

第一章 晶体结构

第一节 晶体学基础

为了更有效地使用材料以及开发设计新材料，必需了解影响材料性能的各种因素，掌握提高其性能的途径。材料的性能受到许多方面因素的影响，是一个十分复杂的问题，但长期的实践和探索研究表明，决定材料性能的基本因素是它们内部的微观构造，即其内部结构和组织状态。这就促使人们致力于材料内部构造的研究，以能从其内部的矛盾性来找出改善和发展材料的途径。

固态物质按其原子（或分子）的聚集状态可分为两大类：晶体与非晶体。我们经常看到自然界的许多晶体具有规则的外形（例如：天然金刚石、结晶盐、水晶等等），但是，晶体的外形不一定是规则的，这与晶体的形成条件有关，如果条件不具备，其外形也会变得不规则。固态的非晶体实际上是一种过冷状态的液体，只是其物理性质不同于通常的液体而已。玻璃就是一个典型的例子，故往往将非晶态的固体称为玻璃体。在晶体中，原子（或分子）在三维空间作有规则的周期性重复排列；而非晶体就不具有这一特点，原子虽亦处于紧密聚集的状态，但不存在长程的周期性排列。从液态到非晶态固体的转变是逐渐过渡的，没有明显的凝固点（反之亦然，无明显的熔点）；而液体转变为晶体则是突变的，有一定的凝固点和熔点。非晶体的另一特点是沿任何方向测定其性能所得结果都是一致的，不因方向而异，称为各向同性或等向性。晶体就不是这样，沿着一个晶体的不同方向所测得的性能并不相同（如导电性、导热性、热膨胀性、弹性、强度、光学数据以及外表面的化学性质等等），晶体的异向性是其原子的规则排列而造成的。非晶体在一定条件下可转化为晶体。例如，玻璃经高温长时间加热后能形成晶态玻璃；而通常呈晶体的物质如果将它从液态快速冷却或采用一些特殊的制备方法可能得到非晶体。从上述对物态的分析可知，要了解和掌握材料的性能，不能根据它们的外观，而应从其内部的原子排列情况来确定。分析研究材料晶体的内部结构已成为研究材料的一个重要方面，许多问题的认识和解决都与之密切相关。

晶体可以有单晶体和多晶体之分，由一个核心（称为晶核）生长而成的晶体称为单晶体。一些天然晶体如金刚石、水晶等都是单晶体；现在人工制备的有半导体工业用的单晶硅和锗，激光技术中用的红宝石和钇铝石榴石，以及金属或合金单晶等一大批单晶体。在单晶体中，原子都是按同一取向排列的。金属及陶瓷等很大一部分材料，在固态时通常都是晶体，但是这些材料通常是由许多不同位相的小晶体所组成，称为多晶体。这些小晶体往往呈颗粒状，不具有规则的外形，故称为晶粒。由于材料的许多特性都与其结晶状态有关，因

此，要更深入地了解材料，必须首先掌握其晶体基本构造情况，包括晶体中原子的相互作用和结合力，原子的聚集状态和分布规律，各种晶体的特点和彼此之间的差异等等。

一、空间点阵

(一) 空间点阵的概念

为了便于分析研究晶体中原子或分子的排列情况，可把它们抽象为规则排列于空间的无数个几何点，这些点可以是原子或分子的中心，也可以是彼此等同的原子群或分子群的中心，但各个点的周围环境都必须相同。这种点子的空间排列称为空间点阵，简称点阵；点阵中的点称为阵点或结点。在表达空间点阵的几何图形时，为了观察方便起见，可作许多平行的直线把阵点连接起来，构成三维的几何格架，如图 1-1 所示。显然，在某一空间点阵中，各阵点在空间的位置是一定的，而通过阵点所作的空间格架则因直线的取向不同可有多种形式，因此必须强调指出，阵点是构成空间点阵的基本要素。

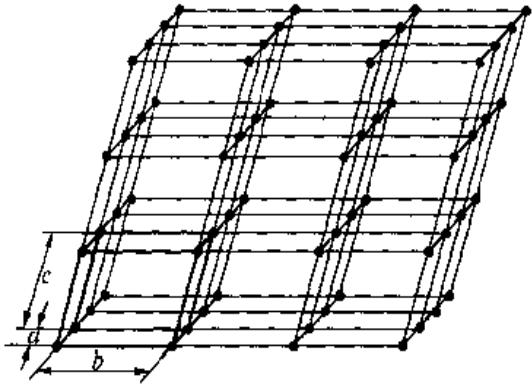


图 1-1 空间点阵的一部分

(二) 晶胞

从图 1-1 可以看出，位于同一直线上的阵点，每隔一个相等的距离就重复出现；同样，位于同一平面上的阵点构成了二维的点阵平面，将点阵平面沿一定方向平移一定距离，其阵点亦具有重复性。总之，由于各阵点的周围环境相同，空间点阵具有周期重复性。因此，为了说明点阵排列的规律和特点，可在点阵中取出一个具有代表性的基本单元（通常是取一个最小的平行六面体）作为点阵的组成单元，称为晶胞。在图 1-1 的左下方以粗黑线标出的平行六面体就是这个点阵的晶胞。可见，将晶胞作三维的重复堆砌就构成了空间点阵。同一空间点阵可因选取方式不同而得到不相同的晶胞，图 1-2 表示出在一个二维点阵中取出的不同晶胞。为此，要求在选取晶胞时应能尽量反映出该点阵的对称性，一般是选取只在每个角上有一阵点的最小平行六面体作为晶胞，称为初级晶胞或简单晶胞；有时为了更好地表现出点阵的对称性，亦可不取简单晶胞而使晶胞中心或面的中心也存在有阵点，如体心（在六面体的中心有一阵点）、面心（在六面体的每个面中心有一阵点）或底心（在上、下底面中心各有一阵点）的晶胞。

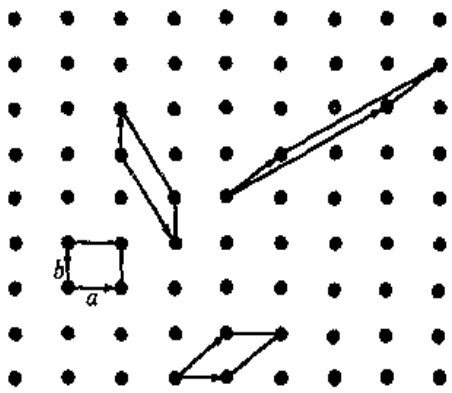


图 1-2 在点阵中选取晶胞

通过晶胞角上的某一阵点（往往取左下角后面一点），沿其三个棱边作坐标轴 X 、 Y 、 Z （称为晶轴），

则此晶胞就可由其三个棱边的边长 a 、 b 、 c (称为点阵常数) 及晶轴之间的夹角 α 、 β 、 γ 这六个参数所完全表达出来 (图 1-3)。事实上, 采用三个点阵矢量 a 、 b 、 c 来描述晶胞将更为方便。这三个矢量不仅确定了晶胞的形状和大小, 并且完全确定了此空间点阵。只要任选一个阵点为原点, 以这三个矢量作平移 (即平移的方向和单位距离由点阵矢量所规定), 就可以确定空间点阵中任何一个阵点的位置

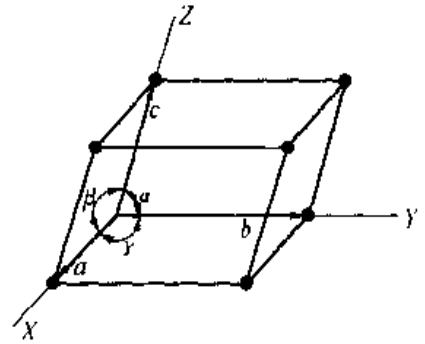


图 1-3 晶胞、晶轴和点矢量

$$\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (1-1)$$

式中, \mathbf{r}_{uvw} 为从原点到某一阵点的矢量; u 、 v 、 w 分别表示沿三个点阵矢量的平移量, 亦即该阵点的坐标。

(三) 晶系

在晶体学中, 常按“晶系”对晶体进行分类, 这是根据其晶胞外形即棱边长度之间的关系和晶轴夹角情况而加以归类的, 故只考虑 a 、 b 、 c 是否相等, α 、 β 、 γ 是否相等和它们是否呈直角等因素, 而不涉及晶胞中原子的具体排列情况。在这种情况下, 晶系只有 7 种类型, 如表 1-1 所示, 所有的晶体均可归纳在这 7 个晶系中。

表 1-1 晶 系

| 晶 系 | 棱边长度及夹角关系 | 举 例 |
|-----|---|---|
| 三 斜 | $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | K_2CrO_7 |
| 单 斜 | $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ | $\beta\text{-S}, \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 正 交 | $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $\alpha\text{-S}, \text{Ga}, \text{Fe}_3\text{C}$ |
| 六 方 | $a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ | $\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{NiAs}$ |
| 菱 方 | $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | $\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ |
| 四 方 | $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $\beta\text{-Sn}, \text{TiO}_2$ |
| 立 方 | $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $\text{Fe}, \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ |

(四) 布拉菲点阵

空间点阵可有多少种排列形式? 按照“每个阵点的周围环境相同”的要求, 布拉菲 (A. Bravais) 首先用数学方法确定, 只能有 14 种空间点阵。这 14 种空间点阵以后就被称为布拉菲点阵, 它们的晶胞如图 1-4 所示, 表 1-2 则把它们归属于 7 个晶系。

前已指出, 同一空间点阵可因不同的选取晶胞方式而得出不相同的晶胞。故 14 种布拉菲点阵是根据阵点在空间的排列状况来确定的, 其晶胞的选取主要是考虑到更好地反映出晶体的对称性等因素。当然也可以有其他的取法, 例如六方点阵的晶胞可取成平行六面体 (图 1-5), 但这样显示不出此点阵的对称特点, 故不及取六方棱柱形晶胞为好。同样, 体心

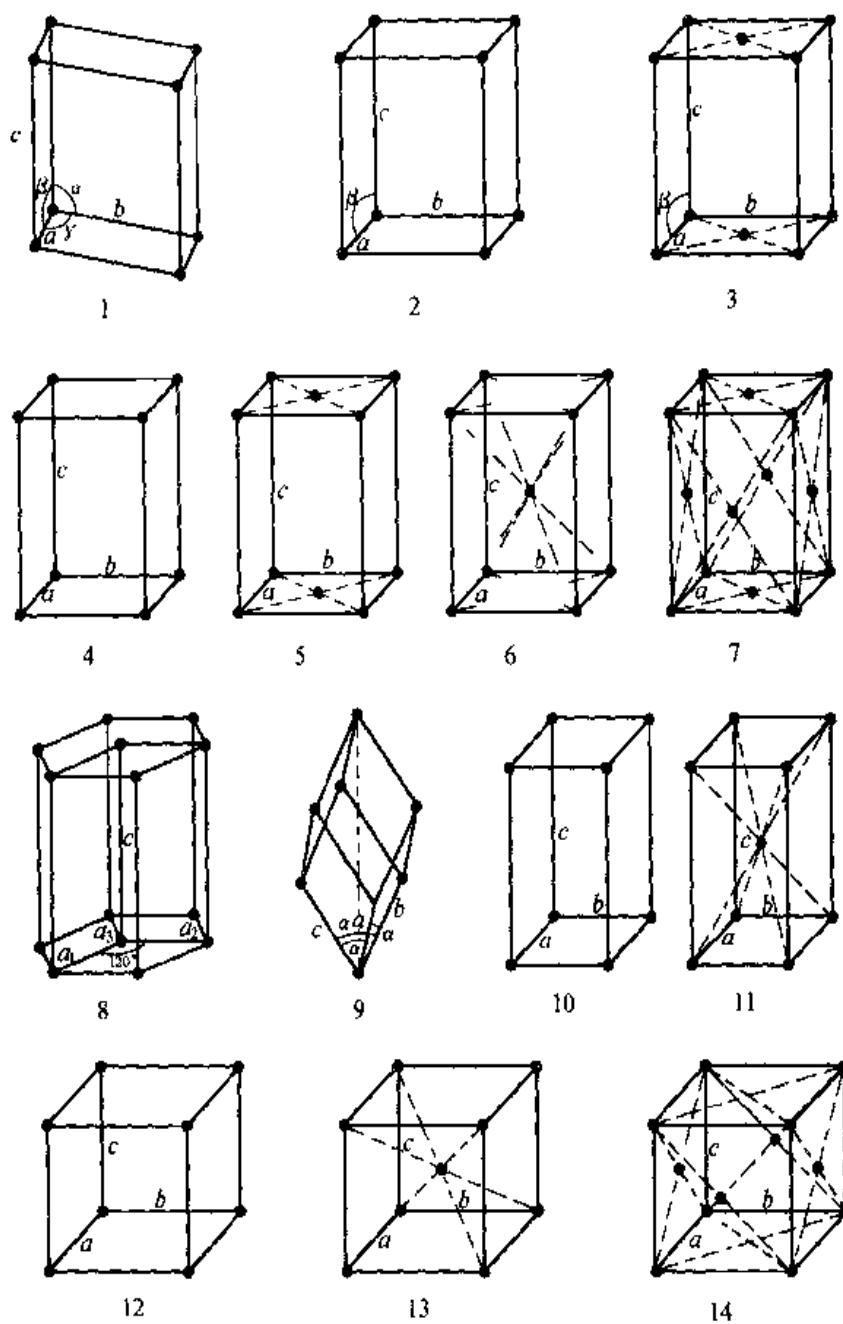


图 1-4 14 种布拉菲点阵的晶胞

1—简单三斜；2—简单单斜；3—底心单斜；4—简单正交；5—底心正交；6—体心正交；7—面心正交；
8—简单六方；9—菱形（三角）；10—简单四方；11—体心四方；12—简单立方；13—体心立方；14—面心立方

立方晶胞可用初级晶胞（三斜）来表示，面心立方晶胞也可用菱形来表示（图 1-6），其缺点是它们的高度对称性得不到反映，故一般不采用这样的表示方法。

（五）晶体结构与空间点阵

晶体结构与空间点阵是有区别的。空间点阵是晶体中质点排列的几何学抽象，用以描述

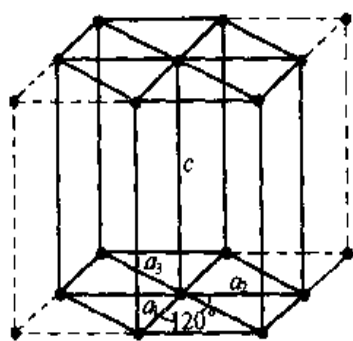
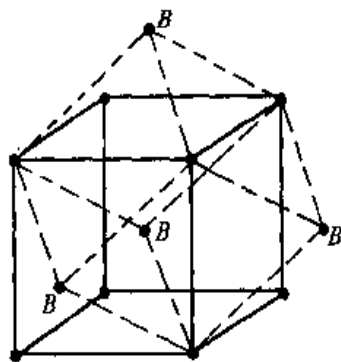
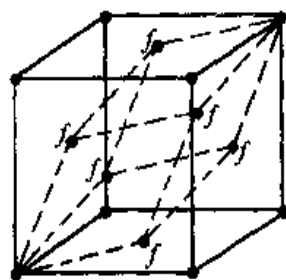


图 1-5 六方系晶胞可取平行六面体或六方棱柱形



(a)



(b)

图 1-6 体心立方和面心立方点阵还原为三斜和菱形初级晶胞

(a) 体心立方到三斜; (b) 面心立方到菱形;

B—体心原子; f—面心原子

和分析晶体结构的周期性和对称性, 由于各阵点的周围环境相同, 它只可能有 14 种类型。晶体结构则是指晶体中原子 (包括同类的或异类的原子) 或分子的具体排列情况, 它们能组成各种类型的排列, 因此可能存在的晶体结构是无限的。但是各种晶体结构总能够按其原子或分子 (也可以是彼此等同的原子群或分子群) 排列的周期性和对称性归属于 14 种空间点阵中的一种。这 14 种空间点阵可用相应的空间格子符号表示, 如表 1-2 所示, 最简单空间格子, 有时称为原始格子, 以符号 P 表示。

表 1-2 空间点阵、晶系与晶族

| 序号 | 点阵类型 | 符号 | 晶 系 | 晶 族 | 序号 | 点阵类型 | 符号 | 晶 系 | 晶 族 |
|----|------|----|-----|------|----|--------|----|------------|------|
| 1 | 简单三斜 | P | 三斜 | 低级晶族 | 8 | 简单六方 | P | 六方 | 中级晶族 |
| 2 | 简单单斜 | P | 单斜 | | 9 | 菱形（三角） | R | 菱方 | |
| 3 | 底心单斜 | C | | | 10 | 简单四方 | P | 四方 （正方） | |
| 4 | 简单正交 | P | 正交 | | 11 | 体心四方 | I | | |
| 5 | 底心正交 | C | | | 12 | 简单立方 | P | 立方 | 高级晶族 |
| 6 | 体心正交 | I | | | 13 | 体心立方 | I | | |
| 7 | 面心正交 | F | | | 14 | 面心立方 | F | | |

有些密排六方晶体结构 (其晶胞如图 1-7 所示, 例如金属中常见的镁、锌、铍、镉等的结构) 不能列为一种空间点阵。这是因为, 位于晶胞之内的原子与晶胞角上的原子具有不同的周围环境。在分析这种晶体结构时, 可将每个阵点看作由一对原子所组成, 即由晶胞角上的一个原子与相应的晶胞之内的一个原子共同组成一个阵点, 例如 0, 0, 0 阵点可看作是

由 $0, 0, 0$ 和 $2/3, 1/3, 1/2$ 这一对原子所组成, 这样就得出密排六方结构应属简单六方点阵。不同的晶体结构可属同一点阵, 而相似的晶体结构又可能属于不同的点阵。图 1-8 表示出铜、氯化钠及氟化钙三种晶体结构, 显然这三种结构有着很大的差异, 属于不同的结构类型, 然而它们的空间点阵都是一样的, 都属面心立方点阵。图 1-9 是铬及氯化铯的晶体结构, 它们都是体心立方结构, 但空间点阵却不相同, 铬为体心立方点阵, 而氯化铯则属简单立方点阵。

以上几例的分析, 说明了晶体结构与空间点阵既有区别又有联系。

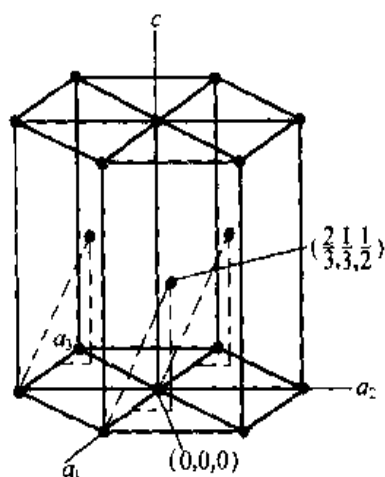


图 1-7 密排六方晶体结构

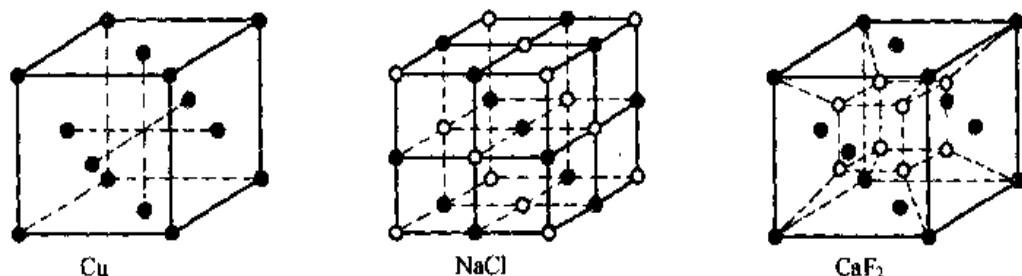


图 1-8 具有相同点阵的晶体结构

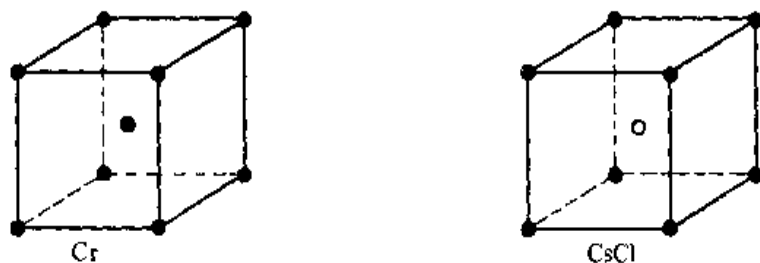


图 1-9 晶体结构相似而点阵不同

二、晶向指数和晶面指数

在分析研究有关晶体的生长、变形、相变以及性能等各方面的问题时, 常需涉及晶体中某些方向 (称为晶向) 和原子所构成的平面 (称为晶面)。为了便于表示各种晶向和晶面, 需要确定一种统一的标号, 称为晶向指数和晶面指数。国际上通用的是密勒 (Miller) 指数, 其标号方法如下:

(一) 晶向指数

前已指出, 任何阵点的位置可由矢量 r_{uvw} 或该阵点的坐标 u, v, w 来确定。同样, 晶向 \vec{OP} 亦可沿 a, b, c 分解成三个分矢量 (图 1-10), 即

$$\vec{OP} = ua + vb + wc \quad (1-2)$$

不同的晶向只是 u 、 v 、 w 的数值不同而已，故可用 $[uvw]$ 来表示晶向指数。确定晶向指数的步骤如下：

(1) 以晶胞的晶轴为坐标轴 X 、 Y 、 Z ，以点阵矢量的长度（即晶胞边长）作为坐标轴的长度单位。

(2) 从晶轴系的原点 O 沿所指方向的直线取最近一个阵点的坐标 u 、 v 、 w （亦即 \vec{OP} 三个分矢量对于点阵矢量 a 、 b 、 c 的倍数）。例如 100 ， 110 ， 111 等。

(3) 将此数化为最小整数并加上方括号，即为晶向指数 $[uvw]$ ，例如 $[100]$ ， $[110]$ ， $[111]$ 等。如果 u 、 v 、 w 为负值，则将负号记于其上方，如 $[\bar{1}00]$ ， $[1\bar{1}0]$ ， $[11\bar{1}]$ 等。

显然，晶向指数表示着所有相互平行、方向一致的晶向。若所指的方向相反，则晶向指数的数字相同，但符号相反。

现在以立方晶系为例来具体地加以运用。图 1-11 中标出了立方晶系一些重要晶向的晶向指数。如 X 轴方向，其晶向指数由 A 点的坐标来确定， A 点坐标为 $1, 0, 0$ ，所以 X 轴的晶向指数为 $[100]$ 。同理， Y 轴和 Z 轴的晶向指数分别为 $[010]$ 和 $[001]$ 。 D 点的坐标为 $1, 1, 0$ ，故 \vec{OD} 方向的晶向指数为 $[110]$ 。 G 点的坐标为 $1, 1, 1$ ，故对角线 \vec{OG} 方向的晶向指数为 $[111]$ 。 \vec{OH} 方向的晶向指数可根据 H' 点的坐标来求得，为 $[210]$ 。若要求 \vec{EF} 方向的晶向指数，应将 \vec{EF} 平移使 E 点同原点 O 重合，这时 F 点移至 F' ， F' 点的坐标为 $\bar{1}, 1, 0$ ，故 $\vec{OF'}$ 的晶向指数为 $[\bar{1}10]$ 。既然 \vec{EF} 与 $\vec{OF'}$ 相平行，所以其晶向指数亦为 $[\bar{1}10]$ 。

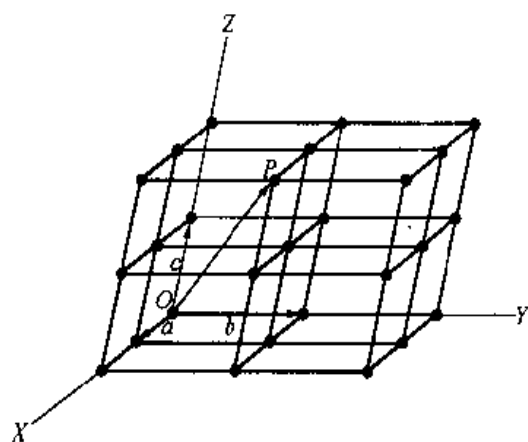


图 1-10 点阵矢量

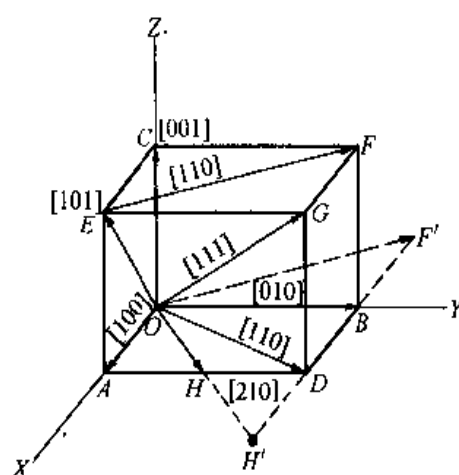


图 1-11 立方晶系一些重要晶向的晶向指数

晶体中因对称关系而等价的各组晶向可归并为一个晶向族，用 $\langle uvw \rangle$ 表示。例如，对立方晶系来说， $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 和 $[\bar{1}00]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 、 $[00\bar{1}]$ 等六个晶向，它们的性质是完全相同的，用符号 $\langle 100 \rangle$ 表示。如果不是立方晶系，改变晶向指数的顺序所表示的晶向可能不是等价的。例如，对于正交晶系 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 这三个晶向并不是等价晶向，因为以上三个方向上的原子间距分别为 a 、 b 、 c ，沿着这三个方向，晶体的性质并不相同。

确定晶向指数的上述方法，可适用于任何晶系。但对六方晶系，除上述方法之外，常用另一种表示方法，将在后面介绍。

(二) 晶面指数

在晶体中，原子的排列构成了许多不同方位的晶面，故要用晶面指数来分别表示这些晶面。晶面指数的确定方法如下：

- (1) 对晶胞作晶轴 X 、 Y 、 Z ，以晶胞的边长作为晶轴上的单位长度。
- (2) 求出待定晶面在三个晶轴上的截距（如该晶面与某轴平行，则截距为 ∞ ）。例如： $1, 1, \infty$ ； $1, 1, 1$ ； $1, 1, 1/2$ 等。
- (3) 取这些截距数的倒数。例如： 110 ， 111 ， 112 等。
- (4) 将上述倒数化为最小的简单整数，并加上圆括号，即表示该晶面的指数，一般记为 (hkl) 。例如 (110) ， (111) ， (112) 等。如果所求晶面在晶轴上的截距为负数，则在相应的指数上方加一负号，如 $(\bar{1}10)$ ， $(\bar{1}\bar{1}1)$ ， $(1\bar{1}2)$ 等。

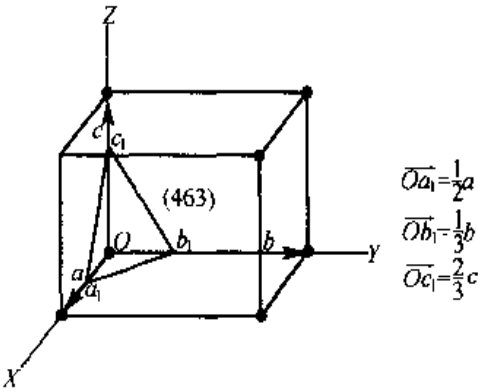


图 1-12 晶面指数的表示方法

下面再举例来加以说明：
图 1-12 中所标出的晶面。 $a_1b_1c_1$ 相应的截距为 $1/2$ 、 $1/3$ 、 $2/3$ ，其倒数为 2 、 3 、 $3/2$ ，化为简单整数为 4 、 6 、 3 ，所以晶面 $a_1b_1c_1$ 的晶面指数为 (463) 。图 1-13 表示了晶体中一些晶面的晶面指数。

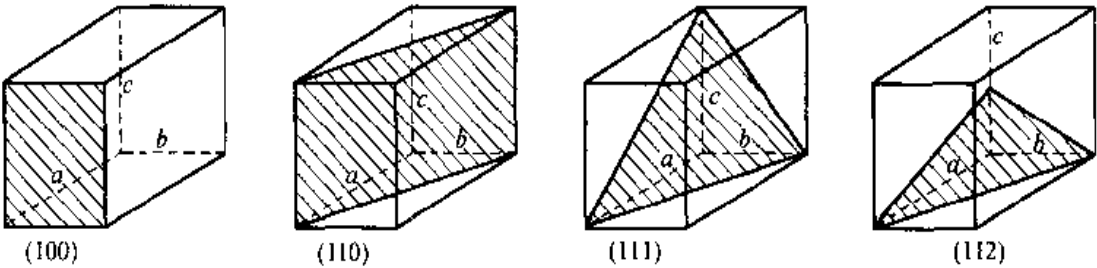


图 1-13 几个晶面的晶面指数

所有相互平行的晶面在三个晶轴上的截距虽然不同，但它们是成比例的，其倒数也仍然是成比例的，经化简可以得到相同的最小整数。因此，所有相互平行的晶面，其晶面指数相同，或者最多相差一负号。可见，晶面指数所代表的不仅是某一晶面，而是代表着一组相互平行的晶面。

在晶体中，具有等同条件而只是空间位向不同的各组晶面（即这些晶面的原子排列情况和面间距等完全相同），可归并为一个晶面族，用 $\{hkl\}$ 来表示。例如，在立方系晶体中：

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

上述两两平行的六个等同晶面共同构成立方晶胞的立方体表面。

$$\{110\} = (110) + (101) + (011) + (\bar{1}\bar{1}0) + (\bar{1}01) + (0\bar{1}1) + (\bar{1}\bar{1}0) + (\bar{1}0\bar{1}) + (0\bar{1}\bar{1}) + (1\bar{1}0) + (10\bar{1}) + (01\bar{1})$$

前六个晶面与后六个晶面两两相互平行，共同构成一个十二面体。所以，晶面 $\{110\}$ 又称为十二面体的面。

$$\{111\} = (111) + (\bar{1}\bar{1}1) + (1\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}1\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + (1\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}1) + (\bar{1}1\bar{1})$$

前四个晶面和后四个晶面两两平行，共同构成一个八面体。因此，晶面 $\{111\}$ 又称为八面体的面。

对于非立方晶系，由于对称性改变，晶面族所包括的晶面数目就不一样。例如正交晶系，晶面 (100) 、 (010) 和 (001) 并不是等同晶面，不能以 $\{100\}$ 族来包括。

此外，在立方晶系中，具有相同指数的晶向和晶面必定是相垂直的，即 $[hkl] \perp (hkl)$ 。例如， $[100]$ 垂直于 (100) ， $[110]$ 垂直于 (110) ， $[111]$ 垂直于 (111) ，等等。但是，此关系不适用于其他晶系。

(三) 六方晶系指数

六方晶系的晶面指数和晶向指数同样可以应用上述方法标定。这时取 a_1 、 a_2 、 c 为晶轴，而 a_1 轴与 a_2 轴的夹角为 120° ， c 轴与 a_1 、 a_2 相垂直，如图 1-14 所示。但这样表示有缺点，同类型的晶面，其晶面指数不相类同，往往看不出它们之间的等同关系。例如晶胞的六个柱面是等同的，但按上述三轴坐标系，其指数却分别为 (100) 、 (010) 、 $(\bar{1}10)$ 、 $(1\bar{1}0)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(1\bar{1}0)$ 。用这样的方法标定晶向指数也有同样的缺点，例如 $[100]$ 和 $[110]$ 实际上是等同的晶向，但指数上反映不出来。为了克服这一缺点，通常采用另一种专用于六方晶系的指数。

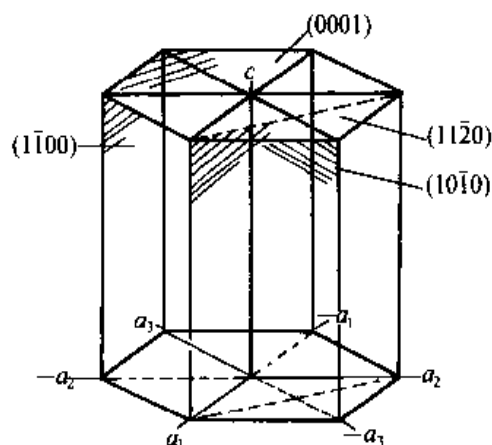


图 1-14 六方晶系一些晶面的指数

根据六方晶系的对称特点，对六方晶系采用 a_1 、 a_2 、 a_3 及 c 四个晶轴， a_1 、 a_2 、 a_3 之间的夹角均为 120° ，这样其晶面指数就以 $(hkil)$ 四个指数来表示。晶面指数的标定方法同前面一样，在图 1-14 中举出了六方晶系一些晶面的指数。采用这种标定方法，等同的晶面可以从指数上反映出来。例如，上述六个柱面的指数分别为： $(10\bar{1}0)$ 、 $(01\bar{1}0)$ 、 $(\bar{1}100)$ 、 $(1\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}10)$ 和 $(1\bar{1}00)$ ，这六个晶面可归并为 $\{10\bar{1}0\}$ 晶面族。

根据几何学可知，三维空间独立的坐标轴最多不超过三个。应用上述方法标定的晶面指数形式上是四个指数，但是不难看出，前三个指数中只有两个是独立的，它们之间有以下关系

$$i = -(h + k) \quad (1-3)$$

或

$$h + k + i = 0$$

因此，可以由前两个指数求得第三个指数，有时将第三个指数 i 略去，写成 $(hk \cdot l)$ 。

采用四轴坐标时，晶向指数的确定原则仍同前述，即把晶向 \overrightarrow{OP} 沿四个晶轴分解成四个分矢量

$$\overrightarrow{OP} = u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + t\mathbf{a}_3 + w\mathbf{c} \quad (1-4)$$

则晶向指数就可用 $[uvw]$ 来表示。问题是 u 、 v 、 t 三个指数中只能有两个独立，不然将会有无限解，得不到确定的指数，因此必须附加一个条件，参照上述晶面指数间的关系，规定

$$u + v = -t \quad (1-5)$$

或

$$u + v + t = 0$$

这样就得到唯一解，每个晶向有确定的晶向指数。

晶向指数的具体标定方法如下：从原点出发，沿着平行于四个晶轴的方向依次移动，使之最后到达要标定方向上的某一结点。移动时必须选择适当的路线，使沿 a_3 轴移动的距离等于沿 a_1 、 a_2 两轴移动距离之和的负值（即 $u + v = -t$ ）。将各方向移动距离化为最小整数，加上方括号，即表示该方向的晶向指数（图 1-15）。此方法的优点是等价的晶向可以从晶向指数上反映出来，但其标定比较麻烦，故有时仍用前述的三个指数 $[uvw]$ 来表示。

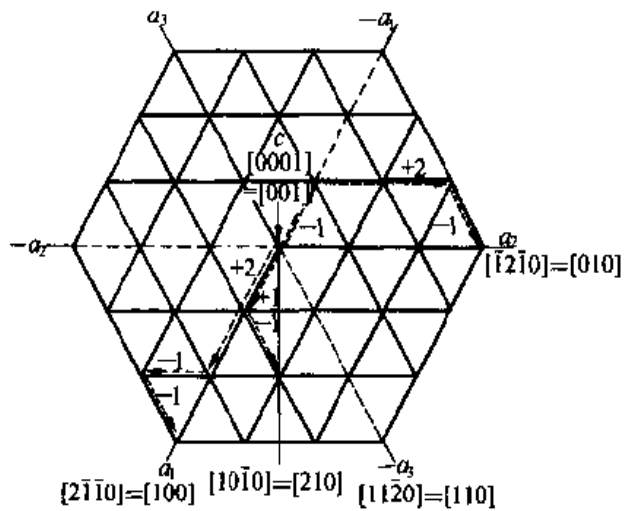


图 1-15 六方晶系晶向指数的表示方法
(c 轴与图面垂直)

六方晶系按两种晶轴系所得的晶面指数和晶向指数可相互转换如下，对晶面指数来说，

从 (hki) 转换成 (hkl) 只要去掉 i 即可；反之则加上 $i = -(h + k)$ 。对晶向指数，则 $[UVW]$ 与 $[uvw]$ 之间的互换关系为

$$U = u - t; \quad V = v - t; \quad W = w \quad (1-6)$$

$$u = \frac{1}{3}(2U - V); \quad v = \frac{1}{3}(2V - U); \quad t = -(u + v); \quad w = W \quad (1-7)$$

(四) 晶带

所有相交于某一晶向直线或平行于此直线的晶面构成一个“晶带”，此直线称为晶带轴，这些晶面是属于此晶带的面。例如，在正交点阵中， (100) 、 (010) 、 (110) 、 $(\bar{1}10)$ 、 (210) 、 $(\bar{2}10)$ 等晶面都与 $[001]$ 晶向平行，构成以 $[001]$ 为晶带轴的晶带。由于任何两个不平行的晶面必然相交，其交线即是晶带轴，此两晶面即属该晶带的晶面，故晶带可有很

多,但通常用到的是那些有着许多晶面的晶带,如上述的 $[001]$ 晶带轴的晶带等。应用晶带这一概念有助于分析讨论有关晶体学的许多问题。

晶带轴 $[uvw]$ 与该晶带的晶面 (hkl) 之间存在以下关系

$$hu + kv + lw = 0 \quad (1-8)$$

故满足此关系的晶面都属于以 $[uvw]$ 为晶带轴的晶带。此外,如果有两个不平行的晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$,则其晶带轴 $[uvw]$ 可从下式求得

$$u = k_1l_2 - k_2l_1; \quad v = l_1h_2 - l_2h_1; \quad w = h_1k_2 - h_2k_1 \quad (1-9)$$

(五) 晶面间距与晶面夹角

不同的 $\{hkl\}$ 晶面,其面间距(即相邻的两个平行晶面之间的距离)各不相同。总的来说,低指数的晶面其晶面间距较大,而高指数的晶面其晶面间距较小。以图1-16所示的简单立方点阵为例,可看到其 $\{100\}$ 面的晶面间距最大, $\{120\}$ 面的间距较小,而 $\{320\}$ 面的间距就更小。但是,如果分析一下体心立方或面心立方点阵,则它们的最大晶面间距的面分别为 $\{110\}$ 或 $\{111\}$,而不是 $\{100\}$,说明此面还与点阵类型有关。此外还可证明,晶面间距最大的面总是阵点(或原子)最密排的晶面(从图1-16也可看出),晶面间距越小则晶面上的阵点排列就越稀疏。正是由于不同晶面和晶向上的原子排列情况不同,使晶体表现为各向异性。

对于一组平行的 (hkl) 晶面,其晶面间距 d_{hkl} 可求得如下,由前述的晶面指数定义可知,距原点 O 最近的一个 (hkl) 晶面与晶轴 a 、 b 、 c 的截距应分别为 a/h 、 b/k 和 c/l (如图1-17)。如果从原点 O 作 (hkl) 晶面的法线 N ,则法线被最近的 (hkl) 面所交截的距离即是晶面间距 d_{hkl} 。设法线与 a 、 b 、 c 的夹角为 α 、 β 、 γ ,则得

$$d_{hkl} = \frac{a}{h} \cos \alpha = \frac{b}{k} \cos \beta = \frac{c}{l} \cos \gamma$$

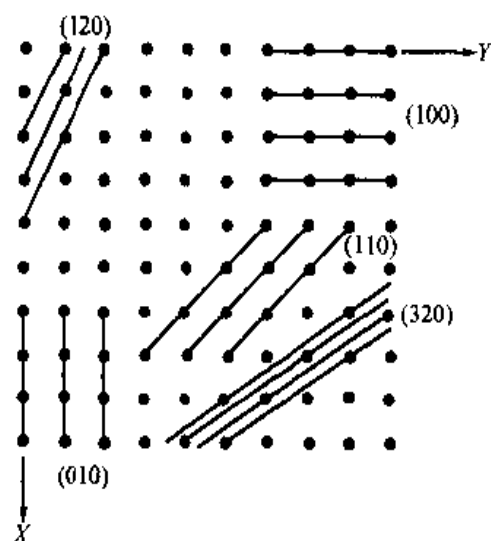


图1-16 晶面间距

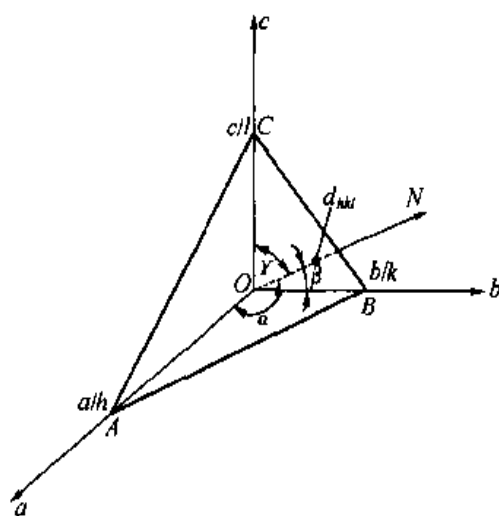


图1-17 晶面间距公式的推导

即

$$d_{hkl}^2 \left[\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right] = \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma \quad (1-10)$$

故只要计算出 $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma$ 之值, 就可求得 d_{hkl} 。例如, 对直角坐标系

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

所以

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2}} \quad (1-11)$$

此为正交晶系的晶面间距计算式。如为立方晶系, 则式 (1-11) 可简化为

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1-12)$$

而三方晶系的晶面间距计算式则比较复杂, 由于 $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$, 所以其夹角在计算面间距的公式中无法消除, 得到的公式如下

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl) \cdot (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}}} \quad (1-13)$$

至于六方晶系, 其晶面间距的计算式为

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left(\frac{l}{c} \right)^2}} \quad (1-14)$$

必须注意, 按以上这些公式所算出的晶面间距是对简单晶胞而言的, 如为复杂晶胞 (例如体心立方、面心立方等), 在计算时应考虑到晶面层数增加的影响。例如, 在体心立方或面心立方晶胞中, 上、下底面 (001) 之间还有一层同类型的晶面 [可称为 (002) 晶面], 故实际的晶面间距应为 $\frac{1}{2} d_{001}$ 。

除了晶面间距可以通过上述方法和公式进行计算外, 两个晶面 ($h_1 k_1 l_1$) 和 ($h_2 k_2 l_2$) 之间的夹角 θ , 也即两个点阵平面 ($h_1 k_1 l_1$) 和 ($h_2 k_2 l_2$) 法线之间的交角 θ , 同样也可以通过类似的几何关系推出。

对于正交晶系, 两个点阵平面法线之间的交角 θ 为

$$\theta = \cos^{-1} \left[\frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \cdot \sqrt{\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}}} \right] \quad (1-15)$$

对于立方晶系, 则有

$$\theta = \cos^{-1} \left[\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \right] \quad (1-16)$$

而对于六方晶系，可以得到

$$\theta = \cos^{-1} \left[\frac{\frac{4}{3a^2}[h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + h_2k_1)] + \frac{l_1l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1) + \frac{l_1^2}{c^2}} \cdot \sqrt{\frac{4}{3a^2}(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2) + \frac{l_2^2}{c^2}}} \right] \quad (1-17)$$

三、晶体的对称性

从一些生长得较完整、外表面充分发展的晶体可以看出，其外形具有一定的对称性。晶体的对称性也从其物理性质方面如热膨胀、弹性模量和光学常数等反映出来。因此，早在19世纪初期，晶体学家就已经注重于晶体外形对称性的研究，在这些研究的基础上，人们得出了晶体有32种对称类型（或称点群）这一重要结论。在分析晶体的对称性时，可将其分解成一些基本的对称要素，通过它们的组合运用而构成晶体的整个对称性。

（一）对称要素

对称要素构成这样一些动作，即晶体经过这些动作之后所处的位置与其原始位置完全重合，也就是晶体上每一点的新旧位置都完全重合。例如，立方晶体每绕其垂直于面中心的轴回转90°后，都与其原始状况完全重合一致，故此轴是立方晶体的对称要素，称为“回转对称轴”，且由于晶体绕此轴转过360°时能重合四次，故称为4次对称轴。

晶体的对称要素可分为宏观和微观两类。宏观对称要素反映出晶体外形和其宏观性质的对称性，而微观对称要素与宏观对称要素配合运用就能反映出晶体中原子排列的对称性。

1. 宏观对称要素

（1）回转对称轴

上例已经讲到，当晶体绕其一轴回转而能完全复原时，此轴即为回转对称轴，在回转一周（360°）的过程中，晶体能复原几次，就称为几次对称轴。晶体中实际可能存在的对称轴有1、2、3、4及6次五种（图1-18），5次及高于6次的对称轴不可能存在，因为具有这种对称性的晶胞在堆垛时会留有空隙，如图1-19所示。

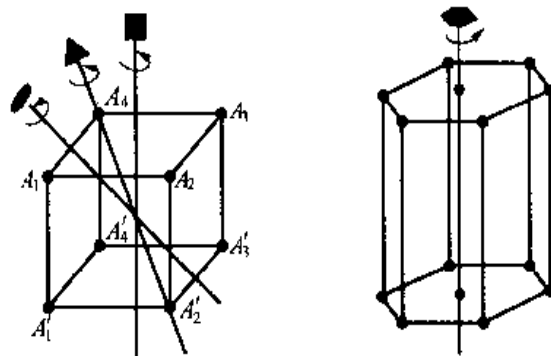


图1-18 对称轴

对称轴通常以符号1、2、3、4、6来表示。

（2）对称面

如果通过晶体作一平面，使晶体的各对应点经此平面反映后都能重合一致，犹如镜面反映一样，则称此平面为对称面（图1-20中 $B_1B_2B_3B_4$ 面是对称面），用符号 m 表示。

（3）对称中心

如果位于晶体中心 O 点一边的每点都可在中心的另一边得到对应的等同点，且每对点子的连线均通过 O 点并被它所等分（图1-21），则此中心点称为晶体的对称中心，或称为

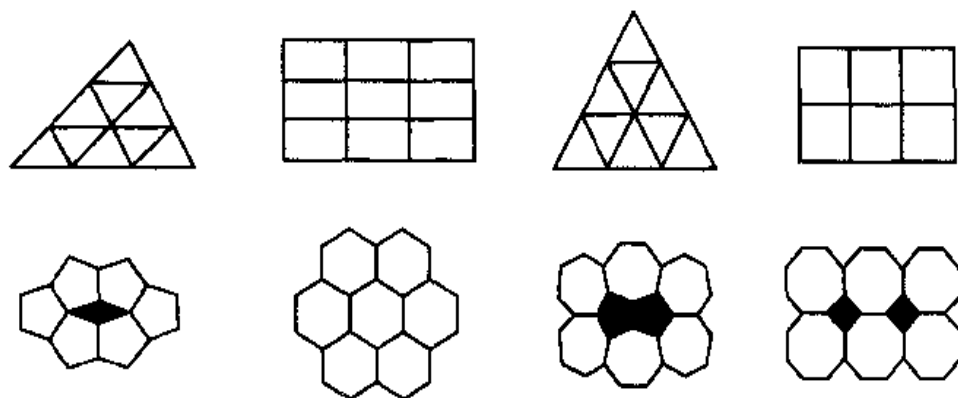


图 1-19 二维晶胞的密排图形

反演中心，即晶体的每一点均可借以 O 点为中心的反演动作而与其对应点重合。对称中心用符号 i 表示。

(4) 回转-反演轴

当晶体绕某一轴回转一定角度 ($360^\circ/n$)，再以轴上的一个中心点作反演之后能得到复原时，此轴称为回转-反演轴。在图 1-22 中， P 点绕 BB' 轴回转 180° 与 P_3 点重合，再经 O 点反演而与 P' 重合，则称 BB' 为 2 次回转-反演轴。从图可以看出，回转-反演轴也可有 1 次、2 次、3 次、4 次和 6 次五种，分别以符号 $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$ 来表示。事实上， $\bar{1}$ 等于对称中心 i ， $\bar{2}$ 等于对称面 m 。

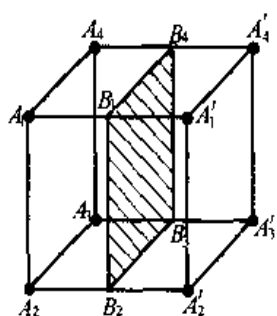


图 1-20 对称面

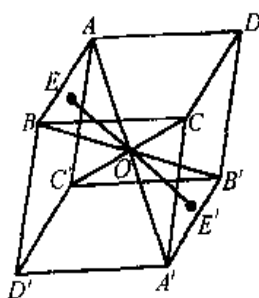


图 1-21 对称中心

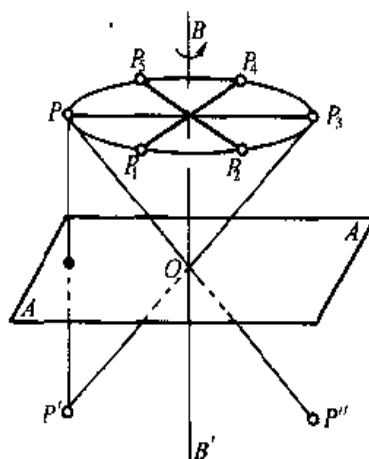


图 1-22 回转-反演轴

2. 微观对称要素

在分析晶体结构的对称性时，还需增加包含有平移动作的两种对称要素，这就是滑动面和螺旋轴。

(1) 滑动面

它是由一个对称面加上沿着此面的平移所组成，晶体结构可借此面的反映并沿此面平移一定距离而复原。例如，对图 1-23 (a) 的结构，点 2 是点 1 的反映， BB' 面是对称面；但图 1-23 (b) 所示的结构就不同，单是反映不能得到复原，点 1 经 BB' 面反映后再平移 $a/2$ 距离才能与点 2 重合，这时 BB' 面是滑动面。

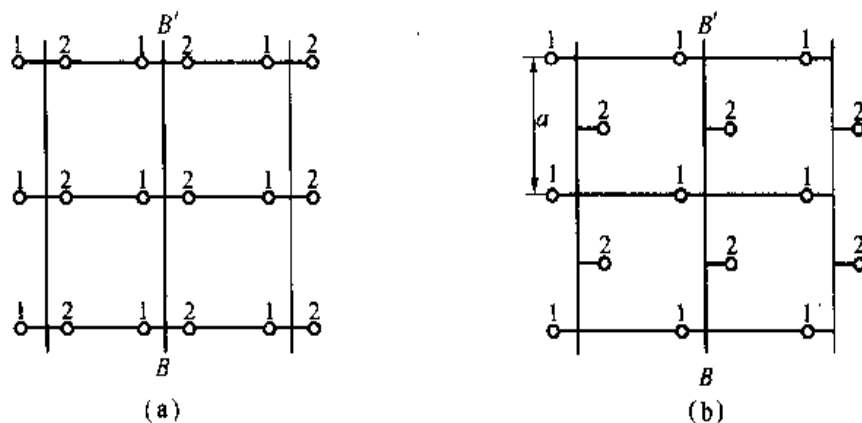


图 1-23 滑动面

滑动面的表示符号如下：如平移为 $a/2$ 、 $b/2$ 、 $c/2$ 时，写作 a 、 b 、 c ；如沿对角线平移 $1/2$ 距离，则写作 n ；如沿着面对角线平移 $1/4$ 距离，则写作 d 。

(2) 螺旋轴

螺旋轴是由回转轴和平行于轴的平移所构成。晶体结构可借绕螺旋轴回转 $360^\circ/n$ 角度同时沿轴平移一定距离（阵点间距的几分之一）而得到重合，此螺旋轴称为 n 次螺旋轴。图 1-24 为 3 次螺旋轴，一些结构绕此轴回转 120° 并沿轴平移 $c/3$ 就得到复原。螺旋轴可按其回转方向而有右旋和左旋之分，图中右边是右旋螺旋轴，左边则是左旋螺旋轴。因此，螺旋轴可有 2 次（平移距离为 $c/2$ ，不分右旋或左旋）、3 次（平移距离为 $c/3$ ，分为右旋或左旋）、4 次（平移距离为 $c/4$ 、 $c/2$ ，前者分为右旋或左旋）、6 次（平移距离为 $c/6$ 、 $c/3$ 、 $c/2$ ，前两种分右旋或左旋），它们的符号分别为 2_1 （表示 2 次、 $c/2$ ）、 3_1 （表示 3 次、 $c/3$ 、右旋）， 3_2 （表示 3 次、 $c/3$ 、左旋）， 4_1 （表示 4 次、 $c/4$ 、右旋）， 4_3 （表示 4 次、 $c/4$ 、左旋）， 4_2 （4 次、 $c/2$ ）， 6_1 （6 次、 $c/6$ 、右旋）， 6_5 （6 次、 $c/3$ 、左旋）， 6_2 （6 次、 $c/3$ 、右旋）， 6_4 （6 次、 $c/6$ 、左旋）， 6_3 （6 次、 $c/2$ ）。

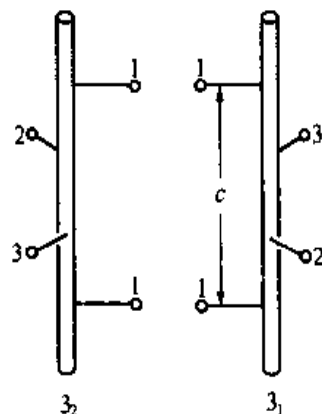


图 1-24 螺旋轴

至此，我们可以把晶体内部构造的所有对称要素归纳如下：

回转对称轴，1、2、3、4、6；

对称面, m ($\bar{2}$);

对称中心, $\bar{1}$ (z);

回转-反演轴, $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$;

滑动面, a 、 b 、 c 、 n 、 d ;

螺旋轴, 2_1 、 3_1 、 3_2 、 4_1 、 4_2 、 4_3 、 6_1 、 6_2 、 6_3 、 6_4 、 6_5 。

(二) 点群、单形及空间群

1. 点群

晶体的对称性可通过一些对称要素的运用而体现, 各种晶体因其对称性不同, 所具有的对称要素也不同。例如, 三斜晶系的对称要素只有 $\bar{1}$ (即 z) 或 1 (不具对称性); 而立方晶系就有多种对称要素, 如三个 4、四个 3、六个 2, 以及 m 、 $\bar{1}$ 等。晶体可能存在的对称类型可通过宏观对称要素在一点上组合运用而得出, 但这些组合并不是任意的, 例如, 对称面不能与位于此面以外的对称中心或任意倾斜的对称轴相组合。因此, 分析了各种可能的组合情况后确定, 只能有 32 种对称类型, 或称 32 种点群。

前已指出, 晶体可按其晶轴参数的不同而分为 7 种晶系, 现按其对称性又有 32 种点群, 这表明同属一种晶系的晶体可为不同的点群 (如表 1-3), 即它们的对称性并不相同。这是因为, 晶体的对称性不仅决定于所属晶系, 还决定于其阵点上的原子组合情况。当每个阵点上只有一个原子时, 此晶体在它所属的晶系中具有最高的对称性; 如果阵点由几个原子所组成, 则晶体的对称性与这些原子的排列情况有关, 当它们构成低对称性的排列时, 晶体的对称性也随之降低。图 1-25 表示每个阵点为两个原子的立方晶体, 这两个原子按一定的方位配置于阵点处, 使结构的对称性降低, 这时, 平行于六面体面的对称面不能存在, 而且 4 次对称轴也不存在。

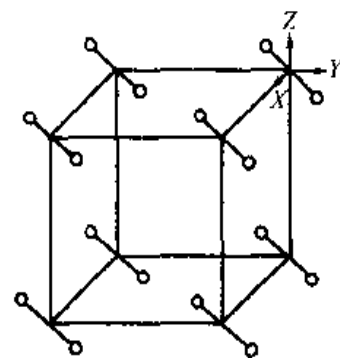


图 1-25 复杂结构

根据每一晶类晶体对称型中有无高次对称轴和高次轴的多少及其他对称特点, 还把 32 个点群归于三个晶族, 如表 1-2 所示, 没有高次对称轴的晶体归于低级晶族; 只有一个高次轴的晶体, 归于中级晶族; 高次对称轴多于一个的晶体, 归于高级晶族。

2. 理想晶体的形态——单形和聚形

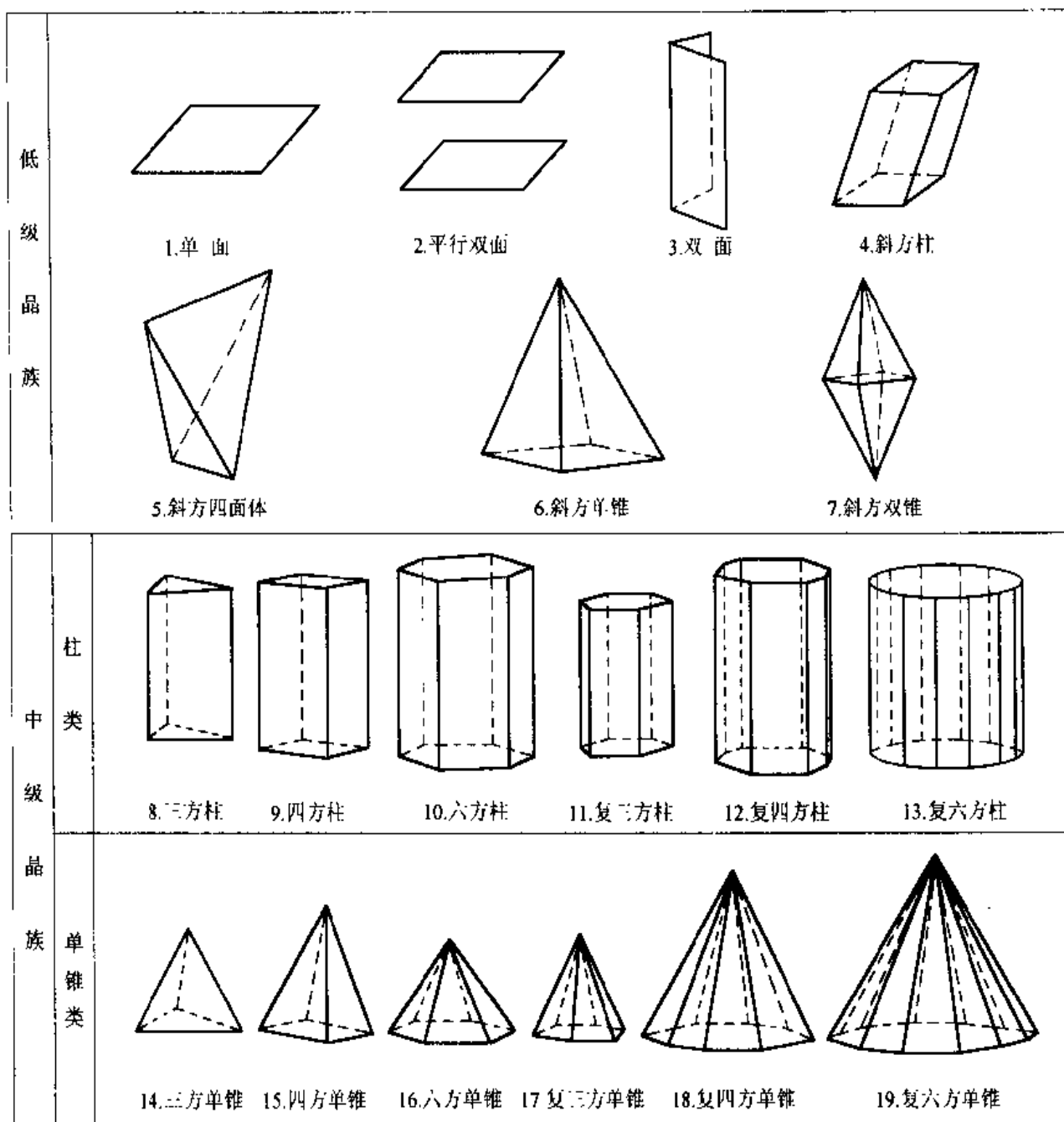
晶体的理想形态有所谓单形和聚形之分, 通过每一对称型中对称要素的作用, 可以导出由某个一定形状的晶面组成的所谓单形来。换句话说, 单形是由对称要素联系起来的一组同形等大晶面的组合。

推导出全部 32 个晶类中的单形, 结果表明, 每一种对称型最多可以导出 7 个单形来, 而且不同的对称型所导出的单形中有不少重复的。将全部对称型所导出的单形总括起来, 去掉其中重复的部分, 32 种对称型总共可以导出 47 种单形来。全部 47 种单形及单形在各晶族中的分布, 如图 1-26 所示。

表 1-3 32 种点群及所属晶系

| 晶系 | 三斜 | 单斜 | 正交 | 四方 | 菱方 | 六方 | 立方 |
|------|----|-----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 对称要素 | 1 | m | mm2 | $\bar{4}$ | 3 | $\bar{6}$ | 23 |
| | i | 2 | 222 | 4 | 3 | 6 | $\frac{2}{m}\bar{3}$ |
| | | $\frac{2}{m}$ * | $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ | $\frac{4}{m}$ | 3m | $\frac{6}{m}$ | 43m |
| | | | | $\bar{4}2m$ | 32 | $\bar{6}2m$ | 432 |
| | | | | 4mm | $3\frac{2}{m}$ | 6mm | $\frac{4}{m}\frac{3}{m}\frac{2}{m}$ |
| | | | | 422 | | 622 | |
| | | | | $\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ | | $\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ | |

* $\frac{2}{m}$ 表示其对称面与二次轴相垂直，—表示垂直的意思，其余类推



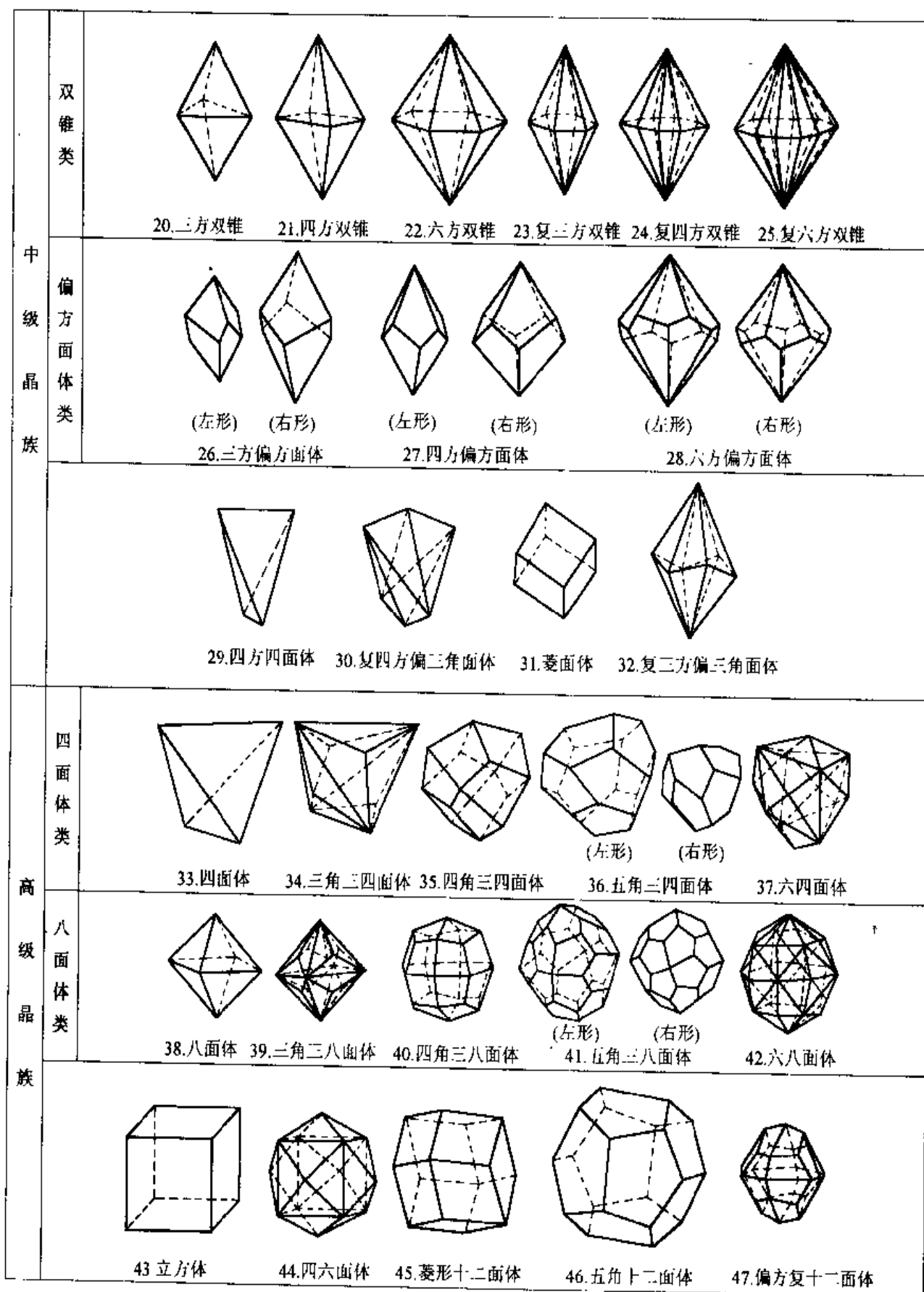


图 1-26 47 种单形

每种单形都有各自的名称，单形的命名是以晶面形状、晶面数目、横断面形状和所属晶系为基础的。真实晶体形态以单形出现者有之，但为数不多。大量的晶体形态是由属于同一晶类的单形聚合而成的封闭一定空间的几何多面体，这种由属于同一晶类的两个或两个以上的单形聚合而成的几何多面体，称为聚形。真实晶体不可能是开形，如单形四方柱是开形，它不可能是真实晶体形态，只有和如平行双面相聚合，才形成了四方柱体的真实晶体形态。

3. 空间群

空间群用以描述晶体中原子组合的所有可能方式，它是通过宏观和微观对称要素在三维空间的组合而得出的。属于同一点群的晶体可因其微观对称要素的不同面分属不同的空间群，故可能存在的空间群数目远远多于点群。早在 18 世纪末叶，晶体学家们已经应用空间群的几何理论证实了晶体中可能存在的空间群有 230 种，分属 32 个点群。空间群与点群、晶系及晶族间的联系如表 1-4 所示。

国际通用的空间群符号及其所代表的意义为：

P：代表原始格子以及六方底心格子（六方底心格子为三方晶系和六方晶系所共有）；

F：代表面心格子；

I：代表体心格子；

C：代表 (001) 底心格子（即与 z 轴相交的平行六面体两个面中心与八个角顶有相当的构造单位配布）；

A：代表 (100) 底心格子（即与 x 轴相交的平行六面体两个面中心与八个角顶有相当的构造单位配布）；

R：代表三方原始格子。

表 1-4 晶体的空间群、点群、晶系、晶族一览表

| | | | | | | | | | | | | |
|-------|-----------------|-------------------|-----------------|------|-----------|------|------|--------------|------|-----------------|-------------------|-----------------|
| 空间群符号 | P1 | P $\bar{1}$ | Pm | Pc | Cm | Cc | P2 | P2 $\bar{1}$ | C2 | P $\frac{2}{m}$ | P $\frac{2_1}{m}$ | C $\frac{2}{m}$ |
| 点群符号 | 1 | $\bar{1}$ | m | | | | 2 | | | $\frac{2}{m}$ | | |
| 晶 系 | 三斜晶系 | | 单斜晶系 | | | | | | | | | |
| 晶 族 | 低级晶族 | | | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | P $\frac{2}{c}$ | P $\frac{2_1}{c}$ | C $\frac{2}{c}$ | Pmm2 | Pmc2 $_1$ | Pcc2 | Pma2 | Pca2 $_1$ | Pnc2 | Pmn2 $_1$ | | |
| 点群符号 | 2/m | | | mm2 | | | | | | | | |
| 晶 系 | 单斜晶系 | | | 正交晶系 | | | | | | | | |
| 晶 族 | 低级晶族 | | | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | Pba2 | Pna2 $_1$ | Pnn2 | Cmm2 | Cmc2 $_1$ | Ccc2 | Amm2 | Abm2 | Ama2 | Aba2 | Fmm2 | |
| 点群符号 | mm2 | | | | | | | | | | | |
| 晶 系 | 正交晶系 | | | | | | | | | | | |
| 晶 族 | 低级晶族 | | | | | | | | | | | |

续表

| | | | | | | | | | | |
|-------|---|---|---|---|---|---|---|---|-------------------|-----------------|
| 空间群符号 | Fdd2 | Imm2 | Iba2 | Ima2 | P222 | P222 ₁ | P2 ₁ 2 ₁ 2 | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | C222 ₁ | C222 |
| 点群符号 | mm2 | | | | 222 | | | | | |
| 晶 系 | 正交晶系 | | | | | | | | | |
| 晶 族 | 低级晶族 | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | F222 | I222 | I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | P $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ | P $\frac{2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{n}$ | P $\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$ | P $\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{n}$ | P $\frac{2_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$ | | |
| 点群符号 | 222 | | | $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ | | | | | | |
| 晶 系 | 正交晶系 | | | | | | | | | |
| 晶 族 | 低级晶族 | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | P $\frac{2}{n}\frac{2_1}{n}\frac{2}{a}$ | P $\frac{2}{m}\frac{2}{n}\frac{2_1}{a}$ | P $\frac{2_1}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$ | P $\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{a}\frac{2}{m}$ | P $\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{c}\frac{2}{n}$ | P $\frac{2}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{m}$ | P $\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$ | | | |
| 点群符号 | $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ | | | | | | | | | |
| 晶 系 | 正交晶系 | | | | | | | | | |
| 晶 族 | 低级晶族 | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | P $\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{m}\frac{2}{n}$ | P $\frac{2_1}{b}\frac{2}{c}\frac{2_1}{n}$ | P $\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{a}$ | P $\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{a}$ | C $\frac{2}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{m}$ | C $\frac{2}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{a}$ | | | | |
| 点群符号 | $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ | | | | | | | | | |
| 晶 系 | 正交晶系 | | | | | | | | | |
| 晶 族 | 低级晶族 | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | C $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ | C $\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$ | C $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$ | C $\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$ | F $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ | F $\frac{2}{d}\frac{2}{d}\frac{2}{d}$ | | | | |
| 点群符号 | $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ | | | | | | | | | |
| 晶 系 | 正交晶系 | | | | | | | | | |
| 晶 族 | 低级晶族 | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | I $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ | I $\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{m}$ | I $\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{a}$ | I $\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{a}$ | P4 | I4 | P4 | P4 ₁ | P4 ₂ | P4 ₃ |
| 点群符号 | $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ | | | | | 4 | 4 | | | |
| 晶 系 | 正交晶系 | | | | | 四方晶系 | | | | |
| 晶 族 | 低级晶族 | | | | | 中级晶族 | | | | |

续表

| | | | | | | | | | | | |
|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------|------------|------------|
| 空间群符号 | $I4$ | $I4_1$ | $P\frac{4}{m}$ | $P\frac{4_2}{m}$ | $P\frac{4}{n}$ | $P\frac{4_2}{n}$ | $I\frac{4}{m}$ | $I\frac{4_1}{a}$ | $P4_2m$ | $P4_2c$ | $P4_2m$ |
| 点群符号 | 4 | | $\frac{4}{m}$ | | | | | | 42m | | |
| 晶系 | 四方晶系 | | | | | | | | | | |
| 晶族 | 中级晶族 | | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | $P4_2c$ | $P4_2m$ | $P4_2c$ | $P4_2b$ | $P4_2n$ | $I4_2m$ | $I4_2c$ | $I4_2m$ | $I4_2d$ | | |
| 点群符号 | $\bar{4}2m$ | | | | | | | | | | |
| 晶系 | 四方晶系 | | | | | | | | | | |
| 晶族 | 中级晶族 | | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | $P4mm$ | $P4bm$ | $P4_2cm$ | $P4_2nm$ | $P4cc$ | $P4nc$ | $P4_2mc$ | $P4_2bc$ | $I4mm$ | $I4cm$ | |
| 点群符号 | 4mm | | | | | | | | | | |
| 晶系 | 四方晶系 | | | | | | | | | | |
| 晶族 | 中级晶族 | | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | $I4_1md$ | $I4_1cd$ | $P422$ | $P4_212$ | $P4_122$ | $P4_12_12$ | $P4_222$ | $P4_22_12$ | $P4_322$ | $P4_32_12$ | |
| 点群符号 | 4mm | | 422 | | | | | | | | |
| 晶系 | 四方晶系 | | | | | | | | | | |
| 晶族 | 中级晶族 | | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | $I422$ | $I4_122$ | $P\frac{4_2 2_1 2}{m m m}$ | $P\frac{4_2 2_1 2}{m c c}$ | $P\frac{4_2 2_1 2}{n b m}$ | $P\frac{4_2 2_1 2}{n n c}$ | $P\frac{4_2 2_1 2}{m b m}$ | $P\frac{4_2 2_1 2}{m n c}$ | | | |
| 点群符号 | 422 | | $\frac{4_2 2_1 2}{m m m}$ | | | | | | | | |
| 晶系 | 四方晶系 | | | | | | | | | | |
| 晶族 | 中级晶族 | | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | $P\frac{4_2 2_1 2}{n m m}$ | $P\frac{4_2 2_1 2}{n c c}$ | $P\frac{4_2 2_1 2}{m m c}$ | $P\frac{4_2 2_1 2}{m c m}$ | $P\frac{4_2 2_1 2}{n b c}$ | $P\frac{4_2 2_1 2}{n n m}$ | $P\frac{4_2 2_1 2}{m b c}$ | $P\frac{4_2 2_1 2}{m n m}$ | | | |
| 点群符号 | $\frac{4_2 2_1 2}{m m m}$ | | | | | | | | | | |
| 晶系 | 四方晶系 | | | | | | | | | | |
| 晶族 | 中级晶族 | | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | $P\frac{4_2 2_1 2}{n m c}$ | $P\frac{4_2 2_1 2}{n c m}$ | $I\frac{4_2 2_1 2}{m m m}$ | $I\frac{4_2 2_1 2}{m c m}$ | $I\frac{4_1 2_1 2}{a m d}$ | $I\frac{4_1 2_1 2}{a c d}$ | $P3$ | $P3_1$ | $P3_2$ | $R3$ | $P\bar{3}$ |
| 点群符号 | $\frac{4_2 2_1 2}{m m m}$ | | | | | | 3 | | | $\bar{3}$ | |
| 晶系 | 四方晶系 | | | | | | 三方晶系 | | | | |
| 晶族 | 中级晶族 | | | | | | | | | | |

续表

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|---|---|---|---|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| 空间群符号 | P3m1 | P31m | P3c1 | P31c | R3m | R3c | P312 | P321 | P3 ₁ 12 | P3 ₁ 21 | P3 ₂ 12 | P3 ₂ 21 | R32 | P $\bar{3}$ 1 $\frac{2}{m}$ |
| 点群符号 | 3m | | | | | | 32 | | | | | | | $\bar{3}\frac{2}{m}$ |
| 晶 系 | 三方晶系 | | | | | | | | | | | | | |
| 晶 族 | 中级晶族 | | | | | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | P $\bar{3}$ 1 $\frac{2}{c}$ | P3 $\frac{2}{m}$ 1 | P3 $\frac{2}{c}$ 1 | R $\bar{3}$ $\frac{2}{m}$ | R $\bar{3}$ $\frac{2}{c}$ | P6 | P6 | P6 ₁ | P6 ₅ | P6 ₂ | P6 ₄ | P6 ₃ | P $\frac{6}{m}$ | P $\frac{6_3}{m}$ |
| 点群符号 | $\bar{3}\frac{2}{m}$ | | | | | | 6 | 6 | | | | | $\frac{6}{m}$ | |
| 晶 系 | 三方晶系 | | | | | | 六方晶系 | | | | | | | |
| 晶 族 | 中级晶族 | | | | | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | P6m2 | P6c2 | P62m | P62c | P6mm | P6cc | P6 ₃ cm | P6 ₃ mc | P622 | P6 ₁ 22 | P6 ₅ 22 | P6 ₂ 22 | P6 ₄ 22 | P6 ₃ 22 |
| 点群符号 | $\bar{6}2m$ | | | | 6mm | | | | 622 | | | | | |
| 晶 系 | 六方晶系 | | | | | | | | | | | | | |
| 晶 族 | 中级晶族 | | | | | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | P $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ | P $\frac{6}{m} \frac{2}{c} \frac{2}{c}$ | P $\frac{6_1}{m} \frac{2}{c} \frac{2}{m}$ | P $\frac{6_3}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{c}$ | P23 | F23 | I23 | P2 ₁ 3 | I2 ₁ 3 | P $\frac{2}{m} \bar{3}$ | P $\frac{2}{n} \bar{3}$ | F $\frac{2}{m} \bar{3}$ | | |
| 点群符号 | $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ | | | | 23 | | | | $\frac{2}{m} \bar{3}$ | | | | | |
| 晶 系 | 六方晶系 | | | | 等轴晶系 | | | | | | | | | |
| 晶 族 | 中级晶族 | | | | 高级晶族 | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | F $\frac{2}{d} \bar{3}$ | I $\frac{2}{m} \bar{3}$ | P $\frac{2_1}{a} \bar{3}$ | I $\frac{2_1}{a} \bar{3}$ | P43m | F43m | I43m | P4 ₃ n | F43c | I43d | P432 | P4 ₂ 32 | F432 | |
| 点群符号 | $\frac{2}{m} \bar{3}$ | | | | $\bar{4}3m$ | | | | | | 432 | | | |
| 晶 系 | 等轴晶系 | | | | | | | | | | | | | |
| 晶 族 | 高级晶族 | | | | | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | F4 ₁ 32 | I432 | P4 ₃ 32 | P4 ₁ 32 | I4 ₁ 32 | P $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ | P $\frac{4}{n} \bar{3} \frac{2}{n}$ | P $\frac{4_2}{m} \bar{3} \frac{2}{n}$ | P $\frac{4_2}{n} \bar{3} \frac{2}{m}$ | F $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ | F $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{c}$ | | | |
| 点群符号 | 432 | | | | | $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ | | | | | | | | |
| 晶 系 | 等轴晶系 | | | | | | | | | | | | | |
| 晶 族 | 高级晶族 | | | | | | | | | | | | | |
| 空间群符号 | F $\frac{4_1}{d} \bar{3} \frac{2}{m}$ | | | | F $\frac{4_1}{d} \bar{3} \frac{2}{c}$ | | | | I $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ | | | | I $\frac{4_1}{a} \bar{3} \frac{2}{d}$ | |
| 点群符号 | $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ | | | | | | | | | | | | | |
| 晶 系 | 等轴晶系 | | | | | | | | | | | | | |
| 晶 族 | 高级晶族 | | | | | | | | | | | | | |

第二节 晶体化学基本原理

一、电负性

泡林指出,电负性是分子中一个原子向它本身吸引电子的能力。他认为,分子中的每个原子有一个与周围原子无关的(电负性)值。后来莫利肯(Mulliken)作了修正,认为电负性与分子内一个原子的电离能和电子亲和力相关,并且受分子内其他原子的影响。

不管如何,分子内两种原子吸引电子成为负离子倾向的相对大小,也即,这种表示形成负离子倾向大小的量度即为电负性。整理化合物的生成焓(即键能),可绘出各元素的电负性数值,如表1-5所示。元素的电负性值越大越易取得电子,即越易于成为负离子。金属元素的电负性较低,非金属元素的电负性较高,大致可用 $X=2$ 将这两类元素分开。两个电负性值差别很小的元素结合成化合物时,其键合主要为非极性共价键或金属键,这与所涉及元素的性质有关。随着电负性值差别的增加,键合的极性增加,而倾向于离子性。例如:



其顺序是从纯共价键合(Si)过渡到主要是离子键合(NaCl)。

表 1-5 元素电负性值(X)(泡林)

| I | II | III | II | II | II | II | II | II | II | I | II | III | IV | III | II | I |
|------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2.20 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F |
| 0.98 | 1.57 | | | | | | | | | | | 2.04 | 2.55 | 3.04 | 3.44 | 3.98 |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl |
| 0.93 | 1.31 | | | | | | | | | | | 1.61 | 1.90 | 2.19 | 2.58 | 3.16 |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br |
| 0.82 | 1.00 | 1.36 | 1.54 | 1.63 | 1.66 | 1.55 | 1.83 | 1.88 | 1.91 | 1.90 | 1.65 | 1.81 | 2.01 | 2.18 | 2.55 | 2.96 |
| Rb | Sr | Y | Zr | | Mo | | | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | | I |
| 0.82 | 0.95 | 1.22 | 1.33 | | 2.16 | | | 2.38 | 2.20 | 1.93 | 1.69 | 1.78 | 1.96 | 2.05 | | 2.66 |
| Cs | Ba | La | | | W | | | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | | |
| 0.79 | 0.89 | 1.10 | | | 2.36 | | | 2.20 | 2.28 | 2.54 | 2.00 | 2.04 | 2.33 | 2.02 | | |
| | | Ce | Pr | Nd | | Sm | | Gd | | Dy | Ho | Er | Tm | | Lu | |
| | | 1.12 | 1.13 | 1.14 | | 1.17 | | 1.20 | | 1.22 | 1.23 | 1.24 | 1.25 | | 1.27 | |
| | | (III) | (III) | | | (III) | | (III) | | (III) | (III) | | (III) | | (III) | |
| | | | | | U | Np | Pu | | | | | | | | | |
| | | | | | 1.38 | 1.36 | 1.28 | | | | | | | | | |
| | | | | | (III) | (III) | (III) | | | | | | | | | |



其顺序是从强极性特征(HF)过渡到弱极性特征(HI)。

纯共价键合和纯离子键合是连续的键合标度上的两个极端，如果把离子键、共价键、金属键和范德瓦耳斯键四个极端的键型，画在一个四面体的顶角上(图1-27)，则大多数实际材料的键合可以用四面体表面或内部的一个点表示。

二、晶体中的键型

晶体是具有空间格子构造的固体。也就是说，晶体中的质点(离子、原子或分子)在空间的排列是很有规律的。然而，质点之间必须具有一定的结合作用力，才能保证它们在晶体内固定在一定的位置上作有规则的排列。当原子和原子通过化学结合力产生了结合时，一般称为形成了化学键。典型的化学键有三种：离子键、共价键和金属键。这种键也叫做一次键(或基本键)。对已经形成有一次键的分子与其他分子等之间的结合，根据不同情况可以有分子键(范氏键)或氢键。三种化学键和分子键及氢键总称为键的五种形式。

(一) 金属结合(金属键)

金属键是通过原子团聚形成的，原子的电负性很小，由于这种原子之间的吸引力相当弱，所以它们的价电子几乎是自由的，可以被所有原子共用。实际上这种键是通过在原子核之间负电荷电子云的定域化而形成的。成键的强度与所涉及的轨道有关，仅有 s -轨道时键很弱，如 $\text{Na}-\text{Na}$ ， $\text{Ca}-\text{Ca}$ ， \cdots ；反之当具有混合轨道($s-d$ 或 $s-p$ 轨道)时，如 $\text{Fe}-\text{Fe}$ ， $\text{Cr}-\text{Cr}$ ， \cdots ，则形成很强的键。金属键形成的条件是： $\Delta X < 0.5$ 。

因而，金属晶体结合的基本特点是电子的“共有化”。当金属原子结合成晶体时，价电子不再被束缚在各个原子上，而是在整个晶体内运动，形成电子气。它们遍及整个晶体，如图1-28所示，那些失去价电子、“浸”在电子气中带正电的粒子叫做原子实(也叫做正离

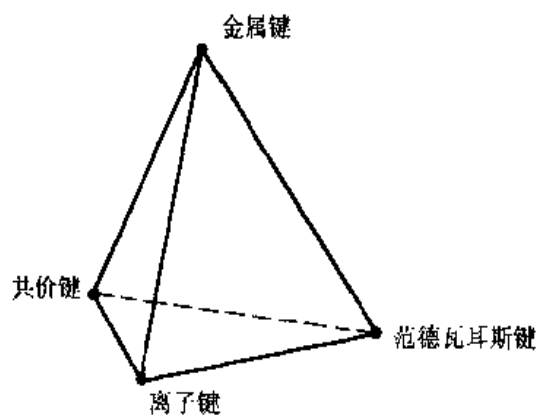


图1-27 键型四面体

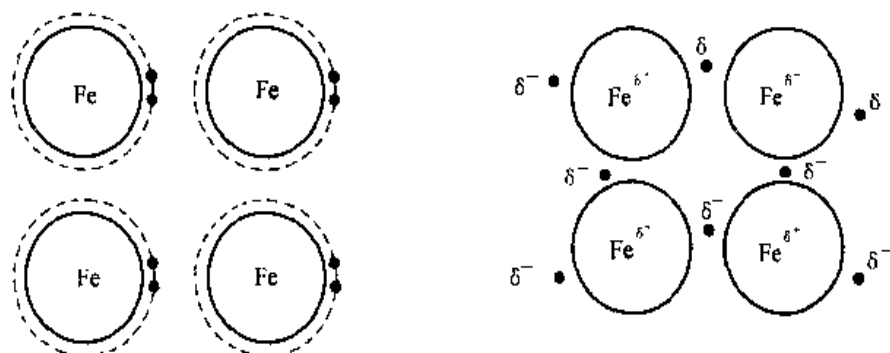


图1-28 金属结合分子结构示意图

子实), 依靠电子气和正离子实之间的库仑作用, 金属原子便结合在一起, 成为晶体。

显然, 晶体中原子间距越小, 电子气密度便越大, 库仑作用越强, 原子间相互结合越紧密。但是, 当晶体体积缩小到一定大小时, 在共有化电子密度增加的同时, 电子的动能也要增大, 并产生斥力阻碍晶体体积进一步缩小。此外, 当原子实相互接近到它们周围的电子云相互重叠时, 也将产生强烈的排斥作用。由以上两种原因产生的斥力与电子气和正离子实之间的引力达到平衡时, 晶体中的原子间距也就达到了平衡距离。

金属中正的电阻温度系数、导电性、导热性、塑性和金属光泽都是和共有化电子可以在整个晶体中运动相联系的。

金属结合有一重要特点, 即金属结合对原子在晶体中排列的具体形式无特殊要求。这样, 由于原子排列得越紧凑, 体系的能量越低, 晶体也就越稳定, 所以金属晶体中的原子排列都比较紧密。

(二) 离子结合 (离子键)

离子键合至少有一个价电子从一个原子中转移到具有高电负性的另一原子中, 使得在施主原子上带正电荷, 而在受主原子上带负电荷。这种相反的电荷在原子之间产生了静电力, 由于这种静电力没有方向性, 所以只要负电荷原子排列的空间允许, 正电荷原子可以排列在其周围。离子键是在两个具有大的电负性差的原子之间形成的, 这是因为这种原子可以丢失和获得电子以形成具有闭壳层或惰性气体结构的阳离子 (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}) 或阴离子 (F^- , Cl^- , O^{2-})。形成这种离子键的条件可以写成: $\Delta X \geq 1.7$ 。

同样, 正、负离子通过静电作用力结合形成的晶体称为离子晶体或极性晶体。键合示意图如图 1-29 所示。最典型的离子晶体是由周期表中 I_A 族的碱金属 (如 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs) 和 VII_A 族的卤族元素 (如 F 、 Cl 、 Br 、 I) 组成的化合物。

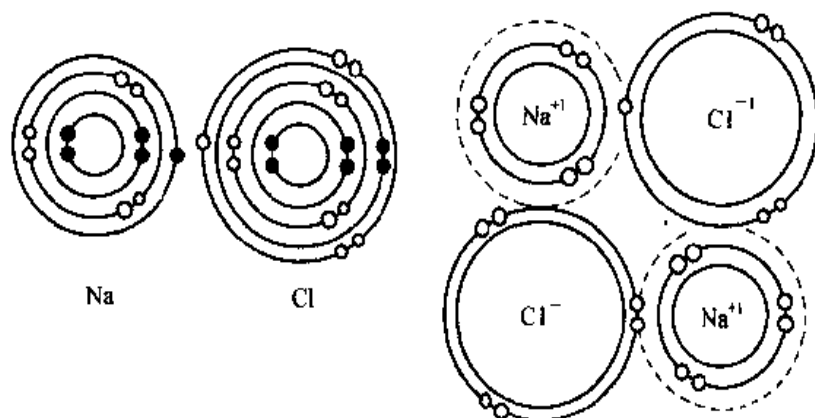


图 1-29 离子键合分子结构示意图

这种结合的实质是金属原子将自己最外层的价电子给予非金属原子, 使自己成为带正电的正离子; 而非金属原子得到价电子后使自己成为带负电的负离子, 这样, 正负离子依靠它们之间的静电引力结合在一起。这种结合的基本特点是以离子而不是以原子为结合单元。

离子晶体要求正负离子相间排列，这在晶体结构上有明显的反映。具有这种结合的晶体，其硬度较高，塑性较差，性质较脆。

(三) 共价结合 (共价键)

共价结合是靠相邻的两个原子各贡献一个价电子共用而形成的，这两个电子的自旋取向应相反，如图 1-30 所示。根据电负性原理，当两个原子间的共价键形成时，伴随着电负性的升高且基本相同的对电子的强烈吸引，形成的分子是对称的且没有明显的偶极矩。这种键可以在具有闭壳层或半壳层结构的原子中形成。形成这种共价键的条件可以写成： $\Delta X = |X_A - X_B| < 0.7$ (12% 离子性)。当两个原子间在共价键形成时，伴随着电负性的升高且有完全不同的对电子的吸引能力，这时形成的共价键就是极性共价键。在成键时不同的电负性引起了电子向电负性更大的原子方向的移动，这时形成的分子是非对称的和有极性的且具有偶极矩。极性共价键通常在 H 和高电负性原子如 Cl、F、O 和 N 之间形成。形成这种共价键的条件可以写成： $0.7 \leq \Delta X < 1.7$ 。

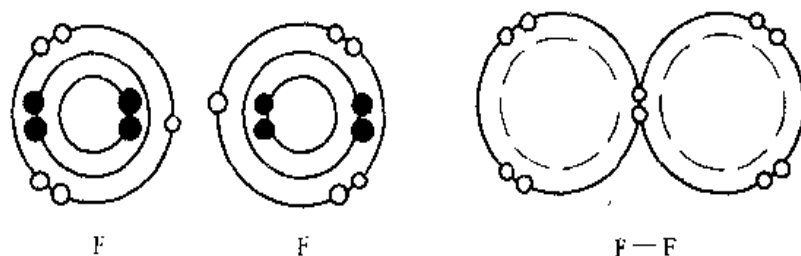


图 1-30 共价键合分子结构示意图

碳、硅、锗等 IV_A 族元素形成的晶体都是共价晶体，它们的原子排列规律相同，属于非极性共价晶体。共价晶体也具有较高的硬度和较低的塑性。

(四) 范德瓦耳斯结合 (分子间键)

原子或离子结构中无序波动会引起核周围电子云的畸变，而这种波动可以由热振动或电磁振动所引起。电子壳层的非对称移动可以引起动态偶极，偶极之间的相互作用可以产生弱的吸引力，这种很弱的所谓范德瓦耳斯键在性质上是一种静电键。这种偶极波动在所有固体中都有，但范德瓦耳斯结合仪对很少的化合物才是重要的，往往在原来具有稳定的电子结构的原子及分子之间起主要作用，例如具有满壳层结构的惰性气体元素，或已形成共价结合分子等等，它们结合成晶体时，每个原子或分子基本上保持着原来的电子结构。因此范德瓦耳斯键的形成条件是：原子或者共用电子之间没有电子转移，成键不涉及到电负性，由偶极化成键，在所有固体中这种键或多或少都会有。

这种结合的实质是一种电偶极矩的感应作用，可以用图 1-31 说明偶极-偶极之间的相互作用。从图中可以看出在偶极矩的波动过程中，由于偶极-偶极之间的相互作用使分子之间产生了静电性质的范德瓦耳斯键。

(五) 氢键

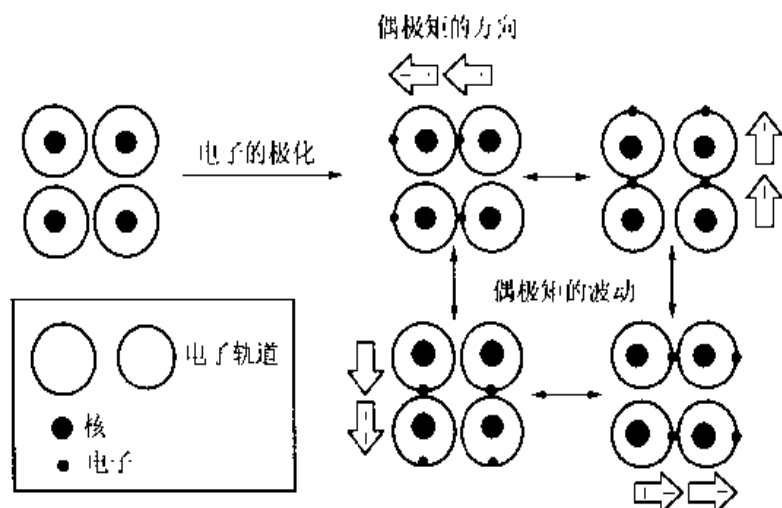


图 1-31 范德瓦耳斯成键中的偶极-偶极相互作用示意图

氢键是一种特殊类型物理键的名称。它比范德瓦耳斯键要强得多，但比化学键弱。氢键发生于某些极性分子之间，具有方向性。这些极性分子含有与高电负性原子（Cl、N、O 或 F）共价键合着的氢，高电负性原子对键合电子的吸引比氢强，负电荷中心比正电荷中心更靠近电负性原子，致使分子中的共价键合具有极性。由于氢的唯一的电子已被共用于共价键中，所以在一个分子内的氢原子与另一个分子内的电负性原子之间存在着很强的静电引力（即氢键），氢原子实际上成为两个电负性原子之间的桥梁。

由氢键键合的 HF、H₂O 及 NH₃ 的熔点和沸点比有范德瓦耳斯键合的 CH₄ 和 Ne 等高得多。氢键键合的物体，其液态稳定范围较宽；而范德瓦耳斯键合的物质，液态的稳定范围较窄。

三、结合能和结合力

原子能够结合为晶体的根本原因，是原子结合起来后，体系的能量可以降低，即在分散的原子结合成晶体的过程中，会有一定的能量 V 释放出来。这个能量叫做结合能。

晶体中的原子之间可以相互吸引，也可以相互排斥。吸引作用在远距离时是主要作用，它是个长程力；排斥作用只有在两原子间的距离十分接近时起主要作用，它是个短程力。吸引作用的起因是异性电荷之间的库仑引力；排斥作用的起因则是同性电荷间的库仑力和原子实周围电子气相互重叠引起的排斥。如果异性电荷相距 r ，则静电吸引能 V_a 为

$$V_a = -\frac{e^2}{r} \quad (1-18)$$

对于离子晶体，两个相距为 r 的正负离子之间的吸引能为

$$V_a = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (1-19)$$

上两式中 e ， $Z_1 e$ ， $Z_2 e$ 分别为电子的电荷及正负离子所带电荷。吸引能量随着异性电荷间距离的减小而增大。以 r 为变量的能量函数曲线示意如图 1-32。当原子或离子互相接近

时，核外电子云之间的泡林不相容斥力也逐步显著，排斥能随正负离子间距离减小而迅速增加，排斥能 V_r 可用下式近似表示

$$V_r = \frac{b}{r^m} \tag{1-20}$$

总能量为 $V = V_a + V_r$ 。

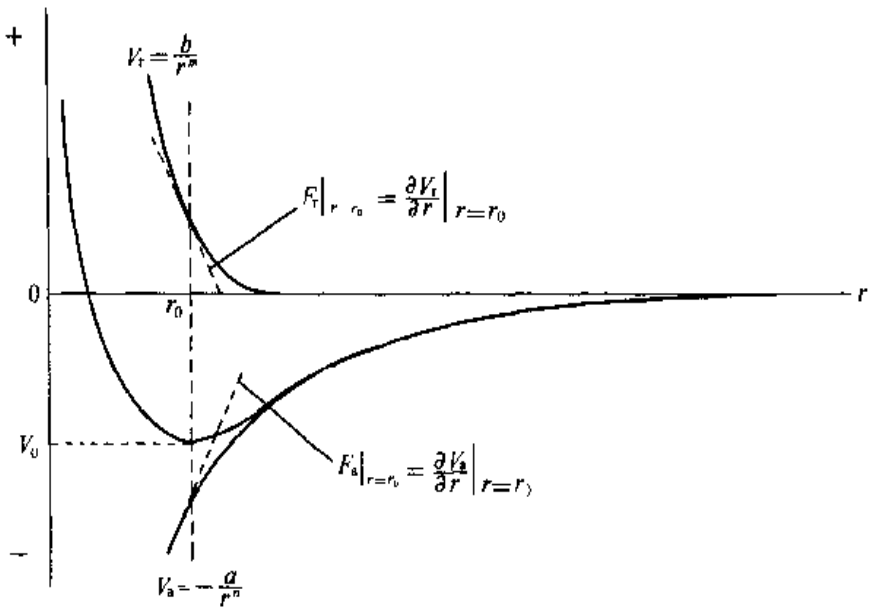


图 1-32 原子间的相互作用能和相互作用力

再设以 F_a 代表引力， F_r 代表斥力。对于所有固体，其排斥力是相同的，它随原子内层轨道的交叠和随原子或离子的进一步靠近而增加。波恩定义了排斥力有关系： $F_r \propto \frac{1}{r^{m+1}}$ 。而对不同的固体，吸引力依赖于键的类型而不同。对由阳离子和阴离子组成的离子固体，键合力是阳离子和阴离子之间的静电力，根据库仑定律有： $F_a = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ ， q_1 和 q_2 为正负离子的电荷；对于共价键固体，其吸引力要从量子理论得到，原子轨道的重叠引起核间电子云的定域化使势能下降，而两个核之间电子定域化的大小通过成键轨道与原子轨道间的能量差来确定，电子轨道交叠越多能量差也越大；对于金属键，自由电子遍布整个金属形成电子云，金属原子核沉浸其中，这里自由电子的作用是中和核的相互排斥，使势能下降，从而给成键提供了吸引力；对于范德瓦耳斯键的吸引力由原子的偶极波动提供，简略地有关系： $F_a \propto \frac{1}{r^7}$ 。

总体上，原子间作用力可以表示如下

$$F_a = \frac{a}{r^{n+1}} \tag{1-21}$$

$$F_r = -\frac{b}{r^{m+1}} \quad (1-22)$$

原子间净作用力 F 应为

$$F = F_a + F_r = \frac{a}{r^{n+1}} - \frac{b}{r^{m+1}} \quad (1-23)$$

式中 a 、 b 、 m 及 n 均为常数，且 $m > n$ 。从式中可以看出当 r 较大时 $|F_r|$ 很小， F_a 较大，故 $F > 0$ ，即原子间相互吸引；当 r 小到一定程度以后， $|F_r|$ 很大而 F_a 很小，故 $F < 0$ ，原子间相互排斥；当 $r = r_0$ 时， $F = 0$ ，即 $F_a = |F_r|$ 时，原子间作用力达到平衡。

以上规律可以推广到许多原子结合在一起时的情况。结合方式不同，结合能是不同的。离子晶体、共价晶体的结合能最大，约为几千 kJ/mol；金属晶体的结合能以过渡族元素为最大，约为 400 ~ 800 kJ/mol，Cu、Ag、Au 约为 300 ~ 350 kJ/mol，而碱金属约为 80 ~ 160 kJ/mol；范德瓦耳斯结合的结合能最小，只有几十 J/mol。

四、原子半径

单个原子或离子半径是假设原子和离子为球形时的相应尺寸，然而，这种以体积的概念来定义原子半径是不严密的，因为外层电子轨道没有确定的界限且电子密度只有在无穷远处才为零。因此，原子半径只是一个含糊的概念。另一方面，在具有两个以上原子的分子中，也很难假设原子或离子是球形的。实际上核周围的电子密度并不是球形的，原子半径的概念已失去了它原来按球形所确定的意义。据此，原子半径应当更与原子的成键特征相关，而不是与原子的体积特征相关。原子半径可定义为两个原子键长的一半，鉴于这种与键相关的特性，为了更准确地描述给定成键环境的原子半径，必须加上像共价、离子、金属或范德瓦耳斯这样的前缀。反之，对给定的元素，原子半径的大小与键的性质直接相关。例如，氧元素对应的范德瓦耳斯、离子及共价半径分别是 1.66 Å、1.40 Å 和 0.68 Å。

范德瓦耳斯半径是指具有范德瓦耳斯键的惰性气体元素的晶体或不同元素的分子晶体中两个最近邻原子之间范德瓦耳斯键长的一半；共价半径是指具有相同原子（如 H_2 、 N_2 、 O_2 和 F_2 ）的双原子分子中两个原子间共价键长的一半，与范德瓦耳斯半径相比，由于两个原子共用价电子，使共价半径要短得多。

离子可以考虑成去掉价电子的硬球（阳离子）或填充了价电子的硬球（阴离子），离子键通过这两个具有相反电荷的硬壳之间的静电吸引力形成，因此一个离子键的键长度代表了两个离子的中心距离，也即半径 r_c （阳离子半径）、 r_a （阴离子半径）和键长度 r_0 有如下关系： $r_0 = r_c + r_a$ 。因为实验数据一般只给出离子键长 r_0 ，因此离子半径必须通过借助标准离子如氧（ O^{2-} ）或氟（ F^- ）进行计算而得到，也即以此计算出有关阳离子的半径，再通过这些阳离子半径算出其他的阴离子半径。

金属半径与离子半径相类似处理，只是没有原子间阳离子和阴离子的区别。原子的金属半径 r_{metal} 与金属中最近邻两个原子间的键长 d_{M-M} 有下述关系： $r_{metal} = d_{M-M}/2$ 。

表 1-6 列出了 103 种元素的原子半径。

表 1-6 周期表中 103 种元素的原子半径

| 共价键多重度修正值 | | 配位数修正值 (半径%) | | | H ₂ |
|-----------|--------|--------------|-----|-----|----------------|
| 键多重度 | 键强 (%) | 配位数 | 离子性 | 金属性 | |
| 1 | 100 | 12 | 112 | 100 | 1.12 |
| 2 | 86 | 8 | 103 | 98 | |
| 3 | 78 | 6 | 100 | 96 | |
| | | 4 | 94 | 88 | |

| | |
|----------------------------|---|
| Li 3He 4 | B 5C 6N 7O 8F 9Ne 10 |
| +1 0.68 +2 0.31 -1 1.95 | -3 0.20 +4 0.15 +5 0.11 -1 0.35 -4 2.60 +3 0.13 +1 0.25 3 1.71 |
| 1.62 0.89 1.52 1.11 | 0.88 0.77 0.70 0.66 0.64 0.83 0.72 1.10 |

Na 11

+1 0.95

→离子半径 正体字并带键价态
(范氏半径: 数字具有下划线)

1.57

→共价半径: 黑体字

1.54

→金属半径: 斜体字

| | |
|------------------------|--|
| Na 11Mg 12 | Al 13Si 14P 15S 16Cl 17Ar 18 |
| +1 0.95 +2 0.65 | +3 0.50 +4 0.41 +5 0.34 +6 0.29 +7 0.26 +1 0.65 +3 0.42 +4 0.37 -1 1.81 -1 3.84 -3 2.12 -2 1.84 -4 2.71 |
| 1.57 1.36 1.54 1.60 | 1.25 1.17 1.10 1.04 0.99 1.91 1.43 1.22 1.22 1.25 |

| |
|--|
| K 19Ca 20Sc 21Ti 22V 23Cr 24Mn 25Fe 26Co 27Ni 28Cu 29Zn 30Ga 31Ge 32As 33Se 34Br 35Kr 36 |
| +1 1.33 +2 0.99 +3 0.81 +4 0.68 +5 0.59 +6 0.52 +7 0.46 +3 0.64 +3 0.63 +3 0.62 +2 0.72 +2 0.74 +2 0.72 +1 0.96 +1 0.98 +4 0.68 +3 0.77 +2 0.90 +1 0.96 +3 0.60 +3 0.64 +3 0.64 +2 0.84 +4 0.56 +4 0.54 +3 0.62 +2 0.80 +2 0.76 +2 0.74 +2 0.72 +1 0.96 +1 0.98 |
| 2.02 1.74 1.44 1.33 1.22 1.17 1.17 1.17 1.16 1.15 1.17 1.25 1.25 1.17 1.25 1.22 1.22 1.22 1.21 1.17 1.14 1.28 2.27 1.97 1.60 1.45 1.32 1.27 1.30 1.27 1.25 1.25 1.28 1.33 1.22 1.22 1.25 |

| |
|--|
| Rb 37Sr 38Y 39Zr 40Nb 41Mo 42Tc 43Ru 44Rh 45Pd 46Ag 47Cd 48In 49Sn 50Sb 51Te 52I 53Xe 54 |
| +1 1.48 +2 1.13 +3 0.93 +4 1.09 +5 0.70 +6 0.62 +7 0.58 +8 0.54 +4 0.67 +4 0.64 +2 0.97 +2 0.97 +3 0.81 +4 0.71 +5 0.62 +6 0.56 +7 0.30 +4 0.74 +4 0.66 +4 0.72 +4 0.63 +3 0.75 +2 0.86 +1 1.26 +1 1.14 +1 1.32 +2 1.02 +3 0.90 +4 0.81 +5 0.62 -1 3.70 +1 0.89 +1 2.90 -1 2.16 -4 2.94 -3 2.45 -2 2.21 |
| 2.16 1.92 1.62 1.48 1.34 1.29 1.24 1.25 1.28 1.34 1.41 1.50 1.48 1.41 1.37 1.33 2.28 2.48 2.15 1.81 1.60 1.43 1.36 1.36 1.33 1.35 1.38 1.44 1.49 1.63 1.41 1.43 1.43 |

| |
|--|
| Cs 55Ba 56La 57Hf 72Ta 73W 74Re 75Os 76Ir 77Pt 78Au 79Hg 80Tl 81Pb 82Bi 83Po 84At 85Rn 86 |
| +1 1.69 +2 1.35 +4 0.78 +5 (0.7) +6 0.65 +7 0.60 +8 0.53 +6 0.56 +4 0.70 +3 0.91 +2 1.10 +3 0.95 +4 0.84 +5 0.74 +6 0.56 +7 0.51 +4 0.68 +4 0.66 +4 0.72 +4 0.63 +3 0.75 +2 0.89 +4 0.72 +4 0.65 +3 0.75 +2 0.89 +2 1.05 +1 1.27 +1 1.44 +2 1.20 +3 0.96 +4 0.65 +5 0.57 -4 2.15 -3 2.13 -2 2.30 -1 2.27 |
| 2.35 1.98 1.44 1.34 1.30 1.28 1.26 1.26 1.29 1.34 1.44 1.44 1.55 1.54 1.52 1.53 2.20 2.65 2.17 1.56 1.43 1.37 1.37 1.34 1.36 1.38 1.44 1.60 1.70 1.73 1.53 1.67 |

| |
|------------|
| Fr 87Ra 88 |
| +2 1.40 |
| 2.20 |

| |
|--|
| La 57Ce 58Pr 59Nd 60Pm 61Sm 62Eu 63Gd 64Tb 65Dy 66Ho 67Er 68Tm 69Yb 70Lu 71 |
| +3 1.06 +4 0.92 +4 0.90 +3 1.00 +3 0.98 +3 0.96 +3 0.95 +3 0.94 +4 0.84 +3 0.91 +3 0.89 +3 0.88 +4 0.94 +2 1.13 +3 0.85 +3 1.03 +3 1.01 +3 1.00 +2 1.11 +2 1.12 +2 1.11 +2 1.12 +3 0.92 +3 0.92 +3 0.89 +3 0.87 +3 0.86 |
| 1.69 1.65 1.65 1.64 1.66 1.65 1.61 1.59 1.61 1.59 1.58 1.57 1.56 1.70 1.56 1.87 1.83 1.83 1.82 1.81 1.80 2.04 1.80 1.78 1.77 1.77 1.76 1.75 1.94 1.73 |

| |
|---|
| Ac 89Th 90Pa 91U 92Np 93Pu 94Am 95Cm 96Bk 97Cf 98Es 99Fm 100Md 101No 102Lw 103 |
| +3 1.11 +4 0.99 +5 0.90 +6 0.83 +6 0.82 +6 0.81 +6 0.80 +4 0.88 +4 0.87 +4 0.86 +4 0.85 +4 0.84 +4 0.84 +4 0.83 +4 0.83 +3 1.06 +4 0.96 +5 0.87 +5 0.88 +5 0.87 +5 0.86 +3 0.99 +3 0.98 +3 0.98 +3 0.98 +3 0.97 +3 0.96 +3 0.95 +3 0.94 +3 1.05 +3 1.06 +4 0.93 +4 0.92 +4 0.90 +4 0.89 +2 1.19 +2 1.18 +2 1.17 +2 1.16 +2 1.15 +2 1.14 +2 1.13 +2 1.12 |
| 1.88 1.80 1.61 1.39 1.31 1.31 1.84 1.80 1.78 1.77 1.77 1.76 1.75 1.94 1.73 |

第三节 典型晶体结构

一、金属晶体

(一) 晶体中的原子排列及典型金属晶体结构

金属键合涉及到价电子从金属原子中脱出，为整个晶体共用；金属的键合是没有方向性的，金属离子形成了对称的离子，有利于密集有序堆积。由于这种离子的对称性，使金属倾向于形成高度对称、紧密排列的晶体结构。理想情况下，这种对称的离子基本上是球形，可以认为是不能相互挤入的“硬球”。

因此，绝大多数典型金属具有简单晶体结构。最典型的是面心立方结构（代号 A1）、体心立方结构（代号 A2）和密排六方结构（代号 A3）。这几种晶体的晶胞如图 1-33、图 1-34 和图 1-35 所示。

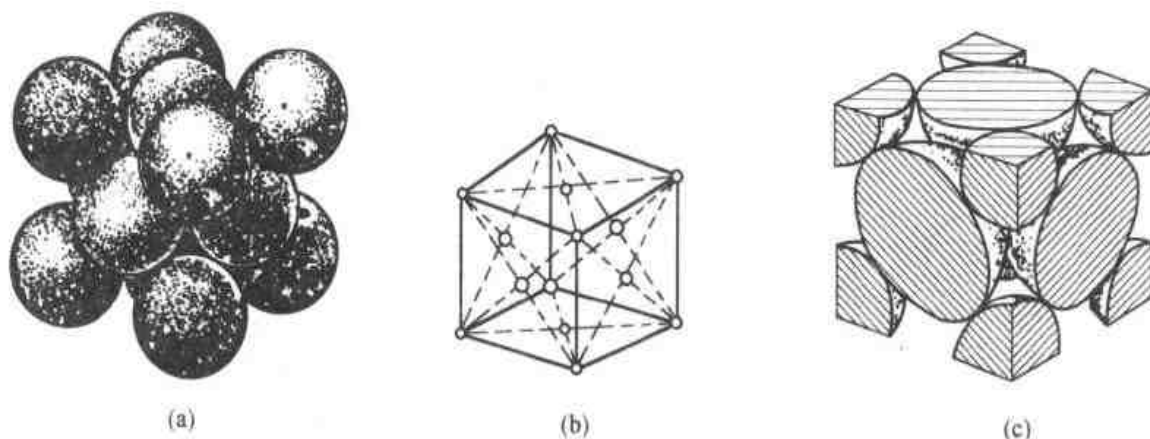


图 1-33 面心立方结构

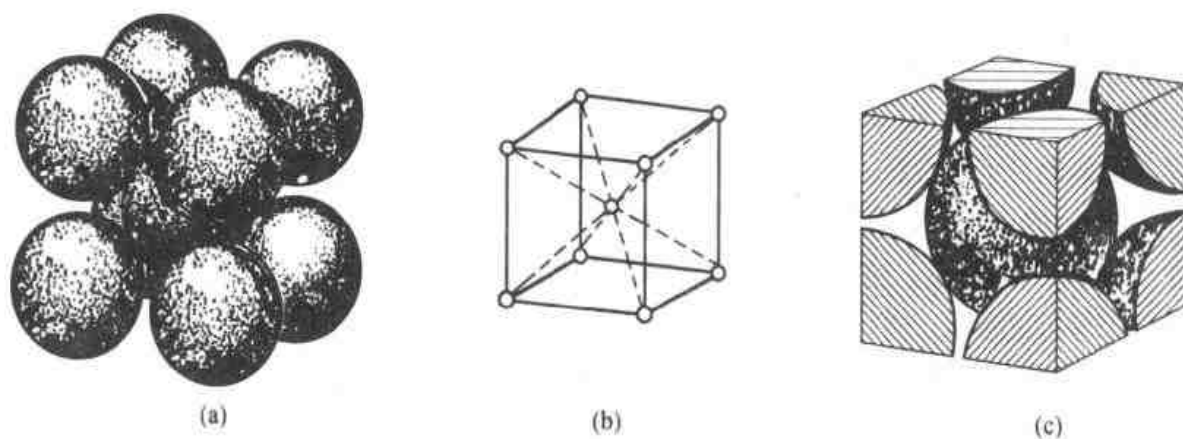


图 1-34 体心立方结构

在面心立方和密排六方晶体中，原子排列得都比体心立方晶体更为紧密。在面心立方和密排六方晶体中，每个原子和最近邻的原子之间都是相切的；而在体心立方晶胞中，除位于

体心的原子与位于顶角上的八个原子相切外，八个顶角原子互不相切。

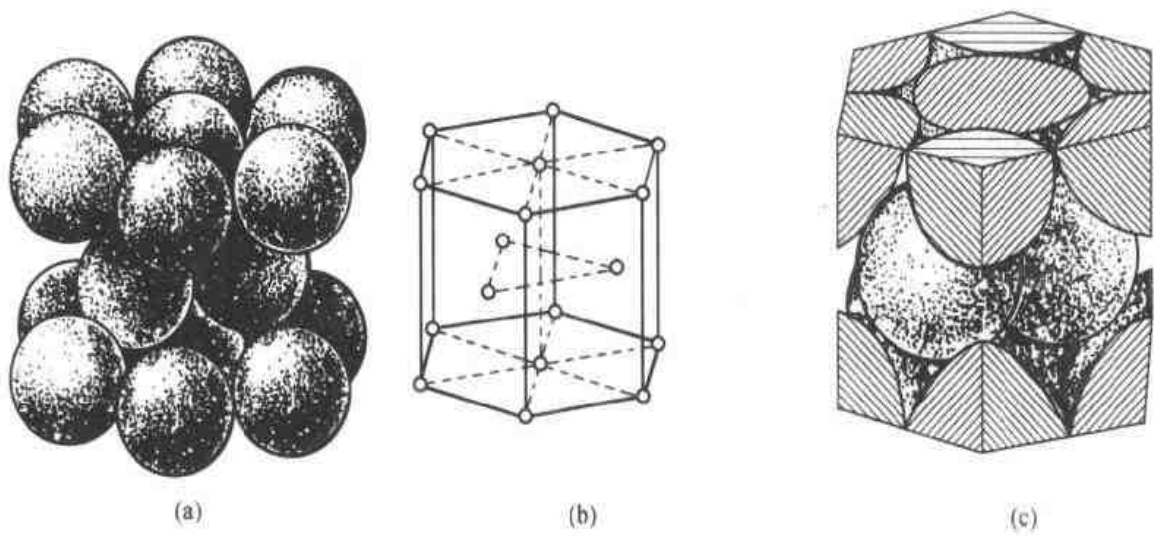


图 1-35 密排六方结构

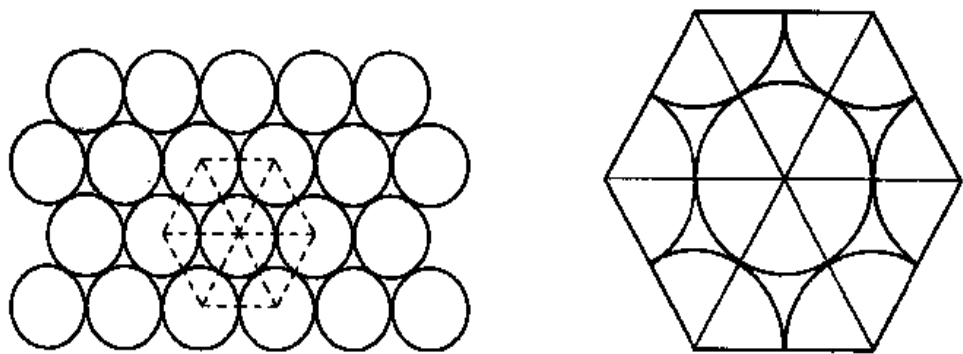


图 1-36 密排六方晶体和面心立方晶体中密排面上的原子排列

在密排六方和面心立方晶体中都有一个原子密排程度最高的晶面，这就是密排六方晶体中的 {0001} 和面心立方晶体中的 {111}。在这些晶面上原子的排列情况如图 1-36 所示。可以把密排晶面的原子中心连成六边形的网格，这个六边形的网格又可分为六个等边三角形，而这六个三角形的中心又与原子的六个空隙中心相重合。图 1-37 表明了这种情况。从图 1-37 (a)可以看出，这六个空隙可分为△型和▽型两组，分别称为 B 组和 C 组，每组分别构成一个等边三角形；而且这个等边三角形的边长，即同组空隙间的距离又恰好等于原子间距。因此，当逐层分析密排面的堆垛时，上面一层密排面上的原子应当正好落在下面一层 (A) 密排面的一组 (B 组或 C 组) 间隙上 [图 1-37 (b) 和 (c)]。不难想到，这些密排面在空间的密排堆垛方式可以有两种情况：一种按 ABAB… (或 ACAC…) 的顺序堆垛，这就是密排六方结构；另一种是按 ABCABC… 的顺序堆垛，这就是面心立方结构。当沿面心立方晶胞的体对角线 ([111] 方向) 观察时，就可看到 (111) 面的这种堆垛方式 (图 1-38)。

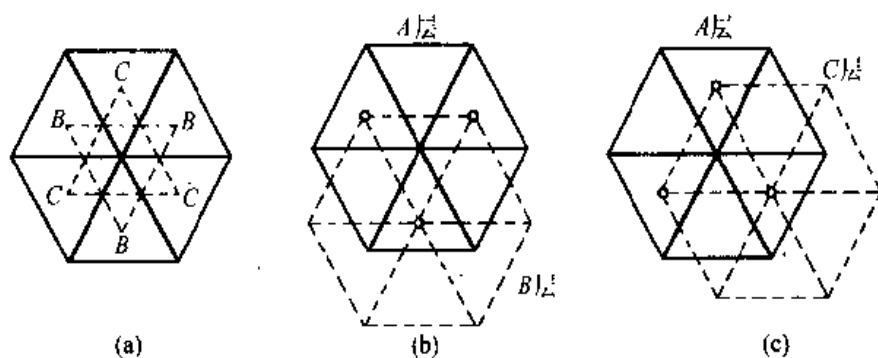


图 1-37 面心立方和密排六方晶体中密排面的分析

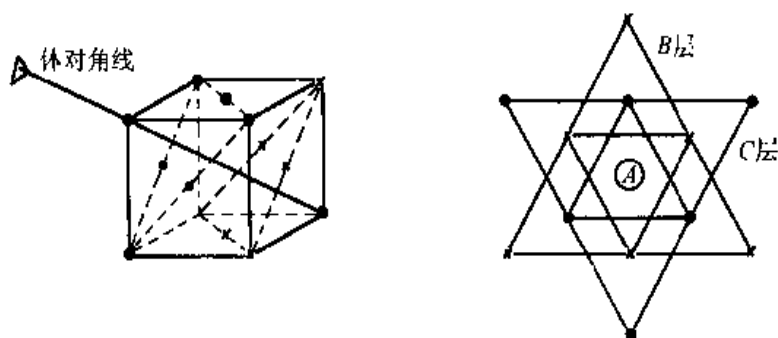


图 1-38 面心立方晶体中的密排面堆垛

从上述三种堆积中分别取出晶胞结构，设晶胞棱的长度（也称为点阵常数或称晶格常数）为 a 、 b 、 c ，金属原子半径为 R ，则根据简单的几何学知识就可以求出 a 、 b 、 c 与 R 之间的关系。

面心立方结构 ($a = b = c$): $\sqrt{2}a = 4R$

体心立方结构 ($a = b = c$): $\sqrt{3}a = 4R$

密排六方结构 ($a = b \neq c$): $a = 2R$

每个晶胞所占有的原子数 n 为

面心立方结构: $n = (8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4$

体心立方结构: $n = (8 \times 1/8) + 1 = 2$

密排六方结构: $n = (12 \times 1/6) + (2 \times 1/2) + 3 = 6$

表 1-7 给出一些常见金属的结构及点阵常数。如果把原子设想为等径刚球，则在密排六方结构中 c/a 应为 1.633，但从表 1-7 中可以看出实际金属的 c/a 值并非如此，这说明金属原子为等径刚球只是一种近似的假设。

室温下金属晶体结构与金属元素本身在元素周期表中位置的对应关系如图 1-39 所示。实际上，根据 Engel 模型，金属的结构与每个原子用于键合的杂化 sp 电子数有关，当成键 sp 电子 < 1.5 时，晶体为体心立方结构； sp 电子在 1.7~2.1 之间，对应晶体结构为六方密

堆： sp 电子在 2.5~3 之间，则晶体为面心立方结构。所以，在周期表中所处位置不同，对应晶体结构也会发生变化。

表 1-7 一些重要金属的点阵常数

| 金 属 | 点阵类型 | 点 阵 常 数 (nm) | 金 属 | 点阵类型 | 点 阵 常 数 (nm) |
|--------------|------|--------------|--------------|------|--|
| Al | A1 | 0.40496 | Mo | A2 | 0.31468 |
| γ -Fe | A1 | 0.36468 | W | A2 | 0.31650 |
| Ni | A1 | 0.35236 | Be | A3 | a 0.22856 c/a 1.5677 |
| Cu | A1 | 0.36147 | Mg | A3 | a 0.32094 c 0.52105 c/a 1.6235 |
| Rh | A1 | 0.38044 | Zn | A3 | a 0.26649 c 0.49468 c/a 1.8563 |
| Pt | A1 | 0.39239 | Cd | A3 | a 0.29788 c 0.56167 c/a 1.8858 |
| Ag | A1 | 0.40857 | α -Ti | A3 | a 0.29444 c 0.46737 c/a 1.5873 |
| Au | A1 | 0.40788 | α -Co | A3 | a 0.2502 c 0.4061 c/a 1.623 |
| V | A2 | 0.30782 | | | |
| Cr | A2 | 0.28846 | | | |
| α -Fe | A2 | 0.28664 | | | |
| Nb | A2 | 0.33007 | | | |

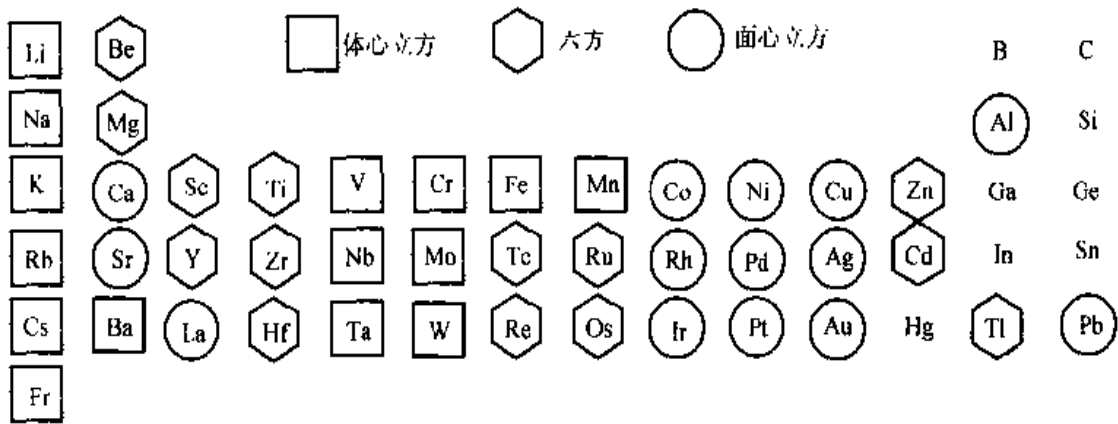


图 1-39 室温下金属的晶体结构

(二) 晶体中原子间的间隙

金属晶体中存在着很多间隙。这种间隙对金属的性能、形成合金后的晶体结构、固态下原子在金属中的扩散等等都有重要影响。

图 1-40、图 1-41 和图 1-42 表明三类金属晶体结构的间隙。其中六个原子之间的间隙称为八面体间隙，四个原子之间的间隙称为四面体间隙。图中实心球代表金属原子，令其半径为 r_A ；空心小球代表间隙，令其半径为 r_B 。 r_B 实质上是表示能放入间隙内的小球的最

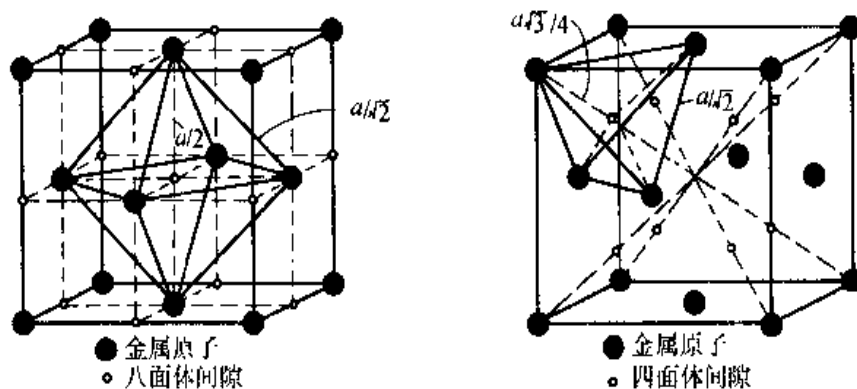


图 1-40 面心立方结构中的间隙

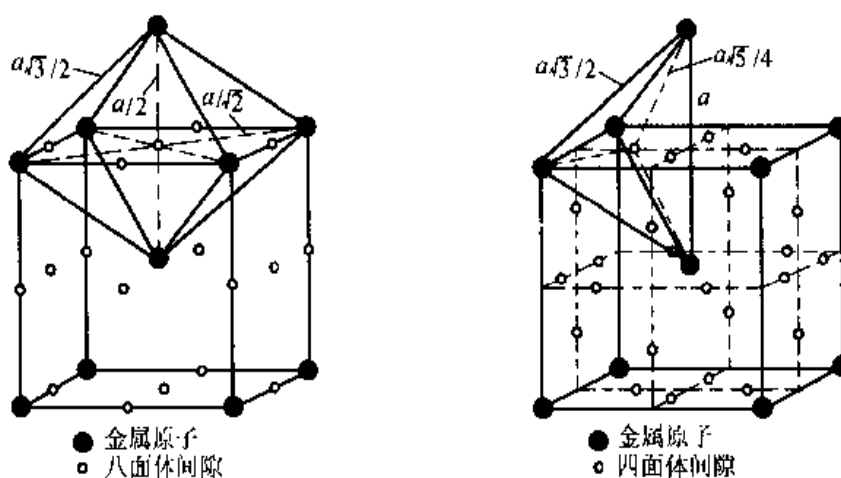


图 1-41 体心立方结构中的间隙

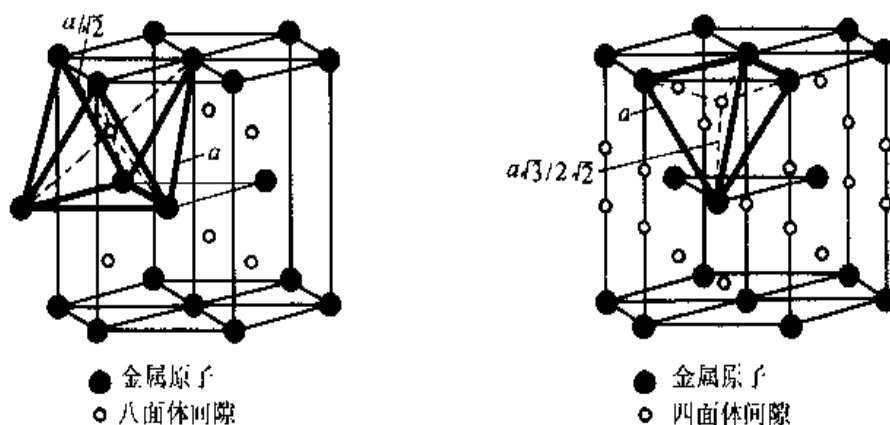


图 1-42 密排六方结构中的间隙

大半径 (图 1-43)。

利用立体几何可以求出三种晶体结构中四面体和八面体间隙的 r_B/r_A 数值, 计算结果如表 1-8 所示。这里的密排六方晶体中 r_B/r_A 是在以金属原子为等径刚球, 即 $c/a = 1.633$ 的

条件下计算出来的。

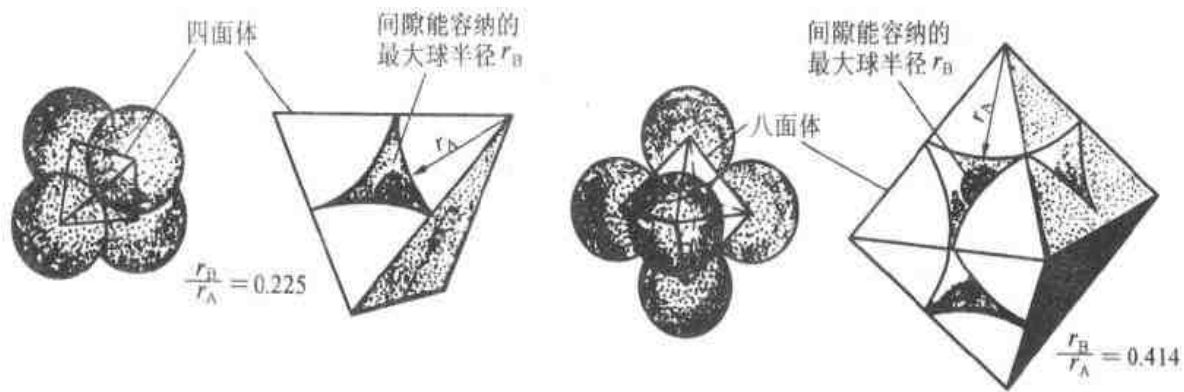


图 1-43 面心立方晶体中间隙的模型

表 1-8 三类型晶体中的间隙

| 晶体点阵 | 间隙类型 | r_B/r_A |
|------|-------|-----------|
| A1 | 四面体间隙 | 0.225 |
| | 八面体间隙 | 0.414 |
| A2 | 四面体间隙 | 0.29 |
| | 八面体间隙 | 0.15 |
| A3 | 四面体间隙 | 0.225 |
| | 八面体间隙 | 0.414 |

不同晶体中由于原子排列不同而使晶体结构中的间隙不一样，从而导致了不同晶体的致密程度不同。表示晶体中原子排列的致密程度有两种方法：一是计算每个原子周围最近邻且等距的原子的数目，这个数目叫做配位数；二是计算单位晶胞体积中原子实占的体积，即原子体积与晶胞体积之比，这个比值叫做致密度（K）。三种晶体结构的配位数和致密度如下：

| 配位数 | | 致密度 $K = nv/V$ |
|-----|----|----------------|
| A1 | 12 | 0.74 |
| A2 | 8 | 0.68 |
| A3 | 12 | 0.74 |

其中 v 为每个原子的体积， $v = \frac{4}{3}\pi R^3$ ； V 为晶胞体积。应当指出，对于密排六方结构，只有当 $c/a = 1.633$ 时，配位数才为 12。如 $c/a \neq 1.633$ ，配位数应记为 6+6，因为在 c 轴方向的原子距晶胞底面上原子的距离与在底面上的原子之间的间距并不相等。第一个“6”表示最近邻原子，第二个“6”表示次近邻原子。此时 $K \neq 0.74$ 。

通过对上述晶体结构基本概念的了解，可以对相应的晶体性质有更深一步的认识。譬如，晶体的密度、体积变化等都与晶体结构本身以及结构或原子半径的变化密切相关，可以

通过对晶体结构的分析入手，对这一类基本物理现象进行深入的研究。

例如，对于具有面心立方结构和体心立方结构的同质多晶性质的原子晶体，如金属中的纯铁，在 912℃ 时由体心立方结构转变成面心立方结构，这时的晶体体积随之减小 1.06%。从理论上讲，这里的体积缩小有两种情况：一是由原子半径缩小引起；另一是由于致密度提高，即空隙率下降引起。借助于体心立方与面心立方结构的基本几何关系，就可以知道这两种晶体结构在变化前后的原子半径变化，并确定晶体体积减小的原因。

考虑两种结构晶体的体积发生变化，面心立方结构晶体的体积缩小，也即相应面心立方结构晶体的密度增大，故可以认为面心立方晶体的密度 ρ_{fc} 和体心立方晶体密度 ρ_{bc} 存在如下关系

$$\rho_{fc}(1 - 0.0106) = \rho_{bc} \quad (1-24)$$

由于面心立方结构晶体与体心立方结构晶体的晶胞原子数分别为 4 和 2，也即两个体心立方结构晶胞才相对于一个面心立方结构晶胞，若设面心立方结构晶体与体心立方结构晶体的原子半径分别为 R_{fc} 和 R_{bc} ，则根据各自原子半径与晶胞体积的关系有

$$(2\sqrt{2}R_{fc})^3 = 2 \times \left(\frac{4}{3}\sqrt{3}R_{bc}\right)^3 \times (100 - 1.06)\% \quad (1-25)$$

所以有

$$R_{bc} = 0.9755 R_{fc} \quad (1-26)$$

上式说明，纯铁在 912℃ 时由体心立方结构转变成面心立方结构后，尽管密度变大，即体积缩小了，但其原子半径仍然有所增加。可见，这里的体积缩小、密度增大的主要原因在于两种结构的空隙率不同，并非由原子半径缩小而引起。

类似地，分析纯钛在 833℃ 时由六方结构转变成体心立方结构，其体积随之减小 0.55%，可以认为体心立方结构的密度增大，设它们的密度分别为 ρ_{hx} 和 ρ_{bc} ，原子半径分别为 R_{hx} 和 R_{bc} ，则有

$$\rho_{bc}(1 - 0.0055) = \rho_{hx} \quad (1-27)$$

同样可以得到

$$3 \times \left(\frac{4}{3}\sqrt{3}R_{bc}\right)^3 = 6\sqrt{3}R_{hx}^2 \times 4\sqrt{\frac{2}{3}}R_{bc} \times (100 - 0.55)\% \quad (1-28)$$

可得到

$$R_{bc} = 0.9703 R_{hx} \quad (1-29)$$

从上式可见，对于纯钛在 833℃ 时由六方结构转变成体心立方结构时，尽管空隙率增加，但原子半径是缩小的，有利于其密度的增加，所以造成纯钛由六方结构转变成体心立方结构时的体积缩小。

二、共价晶体

共价晶体受共价键合轨道数和方向性的约束，一个特定原子的最邻近原子数是有限的，达不到密堆积程度，堆积效率较低，例如金刚石晶体的堆积系数仅有 0.34。

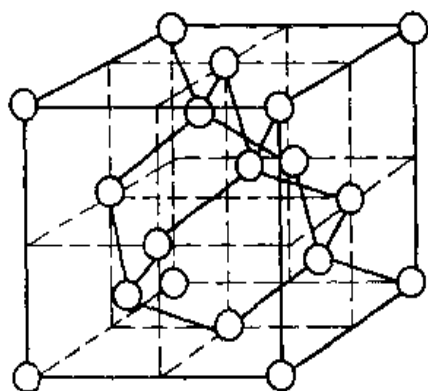


图 1-44 硅晶体的单位晶胞

($8 - N$) 法则反映了某个元素在结合成共价晶体时, 所能获得的最大成键轨道数目。例如 IV_A 族的硅应该有四个与之键合的近邻元素。图 1-44 是单晶硅的结构, 每个硅原子以自旋相反的电子对, 分别与四个最邻近的硅原子键合, 形成四个共价键, 硅原子的三维排列是由这些具有方向性的共价键网络所决定。金刚石 (碳的一种形态) 具有相同的结构。 IV_A 族元素 C、Ge、Sn (低于室温时) 的晶体, 均具有硅晶体的立方结构模式, 通常以金刚石立方结构命名它们。

V_A 族元素 As、Sb 和 Bi 结晶成层状 (片状) 结构, 每个原子与另外三个配位, 由于键角小于 120° , 层结构显得有些皱褶。图 1-45 所示为砷的晶体结构, 每个 As 原子与另外三个 As 原子配位, 层结构显出皱褶状, 层内的键合是强共价键 (粗线表示); 层与层间的键合较弱, 相应地, 层间距 d 大于层内的原子间距 (键长)。图中的虚线表示出一个晶胞的范围。



图 1-45 砷的晶体结构

VI_A 族元素 S、Se 和 Te 在晶态时, 每个原子与两个近邻原子共价键合, 并且分子形成有规律的排列, 靠范德瓦耳斯键联系在一起。碲的结构如图 1-46 所示, 从中可见到螺旋链结构。

面心立方 ZnS (闪锌矿) 和六方 ZnS (纤锌矿) 晶体中的化学键是具有极性的共价键, 它们属于共价晶体, 其晶体结构形式是共价晶体结构的两种典型代表。图 1-47(a) 所示是立方 ZnS 的晶胞结构。可看出, 一套面心立方结构的 Zn 原子, 和另一套 S 原子的面心立方格子, 互相错位 $1/4(a+b+c)$ 穿插配置, 构成了立方 ZnS

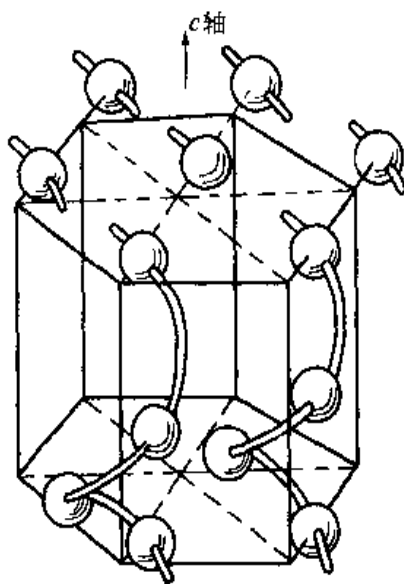


图 1-46 碲的晶体结构

的晶胞结构。故其四个 Zn 原子的坐标位置分别为 $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$ 、 $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4})$ 和 $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4})$ ，而四个 S 原子的坐标是 (000) 、 $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ 和 $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ 。图 1-47 (b) 是晶胞的顶视图，即 (001) 晶面，图中的数字是各个原子在 c 轴上的相对标高位置。立方 ZnS 结构中的 Zn 和 S 的配位数都是 4，如果用 Zn 原子为中心原子，周围配置四个 S 原子，则成四面体的配置形状，四面体的四个顶角表示 S 原子所在位置；四面体的中心为 Zn 原子所在处，这时，晶胞的立方结构可改为如图 1-48 (a) 所示的以 $[\text{ZnS}_4]$ 四面体表示的结构图。将此图以体对角线为轴，由倾斜转变成垂直于纸面，使四面体的一个顶角朝上，则 $[\text{ZnS}_4]$ 四面体堆垛如图 1-48 (b) 所示的形式，显露出 ABCABC... 的堆积方式。

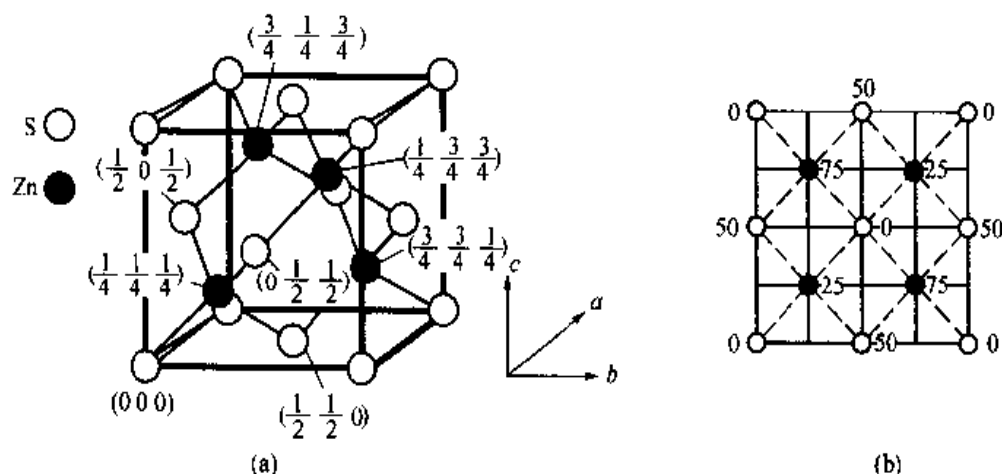


图 1-47

(a) 立方 ZnS 晶胞结构；(b) 立方 ZnS 晶胞的 (001) 晶面

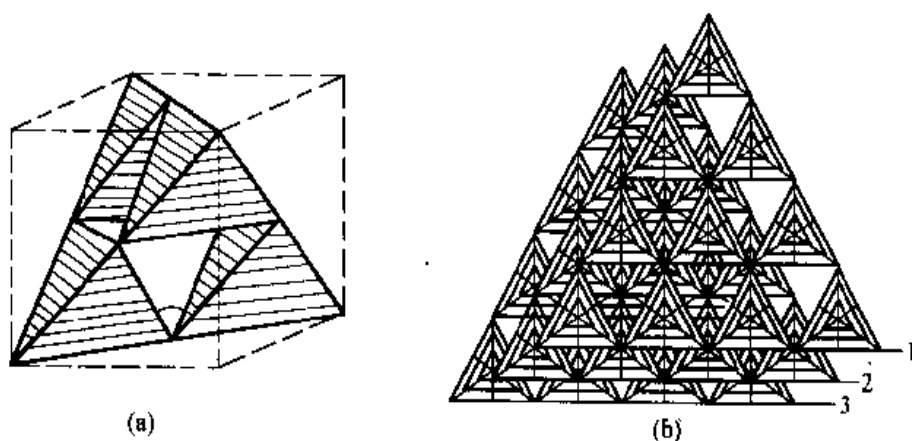


图 1-48

(a) 立方 ZnS 的 $[\text{ZnS}_4]$ 结构图；(b) 立方 ZnS 结构中的 $[\text{ZnS}_4]$ 层配置图

金刚石结构与单晶硅结构是最典型的共价晶体（图 1-44）。如果将立方 ZnS 结构（图 1-47）中的所有 Zn 和 S 两种原子均更换为碳原子（或硅原子），同时所有键长都等于

碳—碳单键的键长（或硅—硅单键的键长），即成为金刚石结构（或单晶硅结构）。所以，通常就称金刚石（或单晶硅）的晶体结构属于立方 ZnS 型。

图 1-49 是共价晶体 SiO_2 的一种变体——方石英（白硅石）的结构，它和立方 ZnS（图 1-47）是相似的。如果将立方 ZnS 结构中的 Zn 原子和 S 原子全部更换成 Si 原子，同时在每两个 Si 原子连线的中心处放置一个 O 原子，即成为方石英结构，只是配位数不同。方石英结构也属于立方 ZnS 型。

六方 ZnS 晶体结构如图 1-50 表示。它是由 Zn 原子和 S 原子的简单六方格子各一套在 a 、 b 轴向重合，而在 c 轴向错位 $5/8$ ，穿插配置而成。当简单六方格子的两个 S 原子定为 (000) 、 $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$ 时，则 Zn 原子的坐标必为 $(0 0 \frac{5}{8})$ 及 $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$ 。图 1-50 (b) 表明了六方晶系晶体的原子在主轴向位置的标高。六方 ZnS 结构中的两种原子的配位数都是 4，如果以 $[\text{ZnS}_4]$ 四面体堆垛表明其结构，则得图 1-51 所示的配置图，图中重现 ABABAB... 的六方密堆积方式，并且明显地呈现出六方对称性的排布。

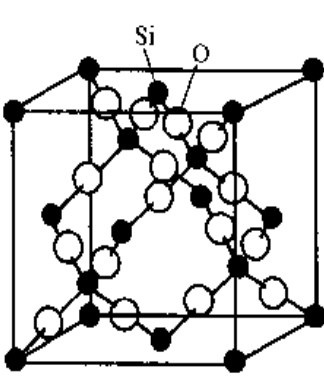
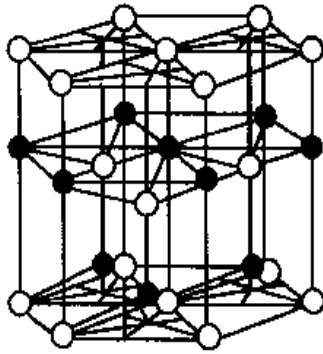
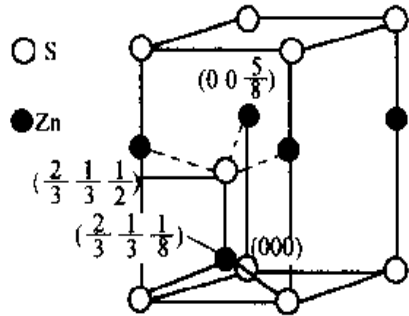


图 1-49 方石英(白硅石)结构



(a)



(b)

图 1-50

(a) 六方 ZnS 的晶体结构；(b) 六方 ZnS 的小晶胞结构

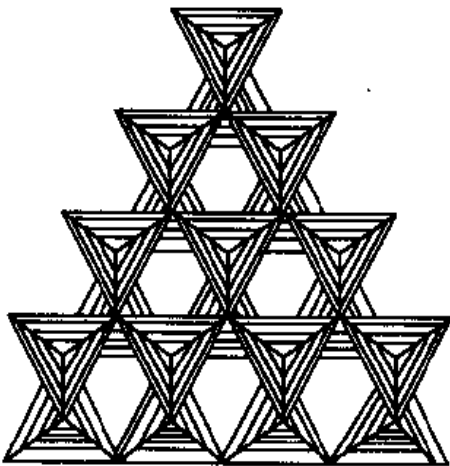


图 1-51 六方 ZnS 结构中的 $[\text{ZnS}_4]$ 层配置图

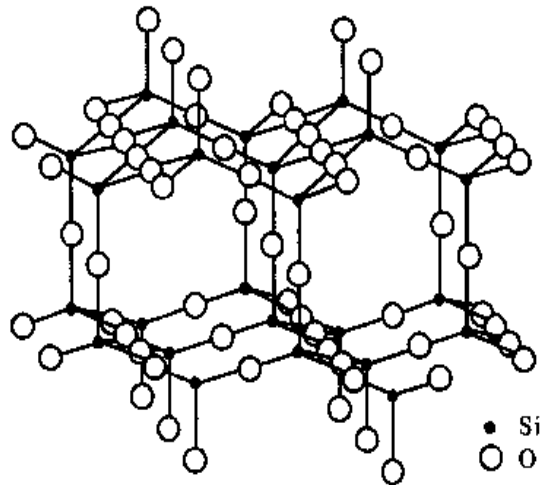


图 1-52 鳞石英的结构

鳞石英是 SiO_2 的一种变体，属六方晶系，其结构如图 1-52 所示。在鳞石英的结构图中，画出其六方晶胞的轮廓，就能看出与六方 ZnS 结构（图 1-50）的相似性，故可称鳞石英结构是属于六方 ZnS 型。

三、离子晶体

（一）离子堆积与泡林规则

大量的氧化物、氮化物、碳化物、硫化物和卤化物均是以离子键结合的晶体而存在，但完全由离子键合的晶体是极少的，只能说许多晶体都具有很大程度的离子键合，把它们划归到离子晶体一类中。

离子键不具方向性。离子晶体中的堆积则由离子具有的电荷数和离子的相对大小决定，为保持整个晶体的电中性，决定了构成晶体的正离子和负离子的相对数量；离子的堆积形式决定于较小的正离子半径（ r_c ）与较大的负离子半径（ r_A ）之比，每个正离子倾向于由尽可能多的负离子包围它，限制的条件是：负离子之间既不重叠，但又与中心的正离子相接触。于是，设想离子晶体内部的结构是这样：负离子有规律地在三维空间成紧密堆积；正离子有规律地分布在负离子堆积体的空隙中。可以说，最常见的负离子三维密堆积和前述的金属原子晶体中等大球体密堆积相同或相似，甚至更简单。

以一个正离子为中心，周围配置着最邻近的数个负离子，将这些配位的各个负离子的中心连接起来，则成一个多面体，称负离子配位多面体。配位多面体的形状取决于负离子的数量多少，或为正四面体，或为正八面体，或其他形状；配置于正离子周围的负离子数（即正离子配位数）又为正、负离子的半径比（ r_c/r_A ）大小所决定。所以，正、负离子的半径比，正离子配位数和配位多面体形状三者之间是互相相关的，其关系列于表 1-9。负离子配位多面体的形状示于图 1-53 中。

表 1-9 正、负离子半径比，正离子配位数和配位多面体形状之间的关系

| r_c/r_A | 正离子配位数 | 配位多面体类型 | 举例 |
|-------------|--------|---------|------------------------|
| 0~0.155 | 2 | 线性 | CO_2 |
| 0.155~0.225 | 3 | 三角形 | B_2O_3 |
| 0.225~0.414 | 4 | 四面体 | SiO_2 |
| 0.414~0.732 | 6 | 八面体 | TiO_2 |
| 0.732~1.0 | 8 | 立方体 | CsCl |

注：这里只是正离子配位数，负离子配位数要由泡林规则计算得到

实际上，离子晶体形成晶体结构应该满足的条件可以用泡林规则来进行分析。

对晶体结构长期鉴定的基础上，泡林提出了五项规定。这些规则对复杂的离子晶体结构的理解上具有非常重要的实际意义。

泡林第一规则：围绕每一个正离子，负离子的排列是占据一个多面体的各顶角位置。正、负离子的间距决定了离子半径的总和；正离子配位数决定于正、负离子半径的比率。

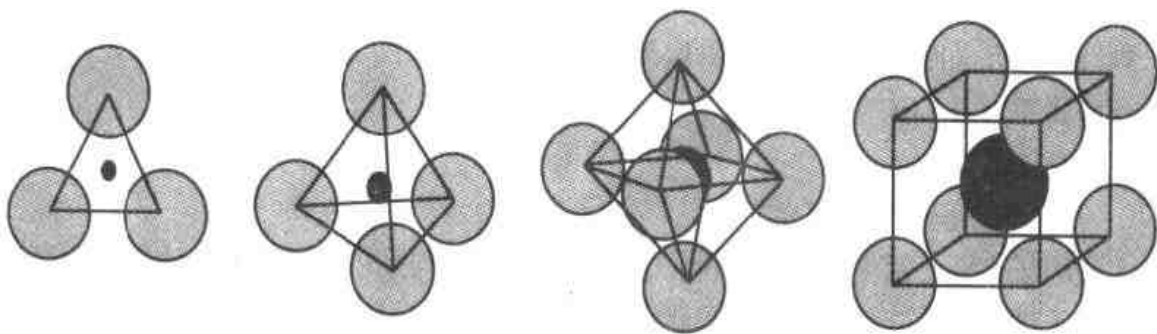


图 1-53 正离子周围的负离子配位多面体形状

泡林第二规则，也称静电价规则：处于最稳定状态的离子晶体，其晶体结构中的每一个负离子所具有的电荷恰恰被所有最邻近的（相互接触的）正离子联系于该负离子的静电价键所抵消。一个阳离子贡献给它周围负离子配位体中一个阴离子的静电键强 EBS（在忽略键长等其他因素的影响时）可用下式表示： $EBS = Z/CN$ 。其中 Z 为这个阳离子的电价， CN 为这个阳离子的配位数。

泡林第三规则，也称负离子配位多面体的共棱和共面规则：共棱数愈大，尤其是共面数愈大，则离子排列趋于愈不稳定。

泡林第四规则：高电价和低配位数的正离子，具有尽可能相互远离的趋向；含有此类中心正离子的配位多面体尽可能彼此互不联接。

泡林第五规则，又称节约规则：所有相同的离子，在可能范围内，它们和周围的配位关系往往是相同的。换句话说，在同一晶体中，本质上不同组成的构造亚单元的数目趋向于最低值。

（二）典型离子晶体结构分析

根据正、负离子的不同及根据正离子所含种类的多少，离子晶体可以有 A_mX_n 、 AB_mX_n 以及更复杂的形式等。其中 A 、 B 表示正离子， X 为负离子，下标 m 、 n 分别为对应分子式中正、负离子的个数。

1. NaCl 晶体

氯化钠属于立方晶系 $Fm\bar{3}m$ 空间群，为 AX 型，是面心立方结构，Na 和 Cl 的泡林电负性值分别为 0.93 和 3.16，两者的电负性差达 2.23，因而 Na 和 Cl 之间形成了离子键。氯离子和钠离子的泡林离子半径已知分别为 1.81 和 0.98，因而可以求得 $r_{Na^+}/r_{Cl^-} = 0.54$ 。根据泡林第一规则 Na 和 Cl 形成八面体配位。另一方面，由于 Na^+ 贡献给周围每个 Cl^- 的电价为 $1/6$ ，从泡林第二规则可知，为了电价平衡， Cl^- 的周围必须有六个 Na^+ 离子包围。图 1-54 所示为 NaCl 晶体结构，其中，正离子 Na^+ 为六个负离子 Cl^- 所配位；同样， Cl^- 也被六个 Na^+ 包围，负离子 Cl^- 表现为所有这些正八面体型的负离子配位多面体所共享的一个多面体的顶角。每个氯离子的一价负电荷被价强度为 $1/6$ 的六个 Na—Cl 键所抵消，结构的位能处于最小值，面晶格能相当大，故 NaCl 晶体是最稳定结构。

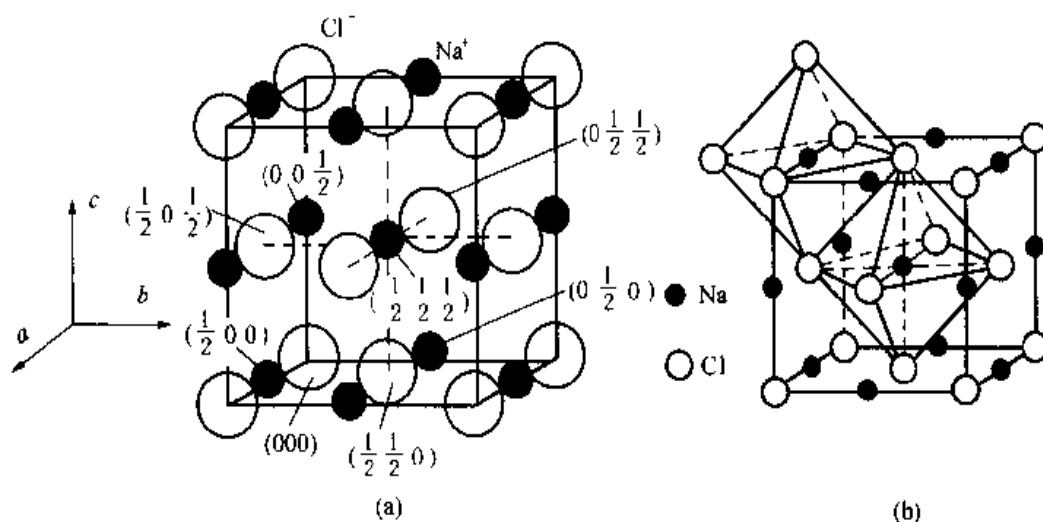


图 1-54 NaCl 晶体的立方晶胞结构

2. BaTiO₃ 晶体

BaTiO₃ 属于 ABX₃ 型，具有假立方体形结构，在低温时转变为斜方晶系 Fcmm 空间群。ABX₃ 结构中当 A 和 X 的尺寸接近，A 和 X 将形成最紧密堆积，且根据泡林第一规则可知 B 处在四面体或八面体间隙中。由于 A 为阳离子，X 为阴离子，因此在将 A 和 X 以密堆形式排布时，还必需满足 A 仅被 X 全部包围的条件。实际上，若对于 A-X 和 A-X₂ 这两种化合物，即使满足 A 仅被 X 全部包围的条件也不可能排成最紧密堆积，只有对 A-X₃ 化合物才能实现这种条件下的密堆积。也即具有一种以上阳离子的离子化合物，阳离子的排布必需满足泡林第四规则。在这种结构中，没有 X 的四面体空隙，X 的八面体空隙也只有正常最紧密排列的三分之一。

图 1-55 为 BaTiO₃ 结构图，A、B 和 X 的摩尔比为 1:1:3，由于 Ba²⁺ (1.35 Å) 和 O²⁻ (1.36 Å) 尺寸非常接近，且电价也平衡，所以 BaTiO₃ 形成上述结构，Ba 和 O 共同形成密堆积，Ti 离子处在氧的八面体间隙中。且根据泡林第三规则，Ti 离子的八面体配位（即氧八面体）如图 1-56 所示，以共角堆积排列。

3. 其他离子晶体

CsCl 属立方晶系 Pm3m 空间群，为 AX 型化合物。Cs⁺ 离子的 $r_c = 1.69 \text{ Å}$ ，Cl⁻ 离子 $r_A = 1.81 \text{ Å}$ 。CsCl 离子晶体中的正、负离子半径比 $r_c/r_A = 0.933$ ，预计其正离子配位数为 8。图 1-57 是 CsCl 结构的立方晶胞，Cs⁺ 离子周围有八个排成立方的 Cl⁻ 离子。这种晶

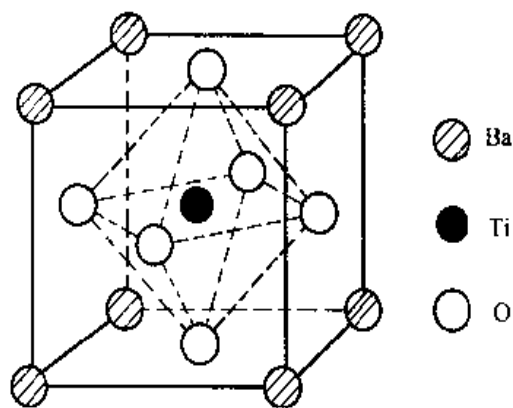


图 1-55 BaTiO₃ (钙钛矿型) 晶体结构

体的预计配位数与现实结构配位数是完全符合的。由图可见， Cs^+ 离子和 Cl^- 离子的简单立方格子各一套，以 $1/2 (a + b + c)$ 相错穿插，构成 CsCl 晶胞结构， Cl^- 离子坐标为 (000) ，则 Cs^+ 必位于 $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ 。应将 CsCl 作体心立方结构看待。

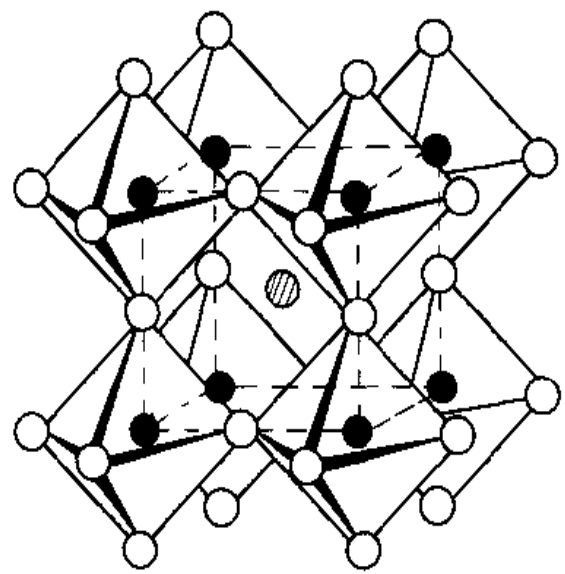


图 1-56 BaTiO_3 (钙钛矿型) 晶体结构中的氧八面体

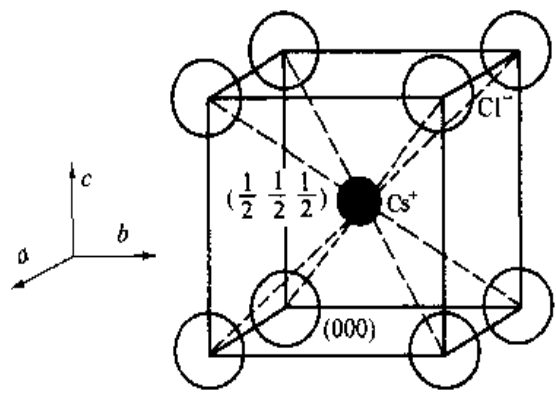


图 1-57 CsCl 结构的立方晶胞

尖晶石属立方晶系 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群，如图 1-58 所示，为 AB_2X_4 型化合物。在尖晶石 (MgAl_2O_4) 中， O^{2-} 作面心立方最紧密堆积排列， O^{2-} 离子周围最邻近的是一个 Mg^{2+} 和三个 Al^{3+} 正离子；同时， O^{2-} 离子是一个配位四面体 $[\text{MgO}_4]$ 和三个 $[\text{AlO}_6]$ 配位八面体的公共顶角。于是，一个 O^{2-} 离子的两价负电荷被价强度为 $2/4$ 的一个 $\text{Mg}-\text{O}$ 键与价强度为 $3/6$ 的三个 $\text{Al}-\text{O}$ 键所抵消，满足泡林第二规则。尖晶石晶胞中含有八个“分子”，即 $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$ ， Mg^{2+} 占有全部四面体空隙的八分之一， Al^{3+} 占有全部八面体空隙的二分之一。图 1-58 (a) 表示尖晶石的晶胞，它可看作是八个小块拼合而成，小块中质点的排列有两

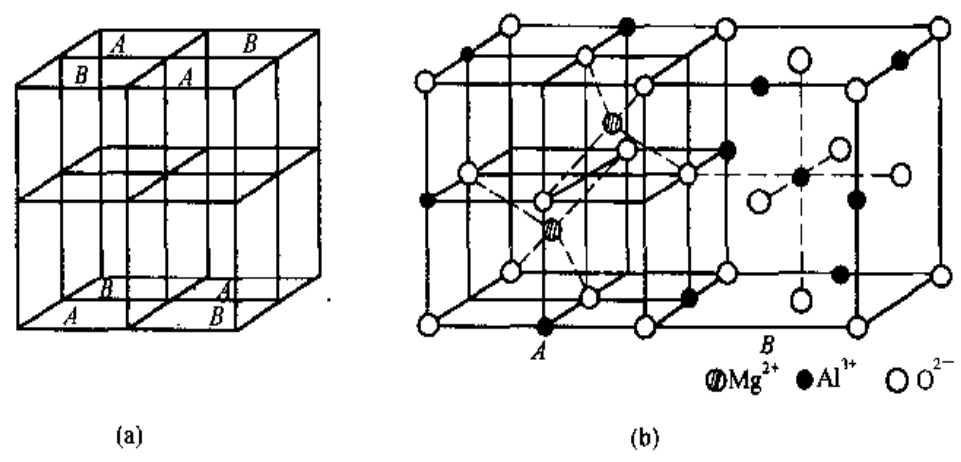


图 1-58 尖晶石 (MgAl_2O_4) 的结构

种情况, 分别注以 A 块和 B 块, 如图 1-58 (b) 所示。A 块中显示 Mg^{2+} 占有四面体空隙, B 块中显示 Al^{3+} 占有八面体空隙的情况。将 A 块和 B 块按图 1-58 (a) 中的位置堆砌起来即可获得尖晶石的完整晶胞。

除典型的晶体结构外, 其他如 AX_2 结构类型中的 CaF_2 (萤石)、 TiO_2 (金红石); A_2X_3 结构类型中的 Al_2O_3 (刚玉) 等。表 1-10 列出了典型晶体结构的分类。

表 1-10 以负离子堆积方式分组的简单离子晶体结构

| 负离子堆积方式 | 正负离子的配位数 | 正离子占据的空隙位置 | 结构类型 | 实 例 |
|------------|------------------|---|--------|--|
| 立方最密堆积 | 6:6 AX | 全部八面体 | NaCl 型 | MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 MnO 、 FeO 、 CoO 、 NiO 、 $NaCl$ |
| 立方最密堆积 | 4:4 AX | $\frac{1}{2}$ 四面体 | 闪 锌 矿 | ZnS 、 CdS 、 HgS 、 BeO 、 SiC |
| 立方最密堆积 | 4:8 A_2X | 全部四面体 | 反萤石型 | Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O |
| 扭曲了的立方最密堆积 | 6:3 AX_2 | $\frac{1}{2}$ 八面体 | 金红石型 | TiO_2 、 SnO_2 、 GeO_2 、 PbO_2 、 VO_2 、 NbO_2 、 MnO_2 |
| 六方最密堆积 | 12:6:6 ABO_3 | $\frac{1}{4}$ 八面体 (B) | 钙钛矿型 | $CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $PbZrO_3$ 、 $SrZrO_3$ |
| 立方最密堆积 | 4:6:4 AB_2O_4 | $\frac{1}{8}$ 四面体 (A) $\frac{1}{2}$ 八面体 (B) | 尖晶石型 | $MgAl_2O_4$ 、 $FeAl_2O_4$ 、 $ZnAl_2O_4$ 、 $FeCr_2O_4$ |
| 立方最密堆积 | 4:6:4 $B(AB)O_4$ | $\frac{1}{8}$ 四面体 (B) $\frac{1}{2}$ 八面体 (AB) | 反尖晶石型 | $FeMgFeO_4$ 、 $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ |
| 六方最密堆积 | 4:4 AX | $\frac{1}{2}$ 四面体 | 纤锌矿型 | ZnS 、 BeO 、 ZnO 、 SiC |
| 扭曲了的六方最密堆积 | 6:3 AX_2 | $\frac{1}{2}$ 八面体 | 碘化镉型 | CdI_2 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ |
| 六方最密堆积 | 6:4 A_2X_3 | $\frac{2}{3}$ 八面体 | 刚 玉 型 | $\alpha-A_2O_3$ 、 $\alpha-Fe_2O_3$ 、 Cr_2O_3 、 Ti_2O_3 、 V_2O_3 |
| 简单立方 | 8:8 AX | 全部立方体空隙 | CsCl 型 | $CsCl$ 、 $CsBr$ 、 CsI |
| 简单立方 | 8:4 AX_2 | $\frac{1}{2}$ 立方体空隙 | 萤 石 型 | ThO_2 、 CeO_2 、 UO_2 、 ZrO_2 |

四、硅酸盐晶体

硅酸盐是地表含量最丰富的材料，硅酸盐矿物是制造传统无机材料如陶瓷、玻璃、耐火材料的最基本原料。因此，了解硅酸盐的结构与结晶化学对应用硅酸盐是非常重要的。硅酸盐结构是多种多样的，如氧化硅具有多型性，典型的就方石英（图 1-49）和鳞石英（图 1-52）。前者具有闪锌矿结构，后者则为纤锌矿结构。方石英的密度略比鳞石英高。其他硅酸盐矿物也都是在氧化硅的基础上发展起来的，简单说，硅酸盐矿物是氧化硅中的 Si 被其他元素取代后的变体，具有不同的晶型结构。

（一）硅酸盐的分类

在硅酸盐矿物中，晶体结构的基本单元是 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 多面体，如图 1-59 所示， Si^{4+} 离子的配位数是 4。在硅酸盐中 SiO_4 四面体通过共顶连接，而不是通过共棱和共边连接，满足泡林第三规则。 SiO_4 这种共顶连接与 TiO_6 的共棱连接及 CsCl_8 的共面连接比较绘于图

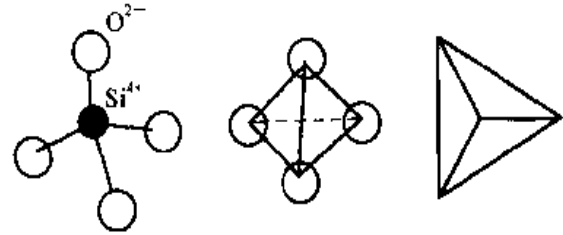


图 1-59 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 多面体结构示意图

1-60 中。表 1-11 是这些多面体连接的特征参数。可见，硅酸盐结构在很大程度上决定于四面体单元是如何连接的，特别是当其他阳离子与硅酸盐结构中的 Si 共同存在时。

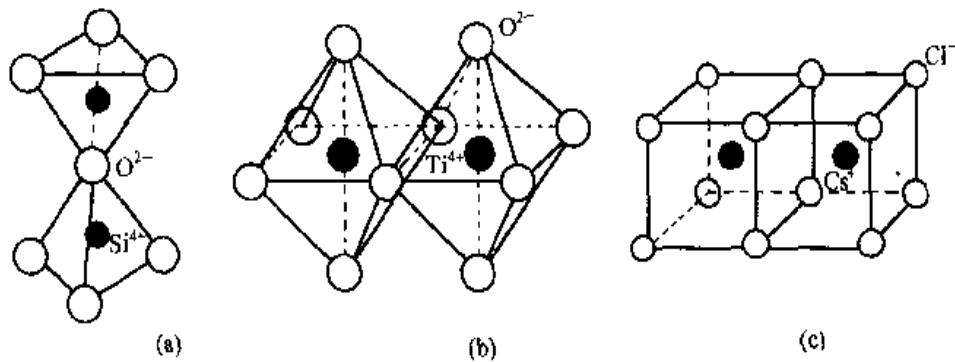


图 1-60 多面体的排列方式

(a) SiO_2 - $[\text{SiO}_4]$ 四面体的共顶连接；(b) TiO_2 - $[\text{TiO}_6]$ 八面体的共棱连接；(c) CsCl - $[\text{CsCl}_8]$ 的共面连接

表 1-11 SiO_2 、 TiO_2 、 CsCl 连接多面体的特征参数

| 连接模式 | 共 顶 | 共 棱 | 共 面 |
|-------------|---|---|--|
| 晶体结构 | SiO_2 | TiO_2 | CsCl |
| 阳离子配位数 (CN) | $\text{CN}(\text{Si}^{4+}) = 4$ | $\text{CN}(\text{Ti}^{4+}) = 6$ | $\text{CN}(\text{Cs}^+) = 8$ |
| 阳离子与阴离子的半径比 | $\frac{r_{\text{Si}^{4+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = 0.29$ | $\frac{r_{\text{Ti}^{4+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = 0.48$ | $\frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = 0.89$ |
| 阳离子半径 | $r_{\text{Si}^{4+}} = 0.41 \text{ \AA}$ | $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.68 \text{ \AA}$ | $r_{\text{Cs}^+} = 1.69 \text{ \AA}$ |
| 键强 | $\text{EBS} = 1.0$ | $\text{EBS} = 2/3$ | $\text{EBS} = 1/8$ |

硅酸盐的基本单元是 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体。硅酸盐是掺入改性阳离子后，氧化硅结构的变化构型，因此可以根据 SiO_2 四面体的排列方式对其进行总体分类。图 1-61 描述了氧化硅四面体的排列情况，可以有岛状、链状（单链及双链）、层状或三维骨架结构。

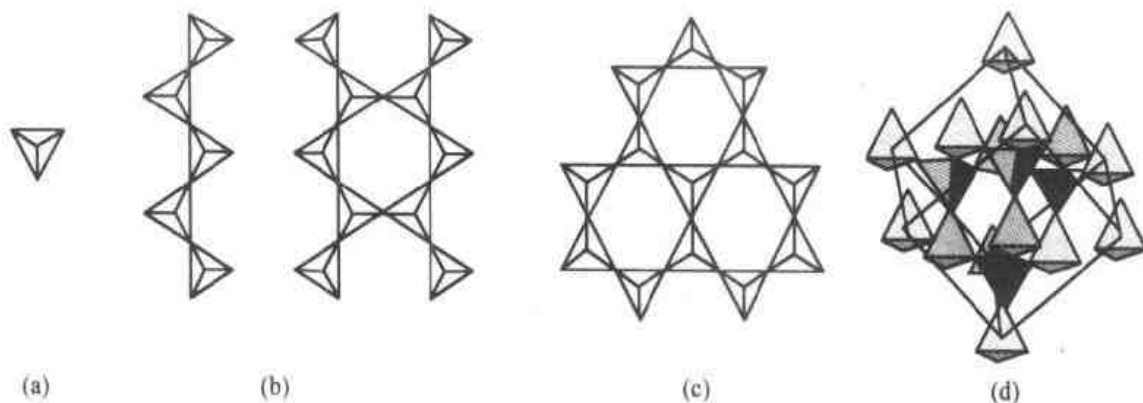


图 1-61 氧化硅四面体的排列方式

(a) 岛状；(b) 单链及双链；(c) 层状；(d) 三维骨架结构

岛状硅酸盐结构中所有四面体之间是分离的。氧四面体是通过其他调节阳离子相互连接，而不是通过四面体上的氧直接相互连接，因而其中 SiO_4 四面体的 -4 价电荷必须与这些调节阳离子的电价平衡。若阳离子的电价是 m ，每个 Si 所对应的调节阳离子数必须是 $4/m$ ，因为每个 Si 阳离子对应的四面体周围给出了 -4 价电荷。所以对二元（含两种正离子）岛状硅酸盐系统的通式是 $\text{X}_m^+ \text{SiO}_4$ 。典型的岛状硅酸盐是硅铍石 (Be_2SiO_4) 和锆英石 (ZrSiO_4)。更进一步，可以写出岛状硅酸盐结构的通式为 $\text{R}_y^+ \text{Si}_z\text{O}_n$ ，且结构满足 $x \times y \geq 4z$ (或 $\frac{\text{其他阳离子的电荷数}}{\text{Si 的数目}} \geq 4$)。其中 x 为调节阳离子的电价， y 为通式中调节阳离子的数目， z 为化学式中 Si 的数目， n 为化学式中 O 的数目。该式也可简化成

$$\frac{\sum_{\text{R}^+ \neq \text{Si}} \sigma_{\text{R}}}{N_{\text{Si}}} \geq 4 \quad (1-30)$$

单链硅酸盐结构中，每个四面体与邻近两个四面体相连。在这种连接中，每个四面体给出 -2 价电荷，这些电荷需由带正电荷的调节阳离子来平衡。如阳离子的电价是 m ，则单链硅酸盐中每个 Si 原子所需调节阳离子数必须是 $2/m$ 。因此，二元单链型硅酸盐的通式为 $\text{X}_{2m}^+ \text{SiO}_3$ ，典型例子如顽辉火石 (MgSiO_3) 和正铁硅酸盐 (FeSiO_3)。最终，单链硅酸盐的形成条件可表示为 $\text{R}_y^+ \text{Si}_z\text{O}_n$ ，其中满足 $x \times y = 2z$ 。也可简化成

$$\frac{\sum_{\text{R}^+ \neq \text{Si}} \sigma_{\text{R}}}{N_{\text{Si}}} = 2 \quad (1-31)$$

同样,也可得到双链、层状和骨架状硅酸盐结构的表达式分别为

$$\frac{\sum_{R \neq Si} \sigma_R}{N_{Si}} = 1.5 \quad (\text{双链硅酸盐}) \quad (1-32)$$

$$\frac{\sum_{R \neq Si} \sigma_R}{N_{Si}} = 1.0 \quad (\text{层状硅酸盐}) \quad (1-33)$$

$$\frac{\sum_{R \neq Si} \sigma_R}{N_{Si}} < 1.0 \quad (\text{骨架状硅酸盐}) \quad (1-34)$$

影响实际硅酸盐晶体结构的其他因素还有调节阳离子的电荷及配位数, O^{2-} 离子与阳离子的键合形式, 以及阳离子或阴离子的同晶(类晶)取代。同晶取代的条件如下:

(1) 离子(或原子)尺寸相差必须在 15% 以内

如: Na^+ 可以取代 Ca^{2+} , 但不能取代 Ba^{2+}

(2) 离子电荷差不易太大

如: Ca^{2+} 可取代 Zr^{4+} ; Y^{3+} 可取代 Zr^{4+} , 但 Li^+ 不能取代 Zr^{4+} 或 Si^{4+}

(3) 取代必须与现有配位数结构相容

$Ca^{2+} \longrightarrow Zr^{4+}$; CN=8

$Fe^{2+} \longrightarrow Mg^{2+}$; CN=6

$Al^{3+} \longrightarrow Si^{4+}$; CN=4

(二) 硅酸盐矿物结构

1. 岛状结构硅酸盐

这类硅酸盐中 $[SiO_4]$ 四面体单元是分离的, 不存在连接四面体的桥氧, 连接只通过调节阳离子实现。根据调节阳离子的电价不同, 这种正硅酸盐可以分为:

(1) 二价阳离子 (Be^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ...), 通式: $R_2^{2+} SiO_4$ - 矿物, 如硅铍石, 橄榄石, 钙正硅酸盐矿物。

(2) 三价阳离子 (Al^{3+} ...), 通式: $R_2^{3+} O^{2-} \cdot SiO_4$ - 矿物, 如铝硅酸盐。

(3) 四价阳离子 (Zr^{4+} , Th^{4+} ...), 通式: $R^{4+} SiO_4$ - 矿物, 如锆英石矿。

(4) 复合离子, 通式: $R_3^{2+} R_2^{3+} (SiO_4)_3$ - 矿物, 如石榴石;

通式: $R_2^{3+} Si(OH, F)_2 O_4 [Al_2 (F_2) SiO_4 \text{ 或 } Al_2 (F, OH)_2 SiO_4]$ - 矿物, 如黄玉矿。

在 (2) 的情况中, 调节阳离子不仅要连接 $(SiO_4)^{4-}$ 四面体, 还与其他阳离子多面体相接; 在 (4) 的情形中, 黄玉矿中存在的 OH^- 和 F^- 阴离子连接到调节阳离子上, 中和了一部分 $(SiO_4)^{4-}$ 四面体周围的负电荷。考虑到这些阴离子对调节阳离子正电荷的影响, 式 (1-30) 可进一步改写为

$$\frac{\sum_{R \neq Si} \sigma_R - N_{OH, F}}{N_{Si}} \geq 4 \quad (1-35)$$

其中 $N_{\text{OH,F}}$ 是化学式中 OH^- 和 F^- 的总数。同样, OH^- 和 F^- 阴离子用于其他类型的硅酸盐中, 式 (1-31)、(1-32)、(1-33)、(1-34) 也应作类似的调整。

锆英石是典型的岛状结构硅酸盐矿物, 属 $\text{I4}_1/\text{amd}$ 空间群。锆英石结构中的 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 四面体孤立存在, 它们之间通过 Zr^{4+} 连接起来。每个 Zr^{4+} 填充在八个氧围成的空隙中, 其结构如图 1-62 所示。

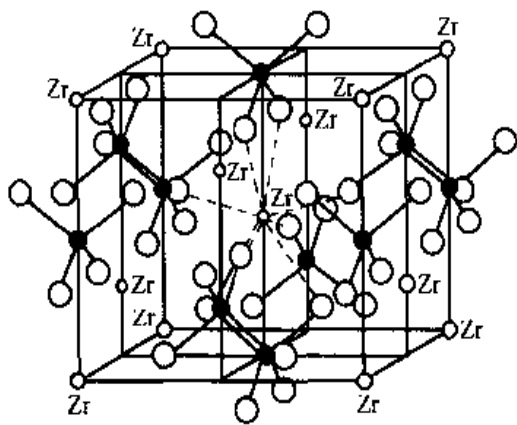


图 1-62 锆英石的结构

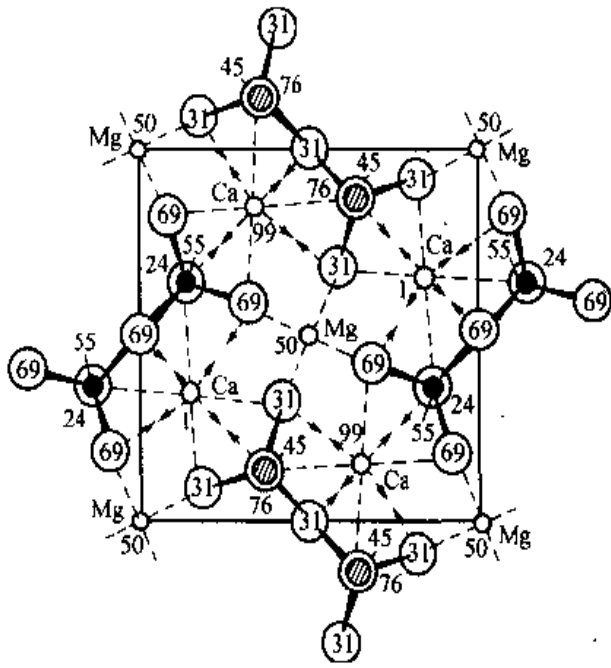


图 1-63 镁方柱石的结构

2. 焦硅酸盐及环状结构硅酸盐

焦硅酸盐是一类每两个 SiO_4 四面体只存在一个桥氧的硅酸盐, 也即以 Si_2O_7 作为一个岛单元形成的岛状硅酸盐, 各个 Si_2O_7 单元间必需通过其他阳离子相连接。为了平衡负电荷, 每个 Si 必需有 +3 价的正电荷与之对应。因而对这一类的硅酸盐的化学式, 若为三价阳离子系统, 应是 $\text{R}_2^{3+} \text{Si}_2\text{O}_7$, 若为二价阳离子系统则为 $\text{R}_3^{2+} \text{Si}_2\text{O}_7$, 或者对于含有 OH^- 或 F^- 离子的系统, 也可以下式表示

$$\frac{\sum_{\text{R} \neq \text{Si}} \sigma_{\text{R}} - N_{\text{OH,F}}}{N_{\text{Si}}} = 3 \quad (1-36)$$

铈钇石 ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 以及镁方柱石 ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, 图 1-63) 就属于这类硅酸盐矿物, 但这类硅酸盐矿物是较少的。

环状硅酸盐是一类每个硅氧四面体中都有两个是桥氧的硅酸盐, 如图 1-64 所示为三元、四元和六元环的示意图, 五元环还没有发现。这些环不再与其他 SiO_4 直接相连, 而是通过其他阳离子来连接及平衡电荷, 因此这是一类以这些环作为岛结构的岛状硅酸盐。

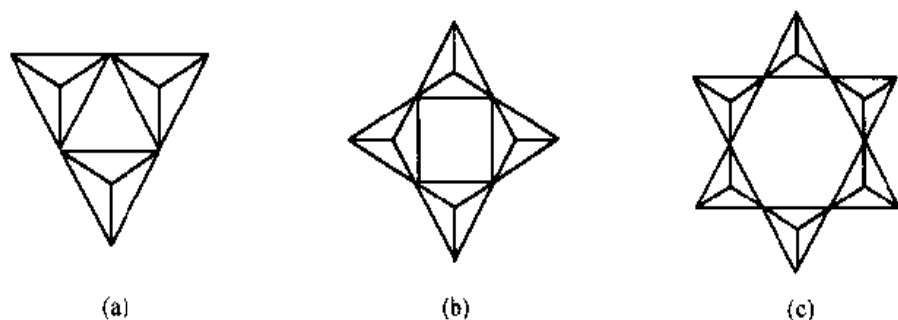


图 1-64 环状硅酸盐结构示意图

(a) 三元 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$; (b) 四元 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$; (c) 六元 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$

$\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ 是一种三元环状结构硅酸盐的例子, 其中两个正离子 Ti^{2+} 和 Ti^{4+} 的 +6 价正电荷正好与三元环 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 上的 -6 价净负电荷平衡, 也满足式 (1-31)。

已知的四元环结构硅酸盐不多, 有一种叫斧石 $[\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})]$, B^{3+} 在这里形成了三角形的 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 单元, 通常这个单元从 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 分离出来, 起到了 OH^- 离子的作用, 抵消了用来中和 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 负电荷的那些阳离子的部分正电荷效应, 所以其形成条件的关系式变为如下形式

$$\frac{\sum_{R \neq \text{Si}, \text{B}} \sigma_R - 3N_B - N_{\text{OH}, \text{F}}}{N_{\text{Si}}} = 2 \quad (1-37)$$

其中 N_B 为化学式中硼阳离子的数目。

典型的六元环硅酸盐有绿宝石 $(\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18})$, 堇青石 $[\text{Al}_3\text{Mg}_2(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}]$ 及电石 $[\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{OH})_4]$ 。其中堇青石的六元环中有一个硅氧四面体被 AlO_4^{5-} 所替代, 也即只有三个 Al^{3+} 可以用来中和 Si 四面体的负电荷, 同时 Si 被 Al 取代又增加了硅氧四面体的负电荷。因而, 对环状硅酸盐, 式 (1-37) 变为

$$\frac{\sum_{R \neq \text{Si}, \text{Al}(t), \text{B}} \sigma_R - 3N_B - N_{\text{OH}, \text{F}} - N_{\text{Al}(t)}}{N_{\text{Si}, \text{Al}}} = 2 \quad (1-38)$$

式中 $\text{Al}(t)$ 表示的是在四面体中的 Al^{3+} 阳离子, $N_{\text{Al}(t)}$ 表示取代 Si^{4+} 的 Al^{3+} 离子数。式 (1-38) 的左边是相关化学式的一个判据, 既适用于环状硅酸盐, 又适用于其他类型的硅酸盐。

3. 链状结构硅酸盐

链状硅酸盐一般有单链和双链。辉石类矿物是单链硅酸盐, 链之间通过调节阳离子相连接, 典型表达式为 $\text{AB}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ 或 BSiO_3 , A 位的阳离子有 8 配位, 但一般没有离子填充, 所以常是空的; B 位则常被 Fe^{2+} , Ni^{2+} , Li^+ , Al^{3+} 阳离子占据。这种结构中, Si 可以有少量的被 Fe^{2+} 或 Al^{3+} 离子取代, 辉石结构如图 1-65 所示。在单链硅酸盐中, 每个四面体有

两个净-2 电价必需由其他阳离子来平衡, 因而这种结构的化学式应该满足式 (1-38) 关系。单链硅酸盐与环状硅酸盐的不同之处仅在于前者的化学式中 Si 的数量是 1 或 2 而后者是 3 以上。因而这两种硅酸盐虽然都满足式 (1-38) 的条件, 但可以通过它们化学式的不同来区别。

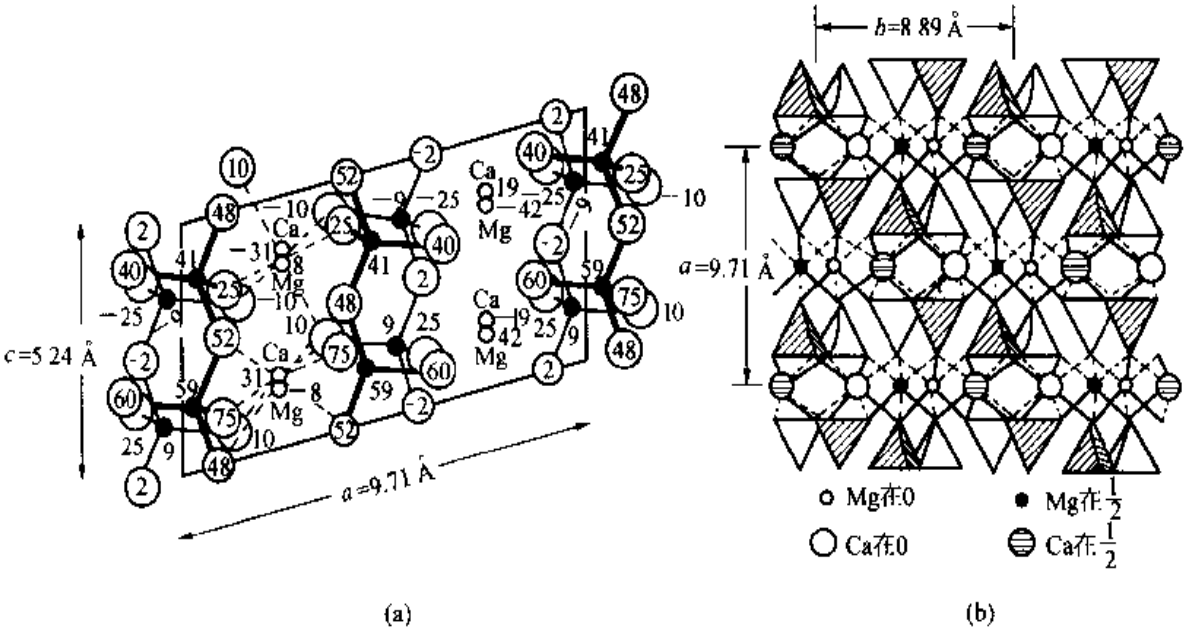


图 1-65 单链硅酸盐(透辉石, CaMgSiO_6) 结构图

闪石类矿物属于双链硅酸盐, 其中每个硅氧四面体提供 1.5 个负电荷, 因而双链硅酸盐可用下式表示

$$\frac{\sum_{R \neq \text{Si, Al}(i), B} \sigma_R - 3N_B - N_{\text{OH}, F} - N_{\text{Al}(i)}}{N_{\text{Si, Al}}} = 1.5 \quad (1-39)$$

典型的双链硅酸盐矿物如透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$, 结构如图 1-66 所示, 其中方框表示一个晶胞。透闪石的空间群是 $C 2/m$, 属单斜晶系, c 轴与链同一方向, 双链则 a 轴方向堆积, 由于每个晶胞中包含上下两层同分子式但不同排列方式的单元, 所以其化学式可表示为 $[\text{R}_2^{3+} \text{R}_3^{2+} (\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2]_2$ 。与式 (1-39) 相联系, 晶体中 OH^- 与 Si 不接触而且还减少了用来平衡硅氧四面体负电荷的其他阳离子的有效正电荷。直闪石 $[(\text{Mg}, \text{Fe})_7(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2]$ 和角闪石 $[\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_4\text{Al}(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ 都属这类双链硅酸盐矿物, 且满足式 (1-39)。它们也是一些最重要的石棉矿。有些闪石矿物具有成纤行为, 可以沿其解理方向分离。 R^{3+} 、 R^{2+} 及 Si 的配位数分别是 8、6 和 4。

4. 层状结构硅酸盐

首先有必要区别一下“原始层”(sheet)与“组合层”(layer)的概念。这两种层都是指某些重复单元在层面上的扩展, 所以原始层的结构是均一的, 而组合层可以是单一原始层

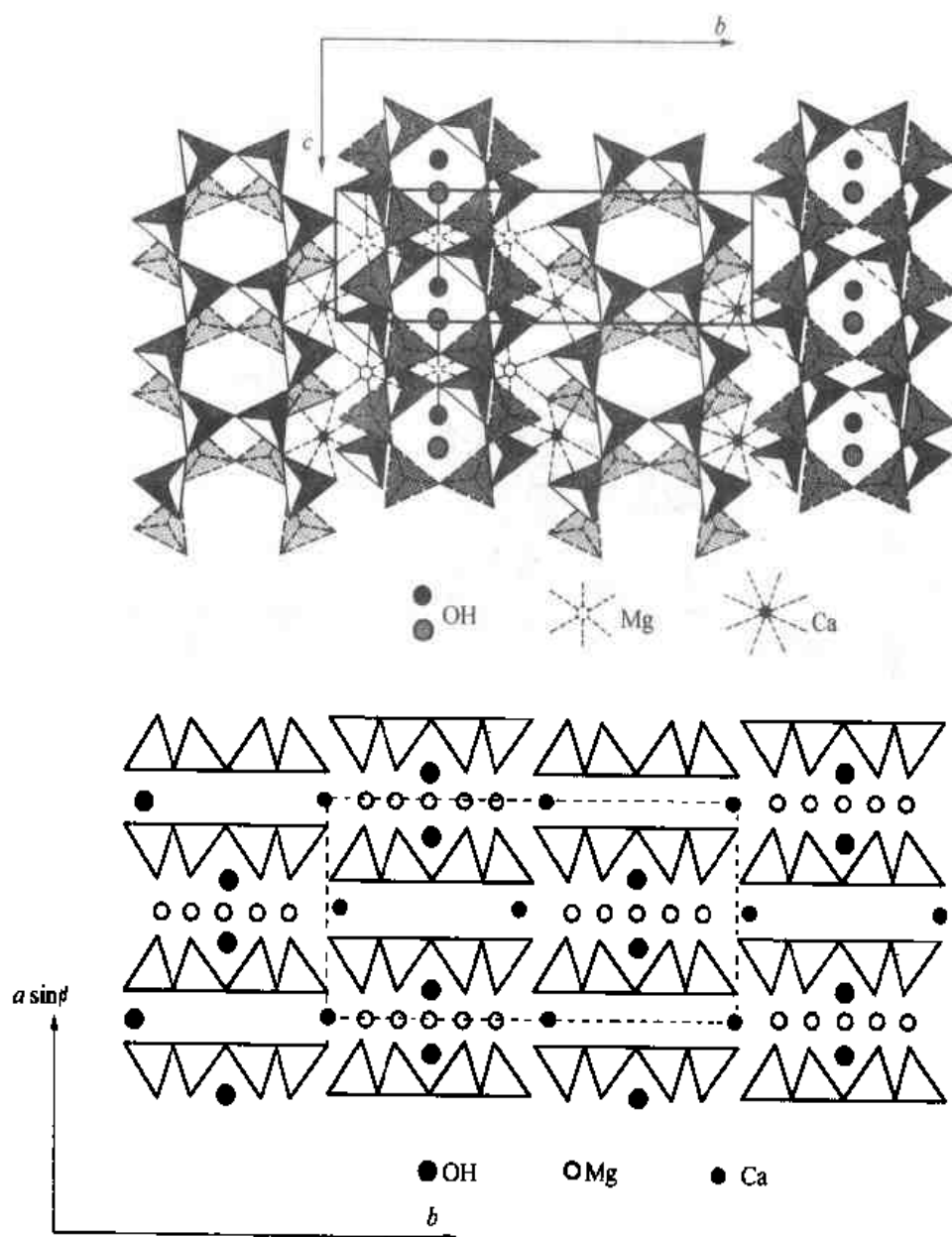


图 1-66 双链硅酸盐透闪石 $[\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_6\text{O}_{22})(\text{OH})_2]$ 的晶体结构

也可以是多个不同类型的原始层所组成。原始层和组合层与其相邻的原始层和组合层之间的结合情况也是不同的。例如，有两种不同类型的原始层 A 和 B，交替排列成—ABAB—，则 A—B 和 B—A 的键合模式就不同，层 B 与相邻两个 A 层的键合环境就是不一样的。然而，如果把—[AB]—考虑成一种组合层，则任两个相邻组合层之间的键合环境总是相同的。组合层或简称层状硅酸盐就是这种由 $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ 为重复单元的四面体原始层所组成，如图 1-67 所示。

在硅酸盐原始层中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体形成了锥形山峰式的原始层，每个四面体有一个非桥氧，其他桥氧形成了六方结构的基面， OH^- 在六方氧环的中心。这个四面体原始层通常与

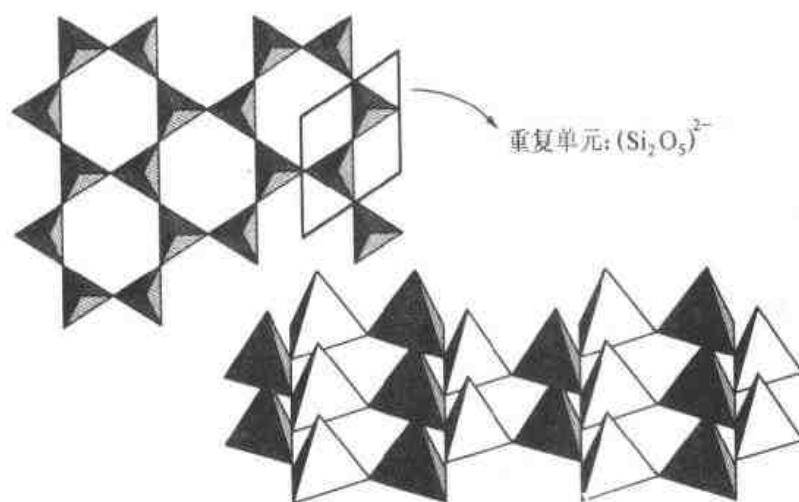


图 1-67 硅氧四面体原始层结构

调节层水镁石 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 和水铝矿 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 键合。水镁石和水铝矿有相同的 OH^- 密堆结构，Mg 和 Al 位于八面体位置。由于 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子的电荷不同，水铝矿中三分之二的八面体位置被填充，而水镁石中则所有八面体位置都被填充。层状硅酸盐中具有水铝矿层的称二八面体硅酸盐，而具有水镁石层的称三八面体硅酸盐。

层状硅酸盐的另一种分类方法就是看 $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ 是堆在水镁石或水铝矿八面体层的两侧还是一侧。如果是一个四面体原始层堆在八面体层上，这种硅酸盐称为单层硅酸盐；如果八面体层的两侧都堆有原始四面体层，这种硅酸盐称为双层硅酸盐。

单层硅酸盐的层与层之间是靠弱的范德瓦耳斯力键合的，因此这种层结构能够在层与层之间发生解理；同样一个层内的八面体层和四面体层之间由于不同的阴离子空间和两个不同类型原始层之间的失配而有应力存在，这种应力通常使单层或双层硅酸盐只以细晶形式存在。图 1-68 和图 1-69 所示分别是单层硅酸盐高岭石 $[(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ 及单层硅酸盐水合硅酸镁石棉 $[(\text{OH})_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ 的结构图。高岭石是一种含原始层水铝矿的二八面体单层硅酸盐，有时少量的 Al 可以取代 Si，由于层内应力的产生，使其以非常细的颗粒形式存在，是一种主要的且非常纯的粘土矿物，也是陶瓷器皿中的一种主要组成；水合硅酸镁石棉是一种具纤维性的主要石棉矿，这种纤状特性的层状硅酸盐（有些还具有典型的片状形貌）与晶体本身的结构特点有关。水合硅酸镁石棉是一种三八面体单层硅酸盐，与高岭石相比，其水铝矿原始层在这儿被水镁石层所取代，这种取代正是这两种材料形貌不同的主要原因。高岭石中，四面体和八面体原始层之间的失配小；而在水合硅酸镁石棉中，由于八面体中的 Al^{3+} (0.50 \AA) 被 Mg^{2+} (0.65 \AA) 所取代，后者较大的离子尺寸引起了四面体和八面体原始层之间的失配增大，这种大的失配通过层的较大弯曲被结构所接纳，从而形成纤维（约 100 \AA ）。这种不同形貌的示意图如图 1-70 所示。

双层硅酸盐是在单层硅酸盐结构的基础上在水镁石（水铝矿）层的另一侧多了一层硅氧

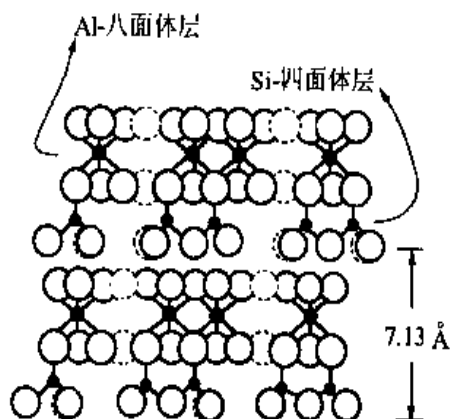


图 1-68 高岭石 $[(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ 结构

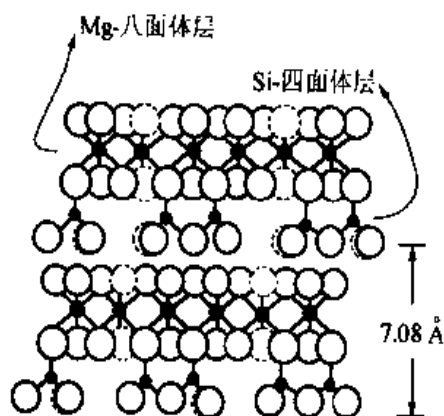


图 1-69 水合硅酸镁石棉 $[(\text{OH})_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ 结构

原始层，形成了夹层结构。四面体中的硅有时部分被三价阳离子如 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 等取代，由这种 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 取代 Si^{4+} 所引起的电荷不平衡将由 Na^+ 、 K^+ 或 Ca^{2+} 等正离子来补偿，这些正离子位于两层之间。因此涉及到 Si 被低价阳离子所取代的双层硅酸盐中，层与层主要是通过层间阳离子的静电力来键合的。然而，这种离子键合虽然比范德瓦耳斯键合要强，但还是很弱的。

对于没有层间阳离子的夹层结构，水镁石或水铝矿八面体层对称地与两侧的 $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ 四面体层相键合。如图 1-71 即是对应的滑石及叶蜡石的原子排列图，其中 OH^- 离子团以灰色圆圈表示，它与 Al^{3+} 键合但不与 Si^{4+} 联接。因此，它对补偿硅氧四面体的负电荷没有贡献。

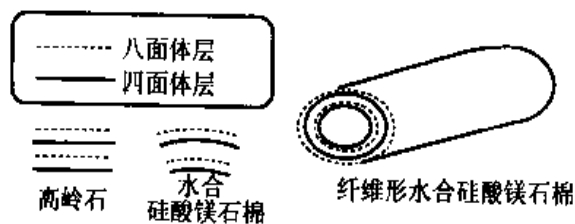


图 1-70 高岭石和水合硅酸镁石棉形貌示意图

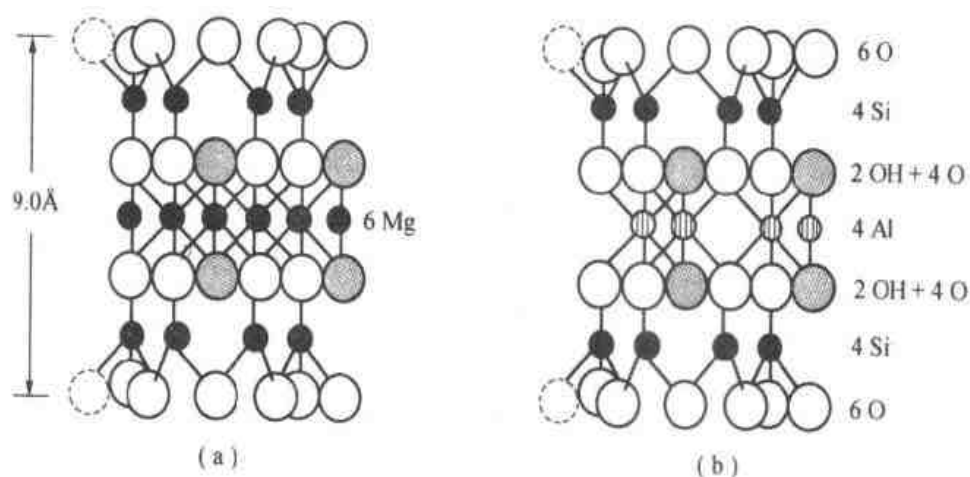


图 1-71 原子排列图

(a) 滑石; (b) 叶蜡石

在层状硅酸盐中 SiO_4^{4-} 四面体与两个近邻四面体相连，四面体中有一个氧阴离子是非桥氧，因而每个 Si 离子对应有一个负电荷。类似于式 (1-39)，层状硅酸盐的判据，考虑其化学式可以写为

式(1-40)不仅可用来定义硅酸盐结构的类型,还可揭示化学组成和晶体结构之间的密切关系。

骨架状结构硅酸盐是一类 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体单元的四个角都相互连接的硅酸盐矿物。由于 Si^{4+} 的高电价，这些四面体不会以共棱和共面连接，通常仅以共顶连接。

1-73所示,所有的其他单元都与图1-73(a)和图1-73(b)之间的关系一样是通过反演对称操作实现的。每个基本单元形成一个四面体层。柯石英的晶胞由四个层面组成,如图1-74所示,柯石英的 $a-b$ 晶面与这个层面吻合, c 轴垂直于这个层面。石英结构中具有小的通道,只能容纳 Li^+ 这样的离子进入;鳞石英和方石英有较大的通道,在通道中可以容纳 Na 和 K 离子的进入;而柯石英则具有很大的通道,它是形成长石和分子筛矿物的基础。然而,柯石英中通道的体积密度要比鳞石英和方石英小。

• 55 •

Na⁺, K⁺) 或碱土金属阳离子 (Ca²⁺, Ba²⁺) 所补充, 这种阳离子填充在柯石英骨架结构的通道中。虽然 Al 对 Si 的取代是从 1/4 到 1/2 变化的, 但阳离子 (M⁺ 或 M²⁺) 总数对 Si 和 Al 的总和之比却总是 1/4。也即实际中柯石英结构里用于填充补足电荷的阳离子如 Na⁺ 和 Ca²⁺ 的一个空位是从四个硅氧 (铝氧) 四面体中发展出来的。从化学式的变化角度看, 下列简式表明了氧化硅是如何变成长石矿物的:

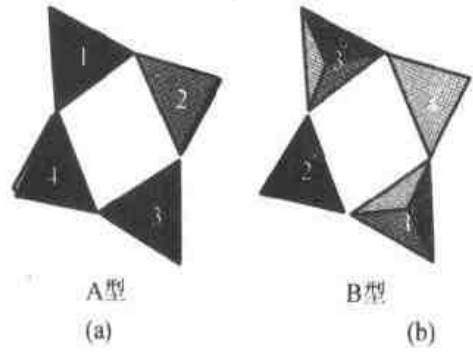


图 1-73 柯石英的两种基本单元形式

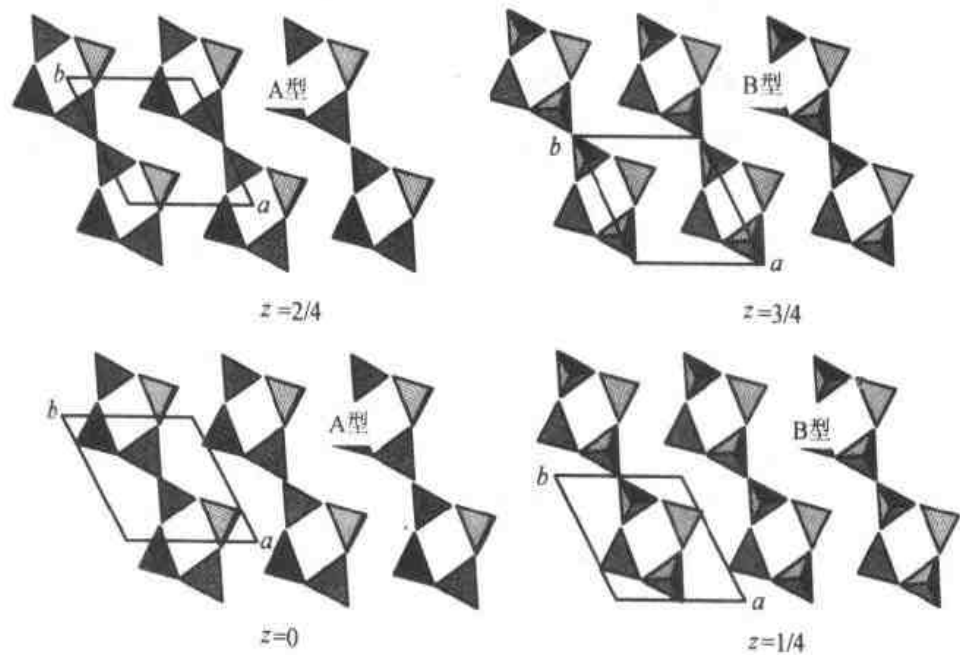
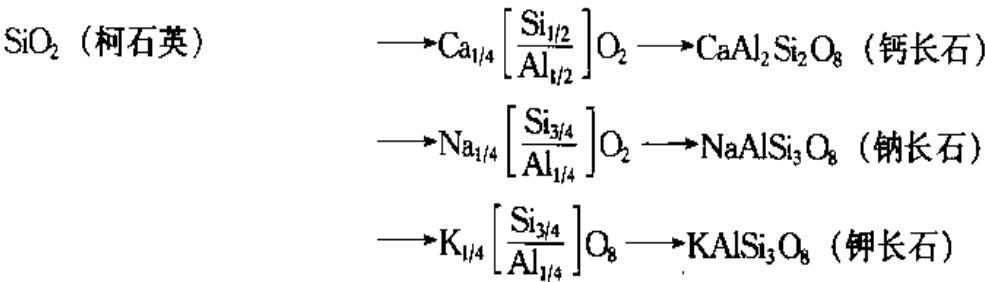
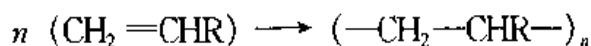


图 1-74 一个晶胞内氧化硅四面体沿 *c* 轴方向上不同层面结构示意图

五、高分子晶体

(一) 高分子晶体的形成

有机分子如乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 和乙烯基有机化合物 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (R 为取代 H 的有机基团) 中的双键打开后, 两端各形成一个活性的自由基, 使很多这样的分子首尾相接形成一个大的分子。这一过程通常在催化剂的作用下发生, 可用下式表示:



这类分子的基本形态是以双键打开的有机分子为结构单元的线性连接，这些结构单元（链节）是大分子中线性重复的基本单位。通常这样的大分子有数千或上万个结构单元，具有极高的分子量，因此这类材料称为高分子材料或高聚物材料。与无机和金属材料不同，高分子材料是由很多独立分子组成的材料。某些长链大分子的结构单元是完全一致的（均聚），但另一些则是由两种以上的结构单元混合组成（共聚）。

高分子结构单元，即链节间通常是饱和共价键连接，称为一次键连接。而大分子和大分子之间或同一大分子不同链段（包含若干链节）之间不再涉及共价和电子交换的一次连接，仅有二次分子力（范德华力、伦敦力和色散力）的相互作用。这些二次分子力较弱，难使大分子形成有序的结晶结构。易见的大分子结构形态是无规线团和线团的交缠。只有在同一分子的不同链段（包含若干链节）或不同分子的某些链段间平行排列时，弱二次分子力能将这此链段（不是整个分子）排列成局部的结晶区域。可见一个结晶区域可能由同一大分子不同链段，亦或不同分子的某些链段组成。图 1-75 显示了两种典型的高分子结晶区域，图（a）纒束状晶区，是不同分子某些平行链段形成的结晶区；图（b）折叠链晶区，是由同一分子的不同链段折叠形成的结晶区。在这些结晶区之间，是无规线团和线团交缠的非晶区。

绝大多数情况下，高分子材料不具有 100% 的结晶态。聚苯乙烯不含任何结晶区域，属非结晶型高分子。低密度聚乙烯（LDPE）有少量的结晶区域。高密度聚乙烯的结晶度可达 50%。聚丙烯的结晶度可达 60%。尼龙 6/6 的结晶度则更高。具有一定结晶度的高分子属于结晶型高分子。只有在某些特殊场合，高密度聚乙烯在链段间二次力的作用下能形成高分子单晶，实现高分子链段完全有序排列。

（二）高分子晶体的形态

高分子晶体属于分子晶体的类型。大分子包含若干链节的链段的规则排列比金属材料的原子排列和无机材料中小分子的排列复杂得多。理想的聚乙烯晶体的结构显示在图 1-76 中。平行排列的三支聚乙烯链段中可找到斜方

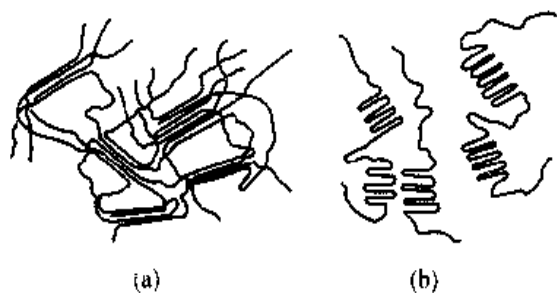


图 1-75 高分子材料结晶形态

(a) 纒束状晶区；(b) 折叠链晶区

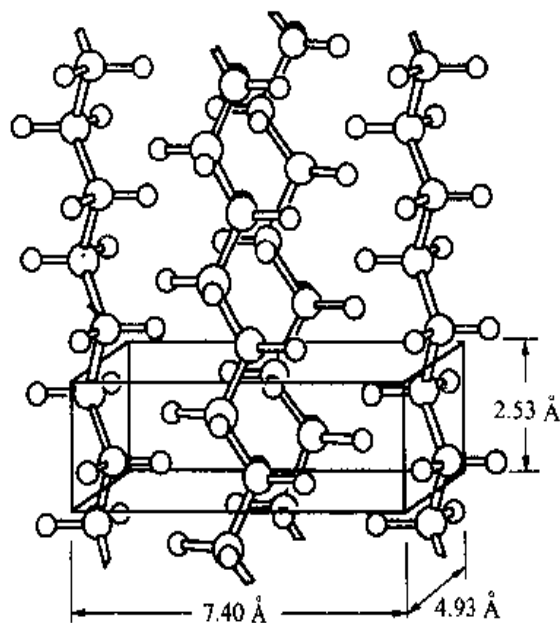
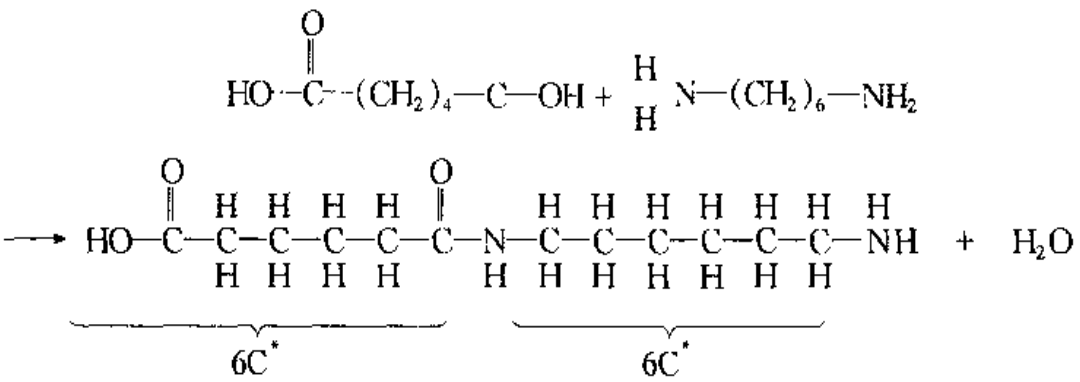


图 1-76 理想的聚乙烯晶体的结构

的晶胞，它是晶体三维延伸的最小周期。相邻两支链段间最近的原子排列是 C 共价键末端的质子，他们互相排斥使聚乙烯的结晶难以实现。只有 C 原子外的电子的色散和诱导作用方能实现结晶化，因此聚乙烯有低的结晶度。尼龙 6/6 则不同，它的晶化比起聚乙烯要容易的多。考察生成尼龙 6/6 的缩聚反应：



相邻链段间的 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}-\text{H} \\ \diagdown \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagup \end{array}$ 形成所谓氢桥的键。这些周期出现的氢桥有助于相邻两排链段平行排列，实现尼龙 6/6 的结晶。氢桥作用下的尼龙 6/6 晶体可由图 1-77 加以说明。

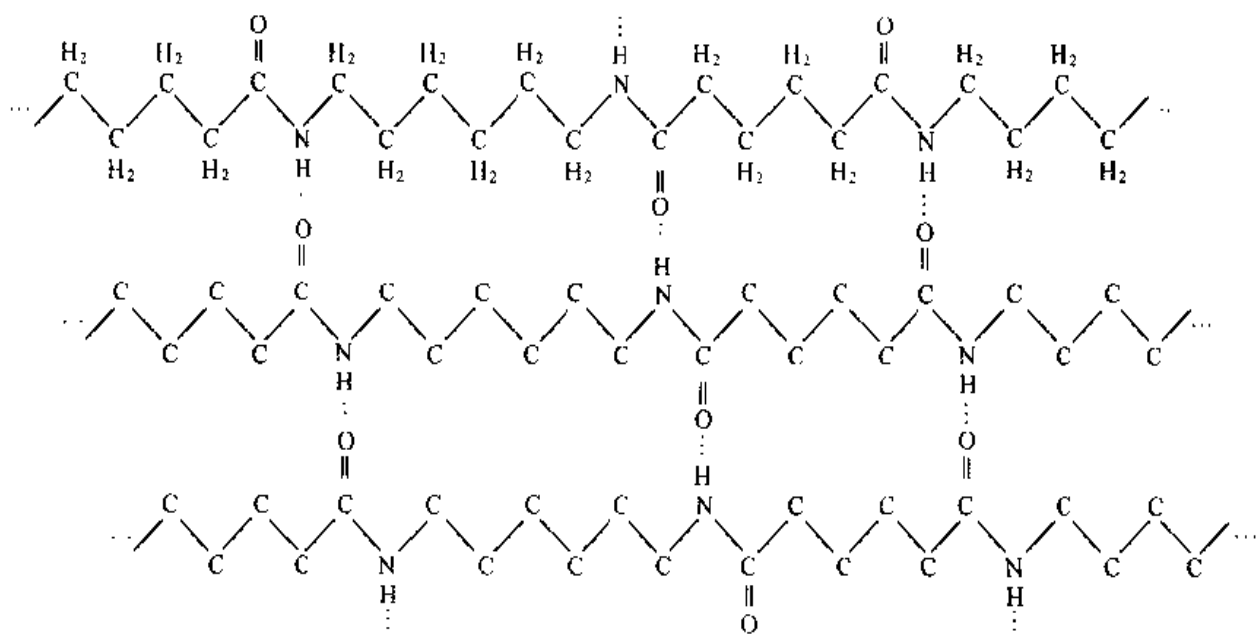


图 1-77 尼龙 6/6 晶体形成示意图

高分子的结晶发生在熔体冷却至熔点以下。与金属和无机材料不同，结晶高分子较多地具有球晶的形貌。图 1-78 是一张偏振光显微镜下聚乙烯球晶的照片。球的中心是形核区。晶体的长大从核心放射状向外。一个球晶由沿半径垂直方向的多层晶片组成。晶片内是纒束状晶区或折叠链晶区。晶片间是无定形的非晶区。

高分子晶体的描述亦用本章前面介绍的各种晶体参数。需要指出的是高分子晶体的对称性比金属和无机材料差，内含大量非晶区域。晶胞点阵参数和晶面指数的定义欠明确，同质

异构变化复杂，通常需用更多的测试手段去分析研究。

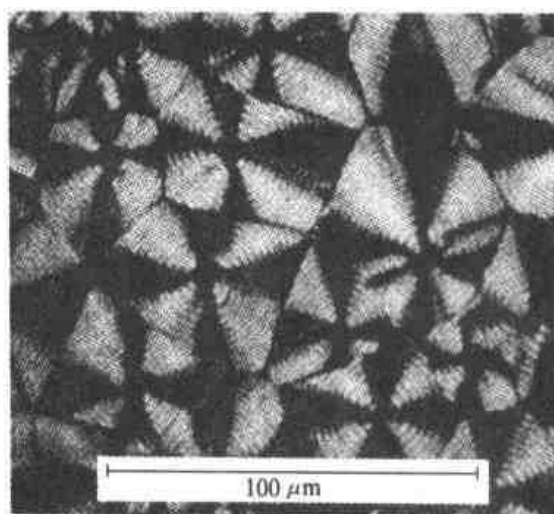


图 1-78 偏振光显微镜下聚乙烯球晶

习题与解答

1. 分别确定具有下述晶胞参数关系的晶胞可能属于哪些晶系：

(1) $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; (2) $a \neq b \neq c$; (3) $b \neq c$; (4) $\beta \neq 90^\circ$; (5) $\alpha = \beta = 90^\circ$

解答：(1) 正交，四方，立方；(2) 三斜，单斜，正交；(3) 三斜，单斜，正交，四方；

(4) 三斜，单斜，菱方；(5) 正交，六方，四方，立方

2. 设图 1-11 是立方晶系，试标出 AF 方向的晶向指数，并写出该晶向所属晶向族中其他所有晶向指数。

解答： $[\bar{1}11]$ ，

$\langle 111 \rangle = [111], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}11], [\bar{1}\bar{1}1], [11\bar{1}], [1\bar{1}1], [\bar{1}\bar{1}1], [\bar{1}1\bar{1}]$

3. 一个正交晶系晶胞，在 X、Y、Z 三个晶轴上分别截 $a/2$ 、 $4b$ 和 $2c/3$ ，连接这三个截点作一个平面，试确定该平面的晶面指数；写出该晶胞包含 (111) 晶面的晶面族中所有其他晶面。

解答：(816)

4. 分别确定立方晶系和正交晶系中 $\{110\}$ 晶面族中的所有晶面。与立方晶系 $\{110\}$ 晶面族对比，正交晶系不属于 $\{110\}$ 晶面族而立方晶系中却包含在 $\{110\}$ 晶面族中的那些面，在正交晶系中分别属于什么晶族，请分类确定。

解答：立方， $\{110\} = (110) + (101) + (011) + (\bar{1}10) + (\bar{1}01) + (10\bar{1}) + (01\bar{1}) + (1\bar{1}0) + (0\bar{1}1) + (\bar{1}\bar{1}0) + (\bar{1}0\bar{1}) + (0\bar{1}\bar{1})$

正交， $\{110\} = (110) + (\bar{1}10) + (1\bar{1}0) + (\bar{1}\bar{1}0)$ ；

$\{101\} = (101) + (10\bar{1}) + (\bar{1}01) + (\bar{1}0\bar{1})$ ；

$\{011\} = (011) + (01\bar{1}) + (0\bar{1}1) + (0\bar{1}\bar{1})$

5. 在六方晶系中, 有如图画出的一个晶面, 试标定它的晶面指数。

解答: (2110)

6. 设两个晶面 (152) 和 (034) 是属于六方晶系的正交坐标表述, 试给出在描述六方晶胞中常用的四轴坐标下这两个晶面的晶面指数。若现在有两个晶面 $(\bar{1}2\bar{1}3)$ 、 $(2\bar{1}\bar{1}2)$, 试确定这两个晶面在正交坐标下的晶面指数。

解答: $(1\ 5\ \bar{6}\ 2)$, $(0\ 3\ \bar{3}\ 4)$, $(\bar{1}\ 2\ 3)$, $(2\ \bar{1}\ 2)$

7. 若上题中的所有晶面指数改为相应的晶向指数, 请同样确定经转换后对应的各晶向指数。

解答: $[\bar{1}\ 3\ \bar{2}\ 2]$, $[\bar{1}\ 2\ \bar{1}\ 4]$, $[033]$, $[302]$

8. 以 $[203]$ 晶向作为晶带轴, 试确定以此为晶带轴的晶带中所有晶面的晶面指数表达通式 (hkl) 。

解答: $(hk\ \frac{-2}{3}h)$

9. 试分别计算正交 P 格子 $[111]$ 方向和正交 I 格子 $[110]$ 及 $[100]$ 方向的最小晶面间距。

解答: $d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{a}\right)^2 + \left(\frac{1}{b}\right)^2 + \left(\frac{1}{c}\right)^2}}$; $d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{a}\right)^2 + \left(\frac{1}{b}\right)^2}}$; $d = \frac{a}{2}$

10. 晶体的对称要素中: (1) 回转对称轴的总数为多少? 分别是什么?
(2) 回转-反演轴的总数为多少? 分别是什么?
(3) 滑动面的总数为多少? 分别是什么?
(4) 螺旋轴的总数为多少? 分别是什么?
(5) 全部对称要素总共有多少?

解答: (1) 5 个: 1、2、3、4、6;

(2) 3 (5) 个: $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$ ($\bar{1}=z$ 、 $\bar{2}=m$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$);

(3) 5 个: a 、 b 、 c 、 n 、 d ;

(4) 11 个: 2_1 、 3_1 、 3_2 、 4_1 、 4_2 、 4_3 、 6_1 、 6_2 、 6_3 、 6_4 、 6_5 ;

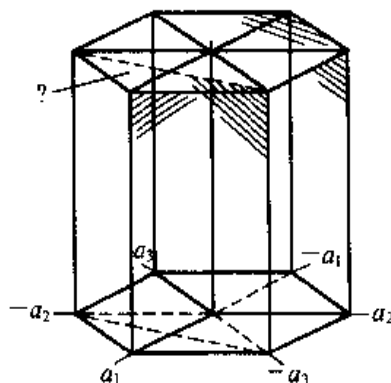
(5) 26 (28) 个

11. 试给出晶族、晶系、布拉菲格子、点群、单形和空间群的数目。

解答: 3、7、14、32、47、230

12. 试解释点群 $(4/m\ \bar{3}\ 2/m)$ 所表示的意义是什么?

解答: 分别是: 4 次回转轴且有对称面与之垂直; 3 次回转-反演轴; 2 次回转轴且有对称面与之垂直



习题 5 图

13. 电负性的意义是什么? 通常, 非金属元素与金属元素比较, 哪一类元素的电负性高? 用电负性区别非金属元素与金属元素时, 电负性值大致以多少为界?

解答: 意义, 形成负离子倾向大小的量度, 是分子中一个原子向它本身吸引电子的能力。通常非金属元素电负性高。大致分界为 $X=2$

14. 根据键型四面体, 若实际晶体中键合情况可以分别用四面体的: (1) 顶点; (2) 棱上的一点; (3) 面上的一点; (4) 体内的一点表示, 试分别说明各自晶体中的键型情况。

解答: 实际晶体中含有, (1) 以顶点键型表示的纯键; (2) 与该棱连接的两个顶点键型表示的两种键; (3) 与该面相关的三个顶点键型代表的三种键; (4) 所有四种键

15. 原子间成键, 一般与成键原子间的电负性差 ΔX 有关, 试给出形成金属键、非极性共价键、极性共价键、离子键的电负性差应该满足的条件。

解答: $\Delta X < 0.5$, $\Delta X = |X_a - X_b| < 0.7$ (12% 离子性), $0.7 \leq \Delta X < 1.7$, $\Delta X \geq 1.7$

16. 如图 1-41 所示的体心立方 (晶格常数为 a) 中八面体间隙的最近邻、等距离的八面体间隙数是多少? 并确定其距离是多少? 在什么地方?

解答: 4, $a/2$, 在间隙周围立方体的四条棱的中点上

17. 如图 1-40 所示的面心立方 (晶格常数为 a) 中八面体间隙的最近邻、等距离的八面体间隙数是多少? 确定其距离是多少? 在什么地方?

解答: 12, $\frac{\sqrt{2}a}{2}$, 在间隙周围立方体的十二条棱的中点上

18. 计算体心立方、面心立方的致密度。

解答: 体心, $K = \frac{2n}{a^3} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{4^3}{3\sqrt{3}}R^3} = 0.6802$; 面心, $K = \frac{4n}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{4^3}{2\sqrt{2}}R^3} = 0.7405$

19. 对于具有面心立方结构和体心立方结构的同质多晶性质的原子晶体, 假定晶体的体积不变, 根据面心立方结构的原子半径计算体心立方结构的原子半径。

解答: $(2\sqrt{2}R_{\text{面心}})^3 = 2 \times \left(\frac{4}{3}\sqrt{3}R_{\text{体心}}\right)^3 \rightarrow R_{\text{体心}} = 0.972R_{\text{面心}}$

20. 根据 CsCl 晶体结构。如果 Cs^+ 离子半径为 0.17 nm, Cl^- 离子半径为 0.181 nm, 计算晶胞的堆积系数。假设 Cs^+ 和 Cl^- 离子沿立方对角线接触。

解答: 68.2%

21. MgO 具有 NaCl 结构。根据 O^{2-} 离子半径为 0.14 nm 和 Mg^{2+} 半径为 0.072 nm, 计算 MgO 的堆积系数。

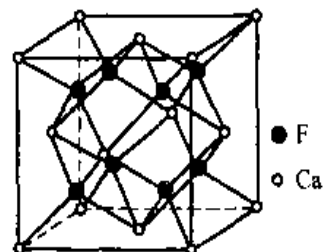
解答: 68.5%

22. Li_2O 的晶胞结构构成为: O^{2-} 呈面心立方堆积, Li^+ 占据所有四面体空隙。计算: (1) 晶胞常数; (2) 堆积系数; (3) 若 O^{2-} 按密堆积结构, 其空隙最大能容纳的正离子半径是多大?

解答: $\frac{3}{4}\sqrt{\left(\frac{a}{\sqrt{2}}\right)^2 - \left[\frac{2}{3}\sqrt{\left(\frac{a}{\sqrt{2}}\right)^2 - \left(\frac{a}{2\sqrt{2}}\right)^2}\right]^2} = 0.74 + 1.4$

(1) $a = 4.94 \text{ \AA}$; (2) 0.494; (3) 在八面体间隙中为 0.58 \AA

23. ThO_2 具有 CaF_2 结构, 如图所示。 Th^{4+} 离子半径为 0.1 nm , O^{2-} 半径为 0.14 nm 。(1) 实际结构中的 Th^{4+} 离子配位数与预计配位数是否一致?(2) 结构满足泡林规则否?



习题 23 图

解答: (1) $0.1/0.14 = 0.714 (< 0.732)$, 所以预计应为六配位, 而实际为八配位

(2) $\text{EBS} = 4/8 = 1/2$, 所以每个 O 周围应有 4 个正离子配位, 与结构符合

24. 用泡林规则解决下列问题:

(1) 钛铁矿分子通式为 ABO_3 , 其中离子的化合价分别是 A^{2+} , B^{4+} 和 O^{2-} 。已知 A^{2+} 和 B^{4+} 的 O^{2-} 配位均为 6, 试分析 O^{2-} 周围共有几个金属离子, 分别是几个 A^{2+} , 几个 B^{4+} ?

(2) CaTiO_3 具有钙钛矿结构, Ca^{2+} 按简单立方排列, O^{2-} 位于该简单立方的六个面心, Ti^{4+} 则在立方体心。请分别画出 (100), (200) 及 (111) 面上离子排列方式, 并标明离子类别。且回答只在上述三组面中哪个面上有不同离子相切排列?(离子半径: $\text{O}^{2-} 1.37$, $\text{Ca}^{2+} 1.00$, $\text{Ti}^{4+} 0.61$)

解答: 2 个 A^{2+} , 2 个 B^{4+} , (200) 面上有相切排列

25. 有三种硅酸盐矿物的结构式可以如下表示:

(1) $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$;

(2) $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{OH})_4$;

(3) $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_4\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 。

试分别判定它们属哪一类硅酸盐矿物?

解答: 算出判据为 1, 故为层状结构; 判据为 2, 且结构式中有 6 个硅, 故为六元环状结构; 判据为 1.5, 故为双链结构硅酸盐

26. 试解释为什么在 BaTiO_3 (ABX_3 钙钛矿型) 晶体结构中没有 X 的四面体空隙, X 的八面体空隙也只有正常最紧密排列的三分之一(根据结构图并结合泡林规则讨论)

解答: 由于该结构是由 A 正离子和 X 负离子共同密堆组成, 四面体空隙都是由 A 和 X 两种离子共同组成的, 据泡林规则, 正离子不可能填入由正离子组成的空隙; 同样, 八面体空隙中只有三分之一是由全部负离子 X 组成, 这部分八面体空隙中才能填入正离子 B