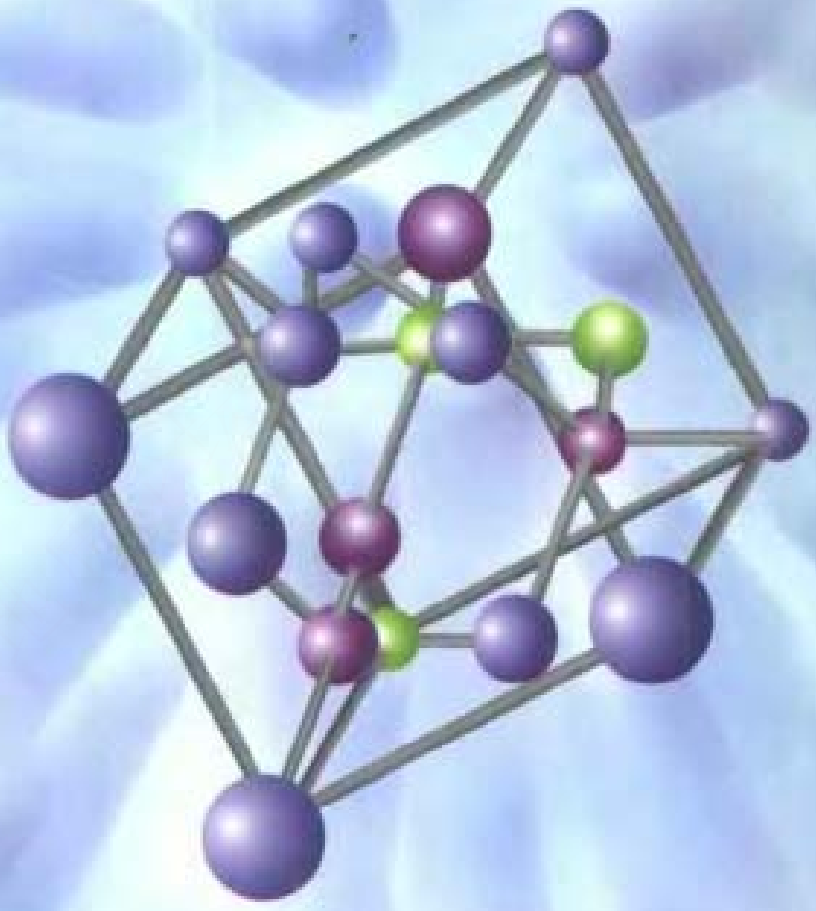
地信网论坛
BBS.3S001.COM

廖立兵 ● 编著

晶体化学及晶体物理学

JINGTI HUAXUE JI JINGTI WULIXUE



地质出版社

晶体化学及晶体物理学

廖立兵　编著

地质出版社

·北　京·

内 容 简 介

全书共分七章，主要内容包括：原子键合（原子结构及各种键型和晶体特点）；配位场理论及其应用；晶体结构类型及典型晶体结构；晶体缺陷；晶体相变及有关现象；晶体物理性质等。针对矿物材料学、矿物学、岩石学、矿床学、宝石学、地球化学等地学学科的特点，本书仍以晶体化学为主，晶体物理部分侧重于基本概念和基本原理的介绍，略去了很多晶体物理书中的张量推导，因此有较强的针对性和实用性。本书可作为矿物材料学、矿物学、岩石学、矿床学、宝石学、地球化学等学科专业的教材，也可作为从事以上专业研究和教学工作者的参考书。

图书在版编目（CIP）数据

晶体化学及晶体物理学/廖立兵编著．-北京：地质出版社，2000.3
ISBN 7-116-03053-0

Ⅰ.晶… Ⅱ.廖… Ⅲ.①晶体化学②晶体物理学 Ⅳ.O7

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2000）第 14333 号

地质出版社出版发行

（100083 北京海淀区学院路 29 号）

责任编辑：王章俊 刘淑春 刘春胜

责任校对：王素荣

*

北京印刷学院实习工厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本：787×1092 1/16 印张：11.625 字数：270 千字

2000 年 3 月北京第一版·2000 年 3 月北京第一次印刷

印数：1—500 册 定价：28.00 元

ISBN 7-116-03053-0
O·18

（凡购买地质出版社的图书，如有缺页、倒页、脱页者，本社发行处负责调换）

前　言

晶体化学和晶体物理学是晶体学的重要学科分支，是研究晶体的化学组成与晶体结构、晶体结构与晶体的物理性质之间关系的科学。晶体化学和晶体物理学不但与很多学科如固体物理学、固体化学、材料学、矿物岩石矿床学、地球化学、宝石学、结构化学等有密切的联系，对这些学科的发展有重要的影响，而且它还是许多重要新兴学科如自动化技术、激光技术、红外遥感技术、电子计算机及空间技术等的重要基础。因此晶体化学和晶体物理学已被溶入许多领域的研究中，它们的有关知识已得到广泛的应用。

晶体化学的研究历来受到矿物、岩石、矿床、地球化学工作者的重视，并一直被作为《结晶矿物学》的重要研究内容之一。《晶体化学》课很早就作为矿物学、岩石学、宝石学等学科研究生的必修课程。晶体化学理论在矿物学、岩石学、宝石学等学科的很多实际研究中得到成功应用。随着以上各学科的发展，特别是矿物材料学的兴起，晶体化学理论的作用将越加明显，晶体化学的研究将比以往更为重要，《结晶矿物学》中的有关内容将远远满足不了未来发展的需要。晶体物理学是晶体材料学等学科的重要基础，但过去很少受到矿物学、岩石学、矿床学、地球化学等科学工作者的重视。近年来已有越来越多的学者认识到，晶体物理学研究，如矿物晶体的热膨胀、磁学性质、电学性质等的研究，有助于很多地质现象的解释。矿物材料学研究更是离不开晶体物理学研究，因为矿物材料的应用归根到底是对其性质的应用。上述各种原因加上以往对矿物物理性质研究的忽视，使得编写一本系统深入介绍晶体化学的有关知识，同时适当介绍晶体物理的基本原理和重要概念，可供矿物学、岩石学、地球化学、宝石学，特别是矿物材料学等学科教学和研究参考用的著作就显得很有必要。

在本书出版前的几年中，为适应学科发展的需要，作者在给有关专业研究生讲授《晶体化学》课时已在过去只讲授晶体化学内容的基础上增加了晶体物理学的部分内容。经过几年的教学实践，形成了《晶体化学与晶体物理学》课程的基本体系并编写了相应的讲义。本书即是在此讲义基础上修改补充而成的。全书共分七章，主要内容包括：原子键合（原子结构及各种键型和晶体特点）；配位场理论及其应用；晶体结构类型及典型晶体结构；晶体缺陷；晶体相变及有关现象；晶体物理性质等。针对矿物材料学、矿物学、岩石学、矿床学、宝石学、地球化学等地学学科的特点，本书仍以晶体化学为主，晶体物理部分侧重于基本概念和基本原理的介绍，略去了很多晶体物理书中的张量推导，因此有较强的针对性和实用性。

在本书出版之际，作者感谢伍万力同志，是他帮助完成了全书图件的计算机绘制工作；同时感谢中国地质大学“211”工程“岩矿新材料设计、制备与表征”子项目对本书出版的部分经费资助。

作　者

1999.9 于北京

目　录

前　言
第一章　绪论 …… (1)
1.1　晶体化学和晶体物理学的概念 …… (1)
1.2　晶体化学和晶体物理学的形成与发展 …… (2)
1.3　晶体化学和晶体物理学的研究意义 …… (4)
第二章　原子键合 …… (6)
2.1　原子结构 …… (6)
2.2　离子键和离子晶体 …… (12)
2.3　共价键和共价晶体 …… (26)
2.4　金属键和金属晶体 …… (33)
2.5　分子键和分子晶体 …… (37)
2.6　氢键 …… (38)
2.7　氘键 …… (39)
2.8　中间型键 …… (39)
第三章　配位场理论及其应用 …… (40)
3.1　晶体场理论 …… (40)
3.2　晶体场理论的某些应用 …… (45)
3.3　配位场理论 …… (51)
第四章　晶体结构 …… (53)
4.1　晶体结构的类型 …… (53)
4.2　元素单质的晶体结构 …… (53)
4.3　无机化合物的晶体结构 …… (57)
4.4　硅酸盐的晶体结构 …… (75)
第五章　晶体的相变及有关现象 …… (98)
5.1　固溶体和类质同象替换 …… (98)
5.2　晶体结构的无序与有序 …… (99)
5.3　晶体的相变—同质多象和多形性 …… (107)
5.4　多型及多体构型 …… (110)
第六章　晶体缺陷 …… (113)
6.1　晶体的点缺陷 …… (113)
6.2　晶体中的线缺陷——位错 …… (117)
6.3　晶体中的面缺陷 …… (119)
6.4　其他一些宏观和亚微观缺陷 …… (122)
第七章　晶体的物理性质 …… (123)
7.1　张量基础知识 …… (123)

7.2 晶体对称性对晶体物理性质的影响 …… (127)
7.3 晶体的力学性质 …… (131)
7.4 晶体的热膨胀 …… (134)
7.5 晶体的介电性质 …… (135)
7.6 晶体的压电性质 …… (138)
7.7 晶体的热释电性质 …… (139)
7.8 晶体的铁电性质 …… (139)
7.9 晶体的磁性 …… (141)
7.10 晶体的声学性质 …… (145)
7.11 晶体的光学性质 …… (146)
主要参考文献 …… (158)
附录 1 晶格类型及其键性、结构和物理性质特点 …… (159)
附录 2 元素的电子亲合能 …… (160)
附录 3 元素的电离能 …… (161)
附录 4 元素的电子构型和离子半径 …… (162)
附录 5 原子的共价半径和分子半径 …… (177)
关键词索引 …… (178)

第一章 绪 论

1.1 晶体化学和晶体物理学的概念

晶体化学和晶体物理学的研究对象是晶体，因此在了解晶体化学和晶体物理学的概念之前，应先对晶体有所了解。晶体是固体物质的主要存在形式，晶体与非晶体的主要区别在于它们是否具有点阵结构。换句话说，晶体与非晶体之间的本质区别是晶体物质结构中的质点在三维空间作有规律的重复。晶体的各种性质，包括物理性质、化学性质和几何性质等都与其周期性的内部结构相关。

在人类了解晶体的内部结构之前，人们将具有规则几何外形的天然矿物均称为晶体。实际上这种认识是不全面的，因为物体的外形是其内部结构及其生长环境的综合反映。一般说来，在适宜的条件下，具有规则内部结构的晶体自由生长，最终都可以形成具有规则几何外形的晶体，在这种情况下，人们最初给晶体下的定义是正确的。但当生长条件不能充分满足晶体自由生长的需要时，晶体最终的外形将是不规则的，此时就不能简单地依据外形来定义。非晶体由于不具有规则的内部结构（严格地说应为长程有序结构），不能自发地生长成规则的几何外形，因此非晶质也称为无定形体。随着科学的发展，人们已认识到，晶体与非晶体或定形体与无定形体之间的界限已越来越无法严格划分。性质介于晶体与非晶体之间的物态不断被发现，比如液态晶体（简称液晶），其结构基元的排列具有一维或二维近似长程有序。比如准晶，它具有特定的对称性和原子排列规律，含有一般晶体所不可能含有的 5 次、8 次、10 次、12 次等对称轴，而且介于准晶与晶态之间的物质，如一维准晶、二维准晶等也陆续被合成出来。即使对于我们所说的晶体，其结构基元的排列也并非理想的、完整的长程有序，而是或多或少地存在不同类型的结构缺陷，使长程有序结构在不同程度上被破坏，也使实际晶体的各种性质一定程度地偏离了理想晶体。但结构缺陷不会从根本上破坏长程有序的特点，晶体的各种性质也不会发生根本的改变。

由子结构上具有长程有序的特点，使得晶体具有如下的共同特性：

（1）均匀性　即晶体不同部位的宏观性质相同；

（2）各向异性　即晶体中不同方向上具有不同的物理性质；

（3）自限性　即晶体具有自发地形成规则的几何外形的特点；

（4）对称性　即晶体在某几个特定方向上所表现出的物理化学性质完全相同以及具有固定熔点等。

晶体与非晶体在一定条件下可以相互转化。退玻璃化就是玻璃内部结构基元的排列向长程有序发展演变的晶化过程。与之相反，玻璃化就是晶体内部结构长程有序遭到破坏而向非晶体转变的过程。含放射性的某些晶质矿物就经常由于放射性蜕变时所发出的 α 射线的作用而转化为非晶质矿物。

具有均匀、连续周期结构的晶体称为单晶。两个或两个以上的同种单晶体彼此间按一定的对称关系相互结合在一起的晶体称为孪晶（或双晶）。多晶则指许多取向不同的小单晶的集合体。多晶体也具有X射线衍射效应，也有固定的熔点，但不具有单晶体的各向异性。多晶体的物理性质不仅取决于所包含的晶粒的性质，还与晶粒大小以及相互间的取向有关。

当单晶体晶粒小到相当于几个至几十个晶胞大小时，晶体向非晶体过渡，此时已很难观察到它的X射线衍射效应。

液晶是一种特殊的物质，是具有特定分子结构的有机化合物凝聚体，液晶相变时不是由晶态直接转变为液态，而是要经过一个过渡态。液晶之所以称为液态晶体，首先因为它是液态的，具有液体的流动性；其次因为它具有晶体的有序性。液晶的力学性质如同流体，但它的电、光、热等物理性质却如同晶体，具有显著的各向异性等。

不仅地球上的大部分物质是晶体（包括有机、无机），而且其他天体也存在大量的晶体物质。晶体不仅广泛存在于无生命世界中，在生命世界中也有举足轻重的位置，如蛋白质晶体，蛋白质是生命的存在形式。

晶体化学和晶体物理学都是晶体学的重要分支，晶体化学是研究晶体的化学组成与晶体结构之间的关系的一门学科，晶体物理学则是研究晶体结构与晶体物理性质间的关系的一门学科。具体而言，晶体化学研究各种元素在晶体中的含量和赋存状态（如类质同象、机械混入物等）；研究各种质点（原子、离子或分子）在晶体内部的排布、相互结合和作用（如晶体空间群、晶胞参数、质点排布与配位、离子价态、化学键类型及键长、键角等）；研究晶体的不完整性（如各种晶体缺陷和晶体有序—无序、调幅结构等结构现象）；研究晶体成分、晶体结构与晶体形成条件的关系等。晶体物理学研究晶体的各种物理性质以及晶体结构、对称、晶体形成条件对晶体物理性质的影响等。可见晶体化学与晶体物理学都以晶体为研究对象，只是侧重点有所不同。它们的研究内容有许多相同之处，比如晶体结构、晶体结构的不完整性等。实际上，晶体化学与晶体物理学紧密相联，因为晶体的化学成分与晶体的物理性质密切相关。

1.2 晶体化学和晶体物理学的形成与发展

晶体化学和晶体物理学的形成与发展离不开整个晶体学的形成与发展。

晶体学的诞生与矿物学分不开，因为晶体学最早的研究对象是自然产出的矿物晶体，因此，最初晶体学只是矿物学的一个分支。当晶体学的研究对象超出了矿物学的范畴，研究内容不断增多以后，晶体学开始脱离矿物学而成为一门独立的学科。对晶体学的建立有重要贡献的首先是丹麦学者斯泰诺（N. Steno），他1669年通过对石英等晶体的研究发现了晶面守恒定律，这一定律使人们能从晶体千变万化的复杂外形中找到反映晶体结构的内在规律，奠定了晶体几何学的基础。其后，法国晶体学家阿维（R. -J. Hauy）基于对方解石（$CaCO_3$）晶体沿解理面破裂现象的观察，提出了有理指数定律，较圆满地解释了晶体外形与其内部结构之间的联系，推动了晶体结构理论的发展。18世纪末，晶体测角仪出现使晶体测角工作得以开展，1809年反射测角仪的问世（W. H. Wollaston）更使测角精度大为提高。在大量的矿物晶体测角的实际资料基础上，1805年至1809年，德国学者韦斯（C. S. Weiss）总结出了晶体对称定律。1815年，韦斯提出了结晶轴的概念和结晶轴与三维空间中

对称轴的关系，并确定了晶体学中的重要定律之一——晶带定律，阐明了晶面与晶棱间的关系。1825 年，莫斯（F. Mohs）则证明了单斜和三斜晶系的存在，从而为晶体的科学分类奠定了基础。1818 年至 1839 年间，韦斯和英国学者米勒（W. H. Miller）先后创立了用以表示晶面空间方位的晶面符号。1830 年，德国学者赫塞尔（L. F. Ch. Hessel）推导出描述晶体外形对称性的 32 种点群，并认为只有二、三、四、六次旋转对称轴才与平移相容。1848 年，布拉维（A. Bravais）独立推出了 32 个晶类和 14 种空间格子类型，并发现 14 种空间格子具有 7 种不同的点阵对称，对应于以前所认识到的 7 个晶系。1879 年，L. Sohncke 发现了螺旋轴和滑移面。在此基础上，俄国学者费德罗夫（E. S. Fedrov）于 1881 年推导出了 230 个空间群，随后德国学者熊夫利斯（A. M. Schonflies）和英国人巴洛（W. Barlow）也相继从不同的途径推导出所有的空间群。因此到 19 世纪末期，晶体结构的点阵理论已基本成熟，为以后的晶体学发展奠定了理论基础。

晶体学的另一部分内容是晶体的发生与成长。早期，斯泰诺曾经从溶液中培育出盐类晶体。英国学者玻意耳（R. Boyle）研究过熔体过冷对晶体生长的影响。1866 年，布拉维首先从晶体的面网密度出发，提出晶体生长的最终外形应为面网密度大的晶面包围。法国著名科学家居里（P. Curie）提出了晶体生长的最小表面能原理，讨论了晶体生长过程中，晶体与周围介质的平衡条件。我国古代学者对晶体的结晶习性及其形成规律也作过研究，并有记载，例如宋朝程大昌著《演繁露》一书中载有“盐已成卤水，暴烈日中，即成方印，洁白可爱，初小渐大或数十印累累相连。”等论述。

晶体学还包括对晶体物理性质的研究。早在 17 世纪，就开始了对晶体光学性质的研究，到 19 世纪已达到相当成熟的程度。1857 年，英国学者索比（H. C. Sorby）首先利用天然方解石晶体制成的偏光显微镜来研究晶体的光学性质。对晶体的磁学、电学、力学等性质的研究也开始得相当早。早在战国时期，我国的古代发明家就利用磁铁矿晶体的铁磁性制造了指南车，利用天然石榴子石、金刚石等硬质晶体作钻磨、雕琢等工具。随后又发现了天然晶体的压电、热释电等性质。

晶体学发展过程中的一个大飞跃发生于 1912 年。德国科学家劳厄（Max Von Laue）发现的晶体 X 射线衍射现象，证实了晶体结构点阵理论的正确性，确定了 X 射线是一种电磁波的性质。更重要的是这一开创性的成果翻开了结晶学新的一页，因为它使人们有了认识晶体微观结构的手段，并由此产生了一门新的学科——X 射线晶体学。1913 年，英国晶体学家布拉格父子（W. H. Bragg，W. L. Bragg）和俄国晶体学家吴里夫（Г. В. Вульф）分别独立地推导出 X 射线衍射的最基本公式——布拉格-吴里夫公式，开始了晶体结构分析的工作。20 世纪 20 年代，完成了收集 X 射线衍射图谱和推引空间群方法等工作，40 年代着重应用了 X 射线衍射强度数据，将数学上的帕特逊（Patterson）函数和傅里叶（Fourier）级数应用到结构分析上来。在这个时期中，各类有代表性的无机物和不太复杂的有机物的晶体结构大多数已得到了测定，并总结出原子间的键长、键角和分子构型等重要科学资料。60 年代，人们已成功地测定了蛋白质大分子的晶体结构，它标志着 X 射线晶体结构分析工作已达到了相当高的水平。近二三十年来采用了电子学和计算数学的新技术与新成就，使晶体结构分析测定的精度、速度和广度得到了更进一步的提高。

X 射线的发现不仅对晶体学的发展产生了极大的影响，而且对晶体化学和晶体物理学的形成与发展起着决定性的作用。从晶体学的发展过程可以看出，1809 年渥拉斯顿（W. H.

Wollaston）发明反射测角仪后，积累了大量天然矿物和化学上重要的人工晶体的精确的结晶学实验数据，使得米切利希（M. Mitscherlich）于 1819 年和 1822 年分别发现了类质同象和同质多象现象，并使人们的注意力开始转向晶体形态和习性的化学意义上。但在此后的差不多 100 年里，晶体学研究也仅限于晶体形态与化学组成的关系。在发现 X 射线衍射方法之前，固体状态曾是物质各种状态中最不易处理的状态，固体的内部结构只能从物质在液态或气态时的物理性质或化学性质来推测。X 射线衍射方法和理论的出现，使人们能通过实验直接了解晶体的内部结构，并且在大约 10 年里就有大量的晶体结构被测定。1926 年，已知的晶体结构数目之多，已使戈尔德施密特能为有关简单无机化合物晶体的结构型式提出普遍性规则，他指出，晶体结构是球形原子（或离子）堆聚在一起受几何因素确定的结果，而每种有关元素的离子具有特征的恒定大小，从而验证了巴洛和 Pope 在 20 年前所作的推测。1927 年戈尔德施密特提出了“戈尔德施密特”晶体化学定律。1928 年鲍林提出了晶体结构的 5 条法则。他们共同奠定了晶体化学的基础，使晶体化学开始成为一门独立的学科分支。在晶体化学形成发展的同时，晶体物理学也迅速发展并走向成熟。因为 X 射线晶体学的建立，使人们能从本质上认识晶体的物理性质，能研究晶体内部结构与晶体物理性质间的关系。从此晶体的固体物理学起了主导作用，晶体物理学研究跃上了新的台阶，形成了现代晶体物理学。晶体管的发明、单晶硅的合成、水晶和各种高性能人工晶体的生长、人工金刚石和红宝石的合成及利用等，使晶体生长成为一门新兴学科，并大大推动了晶体物理学的发展。

20 世纪中叶以来，由于新型测试方法的不断出现和应用，使晶体化学、晶体物理学研究得以在前所未有的高精度水平上进行，大量新的晶体化学和晶体物理学现象被发现，更多的晶体化学、晶体物理学规律得到总结。而作为晶体化学、晶体物理学理论基础的化学、物理学、结构化学、数学等学科的发展则不断地使晶体化学、晶体物理学由定性走向定量。人们对新型晶体材料的需求以及有关学科的发展也是晶体化学、晶体物理学发展的推动力。

以上诸因素使晶体化学、晶体物理学以空前的速度向纵深发展，使它们成为重要的应用基础学科。

1.3 晶体化学和晶体物理学的研究意义

晶体化学和晶体物理学研究，首先有利于人们从本质上认识各种晶体的成分、结构及与其物理性质、形成条件等之间的关系，有利于对晶体进行科学的分类。晶体化学和晶体物理学也是很多新兴学科的基础，比如任何一个固体物理学的研究课题，不论它是晶态还是非晶态，都离不开晶体化学和晶体物理学的基础知识以及有关的资料、设备等。固体化学主要研究固体物质的结构、点缺陷与其物理性质间的关系，因此固体化学的核心问题仍是晶体化学和晶体物理学。材料科学也在较大程度上得益于晶体结构理论所提出的观点和知识。各种材料，不管是金属、合金材料、陶瓷材料、高聚物材料，还是单晶材料等，它们的物理、化学性质与晶体的成分、结构缺陷等现象有关，晶体结构缺陷的基础是点阵结构，晶体结构缺陷的发生、变化等是以其所在的基质晶体结构为基础的。对晶体材料的合成、改性，也离不开对其晶体结构、组成及其物理化学性质之间的联系和晶体结构的变异规律、晶体生长等的研究。而这些研究内容正是属于晶体化学、晶体物理学的研究范畴。所

以晶体材料研究，从某种意义上来说就是晶体材料的晶体化学和晶体物理学研究。因此，材料科学的基础就是晶体化学和晶体物理学。此外，近代的一些尖端科学技术，如自动化技术、激光技术、红外遥感技术、电子计算机以及空间技术等，都需要各种特殊的晶体材料，晶体材料的质量直接影响着这些技术的水平，对这些高新技术的要求又促进了晶体化学和晶体物理学的迅速发展。晶体生长中的工艺技术、物理化学、晶体结构缺陷以及与其性能间的联系的研究使近代晶体学内容更加丰富和充实。

晶体化学、晶体物理学还对其他学科的某些概念产生根本性的影响，例如过去的化学理论认为物质由一个一个孤立的小分子构成，当物质进入水中后才形成离子。而晶体化学研究证明，在离子晶体中，离子是实际存在的实体，整个晶体是一个大分子，并不存在一个一个孤立的小分子等等。

总之，晶体化学、晶体物理学与很多学科都有密切的关系，它不仅对一些学科有重要的影响，而且还是许多重要新兴学科的基础。晶体化学和晶体物理学所包括的内容及研究范围甚广，它不仅仅以天然晶体为研究对象，而更重要的是人工晶体的研究——研究晶体组成、结构与物理性能间的联系、晶体的各种物理效应和晶体的完整性与物理性能间的关系等。可以预料，晶体化学和晶体物理学理论在今后的矿物学、材料科学发展中将愈来愈显示出它们的重要作用。

第二章　原子键合

晶体结构是结构基元在三维空间作有规律的分布。结构基元之间存在着相互作用力，称为键力。不同晶体，其基元间的键力性质和大小不同，键力直接影响着结构基元的结合方式，从而对晶体的物理、化学性质都有重要影响。

结构基元间的键力与原子结构有关，因此必须首先了解原子结构。

2.1　原子结构

原子由原子核和核外电子组成。原子核由带正电的质子和不带电的中子组成。虽然原子核直径只有 $10^{-12}\sim10^{-13}$ cm（原子直径约为 10^{-8} cm），但原子的质量几乎都集中在原子核。原子核的正电荷（质子数）等于其核外电子的负电荷，等于原子的原子序数 Z。核外电子围绕着原子核作圆周运动。原子的核外电子对原子的键合起着重要的作用。

2.1.1　原子核外电子的运动状态

原子核外电子的运动服从什么样的规律？从经典力学角度，电子运动只能属于波动性或粒子性中的一种。波尔（Bohr）从经典力学的角度首先提出了原子结构的行星模型（即波尔行星模型），其要点为：

（1）氢原子中电子以圆形轨道绕核运动，其特定轨道上的电子在运动时不辐射能量，这种状态称为稳定态。

（2）电子辐射或吸收能量，表示稳定态的轨道间跃迁。

（3）稳定态电子的运动服从牛顿运动定律。

（4）在能量最低的稳定轨道上运动的电子，其角动量 $L=\frac{h}{2\pi}$，任何其他能量较高的稳定轨道上的电子之角动量是它的整数倍，即 $\frac{nh}{2\pi}$，或 $n\eta$，$\eta=\frac{h}{2\pi}$，n 为整数（$h=6.625\times10^{20}$ J·s）。

根据 Bohr 模型，电子的能量为：

$$E=h\upsilon=\eta 2\pi\upsilon=\eta\omega=\frac{-13.6}{n^2}$$

（n 为一只能取整的量子数，ω 为角频率）

电子与原子核的距离 r 为：

$$r=n^2a_0 \qquad a_0 \text{ 为 Bohr 半径（基态半径）}$$

可见原子核外电子在与原子核距离不等的轨道中运动，轨道能量称为能级，为不连续的值，与原子核越远（即 n 越大）的轨道能量越大。能量最低的轨道称为基态，电子从基态跃迁到较高能级上，称为激发态。跃迁所需能量称为激发能。

Bohr 原子结构能解释很多实验现象，因此有坚实的实验基础。

从量子力学的角度，Bohr 模型必须进行修正。因为电子的运动实际上具有波粒二象性。电子的质量相当于氢原子质量的 1/1838，即 9.107×10^{-28} g。电子的运动速度 $v\approx\sqrt{5}\times10^{8}$ cm·s^{-1}。因此电子的动能 $E_k=mv$。这一公式反映出电子的粒子性。电子的波动性可通过电子衍射实验证实，而且 $E_k=\frac{h}{\lambda}$，h 为普朗克常数，λ 为电子波波长。电子的粒子性和波动性可由下式相联系：

$$\lambda=\frac{h}{E_k}=\frac{h}{mv}$$

波尔将原子中的电子描写成在简单的轨道上运动，即在任一瞬时，电子都有确定的坐标位置和确定的动量。根据测不准原理，这种情况实际上是不存在的。电子的运动状态必须用量子力学中的波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 来描述。对于能量一定的恒稳体系，电子出现的几率不随时间变化，其运动状态可用 $\Psi(x, y, z)$ 来表示（不含 t 项）。电子在空间的分布几率密度与 $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 成正比，因此，电子的空间分布几率为：

$$dE_k(x,y,z)=|\Psi(x,y,z)|^2d\tau$$

$\Psi(x, y, z)$ 可通过解体系的薛定谔（Schrodinger）方程求得：

$$\nabla^2\Psi+\frac{8\pi m}{h^2}(E-V)\Psi=0$$

式中 ∇^2 为拉普拉斯算符，E 为体系的总能量，V 为电子的位能。解薛定谔方程可求得一系列的波函数 $\Psi(x, y, z)$ 和相应的能量 E。就一个电子而言，它每种运动状态都有一个 Ψ_i 及相应的能量 E_i 与之对应。对薛定谔方程无需进行复杂的具体求解，但有必要了解用来确定该方程求解波函数 Ψ 的一套参数，即量子数。

2.1.2 量子数与轨道

对于氢原子或类氢原子，解薛定谔方程可得到电子的运动状态 $\Psi_{n,l,m}$。$\Psi_{n,l,m}$ 由 3 个量子数 n、l、m 决定，它们之间的关系如下：

$n=1, 2, 3\cdots\cdots$

$n\geqslant l+1$，$l=0, 1, 2, 3\cdots\cdots (n-1)$

$l\geqslant|m|$，$m=0, \pm1, \pm2, \pm3\cdots\cdots$

n 称为主量子数，它决定体系的能量，同时也表示电子在空间运动时所占有的有效体积和周期表中的周期位置；l 称为角量子数，它决定体系的角动量，同时也标志着轨道的分层（亚层轨道）数；m 称为磁量子数，它决定体系的角动量在磁场方向的分量，同时也表示原子轨道在空间的伸展方向（即每种类型轨道的取向和数目）。

可见每一套量子数 n、l、m 表示一个电子的运动状态或电于绕原子核运动的一个轨道。习惯上，主量子数 n 常用大写字母 K、L、M、N 等主层符号来代表，角量子数 l 常用小写字母 s、p、d、f…分层符号代表。n、l、m 所表征的电子运动轨道列在表 2.1 中。

每一主层中轨道的个数等于 n^2。每个特定的原子轨道都可用一套 n、l、m 量子数描述，如某一原子轨道的 $n=2$、$l=1$、$m=0$，可描述成 $2p$。

泡利（Pauli）不相容原理规定，每个轨道最多只能占据着两个自旋方向相反的电子，因此第 n 层中最多只能容纳 $2n^2$ 个电子，如 $n=4$ 的 N 层中最多只能容纳 32 个电子。

原子中的电子除绕核外运动外，还作自旋运动，自旋运动的角动量 P_s 为：

表 2.1　3个量子数（n、l、m）所表征的原子轨道

n	l	分层符号	m	分层中的轨道数	主层中的轨道数
1　K	0	$1s$	0	1	1
$2-L$	0	$2s$	0	1	4
	1	$2p$	-1，0，$+1$	3	
$3-M$	0	$3s$	0	1	9
	1	$3p$	-1，0，$+1$	3	
	2	$3d$	-2，-1，0，$+1$，$+2$	5	
$4-N$	0	$4s$	0	1	16
	1	$4p$	-1，0，$+1$	3	
	2	$4d$	-2，-1，0，$+1$，$+2$	5	
	3	$4f$	-3，-2，-1，0，$+1$，$+2$，$+3$	7	
…	…	…	…	…	…

（引自张丛，1987）

$$P_s = \frac{m_s h}{2\pi}$$

h 为普朗克常数，m_s 称为自旋量子数，等于$\pm\frac{1}{2}$。表示两个电子自旋方向相反（这一结果非薛定谔方程导出，但已被实验所证实）。

综上所述，决定电子运动状态的有 n、l、m、m_s 4 个量子数。量子力学已经证明，在同一个原子中，不可能有 4 个量子数完全相同的电子或其运动状态。

2.1.3　电子云及其分布

电子是具有波性的粒子，因而它服从测不准原理，即不能同时有确定的坐标和动量，它的某个坐标被确定得愈准确，则相应的动量就愈不准确，反之亦然。测不准原理只说明波动状粒子不服从经典力学，但不等于没有规律，相反，说明微观体系的运动有更深刻的规律在起作用，这就是量子力学。比如电子在空间某点（x、y、z）的出现就可以用几率密度来表示，它与$|\Psi(x、y、z)|^2$的数值大小成正比。即 $\Psi(x、y、z)$ 值越大，电子所出现的几率越大。电子的这种分布特征形象地称为电子云。电子云的密度与电子出现的几率成正比。$\Psi(x、y、z)$ 是坐标 x、y、z 的函数。因此电子云密度在空间的分布在不同点是不等的。图 2.1、2.2 分别为 s、p、d 基态电子云的角度分布和径向分布情况。p、d、f 的轨道数分别为 3、5、7，对应着它们 m 值的个数。

常用几率密度的界面来表达电子云图像，在界面内大致含 90%～99%的电子出现几率，习惯上将这一界面所包含的整个空间称为电子轨道，界面的形状和大小当作轨道的形状和大小。这样便与前述的波尔模型相衔接。但不同的是，波尔模型中轨道均为球形，量子力学中电子几率轨道只有 s 轨道为球形，其余 p，d，f 等轨道均不为球状。由径向分布函数可算出电子几率分布的最大值，即电子轨道半径。

2.1.4　原子的电子排布

前面介绍了原子核外电子轨道数目及轨道形状，下面讨论原子核外电子在这些轨道中的排布。

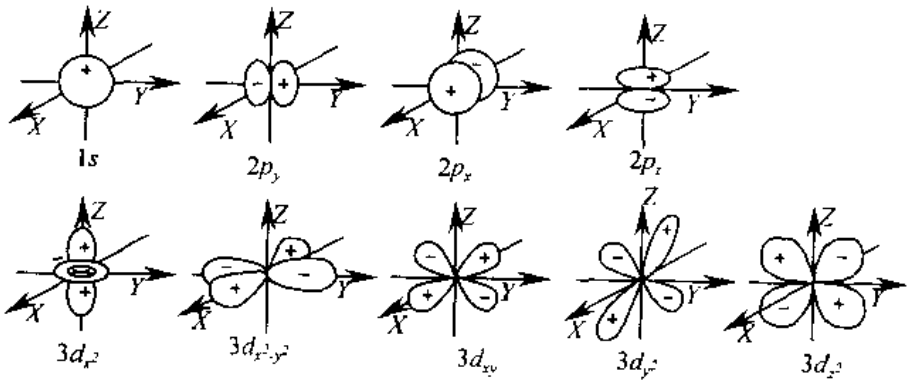


图 2.1　原子的 s，p，d 基态电子云的角度分布示意图

（引自谢有畅，1991）

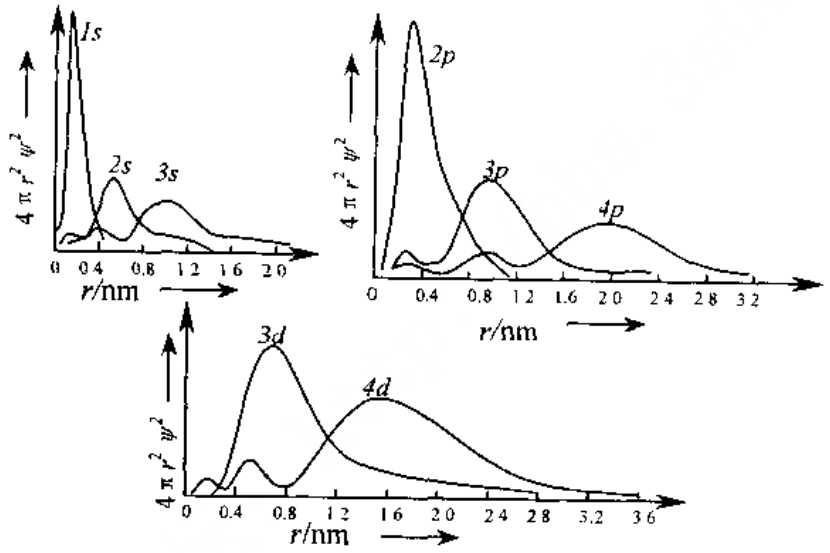


图 2.2　原子的 s，p，d 基态电子云的径向分布示意图

（引自张克从，1987）

多电子原子的核外电子数等于其原子序数 Z，Z 个核外电子的排布遵循以下 3 条原则：

1. 能量最低原理

在不违反泡利（Pauli）不相容原理的条件下，电子的排布尽可能使体系的能量最低，因此能量最低的轨道首先为电子所占据。

2. 泡利不相容原理

同一原子的同一轨道上最多只能为两个自旋方向相反的或成对电子所占据。

3. 洪德（Hund）规则

在 p、d……等能量相等的简并轨道中，电子将尽可能占据不同的轨道，而且自旋相互平行。但当简并轨道中的等价轨道为全充满、半充满或全空时的状态是比较稳定的。

电子所处的能级可用下式表示：

$$E = -r(Z-\delta)^2/n^2 = -13.6(Z-\delta)^2/n^2 \quad \text{（电子伏特）}$$

r 为电子与核的距离（轨道半径），Z 为原子序数，n 是主量子数，δ 为屏蔽常数（表示其他电子对原子核有效正电核的影响），与 l 有关。一般说，n 相同，l 越大，E 越大；l 相同，n 越大，E 越大。如 $E(3d)>E(3p)>E(3s)$，$E(4s)>E(3s)$。如果 n 和 l 都不同，如何判别 E 的大小呢？如 $E(4s)$ 与 $E(3d)$ 哪个大？此时可根据如下原则：

（1）对于原子的外层电子来说，$(n+0.7l)$ 越大，则能量越高。

（2）对于离子的外层电子来说，$(n+0.4l)$ 越大，则能量越高。

（3）对于原子或离子较深层的电子来说，能级的高低基本上取决于主量子数 n。

根据以上原则，电子填充原子轨道的顺序是：$1s$、$2s$、$2p$、$3s$、$3p$、$4s$、$3d$、$4p$、$5s$、$4d$、$5p$、$6s$、$4f$、$5d$、$6p$、$7s$、$5f$、$6d$……等，如表 2.2 所示。

例如：Zn（$Z=30$）：$1s$（↿⇂）$2s$（↿⇂）$2p$（↿⇂ ↿ ↿）$3s$（↿⇂）$3p$（↿⇂ ↿ ↿）$3d$（↿⇂ ↿⇂ ↿⇂）$4s$（↿⇂）

表 2.2　原子中的电子排布顺序

轨道	s	p	d	f	总电子数目
轨道中电子的最大数目	2	6	10	14	
1	1				2
2	2	3			8
3	4	5	7		18
4	6	8	10	13	32
5	9	11	14	17	32
6	12	15	18	⋮	⋮
7	16	19	⋮		
8	⋮	⋮			

引自张克丛，1987。

元素周期系的理论基础是元素的基态核外电子排布的周期性。从元素周期表中元素的电子排布可以看出，惰性气体元素除 He 外，最外层电子排布都是 s^2p^6，符合洪德规则全充满的要求，最为稳定；电子数比此数多的金属原子易子失去最外层电子；电子数比此数少的非金属原子则易于与其他原子共用电子以满足这种形式的电子排布。周期表中，主族元素与副族元素的性质差别也可从它们的电子排布特点反映出来。主族元素的次外层电子排布为 s^2p^6，电子云较密集子核的附近，对最外层电子有较大的屏蔽作用，致使核电荷对核外最外层电子的吸引力较小，易子失去最外层电子。而副族元素的次外层电子排布为 $s^2p^6d^{10}$，由于 d 电子云伸展较远，对最外层电子的屏蔽作用较小，核电荷对外层电子有较大的吸引能，不易子失去外层电子。过渡元素含不同数目的 d 电子，最外层电子为 1～2 个，$3d$ 与 $4s$ 能级相近，$4d$ 与 $5s$ 能级相近，d 电子与 s 电子与核电荷的吸引力相近，因此可失去 s 电子和不同数目的 d 电子而成为不同价态的离子（同一原子可有不同价态）。

2.1.5　原子的电离能、电子亲和能及电负性

1. 原子的电离能

电离能指气态原子失去电子变为气态之离子所需要的能量。失去一个电子形成一价正离子所需能量称为第一电离能 I_1，即 $A(g)+I_1\rightarrow A^+(g)+e$，g 表示气态。依此类推可

有第二电离能 I_2，第三电离能 I_3……等。单位为电子伏特（eV）或每克原子若干千卡。第一电离能与原子的原子序数 Z 有关。惰性气体的第一电离能最大，碱金属原子的第一电离能最小。对于同一原子，电离能的大小顺序总是 $I_1<I_2<I_3\cdots\cdots<I_n$。

2. 原子的电子亲和能

气态原子获得一个电子成为一价负离子时，所放出的能量称为电子亲和能 E（eV），即 $A(g)+e\rightarrow A^-(g)+E$。

电子亲和能一般随原子半径减小而增加，因为半径减小，核电荷对电子的吸引力增加。同族元素的电子亲和能一般按照由上到下的方向减小，如：H（0.75）→Li（0.62）→Na（0.55）→K（0.50）→Rb（0.49）→Cs（0.47）等（也符合半径变小，亲和能变大的规律），电子亲和能实测困难，数据不准。

3. 原子的电负性

原子的电负性（Pauling 提出）指分子中一个原子将电子吸向自己的能力。在 AB 双原子分子中电负性大的原子成为负离子，电负性小的原子成为正离子。

原子的电负性 X 可用原子的第一电离能 I_1 和电子亲和能 E 之和来衡量：

$$X = (I_1 + E)$$

习惯上，将 Li 的电负性定为 1，X 单位取 eV 时：

$$X = 0.18(I_1 + E)$$

也可用公式 $X=0.359Z^*/r^2+0.744$ 计算，Z^* 为作用在价电子上的有效核电荷，r 为原子的共价半径。

某些原子的电负性值见表 2.3

表 2.3 原子的电负性

H 2.1																
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0											C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5											Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.1~1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np-Ne 1.3										

（引自张克从，1987）

原子的电负性概念对判断键的性质和键型以及键的极性十分有用。

晶体中结构基元之间的相互作用力，称为键力，是由原子的核外电子相互作用而引起的。根据晶体不同的键合方式可划分为不同的键型，如离子键、共价键、金属键、范德华键和氢键等。具有不同键型的晶体，有不同的物理化学性质，下面分别阐述。

2.2 离子键和离子晶体

离子键是正、负离子之间的静电相互作用力，键力很强。离子晶体硬度大、熔点高、不导电、熔融后离子导电。由于离子的静电场为球形对称，所以离子键没有方向性，也没有饱和性。以离子键结合起来形成的晶体称为离子晶体。离子晶体中离子被当作球体，力求作最紧密堆积，形成对称性高的晶体。

2.2.1 离子键的性质

前面已提到，碱和碱土金属元素易于形成正离子，电负性小；非金属元素易于形成负离子，电负性大；以上两类离子的最高电价等于它们的族数。过渡金属元素可形成不同价态的正离子，最高电价等于 ns 和 $(n-1)\,d$ 轨道上电子之和，但往往由于核外引力急增而很难形成太高价的正离子。

对子纯粹离子键，理想偶极矩 μ_0 与离子间距 d_0、电子电荷的关系为：

$$\mu_0 = ed_0$$

但绝大多数离子键并不是纯粹离子键，鲍林（Pauling）建议用离子键百分数 $P\%$ 来描述非纯粹离子键的键性：

$$P\% = \frac{\mu}{\mu_0} \times 100\% \quad \mu \text{ 为实际偶极矩}$$

μ、μ_0 单位为德拜。例如 HF 分子，$d_0=0.917$ nm，$\mu_0=4.802\times0.917=4.4$ 德拜，而 $\mu=1.98$ 德拜，故 $P\%=45\%$。因此 HF 分子中，离子键占的百分数为 45%。

μ 与成键离子间的电负性差成比例：

$$\mu = |X_A - X_B| \quad \text{（经验公式）}$$

所以：$P\%=\dfrac{|X_A-X_B|}{\mu_0}\times100\%$。史密斯等人也曾提出一个计算离子键百分比的公式：$P\%=16(\Delta X)+3.5(\Delta X)^2$，$\Delta X=(X_A-X_B)$。而比较准确的经验公式是：

$$P\% = 1 - e^{-\frac{1}{4}(X_A-X_B)^2}$$

根据以上公式，当 $|X_A-X_B|\approx3.0$ 时，$P\%$ 接近于 90%，几乎为纯离子键；当 $|X_A-X_B|<1$ 时，$P\%$ 在 20% 以下。鲍林还认为，离子键键能约为 $30|X_A-X_B|$ kcal mol^{-1}。应注意，μ 指成键原子间的偶极矩，不是分子的总偶极矩，如 $(SiO_4)^{4-}$ 的偶极矩为 0，但 Si—O 的偶极矩为 1.7 德拜。

孤立离子的电场为球形，将它置于外电场中时，离子外层电子云要发生变形，这种现象叫离子的极化效应 (polarization effect)。在晶体中每个离子都处在其他离子形成的电场之中，所以晶体中离子极化效应是普遍存在的。法杰斯（Fajans）认为离子极化可导致离子间电子云重迭，使离子键逐渐向共价键转变。而离子极化对共价键的影响正好相反，会产生偶极矩，使共价键向离子键转变。

正离子对周围负离子电子云变形影响的大小称为该离子的极化力。极化力可用正离子的离子势 W_+/r_+ 来表示（或 W_+/r_+^2 等表示），W_+ 为正离子电价，r_+ 为正离子半径。离子势大的正离子与易于被极化的负离子结合后，往往形成部分共价键。$\alpha=\dfrac{\bar{\mu}}{E}$ 称为极化率（或可极化性），$\bar{\mu}=l\cdot e$ 称为诱导偶极矩（l 为离子极化后正负电荷间距离，e 为电荷），E 为离子

所在位置的有效电场强度。表 2.4 为常见离子的极化率。

表 2.4　常见离子极化率　　单位：10^{-24} cm

Li^+	Be^{2+}	B^{3+}	Si^{4+}	O^{2-}	F^-
0.075	0.03	0.01	0.043	3.12	0.99
Na^+	Mg^{2-}	Al^{3+}	Ti^{4+}	S^{2-}	Cl^-
0.21	0.12	0.065	0.27	7.25	3.05
K^-	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Zr^{4+}	Se^{2-}	Br
0.87	0.57	0.38	0.80	8.4	4.17
Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	Ce^{4+}	Te^{2-}	I^-
1.81	1.38	1.04	1.26	9.6	6.28
Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+}			
2.79	2.08	1.56			

半径增大

核电荷增加

（引自郑辙，1992）

离子的极化能力大小存在如下规律：

（1）离子半径越大，极化率越大，极化力越小；

（2）负离子的极化力一般小于正离子的极化力，极化率大于正离子的极化率；

（3）正离子电价越高，极化率越小，极化力越大；

（4）负离子电价越高，极化率越大；

（5）原子的最外层具有 d^x（即 d 轨道中有 X 个电子）的正离子，极化率较大且随 X 的加大而增大，极化力较小且随 X 增加而减小，最外层具有 18 或 18+2 个电子的正离子，极化力更大，而最外层具有 8 个电子的正离子，极化力最弱。

从以上规律可知，负离子半径一般较大，易于变形（被极化），且电荷越多，变形性越大，极化力越低；正离子半径一般较小，电荷集中，极化力强，被极化程度弱。因此晶体中正离子总是极化者，负离子总是被极化者。但铜型离子既易于被极化又有较大的极化作用。

配合离子中一般都存在强烈的极化作用，如 CO_3^{2-}，NO_3^-，SO_4^{2-}，PO_4^{3-} 等。

晶体中离子极化受晶体对称性的制约，晶体中存在极轴（对称分布者除外）时，离子极化是不对称的，使晶体中存在自发极化，在晶体宏观物理性质表现出极性，如晶体的压电效应、热释电效应等都与晶体的自发极化有关。在外场影响下，由于晶体离子极化的结果，也会呈现出极化现象，晶体极化是造成一些物理效应的根源，特别是一些晶体的非线性极化现象所引起的一些效应，如电光、变频等效应，这些效应在激光调制、倍频等新技术中得到越来越多的应用。

2.2.2　离子晶体的晶格能

晶格能定义为在 0K 时由气态正离子和负离子生成 1 mol 离子晶体所释放的能量。对于 AX 离子晶体：

$$A^+(气)+X^-(气)\rightarrow AX(晶)+U$$

U 称为晶格能，单位为 kJ mol^{-1}。晶格能反映离子键的强度和晶体的稳定性。U 越大，形成

的离子键越强，晶体越稳定。

晶格能的计算方法有很多种：

1. 波恩-朗德（Born-Lande）公式

根据静电相互作用原理推得：

$$V_{总} = V_{引} + V_{斥}$$

$V_{总}$ 为离子间总作用力，$V_{斥}$ 为离子间斥力，$V_{引}$ 为离子间引力。将引力和斥力表达式代入，并考虑到所有离子间的相互作用后得：

$$U = \frac{NaW_1W_2e^2}{d_0}\left(1 - \frac{1}{m}\right) \tag{2.1}$$

U 为晶格能，W_1、W_2 为两离子的电价，e 为电子电荷，N 为一摩尔离子晶体中的分子数（阿弗加德罗常数），a 为马德隆（Madelung）常数（对一摩尔晶体内所有离子间的相互作用的修正常数），d_0 为正负离子间的平衡距离，m 为玻恩（Born）指数（与离子构型有关）。

a 可通过计算得到，m 可通过实测晶体的弹性模量 K 后计算得到。表 2.5、2.6 为几种常见晶体的 m 和 a 值。

表 2.5　不同构型离子的 m 值

离子类型	He 型	Ne 型	Ar 型	Kr（Ag）型	Xe（Au）型
外层电子构型	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$4d^{10}5s^25p^6$
m 值	5	7	9	10	12

（引自郑辙，1992）

表 2.6　几种常见晶体结构 a 值

晶体	a 值	晶体	a 值
NaCl	1.74756	金红石（TiO_2）	4.816
CsCl	1.76267	锐钛矿（TiO_2）	4.800
闪锌矿（ZnS）	1.63806	β-石英（SiO_2）	4.402
纤锌矿（ZnS）	1.64132	刚玉（Al_2O_3）	24.242
萤石（CaF_2）	5.03878		

（引自郑辙，1992）

2. 玻恩-哈伯（Born-Haber）计算法

该方法为热循环法，玻恩-哈伯设计的 AB 型晶体的热循环式如下所示：

$$A^+(气)+B(气)$$

$$A(气)+B(气) \uparrow I_A \qquad \downarrow F_B \; A^+(气)+B^-(气)$$

$$A(气)+\frac{1}{2}B_2(气) \uparrow D/2$$

$$A(晶)+\frac{1}{2}B_2(气) \uparrow S \qquad U$$

$$\downarrow \Delta H_f \quad AB(晶)$$

U 为晶格能，ΔH_f 为反应的生成热，S、I_A 为原子 A 的升华热和电离能，D 和 F_B 为分子 B_2 的解离能和原子 B 的电子亲合能。ΔH_f 和 F_B 是放热反应，取正值，余者为吸热反应，取负值，以和晶格能符号一致。因热化学循环能量和为 0，所以：

$$U = -\Delta H_f + S + I + \frac{1}{2}D - F$$

表 2.7 为若干碱金属卤化物晶格能的热循环计算数据。可以看出，晶格能与离子大小有关，规律与前面介绍的公式中晶格能与 d_0 成反比是一致的。

表 2.7　碱金属卤化物和其他一些晶体的晶格能　　单位：kJ·mol^{-1}

	$-\Delta H_f$ 298K (AB)	S 198K (A)	1/2D 298K	I (A)	F (B)	U (298K)	ΔH_f^0	U_0 (0K)	U (理论)
LiF	616.9	160.7	78.9	520.5	328.0	1049.0	−6	1043	966
NaF	573.6	107.8	78.9	495.4	328.0	927.7	−5	923	885
KF	567.4	89.2	78.9	418.4	328.0	825.9	−3	823	786
RbF	553.1	82.0	78.9	402.9	328.0	788.9	−2	787	730
CsF	554.7	77.6	78.9	375.3	328.0	758.5	−1	757	723
LiCl	408.3	160.7	121.3	520.5	348.8	862.0	−5	857	809
NaCl	411.1	107.8	121.3	495.4	348.8	786.8	−2	785	752
KCl	436.7	89.2	121.3	418.4	348.8	716.8	−1	716	677
RbCl	430.5	82.0	121.3	402.9	348.8	687.9	0	688	651
CsCl	442.8	77.6	121.3	375.3	348.8	668.2	+1	669	622
LiBr	350.2	160.7	111.8	520.5	324.6	818.6	−4	815	772
NaBr	361.4	107.8	111.8	495.4	324.6	751.8	−1	751	718
KBr	393.8	89.2	111.8	418.4	324.6	688.6	0	689	650
RbBr	389	82.0	111.8	402.9	324.6	661	+1	662	629
CsBr	395	77.6	111.8	375.3	324.6	635	+2	637	600
LiI	270.1	160.7	106.8	520.5	295.4	762.7	−2	761	723
NaI	288	107.8	106.8	495.4	295.4	703	0	703	674
KI	327.9	89.2	106.8	418.4	295.4	646.9	+1	648	615
RbI	328	82.0	106.8	402.9	295.4	625	+1	626	594
CsI	337	77.6	106.8	375.3	295.4	602	+2	604	569
CaF_2						2615			2581
MgO						3975			3862
Al_2O_3						15138			15514
ZnS						3565			3423
CuO_2						3297			2694
Li						163.2			150.6
Na						108.8			100.4
K						96.2			66.9
Cu						339			138
Be						313.8			151～222

（引自郑徽，1992）

3. 近似计算法

由于多数晶体组成复杂，原子间键性复杂，以上两种方法都难以使用，必须寻找一种简便的近似计算方法。

玻恩建议用 ρ/d_0 代替公式（2.1）中的 $1/m$，ρ 是与电子云间斥力有关的量。实验表明，平均值为 0.345，接近于一个恒量。卡布契斯基（Капущенский）则进一步将引力项中 a 简化成 $a_0=a_{NaCl}/2=0.874$。任一晶体的 $a=na_0$，n 为组成晶体的分子式中的离子数，根据以上简化，可得晶格能计算公式：

$$U=\frac{287.2nW_1W_2}{d_0}\left(1-\frac{0.345}{d_0}\right)$$

d_0 可进一步简化成正负离子半径之和（$r_+ + r_-$）。

对于多元化合物，费尔斯曼（Ферсман）的简化方法是：取 $a=1.748$，$m=9$；因此有：

$$U=512.1\frac{W_1W_2}{r_+ + r_-}$$

若取 $a=n\times 0.874$，则有：

$$U=256.1\frac{nW_1W_2}{r_+ + r_-}$$

若将 U 看作是组成晶体的诸离子之贡献之和，上式改成：

$$U=256.1\times(n_1EC_1+n_2EC_2)$$

n_1、n_2 为单位晶胞中晶体分子中正负离子数，EC_1、EC_2 为正负离子能量常数，即对晶格能的贡献大小。若将同种离子在不同晶体中的贡献视为常数，上式可推广到任意之化合物晶体。

$$U=256.1\times(n_1EC_1+n_2EC_2+\cdots)$$

各种离子的 EC 值见表 2.8。

表 2.8　各种离子的能量常数（EC）

一价离子 EC	二价离子 EC	三价离子 EC	四价离子 EC	五价离子 EC	负离子 EC
Cs 0.30	Ba 1.35	La 3.58	Zr 7.85	P 13.50	I^- 0.18
Rb 0.33	Sr 1.50	Y 3.95	Sn 7.90	Nb 13.60	Br^- 0.22
K 0.36	Pb 1.65	In 4.35	Si 8.60	Ta 13.60	Cl^- 0.25
NH_4 0.37	Ca 1.75	Sc 4.65	Ti 8.40		F^- 0.37
Na 0.45	Mn 2.00	Cr 4.75	C 12.2		O^{2-} 1.55
Li 0.55	Cd 2.00	Fe 5.15			S^{2-} 1.15
Ag 0.60	Mg 2.15	Ti 4.65			NO_3^- 0.19
Au 0.65	Cu 2.10	Al 4.95			ClO_4^- 0.21
Cu 0.70	Hg 2.10	V 5.32			OH^- 0.37
Hg 0.93	Fe 2.12	B 6.00			WO_4^{2-} 0.57
H 1.10	Co 2.15				MnO_4^{2-} 0.58
	Ni 2.18				CrO_4^{2-} 0.67
	Zn 2.20				SO_4^{2-} 0.68
	Be 2.65				CO_3^{2-} 0.78
					PO_4^{3-} 1.50
					BO_3^{3-} 1.68
					SiO_4^{4-} 2.75
					AlO_3^{3-} 4.0

（引自郑辙，1992）

2.2.3 离子半径

作为一级近似，可以将离子周围电子云的大小作为离子的半径。与原子半径相似，离子半径也有加合性，即 $d_0=r_+ + r_-$，r_+、r_- 分别为正负离子半径，d_0 为两离子间距离。由于标定离子半径的方法不同，目前存在着若干套离子半径的值。

1. 戈尔德施密特（Goldschmidt）半径

1923 年，Wasastjerna 根据分子体积与分子折射度成比例原理，得到氟离子半径 $r(F^-)=0.133$ nm，氧离子半径 $r(O^{2-})=0.132$ nm。1926 年，戈尔德施密特以氧离子半径作参考，根据各种氧化物、卤化物晶体的 d_0 值，求出各种离子半径，称为戈尔德施密特半径。

2. 朗德（Lande）半径

正负离子的接触有 3 种情况（图 2.3）。

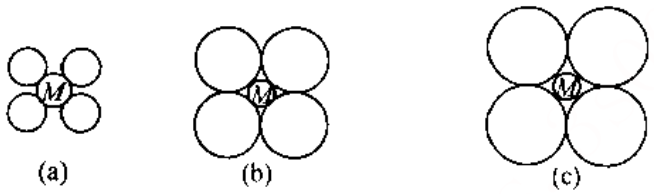


图 2.3 正负离子接触的 3 种形式

（引自郑辙，1992）

其中（b）是一种临界的稳定结构。此时有：

$$d_0 = r_+ + r_- \tag{2.2}$$

$$r_- = \frac{\sqrt{2}\,d_0}{2} \tag{2.3}$$

表 2.9 为 6 种 NaCl 型结构的晶体的离子间距变化情况，MgO→MgSe、MnO→MnSe 离子间距增大，说明离子间的接触形式由（a）向（c）发展。MgSe 和 MnSe 的离子间距相等，说明此时阴离子已相互接触，离子间距已不受阳离子大小的影响，即（b）和（c）情况。可计算得：

$$r(Se^{2-}) = \sqrt{2} \times 0.273/2 = 0.1930 \text{ nm}$$

通过 CaSe 求得 $r(Ca^{2+})=0.104$ nm，再通过 CaO 求得 $r(O^{2-})=0.134$ nm。以此作基础，利用氧化物晶体的 d_0 数据得到一套离子半径，称为朗德半径。

表 2.9 6 种 NaCl 型结构的晶体的离子间距

晶 体	d_0/nm	晶 体	d_0/nm
MgO	0.210	MnO	0.224
MgS	0.260	MnS	0.259
MgSe	0.273	MnSe	0.273

（引自郑辙，1992）

3. 理论半径

鲍林指出，离子半径大小取决于它的最外层电子分布。对于惰性气体型离子，其单价

半径与有效核电荷 Z^* 成反比：

$$r_i \propto \frac{1}{Z^*} \quad 或 \quad r_i = \frac{C}{Z^*} \tag{2.4}$$

C 为与离子电子构型有关的常数。有效电荷是考虑屏蔽效应后的电荷。屏蔽效应是指其他电子抵消了核电荷对第 i 电子的吸引作用，使核电荷减少了电价 σ_i 的现象，即 $Z^* = Z - \sigma_i$，Z 为元素的原子序数。σ_i 的计算方法为：i 电子的外层电子对 σ_i 的贡献为 0；同组电子对 σ_i 的贡献为 0.35，但 1s 电子对 σ_i 贡献为 0.30；i 电子为 s、p 电子时，其内层电子对 σ_i 贡献为 0.85，更内层电子贡献为 1.0；i 电子为 d、f 电子时，其内层电子对 σ_i 贡献为 1.0。电价为 W 的离子，其半径 r_W 的表达式可以从晶格能公式引出：

$$r_W = r_1 \cdot W^{-\frac{2}{(n+1)}} \tag{2.5}$$

以 NaF 为例，已知 Na^+ 和 F^- 间距为 0.231 nm，从屏蔽常数 $\sigma = (2\times0.85) + (8\times0.35) = 4.5$（即 1$s$ 组 2 个电子，每个电子对 σ_i 贡献为 0.85，2s+2p 组 8 个电子，每个电子对 σ_i 贡献为 0.35），求得 F^- 的 $Z^* = 9-4.5 = 4.5$。Na^+ 的 $Z^* = 11-4.5 = 6.5$（自洽场方法的计算结果分别为 4.55 和 6.55）。代入（2.4）式和（2.2）式得：

$$\frac{C}{6.55} + \frac{C}{4.55} = 0.231$$

$$C = 0.620$$

计算得 $r_{Na^+} = 0.095$ nm，$r_{F^-} = 0.136$ nm，O^{2-} 也为 Ne 电子构型，$Z_{O^{2-}} = 3.5$，算得 $r_{O^{2-}} = 0.177$ nm。代入（2.4）式得 $r_{O^{2-}} = 0.140$ nm。以此半径为基础引出的一套离子半径称为理论半径或晶体半径，它与戈尔德施密特半径间的相对误差仅为 10%。

4. 轨道半径和物理半径

原子和离子都有轨道半径（r_0）。正离子的轨道半径与其原子的轨道半径不等，因为它们对应的是不同的轨道，比如 Na 对应的是 3s 轨道半径，Na^+ 对应的是 2p 轨道半径。但负离子的轨道半径与其原子半径近子相等，因为它们对应着相同的轨道，比如 Cl 和 Cl^- 均对应着 3p 轨道，只差一个电子而已。正负离子成键后，离子间距等于两原子的半径之和，不等于它们的离子的外轨道的轨道半径之和，差值 Δ 是原子外轨道和它正离子化后的外轨道之间的最短距离：

$$\Delta = r_0(A) - r_0(A^+)$$

由 X 射线衍射得到的电子密度图算出的离子半径称 X 射线半径或物理半径，以 r_{ph} 表示。一般说负离子的 r_{ph} 比其他方法得到的半径小 10%左右，正离子的 r_{ph} 则比其他方法得到的半径大 10%左右。物理半径 r_{ph} 与轨道半径间的关系为：

$$r_{ph}(A^+) = r_0(A) + K\Delta \qquad K \approx 0.5$$

5. 有效半径

有效半径是指以键长的实验数据为基础得出的半径。1969 年，Shanon 和 Previtt 以碱金属卤化物的高分辨电子密度图为基本依据，并考虑到每种正或负离子在不同配位情况下的半径数值，总结出了一套有效离子半径。以 6 配位 F^- 和 O^{2-} 的物理半径和有效半径为基础，编制了离子半径表（如附表 4），离子配位数为 n 时的半径与配位数为 6 时的半径关系为：

$$r(n) = \left(\frac{n}{6}\right)^{\frac{1}{8}} \cdot r(6)$$

从离子半径表可知：

（1）负离子半径多在 0.12 nm 以上，正离子半径多在 0.12 nm 以下。

（2）同周期元素离子半径随原子序数增加而减小。因为原子序数增加，有效核电荷 Z^* 增加，$r=\frac{C}{Z^*}$ 分母变大，r 变小。但负离子得到电子，情况与正离子不同。

（3）同族元素的离子半径随周期数的增加而增大。

（4）同种元素的离子半径随它的电价增加而减小。

（5）镧系元素离子半径随原子序数增加而缓慢递减，即镧系收缩。结果是镧系内元素离子半径相近，第六周期与第五周期的同族元素离子半径相近。

2.2.4 离子半径比与配位数的关系

如图 2.3 所示，正负离子间的接触有 3 种形式。(a) 为稳定结构；(b) 为介稳结构；(c) 为不稳定结构，因为此时负离子间的斥力起了主导作用。只有减小负离子数目才能使 (c) 回到稳定状态。可见晶体中每一离子一方面力求和尽可能多的异号离子相接触，另一方面又受正负离子相对大小的制约。离子或原子周围最邻近的异号离子或原子称为该离子或原子的配位体，配位体的个数称为配位数，以 CN 表示。离子可近似地视为球体，离子的 CN 受正负离子半径比的制约（半径比规则）。如图 2.4 所示，当 $r^+/r^-=1$ 时，正负离子等大，为最紧密堆积，每个离子周围都有 12 个等大的异号离子，所以 $CN=12$。正离子减小结构变为不稳定，正离子小到一定程度时，其周围离子个数需要调整，形成 CN 更小的稳定结构，因此每一配位数都有一相应的最小 r^+/r^- 临界值。当 r^+/r^- 小于此数值时，该配位数结构变为不稳定。如 $CN=8$ 的 r^+/r^- 临界值为 0.732，$CN=6$ 的临界值为 0.414，$CN=4$ 的临界值为 0.225，$CN=3$ 的 $r^+/r^-=0.155$。半径比与配位数的关系见表 2.10。

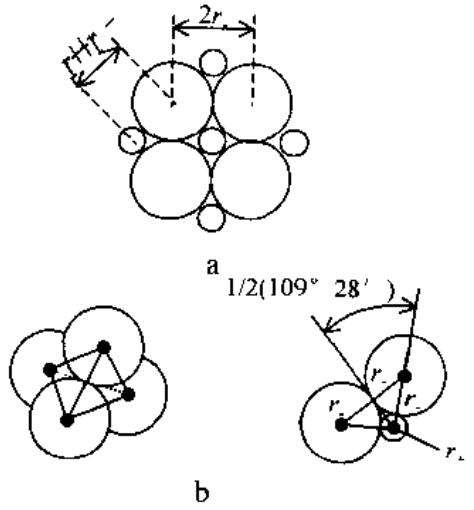


图 2.4 a. CN=3 的原子间临界接触图形和 b. CN=4 的原子间临界接触图形

（引自郑辙，1992）

表 2.10 半径比和配位数的关系

r^+/r^-	r^-/r^+	配位数	配位多面体理想形状
0～0.155	∞～6.45	2	哑铃形
0.155～0.225	6.45～4.55	3	三角形
0.225～0.414	4.55～2.41	4	四面体
0.414～0.732	2.41～1.73	6	八面体
0.732～1	1.73～1	8	立方体
1	1	12	立方八面体

（引自郑辙，1992）

2.2.5 紧密堆积原理

化学键无方向性的晶体结构（离子晶体、金属晶体）可近似看成由球体形状的原子紧密堆积而成。

1. 等大球的紧密堆积

等大球紧密堆积是最简单的紧密堆积。等大球在一个层内的最紧密堆积只有一种方式（图 2.5）。这时每个球周围有 6 个球围绕，并在球与球之间形成三角孔，其中一半三角孔的尖端指向下方（图 2.5B 处）。另一半三角孔的尖端指向上方（C 处）。第二层球只能置于第一层球的三角孔上才是最紧密的，置于 B 处和 C 处结果一样（相差 180°C）。因此第二层球的堆积方式只有一种。第三层球有两种堆积方式，一种是第三层球的中心与第一层球的中心重叠，即重复第一层球的位置；另一种方式是第三层球覆于第一层和第二层重叠的三角孔之上，即不重复第一、二层球的位置。以第一种方式连续堆积第四、五……层球，将得到 ABAB……的结构，结果球在空间的分布与空间格子中六方底心格子一致（图 2.6b），称为六方最紧密堆积(hexagonal closed-packing，hcp)。以第二种方式堆积将得到 ABCABC……三层重复一次的结构（图 2.7a、b），此时球在空间的分布与空间格子中的立方面心格子一致（图 2.7c、d），称为立方最紧密堆积（cubic closed-packing，ccp）。

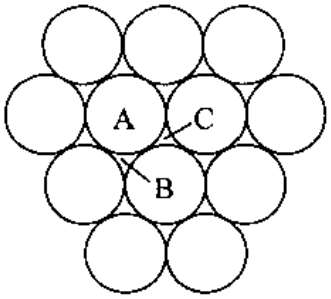


图 2.5 一层球的最紧密堆积
（引自王濮，1984）

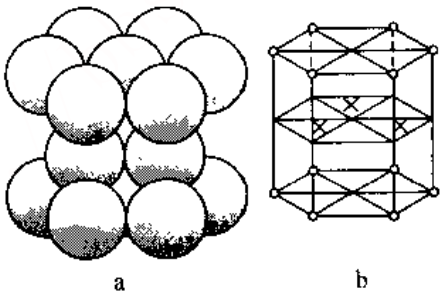


图 2.6 六方最紧密堆积
（引自王濮，1984）
a. 球堆积的方式；b. 球中心的分布（与六方底心格子相当）
○—A 层球中心；×—B 层球中心

除此，还有四层重复（ABACABAC…）、五层重复（ABABCABABC…）、六层重复……等。

在等大球紧密堆积结构中，球体间存在空隙。设球体体积为 v_0，单位点阵内球体数为 n，单位点阵体积为 V_0，则球体体积占整个结构空间体积的百分数为 $nv_0/V_0=74.05\%$，空隙占有空间的 25.95%。这一结果对于 hcp 和 ccp 结构相同。

等大球的最紧密堆积结构有两类空隙，一类是由 4 个球围成的四面体空隙，另一种是由 6 个球围成的八面体空隙。四面体空隙和八面体空隙的数目与球体之间的关系由图 2.8 看出。a、b 分别代表六方和立方最紧密堆积中的任意球，四面体和八面体分别代表在该球体周围分布着的四面体和八面体空隙。由图 2.8 可以看出在六方和立方最紧密堆积中，球体周围的四面体空隙和八面体空隙分布情况虽有不同，但数目却是相同的，即每个球周围有 6 个八面体空隙和 8 个四面体空隙。由于八面体空隙和四面体空隙分别由 6 个球和 4 个

球所围成，所以对 n 个球的最紧密堆积来说，八面体空隙应有 $6n/6=n$ 个，四面体空隙应有 $8n/4=2n$ 个。

2. 等大球紧密堆积的表示方法

1）球位表示法

按堆积顺序写下球位符号的表示方法，如 ABAB…、ABCABC…。

2）hc 表示法

hc 表示法规定如果一密积层之上下紧邻层球位相同，该密积层以 h 记，否则以 c 记。例如

二层密积	ABAB……
	hhh……
三层密积	ABCABC……
	ccc……
四层密积	ABACABAC……
	chchchch…
五层	ABCABABCAB…
	hcchhcchh…
六层密积	ABACBCABACBC…
	chchchchch…
九层密积	ABABCBCACABABCBCAC…
	chhchhchhchhchhch…

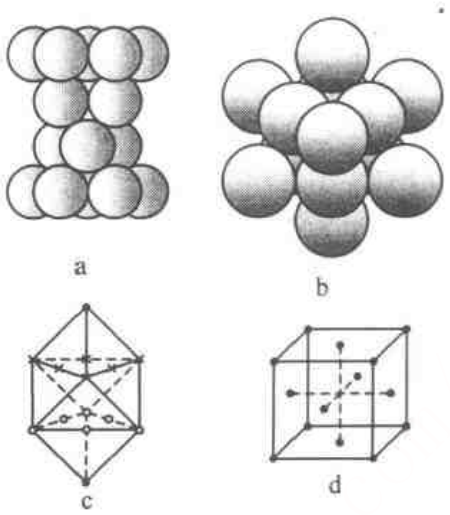


图 2.7 立方最紧密堆积

（引自王濮，1984）

a，b. 球堆积的方式；c. 球中心的分布（●—A，○—B，×—C）；d. 立方面心格子

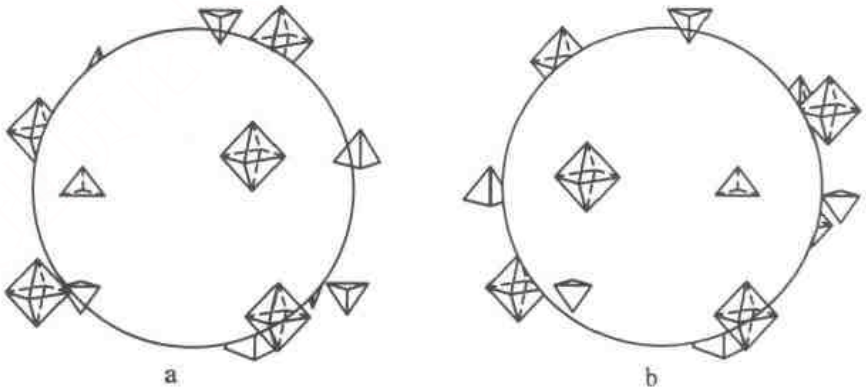


图 2.8 在六方（a）和立方（b）最紧密堆积中任意球周围的四面体空隙和八面体空隙

（引自王濮，1984）

这种表示方法不仅可以表达球密积的重复周期，还可以判别球密积的对称和所属的空间群。例如，在等大球的紧密堆积中共有 3 种球位置，A 位的对称为 C_{6v}，B、C 的对称为 C_{3v}。

因此等大球紧密堆积结构的对称必定包含 C_{3v} 子群。即必属于如下几种空间群中的某种或某几种。

$$C_{3v}^{1}-P\bar{3}m \quad C_{3v}^{5}-R3m \quad D_{3d}^{3}-P\bar{3}mc \quad D_{3d}^{5}-R\bar{3}m$$
$$D_{3h}^{1}-P\bar{6}m \quad C_{6v}^{4}-P6mc \quad D_{6h}^{4}-P6/mmc \quad O_{h}^{5}-Fm3m$$

根据球体周围孔隙对称分析可知，h 球只有一个垂直堆积层的三次或六次对称轴，c 球有 4 个三次对称轴，因此不含 h 的表达式属于 O_h^5-Fm3m，其他堆积均属三、六方对称。

进一步分析可知，在 hc 表达式中若过 h 球能划出一对称线，则在相应的紧密堆积中有一过 h 球并垂直三次（或六次）轴的对称面，如过 c 球能划一对称线，则 c 球处是对称心，若过 hh 中间或 cc 中间能划一对称线，则在该位置上有一对称心，例如：

表达式	ABAB……	=h|h|h|h……
对称		‖o‖o‖o‖……
表达式	ABCABC……	=c|c|c|c|c|c……
对称		o o o o o o o o……
表达式	ABACABAC……	=chchchch……
对称		‖o‖o‖o‖……
表达式	ABCABABCAB……	=hcechhcech……
对称		o o o o……

等等。式中“‖”表示对称面，“o”表示对称心。根据以上分析，二、四层重复的密积中有垂直三或六次对称轴的对称面和对称心，故它们属于 $D_{6h}^{4}-P6/mmc$ 群。ABABACABABAC…六层重复的密积中只有垂直三或六次对称轴的对称面，故它属于 $D_{3h}^{1}-P\bar{6}m$ 群。同理可得七层重复堆积为 $D_{3d}^{3}-P\bar{3}m$ 群，八层重复堆积为 $D_{6h}^{4}-P6/mmc$、$D_{3d}^{3}-P\bar{3}m$ 和 $D_{3h}^{1}-P\bar{6}m$ 群；九层重复堆积为 $C_{3v}^{1}-P\bar{3}m$、$D_{3d}^{3}-P\bar{3}m$ 和 $D_{3d}^{5}-R\bar{3}m$ 群；二十一层重复堆积中则出现 $C_{3v}^{5}-R3m$ 群。

3）图形表示法（或数字表示法）

等大球紧密堆积还可用图形表示，如图 2.9 所示。可见每种类型的密积都由“之”字链组成（三层密积除外，为直线），有的链由等长的链节构成，有的则由不等长的链节构成。

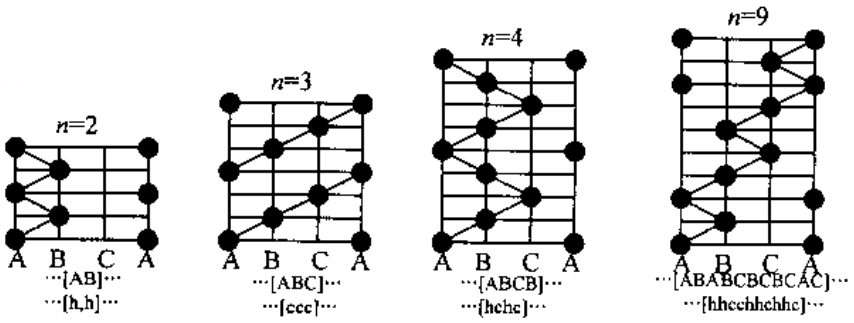


图 2.9　紧密堆积结构的图形表示

（引自郑敏，1992）

如果每一链节均以构成其的线段数表示，则“之”字链可用一数列表示，例如：

四层密积　ABCBABCB……　＝hchchc……＝2222……

九层密积　ABABCBCAC……　＝hhchhchhc……＝121212……

十层密积　ABACBACABC……　＝hcccchcccc……＝5555……

数字表示方法的一个优点是能算出堆积周期重复层数 n（hc 表示式无此特点）。n 等于数字表示法中一个重复周期内数字之和的整数倍。具体算法为：①若数字表示式中一个周期由奇数个数字组成，则 $n=2m$，m 为数字表示式中一个周期内的数字之和。例如数字表达式为 222……的堆积，一个周期内只有一个数字 2，因此 $m=2$，$n=2m=4$，为四层密积。②若数字表达式中一个周期由偶数个数字组成，且如果 $\Delta=\Sigma P_{偶}-\Sigma P_{奇}$（$P_{偶}$、$P_{奇}$ 分别为一个周期内偶位上数字之和及奇位上数字之和）为 3 的倍数，$n=m$；Δ 不是 3 的倍数时，$n=3m$。例如有一数字表达式为 121212……，每一周期为 12，由两位数组成（偶数个数字），$\Sigma P_{偶}=2$，$\Sigma P_{奇}=1$，$\Delta=2-1=1$，不是 3 的倍数，因此 $n=3m=3(2+1)=9$ 为九层堆积。

4）HD 表示法（由 Ho 和 Douglas 1969 年提出）

以上表达式只考虑球体的堆积，如果将球体间的孔隙也考虑进去，则得到另一种表达式，即 HD 表达式。孔隙有两种：八面体和四面体，分别用 O 和 T 表示。密积堆积中每两层球体间均有两层四面体孔隙中夹一层八面体孔隙。如果以 P 表示球体层，则 hcp 密积可表示成 P_ATOTP_BTOT（AB 分别表示球位），ccp 密积表示成 $P_ATOTP_BTOTP_CTOT$。这种表达式单从形式上看显不出优点，但如应用到实际结构中，因扩大到了不等大球的情况，孔隙中充填了不同的离子且不同结构充填情况不同时，用 HD 表达式便一目了然。例如常见的矿物晶体结构堆垛式有 PO、PT 和 PTT 结构。NaCl、NiAs（红砷镍矿）为 PO 结构，分别为 6 层重复和 4 层重复，因此表示成 6PO 和 4PO。Al_2O_3 为 4 层重复的 PO 结构，但 Al 只占据 2/3 的八面体孔隙，因此表达式写成 $4PO_{2/3}$。同理 TiO_2 可写成 $4PO_{1/4}$。ZnS 为 6 层重复的 PT 结构，记为 6PT。CaF_2（萤石）为 9PTT 结构。此外还有 P、PO、PTOT 结构等。将 HD 表达式进一步推广还可用于表示那些不同离子占据相同位置或较大离子占据孔隙位置而形成的不紧密堆积结构，但此时表达式较为复杂。如 CsCl 晶体，HD 表达式为 3·2PTOT，P、O 位均由 Cl^- 占据。从堆积的几何形式上看 PT 和 OT 层是一样的，6 层堆积可看成 3 组 2 层堆积构成，因此写成 3·2。$CaTiO_3$ 为 $6PO_{1/4}$ 结构，Ca^{2+} 和 O^{2-} 共同构成密积层。极化力强的离子组成的化合物形成一种所谓的“夹心”层结构，也可用 HD 表示。如 $CdCl_2$ 晶体，Cl^- 占据 P 位；中间夹一层 O 位的 Cd，夹心层之间无阳离子，其 HD 表达式为 9PPO。表 2.11 为几种主要的堆垛结构。

2.2.6　晶体结构的几个晶体化学定律

1. 戈尔德施密特（V. M. Goldschmidt）定律

1927 年，戈尔德施密特指出，晶体结构决定于结构基元（原子、离子或原子团）的相对数量、相对大小和极化性能：

$$Z(\text{晶体结构})=f(\Sigma n, r^+, r^-, \alpha)$$

Σn 为结构基元的数目，r^+、r^- 为基元的半径，α 是基元极化性能参量。这一定律在一些类型的晶体结构演变中表现得较明显：

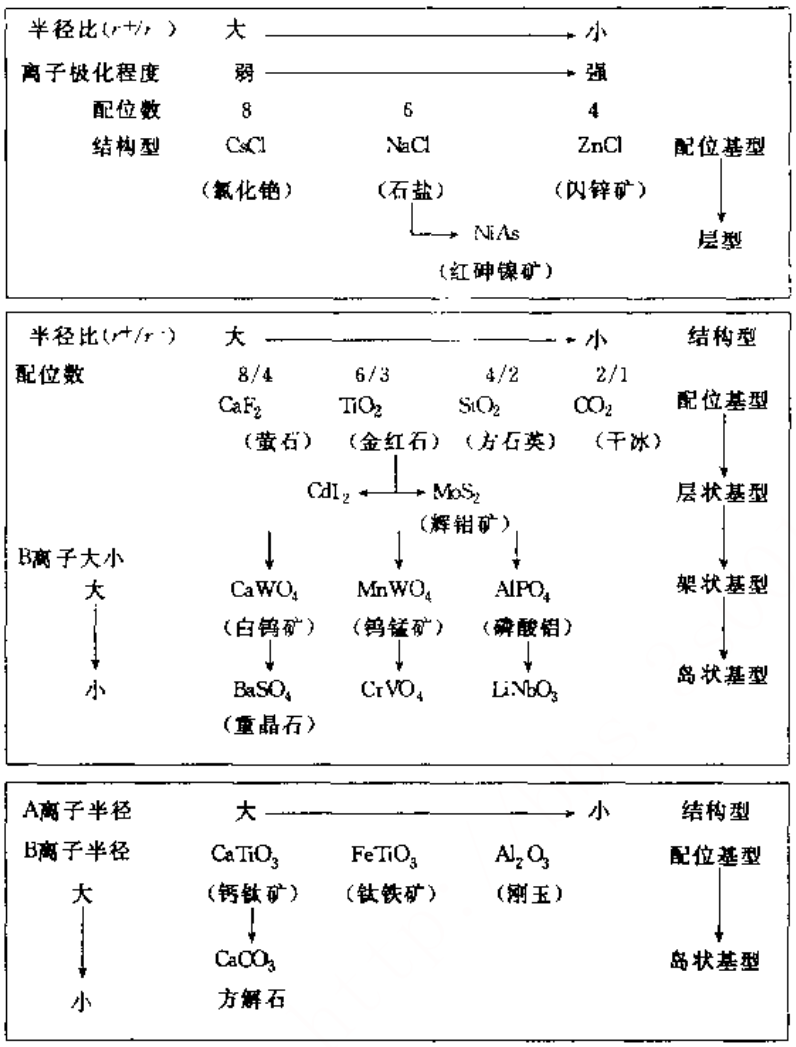


表 2.11　几种主要堆垛结构

堆垛式	立方堆垛结构	六方堆垛结构
P	Cu，ccp（3P）	Mg，hcp（2P）
PO	NaCl（6PO）	NiAs（4PO）
PPO	$CdCl_2$（9PPO）	CdI_2（2·3/2PPO）
	$CrCl_3$（$9PPO_{2/3}$）	
PT	ZnS（6PT）	ZnS（4PT）
PTT	CaF_2（9PTT）	无
	PtS（$9PT_{1/2}T_{1/2}$）	
	SnI_4（$3\cdot 6PT_{1/8}T_{1/8}$）	Al_2Br_6（$2\cdot 6PT_{1/6}T_{1/6}$）
PTOT	Na，bcc（3·2PTOT，P=T=O）	无
	CsCl（3·2PTOT，P=O）	Mg_2SiO_4（$8PT_{1/8}O_{1/2}T_{1/8}$）
	BiF_3（12PTOT，T=O）	

（引自郑辙，1992）

2. 鲍林（Pauling）规则

1928年由鲍林提出，共5条，主要适用于离子键成分为主的晶体。

第一规则（半径比规则）

正离子周围形成的负离子配位多面体，其正、负离子间距离取决于它们的半径和，正离子的配位数取决于它们的半径比。

第二规则（电价规则）

在稳定的配位结构中，任一负离子之所有邻近的正离子，其间的静电键强度之和等子该负离子的电价。即：

$$W^{-}=\sum_{i}S_{i}=\sum_{i}\frac{W_{+}}{n}$$

W^{-}、W_{+}为正负离子的电价，n为正离子的配位数。

电价规则要求配位多面体自身应电价平衡。根据此规律可预测一些晶体结构。例如，钙钛矿中，Ca^{2+}和Ti^{4+}的配位数分别为12和6，$Ca^{2+}-O$和$Ti^{4+}-O$的静电键强$\left(\frac{W_{+}}{n}\right)$分别为$\frac{2}{12}=\frac{1}{6}$和$\frac{4}{6}=\frac{2}{3}$。要满足电价规则，最佳的安排是氧的周围有4个$Ca^{2+}$和2个$Ti^{4+}$，即$4\times\frac{1}{6}+2\times\frac{2}{3}=2$，也就是说每个氧联结着4个$[CaO_{12}]$立方八面体和二个$[TiO_{6}]$八面体。

第三规则（多面体规则）

当配位多面体共棱，特别是共面时，会降低晶体结构的稳定性。电价高配位数低的阳离子，这个效应更为明显。因为阳离子间的距离越小，离子间的排斥力越大，结构越不稳定。四面体、八面体共角顶、共棱和共面时的中心阳离子间距情况见表2.12。

表2.12　四面体和八面体共角顶、共棱和共面联结时中心离子间距的对比

联结方式 / 配位多面体	共角顶	共棱	共面
四面体	1	0.58	0.33
八面体	1	0.72	0.58

（引自潘兆橹，1979）

因此在一些多面体共棱或共面的结构中为了保证体系内能最小，结构稳定，配位多面体常发生畸变。

第四规则（公用几何元素规则）

在晶体结构中，有几种阳离子存在时，电价高、半径小、配位数低的阳离子趋向远离。这是第三规则的引伸。

第五规则（最简规则）

在晶体结构中，晶体化学上不同的部分趋向子最小限度。

2.2.7　离子晶体的特点

具有离子晶格的晶体的物理性质与离子键的特性密切相关。由于电子皆属于一定的离子，质点间电子密度很小，对光的吸收较小，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、透明或半透明、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。由子离子键的键力一般说来比较强，所以晶体的膨胀系数较

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。

2.3 共价键和共价晶体

同种原子或电负性相差很小的原子结合成分子或晶体时，原子间的键合不能用离子键的静电作用力来解释，而是形成了另一种键，即共价键。共价键的形成是由于原子在相互靠近时，原子轨道相互重叠，变成分子轨道，原子核之间的电子云密度增加，电子云同时受到两核的吸引，因而使体系的能量降低。共用电子的数目通常是成双的，如单键、双键和三键。但也有共用一个或叁电子的，称为单电子键或参电子键。由两个以上原子共用若干个电子构成的共价键称为多原子共价键。由共价键结合结构基元所组成的晶体称为共价键晶体。

近代化学键理论中最常用的两种共价键理论为价键理论(电子配对法)和分子轨道理论。

2.3.1 共价键理论

1. 价键理论 (Valence Bond Theory 简称 VB 法)

价键理论的基本内容是：分子是由原子组成的，假定原子在未化合前，含有未成对的电子，且如果这些未成对的电子自旋相反，则两个原子间的两个自旋相反的电子可以互相偶合构成电子对，每一个偶合就造成一个共价键。所以价键理论也叫电子配对理论（或电子配对法）。

价键理论要点：

(1) 自旋相反的成单电子相互接近时，可形成稳定的化学键。

(2) 一个电子与另一个电子配对后，就不能再与第三个电子配对（共价键有饱和性）。

(3) 电子云最大重叠原理：电子云重叠愈多，键能就愈大，共价键愈牢固（共价键有方向性）。

(4) 如果 A 有两个未成对电子，B 只有一个，则 A 可与两个 B 化合形成 AB_2。

根据电子云最大重叠原理，可推论出不同的原子轨道具有不同的成键能力，即：

s 电子的成键能力　　$f_s=1$

p 电子的成键能力　　$f_p=\sqrt{3}$

d 电子的成键能力　　$f_d=\sqrt{5}$

f 电子的成键能力　　$f_f=\sqrt{7}$

成键能力大、形成的共价键就牢固，对于主量子数 n 相同的原子轨道形成的共价键来说，$p-p$ 键一般要比 $s-s$ 键稳固。

根据电子云最大重叠原理，两个原子为了形成一个稳定的键必须使用相对于键轴具有相同对称性的原子轨道。例如：对于成单 s 与 p 电子的原子来说，能形成共价键的原子轨道为 $s-s$，p_x-s，p_x-p_x，p_y-p_y，p_z-p_z。构成共价键的电子云（或配对电子）处于两原子中间（两原子相同）时，偶极矩为零，称非极性键；电子云偏离中点时，偶极矩不为零，称极性键。前者是纯粹的共价键，后者是以共价键为主的混合键，但习惯上仍称共价键。共价键中的共用电子对通常由两个原子提供，但也可以由一个原子单独提供，这种共价键称

共配位键，以 A→B 表示。

2. 杂化轨道理论

杂化轨道理论是价键理论的发展。

对于一些多原于分子，价键理论有时出现与实验的矛盾。比如金刚石（C），碳的外层电子构型为 $2s^2p_x^12p_y^1$，只有两个未成对电子，所以只能构成两个共价键。显然与金刚石中 C 为四次配位的现实不符。即使把一个 $2s$ 电子激发到 $2p_z$ 上去，即 C 的外层电子构型成为 $2s^2p_x^12p_y^12p_z^1$，有 4 个未成对电子，可形成 4 个共价键，但这 4 个共价键中有 3 个 p_x、p_y、p_z 相互垂直而且稳定和有方向性，有一个 s 电子形成的共价键相对不够稳定且无方向性。这与金刚石中存在的 4 个等性，交角为 109°28′的化学键的事实也不符。为了解决理论与事实的矛盾，鲍林（Pauling）和斯莱特（Slater）1931 年提出了杂化轨道理论。这个理论认为原子轨道在成键过程中，不是一成不变，同一原子中能级相近的各原子轨道可以线性组合产生新的原子轨道，新原子轨道成键能力更强。能量相近的原子轨道组合产生新的轨道过程称为原子轨道的“杂化”，所得到的新的原子轨道叫杂化原于轨道或杂化轨道。杂化轨道的数目等于参加杂化的轨道数目。

常见的杂化轨道有 sp、sp^2、sp^3 型，元素周期表中第一、二周期元素的杂化轨道均属以上类型。第三周期及以后的一些元素，由于 d、f 轨道参加杂化，因此出现了 dsp^2，dsp^3，d^2sp^3 等类型（在配合物中）。不同杂化轨道的形状见表 2.13。

轨道间沿轴形成的键，习惯上称为 σ 键，从侧面重叠形成的键称为 π 键。

3. 共价键的离子性

价键理论认为共价键和离子键之间不存在鸿沟，它们是连贯的系列。一般将离子键称为极性键，纯粹的共价键称为非极性键。但实际上大多共价键，尤其是由不同原子构成的共价分子中的共价键都为极性键。共价键中的离子键成分与双原子电负性差值有关。

4. 分子轨道法

分子轨道法（Molecular Orbital Theory，简称 MO 法）认为原子形成分子后，电子不再属于原子轨道，而是在一定的分子轨道中运动，其情况宛如原子中的电子在原子轨道中运动，价电子不再认为是定域在个别原子之内，而是在整个分子中运动，可以按照原子中电子分布的原则（如能量最低原理和不相容原理）来处理分子中电子的分布。

1）分子轨道法的要点

（1）分子中每一个电子的状态，可用分子轨道，即用一个波函数 Ψ 来描述，而电子在微体积内出现的几率，可用 Ψ^2 来表示。

（2）分子的总能量 E 可用下式表示：

$$E = \sum_i N_i E_i$$

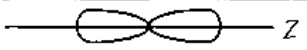
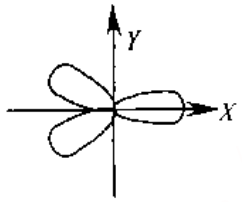
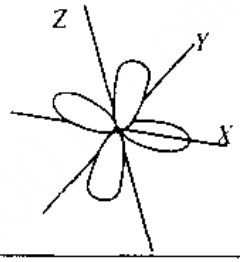
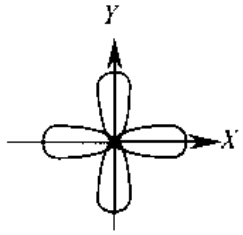
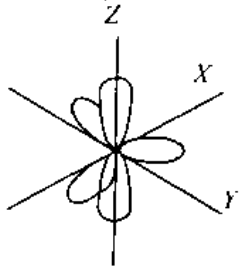
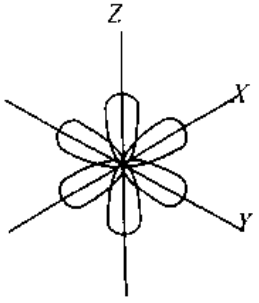
式中 E_i 为第 i 个分子轨道 Ψ_i 相应的能量，N_i 是在分子轨道 Ψ_i 上的电子数目，$N_i=0$，1，2。

（3）每一分子轨道 Ψ_i 上只能容纳 2 个自旋方向相反的电子，服从泡利原理。

（4）在不违反泡利原理的前提下，分子中的电子将尽先占有能量最低的轨道，服从能量最低原理。

（5）分子轨道 Ψ 可近似地用原子轨道的线性组合来表示，即：

表 2.13　常见杂化轨道的几何特征和轨道图像

名　称	原子轨道成分分数			轨道对称轴夹角 θ	轨道形状	轨道图像表示
	s	p	d			
sp	1/2	1/2	0	180°	直线形	
sp^2	1/3	2/3	0	120°	三角形	
sp^3	1/4	3/4	0	109°28′	四面体	
dsp^2	1/4	1/2	1/3	90°，180°	正方形	
dsp^3	1/5	3/5	1/5	<120°	三角双锥体	
d^2sp^3	1/6	1/2	1/3	90°，180°	八面体	

注：$s+p+d=1$。　　（引自郑辙，1992）

$$\Psi = C_1\Psi_a \pm C_2\Psi_b$$

$$\Psi = C_1(\Psi_a \pm \lambda\Psi_b)$$

对同核双原子分子（如 H_2、O_2）

$$C_1 = C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \lambda = 1$$

式中 Ψ_a 为 a 原子的原子轨道，Ψ_b 为 b 原子的原子轨道，C_1、C_2 为线性函数，$\lambda=\frac{C_2}{C_1}$。“+”号代表成键分子轨道，“−”号代表反键分子轨道。成键分子轨道的能量比原子轨道的能量低，而反键分子轨道的能量比原子轨道的能量高。原子轨道和分子轨道的相对能级如图 2.10 所示。

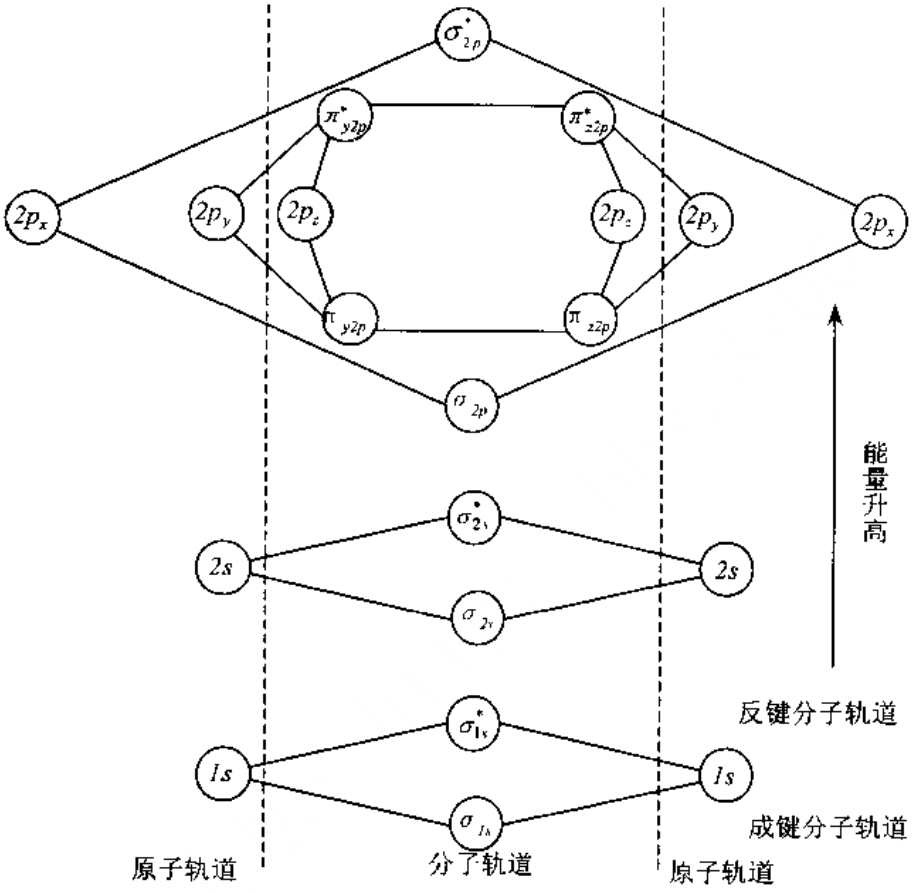


图 2.10　原子轨道与分子轨道相对能级图

（引自张克从，1987）

（6）分子轨道 Ψ 亦可由 3 个以上原子的原子轨道组成，即：

$$\Psi = C_1\Psi_a + C_2\Psi_b + C_3\Psi_c + \cdots$$

这就是通常所说的多中心分子轨道，意思是分子轨道中包含有数个核。

2）分子轨道的种类和能级

（1）σ 键和 σ^* 键，是一类具有圆柱对称的分子轨道。σ 键是成键轨道，又记作 σ_g 或 σ_g^b（g 为 gerade，b 为 bond）。根据构成 σ 键的原子轨道种类又分为 σ_{1s}、σ_{2p}、σ_{sp}等。σ^* 键是 σ 的共轭反键分子轨道，又记为 σ_u^*（u 为 ungerade），也分为 $\sigma_{1s}{}^*$、$\sigma_{2p}{}^*$、$\sigma_{sp}{}^*$等。

（2）π 键和 π^* 键，是一类平面对称的分子轨道。π 是中心反对称的成键轨道，也记为 π_u。主要有 π_p 键，也有由 $p-d_{z^2}$以及 $d_{xz}-d_{xz}$轨道等重叠形成的 π 键。π^* 是与 π 键对等的共轭

反键轨道。有 π_p^* 键等。

(3) δ 键和 δ^* 键是 d 轨道沿其二个节面重叠产生的一对共轭分子轨道——成键和反键轨道。有 $d_{xy}-d_{xy}$，$d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$组成的 δ 键。

各种分子轨道的能级见图 2.10。d 轨道参与形成的分子轨道情况复杂。

电子在分子轨道中的排布与在原子轨道中的排布一样。因此只要写出分子的电子构型，其电子排布情况也就一目了然。如水分子的电子构型为：

$$[\sigma^b(s)]^2[\sigma^{nb}(z)]^2[\sigma^b(x)]^2[\pi^b(y)]^2$$

nb 表示不成键的分子轨道（非键轨道）。水分子的电子构型表明水分子的电子有 4 种状态，它的光电子能谱也正好有 4 个谱带，因此分子轨道理论很好地解释了水分子的光电子能谱。可见在处理多原子体系时，VB 理论的定域轨道概念不适用。

2.3.2 键参数

1. 键长与原子共价半径

在共价键晶体中，共价键内部作用力是主要的，而键与键间的相互作用力是次要的。因此，同类原子的共价键在不同的化合物中，几乎保持一定键长，而且在 A—B 型共价键中，原子 A 及 B 间的距离大多等于 A—A 及 B—B 键长的算术平均值：$r_{AB}=\frac{1}{2}(r_{A-A}+r_{B-B})$。同类原子间键长的 1/2 即称为该原子的共价半径，因而键长近似等于共价半径之和，即 $r_{A-B}=r_Ar_B$。一些原子的共价半径（nm）列子附录 5 中。原子共价半径还和共价键的键态和杂化轨道类型有关，表 2.14 为几种不同杂化轨道的原子共价半径值。

原子共价半径的加和原则对于某些情况是合适的，但对另一些情况则有偏差，影响因素有：

(1)键型的影响。π 键的双键和三键的键长与单键不同，双键和三键各有一套共价半径。

(2) 键极性的影响。原子间电负性差值 Δ 越大，键极性越强，键长 r_{A-B}比共价半径 r_A、r_B 加和值越短：

$$r_{A-B}=r_A+r_B-0.09\Delta$$

(3) 键性质的影响。当轨道的杂化稍有改变时也会影响到键长。

(4) 电荷对键长的影响。凡是能改变有效核电荷对价电子影响的因素，均会改变键长。如同一周期中的元素，共价半径常随原子序数的增加而变小。

2. 键能

共价键的键能反映共价键的牢固程度。表 2.15 为一些原子间的共价键的键能数值。

影响键能的因素有：

(1) 原子轨道重叠越多，键能越大；

(2) 一般来说，原子半径越小，键能越大；

(3) 孤对电子间的引力，可能超过键与键的作用，特别是在原子半径很小的情况下更加显著。空轨道可以容纳相邻原子的孤对电子，从而减少了孤对电子的相互作用。

(4) 一般来说，随着键的极性的增大，键能亦逐渐增大。

3. 键角

在具有共价键的晶体结构中，键与键之间的夹角称为键角。目前一般通过光谱和晶体的衍射实验等来测定键角。

表 2.14　原子的共价半径　　单位：nm

(A) 正常半径

	H	Li	Be	B	C	N	O	F
单键	0.030	0.134	0.090	0.088	0.077	0.074	0.074	0.072
双键	—			0.076	0.067	0.062	0.062	0.054
三键	—			0.068	0.060	0.055	0.050	
		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
单键		0.154	0.130	0.118	0.117	0.110	0.104	0.099
双键					0.107	0.100	0.094	0.089
三键					0.100	0.093	0.087	
		K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
单键		0.196	0.174	0.126	0.122	0.121	0.117	0.114
双键					0.112	0.111	0.107	0.104
		Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
单键		0.211	0.192	0.144	0.140	0.141	0.137	0.133
双键					0.130	0.131	0.127	0.123
		Cs	Ba	Tl	Pb	Bi		
单键		0.225	0.198	0.148	0.147	0.146		

(B) 四面体半径 (sp^3 杂化)

	Be	B	C	N	O	F
	0.106	0.088	0.077	0.070	0.066	0.064
	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	0.140	0.126	0.117	0.110	0.104	0.099
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.135	0.131	0.126	0.122	0.118	0.114	0.111
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.152	0.145	0.144	0.140	0.136	0.132	0.128
Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
0.150	0.148	0.147	0.146	0.146		

(C) 八面体半径 (d^2sp^3 杂化)

Fe^{I}	Co^{I}	Ni^{I}	Ru^{I}			Os^{I}			
0.123	0.132	0.139	0.133			0.133			
	Co^{II}	Ni^{II}		Rh^{II}			Ir^{II}		
	0.122	0.130		0.132			0.132		
Fe^{IV}		Ni^{IV}			Pd^{IV}			Pt^{IV}	Au^{IV}
0.120		0.121			0.131			0.131	0.140

sp^3d 杂化

Ti^{IV}	Zr^{IV}	Sn^{II}	Te^{IV}	Pb^{IV}
0.136	0.148	0.145	0.152	0.150

(引自郑辙，1992)

键角主要取决于各原子轨道或电子云分布的方向性。但要依赖于杂化轨道理论。

1) s—p 两个杂化轨道间的夹角

若已知所含 s 成分的百分率各为 α_1、α_2，根据下式：

表 2.15　原子间共价键的键能数值（25℃）

单位：4.184 kJ·mol^{-1}

原子间的键型	键　能	原子间的键型	键　能
H—H	104.2	N—H	93.4
F—F	36.6	P—H	76.8
Cl—Cl	58.0	As—H	66.8
I—I	36.1	Sb—H	60.9
O—O	31.1	C—H	98.8
O=O	118.3	Si—H	76.5
S—S	50.9	Ge—H	69.0
Se—Se	44.0	Sn—H	60.4
Te—Te	33	O—F	44.2
N—N	38.4	N—F	64.5
N≡N	226.0	P—F	116
P—P	46.8	As—F	120
As—As	32.1	Sb—F	107
Sb—Sb	30.1	C—F	117
Bi—Bi	25	Si—F	143
C—C	82.6	B—F	153
C=C	147	O—Cl	48.5
C≡C	194	O—H	110.6
Si—Si	46.4	S—Cl	59.7
Ge—Ge	38.2	N—Cl	47.7
Sn—Sn	34.2	Si—Cl	85.7
B—B	79.3	Ge—Cl	97.5
Li—Li	26.3	N—O	46
Na—Na	18.0	N=O	146
K—K	13.2	C—O	84
Rb—Rb	12.4	C=O	174
Cs—Cs	10.7	Si—O	88.2
S—H	81.1	C=N	147
Se—H	66.1	C≡N	213
Te—H	57.5	C=S	119

（引自张克从，1987）

$$\cos\theta = \sqrt{\frac{\alpha_1\alpha_2}{(1-\alpha_1)(1-\alpha_2)}}$$

即可求出键角 θ。一般情况下 $\alpha_1=\alpha_2$，因此：

$$\cos\theta = \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

例如金刚石中 $\alpha=\frac{1}{4}$、$\theta=109°28'$。

2）d—s—p 杂化轨道间的键角

设 α、β、γ 分别代表 s、p、d 电子在 d—s—p 杂化轨道中所占的百分率。则：

$$\alpha + \beta\cos\theta + \gamma\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right) = 0$$

例如对于 dsp^2 杂化轨道，总电子数为 4，其中 1 个 s 电子，2 个 p 电子，1 个 d 电子，即：

$$\alpha = 1/4 \qquad \beta = 1/2 \qquad \gamma = 1/4$$

代入上式得 θ=90°。在 d^2sp^3 轨道中：

$$\alpha = 1/6 \qquad \beta = 1/2 \qquad \gamma = 1/3$$

代入上式得 θ=90°或 180°。

2.3.3 共价键晶体的特点

（1）在共价键晶体中，既无自由电子，又无离子，故典型的共价键晶体应呈现为一种绝缘体；

（2）共价键晶体对光具有较大折射系数及大的吸收系数；

（3）共价键晶体，由子键力强度很大，因而很坚固，熔点和硬度也比较高；

（4）当共价键晶体中仅含有成双的电子时，这些晶体即不具有磁力矩，是抗磁性的，它们不被磁场所吸引，却为磁场所排斥。被磁场吸引的物质称为顺磁性物质。

2.4 金属键和金属晶体

Drude 和 Lorentz 在本世纪初首先从金属晶体中的电子状态来认识金属键。金属晶体中的金属原子最外层电子的电离势较低，易于脱离原子的束缚，在整个晶体空间内运动，形成自由电子。它们和晶体中“正离子”构成的体系能有效地降低体系的能量，因而，金属晶体被描写为浸泡在自由电子气中的正离子集合，而金属正离子和“自由电子”之间的静电相互作用力被看作是金属键。由此可见金属键一方面和共价键类似，靠共用自由电子产生原子间的凝聚力，另一方面又和离子键类似，是正负电荷之间的静电作用力。自由电子理论较好地说明了金属键的无方向性特点和金属趋向子密积结构以及具有优良的导电、导热、延展性能，然而它并未指出电子的具体状态，在解释一些高熔点、高强度的金属及导电性能不太好的金属方面遇到麻烦。要从本质上深刻地揭示晶体周期势场中金属键的本质，必须了解晶体的能带理论。

2.4.1 能带理论

在自由电子情况下，假定电子的状态与原子核、其他电子无关，即势能函数 $V(X) = 0$，所以 Schrodinger 方程中能量 E 代表电子的动能：

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \qquad \lambda = \frac{h}{mv}$$

m 为电子质量，v 为电子的运动速度，h 为普朗克常数。设 $K=\frac{2\pi}{\lambda}=\frac{2\pi}{h}\cdot mv$，得：

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m}K^2$$

K 称为波矢。对于一个边长为 l 的立方体晶体，可推得其中电子的能量为：

$$E = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \qquad n \text{ 为自然数}$$

由以上公式可得到金属晶体中不同能级电子能量。最高能级能量为：

$$E_{max}=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad \text{约为 } 1.5\sim 7\ \text{eV}$$

V 为晶体体积，N/V 相当于晶体中自由电子密度，约为 $10^{22}\sim10^{23}\ \text{cm}^{-3}$。能级间隔约为 6×10^{-15} eV (10^{-33} J)，这是一个很小的量值，可以认为自由电子的能量有如图 2.11 (a) 所示的连续曲线。如果将晶体周期势场 $V(X)$ 的影响考虑进去，电子能量表达式写成：

$$E=En\pm|Vn|$$

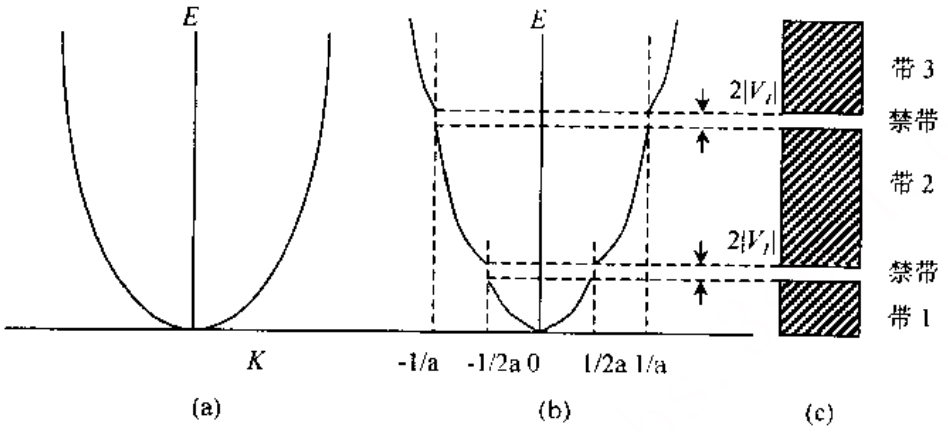


图 2.11　自由电子的能量曲线 (a)，准自由电子的能量曲线 (b) 及其对应的能带 (c)
(引自郑辙，1992)

因 Vn 很小，E 非常接近自由电子的能量，E 称为准自由电子能量。电子只能占据 $En+|Vn|$ 或者 $En-|Vn|$ 能级，其间不存在能级。每一个 En 包含大量能级，可看成是一个连续的带，故将 $En\pm|Vn|$ 称为能带。$En+|Vn|$ 与 $En-|Vn|$ 之间不允许的能态称禁带。禁带的能量宽度为 $2|Vn|$，叫能隙。可见周期势场的微扰导致自由电子的连续能量曲线被分成一系列的能带，如图 2.11 (b) 所示，这些能带的位置由波矢 K 决定，在 $K=\pm n/2a$ 处，a 为晶格常数，即：

$$-\frac{1}{2a}\sim\frac{1}{2a} \quad \text{带 1}$$

$$-\frac{2}{2a}\sim\frac{2}{2a} \quad \text{带 2}$$

$$-\frac{3}{2a}\sim\frac{3}{2a} \quad \text{带 3}$$

之间是禁带。

能带的形成也可以从“能级分裂”的角度理解。当两个原子靠近到一定程度时，原子的每个单能级将分裂成两个能级，能级分裂的程度与原子间距离成反比。对如多原子体系，分裂的能级被相互作用而展宽，出现称为能带的能量区域，其中允许的能量几乎是连续的，它们被一些非允许电子占据的能级区域（禁带）分隔。

K 是一个含有极为重要物理内容的参量。由布拉格方程 $n\lambda=2a\sin\theta$ 可知，当 $\theta=90°$ 时：

$$n\lambda=2a \qquad \frac{n}{a}=\frac{2}{\lambda} \qquad \frac{n\pi}{a}=\frac{2\pi}{\lambda}=K$$

可见 K 代表晶体的倒易空间，当上式成立时，准电子就像入射 X 射线一样被反射出去，说明电子这一能量状态是不允许的。即准自由电子的能量是“准连续”的，存在 π/a，$2\pi/a$，$3\pi/a$ 等一系列断点，将连续的能带分为若干个能带（图 2.11 (c)）。对于三维晶体，准自由电子能量存在一系列 K 断面，这些 K 断面位于 $K=\pi/a$（π/b，π/c），$2\pi/a$（$2\pi/b$，$2\pi/c$），$3\pi/a$（$3\pi/b$，$3\pi/c$）等处，并构成一系列的多面体，称为 Brillouin 区。Brillouin 区的构筑很简单，自倒易格子坐标原点引至各倒易点的径向矢量，作径向矢量的垂直平分面，诸平面交割得到的多面体就是第一 Brillouin 区，如图 2.12 所示。若用第二级倒易点作图则得第二 Brillouin 区等等。电子能量在 Brillouin 区内连续，在界面处不连续。当第一和第二布里渊区间的能隙较小时，三维晶体的准自由电子能带可以相互重叠，即第一区最高能级电子能量可以比第二区最低能级能量高。电子占据能级时首先占据低能量的第一区大部分和第二区底部，两区部分重叠，电子可在第一区的能级间跃迁或从第一区进入重叠的第二区。金属晶体都属这种情况，为良导体。如果第一区被占满，第二区全空，禁带又比较宽，电子难以超越不能流动，这种情况属绝缘体。如果禁带较窄，可依赖热（光）激发使电子越过禁带进入空带的话，晶体则属于半导体。

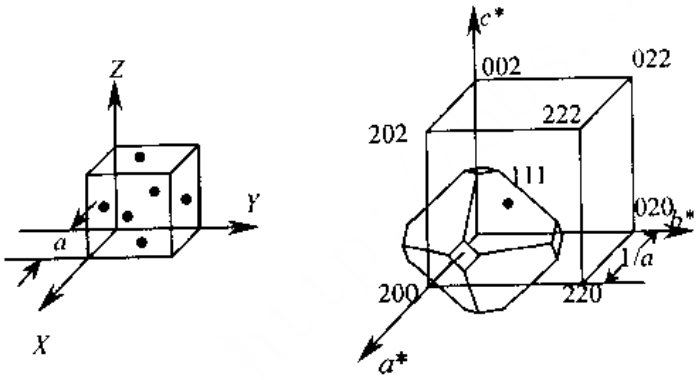


图 2.12　面心立方格子对应的体心立方倒易格子以及第一 Brillouin 区的形状
（引自郑檄，1992）

第一区最高满带中的电子是原子的价电子，此带也称为价带，如果某种能量将价带中的电子激发到第二区的空带上，空带上的电子就能在该带尚未占有的能级间由外电场加速而成为一个载流子，因此，最高满带以上的第一个空带也称为导带。

2.4.2　分子轨道理论和能带的关系

分子轨道理论假设金属原子最外层电子（价电子）基本上和“金属正离子”紧密结合，其他原子只对其产生轻微影响，即所谓的“紧束缚近似”。分子轨道理论对能带的解释为：金属晶体是由许许多多金属原子组成的金属大分子所构成的，每一种原子轨道发展成相应的分子轨道，原子越多，形成的分子轨道数越多。而相邻分子轨道间的能量差很小，以致可以认为各能级间的能量变化基本上是连续的，称为能带。根据原子轨道能级的不同，金属晶体中可以有不同的能带，第一能带中包含许多非常靠近的能级，电子稍受激发，即可以从一个能级移向另一个能级。由已充满电子的原子轨道能级所形成低能量能带称为满带。由未充满电子的原子轨道能级所形成低能量能带称为导带。这两种能带能量差通常很大，电

子很难逾越，称为禁带。图 2.13 为金属 Li 的能带模型。

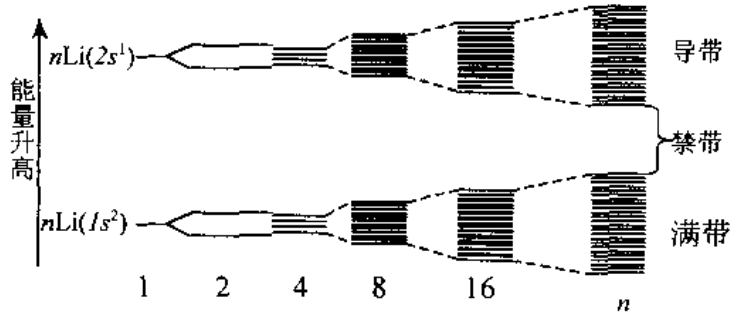


图 2.13 金属锂（Li）的能带模型

（引自张克从，1987）

2.4.3 金属原子半径

金属原子半径可以根据晶体的晶格常数计算出（因为金属均为最紧密的堆积结构）。如 Cu，$a=0.3614$ nm，Cu—Cu$=0.3614/\sqrt{2}=0.2556$ nm，Cu 的金属原子半径为 0.1288 nm。金属原子半径与配位数有关。表 2.16 为配位数为 12 时的金属原子半径表。可见金属原子半径大都大于它们离子半径而与其共价半径相近。这从另一个侧面说明了金属的离域共价键本质。周期表中金属原子半径的变化规律与离子半径相似。

表 2.16 金属的原子半径（配位数为 12） 单位：nm

Li	Be													
0.157	0.112													
Na	Mg	Al												
0.191	0.160	0.143												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ce	Ni	Cu	Zn	Ca	Ge	
0.235	0.197	0.164	0.147	0.135	0.129	0.137	0.126	0.125	0.126	0.128	0.137	0.153	0.139	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
0.250	0.215	0.182	0.160	0.147	0.140	0.135	0.134	0.134	0.137	0.144	0.152	0.167	0.158	0.161
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
0.272	0.224	0.188	0.159	0.147	0.141	0.137	0.135	0.136	0.139	0.144	0.155	0.171	0.175	0.182
镧系：		Ce - Lu (Eu 0.206, Yb 0.194)												
		0.182 0.172												
锕系：		Th	Pa	U	Np	Pu								
		0.180	0.163	0.156	0.156	0.164								

（引自郑辙，1992）

2.4.4 金属晶体的特点

金属晶体中原子倾向于最紧密堆积，绝大多数单质晶体都分属立方密积（ccp）、体心立方密积（bcp）和六方密积（hcp）结构。由于金属键的无方向性、饱和性和高配位数的特征，金属晶体大多为良导体、不透明、高反射率、金属光泽、有延展性，硬度一般较小。

2.5 分子键和分子晶体

2.5.1 分子键

分子键是一种比离子键、共价键和金属键弱得多，键能比这三种键键能小1～2个数量级（约几个千卡/摩尔）的化学键，它不会引起分子晶体内任一原子的电子运动状态出现实质性的改变。

分子键主要来源于三种力：

1）取向力

取向力又称静电力，由极性分子永久偶极矩之间的相互作用而产生，大小与偶极矩的相对取向有关。这种作用的平均能量为：

$$E_1(r) = -\frac{2}{3}\cdot\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{KTr^6}$$

对子同类分子 $\mu_1=\mu_2$

$$E_1(r) = -\frac{2}{3}\cdot\frac{\mu^4}{KTr^6}$$

μ_1、μ_2 为两个相互作用分子的偶极矩，r 为相互作用分子间的距离，K 为玻耳兹曼常数，T 为绝对温度，“—”代表能量降低。可见温度升高会降低分子定向排列的趋势。

2）诱导力

由于极性分子极化作用，非极性分子电子会发生变形产生诱导偶极矩，使极性分子与非极性分子相互吸引，此种力称诱导力。诱导吸引能 E_2 为：

$$E_2(r) = -(\alpha_1\mu_1^2 + \alpha_2\mu_2^2)/r^6$$

对子同类分子 $\mu_1=\mu_2$，$\alpha_1=\alpha_2=\alpha$ 有：

$$E_2(r) = -2\alpha\mu^2/r^6$$

式中 μ_1、μ_2、α_1、α_2 为分子1、分子2的偶极矩与极化率。

3）色散力

惰性气体分子和非极性分子的对称电子云分布只是统计平均值。对于某瞬时来说，电子云分布并不均匀，而存在瞬时偶极矩，它使邻近分子极化，被极化的分子反过来又使瞬时偶极矩的变化幅度增加，分子间的色散力就是在这样的反复作用下产生的。

色散力 E_3 表示为：

$$E_3(r) = -\frac{3}{2}\cdot\left(\frac{I_1\cdot I_2}{I_1+I_2}\right)\left(\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}\right)$$

对于同类分子

$$E_3(r) = -\left(\frac{3}{4}\right)\alpha^2\frac{I}{r^6}$$

I 为分子的电离能。

综上所述，分子键能 E 为：

$$E = E_1 + E_2 + E_3$$

分子键有如下特性：①是永远存在子分子间或原子间的一种作用力；②是一种吸引力，能量为每克分子数千卡；③没有方向性与饱和性；④作用范围约零点几纳米；⑤分子键中

最主要的是色散力，主要受极化率影响。

2.5.2 分子半径

分子半径是分子间以分子键结合时相邻分子的相互接触的原子所表现出的半径。分子结构会影响分子内的原子半径。分子半径一般大于同种单质原子的共价半径。

2.5.3 分子晶体的特点

由于分子键极弱，分子晶体具有如下基本性质：低熔点、低硬度、大的热膨胀系数和大的压缩率、高的折射率和透明度、低的导电率以及可以溶解在非极性溶剂中等。

由于分子键没有方向性和饱和性，所以一个原子尽可能地被几何学上最大可能的邻近原子数目所包围，因此所有固态惰性气体晶体都是一种最紧密堆积结构。

2.6 氢键

H 原子的核带一个正电荷，核外有一个电子，当 H 与电负性高的 X（如 O、S、F、Cl 等）原子以共价键结合成分子时，HX 间共价键是极性键，即 H 核外 1*s* 电子受 X 原子吸引，使 H 显正电性。因此很容易受到另一个电负性较大的原子或离子所吸引。例如水，含氧酸等化合物中氢原子可同时和两个电负性较大，原子半径较小的原子 X 与 Y 相结合，形成 X—H……Y 形式的键，X、Y 一般为电负性较大而半径较小的 F、O、N 等原子。X—H 基本上是共价键，H…Y 则为一种有方向性的弱键，这种因氢原子而引起的键，

$$X—H\cdots Y$$

称之为氢键。只有 H 原子才具有形成这种键的独特本领。因为 H 原子体积微小（H 半径≈0.03 nm）X—H 的电偶极矩很大，H 只有一个 1*s* 电子轨道，不能形成两个共价键，但可以静电吸引与带有部分负电荷的 Y 原子形成氢键。这种吸引作用的能量一般在 10 千卡/摩尔以下，与范德华键同数量级而稍强一些。氢键与分子键相比有两个特点：有饱和性和方向性。饱和性表现为 X—H 只和一个 Y 原子相结合，当第二个 Y 原子与之靠近时，X、Y 对其的排斥力将大于 H 对其的吸引力。方向性表现为 X—H…Y 在同一直线上，因为只有如此 X—H 间的电偶极矩与 Y 的相互作用才最强。

氢键的键能指的是 H…Y 被破坏时所需要的能量。氢键的键长指的是 X 到 Y 重心间的距离。大多数氢键为不对称氢键，即 X—H 间的距离小于 H…Y 间的距离。氢键的强弱与 X、Y 的电负性大小，Y 的半径有关，电负性越大，Y 的半径越小，氢键越强。常见的几种氢键的强弱次序为：

$$F—H\cdots F>O—H\cdots O>O—H\cdots N>N—H\cdots N$$

氢键可分为分子间键和分子内键。分子间键的结构有链状、层状和骨架状等。如冰的结构为骨架状，每个氧体现出四面体状定向排列的 sp^3 杂化轨道，被 4 个氢原子包围，其中两个氢属于同一水分子，另外两个氢则属其他两个邻接的水分子，因此两个氢键较短、两个氢键较长。冰的这种骨架结构使冰的密度小于水。分子内氢键的例子也很多，如 HNO_3 等。

正因为氢键较弱，它特别容易在常温下引起反应与变化，因此决定物质的性质方面起着重要作用。如相对于分子间无氢键的情况，当分子间生成氢键时，一般是物质的熔点、沸点增高，熔化热、汽化热、表面张力、粘度等都增大，而蒸汽压则减小。如水，如果没有氢键，沸点和熔点应是－80℃和－100℃。分子内生成氢键时，物质的熔点、沸点等降低。

2.7 氘键

在含有氢键的化合物中，如果将氘（D）代替氢（H），则可构成氘键。氘键对晶体性质有重要的影响，如 KD_2PO_4 由于存在氘键而具有压电、非线性光学性质。硫酸三甘肽（TGS）晶体由于具有氘键就可将其居里点从 49 ℃提高到 62 ℃左右。

2.8 中间型键

由一种键型结合而成的化合物称为单键型化合物，例如 NaCl 为典型的离子晶体，金刚石为典型的共价晶体，惰性气体晶体是典型的分子晶体，金属单质是典型的金属晶体。除了单键型晶体外，还有许多包含多键型或处于中间过渡状态的晶体。

1. 离子键与共价键的中间型键

立方硫化锌 ZnS 属闪锌矿结构，根据 Zn^{2+} 与 S^{2-} 离子半径比（0.48），它应具有 NaCl 型结构，配位数为 6：6，但实际上 Zn 和 S 均为四面体配位，原子间距明显缩短。它是 Zn、S 原子间共用电子对的结果。但根据查明的物化性质判断，ZnS 也非纯共价键，而是介子共价键和离子键的中间型键。其成因是离子极化使正负离子电子云相互重叠的结果。

2. 共价键与金属键的中间型键

石墨层内具有良好的导电性，但在垂直层面方向它是一种非导体。这是因为在层内 C 原子间为金属键和共价键的中间型键，层间为分子键的缘故。

石墨层内碳原子间的共价键与金属键之间的中间型键形成的原因，可作如下的解释：在石墨层内，每个碳原子均与周围 3 个成三角形分布的碳原子相接触，相邻碳原子间的距离均为 0.142 nm，一般碳原子的电子激发态为 sp^3，当形成石墨时，其中 3 个电子成 sp^2 杂化轨道，每个碳原于与 3 个最邻近的碳原子构成定位的 σ 键，另外一个 π 电子（垂直层的 p 轨道电子）不固定，在碳层上、下一个平面内活动，出现的几率到处都一样，在层内起着金属电子的传导作用，面在层间电子并不流动，因此垂直层面方向石墨不导电。

中间型键指某种键含有不同比例的若干种键的成分，有别于“混合键”的概念。混合键指一种晶体中同时存在几种不同的键型，如石墨，平行层和垂直层为不同的键型；$CaCO_3$，CO_3^{2-} 中和 CO_3^{2-}、Ca^{2+} 间为不同的键型。混合键晶格类型划分主要依据晶体中主导地位的键型来定，如 $CaCO_3$，虽然 CO_3^{2-} 中为共价键，但占主导地位的是 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 间的离子键，因此 $CaCO_3$ 属子离子晶体。又如卤素元素（Cl、Br、I）的双原子分子为共价键，但晶体中占主导地位的是分子间的范德华键，因此它们属分子晶体。

第三章　配位场理论及其应用

前一章介绍了各种主要化学键理论的有关知识。这些化学键理论主要研究中心离子与配体之间结合力的本质，虽然也能说明过渡元素配合物的一些性质，但存在着许多问题。例如价键理论不能解释一些配位多面体偏离正八面体构型的原因，不能解释配合物的紫外可见光谱和配合物的稳定性问题等。

配位场理论是关于过渡金属配合物的化学键理论，它把配位体和过渡金属中心离子间的作用，看作是配位体的“力场”和中心离子间产生的相互作用。早期发展的是静电晶体场理论，后来和分子轨道相结合，称作配位场理论。鉴于晶体场理论既比较简单又能得到大部分结论，本书主要介绍晶体场理论。

3.1　晶体场理论

晶体场理论是一种静电作用理论，即把中心离子和周围配位体的相互作用，看作类似离子晶体中正负离子间的静电作用。由于过渡金属元素电子壳层的特殊性，它们在晶格中的结合规律显示出明显的特殊性。

3.1.1　过渡元素电子壳层结构的特点

过渡元素原子的电子层结构特征是 d（或 f）亚层只部分地为电子所充填。如第一系列过渡元素的电子排布的一般形式为：

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10-n} 4s^{1或2}$$

闭合电子壳层的电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$，相当于惰性气体氩（Ar），称为氩实。去 $4s$ 电子及某些 $3d$ 电子便形成过渡元素的离子和不同的氧化态。在一个孤立的过渡金属离子中，5 个 d 轨道的能量相等（五重简并），电子处于任一轨道的几率相等，但依洪德定律分配，电子占据尽可能多的轨道，且自旋方向相同。

3.1.2　晶体场分裂及晶体场稳定能

在晶体结构中，阳离子周围的配位体——与阳离子成配位关系的阴离子或负极朝向中心阳离子的偶极分子，所形成的静电势场称为晶体场。

当过渡元素进入晶体场时，受静电场的影响，5 个能量相同的 d 轨道围绕能级重心发生分裂，其分裂的方式和程度将取决于配位体的种类和配位多面体的形状。

1. 正八面体配位中的晶体场分裂

正八面体配位中配位体和过渡金属离子 d 轨道的方位如图 3.1。在正八面体中过渡金属的 5 个 d 轨道都受到配位体负电荷的排斥。但属于 d_γ 或 e_g 组的 $d_{x^2-y^2}$，d_{z^2}两个轨道静电斥力较大，能量较高，属于 d_ε 或 t_{2g}组的 d_{xy}，d_{yz}和 d_{zx}轨道受排斥较小，能量较低（因 d_{z^2} 可以由 $d_{x^2-z^2}$、$d_{z^2-y^2}$线性组合得到，面 $d_{x^2-z^2}$、$d_{z^2-y^2}$的能量与 $d_{x^2-y^2}$相同，因此 d_{z^2}与 $d_{x^2-y^2}$ 能量相同）。因此五重简并的 d 轨道分裂成了 d_γ 与 d_ε 两组能量不等的轨道，d_γ 与 d_ε 轨道的

能量间距称为晶体场分裂值，以 Δ_o 表示。能级分裂遵循重心规则，即如果以未分裂时 d 轨道的能量为 0 作标准，则 $4E(d_\gamma)+6E(d_\varepsilon)=0$，所以 $E(d_\gamma)=\frac{3}{5}\Delta_o$，$E(d_\varepsilon)=\frac{2}{5}\Delta_o$，即 d_γ 轨道中每个电子使过渡金属离子稳定性降低 $\frac{3}{5}\Delta_o$，而 d_ε 轨道中每个电子使过渡金属离子的稳定性增大 $\frac{2}{5}\Delta_o$，盈负相抵，所得的净能称为“晶体场稳定能”(Crystal Field Stablization Energy，CFSE)。d_3、d_8、低自旋 d_6 离子在正八面体中稳定能最大。

2. 四面体配位中的晶体场分裂

四面体配位如图 3.2 所示，可以把配位体看成是位于相间的立方体顶点上，这种配位方式没有对称中心。

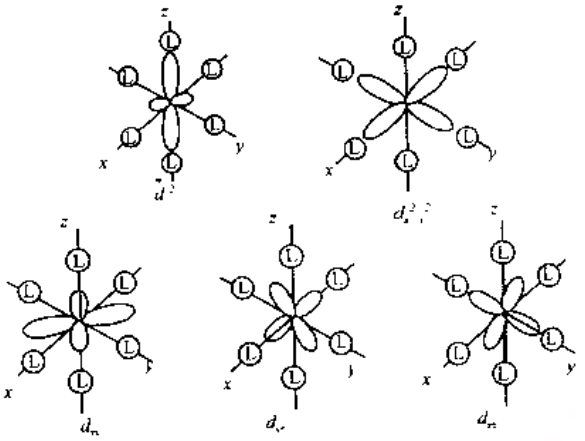


图 3.1　八面体配合物中的 d 轨道（L 代表配位体）
（引自谢有畅，1991）

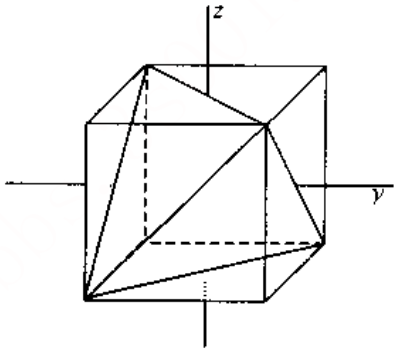


图 3.2　四面体、立方体配位中配位体的分布
（引自潘兆橹，1994）

在四面体配位中 4 个配位体正好与坐标轴 x、y、z 错开，避开了 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 的极大值而靠近 d_{xy}、d_{yz}、d_{xz} 的极大值，5 个 d 轨道能级的分裂次序正好和八面体场时相反，其分裂能量间距亦较八面体配位的为小。四面体场参数用 $\Delta_t\left(\Delta_t=\frac{4}{9}\Delta_o\right)$ 表示，d_γ 轨道的每个电子使过渡金属离子稳定性增加 $\frac{3}{5}\Delta_t$，而 d_ε 轨道的每个电子使它的稳定性降低 $\frac{2}{5}\Delta_t$。具有低自旋 d^4、d^3 和 d^7 构型的离子（V^{3+} 和 Co^{2+}）在四面体配位中有较高的稳定能。

3. 立方体配位中的晶体场分裂

在立方体配位中，配位体位于立方体的 8 个角顶上（如图 3.2），d_γ 与 d_ε 轨道分配情况与四面体配位相同，但其分裂参数 $\Delta_c\left(\Delta_c=\frac{8}{9}\Delta_o\right)$ 较四面体配位分裂参数要大。

4. 正方形配位中的晶体场分裂

在正方形配位中，4 个配位体沿 $\pm X$、$\pm Y$ 方向与中心离子接近，5 个 d 轨道能级分裂为四组，$d_{x^2-y^2}$ 最高，d_{xy} 次之，d_{z^2} 更次之，d_{yz}、d_{xz} 最低。

图 3.3 总结了八面体、四面体、立方体和正方形配位晶体场中 d 轨道能级分裂的情况。

3.1.3　10Dq 参数

以八面体晶体场为例，6 个配体产生的静电场为：

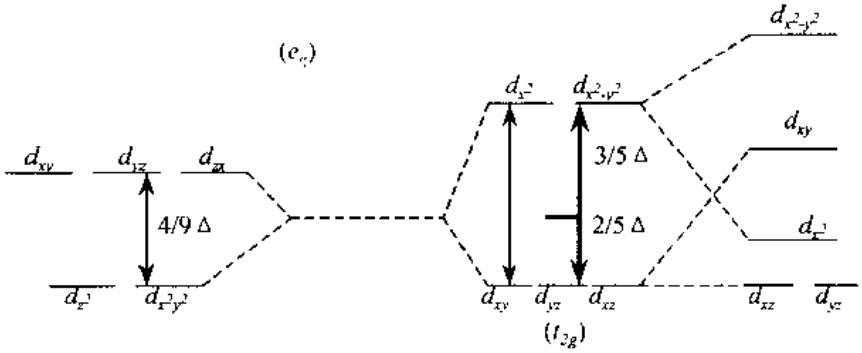


图 3.3 d 轨道在正方形、四面体、八面体和立方体配位场中的能级分裂

$$V_{oct}=\frac{6Z_{Le}}{R}+\frac{35Z_{Le}}{4R^5}\left(X^4+Y^4+Z^4-\frac{3}{5}r^4\right)$$

其中：Z_{Le}——配体电荷；

R——配体与中心离子间距离；

X、Y、Z、r——电子极坐标。

$\frac{6Z_{Le}}{R}$是氩实电子的贡献，对过渡金属化合物的热力学性质和 $3d$ 轨道能级有重要影响。但因其为球形对称，对 $3d$ 能级分裂无贡献。因此在晶体场理论中常将其忽略，因为只考虑能量差时，该项不重要。

第二项可表示为：

$$V'_{oct}=D\left(X^4+Y^4+Z^4-\frac{3}{5}r^4\right)\qquad D=\frac{35Z_{Le}}{4R^5}$$

当 V'_{oct} 与 t_{2g}、e_g 中的电子作用时，t_{2g}、e_g 的能量分别为：

$$E(t_{2g})=-4\mathrm{Dq}\qquad E(e_g)=+6\mathrm{Dq}$$

其中 $q=\frac{2e}{105}\int_0^\infty r_{3d}^2\ (r)\ r^4r^2\mathrm{d}r=\frac{2e<r^4>}{105}$，因此，$t_{2g}$和 e_g 的能量差为：

$$E(e_g)-E(t_{2g})=10\mathrm{Dq}$$

与晶体场分裂参数 Δ_o 相等。

$<r^4>$是 $3d$ 轨道与核距离的四次方的平均值，其准确值尚无法得知。

3.1.4 影响 Δ 值的因素

1. 阳离子类型

对相同的配体、同一金属元素的配合物，高价离子比低价离子的 Δ 值大。不同的金属离子，一般三价离子的 Δ 值也比二价离子的大，即存在如下关系：

$$Mn^{2+}<Ni^{2+}<Co^{2+}<Fe^{2+}<V^{2+}<Fe^{3+}<Cr^{3+}<V^{3+}<Co^{3+}<Mn^{4+}$$

这一顺序对氟化物配合物中的第一过渡元素的高自旋离子特别明显。对于相邻系列的过渡元素，后一系列 Δ 值比前一系列增加 30%～50%。

2. 配体类型

同一过渡金属离子的 Δ 值还随配体种类变化。如对于八面体配位的 Cr^{3+} 和 Co^{3+} 离子，Δ 值随配体变化的顺序为：

$$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < \text{urea（脲）} = OH^- < CO_3^{2-} = \text{草酸盐}$$

$$< O^{2-} < H_2O < \text{吡啶} < NH_3 < \text{乙二胺} < SO_3^{2-} < NO_2^- < HS^- < S < CN$$

这一序列又称化学谱系（Spectrochemical Series），因为它反映了某一离子的化合物的颜色随配体的变化。

$3d^4$、$3d^7$ 构型的过渡金属离子与此化学谱系前端的配体配位时常为高自旋态，与后端配体配位时常为低自旋态。因此氟化物中的离子（第一过渡系列）为高自旋态，氰化物中的离子则为低自旋态。从高自旋到低自旋的转折点，随离子种类不同而不同，可通过实验测量确定。第一过渡系列的多数离子在常压下的氧化物中为高自旋态，但 Co^{3+}、Ni^{3+} 例外，为低自旋态 $(t_{2g})^6$ 和 $(t_{2g})^6(e_g)^1$。

相同配体（如 O）以不同形式存在时（如 O^{2-}、OH^-、非桥氧 Si-O^-、桥氧 Si-O-Si、或 H_2O），其 Δ 值也有小的变化。

3. 原子间距

Δ_o 与原子间距 R 之间有如下的关系：

$$\Delta_o = \frac{Q < r^4 >}{R^5}$$

可见 Δ 与中心离子与配体间的距离有紧密关系。

4. 压力

Δ 随压力的变化可表示成：

$$\frac{d\Delta}{dP} = \frac{5}{3}\frac{\Delta}{\kappa}$$

κ 为配位多面体的不可压缩系数。

5. 温度

温度对 Δ 的影响可表示为：

$$\frac{\Delta_T}{\Delta_0} = \left(\frac{V_0}{V_T}\right)^{\frac{5}{3}}$$

Δ_T、Δ_0、V_T、V_0 分别表示温度 T 和 T_0 时的晶体场分裂值和摩尔体积。因为一般情况下 $V_T > V_0$，所以一般 $\Delta_T < \Delta_0$。

6. 配体环境的对称性

由上节已知，在不同对称性的配位多面体中，过渡金属离子的 Δ 值不同。几种常见的对称性不同的配位多面体的晶体场分裂值 Δ_o（八面体）、Δ_c（立方体）、Δ_d（菱形十二面体）、Δ_t（四面体）间的关系为：

$$\Delta_o : \Delta_c : \Delta_d : \Delta_t = 1 : -\frac{8}{9} : -\frac{1}{2} : -\frac{4}{9}$$

3.1.5 低对称环境的晶体场——姜-泰勒（Jahn-Teller）效应

前面讨论的都是由同种配体组成的规则多面体晶体场，这种情况在水溶液、熔融盐、硅酸盐熔体中存在，但在大多数含过渡金属元素的相的晶体结构中很少存在。首先中心离子

与每一角顶的距离可能不等，其次配体种类可能不同，使配位多面体对称性降低，导致 $3d$ 轨道能级进一步分裂。

姜（John）和泰勒（Teller）（1937）首先指出，如果分子的基态或最低能级是简并的，那么它将会自动畸变而解除简并，并使一个能级更稳定。比如一个过渡金属离子的 d 轨道是全空或全满，而另一个能量相等的轨道为半充满，那么可预言该过渡金属离子周围环境将会扭曲，使半充满的轨道能量更低，以形成更稳定的电子构型。这一现象即称为姜-泰勒效应。姜-泰勒效应可用群论和量子力学方法证明。但这里仅以氧八面体中的 Mn^{3+} 为例简单说明。Mn^{3+} 为高自旋构型 $(t_{2g})^3(e_g)^1$，t_{2g} 被 3 个电子占据，第四个电子既可占据 $d_{x^2-y^2}$，也可占据 d_{z^2}。如果 X—Y 平面的 4 个氧同时移向 Mn^{3+}，而 Z 轴的两个氧移离 Mn^{3+}，那么单个的 e_g 电子将占据 d_{z^2}，因为它的斥力比 $d_{x^2-y^2}$ 小。因此 e_g 分裂为两个能级，d_{z^2} 比 $d_{x^2-y^2}$ 更稳定。同时 t_{2g} 也分裂为两个能级，$d_{x^2-y^2}$ 比 d_{xy} 更稳定。X—Y 平面上的 Mn—O 比 Z 轴上的 Mn—O 短，八面体被拉长。

如果 Z 轴的氧移向 Mn^{3+}，X—Y 平面的氧移离 Mn^{3+}，情况正好相反，八面体被压偏，见图 3.4。

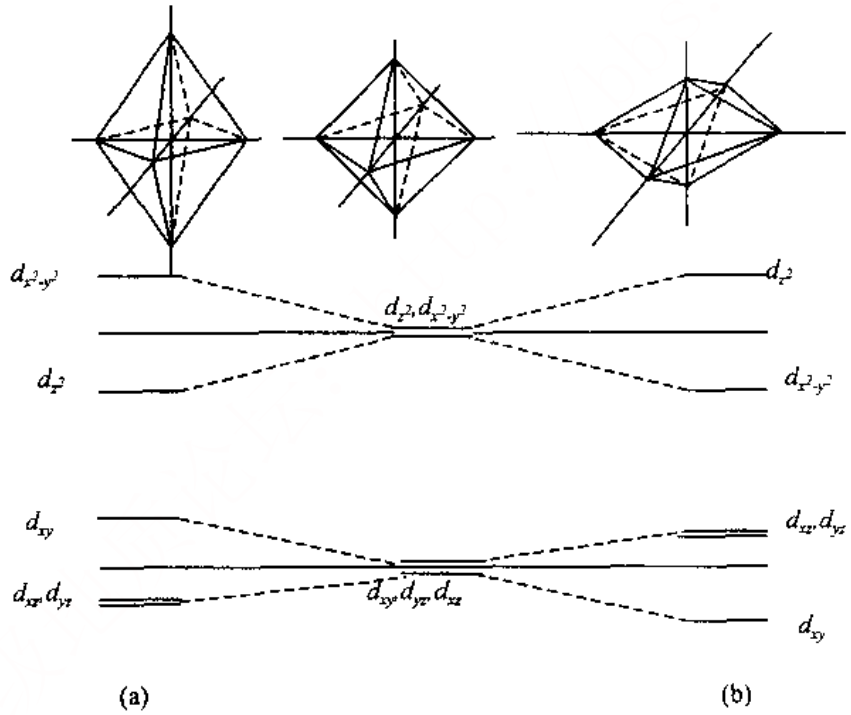


图 3.4　四方畸变八面体配位中配位体排布和过渡金属离子 d 轨道的相对能级

（引自潘兆橹，1994）

（a）八面体沿 Z 轴（四次对称轴）伸长；（b）八面体沿 Z 轴（四次对称轴）缩短

具有 $3d^4$、$3d^9$ 和低自旋 $3d^7$ 构型的离子在氧化物结构中的八面体内最易发生姜-泰勒变形。因此在变形的环境中 Cr^{2+}、Mn^{3+}、Cu^{2+}、Ni^{3+} 更稳定。

一些过渡金属离子的 t_{2g} 轨道也存在电子分布不均匀的现象，$3d^1$、$3d^2$、高自旋 $3d^5$、$3d^7$

构型，也发生姜-泰勒分裂。但很多例子证明 t_{2g} 的分裂与 e_g 相比很小。

四面体也可发生姜-泰勒畸变。高自旋 $3d^2$、$3d^5$、$3d^7$、低自旋 $3d^4$ 构型的离子在四面体中不发生姜-泰勒畸变，$3d^3$、$3d^4$、$3d^8$、$3d^9$（如 Cr^{3+}、Mn^{3+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}）构型的离子在畸变的四面体中更稳定。但 Cr^{3+}、Mn^{3+} 有很高的八面体稳定能（CFSE），所以很少出现在四面体中。

姜-泰勒理论只能预测具简并电子构型的离子配位多面体会发生畸变，但它不能预测畸变的量和几何性质。比如它不能预测 Mn^{3+} 将畸变成拉长的或是压偏的八面体。畸变量和几何性质只能通过实验测定。

姜-泰勒理论还可预测离子处于短暂激发态时的能级分裂情况。如 $Ti^{3+}3d^1$ $(t_{2g})^1$，当可见光将 t_{2g}^1 激发到 e_g 轨道上时，d_{z^2}、$d_{x^2-y^2}$ 发生分裂（只需 10^{-15} s），这种现象称动态姜-泰勒分裂，它引起过渡金属离子晶体场谱峰出现不对称现象。

畸变位置中的离子 d 轨道能级进一步分裂也遵守重心规则，因此稳定能也很容易算出。除了正四面体、八面体和沿四次轴畸变的四面体、八面体外，过渡金属离子也可以处于其他几何形状的低对称位置，这时 d 轨道的分裂更为复杂，分裂成多组能级，如图 3.5 所示。

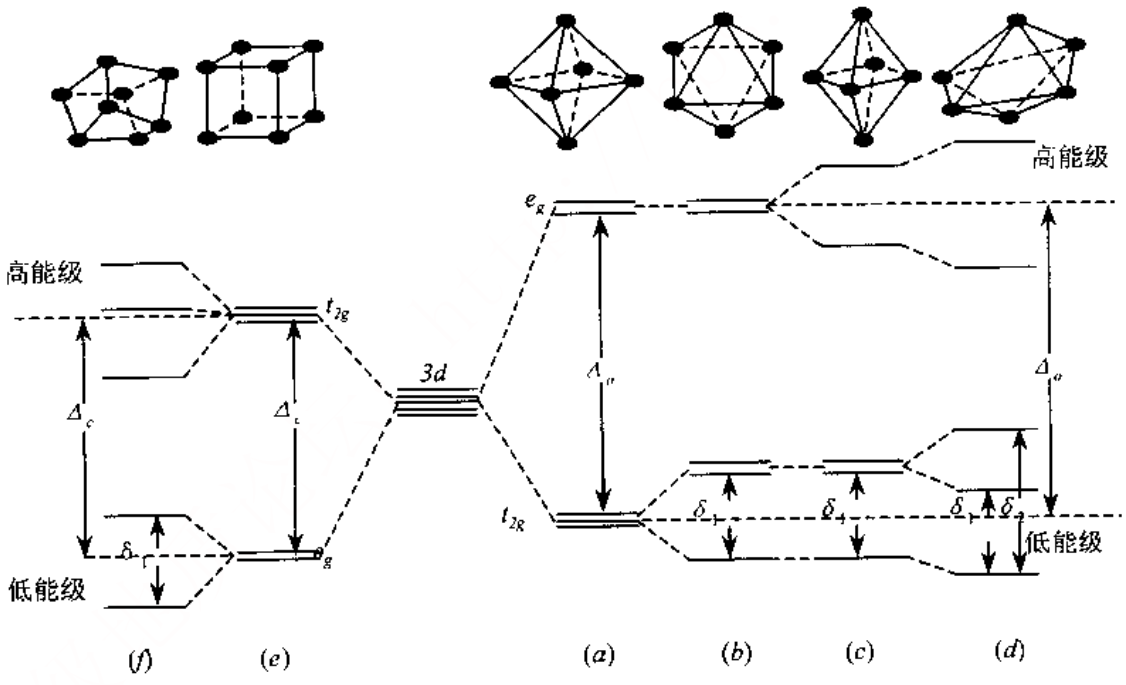


图 3.5 畸变位置中过渡金属离子 $3d$ 轨道的相对能级

（引自 Burns，1993）

(a) 规则八面体；(b) 三方畸变八面体；(c) 四方畸变八面体；(d) 高度畸变的六次配位位置；(e) 规则立方体；(f) 畸变立方体

3.2 晶体场理论的某些应用

利用晶体场理论可以说明许多过渡元素配合物（包括过渡元素离子晶体）的结构与性

能的关系，解释很多理论问题和实验现象。

3.2.1 晶体颜色和多色性

晶体颜色的产生是由于晶体吸收了一定波长的光而使透过光呈现出某种颜色。晶体多色性是非立方对称晶体的一种性质，是某种波长的偏振光在不同结晶学方向被吸收的量不同造成的。因此，非立方对称晶体在偏振光中会有不同的颜色。在一轴晶中，多色性表现为二色性。多色性的产生由阳离子占据低对称位置引起。发生在可见光区之外的多色性称为不可见多色性。

晶体颜色多数是由其中存在的过渡金属或镧系元素（常量或痕量）造成的。颜色的成因主要与电子的辐射吸收有关，还受一些物理效应影响，如内散射和反射可引起晖彩现象。可见光区的电子吸收产生有颜色的透射光和反射光。能引起电子在 300～1000 nm 波长范围（紫外、可见、近红外）内产生吸收的过程包括：

（1）过渡金属元素离子的晶体场跃迁。

（2）相邻过渡金属离子间的电子转移或价电荷转移跃迁。

（3）与中心离子和周围阴离子有关的价电荷转移。

此外还有由于晶体缺陷引起的跃迁和半导体、金属的带隙跃迁。

1. 晶体场跃迁

过渡金属离子 d、f 轨道能级差在可见光区时，可见光可引起离子内 d、f 轨道的电子跃迁，即晶体场跃迁（Crystal Field Transition，CF），从而吸收部分波长的光（在晶体的可见光吸收谱上出现吸收峰）产生有色的透射光。吸收峰的位置决定晶体的颜色。如绿帘石族晶体，Al-Fe 绿帘石以紫光、蓝光区的吸收为主，透过光为黄一绿或黄色。黄光区的 600 nm 吸收峰（Y 谱）使其添加了蓝色调的补色，形成淡黄绿色。Al-Fe 绿帘石的多色性为：α ＝浅黄，β＝绿黄，γ＝黄绿。

色调与吸收峰强度有关，如 Al-Fe 绿帘石相对弱的自旋-禁止跃迁（Fe^{3+}）使其色调较柔和，而 Al-Mn-Fe 绿帘石由于畸变八面体 M3 位置中的 Mn^{3+} 的自旋-允许跃迁产生强的吸收峰而使其颜色明亮。

图 3.6 是红宝石（Al，Cr）$_2O_3$ 的吸收光谱。晶体场峰位于 1800 cm^{-1}和 24500 cm^{-1}处。最小吸收出现在 21000 cm^{-1}（蓝）和小于 16000 cm^{-1}（红）处。透射光以红光为主，红宝石呈现“鸽血红”。而 Cr_2O_3 中的 Cr^{3+} 的强自旋允许跃迁峰位于 16600 cm^{-1}、21700 cm^{-1}处，最小吸收位于 20000 cm^{-1}（绿）附近，结果产生绿色。很多学者对 Al_2O_3-Cr_2O_3 固溶体系列的颜色变化进行过研究，结果表明，红色吸收峰随 Cr^{3+} 代替 Al^{3+} 的增多，八面体增大，而向低能方向位移（Cr^{3+} r_{oct}＝0.0615 nm，Al^{3+} r_{oct}＝0.0535 nm）。Cr_2O_3 的摩尔分数为 0.2～0.4 时，颜色开始由红向绿变化，并且受温度影响，因此红宝石有热多色效应（thermochromic effect）。加热至足够高时也可使其颜色由红变绿，颜色转变温度受 Cr 含量的影响。如含 1% Cr 的红宝石，加热至 450℃时，颜色变成灰色而不是绿色。

入射光类型对颜色也有影响，此现象称“变石效应”。如金绿宝石在日光下为绿色，在白炽光下为红色。含 Cr^{3+}、V^{3+} 的刚玉、尖晶石、石榴子石等都有“变石效应”。金绿宝石“变石效应”的产生与畸变八面体中的 Cr^{3+} 有关。它的最强吸收位于紫—蓝、黄—橙区，最小吸收“窗口”位于红和绿区。日光在可见光区的所有波长都同样丰富，红光、绿光透过金绿宝石的量相等，但人眼对绿光更敏感，因此给人的感觉是金绿宝石为绿色。它在荧光

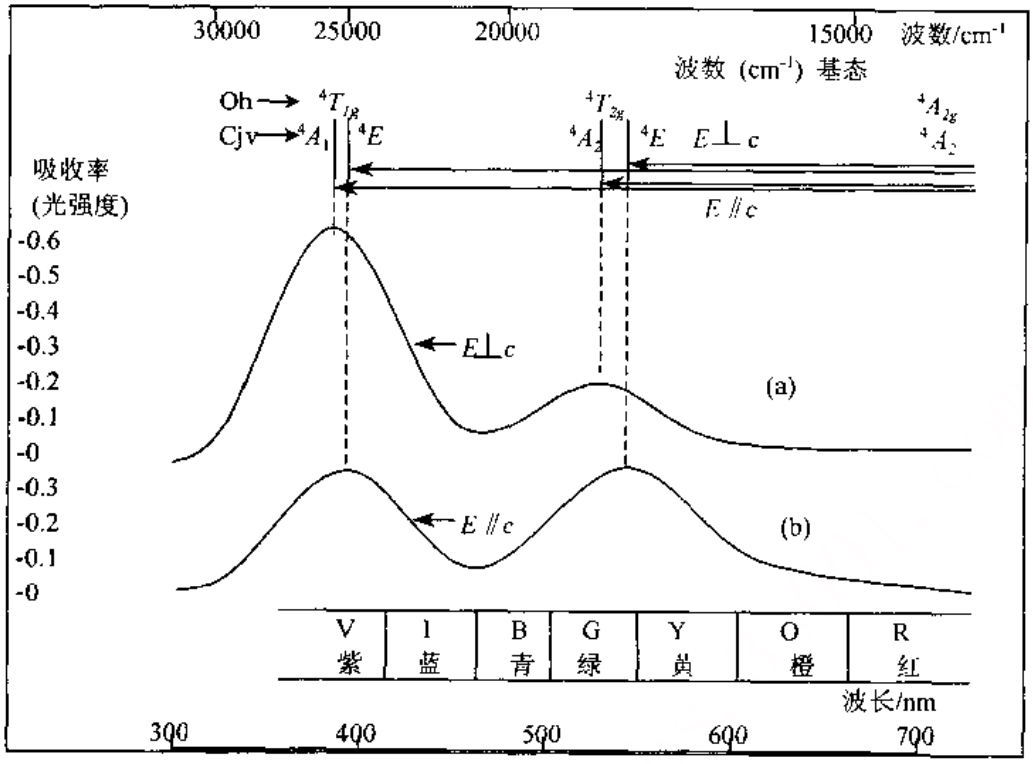


图 3-6 红宝石的偏振光吸收谱

(引自 Burns，1993)

(a) 偏振方向平行结晶轴 c；(b) 偏振方向垂直结晶轴 c

下也是以绿色为主。但在白炽光下以低能的红光为主，因为透过金绿宝石的光线以红光为主，所以金绿宝石在白炽光下为红色。

氧化和离子价态的变化，也可改变晶体的颜色。如含 V^{3+} 的黝帘石 $Ca_2(Al, V)_3Si_3O_{12}(OH)$，加热使 V^{2+}、$V^{3+} \rightarrow V^{4+}$，颜色由紫色变成宝石蓝。

镧系元素是通过 $4f$ 轨道间的电子跃迁来改变晶体的颜色的。$4f$ 轨道间跃迁产生的吸收峰尖锐而弱，颜色色调较淡。如一些含镧系元素的萤石、方解石。

2. 价电荷转移跃迁

相邻离子间的 $3d$ 电荷转移跃迁，也称阳离子—阳离子价电荷转移跃迁 (Intervalence Charge Transfer，IVCT)。这种跃迁使离子电价发生暂时的改变 (10^{-15} s)。IVCT 又可根据涉及的两个阳离子是否相同进一步分为同核价电荷转移，如 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ 和异核价电荷转移，如 $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$。IVCT 跃迁多发生在八面体配位的阳离子之间，而且以共棱八面体为主。阳离子—阳离子间距短以及平行阳离子—阳离子联结方向的偏振光都对 IVCT 有利。IVCT 峰强与相邻 Fe^{2+}-Fe^{3+}、Ti^{3+}-Ti^{4+} 等离子对的数量有关。IVCT 峰与 CF 峰的特征不同，加热可增强 CF 峰，但减弱 IVCT 峰。加压虽对 CF 峰、IVCT 峰均有增强作用，但相对而言，对 IVCT 峰影响较小。因此通过测量不同 T、p 条件下晶体的吸收光谱，可区别 IVCT 峰与 CF 峰。

此外，还存在氧-阳离子电荷转移跃迁 (Oxygen-Metal Charge Transfer，OMCT)。黑云

母、角闪石等一些含低价过渡金属离子的晶体的深褐色与 OMCT 有关。

3.2.2 过渡金属元素离子半径变化的规律

过渡金属离子与晶体场相互作用关系密切的一个性质是离子半径。图 3.7a 是第一过渡系列元素在氧化物中呈高自旋态的二价阳离子的半径变化情况，表现出明显的“双峰”特征。这一现象可用晶体场理论解释。

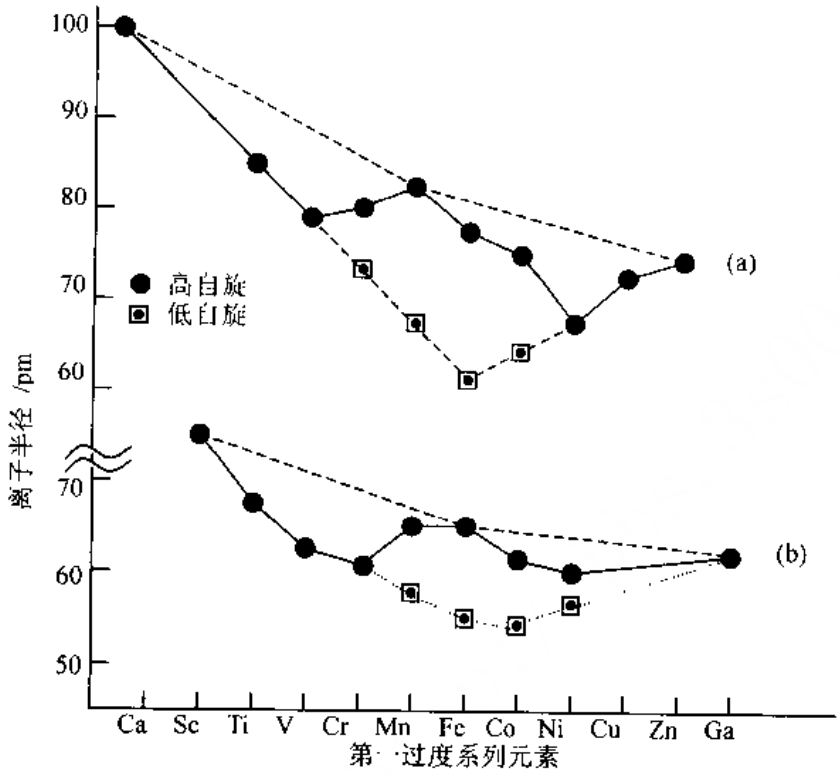


图 3.7 第一系列过渡金属离子的八面体配位离子半径

(引自 Burns，1993)

(a) 二价离子；(b) 三价离子；圆点为高自旋离子；方形为低自旋离子

阳离子 e_g 轨道中的电子与氧离子的作用斥力比 t_{2g} 中的电子强。周期表从左到右，元素核外电子数增加。如果增加的电子充填到 t_{2g} 轨道，阳离子—氧离子间距应比电子充填到 e_g 轨道中小。t_{2g} 轨道充填 1、2、3 个电子时，原子间距急剧减小，第 4、5 个电子充填到 e_g 轨道中，原子间距减小程度减弱，甚至增加。第 6～10 个电子充填的情形与此相似。

三价离子半径变化情况与二价离子相似，如图 3.7b，但趋势不如二价离子明显。因为，①缺少 Cu^{3+}、Zn^{3+} 的数据；②Fe^{3+}-Co^{3+} 之间离子的电子构型从高自旋变成了低自旋态。

一些畸变位置的过渡金属离子的半径还可用姜-泰勒效应解释。

3.2.3 过渡元素晶体的磁性

过渡金属离子在自由状态时 5 个 d 轨道能量相等，根据洪德规则，d 电子将尽可能分占 d 轨道并使自旋平行，这样能量最低。如果迫使两个自旋平行分占两个轨道的电子挤到同一轨道上，则自旋必须相反，能量会增高。这个增高的能量被称为“电子成对能”(P)，这是电子自旋运动引起的一种重要的量子力学效应。

有配位场存在的情况下，d 轨道能级分裂，这时电子的分布受到两个对立因素的影响，一方面电子将尽可能挤到能量较低的轨道上，另一方面电子自旋配对需克服“成对能”(P) 而尽可能占据较多的轨道，保持较多的未成对自旋平行的电子。因此电子的具体分布将取决于以上两个因素哪个占优势。当分裂能 Δ 较大，超过电子成对能的影响时，电子将尽可能占据能量较低的轨道，d 电子数为 4～7 时，未配对电子中数目将减少，形成低自旋配合物晶体。相反弱场情况下得到高自旋配合物晶体。

晶体的磁性与其中离子电子排布有关。如 d^4-d^7 的离子，在强场和弱场中电子排布有高自旋和低自旋之分，因此磁性也不同。而 d^1-d^3，d^8-d^{10}的离子在强场和弱场中电子排列无高低自旋之分，磁性变化不大。

四面体配合物大多是高自旋配合物，也可以由四面体场的能级分裂值 Δ_t 比八面体场的 Δ_o 小得多$\left(\Delta_t=\frac{4}{9}\Delta_o\right)$得到解释，$d^8$ 离子的正方形配合物大多是低自旋配合物也可由其 d 轨道能级分裂图中 $d_{x^2-y^2}$轨道能量特别高得到解释。

3.2.4 尖晶石晶体化学

尖晶石型化合物化学式为 $A^{2+}B_2^{3+}O_4$。其结构中氧作最紧密堆积，阳离子充填四面体、八面体空隙。每个晶胞中 8/64 的四面体空隙和 16/32 的八面体空隙被充填。尖晶石族矿物由子阳离子占位的不同而分为：

(1) 正尖晶石型 $A[B_2]O_4$，二价离子 A 充填四面体空隙，三价离子 B 充填八面体空隙。

(2) 反尖晶石型 $B[AB]O_4$，一半三价离子 B 充填四面体空隙，另一半三价离子 B 和二价离子 A 充填八面体空隙。

(3) 随机尖晶石型 $(A_{1/3}B_{2/3})[A_{2/3}B_{1/3}]O_4$，1/3 的二价阳离子和 2/3 的三价阳离子占据四面体空隙，2/3 的二价阳离子和 1/3 的三价阳离子占据八面体空隙。

(4) 过渡尖晶石型 $(A_{1-n}B_n)[A_nB_{2-n}]O_4$，$n=0$，2/3，1 分别对应正尖晶石型、随机尖晶石型和反尖晶石型。比如，当 8 个四面体中的 7 个被二价离子占据，一个被三价离子占据时，$n=1/8$，称为 1/8 反尖晶石型。

根据含过渡金属离子的晶体的吸收光谱，可以分别计算出过渡金属离子四面体、八面体的晶体场稳定能(CFSE)。它们之差称为八面体择位能(Octohedral Site Preference Energe，OSPE)，如表 3.1。OSPE 可作为氧化物结构中过渡金属离子亲八面体位置的度量。因此据有高 OSPE 的三价离子，如 Cr^{3+}、Mn^{3+}、V^{3+}、Co^{3+}（低自旋）形成正尖晶石型结构。具有高 OSPE 的二价阳离子，如 Ni^{2+}、Cu^{2+}等形成反尖晶石型结构。而 OSPE 为零的 Fe^{2+}、Mn^{2+}形成正或反尖晶石型结构则取决于其他离子的占位。

磁铁矿 (Fe_3O_4)、黑锰矿 (Mn_3O_4) 也是尖晶石型结构，可用同样方法解释，前者为反尖晶石型结构，后者为正尖晶石型结构。

3.2.5 一些硅酸盐结构中离子占位有序现象

由于离子在结构中的占位存在择位情况，加上姜-泰勒效应的影响，使得硅酸盐结构中常出现阳离子占位的有序现象。比如橄榄石，Ni^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}有在 M1 位富集的趋势，Mn^{2+}则易于在 M2 位富集；斜方辉石中，Fe^{2+}、Mn^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}、Cr^{2+}富集于 M1 位，Ni^{2+}富集于 M2 位等。

表 3.1　氧化物结构中过渡金属离子的八面体择位能

3d 轨道电子数	离子			八面体晶体场稳定能/(kJ·mol⁻¹)	四面体晶体场稳定能/(kJ·mol⁻¹)	八面体择位能(OSPE)/(kJ·mol⁻¹)	n_o/n_t*
0	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4-}	0	0	0	0
1		Ti^{3+}		−87.4	−58.6	−28.8	15
2		V^{3+}		−160.2	−106.7	−53.5	158
3		Cr^{3+}		−224.7	−66.9	−157.8	2.9×10^6
4	Cr^{2+}			−100.4	−29.3	−71.1	829
4		Mn^{3+}		−135.6	−40.2	−95.4	8208
5	Mn^{2+}	Fe^{3+}		0	0	0	0
6	Fe^{2+}			−49.8	33.1	−16.7	5
6		Co^{3+}		−188.3	−108.8	−79.5	1827
7	Co^{2+}			−92.9	−61.9	−31.0	19
8	Ni^{2+}			−122.2	−36.0	−86.2	3440
9	Cu^{2+}			−90.4	−26.8	−63.7	407
10	Zn^{2+}	Ga^{3+}	Ge^{3+}	0	0	0	0

注：* $n_o/n_t=\exp\{-[(E_o-E_t)/RT]\}$ $(t=1000℃)$。　　(引自 Burns，1993)。

对以上离子占位有序现象的解释，可从几方面进行：

1. 阳离子半径

在铁镁硅酸盐和铝硅酸盐中，过渡金属离子与 Mg^{2+}、Al^{3+}相比在某些位置富集首先受离子半径的影响。比如，比 Mg^{2+}半径小的 Ni^{2+}，比 Mg^{2+}更易子在小的八面体（橄榄石中的 M1，辉石中的 M1 位）中富集，而 Zn^{2+}、Co^{2+}等比 Mg^{2+}大的离子易子在大的八面体（橄榄石中的 M2，辉石中的 M2 位）中富集。但是结构中不同位置的大小是有一定变化范围的，因此一些离子可占据若干个不同的位置。因此单从离子半径不能解释所有现象。

2. 晶体场稳定能

Ni^{2+}、Co^{2+}、Fe^{2+}、Cr^{2+}、Mn^{2+}与 Mg^{2+}的半径差别不大，它们之间的占位有序不能用离子半径很好解释。但它们的电子构型差别很大，因而 CFSE 值差别很大：

$Ni^{2+}(-29.6)>Cr^{2+}(-23.8)>Co^{2+}(-21.3)>Fe^{2+}(-11.9)>Mn^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Mg^{2+}(0)$

而且 CFSE 与原子间距的五次方成反比，因此 Ni^{2+}、Cr^{2+}、Co^{2+}、Fe^{2+}趋于占据小的 M1 位。富集的顺序为：

$$Ni^{2+}>Cr^{2+}>Co^{2+}>Fe^{2+}>Mn^{2+}、Zn^{2+}$$

一些三价阳离子代替八面体中的 Al^{3+}也可作类似的解释。

3. 位置畸变——姜-泰勒效应

配位多面体畸变，姜-泰勒效应可使 CFSE 值增大，占位有序更明显。

如 Fe^{2+}，$3d^6$ 构型，5 个电子分占 5 个 d 轨道，第 6 个电子如果占据因位置畸变而更稳定的某个轨道，那么将获得更大的 CFSE 值。假设原子间距不变则更是如此，因此 Fe 倾向于占据畸变的位置。

实际结构中，位置畸变不可能保持不同配位多面体的平均原子间距不变，而往往是畸变越严重，平均原子间距越大，CFSE 值降低越多。畸变还会使不同配位多面体的金属—氧

键类型不完全相同。但这些因素与因畸变而增加的CFSE值相比影响要小，因而畸变仍能使CFSE值总体增加。

4. 化学键性

如果单从离子半径、位置对称性、CFSE值考虑，Ni^{2+}在橄榄石M1位的富集程度应比辉石弱，但事实正好相反。此外，辉石中Fe^{2+}在M1位的CFSE比M2位大，但Fe^{2+}仍富集于M2位。这些现象可从化学键性来解释。

从电荷平衡角度，辉石中M2位的电荷是平衡的，M1位则带负电。因此离子性强的离子易于进入M1位，共价性强的离子易于进入M2位。如比Mg^{2+}共价性明显的Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}优先占据M2位。但对于Ni^{2+}，高CFSE值因素占主导，因此Ni仍占M1位。

橄榄石中M1位共价性比M2位明显，Mg^{2+}优先占据M2位，Ni^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}优先占据M1位。但对Mn^{2+}、Fe^{2+}，这一因素被半径因素抵消，它们仍优先占据大的M2位。

在含羟基的铁镁硅酸盐中，N_{Mg}/N_{Fe}值高时，F^-代替OH^-也随之明显，称为“Fe-F回避”，在角闪石、云母等中常见，即Fe^{2+}避免与F^-直接配位。这一现象也可用晶体场理论解释。因为F^-的Δ值比O^{2-}小得多，因此Fe^{2+}和OH^-配位时比和F^-配位时有更高的CFSE值。

3.3 配位场理论

晶体场理论虽然可以得到大部分的结论，但仍有一些解释不了的现象，例如为什么中性的NH_3引起的Δ值特别大？这就需要结合分子轨道理论才能解释。

由前面介绍的分子轨道法已知，中心离子的电子轨道与配位体的σ型（即对键轴圆柱对称）轨道经线性组合后可得到数目相等的分子轨道（图3.8），其中一半能量比原子轨道中能量较低的还低，称为成键轨道；另一半能量比原子轨道中能量较高的还高，称为反键轨道（带*号者），结果得到如图3.9所示的能级图。按照量子力学原理，一个分子轨道如果其能级接近于构成它的某一方原子轨道的能级，则此分子轨道就具有与该原子轨道特性相近的性质。因此在图3.9中，成键轨道具有较多的配位体原子轨道的特性，反键轨道具有较多的中心金属原子轨道的特性，非键轨道t_{2g}保持中心金属原子轨道的特性，e_g^*、t_{2g}^*分子轨道分别相当于晶体场分裂中的d_γ和d_ε轨道，由中心离子电子占据，其能量间距相当于晶体场分裂值。由于e_g^*已掺有配体原子轨道特性，e_g^*与t_{2g}的能量间距或大于或小于晶体场分裂值，这取决于金属-配体键强度，它对电子排布所起的作用与晶体场分裂值完全相同。与晶体场相对应，晶体场稳定能在配位场中称为配位场稳定能（Ligand Field Stabilization Energy，LFSE）。因此晶体场理论得到的结论用分子轨道理论也能得出。如果将配位体的π型轨道的影响也考虑进去，中心离子t_{2g}轨道将不再是非键的，它参与组成t_{2g}^b和t_{2g}^*两组成键和反键轨道，能级将起变化（依配体的不同而变高或变低）。这是晶体场理论所没有考虑的。

综合考虑静电晶体场和分子轨道理论的结果称为配位场理论。

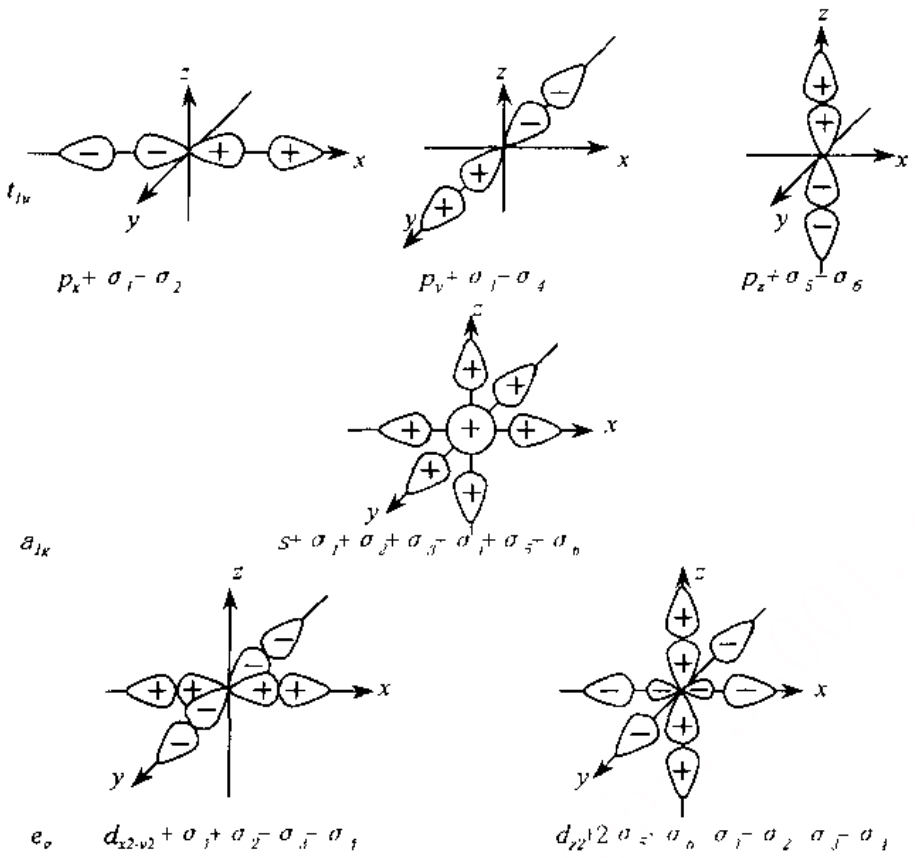


图 3.8　八面体配合物中心离子与配位体 σ 轨道的匹配

$\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4\sigma_5\sigma_6$ 分别代表 x，y，z 轴正、反方向配体的 σ 轨道

（引自谢有畅，1991）

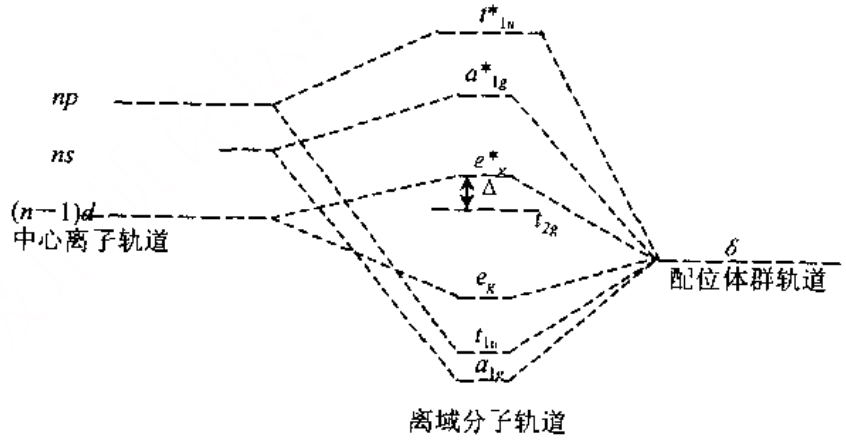


图 3.9　八面体配合物离域 σ 分子轨道的形成

（引自谢有畅，1991）

第四章　晶体结构

4.1　晶体结构的类型

晶体结构的分类方法有很多种，常用的分类方法有：

（1）按照化合物中各类原子的种类与数目进行分类。如单质晶体、二元化合物与多元化合物晶体等。这种分类方法的缺点是：①一些形式上相同，对称性和其他性质都截然不同的化合物常被归属于一类。例如 NaCl、NiAs 晶体结构是不同的。②一些同型结构晶体则被分为不同的类型，如 $LiFeO_2$ 和 NaCl（晶体结构基元排列方式相同，且具有相同的空间群，为同型结构，例如 AX 型卤化物与 NaCl 结构为同型）。

（2）根据晶体结构中化学键类型进行分类，如离子键型、共价键型、金属键型等。这种分类存在的不足有：①许多晶体是多键型的，无法划分，如石墨层内为中间型键，层间为分子键。②同一结构型的晶体可以有不同的化学键，如 NaCl、TaC 均为 AX 型晶体，但前者为离子键，后者为金属键。③许多化合物晶体为混合键型。

（3）考虑到以上方法的缺点，同时考虑到晶胞的形状与大小和晶体生长习性间的相互关系，将晶体结构分为等向型、层型和链型 3 种主要类型，而这 3 种类型又以等大球的六方和立方最紧密堆积为基础。

下一节的介绍将以上 3 种分类方法结合使用。

4.2　元素单质的晶体结构

单质的晶体结构可分为金属单质、惰性气体和非金属单质三类。

4.2.1　金属单质的晶体结构

元素周期表中，共有 70 多种金属元素。典型的金属单质晶体，其原子与原子间的结合力为金属键，由于金属键没有方向性，其配位数高，密度也大，故可把典型的金属单质晶体结构看作是由等大球紧密堆积而成。按堆积方式可分为 3 种类型：A_1 为立方最紧密堆积，A_2 为立方体心紧密堆积，A_3 为六方最紧密堆积。它们的典型实例如下：

1. 铜的晶体结构

属 A_1 型，空间群为 $Fm3m$，$a_0=0.3608$ nm，$CN=12$，晶胞中原子数目 $Z=4$。晶体结构如图 4.1 所示。

属铜型结构的有 Au、Ag、Pb、Ni、Co、Pt、γ-Fe、Al、Sc、Ca、Sr 等单质晶体。

2. α-Fe 的晶体结构

属 A_2 型，空间群 $Im3m$，$a_0=0.2860$ nm，$CN=8$，$Z=2$，结构图如图 4.2 所示。

属 α-Fe 型结构的有 W、Mo、Li、Na、K、Rb、Cs、Ba 等。

3. Os 的晶体结构

属 A_3 型，空间群为 $P6/mmc$，$a_0=0.2712$ nm，$c_0=0.4314$ nm，$CN=12$，$Z=2$，结构如图 4.3 所示。

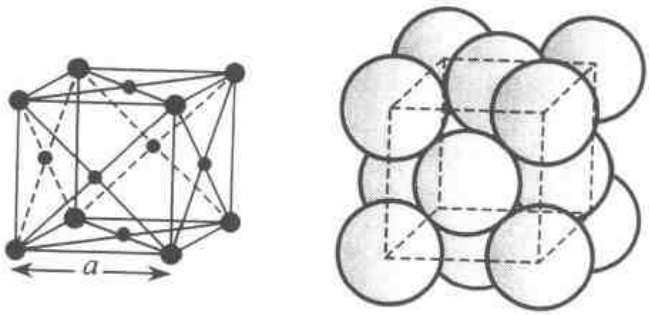


图 4.1 铜（Cu）晶体结构模型

（引自张克从，1987）

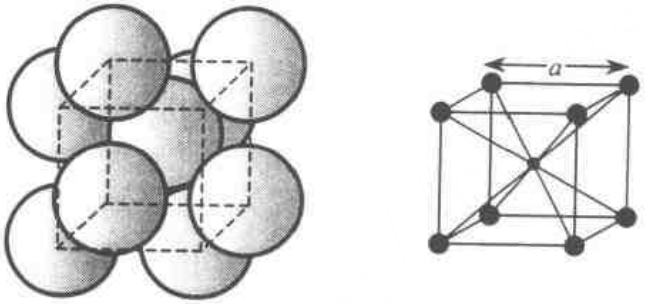


图 4.2 α-Fe 晶体结构模型

（引自张克从，1987）

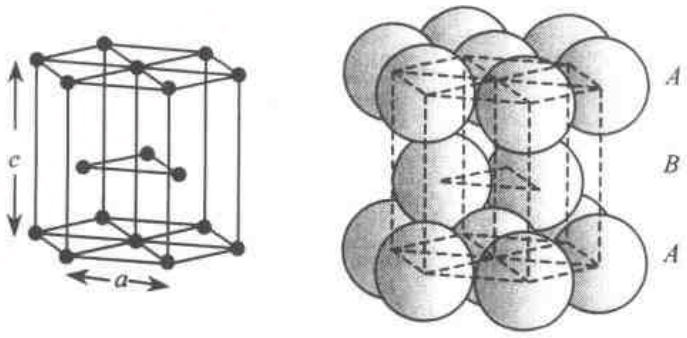


图 4.3 锇（Os）晶体结构模型

（引自张克从，1987）

属 Os 型结构的有 Mg、Zn、Rh、Sc、Gd、Y、Cd 等。

过渡金属由于 d 层电子的缘故，其晶体结构有多种变体，如 Fe 有 4 种变体：

$$\alpha\text{-Fe (bcc)} \xrightarrow{770^{\circ}C} \beta\text{-Fe (bcc)} \xrightarrow{920^{\circ}C} \gamma\text{-Fe (fcc)} \xrightarrow{1400^{\circ}C} \delta\text{-Fe (bcc)}$$

稀土金属最外层电子为 s 电子，均属等大球最紧密堆积结构。

氢电子构型与 Li 相似，但 H_2 晶体为 hcp 结构，无导电性。

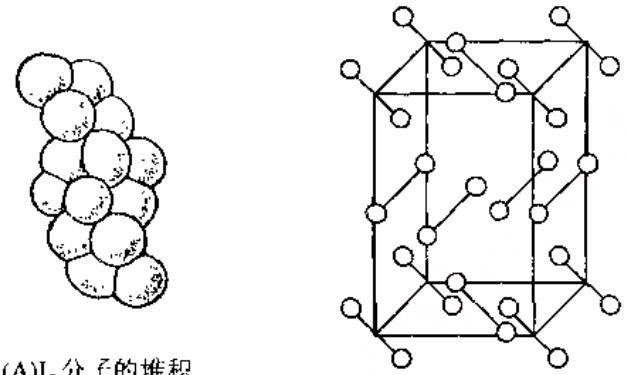
4.2.2 稀有气体的晶体结构

稀有气体以单原子分子存在。稀有气体原子有全充满的电子层，在低温下，原子与原子间通过微弱的范德华力凝聚成晶体。晶体结构作等大球紧密堆积。He 属 A_3 型结构，其余稀有气体氖（Ne）、氩（Ar）、氪（Kr）、氙（Xe）均属于 A_1 型。

4.2.3 非金属单质的晶体结构

非金属单质的分子或晶体结构中，原子间多为共价键结合。共价键有饱和性，其数目受原子自身电子组态的限制，一般符合 $CN=8-N$ 的规则，N 为非金属元素在周期表中所处的族数。

第ⅦA 族卤素原子的配位数或共价键数目为 8－7＝1，F、Cl、Br、I 通过共用一个电子对而形成双原子分子，分子间则靠分子键结合。I_2 晶体结构如图 4.4 所示。



(A)I_2 分子的堆积　　(B)晶胞中 I_2 分子的排列

图 4.4　碘（I）晶体结构模型

（引自张克从，1987）

第ⅥA 族 S、Se、Te 等原子的配位数或共价键数目为 8－6＝2（氧除外，为双原子分子）。

S 的同素异构体极多（近 50 种），可构成 S_n（$n=1, 2, 3, \cdots$）分子，其间的关系极其复杂。同一种分子又有几种晶体结构型式，例如 S_8 分子可以是斜方也可以是单斜。S_6 三方晶体结构如图 4.5 所示。

Se、Te 均具有多种同素异构体，Se 有 6 种晶型（三方、α-单斜，β-单斜，三种立方晶系）。Te 有 3 种晶型（三方及两种高压下出现的晶型）。三方 Se、Te 常温常压下稳定，空间群为 D_3^4-$P3_121$ 或 D_3^6-$P3_221$，结构如图 4.6 所示。

第ⅤA 族的 P、As、Sb、Bi 的共价键数目为 8－5＝3（氮除外），它们也有多种同素异构体，如磷有 4 种：黑磷（斜方）、单斜磷、三方磷、六方磷；砷有 6 种：α-As、β-As、γ-As、δ-As、ε-As、黄砷，其中三方 As、Sb、Bi 在常温常压下稳定，P 的常温常压品种为黑磷，常温加压（5 GPa）后变为三方。三方 P、As、Sb、Bi

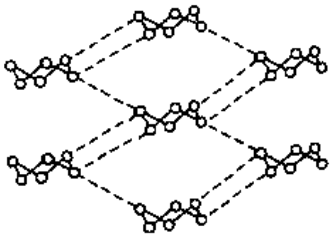


图 4.5　S_6 的晶体结构模型

（引自张克从，1987）

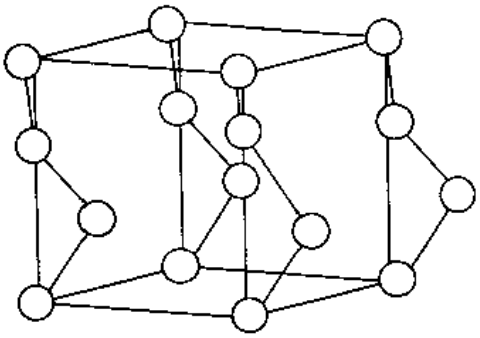


图 4.6　三方硒与碲的晶体结构模型
（引自张克从，1987）

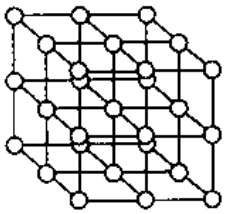


图 4.7　三方磷、砷、锑、铋的晶体结构模型
（引自张克从，1987）

的结构如图 4.7 所示，空间群为 D_{3d}^5-$R\bar{3}m$。

第ⅣA 族的 C、Si、Ge、Sn 原子的共价键数目为 8－4＝4。C 的多型体包括：立方金刚石、六方金刚石、六方石墨、三方石墨、巴基碳，以六方石墨和立方金刚石最为常见。石墨是常温下稳定的多型体，金刚石是高温高压下稳定的多型体，结构如图 4.8 所示。

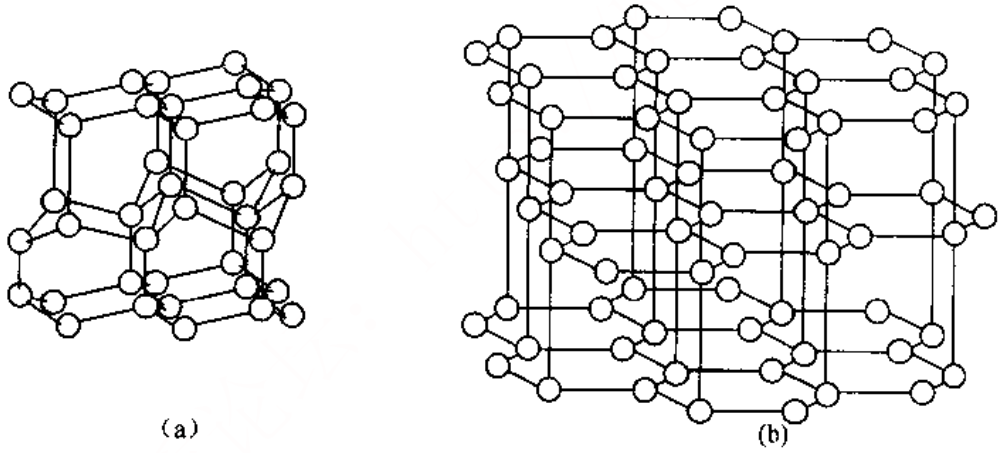


图 4.8　立方金刚石（a）和石墨（b）的晶体结构模型
（引自吕孟凯，1996）

巴基碳是 1984 年 Rhfing 等发现的新型碳分子，最早发现的是 C_{60}，后来相继发现了一系列 C_n 分子。C_n 分子结构均为封闭的片面笼形，由一些六边形环和五边形环包围而成。如 C_{60}分子是由 20 个六边形环和 12 个五边形环组成的 32 面体，其中五边形环只与六边形环相邻，互不联接。32 面体共有 60 个角顶，每个角顶上占据一个碳原子。这种 32 面体也可看成是由 20 面体经截顶后形成，故又称为截顶 20 面体。C_{60}分子的结构与建筑学上的富勒（B. Fuller）结构十分相似，故也称 C_{60}为 Fullerene，又由于 C_{60}分子结构酷似足球，故又称其为 Footballeren 或 Buckyball。

后来的研究发现，C_n 分子不仅可以形成各种巴基球，而且可以形成各种巴基管（单层、多层）、巴基洋葱、巴基绳（n 各不相等）等。图 4.9 为一些巴基球、巴基管分子结构图。

巴基球还被制成结晶状固体，已证明，C_{60}晶体为立方最紧密堆积结构，$a=1.42$ nm。C_{60}的球半径为 0.355 nm。C_{60}之间靠分子键结合。

通过对巴基碳掺杂元素，可以获得具有一些优异特性的材料。

Si、Ge、Sn 属金刚石型与白锡型两种结构。白锡的空间群为 D_{4h}^{19}-$I4_1/amd$。每个 Sn 原子有 4 个配位（扁四面体），Sn－Sn＝0.3002 nm，另外两个配位 Sn－Sn＝0.3182 nm，CN＝6，如图 4.10 所示。

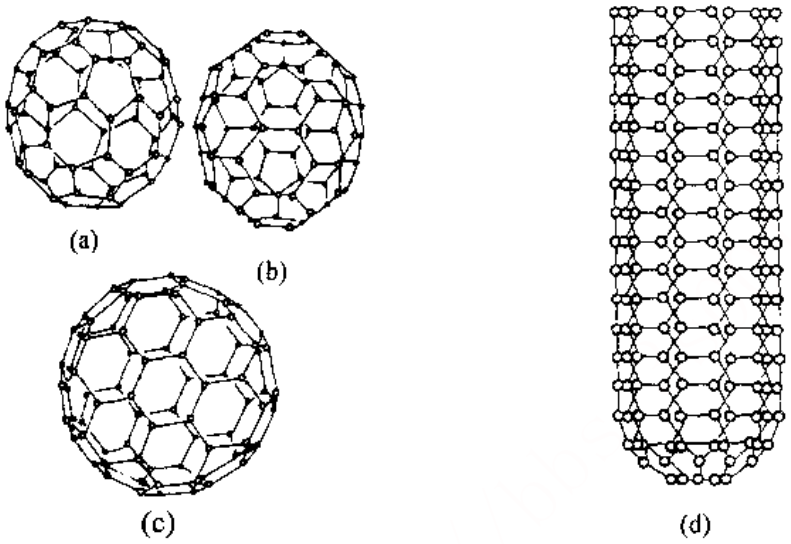


图 4.9 C_{60} (a)、C_{70} (b)、C_{84} (c) 和纳米管 (d) 的晶体结构模型

（引自吕孟凯，1996）

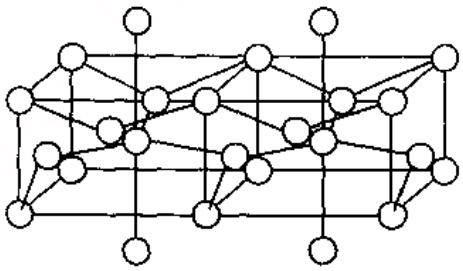


图 4.10 白锡的晶体结构模型

（引自张克从；1987）

4.3 无机化合物的晶体结构

4.3.1 无机化合物晶体化学的有关定律

关于无机化合物的晶体结构，积累的研究成果较为丰富，并已总结出一些与晶体化学方面有关的规律：

1. 戈尔德施密特（Goldschmidt）定律

见第二章“离子键”一节。

2. 格罗兹（Groth）定律

结晶物质的化学组成越简单，其晶体的对称性越高，反之，结晶物质的化学组成越复杂，其晶体的对称性越低。但也有例外，如天然单质硫结晶成斜方和单斜晶体，而成分复杂的石榴子石型晶体却属于立方晶系。

3. 鲍林（Pauling）规则

见第二章“离子键”一节。

4. 键价理论

见第二章“共价键”部分。

5. 伦伯格斯（Rambergs）规则

（1）第一规则。稳定的化合物组成总是呈现出两个最小离子的配对和两个最大离子的配对，如：

$$\begin{array}{ccccc} LiCl & + & NaF & \longrightarrow & LiF+NaCl \\ \swarrow\downarrow & & \downarrow\searrow & & \\ 0.078\ 0.181 & & 0.098\ 0.133\ (nm) & & \end{array}$$

（2）第二规则。较稳定的化合物含有等电荷离子配对。当正负离子半径相近时更要考虑这一电荷效应。如：

$$Mg^{2+}F^{2-}+Li_2^{1+}O^{2-}\longrightarrow Mg^{2+}O^{2-}+2Li^{1+}F^{2-}$$

（3）第三规则。对于大小不同而所带电荷相同的正离子和大小相同所带电荷不同的负离子，小的正离子同高电荷的负离子相结合，大的正离子同低电荷的负离子相结合，如：

$$\begin{array}{ccccc} 2LiCl & + & K_2S & \longrightarrow & Li_2S+2KCl \\ \downarrow & & \downarrow\searrow & & \\ 0.181 & & 0.133\ \ 0.174\ (nm) & & \end{array}$$

（4）第四规则。对于大小相同电荷不同的正离子和大小不同而电荷相同的负离子，较小负离子和高电荷正离子相配对，如：

$$\begin{array}{ccc} Li_2O+MgS & \longrightarrow & MgO+Li_2S \\ & & \downarrow \\ & & 0.078\ (nm) \end{array}$$

以上规则对简单二元化合物离子晶体符合较好，对于高温溶液状态下生长晶体及其对化学反应的预测等均有指导意义。

6. 迪特泽尔（Dietzel）关系

设场强度等于 Z/d^2，Z 为正离子价数，d 为正负离子间的距离。

二元体系中，物质类别与两种正离子场强度差值 $\Delta(Z/d^2)$ 的关系为：

$\Delta(Z/d^2)$ 小于 10%时，出现无限互溶固溶体。

$\Delta(Z/d^2)$ 值增加时，得到简单低共熔混合物。

$\Delta(Z/d^2)$ 再进一步增加时，形成非同成分熔化化合物。

对于二元氧化物体系，当 $0.5\leqslant\Delta(Z/d^2)\leqslant1.0$ 时，液体不混溶性普遍存在。

这一关系对三元体系也部分适用。

7. 其他规律

（1）不同种类的晶体中，若它们的化学键是同型的，则它们的键长和键角稳定在一定

范围内。键长的差别一般在 0.01 nm 之内。氢键的键长随氢键的强弱有较大差异，氢键的强弱有时在晶体的物理效应上反映出来。

(2) 在含有氢原子的化合物中，凡有条件形成氢键时，总是尽可能多地形成氢键，以降低体系的能量，使晶体结构更为稳定。

(3) 晶体结构与晶体性能密切相关，结构决定性能，而性能又反映结构。如具压电、热释电效应和旋光性的晶体不存在对称中心，而属 432、622、422 等点群的晶体均不具有非线性光学的倍频效应。

4.3.2 无机化合物典型的晶体结构

以下将无机化合物晶体中具代表性的结构型按照其所含有的原子种类的多少，分两大类介绍，一类为二元化合物（如 AX、AX_2、…、A_nX_m），另一类为多元化合物（如 ABX_3、ABX_4…等）。因硅酸盐较特殊和复杂，专门作为一类介绍。

1. 二元无机化合物晶体

1) AX 型晶体结构

AX 型化合物最有代表性的结构型是 NaCl、CsCl、ZnS、NiAs 型。

a. NaCl 型

O_h^5-Fm3m，$a_0=0.5628$ nm，$Z=4$，可看成 Cl^- 作立方最紧密堆积，Na^+ 充填全部八面体空隙，正、负离子 $CN=6$。NaCl 型结构稳定子 $r^+/r^-=0.414\sim0.73$ 范围，$r^+>r^-$ 时，正离子作立方最紧密堆积，负离子充填其中的八面体空隙。

属 NaCl 型结构的二元化合物有：

卤化物 (AX)，A=Li^+、Na^+、K^+、Rb^+、Ag^+…；

X=F^-、Cl^-、Br^-…；

氢化物 (AH)，A=Li、Na、K、Rb、Cs；

氧化物 (AO)，A=Sr^{2+}、Ba^{2+}、Ca^{2+}、Ti^{2+}、Sn^{2+}、Pb^{2+}…；

硫化物 (AS)，A=Pb^{2+}、Ca^{2+}、Mn^{2+}、Ba^{2+}、Mg^{2+}…；

硒化物 (ASe)，A=Pb^{2+}、Ba^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}…；

碲化物 (ATe)，A=Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Ti^{2+}…；

碳化物 (AC)，A=Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Th…；

氮化物 (AN)，A=Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Np、Pu、Th、U…；

镧系、锕系元素的氮、磷、砷、锑、铋等化合物；

过渡金属元素的氧化物。

NaCl 型晶体也含一些离子性成分较小的晶体，如钛族和钒族元素的氮化物、碳化物。

以上晶体中，LiF、KCl、KBr、NaCl 等为重要的光学材料，LiF 适用于紫外光段，KCl、KBr、NaCl 适用于红外光波段，PbS 是重要的红外探测材料。

b. CsCl 型结构

O_h^1-Pm3m，$a_0=0.4110$ nm，$Z=1$。结构如图 4.11 所示。CsCl 结构可看成是由 Cl^- 的立方初基点阵与 Cs^+ 的立方初基点阵套叠而成，一套点阵配置在另一套点阵的立方晶胞体心，两种离子的 $CN=8$。

当 AX 化合物中 $r^+/r^->0.73$ 时多为 CsCl 型结构。

属于这种结构型的有：CsBr、CsI、RbCl、ThTe、TlCl、TlBr、TlI、NH_4Cl、NH_4Br、NH_4I

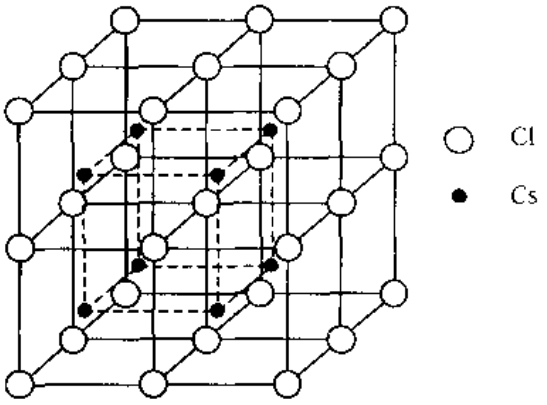


图 4.11 CsCl 晶体结构模型
（引自张克从，1987）

以及 AgCd、AgMg 等一些合金晶体和高压下除 Li 以外的碱金属卤化物。图 4.12 为碱金属卤化物的结构与离子半径及温度（t）和压力（p）之间的关系。

c. ZnS 型结构

有两种主要变体，α-ZnS 和 β-ZnS。

α-ZnS：T_d^2-$F\bar{4}3m$，$a_0=0.5420$ nm，$Z=4$，见图 4.13。

S^{2-}为立方紧密堆积，Zn^{2+}占有 1/2 的四面体空隙，S^{2-}和 Zn^{2+}的 $CN=4$。结构与金刚石非常相似，将 Zn、S 换成 C 即为金刚石结构。

属 α-ZnS 型结构的有：CaF、CuCl、CuBr、CuI、BeV、BeS、CdS、HgS、BeSe、BeTe、ZnSe、HgSe、ZnTe、CdTe、MgTe、AlP、GaP、AlAs、GaAs、AlSb、GaSb、InSb、BAs、BN、SiC、BeB 等。其中 InSb、GaAs、GaP、CdS、CuCl 等为红外半导体和电光晶体，立方 BN 为超硬晶体。

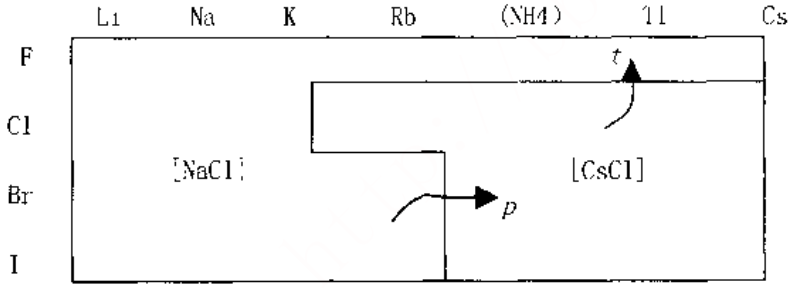


图 4.12 碱金属卤化物的结构与离子半径及温度（t）和压力（p）间的关系
（引自吕孟凯，1996）

α-ZnS 结构的衍生结构有：黄铜矿（$CuFeS_2$）结构、脆硫锑铜矿（Cu_3SbS_4）结构（Cu^+、Sb^{5+}取代了黄铜矿中的 Fe^{3+}）等。

β-ZnS（纤锌矿）：C_{6v}^4-$P6_3mc$，$a_0=0.384$ nm，$c_0=0.518$ nm，$Z=2$。

S^{2-}为六方紧密堆积，Zn^{2+}占有 1/2 四面体空隙，四面体共角顶相连，两种离子 CN 均为 4。

属 β-ZnS 型结构的有：CuCl、NH_4F、CuBr、CuI、AgI、MnS、MnSe、MnTe、NbN、TaN、ZnO、BeO、CdS、CdSe、ZnS、ZnSe、ZnTe、BN、AlN、GaN、InN 等。

ZnS 型结构稳定区为 $r^+/r^-=0.414\sim0.225$，但具体属于 α-ZnS 或 β-ZnS 很难预言。一般硫族化合物倾向于形成 α-ZnS 型，氧化物倾向于形成 β-ZnS 型。

实际上 ZnS 晶体有多种多层重复堆积的变体，有的多达 50 层。α-ZnS 和 β-ZnS 为这些变体的两种极限情况，因此其他变体的结构介于这两者之间。

有些含氢键的化合物，如 LiSH，$LiNH_2$ 属 α-ZnS 型结构，NH_4F 则属 β-ZnS 型结构，取

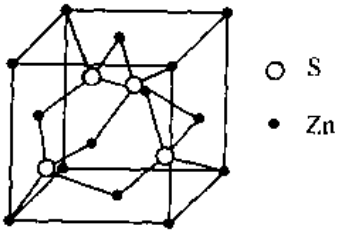


图 4.13 闪锌矿的晶体结构模型
（引自张克从，1987）

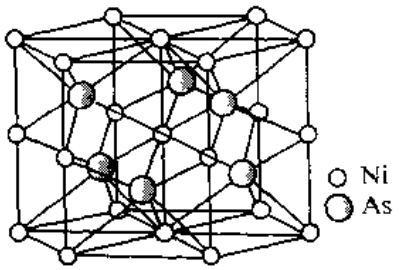


图 4.14 红砷镍矿的晶体结构模型
（引自王濮，1984）

决于氢键的方向。

d. NiAs（红砷镍矿）型结构

$D_{6h}^4-P6_3/mmc$，$a_0=0.3062$ nm，$c_0=0.5009$ nm，$Z=2$，结构如图 4.14 所示。

Ni 位于六方柱大晶胞的各个角顶、底心、体心以及棱的中央，这样相邻的 6 个 Ni 原子构成一个三方柱，大六方柱分成上下各 6 个这样的三方柱。As 位于其中相间的 6 个三方柱的体心，为三方柱配位，$CN=6$。Ni 为八面体配位，$CN=6$，Ni—As 八面体共面联结形成平行六次轴的链，c 轴方向 Ni—Ni=0.252 nm，远小于 a 轴方向的 Ni—Ni 间距（0.361 nm）。因此平行 c 方向的链内为共价和金属键的中间型键。测量表明，许多这类晶体具有大的铁磁或反铁磁性。

一些比较重要的 NiAs 型结构的 AX 型化合物晶体见表 4.1 。

表 4.1 一些重要的 NiAs 型结构的 AX 化合物晶体

TiS	TiSe	TiTe				
VS	VSe	VTe	VP	VAs*		RhBr
CrS	CrSe	CrTe	CrP*	CrAs*	CrSb	
FeS	FeSe	FeTe	FeP*	FeAs*	FeSb	
CoS	CoSe	CoTe	CoP*	CoAs*	CoSb	FeSn
NiS	NiSe	NiTe		NiAs*	NiSb	NiSn
		MnTe	MnP*	MnAs*	MnSb	
		RhTe			RhSb*	RhSn
		PdTe			PdSb	PdSn
					PtSb	PtSn

注：* 表示畸变的 NiAs 型结构，引自张克从，1987。

如将 NiAs 型结构中 Ni 和 As 原子位置互换，所得结构称反 NiAs 型。属这类结构的有 NbN、PtB、RhB 等。

AX 型化合物晶体结构递变规律可总结为：

负离子　　小……大

正离子　　大……小

离子极化　　弱……强

典型离子晶体……共价键层状结构（包含金属键成分）

CsCl ……NaCl ……α-ZnS

| β-ZnS

| ……NiAs

配位数　8 ……6 ……4

2）AX_2 型化合物的晶体结构

主要包括氟化物和氧化物等，最典型的结构有两种：萤石（CaF_2）和金红石（TiO_2）。

a. CaF_2 型

O_h^5-Fm3m，$a_0=0.545$ nm，$Z=4$。F 为四面体配位，$CN=4$，Ca 为立方体配位，$CN=8$。或看成 Ca 作立方紧密堆积，F 充填全部四面体空隙。Ca^{2+}位于立方面心格子的角顶和面心，F^-位于其晶胞所等分的 8 个小立方体体心。结构模型如图 4.15 所示。

萤石型结构的稳定范围为 $r^+/r^->0.732$。

优质的 CaF_2 晶体不仅是重要的光学材料，而且是激光基质晶体，掺入 Sm^{2+}的 CaF_2 是第一次出现四能级系统的激光工作物质，而掺 Dy^{2+}的 CaF_2 晶体是早期实现激光连续输出的工作物质。

将 CaF_2 中的正负离子位置颠倒，即 A_2X，则得到反萤石型结构，A 的配位数 $CN=4$，X 的 $CN=8$。

属于 CaF_2 型结构的晶体有 CaF_2、SrF_2、BaF_2、PbF_2、HgF_2、$Na^{1+}Y^{3+}F_4$、$KLaF_4$、$NaThF_6$、K_2VF_6、$AuAl_2$、$SiMg_2$、$GeMg_2$、ZrO_2、HfO_2、CeO_2、ThO_2 等。属反 CaF_2 型结构的晶体有：Li_2O、Na_2S、Li_2S、Ag_2S、Cu_2S、Cu_2Se。

b. TiO_2 型结构

金红石有 3 种多型：金红石、锐钛矿和板钛矿。

金红石型结构：$D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$，$a_0=0.4594$ nm，$c_0=0.2959$ nm，结构如图 4.16 所示。O^{2-}形成扭曲的六方紧密堆积，平面三角形配位，$CN=3$，Ti^{4+}位子半数的八面体空隙

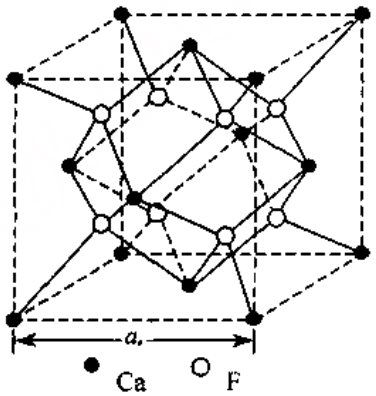


图 4.15　萤石的晶体结构模型

（引自张克从，1987）

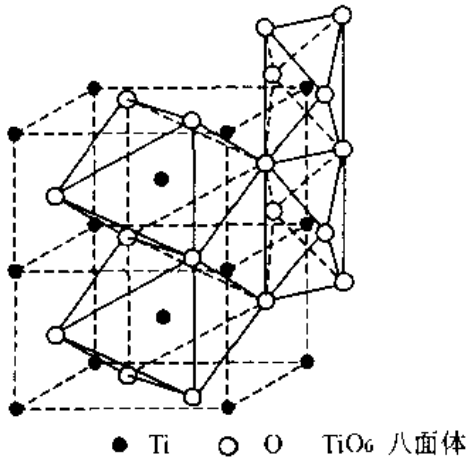


图 4.16　金红石的晶体结构模型

（引自张克从，1987）

中，$CN=6$。Ti-O 八面体共棱联结成平行 c 轴的链。

一些二价金属氧化物、四价金属氧化物具有金红石型结构。

MoO_2，VO_2 等过渡元素化合物为扭曲成单斜晶系的金红石型结构，金属离子沿键方向更加接近，具有金属或半导体性质。

金红石型结构的稳定范围：$r^+/r^- =0.732\sim0.38$。

锐钛矿型结构：$I4/amd$，$a_0=0.373$ nm，$c_0=0.937$ nm，$Z=4$。

板钛矿型结构：$Pbca$，$a_0=0.914$ nm，$b_0=0.544$ nm，$c_0=0.515$ nm，$Z=8$。

属于 CaF_2，TiO_2 型结构的晶体见表 4.2。

表 4.2　具有 CaF_2 与 TiO_2 型结构的 AX_2 型化合物

CaF_2 型				TiO_2 型			
$r^+/r^->0.732$				$r^+/r^-=0.732\sim0.38$			
BaF_2	0.99	CeO_2	0.72	MnF_2	0.59	PbO_2	0.60
PbF_2	0.88	ThO_2	0.68	FeF_2	0.59	SnO_2	0.51
SrF_2	0.83	PrO_2	0.66	PdF_2	0.59	TiO_2	0.49
($BaCl_2$)	(0.75)	PaO_2	0.65	($CaCl_2$)	(0.55)	WO_2	0.47
CaF_2	0.73	UO_2	0.64	ZnF_2	0.54	OsO_2	0.46
CdF_2	0.71	NpO_2	0.63	CoF_2	0.53	IrO_2	0.46
($SrCl_2$)	(0.63)	PuO_2	0.62	NiF_2	0.51	RuO_2	0.45
		AmO_2	0.61	($CaBr_2$)	(0.51)	VO_2	0.43
		ZrO_2	0.57	MgF_2	0.48	CrO_2	0.40
		HrO_2	0.56			MnO_2	0.39
						GeO_2	0.38

（引自张克从，1987）

c. SiO_2 型结构

SiO_2 中 Si 的 4 个 sp^3 杂化轨道分别与 4 个 O 的 p 轨道形成 4 个 σ 键，构成 Si-O 四面体，四面体间共角顶联结。Si 的 $CN=4$，O 的 $CN=2$。由于 Si-O 四面体具体联结方式的不同，SiO_2 有一系列变体，这些变体的晶体形态，物理性质也有差异。

α-SiO_2 为唯一使用的压电晶体，熔点为 1750℃，莫氏硬度为 7，空间群 $D_3^4-P3_12$（左形）或 $D_3^6-P3_22$（右形），$a_0=0.4904$ nm，$c_0=0.5397$ nm。晶体结构在（0001）面的投影如图 4.17 所示。

当温度高于 573℃时，α-SiO_2 变为 β-SiO_2。β-SiO_2 的空间群为 $D_6^4-P6_22$ 或 $D_6^6-P6_42$。对称性高于 α-SiO_2。β-SiO_2 的晶体结构在（0001）面的投影见图 4.18。

当温度高于 870℃时，β-SiO_2 变为鳞石英。温度继续升高，鳞石英转变为方英石。鳞石英与方英石结构见图 4.19。

SiO_2 变体间转变可用下式表示：

$$\underset{\text{（低温石英）}}{\alpha\text{石英}} \xrightarrow{573℃} \underset{\text{（高温石英）}}{\beta\text{石英}} \xrightarrow{870℃} \text{鳞石英} \xrightarrow{1470℃} \text{方英石}$$

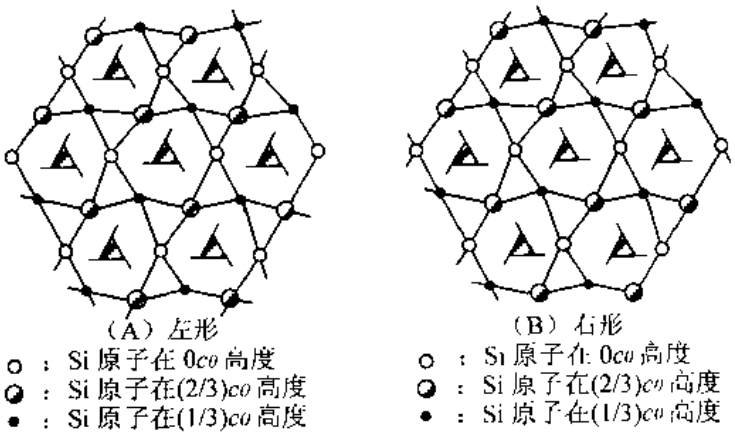


图 4.17 α石英晶体结构在（0001）面上的投影图

（引自张克从，1987）

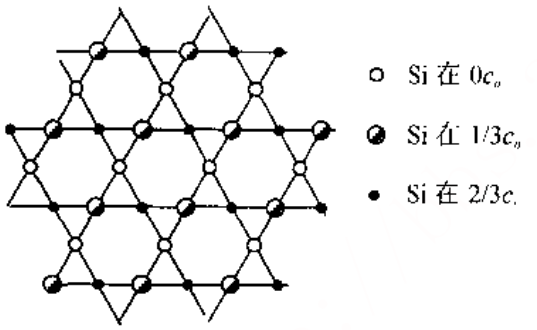


图 4.18 β石英晶体结构在（0001）面上的投影图

（引自张克从，1987）

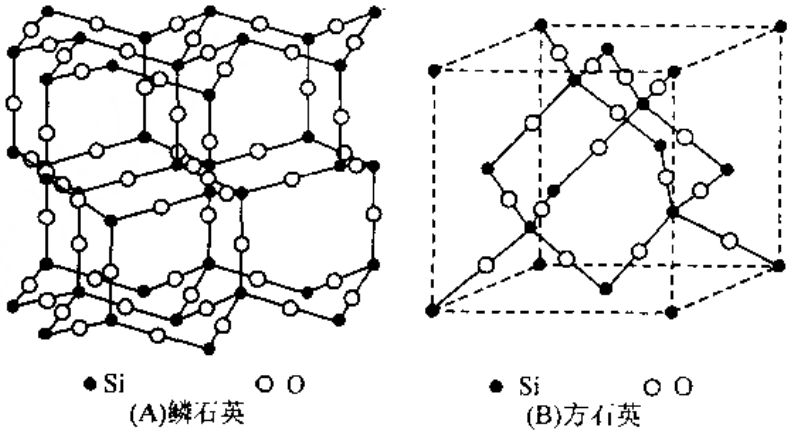


图 4.19 鳞石英和方石英的结构模型

（引自张克从，1987）

d. 赤铜矿（Cu_2O）型结构

赤铜矿晶体结构如图 4.20 所示，O_h^4-Pn3m，$a_0=0.427$ nm，$Z=2$。氧作体心立方堆积，铜占据体心立方晶胞均分为八份中的四份的中心。Cu 的 $CN=2$，O 的 $CN=4$。

e. 黄铁矿型结构（FeS_2）

T_h^6-Pa3，$a=0.5417$ nm，$Z=4$。黄铁矿结构可看成是由 NaCl 结构演变而来，即 Fe^{2+} 取代 Na^{1+}，S_2^{2-} 取代 Cl^- 而得（图 4.21）。Fe^{+2}、S_2^{2-} 的 CN 均为 6，但单个 S 的 $CN=4$（一个 S 和三个 Fe）。Fe—S=0.225 nm，S—S=0.217 nm。$[FeS_6]$ 八面体共面连接，且共面的棱比非共面的棱长，说明 Fe—S 键以共价键为主。亚铃状对硫 S_2^{2-} 的轴向与 1/8 晶胞小立方体对角线方向相同，但彼此不割切。

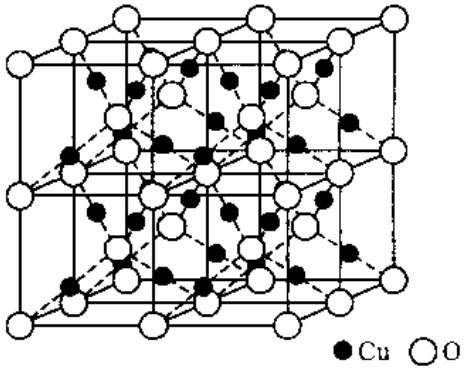


图 4.20 赤铜矿的结构模型

（引自王濮，1984）

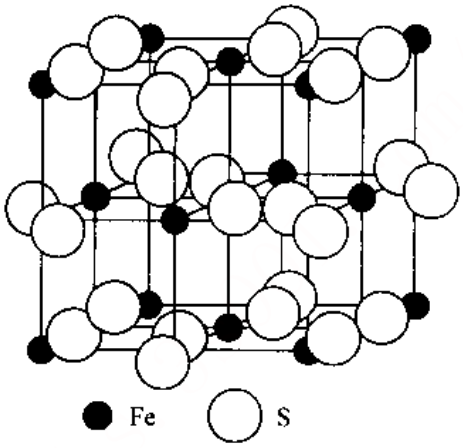


图 4.21 黄铁矿的晶体结构

（引自吕孟凯，1996）

FeS_2 的另一变体是白铁矿，斜方晶系：$D_{2h}^{12}-Pmnn$，$a=0.338$ nm，$b=0.444$ nm，$c=0.539$ nm，$Z=2$。Fe、S 的配位情况与黄铁矿相同。

具有 FeS_2 结构的化合物如下表（表 4.3）所示：

表 4.3 具有 FeS_2 型结构的化合物

立方 FeS_2 型化合物				正交 FeS_2 型化合物	
MnS_2	$OsSe_2$	$IrTe_2$	$PtAs_2$	FeS_2	$RuSb_2$
$MnTe_2$	$OsTe_2$	NiS_2	$PtSb_2$	$FeSe_2$	OsP_2
FeS_2	CoS_2	$NiSe_2$	$PtBi_2$	$FeTe_2$	$OsSb_2$
RuS_2	$CoSe_2$	$PdAs_2$	$AuSb_2$	FeP_2	$CoSe_2$
$RuSe_2$	RhS_2	$PdSb_2$	CdO_2	$FeAs_2$	$CoTe_2$
$RuTe_2$	$RhSe_2$	$PdBi_2$		$FeSb_2$	β-$NiAs_2$
OsS_2	$RhTe_2$	PtP_2		RuP_2	$NiSb_2$
					$CrSb_2$

（引自吕孟凯，1996）

f. CdI_2 型结构（层状结构）

$D_{3d}^3-P\bar{3}m$，$a_0=0.42$ nm，$c_0=0.684$ nm，$Z=1$。结构与 MoS_2 相似，I 原子形成一系列六方最紧密堆积层，Cd 交替占据堆积层中八面体空隙，即 ACBACB（A、B 为 I，C 为 Cd）。Cd^{2+} 配位数 $CN=6$，I^- 配位数 $CN=3$（图 4.22（a））。

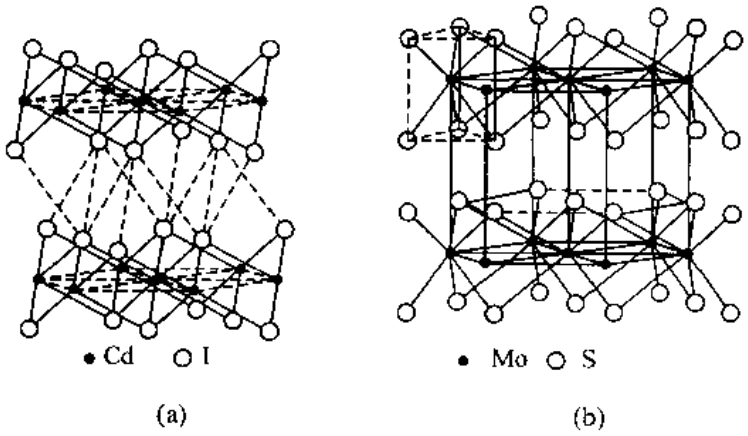


图 4.22 CdI_2（a）和 MoS_2（b）的晶体结构

（引自吕孟凯，1996）

$CdCl_2$ 与之相似，但 Cl 作立方最紧密堆积。溴化物介于它们之间。氟化物多为 CaF_2 型结构。

g. MoS_2 型结构（2H 多型）

$D_{6h}^4-P6_3/mmc$，Mo 为六次配位，位于 6 个 S 组成的三方柱体中心，柱间彼此共棱联结成平行 {0001} 的层，层间为空心的八面体层。层内 Mo—S＝0.235 nm，主要为共价键。层间距为 0.315 nm，主要为金属键（分子键）。S 为三次配位。结构如图 4.22（b）所示。MoS_2 还有 3R 多型（三方晶系）和 2H＋3R 混合多型。

MoS_2 晶体常被用作高压下工作机器的润滑剂。

W，Mo 的硫化物，硒化物，碲化物等为 MoS_2 型结构。

3）A_nX_m 型晶体

在 A_nX_m 型化合物晶体中，随着正离子电价增大，极化性的影响越来越重要，$a_0/c_0=1$ 的等向性结构型式逐渐变为次要，而层状、链状与分子型的结构型占据主导地位。

a. AX_3 型

在这类晶体中有等向性离子晶体，如 BiF_3、ScF_3 等。有层状结构的晶体，如 LaF_3、$PuBr_3$ 等。有分子晶体，如 B_3 等。

b. A_2X_3 型

大都是离子化合物，其中最常见的是 α-Al_2O_3 型结构。

α-Al_2O_3，$D_{3d}^6-R\bar{3}c$，$a_0=0.5128$ nm，$\alpha=55°20'$，$Z=2$，其复六方点阵的晶胞参数为：$a_0=0.47628$ nm，$c_0=1.30032$ nm，$Z=6$。O^{2-} 作六方最紧密堆积，Al^{3+} 占据 2/3 的八面体空隙，在 c 轴方向每隔两个充填 Al 的八面体就有一个空着的八面体。八面体发生扭曲，阳离子位置对称由 $C_{3v}-3m$ 降至 C_3-3。Al—O 八面体沿 c 轴方向构成三次螺旋轴，如图 4.23 所示。

α-Al_2O_3 有着广泛的用途，如钟表轴承，研磨材料。掺入 Cr 原子的 α-Al_2O_3 可作激光晶体（红宝石），Cr^{3+} 含量在 0.05%～0.1%之间。

属 α-Al_2O_3 结构的还有：α-Ga_2O_3、α-Fe_2O_3、Ti_2O_3、Cr_2O_3、Rh_2O_3、Co_2O_3 等。Fe、Ti

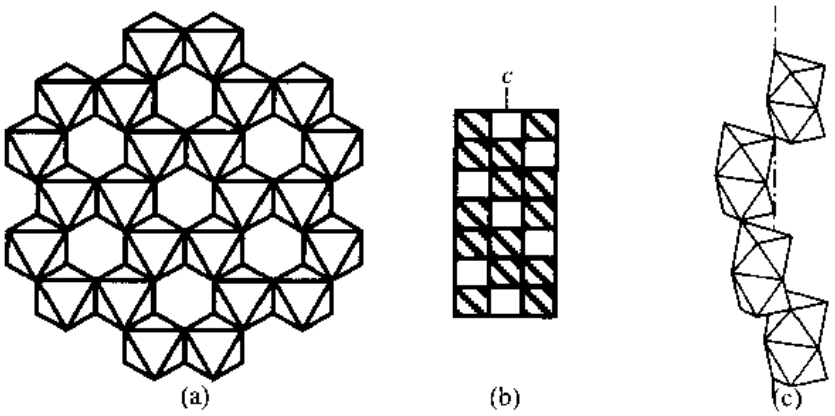


图 4.23　刚玉的晶体结构

（引自王濮，1984）

逐层交替取代 Al 可得到钛铁矿的结构。

2. 多元无机化合物晶体结构

1）ABX_3 型化合物

主要的 ABX_3 型化合物见表 4.4。主要的 ABX_3 型化合物的结构分布区域如图 4.24 所示。

表 4.4　主要的 ABX_3 型化合物

结构型	分子式	结构特性	存在的组成
方解石	$CaCO_3$	高的各向异性	三价硼酸盐
文石（霰石）	$CaCO_3$	高的双折射	二价碳酸盐
钛铁矿	$FeTiO_3$	较方解石堆积紧密	二价碳酸盐，具有较小正离子的硼酸镧系化合物
钙钛矿	$CaTiO_3$	共面八面体	$A^{2+}B^{4+}O_3$（A^{2+}，B^{4+}为较小或中间大小的正离子）
六方结构	$BaMnO_3$	具有共顶点八面体的紧密堆积	$A^{2+}B^{4+}O_3$ 和 $A^{2+}B^{4+}F_3$（A^{2+}大，B^{4+}为中间大小的正离子）
辉石及其相关的结构	$MgSiO_3$	具有共面八面体的紧密堆积	类似钙钛矿型，B 为较小的正离子

（引自张克从，1987）

a. 钙钛矿（$CaTiO_3$）型

钙钛矿结构可看成是 Ca 和 O 作最紧密堆积，Ti 充填其中的八面体空隙。Ca 的 *CN* 为 12，O 的 *CN* 为 4，Ti 的 *CN* 为 6。如图 4.25 所示。

Ca 与 O 必竟不是等大球，因此，$CaTiO_3$ 结构的对称性较同种原子构成的紧密堆积结构对称程度低，空间群由 O_h^5-Fm3m 降至 $O_{1h}-Pm3m$。室温下 $CaTiO_3$ 结构为正交晶系。一般将立方晶系钙钛矿结构称为理想钙钛矿结构。

只有当离子半径满足如下关系时才能形成理想的钙钛矿型结构：

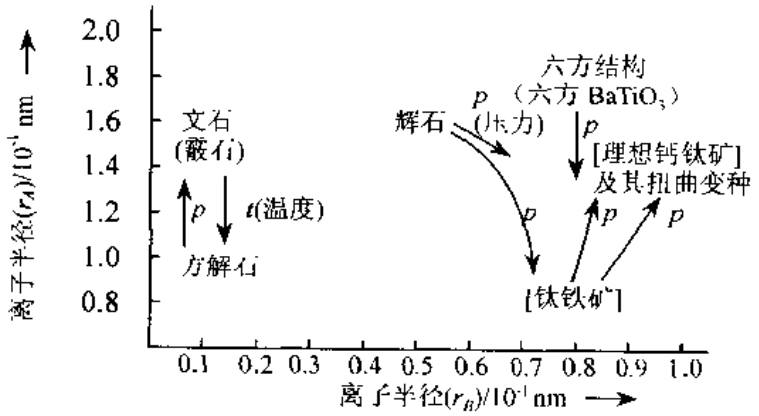


图 4.24 ABX_3 型晶体结构型分布区域示意图

(引自张克从，1987)

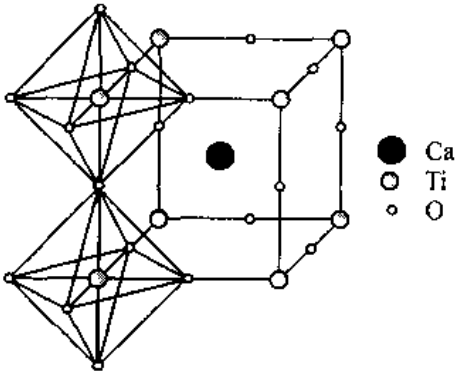


图 4.25 钙钛矿晶体结构模型

(引自张克从，1987)

$$(r_a + r_x) = \sqrt{2}(r_b + r_x)$$

但实际上只要满足下式就可形成钙钛矿或扭曲的钙钛矿型结构：

$$(r_a + r_x) = t\sqrt{2}(r_b + r_x)$$

$$0.77 < t < 1$$

t 称为容忍因子，对结构有显著影响。钙钛矿型结构分布如图 4.26。

理想的钙钛矿型结构属于立方晶系，典型代表是 $SrTiO_3$。但有许多这类型结构扭曲成正方、斜方甚至单斜晶系的晶体。当温度升高时，扭曲的结构可以转变为理想的立方钙钛矿结构。

结构扭曲往往导致晶体出现压电、热释电和非线性光学性质，成为十分重要的技术晶体。

一些化学计量比不是 ABX_3 型的化合物也能形成钙钛矿型结构，例如 Fe_4N、Mn_4N、Ni_4N 等。将以上化合物写成 $FeNFe_3$，$MnNMn_3$，$NiNNi_3$ 就可以与 $CaTiO_3$ 对等。Cs_3CoCl_5、$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 为反钙钛矿型结构，将它们的分子式改写成 $Cl^-(CoCl_4)^{2-}Cs_3$ 和 $K(Mg \cdot 6H_2O)Cl_3$ 也可以容易理解。

一些具有理想钙钛矿型结构的 ABX_3 化合物见表 4.5。其中 $BaTiO_3$ 最为重要，它是重要的铁电材料，有强的压电效应。

b. 钛铁矿（$FeTiO_3$）型结构

将 α-Al_2O_3 中的 Al 代之以 Fe 和 Ti 就得到钛铁矿结构，$FeTiO_3$ 为 $C_{3i}^2-R\bar{3}$ 空间群，$a_0=0.5088$ nm，$c_0=1.4073$ nm，$Z=6$。

在人工晶体中，铌酸锂（$LiNbO_3$）与钽酸锂（$LiTaO_3$）为类似于钛铁矿型结构（空间群为 $R\bar{3}c$，$Z=2$）。它们都在相变温度下是位移型铁电体，$LiNbO_3$ 的相变温度为（1210±

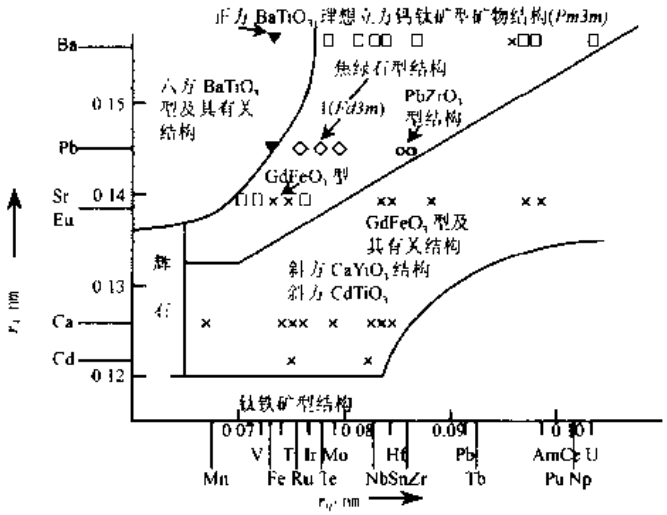


图 4.26 钙钛矿型结构区域示意图

(引自张克从，1987)

10)℃，$LiTaO_3$ 相变温度为 (665±5)℃，有优良的压电性和非线性光学性质。

在 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 型化合物中，具有钛铁矿型结构的晶体有 A^{2+}：Ni、Mg、Co、Zn、Fe、Mn、Cd；B^{4+}：Ge、Mn、Ti、Sn 等氧化物。

与铌酸锂、钽酸锂晶体类似结构的还有：$LiUO_3$、$CuTaO_3$、$NiVO_3$、$CuNbO_3$、$CoVO_3$、$MnVO_3$、$Fe_{0.9}Ti_{1.1}O_3$ 等。

c. 方解石 ($CaCO_3$) 型

三方晶系，$D_{3d}^6-R\bar{3}c$，$a_0=0.6361$ nm，$\alpha=46°07'$，$Z=2$。方解石型结构可看成沿体对角线方向压缩了的 NaCl 型结构 (各棱间夹角 101°55′)，Ca^{2+} 代替 Na^+，CO_3^{2-} 代替 Cl 而得，如图 4.27。

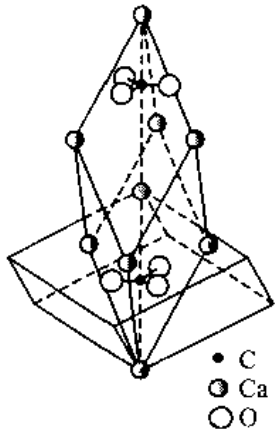


图 4.27 方解石的晶体结构

(引自张克从，1987)

透明的方解石称为冰洲石，具有大的双折射率，可用于制作各种偏光器件和尼科尔棱镜等。

Mg、Fe、Co、Zn、Mn、Cd、Sr、Ba 等的碳酸盐，Li、Na、K、Rb 等的硝酸盐以及 Sc、Lu、Y 的硼酸盐均有方解石型结构。其中 $NaNO_3$ 也可用作光学元件。

$CaCO_3$ 的另一变体为文石。文石的晶体结构为 Ca^{2+} 成六方紧密堆积，CO_3^{2-} 位于八面体空隙中 (但不在中心，而在沿 c 轴的 1/3 或 2/3 处)。Ca^{2+} 的 $CN=9$，O^{2-} 的 $CN=4$ (3 个 Ca，一个 C)，C^{4+} 的 $CN=3$，见图 4.28。空间群为 D_{2h}^6-Pmcn，$a_0=0.4959$ nm，$b_0=0.7968$ nm，$c_0=0.5741$ nm，$Z=4$。属文石型结构的有：$LaBO_3$、$CeBO_3$、$PrBO_3$、$NdBO_3$、$PmBO_3$、$EuBO_3$、$AmBO_3$、$SmBO_3$、$BaCO_3$、$PbCO_3$、$SrCO_3$、$CaCO_3$、$SmCO_3$、$EuCO_3$、$YbCO_3$、KNO_3 等。

2) ABX_4 型化合物

表 4.5　理想钙钛矿型结构的 ABX_3 化合物

正离子电荷组合	化合物	晶胞常数 a_0/nm	其他例子
1-5	KUO_3	0.4290	A^{1+}, $B^{5+}O_3$ $CsIO_3$, $RbUO_3$, KUO_3, $RbPaO_3$, $KPaO_3$, $KTaO_3$, $KNbO_3$, $AgNbO_3$, $AgTaO_3$, $NaNbO_3$, $NaTaO_3$ 等
2-4	$SrTiO_3$	0.3905	$A^{2+}B^{4+}O_3$ A^{2+}: Ba, Pb, Sr, Eu, Ca, Cd, B^{4+}: Ge, Mn, Cr, V, Fe, Ti, Tc, Mo, Nb, Sn, Hf, Zr A^{2+}: Ba, Sr B^{4+}: Pb, Tb, Pr, Ce, Am, Pu, Np, U, Pa, Th, Co
3-3	$LaAlO_3$	0.3818	$LaYbO_3$, Ln_2O_3 (Ln=La→Gd)
1-2	$KMgF_3$	0.3989	$A^{1+}B^{2+}F_3$ A^{1+}: Cs, Tl, NH4, Rb, K, Ag, Na B^{2+}: Mg, Ni, Zn, Co, V, Fe, Cr, Mn, Cd, Ca, Hg, Sr
2-1	$BaLiF_3$	0.3995	
1-2	$KMgH_3$	0.401	
2-1	$SrLiH_3$	0.3833	ABX_3 (X—Cl, Br, H) $CsPbCl_3$, Cs_3GeCl, $CsHgCl_3$, $CsCaCl_3$, $CsCdCl_3$, $TlMnCl_3$, $KMgCl_3$, $CsSrCl_3$, $RbCdCl_3$, $KMnCl_3$
1-2	$CsCaCl_3$	0.5396	同上
1-2	$CsPbBr_3$	0.5874	同上
反钙钛矿	$MnGaC_3$	0.3896	Ln_3InC, Ln_3SnC, Ln_3TlC, Ln_3AlC, … Mn_3BN (B=Au, Hg, Sn, Pt, Pd, Rh, Ni, Cu, Zn, Ag, In, Mn), …
反钙钛矿	Mn_3GaN_3	0.3903	Ti_3AuO_{1-x}, V_3AuO_{1-x}, V_3PtO_{1-x}
反钙钛矿	$TiHgO_3$	0.4165	$(Na_{0.5}La_{0.5})TiO_3$, $(Li_{0.5}La_{0.5})TiO_3$, $(K_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$, …
反钙钛矿	$Ni_3InB_{0.5}$	0.3773	$Sr(Na_{0.75}Ta_{0.75})O_3$, …
1, 3-4	$(K_{0.5}Ce_{0.5})TiO_3$	0.3889	$Ba(R_{0.33}Nb_{0.67})O_3$, B=Ni, Fe, Cd, Pb
2-1, 5	$Ba(Na_{0.25}Ta_{0.75})O_3$	0.4137	$Sr(Cd_{0.33}Nb_{0.67})O_3$, …
2-2, 5	$Ba(Zn_{0.33}Nb_{0.67})O_3$	0.4094	$Ba(Ln_{0.67}Mo_{0.33})O_3$, Ln=Ce→Lu
2-3, 6	$Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O_3$	0.3984	$Sr(Fe_{0.67}W_{0.33})O_3$, …
2-3, 5	$Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$	0.4057	$Ba(Ln_{0.5}Bi_{0.5})O_3$, Ln=La→Lu, Y, Sc, In
3-2, 4	$La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$	0.3932	$Sr(Ga_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, …
1-3	Tl_2OF_2	0.459	$La(Ni_{0.5}Ti_{0.5})O_3$…

(引自张克从，1987)

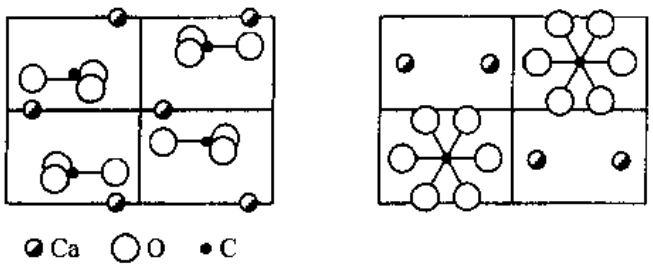


图 4.28　文石的晶体结构

(引自张克从，1987)

ABX_4 型化合物重要的晶体结构型见表 4.6，较重要的结构型的结构区域如图 4.29 所示。

表 4.6　一些重要的 ABX_4 型的晶体结构型

结构型	化学式	结构特性
重晶石	$BaSO_4$	孤岛状的 SO_4 四面体
白钨矿	$CaWO_4$	孤岛状的 WO_4 四面体
锆　石	$ZrSiO_4$	孤岛状的 SiO_4 四面体
有序的 SiO_2	$AlPO_4$	三维相联的 AlO_4 和 PO_4 的四面体
金红石（归化为二元化合物的多元化合物）	$Cr_{0.5}Nb_{0.5}O_2$	CrO_6 与 NbO_6 无序混合，以共棱相联的八面体
萤石（归化为二元化合物的多元化合物）	$(Nd_{0.5}U_{0.5})O_2$	无序的 NdO_8 和 UO_8 的立方体

（引自张克从，1987）

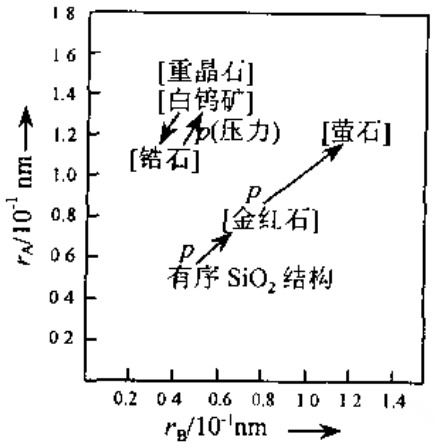


图 4.29　ABX_4 型化合物的结构型区域示意图
（引自张克从，1987）

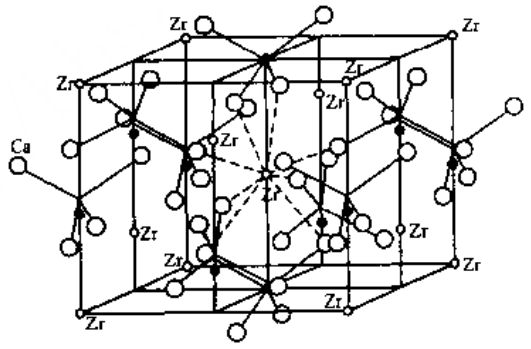


图 4.30　锆石的晶体结构
（引自吕孟凯，1996）

a. 锆石型（$ZrSiO_4$）

四方晶系，$D_{4h}^{19}-I4_1/amd$，$a_0=0.6607$ nm，$c_0=0.5982$ nm，$Z=4$，锆石结构可看成是由 $[SiO_4]$ 变形四面体和 $[ZrO_8]$ 三角十二面体在 z 轴方向相间排列成链，在 y 轴方向共棱紧密相连而成，见图 4.30。

锆石型结构的主要化合物见表 4.7。

b. 白钨矿（$CaWO_4$）型

$C_{4h}^6-I4_1/a$，$a_0=0.5243$ nm，$c_0=1.1376$ nm，$Z=4$。白钨矿结构由扁平的 $[WO_4]$ 四面体和 Ca^{2+} 沿 c 轴相间排列而成，如图 4.31 所示。

白钨矿晶体是一种激光基质晶体，掺入 Nd^{3+}（浓度 1%～1.5%）即变为激光工作物质。由于 Nd^{3+} 半径（0.115 nm）比 Ca^{2+} 的半径（0.106 nm）大，因此需同时掺入 Na^{1+}（0.097 nm），形成 $NdNa(WO_4)_2$。

具有白钨矿型结构的主要化合物见表 4.8。

表 4.7　一些主要锆石型结构的化合物

正离子电荷组合	化合物	晶胞常数	
		a_0/nm	c_0/nm
2～6	$CaCrO_4$	0.7242	0.6290
3～5	YVO_4	0.7123	0.6292
4～4	$HfSiO_4$	0.6573	0.5964
5～3	$TaBO_4$	0.6213	0.5486
2，4～5	$(Sr_{0.5}Th_{0.5})\ VO_4$	0.7399	0.6545
2～2	$CaBeF_4$	0.690	0.607
4～4	$ThSiO_4 \cdot xH_2O$	0.7668	0.6260
3～5	$YbPO_4 \cdot xH_2O$	0.684	0.599

（引自张克从，1987）

表 4.8　一些具有白钨矿型结构的主要化合物

正离子电荷组合	化合物	晶胞常数	
		a_0/nm	c_0/nm
1～7	$KRuO_4$	0.5609	1.2991
2～6	$CaWO_4$	0.5243	1.1376
3～5	$YbAsO_4$	0.494	1.117
4～4	$CeGeO_4$	0.5095	1.1167
2，4～5	$(Pb_{0.5}Th_{0.5})\ VO_4$	—	—
1，3～6	$(Na_{0.5}Dy_{0.5})\ TeO_4$	0.5251	1.1595
3～4，6	$Y\ (Si_{0.5}W_{0.5})\ O_4$	0.500	1.109
1～6	$KCrO_3F$	0.546	1.289
1～8	$KOsO_3N$	0.5706	1.3094
2～2	$CaZnF_4$	0.5323	1.1012
3～1	$YLiF_4$	0.5175	1.074
1～3	$NaAlH_4$	0.5024	1.1353

（引自张克从，1987）

c. 重晶石（$BaSO_4$）型

$D_{2h}^{16}-Pnma$，$a_0=0.8884$ nm，$b_0=0.5458$ nm，$c_0=0.7154$ nm，$Z=4$．$[SO_4]^{2-}$为孤立四面体，Ba 的 $CN=12$。结构如图 4.32 所示。

具有重晶石型结构的晶体见表 4.9。

d. 具有有序的 SiO_2 型结构的 ABX_4 型化合物

结构与 SiO_2 相似，由各种四面体共角顶规则联结而成。

包括 $AlPO_4$、$AlAsO_4$、$GaPO_4$、$BAsO_4$ 等。其中 $AlPO_4$ 为优良压电晶体（优于石英），热稳定性高于 $LiNbO_3$、$LiTaO_3$，可作为声表面波器件材料。

e. 可归化为金红石（TiO_2）型结构的 ABX_4 型化合物

包括一些 ABO_4 型锑酸盐，铌酸盐和钽酸盐，钒酸盐（$RhVO_4$、$CrVO_4$），见表 4.10。

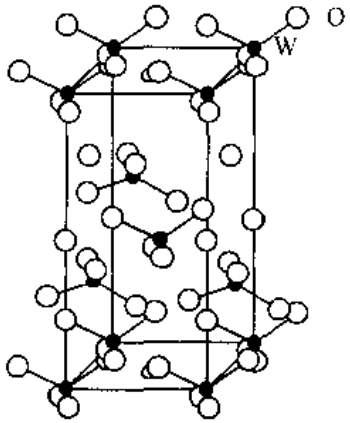


图 4.31 白钨矿的晶体结构

（引自张克从，1987）

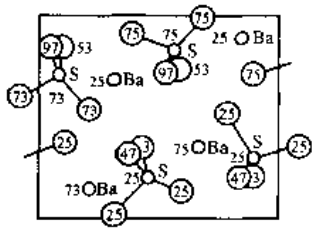


图 4.32 重晶石的晶体结构

（引自吕孟凯，1996）

表 4.9 一些具有重晶石型结构的化合物晶体

正离子电荷组合	化合物	晶胞常数			其他例子
		a_0/nm	b_0/nm	c_0/nm	
1～7	$KBrO_4$	0.893	0.5921	0.7488	$AClO_4$ (A=K, Rb, Cs, Tl, NH_4, H_3, …) $AMnO_4$ (A=K, Rb, Cs, NH_4) NH_4BrO
2～6	$BaCrO_4$	0.9103	0.5526	0.7337	$ACrO_4$ (A=Ba, Sr, Pb, Sm, Eu, Sn) $PbCrO_4$, $PbSeO_4$, $BaSeO_4$, $BaMnO_4$, $BaFeO_4$
1～6	KSO_3F	0.862	0.589	0.735	NH_4CrO_3F, KSO_3F, NH_4SO_3F, $RbSO_3F$
2～5	$BaPO_3F$	0.868	0.563	0.728	
1～5	KPO_2F_2	0.8039	0.6205	0.7635	APO_2F_2 (A=K, Rb, Cs, NH_4)
2～3	$BaBOF_3$	0.878	0.541	0.716	
2～2	$PbBeF_4$	0.8435	0.5341	0.6875	$BaBeF_4$
1～3	KBF_4	0.8659	0.5480	0.7030	ABF_4 (A=K, Rb, Cs, Tl)
1～3	NH_4AlCl_4	1.1005	0.7065	0.926	

（引自张克从，1987）

表 4.10 一些 ABO_4 型锑酸盐、铌酸盐和钽酸盐的金红石型结构

B / A	Sb		Nb		Ta	
	a_0/nm	c_0/nm	a_0/nm	c_0/nm	a_0/nm	c_0/nm
In	0.474	0.3215	黑钨矿		黑钨矿	
Sc	0.4705	0.317	黑钨矿		黑钨矿	
Rh	0.4601	0.3100	0.4700	0.3019	0.4696	0.3028
Ti	—	—	0.4712	0.2996	0.4689	0.3070
V	0.458	0.306	0.4681	0.3033	0.4676	0.3043
Cr	0.4577	0.3042	0.4646	0.3011	0.4641	0.3018
Fe	0.4623	0.3011	0.4690	0.3056	0.4683	0.3051
Ga	0.459	0.303	[$AlNbO_4$]		0.4568	0.2964

（引自张克从，1987）

f. 属于萤石（CaF_2）型结构的 ABX_4 型化合物

这类晶体见表 4.11。其中 A、B 离子可以是无序排列，如高温型 $NaYF_4$ 等，也可以是有序排列，如 $SrCrF_4$ 晶体。A，B 有序排列时晶胞增大一倍，如图 4.33。

表 4.11　萤石型结构的 ABX_4 型化合物

正离子电荷组合	化合物	晶胞常数 a_0/nm	其他例子
2～6	$PbUO_4$	0.5600 空间群为 O_h^5-Fm3m	
3～5	$LaPaO_4$	0.5525	$APaO_4$（A=Pr→Lu，Y，Sc，In，Pu，Am，Cm）；$LnUO_4$（Ln=Nd→Lu，Y，Sc，Bi）；$LaUO_{4+x}$，$LnNpO_4$（Ln=La，Pr→Lu，Y）
4～4	$CePaO_4$	0.5455	$CeNpO_4$，$UZrO_4$
1～3	$NaTlF_4$	0.5447	$NaLnF_4$（Ln=Tb→Lu），$KLaF_4$，$KCeF_4$
2～2	$SrCaF_4$	0.562	$BaSrF_4$
2～3	$BaCeOF_3$	0.612	

（引自张克从，1987）

3）A_2BX_4（或 AB_2X_4）化合物

主要的 A_2BX_4 型化合物见表 4.12。A_2BX_4 型晶体结构分布区域如图 4.34。

表 4.12　主要 A_2BX_4 型化合物的结构型

结构型	结构特性	同型结构
β-K_2SO_4	孤岛状的 SO_4^{2-} 四面体	硫代钼酸盐，硫代钨酸盐，硫代铬酸盐等
K_2NiF_4	包含层状钙钛矿型结构	A_2BF_4 中，A=大的正离子，B=中间大小的正离子
橄榄石	六方最紧密堆积负离子层	A_2BX_4 中，A=Si，Ge；X=S，Se；B=中间大小正离子
尖晶石	立方最紧密堆积负离子层	A_2BO_4 中，A，B=中间大小正离子
$CaFe_2O_4$	充满 Ca^{2+} 离子管道的八面体网络	在 A_2CaO_4 中，A=适中大小的正离子，Ln_2BX_4（B=Sr，Ba；X=O，S，Se；Ln=镧系原素离子）
硅铍石	具有连续圆筒状管道的四面体网络	A_2BO_4 中，A=Be，Zn；B=Si，Ge

（引自张克从，1987）

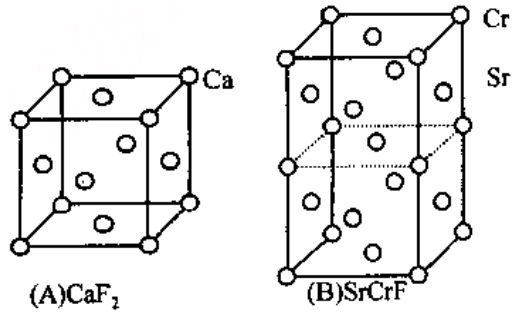


图 4.33　CaF_2 和 $SrCrF_4$ 晶胞中正离子的排列
（引自张克从，1987）

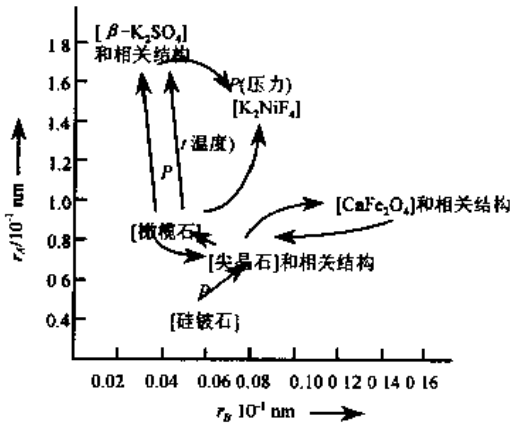


图 4.34　A_2BX_4 型晶体结构型分布区域示意图
（引自张克从，1987）

a. 橄榄石结构 $(Mg, Fe)_2SiO_4$

$D_{2h}^{16}-Pbnm$，铁橄榄石 Fe_2SiO_4，$a_0=0.4820$ nm，$b_0=1.0485$ nm，$c_0=0.6093$ nm，$Z=4$。镁橄榄石 Mg_2SiO_4，$a_0=0.4756$ nm，$b_0=1.0195$ nm，$c_0=0.5891$ nm，$Z=4$。橄榄石结构可近似看成由 O 作六方紧密堆积，二价阳离子充填 1/2 八面体空隙，Si 充填 1/8 四面体空隙。实心八面体和空心八面体平行 a 轴联结成锯齿状链，实心链和空心链相间排列形成平行(010)的层，实心链间由四面体联结，上下层错开使上层空心链对下层实心链。如图 4.35。

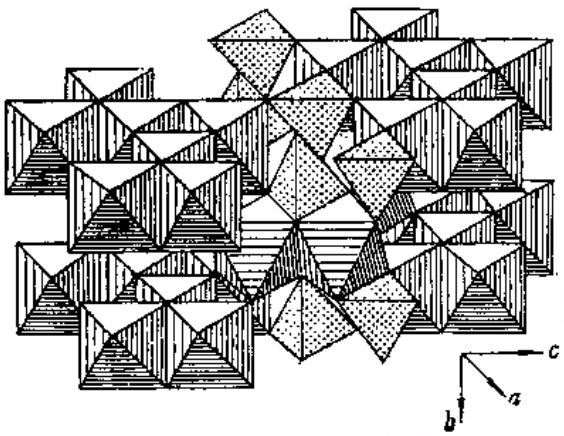


图 4.35 橄榄石的晶体结构

(引自王濮，1984)

属橄榄石型结构的化合物有：$A_2^{2+}B_1^{4+}O_4$、$A_2^{3+}B^{2+}O_4$、$A^{2+}A^{3+}B^{3+}O_4$、$A^{1+}A^{2+}B^{5+}O_4$、$A^{1+}A^{3+}B^{4+}O_4$（其中 A=Mg、Fe、Mn、Co、Zn、Ca 和 Pb，除 Ca 之外都可以以类质同象方式代替）以及少数的氧化物、硫化物和硒化物等。

b. 尖晶石 $(MgAl_2O_4)$ 型结构

尖晶石结构见上章（$Fd3m$，$a_0=0.8083$ nm，$Z=8$）。具有尖晶石型结构的主要氧化物见表 4.13，主要非氧化物见表 4.14。

属尖晶石型的矿物有：锌尖晶石 $(ZnAl_2O_4)$、铁尖晶石 $(FeAl_2O_4)$、锰尖晶石 $(MnAl_2O_4)$ 和镁铁尖晶石 $[Fe^{3+}(MgFe^{3+})O_4]$ 等。

尖晶石型结构的铁氧体（包括透明的 $LiAl_5O_8$-$LiFe_5O_8$ 固溶体）可用于电子计算机、电子仪表、电视和微波技术等方面。掺杂着色的尖晶石可用作首饰，人工尖晶石可用作半导体异质外延的衬底。

4.4 硅酸盐的晶体结构

Si 可以与氧形成 $[SiO_4]$ 四面体和 $[SiO_6]$ 八面体。已知的含 $[SiO_6]$ 八面体的化合物不多，大约只有 13 种具有独立的结构，另有大约相等数量的类质同象化合物。此外用光谱法已经证明约有 20～30 种硅有机化合物在水溶液中也具有 $[SiO_6]$ 配位。绝大多数的硅酸盐晶体含 $[SiO_4]$ 四面体，即晶体结构中的结构基元是硅氧四面体 $[SiO_4]^{4+}$。由于 Si^{4+} 的化合价是 4，配位数是 4，它赋于每一个氧离子的电价为 1，即等于氧离子电价的一半，氧离

表 4.13　具有尖晶石结构的主要氧化物

正离子电荷组合	化合物	晶胞常数 a_0/nm	其他例子
1～6	Ag_2MoO_4	9.313	Na_2MoO_4、Na_2WO_4、Li_2MoO_4
2～4	Zn_2SnO_4	8.665	$A_2^{2+}=Ni^{2+}$、Mg^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+} $B^{4+}=Si^{4+}$、Ge^{4+}、Mn^{4+}、V^{4+}、Ti^{4+}、Tc^{4+}、Mo^{4+}、Pd^{4+}、Pt^{4+}、Sn^{4+}
2～3	$MgCrO_4$	8.333	$A_2^{3+}=Al^{3+}$、Co^{3+}、Cr^{3+}、Ga^{3+}、Fe^{3+}、V^{3+}、Mn^{3+}、Rh^{3+} $B^{2+}=Ni^{2+}$、Mg^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{2+}、Cu^{2+}、Mn^{2+}、Cd^{2+}
1～3	$LiAl_5O_8$	7.927	$LiFe_5O_8$、$LiGa_5O_8$、$CuFe_5O_8$、$CuGa_5O_8$
1～4	$Li_4Mn_5O_{12}$	8.19	$Li_4Ti_5O_{12}$
2～5	$Zn_7Sb_2O_{12}$	8.594	$Co_7Sb_2O_{12}$、Zn_5Co_2-Ta_2O_{12}
2～6	$Zn_2Co_3TeO_8$	8.548	
1～2～5	$LiMgVO_4$	8.27	$LiNiVO_4$、$LiCoVO_4$、$LiZnVO_4$
1～3～4	$LiCrGeO_4$	8.20	$LiA^{3+}B^{4+}O_4$（A^{3+}=Al、Cr、Mn、Fe、Rh；B^{4+}=Ti、Mn）
1～2～4	$LiCoTi_3O_8$	8.390	α-$Li_2ZnMn_3O_8$

（引自张克从，1987）

表 4.14　具有尖晶石结构的主要非氧化物

化合物	晶胞常数 a_0/nm	其他例子
Li_2NiF_4	8.313	
$Fe_3O_{3.50}F_{0.50}$	8.416	Cu_2FeO_3F，$A_{0.80}Fe_{0.20}O_{3.3}F_{0.7}$（A=Mg、Co、Ni）
Al_3O_3N	7.940	
$ZnCr_2S_4$	9.986	CdY_2S_4，$CdEr_2S_4$，$CdHo_2S_4$，$CrGa_2S_4$，$CuTi_2S_4$，CuV_2S_4，$CuHf_2S_4$，$CuZr_2S_4$，$ZnMn_2S_4$，$CoCu_2S_4$，$FeIr_2S_4$，$CoIr_2S_4$，$NiIr_2S_4$，$CuIr_2S_4$
$LiAl_6S_8$	9.996	AB_5S_8（A=Ag、Cu；B=Al、In）$AgInAl_4S_8$，$AgGaCr_4S_8$，$AgAlCr_4S_8$，$CuAlSnS_4$，$CuCrZrS_4$
Y_2MgSe_4	11.57	A_2=Al_2、Cr_2、Rh_2、Sc_2、Lu_2；B=Mg、Zn、Cu、Mn、Cd、Hg、CdY_2S_4、…
$CuCr_2Te_4$	11.051	$ZnMn_2Te_4$
$CuCr_2Se_3Br$	10.416	$CuCr_2Se_3Cl$，$CuCr_2Fe_3I$，$CuIn_2Se_3Br$，$AgIn_2Se_3I$

（引自张克从，1987）

子另一半电价可用来联系其他阳离子，也可以与另一个硅离子联系。因此，在硅酸盐结构中，[SiO_4] 四面体既可以孤立地被其他阳离子包围起来，也可以彼此以共用角顶或共棱的方式连结起来形成各种形式的硅氧骨干。已知的共棱四面体硅氧化合物只有 Weiss 和 Weiss (1954) 报道的 SiO_2 的纤维状多晶变体，其余均为含共角顶硅氧四面体的硅酸盐。根据硅氧四面体联结方式，硅酸盐晶体可以分为岛状、环状、链状、层状和架状（穿插阴离子硅酸盐、混合阴离子硅酸盐）等。

在硅酸盐晶体结构中，Al 往往替代了硅氧四面体中的硅，形成 AlO_4^{5-} 四面体。硅酸盐晶体中还往往含有 F^-、Cl^-、OH^-、O^{2-} 等附加阴离子以平衡电荷，也常含结晶水分子和卉

离子 [H_2O^+] 等。

硅酸盐晶体种类繁多，上节介绍中已涉及几个简单的硅酸盐结构，本节将补充介绍不同类型硅酸盐中几个重要的典型结构，其他结构请参见有关书籍。

4.4.1 岛状结构

岛状结构中，硅氧骨干为孤立的 [SiO_4] 单四面体、[Si_2O_7] 双四面体、三四面体和其他多重四面体，硅氧骨干通式为：$[Si_mO_{3m+1}]^{(2m+2)-}$，m 为有限数。多重四面体又分为无枝和有枝两种，如图 4.36、4.37 所示。

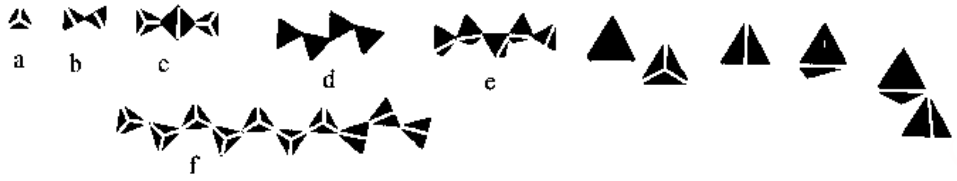


图 4.36 硅酸盐晶体中发现的无枝多重四面体

a. 单四面体；b. 双四面体；c. 三四面体；d. 四重四面体；e. 五重四面体；f. 十重四面体

（引自 F. 黎鲍，1989）



图 4.37 硅酸盐晶体中发现的有枝多重四面体

a、b. 两种不同的开枝三重四面体

（引自 F. 黎鲍，1989）

它们在结构中犹如孤岛，彼此间靠其他阳离子联系。

1. 橄榄石型结构

参见上节 A_2BX_4 型结构中橄榄石部分。

2. 石榴子石型结构

石榴子石包括一系列成分不同的硅酸盐，其化学成分可用通式 $A_3B_2[SiO_4]_3$ 代表，A 为二价阳离子（Mg、Fe、Mn、Ca 等），B 为三价阳离子（Al、Fe、Cr、Ti、V、Zr 等）。三价阳离子的离子半径接近，彼此间可以发生类质同象置换。二价阳离子中，Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}离子半径相对较小并可相互置换，而 Ca^{2+}离子半径相对较大，不能与其他二价阳离子相互置换。因此天然石榴子石存在两种类质同象系列：

铁铝榴石系列 $(Mg, Fe, Mn)_3Al_2[SiO_4]_3$：

镁铝榴石 $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$

铁铝榴石 $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$

锰铝榴石 $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$

钙铁榴石系列 $Ca_3(Al, Fe, Cr, Ti, V, Zr)_2[SiO_4]_3$：

钙铝榴石 $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$

钙铁榴石 $Ca_3(Fe^{3+}, Ti)_2[SiO_4]_3$

钙铬榴石　$Ca_3Cr_2\ [SiO_4]_3$

钙钒榴石　$Ca_3V_2\ [SiO_4]_3$

钙锆榴石　$Ca_3Zr_2\ [SiO_4]_3$

从材料学角度研究最多的是钙铝榴石。

石榴子石晶体结构：$O_h^{10}-Ia3d$，$a_0=1.1459\sim1.2048$ nm，$Z=8$。孤立的 $[SiO_4]$ 单四面体为三价阳离子的八面体所联结，其间形成一些较大的十二面体空隙（畸变的立方体），它的每个角顶为 O^{2-} 占据，中心为二价阳离子（$CN=8$），如图 4.38。

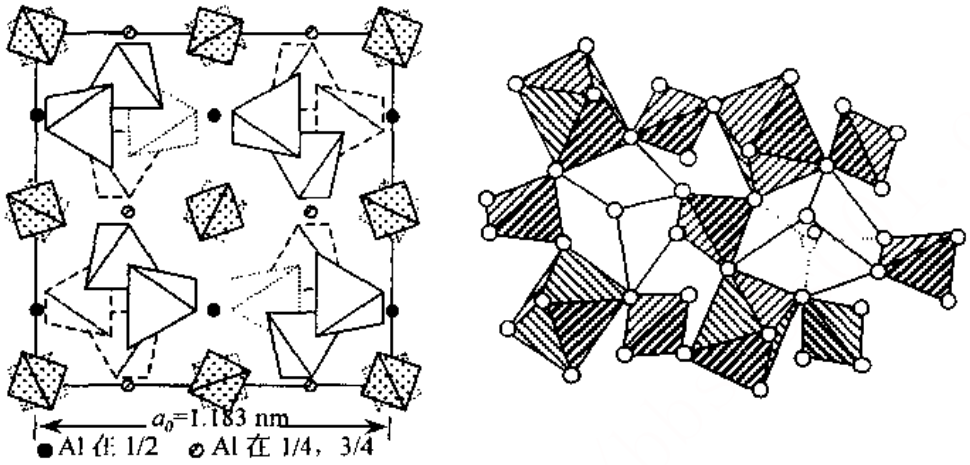


图 4.38　钙铝榴石 $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ 的晶体结构

（引自 T. 佐尔泰，1992）

实验证明，Al、Fe、Ga 可完全取代 Si 和 Al，钇（Y^{3+}）及稀土离子可取代 Ca，而得到一系列自然界不存在的人工石榴子石晶体，这类晶体通式可写成 $A_3B_5O_{12}$，$A=Y^{3+}$、Lu^{3+} …，$B=Al^{3+}$、Fe^{3+}、Ga^{3+}、…。其中最重要的是钇铝榴石（$Y_3Al_5O_{12}$）、钇铁榴石（$Y_3Fe_5O_{12}$）以及钆镓榴石（$Gd_3Ga_5O_{12}$）等。钇铝榴石为最重要的激光基质晶体，钇铁榴石为重要的铁磁晶体，钆镓榴石为磁泡衬底晶体，也是激光基质晶体、磁光与致冷晶体等。

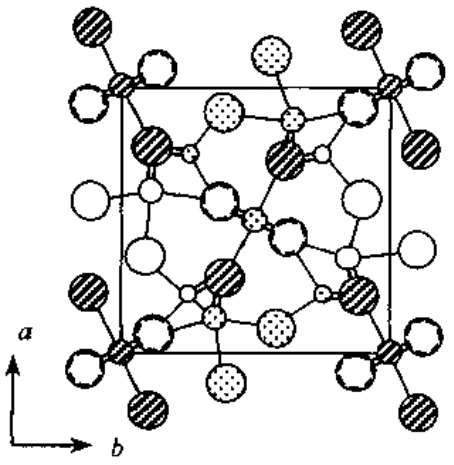


图 4.39　红柱石的晶体结构

（引自王濮，1984）

3. 红柱石（Al_2SiO_5）型结构

红柱石是含孤立 $[SiO_4]$ 四面体的含铝硅酸盐，正交晶系，$Pnnm$，$a_0=0.778$ nm，$b_0=0.792$ nm，$c_0=0.557$ nm，$Z=4$。晶体结构如图 4.39 所示，一半 Al 配位数为 6，组成 $[AlO_6]$ 八面体，以共棱方式沿 c 轴联结成链。链间以另一半配位数为 5 的 Al-O 多面体和 $[SiO_4]$ 四面体连结。O 有两种配位，一种参加 $[SiO_4]$ 四面体，与两个 Al、一个 Si 连结；另一种不参加 $[SiO_4]$ 四面体，与 3 个 Al 连结。Al_2SiO_5 有 3 种基本变体，除红柱石外，还有蓝晶石（三斜）和夕线石（正交晶系）。

4.4.2 环状结构

$[SiO_4]$ 以共角顶方式联结成封闭的环，根据 $[SiO_4]$ 四面体连结方式和环节的数目，可分为三元环、四元环、六元环等以及单环和双环、无枝和有枝环，有枝又进一步分为开枝和环枝（但环枝单环晶态硅酸盐至今尚未发现），如图 4.40、4.41、4.42、4.43 所示。环硅氧骨干的通式为：$[p^rSi_pO_{3p}]^{2p-}$，$p=p^r\geqslant 3$，有限数，p^r 为环单元数。

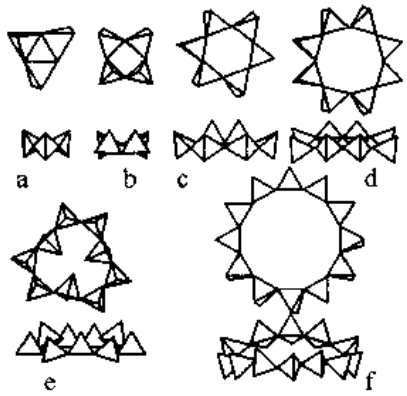


图 4.40 硅酸盐晶体中发现的无枝单环
a. 三节单环；b. 四节单环；c. 六节单环；
d. 八节单环；e. 九节单环；f. 十二节单环
（引自 F. 黎鲍，1989）

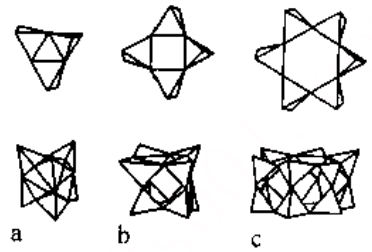


图 4.41 硅酸盐晶体中发现的无枝双环
a. 三节双环；b. 四节双环；c. 六节双环
（引自 F. 黎鲍，1989）

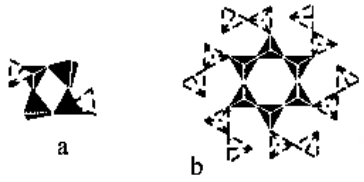


图 4.42 硅酸盐中发现的有枝单环
a. 开枝四节单环；b. 开枝六节单环
（引自 F. 黎鲍，1989）

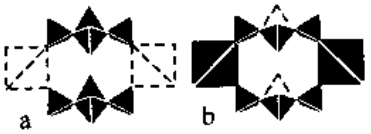


图 4.43 硅酸盐晶体中发现的有枝双环
a. 开枝四节双环；b. 也可画成环枝八节单环
（引自 F. 黎鲍，1989）

重要的环状结构是电气石型结构。电气石晶体具有良好的压电性。成分为：Na（Mg，Fe，Mn，Li，Al）$_3$Al$_6$ $[Si_6O_{18}]$ $[BO_3]_3$ $(OH, F)_4$。三方晶系，C_{3v}^5-R3m，$a_0=1.584\sim1.603$ nm，$c_0=0.709\sim0.722$ nm，$Z=3$。电气石晶体结构的基本特点为硅氧四面体组成复三方环。B 配位数为 3，组成平面三角形。Mg 配位数为 6（其中两个是 OH^-），组成八面体，与 $[BO_3]$ 共氧相连。在硅氧四面体的复三方环上方的空隙中有配位数为 9 的一价阳离子 Na 分布。环间以 $[AlO_5(OH)]$ 八面体相连结，如图 4.44 所示。

4.4.3 链状结构

$[SiO_4]$ 四面体以角顶连结成沿一个方向无限延伸的链，分开枝和无枝的单链、双链、三重链、四重链、五重链等多重链和杂化枝多重链，如图 4.45、4.46、4.47、4.48、4.49、4.50、4.51 所示。

其中无枝单链骨干的通式为：$[PSi_pO_{3p}]^{2p-}$，$P=p$，有限数，P 为四面体周节数，p 为硅氧四面体数。无枝多重链硅氧骨干的通式为：$[PSi_{2p}O_{6p-l}]^{(4p-2l)-}$，$P=p$，有限数，$l$ 为一

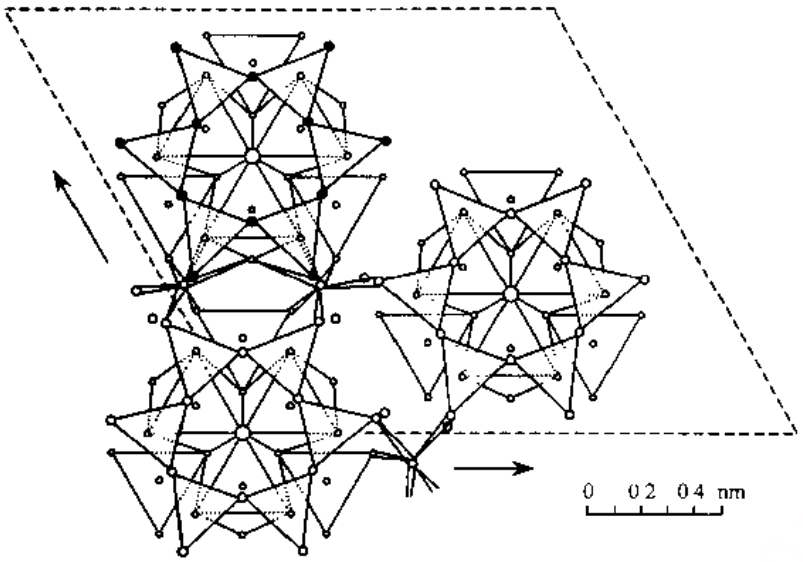


图 4.44 电气石的晶体结构

(引自潘兆橹，1994)

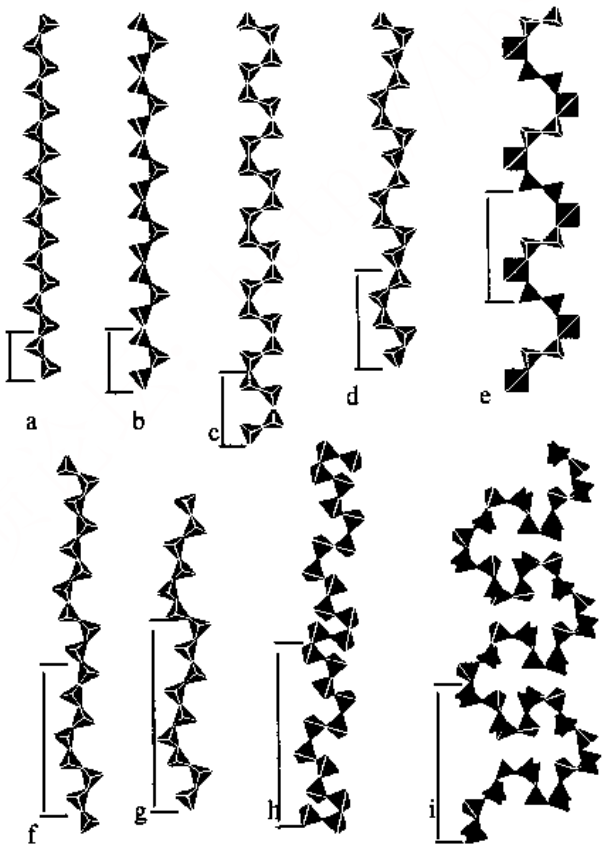


图 4.45 硅酸盐晶体中发现的无枝单链

(引自 F. 黎鲍，1989)

a. 二节单链；b. 三节单链；c. 四节单链；d. 五节单链；e. 六节单链；f. 七节单链；g. 九节单链；h. 十二节单链；i. 二十四节单链

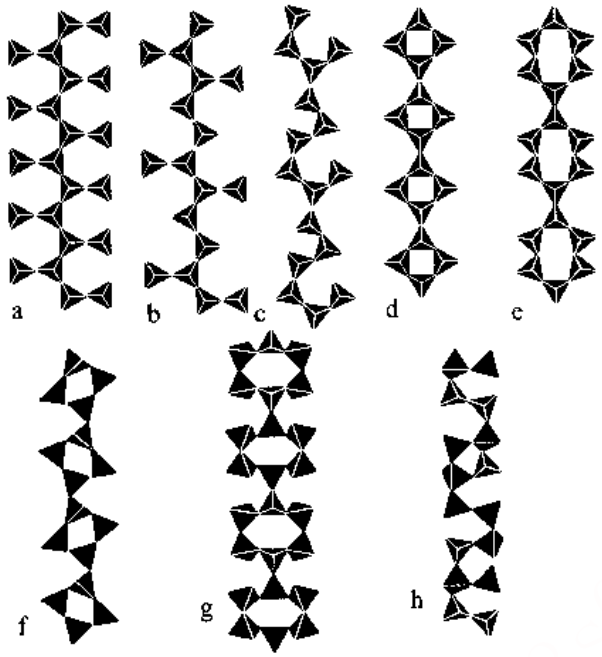


图 4.46　硅酸盐晶体中发现的有枝单链

(引自 F. 黎鲍，1987)

a. 开枝二节单链；b. 开枝四节单链；c. 开枝五节单链；d. 环枝三节单链；e. 环枝四节单链；f. 环枝六节单链；g. 环枝八节单链；h. 环枝十节单链

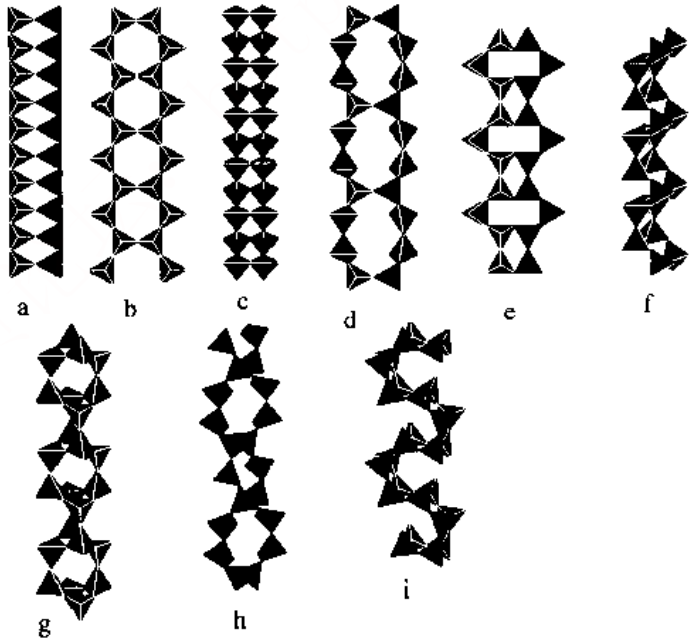


图 4.47　硅酸盐晶体中发现的无枝双链

(引自 F. 黎鲍，1989)

a. 无枝一节双链；b、c. 无枝二节双链；d、e、f. 无枝三节双链；g. 无枝四节双链；h. 无枝五节双链；i. 无枝六节双链

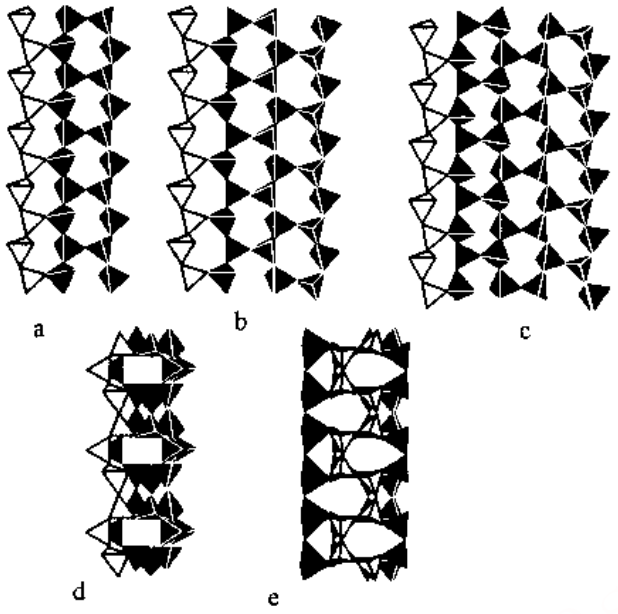


图 4.48　硅酸盐晶体中发现的无枝多重链

(引自 F. 黎鲍，1987)

a. 无枝二节三重链；b. 无枝二节四重链；c. 无枝二节五重链；d. 无枝三节四重链；e. 无枝四节四重链

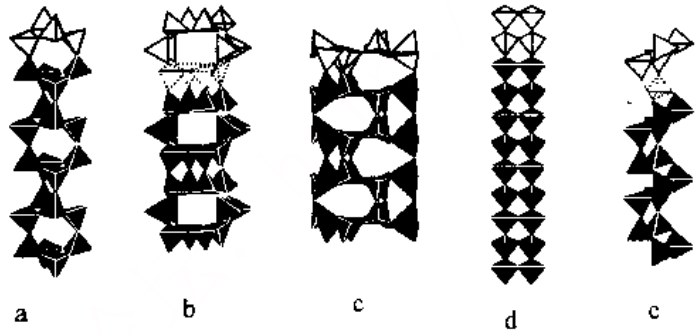


图 4.49　硅酸盐晶体中发现的各种管状链

(引自 F. 黎鲍，1989)

a. 短柱石；b. 硅铈钙钾石；c. 人工合成的 $K_8Cu_4[Si_{16}O_{40}]$；d. 人工合成的 $Li_4[SiGe_3O_{10}]$；e. 板晶石

个重复单元中两个单链间的交连数。最常见者为单链和双链硅酸盐。

1. 辉石类

辉石类矿物为一固溶体系列，其分类如图 4.52 所示。图底部的辉石类为 Fe-Mg 固溶体，具斜方对称，一般称斜方辉石。透辉石和钙铁辉石间的辉石也构成完全的 Fe-Mg 固溶体，但对称为单斜，称单斜辉石。成分图顶部为三斜对称的硅灰石。

辉石类的基本结构组成是四面体单链和双八面体带。曾经认为四面体链是如图 4.53a 所示的形状（直链，称 E 链），实际上只有极少数辉石具有这种类型的链，而几乎所有的辉石都具有介于图 4.53b 和 4.53c 中间的对称的扭折链。

辉石类中的四面体链平行 c 轴，相间链中的四面体分别指向上和指向下。四面体的自由

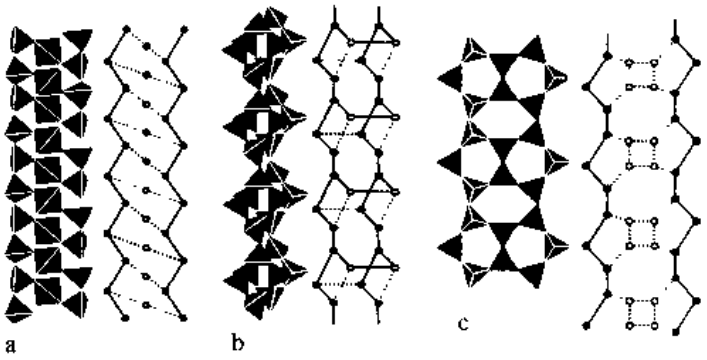


图 4.50　硅酸盐晶体中发现的有枝双链以及它们的拓扑表示

（引自 F. 黎鲍，1989）

a. 开枝二节双链；b、c. 环枝三节双链；—·—·—为基链线

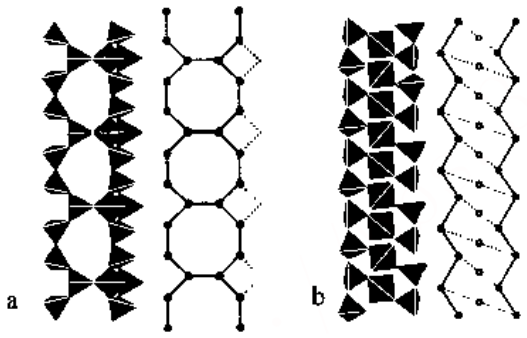


图 4.51　硅酸盐晶体中发现的杂化枝双链以及它们的拓扑表示

（引自 F. 黎鲍，1989）

a. 杂化枝三节双链；b. 杂化枝二节双链；—·—·—为基链线

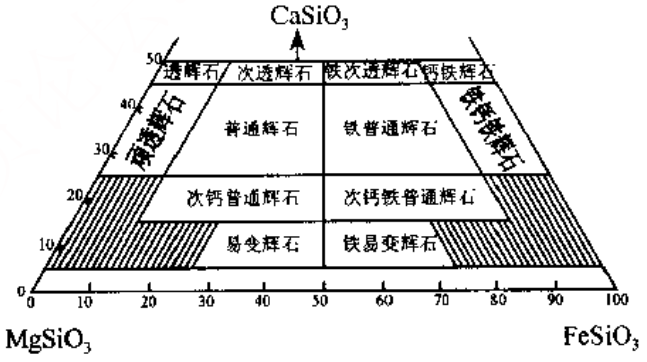


图 4.52　$MgSiO_3$-$FeSiO_3$-$CaSiO_3$ 体系中辉石四边形成分图

（引自王濮，1984）

角顶通过共用氧离子与平行 c 轴的八面体带连结。每个八面体带在其两侧都与一个四面体链连结，犹如一个工字梁，完整的辉石结构由工字梁的交错图案组成，如图 4.54 所示。相邻的工字梁通过四面体底面自由顶点与 M2 八面体的自由顶点相互连结。

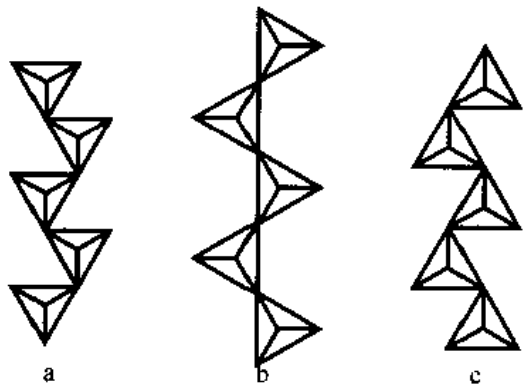


图 4.53　辉石类中四面体链的主要变化

（引自 T. 佐尔泰，1992）

a、b. 理想的对称堆积的链；c. E 链

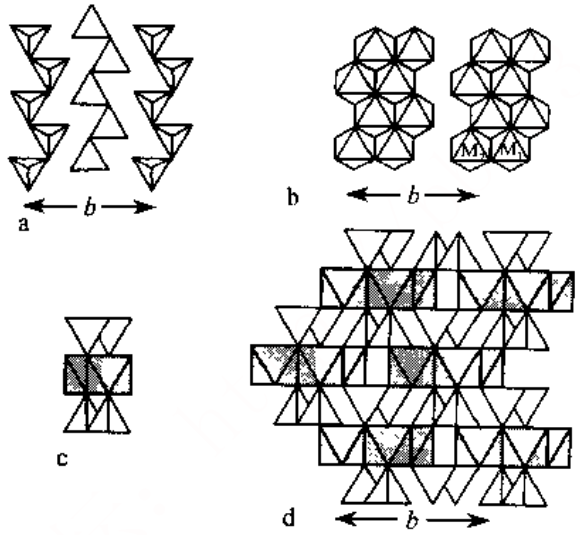


图 4.54　辉石结构的基本组成

（引自 T. 佐尔泰，1992）

a. 特征的四面体链；b. 八面体链（标出 M1 和 M2 八面体的符号）；c. TM 链；d. 链沿 c 轴的图像

实际辉石结构与理想的对称排列有很大偏离。层状硅酸盐中，四面体旋转的角度基本上是四面体和八面体位置阳离子相对大小的函数，辉石和角闪石中八面体和四面体链的连结与层状硅酸盐相似。但在链状硅酸盐中，非共用的底面四面体角顶和适当的八面体棱之间的距离必须匹配，这一条件可通过四面体的旋转得以满足。由于两个链边上的四面体和八面体之间共用的位置的移动，四面体的旋转必须伴随有 M2（或角闪石中的 M4）八面体位置的成对变形。对于不同的堆积顺序，八面体（M2 或 M4）的变形也不同。A＋B 八面体链的理想模型以及在 C 和 A 位置的四面体层的氧原子分别用图 4.55 表示。在这两种情况中，四面体的旋转是通过 B 层中一行列氧的移动来实现，在图 4.55 中用箭头表示。

在正向字母表示的排列顺序中，如 A＋BC（图 4.55a 和 4.55b），M2 八面体的大小随四面体旋转的增加面增大，移动的氧原子靠近第二个 M2 阳离子形成一个新键。在反向字母

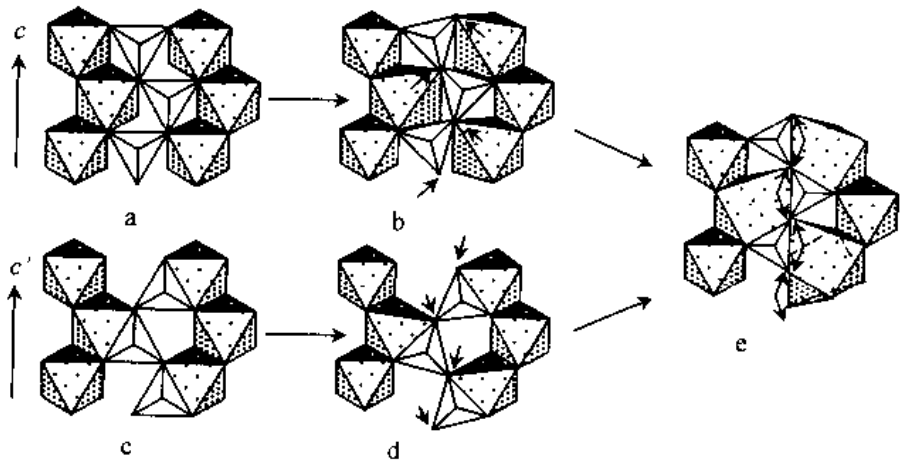


图 4.55　四面体旋转和 M2 八面体位置变形的配合效应示意图

（引自潘兆橹，1994）

a. AB 八面体层加上 C 氧原子层的理想模型；b. 四面体旋转 15°情况下，M2 八面体相应的变形；c. A＋B 八面体层加上 A 氧原子层的理想模型；d. 四面体旋转 15°时，M2 八面体的变形；e. 四面体完全旋转（$\bar{\alpha}=0$）时，两种模型相同，都包含 E 链

表示的顺序中，如 A＋BA（图 4.55c 和 4.55d），M2 八面体随四面体旋转的增加面变小，移动的氧和相邻的 M2 阳离子之间的距离也增加，因而不形成新的键。但在 $\bar{\alpha}=30°$时，移动的氧与相邻的 M2 阳离子达到成键距离。即当 $\bar{\alpha}=30°$时，A＋BC 和 A＋BA 堆积的变形样式是相似的（图 4.55e）。

如果八面体层两侧的氧原子层都以正向字母顺序排列，如 CA＋BC，M2 阳离子由六次配位变为八次配位。如果一氧原子层为正向字母顺序，另一层为反向字母顺序，如 CA＋BA 或 BA＋BC，M2 位置的配位变为七次配位。如果两层氧原子都是反向字母顺序，如 BA＋BA，六次配位将保持不变，直到 $\bar{\alpha}=30°$。

所以，辉石（和角闪石）结构中不同的堆积顺序不只是简单的多型，而是代表了适合于不同阳离子结合时的不同结构模型。例如，大阳离子辉石如 Ca 和 Na（半径约为 0.10 nm）的氧原子层为正向字母顺序，如图 4.56 所示的透辉石（$CaMgSi_2O_6$）和硬玉（$NaAlSi_2O_6$）。小阳离子辉石如 Li 和 Al（半径分别为 0.074 nm 和 0.053 nm）中氧原子层为反向字母顺序，如锂辉石（$LiAlSi_2O_6$）。

2. 角闪石类

角闪石类的一般成分分类见图 4.57。沿着图底部的角闪石具有斜方对称，称为斜方角闪石。透闪石和阳起石之间的角闪石称为钙质角闪石，成分和结构都与钙质单斜辉石相似。

角闪石与辉石结构上的不同是四面体和八面体链的宽度。角闪石中四面体是双链，八面体的宽度为 3 个和 4 个八面体相间排列，如图 4.58a、b。其结构具有 4 个结晶学上不同的八面体位置，分别用 M1、M2、M3、M4 表示，如图 4.58b、c。M4 位置与辉石的 M2 位置极为相似，可容纳 Ca^{2+}。角闪石各有两个 M1、M2、M4 位置，但只有一个 M3 位置，在标准的分子式中共有 7 个八面体阳离子。当 M4 位置全部为 Ca 所占据时，分子式为 $Ca(Mg,Fe)_5(OH)_2Si_8O_{22}$，与钙质辉石中当 M2 位置全部为 Ca 时的分子式 $CaMgSi_2O_6$ 相似。

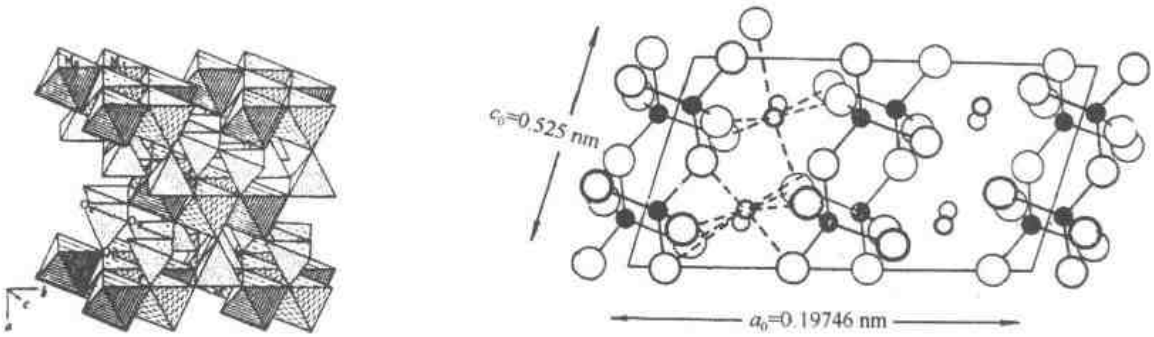


图 4.56　透辉石 $CaMgSi_2O_6$ 的晶体结构

（引自王濮，1984）

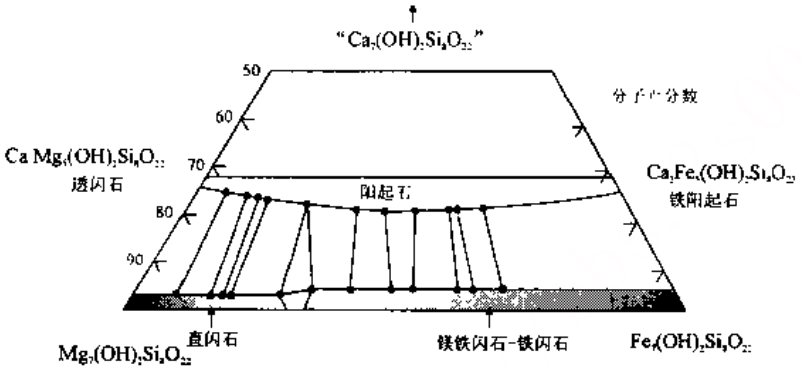


图 4.57　角闪石四边形成分图

（引自 T. 佐尔泰，1982）

与辉石不同的是，角闪石具有不与四面体共用的八面体角顶，在这些角顶的阴离子通常是 $(OH)^-$、Cl^-或 F^-。由于双四面体较宽，在正常的八面体链之间出现一排附加的八面体位置，用 A 表示，如图 4.58d。K^+、Na^+占据 A 位置以平衡电价，因此该位置一般不是全部充满，如普通角闪石。

其他方面，如四面体和八面体变形的作用、堆积顺序和可能多型等等，角闪石与辉石极为相似。由于角闪石中四面体和八面体链较宽，其 {110} 解理交角较小，为 56°和 124°（辉石中为 90°）。

图 4.59 是普通角闪石的晶体结构示意图。

4.4.4　层状结构

层状结构可以由基链结构连续交连而成。分为有枝和无枝的单层和双层结构以及杂化枝双层结构，如图 4.60、4.61、4.62、4.63、4.64 所示。

若把单层看成多重数为∞的多重链，则无枝单层硅氧骨干的通式为：$[PSi_nO_{3n-\sum_1^n l_i}]^{-2(n-\sum_1^n l_i)}$，$n \leq \sum_1^n l_i \leq np$ 和 $3np-\sum_1^n l_i$ 是最可能小整数。

常见的层状硅酸盐的基本结构由四面体与平行的八面体配位阳离子层相间组成。交替的类型有两种：一种是一层四面体 T 与一层八面体 M 由共用氧所连结，用 TM 表示；另一种是一层八面体夹在两层四面体之间组成，用 TMT 表示。根据八面体层中阳离子的电价，

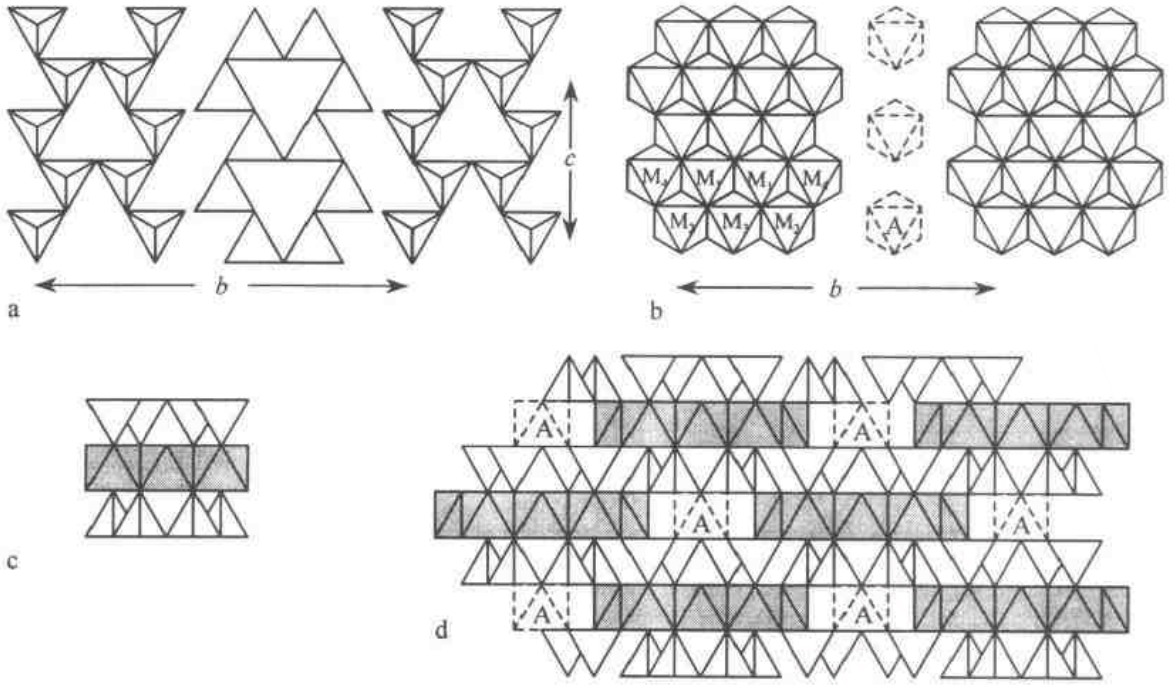


图 4.58　角闪石结构的基本组成

（引自 T. 佐尔泰，1992）

a. 四面体双链；b. 3 个和 4 个八面体宽的链，标记为 M1、M2、M3、M4 和 A；

c. TMT 工字梁；d. 角闪石结构沿 c 轴的图像

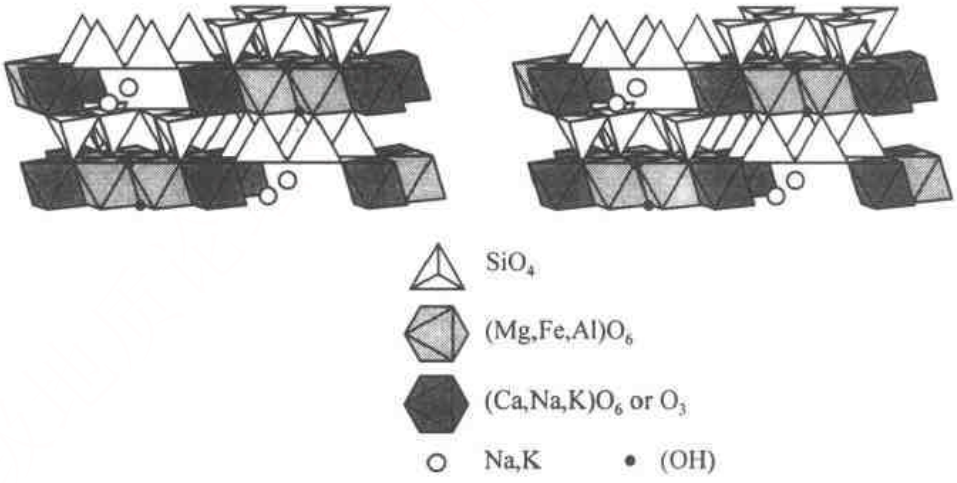


图 4.59　钙质闪石 $(Ca, Na, K)_{2\sim3}(Mg, Fe, Al)_5(OH)_2Si_8O_{22}$的晶体结构

（引自 T. 佐尔泰，1992）

可进一步对 TM 和 TMT 的结构进行划分。如果阳离子是二价的，如 Mg^{2+}、Fe^{2+}，所有八面体位置被全部占满，以保持与四面体骨架、羟基离子和其他阳离子的电价平衡，称三八面体层。如果八面体层的阳离子为三价，如 Al^{3+}，3 个八面体中只有二个被占据，称为二八面体层。三八面体层也称为水镁石层，二八面体层也称为三水铝石层。

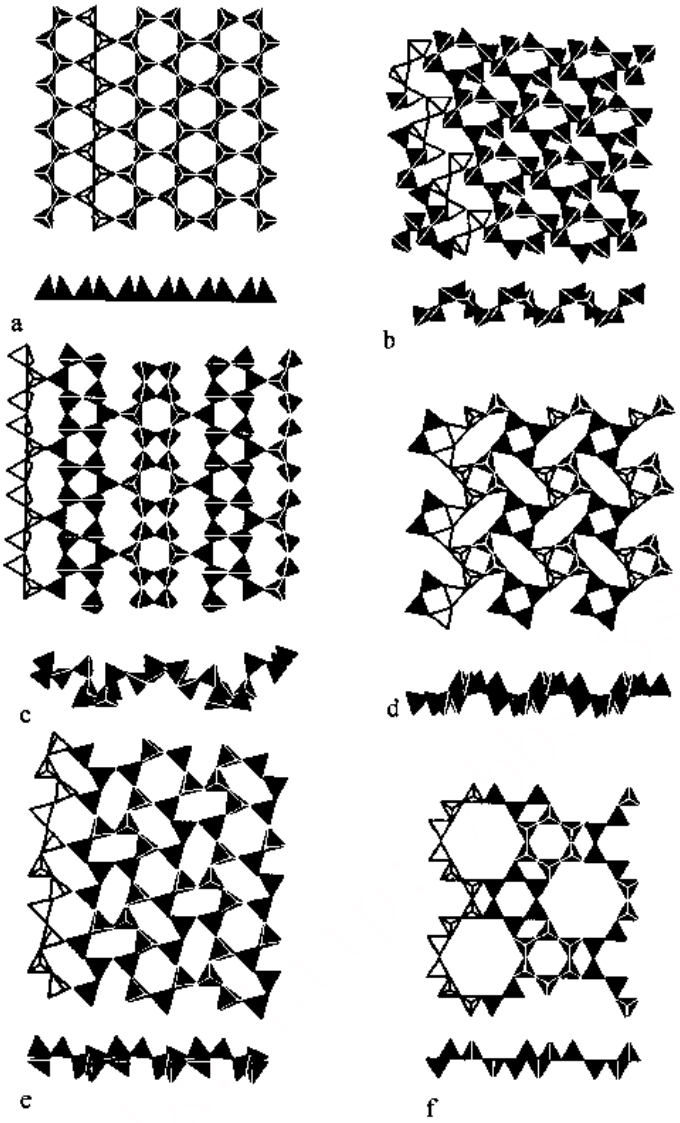


图 4.60　硅酸盐晶体中发现的只含三连四面体的各种无枝单层

（引自 F. 黎鲍，1987）

a. 无枝二节单层；b、c. 无枝三节单层；d、e. 无枝四节单层；f. 无枝六节单层

四面体层并非具有理想的六方对称，而是因四面体旋转了 30°而呈接近三方对称，如图 4.65 所示。四面体底面的角顶是氧原子，顶面 2/3 是氧，1/3 是 OH^-，它们既是四面体层的一部分，也是八面体的角顶。

四面体层的单位平移（即平移等效的角顶氧的间距）为 $a=0.456$ nm，$b=0.795$ nm，这些角顶氧必须与上覆 M 层中的八面体共用。二八面体 M 层中，平移等效的氧的间距为 $a=0.468$ nm，$b=0.810$ nm，因此二八面体层与四面体层之间会产生不匹配。三八面体层中的对应间距为 $a=0.514$ nm，$b=0.891$ nm，也会产生不匹配。这种不匹配通过 T 层中四面体的旋转和倾斜来补偿，如图 4.66 所示。旋转角由下式给出：

$$\alpha = 30 - \bar{\alpha} = \cos^{-1}\left(\sqrt{\frac{3}{4}}\,\frac{\text{八面体边长}}{\text{四面体边长}}\right)$$

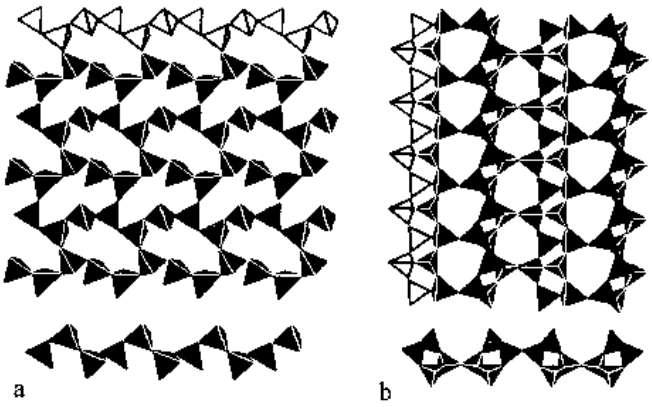


图 4.61　硅酸盐晶体中发现的含非三连四面体的无枝单层

（引自 F. 黎鲍，1987）

a. 无枝三节单层；b. 无枝二节单层

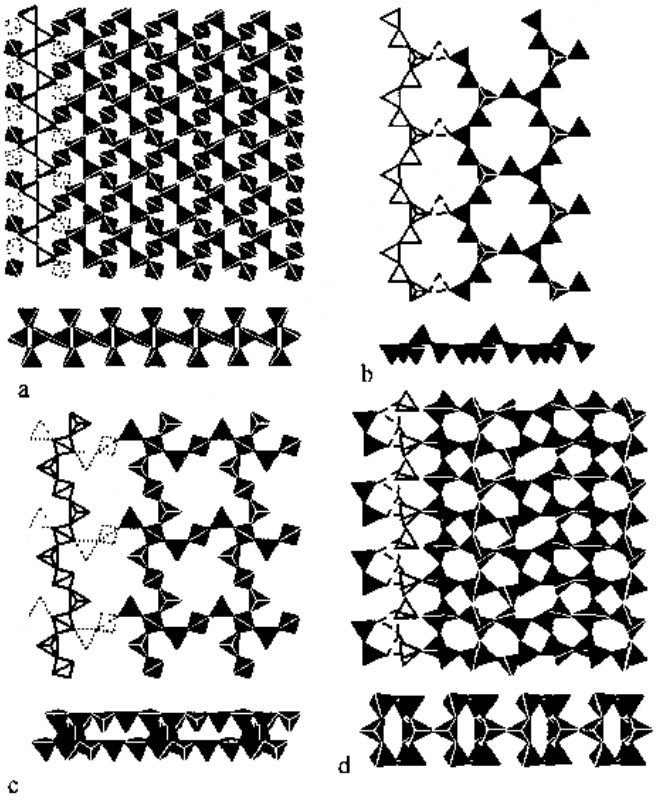


图 4.62　硅酸盐晶体中发现的有枝单层

（引自 F. 黎鲍，1987）

a. 开枝二节单层；b、c. 开枝四节单层；d. 环枝四节单层

有些层状硅酸盐结构发生卷曲，形成卷状结构，晶体具有纤维状的外形，如蛇纹石石棉。

层状结构的特点是结构单元层在垂直 c 轴方向堆垛而成，因此层状结构晶体广泛存在多型现象。

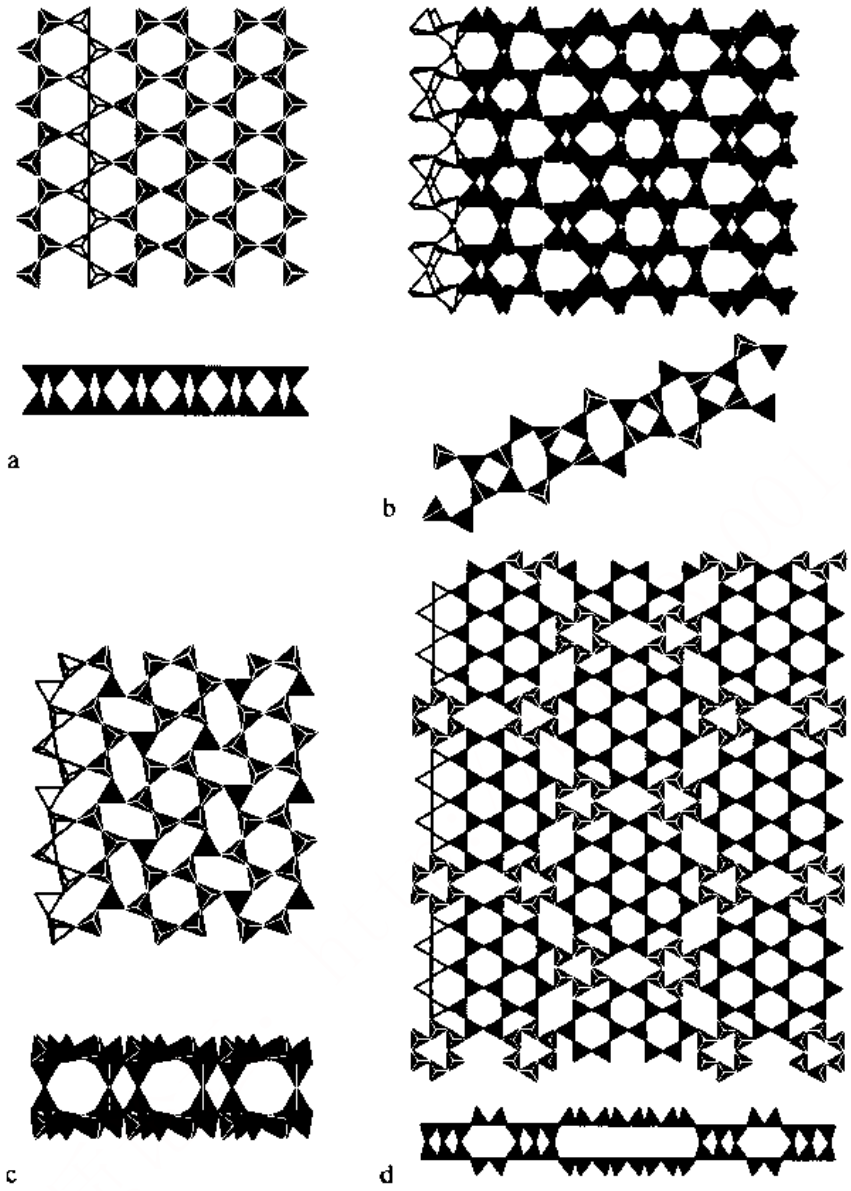


图 4.63　硅酸盐晶体中发现的无枝双层

（引自 F. 黎鲍，1987）

a. 无枝二节双层；b、c. 无枝四节双层；d. 无枝九节双层

主要的层状硅酸盐晶体结构：

（1）高岭石、蛇纹石及有关的矿物，结构单元层为 TM，单元层间由弱的氢键连结，如图 4.67 所示。

（2）叶蜡石和滑石，结构单元层为 TMT，电中性，结构单元层间由范德华力连结，如图 4.68 所示。

（3）云母类，结构单元层为 TMT+C，四分之一的四面体由 Al^{3+} 占据，多余的负电荷由 TMT 层间的一价阳离子（如 K^+ 或 Na^+）占据。结构如图 4.69 所示。

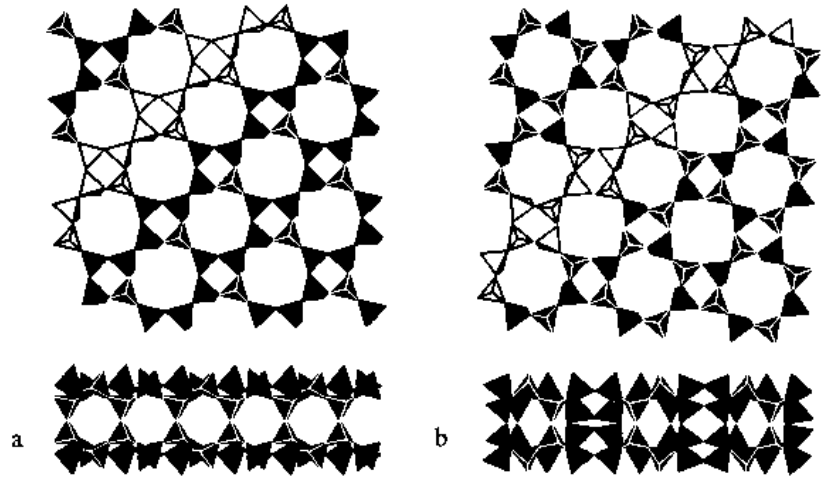


图 4.64　硅酸盐晶体中发现的有枝双层

（引自 F. 黎鲍，1987）

a. 环枝三节双层；b. 环枝六节双层

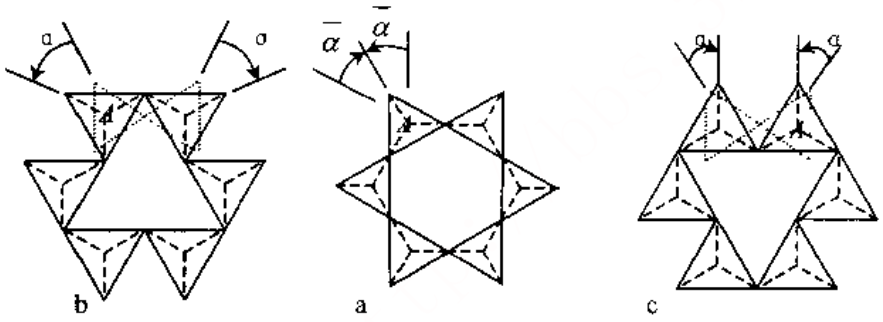


图 4.65　(a) 四面体层（E 层）中理想的六方环，(b) 正旋转 α 后环的复三方排列和 (c) 负旋转 α 后环的复三方排列

（引自 T. 佐尔泰，1992）

(4) 绿泥石、蛭石，结构单元层为 TMT+M，TMT 单元由另一个 M 层连结。蛭石中只是部分地形成 M 层，并与水分子相混合。结构如图 4.70 所示。

(5) 坡缕石和海泡石，结构与云母相似，但是在 TMT 单元的两种四面体层指向上、下的交替四面体带不同，如图 4.71 所示。坡缕石和海泡石是仅有的具纤维状结晶习性的层状硅酸盐。

(6) 蒙皂石类（蒙脱石、贝得石、皂石等），结构单元层为 TMT+H_2O+C，TMT 单元中存在 Al^{3+} 代替 Si^{4+}，因而在 TMT 单元之间存在连结松散的阳离子 C 和分子水 H_2O。结构如图 4.72 所示。

白云母和金云母具有高的绝缘性和耐热性，强的抗酸性和良好的机械强度，并能解理成有弹性的透明薄片，所以是电气、无线电和航空等工业的重要材料。高岭石、滑石；蒙脱石等可作为陶瓷工业的原料及化学工业的原材料。

4.4.5　架状结构

双层可看成是由单层通过其中部分或全部四面体与相邻层的 [illegible]体联结而成，架状结

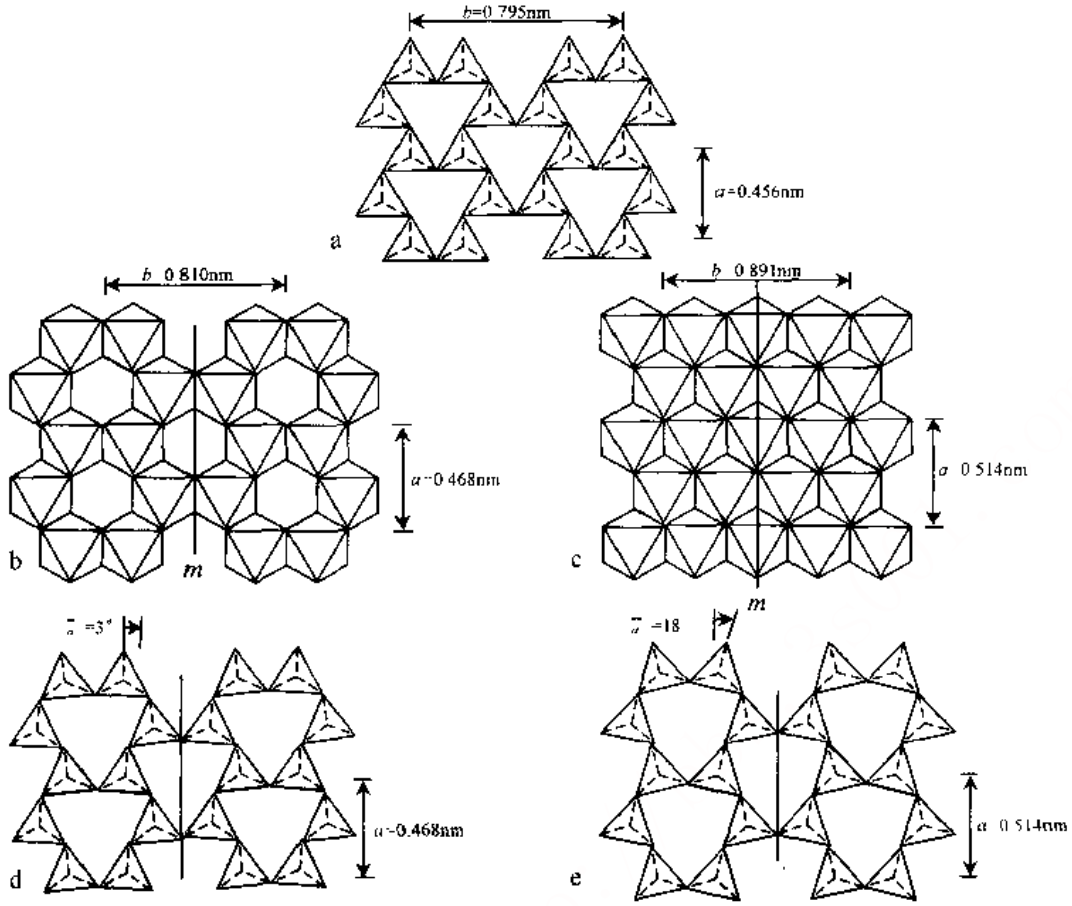


图 4.66 TM 层中四面体层与八面体层通过旋转共角顶相连示意图

(引自 T. 佐尔泰，1992)

a. 理想的四面体层，具有正交的 a、b 单位平移；b. 理想的二八面体层（Al 层）；c. 理想的二八面体层（Mg 层）；d. 3°旋转使四面体层与二八面体层匹配；e. 18°旋转使与四面体层与三八面体层匹配

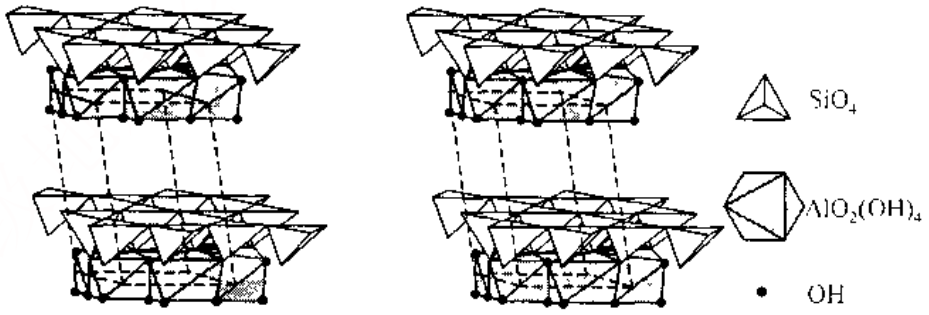


图 4.67 1M 高岭石 $Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$的晶体结构

(引自 T. 佐尔泰，1992)

构则可看成是更多单层通过由双层外指端氧原子加到母层上而形成。与双层硅酸盐一样，架状硅酸盐一般情况下所有四面体参与相邻层的键连（但不绝对），即几乎全部硅氧构架只含四连四面体，分子式为：$[T_nO_{2n}]$。图 4.73 是几种架状结构示意图。与其他类型结构一样，

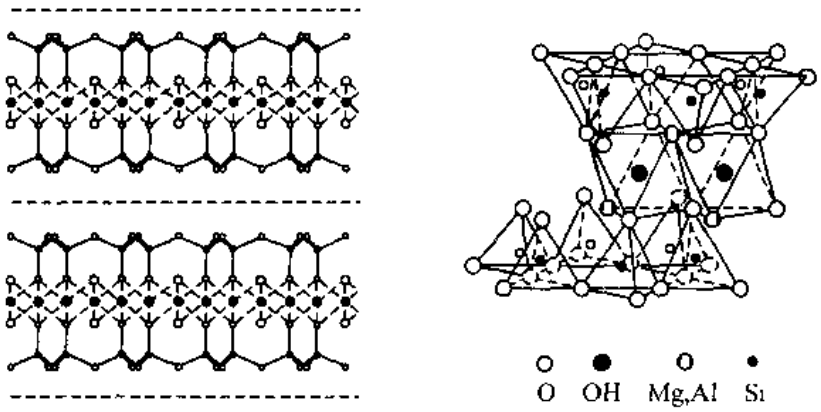


图 4.68　$2M_2$ 叶蜡石 $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$的晶体结构

（引自 T. 佐尔泰，1992）

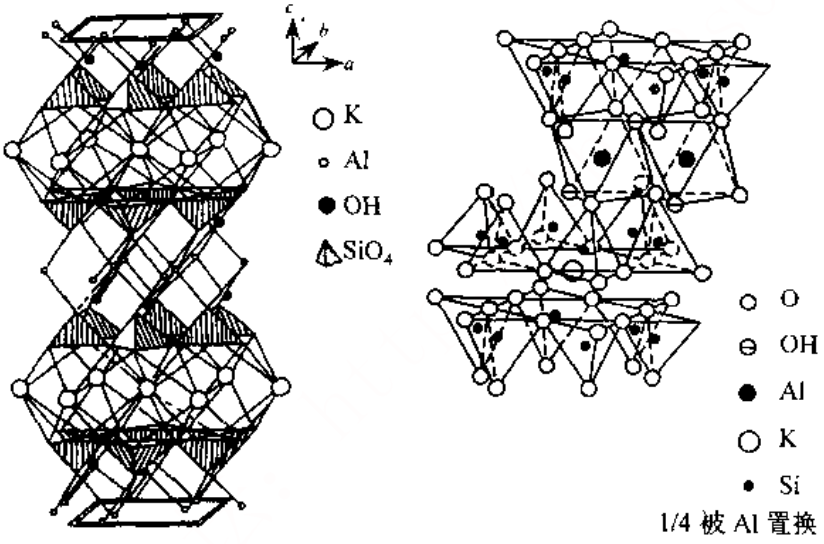


图 4.69　$2M_2$ 白云母 $KAl_2(OH)_2Si_3AlO_{10}$的晶体结构

（引自 T. 佐尔泰，1992）

架状结构也分为具不同周节数的有枝、无枝，有枝又分为开枝和环枝、杂化枝等。

1. 氧化硅晶体

见上节 SiO_2 部分。

2. 长石族矿物

长石的化学通式为 MT_4O_8，$M=K^+$，Na^+，Ca^{2+}，…，$T=Si$、Al。长石的主要种属有：钾长石（$KAlSi_3O_8$）（Or）、钠长石（$NaAlSi_3O_8$）（Ab）、钙长石（$CaAl_2Si_2O_8$）（An）以及它们的固溶体。在高温条件下，K-Na 长石间可以出现固溶体，Na-Ca 长石几乎不形成固溶体。另外，还有一种钡长石组分（$BaAl_2Si_2O_8$）（Cn），Cn 含量超过 2%时，称为某长石的含 Ba 亚种，如钡冰长石。Cn 含量超过 90%时，称钡长石。

长石结构是 TO_4 四面体公用角顶，联结成架状结构，大阳离子充填其中的空隙而成。长石最重要的结构单元是由 TO_4 四面体联结成的四元环，四元环有两个类型：近于垂直 a 轴

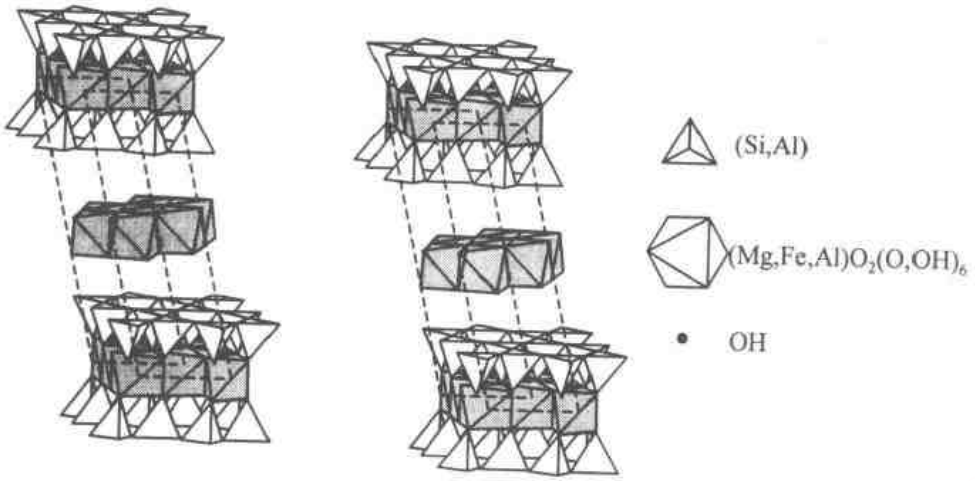


图 4.70　1M 绿泥石 $(Mg, Fe, Al)_6(OH)_8(Si, Al)_4O_{10}$的晶体结构
（引自 T. 佐尔泰，1992）

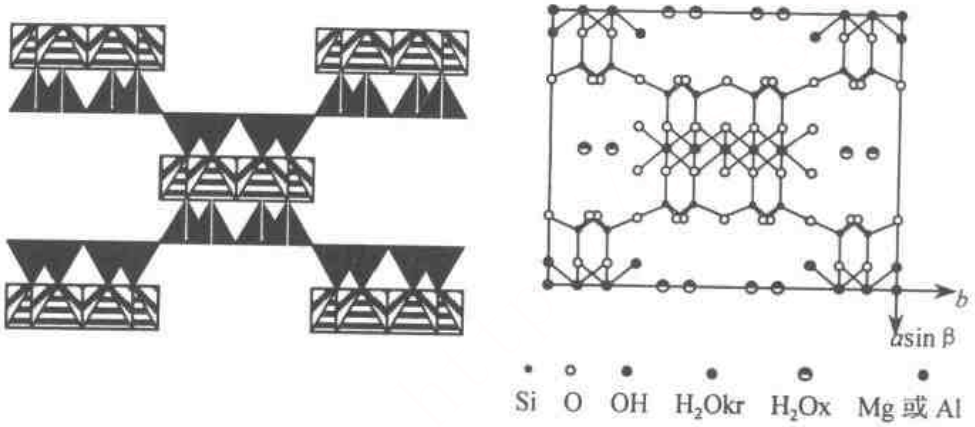


图 4.71　坡缕石 $Mg_5(OH)_2Si_8O_{20} \cdot 4H_2O$ 的晶体结构
（引自 T. 佐尔泰，1992）

的 $(\bar{2}01)$ 四元环和垂直 b 轴的 (010) 四元环。长石结构在 (010) 面上沿 a 轴由 (010) 四元环与 $(\bar{2}01)$ 四元环共角顶连结成折线状链，链间以共角顶连结；沿 c 轴由 (010) 四元环共角顶连结成链。如图 4.74 所示。

长石结构在近于垂直 $(\bar{2}01)$ 面上，可以见到 $(\bar{2}01)$ 四元环，而且 4 个 $(\bar{2}01)$ 四元环共角顶连结成八元环，如图 4.75。四元环之间以共用角顶的形式联结成沿 a 轴延伸的四元环曲轴状链，在 ab 面上，4 个 TO_4 四面体围合成“十六环”，它大致平行 (001) 而，构成“十六环”层，层间通过四面体角顶相连，构成架状结构，大阳离子占据“十六环”中间的空隙，如图 4.76 所示。

3. *沸石类*

沸石是含水的铝硅酸盐晶体，它们的结构特征是 $[(Al, Si)O_2]$。骨架的开放性，与其他架状硅酸盐的差别是架间空穴的维数和它们间的连结通道。长石结构的空穴很小，阳离子不能随意替换。似长石的结构空穴较大而且空穴间存在连接，一些空穴被阳离子占据，另一些大空穴可被水分子充填。而沸石结构中有许多孔径均匀的孔道和表面很大的孔穴，其

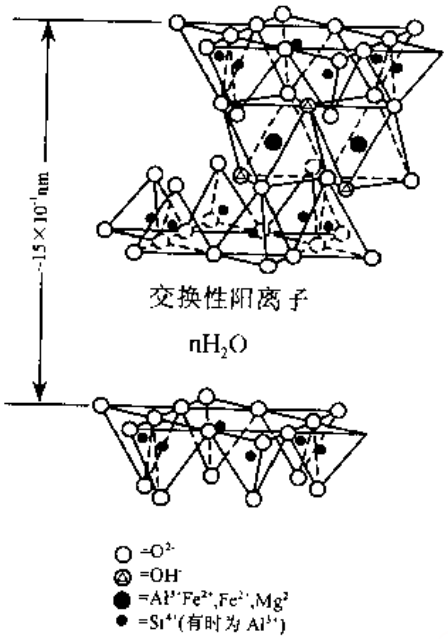


图 4.72　蒙皂石（Ca，Na）$(Si_{4-x}Al_x)$（Al，Fe，Mg）$_3O_{10}(OH)_2$ 的晶体结构

（引自赵杏媛，1990）

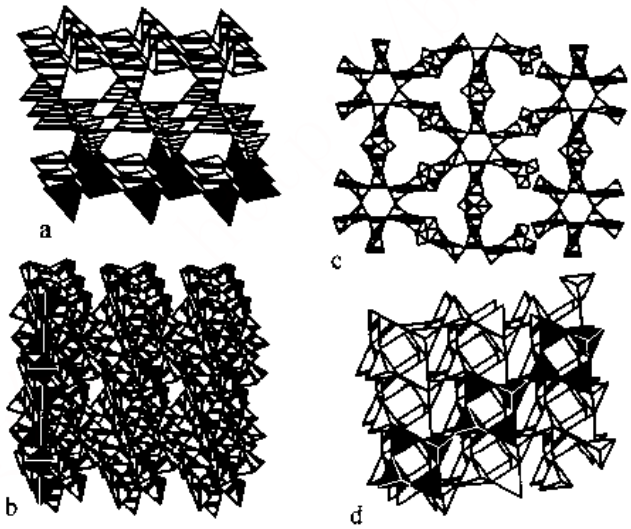


图 4.73　架状硅酸盐结构的几种构架

（引自 F. 黎鲍，1987）

a. 无枝二节架；b. 无枝三节架；c. 开枝二节架；d. 环枝三节架

中含有水分子，若将它加热，把孔道和孔穴内的水赶出，就能起到吸附剂的作用，直径比孔道小的分子能进入孔穴，直径比孔道大的分子不能进入，子是就起到筛选分子的作用，故也称这类硅酸盐为分子筛。

沸石的组成通常可用下式表示：

$$M^{n+}_{p/n}[Al_pSi_qO_{2(p+q)}]\cdot mH_2O$$

M^{n+}为金属离子，一般为 Na^+、K^+或 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Ni^{2+}、Ag^+、La^{3+}等，n 为正离子

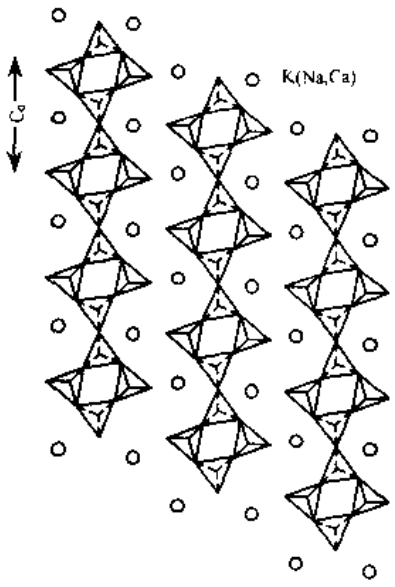


图 4.74　长石结构沿 c 轴的链在（010）面上的投影
（引自 J. V. Smith，1974）

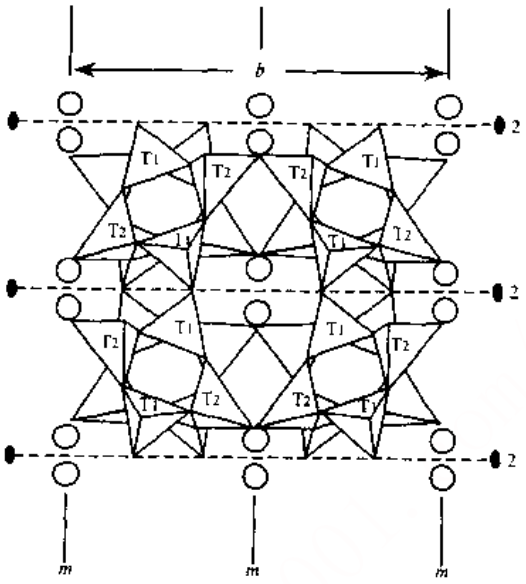


图 4.75　长石结构在（$\bar{2}01$）面上的投影
（引自潘兆橹，1994）

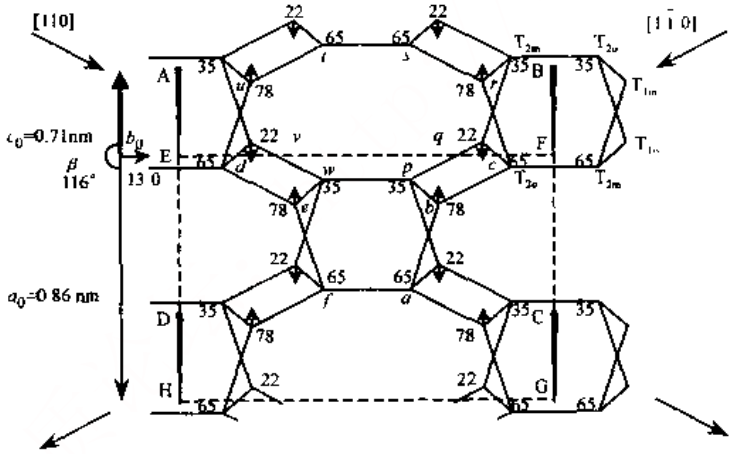


图 4.76　长石结构沿 c^* 轴在（001）面上的投影
（引自 J. V. Smith，1974）
c 轴倾斜向上，由底到顶用楔形线表示，ABCD、EFGH 表示单位晶胞上、下各角顶；
右上角表示各不等效的四面体位置

的电荷数，m 是水分子数，它的数值有很大的变动范围。已发现的天然沸石有 40 多种，合成的人工沸石则超过 100 种。

沸石分子筛中硅氧骨架的连接方式可通过孔穴和孔道来描述，孔穴是指由多个硅氧四面体连接成的三维多面体，这些多面体呈中空的笼状结构，又称为笼。孔穴与外部或其他孔穴相通的部分，称为孔窗，相邻孔穴之间通过孔窗相互连通，由孔穴或孔窗形成无数条的通路称为孔道。

图 4.77 为菱沸石($Ca_2[Al_4Si_8O_{24}]\cdot 13H_2O$)晶体中孔穴的连接情况。

如果把 [$(Si, Al)_4$] 四面体看作沸石初级结构单元，则把含有 4 个或 4 个以上 [$(Si, Al)_4$] 四面体的结构单元称为次级结构单元。沸石的结构可以看作是由次级结构基元组成。

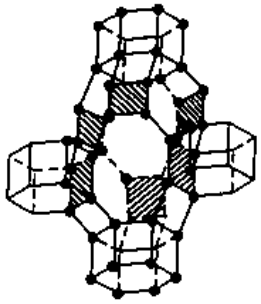


图 4.77 菱沸石中孔穴连接情况
(引自张克从，1987)

第五章　晶体的相变及有关现象

5.1　固溶体和类质同象替换

当两种晶体之间发生溶解现象时，一种晶体会含有另一种晶体成分或者相反，被溶解的晶体叫溶质晶体，溶质晶体所处的基质晶体叫溶剂晶体，溶剂晶体和溶质晶体混合以后形成的均匀混合晶体叫固溶体(solid solution)。溶质晶体在溶剂晶体中最大的溶解度叫固溶度。当两种晶体能以任意比例相互溶解并保持结构型不变所形成的固溶体叫完全固溶体，它要求溶质晶体和溶剂晶体具有相同的结构型和类似的化学键，如 Cu-Ag 固溶体，Fe-橄榄石—Mg-橄榄石固溶体。当溶剂晶体只能溶解有限量的溶质晶体形成的固溶体叫不完全固溶体，例如 ZnS-FeS 为不完全固溶体，ZnS 中 FeS 含量不能超过 20%。

从晶体结构的角度，固溶体又分为替换固溶体（substitutional solid solution）和间隙固溶体（interstitial solid solution）。替换固溶体中，溶质晶体中一种或一种以上原子替换溶剂晶体中对应的一种或一种以上原子。如 Cu-Ag 固溶体中，Ag 的位置被 Cu 替代，形成替换固溶体。这种现象也叫类质同象替换（即成分不同，外形相同的现象）(isormorphism)。

类质同象替换的难易与交换能（interchange energe）U_i 有关，U_i 指原子替换后晶体体系增加的能量。U_i 越大，替换后晶体能量越高，晶体越不稳定，U_i 大到一定程度时，替换将不能进行。U_i 与原子（离子）半径差 Δr、原子在晶体中形成的化学键离子性差 Δp 有如下关系：

$$U_i = a(\Delta r)^2 + b(\Delta p)^2$$

a、b 为系数。可见，Δr、Δp 都小的替换最有可能。Δp 比 Δr 对 U_i 的影响更大。

类质同象替换有等价和不等价两种情况。在发生不等价类质同象替换时，需要进行电价补偿，以保持晶体的总电价平衡。补偿者可以是离子，也可以是空位。例如，$Si^{4+} \leftarrow Al^{3+} + K^+$，$3Ca^{2+} \leftarrow 2Y^+ + \Delta$（空位），$Ca^{2+} \leftarrow Y^{3+} + F$ 等。

类质同象替换会对晶体的晶胞大小产生影响(Vegard 定律)，反过来可以根据晶胞大小推测类质同象替换量的多少。

当溶质晶体中原子不是替换溶剂晶体的原子，而是填入溶剂晶体结构的空隙中，这种固溶体叫间隙固溶体。这种固溶体在金属晶体中普遍，若充填的间隙原子占满了金属原子堆积结构的某一类空隙，则形成间隙化合物。因此间隙固溶体也可看成是含有空位的间隙化合物。

发生类质同象必须满足一定的条件：

(1) 原子或离子半径差增大，类质同象替换力减小，并有如下的关系：

$\frac{r_1 - r_2}{r_2} < 10\% \sim 15\%$　形成完全类质同象

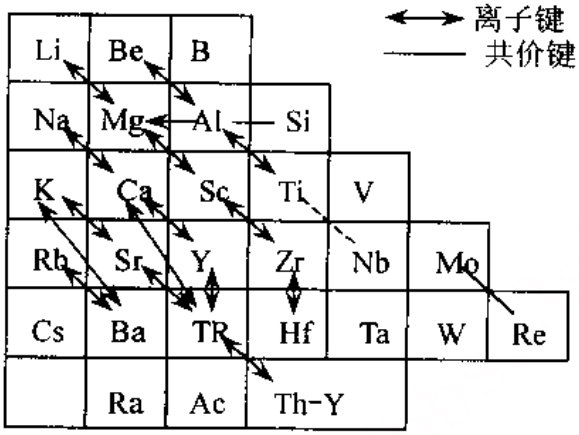
$\frac{r_1-r_2}{r_2}=10\%\sim20\%$（或25%）在高温时形成完全的类质同象，温度下固溶体发生离溶

$\frac{r_1-r_2}{r_2}>25\%\sim40\%$　高温下形成不完全类质同象，低温下不能形成类质同象

对于异价类质同象，半径差范围可增大到40%～50%时固溶体也可不发生离溶。

在元素周期表中，从左上方到右下方的对角线上，元素的阳离子半径相近，一般右下方的高价元素易代换左上方的低价元素（即对角线法则）。如表5.1所示。

表5.1　异价类质同象代替的对角线法则



（引自潘兆橹，1979）

（2）化学键类型必须相同或相似。

（3）离子电价要平衡。异价类质同象替代中，相互替代离子电价差一般不超过1价。

（4）类质同象替换后晶体能量降低或升高不多。能使晶体变得更稳定的替代称为“捕获”。一般高电价代换低电价，小半径代换大半径最容易发生。

（5）晶体结构中组成的离子若堆积紧密程度愈差，则此结构之类质同象容量愈大。如沸石、蒙脱石等都有很大的类质同象容量。

（6）成分越复杂，越容易发生类质同象。

（7）高温有利于类质同象替换。温度低于某一数值时，固溶体将发生离溶。

（8）压力的影响复杂，一般压力增大限制类质同象的代替范围，促使固溶体离溶。

（9）组成浓度不成比例时，有利于别的元素进入晶格形成“补偿类质同象”，如$FeO:Fe_2O_3>1:2$时，V_2O_3，Ti_2O_3将补偿Fe_2O_3的位置形成Fe_3O_4晶体。

（10）氧化电位影响变价元素的替代，如Fe^{2+}，氧化电位升高后变为Fe^{3+}，半径缩小而从原矿物中析出。

5.2　晶体结构的无序与有序

所有晶胞都是几何上和化学上等同的，晶胞内原子占据着各自的位置，等同位置上的原子以及原子与其他原子间的化学键键性、键数、键长、键角都相同的理想结构是完全有序结构。但由于热运动，原子会偏离自己所占据的位置，呈无序分布状态，形成无序结构。

晶体结构有如下几种无序类型。

1. 位置无序

位置无序是由原子在其自身的平均位置上无规则振动引起的。原子振动幅度与温度、键强和空间大小有关。图 5.1 表示了长石中 Na 原子在不同瞬间的位置。这种无序称振动无序。Na 的平均位置与“冻结结构”的 Na 重合。温度降低时，Na 的振动幅度减小并且振动方向发生分化，不同区域内 Na 的振动位置不完全相同，形成不同的晶畴，如果这种晶畴随机分布，形成位置无序结构。

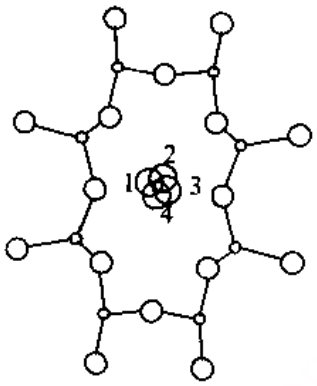


图 5.1 高温条件下钠长石中 Na^+ 的位置无序示意图

（引自郑辙，1992）

2. 畸变无序

畸变无序是由原子的配位多面体在空间的无规则扭动引起的。如图 5.2 所示。图 5.2b 为这种无序结构的平均结构。较低温下，不同部分结构区内多面体的扭曲不同，如图 5.2a、图 5.2c 形成了不同畸变的晶畴。这些晶畴无序分布形成的结构为畸变无序结构。

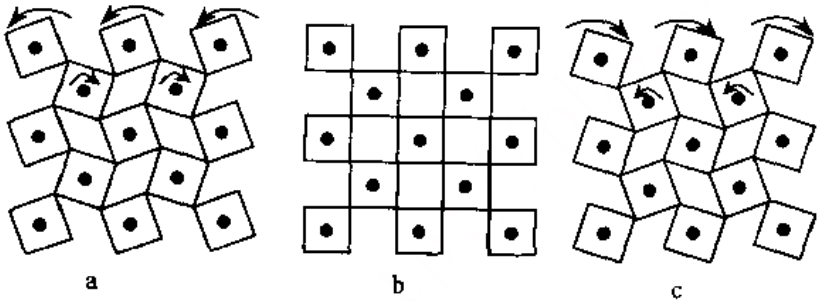


图 5.2 结构畸变示意图

（引自郑辙，1992）

a、c. 热涨落引起的两种畸变结构；b. 无畸变的平均结构

3. 替换无序

替换无序是由替换原子的随机分布引起的。如图 5.3 所示，当 A、B 原子各自占据自己的位置则形成有序结构（图 5.3a）；若 A、B 原子随机地分布在二套位置上，则形成无序结构（图 5.3b）。矿物晶体中的无序大都是替换无序。

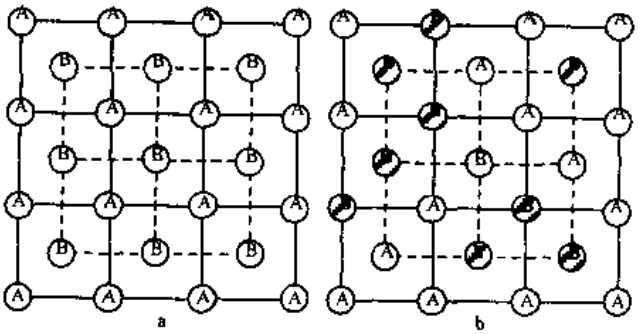


图 5.3 a. 简单立方格子的有序结构和 b. 完全无序结构（虚线表示单位晶胞）

（引自郑辙，1992）

4. 取向无序

当占据晶格位置的离子或结构基元含有一个以上的原子时，就有可能出现取向无序，如KH_2PO_4，$[PO_4]$四面体与4个H成键，每个氢键中H^+有两种位置，对每个$[PO_4]$而言，两个H^+更靠近一些，另两个H^+更远一些，高温下，H^+随机地分布在每个键的两种位置上，为取向无序结构，低温下，H^+分布有序，为取向有序结构。

5. 电子及原子核自旋态无序

原子或离子中电子自旋方向平行有序时，晶体有磁性，为铁磁体，此时为自旋有序结构（相邻亚晶格自旋方向相反，磁矩反平行的反铁磁体也是自旋有序结构）。自旋无序时为顺磁体。

描述结构有序—无序程度的参数称为有序度参数η。η指二元晶体AB中，A原子与B原子占据同一位置α的几率之差，即：

$$\eta = P_\alpha(A) - P_\alpha(B)$$

设：

$$P_\alpha(A) = p$$

$$\eta = 2p - 1$$

利用热力学函数还可推出：

$$\eta = \exp(U/kT)$$

U为晶体从完全有序结构转变为$\eta=2p-1$结构时所需的总能量。

由以上两公式可知，完全有序时$p=1$，$\eta=1$；完全无序时$p=0.5$，$\eta=0$。温度T越高，有序度参数η越低。

在矿物学中还用有序度S来描述晶体有序无序情况。S指分布在正确位置上的原子比与分布在错误位置上的原子比之差，即：

$$s = \frac{2R}{2N} - \frac{2(N-R)}{2N}$$

$$= \frac{2R-N}{N}$$

N分别为A、B原子的数目，R为A、B原子中占据正确位置的原子数。完全无序时，$R=N$，$S=1$；完全有序时，$R=N/2$，$S=0$。

实际晶体常由一系列小晶畴镶嵌而成，如图5.4所示。畴内可以是完全有序结构，畴界处出现了处在“错误”位置上的原子。描述这种结构的有序—无序情况则需引入另一参数σ。σ指畴内有正确的近邻的原子所占的比例。因此畴结构晶体的S不大，但σ可以很高。这时S称为长程有序度，σ称为短程有序度。对于非畴结构，S就能描述晶体的有序—无序状态，称为有序度。

实际晶体的原子分布状态往往介于完全有序与完全无序之间，不同离子可以有不同的有序—无序状态，情况复杂。

有序化分为两种类型：一种是阴离子间空隙中的正离子的有序化；另一种是阴离子或络阴离子骨架内的正离子的有序化。第一种有序化发生在拓扑等同位置上，如图5.5所示。有序化后，等同位置分化为几种不等同位置，使有序结构的晶胞比无序结构的晶胞增加一倍，这种具有整数倍晶胞的结构叫超结构，因此第一种有序化将形成超结构。第二种有序化发生在拓扑不等同位置上，如图5.6所示。正方形中心和八角形中心为不等同拓扑位置，

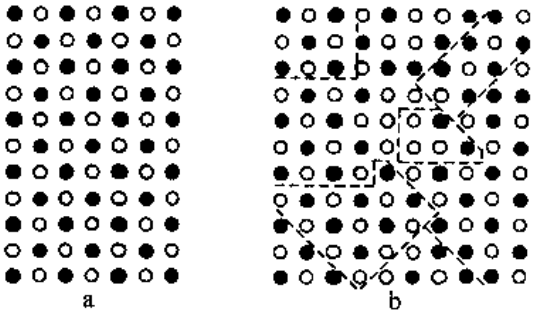


图 5.4 a. 完全有序结构和 b. 畴结构（晶畴边界缺乏长程有序）
（引自郑辙，1992）

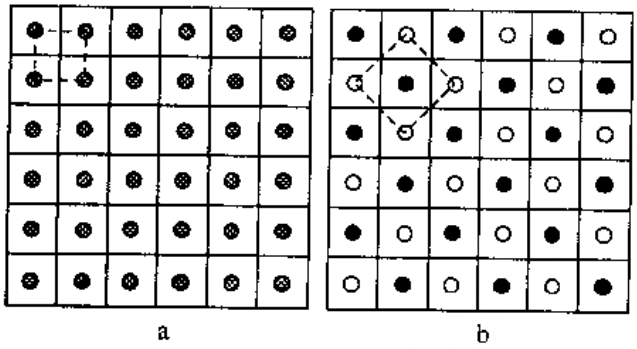


图 5.5 一种拓朴等同点位（a）有序化后分化为两种结晶学等同点位并形成超结构（b）（虚线为晶胞大小）
（引自郑辙，1992）

有序化后，两种原子分别占据了这两种位置，但有序结构与无序结构的晶胞无区别，不产生超结构。如辉石中 Mg^{2+}、Fe^{2+} 的有序属第二种有序，不产生超结构。

晶体的有序化过程总伴随着有序畴的形成，一般有两种特征的畴结构：双晶畴和反相畴。双晶畴是晶体有序化过程中形成不同取向的晶畴，晶畴间的关系符合双晶关系。因此双晶畴是一种取向畴。如磁黄铁矿、β-石英冷却后都可形成双晶畴，如图 5.7 所示。反相畴是指畴内部为有序结构，畴与畴之间的原子分布正好相差单位平移矢量的一半的晶畴，如

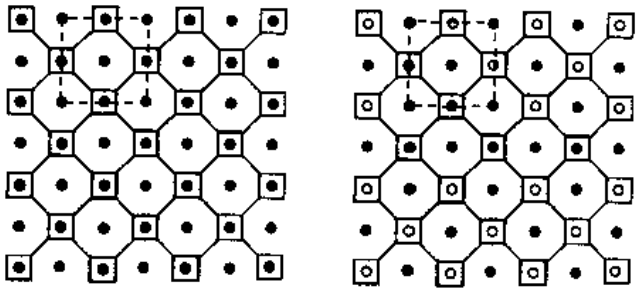


图 5.6 两种拓朴不等同点位（a）有序化后不影响结构的晶胞大小，也不形成超结构（b）（虚线为晶胞大小）
（引自郑辙，1992）

图 5.8 所示。显然，反相畴间是一种无序结构，能量较高，在自由能的驱动下它将有序化，结果是反相畴界的消失和晶畴的长大或晶粒粗化。反相畴又分两种：浓度不变反相畴(conservative antiphase domain) ——畴间平移矢量 R 与畴界平行；浓度变化反相畴 (non-conservative antiphase domain) ——R 与畴界斜交，如图 5.9 所示。显然浓度变化反相畴界的化学成分与晶体成分不同，它的存在将使晶体偏离化学量比，形成非化学量比的晶体。

下面以长石为例说明晶体的有序--无序现象。

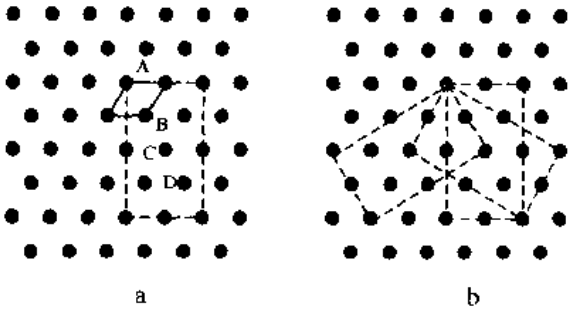


图 5.7 a. 磁黄铁矿的六方晶胞和斜方晶胞与 b. 晶胞取向引起的双晶畴结构
(引自郑辙，1992)

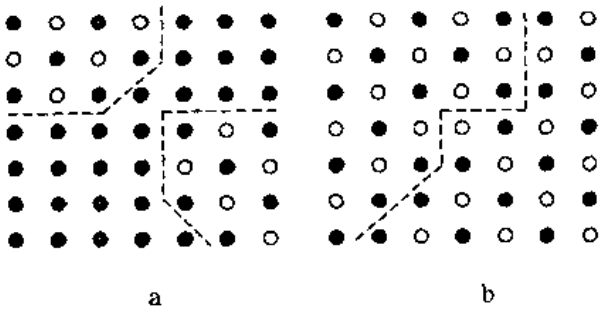


图 5.8 有序畴长大形成的反相畴和反相畴界
(引自郑辙，1992)

长石族矿物的有序—无序是指长石晶体结构的 $[TO_4]$ 四面体中，T 位置上 Al^{3+}：Si^{4+} 的比值、分布和代替规律。长石晶体结构中，每一个四元环代表一个配阴离子 $[(Al, Si)_4O_8]$。当 Al：Si=1：3 时，为 (Na, K) $[AlSi_3O_8]$ 的碱性长石系列，平均每个四元环中 Al 出现的概率为 1；当 Al：Si=2：2 时，为钙长石 Ca $[Al_2Si_2O_8]$ 或钡长石 Ba $[Al_2Si_2O_8]$，平均每个四元环中有 2 个 Al 和 2 外 Si，如图 5.10 所示。长石的有序—无序，

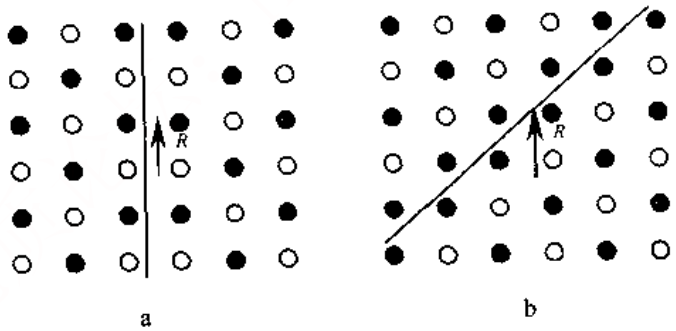


图 5.9 a. 浓度不变反相畴和 b. 浓度变化反相畴
(引自郑辙，1992)

即 Al、Si 在四面体四元环中的分配情况。

支配长石结构性状的因素主要有两个：①“铝回避原理”：结构中 AlO_4 四面体倾向于被 SiO_4 四面体包围，避免出现 Al-O-Al 的联结方式，该原理不仅使大小不同的 AlO_4、SiO_4 均匀分布，长石结构自身平衡，还将导致长石中 Al 倾向于有序分布；②长石结构中 Al、Si 的迁移是一个缓慢的过程。

1) 钾长石的无序—有序转变

钾长石的 Si：Al=3：1，在四元环的 4 个 T 位中有 3 个是 Si，一个是 Al。由第四章已

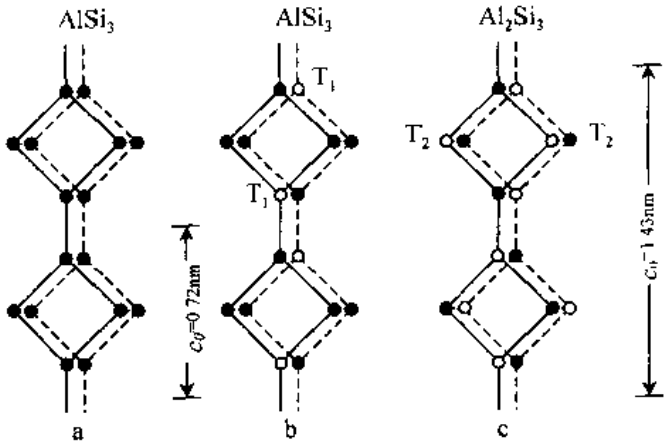


图 5.10 无序与完全有序的 $AlSi_3$ 型（a、b）与 Al_2Si_2 型（c）长石中 Si、Al 的排列示意图

（引自 J. Smith，1974）

知，碱性长石结构中四面体四元环的 4 个 T 位可分为两组 T_1、T_2（即 T_{1o}与 T_{1m}等效，T_{2o}与 T_{2m}等效），t_1、t_2 分别代表 Al 在 T_1、T_2 位的占位机率，则：

$$2t_1 + 2t_2 = 1$$

根据 Al 的占位情况，得到 3 种结构。

a. 完全无序结构

$t_1 = t_2 = 0.25$，即 3 个 Si，一个 Al 平均分布在 4 个 T 位。这种结构的代表是 650℃以上形成的高温透长石，它具有长石的最高对称—拓扑对称（不计及长石结构的轻微畸变，也不计及结构中 Si、Al 占位的差异），空间群为 $C2/m$。

b. 完全有序结构

Si：Al=3：1，而结构又完全有序时，4 个 T 位必然被进一步划分为 T_{1m}、T_{1o}、T_{2m}、T_{2o} 四种位置。其中 Al 占据 T_{1o}位，即 $t_{1o}=1$、$t_{1m}=t_{2o}=t_{2m}=0$。这种占位破坏了原结构中的对称面和对称轴，空间群变为 $C\bar{1}$，其代表性矿物是 650℃以下形成的微斜长石。由于对称降低，使原来重合的衍射线分离，如（131）和（$13\bar{1}$），因此（131）和（$13\bar{1}$）分离的程度常被用来表征长石由单斜转变为三斜的程度，称为三斜度 Δ（$\Delta = 12.5\,(d_{131} - d_{13\bar{1}})$，$d$ 为面网间距）。300℃以下形成的最大微斜长石三斜度最大，$\Delta=1$。

c. 部分有序结构

介于以上两种极端情况之间。有两种情况：①$t_{1o}=t_{1m}=0.5$，$t_{2o}=t_{2m}=0$，此时结构保留了对称面和二次轴，为单斜晶系。代表矿物为低温透长石、正长石。②$t_{1o}>t_{1m}>t_{2o}>t_{2m}$，且 $0.666<2t_1<0.74$。失去了对称面和二次轴，变为三斜对称，空间群为 $C\bar{1}$。代表矿物是 300～600℃形成的高温微斜长石。若 Al 继续向 T_{1o}集中，则 $t_{1o}>t_{1m}=t_{2o}=t_{2m}$，此时形成中微斜长石。

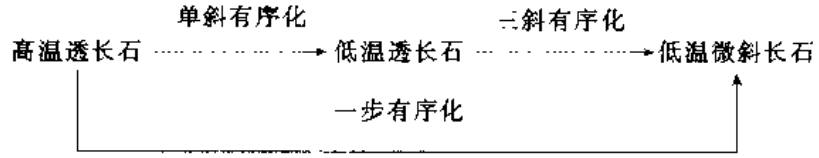
碱性长石有序度可用下式表示：

$$S = \frac{\sum_{1}^{4} |0.25 - t_i|}{1.5}$$

t_i 为第 i 种 T 位上 Al 的占位几率。例如完全无序时，$t_{1o}=t_{1m}=t_{2o}=t_{2m}=0.25$，$S=0$；完全

有序时，$t_{1o}=1$，$t_{1m}=t_{2o}=t_{2m}=0$，$S=1$；第①种部分有序，$t_{1o}=t_{1m}=0.5$，$t_{2o}=t_{2m}=0$，$S=0.67$；第②种部分有序，$S=0\sim1$ 之间。

碱性长石从无序到有序有两种途径：第一种是 Al 从 T_{1m}、T_{2o}、T_{2m}位置直接向 T_{1o}富集，从单斜直接变成三斜，称为一步有序化；第二种是 Al 先从 T_{2o}、T_{2m}向 T_{1o}、T_{1m}富集并保持 $T_{1o}=T_{1m}$，此时对称性不变，称为单斜有序化，然后 Al 从 T_{1m}向 T_{1o}进一步富集，变成三斜晶系，称三斜有序化，这种过程称为二步有序化。二步有序化的有序度也分单斜有序度和三斜有序度。见下述：



由于在碱性长石的有序化过程中，长石晶体由单斜晶系向三斜晶系转变，因此也常用三斜度来表示碱性长石由单斜向三斜转化的程度。注意，有序度中的三斜有序度和三斜度的区别。三斜有序度指 Al、Si 在 $[TO_4]$ 四面体位置上代替、分布的程度，三斜度则指碱性长石偏离单斜对称的程度。

碱性长石的有序—无序总结在图 5.11 中。

2）钠长石的无序—有序转变

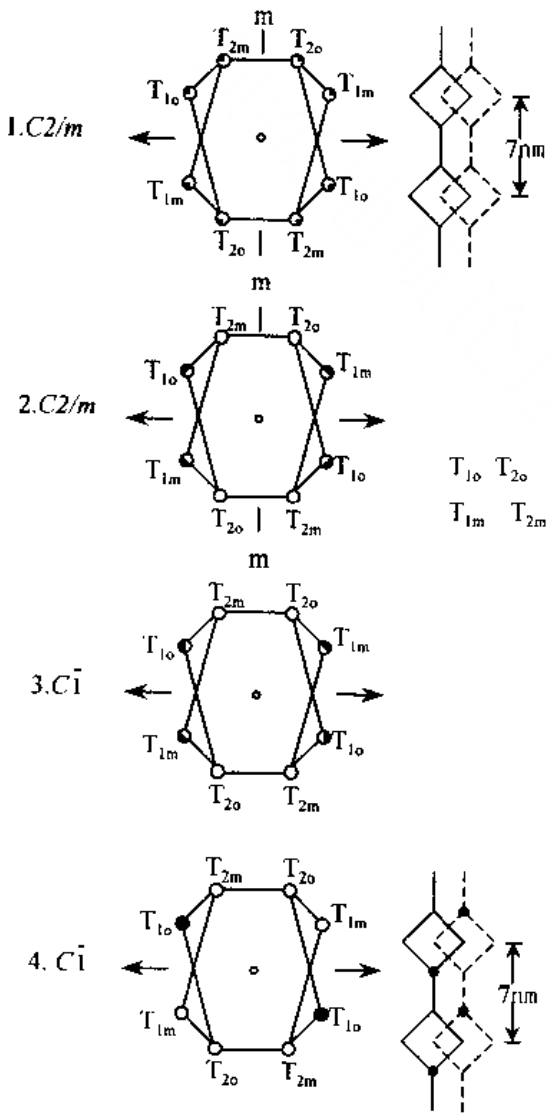
1100℃以上的钠长石高温变体为完全无序的单斜晶系，称单钠长石。约在 980℃以下，单钠长石转变为三斜长石。钠长石的有序过程发生在三斜对称结构中。单斜晶系钠长石向三斜晶系钠长石的转变温度与钠长石中的 K 含量有关，K 含量高，转变温度可降到 700℃，因为 K^+半径比 Na^+半径大，在低温条件下也能阻挡“十元环”的皱缩，支撑结构保持单斜对称。钠长石的有序化为一步进程，图 5.12 表示了钠长石的有序化过程，大约在 1100℃为完全无序，400℃为完全有序。高温无序钠长石称为高钠长石，低温有序钠长石称为低钠长石。

钠长石由单斜转变为三斜时，晶胞可以有 4 种不同取向，如图 5.13 所示，其中两两互为镜象对称，成核时形成两种双晶：钠长石双晶和肖钠长石双晶。由于由单斜钠长石转变产生双晶时，钠长石双晶的结晶学方位较为有利，故钠长石双晶较肖钠长石双晶常见。

3）钙长石

钙长石中 Si：Al=2：2，根据“铝回避原理”，钙长石的晶胞在 c 轴方向比 Na、K 长石扩大一倍。因为 Ca^{2+}半径更小，因此多数钙长石为三斜对称，只有钡长石为单斜对称。高温钙长石为体心格子，称 I-钙长石，低温钙长石为 P 心格子，称 P-钙长石。

斜长石是钠、钙长石的固溶体，高温条件下，钙长石分子不超过 12%的斜长石可以形成单斜对称，除此之外，所有斜长石均为三斜对称。斜长石固溶体出溶形成多种反相畴结构和其他微细结构，形成几个结构间断区，如 $An_{2\sim16}$的晕长石连生区、$An_{2\sim16}$的 Boggild 连生区、$An_{70\sim90}$的 Huttenlocher 连生区等。结构间断区的出现是因为斜长石从 Na 端元到 Ca 端元，Al：Si 从 1：3 向 2：2 变化，在不违背“铝回避原理”的前提下，Al 需进行重新分配，Al 从 T_{1o}位置向邻近的四面体位置转移，并等量进入 T_{1m}、T_{2o}、T_{2m}，使 T_{1o}迅速减少，$t_{1m}=$



	t_1	t_2					
1.*C2/m*	0.5	0.5	高温稳定相	完全无序	$t_1=t_2=0.25$	有序度=0	H.S 高透长石 H.A 高钠长石
	0.25	0.25	0.25	0.25	$2\,t_1=2t_2=0.5$		
2.*C2/m*	0.36	0.36	0.14	0.14	部分有序	有序度=0.33 无序度=0.67	L.S 低透长石 Or 正长石
	0.5	0.5	0.0	0.0	$2\,t_1>0.5,\ 2\,t_2=1-2\,t_1$		
					$t_{1o}=t_{2o}>t_{1m}=t_{2m}$		
					$t_{1o}>t_{2o}>t_{1m}=t_{2m}$		
3.*Cī*	t_{1o}	t_{2o}	t_{1m}	t_{2m}	$t_{1o}>t_{2o}=t_{1m}=t_{2m}$	有序度=0.79	I.M 中微斜长石
	0.67	0.26	0.04	0.03			
4. *Cī*	1.00	0.0	0 0	0.0	完全有序 $t_{1o}=1.0$ $t_{1o}=t_{2o}=t_{1m}=t_{2m}=0.0$	有序度=1	L.M 低微斜长石 L.A 低钠长石

单斜有序 / 三斜有序 / 高温稳定相 / 中温稳定相 / 低温稳定相

图 5.11　碱性长石中的四面体位置及其 Si、Al 分布图案

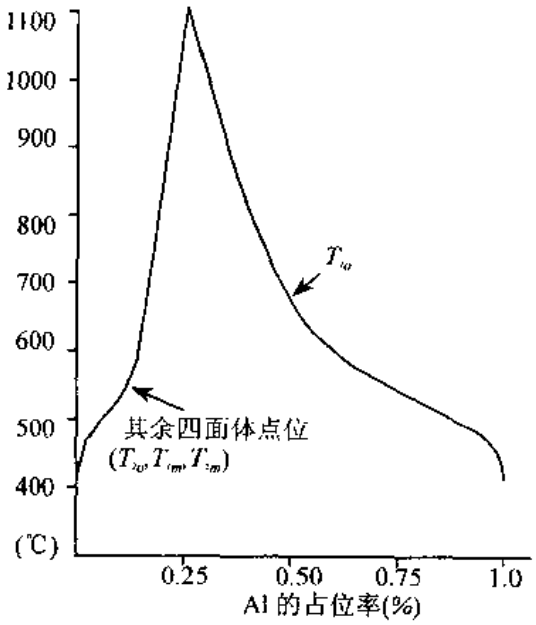


图 5.12　三斜钠长石 Al 的分布随温度变化曲线
（引自郑辙，1992）

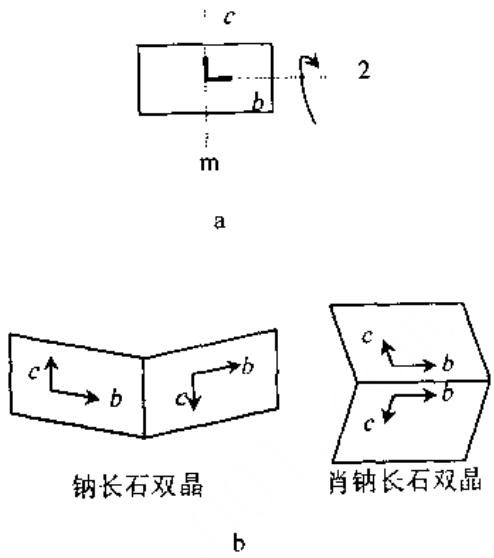


图 5.13　a. 单斜钠长石晶胞和 b. 等价的畸变三斜晶胞（由于取向不同形成钠长石双晶（c 轴平行）和肖钠长石晶胞（b）轴平行）
（引自郑辙，1992）

$t_{2o}=t_{2m}$增加，结构从有序向无序反向变化。但由于低温时长石出溶成两相并趋于有序化，造成结构的间断。

钙长石含量为 15%～75%的斜长石普遍有特征的非整数 e 衍射斑，故称 e 长石。e 长石是由低钠长石和 P-钙长石晶畴组成的一种超结构。Morimoto 等认为 e 长石是一种出溶形成的调制结构。所谓调制结构是指在基本结构基础上叠加具某一周期的调制波的现象。如图 5.14 所示，已出溶的钠长石晶胞和钙长石晶胞各自组成条带，作周期性交替排列，这种周期性是叠加在基本结构上的调制波。

5.3　晶体的相变—同质多象和多形性

每种成分的晶体，在宽广的温度和压力区间内，其自由能曲线呈波浪状，有两个或数个最低值，每一最低值都对应着一种稳定的晶体结构，因此成分一定的晶体往往可以有几种不同晶体结构的变体，这种化学成分相同，晶体结构不同的现象，称为同质多象。如石墨和金刚石为同质多象关系。从一个变体转变为另一个变体是一种固态间的相变。影响同质多象转变的因素包括温度、压力、介质成分、杂质、酸碱度、电子自旋、电子和声子作用等，但温度最为重要。

根据相变时的热力学函数特征，相变可分为两类。第一类相变是指在相变温度临界点，相的自由能对温度或压力的微熵是不连续的，熵、焓和体积等函数出现跃变，相应的晶体结构出现跃变，有热量的吸收。第二类相变是指在相变临界温度点，相变自由能的一阶微熵是连续的，没有体积变化和热量吸收，二阶微熵不连续，热容和压缩系数等出现跃变，变

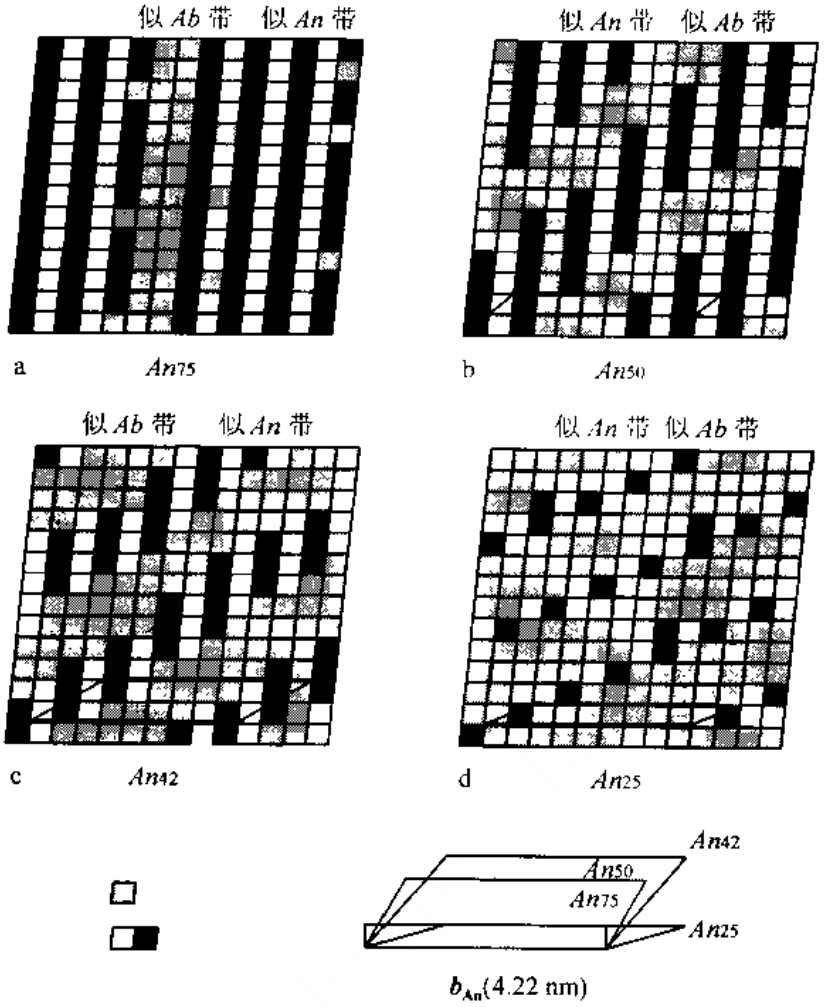


图 5.14 e 长石的调制结构模型（灰色小方块为低钠长石晶胞；黑白小方块为钙长石晶胞）
（引自郑辙，1992）

体的晶体结构是连续变化的。可见第一类相变为不连续相变，伴有新相的成核过程和相变温度滞后，即冷却时的相变温度与加热时的相变温度不一致，是在过冷或过热状态下发生。第二类则是一种连续的相变。但无论哪种相变，变体之间结构的对称性总是不同的，对称性都发生了跃变。大多数相变为第一类相变。

根据晶体结构，相变也可分两类。一类叫重建式相变（reconstructive transformation），即打破原相的晶体结构，形成结构不同的新相，因此这种相变通常为第一类相变。另一种叫位移式相变（displasive transformation），即原相晶体结构中原子只做某种转动即可形成新相的结构，具有第二类相变的特征。

相变又可分为可逆和不可逆两种，可逆相变在冷却和加热过程中 T（温度）-G（自由能）曲线相同。位移式相变一般都为可逆相变，反之为不可逆相变，重建式相变都是不可逆相变。在大多数情况下，当温度下降到 Tc 时，相变尤其是重建式相变并不立即发生，因为它还没有足够的活化能，必须过冷以得到相变驱动力 ΔG（如图 5.15），过冷温度 ΔT 与 ΔG 成正比，这就是相变滞后的原因。ΔT 对于不同的晶体不同，从几度到几百度不等。如

金刚石在常温常压下虽属不稳定变体，但因为其活化能高达 356 KJ/mol，在室温范围很难获得如此大的能量而无法转变为石墨。

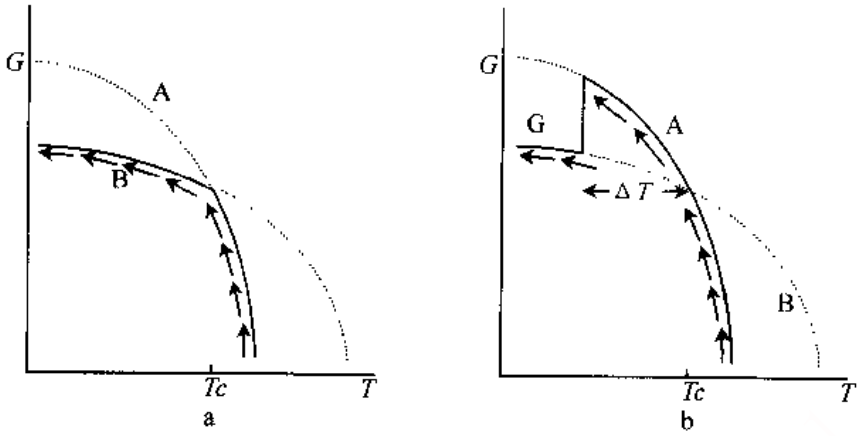


图 5.15　相变温度-自由能曲线（a）可逆相变和（b）不可逆相变
（箭头表示快速冷却的方向和途径）
（引自郑辙，1992）

以下以石英和鳞石英为例说明同质多象转变。

如图 5.16 所示，1470～867℃，β-鳞石英是稳定变体，867℃以下 β-石英是稳定变体。在 867℃以下，β-鳞石英的自由能大于 β-石英的自由能，但是由于它们之间的相变是重建式相变，需要很高的相变活化能，所以在快速冷却到 867℃时，β-鳞石英并不转变为 β-石英，直到 150℃，结构才出现畸变发生位移式相变形成 α-鳞石英。α-鳞石英只是 β-鳞石英向石英转化过程中的准稳定相。准稳定相的形成降低了向低温变体转变所需的活化能，而且只在冷却过程中形成，如将石英加热不会形成 α-鳞石英。这种形成准稳定相的性状称为交替准稳定性状。

概括而言，同质多象变体间结构的差异有如下几种类型：

（1）配位数不同，构造类型也不同。如金刚石（$CN=4$，等轴，配位型结构）和石墨（$CN=3$，六方，层型结构）。

（2）配位数不同，构造类型相同。如方解石（$CN=6$，三方，岛型结构）和文石（$CN=9$，斜方，岛型结构）。

（3）配位数相同，构造类型不同。如金红石（$CN=4$，四方，链型）和锐钛矿（$CN=4$，四方，架型结构）。

（4）配位数相同，构造类型相同，仅构造上有某些差异。如闪锌矿（$CN=4$，等轴，配位型）和纤锌矿（$CN=4$，六方，配位型），仅阴离子堆积方式不同。

比较简单的离子型晶体在升温过程中通常其结构由低对称性（高有序度）向高对称性（低有序度）转变，具有更开放的结构、较低的配位数、大的体积；压力增加使相变向高配位数和负的体积变化（密度增加）方向进行。

很多情况下把同质多象也称多形，但注意与多型的区别，多型概念见下节。

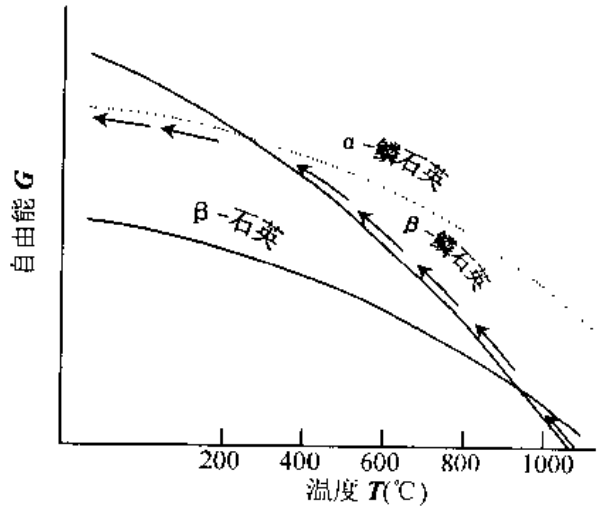


图 5.16 β-鳞石英、β-石英和 α-鳞石英的 $G-T$ 曲线

(箭头表示快速冷却过程)

(引自郑辙，1992)

5.4 多型及多体构型

多型(Polytype)指结构、成分相同或相近的层以不同的顺序堆垛而得到的化合物，用于特指一维的特殊类型的同质多象(Polymorphism)。一般认为，多型的各个变体仅以堆积层的重复周期不同相区别。多型变体在平行单位层的方向上晶胞参数相等，在垂直单位层的方向上晶胞参数相当于单位层厚度的整数倍。多型广泛存在于层型结构的晶体中，如碳硅石、石墨、辉钼矿、云母、绿泥石、高岭石等，但一些链状和其他类型的结构中也可出现，如辉石、闪石中。

但从多型的定义可知，多型中“层”的结构和成分可有一定范围的变化(变化范围没有严格规定)。因此 Angel (1986) 建议将多型的定义扩大到包括由不同成分、结构层堆垛而得到的结构。Angel 将多型划分为：

Ⅰ型——由一种成分和结构均相同的层堆垛成。

Ⅱ型——由成分和(或)结构不同的层(混合层)组成，但不同层之间的比例恒定。

Ⅱa型——由混合层组成，不同层之间的比例可变，但化学计量恒定。

Ⅱb型——由混合层组成，不同层之间的比例可变，化学计量可变。

以上定义虽将原定义范围扩大，但不实用，按此定义，很多结构将同时属于不同的多型。因此，Angel 的定义至今未被广泛接受。

多型的结构单元层堆积时，依次各层的方位可以完全一致，也可以不一致。当方位不一致时，可以导致多型中层内晶轴(a 轴和 b 轴)互相变换，引起空间群乃至晶系发生变化。

多型可用符号表示，常用的多型符号由一个数字和一个字母组成。数字表示单位晶胞内结构单元层的数目，后面的大写字母表示所属的晶系(M—单斜，O—四方，T—三方，H—六方，R—菱形晶胞)。如辉钼矿 2H 多型，表示两层重复，属六方晶系。如果有两个或两个以上的变体属于同一晶系并有相等的重复数时，在符号后面加下标以区别。例如，云母的

$2M_1$、$2M_2$ 多型。

多型变体间具有相近的内能，形态和物性上几乎没有差异，不同的多型变体常可共存，矿物学中则将它们视为同一矿物种（这也是多型和同质多象的区别之一）。

多体构型（Polysomatism）的概念由 Thompson 1970 年首先提出，其意思如图 5.17 所示，有两种不同的结构模块（或层）A、B，它们以 1∶1、1∶2 等不同的比例堆垛，可得到一系列不同的组元，称为多体构型组元，并分别用（AB）、（ABB）等表示。所有这些组元组成一个多体构型系列。因此，多体构型是由不同的模块组成一系列组员的现象，组员间模块比和化学计量比可以不同，但化学计量线性相关。可见与多型定义不同。

形成多体构型的条件：①模块间的界面能不能太大。即模块间要有结构连续性，有准平面的界面表面，两模块的结构和点阵平移在界面处应近于相等或互为整数倍。②两模块在结合面具有相同的平面对称（这一要求不太严格）。

多体构型是模块晶体学一种重要的描述方法，具有很多独特的优点。例如，晶体学剪切结构（Crystallographic Shear Structure，CS）、化学双晶结构（Chemical Twinning，CT）均可方便地用多体构型描述，但多体构型结构不一定都可用 CS 和 CT 结构描述。多体构型还可用于描述复杂的模块结构、利于用计算机建立晶体结构模型、有助于解释一些结构无序现象（比如已发现一些多体构型组元的结构无序现象与模块的堆垛无序有关，或是比正常结构多一模块，或是比正常结构少一模块）。如果已知某一多体构型系列中一些组员的化学成分，利用多体构型概念可推测其他组员的化学成分，因为它们的化学计量线性相关。根据多体构型某一组员的晶体结构和元素在不同配位多面体中的分配情况，还可了解其他组

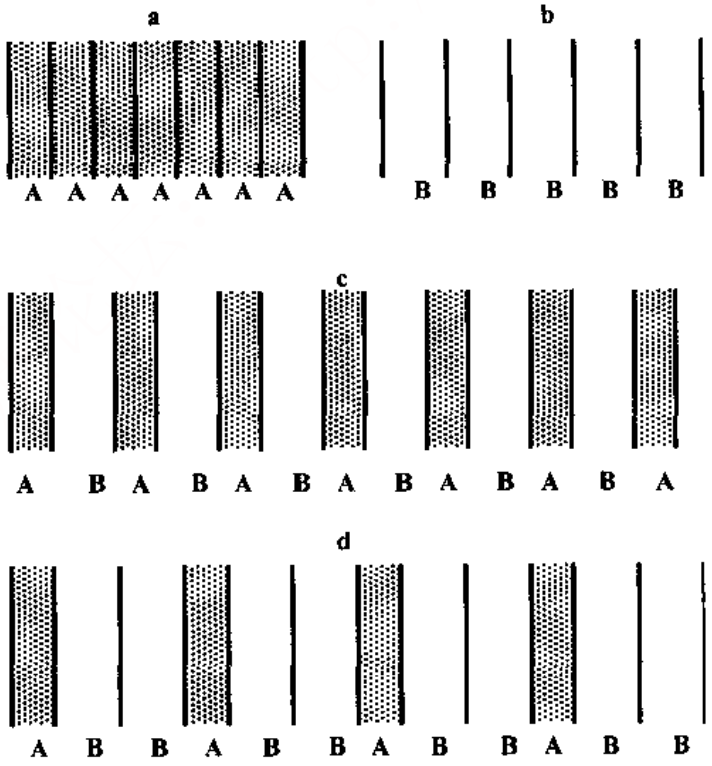


图 5.17　多体构型示意图

a. 由 A 模块组成的结构；b. 由 B 模块组成的结构；c. 多体构型（AB）；d. 多体构型（ABB）

（引自 D. R. Veblen，1991）

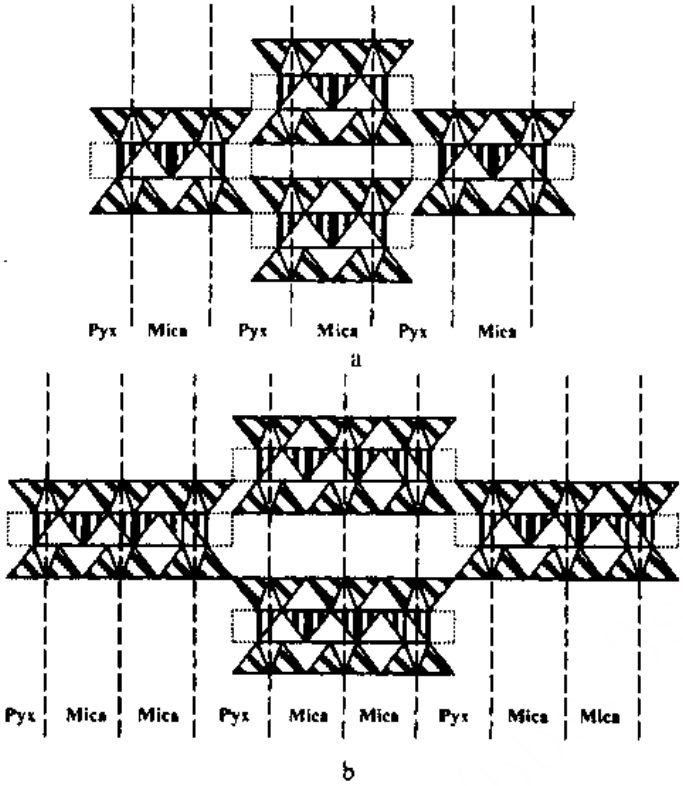


图 5.18 辉石模块 P 和云母或滑石模块 M 组成多体构型示意图

a. 理想的单斜角闪石结构，为 MP 多体构型；b. 理想的镁川闪石结构，为 MMP 多体构型

（引自 D. R. Veblen，1991）

员的对应模块中配位多面体变形、元素在多面体中的分配等方面的情况。此外还有利于研究晶体固相反应机制和化学元素的迁移，因为固相反应和元素迁移最容易在模块界面进行。

多体构型一个最好的应用实例是云辉闪石类矿物的描述。很早以前人们就认识到了很多层状硅酸盐和链状硅酸盐晶体结构之间的相似性。1970 年 J. B. Thompson 通过标志出可以用来构成所有这类硅酸盐的两种结构单元或“模块”来系统地阐述这种结构关系。根据这一观点，辉石可认为是由工字梁模块组成，而云母由层状模块组成，两者都有夹在四面体链中间的八面体带，将这些模块以一定的方式联结起来就可构成层状与链状硅酸盐中所有其他矿物，即得到各种多体构型，并构成一个多体构型系列，如图 5.18 所示。Thompson 恢复了 Johannsen 1911 年提出的云辉闪石类作为这个多体构型系列的名称，并预测了当时还未发现的这一多体构型系列中的一些组元。三链硅酸盐镁川石（$Mg, Fe)_{10}(OH)_4Si_{12}AlO_{32}$）就是后来被发现的这一多体构型系列中的一个组元。

第六章　晶体缺陷

实际晶体总是或多或少地偏离严格的周期性而存在着各种各样的缺陷。晶体生长条件、制备工艺对缺陷的种类和数量有很大的影响。晶体缺陷对其电、磁、光、声、热、力学等物理性质都会产生影响。晶体缺陷的种类繁多，根据晶体缺陷在空间延伸的线度划分，可分为点、线、面和体缺陷。

6.1　晶体的点缺陷

常见的点缺陷有：点阵空位、间隙原子、杂质原子和原子周期序列错位等。在离子晶体中，点缺陷还常伴随电子结构缺陷，如点缺陷俘获电子或空穴造成色心。点缺陷间交互作用还可能造成更复杂的缺陷，如点缺陷对、点缺陷群等。

6.1.1　本征缺陷

本征缺陷是指不是由于外来杂质引起，而是由于晶体结构的某种不完善性引起的缺陷，包括：①晶体各种组分偏离化学整比性；②点阵格位上缺少某些原子；③点阵格位间隙处存在间隙原子（空位缺陷）；④一类原子占据了另一类原子应占据的格位（错位缺陷）。

点缺陷的符号表示：

点缺陷名称
- 点缺陷的有效电荷
  - 0：中性
  - ⊕：正电性
  - ⊖：负电性
- 缺陷的晶体中占有位置（用元素符号表示缺陷是处在该原子格位上，用 i 表示缺陷是处于晶格的间隙位置上）

点缺陷名称：V——空位缺陷

元素符号——杂质缺陷

e——电子缺陷

h——空穴

有效电荷指缺陷及四周的总电荷与理想晶体中同一区域的总电荷之差。

点缺陷的浓度表示：

$$\text{体积浓度}[D]_V = \text{缺陷 } D \text{ 的个数 /cm}^3$$

$$\text{格位浓度}[D]_G = \frac{\text{缺陷 } D \text{ 的个数}}{1 \text{ 摩尔固体中所含的原子或分子数 /mol}} = \frac{M}{\rho N_A}[D]_V$$

M——该固体的摩尔质量

ρ——固体的密度

N_A——阿弗加德罗常数（6.02×10^{23}）

第①类缺陷后面还将专门介绍，下面介绍由原子或离子空位或间隙造成的缺陷——弗瑞克尔（Frenkel）缺陷和肖特基（Schottky）缺陷。

1. 弗瑞克尔缺陷

当一个理想的 AX 型离子晶体的温度高到一定程度时，晶体中某些具有比平均能量大的离子就可能离开原来所占据的阵点平衡位置而转移到晶格的间隙位置，结果就产生了一个离子空位和邻近的一个间隙离子，这种同时产生的一对间隙离子和离子空位称为弗瑞克尔缺陷，如图 6.1 所示。

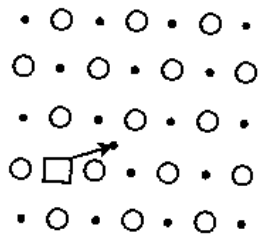


图 6.1 AX 型离子晶体中的弗瑞克尔缺陷
○—负离子；·—正离子；□—空位
（引自张克从，1987）

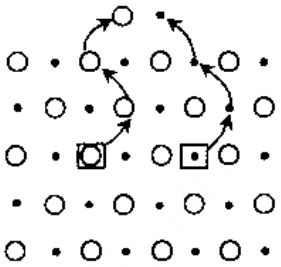


图 6.2 AX 型离子晶体中的肖特基缺陷
○—负离子；·—正离子；□—空位
（引自张克从，1987）

2. 肖特基缺陷

如果在 AX 型离子晶体表面上的离子受热激发而离开晶体表面，那么在该离子的位置上就产生了空位，晶体内部的一个离子就会跑到晶体表面接替该空位，从而在晶体内部就产生了离子空位。因此可以有正离子空位和负离子空位。由于晶体本身电中性的要求，晶体中的正、负离子空位应具有基本相同的数目。总体来看就好像离子空位从晶体表面向其内部迁移一样，这种空位称肖特基缺陷，如图 6.2 所示。

一定量的点缺陷有可能使晶体的自由能下降，因此根据体系自由能极小的条件可以求出热力学平衡状态下的点缺陷浓度。如 MX 型晶体中肖特基缺陷的浓度可按下式计算：

$$\frac{n_S}{N}=10^{-\Delta H_S/39T}$$

n_S——每立方厘米正、负离子空位数，即肖特基缺陷数

N——每立方厘米正、负离子格位数

ΔH_S——形成一摩尔肖特基缺陷所需的能量

弗瑞克尔缺陷浓度可按下式计算：

$$n_f\approx(NN')^{\frac{1}{2}}e^{-\Delta H_f/2RT}$$

N——每立方厘米中的格位数

n_f——弗瑞克尔缺陷数

N'——每立方厘米中可利用的间隙位置数

R——摩尔气体常数

6.1.2 杂质缺陷

杂质缺陷分为两类：取代杂质原子或离子缺陷和间隙杂质原子或离子缺陷。

1. 取代杂质原子或离子缺陷

这类缺陷指外来杂质原子或离子取代了晶格中某种原子或离子形成的缺陷。如三价硼取代四价硅形成的带负有效电荷的缺陷（表示成 $B_{Si}^{\ominus}$）。五价磷取代四价硅形成带正有效电荷的缺陷（表示成 $P_{Si}^{\oplus}$）。$B_{Si}^{\ominus}$缺陷使晶体缺少电子称为受主杂质，$P_{Si}^{\oplus}$缺陷使晶体增加电子称为施主杂质。受主杂质形成空穴，由空穴导电的半导体称 P 型半导体。施主杂质产生额外电子，由额外电子导电的半导体称为 n 型半导体。

2. 间隙杂质原子或离子缺陷

有些杂质原子或离子不是取代阵点位置上的原子或离子，而是进入晶体点阵的间隙中，称为间隙杂质原子或离子缺陷，可在缺陷符号的右下角注入字母 i（interstitial）来表征。例如，$Li_i^{\oplus}$ 表示晶体中存在 Li^+间隙缺陷。

影响形成杂质缺陷的因素有：①取代时的能量是否有利（如电负性差别不大的离子可取代）；②取代离子的半径差较小；③间隙缺陷不改变基质晶体结构；④小半径离子易形成间隙缺陷；⑤取代前后的电价平衡。

6.1.3 色心

晶体中吸收光波的基本单位称为色心。一个色心是一个吸收光波的点阵缺陷。色心产生颜色是因为光子可使价电子向激发态跃迁吸收能量的结果。由一个负离子空位和一个受此空位电场束缚的电子构成的色心称 F 心，它是最简单的色心。F 心为电中性，一般在电场作用下不发生移动，但在一定温度下，部分 F 心发生离解，解离的电子和空位分别带负和正电荷，在电场作用下将向正、负电极移动，引起离子导电，使晶体逐渐退色。

俘获电子的色心还有许多种，一个点阵空位俘获两个电子形成 F' 心，两个相邻的负离子空位俘获一个电子形成 R 心，两个相邻的负离子空位和一个近邻的正离子空位俘获一个电子形成 M 心。两个近邻的 F 心构成 F_2 心，3 个近邻的 F 心构成 F_3 心。各种色心均为点阵缺陷缔合而成，如图 6.3 所示。

F 心的反型体称为 V 心，即由一个正离子空位俘获一个空穴构成。F_2、R、M 心的反型体分别称为 V_2、V_3、V_4 心。它们的缔合体表示于图 6.4 中。

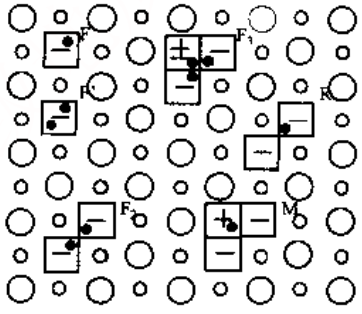


图 6.3 AX 晶体中各种空位俘获电子中心所形成的色心

○—负离子；○—正离子；·—电子

（引自张克从，1987）

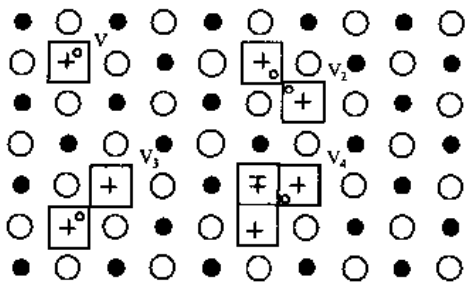


图 6.4 AX 晶体中各种空位俘获空穴中心所形成的色心

○—负离子；○—正离子；·—电子

（引自张克从，1987）

并不是所有的色心都能使晶体着色，因为有些吸收光谱峰的位置超出了可见光谱的范围。

色心研究有很重要的应用，如光学材料研究中往往要避免色心的产生；宝石改色中要研究色心产生的机理；色心激光晶体则是在晶体中形成特定的色心，通过激发色心电子到激发态，当处子激发态的电子降回基态时，多余能量以激光形式发射出；光敏材料也是通过在晶体中产生不同的色心，使不同波长的光可使晶体产生不同的颜色，利用此特性可以进行信息记录、显示及擦除。

关于色心的性质及其有关形成机制还有待进一步研究。

6.1.4 非计量化合物中的缺陷

设在一个二元化合物晶体中，A、X 两种原子的组成比为 X：A=n：m，化学式以 A_mX_n 表示。相应的点阵浓度比值为：

$$r_L=\frac{[X]}{[A]}=\frac{n}{m}$$

实际晶体中，经常是 X：A≠n：m，这样的化合物称非计量比化合物（不符合化合物组成的定比定律），它的组成表示成：$A_mX_{n(1+\delta)}$，δ 是一个很小的正值或负值，此时 X、A 的浓度比为：

$$r_C=\frac{[X]}{[A]}=\frac{n(1+\delta)}{m}$$

偏离整数比的程度用 Δ 表示：

$$\Delta=r_C-r_L=\frac{n(1+\delta)}{m}-\frac{n}{m}=\frac{n}{m}\delta$$

Δ 与晶体点缺陷的浓度有关系，例如当晶体中存在肖特基缺陷时，两类阵点上除分别占据 A 和 X 原子外，还存在少量的空位 V_X 和 V_A。即两类阵点的浓度分别为：

$$[L_X]=[X]+[V_X] \qquad [X]=[L_X]-[V_X]$$

$$[L_A]=[A]+[V_A] \qquad [A]=[L_A]-[V_A]$$

$$\Delta=\frac{[X]}{[A]}-\frac{n}{m}=\frac{[L_X]-[V_X]}{[L_A]-[V_A]}-\frac{n}{m}$$

如果 $\Delta=0$：

$$\frac{[L_X]-[V_X]}{[L_A]-[V_A]}=\frac{n}{m}$$

因为：

$$\frac{[L_X]}{[L_A]}=\frac{n}{m}$$

所以：

$$\frac{\frac{n}{m}[L_A]-[V_X]}{[L_A]-[V_A]}=\frac{n}{m}$$

$$n[L_A]-m[V_X]=n[L_A]-n[V_A]$$

$$m[V_X]=n[V_A]$$

可见计量比化合物中的肖特基缺陷数也符合计量比。

非计量比化合物有许多不同的类型，从组成的非计量性可分为如下几种：

(1) MY_{1-x}型，x 为一个小的分数，即缺负离子的非计量比化合物。

(2) $M_{1-x}Y$ 型，即缺正离子的非计量化合物。

(3) $M_{1+x}Y$ 型，即多了一些正离子的间隙型非计量化合物。

(4)$M_{1-2x}M'_{2x}Y$ 或 $MY_{1-2x}Y'_{2x}$型，即存在正或负离子替换的非计量化合物。如 $Ag_{1-2x}Cd_{2x}Cl$，$AgBr_{1-2x}S_{2x}$（正离子或负离子电价不等）。

造成非计量的原因是存在间隙原子或离子和原子或离子空位缺陷或缺陷簇。

缺陷簇是指缺陷以某种方式缔合而成，如 Koch 簇、Bevan 簇、Wllis 簇等。

非计量化合物中的点缺陷或缺陷簇相互作用使空位或间隙原子在晶体中的排列趋于超晶格有序化，形成各种超晶格相。

非计量化合物还可形成晶体学剪切结构 (CS 结构)。CS 结构含有很多 CS 面，CS 面两侧晶体结构相同，为剪切滑移关系，CS 面内结构与两侧结构不同，成分不同，因此 CS 面的数量影响化学计量比。

非计量化合物多数为氧化物、硫化合物和卤化合物等。晶体结构则多属 CaF 型、NaCl 型、TiO_2 型、ZnS（闪锌矿）型、NiAs 型、$CaTiO_3$ 型、$CaWO_4$（白钨矿）型等。这些类型的化合物中，都是阴离子作最紧密堆积，阳离子充填其中的孔隙。在晶体生长过程中，阳离子多面体畸变，使负离子数目相对减少，从而形成非计量化合物。

非计量化合物的化学性质与计量化合物差别不大，但某些物理性质有较大的差异。如 SnO_2 组成偏离化学计量时由绝缘体变为半导体，导电性与偏离化学计量的程度成正比。

晶体中点阵缺陷的测定方法有：

(1) 热天平微重量法。

(2) 密度和晶胞常数 X 射线精确测定法。

(3) 化学分析法，测定非正常整原子的价态变化。

(4) 电导率法。

6.2 晶体中的线缺陷——位错

6.2.1 位错的类型

位错是一种线缺陷，但不是几何意义上的线，从微观角度，位错是有一定宽度的“管道”。位错必须在晶体中形成一个封闭的环，它不能终止在晶格中间，可终止在晶体表面或晶粒间界处，位错环把晶体中变形程度不同的部分分隔开。

位错有两种基本类型：刃型位错和螺型位错。同时并存以上两种位错时称混合型位错。理想的晶体可看成是由一层一层的原子或离子紧密堆积而成，如果某一原子面在晶体内部中断，在原子面中断处就出现了一个位错，由于它处于该中断面的刃边处，故称为刃型位错。如果原子面在堆积过程中，它绕着螺旋轴旋转一周，就增加一个面网间距，于是就在螺旋轴处出现另一种类型的线缺陷，称螺型位错。

刃型位错和螺型位错周围原子的排列情况见图 6.5。

6.2.2 伯格斯矢量

在晶体中选取 3 个基矢 a、b、c，构成单位晶胞。若从晶体中某一阵点出发，以一个基矢为一步，沿基矢方向逐步延伸，最终回到出发点，得到一闭合回路，称为伯格斯回路。

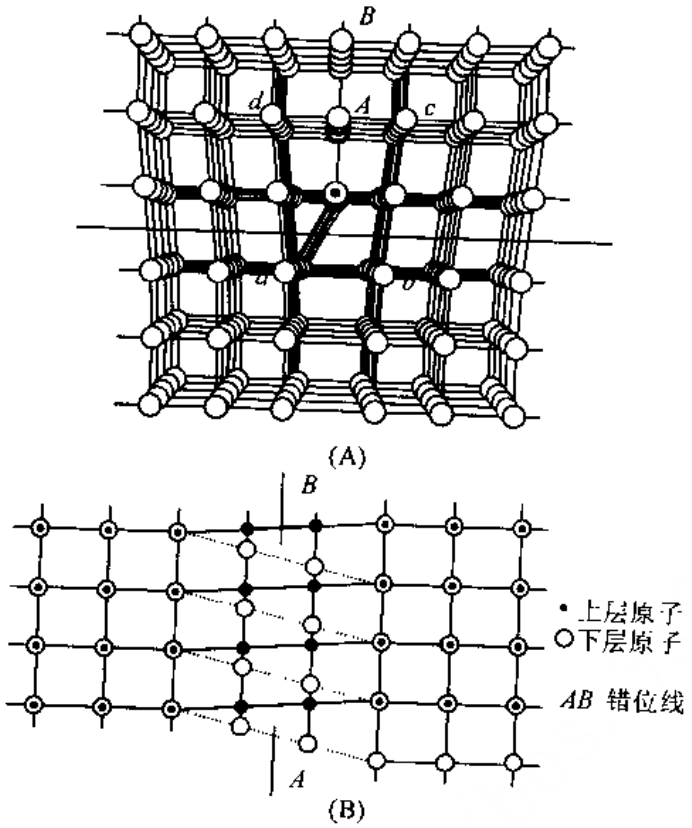


图 6.5　刃型位错和螺型位错的原子排列

（引自张克从，1987）

（A）刃型位错；（B）螺型位错

设在伯格斯回路中，在 α 方向走了 n_α 步，在 β、γ 方向分别走了 n_β、n_γ 步，如果回路围绕的区域为理想晶格点阵，必然存在如下关系：

$$n_\alpha\alpha + n_\beta\beta + n_\gamma\gamma = 0$$

式中 n_α、n_β、n_γ 为整数。如果回路包围的区域存在位错，则有：

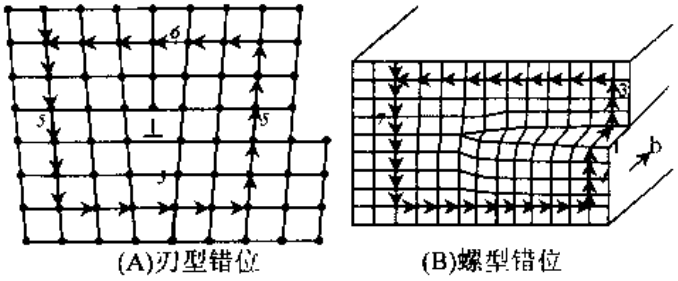
$$n_\alpha\alpha + n_\beta\beta + n_\gamma\gamma = b$$

b 矢量称为伯格斯矢量。

b 是晶体中某一方向上两原子间的距离或其整数倍。对于一个特定位错，无论伯格斯回路大小如何，只要不与另一位错回路相交截，所得到的 b 是守恒的。点缺陷的柏格斯矢量为 0。因此也可以说伯格斯矢量不为零的晶体缺陷叫位错。

求伯格斯矢量的步骤为：①一般规定位错线垂直纸面，向上方向为正向；②用右手螺旋法确定伯格斯回路走向，拇指指向位错线方向，四指方向为伯格斯回路走向；③从晶体完整区域任一原子出发，以基矢为步长作伯格斯回路，计算 3 个基矢方向的矢量和为伯格斯矢量。刃型位错和螺型位错的伯格斯回路如图 6.6 所示。可见刃型位错的 b 与位错线垂直，螺型位错的 b 与位错线平行。刃型位错有正、负之分（伯格斯矢量方向相反），螺型位错有左、右之分，正负或左右型位错相遇互相湮灭。

混合型位错的位错线与 b 交角 θ 不为零，也不等于 90°，b 可分解成纯刃型和纯螺型伯



(A)刃型错位　　(B)螺型错位

图 6.6　刃型位错和螺型位错的伯格斯回路

(引自张克丛，1987)

格斯矢量 b_1、b_s，如图 6.7 所示。其中 $b_1=b\sin\theta$，$b_s=b\cos\theta$。位错线为曲线。

单位体积的晶体中位错线的长度称为位错密度，也可简单地用垂直位错线的单位面积中位错线与表面交点的个数表示。

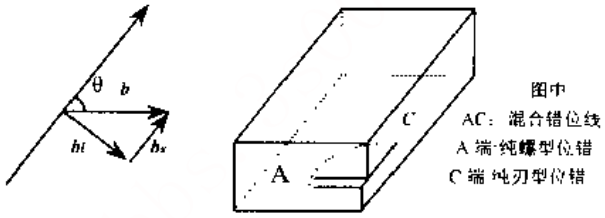
6.2.3　位错的成因

一般认为，位错的成因主要有如下几种：

（1）由籽晶引入（籽晶中存在位错）；

（2）由于热应力引起的位错增殖（温度分布不均匀引起的应力）；

（3）晶体中杂质出现不均匀偏析，导致局部晶胞常数变化产生的应力引起的位错增殖；



(B)混合位错分解　　(A) 晶体中的混合位错

图 6.7　混合型位错示意图

(引自张克丛，1987)

（4）晶体生长后冷却过程中形成的局部热应力集中产生位错；

（5）机械应力引入；

（6）面缺陷和体缺陷造成应力集中引入（晶界、晶粒间界处）。

位错增殖有多种机制，其中一种叫 Frank-Read 机制。Frank-Read 机制假设位错线两端固定不动，在外加分切应力 τ 的作用下，位错线弯曲并向外扩张。当切应力 F 大于位错线恢复力 f 时，扩张持续，形成分别以位错线端点为中心的蜷线。当蜷线两枝接触时，因一边是左螺型，一边是右螺型，接触时抵消，形成一完整位错环和一段位错线段。在切应力作用下，位错环扩大，位错线段则恢复到原来的位置，此时与初始态相比，多了一个正在扩大的位错环。在应力作用下此过程不断循环，位错得以增殖。如图 6.8 所示。

6.3　晶体中的面缺陷

晶体界面按照两侧晶体间的几何关系分为三类：平移界面、孪晶界面和位错界面。

6.3.1　平移界面

界面的两侧移动是沿着某一点阵面平移。原子的堆垛层错是平移界面。以立方紧密堆积为例，其堆积顺序为：ABCABCABC…

如 AB、BC、CA 均用 Δ 表示，其逆顺序堆积 BA、CB、AC 均用▽表示，则正常的立方紧密堆积表示成：ΔΔΔΔΔΔ…，当堆积出现层错，比如比正常层序少一层或多一层时，以上堆

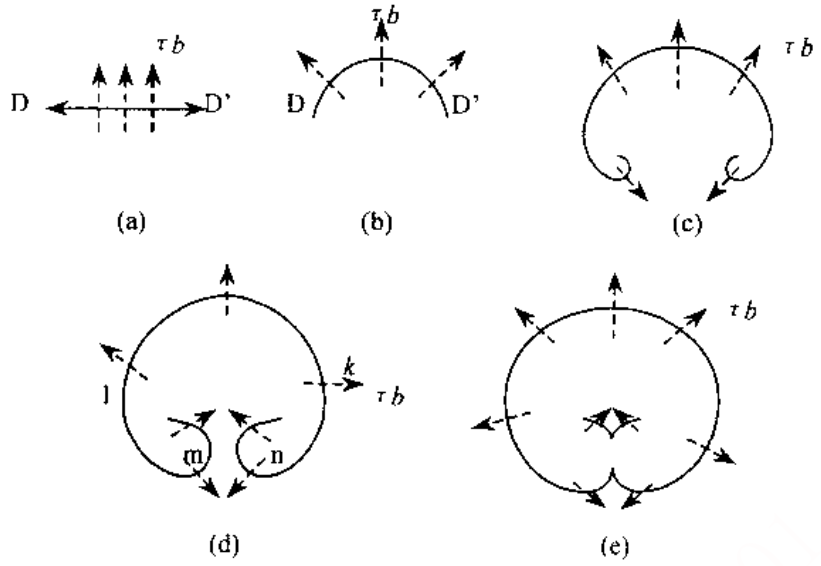


图 6.8　位错增殖过程示意图

(引自吕孟凯，1996)

(a) 初始位错线；(b) 受应力作用、位错线发生弯曲；(c) 形成以 D、D′为中心的螺线；(d) 位错线两个分枝有相遇之势；(e) 形成位错环

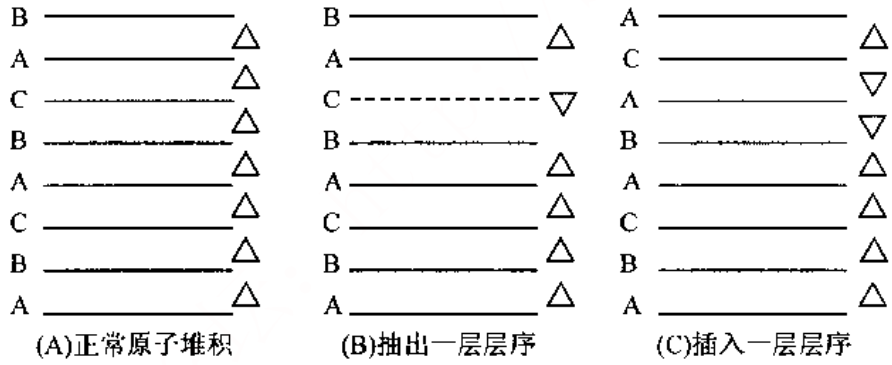


图 6.9　面心立方晶体结构的堆积示意图

(引自张克从，1987)

积顺序发生变化，少一层的情况称为抽出型层错，多一层的情况称为插入型层错，如图 6.9 所示。

平移界面不改变原子的配位数及其间距，而只改变原子次近邻关系，晶格几乎不产生畸变。

6.3.2　孪晶界面

孪晶界面两侧的结构互成反映对称关系或旋转对称关系。如将立方紧密堆积从某层起颠倒顺序，便得到以 {111} 面为孪晶界面的孪晶，这种孪晶相当于连续许多层的堆垛层错。如图 6.10 所示。

除了一般的孪晶界面外，磁畴界和电畴界在许多方面也是与孪晶界面相类似的，即成对称关系。

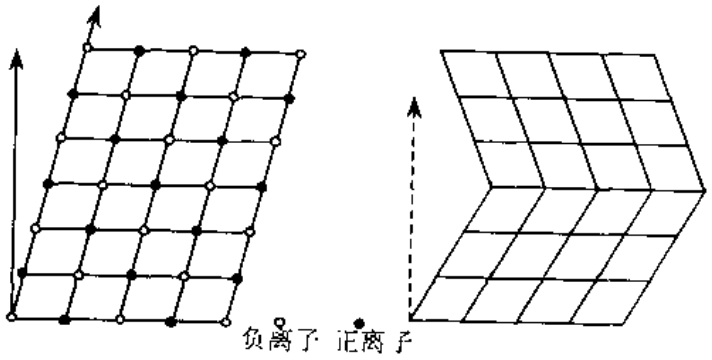


图 6.10　面心立方晶体孪晶化前后〈111〉面原子组态示意图

（引自张克从，1987）

6.3.3　位错界面

1. 亚晶界

亚晶界指取向差很小（一般小于 10°）的晶粒间的界面，它由一系列位错构成，普遍存在于单晶体中。

一种简单的亚晶界是对称倾侧亚晶界（晶界两侧晶体互相倾斜一个小角度），由一系列等间距排列的同号刃型位错构成，如图 6.11 所示。与此类亚晶界类似的是非对称倾侧晶界，它由相互平行、但伯格斯矢量不同的两类或三类刃型位错组成。此外还有扭转亚晶界（晶界两侧晶体互相扭转一个小角度）。

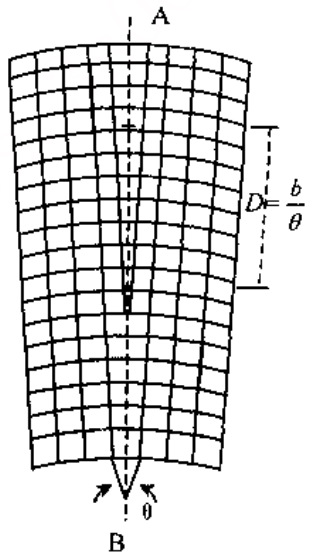


图 6.11　对称倾侧亚晶界 AB 的二维示意图

（引自张克从，1987）

2. 相界

具有不同结构的两相的界面称为相界。两相间不保持一定的相位关系的相界为非共格相界；界面两侧的晶相间保持一定的位相关系，沿界面具有完全相同或近似的原子排列的相界称为共格或准共格（半共格）相界。

共格相界很少见，准共格相界较多见。相界处的错配主要来源于两相晶胞参数及其夹角之间的微小差异。相界处的位错模型见图 6.12。

亚晶界处长程应力场完全消驰，但相界处的位错阵列长程应力场并不完全消驰。

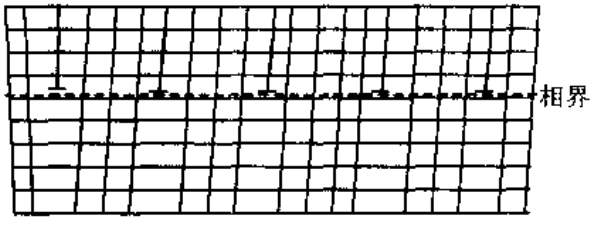


图 6.12　共格晶界处的位错模型

（引自张克从，1987）

6.4 其他一些宏观和亚微观缺陷

1. 包裹体

包裹体是一种宏观体缺陷，与晶体为相界关系。分为气体、液体和固体包裹体。气、液包裹体为光学均质体，多呈球体或椭球体。固体包裹体多为胶凝体或微晶体。当包裹体体积小到一定程度时称为散射颗粒，在人工晶体中常见。固态包裹体多呈针状及一些不规则状。

2. 胞状组织

采用熔体法生长晶体时，由组份变化而产生的组份过冷现象使晶体生长界面出现杂质的偏聚，形成由杂质浓度大的沟槽分割成的网状界面，称胞状界面，胞状界面发育形成胞状组织。当晶体生长条件发生周期性或间歇式的变化时，造成间歇性组份过冷，形成间歇性胞状组织。胞状组织的形成降低了晶体的质量。

3. 晶体生长条纹

晶体生长条纹是由于温度起伏或生长速率起伏面引起浓度的起伏所造成的薄层状条纹。生长条纹的形状和固-液界面的形状一致。如果固-液界面是突形的，生长层（即生长条纹）也是突形，在晶体纵剖面方向生长条纹为曲线，指向与晶体生长方向一致。横剖面上生长纹为同心圆。如果固液界面为洼形，纵剖面上生长纹为曲线，指向与晶体生长方向相反，横剖面上仍为同心圆。如果固溶界面为洼形，纵剖面上生长纹为曲线，指向与晶体生长方向相反，横剖面上仍为同心圆。固液界面为平面时，纵剖面上生长纹为直线，横剖面见不到生长纹。可见生长纹反映了晶体的生长情况。突和洼的固液界面对晶体生长有较大影响，生长速率的变化会引起溶质浓度的起伏，而溶质浓度的起伏将进一步促使生长速率的改变。平的固液界面有利于生长优质的单晶。

4. 开裂

开裂分原生和次生两种。原生开裂是由于溶质供不应求或溶质的局部浓集和籽晶缺陷的延伸等因素造成，常有一定的方位，如沿着一组较发育的晶面。次生开裂主要是由于杂质的凝聚或者是晶体在降温过程中局部应力集中造成，这类开裂往往不规则。

5. 生长扇形界缺陷

晶体生长是以晶核为中心，逐渐沿着晶核的顶、棱和面不断地向外推移。晶顶推移的轨迹为一直线或曲线，晶棱推移的轨迹为一平面或曲面，晶面推移的轨迹为一锥体，称为生长锥。不同晶面形成不同的生长锥，由于各生长锥的生长速率不等，因此生长锥之间的结构容易失配，形成生长扇形界面，这种界面有利于杂质的富集，从面形成扇形界缺陷，它严重地影响了晶体的均匀性。

观察和研究晶体缺陷对晶体生长、晶体应用等均有重要意义。研究晶体缺陷的方法随着科学技术的发展而越来越多，越来越有效，如光学显微镜、X 射线形貌术、激光光谱、电子探针、离子探针、电子显微术等。充分运用这些技术将可以加深对晶体缺陷的认识，推动晶体学的发展。

第七章　晶体的物理性质

自古以来晶体的物理性质一直为科学家们所注意，近二三十年来，有关晶体物理的研究则广泛进入应用研究的阶段。利用晶体的物理性质制成的元器件已被广泛应用于国防、科研、工农业等各方面。

晶体的各种宏观物理性质，即由光、电、磁、力、热等所引起的各种物理效应，都是微观结构的反映，取决于组成晶体的质点（原子、离子或分子）的性质及其排列（晶体结构）。因此，晶体的宏观物理性质具有各向异性和对称性。

描述既有各向异性又有对称性的物理量的最简单数学方法是张量法。因此首先介绍有关张量的基本知识，以利于从本质上认识晶体的各种物理性质，并为探索新功能晶体材料提供必要的基础知识。

7.1　张量基础知识

7.1.1　张量的定义

与方向无关的量称为标量，如物体的温度、比热容、密度，标量可用一简单的数字表示。与方向有关的量称为矢量，如电场强度、电位移、温度梯度等，矢量常用黑体字母或上方带箭头的字母表示。在直角坐标系中，矢量还可用 3 个坐标轴上的分量来表示其大小和方向，如电场强度 $\vec{E}$ 可表示成：

$$\vec{E} = [E_1, E_2, E_3]$$

或

$$\vec{E} = E_i \qquad (i = 1,2,3)$$

张量比标量和矢量复杂，它的每一个分量将与两个或多个方向有关，坐标系变换时，必须根据一定的变换定律进行变换。

以介电常数张量为例说明。在各向同性介质中，电场强度矢量 $\vec{E}$和电位移矢量 $\vec{E}$的方向永远保持一致，$\vec{E}$不太高时，有如下关系：

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E}$$

ε 为介电常数。在各向异性介质（晶体）中，$\vec{D}$与 $\vec{E}$方向经常不一致，$\vec{D}$在 3 个坐标轴上的分量分别与 $\vec{E}$的 3 个分量相关，并可表示成：

$$\vec{D}_1 = \varepsilon_{11}\vec{E}_1 + \varepsilon_{12}\vec{E}_2 + \varepsilon_{13}\vec{E}_3$$
$$\vec{D}_2 = \varepsilon_{21}\vec{E}_1 + \varepsilon_{22}\vec{E}_2 + \varepsilon_{23}\vec{E}_3$$
$$\vec{D}_3 = \varepsilon_{31}\vec{E}_1 + \varepsilon_{32}\vec{E}_2 + \varepsilon_{33}\vec{E}_3$$

该方程的系数可表示成：

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

这就是一个二阶张量。9 个分量中的每个分量都与两个分量相关，例如，如果外加电场沿 X_1，$E=[E_1, 0, 0]$，则以上方程变成：

$$\vec{D}_1 = \varepsilon_{11}\vec{E}_1$$
$$\vec{D}_2 = \varepsilon_{21}\vec{E}_1$$
$$\vec{D}_3 = \varepsilon_{31}\vec{E}_1$$

$\vec{D}$不仅有沿 X_1 轴的分量，也有沿 X_2、X_3 轴的分量，ε_{11}表示同向分量比例系数，ε_{21}、ε_{31}表示横向分量比例系数。又如 ε_{23}表示在 X_2 方向产生的电位移 $\vec{D}_2$ 与 X_3 方向的电场 $\vec{E}_3$ 间的比例系数。

上式可表示成：

$$\vec{D}_i = \sum_{j=1}^{3}\varepsilon_{ij}\vec{E}j \qquad (i=1,2,3)$$

为了简单起见，引入爱因斯坦求和约定：当同一项中一个指标出现两次，便自动地理解为对该指标求和。去掉求和号，写成：

$$\vec{D}_i = \varepsilon_{ij}\vec{E}_j \qquad (i,j=1,2,3)$$

j 被称作哑指标，i 称为自由指标。i、j 顺序无关紧要（矩阵中重要）。

从上例可知，在各向异性介质中，任何两个相互作用矢量间的线性比例系数都形成二阶张量。二阶张量可一般地表示成：

$$\vec{P}_i = T_{ij}\vec{q}_j \qquad (i,j=1,2,3)$$

如果 $T_{ij}=T_{ji}$，则称为对称二阶张量。若 $T_{ij}=-T_{ji}$，称 $[T_{ij}]$ 为反对称的或非对称的，即 $T_{11}=T_{22}=T_{33}=0$。如果 $T_{ij}=\pm T_{ji}$，则 $T'_{ij}=\pm T'_{ji}$。

在各向异性介质中，如果一个矢量与一个二阶张量存在线性关系，则它们之间的比例系数便形成三阶张量。三阶张量可表示成：

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk} \qquad (i,j,k=1,2,3)$$

σ_{jk}为二阶张量，d_{ijk}为三阶张量，有 27 个分量。如果两个二阶张量线性相关，则它们之间的比例系数形成四阶张量。同理可推得其他高阶张量。

综上所述，下标的个数等于张量的阶数，二阶、三阶、四阶张量的分量个数分别为 9、27 和 81。标量、矢量也归于张量的范畴，标量为零阶张量，矢量为一阶张量。

7.1.2 张量的变换定律

坐标系发生改变时，晶体的物理性质并不发生改变，但描述该性质的张量的分量将发生变化，表示旧坐标系与新坐标系中张量关系的定律就是张量的变换定律。在说明张量的变换定律之前必须先说明坐标的变换定律。

1. 坐标变换

具有相同原点和轴比例的直角坐标系之间的变换称为正交变换。如果用 x_1、x_2、x_3；x'_1、x'_2、x'_3 分别表示旧、新坐标系，则有：

$$x'_1 = a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3$$
$$x'_2 = a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3$$
$$x'_3 = a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3$$

$a_{11}=\cos x'_1x_1$，$a_{12}=\cos x'_1x_2$ 等，上式可表示成：

$$x_i' = a_{ij}x_j \qquad (i,j=1,2,3)$$

$$a_{ij} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}$$

以上变换可以有逆变换，它们的系数矩阵为互逆矩阵，$A\bar{A}=1$，$a_{ij}\neq a_{ji}$（$i\neq j$ 时）。

正交变换的 9 个分量不是独立的，有如下关系：

$$\begin{cases} a_{11}^2 + a_{12}^2 + a_{13}^2 = 1 \\ a_{21}^2 + a_{22}^2 + a_{23}^2 = 1 \\ a_{31}^2 + a_{32}^2 + a_{33}^2 = 1 \\ a_{21}a_{31} + a_{22}a_{32} + a_{23}a_{33} = 0 \\ a_{31}a_{11} + a_{32}a_{12} + a_{33}a_{13} = 0 \\ a_{11}a_{21} + a_{12}a_{22} + a_{13}a_{23} = 0 \end{cases}$$

或写成：

$$a_{ik}a_{jk} = 1 \qquad (i=j,k=1,2,3)$$

$$a_{ik}a_{jk} = 0 \qquad (i\neq j,k=1,2,3)$$

以上关系称为正交变换定则。

2. 矢量变换定律

假定 $\vec{P}$ 在旧坐标系（x_1，x_2，x_3）中有 3 个分量 $\vec{P}_1$、$\vec{P}_2$、$\vec{P}_3$，在新坐标系（x_1'，x_2'，x_3'）中有 3 个分量 $\vec{P}_1'$、$\vec{P}_2'$、$\vec{P}_3'$，$\vec{P}_1'$ 显然是 $\vec{P}_1$、$\vec{P}_2$、$\vec{P}_3$ 在 x_1' 轴上的投影之和，即：

$$\vec{P}_1' = \vec{P}_1\cos x_1'x_1 + \vec{P}_2\cos x_2'x_2 + \vec{P}_3\cos x_3'x_3$$

或：

$$\vec{P}_1' = a_{11}\vec{P}_1 + a_{12}\vec{P}_2 + a_{13}\vec{P}_3$$

同理有：

$$\vec{P}_2' = a_{21}\vec{P}_1 + a_{22}\vec{P}_2 + a_{23}\vec{P}_3$$

$$\vec{P}_3' = a_{31}\vec{P}_1 + a_{32}\vec{P}_2 + a_{33}\vec{P}_3$$

综合下标可写成：

$$\vec{P}_i' = a_{ij}\vec{P}_j \qquad (i,j=1,2,3)\text{（哑指标 } j \text{ 毗邻）}$$

这就是矢量的正交变换定律，其逆变换为：

$$\vec{P}_i = a_{ji}\vec{P}_j' \qquad (i,j=1,2,3)\text{（哑指标 } j \text{ 分开）}$$

3. 张量变换定律

先看二阶张量，设旧坐标系中有关系式：

$$\vec{P}_i = T_{ij}\vec{q}_j$$

在新坐标系中，张量 T_{ij} 将发生变化：

$$\vec{P}_i' = T_{ij}'\vec{q}_j' \qquad (1)$$

根据矢量变换定律：

$$\vec{P}_i' = a_{ik}\vec{P}_k \qquad \text{（哑指标可用任何字母）}$$

$$\because \quad \vec{P}_k = T_{kl}\vec{q}_l \quad (k,l=1,2,3)\text{(二阶张量性质)}$$

$$\therefore \quad \vec{P}'_i = a_{ik}T_{kl}\vec{q}_l$$

又

$$\because \quad \vec{q}_l = a_{jl}\vec{q}'_j\text{(矢量逆变换)}$$

$$\therefore \quad \vec{P}'_i = a_{ik}T_{kl}\vec{q}_l = a_{ik}a_{jl}T_{kl}\vec{q}'_j \tag{2}$$

将（1）式代入（2）得：

$$T'_{ij} = a_{ik}a_{jl}T_{kl} \qquad (k、l\text{ 为哑指标},i、j\text{ 为自由指标})$$

这就是二阶张量的正变换定律，其逆变换定律为：

$$T_{ij} = a_{ki}a_{lj}T'_{kl}$$

同样方法推得三阶和四阶张量的变换定律分别为：

三阶张量：　正变换　$T'_{ijk} = a_{il}a_{jm}a_{kn}T_{lmn}$

　　逆变换　$T_{ijk} = a_{li}a_{mj}a_{nk}T'_{lmn}$

四阶张量：　正变换　$T'_{ijkl} = a_{im}a_{jn}a_{ko}a_{lp}T_{mnop}$

　　逆变换　$T_{ijkl} = a_{mi}a_{nj}a_{ok}a_{pl}T'_{mnop}$。

7.1.3　张量的几何表示法

晶体的物理性质可用几何图形形象描绘。以二阶张量描述的物理性质为例。

$B_{ij}x_ix_j=1$ 为一二阶曲面方程。设 $B_{ij}=B_{ji}$，展开后得：

$$B_{11}x_1^2 + B_{22}x_2^2 + B_{33}x_3^2 + 2B_{12}x_1x_2 + 2B_{13}x_1x_3 + 2B_{23}x_2x_3 = 1$$

这就是一个以坐标原点为中心的二次曲面方程。B_{ij}决定曲面的大小和形状（一般是椭球面或双曲面）。

在新坐标系中有：

$$B'_{ij}x'_ix'_j = 1$$

$$\because \quad x_i = a_{ki}x'_k$$

$$x_j = a_{lj}x'_l$$

$$\therefore \quad B_{ij}a_{ki}a_{lj}x'_kx'_l = 1$$

$$B'_{ij} = a_{ki}a_{lj}B_{ij}$$

可见，B_{ij}有二阶张量的性质，即二阶张量可由二次曲面形象地表示。换言之，二次曲面可表示二阶对称张量描述的物理性质。

二次曲面有 3 个相互垂直的主轴和主值，如果 3 个主轴正好为 3 个坐标轴，则曲面方程写成：

$$B_{11}x_1^2 + B_{22}x_2^2 + B_{33}x_3^2 = 1$$

用张量符号代替 B_{ij}，得：

$$T_{11}x_1^2 + T_{22}x_2^2 + T_{33}x_3^2 = 1$$

可见，二阶对称张量有 3 个主轴和 3 个主值，即：

$$[T_{ij}] = \begin{bmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{bmatrix}$$

与二次曲面标准方程比较：

$$\frac{x^2}{a^2}+\frac{y^2}{b^2}+\frac{z^2}{c^2}=1$$

半轴长度 a、b、c 分别为$\frac{1}{\sqrt{T_{11}}}$、$\frac{1}{\sqrt{T_{22}}}$、$\frac{1}{\sqrt{T_{33}}}$。T_{11}、T_{22}、T_{33}的值决定了二次曲面的形状和大小，如图 7.1 所示，二次曲面也称为二阶张量的示性曲面。如果 T_{11}、T_{22}、T_{33}全为正，曲面为椭球面；如果其中两个系数为正，一个为负，曲面为单叶双曲面；如果两个系数为负，一个为正，曲面为双叶双曲面；如果 3 个系数全为负，曲面为虚椭球面。

三、四阶张量更为复杂。

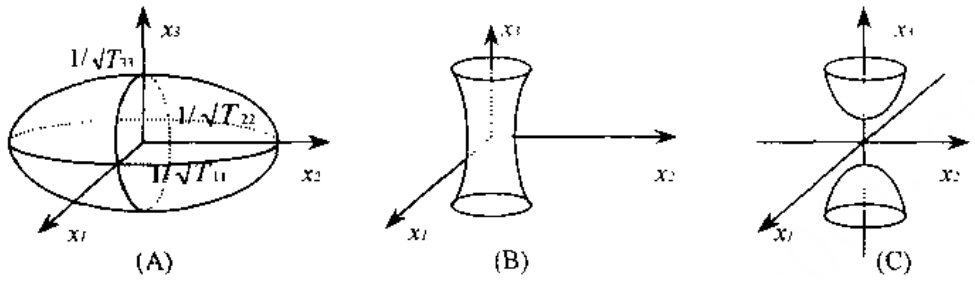


图 7.1　二阶对称张量的示性面

（引自张克丛，1987）

(A) T_{11}、T_{22}、$T_{33}>0$；(B) T_{11}、T_{22}、$T_{33}<0$；(C) T_{11}、$T_{22}<0$、$T_{33}>0$

7.2　晶体对称性对晶体物理性质的影响

7.2.1　诺埃曼原则

晶体的宏观物理性质是其微观结构的反映，因此晶体的物理性质也必然具有一定的对称性。所谓物理性质的对称是指晶体同一物理性质在晶体不同方向规律重复的现象。晶体物理性质的对称性与晶体点群对称性的关系为：晶体物理性质的对称元素应当包含晶体的宏观对称元素，即物理性质的对称性高于或等于晶体点群的对称性。这在晶体物理学中称为诺埃曼（Neumann）原则。

7.2.2　晶体对称性对物理性质的影响

因为晶体很多的物理性质可用张量表示，因此讨论晶体对称性对物理性质的影响就是讨论对称性对张量的影响，当张量具有对称性时，其分量个数将减少。

下面以对称中心的影响为例说明。

如果晶体存在对称中心，则对称变换的坐标变换矩阵为：

$$a_{ij}=\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}=-1$$

对于一阶张量（矢量）有：

$$\vec{P}'_i=a_{ij}\vec{P}_j$$

因此有：

$$\vec{P}'_i=-\vec{P}_j=-\vec{P}_i$$

对称变换前后张量的对应分量应相等：

$$\vec{P}_1 = -\dot{P}_1 = 0 \qquad \vec{P}_2 = -\dot{P}_2 = 0 \qquad \vec{P}_3 = -\dot{P}_3 = 0$$

因此具对称中心的晶体，不存在由一阶张量描述的物理性质，如热释电性质。

对于二阶张量有：

$$T'_{ij} = a_{ik}a_{jl}T_{kl}$$

$$\because \quad a_{ik} = a_{jl} = -1$$

$$\therefore \quad T'_{ij} = T_{ij}$$

说明具有对称中心的晶体，由二阶张量描述的物理性质也是中心对称的。

对于三阶张量

$$d'_{ijk} = a_{il}a_{jm}a_{kn}d_{lmn}$$

$$\because \quad a_{il} = a_{jm} = a_{kn} = -1$$

$$\therefore \quad d'_{ijk} = -d_{ijk}$$

即全部分量为零。说明具对称中心的晶体不存在三阶张量描述的物理性质。

同理可知具有对称中心的晶体存在四阶张量描述的物理性质。

可见凡具对称中心的晶体，不存在由奇阶张量描述的物理性质，但对偶阶张量无影响。

7.2.3 晶体物理性质的相互关系

晶体的物理性质由两个可测物理量之间的关系来描述，其中的一种物理量可看成是作用在晶体上的“力”，另一种物理量看成是这种“力”作用的直接“结果”。例如温度作用的结果是熵，应力作用的结果是应变，电场强度作用的结果是电位移，磁场强度作用的结果是磁化强度等。由“力”到产生某种“结果”所发生的现象称为效应。一种“力”的作用可能产生多种“结果”，一种“结果”也可能由多种“力”的综合作用所致。图 7.2 为“力”与“结果”的相互关系图解。每两个物理量的联线相当于一定的效应，内三角形顶点为外三角形顶点的直接结果，称为主效应，其余称为偶合效应。三角形外侧方括号内标明的是与之相邻的两个物理量之间所发生的各种耦合效应的总名称。

3 个主效应为：

(1) 改变电场强度 $\vec{E}$使电位移 $\dot{D}$发生变化的主效应决定晶体的介电性质：

$$\mathrm{d}\vec{D}_i = \varepsilon_{ij}\mathrm{d}\vec{E}_j$$

$$\mathrm{d}\vec{P}_i = \Gamma_{ij}\mathrm{d}\vec{E}_j \qquad \vec{P} \text{ 极化强度}$$

$$\mathrm{d}\vec{E}_i = \beta_{ij}\mathrm{d}\dot{D}_j$$

ε_{ij}为介电常数张量，Γ_{ij}为介质极化率张量，β_{ij}为介质隔离率张量。

(2) 改变应力 σ 使应变 S 发生变化的主效应决定晶体的弹性性质：

$$\mathrm{d}S_{ij} = s_{ijkl}\mathrm{d}\sigma_{kl} \quad \text{或} \quad \mathrm{d}\sigma_{ij} = C_{ijkl}\mathrm{d}S_{kl}$$

s_{ijkl}为四阶张量，称为弹性柔顺常数张量，C_{ijkl}为弹性刚度张量。

(3) 改变温度 T 使熵 H 发生变化的主效应决定晶体的比热：

$$\mathrm{d}H = \frac{C}{T}\mathrm{d}T \quad \text{或} \quad \mathrm{d}T = \frac{T}{C}\mathrm{d}H$$

C 为比热（单位体积热容量）。

耦合效应有 12 种，常用的有 6 种：

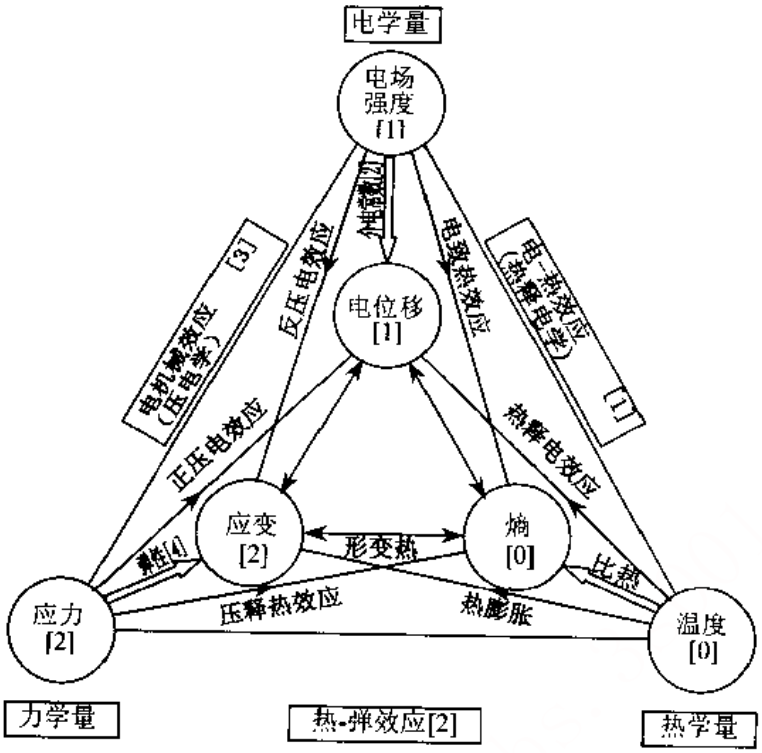


图 7.2 晶体物理性质间的关系

(引自张克丛，1987)

正压电效应： $\mathrm{d}\vec{D}_i=\mathrm{d}_{ijk}\mathrm{d}\sigma_{kl}$

反压电效应： $\mathrm{d}S_{jk}=\mathrm{d}_{ijk}\mathrm{d}\vec{E}_i$ （反压电效应系数等于正压电效应系数）

电致热效应： $\mathrm{d}\vec{H}=p_i\mathrm{d}\vec{E}_i$

热释电效应： $\mathrm{d}\vec{D}_i=p_i\mathrm{d}\vec{T}$ （电致热效应系数等于热释电效应系数）

热膨胀： $\mathrm{d}S_{ij}=\alpha_{ij}\mathrm{d}T$

压致热效应： $\mathrm{d}H=\alpha_{ij}\mathrm{d}\sigma_{ij}$ （热膨胀系数就是压致热效应系数）

实际上各种“力”和“结果”是相互联系的，因此表达式要复杂得多。比如将 E_i、σ_{ij}、T 分别看成是 D_i、S_{ij}和 H 的函数，即：

$$D_i=D_i(E_i,\sigma_{ij},T) \qquad D=\mathrm{d}_{ijk}^{T}\sigma_{jk}+\varepsilon_{ij}^{\sigma,T}E_j+p_i^{\sigma}\Delta T$$

$$S_{ij}=S_{ij}(E_i,\sigma_{ij},T) \qquad S=s_{ijkl}^{E,T}\sigma_{kl}+\mathrm{d}_{ijk}^{T}E_k+\alpha_{ij}^{E}\Delta T$$

$$H=H(E_i,\sigma_{ij},T) \qquad \Delta H=\alpha_{ij}^{E}\sigma_{ij}+p_i^{\sigma}E_i+(C^{\sigma,E}/T)\Delta T$$

它们的微分式为：

$$\mathrm{d}S_{ij}=\left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial\sigma_{kl}}\right)_{E,T}\mathrm{d}\sigma_{kl}+\left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial E_k}\right)_{\sigma,T}\mathrm{d}E_k+\left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial T}\right)_{\sigma,E}\mathrm{d}T$$

弹性　　反压电效应　　热膨胀

$$\mathrm{d}D_i=\left(\frac{\partial D_i}{\partial\sigma_{jk}}\right)_{E,T}\mathrm{d}\sigma_{jk}+\left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_{\sigma,T}\mathrm{d}E_j+\left(\frac{\partial D_i}{\partial T}\right)_{\sigma,E}\mathrm{d}T$$

正压电效应　　介电常数　　热释电效应

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \sigma_{ij}}\right)_{E,T} d\sigma_{ij} + \left(\frac{\partial H}{\partial E_i}\right)_{\sigma,T} dE_i + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\sigma,E} dT$$

压致热效应　　电致热效应　　比热

可以证明，$\frac{\partial S}{\partial E}=\frac{\partial D}{\partial \sigma}$、$\frac{\partial S}{\partial T}=\frac{\partial H}{\partial \sigma}$、$\frac{\partial D}{\partial T}=\frac{\partial H}{\partial E}$，因此上方程右边系数矩阵是对称的。以上方程组中，对角线系数为主效应，其余为偶合效应。以上系数均有附加条件，即某些物理量必须为常数（或零）。因此在不同条件下测到的晶体物理性质的值是不同的，而且各种系数间是相互联系的。

在进行晶体物理性质测量中，常采用下述 6 种物理条件：

(1) T=常数（等温变化）。

(2) H=常数（绝热变化），测量过程中晶体无热量增加和损失（晶体作弹性振动时得以实现）。

(3) E=常数，晶体表面始终处于等电位状态（晶体中电场强度保持为零），称电自由晶体。

(4) D=常数，实验上很难实现。$D=0$ 称为电学受夹状态。

(5) σ=常数，此时晶体不受任何阻力而自由形变，$\sigma=0$ 称为机械自由状态。

(6) S=常数，此时晶体处于无限硬的环境中，$S=0$ 称为机械受夹状态。

不同测试条件下系数间的关系为：

E=常数

$$\varepsilon^S_{ijkl} - \varepsilon^T_{ijkl} = -\alpha_{ij}\alpha_{kl}\frac{T}{C^\sigma}$$

$$C^S - C^\sigma = -T\alpha_{ij}\alpha_{kl}C^T_{ijkl}$$

$$\alpha^D_{ij} - \alpha^E_{ij} = -d^T_{kij}\beta^\sigma_{kl}T p^\sigma_l$$

T=常数

$$s^D_{ijkl} - s^E_{ijkl} = -d_{mij}d_{nkl}\beta^\sigma_{mn}$$

$$\varepsilon^S_{ij} - \varepsilon^\sigma_{ij} = -d_{ikl}d_{jmn}C^E_{klmn}$$

$$d^S_{ijk} - d^T_{ijk} = -p^\sigma_i\frac{T}{C^{\sigma,E}}\alpha^E_{jk}$$

σ=常数

$$\varepsilon^S_{ij} - \varepsilon^T_{ij} = -p_i p_j\frac{T}{C^E}$$

$$C^D - C^E = -Tp_i p_j\beta^T_{ij}$$

$$P^S_i - P^\sigma_i = -\alpha^E_{jk}C^{E,T}_{jklm}d^T_{ilm}$$

除铁电体外，所有非磁性电介质晶体的同一系数值具有同一数量级（由于对称性影响，某些系数或某些分量可以为零）。各系数的数量级如下（MKS 单位制）：

	σ	E	T
S	s	d	α
D	d	ϵ	p
H	α	p	C/T

	σ	E	T
S	10^{-11}	3×10^{-12}	10^{-5}
D	3×10^{12}	10^{-10}	3×10^{-6}
H	10^{-5}	3×10^{-6}	10^{4}

不同条件下测得的数值差别一般不超过10%，但热释电系数相对差可达100%，这是第二热释电效应影响的结果。

7.3 晶体的力学性质

晶体的力学性质是指晶体受外力作用产生形变的效应。固体在外力作用下发生的形变有弹性形变、范性形变和碎裂3种，表征它们的物理性质是弹性、范性和强度。对于晶体，这3种性质都是各向异性。

7.3.1 弹性性质

1. 应力

物体中的一部分相对于相邻部分施加力，便称该物体处于应力状态。受应力物体内的一个体积单元，有两种力作用其上，一种叫彻体力，如整个物体的重力，其大小正比于单元的体积；另一种为周围物质施加于单元表面上的力，它正比于单元表面的面积，称为“应力”。对于晶体，其中的质点总处于斥力和引力相等的平衡位置，在外力作用下，这种平衡被破坏、质点发生位移、晶胞参数改变，反映在宏观上，晶体形状改变，同时在晶体内部就出现使质点恢复到平衡位置的力。单位表面上所呈受的这种力称为内应力或应力。如果晶体内，具有一定形状的单位表面在相同方向上所呈受的力大小与该表面在晶体内的位置无关，则该物体所受的应力是均匀的。

假设晶体内有一单位立方体（图7.3），在均匀静止平衡的应力状态下，作用在前面3个面的应力分别分解为3个力，共9个分量。σ_{11}、σ_{22}、σ_{33}是应力的法向分量，σ_{12}、σ_{21}、σ_{23}等是应力的剪切分量。σ_{ij}表示垂直于X_j轴的立方体的面上沿X_i方向的力：

$$[\sigma_{ij}]=\begin{bmatrix}\sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13}\\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23}\\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33}\end{bmatrix}$$

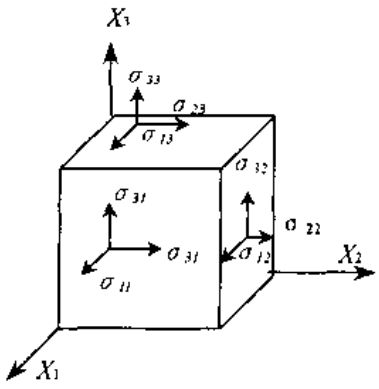


图7.3 应力分解
（引自张克从，1987）

作用在后3个面的应力分量和前面3个面的相应分量大小相等，方向相反。

可以证明$[\sigma_{ij}]$为二阶张量，σ_{11}、σ_{22}、σ_{33}称为正应力，其余称切应力。在没有体积转矩的情况下，σ_{ij}为二阶对称张量。主轴化后，切应力消失：

$$[\sigma_{ij}]=\begin{bmatrix}\sigma_{11} & 0 & 0\\ 0 & \sigma_{22} & 0\\ 0 & 0 & \sigma_{33}\end{bmatrix}$$

此时σ_{11}、σ_{22}、σ_{33}称为主应力。如果3个主应力中只有一个不为零，称为单轴向应力。主应力为正值时，为拉伸应力，负值时为压缩应力（有时定义相反）。

2. 应变

应变用来描述物体内部各质点之间的相对位移。三维应变可用下式表示：

$$\Delta u_j = l_{ij}\Delta x_j \qquad u_j \text{ 为在 } x_j \text{ 方向的位移分量}$$

Δu 和 Δx 为矢量，l_{ij}为二阶张量。一般情况下 l_{ij}为非对称的，但是可以把 l_{ij}分解成

$$l_{ij} = \frac{1}{2}(l_{ij} + l_{ji}) + \frac{1}{2}(l_{ij} - l_{ji}) = S_{ij} + W_{ij}$$

S_{ij}为二阶对称张量，描述物体的应变，W_{ij}为二阶反对称张量，描述物体的纯刚体转动，因此形变＝应变＋刚体转动。产生应变所需的功称为应变能。

二阶对称张量 S_{ij}可以主轴化，使切应变消失，只剩下 S_{11}、S_{22}、S_{33}主应变。应变主轴在物体形变时永远保持相互垂直，在无刚体转动情况下，它们保持不动。

应力和应变张量不一定受晶体对称性的制约（无方向性），此类张量也称为场张量，受晶体对称性制约的张量称为物质张量。场张量不描述晶体的物理性质（应力、应变不是晶体的性质），物质张量描述晶体的物理性质。

3. 晶体的弹性

如果物体在小于某一极限值的外力作用之后仍能恢复原来的形状和大小，则这种形变称为弹性形变，这一极限值称为弹性限度（弹性极限）。

弹性形变遵守虎克（Hooke）定律，即在弹性限度内有：

$$S = s\sigma$$

$$\sigma = CS \qquad (C = 1/s)$$

S 为应变，σ 为应力，s 为弹性柔顺常数（或称弹性模量），C 为弹性刚度常数（或弹性常数，杨氏模量，即应力与应变之比）。s 表示物体拉伸或压缩的难易程度，C 表示物体抗拉或抗压的能力。

一般情况下 S 和 σ 为二阶张量，根据张量的定义，联系二阶张量的系数 s、C 为四阶张量。

$$S_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl} \qquad (i,j,k,l = 1,2,3)$$

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}S_{kl} \qquad (i,j,k,l = 1,2,3)$$

s 与 C 有如下关系：

$$s_{ijkl}C_{klmn} = C_{ijkl}s_{klmn} = \delta_{im}\delta_{jn} \quad (\delta \text{为单位矩阵})$$

因 $s_{ijkl}=s_{ijlk}$、$s_{ijkl}=s_{jikl}$、$C_{ijkl}=C_{ijlk}$、$C_{ijkl}=C_{jikl}$，81 个分量减为 36 个。晶体对称性对分量个数还有影响，而且不同晶系，s、C 各分量间有不同的关系。

7.3.2 晶体的范性性质

应力撤销后，物体不再恢复原来的形状，这种形变称为范性形变。范性形变是不可逆的，主要有两种：滑移和机械双晶。

1）滑移

滑移是指晶体的一部分相对于另一部分的移动（体积不变）。滑移一般沿晶体学平面和方向进行，相应的滑移平面和方向称滑移面和滑移方向。在切应力作用下（图 7.4A）滑移面取向不变，在单轴张力（图 7.4B）或压力（图 7.4C）作用下，滑移面取向将改变。滑移面和滑移方向称为滑移要素，它们组成滑移系统。晶体中等效的滑移系统组成滑移族。

范性形变的质点必然处于平衡位置。因此滑移距离必然是晶胞常数的整数倍。范性形变与弹性形变的区别见图 7.5。

一般密堆积面为滑移面，而密堆积方向为滑移方向，因为面网密度越大，面间距也越大，面与面间的作用力就越小，越容易产生滑移。而密堆积方向的晶格距离最短，移动一

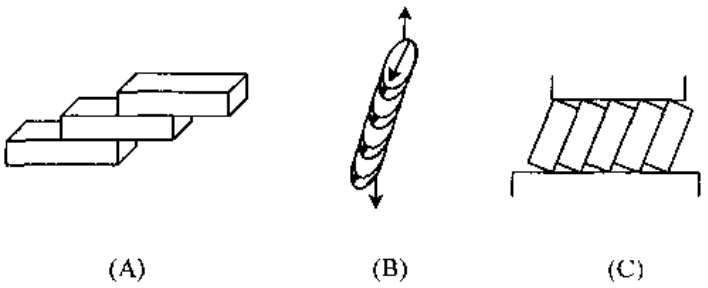


图 7.4　各种滑移模型

（A）. 切应力；（B）. 单轴张力；（C）. 单轴压力

（引自张克丛，1987）

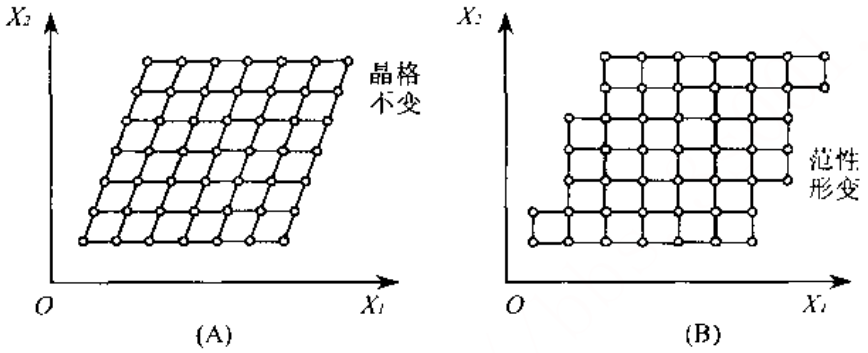


图 7.5　晶格的弹性（A）和范性（B）形变

（引自张克丛，1987）

个晶格距离所要求的功越小，因此容易沿此方向滑移。滑移是由于位错运动引起的晶体形变。刃型位错运动通过由其伯氏矢量和位错线构成的平面，这个平面即滑移面。螺位错是沿垂直于伯氏矢量方向运动，而晶体的形变平行于伯氏矢量的方向。

2）机械双晶

由机械应力产生的双晶叫机械双晶。在外力作用下，晶体质点相对于某一面网发生位移，外力撤销后，晶体两部分以该面网为对称面对称，该对称面称为双晶面，如图 7.6 所示。质点的位移距离与该质点到双晶面的距离成正比，而且不一定等于晶格的整数倍，这也是双晶与滑移的本质区别。

7.3.3　晶体的解理性

晶体沿某些晶面开裂形成光滑表面的现象称为解理，相应的晶面为解理面。解理是形变的最后阶段碎裂的一种。解理面通常为平行晶体内面网密度大的方向。由于晶体结构不同，解理面的多少和解理的程度也不同，常将解理分为极完全、完全、中等、不完全和极不完全 5 个等级。

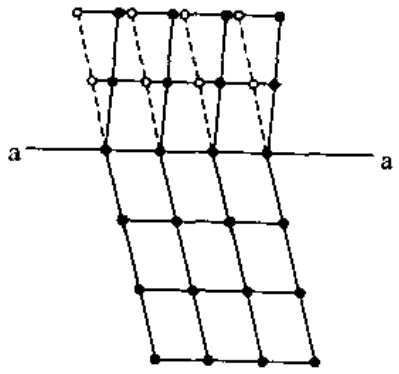


图 7.6　双晶模型

（引自张克丛，1987）

7.3.4　晶体的硬度

硬度不是一个物理常数，它的大小不仅依赖于物质本身的性质，还依赖于测量方法。通常说的硬度是

指物体表面抵抗外力侵入的能力，它依赖于许多力学特性（例如弹性限度、弹性模量、范性以及表面强度等）。最常用的测量方法有刻划法、压印法、抛磨法等。

莫斯（moohs）硬度刻划法是以10种矿物的硬度作为硬度标准，分为十级，如表7.1所示。其他晶体的硬度以能刻哪一种标准矿物和能被哪一种标准矿物刻划确定。

表7.1 莫斯硬度标准

硬度等级	矿物名称	成　分	所利用的晶面
1	滑　石	$Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$	(001)
2	石　膏	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	(010)
3	方解石	$CaCO_3$	$(10\bar{1}1)$
4	萤　石	CaF_2	(111)
5	磷灰石	$Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$	(0001)
6	正长石	$K[AlSiO_3O_8]$	(001)
7	石　英	SiO_2	$(10\bar{1}1)$
8	黄　玉	$Al_2[SiO_4](F, OH)_2$	(001)
9	刚　玉	Al_2O_3	(1120)
10	金刚石	C	—

（引自张克从，1987）

Marteus刻划法是用90°锥角的标准金刚石刀以不同的压力在晶体表面刻划，以刻出10 μm宽的划痕所用的压力作为硬度计量标准。

压印法是用标准形状的印针，以不同的压力刺入晶体表面，然后测量压印的面积，印针的形状有球面、圆锥形、90°的四面锥形等。压印法测得的结果也称显微硬度。显微硬度与印针形状、压力大小、加压速度、加压时间、测量精度等有关。晶体硬度还与晶体的对称性有关。

7.4 晶体的热膨胀

晶体受热后其长度或体积会发生变化，或晶体在温度发生变化时所产生的应变现象称为热膨胀，它与由应力产生的应变有本质的区别，它由物质张量描述，受晶体对称性的制约。因此晶体不发生相变的情况下其对称性与温度无关。对不同的晶系，各方向膨胀的程度是不同的，某些晶体在某些方向上还表现出负膨胀现象。从本质上说，晶体的热膨胀是由于晶格热振动的非简谐性引起了晶体内部质点间的位置发生变化的结果，具体表现是键长及键角的变化或配位多面体的旋转。

晶体热膨胀受晶体内部结构、对称性、成分、键型、原子价态、配位数、晶体缺陷等因素的影响。对称性影响晶体不同方向膨胀程度的差异，即膨胀各向异性的程度；而化学键对膨胀的影响规律是由强键，如离子键、共价键组成的晶体不易发生膨胀，由弱键，如分子键形成的晶体容易发生热膨胀；研究表明，结构相同的晶体，热膨胀系数与原子价的平方成反比，结构不同的物质，平均热膨胀系数与配位数的平方成正比；晶体点缺陷随温度的升高会增大晶格振动的非简谐性，从而造成晶体热膨胀系数在高温下的异常变化。此

外离子最外层电子的状态和电子云的分布也对热膨胀有影响。

热应力 S_{ij}°与温度的关系可表示成：

$$S_{ij}^{\circ} = \alpha_{ij}\Delta T$$

α_{ij}为热膨胀系数。

S_{ij}°为二阶对称张量，T 为标量，因此 α_{ij}也为二阶对称张量。不同晶系的热膨胀系数参数个数不同，如等轴晶系只需一个参数，三方、四方、六方晶系需两个参数，而斜方、单斜和三斜则分别需要 3、4 和 6 个参数。α_{11}、α_{22}、α_{33}为主热膨胀系数。正值表示伸长，负值表示压缩。膨胀系数随 T 的变化是非线性的，不同温度下 α_{ij}值不一样。

根据测量时温度是否连续变化，膨胀系数的测量分为动态和静态两类。进一步又分为宏观法和微观法，宏观法是测量晶体外形随温度的变化情况，微观法是测量晶体内部格点间距随温度的变化情况。常用的测试方法有：示差法、测微望远镜观察法、干涉法、X 射线法（微观法）、体积测定法等。热膨胀系数还可通过计算得到，已有学者提出了几种不同的热膨胀系数计算方法，但目前这些计算方法只对成分、结构相对简单的二元和部分三元化合物有效（精度在可接受范围）。对成分、结构相对复杂，特别是高温区的热膨胀系数尚缺乏有效的计算方法。

一些常用晶体的主热膨胀系数见表 7.2。

表 7.2 常用晶体的热膨胀系数 单位：10^{-6}/℃

晶 体	晶 系	主热膨胀系数			测试温度
		α_1	α_2	α_3	
铝酸钇	斜 方	9.5	4.3	10.8	
红宝石	三 方	4.78		5.31	
水 晶	三 方	13		8	室温
方解石	三 方	−5.6		25	40℃
$LiNbO_3$	三 方	16.7		2.0	
KDP	正 方	24.9		44.0	−50～50℃
YAG	立 方	6.9			—
金刚石	立 方	0.89			室温
氯化钠	立 方	40			室温

（引自张克从，1987）

7.5 晶体的介电性质

电介质指在电场作用下能建立极化的一切物质。电介质的根本特征是内部电荷处子束缚状态。在电场、应力场、温度场等外场作用下，电介质将产生极化，使物质内电偶极矩总和不为零。由电场引起的极化称电极化；由应力引起的极化称压电效应；由温度达某一特定区间产生的极化称为自发极化。

等量而异号的电荷与它们中心间距的乘积定义为电偶极矩（电矩），单位体积内的电偶极矩定义为极化强度。无外电场时，普通电介质正负电荷中心重合或固有偶极矩成混乱排列，总极化强度为零。存在外电场时，正负电荷中心不重合或固有偶极矩定向排列，总极

化强度不为零，即电极化。

大部分离子晶体为电介质，其总电极化强度可以表示成：

$$P = P_e + P_a + P_d + P_s$$

P_e 为核外层电子云中心与原子核电荷中心不重合产生的电子极化强度；P_a 为正负离子电荷中心不重合产生的离子极化强度；P_d 为固有偶极矩定向排列产生的转向极化强度（固有极化强度一般由分子形成，也称分子极化强度）；P_s 为自发产生的偶极矩并定向排列产生的极化强度，只在某些晶体中存在。对于非理想晶体（实际晶体）还存在由于杂质缺陷、位错、晶界、裂纹等所产生的极化强度，但一般不予考虑。

电位移 D、极化强度 P 和电场强度 E 有如下关系：

$D = \kappa_0 E + P = \kappa E$　　（κ_0　真空电容率，MKS 单位制中数值为 8.85×10^{-12}）

$P = \kappa_0 \chi E$

$\kappa = \kappa_0(1 + \chi)$　或　$\kappa = \kappa_0(\delta_{ij} + \chi_{ij})$　　κ 为电容率

$\varepsilon = \kappa/\kappa_0 = (1 + \chi)$

ε 为相对电容率或介电常数，χ 为介质极化率。对于各向同性介质，D、P、E 同方向，但对子晶体，D 和 P 的每个分量与 E 的 3 个分量线性相关，$P_i = \kappa_0 \chi_{ij} E_j$，$D_i = \chi_{ij} E_j$，根据张量的定义，$\varepsilon_{ij}$、$\chi_{ij}$均为二阶张量。用热力学方法还可以证明，$\varepsilon_{ij}$、$\chi_{ij}$均为二阶对称张量。主轴化后只剩 3 个独立分量，称为主介电常数和主极化率。由于对称性影响，不同晶系的独立分量不同，如表 7.3 所示。与磁化强度不同的是：

表 7.3　ε_{ij}和 χ_{ij}的独立分量

晶　系	ε_{ij}和 χ_{ij}矩阵	简化表示
三　斜	$\begin{bmatrix}\varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13}\\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23}\\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33}\end{bmatrix}$，$\begin{bmatrix}\chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13}\\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23}\\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\bullet & \bullet & \bullet\\ \bullet & \bullet & \bullet\\ \bullet & \bullet & \bullet\end{bmatrix}$
单　斜	$\begin{bmatrix}\varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{13}\\ 0 & \varepsilon_{22} & 0\\ \varepsilon_{31} & 0 & \varepsilon_{33}\end{bmatrix}$，$\begin{bmatrix}\chi_{11} & 0 & \chi_{13}\\ 0 & \chi_{22} & 0\\ \chi_{31} & 0 & \chi_{33}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\bullet & \cdot & \bullet\\ \cdot & \bullet & \cdot\\ \bullet & \cdot & \bullet\end{bmatrix}$
斜　方	$\begin{bmatrix}\varepsilon_{11} & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_{22} & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}\end{bmatrix}$，$\begin{bmatrix}\chi_{11} & 0 & 0\\ 0 & \chi_{22} & 0\\ 0 & 0 & \chi_{33}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\bullet & \cdot & \cdot\\ \cdot & \bullet & \cdot\\ \cdot & \cdot & \bullet\end{bmatrix}$
正　方 三　方 六　方	$\begin{bmatrix}\varepsilon_{11} & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_{11} & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}\end{bmatrix}$，$\begin{bmatrix}\chi_{11} & 0 & 0\\ 0 & \chi_{11} & 0\\ 0 & 0 & \chi_{33}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\bullet & \cdot & \cdot\\ \cdot & \bullet & \cdot\\ \cdot & \cdot & \bullet\end{bmatrix}$
立　方 各向同性介质	$\begin{bmatrix}\varepsilon_{11} & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_{11} & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_{11}\end{bmatrix}$，$\begin{bmatrix}\chi_{11} & 0 & 0\\ 0 & \chi_{11} & 0\\ 0 & 0 & \chi_{11}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\bullet & \cdot & \cdot\\ \cdot & \bullet & \cdot\\ \cdot & \cdot & \bullet\end{bmatrix}$

（引自张克从，1987）

（1）主轴磁极化率可正可负，主轴电极化率总为正；

（2）对顺磁、抗磁体，晶体对磁场影响很小，因磁化率值很小（铁磁体除外）。但电场情况则不同，χ_{ij}不小于 1，因此 $E_i = E_a + E_c$（E_i 为总电场强度，E_a 为外电场强度，E_c 为晶体内电场强度）中，E_a、E_c 为同一数量级，E_c 依赖于晶体形状。因此形状不同的晶体置于

同一电场中，E_c 及 E_i 不同，极化强度不同。

以上讨论的是静电场下的情况，在交变电场作用时，极化强度要经过一定的时间才能达到最终值，这种现象称为极化弛豫。电子极化、离子极化和分子极化的弛豫时间不同，当交变电场频率达一定程度后，弛豫时间长的极化将不跟随外场的变化，对总极化强度无贡献。极化强度 P 与频率的关系见图 7.7。直流电场下的 ϵ、χ 称为静态介电常数和极化率，交变电场下的 ϵ、χ 称为动态介电常数和极化率。在光频下测得的 ϵ、χ 称为光频介电常数和极化率。

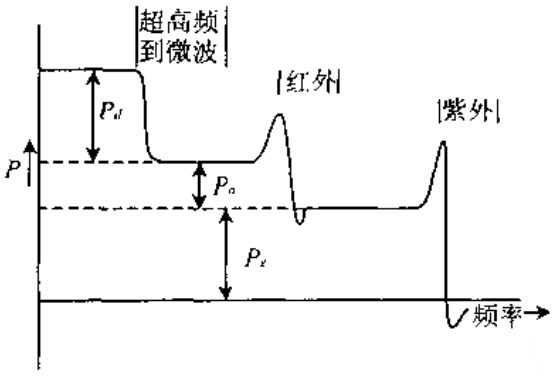


图 7.7 极化强度 P 与频率的关系
（引自张克从，1987）

外电场必须消耗一部分能量来使物质极化。电子极化、离子极化均属位移式极化，是一种弹性的、瞬时完成的极化，不消耗能量。但转向极化、松弛极化的完成需要一定的时间，是非弹性极化，需要消耗一定的能量，称为极化损耗。此外，由于电介质的电导（漏导）造成的电流也引起损耗，称电导损耗。介质极化需要损耗的能量合称介质损耗。它除受物质本身决定外，还与电场频率、介质温度等因素有关：

频率的影响：

$$E = E_0\cos\omega t$$

D 和 P 要落后一个相角 δ。可推得：

$$D = \epsilon_1(\omega)E_0\cos\omega t + \epsilon_2(\omega)E_0\sin\omega t$$

$\omega\to 0$ 时，$D=\epsilon_1(\omega)E_0$，$\epsilon_1(\omega)$为静电场介电常数。$\epsilon_2(\omega)$与介质中的能量损耗成正比。

$\tan\delta=\dfrac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega)}$称为正切损耗或称损耗因子，它可用来衡量介质的性能优劣：

（1）当电场频率很低时，$\omega\to 0$，$\tan\delta\to\infty$。

（2）ω 升高，$\tan\delta$ 增大。

（3）ω 很高时，$\tan\delta$ 随 ω 升高而减小，此时损耗由电导引起。

温度的影响：

（1）温度很低时，$\tan\delta$ 随温度上升而上升。

（2）温度较高时，$\tan\delta$ 随温度上升而减小。

（3）温度很高时，$\tan\delta$ 随温度急剧上升，原因是电导损耗急剧上升。

介质的特性，如绝缘、介电能力，都是指在一定的电场强度范围内的特性。当电场强度超过某一临界值时，介质由介电状态变为导电状态。这种现象称介电强度的破坏，或称介质的击穿。相应的临界电场强度称为介电强度，或称为击穿电场强度。

通常将介质击穿分为 3 种类型：热击穿、电击穿、局部放电击穿。

处于电场中的介质，由于其中的介质损耗而受热，当外加电压足够高时，发出的热量比散去的多，介质温度升高，直至出现永久性破坏，称热击穿。

由于电压长期作用，介质内温度缓慢升高而引起的击穿称为稳态热击穿。在短时间内

电压作用下，介质来不及散热而引起的击穿称脉冲热击穿。

在强电场下，晶体导带中的电子一方面在外场作用下被加速获得动能，另一方面与晶格振动相互作用，把电场能量传递给晶格。当这一过程在一定的温度和场强下平衡时，介质有稳定的电导；当电子从电场中获得的能量大于传递给晶格的能量时，电子的动能越来越大，最终导致电离产生新电子，使自由电子数迅速增加，电导不稳定，产生击穿。

7.6 晶体的压电性质

压电性是某些晶体材料按所施加的机械应力成比例地产生电荷的能力。由于机械应力的作用而使电介质晶体极化，并形成晶体表面电荷的效应称为正压电效应，反之，由于外加电场而使晶体形变的效应称为反压电效应（包括电致伸缩），正压电效应、反压电效应统称压电效应。具压电效应的晶体称压电晶体。压电效应现象由居里兄弟俩于 1980 年发现。只有 20 种无对称中心的晶类可能具有压电性（432 因对称性太高，所有压电系数为 0）。压电效应的本质是因为机械作用引起晶体介质的极化，机理如图 7.8 所示。图 7.8A 中晶体总电矩为 0；图 7.8B 为压缩时的情况，晶体表面产生电荷，拉伸时产生电荷的方向与压缩时相反。逆压电效应原理与此相似。

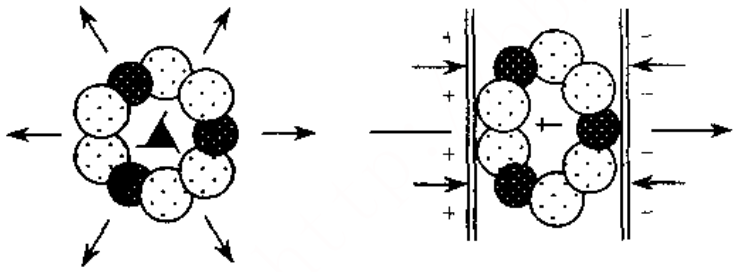


图 7.8 石英晶体压电效应机理示意图

（引自罗谷风，1989）

大球和小球分别代表 O^{2-} 和 Si^{4+}，沿三次轴投影

A. 不受压时正负电荷重心重合；B. 沿一个二次轴受压后正负电荷重心分离，产生表面电荷

极化强度与应力的关系为：

$$P_i = d\sigma_{jk}$$

d 为压电系数或压电模量。

σ_{jk}为二阶张量，P_i 为矢量，因此 d 为三阶张量，可写成：

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk} \qquad (i,j,k = 1,2,3)$$

可证明：

$$d_{ijk} = d_{ikj}$$

加上对称性的影响，各晶类的压电系数独立分量数远低于 27 个（可参见有关文献）。

反压电效应，电场 E_i 与应变张量 S_{jk}的关系为：

$$S_{jk} = d_{ijk}E_i$$

用热力学理论可证明正、反压电系数相等。

7.7 晶体的热释电性质

含固有电偶极矩的晶体叫极性晶体。21 种无对称心的晶体中，有 10 种是极性晶体。极性晶体除了由于应力产生电荷以外，温度变化也可引起电极化状态的改变，产生电荷，这种效应称热电性。具热电性的晶体称热电体 (Pyroelectrics)。通常热电体宏观电矩正端表面吸引负电荷，负端表面吸引正电荷，电矩电场被屏蔽。但温度变化时，宏观电极化强度改变，屏蔽失去平衡，多余的屏蔽电荷被释放出来，称为热释电效应。具这种效应的晶体称热释电晶体。

热释电效应可表示成：

$$\mathrm{d}D_i = P_i \mathrm{d}T$$

因而：

$$P_i = \frac{\mathrm{d}D_i}{\mathrm{d}T}$$

D_i 为矢量，T 为标量，因此 P_i 为一阶张量（矢量）。前面已证明，具有对称中心的晶体中不存在一阶张量表征的物理性质，即对称中心晶体不具热释电性质。只有晶体中存在单极化轴（轴的两端不能通过晶体中任何对称要素操作而重合）时才具热释电性质。例如水晶具压电效应，但不具热释电效应（无对称心，有单向轴，但不是极轴）。只有表 7.4 中的 10 种晶类才具有热释电性。

表 7.4 热释电晶类

晶 系	晶 类	对 P_i 矢量的限制	P_i 的 3 个分量形式
三 斜	C_1-1	无任何限制	(p_1, p_2, p_3)
单 斜	C_2-2	P_i // 唯一的 2 次对称轴	$(0, p, 0)$
	C_s-m	P_i 在 m 内是任意的	$(p_1, 0, p_2)$
斜 方	C_{2v}-$mm2$	P_i // 唯一的 2 次对称轴	$(0, 0, p)$
正 方	C_4-4	P_i // 唯一的 4 次对称轴	$(0, 0, p)$
	C_{4v}-$4mm$	P_i // 唯一的 4 次对称轴	$(0, 0, p)$
三 方	C_3-3	P_i // 唯一的 3 次对称轴	$(0, 0, p)$
	C_{3v}-$3m$	P_i // 唯一的 3 次对称轴	$(0, 0, p)$
六 方	C_6-6	P_i // 唯一的 6 次对称轴	$(0, 0, p)$
	C_{6v}-$6mm$	P_i // 唯一的 6 次对称轴	$(0, 0, p)$

(引自张克丛，1987)

根据极化总电场与外部电场的线性与非线性函数关系，可进一步分为线性晶体材料和非线性晶体材料。线性晶体材料 P_s 和 P_i 均很小，用途不大，因此多用非线性晶体材料。

7.8 晶体的铁电性质

有一些热释电晶体的自发极化的方向会因外电场的作用而反向，这类热释电晶体称为

铁电晶体。显然，铁电晶体一定是极性晶体。但并非所有的极性晶体都是铁电晶体。只有具特殊晶体结构的极性晶体，才允许极化反向时不发生大的畸变，成为铁电体。铁电晶体因其能形成与铁磁体的磁滞回线相类似的电滞回线而得名（并非因晶体中含铁）。

在无对称中心的21种晶类中，20种有压电性质，20种压电晶体中有10种可能具热释电性质。10种热释电晶体中有一些具铁电性，铁电性不能根据结构对称性预测，只能实测确定。

7.8.1 电滞回线

铁电晶体内部自发极化强度的方向不一定都完全相同，自发极化方向一致的区域称为铁电畴，每一个铁电畴的极化强度方向只能沿一个特定的晶轴方向。如果极化强度的取向只能沿一个特定晶轴的正或负向，晶体中只有互成180°的两种畴，称为180°铁电体。还有60°、90°、120°铁电体等。畴与畴间的界壁称畴壁。因此也有90°畴壁、180°畴壁°、60°畴壁、120°畴壁等。为了使体系的能量低，各电畴的极化方向通常“首尾相连”。电畴结构与晶体结构有关，可用实验显示。外电场为零时，晶体的总极化强度也为零，外电场很弱时，铁电体产生线性极化（图7.9中OA段），电场加大，总极化强度迅速增加（图7.9中AB段），最后整个晶体只有一种取向的单畴，极化强度饱和（C点）。E继续增大时P随外电场成线性增加，与一般电介质相同。将线性部分外推到$E=0$，在纵轴上的截距为自发极化强度或饱和极化强度P_s，实际上是原来每个单畴的自发极化强度，是对每个单畴而言的。当E由C点开始下降时，晶体的极化强度随之减小（由于部分铁电畴因热运动等因素自动反向，P—E为非直线关系），$E=0$时由于已转化电畴不能全部自动反转，$P_r\neq 0$，与纵轴交于P_r处，O—P_r称为剩余极化强度，剩余极化强度是对整个晶体而言。当电场反向达E_c时，晶体内正负电畴相等，$P=0$，电场继续反向增大时，极化强度反向，最后达饱和值，电场再由负到正，P沿$C'C$曲线回到C点，形成一闭合回路，称为电滞回线，它是铁电体的主要特征标志。E_c称为矫顽电场强度，P_r小于P_s，两者相差越大，晶体越不易形成单畴晶体。由于极化的非线性，铁电体的介电常数不是常数。一般以OA在原点的斜率来代表铁电体的介电常数。所以测量铁电体介电常数时所加外电场应很小。

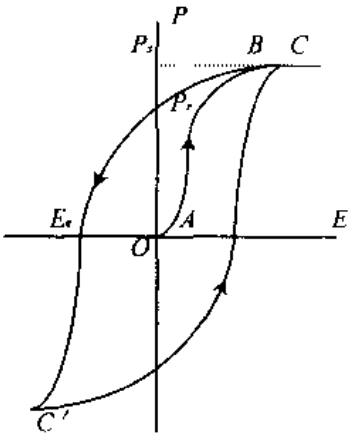


图7.9 电滞回线
（引自张克从，1987）

影响电滞回线的因素有：

（1）温度（极化温度、环境温度）。温度影响电畴的运动和转向的难易，影响晶体的结构。

（2）极化时间和极化电压。它们影响电畴转向的程度。

（3）晶体材料结构（单晶或多晶）。

不同性能的铁电晶体有不同形状的电滞回线。电滞回线可通过示波器显示出来。

7.8.2 铁电晶体的居里温度T_c

具有铁电性的结构称为铁电相，反之称顺电相。由铁电相变化到顺电相的温度称为铁

电相变温度，或称居里温度 T_c（居里点）。有些晶体有多个相变温度。但只有由铁电相转变到顺电相的温度才称为居里温度，其他称相变温度，如 $BaTiO_3$ 有 4 个相变：

$$3m \xrightarrow{-90\,℃} mm2 \xrightarrow{5\,℃} 4mm \xrightarrow{(T_c)\ 120\,℃} m3m \xrightarrow{1460\,℃} \text{六方晶系}$$

120℃才是居里点 T_c（$m3m$ 为顺电相）。可见由顺电相到铁电相，对称性降低。有的晶体可以有两个居里点，而有的晶体还未达铁电相变温度时就熔化，因此无居里点。在 T_c 处有潜热产生，自发极化发生不连续变化的相变称第一类相变；无潜热产生但比热发生突变的相变称为第二类相变。铁电晶体的介电常数与温度是非线性关系，在 T_c 附近有一极大值（数量级达 $10^4 \sim 10^5$），这一现象称介电反常。

铁电晶体相变的微观机制主要有两类，一类为无序—有序型；另一类为位移型。前一种类型是由于晶体中某种离子的有序化而使晶体出现铁电性，如 KH_2PO_4 等含氢键的晶体；后一种类型是由于晶体中某种离子发生位移而使晶体正负电荷中心不重合，产生自发极化而出现铁电性质，这类铁电体大多与钙钛矿、钛铁矿结构紧密相关，如 $BaTiO_3$。

还有一种铁电相变，在反铁电居里温度 T_c 以上为对称性高的顺电相，E 较小时 T_c 以下无电滞回线，但在很强的外电场作用下可以诱导成铁电相，P—E 呈双电滞回线，如图 7.10 所示。T_c 处出现介电常数反常，相变时相邻的行或列的离子位移方向相反，自发极化方向相反，总极化强度为零。这样的晶体称为反铁电晶体。

压电体、热电体、铁电体的关系如图 7.11 所示。

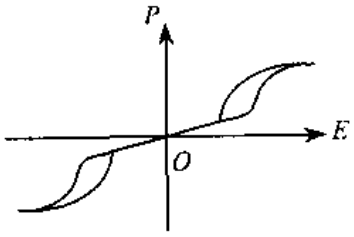


图 7.10　双电滞回线
（引自关振铎，1995）

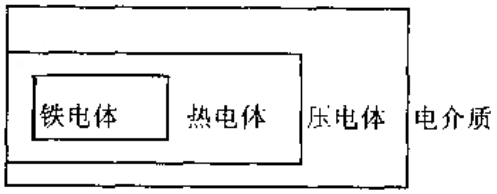


图 7.11　电介质、压电体、热电体和铁电体的关系
（引自关振铎，1995）

7.9　晶体的磁性

量子力学关于原子结构和磁性关系有如下论点：

（1）原子的磁性来源于电子所固有的自旋与轨道运动。

（2）原子内具有未被填满的电子轨道是物质具有磁性的必要条件。

（3）电子的“交换作用”是原子具有磁性的重要条件。

孤立原子有无磁矩取决于原子中有无未充满的电子壳层。如有未充满的电子壳层，电子自旋磁矩未被抵消（方向相反的电子自旋磁矩不等），原子具有“永久磁矩”。如 Fe，$Z=26$，$3d$ 轨道未被充满，根据洪德规则，电子占据尽可能多的轨道且自旋方向相同，因此有 4 个轨道充填有自旋方向相同的单电子，总电子自旋磁矩为 4 μB（波尔磁子，磁矩单位），具有很强的磁性，也称铁磁性。

如组成物体的原子具有磁性，则这种物体一般也具有一定程度的磁性。

与物体磁性有关的主要物理量包括：

(1) 磁矩 m。m 的方向与环形电流法线方向一致，$m=I\Delta S$，ΔS 是封闭环形的面积，单位为玻尔磁子。磁矩是表征磁性物体磁性大小的物理量，m 越大，磁性越强。它只与物体本身有关，与外磁场无关。单位体积的磁矩用 M 表示，称为磁化强度。

(2) 磁化率 χ。它表示单位磁场下物质的磁化强度，$\chi=\dfrac{M}{H}$，真空中 $X=0$。H 为外加磁场强度，M 为磁化强度，即晶体的单位体积磁矩。X/ρ 为比磁化或单位质量磁化率，ρ 为密度。$A\chi/\rho$ 为原子或摩尔磁化率，A 为原子或摩尔重量。

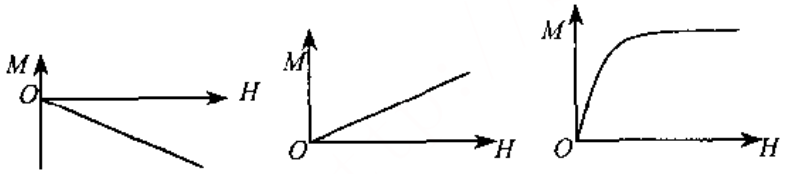
(3) 磁导率 μ。它表示磁性晶体传导或通过磁力线的能力，$\mu=\mu_0(1+\chi)$，μ_0 为真空磁导率。$I=\mu/\mu_0$ 称相对磁导率。

(4) 磁感应强度 B。$B=\mu_0H+M$，单位为 Wb/m^2，$M=\chi\mu_0H$。电子绕核运动产生电子轨道磁矩，电子本身自旋产生电子自旋磁矩，两种磁矩是晶体具有磁性的根源。自旋磁矩比轨道磁矩大得多，因此自旋磁矩是物质磁性的主要根源。

根据磁化率 χ 和磁导率 μ 的方向及大小以及磁化强度 M 可将物体划分为：

1. 抗磁性

磁化率 $\chi<0$，磁导率 $\mu<1$，磁化强度 $M<0$。如 Bi、Cu、Ag、Au 等金属晶体（周期表中前 18 个元素）。它们的原子的磁矩为 0，不存在“永久磁矩”。抗磁性物质在外磁场中，电子改变，感生一个磁矩，方向与外场方向相反（即抗磁性）。抗磁性物质的磁化强度与外磁场强度的关系如图 7.12 所示。



抗磁性　　顺磁性　　铁磁性

图 7.12　磁化强度 M 与外加磁场 H 的关系

（引自关振铎，1995）

2. 顺磁性

磁化率 $\chi>0$，磁导率 $\mu>1$，磁化强度 $M>0$。特征是无论是否存在外加磁场，原子内部存在“永久磁矩”。但无外加磁场时，由于顺磁物质的原子做无规热振动，宏观无磁性。在外加磁场作用下，每个原子磁矩较规则地取向，物质显示极弱的磁性。

顺磁性物质的磁性与温度也有关，磁化率与温度 T 成反比：

$$\chi=\frac{C}{T}$$

C 为居里常数，取决于其磁化强度 M 和磁矩 m 的大小。一般含有奇数个电子的原子或分子、电子未充满壳层的原子或离子，如过渡金属元素、稀土元素、锕系元素等都属于顺磁物质。

顺磁物质的磁化强度与外磁场强度间的关系如图 7.12 所示。

3. 铁磁性

磁化率 $\chi\gg0$，磁导率 $\mu>0$，磁化强度 $M>0$。如 Fe、Co、Ni，室温下 χ 可达 10^3 数量级，属强磁性物质。这类物质的磁性称铁磁性。它与顺磁性的主要差异在于：在较弱的磁

场内铁磁性物质也可得到极高的磁化强度，而且当外磁场移去后仍可保留极强的磁性。原因是内部存在自发磁化强度。铁磁性物质的磁化强度与外磁场强度的关系如图 7.12 所示。在居里温度以上，自发磁化强度变为 0，铁磁性消失，变强顺磁性（如自然铁）。

4. 反铁磁性

磁化率 $\chi\approx0$，磁导率 $\mu\approx1$，磁化强度 $M=0$。反铁磁性物质的同一子晶格中有自发磁化强度，电子磁矩同向排列；不同子晶格中，电子磁矩反向排列。两种子晶格中自发磁化强度大小相同，方向相反，整个晶体 $M=0$。当温度高于某数值时，反铁磁性物质中的磁矩分布由有序变为无序，反铁磁性转变为顺磁性，如 α-Fe_2O_3。

5. 亚铁磁性

磁化率 $\chi\gg0$，磁导率 $\mu\gg0$，磁化强度 $M\gg0$。亚铁磁性是指铁氧体（含铁酸盐）的磁性。它与铁磁性相同之处是都有自发磁化强度和磁畴，不同之处是铁氧体一般都是多种金属的氧化物复合而成，其磁性来自两种不同的磁矩，一种磁矩在一个方向相互排列整齐，另一种磁矩在相反方向排列。两种磁矩方向相反，大小不等，磁矩之差不为 0，产生自发磁化现象。

磁化强度 M、磁感应强度 B、磁化率 χ、磁导率 μ 密切相关。在晶体中，一般 M 不平行于 H，因此有：

$$M_i = \mu_0\chi_{ij}H_j$$

$$\begin{aligned} B_i &= \mu_0 H_i + M_i \\ &= \mu_0(H_i + \chi_{ij}H_j) \\ &= \mu_0(\delta_{ij} + \chi_{ij})H_j \end{aligned}$$

（δ_{ij}为单位矩阵，置换性质为：$\delta_{ij}P_i=P_i$，$\delta_{ij}P_j=P_j$，$\delta_{ij}T_{jl}=T_{il}$，$\delta_{ij}T_{jl}=T_{jl}$）

$$\because\ B_i = \mu_{ij}H_j$$

$$\therefore\ \mu_{ij} = \mu_0(\delta_{ij} + \chi_{ij})$$

磁化率 χ_{ij}、磁导率 μ_{ij}均为二阶对称张量。

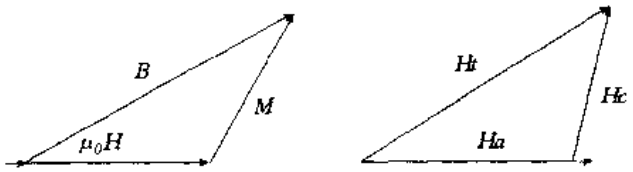
如果 H 平行任一主轴，则 H、M、B 都平行该主轴。若 H 指向主轴 χ_1，则有：

$$B = \mu_1 H \qquad M = \mu_0\chi_1 H \qquad \mu_1 = \mu_0(1 + \chi_1)$$

晶体磁化率 χ 完全由主轴磁化率 χ_1、χ_2、χ_3 的大小和方向确定，当然还受晶体对称性的限制。

如果某个主轴方向的 χ 分别为正或负，则称晶体沿此特定方向是顺磁或抗磁的。有少数晶体沿某一轴顺磁而沿另一轴却是抗磁的。

B、M 关系见下图（左），磁化率 χ_{ij}值越小，磁化强度 M 越小，磁感应强度 B 越接近于平行磁化强度 M。



晶体置于磁场中，磁化后建立本身的磁场，分别用 H_a 和 H_c 表示，作用在任何点的实

际磁场称为总磁场 H_t、$H_t=H_a+H_c$（以上公式中的 H 即为 H_t），H_c 正比于 M/μ_0，对 H_a 扰动效应很小，常可忽略，因此当晶体置于均匀磁场中，$H_t\approx H_a$，此时顺磁和抗磁效应几乎与晶体形状无关（上右图）。此结论不适合于铁磁体。

磁化能可从磁化物体所作功的大小求出。磁化物体所作的功与磁化强度的变化有关，还与内外磁场的变化有关，可表示为：

$$dW = VH_i dB_i \quad 或 \quad dW = V\mu_j H_i dH_j$$

V——晶体体积

磁化晶体的能量表示为：

$$\Psi = \frac{1}{2}V\mu_j H_i H_j$$

铁磁体和铁电体相似，存在许多磁畴（$\approx 10^{-4}\,cm^3$）。为了保持体系能量最小，磁畴间彼此取向不同，首尾相接，形成闭合磁路，宏观不显磁性。磁畴间由有一定厚度（10^{-5} cm）的磁畴壁相隔，畴方向在畴壁内逐渐过渡。铁磁体在外磁场中的磁化过程主要是畴壁的移动和磁畴内磁矩的转向。

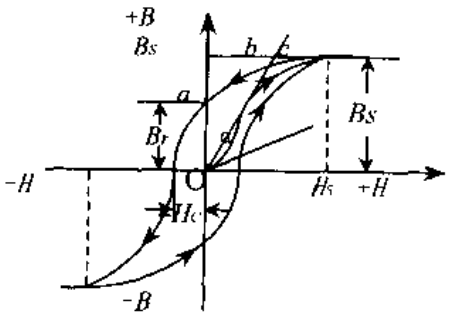


图 7.13 磁滞回线
（引自关振铎，1995）

铁磁体在交变电场中磁感应强度 B 与外磁场强度的关系曲线与铁电体的电滞回线相似，称磁滞回线。如图 7.13 所示。

其中，Bs、Hs 为饱和磁感应强度、磁场强度；Br 为剩余磁感应强度；$-Hc$ 为矫顽磁场强度（矫顽力）。

磁滞回线的形状、大小表示铁磁晶体的基本特征。

7.9.1 磁致伸缩与磁弹性能

铁磁性和亚铁磁性晶体磁化时，磁化强度的变化伴随着晶体的长度变化，磁化强度由零变化到饱和时所引起的长度相对变化 $\lambda=\delta_l/l$，称为磁致伸缩。δ_l 为伸缩值，l 为原晶体长度。

磁致伸缩具有明显的方向性，除磁化方向上会伸长（或缩短），在偏离磁化方向的其他方向上也会同时伸长（或缩短），但偏离的方向越大，伸长比（或缩短比）逐渐减少，到了接近于垂直方向时，磁性晶体反向缩短（或伸长），所以磁致伸缩又分为正磁致伸缩和负磁致伸缩。正磁致伸缩是晶体磁化方向上伸长，在垂直磁化方向上缩短，负磁致伸缩 $[-\lambda]$ 正好相反。

对于立方晶体，设磁化强度沿方向余弦为 α_1、α_2、α_3 的方向由零变到饱和，那么在方向余弦 β_1、β_2、β_3 方向上的长度变化可由下式给出：

$$\frac{\delta_l}{l} = \frac{3}{2}\lambda_{100}\left(\alpha_1^2\beta_1^2 + \alpha_2^2\beta_2^2 + \alpha_3^2\beta_3^2 - \frac{1}{3}\right) + 3\lambda_{111}(\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \alpha_3\alpha_1\beta_3\beta_1)$$

对于紊乱取向的多晶试样，饱和磁致伸缩系数为：

$$\lambda_s = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111}$$

磁性晶体的自发磁化和外磁场作用都可影响磁致伸缩。自发磁化使磁畴内部的原子磁矩定向排列，但磁畴间磁矩方向不一致，晶体整体上不显示尺寸上的变化，在外磁场作用

下畴间磁矩定向排列，使晶体在磁矩方向伸长，如图 7.14 所示。

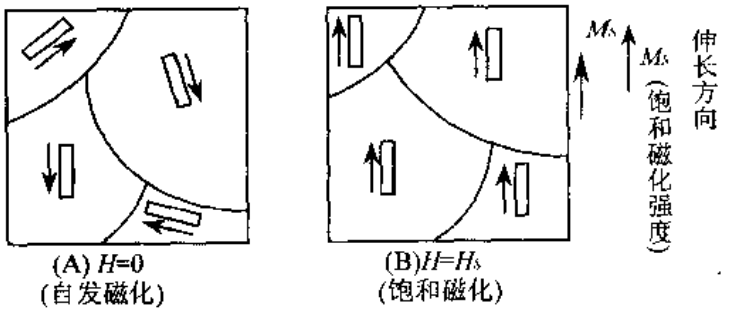


图 7.14　磁致伸缩原理

（引自张克丛，1987）

磁致伸缩如受外界限制不能伸缩时会在晶体内部产生内应力，从而产生弹性位能（或称磁弹性能或应力能）E_σ：

$$E_\sigma = -\sigma\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_s = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma\cos^2\Phi$$

σ 为内应力，$\frac{\Delta l}{l}$为相对伸长量，λ_s 为磁致伸缩系数，Φ 为磁化方向与内应力 σ 方向之间的夹角。

$$\cos\Phi = \alpha_1\gamma_1 + \alpha_2\gamma_2 + \alpha_3\gamma_3$$

γ_1、γ_2、γ_3 为内应力 σ 与晶轴夹角的方向余弦，α_1、α_2、α_3 为磁化强度与晶轴夹角的方向余弦，负号表示内应力 σ 方向与磁致伸缩系数 λ_s 方向相反。$\frac{3}{2}\lambda_s\sigma$ 称为内应力各向异性常数。

7.9.2　磁光效应

磁光效应是偏振光被磁性晶体（介质）反射或透射后，其偏振状态发生改变，偏振面发生旋转的现象。由于反射而引起的偏振面旋转的效应称为克尔效应。由于透射而引起偏振面旋转的效应称为法拉第效应。两种效应都可按照磁化方向对于入射光平面和相对于晶体（介质）界面的取向再分为纵向、横向、极向三类。如图 7.15 所示。

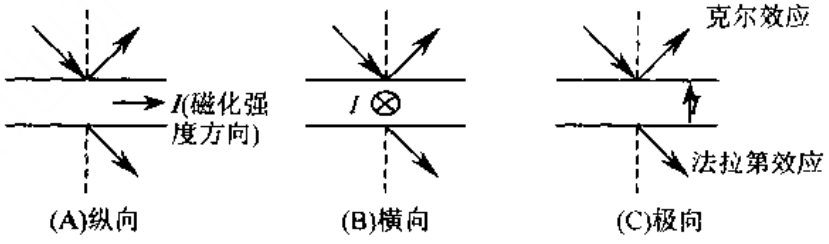


图 7.15　入射光方向与克尔效应及法拉第效应中的磁化方向

（引自张克丛，1987）

7.10　晶体的声学性质

声波又称为机械波，如果用外力使固体介质的某一部分质点作强迫振动，就可在固体

中形成声波的传播。如果质点振动方向与声波的传播方向平行，这种声波称为固体中的声纵波。若质点振动方向与声波传播方向垂直，这种声波称为声横波。声纵波使固体介质的体积发生膨胀和压缩，不发生质点间的相互切错。声横波与声纵波正好相反。

声纵波、声横波均属声体波。除声体波外，还有在固体表面传播的声表面波。

在各向异性晶体中，声体波和声表面波都会发生波束偏转。晶体的切割方向不同，波束的偏转方向也不同。压电晶体是传播声波的低损耗材料，能很好地产生和接收声波。压电晶体的声表面波有如下特点：

(1) 传播速度比在相同弹性的非压电晶体中快；

(2) 压电效应能引起声表面波振幅随表面层深度作振荡衰减；

(3) 由于压电效应，电场的变化能引起声表面波速度的变化，因此可用声表面波速度的相对变化来表示压电晶体表面层内的机电耦合的强弱；

(4) 声表面波传播速度与晶体的压电性、介电性及其弹性有关；

(5) 晶体的本征损耗可引起声表面波的损耗。

7.11 晶体的光学性质

7.11.1 晶体光学基础

光具有波粒二相性，设 H、E、D 分别表示光波的磁振动矢量、电振动矢量和电位移振动矢量，K 为单位波矢量，k 为波矢量，其绝对值称为波数，t 为能流密度的单位矢量，则 D、H、K 组成一组正交的三矢量组，E、H、t 组成另一正交三矢量组，D、E、K、t 同时垂直 H，位于同一平面内，它们间的关系见图 7.16。对于各向异性介质，D 和 E 的方向一般不一致，因而 K 与 t 方向也不一致，它们之间的夹角 α 称为离散角。沿 K 方向传播的光称为光波，沿 t 方向传播的光称为光线或射线。光波的速度称为相速度 v_k，光线的速度称为光线速度 v_t，它们有如下关系：

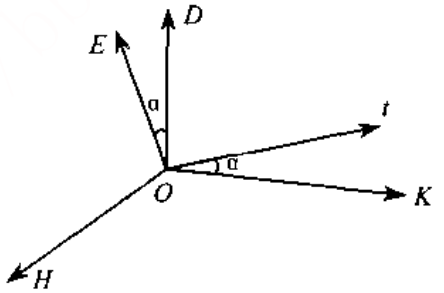


图 7.16 光波各矢量间的关系
(引自张克从，1987)

$$v_k = v_t\cos\alpha$$

D 的振动方向称为光的振动方向，DK 平面称为振动面，H 振动方向称为光的偏振方向，HK 平面称偏振面。如果光波的振动方向始终保持在一个平面内，这种光称为平面偏振光，或线偏振光（迎着光看光波始终在一条直线上振动）。如果将光振动轨迹的末端投影在垂直于传播方向的平面内，形成圆的光称为圆偏振光、形成椭圆的光称为椭圆偏振光，其他形式的光称为自然光或无规偏光。

7.11.2 晶体中的双折射现象——光率体和折射率面

一束自然光射入晶体后分为两束光的现象称为双折射现象。两束光的折射率不同，因此晶体的折射率是各向异性的，并且受晶体对称性的制约。

1. 光率体及其性质

光的 E、D 矢量间有如下关系：

$$D_i = \varepsilon_{ij}E_j$$

或 $$E_i = \beta_{ij} D_j$$

ε_{ij}为介电常数张量，β_{ij}为介质隔离率张量，均为二阶对称张量，可用二阶示性曲面来描述：

$$B_{ij} x_i x_j = 1$$

主轴化后可写成：

$$\varepsilon_1 x_1^2 + \varepsilon_2 x_2^2 + \varepsilon_3 x_3^2 = 1$$

$$\beta_1 x_1^2 + \beta_2 x_2^2 + \beta_3 x_3^2 = 1$$

因为 $n^2 = \varepsilon = \frac{1}{\beta}$，因此上式写成（$n = C/v$ 不是张量）：

$$n^2 x_1^2 + n^2 x_2^2 + n^2 x_3^2 = 1$$

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} = 1$$

n_1、n_2、n_3 为晶体的 3 个主折射率。前一个方程描述的示性面称为菲涅耳（Fresnel）椭球，后一个方程描述的示性面称为光率体或折射率椭球。光率体是描述晶体光学各向异性的最重要、最常用的示性面，具有下列重要性质：

（1）光率体的任意矢径方向都表示矢量 D 的振动方向（光的振动方向），矢径长度表示在该方向振动的光波的折射率。

（2）光率体可表示任一波法线方向 K 所相应的两个光波的振动方向和折射率，即通过光率体的中心作波法线 K 的垂直截面，截面为一椭圆，其长短半轴方向即为两个光波的振动方向，半轴长度为两光波的折射率。

（3）D、E、K、t 中已知其中一个矢量，可通过光率体求得其余矢量。如已知 D，过 D 与光率体的交点作一切面，则切面的法线方向即为 E 的方向（各向同性光率体为球，D 与 E 同向）。D、E 构成一平面，K、t 位于该平面内，因 $K \perp D$、$t \perp E$，因此可知 K 和 t 的方向。

2. 晶体对称性对光率体的影响

ε_{ij}、β_{ij}均为二阶对称张量，主轴化后不同晶族的 β_{ij}张量形式为：

高级晶族：$$\begin{bmatrix} \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_1 \end{bmatrix}$$

中级晶族：$$\begin{bmatrix} \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_3 \end{bmatrix}$$

低级晶族：$$\begin{bmatrix} \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_3 \end{bmatrix}$$

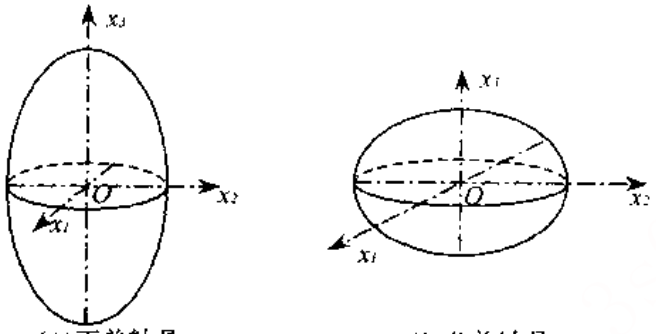
因为 $\beta_{ij} = \frac{1}{n_{ij}^2}$，因此不同晶族的光率体方程分别为：

高级晶族：$$\frac{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}{n_0^2} = 1$$

中级晶族：$$\frac{x_1^2 + x_2^2}{n_0^2} + \frac{x_3^2}{n_e^2} = 1$$

低级晶族：$\frac{x_1^2}{n_1^2}+\frac{x_2^2}{n_2^2}+\frac{x_3^2}{n_3^2}=1$

对于高级晶族，光率体为球体，D 与 E 方向一致，K 与 t 方向一致，不会产生双折射。对于中级晶轴，光率体为一以 x_3 轴为旋转轴的旋转椭球体，且$\perp x_3$ 的截面为一半径为 n_0 的圆，说明平行 x_3 轴传播的光不发生双折射。x_3 称为光轴，它平行于中级晶系中的唯一高次轴，因此也称中级晶系晶体为单轴晶。不同晶体的 n_e、n_0 值不同，$n_e>n_0$ 的称为正单轴晶，光率体为沿 x_3 轴拉长的旋转椭球体，$n_e<n_0$ 的称负单轴晶，光率体为沿 x_3 轴压偏的旋转椭球体，如图 7.17 所示。



(A)正单轴晶　　(B)负单轴晶

图 7.17　正、负单轴晶的光率体

(引自张克从，1987)

除光轴方向外，其他任何方向传播的光都将发生双折射。光在单轴晶中的传播有如下 3 种情况（以正单轴晶为例）：

(1) K 平行于光轴，不发生双折射。

(2) K 垂直于光轴。光率体的中心截面（$\perp K$）为一椭圆，说明沿此方向传播的光分为两束，折射率分别为 n_e、n_0，相速度分别为$\frac{c}{n_e}$、$\frac{c}{n_0}$，n_e 束振动方向平行于光轴，n_0 束振动方向与之垂直，两束光能流密度传播方向 t 一致并与 K 平行。因此两束光是以不同相速度在同一光路上传播的线偏振光。

(3) K 与光轴成任意角度 θ。垂直于 K 的截面为一椭圆，短半轴仍为 n_0，长半轴为 n_e'，介于 n_0、n_e 之间：

$$n_e'=\frac{n_0}{\left[1+\left(\frac{n_0^2}{n_e^2}-1\right)\sin^2\theta\right]^{\frac{1}{2}}}$$

因此沿此方向传播的光也将发生双折射，其中一束为常光，折射率为 n_0，另一束光折射率为 n_e'，相速度 $v_e'=\frac{c}{n_e'}$，振动方向位于 K 与光轴组成的平面内。折射率为 n_0 的光，能流方向 t_0 仍平行于 K，折射率为 n_e' 的光，t_e' 偏离 K，离散角（$t_e' \wedge K$）α 由下式求出：

$$\mathrm{tg}\alpha=\frac{1}{2}n^2\left(\frac{1}{n_0^2}-\frac{1}{n_e^2}\right)\sin 2\theta$$

式中：

$$n^2=\left(\frac{\sin^2\theta}{n_e^2}+\frac{\cos^2\theta}{n_0^2}\right)^{-1}=\left(\frac{n_0^2\sin^2\theta+n_e^2\cos^2\theta}{n_e^2n_0^2}\right)^{-1}$$

因 t_0 与 t_e' 不同，晶体中出现了在不同光路上传播的两束光。

从以上分析可知，无论波法线方向 K 取任何方向，总产生一束折射率为 n_0 的光，而且能流方向始终与 K 方向一致，称为常光；而另一束光的折射率 n_e' 随波法线方向 K 的改变而变化。对于正单轴晶：$n_0 \leqslant n_e' \leqslant n_e$，对于负单轴晶：$n_0 \geqslant n_e' \geqslant n_e$。它的能流方向一般不与 K 一致。只有 K 平行或垂直光轴时才可能一致，称为异常光。

对于低级晶轴，$\beta_1 \neq \beta_2 \neq \beta_3$，$n_1 \neq n_2 \neq n_3$，因此光率体是一个三轴椭球体。三个半轴 n_1、n_2、n_3 的大小因晶体的种类而异，一般规定 $n_3 > n_2 > n_1$。

低级晶族的光率体中有两个半径为 n_2 的圆中心截面，光垂直于该圆截面方向传播不发生双折射，这两个方向即为光轴。因此低级晶族晶体有两个光轴，称双轴晶（或二轴晶）。当 $(n_3 - n_2) > (n_2 - n_1)$，即 n_2 与 n_1 接近时称为正光性，光轴与 x_3 轴之间的夹角为正光性双轴晶的光轴角，用 $Q_{正}$ 表示：

$$\mathrm{tg}Q_{正} = \frac{n_3}{n_1}\sqrt{\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_3^2 - n_2^2}}$$

如果 $(n_3 - n_2) < (n_2 - n_1)$，即 n_2 与 n_3 接近，称为负光性双轴晶，此时光轴角为光轴与 x_1 轴之间的夹角，用 $Q_{负}$ 表示：

$$\mathrm{tg}Q_{负} = \frac{n_1}{n_3}\sqrt{\frac{n_3^2 - n_2^2}{n_2^2 - n_1^2}}$$

双轴晶的光率体如图 7.18 所示，两个光轴组成的平面称为光轴面，它包含折射率最大和最小的两个主轴而与 n_2 相应的主轴垂直。

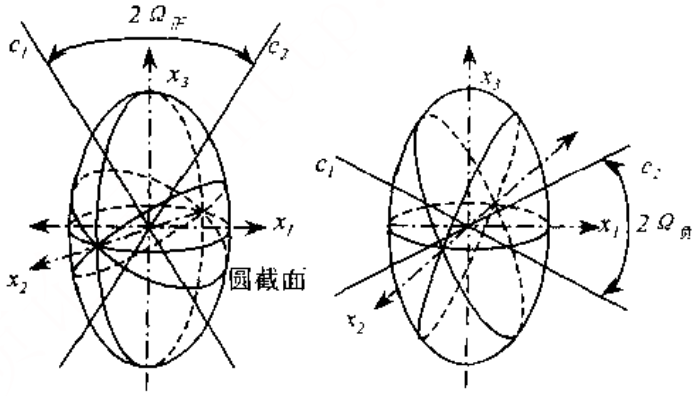


图 7.18　正、负双轴晶的光率体

（引自张克从，1987）

光在双轴晶中传播有 4 种情况：

(1) 波法线 K 平行光轴。光率体中心截面为以 n_2 为半径的圆，光的振动方向不受限制，晶体中光的能流方向与 K 方向一致，不发生双折射现象。

(2) 波法线方向 K 与主轴平行。当 K 与任意一主轴平行时，光率体中心截面将包含另外两个主轴，在晶体中传播的光将发生双折射，两束光振动方向分别与两个主轴平行，相速度不同但能流方向均与 K 一致。

(3) 波法线方向仅垂直于一个主轴。此时光率体中心截面为椭圆，椭圆的一个半轴为

该主轴对应的折射率，另一半轴介于另两个主轴对应的折射率之间，入射光将发生双折射，一束光振动方向与 K 所垂直的主轴平行，能流方向与 K 平行；另一束光振动方向位于另两个主轴组成的平面内，能流方向与 K 不平行，且两束光相速度不等。因此发生双折射的两束光不在同一光路上传播。

(4) 波法线 K 为任意方向。这种情况下光率体的中心截面仍为椭圆，其短半轴 n' 介于 n_1 和 n_2 之间，长半轴 n'' 介于 n_2 和 n_3 之间。因此光进入晶体后分为相速度不同、能量传播方向不同且不与 K 一致的两束光。

3. 折射率面及其性质

折射率面是另一种表征晶体光学各向异性的几何示性面，它是将折射率值以一定长度的线段直接表示在波法线 K 的方向上，由于双折射，在同一个 K 方向上，一般相应有两个不同的折射率值，如果把表征折射率大小的线段的末端分别连起来，那么在三维空间就形成双层壳面，这个双层壳面就是折射率面。

在主轴坐标系中，折射率面的方程为：

$$(n_1^2x_1^2+n_2^2x_2^2+n_3^2x_3^2)(x_1^2+x_2^2+x_3^2)-[n_1^2(n_2^2+n_3^2)x_1^2+n_2^2(n_1^2+n_3^2)x_2^2+n_3^2(n_1^2+n_2^2)x_3^2]+n_1^2n_2^2n_3^2=0$$

与光率体一样，折射率面也分 3 类：

(1) 高级晶族。因 $n_1=n_2=n_3=n_0$，所以有：

$$x_1^2+x_2^2+x_3^2=n_0^2$$

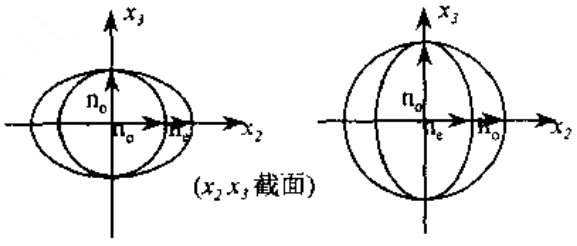
这是一个以 n_0 为半径的球面。

(2) 中级晶族。因 $n_1=n_2=n_0$，$n_3=n_e$，有：

$$x_1^2+x_2^2+x_3^2=n_0^2$$

$$\frac{x_1^2+x_2^2}{n_e^2}+\frac{x_3^2}{n_0^2}=1$$

第一个方程为球面，第二个方程是以 x_3 为旋转轴的旋转椭球面，组成双层壳面，并在 x_3 轴相切，即在 x_3 方向不发生双折射（光轴方向）。中级晶族晶体的折射率面见图 7.19。



(A)正光性单轴晶　　(B)负光性单轴晶

图 7.19　正、负单轴晶的折射率面

(引自张克从，1987)

(3) 低级晶族晶体的折射率面。因 $n_1\neq n_2\neq n_3$，折射率面是一个复杂的四阶曲面。该四阶曲面的 3 个主截面（包含两个主轴）的方程为：

$$\left(x_2^2+x_3^2-n_1^2\right)\left(\frac{x_2^2}{n_3^2}+\frac{x_3^2}{n_2^2}-1\right)=0$$

$$\left(x_1^2+x_3^2-n_2^2\right)\left(\frac{x_1^2}{n_3^2}+\frac{x_3^2}{n_1^2}-1\right)=0$$

$$\left(x_1^2+x_2^2-n_3^2\right)\left(\frac{x_1^2}{n_2^2}+\frac{x_2^2}{n_1^2}-1\right)=0$$

每一个方程都包含两个曲线方程，前一个为圆，后一个为椭圆。3 个主截面图形如图 7.20 所示，c_1、c_2 为光轴。四阶曲面主体图如图 7.21 所示，为一有 4 个颊窝的复杂双层壳面。折射率面与光率体取向相同，在研究非线性光学中的相位匹配时特别方便。

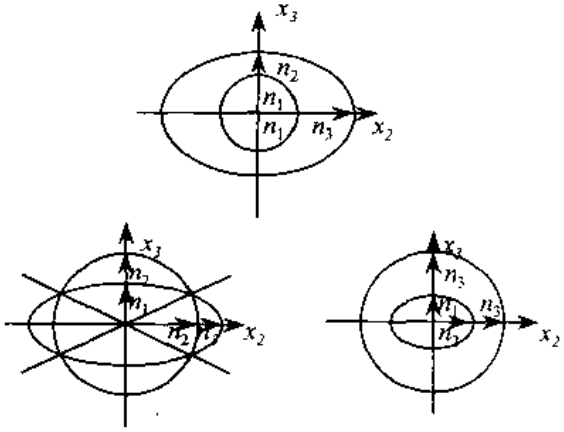


图 7.20　双轴晶折射率面的 3 个主截面
（引自张克丛，1987）

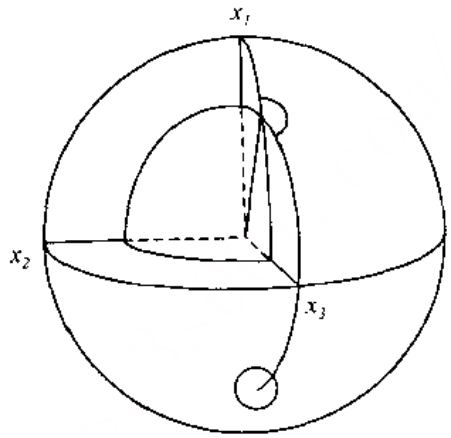


图 7.21　双轴晶的折射率面
（引自张克丛，1987）

表征晶体光学各向异性的示性面还有很多种，以上只介绍其中的两种。其他示性面不再一一介绍。

7.11.3　晶体折射率色散

晶体的折射率是光波波长（或频率）的函数，这一现象称为折射率色散，同时晶体各方向上的折射率随光波波长的变化可能是非等比例的，因此用以描述晶体光学各向异性的示性面（或示性体）的大小和形状，甚至在晶体中的方位都可能发生变化。色散只会改变高级晶族光率体的大小，不会改变其形状。对于中级晶族，由于晶体对称性的影响，色散不能改变光轴的位置，因此色散将形成以光轴为旋转轴的大小不等的旋转椭球体（光率体）和大小不等的共轴双层壳面（折射率面）。不同波长的 o 光和 e 光的折射率面可能相交，但不同波长的 o 光与 o 光，e 光与 e 光的折射率面不会相交。低级晶族的色散情况复杂，斜方晶系的 3 个主轴方向都不因色散而改变，但光轴角要发生改变，称为光轴角色散。单斜晶系中只有与二次轴一致的主轴不因色散而改变外，其他主轴将发生改变，称主轴色散，此外光轴角、光轴面都可能产生色散。三斜晶系的折射率、光轴角、光轴面以及 3 个主轴都可能同时发生色散。

晶体折射率还随温度而改变，因此测量折射率时应使晶体恒温。

不同晶体折射率色散规律不同，一般是利用实验来确定。

7.11.4　晶体的电光效应

外电场使晶体折射率改变的现象称为电光效应，这一效应可表示为：

$$\Delta\beta = \Delta\frac{1}{n^2} = \lambda E + gE^2 + \cdots$$

式中 $\Delta\beta$ 为介质隔离率的增量；γ 为一次项的比例系数，称为线性电光系数或泡克耳（Pockels）系数；g 为二次项的比例系数，称为二次电光系数或克尔（Kerr）系数。折射率与电场一次方成比例变化的现象称为线性电光效应或泡克效应，与电场二次方成比例变化的现象称为二次电光效应或克尔效应。具电光效应的晶体称为电光晶体，可在激光技术中用作电光调制、电光调 Q、锁模以及电学偏转等等。

1. 线性电光效应

具有线性电光效应的晶体，其二次及高次电光效应都比较弱，可忽略不计，因此线性电光效应可表示为：

$$\Delta\beta_{ij} = \beta_{ij} - \beta^0_{ij} = \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \gamma_{ijk}E_k$$

式中 β^0_{ij}、β_{ij}分别为加电场前后的介质隔离率张量，为二阶对称张量，E_k 为矢量，根据张量定义，γ_{ijk}为三阶张量，且 γ_{ijk}的前两个下标也是对称的，即 $\gamma_{ijk}=\gamma_{jik}$，故独立分量数由 27 降到 18。

电光系数张量可写成矩阵形式

$$\Delta\beta_m = \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_m = \gamma_{mk}E_k \quad m = 1,2\cdots\cdots6 \quad k = 1,2,3$$

γ_{mk}为电光系数矩阵，形式与反压电矩阵完全相同。

由于晶体对称性的影响，晶体 γ_{mk}独立分量数还要下降，已经证明，具对称中心和 432 晶类晶体都没有三阶张量所描述的物理性质，因此仅有 20 种晶体具有线性电光效应。

2. 二次电光效应

二次电光效应可表示成：

$$\Delta\beta_{ij} = \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = g_{ijkl}p_kp_l$$

g_{ijkl}为二次电光系数张量（四阶张量）。所有晶体及各向同性体，甚至某些液体都具有二次电光效应。g_{ijkl}为对称的四阶张量，独立分量数由 81 个减至 36 个。g_{ijkl}可写成矩阵形式，

$$\Delta\beta_m = g_{mn}p_n^2 \qquad m = 1,2,3,4,5,6$$
$$n = 1,2,3,4,5,6$$

由于晶体对称性的影响，g_{mn}独立分量数还将进一步减少。g_{mn}与弹性柔顺系数矩阵 s_{mn}相似。

经验证明，具有实用价值的二次电光晶体多属钙钛矿型结构的立方晶体，点群为 O_h—$m3m$。

3. 电光效应引起的光率体畸变

对电光晶体施加外电场，由于电光效应晶体的折射率发生改变，从而使光率体发生畸变。对于不同的晶族，以及不同的外加电场，光率体畸变的方式和程度不同，球光率体可畸变为三轴椭球体，而且 3 个主轴的方位、大小都可以不同。

根据晶体的对称可查出电光系数矩阵，可求得折光率与电场和电光系数各分量间的关系。代入光率体方程并主轴化后可求得在外加电场作用下新光率体的形状和方位，从而可分析不同方向上通光时发生双折射的情况以及双折射的偏振态及能量的传播方向。

4. 电光晶体的半波电压

从晶体光学中可知，当一束光射入晶体后将发生双折射，产生偏振方向相互垂直而相速度不同的两束光。由于相速度不同，两束光在出射面处产生位相差。假定两束光的折射率分别为 n'、n''，同时透过厚度为 1 的晶片时，位相差为：

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda}(n' - n'')l$$

λ 为光波波长。由上节已知，对于电光晶体，n'、n''与电场有关。当改变外电场时，$n'-n''$亦改变，$\Delta\Phi$ 也改变，$\Delta\Phi=\pi$ 时所加的电压定义为半波电压，用 V_π 或 $V_{\lambda/2}$表示。

电场方向与通光方向一致产生的电光效应称为纵向电光效应。电场方向与通光方向垂直的电光效应称为横向电光效应。因此半波电压也有纵向与横向之分。$V_{\pi横}$与 $V_{\pi纵}$之间的关系与晶体的纵横比有关。由于横向电光效应中还包含自然折射引起的位相差，因此 $V_{\pi横}$与 $V_{\pi纵}$的关系还受晶体温度的影响。

7.11.5 晶体的弹光效应与声光效应

由于应力（或应变）而使晶体折射率发生变化的现象称为弹光效应。当光波和声波同时射到晶体上，在一定条件下，声波和光波之间的相互作用可用于控制光束的传播方向、光束的强度和频率等。这种效应称为声光效应。声光效应在光电子学技术中得到广泛应用。

1. 弹光效应

晶体的折射率可表示成：

$$\beta_{ij}x_ix_j = 1 \qquad \text{（见折射率椭球部分）}$$

β_{ij}称为介质隔离率张量，定义如下：

$$\beta_{ij} = (\varepsilon^{-1})_{ij} = \left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij}$$

ε 为光频介电常数，n 为折射率。由于弹光效应，应力 σ 使折射率发生变化，用 $\Delta\beta_{ij}$表示：

$$\Delta\beta_{ij} = \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \pi_{ijkl}\sigma_{kl} \qquad (i,j,k,l = 1,2,3)$$

π_{ijkl}为四阶张量，称为压光系数，单位为 $10^{-12}\ \mathrm{m^2/N}$。由于对称张量的性质，可以证明：

$$\pi_{ijkl} = \pi_{ijlk}$$

$$\pi_{ijkl} = \pi_{jikl}$$

π_{ijkl}的独立分量数由 81 减到 36 个。减化下标并写成矩阵形式有：

$$\Delta\beta_{mn} = \pi_{mn}\sigma_n$$

$n=1$，2，3 时，$\pi_{mn}=\pi_{ijkl}$；当 $n=4$，5，6 时，$\pi_{mn}=2\pi_{ijkl}$。晶体对称性影响，π_{mn}的独立分量还可进一步减少。

弹光效应还可用应变 S 表示。

$$\Delta\beta_{ij} = P_{ijkl}S_{kl} \qquad (i,j,k,l = 1,2,3)$$

（P_{ijkl} 为弹光系数，没有量纲，数量级为 10^{-1}）

简化下标后可写成：

$$\Delta\beta_m = P_{mn}S_n \qquad (m,n = 1,2,3,4,5,6)$$

2. 声光效应

当超声波通过晶体时，晶体产生时间和空间周期变化的弹性应变（声学性质），晶体的

折射率也发生相应的周期变化。当光束通过晶体时位相受到超声波的调制，此时晶体如同一个位相光栅，光栅常数等于声波波长 λ_s，光束通过光栅将产生衍射，由于实验条件不同，这种衍射有两种类型：

1）喇曼—内斯（Raman-Nath）衍射

当入射光与声波波阵面平行时，且 $l \ll \frac{\lambda_s^2}{\lambda}$，即在声光相互作用长度 l 比较短，超声频率 f_s（$f_s = \frac{v_s}{\lambda_s}$，$v_s$ 为超声速度）比较低的情况下，将出现正常衍射现象，即在中心未衍射的入射光束两侧出现若干对称的一级、二级和更高级的衍射光束，如图 7.22 所示。衍射光衍射方向按下式计算：

$$\lambda_s \sin\theta_n = n\lambda \qquad n = 1,2,3$$

θ_n 为第 n 级衍射角，λ 为入射光波长。一般情况下，声场越强，衍射光的强度越强，所出现的衍射波也越多。如果入射光束与声波阵面成一倾斜角 Φ 时（如图 7.23 所示），衍射光束方向仍满足：

$$\lambda_s \sin\beta_n = n\lambda \qquad n = 1,2,3\cdots\cdots$$

β_n 为第 n 级衍射角。衍射光强度随 Φ 改变而变化，在未衍射光束两侧的同级衍射线的强度一般也不一样。

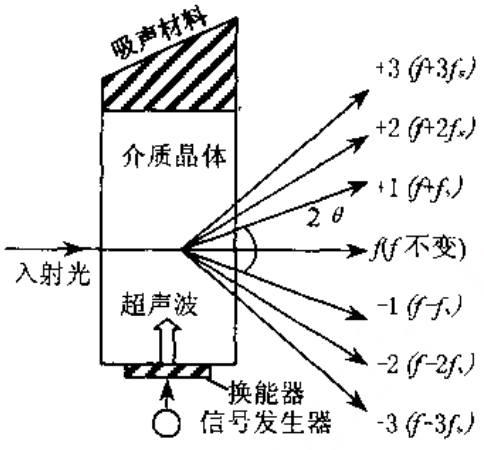


图 7.22 喇曼—内斯衍射示意图
（引自张克丛，1987）

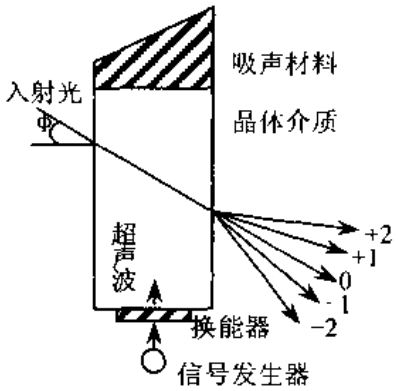


图 7.23 入射光与声波波阵面成一斜角 φ 时的喇曼—内斯衍射示意图
（引自张克丛，1987）

2）布喇格衍射

如果 $l \gg \frac{\lambda_s^2}{\lambda}$，即当超声波频率比较高（20 兆赫以上）时，声光相互作用长度 l 较大的情况下，除 0 级衍射外，只产生一级衍射光并满足布喇格衍射条件：

$$2\lambda_s \sin\theta = \lambda$$

θ 为衍射角，这是一种特殊的衍射，此时的衍射可看成反射。

3. 晶体的非线性光学效应

光在晶体中传播时，由于光频电场作用，晶体要发生极化，当光频电场较弱时，所产生的极化强度 P 可表示为：

$$P = \chi E$$

χ 为晶体的线性光学极化率，与折射率 n 的关系为 $\chi=n^2-1$。

当光频电场很大，如激光的 E 为 10^7 V/cm，可与原子场的 E 相比拟，这时极化强度出现非线性效应，可表示为：

$$P = (\chi + \chi^{(2)}E + \chi^{(3)}E^2 + \cdots\cdots)E$$

$\chi^{(2)}$、$\chi^{(3)}$分别为二次、三次非线性极化系数。通常 $\chi \gg \chi^{(2)}$，只有激光等高强度光源才会出现非线性光学效应。

$\chi^{(2)}$可引起二次谐波（倍频）、光混频、光参量振荡、线性电光效应和光整流等。

$\chi^{(3)}$引起三次谐波（三倍频）、二次电光效应、双光子吸收以及受激散射等。

1）二次谐波的产生

1961 年 Franken 等利用红宝石激光器获得的相干强光，其波长为 694.3 nm，当透过石英晶体时，产生波长为 347.2 nm 的二次谐波，此光波频率恰好为红宝石激光频率的二倍，即所谓的倍频效应，从而开创了非线性光学的新领域。

2）非线性极化与倍频系数

a. 非线性极化

假定入射光的光频电场为：

$$E(z,t) = E_1\cos(\omega_1 t + k_1 z) + E_2\cos(\omega_2 t + k_2 z)$$

当入射光射到非线性晶体介质上时，其非线性极化的二次项为：

$$P_2 = 2dE^2 \qquad 2d = \chi^{(2)} \qquad d \text{ 为非线性极化系数}$$

展开后得：

$$P_2 = dE_1^2\cos[2(\omega_1 t + k_1 z)] + dE_2^2\cos[2(\omega_2 t + k_2 z)] + 2dE_1E_2$$
$$\cos[(\omega_1 + \omega_2)t + (k_1 + k_2)z] + 2dE_1E_2\cos[(\omega_1 - \omega_2)t + (k_1 - k_2)z] + d(E_1^2 + E_2^2)$$

可简化表示为：

$$P_2 = P_{2\omega_1} + P_{2\omega_2} + P_{\omega_1+\omega_2} + P_{\omega_1-\omega_2} + P_{直}$$

$P_{2\omega_1}$、$P_{2\omega_2}$—— 倍频效应

$P_{\omega_1+\omega_2}$—— 和频效应

$P_{\omega_1-\omega_2}$—— 差频效应

（和频效应、差频效应）混频效应

$P_{直}$—— 直流整流效应

这些效应同时产生，如何从中选取一个，使其比其他效应更有效地产生，取决子光的干涉加强的条件，即所谓的位相匹配，如调节晶体的双折射或变化晶体的温度（角匹配或温度匹配），以求达到这个条件而使晶体产生二次谐波。

b. 倍频系数

假定光频电场为 $E_j(\omega_1)$ $E_k(\omega_2)$ $E_l(\omega_3)$，则光频电场在晶体中产生的极化强度可写成：

$$P_i = \chi_{ij}E_j(\omega_1) + \chi_{ijk}E_j(\omega_1)E_k(\omega_2) + \chi_{ijkl}E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)E_l(\omega_3) + \cdots$$

光频电场二次项将引起非线性光学效应，相应的非线性极化分量为：

$$P_i'(\omega_3) = \chi_{ijk}(\omega_3)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)$$

如果 $\omega_1=\omega_2=\omega$，$\omega_3=2\omega$，上式改写为：

$$P_i^{2\omega} = \chi_{ijk}^{2\omega} E_j(\omega) E_k(\omega)$$

$$\frac{1}{2}\chi_{ijk}^{2\omega} = \alpha = d_{ijk} \quad i,j,k = 1,2,3$$

d_{ijk}称为倍频系数，为三阶张量，根据三阶张量的性质，只能存在于 20 种没有对称中心的压电晶类晶体中。d_{ijk}习惯采用（厘米/静电伏特）为单位。

c. 克莱门（Kleinman）对称条件

克莱门认为由于离子质量远远大于电子质量，其位移跟不上光频电场的周期运动，对晶体极化几乎无贡献，因此晶体的极化主要是电子的极化。晶体的非线性极化自由能可写成：

$$G = -\frac{1}{3}\chi_{ijk}^{(2)} E_i E_j E_k$$

$\chi_{ijk}^{(2)}$为非线性极化系数，对下标 ijk 都是对称的，称为全对称。倍频系数 $d_{ijk} = \frac{1}{2}\chi_{ijk}$，因此倍频系数也为全对称的，称为克莱门对称，即：

$$d_{ijk} = d_{jik} = d_{kij} = d_{ikj} = \cdots$$

考虑克莱门对称后，d_{ijk}独立分量数目大为减少，最多只有 10 个，晶类 D_4—422，D_6—622 的独立分量数则降为零，即不产生倍频光，因此具倍频效应的晶类只有 18 种。

3）晶体的相位匹配

当光波入射到非线性晶体内部时，如果光频电场很强时，入射光波经过的各个地方均产生非线性极化波，各个位置的非线性极化波都发射出二次谐波。二次谐波在晶体中传播时会相互干涉，二次谐波的位相一致时就相互加强，位相不一致时则相互干涉而抵消，即观察不到倍频效应。因此用作倍频材料的晶体，除了要有比较大的非线性光学系数（倍频系数）外，还必须能够实现相匹配（Phase Matching，简称 PM）。

根据能量守恒原则，二次谐波位相相同应满足以下条件，即相匹配条件：

$$k_1 + k_1 = 2k_1 = k_2 \qquad 1、2\text{ 分别表示基频和倍频光}$$

$$\Delta k = 2k_1 - k_2$$

$$n_1(\omega_1) = n_2(\omega_2) = n_2(2\omega_1)$$

k、ω、n 分别表示波矢量，角频率和折射率。

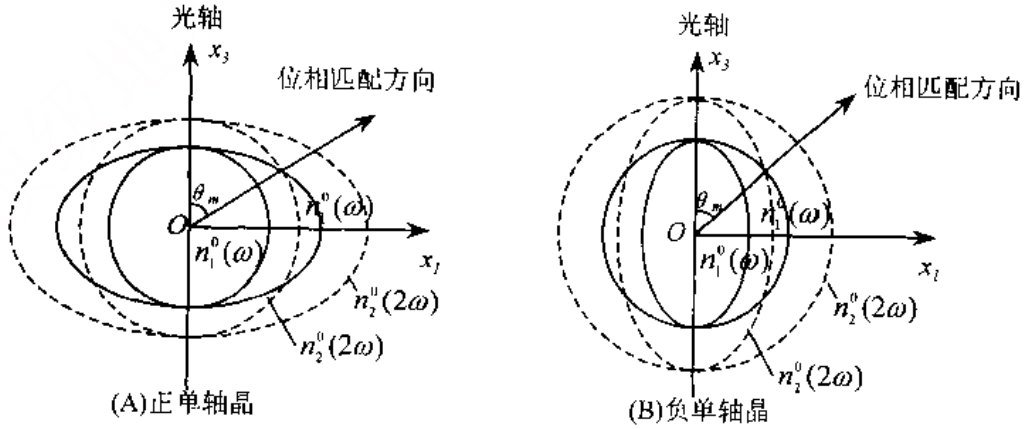


图 7.24　单轴晶满足位相匹配条件示意图

（引自张克从，1987）

由于折射率色散的影响，基频波与二次谐波的折射率不等，一般 $n_2(\omega_2) > n_1(\omega_1)$，$\Delta k \neq 0$，它们位相也不等。在正常色散频段内，各向同性的晶体是不能实现相匹配的。各向异性的晶体，由于具有自然双折射，可以利用双折射使其倍频光与基频光的速度或折射率相等，实现相匹配。最简便的相匹配方法是利用折射率面。图 7.24 为单轴晶的折射率面。图中实线为 e、o 光折射率面，虚线为倍频光的 e、o 光的折射率面。对于正光性单轴晶，e 光折射率面与倍频光的 o 光折射率面相交，负光性单轴晶的 o 光折射率面与倍频光的 e 光折射率面相交。两面相交处与球心相联的方向就是位相匹配的方向。位相匹配方向与光轴成 θ_m 角的圆锥面。在位相匹配方向上 $n_2^0(2\omega) = n_1^e(\omega)$ 或 $n_2^e(2\omega) = n_1^0(\omega)$。$\theta_m$ 称为位相匹配角。

因为非线性极化波振幅大小随基频波电场方向面变化等因素，单轴晶的相匹配又分为第一类相匹配和第二类相匹配，实现不同相匹配的方法不同，具体方法参见有关著作。

双轴晶的相匹配因为其折射率曲面为极复杂的双层面而非常复杂，研究程度也相对不够深入。但从长远来看，双轴晶倍频材料将越来越多，因此加强这方面研究将非常必要。

主要参考文献

埃文思 R C. 结晶化学导论(中译本). 北京：人民教育出版社，1983.

布拉格 W L. X 射线分析的发展. 北京：科学出版社，1988.

关振铎，张中太，焦金生. 无机材料物理性能. 北京：清华大学出版社，1995.

金琦. 晶体光学. 北京：科学出版社，1995.

劳迪斯 R A. 单晶生长. 北京：科学出版社，1979.

黎鲍 F. 硅酸盐结构化学——结构、成分和分类(中译本). 北京：中国建筑工业出版社，1989.

吕孟凯. 固态化学. 济南：山东大学出版社，1996.

罗谷风. 结晶学导论. 北京：地质出版社，1989.

马尔福宁 S. 矿物物理学导论. 北京：地质出版社，1984.

奈 J F. 晶体的物理性质. 陕西：西安交通大学出版社，1994.

潘兆橹等. 结晶学与矿物学. 北京：地质出版社，1979，1994.

钱逸泰. 结晶化学. 合肥：中国科技大学出版社，1988.

王濮，潘兆橹，翁玲宝. 系统矿物学(上、中、下). 北京：地质出版社，1984.

吴大猷. 理论物理(第二册)——量子论与原子结构. 北京：科学出版社，1983.

小川智哉. 应用晶体物理学. 北京：科学出版社，1985.

谢有畅，邵美成. 结构化学. 北京：高等教育出版社，1991.

许顺生. X 射线衍射学进展. 北京：科学出版社，1986.

张克从. 近代晶体学基础(上、下册). 北京：科学出版社，1987.

赵爱醒，潘铁红. 矿物晶体化学——矿物粉末 X 射线衍射法的研究及应用. 武汉：中国地质大学出版社，1993.

赵杏媛，张有瑜. 粘土矿物与粘土矿物分析. 北京：海洋出版社，1990.

郑辙. 结构矿物学导论. 北京：北京大学出版社，1992.

周公度. 结构和物性——化学原理的应用. 北京：高等教育出版社，1993.

佐尔泰 T. 斯托特 J H. 矿物学原理(中译本). 北京：地质出版社，1992.

David R V. Polysomatism and polysomatic series: a review and applications. American Mineralogist, 1991, 76.

Robert E. Newnham, Structure-Property relations. Springer-Verlag New York Heidelberg, 1993.

Roger G B. Mineralogical application of crystal field theory. Cambridge university press, 1993.

Smith J V. Feldspar Minerals. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1974.

[附录]

附录 1　晶格类型及其键性、结构和物理性质特点

	离子晶格	原子晶格	金属晶格	分子晶格
键性	由阴阳离子间的静电引力相维系，无饱和定向性。键力中等至强，主要决定于离子的电价和半径	由共用电子对相维系，有饱和性和定向性，键力中等至强，主要决定于原子价、原子间距和极化强度	由弥散的自由电子把金属阳离子结合起来，无饱和性和定向性，键力一般不强，主要决定于原子的间距与自由电子的多少	由分子的偶极之间的引力相维系，无饱和性和定向性，键力很弱
结构特点	一般阴离子成紧密堆积，阳离子充填空隙。配位数较高，主要决定于阴、阳离子半径比	原子不呈紧密堆积，配位数偏低，决定于键的饱和性和定向性	原子通常成最紧密堆积，具有最高或很高的配位数	非球形分子作紧密堆积
光学性质	透明，折射率较低至中等，反射率低	透明，折射率中等至高，反射率中等偏低	不透明，反射率高	与其分子处于气态或液态时的性质相同
电学性质	中等绝缘体，成熔体时导电	良绝缘体，成熔体时亦不导电	良导体	绝缘体
热学性质	熔点高，热膨胀系数小	熔点高，热膨胀系数小	熔点高低不一，热膨胀系数小	熔点低，易升华，热膨胀系数大
力学性质	硬度中等到高	硬度中等至高，典型的原子晶格具有很高的硬度	硬度一般不高而偏低，具延展性	硬度低

（引自罗谷风，1989）

附录 2　元素的电子亲合能(括号内为理论计算值或外推值)

单位:eV

	H (0.754)																He (−0.22)
0 ←−1 −1 ←−2 −2→−3	Li 0.620	Be (−2.5)											B 0.24	C 1.27	N 0.0 (−8.3) (−13.4)	O 1.465 8.08	F 3.339	Ne (−0.3)
	Na 0.548	Mg (−2.4)											Al 0.46	Si 1.24	P 0.77	S 2.077 −6.11	Cl 3.614	Ar (−0.36)
	K 0.501	Ca (−1.62)	Sc	Ti (0.39)	V (0.94)	Cr 0.66	Mn	Fe 0.16	Co (0.94)	Ni 1.15	Cu 1.28	Zn (−0.90)	Ga (0.37)	Ge 1.2	As 0.80	Se 2.020 4.35	Br 3.363	Kr (0.40)
	Rb 0.486	Sr (−1.74)	Y	Zr	Nb	Mo 1.0	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag 1.303	Cd −1.31	In 0.4	Sn 1.3	Sb 1.05	Te 1.971	I 3.061	Xe (0.42)
	Cs 0.472	Ba (−0.54)	La	Hf	Ta 0.8	W 0.5	Re 0.2	Os	Ir	Pt 2.128	Au 2.309	Hg	Tl 0.5	Pb 1.05	Bi 1.05	Po (1.8)	At (2.8)	Rn (−0.42)
	Fr (0.456)	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	En	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	

(引自郑敏,1992)

附录 3　元素的电离能

单位:eV

	H 13.598																He (24.59) (54.42)
$I_1=$ $I_2=$ $I_3=$ $I_4=$	Li 5.39 (75.64) (122.45)	Be 9.32 18.21 (153.89) (217.71)											B 8.30 25.15 37.93 (259.37)	C 11.26 24.38 47.89 64.49	N 14.53 29.60 47.45 77.47	O 13.62 35.12 (54.93) (77.41)	F 17.42 (34.97) (62.71) (87.14)	Ne (21.56) (40.96) (63.45) (17.11)
	Na 5.14 (47.29) (71.64) (98.91)	Mg 7.65 15.04 (80.14) (109.24)											Al 5.99 18.83 28.45 (119.99)	Si 8.15 16.35 33.49 45.14	P 10.49 19.73 30.18 51.37	S 10.36 23.33 34.83 47.30	Cl 12.97 23.81 39.61 53.46	Ar (15.76) (27.63) (40.74) (59.81)
	K 4.34 (31.63) (45.72) (60.91)	Ca 6.11 11.87 (50.91) (67.10)	Sc 6.54 12.80 24.76 (73.43)	Ti 6.82 13.58 27.49 43.27	V 6.74 14.65 29.31 46.71	Cr 6.77 15.50 30.96 49.1	Mn 7.44 15.64 33.67 51.2	Fe 7.87 16.18 30.65 (54.8)	Co 7.86 17.06 33.50 (51.3)	Ni 7.64 18.17 35.17 (54.9)	Cu 7.73 20.29 36.83 (55.2)	Zn 9.39 17.96 (39.72) (59.4)	Ga 6.00 20.51 30.71 (64.)	Ge 7.90 15.93 34.22 45.71	As 9.81 18.63 28.35 50.13	Se 9.75 21.19 30.82 42.94	Br 11.81 21.8 36. 47.3	Kr 14.00 24.36 (36.95) (52.5)
	Rb 4.18 (27.28) (40.) (52.6)	Sr 5.70 11.03 (43.6) (57.)	Y 6.38 12.24 20.52 (61.8)	Zr 6.84 13.13 22.99 34.34	Nb 6.88 14.32 25.04 38.3	Mo 7.10 16.15 27.16 46.4	Tc 7.28 15.26 29.54	Ru 7.37 16.76 28.47	Rh 7.46 18.08 31.06	Pd 8.34 19.43 32.93	Ag 7.58 21.49 (34.83)	Cd 8.99 16.91 (37.48)	In 5.79 18.87 28.03 (54.)	Sn 7.34 14.63 30.50 40.73	Sb 8.64 16.53 25.3 44.2	Te 9.01 18.6 27.96 37.41	I 10.45 19.13 33.	Xe 12.13 21.21 32.1 46.
	Cs 3.89 (23.1) (35.) (51.)	Ba 5.21 10.00	La 5.58 11.06 19.18	Hf 7.0 14.9 23.3 33.3	Ta 7.89 16.2	W 7.98 17.7	Re 7.88 16.6	Os 8.7 16.9	Ir 9.1	Pt 9.0 18.56	Au 9.23 20.5	Hg 10.44 18.76 (34.2) (72.)	Tl 6.11 20.43 29.83 (50.8)	Pb 7.42 15.03 31.94 42.32	Bi 7.29 16.69 25.56 45.3	Po 8.48	At 9.4	Rn 10.75
	Fr 4.0	Ra 5.28 10.15	Ac 6.9 12.1	Ce 5.47 10.85 20.20 36.72	Pr 5.42 10.55 21.62 (38.95)	Nd 5.49 10.72	Pm 5.55 10.90	Sm 5.63 11.07	En 5.67 11.25	Gd 5.85 11.52	Tb 5.85 11.52	Dy 5.93 11.67	Ho 6.02 11.80	Er 6.10 11.93	Tm 6.18 12.05	Yb 6.25 12.17	Lu 5.43 13.9	

(引自郑辙,1992)

附录 4　元素的电子构型和离子半径

单位:nm

元素	原子序数	符号	化合价	电子构型	自旋	配位数	物理半径	有效半径	轨道半径
氢	1	H	−0	$1s^1$					0.0529
			−1					0.208	
			+1	$1s^0$		1	−0.024	−0.038	
						2	−0.004	−0.018	
氘	1	D	+1	$1s^0$		2	0.004	−0.010	
氦	2	He	0	$1s^2$					0.0291
锂	3	Li	0	$2s^1$					0.1586
			+1	$1s^2$		4	0.0730	0.0590	
						6	0.090	0.076	
						8	0.106	0.092	
铍	4	Be	0	$2s^2$					0.1040
			+2	$1s^2$		3	0.030	0.016	
						4	0.041	0.027	
						6	0.059	0.045	
硼	5	B	0	$2s^22p^1$					0.0776
			+3	$1s^2$		3	0.015	0.001	
						4	0.025	0.011	
						6	0.041	0.027	
碳	6	C	0	$2s^22p^2$					0.0620
			+4	$1s^2$		3	0.006	−0.008	
						4	0.029	0.015	
						6	0.030	0.016	
氮	7	N	0	$2s^22p^3$					0.0521
			−3	$2p^6$		4	0.132	0.146	
			+3	$2s^2$		6	0.030	0.016	
			+5	$1s^2$		3	0.0044	-0.0104	
						6	0.027	0.013	
氧	8	O	0	$2s^22p^4$					0.0450
			−2	$2p^6$		2	0.121	0.135	
						3	0.122	0.136	
						4	0.124	0.138	
						6	0.126	0.140	
						8	0.128	0.142	
氟	9	F	0	$2s^22p^5$					0.0396
			−1	$2p^6$		2	0.1145	0.1285	
						3	0.116	0.130	
						4	0.117	0.131	
						6	0.119	0.133	
			+7	$1s^2$		6	0.022	0.008	

续表

元素	原子序数	符号	化合价	电子构型	自旋	配位数	物理半径	有效半径	轨道半径
氖	10	Ne	0	$2s^22p^6$					0.0354
钠	11	Na	0—	$3s^1$					0.1713
			+1	$2p^6$		4	0.113	0.099	
						5	0.114	0.100	
						6	0.116	0.102	
						7	0.126	0.112	
						8	0.132	0.118	
						9	0.138	0.124	
						12	0.153	0.139	
镁	12	Mg	0	$3s^2$					0.1279
			+2			4	0.071	0.057	
						5	0.080	0.066	
						6	0.0860	0.0720	
						8	0.103	0.089	
铝	13	Al	0	$3s^23p^1$					0.1312
			+3	$2p^6$		4	0.053	0.039	
						5	0.062	0.048	
						6	0.0675	0.0535	
硅	14	Si	0	$3s^23p^2$					0.1068
			+4	$2p^6$		4	0.040	0.026	
						6	0.0540	0.0400	
磷	15	P	0	$3s^23p^3$					0.0919
			+3	$3s^2$		6	0.058	0.044	
			+5	$2p^6$		4	0.031	0.017	
						5	0.043	0.029	
						6	0.052	0.038	
硫	16	S	0	$3s^23p^4$					0.081
			-2	$3p^6$		6	0.170	0.184	
			+4	$3s^2$		6	0.051	0.037	
			+6	$2p^6$		4	0.026	0.012	
						6	0.043	0.029	
氯	17	Cl	0	$3s^23p^5$					0.0725
			-1	$3p^6$		6	0.167	0.181	
			+5	$3s^2$		3	0.026	0.012	
			+7	$2p^6$		4	0.022	0.008	
						6	0.041	0.027	
氩	18	Ar	0	$3s^23p^6$					0.0659
钾	19	K	0	$4s^1$					0.2162
			+1	$3p^6$		4	0.151	0.137	
						6	0.152	0.138	

续表

元素	原子序数	符号	化合价	电子构型	自旋	配位数	物理半径	有效半径	轨道半径
						7	0.160	0.146	
						8	0.165	0.151	
						9	0.169	0.155	
						10	0.173	0.159	
						12	0.178	0.164	
钙	20	Ca	0	$4s^2$					0.1690
			2+	$3p^6$		6	0.114	0.100	
						7	0.120	0.106	
						8	0.126	0.112	
						9	0.132	0.118	
						10	0.137	0.123	
						12	0.148	0.134	
钪	21	Sc	0	$3d^14s^2$					0.1570
			+3	$3p^6$		6	0.0885	0.0745	
						8	0.1010	0.0870	
钛	22	Ti	0	$3d^24s^2$					0.1477
			+2	$3d^2$		6	0.100	0.086	
			+3	$3d^1$		6	0.0810	0.0670	
			+4	$3p^6$		4	0.056	0.042	
						5	0.065	0.051	
						6	0.0745	0.0605	
						8	0.088	0.074	
钒	23	V	0	$3d^34s^2$					0.1401
			+2	$3d^3$		6	0.093	0.079	
			+3	$3d^2$		6	0.0780	0.0640	
			+4	$3d^1$		5	0.067	0.053	
						6	0.072	0.058	
						8	0.086	0.072	
			+5	$3p^6$		4	0.0495	0.0355	
						5	0.060	0.046	
						6	0.068	0.054	
铬	24	Cr	0	$3d^54s^1$					0.1453
			+2	$3d^4$	Ls	6	0.087	0.073	
					Hs		0.094	0.080	
			+3	$3d^3$		6	0.0755	0.0615	
			+4	$3d^2$		4	0.055	0.041	
						6	0.069	0.055	
			+5	$3d^1$		4	0.0485	0.0345	
						6	0.063	0.049	
						8	0.071	0.057	
			+6	$3p^6$		4	0.040	0.026	

续表

元素	原子序数	符号	化合价	电子构型	自旋	配位数	物理半径	有效半径	轨道半径
						6	0.058	0.044	
锰	25	Mn	0	$3d^5 4s^2$					0.1278
			+2	$3d^5$	Hs	4	0.080	0.066	
					Hs	5	0.089	0.075	
					Ls	6	0.081	0.067	
					Hs		0.0970	0.0830	
					Hs	7	0.104	0.090	
						8	0.110	0.096	
			+3	$3d^4$		5	0.072	0.058	
					Ls	6	0.072	0.058	
					Hs		0.0785	0.0645	
			+4	$3d^2$		4	0.053	0.039	
						6	0.0670	0.0530	
			+5	$3d^2$		4	0.047	0.033	
			+6	$3d^1$		4	0.0395	0.0255	
			+7	$3p^6$		4	0.039	0.025	
						6	0.060	0.046	
铁	26	Fe	0	$3d^6 4s^2$					0.1227
			+2	$3d^6$	Hs	4	0.077	0.063	
					Hs	4sq	0.078	0.064	
					Ls	6	0.075	0.061	
					Hs		0.0920	0.0780	
					Hs	8	0.106	0.092	
			+3	$3d^5$	Hs	4	0.063	0.049	
						5	0.072	0.058	
					Ls	6	0.069	0.055	
					Hs		0.0785	0.0645	
					Hs	8	0.092	0.078	
			+4	$3d^4$		6	0.0725	0.0585	
			+6	$3d^2$		4	0.039	0.025	
钴	27	Co	0	$3d^7 4s^2$					0.1181
			+2	$3d^7$	Hs	4	0.072	0.058	
						5	0.081	0.067	
					Ls	6	0.079	0.065	
					Hs		0.0885	0.0745	
						8	0.104	0.090	
			+3	$3d^6$	Ls	6	0.0685	0.0545	
					Hs		0.075	0.061	
			+4	$3d^5$		4	0.054	0.040	
					Hs	6	0.067	0.053	

续表

元素	原子序数	符号	化合价	电子构型	自旋	配位数	物理半径	有效半径	轨道半径
镍	28	Ni	0	$3d^84s^2$					0.1139
			+2	$3d^8$		4	0.069	0.055	
						4sq	0.063	0.049	
						5	0.077	0.063	
						6	0.0830	0.0690	
			+3	$3d^7$	Ls	6	0.070	0.056	
					Hs		0.074	0.060	
铜	29	Cu	0	$3d^{10}4s^1$					0.1191
			+1	$3d^{10}$		2	0.060	0.046	
						4	0.074	0.060	
						6	0.091	0.077	
			+2	$3d^9$		4	0.071	0.057	
						4sq	0.071	0.057	
						5	0.079	0.065	
						6	0.087	0.073	
			+3	$3d^8$	ls	6	0.068	0.054	
锌	30	Zn	0	$3d^{10}4s^2$					0.1065
			+2	$3d^{10}$		4	0.074	0.060	
						5	0.082	0.068	
						6	0.0880	0.0740	
						8	0.104	0.090	
镓	31	Ga	0	$4s^24p^1$					0.1254
			+3	$3d^{10}$		4	0.061	0.047	
						5	0.069	0.055	
						6	0.0760	0.0620	
锗	32	Ge	0	$4s^24p^2$					0.1090
			+2	$4s^2$		6	0.087	0.073	
			+4	$3d^{10}$		4	0.0530	0.0390	
						6	0.0670	0.0530	
砷	33	As	0	$4s^24p^3$					0.0982
			+3	$4s^2$		6	0.072	0.058	
			+5	$3d^{10}$		4	0.0475	0.0335	
						6	0.060	0.046	
硒	34	Se	0	$4s^24p^4$					0.0918
			+6	$3p^6$		6	0.0885	0.0745	
						8	0.1010	0.0870	
			−2	$4p^6$		6	0.184	0.198	
			+4	$4s^2$		6	0.064	0.050	
			+6	$3d^{10}$		4	0.042	0.028	
						6	0.056	0.042	

续表

元素	原子序数	符号	化合价	电子构型	自旋	配位数	物理半径	有效半径	轨道半径
溴	35	Br	0	$4s^24p^5$					0.0851
			−1	$4p^6$		6	0.182	0.196	
			+3	$4p^2$		4sq	0.073	0.059	
			+5	$4s^2$		3py	0.045	0.031	
			+7	$3d^{10}$		4	0.039	0.025	
						5	0.053	0.039	
氪	36	Kr	0	$4s^24p^6$					0.0795
铷	37	Rb	0	$5s^1$					0.2287
			+1			6	0.166	0.152	
						7	0.170	0.156	
						8	0.175	0.161	
						9	0.177	0.163	
						10	0.180	0.166	
						11	0.183	0.169	
						12	0.186	0.172	
						14	0.197	0.183	
锶	38	Sr	0	$5s^2$					0.1836
			+2	$4p^6$		6	0.132	0.118	
						7	0.135	0.121	
						8	0.140	0.126	
						9	0.145	0.131	
						10	0.150	0.136	
						12	0.158	0.144	
钇	39	Y	0	$4d^15s^2$					0.1693
			+3	$4p^6$		6	0.1040	0.0900	
						7	0.110	0.096	
						8	0.1159	0.1019	
						9	0.1215	0.1075	
锆	40	Zr	0	$4d^25s^2$					0.1593
			+4	$4p^6$		4	0.073	0.059	
						5	0.080	0.066	
						6	0.086	0.072	
						7	0.092	0.078	
						8	0.098	0.084	
						9	0.103	0.089	
铌	41	Nb	0	$4d^45s^1$					0.1589
			+3	$4d^2$		6	0.086	0.072	
			+4	$4d^1$		6	0.082	0.068	
						8	0.093	0.079	
			+5	$4p^6$		4	0.062	0.048	
						6	0.078	0.064	

续表

元素	原子序数	符号	化合价	电子构型	自旋	配位数	物理半径	有效半径	轨道半径
						7	0.083	0.069	
						8	0.088	0.074	
钼	42	Mo	0	$4d^5 5s^1$					0.1520
			+3	$4d^3$		4	0.083	0.069	
			+4	$4d^2$		6	0.0790	0.0650	
			+5	$4d^1$		4	0.060	0.046	
						6	0.075	0.061	
			+6	$4p^6$		4	0.055	0.041	
						5	0.064	0.050	
						6	0.073	0.059	
						7	0.087	0.073	
锝	43	Tc	0	$4d^5 5s^2$					0.1391
			+4	$4d^3$		6	0.0785	0.0645	
			+5	$4d^2$		6	0.074	0.060	
			+7	$4p^6$		4	0.051	0.037	
						6	0.070	0.056	
钌	44	Ru	0	$4d^7 5s^1$					0.1410
			+3	$4d^5$		6	0.082	0.068	
			+4	$4d^4$		6	0.0760	0.0620	
			+5	$4d^3$		6	0.0705	0.0565	
			+7	$4d^1$		4	0.052	0.038	
			+8	$4p^6$		4	0.050	0.036	
铑	45	Rh	0	$4d^8 5s^1$					0.1364
			+3	$4d^6$		6	0.0805	0.0665	
			+4	$4d^5$		6	0.074	0.060	
			+5	$4d^4$		6	0.069	0.055	
钯	46	Pd	0	$4d^{10}$					0.0567
			+1	$4d^9$		2	0.073	0.059	
			+2	$4d^8$		4sq	0.078	0.064	
						6	0.100	0.086	
			+3	$4d^7$		6	0.090	0.076	
			+4	$4d^6$		6	0.0755	0.0615	
银	47	Ag	0	$5s^1$					0.1286
			+1	$4d^{10}$		2	0.081	0.067	
						4	0.114	0.100	
						4sq	0.116	0.102	
						5	0.123	0.109	
						6	0.129	0.115	
						7	0.136	0.122	
						8	0.142	0.128	

续表

元素	原子序数	符号	化合价	电子构型	自旋	配位数	物理半径	有效半径	轨道半径
			+2	$4d^9$		4sq	0.093	0.079	
						6	0.108	0.094	
			+3	$4d^8$		4sq	0.081	0.067	
						6	0.089	0.075	
镉	48	Cd	0	$5s^2$					0.1184
			+2	$4d^{10}$		4	0.092	0.078	
						5	0.101	0.087	
						6	0.109	0.095	
						7	0.117	0.103	
						8	0.124	0.110	
						12	0.145	0.131	
铟	49	In	0	$5s^25p^1$					0.1382
			+3	$4d^{10}$		4	0.076	0.062	
						6	0.0940	0.0800	
						8	0.106	0.092	
锡	50	Sn	0	$5s^25p^2$					0.1240
			+4	$4d^{10}$		4	0.169	0.055	
						5	0.076	0.062	
						6	0.0830	0.0690	
						7	0.089	0.075	
						8	0.095	0.081	
锑	51	Sb	0	$5s^25p^3$					0.1140
			+3	$5s^2$		4py	0.090	0.076	
						5	0.094	0.080	
						6	0.090	0.076	
			+5	$4d^{10}$		6	0.074	0.060	
碲	52	Te	0	$5s^25p^4$					0.1111
			−2	$5p^6$		6	0.207	0.221	
			+4	$5s^2$		3	0.066	0.052	
						4	0.080	0.066	
						6	0.111	0.097	
			+6	$4d^{10}$		4	0.057	0.043	
						6	0.070	0.056	
碘	53	I	0	$5s^25p^5$					0.1044
			-1	$5p^6$		6	0.206	0.220	
			+5	$5s^2$		3py	0.058	0.044	
						6	0.109	0.095	
			+7	$4d^{10}$		4	0.056	0.042	
						6	0.067	0.053	
氙	54	Xe	0	$5s^25p^6$					0.0986

续表

元素	原子序数	符号	化合价	电子构型	自旋	配位数	物理半径	有效半径	轨道半径
铯	55	Cs	0	$6s^1$					0.2518
			+1	$5p^6$		6	0.181	0.167	
						8	0.188	0.174	
						9	0.192	0.178	
						10	0.195	0.181	
						11	0.199	0.185	
						12	0.202	0.188	
钡	56	Ba	0	$6s^2$					0.2060
			+2	$5p^6$		6	0.149	0.135	
						7	0.152	0.138	
						8	0.156	0.142	
						9	0.161	0.147	
						10	0.166	0.152	
						11	0.171	0.157	
						12	0.175	0.161	
镧	57	La	0	$5d^16s^2$					0.1915
			+3	$4d^{10}$		6	0.1172	0.1032	
						7	0.124	0.110	
						8	0.1300	0.1160	
						9	0.1356	0.1216	
						10	0.141	0.127	
						12	0.150	0.136	
铈	58	Ce	0	$4f^26s^2$					0.1978
			+3	$6s^1$		6	0.115	0.101	
						7	0.121	0.107	
						8	0.1283	0.1143	
						9	0.1336	0.1196	
						10	0.139	0.125	
						12	0.148	0.134	
			+4	$5p^6$		6	0.101	0.087	
						8	0.111	0.097	
						10	0.121	0.107	
						12	0.128	0.114	
镨	59	Pr	0	$4f^36s^2$					0.1942
			+3	$4f^2$		6	0.113	0.099	
						8	0.1266	0.1126	
						9	0.1319	0.1179	
			+4	$4f^1$		6	0.099	0.085	
						8	0.110	0.096	
钕	60	Nd	0	$4f^46s^2$					0.1912
			+2	$4f^4$		8	0.143	0.129	

续表

元素	原子序数	符号	化合价	电子构型	自旋	配位数	物理半径	有效半径	轨道半径
						9	0.149	0.135	
			+3	$4f^3$		6	0.1123	0.0983	
						8	0.1249	0.1109	
						9	0.1303	0.1163	
						12	0.141	0.127	
钷	61	Pm	0	$4f^5 6s^2$					0.1882
			+3	$4f^4$		6	0.111	0.097	
						8	0.1233	0.1093	
						9	0.1284	0.1144	
钐	62	Sm	0	$4f^6 6s^2$					0.1854
			+2	$4f^6$		7	0.136	0.122	
						8	0.141	0.127	
						9	0.146	0.132	
			+3	$4f^5$		6	0.1098	0.0958	
						7	0.116	0.102	
						8	0.1219	0.1079	
						9	0.1272	0.1132	
						12	0.138	0.124	
铕	63	Eu	0	$4f^7 6s^2$					0.1826
			+2	$4f^7$		6	0.131	0.117	
						7	0.134	0.120	
						8	0.139	0.125	
						9	0.144	0.130	
						10	0.149	0.135	
			+3	$4f^6$		6	0.1087	0.0947	
						7	0.115	0.101	
						8	0.1206	0.1066	
						9	0.1260	0.1120	
钆	64	Gd	0	$4f^7 5d^1 6s^2$					0.1713
			+3	$4f^7$		6	0.1078	0.0938	
						7	0.114	0.100	
						8	0.1193	0.1053	
						9	0.1247	0.1107	
铽	65	Tb	0	$4f^9 6s^2$					0.1775
			+3	$4f^8$		6	0.1063	0.0923	
						7	0.112	0.098	
						8	0.1180	0.1040	
						9	0.1235	0.1095	
			+4	$4f^7$		6	0.090	0.076	
						8	0.102	0.088	

续表

元素	原子序数	符号	化合价	电子构型	自旋	配位数	物理半径	有效半径	轨道半径
镝	66	Dy	0	$4f^{10}6s^2$					0.1750
			+2	$4f^{10}$		6	0.121	0.107	
						7	0.127	0.113	
						8	0.133	0.119	
			+3	$4f^9$		6	0.1052	0.0912	
						7	0.111	0.097	
						8	0.1167	0.1027	
						9	0.1223	0.1083	
钬	67	Ho	0	$4f^{11}6s^2$					0.1727
			+3	$4f^{10}$		6	0.1041	0.0901	
						8	0.1155	0.1015	
						9	0.1212	0.1072	
						10	0.126	0.112	
铒	68	Er	0	$4f^{12}6s^2$					0.1703
			+3	$4f^{11}$		6	0.1030	0.0890	
						7	0.1085	0.0945	
						8	0.1144	0.1004	
						9	0.1202	0.1062	
铥	69	Tu	0	$4f^{13}6s^2$					0.1681
镱	70	Yb	0	$4f^{14}6s^2$					0.1658
			+2	$4f^{14}$		6	0.116	0.102	
						7	0.122	0.108	
						8	0.128	0.114	
			+3	$4f^{13}$		6	0.1008	0.0868	
						7	0.1065	0.0925	
						8	0.1125	0.0985	
						9	0.1182	0.1042	
镥	71	Lu	0	$5d^16s^2$					0.1553
			+3	$4f^{14}$		6	0.1001	0.0861	
						8	0.1117	0.0977	
						9	0.1172	0.1032	
铪	72	Hf	0	$5d^26s^2$					0.1476
			+4	$4f^{14}$		4	0.072	0.058	
						6	0.085	0.071	
						7	0.090	0.076	
						8	0.097	0.083	
钽	73	Ta	0	$5d^36s^2$					0.1413
			+3	$5d^2$		6	0.086	0.072	
			+4	$5d^1$		6	0.082	0.068	
			+5	$5p^6$		6	0.078	0.064	
						7	0.083	0.069	

续表

元素	原子序数	符号	化合价	电子构型	自旋	配位数	物理半径	有效半径	轨道半径
						8	0.088	0.074	
钨	74	W	0	$5d^46s^2$					0.1360
			+4	$5d^2$		6	0.080	0.066	
			+5	$5d^1$		6	0.076	0.062	
			+6	$5p^6$		4	0.056	0.042	
						5	0.065	0.051	
						6	0.074	0.060	
铼	75	Re	0	$5d^56s^2$					0.1310
			+4	$5d^3$		6	0.077	0.063	
			+5	$5d^2$		6	0.072	0.058	
			+6	$5d^1$		6	0.069	0.055	
			+7	$5p^6$		4	0.052	0.038	
						6	0.067	0.053	
锇	76	Os	0	$5d^66s^2$					0.1266
			+4	$5d^4$		6	0.0770	0.0630	
			+5	$5d^3$		6	0.0715	0.0575	
			+6	$5d^2$		5	0.063	0.049	
						6	0.0685	0.0545	
			+7	$5d^1$		6	0.0665	0.0525	
			+8	$5p^6$		4	0.053	0.039	
铱	77	Ir	0	$5d^76s^2$					0.1227
			+3	$5d^6$		6	0.082	0.068	
			+4	$5d^5$		6	0.0765	0.0625	
			+5	$5d^4$		6	0.071	0.057	
铂	78	Pt	0	$5d^96s^1$					0.1221
			+2	$5d^8$		4sq	0.074	0.060	
						6	0.094	0.080	
			+4	$5d^6$		6	0.0765	0.0625	
			+5	$5d^5$		6	0.071	0.057	
金	79	Au	0	$6s^1$					0.1187
			+1	$5d^{10}$		6	0.151	0.137	
			+3	$5d^8$		4sq	0.082	0.068	
						6	0.099	0.085	
			+5	$5d^5$		6	0.071	0.057	
汞	80	Hg	0	$6s^2$					0.1126
			+1	$6s^1$		3	0.111	0.097	
						6	0.133	0.119	
			+2	$5d^{10}$		2	0.083	0.069	
						4	0.110	0.096	
						6	0.116	0.102	
						8	0.128	0.114	

续表

元素	原子序数	符号	化合价	电子构型	自旋	配位数	物理半径	有效半径	轨道半径
铊	81	Tl	0	$6s^26p^1$					0.1319
			+1	$6s^2$		6	0.164	0.150	1.360
						8	0.173	0.159	
						12	0.184	0.170	
			+3	$5d^{10}$		4	0.089	0.075	
						6	0.1025	0.0885	
						8	0.112	0.098	
铅	82	Pb	0	$6s^26p^2$					0.1215
			+2	$6s^2$		4py	0.112	0.098	
						6	0.133	0.119	
						7	0.137	0.123	
						8	0.143	0.129	
						9	0.149	0.135	
						10	0.154	0.140	
						11	0.159	0.145	
						12	0.163	0.149	
			+4	$5d^{10}$		4	0.079	0.065	
						5	0.087	0.073	
						6	0.0915	0.0775	
						8	0.108	0.094	
铋	83	Bi	0	$6s^26p^3$					0.1130
			+3	$6s^2$		5	0.110	0.096	
						6	0.117	0.103	
						8	0.131	0.117	
			+5	$5d^{10}$		6	0.090	0.076	
钋	84	Po	0	$6s^26p^4$					0.1212
			+4	$6s^2$		6	0.108	0.094	
						8	0.122	0.108	
			+6	$5d^{10}$		6	0.081	0.067	
砹	85	At	0	$6s^26p^5$					0.1146
氡	86	Rn	0	$6s^26p^6$					0.1090
钫	87	Fr	0	$7s^1$					0.2447
			+1	$6p^6$		6	0.194	0.180	
镭	88	Ra	0	$7s^2$					0.2042
			+2	$6p^6$		8	0.162	0.148	
						12	0.184	0.170	
锕	89	Ac	0	$6d^17s^2$					0.1895
			+3	$6p^6$		6	0.126	0.112	
钍	90	Th	0	$6d^27s^2$					0.1788
			+4	$6p^6$		6	0.108	0.094	
						8	0.119	0.105	

续表

元素	原子序数	符号	化合价	电子构型	自旋	配位数	物理半径	有效半径	轨道半径
						9	0.123	0.109	
						10	0.127	0.113	
						11	0.132	0.118	
						12	0.135	0.121	
镤	91	Pa	0	$5f^2 6d^1 7s^2$					0.1804
			+3	$5f^2$		6	0.118	0.104	
			+4	$5f^1$		6	0.104	0.090	
						8	0.115	0.101	
			+5	$6p^6$		6	0.092	0.078	
						8	0.105	0.091	
						9	0.109	0.095	
铀	92	U	0	$5f^3 6d^1 7s^2$					0.1775
			+3	$5f^3$		6	0.1165	0.1025	
			+4	$5f^2$		6	0.103	0.089	
						7	0.109	0.095	
						8	0.114	0.100	
						9	0.119	0.105	
						12	0.131	0.117	
			+5	$5f^1$		6	0.090	0.076	
						7	0.098	0.084	
			+6	$6p^6$		2	0.059	0.045	
						4	0.066	0.052	
						6	0.087	0.073	
						7	0.095	0.081	
						8	0.100	0.086	
镎	93	Np	0	$5f^4 6d^1 7s^2$					0.1741
			+2	$5f^5$		6	0.124	0.110	
			+3	$5f^4$		6	0.115	0.101	
			+4	$5f^3$		6	0.101	0.087	
						8	0.112	0.098	
			+5	$5f^2$		6	0.089	0.075	
			+6	$5f^1$		6	0.086	0.072	
			+7	$6p^6$		6	0.085	0.071	
钚	94	Pu	0	$5f^4 7s^2$					0.1784
			+3	$5f^3$		6	0.114	0.100	
			+4	$5f^2$		6	0.100	0.086	
						8	0.110	0.096	
			+5	$5f^1$		6	0.088	0.074	
			+6	$6p^6$		6	0.085	0.071	
镅	95	Am	0	$5f^7 7s^2$					0.1757

续表

元素	原子序数	符号	化合价	电子构型	自旋	配位数	物理半径	有效半径	轨道半径
			+2	$5f^7$		7	0.135	0.121	
						8	0.140	0.126	
						9	0.145	0.131	
			+3	$5f^6$		6	0.1115	0.0975	
						8	0.123	0.109	
			+4	$5f^5$		6	0.099	0.085	
						8	0.109	0.095	
锔	96	Cm	0	$5f^76d^17s^2$					0.1657
			+3	$5f^7$		6	0.111	0.097	
			+4	$5f^6$		6	0.099	0.085	
						8	0.109	0.095	
锫	97	Bk	0	$5f^86d^17s^2$					0.1626
			+3	$5f^8$		6	0.110	0.096	
			+4	$5f^7$		6	0.097	0.083	
						8	0.107	0.093	
锎	98	Cf	0	$5f^96d^17s^2$					0.1598
			+3	$5f^9$		6	0.109	0.095	
			+4	$5f^8$		6	0.0961	0.0821	
						8	0.106	0.092	
锿	99	Es	0	$5f^{10}6d^17s^2$					0.1576
镄	100	Fm	0	$5f^{11}6d^17s^2$					0.1557
钔	101	Md	0	$5f^{12}6d^17s^2$					0.1527
锘	102	No	0	$5f^{13}6d^17s^2$					0.1581
			+2	$5f^{14}$		6	0.124	0.11	

注：ls—低自旋；hs—高自旋；sq—四边形配位。引自 F. 黎鲍，1989；郑辙，1992。

附录 5　原子的共价半径和分子半径

单位：nm

	H 0.037 0.120																He 0.140
r_{cov} r_{vdw}	Li 0.134 0.182	Be 0.090											B 0.082	C 0.077 0.170	N 0.075 0.155	O 0.073 0.152	F 0.072 0.147	Ne 0.154
	Na 0.154 0.227	Mg 0.130 0.173											Al 0.118	Si 0.117 0.210	P 0.106 0.180	S 0.102 0.180	Cl 0.099 0.175	Ar 0.188
	K 0.196 0.275	Ca 0.174	Sc 0.144	Ti 0.132	V 0.125	Cr 0.127	Mn 0.146	Fe 0.120	Co 0.126	Ni 0.120 0.163	Cu 0.138 0.143	Zn 0.131 0.139	Ga 0.126 0.187	Ge 0.122	As 0.120 0.185	Se 0.116 0.190	Br 0.114 0.185	Kr 0.115 0.202
	Rb 0.211	Sr 0.192	Y 0.162	Zr 0.148	Nb 0.137	Mo 0.145	Tc 0.156	Ru 0.126	Rh 0.135	Pd 0.131 0.163	Ag 0.153 0.172	Cd 0.148 0.158	In 0.144 0.193	Sn 0.141 0.217	Sb 0.140	Te 0.136 0.206	I 0.133 0.196	Xe 0.126 0.216
	Cs 0.225	Ba 0.198	La 0.169	Hf 0.149	Ta 0.138	W 0.146	Re 0.159	Os 0.128	Ir 0.137	Pt 0.128 0.172	Au 0.143 0.166	Hg 0.151 0.155	Tl 0.152 0.196	Pb 0.147 0.202	Bi 0.146	Po (0.18)	At (0.28)	Rn (0.042)

r_{cov}—共价半径；r_{vdw}—分子半径。引自 F. 黎鲍，1989；郑辙，1992。

关键词索引

A

AX 型晶体结构	59	AX_2 型晶体结构	62	AX_3 型晶体结构	66
A_2X_3 型晶体结构	66	ABX_3 型晶体结构	67	ABX_4 型晶体结构	71
A_2BX_4 型晶体结构	74				

B

波尔模型	6	泡利不相容原理	9	鲍林规则	25
本征缺陷	114	伯格斯矢量	119	包裹体	122
胞状组织	123	布喇格衍射	156	倍频系数	158

C

层状硅酸盐晶体结构	88	磁性	143	磁矩	144
磁化率	144	磁导率	144	磁感应强度	144
抗磁性	144	顺磁性	144	铁磁性	145
反铁磁性	145	亚铁磁性	145	磁致伸缩	146
磁弹性能	146	磁光效应	147		

D

单晶	1	电子云	8	电离能	10
电子亲合能	11	电负性	11	氢键	39
迪特泽尔关系	58	岛状硅酸盐晶体结构	77	多形	108
多型	110	多体构型	110	点缺陷	114
电极化	138	电滞回线	142	居里温度	143
电光效应	154				

F

非晶体	1	分子轨道法	27	分子键	37
分子半径	38	分子晶体	38	非金属单质的晶体结构	55
弗瑞克尔缺陷	115	非计量化合物的缺陷	116	范性	134
非线性极化	157				

G

哥尔德施密特定律	23	共价键	26	共价晶体	33
Groth 定律	58	硅酸盐晶体结构	75	固溶体	98
钙长石有序—无序转变	107	调制结构	108	光学性质	148
光率体	149				

H

洪德规则	9	环状硅酸盐晶体结构	79	滑移	134

J

晶体	1	晶体化学	2	晶体物理学	2
极化力	12	极化率	12	晶格能	13
离子半径	17	紧密堆积原理	20	价键理论	26
键参数	30	金属键	33	金属原子半径	36
金属晶体	36	晶体场理论	40	晶体场分裂	40
晶体场稳定能	41	姜-泰勒效应	43	晶体颜色	46
晶体结构	53	金属单质的晶体结构	53	架状硅酸盐晶体结构	94
畸变无序	100	钾长石有序-- 无序转变	103	晶体相变	108
晶体生长条纹	123	机械双晶	135	解理性	135
介电性质	137	极性晶体	141		

K

开裂	123	克莱门对称条件	158		

L

量子数	7	离子键	12	离子晶体	25
链状硅酸盐晶体结构	79	类质同象	98	力学性质	133
喇曼- 内斯衍射	156				

M

面缺陷	120				

N

能量最低原理	9	能带理论	33	钠长石有序—无序转变	105
诺埃曼原则	129				

O

偶合效应	130				

P

配位场理论	51	平移界面	121	配位体	19
配位数	19				

Q

氢键	38	取向无序	100		

R

Rambergs 规则	58	热膨胀	136	热释电性质	141
二次电光效应	154				

S

10Dq 参数	41	色心	116	生长扇形界缺陷	123
声学性质	147	声光效应	156		

T

替换无序 100
铁电性质 142
同质多象 110
弹光效应 155
弹性 134

W

位置无序 100
位错 118
位错界面 121

X

稀有气体的晶体结构 55
相界 122
肖特基缺陷 115
线性电光效应 154
线缺陷 118
相位匹配 158

Y

液晶 2
有序度 101
应变 133
原子键合 6
亚晶界 121
硬度 136
原子结构 6
应力 133
压电性质 140

Z

杂化轨道理论 27
杂质缺陷 116
张量的几何表示法 128
折射率色散 154
中间型键 39
张量的定义 125
主效应 130
自旋态无序 101
张量的变换定律 126
折射率面 152