

# 第二章 材料中的晶体结构

## CRYSTAL STRUCTURE IN MATERIALS

晶体学基础

纯金属的晶体结构

离子晶体的结构

共价晶体的结构

THE END

# 第一节 晶体学基础

## FUNDAMENTALS OF CRYSTALLOGRAPHY

空间点阵和晶胞

晶系和布拉菲点阵

晶向指数和晶面指数

晶面间距

晶带及晶带定理

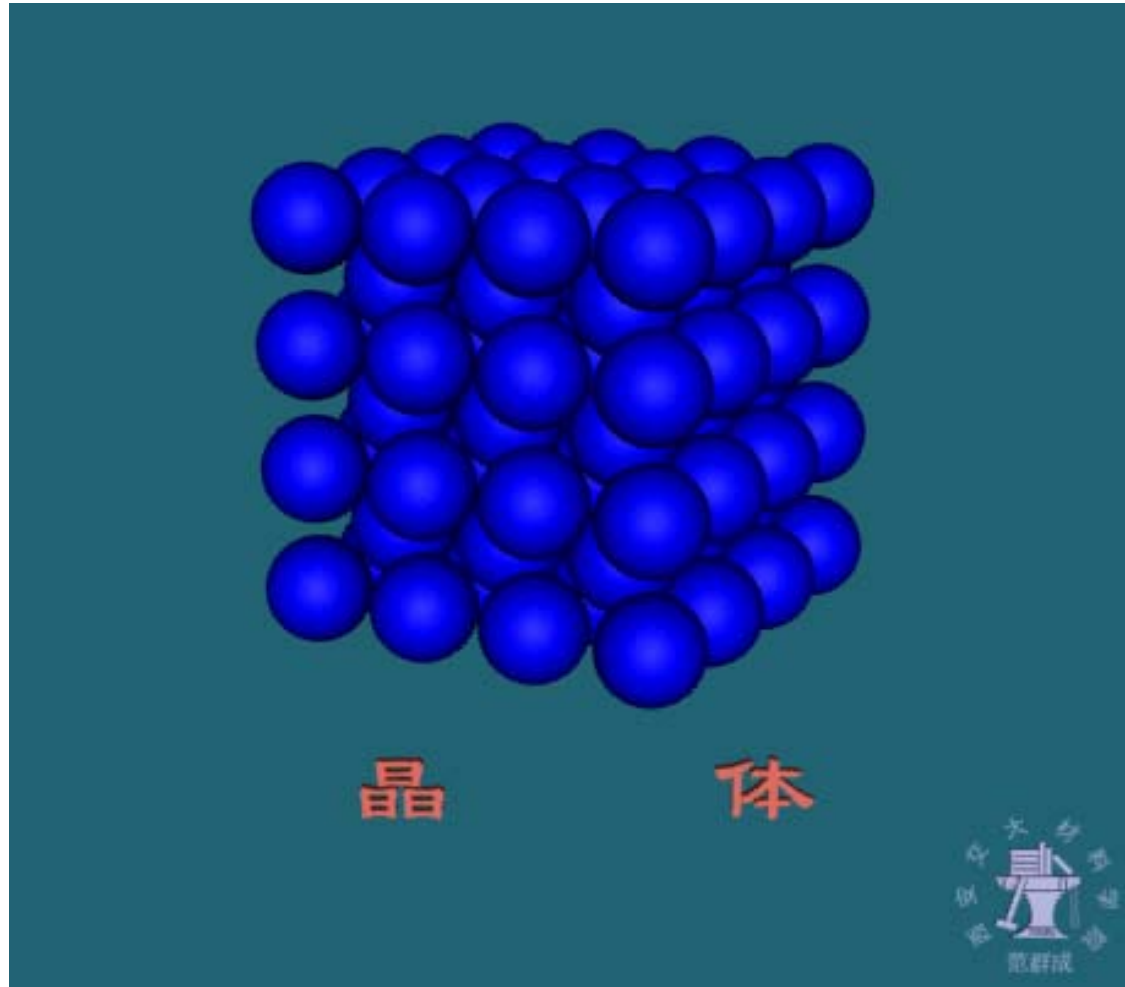
晶体的极射赤面投影图

THE END



# 一、空间点阵和晶胞 Space lattice & cell

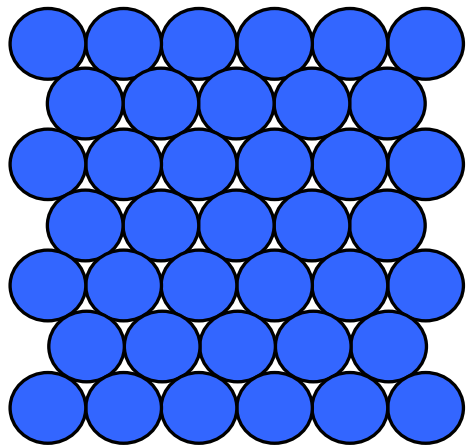
晶体 → 点阵 → 晶格 → 晶胞



THE END

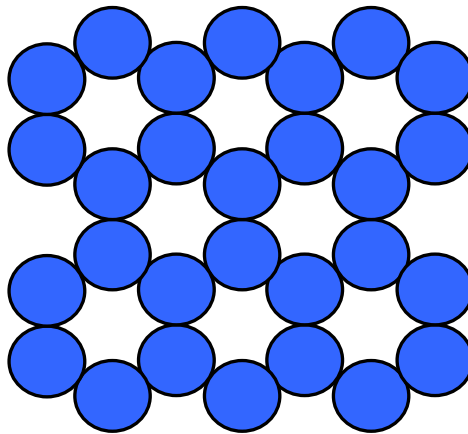
# 1. 晶体 — 原子(离子或分子)在空间有规则的周期性重复排列的固体

基元 — 晶体中在空间有规则的周期性重复排列的基本单元



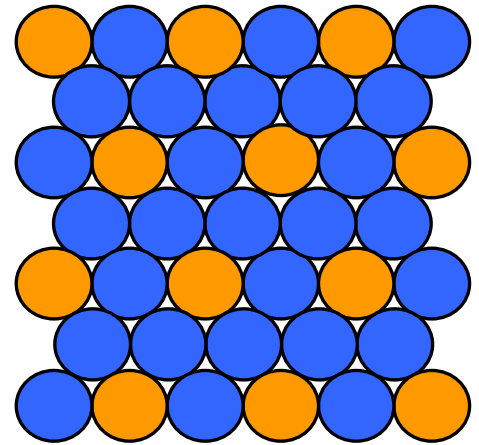
(a)

基元 

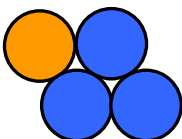


(b)

基元 



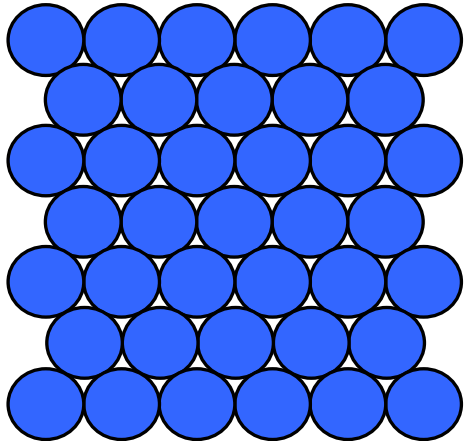
(c)

基元 

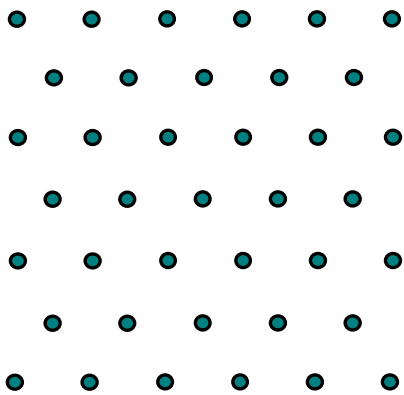
晶体及其基元

THE END

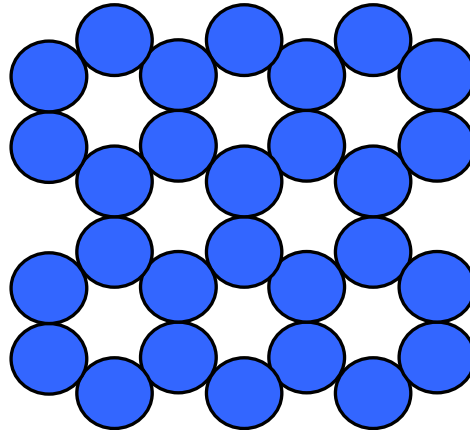
## 2. 空间点阵 — 晶体中的等同点在空间有规则的周期性重复排列的阵列



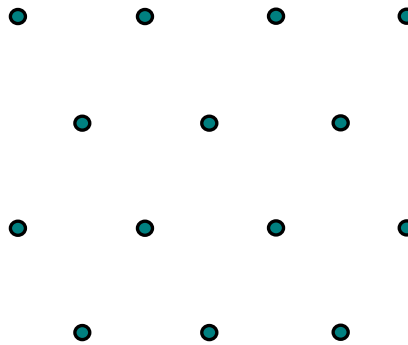
基元 



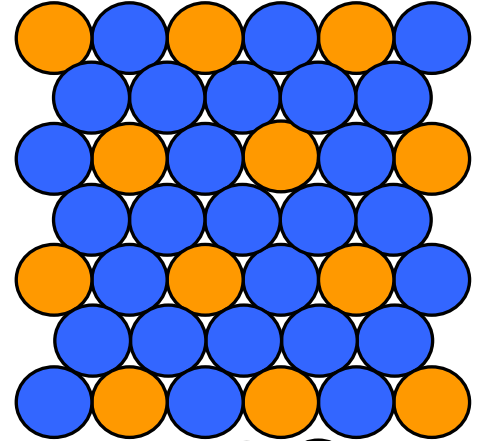
(a)



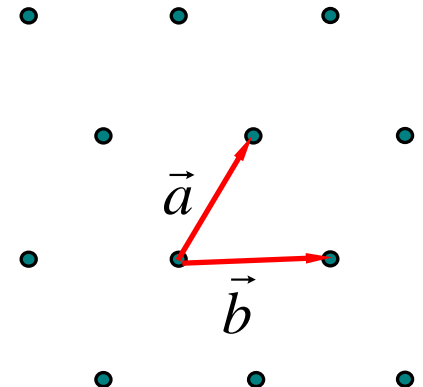
基元 



(b)

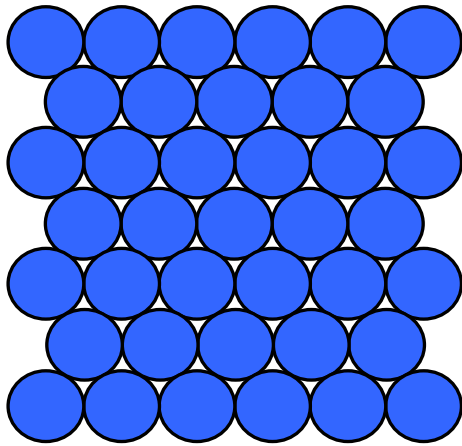


基元 

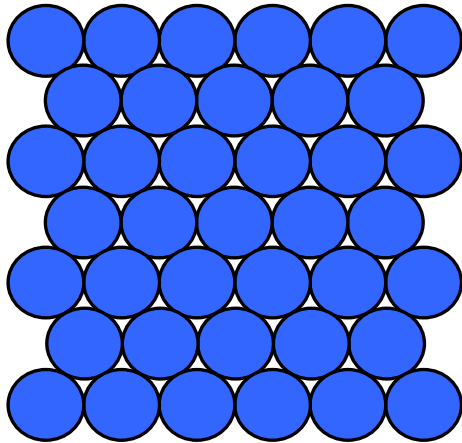


(c)

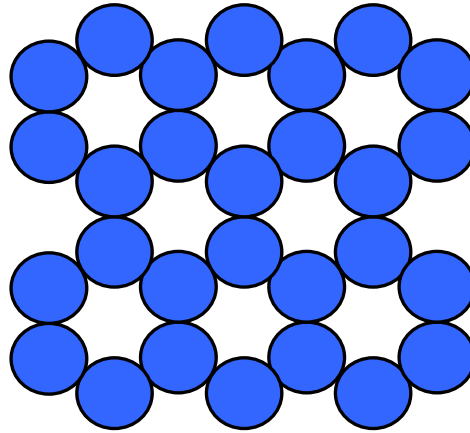
# 晶体结构 = 点阵 + 基元



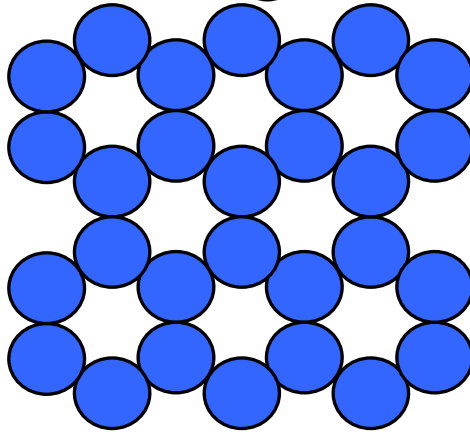
基元 



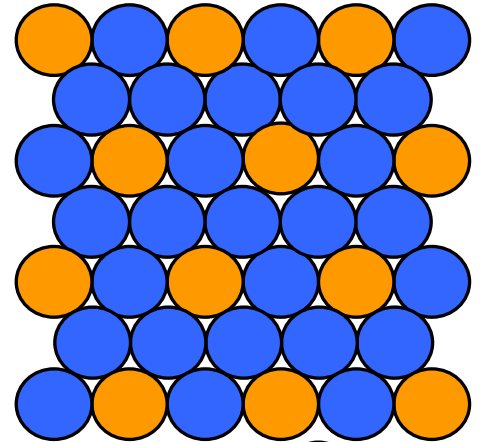
(a)

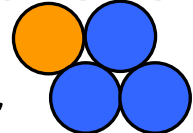


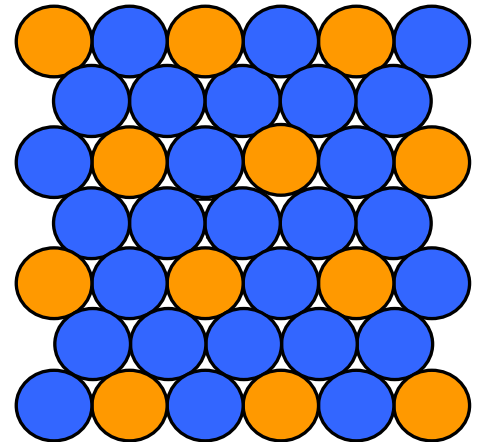
基元 



(b)



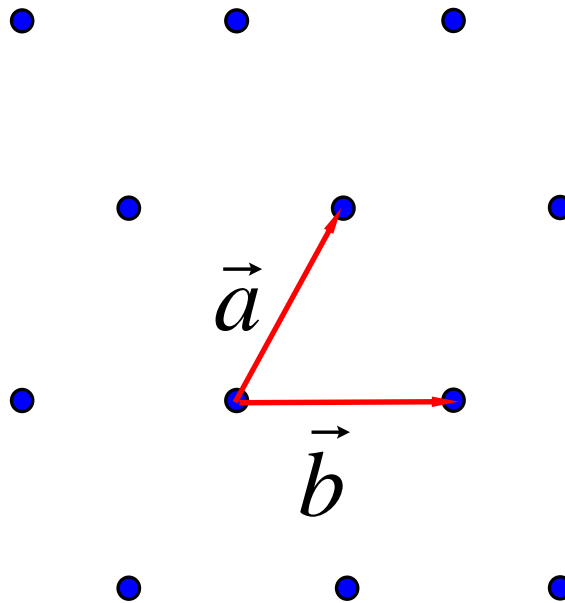
基元 



(c)

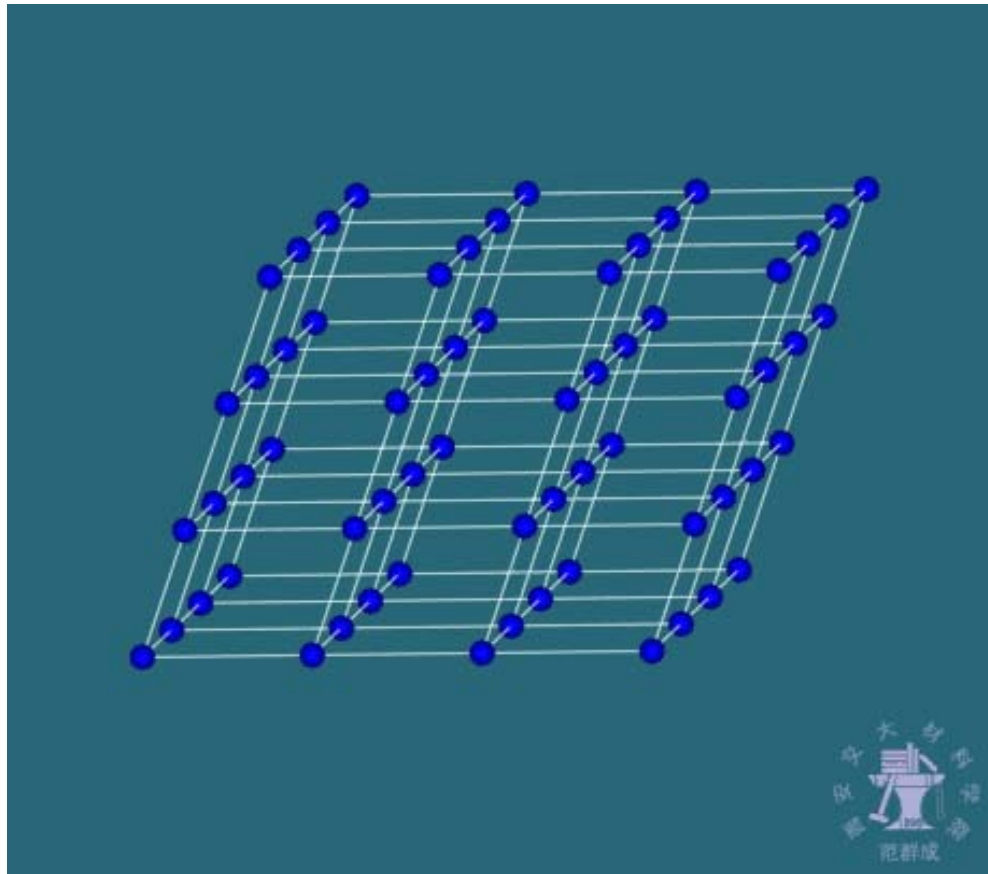
# 点阵的基本矢量（基矢） — 描述点阵中各阵点空间位置的基本平移矢量

$$\vec{r}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$



THE END

3. 晶格 — 连接晶体点阵中阵点的几组相交平行线构成的空间格架
4. 晶胞 — 构成晶格的最小单元



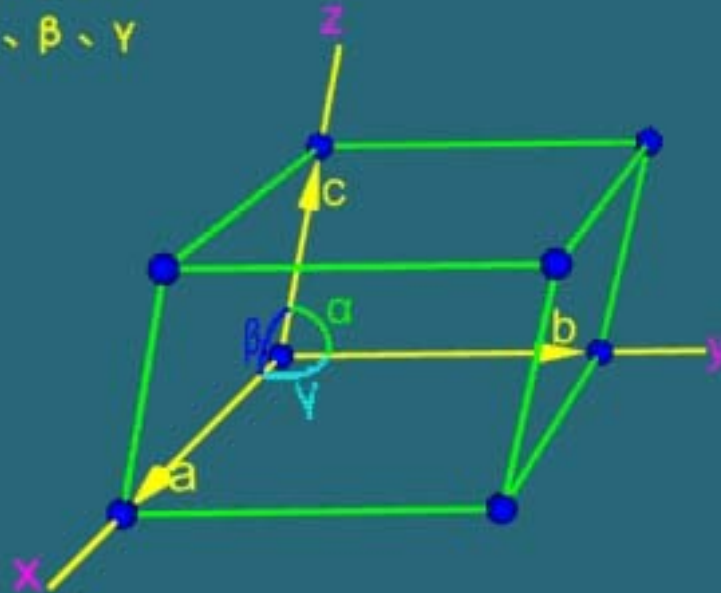
THE END

# 1) 表征晶胞形状的六个参量

表征晶胞的六个参数:

晶格参数  $a$ 、 $b$ 、 $c$

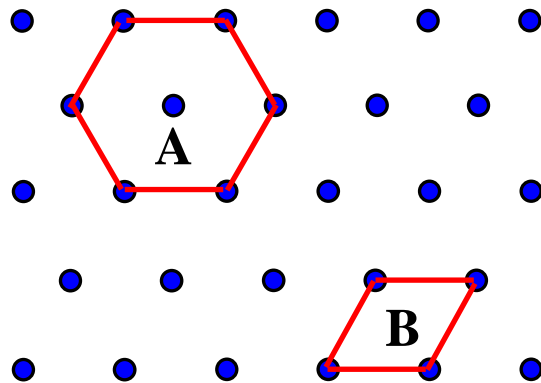
晶轴夹角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$



THE END

## 2) 选取晶胞的一般原则

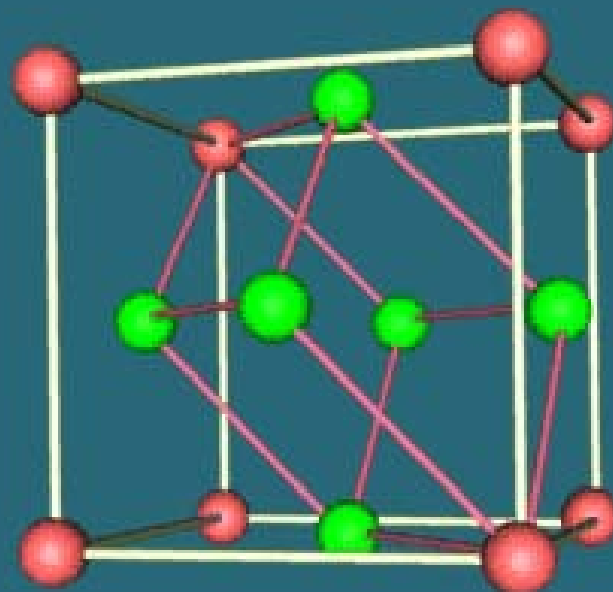
- (1) 尽可能高的对称性
- (2) 尽可能多的直角
- (3) 尽可能小的体积

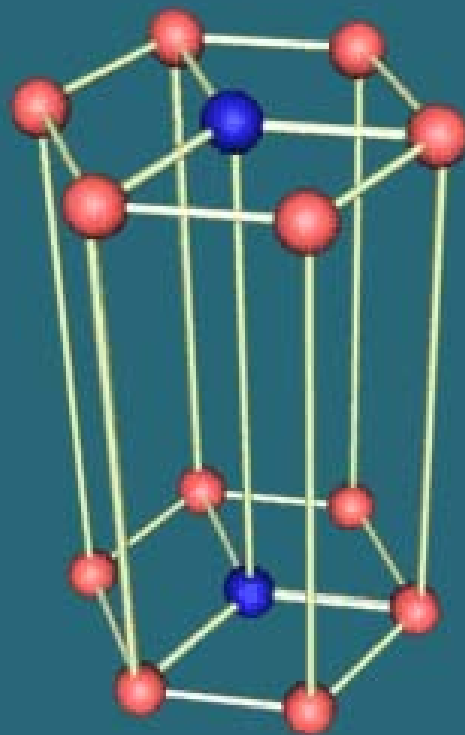


简单晶胞和复杂晶胞

- 3) 简单晶胞 (初级晶胞) — 只含一个阵点的晶胞
- 4) 复杂晶胞 (非初级晶胞) — 含多个阵点的晶胞





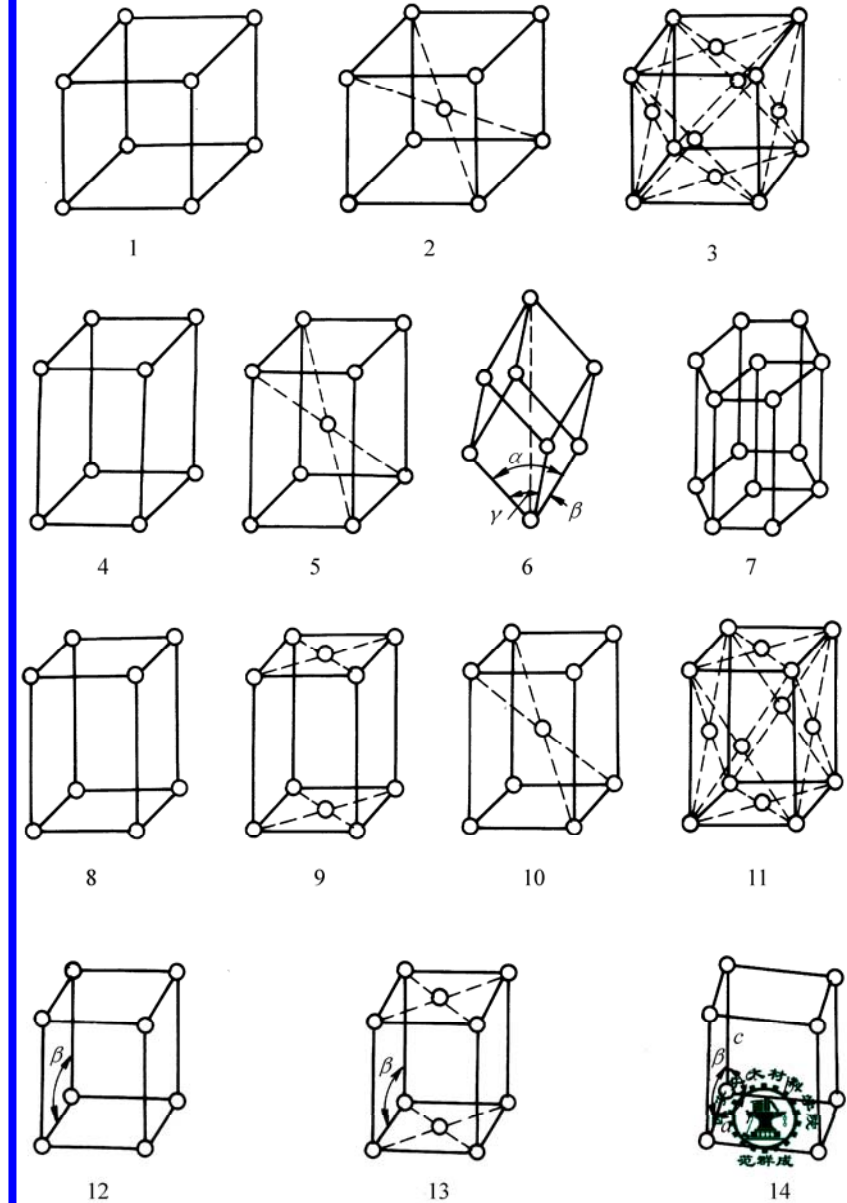


## 二、晶系和布拉菲点阵

1. **晶系 (Crystal system)** — 根据晶胞形状特征所划分的晶体点阵系列，特征相同的归为一个晶系，共有 7 个晶系。
2. **布拉菲点阵 (Bravais lattice)** — 根据晶胞形状及阵点的分布特征所划分的晶体点阵系列，特征相同的归为一个晶系，共有 14 种

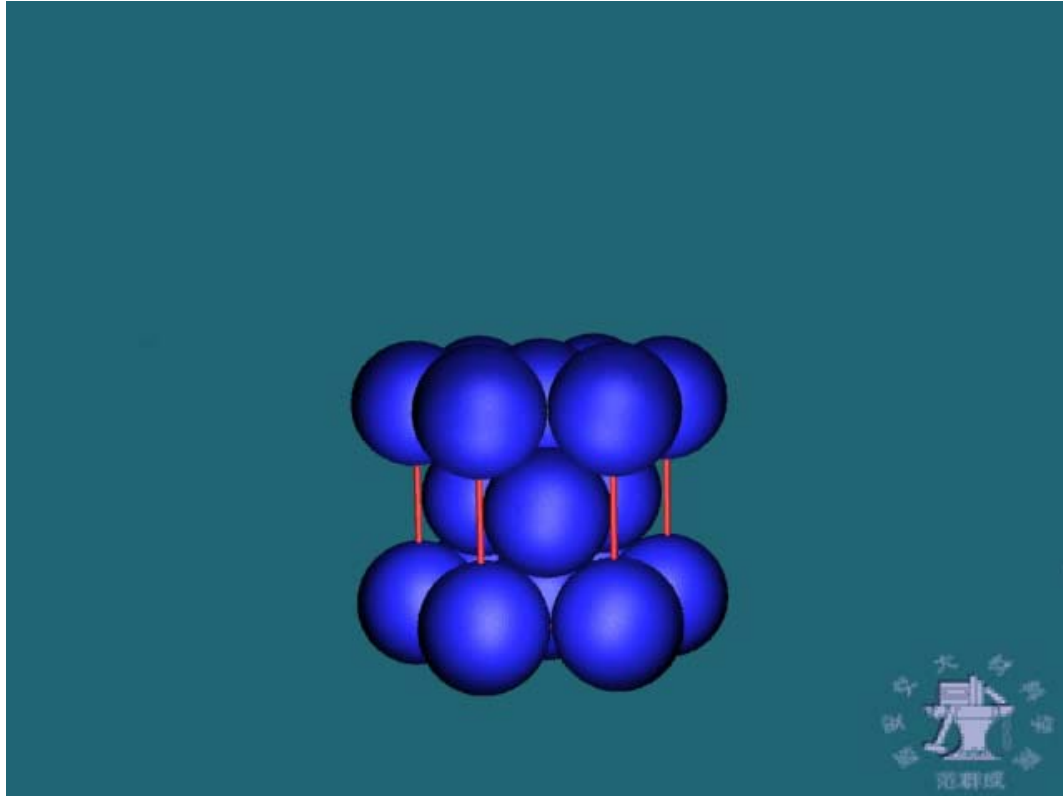
表 2-1 14 种布拉菲点阵与七个晶系

布拉菲点阵	晶系	棱边长度与夹角关系	与图 2-4 中 对应的标号
简单立方	立方	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1
体心立方			2
面心立方			3
简单四方	四方	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	4
体心四方			5
简单菱方	菱方	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	6
简单六方	六方	$a=b, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	7
简单正交	正交	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	8
底心正交			9
体心正交			10
面心正交			11
简单单斜	单斜	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ \neq \gamma$	12
底心单斜			13
简单三斜	三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	14



## 课外思考题：

1. 为什么布拉菲点阵中没有面心四方点阵？
2. 下图所示的密排六方结构属于何种点阵？



THE END

## 三、晶向指数和晶面指数

### 1. 晶向指数及其确定方法

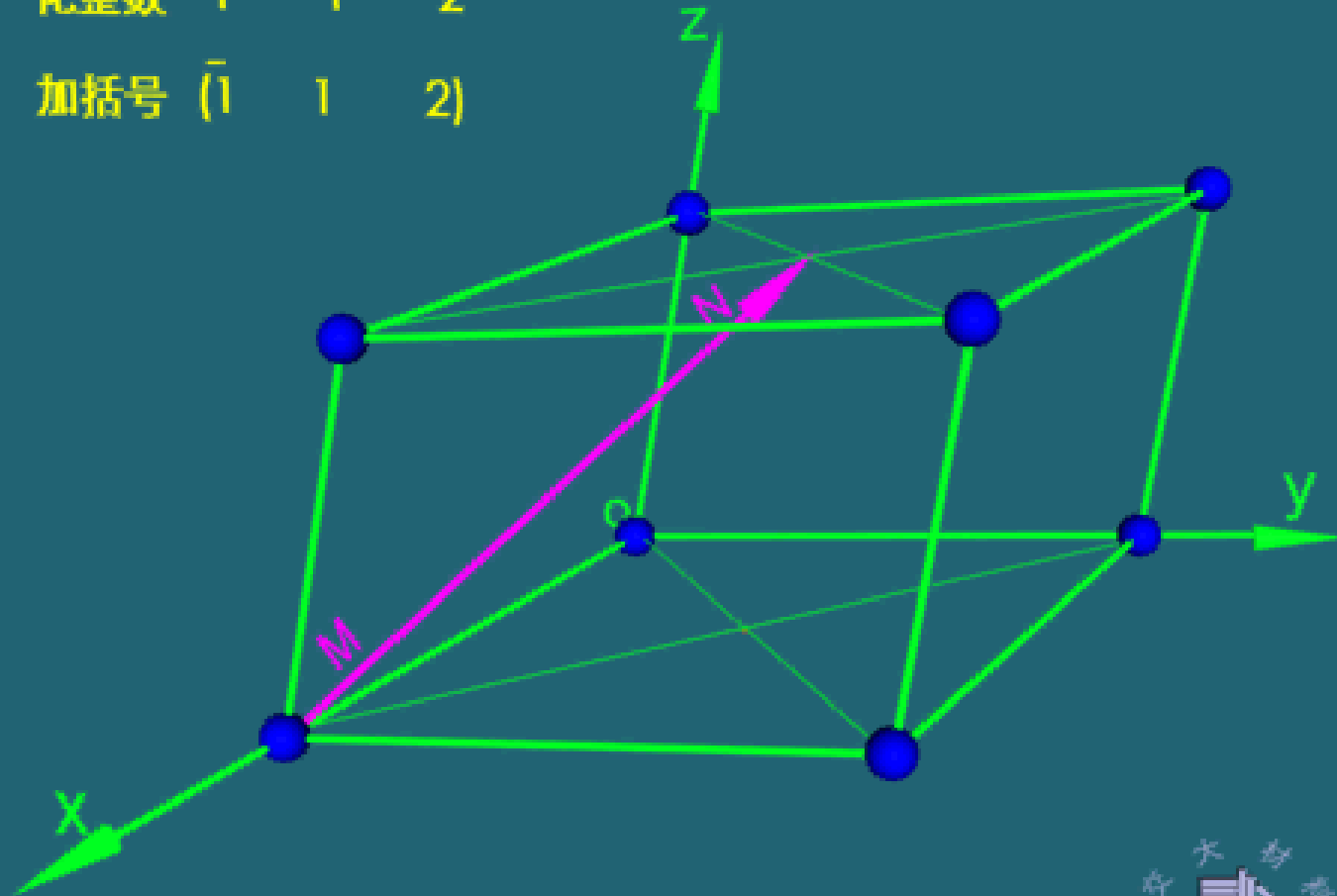
- 1) 晶向指数 — 晶体点阵中阵点列的方向指数
- 2) 确定已知晶向的指数 (Miller指数)
  - (1) 建坐标. 一般为右手坐标, 坐标原点位于待定晶向上某一阵点, 坐标轴为晶胞棱边
  - (2) 求投影. 以晶格常数为单位, 求待定晶向上任一阵点的投影值
  - (3) 化整数. 将投影值化为一组最小整数
  - (4) 加括号.  $[uvw]$

THE END

求投影  $-1/2 \ 1/2 \ 1$

化整数  $-1 \ 1 \ 2$

加括号  $(\bar{1} \ 1 \ 2)$



## 4) 讨论

- (1)  $[uvw]$  代表相互平行、方向相同的所有晶向
- (2)  $[\overline{uvw}]$  代表与  $[uvw]$  反向平行的晶向
- (3) 晶向族  $\langle uvw \rangle$  代表阵点排列情况完全相同、但位向不同的所有晶向

例如, 在立方晶系中:

$$\langle 111 \rangle = [111] + [\overline{1}11] + [1\overline{1}1] + [11\overline{1}] + [\overline{1}\overline{1}\overline{1}] + [1\overline{1}\overline{1}] + [\overline{1}1\overline{1}] + [\overline{1}\overline{1}1]$$

### 课外思考题:

- 1. 如何画出已知指数的晶向?
- 2. 在“确定已知晶向的指数和画出已知指数的晶向”时, 你有哪些技巧?

THE END



## 2. 晶面指数及其确定方法

1) 晶面指数 — 晶体点阵中阵点面的方向指数

2) 确定已知晶面的指数

(1) 建坐标. 右手坐标, 坐标轴为晶胞的棱边,  
坐标原点不能位于待定晶面内

(2) 求截距. 以晶格常数为单位, 求待定晶面在  
坐标轴上的截距值

(3) 取倒数. 将截距值取倒数

(4) 化整数. 将截距值的倒数化为一组最小整数

(5) 加括号. ( $hkl$ )

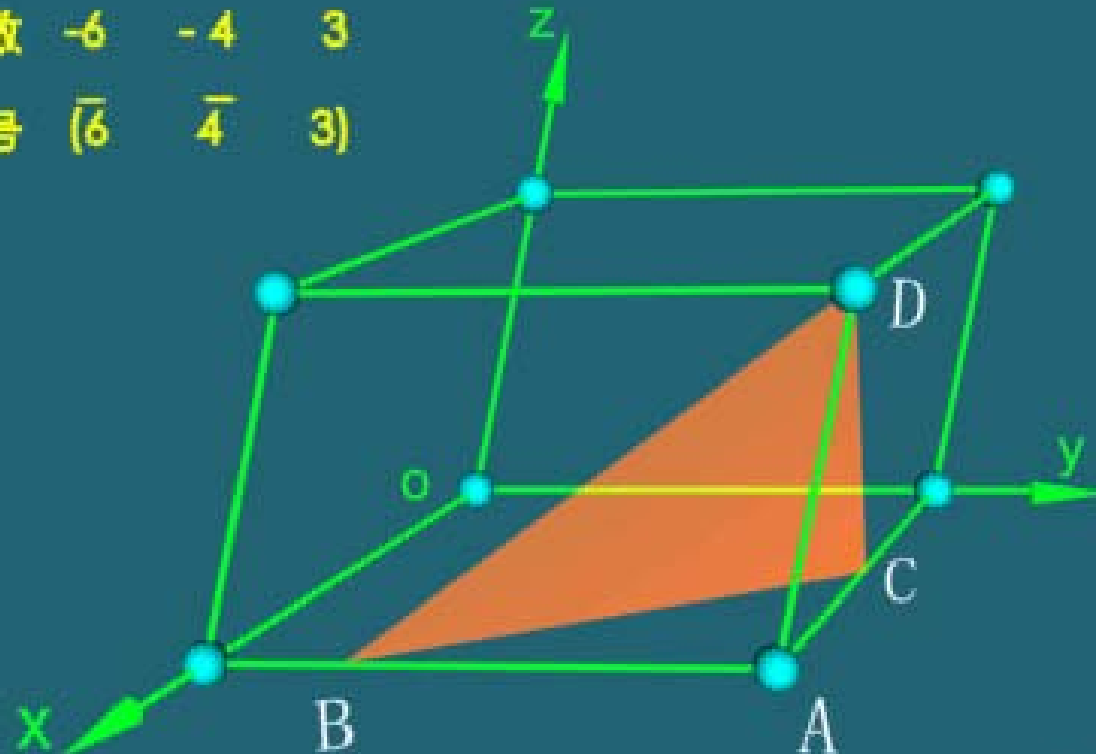
THE END

求截距  $-1/2$   $-3/4$   $1$

取倒数  $-2$   $-4/3$   $1$

化整数  $-6$   $-4$   $3$

加括号  $(\bar{6} \quad \bar{4} \quad 3)$



### 3) 讨论

- (1)  $(hkl)$  代表相互平行且法线相同的所有晶面
- (2)  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  代表与  $(hkl)$  法线方向反向平行的晶面
- (3) 晶面族  $\{hkl\}$  代表阵点排列情况完全相同、但位向不同的所有晶面

例如, 立方晶系中:

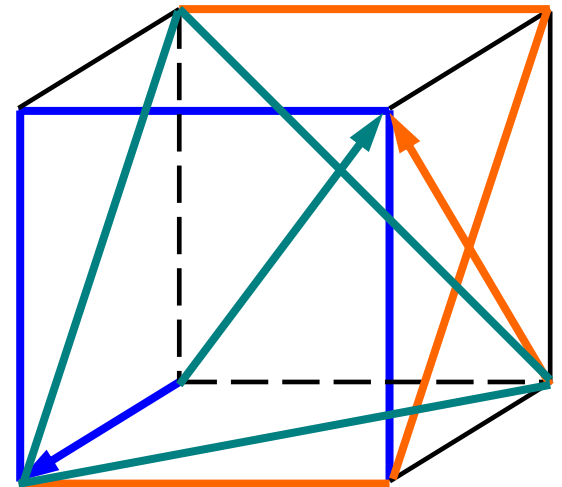
$$\{100\} = (100) + (010) + (001) + (\bar{1}00) + (0\bar{1}0) + (00\bar{1})$$

- (4) 立方晶系中, 相同指数的晶面与晶向必定垂直

例如,  $(100) \perp [100]$

$$(101) \perp [101]$$

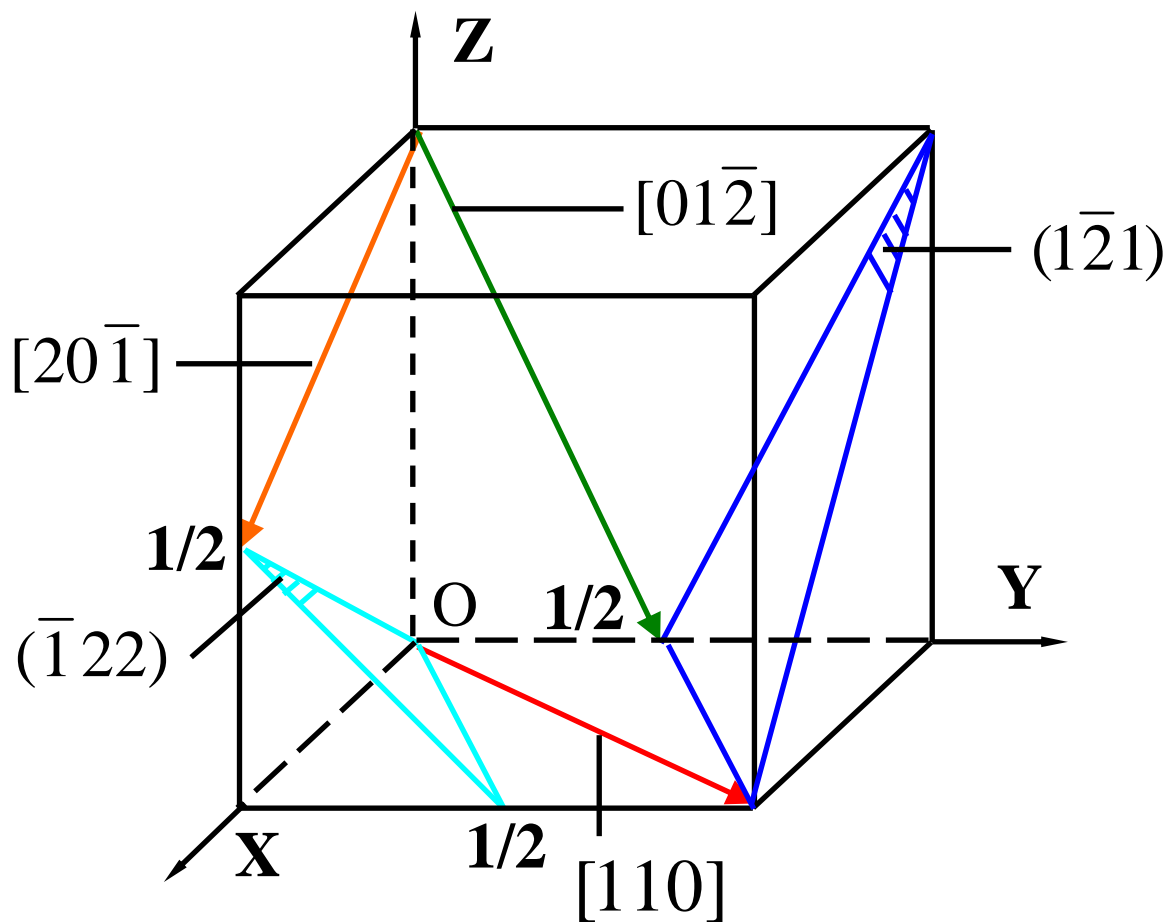
$$(111) \perp [111]$$



THE END

## 课堂练习

写出图示立方晶胞中晶向及晶面的指数



THE END

## 课外思考题：

1. 如何画出已知指数的晶面？
2. 在“确定已知晶面的指数和画出已知指数的晶面”时，你有哪些技巧？

THE END

### 3. 六方晶系晶面和晶向的 Miller- Bravais 指数

问题的提出：六方晶系为什么不用Miller指数？

写出图中六方晶胞六个侧面的 Miller 指数，即可找到答案。

过 AB 的面：(1  $\bar{1}$  0)

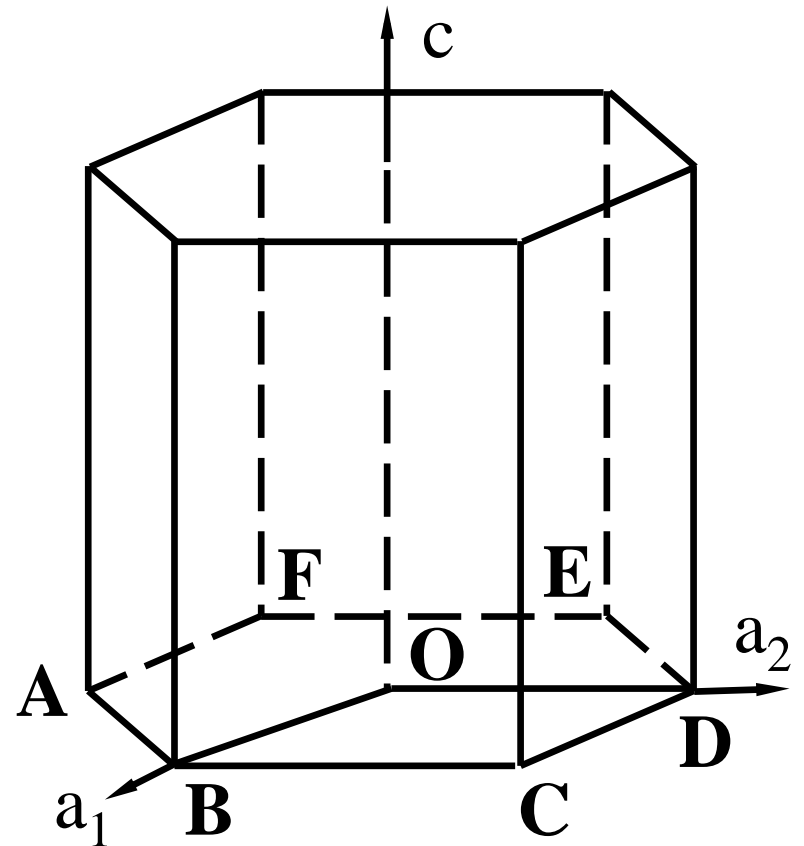
过 BC 的面：(100)

过 CD 的面：(010)

过 DE 的面：( $\bar{1}$  10)

过 EF 的面：( $\bar{1}$  00)

过 FA 的面：(0  $\bar{1}$  0)



THE END

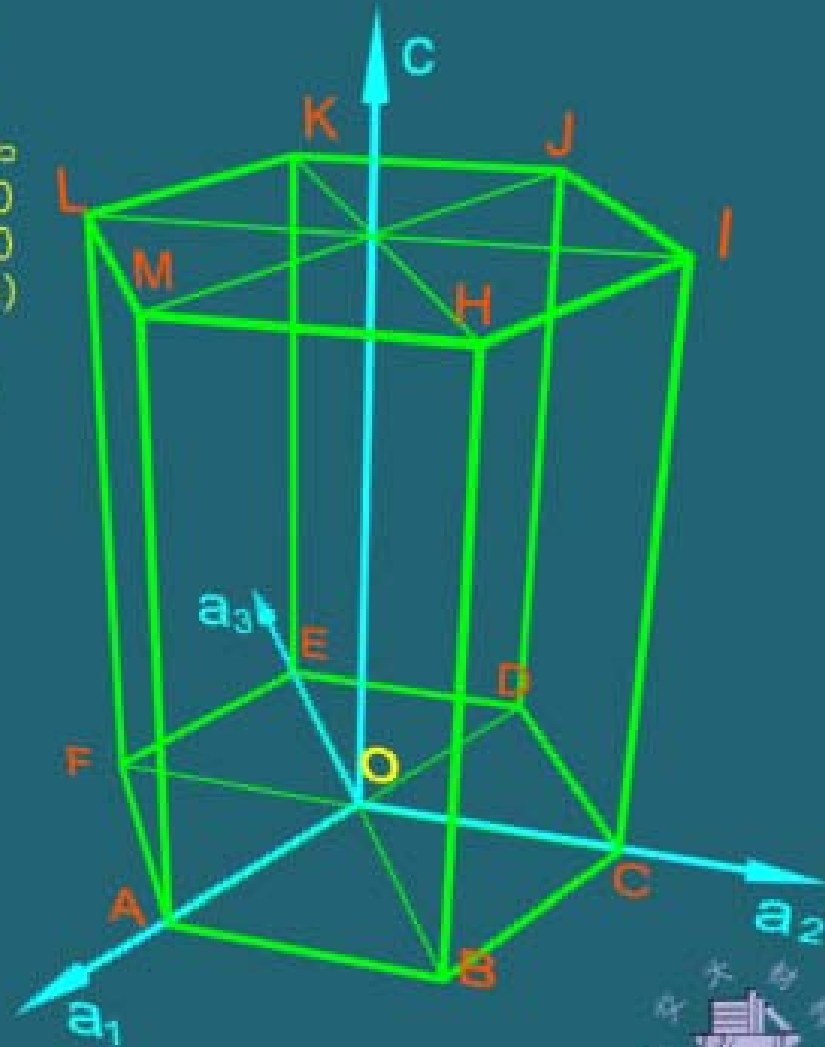
# 1) 确定已知晶面的指数 ( $hkl$ )

- (1) 建坐标. 四轴坐标, 坐标轴为  $\vec{a}_1$ 、 $\vec{a}_2$ 、 $\vec{a}_3$  和  $\vec{c}$ , 坐标原点不能位于待定晶面内
- (2) 求截距. 以晶格常数为单位, 求待定晶面在坐标轴上的截距值
- (3) 取倒数. 将截距值取倒数
- (4) 化整数. 将截距值的倒数化为一组最小整数
- (5) 加括号. ( $hkl$ ), 可以证明,  $i=-(h+k)$

ACIM晶面:  $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$

求截距	1	1	-1/2	$\infty$
取倒数	1	1	-2	0
化整数	1	1	-2	0
加括号	(1	1	2	0)

CIKE 晶面:  $(\bar{2}\ 1\ 1\ 0)$





## 课堂练习

写出图中六方晶胞六个侧面的 Miller- Bravais 指数，及其晶面族的指数。

过 AB 的面:  $(1\bar{1}00)$

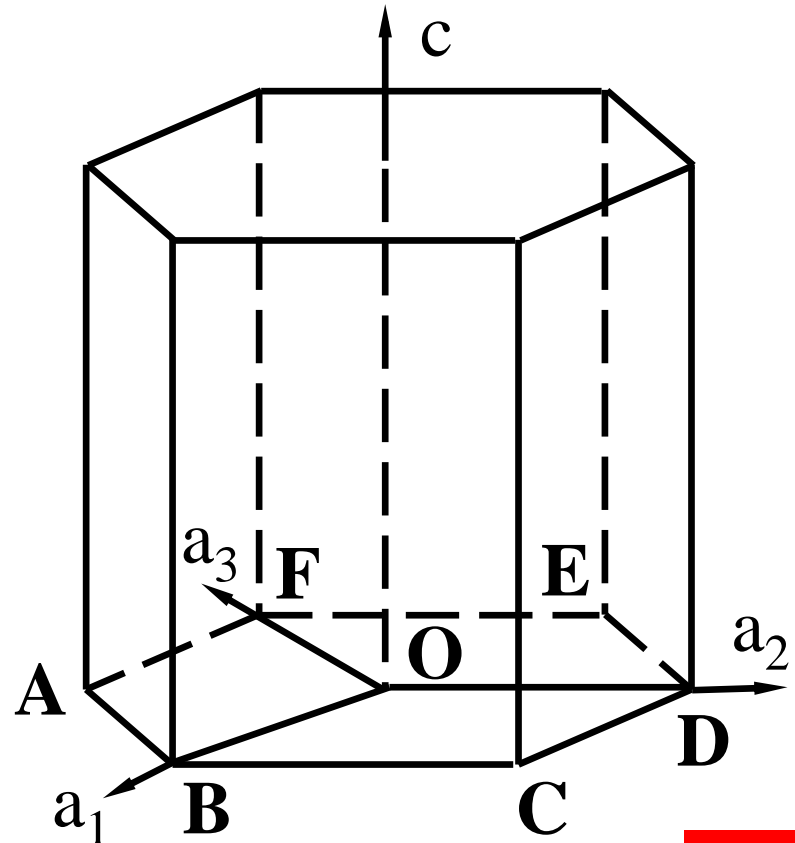
过 BC 的面:  $(10\bar{1}0)$

过 CD 的面:  $(01\bar{1}0)$

过 DE 的面:  $(\bar{1}100)$

过 EF 的面:  $(\bar{1}010)$

过 FA 的面:  $(0\bar{1}10)$



THE END

## 2) 确定已知晶向的指数 $[uvw]$

移步法

公式换算法

正射投影修正系数法

### (1) 第 1 种方法 — 移步法:

在  $t=-(u+v)$  约束下, 在四轴坐标中, 从坐标原点依次沿  $\vec{a}_1$ 、 $\vec{a}_2$ 、 $\vec{a}_3$ 、 $\vec{c}$  轴移动到待定晶向上的某个阵点, 所移动步数即为  $[uvw]$

THE END

# Miller -Bravais 晶向指数的标定 (移步法)

OJ 晶向  $[1\ 1\ \bar{2}\ 3]$

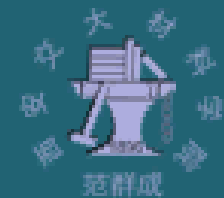
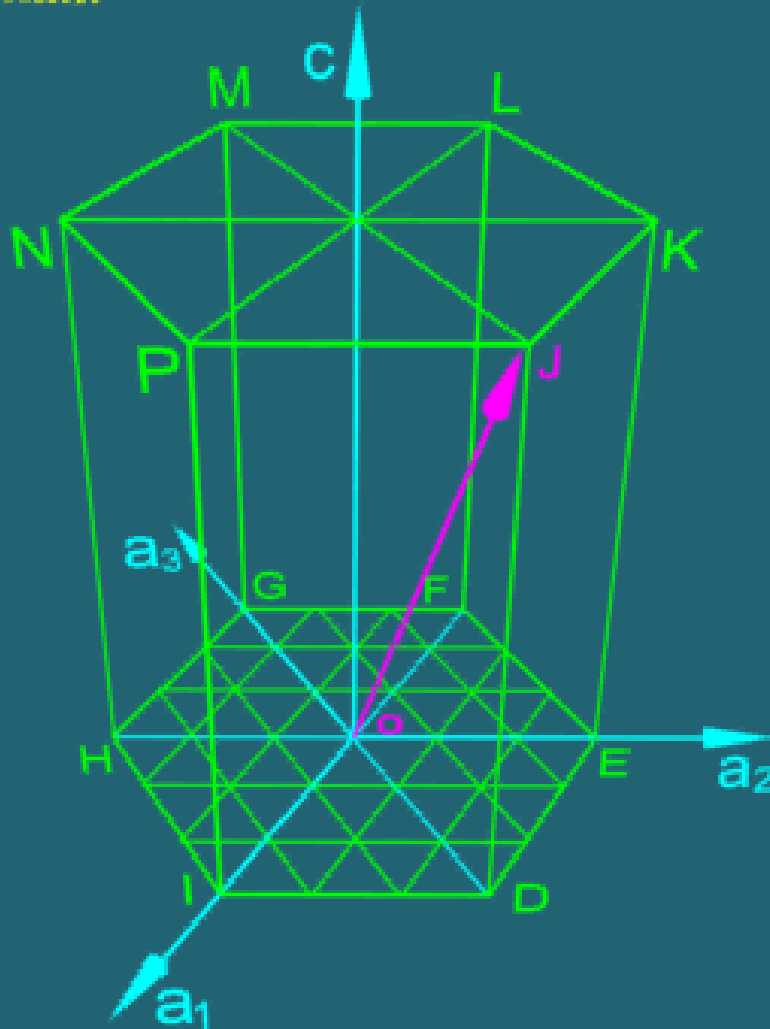
$$u=1/3$$

$$v=1/3$$

$$t=-(u+v) = -2/3$$

$$w=3$$

OK晶向  $[\bar{1}\ 2\ \bar{1}\ 3]$



## (2) 第 2 种方法 — 公式换算法:

先在三轴坐标中确定待定晶向的 Miller 指数  $[UVW]$  , 再用下述公式换算成  $[uvw]$

$$u = \frac{1}{3}(2U - V)$$

$$v = \frac{1}{3}(2V - U)$$

$$t = -\frac{1}{3}(U + V) = -(u + v)$$

$$w = W$$

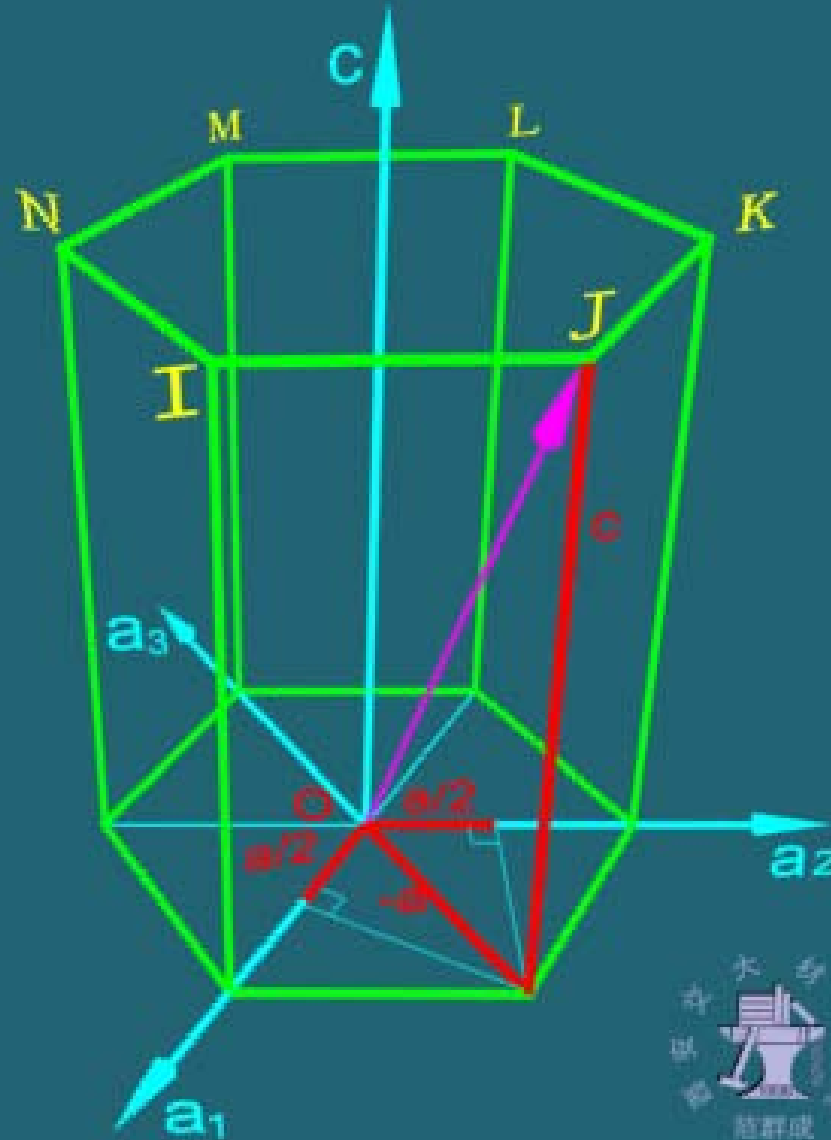
THE END

### (3) 第 3 种方法—正射投影修正系数法:

在四轴坐标中，从待定晶向上的某个阵点向四个坐标轴作垂直投影，给  $\bar{c}$  轴的投影值乘以  $3/2$ ，再将四个投影值化为一组最小整数，即为  $[uvtw]$

详见：范群成. 正射投影修正系数法标注六方晶系晶向指数  $[J]$  . 理化检验—物理分册，1992，28 (6): 20

OJ晶向:  $[1\ 1\ \bar{2}\ 3]$   
 求投影:  $1/2\ 1/2\ -1\ 1$   
 修正系数:  $1\ 1\ -2\ 3$   
 化整数:  $1\ 1\ -\bar{2}\ 3$   
 加括号:  $[1\ 1\ 2\ 3]$



# 课堂练习

写出图示六方晶胞中ABCD面及其与晶胞表面交线的指数

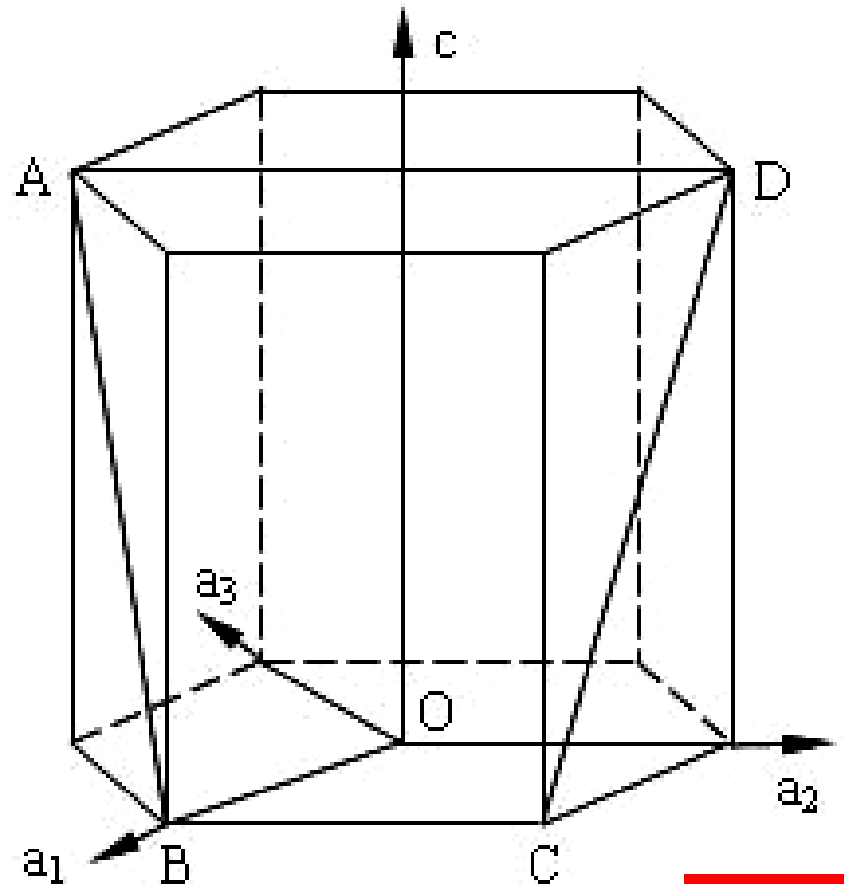
$$ABCD: (10\bar{1}1)$$

$$\overrightarrow{AB}: [11\bar{2}\bar{3}]$$

$$\overrightarrow{BC}: [\bar{1}2\bar{1}0]$$

$$\overrightarrow{CD}: [\bar{2}113]$$

$$\overrightarrow{DA}: [\bar{1}\bar{1}23]$$



THE END

## 课外思考题：

1. 如何画出已知指数为  $[uvw]$  的晶向？
2. 如何画出已知指数为  $(hkl)$  的晶面？
3. 在“确定已知晶向的指数和画出已知指数的晶向”时，你有哪些技巧？
4. 在“确定已知晶面的指数和画出已知指数的晶面”时，你有哪些技巧？
5. 在“确定已知晶向的指数”方面，你有什么更好的方法？



## 四、晶面间距

1. 晶面间距 — 相邻两个平行晶面之间的距离

2. 计算公式

对于各晶系的简单点阵，晶面间距  $d_{hkl}$  与晶面指数  $(hkl)$  和点阵常数  $(a, b, c)$  之间有如下关系：

立方晶系：  $d_{hkl} = a / [h^2 + k^2 + l^2]^{1/2}$

四方晶系：  $d_{hkl} = 1 / [(h^2 + k^2) / a^2 + (l / c)^2]^{1/2}$

正交晶系：  $d_{hkl} = 1 / [(h / a)^2 + (k / b)^2 + (l / c)^2]^{1/2}$

六方晶系：  $d_{hkl} = 1 / [4 / 3(h^2 + hk + k^2) / a^2 + (l / c)^2]^{1/2}$

### 3. 讨论

- 1) 应用公式的条件：各晶系中的简单点阵，如简单立方点阵、简单四方点阵、简单正交点阵、简单六方点阵等。
- 2) 对于非简单点阵，其某些面的面间距与简单点阵的相同，某些却是简单点阵的分数倍。

如，对于简单立方，  $d_{100} = a$

对于面心立方，  $d_{100} = a / 2$

- 3) 较为稳妥的方法是利用下式计算：

面间距 = 面密度 / 体密度

如，对于面心立方  $d_{110} = \frac{\frac{\sqrt{2}a^2}{4}}{\frac{2}{a^3}} = \frac{\sqrt{2}a}{4}$

THE END

## 课堂练习

1. 计算体心立方晶体 {100} 面间距

$$\frac{1}{2}a$$

2. 计算面心立方晶体 {110} 面间距

$$\frac{\sqrt{2}}{4}a$$

3. 计算密排六方晶体 (0001) 面间距

$$\frac{1}{2}c$$

## 课外思考题：

第二章习题 7(3)

THE END

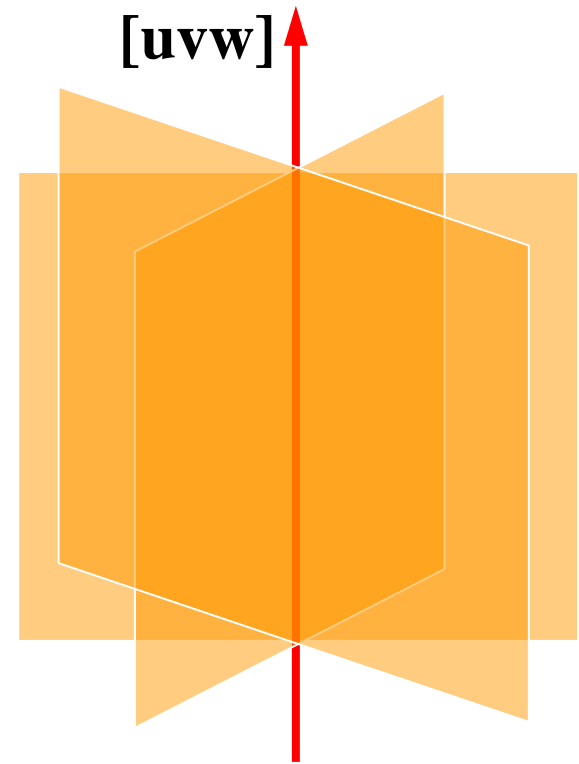
## 五、晶带及晶带定理

1. **晶带** — 平行于某一晶向的所有晶面称为一个晶带，该晶向称为晶带轴，这些晶面称为晶带面。

### 2. 晶带定理

晶带轴  $[uvw]$  与该晶带中任一晶带面  $(hkl)$  满足下列关系式：

$$uh + vk + wl = 0$$



THE END

### 3. 推论

- 1) 两个不平行的晶面  $(h_1k_1l_1)$  和  $(h_2k_2l_2)$  必定属于同一个晶带，其晶带轴  $[uvw]$  可由下式求得：

$$[uvw] = |h_1k_1l_1| \times |h_2k_2l_2|$$

- 2) 已知一个晶带中的任意两个晶带面  $(h_1k_1l_1)$  和  $(h_2k_2l_2)$ ，则符合下式的晶面  $(h_3k_3l_3)$  也属于该带：

$$(h_1k_1l_1) + (h_2k_2l_2) = (h_3k_3l_3)$$

## 课堂练习

1. 写出立方晶系  $[001]$  晶带中任意 6 个晶带面
2. 判断下列 6 个晶面是否属于同一个晶带. 若是, 写出晶带轴.

$(\bar{1}\bar{1}1)$   $(1\bar{1}1)$   $(111)$   $(\bar{1}11)$   $(110)$   $(123)$

否

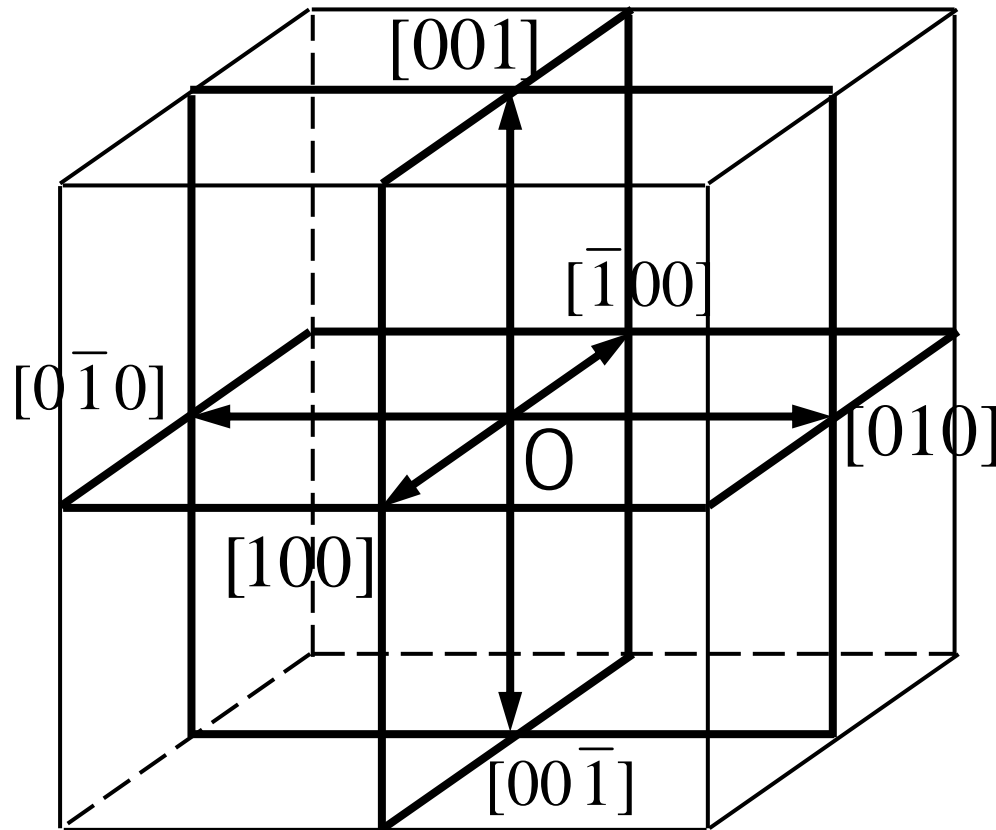
3. 立方晶系  $\{111\}$  晶面族中的面是否属于同一个晶带. 若是, 写出晶带轴.

否

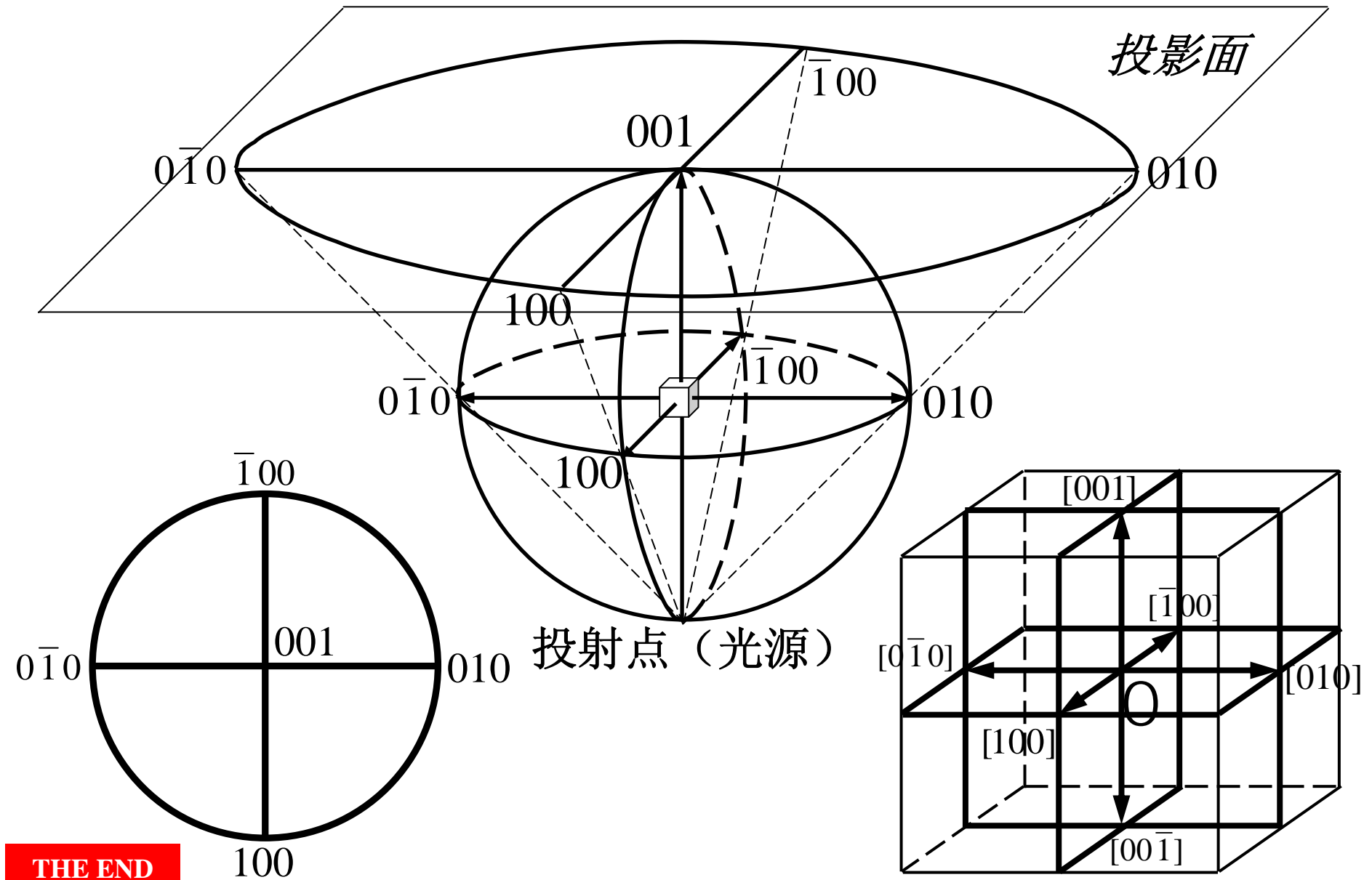
THE END

## 六、晶体的极射赤面投影图

### 1. 投影原理（以立方晶系为例）

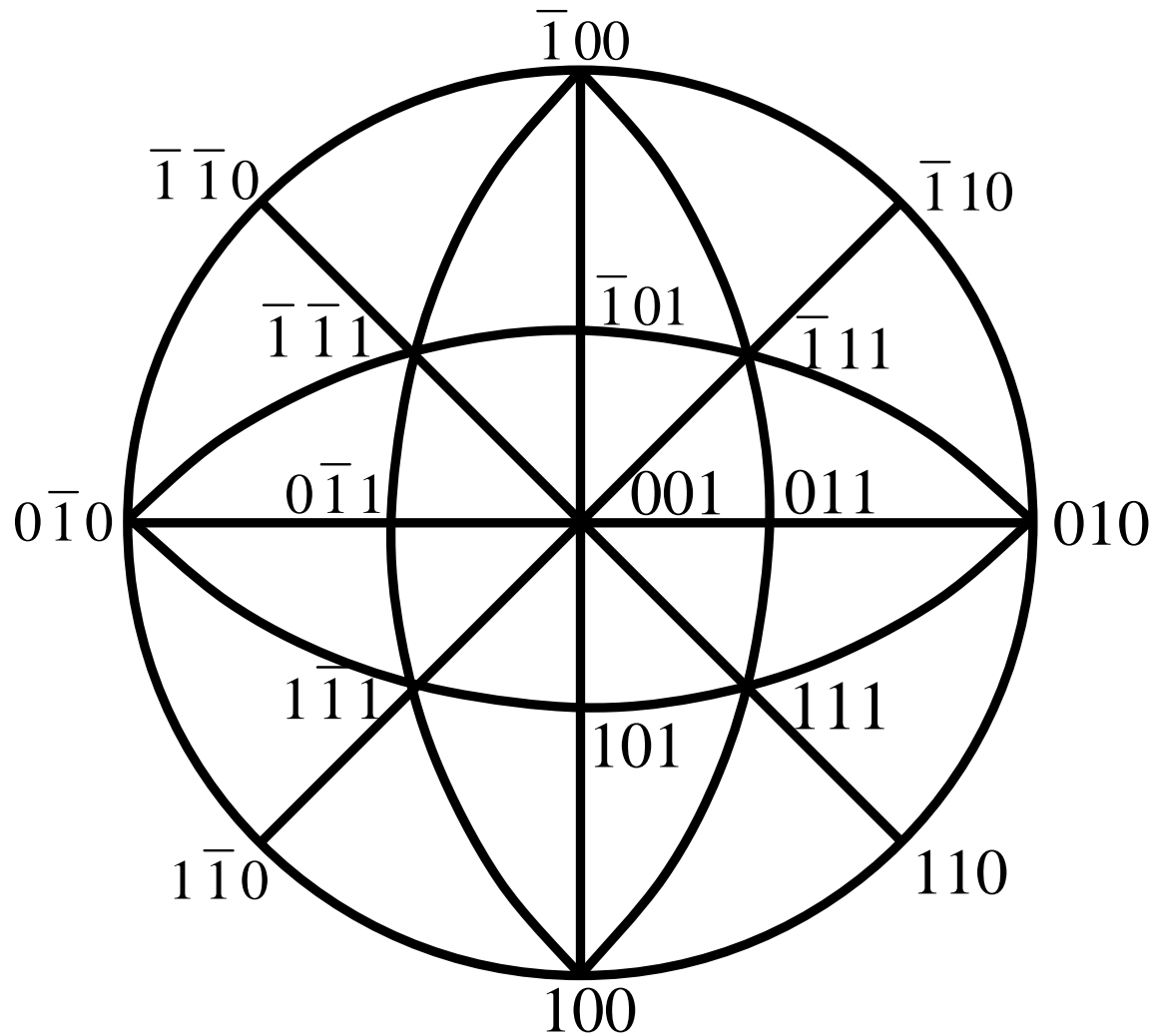


THE END



THE END





立方晶系的 (001) 标准投影图

THE END

# 第二节 纯金属的晶体结构

## CRYSTAL STRUCTURE OF PURE METALS

金属的典型晶体结构

多晶型性

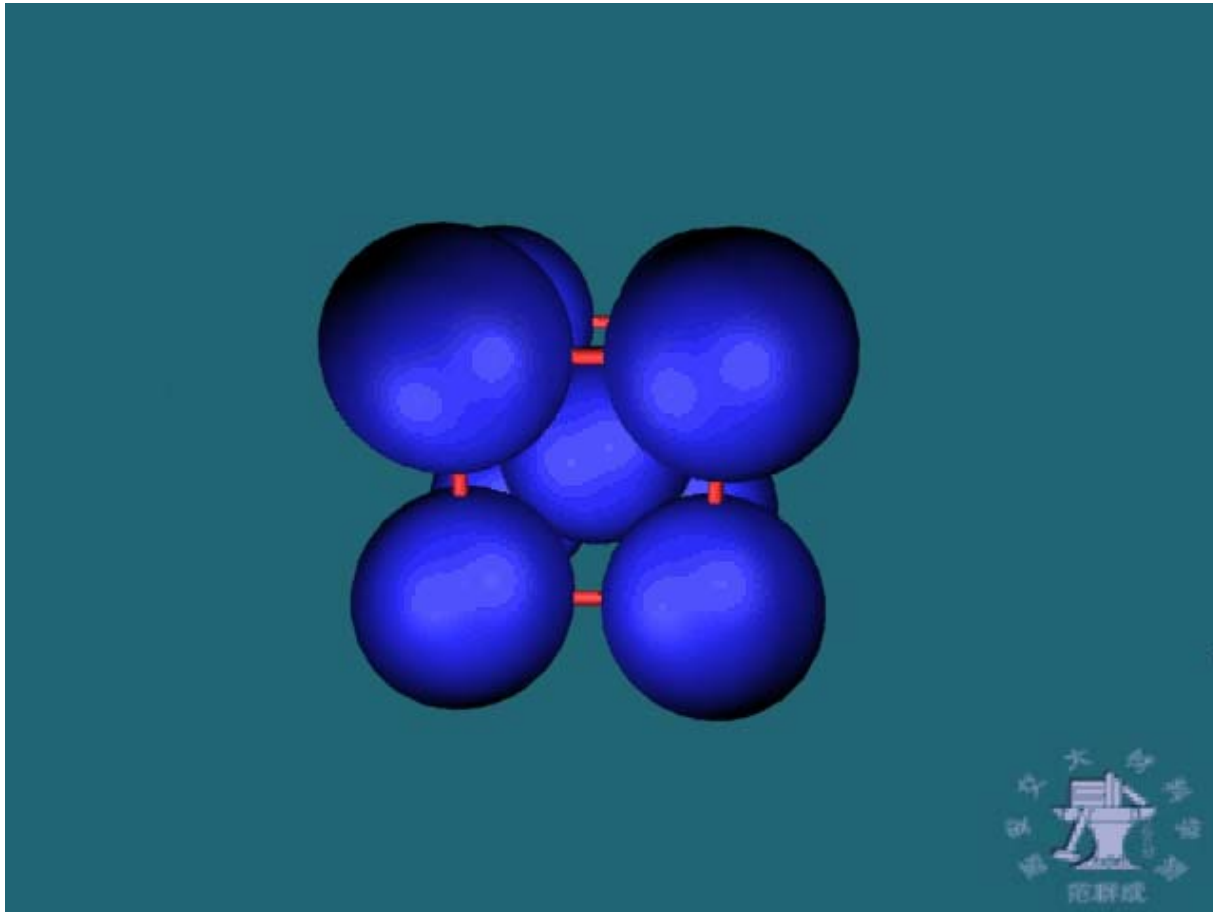
晶体的原子半径

THE END

# 一、金属的典型晶体结构

体心立方结构 BCC (body-centered cubic)

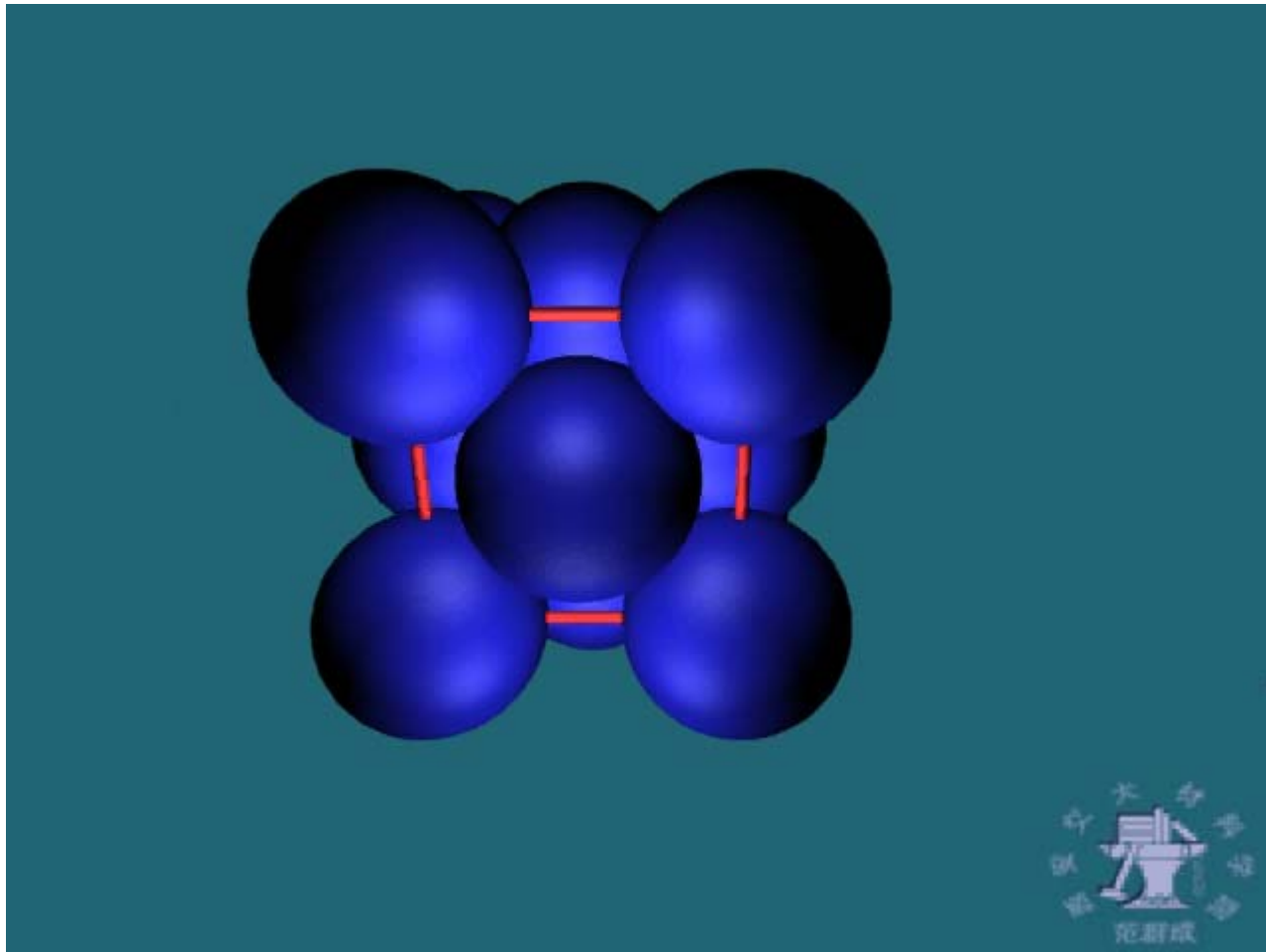
Cr, V,  $\beta$ -Ti,  $\alpha$ -Fe,  $\delta$ -Fe...



THE END

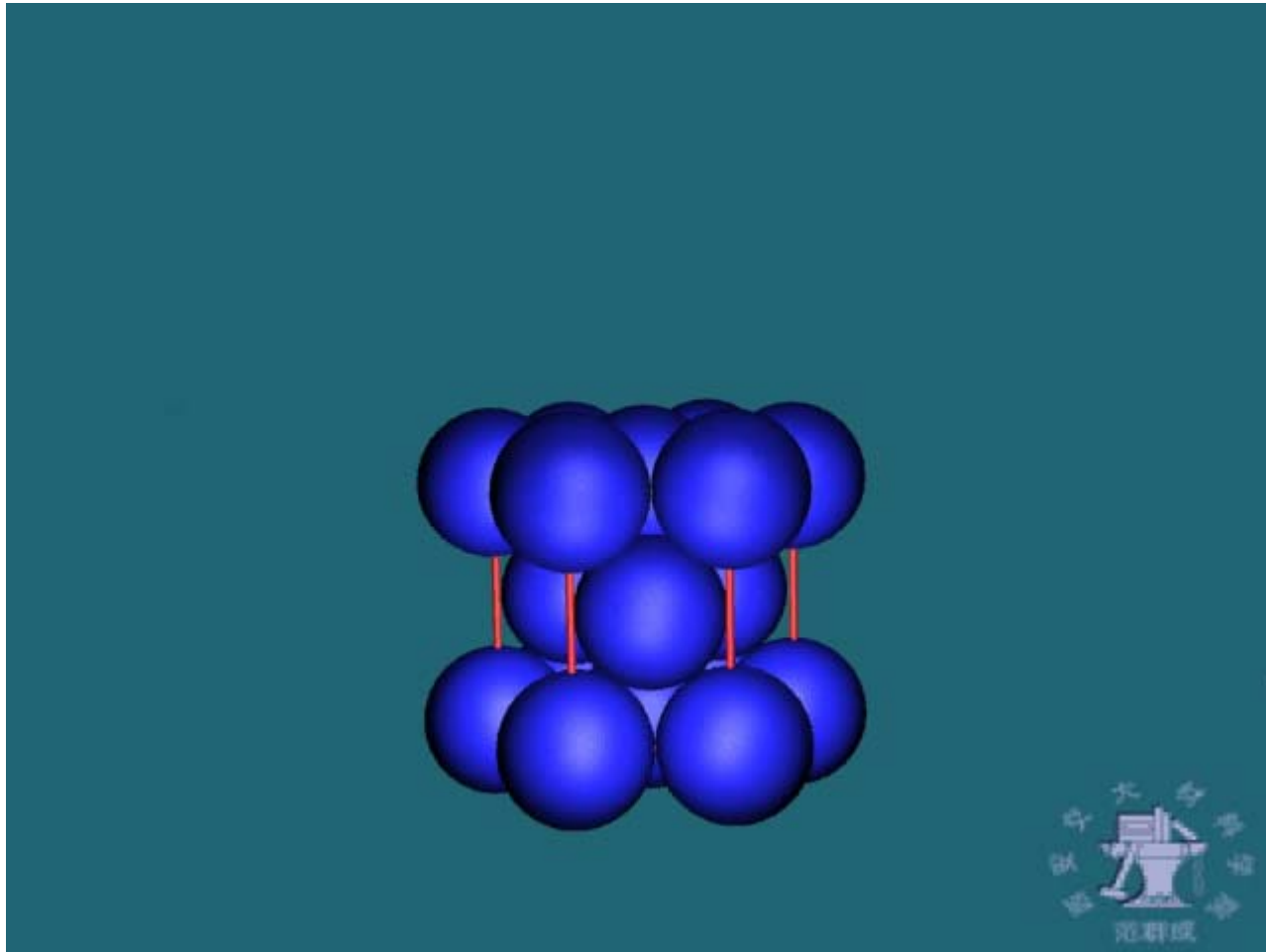
# 面心立方结构 FCC (face-centered cubic)

Cu, Ni, Al,  $\gamma$ -Fe...



# 密排六方结构 CPH (close-packed hexagonal)

Zn, Mg ,  $\alpha$ -Ti ...



原子密排面和密排方向

一个晶胞中的原子数

原子的配位数

点阵常数

致密度

间隙

原子堆垛方式

THE END

# 1. 原子最密排面和最密排方向

结构类型	最密排面	最密排方向
bcc	$\{110\}$	$\langle 111 \rangle$
fcc	$\{111\}$	$\langle 110 \rangle$
cph	$(0001)$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$

# 2. 一个晶胞中的原子数

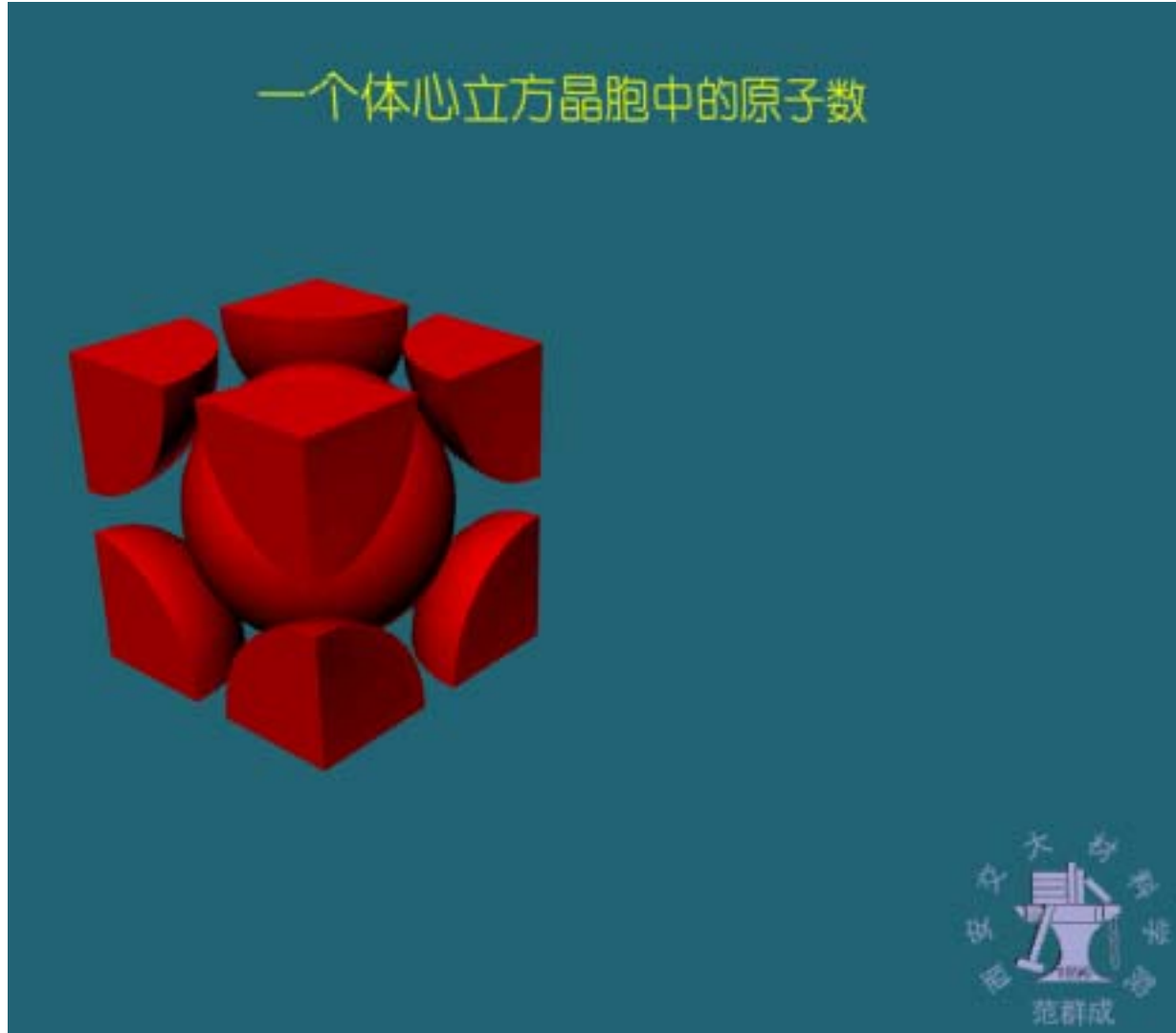
bcc  
2

fcc  
4

cph  
6

THE END

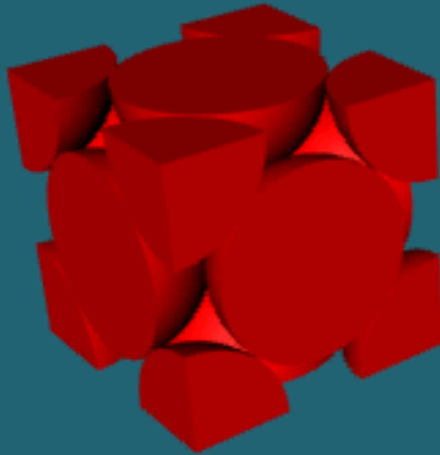
# 一个体心立方晶胞中的原子数：2





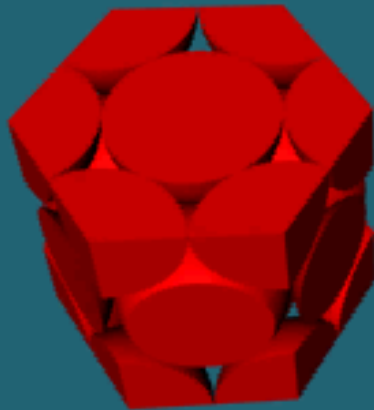
# 一个面心立方晶胞中的原子数：4

一个面心立方晶胞中的原子数



# 一个密排六方晶胞中的原子数：6

一个密排六方晶胞中的原子数



### 3. 原子的配位数 — 晶体中任一原子周围最近邻且等距离的原子数

bcc  
8

fcc  
12

cph  
12

### 4. 点阵常数 — 晶胞的棱边长度 $a$ 、 $b$ 、 $c$ （用原子刚球半径 $r$ 表示）

结构类型	点阵常数特征	点阵常数
bcc	$a=b=c$	$a = 4(\sqrt{3}/3)r$
fcc	$a=b=c$	$a = 2\sqrt{2}r$
cph	$a=b \neq c$	$a = 2r$

THE END

## 5. 致密度 — 晶胞中原子体积占总体积的分数

**bcc**

$$\frac{\sqrt{3}}{8} \pi \approx 0.68$$

**fcc**

$$\frac{\sqrt{2}}{6} \pi \approx 0.74$$

**cph**

$$\frac{\sqrt{2}}{6} \pi \approx 0.74$$

## 6. 间隙 — 若将晶体中的原子视为球形，则相互接触的最近邻原子间的空隙称为间隙。

间隙内能容纳的最大刚性球的半径称为间隙半径  $r_B$ 。

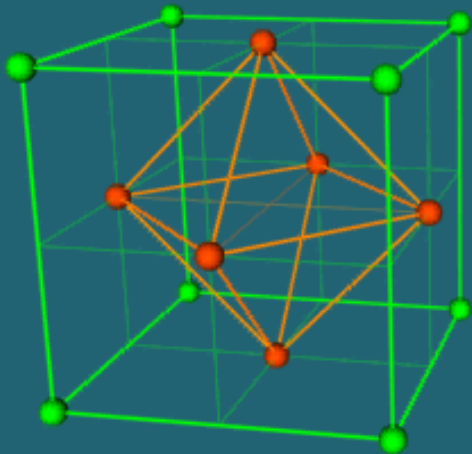
间隙大小常用间隙半径与原子半径  $r_A$  之比  $r_B / r_A$  表示。

THE END

# 1) 面心立方结构晶体中的间隙

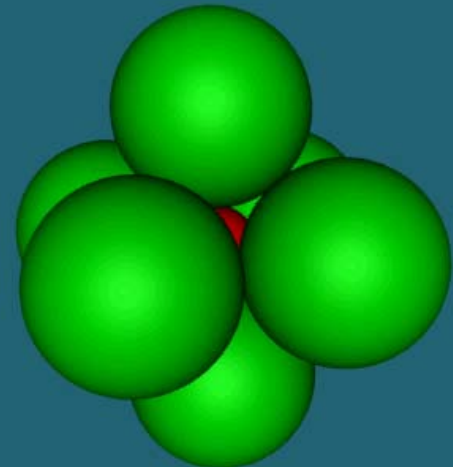
正八面体间隙：位于晶胞各棱边中点及体心位置。  
一个晶胞中共有4个。

面心立方八面体间隙



$$r_B / r_A \approx 0.414$$

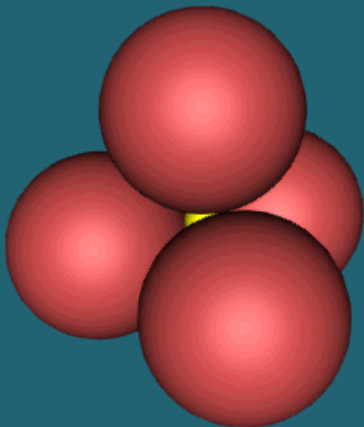
面心立方结构中八面体间隙的刚球模型



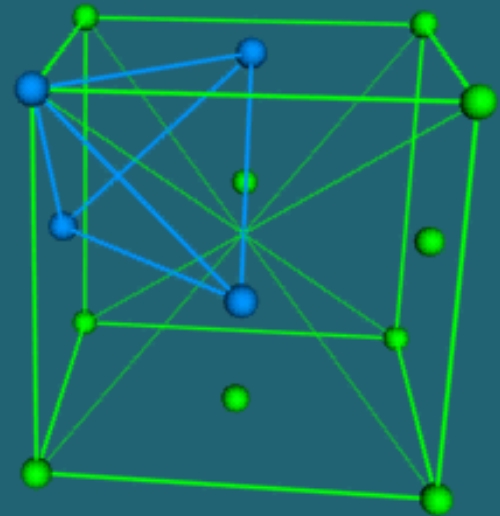
正四面体间隙：位于晶胞体对角线的四分之一处。  
一个晶胞中共有8个。

$$r_B / r_A \approx 0.225$$

面心立方结构中四面体间隙的刚球模型

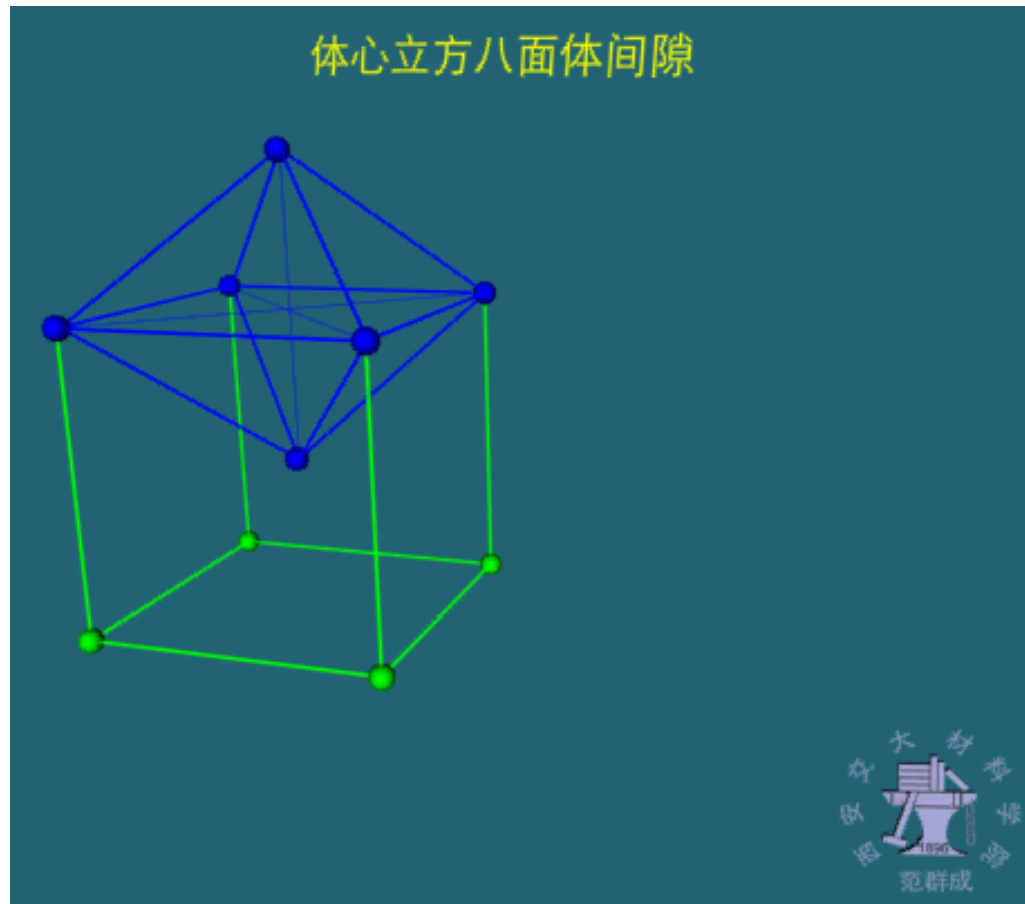


面心立方四面体间隙



## 2) 体心立方结构晶体中的间隙

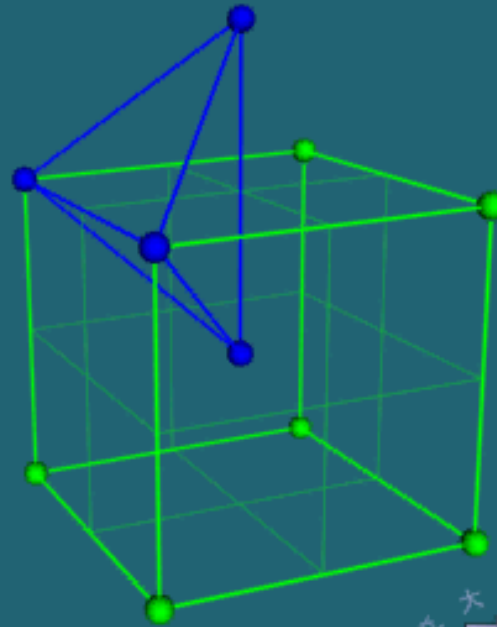
扁八面体间隙：位于晶胞各棱边中点及面心处。  
一个晶胞中共有6个。  $r_B / r_A \approx 0.155$



THE END

四面体间隙：位于晶胞各面中线的四分之一处。  
一个晶胞中共有12个。  $r_B / r_A \approx 0.291$

体心立方四面体间隙

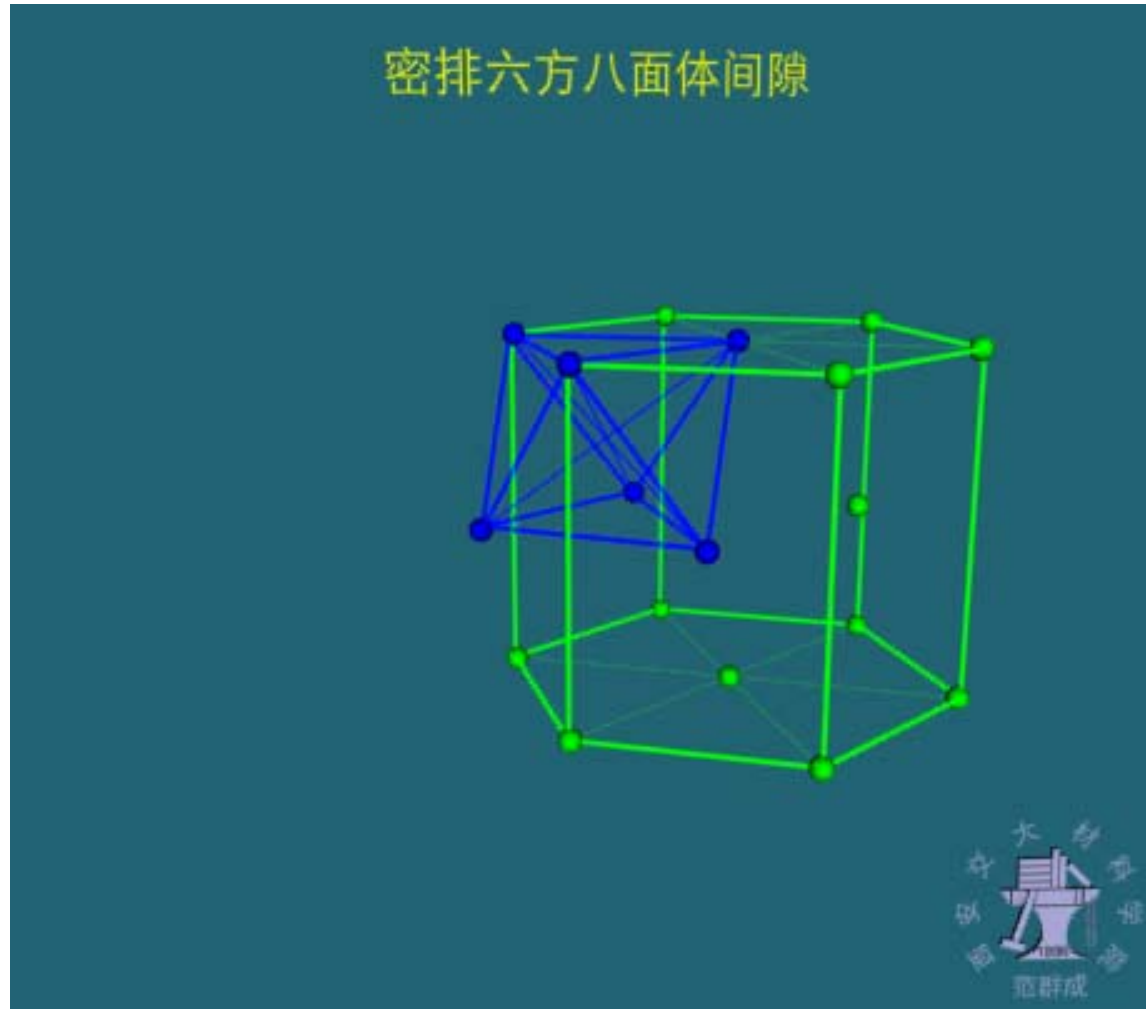


THE END



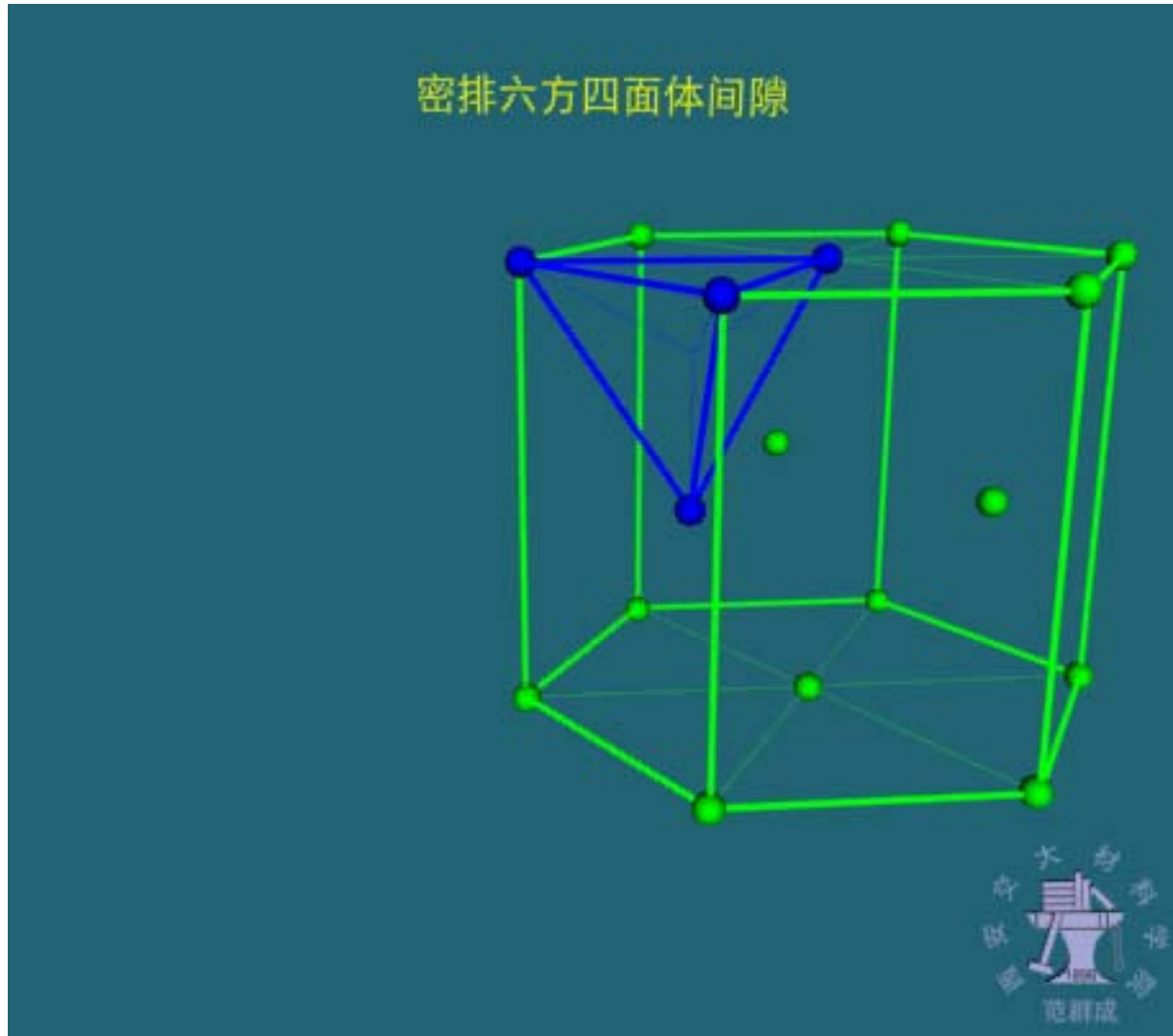
### 3) 密排六方结构晶体中的间隙

正八面体间隙：一个晶胞中共有6个.  $r_B / r_A \approx 0.414$



THE END

正四面体间隙：一个晶胞中共有12个.  $r_B / r_A \approx 0.225$



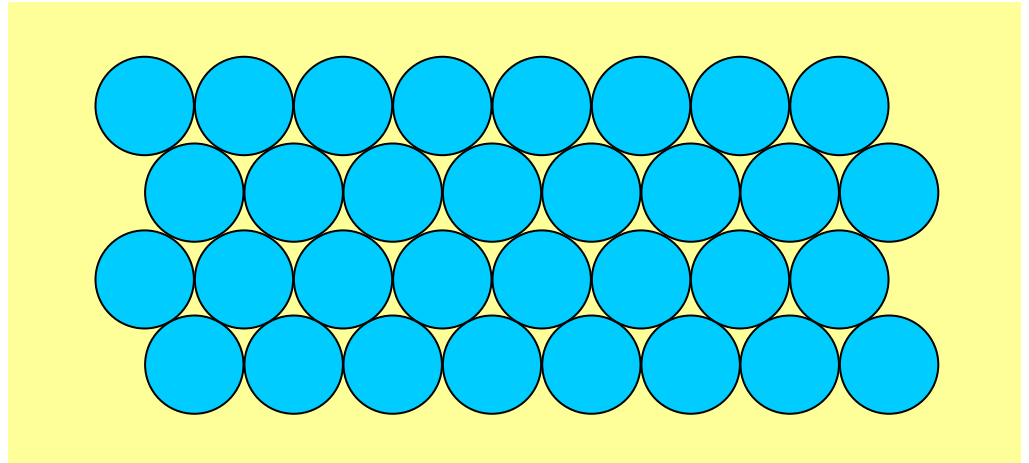
THE END

表 2-4 三种典型晶体结构中的间隙

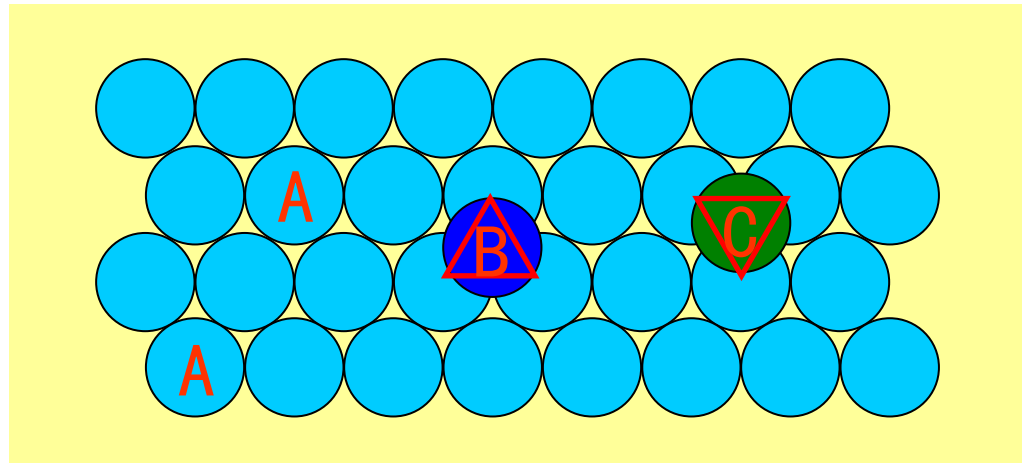
晶体类型	间隙类型	一个晶胞内的间隙数	原子半径 $r_A$	间隙半径 $r_B$	$r_B/r_A$
A1(fcc)	正四面体	8	$a\sqrt{2}/4$	$(\sqrt{3} - \sqrt{2})a/4$	0.225
	正八面体	4		$(2 - \sqrt{2})a/4$	0.414
A2(bcc)	四面体	12	$a\sqrt{3}/4$	$(\sqrt{5} - \sqrt{3})a/4$	0.291
	扁八面体	6		$(2 - \sqrt{3})a/4$	0.155
A3(hcp)	四面体	12	$a/2$	$(\sqrt{6} - 2)a/4$	0.225
	正八面体	6		$(\sqrt{2} - 1)a/2$	0.414

## 7. 原子的堆垛方式( 仅介绍 fcc 和 cph )

### 1) fcc和cph的 原子密排面

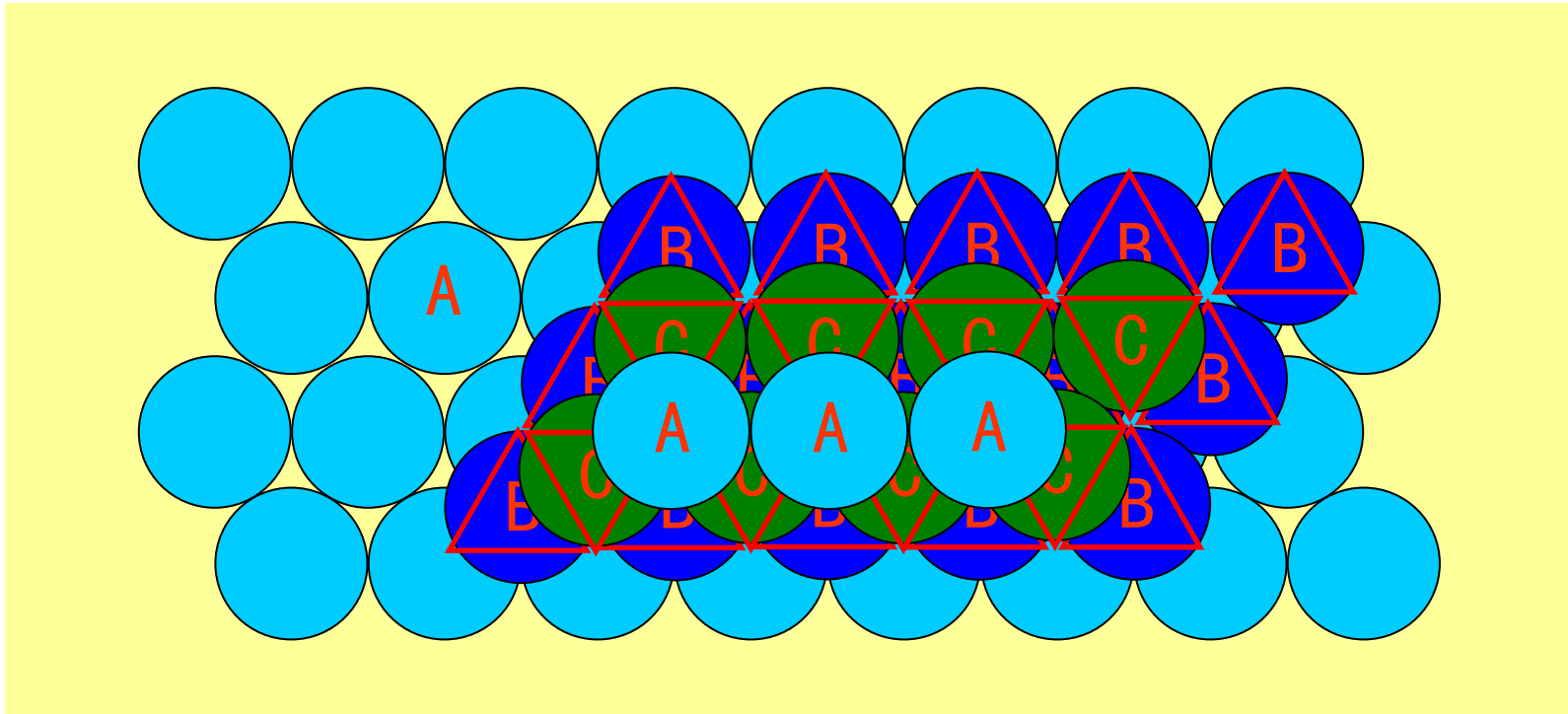


### 2) 原子密排面上可 堆垛的不同位置



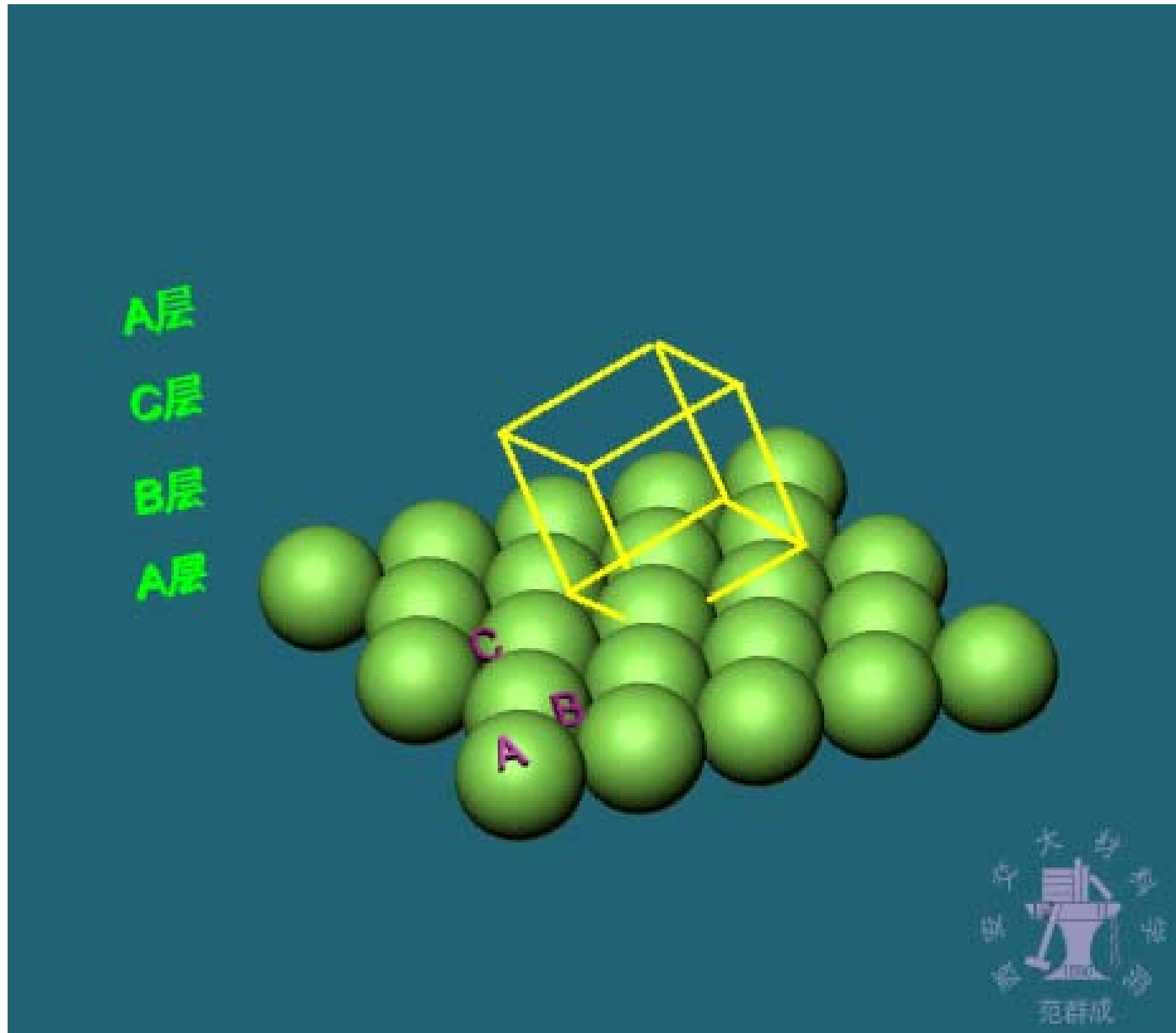
THE END

### 3) 面心立方结构的堆垛次序

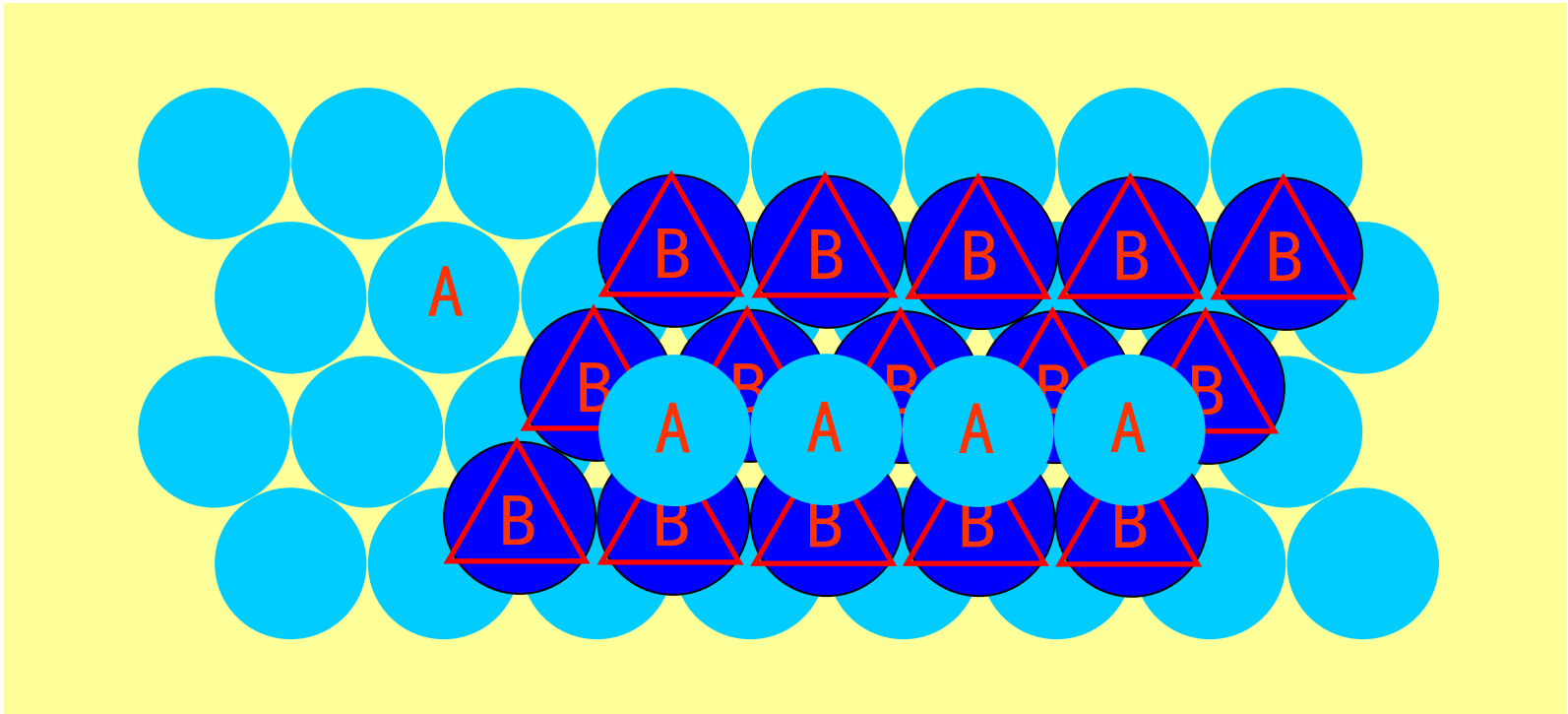


ABCABCABC..... 或  $\triangle \triangle \triangle \triangle \dots$

THE END



## 4) 密排六方结构的堆垛次序



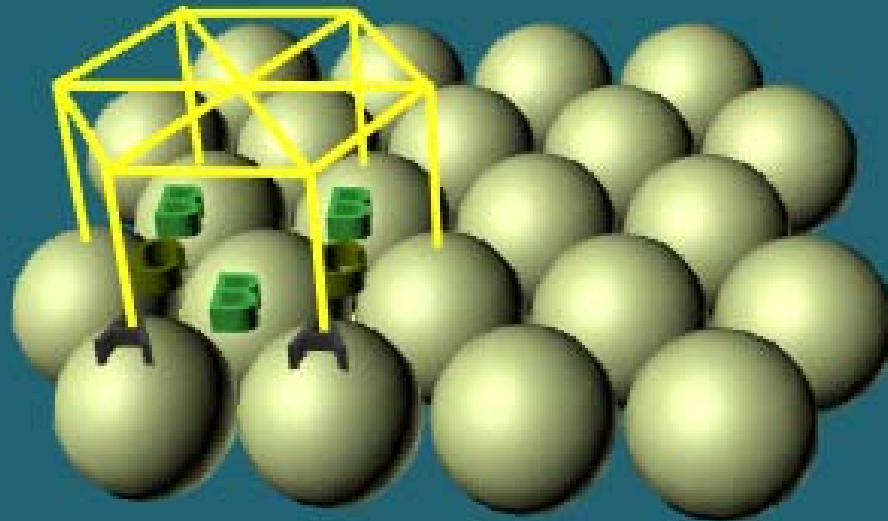
ABABAB ..... 或  $\triangle \nabla \triangle \nabla \dots$

THE END

A层

B层

A层



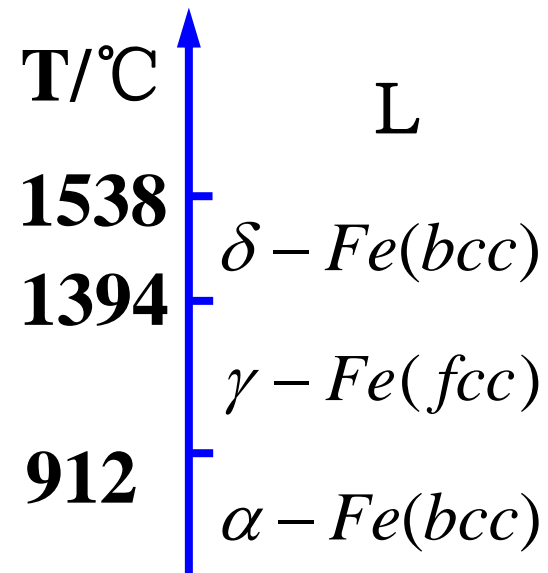


## 二、多晶型性

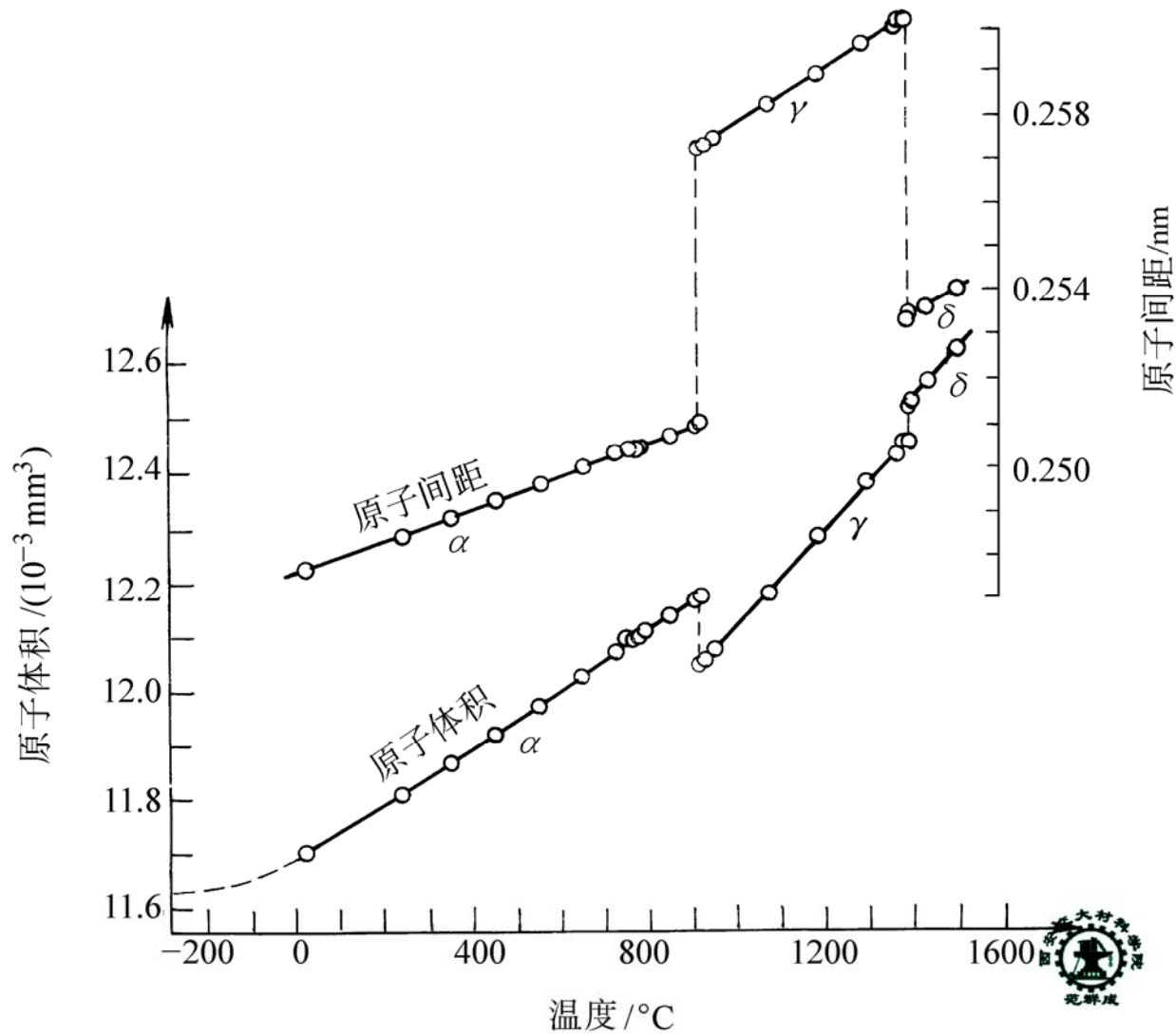
1. 多晶型性 — 某些晶体在不同的条件(温度、压力等) 具有不同类型晶体结构的性质。  
同种元素的不同结构称为同素异构。  
同素异构体之间的相互转变称为同素异构转变，此时，晶体性能发生突变。

### 2. 举例

一个大气压下，纯铁具有三种不同的晶体结构



THE END



## 纯铁加热时的膨胀曲线

THE END

### 三、晶体的原子半径

1. **原子半径** — 若将晶体中的原子看成刚球，则晶体中最近邻的原子中心间距的一半定义为原子半径。

2. 影响原子半径的主要因素

1) 温度与压力的影响

原子半径随晶体的温度及压力改变而改变

2) 结合键的影响

结合键增强时，原子（或离子）半径变小

Fe

0.124nm

Fe<sup>2+</sup>

0.083nm

Fe<sup>3+</sup>

0.067nm

THE END

### 3) 配位数的影响

原子半径随配位数降低而减小

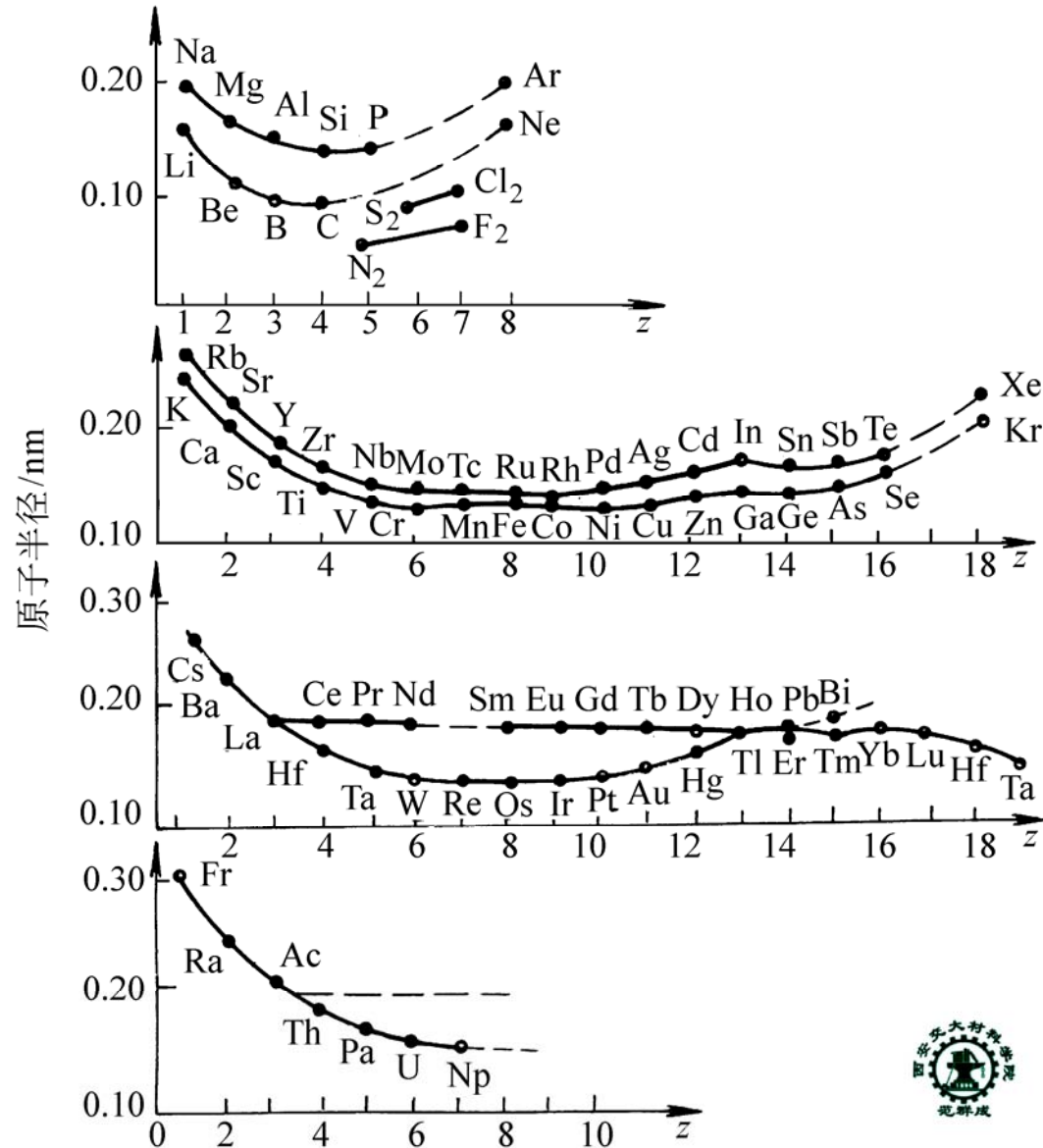
表 2-5 原子半径与配位数的关系

配 位 数	12	10	8	6	4	2	1
原 子 半 径	1.00	0.986	0.97	0.96	0.88	0.81	0.72
原子半径减少百分数		1.4%	3%	4%	12%	19%	28%



### 4) 原子核外层电子结构的影响

原子半径随原子序数递增呈周期性变化



THE END

# 第三节 离子晶体的结构

## STRUCTURE OF IONIC CRYSTALS

离子晶体的主要特点

离子半径、配位数和负离子配位多面体

离子晶体的结构规则

离子晶体的典型结构

THE END

# 一、离子晶体的主要特点

离子键结合，键合力强，高熔点，小热胀系数，高硬度，高脆性，绝缘性，无色透明

## 二、离子半径、配位数和负离子配位多面体

1. 离子半径 — 从原子核中心到其最外层电子的平衡距离。

用X射线结构分析，可测得正负离子半径之和

$$R_0 = R^+ + R^-$$

再用鲍林法计算出  $R^+$  或  $R^-$ ，再求得  $R^-$  或  $R^+$

THE END

## 用鲍林法计算离子半径：

单价离子半径：  $R_1 = C_n / (Z - \sigma)$

多价离子半径：  $R_w = R_1 (W)^{-Z(n-1)}$

式中，Z — 原子序数

W — 离子价数

$\sigma$  — 屏蔽常数

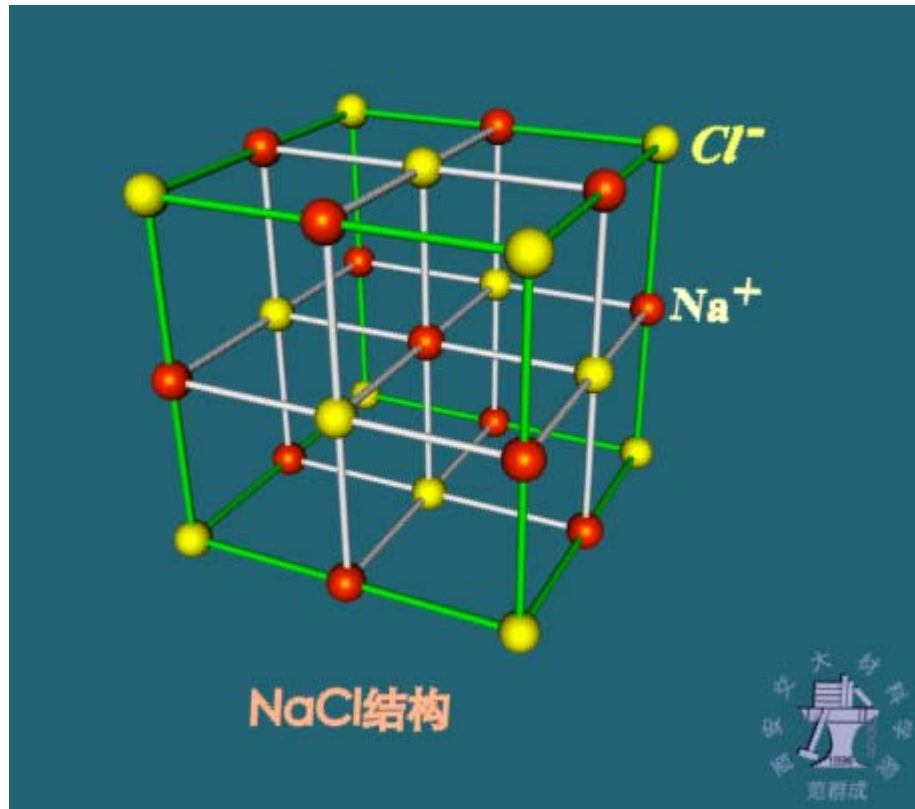
n — 外层电子的主量子数

$C_n$  — 由 n 决定的常数



## 2. 离子配位数 — 离子周围最近邻等距离的异号离子数

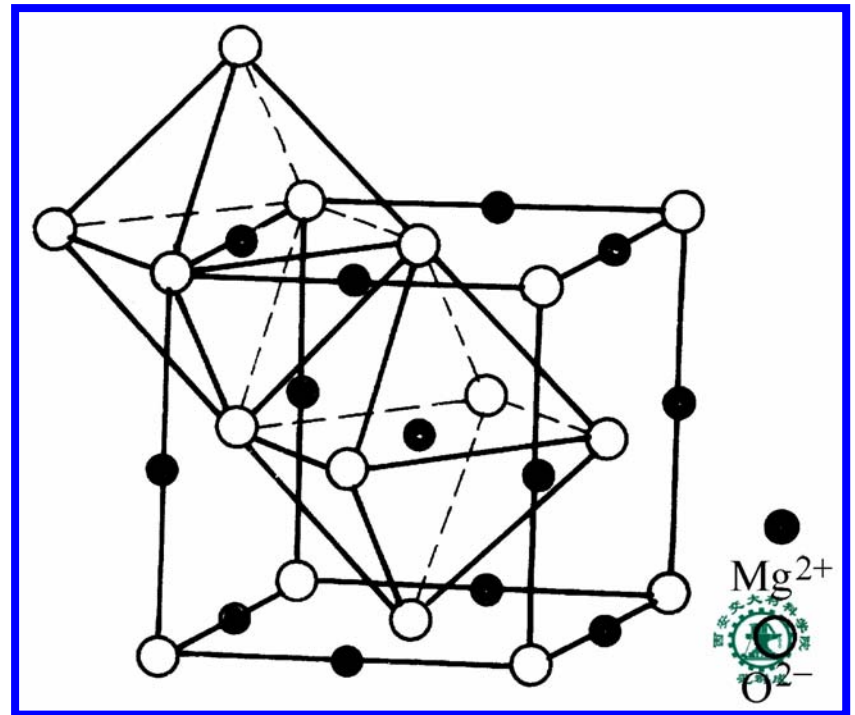
如, NaCl 晶体中,  $Na^+$  的配位数为 6 ,  
 $Cl^-$  的配位数也为 6



THE END

### 3. 负离子配位多面体

- 1) 离子晶体可以看成是由负离子配位多面体堆积而成.
- 2) 负离子配位多面体由正离子周围最近邻等距离的负离子所构成的多面体, 正离子位于多面体中心.





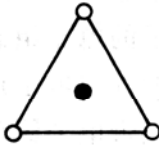

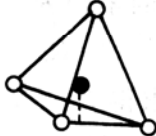

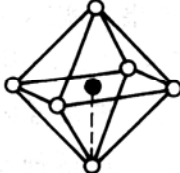

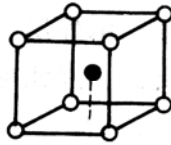

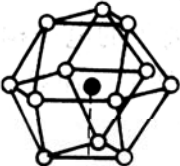

MgO晶格中的配位多面体—镁氧八面体  $[\text{MgO}_6]$  的连接方式

### 3) 负离子配位多面体的形状

取决于正、负离子半径之比

$$R^+ / R^-$$

表 2-6 离子半径比 ( $R^+/R^-$ )、配位数与负离子配位多面体的形状

$R^+ / R^-$	正离子配位数	负离子配位多面体的形状		
$0 \rightarrow 0.155$	2	哑铃状		
$0.155 \rightarrow 0.225$	3	三角形		
$0.255 \rightarrow 0.414$ <i>0.225</i>	4	四面体		
$0.414 \rightarrow 0.732$	6	八面体		
$0.732 \rightarrow 1.00$	8	立方体		
1.00	12	最密堆积		

THE END

## 三、离子晶体的结构规则

### 1. 鲍林第一规则 — 负离子配位多面体规则

离子晶体中，正离子周围形成一个负离子配位多面体，正负离子间的平衡距离取决于离子半径之和，而正离子的配位数则取决于正负离子的半径比。

### 2. 鲍林第二规则 — 电价规则（共用同一个顶

点的多面体数目，即负离子的配位数）。

正离子的静电键强度： $S = Z^+ / n$

负离子的电价： $Z^- = \sum S_i = \sum (Z^+ / n)_i$

式中， $n$  — 正离子的配位数

$S_i$  — 负离子周围第  $i$  个正离子的静电键强度

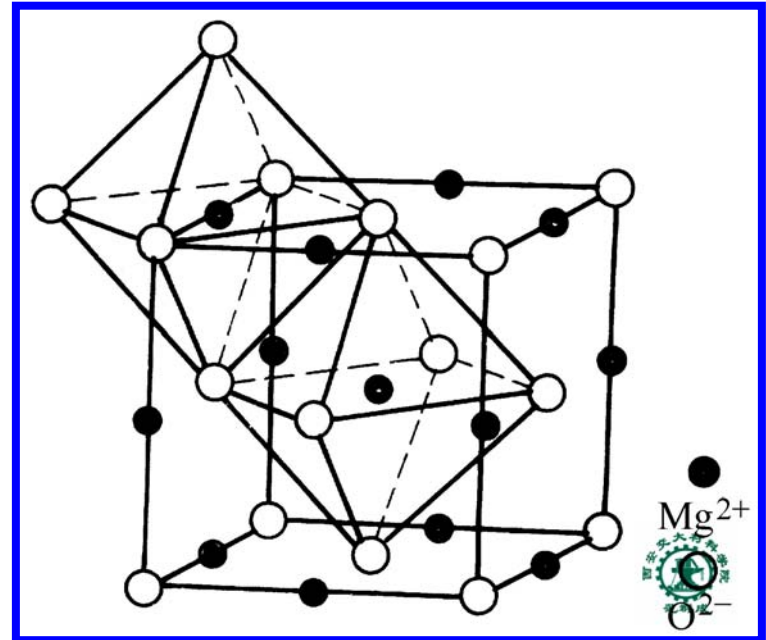
例如，对于MgO:

$$Z^{+} = 2 \quad Z^{-} = 2$$

$$n = 6$$

则， $S = 1/3$ ， $i = 6$

即 6 个  $[\text{MgO}_6]$  八面体  
共用一个顶点



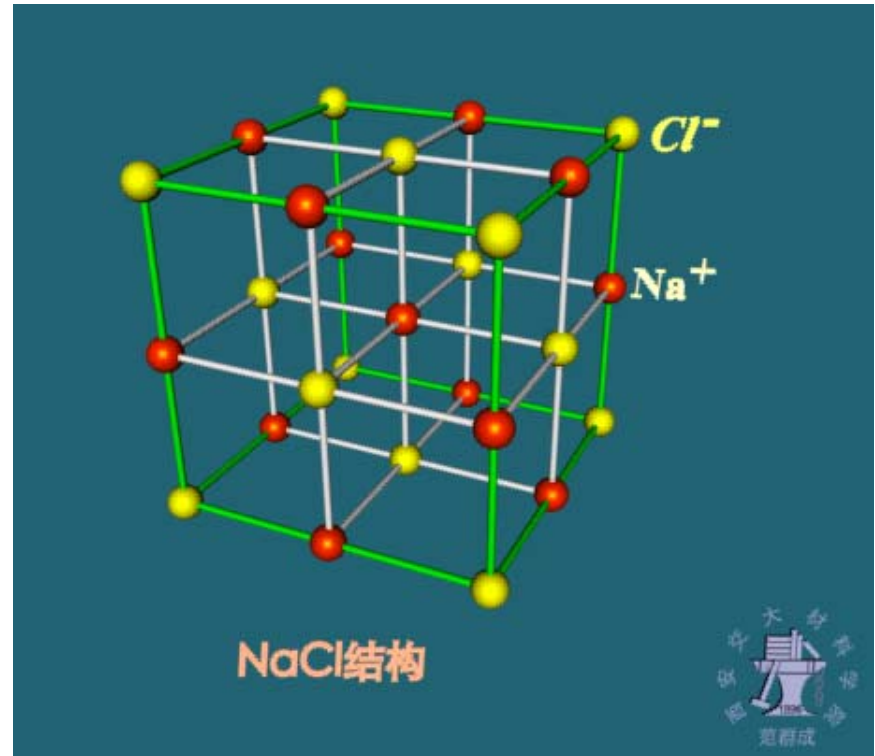
### 3. 鲍林第三规则 — 负离子配位多面体共用点、棱和面的规则

在一配位结构中，共用棱特别是共用面的存在，会降低这个结构的稳定性。对于电价高、配位数低的正离子来说，这个效应更为显著。

THE END

## 四、离子晶体的典型结构

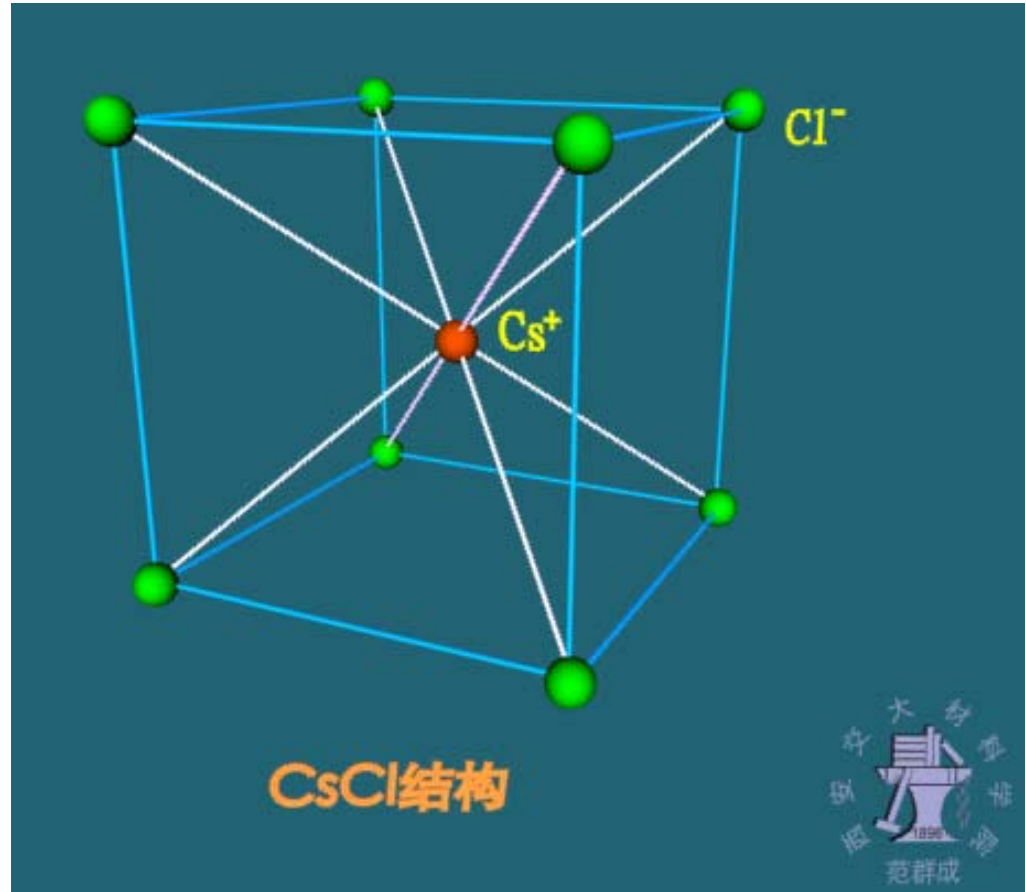
### 1. NaCl 晶型



晶型	点阵类型	基元	正离子 配位数	负离子 配位数	负离子配 位多面体	该晶型的其 他晶体举例
NaCl	面心立方	1个正离子 1个负离子	6	6	八面体	MgO, CaO, FeO, NiO, ...

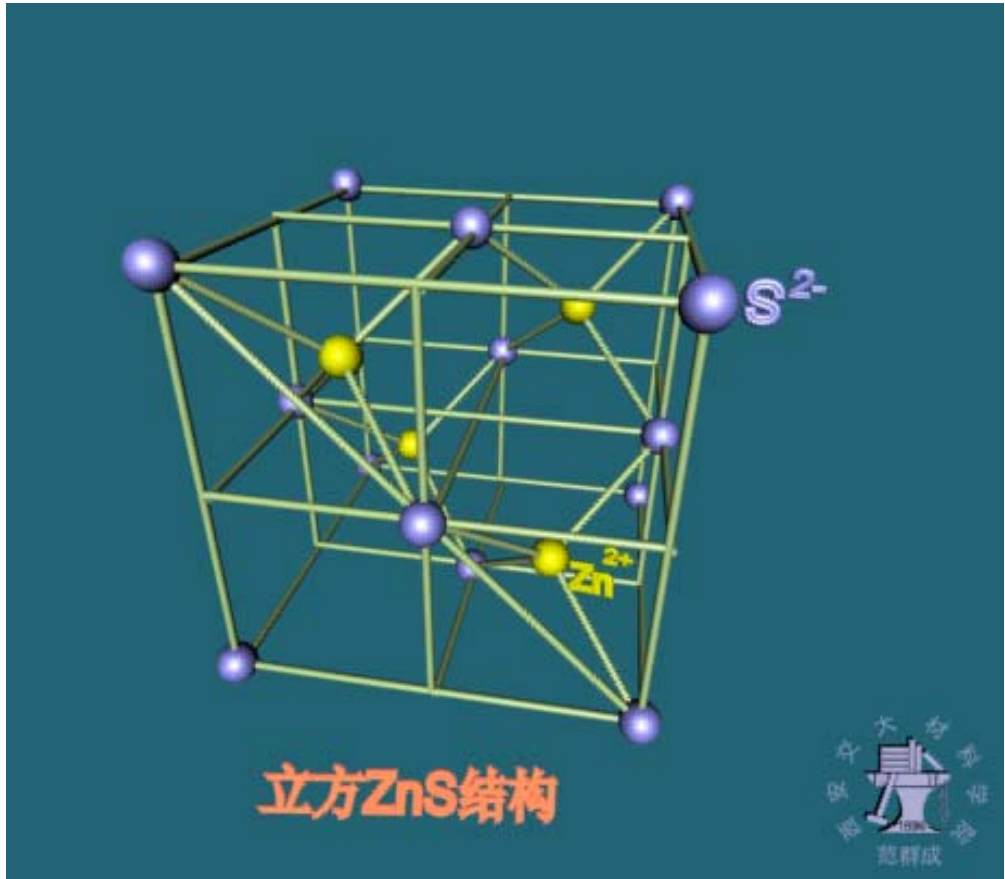


## 2. CsCl 晶型



晶型	点阵类型	基元	正离子配位数	负离子配位数	负离子配位多面体	该晶型的其他晶体举例
CsCl	简单立方	1个正离子 1个负离子	8	8	立方体	CsBr, CsI, ...

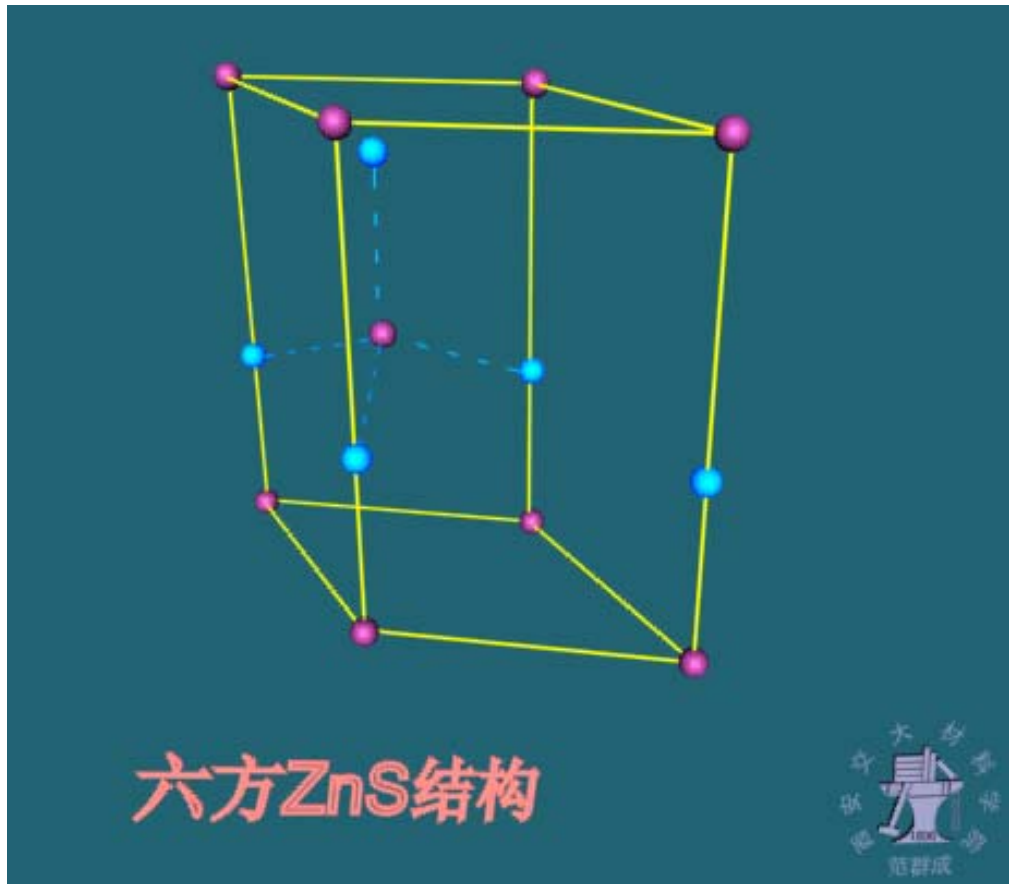
### 3. 立方ZnS (闪锌矿) 晶型



晶型	点阵类型	基元	正离子 配位数	负离子 配位数	负离子配 位多面体	该晶型的其 他晶体举例
立方ZnS	面心立方	1个正离子 1个负离子	4	4	四面体	GaAs, AlP, ...



# 4. 六方ZnS (纤锌矿) 晶型



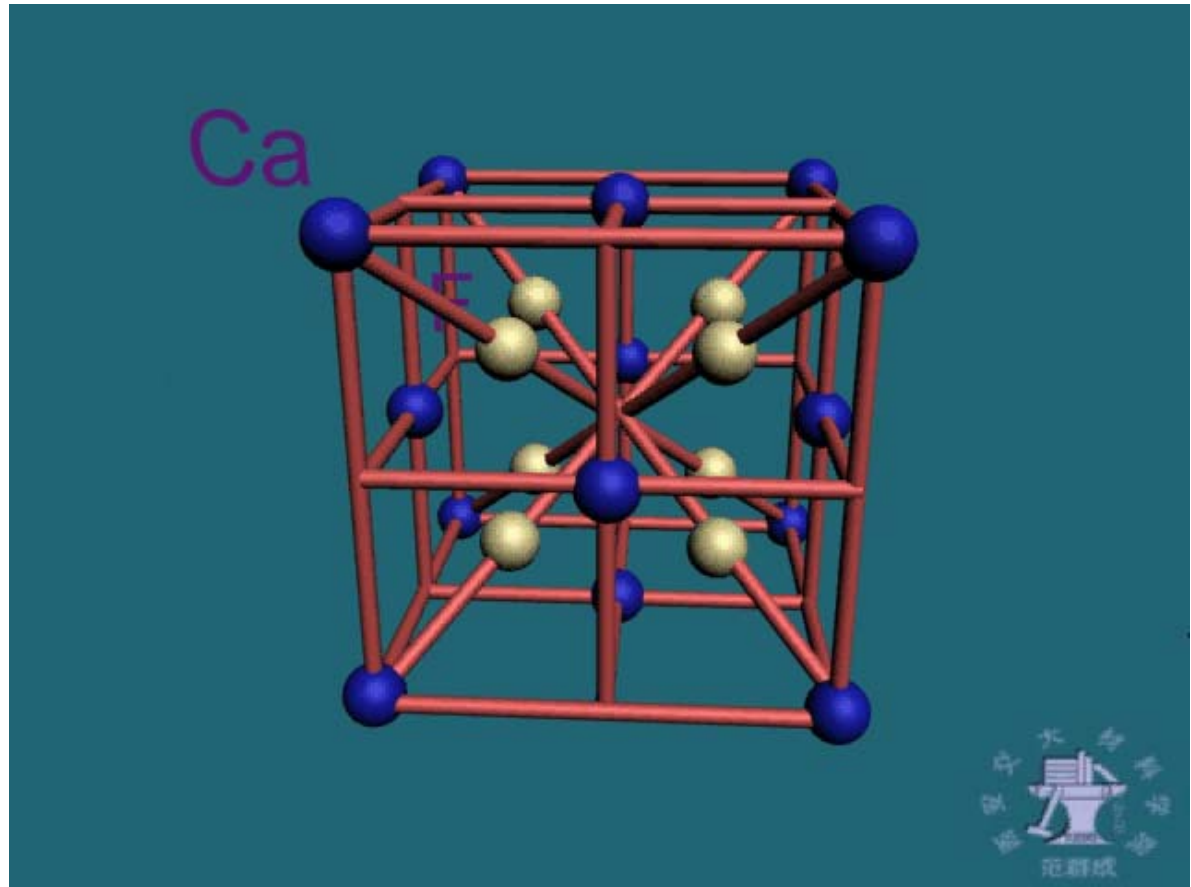
晶型	点阵类型	基元	正离子配位数	负离子配位数	负离子配位多面体	该晶型的其他晶体举例
六方ZnS	简单六方	1个正离子 1个负离子	4	4	四面体	ZnO, SiC, ...

## 课外思考题

关于六方  $\text{ZnS}$  的晶体结构，教材中 (p59) 指出：...该类结构实际上是由负离子 ( $\text{S}^{2-}$ ) 和正离子 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) 各自形成的密排六方点阵穿插而成，其中一个点阵相对于另一个点阵沿 C 轴位移了三分之一的点阵矢量。

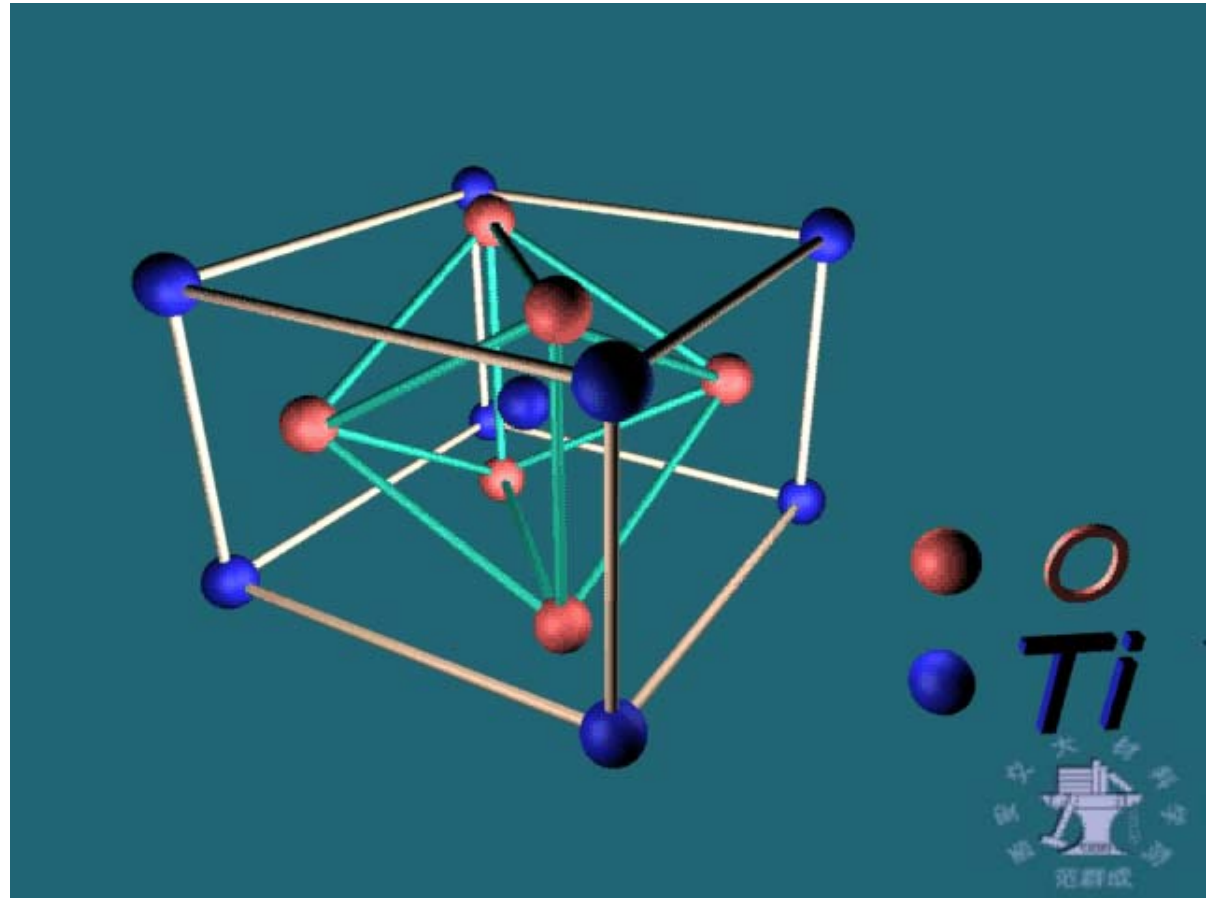
你认为这段话有错误否？为什么？

## 5. $\text{CaF}_2$ (萤石) 晶型



晶型	点阵类型	基元	正离子 配位数	负离子 配位数	负离子配 位多面体	该晶型的其 他晶体举例
$\text{CaF}_2$	面心立方	1个正离子 2个负离子	8	4	立方体	$\text{ZrO}_2$ , $\text{ThO}_2$ , $\text{Mg}_2\text{Si}$ , $\text{CuMgSb}$ , ...

## 6. $\text{TiO}_2$ (金红石) 晶型

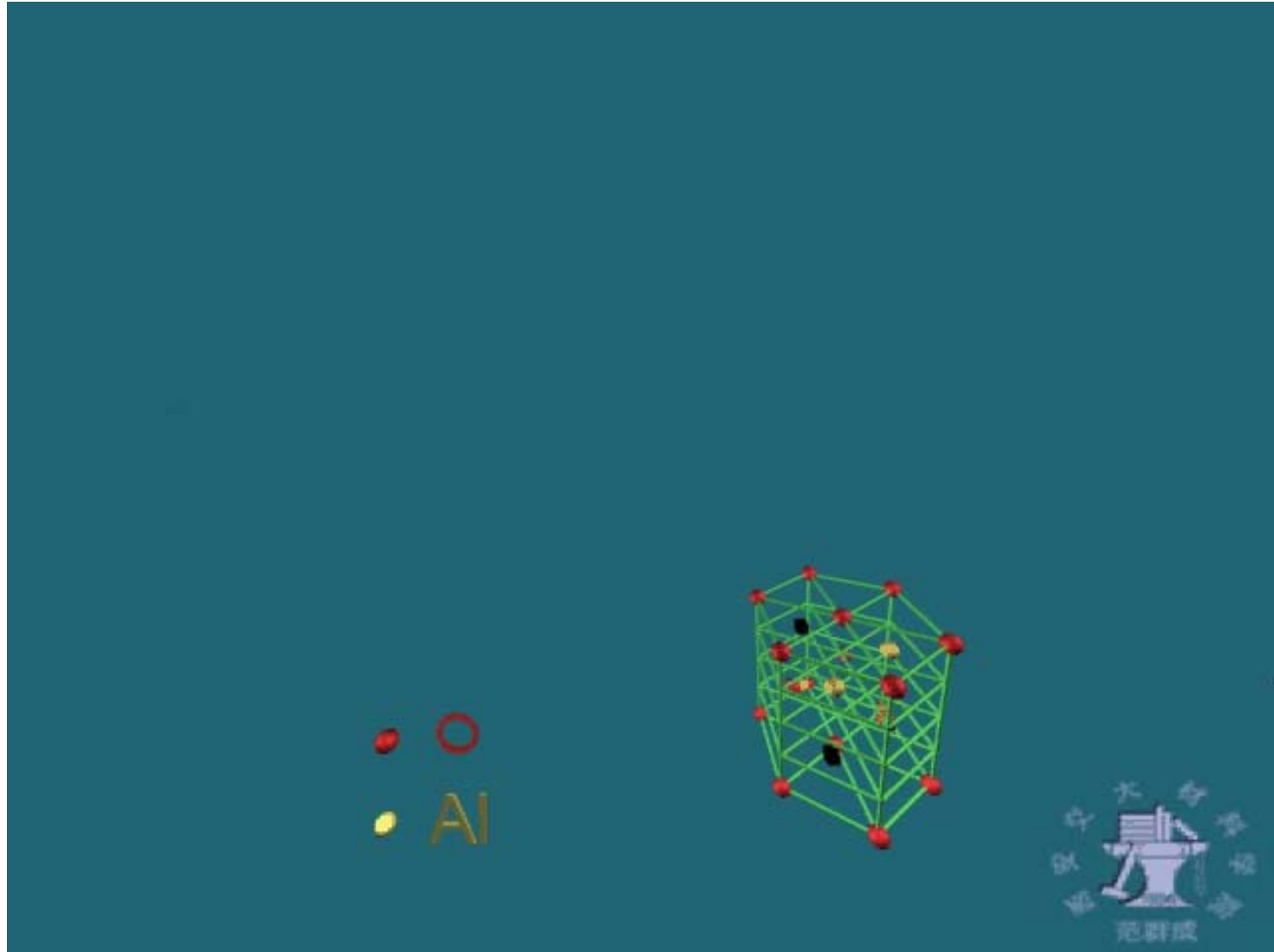


晶型	点阵类型	基元	正离子 配位数	负离子 配位数	负离子配 位多面体	该晶型的其 他晶体举例
$\text{TiO}_2$	体心四方	1个正离子 2个负离子	6	3	八面体	$\text{VO}_2$ , $\text{NbO}_2$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{PbO}_2$ , ...

## 7. $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (尖晶石) 晶型



## 8. $\text{Al}_2\text{O}_3$ (刚玉) 晶型



# 第四节 共价晶体的结构

## STRUCTURE OF COVALENT CRYSTALS

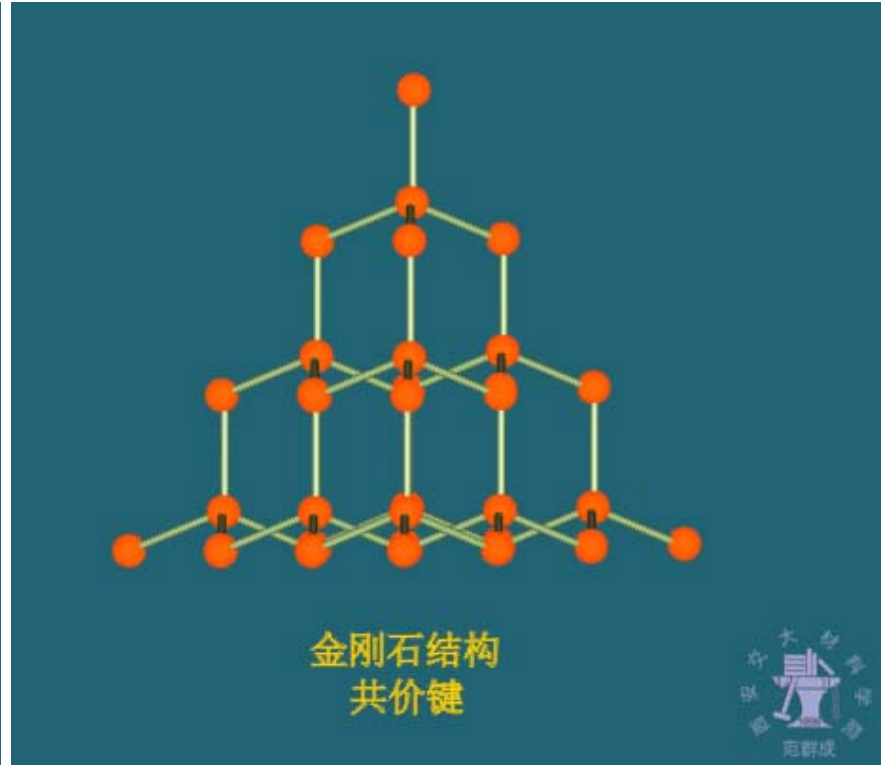
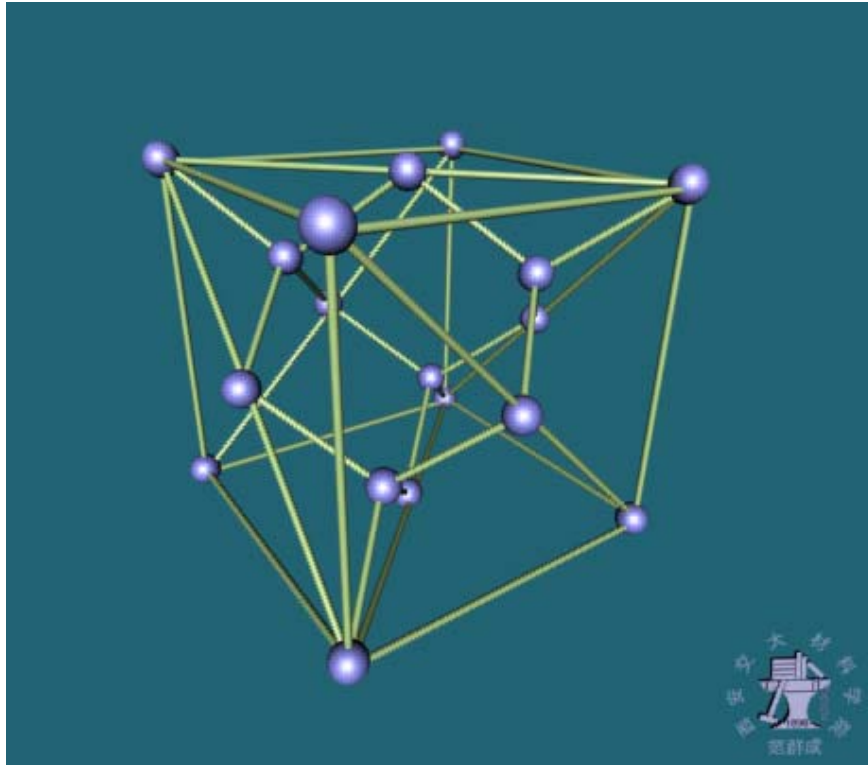
### 一、共价晶体的主要特点

1. 共价键结合，键合力通常强于离子键
2. 键的饱和性和方向性，配位数低于金属和离子晶体
3. 高熔点、高硬度、高脆性、绝缘性

### 二、共价晶体的典型结构

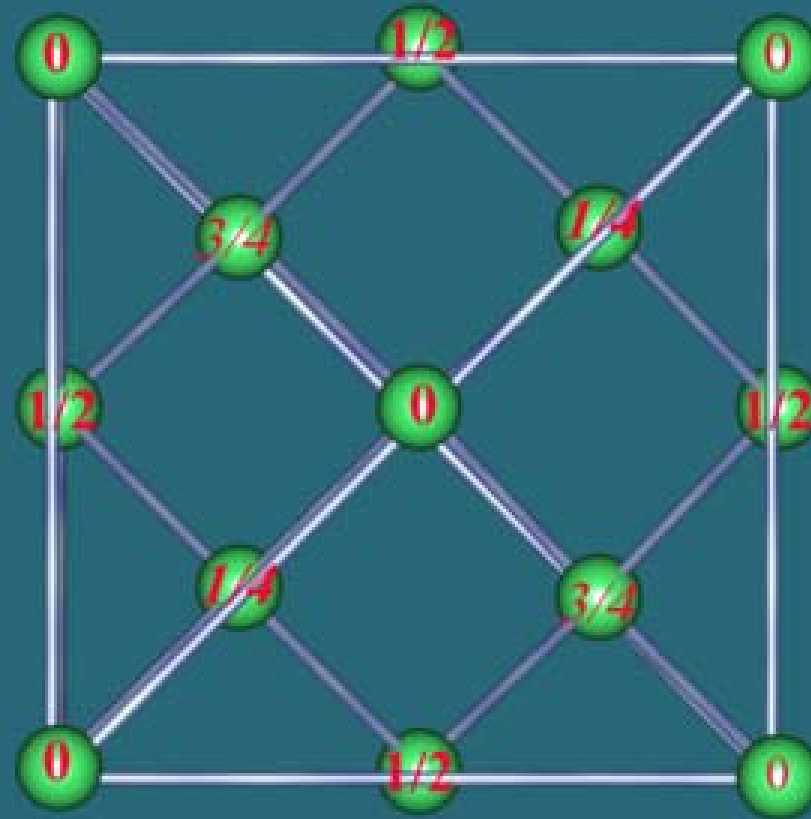
THE END

# 1. 金刚石晶型



晶型	点阵类型	基元	配位数	该晶型的其他晶体举例
金刚石	面心立方	2 个原子	4	Si, Ge, Sn, ...

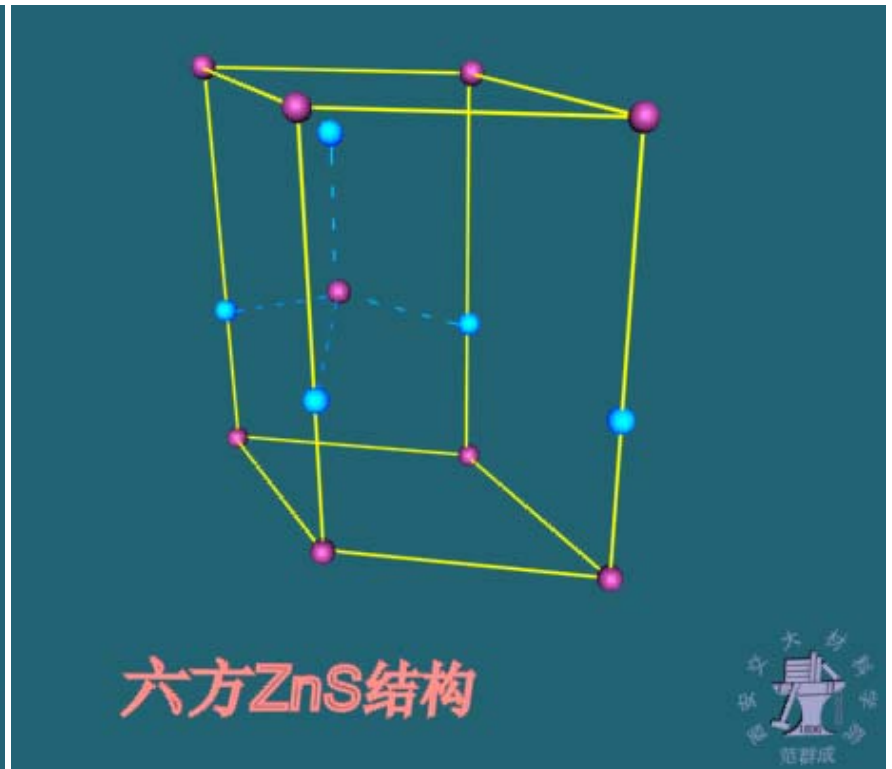
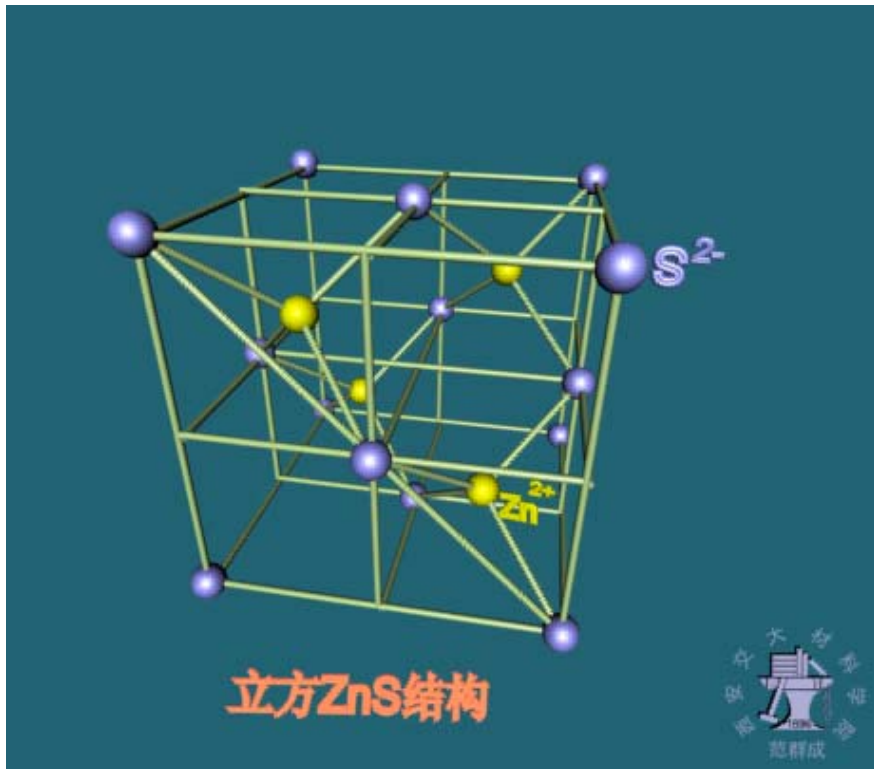




金刚石结构  
原子在晶胞底面的投影

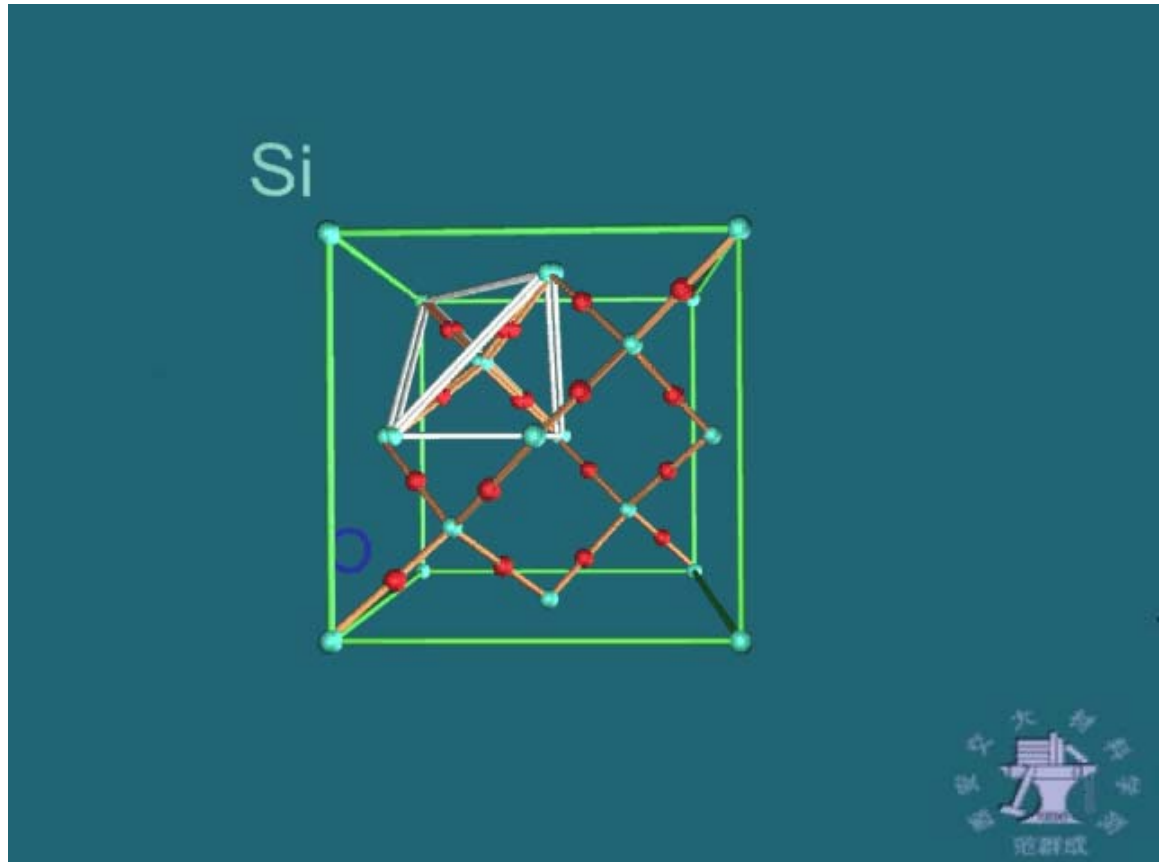


## 2. ZnS 晶型



THE END

### 3. $\text{SiO}_2$ ( $\text{AB}_2$ ) 晶型



晶型	点阵类型	基元	A原子 配位数	B原子 配位数	该晶型的其 他晶体举例
$\text{SiO}_2$ ( $\text{AB}_2$ )	面心立方	2个A原子 4个B原子	4	2	$\text{GeO}_2$ , ...

# 本章课外作业

1(2)(3), 2, 3, 4, 7(1)(2), 8, 10, 14

THE END