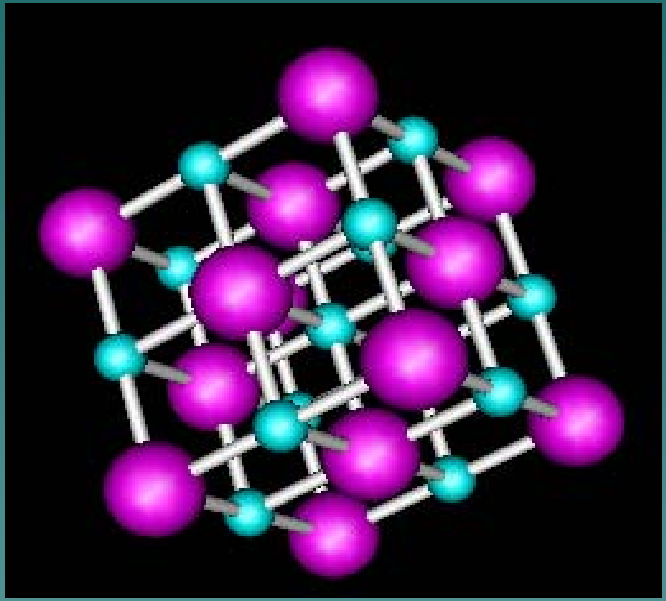
第二章.材料的结构

§1.晶体学基础

一.空间点阵和晶胞



NaCl晶胞结构

矿物
岩石 ⇒ 大部分为结晶物质 ⇒ 规则外形的多面体 ⇒ 更规则的内部结构

固体内部原子（或离子），分子

周期性排列 → 晶体：NaCl，石英等

非周期性排列 → 非晶物质：玻璃，塑料，松香等 $\xrightarrow{\text{又称}}$ 过冷液体

（一）.晶体的性质

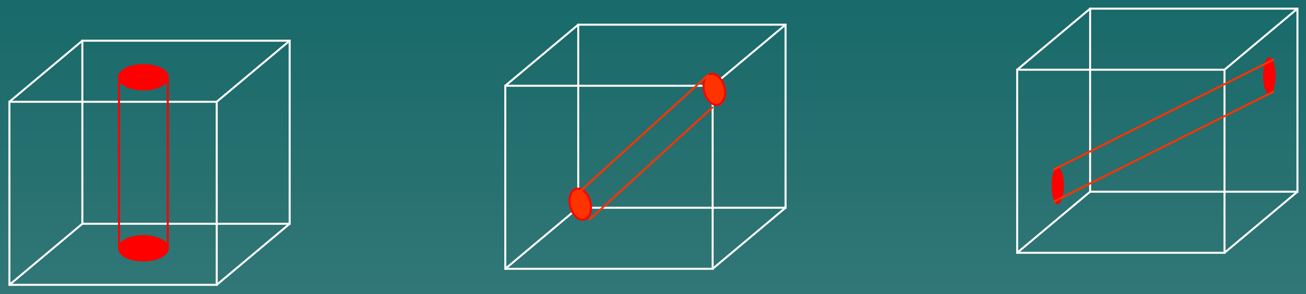
1.一定的熔点

玻璃体熔化温度为一范围，称为软化点，或流动点。

2.自发形成规则多面体外形

玻璃碎块的外形不具有自发的规律性性。

3.各相异性：不同方向，晶体有不同物理性质的特点。



岩盐晶体中，不同方向的三个小柱，使其折断所需的力是不一样的；

压电性只在晶体某特定方向出现；

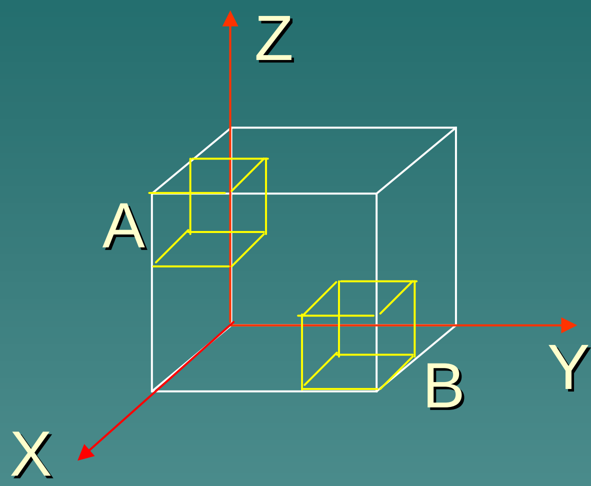
晶体膨胀系数在不同方向也不一样；

石墨的解理性显示出明显的方向性；

晶体的光学性质也表现出明显的方向性。

4.均匀性：任何部位在同方向的性质相同。

同一块晶体，如A， B处分别取一小块，沿同一方向如Z方向，其各种物理性质均相同；也即晶体中任取一部分，其性质和整体均相同，则晶体内部是均匀的。



均匀性与各向异性的区别？

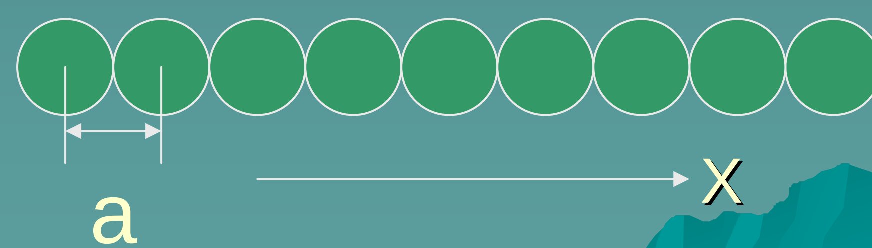
均匀性体现的是晶体内部的均匀，处处都是一样的；各向异性是指不同方向性质不同。

5.对称性：指一定数量种类的原子(或带电的原子，即离子)，分子或原子，分子集团在空间排列上每隔一定距离重复出现的情况。

周期性的结构
- 重复内容：　结构基元
- 重复周期的大小和方向：　以点阵表示。

比如，等大球紧密排列的一行：

重复内容：

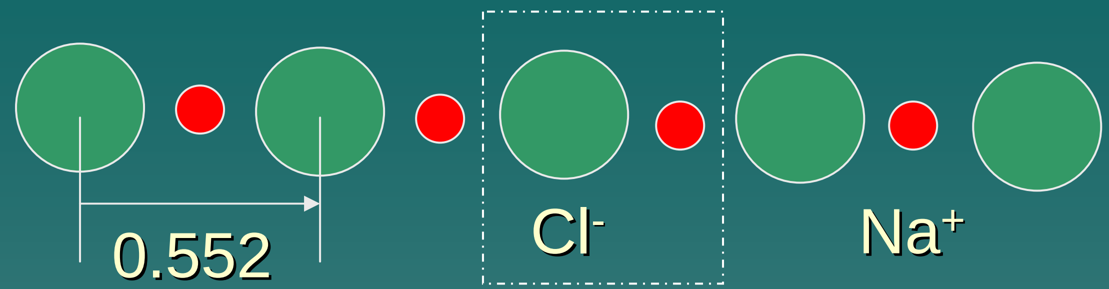


重复方向：X;

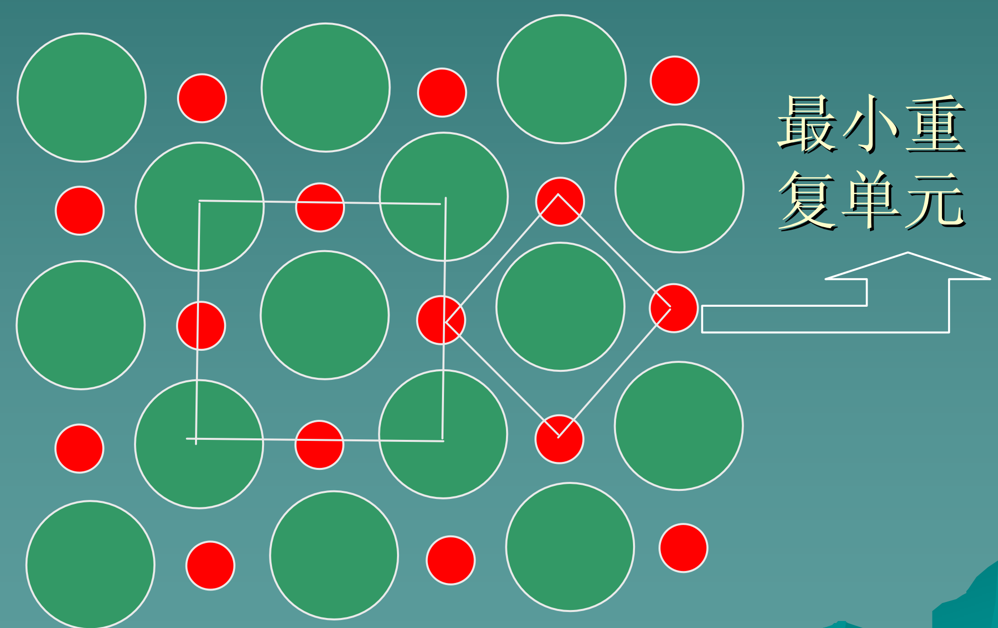
重复周期大小：a

再如NaCl结构：

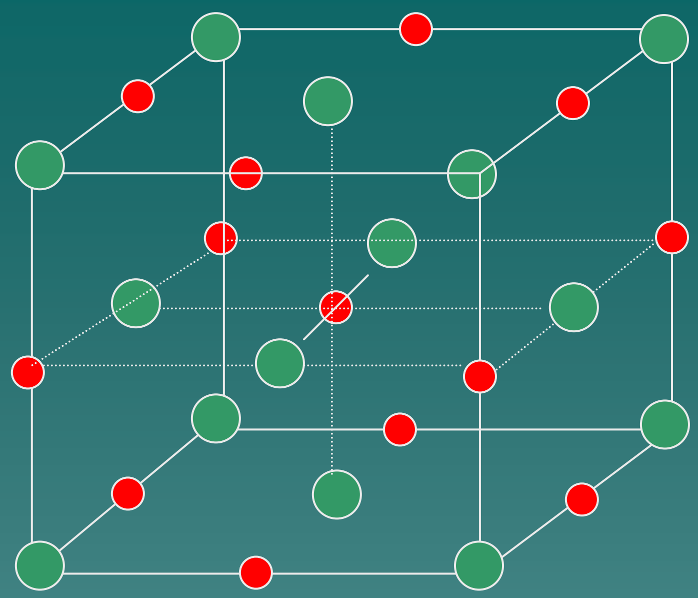
NaCl线状点阵：



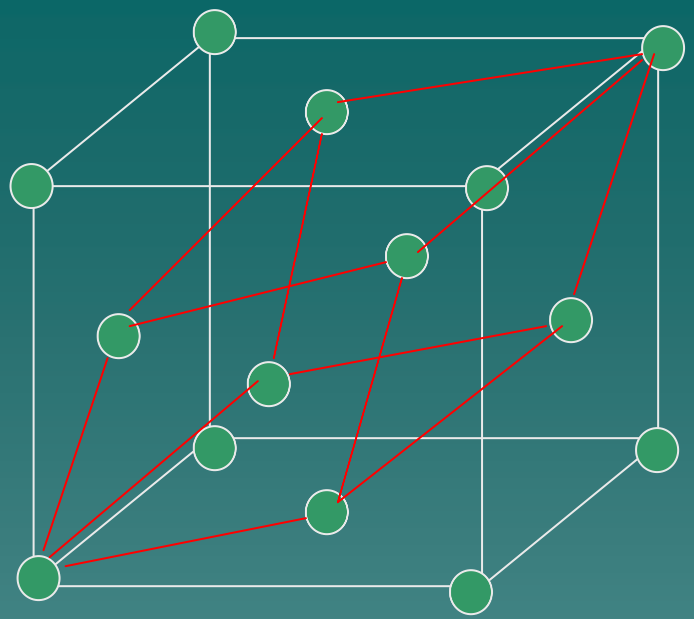
在氯化钠的立方晶体的一个面上，按照Na^+和Cl^-排列的周期性，可以划出边长为0.564nm的四面形单位，每个单位包含2个Na^+和2个Cl^-，也可以取边长较短的四方形单位，每个单位只有一个Na^+和一个Cl^-。



NaCl平面点阵



NaCl晶胞



NaCl的点阵单位

把氯化钠的立方晶体结构按周期性划出一边长为5.52Å的立方体单位：包含4个Na^+和4个Cl^-。如以Cl^-为中心，抽出一个点，可得到空间点阵：有4个点阵点，1/8×8+1/2×6=4，称立方面心，每个面中心有一个点；也可以划出菱面体，只包含一个点阵点1/8*8，体积为立方面心单位的四分之一。

原胞

根据晶体内部原子排列的周期性，把晶体划分为一个个形状和大小完全相同，相互紧密排列在一起的平行六面体。这种根据实际晶体结构划分出的，最小体积单位构成的基本单位称为原胞。

晶胞

能充分反映晶体结构特征的最小体积单位称为晶胞：

1）充分反映了整个空间点阵的周期性和对称性；

2）有尽可能多的直角；能反映晶体结构对称性的最小体积；

3）晶胞反映质点，是结构单元。

点阵　lattice

晶体结构中一系列等同点在三维空间周期排列成的几何点

把晶体中按周期重复的部分原子抽象为一个几何点，不考虑重复周期中所包含的具体内容，只集中反映周期重复的方式，这样根据晶体结构的周期性抽象出的一组点，在三维空间按一定周期重复，即构成一个点阵。

点阵性质

- 无限性
- 周期环境相同
- 连接任意两阵点平移后正好落在其它阵点上
- 唯一性

空间格子或晶格　　space lattice

空间点阵按照确定的平行六面体单位划分后，称为空间格子。

空间格子要素

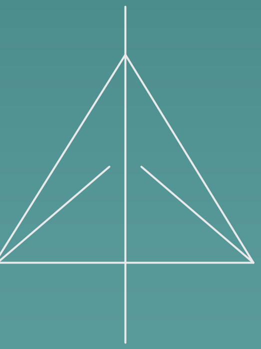
- 阵点，结点，结点间距
- 阵列：同方向间距相等，不同方向则不一定相等；稀疏不同；阵列相交必在结点；
- 面网（面网上单位面积内的结点数目称为面网密度，垂直距离称为面网间距，面网密度大，其间距也大）
- 晶格：平行六面体，堆积无空隙，周期性重复。

二. 晶体的宏观对称性

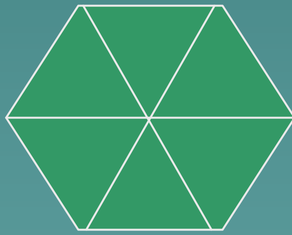
1. 对称的概念

对称性：一个物体经过某种操作后能使其空间图形复原的特性。相应的操作为对称性操作。对称操作所依据的几何图形称为对称元素。

2. 对称操作和对称要素



图像只能为不改变任意两点间距离的操作，即复原的称为对称图像。能使对成图像复原的操作，称为对称操作。如一个等腰三角形被其中线平分为两个直角三角形。



晶体学中最基本的理论是对称性理论，对称性是一种数学规律性，与对称性理论对应的数学理论是群论。

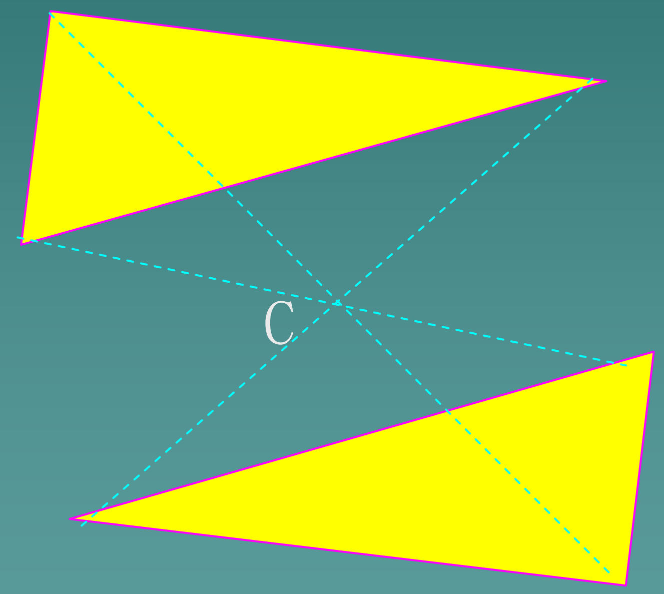
对称操作：反映、旋转、反伸，对称要素：点、线、面

1. 中心反演 对称性

操作：使各位置矢量 $\vec{r}$ 变为 $-\vec{r}$ 的操作，是对原点的中心反演

对称元素　symmetry elements

对称中心　C　字母符号：*i*

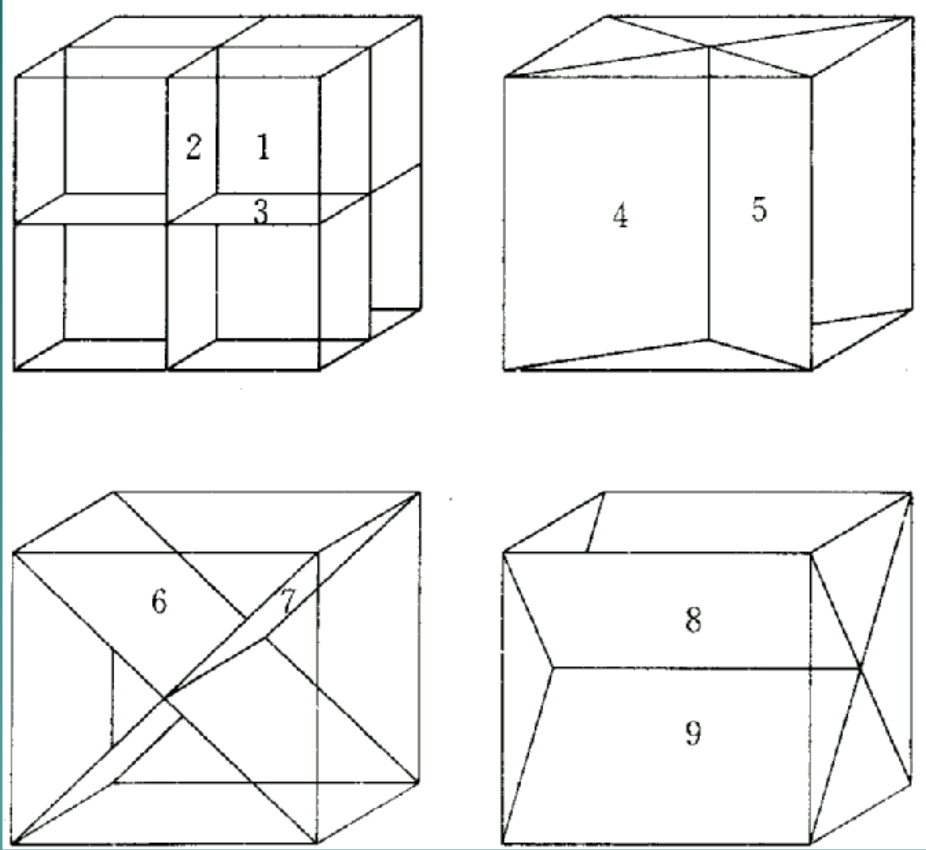


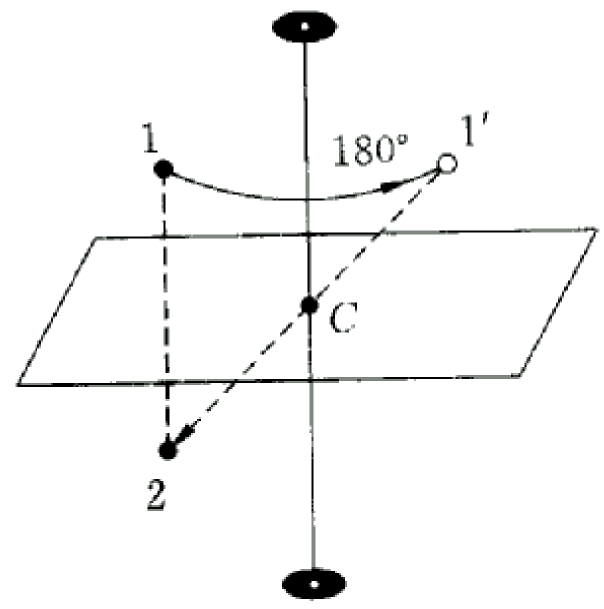
连C，反方向延伸等距离

面、棱、角反向平行

中心只有一个

2.对称面　P

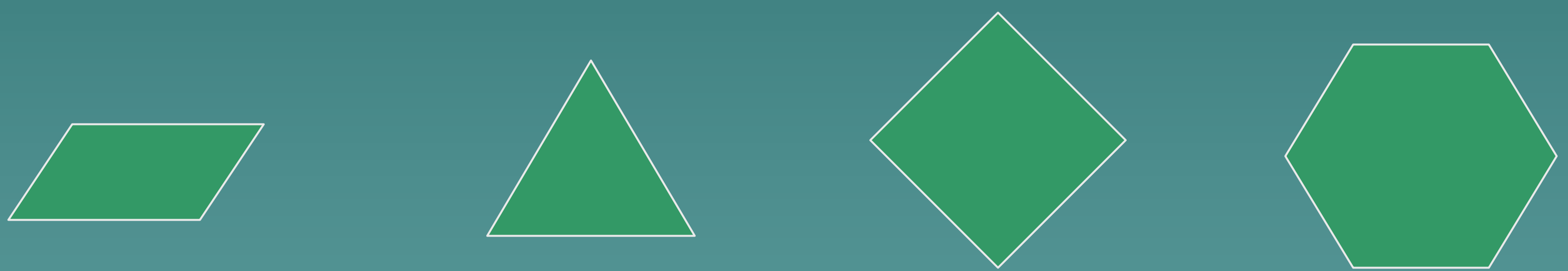




(b) $\bar{2} = m$

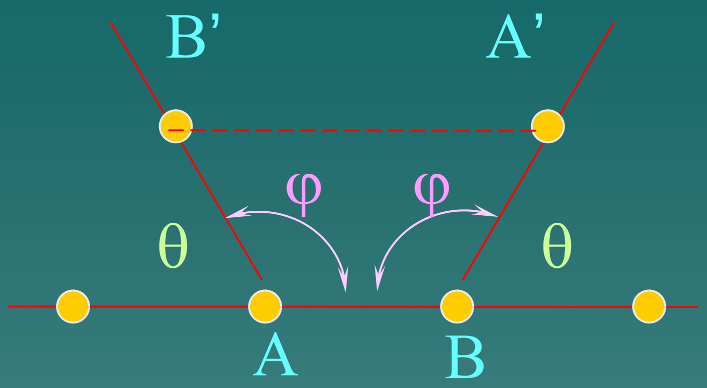
3. 对称性轴：当物体以某直线为轴进行旋转操作时，

能使空间图形复原的特性。



转360° 后，能复原 n 次，则称此晶体具有为 n 度旋转对称性。

可能的旋转对称性：（数学求解）



设：以A点为轴，AB旋转φ后，与晶体自身重合；

则：B'点处有点阵格点

∵ A与B都是格点，等价，

∴ 以B点为轴，AB旋转-φ 后，应与晶体自身重合

即：A'点处应为格点。

AB // A'B' ⟶ { A'B' 应为AB 的整数倍（ $\varphi > 90°$ ）; AB 应为A'B' 的整数倍（ $\varphi < 90°$ ） }

$A'B' = AB\,(1+2\cos\theta) = AB\,(1-2\cos\varphi) = mAB$

$-1 \leqslant \cos\varphi \leqslant 1$ ⟶ $-1 \leqslant 1-2\cos\varphi \leqslant 3$ ⟶ $m = -1, 0, 1, 2, 3$

∴ $\varphi = 0°$， $60°$， $90°$， $120°$， $180°$

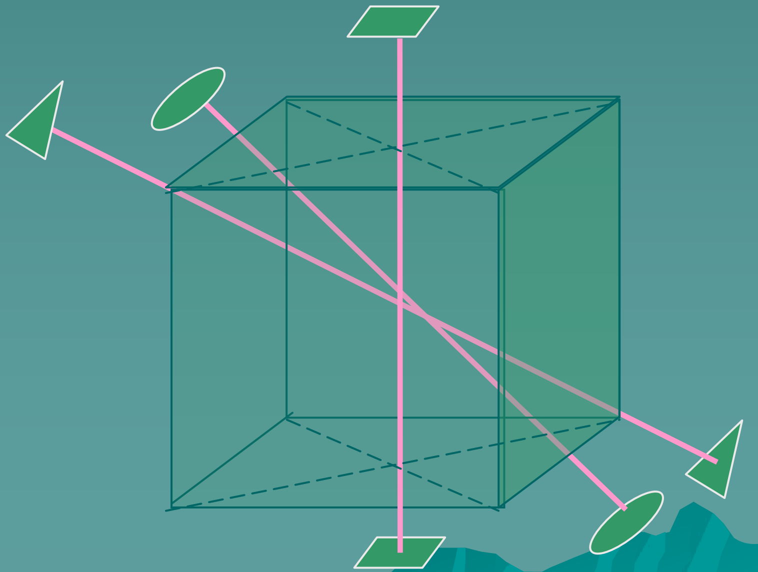
∴ $n = 1, 2, 3, 4, 6$。

1度、2度、3度、4度、6度。

1、 2、 3、 4、 6 （数字符号）

（象形符号）

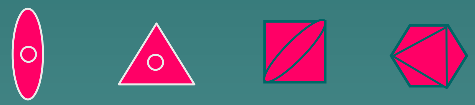
三斜、单斜、立方、四方、六方。



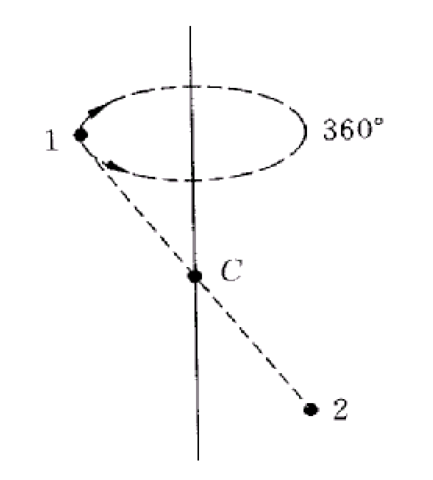
4.旋转反伸轴（倒转轴）

操作：旋转 + 中心反演 (复合操作对称性）

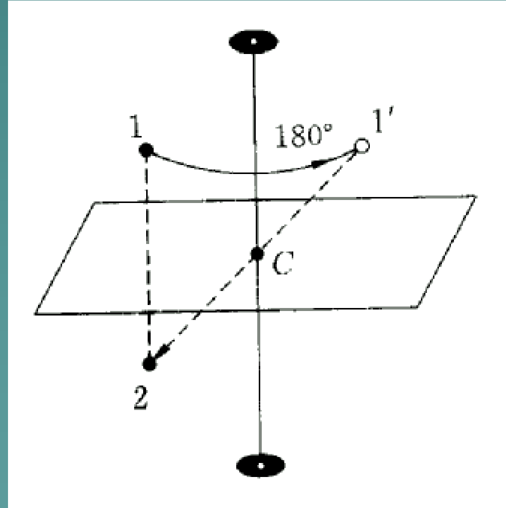
$\bar{1}$、 $\bar{2}$、 $\bar{3}$、 $\bar{4}$、 $\bar{6}$ （数字符号）



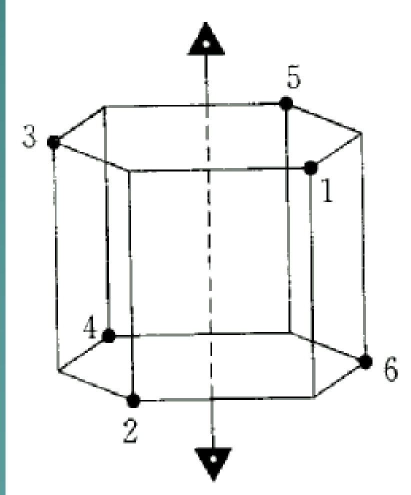
（象形符号）



(a) $\bar{1}=i$

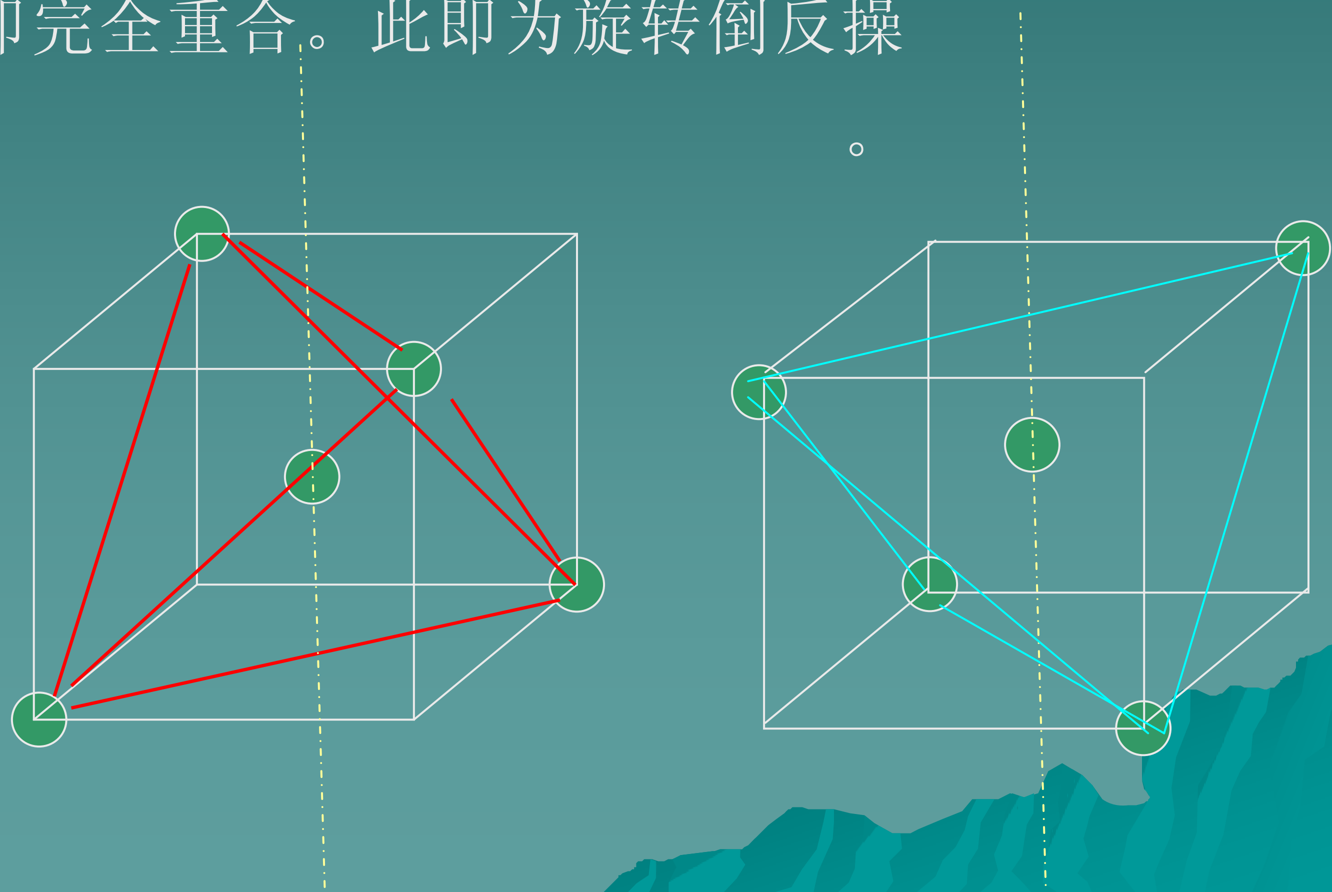


(b) $\bar{2}=m$

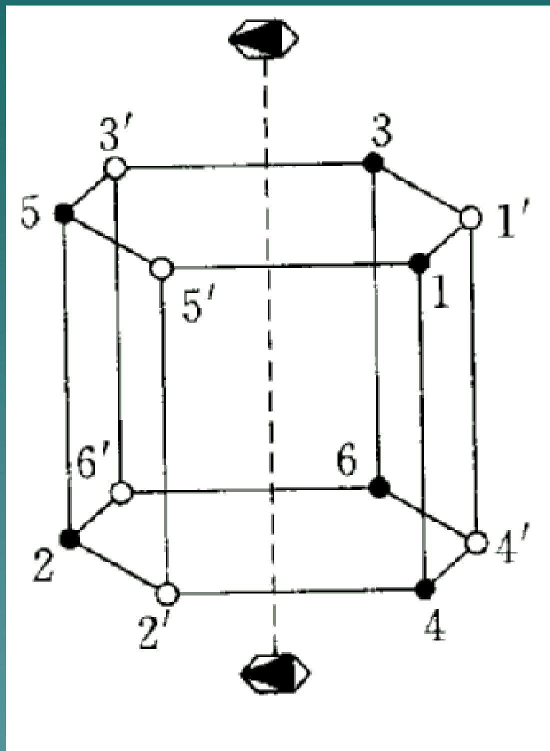


(c) $\bar{3}=3+i$

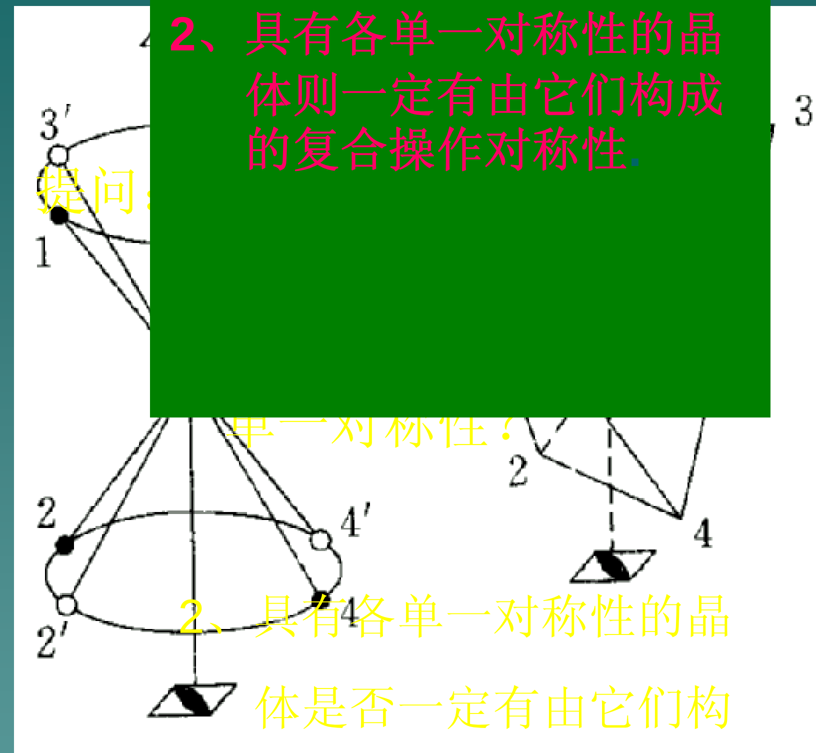
如一个四面体A,B,C,D,旋转90度，A→A’,B →B',C →C',D →D',垂直于此轴的平面反映在C/2处，A’ →B，B’→D,C’ →A,D’ →C,去掉字母，图形不可分辨，即完全重合。此即为旋转倒反操作。



特点：1、具有复合操作对称性的晶体不意味着同时具备构成复合操作的各单一对称性.



(d) $\bar{6}=3+m$



(e) $\bar{1}$

2、具有各单一对称性的晶体则一定有由它们构成的复合操作对称性.

提问：

单一对称性？

2、具有各单一对称性的晶体是否一定有由它们构成的复合操作对称性？

旋转对称性

中心反演 对称性

n度旋转反演 对称性

镜面（反映）对称性

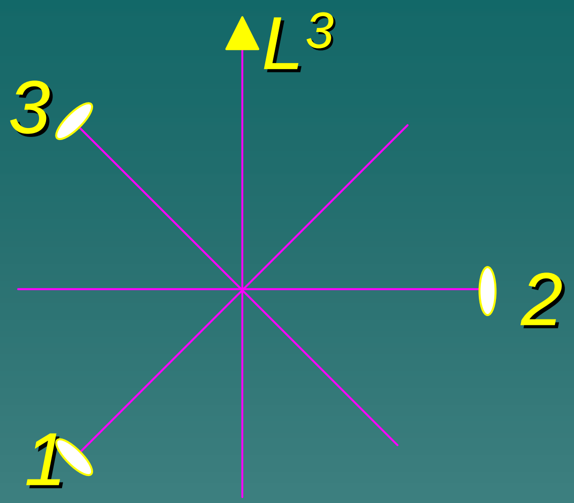
按一定规律组合起来可完整表达晶体的宏观对称性

点对称性群：

由以上复合而成的对称性操作中，晶体中有一点是始终固定不动的，称这种组合为点对称性群，简称点群。

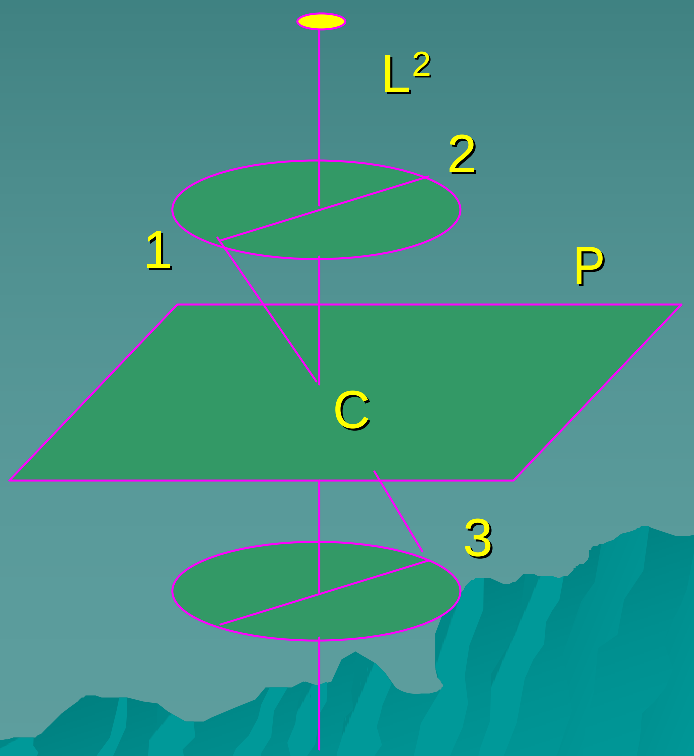
5.对称要素的组合及对称型

(1).一个 2次轴 $\perp L^n$



$$L^2 + L^n = L^n nL^2$$

(2).$P \perp L^n$(n为偶数) → 必有 C



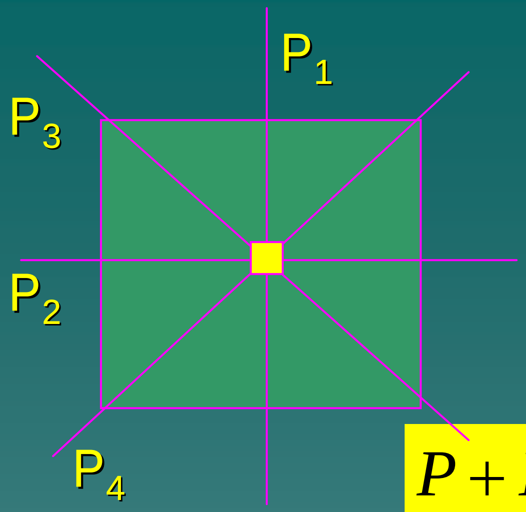
$$1 \xrightarrow{L^2} 2 \xrightarrow{P} 3$$

$$P \perp L^n \rightarrow L^n PC$$

先轴后面 $1 \xrightarrow{C} 3$

$(3).\mathrm{P}$ 包含 L^n，则必有 n个 P

$$P_1 \xrightarrow{90^\circ} P_2$$



$$P + L^4 \rightarrow L^4 4P$$

P_1，P_2之间必有 P_3，$P_3 \xrightarrow{P_2} P_4$，　n个P4，写作4P

$$P + L^n = L^n nP$$

如

$$P + L^3 \rightarrow L^3 3P$$

$$(4).L^2 \perp L_i^n = L_i^n nL^2 nP$$

（奇数）

$$L^2 \perp L_i^n = L_i^n \frac{n}{2} L^2 \frac{n}{2} P$$

（偶数）

在晶体多面体中，全部对称要素的组合，称为晶体多面体的对称型，32种点群，进行对称操作时至少有一点不动。

32种对称型(点群）的推导

	轴	轴⊥轴		轴//面		反伸		晶系
A	L^1					C		三斜
	L^2		L^2PC			P		单斜
		$3L^2$		L^22P	$3L^23PC$			斜方
	L^3	L^33L^2		L^33P		L^3C	L^33L^23PC	三方
	L4	L^44L^2	L^4PC	L^44P	L^44L^25PC	L_i^4	$L^{i4}2L^22P$	四方
	L6	L^66L^2	L^6PC	L^66P	L^66L^27PC	L^3P	L^33L^24P	六方
B	$3L^2$ $4L^3$	$3L^44L^3$ $6L^2$	$3L^24L^3$ $3PC$	$3L_i^4$ $4L^3$ $6P$	$3L^44L^36L^2$ $9PC$			等轴

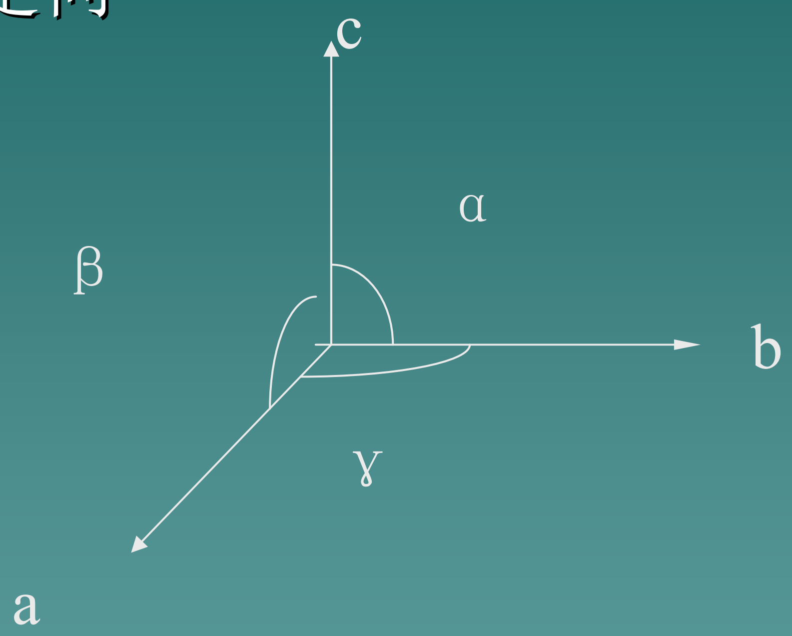
三. 晶族与晶系

3个晶族，7个晶系

低级晶族	三斜 单斜 正交	无高次轴
中级晶族	三方 四方 六方	高次轴（n>2)只有1个
高级晶族	立方	高次轴（n>2)多于1个

四.晶体定向

1.三轴定向



$b \wedge c = \alpha$

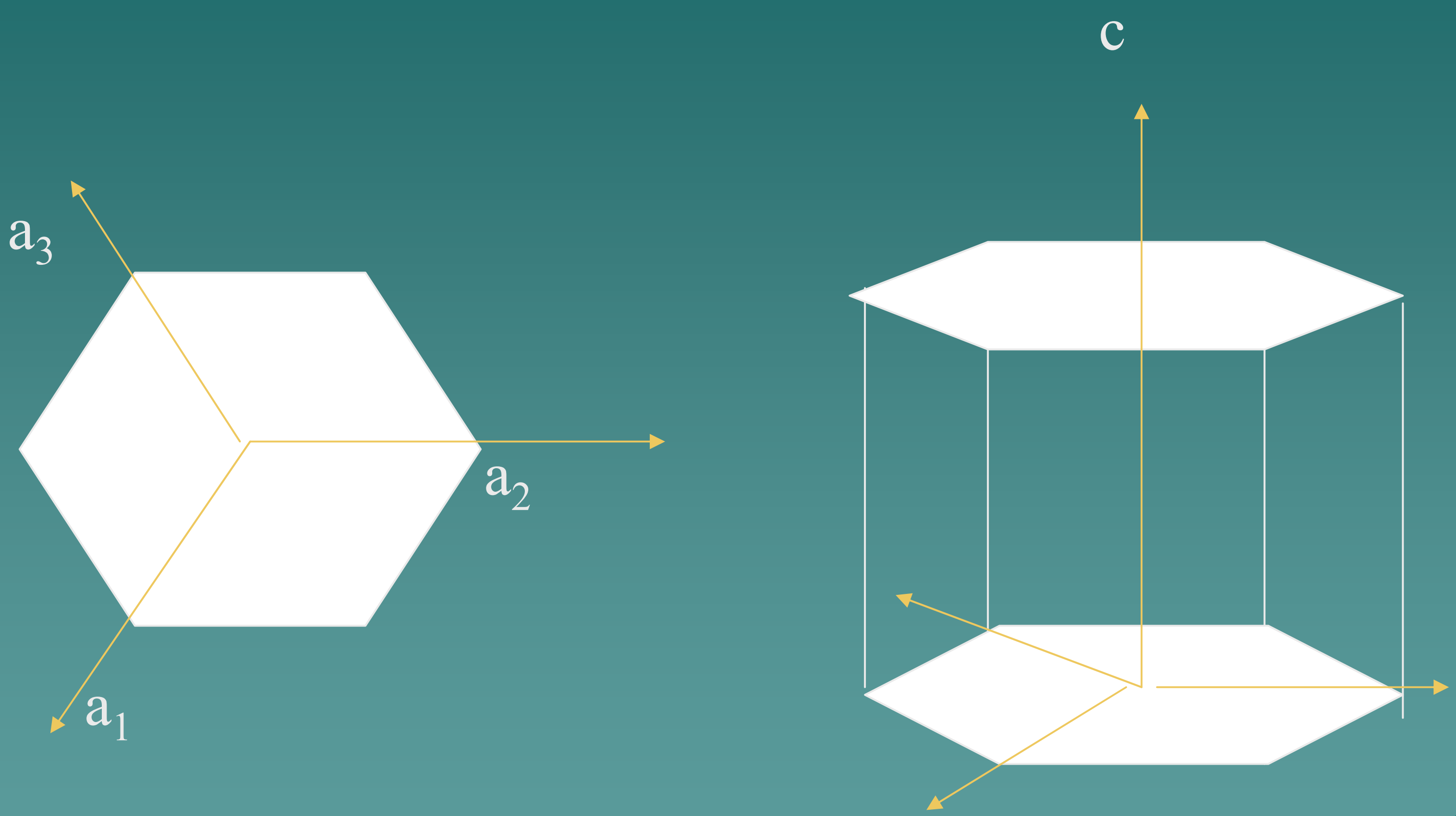
$c \wedge a = \beta$

$a \wedge b = \gamma$

晶轴和晶轴角、轴率（轴单位）

晶体常数： a、b、c、 α 、 β 、 γ

2. 四轴定向



六方晶系

四.晶体结构的基本特征

1.单位平行六面体的划分

任何晶体 $\xrightarrow{\text{抽象出}}$ 空间格子构造 $\xrightarrow{\text{反映}}$ 晶体内部构造单位三维空间周期排列规律

空间格子构造 $\xrightarrow{\text{最小体积单位}}$ 平行六面体

不同晶体 → 空间格子构造不同 → 平行六面体 → 不同

简单空间格子：结点（相当点）只分布在平行六面体角顶；

复杂空间格子：在平行六面体体中心或面中心尚有结点存在。

划分都有一定原则

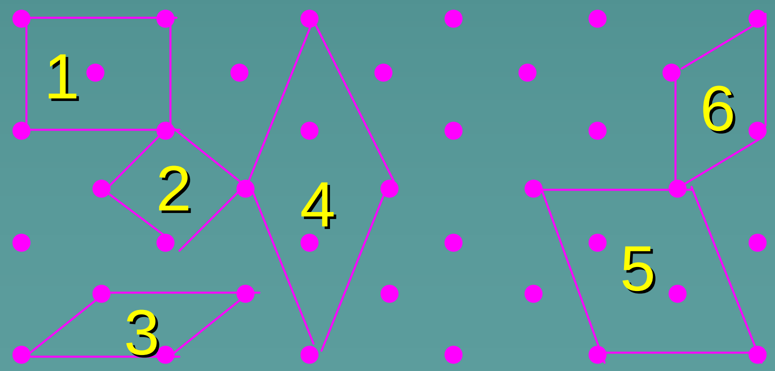
划分原则

（1）. 平行六面体能反映出整个空间点阵对称性；

（2）. 不违反微观对称性前提下，平行六面体各棱间直角数目最多；

（3）. 满足上述两个条件后，平行六面体体积最小；

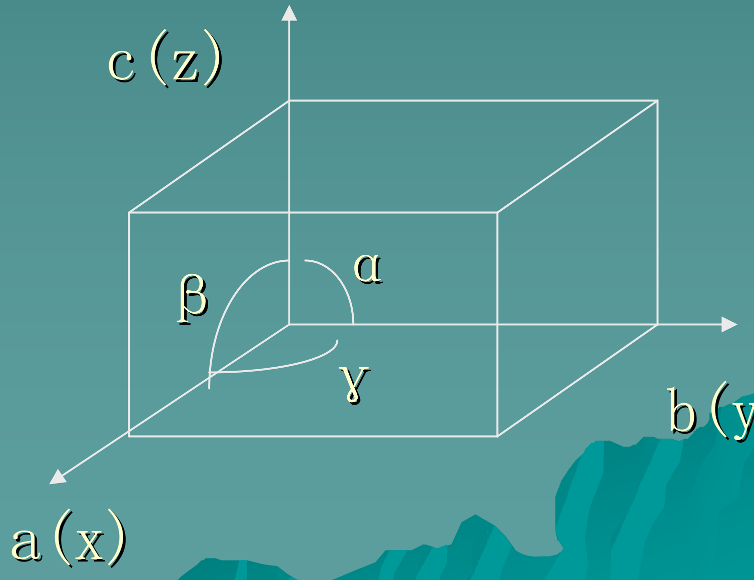
（4）. 满足上述3个条件下，对称性规定棱间交角不为直角时，选择结点间距小的行列作为棱，且棱间交角接近于直角。



2.空间格子（点阵）的坐标系

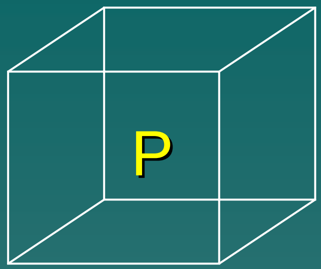
由空间点阵知，晶格是一些平行六面体的堆砌，可由三个基矢表示，通常把基矢选作坐标轴，分别用a, b, c来表示其方向。定义：c(z)轴位于竖直方向，自原点趋向上方为正；b(y)轴位于水平方向，自原点趋向右方向为正；a(x)轴位于前后方向，趋向前方为正。x, y, z为晶轴，轴单位为a, b, c；各轴间夹角称为轴角，习惯上轴角有以下规定：

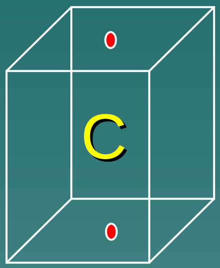
a, b, c, α，β，γ称为晶格参数，决定了晶格大小和形状。晶格参数发生变化时，晶格大小和形状随之变化

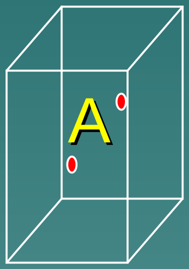


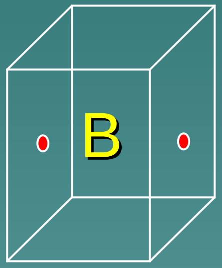
3.14 种布拉维(Bravis，A) 格子

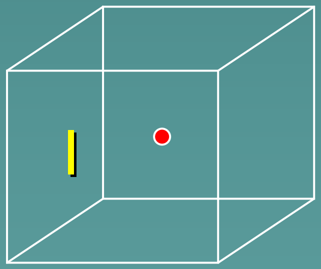
布拉维格子
- 原始格子 P
- 底心格子
  - C格子
  - A格子
  - B格子
- 体心格子 I
- 面心格子 F

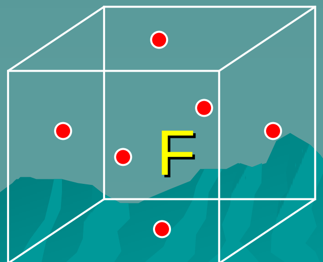






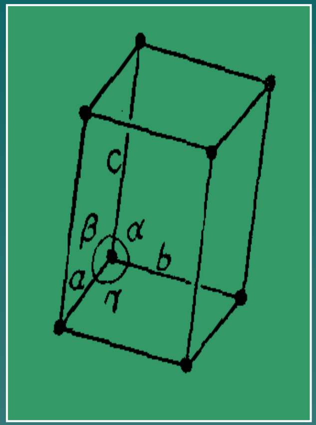






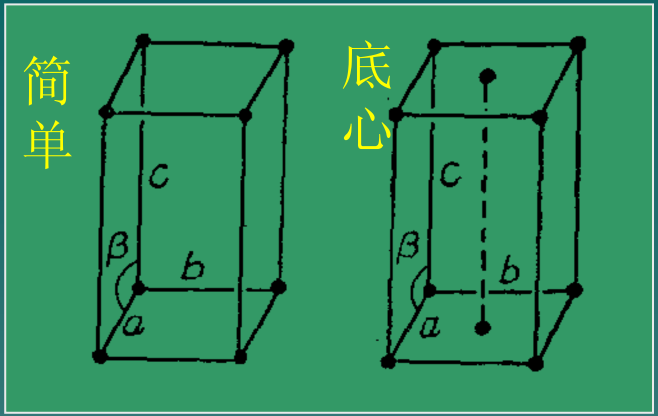
14种布拉维格子	三斜：	简单三斜
	单斜：	简单单斜，底心单斜
	正交：	简单，底心，体心，面心
	三角：	菱方结构
	四方：	简单，体心
	六方：	底心六方
	立方：	简单，体心，面心

为什么只有14种空间格子，这是因为7种简单格子都可以加心，但必须符合点阵的定义，符合晶格划分的原则：例如对四方晶格，不能加两对心。



三斜晶系： $a \neq b \neq c$

$\alpha \neq \beta \neq \gamma$



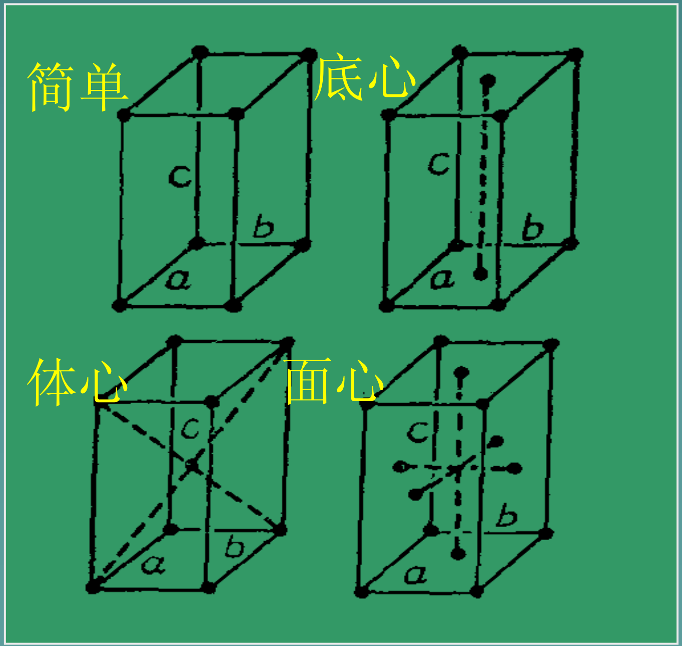
单斜晶系： $a \neq b \neq c$

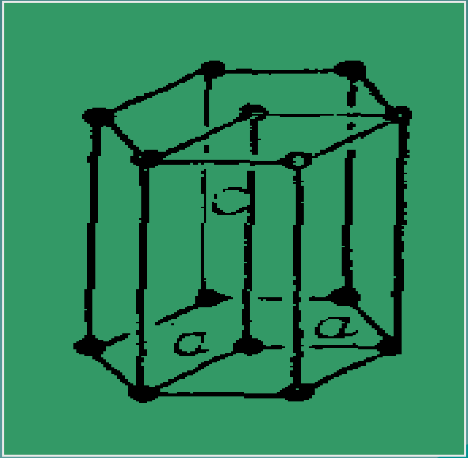
$\alpha = \gamma = 90^\circ$ ； $\beta > 90^\circ$

正交：

$a \neq b \neq c$

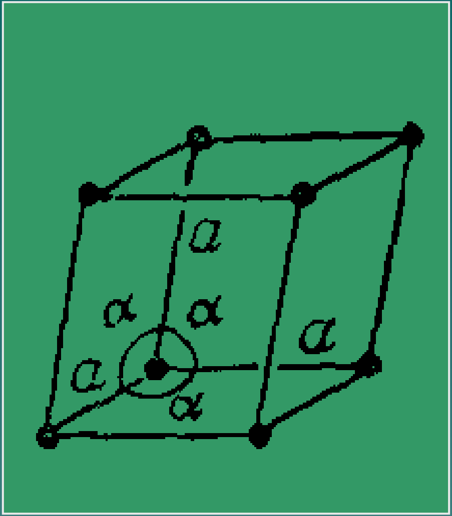
$\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$

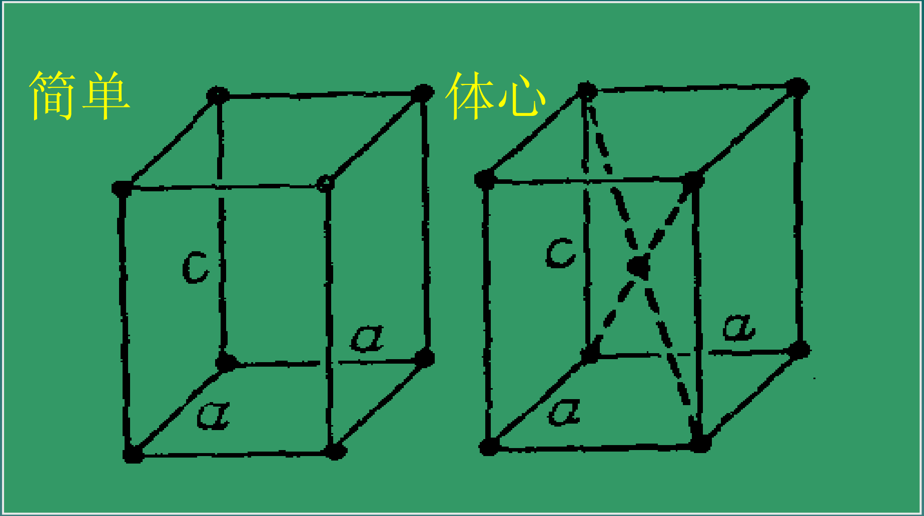




六方：$a = b \neq c$

$\alpha = \beta = 90^\circ$ ； $\gamma = 120^\circ$



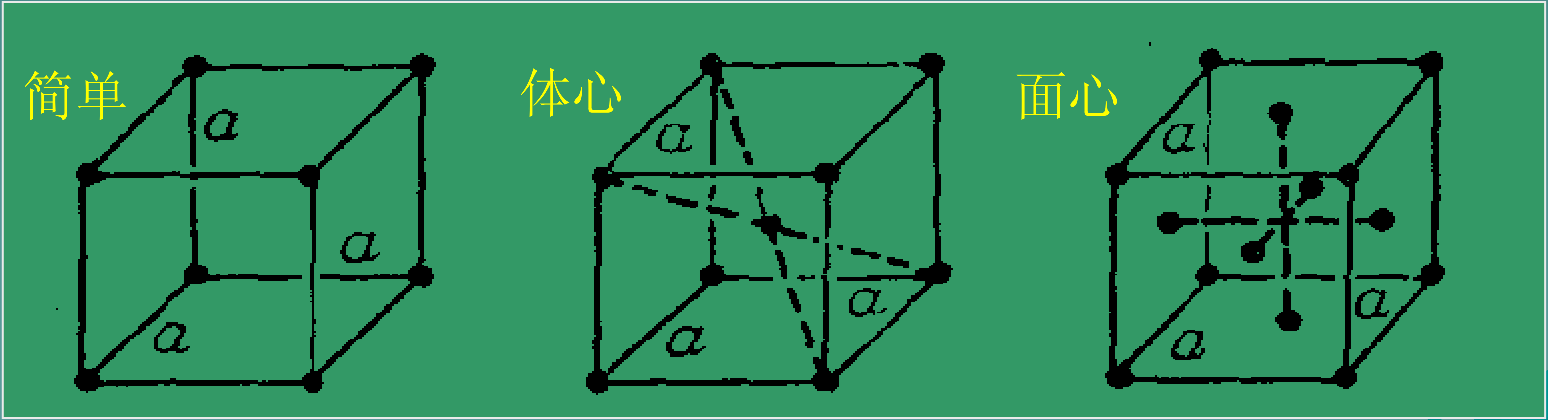


三角：a=b=c

α=β=γ ≠90°

四方： a=b ≠c

α=β=γ=90°



7.立方： a=b=c, α=β=γ=90°

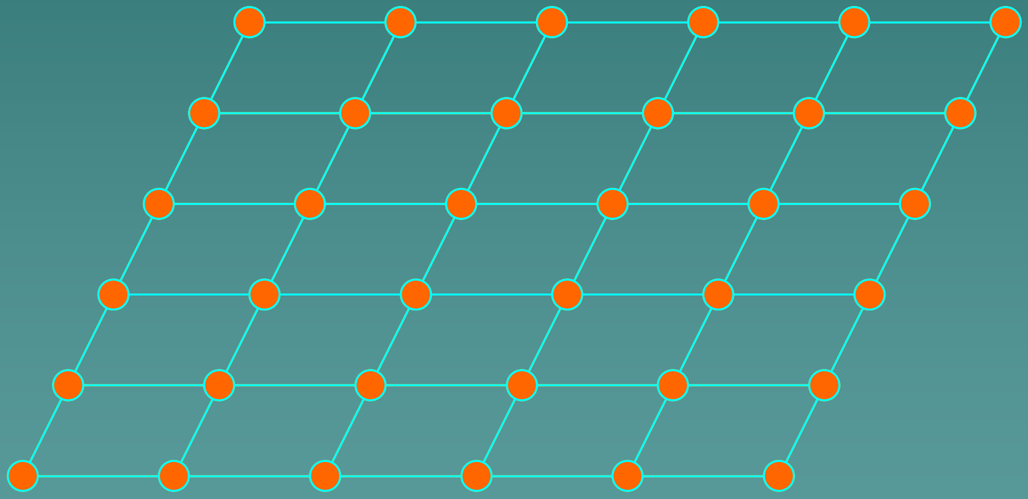
Bravis 格子

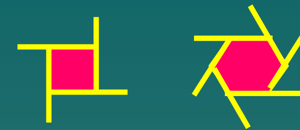
	P	I	F	C(A,B)
三斜	√	＝P	＝P	=P
单斜	√	=C	=C	√
正交	√	√	√	√
三方（R)	√	=P	=P	＝单斜P
四方	√	√	=I	=P
六方	√	=正交F	=正交F	＝正交P
立方	√	√	√	=四方P

4.晶体内部构造的对称要素

（1）.平移对称性：（不属于点群）

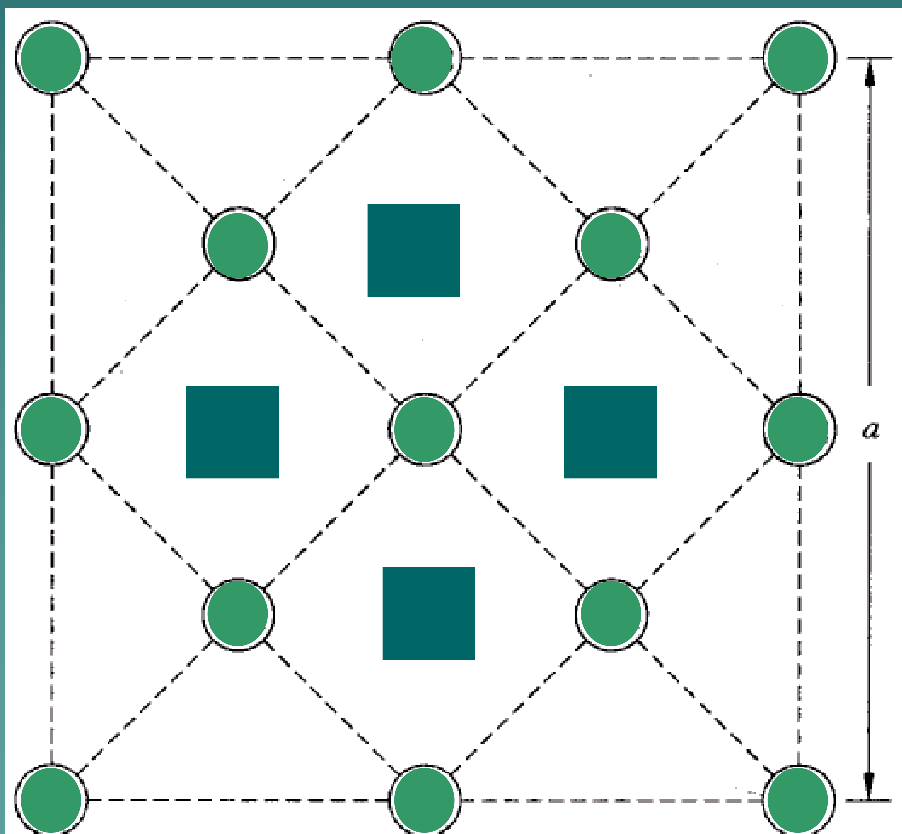
操作：晶体无旋转平移

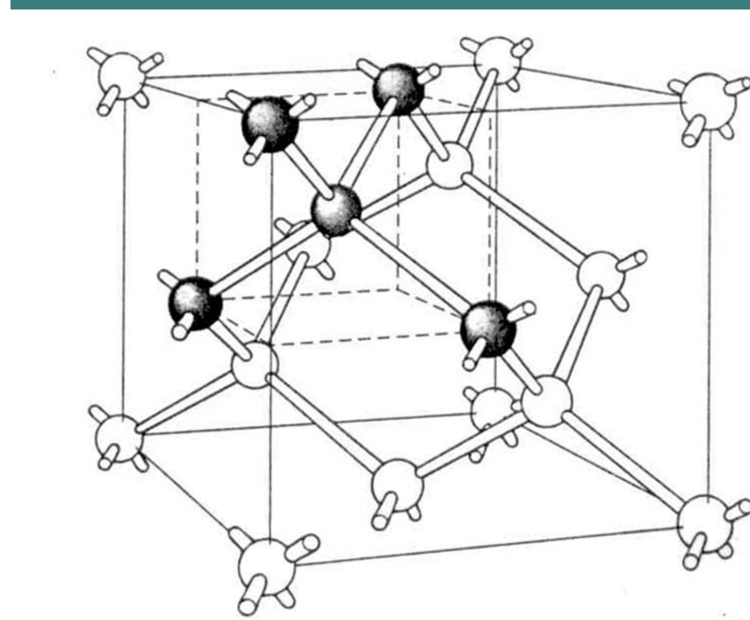


（2）.n度螺旋对称性（　符号：　）

操作：沿某轴 n 度旋转 + 轴向平移 t ，{ t = (T/n) j }

j 为小于n的整数



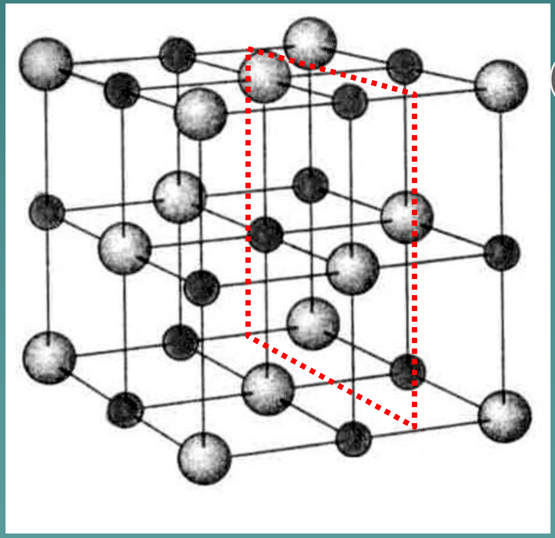


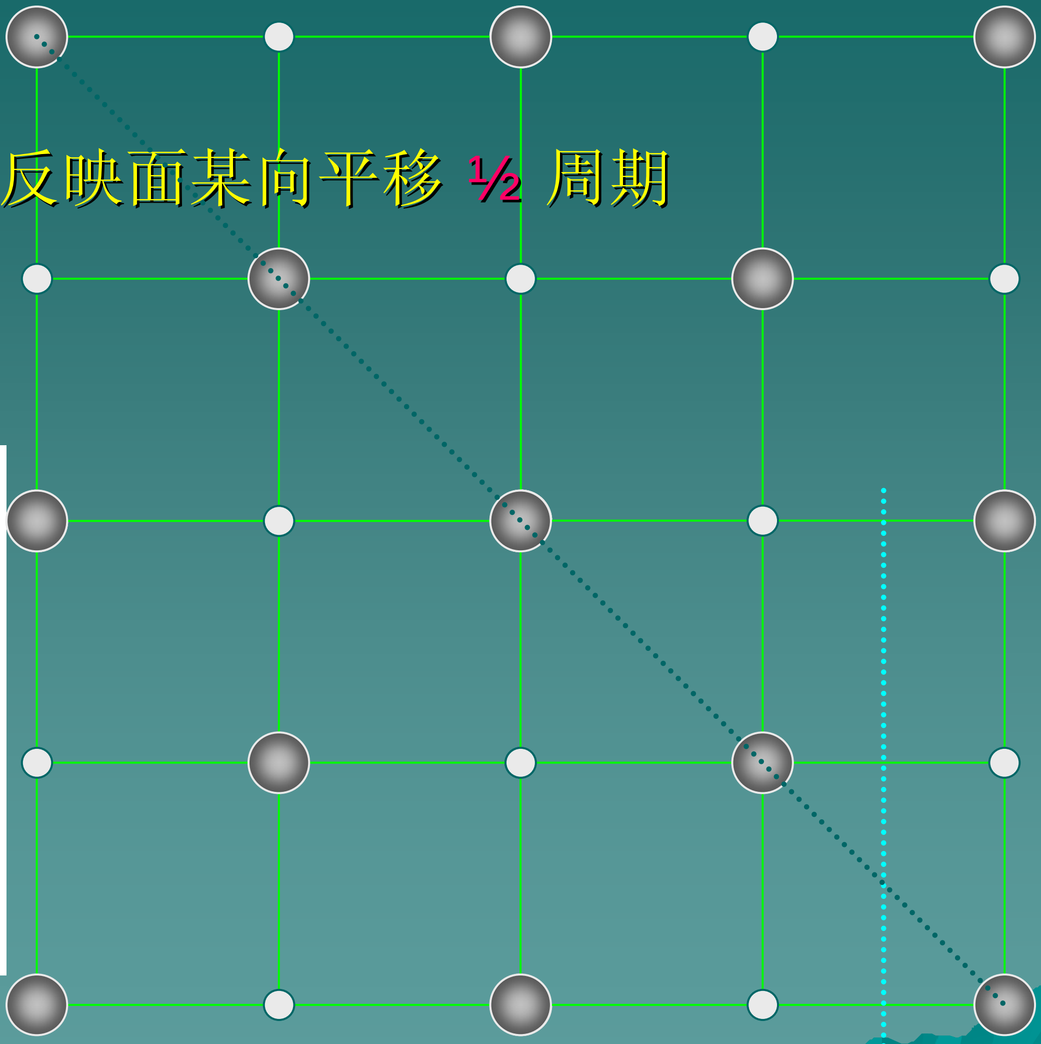
提问：1、各原子的垂直坐标是多少？

2、指出作为螺旋轴的直线

（3）.滑移反映对称性：

操作：反映 + 沿反映面某向平移 ½ 周期

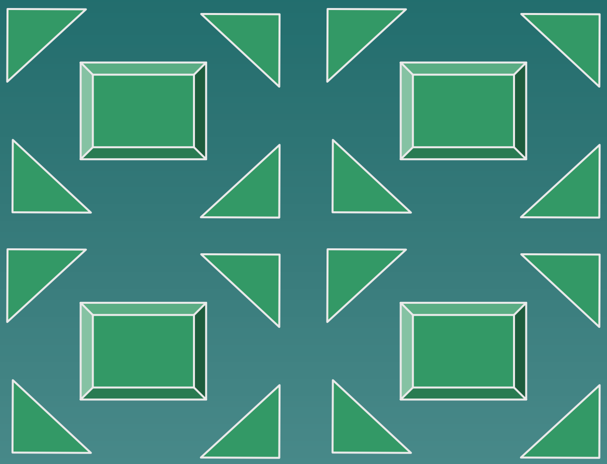




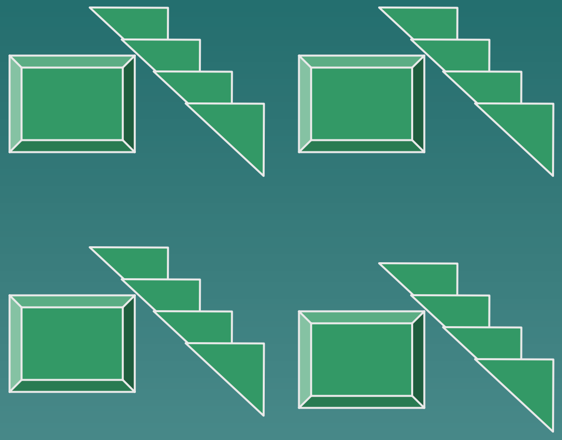
提问：指出滑移面

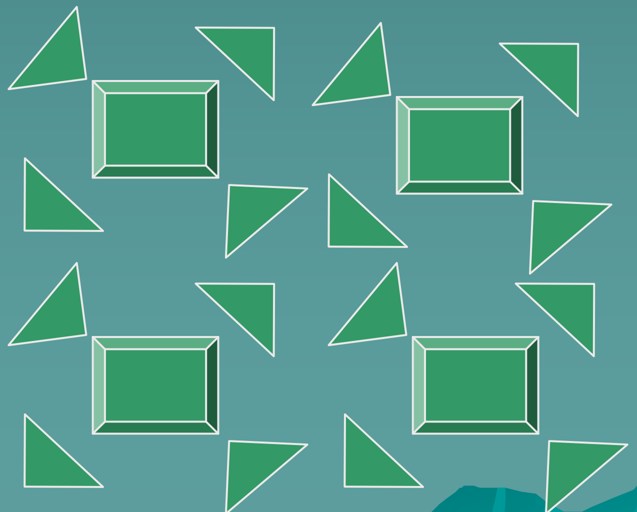
5.空间群

高



低





5.空间群的概念

对称型的国际符号：表明对称要素的组合及方位

$$1,2,3,4,6 \rightarrow L^1, L^2, L^3, L^4, L^6$$

$$\overline{1}, \overline{2}, \overline{3}, \overline{4}, \overline{6} \rightarrow L_i^1, L_i^2, L_i^3, L_i^4, L_i^6$$

m 表示对称面

若对称面与对称轴垂直，两者以斜线或横线隔开，如：

L^2PC 表示为 $2/m \left(\dfrac{2}{m}\right)$,

L^4PC 表示为 $4/m \left(\dfrac{4}{m}\right)$.

晶体结构中所有对称要素（宏观和微观，即内部）的组合所构成的对称群称为空间群，晶体微观结构中共有230种空间群。

空间群的推导：（1）.群论推导法；（2）.几何推导法；（3）.由点群分裂出来与其一点群相应的全部空间群。

空间群的表示：

在点群的国际符号前加上代表布拉维格子类型的字母（*P*,*C*,*F*或*I*）并把点群符号中有关对称性要素的符号换上相应的微观对称性要素符号。如：

$$NaCl \quad : Fm\,3\,m = F\,\frac{4}{m}\bar{3}\,\frac{2}{m}$$

结晶学方位

立方	$\vec{a}$	$\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}$	$\vec{a}+\vec{b}$
六方	$\overrightarrow{C}$	$\vec{a}$	$2\vec{a}+\vec{b}$
四方	$\vec{c}$	$\vec{a}$	$\vec{a}+\vec{b}$
三方	$\vec{c}$	$\vec{a}$	
正交	$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$
单斜	$\vec{b}$		
三斜	$\vec{a}$		

230个空间群及晶体结构表示

NaCl的空间群　$F\ m3m$ = $F\ \frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$

面心立方晶格

沿a方向有4次轴

垂直a有对称面m

沿 $\vec{a}+\vec{b}$ 有2次轴

垂直 $\vec{a}+\vec{b}$ 有对称面m

沿 $\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}$

有3次反伸轴

五. 晶面指数和晶向指数：Miller

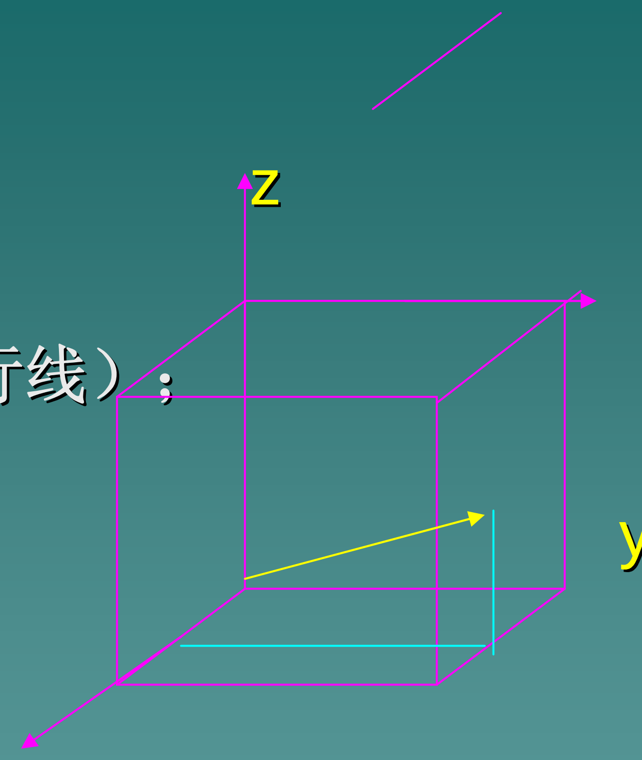
表示晶面和晶向的一组互质整数.

1、晶向符号：

（1）.确定坐标系；

（2）.线上某点阵点在三轴投影（平行线）；

（3）.互质化加中括号；



例：[4 6 3]

除6，2/3，1，1/2

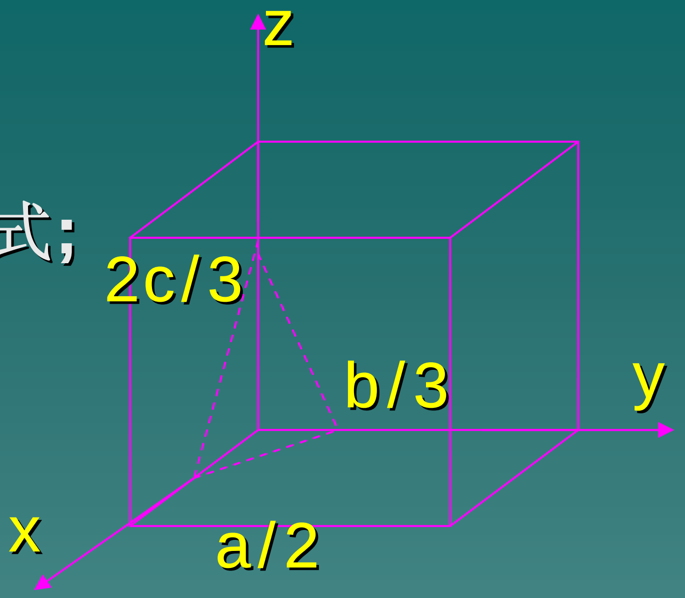
除最大指数（目的）在晶胞中画。

说明:(1).加负号 $\left[1\bar{1}0\right]$

(2).晶面族<uvw>:晶体中原子排列相同，但空间方向不同的一组晶向.

2.晶面和晶面指数

（1）.确定坐标系，按晶格定向方式;



（2）.求截距，晶面与三轴截距：

m(a)，n(b)，p(c);

（3）.取倒数 $\frac{1}{m}:\frac{1}{n}:\frac{1}{p}$ ，平行晶面截距为∞，倒数为**0**；

（4）.互质化，加圆括号，记为（**h k l**）；

例：截距：**1/2，1/3，2/3**；倒数：**2，3，3/2**；

互质化：**4，6，3**；加括号：**(4 6 3).**

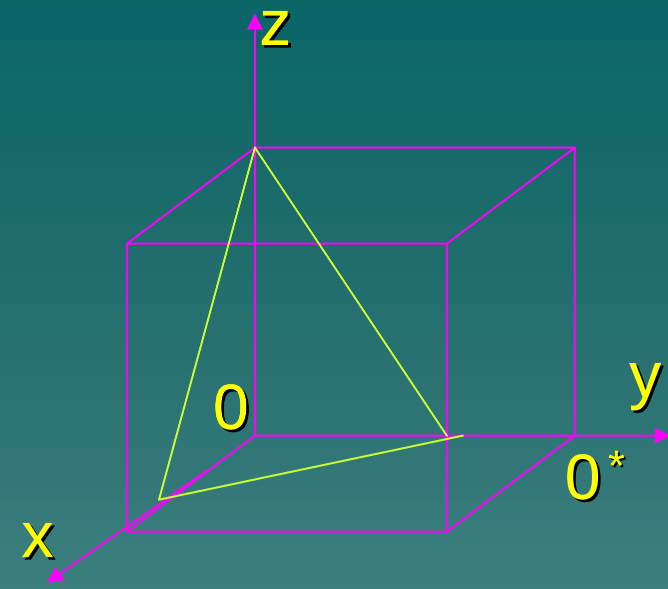
给定晶面(4 6 3)

（1 / 4，1 / 6，1 / 3）×3

3 / 4，1 / 2，1

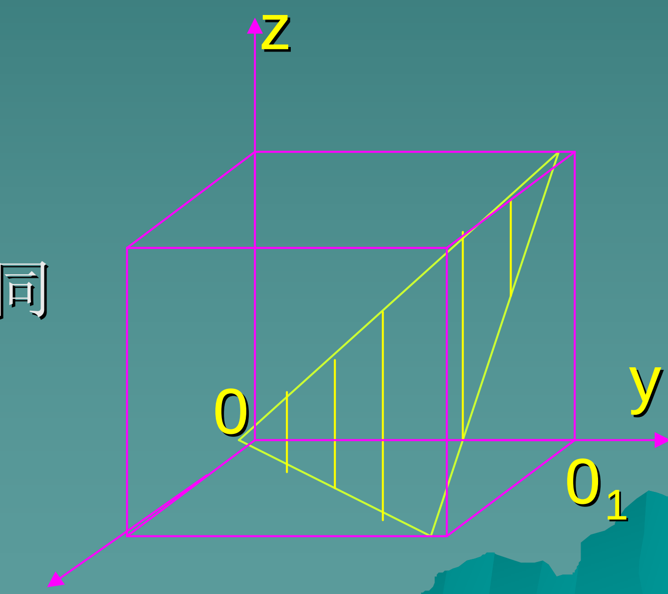
(5).有负号，移动坐标原点如晶面 $(1\,\bar{1}\,1)$

哪个位置有**负号**，移动哪个轴。



说明：a. (*h k l*)为一组平行晶面;

b. **{*h k l*}晶面族**，晶面对称关系相同



立方晶系：{100}=（100）+（010）

+（001）+ $(\bar{1}\,00)+(0\,\bar{1}\,0)+(00\,\bar{1})$

六个，对其它晶系不适用。

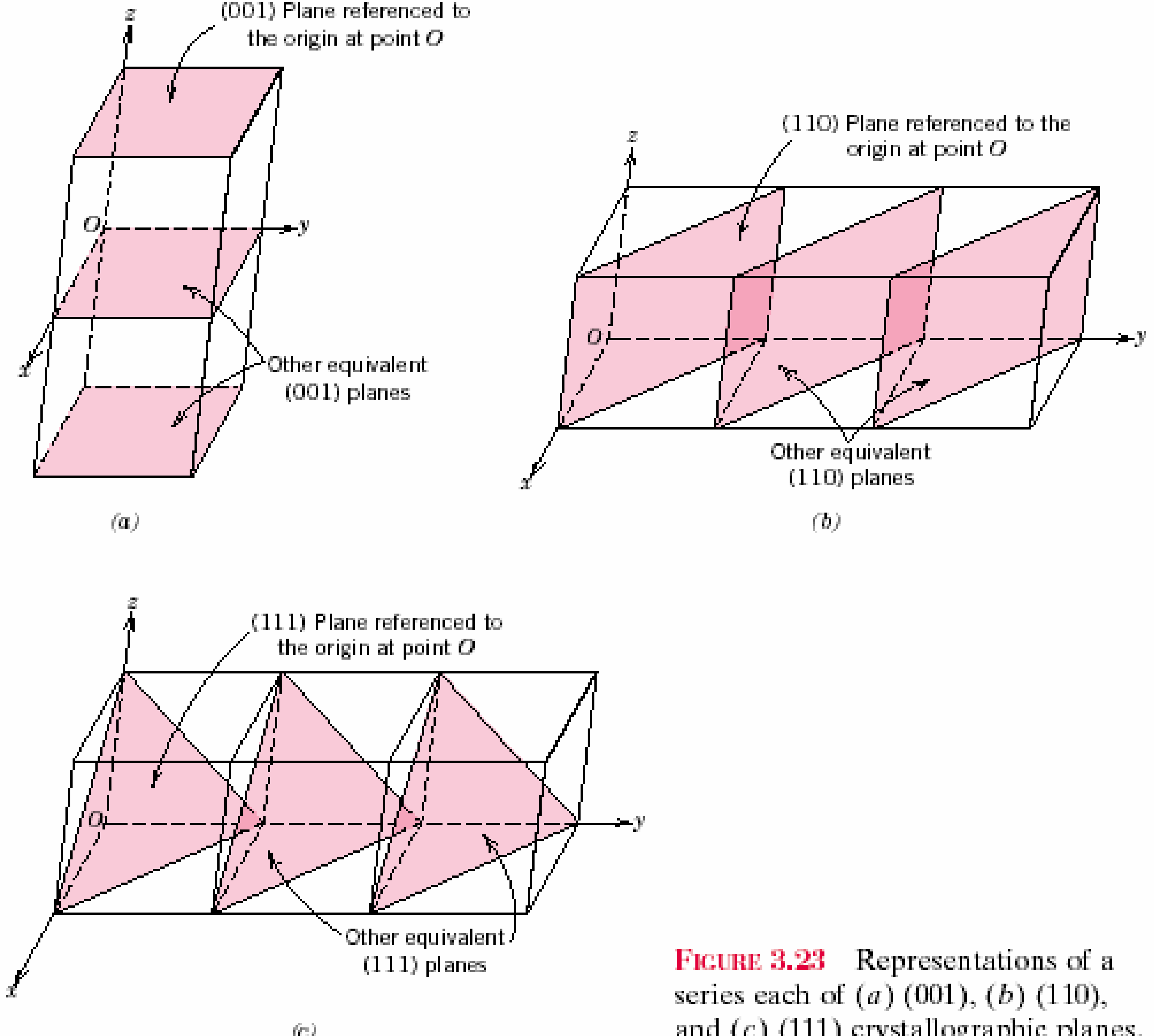
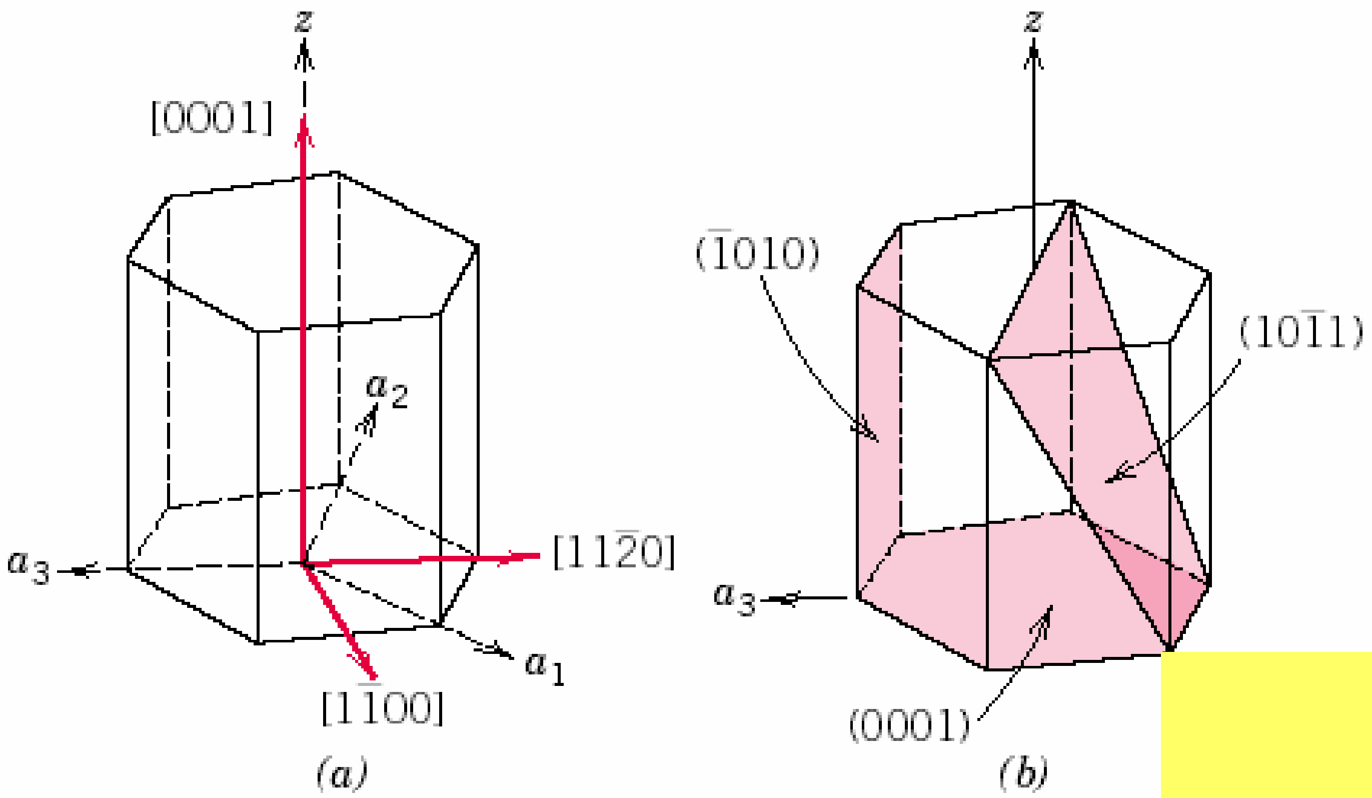


FIGURE 3.23 Representations of a series each of (*a*) (001), (*b*) (110), and (*c*) (111) crystallographic planes.

四轴表示法(Miller-Bravais)



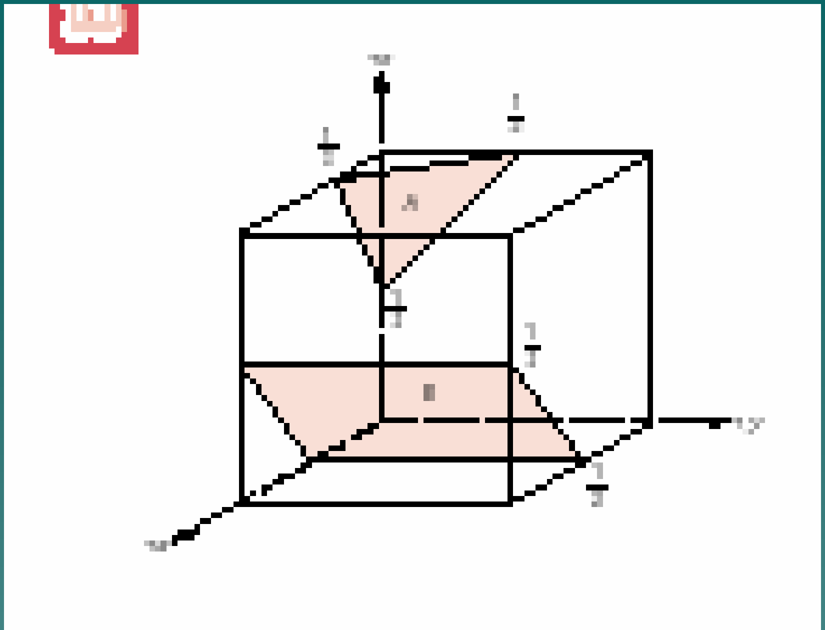
[u'v'w'] → [uvtw]

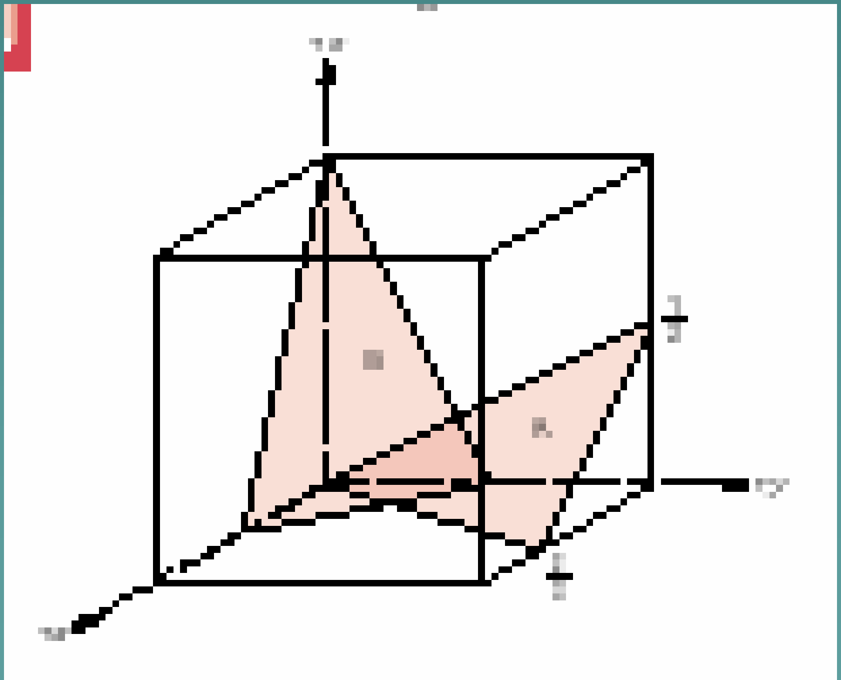
$$U = \frac{n}{3}(2u' - v')$$

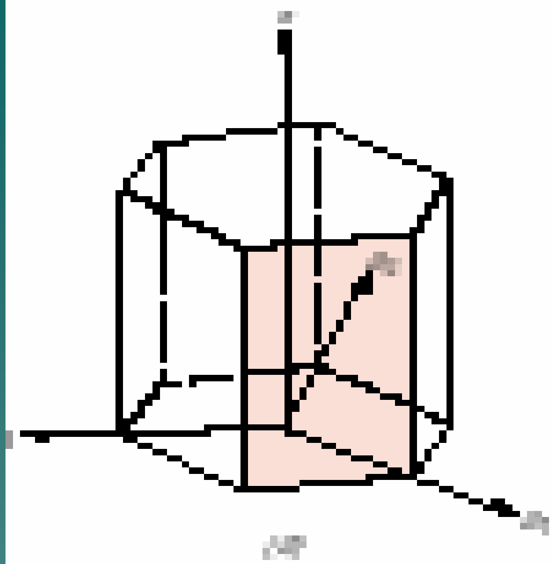
$$V = \frac{n}{3}(2v' - u')$$

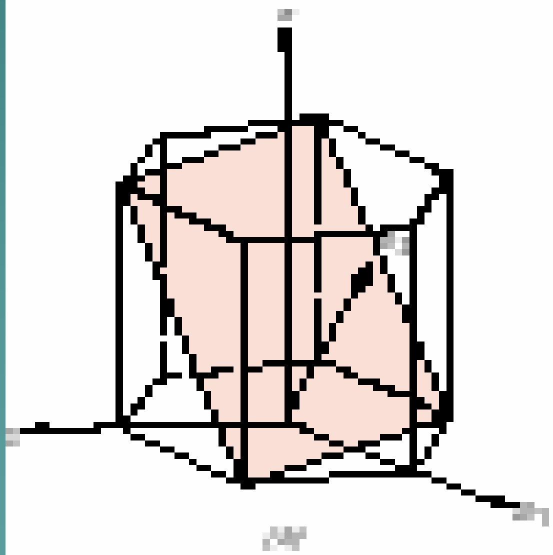
$$T = -(u+v)$$

$$W = nw'$$









3.晶带定律

所有相交于某一直线或平行于此直线的所有晶面的组合称为**晶带**；这条直线称为**晶带轴**；同一晶带中的晶面叫**共带面**，共带面的法线垂直 于晶带轴。

有一[*u v w*]晶带，该晶带中任一晶面（*h k l*)满足下列关系：$hu+kv+lw=0$

推论

1）由面求线

二个不平行的晶面$(h_1\ k_1\ l_1)$和$(h_2\ k_2\ l_2)$决定的晶带轴 $[u\ v\ w]$

2)由线求面

两个不平行晶向$[u_1\ v_1\ w_1]$= $[u_2\ v_2\ w_2]$所决定的晶面（ $h\ k\ l$)

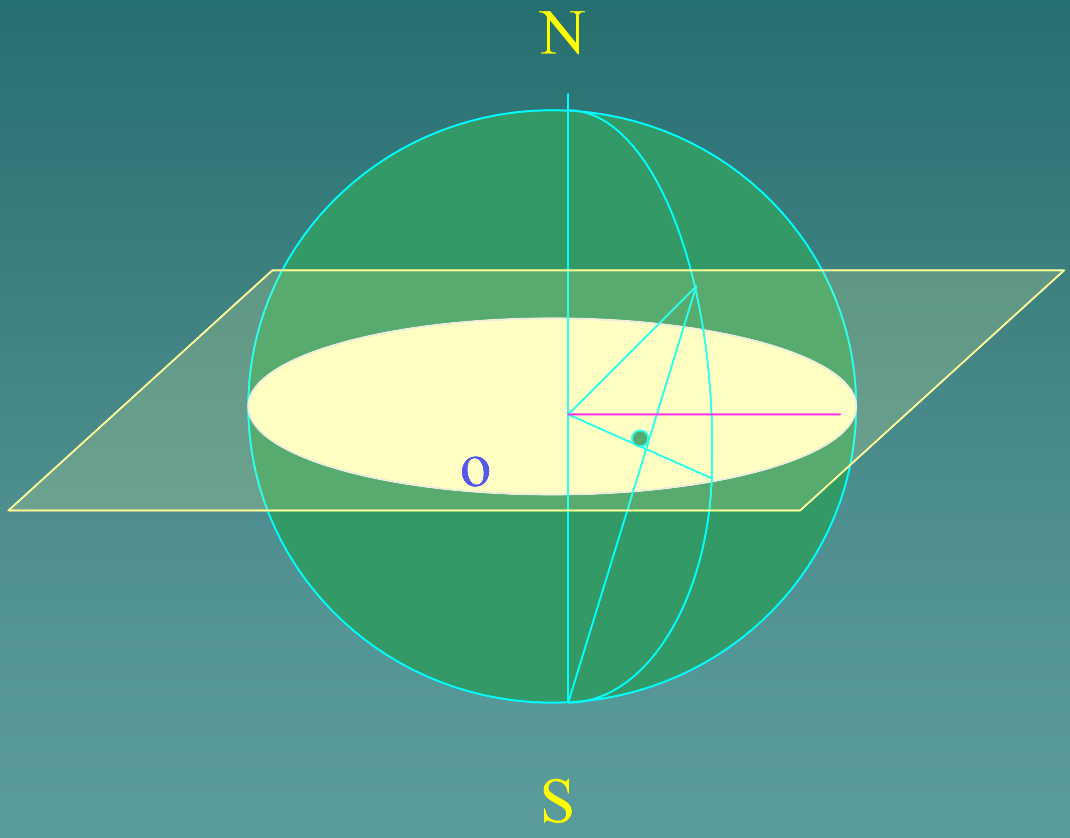
3) 两面求一面

已知晶面$(h_1\ k_1\ l_1)$和 $(h_2\ k_2\ l_2)$属于同一晶带，可求介于两晶面之间的另一晶面

4.晶面间距

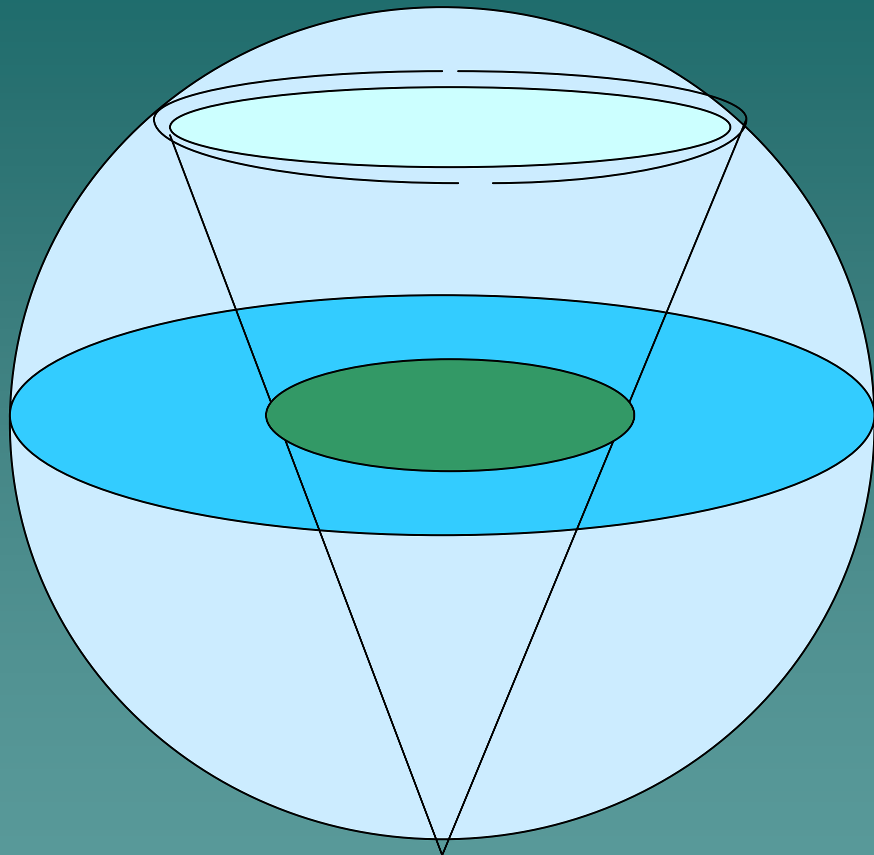
一组平行晶面中，最邻近的两个晶面间距称为晶面间距。晶面族{*hkl*}指数不同，晶面间距也不同。晶面距越大，晶面上原子排列密度越大。

极射赤平投影



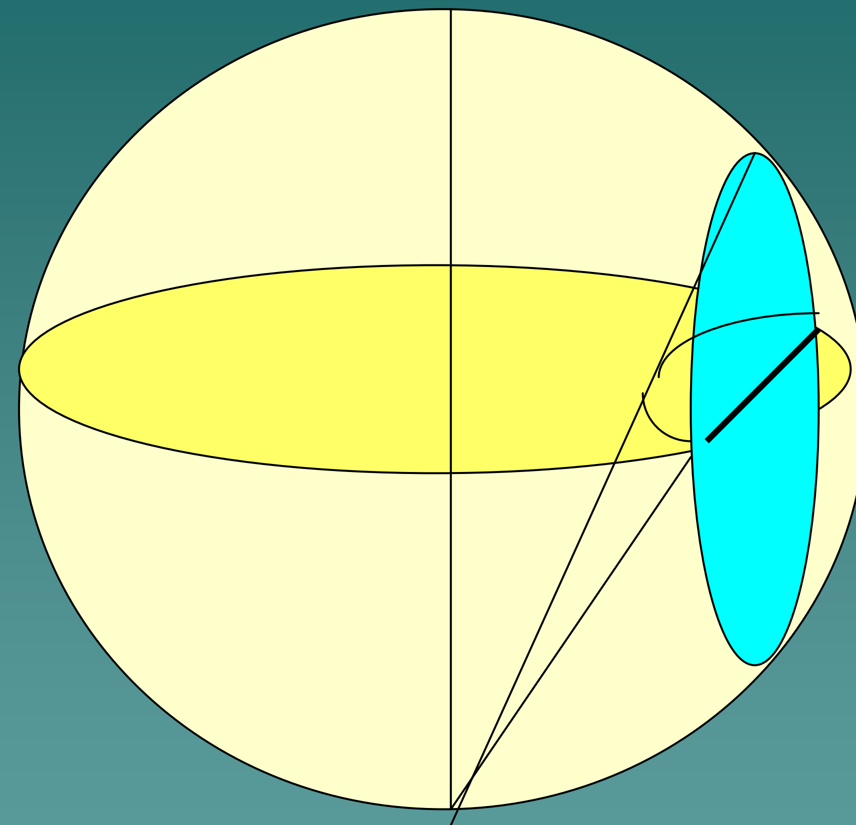
球面上水平小圆的极射赤平投影为同心园

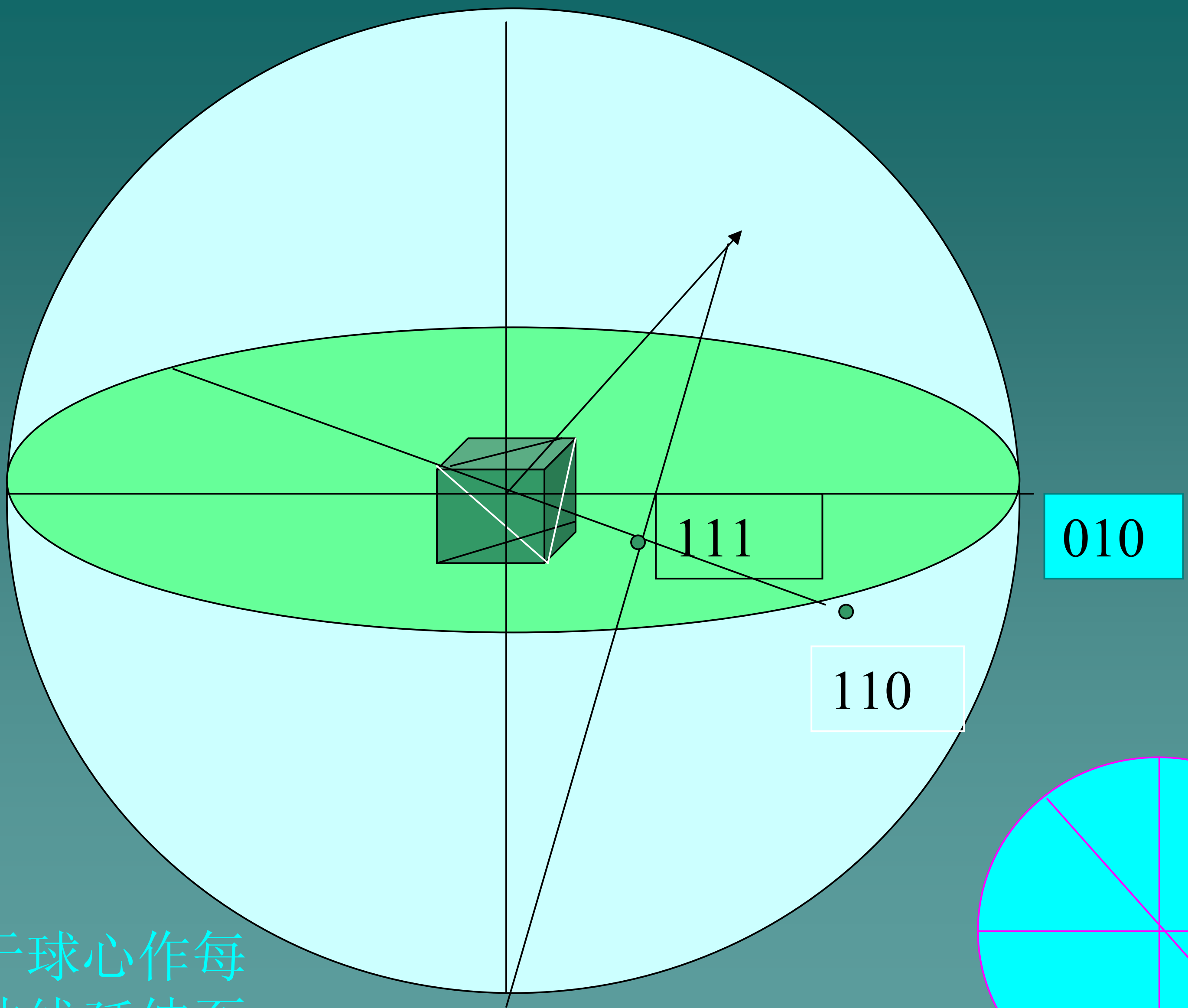
水平大园为基园

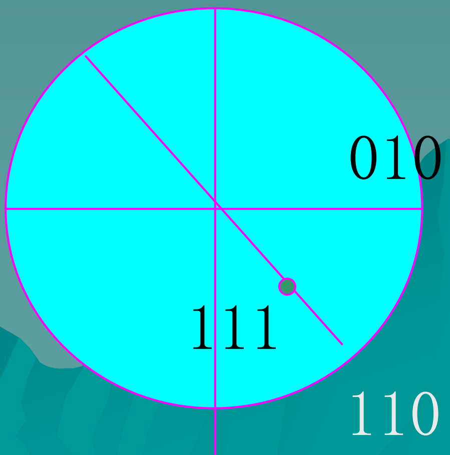


直立小园投影为弧

直立大园为直线







将晶体置于球心作每一晶面的法线延伸至球面