

材料科学基础



第一章 晶体学基础及材料结构

1.1 绪言

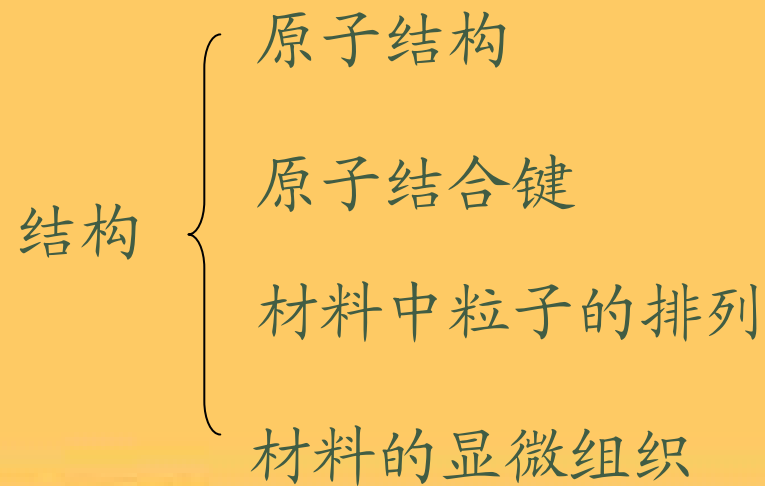
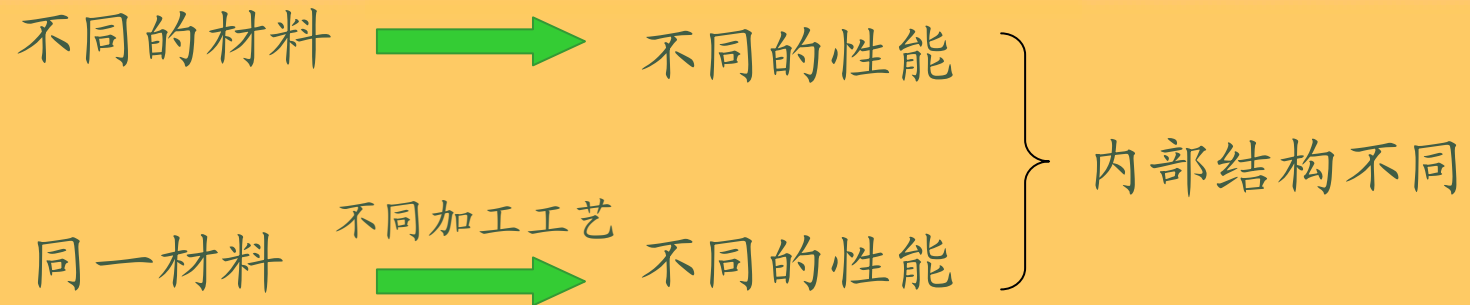
1.2 工程材料中的原子结合方式

1.3 原子的规则排列——晶体

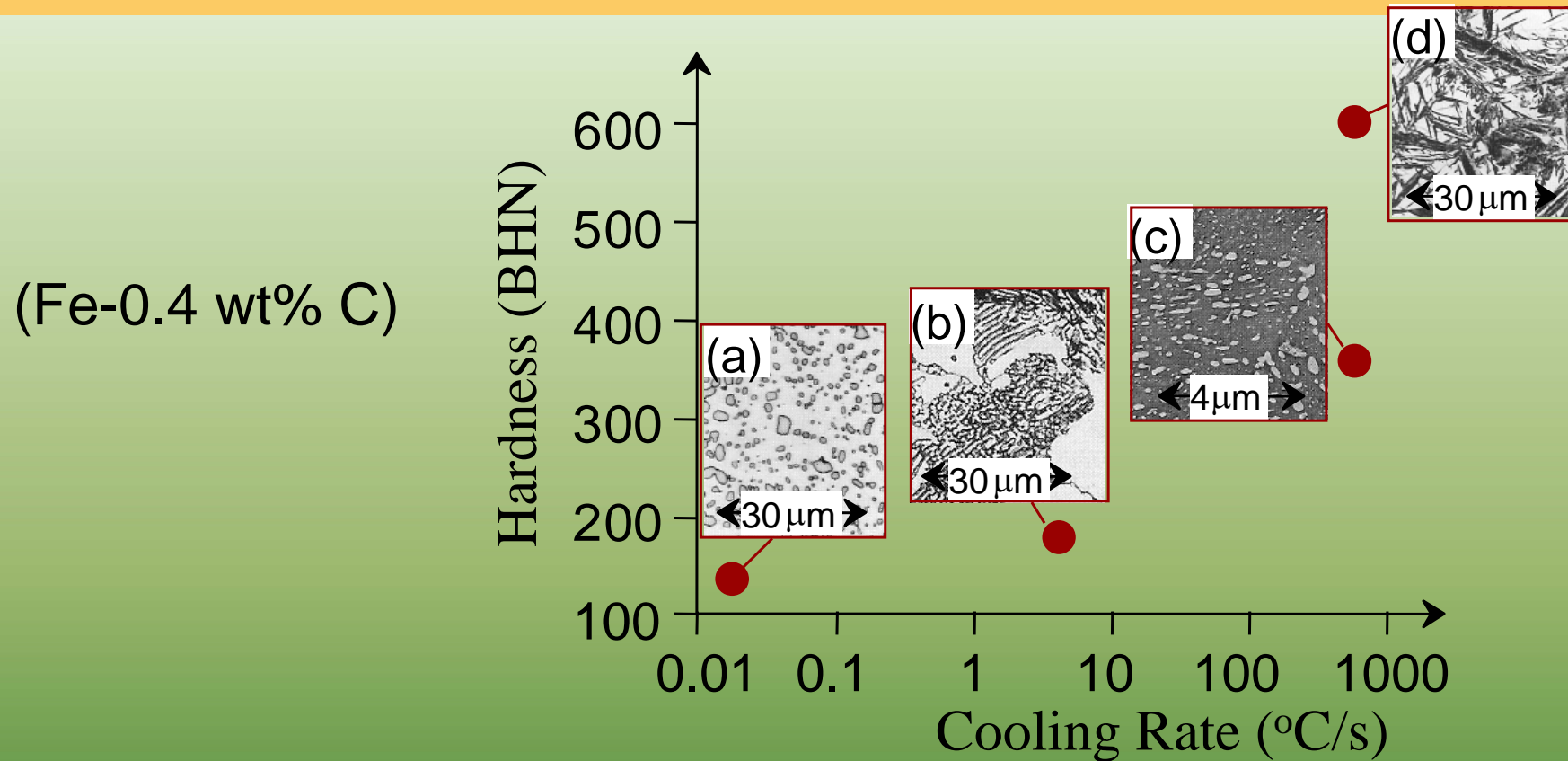
1.4 典型的晶体结构及几何特征



1.1 绪言



Structure, Processing & Properties



➤ **Properties depend on structure** (hardness vs structure of steel)

➤ **Processing can change structure**

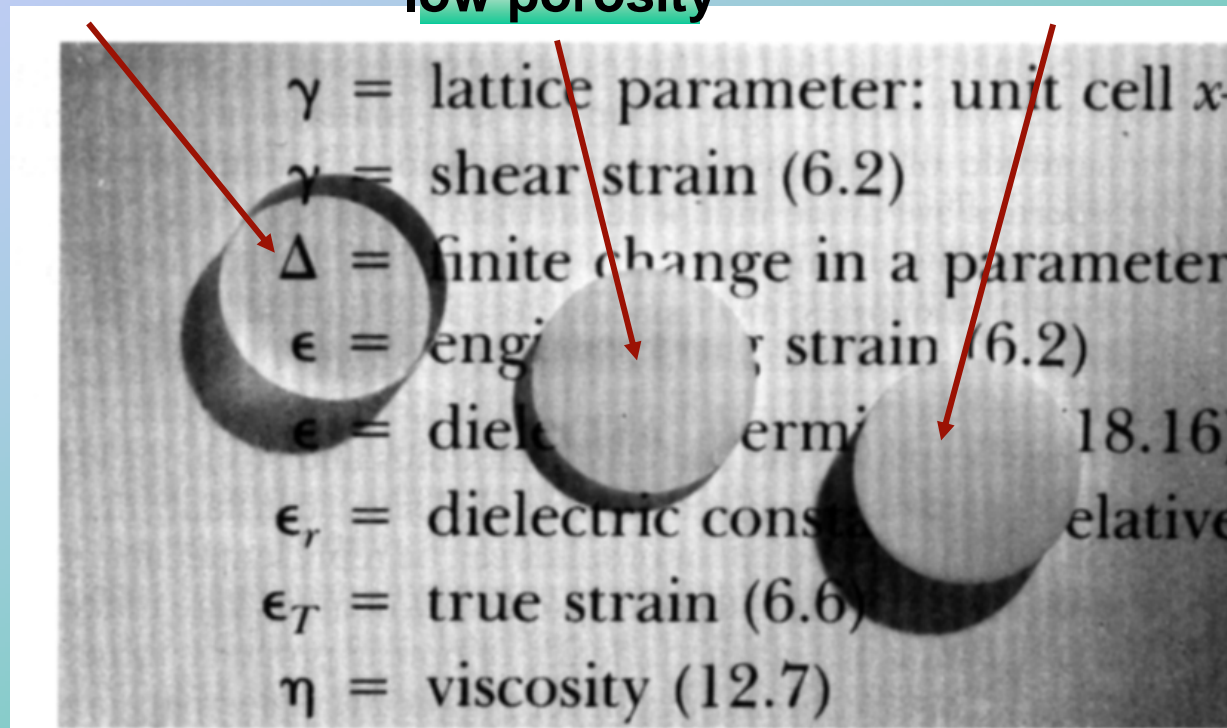
(structure vs cooling rate of steel)

Aluminum oxide may be transparent, translucent, or opaque depending on the material structure.

Single crystal

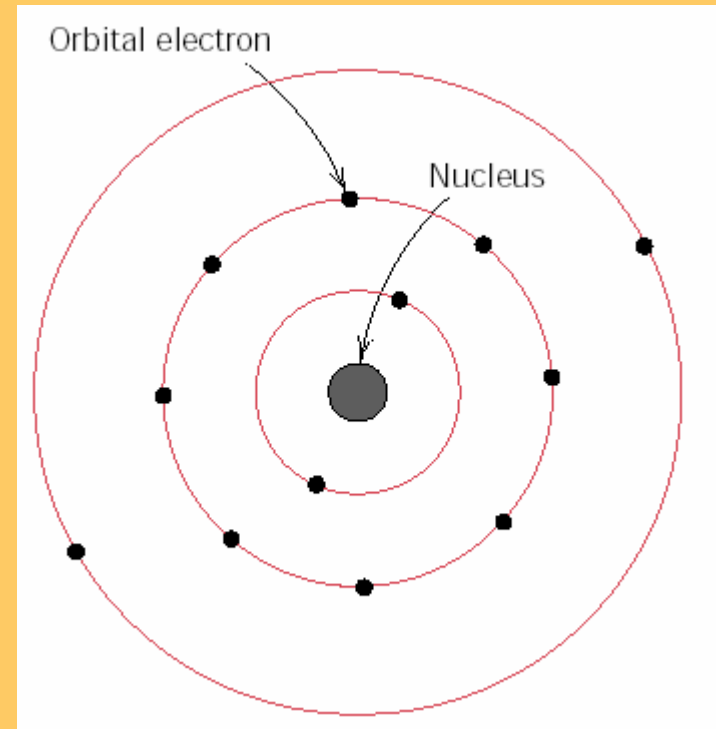
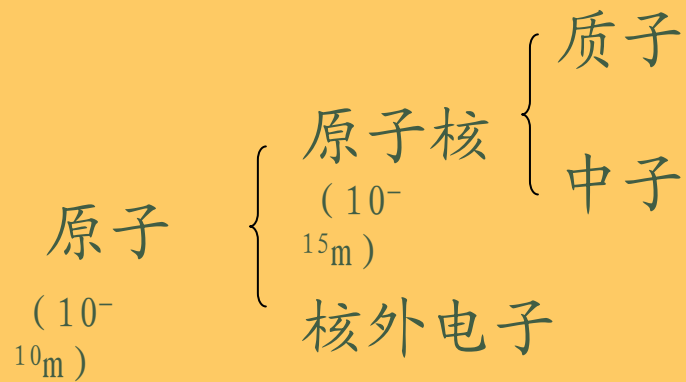
**Polycrystal:
low porosity**

**Polycrystal:
high porosity**



1.2 工程材料中的原子结合方式

1.2.1 原子结构



Schematic representation of the Bohr atom.

■ 原子的电子结构

主量子数 n

轨道角量子数 l

磁量子数 m_l

自旋角量子数 s

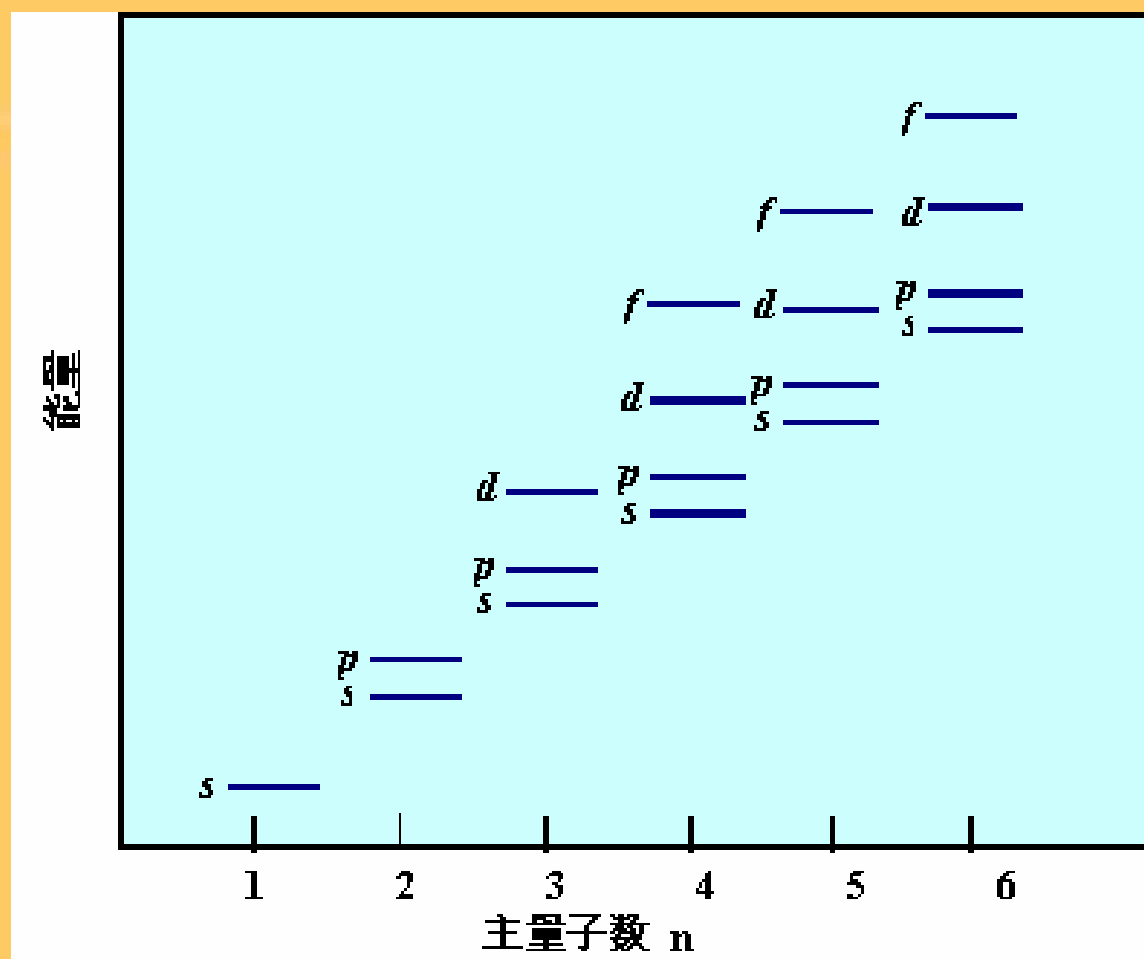
描述原子中一个电子的空间位置和能量

核外电子的排布规律三原则

能量最低原理

Pauli不相容原理

Hund规则



电子能量水平随主量子数和次量子数的变化

	$l = 0$ (s)	$l = 1$ (p)	$l = 2$ (d)	$l = 3$ (f)	$l = 4$ (g)	$l = 5$ (h)
$n = 1$ (K)	2					
$n = 2$ (L)	2	6				
$n = 3$ (M)	2	6	10			
$n = 4$ (N)	2	6	10	14		
$n = 5$ (O)	2	6	10	14	18	
$n = 6$ (P)	2	6	10	14	18	22



Sodium

3s ¹	electron 11	$n = 3, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2} \text{ or } -\frac{1}{2}$
2p ⁶	electron 10	$n = 2, l = 1, m_l = +1, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 9	$n = 2, l = 1, m_l = +1, m_s = +\frac{1}{2}$
	electron 8	$n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 7	$n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$
	electron 6	$n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 5	$n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = +\frac{1}{2}$
2s ²	electron 4	$n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 3	$n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$
1s ²	electron 2	$n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 1	$n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$

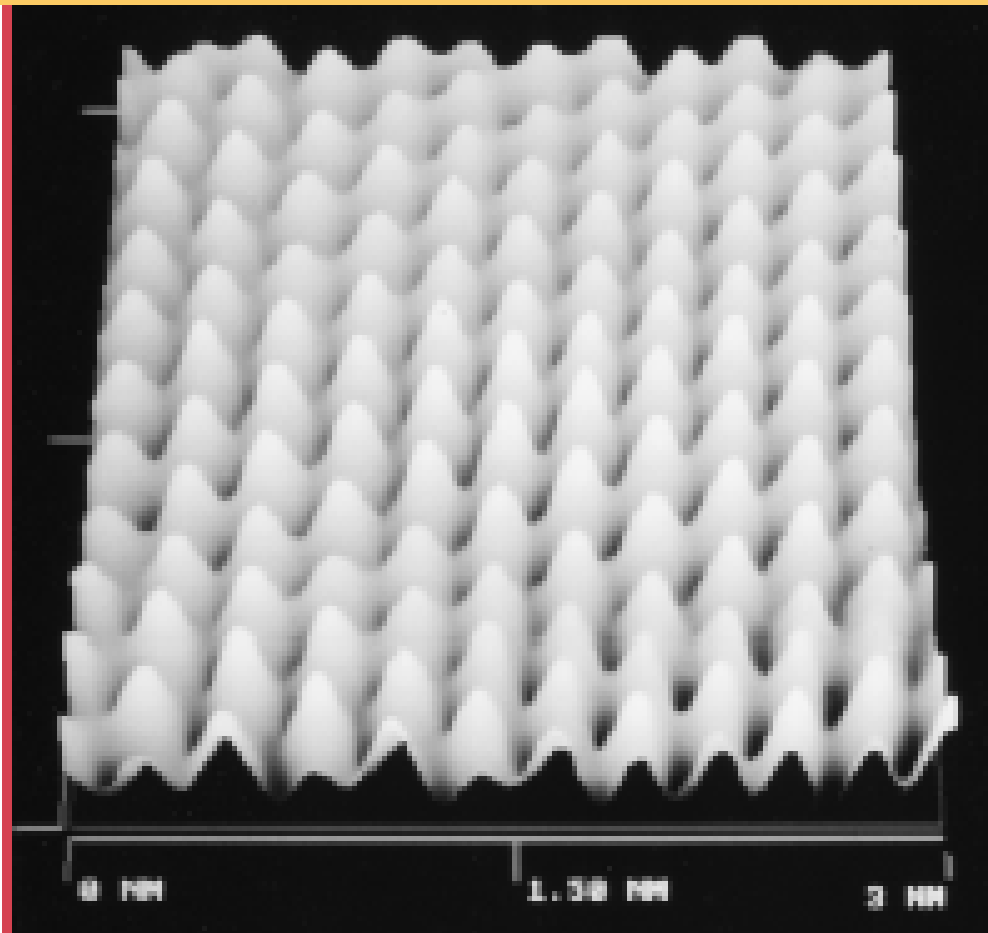
The complete set of quantum numbers for each of the 11 electrons in sodium



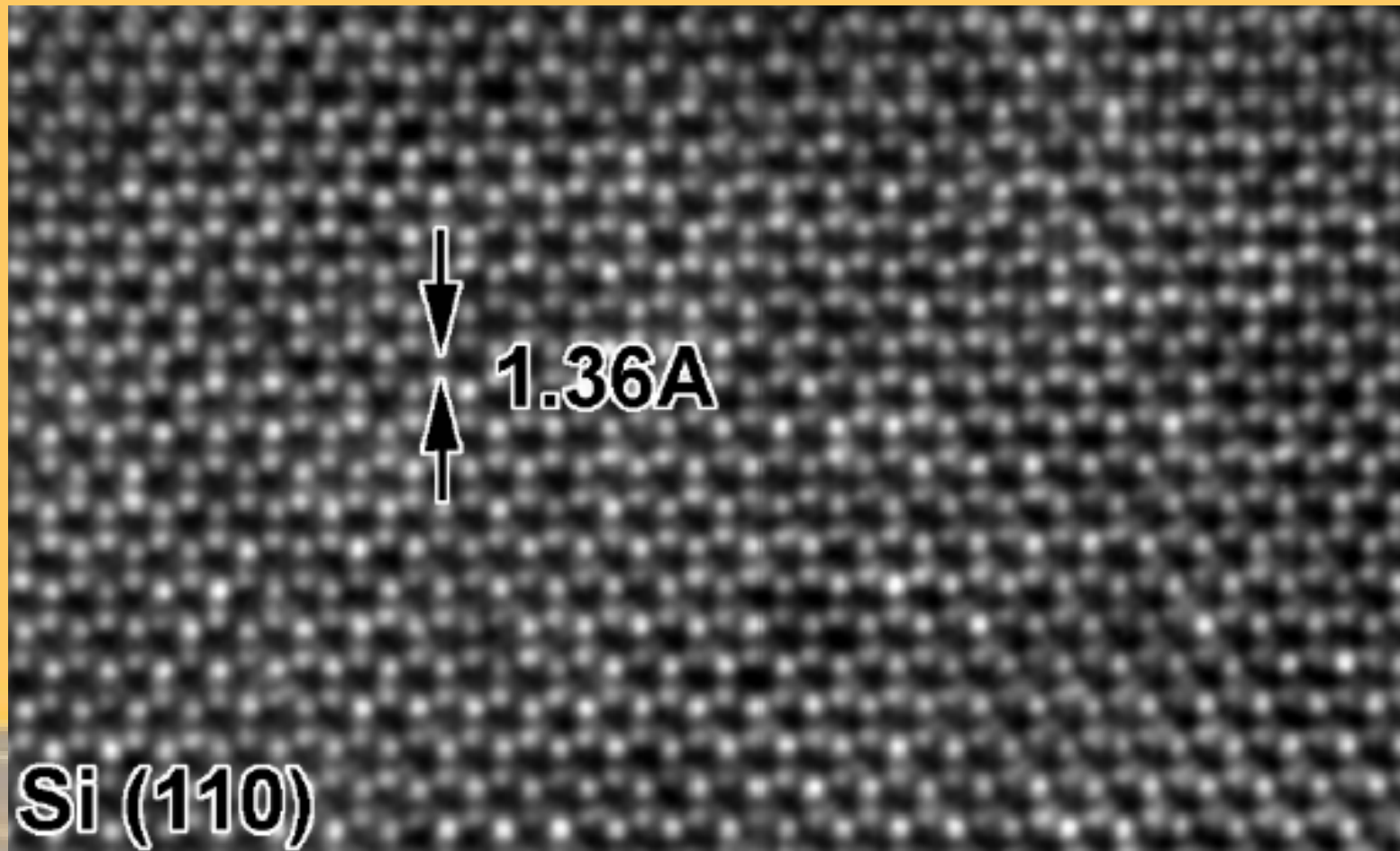
<i>Element</i>	<i>Symbol</i>	<i>Atomic Number</i>	<i>Electron Configuration</i>
Hydrogen	H	1	$1s^1$
Helium	He	2	$1s^2$
Lithium	Li	3	$1s^2 2s^1$
Beryllium	Be	4	$1s^2 2s^2$
Boron	B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
Carbon	C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Nitrogen	N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Oxygen	O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
Fluorine	F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Neon	Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$
Sodium	Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Magnesium	Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Aluminum	Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Silicon	Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Phosphorus	P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
Sulfur	S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Chlorine	Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Argon	Ar	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Potassium	K	19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Calcium	Ca	20	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
Scandium	Sc	21	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
Titanium	Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
Vanadium	V	23	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
Chromium	Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
Manganese	Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
Iron	Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
Cobalt	Co	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
Nickel	Ni	28	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
Copper	Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
Zinc	Zn	30	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
Gallium	Ga	31	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
Germanium	Ge	32	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Arsenic	As	33	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Selenium	Se	34	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$
Bromine	Br	35	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
Krypton	Kr	36	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

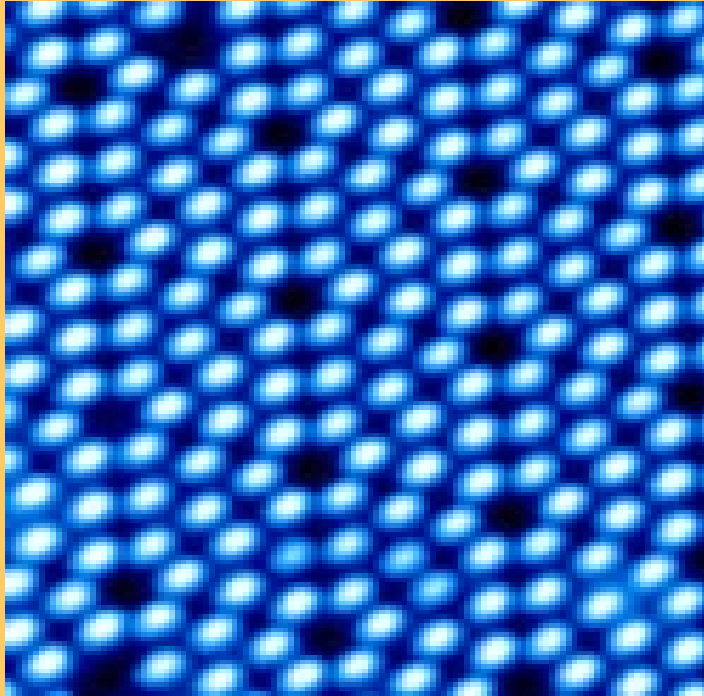
² When some elements covalently bond, they form *sp* hybrid bonds. This is especially true for C, Si, and Ge.

*T*his micrograph, which represents the surface of a gold specimen, was taken with a sophisticated atomic force microscope (AFM). The individual atoms for this (111) crystallographic surface plane are resolved. Also note the dimensional scale (in the nanometer range) for this micrograph. (Image courtesy of Dr. Michael Garcia, TopoMetrix Corporation.)

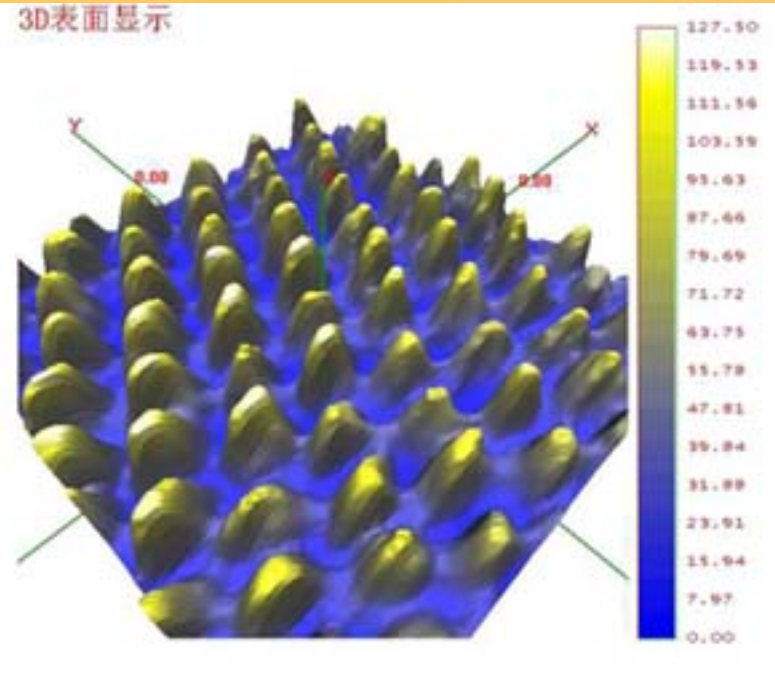


高分辨率电镜 (High Resolution Electron Microscopy, HREM) 直接观察晶体中原子的规则排列。





硅表面原子排列



碳表面原子排列



■ 元素周期表(periodic Table of the Elements)

元素(Element): 具有相同核电荷的同一类原子总称, 共116种, 核电荷数是划分元素的依据。

同位素(Isotope): 具有相同的质子数和不同中子数的同一元素的原子。



元素有两种存在状态: 游离态和化合态 (Free State & Combined Form)。

18个纵行 (column) **16**族 (Group), **7**个主族、**7**个副族、**1**个Ⅷ族、**1**个零族 (Inert Gases) 最外层的电子数相同, 按电子壳层数递增的顺序从上而下排列。

原子序数 = 核电荷数

周期序数 = 电子壳层数

主族序数 = 最外层电子数

零族元素最外层电子数为8（氦为2）

同周期元
素：
同主族元
素：

左 $\xrightarrow[\text{电离能} \uparrow \text{失电子能力} \downarrow \text{得电子能力} \uparrow]{\text{核电荷} \uparrow \text{原子半径} \downarrow}$ 右, 金属性 \downarrow 非金属性 \uparrow
上 $\xrightarrow[\text{电离能} \downarrow \text{失电子能力} \uparrow \text{得电子能力} \downarrow]{\text{最外层电子数相同, 电子层数} \uparrow \text{原子半径} \uparrow}$ 下, 金属性 \uparrow 非金属性 \downarrow

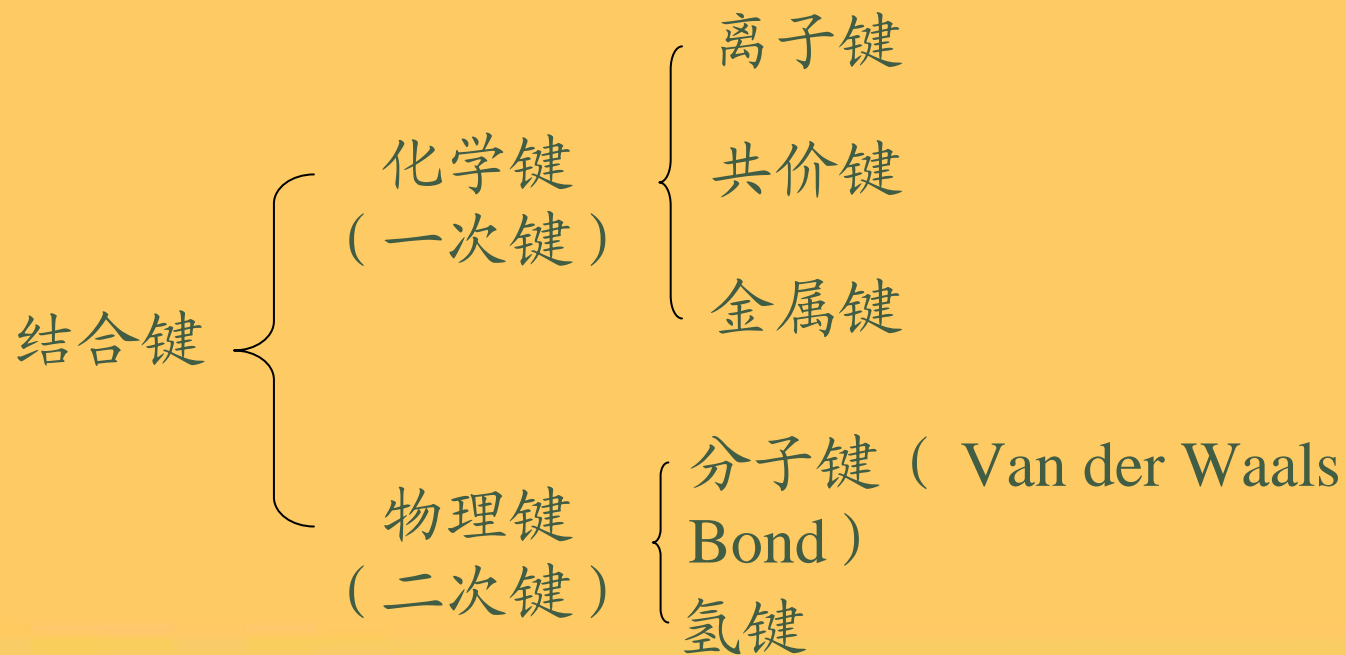
Periodic Table of Elements



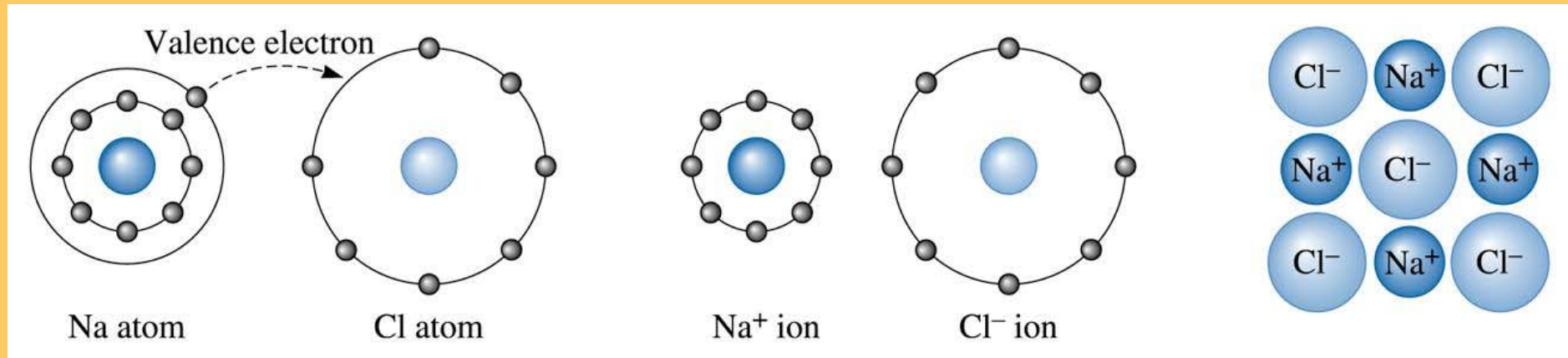
1.2.2 原子间的键合

结合
键:

质点（原子、离子或分子）间的作用力。这些键提供了固体的强度和有关电与热的性质。

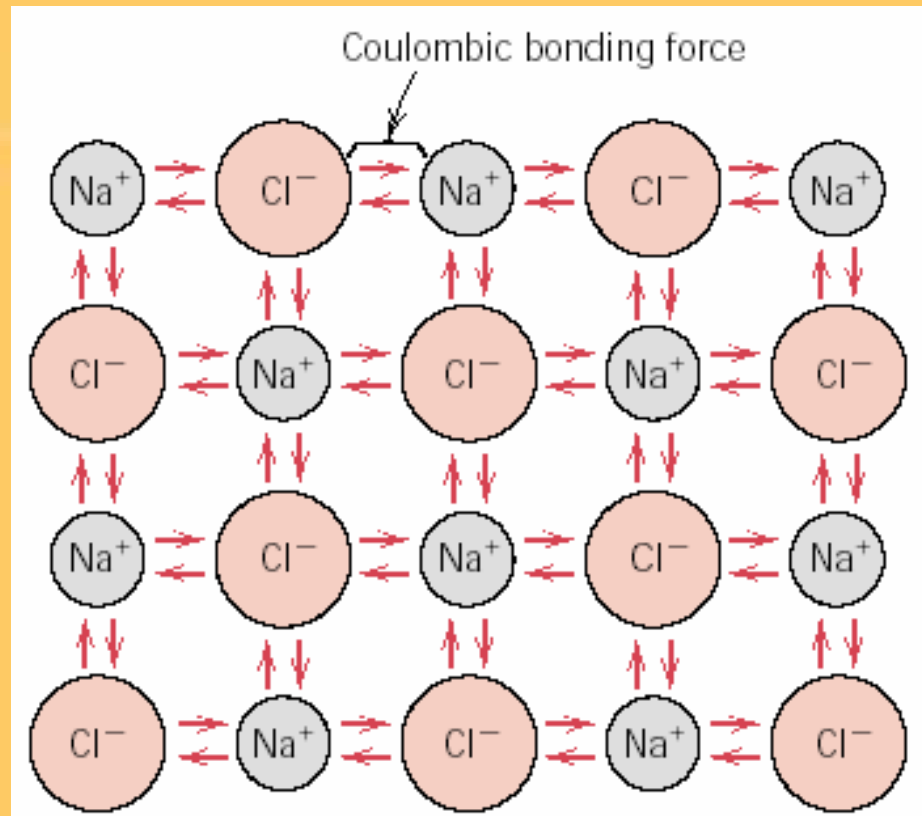


■ 离子键与离子晶体



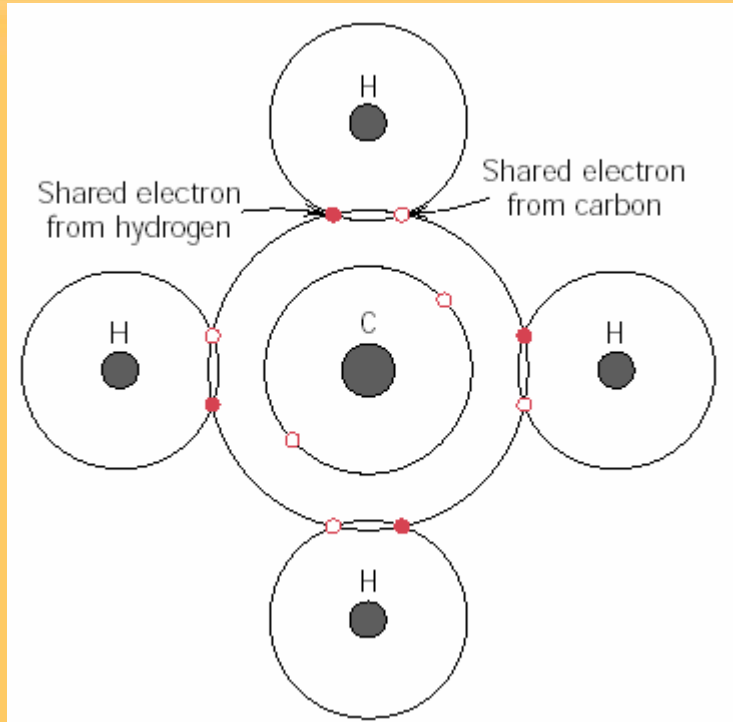
结合方式：电子转移，结合力大，无方向性和饱和性；

晶体特性：硬度高，脆性大，熔点高、导电性差。



Schematic representation of ionic bonding in sodium chloride (NaCl).

■ 共价键与原子晶体

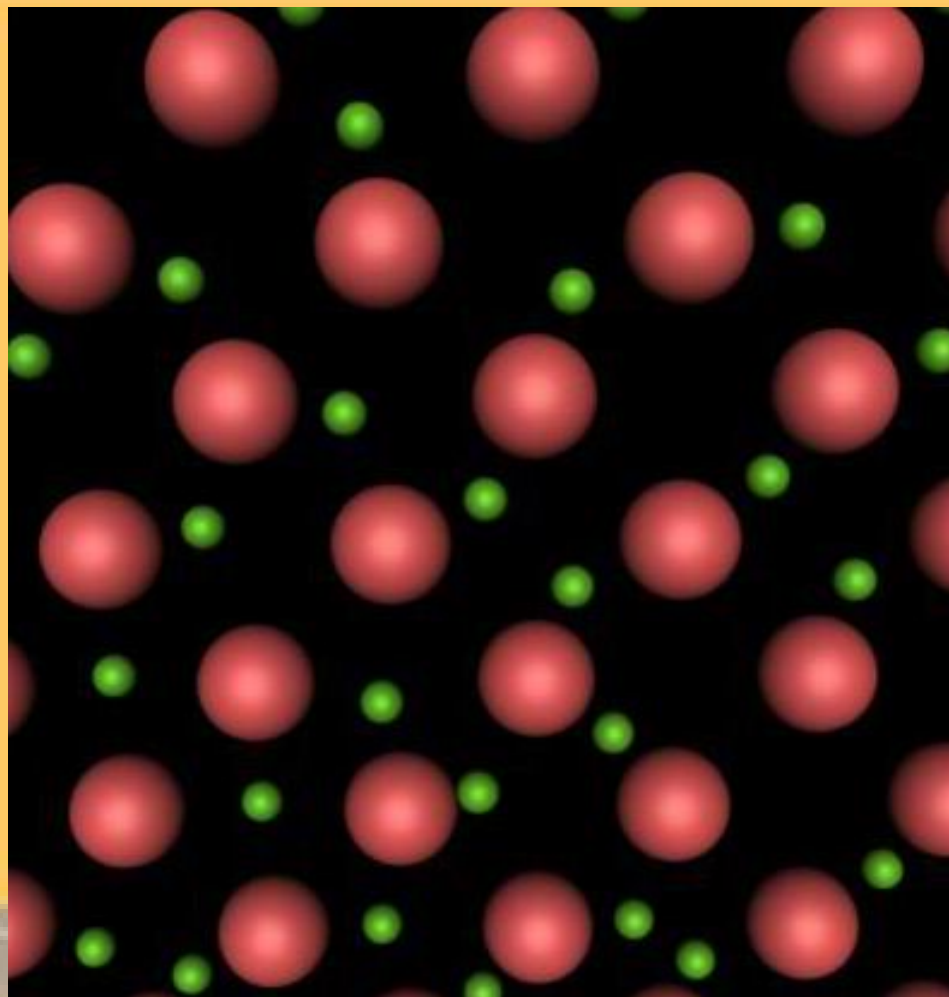


Schematic representation of covalent bonding in a molecule of methane

结合方式：电子共用，结合力大，有方向性和饱和性；

晶体特性：强度高、硬度高（金刚石）、熔点高、脆性大、导电性差。

■ 金属键与金属晶体

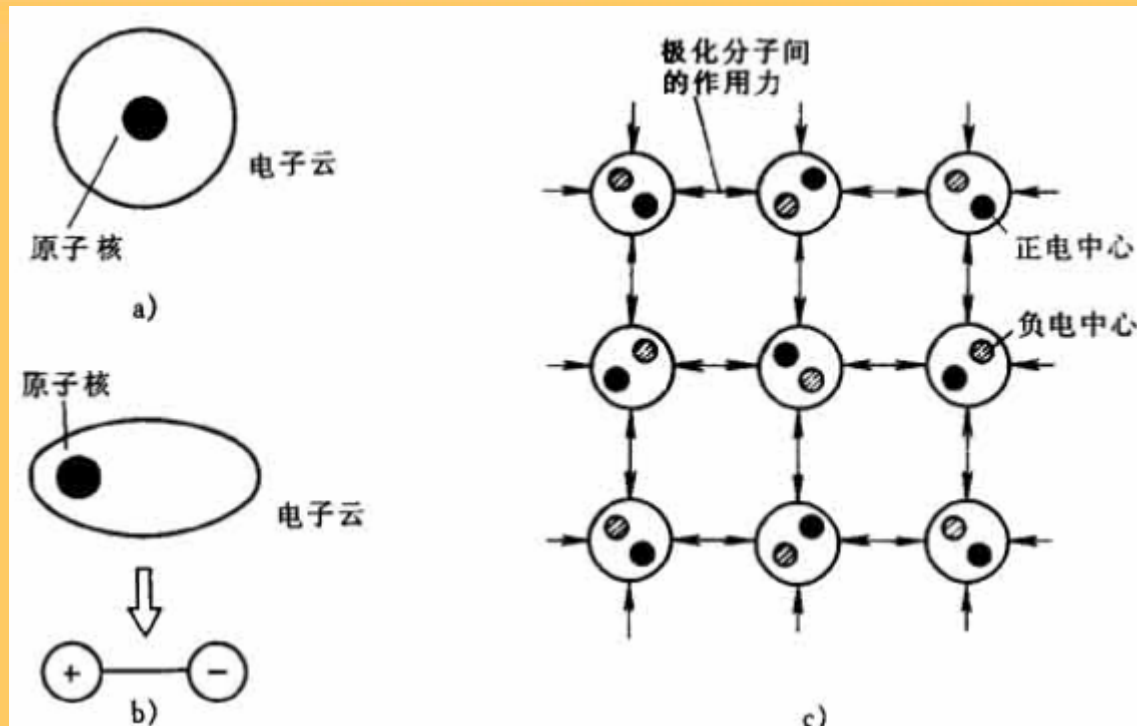


金属键：依靠正离子与构成电子气的自由电子之间的静电引力而使诸原子结合到一起的方式。

结合方式：电子逸出共有，结合力较大，无方向性和饱和性。

晶体特性：导电性、导热性、延展性好，熔点较高（如金属）。

■ 分子键与分子晶体



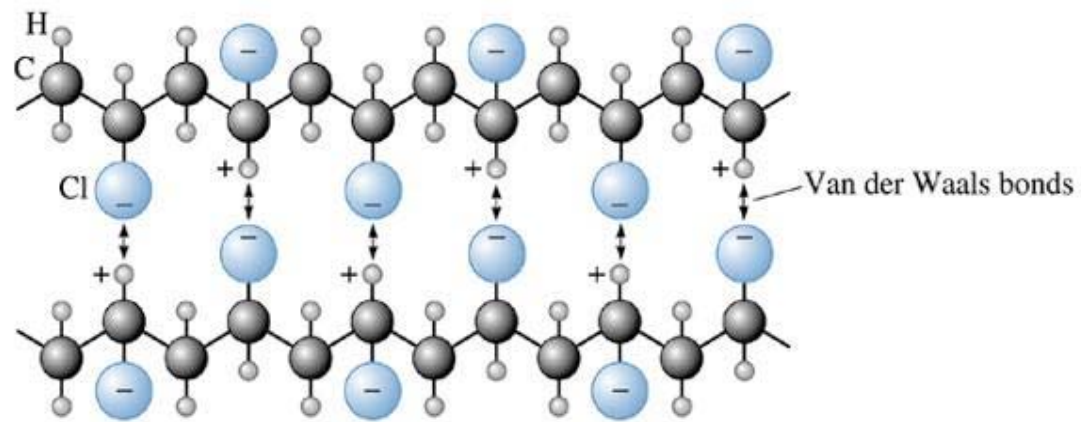
结合方式：：电子云偏移，结合力很小，无方向性和饱和性。

晶体特性：熔点低，硬度低。如高分子材料。

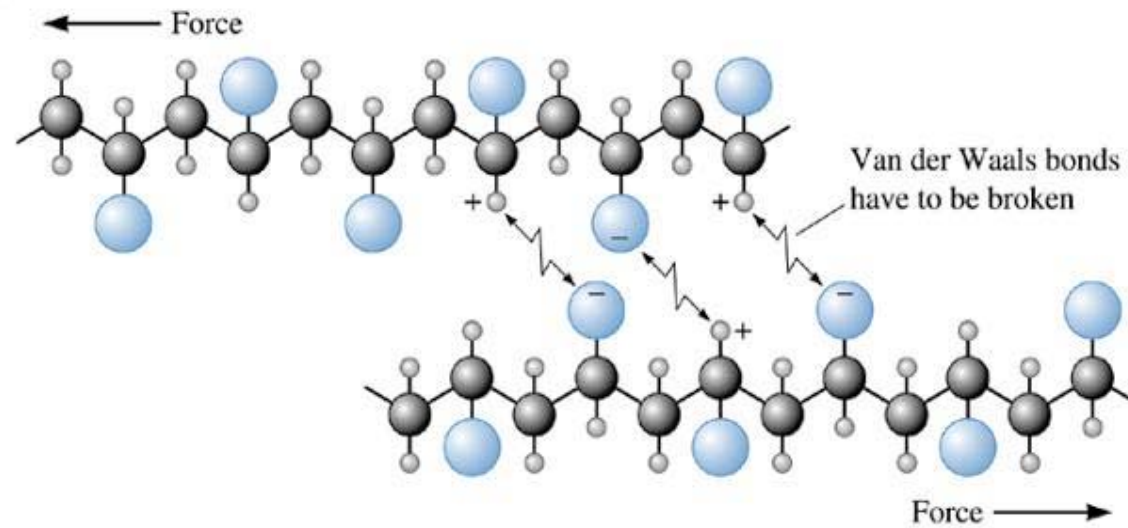
van der Waals 力示意图

- a) 理论电子云 b) 偶极矩产生
c) 原子（或分子）间 van der Waals

(a)

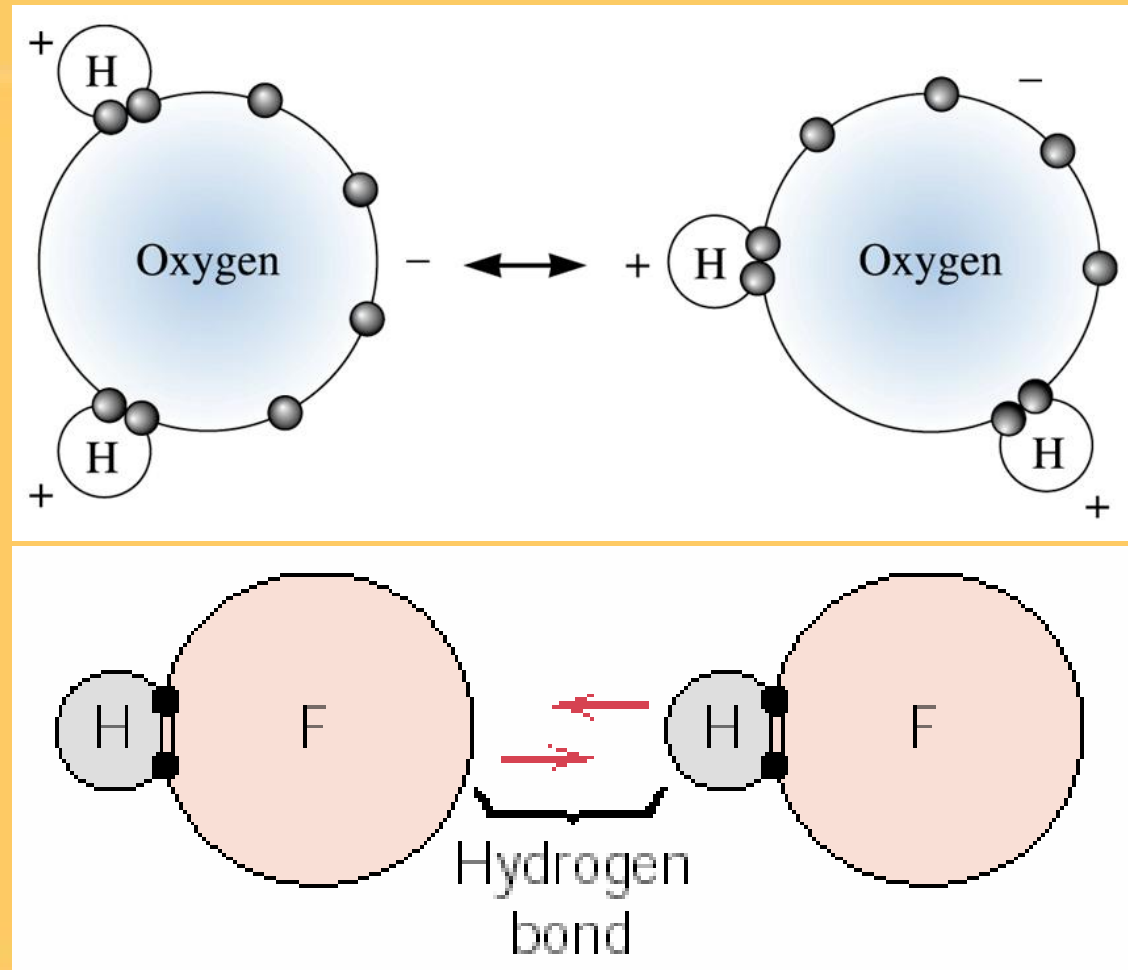


(b)



■ 氢键

氢键：是一种特殊的分子间作用力。它是由氢原子同时与两个电负性很大而原子半径较小的原子（O，F，N等）相结合而产生的具有比一般次价键大的键力，具有饱和性和方向性。



Schematic representation of hydrogen bonding in water and hydrogen fluoride

Binding energies for the four bonding mechanisms

Bond	Binding Energy (kcal/mol)
Ionic	150–370
Covalent	125–300
Metallic	25–200
Van der Waals	<10

1.3 原子的规则排列——晶体

1.3.1 基本概念

固态物质按其原子（或分子）的聚集状态而分为两大类：晶体与非晶体。

晶体：内部质点（原子、离子或分子）在三维空间呈周期性重复排列的固体。

性能上两大特点

固定的熔点（melting point）

各向异性（anisotropy）

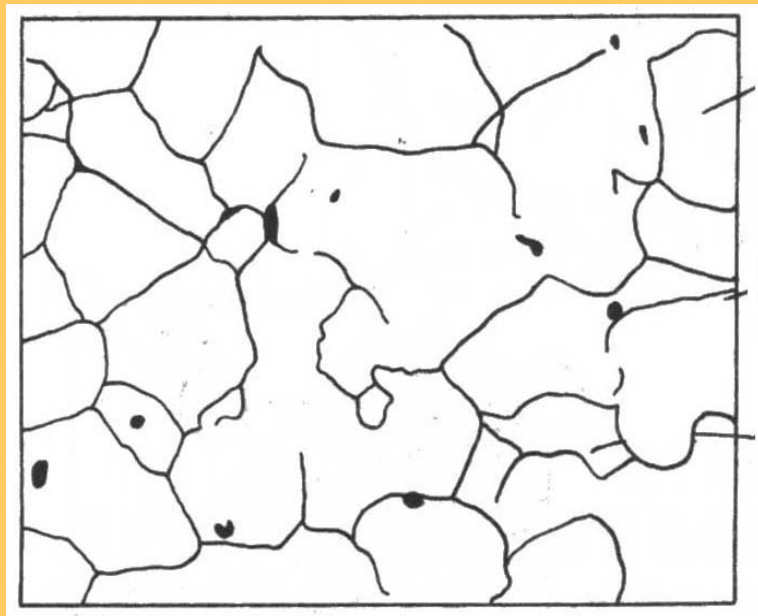


单晶体: 质点按同一取向排列。由一个核心（称为晶核）生长而成的晶体。

多晶体: 由许多不同位向的小晶体（晶粒）所组成的晶体。多晶体一般显示出各向同性——假等向性。

晶界: 晶粒与晶粒之间的界面。



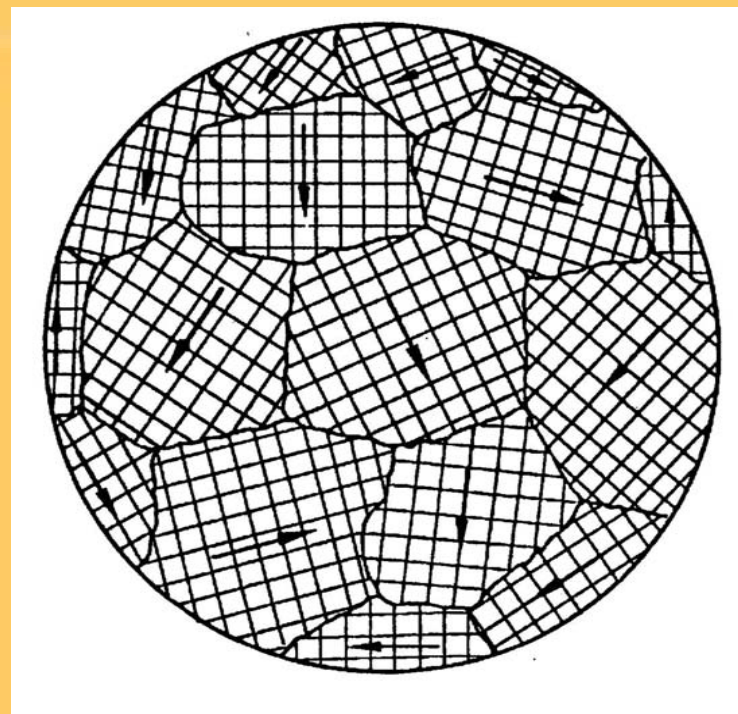


晶粒

夹杂物

晶界

工业纯铁的显微镜组织



各晶粒位向示意图



晶体与非晶体对比

	晶体	非晶体
原子排列	规则排列	紊乱分布
熔 点	有固定的熔点	没有明显的熔点
性 能	各向异性	各向同性



非晶体在一定条件下可转化为晶体

1.3.2 空间点阵和晶胞

- 晶体结构: 晶体中原子（分子或离子）在空间的具体排列方式。
(crystal structure)

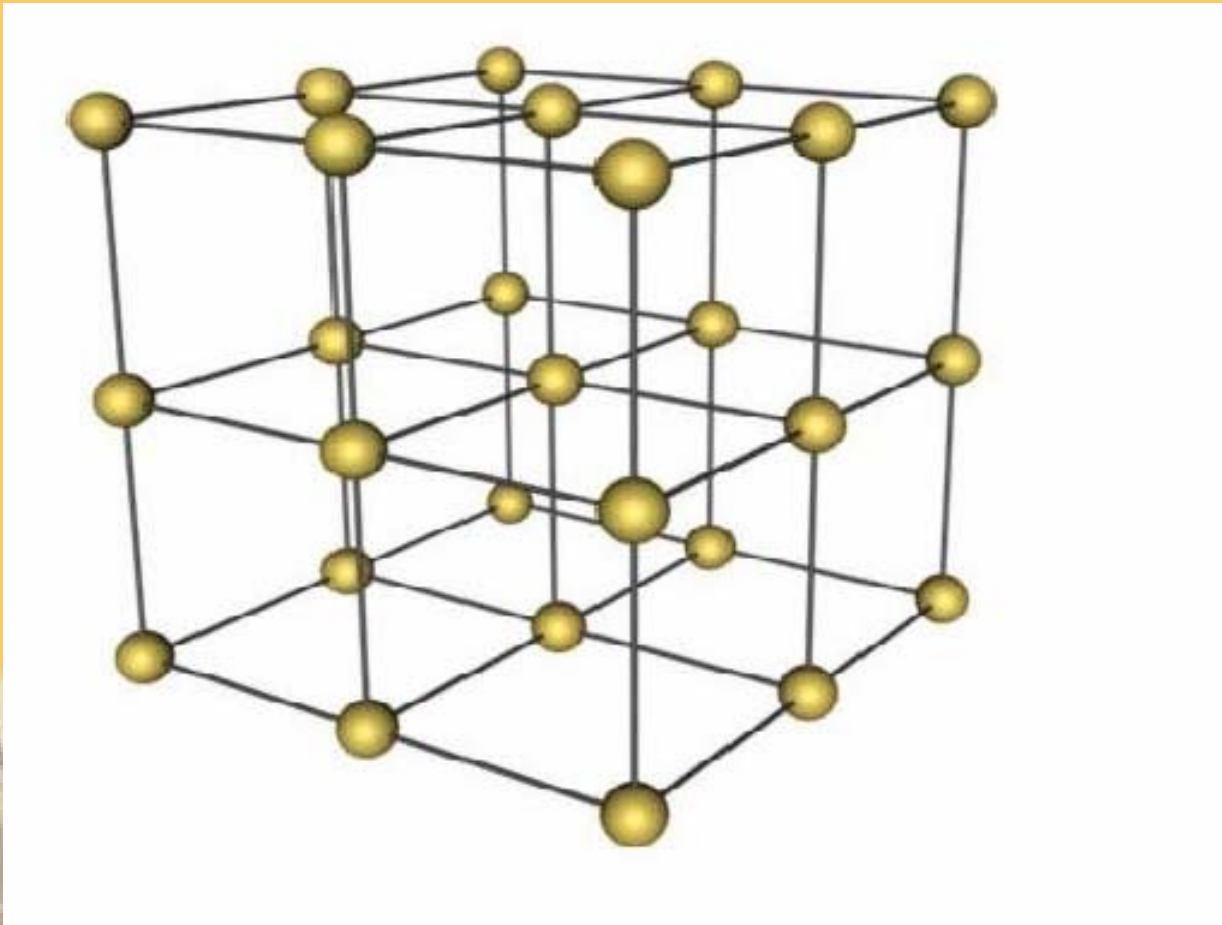
材料的许多特性都与晶体中原子（分子或离子）的排列方式有关，因此分析材料的晶体结构是研究材料的一个重要方面。

- 阵点: 将构成晶体的实际质点（原子、离子、分子）抽象成的纯粹的几何点。
(lattice point)

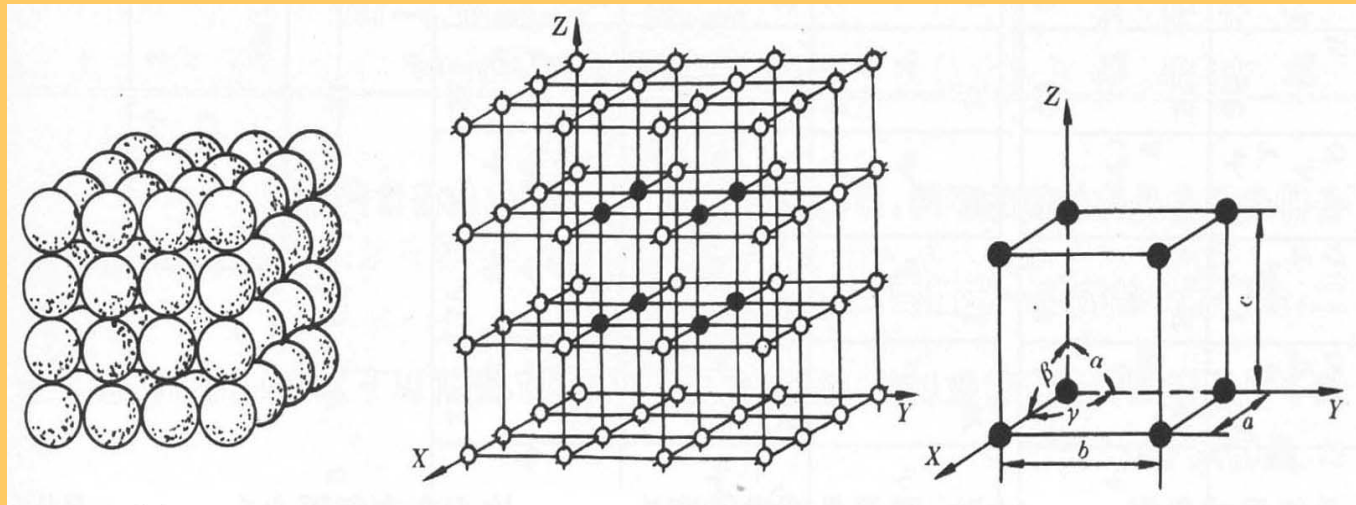
- 空间点阵: 呈周期性的规则排列的阵点所形成的具有等同的周围环境的三维阵列。

特征 { 质点的理想排列
只有14种

- 晶格: 用一系列平行直线将阵点连接起来, 形成的一个三维的空间格架, 用以描述晶体中原子排列规律。
(lattice)



- 晶胞: 在空间点阵中, 能代表空间点阵结构特点的小平行六面体, 反映晶格特征的最小几何单元。
(unit cell)



(a)原子堆积模型

(b)晶格

(c)单位晶胞

晶体中的原子排列示意图



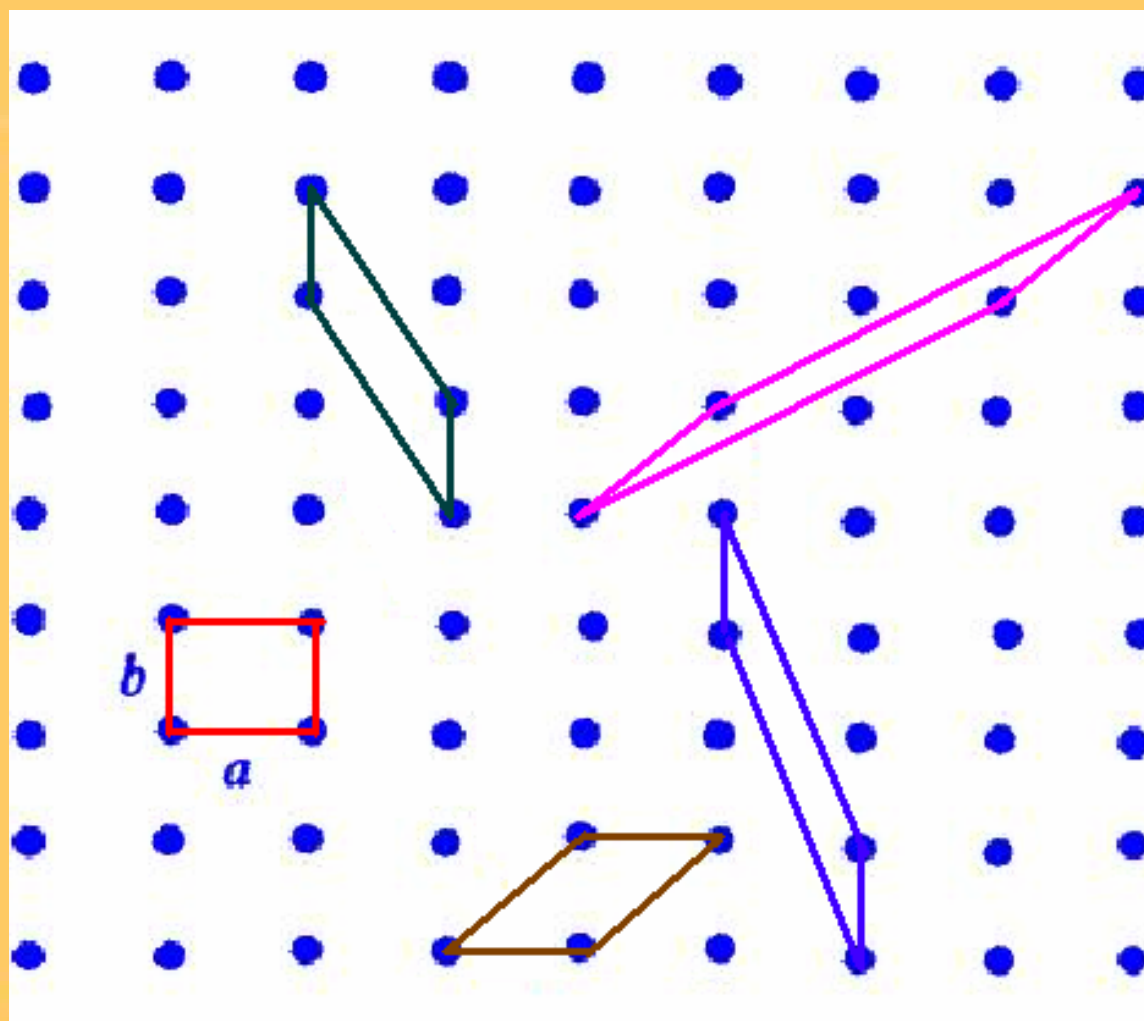
晶胞选取原则

- a 能够充分反映空间点阵的对称性;
- b 相等的棱和角的数目最多;
- c 具有尽可能多的直角;
- d 体积最小。

晶胞形状和大小

- 三个棱边的长度（晶格常数） a, b, c
- 三个晶轴的夹角（轴间夹角） α, β, γ





晶胞选取示意图

1.3.3 七大晶系、十四种布拉菲点阵

布拉菲点阵	晶系	棱边长度及夹角关系	举例
简单三斜	三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K_2CrO_7
简单单斜	单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	β -S, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
底心单斜			
简单正交	正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	α -S, Ga, Fe_3C
底心正交			
体心正交			
面心正交			
简单六方	六方	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Zn, Cd, Mg, Ni, As
菱形(三角)	菱方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	As, Sb, Bi
简单四方	四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	β -Sn, TiO_2
体心四方			
简单立方	立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fe, Cr, Cu, Ag, Au
体心立方			
面心立方			

Triclinic
(三斜) $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Monoclinic
(单斜) $a \neq b \neq c$,
 $\alpha \neq \gamma = \beta = 90^\circ$

Orthorhombic
(正交) $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

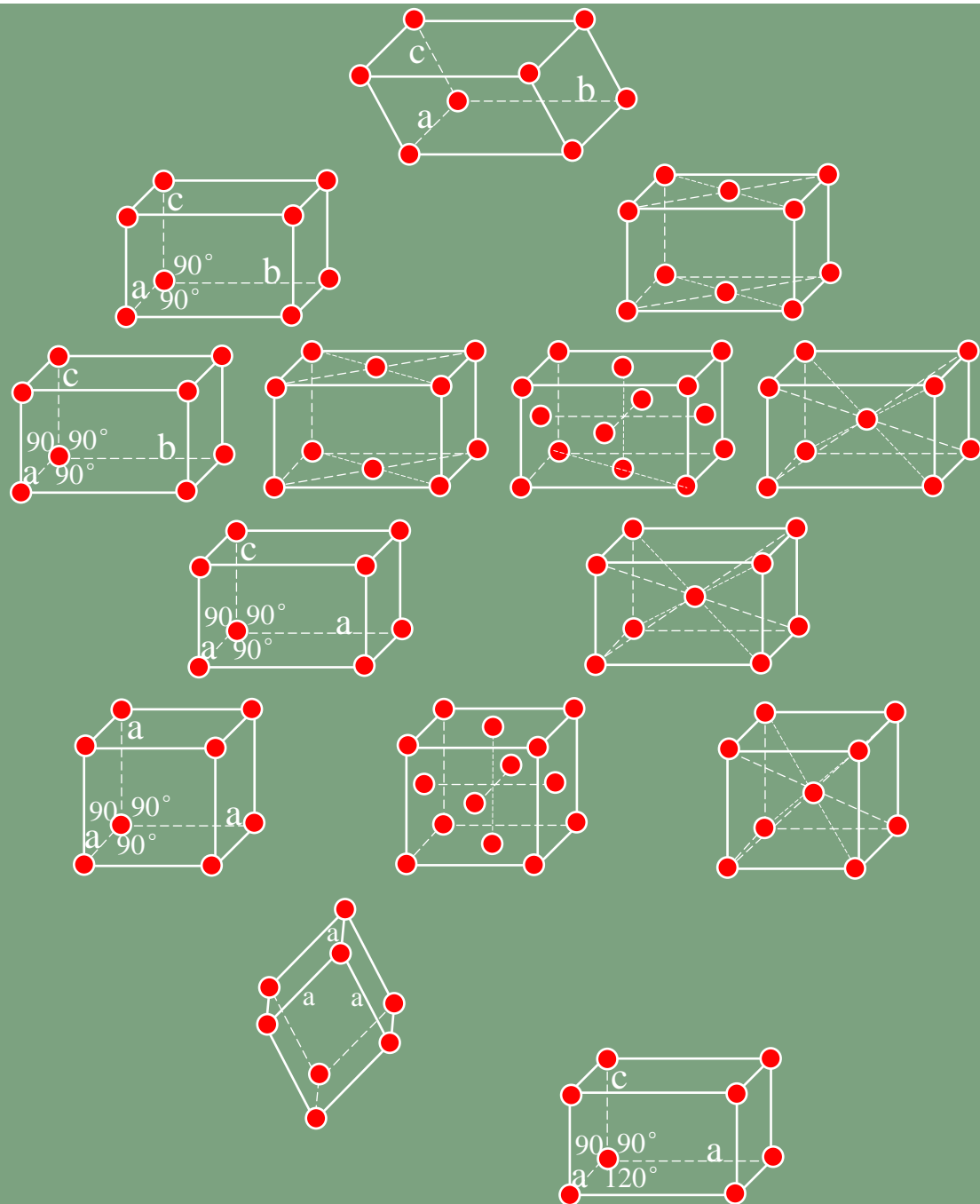
Tetragonal
(四方) $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Cubic
(立方) $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

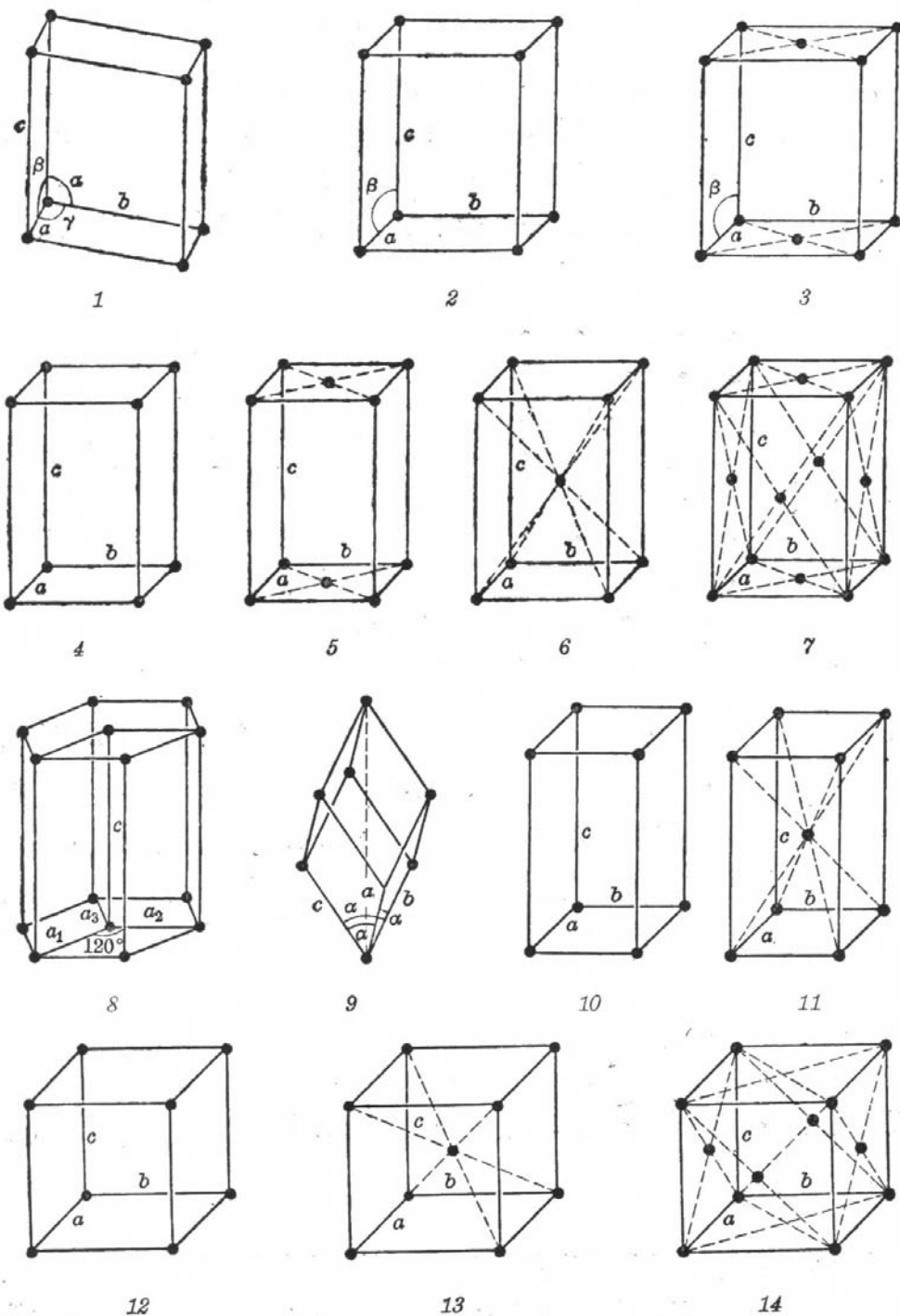
Trigonal
(三角) $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$
 $\neq 90^\circ, \neq 60^\circ$

Hexagonal
(六角) $a = b$
 $\beta = \gamma = 90^\circ, \alpha = 120^\circ$

Crystal System



Bravais Lattice



14种布拉菲点阵的单位晶胞

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

1. 3. 4 晶向指数和晶面指数

晶向：
(lattice directions) 在晶体中，任意两个原子之间连线所指的方向。

晶面：
(lattice plane) 在晶体中，由一系列原子所构成的平面。

为了便于研究和表述不同晶面和晶向的原子排列情况及其在空间的位向，需要确定一种统一的表示方法，称为晶面指数和晶向指数。国际上通用米勒指数 (Miller index) 标定晶向和晶面。



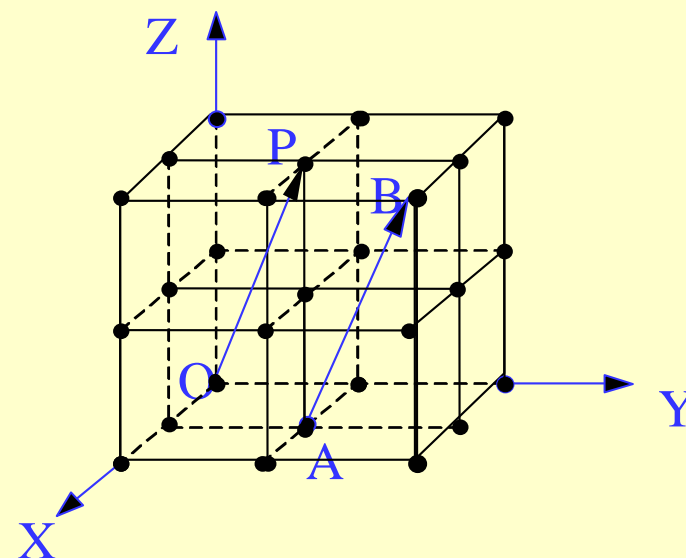
(1) 晶向指数的标定

a. 建立坐标系。以单位晶胞的某一阵点为原点，过原点的晶轴为坐标轴，以单位晶胞的边长作为坐标轴的长度单位；

b. 过原点O作一直线OP，使其平行于待定晶向AB；

c. 在OP上选取距原点O最近的一个阵点P，确定P点的坐标值 u', v', w' ；

d. 将 u', v', w' 化为最小整数 u, v, w ；加[]，记为 $[uvw]$ 。如果 u, v, w 中某一数为负值，则将负号记于该数的上方，如 $[1\bar{2}0]$ ， $[1\bar{2}1]$ 等。



晶向指数的标定



关于晶向指数说明:

a. 指数意义: 代表相互平行、方向一致的所有晶向。

b. 负值: 标于数字上方, 表示同一晶向的相反方向。

c. 晶向具有等同性质的一组晶向。用 $\langle uvw \rangle$ 表示。

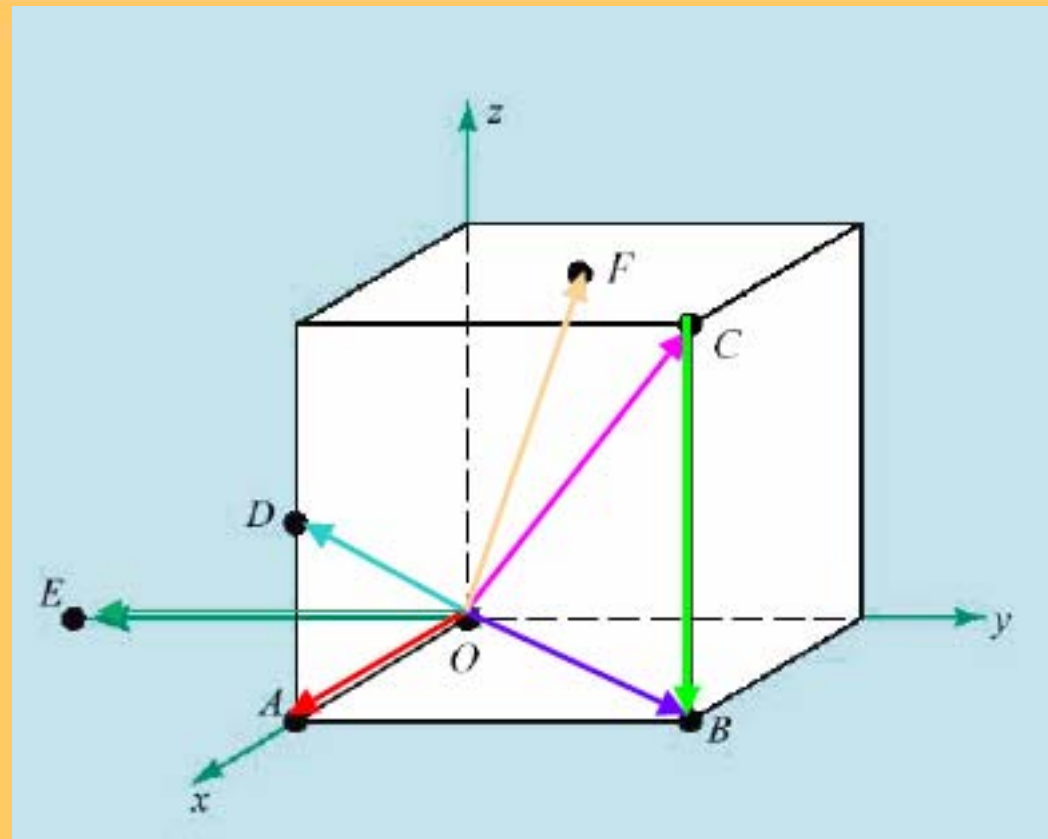
由于晶体的对称性, 有些晶向上原子排列情况相同, 因而性质也相同。

在立方晶系中:

$\langle 100 \rangle$: $[100]$ $[010]$ $[001]$ $[\bar{1}00]$ $[0\bar{1}0]$ $[00\bar{1}]$

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

指数看特征, 正负看走向



$$OA = [1 \ 0 \ 0]$$

$$OB = [1 \ 1 \ 0]$$

$$OC = [1 \ 1 \ 1]$$

$$OD = [2 \ 0 \ 1]$$

$$OE = [0 \ \bar{1} \ 0]$$

$$OF = [1 \ 1 \ 2]$$

$$CB = [0 \ 0 \ \bar{1}]$$

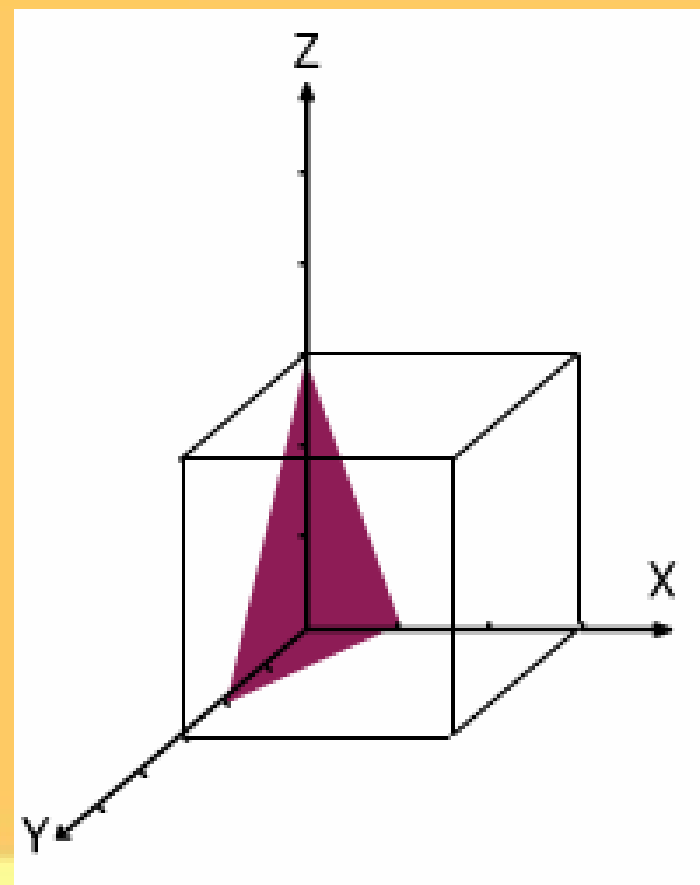
(2) 晶面指数的标定

a. 以单位晶胞的某一阵点为原点，过原点的晶轴为坐标轴，以单位晶胞的边长作为坐标轴的长度单位，**注意**不能将坐标原点选在待定晶面上；

b. 求得待定晶面在三个晶轴上的截距： x, y, z ，如果该晶面与某坐标轴平行，则截距为 ∞ 。

c. 取各截距的倒数： h', k', l' 。

d. 将 h', k', l' 化为最小整数 h, k, l ；加 $()$ ，记为 (hkl) 。如果 h, k, l 中某一数为负值，则将负号记于该数的上方，如 $(\bar{1}20)$ ， $(\bar{1}\bar{2}1)$ 等。



关于晶面指数说明:

a. 指数意义: 代表一组平行的晶面 (指数相同, 或数字相同但正负号相反);

b. 0的意义: 面与对应的轴平行;

c. 若晶面与晶向同面, 则 $hu + kv + lw = 0$;

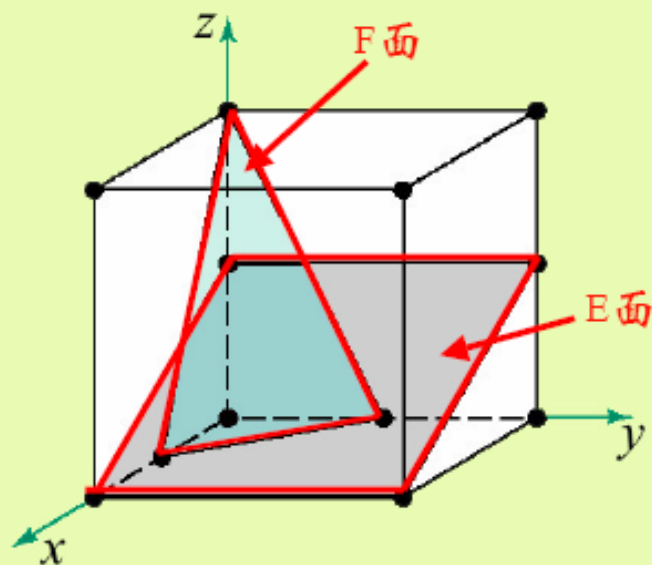
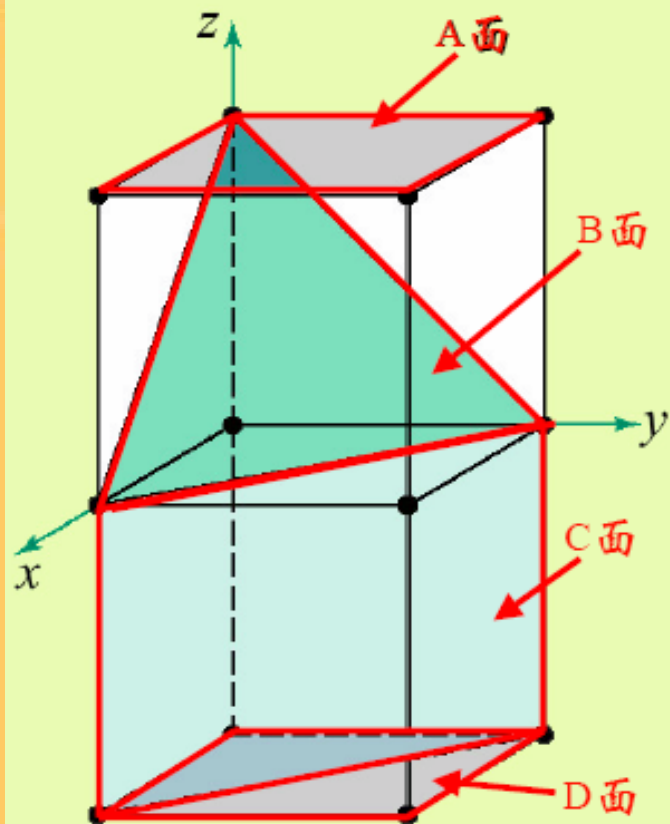
d. 在立方晶系中, 具有相同指数的晶向和晶面必定相互垂直, 即 $[h k l] \perp (uvw)$ 。但是此关系不适用于其它晶系。

e 晶面族: 晶体中原子排列情况相同, 面间距完全相等, 其性质完全相同, 空间位向不同的各组晶面。用 $\{h k l\}$ 表示。

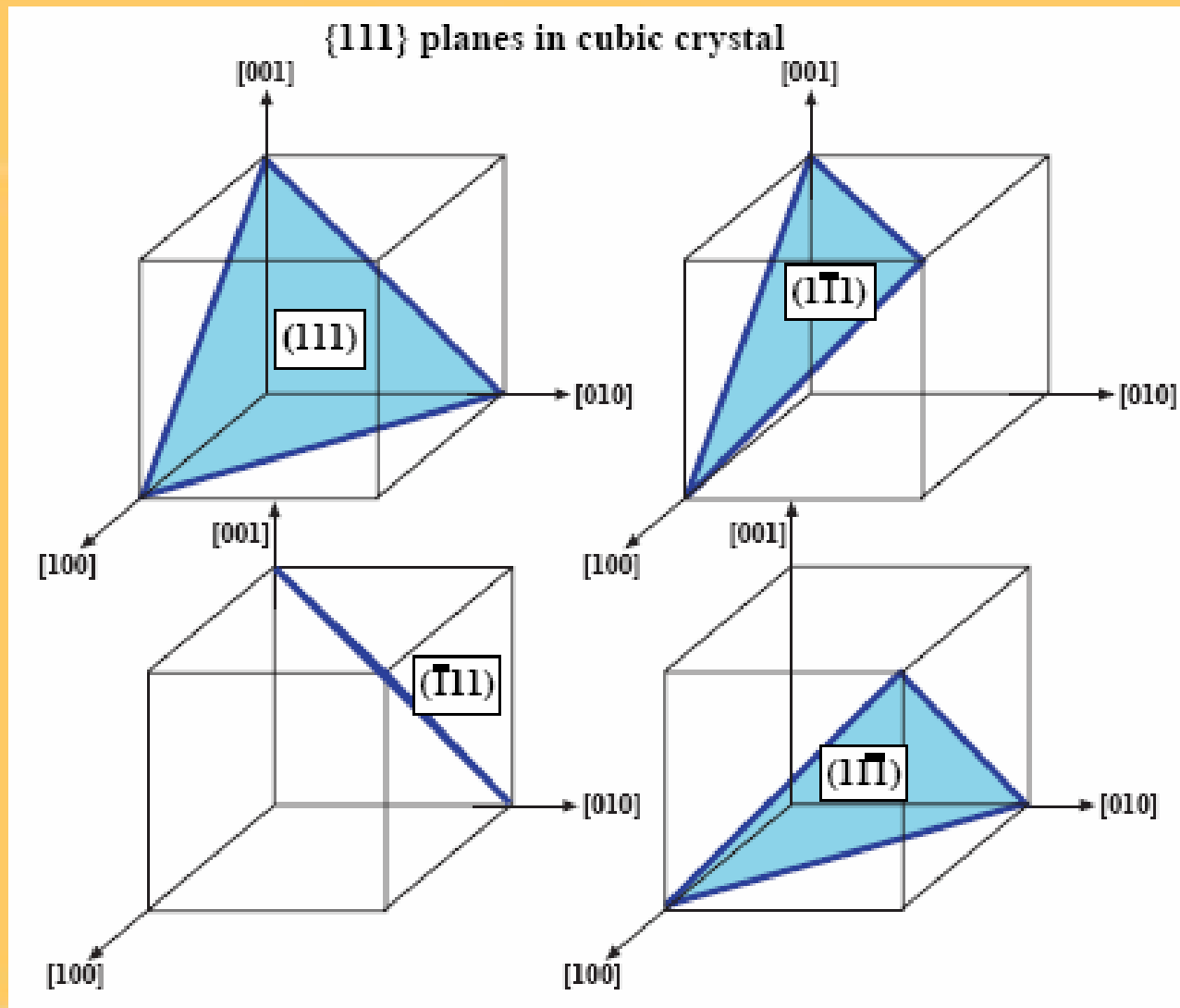
在立方晶系中：

$\{100\}$: (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$

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



面	截距	指数
A	$\infty, \infty, 1$	(001)
B	1, 1, 1	(111)
C	1 1, $\infty,$	(110)
D	$\infty, \infty, -1$	(00 $\bar{1}$)
E	1, $\infty, 1/2$	(102)
F	$1/2, 1/2, 1$	(221)



{111} Planes

(3) 六方晶系指数

a. 指数标定的特殊性：四轴坐标系。（等价晶向、晶面不具有等价指数）

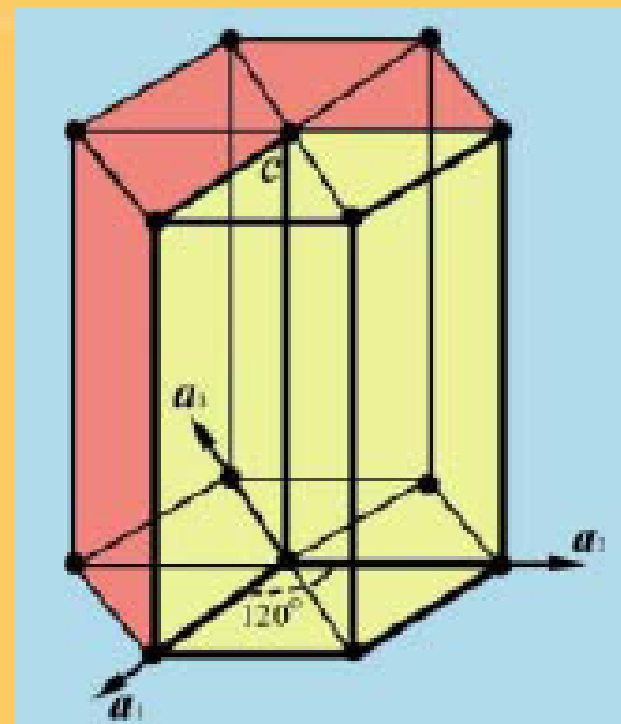
b. 晶面指数的标定：与立方系相同（四个截距）；用 $(hkil)$ 表示； $i = -(h+k)$ 。

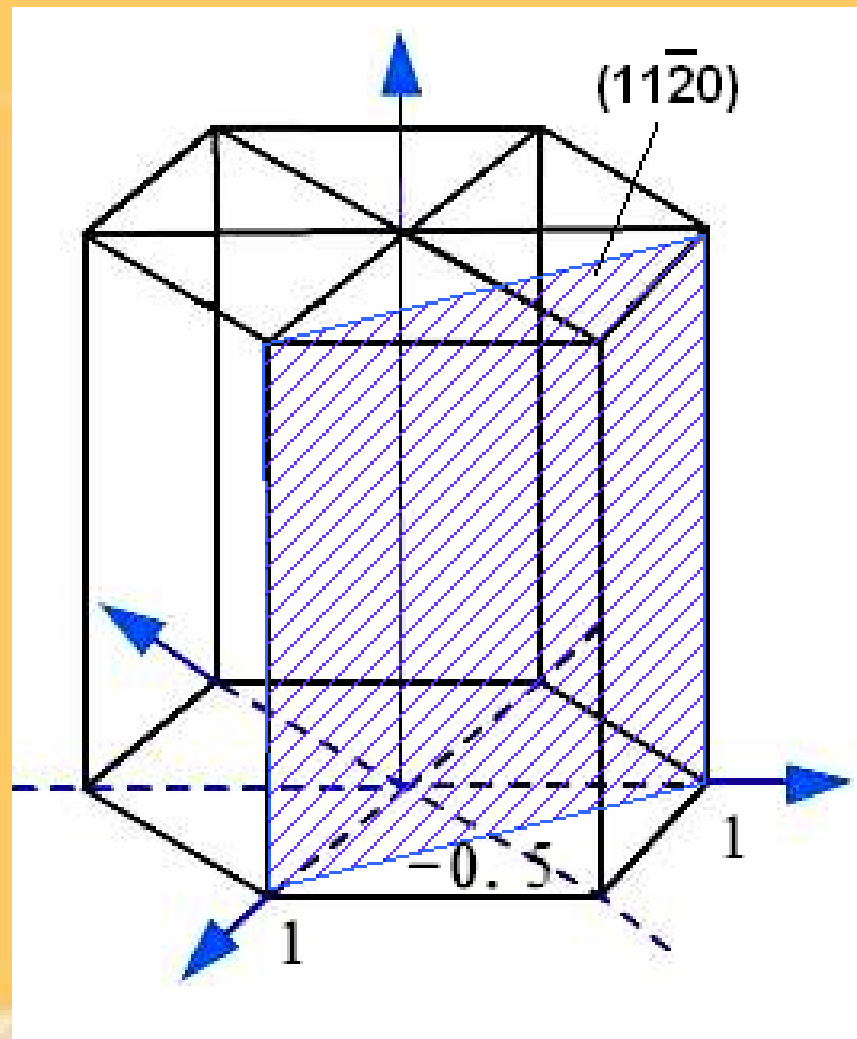
c. 晶向指数的标定：与立方系相同（四个坐标）； $(uv tw)$ 表示； $t = -(u+w)$ 。

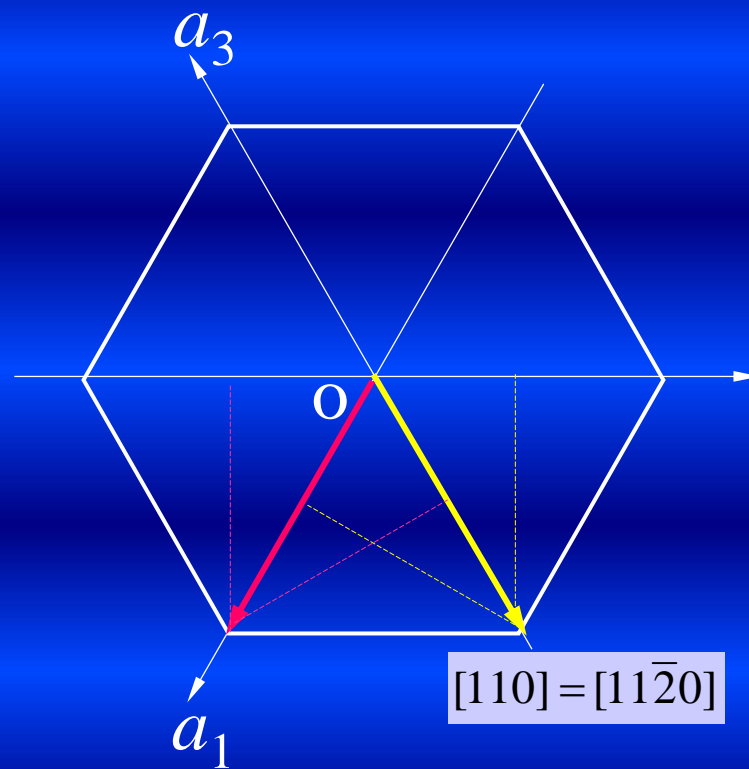
依次平移法：适合于已知指数画晶向（末点）。

坐标换算法： $[UVW] \rightarrow [uv tw]$

$$u = (2U - V) / 3, \quad v = (2V - U) / 3, \quad t = -(U + V) / 3, \quad w = W。$$







$$[110] = [11\bar{2}0]$$

$$[100] = [2\bar{1}\bar{1}0]$$

Plane A

1. $a_1 = a_2 = a_3 = \infty$, $c = 1$
2. $1/a_1 = 1/a_2 = 1/a_3 = 0$, $1/c = 1$
3. (0001)

Plane B

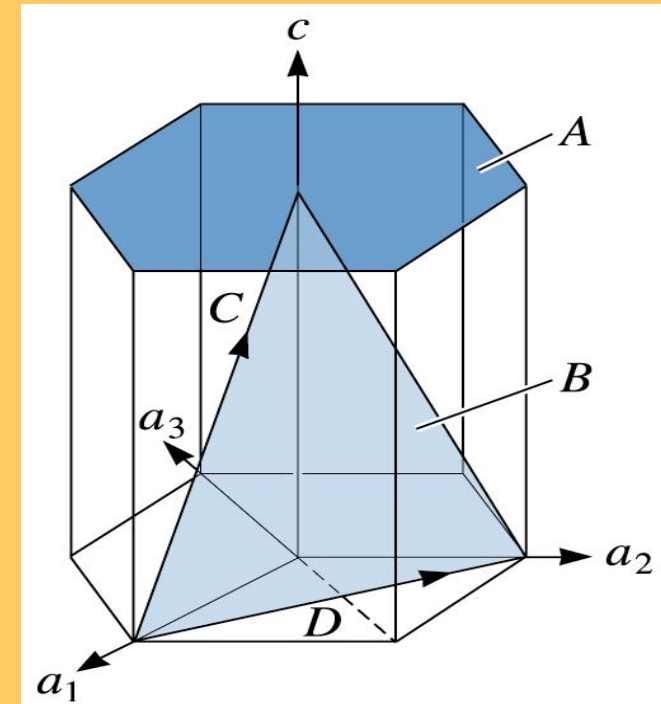
1. $a_1 = 1$, $a_2 = 1$, $a_3 = -1/2$, $c = 1$
2. $1/a_1 = 1$, $1/a_2 = 1$, $1/a_3 = -2$, $1/c = 1$
3. $(11\bar{2}1)$

Direction C

1. Two points are 0, 0, 1, and 1, 0, 0.
2. $0, 0, 1, -1, 0, 0 = -1, 0, 1$
3. $[\bar{1}01]$ or $[2\bar{1}13]$

Direction D

1. Two points are 0, 1, 0 and 1, 0, 0.
2. $0, 1, 0, -1, 0, 0 = -1, 1, 0$
3. $[\bar{1}10]$ or $[\bar{1}100]$



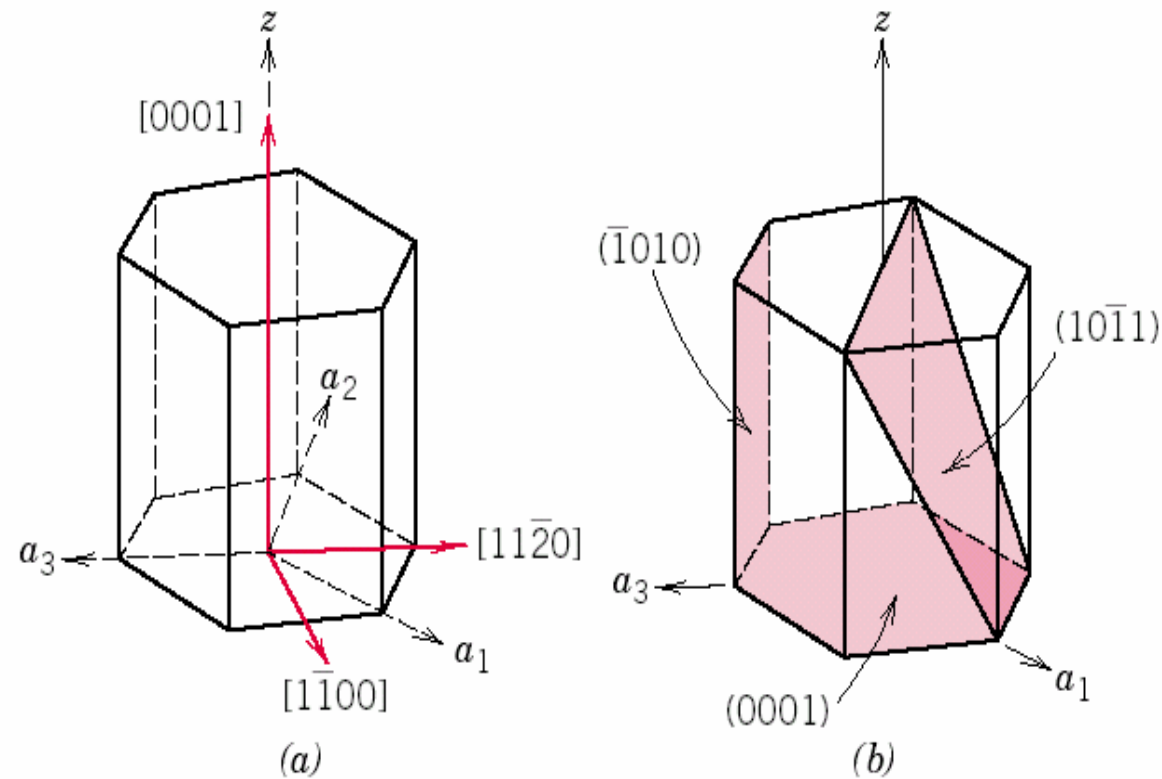
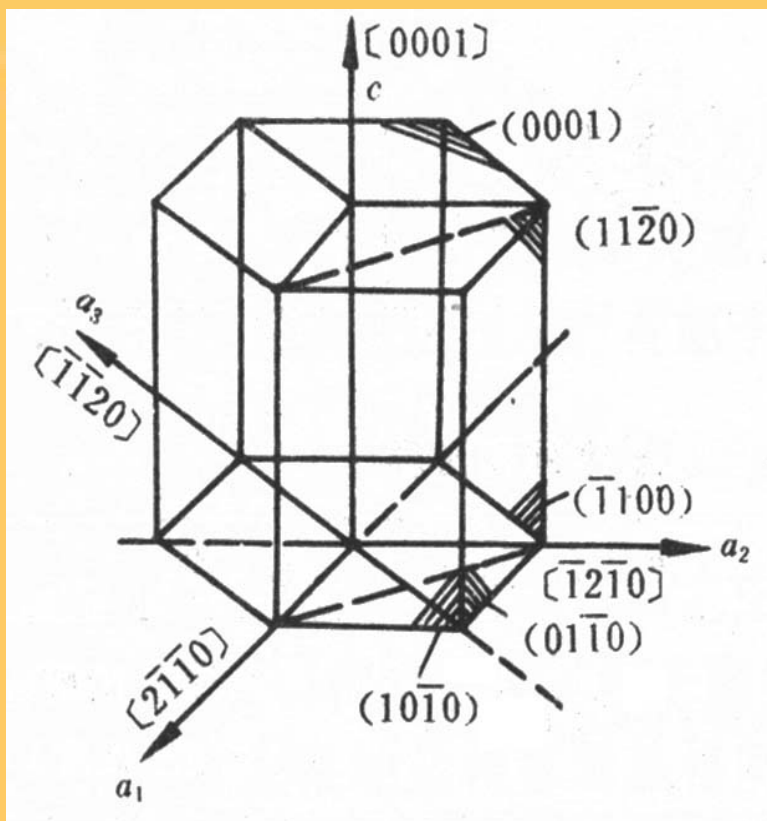


Fig. 2.22 For the hexagonal crystal system, (a) $[0001]$, $[1\bar{1}00]$, and $[11\bar{2}0]$ directions, and (b) the (0001) , $(10\bar{1}1)$, and $(\bar{1}010)$ planes.



六方晶系的晶向和晶面

面	截距	指数
1	$1, \infty, -1, \infty$	$(10\bar{1}0)$
2	$\infty, 1, -1, \infty$	$(01\bar{1}0)$
3	$-1, 1, \infty, \infty$	$(\bar{1}100)$
4	$-1, \infty, 1, \infty$	$(\bar{1}010)$
5	$\infty, -1, 1, \infty$	$(0\bar{1}10)$
6	$-1, 1, \infty, \infty$	$(\bar{1}100)$

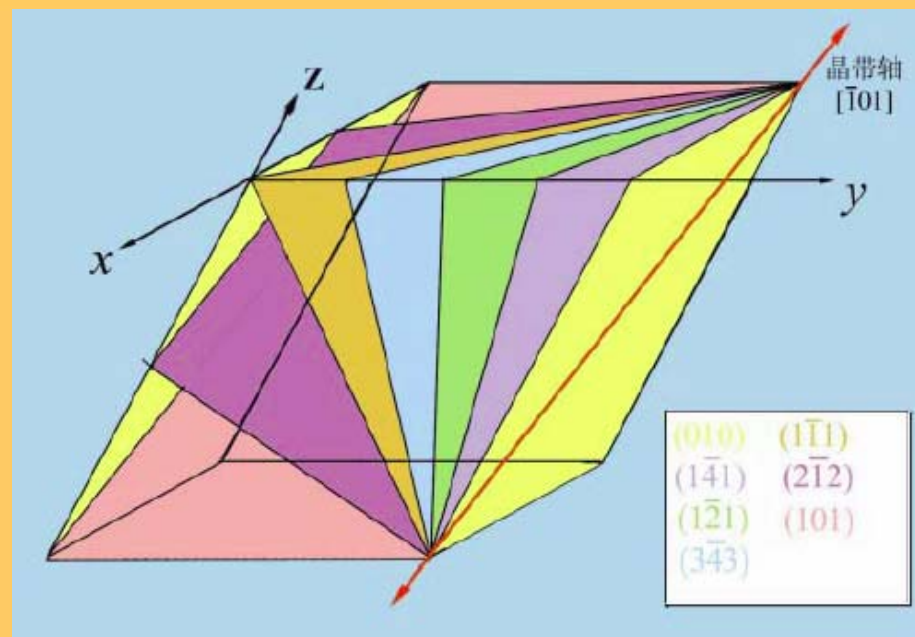
这六个晶面可归并为 $\{10\bar{1}0\}$ 晶面族。

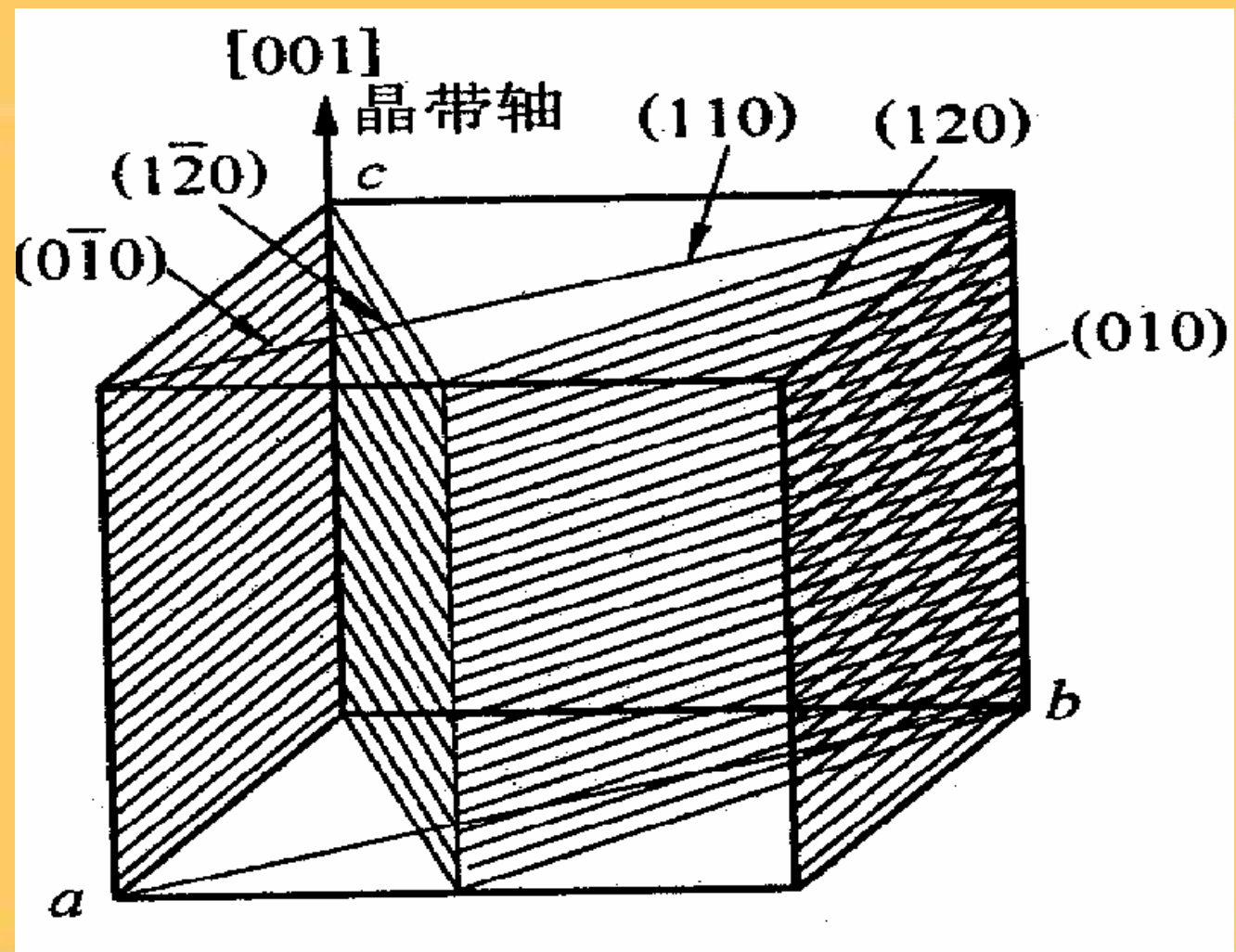
(3) 晶带

a. 平行于某一晶向直线（晶带轴）所有晶面的组合（晶带面）。

b. 性质：晶带用晶带轴的晶向指数表示；晶带面//晶带轴； $hu + kv + lw = 0$

c. 晶带定律：凡满足上式的晶面都属于以 $[uvw]$ 为晶带轴的晶带。





共带面和晶带轴

推论:

(a) 由两晶面 $(h_1k_1l_1)$ $(h_2k_2l_2)$ 求其晶带轴 $[uvw]$:

$$\begin{cases} u = k_1l_2 - k_2l_1 = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} \\ v = l_1h_2 - l_2h_1 = \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} \\ w = h_1k_2 - h_2k_1 = \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix} \end{cases}$$

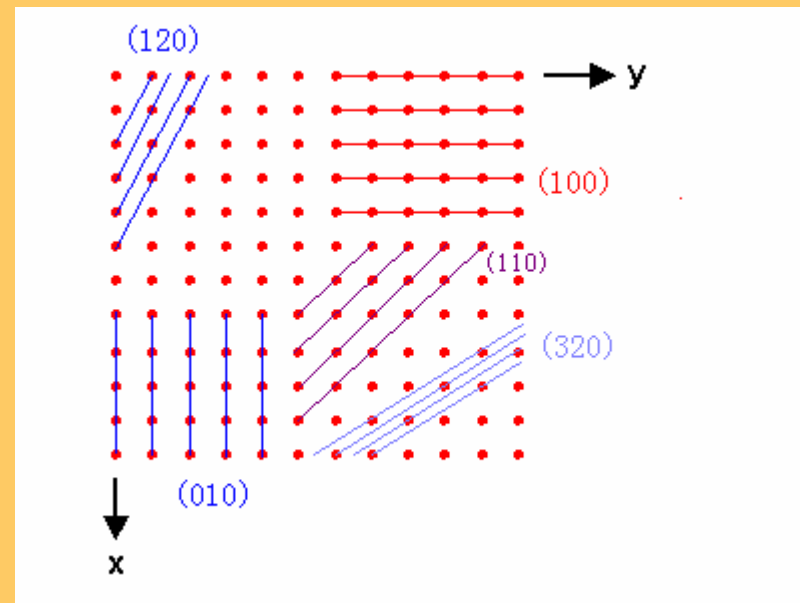
(b) 由两晶向 $[u_1v_1w_1][u_2v_2w_2]$ 求其决定的晶面 (hkl) 。

$$h=v_1w_2-v_2w_1; \quad k=w_1u_2-w_2u_1; \quad l=u_1v_2-u_2v_1。$$

(4) 晶面间距

定义：两近邻平行晶面间的垂直距离，用 d_{hkl} 表示。

通常，低指数的晶面间距大，而高指数的晶面间距小。



正交晶系

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

立方晶系

$$\Rightarrow d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

六方晶系

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

上述公式仅适用于简单晶胞, 对于复杂晶胞则要考虑附加面的影响

立方晶系:

fcc 当 (hkl) 不为全奇、偶数时, 有附加面:

$$d_{hkl} = \frac{1}{2} \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \text{ 如 } \{100\}, \{110\}$$

bcc 当 $h+k+l=\text{奇数}$ 时, 有附加面, 如 $\{100\}, \{111\}$ 。

六方晶系

当 $h+2k=3n$ ($n=0, 1, 2, 3, \dots$), $l=\text{奇数}$, 有附加面:

$$d_{hkl} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left(\frac{l}{c} \right)^2}}, \text{ 如 } \{0001\}$$

立方晶体中的晶面间距

晶面		{100}	{110}	{111}
晶面间距	fcc	$\frac{a}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{4}a$	$\frac{\sqrt{3}}{3}a$
	bcc	$\frac{a}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}a$	$\frac{\sqrt{3}}{3}a$

1.4 典型的晶体结构及几何特征

晶体结构： 原子、离子或原子团按照空间点阵的
(crystal structure) 实际排列。

1.4.1 金属的晶体结构

(1) 三种典型的金属的晶体结构

最常见的金属晶体结构类型：

面心立方结构（face-centered cubic, “fcc”）；

体心立方结构（body-centered cubic, “bcc”）；

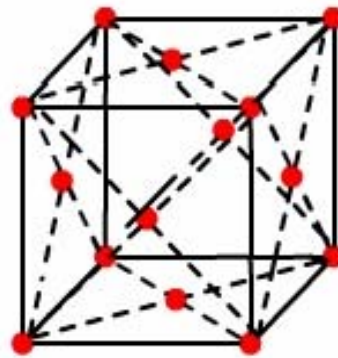
密排六方结构（hexagonal closed-packed, “hcp”）。

1) 面心立方结构 (face-centered cubic, “fcc”)

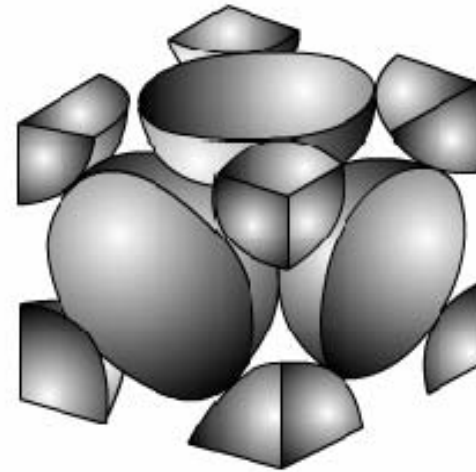
γ -铁、铝、铜、镍、金、银、铂等约20种金属是面心立方结构。



刚球模型



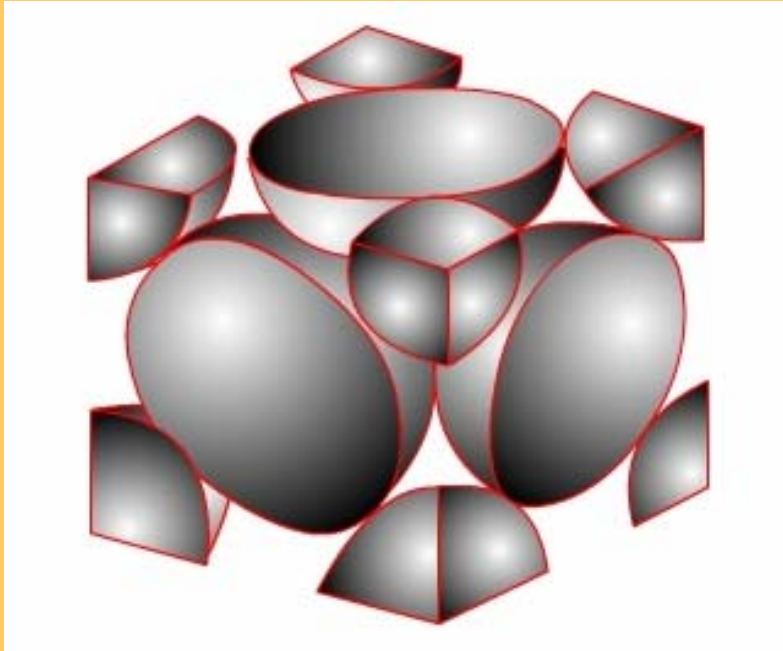
质点模型



晶胞原子数

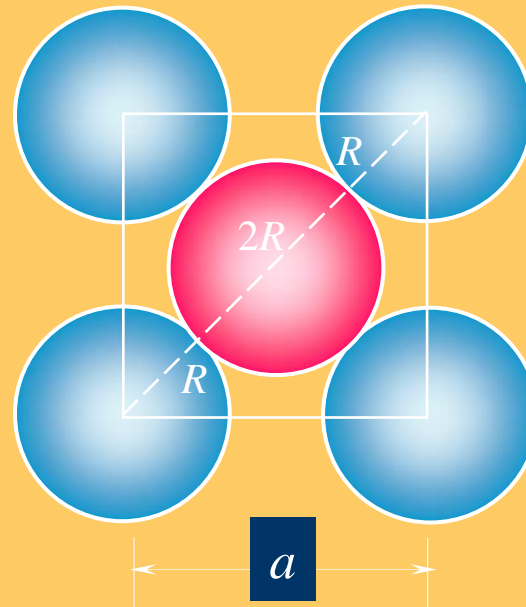
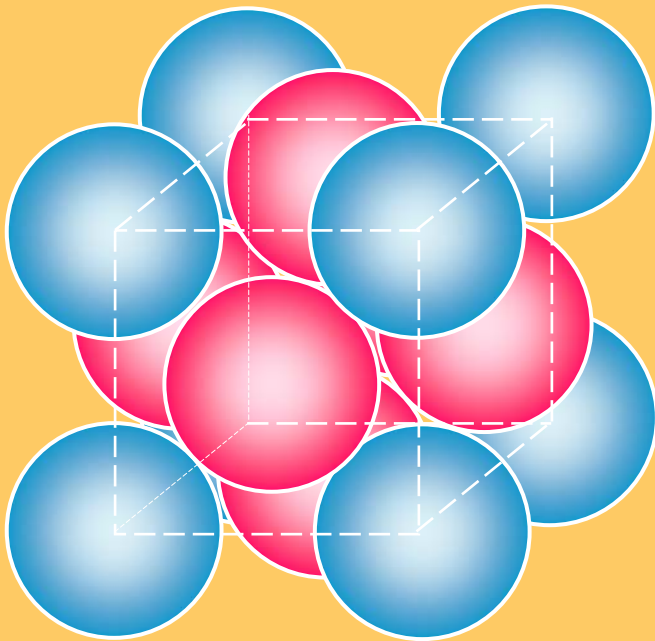


a 晶胞中的原子数



$$n = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$$

b 点阵常数与原子半径的关系



$$a = \frac{2}{\sqrt{2}} 2R = 2R\sqrt{2}$$

c 配位数与致密度

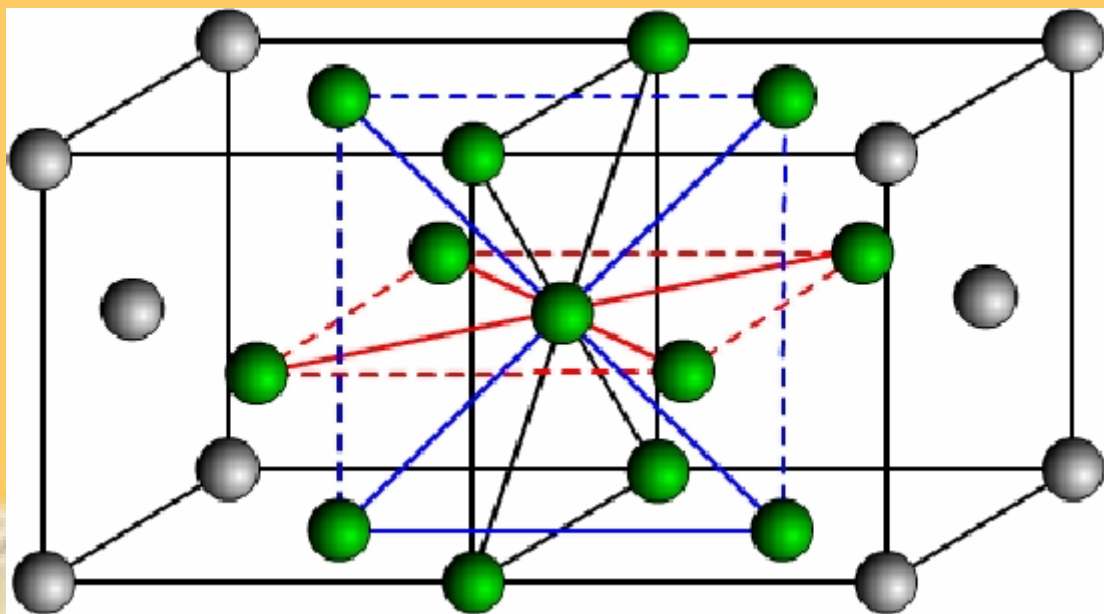
晶体中原子排列的紧密程度与晶体结构类型有关。为了定量地表示原子排列的紧密程度，采用配位数和致密度两个参数。

配位数
(CN) :

(coordination
number)

$$\text{CN}_{fcc} = 12$$

晶体结构中，任一原子周围最近邻且等距的原子数。



配位数越大，原子排列的紧密程度越高。

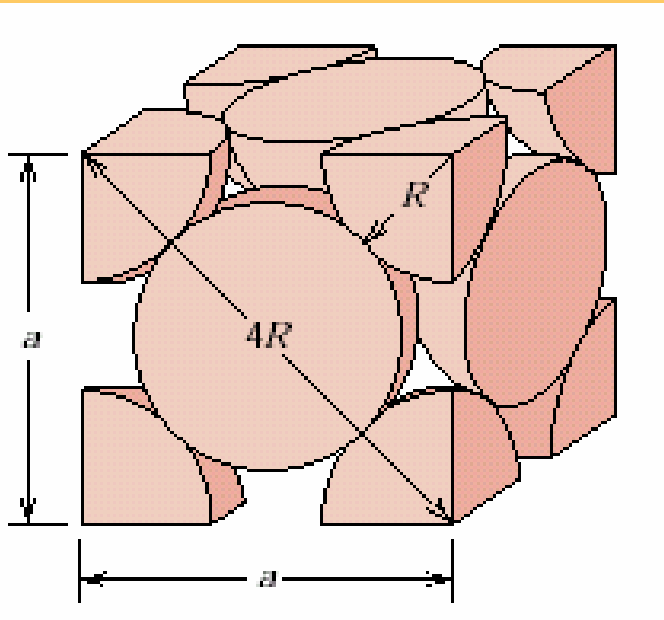
致密度（APF）： 晶体结构中原子体积占总体积的百分比。
(atomic packing factor)

$$\text{致密度} = \frac{\text{单位晶胞中原子所占有的体积}}{\text{单位晶胞的体积}}$$



EXAMPLE PROBLEM 2.2

(1) Show that the atomic packing factor for the FCC crystal structure is 0.74.



$$APF = \frac{\text{total sphere volume}}{\text{total unit cell volume}} = \frac{V_s}{V_c}$$

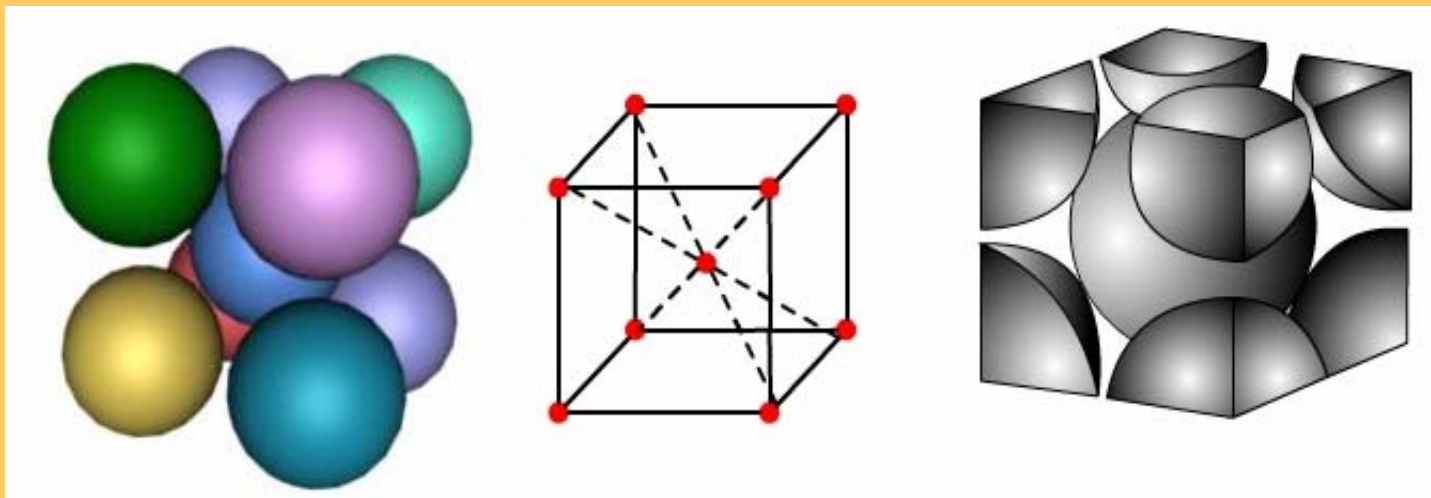
$$V_s = (4) \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{16}{3} \pi R^3$$

$$V_c = 16R^3 \sqrt{2}$$

$$APF_{fcc} = \frac{V_s}{V_c} = \frac{\left(\frac{16}{3}\right) \pi R^3}{16R^3 \sqrt{2}} = 0.74$$

2) 体心立方结构 (body-centered cubic, “bcc”)

α -铁、 δ -铁、铬、钨、钼、钒、铌等约30种金属是体心立方结构。



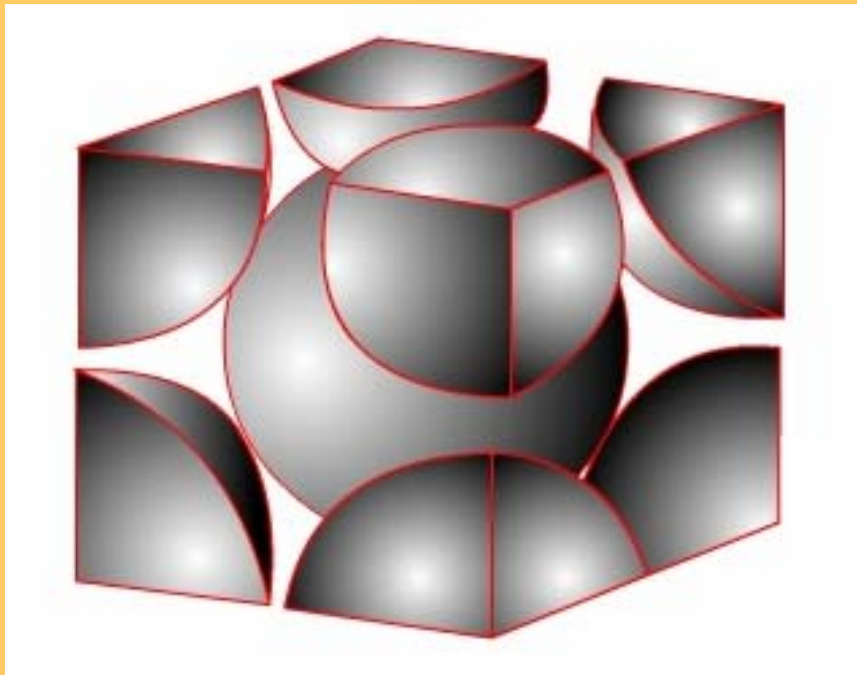
刚球模型

质点模型

晶胞原子数

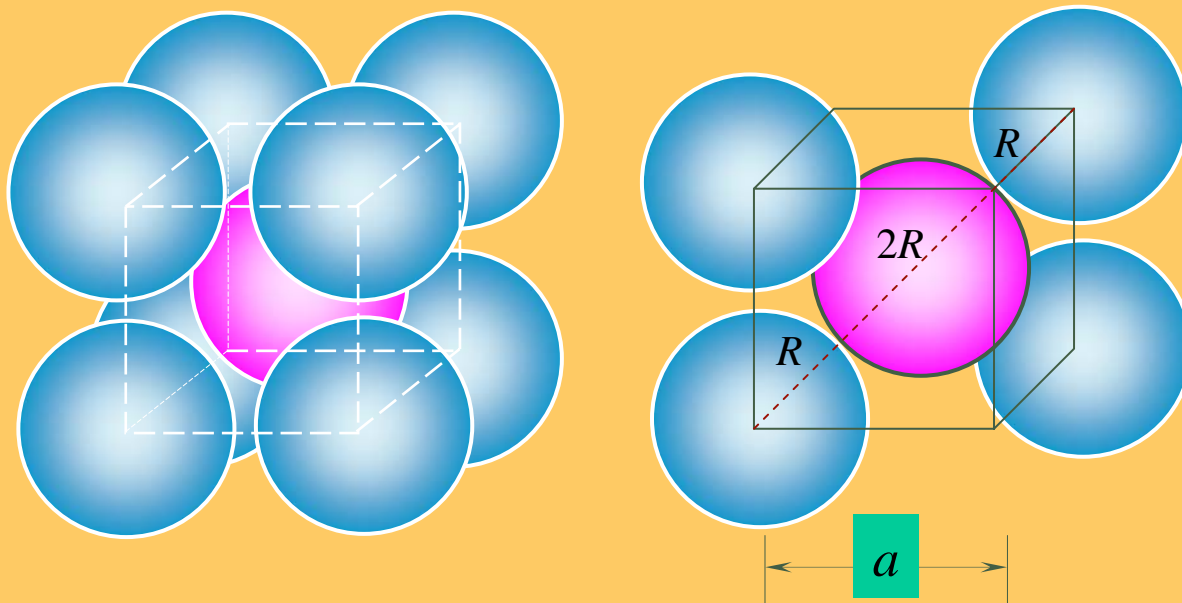


a 晶胞中的原子数



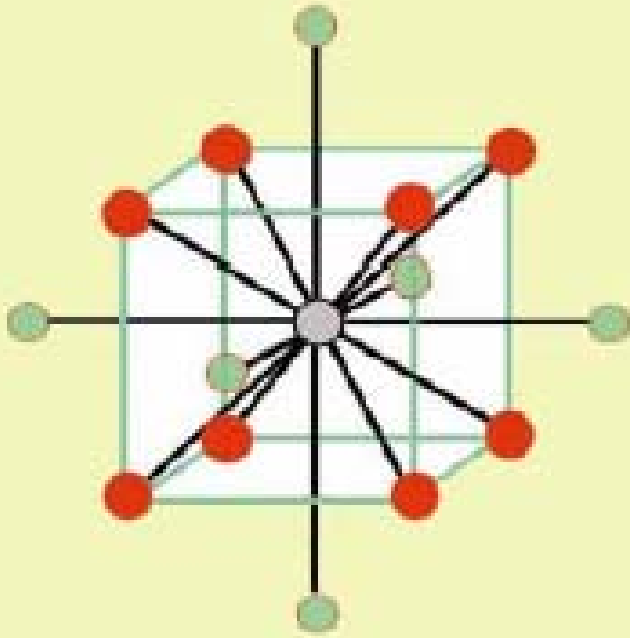
$$n = 8 \times 1/8 + 1 = 2$$

b 点阵常数与原子半径的关系



$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} 2R = \frac{4}{\sqrt{3}} R$$

c 配位数与致密度

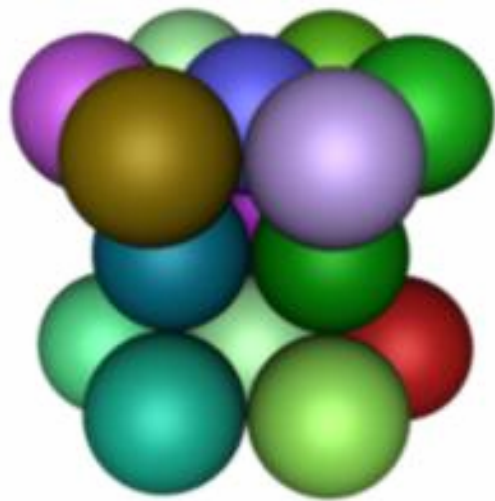


$$\text{CN}_{bcc} = 8, (8 + 6)$$

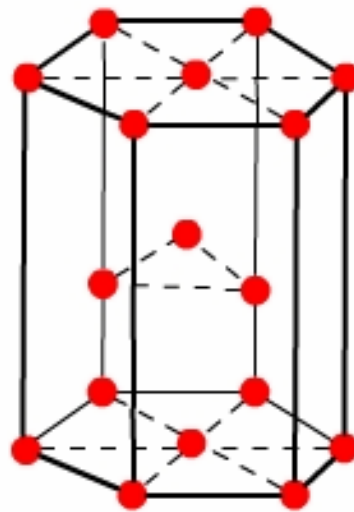
$$APF_{bcc} = \frac{V_s}{V_c} = \frac{2\left(\frac{4}{3}\right)\pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0.68$$

3) 密排六方结构(hexagonal closed-packed, “hcp”)

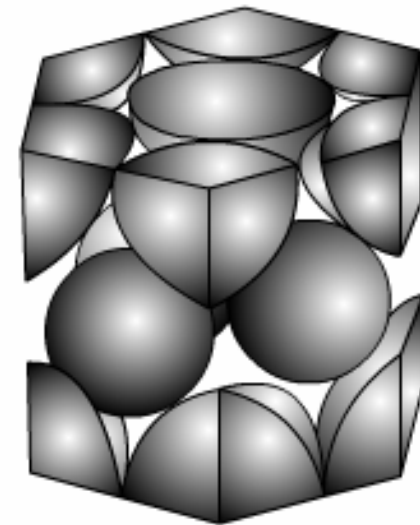
α -钛、铍、锌、镉、镁等金属是密排六方结构。



刚球模型

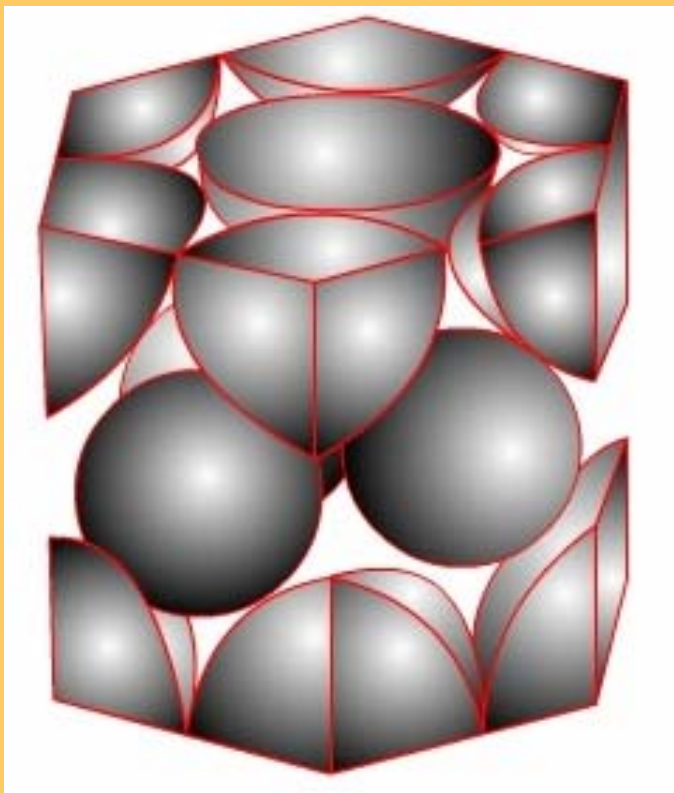


质点模型



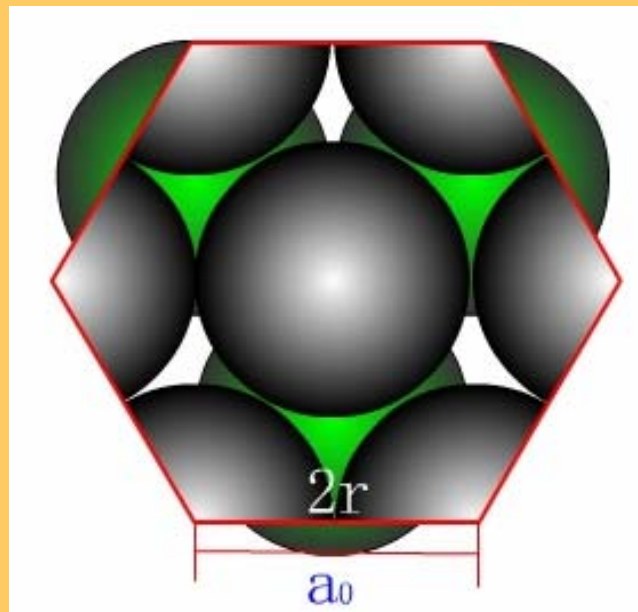
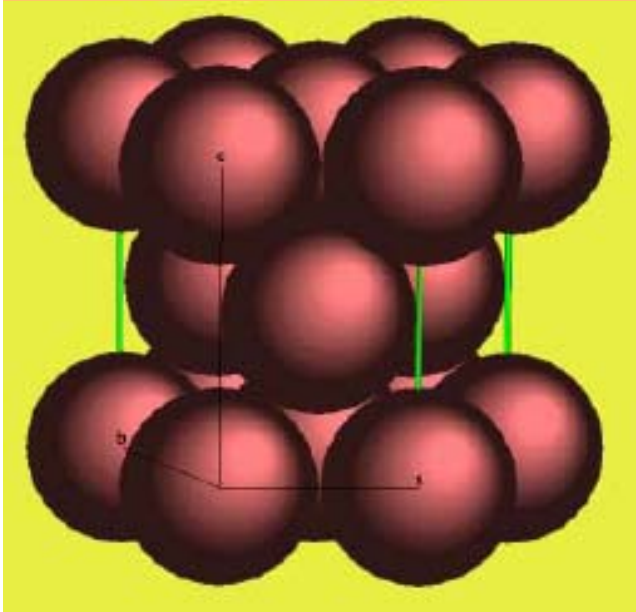
晶胞原子数

a 晶胞中的原子数



$$n = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$$

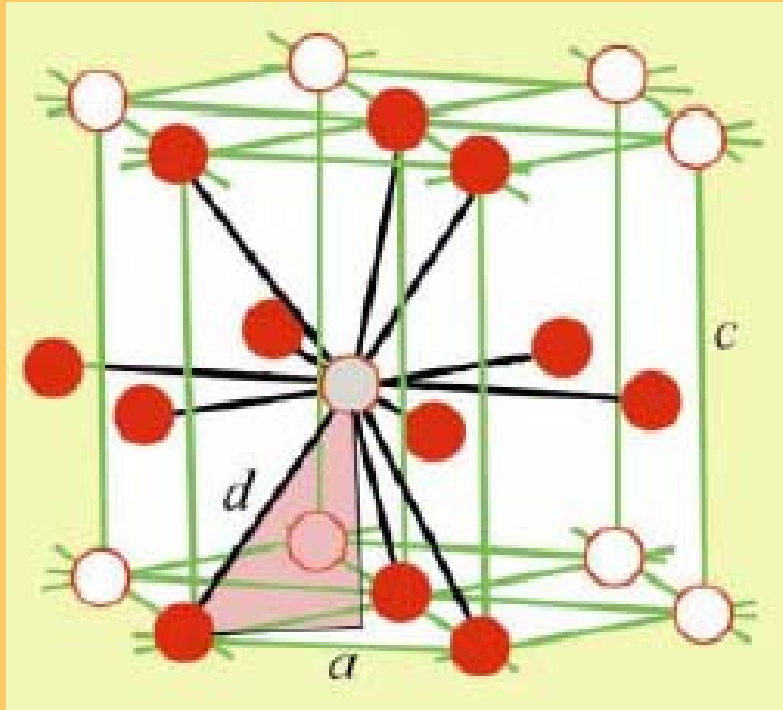
b 点阵常数与原子半径的关系



理想状态，
 $c/a=1.633$ 时，
 $a = 2R$

$c/a \neq 1.633$ 时，
$$\sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} = 2R$$

c 配位数与致密度

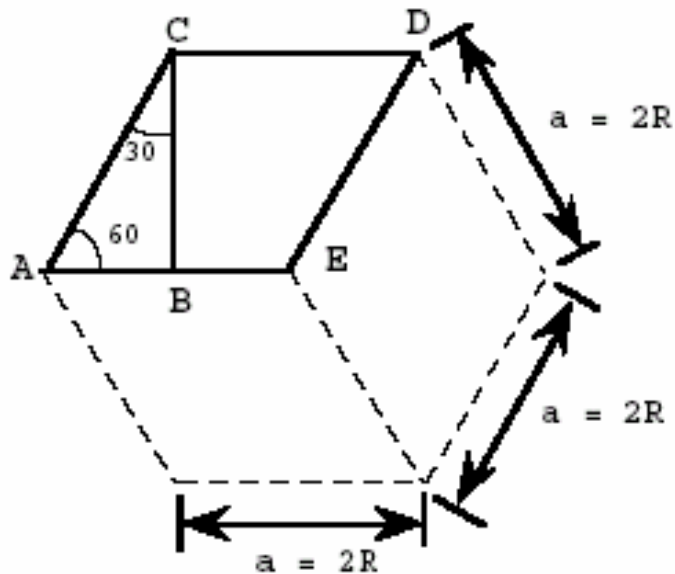


$$\text{CN}_{hcp} = 12, (6 + 6)$$

密排六方晶格的配位数与致密度均与面心立方晶格相同，这说明两者单位晶胞中的原子具有相同的紧密排列程度。

EXAMPLE PROBLEM 2.2

(2) Show that the atomic packing factor for HCP is 0.74.



$$\overline{BC} = 2R \cos 30^\circ = \frac{2R\sqrt{3}}{2}$$

$$S = 3\overline{CD} \cdot \overline{BC} = 3 \cdot 2R \cdot \frac{2R\sqrt{3}}{2} = 6R^2\sqrt{3}$$

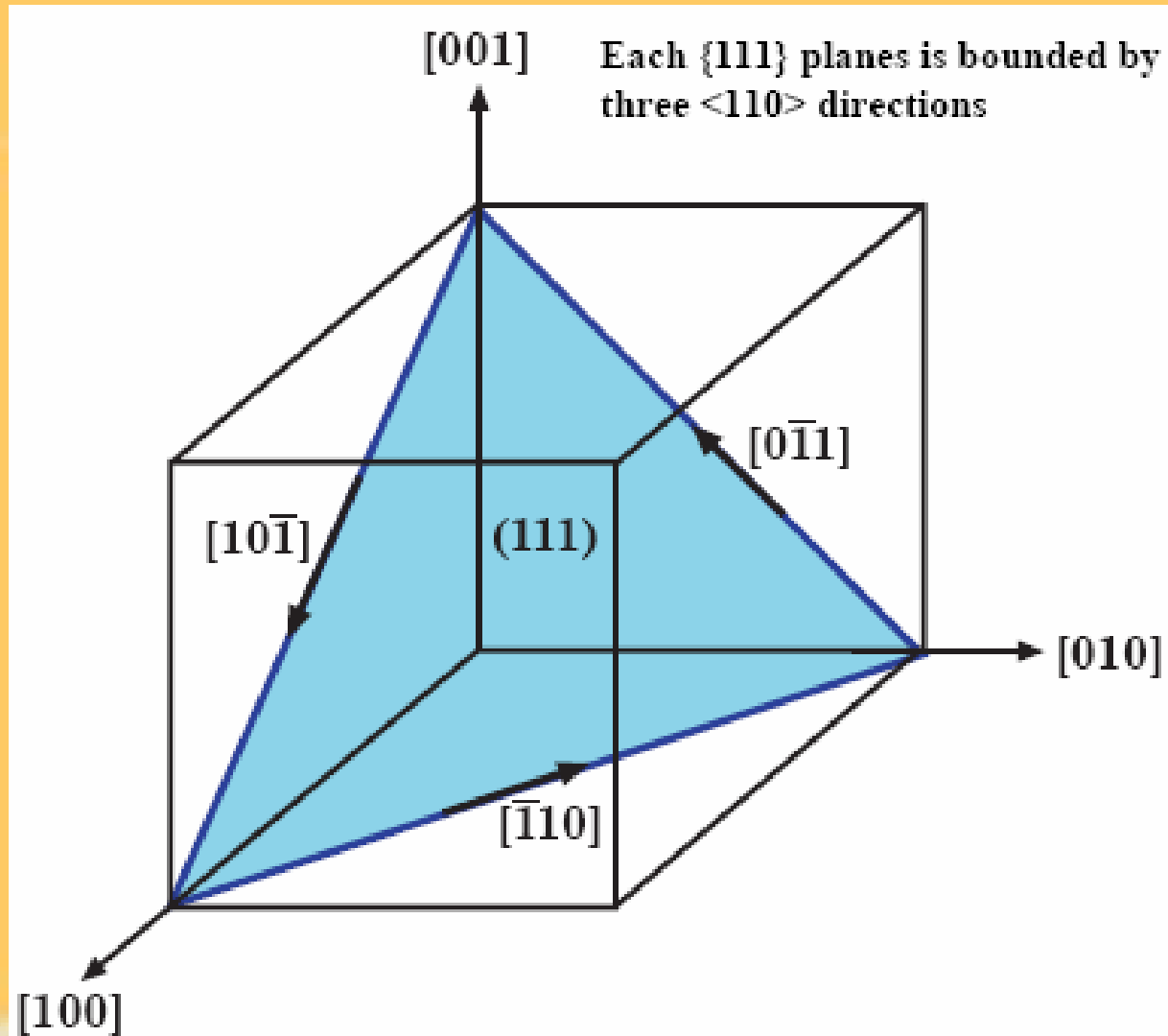
$$V_c = S \cdot c = (6R^2\sqrt{3}) \cdot 2R \cdot 1.633 = 12\sqrt{3}(1.633)R^3$$

$$V_s = 6 \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = 8\pi R^3$$

$$APF_{hcp} = \frac{V_s}{V_c} = \frac{8\pi R^3}{12\sqrt{3}(1.633)R^3} = 0.74$$

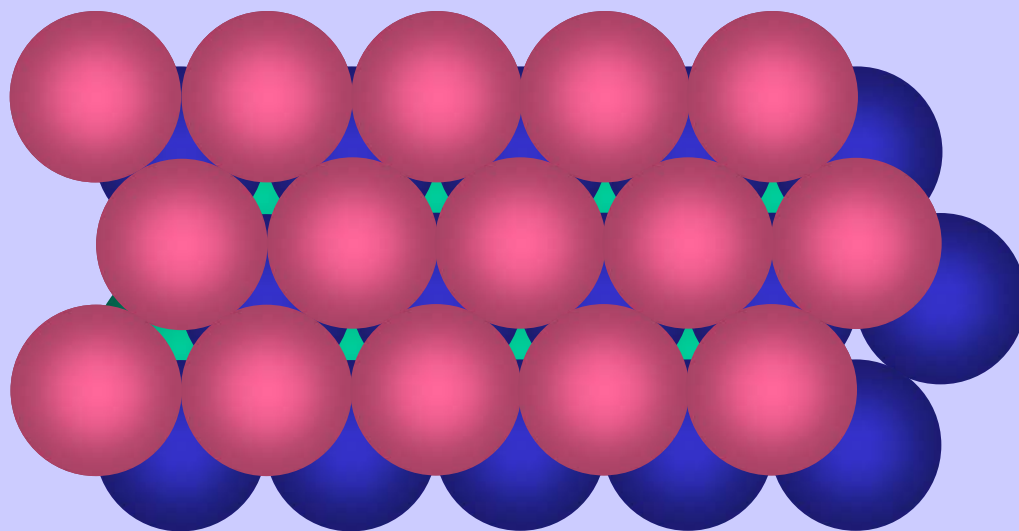
三种典型的金属的晶体结构小结

晶体结构类型	fcc	bcc	hcp
晶胞原子数	4	2	6
原子半径	$r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$	$r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$	$r = \frac{1}{2}a$
配位数	12	8, (8+6)	12, (6+6)
致密度	0.74	0.68	0.74
最密排面	{111}	{110}	{0001}
最密排方向	<110>	<111>	<11 $\bar{2}$ 0>

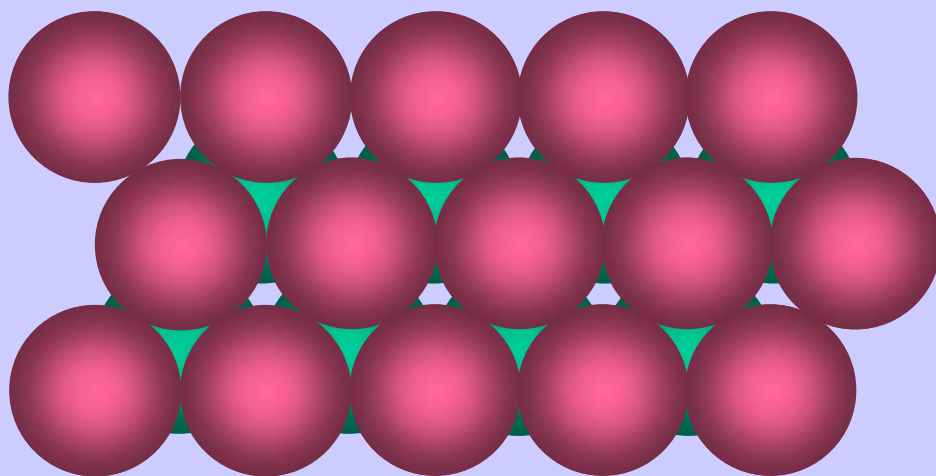


$\langle 110 \rangle$ on (111) Plane

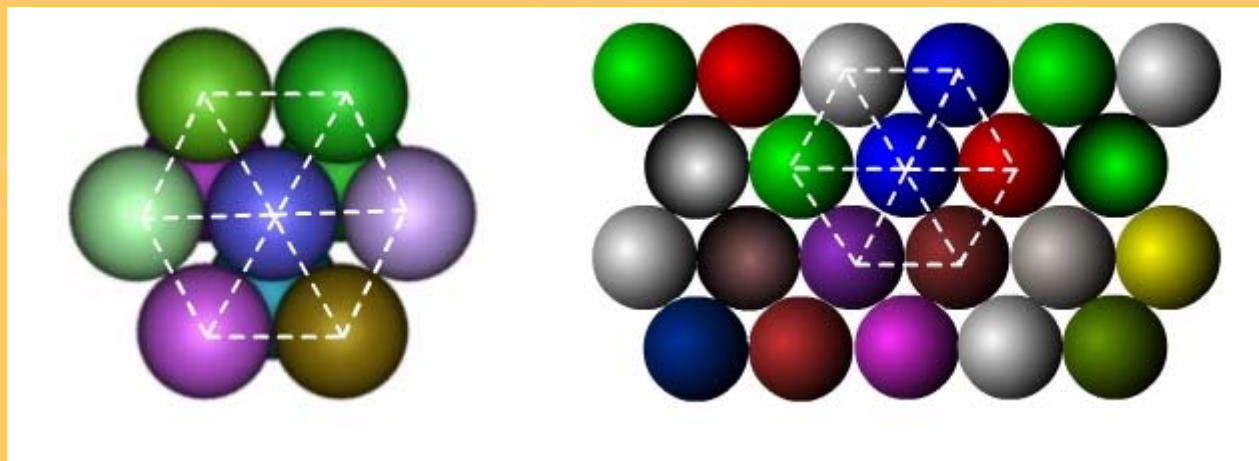
(2) 晶体的原子堆垛方式和间隙



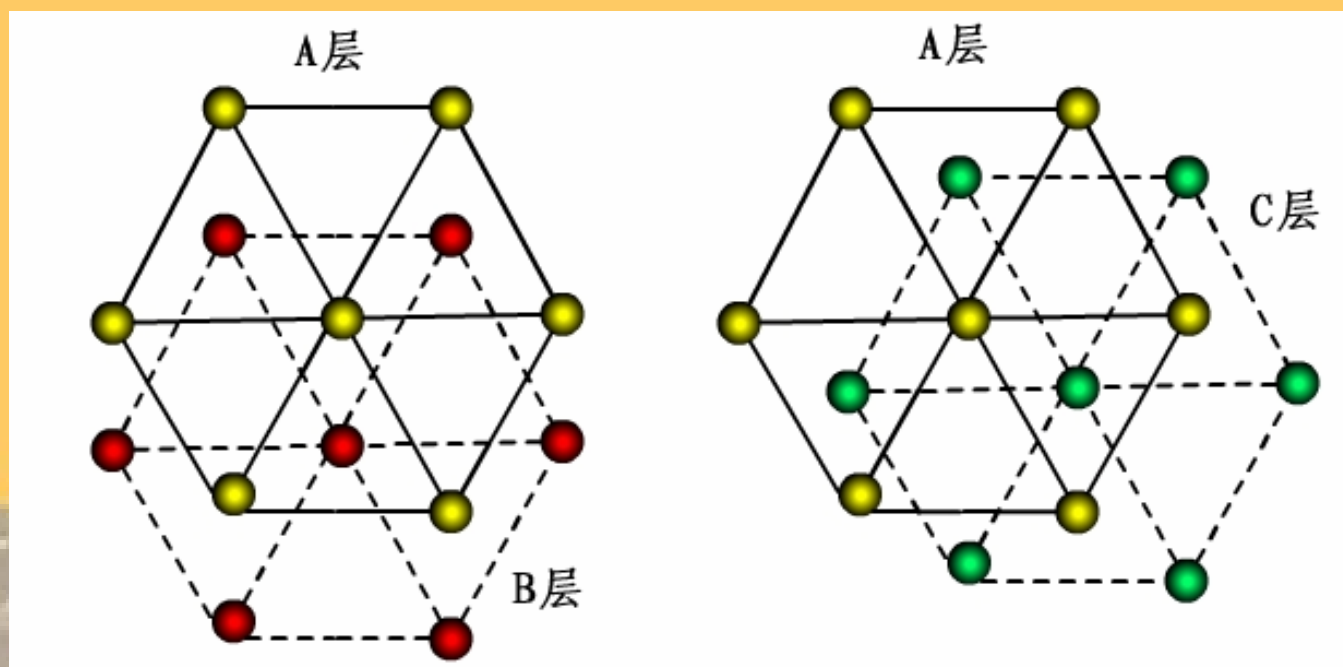
ABCA



ABA



密排六方点阵和面心立方点阵中最密排面的原子排列



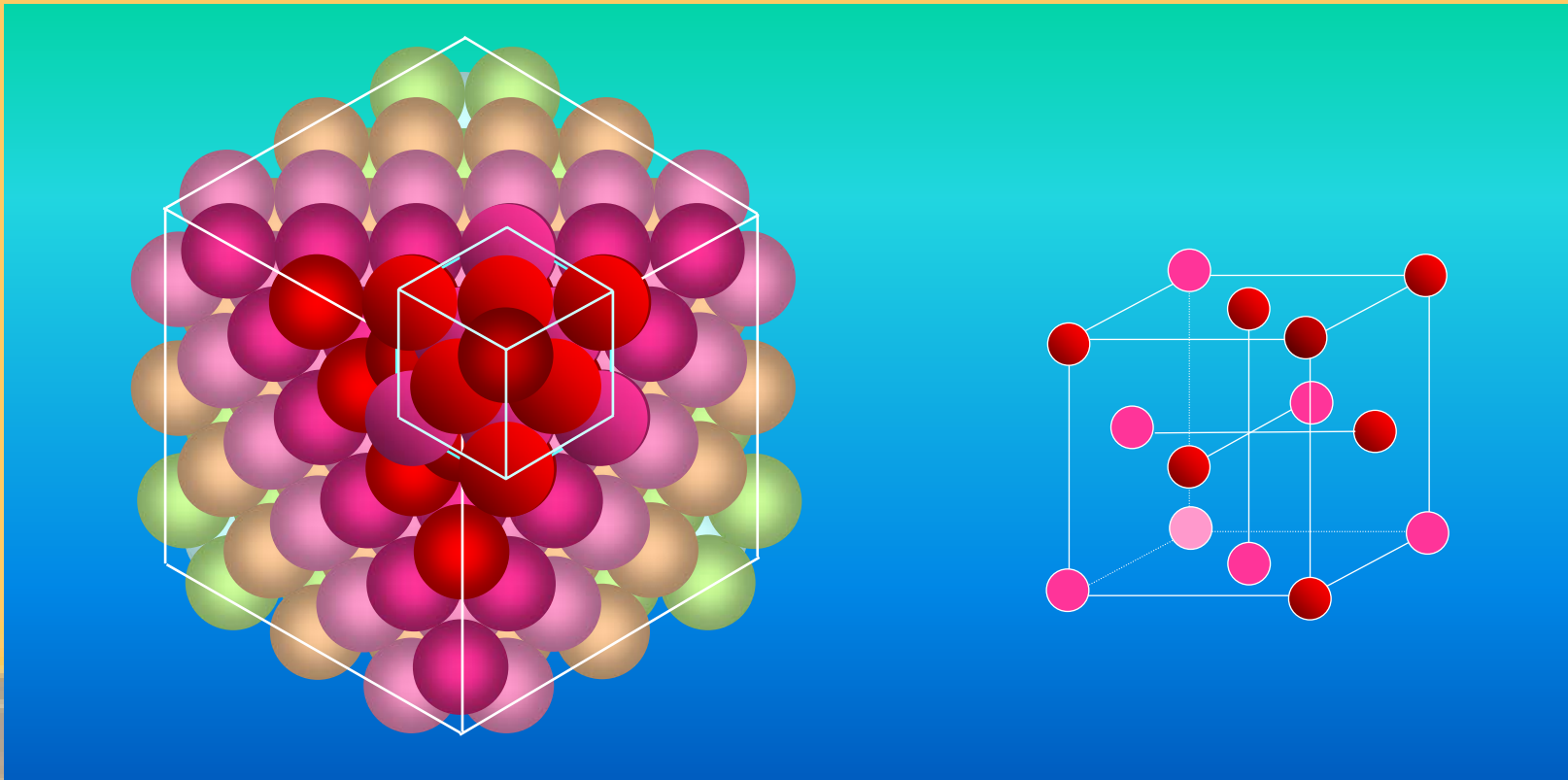
密排六方点阵和面心立方点阵中最密排面的分析

这些密排面在空间的堆垛方式可以有两种情况，一种是按ABAB...或ACAC...的顺序堆垛，这就构成密排六方结构；另一种是按ABCABC...或ACBACB...的顺序堆垛，这就是面心立方结构。



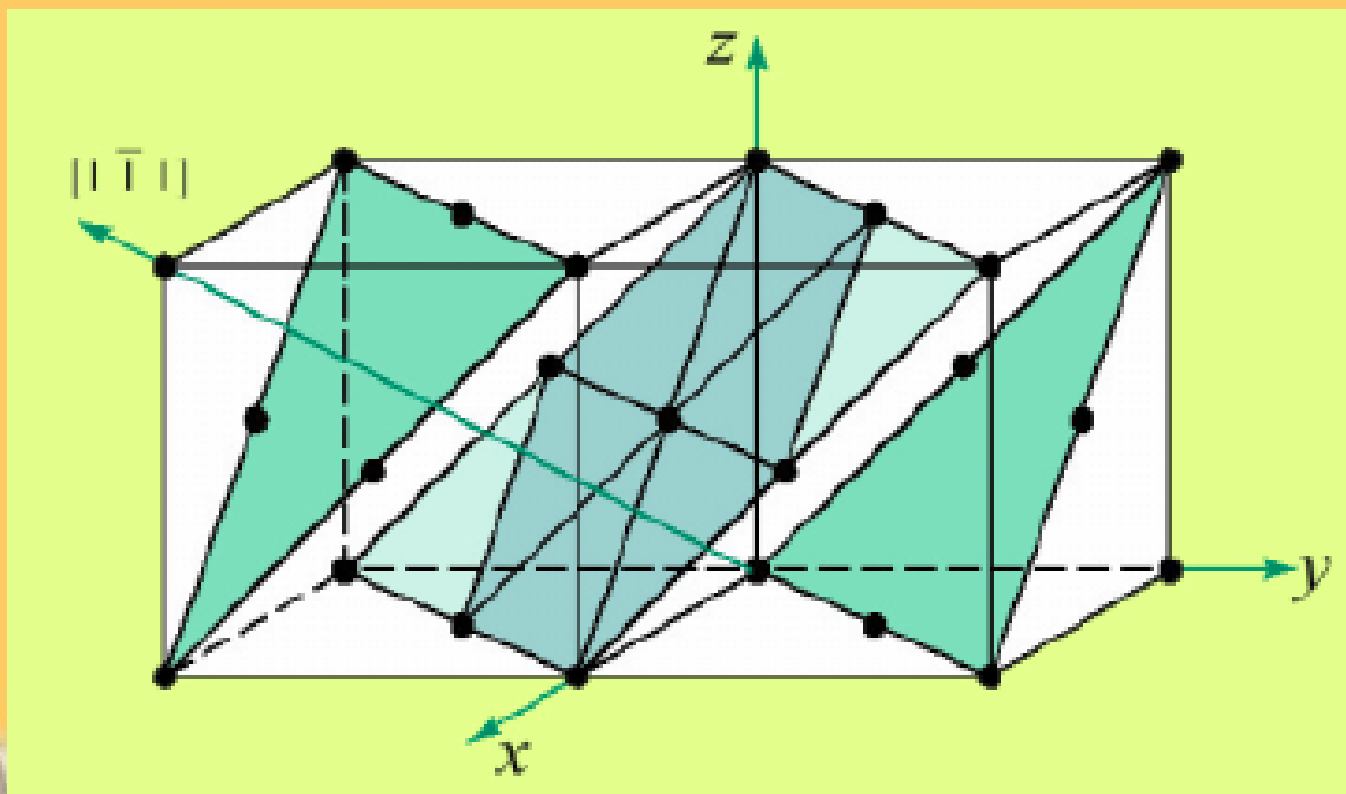
1) 晶体中原子堆垛方式

三种典型的金属晶体结构是由原子密排面在空间逐层平行的堆垛而成。

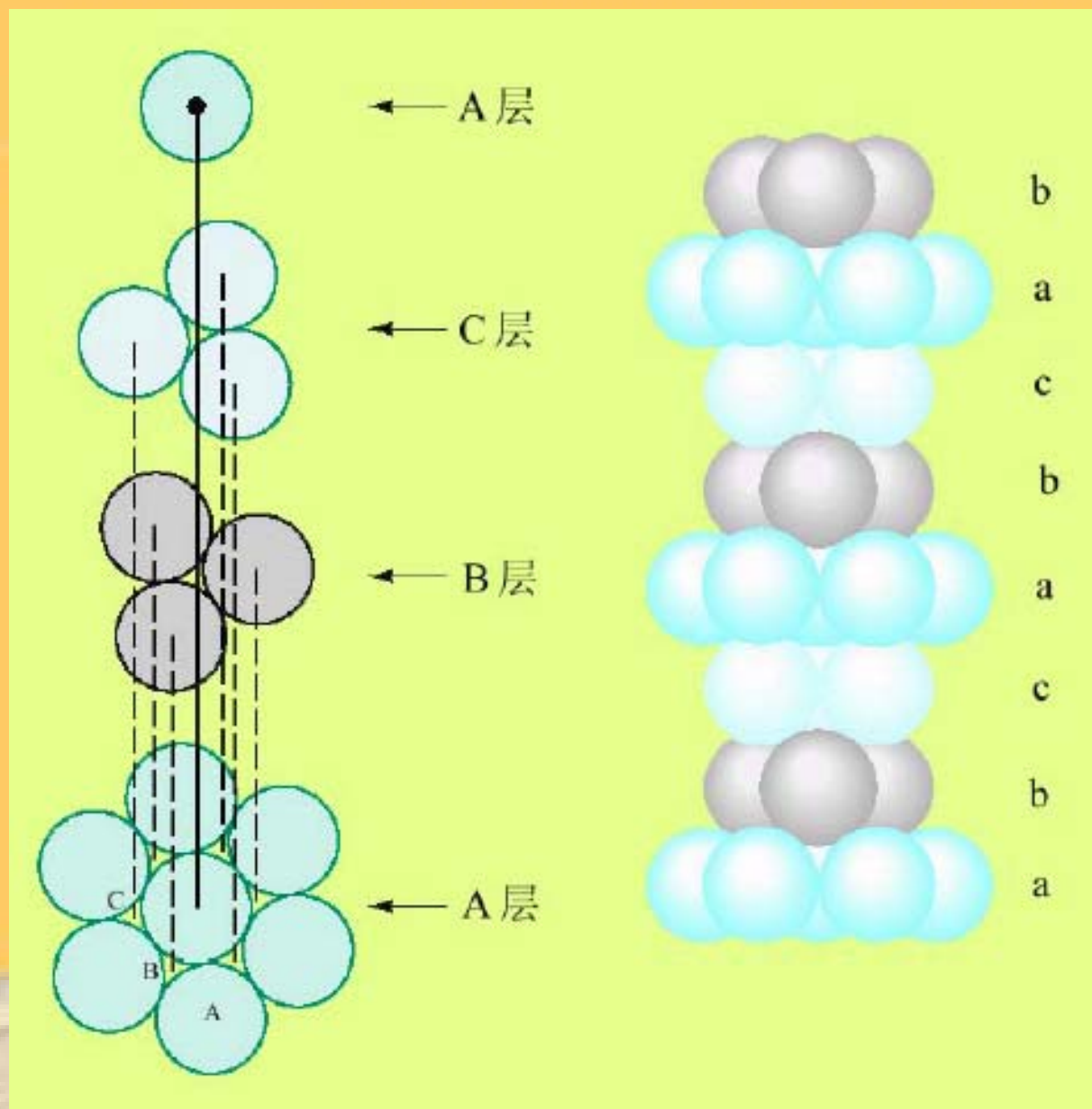


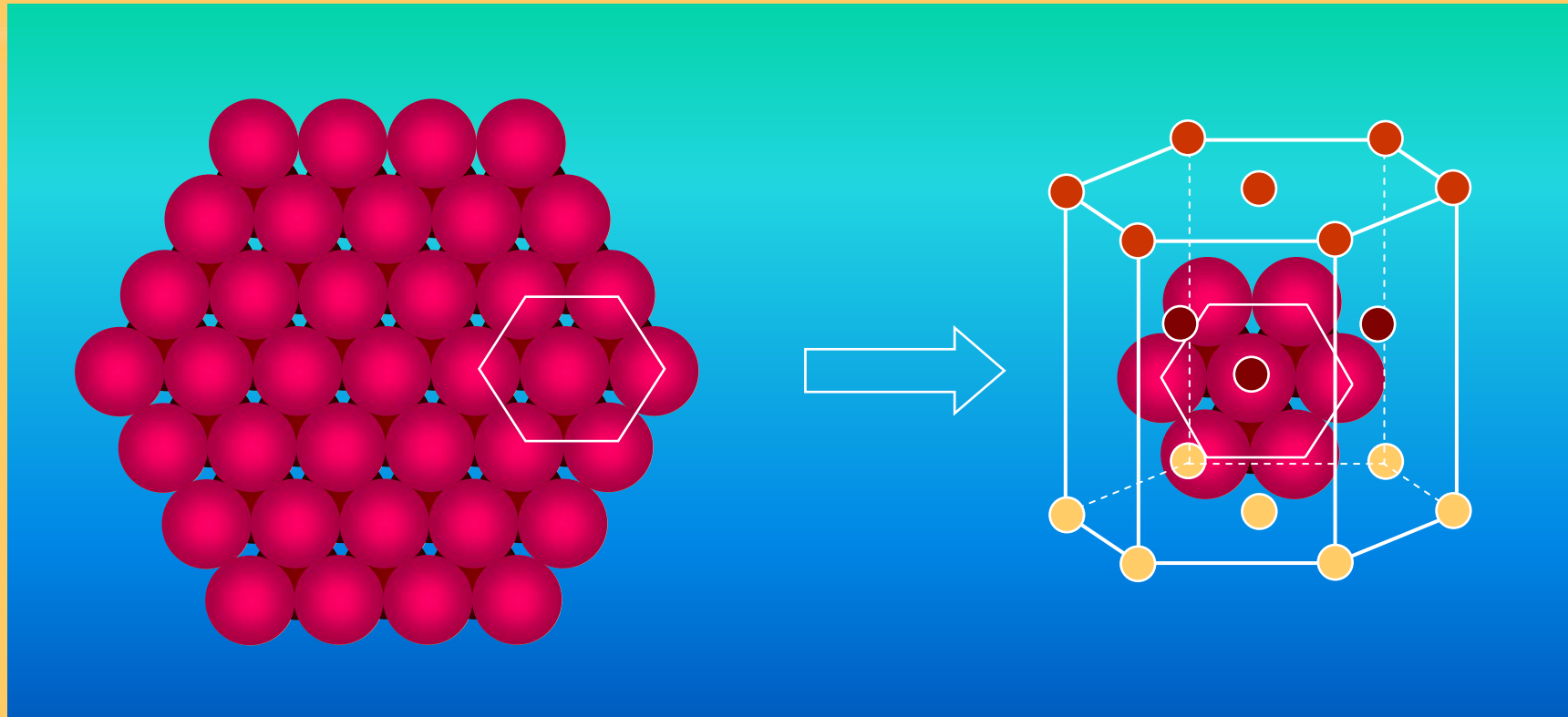
Packing of the fcc crystal (ABCABC...)

面心立方结构是以其最密排面 $\{111\}$ 按一定的次序堆垛起来的。



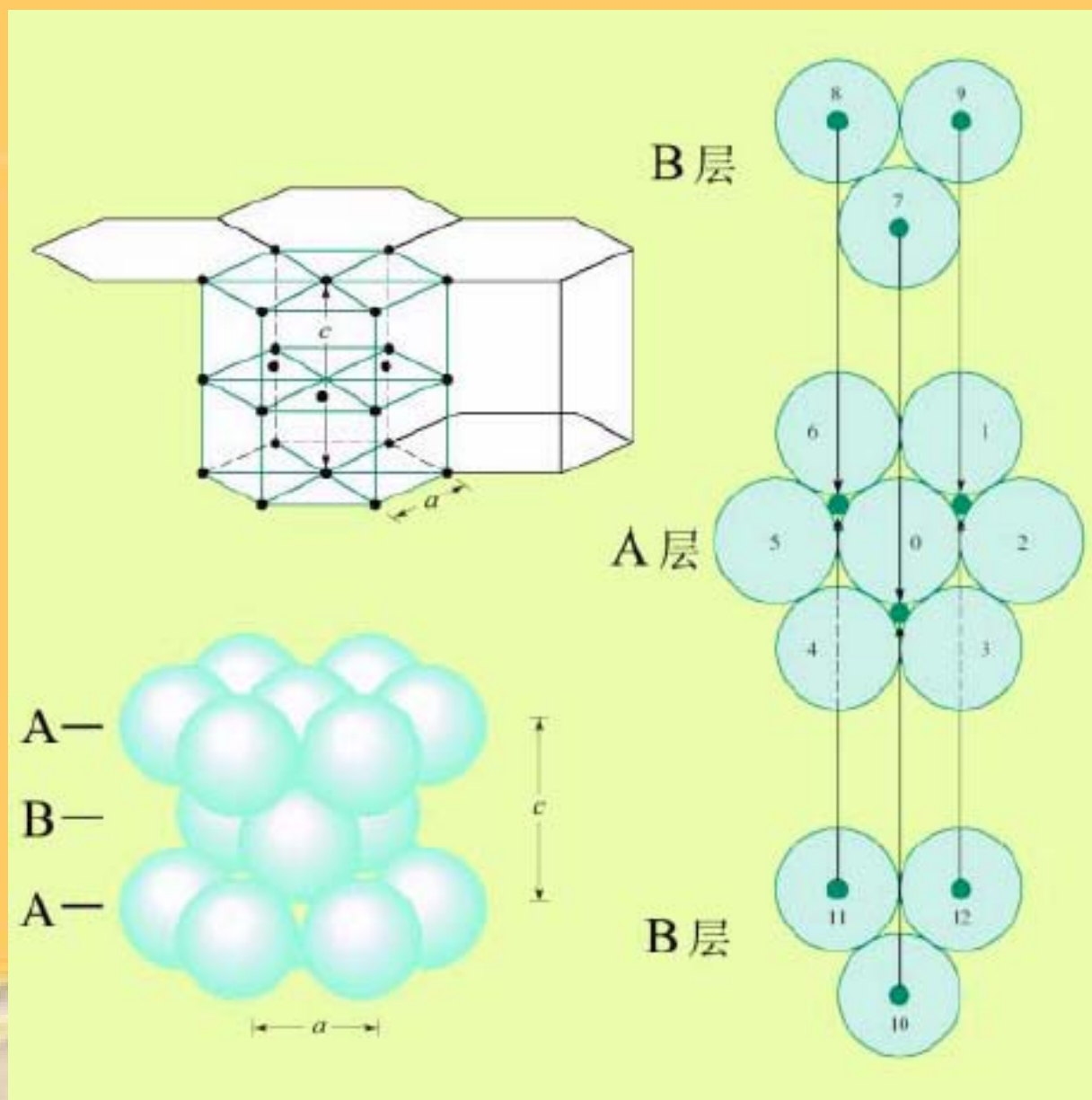
第一层为A，
第二层放在B位置，第三层放在C位置，第四层再放回A位置。 $\{111\}$ 面按 ABCABC... 顺序排列，这就形成面心立方结构。

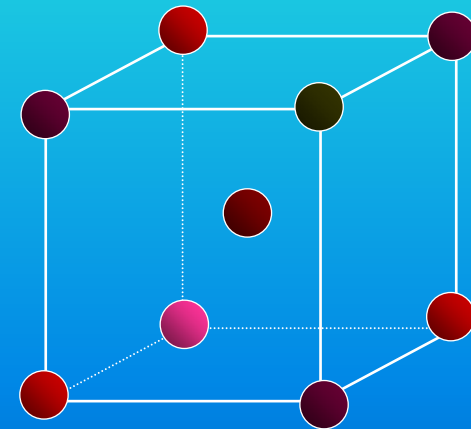




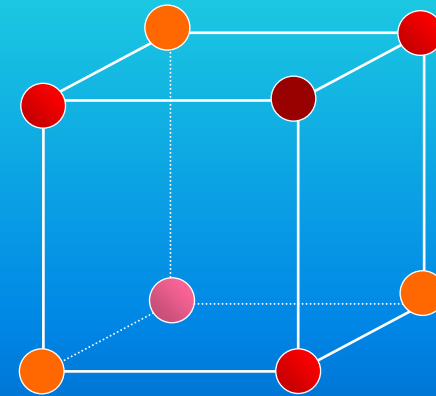
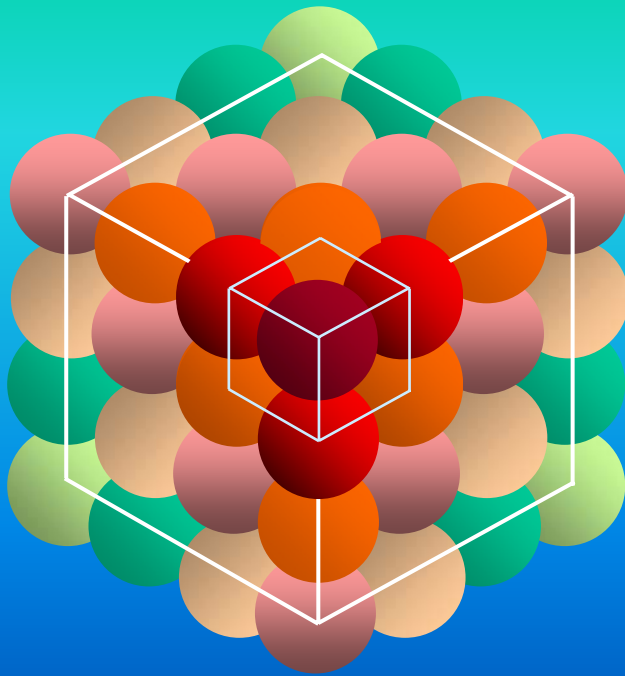
Packing of the hcp crystal (ABAB...)

密排六方结构也是一种密堆结构，它的(001)面和面心立方{111}面具有相同的最紧密排列方式，(001)面每两层就重复堆垛，即(001)面按ABABAB.....的顺序堆垛。若每层的原子球都相切，则它的堆垛密度和配位数与面心立方的完全一样，即致密度为0.74，配位数为12。



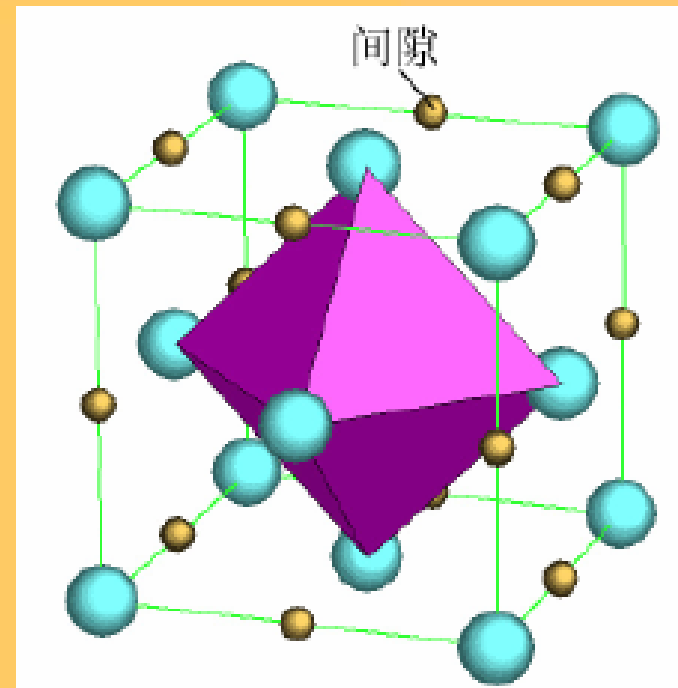
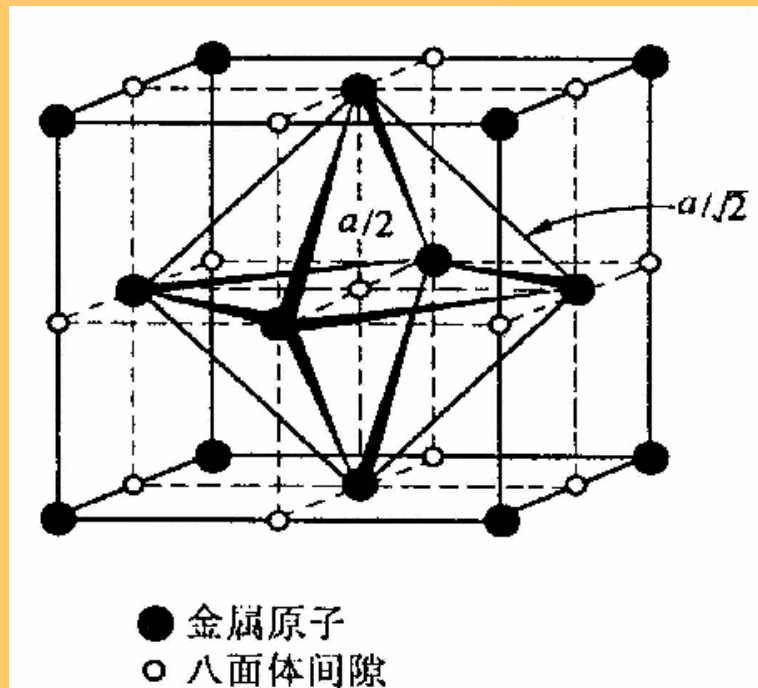


Packing of the bcc crystal (ABCABC...)



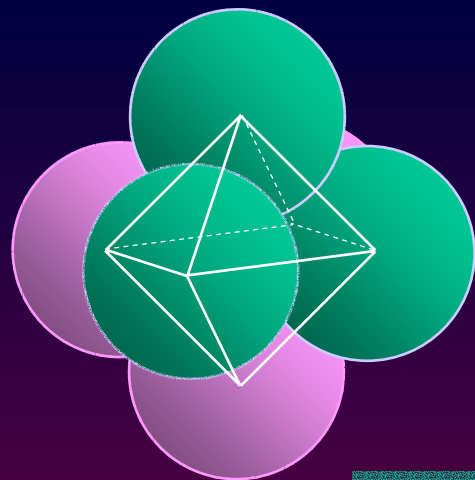
Packing of the sc crystal (ABCABC...)

2) 晶体中原子间的间隙

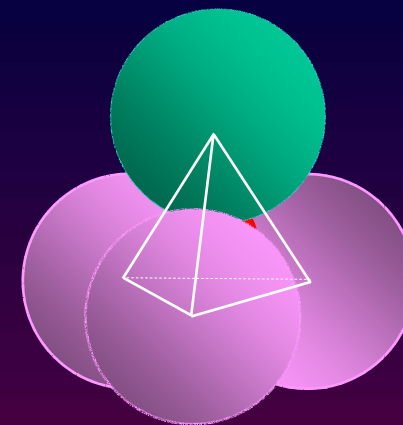


面心立方结构中的八面体间隙

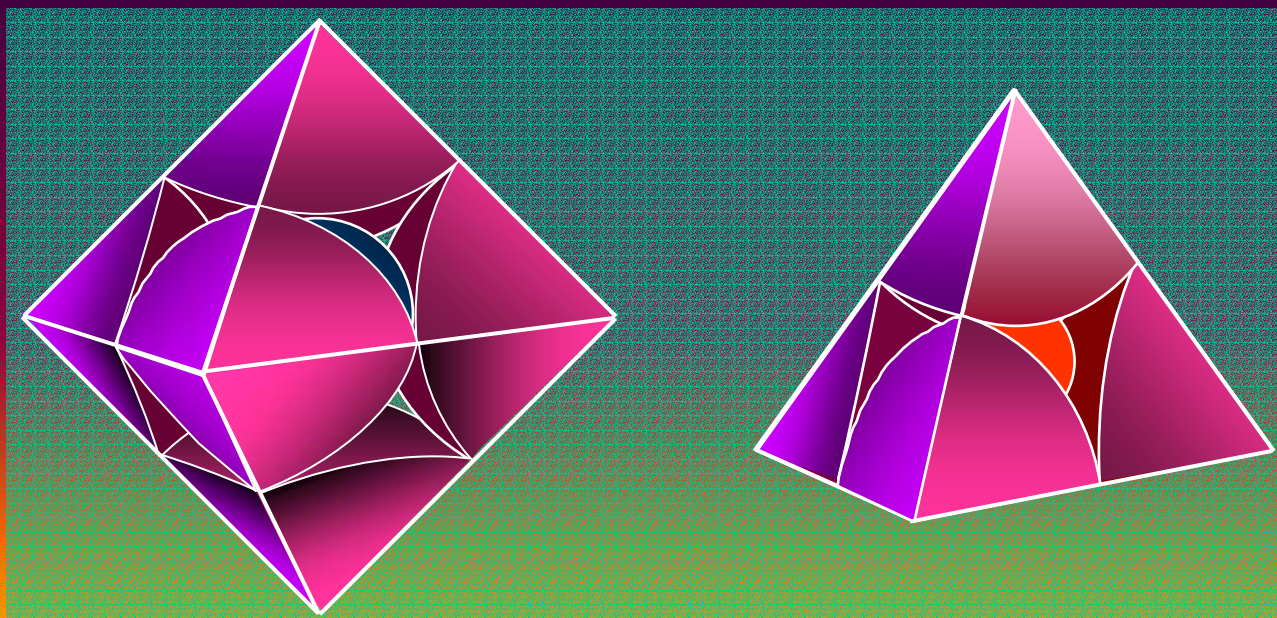
Octahedron

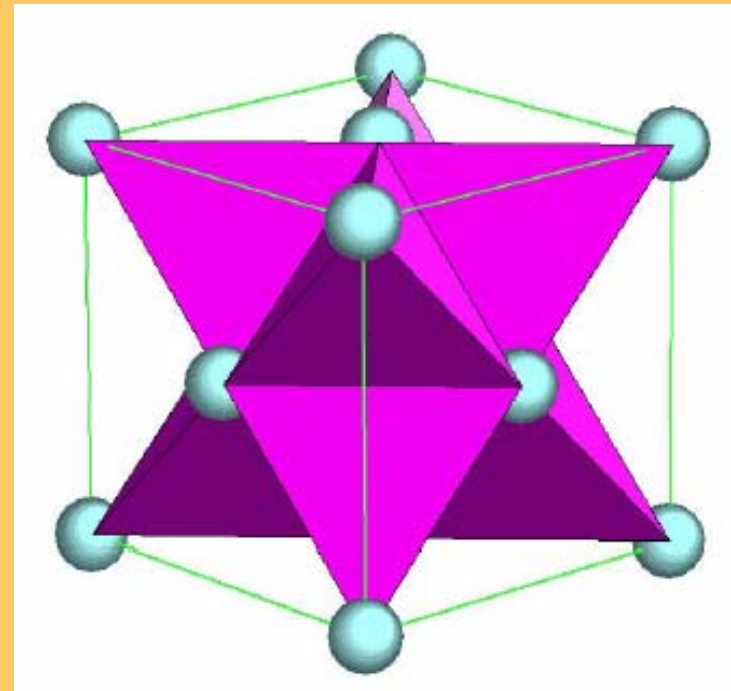
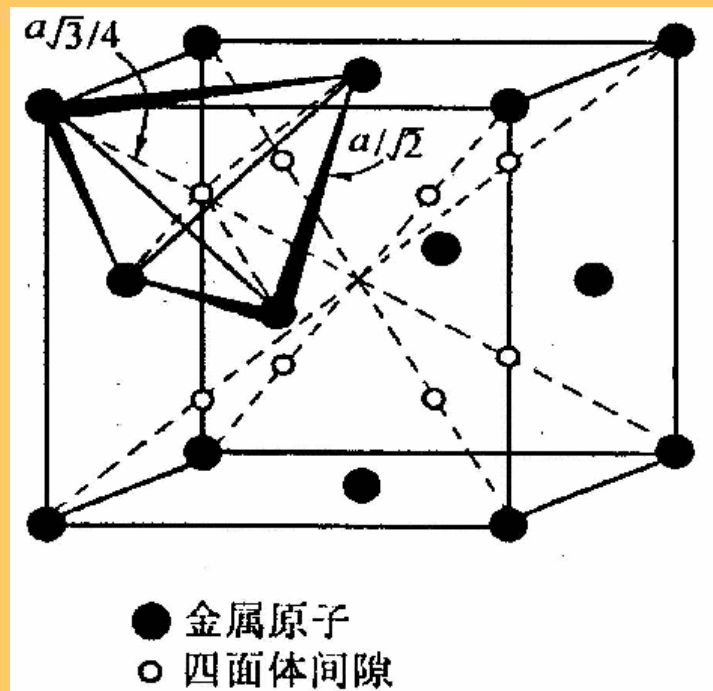


Tetrahedron

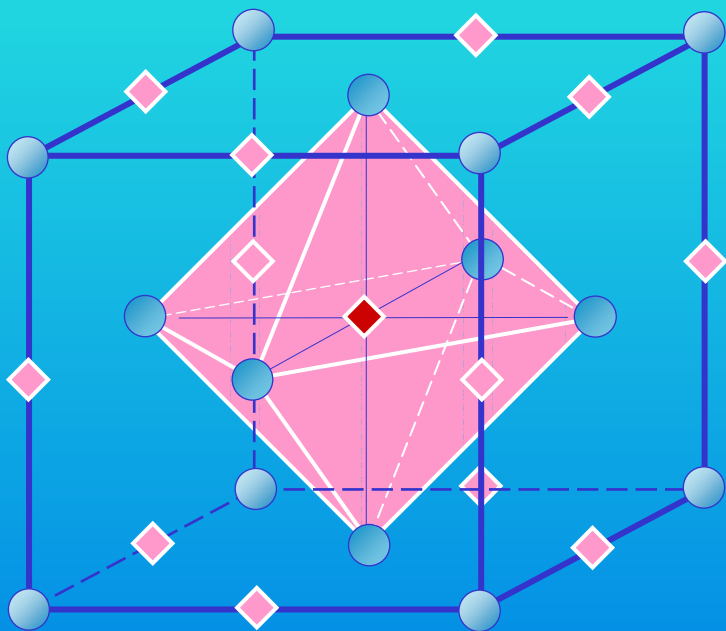


Interstitials

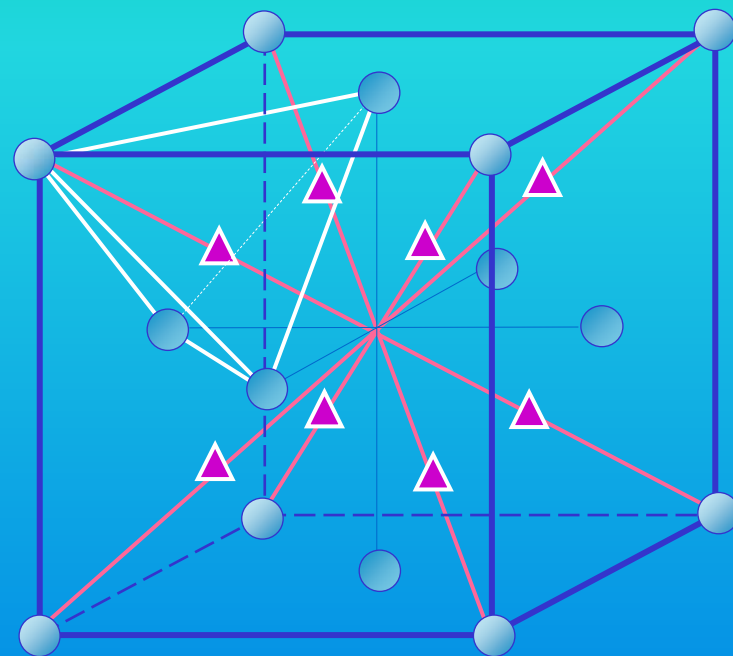




面心立方结构中的四面体间隙



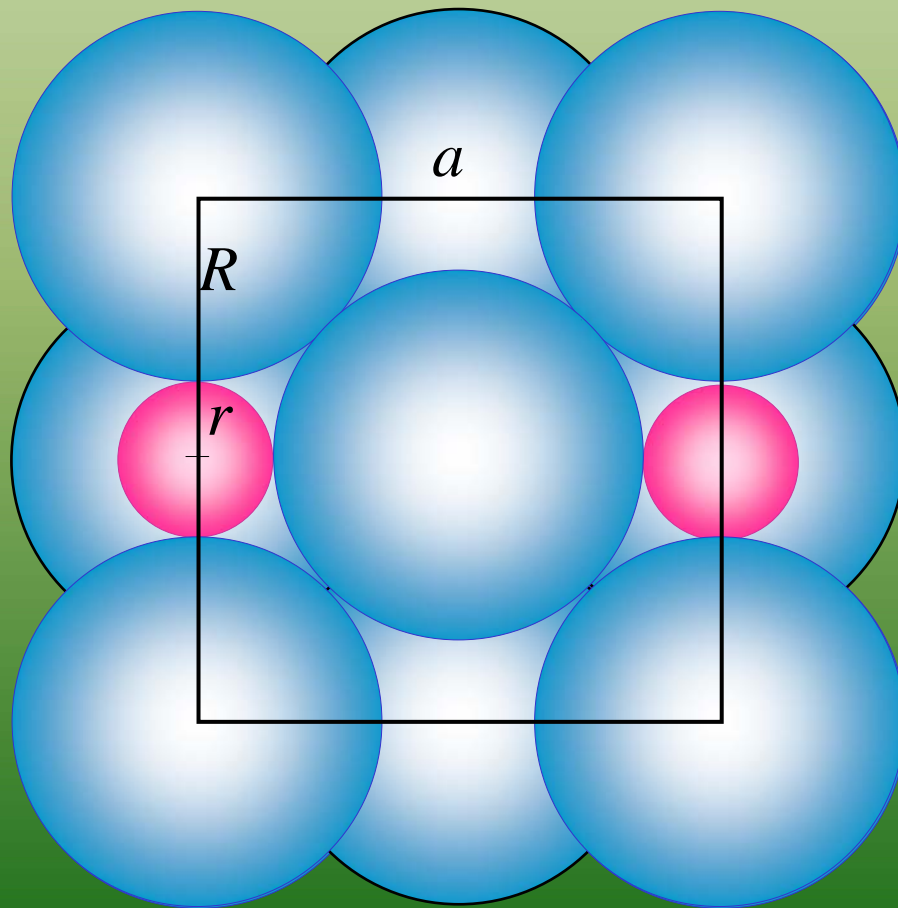
$$1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$$



8

$$4R = \sqrt{2}a$$

Octahedral sites

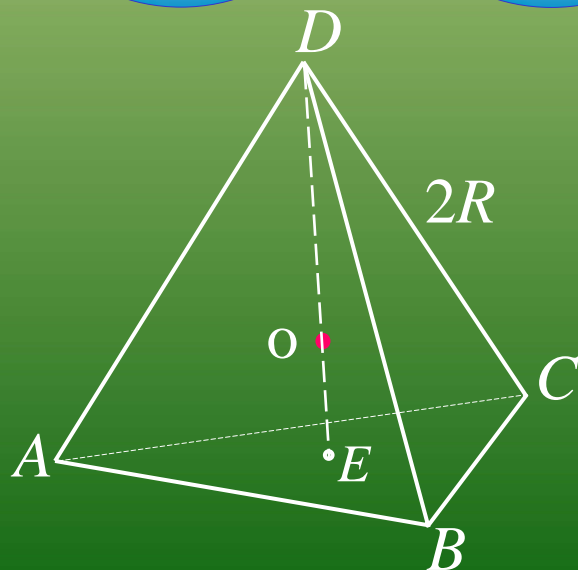
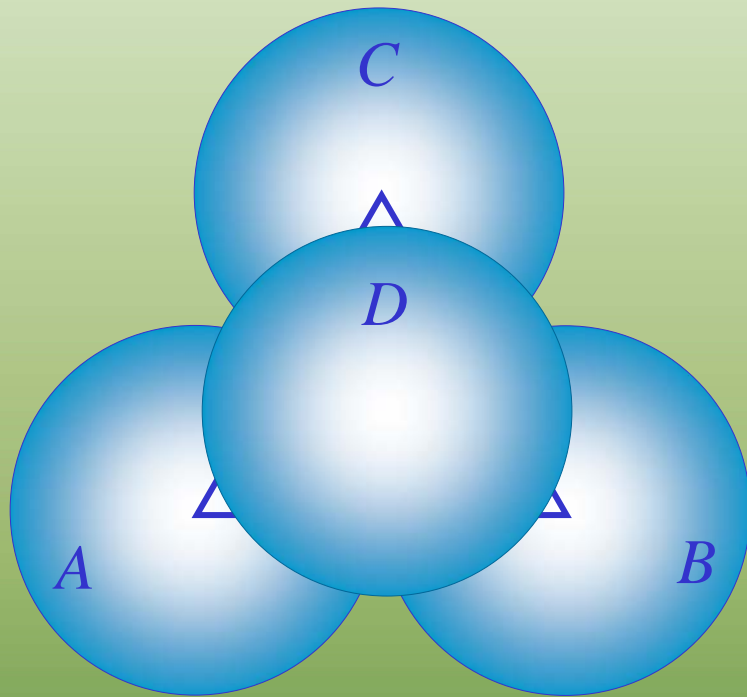


$$r + R = \frac{1}{2}a$$

$$r = \sqrt{2}R - R$$

$$\frac{r}{R} = \sqrt{2} - 1 \approx 0.414$$

$$4R = \sqrt{2}a$$



Tetrahedron

$$DE = \sqrt{\frac{2}{3}}(2R)$$

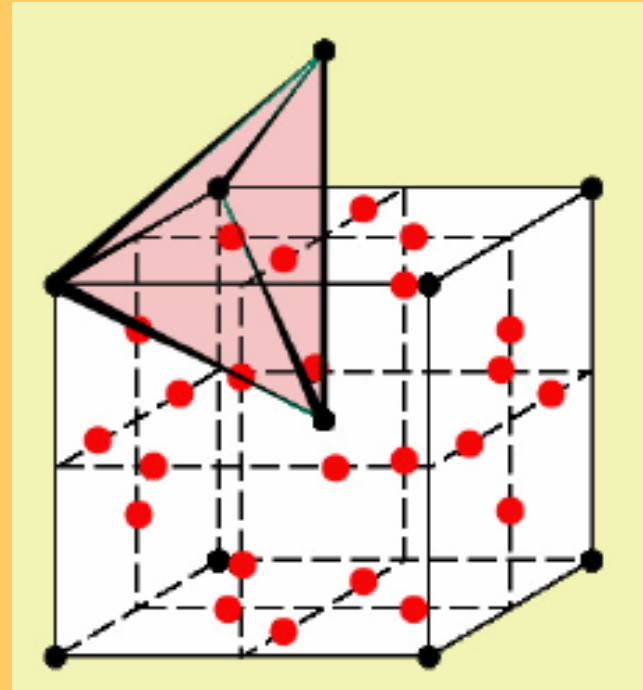
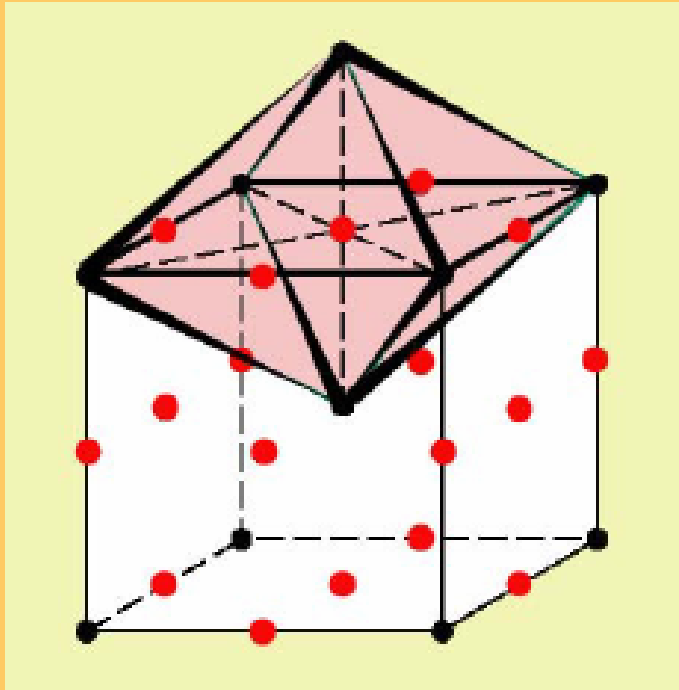
Center of tetrahedron, o,

$$oD = (3/4)DE$$

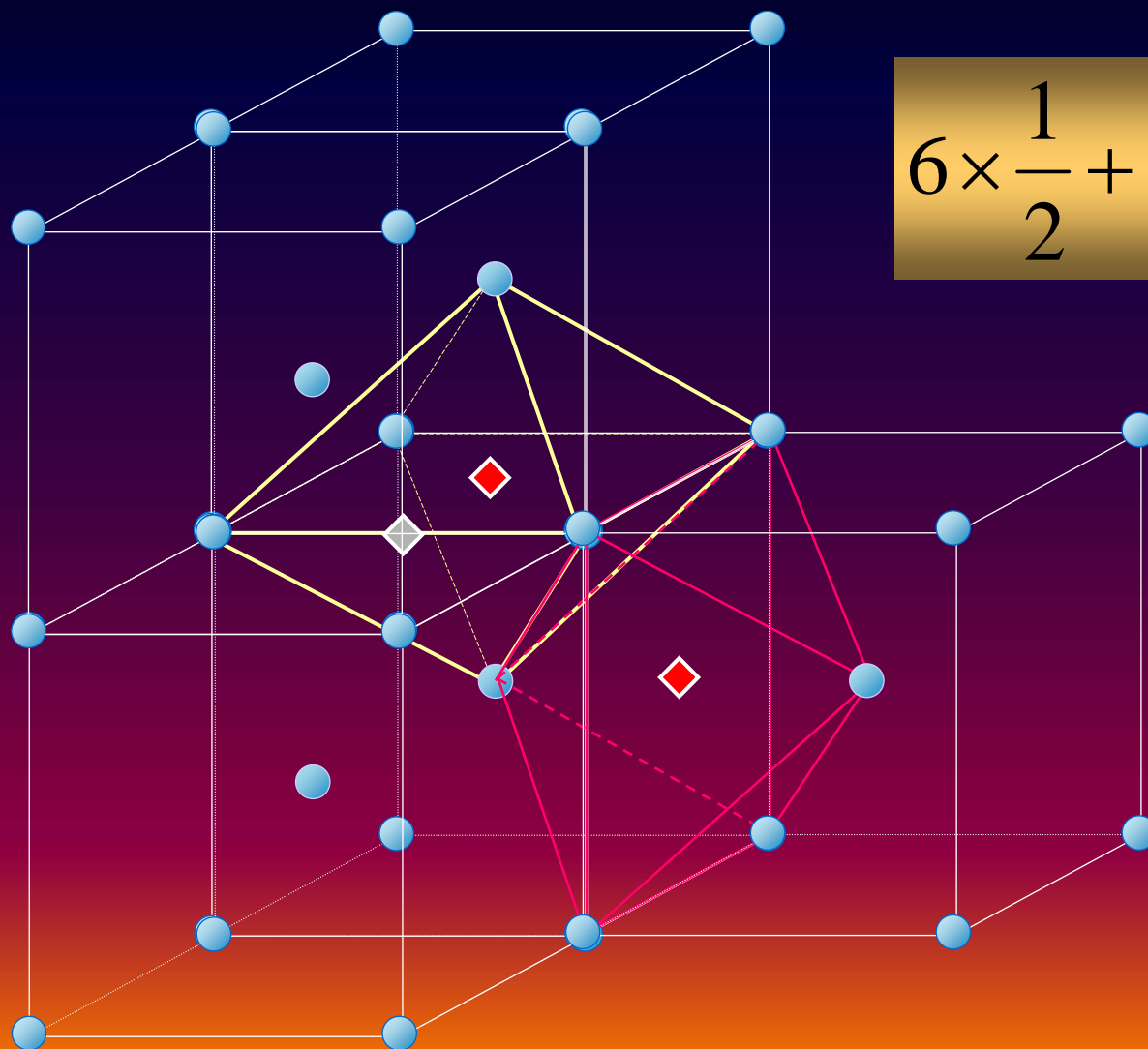
$$r = oD - R = \frac{3}{4}DE - R$$

$$r = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} R - R = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) R$$

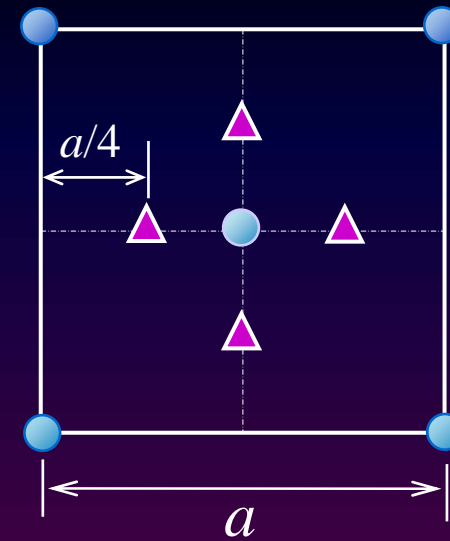
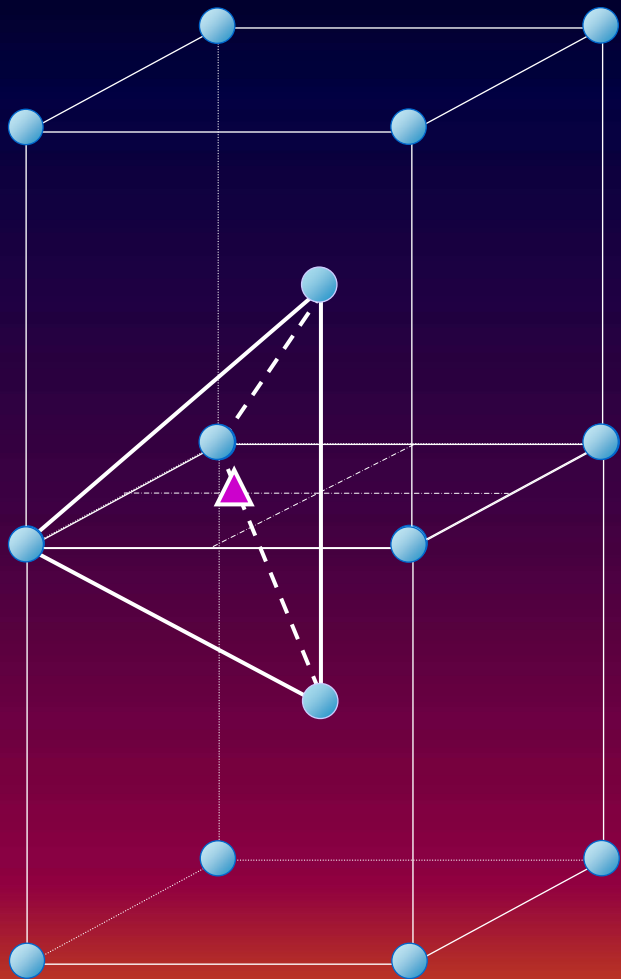
$$\frac{r}{R} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0.225$$



体心立方结构中的间隙



$$6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4} = 6$$

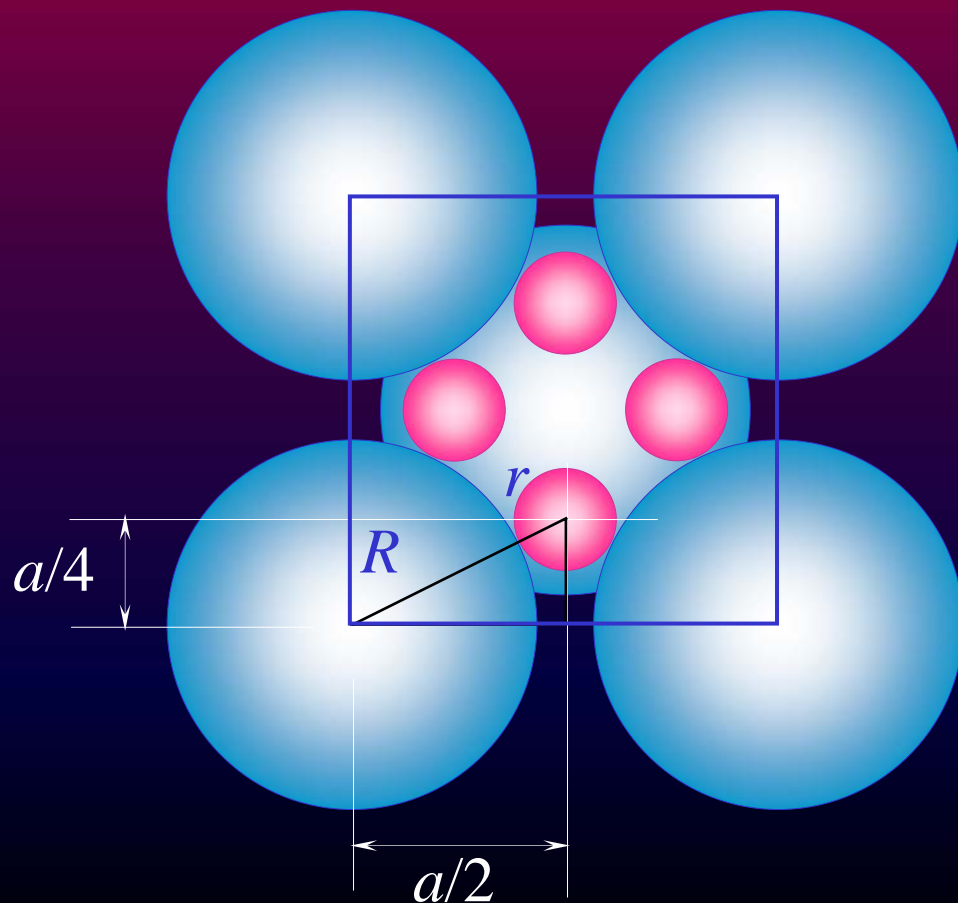


$$6 \times 4 \times \frac{1}{2} = 12$$

Tetrahedral sites

$$4R = \sqrt{3}a$$

$$(r + R)^2 = \left(\frac{a}{4}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2$$



$$r = \frac{\sqrt{5}}{4}a - R$$
$$= \sqrt{\frac{5}{3}}R - R$$

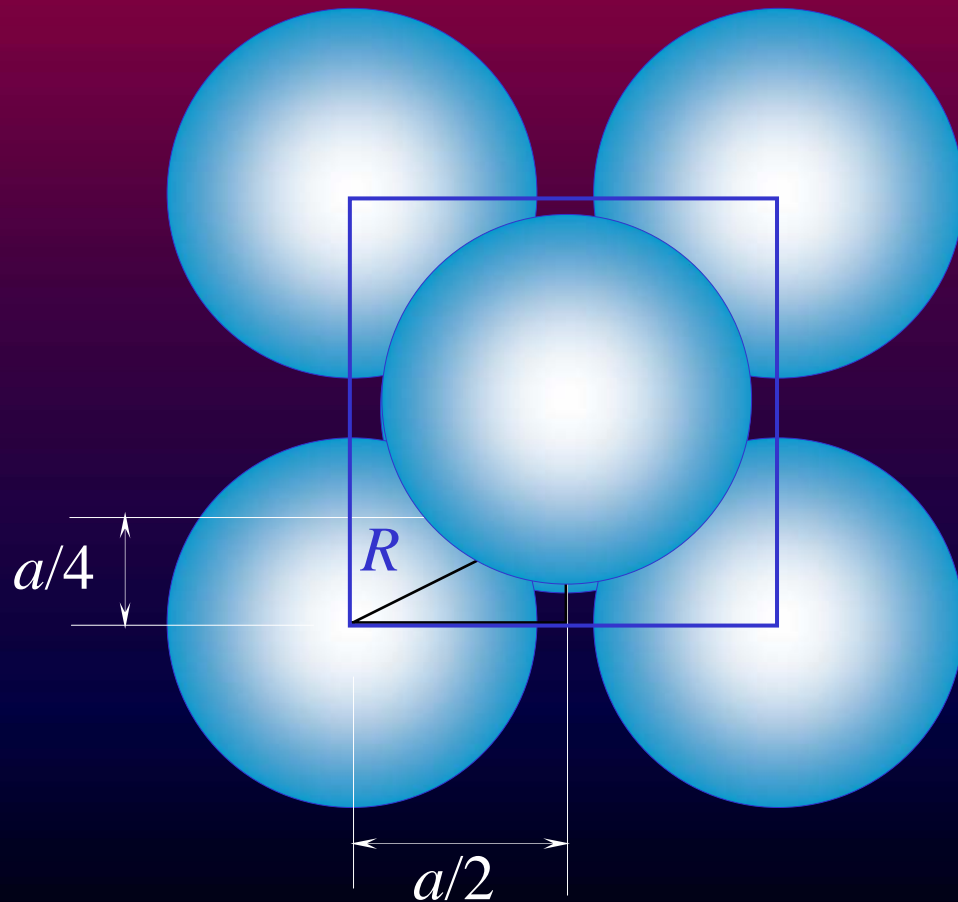
$$\frac{r}{R} = \sqrt{\frac{5}{3}} - 1 \approx 0.291$$

octahedral sites

$$4R = \sqrt{3}a$$

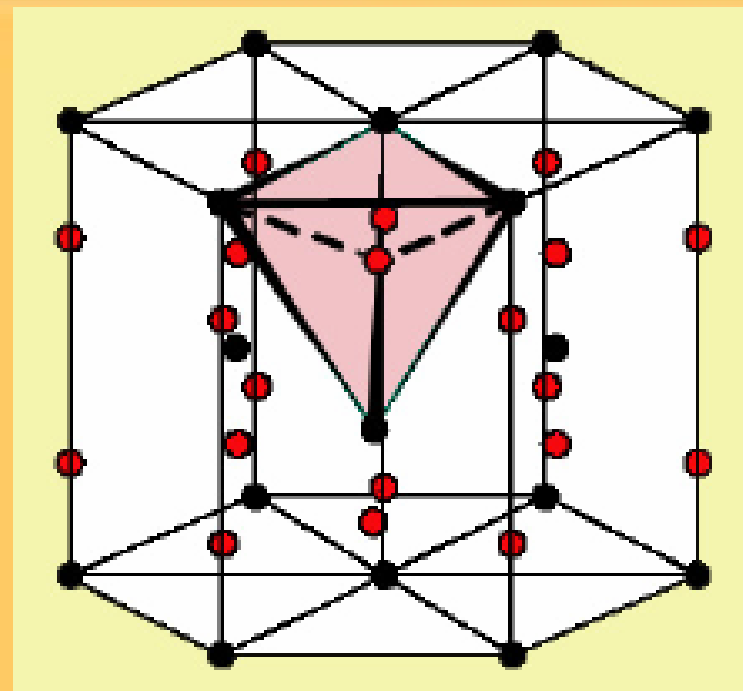
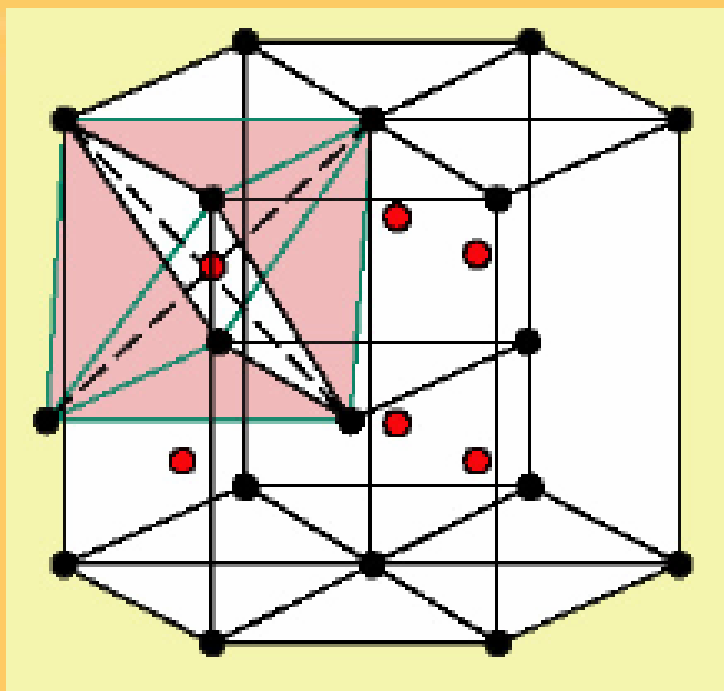
$$r = \frac{1}{2}a - R = \frac{2\sqrt{3}}{3}R - R$$

$$\frac{r}{R} = \frac{2\sqrt{3}}{3} - 1 \approx 0.155$$



$$r = \frac{\sqrt{2}}{2}a - R = \frac{4}{\sqrt{6}}R - R$$

$$\frac{r}{R} = \frac{4}{\sqrt{6}} - 1 \approx 0.633$$



密排六方结构中的间隙



三种典型金属晶体中的间隙

晶体结构类型	间隙类型	间隙数目	间隙大小 (r/R)
fcc	八面体间隙	4	0.414
	四面体间隙	8	0.225
bcc	八面体间隙	6	0.155 $\langle 100 \rangle$
			0.633 $\langle 110 \rangle$
	四面体间隙	12	0.291
hcp ($c/a = 1.633$)	八面体间隙	6	0.414
	四面体间隙	12	0.225

间隙半径 (r): 间隙中所能容纳的最大圆球半径。

(3) 金属晶体的密度计算

A knowledge of the crystal structure of a metallic solid permits computation of its theoretical density ρ through the relationship

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A} \quad (2.5)$$

n = number of atoms associated with each unit cell

A = atomic weight

V_c = volume of the unit cell

N_A = Avogadro's number (6.023×10^{23} atoms/mol)

EXAMPLE PROBLEM 2.3

① Copper has an atomic radius of 0.128 nm, an FCC crystal structure, and an atomic weight of 63.5 g/mol. Compute its theoretical density and compare the answer with its measured density.

SOLUTION

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{nA_{Cu}}{V_c N_A} = \frac{nA_{Cu}}{(16R^3 \sqrt{2})N_A} \\ &= \frac{(4 \text{ atoms/unit cell})(63.5 \text{ g/mol})}{[16\sqrt{2}(1.28 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 / \text{unit cell}](6.023 \times 10^{23} \text{ atoms/mol})} \\ &= 8.89 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

② Determine the density of BCC iron, which has a lattice parameter of 0.2866 nm, and an atomic weight of 55.847 g/mol.

SOLUTION

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{nA_{Fe}}{V_c N_A} \\ &= \frac{(2 \text{ atoms/unit cell})(55.847 \text{ g/mol})}{(2.866 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 / \text{unit cell}][6.023 \times 10^{23} \text{ atoms/mol}] \\ &= 7.882 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

③ Zirconium has an HCP crystal structure and a density of 6.51 g/cm^3 .

(a) What is the volume of its unit cell in cubic meters?

(b) If the c/a ratio is 1.593, compute the values of c and a .

SOLUTION

(a)

$$\begin{aligned} V_c &= \frac{nA_{\text{Zr}}}{\rho N_A} \\ &= \frac{(6 \text{ atoms/unit cell})(91.2 \text{ g/mol})}{(6.51 \text{ g/cm})^3 (6.023 \times 10^{23} \text{ atoms/mol})} \\ &= 1.396 \times 10^{-22} \text{ cm}^3/\text{unit cell} \\ &= 1.396 \times 10^{-28} \text{ m}^3/\text{unit cell} \end{aligned}$$

(b) $c/a = 1.593$. Since $a = 2R$, then, for HCP

$$V_c = \frac{3\sqrt{3}a^2c}{2} = \frac{3\sqrt{3}(1.593)a^3}{2} = 1.396 \times 10^{-22} \text{ cm}^3/\text{unit cell}$$

$$a = \left[\frac{2(1.396 \times 10^{-22} \text{ cm}^3)}{3\sqrt{3}(1.593)} \right]^{1/3} = 3.23 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.323 \text{ nm}$$

$$c = 1.593a = (1.593)(0.323 \text{ nm}) = 0.515 \text{ nm}$$



(4) 晶体的多晶型性

在周期表中，大约有40多种元素具有两种或两种类型以上的晶体结构。当外界条件(主要指温度和压力)改变时，元素的晶体结构可以发生转变，这种性质称为**晶体的多晶型性**。

具有多晶型的金属在外界条件(温度、压力)变化时，由一种结构转变为另一种结构的过程，称为**多晶型性转变**，或**同素异构转变**(**同素异晶转变**)，转变的产物称为**同素异构体**。

如：铁

912℃以下	912~1394℃	1394℃~熔点
体心立方 α -Fe	\longleftrightarrow 面心立方 γ -Fe	\longleftrightarrow 体心立方 δ -Fe

具有多晶型性的其他金属还有Sn, Mn, Ti, Co, Sn, Zr, U, Pu等。当晶体结构改变时, 金属的性能(如体积、强度、塑性、磁性、导电性等)往往要发生突变。钢铁材料之所以能通过热处理来改变性能, 原因之一就是因其具有多晶型转变。



(5) 晶体结构中的原子半径

利用原子等径刚球密堆模型，以相切两刚球的中心距(原子间距)之半作为原子半径，并根据X射线测定的点阵常数求得。

原子半径的
影响因素

a 温度与压力: $T \uparrow, R \uparrow$; $P \uparrow, R \downarrow$

b 结合键: 键能 $\uparrow, R \downarrow$

c 配位数: $CN \uparrow, R \downarrow$

1.4.2 陶瓷晶体结构

陶瓷是由离子键或兼有离子键和共价键的方式结合而成的复杂化合物。陶瓷晶体按结合键类型分为离子晶体和共价晶体，其中离子晶体占大多数。

材料	离子键合特性(%)
CaF₂	89
MgO	73
NaCl	67
Al₂O₃	63
SiO₂	51
Si₃N₄	30
ZnS	18
SiC	12

(1) 离子晶体的主要特点

陶瓷材料由两种以上的元素化合而成，与金属的晶体结构相比，其结构特征是晶体结构复杂、原子排列不紧密、配位数低。

主要性能特点

硬度高、脆性
大；
熔点高，热膨胀系数小；
绝缘；
无色透明。



(2) 离子晶体的结构规则

1) 负离子配位多面体规则（鲍林第一规则）

在离子晶体中，正离子的周围最临近的负离子形成一个配位多面体，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。

离子的堆积形式取决定于 r_C / r_A 之比。

负离子配位多面体：在离子晶体结构中，与某一个正离子成配位关系而邻接的各个负离子中心线所构成的多面体。



配位数

2

3

4

6

8

r_C / r_A

<0.155

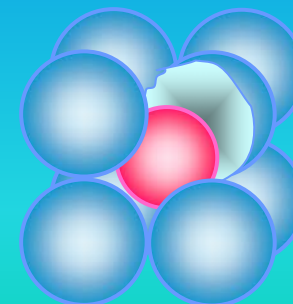
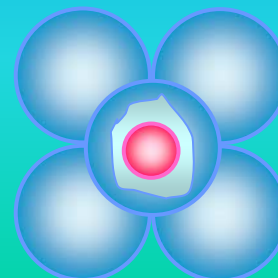
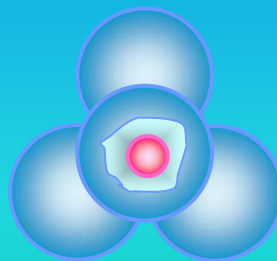
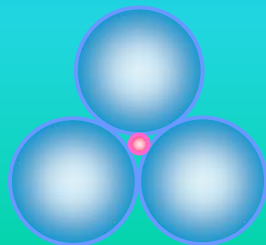
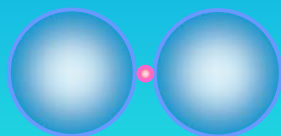
$0.155 \sim$
 0.225

$0.225 \sim$
 0.414

$0.414 \sim$
 0.732

$0.732 \sim 1.0$

配位
多面体



离子半径的
一般规律：

- ①在原子序数相近时，阴离子尺寸比阳离子大；
- ②同一周期的阳离子，价数越大离子半径越小；
- ③同一周期的阴离子，价数越大离子半径越大；
- ④变价元素离子，价数越大，离子半径越小；
- ⑤同价离子，原子序数越大，离子尺寸越大。

Table 2.4 Ionic Radii for Several Cations and Anions
(for a Coordination Number of 6)

<i>Cation</i>	<i>Ionic Radius (nm)</i>	<i>Anion</i>	<i>Ionic Radius (nm)</i>
Al ³⁺	0.053	Br ⁻	0.196
Ba ²⁺	0.136	Cl ⁻	0.181
Ca ²⁺	0.100	F ⁻	0.133
Cs ⁺	0.170	I ⁻	0.220
Fe ²⁺	0.077	O ²⁻	0.140
Fe ³⁺	0.069	S ²⁻	0.184
K ⁺	0.138		
Mg ²⁺	0.072		
Mn ²⁺	0.067		
Na ⁺	0.102		
Ni ²⁺	0.069		
Si ⁴⁺	0.040		
Ti ⁴⁺	0.061		

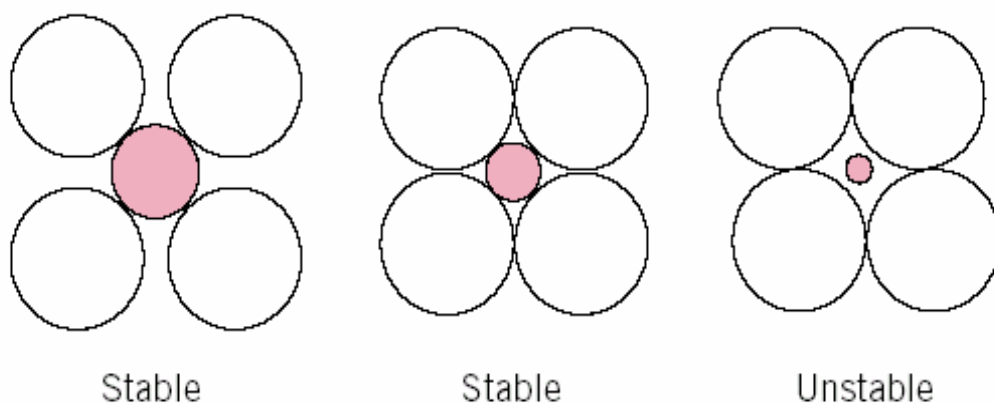


Fig. 2.4 Stable and unstable anion–cation coordination configurations. Open circles represent anions; colored circles denote cations.

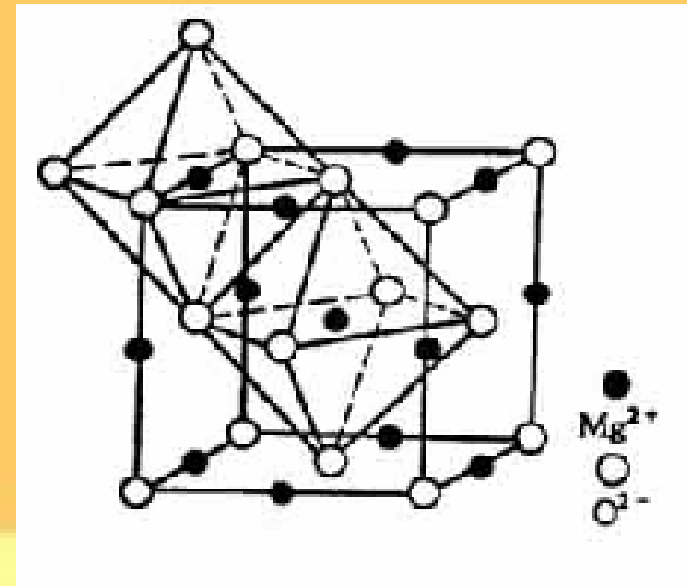
每个正离子倾向于由尽可能多的负离子包围它(限制的条件是：负离子之间既不重叠，但又与中心的正离子相接触)。

2) 电价规则 (鲍林第二规则)

在一个稳定的离子晶体结构中，每个负离子的电价 Z^- 等于或接近等于与之邻接的各正离子静电键强度的总和。

$$Z^- = \sum \left(\frac{Z^+}{n} \right)_i$$

一个负离子必定同时被一定数量的负离子配位多面体所共有。



3) 负离子多面体共用顶、棱和面的规则 (鲍林第三规则)

在配位结构中, 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, 这个效应尤为显著)

物理基础: 2个多面体中央正离子间的库仑斥力会随它们间的共用顶点数的增加而激增。

	共用一顶	共用二顶 (线)	共用三顶 (面)
四面体中心距离	1	0.58	0.33
八面体中心距离	1	0.71	0.58

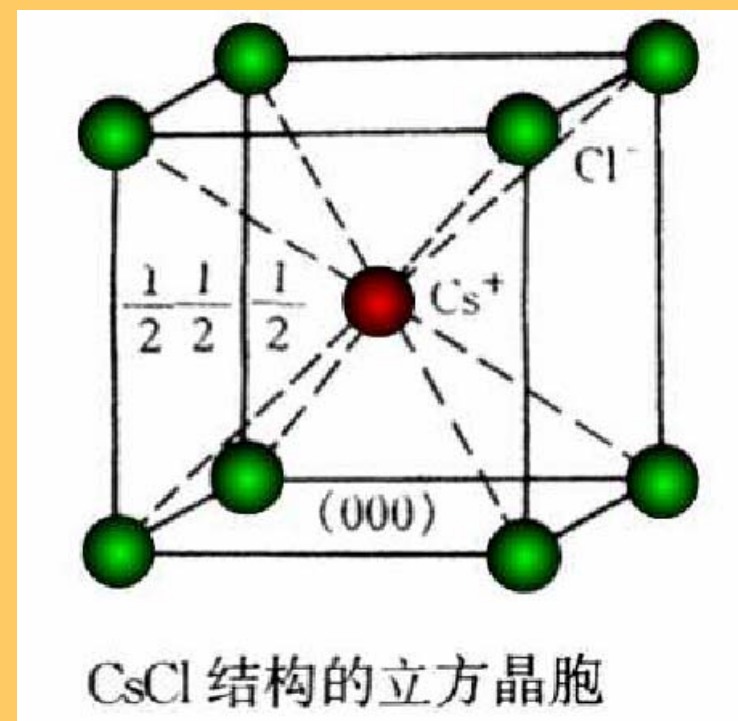
(3) 典型的离子晶体结构

1) AX型化合物结构

a. CsCl型结构(*cesium chloride*)

$$\frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{0.169\text{nm}}{0.181\text{nm}} = 0.933$$

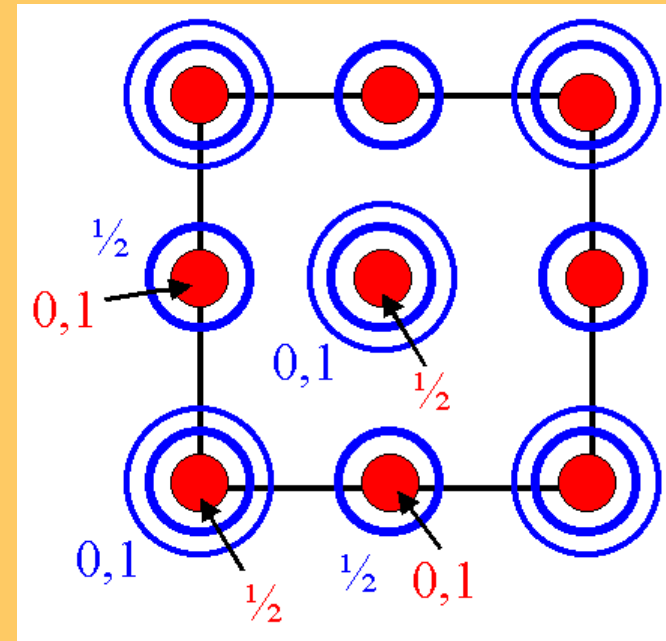
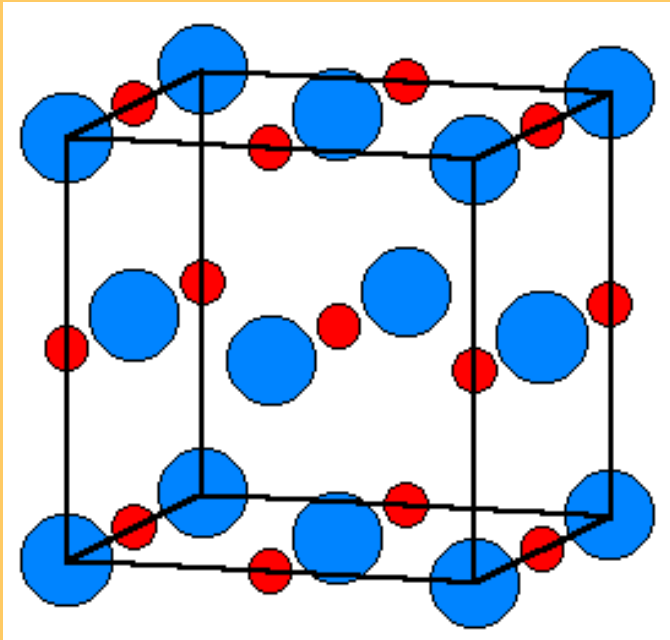
Cs⁺和Cl⁻的配位数均为8，一个晶胞内含Cs⁺和Cl⁻各一个。



属于这种结构类型的有CsBr, CsI等。

b. NaCl型结构(*sodium chloride*)

$$r_C / r_A = 0.414 \sim 0.732$$



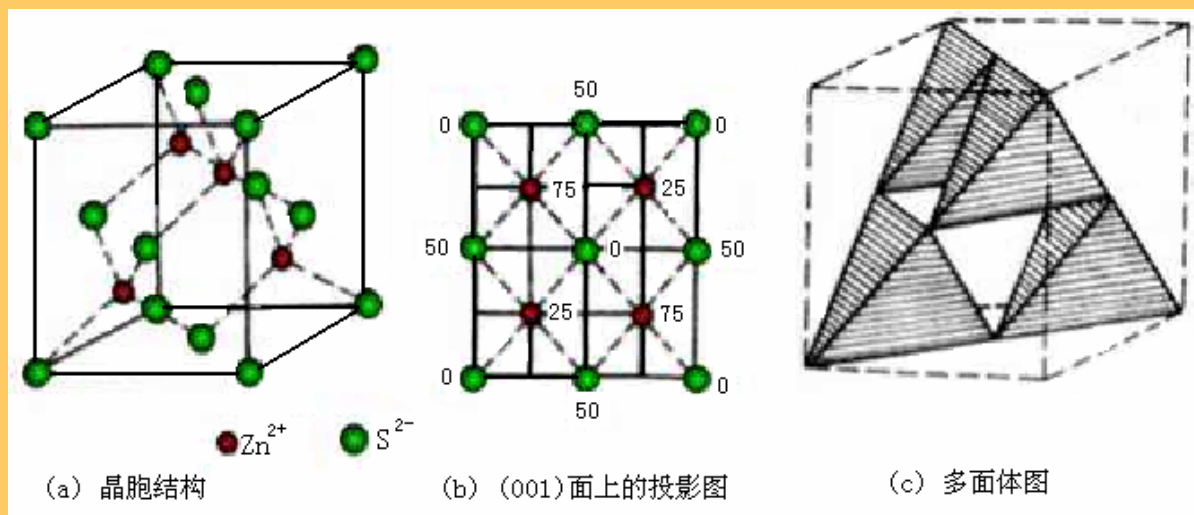
配位数为6:6，每个晶胞的离子数为8（4个Na⁺和4个Cl⁻）。

MgO、CaO、SrO、BaO、CdO、MnO、FeO、CoO、NiO、TiN、LaN、SeN、CrN、ZrN、TiC、VC、ScC以及碱金属硫化物和大多数卤化物等几百种化合物属于NaCl型结构。

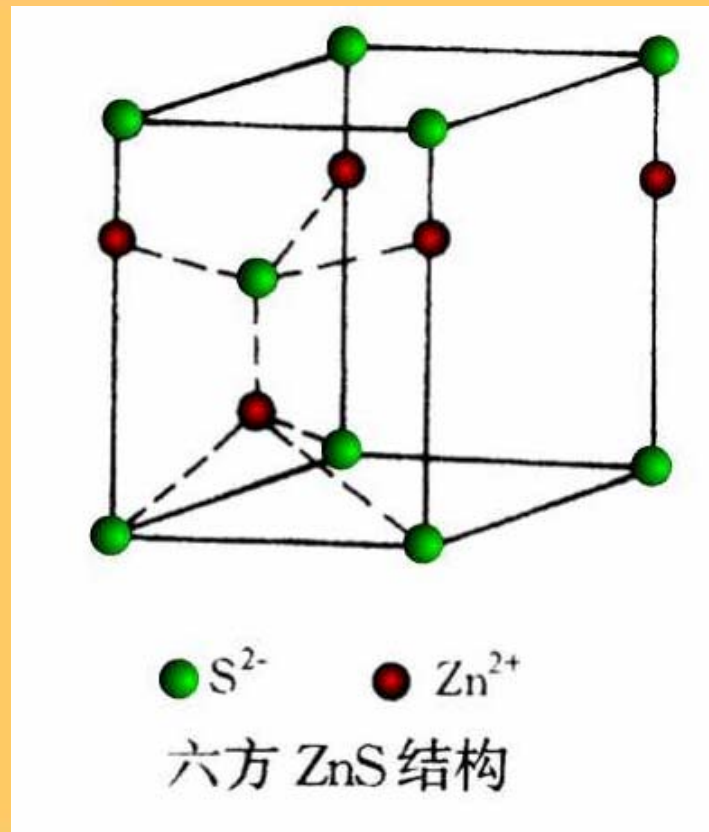
c. 立方ZnS型结构（闪锌矿）(*Zinc Blende Structure*)

配位数为4:4

S^{2-} 和 Zn^{2+} 分别构成一套完整的面心立方晶格，在体对角线1/4处互相穿插而成。



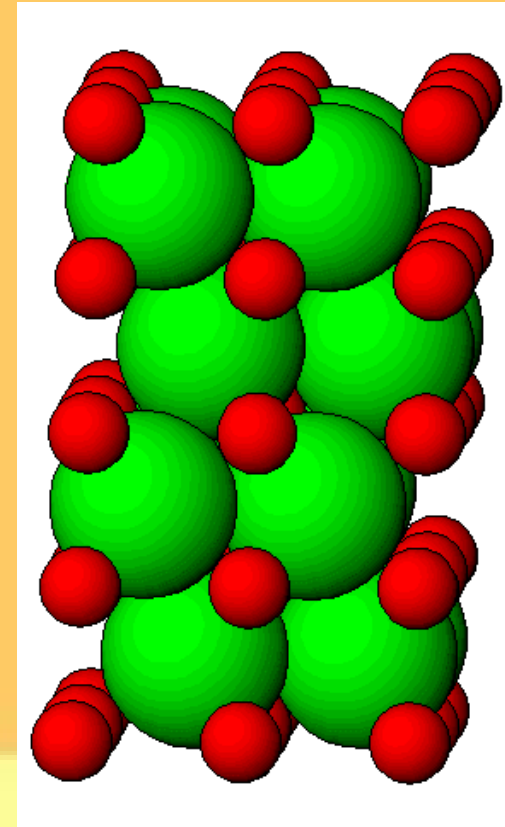
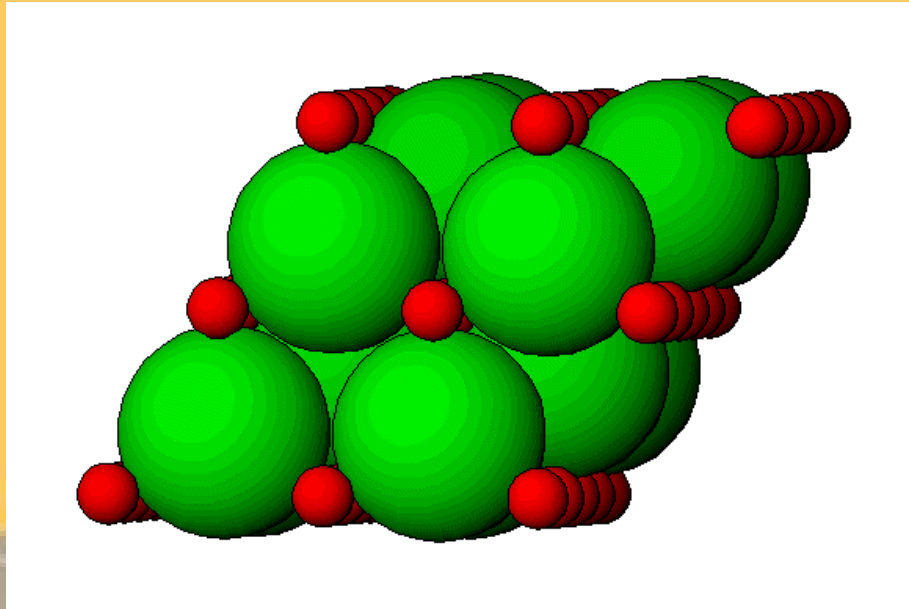
d. 六方ZnS型结构（纤锌矿）(*wurtzite*)



ZnS, ZnO, BeO等属于这种结构。

e. Nickel Arsenide (NiAs) Structure

h.c.p. As with octahedral Ni



Summary of AX structures



NaCl, NiAs

CN = 6

CsCl

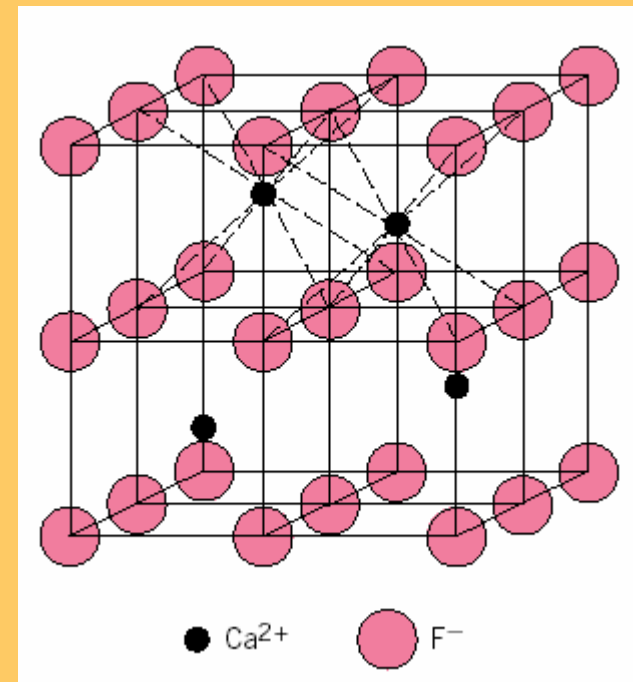
CN = 8

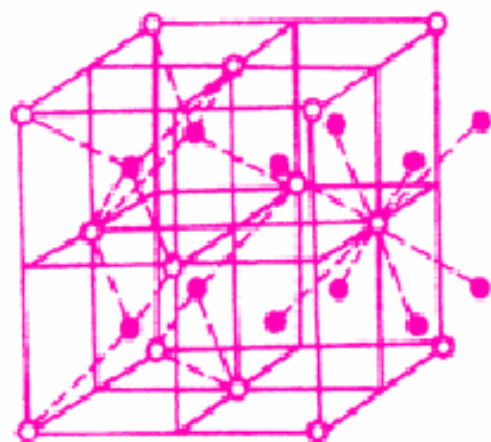
2) AX_2 型化合物结构

a. CaF_2 (萤石)型结构 (*fluorite*)

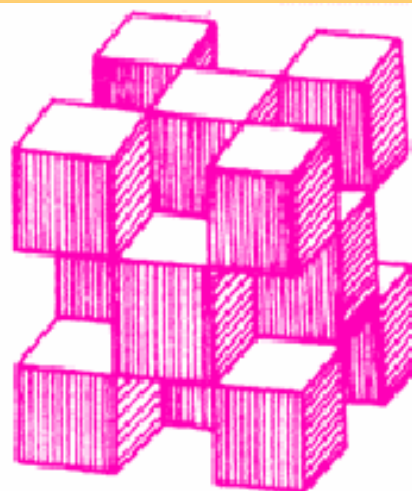
$r_{Ca^{2+}}/r_{F^-}$ 约为0.8

立方晶系，正负离子
数比为1:2。配位数8:4。

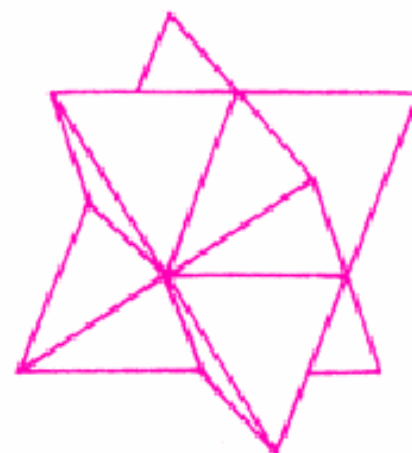




● F^- ○ Ca^{2+}
晶胞图



$[\text{CaF}_8]$ 多面体图



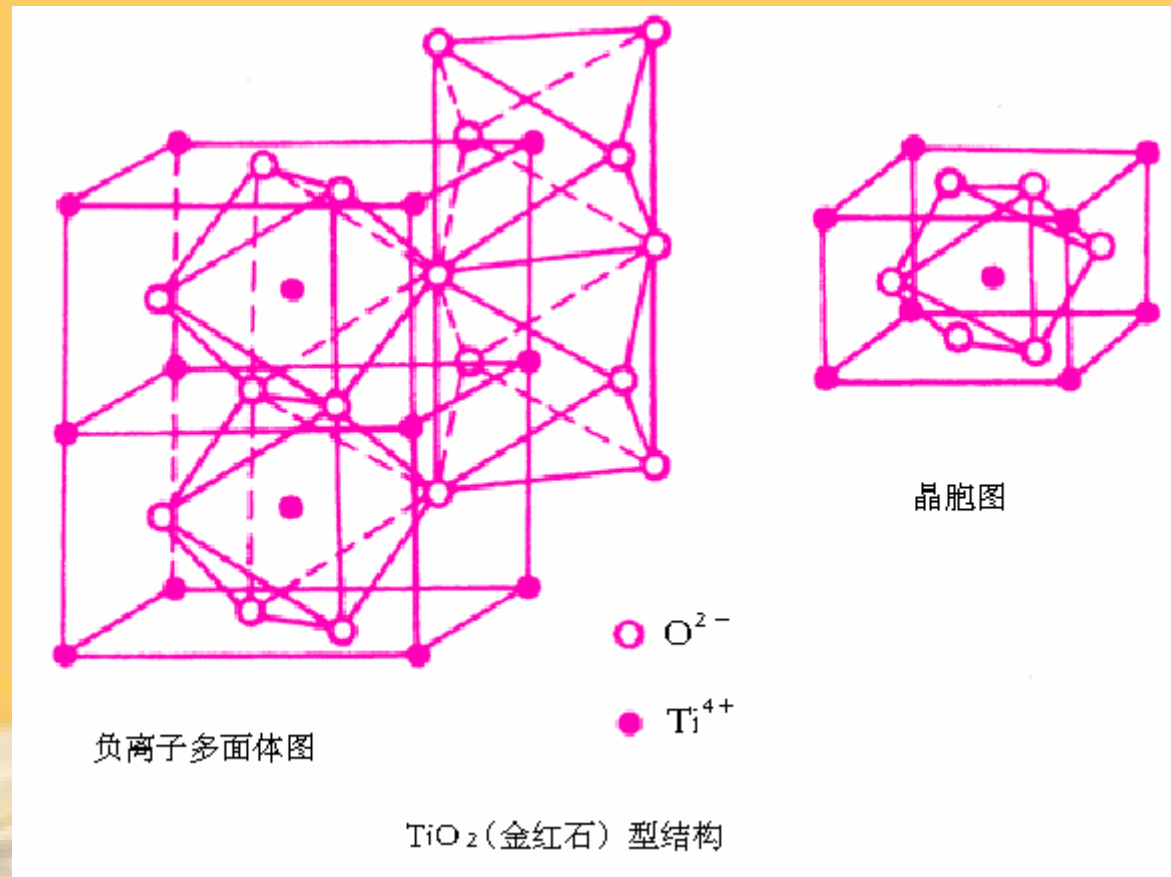
$[\text{FCa}_4]$ 多面体图

萤石 (CaF_2) 型结构



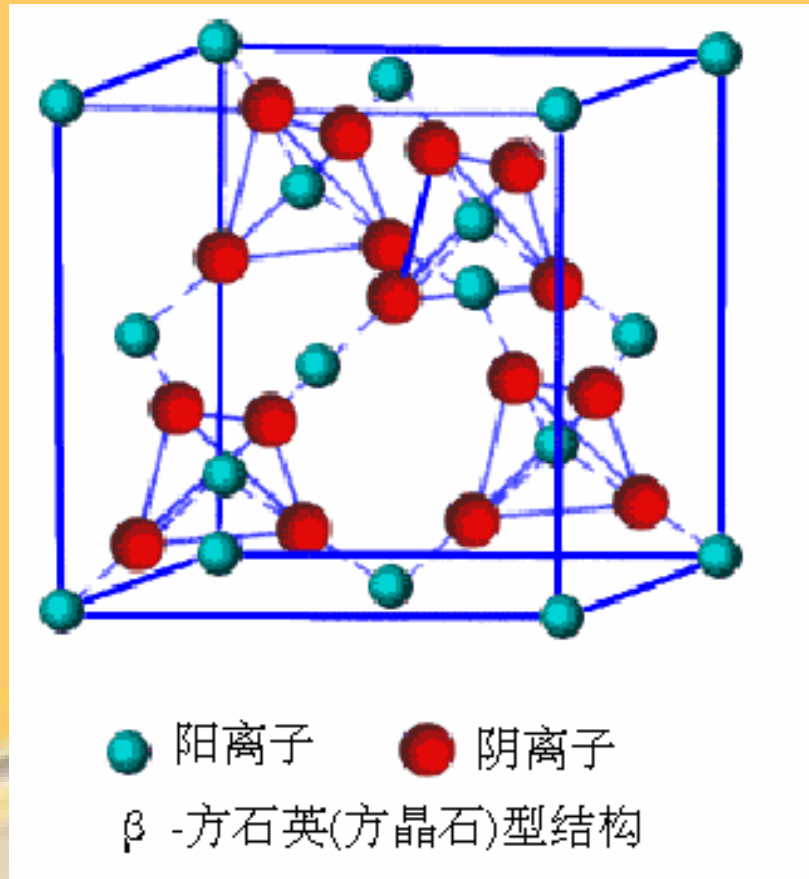
b. TiO_2 (金红石)型结构 (*rutile*)

$r_{\text{Ti}^{4+}} / r_{\text{O}^{2-}}$ - 约为0.45, 配位数6:3



c. β -方石英(方晶石)型结构(*cristobalite*)

SiO_2 的高温同素异构体，属立方晶系，配位数4:2。



Summary of AX_2 structures

SiO_2 , BeF_2 silica structure $\text{CN} = 4 : 2$

TiO_2 , MgF_2 rutile structure $\text{CN} = 6 : 3$

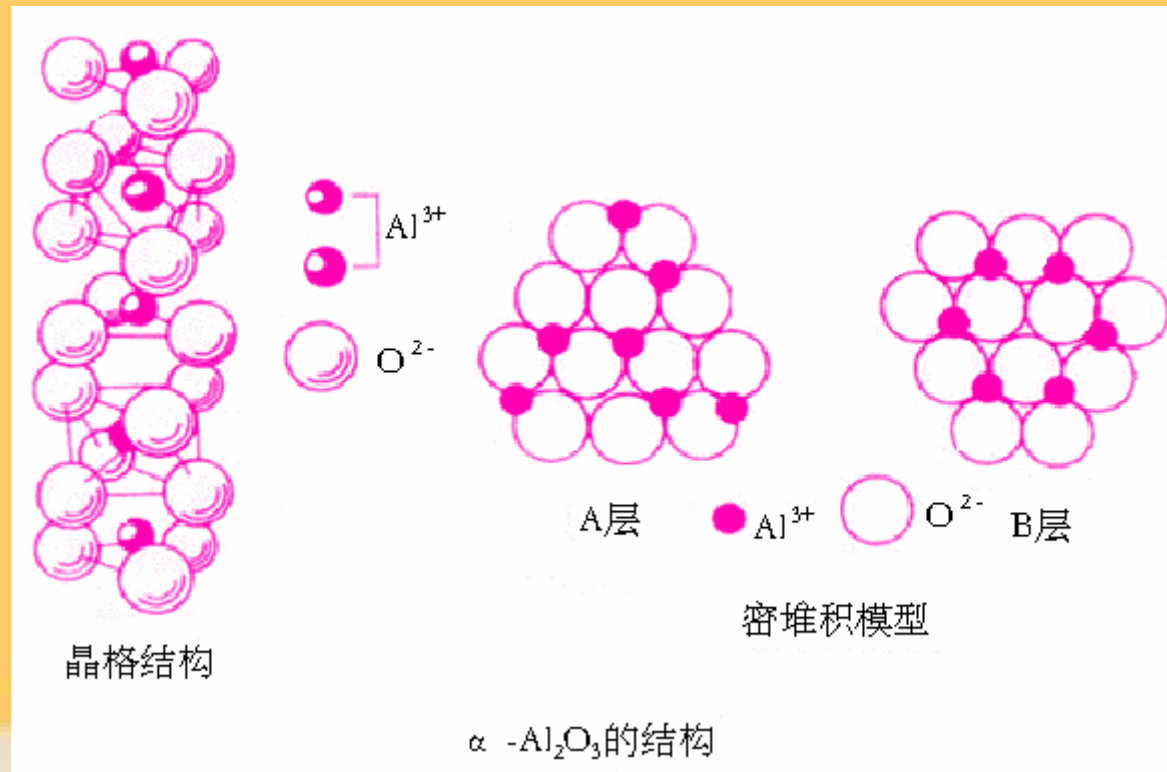
CdCl_2 , CdI_2 layer structure $\text{CN} = 6 : 3$

PbO_2 , CaF_2 fluorite structure $\text{CN} = 8 : 4$



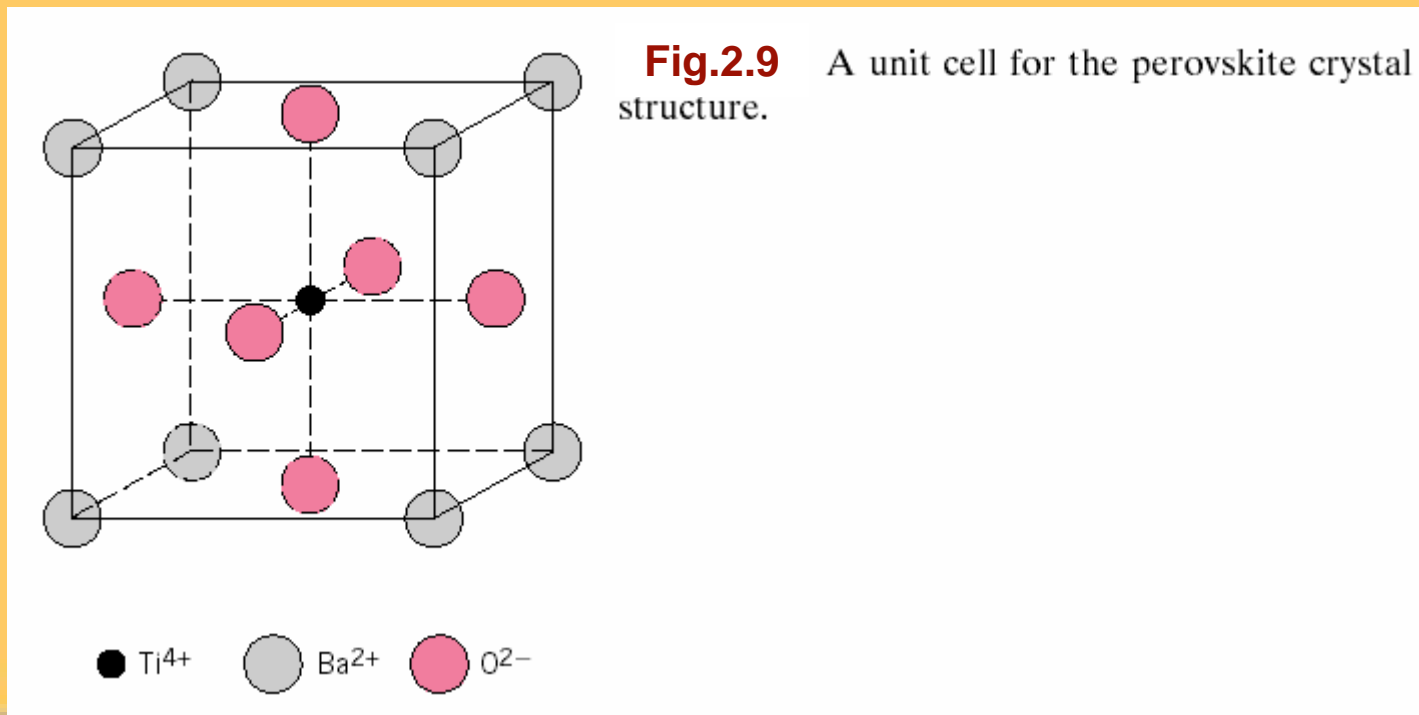
3) A_2X_3 型化合物结构

以 α - Al_2O_3 为代表的刚玉型结构，是 A_2B_3 型的典型结构。

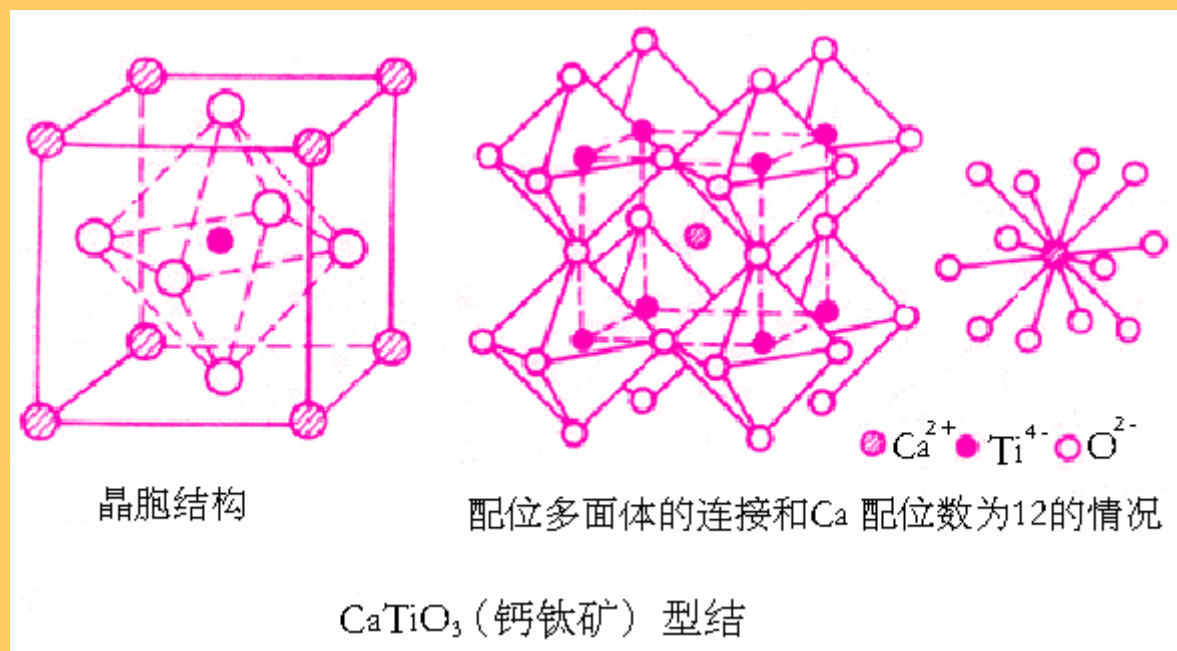


4) $A_mB_nX_p$ 型化合物结构

a. $BaTiQ_3$ 型结构 (*Perovskite*)



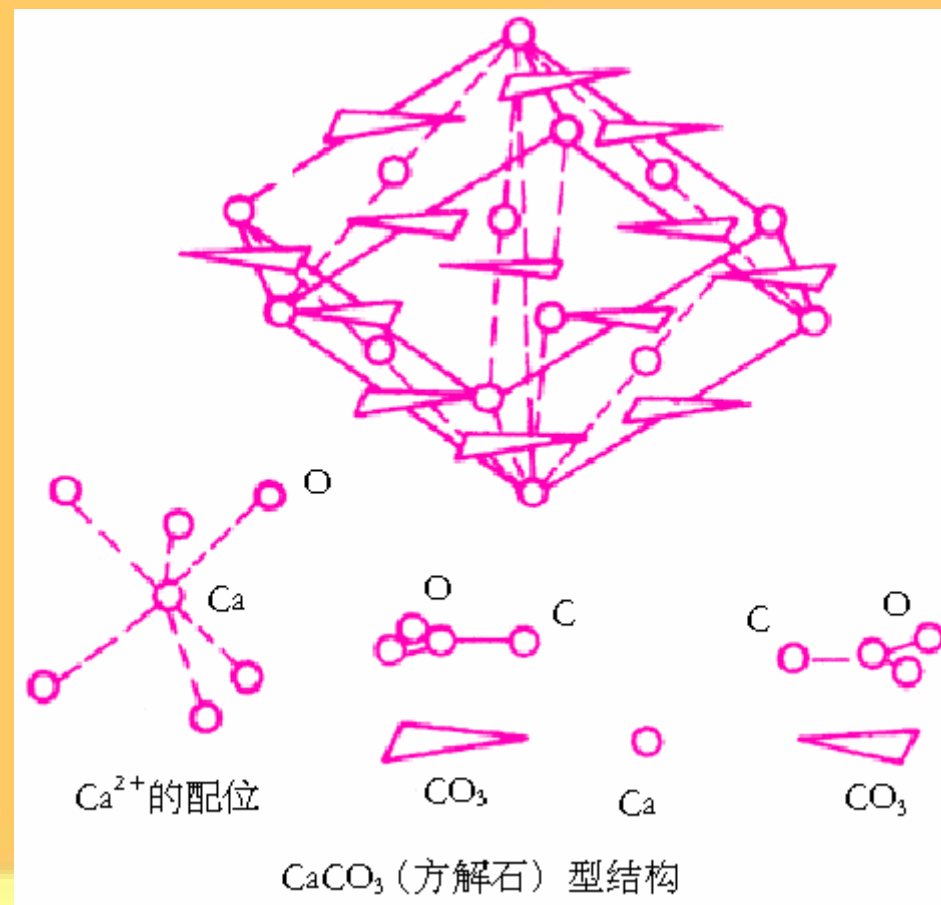
b. CaTiO_3 (钙钛矿) 型结构
(*Perovskite*)



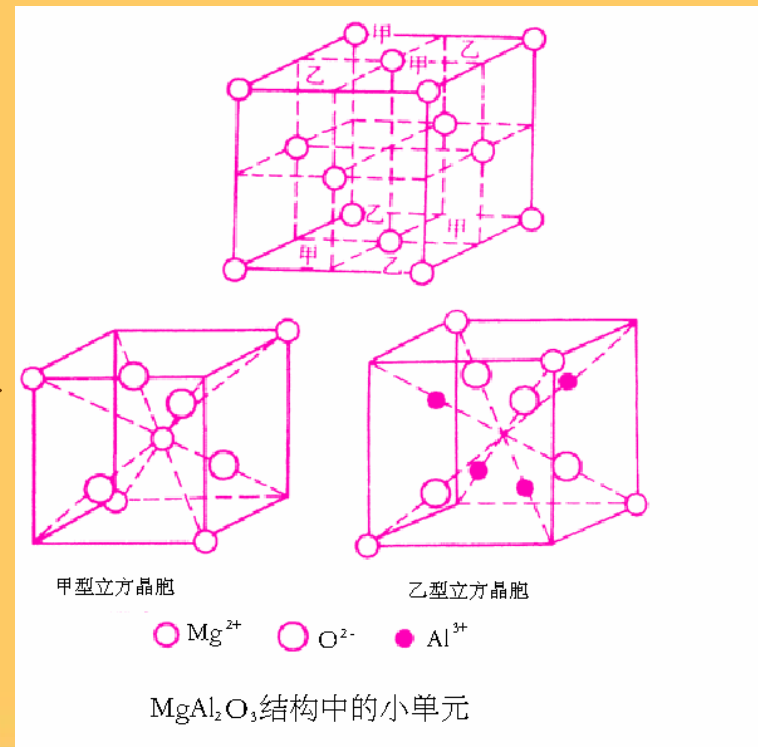
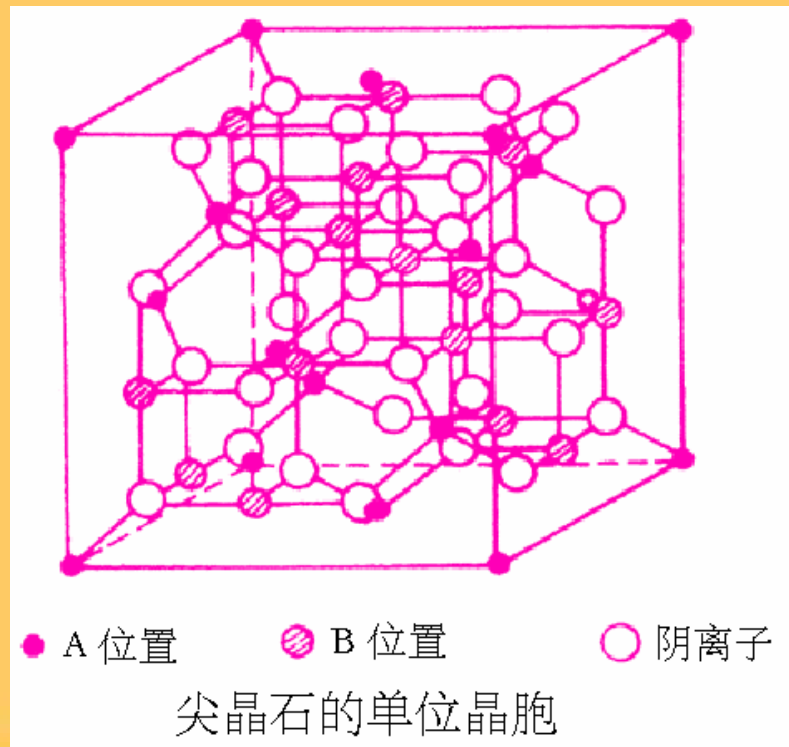
钙钛矿又称灰钛石，系以 CaTiO_3 为主要成分的天然矿物，理想情况下为立方晶系，在低温时转变为斜方晶系。

c. CaCO_3 （方解石）型结构 (*calcite*)

方解石属三斜晶系。



d. MgAl_2O_4 (尖晶石) 型结构 (*spinel*)



Perovskite - an Inorganic Chameleon

ABX_3 - three compositional variables, A, B and X

- $CaTiO_3$ - dielectric
- $BaTiO_3$ - ferroelectric
- $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - relaxor ferroelectric
- $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ - piezoelectric
- $(Ba_{1-x}La_x)TiO_3$ - semiconductor
- $(Y_{1/3}Ba_{2/3})CuO_{3-x}$ - superconductor



(4) 离子晶体计算例题

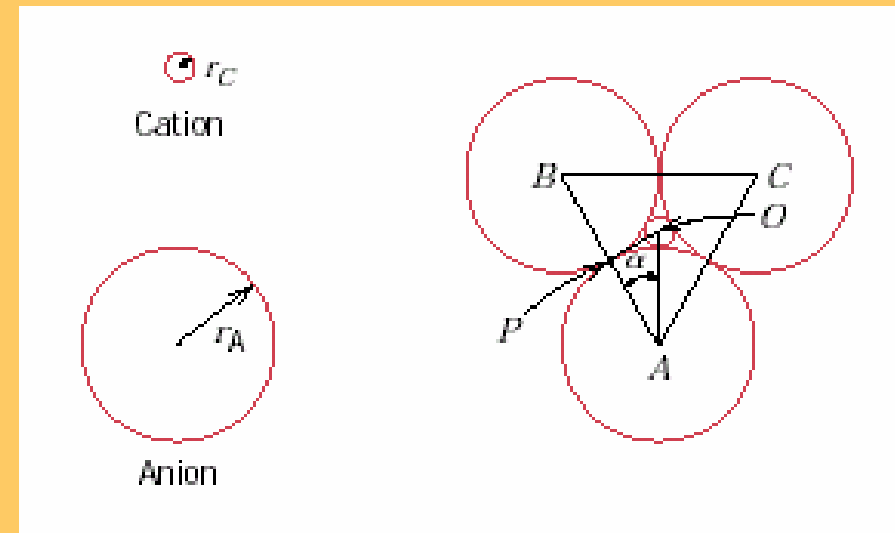
1) Show that the minimum cation-to-anion radius ratio for the coordination number 3 is 0.155.

SOLUTION

$$\overline{AP} = r_A$$

and

$$\overline{AO} = r_A + r_C$$



Furthermore,

$$\frac{\overline{AP}}{\overline{AO}} = \cos \alpha$$

$$\frac{\overline{AP}}{\overline{AO}} = \frac{r_A}{r_A + r_C} = \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\frac{r_C}{r_A} = \frac{1 - \sqrt{3}/2}{\sqrt{3}/2} = 0.155$$

2) Show that the minimum cation-to-anion radius ratio for a coordination number of 6 is 0.414.

SOLUTION

$$\overline{GF} = 2r_A$$

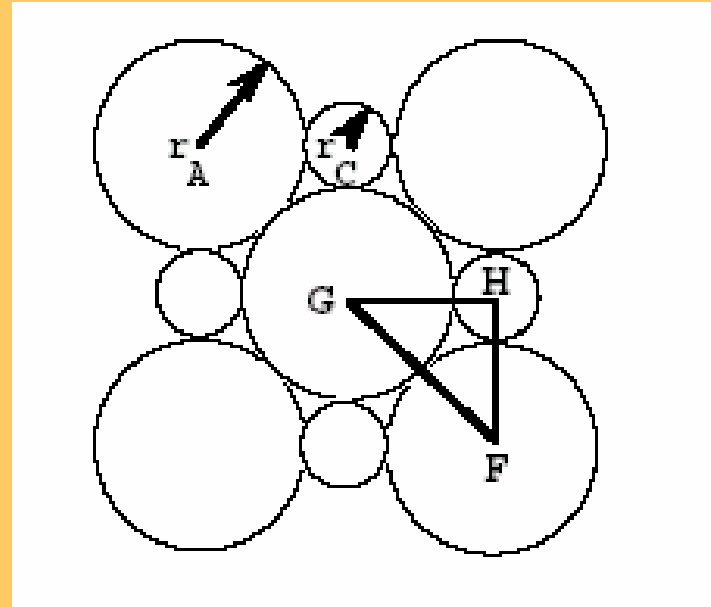
$$\overline{FH} = \overline{GH} = r_A + r_C$$

$$\overline{GH}^2 + \overline{FH}^2 = \overline{FG}^2$$

$$(r_A + r_C)^2 + (r_A + r_C)^2 = (2r_A)^2$$

$$r_A + r_C = \frac{2r_A}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{r_C}{r_A} = \left(\frac{2}{\sqrt{2}} - 1 \right) = 0.414$$



3) Compute the APF for CsCl using the ionic radii in Table 2.4 and assuming that the ions touch along the cube diagonals.

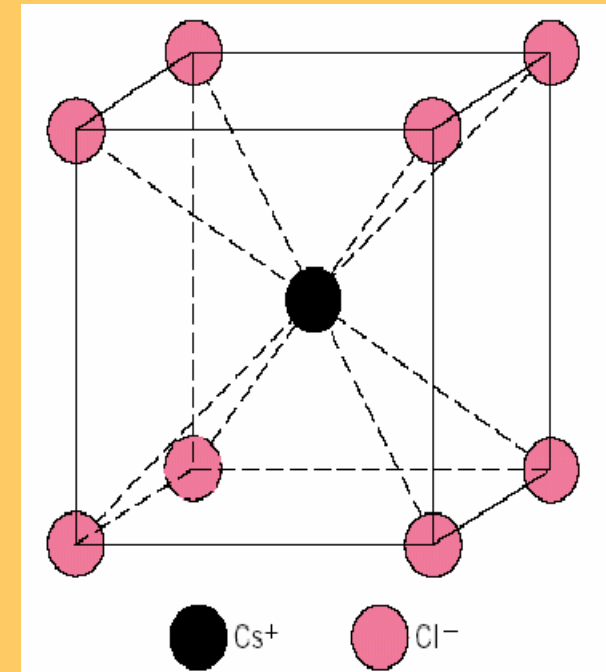
SOLUTION

$$r_{Cs^+} = 0.170nm, r_{Cl^-} = 0.181nm$$

$$V_s = \frac{4}{3}\pi[(0.170nm)^3 + (0.181nm)^3] \\ = 0.0454nm^3$$

$$a = \frac{2r_{Cs^+} + 2r_{Cl^-}}{\sqrt{3}} = \frac{2 \times 0.170 + 2 \times 0.181}{\sqrt{3}} \\ = 0.405nm$$

$$APF_{CsCl} = \frac{V_s}{V_c} = \frac{0.0454nm^3}{(0.405nm)^3} = 0.684$$



(5) 离子晶体密度计算

$$\rho = \frac{n'(\Sigma A_C + \Sigma A_A)}{V_C N_A} \quad (2.6)$$

n' = the number of formula units within the unit cell

ΣA_C = the sum of the atomic weights of all cations in the formula unit

ΣA_A = the sum of the atomic weights of all anions in the formula unit

V_C = the unit cell volume

N_A = Avogadro's number (6.023×10^{23} atoms/mol)

EXAMPLE PROBLEM 2.6

On the basis of crystal structure, compute the theoretical density for sodium chloride.

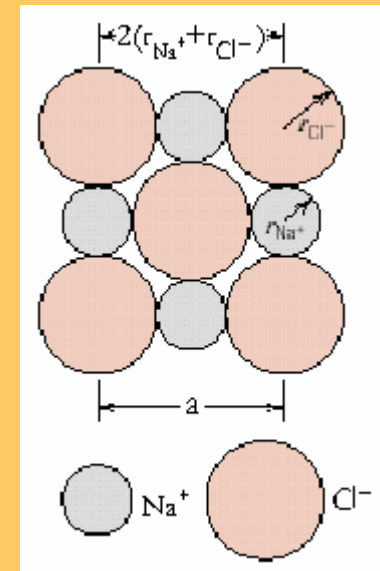
SOLUTION

$$\Sigma A_C = A_{Na} = 22.99 \text{ g / mol}$$

$$\Sigma A_A = A_{Cl} = 35.45 \text{ g / mol}$$

$$V_C = a^3 = (2r_{Na^+} + 2r_{Cl^-})^3$$

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{n'(A_{Na} + A_{Cl})}{(2r_{Na^+} + 2r_{Cl^-})^3 N_A} \\ &= \frac{4(22.99 + 35.45)}{[2(0.102 \times 10^{-7}) + 2(0.181 \times 10^{-7})]^3 (6.023 \times 10^{23})} \\ &= 2.14 \text{ g / cm}^3\end{aligned}$$



(5) 硅酸盐陶瓷 (*SILICATE CERAMICS*)

硅酸盐晶体是构成地壳的主要矿物、它们不仅是制造水泥、陶瓷、玻璃、耐火材料的主要原料，同时也往往是这些材料的主要构成部分。

硅酸盐的基本结构单元是硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ，
Si-O间离子键和共价键大约各占一半。



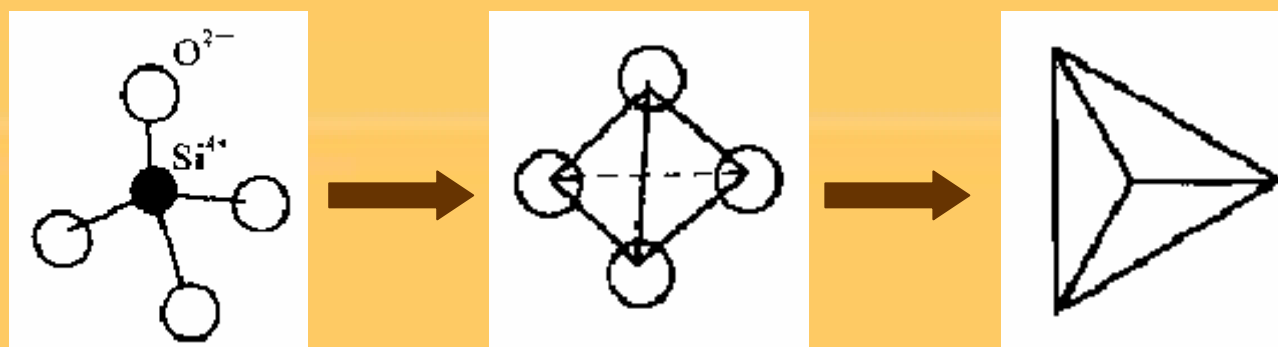
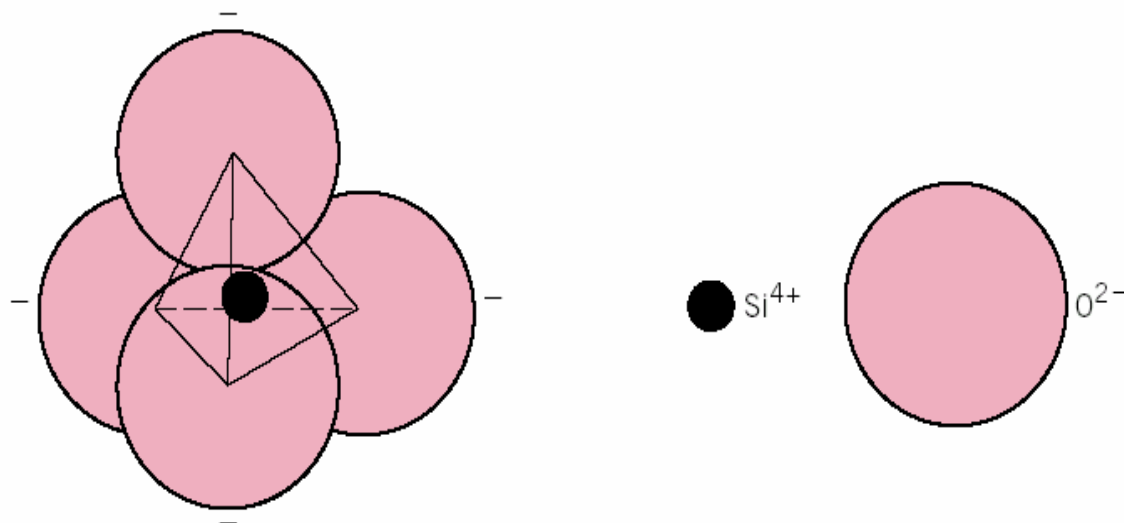


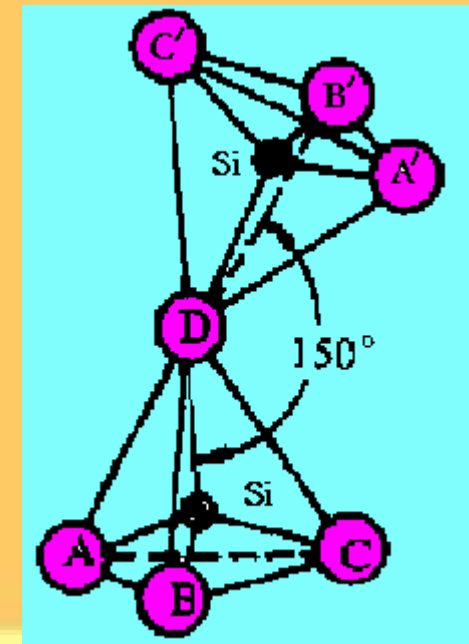
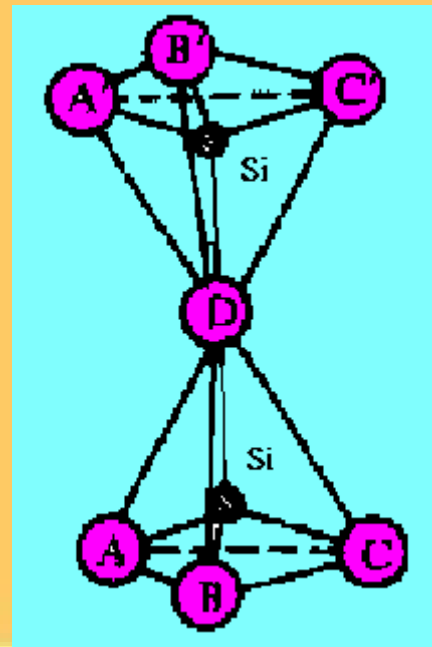
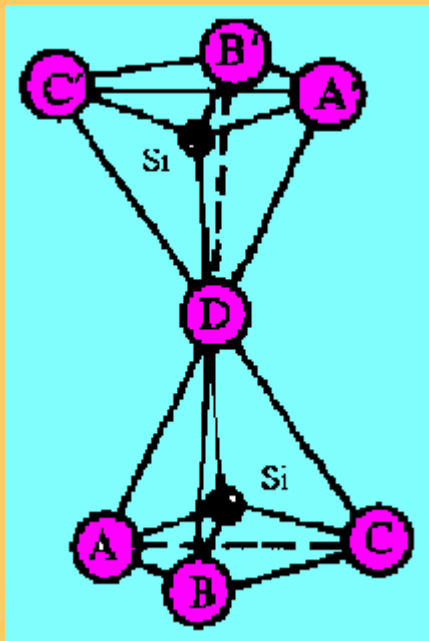
Fig. 2.10 A
silicon-oxygen (SiO_4^{4-})
tetrahedron.



硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 结构示意图

硅氧四面体通常以**共顶**的方式相联结。

例：二氧化硅有三个主要变体：石英（quartz）、鳞石英（tridymite）和方石英（cristobalite）。



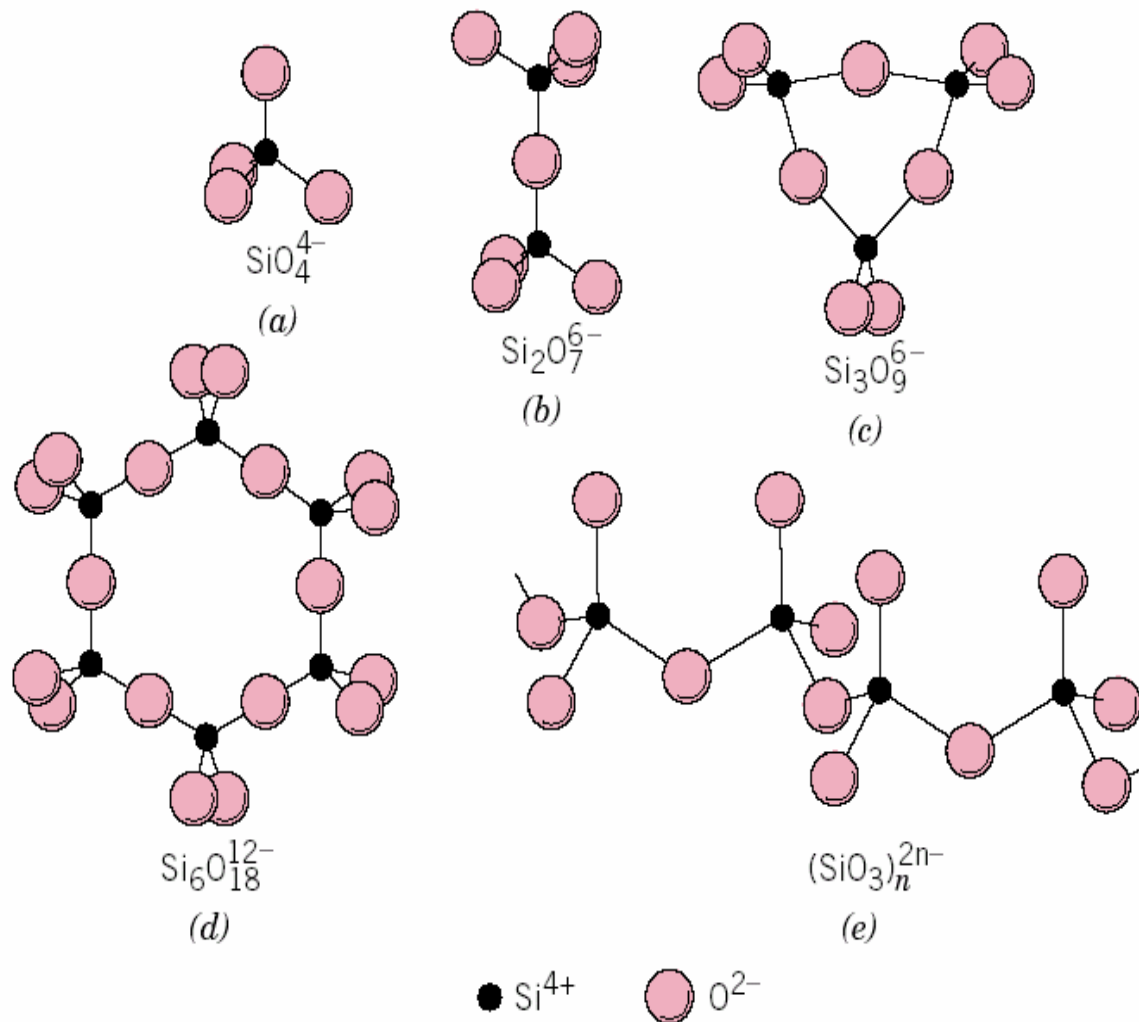
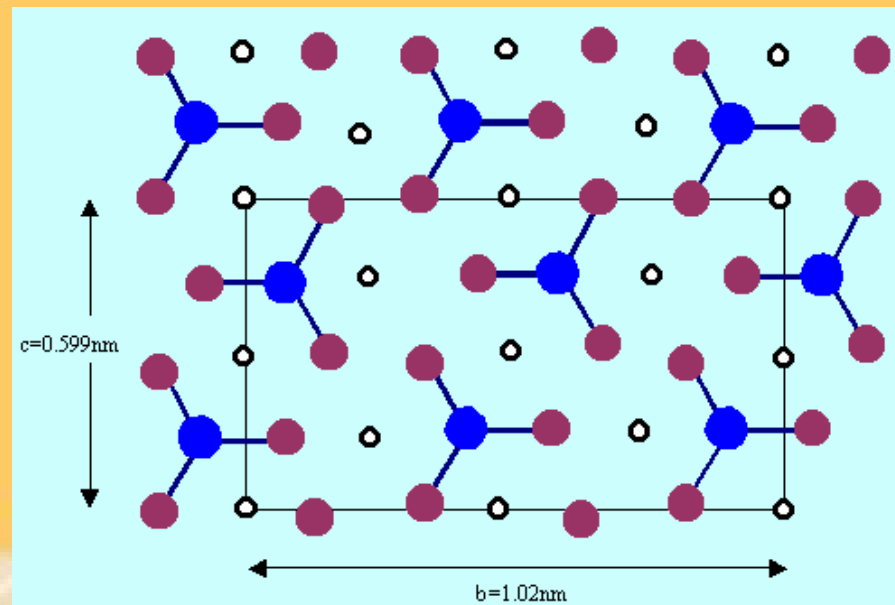


Fig. 2.12 Five silicate ion structures formed from SiO_4^{4-} tetrahedra.

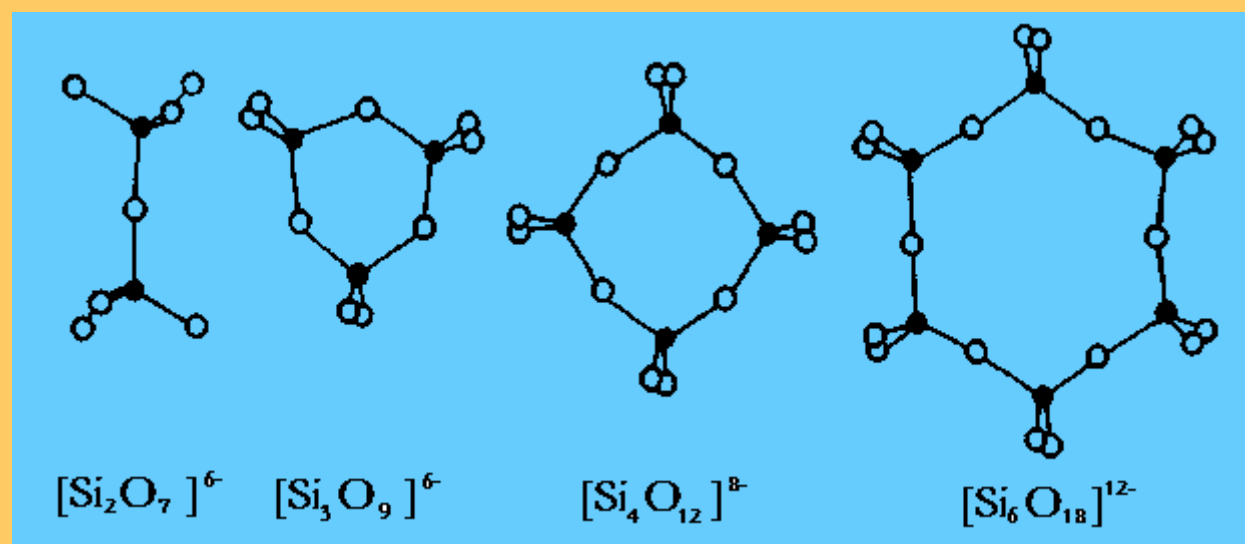
根据硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 与相邻硅氧四面体共顶的情况，在空间排列形成五种常见的硅酸盐结构形式。

- 1) 岛状结构硅酸盐 相邻硅氧四面体间不共顶，相互之间不联结而各自孤立存在。

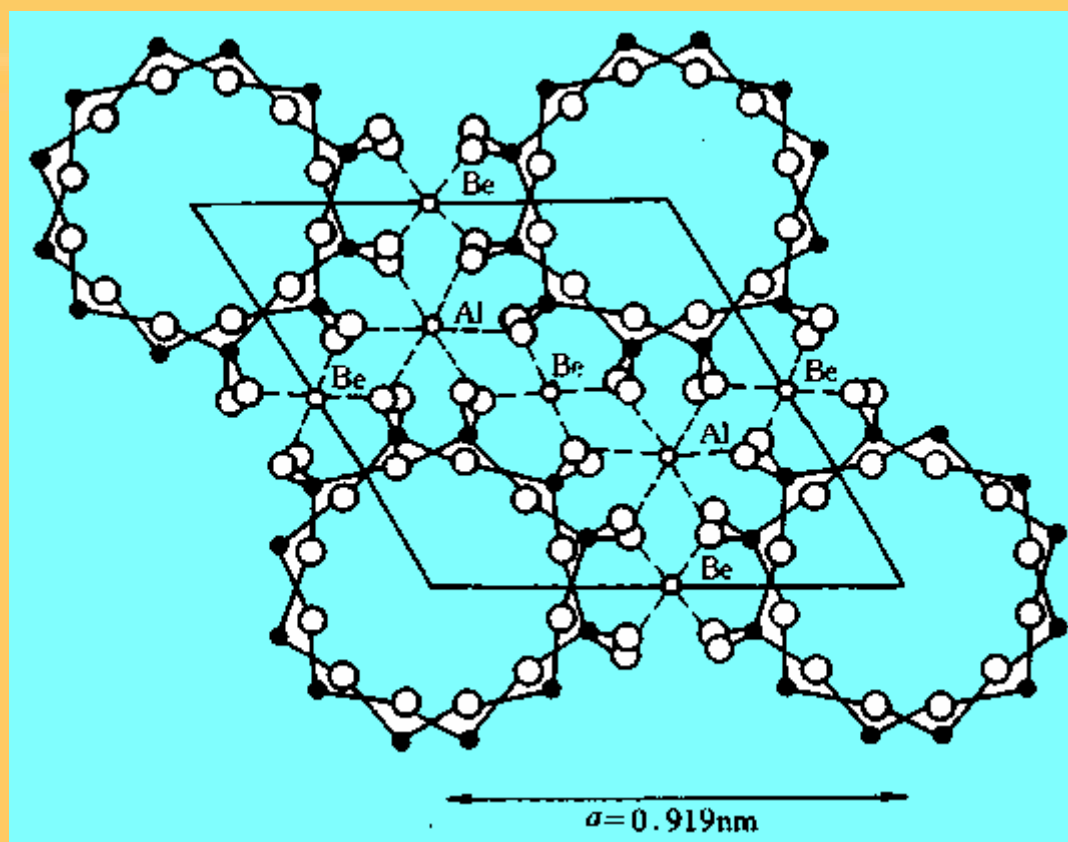


镁橄榄石(forsterite (Mg_2SiO_4))的结构

2) 群组状结构硅酸盐 硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 通过共用氧(桥氧)相连生成的2个、3个、4个或6个硅氧组群。



这些组群之间再由其他正离子按一定的配位形式构成硅酸盐结构。



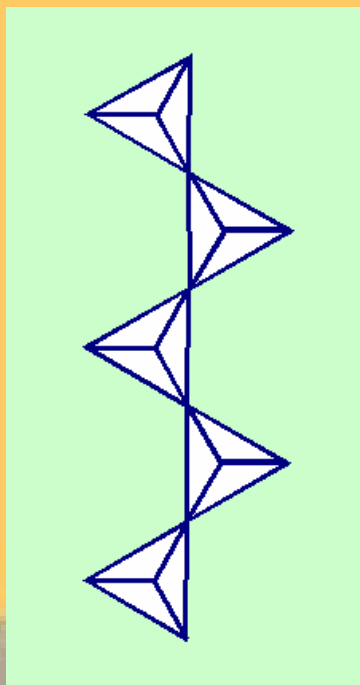
绿宝石 ($\text{Ba}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$) 的结构



3) 链状结构硅酸盐

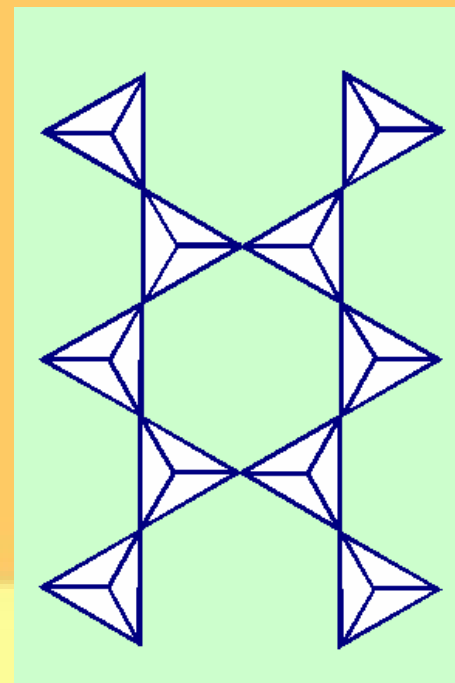
单链结构单元

的分子式 $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$



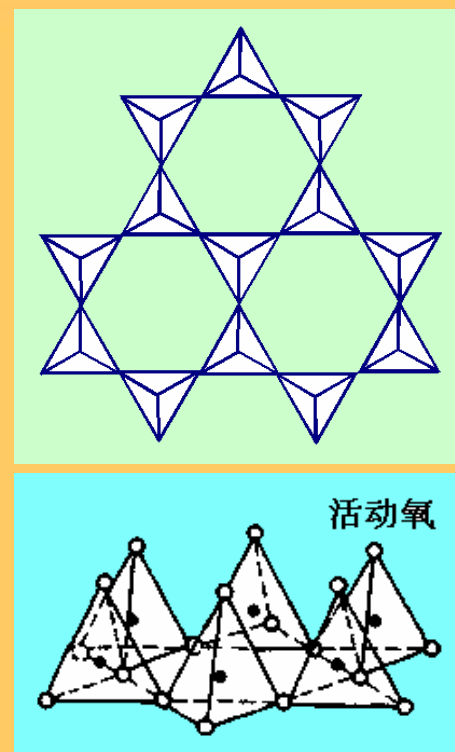
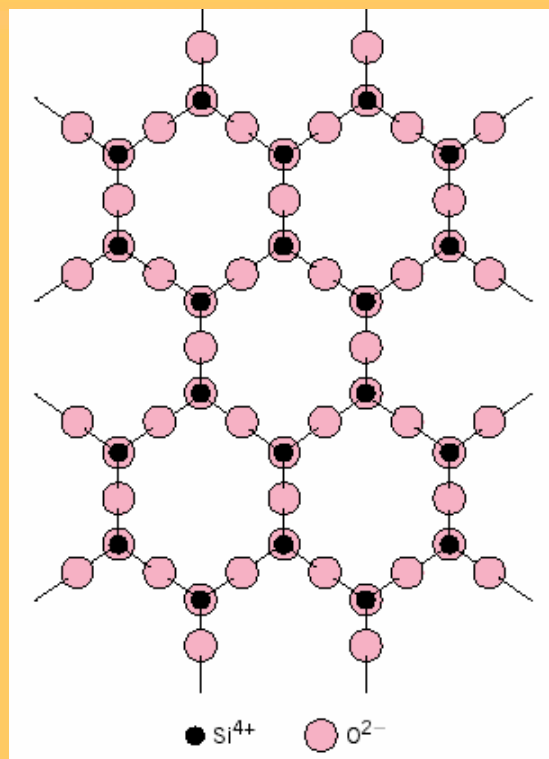
双链结构单元

的分子式 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$



4) 层状结构硅酸盐

硅氧四面体共用三顶。



在层状硅酸盐结构中，层内Si-O键和Me-O键要比层与层之间分子键或氢键强得多,因此这种结构容易从层间剥离，形成片状解理。

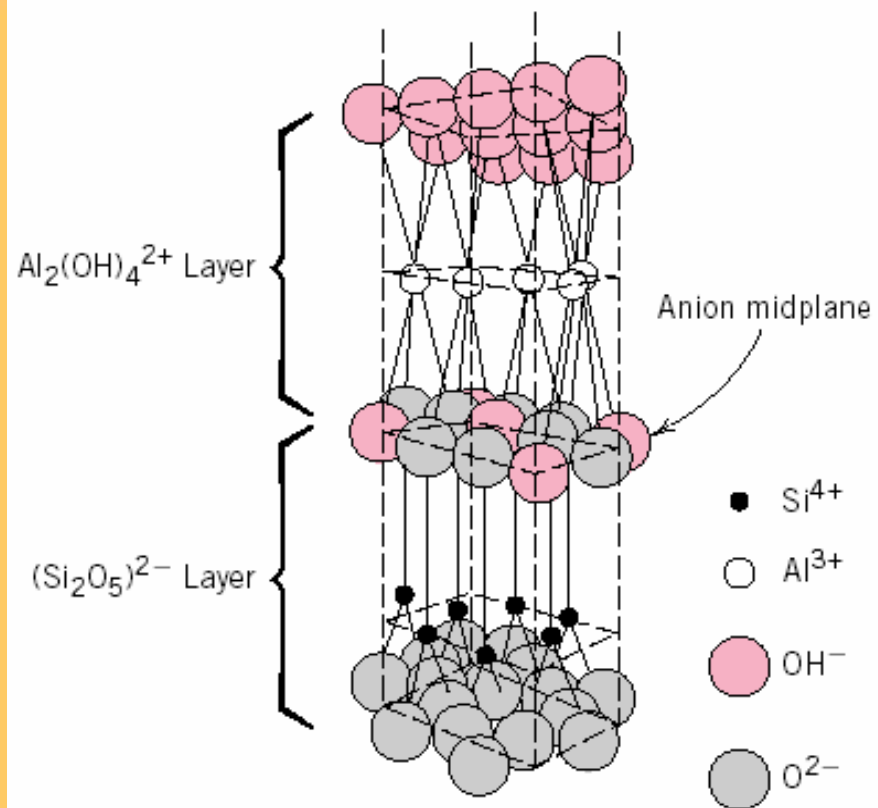
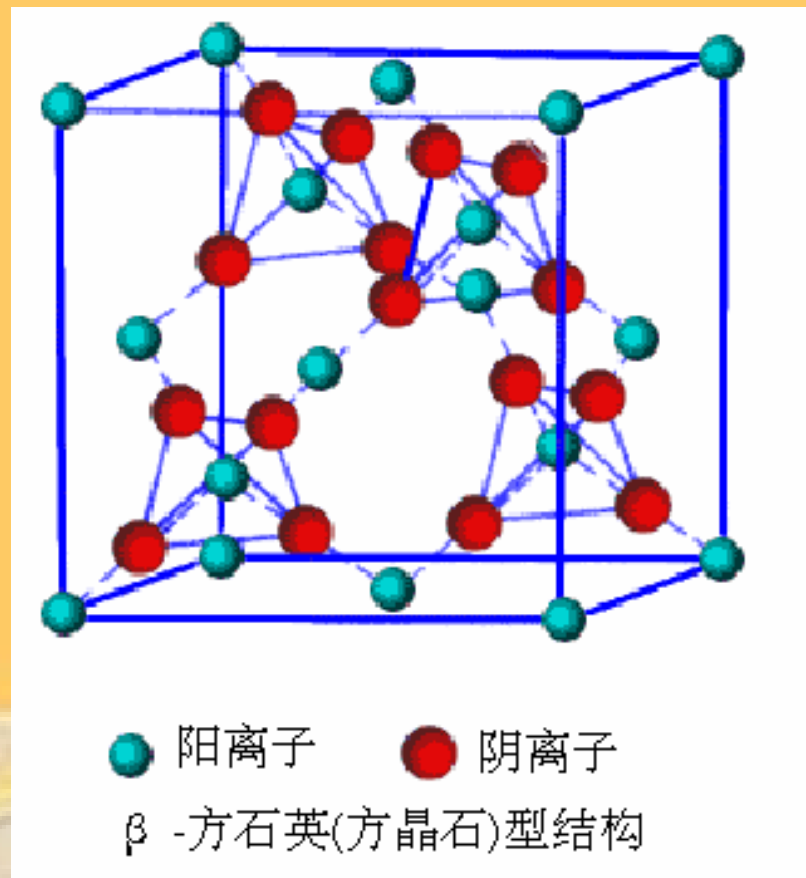


Fig. 2.14 The structure of kaolinite clay. (Adapted from W. E. Hauth, "Crystal Chemistry of Ceramics," *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 30, No. 4, 1951, p. 140.)

5) 架状结构硅酸盐 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中的氧离子全部共用。因此，架状结构的硅氧结构单元化学式： SiO_2



1.4.3 晶态碳 (*carbon*)

碳是自然界中分布很广的元素，在地壳中的含量为0.018%(wt)，是第16位最丰富元素。

(1) 金刚石 (*Diamond*)

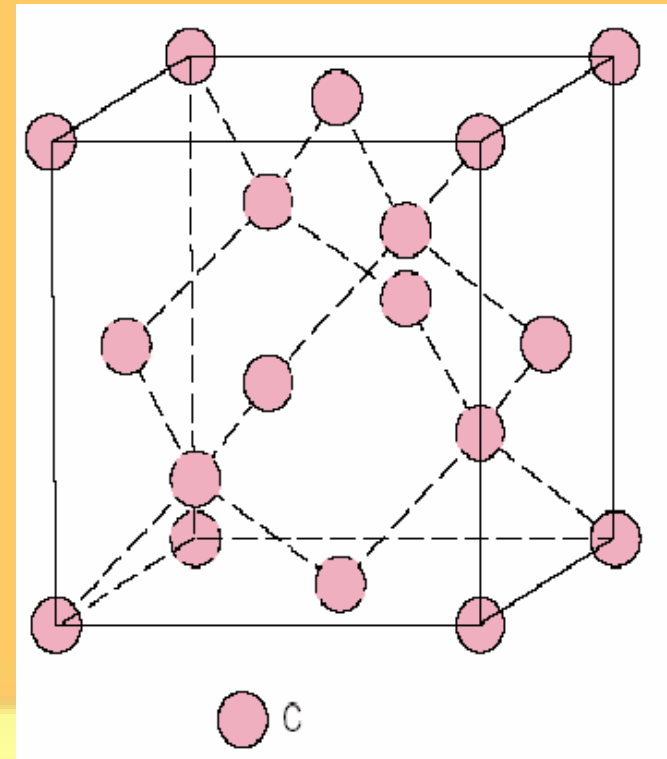
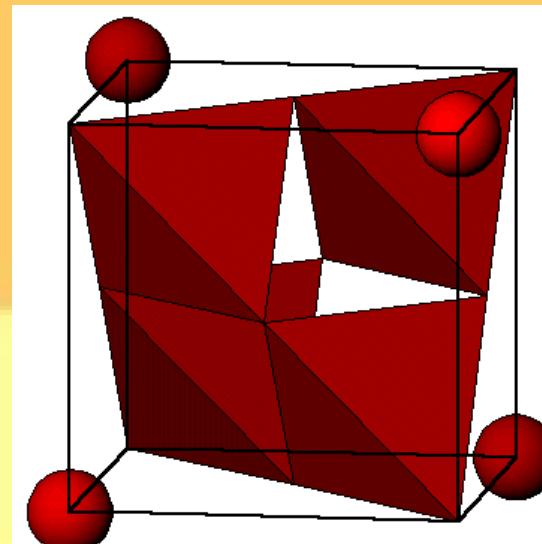
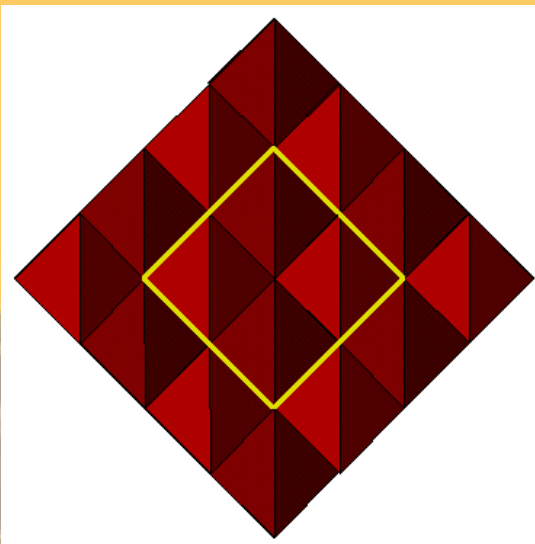
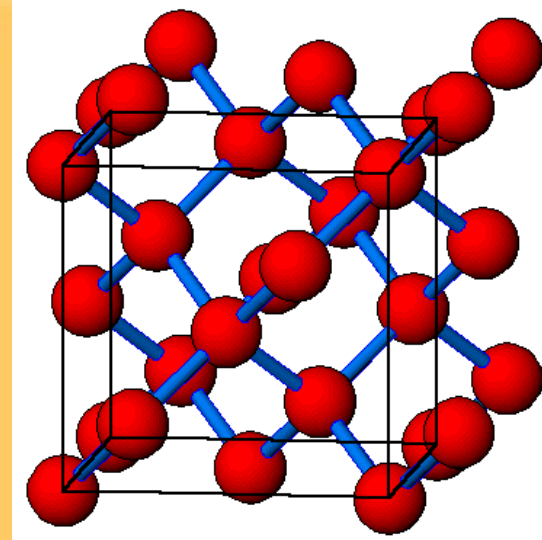
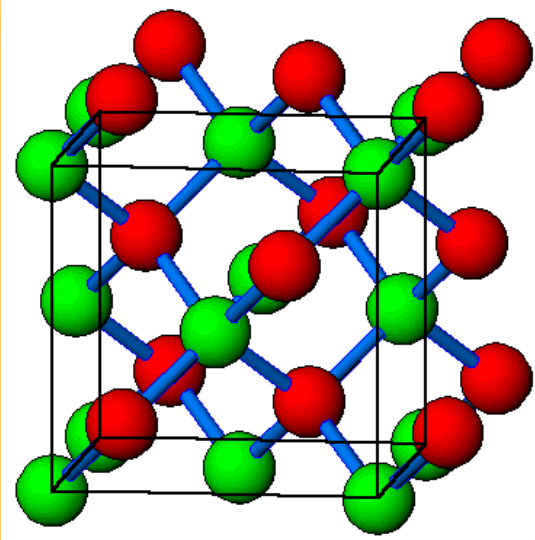


FIGURE 2.16 A unit cell for the diamond cubic crystal structure.

Sphalerite (ZnS) vs Diamond



(2) 石墨 (*Graphite*)

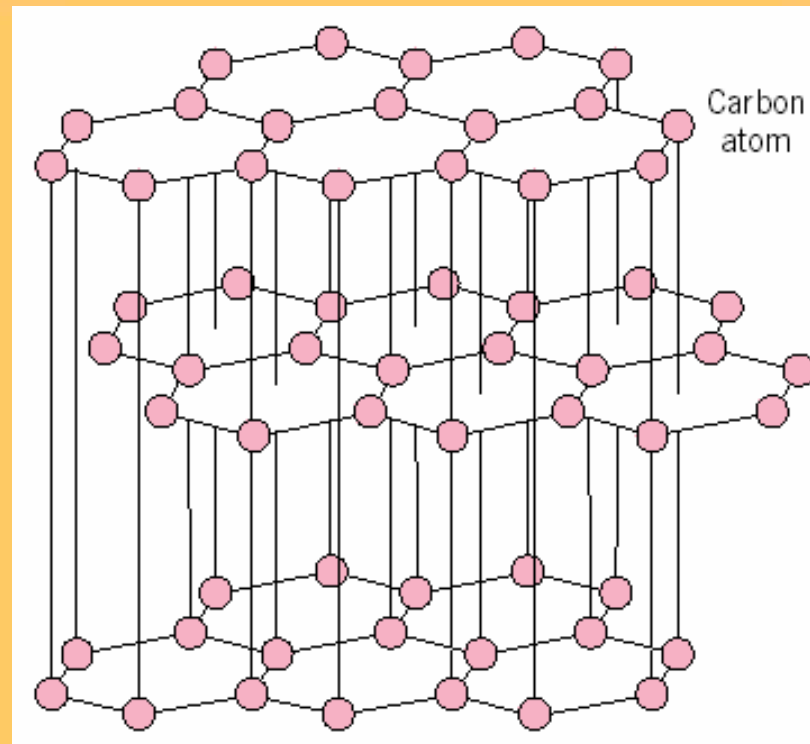


Fig. 3.17 The structure of graphite.

(2) C_{60} (*fullerene*)

60个碳原子组成的20个六元环和12个五元环，共60个顶点构成*fullerene* 球。

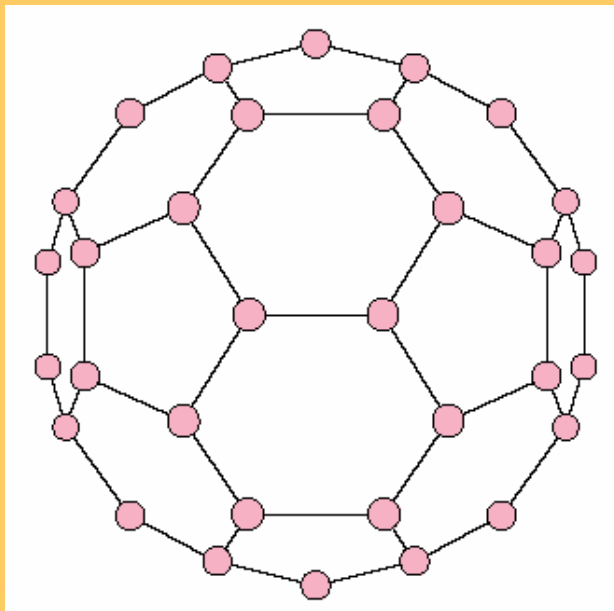
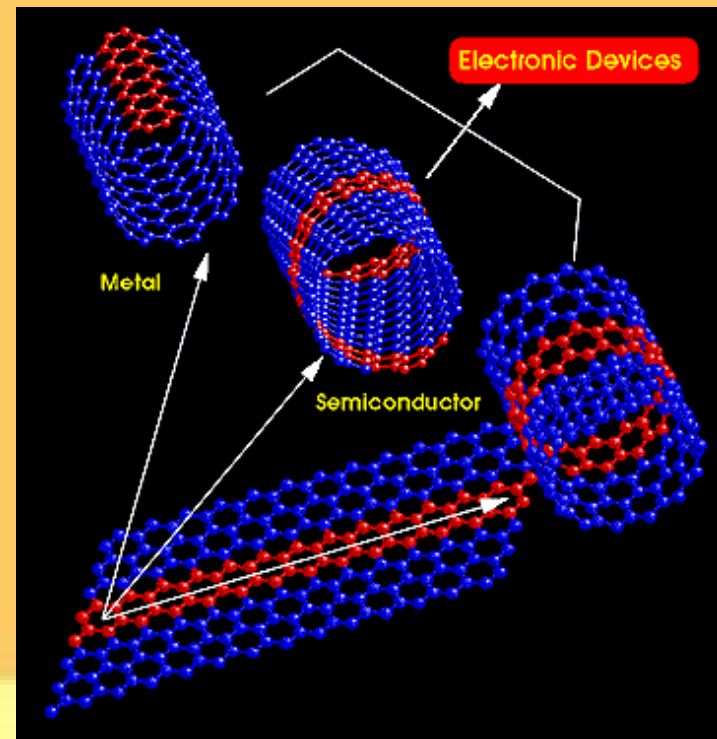


Fig. 2.18 The structure of a C_{60} molecule.



C60分子因其鲜明的结构特征、完美的结构对称性、三维共轭、活泼的化学反应性及很强的电子亲和力和还原性等独特的物理化学性质，成为自90年代以来国际上的前沿领域和热点课题之一。富勒烯新材料具有许多不寻常特性，在太阳能电池、光导、分子电子器件、药物以及催化剂等现代科技领域存在着潜在应用前景。目前，随着富勒烯研究的不断发展，基于富勒烯的纳米结构材料的研究在高科技材料领域引起广泛关注。富勒烯，特别是C60是否能够在一定条件下形成新的聚集态结构，能否可控生长形成稳定形态的“管”“线”，为世界范围材料科学家所关注。对于C60新的聚集态结构——C60纳米管、线等，几年来国内外许多研究组进行了深入研究。



1.4.4 合金相的晶体结构

(1) 基本概念

合金(**alloy**): 由两种或两种以上的金属或金属与非金属经熔炼、烧结或其他方法组合而成并具有金属特性的物质。

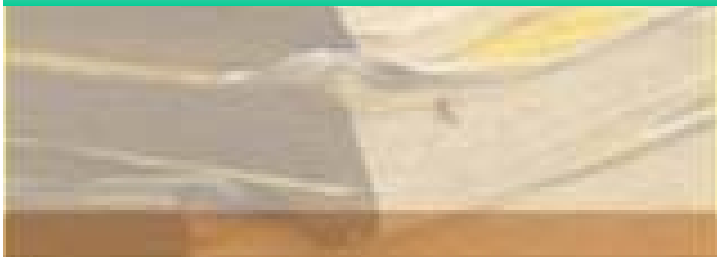


组元 (元)：组成合金的基本的独立的物质。组元可以
(*component*) 是金属和非金属元素，也可以是化合物。

两个组元组成的合金称为二元合金 (*binary alloy*) ；

三个组元组成的合金称为三元合金 (*ternary alloy*) ；

三个以上组元组成的合金则称为多元合金 (*polynary alloy*)。



合金系： 由给定组元配制成的一系列成分不同的合金组成的合金系统。两个组元组成的为**二元系**，三个组元组成的为**三元系**，更多组元组成的称为**多元系**。

相 (phase) : 合金中具有同一聚集状态、同一晶体结构和性质并以界面相互隔开的均匀组成部分。合金在固态下可以形成均匀的**单相合金**，也可能是由几种不同的相所组成的**多相合金**。



在液态下，大多数合金的组元均能相互溶解，成为均匀的液体，因而只具有一个液相。在凝固后，由于各组元的晶体结构、原子结构等不同，各组元间的相互作用不同，在固态合金中可能出现不同的相结构（phase structure），主要有固溶体（solid solution）和金属化合物（intermetallic compound）两大类，统称合金相。

合金相 { 固溶体（*solid solution*）
金属化合物（*intermetallic compound*）



固溶体：溶质原子溶入固态的溶剂中，并保持溶剂晶格类型而形成的相。
(***solid solution***)

按溶质原子位置 { 置换固溶体 (*substitutional solid solution*)
 { 间隙固溶体 (*interstitial solid solution*)

按固溶度 { 有限固溶体
 { 无限固溶体

按溶质原子分布 { 有序固溶体
 { 无序固溶体



(2) 固溶体

1) 置换固溶体

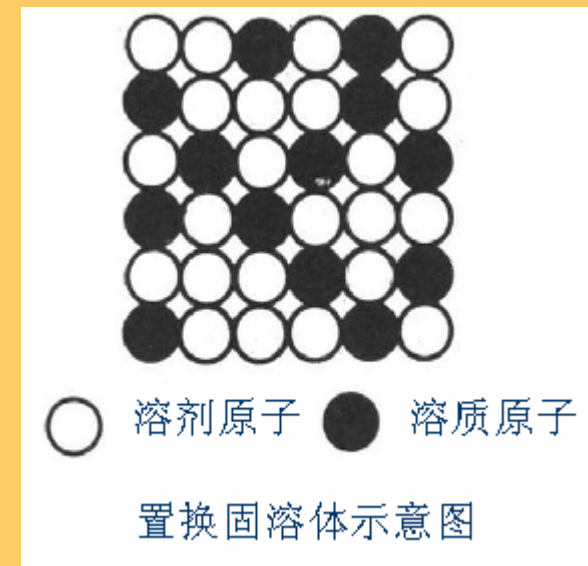
溶质原子位于晶格点阵位置的固溶体。

影响置换固溶体溶解度的因素：

- a. 原子尺寸：原子尺寸差越小，越易形成置换固溶体，且溶解度越大。

$$\Delta r = (r_A - r_B) / r_A$$

当 $\Delta r < 15\%$ 时，才有可能形成无限固溶体。

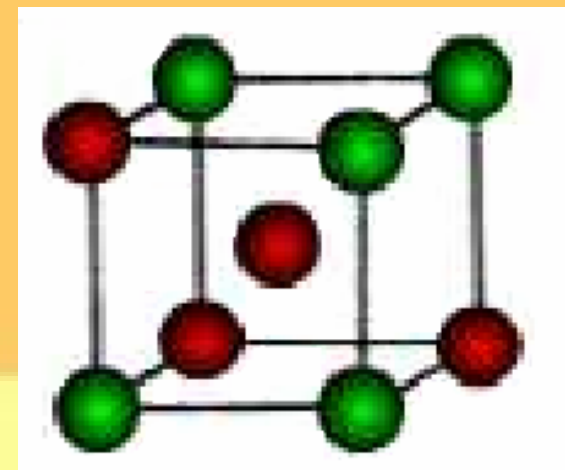
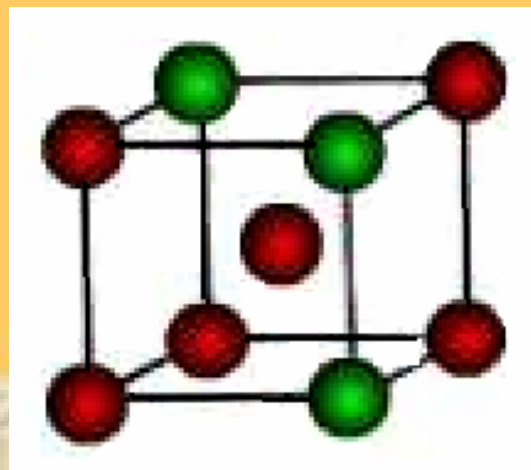
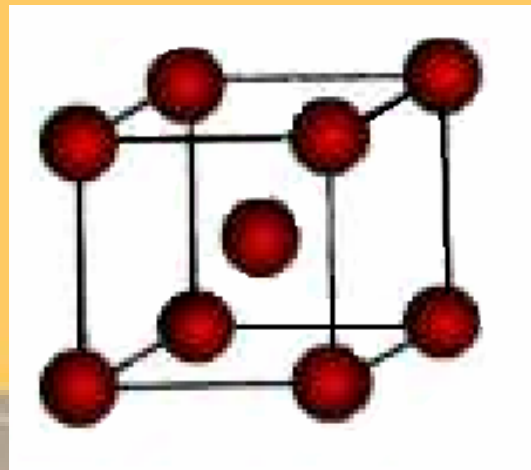
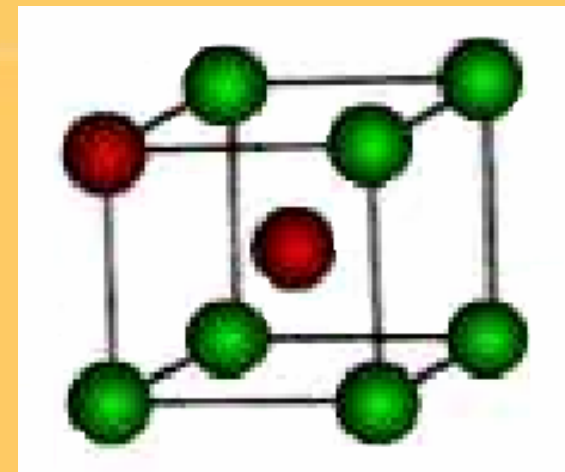
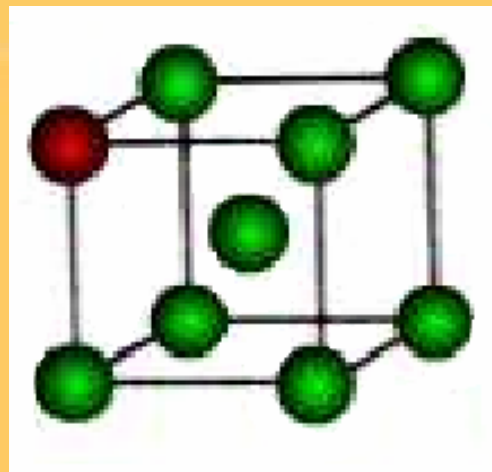
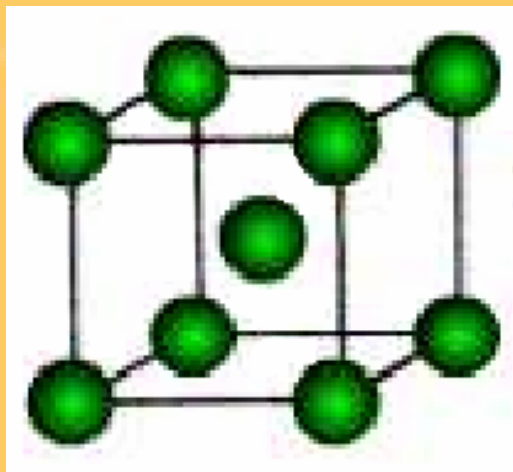


- b. 晶体结构: 结构相同, 溶解度大, 晶体结构相同是组元间形成无限固溶体的必要条件。
- c. 电 负 性: 电负性差 $\Delta X < 0.4 \sim 0.5$, 易形成固溶体; $\Delta X > 0.4 \sim 0.5$, 倾向于形成稳定的化合物。
- d. 电子浓度: 电子浓度 (合金中价电子数目与原子数目的比值) e/a 越大, 溶解度越小。

$$\frac{e}{a} = \frac{A(100-x) + Bx}{100}$$

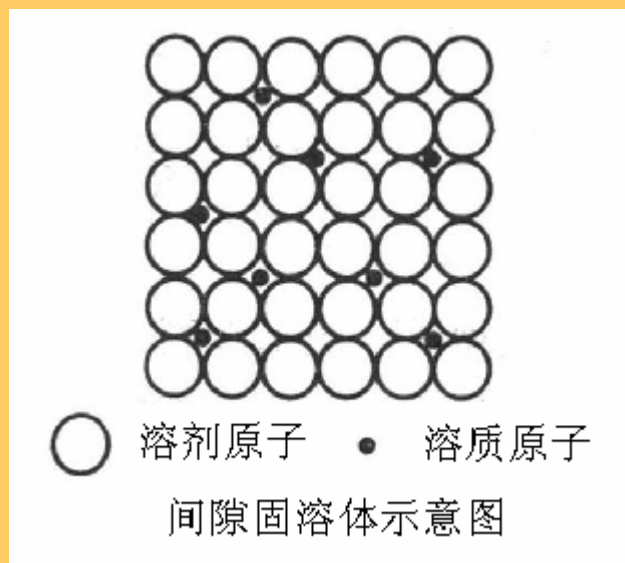
A、B分别为溶剂和溶质的原子价
 x 为溶质的原子百分数

在计算电子浓度时，需要确定金属元素的原子价，通常是对应于它们在周期表中的族数而依次变化，如**Cu**为**1**价，**Zn**为**2**价，**Ga**为**3**价，等等。但过渡族金属元素的原子价较难确定，是一个有争议的问题，在计算电子浓度时通常定为零价，这是因为其原子的**d**壳层未被填满，故在合金中虽可贡献出最外层电子，却又要吸收电子来填充**d**壳层，实际上的作用为零。



2) 间隙固溶体

间隙固溶体：溶质原子分布于溶剂晶格间隙而形成的固溶体。



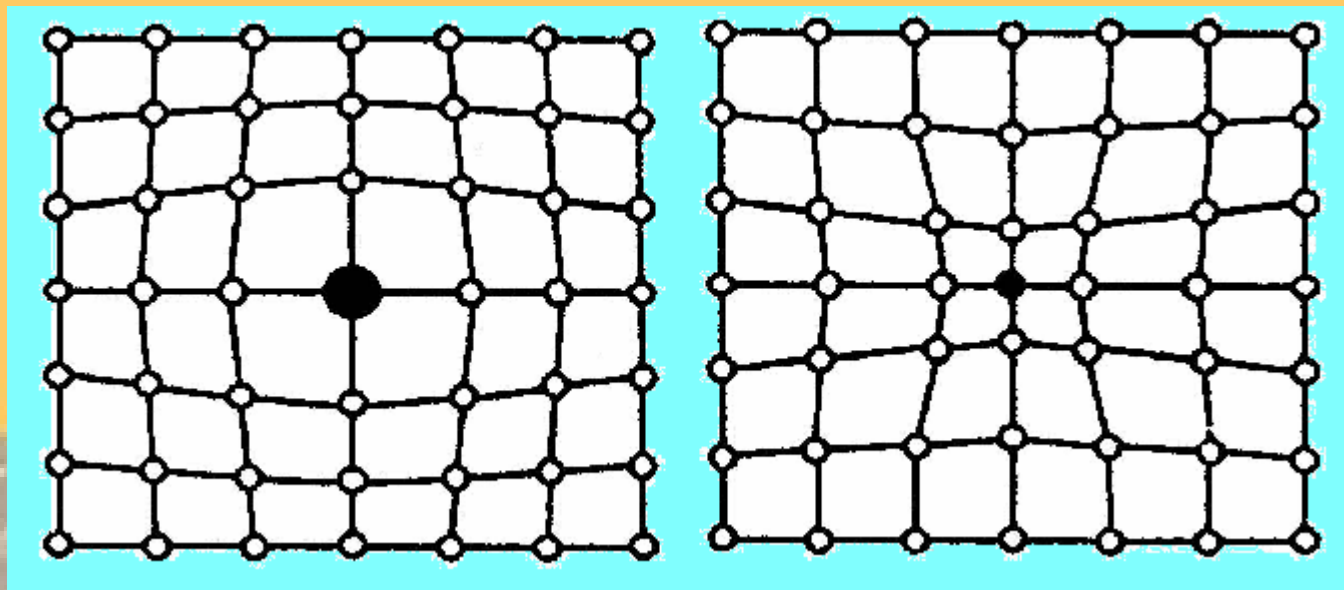
➤原子尺寸差大($\Delta r > 41\%$), 溶质原子半径较小($< 0.1\text{nm}$) 的非金属元素溶入金属晶体的间隙。如碳、氢、氮、硼等。

➤间隙固溶体的溶解度不仅与溶质原子的大小有关, 也与溶剂晶格中的间隙形状和大小等因素有关。而且在间隙固溶体中, 由于间隙的数量总是有限的, 因此间隙固溶体只能是有限固溶体, 而且其溶解度也不可能很大。

3) 固溶体的结构

a. 晶格畸变

形成固溶体时，虽然仍保持溶剂的晶体结构，但由于溶质原子的大小与溶剂不同，形成固溶体时必然产生**晶格畸变**（或称**点阵畸变**）。



在形成间隙固溶体时，晶格常数总是随溶质原子的溶入而增大。形成置换固溶体时，若溶质原子比溶剂原子大，则溶质原子周围晶格发生膨胀，平均晶格常数增大；反之，若溶质原子较小，则溶质原子周围晶格发生收缩，使固溶体的平均晶格常数减小。



b. 微观不均匀性

在固溶体中，溶质原子分布可能是**无序**（Random）的，即它们呈统计分布，也可能是**部分**和**完全有序**（Ordered）的，但完全有序的固溶体，通常把它归类为化合物，在后面讨论。

溶质原子完全无序分布仅是一种理想情况。处于热力学平衡的固溶体可认为在宏观尺度是均匀的，而在原子尺度是不均匀的。

固溶体中溶质原子的不均匀分布会形成**丛聚**（**偏聚**，Cluster）或**短程有序**。



取决于同类原子
和异类原子间结合力
的相对大小。

无序分布

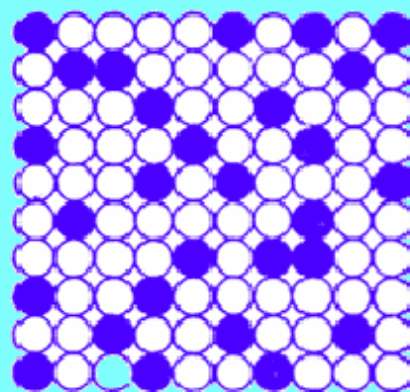
$$e_{AB} = \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2}$$

偏聚状态

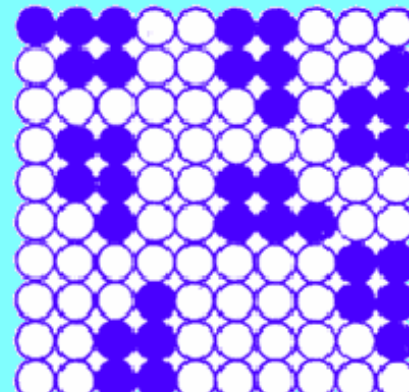
$$e_{AB} > \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2}$$

短程有序

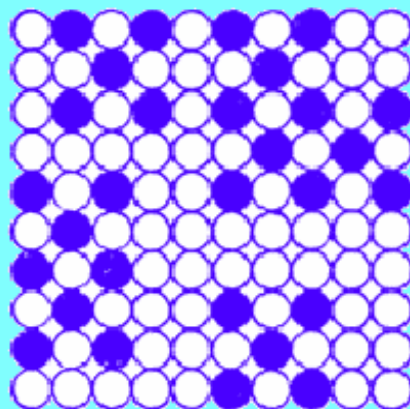
$$e_{AB} < \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2}$$



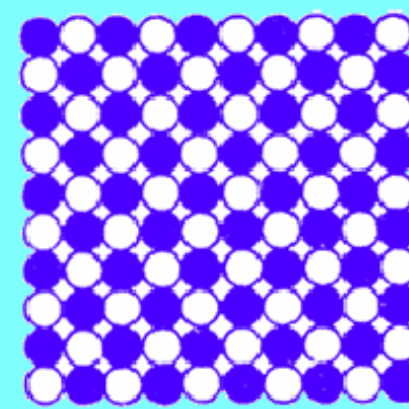
完全无序



偏聚



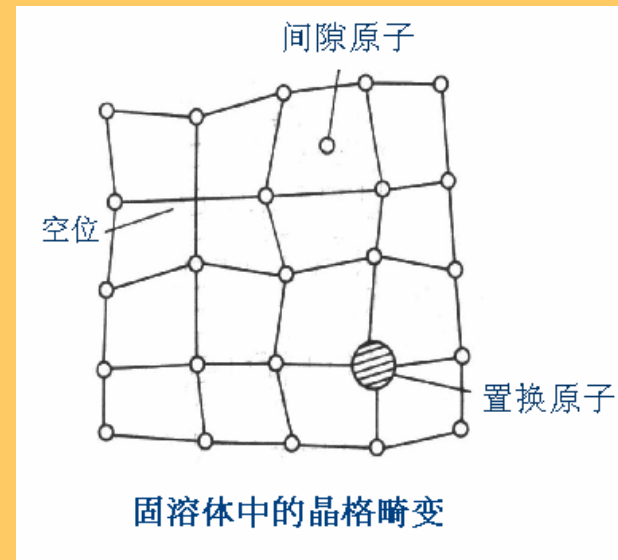
部分有序



完全有序

2) 固溶体的性质

与纯金属相比，由于溶质原子的溶入导致固溶体**晶格畸变**（或称**点阵畸变**），导致**力学性能、物理和化学性能**产生了不同程度的变化。



固溶强化(solid solution hardening): 由于溶质原子的溶入而引起的强化效应，即强度、硬度提高，塑性和韧性有所下降。间隙固溶体的强化效果高于置换固溶体。固溶强化是提高金属材料机械性能的重要**重要途径**之一。

(3) 金属化合物

金属(间)化合物: 由金属与金属, 或金属与类金属元素之间形成的化合物, 也称为中间相。

中间相可以是化合物, 也可以是以化合物为基的固溶体。

中间相晶体结构不同于组成元素。组元原子在中间相中各占一定的点阵位置, 呈有序排列。



多数中间相是金属之间或金属与类金属之间的化合物，其结合是**以金属键为主**，因此它们多具有金属性，其性能不同于组元，往往有明显的改变。

中间相 { 正常价化合物 (normal valence compound)
电子化合物 (electron compound)
(电子相)
间隙型化合物 (interstitial compound)

中间相通常是按一定的或大致一定的原子比结合起来，可用化学分子式来表示。有相当一部分中间相，其成分可在一个范围内变化。因此**化学式只表示其大致成分**。

1) 正常价化合物

由两种电负性差值较大的元素按通常的化学价规律形成的化合物。

形成条件: 通常由金属与周期表中IVA、VA、VIA族一些电负性较强的元素形成。

键型: 电负性差值 \downarrow , 主要键合方式从离子键 \rightarrow 共价键 \rightarrow 金属键。即电负性差值 \uparrow , 化合物稳定性 \uparrow , 愈接近离子键合, 反之趋向于金属键合。

正常价化合物包括从离子键、共价键过渡到金属键为主的一系列化合物。

特点

正常价化合物符合化合价规律

固溶度范围极小，在相图上为一条垂直线

组元原子间的结合往往含有金属结合的成分

分子式一般有 AB 、 AB_2 (或 A_2B)、 A_3B_2 等类型

晶体结构通常对应同类分子式的离子化合物结构

正常价化合物具有较高的硬度和脆性

2) 电子化合物（电子相）

电子化合物不遵循原子价规律，而是按照一定的电子浓度组成一定晶体结构的化合物。

形成条件：

由IB族或过渡族元素与IIB、IIIA、IVA、VA族元素组成。

特点

虽然可用化学分子式表示，但不符合化合价规律
成分在一定范围内变化，可视其为以化合物为基的固溶体

原子间结合的性质是金属键，故电子化合物具有明显的金属特性

有很大的溶解度，以 β 、 γ 、 ε 相称

其性能与固溶体接近，强度不高

其电子浓度和晶体结构有明确的对应关系

常见的电子化合物及其结构类型

合金系	电 子 浓 度		
	$\frac{3}{2} \left(\frac{21}{14} \right) \beta \text{ 相}$	$\frac{21}{13} \gamma \text{ 相}$	$\frac{7}{4} \left(\frac{21}{12} \right) \varepsilon \text{ 相}$
	晶 体 结 构		
	体心立方晶格	复杂立方晶格	密排六方晶格
Cu-Zn	CuZn	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃
Cu-Sn	Cu ₅ Sn	Cu ₃₁ Sn ₈	Cu ₃ Sn
Cu-Al	Cu ₃ Al	Cu ₉ Al ₄	Cu ₅ Al ₃
Cu-Si	Cu ₅ Si	Cu ₃₁ Si ₈	Cu ₃ Si
Fe-Al	FeAl		
Ni-Al	NiAl		

3) 间隙型化合物

形成条件:

由过渡族金属（大原子）与H、N、C、B（小原子）等组成。

结构特点:

结构取决于非金属原子半径与金属原子半径的比值

当 $r/R < 0.59$ 时，化合物的晶体结构为简单、密排，称为**间隙相**，包括一些氢化物、氮化物、碳化物：

当 ≥ 0.59 时，化合物的晶体结构很复杂，称为**间隙化合物**，包括一些碳化物、硼化物。

间隙固溶体：保留基体金属的晶体结构

间隙型化合物：晶体结构与基体不同



成分特
点：

成分可变，有一定的成分范围

性能特
点：

高硬度、高熔点



4) 金属化合物的性质和应用

由于原子键合和晶体结构的多样性，使得金属化合物具有许多特殊的物理、化学性能。

- a 具有超导性质，如 Nb_3Ge ， Nb_3Al 等；
- b 具有特殊电学性质，如 InTe-PbSe 半导体材料；
- c 具有强磁性，如稀土元素与 Co 的化合物；
- d 具有奇特吸释氢本领，如 LaNi_5 ， FeTi 等；
- e 具有耐热特性， Ti_3Al ， FeAl ， Ni_3Al ， Fe_3Al 等；
- f 具有形状记忆效应、超弹性和消震性，如 TiNi ， CuZn



1.4.5 聚合物（高分子）的结构(Polymer Structures)

(1) 基本概念

高分子化合物：

由一种或多种简单低分子化合物聚合而成的相对分子质量很大（ $>10^4$ ）的化合物，又称**聚合物**或**高聚物**。

高分子材料：

以高分子化合物为主要组分材料。

单体：
(**monomer**)

单个分子存在的稳定状态；是化合物独立存在的基本单元；是合成聚合物的起始原料。如 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ， $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 等。



链节： 组成大分子链的重复连接的基本单元。

(mer units) $[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -]$

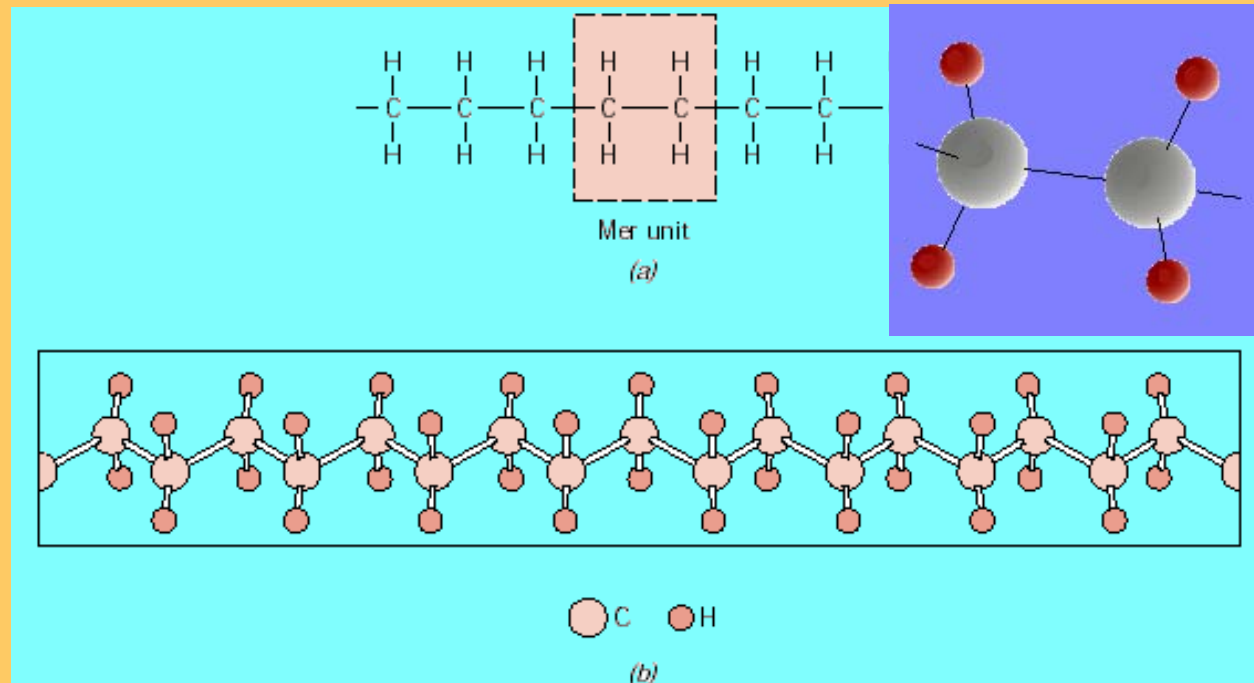


FIGURE 4.1 For polyethylene, (a) a schematic representation of mer and chain structures, and (b) a perspective of the molecule, indicating the zigzag backbone structure.

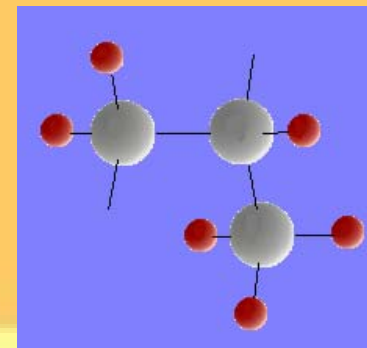
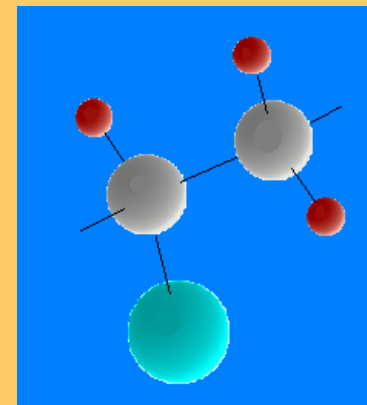
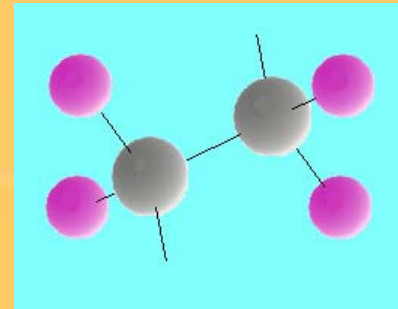
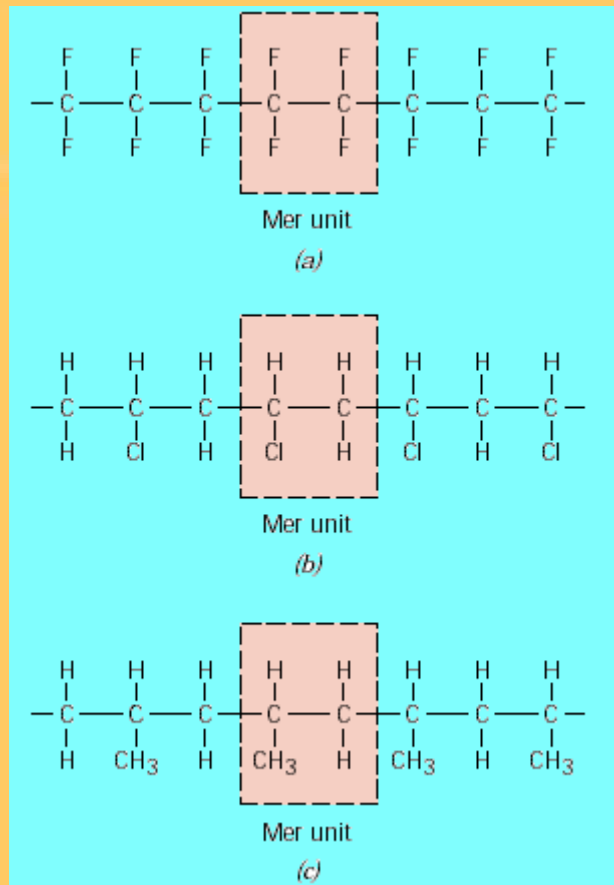


FIGURE 4.2 Mer and chain structures for
 (a) polytetrafluoroethylene
 (b) polyvinyl chloride
 (c) polypropylene

聚合度: 大分子链中链节的重复次数。
(degree of polymerization) 它反映大分子链的长短和相对分子质量的大小。

官能度: 在一个单体上能和别的单体发生键合的位置数目。
(functionality)

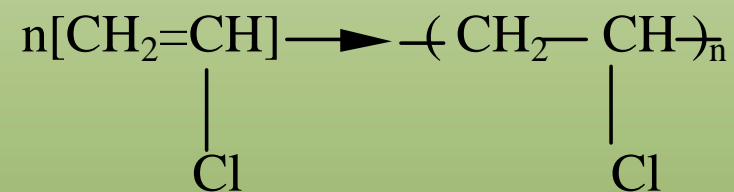
多分散性: 高分子化合物中各个分子的相对分子质量不相等的现象。多分散性决定了它的物理和力学性能的大分散度。



一些物质的相对分子量

化合物			相对分子量
低分子	无机	铁	55.8(相对原子量)
		水	18
		石英	60
	有机	甲烷	16
		苯	78
		三硬脂酸甘油酯	890
高分子	天然	天然纤维素	~570 000
		丝蛋白	~150 000
		天然橡胶	200 000~500 000
	合成	聚氯乙烯	12 000~160 000
		聚甲基丙烯酸甲酯	50 000~140 000
		尼龙66	20 000~25 000

例如：聚氯乙烯分子是由 n 个氯乙烯分子打开双键彼此连接起来形成的大分子链，即：



其中氯乙烯为单体， $\text{-(CH}_2\text{—CHCl)-}$ 为链节， n 为聚合度，聚合度反映了大分子链的长短和分子量的大小。可见高分子的分子量 (M) 是链节分子量 (M_0) 与聚合度的乘积 $M=M_0 \times n$ 。

平均相对分子质量:

Molecular mass

molar mass

relative molecular mass

由于多分散性，高分子化合物的相对分子质量通常用平均分子质量表示。常用的有**数均分子质量**(number-average molecular weight)和**重均分子质量**(weight-average molecular weight)。

$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i \quad (4.3a)$$

$$\overline{M}_w = \sum w_i M_i \quad (4.3b)$$

EXAMPLE PROBLEM 4.1

Assume that the molecular weight distributions shown in Figure 4.3 are for polyvinyl chloride. For this material, compute

- (a) the number-average molecular weight;
- (b) the number-average degree of polymerization;
- (c) the weight-average molecular weight.

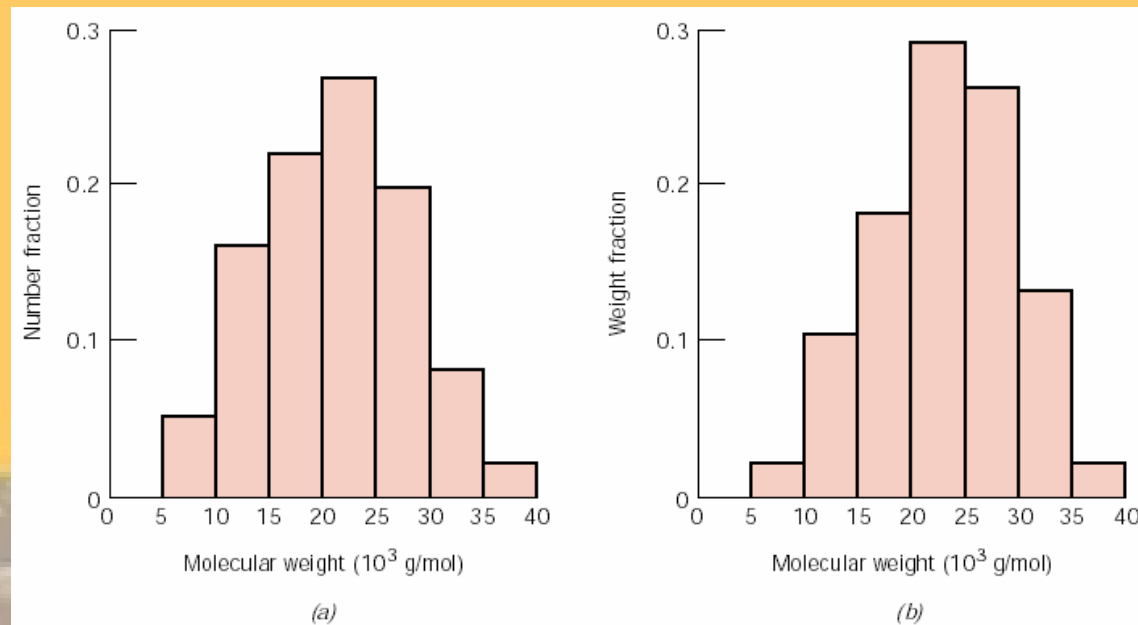


Figure 4.3

SOLUTION (a)

Table 4.4a Data Used for Number-Average Molecular Weight Computations in Example Problem 4.1

<i>Molecular Weight Range (g/mol)</i>	<i>Mean M_i (g/mol)</i>	x_i	$x_i M_i$
5,000- 10,000	7,500	0.05	375
10,000- 15,000	12,500	0.16	2000
15,000- 20,000	17,500	0.22	3850
20,000- 25,000	22,500	0.27	6075
25,000- 30,000	27,500	0.20	5500
30,000- 35,000	32,500	0.08	2600
35,000- 40,000	37,500	0.02	750
			$\overline{M}_n = 21,150$

SOLUTION (b)

$$\begin{aligned}\overline{m} &= 2(12.01 \text{ g} / \text{mol}) + 3(1.01 \text{ g} / \text{mol}) + 35.45 \text{ g} / \text{mol} \\ &= 62.50 \text{ g} / \text{mol}\end{aligned}$$

$$n_n = \frac{\overline{M}_n}{\overline{m}} = \frac{21.150 \text{ g} / \text{mol}}{62.50 \text{ g} / \text{mol}} = 338$$

SOLUTION (c)

Table 4.4b Data Used for Weight-Average Molecular Weight Computations in Example Problem 4.1

<i>Molecular Weight Range (g/mol)</i>	<i>Mean M_i (g/mol)</i>	w_i	$w_i M_i$
5,000- 10,000	7,500	0.02	150
10,000- 15,000	12,500	0.10	1250
15,000- 20,000	17,500	0.18	3150
20,000- 25,000	22,500	0.29	6525
25,000- 30,000	27,500	0.26	7150
30,000- 35,000	32,500	0.13	4225
35,000- 40,000	37,500	0.02	750
			<hr/>
			$\overline{M}_w = 23,200$

(2) 高分子材料的合成

1) 加聚反应

a. 概念：由一种或多种单体相互加成而连接成聚合物的反应。（其产物为聚合物）

b. 组成：与单体相同。反应过程中没有副产物。

c. 分类

均加聚反应：由一种单体参与的加聚反应。生成均聚物。

共加聚反应：由两种或两种以上单体参与的加聚反应，生成共聚物。



2) 缩聚反应

a. 概念：由一种或多种单体相互混合而连接成聚合物，同时析出某种低分子化合物的反应。

b. 分类

均缩聚反应：由一种单体参加的缩聚反应。生成均缩聚物。

共缩聚反应：由两种或两种以上单体参加的缩聚反应。生成共缩聚物。



(3) 高分子材料的分类

- 1) 按性能与用途：塑料、橡胶、纤维、胶黏剂、涂料等。
- 2) 按聚合物生成反应类型：加聚物、缩聚物。
- 3) 按聚合物几何结构：线型聚合物和体型聚合物
- 4) 按聚合物的热行为：热塑性聚合物和热固性聚合物。

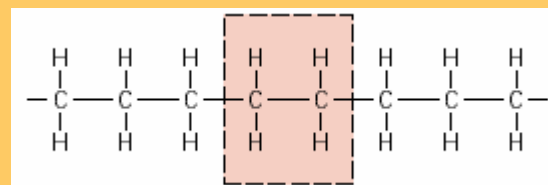


(4) 高分子化合物的结构

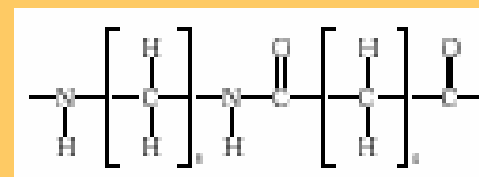
1) 高分子链结构 (链内结构, 分子内结构)

a. 化学组成:

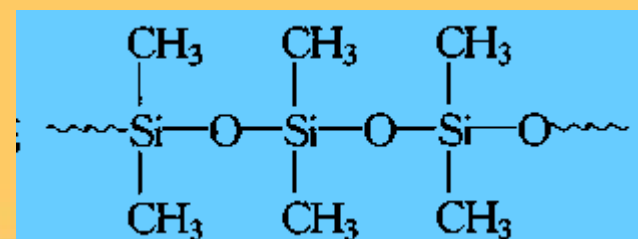
- 碳链高分子



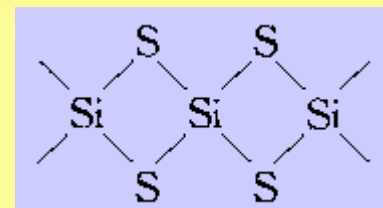
- 杂链高分子



- 元素有机高分子

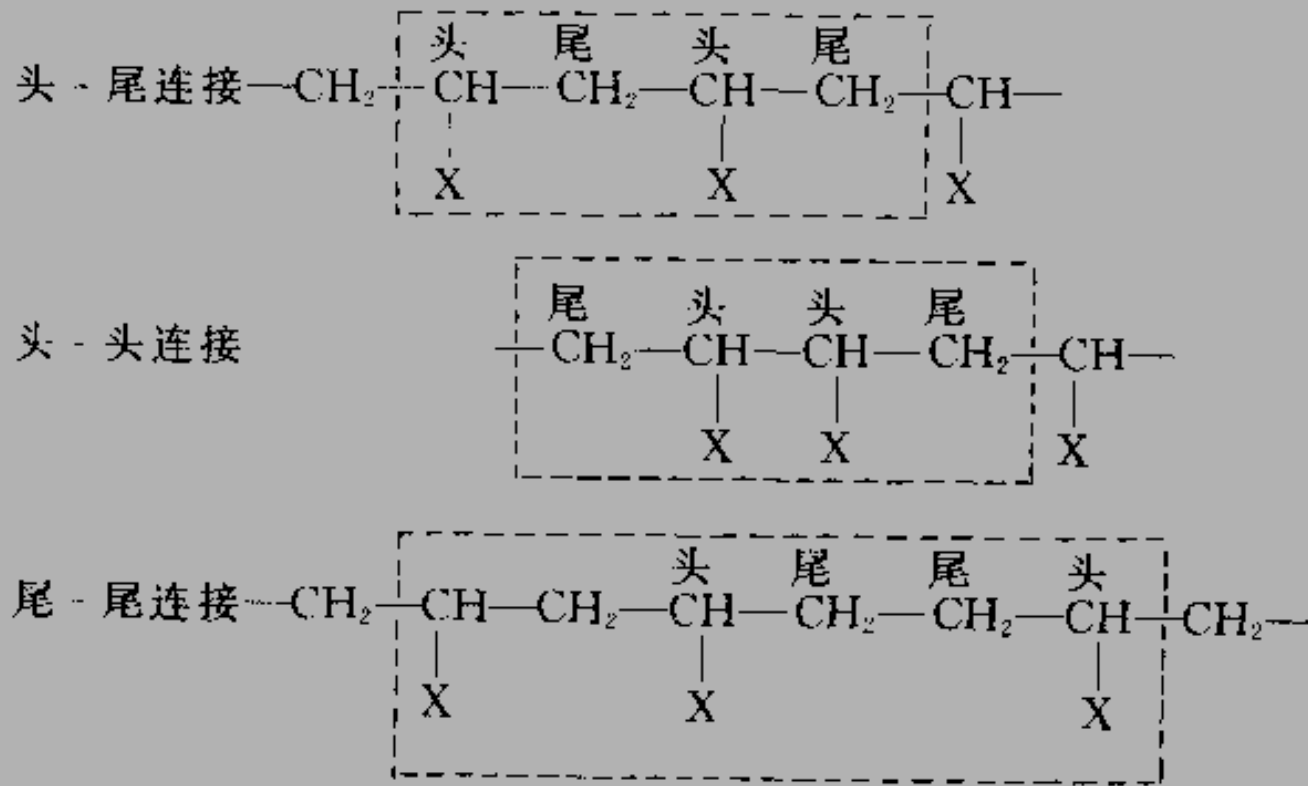


- 无机高分子



b. 单体的连接方式

- 均聚物中单体的连接方式：头-尾连接、头-头或尾-尾相连、无规连接。



- 共聚物中单体的连接方式:

无轨共聚: ABAABABAAA

交替共聚: ABABABABAB

嵌段共聚: AAAABBBBAABB

接枝共聚: AAAAAAAAAA

B B

B B

B B

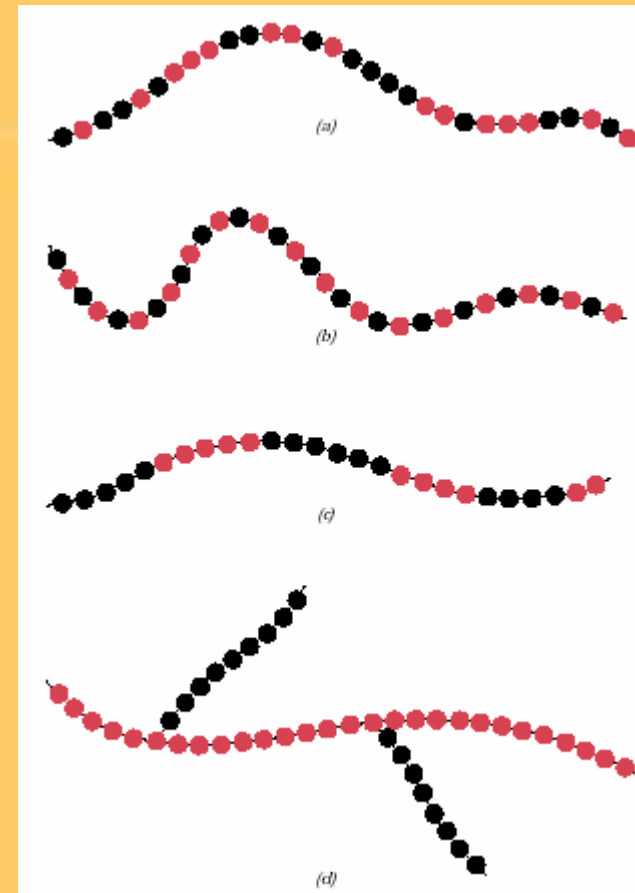
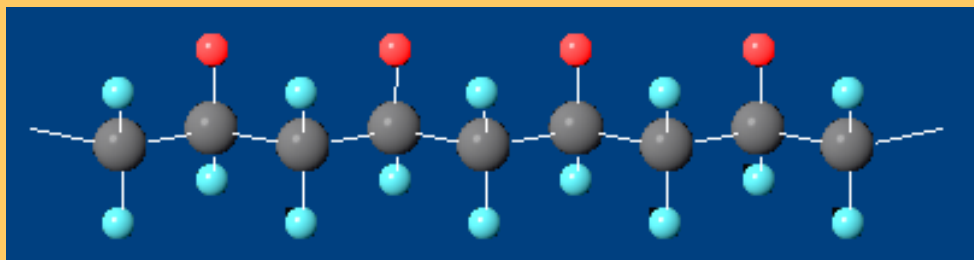


Fig. 4.9 Schematic representations of

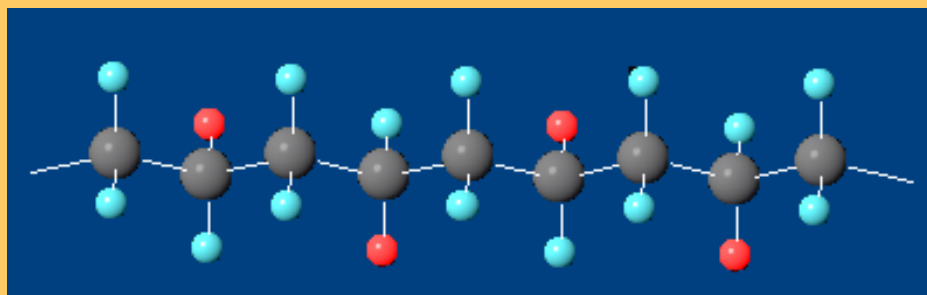
- (a) Random copolymers
- (b) alternating copolymers
- (c) Block copolymers
- (d) Graft copolymers

c. 高分子链的构型（按取代基的位置与排列规律）

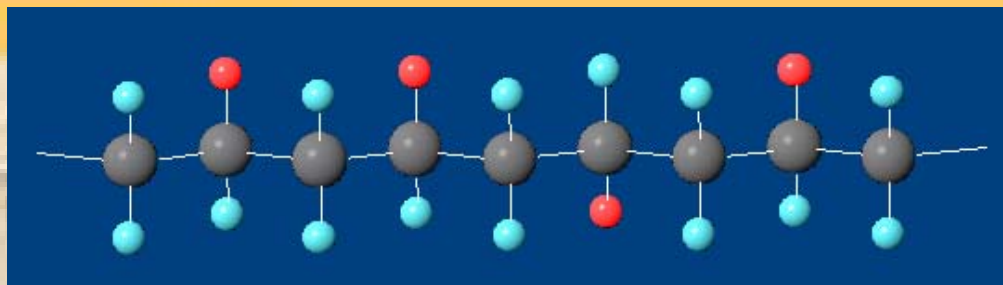
- 全同立构(*isotactic*): 取代基R全部处于主链一侧。



- 间同立构(*syndiotactic*): 取代基R相间分布在主链两侧。

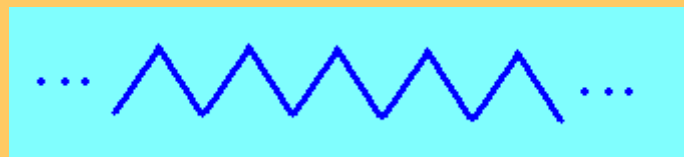


- 无规立构(*tactic*): 取代基R在主链两侧不规则分布。

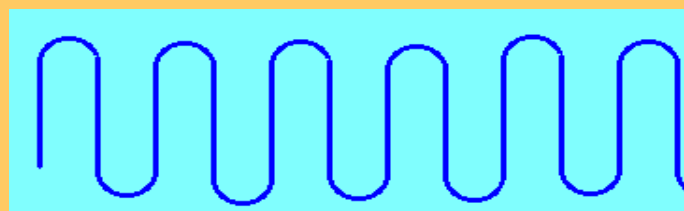


d. 单个大分子链形态的基本类型

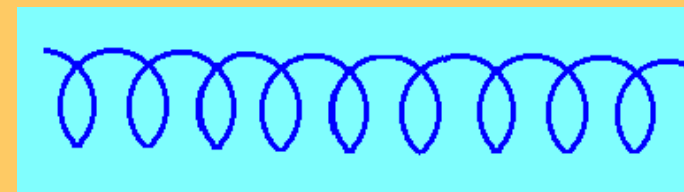
- 伸直链



- 折叠链



- 螺旋形链



- 无规线团



d. 高分子链的几何形状

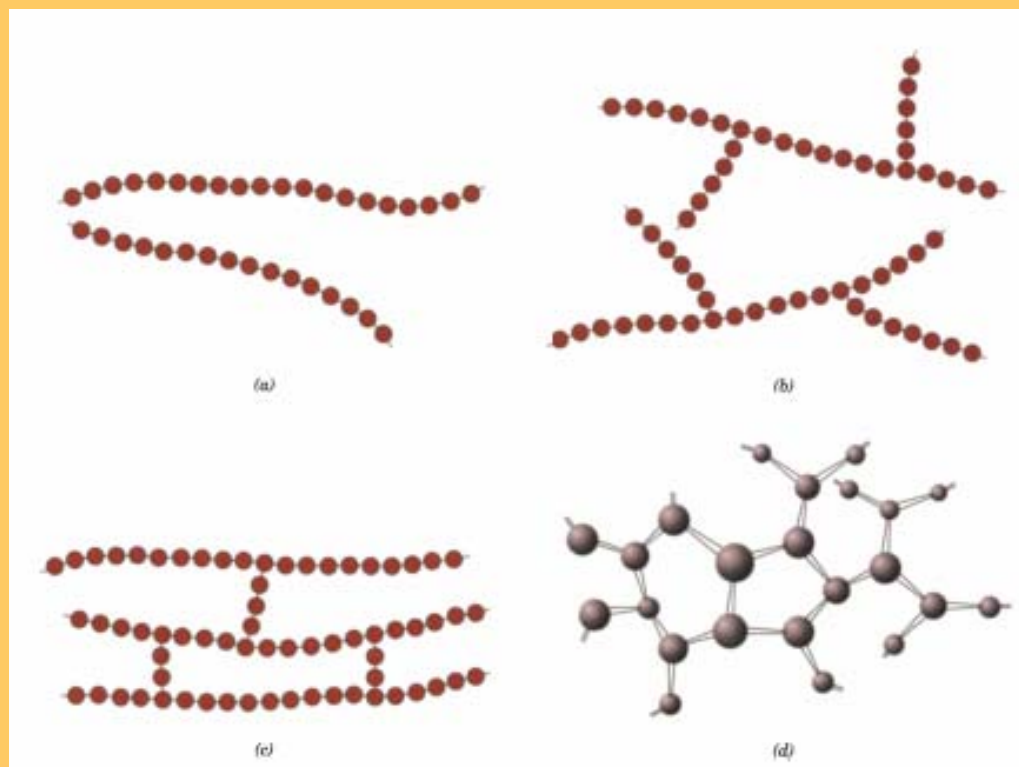


Fig. 4.7 Schematic representations of molecular structures.


- (a) linear
- (b) branched
- (c) crosslinked
- (d) network

(5) 聚合物的聚集态结构

聚合物的聚集态结构是指聚合物本体中分子链的排列和堆积结构。

聚合物聚集态结构分为**晶态结构**和**非晶态（无定形）结构**两种类型，且有两个不同于低分子物质聚集态的明显特点：

- 聚合物晶态总是包含一定量的非晶相；
- 聚合物聚集态结构不但与大分子链本身的结构有关，而且还强烈地依赖于外界条件，如温度对结晶过程有很大影响，应力也可加速结晶。


$$\%crystallinity = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100 \quad (4.6)$$

(6) 聚合物的结晶特点

研究高聚物晶体结构远比低分子困难。与低分子晶体比较，高聚物结晶体至少有下面几方面特点：

1) 晶胞由链段组成

高聚物晶胞是由一个或若干个高分子链段构成。高分子链以链段(或化学重复单元)排入晶胞中。

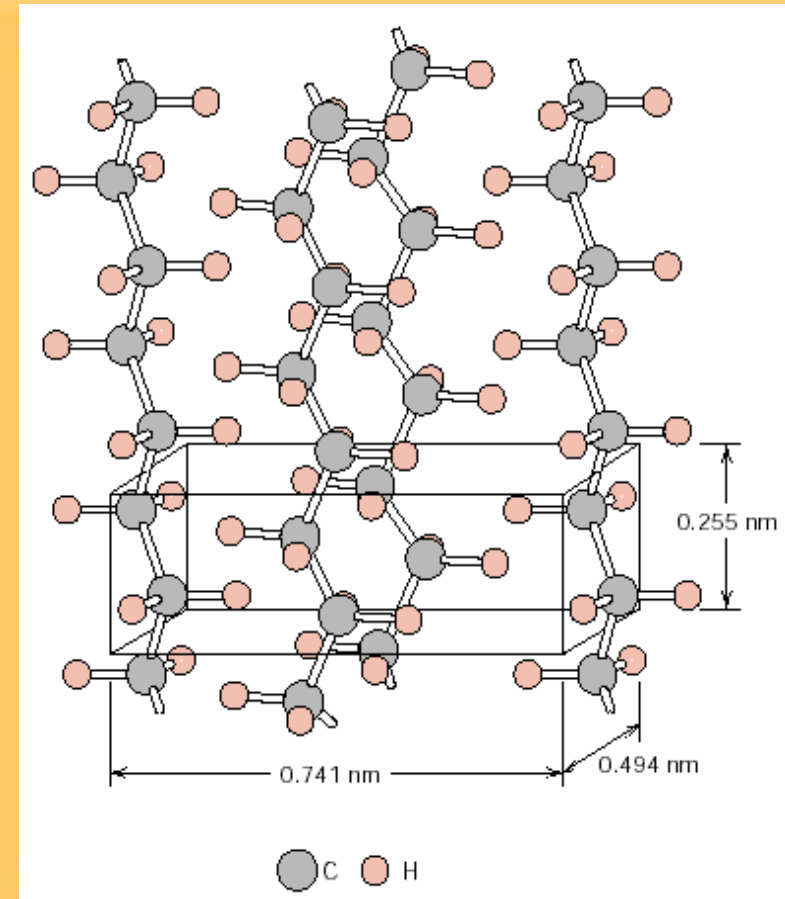
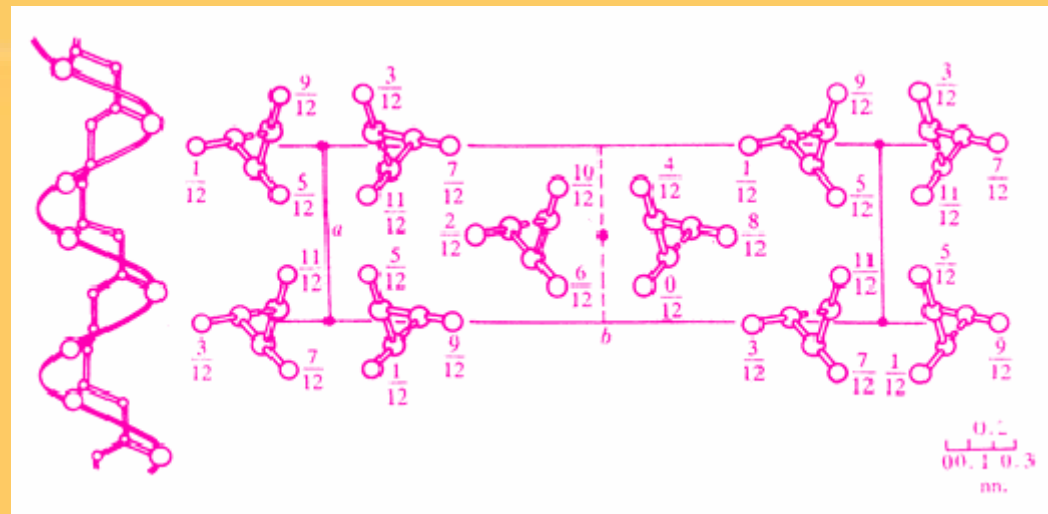
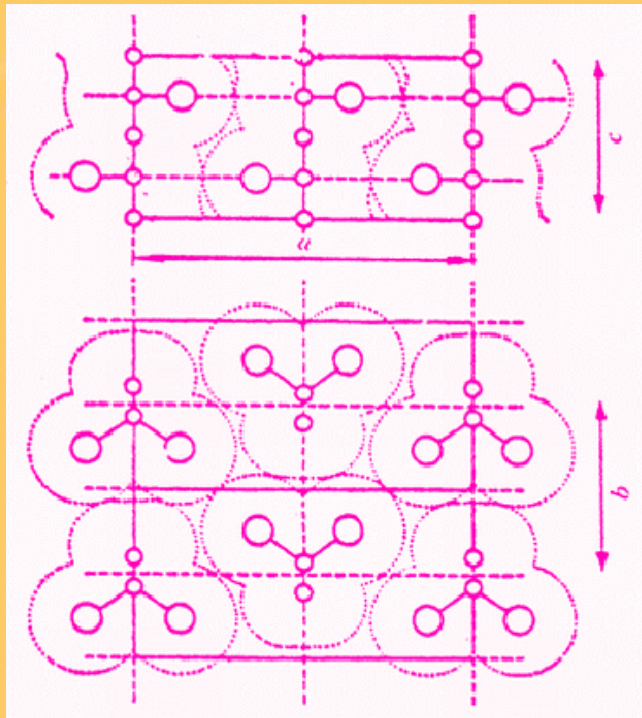


Fig. 4.10 Arrangement of molecular chains in a unit cell for polyethylene.



聚丙烯的分子形态及在晶胞中的排列

聚氯乙烯的结晶结构

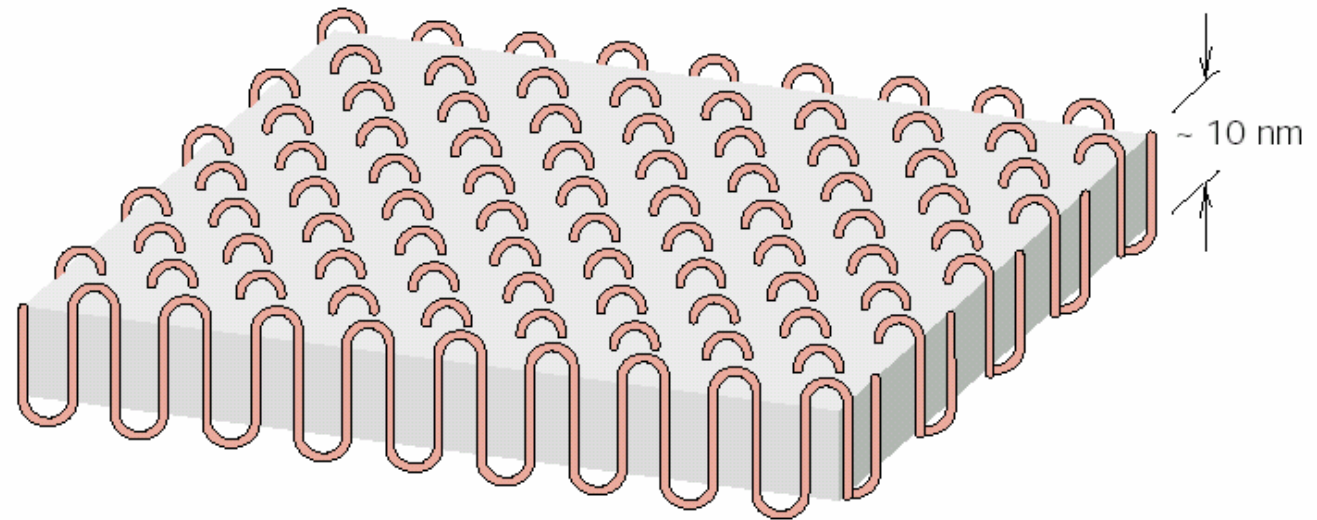


2) 折叠链

高分子链在大多数情况下以折叠链片晶形态构成高分子晶体。

FIGURE 4.13

The chain-folded structure for a plate-shaped polymer crystallite.



3) 高分子晶体的晶胞结构重复单元

构成高分子晶体的晶胞结构重复单元有时与其化学重复单元不相同。

4) 结晶不完善

5) 结构的复杂性及多重性

结晶高聚物通常系结晶、非晶、中间层、“液态结构”、亚稳态等共存体系，常是处在热力学不平衡状态，因此它的熔点不是单一温度值，是一个温度范围(熔限)。


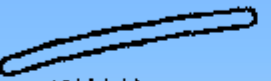









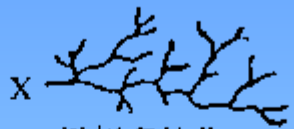





结晶高聚物结构参数

微观结构参数	宏观结构参数
晶格参数: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	微晶尺寸 L_{hkl}
空间群	片晶厚度
单位晶胞内单体数目, N	长周期
分子构象	结晶-非晶中间层
原子坐标 $X/a, Y/b, Z/c$	晶格畸变
原子的温度因子	次晶结构
结晶密度, ρ_c	结晶度
堆砌密度, k	



四种主要高分子的构筑

I 线形	II 交联	III 枝化	IV 树枝状
 柔性线团  刚性棒  环状 (闭合线形)  串糖饼	 轻交联  密交联  互穿网络	 无规短枝化  无规长枝化  规则梳形枝化  规则星形枝化	<p>(a)  无规高枝化</p> <p>(b)  受控高枝化</p> <p>(c)  规则树枝  树枝状</p>

1930's

1940's

1960's

1980's

(7) 聚合物晶体模型

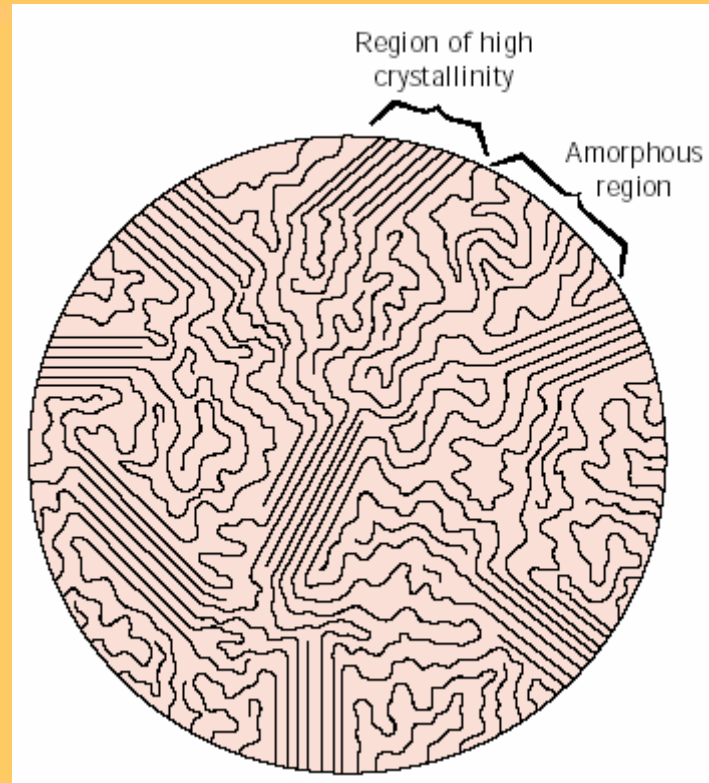
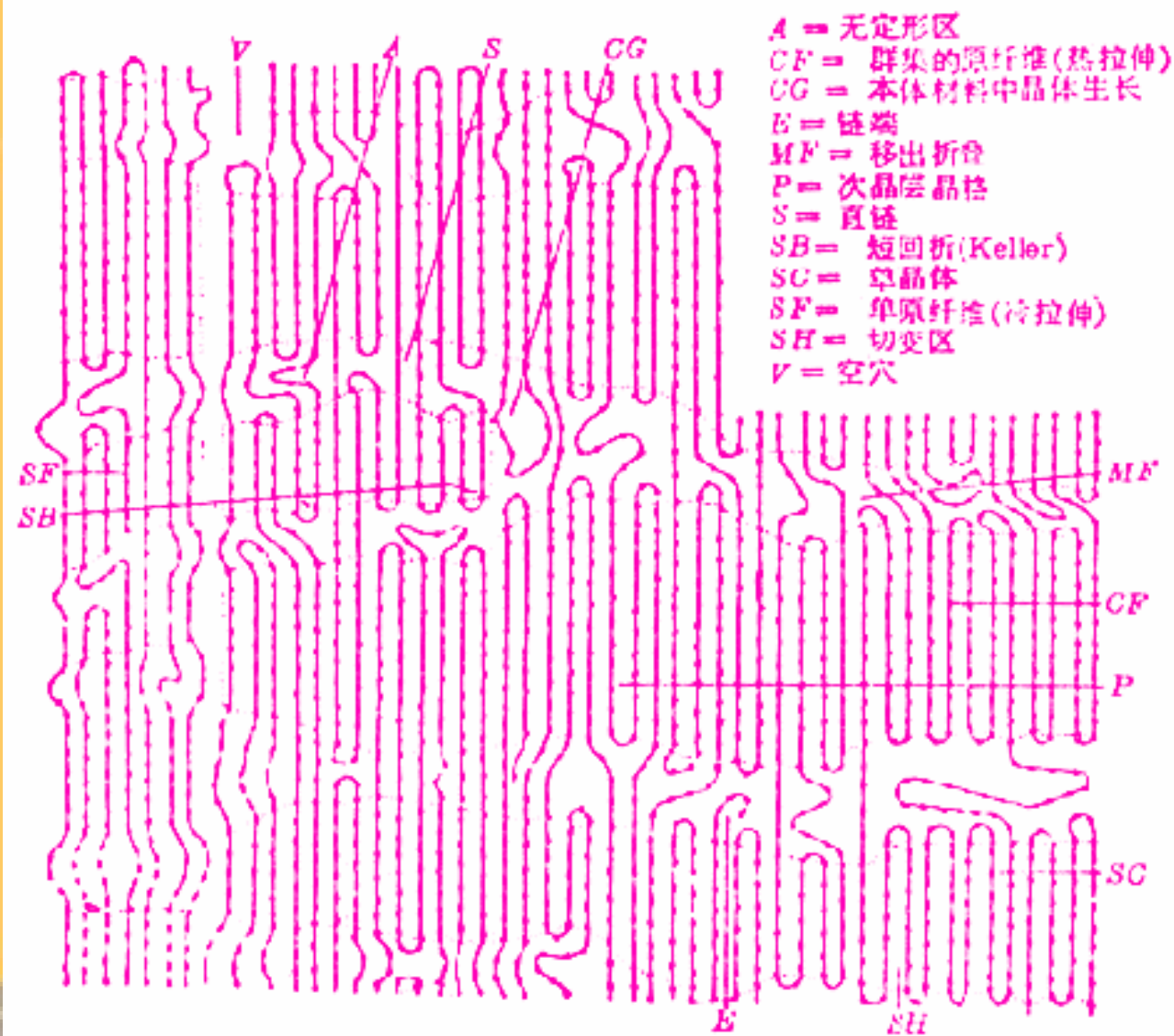


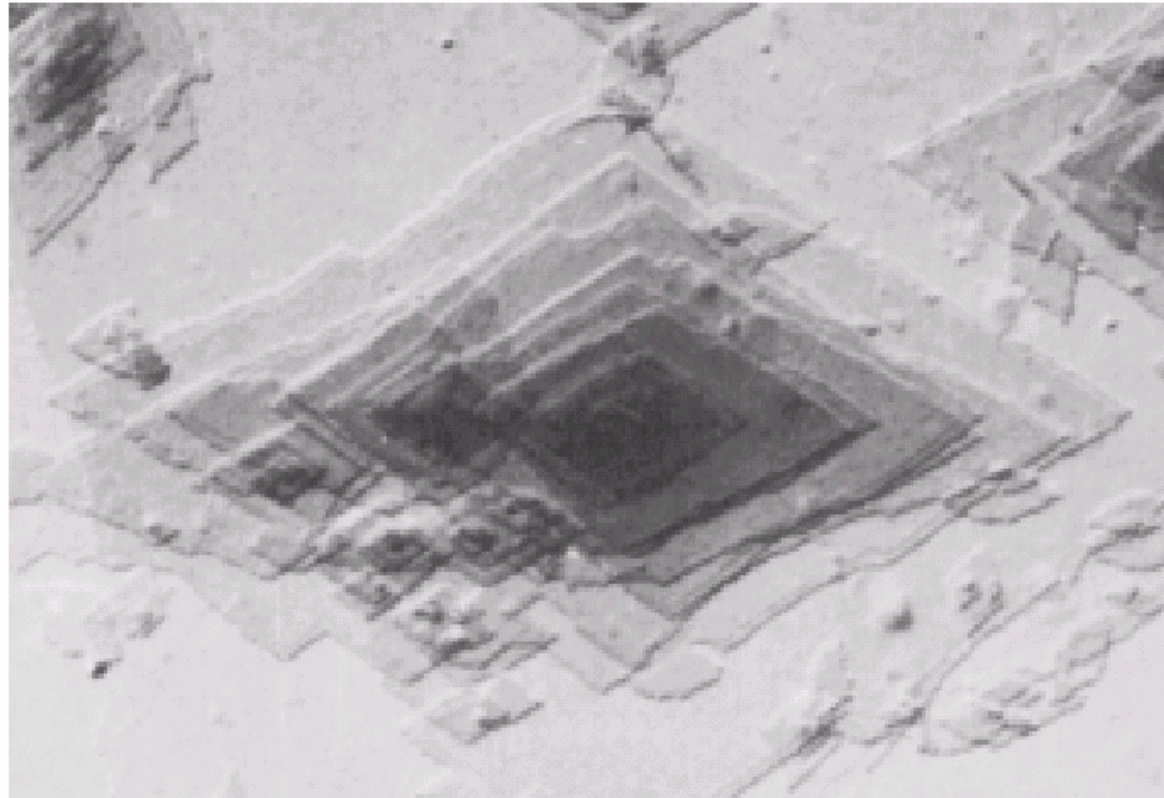
Fig. 4.11 Fringed-micelle model of a semicrystalline polymer, showing both crystalline and amorphous regions.

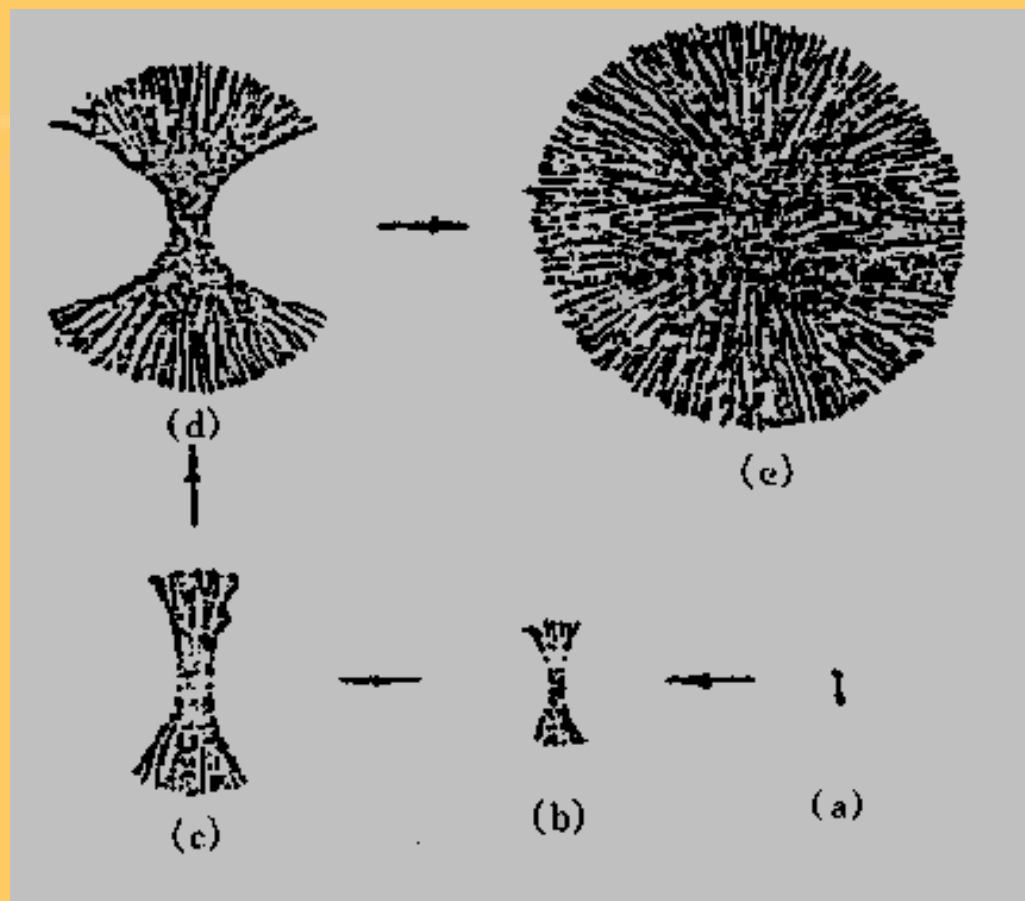


霍斯曼模型

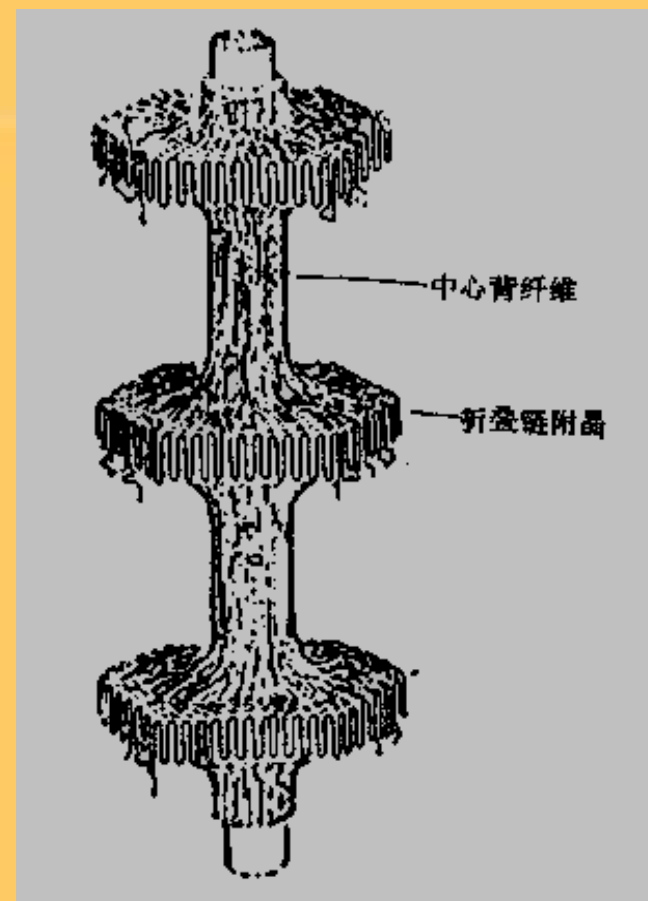
FIGURE 4.12

Electron micrograph of a polyethylene single crystal. 20,000 \times . (From A. Keller, R. H. Doremus, B. W. Roberts, and D. Turnbull, Editors, *Growth and Perfection of Crystals*. General Electric Company and John Wiley & Sons, Inc., 1958, p. 498.)





球晶生长过程示意图



串晶结构示意图



FIGURE 4.14
Schematic representation of the detailed structure of a spherulite. (From John C. Coburn, *Dielectric Relaxation Processes in Poly(ethylene terephthalate)*, Dissertation, University of Utah, 1984.)

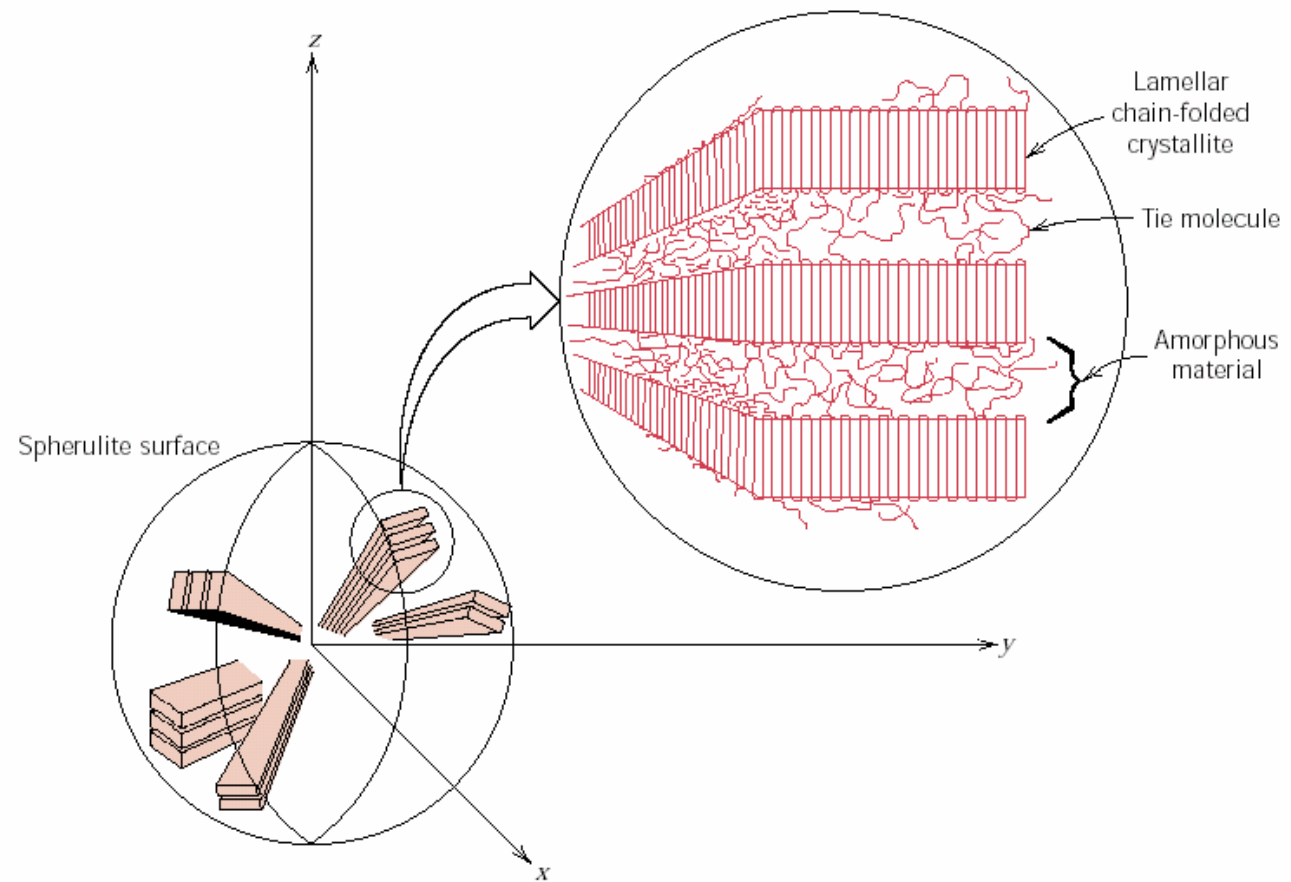
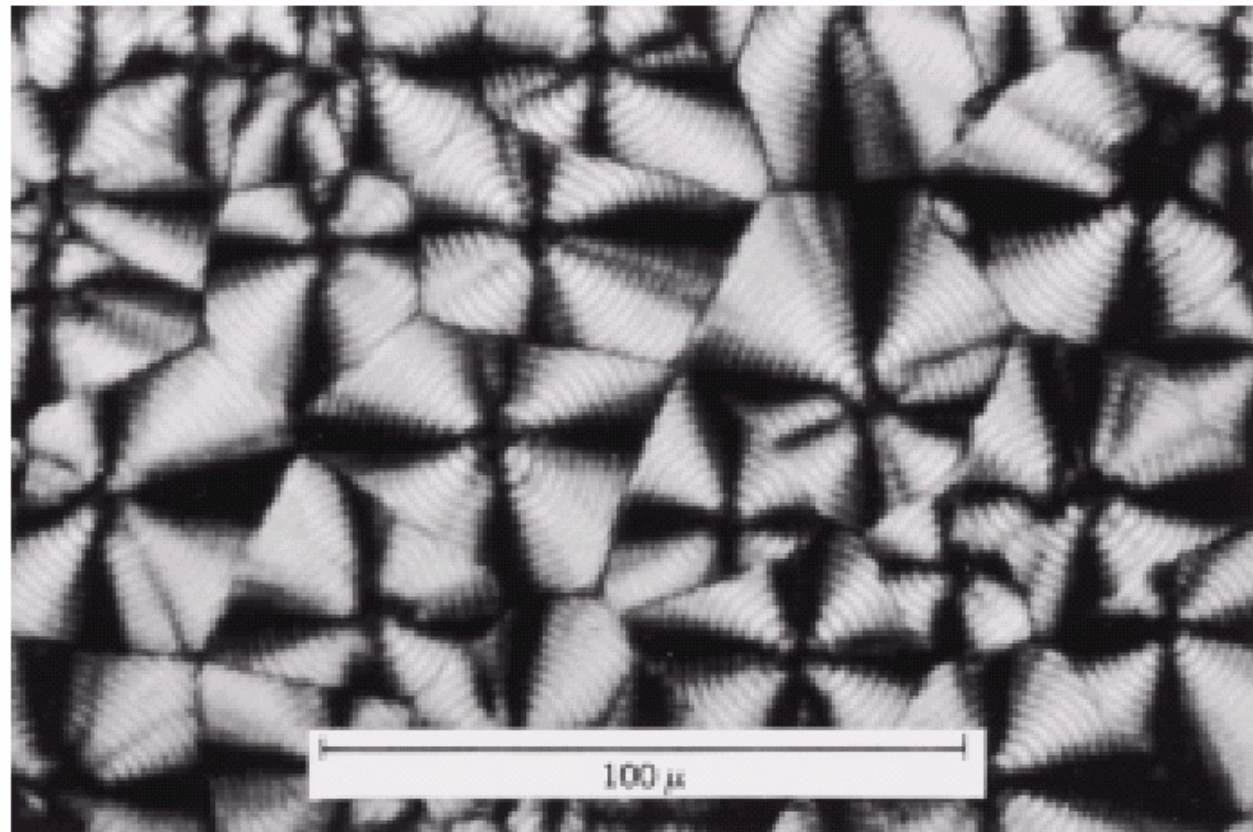
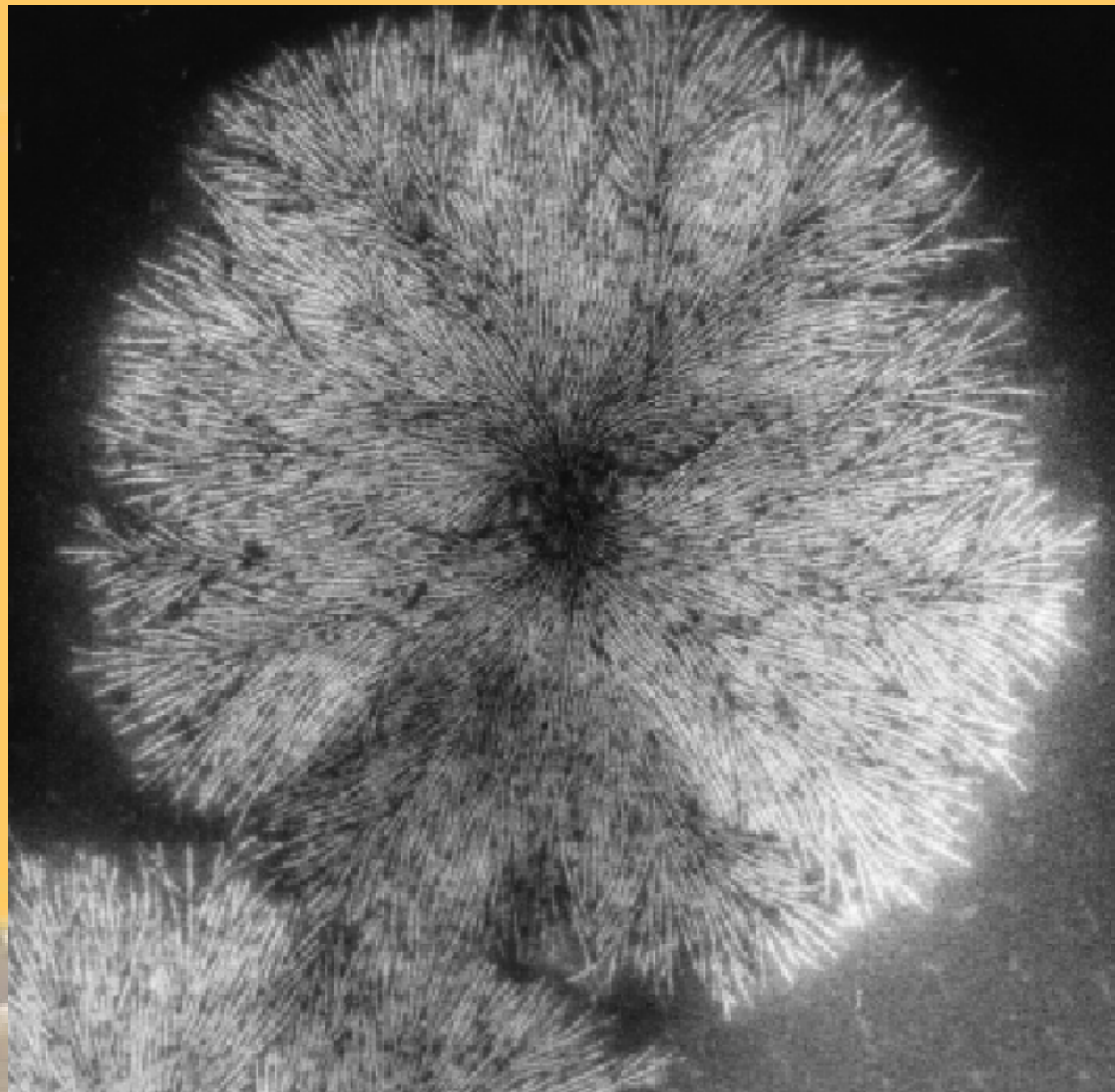


FIGURE 4.15

A transmission photomicrograph (using cross-polarized light) showing the spherulite structure of polyethylene. Linear boundaries form between adjacent spherulites, and within each spherulite appears a Maltese cross. 525 \times . (Courtesy F. P. Price, General Electric Company.)





(8) 聚合物分子结构对结晶能力的影响

网络结构的聚合物和弹性体部是非晶态；线型聚合物的结晶能力则受分子结构等因素的影响。

- 1) 结构简单、规整度高、对称性好的高分子容易结晶；
- 2) 等规聚合物结晶能力强，侧基较小时容易结晶；
- 3) 缩聚物都能结晶（高主链上不存在不对称碳原子）；
- 4) 高分子链的支化会降低结晶度。

聚合物的实际结晶度还取决于具体的结晶条件。影响结晶的因素主要是结晶温度（或过冷度）、冷却速度、杂质和应力状态等。



(9) 聚合物的性能特点

- 1) 易呈非晶态。
- 2) 弹性模量和强度低。
- 3) 容易老化。
- 4) 密度小。
- 5) 化学稳定性好。

