

# 第三章

## 晶体结构 ( Crystal Structure )

### 引言

什么是材料的结构和描述材料结构的方法？

*“材料结构”是组成材料的组元排列的定量描述。*

如何描述？

要引入“描述符号”。

材料中的原子之间的结合方式的多样性；

- 键长、键角以及原子和离子尺寸是结构的“描述符号”。
- 每个组元的三维形状/堆垛以及对称性也是材料结构的“描述符号”。
- 对于巨大分子（高分子），它的构型、构象和异构体也是材料结构的“描述符号”。

## 介绍顺序

- 3.1 晶体结构分类和晶体结构符号
- 3.2 原子（离子）堆垛和配位
- 3.3 原子半径和离子半径
- 3.4 单质的晶体结构
- 3.5 化合物和中间相的晶体结构
- 3.6 固溶体
- 3.7 同素异构和多型性

- 本章与第一章（晶体学）的关系？
- 关系式（点阵+基元=晶体结构）的含义？
- 如何对晶体结构分类？表示方法/符号？
- 介绍哪些材料的晶体结构？
- 涉及晶体结构的重要参量？
- 晶体结构的影响因素？

## 3.1 晶体结构分类和晶体结构符号

### 晶体结构的多种分类方法

**按化学键类型分类：**离子键、共价键、金属键、范德瓦耳键等。  
这方法的缺点：化合物晶体不是单一键型，如层状结构石墨在层内是共价键与金属键之间的中间键型，而层之间却是范德瓦耳键型；同一结构类型的晶体可能有不同的化学键，例如NaCl和TaC同属AX型晶体结构，但前者为离子键后者主要是金属键。

**按化合物中各类原子的种类数目分类：**如单质晶体、二元化合物、多元化合物晶体等。

方法的缺点：一些形式上相同的化合物，但对称性却截然不同。如NaCl和NiAs的晶体结构不同，但同属于AX型结构；而NaCl和FeO<sub>2</sub>分属AX和AX<sub>2</sub>型结构，但却有相同的晶体结构。

**按晶胞形状、大小与晶体生长习性间的联系等方面**，将晶体结构分为等向型、层型和链型三种类型。

### 结构符号

由《结构报告》年刊编者Ewald提出。这类符号由大写英文字母加上一个数字构成。

符号中的第一个大写字母表示结构的类型，后面的数字为顺序号，不同的顺序号表示不同的结构，例如A1是铜型结构，B2是CsCl型结构等，C3是FeS<sub>2</sub>结构等。

符号	晶体类型	符号	晶体类型
A	主要是纯组元	E-K	更复杂的化合物
B	AB型化合物	L	合金
C	AB <sub>2</sub> 型化合物	O	有机化合物
D	A <sub>m</sub> B <sub>n</sub> 型化合物	S	硅酸盐

### Pearson符号

第一个小写英文字母表示所属晶系（该晶系英文的第一个字母），三斜（Triclinic）用另一个英文“三斜”字（Anorthic）的字母*a*，菱方点阵仍用六方的*h*。第二个大写字母表示它所属的布喇菲点阵类型（例如P、I、F、C等），第三个数字表示单胞中的原子数。

晶系	布喇菲点阵	Pearson符号	晶系	布喇菲点阵	Pearson符号
三斜	P	aP	四方	P	tP
单斜	P	mP		I	tl
	C	mC	六方	P	hP
正交	P	oP	菱方	R	hR
	C	oC	立方	P	cP
	F	oF		F	cF
	I	ol		I	cl

### •3.2 原子（离子）堆垛和配位

- 金属、惰性元素**的范德瓦耳晶体和一些**纯离子晶体**，原子间相互作用力呈**各向同性**，**原子呈最紧密堆垛且能量最小**。
- 共价键晶体**，在满足原子价键数、原子大小和价键方向要求的同时，原子也尽量紧密堆垛。

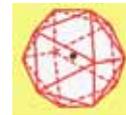
**致密度**（空间填充率 $\eta$ ）：晶体单位体积中原子所占的体积。用以衡量堆垛紧密程度。原子的刚球模型；定义最近邻两个原子的中心为**原子直径**。

$$\eta = \frac{n \times V_{\text{原子}}}{\Omega}$$

一个晶胞内原子个数

单胞体积

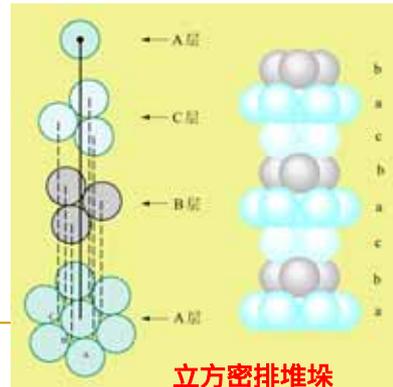
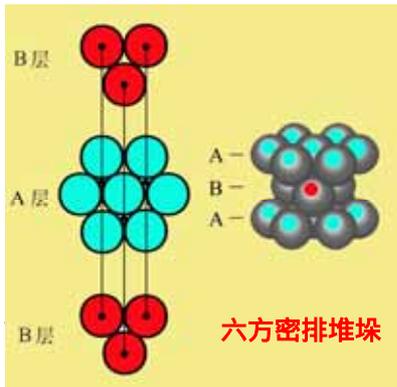
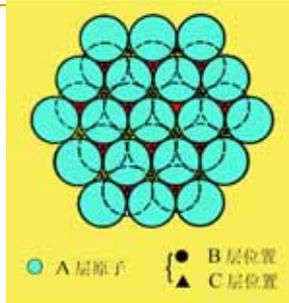
- “**配位**”用来描述原子的**环境**：指邻居的数目及特征。
- 对简单金属、离子化合物晶体，原子或离子周围的邻居原子处在对称位置，距离相同。**最近邻**原子数目称为**配位数**（CN）。
- 次近邻**形成第二配位球。若第一、第二球上的原子距离相差不大，可把2个配位数都表示出来，例如CN为8+6。
- 配位数和致密度相关，**致密度越高**，**CN值越大**。



- 配位多面体**：把第一配位球上相邻的原子中心用直线联接起来得到的一个**凸多面体**；是描述晶体结构的一种重要方法。
- 特征**：1) 顶点数等于配位数。2) 顶点到中心的距离是原子间距；3) 多面体的棱边是最近邻的距离。
- 注意**：具有**相同CN**的多面体形状可以不同，即它们具有**不同对称性**。在结构中多面体可以独立，也可通过共同的顶点、棱和面和其它的多面体联结起来。

### 3.2.1 单质金属键原子的紧密堆垛和配位

最密排面的堆垛



### 3.2.2 不同类金属原子的紧密堆垛和配位

两种（或多种）原子/离子组成的晶体结构，因原子尺度不同，可利用两种原子大小不同作适当组合来堆垛，其致密度可比0.74大。这类结构称**拓扑密堆相**。

拓扑密堆相由不规则

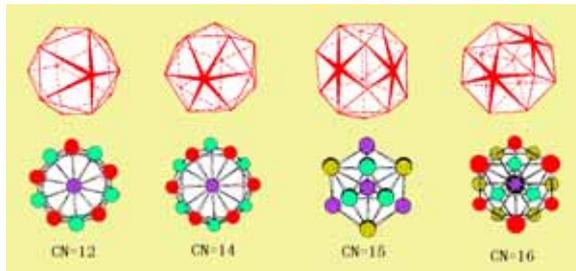
四面体填充空间。

Kasper-Frank配位多面体的

特征：

- (1)多面体每个面都是三角形，
- (2)多面体是凸形的，
- (3)多面体每一个角和5~6个棱相连接。

满足这些条件的多面体有4种：



面数	20	24	26	28
5(6)个面配成的顶点数	12(1)	12(2)	12(3)	12(4)
棱边数	30	36	39	42

面数 (F)、棱数 (E) 和顶点数 (V) 符合欧拉 (Euler) 方程：

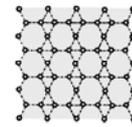
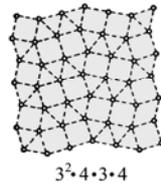
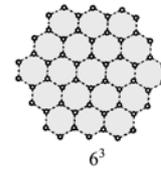
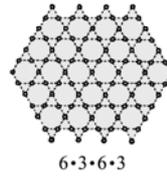
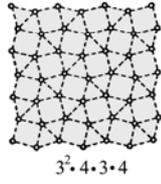
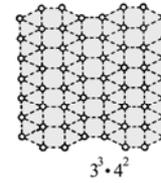
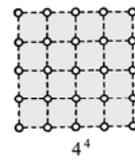
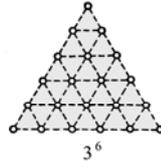
$$V - E + F = 2$$

拓扑密堆相结构又可看成由原子密排层堆垛的层状结构。

主层由较小的原子排列，排列成三角形、四角形和六角形网络图案，尺寸较大的原子常组成次层；

次层原子位置对应着主层最大空隙处。

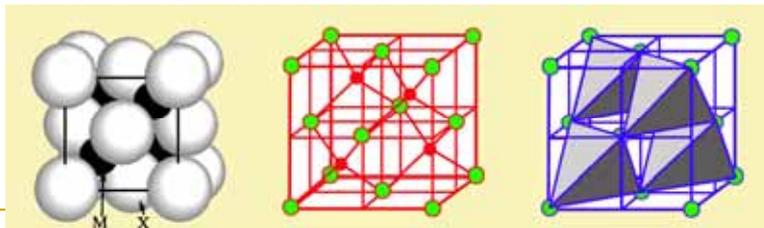
网络结构用符号表示：取网络中任一原子，依次写出围绕着它的多边形类型，例如三角形为3，四边形为4……等。



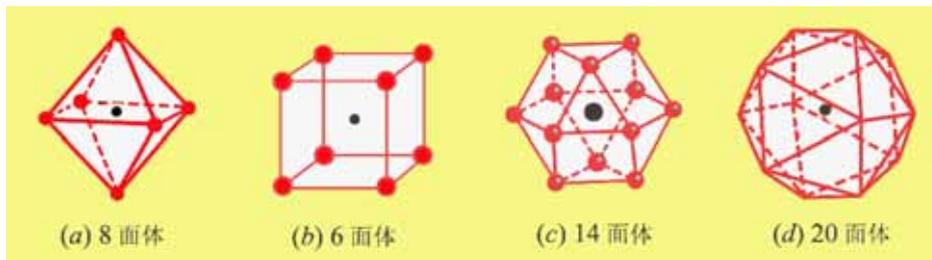
### 3.2.3 离子晶体的堆垛和配位

离子晶体结构基元的特点：

- 由一组正、负离子构成的电中性分子，电性影响正负离子的堆垛从而达到有最大的静电吸力和最小静电斥力。
- 正负离子半径相差很大，负离子按立方或六方密排方式堆垛，而较小的正离子填充在密堆结构的间隙中。正离子把负离子均匀撑开，使负离子间距加大从而不再接触。
- 构成间隙的正(负)离子构成一个配位多面体。对于负离子按立方或六方的密排方式堆垛的结构，间隙配位多面体就有四面体和八面体两种，这两种也是最常见的配位多面体。



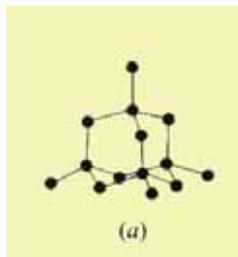
- **正、负离子的配位数可能不同**；正离子处在配位多面体中心，所以它的配位数就是配位多面体的顶角数，即处于四面体中心的是4；处于八面体中心的是6，见图(a)。
- 其它配位多面体还有**立方体**（六面体）、**十四面体**和**二十面体**等多面体。处于六面体中心的离子的配位数是8，见图(b)；处于十四面体和二十面体中心的离子的**配位数都是12**，见图(c)和(d)。



### 3.2.4 共价晶体和分子晶体的堆垛和配位

对**单质共价晶体**：

- 因共价键有**饱和性**，每个原子所形成的共价键数受共同电子对数制约。**它的配位数和它的化学键数相等，并符合8-N规律**（N为元素在周期表中的族数）。
- 共价键的**方向性**要求**特定的键角**，从而决定结构的**几何形状**。可以用术语“**键连结构**”来描述这种类型的晶体结构。

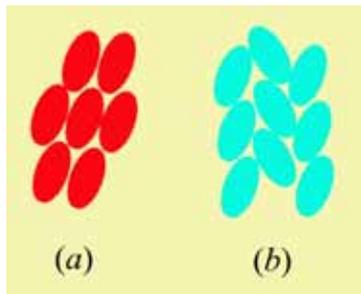


键连结构

(a) 金刚石（碳）结构 4价，配位数4，一个碳原子处在与其最近邻的四个碳原子构成的四面体中心，键角为 $109.5^\circ$ ，形成四面体型配位的化学键。

有机分子（如甲烷（ $\text{CH}_4$ ））

分子只能靠范德瓦尔斯力键合堆垛成晶体。分子也倾向以密堆方式堆垛。圆球在一层中的紧密堆垛只有一种方式（配位6），但一般分子不是圆球形，而是椭球状，为紧密堆垛，总是使一个分子的“凸出”部分凑上另一个分子的“凹进”部分。



分子层的两种紧密排列方式

### 3.3 原子半径和离子半径

原子半径包括共价半径、原子半径、离子半径和范德瓦尔斯半径等。

**原子半径和离子半径：**金属键晶体的“离子核”呈球对称，可把原子看作球；典型离子晶体中的离子极化不足以显著改变球对称的核特征，故也可看作是球体。这时，两个最近邻原子或离子的中心距离定义为原子或离子半径之和。

**共价键晶体：**共价键内的作用力显著强于键与键之间的作用，所以，定义共价键合的两个原子中心的距离为两个原子的共价半径之和。

**说明：**同类性质的键在不同分子中的键长是相近的，称共价键长的守恒性。若共价键性质改变，键长也相应改变。如双键和三键的键合比单键的强，因而相应的键长会减小。一般双键及三键的键长分别是单键键长的85-90%或75-80%。A和B原子间的距离近似为A-A共价距离和B-B共价距离之平均值。

**范德瓦尔斯半径：**定义为非键合原子间的最近距离。两个没有共享价电子的原子间的排斥力决定这一距离。

### 3.3.1 原子半径

**新问题**：堆垛密度不同，即配位原子数不同，造成同一种原子在不同堆垛的晶体中原子半径的不同。堆垛越紧密（即配位数越大），原子半径越大。

单质金属原子最密堆垛的配位数为12，设配位数为12的结构对应的原子半径为1。不同配位数的原子半径如表所列。表中列出的配位数大于12的晶体是拓扑密堆结构（两种原子）。

表 原子半径与配位数的关系（Goldschmidt规律）

配位数(CN)	4	6	8	10	12	14	16
修正系数	0.88	0.89	0.97	0.986	1	1.02	1.022

**原因**：按电子理论，在结合键不变时，原子所占体积与晶体结构无关。

一般金属同素异构转变体积基本不变。因同数量的同一种原子组成不同晶体结构（不同配位数）的体积不变，而它们的致密度是不同的，所以在致密度低的结构中原子半径就应小一些才能使其体积不变。

引入**原子结构体积**  $V_C$  概念消除配位数对原子大小的影响。 $V_C$ （每个原子所占的体积（包括空隙体积））= 每个晶胞的**体积**除以每个晶胞的**原子数**。

由它反算出的“原子半径  $r_V$ ”，即将原子结构体积拟合成一个球体时的半径，

$$r_V = (3V_C/4\pi)^{1/3}$$

因原子所占体积与晶体结构无关，显然，这个“**原子半径  $r_V$** ”不受**配位数的影响**。

• 因**共价键**比**金属键**强，所以金属原子半径比单键共价半径大10% ~ 15%。

• 在**非金属**晶体中，相邻分子间间距的一半称**范德瓦尔斯半径**。

例：氯的共价半径是0.099nm，范德瓦尔斯半径是0.180nm。因范德瓦尔斯定义为相邻分子间的间距的一半，所以它受分子结构的影响较大。利用共价半径、键角和范德瓦尔斯半径的数据，可以描绘出分子的立体构型。

## 周期表中元素位置、键性与电负性的关系

- 第IA族金属中的结合键主要是**金属键**，随元素化合价的升高（周期表中由左向右移动），结合键开始呈现**共价**特性。
- 某些金属之间形成具有特定金属组元原子比率的化学计量化合物，称**金属间化合物**，例如，AlLi, Ni<sub>3</sub>Al, Al<sub>3</sub>V, AlSb, CuZn, Ti<sub>3</sub>Al和Mg<sub>2</sub>Si等，它们大多数都呈现金属/共价键或者是金属/离子键**混合的特性**。
- 电负性差 ( $\Delta EN$ ) 的大小决定混合的程度， $\Delta EN$ 值大则倾向形成金属/离子混合键。

### 3.3.2 离子半径 (2种离子)

在求**每个**离子半径时，必须解决划分这个距离成为两个半径的问题。所以，**确定离子半径比确定金属或共价半径要难得多**。如果决定了一种元素的离子半径，其它元素的离子半径就可从相关的离子接触距离推算出来。

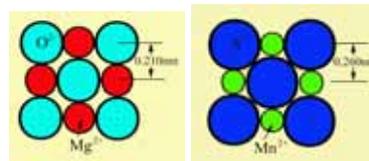
**注意**：晶体结构不同，正负离子中心间距也不同。所以，当提到离子半径时，应该说明是什么结构的离子半径。通常是以NaCl结构的离子半径为标准。

• **对负离子相互接触的晶体**（如卤化物中的卤素离子），可把正离子看作是存在于由负离子密堆结构的间隙中，根据负离子的密堆结构和测出的摩尔体积，算出负离子的半径。

• **具体步骤**：

设化合物摩尔体积为  $V_m$ ，负离子密堆结构致密度  $\eta$ ， $\eta V_m$  是负离子所占据的体积，它被阿佛加德罗数  $N_0$  除得的商，即  $\eta V_m / N_0$ ，就是每个负离子球的体积，由此便算出负离子的半径。

**根据正负离子半径比值  $r^+/r^-$  确定离子晶体的配位数、结构类型等规律性**



离子半径不能定。离子半径可定。

按下列规则：

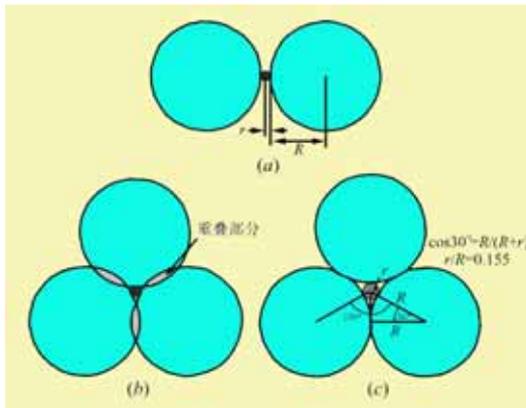
把离子看成一个球，小的正离子处在大的负离子堆垛间隙中。

正、负离子相接触；

正离子周围的负离子数目尽可能高；

离子不能重叠。

- 正离子与比其**大得多的**负离子相结合时，只可与**两个**负离子接触 (CN=2)，为**直线型配位结构**。
- 正离子大到一定程度时，才能与三个负离子相切，此时CN=3，为**三角形配位结构**。可算出，出现CN=3的 $r/R$ 临界值为0.155。



CN=2和CN=3的几何结构  
 (a)两个负离子“适配”  
 (b)第三个负离子加入发生重叠  
 (c)CN=3的 $r/R$ 临界值的计算

表3-5 配位数的临界( $r/R$ )值

随 $r/R$ 增大，配位数可能达到4、6、8、12。这些 $r/R$ 临界比值、配位结构以及各种配位数的关系列于表3-5中。  
**注意：**对于一个给定的配位数下可能的 $r/R$ 是一个范围，其临界 $r/R$ 比值是范围的最小值。

配位数	几何图形	临界( $r/R$ )值	$r/R$ 稳定范围
2	直线	0	$0 < r/R < 0.155$
3	三角形	0.155	$0.155 < r/R < 0.255$
4	四面体	0.255	$0.255 < r/R < 0.414$
6	八面体	0.414	$0.414 < r/R < 0.732$
8	立方体	0.732	$0.732 < r/R < 1$
12	密堆积	1	$r/R = 1$

## 不能用r/R比率预计离子化合物的准确配位数的原因

### •极化现象造成的影响：

离子在紧密接触时，带电荷的离子所建立的电场要对另一离子的电子云发生作用（或者相吸或者相斥），使离子的大小和形状改变。使上述**规律出现偏差**。

### •离子化合物中出现离子/共价混合的键合。

因离子键对应组元间电子转移，共价键对应共用电子对，而两种键性的比例取决于化合物组元的电负性差（ $\Delta EN$ ）。

$\Delta EN$ 大时有利于离子键， $\Delta EN$ 小时有利于共价键。

泡利计算**电负性差**约为1.7时，导致生成具有50%离子特性和50%共价特性的键。

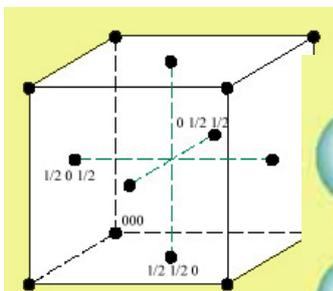
**附录**中给出了各种原子的电负性及 $\Delta EN$ 大小与键的离子特性的百分数的关系。

## 3.4单质的晶体结构

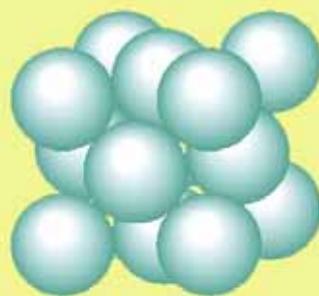
用原子**刚性球模型**讨论每个单胞所含的原子数以及这些原子在晶体坐标中的点阵坐标，讨论晶体结构的**配位数**、**原子半径**与点阵常数关系、**致密度**、原子**堆垛方式**以及晶体结构中的**间隙**等。

### 3.1.4 面心立方结构

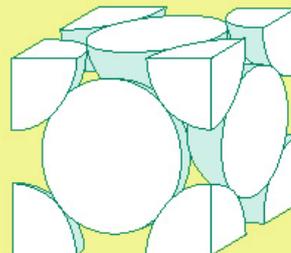
结构符号是A1，Pearson符号是cF4。

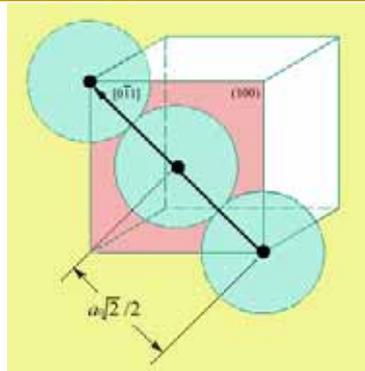


原子坐标为  
 $000, 01/21/2,$   
 $1/201/2$ 和 $1/21/20$



每个晶胞含4个原子



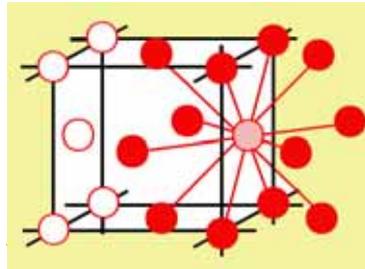


最紧密排列面是{111}，密排方向是 $\langle 110 \rangle$ 。原子直径是 $a/2\langle 110 \rangle$ 的长度，即

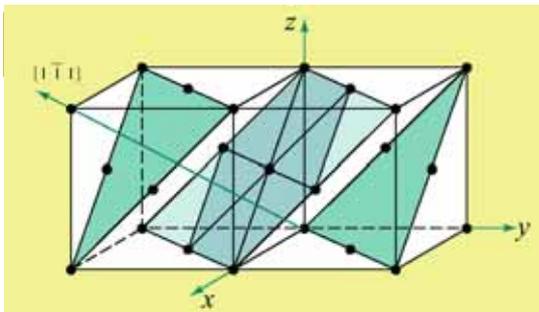
$$r = a\sqrt{2}/4$$

面心立方结构的晶胞体积为 $a^3$ ，晶胞内含4个原子，所以它的致密度 $\eta$ 为

$$\eta = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \left( \frac{\sqrt{2}}{4} a \right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{2}}{6} \pi = 0.74$$

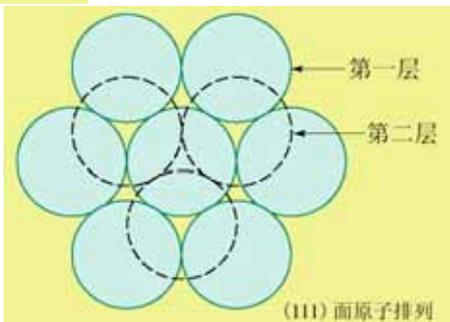


每个原子有个最近邻原子，它的配位数(CN)是12。



面心立方结构的最密排面是{111}，面心立方结构是以{111}最密排面按一定的次序堆垛起来的。

第一层{111}面上有两个可堆放的位置： $\Delta$ 和 $\nabla$ 位置，在第二层只能放在一种位置，在面上每个球和下层3个球相切，也和上层3个球相切。



尽管面心立方结构是最紧密排列的结构，但它的致密度也只有0.74，说明晶体结构中仍有空隙。面心立方晶胞中有两种间隙：

### 八面体间隙 (Octahedral Interstice)

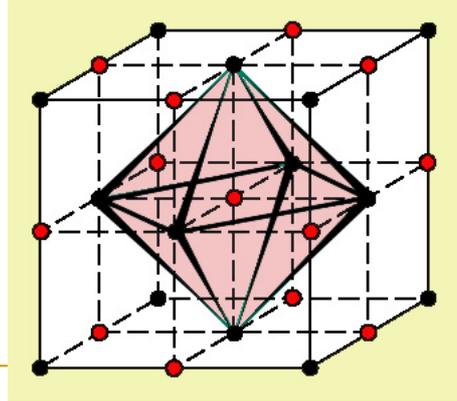
由6个原子组成的八面体所围的间隙，它们的中心位置是 $1/2, 1/2, 1/2$ 及其等效位置（即晶胞各个棱的中点）。

在一个晶胞内有4个八面体间隙，而八面体间隙中心到最近邻原子中心的方向是 $\langle 100 \rangle$ 方向，在 $a \langle 100 \rangle$ 长度内包含一个原子直径和一个间隙直径，所以，八面体间隙半径为：

$$r_{\text{八面}} = \frac{1}{2}[a - 2r] = \frac{1}{2}\left[a - \frac{\sqrt{2}}{2}a\right] = 0.146a$$

或

$$r_{\text{八面}} = \frac{1}{2}[a - 2r] = \frac{1}{2}[2\sqrt{2}r - 2r] = 0.414r$$



### 四面体间隙 (Tetrahedral Interstice)

是4个原子组成的四面体所围的间隙。

它们的中心位置是 $1/4, 1/4, 1/4$ 及其等效位置。

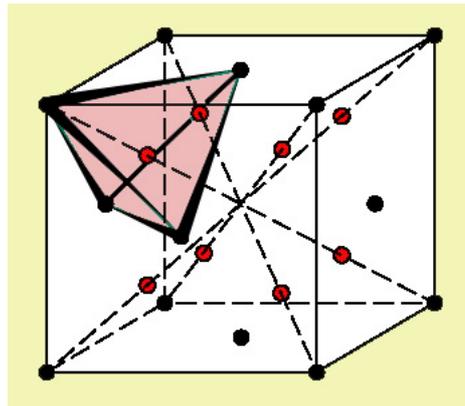
在每个晶胞内有8个四面体间隙。四面体间隙中心到最近邻原子中心的方向是 $\langle 111 \rangle$ 方向，在 $a \langle 111 \rangle / 4$ 长度内包含1个原子半径和1个四面体间隙半径，所以四面体间隙半径为

$$r_{\text{四面}} = \frac{\sqrt{3}}{4}a - r = \frac{\sqrt{3}}{4}a - \frac{\sqrt{2}}{4}a = 0.0794a$$

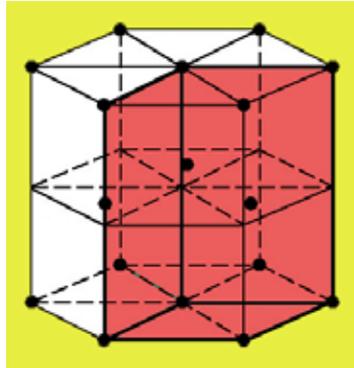
或

$$r_{\text{四面}} = \frac{\sqrt{3}}{4}a - r = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 2\sqrt{2}r - r = 0.2247r$$

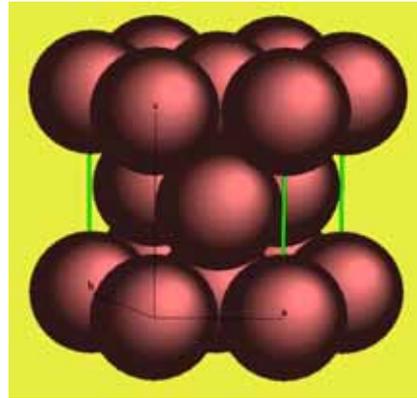
在八面体间隙和四面体间隙中常常可以容纳某些半径较小的溶质或杂质原子。具有面心立方结构的金属有铜、银、金、铝、铅、铯、 $\gamma$ -铁、 $\beta$ -钴、 $\gamma$ -锰...等。



### 3.4.2 密排六方结构



结构符号是A3，Pearson符号是hP2

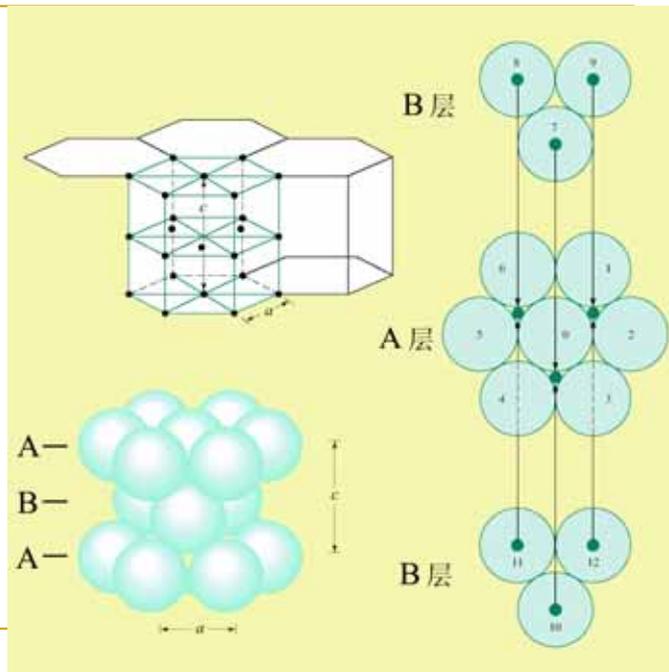


红色的六面体是晶胞，而六面棱柱仅为显示其对称性而给出的。虽然一个晶胞有两个原子，它们的位置的坐标是(0 0 0)，(2/3 1/3 1/2)但它们共同组成一个结构基元，所以，仍是P单胞。

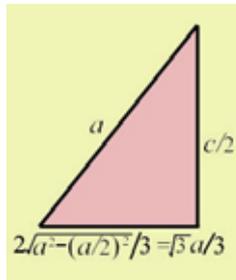
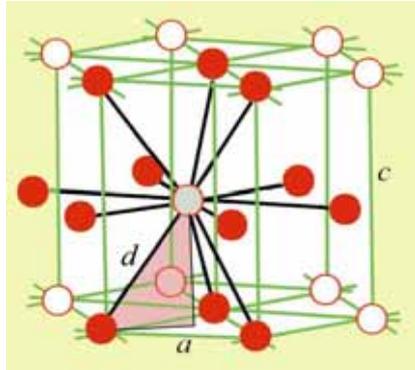
原子半径 $r=a/2$

密排六方结构也是一种密堆结构，它的(001)面和面心立方{111}面具有相同的最紧密排列方式，(001)面每两层就重复堆垛，即(001)面按...ABABAB...的顺序堆垛。

若每层的原子球都相切，则它的堆垛密度和配位数与面心立方的完全一样，即致密度为0.74，配位数为12。



在紧密堆积的情况下，即每层都紧密相切，这时，每个原子中心和它的最近邻原子的中心间的距离都是 $a$ （图中的 $d=a$ ）。



$$d = a\sqrt{1/3 + (c/a)^2/4}$$

故理想轴比为

$$c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$$

事实上大多数金属的轴比在1.58（铍）~1.89（镉）之间。当 $c/a = 1.633$ 时，图中的 $d=a$ ，即在(001)面上原子间的最近邻原子的距离和原子与相邻的上、下层最近邻原子的距离不等，因而CN变为6+6，这时致密度小于理想堆垛时的0.74。

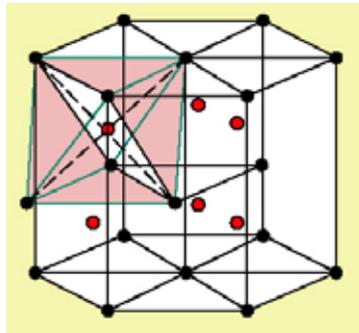
### 八面体间隙

中心位置坐标是 $(2/3, 1/3, 3/4)$ 及其等效位置。

一个晶胞中有2个八面体间隙。

如果是理想紧密堆垛，八面体间隙半径为：

$$r_{\text{八面}} = 0.414r$$



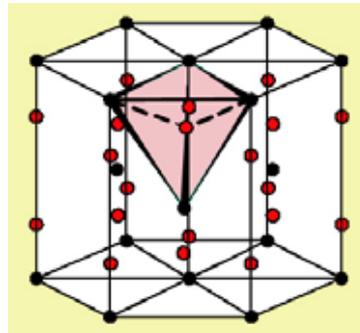
### 四面体间隙

中心位置坐标是 $(2/3, 1/3, 7/8)$ 及其等效位置。

一个晶胞含4个四面体间隙。

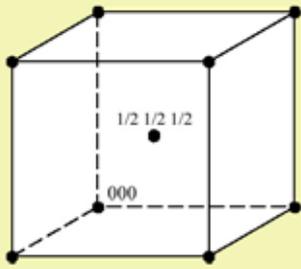
如果是理想紧密堆垛，四面体间隙半径为：

$$r_{\text{四面}} = 0.2247r$$

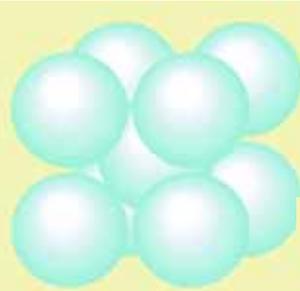


具有密排六方结构的金属有：镁（1.624）、锌（1.856）、镉（1.89）、 $\alpha$ 铁（1.593）、铍（1.585）、 $\alpha$ 钛（1.587）、 $\alpha$ 钴（1.622）...等。

### 3.4.3 体心立方结构

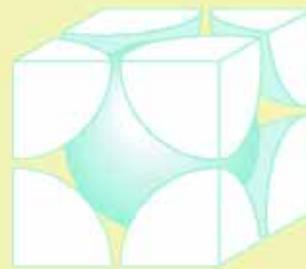


结构符号是A2，Pearson符号是cI2



每个晶胞含两个原子

原子的坐标是(000)，  
(1/2 1/2 1/2)。

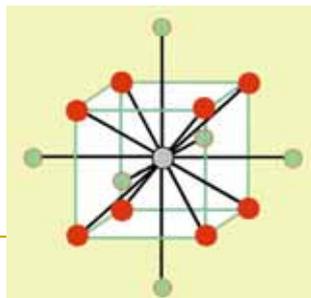
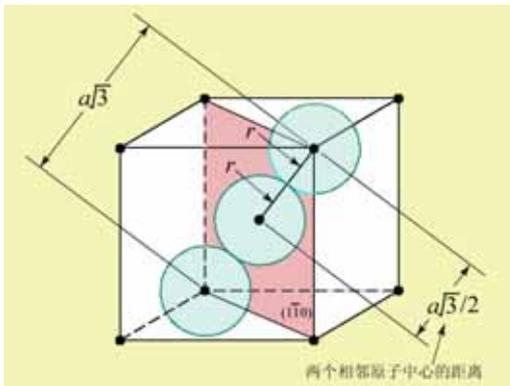


最紧密排列面是{110}，密排方向是<111>。原子直径是 $a/2\langle 111 \rangle$ 的长度，即

$$r = a\sqrt{3}/4$$

体心立方结构的晶胞体积为 $a^3$ ，晶胞内含2个原子，所以它的致密度 $\eta$ 为

$$\eta = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{4}{3} a\right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}}{8} \pi = 0.68$$



每个原子有8个最近邻原子及6个次近邻原子。次近邻原子间的距离仅比最近邻原子距离约大15%，因此往往要考虑次近邻的作用，有时将配位数记为8+6，即有效配位数大于8。

### 扁八面体间隙

由6个原子围成，中心位于晶胞棱边的中心及6个面的中心。间隙中心与4个原子中心相距

$$a\sqrt{2}/2$$

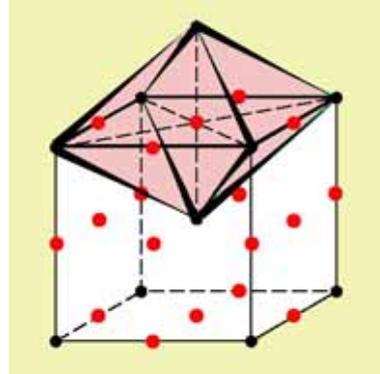
另2个原子中心相距为 $a/2$ ，所以是扁八面体。

一个晶胞内有6个八面体间隙。

间隙半径 $r_{\text{八面}}$ 为：

$$r_{\text{八面}} = \frac{1}{2}(a - 2r) = \frac{1}{2}\left(a - \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) = 0.0670a$$

$$\text{或 } r_{\text{八面}} = \frac{1}{2}(a - 2r) = \frac{1}{2}\left(\frac{4}{\sqrt{3}}r - 2r\right) = 0.1547r$$

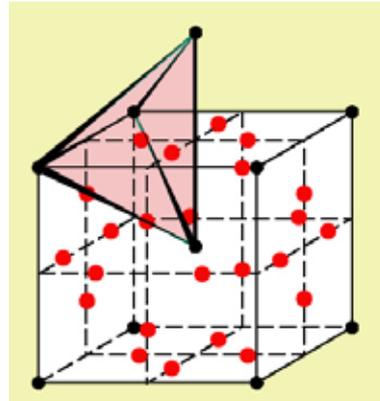


### 四面体间隙

由4个原子围成，中心坐标 $(1/2 \ 1/4 \ 0)$ 及等效位置。每个晶胞有12个四面体间隙。该四面体不是正四面体，四面体的6个棱有2个长度为 $a$ ，4个为 $a\sqrt{3}/2$ ，间隙中心距四面体的4个原子中心的间距为 $\sqrt{5}a/4$ ，间隙半径为 $r_{\text{四面}}$ 为

$$r_{\text{四面}} = \frac{a\sqrt{5}}{4} - r = \frac{a\sqrt{5}}{4} - \frac{\sqrt{3}}{4}a = 0.126a$$

$$\text{或 } r_{\text{四面}} = \frac{\sqrt{5}}{4} \frac{4}{\sqrt{3}}r - r = 0.291r$$



虽然体心立方结构的致密度比面心立方结构的低，但它的间隙比较分散，每个间隙的相对体积比较小，因此在体心立方结构中可能填入杂质或溶质原子的数量比面心立方结构的少。

具有体心立方结构的金属有：钒、铌、钽、钼、钨、 $\beta$ -钛 ( $> 880^\circ\text{C}$ )  $\alpha$ -铁 ( $< 910^\circ\text{C}$ )、 $\delta$ -铁 ( $> 1400^\circ\text{C}$ )、 $\alpha$ -钨...等。

### 3.4.4 非金属单质的晶体结构

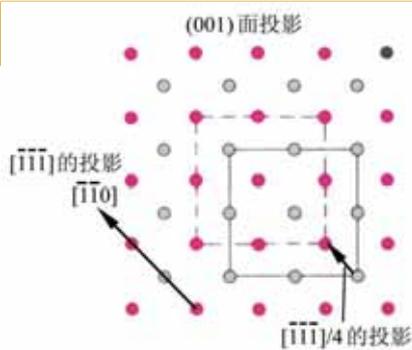
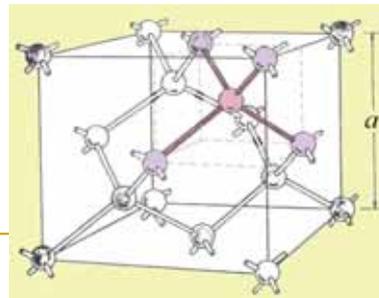
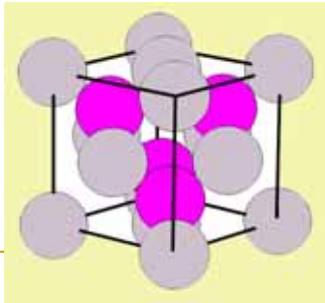
在非金属单质的分子和晶体中，原子间的结合键多为共价键。由于共价键具有饱和性。它的配位数和它的化学键数相等，并符合8- $N$ 规律，其中 $N$ 为该元素在周期表中的族数。

**第IVA族元素。** 如碳、硅、锗和锡等。每个原子的共价键数目是 $8-4=4$ ，它们的配位数是4。

**3.4.4.1 金刚石类型结构** 锗、 $\alpha$ 锡以及碳的一种同素异型结构（金刚石）也具有这种结构。

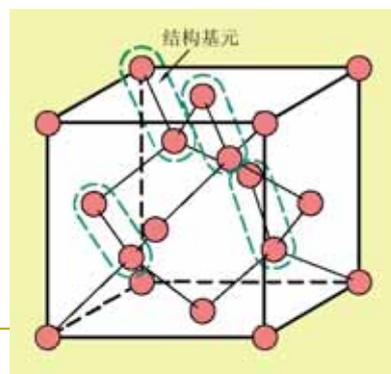
结构符号是A4，Pearson符号是cF8

不能形成封闭的分子，只能构成三维空间无限延伸的大分子

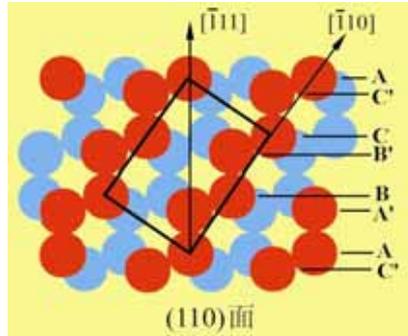
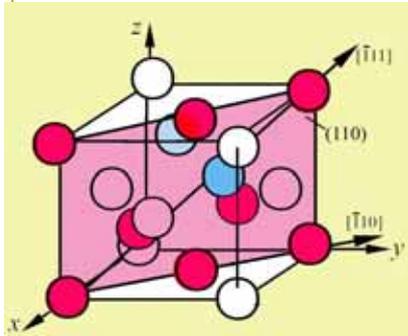


坐标为000和 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ 的原子环境不同，不能独立抽象为一个布拉菲阵点，这两个点组合成一个结构基元，最后，它的布拉菲点阵仍为面心立方点阵。

这种结构可以看成是由2个面心立方点阵穿插而成：这2个面心立方点阵（图中的灰色和红色点）沿体对角线相对位移 $a/4\langle 111 \rangle$ 。每个晶胞含8个原子。



并且堆垛方式也类似于fcc点阵，即.....AA'BB'CC'AA'BB'CC'.....。



虽然金刚石属于fcc结构，但其堆垛致密度很低，只有0.34。最近邻原子中心距离是  $a[111]/4$ ，所以原子半径  $r = a\sqrt{3}/8$

一个晶胞有8个原子，致密度  $\eta$  为：

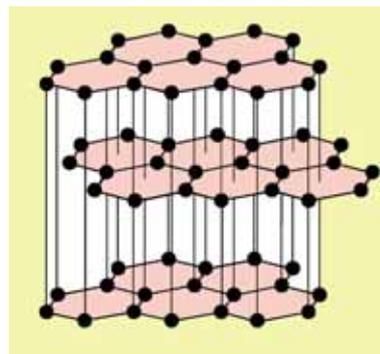
$$\eta = 8 \frac{4\pi r^3}{3a^3} = 8 \frac{4\pi}{3} (\sqrt{3}/8)^3 = 0.34$$

硅是重要的电子器材材料，它具有金刚石类型结构，锗、 $\alpha$ 锡以及碳的一种同素异型结构（金刚石）也具有这种结构。

### 3.4.4.2 石墨及纳米碳管结构

石墨结构 结构符号是A9，Pearson符号是hP4

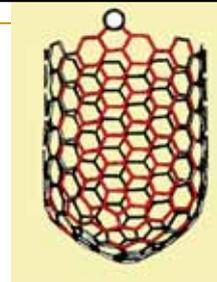
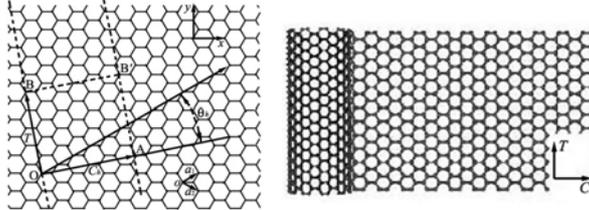
常温下稳定的石墨是层状结构， $sp^2$ 杂化构成平面的六角网络。在层面上碳之间是共价键，键角为 $120^\circ$ ，层中强的键合使原子团在二维上无限延伸，形成3配位的网络。碳是四价的，原子在层中有3个共价键，另1个键却不固定，活动于六边环的上方或下方的一个平面内。原子层之间是弱的范德瓦尔斯键。



石墨结构

**碳纳米管**:普通石墨的变体,单个六角网络石墨片层卷成直径为纳米级的碳管。其结构特征可由联结两个网点O、A的蜷矢确定(见图)

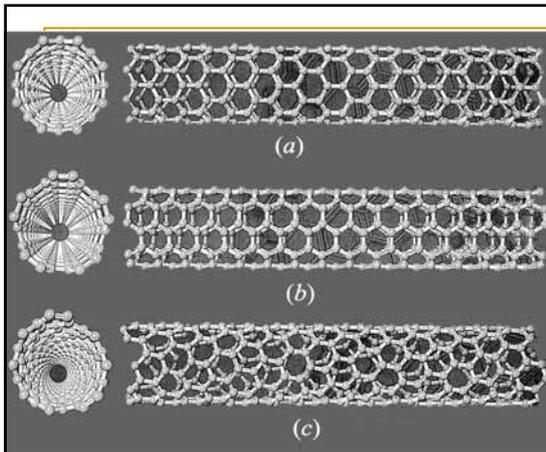
$C_h = na_1 + ma_2$   $n$ 和 $m$ 为整数,  $a_1$ 和 $a_2$ 是六角网中的单位矢量,分别为 $(1/2, \sqrt{3})a$ 和 $(1/2, -\sqrt{3})a$  其中  $a = \sqrt{3}a_{c-c}$



纳米管的蜷矢与蜷角( $a$ )以及蜷矢与相对应的纳米管( $b$ )

石墨平面网络构成纳米碳管的方法:

从格点O引**矢量** $C_h$ ,把O点和A点蜷接起来形成小管就成为单层壁纳米碳管,矢量 $C_h$ 与 $a_1$ 方向的夹角 $\theta_h$ 是蜷角,碳管直径 $d = |C_h| / \pi$ 。在图中过O点作垂直 $C_h$ 的线,B点是该直线过二维网络的第一个格点,矢量OB称**平移矢量**,以T表示。过A点作垂直于 $C_h$ 的线与过B点垂直于OB的线相交于B'点,矩形OAB'B内的原子数目是一个单壁纳米管的单胞原子数目。



**锯齿型**纳米碳管:六边形有两条边与纳米管轴线平行,随直径变化,可从**良导体变成半导体**;

**扶手椅型**纳米碳管:六边形有两条边与纳米管的轴线垂直,有**导电性**;

**手性型**纳米碳管:六边形边与纳米管的轴线不平行也不垂直,纳米管的截面上呈现螺旋状,有**半导体特性**,但螺旋方式和纳米管直径差异也会使其导电性能各不相同。另外,纳米碳管具有极佳的**储氢能力**,氢可以以很大密度填充单壁纳米碳管内部和纳米碳管束之间的空隙。纳米碳管还具有其他非常引人注目的特异性能,所以是现代材料研究热点之一。

**多层壁纳米碳管**:由二至数十层间距约为0.34nm的同心轴石墨圆柱面套构而成。纳米碳管看成是典型的一维纳米材料。