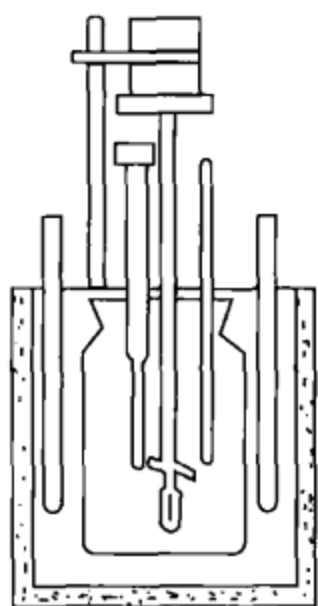


图 5.33 降温法生长晶体装置示意图

降温法生长晶体的操作技术要点：

①配制适量溶液，测定溶液的饱和点与 pH。②将溶液过热处理 2~3 h，以便提高溶液的稳定性。③预热晶种，在装槽下种时使晶种微溶。④根据溶解度曲线，按照降温程序降温，逐步使晶种恢复几何外形，然后使晶体正常生长。⑤当晶体生长达到一定温度时，抽出溶液，再缓慢地将温度降至室温。取出晶体，放进干燥器中保存。

2) 蒸发法

蒸发法的基本原理是将溶剂不断蒸发移出，以保持溶液处于过饱和状态，控制蒸发量的多少来维持溶液的过饱和度。蒸发法生长晶体的装置与降温法近似，只不过增加了冷凝回收溶剂的部分装置，见图 5.34。

这种方法的技术操作要点大致与降温法相同，不同之处在于根据流出的溶剂量（蒸发量）来观测晶体正常生长的情况，随着晶体的长大，要求流出的溶剂量逐渐增多，通过调整晶体生长温度来达到这个目的。

3) 凝胶法

凝胶法生长晶体就是以凝胶作为扩散和支持介质，晶体借助在水溶液（或有机溶剂）中的化学反应生长。凝胶法生长装置见图 5.35。

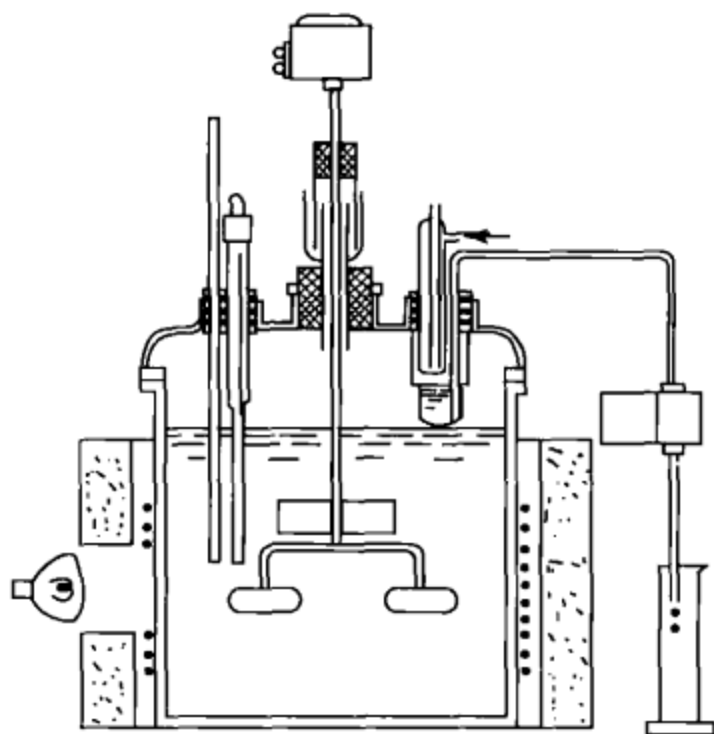


图 5.34 蒸发法育晶装置示意图

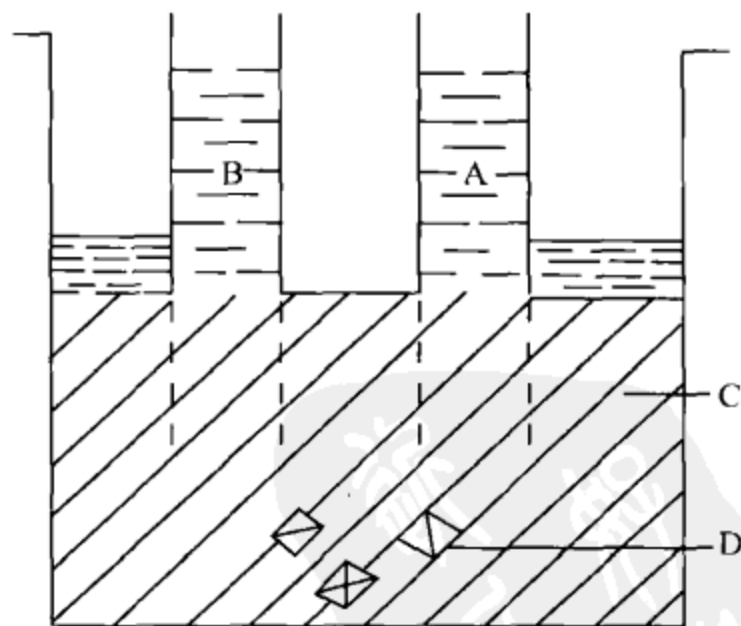


图 5.35 凝胶法生长装置

A, B. 反应物; C. 凝胶; D. 晶体

凝胶法生长晶体的特点：①凝胶的配制，凝胶的密度大小和稳定性对生长晶体起到关键的作用。②当 A, B 两种反应物同时向凝胶介质中扩散时，扩散的结

果是 A, B 发生化学反应, 自发成核, 多核生长。③晶体在柔软而多孔的凝胶骨架中生长, 有自由发育的适宜条件。④晶体是在静止环境中靠扩散生长, 没有对流与湍流的影响, 这有利于完整性好的晶体生长。⑤晶体在室温或近室温条件下生长, 温度易于控制, 副反应减少, 如欲生长出较大尺寸的晶体 (厘米级), 则必须严格控制成核。⑥凝胶法是一种研究新晶体材料和培育籽晶的理想方法。⑦设备简单, 可根据不同类型反应来采用不同设备。

2.2.2 高温熔液生长

高温熔液 (300℃ 以上) 法生长晶体十分类似于低温溶液法生长晶体, 它是将结晶物质在高温下溶解于助熔剂中, 形成均匀的过饱和熔液。晶体是在过饱和熔液中生长, 因此也叫助熔剂法, 或盐熔法。

高温熔液法生长晶体有以下优点:

①方法适用性强, 几乎对所有的晶体材料都能找到适当的助熔剂来进行晶体生长。②许多难熔的化合物或在熔点较易挥发的晶体材料可选取适当的助熔剂来进行晶体生长, 而选择助熔剂是关键, 要求它不与生长晶体原料起化学反应。③设备较简单, 坩埚、单晶炉热源和控温装置等均属于一般要求的装置。

高温熔液生长晶体的缺点:

①晶体生长速率较小, 晶体生长周期较长。②在晶体生长过程中, 不易观察生长现象。③许多助熔剂是有毒的, 有害人体健康。④一般生长出来的晶体尺寸较小。

高温熔液生长方法的关键是找出合适的助熔剂。良好的助熔剂需要具备以下物理化学性质:

①对晶体材料应具有足够强的溶解能力, 在生长温度范围内, 溶解度要有足够大的变化, 以便获得足够高的晶体产量。②在尽可能宽的温度范围内, 所要的晶体是唯一的稳定相。这就要求助熔剂与晶体成分最好不要形成化合物。但实际上, 二组分间不形成任何化合物常常是不可能的。经验表明, 只有当 A 可以与助熔剂形成某种化合物时, 才具有较高的溶解度。此外, 助熔剂在晶体中的固溶度应尽可能小。为此, 最好选取与晶体具有相同离子的助熔剂, 而避免选取性质与晶体成分相近的其他化合物。③应具有尽可能小的黏滞性, 以便得到较快的溶质扩散速率和较高的晶体生长速率。④应具有尽可能低的熔点和尽可能高的沸点, 以便选择方便的和较宽的生长温度范围。⑤应具有很小的挥发性 (助熔剂蒸发法除外)、腐蚀性和毒性; 不伤坩埚材料, 如铂金。⑥应易溶于对晶体无腐蚀作用的溶剂中, 如水、酸、碱等, 以便容易将晶体从助熔剂中分离出来。

实际上, 使用的助熔剂很难同时满足上述要求, 近年来倾向采用复合助熔

剂,使各成分取长补短。少量助熔剂添加物常常显著地改善助熔剂性质。复合助熔剂的组分过多,会使溶液中的相互关系复杂化,扰乱待生长晶体的稳定范围。目前,助熔剂的选取主要是凭借经验和实验,尚无完善的规律可循。

高温熔液生长晶体也可设计出许多具体的方法,如降温法、蒸发法等,其中最常用的是降温法,操作的技术要点如下:

①选择适当的助熔剂,使结晶物质在助熔剂中有较大的溶解度。②精确测定熔体的饱和点。③下入旋转的籽晶,然后缓慢降温。④生长完结后,将晶体提出助熔剂。⑤缓慢冷却至室温,取出晶体。

2.2.3 热液生长

热液法又称水热法。晶体的热液生长是一种在高温高压过饱和溶液中进行结晶的方法。

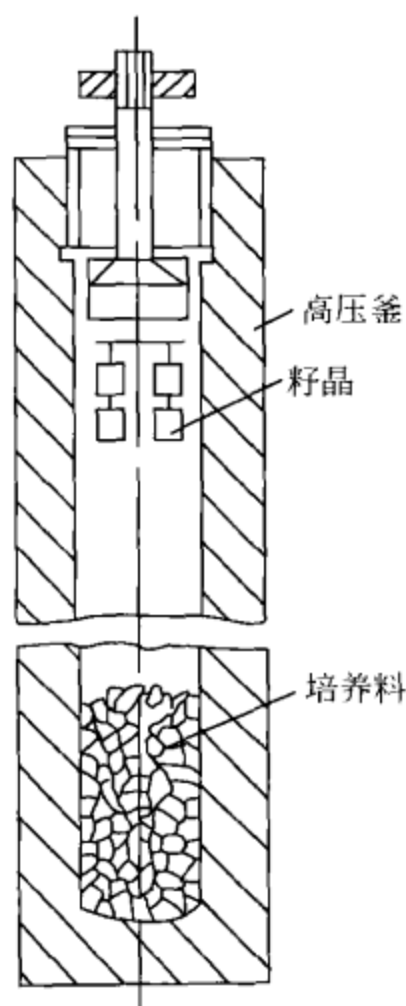


图 5.36 热液法生长晶体装置(高压釜)

许多国家已采用这种方法工业化批量生产水晶。该方法还可以生长刚玉、方解石、磷酸铝、磷酸钛氧钾(KTiOPO_4)以及一系列硅酸盐、钨酸盐等晶体。

用热液法生长晶体的关键设备是高压釜,如图 5.36 所示。

晶体生长的效果与高压釜有直接关系,由于高压釜是在高温高压下工作,并同酸、碱等腐蚀溶剂相接触,所以要求高压釜的材料耐腐蚀并具有良好的高温机械性能,釜体密封结构要可靠简单,便于启拆。

晶体在高压釜中的生长温度为 $150 \sim 1100^\circ\text{C}$, 压力为 $10^6 \sim 10^9 \text{ Pa}$, 因此,应根据所要生长晶体的情况而选用制作高压釜用的合金钢材。高压釜中的压力取决于溶剂的装满度、釜内的温度等。

热液法培育晶体所使用的溶剂,视待生长的晶体而定。所选用的溶剂对结晶物质来讲,同低温溶液法一样,不仅要有比较大的溶解度,而且还要求足够大的溶解度温度系数,并能与结晶物质形成配合物等。

热液法操作技术要点如下:

(1) 装釜。将结晶养料放在高压釜较热的底部(溶解区),而籽晶悬挂在温度较低的高压釜的上部(生长区),釜内填充一定装满度的溶剂介质。

(2) 晶体生长。由于釜内上下部分的溶液之间存在着一定的温度差,所以釜内溶液产生强烈的对流,从而将高温区的饱和溶液带到籽晶区后,便形成过饱

和溶液,致使籽晶生长。溶液过饱和度大小取决于溶解区与籽晶生长的温度差以及结晶物质的溶解度温度系数等因素,而釜内过饱和溶液浓度的分布主要取决于对流强烈的程度。冷却析出部分溶质后的溶液又流向下部,变成不饱和溶液而又溶解培养料,如此循环往复,使晶体不断地继续生长。

(3) 拆釜。当晶体长成后,缓慢地将温度降低至室温,拆开高压釜,然后将晶体取出。

2.3 从气相中生长晶体

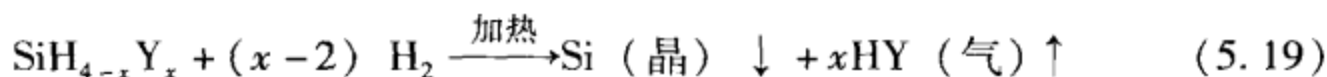
气相生长可分为单组分体系生长和多组分体系生长两种。

单组分气相生长要求气相具备足够高的蒸气压,利用在高温区汽化升华、在低温区凝结生长的原理进行生长。

单组分气相生长出来的晶体中有工业价值的有碳化硅(SiC)、硫化镉(CdS)、硫化锌(ZnS)等,所生长的晶体大都为针状、片状,但该方法应用不广。

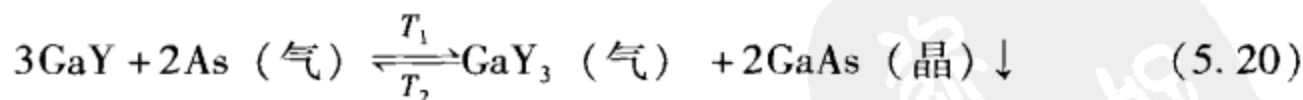
多组分气相生长多用于外延生长,外延生长是指一种晶体浮生在另一种晶体上,浮生晶体与衬底晶体存在着结构相似的晶体学低指数面,晶体是在结构匹配的界面上生长的,称为配向浮生。外延生长可分为同质外延与异质外延两种。单晶硅片在被还原分解的硅化物蒸气中生长,称为同质外延;钆镓石榴石(gadolinium gallium garnet, GGG)等作衬底在被还原分解的硅化物蒸气中生长,称为异质外延。

多组分气相生长装置一般也分为两种生长体系,即开管生长体系与闭管生长体系。硅外延生长一般用开管生长体系,常用纯氢气还原硅的卤化物进行生长,即



式中, Y 为卤素元素; x 取值为 1~4。

生长砷化镓(GaAs)、磷砷化镓($\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$)、磷化镓(GaP)等外延薄膜可用闭管生长体系,例如,生长砷化镓外延薄膜,在生长体系中的主要反应为



式中, Y 为卤素元素; $T_1 > T_2$ 。

一般来讲,开管生长体系中的化学反应多是不可逆的,但在闭管生长体系中,化学反应大多为可逆的。

外延单晶薄膜不仅可以从气相中生长,也可以从液相中生长。气相和液相外延薄膜现已广泛用于电子仪器、磁性记忆装置和集成光学等的工作元件上,并日益发挥出重要作用。

第六章 晶体结构缺陷

1. 晶体结构缺陷

晶体是内部质点在三维空间成周期性重复排列的固体，或者说晶体是具有格子构造的固体。这样一系列在三维空间成周期性重复的几何点就构成了一套所谓的空间点阵，其中的等同点则称为阵点或结点。对应于不同晶体的各个具体的空间点阵，其阵点或结点的具体重复方式将会有所不同，但在三维空间内呈周期性重复这一性质上则是相同的。

实际晶体不同于理想的晶体，无论它有多大，终究还是有限的，只是由于晶体内部质点的重复周期比晶体颗粒的尺寸小得多，因此从微观的范畴讲，可以把晶体空间格子近似地看成是向三维空间无限延伸的。在一些研究中，可以把晶体看成理想的具有平移周期的点阵。但在另一些研究中，则着重于晶体缺陷、调幅结构及准周期、非周期结构等。

实际晶体是由一种或数种具有相同或极为相似晶胞结构和晶胞化学的空间格子堆积而成的。每一种晶胞可以分为几种相对独立的结构单位，结构单位连接规律也常有不同变化。参加堆积的晶胞结构和晶胞化学的变化、它们堆积方式的变化以及它们堆积过程的物理化学环境变化等，都使得物质界千姿百态。因为这些变化是不可避免的，所以晶体结构中的有规自相似准周期和无规自相似准周期、非周期等复杂结构现象的发生、形成也同样是不可避免的。

平移准周期的准晶结构与平移周期的晶体结构既有明显的不同又有密切的关系。可以认为，自然界中的一些矿物和人工合成的晶体及它们所具有的结构，是某一物理化学条件下非周期、准周期与平移周期竞争的结果。

物质结构可以分为具有平移周期的晶体结构、具有数学上严格的有规自相似性的准周期及统计学意义上的无规自相似性准周期的准晶体结构，以及一些随机性的非周期性结构及胶态物质、玻璃物质。具有平移周期的晶体是大量存在的，从理论和结构分析上都有成熟的模式，以往凡与此有矛盾的晶态物质都采取不予研究的态度。如 X 射线晶体结构分析时预先要求的重要条件之一，就是晶体应尽可能接近理想的周期结构。透射电子显微镜，特别是高分辨分析透射电子显微镜在物质结构研究方面取得的成果，不仅拓宽了晶体结构研究的范围，而且打破了

准周期、非周期物质结构研究的禁区。

图 6.1 为单质硅的高分辨的透射电子显微像，它说明了晶体缺陷大量存在。

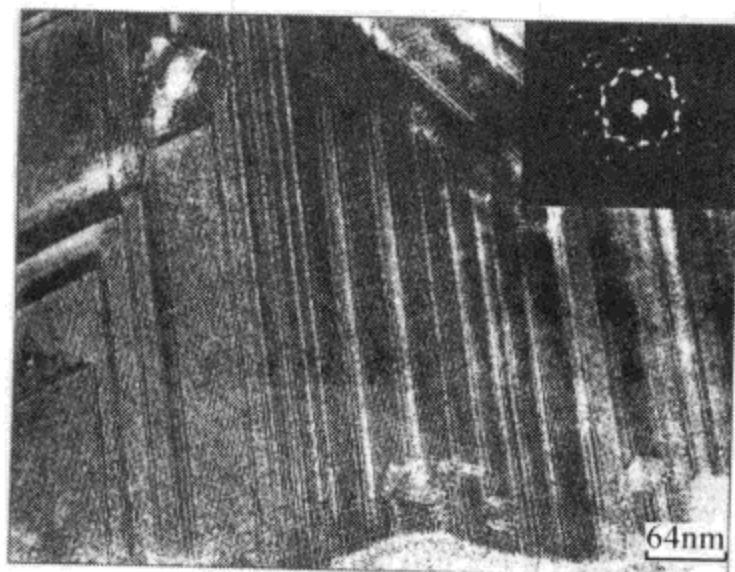


图 6.1 单质硅中的晶体缺陷 (Hatsujiro Hashimoto 提供)

实际晶体中存在着使晶体许多性质、特点发生强烈改变的各种缺陷，主要有以下几种：

- (1) 晶体有一定大小而造成的表面缺陷。
- (2) 当晶体含有杂质原子时，就会形成点缺陷、零维缺陷。
- (3) 在晶体结构的点阵某个位置上缺少应有的质点，就会形成空位、零维缺陷。
- (4) 在晶体结构中，沿着某一方向存在位置错动，就会造成线缺陷、一维缺陷。
- (5) 在晶体结构中，沿着二维方向存在位置的错动，这就会造成面缺陷、二维缺陷。
- (6) 热运动会造成体缺陷。三维缺陷包括第二相粒子、空位团等。
- (7) 由于在复杂的地质条件下，天然矿物晶体在生长过程中，其物理化学环境受到多种因素的作用，实际矿物晶体很少没有缺陷的。

2. 点 缺 陷

晶体中的一些原子被外界原子所代替，或者留有原子空位等，这些变化破坏了晶体规则的点阵周期性排列，并引起质点间势场的畸变，这样造成的晶体结构不完整性仅仅局限在原子位置，所以称为点缺陷。

2.1 晶格位置缺陷

晶格位置缺陷一般指空位和间隙原子所造成的点缺陷。

当晶体的温度高于绝对零度时，原子吸收热能而发生运动，原子最终的运动形式是围绕一个平衡位置的振动，显然，这个平衡位置和理想晶格的位置相当。温度越高，平均热能越大，振动的幅度越大。其中，有些原子获得足够大的能量，可以脱离开它的平衡位置，这样在原来的位置上形成了一个空位，因此，晶体中总有一些原子要离开它的平衡位置，造成缺陷。

空位缺陷主要有两种类型：①弗伦克尔（Frenkel）缺陷：一些原子或离子迁移至填隙位置，留下了由于它们离开而形成的空位，如图 6.2（e）所示。②肖特基（Schottky）缺陷：固体表层的原子获得较大能量，移到表面新的位置上而留下原来位置形成的空位，晶格深处的原子会依次填入空位，留下新的空位，这样表面上的空位逐渐转移到内部去了，如图 6.2（d）所示。

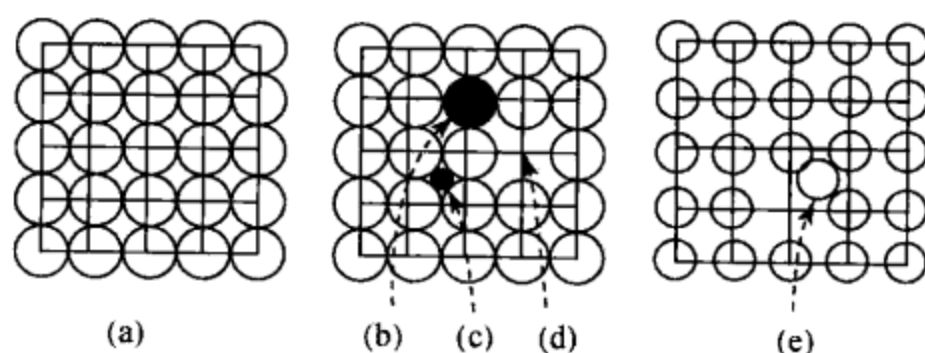


图 6.2 二维示意图

(a) 完整晶体；(b) 替代杂质；(c) 填隙杂质；(d) 肖特基缺陷；(e) 弗伦克尔缺陷

图 6.3 为 $W(Ta)O_{2.975}$ 晶体的高分辨结构像，结构中存在多种类型的缺陷，箭头所指处为点缺陷。

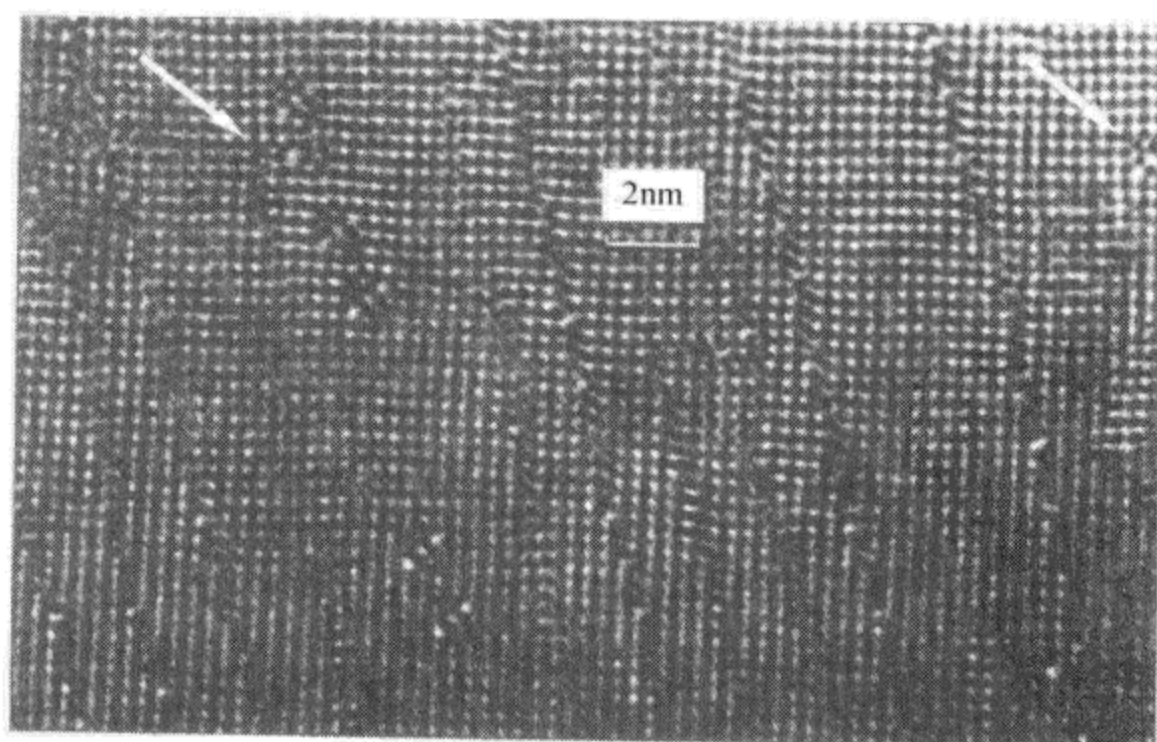


图 6.3 $W(Ta)O_{2.975}$ 晶体的高分辨结构像 (Smith, 1986)

2.2 组成缺陷

杂质原子掺杂进晶体中，其含量一般小于 0.1%，因杂质原子和晶体中固有的原子的性质不同，所以它不仅破坏了晶体的规则空间点阵结构排列，而且在杂质原子的周围引起周期势场的变化形成缺陷。杂质原子可分为置换（替代）杂质原子和间隙杂质原子两种，前一种是杂质原子替代了晶体中固有的原子，后一种则是杂质原子进入到晶体固有空间点阵的间隙中，如图 6.2 (b)、(c) 所示。

2.3 电荷缺陷

由于热能作用或其他能量传递，价带中电子得到能量 E_g 而被激发进入导带，此时在价带留下一个孔空，在导带中增加一个电子，如图 6.4 (a) 所示。这种变化虽然没有破坏晶体空间点阵排列周期，但是由于孔空和电子分别带正、负电荷，在它们附近形成一个附加电场，从而引起周期势场的畸变，造成晶体不完整，称做电荷缺陷。

当高价或低价的杂质原子代替晶体中空间点阵中固有的原子时，不仅形成了组成缺陷，而且也造成电荷缺陷。例如，纯硅中掺入磷和硼，从能量理论分析，磷比硅多了一个电子，因此磷在禁带中产生施主能级，易使导带中产生电子缺陷，如图 6.4 (b) 所示；而硼比硅少了一个电子，因此在禁带中产生受主能级，易使价带中产生孔空缺陷，如图 6.4 (c) 所示。

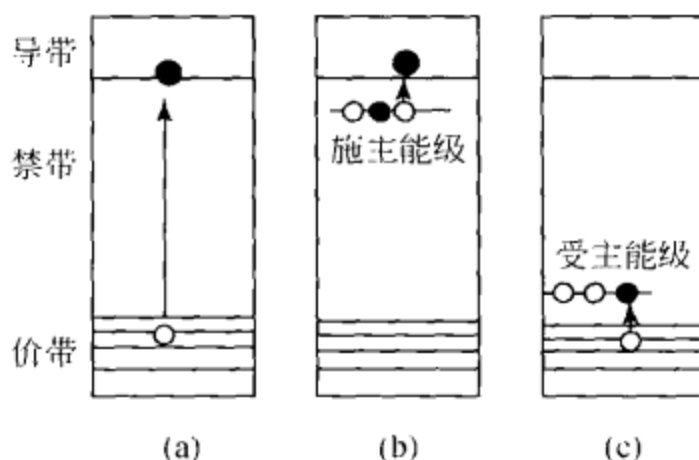


图 6.4 电荷缺陷示意图

2.4 色心

理想晶体是原子、离子或分子规律排列的空间点阵结构，而实际晶体在形成时，由于物理化学条件变化，晶体内部质点会发生部分缺失或不规则排列，产生点阵缺陷。所谓色心就是指晶体缺陷对可见光选择性地吸收产生的颜色。

(1) F 心（“电子”色心），指在晶体结构中缺少部分阴离子，即阴离子空位。由于缺少阴离子，相应地多了正电荷，因此通常把 F 心看做一个阴离子空位形成的正电荷与受其束缚的一个过剩的金属原子电离产生的电子所形成的组合。

F 心使晶体产生颜色的原因是：①过剩的金属原子（M）位于晶格的质点之间的间隙中，在其附近必然存在一个阴离子空位以保持静电平衡。由于 M 原子

与正常质点的阳离子靠近，M 原子的核与电子结合松弛，当这些电子吸收一定光能后，便使电子跃迁到阴离子空位上而导致染色。②过剩的金属原子 (M) 位于结构中阳离子质点位置时，相当于其邻近的阴离子位置上必为阴离子空位，这时 M 原子的价电子轨道可深入其相邻阳离子空位内，吸收一定光能后，该电子跃迁到阴离子空位之上，导致染色。

(2) V 心 (“空穴”中心)，指在晶体结构中缺少部分阳离子，这样的结果等于附近增加了相对应的负电荷，为了保持静电平衡，在阴离子位置必将形成空穴。

V 心使晶体产生颜色的原因是：当非金属原子 (X) 过剩时，因为它的阴离子半径较大，通常不能进入晶格的质点之间的间隙位置，却位于结构中阴离子的质点位置，而使附近的阳离子位置成为阳离子空位，当一个电子进入这个范围时，则此电子将与 X 原子结合形成 X 负离子，并与相邻的阳离子空位共享此电子。当获得一定能量时，一个电子即可由晶体内正常的 X 负离子被激发到与阳离子空位相邻的 X 原子上，使其染色。

电气石、天河石、方钠石、石英等晶体颜色产生机理都可以用色心理论加以解释。

2.5 类质同象和固溶体

物质在一定条件下结晶时，晶体中某种质点 (原子、离子、络阴离子或分子) 的位置被类似的质点 (在离子类型、电价、电负性、极化能力、原子和离子半径等方面类似) 所占据，能保持原有的晶体结构类型，只是稍微改变其晶格常数的现象，称为类质同象，也称为替位式固溶体。替位式固溶体 (类质同象) 还可进一步分为有序固溶体、无序固溶体和缺位固溶体。

类质同象混合晶体可以看成具有极近似晶胞结构和晶胞化学的一系列晶胞整齐但成分无序的堆垛。如橄榄石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 [\text{SiO}_4]$ ，可以看成 $\text{Mg}_2 [\text{SiO}_4]$ 和 $\text{Fe}_2 [\text{SiO}_4]$ 晶胞按一定比例整齐但成分无序的堆垛。由于替代与被替代的质点 (原子、离子、络阴离子或分子) 具有极为近似的化学性质，质点的替代可在一定范围进行，这种替代不会引起化学键性和晶体结构形式发生质的变化。这种替位式固溶体成为点缺陷中组成缺陷里的特殊情况，如图 6.2 (b) 所示。在组成缺陷中，杂质原子替代量一般小于 0.1%，而类质同象混晶中，质点替代量远远大于 0.1%，因此又不能将类质同象与组成缺陷简单比较。

还有一种填隙式固溶体是指溶质质点充填于溶剂晶格中质点间的空隙位置所构成的固溶体，如图 6.2 (c) 所示。

3. 位错（线缺陷）

实际晶体在结晶时，受到温度、压力、浓度及杂质元素的影响，或受到打击、切削、研磨、挤压、扭动等机械应力的作用，从而内部质点排列变形，原子行列间相互滑移，使晶体不再符合理想晶体的空间点阵有秩序的排列，形成线状的缺陷，称做位错。

位错分为三种基本类型：刃型位错、螺型位错及混合型位错。

3.1 刃型位错

图 6.5 (a) 是刃型位错的二维图像，图 6.5 (b) 是刃型位错的三维图像。可以把变形看成是由于在晶体的上半部分加入一额外的原子平面 AB 引起的。从图 6.5 (a) 可以看到晶体上半部分的平面，比起它们正常的平衡位置来要靠得紧一些，它们是由于 AB 原子平面挤压插入造成压缩应变状态的。而晶体下半部分的平面，比起正常的平衡位置来则离得远一些，它们是由于 AB 原子平面挤压插入造成张力引起应变状态的。在位错附近，晶体必将处于高度应变状态。从图 6.5 (b) 可以看到，插入一个多余的平面 $ABB'A'$ ，或者推 $CDEF$ 、拉 $GCFH$ 都可以使晶体产生刃型位错。 AA' 是晶体中滑移部分和不变部分之间的边界，称做位错线。 $ACFA'$ 叫做滑移面，它是晶体自身平行的部分，沿着晶体中的一个面平移的轨迹。平移的方向和大小由伯格斯（Burgers）矢量表示。在刃型位错中伯格斯矢量 \mathbf{B} 垂直于位错线 AA' 。

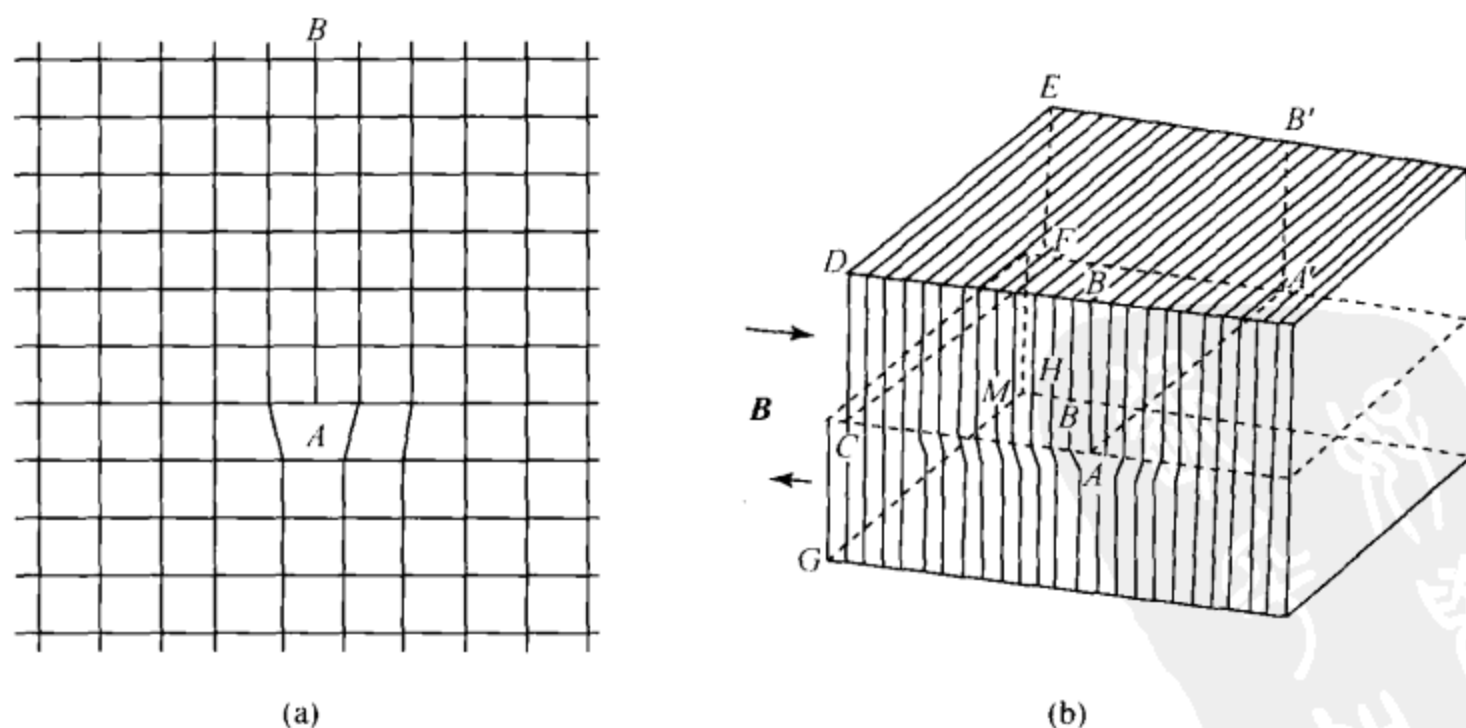


图 6.5 刃型位错
(a) 二维图；(b) 三维图

图 6.6 为含 Na 的 β -刚玉的高分辨晶体结构像，它显示了刃型位错特征。

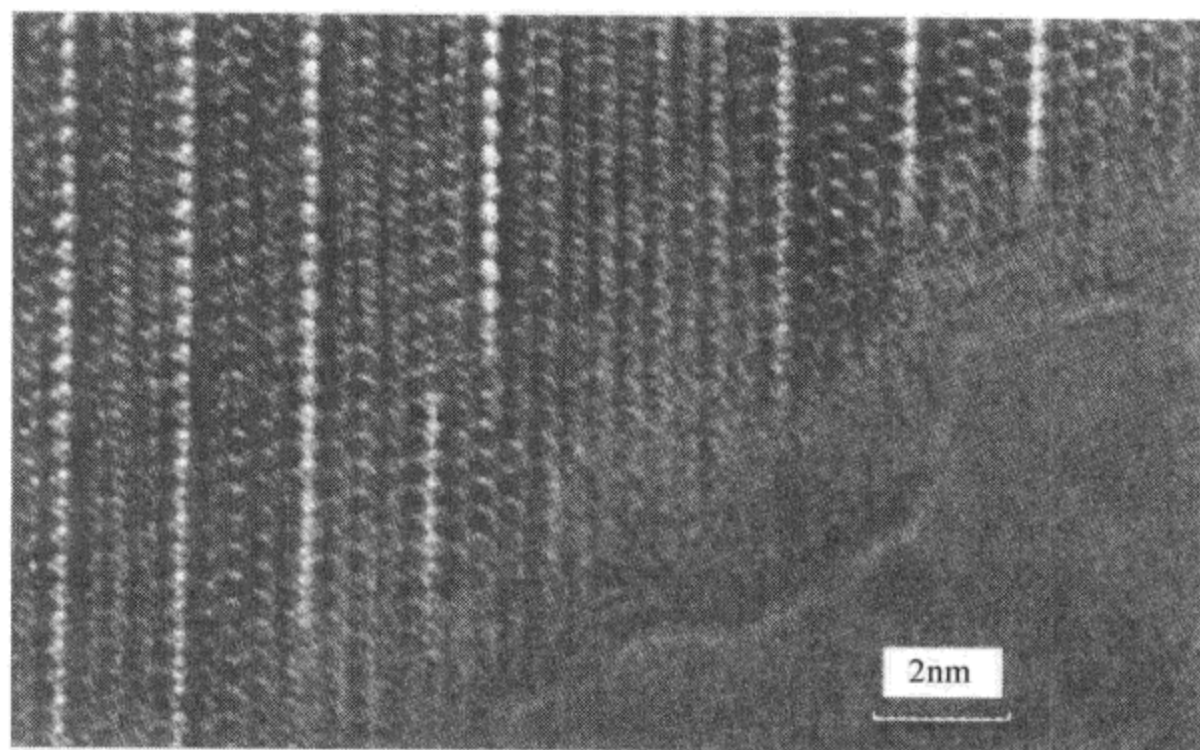


图 6.6 含 Na 的 β -刚玉的高分辨晶体中的刃型位错 (Smith, 1986)

3.2 螺型位错

当在晶体上加上剪切力，使晶体上下部分沿一平面互相滑移，晶体中滑移部分的相交位错线是和滑移方向平行的，如图 6.7 所示。这种位错可以看成是推 $ABCD$ 、拉 $AEFG$ 而造成的。通过 AA' 滑移线的每一平面都可以看成滑移面。很明显，在这种位错里，伯格斯矢量 B 平行于位错线，由于原来与位错线 AA' 垂直的平面变形而呈螺旋形，故称为螺型位错。图 6.8 为高温合金螺旋凹凸生长台阶，是左右螺型位错综合生长的结果。图 6.9 为白云母螺型位错生长所反映出来的晶面生长纹。

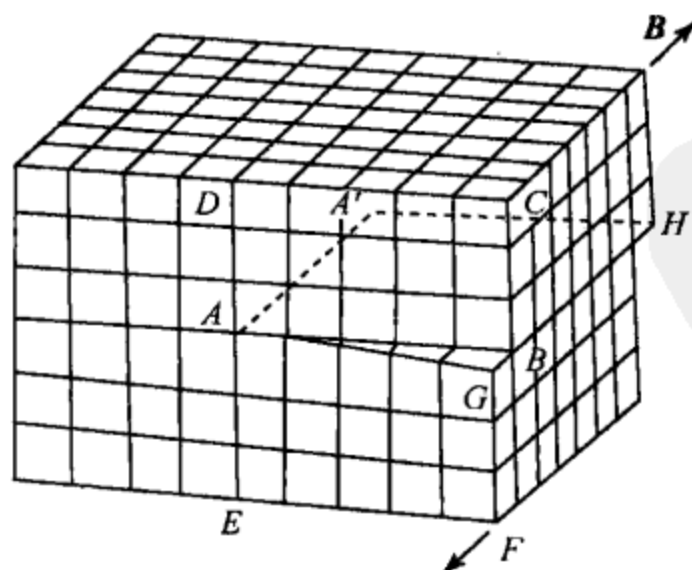


图 6.7 螺型位错三维示意图

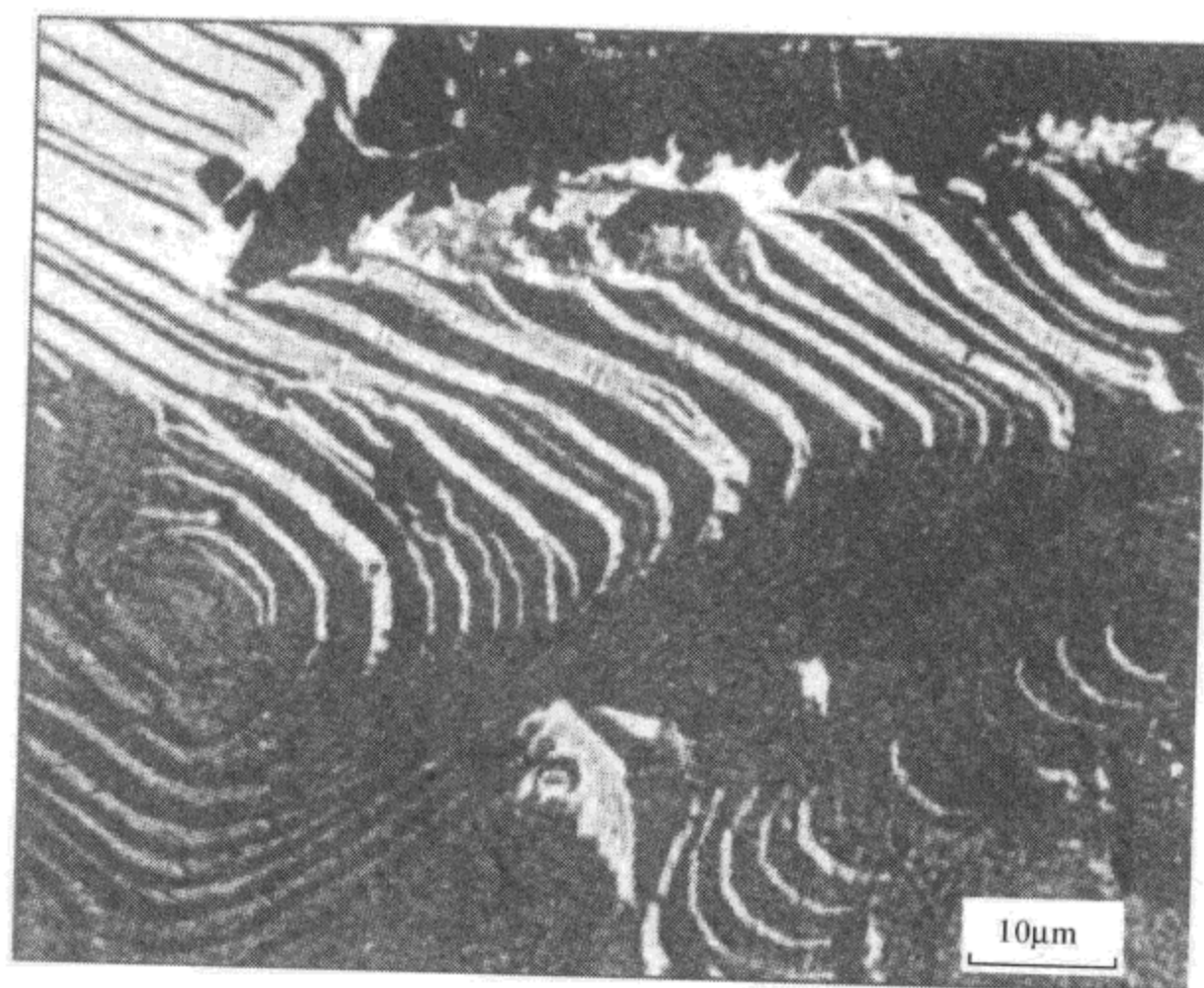


图 6.8 高温合金螺旋凹凸生长台阶 $\times 3000$ (李玉清摄)

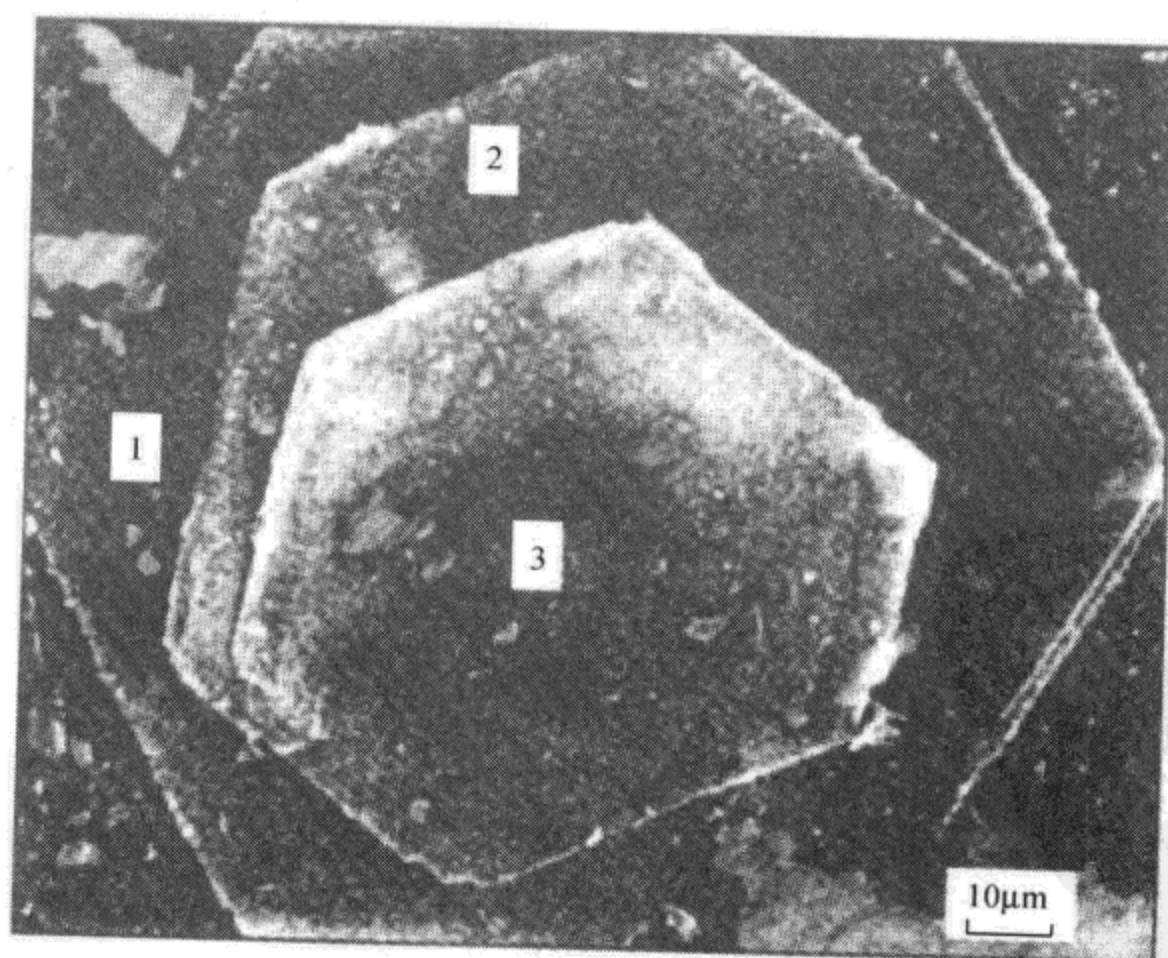


图 6.9 白云母螺旋生长纹 $\times 2400$ (陈敬中 1989 年摄)

3.3 混合型位错

除上述单纯位错外,实际晶体中还会出现刃型位错与螺型位错的混合型位错。在混合型位错中,伯格斯矢量 \mathbf{B} 在垂直于和平行于位错线之间的各种位置上取向。图 6.10 (a)、(b) 分别为弯曲位错线 EF 的示意图和位错线周围原子排列的俯视图。在图中 E 处,位错线与滑移方向平行,是纯螺型位错;在 F 处,位错线与滑移方向垂直,是刃型位错。 EF 线上,除 E 、 F 二处之外的部分,位错线与滑移方向既不平行又不垂直,属混合型位错,混合型位错的原子排列,如图 6.10 (b) 所示,介于螺型位错与刃型位错之间,它们可以分解为螺型位错和刃型位错。

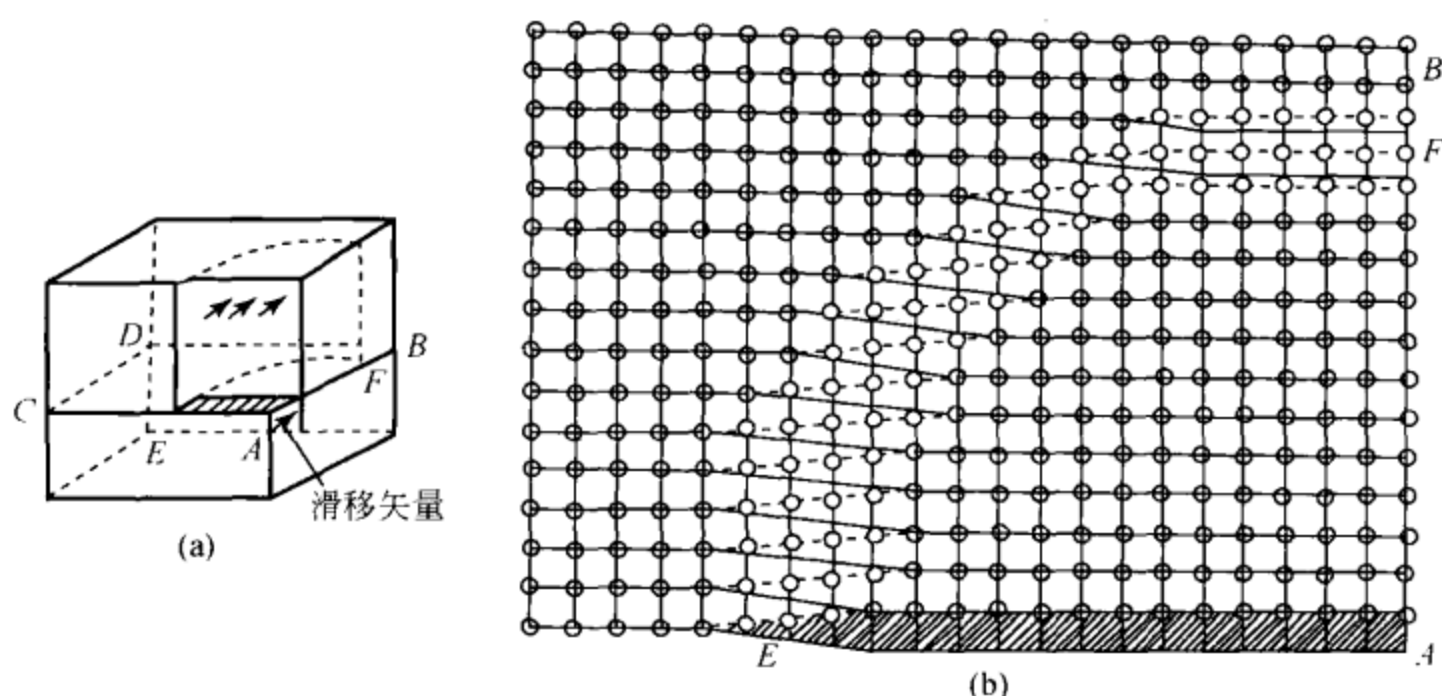


图 6.10 混合型位错

(a) 弯曲位错线 EF 的示意图; (b) 位错线周围原子排列的俯视图

3.4 伯格斯矢量

将含有位错的晶体与理想完整晶体进行比较,便能反映出这种错排的程度及其在晶体中的取向,这两者决定了位错的主要特性。用伯格斯矢量可表示位错特性,它是按以下步骤规定的:

- (1) 通常规定纸面的方向为位错线的正方向,用符号“ ζ ”表示。
- (2) 绕位错线沿完整的区域作右旋闭合回路,即以右手大拇指指向位错线的正向,回路方向按右螺旋关系确定,如图 6.11 (a) 和图 6.12 (a) 所示的逆时针方向。回路的每一步由一个原子连接相邻的原子,形成闭合的回路,称伯格斯回路。

(3) 在理想完整晶体中作同样的回路，却不能闭合，如图 6.11 (b) 和图 6.12 (b) 所示。

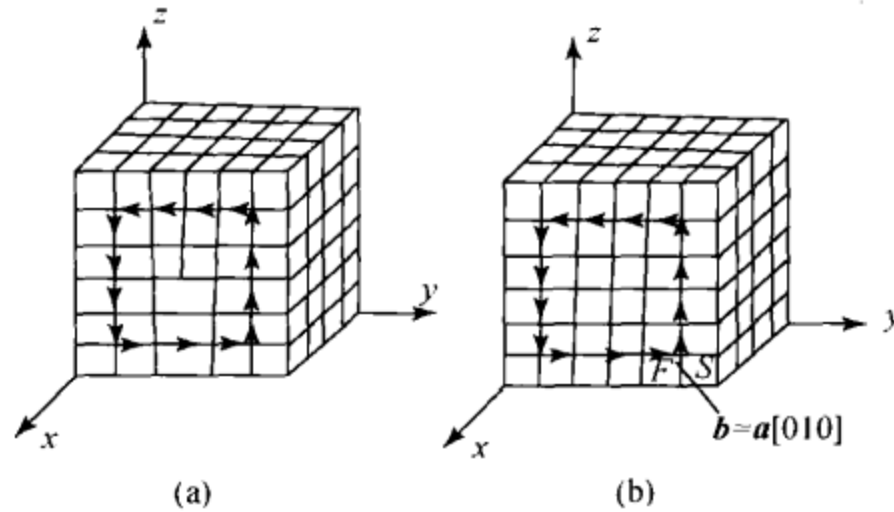


图 6.11 刃型位错的伯格斯回路
(a) 含刃型位错的晶体；(b) 完整晶体

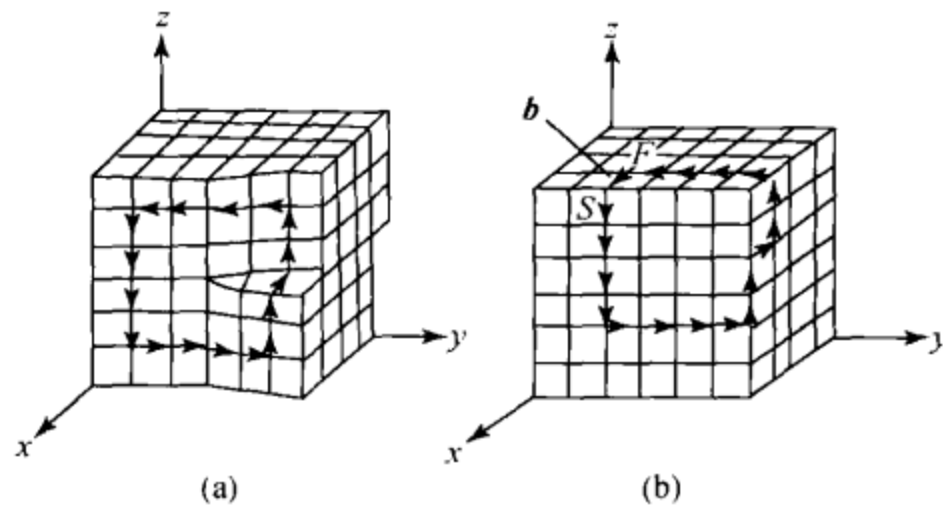


图 6.12 螺型位错的伯格斯回路
(a) 含螺型位错的晶体；(b) 完整晶体

(4) 由不闭合回路的终点 (F) 向始点 (S) 连接所得矢量，称为此位错线的伯格斯矢量，记为 b 。

上述伯格斯矢量的意义在于通过比较反映出位错周围点阵畸变的总积累 (包括强度及取向)。位错可以定义为伯格斯矢量不为零的晶体缺陷。

从图 6.11 和图 6.12 可见，刃型位错的伯格斯矢量与位错线相垂直，而螺型位错的伯格斯矢量与位错线平行。

规定 b 与 ζ 正向平行者为右螺型位错， b 与 ζ 反向平行者为左螺型位错。据此可以定义：

$$\text{刃型位错 } b \cdot \zeta = 0$$

$$\text{右螺型位错 } b \cdot \zeta = b$$

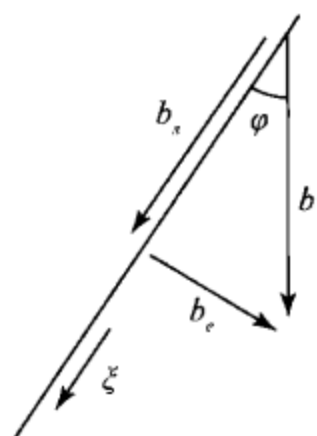


图 6.13 混合位错的伯格斯矢量

左螺型位错 $b \cdot \zeta = -b$

混合型位错可分解，如图 6.13 所示。

螺型分量：

$$b_s = (b \cdot \zeta)\zeta; b_s = b \cos \varphi$$

刃型分量：

$$b_e = [(b \times \zeta) \cdot e](\zeta \times e); b_e = b \sin \varphi$$

式中， e 是垂直于滑移面的单位矢量：

$$e = \frac{b \times \zeta}{|b \times \zeta|}$$

3.5 位错的滑移和攀移

3.5.1 滑移

图 6.14 是垂直刃型位错的截面，A 原子的下面就是刃型位错通过的地方。它处在下一层原子平面中 B 和 C 中间，并受到 B 原子和 C 原子的吸引力，A 原子处于平衡状态。但是，当外界有一力使 A 原子向左有一个小的移动时，B 原子对 A 原子的吸引力将增加，而 C 原子对 A 原子的吸引力将变小。此时 A 原子受到向左的推力，并使位错向左移动一个距离。对于完整的晶体，如图 6.15 所示，若要使晶体中的 A 原子移动一个原子距离，需要克服 A 和 B、C 和 D、E 和 F 等一系列原子间的约束力，这种移动比有位错存在的晶体困难得多。

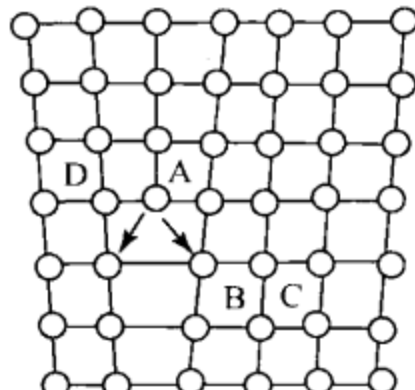
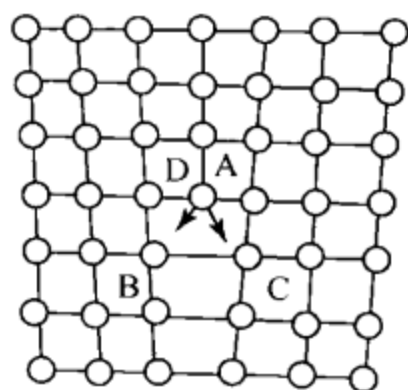


图 6.14 位错的滑移

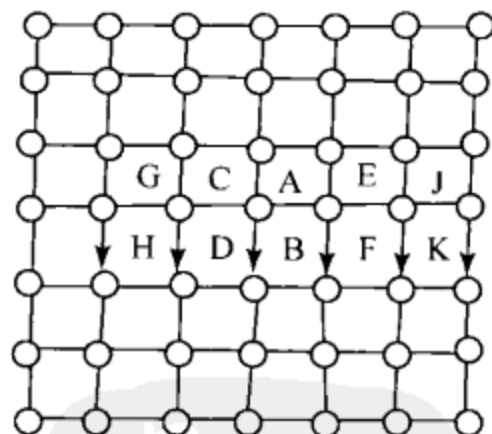


图 6.15 理想晶体的位移

3.5.2 攀移

在一定温度条件下，由于热运动，晶体结构中就会出现一定数量的空位和间隙原子。在刃型位错线处的一列原子也可以由于热运动发生滑移成为间隙原子或向填充空穴方向移动，如图 6.16 所示。或者在刃型位错线处，其他处的间隙原子移入而增添一行原子，使位错线向下移一个滑移面。这种位错运动称做攀移。

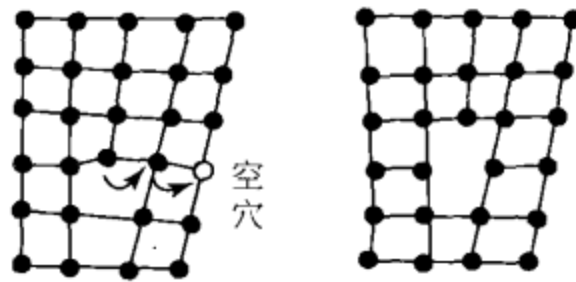


图 6.16 位错的攀移运动

位错的滑移运动和攀移运动是性质完全不同的两种位错运动，前者与外力作用有关，而后者与晶体中空位和间隙原子数目有关。

3.6 位错的萌生

晶体在自身形成的过程中会萌生大量的位错，由于物理化学条件的复杂性，晶体中产生位错的途径也是各式各样的。

在凝固时，两相邻晶粒长大而发生碰撞及液流冲击等作用都会使表面产生长大台阶或发生位错排列。

熔体中生长的晶体在高温下存在大量空位，冷至室温时，过剩空位将聚集崩塌形成位错环。

晶体中存在的温度梯度及成分和结构的差异，往往会引起局部应力集中。当局部的高应力接近理论切变强度时，能萌发出位错。

在晶界和裂纹尖端处，常有局部应力集中，也会发生位错萌生过程。

4. 面 缺 陷

面缺陷是二维缺陷，主要包括各种界面、晶面、堆垛层错及孪晶等。

4.1 小晶粒界面

单晶晶体一般也不是理想晶体，而是由许多结合得并不十分严密的微小晶粒构成的聚集体。这些晶粒边长约 10^{-3}cm ，晶粒和晶粒之间不是公共面，而是公共棱，互相之间仅仅是以数秒到 $(1/2)^\circ$ 的微小角度倾斜着，可以认为各晶粒互相取向基本上是平行的。单晶在生长过程中受热或机械应力或表面张力作用，形成“镶嵌构造”。很明显，这种构造也是一种缺陷，但与线缺陷不同，它可以看成由许多刃型位错排列汇集成一个平面，称“镶嵌界面缺陷”或“小角度晶界”。图 6.17 表示界面处质点排列着一系列刃型位错。相邻的同号位错间距是

$D = \frac{b}{\theta}$ (b 是伯格斯矢量的大小， θ 是一个小的旋转角)。

同样一颗晶粒绕垂直晶粒界面的轴旋转微小角度，也能形成螺型位错构成的

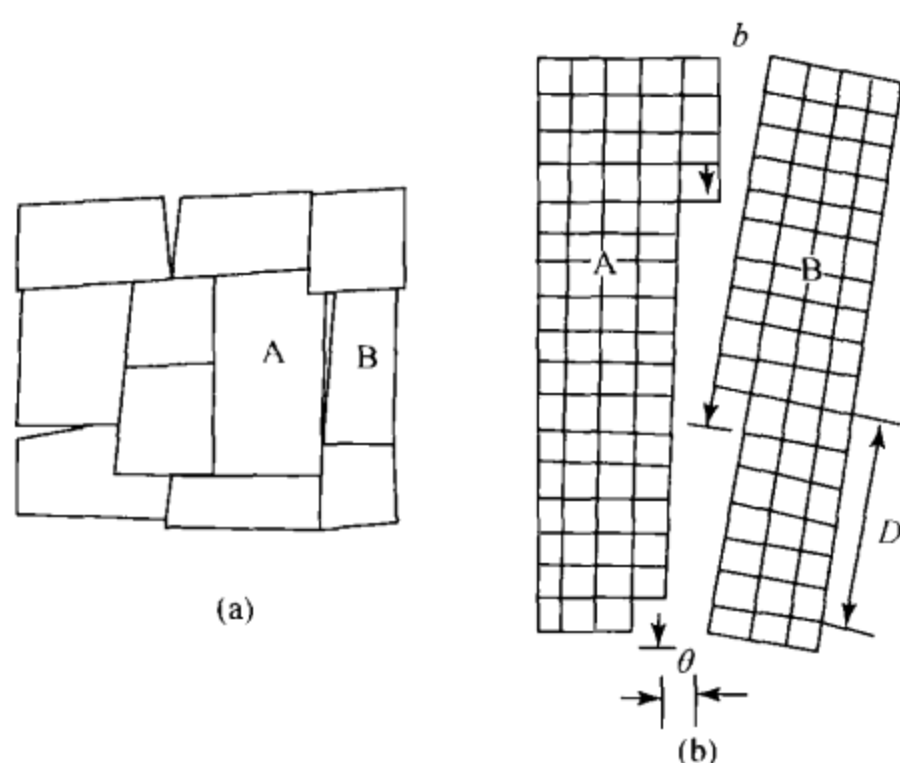


图 6.17 小角度晶界

扭转小角度的晶界。

4.2 孪晶

晶体中还有两类重要的面缺陷，这就是常说的孪晶和堆垛层错。

两个或两个以上的同种晶体，彼此之间的层错按一定的对称关系相互联系成确定的结晶学关系，那么这种复合晶体就叫做孪晶。孪晶个体之间的对称关系可通过反映、旋转或反伸操作来实现。借助对称操作，可使孪晶个体彼此重合和平行。根据对称关系，可将孪晶分为两种基本类型：接触孪晶和穿插孪晶。

4.2.1 接触孪晶

在接触孪晶中，两个孪晶个体之间以简单的平面相接触，两部分的取向对于它们的公共点阵平面成反映关系。接触孪晶按孪晶个体接触多少、方位可分为简单孪晶、多重孪晶和环状孪晶，如图 6.18 (a)、(b)、(c) 所示。图 6.19 为氧化镍

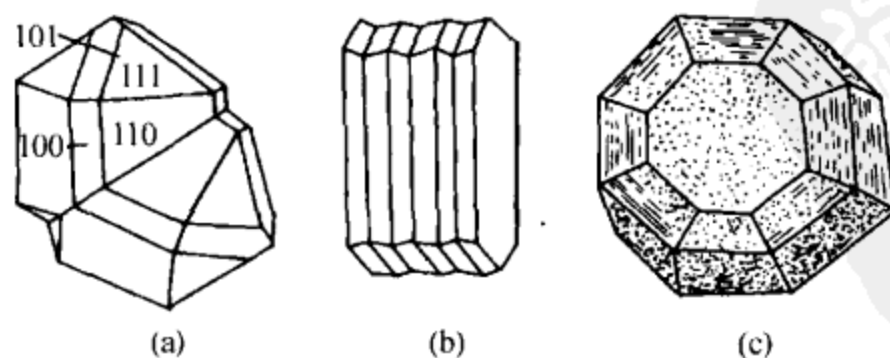


图 6.18 接触孪晶的三种不同类型

(a) 简单孪晶；(b) 钠长石多重孪晶；(c) 环状孪晶

孪晶颗粒垂直于 $[001]$ 的孪晶结合的高分辨结构像。斜长石中有许多类型的孪晶，如聚片多重孪晶、卡钠复合聚片孪晶等，图 6.20 为钠长石的聚片多重孪晶。

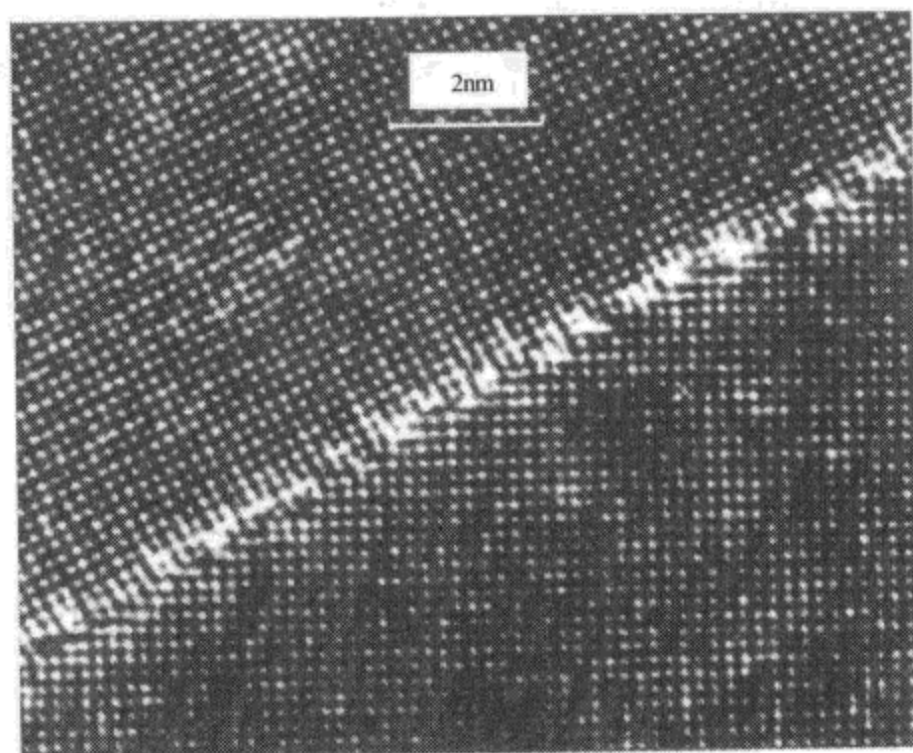


图 6.19 氧化镍孪晶界面的高分辨结构像 $[001]$ 投影 (Smith, 1986)

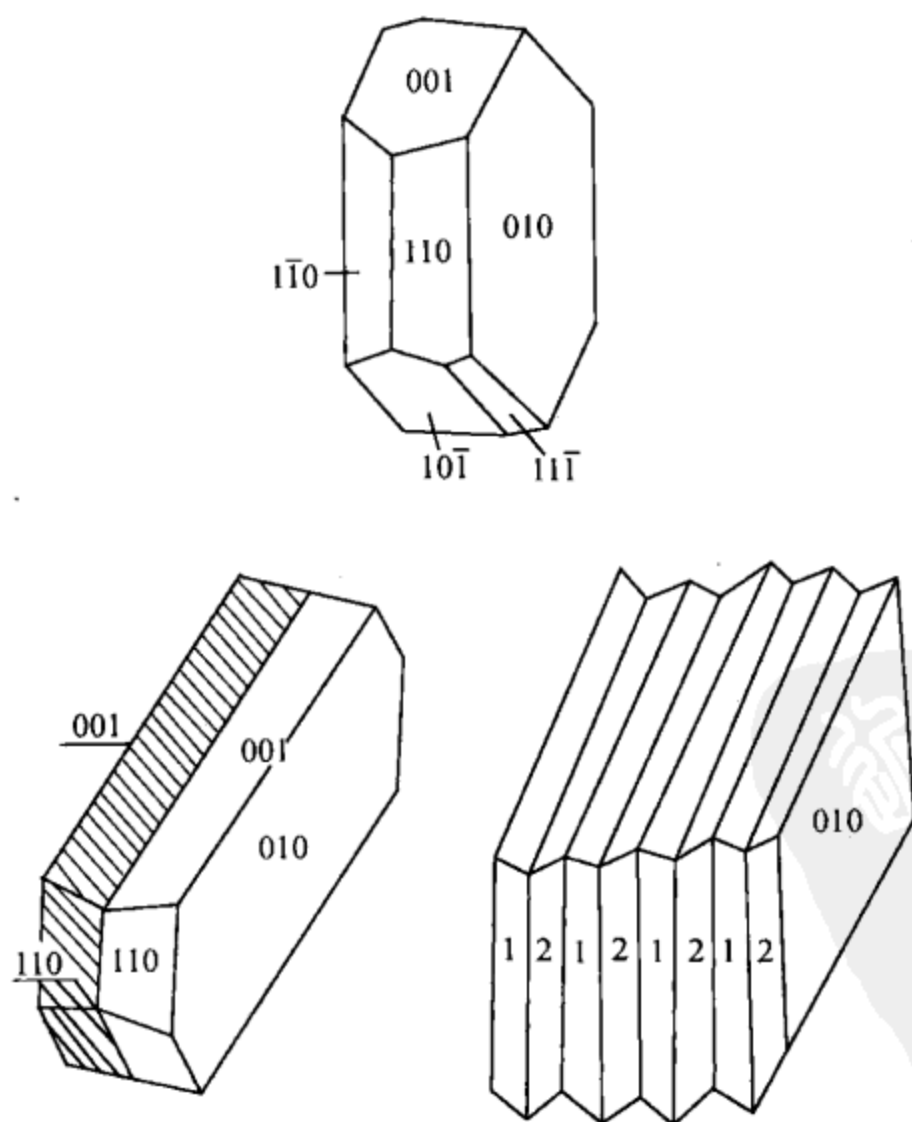


图 6.20 钠长石的聚片多重孪晶

4.2.2 穿插孪晶

相同晶体的个体互相穿插而形成的孪晶称为穿插孪晶。在这些孪晶中，成孪晶的部分沿着某个结晶学方向呈旋转关系。图 6.21 为十字石的晶体和不同形式的穿插孪晶。穿插孪晶的晶轴垂直于 (111)，孪晶面平行于 (111)；穿插孪晶（铁十字）的孪晶轴垂直于 (110)，孪晶面平行于 (110)。图 6.22 (a)、(b) 为正长石孪晶。

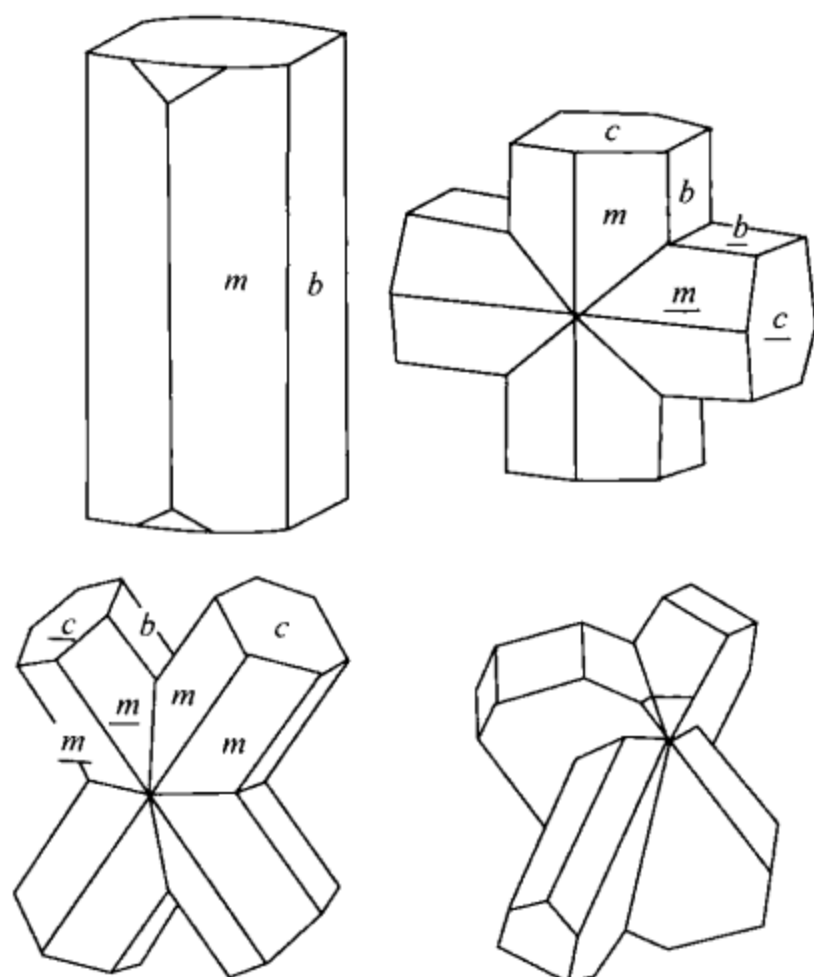


图 6.21 十字石的晶体和不同形式的穿插孪晶

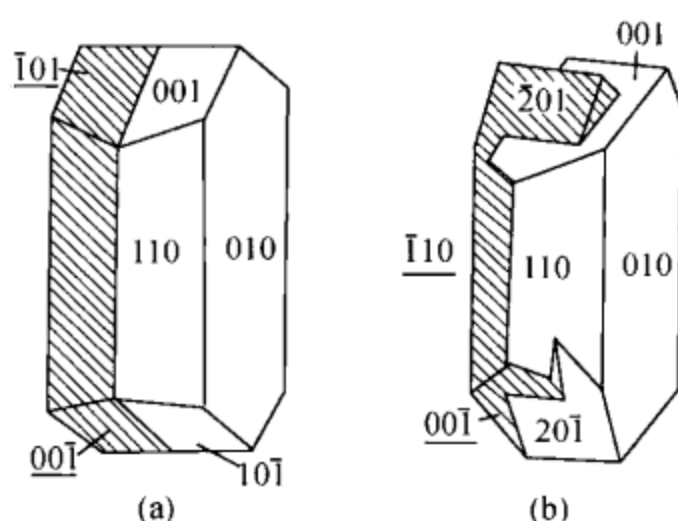


图 6.22 正长石孪晶

4.2.3 孪晶的形成方式

1) 在晶体生长过程中形成

孪晶可以由孪晶芽发育而成，也可以由小晶体按形成孪晶位置相互连生而成，还可以由质点按形成孪晶位置沉积在较大的晶体上形成。

2) 在同质多相转变过程中形成

如 SiO_2 的高温变体 β -石英（六方晶系）的单晶转变为低温变体 α -石英（三方晶系）时，经常可以形成孪晶，如图 6.23 所示。

3) 由机械作用形成

一些晶体在机械作用下，晶体一部分沿着一定面网滑动而形成孪晶。如方解石、白云石在机械力的作用下，晶体的一部分沿 (0112) 或 (0221) 面网滑动

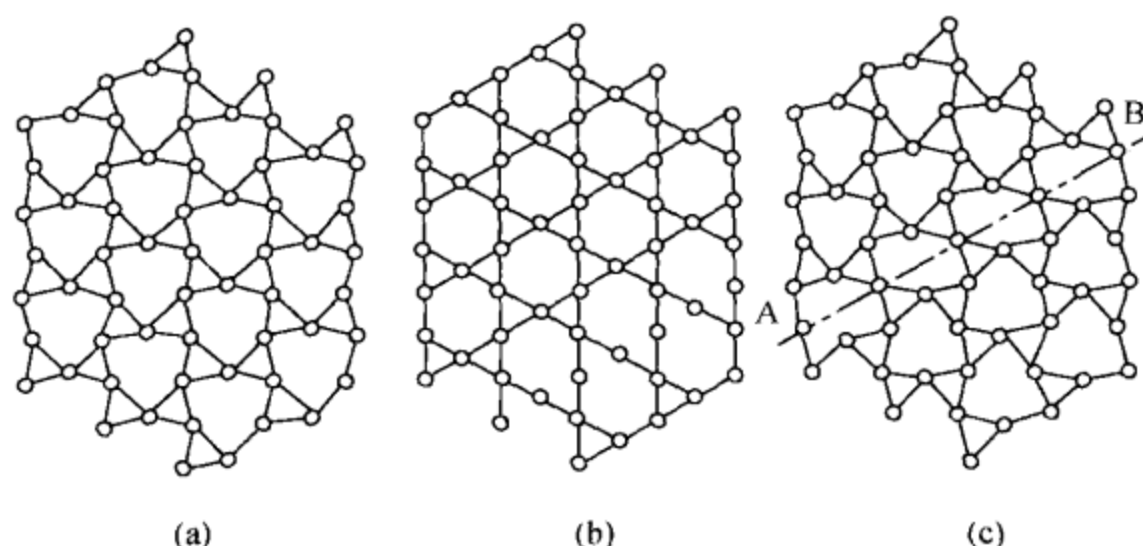


图 6.23 不同石英的结构示意图
(a) α -石英; (b) β -石英; (c) 道芬孪晶

而形成多重孪晶，如图 6.24 所示。

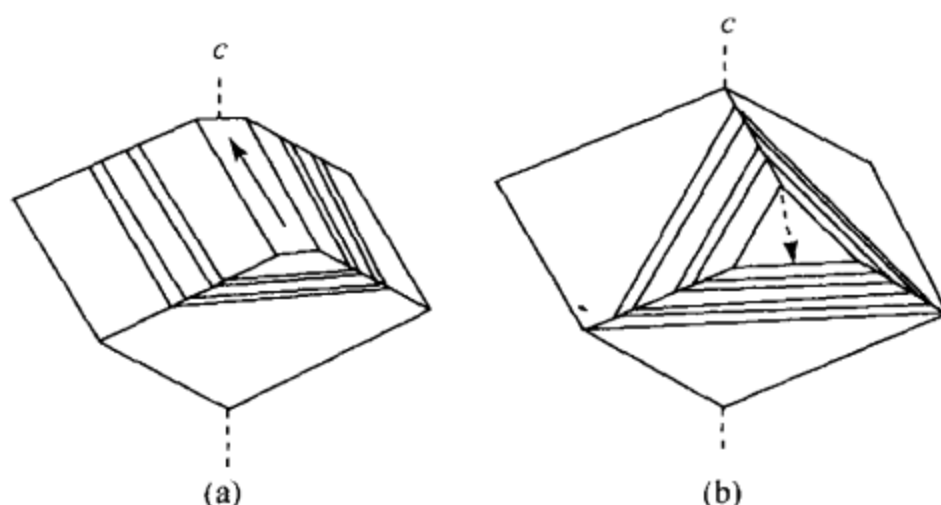


图 6.24 矿物中的滑移孪晶
(a) 方解石的滑移孪晶; (b) 白云石的滑移孪晶

4.3 堆垛层错、多型性

一个理想的晶体结构可以通过许多层的堆垛建造而成，如果在堆积过程中偶尔有的层面不按规定方式来堆积，那么具有对称性的晶体结构中层面之间就会产生面缺陷，这种缺陷称为堆垛层错。它比晶粒间界的能量低。

在晶体结构中，质点之间趋向于尽可能地相互靠近，以达到晶体内能最小，处于稳定状态，这种结构具有最紧密堆积的特点。在离子键和金属键的晶体中，用球体最紧密堆积的观点来进行分析是合适的。

最紧密堆积有两种基本方式：①立方最紧密堆积，表示为 $\cdots ABCABC \cdots$ ；②六方最紧密堆积，表示为 $\cdots ABAB \cdots$ ，如图 6.25 所示。在 N 个球的最紧密堆积结构中，有 N 个八面体空隙、 $2N$ 个四面体空隙。等大球的最紧密堆积，大球一般代表大半径的阴离子，而八面体或四面体空隙常充填不同种类的阳离子。

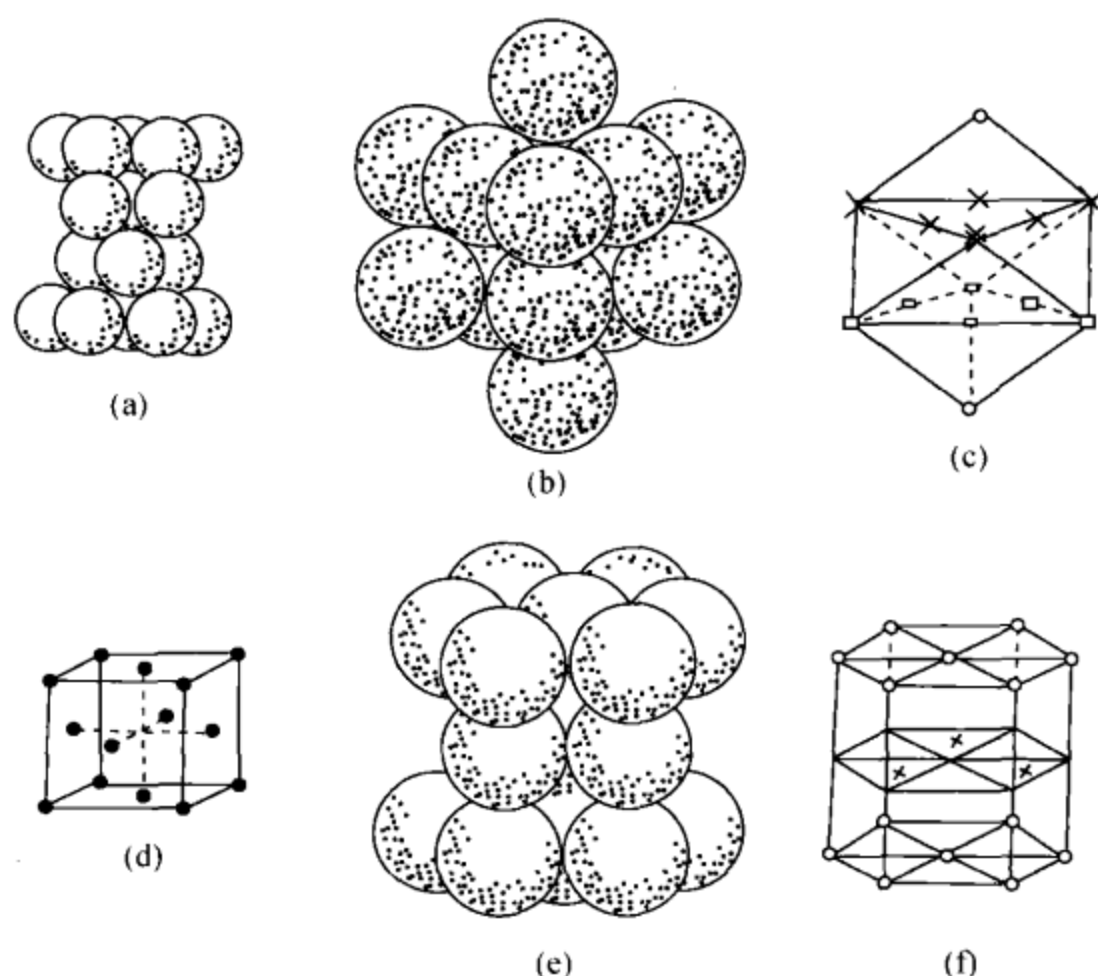


图 6.25 最紧密堆积两种方式

立方最紧密堆积：(a)、(b) 球堆积的方式，(c) 球中心的分布，(d) 立方面心格子；

六方最紧密堆积：(e) 球堆积的方式，(f) 球中心的分布（与六方底心格子相当）

○为 A 层球中心；×为 B 层球中心

为了讨论方便，可以用 A、B、C 的堆垛变化来分析不同类型的堆垛层错。如果用 \triangle 表示 AB、BC、CA，用 ∇ 表示 BA、CB、AC，那么立方最紧密堆积可用 $\cdots \triangle \triangle \triangle \cdots$ 表示，六方最紧密堆积则可用 $\cdots \triangle \nabla \triangle \nabla \cdots$ 表示，如图 6.26 所示。

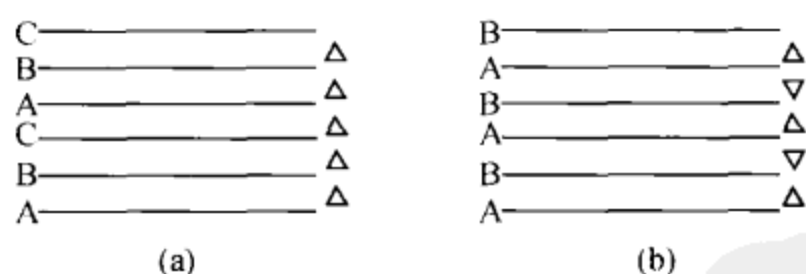


图 6.26 立方最紧密堆积 (a) 和六方最紧密堆积 (b)

1) 缺失层

它指的是在基本堆积层中抽出了一层。如 ABCA BABC 中，BA 之间少了一层 C，也可以表示为 $\triangle \triangle \triangle \triangle \nabla \triangle \triangle$ 。这种堆垛层错由于能量变化很少，因此相当容易发生，如图 6.27 (b) 所示。

2) 增加层

它指的是在基本堆积层中插入一层。如 ABCA BACABC 中，BC 之间多了一

层 A，可表示为 $\triangle \triangle \triangle \triangle \nabla \triangle \triangle \triangle$ 。这种堆垛层错与缺失层引起的堆垛层错相似，如图 6.27 (c) 所示。

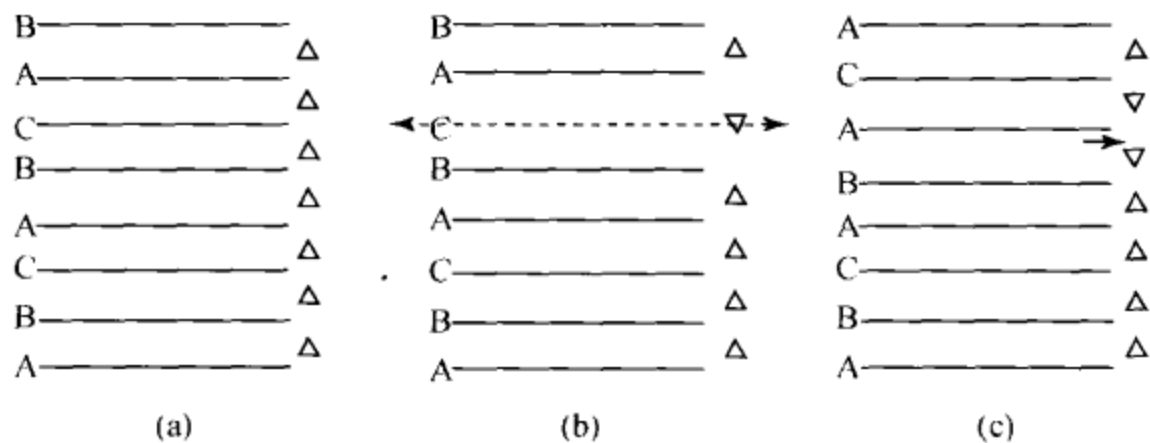


图 6.27 面心立方晶体结构的堆积示意图

(a) 正常堆积原子序；(b) 抽出一层层序；(c) 插入一层层序

3) 层移动、层转动

白云母属于层状结构硅酸盐矿物，其晶体结构中的结构单元层由上下相对的两层硅（铝）氧四面体层、中间夹层镁（或铝）及氢氧八面体层所共同组成。 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 四面体以角顶相连成六方网层，活性氧朝向一边，OH 位于六方网层的中央。两层六方网层活性氧相对，并沿 $[100]$ 方向位移堆积矢量 $a/3$ （约 0.17 nm），使两层的活性氧和 OH 呈最紧密堆积，如图 6.28 (a) 所示。结构单元层之间由大阳离子连接，如图 6.28 (b) 所示。

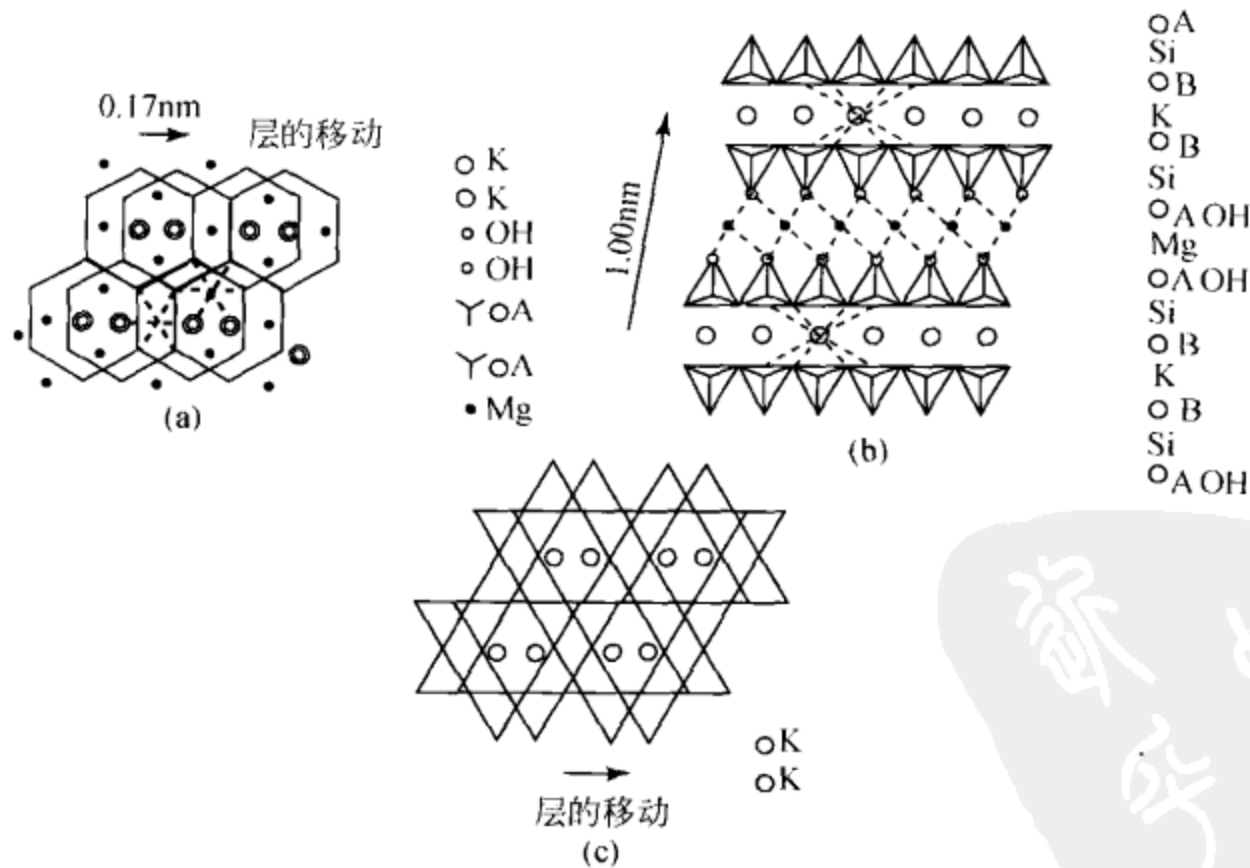


图 6.28 云母的结构

(a) 云母 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 双层 (001) 的投影， \odot 表示 K 与 OH 的投影相互重叠；(b) 云母 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 双层与一部分邻接层在 (010) 投影，活性氧 O 与 OH 的投影相互重叠；(c) 用 K 和基氧原子所表示的理想云母层的投影

当在第一个结构单元层之上堆积第二结构单元层时,后者底部硅(铝)氧四面体层的六方网格与前者上部的同样网格在位置上正好上下对准,但第二个结构单元层堆积矢量方向可以呈 0° 、 60° 、 90° 、 120° 、 180° 、 240° 、 300° 的转动而形成云母多型,共6种云母多型变体,见图6.29。表6.1列出了多型的基本参数。

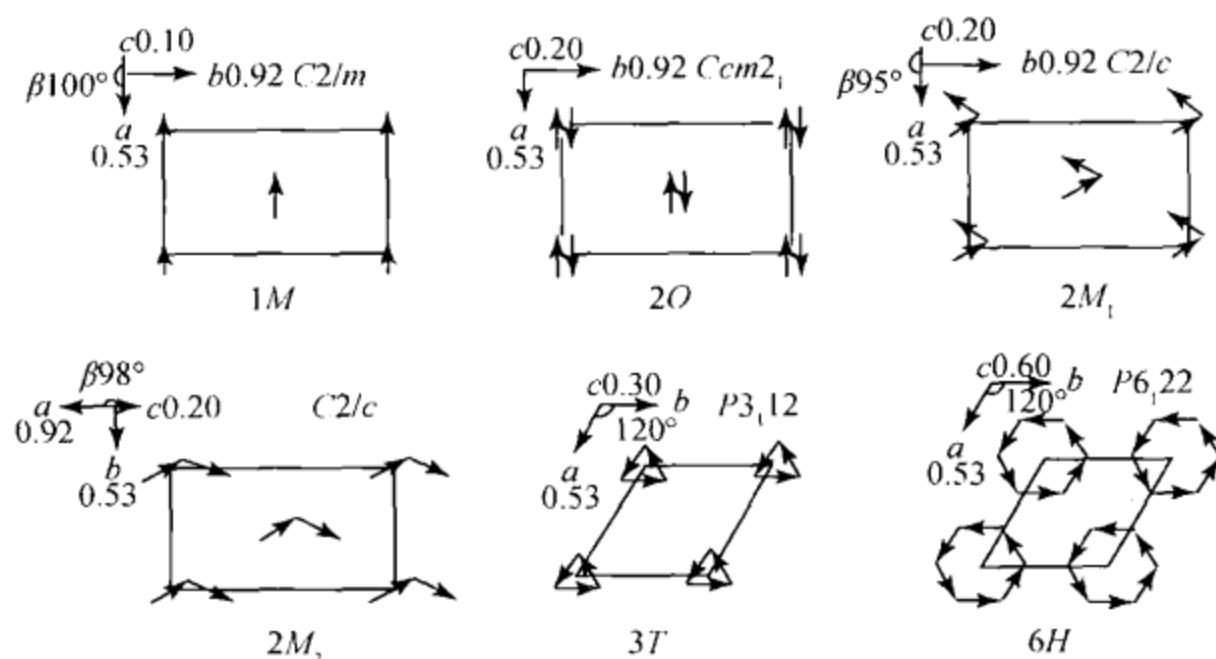


图 6.29 云母的六种简单多型

箭头表示层的堆积矢量;实线表示单位晶胞内结构层的位移矢量;
虚线表示邻近晶胞结构层的位移矢量;单位晶胞用细线划出

表 6.1 云母简单多型的晶胞参数

多型	对称	层数	a_0/nm	b_0/nm	c_0/nm	β	空间群
1M	单斜	1	0.53	0.92	1.0	100°	$C2/m$ 或 Cm
2M ₁	单斜	2	0.53	0.92	2.0	95°	$C2/c$
3M ₂	单斜	2	0.92	0.53	2.0	98°	$C2/c$
2O	斜方	2	0.53	0.92	2.0	90°	$Ccm2$
3T	三方	3	0.53	—	3.0	—	$P3_112$ 或 $P3_212$
6H	六方	6	0.53	—	6.0	—	$P6_122$ 或 $P6_522$

4) 多型性

多型是一种一维的特殊类型的同质多象。多型的各种变体中存在着相同的单位层,但由于单位层堆垛层错,形成不同的堆积层序。很明显,多型的各种变体仅以堆积层的重复周期不同相区别。

从堆垛层错理论分析,对于同一物质的各个多型变体来说,由于它们晶体内部的结构单元层都是相同的,只是单元层的堆垛顺序有所不同,因此,各变体的

化学成分相同或近似。各变体晶体结构在平行于层内的两个方向上,晶胞参数相等或有一定对应关系;而在垂直于层的方向上,各变体的晶胞高度均应等于某一公因子的整数倍。这里公因子值取决于单独一层结构单元层的高度,而整数值则为单位晶胞中结构单元层的数目。由于单元层的堆垛顺序不同,常会导致结构的对称、点群、空间群的改变。

多型的形成只是一种生长现象,它们在热力学稳定性方面没有明显差异,不同的多型具有极为相近的内能。常可以见到不同的多型共存于同一晶块中,形成三维的定向连生。

5. 晶体表面和界面

任何一实际晶体都是有限的,在自形、半自形晶体上存在晶面,在他形晶中都存在一种晶体与另一种晶体的相界面。晶体表面是指晶体与气体或液体的分界面,晶体相界面则是指试样中成分、结构不同的两相之间的界面。

晶体的边缘部分(包括晶体表面、晶体之间界面)与晶体内部相比有许多不同特点,下面分别加以说明。

5.1 晶体表面

1) 晶体表面结构与晶体内部是不同的

由于表面是一层原子排列的终止面,另一侧又无固体中原子键相结合,故能量相对较高。同时,表面原子可沿垂直晶面方向位移,发生收缩膨胀和原子排列的高低不平,比较容易出现空位。晶体表面点阵结构是不理想的。

2) 晶体表面成分与晶体内部是不同的

这些差异表现在晶体表面成分偏析,表面对外来原子或分子的吸附及这两者之间的相互作用。

晶体表面的结构和成分的特殊性决定了表面特性。研究晶体表面特性对讨论晶体形成、物理化学环境、矿物成因有重要意义。

5.2 不同晶体相之间的界面

1) 两种晶体相之间的界面结构与它们晶体内部的结构有着较大的差异

由于物相界面是两种不同结构物相的交界面,其结构也受到两相结构的限制,是两种结构在局部层内调整的结果。这种界面结构及附近结构是极其复杂的,它是两种物相结构和它们调整后的结构交错出现的区域。如果两相之间关系充分调整,往往在界面一定区域形成新的物相。在界面附近,比较容易形成各种

缺陷。

2) 两种晶体相之间的界面成分与它们晶体内部的成分是不相同的。

两种物相的成分之间相互渗透、交代。形成界面区域的成分与两种物相成分有关，但又不完全相同，界面区域常包含其他一些杂质物相。

图 6.30 为 JEOL 4000EX 透射电子显微镜下拍摄的硅 - 蓝宝石晶界横截面高分辨透射电子显微像，单晶硅的 $[110]$ 平行于光轴。单晶硅与蓝宝石界面微区成分、结构都发生了明显变化。

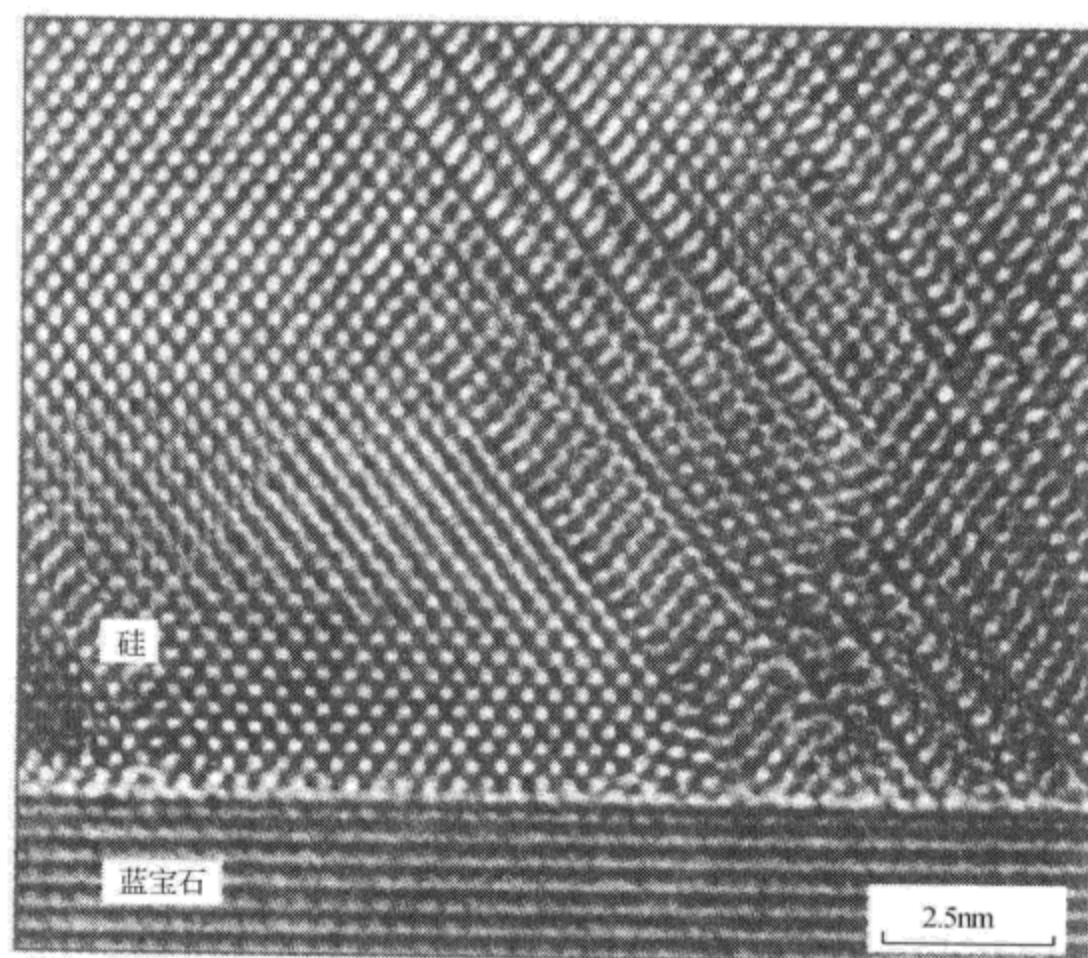


图 6.30 硅 - 蓝宝石晶界横截面的高分辨透射电子显微像 (Smith, 1986)

对不同矿物相之间界面的研究，对讨论矿物形成条件、岩石物理化学变化、交代蚀变特点、矿床成因类型都有着极为重要的意义。

6. 晶体缺陷的研究方法

晶体缺陷的观察研究始于 20 世纪 50 年代。大量的实验事实和研究结果表明，晶体中缺陷不仅普遍存在，而且十分复杂。

目前，观测研究晶体缺陷的技术方法已有多种，基本原理都是利用缺陷造成晶体内一些局部区域畸变的特性，采用适当的化学或物理的方法显示它，从而进行观察分析、研究讨论。常用的方法有：

- (1) 肉眼观察。
- (2) 光学显微镜的观察研究、浸蚀坑法。
- (3) 扫描电子显微镜观察研究。
- (4) X 线分析研究。
- (5) 透射电子显微镜衍衬像和电子衍射分析研究。
- (6) 高分辨透射电子显微镜分析。
- (7) 俄歇电子显微镜分析。
- (8) 扫描隧道显微镜分析。
- (9) 原子力显微镜分析。

上述主要方法原理及应用请参看有关文献。



第七章 准晶体学基础

1. 群论基础

群论是研究系统对称性的十分有效的数学工具，是凝聚态物理方面研究生的必修课，近年来又被广泛应用于材料科学、结构化学以及矿物学等领域的研究中。

1.1 群的定义及基本概念

1) 定义

群是有限或无限个数学对象（称为元或元素） $a, b, c \cdots$ 的集合 $\{a, b, c \cdots\}$ ，其中有一个与次序有关的结合方法（称为群的乘法），能从集合中任取两个元 a, b ，得出确定的元 c （记为 $ab = c$ ），若能满足下列四个条件，则这个集合称为群，用 G 表示，集合中的元称为群元。

①封闭性：集合中任意两个元的乘积（包括自身相乘）都在此集合之内；
②结合律成立： $a(bc) = (ab)c$ ；③单位元存在：集合中存在单位元 e ，使集合中的任意元 a 有 $ea = ae = a$ ；④集合中每一个元 a 有逆元 a^{-1} 存在，满足 $a^{-1}a = aa^{-1} = e$ 。

2) 群的基本概念

(1) 群的阶。若一个群内互不相同的群元的个数有限，则称为有限群，否则就是无限群。有限群中互不相同的群元的个数称为该群的阶。

(2) 群的乘法。群的乘法是将集合中的任意两个群元构成唯一的另一个群元的一种结合方法，所以，群乘不一定满足交换律，即 $\forall a_i, a_j \in G, a_i a_j = a_j a_i$ 不一定成立。如果上式成立，则这个群就称为交换群或阿贝尔群。

(3) 生成元。由群 G 的一个最小的群元的集合（如 $c, d \cdots$ ）及其乘法关系，就可以构造出一个群。这个最小的群元的集合中的元就称为群 G 的生成元，它们之间的乘法关系称为生成关系。群的生成元的选择不是唯一的，同一个群可以取各种不同的生成元。

(4) 循环群。仅有一个生成元的群称为循环群，即循环群的所有群元可以由群中某一个群元的幂来产生。显然，循环群都是交换群（阿贝尔群）。

3) 常见的群

作为纯数学的群，群元可以是任何客体，群乘也可以任意规定。

(1) 全部整数的集合，群乘为代数的加法。该集合构成了一个群。另外，由于整数的个数为无穷，加法还满足交换律，所以，该集合构成的是无限的阿贝尔群（交换群）。

(2) 满足行列式 $\det A \neq 0$ 的全部 $n \times n$ 矩阵的集合，取矩阵乘法（矩阵乘法并不一定满足交换律）为群乘，则该集合构成群。

满足行列式 $\det A = \pm 1$ 的全部 $n \times n$ 矩阵的集合构成群。

满足行列式 $\det A = 1$ 的全部 $n \times n$ 矩阵的集合构成群。

(3) 由对称操作的集合构成的群称做对称群，相继的两个操作定义为群乘，即 ab 定义为先进行 b 操作，接着进行 a 操作。

图 7.1 所对应的点对称操作的集合构成点群分别是 $3 = \{1, 3^+, 3^-\}$ 。其中， 3^+ （或 3^- ）是绕过图形重心且垂直于图平面的转轴逆（或顺）时针旋转 120° 的旋转操作。

在晶体学中，常见的群是对称群（包括点群及空间群）和线性变换矩阵群。

4) 群的乘法表

对于有限群，群元数目有限，可以把群元的乘积全部排列出来，构成一个表，称为群的乘法表，或简称群表。给出群的乘法表就完全给定了一个群。

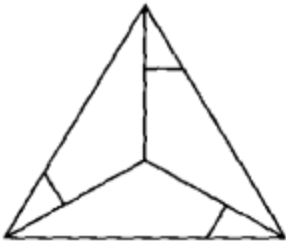


图 7.1 3 次对称图

为了便于表述，在群元的乘积式 $ab = c$ 中，称 a 为左乘元， b 为右乘元， c 为乘积元。群的乘法表由下述方法构建：如表 7.1 所示，在表的最左边一列，把全部群元列出来，作为左乘元；在表的最上边一行，把全部群元列出来，作为右乘元。左（右）乘元中单位元总是排在第一位，其余群元的排列次序没有硬性规定，一般以便于推导和填写来排序。若群的阶为 r ，则表的乘积元区有 $r \times r$ 格，每一格填入它所在行最左边一列的群元（左乘元 a ）和它所在列最上边一行的群元（右乘元 b ）的乘积元 $ab = c$ 。

表 7.1 群的乘法表的结构

左乘元列	右乘元行			
	乘	积	元	区

以点群 $3 = \{1, 3^+, 3^-\}$ 为例，其乘法表见表 7.2。

乘法表乘积元区的每一行（或列）都包含了全部群元，不会有重复的群元。

由于单位元总排在左（右）乘元的第一位，所以乘法表乘积元区的第一行与右乘元行相同，第一列与左乘元列相同（表 7.2）。当群的乘法表比较大时，往往省略掉左乘元列和右乘元行（潘兆橹，1957），如表 7.3 所示。

表 7.2 点群 3 的乘法表

	1	3	3
1	1	3	3
3	3	3	1
3	3	1	3

表 7.3 点群 3 的乘法表（简化形式）

1	3	3
3	3	1
3	1	3

5) 同构群

有两个群 $G = \{a, b, c \cdots\}$ 及 $G' = \{a', b', c' \cdots\}$ ，如果它们的群元之间存在一一对应关系，即 $a \leftrightarrow a', b \leftrightarrow b' \cdots$ ，在各自群的乘法的定义之下，若 $ab = c$ 时，有 $a'b' = c'$ 对一切群元成立，则这两个群是同构群。

在某一个特定的坐标系中，每一个对称操作，都与一个线性变换矩阵一一对应，所以，点群和与之相对应的线性变换矩阵群同构。

互相同构的群，它们群的性质完全相同。互相同构的有限群，它们的阶必然相同，且具有相同的乘法表。

1.2 共轭元和类

1) 共轭元

若群 G 中存在一个群元 x ，使得群中的群元 a, b 满足 $b = xax^{-1}$ ，则称 b 与 a 共轭。

对于对称操作群而言，共轭元就是相似操作；对于矩阵群而言，共轭元就是相似矩阵。互为相似的矩阵之间有两个不变量：行列式 $\det W$ 与迹 $\text{tr} W$ （主对角线上矩阵元之和）。由此可以证明，点操作矩阵的行列式 $\det W$ 与迹 $\text{tr} W$ 都不随坐标系的选取而变。

2) 类群

G 中相互共轭的群元的集合称为 G 的一个共轭类，简称类。类的一些性质：

- ① 单位元自成一类；
- ② 群中没有任何一个群元是属于两个不同的类的，即不同的类中没有共同的群元；
- ③ 交换群（阿贝尔群）每个群元自成一类；
- ④ 对于含有转动操作的群，转角相同而转轴可由群中的群元转成一致的，属同一类；
- ⑤ 对于矩阵群，同一类中的各群元互为相似矩阵，因此，同类中各群元具有相同的行列式 $\det W$ 和相同的迹 $\text{tr} W$ 。

1.3 子群

1) 子群与母群

群 G 的子集 H ，若在相同的群乘定义下，也满足群的四个条件，则 H 称做 G 的子群，而 G 则称做 H 的母群。

不含单位元的子集肯定不是子群。

若群 G 的阶为 q ，子群 H 的阶为 r ，则两者的比值 $d = q/r$ 称为子群 H 的指数。

群 G 中任何一个群元 g 的幂次的集合构成 G 的子群，是循环子群。

任何群都有两个平庸的子群：单位元和整个群，但通常不把它们计入子群之列。

阶数为质数（素数）的群不存在非平庸子群。

2) 共轭子群

设 H 为群 G 的一个子群， g 为 G 中的一个群元， h 为子群 H 的群元，则集合 $gHg^{-1} = \{ghg^{-1} \mid h \text{ 遍取 } H\}$ 也构成 G 的子群，称为 G 的与 H 共轭的子群。

3) 不变子群

设 H 为群 G 的一个子群，若对于 G 中的任何群元 g 都有 $gHg^{-1} = H$ ，则称 H 为 G 的一个不变子群，或正规子群，或自共轭子群。

交换群（阿贝尔群）的所有子群都是不变子群。指数为 2 的子群一定是不变子群。

1.4 直积群与半直积群

1) 直积群

有两个群 $H = \{e, h_2, h_3, \dots, h_r\}$ 和 $P = \{e, p_2, p_3, \dots, p_s\}$ ，它们的阶分别为 r 和 s ，若它们满足下列要求：

- ① H 、 P 除了单位元以外没有共同的群元；
- ② H 与 P 的元互相相乘时遵从交换律： $h_i p_j = p_j h_i$ 。则

a) 群 H 中任一群元 h_i 与群 P 中任一群元 p_j 的乘积的集合 $G = \{h_i p_j\} = \{p_j h_i\}$ 构成一个群, 称群 G 是群 H 与 P 的直积群, 记作 $G = H \otimes P = P \otimes H$;

b) 直积群 G 的阶 q 为 H 与 P 的阶的乘积: $q = rs$;

c) 群 H 与 P 都是直积群 G 的不变子群, 直积群 G 是群 H 和 P 的母群。

2) 半直积群

有两个群 $H = \{e, h_2, h_3, \dots, h_r\}$ 和 $P = \{e, p_2, p_3, \dots, p_s\}$, 它们的阶分别为 r 和 s , 若它们满足下列要求: ① H 、 P 除了单位元以外没有共同的群元; ② 在群 P 中任一群元 p_i 的作用下, 群 H 是不变的: $p_i H p_i^{-1} = H$ 。则

a) 群 H 中任一群元 h_i 与群 P 中任一群元 p_j 的乘积的集合 $G = \{h_i p_j\}$ 构成一个群, 称群 G 是群 H 与 P 的半直积群, 记作 $G = H \wedge P$;

b) 半直积群 G 的阶 q 为 H 与 P 的阶的乘积: $q = rs$;

c) 群 H 是半直积群 G 的不变子群, 半直积群 G 是群 H 和 P 的母群。

2. 晶体与准晶体中点群及极赤投影图

2.1 晶体学与准晶体学点群新分类

在晶体中, 原子 (或原子团) 在三维空间具有周期的长程平移序。正是由于这种周期长程平移序的限制, 晶体只可能具有 1、2、3、4、6 次旋转对称轴, 而不会有 5 次或高于 6 次的旋转对称轴。所以晶体学点群的数目是有限的, 总共 32 个。

传统的晶体学认为, 自然界的固态物质不是晶体便是非晶体 (玻璃体), 二者必居其一。在非晶体中, 原子 (或原子团) 的排列具有短程序, 而无长程序。

1984 年底, Shechtman 等报道在急冷 Al-Mn 合金中发现了具有 5 次对称轴的二十面体相。1985 年初, 中国科学院金属研究所张泽、叶恒强和郭可信也独立地在急冷 $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{Ni}$ 合金中发现了二十面体相。这种相不属于非晶体, 它具有长程有序结构; 但它又不是归属于 32 种晶体学点群的周期平移有序结构, 它平移时满足黄金分割 $\tau \left(\tau = \frac{\sqrt{5}+1}{2}, \text{无理数} \right)$ 的比例关系。这种具有准周期长程平移序和长程取向序的新的固体结构形态被称做准晶体。除了这种具有 5 次对称轴的二十面体相的三维准晶外, 又先后在众多的合金中发现沿一个方向呈周期分布, 而围绕沿周期排列方向的旋转轴分别具有 5 次、8 次、10 次和 12 次旋转对称性的二维准晶。还发现沿一个方向是准周期排列, 而与该方向垂直的平面是二维周期结构的一维准晶。

二十多年来, 准晶的研究一直很热门: 有的学者研究准晶材料; 有的学者研究准点阵的构造方法或准晶的结构; 有的学者研究准晶的对称性; 有的学者研究

准晶的物理性质。

科学家用数学理论证明了准晶同样具有准格点约束，在实二次域（整数最高开方次数为二次的无理数的集合，如 $\sqrt{2}$ 、 $\frac{\sqrt{3}}{2}$ 、 $\tau = \frac{\sqrt{5}+1}{2}$ 等）上只可能存在 5、8、10、12 次四种旋转对称性的准格点阵。

古希腊人早就证明了用正多边形围成的凸正多面体仅有五种：正方形围成的立方体，正三角形围成的四面体、八面体、二十面体，正五边形围成的十二面体。前三种属于立方对称系，而后两种则属于二十面体对称系。所以，三维准晶的旋转轴不会高于 5 次。

可以证明，准晶系列共存在 28 个点群，它们分别属于 5 个晶系（五角、八角、十角、十二角和二十面体晶系）。表 7.4 将晶体和准晶体合在一起进行了新的分类，晶体学原有的 7 个晶系、32 个点群，扩充为 12 个晶系、60 个点群。

表 7.4 晶体与准晶体对称分类

晶族	晶系	点群符号			对称型种类	对称特点	
		国际符号		Schoenflies 符号			
		简略	完全				
低级晶族 无高次轴	三斜	1	1	C_1	L^1	无 L^2 、无 P	
		$\bar{1}$	$\bar{1}$	$C_i = S_2$	C		
	单斜	2	2	C_2	L^2	L^2 或 P 不多于 1 个	
		m	m	$C_{1h} = C_s$	P		
		$\frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}$	C_{2h}	L^2PC		
	正交	222	222	$D_2 = V$	$3L^2$	L^2 或 P 多于 1 个	
		$mm2$	$mm2$	C_{2v}	L^22P		
		mmm	$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$D_{2h} = V_h$	$3L^23PC$		
	中级晶族 仅有 1 个 高次轴	四方	4	4	C_4	L^4	有 1 个 L^4 或 L_i^4
			$\bar{4}$	$\bar{4}$	S_4	L_i^4	
			$\frac{4}{m}$	$\frac{4}{m}$	C_{4h}	L^4PC	
			422	422	D_4	L^44L^2	
4mm			4mm	C_{4v}	L^44P		
$\bar{4}2m$			$\bar{4}2m$	$D_{2d} = V_d$	$L_i^42L^22P$		
$\frac{4}{mmm}$			$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	D_{4h}	L^44L^25PC		

续表

晶族	晶系	点群符号			对称型种类	对称特点	
		国际符号		Schoenflies 符号			
		简略	完全				
中级晶族 仅有 1 个 高次轴	三角	3	3	C_3	L^3	有 1 个 L^3	
		$\bar{3}$	$\bar{3}$	$C_{3i} = S_6$	$L^3 C$		
		32	32	D_3	$L^3 3L^2$		
		3m	3m	C_{3v}	$L^3 3P$		
		$\bar{3}m$	$\bar{3} \frac{2}{m}$	D_{3d}	$L^3 3L^2 3PC$		
	六角	6	6	C_6	L^6	有 1 个 L^6 或 L_i^6	
		$\bar{6}$	$\bar{6}$	C_{3h}	L_i^6		
		$\frac{6}{m}$	$\frac{6}{m}$	D_{6h}	$L^6 PC$		
		622	622	D_6	$L^6 6L^2$		
		6mm	6mm	C_{6v}	$L^6 6P$		
		$\bar{6}2m$	$\bar{6}2m$	D_{3h}	$L_i^6 3L^2 3P$		
		$\frac{6}{mmm}$	$\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	D_{6d}	$L^6 6L^2 7PC$		
	中级晶族 仅有 1 个 高次轴	八角	8	8	C_8	L^8	有 1 个 L^8 或 L_i^8
			$\bar{8}$	$\bar{8}$	S_8	L_i^8	
$\frac{8}{m}$			$\frac{8}{m}$	C_{8h}	$L^8 PC$		
822			822	D_8	$L^8 8L^2$		
8mm			8mm	C_{8v}	$L^8 8P$		
$\bar{8}2m$			$\bar{8}2m$	D_{4d}	$L_i^8 4L^2 4P$		
$\frac{8}{mmm}$			$\frac{8}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	D_{8h}	$L^8 8L^2 9PC$		
十二角		12	12	C_{12}	L^{12}	有 1 个 L^{12} 或 L_i^{12}	
		$\bar{12}$	$\bar{12}$	S_{12}	L_i^{12}		
		$\frac{12}{m}$	$\frac{12}{m}$	C_{12h}	$L^{12} PC$		
		12 22	12 22	D_{12}	$L^{12} 12L^2$		
		12mm	12mm	C_{12v}	$L^{12} 12P$		
		$\bar{12}2m$	$\bar{12}2m$	D_{6d}	$L_i^{12} 6L^2 6P$		
		$\frac{12}{mmm}$	$\frac{12}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	D_{12h}	$L^{12} 12L^2 13PC$		

续表

晶族	晶系	点群符号			对称型种类	对称特点
		国际符号		Schoenflies 符号		
		简略	完全			
中级晶族 仅有 1 个 高次轴	五角	5	5	C_5	L^5	有 1 个 L^5 或 L_i^5
		$\bar{5}$	$\bar{5}$	$C_{5i} = S_{10}$	$L^5 5L^2$	
		52	52	D_5	$L^5 5P$	
		5m	5m	C_{5v}	$L^5 C$	
		$\bar{5}m$	$\bar{5} \frac{2}{m}$	D_{5d}	$L^5 5L^2 5PC$	
	六角	10	10	C_{10}	L^{10}	有 1 个 L^{10} 或 L_i^{10}
		$\bar{10}$	$\bar{10}$	C_{5h}	L_i^{10}	
		$\frac{10}{m}$	$\frac{10}{m}$	C_{10h}	$L^{10} PC$	
		10 22	10 22	D_{10}	$L^{10} 10L^2$	
		10mm	10mm	C_{10v}	$L^{10} 10P$	
		$\bar{10}2m$	$\bar{10}2m$	D_{5h}	$L_i^{10} 5L^2 5P$	
		$\frac{10}{mmm}$	$\frac{10}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	D_{10h}	$L^{10} 10L^2 11PC$	
	高级晶族 有数个高次轴	等轴	23	23	T	$3L^2 4L^3$
$\bar{m}3$			$\frac{2}{m} \bar{3}$	T_h	$3L^2 4L^3 3PC$	
432			432	O	$3L^4 4L^3 6L^2$	
$\bar{4}3m$			$\bar{4}3m$	T_d	$3L_i^4 4L^3 6P$	
$\bar{m}3m$			$\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	O_h	$3L^4 4L^3 6L^2 9PC$	
二十面体		235	235	I	$6L^5 10L^3 15L^2$	有 6 个 L^5 、10 个 L^3 、15 个 L^2
		$\bar{m}35$	$\frac{2}{m} \bar{3} 5$	I_h	$6L^5 10L^3$ $15L^2 15PC$	

注：对称元素的国际符号： n 为旋转轴 ($n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12$)； \bar{n} 为旋转倒反轴； $m=2$ 为对称面。本章点群和对称元素的符号都采用国际符号。

2.2 晶体学和准晶体学中点群的极赤投影图

结晶学界最具权威的工具书 *International Tables for Crystallography* 给出了 32 个晶体学点群的极赤投影图，其中包括等效点系的配置图 and 对称元素的极赤投影图。图 7.2 就是将这两种图重叠绘制出的晶体学 32 个点群的极赤投影图。

仿照图 7.2 中晶体的四方、三角和六角晶系的极赤投影图，在图 7.3 中绘出

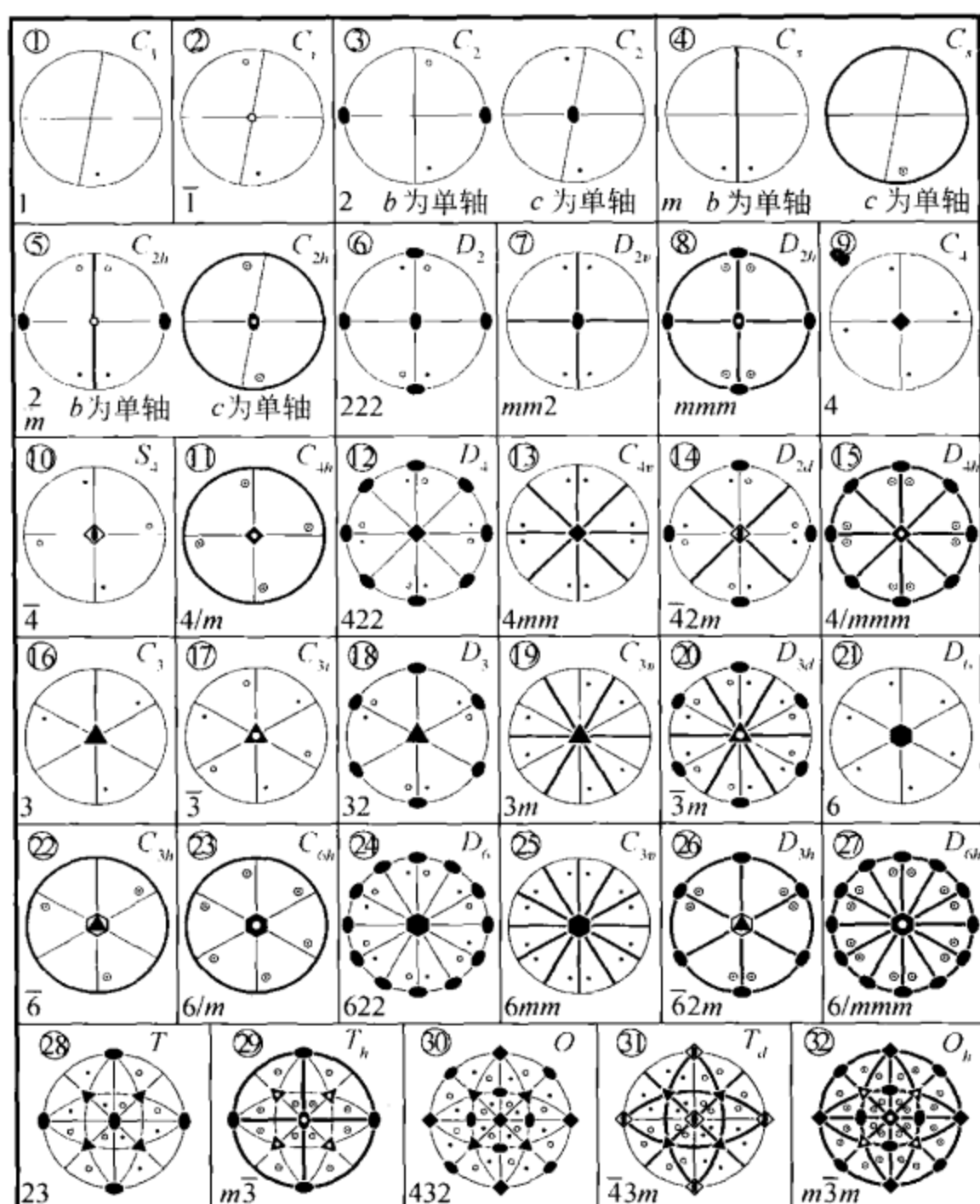


图 7.2 晶体学 32 个点群的极赤投影图

每格图的上方标有点群序号和 Schoenflies 符号，下方标有国际完全符号

了准晶体的八角、十二角、五角和十角晶系共 26 个点群的极赤投影图。另外，*International Tables for Crystallography*，还给出了准晶体的二十面体两个点群的极赤投影图，在此一并绘入图 7.3。在图 7.3 中，准晶体学点群的序号，是在晶体学 32 个点群的序号之后，由 33 号到 60 号，共 28 个点群。

在图 7.2 及图 7.3 中，用粗线表示反映面；用小的实心椭圆形表示 2 次轴的极赤投影点；用小的实心 n 边形表示 n 次轴的极赤投影点；用空心 n 边形内嵌实心 $n/2$ 边形（ n 为偶数），或用实心 n 边形内嵌空心圆点（ n 为奇数）表示 n 次倒反轴的极赤投影点；若有倒反中心，则圆心处有“○”。

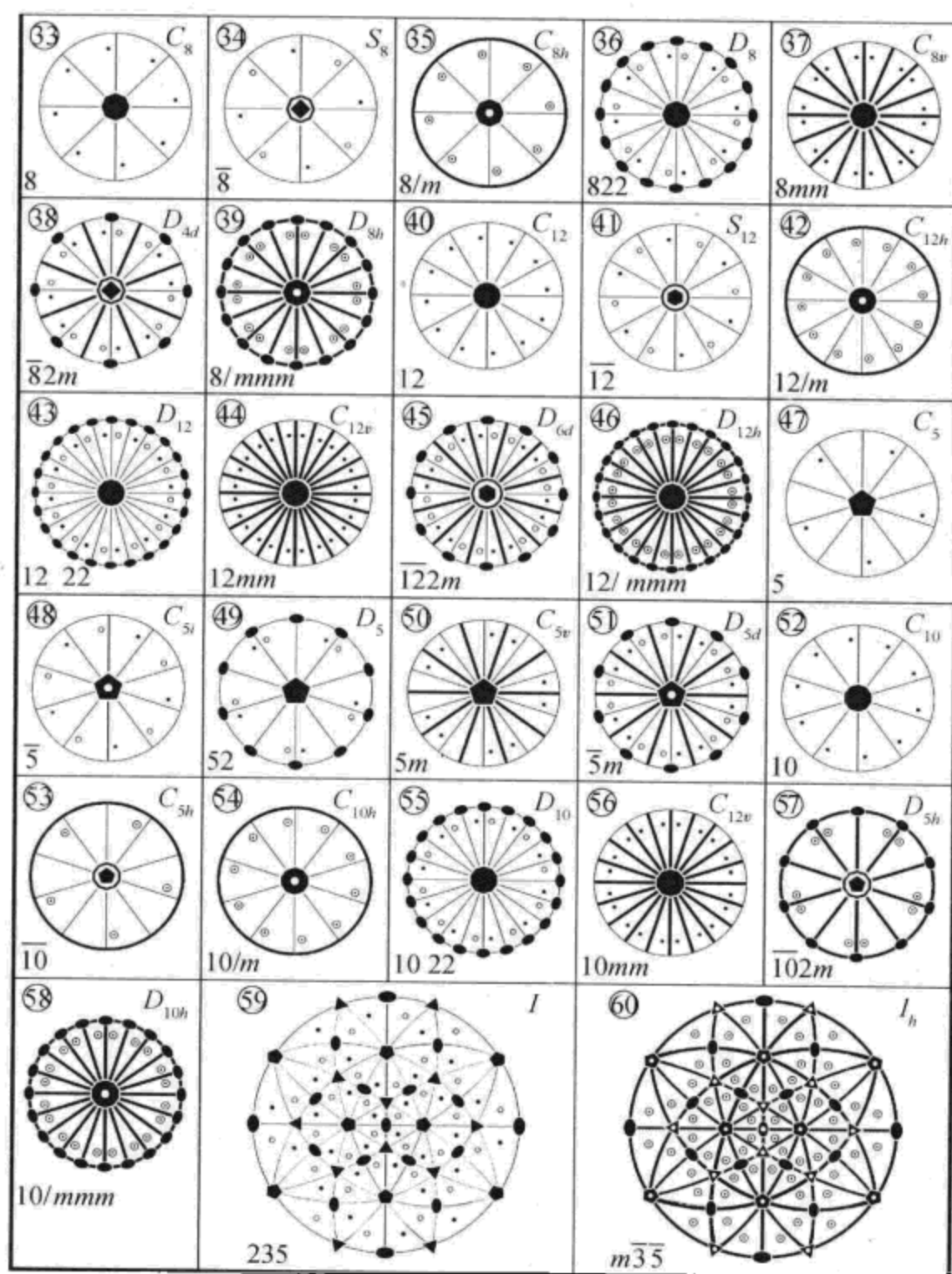


图 7.3 准晶体学 28 个点群的极赤投影图 (Chen Ying, 2005)
每格图的上方标有点群序号和 Schoenflies 符号, 下方标有国际完全符号

3. 晶体学与准晶体学点群的母子群关系 (60 个点群的“家谱”)

晶体在物理、化学条件发生改变后, 对称性有可能会改变。在一个点群 G 中添加对称性, 可构成 G 的一个母群; 而在点群 G 中撤去某种对称性, 其对称性降为 G 的一个子群 (唐有祺, 1957)。International Tables for Crystallography 中,

以最大子群链的形式给出了晶体学 32 个点群之间的母子群关系 (32 个点群的家谱), 见图 7.4。

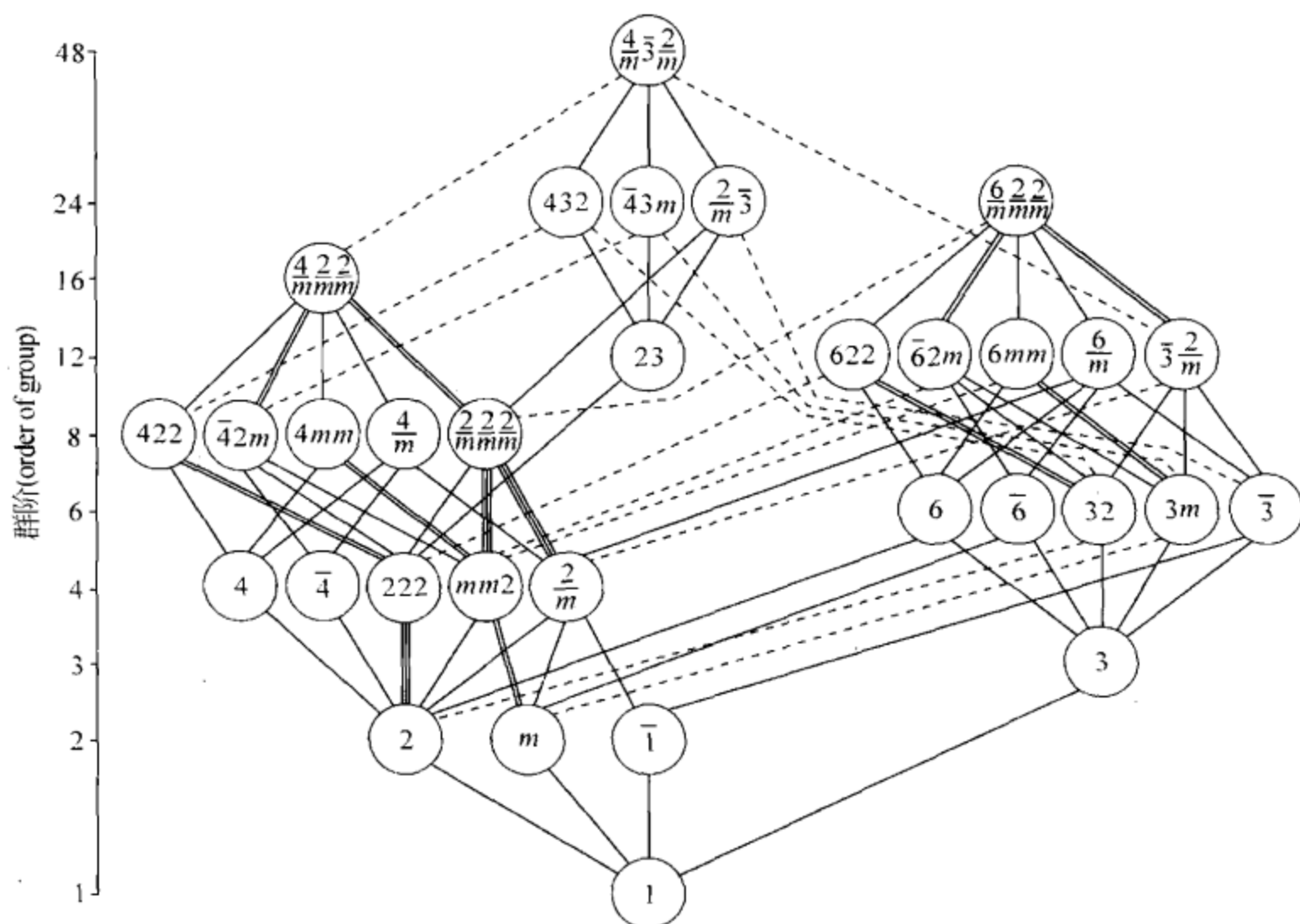


图 7.4 晶体学 32 点群的母子群关系链 (32 个点群的“家谱”)

运用群论和晶体学理论, 可推导出最小母群和最大子群链的形式, 绘制出三维晶体学和准晶体学点群之间的母子群关系图 (60 个点群的“家谱”) (图 7.5)。

在图 7.4 和图 7.5 中, 每个点群用线往上连着的点群是它的最小母群, 往下连着的点群是它的最大子群。实线下端连着的最大子群是不变 (正规) 子群, 双实线或三实线表示下端有符号相同但对称元素不全同的两个或三个最大不变子群。虚线则表示下端有一组相互共轭的最大子群。

由图 7.4 可以看出, 在晶体学 32 个点群的“家谱”中, 有两个顶点, 即有两个极大点群: 48 阶的点群 $\frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$ 和 24 阶的点群 $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$, 两者之间没有母子群关系, 而其余 30 个点群中的任意一个点群, 一定是这两个极大点群之一的子群。因为从该点群出发, 自下而上 (中途不可向下拐), 总有一条路径能够到达两个顶点之一, 也可能同时是这两个极大点群的子群 (如点群 $\frac{3}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ 、 $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ 等)。

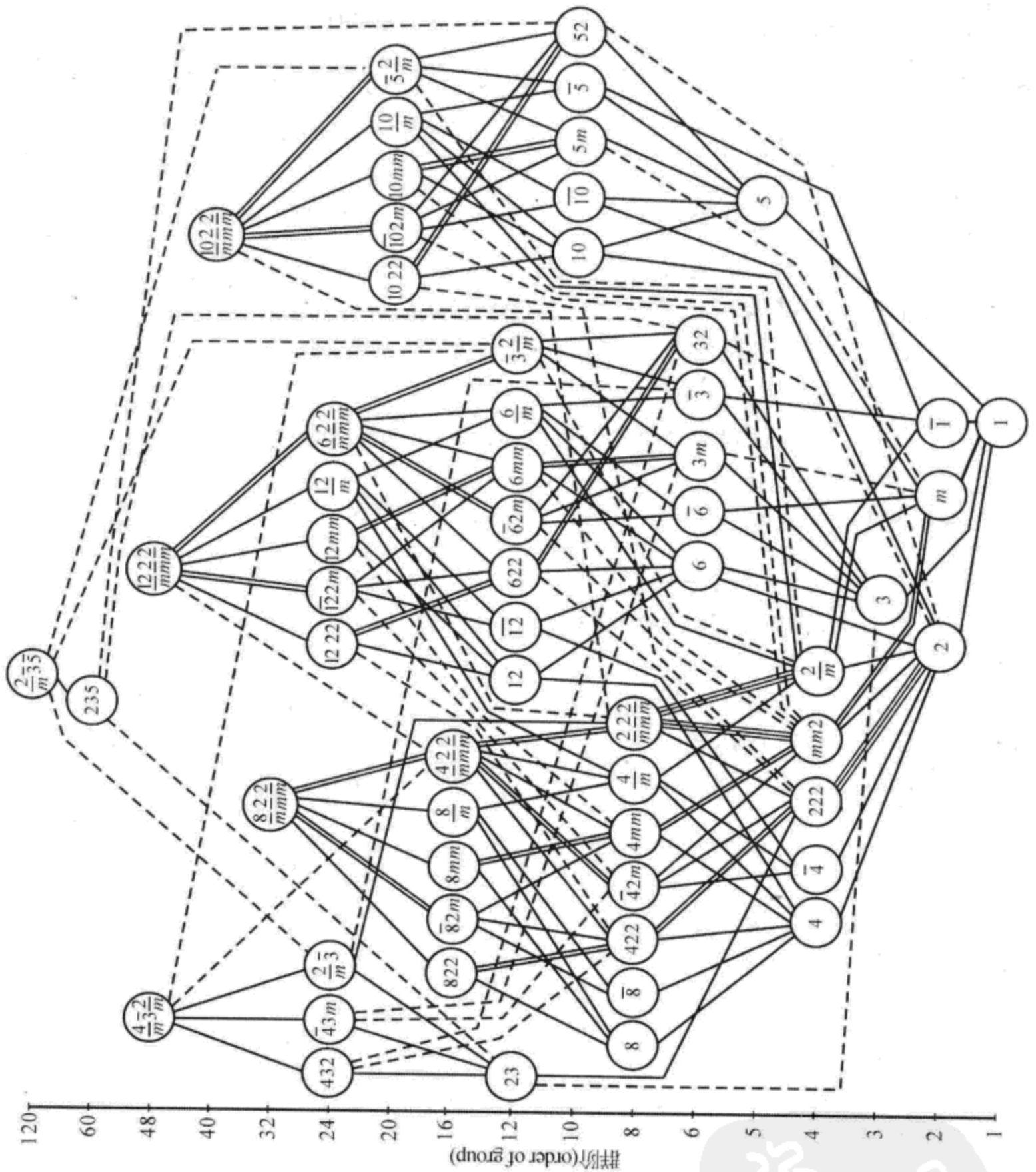


图 7.5 三维晶体学与准晶体学 60 个点群的母子群关系链
(60 个点群的“家谱”) (龙光芝, 2006a)

由图 7.5 可以看到, 在三维晶体学和准晶体学 60 个点群的“家谱”中有五个顶点, 即有五个极大点群: $\frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$ 、 $\frac{8}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ 、 $\frac{10}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ 、 $\frac{12}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ 和 $\frac{2}{m} \frac{3}{m} \frac{5}{m}$ 。它们之间没有直接的母子群关系。而其余 55 个点群中的任意一个点群, 一定是这五个极大点群之一的子群, 因为从该点群出发, 自下而上 (中途不可向下拐), 总

有一条路径能够到达五个顶点之一。某些点群也可能同时是这五个极大点群中某几个的子群。如点群 $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ 同时是这五个极大点群的子群；点群 $\bar{3} \frac{2}{m}$ 则同时是极大点群 $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ 、 $\frac{12}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ 、 $\frac{2}{m} \bar{3} 5$ 的子群。这五个极大点群对称操作的总和就等于三维晶体学和准晶体学 60 个点群对称操作的总和（相同的对称操作只算一个）。

图 7.4 和图 7.5 所给出的晶体学各点群之间的母子群关系，对于深入研究各种晶体和准晶体的结构及相变趋势有指导性的作用，它应该是材料科学、矿物学、凝聚态物理学等学科的学者们常用的图表之一。

4. 纳米微粒多重分数维准晶结构模型

4.1 准晶结构研究

1984 年以来，比较有影响的准晶结构的理论模型有 Penrose 模型、玻璃模型、无规堆砌模型和微粒分数维模型。1992 年，陈敬中提出的“纳米微粒多重分数维准晶结构模型”集中了上述几类模型的优点，克服了它们的缺点，使其更符合凝聚态物理、分数维几何学、纳米科学、晶体结构和晶体化学等多种理论，是一种理想的准晶结构模型。

准晶体的第一个模型产生于堆砌数学。Mackay 等提出了 Penrose 模型，后来根据 Penrose 模型计算出的衍射峰图与 Shechtman (1984) 的准晶结构研究结果很吻合。虽然 Penrose 模型有一些优点，但对准晶的生长规律不能做满意的解释，不能解释准晶体中的大量无序现象。Shechtman 等 (1984) 提出了二十面体的准晶结构是由无规则连接的二十面体原子团簇组成的，Stephens 等称其为二十面体准晶结构的玻璃模型。它消除了匹配规则的必要性，对准晶体生长提出了一个较合理的解释，无序现象很类似于衍射图中峰加宽显示的无序现象。尽管这种模型在推测衍射图方面获得较满意的效果，但在解释准晶体结构无序方面问题太多。无规则堆砌模型综合了 Penrose 模型和二十面体玻璃模型中的一些优点。认为 Penrose 模型的严格匹配规则不一定必须遵守，只要在结构中没有间隙就可以不遵守那些规则。无序堆砌模型推测出非常完全的明锐衍射峰，就像其更有序的同类 Penrose 模型一样。

4.2 具有 5 次对称性的准晶结构模型

4.2.1 正二十面体与正十二面体共轭生成的准晶结构模型

设计具有“5 次对称的纳米微粒多重分数维准晶结构模型”（图 7.6）时，

基本思想是：

(1) 大小相近的原子在其形成独立配位时，最理想的是二十面体配位 (a_0)。

(2) 以二十面体 (a_0) 的外接球作单位，那么这些二十面体球最理想的聚合方式是生成大一级的二十面体 (a_1) “配位”球，二十面体 (a_0) 之间共角顶连接时，为适应大一级的二十面体 (a_1) 生成而作相应变形。

(3) 以大一级的二十面体 (a_1) 的外接球作新单位，最合理的聚合方式仍然是生成更大一级的二十面体 (a_2) “配位”球，二十面体之间 (a_1) 共角顶连接时，为适应大一级正二十面体 (a_2) 生成而作相应变形。

(4) 继续按这一规律聚合，将形成具有“5次对称的纳米微粒多重分数维准晶结构模型”。

(5) 这种模型可以看成是正二十面体与正十二面体成共轭生长的结果，图形具有多重分数维特征。

(6) 自相似性比例因子为 $1 + 2\cos 36^\circ$ ，即 $1 + (\sqrt{5} + 1)/2 \approx 2.6180$ 。

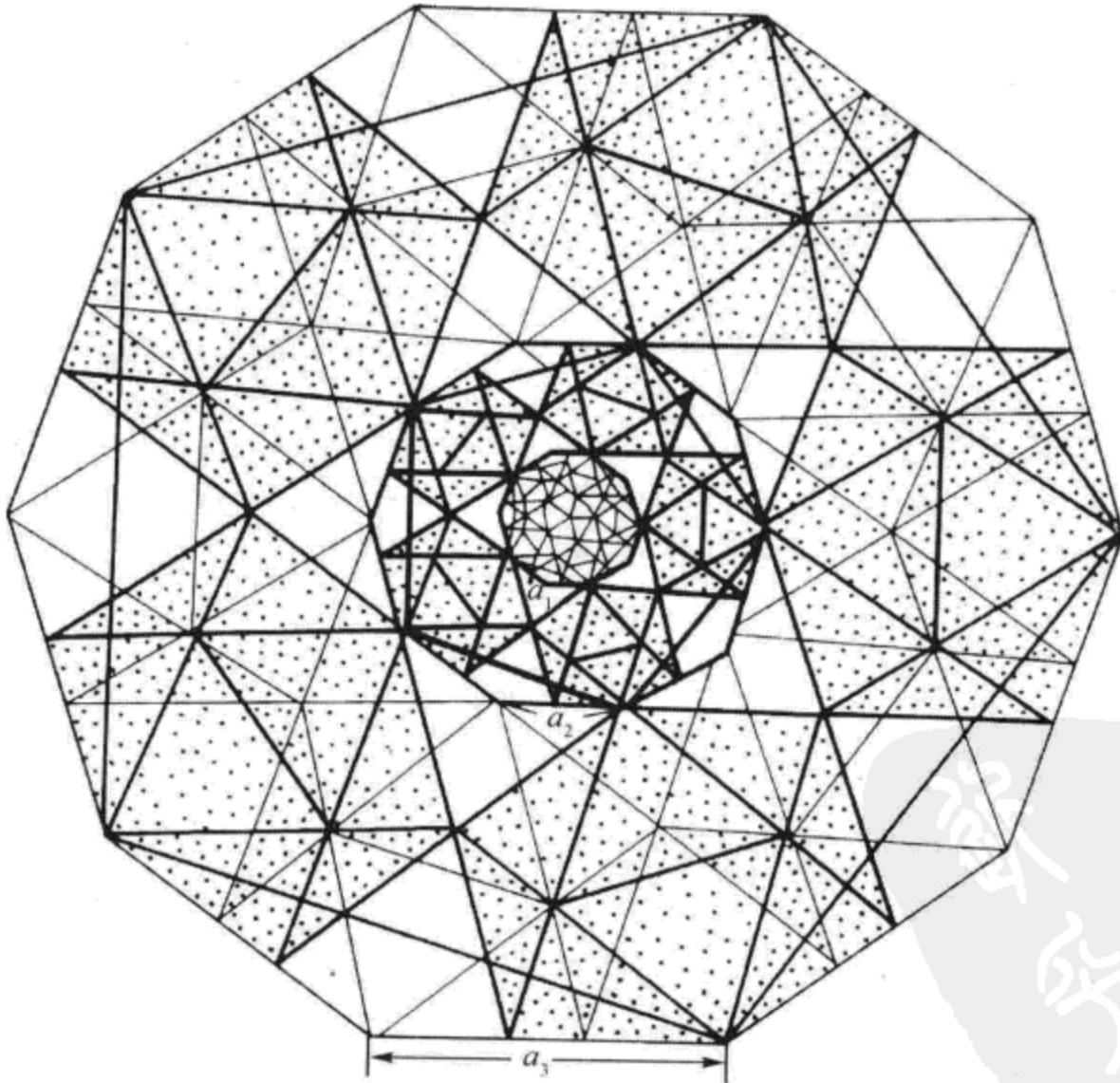


图 7.6 正二十面体与正十二面体共轭生成的纳米微粒多重分数维准晶结构模型
(陈敬中, 1996)

(7) 分数维图形中的双八面体空洞部分的分布规律也符合分数维, 可用相适应的 $a_0, a_1, a_2, \dots, a_{n-1}$ 结构单位充填, 这种结构单位是从几个纳米生长发展到几十个纳米的微小的“团块、晶块”。

(8) 具有 5 次对称性的准晶结构的主体模型, 反映出准晶体有规则自相似性分数维特征 (分数维值为 2.6652...). 而双八面体充填的结果, 除了反映出准晶体基本特征外, 还体现出准晶体的有规则自相似性或无规则自相似性, 也具有分数维特征 (分数维值为 2.8891...). 因此, 正二十面体与正十二面体共轭生成的准晶结构模型可用纳米微粒多重分数维表征。

4.2.2 Al-Cu-Li 大块准晶共轭模型

Al-Cu-Li 大块准晶共轭模型如图 7.7 所示。其构成过程是:

- (1) 将 Al-Mn 的共轭分数维模型中的 Mn 全部置换成 Cu。
- (2) 在 Al-Cu 的共轭分数维模型的 a_2 级二十面体中与尺寸相适的双八面体空洞中充填半径较大的 Li 原子, 而与其他更大一级二十面体的尺寸相适的双八面体空洞则由对应的 $a_0, a_1, a_2, a_3 \dots$ 或微小的纳米级“团块”、“晶块”充填。

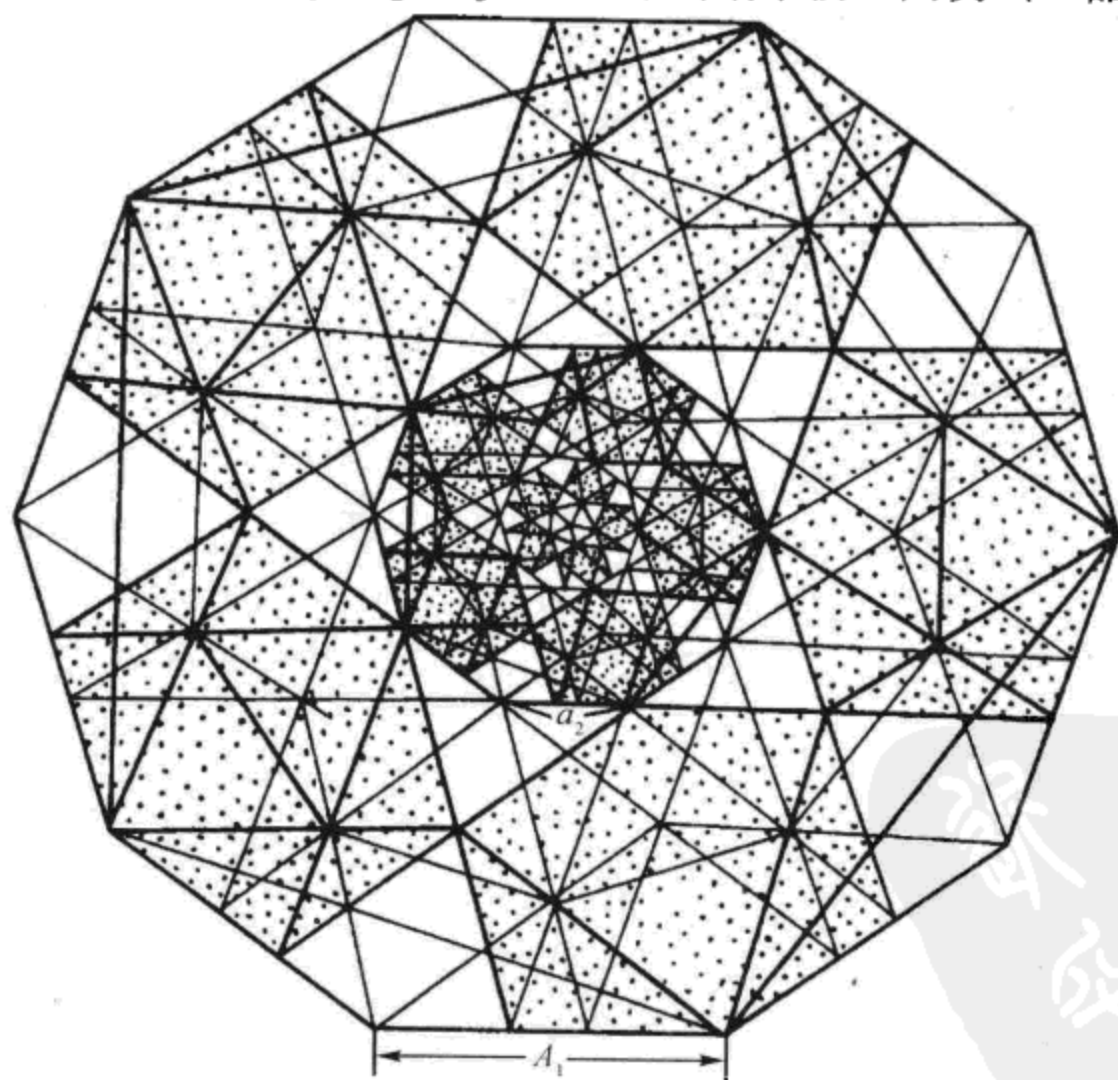


图 7.7 Al-Cu-Li 生成大块准晶结构的纳米微粒多重分数维准晶结构模型
(陈敬中, 1996)

(3) 这种 a_2 级二十面体的八面体空洞充填球半径为 0.1470 nm, 与 Li 原子半径 0.1570 nm 相近, 八面体空洞可充填 Li 原子, 形成的结构单元称为 A_0 二十面体基本单元。

(4) 在大块准晶共轭模型中, A_0 二十面体基本结构单元与准晶共轭模型中 a_0 二十面体基本结构单元的比是 321.9840:1, 可以发现 A_0 二十面体将比 a_0 二十面体生成更大的准晶体。

(5) 将 A_0 二十面体看成“球”, 则 A_0 二十面体的理想聚合方式是 13 个 A_0 二十面体(变形)共角顶形成大一级的 A_1 二十面体。

(6) 同样, A_1 二十面体的理想聚合方式是 13 个 A_1 二十面体(变形)以共角顶的形式形成更大一级的二十面体 A_2 。依此类推, 以 A_{n-1} 二十面体“球”作结构单元, 13 个 A_{n-1} 二十面体(变形)共角顶形成 A_n 二十面体。如此, 即完成了整个大块共轭结构模型的构筑。

(7) 分数维图形的双八面体空洞部分的分布规律也符合分数维, 可用相应的 $A_0, A_1, A_2, \dots, A_{n-1}$ 结构单位充填, 这种结构单位是从几个纳米生长发展到几十个纳米的微小的“团块、晶块”。

(8) 大块准晶结构模型, 是“纳米微粒多重分数维准晶结构模型”, 分数维值为 2.6652 及 2.8891。

4.3 二维准晶结构几何特征

4.3.1 二维准晶的基本特征

二维准晶与有关结晶相的常有连续相变, 在凝固过程中, 原子先聚集成成为紧凑排列的原子团簇。如果凝固过程慢, 这些原子团簇便会在三维空间呈周期性排列, 生长成晶体。如果凝固过程快, 原子团簇就会根据原子团簇本身的对称性(5、8、10、12 次等)按一定几何规律连接生成准晶态物质, 它的位置序由原子团簇的旋转对称所决定。在急冷凝固时, 原子团簇不可能完全按照数学上的严格有规则自相似性, 完美无缺地形成点阵, 准晶物质中有大量的缺陷, 结构单元颠倒、错排的现象, 甚至会有局部周期排列, 但在统计意义上仍具有无规则的自相似性。

二维准晶的特点是只有一个高次 8、10、12 次对称轴, 轴方向有周期性, 而与轴正交的平面则显示二维准周期性。二维准晶具有层状结构, 8 次对称性准晶沿 8 次轴方向的周期是 0.63 nm, 10 次对称性准晶在 10 次对称轴方向的基本层厚为 0.4 nm, 周期是 0.4 nm、0.8 nm、1.2 nm 或 1.6 nm, 12 次对称性准晶沿 12 次对称轴方向的周期是 0.45 nm。

4.3.2 二维准晶胞选取和准晶结构模型

晶体结构的基本特点是在二维平面中由单一晶胞(平行四边形)周期平移

构成；而准晶体结构的基本特点是两种或三种基本菱形按准周期平移构成。所以准晶体不同于晶体晶胞的选取原则，必须首先考虑选取两种或三种基本菱形单胞，再考虑如何由这类菱形生成“组合准晶胞”，既要考虑组合准晶胞的对称性，又要考虑它们铺满二维平面空间的原则。准晶对称理论，突破了晶体学对称规律，因此在选取准晶胞时（图 7.8），应有新的原则：

- ①两种或三种菱形单胞（晶胞）拼成的基本结构单元，即组合准晶胞；
- ②准晶体的准晶胞拼图应符合二维准晶的对称性；
- ③准晶胞拼图在三维空间中应无间隙；
- ④准晶结构拼图应具有自相似性，准周期为无理数，如 8、10、12 次对称轴
二维准晶体的准周期分别为 $1 + \sqrt{2}$ 、 $(1 + \sqrt{5})/2$ 、 $1 + \sqrt{3}$ ；
- ⑤准晶结构具有纳米微粒多重分数维特征。

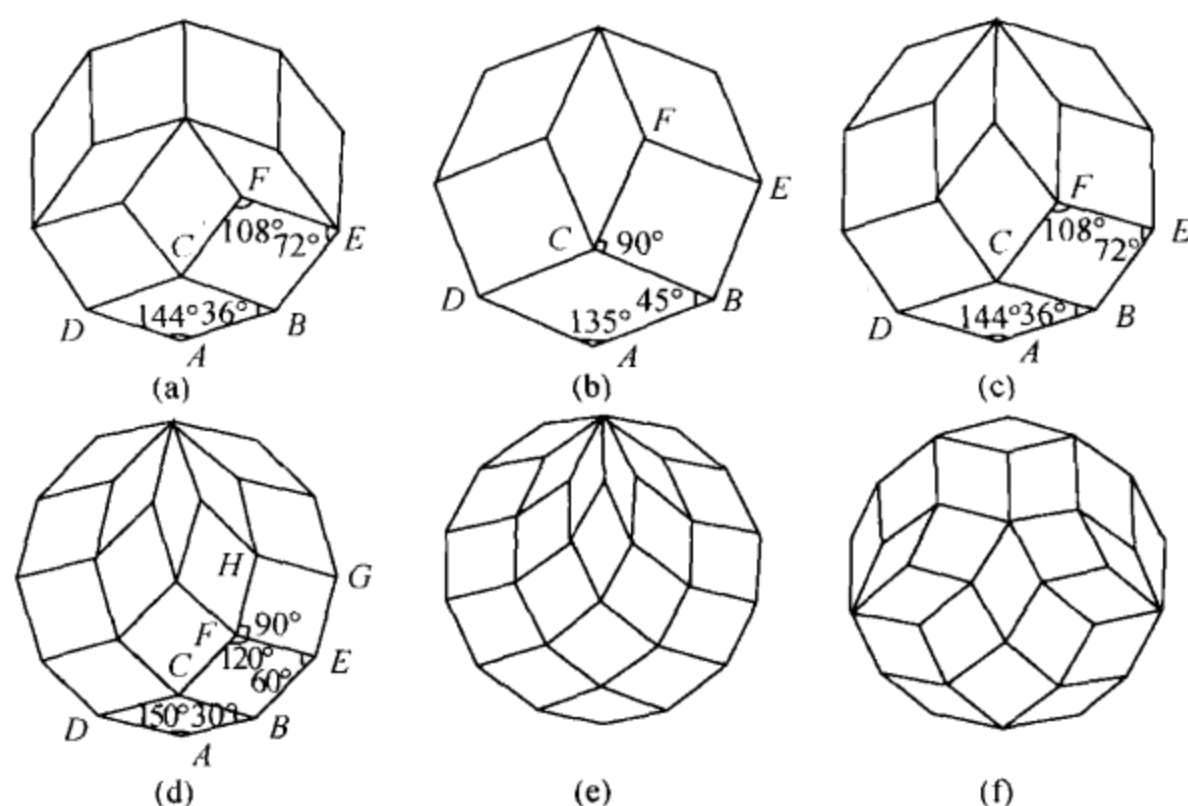


图 7.8 准晶平面格子及有关几何拼图（陈敬中，1996）

（a）具 5 (L_{10}^5) 次对称的准晶平面格子；（b）具 8 次对称的准晶平面格子；
（c）具 10 次对称的准晶平面格子；（d）具 12 次对称的准晶平面格子；（e）、（f）有关几何拼图

准晶结构拼图与 Penrose 拼图极为相似，8、10、12 次对称轴的准晶结构拼图与三角十六面体、三角二十面体、三角二十四面体自相似性放大结构相似。二维准晶结构模型设计，既要考虑 Penrose 准周期拼图合理性，又要考虑多面体自相似性分数维生长特点，更重要的是组合准晶胞多重分数维生长的优点。

4.4 二维准晶结构模型

4.4.1 8 次对称性准晶结构模型

1) 8 次对称性准晶的基本特征

王宁等在急冷凝固的 Cr-Ni-Si 合金中发现 8 次对称性准晶, 提出了方形和 45° 、 135° 菱形两种单胞的非周期分布构成准晶结构 Penrose 拼图模型。随后施倪承等又提出了准晶分数维结构模型。在研究分析上述结构模型优缺点后, 作者提出了具有 8 次对称性的准晶纳米微粒多重分数维结构模型。

具有 8 次对称性准晶体的准晶胞由两种菱形组合而成, 其中一种为正方形, 另一种为 45° 、 135° 菱形, 两种菱形单胞拼成准晶“组合准晶胞”。这两种基本菱形的组合准晶胞选取具有唯一性。二维 8 次对称性准晶属中级晶族的八方晶系, 具有一个 8 次对称轴, 具有自相似性准周期, 自相似性比例因子为 $\sqrt{2}$ 、 $1 + \sqrt{2}$, 约等于 1.4142、2.4142。以准晶胞为基本结构单元, 以 O 为中心旋转 360° 得到中心拼图。这种拼图结构具有 8 次对称性, 并可按 $\sqrt{2}$ 、 $1 + \sqrt{2}$ 准周期生长成准晶 Penrose 结构模型。可以用两种基本菱形, 正方形与 45° 、 135° 菱形及其组合成的准晶胞拼满整个二维平面。

2) 8 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型

考虑到三角十六面体分数维生长的优点及正方形与 45° 、 135° 菱形生成的 Penrose 拼图优点, 更重要的是组合准晶胞多重分数维生长的优点, 可建立以下多重分数维结构模型:

- ①以 45° 、 135° 菱形与正方形为基本单元生成组合准晶胞;
- ②以组合准晶胞为单位对称操作;
- ③作 $1/8$ 独立区内的 Penrose 拼图;
- ④以 2.4142 作准周期进行放大(缩小)操作, 即 $R_n = R_{n-1} \times 2.4142$;
- ⑤以高次对称轴(8 次轴)作旋转操作, 生成 8 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型(图 7.9)。

3) 多重分数维表征值

具 8 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型, 可用二重分数维值表征:

$$D_1(8 \text{ 次}) = \lg 11 / \lg 2.4142 = 2.7206 \dots$$

$$D_2(8 \text{ 次}) = \lg(11 \times 16) / \lg 2.4142^2 \approx \lg 176 / \lg 5.8284 = 2.9333 \dots$$

4.4.2 10 次对称性准晶结构模型

Bendersky 在合金中用透射电子显微镜观察到十边形二维准晶。不久冯国光

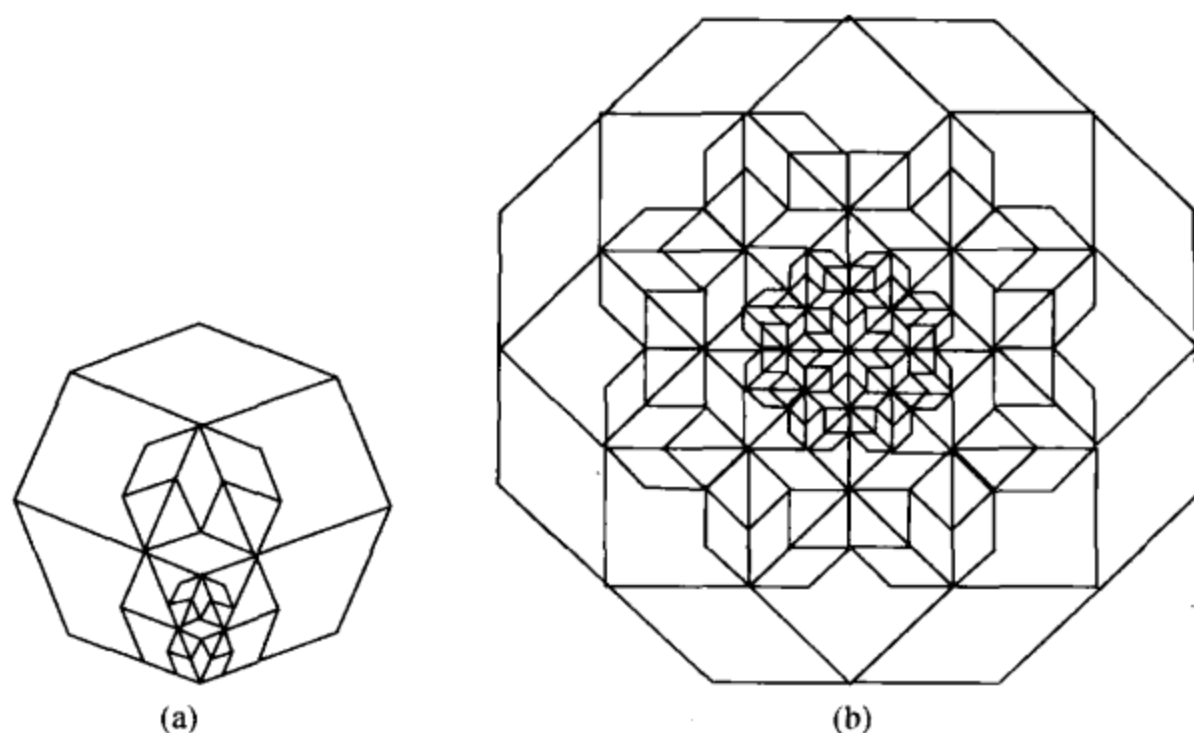


图 7.9 一种具有 8 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型 (陈敬中, 1996)

(a) 作 8 次对称性的准晶胞, 以 2.4142 作准周期进行放大 (缩小) 操作, 再作 $1/8$ 独立区内的 Penrose 拼图; (b) 以 8 次对称轴作旋转操作, 生成 8 次对称性准晶多重分数维结构模型

等也发现了 10 次对称性准晶。何伦雄等利用电子显微镜观察到 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ 合金在正常凝固条件下存在 c 为 0.4 nm、0.8 nm、1.2 nm 和 1.6 nm 的 4 种周期的稳定十边形二维准晶, 而在与它正交的平面内呈准周期排列, 准周期值与无理数 $\sqrt{5}$ 有关, $\sqrt{5}$ 与结构图形中的 36° 、 72° 有关, 排列序则与斐波那契 (Fibonacci) 数列相关。

1) 10 次对称性准晶的基本特征

10 次对称性准晶的准晶胞是由两种菱形组合而成, 其中一种菱形为 36° 、 144° , 另一种菱形为 72° 、 108° , 两种菱形单胞拼成准晶的“组合准晶胞”。这两种基本菱形的选取具有唯一性。二维 10 次对称性准晶属中级晶族的十方晶系, 具有一个 10 次对称轴, 具有自相似性准周期, 自相似比例因子为 $(1 + \sqrt{5})/2$ 、 $1 + (1 + \sqrt{5})/2$, 即 1.6180、2.6180。以准晶胞为基本结构单元, 以 O 为中心旋转 360° 得到中心拼图。这种拼图结构具有 10 次对称性, 并可按 $(1 + \sqrt{5})/2$ 、 $1 + (1 + \sqrt{5})/2$ 准周期生长成准晶 Penrose 结构模型。可以用两种基本菱形, 36° 、 144° 与 72° 、 108° 菱形及其组合准晶胞拼满整个二维平面。

2) 10 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型

考虑到三角二十面体分数维生长的优点及 36° 、 144° 与 72° 、 108° 菱形生成的 Penrose 拼图优点, 更重要的是组合准晶胞多重分数维生长的优点, 可建立以下多重分数维结构模型:

①以 36° 、 144° 与 72° 、 108° 菱形为基本单元生成组合准晶胞;

- ②以组合准晶胞为单位对称操作;
- ③作 1/10 独立区内的 Penrose 拼图;
- ④以 2.6180 作准周期进行放大(缩小)操作, 即 $R_n = R_{n-1} \times 2.6180$;
- ⑤以高次对称轴(10 次轴)作旋转操作, 生成 10 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型(图 7.10)。

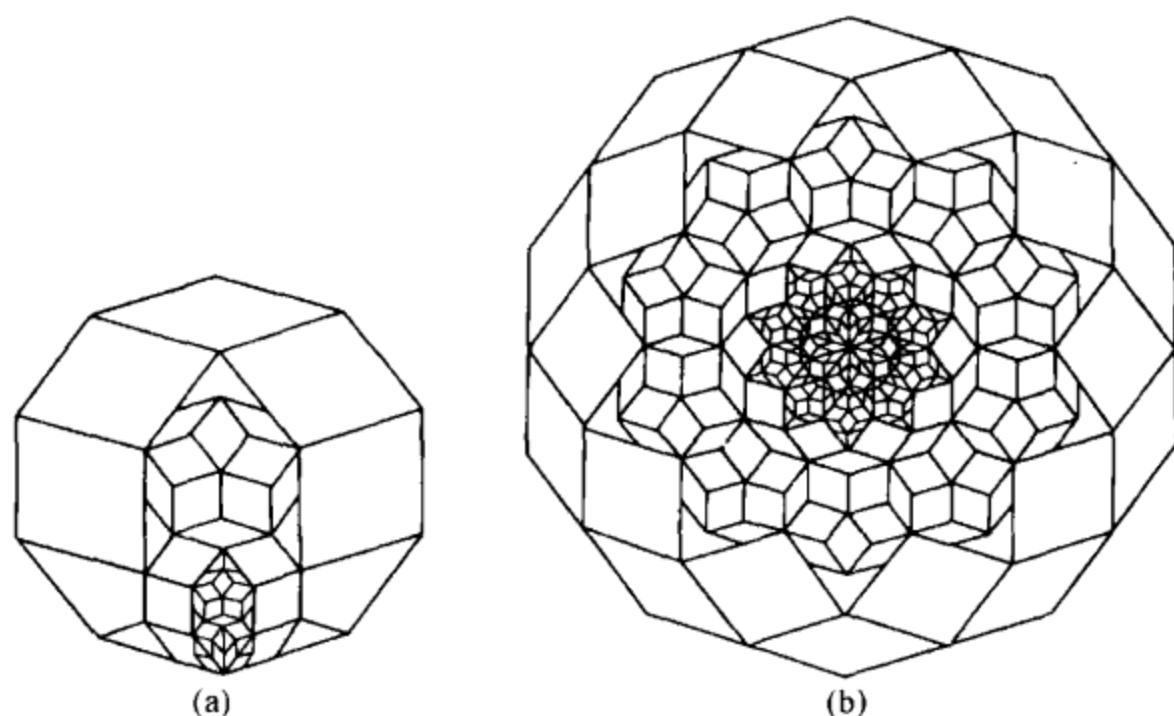


图 7.10 一种具有 10 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型(陈敬中, 1996)

(a) 作 10 次对称性的准晶胞, 以 2.6180 为准周期放大(缩小)操作, 再作 1/10 独立区内的 Penrose 拼图; (b) 以 10 次对称轴旋围操作, 生成 10 次对称性准晶多重分数维结构模型

3) 多重分数维表征值

10 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型, 可用二重分数维值表征:

$$D_1(10 \text{ 次}) = \lg 13 / \lg 2.6180 = 2.6652 \dots$$

$$D_2(10 \text{ 次}) = \lg(13 \times 20) / \lg 2.6180^2 \approx \lg 260 / \lg 6.8539 = 2.8891 \dots$$

4.4.3 12 次对称性准晶结构模型

Ishimasa 等报道从蒸气态凝聚的 Cr-Ni 微粒中发现了 12 次对称性准晶的电子衍射图, 微粒也有十二角形外貌。高分辨电子显微像中的亮点分别构成 30° 、 150° 菱形、正三角形(或 60° 、 120° 菱形)及正方形。陈焕在急冷凝固的 V-Ni 及 V-Ni-Si 合金中也观察到 12 次对称二维准晶。在 12 次对称轴方向有 0.45 nm 周期性平移对称, 而在与它正交的平面内呈准周期性, 准周期值与无理数 $\sqrt{3}$ 相关, $\sqrt{3}$ 与结构图形中的 30° 、 60° 有关。

1) 12 次对称性准晶的基本特征

12 次对称性准晶的准晶胞是由正方形和两种菱形组合而成, 一种为 30° 、

150°菱形，还有一种为 60°、120°菱形，三种菱形单胞拼成准晶的“组合准晶胞”。这三种基本菱形的选取具有唯一性。二维 12 次对称性准晶属中级晶族的十二方晶系，具有 1 个 12 次对称轴和自相似性准周期。自相似性比例因子为 $\sqrt{3}$ 、 $1 + \sqrt{3}$ ，即 1.7321、2.7321。以准晶胞为基本结构单元，以 O 为中心旋转 360°得到中心拼图。这种拼图具有 12 次对称性，并可按 $\sqrt{3}$ 、 $1 + \sqrt{3}$ 准周期生成准晶 Penrose 结构模型。可以用 30°、150°及 60°、120°两种菱形与正方形及其组合准晶胞拼满整个平面。

2) 12 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型

考虑到三角二十面体分数维生长的优点及用 30°、150°与 60°、120°两种菱形和正方形生成的 Penrose 拼图优点，更重要的是组合准晶胞多重分数维生长的优点，可建立以下多重分数维模型：

- ①以用三种基本菱形，30°、150°与 60°、120°两种菱形与和方形为基本单元生成组合准晶胞；
- ②以组合准晶胞为单位对称操作；
- ③作 1/12 独立区内的 Penrose 拼图；
- ④以 2.7321 作周期进行放大（缩小）操作，即 $R_n = R_{n-1} \times 2.7321$ ；
- ⑤以高次对称轴（12 次对称轴）作旋转操作，生成 12 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型（图 7.11）。

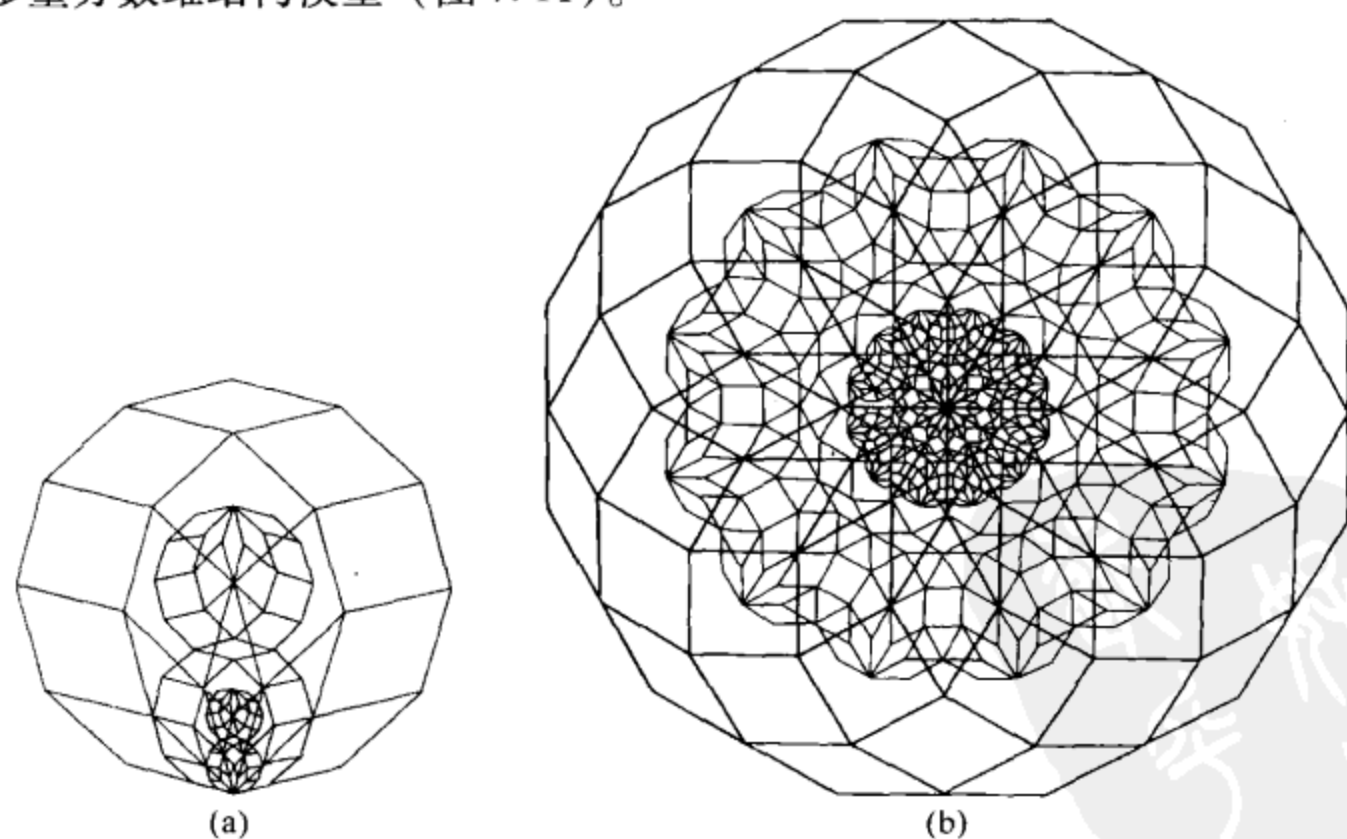


图 7.11 一种具有 12 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型（陈敬中，1996）

(a) 作 12 次对称性的准晶胞，以 2.7321 为准周期进行放大（缩小）操作，再作 1/12 独立区内的 Penrose 拼图；(b) 以 12 次对称轴旋转操作，生成 12 次对称性准晶多重分数维结构模型

3) 多重分数维表征值

12 次对称性准晶的纳米微粒多重分数维结构模型, 可用二重分数维值表征:

$$D_1 (12 \text{ 次}) = \lg 15 / \lg 2.7320 = 2.6944 \dots$$

$$D_2 (12 \text{ 次}) = \lg (15 \times 24) / \lg 2.7320^2 \approx \lg 360 / \lg 7.4638 = 2.9283 \dots$$



第八章 单质、氧化物及类似物的晶体化学

1. 单质及类似物的晶体化学

本类包括由一种原子组成的自然元素矿物和由多种原子组成的金属互化物，目前已发现的有 50 余种矿物。金属材料的许多晶体物质都应属于这一类。

1.1 形成单质及其类似物的元素

如表 8.1 所示，形成单质及其类似物的元素有 24 种：C、S、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Te、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb、Bi。单质矿物类约占地壳质量的 0.1%。可富集成矿的有自然铜、银金矿、自然铂、金刚石、石墨和自然硫等。

表 8.1 形成单质及其类似物的元素

	I A	II A	III B	IV B	VB	VIB	VII B	VIII			I B	II B	III A	IV A	VA	VIA	VII A	0
1																		
2														C				
3																S		
4								Fe	Co	Ni	Cu	Zu				As	Se	
5								Ru	Rh	Pd	Ag		In	Sn	Sb	Te		
6								Os	Ir	Pt	Au	Hg		Pb	Bi			
7																		

主要分做两类元素：一类在周期表中属Ⅷ族和ⅠB族的d型元素（或过渡元素）；另一类在周期表中属ⅣA～ⅥA主族的sp型元素。此外还有少量锌、汞和铟，处于上述两类元素的中间过渡地位。

1.2 单质及其类似物的晶体结构特征

1.2.1 d型元素类的晶体

这类晶体物质具有典型的金属键，原子呈最紧密堆积，对称性较高，属配位

结构基型。其中，多数为立方最紧密堆积，具有立方面心格子的铜型结构，如自然铜、银金矿、自然铂、自然钯等。少数为六方最紧密堆积，具有六方底心格子的金属镁型结构，如自然钼、自然钨等。自然铁具有立方体心的金属钽型结构，钴铁矿为氯化铯型结构。还有一些铜型结构的衍生结构，如铜金矿型、金三铜矿结构。

1.2.2 sp 型元素类的晶体

这类晶体物质主要为共价键、分子键，是由 sp 杂化键所决定的。①Ⅳ A 主族元素碳、锡和铅所构成的金刚石、自然锡、自然铅属配位基型，随原子序数增大金属性增强。金刚石具有四面体状 sp^3 型共价键，自然锡为畸变的金刚石型结构，具有六次配位，向金属键过渡；自然铅呈立方最紧密堆积，配位数为 12，具有金属键。②石墨在层内具有平面 sp^2 的共价 - 金属键，层间为分子键。③Ⅵ A 主族元素所形成的自然硫为环状基型，是由 8 个硫原子以共价键连接成 S_8 环状分子，环分子之间为分子键。硒和碲由于 p^2 型杂化键的存在，配位数为 2，形成螺旋状链，链间为分子键，为链状基型。④Ⅴ A 主族元素砷、锑、铋形成的晶体，由于元素三方单锥状的 p^3 型杂化键，形成不平的层状结构，层内为共价 - 金属键，层状基型。

1.3 单质及其类似物的物性

d 型元素类的晶体物质，不透明、有金属光泽、硬度低、密度大、延展性强，是热和电的良导体。大多数成因与超基性岩铜镍、铬、铂矿床有关，铜、银和汞与热液成因有关，少数与火山作用有关。

除金刚石以外，sp 型元素类的晶体物质具有分子键。在物理性质上，它们的非金属性表现突出，低硬度，低熔点，导热性、导电性为不良；随原子序数的增大，金属性逐渐增强。成因多样，内生和表生都有。

1.4 单质及其类似物的晶体化学分类

第一亚类 配位基型：金刚石 (C) 族、钨 (Os、Ir) 族、铂 (Pt) 族、铁 (Fe) 族、铜 (Cu) 族、锡 (Sn) 族、锌 (Zn) 族、锡钯铂 (Sn、Pd、Pt) 族、银汞矿 (Ag_2Hg_3) 族。

第二亚类 环状基型：自然硫 (S)。

第三亚类 链状基型：碲 (Te) 族。

第四亚类 层状基型：石墨 (C) 族、砷 (As) 族。

2. 氧化物及类似物的晶体化学

本类包括金属元素氧化物（ Fe_3O_4 、 Al_2O_3 ）和非金属元素氧化物（ SiO_2 、 H_2O ）。目前已发现的有 200 余种矿物，人工合成的晶体物质繁多。

2.1 形成氧化物及其类似物的元素

2.1.1 元素在周期表中的分布

如表 8.2 所示，形成氧化物及其类似物的元素有 42 种：H、Li、Be、O、F、Na、Mg、Al、Si、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ta、W、Hg、Tl、Pb、Bi、Th、U、Ce。氧化物矿物在地壳中分布广泛，成因多样，为岩浆、变质和表生作用的产物。可富集成铁、锰、铬、铝、钛、锡、铌、钽、铀、钍等氧化物矿床及石英、刚玉等。

表 8.2 形成氧化物及其类似物的元素

	I A	II A	III B	IV B	VB	VI B	VII B	VIII	IB	II B	III A	IV A	VA	VI A	VII A	0
1	H															
2	Li	Be												O	F	
3	Na	Mg									Al	Si			Cl	
4	K	Ca		Ti	V	Cr	Mn	Fe		Ni	Cu	Zn		As	Se	
5			Y	Zr	Nb	Mo				Ag	Cd		Sn	Sb	Te	
6		Ba	La		Ta	W					Hg	Tl	Pb	Bi		
7				Th	U	Ce										

2.1.2 类质同象特征

氧化物阴离子部分的主要元素是氧及少量的氯、OH 和氟。氧有三种同位素 O^{16} 、 O^{17} 、 O^{18} 。

阳离子主要为惰性气体型离子和过渡型离子，铜型离子少见，类质同象广泛。

等价类质同象

Ca、Sr、Ba

Mg、Fe、Mn

异价类质同象

Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Y^{3+} 、 Ce^{3+}

Li^+ 、 Al^{3+}

Al、Cr、V、Fe、Mn	Fe^{2+} 、 Sc^{3+}
Sb、Bi	Ca^{2+} 、 Ce^{3+}
La、Ce、Y	Fe^{2+} 、 Ti^{4+}
Zr、Hf	Fe^{3+} 、 Ti^{4+}
Zr、Th	Fe^{3+} 、 Nb^{3+}
Ce、Th	Ti^{4+} 、 Nb^{5+}
Th、U	Sn^{4+} 、 Nb^{5+}
Nb、Ta	
Mo、W	

类质同象代换主要出现在以离子键为主的结构中，在复杂氧化物中更加广泛。在共价键为主的结构（如石英）和分子键为主的结构（如方锑矿）中，类质同象代换则较为有限。异价类质同象的代换时常导致缺陷结构的产生，当缺陷有序化时则会导致超结构的产生。

2.2 晶体结构特征

(1) 氧化物中以离子键为主，共价键、分子键为次。阳离子主要为惰性气体型离子和过渡型离子，少见铜型离子。

(2) 氧化物的晶体结构可看成阴离子氧（0.132 nm）呈最紧密堆积，阳离子充填在八面体、四面体以及其他类型的空隙中。在氧呈最紧密堆积的结构中，其垂直堆积层方向的晶胞参数常为最紧密堆积层厚（0.231 nm）的倍数。如尼日利亚石-6H中，氧的堆积层垂直于 c 轴，晶胞参数 $c = 1.378$ nm，约为氧堆积厚（0.231 nm）的6倍。

(3) 部分氧化物中，也出现氧和大半径的阳离子共同呈最紧密堆积，而较小半径的阳离子充填其形成的空隙的情况。如钙钛矿（ CaTiO_3 ） O^{2-} 和 Ca^{2+} 共同呈立方最紧密堆积，而 Ti^{4+} 充填八面体空隙中。

(4) 含有大半径碱金属阳离子的氧化物中，常使氧不呈紧密堆积。在共价键、分子键为主的氧化物中，氧也难实现最紧密堆积。

(5) 配位数为4的主要有 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} ；
配位数为6的主要有 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 V^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ta^{5+} 、 Nb^{5+} ；

配位数为8的主要有 Zr^{4+} 、 Th^{4+} 、 U^{4+} ；

配位数为12的主要有 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Y^{3+} 、 Ce^{3+} 、 La^{3+} 。

(6) 主要为三方晶系、四方晶系、斜方晶系、单斜晶系等。氧化物结构中配位八面体的基本大小与晶胞参数之间存在着明显的依赖关系，见表8.3。八面

体厚度 (t , 两相对八面体间的距离), $0.22 \sim 0.24 \text{ nm}$; 八面体棱长 (l), $0.28 \sim 0.30 \text{ nm}$; 八面体高 (h , 两相对角顶间的距离), $0.38 \sim 0.40 \text{ nm}$ 。刚玉、赤铁矿和钛铁矿的 c 轴为配位八面体厚度的 6 倍; 钙钛矿的 a 为 TiO_6 八面体高的 2 倍; 金红石的 c 为配位八面体的棱长; 板钛矿、铌钽铁矿的 a 为八面体厚度的倍数, b 为八面体棱长的 2 倍。

表 8.3 氧化物中配位八面体大小同晶胞参数间的关系

名称	分子式	晶系	结构基型	晶胞参数与相当配位八面体/nm		
				a	b	c
刚玉	Al_2O_3	三方	配位	0.476		$1.299 \approx 6t$
赤铁矿	Fe_2O_3	三方	配位	0.503		$1.375 \approx 6t$
钛铁矿	FeTiO_3	三方	配位	0.508		$1.403 \approx 6t$
钽铝石	$\text{Al}_4\text{Ta}_3\text{O}_{13}(\text{OH})$	三方	配位	0.738		$0.451 \approx 2t$
钙钛矿	CaTiO_3	单斜	架状	$0.758 \approx 2h$		
金红石	TiO_2	四方	链状	0.459		$0.296 \approx l$
重钽铁矿	FeTa_2O_6	四方	链状	0.475		$0.926 \approx 3l$
铌钽铁矿	$(\text{FeMn})(\text{NbTa})_2\text{O}_6$	斜方	链状	$1.424 \approx 6t$	$0.573 \approx 2l$	0.508
黑钨矿	$(\text{FeMn})\text{WO}_4$	单斜	链状	$0.479 \approx 2l$	$0.574 \approx 2l$	0.499
板钛矿	TiO_2	斜方	层状	$0.918 \approx 4t$	$0.545 \approx 2l$	0.515

2.3 物性特征

①这类物质经常形成完好的晶体, 配位和架状基型的晶体形态更为理想。②光学性质与阳离子成分关系密切, 如阳离子为惰性气体型时表现出玻璃光泽, 当阳离子为过渡型时为半金属光泽。③不同的阳离子, 如过渡型元素铁、锰、铬、钛等使晶体呈现不同颜色。④力学性质除了与键性密切外, 还与晶体结构基型相关。如配位、架状基型氧化物硬度较大, 一般大于 5.5; 链状、层状基型氧化物硬度较小, 具有明显解理性。⑤密度与相对原子质量有关。⑥化学键以离子键为主, 并常有共价键性, 使晶体熔点高、溶解度小。

2.4 晶体化学分类

2.4.1 第一亚类 配位基型

- (1) 简单: 刚玉 $\{\text{Al}_2\text{O}_3\}$ 族。
- (2) 复杂: 尖晶石 $\{(\text{MgFe})\text{Al}_2\text{O}_4\}$ 族。

(3) 复杂: 彭志忠石 $\{(\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Al})_4(\text{Sn}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \square)_{10} \text{O}_{22}(\text{OH})_2\}$ 。

刚玉 $\{\text{Al}_2\text{O}_3\}$

简单配位基型。三方晶系。 $D_3^6-\bar{R}3c$ 。 $a_h = 0.477 \text{ nm}$, $c_h = 1.304 \text{ nm}$, $Z = 6$ 。
 $a_{rh} = 0.514 \text{ nm}$, $\alpha = 55^\circ 16'$, $Z = 2$ 。

主要粉晶谱线: 0.2085 (100), 0.2552 (92), 0.1601 (81), 0.3479 (74), 0.1374 (48), 0.2379 (42)。

O^{2-} 作六方最密堆积, 堆积层垂直于三次轴, Al^{3+} 充填 $2/3$ 八面空隙。

尖晶石 $\{(\text{MgFe})\text{Al}_2\text{O}_4\}$

复杂配位基型。等轴晶系, O^7-Fd3m 。 $a_0 = 0.808 \text{ nm}$ 。 $Z = 8$ 。

在单位晶胞中具有 32 个 O^{2-} 离子和 24 个阳离子。 O^{2-} 离子呈立方 ($\cdots \text{AB-CABC}\cdots$) 最紧密堆积, 堆积层与三次轴方向垂直, 8 个 A 组阳离子为四次配位, 充填了单位晶胞 $1/8$ 的四面体空隙 (64 个), 16 个 B 组阳离子为六次配位, 充填了单位晶胞半数的八面体空隙。完全为六次配位的阳离子层同四次和六次配位组合的阳离子层, 交互地位于 O 离子层之间。整个结构由 $[\text{AO}_4]$ 四面体和 $[\text{BO}_6]$ 八面体所连成, 每一角顶为一个四面体和三个八面体所共有, $\cdots \text{OT}_2\text{OT}_2\cdots$ 。

① 正尖晶石有 8 个 R^{2+} 在四面体位置, $8 + 8 = 16$ 个 R^{3+} 在八面体位置, 像尖晶石亚族。 $\text{R}_{(4)}^{2+}\text{R}_{(6)}^{3+}\text{R}_{(6)}^{3+}\text{O}_4$ 。

② 反尖晶石型有 8 个 R^{3+} 在四面体位置, 8 个 R^{2+} 和 8 个 R^{3+} 在八面体位置, 像磁铁矿。 $\text{R}_{(4)}^{3+}\text{R}_{(6)}^{2+}\text{R}_{(6)}^{3+}\text{O}_4$ 。

③ 混合型, 像镁铁矿。 $(\text{R}_x^{2+}\text{R}_{1-x}^{3+})(\text{R}_x^{2+}\text{R}_{1-x}^{3+}\text{R}^{3+})\text{O}_4$ 。

彭志忠石

复杂配位基型。三方晶系, 空间群 $P\bar{3}m1$, $a_0 = 0.5693 \text{ nm}$, $c_0 = 1.3782 \text{ nm}$, $Z = 1$ 。一轴正晶, $\omega = 1.8022$, $\varepsilon = 1.8142$ 。

在彭志忠石-6H 的晶体结构中, 氧原子以 $\cdots \text{ABCACB}\cdots$ 方式沿 c 轴方向作最紧密堆积排列; 用阳离子的八面体配位、四面体配位可将晶体结构表示为 $\cdots \text{OT}_2\text{OT}_1\text{OT}_1\cdots$; 其中 O 型层全为阳离子八面体配位层, T_1 型层为阳离子八面体配位与一种方向阳离子四面体配位的混合层, T_2 型层为阳离子八面体配位与两种方向阳离子四面体配位的混合层。

晶体化学式:

彭志忠石-6H (中): $(\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Al})_4(\text{Sn}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \square)_{10}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

尼日利亚石-6H (尼): $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Al})_4(\text{Sn}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \square)_{10}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

尼日利亚石-6H (俄): $(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_4(\text{Sn}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \square)_{10}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

尼日利亚石-24R (澳): $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Sn}, \text{Ti}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \square)_{14}\text{O}_{30}(\text{OH})_2$

彭志忠石-24R (中): $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Al})_6(\text{Sn}, \text{Ti})_2(\text{Al}, \square)_{14}\text{O}_{30}(\text{OH})_2$

黑铝镁铁矿-8H (中): $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Al})_6(\text{Fe}, \text{Ti})_2(\text{Al}, \square)_{14}\text{O}_{30}(\text{OH})_2$

2.4.2 第二亚类 架状基型

(1) 简单: 石英 $\{\text{SiO}_2\}$ 族。

(2) 复杂: 钙钛矿 $\{\text{CaTiO}_3\}$ 族。

α -石英 $\{\text{SiO}_2\}$

架状基型。三方晶系, $D_3^4-P3_121$ 或 $D_3^6-p3_221$ 。 $a_0 = 0.4913 \text{ nm}$ 、 $c_0 = 0.5405 \text{ nm}$ 。 $Z = 3$ 。主要粉晶谱线: 0.425 (80)、0.3343 (100)、0.2456 (60)、0.2281 (60)、0.2236 (60)。

硅氧四面体彼此以四个角顶相连接, 硅氧四面体在 c 轴方向上作三次螺旋轴旋转排列。

2.4.3 第三亚类 岛状基型

如砷华 As_2O_3 。

2.4.4 第四亚类 链状基型

(1) 简单: 金红石 $\{\text{TiO}_2\}$ 族。

(2) 复杂: 黑钨矿 $\{(\text{FeMn})\text{WO}_4\}$ 族。

金红石 $\{\text{TiO}_2\}$

链状基型 (简单)。四方晶系, $D_{4h}^{14}-P4_2/mmm$ 。 $a_0 = 0.458 \text{ nm}$, $c_0 = 0.295 \text{ nm}$, $Z = 2$ 。主要粉晶谱线: 0.3245 (100)、0.1687 (50)、0.2489 (41)。

氧原子作六方最紧密堆积, Ti (CN = 6) 阳离子位于八面体空隙中, O^{2-} 离子 (CN = 3) 位于 Ti 阳离子为角顶所组成的平面三角的中心, $[\text{TiO}_6]$ 八面体以棱相连沿 c 轴方向排列成八面体链, 链间则以 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共角顶相连接。

TiO_6 有三种变体: 金红石、板钛矿和锐钛矿, 每个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体与其他 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共棱数分别为 2、3、4, 结构稳定性递减。

TiO_6 中常含有 Fe、Nb、Ta、Sn 等。

复杂链状基型是以简单链状基型为基础结构特点发展而成的。

2.4.5 第五亚类 层状基型

(1) 简单: 钼华 $\{\text{MoO}_2\}$ 族。

(2) 复杂：钼铋矿 $\{\text{Bi}_2\text{MoO}_6\}$ 族。

3. 复杂氧化物的晶体化学

3.1 尼日利亚石-塔菲石的晶体化学

讨论尖晶石、铁钒矿、尼日利亚石 (6H、24R)、彭志忠石 (6H、24R)、塔菲石 (8H、18R)、铁塔菲石 (8H、18R)、黑铝镁铁 (钛) 矿系列氧化物矿物的晶体结构规律, 是从氧原子最紧密堆积以及阳离子充填四面体和八面体空隙原理出发, 以简单氧化物最紧密堆积结构类型金绿宝石、尖晶石、铁钒矿为基础, 深入讨论复杂氧化物最紧密堆积结构类型彭志忠石、尼日利亚石、塔菲石、铁塔菲石、黑铝镁铁 (钛) 矿等晶体结构构筑原理。

氧最紧密堆积层可用 ABC 表示, 氧最紧密堆积层也可用 ch (c 表示立方紧密堆积, h 表示六方紧密堆积) 表示, 阳离子充填四面体空隙和八面体空隙后, 这类氧化物晶体结构可用 O、 T_1 、 T_2 堆积方式表征 (图 8.1), O 层与 T 层交替排列。O 表示全部为阳离子八面体配位的层, O 层含 Al 八面体空隙。T 层表示阳离子八面体配位与阳离子四面体配位的混合层: T_1 表示阳离子八面体配位与一种方向阳离子四面体配位的混合层, T_1 层中包含八面体加一个尖晶石式四面体和一个金绿宝石式的四面体; T_2 表示阳离子八面体配位与两种方向阳离子四面体配位的混合层, T_2 层中包含八面体加两个尖晶石式四面体。如彭志忠石-6H、尼日利亚石-6H 的晶体结构表示为 $\cdots\text{OT}_2\text{OT}_1\text{OT}_1\cdots$, 塔菲石-8H、铁塔菲石-8H 的晶体结构表示为 $\cdots\text{OT}_2\text{OT}_1\text{OT}_2\text{OT}_1\cdots$, 彭志忠石-24R、尼日利亚石-24R 的晶体结构表示为 $\cdots\text{OT}_1\text{OT}_2\text{OT}_2\text{OT}_1\cdots \times 3$ 等; 它们的晶体结构中既有尖晶石的 $\cdots\text{OT}_2\text{OT}_2\cdots$ 结构单位, 又有铁钒矿的 $\cdots\text{OT}_1\text{OT}_1\cdots$ 晶体结构单位。

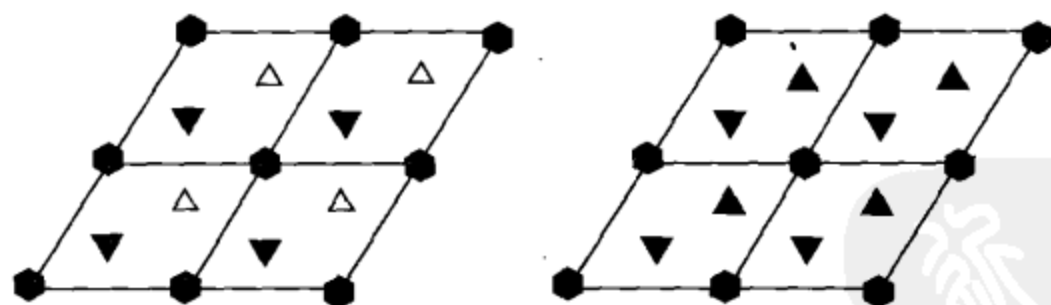


图 8.1 T_1 和 T_2 结构

▲代表尖晶石式四面体连接; △代表金绿宝石式四面体连接

在这类矿物中氧作最紧密堆积, 最紧密堆积重复的层数 n 也就是多型的层数; 由于结构为 O 层与 T 层相间, 氧最紧密堆积的层数为偶数; 由于四面体与八面体共面的不稳定结构, 所以氧的堆积中没有 hhh 相连情况出现; O 层可存在于

cc 或 ch 之间; T_1 层只存在于 ch 之间, T_2 层只存在于 cc 之间; 类质同象替代复杂, 此类矿物成分变化范围很大, 已发现有多种新矿物和新变种; 矿物中的特征元素的种类和含量控制着多型, 如尼日利亚石中的 Sn, 彭志忠石中的 Sn、Mg, 塔菲石中的 Be, 铁塔菲石中的 Be、Fe 和黑铝镁铁(钛)矿中的 Mg、Fe (Ti), 对多型应有新的理解。

3.2 简单氧离子最紧密堆积矿物

3.2.1 金绿宝石式晶体结构(六方最紧密堆积)

金绿宝石 BeAl_2O_4 结构如图 8.2 所示, 氧作六方最紧密堆积, Be 充填四面体空隙, 铝充填八面体空隙。空间群为 $D_{2h}^{16}-Pmcn$; $a = 0.548 \text{ nm}$, $b = 0.443 \text{ nm}$, $c = 0.941 \text{ nm}$, $Z = 4$ 。在金绿宝石结构中, 四面体与八面体是共棱的。

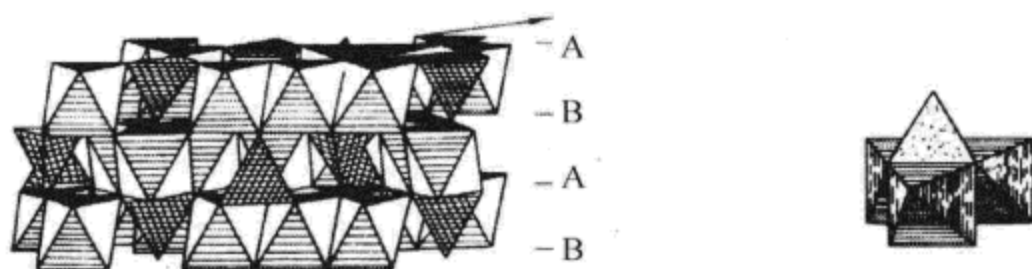


图 8.2 金绿宝石晶体结构及其结构中四面体与八面体连接

金绿宝石 (AB_2O_4) 晶体结构中, 四面体与八面体的这种连接方式称为金绿宝石式。四面体与八面体连接的氧层应为 h 层(即六方紧密堆积层)。这种结合方式, 要求配位四面体的棱长与配位八面体的棱长在尺度上相当。对 A、B 原子的半径比有一定的要求。对氧化物来讲, 要求 A 原子为 Be、Si、B、P、H 等半径较小的阳离子。

3.2.2 尖晶石式晶体结构(立方最紧密堆积)

尖晶石族 AB_2O_4 型化合物中, A 组阳离子主要为二价的 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等, B 组阳离子主要为三价的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 V^{3+} 、 Ti^{4+} 等。A、B 组阳离子中及 A、B 组阳离子之间的类质同象替代非常普遍和复杂。空间群为 O_h^7-Fd3m , $a = 0.808 \sim 0.853 \text{ nm}$, $Z = 8$ 。结构如图 8.3 所示, 晶胞中有 32 个 O^{2-} 和 24 个 A、B 组阳离子。 O^{2-} 沿 3 次轴方向作立方紧密堆积, 形成 64 个四面体空隙和 32 个八面体空隙。24 个阳离子中, 8 个 A 组阳离子为四次配位, 充填 1/8 的四面体空隙; 另外 16 个 B 组阳离子为六次配位, 充填 1/2 的八面体空隙。

O^{2-} 作最紧密堆积, 重复周期为六层, 实际上是立方最紧密堆积的二倍构造,

沿 L^3 是一层八面体层，另一层是八面体和四面体层，形成 $\cdots OT_2 OT_2 \cdots$ 型结构。尖晶石式结构中四面体与八面体共角顶连接方式具有较大灵活性，这种结构型有很大的容纳性，因而有较多的 AB_2X_4 化合物具有此种结构，晶体物质种类繁多。在尖晶石型结构上，四面体与八面体间进行交换，形成尖晶石、反尖晶石和混合型结构。 T_2 表示阳离子八面体配位与两种方向阳离子四面体配位的混合层， T_2 层中包含八面体加两个尖晶石式四面体，四面体尖一个向上一个向下，一个八面体，如图 8.3 所示。

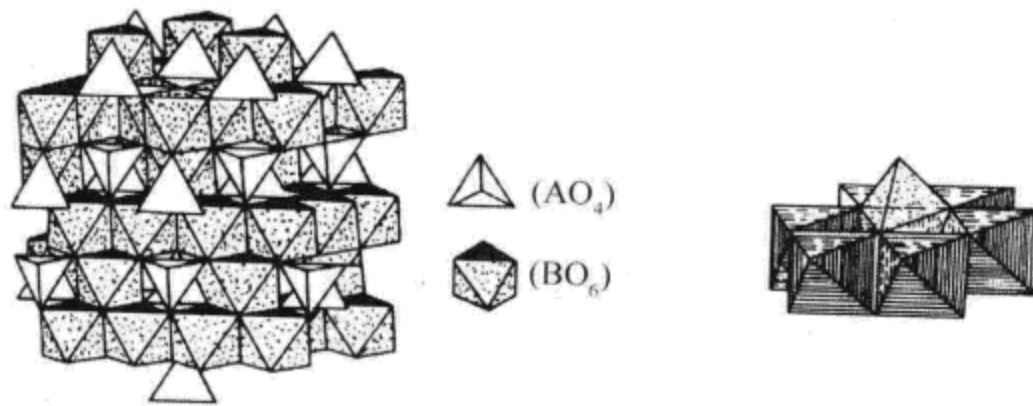


图 8.3 尖晶石晶体结构及其结构中四面体与八面体连接

尖晶石晶体结构中，T 层与 O 层共用的氧原子为 c 层（即立方最紧密堆积层）。尖晶石结构可以表达为

氧层以 ABC 表示	A	B	C	A	B	C	A
氧层以 ch 表示	c	c	c	c	c	c	c
阳离子配位	O	T_2	O	T_2	O	T_2	

3.2.3 铁钒矿式四层最紧密堆积

铁钒矿（nolanite） $Fe_3V_7O_{16}$ 的空间群为 $C_{6v}^4-P6_3mc$ ， $a = 0.585 \text{ nm}$ ， $c = 0.929 \text{ nm}$ ， $Z = 2$ 。

铁钒矿晶体结构中氧作四层最紧密堆积 $\cdots ABAC \cdots$ ，即 $\cdots chch \cdots$ ，以阳离子配位多面体分布表示， $\cdots OT_1 OT_1 \cdots$ ，与尖晶石中的 T_2 有所不同。在铁钒矿的 T_1 层中，在一个晶胞范围内，有一个八面体配位，一个尖晶石式四面体配位，一个金绿宝石式四面体配位，这种 T 层称为 T_1 层（图 8.1）。铁钒矿的晶体结构可表示如下：

氧层以 ABC 表示	A	B	A	C	A	B	A
氧层以 ch 表示	c	h	c	h	c	h	c
阳离子配位	O	T_1	O	T_1	O	T_1	

3.3 尼日利亚石-塔菲石-黑铝镁铁(钛)矿系列

这一类矿物为复杂氧离子最紧密堆积矿物。我国已发现这类氧化物矿物有尼日利亚石(nigerite)、彭志忠石(pengzhizhongite)、塔菲石(taaffeite)、铁塔菲石(pehrmanite)、黑铝镁铁(钛)矿(hogbomite),还有富锌尼日利亚石、富铁尼日利亚石、富锰尼日利亚石、富钛彭志忠石、彭志忠石-24R。我国完成的晶体结构测定的有尼日利亚石-6H、彭志忠石-6H、塔菲石-8H、预测晶体结构的有富钛彭志忠石-24R等。

尼日利亚石-塔菲石-黑铝镁铁(钛)矿系列矿物的晶体结构中,氧原子层($n \geq 6$)最紧密堆积,为了深入讨论最紧密堆积的周期和对称问题以及晶体结构规律,先了解俄罗斯结晶学家别洛夫关于最紧密堆积问题的论证。

(1) 在hc周期中,h的个数是奇数,那么hc周期是ABC周期的一半,如在塔菲石-8H中,氧的层堆积方式以ABC表示为...ABCABACB...,以hc表示则为...hccccch...,其中用ABC表达时的周期为8,表达的是真实的8层周期,而hc周期则为4。因此从表达方式来讲,ABC周期与hc周期不一样。这种最紧密堆积的空间群有两种: $P6_3/mmc$ 和 $P6_3mc$ 。

(2) 当hc周期中h的个数为偶数时,列出h所分开的c的数目,并交替给予正号和负号。如果h分开的c的数目的代数和为3的整数倍或零,则hc周期就等于ABC周期。这种最紧密堆积的空间群为: $P3m$, $\bar{P}3m$, $P6m2$ 。

(3) 如果被h所分开的c的数目的代数和不是3的倍数,也不是零,则hc周期为ABC周期的1/3。空间群为 $\bar{R}3m$ 和 $R3m$ (立方最紧密堆积的空间群为 $Fm3m$,是 $\bar{R}3m$ 的特殊情况)。

从氧最紧密堆积层对称规律可以得到的空间群有8个;再考虑阳离子充填四面体和八面体空隙后,晶体结构的空间群除了可能出现这8种空间群外,还会出现与它们相关的子群。

尼日利亚石-塔菲石-黑铝镁铁(钛)矿系列氧化物可发现许多新型,已发现的多型有(*表示已完成晶体结构测定)

黑铝镁铁(钛)矿: 8H*, 10H, 12H, 30H, 30R, 36R

彭志忠石: 6H*, 24R

尼日利亚石: 6H*, 12H, 24R*

塔菲石: 8H*, 18R

铁塔菲石: 8H, 18R

此类晶体物质的结构为O层与T层相交替排列而成,即...OTOTOT...。其中,O层: $Al_3^VI O_4$,充填3/4的八面体空隙;T层:T₁层中包含八面体加一个尖

晶石式四面体和一个金绿石式的四面体； T_2 层中包含八面体加两个尖晶石式四面体。

尼日利亚石-塔菲石-黑铝镁铁矿系列晶体结构有一些规律可遵循，可用以探索新矿物、预测新结构。

(1) 这类晶体物质中，氧作最紧密堆积，最紧密堆积重复的层数 n 也就是多型的层数，如尼日利亚石-6H、塔菲石-8H，其中氧作六层、八层最紧密堆积。

(2) 晶体结构中 O 层与 T 层相互交替出现，氧最紧密堆积的层数为偶数。

(3) 由于四面体与八面体共面的结构不稳定，所以氧的堆积层没有 hh 相连的可能。

(4) O 层可存在于 cc 或 ch 之间， T_1 层存在于 ch 之间， T_2 层存在于 cc 之间。

(5) 本类矿物晶体类质同象复杂，化学成分是多变的，O 层、 T_1 层和 T_2 层都存在广泛的类质同象替代，因此可以形成许多新矿物或新变种。

(6) 氧最紧密堆积层的空间群有 8 个，阳离子充填四面体和八面体空隙后，晶体结构的空間群除了这 8 种空间群外，还可出现与这些空间群有关的子群，R 格子的层数只能是 3 的倍数。

(7) 每一种矿物晶体都具有特征元素，这些特征元素的种类和含量控制着多型变化，如塔菲石中的 Be，尼日利亚石中的 Sn，彭志忠石中的 Sn、Mg，黑铝镁铁（钛）矿中的 Mg、Fe（Ti）。不同的多型分子式不同，因此对多型应有新的理解。

3.3.1 6 层最紧密堆积

彭志忠石-6H、尼日利亚石-6H 为六层最紧密堆积的氧化物。以彭志忠石为例，空间群 $D_{3d}^3-P\bar{3}m1$ ， $a = 0.5692(5) \text{ nm}$ 、 $c = 1.378(2) \text{ nm}$ ， $Z = 1$ 。主要粉晶谱线：0.2846 (90)，0.2423 (100)，0.1639 (30)，0.1545 (40)，0.1414 (50)，0.1050 (30)。 $D = 4.22(3) \text{ g/cm}^3$ ， H 的数目大于等于 8，一轴正晶， $\omega = 1.802(2)$ 、 $\epsilon = 1.814(2)$ 。化学性质稳定，不溶于热盐酸或热硝酸。

根据氧最紧密堆积原理， $n = 6$ 的最紧密堆积方式有两种：

①氧层以 ABC 表示 A B C A C B

氧层以 ch 表示 h c c h c c

②氧层以 ABC 表示 A B A B A C

氧层以 ch 表示 c h h h c h

第②种形式中有 hh 相连，故六层堆积只能出现第①种形式，考虑到具体的

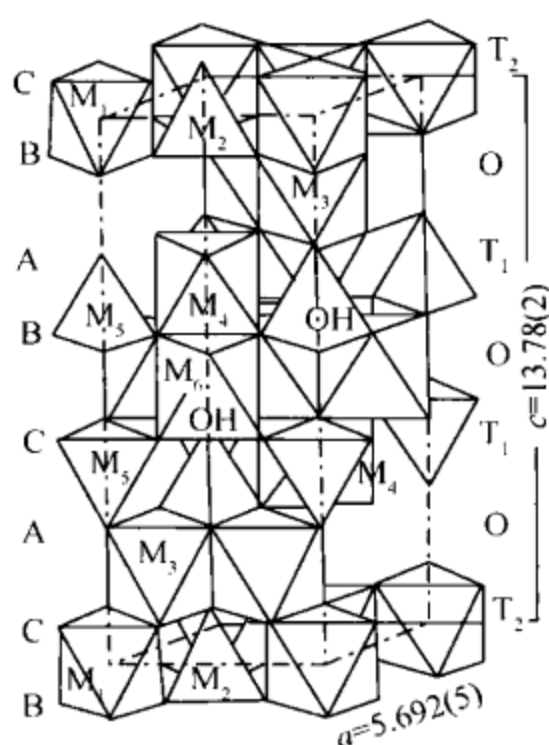


图 8.4 彭志忠石-6H 的结构
(陈敬中, 2001)

阳离子充填规律, 即 O、T₁、T₂ 层的分布, O 层与 T 层相间排列。T₁ 在 hc 之间, T₂ 于 cc 之间。T₁ 中, 一半四面体连接为尖晶石式, 一半四面体连接为金绿宝石式; T₂ 中四面体连接则均为尖晶石式。

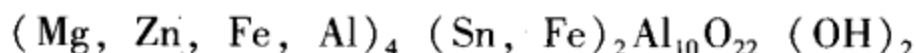
彭志忠石-6H、尼日利亚石-6H 的结构 (图 8.4) 可表达如下:

氧层以 ABC 表示	A	B	C	A	C	B	A
氧层以 ch 表示	h	c	c	h	c	c	h
阳离子配位	O	T ₂	O	T ₁	O	T ₁	

在 O 层中, 八面体配位中阳离子为 Al; 在 T₁ 层中, 八面体配位中阳离子为 Sn (或 Fe), 尖晶石式四面体配位中阳离子为 Mg, 金绿宝石式四面体配位中阳离子为空白或为 H 所占位;

在 T₂ 层中, 八面体配位中阳离子为 Al, 四面体配位中阳离子为 (Zn, Fe, Al)。

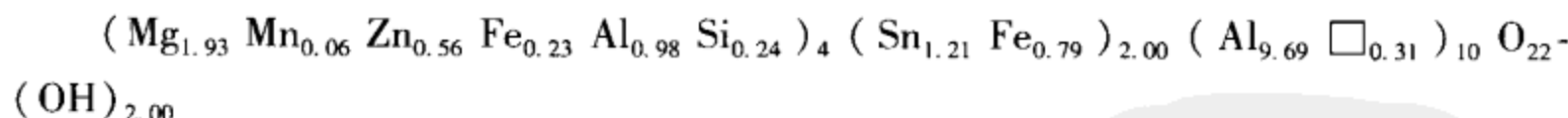
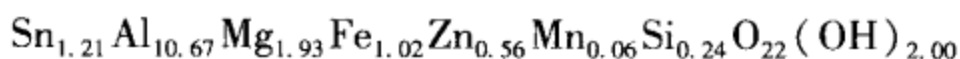
因此, 彭志忠石-6H 的晶体化学式可写为



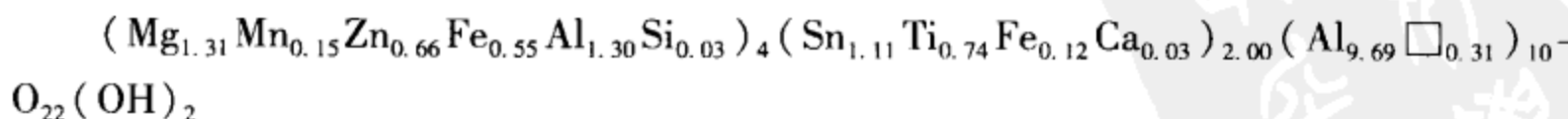
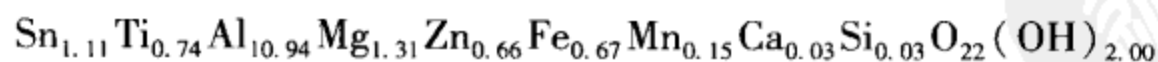
在彭志忠石的理想晶体化学式中, 当 Sn⁴⁺ 被 Fe²⁺ 或其他元素替代之后, 为了平衡电价, 有 H 加入, 有一部分氧为氢氧代替。H 的位置在 T₁ 层的空位四面体中, 在晶体化学式中, OH 的最大数为 2, 并有 Al 八面体出现空位。

为了对比和讨论, 计算列出了国内外的彭志忠石、尼日利亚石及其相关矿物的化学分子式和晶体化学式:

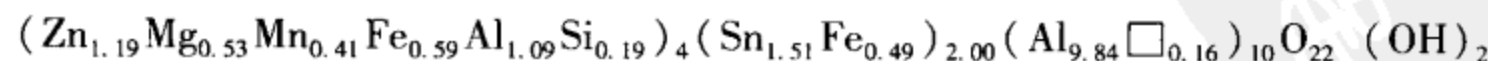
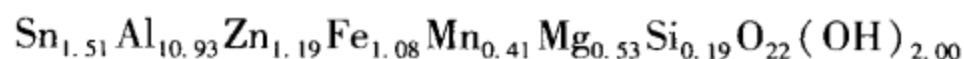
1) 彭志忠石-6H (安化, 板状、浅黄色, 富 Mg)



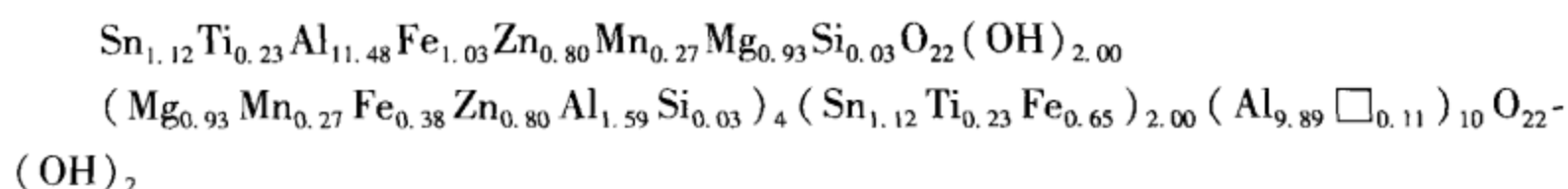
2) 富钛彭志忠石-6H (柿竹园, 板状、浅绿色、富 Mg、Ti)



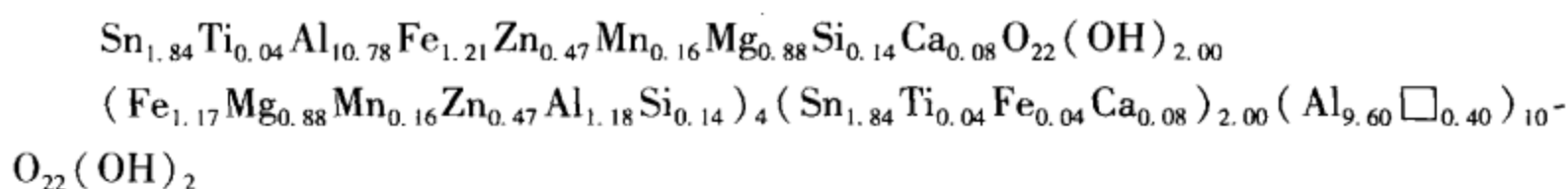
3) 锌尼日利亚石 (柿竹园, 板状、浅绿色、富 Zn、Fe)



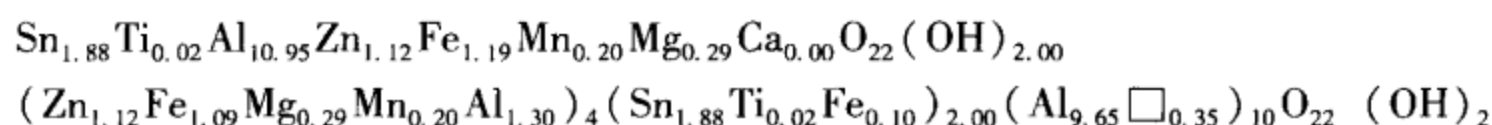
4) 尼日利亚石 (野鸡尾, 板状, Fe、Zn、Mg、Mn 均衡),



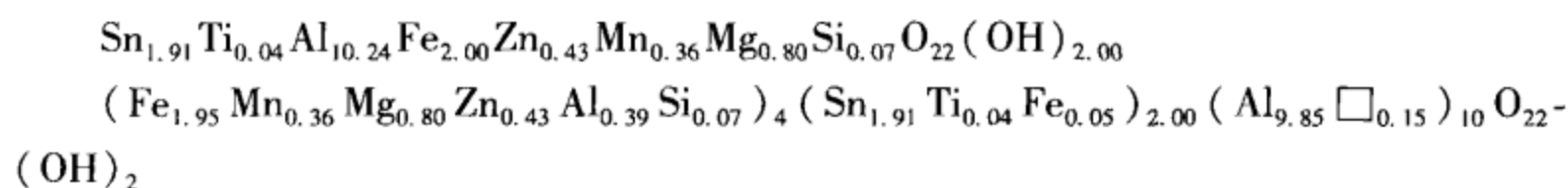
5) 富铁镁尼日利亚石 (临武, 板状、褐色, 富 Fe、Mg)



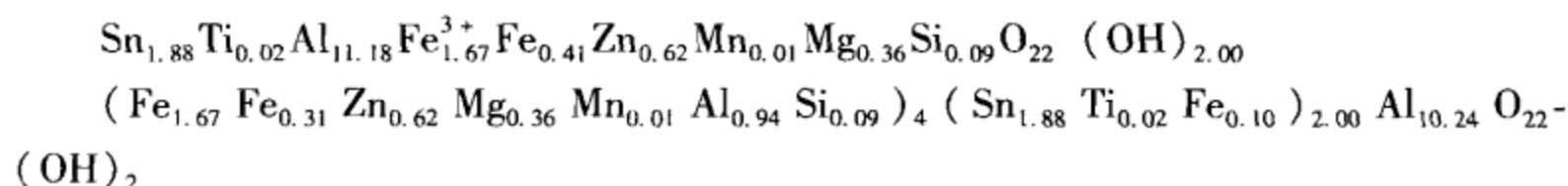
6) 富锌铁尼日利亚石 (临武, 板状、蓝绿色, 富 Zn、Fe)



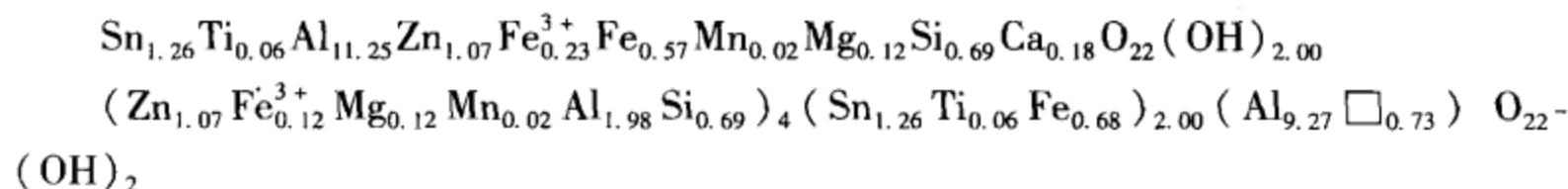
7) 铁尼日利亚石 (临武, 板状、黑绿色, 富 (Fe, Mn)、Mg)



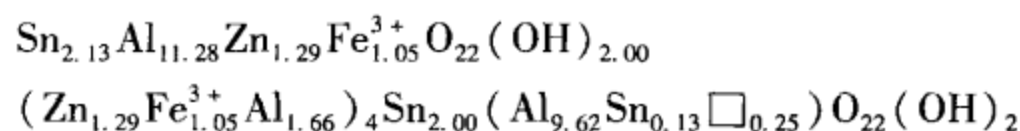
8) 铁尼日利亚石 (尼日利亚, 板状, 富 Fe)



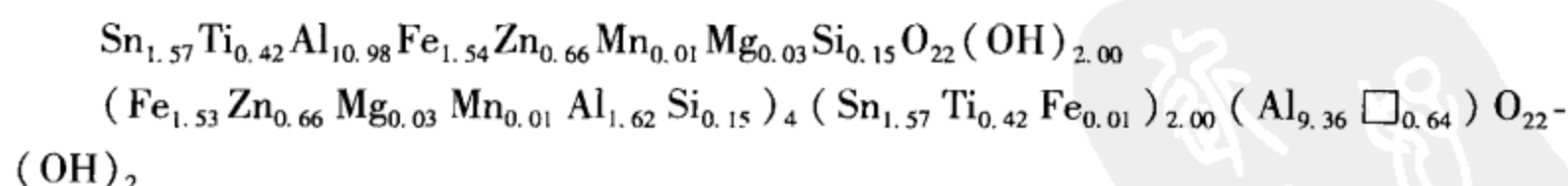
9) 富锌尼日利亚石 (俄罗斯, 板状)



10) 富锌铁尼日利亚石 (巴西, 板状, 富 Zn、Fe)



11) 铁尼日利亚石 (葡萄牙, 板状, 富 Fe)



从上面所列的尼日利亚石类氧化物的化学分子式和晶体化学式可以看出, 安化的彭志忠石为浅黄色, 富 Mg; 柿竹园的富钛彭志忠石为浅绿色, 富 Mg、Ti; 柿竹园还有锌尼日利亚石为浅绿色, 富 Zn、Fe; 野鸡尾的尼日利亚石中 Fe、Zn、Mg、Mn 含量较为均衡, 临武的富铁镁尼日利亚石为褐色, 富 Fe、Mg; 临武还有富锌铁尼日利亚石为蓝绿色, 富 Zn、Fe; 临武还发现铁尼日利亚石黑绿色,

富 (Fe, Mn)、Mg; 尼日利亚发现的尼日利亚石应为富铁尼日利亚石; 俄罗斯发现的尼日利亚石应为富锌尼日利亚石; 巴西的尼日利亚石为富锌铁尼日利亚石, 葡萄牙的尼日利亚石为富铁尼日利亚石。

尼日利亚石晶体结构中, 不同结晶学位位的类质同象代替都十分广泛、极为复杂, 这一点犹如尖晶石类物质。Sn 被 Fe 代替后有 H 掺入结构, 在形成尼日利亚石过程中起重要作用, 尼日利亚石由尖晶石在热液作用下转变而成。

3.3.2 8 层最紧密堆积

在我国湖南安化、临武、柿竹园先后发现了塔菲石、铁塔菲石、黑铝镁铁(钛)矿、富锡的黑铝镁铁矿-8H 等。塔菲石晶体结构是由我国测定的(图 8.5)。

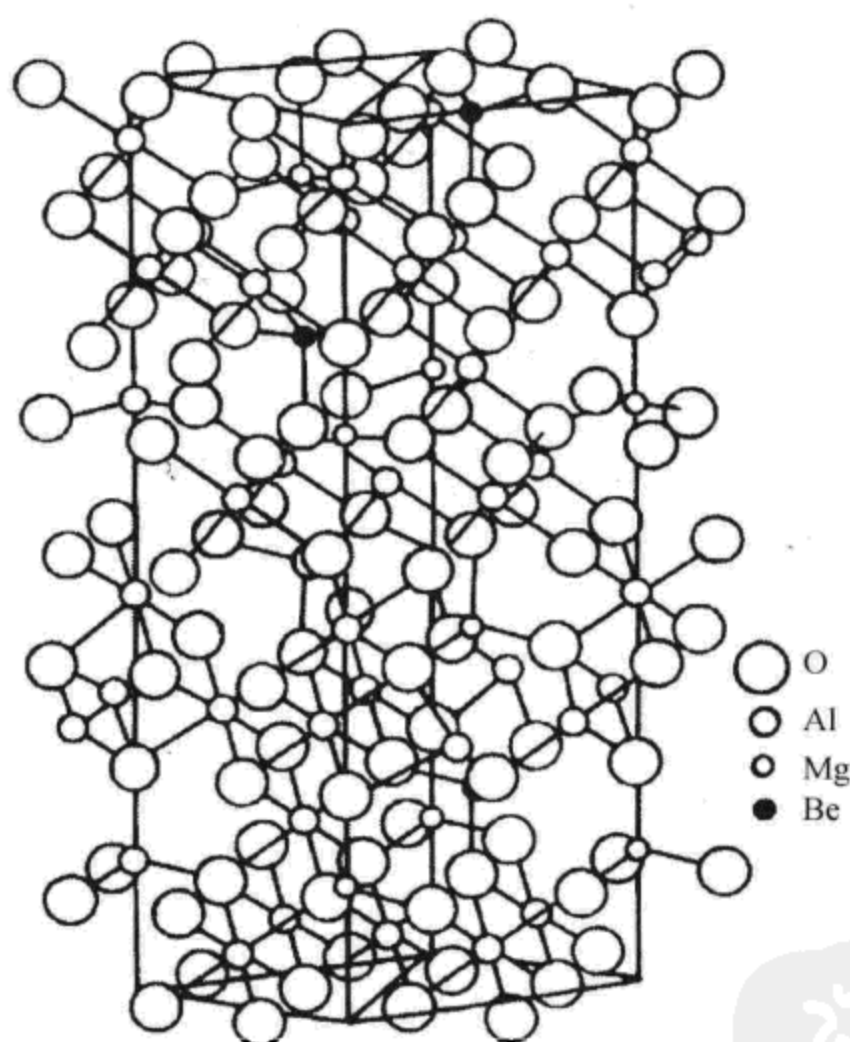


图 8.5 塔菲石-8H 的晶体结构 (彭志忠 等, 1963)

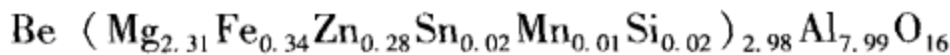
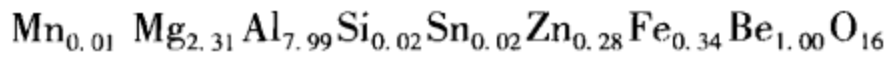
8 层最紧密堆积 ($n=8$) 的方式有 6 种, 但只有一种符合 hh 不相靠的规律, 即

氧层以 ABC 表示	A	B	C	A	B	A	C	B
氧层以 ch 表示	h	c	c	c	h	c	c	c
阳离子配位	O	T ₂	O	T ₁	O	T ₂	O	T ₁

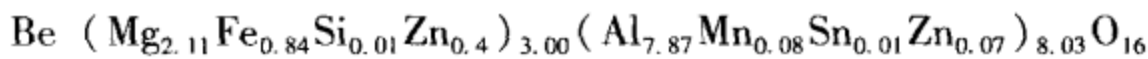
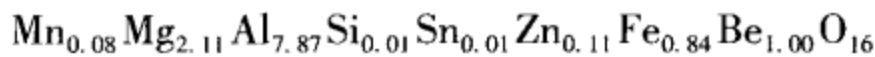
塔菲石-8H、铁塔菲石-8H 和黑铝镁铁（钛）矿-8H 具有此种结构，塔菲石-8H 的晶体化学式可写成 $\text{Be}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_8\text{O}_{16}$ 。

为了对比和讨论，计算列出了湖南临武的塔菲石和铁塔菲石氧化物的化学分子式和晶体化学式：

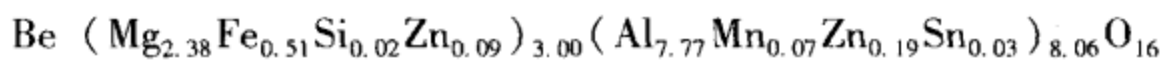
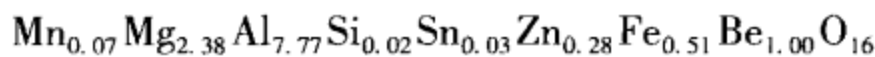
1) 塔菲石（柱状、无色）



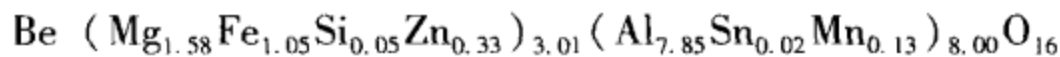
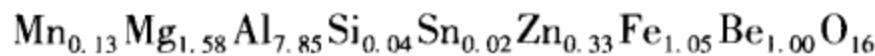
2) 塔菲石（板状、浅褐色）



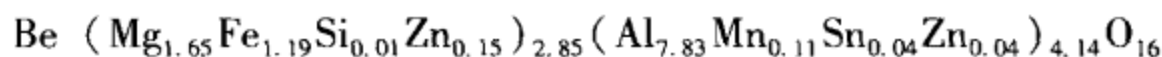
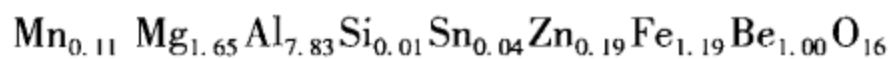
3) 塔菲石（柱状、浅绿色）



4) 富铁塔菲石（柱状、绿色，富 Fe）



5) 富铁塔菲石（柱状、深绿色，富 Fe）



在湖南一些地区发现的塔菲石、铁塔菲石均为 8H 多型，从塔菲石的化学分子式和晶体化学式计算结果对比看，铁类质同象代替镁是塔菲石从无色变为绿色直至深绿色铁塔菲石的原因。

3.3.3 18 层最紧密堆积

已发现的、具有 18R 结构的塔菲石，一种是澳大利亚的塔菲石-18R，还有一种是芬兰的铁塔菲石-18R（1980 年第 26 届地质大会上报告时称为铁塔菲石）。

18 层（ $n=18$ ）最紧密堆积形式有 4 种，具有 R 格子符合条件的只有一种，其形式为 hccchc $\times 3$ ，已发现的氧化物为塔菲石-18R，在成分上，铁类质同象代替镁。推测其晶体结构为

氧层以 ABC 表示 A B C A B A

氧层以 ch 表示 h c c c h c

阳离子配位 O T₂ O T₁ O T₁

对比两种塔菲石的理论化学式：

塔菲石-8H $\text{Be}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_8\text{O}_{16}$

铁塔菲石-8H $\text{Be}(\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_8\text{O}_{16}$

塔菲石-18R $\text{Be}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_4\text{Al}_{12}\text{O}_{24}$

铁塔菲石-18R $\text{Be}_2(\text{Fe}, \text{Mg})_4\text{Al}_{12}\text{O}_{24}$

塔菲石-18R 与塔菲石-8H 比较, 含有较多的 Be:

- ①芬兰的铁塔菲石-18R 的 Be 含量 4.9% ;
- ②澳大利亚的塔菲石-18R 的 Be 含量 5.5% ;
- ③斯里兰卡的塔菲石-8H 的 Be 含量 4.32% ;
- ④湖南的塔菲石-18H 的 Be 含量 4.5% 。

从塔菲石-8H 和塔菲石-18R 的不同多型的化学分子式的差异可看出, 塔菲石-18R 中 1 个铍与 12 个氧相对应, 塔菲石-8H 中 1 个铍与 16 个氧相对应, 一种氧化物矿物的各种多型成分常常是不一样的, 甚至成分不同是产生多型的主要原因。

3.3.4 24 层最紧密堆积

在澳大利亚发现有尼日利亚石-24R, 在我国湖南等地发现彭志忠石-24R、富钛彭志忠石-24R。

彭志忠石-24R 多型发现于湖南柿竹园锡矿区, 它产于燕山早期黑云母花岗岩与泥盆系灰岩的接触带中, 也是一种高温热液蚀变矿物。该地区彭志忠石富含钛, 是钛彭志忠石变种。该矿物呈黄褐色, 透明、玻璃光泽, 密度 4.10 g/cm^3 , 维氏硬度 1280 kg/mm^2 , 一轴晶 (-), $\omega = 1.81$, $\varepsilon = 1.78$ 。空间群 $R\bar{3}m$, $a = 0.573 \text{ nm}$, $c = 5.570 \text{ nm}$, $Z = 3$ 。

24 层最紧密堆积 ($n = 24$) 中符合本系列规律的形式有两种, 即

$24R_1$ h c h c c c c c $\times 3$

$24R_2$ h c c h c c c c $\times 3$

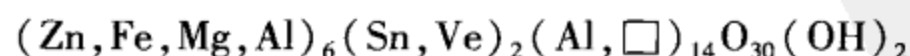
澳大利亚发现的尼日利亚石-24R 为 $24R_2$, 其结构可以表达为

氧层以 ABC 表示 A C B A B C A B $\times 3$

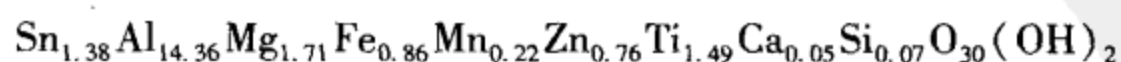
氧层以 ch 表示 h c c h c c c c $\times 3$

阳离子配位 $T_1 \text{ O } T_1 \text{ O } T_2 \text{ O } T_2 \text{ O } \times 3$

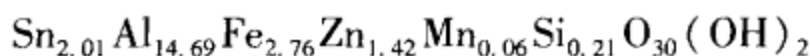
尼日利亚石-24R 的晶体化学式为



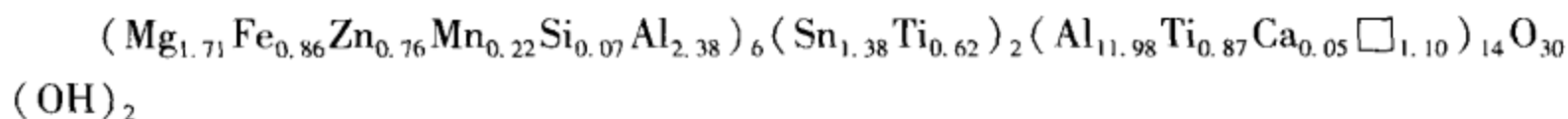
(1) 与澳大利亚的尼日利亚石-24R 的化学分子式对比, 彭志忠石-24R 化学分子式为



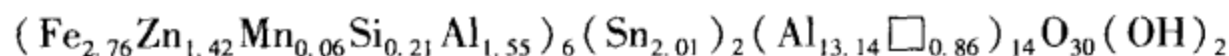
澳大利亚的尼日利亚石-24R 的化学分子式:



(2) 与澳大利亚的尼日利亚石-24R 的晶体化学式对比, 彭志忠石-24R 晶体化学式为



澳大利亚的尼日利亚石-24R 的晶体化学式为



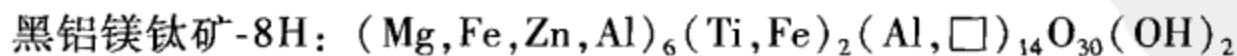
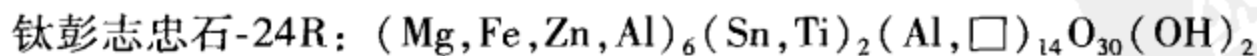
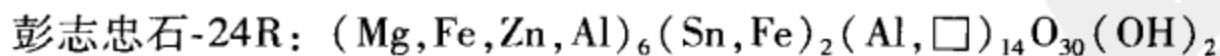
将尼日利亚石-24R 的成分与前述尼日利亚石-6H 对比, 可以看出两者的分子式的差别。按理论分子式, 尼日利亚石-6H 应比 24R 含 Sn 较多, Grey 甚至认为, 正是 Sn 含量控制着尼日利亚石的多型。

我国湖南发现的富钛尼日利亚石-24R 多型是否与澳大利亚尼日利亚石同构, 可先从氧最紧密堆积原理来讨论, 24R 可能的多型有 24R₁、24R₂ 堆积形式, 再考虑阳离子充填四面体和八面体空隙分布情况, 24R 可以有三种可能的结构形式。

氧层以 ch 表示	h c h c c c c c
24R ₁ 阳离子配位 (1 种)	O T ₁ O T ₂ O T ₂ O T ₁
阳离子配位 (同上)	T ₁ O T ₁ O T ₂ O T ₂ O
氧层以 ch 表示	h c c h c c c c
24R ₂ 阳离子配位 (2 种)	O T ₂ O T ₁ O T ₂ O T ₁
阳离子配位 (3 种)	T ₁ O T ₁ O T ₂ O T ₂ O

因此, 湖南柿竹园富钛尼日利亚石-24R 的结构是三种可能的 24R 结构形式中的哪一种, 还应认真测定, 不能套用澳大利亚的尼日利亚石-24R 晶体结构。

湖南柿竹园发现的彭志忠石-24R, 从化学分子式和晶体化学式看, 除富含 Sn、Al、Mg 以外还富含钛, 是一种富钛彭志忠石-24R。它处在彭志忠石与黑铝镁钛矿的过渡位置, 可能与尼日利亚石-24R 同构, 但从最紧密堆积规律分析还有其他可能。从这些相似矿物的晶体化学通式, 可看出它们的密切关系和不同特点。



如果钛彭志忠石中钛的含量增加, 锡的含量减少, 将会形成富锡的黑铝镁钛矿。

第九章 硅酸盐晶体化学

已知的硅酸盐矿物共有 600 余种，占已知矿物种的 1/4，广泛分布在各种类型的岩石之中，主要形成造岩矿物、脉石矿物、非金属矿物矿产资源。硅酸盐是人工合成晶体的重要一员，在高科技工作中占有重要的地位。

长期以来，硅酸盐的研究成为晶体结构、晶体化学、固体物理、材料科学、成因矿物学、造岩矿物学、宝玉石学等学科的重点研究对象。

硅（Si）在自然界是一种分布极广的元素，它在自然界中有三种同位素：²⁸Si、²⁹Si、³⁰Si。构成硅酸盐矿物的主要是²⁸Si，³⁰Si 只在低温条件下产出。²⁸Si 在自然界以四价阳离子形式存在（离子半径为 0.039 nm），除了硅与氧形成分布极广的 SiO₂ 以外，硅主要是与氧结合构成各种形式的络阴离子，同其他阳离子结合形成硅酸盐矿物。

1. 硅酸盐矿物的化学组成

1.1 形成硅酸盐矿物的造种元素

形成硅酸盐矿物的造种元素如表 9.1 所示。

表 9.1 形成硅酸盐矿物的造种元素

	I A	II A	III B	IV B	VB	VIB	VII B	VIII		I B	II B	III A	IV A	VA	VI A	VII A	O
1	H																
2	Li	Be											B	C	N	O	F
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe		Ni	Cu	Zn			As		
5		Sr	Y	Zr	Nb									Sn	Sb		
6	Cs	Ba	TR	Hf										Pb	Bi		
7				Th	U												

1.2 硅酸盐晶体中的阳离子配位

形成硅酸盐的造种元素有 41 种（表 9.1），除了构成阴离子的元素以外，常

见的硅酸盐矿物的阳离子及配位形式有

配位数为 4 的 B^{3+} 、 Be^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} ；

配位数为 5 的 Al^{3+} ；

配位数为 6 的 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mg^{2+} 、 Li^{+} 、 Zr^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Sc^{3+} ；

配位数为 7 的 Ca^{2+} ；

配位数为 8 的 Zr^{4+} 、 Na^{+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} ；

配位数为 12 的 K^{+} 、 Ba^{2+} 。

配位数相同或相近的离子间存在着广泛的类质同象代替，所以使硅酸盐矿物晶体化学成分及结构变得非常复杂。

1.3 硅酸盐晶体中的阴离子特征

常见的附加阴离子有 OH^{-} 、 O^{2-} 、 F^{-} 、 Cl^{-} 、 S^{2-} 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 。阴离子之间也存在着复杂普遍类质同象代替。

硅酸盐中除了 OH^{-} 外，还常有 H_2O 分子参加到骨架空隙中成为吸附水，如沸石的架状空洞中存在的水分子。此外，还可以 H_3O^{+} 形式作为阳离子参加到骨架中去，如角闪石中的 H_3O^{+} 离子。

Al^{3+} 、 Ge^{4+} 的离子半径分别为 0.046 nm、0.044 nm，与 Si^{4+} 离子极为相近，络阴离子中的 Si^{4+} 常可被 Al^{3+} 、 Ge^{4+} 所代替。 Al^{3+} 代替 Si^{4+} 的现象极为普遍，在硅酸盐中具有重要意义。 Al^{3+} 配位数介于 4 与 6 之间，所以 Al^{3+} 常以两种配位数参加到硅酸盐中去，当 Al^{3+} 配位数为 4 时，则代替 Si^{4+} 形成铝氧四面体参与硅氧骨干，这对硅酸盐晶体结构起着重要作用。当 Al^{3+} 配位数为 6 时，则作为一般铝氧八面体连接硅氧骨干。在岩浆晚期， Ge^{4+} 的含量增加，提供了 Ge^{4+} 代替 Si^{4+} 的机会。

2. 硅酸盐的晶体结构特征

2.1 硅氧骨干的基本特征

对硅酸盐的晶体结构已有比较系统的研究。硅酸盐的晶体结构是以硅氧四面体作为基本结构单位。 Si 在四个氧的中心，形成硅氧四面体， $Si-O$ 平均键长为 0.162 nm， $O-O$ 平均键长为 0.264 nm， $O-Si-O$ 键角的理论值为 109.5° ；随着岛状硅酸盐到架状硅酸盐， $Si-O$ 键长约从 0.1630 nm 减少到 0.1603 nm。当 Si 被 B^{3+} 、 Be^{2+} 代替时， $T-O$ (T 为四面体中心阳离子) 键长缩小；当被 Al^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Fe^{2+} 、 Ti^{4+} 代替时，则 $T-O$ 键长增加；当 $Si-O$ 为 0.1603 nm 时， $Al-O$ 为 0.1716 nm。此外， $T-O$ 键长的变化与 $O-T-O$ 键角成反比。随着 Si 被其他

离子代替,四面体的形状亦将发生变化,对结构产生一定的影响。

在硅酸盐的晶体结构中,硅氧四面体除了以单四面体形式存在外,许多情况下以共角顶方式连接成双四面体、环、链、层和架等骨干。这些骨干再同其他阳离子结合而构成各种结构基型的硅酸盐,如双四面体岛状基型、环状基型、链状基型、层状基型和架状基型的硅酸盐。单纯由一种硅氧四面体组成的硅酸盐,称为单一硅酸盐。实际上,在硅酸盐中更多见到的是硅氧四面体(或硅氧四面体骨干)与铝氧四面体、硼氧四面体、铍氧四面体、钛氧八面体(或 $[\text{TiO}_5]$ 单维)等以共角顶方式连接成各种骨干,它们再同其他阳离子结合构成各种基型的硅酸盐,分别称之为铝硅酸盐、硼硅酸盐、铍硅酸盐、钛硅酸盐。它们与通常所谓的铝的硅酸盐等在概念上有所不同。以铝硅酸盐为例加以说明:如叶蜡石 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 和白云母 $\text{K}\{\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$,前者是铝的硅酸盐,其层状骨干完全是由单一的硅氧四面体组成,再同硅氧骨干以外的阳离子Al相结合,这种Al阳离子并未参与骨干,而是以六次配位形式构成铝氧八面体,并与层状骨干以共棱方式连接。而白云母的层状骨干是由硅氧四面体和铝氧四面体联合组成,这种铝硅层状骨干再同铝氧八面体六次配位的Al离子和十二次配位的K离子所构成的铝氧配位八面体和钾氧配位多面体以共棱方式相结合。白云母实际上是一种K和Al的铝硅酸盐。又例如蓝晶石 $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ 和硅线石 $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$,前者的晶体结构是由硅氧四面体同 $[\text{AlO}_6]$ 八面体共棱结合而成的,为铝的硅酸盐;后者是由硅氧四面体和铝氧四面体共角顶连接而成的链,再同 $[\text{AlO}_6]$ 八面体共棱结合而成的,为铝的铝硅酸盐。

2.2 阳离子配位的基本特征

在硅酸盐的晶体结构中,硅氧四面体的连接方式同与之结合的其他阳离子的种类之间存在着一定的内在联系。从晶体化学角度看,硅氧四面体的连接方式必然要同与之结合的其他阳离子相适应,致使硅氧骨干的形式在很大程度上取决于阳离子的大小及其配位多面体的形式。硅氧骨干以外的阳离子可分成中等阳离子和大阳离子两类。中等阳离子主要是六次配位的 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 及Mn、Ti等阳离子,配位多面体的棱长为0.26~0.28 nm,与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体棱长大致吻合,故与此相适应结合的硅氧骨干以孤立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为主。大阳离子主要是 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ba^{2+} 等阳离子,其配位多面体棱长远超过 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的棱长,所以与这类阳离子配合形成的硅氧骨干就不完全是孤立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,而是与 $[\text{SiO}_4]$ 连接成的双四面体、环、链等相适应。大阳离子或存在于层状硅氧骨干之间,或充填于架状骨干的大空隙中,起着连接层或平衡电价的作用。

3. 硅酸盐矿物的分类

硅酸盐矿物种类多、结构类型复杂,可按岛状、环状、链状、层状及架状基型的晶体结构进行分类,其特征分述如下。

3.1 岛状基型硅酸盐

岛状基型硅酸盐分为简单岛状基型、复杂岛状基型。根据岛的类型不同,可分为四面体岛状基型、双四面体岛状基型和两种岛型共存的岛状基型。图 9.1 为不同类型的岛状基型。

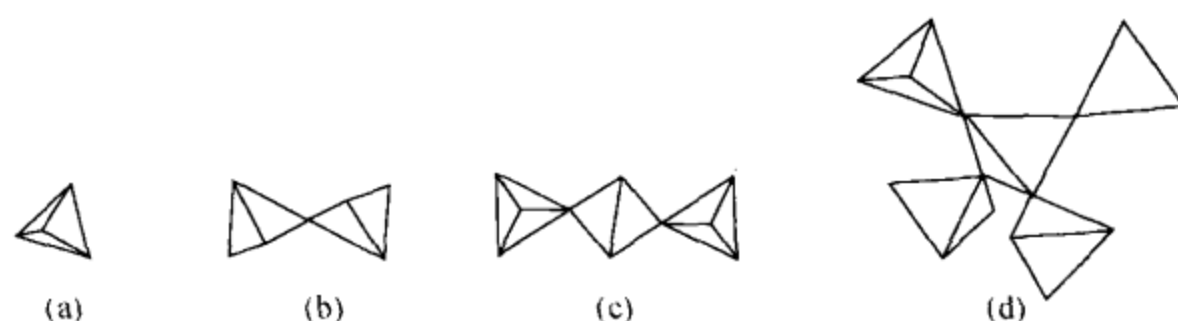


图 9.1 不同类型的岛状基型硅氧骨干

(a) 孤立硅氧四面体; (b) 双硅氧四面体;

(c) 三硅氧四面体; (d) 中心为铝氧四面体, 其他硅氧四面体

3.1.1 岛状基型硅酸盐晶体结构

(1) 在四面体岛状基型中, 硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 在晶体结构中孤立地呈岛状存在。硅氧四面体的四个角顶完全为活性氧, 通过这些活性氧与其他阳离子 (主要有 Ca、Al、Mg、Fe、Mn、Zn、Ce、Y 等) 相结合。大多数矿物各自具有独特的结构型, 如橄榄石族、石榴子石族矿物。

(2) 双四面体岛状基型中的岛型为双四面体 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, 它在晶体结构中孤立地呈岛状存在。双四面体是由两个四面体共一个角顶组成的, 具有 6 个活性氧, 分别同其他阳离子 (主要是 Ca、Na、Fe、Mn、Ti、Zr、Pb 等) 结合。几乎每个族种都具有各自独特的结构类型。

(3) 在两种岛型共存的岛状基型中有硅氧四面体和双四面体共存、硅氧四面体和 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ 共存、硅氧四面体和 $[\text{AlSi}_4\text{O}_{16}]$ 共存, 与之结合的阳离子主要有 Ca、Al、Mg、Fe、Mn 等。硅氧四面体和双四面体共存的岛状基型, 如绿帘石族的锰硅铝矿是硅氧四面体和 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ 共存的例子, 其结构中的 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ 为三重四面体 [图 9.1 (c)]。硅氧四面体和 $[\text{AlSi}_4\text{O}_{16}]$ 共存的岛状基型, 如氯

黄晶中 $[\text{AlSi}_4\text{O}_{16}]$ 的中心四面体为 $[\text{AlO}_4]$ ，其他为 $[\text{SiO}_4]$ ，如图 9.1 (d) 所示。

3.1.2 岛状基型硅酸盐的物性

岛状基型硅酸盐在形态和物理性质上因岛型的不同而存在着差异。在四面体岛状基型中，硅氧四面体本身的等轴性使晶体具有近似等轴状的外形，重折率小，多色性和吸收性较弱，常具有中等至不完全的多方向解理。四面体岛状基型硅酸盐的原子堆积密度较大，一般具有硬度大、密度大和折射率高的特点。双四面体岛状基型晶体则不完全相同，在晶体外形上往往具有等轴状到一向延长的特征，晶体的硬度、折射率稍有偏低，表现出稍大的异向性，重折率、多色性和吸收性都有所加大或增强，这显然是与晶体结构中所存在的非等轴性的双四面体有关。此外，对于少量含水或附加阴离子 (OH^- 、 F^-) 的岛状基型晶体来说，其硬度、密度、折射率皆有所降低。

3.2 环状基型硅酸盐

环状基型硅酸盐分为简单环状基型、复杂环状基型。环状基型的硅氧骨干由硅氧四面体共角顶相连，并封闭成环。在硅酸盐中，有 7 种不同类型的环，这 7 种环又分两类，即单层环和双层环。单层环有三环 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 、四环 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ 、六环 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 、九环 $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ 和斧石环 (图 9.2)。双层环有双四环 $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ 和双六环 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ (图 9.3)。环状基型硅酸盐中拥有矿物种的多少依次为六环和双六环、三环和四环、双四环、斧石环和九环。在环状硅酸盐中连接环的主要阳离子有 Ca、Na、K、Al、Fe、Mn、Mg、Li、Zr 等。一般在环的大空隙中，常为水分子、 OH^- 或较大阳离子所占据。

3.2.1 环状基型硅酸盐晶体结构

(1) 三环 [图 9.2 (a)] 由 3 个硅氧四面体，各共 2 个角顶而组成，为环硅灰石族所具有。

(2) 四环 [图 9.2 (b)] 由 4 个硅氧四面体，各共 2 个角顶而组成，为钙钇铈矿、羟铝铜钙石、纤硅钡铁矿和包头矿所具有。

(3) 六环 [图 9.2 (c)] 是由 6 个硅氧四面体各共用 2 个角顶连接而成的。

属于六环基型硅酸盐的有绿柱石、堇青石、电气石和透视石等族的矿物。但是六环在各族矿物中存在着差异。绿柱石族和堇青石族矿物的六环基本相似。绿柱石六环中硅氧四面体的活性氧连线 (即棱) 与环平面垂直，平行于 c 轴。环本身具有 L^6 对称。而堇青石六环中有一硅氧四面体为铝氧四面体所代替，使晶体

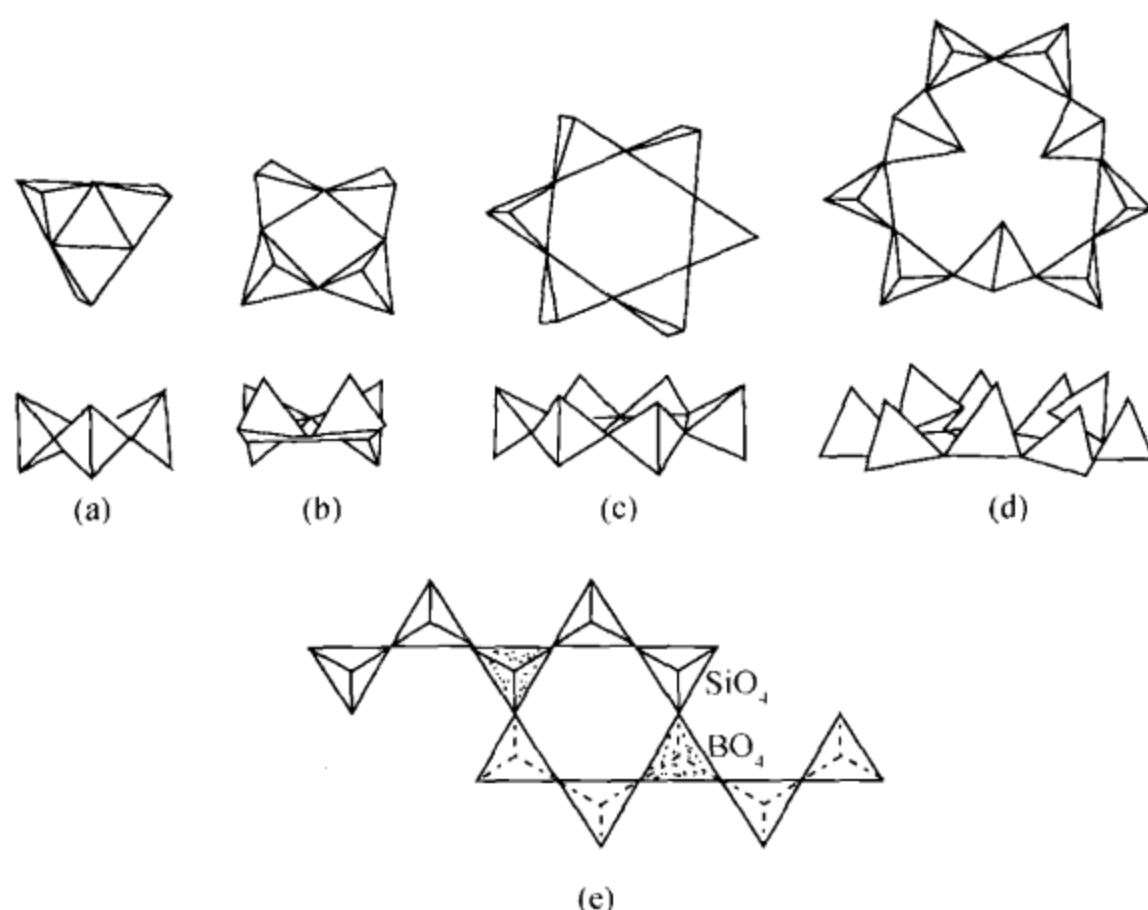


图 9.2 不同类型的单层环硅氧骨干及斧石环硅氧骨干

(a) 三方环; (b) 四方环; (c) 六方环; (d) 三环和九环共存; (e) 斧石环 (带耳的六环)

结构对称降低为斜方。电气石族矿物的六环是环内硅氧四面体的两个活性氧的指向与绿柱石、堇青石不同, 其中一个指向在环平面内, 另一个指向与环平面大致垂直, 六环中的硅氧四面体两两相同, 使环本身具有 L^3 对称。透视石的六环虽与绿柱石相似, 但环内每个硅氧四面体的活性氧棱不是与环平面垂直, 而是与环平面斜交, 并且环内 6 个硅氧四面体是相间重复的, 环本身具有 L^3 对称。

(4) 三环和九环两种环 [图 9.2 (d)] 共存, 如异性石族矿物。

(5) 斧石族矿物为带耳的六环, 现称之为斧石环 [图 9.2 (e)], 它是由两个硅氧双四面体同两个硼氧四面体相间连接成六环, 其中两个硼氧四面体又各与另一硅氧双四面体相连如耳状, 以 $[\text{B}_2\text{O}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_4]$ 或 $[\text{Si}_8\text{B}_2\text{O}_{30}]$ 表示。

(6) 双三环还未发现代表性矿物 [图 9.3 (a)]。

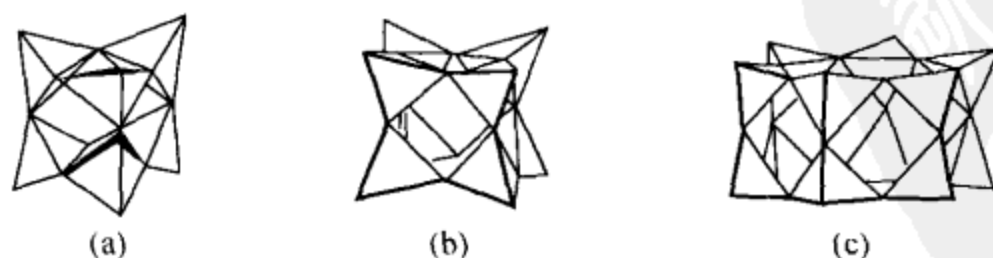


图 9.3 三种类型的双层环硅氧骨干

(a) 双三环; (b) 双四环; (c) 双六环

(7) 双四环是由 2 个四环共 4 个角顶所组成的双层四环, 如硅钙铀钍矿族矿物 [图 9.3 (b)]。

(8) 双六环是由 2 个六环共 6 个角顶对接而成的, 是一种双层六环 [图 9.3 (c)]。双层六环内的 Si 可部分地为 Al 所代替。双六环为大隅石族和整柱石族所特有。

3.2.2 环状基型硅酸盐的物性

环状基型硅酸盐的晶体结构中, 由于具有二向展平的单层环和短柱双层环, 以及环在结构中的方位经常呈平行分布, 所以晶体在形态上常呈三方、六方和四方的板状、板柱状、柱状的外形, 这显然是与环本身的对称有关。另一方面, 环本身虽然具有三方、六方及四方的对称, 但它们与阳离子连接方式的不同, 常降低了对称而呈斜方、单斜或三斜。尽管如此, 它们多少总摆脱不了环本身对称的影响, 而常具有假三方、假六方及假四方的特征。环状基型硅酸盐从原子堆积密度上看, 比岛状基型稍小, 反映为密度、硬度和折射率一般也要比岛状基型硅酸盐稍低。值得注意的是, 环状基型硅酸盐中环本身的非等轴性的存在, 导致环状硅酸盐无论在形态还是物理性质上都表现出异向性, 其程度比岛状基型硅酸盐稍大, 比链状和层状基型硅酸盐要小得多。一般与环平面一致的方向折射率较高, 与之垂直的方向折射率较低, 重折率较大, 通常呈一轴晶或二轴晶负光性。多色性和吸收性与环方位相应的过渡元素离子的分布密切相关, 异向性表现明显, 电气石是最为突出的例子。

3.3 链状基型硅酸盐

链状基型硅酸盐分为简单链状基型、复杂链状基型。链状基型的硅氧骨干是由硅氧四面体共 2 个 (或 3 个) 角顶连接成的一向无限延伸的链, 链可以分为单链、双链和似管状链, 在链状基型硅酸盐中约有 15 种类型不同的链, 其中以辉石单链、闪石双链最为重要, 硬硅钙石链、硅灰石链、蔷薇辉石链次之。其他类型的链为个别硅酸盐矿物种所特有。在链状基型硅酸盐中, 连接链的主要阳离子有 Ca、Na、Fe、Mg、Al、Mn、Ti、K、Ba、Li 等。

3.3.1 链状基型硅酸盐晶体结构

(1) 辉石链是由硅 (包括部分的铝) 氧四面体共 2 个角顶构成的直线形单链 [图 9.4 (a)], 以 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 表示。链的重复单位长 0.52 nm。每一重复单位中有 4 个活性氧, 活性氧有 2 个大致相互成直角的指向。链与链间通过活性氧与阳离子相连接, 其中包括辉石族、纤锰柱石-纤铁柱石族和斜硅铜矿、钛硅钠石等。

(2) 硅灰石链是由一双四面体与一单四面体以角顶相连而成的直线形单链，以 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 表示 [图 9.4 (c)]。链的重复单位长 0.73 nm，每一重复单位有 6 个活性氧。具有硅灰石链的晶体除了硅灰石族以外，还有针钠钙石 - 针钠锰石。

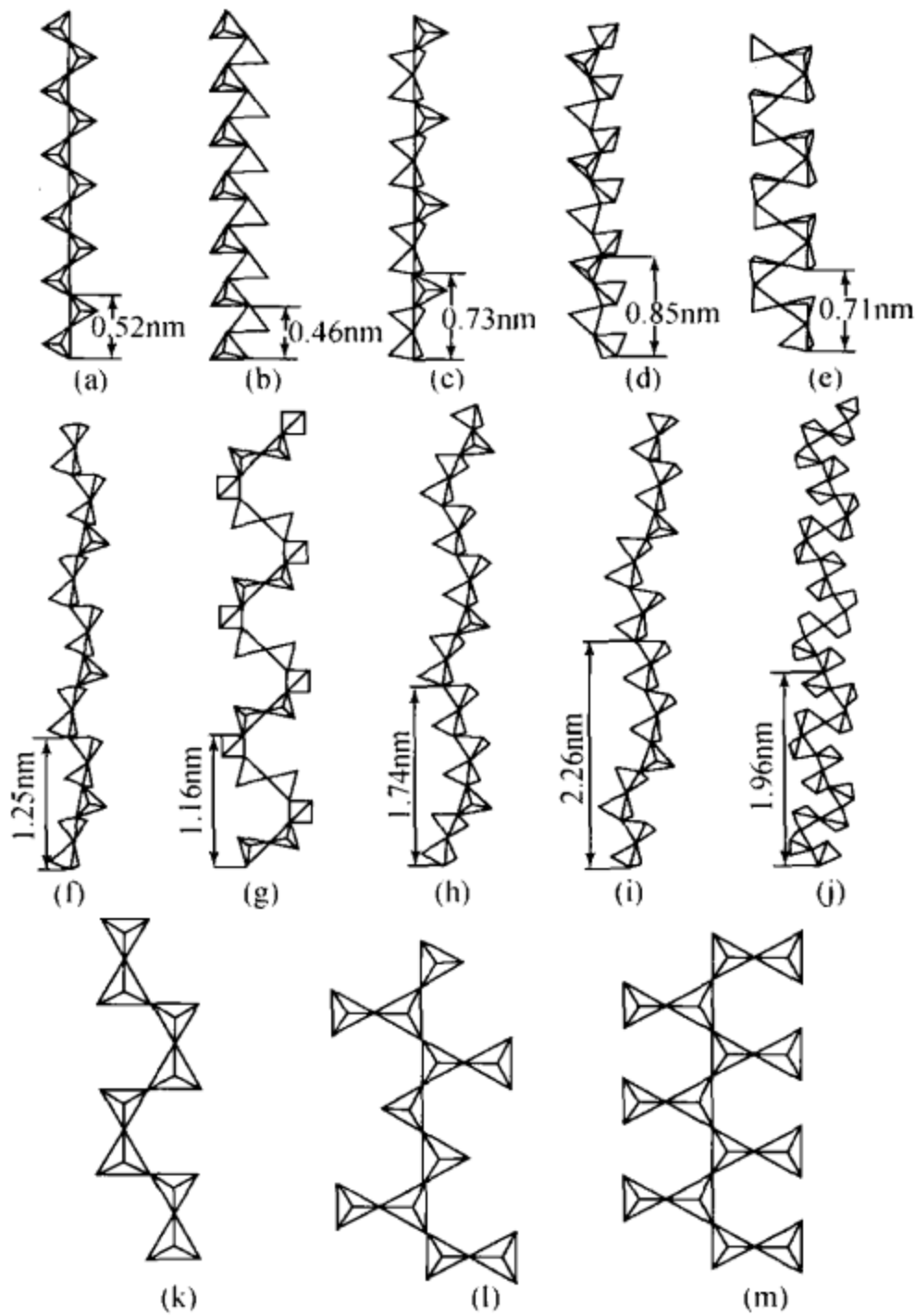


图 9.4 单链类型的硅氧骨干

(a) 辉石 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 链；(b) 高温 $\text{Ba}_2 [\text{Si}_2\text{O}_6]$ 链（合成）；(c) 硅灰石 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 链；(d) 水硅钡石 $[\text{Si}_4\text{O}_8 (\text{OH})_4]$ 链；(e) 硅钒锶石 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ 链（归入层状基型）；(f) 蔷薇辉石 $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ 链；(g) 硅钙锡矿 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 链；(h) 三斜锰辉石 $[\text{Si}_7\text{O}_{21}]$ 链；(i) 铁辉石 III $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ 链（合成）；(j) 铅辉石 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$ 链；(k) 铝钛硅石链（归入架状基型）；(l) 钛硅铁钠石链；(m) 星叶石链。(l) 和 (m) 也可归入层状基型

(3) 闪石链是由 2 个辉石链共角顶连接而成的直线形双链，以 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ 表示 [图 9.5 (b)]。闪石链的重复单位长 0.52 nm，每一重复单位具有 6 个活性氧，活性氧有 2 个大致互成直角的指向，与辉石链不同的是还具有附加阴离子