中 国 科 学
1988 年 8 月　　B 辑　　第 8 期

原子团极化率椭球与矿物光性异向指数间的关系

叶 大 年
(中国科学院地质研究所，北京)

摘　要

矿物的光性异向指数是作者基于 Gladstone 折射度的基础上提出的新概念，是研究结构光性矿物学时非常有用的. 用光性异向指数可以导出原子团的极化率椭球，反之，已知矿物的晶体结构和原子团的方位及极化率椭球，便可以从理论上计算出光性异向指数来，从而还可以计算三个主折射率及光轴角. 计算值和实验值符合得很好. 例如，对碳酸盐矿物来说，计算方法和精确度都比 Bragg 的方法优越得多. 当然，不仅对碳酸盐，而且对所有有强烈异向性原子团的矿物和化合物都是适用的.

关键词：原子团极化率椭球，光性异向指数，折射度指示体，结构光性矿物学

一、引　言

自 1913 年发现晶体对 X 射线衍射以来，大量矿物的晶体结构被测定出来了. 矿物物理性质的研究无不与其结构相联系，矿物的光性也包括在内. 但是，在过去的 70 多年里，矿物的光学异向性与结构的关系，研究是不多的. 以 Bragg[1] 对方解石和文石的研究，Wooster[2] 对重折率，光符正负与结构关系的研究为著. 几乎一切教科书中都加以引用，其他研究可谓寥寥无几.

在研究折射率与结构关系时，物理学家、化学家多用 Lorenz-Lorentz 公式[3]，而矿物学家则多用 Gladstone-Dale 公式[4-8]. 虽然，从理论上说，前者比后者严密，但是，许多无可辩驳的事实证明，Gladstone 公式的结果常优于 Lorenz-Lorentz 公式[3-6]. 正因为如此，作者近几年来提出了一系列新概念；主折射度、折射度指示体、光性异向指数以及极化率椭球体都是以 Gladstone 公式为基础的[9-14].

二、新 概 念

为了使本文简单明了，有必要把与本文有关的一些新概念作一说明，这些新概念是作者近几年来提出的.

著名的 Lorenz-Lorentz 公式：

1988 年 2 月 11 日收到修改稿.

$$R_1 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \frac{M}{d}. \tag{1}$$

Gladstone 公式：

$$R_2 = \frac{n - 1}{d} \cdot M. \tag{2}$$

公式中 R_1, R_2 分别是 Lorenz-Lorentz 和 Gladstone 分子折射度. M 是分子量, d 为密度, N 为单位体积的质点数, α 为质点的极化率.

1. 主折射度

$\gamma_2 = (n - 1)/d$, 称为 Gladstone 比折射度, 比折射能 (Larsen 的叫法), 或 Gladstone 常数, (1) 和 (2) 两式及上面公式中的 n 是平均折射率, 即 $(N_g + N_m + N_p)/3$, 或 $(2\omega + \varepsilon)/3$. 如果把平均折射率换成主折射率, 这时的折射度就成了主折射度, 或主方向折射度. 如

$$R_\omega = \frac{n_\omega - 1}{d} \cdot M, \quad R_\varepsilon = \frac{n_\varepsilon - 1}{d} M.$$

2. 折射度指示体

折射度指示体是本文作者引入的一种新的光性指示体(第七种指示体).

众所周知, 光率体是描写晶体各个振动方向的折射率的一个三轴椭球, 用下方程式表示:

$$\frac{X^2}{N_g^2} + \frac{Y^2}{N_m^2} + \frac{Z^2}{N_p^2} = 1. \tag{3}$$

倘若我们在各个振动方向上不是取折射率 N 为向径, 而是取 Gladstone 折射度为向径的话, 得到的几何图形就不再是光率体的 n 椭球, 而是 $(n - 1) \cdot M/d$ 曲面, 简称 $(n - 1)$ 曲面, $(n - 1)$ 曲面是与椭球十分近似的曲面 (图 1). 为了计算和表达方便, 用下方程式表示:

$$\frac{X^2}{(N_g - 1)^2} + \frac{Y^2}{(N_m - 1)^2} + \frac{Z^2}{(N_p - 1)^2} = \frac{M^2}{d^2}. \tag{4}$$

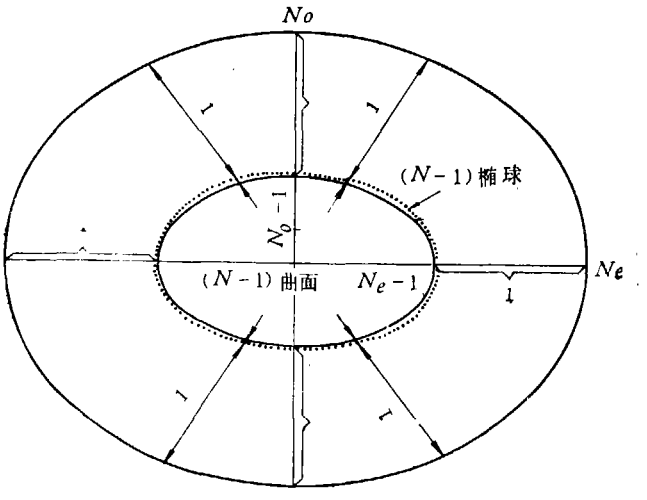


图 1　一轴晶的 $(n - 1)$ 曲面和折射度指示体的关系

鉴于光性指示体的实际大小并没有意义，重要的是形态，于是简化 (4) 式为：

$$\frac{X^2}{(N_g-1)^2}+\frac{Y^2}{(N_m-1)^2}+\frac{Z^2}{(N_p-1)^2}=1. \tag{5}$$

(5) 式就是本文作者称之为折射度指示体 (Refractivety Indicatrix)。折射度指示体的两个圆截面与光率体的两个圆截面方位偏差一般在 2° 以下[10]。

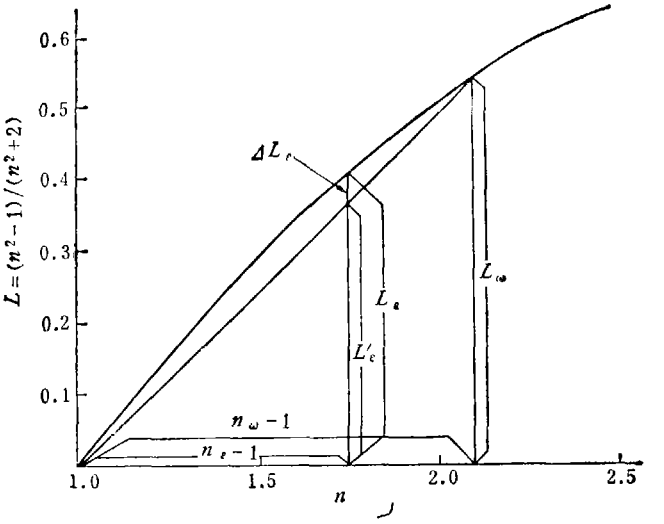


图 2 Lorenz-Lorentz 函数 $(n^2-1)/(n^2+2)$ 与 $(n-1)$ 的关系

3. 光性异向指数 (Optical Anisotropy Index)

晶体中某个方向的光性异向指数 (OAI 值) 是折射度指示体该方向的向径对与此方向垂直的椭圆截面的平均半径的比值，如

$$N_g\text{-OAI}=\frac{2(N_g-1)}{(N_m-1)+(N_p-1)}, \tag{6}$$

$$N_m\text{-OAI}=\frac{2(N_m-1)}{(N_g-1)+(N_p-1)}, \tag{7}$$

$$N_\omega\text{-OAI}=\frac{2(N_\omega-1)}{(N_\omega-1)+(N_p-1)}, \tag{8}$$

$$N_\varepsilon\text{-OAI}=\frac{N_\varepsilon-1}{N_\omega-1}. \tag{9}$$

在研究结构光性矿物学时，OAI 值比重折射率要有用得多。

三、折射度与极化率

Lorenz-Lorentz 公式，即 (1) 式。

$$R_1=\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}=\frac{4\pi}{3}N\alpha\cdot\frac{M}{d}=\frac{4\pi}{3}NP, \tag{10}$$

这里 P 就是分子极化强度。对于异向性晶体而言，极化强度 P 也是各向异性的。如果我们用

$$L_\omega = \frac{n_\omega^2 - 1}{n_\omega^2 + 2}, \qquad L_\varepsilon = \frac{n_\varepsilon^2 - 1}{n_\varepsilon^2 + 2},$$

$$L_g = \frac{n_g^2 - 1}{n_g^2 + 2}, \qquad L_m = \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2}, \tag{11}$$

显然

$$\frac{L_\omega}{L_\varepsilon} = \frac{P_\omega}{P_\varepsilon}. \tag{12}$$

也就是说，晶体某两个方向 Lorenz-Lorentz 函数的比值就是这两个方向上极化率的比值. 值得注意的是，对于具体的晶体来说

$$\frac{n_\varepsilon - 1}{n_\omega - 1} \approx \frac{L_\varepsilon}{L_\omega}, \quad \frac{2(N_g - 1)}{(n_m - 1) + (n_p - 1)} \approx \frac{2L_g}{L_m + L_p}. \tag{13}$$

图 2 便可说明 (13) 式的关系式：

$$\frac{n_\varepsilon - 1}{n_\omega - 1} = \frac{L'_\varepsilon}{L_\omega} = \frac{L_\varepsilon}{L_\omega} - \frac{\Delta L_\varepsilon}{L_\omega} \approx \frac{L_\varepsilon}{L_\omega}, \tag{14}$$

显然光率体的半径就不具备这个性质.

四、原子团的极化率椭球

Bragg[1] 在研究方解石折射率时，计算了平行碳酸根平面和垂直碳酸根平面的极化率.

方　解　石	文　石
平行三次轴　0.847Ee	平行 c 轴　0.874Ee
垂直三次轴　1.100Ee	平行 b 轴　1.100Ee
	平行 a 轴　1.118Ee

E 是指作用于一个原子上的局部电场，e 为单位电荷.

对方解石来说，平行三次轴(即垂直 CO_3 平面)与垂直三次轴(即平行 CO_3 平面)方向的极化率的比值是 $0.847Ee/1.100Ee = 0.77$. 对文石而言，垂直 CO_3 平面 (即平行 c 轴) 与平行 CO_3 平面的极化率的比值是 $2 \times 0.874Ee/(1.100 + 1.118)Ee = 0.79$.

方　解　石	文　石
P_ε/P_ω　0.77	$2P_P/(P_g + P_m)$　0.79
L_ε/L_ω　0.78	$2L_P/(L_g + L_m)$　0.81
$(n_\varepsilon - 1)/(n_\omega - 1)$　0.74	$2(n_P - 1)/[(n_g - 1) + (n_m - 1)]$　0.78

由此看出，用 Gladstone 折射度指示体来表示极化率比与 Lorenz-Lorentz 折射度指示体有同等的效果，但前者的数学表达式 (4) 要比后者简单得多.

具有强烈异向性的原子团的矿物或化合物的光学异向性主要是由于原子团的极化异向性造成的. Bragg 的研究已经证明了这一点. 因为这些原子团的极化率随方向的变化可以用一椭球体来表示，这些晶体的折射度指示体是由此导出的. Bragg 的计算方法实质上就是求碳酸根极化率椭球的方法. 这个椭球是旋转椭球，这椭球的主方向半径 $P_\varepsilon = 0.77—0.79$，$P_\omega = 1$.

我们可以用实验的方法求原子团的极化率椭球的主半径. 如果矿物晶体像方解石和文石

表 1 CO_3 平面仅有一种取向的各种碳酸盐的折射率和光性异向指数

分 子 式	N_g	N_m	N_p	N_g-N_p	N_p-OAl
$CaCO_3$	1.658	1.658	1.485	0.172	0.757
$MgCO_3$	1.700	1.700	1.509	0.191	0.727
$MnCO_3$	1.816	1.816	1.597	0.219	0.731
$FeCO_3$	1.875	1.875	1.633	0.242	0.723
$ZnCO_3$	1.848	1.848	1.621	0.227	0.732
$CoCO_3$	1.855	1.855	1.60	0.255	0.702
$CaMg(CO_3)_2$	1.679	1.679	1.502	0.177	0.739
$CaMn(CO_3)_2$	1.728	1.728	1.535	0.193	0.734
$CaFe(CO_3)_2$	1.765	1.765	1.555	0.210	0.725
Li_2CO_3	1.572	1.567	1.428	0.139	0.756
$BaMg(CO_3)_2$	1.694	1.694	1.519	0.175	0.748
$CaCO_3$	1.685	1.681	1.530	0.151	0.776
$BaCO_3$	1.667	1.676	1.529	0.147	0.782
$SrCO_3$	1.669	1.667	1.520	0.147	0.778
$PbCO_3$	2.078	2.076	1.804	0.272	0.747
$BaCa(CO_3)_2$	1.673	1.673	1.525	0.148	0.780
$CeBa(CO_3)F$	1.765	1.765	1.602	0.163	0.787

一样，异向性原子团只有一种取向，那么，光性异向指数就等于极化率椭球主方向半径之比．表 1 中所有的碳酸盐矿物中的 CO_3 都只有一种取向，即彼此平行，它们的光性异向指数 N_p-OAl = 0.75，标准偏差± 0.03，$P_\omega = 1.00$．

用同样的方法，我们可以很容易地求出其他强异向性原子团的极化率椭球主方向半径(见表 2)．有了原子团的极化率椭球半径，就可以很方便地定量地研究光学异向性与晶体结构的关系，不再需要 Bragg 那样复杂的数学计算了．

表 2 某些原子团的极化率椭球的相对半径

原 子 团	P_ε	P_ω	原 子 团	P_ε	P_ω
CO_3	0.75±0.03	1.00	SO_3	0.91	1.00
NO_3	0.63±0.03	1.00	BrO_3	0.79	1.00
BO_3	0.845±0.02	1.00	ClO_3	0.79	1.00
SCN	1.536±0.001	1.00	IO_3	0.84	1.00
$PdCl_4$	0.755	1.00	$PtCl_4$	0.80	1.00
HCO_3	0.71±0.02	1.00			

五、光性异向指数与原子团取向之间的关系

研究有机化合物的光学异向性时，人们引入了键极化率椭球的概念[15]，有机分子的极化率看成是键极化率的加和，即

$$P = \sum P_L \cos^2\theta + \sum P_T \sin^2\theta \quad (\text{对所有键加和}).$$

P 是分子极化率椭球主方向的极化率，P_L 和 P_T 分别是沿键的方向和垂直键方向的极化率．θ 是化学键与主方向之间的角．

一个含有强烈异向性原子团的无机晶体，它的极化率是晶格中各个原子团极化椭球的加和，即

$$P_A = \sum \sqrt{P_\varepsilon^2 \cos^2\theta_A + P_\omega^2 \sin^2\theta_A}. \tag{15}$$

P_A 是晶体 A 方向的极化率，P_ε，P_ω 分别是原子团极化率椭球的主方向半径，θ_A 是椭球旋转轴与A方向的夹角.

晶体A方向的光学异向指数：

$$\text{A-OAI} = \frac{2(N_A - 1)}{(N_B - 1) + (N_C - 1)}. \tag{16}$$

N_A，是A方向的折射率，N_B，N_C 是与A垂直的椭圆截面上的相互垂直方向的折射率.

根据 (13) 和 (14) 式

$$\text{A-OAI} = \frac{2 \times P_A}{P_B + P_C}$$

$$= \frac{2 \times \sum \sqrt{P_\varepsilon^2 \cos^2\theta_A + P_\omega^2 \sin^2\theta_A}}{\sum \sqrt{P_\varepsilon^2 \cos^2\theta_B + P_\omega^2 \sin^2\theta_B} + \sum \sqrt{P_\varepsilon^2 \cos^2\theta_C + P_\omega^2 \sin^2\theta_C}}, \tag{17}$$

(17) 式就是光性异向指数与原子团取向之间关系的表达式.

六、实　例

1. 碳铈钠石 (Carbocernaite)

(1) 化学成分　Ce_2O_3 10.27，La_2O_3 8.78，Pr_2O_3 0.99，Nd_2O_3 2.47，Sm_2O_3 0.30，Gd_2O_3 0.39，SrO 17.77，BaO 5.24，CaO 16.68，FeO 0.53，Na_2O 3.15，CO_2 33.85，H_2O^+ 1.22，总计 101.64.

晶格常数　斜方晶系 $a = 5.214$ Å，$b = 6.430$ Å，$c = 7.301$ Å，$Z = 2$，$D_m = 3.54$ g/cm³，$D_c = 3.64$g/cm³.

(2) 光学性质　$n_g = 1.703$，$n_m = 1.685$，$n_p = 1.570$[16]，$n_g = a$，$n_m = b$，$n_p = c$，n_p-OAI = 0.821，$2v(-) = 52°$

晶体结构　空间群 $Pmc2_1$，结构图如图 3 所示[17].

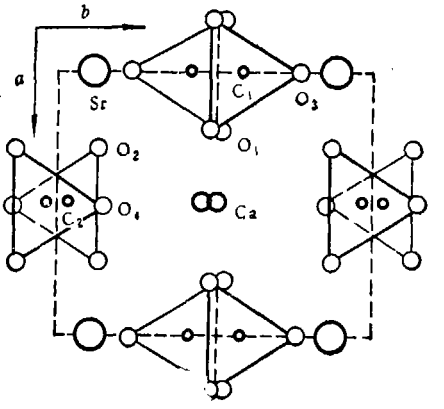


图 3　碳铈钠石的晶体结构[17]

原子的位置		x	y	z
Sr(TR, Ba)	(2a)	0	0.1168	0.2555
Na(Ca)	(2b)	0.5	0.4844	0.5495
O_1	(4c)	0.2097	0.4907	0.2951
O_2	(4c)	0.2850	0.1288	0.5452
O_3	(2a)	0	0.2313	0.9204
O_4	(2b)	0.5	0.1433	0.1462
C_1	(2a)	0	0.4176	0.8436
C_2	(2b)	0.5	0.0343	0.5782

(3) 计算碳铈钠石的光学性质

1) Gladstone-Dale 公式，从化学成分及密度计算出它的平均折射率 $\bar{n} = 1.647$，Gladstone 常数采用 Mandarino 值[7] (CaO, CO_2, Na_2O 采用作者本人的数值[18])。

2) 选择三个晶轴 a, b, c 为坐标轴。将原子的分数坐标换算为绝对坐标。

3) 计算 CO_3 三个氧原子所在平面的方程式，从而计算平面的法线的方向角。

这两个碳酸根法线的方向角分别是：

$$\theta'_A = 90°,\ \theta'_B = 62.89°,\ \theta'_C = 27.11°$$
$$\theta''_A = 90°,\ \theta''_B = 67.15°,\ \theta'' = 22.85°$$

4) 计算晶体 a, b, c 三个方向的相对极化率：

$$P_A = \sum \sqrt{P_\varepsilon^2 \cos^2\theta + P^2\omega \sin^2\theta}$$
$$= \sqrt{0.75^2 \cos^2 90° + 1^2 \cdot \sin^2 90°} + \sqrt{0.75^2 \cos^2 90° + 1^2 \cdot \sin^2 90°}$$
$$= 2,$$
$$P_B = \sqrt{0.75^2 \cdot \cos^2 62.89° + 1^2 \cdot \sin^2 62.89°} + \sqrt{0.75 \cos^2 67.15° + 1^2 \cdot \sin^2 67.15°}$$
$$= 0.95349 + 0.96645 = 1.9209.$$
$$P_C = \sqrt{0\ 75^2 \cdot \cos^2 27.11° + 1^2 \cdot \sin^2 27.11°} + \sqrt{0.75^2 \cdot \cos^2 22.85° + 1^2 \cdot \sin 22.85°}$$
$$= 0.8082 + 0.7927 = 1.6009.$$

因为 $P_A > P_B > P_C$ 所以 $n_g = a$, $n_m = b$, $n_p = c$，这是与观察相符的。

5) 主折射率的计算：

$$n_g + n_m + n_p = 3 \times 1.647, \tag{18}$$

根据 (13) 和 (14) 两式有

$$\frac{n_g - 1}{n_m - 1} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{2}{1.9209}, \tag{19}$$

$$\frac{n_g - 1}{n_p - 1} = \frac{P_A}{P_C} = \frac{2}{1.6009}. \tag{20}$$

解 (18)—(20) 三式，得

$$n_g = 1.708,\ n_m = 1.675.\ n_p = 1.563,$$
$$2v(-)_{\text{计算}} = 52°,\ n_p\text{-OAl} = 0.814.$$

6) 实验值与计算值的对比

从表 3 可以看出，计算值与实验值符合得非常好。

表 3　碳铈钠石光性的计算值与实验值的对比

光　　性	计　算　值	实　验　值
N_g	a	a
N_m	b	b
N_p	c	c
N_g	1.703	1.703
N_m	1.675	1.685
N_p	1.563	1.570
N_g-N_p	0.040	0.033
$2V$	−52°	−52°
N_p-OAI	0.814	0.821

2. 硼铍石 (Hambergite $Be_2(OH)BO_3$)

(1) 化学成分　BeO 53.25, B_2O_3 36.72, H_2O 10.03.

(2) 晶格常数　斜方晶系 $a = 9.75$ Å, $b = 12.20$ Å, $c = 4.43$ Å, $z = 8$, 空间群 $V_h^{15}(Pbca)D_c = 2.365 g/cm^3$.

(3) 光学性质　$n_g = 1.630$, $n_m = 1.589$, $n_p = 1.557$, $2V = +84°$, n_g-OAI = 1.096.

晶体结构，硼铍石的结构由 Zachariasen[19] 测定的(见图 4). 原子的位置如下:

	x	y	z
Be_1 8c	−0.031	0.183	0.458
Be_2 8c	0.236	0.069	0.458
B 8c	0.117	0.103	−0.028
O_1 8c	0.031	0.183	−0.167
O_2 8c	0.097	0.103	0.278
O_3 8c	0.194	0.038	−0.167
OH 8c	−0.167	0.183	0.167

1) Gladstone-Dale 公式，依据它的成分，B_2O_3 的 k Gladstone 常数取 0.238，而不是 0.220，计算出平均折射率 $\bar{n} = 1.590$.

2) 将上述原子的分数坐标换算为绝对坐标，并求出 BO_3 三角形平面方程为:

$$3.4873x + 3.1330y + 0.4128z = 0. \tag{21}$$

其法线的方向角:

$$\theta_A = 42.18°,\ \theta_B = 48.26°,\ \theta_C = 84.97°.$$

3) BO_3 的极化率椭球半径 $P_e = 0.845$, $P_\omega = 1$.

$$P_A = 8 \times \sqrt{0.845^2 \cdot \cos^2 42.18° + 1^2 \cdot \sin^2 42.18°}$$
$$= 8 \times 0.9189,$$
$$P_B = 8 \times \sqrt{0.845° \cdot \cos^2 48.26° + 1^2 \cdot \sin^2 48.26°}$$
$$= 8 \times 0.9345,$$
$$P_C = 8 \times \sqrt{0.845° \cdot \cos^2 84.97° + 1^2 \cdot \sin^2 84.97°}$$
$$= 8 \times 0.9989.$$

因为 $P_C > P_B > P_A$，所以 $n_g = c$，$n_m = b$，$n_p = a$.

4) 计算主折射率，我们有下列方程：

$$n_g + n_m + n_p = 3 \times 1.590, \tag{22}$$

$$\frac{n_p - 1}{n_m - 1} = \frac{0.9189}{0.9345} = 0.9833, \tag{23}$$

$$\frac{n_p - 1}{n_g - 1} = \frac{0.9189}{0.9989} = 0.9199. \tag{24}$$

$$n_g = 1.620,\ n_m = 1.580,\ n_p = 1.570.$$

$$2V = +44°,\ n_g\text{-OAI} = 1.078.$$

5) 光学性质计算值与实验值的对比

对比计算值与实验值（见表 4），显然对硼铍石而言，计算的结果不如碳铈钠石好. 这是因为，晶体结构是 30 年代测定的，精度较差，如果硼铍石的 BO_3 极化率椭球的半径从 0.845 修正到0.825，BO_3 法线的方向角修定到 $\theta_A = 37.5°$，$\theta_B = 52.5°$，$\theta_C = 90°$. 重新计算的光学性质也列在表 4 中，以括号别之.

表 4 硼铍石光学性质计算值与实验值对比

光 性	计 算 值	实 验 值
n_f	c	c
n_m	b	b
n_p	a	a
n_g	1.620 (1.625)*	1.630
n_m	1.580 (1.588)	1.589
n_p	1.570 (1.557)	1.557
$n_g - n_p$	0.050 (0.068)	0.073
$2V$	+44° (+88°)	+84°
n_g-OAI	1.078 (1.091)	1.096

* ( ) 内数据是按修正的极化率椭球半径和修正的方位角计算的光性.

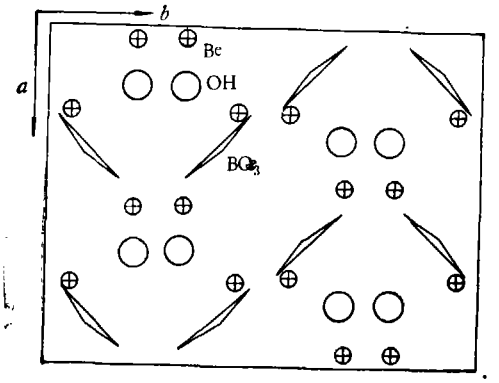


图 4 硼铍石的晶体结构

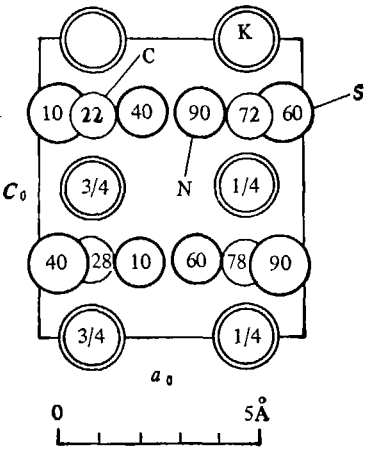


图 5 KSCN 的晶体结构

3. KSCN 中 SCN 根的极化率椭球

(1) 晶格常数　斜方晶系 $a = 6.66$ Å，$b = 6.635$ Å，$c = 7.58$ Å，空间群 $V_h^{11}(Pbcm)$，$z = 4$.

光性数据 $n_g = 1.730$，$n_m = 1.685$，$n_p = 1.546$[20]. KSCN 结构中K原子在 $4c$ 的特殊位置[21]，其他原子在 $4d$，$\pm\left(u, v, \frac{1}{4}; \bar{u}, v+\frac{1}{2}, \frac{1}{4}\right)$，C原子 $u = 0.205$，$v = 0.280$；N原子 $u = 0.080$，$v = 0.400$；S 原子 $u = 0.400$，$v = 0.095$. 结构如图 5 所示，即线性的 SCN 原子团是分布在平行于 (001) 的平面上的.

从原子坐标计算一个 SCN 原子团轴线的方向角：

$$\theta_A = 43.52°,\ \theta_B = 46.48°,\ \theta_C = 90°,$$

$$P_A = 4 \times \sqrt{P_\varepsilon^2 \cos^2 43.52° + P_\omega^2 \sin 43.52°},$$

$$P_B = 4 \times \sqrt{P_\varepsilon^2 \cos^2 46.48° + P_\omega^2 \sin 46.48°},$$

$$P_C = 4 \times \sqrt{P_\varepsilon^2 \cos^2 90° + 1^2 \cdot \sin^2 90°},$$

$$\frac{P_A}{P_C} = \frac{\sqrt{P_\varepsilon^2 \cos^2 43.52° + \sin^2 43.52°}}{1} = \frac{N_g - 1}{N_p - 1} = \frac{0.730}{0.546}, \tag{25}$$

$$\frac{P_B}{P_C} = \frac{\sqrt{P_\varepsilon^2 \cos^2 46.48° + \sin^2 46.48°}}{1} = \frac{N_m - 1}{N_p - 1} = \frac{0.685}{0.546}. \tag{26}$$

解方程 (25) 及 (26)

$$P_\varepsilon = 1.574,\ P_\omega = 1.487.$$

方程式 (25) 及 (26) 的解相差很大. 这就表明原子团的坐标参数应该稍稍修正. 如果 SCN 的方向角从上述值分别修正到 $\theta_A = 40.5°$，$\theta_B = 49.5°$，$\theta_C = 90°$. 这两个方程的解就都等于 1.5365.

4. 毛氰钴矿 (Julienite $Na_2Co(SCN)_4 \cdot 8H_2O$)

(1) 四方晶系　空间群 $P\bar{4}$，$a = 19.00$ Å，$c = 5.47$ Å，$z = 4$.

(2) 正光性　$n_\varepsilon = 1.645$，$n_\omega = 1.556$[22]. 毛氰钴矿的结构是 1953 年测定的[23]，如图 6 所示.

(3) 原子位置　除钴原子外，所有的原子都在一般位置 ($4h$) 上，即 xyz，$\bar{x}\bar{y}z$，$y\bar{x}z$，$\bar{y}x\bar{z}$. S 和 N，分别有如下坐标：

	S_1	S_2	S_3	S_4	N_1	N_2	N_3	N_4
x	0.023	0.023	0.477	0.477	0.012	0.012	0.488	0.488
y	0.174	0.326	0.326	0.174	0.094	0.406	0.406	0.094
z	0.650	0.150	0.650	0.150	0.212	0.712	0.712	0.712

根据上述原子坐标，很容易算出四套 SCN 的长轴方向与四次轴的夹角 θ_C，皆为 32.63°. 按例 3 给出的 SCN 的极化率椭球半径、折射度指示体主方向半径，也可以求出这个夹角 θ_C：

$$\frac{\sqrt{1.5365^2 \cos^2 \theta_C + \sin^2 \theta_C}}{\sqrt{1.5365^2 \cos^2 (90° - \theta_C) + \sin^2 (90° - \theta_C)}} = \frac{n_\varepsilon - 1}{n_\omega - 1} = \frac{0.645}{0.556}. \tag{27}$$

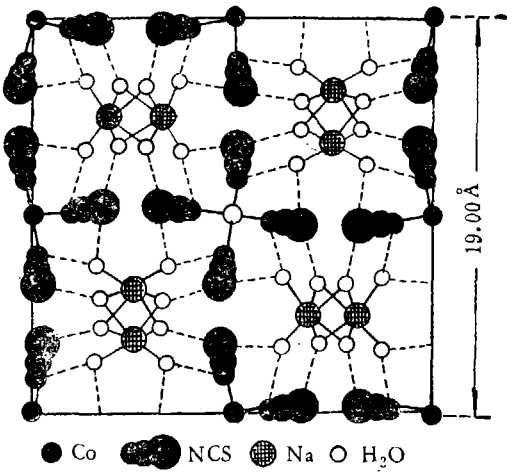


图 6 毛氰钴矿的晶体结构

解方程 (27), $\theta_C = 34.40'$.

对于含有异向性强的原子团的矿物来说,其光学定向、主折射率和光轴角一般说是可以从化学成分和晶体结构分析资料为基础而计算出来的. 倘若化学成分和结构的资料是精确的,光学性质的计算值也是精确的.

本文中四例皆属对称性较高的矿物. 如果矿物是单斜或三斜的晶体, 那么光学性质的计算将复杂得多.

参 考 文 献

[1] Bragg, W. L. *Proc. Royal. Soc.*, **A 105** (1924), 370—386.
[2] Wooster, W. A., *Z. Krist.*, **80** (1931), 495.
[3] Бацанов, С. С., *Структурная рефрактометрия*, Из-во. Московского Уни-та. 1959.
[4] Larsen, E. S. and Berman, H., *U. S. Geol. Sur. Bull.*, **848** (1934).
[5] 谢先德、郑绵平,地质学报, **43**(1963), 2: 184—192.
[6] 叶大年,地质科学, 1974, 1: 34—42.
[7] Mandarino, J. A., *Can. Mineral.*, **14** (1976), 498—502.
[8] Соболев, В. С., *Введеление в минералогию силикатов*, Изд-во. Львовс. Уни-та, 1949.
[9] 曾荣树、叶大年,地质科学, 1980, 1: 43—48.
[10] 叶大年,地球科学 1982, 3: 75—86.
[11] 叶大年、苏树春,中国科学院地质研究所,纪念中国地质学会 60 周年论文集,文物出版社, 1982, 215—221.
[12] 叶大年,矿物学报, 1982, 1: 59—69.
[13] 叶大年,岩石矿物与测试, **2**(1983) 2: 25—34.
[14] 叶大年,地质科学, 1985, 1: 59—69.
[15] Bunn, C. W., *Chemical Crystallography*, Second ed. Clarendon Press Oxford, 1961, 312.
[16] 钱定福,地质论评, **25**(1979), 2: 29—35.
[17] 施倪承、马喆生、彭志忠,科学通报, **27**(1982) 1: 42—45.
[18] 叶大年,中国科学 B 辑, 1982, 6: 658—671.
[19] Zachariasen, W. H., *Z. Krist.*, **76** (1931), 289.
[20] Винчелл, А. Н. и Винчелл, Г., *Оптическая минералогия и. л.*, Москова, 135.
[21] Wyckoff, R. W. G., *Crystal Structurse*, V. 2, Second ed. Interscience Publishers, 1964, 285.
[22] 中国地质科学院地质矿产所编,透明矿物显微镜鉴定表,地质出版社, 1977, 134.
[23] Preisinger, A., *Tschermak Mineral. Petro. Mitt.* 3 ser., **3**(1953), 376—380.