

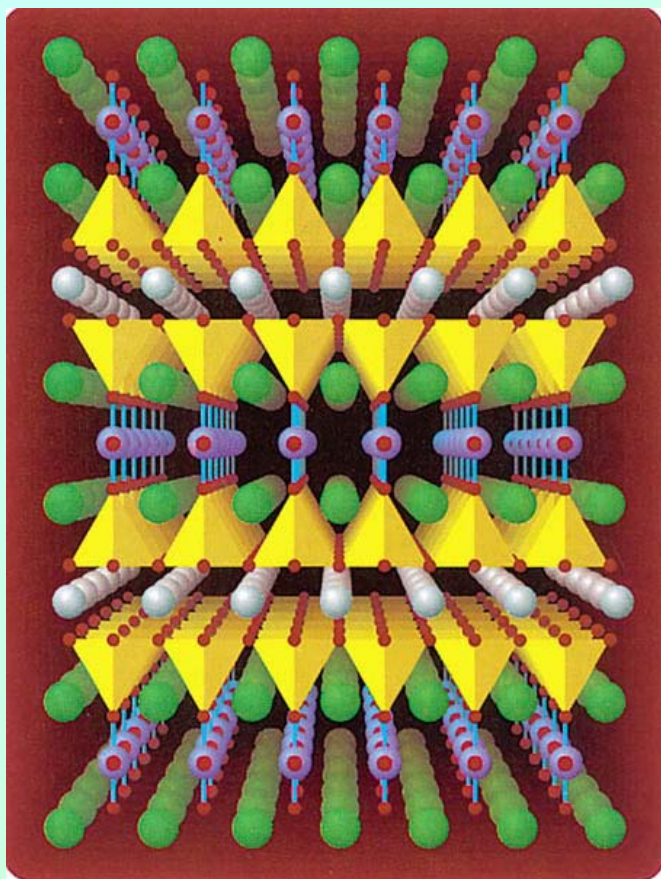


第二章 晶体学基础 与基本材料 类型

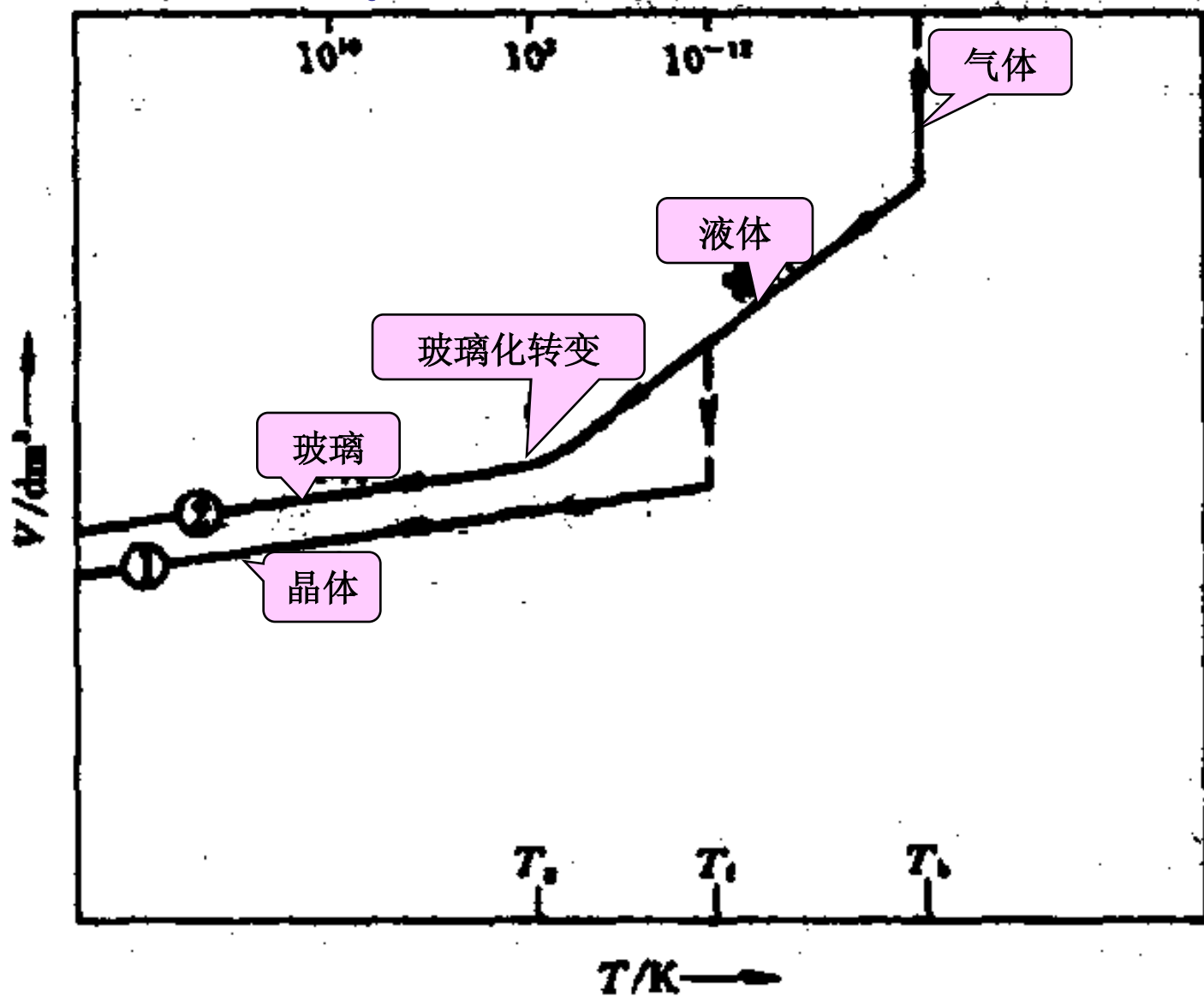
Crystalline rutile in quartz

肉眼看到的固体是连续刚体。实际上固体是由分立的原子所组成。固体是一个很复杂的客体，原子与原子之间、电子与电子之间以及原子与电子之间的相互作用相当强烈。正是这些相互作用决定了固体的存在状态。而研究这些相互作用及其对固体的结构和性能的影响则是材料化学中的重要内容之一（p9-15元素与化学键）。同样地，材料中原子、离子或分子的排列方式对材料的性质也具有决定性的影响（p9-19晶体学基本概念）。

2.1 晶体学基本概念



2.1.1 晶体与非晶体



当液体缓慢降温时，在某一个确定的温度（凝固点）下，液体的体积突然收缩，形成固体；之后固体的体积随温度的降低缓慢减小。在这一过程中，原子重排时间足够，因此形成的固体中原子的排列呈有序状态。此固体为晶态固体。

当液体快速冷却时，可以获得过冷液体，之后过冷液体凝固，由于原子没有足够的时间发生重排，因此形成的固体中原子的排列呈无序状态。此为非晶态固体。

固体材料可以按照其中原子排列的有序程度分为晶态和非晶态两类。

Figure 11.23 Crystalline solids come in a variety of forms and colors. (a) Calcite, (b) fluorite twin crystals, (c) quartz. (Runk, Schoenberger/Grant Heilman Photography)

(a)



(b)



(c)



晶体和非晶体的根本区别

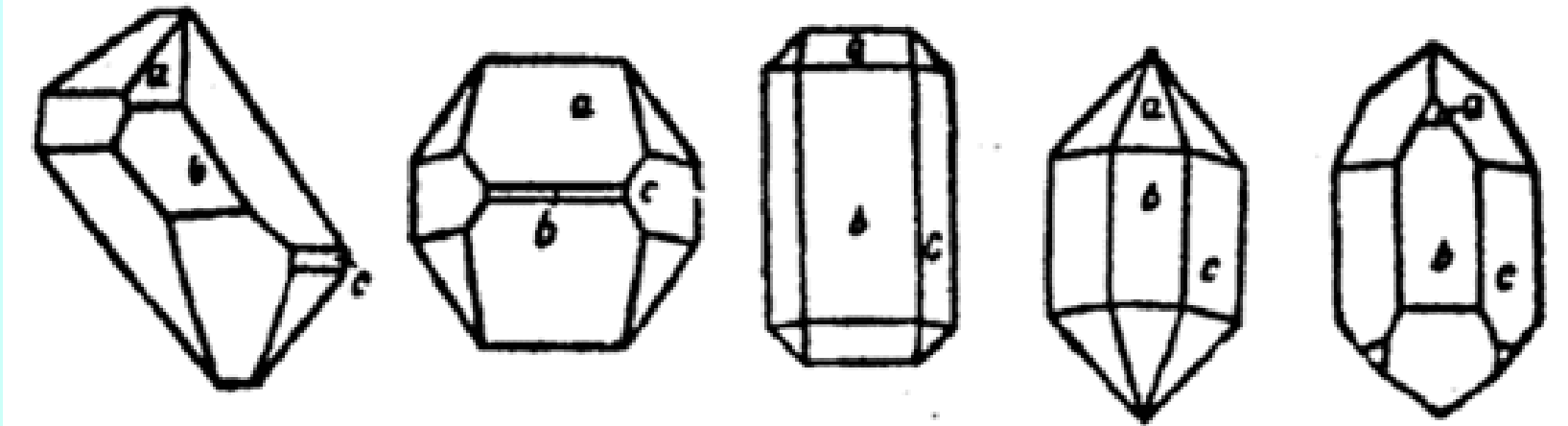
晶态材料具有长程有序的点阵结构，其组成原子或基元处于一定格式空间排列的状态；

非晶态材料只有在几个原子间距量级的短程范围内具有原子有序的状态，称为短程有序。

晶体的宏观特征

- ❖ 规则的几何外形
- ❖ 晶面角恒定
- ❖ 有固定的熔点
- ❖ 物理性质的各向异性

晶面角守恒定律



- ❖ 1669年，斯丹诺 (Nicolas Steno) 仔细研究了水晶发现：天然的水晶 (石英晶体) 可以有各种不同的外形，晶面的大小、形状、个数都可能不同，但是相应的晶面之间的夹角都是固定不变的
- ❖ 其中的 a 晶面和 b 晶面的夹角总是 $141^{\circ}47'$ ， b 和 c 的夹角总是 $120^{\circ}00'$ ， c 和 a 的夹角总是 $113^{\circ}08'$ 。

在大量的观察基础上，产生了结晶学上的第一条经验定律——晶面角守恒定律

在同一温度下，同一种物质所形成的晶体，其相同晶面的夹角是一个常数。

这是晶体学中最重要定律之一，它揭示了晶体外形的规律性，从而指导人们定量、系统地研究各式各样的晶体。

晶胞学说

- ❖ 1784年法国科学家阿羽 (René Just Haüy) 提出了著名的晶胞学说：**每种晶体都有一个形状一定的最小的组成细胞——晶胞；大块的晶体就是由许许多多多个晶胞砌在一起而形成的。**
- ❖ 这是晶体学上第一次就晶体由外表到本质进行的猜想。

空间点阵学说

1855年法国人布拉维 (A. Bravais) 建立了晶体结构的空点阵学说。

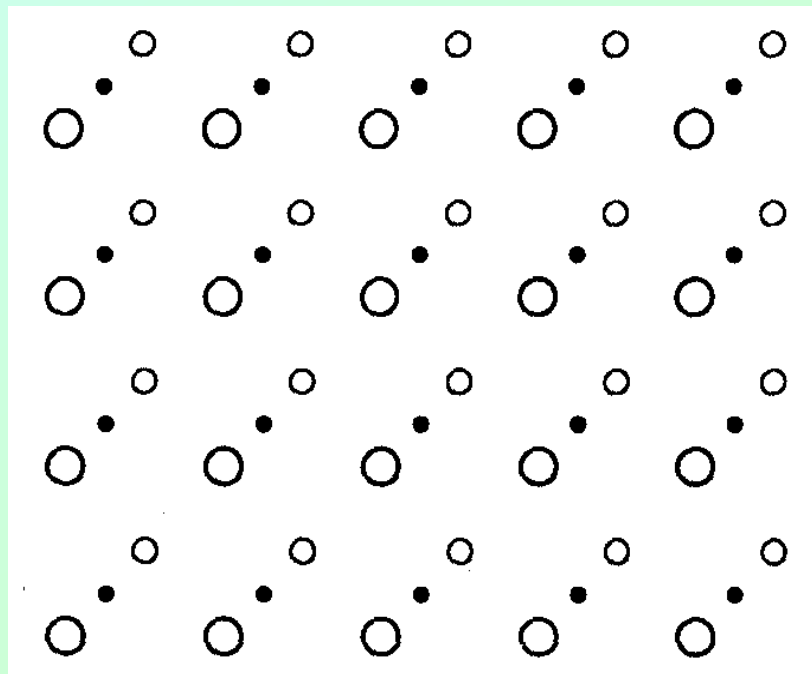
了解并理解以下概念：

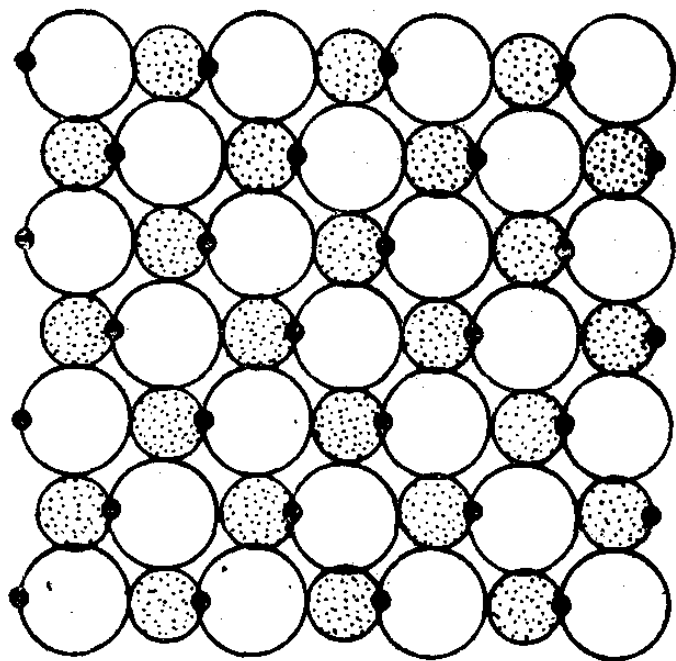


一个含有两个原子 (分别用一大一小两个空心圆点表示) 的基元

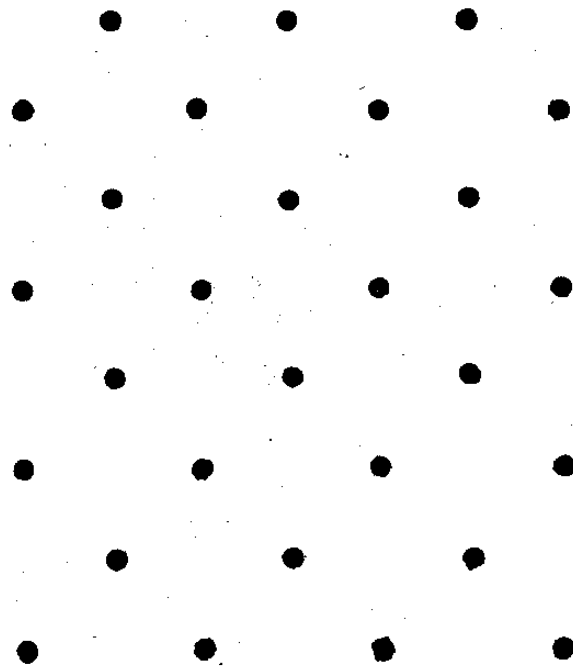


这个基元在二维空间作有规律的重复排列便得到了一个二维晶体结构





(A)

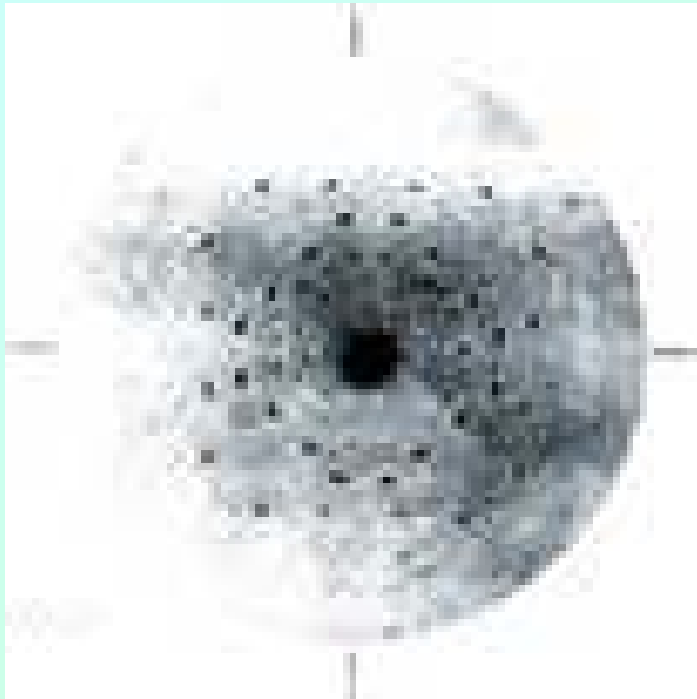


(B)

NaCl 晶体结构中等同点的分布及其
相应导出的二维点阵

空间点阵学说的 实验验证

——劳厄的晶体 X 射线衍射实验



劳厄为了寻找证据来证明 X 射线具有波动性。当他于1912年发现 X 射线通过晶体时产生衍射现象。第一次从实验上证实晶体结构的空点阵学说正确性。他也因此获得1914年诺贝尔物理学奖。

现代 X 射线衍射分析的理论基础

布拉格父子于 1913 年借助 X 射线成功地测出金刚石的晶体结构，并提出了“布拉格公式”，为最终建立现代晶体学打下了基础，于 1915 年获得诺贝尔物理学奖。

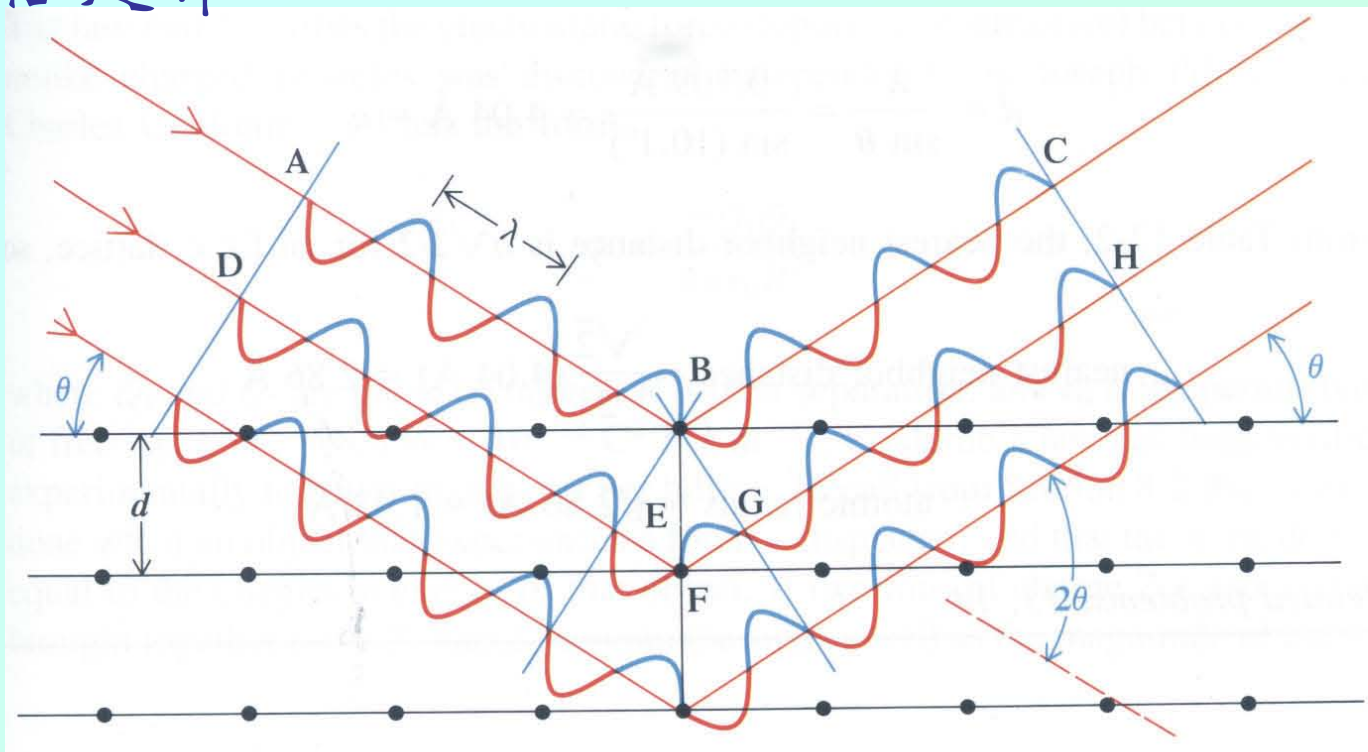


Figure 2-4

Graphite (*left*) and diamond (*right*) are two dramatically different forms of carbon. Graphite is a soft, grayish-black, flaky solid that conducts electricity; diamond consists of very hard, transparent crystals that are nonconductors of electricity. Both graphite and diamond are now extensively synthesized.



布拉格定律

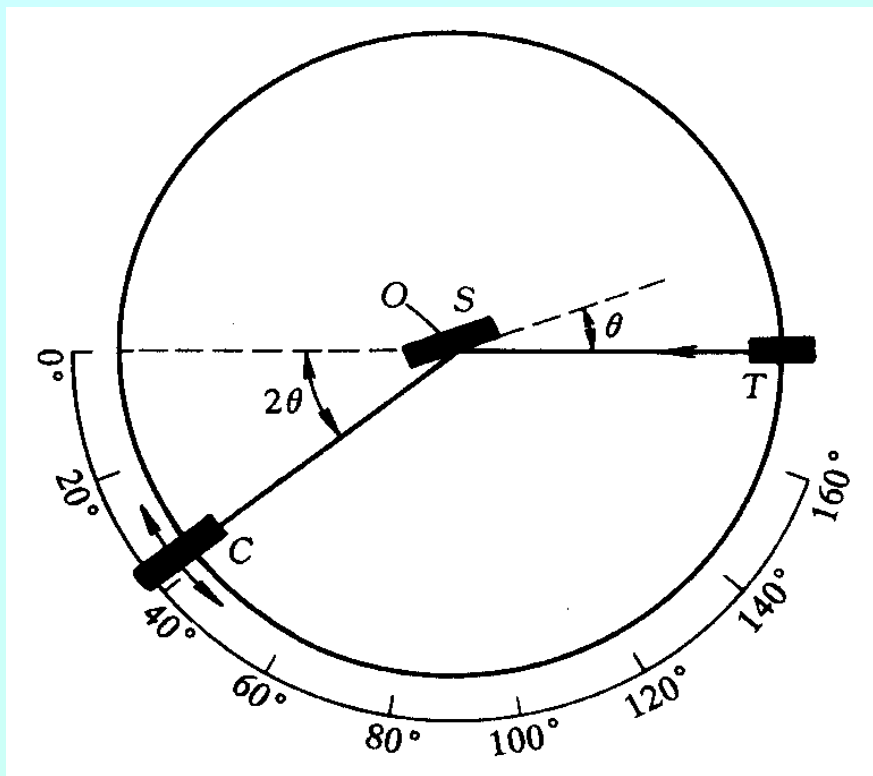


当入射的 X 射线波长 λ 、入射角 θ 和晶面间距 d 之间满足如下关系时，将产生衍射

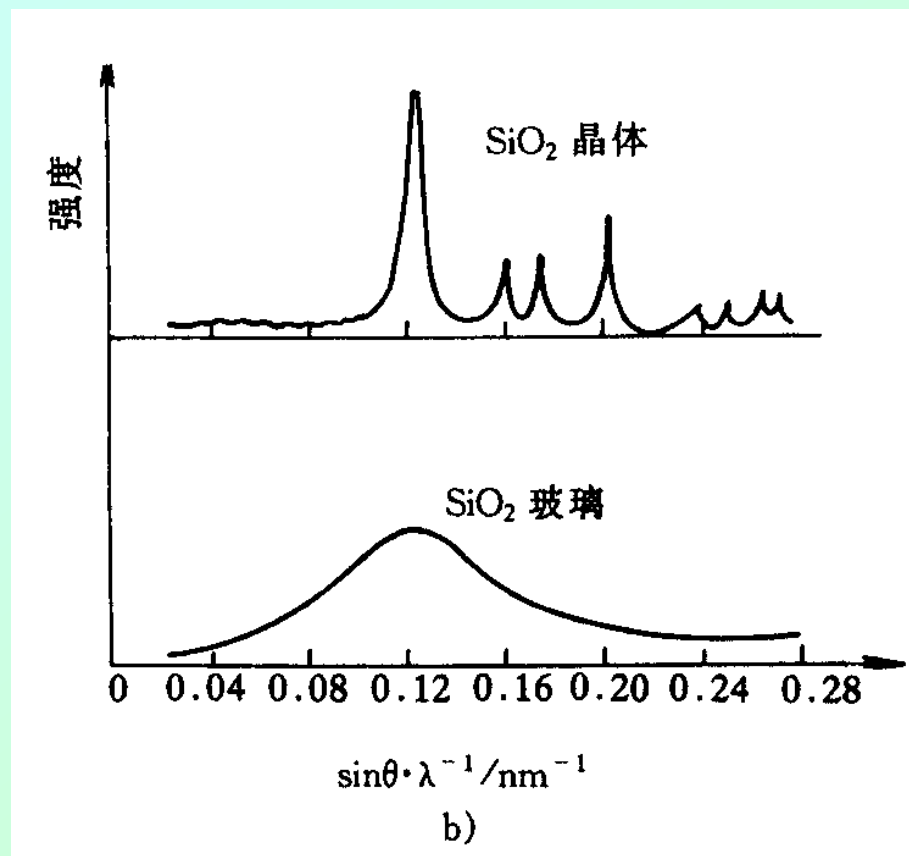
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

在劳厄和布拉格父子工作的基础上，人们发展出了一系列借助于X射线衍射分析晶体结构的技术，这些技术已经成为了材料科学研究中最重要也是最有用的分析手段。





目前常用的X射线衍射仪
的工作原理示意图



SiO₂晶体和SiO₂玻璃的 X 射线衍射谱图

随着科学技术的发展，人们也找到了另外一些研究晶体微观结构的实验方法，包括电子显微镜、电子衍射、中子衍射等等。现在最先进的电子显微镜已经能够直接分辨出某些晶体中的原子。

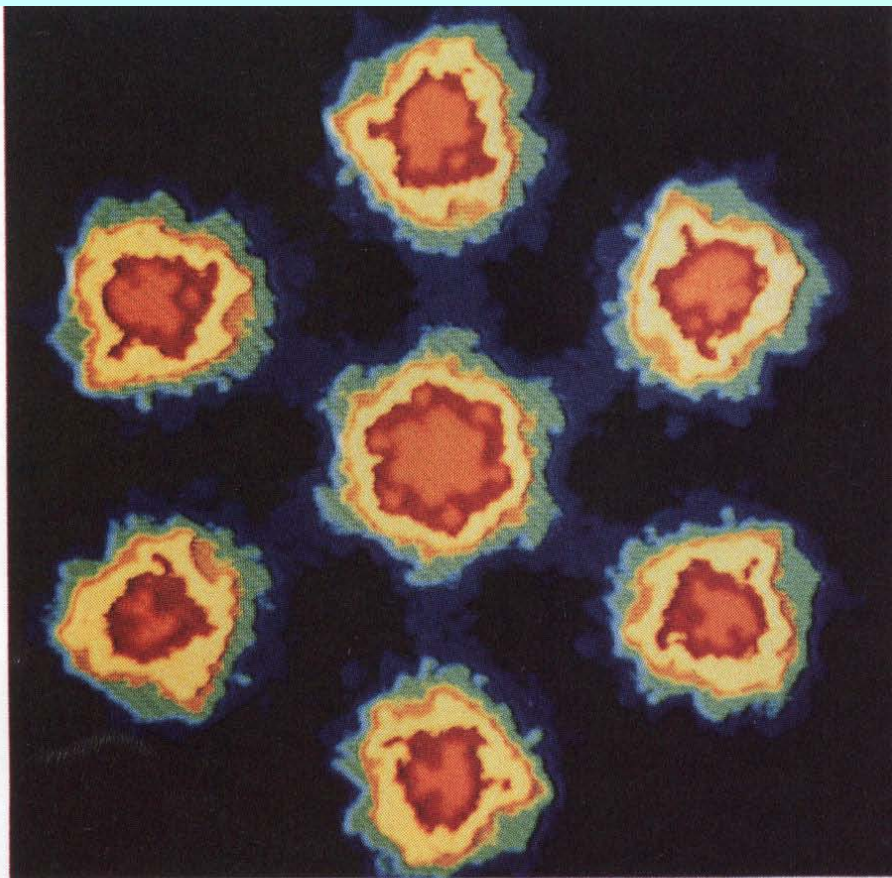


Figure 3.1 Shown here are images of seven individual uranium atoms (the colored spots with red-orange centers). The images are made with an electron microscope. The atoms are in the form of a compound called uranyl acetate and are pictured on an extremely thin carbon layer that appears black in this photograph. The atoms are 0.34 nm apart. [Courtesy of M. Isaacson, Cornell University, and M. Ohtsuki, The University of Chicago.]

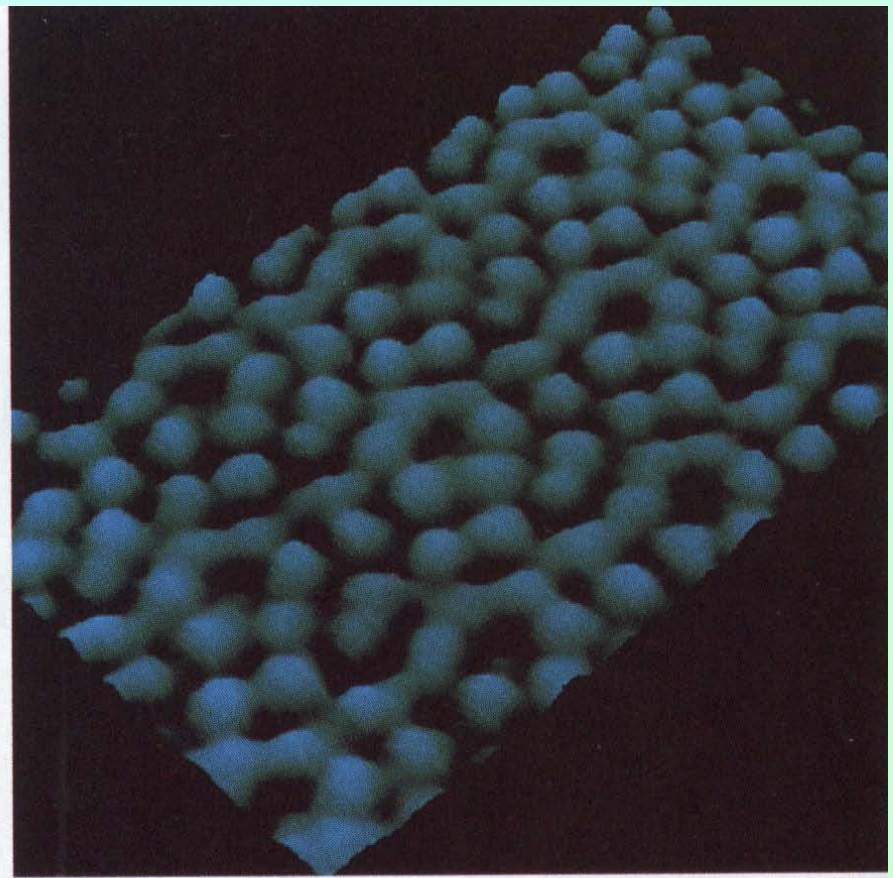


Figure 3.2 Image of the surface of silicon, produced by a scanning tunneling microscope. The blue spots are individual silicon atoms, which are arranged in a regular pattern that repeats itself across the surface. Images such as this aid our understanding of the surface structure of many different materials; silicon, in particular, is a material of vital significance to the semiconductor and computer industries. [Courtesy of IBM Thomas J. Watson Research Center, NY.]

自此，空间点阵学说从猜想上升为正确理论，奠定了现代结晶学的基础。晶体被描述为：

构成物体的微粒 (分子、原子或者离子) 在三维空间做有规律的周期性重复排列而得到的物体

显然，晶体的有规则的几何外形其实就是构成晶体的微粒的有规则排列的外部反映。

结晶学的发展经历

