

第二章 材料中的晶体结构

CRYSTAL STRUCTURE IN MATERIALS

晶体学基础

纯金属的晶体结构

离子晶体的结构

共价晶体的结构

THE END

第一节 晶体学基础

FUNDAMENTALS OF CRYSTALLOGRAPHY

空间点阵和晶胞

晶系和布拉菲点阵

晶向指数和晶面指数

晶面间距

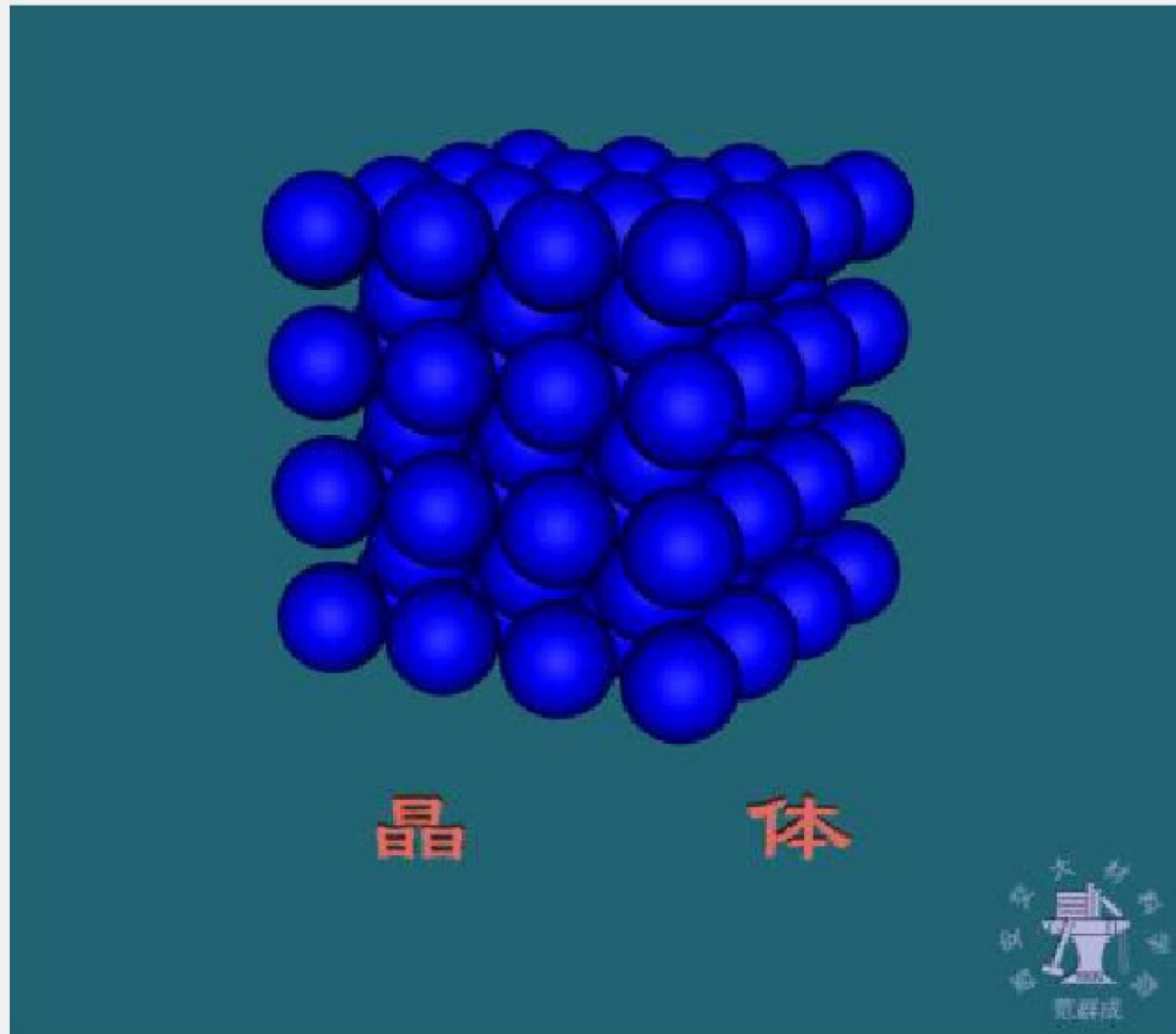
晶带及晶带定理

晶体的极射赤面投影图

THE END

一、空间点阵和晶胞 Space lattice & cell

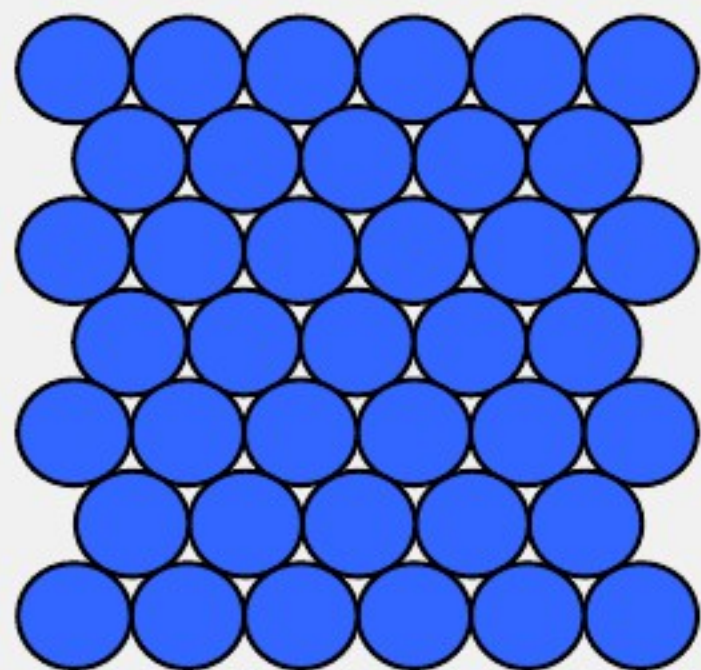
晶体 → 点阵 → 晶格 → 晶胞



THE END

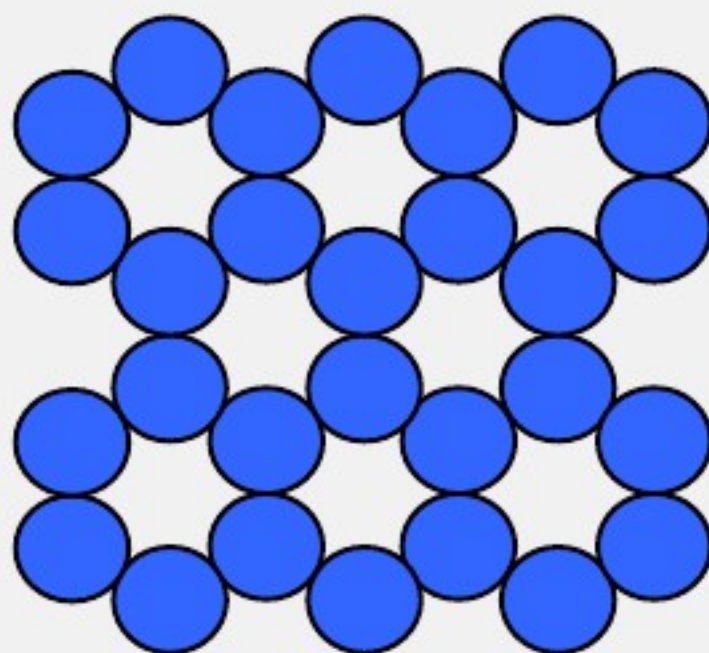
1. 晶体 — 原子(或原子团)在空间有规则的周期性重复排列的固体

基元 — 晶体中在空间有规则的周期性重复排列的基本单元



(a)

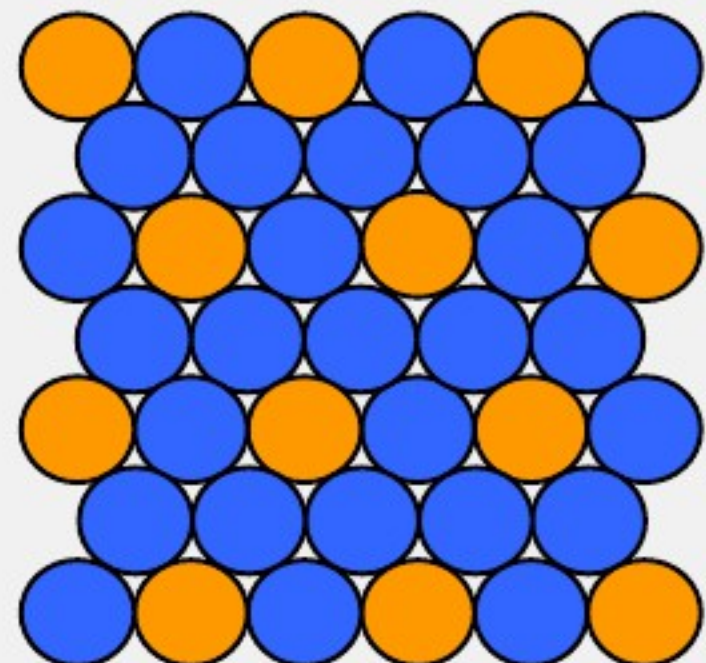
基元 



(b)

基元 

晶体及其基元



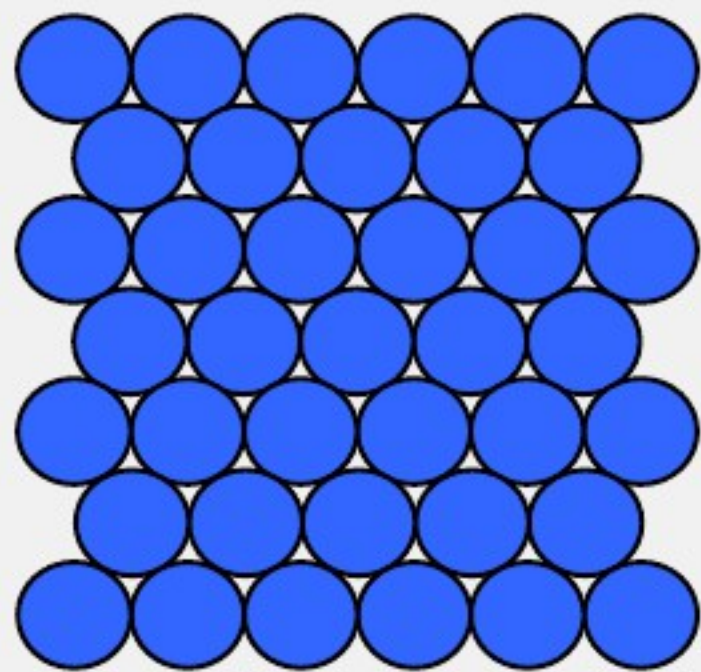
(c)


基元 

THE END

2. 空间点阵

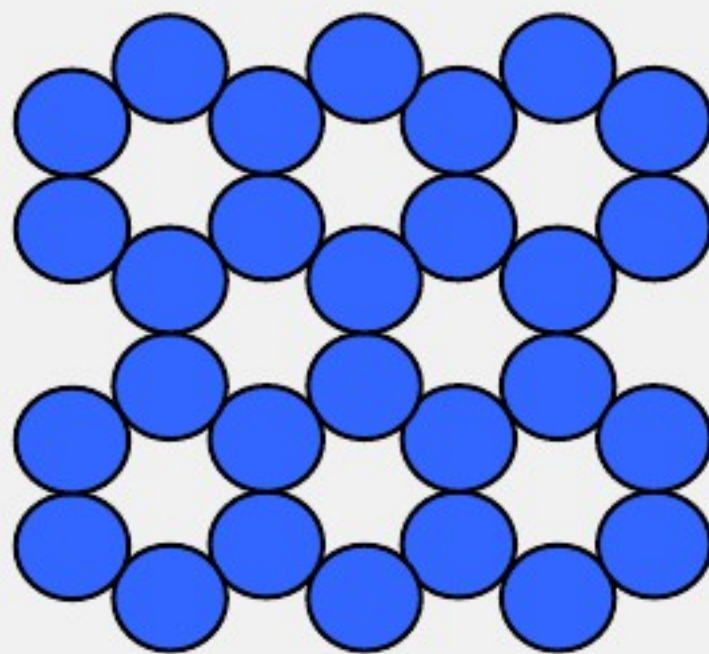
— 晶体中的等同点在空间有规则的周期性重复排列的阵列



基元 



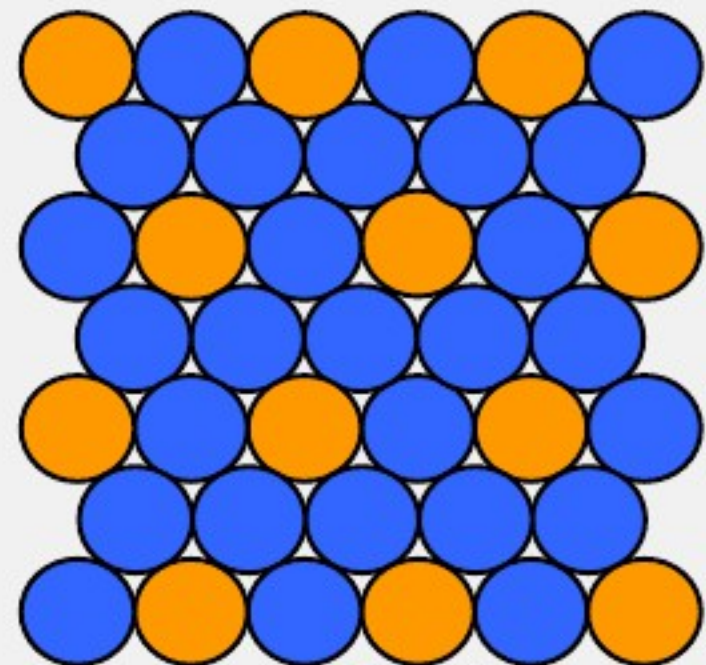
(a)



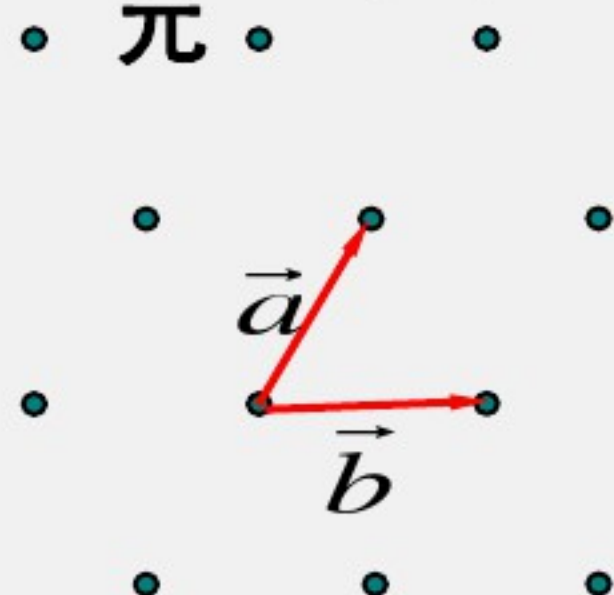
基元 



(b)

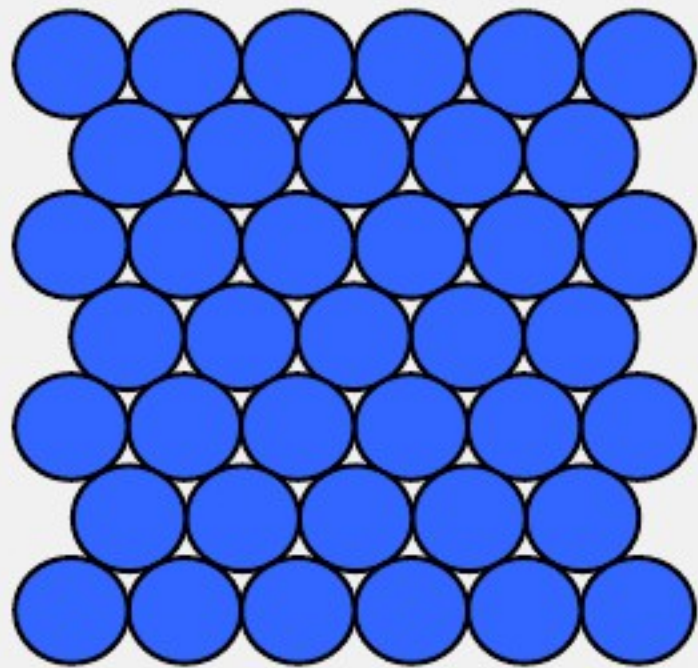


基元 

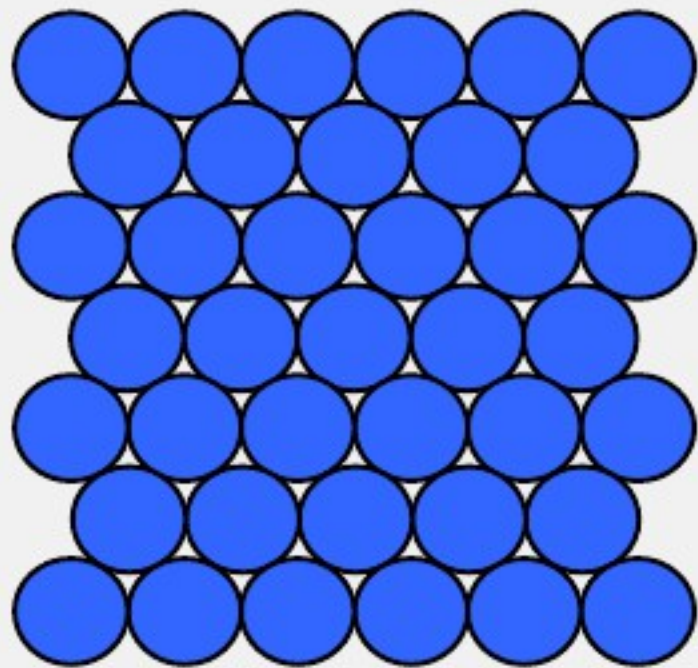


(c)

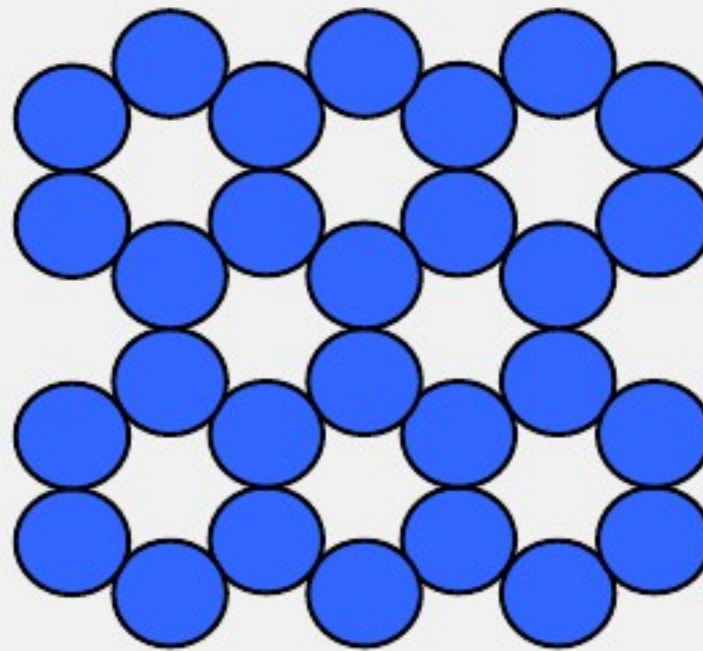
晶体结构=点阵+基元



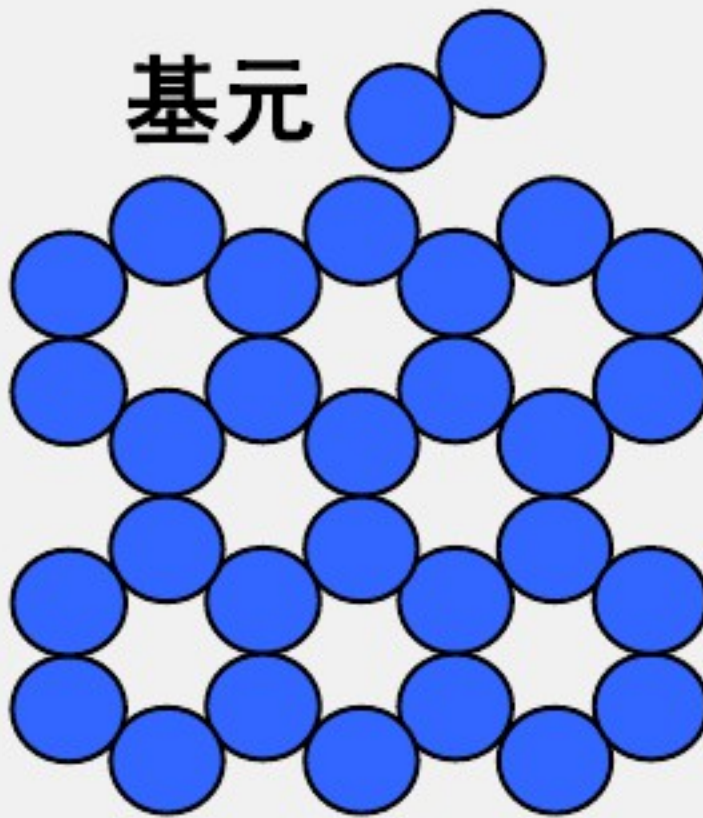
基元 ●



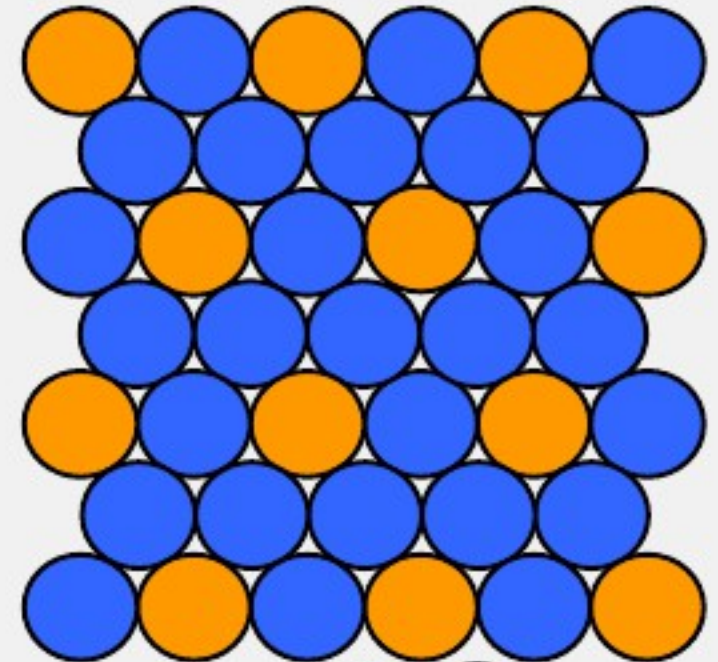
(a)



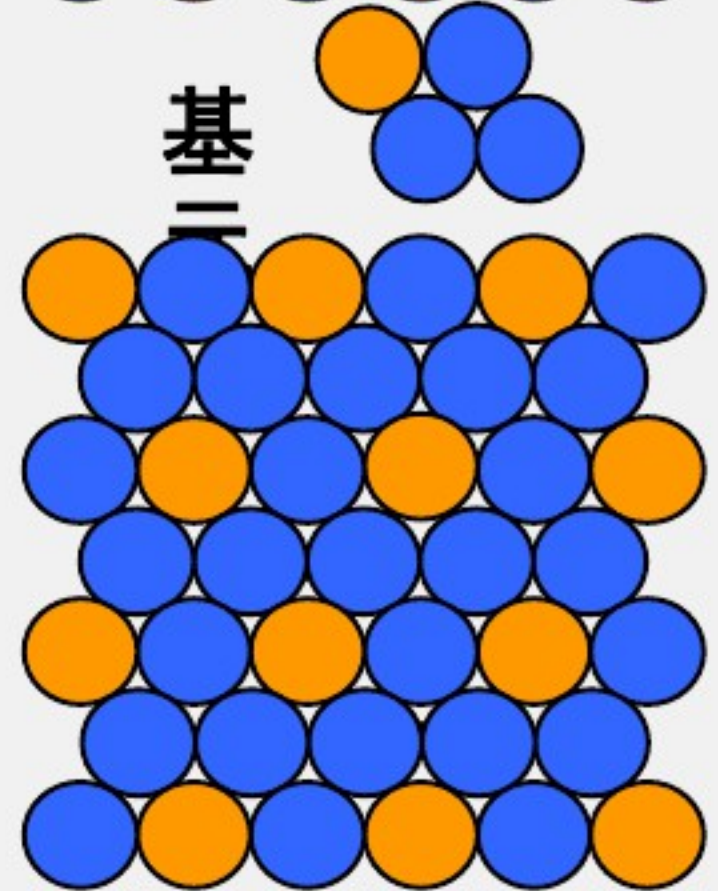
基元 ●●



(b)

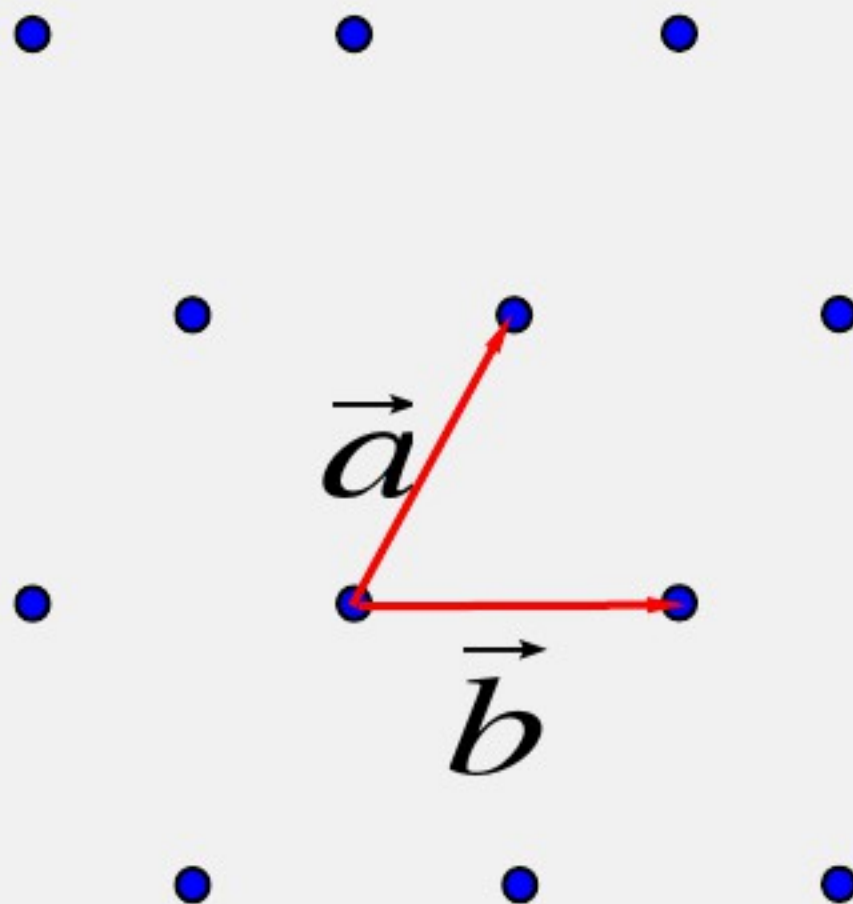


基元 ●●●



(c)

点阵的基本矢量（基矢） — 描述点阵中 各 阵点空间位置的基本平移矢量



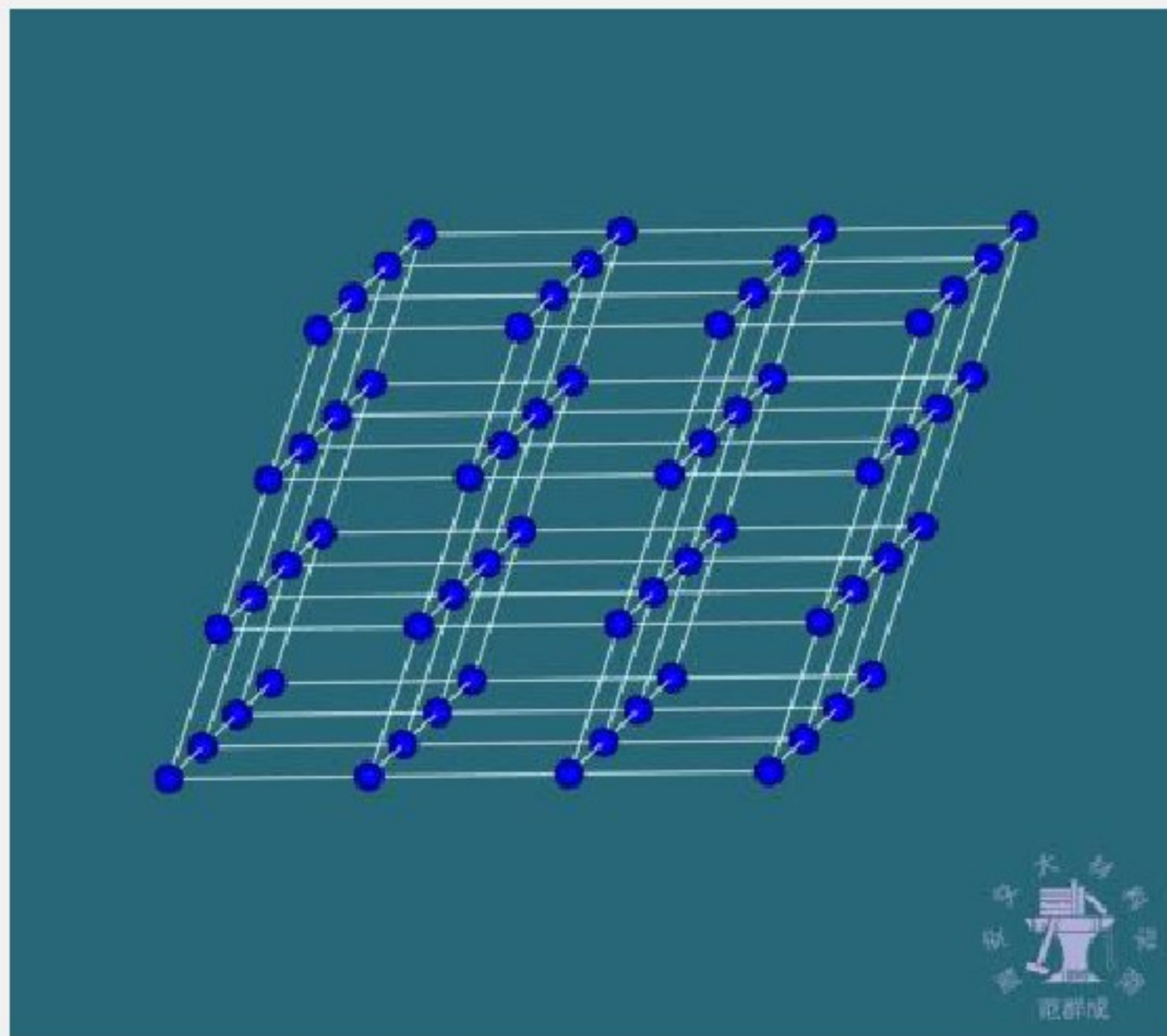
THE END

3. 晶格

— 连接晶体点阵中阵点的几组相交平行线构成的空间格架

4. 晶胞

— 构成晶格的最小单元



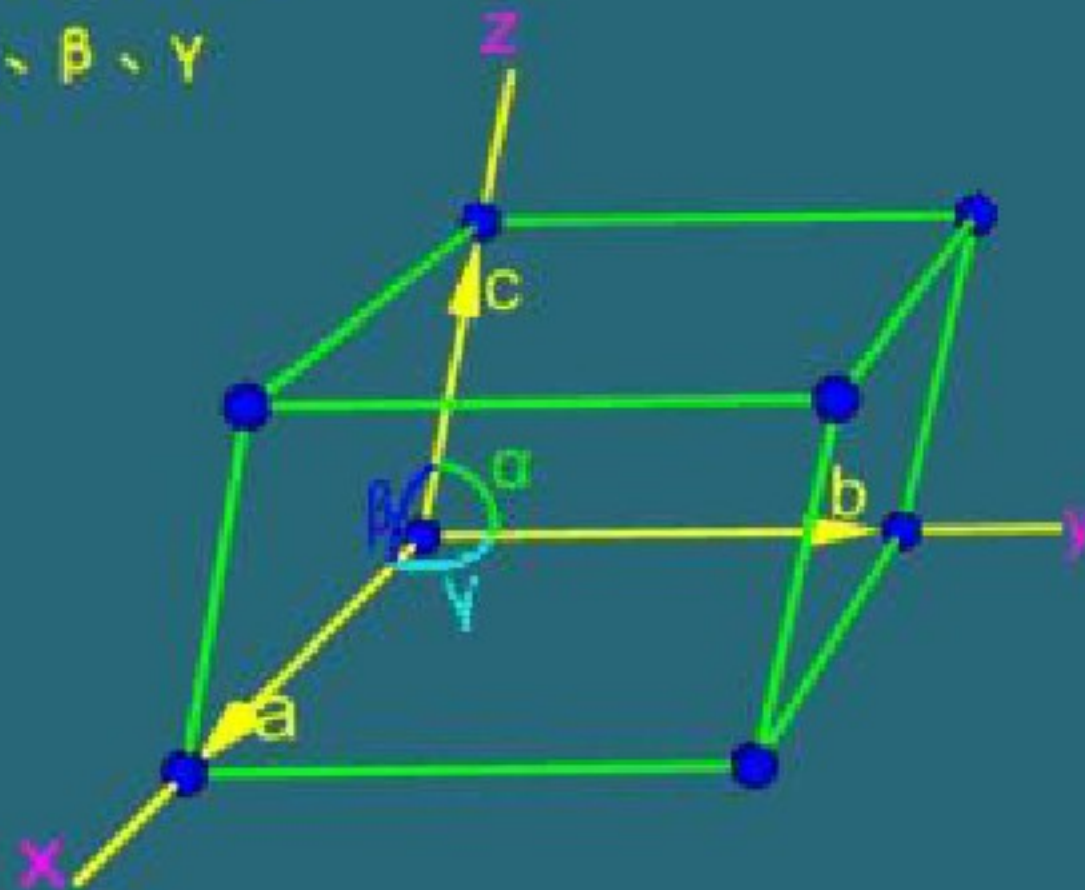
THE END

1) 表征晶胞形状的六个参量

表征晶胞的六个参数:

晶格参数 a 、 b 、 c

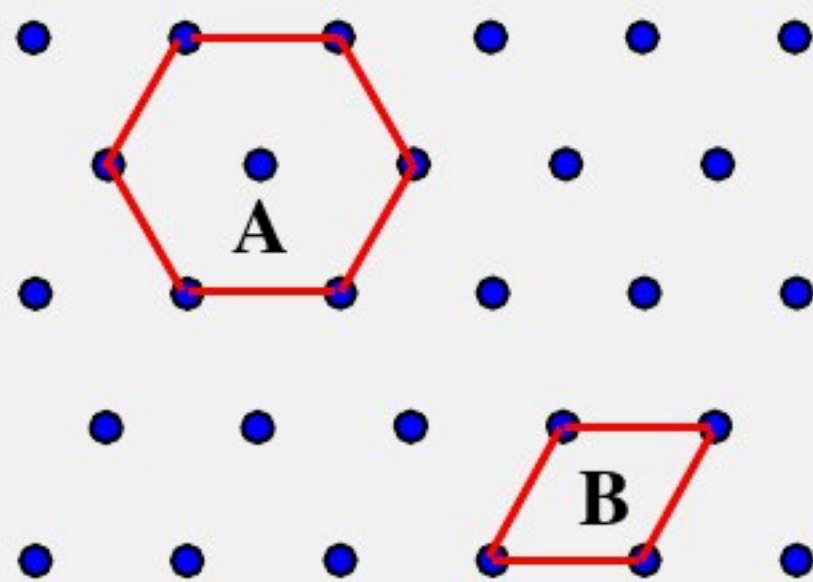
晶轴夹角 α 、 β 、 γ



THE END

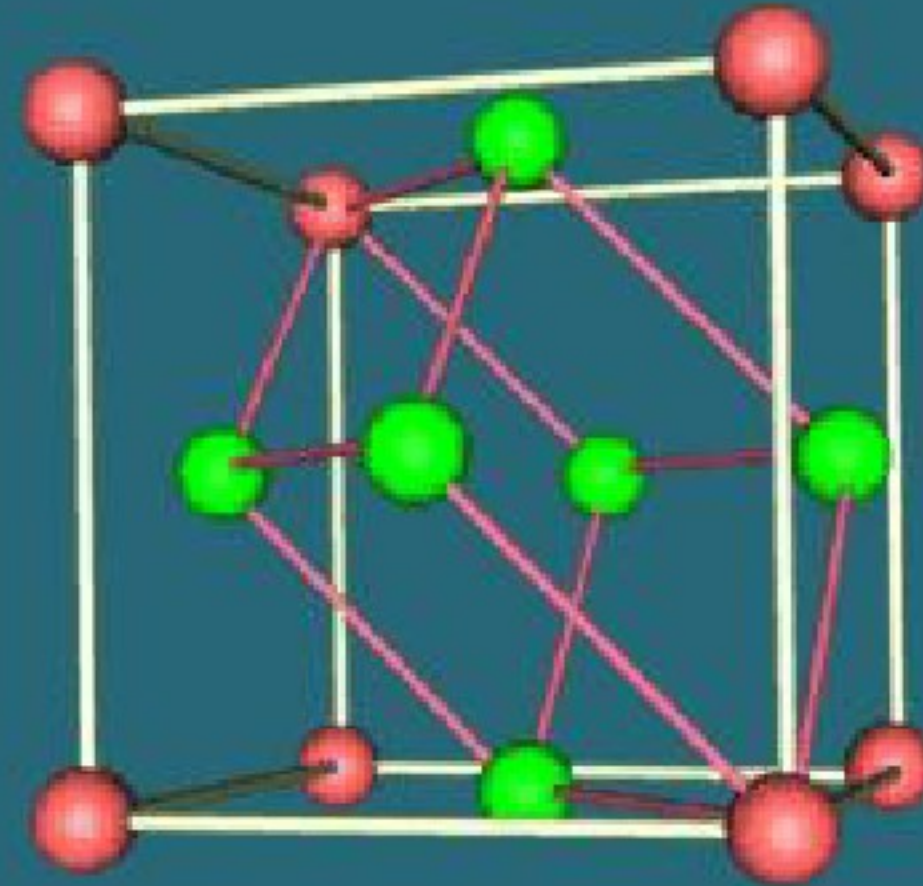
2) 选取晶胞的一般原则

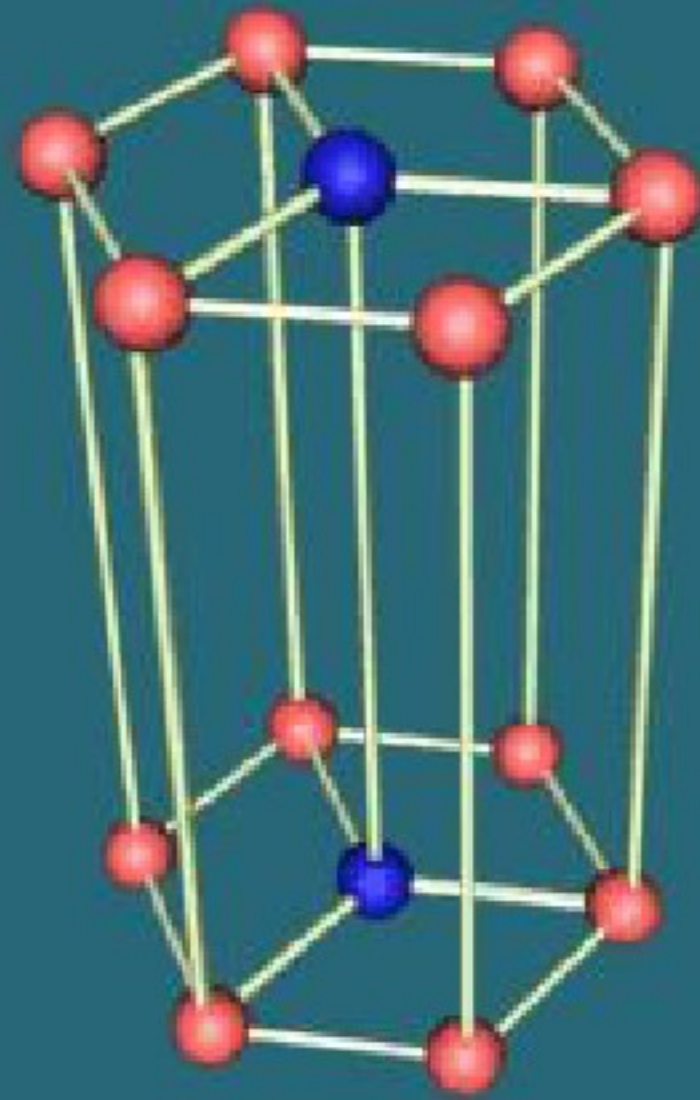
- (1) 尽可能高的对称性
- (2) 尽可能多的直角
- (3) 尽可能小的体积



简单晶胞和复杂晶胞

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



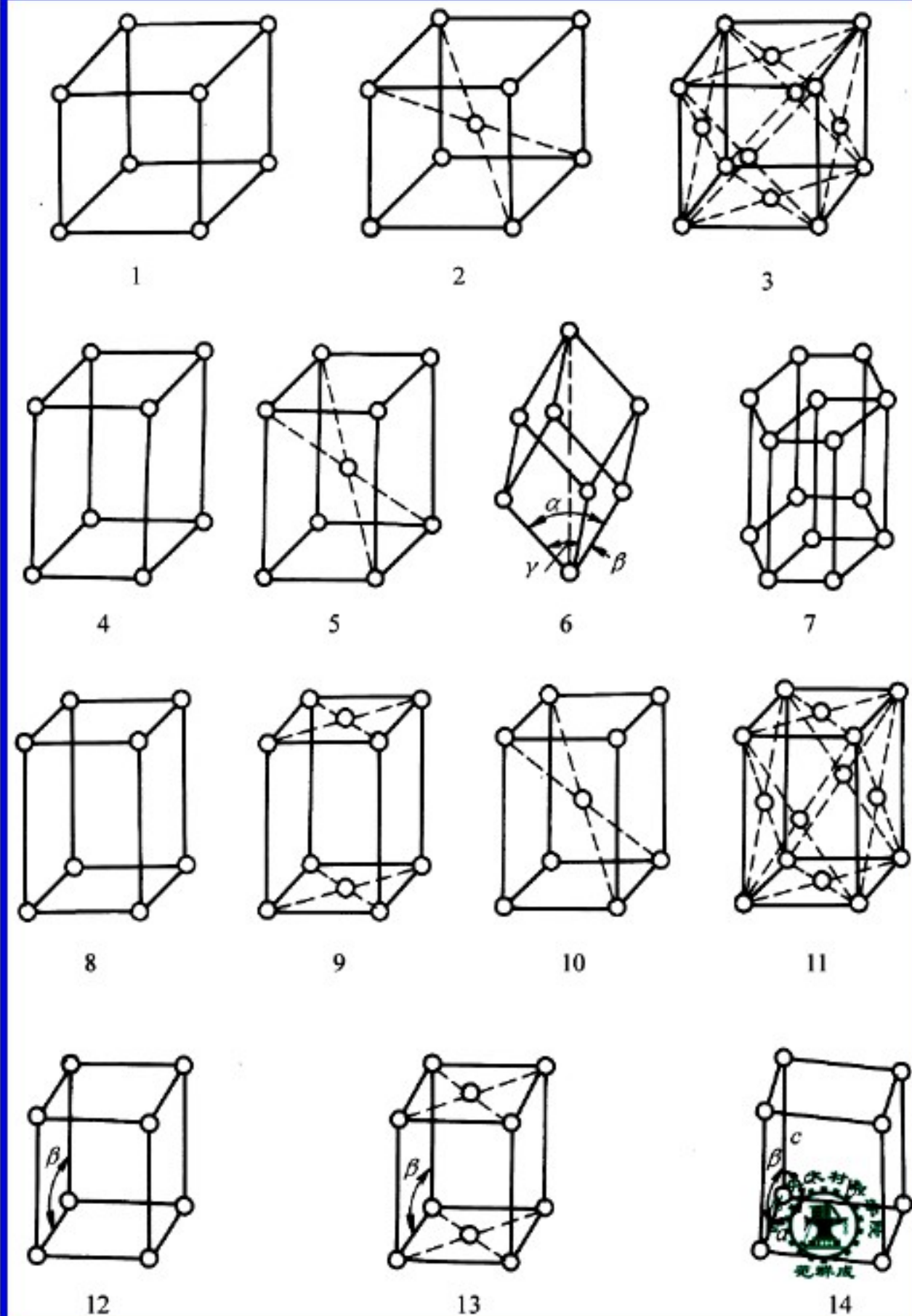


二、晶系和布拉菲点阵

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

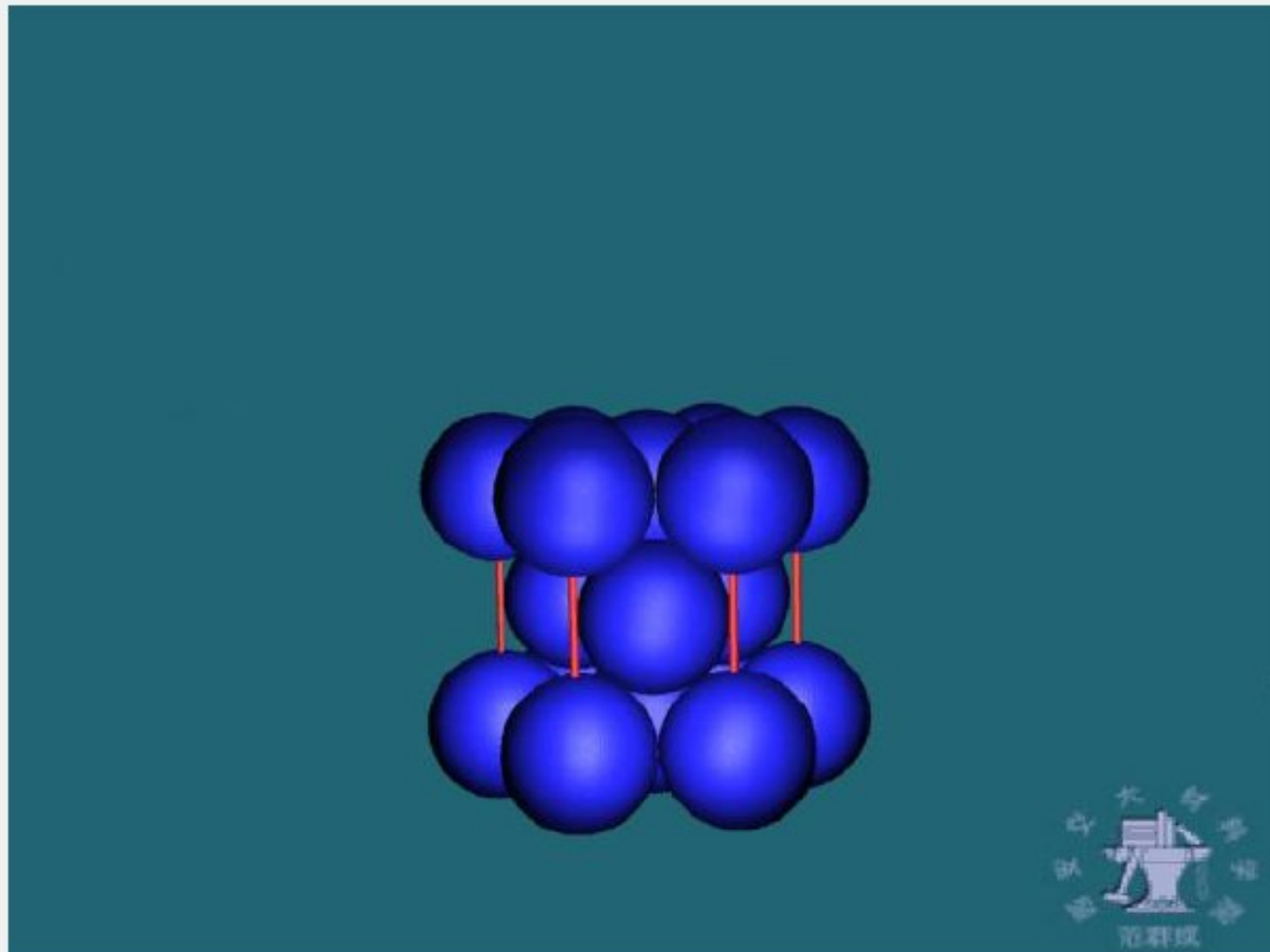
表 2-1 14 种布拉菲点阵与七个晶系

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



课外思考题：

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



THE END

三、晶向指数和晶面指数

1. 晶向指数及其确定方法

1) 晶向指数 — 晶体点阵中阵点列的方向指数

2) 确定已知晶向的指数 (Miller指数)

(1) 建坐标. 一般为右手坐标, 坐标原点位于待
定晶向上某一阵点, 坐标轴为晶胞棱边

(2) 求投影. 以晶格常数为单位, 求待定晶向上
任一阵点的投影值

(3) 化整数. 将投影值化为一组最小整数

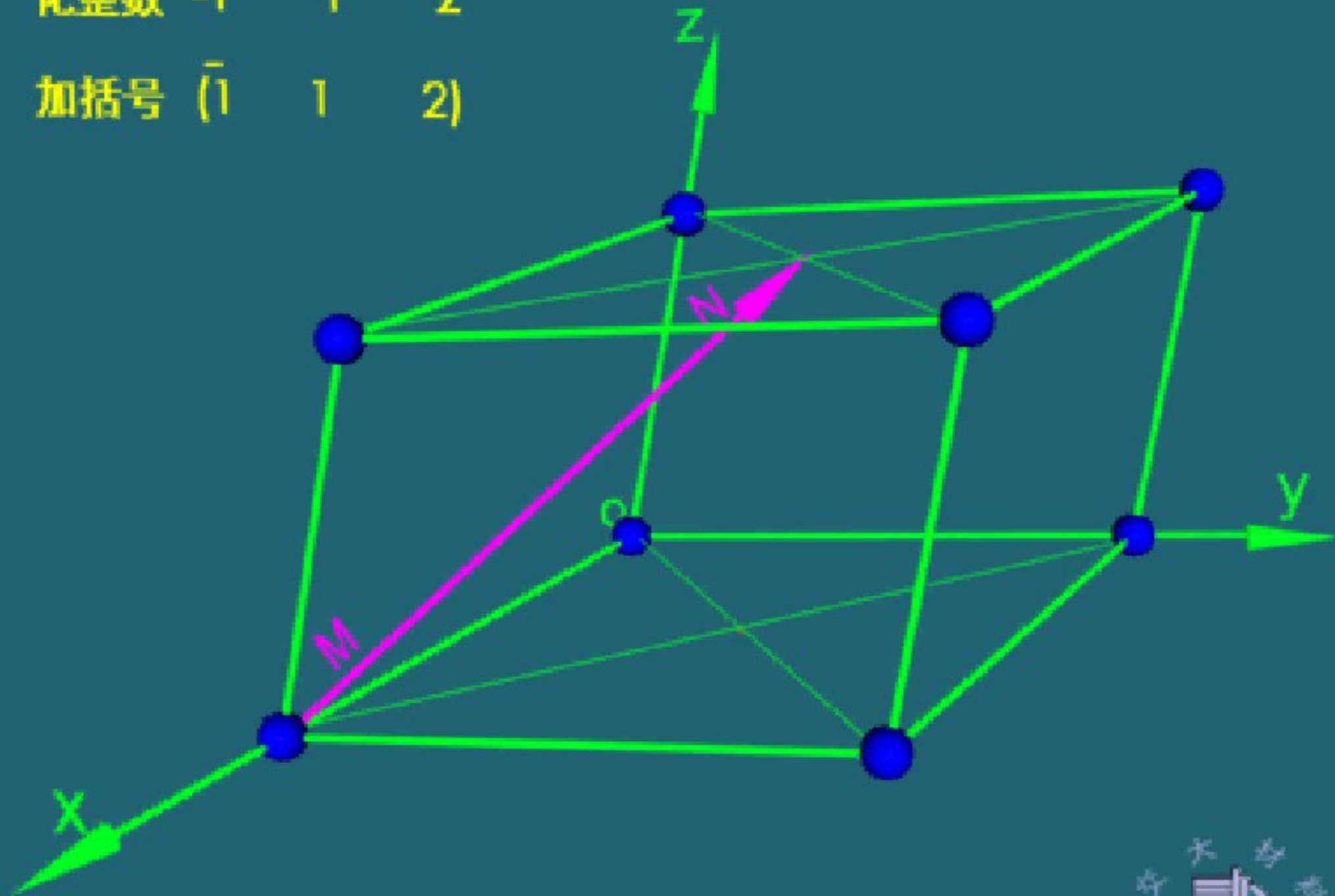
(4) 加括号. $[uvw]$

THE END

求投影 $-1/2 \ 1/2 \ 1$

化整数 $-1 \ 1 \ 2$

加括号 $(\bar{1} \ 1 \ 2)$



4) 讨论

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

例如, 在立方晶系中:



课外思考题:

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

THE END

2. 晶面指数及其确定方法

- 1) 晶面指数 — 晶体点阵中阵点面的方向指数
- 2) 确定已知晶面的指数

- (1) 建坐标. 右手坐标, 坐标轴为晶胞的棱边,
坐标原点不能位于待定晶面内
- (2) 求截距. 以晶格常数为单位, 求待定晶面在
坐标轴上的截距值
- (3) 取倒数. 将截距值取倒数
- (4) 化整数. 将截距值的倒数化为一组最小整数
- (5) 加括号. (hkl)

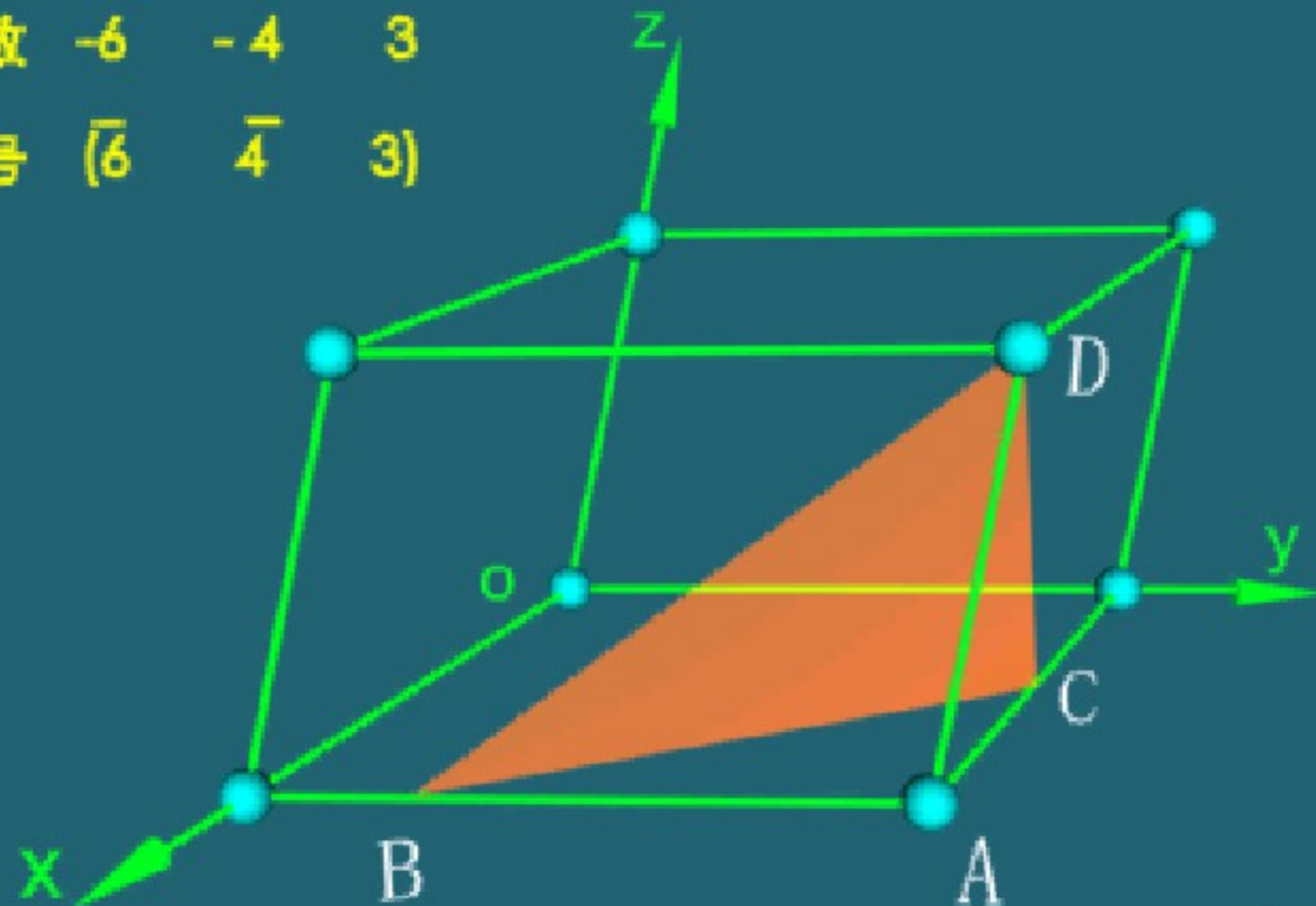
THE END

求截距 $-1/2$ $-3/4$ 1

取倒数 -2 $-4/3$ 1

化整数 -6 -4 3

加括号 $(\bar{6} \quad \bar{4} \quad 3)$

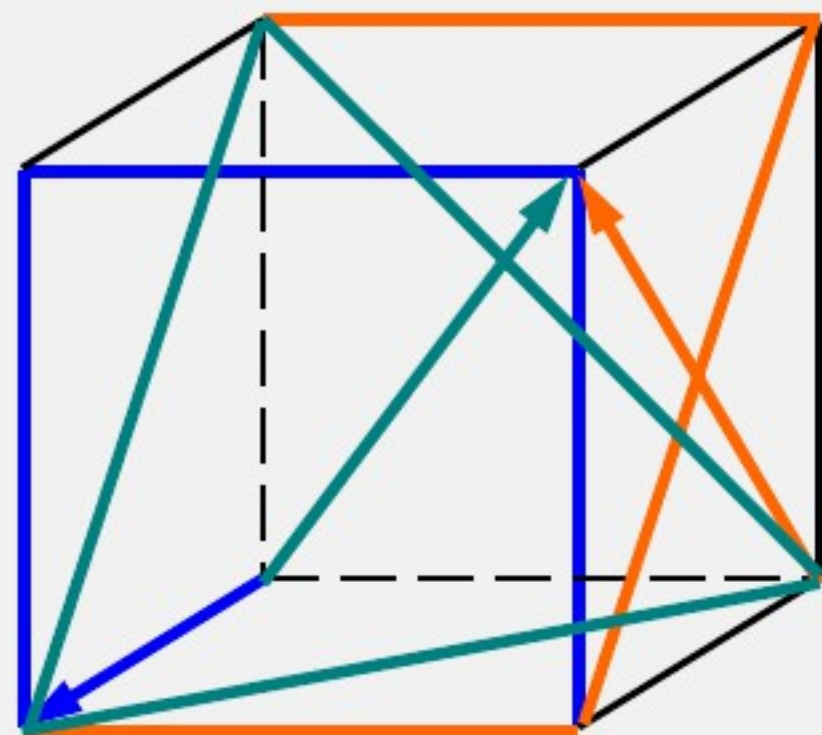


3) 讨论

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

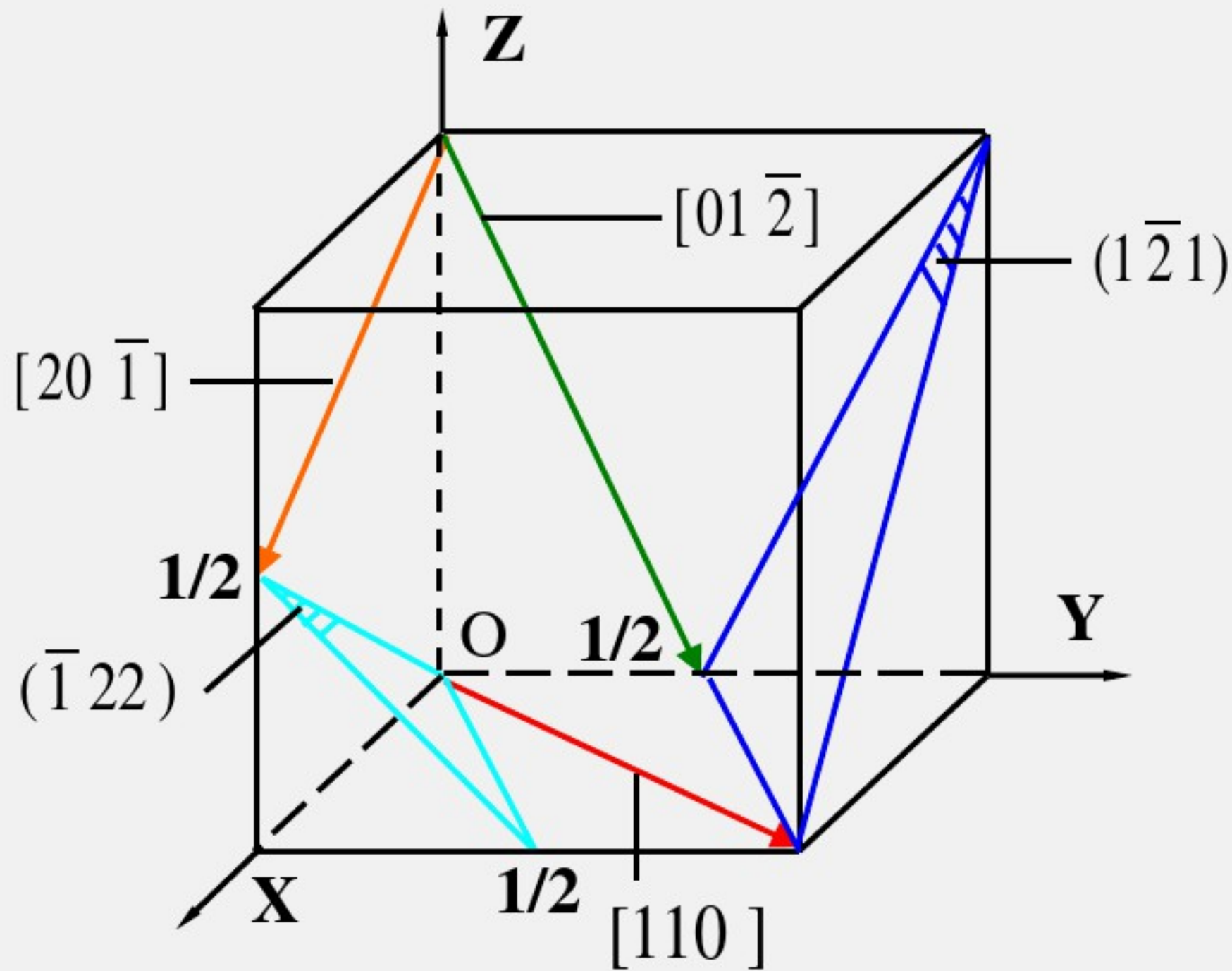


- (4) 立方晶系中, 相同指数的晶面与晶向必定垂直
例如, $(100) \perp [100]$
 $(100) \perp [101]$
 $(111) \perp [111]$



THE END

课堂练习 写出图示立方晶胞中晶向及晶面的指数



THE END

课外思考题：

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

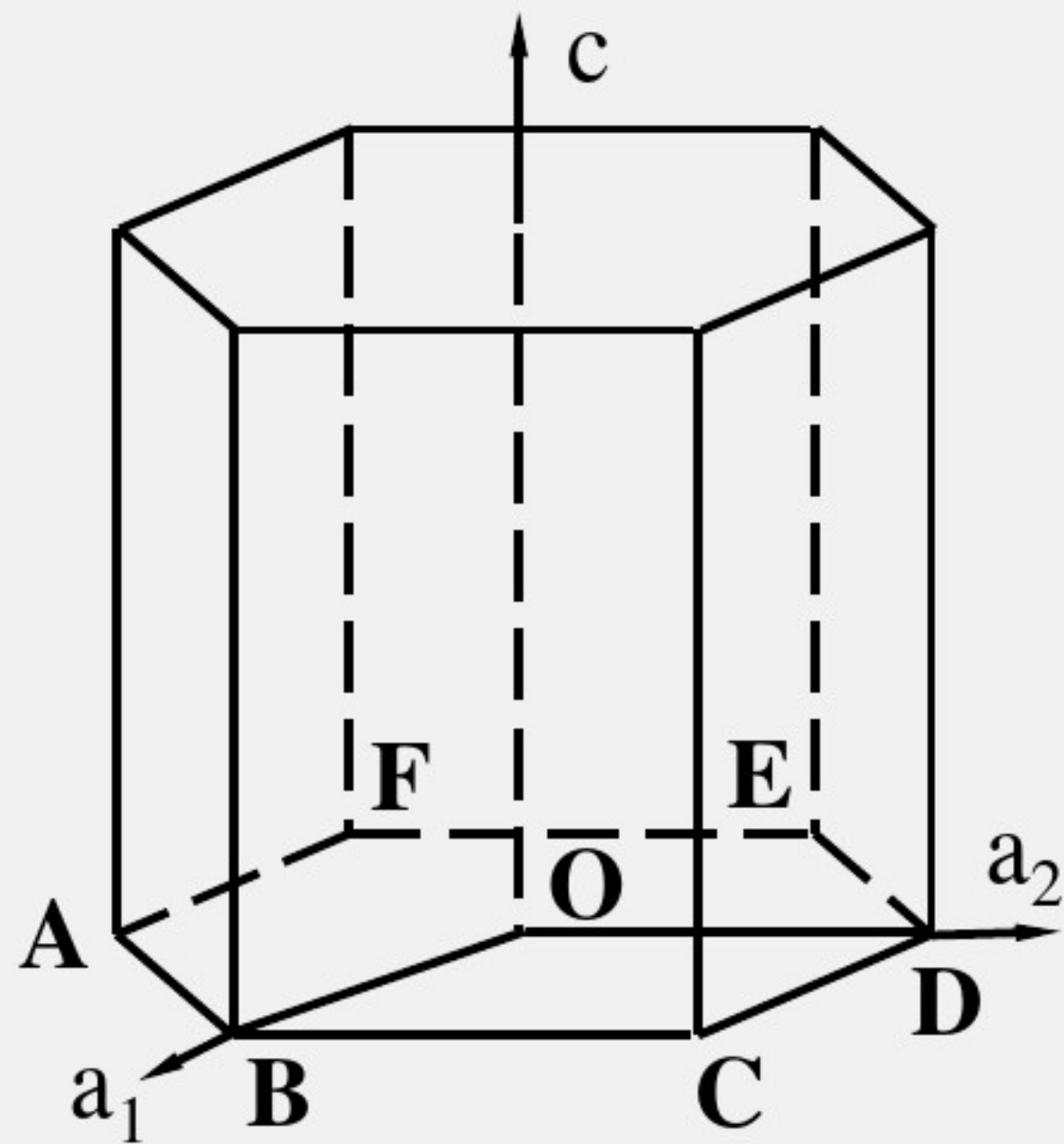
THE END

3. 六方晶系晶面和晶向的 Miller- Bravais 指数

问题的提出：六方晶系为什么不用Miller指数？

写出图中六方晶胞六个侧面的 Miller 指数，即可找到答案。

过 AB 的面： $(1\bar{1}0)$
过 BC 的面： (100)
过 CD 的面： (010)
过 DE 的面： $(\bar{1}10)$
过 EF 的面： $(\bar{1}00)$
过 FA 的面： $(0\bar{1}0)$



THE END

1) 确定已知晶面的指数 (hkl)

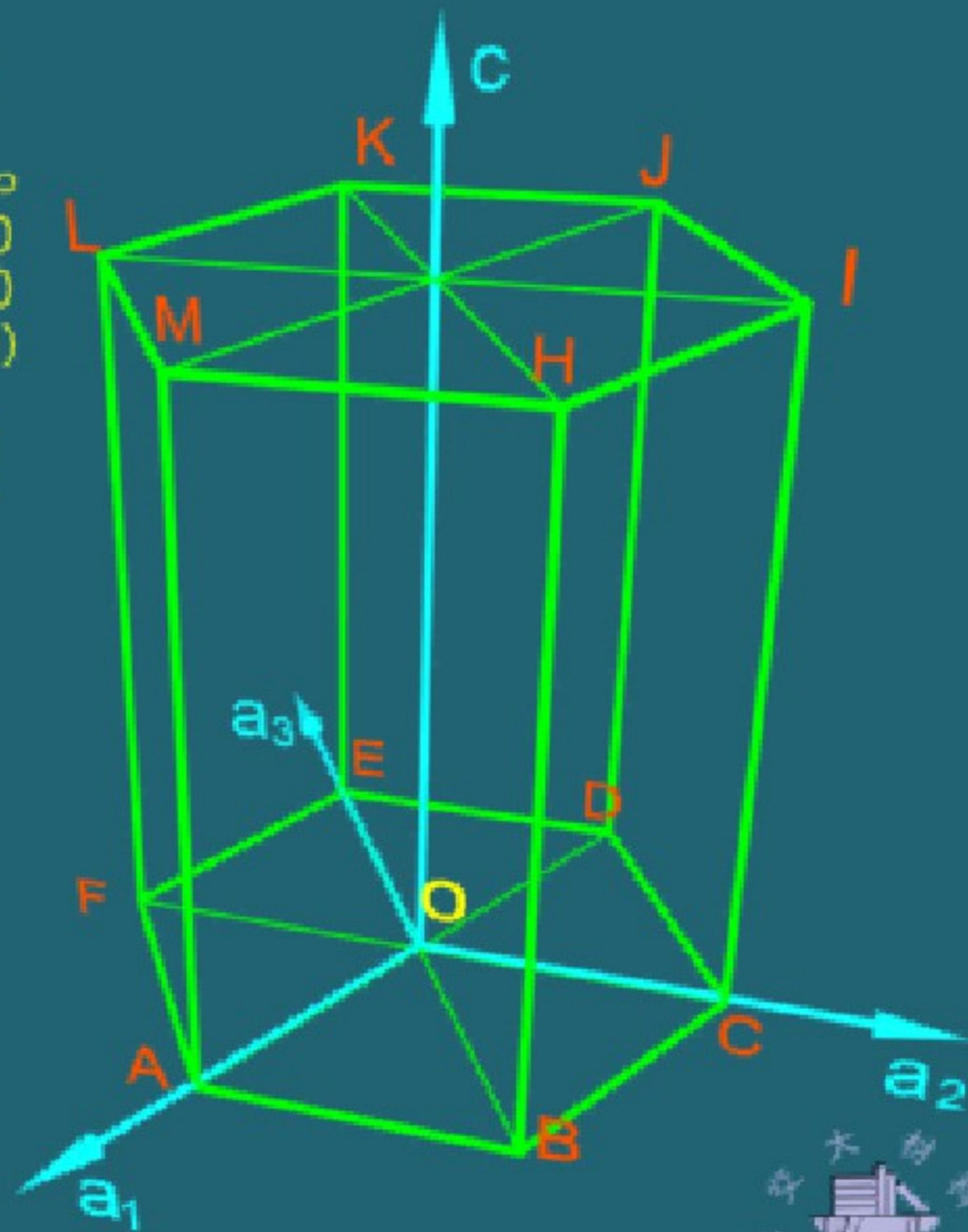
- (1) 建坐标. 四轴坐标, 坐标轴为 \vec{a}_1 、 \vec{a}_2 、 \vec{a}_3 和 \vec{c} , 坐标原点不能位于待定晶面内
- (2) 求截距. 以晶格常数为单位, 求待定晶面在坐标轴上的截距值
- (3) 取倒数. 将截距值取倒数
- (4) 化整数. 将截距值的倒数化为一组最小整数
- (5) 加括号. (hkl), 可以证明, $i = -(h+k)$

THE END

ACIM晶面: $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$

求截距	1	1	-1/2	∞
取倒数	1	1	$\bar{2}$	0
化整数	1	1	$\bar{2}$	0
加括号	(1	1	2	0)

CIKE 晶面: $(\bar{2}\ 1\ 1\ 0)$



课堂练习

写出图中六方晶胞六个侧面的 Miller-Bravais

指数，及其晶面族的指数。

过 AB 的面： $(1\bar{1}00)$

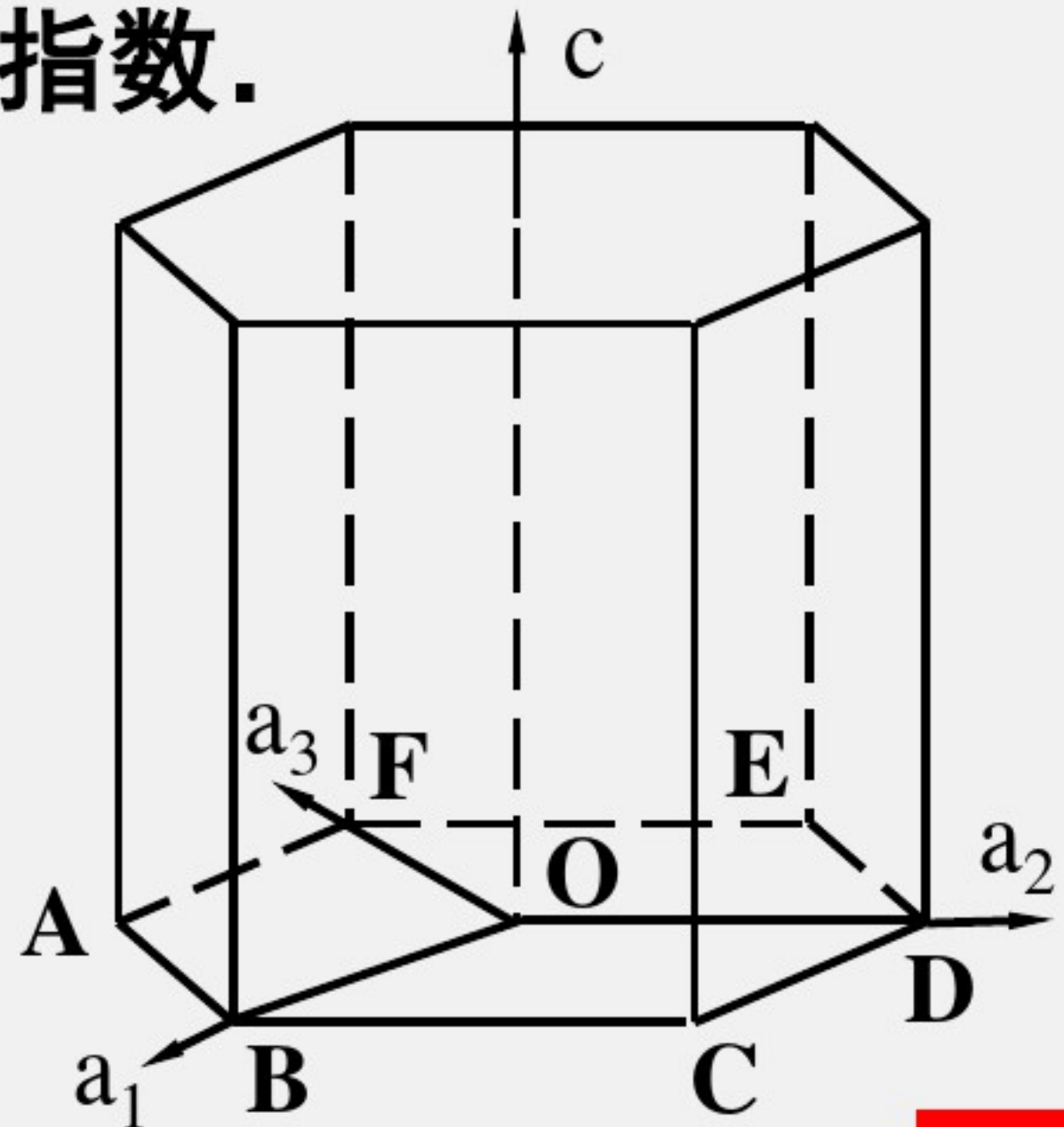
过 BC 的面： $(10\bar{1}0)$

过 CD 的面： $(01\bar{1}0)$

过 DE 的面： $(\bar{1}100)$

过 EF 的面： $(\bar{1}010)$

过 FA 的面： $(0\bar{1}10)$



THE END

2) 确定已知晶向的指数 $[uvw]$

移步法

公式换算法

正射投影修正系数法

(1) 第 1 种方法 — 移步法:

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

THE END

Miller -Bravais 晶向指数的标定 (移步法)

OJ 晶向 $[1\ 1\ \bar{2}\ 3]$

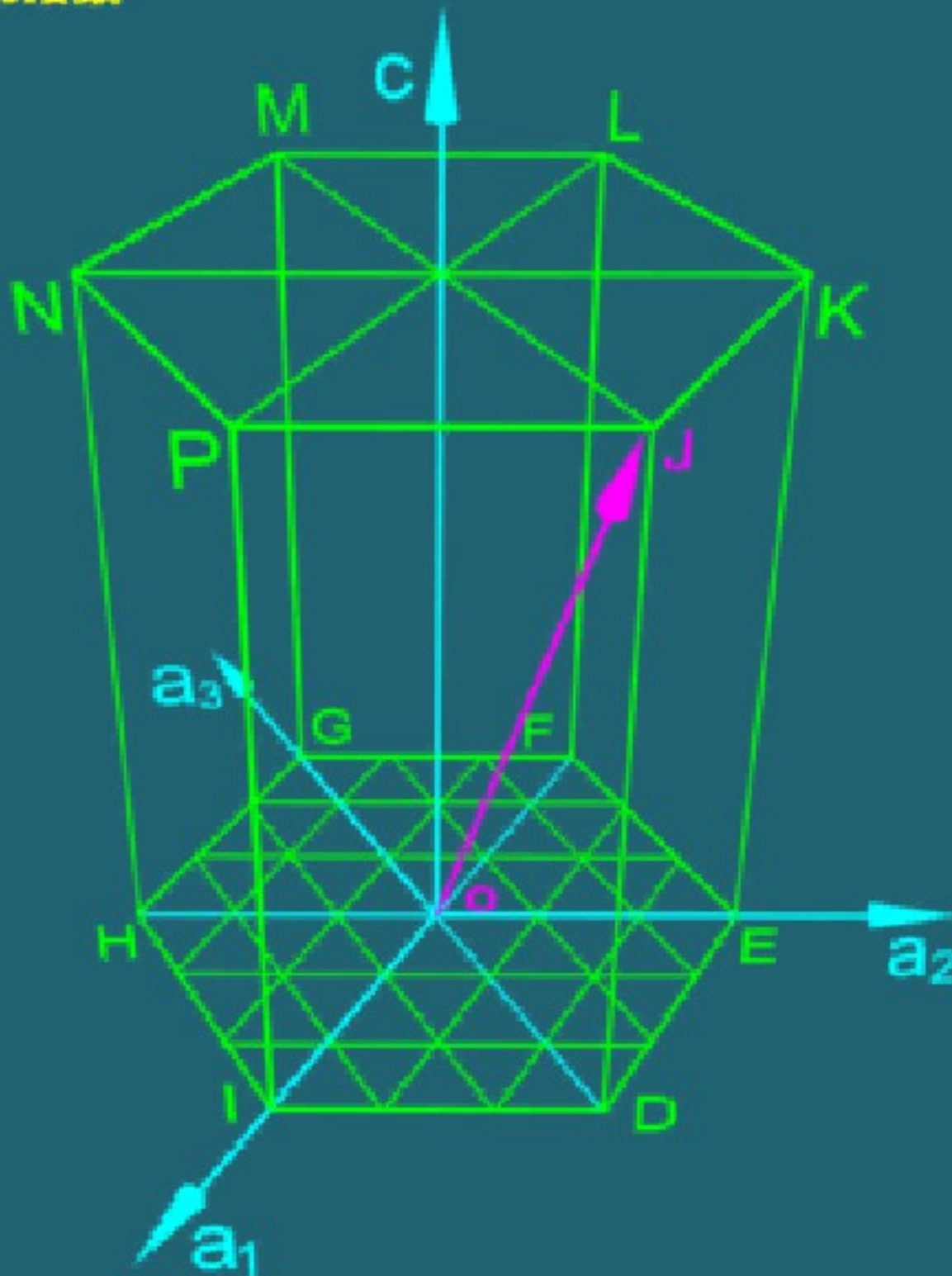
$u=1/3$

$v=1/3$

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

$w=3$

OK晶向 $[\bar{1}\ 2\ \bar{1}\ 3]$



(2) 第2种方法 — 公式换算法:

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

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

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

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

$$w = W$$

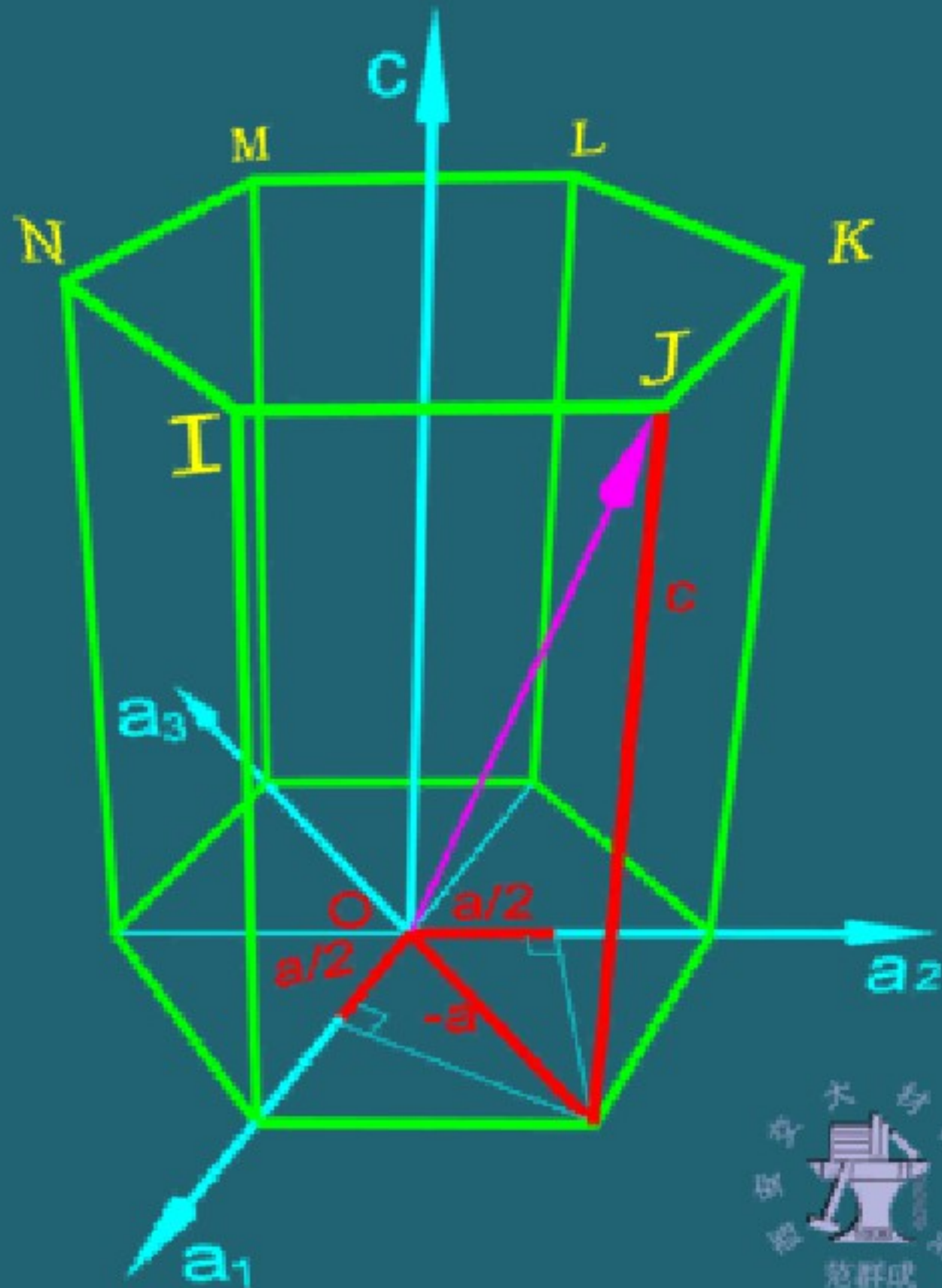
THE END

(3) 第3种方法—正射投影修正系数法：

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

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

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



课堂练习

写出图示六方晶胞中ABCD面及其与晶胞表面交线的指数

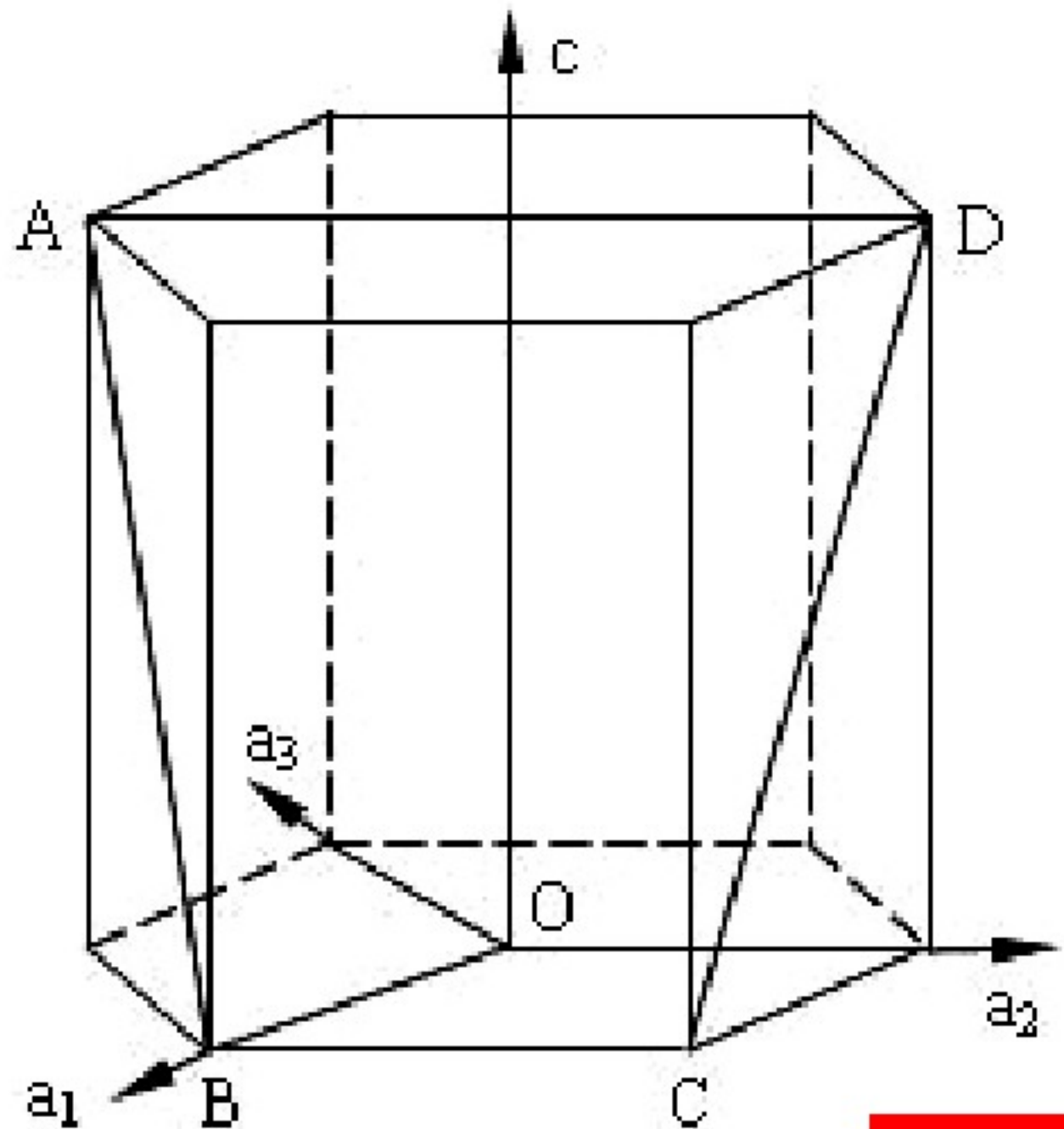
ABCD: $(10\bar{1}1)$

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

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

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

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



THE END

课外思考题：

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

THE END

四、晶面间距

1. 晶面间距 — 相邻两个平行晶面之间的距离

2. 计算公式

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

立方晶系: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

四方晶系: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2}} \cdot \frac{c}{\sqrt{l^2}}$

正交晶系: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2}} \cdot \frac{b}{\sqrt{k^2}} \cdot \frac{c}{\sqrt{l^2}}$

六方晶系: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{4}{3}l^2}}$

3. 讨论

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

如，对于简单立方， $d_{100} = a$

对于面心立方， $d_{100} = a/2$

- 3) 较为稳妥的方法是利用下式计算：

面间距 = 面密度 / 体密度

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

THE END

课堂练习

1. 计算体心立方晶体 $\{100\}$ 面间距

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

2. 计算面心立方晶体 $\{110\}$ 面间距

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

3. 计算密排六方晶体 (0001) 面间距

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

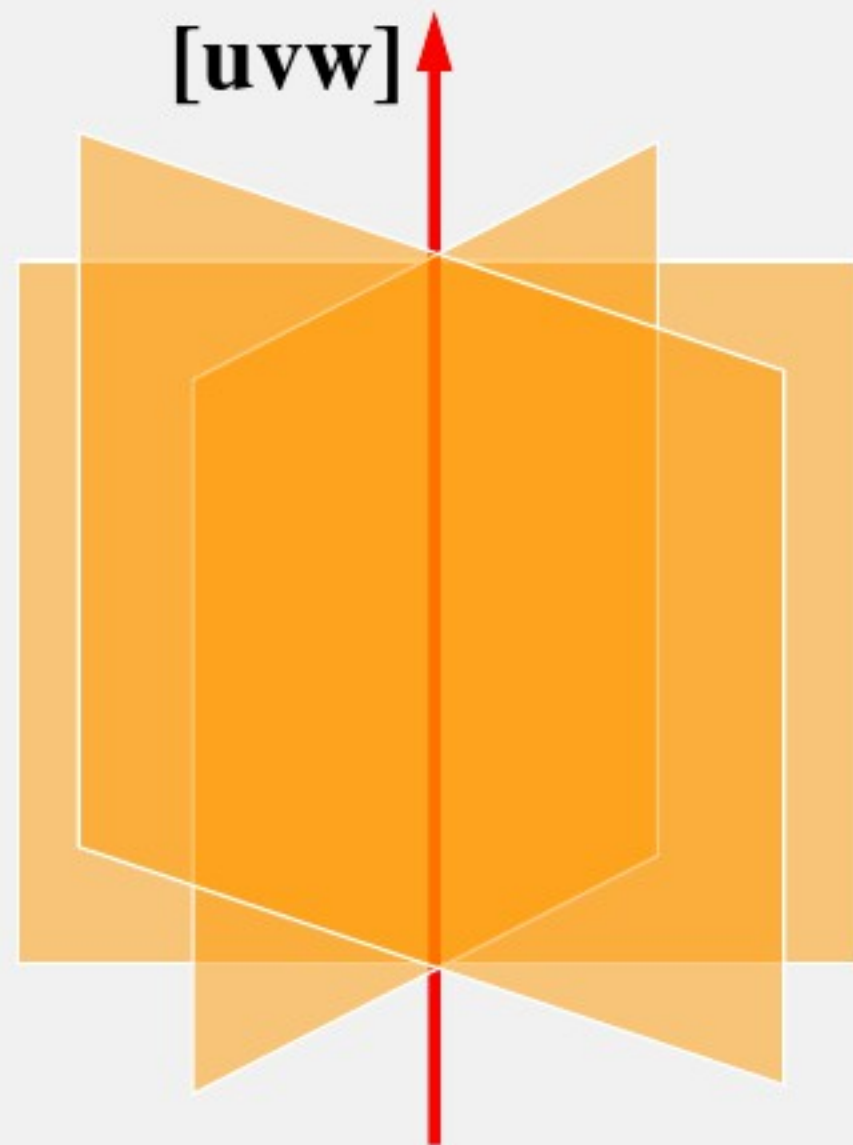
课外思考题：

第二章习题 7(3)

THE END

五、晶带及晶带定理

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



2. 晶带定理

晶带轴 $[uvw]$ 与该晶带中任一晶带面 (hkl) 满足下列关系式：

$$uh + kv + lw = 0$$

THE END

3. 推论

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

$$[uvw] = \frac{h_1k_2l_1 - h_2k_1l_1}{h_1l_2 - h_2l_1} \times \frac{h_2k_1l_2 - h_1k_2l_2}{h_2l_1 - h_1l_2}$$

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

$$\frac{h_1k_2l_1 - h_2k_1l_1}{h_1l_2 - h_2l_1} = \frac{h_1k_3l_1 - h_3k_1l_1}{h_1l_3 - h_3l_1}$$

THE END

课堂练习

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

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

否

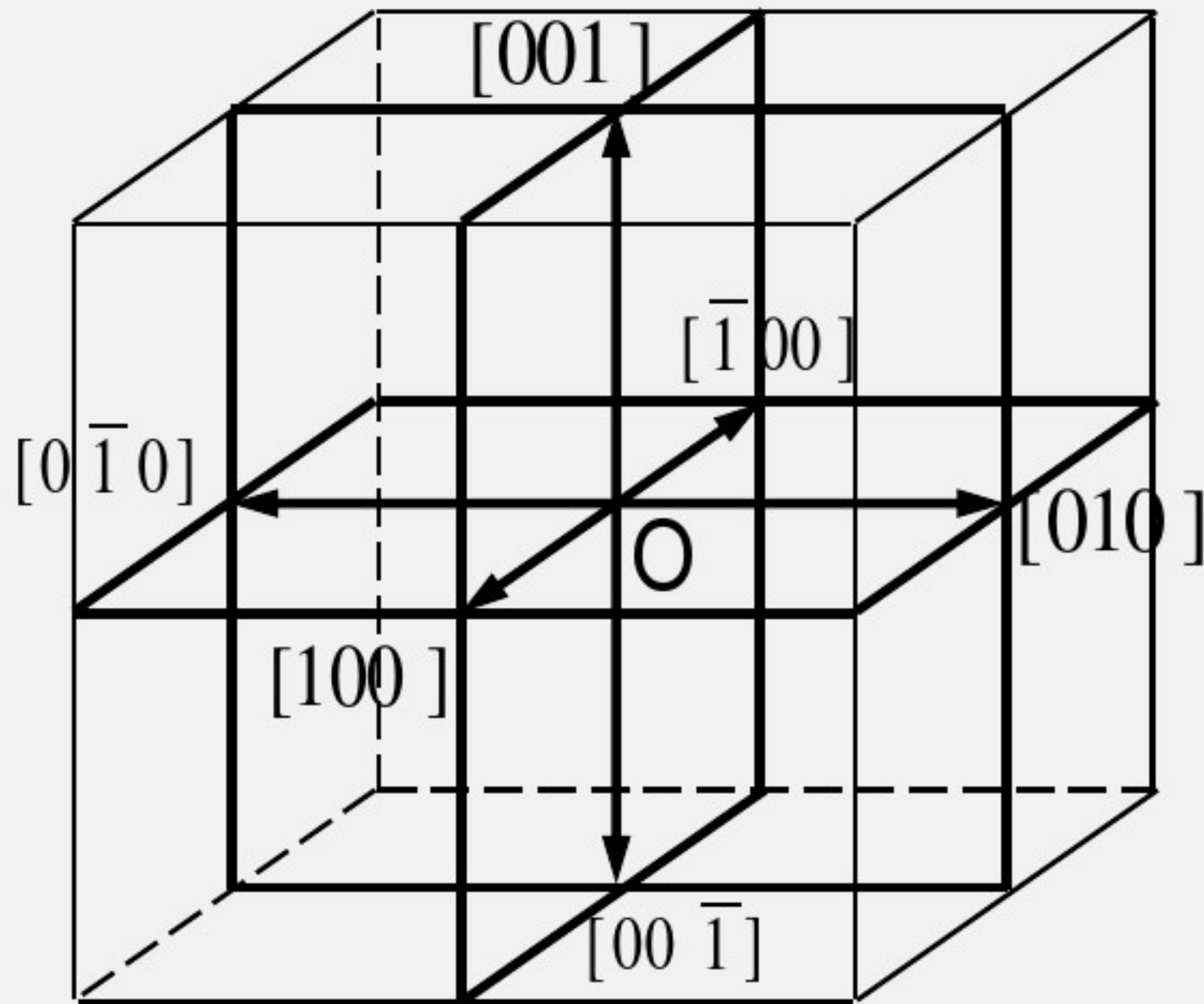
3. 立方晶系 $\{111\}$ 晶面族中的面是否属于同一个晶带. 若是, 写出晶带轴.

否

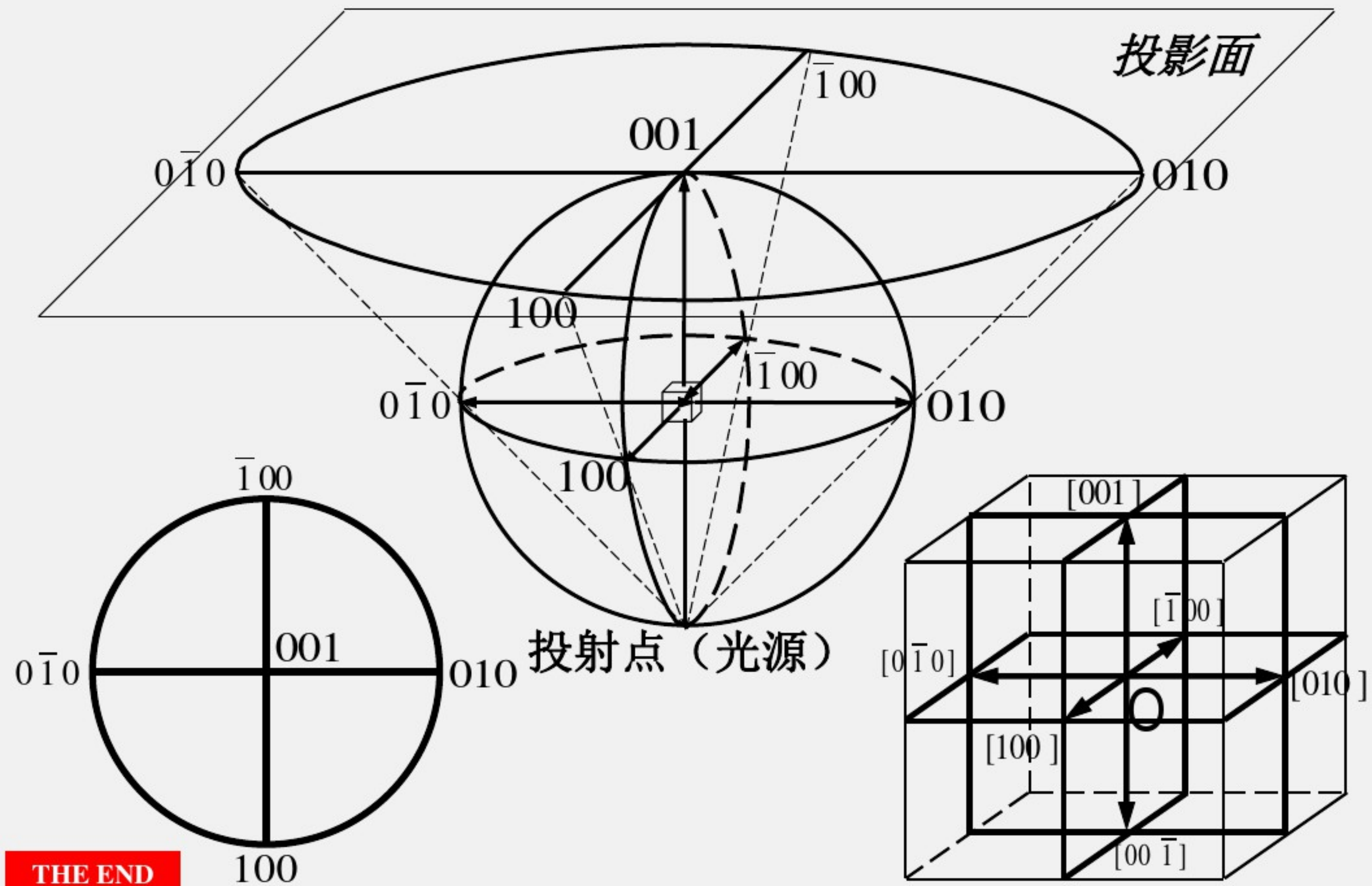
THE END

六、晶体的极射赤面投影图

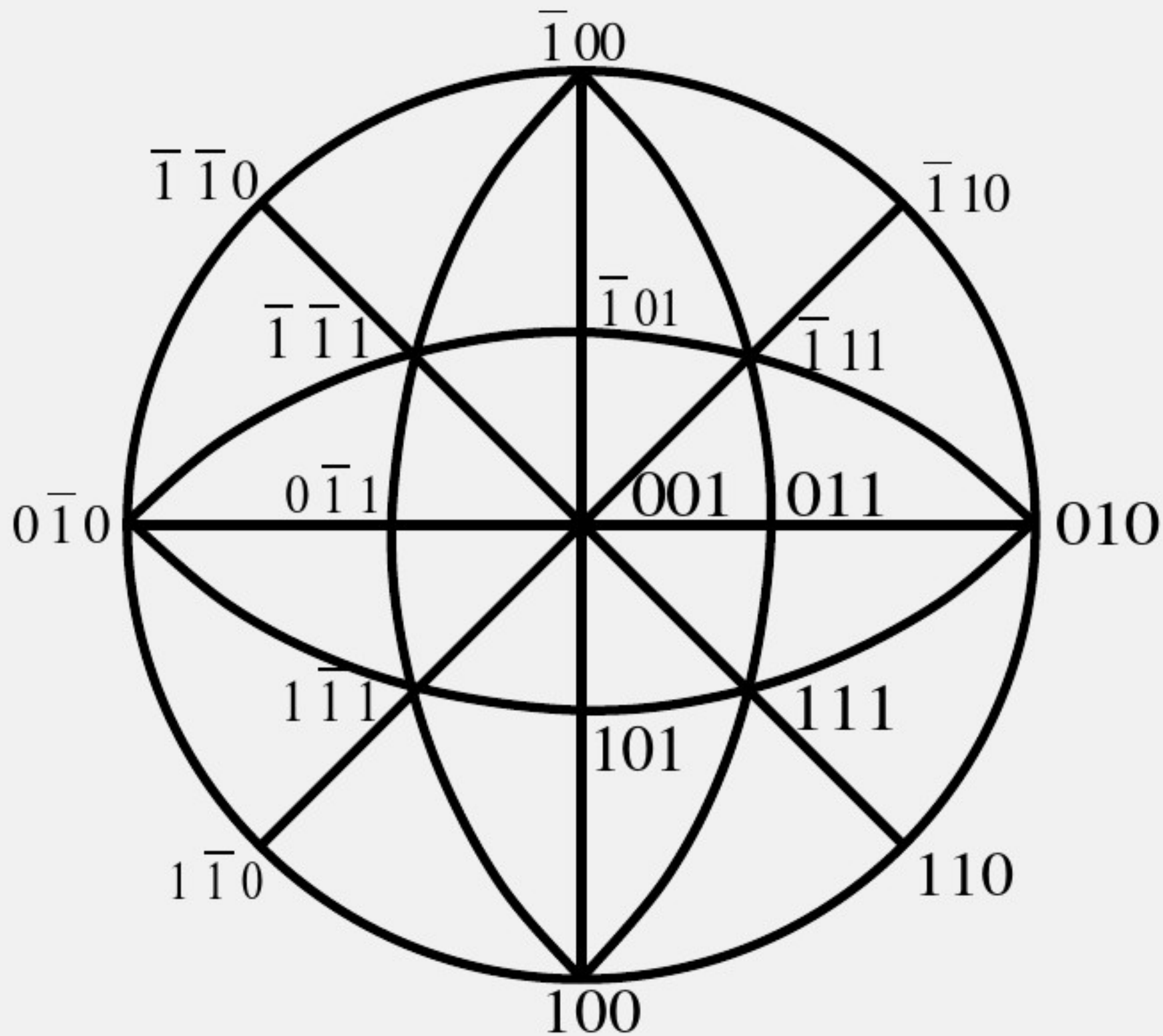
1. 投影原理（以立方晶系为例）



THE END



THE END



立方晶系的 (001) 标准投影图

THE END

第二节 纯金属的晶体结构

CRYSTAL STRUCTURE OF PURE METALS

金属的典型晶体结构

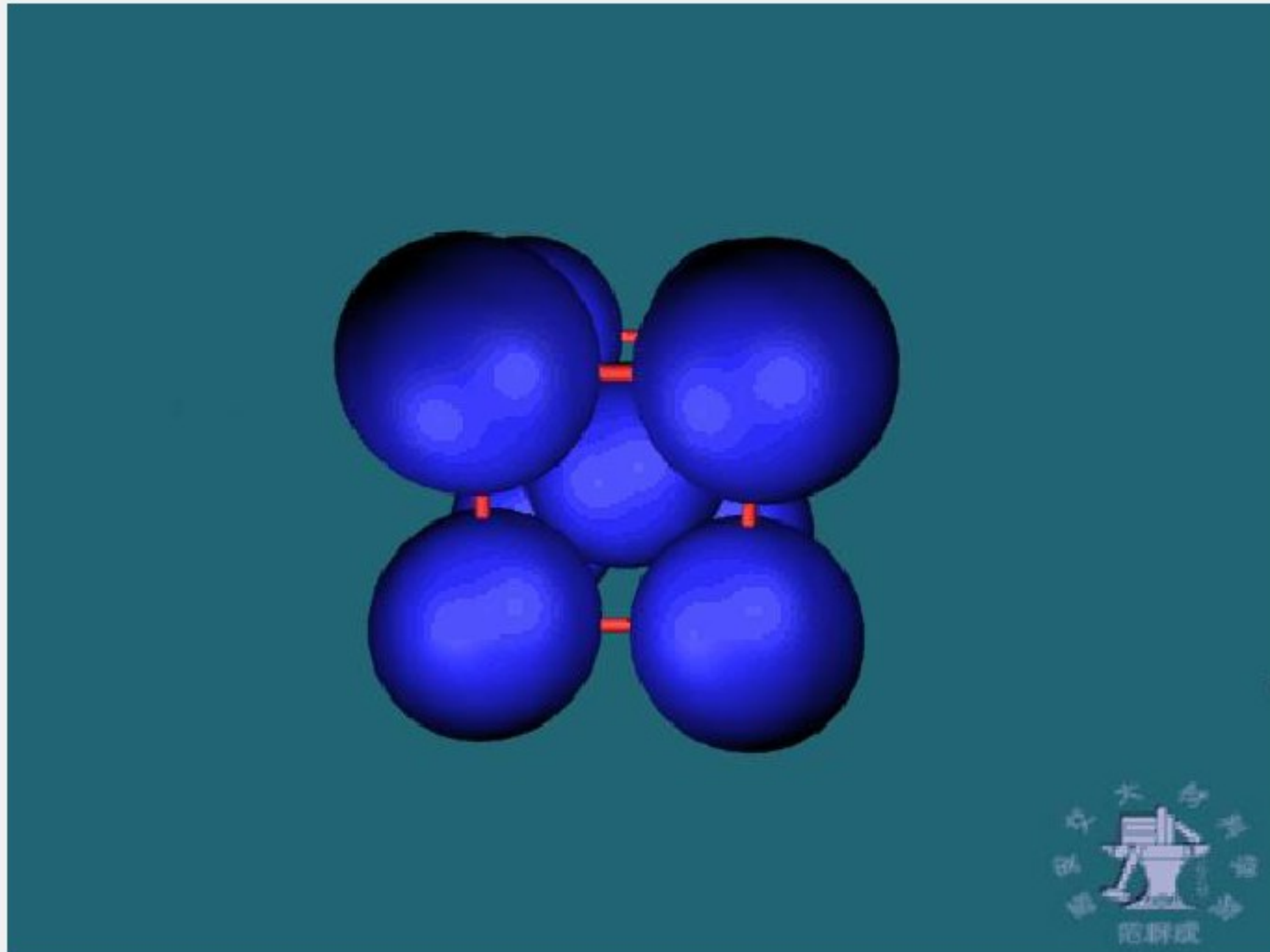
多晶型性

晶体的原子半径

THE END

一、金属的典型晶体结构

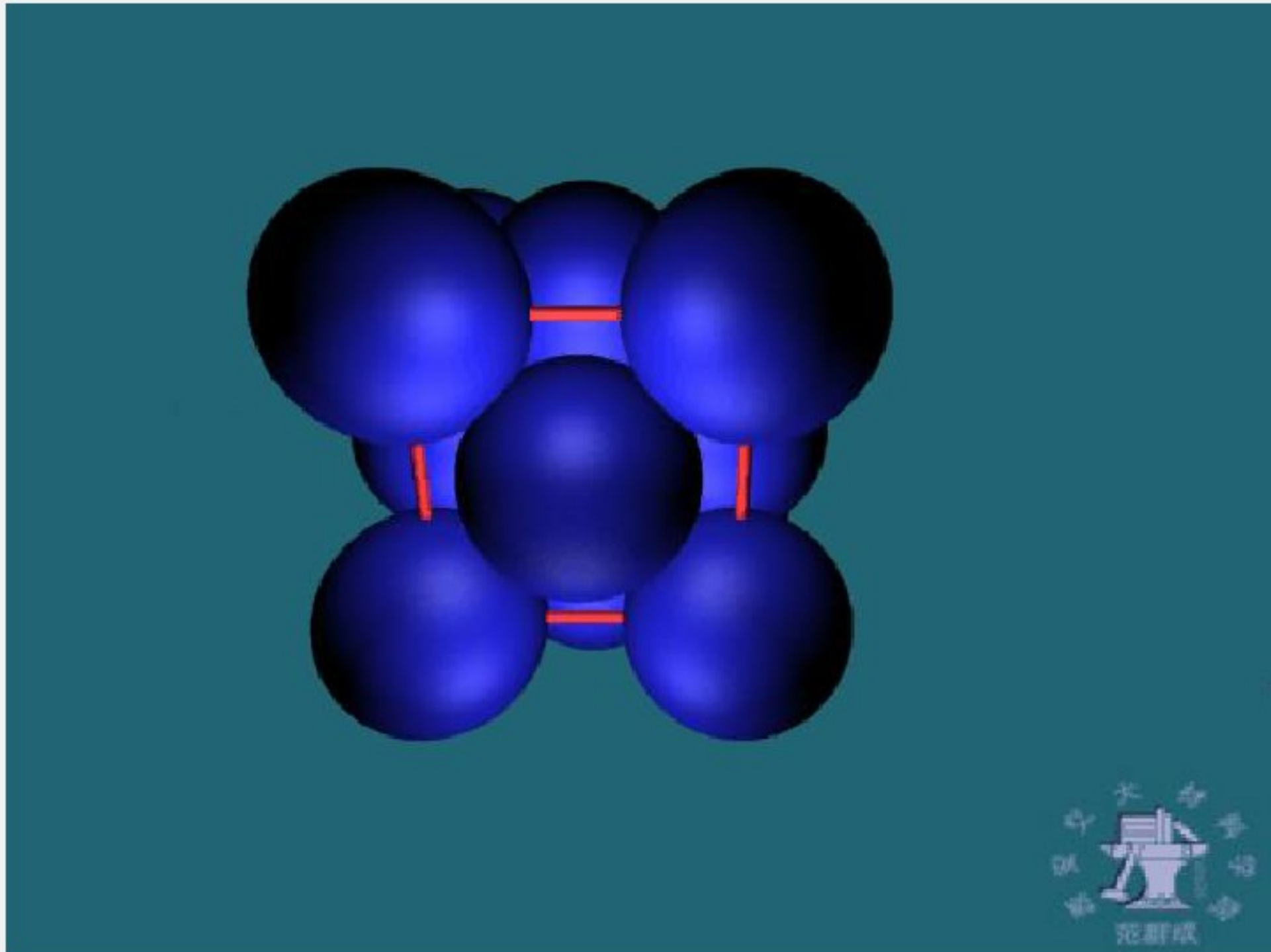
体心立方结构 BCC (body-centered cubic)
Cr, V, β -Ti, α -Fe, δ -Fe...



THE END

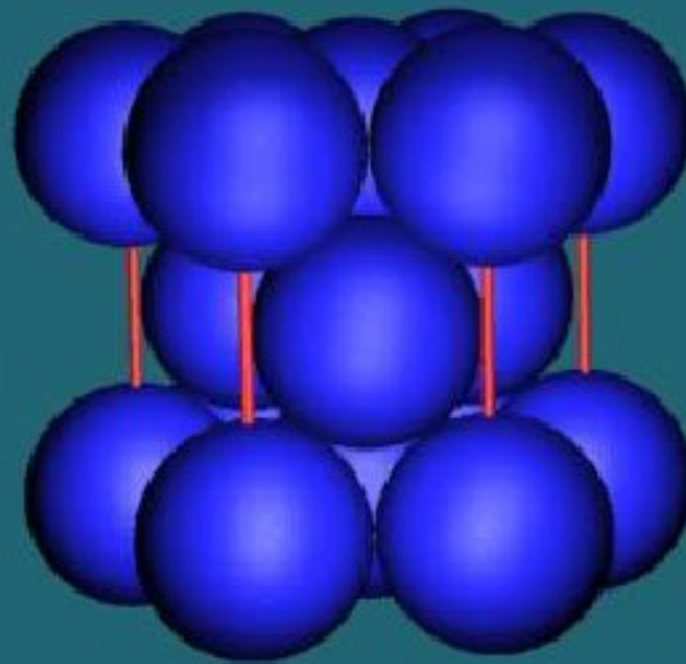
面心立方结构 FCC (face-centered cubic)

Cu, Ni, Al, γ -Fe...



密排六方结构 CPH (close-packed hexagonal)

Zn, Mg , α -Ti ...



原子密排面和密排方向

一个晶胞中的原子数

原子的配位数

点阵常数

致密度

间隙

原子堆垛方式

THE END

1. 原子最密排面和最密排方向

结构类型	最密排面	最密排方向
bcc	$\{110\}$	$\langle 110 \rangle$
fcc	$\{111\}$	$\langle 110 \rangle$
cph	(0001)	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$

2. 一个晶胞中的原子数

bcc
2

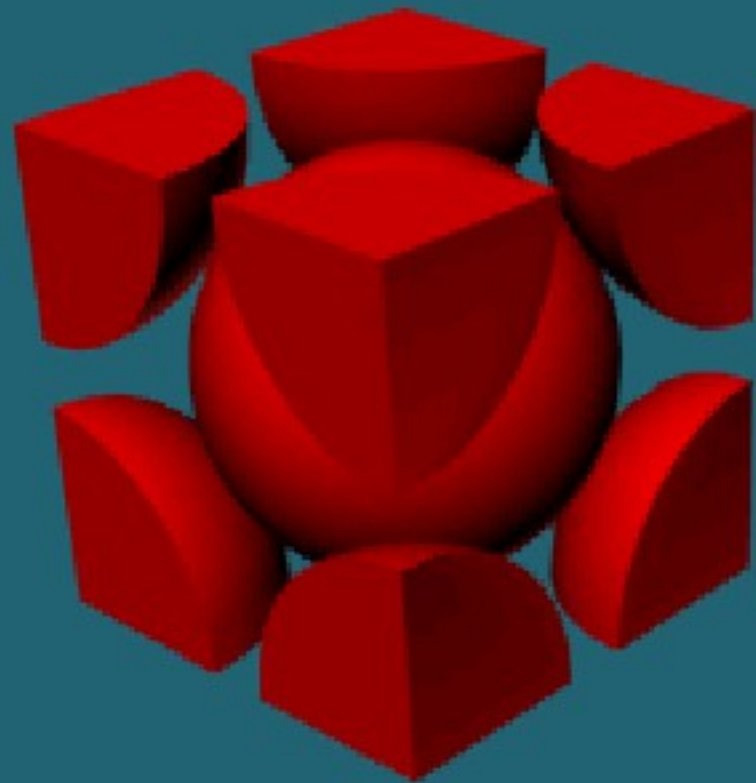
fcc
4

cph
6

THE END

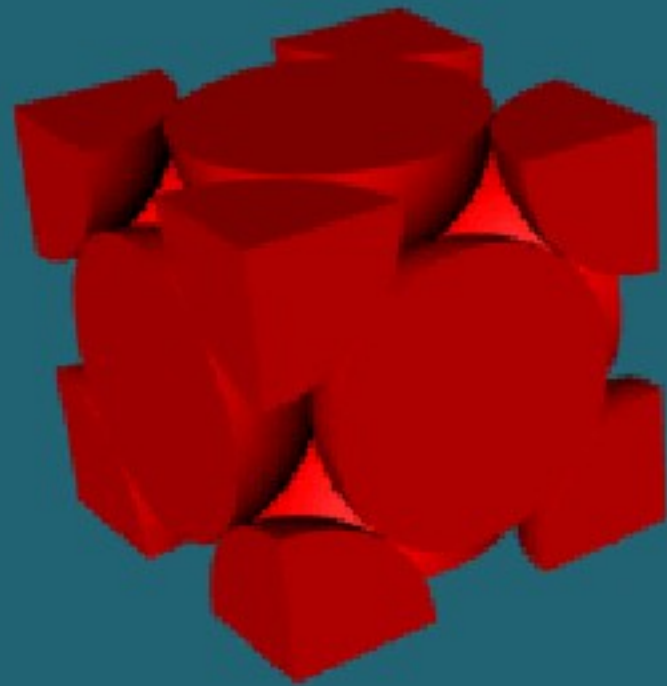
一个体心立方晶胞中的原子数：2

一个体心立方晶胞中的原子数



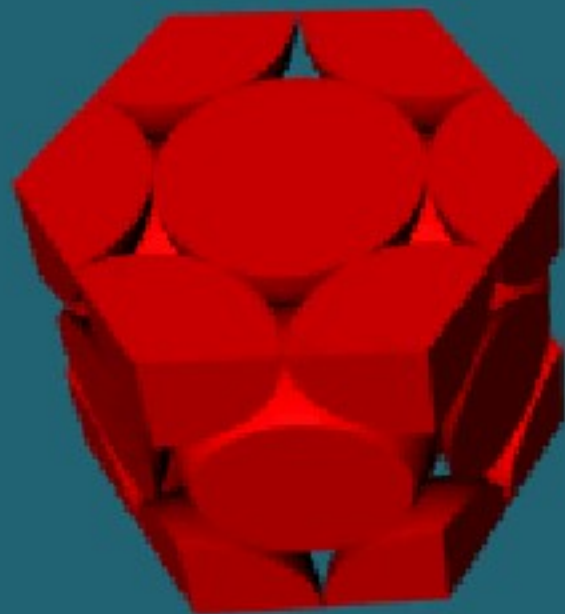
一个面心立方晶胞中的原子数：4

一个面心立方晶胞中的原子数



一个密排六方晶胞中的原子数：6

一个密排六方晶胞中的原子数



3. 原子的配位数 — 晶体中任一原子周围最近邻且等距离的原子数

bcc

fcc

cph

8

12

12

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

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

THE END

5. 致密度 — 晶胞中原子体积占总体积的分

数	bcc	fcc	cph
---	-----	-----	-----

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

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

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

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

间隙内能容纳的最大刚性球的半径称为间隙半径 r_B 。

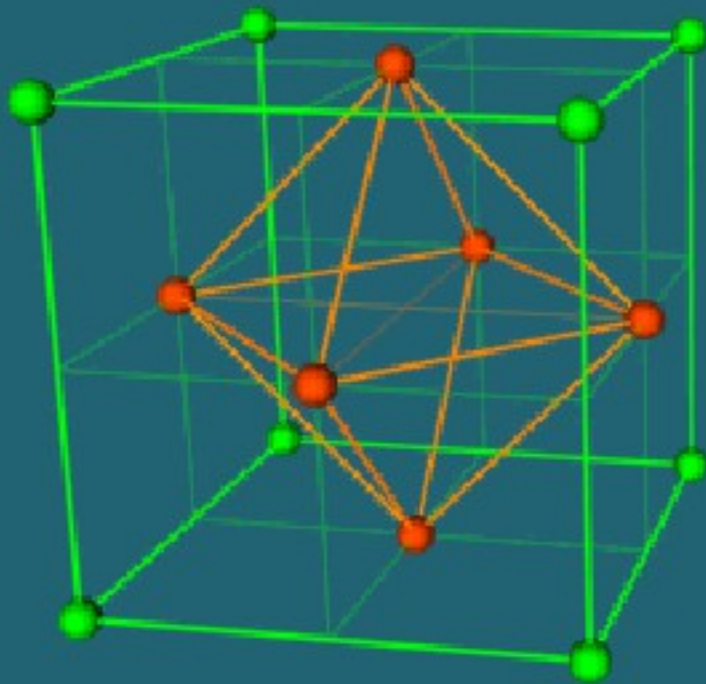
间隙大小常用间隙半径与原子半径 r_A 之比 r_B / r_A 表示。

THE END

1) 面心立方结构晶体中的间隙

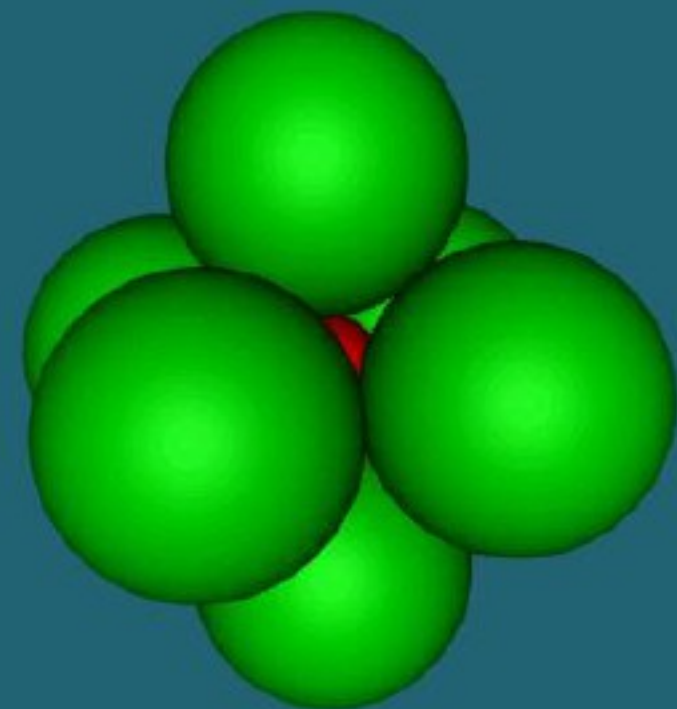
正八面体间隙：位于晶胞各棱边中点及体心位置。
一个晶胞中共有4个。

面心立方八面体间隙



$$r_B/r_A \approx 0.41$$

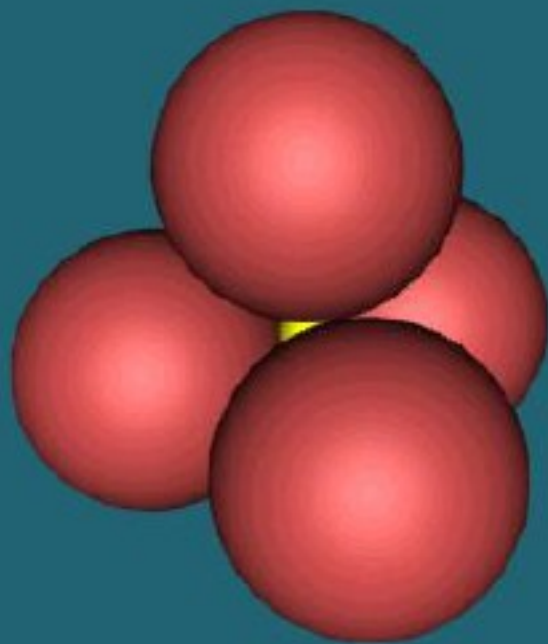
面心立方结构中八面体间隙的刚球模型



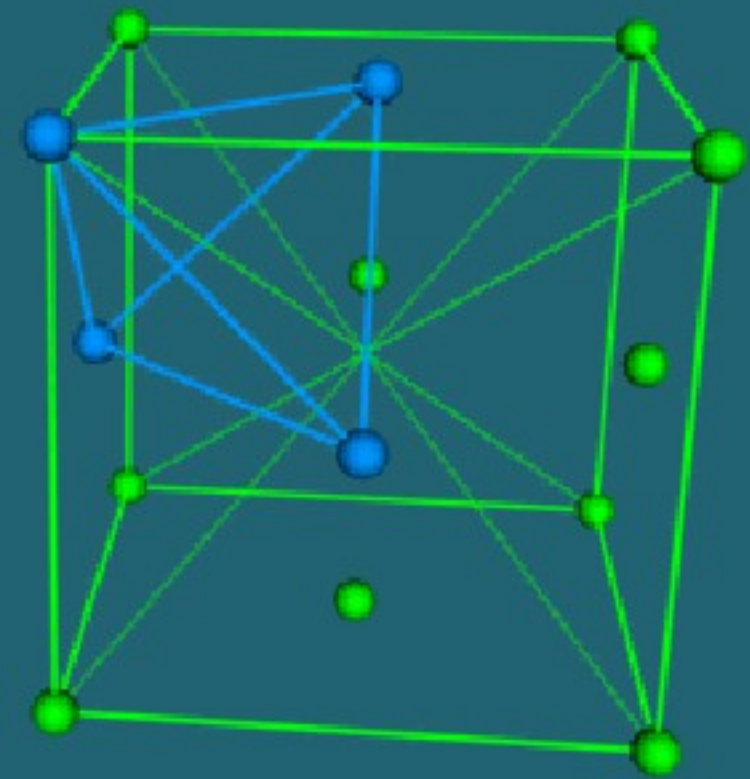
**正四面体间隙：位于晶胞体对角线的四分之一处。
一个晶胞中共有8个。**

$$r_B/r_A \approx 0.225$$

面心立方结构中四面体间隙的刚球模型

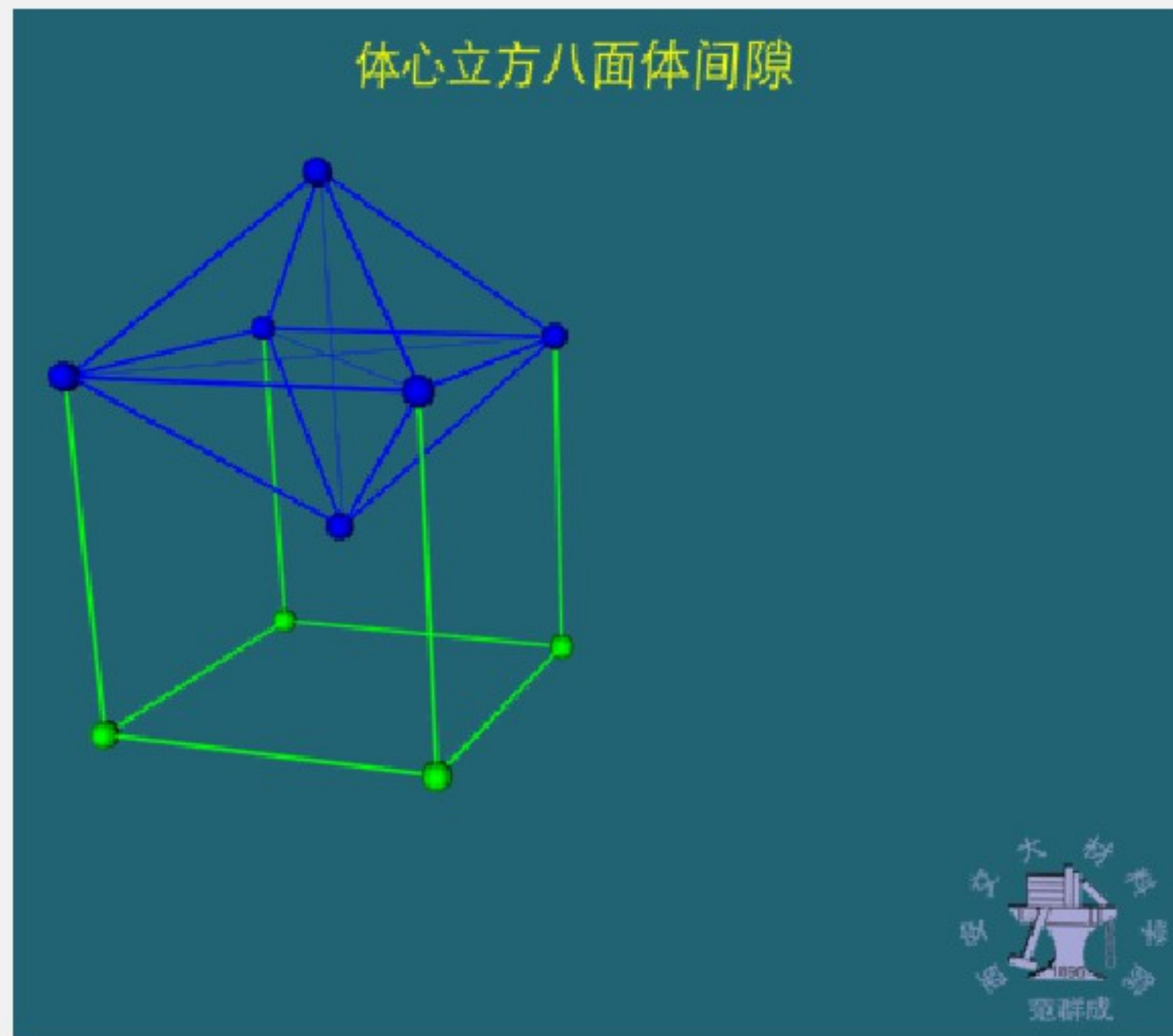


面心立方四面体间隙



2) 体心立方结构晶体中的间隙

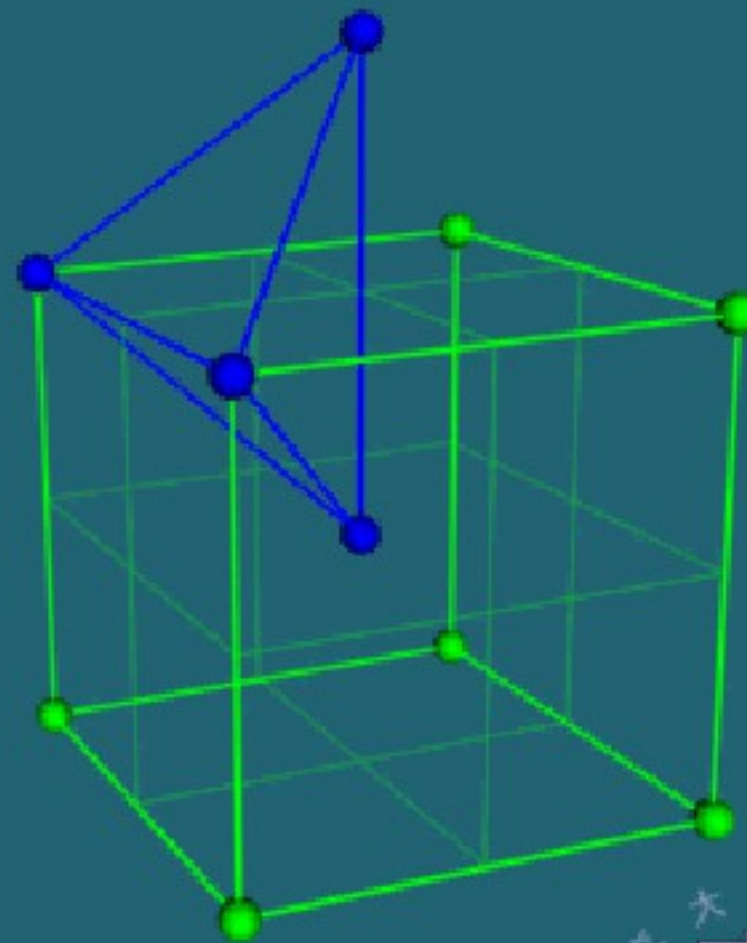
扁八面体间隙：位于晶胞各棱边中点及面心处。
一个晶胞中共有6个。 $r_B/r_A \approx 0.15$



THE END

四面体间隙：位于晶胞各面中线的四分之一处。
一个晶胞中共有12个。 $r_B/r_A \approx 0.225$

体心立方四面体间隙

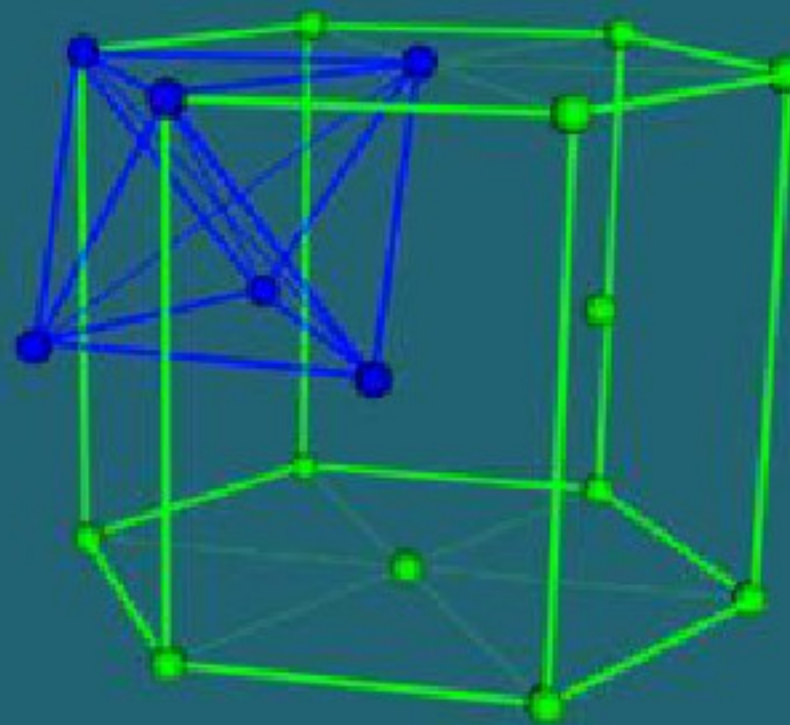


THE END

3) 密排六方结构晶体中的间隙

正八面体间隙：一个晶胞中共有6个. $r_B/r_A \approx 0.41$

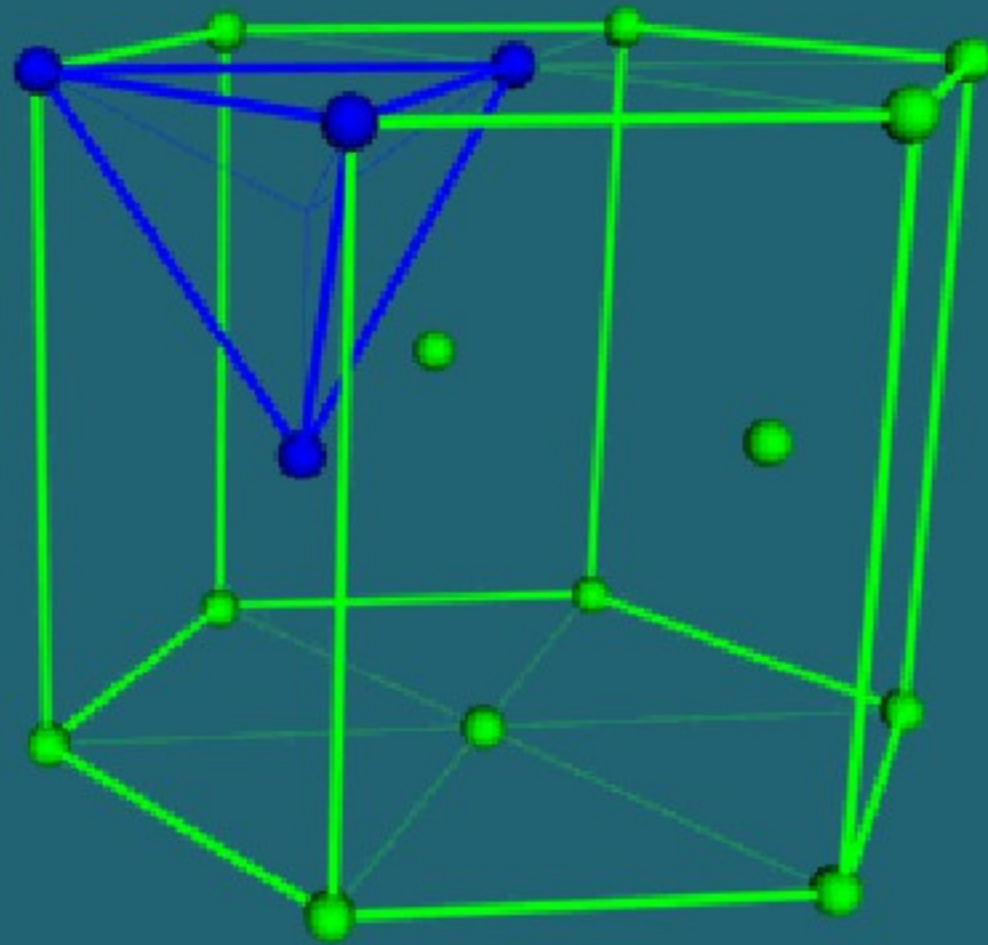
密排六方八面体间隙



THE END

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

密排六方四面体间隙



THE END

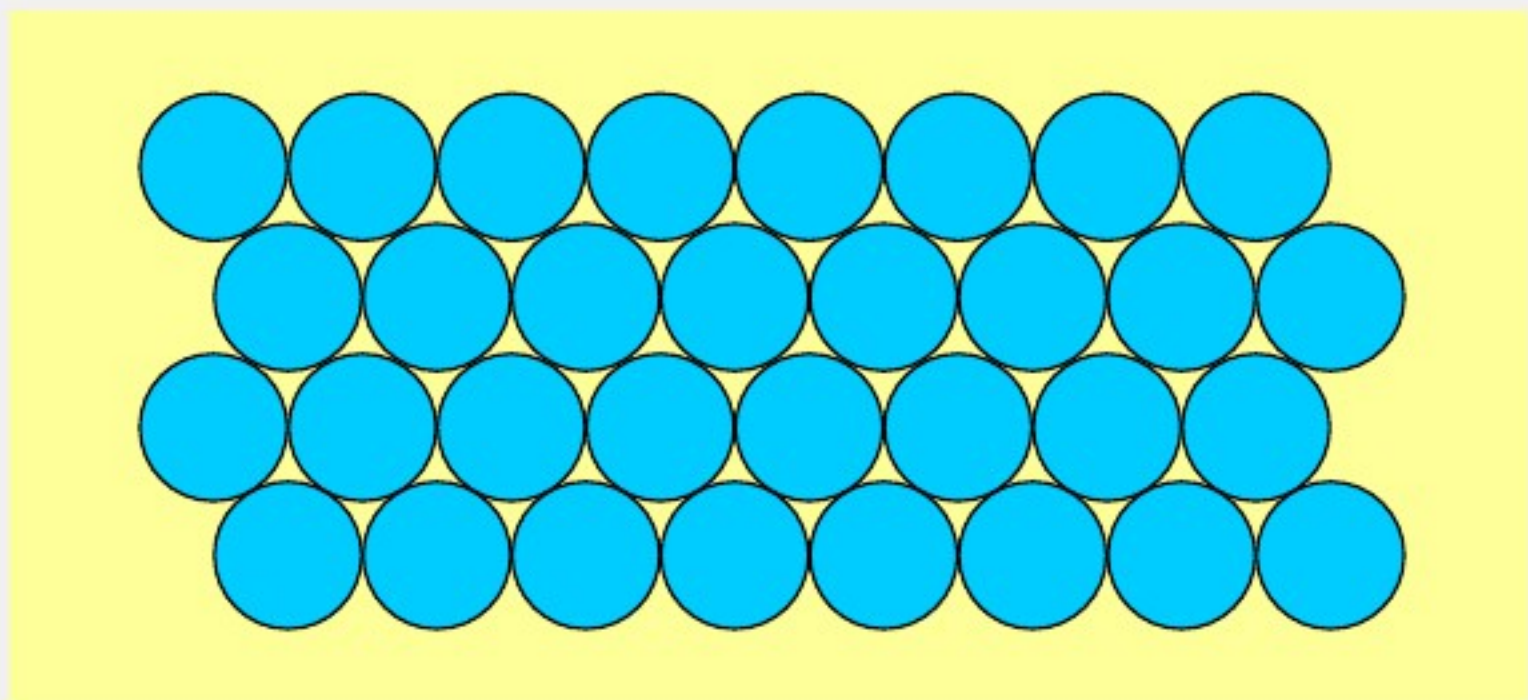
表 2-4 三种典型晶体结构中的间隙

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

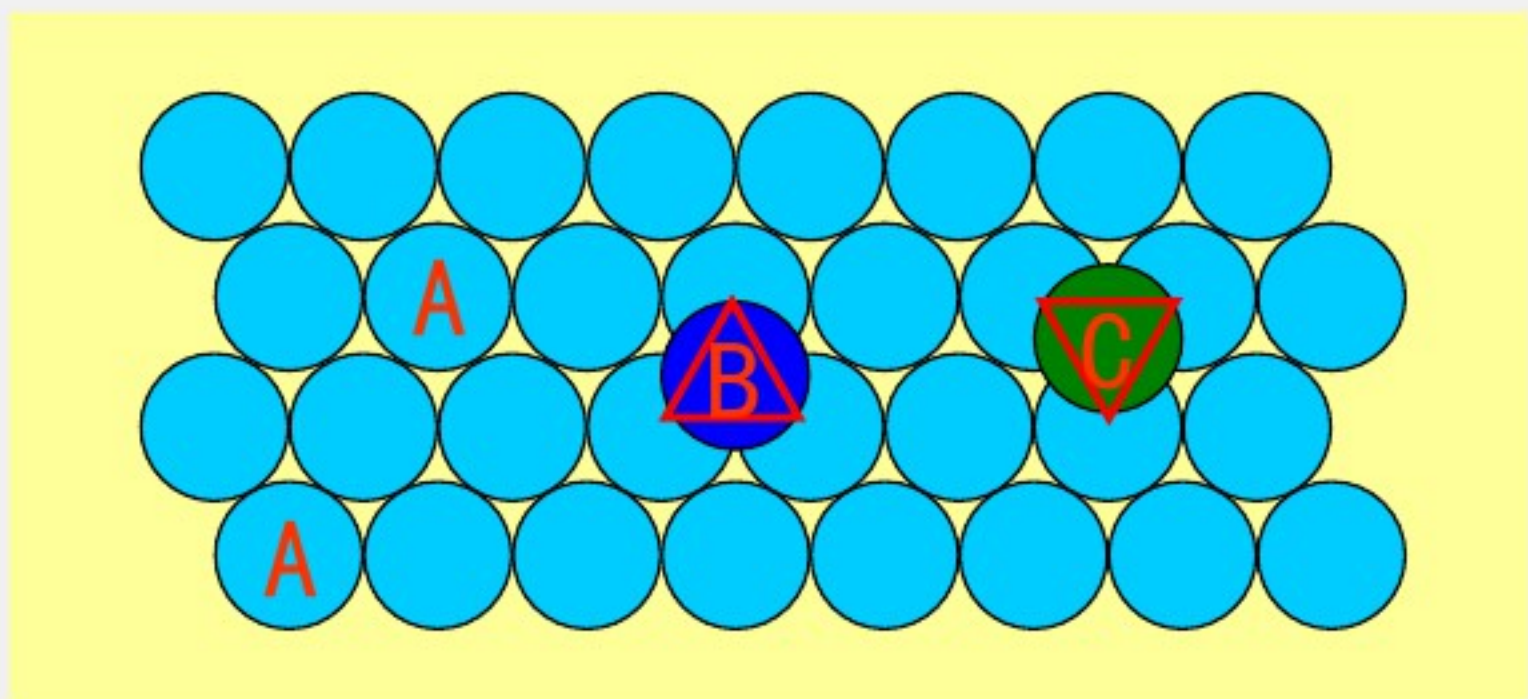


7. 原子的堆垛方式(仅介绍 fcc 和 cph)

1) fcc和cph的原子密排面

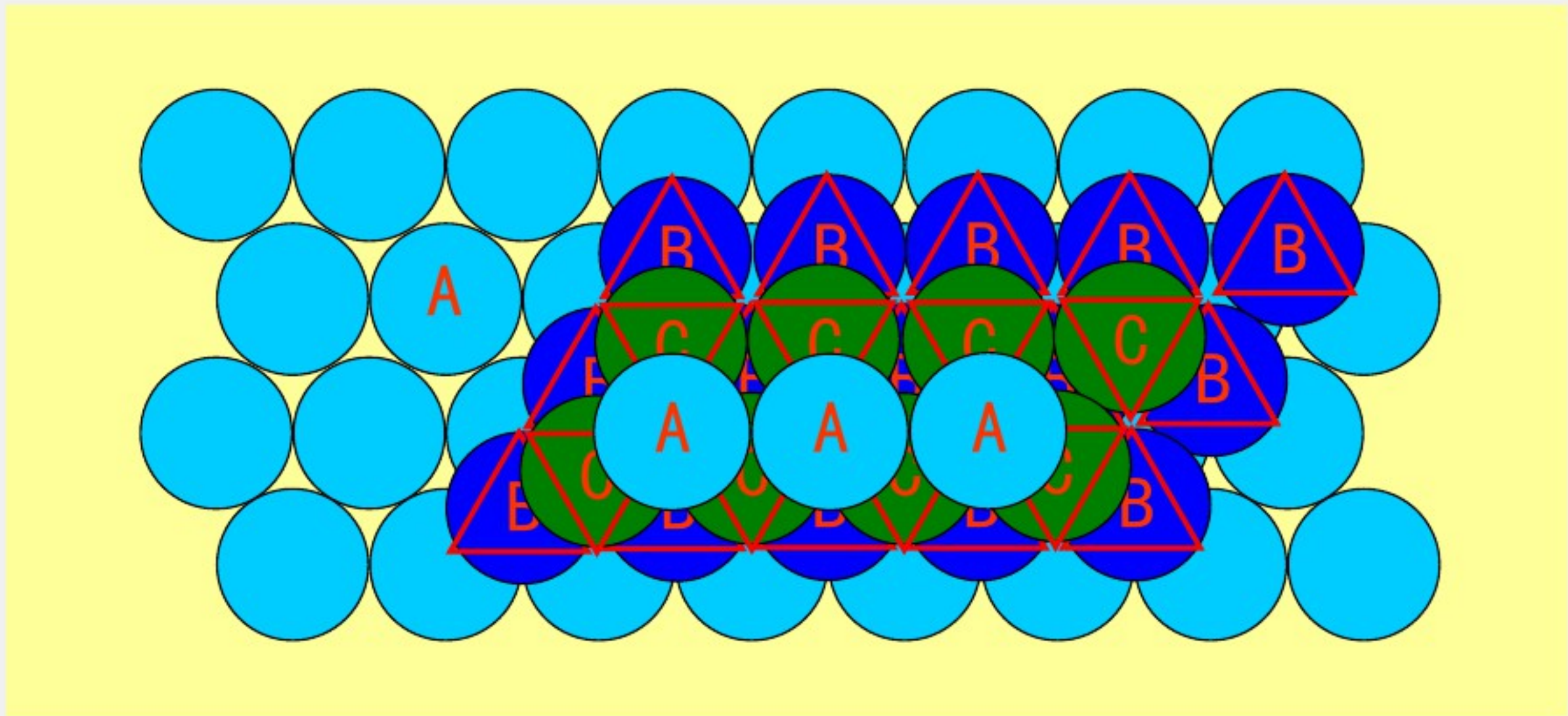


2) 原子密排面上可堆垛的不同位置



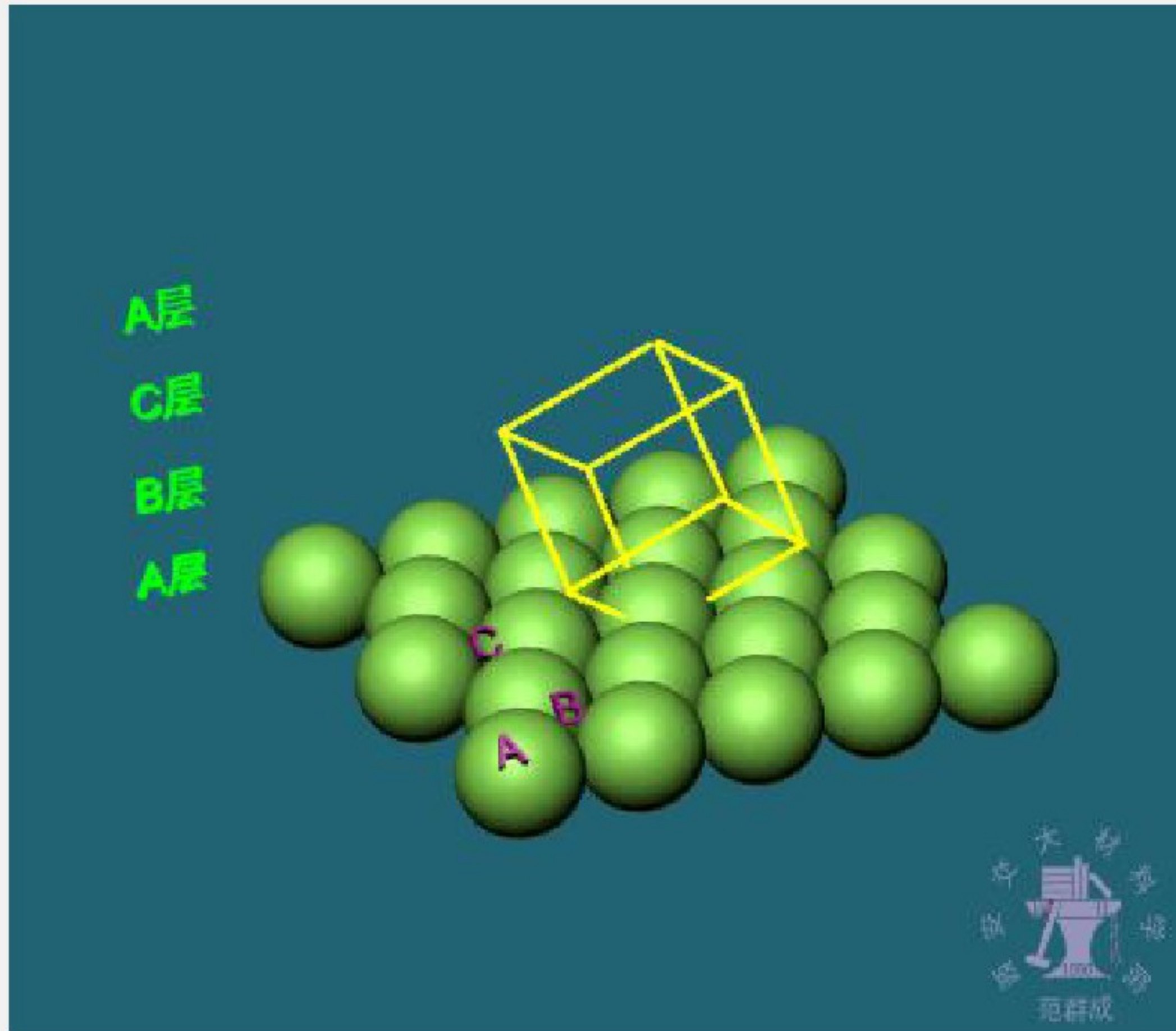
THE END

3) 面心立方结构的堆垛次序

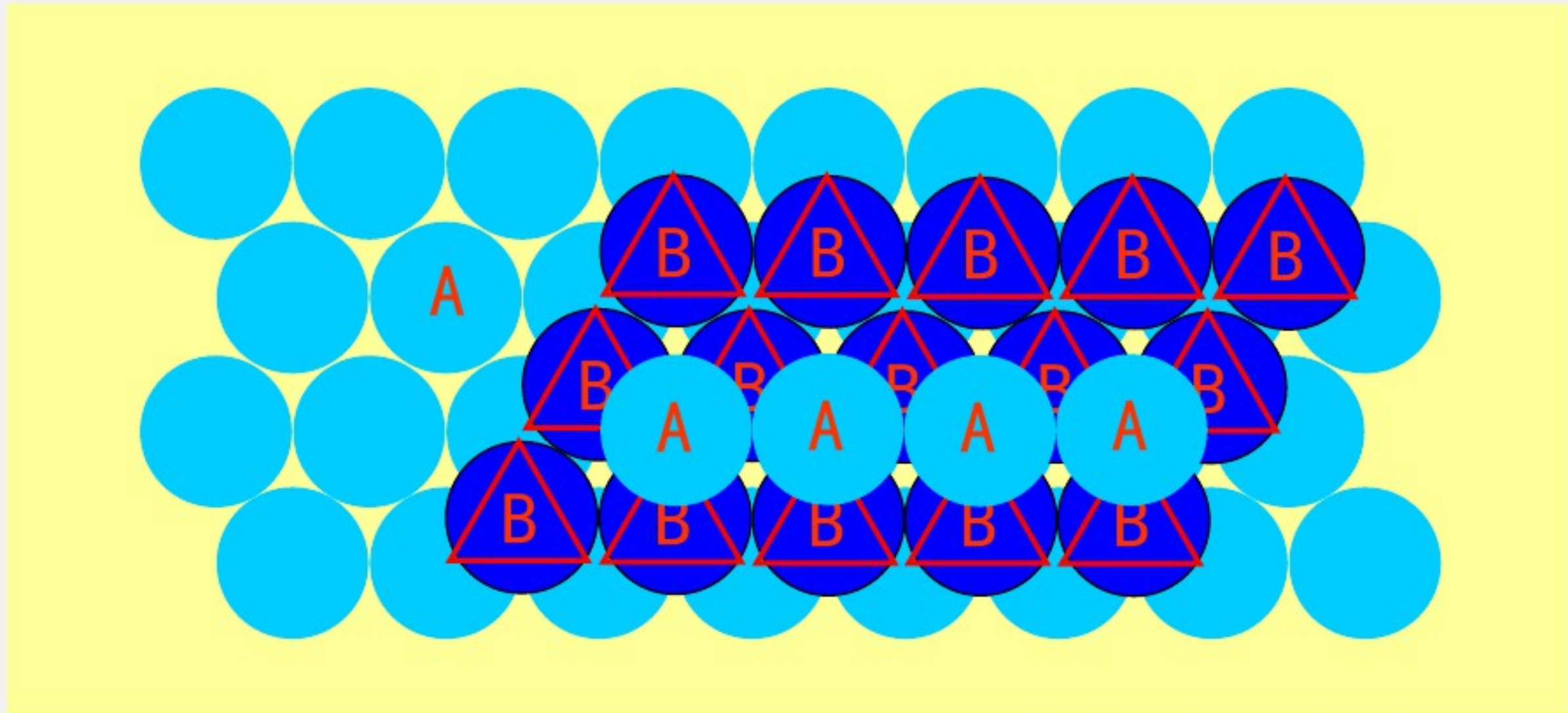


ABCABCABC..... 或 $\triangle \triangle \triangle \triangle \dots$

THE END



4) 密排六方结构的堆垛次序



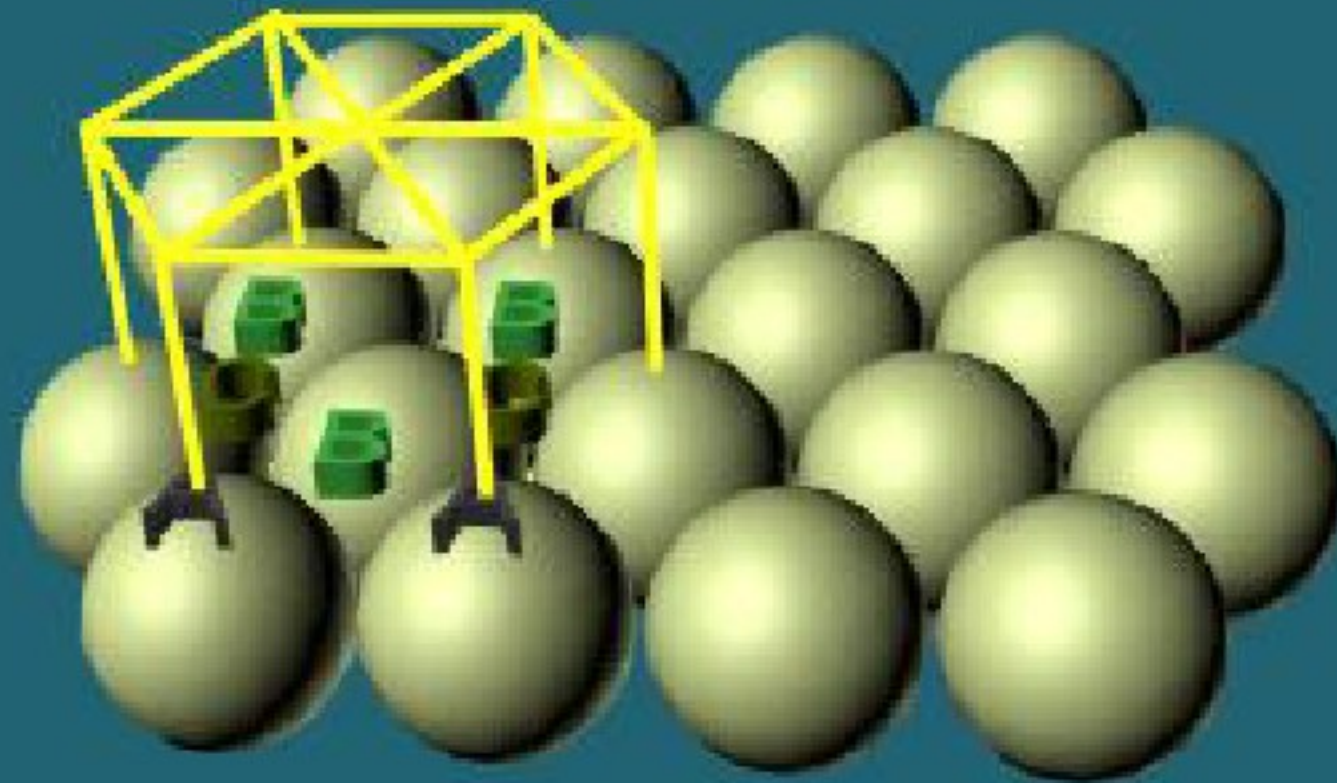
ABABAB 或 $\triangle \nabla \triangle \nabla \dots$

THE END

A层

B层

A层

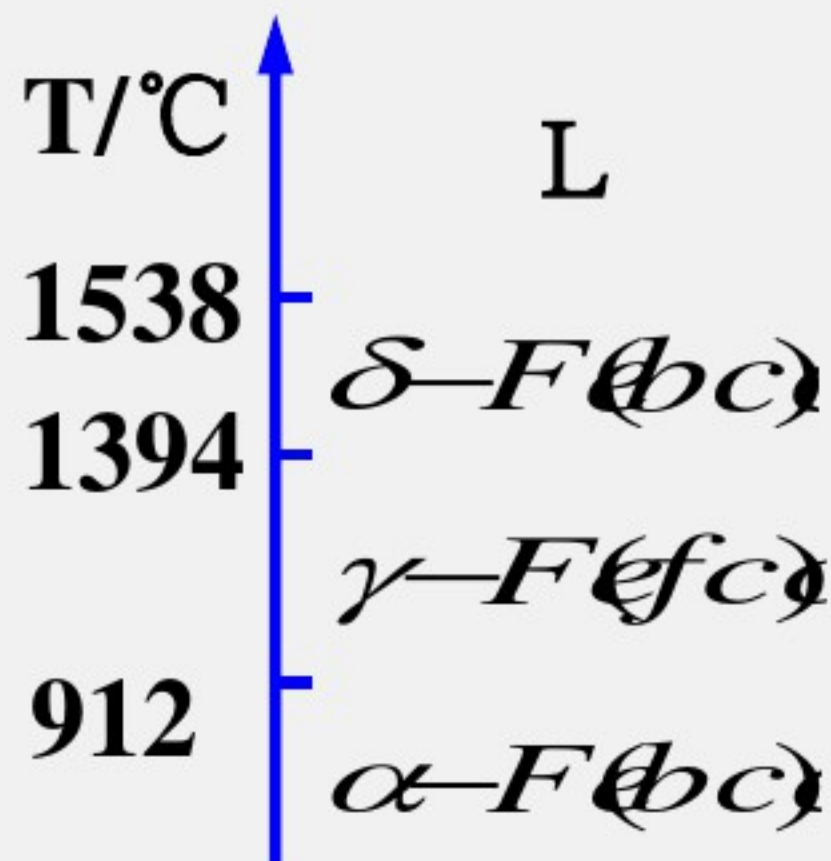


二、多晶型性

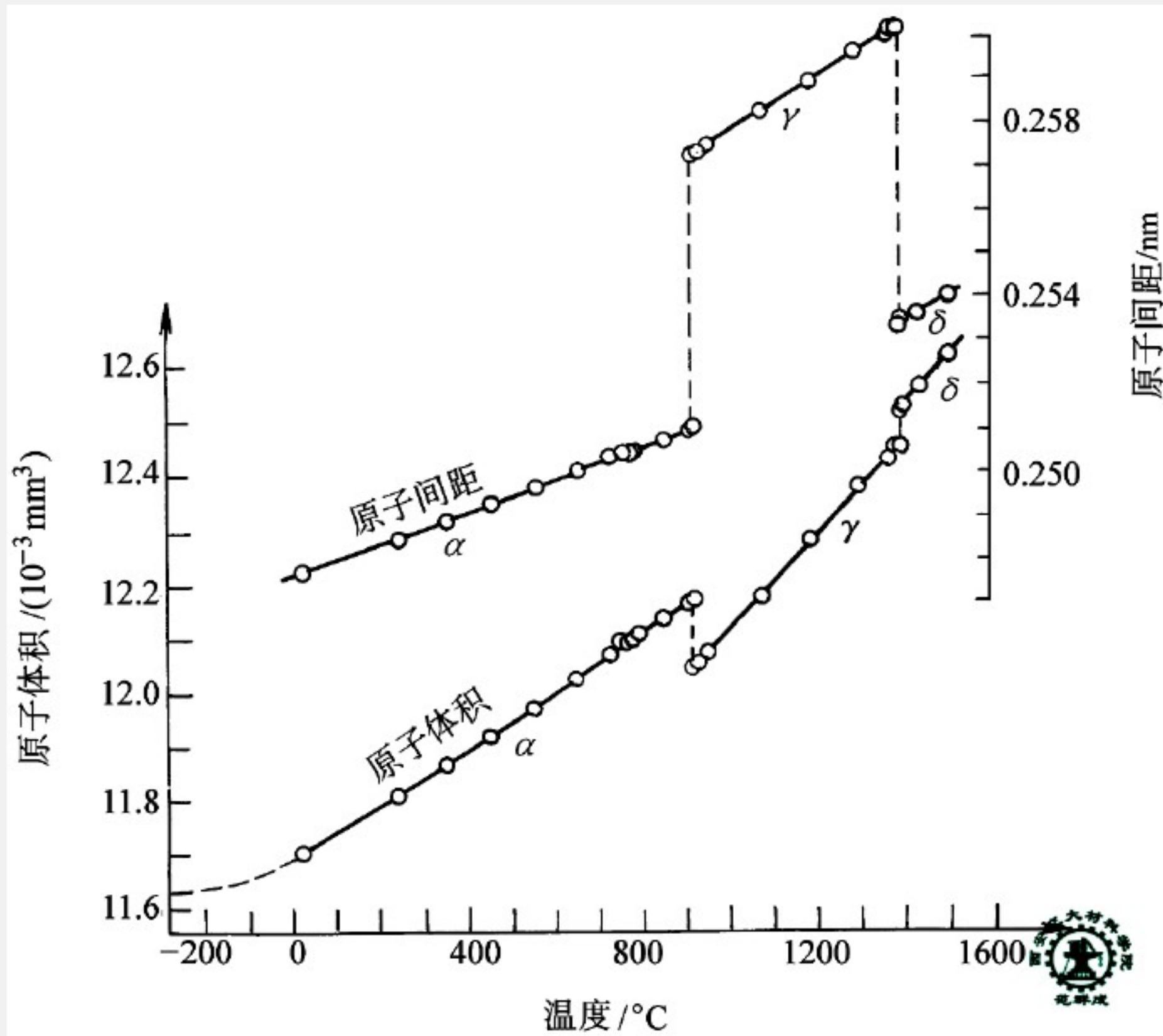
1. 多晶型性 — 某些晶体在不同的条件（温度、压力等）具有不同类型晶体结构的性质。
 同种元素的不同结构称为同素异构。
 同素异构体之间的相互转变称为同素异构转变，此时，晶体性能发生突变。

2. 举例

一个大气压下，纯铁具有三种不同的晶体结构



THE END



纯铁加热时的膨胀曲线

THE END

三、晶体的原子半径

1. **原子半径** — 若将晶体中的原子看成刚球，则晶体中最近邻的原子中心间距的一半定义为原子半径。
2. 影响原子半径的主要因素
 - 1) 温度与压力的影响
原子半径随晶体的温度及压力改变而改变
 - 2) 结合键的影响
结合键增强时，原子（或离子）半径变小

Fe
0.124nm

Fe²⁺
0.083nm

Fe³⁺
0.067nm

THE END

3) 配位数的影响

原子半径随配位数降低而减小

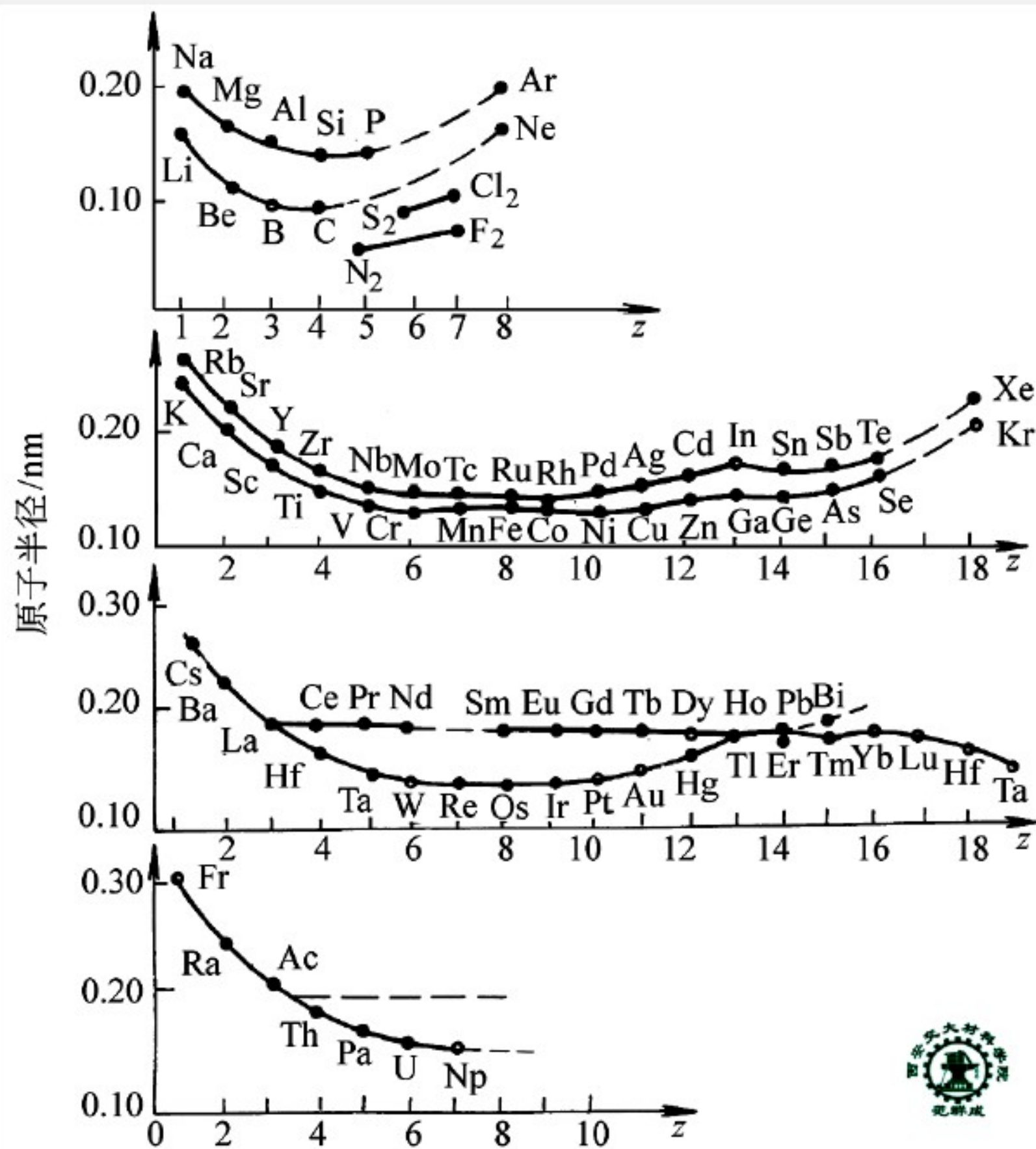
表 2-5 原子半径与配位数的关系

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



4) 原子核外层电子结构的影响

原子半径随原子序数递增呈周期性变化



THE END

第三节 离子晶体的结构

STRUCTURE OF IONIC CRYSTALS

离子晶体的主要特点

离子半径、配位数和负离子配位多面体

离子晶体的结构规则

离子晶体的典型结构

THE END

一、离子晶体的主要特点

离子键结合，键合力强，高熔点，小热胀系数，高硬度，高脆性，绝缘性，无色透明

二、离子半径、配位数和负离子配位多面体

1. 离子半径 — 从原子核中心到其最外层电子的平衡距离。

用X射线结构分析，可测得正负离子半径之和 R_0

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

再用鲍林法计算出 R^+ 或 R^- ，再求得 R^- 或 R^+

THE END

用鲍林法计算离子半径：

单价离子半径：
$$R_I = C_n / (Z - \sigma)$$

多价离子半径：
$$R_w = R_I (V)^{1/(Z(n-1))}$$

式中，Z — 原子序数

W — 离子价数

σ — 屏蔽常数

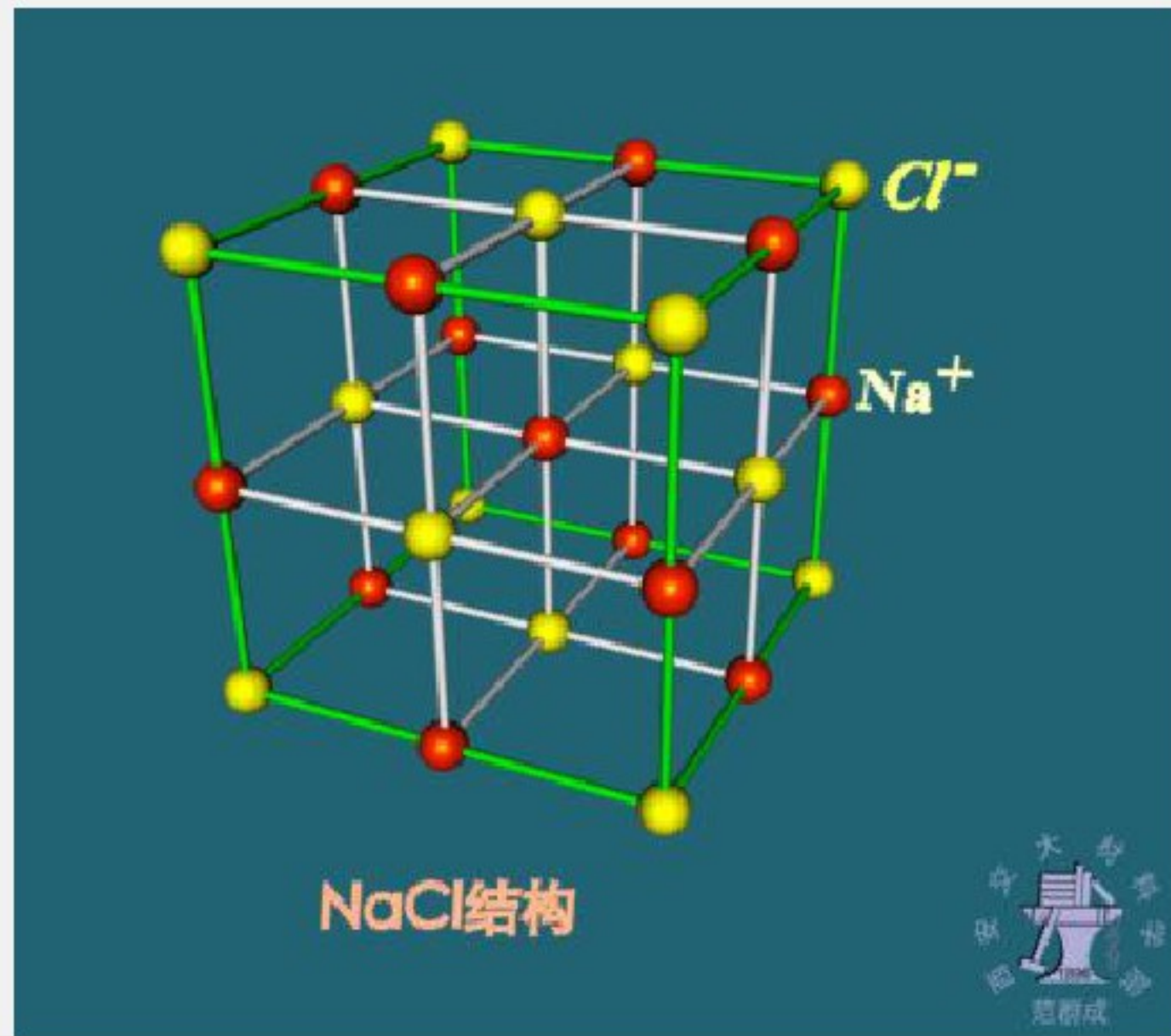
n — 外层电子的主量子数

C_n — 由 n 决定的常数

THE END

2. 离子配位数 — 离子周围最近邻等距离的异号离子数

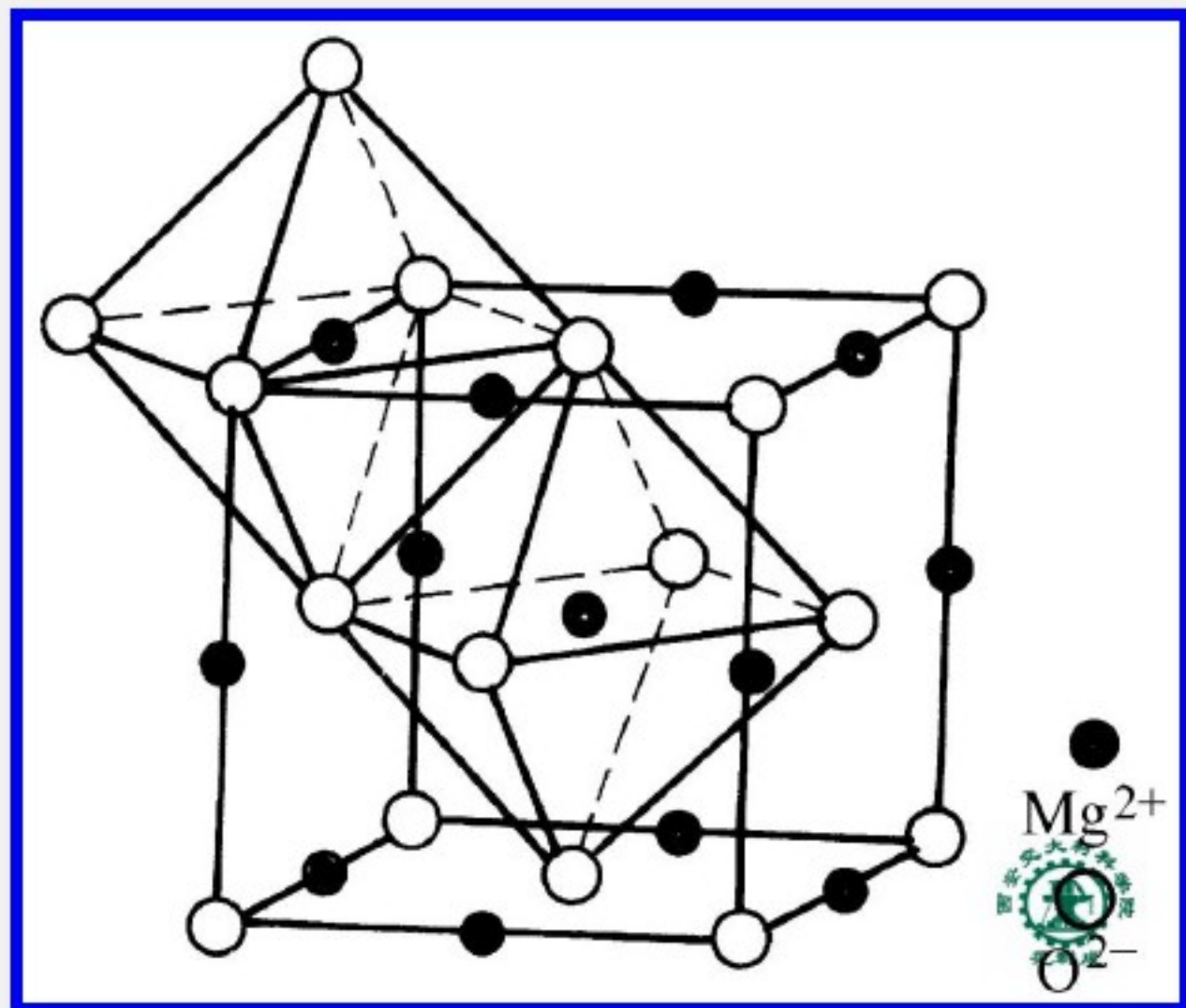
如，NaCl 晶体中， Na^+ 的配位数为 6，
 Cl^- 的配位数也为 6



THE END

3. 负离子配位多面体

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





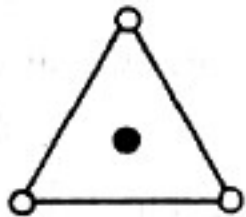

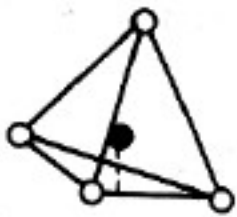

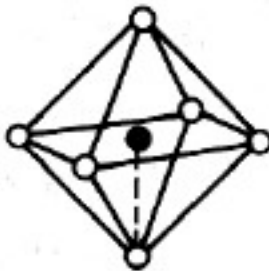

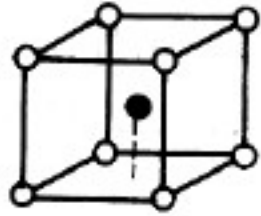

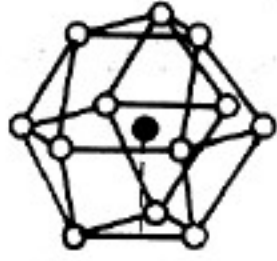

MgO晶格中的配位多面体—镁氧八面体 $[\text{MgO}_6]$ 的连接方式

3) 负离子配位多面体的形状

取决于正、负
离子半径之比

$$R^+ / R^-$$

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

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

THE END

三、离子晶体的结构规则

1. 鲍林第一规则 — 负离子配位多面体规则

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

2. 鲍林第二规则 — 电价规则（共用同一个顶点的多面体数目，即负离子的配位数）。

正离子的静电键强度： $S = Z^+ / n$

负离子的电价：



式中， n — 正离子的配位数

S_i — 负离子周围第 i 个正离子的静电键强度

THE END

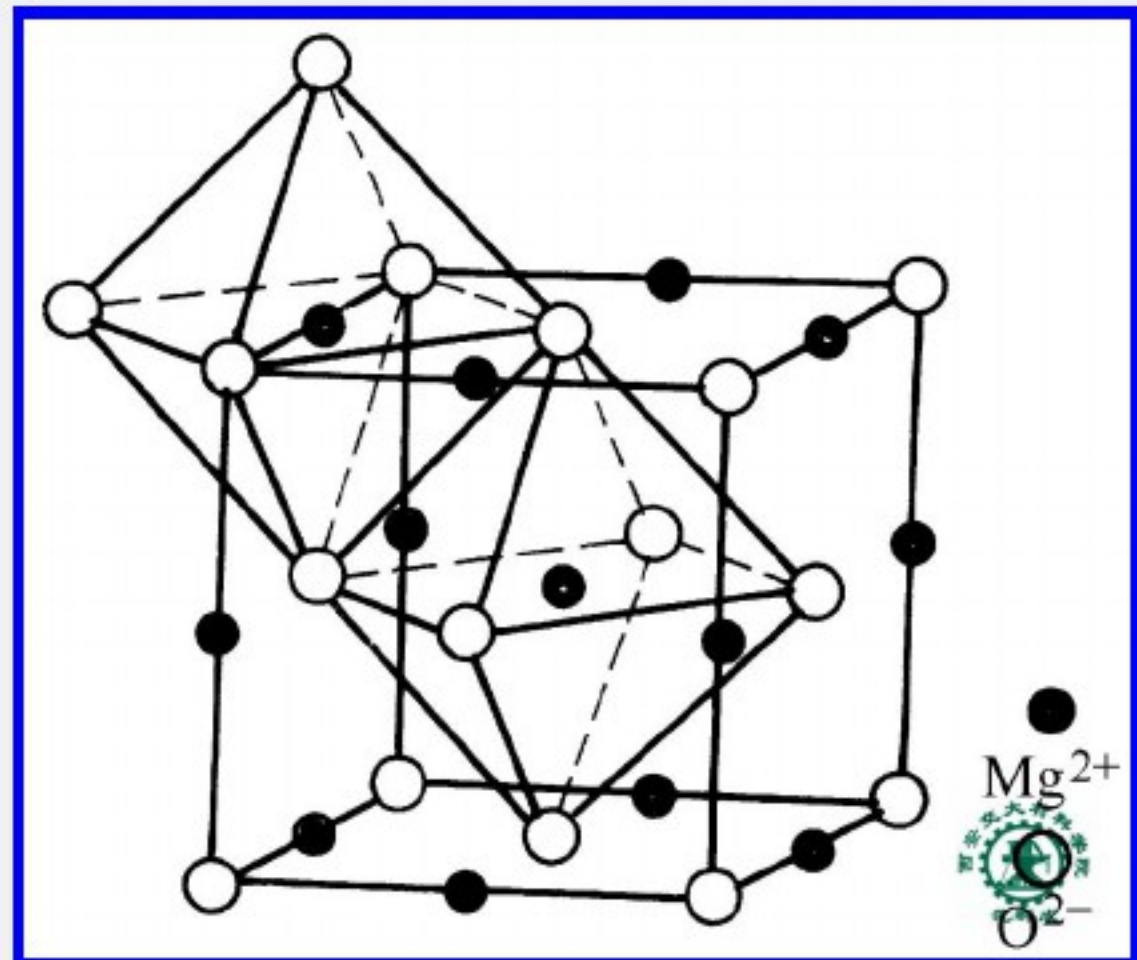
例如，对于MgO:

$$Z=2 \quad Z=2$$

$$n=6$$

则， $S = 1/3$ ， $i = 6$

即 6个 $[\text{MgO}_6]$ 八面体
共用一个顶点



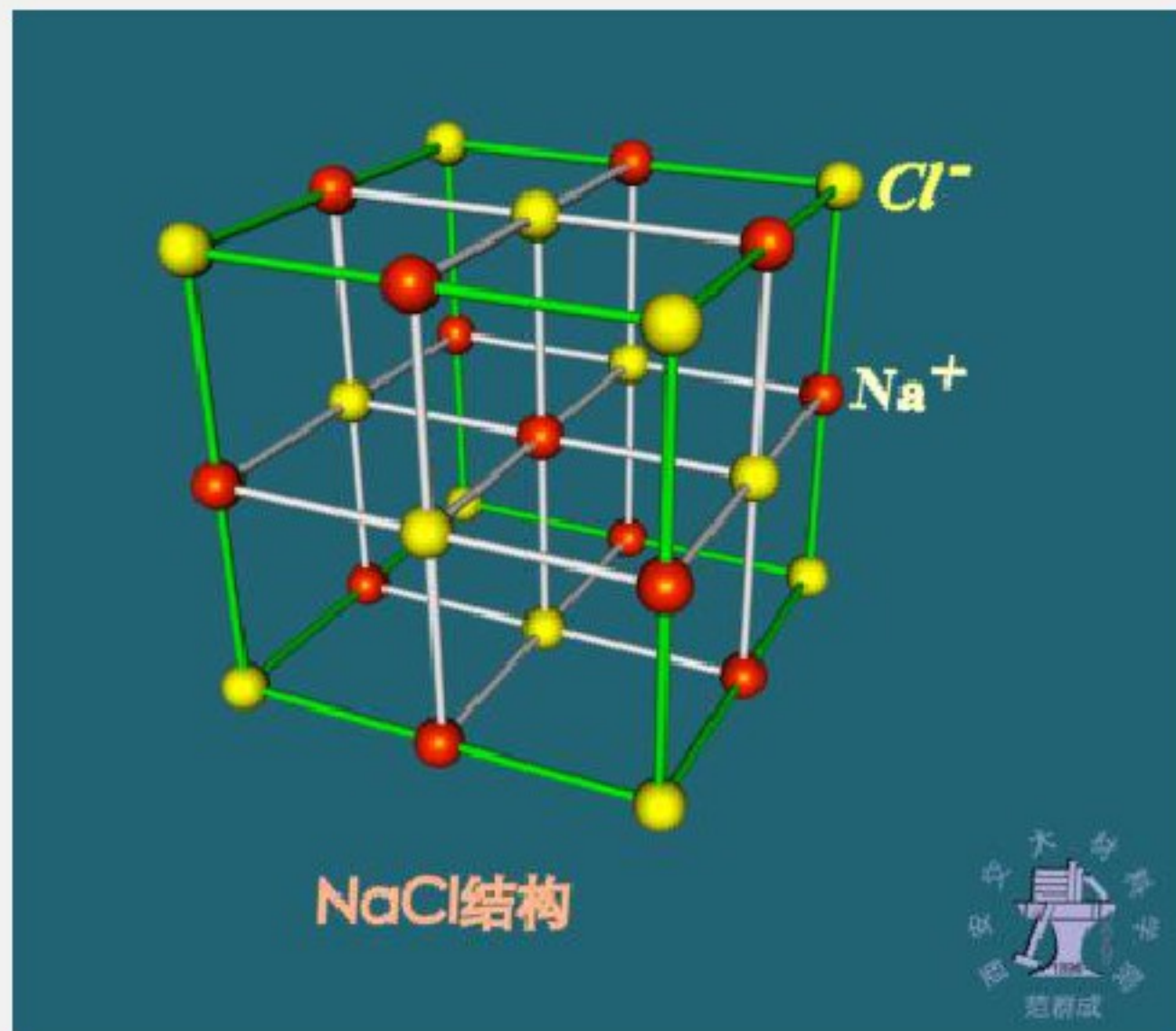
3. 鲍林第三规则 — 负离子配位多面体共用点、棱和面的规则

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

THE END

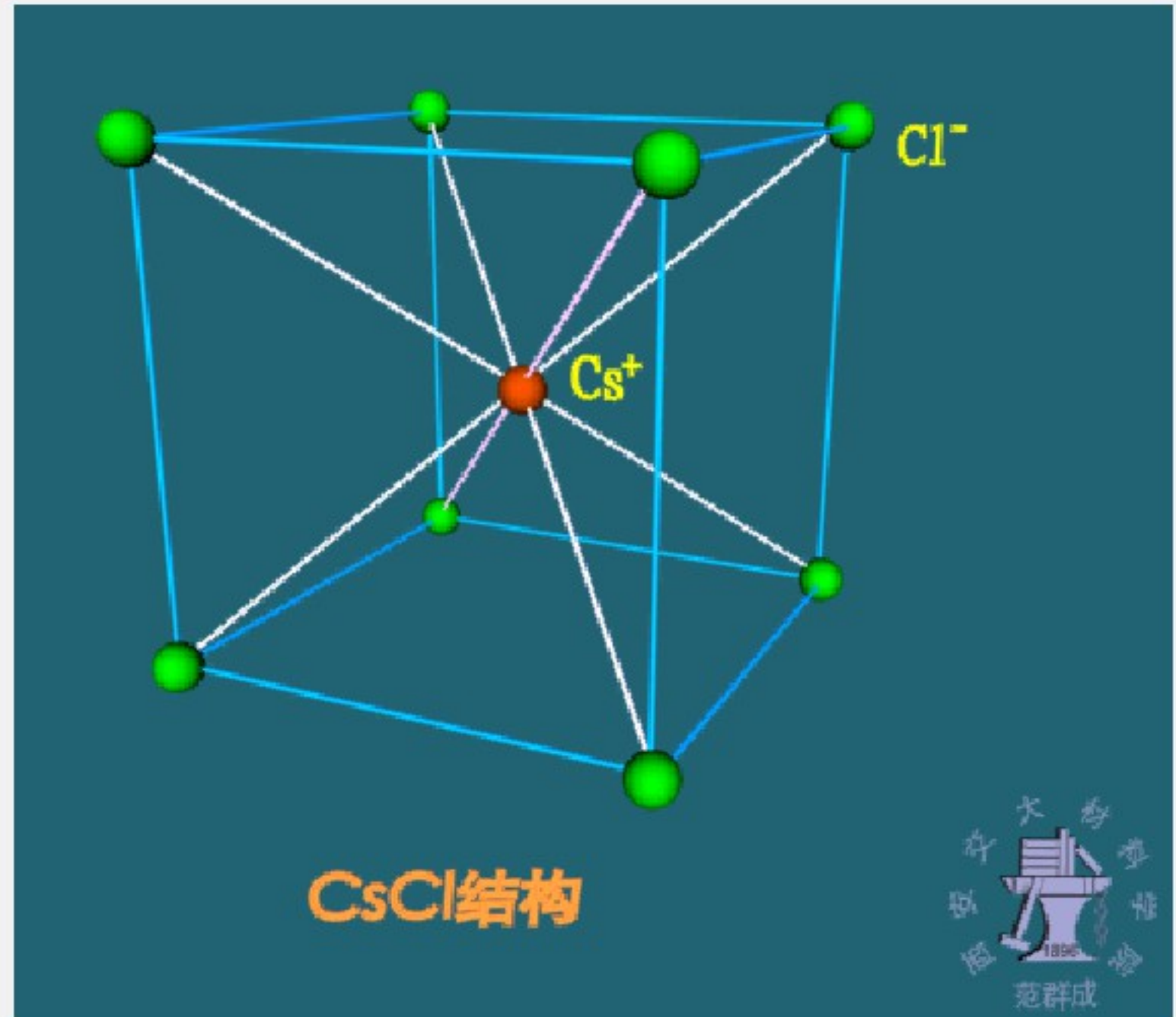
四、离子晶体的典型结构

1. NaCl 晶型



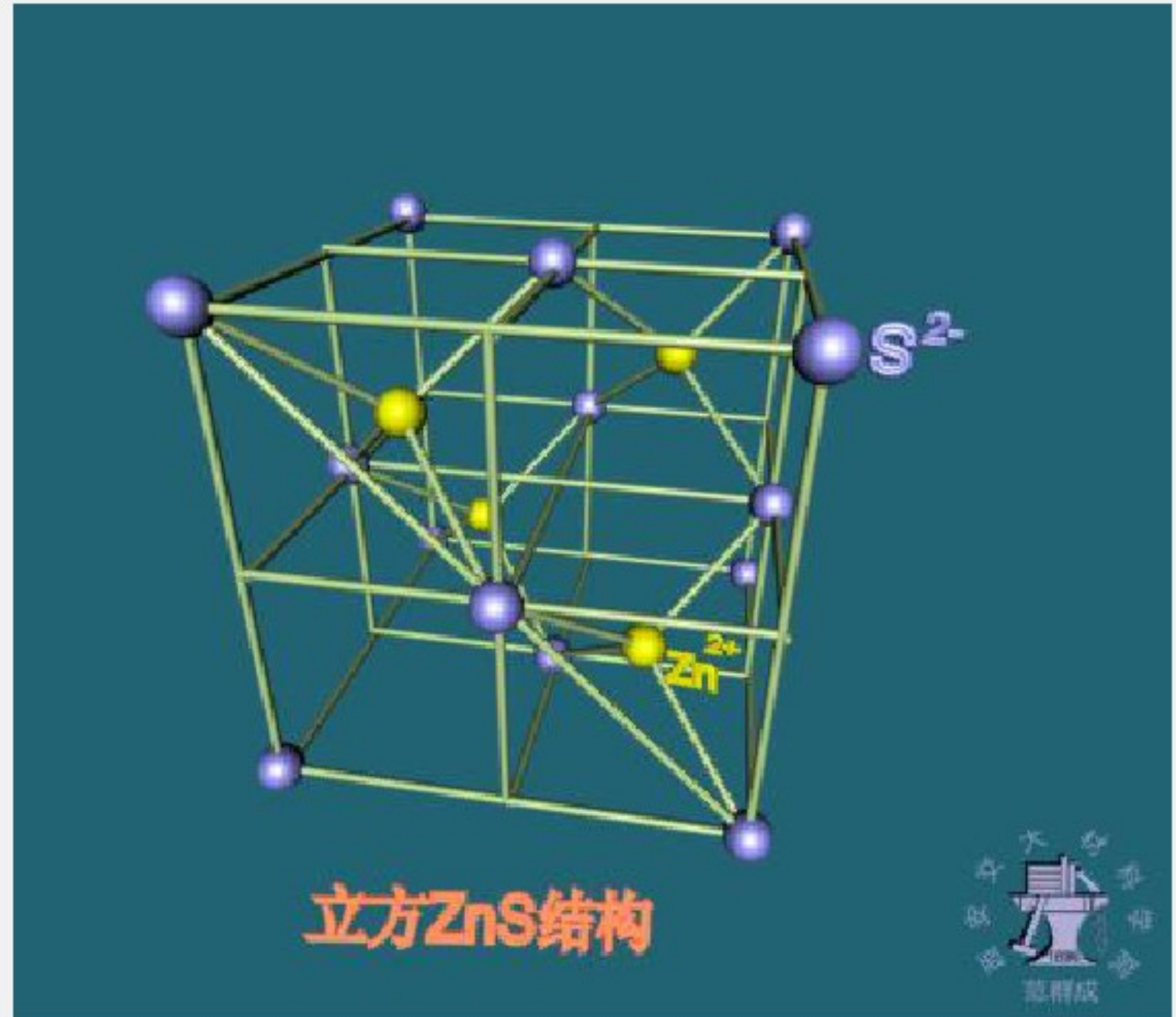
晶型	点阵类型	基元	正离子 配位数	负离子 配位数	负离子配 位多面体	该晶型的其 他晶体举例
NaCl	面心立方	1个正离子 1个负离子	6	6	八面体	MgO, CaO, FeO, NiO, ...

2. CsCl 晶型



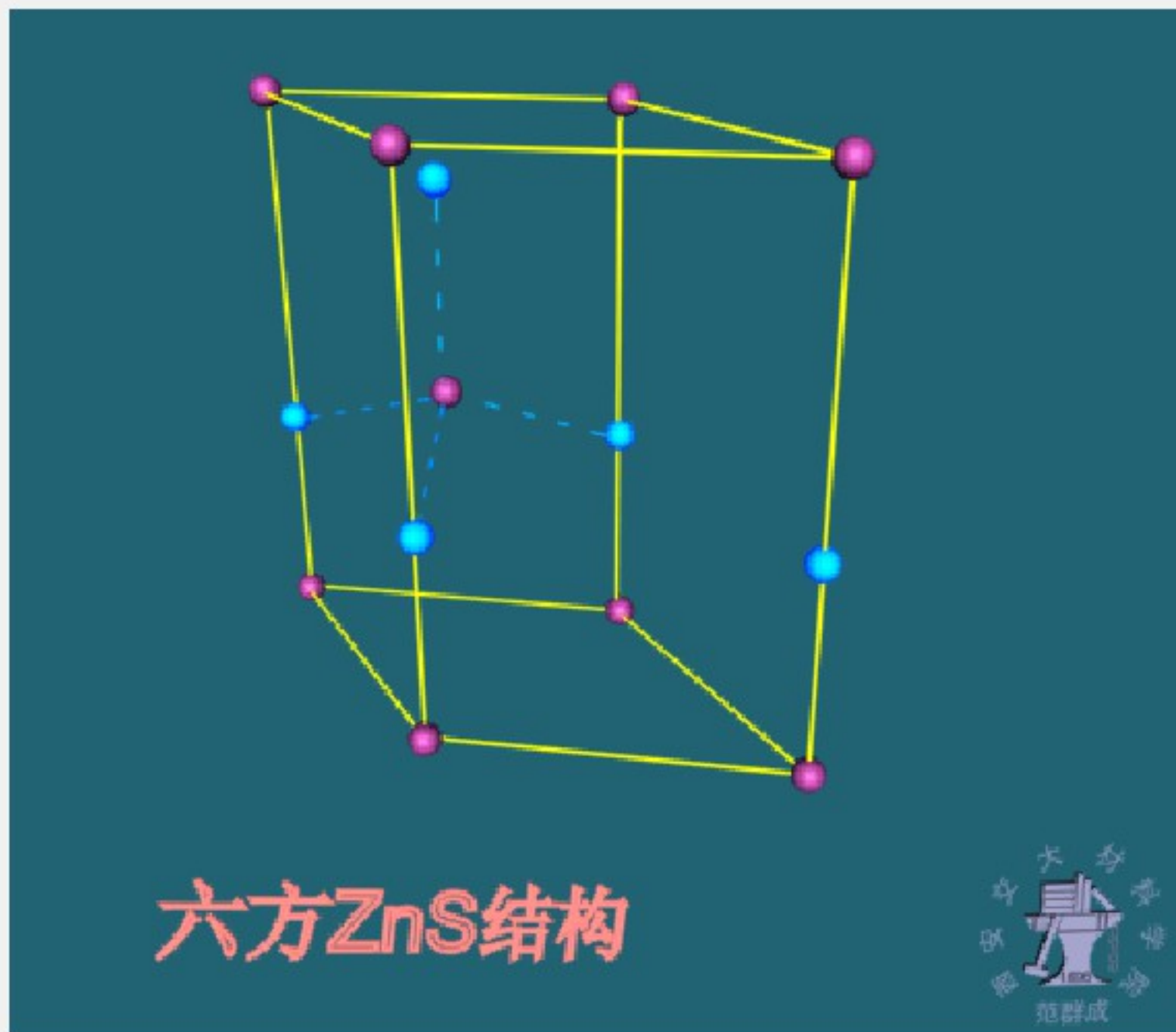
晶型	点阵类型	基元	正离子配位数	负离子配位数	负离子配位多面体	该晶型的其他晶体举例
CsCl	简单立方	1个正离子 1个负离子	8	8	立方体	CsBr, CsI, ...

3. 立方ZnS (闪锌矿) 晶型



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

4. 六方ZnS (纤锌矿) 晶型



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

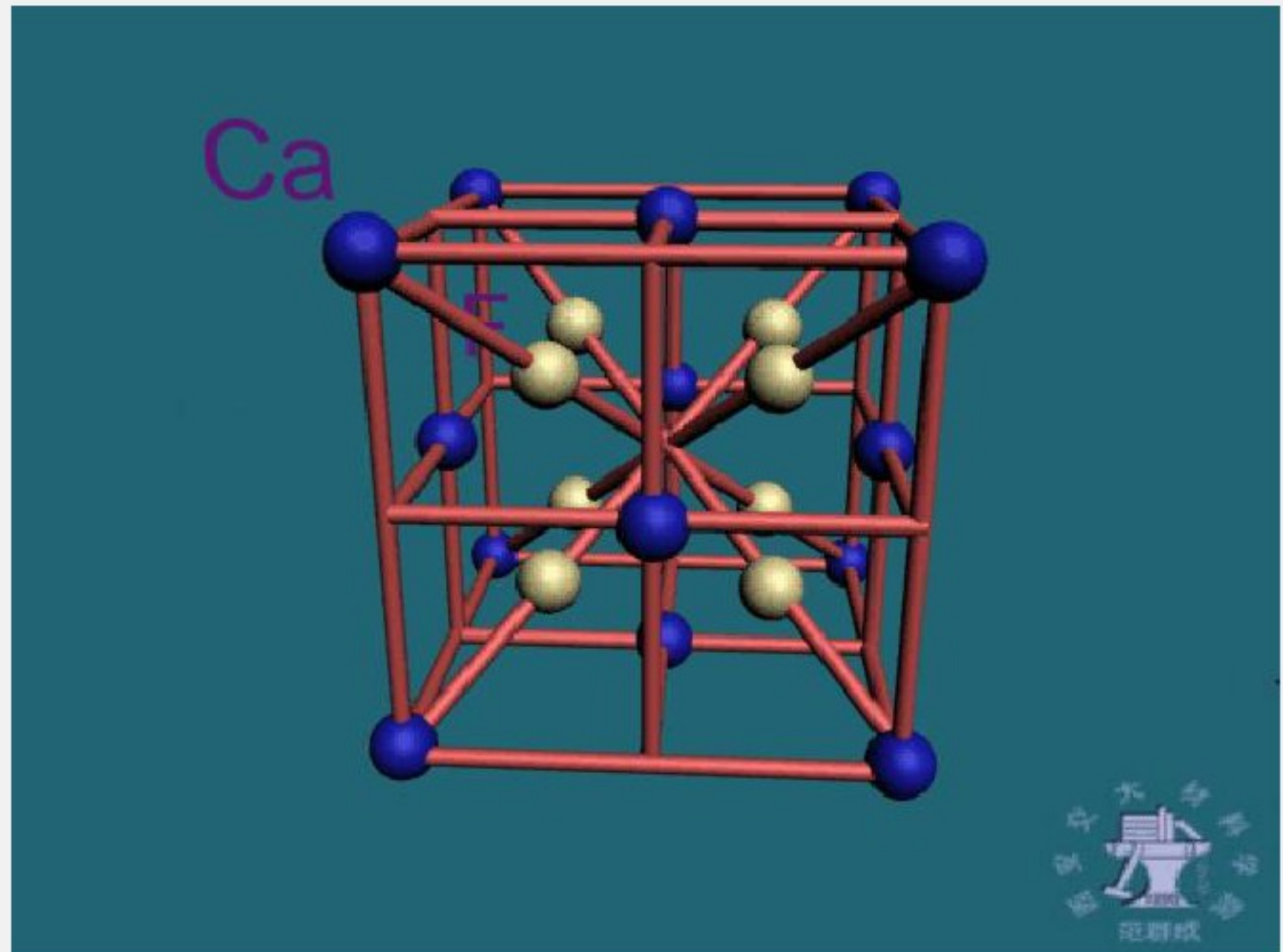
课外思考题

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

你认为这段话有错误否？为什么？

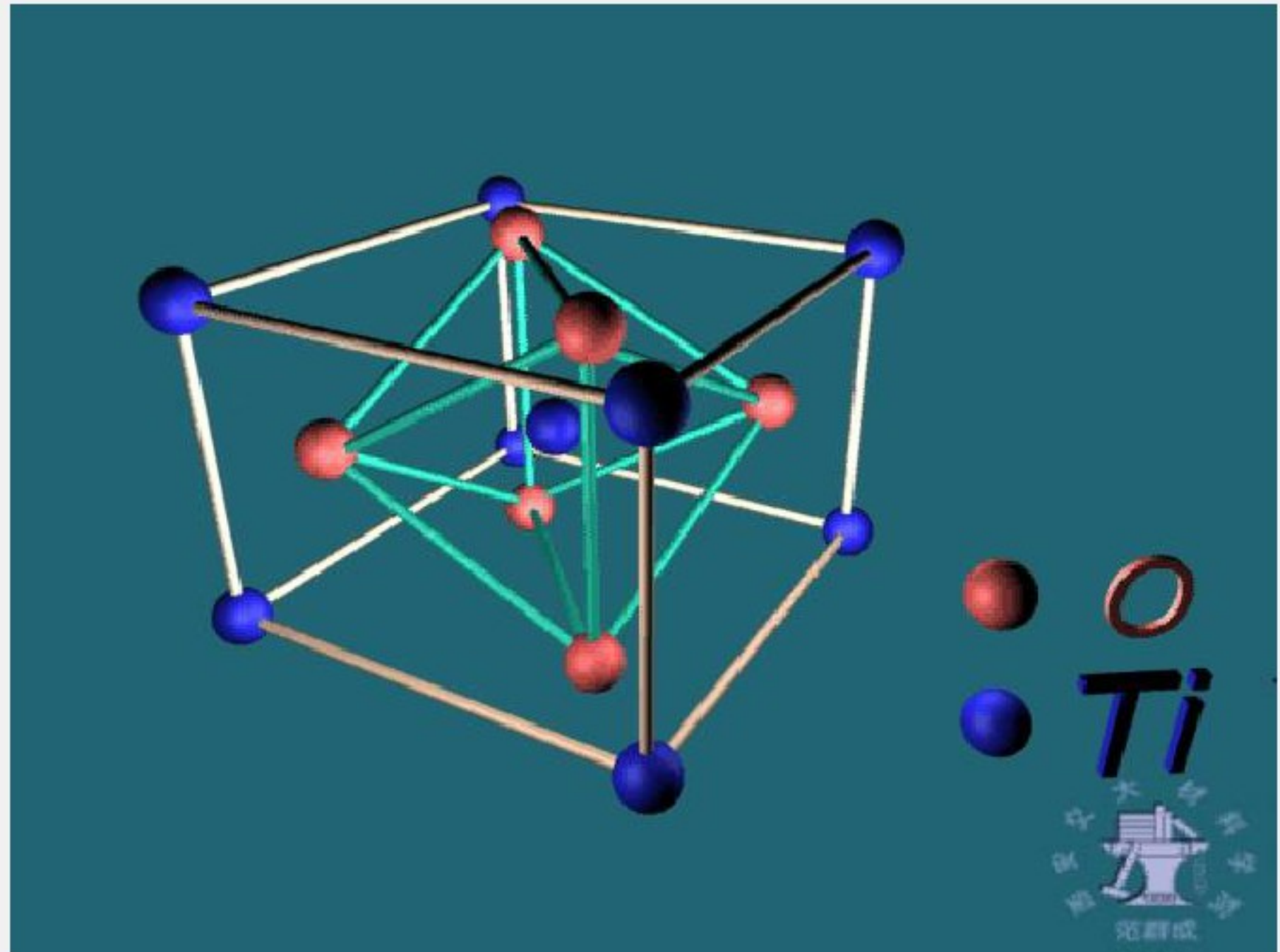
THE END

5. CaF_2 (萤石) 晶型



晶型	点阵类型	基元	正离子 配位数	负离子 配位数	负离子配 位多面体	该晶型的其 他晶体举例
CaF_2	面心立方	1个正离子 2个负离子	8	4	立方体	ZrO_2 , ThO_2 , Mg_2Si , CuMgSb , ...

6. TiO_2 (金红石) 晶型

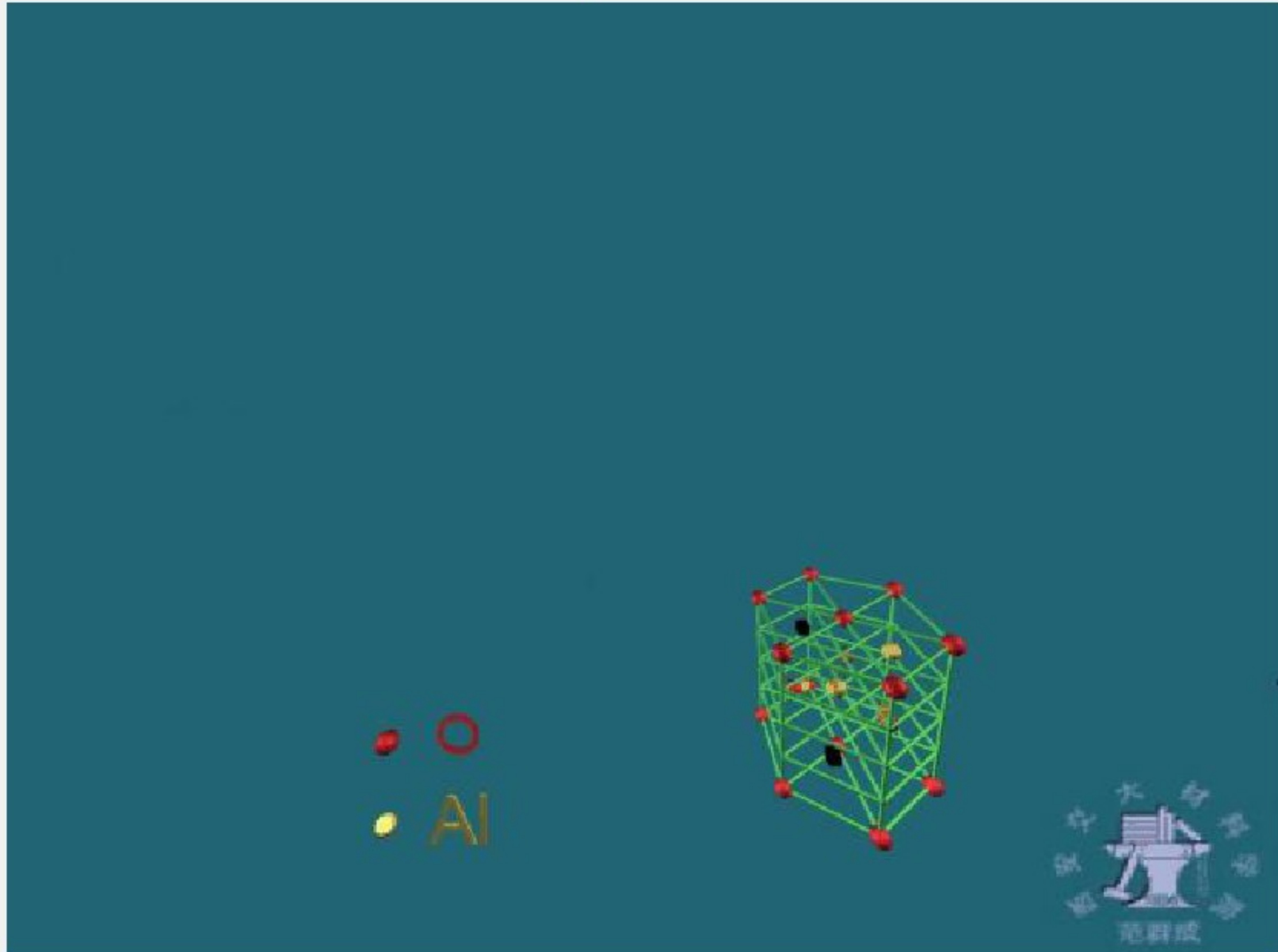


晶型	点阵类型	基元	正离子 配位数	负离子 配位数	负离子配 位多面体	该晶型的其 他晶体举例
TiO_2	体心四方	1个正离子 2个负离子	6	3	八面体	VO_2 , NbO_2 , MnO_2 , SnO_2 , PbO_2 , ...

7. MgAl_2O_4 (尖晶石) 晶型



8. Al_2O_3 (刚玉) 晶型



第四节 共价晶体的结构

STRUCTURE OF COVALENT CRYSTALS

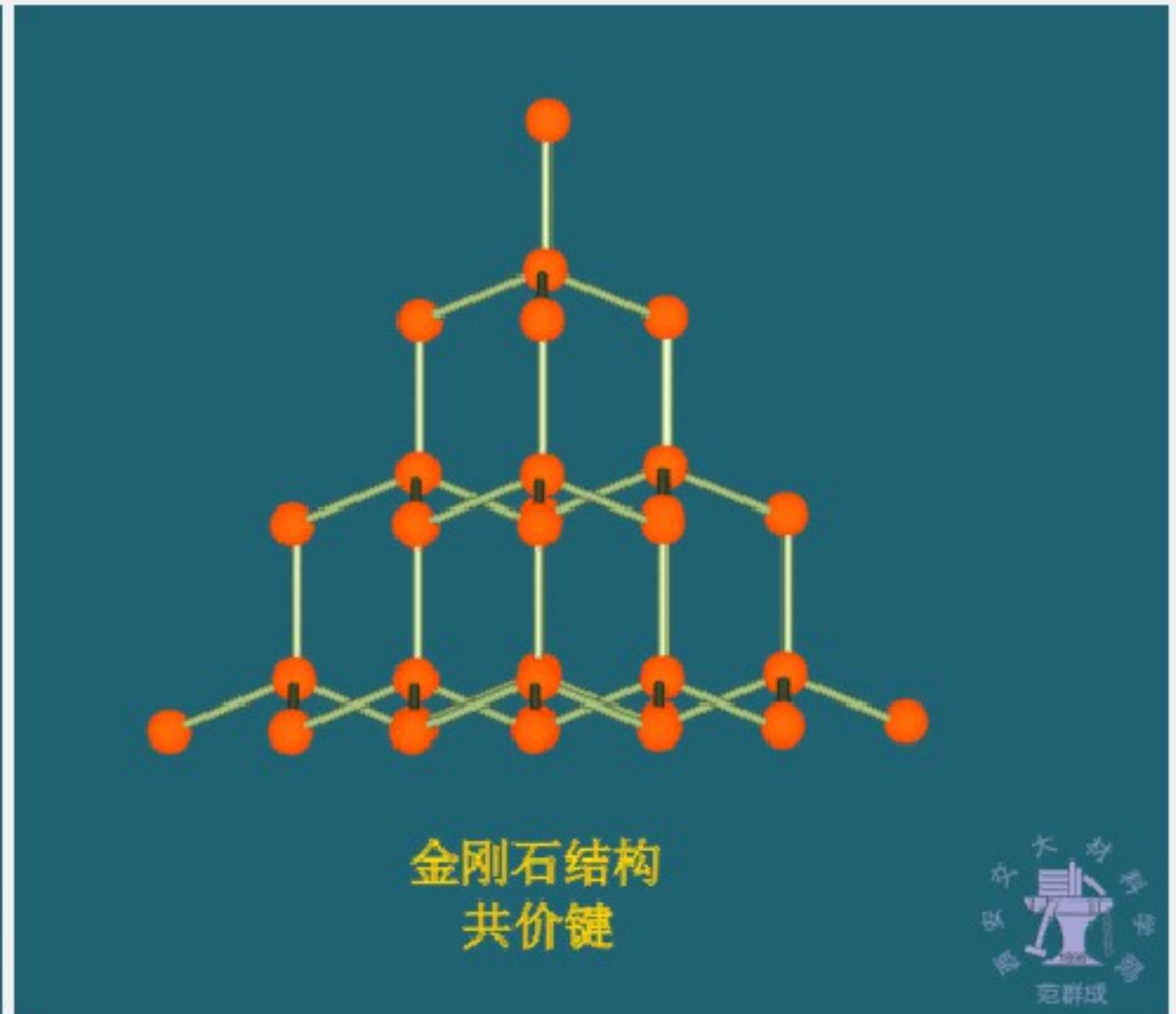
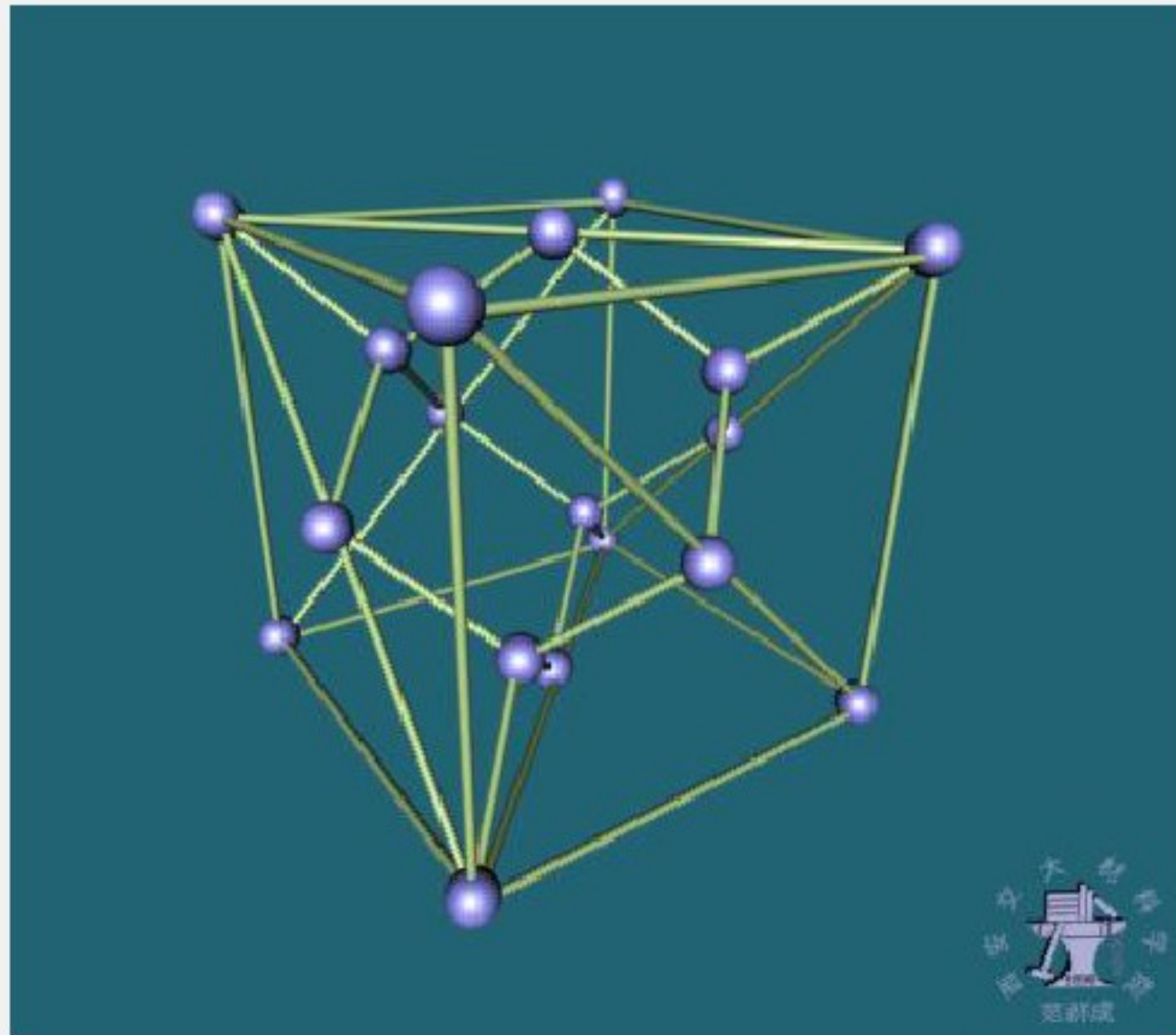
一、共价晶体的主要特点

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

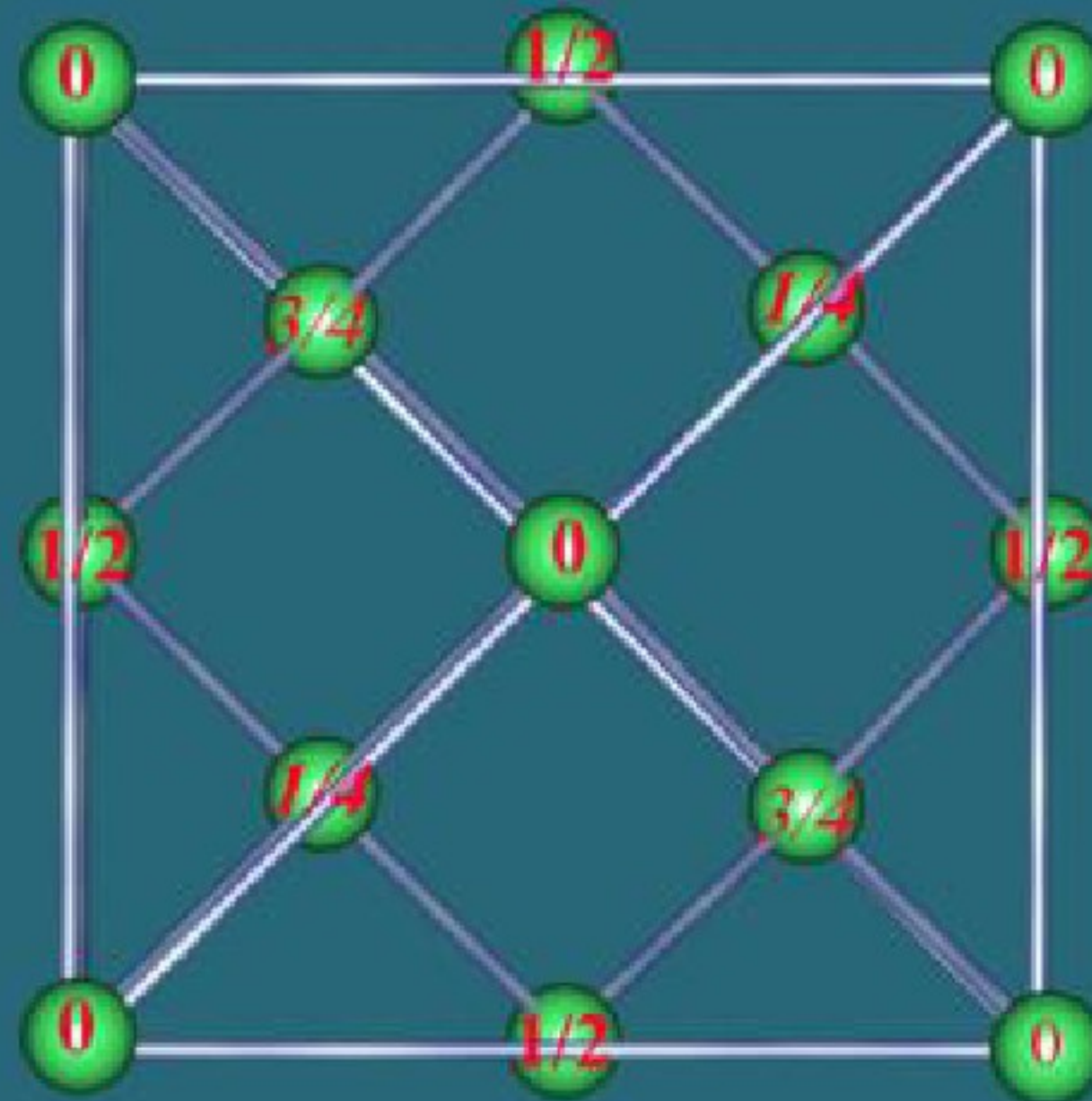
二、共价晶体的典型结构

THE END

1. 金刚石晶型



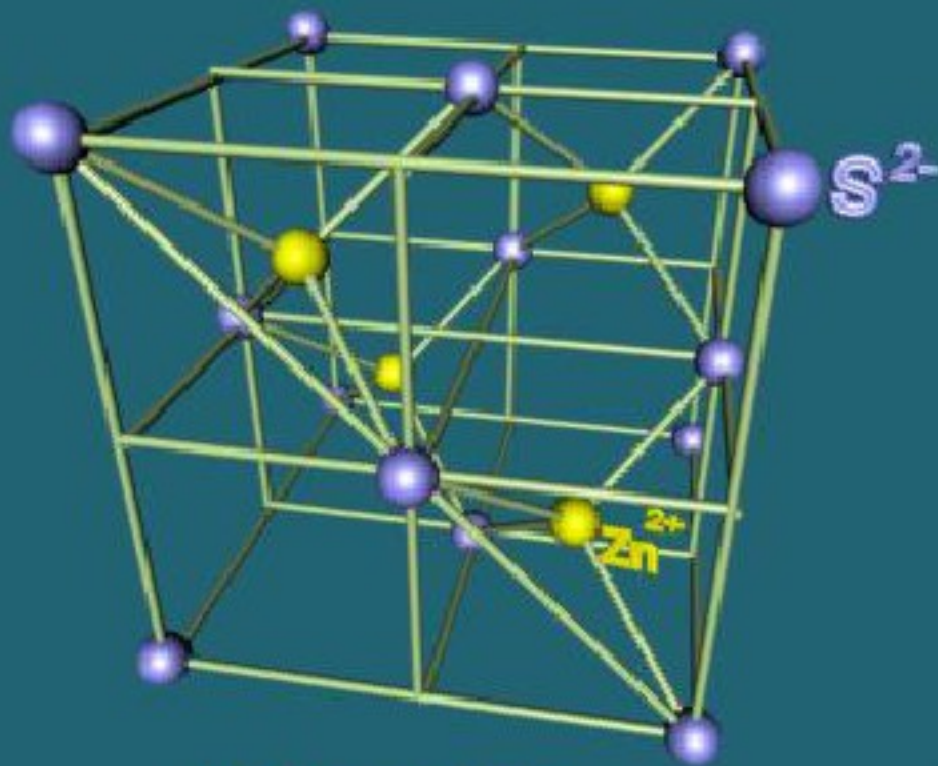
晶型	点阵类型	基元	配位数	该晶型的其他晶体举例
金刚石	面心立方	2个原子	4	Si, Ge, Sn, ...



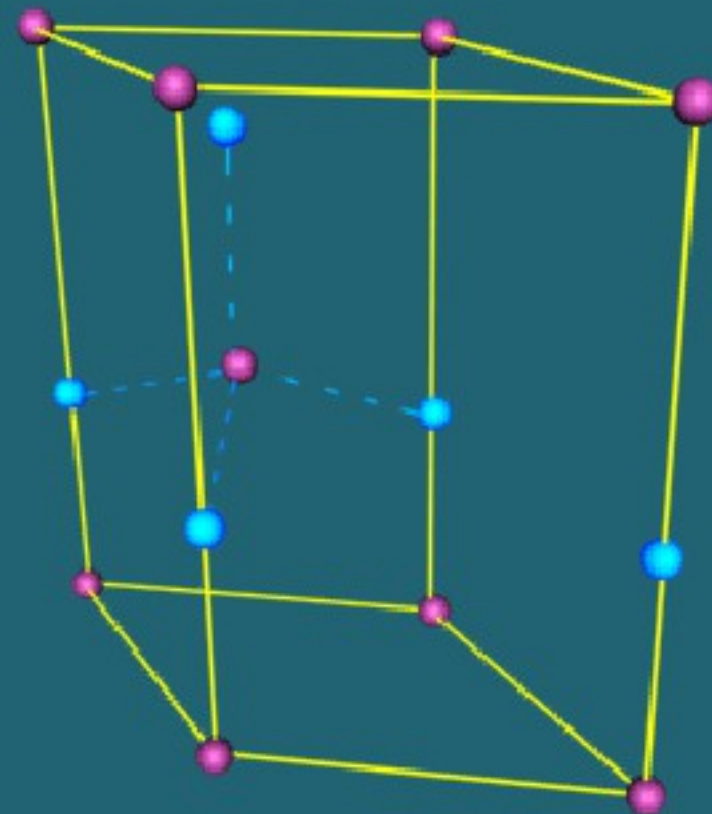
金刚石结构
原子在晶胞底面的投影



2. ZnS 晶型



立方ZnS结构

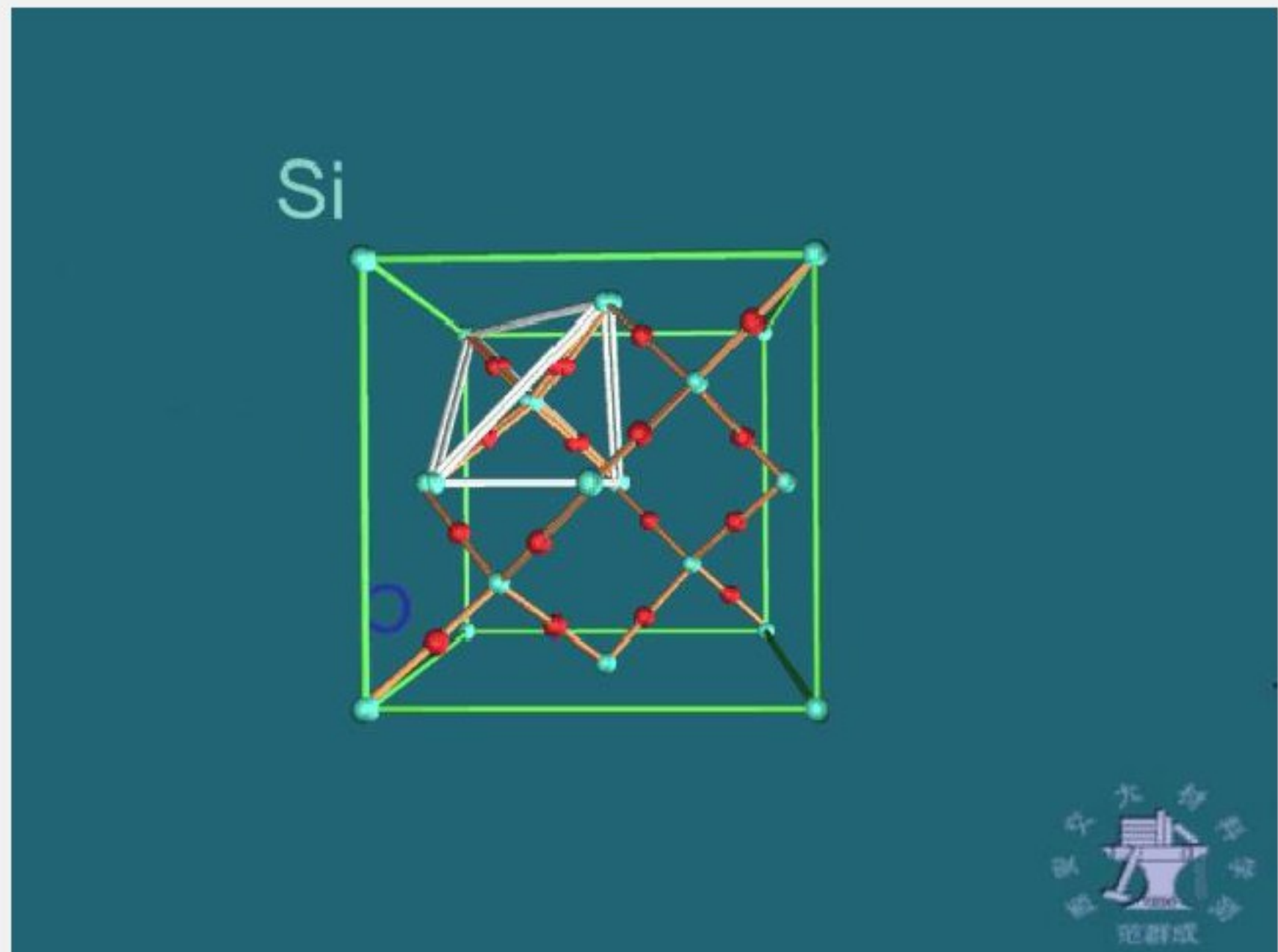


六方ZnS结构



THE END

3. SiO_2 (AB_2) 晶型



晶型	点阵类型	基元	A原子 配位数	B原子 配位数	该晶型的其 他晶体举例
SiO_2 (AB_2)	面心立方	2个A原子 4个B原子	4	2	GeO_2 , ...

本章课外作业

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

THE END