

# 第一章 晶体结构基础

各种材料具有不同的物理、化学性能，这些性质主要是由材料的化学组成及结构状况（原子在固体中的排列方式、化学键的种类、固体中的电子态、实际晶体中的缺陷及显微结构状况等）所决定。影响材料各种性能的结构层次及类别是十分丰富多样的。从尺度上讲，运动范围从只有埃量级的核外电子结构到微米级的晶粒以至尺度更大的孔隙、裂纹等均对材料的不同性质起着不同的影响。毫无疑问，原子、离子的理想排列状况即晶体结构对材料性质有决定性的影响，所以掌握晶体结构方面的知识是非常重要的。

## 1.1 晶体的基本概念及性质

### 1.1.1 晶体的概念

人们对晶体的认识，是从石英开始的。古代人们把外形上具有规则的几何多面体形态的石英（即水晶）称为晶体。后来，人们把凡是天然的具有几何多面体形态的固体，例如，食盐、方解石、磁铁矿等，都称为晶体。

随着生产的发展科学技术的进步，人们对晶体的认识不断深化。本世纪初，应用X射线分析的方法，研究了晶体的内部结构以后，发现一切晶体不论其外形如何，它的内部质点（原子、离子或分子）都是有规律排列的，即晶体内部相同质点在二维空间均成周期性重复，构成了格子构造。所以，严格说对晶体的定义是：**晶体是内部质点在三维空间成周期性重复排列的固体；或者说，晶体是具有格子构造的固体。**

### 1.1.2 晶体结构与空间点阵

任何一种晶体，不管它有多少种类的质点，也不管它们在二维空间排布的具体形式如何复杂，其晶体内部结构的最基本的特征都是质点在三维空间作有规律的周期重复。空间点阵是表示晶体结构中质点重复规律的几何图形。

现以 $\text{NaNO}_2$ 晶体结构为例进行说明。图1—1 (a) 是 $\text{NaNO}_2$ 晶体结构的二维图形，其中单位矢量长度：

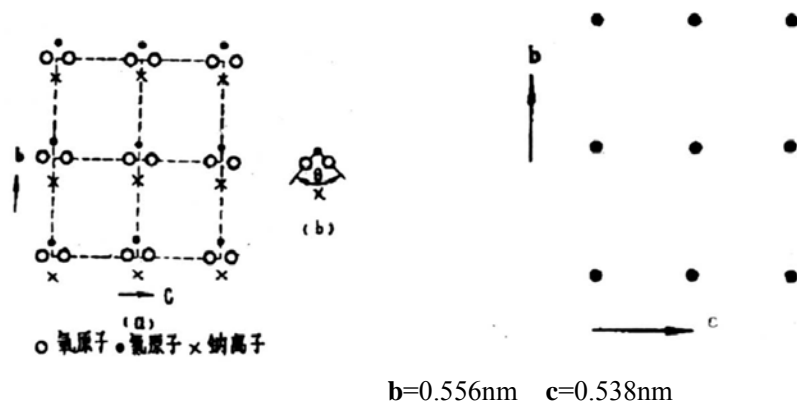


图1—1  $\text{NaNO}_2$ 晶体结构的二维结构

(a) 结构图 (b) 结构单元 (c) 空间点阵

这个图形告诉我们，在晶体结构中有一个象图1—2 (b) 中所示的那样一个基本单元，如果我们把整个晶体结构图形比拟成一块花布，这个基本单元就是花布中的一朵花。在晶体结构中，这个由质点（原子或离子）组成的基本单元称为**结构单元**（或称为**基元**）。这个结构单元可以由一个原子（或离子，下同）或一个包含着几个原子的分子所组成，也可以由几个同种类的原子或包含着几个分子的复杂原子团所组成。在任何理想的晶体内，结构单元中所包含的质点间相互关系，在整个晶体中都是一样的。 $\text{NaNO}_2$ 的结构单元就由包含着两个氧原子，一个氮原子及一个钠原子四个质点的亚硝酸钠分子所组成的。结构单元应该包括这个晶体中所有的不等同的原子，但又不应该包括完全等同的原子。这里所说的等同，不仅是指属于同一种元素的原子，还包括其周围的物理化学环境及几何环境也应该相同。例如图1—1 (b) 有两个氧原子，但在 $\text{NaNO}_2$ 晶体中它们所处的几何环境就不一样，一个氧原子在左上角有氮原子，但在右上角则没有氮原子与其相邻，而另一个氧原子的环境却为相反。因此这两个氧原子在晶体结构中是不等同的，所以应该把这两个氧原子都包括在同一个结构单元中。另一方面我们不应该把这个结构单元再扩大了，因为晶体中任何其他原子都是与图1—1 (b) 这个图案中的某一个原子等同的。

这个结构单元在空间是以一定周期重复出现的。例如由图1—1 (a) 可以看出，在b轴及c轴方向上，各以0.556nm及0.538nm为间隔作周期重复。这个重复周期的尺度与实际晶体尺寸比较是如此之小，如对于边长为1厘米尺度的晶体来说，这种重复达 $10^7 \sim 10^8$ 数量级，因此把它看成是无限多次重复是可以的。这样在 $\text{NaNO}_2$ 晶体中，我们若把整个图形沿着b方向移动0.556nm或其整数倍，图形就和没有移动过以前一样，同样在c方向移动0.538nm或其整数倍，整个图形也可以复原，在垂直纸面的a方向，如以0.355nm或其整数倍移动也同样可以复原。按以上周期依次在两个或三个方向平移，当然也可以把图形复原。晶体中的这个特点称之为**周期重复性**，或说具有**平移对称性**。

我们可以用数学矢量形式来表达这个周期重复的性质，即对整个图形作

$$\mathbf{T} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad (m, n, p = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \text{任意整数}) \quad (1-1)$$

的平移，图形可以复原， $\mathbf{T}$ 称为平移矢量。 $\mathbf{T}$ 可以有一系列无限多的大小及方向不同的值。在晶体中一定有这样的性质：

(1) 从晶体结构中任何一个原子（或其它任何点）出发，以矢量 $\mathbf{T}$ 进行平移，一定会重合在另一个等同的原子上（或相应的等同点上）。

(2) 任何两个等同原子（或其他等同点）的连线一定也是一个 $\mathbf{T}$ 矢量。

不符合这两条原则的固体结构就不属于晶体，或者把平移的单位矢量选错了。所以我们可以说晶体就是有 $\mathbf{T}$ 矢量的固体材料。

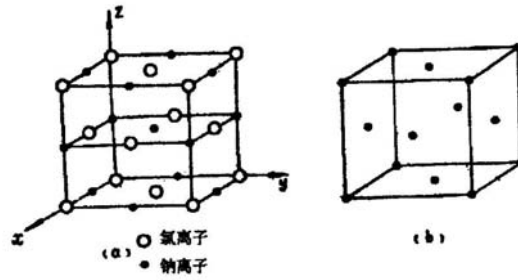


图 1—2

(a) NaCl的晶体结构 (b) NaCl的空间点阵

为了研究各种千变万化的晶体结构中的一些共同规律，我们可以把晶体结构进行几何抽象，抽象的方法就是把晶体结构中的任一套等同点化成一个个没有重量及尺度的几何点，这些几何点称为**结点**。如我们可以把 $\text{NaNO}_2$ 晶体中所有氮原子的中心位置抽象成几何结点，这个结点在空间排列的几何图形就称为这个晶体的空间点阵。图1—1 (c) 就是 $\text{NaNO}_2$ 的空间点阵图形（二维的）。

若取钠原子或其它等同点，也可抽象出同样的空间点阵来，所以任何实际晶体必有也只能有一种空间点阵。图1—2 (a) 是氯化钠的晶体结构图形，(b) 是氯化钠的空间点阵。无论是氯离子还是钠离子在空间都是以 (b) 的图形排列的。晶体结构与空间点阵是既有区别又有联系的两个不同的概念，不能把它们混淆起来。晶体结构是客观的，具有具体物质内容的，它的基本单元是结构单元。空间点阵则是人为的、抽象的几何图形，组成空间点阵的结点是没有物质内容的几何点。但是结构单元与结点在空间排列的周期是一致的，或者说它们具有同样的 $\mathbf{T}$ 矢量。抽象的空间点阵不能脱离具体的晶体结构而单独存在，所以它不是一个无物质基础的纯粹几何图形。这种抽象能更深入地反映事物的本质及规律，因此是一种科学的抽象。

空间点阵只是一个几何图形，它不等于晶体内部具体质点的格子构造，它是从实际晶体内部结构中抽象出来的无限的几何图形，虽然对于实际晶体来说，不论晶体多小，它们所占的空间总是有限的，但在微观上，可以将晶体想象成相当点在三维空间是无限排列的。如1mm的氯化钠晶体内部，就有大约 $2.25 \times 10^{19}$ 个氯离子和相同数量的钠离子，因而，晶体内部的格子构造与空间点阵的无限图形是相一致的。

空间点阵有下列几种要素：

- (1) 结点 空间点阵中的点，它们代表晶体结构中的等同点（或相当点）。在实际晶体中，在结点的位置上可为同种质点所占据。但是，就结点本身而言，它们并不代表任何质点，它们是只有几何意义的几何点。
- (2) 行列 结点在直线上的排列。空间点阵中任意两结点连接起来就是一条行列方向。行列中相邻结点间的距离称为

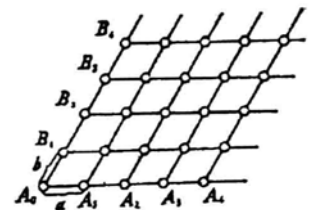


图1—3 面网

该行列的结点间距。在同一行列中结点间距是相等的，在平行的行列上结点间距也是相等的。不同方向的行列，其结点间距一般是不等的，某些方向的行列结点分布较密，而另一些方向则较稀。

- (3) 面网 结点在平面上分布即构成面网，见图1—3。空间点阵中不在同一行列上的任意三个结点就可联成一个面网，或者说，任意两个相交的行列就可决定一个

面网。面网上单位面积内结点的数目称为面网密度。任意两个相邻面网的垂直距离称为面网间距。相互平行的面网，它们的面网密度和面网距离相等；互不平行的面网，它们的面网密度和面网间距一般不等。而且，面网密度大的面网其面网间距亦大，反之，面网间距亦小。

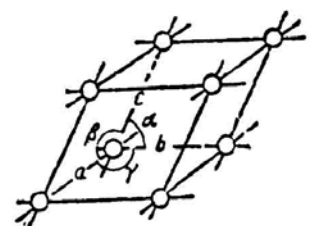


图1—4 平行六面体

- (4) 平行六面体 它由六个两两平行且相等的面组成，见图1—4。空间点阵可以看成是由无数个平行六面体在三维空间毫无间隙地重复堆叠而成。

### 1.1.3 晶体的基本性质

图1—5 材料中原子的排列



如果不考虑材料的结构缺陷，原子排列的有序度可分为三个等级，如图1—5：无序、短程有序和长程有序。晶体中原子的排列是长程有序。而非晶体则相反：它们在整体上是无序的，但原子间也靠化学键结合在一起，所以在有限的小范围观察还有一定规律的，具有这种结构特征的固体材料就是非晶体，可见它的内部结构只具有统计均一性。晶体与非晶体中原子排列有序度不同，导致性能上出现较大差异：1. 在外形上，非晶体都不能自发地长成规则的几何多面体外形，而是一种无规则形状的无定形体；2. 晶体具有固定熔点，而非晶体没有；3. 非晶体不同方向上物理、化学性质是相同的，即各向同性。而大多数晶体却是各向异性的。

晶体与非晶体在一定条件下是可以转换的。例如：蠹 导噬鲜且蛭 A 蚪响 洌 纬闪宋14.B 庵钟煞蓄e侍速蚓 遑 淖饕贸莆 III 蛻巡； 幌誉蠹 迥诿恐实復嬖蚰帕惺芳狡莘刀 虬蓄 涑淖饕茫 莆 蓄III 蚤A III

晶体的基本性质是指一切晶体所共有的，而与其它状态的物体相区别的性质。主要有以下五项：

- (1) 结晶均一性：指同一晶体的内部不同部分具有相同的性质。例如，任意在晶体的不同部位取下两小块测定其密度，它们都是完全相同的。同样，它们在相应方向上的光学、电学、热学等性能也完全相同。
- (2) 各向异性：晶体的性质在不同方向上有差异的特性。例如，兰晶石的硬度随方向不同有显著差别。平行晶体延长方向小刀能刻动，但在其垂直晶体延长方向小刀刻不动。因为，同一晶体在不同方向上质点的排列一般是不一样的，因而晶体的性质也随方向不同而有差异。
- (3) 自限性：指晶体在适当的条件下可以自发地形成几何多面体的性质。晶体上的平面为晶面，晶面的交棱为晶棱，晶棱会聚而成晶体多面体的顶角。晶体的多面体形态，是其格子构造在外形上的反映。
- (4) 对称性：指晶体中相等的晶面、晶棱和角顶，以及晶体物理化学性质在不同方向上或位置上作有规律的重复出现。晶体的这种宏观对称性是由晶体内部格子构造的对称性所决定的。
- (5) 最小内能性：在相同的热力学条件下，晶体与同组成的气体、液体及非晶质固体相比其内能为最小。因此，晶体是最稳定的。

## 1.2 晶体的宏观对称性

自然界有大量的对称物体，这方面大家感性认识很多，从六角形的雪花到翩翩起舞的蝴蝶都是自然对称的。晶体无论在外形及内部构造上都表现出很多对称的特点。晶体的分类最早主要是根据晶体外形的宏观对称性来进行的。晶体的对称性与晶体的物理性质有很大关系，例如压电效应只能发生在不具有对称中心的晶体中，双折射则是中、低级晶族晶体所固有的特点等等。

晶体的宏观对称性就是晶体外形所包围的点阵结构的对称性。晶体的宏观对称性来源于点阵结构的对称性，故对晶体宏观对称性的研究有助于了解晶体的内部结构。

### 1.2.1 晶体宏观对称的特点

- (1) 晶体的外形是一个封闭有限的几何体。晶体的宏观对称性必须反映这个晶体的几何外形的对称性，主要是指外表面晶面（法线）方向的对称性。
- (2) 由于空间点阵是晶体内部质点排列规则的反映，所以晶体的宏观对称性还必须满足相应空间点阵的对称性。

### 1.2.2 宏观对称操作和对称要素

#### (1) 反映和反映（或对称）面

几何体所有的点沿垂直于某平面的方向按等距离移动到平面的另一端之后，该几何体与原来的自身重合，这种对称操作称为反映。这个平面就是对称要素，叫做反映面、镜面或对称面，国际符号用 $m$ 表示。在图1—6a中所绘的就是这种对称变换的情况， $A_1$ 与 $A_2$ 两点被平面 $m$ （图中阴影面）垂直平分， $m$ 称为反映面，经对称变换后 $A_1$ 与 $A_2$ 交换位置，整个图形不变。

图1—7旋转对称轴

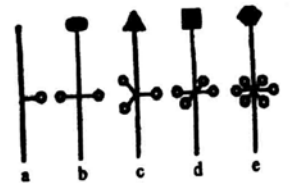
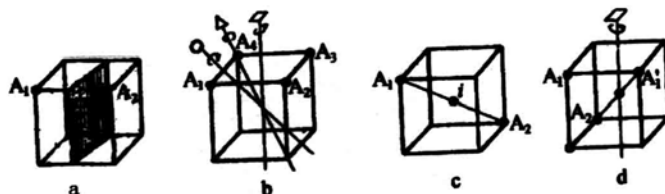


图1—6立方体的一些对称元素



#### (2) 旋转和旋转（对称）轴

几何体绕某固定的轴线旋转 $360^\circ / n$ 后能与原来的自身重合,这种对称操作称为旋转,该固定轴就是对称要素,叫做 $n$ 次对称轴。对称轴只有一次、二次、三次、四次、六次五种,分别用1、2、3、4、6数字符号及相应的图形符号(图1—7)表示。五次及七次以上的对称轴不存在,因为具有这种对称轴的晶胞不可能占有全部空间。在图1—6b中所绘的是几种旋转对称变换的情况。连接立方体面心的直线为四次旋转轴,立方体对角线为三次旋转轴,连接对棱边中点的直线为二次旋转轴。

### (3) 反演和对称中心

几何体所有的点沿着与某个点的连线等距离移反向延伸到该点的另一端之后,该几何体与原来的自身重合,这种对称操作称为反演,这个点为对称要素,叫做对称中心,用符号*i*表示。图2—4c中所绘的是反演对称变换情况。立方体体心为对称中心,经对称变换后对顶角上的两点 $A_1$ 和 $A_2$ 互换位置,整个图形不变。

### (4) 旋转反演和对称反轴

几何体绕一定的旋转轴转 $360^\circ / n$ ,再经反演操作,几何体与原来的自身重合,这种对称操作称为旋转反演,它是一种复合的对称操作,其对称要素叫做对称反轴。对称反轴也有一次、二次、三次、四次、六次五种,分别用数字符号 $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$ 表示。

如果我们将旋转反演对称轴与其它对称要素联系起来进行分析便能发现,一次对称反轴相当于对称中心;二次对称反轴相当于对称面;三次对称反轴相当于三次旋转轴加上对称中心;六次对称反轴相当于三次旋转轴加上对称面,即:

$$\bar{1}=i; \quad \bar{2}=m; \quad \bar{3}=3+i; \quad \bar{6}=3+m$$

只有四次对称反轴 $\bar{4}$ 是新的、独立的对称元素。在图1—6d中所绘的是四次旋转反演对称的情况,经对称变换后 $A_1$ 变成 $A_2$ 。综合上述四种宏观对称变换,独立的宏观基本对称要素只有8种,即1、2、3、4、6、*i*、*m*、 $\bar{4}$ 。

## 1.2.3 点群

数学意义上,空间某种变换的集合就构成“群”。于是,对称变换的集合称为对称变换群,相应的对称要素的集合称为对称要素群。两者通常统称之为对称群。一个结晶多面体所有的全部宏观对称要素的集合,称为该结晶多面体的点群。所以称之为点群,是因为构成它的对称要素一定是共点的,此点称为点群中心。全部对称要素的集合,应包括一切原始的以及复合的对称要素在内。与此同时,各对称要素的安置还应具有明确的方向,因为这是与对称要素的组合紧密相关的。

就数学上而言,各对称要素组合时要遵守一定的规律。如二次轴和三次轴重合必定导致新的六次轴,故不可能出现二次轴、三次轴和六次轴的组合。从晶体学的角度来看,它们的组合要受到更多的限制,因为对称要素必须同时符合晶体内部格子构造的对称变换。因此,晶体中可能有的对称元素组合方式比数学上计算的数量大为减少。经过认真的数学分析,实际上晶体只有32种不同的组合,也就是只可能有32种点群。所有晶体的对称群都在这32种点群之内。例如,具有正方体外形的晶体所有的对称要素包括:4个三次轴,3个四次轴,6个两次轴,9个对称面和一个对称中心。

用来表示点群的国际符号由三个主要晶向上的对称要素组成。例如六方晶系的三个主要晶向依次为*c*、*a*、 $2a+b$ 。沿*c*方向的对称要素有一个六次轴,1个对称面(对称面法线方向与*c*重合);沿*a*方向有1个二次轴,1个对称面;沿 $2a+b$ 方向也有1个二次轴,1个对称面。故记作 $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ 。各晶系的三个主要晶向及点群的国际符号列于表1—1中。

## 1.2.4 晶族和晶系

在确认一切晶体的对称元素组合均不能超越32种点群范围之后,就能对晶体按其对称特点来进行合理的科学的分类。

首先,根据晶体是否具有高次轴而将其分为三大晶族;然后根据主轴的轴次再将其分为七大晶系。晶族与晶系分类参见表1—1。

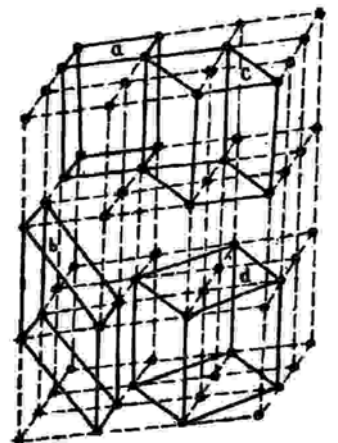
# 1.3 布拉维点阵与晶系

## 1.3.1 平行六面体的选取

空间点阵是一个由无限多结点在三维空间作规则排列的图形。为了描述这个空间点阵,我们可以用三组不在同一个平面上的平行线将全部结点连接起来。这样,整个空间点阵就被这些平行线分割成一个个紧紧地排列在一起的平行六面体了,如图1—8。换言之,空间点阵也可以看成是平行六面体在空间三个方向按各自的等同周期平移堆积的结果。

但是在同一个空间点阵中,我们可以用不同的方式取出外形不同的平行六面体来,实际上也就是可以用不同的面网将空间点阵进行分割。如图1—9。图中所示的*a*、*b*、*c*、*d*四个不同的平行六面体在空间三个方向平移,都可以得到如图1—8所示的同一个空间点阵。很明显,由于空间点阵是无限大的,因此,这种平行六面体不仅就图中四个,而有无数个。

图1—8空间点阵被三组不在同一个平面上的平行线所分



那么,究竟怎样选取的平行六面体,才是有代表性的呢?为了使选取的平行六面体能代表整个空间点阵的几何特性,同时又

是最简单的，在晶体学中有一些原则，主要是下列三条：

- (1) 首要条件是要求所选择的平行六面体能反映空间点阵的宏观对称特征。
- (2) 在满足(1)的条件下应该使所选的平行六面体的直角尽量多。
- (3) 在满足(1)、(2)两个条件的情况下，尽量选取体积最小的平行六面体。

注意这三个条件是有次序的，为了满足第一个条件，有时可以牺牲下面的条件。下面我们用工图1—10的平面图形来作个说明，可以把这个二维图看成空间点阵在某个方向上的投影。

表1—1 32种点群的国际符号

晶族及特点	晶系及特点	点群的国际符号		三个主要晶向 (依次)
		全写	简写	
低级 (无高次轴)	三斜 (只有一次轴)	1 $\bar{1}$	1 $\bar{1}$	只有1和 $\bar{1}$ 二个点群，不选取特殊方向
	单斜 (有1个二次轴)	2 m $\frac{2}{m}$	2 m $\frac{2}{m}$	b
	正交 (有4个二次轴)	2mm 222m $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	mm 222 mmm	a, b, c
中级 (有一个高次轴)	四方 (有1个四次轴)	$\bar{4}$ 4 $\frac{4}{m}$ $\bar{4}2m$ 4mm 422 $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$\bar{4}$ 4 $\frac{4}{m}$ $\bar{4}2m$ 4mm 42 $\frac{4}{m} mm$	c, a, a+b
	六方 (有1个六次轴)	$\bar{6}$ 6 $\frac{6}{m}$ 6mm 622 622 $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$\bar{6}$ 6 $\frac{6}{m}$ 6mm 622 62 $\frac{6}{m} mm$	c, a, 2a+b
	三方 (有1个三次轴)	3 $\bar{3}$ 3m 32 $3\frac{2}{m}$	3 3m 32 $\bar{3}m$	c, a, 2a+b
高级 (2个以上高次轴)	立方 (有四个三次轴)	23 $\frac{2}{m} \bar{3}$ $\bar{4}3m$ 432 $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	23 m3 $\bar{4} 3m$ 43 m3m	a, a+b+c, a+b

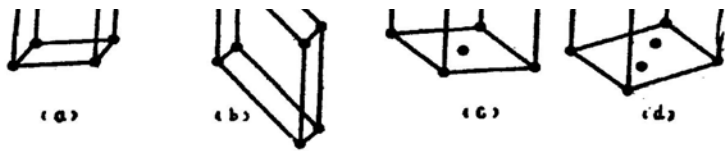


图1—9 几种不同的平行六面体

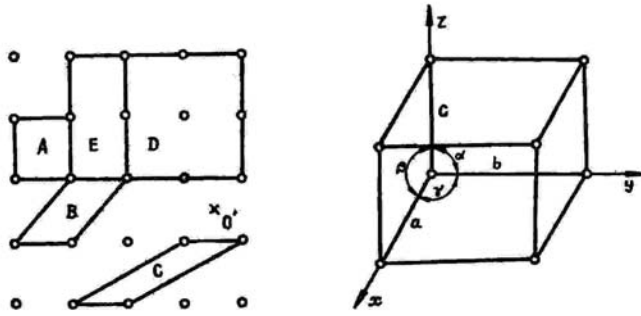


图1—10 二维平面点阵 图1—11 晶体的点阵常数

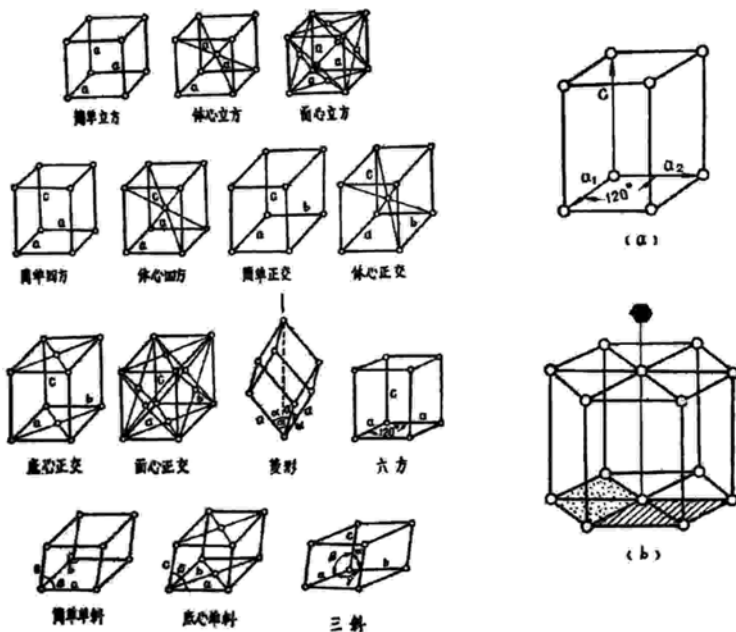
对该平面点阵我们可以看到，这个点阵具有四次旋转对称轴，即通过任何结点，绕垂直于纸面的轴旋转 $90^\circ$ 或其整数倍，图形可以复原（注意点阵是一个无限图形）。此外通过如 $O'$ 这样的点也同样存在四次旋转轴。因此我们要求所选取的四边形（因为是二维图形，所以不是平行六面体而是有平行四边形分割平面点阵）也具有四次旋转轴。如图1—10中所示 A、B、C、D、E各四边形中，只有A及D是符合这要求的。但D的面积比A大，因此再考虑到第三条要求，只有选取如A这种正方形来代表整个平面点阵。

### 1.3.2 布拉维点阵

在空间点阵中，选取出来的能够符合这三条原则的平行六面体称为**单位平行六面体**，可以用三条互不平行的棱 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 和棱间的夹角 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 来描述它。其中 $\alpha$ 代表 $b$ 、 $c$ 棱间夹角； $\beta$ 代表 $a$ 、 $c$ 棱间夹角； $\gamma$ 代表 $a$ 、 $b$ 棱间夹角。如图1—11所示，棱 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 及角 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 的大小统称为点阵常数。根据布拉维（Bs）的推导，从一切晶体结构中抽象出来的空间点阵，按上述三条原则来选取单位平行六面体，只能有十四种类型，称为十四种布拉维点阵，见图1—12及表1—2。

这十四种布拉维点阵，根据结点在其中分布的情况可以分为四类：

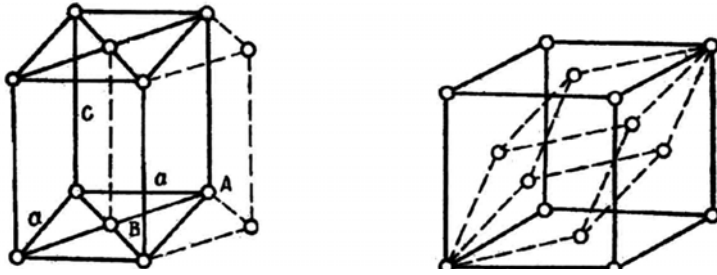
- (1) 简单点阵 仅在单位平行六面体的八个顶点上有结点，由于顶点上每一个结点分属于邻近的八个单位平行六面体，所以每一个简单点阵的单位平行六面体内只含一个结点。
- (2) 体心点阵 除了八个顶点外，在单位平行六面体的中心处还有一个结点，这个结点只属于这个单位平行六面体所有，故体心点阵的单位平行六面体内包含两个结点。
- (3) 底心点阵 除了八个顶点外，在六面体的上下平行面的中心各还有一个结点，这个面上的结点是属于两个相邻单位平行六面体所共有的，所以底心点阵中，每个单位平行六面体内包含两个结点。
- (4)



面心点阵 除了八个顶点外，六面体的每一个面中心都各有一个结点，所以底心点阵中，每个单位平行六面体内包含四个结点。

关于这十四种布拉维点阵还要作下列几点说明：

(1) 从简单六方点阵的单位平行六面体往往不容易看出在这个点阵中存在着一个六次旋转轴（图1—13 (a)），假若我们画一个包含三个单位平行六面体的六方柱体图形就可以显示出这个对称关系了，因此有的书上将这种点阵画成如图1—13 (b) 这样。但必须注意，不要把 (b) 图就看成是一个单位平行六面体了。



(2) 这十四种布拉维点阵能够包含晶体的全部空间点阵吗？粗略地看似乎不全面，例如，怎么没有四方底心点阵呢？实际上从图1—14中可以看出，这种结点排列可以看成是虚线所示的简单四方的排列，而且，虚线所示的简单四方更符合第三条原则，因此底心四方不能单独成为一种点阵，其它情况是类似的。

图1—14底心四方（实线）和 图1—15 面心立方点阵中只包含简单四方（虚线）点阵之间的关系 结点的平行六面体

(3) 在底心、体心和面心点阵的单位平行六面体内都包含了一个以上的结点。结点是结构单元或等同点的几何抽象。这样，在一个单位平行六面体中，就包含了两个或四个结构单元了。为什么要有不止一个结构单元所组成的单位平行六面体来反映晶体的特征呢？用只包含一个结点的平行六面体是否也可以反映这一类空间点阵在空间排列状况呢？实际上是可以的，如图1—15是一个面心立方点阵，我们可以化出虚线这样的平行六面体来，在这个平行六面体中就只包含一个结点，这个平行六面体在空间三个方向平移（沿三条棱，并以棱长为等同周期）所得到的空间点阵，与按面心立方的单位平行六面体平移所得到的空间点阵是完全一致的。那么为什么不用这个虚线所画的平行六面体，而用面心立方格子来描述这个空间点阵呢？原因就在于虚线所绘出来的这个平行六面体是个三方格子（ $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$ ），它的对称性比整个空间点阵的对称性要低，也就是说它不符合第一条原则。在这种情况下，只能牺牲第三条原则，选取了一个比这个三方六面体体积大四倍的面心立方格子作为单位平行六面体。

表1—2 七个晶系及所属的十四种布拉维点阵

晶系	点阵常数	晶格	阵胞内结点数	结点坐标
三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单	1	000
单斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	简单	1	000
		底心	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单	1	000
		底心	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
		体心	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
		面心	4	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
三方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	简单	1	000
四方	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单	1	000
		体心	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
六方	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	简单	1	000
立方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单	1	000
		体心	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
		面心	4	

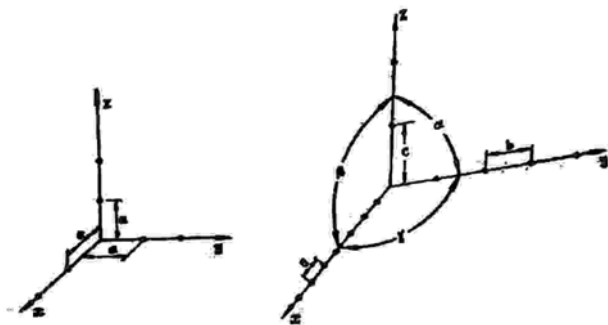
### 1.3.3 晶胞

因为空间点阵是从实际晶体结构中的等同点抽象出来的，所以七个晶系及十四种布拉维点阵同样也是实际晶体结构的抽象，单位平行六面体既然能概括空间点阵的几何特征，则有这个单位平行六面体所占有的空间相对应的那部分晶体结构，当然也能代表晶体结构在空间排列的几何特征。与单位平行六面体相对应的这一部分晶体结构，就称为晶胞。因此，单位平行六面体的大小及形状与晶胞完全一样，点阵常数也就是晶胞常数。

## 1.4 点阵几何元素的表示法

因为空间点阵是晶体结构的几何抽象，所以本节中所叙述的点阵几何元素的表示方法和晶体中质点、晶向、晶面的表示法是一致的。

为了用数量关系来表示点阵中点、线、面在空间的位置关系，首先要选一个合适的坐标系统，这个坐标系统要考虑到晶体的对称情况。所以，选择坐标系的方法是：以任一点阵结点作为坐标原点；以单位平行六面体（在晶体结构中即为晶胞）的三个互不平行的棱为坐标轴，点阵常数 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 所代表的三个方向依次为 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 轴，用点阵常数 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 作为相应的坐标单位。不用长度的绝对单位而用点阵常数值作为坐标单位有极大的方便。这就象我们排队“报数”时以1、2、3……表示队列位置一样，可不必考虑队列松紧的具体尺度，就可以知道每个队员所在的位置。



根据上述原则所选坐标系统，在不同的晶系中是有区别的。例如，立方晶系三根轴是互相垂直的（图1—16），三个方向的坐标单位在尺度上也是相等的。这与数学上使用的空间直角坐标是一致的。按直角坐标处理的空间解析几何的一些规则也可以应用于立方晶系。其它晶系情况就不同了，如对于三斜晶系，三个坐标轴相互间均不垂直，坐标单位的长度也不相等，如图1—17。下面对结点、晶向、晶面表示法分别进行介绍。

图1—16 立方晶系的坐标系统      图1—17 三斜晶系的坐标系统

### 1.4.1 结点位置表示法

点阵结点的位置是以它们的坐标值来表示的。如图1—18中的P点，通过P点作平行于 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 轴的三条平行直线，它们与 $yoz$ 、 $xoz$ 、 $xoy$ 平面分别相交于L、M、N点，那么 $PL=A'$ ， $PM=b'$ ， $PN=c'$ ，即为这个点在空间坐标的位置。图中可见： $a' = 2a$ ， $b' = 4b$ ， $c' = 3c$ ，所以P点的坐标为243。

图1—19面心立方点阵中A、B、C、D四个结点的坐标是多少呢？可以看出，它们分别为： $000$ ； $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ； $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ； $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ 。

我们知道一个面心的单位平行六面体应包括四个结点，所以这四个结点坐标就已经能概括整个面心点阵的特点了。如000这个点就能代表其它角顶上的点，因为其它顶点上的七个结点均可由000经过 $\mathbf{T}$ 矢量的平移而得到（这里 $\mathbf{T} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ ， $m$ 、 $n$ 、 $p$ 为任意整数），同样E、F、G点也分别可由 $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ； $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ； $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ 三个点经平移而得到，因此 $000$ ； $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ； $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ； $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ 是能够重复出整个空间点阵的基本结点，也称为**基点**。基点的坐标就代表了整个点阵结点的坐标，这对于任何晶系都是一样的。对于简单点阵只有一个基点000，对于体心点阵有两个基点000、 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ；对于底心点阵也是两个基点000、 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ 。

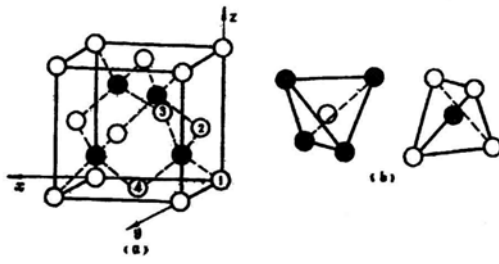
十四种布拉维点阵结点坐标见表1—2。



图1—18 结点在空间坐标系中的位置表示法 图1—19 面心立方的结点坐标

下面我们以金刚石为例，说明如何用原子坐标来表示一个晶体结构。图1—20 (a) 是金刚石晶胞图，在晶胞内共有八个碳原子，这八个碳原子可以分成两组。其中画成空心圆的那组（四个）分布成面心立方，另一组带阴影的四个碳原子也是分布成面心立方的，这可以从它们和标上1、2、3、4四个碳原子的关系看出。从图1—20 (b) 可以看出这两组碳原子在空间的几何环境是不一样的，因此，这两组碳原子组成两套不同的等同点。这个晶体结构可用八个碳原子来表示：

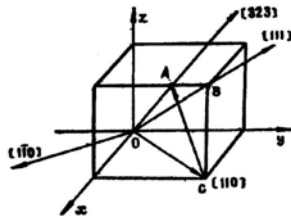
图1—20 金刚石晶胞



$$\begin{array}{cccc} \text{C:} & 000; & 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; & \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; & \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \\ \text{C:} & \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}; & \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}; & \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}; & \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4} \end{array}$$

### 1.4.2 晶向的表示法

图1—21晶向符号的确定

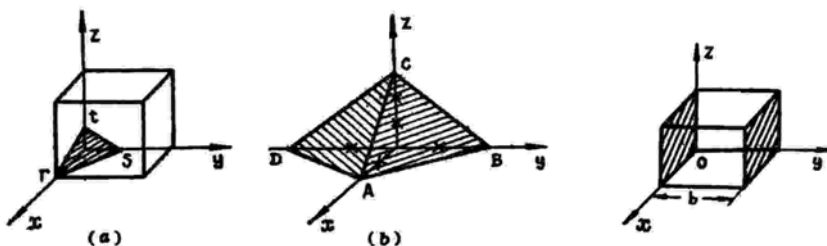


空间点阵中由结点连成的结点线和平行与结点线的方向在晶体中称为晶向。晶向可以用晶向符号来表示。通过原点作一条直线与晶向平行，将这条直线上任一点的坐标化为没有公约数的整数uvw，称为**晶向指数**，再加上方括号就是**晶向符号**[uvw]。如图1—21中B点的坐标为111，所以OB的晶向符号为[111]，这是晶胞中体对角线的方向。x、y、z轴的方向分别为[100]、[010]、[001]。OA的方向呢？因为A点的坐标为 $1\frac{2}{3}1$ ，所以OA的晶向符号为[3231]。

假如在坐标位置中有负的值，那么可以在该指数上面加一负号，如图中所表示的 $[\bar{1}10]$ 那样。通过任意两点M(x<sub>1</sub>, y<sub>1</sub>, z<sub>1</sub>)及N(x<sub>2</sub>, y<sub>2</sub>, z<sub>2</sub>)， $\overline{MN}$ 方向的晶面符号为[x<sub>1</sub>-x<sub>2</sub>, y<sub>1</sub>-y<sub>2</sub>, z<sub>1</sub>-z<sub>2</sub>]。如图1—21中 $\overline{CA}$ 方向的晶面符号就可以用这个方法求得，C点的坐标为[110]，A点的坐标为 $1\frac{2}{3}1$ ，x<sub>A</sub>-x<sub>C</sub>=1，y<sub>A</sub>-y<sub>C</sub>=- $\frac{1}{3}$ ，z<sub>A</sub>-z<sub>C</sub>=1故其晶向符号为[013]。

### 1.4.3 晶面的表示法

把点阵中的结点全部分列在一系列平行等距离的平面上，这样的平面称为晶面。显然，点阵中的平面可以有无数多组。对于一组平行的等距离晶面，可用密勒（Miller）指数表示。方法如下：令这组平行晶面中的一个面通过原点，其相邻面与x、y、z轴截距分别为r、s、t，然后取倒数h=1/r，k=1/s，l=1/t。hkl就是该晶面的密勒指数，再加上圆括号就是晶面符号。如图1—22 (a) 中，r=1，s= $\frac{1}{2}$ ，t= $\frac{1}{3}$ ；故h=1，k=2，l=3，晶面符号为(123)。晶面符号也必须用整数表示，如截距出现负号，则在该指数上也加上负号。如图1—22 (b) 所示的ABC面应属于(332)晶面组，而ADC面则属于(3 $\bar{3}$ 2)晶面组。假若晶面与某坐标轴平行，那么它与该轴相交于∞，



其倒数就是0。图1—23中绘阴影线的这组晶面就是(010)面。

图1—22 晶面指数表示法

图1—23 (010)晶面

## 1.5 微观对称和空间群

我们知道，晶体具有宏观对称性，即结晶多面体及晶体其它宏观性质可能表现出来的对称性，这种对称性之所以存在是由于晶体内部具有点阵构造。但点阵构造的对称性与晶体宏观多面体的对称性还不是一回事。宏观多面体是有限的图形；宏观性质表现出来是连续的，只有方向的特点，而没有位置的概念。因为点阵间距非常小，只有10<sup>-10</sup>米量级，在观察及测量晶体的宏观性质时，平移周期性的特点被湮没了。如在测量晶体在某方向的电导时，显然，我们测量的不是这个方向某一系列原子的电导，而是数量非常大的同方向原子列的电导的统计表现，因此，在测量中，不可能反映出列与列原子间距的性质来。只有象对X射线衍射这种物理性质才能把晶体点阵构造的特点显现出来。晶体内部点阵构造的对称性不仅具有方向性同时具有位置的概念。所以除了有宏观对称要素及相应的对称操作外，空间点阵还具有几种微观对称操作。这些对称性称为微观对称性，它是点阵这种空间无限的对称图形所特有的。

### 1.5.1 微观对称要素

微观对称主要有三类：

#### (1) 平移

平移的对称要素是平移轴，进行平移操作时，图形平行于平移轴移动，按一定周期移动后整个图形能复原。空间点阵是具有平移矢量的对称图形。**a**、**b**、**c**是点阵中的基本平移矢量。平移对称的存在也是产生下述其它两种微观对称性的缘由。

#### (2) 旋转平移

旋转平移的对称要素是螺旋轴。进行旋转平移操作时将图形先旋转后平移一定距离而能使图形复原。图1—24表示了四次的旋转平移操作，如果**a**是该平移方向上的等同周期，质点原在1处，经过 $360^\circ / 4 = 90^\circ$ 的旋转再平移**a** / 4至位置2处，然后重复这种动作到达位置3和4，最后转完 $360^\circ$ ，达到1位置，恰好平移**a**的距离。这种对称操作称为四次旋转平移，对称要素是四次螺旋轴。如果沿图1—24的纵轴，质点由下向上移动，可在俯视图看出，图（a）中质点的转动是右旋的，因此它是右旋四次螺旋轴，常用 $4_1$ 表示。符号中在4的右下加上角标1表示右旋滑动平移矢量为基本平移矢量的1/4。如 $6_1$ 表示右旋滑动平移矢量为基本矢量的1/6。再看图1—24（b），如果质点由位置1开始经过旋转及平移后到2点，则是左旋向上，经过位置3和回到1，故是左旋四次螺旋轴，习惯用 $4_3$ 表示。如果每次平移距离为**a**/2，则没有左旋和右旋的区别，可用 $4_2$ 表示。同样，当平移和二次、三次、六次旋转轴相结合时，其相应的对称要素为 $2_1$ 、 $3_1$ 、 $3_2$ 、 $6_1$ 、 $6_2$ 、 $6_3$ 、

当平移和二次、三次、六次旋转轴相结合时,其相应的对称要素为  $2_1$ 、 $3_1$ 、 $3_2$ 、 $6_1$ 、 $6_2$ 、 $6_3$ 、

$6_4$ 、 $6_5$ 的螺旋轴。图1—25画出了具有各种螺旋轴的图形,为便于比较,也画出了具有2、3、4、6次旋转轴及各次反轴的图形。

图1—24旋转平移

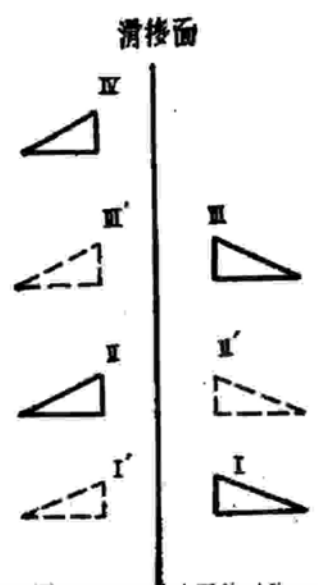
(a) 右旋; (b) 左旋

图1—25 具有各种螺旋轴、旋转轴及反轴的示意

(3) 反映平移

反映平移的对称要素是滑移面。进行反映平移操作时,先将单位图形 I 以滑移面为镜面进行辅助操作,得辅助图形 I'。然后平行于滑移面进行平移操作,将 I' 移到 II 这个位置,如此继续下去,构成整个反映平移图形。图1—26只是反映平移对称图形的一小部分。

滑移面的符号不象反映面那样可以笼统地用 m 来表示,因为反映平移操作中的平移可能沿不同方向,滑动不同距离。反映平移操作中,根据平移的方向和滑动距离的不同,规定了不同的滑移面符号,见下表。其中  $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$  代表点阵常数。



平移量	符号
$a_0/2$	a
$b_0/2$	b
$c_0/2$	c
$(a_0+b_0)/2$ 、 $(b_0+c_0)/2$ 或 $(a_0+c_0)/2$	n
$(a_0+b_0)/4$ 、 $(b_0+c_0)/4$ 或 $(a_0+c_0)/4$	d

1.5.2 空间群及符号

图1—26 反映平移对称

晶体的内部构造是空间无限对称图形。它所包含的对称要素也是无限地分布于空间的。这种空间无限图形所具有的各种对称要素的集合,称为微观对称型,也称为“空间群”。理论上可以证明,在晶体的内部构造上,只能发现230种空间群,这230种空间群,分属于32个点群。空间群的符号也有两种:①圣富利斯符号:在其点群符号右上方加上一个指数,表示属于这个点群中的不同空间群,例如单斜晶系的  $C_{2h}$  点群中共包含六种空间群,分别以  $C_{2h}^1$ 、 $C_{2h}^2$ 、 $C_{2h}^3$ 、 $C_{2h}^4$ 、 $C_{2h}^5$  及  $C_{2h}^6$  来表示。这种符号不能立即告诉人们某一种空间群的特征对称要素。②国际符号:它的第一个字母代表点阵的类型:

- P 代表简单点阵
- A 代表 (100) 底心点阵
- R 代表 (010) 底心点阵
- C 代表 (001) 底心点阵
- I 代表体心点阵
- F 代表面心点阵

空间群国际符号中后面紧跟三个字母,它们表示某一晶系三个主要晶向上相对应的对称要素。例如金刚石结构的空

间群符号为  $Fd\bar{3}m$ , F 即表示属于面心立方点阵;“d”表示在在在 (100) 晶面相平行的方向上有滑移面;其平移距离为  $(a_0+b_0)/4$  或  $(b_0+c_0)/4$  或  $(a_0+pan>)/4$ ;“3”表示在 [111] 方向有三次旋转轴;“m”表示 (110) 晶面为反映对称面。230个空间群的符号列于附录中。

到现在为止,已知晶体结构大都属于230个空间群中的100个左右。有将近80个空间群没有找到例子。从统计的结果看,重要的空间群只有30个,其中特别重要的为数更少,只有15—16个。见表1—3。

晶体的空间群总是包含有平移这个对称要素的,它可以单独存在,也可以与旋转或反映组合在一起。实际上,假若把空间群中平移的成分消除掉,则所得的对称要素及相应操作的总和就是点群了。换言之,若已知一个晶体的空间群,那么只要把螺旋轴代以同次旋转轴,把滑移反映面带以普通的反映对称面,并把它们平移相交于一点,就可以得到该晶体的点群。

值得注意的是,不要把晶体的点群与这个晶体结构的晶胞的点群等同起来。如图1—27的金刚石晶胞,看上去 (100) 不是反映对称面,但因在与 (100) 面相平行的方向有滑移面,消除表1—3 一些常见的空间群类型

结构型式	空间群	单位晶胞的描述	例
$\alpha$ -Fe	$Pm\bar{3}m$	2个原子在000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	Cr, K, Na, W, Mo, Ta, Nb, V, $\alpha$ -Fe, $\beta$ -Ti
AuCu <sub>3</sub>	$Pm\bar{3}m$	1个金原子在000	AuCu <sub>3</sub> , Au <sub>3</sub> Cu, Cr <sub>3</sub> Pt,

		3个铜原子在 $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	$\text{Ni}_3\text{Fe}, \text{FePd}_3, \text{Sn}_3\text{U}$
$\text{CaTiO}_3$ (钙钛矿)	$\text{Pm}3\text{m}$	1个钙原子在000, 1个钛原子在 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , 3个氧原子在 $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	$\text{AlCF}_3, \text{AlCMn}_3, \text{AlCMn}_3,$ $\text{CaTiO}_3, \text{Fe}_3\text{NNi}, \text{Fe}_3\text{NPd}$
Cu	$\text{Fm}3\text{m}$	4个原子在000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	Ag, Al, Au, $\alpha$ -Ca, Cu, $\gamma$ -Fe, Ni, Pb, Pt
ZnS (闪锌矿)	$\text{F}\bar{4}3\text{m}$	4个锌原子在000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ , 4个硫原子在 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$	CdS, CdSe, CdTe, ZnO, ZnSe, ZnS, CaSb, $\beta$ -SiC
NaCl (岩盐)	$\text{Fm}3\text{m}$	4个钠原子在000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ , 4个氯原子在 $\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	BaS, CdO, NaCl, PbS, TiO, UC
C (金刚石)	$\text{Fd}3\text{m}$	8个原子在000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ , $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$	C (金刚石), Ge, Si, $\alpha$ -Sn
$\text{CaF}_2$ (萤石)	$\text{Fm}3\text{m}$	4个钙原子在000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ , 8个氟原子在 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ , $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$	$\text{Be}_2\text{B}, \text{Be}_2\text{C}, \text{CaF}_2, \text{K}_2\text{O},$ $\text{K}_2\text{S}, \text{CoSi}_2, \text{Mg}_2\text{Si}, \text{UO}_2$
WC	$\text{P}\bar{6}2$	1个钨原子在000, 1个碳原子在 $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$ 或在 $\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$	$\gamma$ -MoC, TiS, WC, WN,
Mg	$\text{P}6_3/\text{mmc}$	2个原子在000, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$	$\alpha$ -Be, $\alpha$ -Co, $\alpha$ -Ti, $\alpha$ -Zr, Re, Cd, Mg, Zn
C (石墨)	$\text{P}6_3/\text{mmc}$	4个原子在 $00\frac{1}{4}, 00\frac{3}{4}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4}, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{3}{4}$	C (石墨)
ZnS (纤锌矿)	$\text{P}6_3/\text{mc}$	2个锌原子在 $\frac{1}{3}\frac{2}{3}0, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$ , 2个硫原子在 $\frac{1}{3}\frac{2}{3}0.371$ , 或在 $\frac{2}{3}\frac{1}{3}0.871$	AlN, BeO, CdS, CdSe, CuH, LnN, InSb, ZnO, ZnS
Hg	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	1个原子在000	Hg
As	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	2个原子在xxx, $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$	$\alpha$ -As, Bi, Sb
In	$\text{I}4/\text{mmm}$	2个原子在000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	In, $\text{InPd}_3, \delta\text{-GaNi}_2$
Sn (白锡)	$\text{I}4/\text{mmm}$	4个原子在000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{3}{4}$	AlSb, LnSb, $\beta$ -Sn
Fe-C (马氏体)	$\text{I}4/\text{mmm}$	2个原子在000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , 碳散乱分布在 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ 和 $00\frac{1}{2}$ 处	Fe-C马氏体, $\alpha'$ Fe-N马氏体

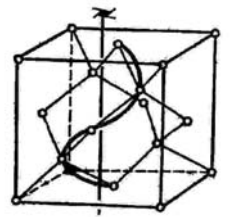


图1—27 金刚石晶胞

了平移因素后就出现了反映面了。另外，与金刚石[100]平行方向上有 $4_1$ ，如消除平移，就在这个方向上出现四次螺旋轴。由于四次轴及与其垂直的对称面相交会出现对称中心，故金刚石晶体的点群是有对称中心的，这在晶胞中是看不出来的。故金刚石晶体的点群是 $m3m$ ，它包含九个反映面及一个对称中心。

## 1.6 结晶化学基本原理

### 1.6.1 晶体中的化学键类型

通过X射线结构分析，知道晶体是具有空间格子构造的固体。也就是说，晶体中的质点（离子、原子和分子）在空间的排列是很有规律的。然而，质点间必须具有一定的结合力，才能保证它们在晶体内固定在一定的位置上作有规则的排列。原子和原子（或离子）间比较强烈的相互作用就是化学键。从热力学观点来看一个由几个原子组成的分子或大量原子聚集成的晶

体其所以是稳定的，一定是这个体系（分子或晶体）的总能量比组成这个体系的个别自由原子的能量总和来得小，这两者之间的能量差就是化学键的能量。如果形成每一个化学键时放出能量（键能）愈多，则化学键愈强，原子间结合得也愈牢固。

原子之间的相互作用可以形成分子，也可以形成晶体。其相互作用的化学键类型主要有离子键、共价键及金属键。在液体分子或分子型晶体的分子之间还有一种相互作用力很弱的范德瓦耳斯（Van der waals）引力（简称范氏力）。一般认为这是一种物理作用，故不属于化学键范围。还有一种氢键，其性质介于化学键及范氏力之间。

有的化学键如金属键并不是分子间的力，而是晶体中的结合力，也就是说在金属晶体中我们不可能找到象 $H_2$ 分子那样由有限的几个原子结合在一起的电中性的金属分子。很多分子或晶体中原子间的作用力也不能单纯地用一种键型来概括，例如HCl就是有代表性的极性分子，其结合力既有离子键又有共价键成分。类似的特点在晶体中也存在，这就是我们所关心的关于晶体中离子键及共价键的过渡问题，将在下面讨论。

#### 1.6.1.1 离子键和离子晶体

离子晶体在无机材料中占有重要地位，例如 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ ，等都是具有明显离子键的晶体材料。构成离子晶体的基本质点是正、负离子，它们之间以静电作用力（库仑力）相结合。离子键要求正负离子作相间排列，而且这种排列要尽量使异号离子之间吸引力达到最大，而又使同号离子之间的相互斥力为最小。

离子键的特点可以用KCl的生成来说明，一个电中性的钾原子电离成钾离子 $K^+$ 时需要电离能 $4.34eV$ ，而一个中性的氯原子获得一个电子变成氯离子 $Cl^-$ 时可释放电子亲和能 $3.82eV$ 。故这两个中性原子变成游离的正、负离子后需要能量为 $0.52eV$ 。但当这两个正、负离子靠近时库仑引力使其位能降低，其结果不仅可以补偿 $0.52eV$ 的需要，而且使总能量降低了 $4.4eV$ ，因此分离的原子形成KCl时就更稳定了。

典型的金属元素与非金属元素的化合物如 $NaCl$ 、 $LiF$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 等都是离子晶体，陶瓷材料中很多金属氧化物（例如 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 等）以及三元及多元化合物（例如尖晶石 $MgO \cdot Al_2O_3$ ）、锆钛酸铅 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ）等都可以归属于离子晶体。

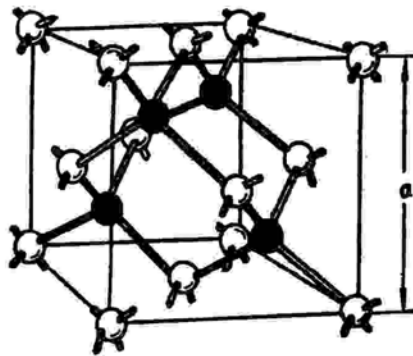
离子晶体依靠离子键将原子结合成为晶体，不可能在晶体中分出单个的分子来，可以把整个晶体看成是一个庞大的分子。离子晶体中的各个离子可以近似地看成蒙有一层电子云的圆球。任一离子的电子云都有其独立性，电荷是对称分布的，离子无论在哪个方向上都可以与具有相

反电荷的离子相结合。因此决定离子晶体结构的因素就是正负离子的电荷以及几何因素（正负离子的半径比及离子的最密堆积）。这就决定了离子晶体有比较高的配位数。

在离子晶体中很难产生可以自由运动的电子，因此离子晶体都是良好的绝缘体，例如云母、刚玉、尖晶石等均是很好的绝缘材料，但是在熔融态或溶液中（如 $NaCl$ 的水溶液）正、负离子在外电场作用下可以较自由地运动，因此就有良好的导电性。离子晶体中离子的外层电子比较牢固地束缚在离子外围。可见光的能量通常不足以使其外层电子激发，因此它不吸收可见光。典型的离子晶体常常是无色透明的。例如用作光学材料的卤化物晶体氯化钠、氟化钙等就是纯净的透明单晶。离子晶体中正负离子的结合是比较牢固的，因此其硬度较大，熔点也较高。但是它比较脆，这是由离子键的特点所决定的，因为当离子晶体发生滑移时很容易引起同号离子相斥而破碎。

#### 1.6.1.2 共价键和共价晶体（原子晶体）

图1—28 金刚石中的共价键



这种键型在分子及晶体中都普遍存在，氢分子中两个氢原子的结合是最典型的共价键结合。共价键的结合力是由共有电子对产生的。量子力学理论能对氢分子共有电子所产生的键能作出很满意的处理。共价键在有机化合物中是非常普遍的，共价晶体在无机非金属材料中也占重要地位。在共价晶体中按规则排列的质点是中性原子，原子间以共有电子对相结合。金刚石（C）、研磨材料金刚砂（ $SiC$ ）、高温陶瓷氮化硅（ $Si_3N_4$ ）、氮化硼（BN）以及半导体材料硅（Si）、砷化镓（GaAs）等都是属于共价晶体。例如金刚石中每个碳原子在四面体的中心，通过四根共价键与其他四个碳原子相结合（图1—28）。碳原子最外层有四个未饱和的电子，形成晶体时分别与相邻碳原子的外层电子两两偶合。共有电子对主要是在相邻原子核间运动的，这样核间产生了电子云的重叠，形成了一个负电荷较集中的地区，它对带正电的原子核产生吸引力，共价晶体就是靠这种吸引力结合起来的。形成共价键时，电子云的重叠程度对共价键的强度有极大影响。

原子结构的理论说明，除s轨道的电子云是球形对称以外，其它轨道（如p、d等）的电子云都有一定的方向性。在形成共价

键时，为使电子云达到最大限度的重叠，共价键就有方向性。当一个电子和另一电子配对以后，就不能再和第三个电子配对了，这就是共价键的饱和性。因此共价晶体中各个键之间都有确定的方位，配位数比较小，例如金刚石配位数为4。在共价晶体中束缚在相邻原子间的共有电子不能自由地运动，因此共价晶体的导电能力也很差。共价键分布严格服从键的方向性，使共价晶体具有结构稳定、熔点高、硬度大而脆等特点。

### 1.6.1.3 金属晶体

周期表中I、II、III族元素的单质晶体是典型的金属晶体。这些元素由于原子的最外层电子数少，趋向于失去电子而成为正离子。在这些金属正离子之间，存在着由金属原子中脱落下来的电子。这些电子不象共价键那样主要为两个原子所共有，而是为所有的正离子所共有的，因此它们可以在整个晶体的质点之间运动，称为自由电子。整个晶体就靠这些共有的自由电子与各金属正离子之间的静电引力结合起来。

金属晶体的结构主要由几何因素决定，即符合最密堆积原理。故金属晶体的配位数很高，为8到12。

金属晶体中有大量的自由电子，因此有优良的导电性。当温度升高时，正离子的热振动加剧而干扰自由电子的运动，使电阻加大，故具有负的温度系数。自由电子可被可见光激发，故金属晶体不透明而有光泽。

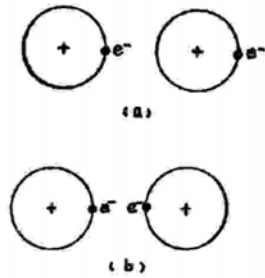
金属晶体依靠自由电子与金属正离子之间引力相结合，没有方向性，因此可以形变而不破坏其结合状况，这样金属晶体就有延展性，便于机械加工。

### 1.6.1.4 范氏力和分子晶体

范氏力可以存在于液体分子之间，也是分子晶体中的主要结合力。分子晶体的基本质点是分子，分子内原子主要是靠共价键结合的。大部分有机化合物的晶体和惰性气体元素的晶体都是分子晶体。此外如I<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>（干冰）、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>的晶体都是分子晶体。分子晶体在形成时不发生价电子的转移和共有，分子与分子之间以范氏力相结合，这是一种很微弱的结合力，因此分子晶体的熔点和硬度都很低，很多分子晶体在室温下已经是气态了。

以范氏力为主要结合力的分子晶体在陶瓷材料中几乎没有，但这种结合力在各种晶体的粉末颗粒之间以及各种层状硅酸盐如滑石、云母等层与层之间却普遍存在。

图1—29分子间的瞬时偶极



范氏力究竟是一种什么结合力呢？它实际上是一种分子偶极矩之间的作用力。它包括色散力、诱导力和取向力三部分。分子可以分为极性分子及非极性分子两大类。我们通常说非极性分子没有偶极矩，是指平均情况。即平均说来，电子云分布所形成的负电荷中心与原子核所具有的正电荷中心是重合在一起的。实际上在每一瞬时，负电荷中心并不和正电荷中心重合，因此每一瞬时都有瞬时偶极矩存在。如图1—29

(a)所示两个偶极矩互相吸引；而如(b)那样两个偶极矩

互相排斥。当两个非极性分子靠近时，它们的瞬时偶极矩会发生同步运动而互相吸引，量子力学的近似计算表明，这种力的大小与分子间的距离七次方成反比，这种由瞬时偶极矩产生的相互作用力就是色散力。

当非极性分子靠近极性分子时，前者受后者永久偶极矩的影响而产生诱导偶极矩，相互间的作用力就是诱导力的来源。极性分子与极性分子间永久偶极矩的相互作用使取向平行，这种作用力就是取向力。

### 1.6.1.5 氢键及氢键晶体

氢原子在分子中与一个原子A键合时，还能形成与另一个原子B的附加键，这个键称为氢键。这个B原子可以是在同一个分子中的原子，也可以在别的分子中。若B及A都是电负性（电负性表示原子获得电子的能力）很强的原子（如F、O、N等），那么氢键也就较强。氢键的产生主要是由于氢与A原子间形成共价键时，共有电子对向A原子强烈偏移，这样氢原子几乎变成一个半径很小的带正电荷的核，因此这个氢原子还可以和B原子相吸引形成这个附加键。所以从这个意义上说氢键可以看成是带有方向性的很强的范氏力，氢键的结合能大约有 $0.2 \times 10^5$ 焦耳/摩尔。比起离子键、共价键等化学键来说这是很小的，但在许多情况下具有重要作用。例如铁电晶体磷酸二氢钾（KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>）就有氢键的结合，在过居里点时相变过程所产生的自发极化与质子H<sup>+</sup>的有序排列密切相关。又如许多含OH<sup>-</sup>离子的陶瓷晶体内部的结合，以及陶瓷表面水蒸汽的吸附等等都有氢键的作用。因为氢原子和它配对的那个原子比较靠近一些，故一般写成A-H……B。以氢键结合起来的晶体称为氢键晶体，冰就是这种晶体的例子。

表1—4一般地比较了各种类型的晶体的结构特点和性能，可参考。

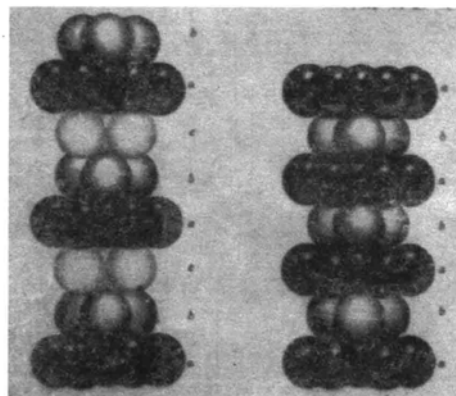
## 1.6.2 球体最紧密堆积原理

晶体中的质点在空间排列的紧密程度，在没有其它因素的影响下（例如价键的方向性、正负离子的相间排列等），是服从最紧密堆积原理的。最紧密堆积的意思是：质点之间的作用力会尽可能使它们占有最小的空间，在这种情况下形成的结构才是最稳定的。堆积的紧密程度可以用空间利用率，即质点体积占据整个空间体积的百分数来表示。

球体的最紧密堆积可分为等径球体和不等径球体的堆积。如果晶体由同一种质点组成，如Cu、As、Au等单质晶体为前一种堆积方式；如由不同的质点组成，如NaCl、MgO等则为后一种堆积方式。

表1—4 各种晶体类型的结构特征和性质对比

晶体类型	离子晶体	共价晶体	金属晶体	分子晶体
晶体结构	键无方向性，但正、负离子必须尽可能地相间排列，有较大的配位数	键有方向性和饱和性，配位数较低	键无方向性，很高的配位数	键无方向性，分子密堆
键强度	中强至强	中强至强	各种强度	弱
力学性质	强度高，硬度大，脆，无延展性	强度高，硬度大，脆，无延展性	各种强度，各种硬度，延展性好	强度低，硬度小
热学性质	低膨胀，高熔点，熔体内为离子	低膨胀，高熔点，熔体内为原子	各种熔点，导热性好	高膨胀，低熔点，熔体内为分子
电学性质	绝缘体，熔体导电	绝缘体，半导体，熔体不导电	良导体，熔体导电	绝缘体，熔体不导电
光学性质	较高折射率，完整晶体多为透明	高折射率	高反射率，不透明	性质为各分子的性质
典型举例	氯化钾	金刚石	铜、铝	有机分子晶体



(a) 立方密堆 (b) 六方密堆  
图1—31 六方密堆和立方密堆

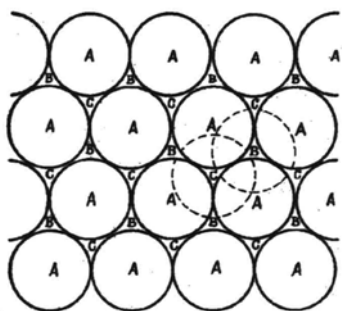


图1—30 圆球的二维密排

等径球体有六方和面心立方两种最紧密堆积方式。

这两种最紧密堆积的方法是：首先假设把原子近似地看成一个一个等径的圆球，那么从几何学的观点来看，图1—30所示的圆球在平面上的排列是一种最紧密的堆积，在排列到第二层时，我们应该把圆球放在B的位置上（或C位）才能得到最紧密堆积。再排到第三层时，就有两种方式了。

(1) 六方密堆 这种方式是把第三层原子的位置与第一层完全重合，即第三层原子都堆在A位置的上面，这样依次排下去就成为ABABAB……的堆积（图1—31b）。在这种堆积的方式中可以找出一个属于六方晶系的晶胞来。这个晶胞内包含两个原子，如图1—32 (a) 所示，其坐标分别为 $000$ 、 $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$ 。如原子为理想的球形，那末晶胞的 $\frac{c}{a}=1.63$ 。很多金属晶体如锌、镁、铍等就是以六方密堆结构排列的。要指出的是A、B这两个圆球（如为锌原子）虽然是同一种原子，但其几何环境是不同的，即它们相互关系是有区别的。如图1—32 (b) 所示，和A及B原子相接触的上、下层的原子所组成的三角形，位置恰好差 $180^\circ$ 。所以，六方密堆是一种晶体结构，而不是一种空间点阵，其点阵还是属于简单六方点阵。

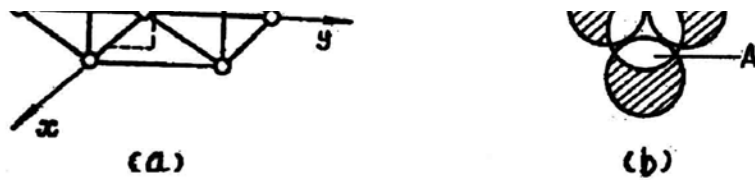


图1—32

(a) 六方密堆中的晶胞 (b) A、B原子的相互关系

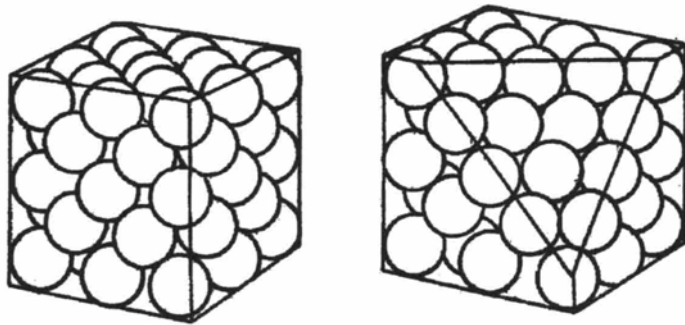


图1—33 立方密堆

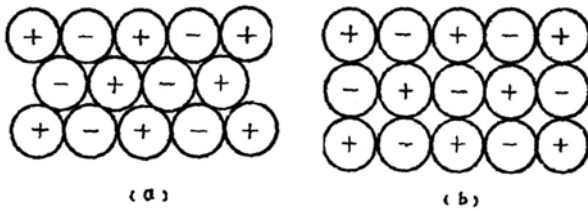
(2) 立方密堆 若第一层及第二层原子分别堆在A及B位上，而第三层原子不与第一层相对，而是堆在C的位置上（图1—30），并依次按ABCABC……规律重复时，如图1—31（a）所示，这种堆积方式称为立方密堆。面心立方点阵中的密排面（111）面就是在[111]方向按这个次序堆积的（图1—33）。这个特点从画面上不大容易看清，如能结合模型看[111]方向上的排列规律就容易了解。按这种方式排列的金属晶体是很多的。

六方密堆和立方密堆是两种最主要的密堆方式，它们的空间利用率也应该是相等的。所以，只要计算一下面心立方点阵（即立方密堆）中结点的空间利用率就可以了。设圆球的半径为r，在（111）面为密排面，[111]方向的圆球是密排的，所以单位晶胞立方体的边 $a=4r/\sqrt{2}$ 在面心立方的晶胞中包含有四个这样的圆球，所以

$$\frac{\text{球体积}}{\text{立方体体积}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3} = 74.05\%$$

空间利用率= (1—2)

值得指出的是，我们上面所列举的是指同一种原子的排列情况，对于尺寸相差不很大的带异性电荷的离子来说，如图1—34（a）中所示这样的排列会导致同号离子间有很大的排斥力，因而就不稳定。在这种情况下宁可排列成图1—34（b）这样，虽然其排列的紧密程度不如（a），



但实际上要比（a）更为稳定。

图1—34 尺寸相同的异号离子在平面上排列的示意图

在实际离子晶体中，正负离子的半径相差往往很大，这样就存在着正离子占据密堆的负离子的空隙的可能，即负离子仍可按六方或立方密堆排列，而正离子则填充在这个密堆结构的空隙中。这种填隙可能使负离子之间的距离均匀地撑开一些，但不会使负离子的密堆结构有很大畸变，这样空间利用率可以提高，而异号离子相间排列的要求也能满足。这种结构特点在氧化物多晶材料中十分普遍。

### 1.6.3 配位数与配位多面体

无机化学介绍络合物的化学键理论时，曾经提到过配位数的概念。在络合物中配位数指的是与中心离子直接成键的配位原子数目。配位数这个概念可以更广泛地用到单质及其他化合物中。在单质中一个原子的最邻近的质点（原子）数即为配位数。在离子晶体中，正负离子是交错排列的。配位数指的是最邻近的异号离子数。因而，正负离子的配位数不一定是相等的。





在晶体结构的研究中，常常用到以分析配位多面体的关系，来描述该晶体结构特点的方法。所谓**配位多面体**，就是指晶体中最邻近的配位原子所组成的多面体。离子晶体中，正离子半径一般较小，负离子半径较大，故负离子的规则排列是基本的，正离子则有规则地处于负离子多面体的间隙中。图1—35给出了阳离子最常见的几种配位方式及相应的配位多面体。图中阴阳离子正好接触，是较为理想的情况。

图1—35 阳离子的几种典型的配位形式及其相应的配位多面体

(A) 三角形配位 (B) 四面体配位 (C) 八面体配位 (D) 立方体配位

## 1.6.4 键参数

结晶化学的基本任务是研究物质的化学组成与它的晶体结构的关系。实际晶体结构是牵涉到很多粒子的多体问题，要用量子力学方法来求解薛定谔方程是十分困难的。因此除了用量子力学这种处理问题的方法即演绎法外，人们还大量采用另一种行之有效的方法，即归纳法。这种方法以量子力学的近似计算结果及定性概念为基础，提出一些经验性的参数。这些参数能反映原子在与其它原子键合过程中所表现的某些性质，因此称为键参数（也有书上称为原子参数）。它们虽然是近似及经验性的，但用它们来说明像物质的化学组成与晶体结构的关系等问题时还是很有有效的，因此受到了普遍重视。我国化学工作者在这方面也做过很多工作，取得了不少成果。在这里我们主要将对原子半径、离子半径及电负性等参数进行讨论。要强调指出的是，这些参数并不是只能应用在研究物质的晶体结构。原则上它可以用来研究材料中与化学键有关的其他物理性质及化学性质。因此化学键参数法实际上可发展成材料设计的经验方法。

### 1.6.4.1 原子半径

除了惰性气体以外，原子通常总是键合在单质或化合物中的。所以很容易理解，元素的原子半径是与其化合环境密切有关的。按照原子间键合的类别，原子半径也可分为共价半径、范德瓦尔斯半径、金属半径及离子半径等数种。一般所谓的原子半径是指共价半径或金属半径。由于电子云是按几率分布在核周围的，按照分子轨道理论电子是共有的，因此不可能找到几率从某一值突然降为零的界限，也就是说很难对原子或离子的半径下一个严格的定义。因此无论是原子半径还是离子半径，都只是近似地反映原子在与其它原子键合过程中，所表现出某些性质的近似参数。

在分子或晶体中，无论是同类原子或异类原子在结合时总必须保持一定间距。这种间距可以用电子衍射及X线衍射等方法测出。因此我们可以把分子或晶体内部原子或离子的中心间距定义为两个原子或离子的半径之和。

同种元素的两个原子以共价单键连接时，它们核间距的一半就称为该原子的共价半径。更确切地说是单键共价半径。不难理解，双键及叁键的共价半径比同一种元素的单键共价半径要来得小，因为双键及叁键较单键结合力强，因而原子相互靠得更紧。

在金属晶体中，金属原子核间距离的一半则称为金属半径。原子的金属半径一般比它的单键共价半径大10—15%。金属半径值是指配位数为12时的情况，由于金属晶体绝大多数是立方密堆或六方密堆结构，故其配位数为12。

在对非金属元素的分子晶体中的原子间距进行测定时，发现在晶体中原子有两种类型的近邻间距。一种是由共价键结合起来的原子间距，这个间距就是共价半径的两倍。另外还有一种较大的间距，即为相邻分子间的原子间距，这个间距的一半就是所谓范德瓦尔斯半径。如在氯分子晶体中，氯原子有两个邻近距离，一个是0.198nm，另一个是0.360nm。这就是说氯的共价半径是0.099nm，而范德瓦耳斯半径为0.180nm。

### 1.6.4.2 离子半径

离子半径大小的确定要比共价半径来得复杂些，因为X线实验所能测得的正确数据只是离子化合物中正负离子之间的距离 $r_0$ ，即 $r_0 = r^+ + r^-$ ，我们很难精确地确定正负离子的分界线在那里。更重要的是，我们把离子看成是正负电荷中心重合的球形对称粒子与晶体中实际情况是否一致？在实际晶体中，每个离子都处在其他离子所形成的电场之中。因此每个离子都会受这个电场作用，而在不同程度上发生正负电荷中心位置的相对位移，这种现象称为极化。极化使离子的电子云发生变形而偏离球形。极化使离子晶体的结合力性质发生改变，极化程度愈高，结合力中的共价键成分愈高。因此，大多数实际化合物的晶体结合中总包含着不同程度的共价键成分，存在着正负离子电子云的交迭，这样问题就更复杂了，但近似地看来，在典型的离子晶体中，当离子极化并不是重要因素时，把正负离子看成是球形对称还是可以的。

实验证明，离子晶体中的正负离子间有确定的平衡距离。设想这是因为正负离子都有一定的“势力范围”，在这范围内不允许其它离子轻易侵入，而离子半径就是这种“势力范围”的尺度。下面我们从一组数据来说明这种设想的依据。表1—4是由实验测得的碱金属卤化物的正负离子间距 $r_0$ 。该表中除了三个化合物CsCl、CsBr、CsI外，其余化合物的晶体结构全部是氯化钠型的。由于晶体结构类型对离子半径数据会有一定影响，我们暂不考虑所有Cs化合物的情况。

这个表中括弧内的数据是代表相邻两个化合物之间离子间距 $r_0$ 之差。假设在同一种晶体结构类型中，同一种离子半径的值在不同化合物中是不变的，例如LiF及LiCl中的 $r_{Li}^+$ 的大小是不变的，那末通过简单的代数运算

$$r_{Li}^+ + r_{Cl}^- = 2.57 (10^{-1}nm)$$

$$r_{Li}^+ + r_{F}^- = 2.01 (10^{-1}nm)$$

两式相减就可以知道： $r_{Cl}^- - r_{F}^- = 0.56 (10^{-1}nm)$ ，这就是说括弧内的数据所代表的是相邻两种离子半径之差。用这样的方法



该注意的。

### 1.6.4.3 离子的极化

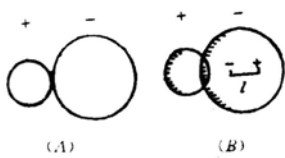
在讨论离子半径时，实际是把离子作为点电荷来考虑，就是认为离子的正负电荷的重心是重合的且位于离子的中心。但是，离子在外电场作用下，其正负电荷的中心就不再是重合的，就会产生偶极现象（如图1—37）。这时离子的形状不再是球形，其大小也发生了变化。因此，离子的极化是指离子在外电场的作用下，改变其形状和大小的现象。

在离子晶体结构中，阴、阳离子都受到相邻异号离子电场的作用而被极化，同时，它们本身的电场又对邻近异号离子起极化作用。因此，极化包括两个方面：

- (1) 一个离子在其它离子所产生的外电场的作用下发生极化，即被极化。
- (2) 一个离子以其本身的电场作用于周围离子，使其他离子极化，即主极化。

对于被极化程度的大小，可以用极化率 $\alpha$ 来表示：

$$\alpha = \bar{\mu} / F$$



式中 $F$ 为离子所在位置的有效电场强度， $\bar{\mu}$ 为诱导偶极矩： $\bar{\mu} = e \cdot l$ ， $e$ 为电荷、 $l$ 为极化后正负电荷中心的距离。表1—6给出一些离子的离子半径和 $\alpha$ 值。

主极化能力的大小，可用极化力 $\beta$ 来表示：

$$\beta = W / r^2$$

式中 $W$ 为离子的电价， $r$ 为离子半径。

在离子晶体中，一般阴离子半径较大，易于变形而被极化，而主极化能力较低。阳离子半径相对较小，当电价较高时其主极化作用大，而被极化程度较低。

表1—6 一些主要离子的半径和 $\alpha$ 值

离子	离子半径 (nm)	极化率 $\alpha$ $\times 10^3$ (nm) <sup>3</sup>	离子	离子半径 (nm)	极化率 $\alpha$ $\times 10^3$ (nm) <sup>3</sup>	离子	离子半径 (nm)	极化率 $\alpha$ $\times 10^3$ (nm) <sup>3</sup>
Li <sup>+</sup>	0.059	0.031	B <sup>3+</sup>	0.011	0.003	F <sup>-</sup>	0.133	1.04
Na <sup>+</sup>	0.099	0.179	Al <sup>3+</sup>	0.039	0.052	Cl <sup>-</sup>	0.181	3.66
K <sup>+</sup>	0.137	0.83	Y <sup>3+</sup>	0.090	0.55	Br <sup>-</sup>	0.196	4.77
Ca <sup>2+</sup>	0.100	0.47	C <sup>4+</sup>	0.015	0.0013	I <sup>-</sup>	0.220	7.10
Si <sup>2+</sup>	0.118	0.86	Si <sup>4+</sup>	0.026	0.0165	Γ <sup>-</sup>	0.140	3.88
Ba <sup>2+</sup>	0.135	1.55	Ti <sup>4+</sup>	0.061	0.185	O <sup>2-</sup>	0.184	10.20
						S <sup>2-</sup>		

表1—7 离子极化对卤化银晶体结构的影响

	AgCl	AgBr	AgI
Ag <sup>+</sup> 和X <sup>-</sup> 的半径之和 (nm)	0.115+0.181=0.296	0.115+0.196=0.311	0.115+0.220=0.335
Ag <sup>+</sup> 和X <sup>-</sup> 的实际距离 (nm)	0.277	0.288	0.299
极化靠近值	0.019	0.023	0.036
r <sup>+</sup> /r <sup>-</sup> 值	0.635	0.587	0.532
实际配位数	6	6	4
理论结构类型	NaCl	NaCl	NaCl
实际结构类型	NaCl	NaCl	立方ZnS

离子晶体中，由于离子极化，电子云互相穿插，缩小了阴、阳离子之间的距离，使离子的配位数、离子键的键性以至晶体的结构类型发生变化。表1—7是银的三个卤化物由于阴离子不同、 $\alpha$ 值的不同，以至在离子的配位数、键性和晶体结构类型上发生的变化。

### 1.6.6.4 电负性

在晶体结构中，纯粹的离子键及共价键的结合实际上是不多的。因此有必要对离子键及共价键的过渡问题作一讨论。鲍林曾指出用元素电负性的差值 $\Delta X = X_A - X_B$ 来计算化合物中离子键的成分。图1—38列出了元素的电负性值以及电负性差值与离子键分数的关系。如对于NaCl， $\Delta X = 3.0 - 0.9 = 2.1$ ，以离子键为主；SiC， $\Delta X = 2.5 - 1.8 = 0.7$ ，以共价键为主，而SiO<sub>2</sub>中， $\Delta X = 3.5 - 1.8 = 1.7$ ，Si—O键既有离子性也有共价性。因此，可以看出，两个元素电负性的差值越大，结合时离子键的成分越高。反之，共价键的成分为主；必须说明，以电负性差值判断离子键的分数仅有定性的参考价值。因为，对电负性这一概念还有争议。

图1—38 电负性差值与离子键分数的近似关系

## 1.6.5 鲍林规则

从已知的大量实验数据和离子晶体的结合能理论中，人们归纳和推导出了有关离子晶体结构与其化学组成关系的一些基本规律，这就是有名的鲍林规则。鲍林规则是从实践基础上概括出来的，虽然它也有一定的理论依据，但毕竟它还是经验性的。因此它只能说明一般的情况，在鲍林规则中所依据的主要参数是离子半径，而前一节我们已经指出离子半径的概念还有不确切的成分，加以很多晶体都含有共价键成分，所以出现一些例外完全是可以理解的。

### 1.6.5.1 鲍林第一规则——负离子配位多面体规则

鲍林第一规则认为离子化合物中“在正离子的周围形成一负离子配位多面体，正负离子之间的距离取决于离子半径之和，

而配位数则取决于正负离子半径之比”。

表1—8 负离子多面体与 $r^+/r^-$ 的关系

负离子多面体	正离子配位数	$r^+/r^-$ 的最小值
二十面体	12	0.904
立方体	8	0.732
正八面体	6	0.414
正四面体	4	0.225
三角形	3	0.155

由于负离子半径一般较正离子为大，故正离子处于负离子的多面体间隙中。按离子晶体结合能理论，正负离子之间的平衡距离 $r_0=r^++r^-$ ，相当于能量最低状态，也就是最稳定的状态，因此离子晶体结构应该满足正负离子半径之和等于平衡距离这个条件。假若负离子多面体的间隙等于或小于正离子半径，这个条件就可以满足，如图1—39中（a）、（b）的情况。当正离子半径小于负离子多面体间隙时， $r^++r^-<r_0$ ，则晶体处于能量较高状态而不稳定，如图1—39（c）所示。多面体类型不同，多面体的间隙也不同，对于一定的多面体类型来说，在负离子相互接触时，这个间隙可容纳的最大的离子半径，是多面体负离子半径的函数。因此对每一种负离子多面体都有一个 $r^+/r^-$ 的最小值，若 $r^+/r^-$ 小于这个特定值，就相当于图1—39（c）中的情况，因而就不稳定。表1—8列出了不同负离子多面体与其允许的最小半径比 $r^+/r^-$ 的关系。

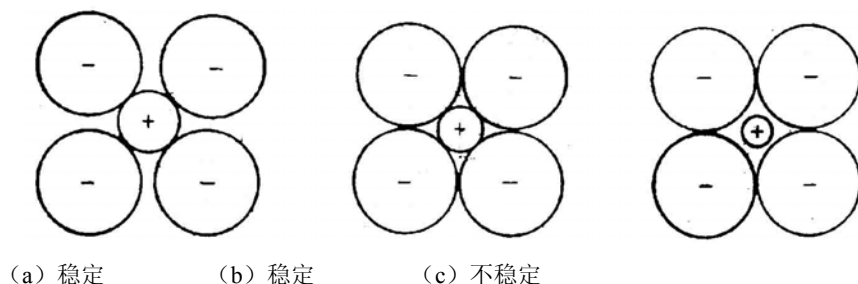
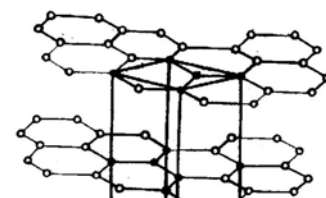


图1—39 稳定和不安定配位结构示意图

氧化物结构在无机材料中占有特别重要的地位，表1—9给出了各种氧化物晶体中正离子的氧离子配位数实际值。

表1—9 各种正离子的氧离子配位数

氧离子配位数	正离子
3	$B^{3+}, C^{4+}, N^{5+}$
4	$Be^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}, Si^{4+}, P^{5+}, S^{6+}, Cl^{7+}, V^{5+}, Cr^{6+}, Mn^{7+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Ge^{4+}, As^{5+}, Se^{6+}$
6	$Li^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Se^{3+}, Ti^{4+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}$
6 ~ 8	$Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Y^{3+}, Zr^{4+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}$ / mmc, 晶胞常数 $a=2.712$ (10-1nm), $c=4.314$ (10-1nm) 配位数CN=12, 晶胞
8 ~ 12	中原子数目Z=2, 成六方最紧密堆积。属于钅型结构的有Mg、Zn、Rh、Sc、Gd、Y、Cd等单质晶体。其晶体结构如图1—47所示。  过渡金属单质，由于d层电子的缘故，其晶体结构有多种变体，如Fe有三种变体，Mn有5种变体等。 稀土金属单质，由于最外电子层为s电子，所有的晶体结构均属于等径圆球的最紧密堆积。  氢(H)与锂(Li)有类似的外层电子构型，锂是典型的金属，从理论上讲，氢也应属于金属晶体，但迄今为止，尚未合成出氢的晶体。  1.7.1.2 稀有气体的晶体结构 稀有气体以单原子分子存在。稀有气体的电子层全部充满电子，低温下，原子与原子间通过微弱的范德瓦耳键凝聚成晶体，可以看成原子以等径球体作最紧密堆积形成晶体。氦(He)晶体结构属于A <sub>3</sub> 型结构，而氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)的晶体结构均属于A <sub>1</sub> 型结构。  1.7.1.3 非金属单质的晶体结构 图1—48石墨的晶体结构 在非金属单质的分子或晶体结构中，原子间的结合力多为共价键，由于共价键具有饱和性，因而每个原子所形成的共价键的数目受到原子自身电子结构的限制，即受到它本身所提供的与其它原子组成共用电子对的数目所制约。从而人们总结出(8-N)规则，N为非金属元素在周期表中所处的族数，(8-N)为原子成键



时共价键的数目。如第VIIA族卤素原子的共价键数目为 $8-7=1$ 。F、Cl、Br、I原子

通过共用一个电子对而形成双原子分子，当这些分子组成晶体时，分子间是靠范德瓦耳键结合起来的。第IVA族的碳、硅、锗和锡原子的共价键数目为 $8-4=4$ 。碳具有多种同素异构体。在常温常压下，常见的为立方金刚石和六方石墨晶体。石墨是一种高温耐火材料，它对熔融金属、炉渣和其它腐蚀介质均不起作用，热膨胀系数小，温度升高时尺寸稳定，易加工，而且高温下仍有较高的强度，良好的抗热震性，在还原气氛下是理想的高温材料。其最主要的用途是作电极及发热体，也可作模具及耐火炉衬，也能作为高温结构材料用于火箭、喷气机等高温部位。

石墨属于六方晶系，空间群为 $P6/mmc$ ，晶胞常数 $a_0=2.456(10^{-1}nm)$ ， $c_0=6.696(10^{-1}nm)$ 。CN=12，每个晶胞中原子数目 $Z=4$ ，坐标为 $000$ ， $00\frac{1}{2}$ ， $\frac{1}{3}\frac{2}{3}0$ ， $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$ 。在石墨结构中，层与层之间距离为 $c_0=3.35(10^{-1}nm)$ ，而层内碳原子的最短距离为 $\frac{a_0}{2} \frac{1}{\sin 60^\circ} = 1.42(10^{-1}nm)$ ，在两层之间碳原子间距比层内碳原子间距大得多，层状结构的特点很明显。其晶体结构如图1—48所示。其中，粗线及实心圆点表示一个晶胞的情况。六方氮化硼与石墨有类似的结构。

金刚石是具有最高硬度的材料，立方金刚石的空间群为 $Fd\bar{3}m$ ，晶胞常数 $a_0=3.5668(10^{-1}nm)$ 其晶体结构见图1—20。在晶体中每个碳原子与四个相邻的碳原子以共价键( $sp^3$ 杂化轨道)结合形成四面体结构。C—C键的键长为 $1.544(10^{-1}nm)$ ，从四面体中心碳原子指向四顶角碳原子的键角为 $109^\circ 28'$ 。由于每个碳原子与四个不共面的碳原子相联结，因而不能形成封闭分子，而只能形成一种在三维空间无限延伸的大分子。

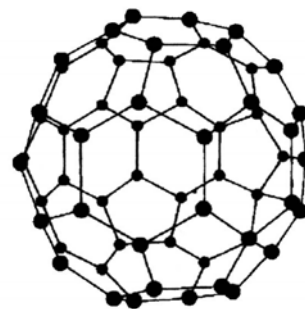


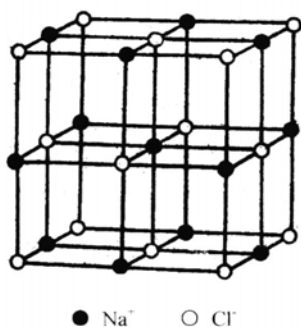
图1—49  $C_{60}$ 分子结构示意图

$C_{60}$ 又名“巴基球”，是60个碳原子按照一定结构组合成的球状分子。1996年，3位科学家因在80年代发现了“巴基球”而荣获当年的诺贝尔化学奖。 $C_{60}$ 分子的结构见图1—49，它是由二十面体截取十二个顶角而得到的。碳原子占据的60个顶点位于一个半径为 $0.355nm$ 的球面上。它含有两种不等价的化学键，分别称为单键和双键，键长分别为 $0.145nm$ 和 $0.140nm$ ，所有的五元环均由单键构成，而六元环由单键和双键交替构成。这些单、双键既不是石墨那样的 $sp^2$ 杂化，也不象金刚石那样的 $sp^3$ 杂化，而是介于两者之间。

与石墨化学组成相同但结构非常特别的是纳米碳管，典型的纳米碳管完全由六边形组成，10个六边形围成一圈便是一根最简单的“纳米碳管”。纳米碳管的强度比钢高100倍，而同体积的重量只有钢的六分之一，将是高强度纤维最佳的首选材料，还可被用于超微导线、超微开关及纳米级的电子电路。

## 1.7.2 二元化合物典型的晶体结构

### 1.7.2.1 NaCl型结构



NaCl的晶体结构见图1—51所示，它属于立方晶系，面心立方点阵，空间群为 $Fm\bar{3}m$ 。 $a_0=0.563nm$ ， $Na^+$ 及 $Cl^-$ 各位于面心立方点阵的结点位置上，这两个点阵相距 $1/2$ 的晶胞边长。正负离子半径比为 $0.54$ 左右，在 $0.732\sim 0.414$ 之间，正负离子配位均为6。这个结构实际上相当于较大的负离子作立方密堆，而较小的正离子则占据所有的八面体空隙。

图1—50 NaCl的晶体结构

对于晶体结构的描述通常有三种方法，一是用坐标系的方法，给出单位晶胞中各个质点的空间坐标，就能清楚地了解晶体的结构。对于NaCl晶胞而言，分别标出4个 $Cl^-$ 和 $Na^+$ 离子的坐标即可(图1—50)。其中 $Cl^-$ ： $000$ ， $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ， $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ， $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ； $Na^+$ ： $00\frac{1}{2}$ ， $\frac{1}{2}00$ ， $0\frac{1}{2}0$ ， $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 。这种方法描述晶体结构是最规范的。但有时为了比较直观地理解晶体结构，还可采用以下两种描述晶体结构的方法。

以球体紧密堆积的方法描述晶体结构。这对于金属晶体和一些离子晶体的结构描述很有用。金属原子往往按紧密堆积排列，离子晶体中的阴离子也常按紧密堆积排列，而阳离子处于空隙之中。例如NaCl晶体，可以用 $Cl^-$ 离子按立方紧密堆积和 $Na^+$ 离子处于全部八面体空隙之中来描述。如果对球体紧密堆积方式比较熟悉，那么，用这种方法描述晶体结构就很直观。

以配位多面体及其连接方式描述晶体结构。对结构比较复杂的晶体，使用这种方法，是有利于认识和理解晶体结构的。例如，在硅酸盐晶体结构中，经常使用配位多面体和它们的连接方式来描述。而对于结构简单的晶体，这种方法并不一定感到很方便。如NaCl晶体结构中，Na<sup>+</sup>离子的配位数是6，构成Na-Cl八面体。NaCl结构就是由Na-Cl八面体以共棱的方式相连而成。以上三种描述晶体结构的方法，在下面讨论晶体结构时都会用到。

属于NaCl型结构的AB化合物很多，包括碱金属卤化物和碱土金属的氧化物。表1—13列举了部分NaCl型晶体结构的化合物及其点阵常数。

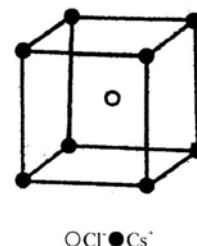
表1—13 NaCl型晶体结构举例

化合物	晶胞常数 (10 <sup>-1</sup> nm)	化合物	晶胞常数 (10 <sup>-1</sup> nm)	化合物	晶胞常数 (10 <sup>-1</sup> nm)
NaCl	5.628	CdO	4.70	LaN	5.275
NaI	6.462	CoO	4.25	TiC	4.320
MgO	4.203	MnO	4.435	ScN	4.44
CaO	4.797	FeO	4.332	CrN	4.14
SrO	5.15	NiO	4.168	ZrN	4.61
BaO	5.523	TiN	4.235		

在NaCl型结构的氧化物中，碱土金属氧化物中的正离子除Mg<sup>2+</sup>以外均有较大的离子半径。EN-US>Sr<sup>2+</sup>及Ba<sup>2+</sup>与O<sup>2-</sup>的离子半径比已超过0.732，因此氧离子的密堆已受到畸变，在结构上比较开放，容易被水分子渗入而水化。在制备材料生产工艺中如果有游离的碱土金属氧化物如CaO、SrO、BaO等存在，由于这些氧化物的水化会使材料性能发生较大的变化。NaCl型结构的晶体中，LiF、KCl、KBr和NaCl等晶体是重要的光学材料。LiF晶体能用于紫外光波段，而KCl、KBr和NaCl等晶体适用于红外光波段，可用于制作窗口和棱镜等，PbS等晶体是重要的红外探测材料。

### 1.7.2.2 CsCl型结构

CsCl结构见图1—51所示，属于立方晶系，简单立方点阵 (Cs<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>各一套)，空间群为Pm3m。每个晶胞内含两个原子，Cs<sup>+</sup>:  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ; Cl<sup>-</sup>: 000。正负离子半径之比为0.93，大于0.732，故负离子多面体为正六面体，配位数为8。CsCl的晶胞常数a=4.110 (10<sup>-1</sup>nm)。

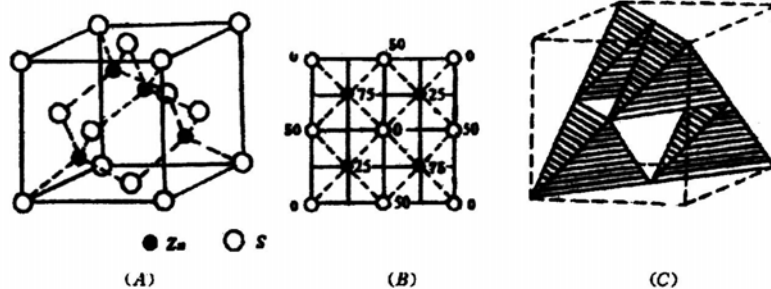


属于CsCl结构的晶体有CsBr、CsI、NHCl等。

### 1.7.2.3 立方ZnS (闪锌矿) 型结构

立方ZnS (闪锌矿) 型结构如图1—52所示，属于立方晶系，面心立方点阵，空间群F $\bar{4}3m$ ，a =5.4 (10<sup>-1</sup>nm)，Z=4。硫位于面心点阵的结点位置上，锌位于另一套这样的点阵位置上，两者在体对角线相上对位移1/4。Zn<sup>2+</sup>离子的配位数是4，S<sup>2-</sup>离子的配位数也是4。若把S<sup>2-</sup>离子看成立方最紧密堆积，则Zn<sup>2+</sup>离子充填于二分之一的四面体空隙之中。ZnS晶胞中质点的坐标是S<sup>2-</sup>:  $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ; Zn<sup>2+</sup>:  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ 。图1—52 (B) 是立方ZnS结构的投影图，相当于图1—52 (A) 的俯视图。图中数字为标高。0为晶胞的底面位置，50为晶胞二分之一标高，25和75分别为四分之一和四分之三的标高。根据晶体结构中所具有的平移特性，0和100，25和125等都是等效的。图1—52 (C) 则是按多面体连接方式表示的立方ZnS结构。它是由Zn—S四面体以共顶的方式相连而成。

图1—52 CsCl 结构



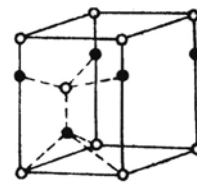
属于闪锌矿结构的晶体有β-SiC、GaAs、AlP、InSb等。

图1—53 闪锌矿晶体结构

### 1.7.2.4 α-ZnS (纤锌矿) 型结构

纤锌矿晶体结构为六方

图1—54纤锌矿结构



晶系P6<sub>3</sub>mc空间群，晶胞参数为 $a_0=0.382\text{nm}$ ， $c_0=0.625\text{nm}$ ， $Z=2$ 。六方ZnS晶胞中质点的坐标是 $S^{2-}$ ： $000$ ， $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$ ； $Zn^{2+}$ ： $00u$ ， $\frac{2}{3}\frac{1}{3}(u-\frac{1}{2})$ 。其中 $u=0.875$ 。图1—54是六方ZnS的晶胞， $Zn^{2+}$ 离子的配位数是4， $S^{2-}$ 离子的配位数也是4。在纤锌矿结构中， $S^{2-}$ 离子按六方紧密堆积排列， $Zn^{2+}$ 离子充填于二分之一的四面体空隙中。属于纤锌矿结构的晶体有BeO、ZnO和AlN等。

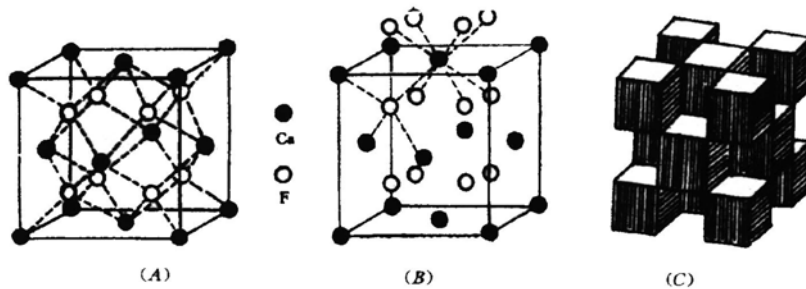
BeO陶瓷熔点高达2500℃以上，其导热系数为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷的15~20倍。BeO对辐射具有相当稳定性，可作为核反应堆中的材料。但BeO的粉末及蒸汽有剧毒，生产中要严格控制。

AlN陶瓷导热系数很高（单晶实测为250W/mK），散热能力强，可作为半导体芯片的基板材料。AlN陶瓷的金属化性能较好，可替代有毒的BeO瓷在电子工业中广泛应用，用作微波输能窗等等。

以上讨论了AX型二元化合物的几种晶体结构类型。从CsCl、NaCl和ZnS中阴、阳离子的半径比值看， $r_+/r_-$ 是逐渐下降的。对于CsCl、NaCl而言，是典型的离子晶体，离子的配位关系是符合鲍林规则的。但是，在ZnS晶体中，已不完全是离子键，而是由离子键向共价键过渡。这是因为 $Zn^{2+}$ 是铜型离子，最外层有18个电子，而 $S^{2-}$ 离子的极化率 $\alpha$ 值又高达 $10.2 \times 10^{-3}(\text{nm})^3$ ，所以在ZnS晶体结构中，离子极化是很明显的。从而改变了阴、阳离子之间的距离和键的性质。这在ZnO的结构中也可以明显看到。按ZnO的 $r_+/r_-$ 值， $Zn^{2+}$ 离子的配位数应为6，应属于NaCl型结构。而实际上ZnO是纤锌矿结构， $Zn^{2+}$ 离子的配位数为4。其原因就是因为ZnO中的离子极化，使 $r_+/r_-$ 下降，从而导致配位数和键性的变化。

所以，晶体结构不仅与离子半径比即几何因素有关，而且还与晶体中离子或原子间化学键类型有关。这一点在本章1.7.6小节中将作进一步讨论。

### 1.7.2.5 $CaF_2$ （萤石）型结构



萤石晶体结构是立方晶系 $Fm\bar{3}m$ 空间群， $a_0=0.545\text{nm}$ ， $Z=4$ 。图1—55 (A) 是萤石晶体结构，可以看到， $Ca^{2+}$ 位于立方体心的结点位置上， $F^-$ 位于立方体内八个小立方体的中心。 $Ca^{2+}$ 的配位数为8，而 $F^-$ 的配位数是4。 $CaF_2$ 晶胞中质点的坐标可表示为 $Ca^{2+}$ ： $000$ ， $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ， $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ， $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ； $F^-$ ： $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ， $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ ， $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ， $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ ， $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ ， $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$ ， $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$ ， $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ 。如果用紧密堆积排列方式考虑，可以看作由 $Ca^{2+}$ 按立方紧密堆积排列，而 $F^-$ 离子充填于全部四面体空隙之中。此外，图1—54 (C) 还给出了 $CaF_2$ 晶体结构以配位多面体相连的方式。图中立方体是Ca-F立方体， $Ca^{2+}$ 离子位于立方体中心， $F^-$ 离子位于立方体的顶角，立方体之间以共棱关系相连。在 $CaF_2$ 晶体结构中，由于以 $Ca^{2+}$ 离子形成的紧密堆积中，八面体空隙全部空着，因此，在结构中，八个 $F^-$ 离子之间就有一个较大的“空洞”，这些“空洞”为 $F^-$ 离子的扩散提供了条件。所以，在萤石结构之中，往往存在着负离子扩散机制。

图1—54  $CaF_2$ （萤石）晶体结构

属于萤石型结构的晶体有 $BaF_2$ 、 $PbF_2$ 、 $SnF_2$ 、 $CeO_2$ 、 $ThO_2$ 、 $UO_2$ 等。低温型 $ZrO_2$ （单斜晶系）的结构也类似于萤石结构。其晶胞参数为 $a_0=0.517\text{nm}$ ， $b_0=0.523\text{nm}$ ， $c_0=0.534\text{nm}$ ， $\beta=99^\circ 15'$ 。在 $ZrO_2$ 结构中 $r_+/r_-=0.6087$ ，因此， $Zr^{4+}$ 的配位数为8是不稳定的。实验证明， $ZrO_2$ 中 $Zr^{4+}$ 的配位数为7。因而，低温型 $ZrO_2$ 的结构，相当于是扭曲和变形的萤石结构。

此外，还存在着一种结构与萤石完全相同，只是阴、阳离子的位置完全互换的晶体，如 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 等。其中 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 离子占有萤石结构中 $F^-$ 的位置，而 $O^{2-}$ 离子占 $Ca^{2+}$ 的位置，这种结构称为反萤石结构。

### 1.7.2.6 金红石结构

金红石是 $TiO_2$ 的一种通常的晶体结构类型， $TiO_2$ 还有板钛矿及锐钛矿结构，但金红石是稳定型的结构。





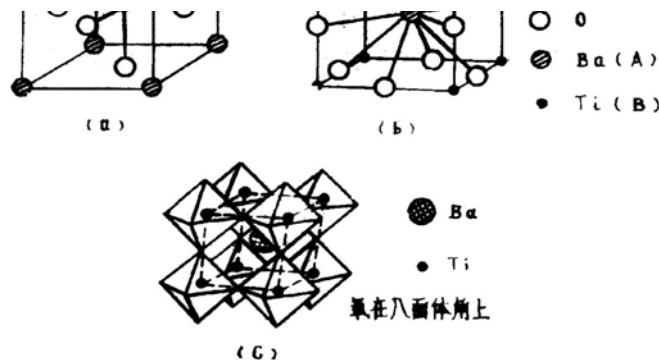


图1—59是它的晶胞图，(a)、(b)表示了两种不同的绘制法，实则上是一样的。这个结构可以这样来看，氧离子与较大的正离子(如Ba<sup>2+</sup>)一起按立方密堆排列，而较小的正离子B(如Ti<sup>4+</sup>)在八面体间隙中。

理想的钙钛矿结构属立方晶系，简单立方点阵，空间群为Pm3m，每个晶胞包一个分子即五个离子，如图1—59(a)的离子

坐标为：Ba<sup>2+</sup>：000；Ti<sup>4+</sup>： $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ， $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ， $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ， $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 。

Ba<sup>2+</sup>的配位数为12，Ti<sup>4+</sup>的配位数为6，Ti<sup>4+</sup>在氧八面体中心，这些氧八面体共顶点，而Ba<sup>2+</sup>在八个八面体的空隙中，如图1—59(c)所示。从几何关系可以知道，这种结构的三种离子的半径应有如下关系

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O)$$

式中r<sub>A</sub>、r<sub>B</sub>、r<sub>O</sub>分别代表A、B和氧离子的半径。事实上，A离子可比氧离子稍大或稍小，B离子的尺寸也有一个波动范围，只要满足以下关系即可：

$$r_A + r_O = t \sqrt{2} (r_B + r_O)$$

式中t为容差因子，其值在0.77~1.1之间。

由于钙钛矿结构中存在着这个容差因子，加上A、B离子的价数不一定局限于二价和四价，因此，钙钛矿结构所包含的晶体种类十分丰富，表1—14列出一些属于钙钛矿型结构的主要晶体。

表1—4 钙钛矿型结构晶体举例

氧化物 (1+5)	氧化物 (2+4)		氧化物 (3+3)		氟化物 (1+2)
NaNbO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub>	SrZrO <sub>3</sub>	CaCeO <sub>3</sub>	YAlO <sub>3</sub>	KMgF <sub>3</sub>
KNbO <sub>3</sub>	SrTiO <sub>3</sub>	BaZrO <sub>3</sub>	BaCeO <sub>3</sub>	LaAlO <sub>3</sub>	KNiF <sub>3</sub>
NaWO <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>	PbCeO <sub>3</sub>	LaCrO <sub>3</sub>	KZnF <sub>3</sub>
	PbTiO <sub>3</sub>	CaSnO <sub>3</sub>	BaPrO <sub>3</sub>	LaMnO <sub>3</sub>	
	CaZrO <sub>3</sub>	BaSnO <sub>3</sub>	BaHfO <sub>3</sub>	LaFeO <sub>3</sub>	

钙钛矿型结构材料大多存在着晶型转变，一般说来其高温型是立方对称的，在经过某临界温度后发生畸变使对称性降低，但离子排列的这种八面体关系仍然保持着。这种畸变在原胞的一个轴向发生就变成四方晶系；若在两个轴向发生不同程度的伸缩就畸变成正交晶系；在体对角线[111]方向的伸缩畸变会使某些晶体变成有自发偶极矩的铁电相或反铁电相。

### 1.7.3.2 钛铁矿(FeTiO<sub>3</sub>)型结构

钛铁矿型结构材料与 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>类同，所不同的只是 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的三价铝离子被钛铁矿型中的二价和四价正离子(或一价及五价正离子)相间替换而已，这种替换使其晶体结构的对称性降低了。属于这种类型的材料在电子材料中比较重要的是铌酸锂(LiNbO<sub>3</sub>)及钽酸锂，这是两种电光、声光晶体材料。

### 1.7.3.3 方解石(CaCO<sub>3</sub>)型结构

方解石型结构包括二价金属离子的碳酸盐，方解石CaCO<sub>3</sub>、菱镁矿MgCO<sub>3</sub>、菱锌矿ZnCO<sub>3</sub>、菱铁矿FeCO<sub>3</sub>和菱锰矿MnCO<sub>3</sub>等，均为菱形(三方)晶系。方解石的晶体结构，可以看成是在立方NaCl结构中，Ca<sup>2+</sup>离子代替了Na<sup>+</sup>离子的位置，而[CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>离子代替了Cl<sup>-</sup>的位置，然后再沿[111]方向挤压，而使面交角为101° 55'，即得方解石的菱形晶格。CaCO<sub>3</sub>除了能以方解石结构存在外，还可以文石结构存在，文石属于正交晶系。

ABO<sub>3</sub>型化合物究竟以钙钛矿型、钛铁矿型还是方解石或文石型出现很大关系，一般规律为：

t>1.1 以方解石或文石型存在；

1.1>t>0.77 以钙钛矿型存在；

t<0.77 以钛铁矿型存在。

### 1.7.4 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(尖晶石)型结构

AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>型化合物中重要的一种结构就是尖晶石结构，属于尖晶石结构的化合物有一百多种，其中A可以是Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>等二价金属离子；B可以是Al<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Ga<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Co<sup>3+</sup>等三价金属离子。正离子A与B的总

电价为8，氧离子作立方密堆，A与B则填充在氧离子的间隙中。

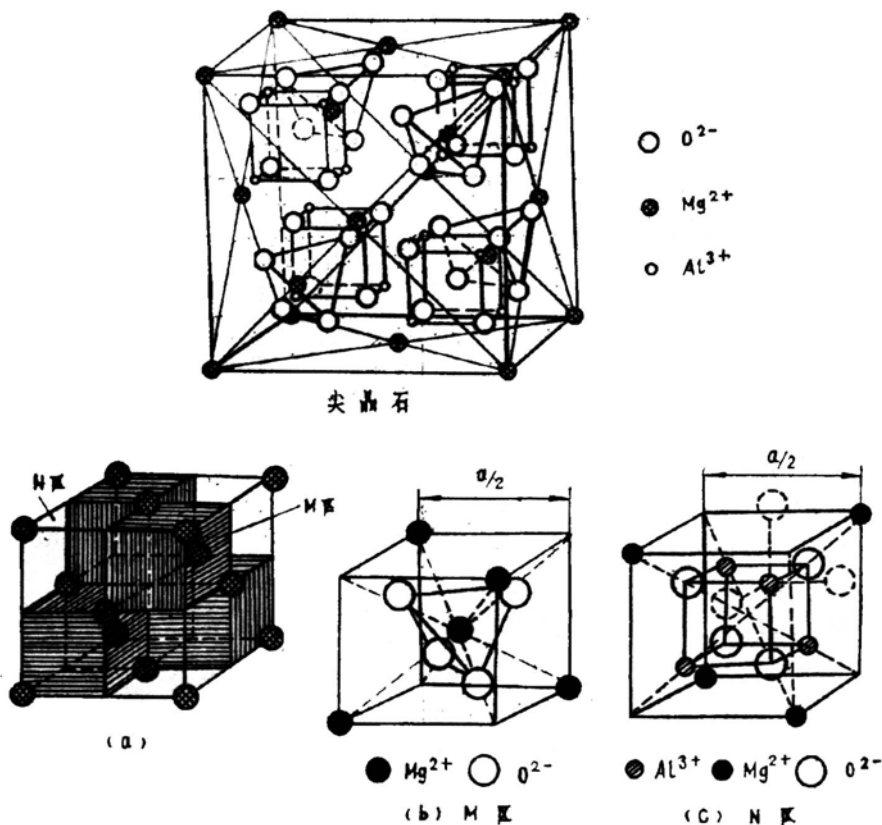


图1—61是典型的尖晶石结构MgAlO<sub>4</sub>晶胞图，属于立方晶系Fd3m空间群。a<sub>0</sub>=0.808nm，Z=8。每个晶胞中包含8个分子，共56个离子。将尖晶石晶胞分为八个小立方体，如图1—60 (a) 所示，共面的小立方体是不同类型的 (M区与N区)，而共棱的小立方体是相同类型。图中示出了两类小立方体中的离子排列情况 (图b为M区，图c为N区)。尖晶石晶胞中32个氧离子作立方密堆时有64个四面体间隙和32个八面体间隙，但是正离子占据的间隙只有24个，所以空位很多。

图1—60 尖晶石结构

尖晶石结构可分为正型和反型，在正型尖晶石结构中A<sup>2+</sup>都占据氧的四面体间隙，共8个 (图1—61 (b))；B<sup>3+</sup>则占据八面体间隙位置，共16个 (图2—16 (c))。在反尖晶石结构中，A<sup>2+</sup>占据八面体间隙位置，而B<sup>3+</sup>则占据8个八面体间隙和8个四面体间隙。属于这种反型尖晶石结构的著名材料就是铁氧体，如磁铁矿Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>也可看成是Fe<sup>2+</sup>Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>4</sub>。表1—15列出一些主要的尖晶石型结构晶体。

表1—15 尖晶石型结构晶体举例

氟、氰化合物	氧化物			硫化物	
BeLi <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	TiMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnCrO <sub>4</sub>	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
MoNa <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	VMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CdCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
ZnK <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub>	MgV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
CdK <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub>	ZnV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeNi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
MgK <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub>	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	GeNi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeNi <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	TiZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	

### 1.7.5 氧化物结构的一般规律

至今讨论过的氧化物结构的最显著特点，是其结构都与氧离子密堆有密切关系。大多数简单的氧化物结构可以在氧离子近乎密堆的基础上形成，而正离子则处于合适的间隙位置上。抓住这个基本特点，不同结构的相似性就明显了。因此，一定要对立方密堆及六方密堆以及这两种密堆结构中的四面体间隙及八面体间隙的分布有比较明确的概念。表1—16列出了一些通常遇到的结构，以阴离子的排列为基础的分类表，可以对所介绍的典型晶体结构有一个总概念。

表1—16 按照负离子捧列的情况对一些晶体结构的分类

负离子排列	金属离子M和离子O的配位数	正离子位置	结构类型	实例
立方密堆	6: 6MO	全部八面体间隙	NaCl型	NaCl、KCl、LiF、KBr、CaO、MgO、SrO、BaO、CdO、VO、

立方密堆 立方密堆 畸变的立方 密堆	4: 4MO 4: 8M <sub>2</sub> O 6: 3MO <sub>2</sub>	1/2四面体间隙 全部四面体间隙 1/2八面体间隙	闪锌矿 反萤石 金红石	MnO、FeO、CoO、NiO ZnS、SiC Li <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、K <sub>2</sub> O、Rb <sub>2</sub> O TiO <sub>2</sub> 、GeO <sub>2</sub> 、SnO <sub>2</sub> 、PbO <sub>2</sub> 、 VO <sub>2</sub> 、NbO <sub>2</sub> 、TeO <sub>2</sub> 、MnO <sub>2</sub> 、 RuO <sub>2</sub> 、OsO <sub>2</sub> 、IrO <sub>2</sub>
立方密堆	12: 6: 6ABO <sub>3</sub>	1/4八面体间隙(B)	钙钛矿	CaTiO <sub>3</sub> 、SrTiO <sub>3</sub> 、BaTiO <sub>3</sub> 、 PbTiO <sub>3</sub> 、PbZrO <sub>3</sub> 、SrHfO <sub>3</sub>
立方密堆	4: 6: 4AB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1/8四面体间隙(A) 1/2八面体间隙(B)	尖晶石	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 、FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 、ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
立方密堆	4: 6: 4B (AB) O <sub>4</sub>	1/8四面体间隙(B) 1/2八面体间隙(A、B)	反尖晶石	FeMgFeO <sub>4</sub> 、MgTiMgO <sub>4</sub> 、Fe <sup>3+</sup> [Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> ]O <sub>4</sub>
六方密堆 六方密堆 六方密堆	4: 4MO 6: 6MO 6: 4M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1/2四面体间隙 全部八面体间隙 2/3八面体间隙	纤锌矿 硫化镍 刚玉	ZnS、ZnO、SiC、BeO NiAs、FeS、FeSe、CoSe Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、
六方密堆 六方密堆	6: 6: 4ABO <sub>3</sub> 6: 4: 4A <sub>2</sub> BO <sub>4</sub>	2/3八面体间隙(A、B) 1/2八面体间隙(A) 1/8四面体间隙(B)	钛铁矿 橄榄石	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeTiO <sub>3</sub> 、NiTiO <sub>3</sub> 、CoTiO <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> 、Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
简单立方 简单立方	8: 8MO 8: 4MO <sub>2</sub>	全部立方体中心 1/2立方体中心	氯化铯 萤石	CsCl、CsBr、CsI ThO <sub>2</sub> 、CeO <sub>2</sub> 、PrO <sub>2</sub> 、ZrO <sub>2</sub>
相互连接的 四面体	4: 2MO <sub>2</sub>		硅石型	HfO <sub>2</sub> 、PuO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> 、GeO <sub>2</sub>

表中较小金属离子用M(或A、B)表示,较大离子用O表示。

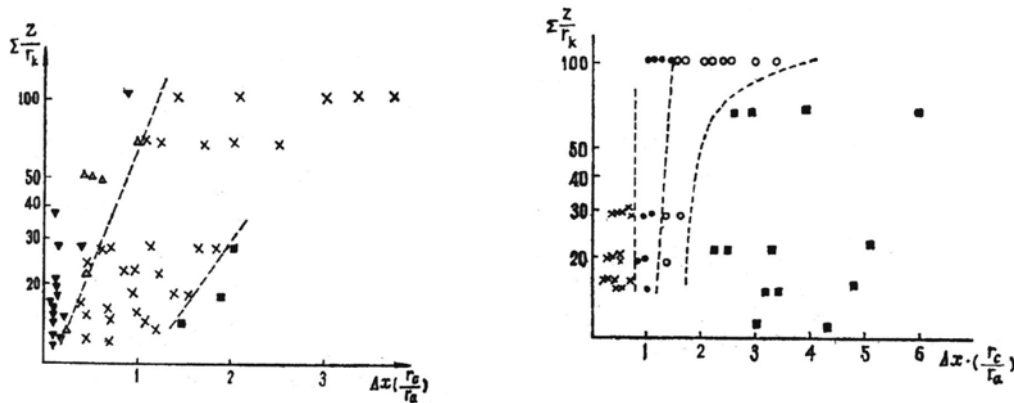
### 1.7.6 键参数函数与无机化合物晶体结构关系

鲍林规则虽然提供了无机化合物离子晶体结构的一些规则,如从鲍林第一规则可以推断正离子周围的负离子配位多面体的情况,这样可以帮助我们对其可能的结构类型进行推测。不过鲍林规则主要是以离子半径比即几何因素作为参数的(这无疑是很重要的因素),但这不应该是决定晶体结构的唯一因素。例如晶体内离子或原子的化学键类型显然应该对晶体结构会有影响。那么究竟用什么参数能更好地总结无机化合物的结晶规律呢?不少学者曾经作过方面的研究。例如,曾提出可用电荷—半径比之和 $\Sigma \frac{Z}{r_k}$

( $r$ 为原子实半径,即把原子中的价电子去除后的阳离子半径)电负性差 $\Delta x$ ;正负离子半径比 $r_c/r_a$ 三个参数的函数来作为晶型的判据,即

$$\lambda = \lambda \left( \Sigma \frac{Z}{r_k}, \Delta x, \frac{r_c}{r_a} \right)$$

用三个参数作图是很不方便的,经验表明 $\Delta x$ 和 $r_c/r_a$ 可以合并,故晶型判据可以写成



$$\lambda = \lambda \left( \Sigma \frac{Z}{r_k}, \Delta x \cdot \frac{r_c}{r_a} \right)$$

- ▼ 闪锌矿结构    △ 纤锌矿结构    × 层链结构    ○ 萤石结构  
× NaCl型结构    ■ CsCl型结构    ● 金红石结构    ■ 反萤石结构

图1—61 AB型化合物的晶体结构

图1—62 AB型化合物的晶体结构结构

图1—61及图1—62是以 $\Sigma \frac{Z}{r_k}$ 和 $\Delta x \cdot \frac{r_c}{r_a}$ 为纵、横坐标所总结的AB及AB<sub>2</sub>型化合物结构图。从中可以看到,还是能得到较好规律的。

例如在AB型化合物的晶体结构图中,大体可分为三个区域,即四面体结构区、NaCl型结构区和CsCl结构区。 $\Sigma \frac{Z}{r_k}$ 大、 $\frac{r_c}{r_a}$

$\Delta x \cdot \frac{r_c}{r_a}$  小时形成四面体结构； $\sum \frac{Z}{r_k}$  小、 $\Delta x \cdot \frac{r_c}{r_a}$  大时形成CsCl结构；NaCl结构则介乎其间。四面体结构和NaCl结构的大致分界线可表示为：

$$\Delta x \cdot \frac{r_c}{r_a} - 0.535 \log \left( \sum \frac{Z}{r_k} \right) - 0.12 = 0$$

在图1—61的四面体结构区内闪锌矿结构和纤锌矿结构也有个大致不同的分布，但有个别穿插。对于A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>型及多元化合物的规律在有关著作中也有介绍。

利用键参数及键参数函数来作图的方法还可以对生产及科学技术上其它一些有实际意义的问题总结出一些有价值的规律。

## 1.7 硅酸盐晶体结构

### 1.8.1 硅酸盐结构的一般特点及分类

硅酸盐晶体种类繁多，它们是构成地壳的主要矿物，也是陶瓷、水泥、玻璃、耐火材料等硅酸盐工业的主要原料。在硅酸盐晶体中，除了硅和氧以外，组成中的各种阳离子多达50多种。因此硅酸盐晶体结构十分复杂。但是，在仔细研究了各种硅酸盐晶体结构后，发现在所有的硅酸盐结构中，硅与氧的结合却很单纯，而且硅氧结合起着骨干作用，因此讨论硅酸盐结构时要抓住这个特点。硅酸盐结构的基本特点可归纳如下：

(1) 构成硅酸盐的基本单元是[SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>四面体，硅氧之间的平均距离为0.160nm左右，这个值比硅氧离子半径之和要小，这说明硅氧之间不是按纯离子键结合的，一般认为离子键和共价键各占一半。

(2) 每个氧最多只能被两个[SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>四面体所共有。

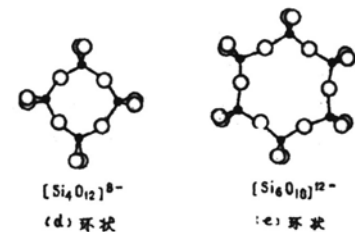
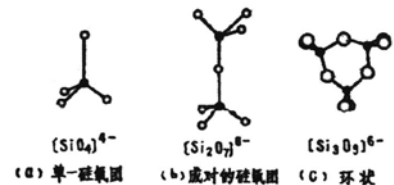
(3) [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>四面体只能是互相孤立地在结构中存在或通过共顶点互相连接的，而不可能以共棱和共面的方式相连，否则结构不稳定。

(4) Si—O—Si的结合键并不形成一直线，而是一折线。硅酸盐中，在氧上的这个键角一般接近145°。

在硅酸盐结构中铝离子与氧离子既可形成铝氧四面体，又可形成铝氧八面体，即铝离子的配位数可以是4或6。

按照硅氧四面体在空间的组合情况，可以把硅酸盐分成岛状、链状、层状和架状四种。在分别叙述各类硅酸盐以前，先简单说明一下矿物的化学式的两种表达方法。一种称为实验式或分子式，它以组成元素或分子的数目来表示这种矿物，如高岭土表达为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O绿柱石为3BeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>。另外一种表达式称为结构式，如高岭土写成Al<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>](OH)<sub>4</sub>，绿柱石可写成Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]等，这样的表达式与其结构情况就比较接近了。

### 1.8.2 岛状硅酸盐结构



一个单独的硅氧四面体带四个负电荷，若有足够的其它阳离子R存在使化合物达到饱和，那么就会出现不直接相连的孤立的硅氧四面体。这种化合物的分子式相当于2R<sup>+</sup>O·SiO<sub>2</sub> (=R<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>])；2R<sub>2</sub><sup>2+</sup>O·SiO<sub>2</sub> (=R<sub>2</sub><sup>2+</sup>[SiO<sub>4</sub>])；RO·SiO<sub>2</sub> (R<sub>4</sub><sup>4+</sup>[SiO<sub>4</sub>])。在这种硅酸盐中氧硅比为4，阳离子R可以是Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Be<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>4+</sup>、Zr<sup>4+</sup>等。镁橄榄石Mg<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)，锆英石ZrSiO<sub>4</sub>等就是这种结构的代表。

镁橄榄石属正交晶系，a=0.599nm，b=0.478nm，c=1.026nm。图1—63是其结构特征图。可以看出在平行于(010)面网上，氧离子接近按ABAB……六方密堆，Si<sup>4+</sup>位于四面体中心，而Mg<sup>2+</sup>位于八面体中心。除了镁橄榄石族及锆英石族外，属于这种类型结构的还有石榴子石族，它是立方晶系，通式为R<sub>3</sub><sup>2+</sup>R<sub>2</sub><sup>3+</sup>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>，即3R<sub>2</sub><sup>2+</sup>O·R<sub>3</sub><sup>3+</sup>O·3SiO<sub>2</sub>，其中R<sub>2</sub><sup>2+</sup>可以是Fe<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、

Ca<sup>2+</sup>等，而R<sup>3+</sup>可以是Al<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>等。重要的固体激光基质材料钇铝石榴石Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>（简称YAG）的结构也是这种类型的。可把它写成石榴石类型[A<sub>3</sub><sup>3+</sup>][B<sub>3</sub><sup>3+</sup>][C<sub>3</sub><sup>3+</sup>][O<sub>12</sub>]<sup>3-</sup>，其中A为钇离子Y<sup>3+</sup>；B及C均为铝离子Al<sup>3+</sup>，但在结构中占不同位置。由于[C<sup>3+</sup>]（铝离子）代替了原来石榴石中的Si<sup>4+</sup>，因此原石榴石中二价离子R<sup>2+</sup>被三价离子Y<sup>3+</sup>代替了。有限硅氧团除了单一四面体外，也可以是成对的（图1—64（b））。在这种结构中氧硅比为3.5。硅钙石Ca<sub>3</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>即3CaO·2SiO<sub>2</sub>结构中就存在着这种硅氧团。此外这种有限硅氧团还可以按环状存在，如图1—64中的（c）、（d）、（e）所示，即（Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>）<sup>6-</sup>、（Si<sub>8</sub>O<sub>24</sub>）<sup>8-</sup>、（Si<sub>12</sub>O<sub>36</sub>）<sup>12-</sup>等。如绿柱石Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]<sup>4-</sup>即为此例。绿柱石属六方晶系，Be<sup>2+</sup>及Al<sup>3+</sup>各在负离子O<sup>2-</sup>的四面体及八面体空隙中。具有很低膨胀系数（1×10<sup>-6</sup>/°C）的堇青石瓷中的主晶相堇青石2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>与绿柱石有类似的结构？US>Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>[Si<sub>5</sub>AlO<sub>18</sub>]<sup>3-</sup>，它与绿柱石的区别是铍离子Be<sup>2+</sup>被镁离子Mg<sup>2+</sup>替代了，同时在硅氧四面体中有1/6的硅离子被铝离子Al<sup>3+</sup>替代，为了保持化合价平衡有一个Mg<sup>2+</sup>被Al<sup>3+</sup>所置换。表1—17中列有镁橄榄石等有关的数据。

表1—17 一些有代表性的有限硅氧团及链状硅酸盐矿物

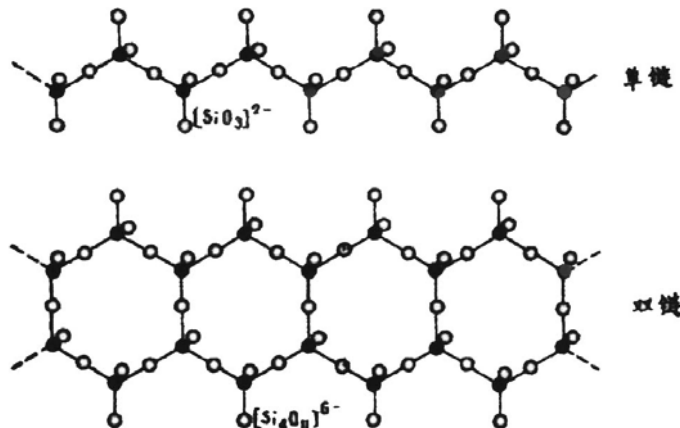
硅酸盐类型		矿物名称	分子式	晶型	密度	线膨胀系数 (10 <sup>-6</sup> /°C)
有限硅氧团	单个四面体	镁橄榄石	Mg <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]	正交	3.21	11
		铁橄榄石	Fe[SiO <sub>4</sub> ]	正交	4.35	
		锆英石	Zr[SiO <sub>4</sub> ]	四方	4.60	4.5
	成对四面体	硅钙石	Ca <sub>3</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	正交		
	六节单环	绿柱石	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ]	六方	2.71	
		堇青石	Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> [Si <sub>5</sub> AlO <sub>18</sub> ]	正交	2.60	1
链状硅酸盐	顽火辉石	Mg <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	正交	3.18		
	原顽火辉石	Mg <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	正交	3.10	11	
	斜顽火辉石	Mg <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	单斜	3.18	8.9	
	硅灰石	Ca <sub>3</sub> [Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ]	三斜	2.92	12	
	硅线石	Al[AlSi <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ]	正交	3.25	4.6	
	红柱石	Al <sub>2</sub> [O/SiO <sub>4</sub> ]	正交	3.14	10.6	
	蓝晶石	Al <sub>2</sub> [O/SiO <sub>4</sub> ]	三斜	3.67	9.2	
	3:2莫来石	Al[Al <sub>1.25</sub> Si <sub>0.75</sub> O <sub>4.875</sub> ]	正交	3.16	4.5	
2:1莫来石	Al[Al <sub>1.4</sub> Si <sub>0.6</sub> O <sub>4.8</sub> ]	正交	3.17			

### 1.8.3 链状硅酸盐

在这类硅酸盐中，硅氧四面体以无限单链n(SiO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>或双链n(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>4-</sup>的形式存在，如图1—65所示。在单链结构中，还可以按沿着链的发展方向有不同的周期性而分为一节链、二节链、三节链、四节链、五节链及七节链，见图1—66。

比较重要的链状结构的硅酸盐是辉石族，其代表式为R<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>，R可以是二价的阳离子。如顽火辉石Mg<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>、透辉石CaMg[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>等。R也可以是一价及三价阳离子，如锂辉石LiAl[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>6-</sup>、硬玉NaAl[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>6-</sup>等。

Mg<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>即偏硅酸镁MgSiO<sub>3</sub>，是滑石瓷中的主晶相，它有三种晶型：顽火辉石、原顽火辉石及斜顽火辉石。前两者为正交晶系，后者为单斜晶系。在这三种顽火辉石中硅氧四面体都共角连接成无限长单链n·[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>（平行于C轴），这些单链之间再由处于氧离子八面体中心的镁离子结合起来。滑石瓷中的偏硅酸镁在高温烧成时以原顽火辉石相存在（比重3.10），冷却到700°C左右开始转变成斜顽火辉石（比重3.18），体积收缩产生很大应力。但这种转变并不进行完全，残余的原顽火辉石在滑石瓷使用过程中可继续逐步进行转变，这就会引起使用中开裂、



粉化，即滑石瓷的老化。

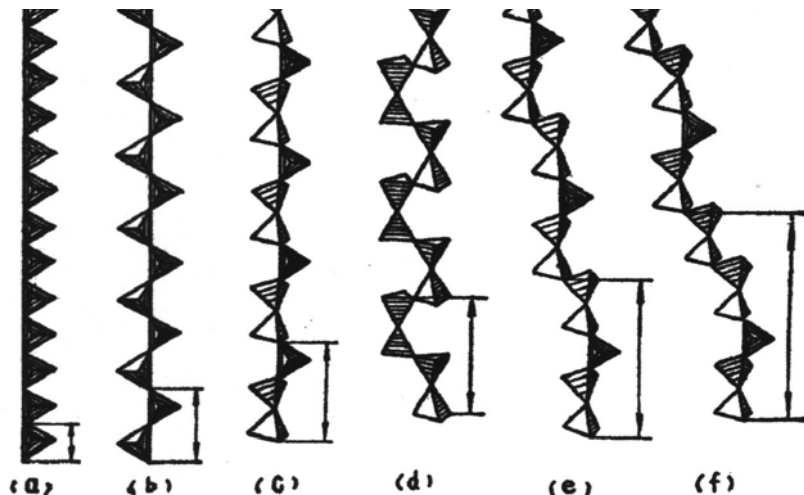


图1—65 链状硅酸盐四面体

图1—66 单链类型 (a) 一节; (b) 二节; (c) 三节; (d) 四节; (e) 五节; (f) 六节

硅线石  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  也可以看成是链状硅酸盐结构, 但它的链不是硅氧四面体, 而是由铝氧八面体共边组成的链, 在各链之间再由  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  及  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  四面体形成链的联结。除硅线石外自然界中还有两种分子式也是  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  的硅酸铝, 称为蓝晶石及红柱石, 结构与硅线石相近。此外莫来石也有类似结构。有关结晶学的数据列在表1—17中。

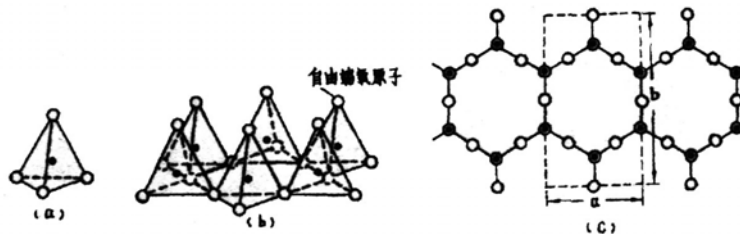
### 1.8.4 层状硅酸盐

常用的粘土、滑石等均属层状硅酸盐结构。由硅氧四面体的某一个面(由三个氧原子组成)在平面上彼此以共点连接成六角对称的无限的二维结构是层状硅酸盐的基本特点(图1—67)。可以看出, 在这个无限伸展的单层中可取出一个矩形单位为这个图形的一个单元, 即图1—68(c)中虚线所划定的区域。这个单元的组成可用  $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$  来表示, 故整个这一层四面体可表达为  $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}_n$ 。单元长度按硅氧四面体特点约为  $a=0.52\text{nm}$ ,  $b=0.90\text{nm}$ 。这正是大多数层型硅酸盐结构的一般晶格参数值(见表1—18)。在单层中硅是分布在同一高度的,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的夹角为  $141^\circ 34'$ , 这种结构称为二节单层结构。其所以称为二节单层结构, 可以从图1—69看出, 所谓二节, 即是在一定方向上是以两个四面体为重复周期的。这种单层结构有一个氧原子处于自由端(图1—67(b)), 它的价态未饱和, 因而不稳定的。故通常它要与另一个由  $[\text{Me}(\text{O}, \text{OH})_6]$  八面体组成的六角对称的八面体层(图1—69)相结合才能趋于稳定。这八面体层中的 Me 可以是二价或三价的金属离子  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$  等。由一个八面体层与一个四面体层相结合的硅酸盐称为双层矿或 1:1 型层状硅酸盐。八面体层的两侧各与一层四面体相结合的称为三层矿或称为 2:1 型层状硅酸盐。高岭土就是双层矿的代表, 滑石则为三层矿。八面体空隙中若填充的是三价离子, 如  $\text{Al}^{3+}$ , 则只有  $2/3$  空隙是填满的。如为二价离子, 如  $\text{Mg}^{2+}$ , 则全部空隙均填满。前者称为二八面体, 后者称为三八面体。

在复合层与复合层之间的位置上, 可以完全不存在其他任何离子(如滑石), 也可以存在水分子(如蒙脱石), 这种水分子称为层间水。

下面我们以高岭石为例来说明其结构的特征, 并以高岭石为基础来说明其他层型硅酸盐矿物。

#### 1.8.4.1 双层矿—高岭石类



自然界的粘土是以高岭石为主要成分的矿物, 它是由长石, 云母等风化而成的。高岭石的理想化学成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 按重量计算是  $\text{SiO}_2$  46.33%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  39.49%;  $\text{H}_2\text{O}$  13.98%。

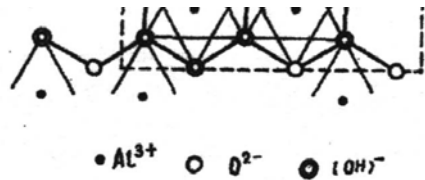
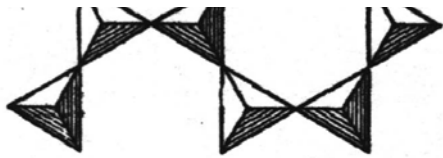
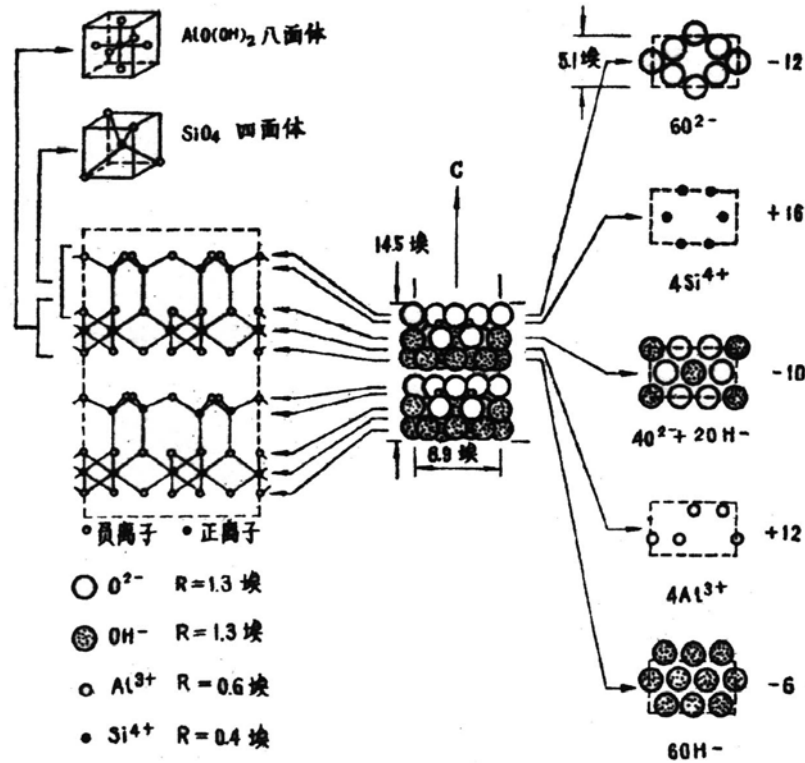


图1-67 层型硅酸盐中的四面体

图1-68 二节单层结构

图1-69 AlO(OH) 的八面体层结构

高岭是江西景德镇附近的一个村名，产高岭土，并因此而命名。自然界的高岭土可分为原生和次生两类。原生的含夹杂物多，如石英、褐铁矿等。如经大自然冲洗、搬运、沉积形成次生的高岭土，这种矿床几乎只含高岭石，没有什么夹杂物混杂。例如苏州土（又称阳东土）是目前我国质地最优的高岭土，组成接近高岭石的理想成分，是应用于无线电、陶瓷工业中的优



质原材料。高岭石的晶体结构如图1—70及1—71所示。

图1—70 高岭石的结构简图及各层解剖图

它是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体及 $[\text{AlO}(\text{OH})_2]$ 八面体复合组成的。图1—70是其结构简图及各层的解剖。图1—71是在(001)面上的投影。其化学结构式可表示如下：

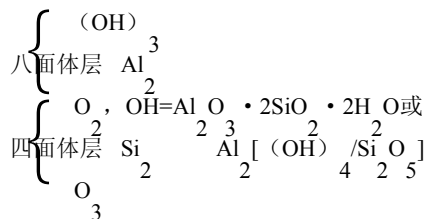


图1—71高岭石层状结构在(001)面上的投影

高岭石的复合层中一侧为氧原子，另一侧为(OH)原子团，因而层与层间是以氢键结合的。这种结合力比微晶高岭土中的范氏力要强一

些，故层与层间相对地不易分散。由于复合层与复合层之间是氢键结合，故其相互间的排列关系不一定上下层完全相对应，即在a轴与b轴方向上可以偏移一定距离，甚至旋转一定角度而仍能维持氢键结合。有人提出可能排列的形式达52种之多，在自然界中常见的是三种矿石，即高岭石、地开石和珍珠陶土，尤其以高岭石为多。它们的分子式完全是一样的，但点阵常数有区别，原因即在此。具体的晶体结构参数可见表1—18。从高岭石的晶体结构很容易解释为什么高岭土在自然界常以小薄片状出现，薄片直径约为0.2—1微米，厚度只有几百埃，如图1—72所示。其六角形是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的择列形成的。晶体生长时在a、b轴方向没有什么阻碍，而在垂直方向结合力弱、生长及结合也较困难。

高岭石中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的 $\text{Si}^{4+}$ 离子及 $[\text{AlO}(\text{OH})_2]$ 八面体中的 $\text{Al}^{3+}$ 离子可以分别为三价 $\text{Al}^{3+}$ 离子及二价 $\text{Mg}^{2+}$ 离子所取代，造成电价不平衡，使高岭土带负电，因而表面吸附正离子，粘土结构的这个特点和粘土水系的性质有很大关系。

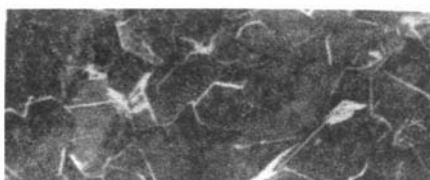


图1—72 高岭土的电子显微照片

高岭石结构略经变化就可得到多水高岭石及叶蛇纹石。

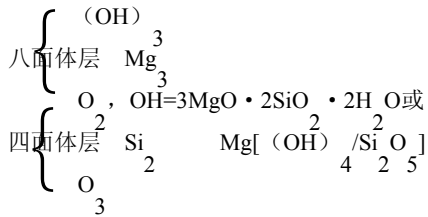
**多水高岭石（叙永石、埃洛石）** 其化学式为  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ ，含水有一定限度，n在4~6之间。它结构上的特点是有层间水夹在高岭石的各复合层之间，其余完全和高岭石一样，简图可参看图1—73。层间水使c轴方向伸长，层间水的结合力是很弱的，容易排除。由于层间水抵消了很大一部分氧键的结合力，故各层间有一定的自由活动性。

表1—18 层状硅酸盐的结晶学数据

层状结构中的层数	八面体填充情况		矿物名称	理想的化学式	a	b	c	$\beta^{\text{①}}$
	二八面体	三八面体						
2	√		高岭石	$Al_2[(OH)_4/Si_2O_5]$	5.14	8.93	7.14	$90^\circ 30'$
	√		地开石	$Al_2[(OH)_4/Si_2O_5]$	5.15	8.94	$2 \times 7.14$	$96^\circ 44'$
	√		珍珠陶土	$Al_2[(OH)_4/Si_2O_5]$	5.14	8.94	$6 \times 7.2$	$90^\circ 20'$
	√		叙永石	$Al_2[(OH)_4/Si_2O_5] \cdot H_2O$	5.15	8.0	10.1	$100^\circ 12'$
			√	叶蛇纹石	$Mg_3[(OH)_4/Si_2O_5]$	5.30	9.20	7.46
3	√		叶蜡石	$Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}]$	5.15	8.92	$2 \times 9.2$	$99^\circ 55'$
	√		蒙脱石	$Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}] \cdot H_2O$	5.15	8.94	15.2	$90^\circ$
		√	滑石	$Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$	5.27	9.12	$2 \times 9.4$	$100^\circ$
		√	皂石	$Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}] \cdot H_2O$	5.33	9.21	$2 \times 15.4$	$97^\circ$
	√		白云母	$KAl_2[(OH)_2/AlSi_3O_{10}]$	5.19	9.04	$2 \times 10.0$	$95^\circ 30'$
		√	金云母	$KMg_3[(OH)_2/AlSi_3O_{10}]$	5.33	9.23	10.3	$100^\circ 12'$
	√	√	伊利石	$(K,H)Al_2[(OH)_2/AlSi_3O_{10}]$	5.19	8.99	$2 \times 10.1$	$94^\circ 40'$
	√	蛭石	$Mg_{0.33}(Mg,Al)_3[(OH)_2/AlSi_3O_{10}] \cdot H_2O$	5.33	9.2	$2 \times 14.4$	$97^\circ$	
4		√	绿泥石		5.3	9.2	14.3	$97^\circ$

①表内除高岭石外都是单斜晶系，高岭石是三斜晶系，它的 $\alpha=91^\circ 48'$ ， $\gamma=90^\circ$ 。

**叶蛇纹石** 相当于在高岭石的八面体中用 $Mg^{2+}$ 离子替代了 $Al^{3+}$ 离子，为使化合价平衡就要用三个 $Mg^{2+}$ 离子来替代二个 $Al^{3+}$ 离子。这样八面体空隙就充满了，成为三八面体，其结构简图可见图1—74。化学结构式如下：



1.8.4.2 三层矿（2：1层状硅酸盐）

**叶蜡石** 它的分子式为  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ，由两层硅氧四面体 $[SiO_4]$ 和一层八面体（Al, O, OH）组成，其结构简图可见图1—73。它的化学结构式可表达为

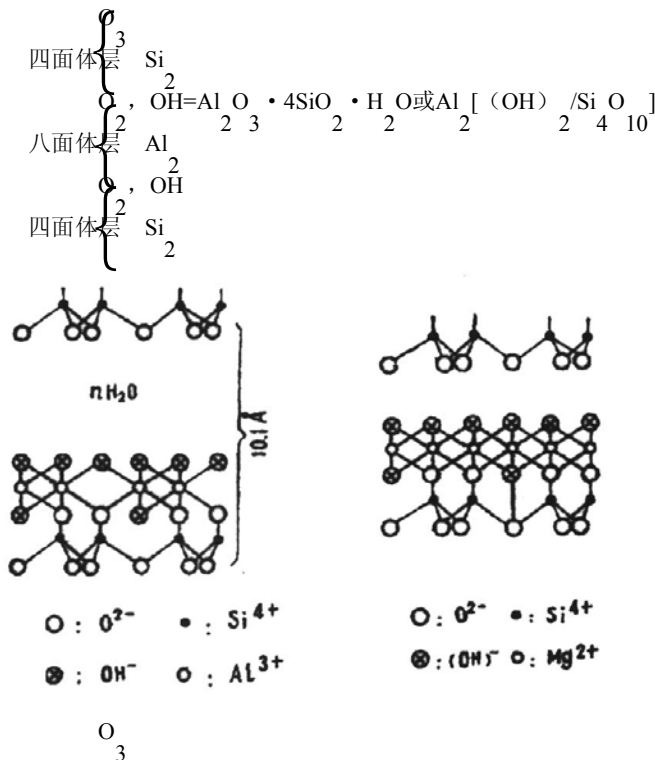


图1—75 叶蜡石结构简图





图1—73 多水高岭石结构简图 图1—74 叶蜡石结构简图

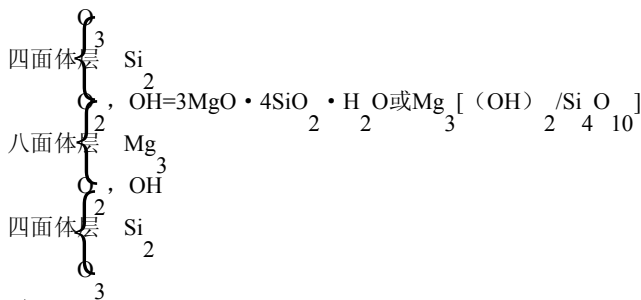
它与高岭石的区别在于

- (1) 由两层变为三层:
- (2) 铝离子的八面体由原来 $[AlO_2(OH)_4]$ 变为 $[AlO_2(OH)_3]$ ;
- (3) 复合层的两端, 由原来高岭石的一端为氧原子, 一端为氢氧原子团, 变为两端均为氧原子。

晶体结构的这个特点反映在点阵常数上, 高岭石与叶蜡石的a、b非常接近, 至于c值, 当然叶蜡石的要较大。在叶蜡石复合层之间的结合力是范氏力。

**蒙脱石** 蒙脱石是膨润土的主要成分, 又称为微晶高岭石, 化学式为 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ , 它由叶蜡石含层间水组成。图1—76是其简图。蒙脱石与多水高岭石不同, 后者含水量有限, 而前者的含水上限量可变, 故层间水距离可变, 因此膨润性好, 遇水能显著膨胀。这两者之间所以有这样区别, 可能与复合层间的结合力本质不同有关。自然界中的膨润土在复合层之间夹杂有较多的阳离子, 这可能是结构层中的 $Al^{3+}$ 离子被 $Mg^{2+}$ 离子取代而显负电性的结果。

**滑石** 滑石是硅酸盐工业常用的一种原料, 在电子陶瓷中它是滑石瓷的主要原料。我国辽宁海城等地盛产滑石, 质地优良, 驰名中外。滑石的化学式为 $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ , 它与叶蜡石的区别只是3个镁离子 $Mg^{2+}$ 替代了叶蜡石中的2个 $Al^{3+}$ 离子, 这样就成了三八面体的三层结构硅酸盐。其简图可以看图1—77。化学结构式可表达为



**云母类** 我们以白云母为例说明云母结构的特点, 它可由叶蜡石演化而来。当叶蜡石中硅氧四面体内的 $Si^{4+}$ 离子有规律地每四个有二个被 $Al$ 取代, 为了取得电价平衡, 同时在复合层间增加了一个 $K^+$ 离子, 就形成了白云母。其化学结构式为:

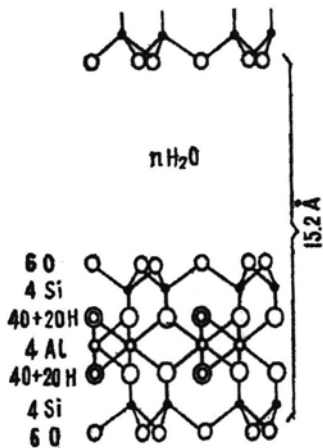
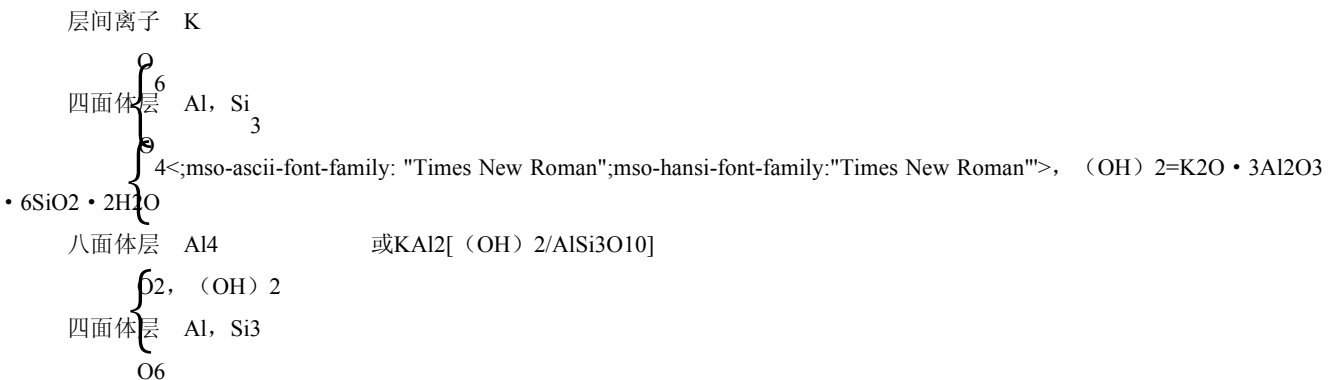


图1—76 蒙脱石结构简图

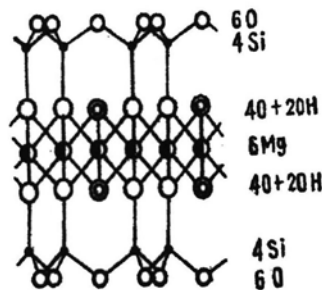
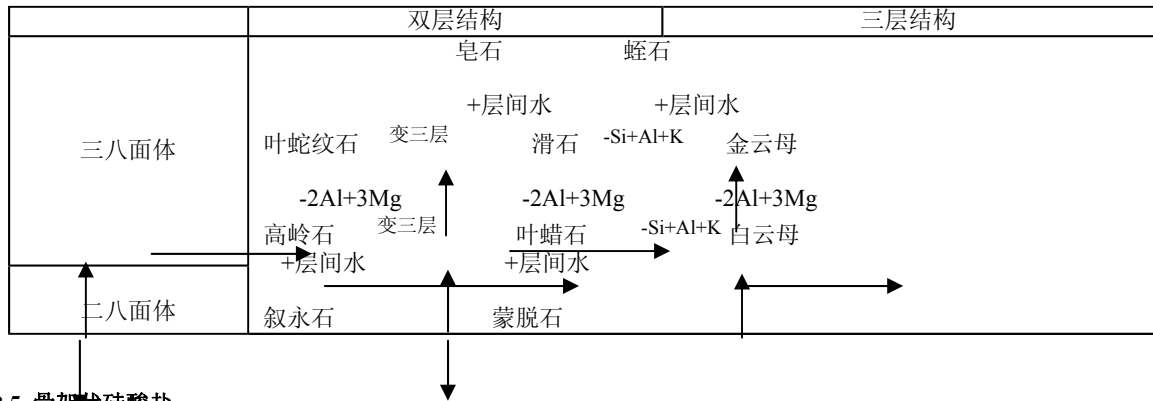


图1—77 滑石结构简图

如以二价的 $Mg^{2+}$ 离子取代白云母内八面体间隙中的铝离子 $Al^{3+}$ , 则形成金云母, 它属于三八面体三层结构型, 分子式为 $KMg_3[(OH)_2/AlSi_3O_{10}]$ 。黑云母与金云母相似, 只是二价离子中有较多铁离子 $Fe^{2+}$ , 故其分子式为 $K(Mg, Fe)_3[(OH)_2/AlSi_3O_{10}]$ 。

综上所述，我们可以把层型硅酸盐结构的相互关系用下表来表示：



### 1.8.5 骨架状硅酸盐

所谓骨架硅酸盐就是硅氧四面体在空间组成三维网络结构的硅酸盐，典型的骨架状硅酸盐就是硅石SiO<sub>2</sub>本身。

硅石有三种形式，即石英、鳞石英及方石英（白硅石），这三种形式都以硅氧四面体连成骨架，只是四面体的连接方式有些不同，它们各有一定的稳定温度范围。即



### 习 题

1-1 定义下述术语，并注意它们之间的联系和区别：

晶系；点群；空间群；平移群；空间点阵；晶胞

1-2  $a \neq b \neq c$   $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  的晶体属什么晶系？ $a \neq b \neq c$   $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$  的晶体属什么晶系？

你能否据此确定这二种晶体的布拉维点阵？

1-3 Ni单晶属立方最紧密堆积结构，其晶胞的一面如下图所示：

A：一个晶胞中有几个Ni原子？

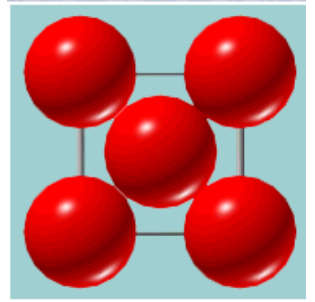
B：已知Ni原子的半径为125pm，其晶胞的边长是多少？

1-4 铜单晶属立方最紧密堆积结构，其晶胞的边长为361pm。计算

Cu原子的半径及其密度（Cu的原子量为63.55）。

1-5 金属铝属立方晶系，其边长为405pm。假定它的密度是2.70g/cm<sup>3</sup>，

原子量为26.98，确定晶胞的类型（简单、体心或面心立方）。



1-6 某金属单质具有体心立方结构，晶胞的边长为286pm，密度是7.92g/cm<sup>3</sup>，计算该金属的原子量。

1-7 NaCl晶体结构中的每个Na<sup>+</sup>离子周围与它最接近的且距离相等的Na<sup>+</sup>离子共有多少个？

1-8 四方晶系晶体 $a = b$ ， $c = 1/2a$ 。一晶面在X、Y、Z轴上的截距分别为2a, 3b和6c。给出该晶面的密勒指数。

1-9 在立方晶系中画出下列晶面：a) (001) b) (110) c) (111)

1-10 在上题所画的晶面上分别标明下列晶向：a(210) b(111) c(101)

1-11 天然或绝大部分人工制备的晶体都存在各种缺陷，例如，在某种NiO晶体中就存在如下的缺陷：一个Ni<sup>+</sup>空缺，另有两个Ni<sup>2+</sup>被两个Ni<sup>3+</sup>所取代。其结果晶体仍然呈电中性，但化合物中Ni：O的个数比发生了变化。某种NiO样品组成为Ni<sub>0.97</sub>O，试计算该晶体中Ni<sup>3+</sup>与Ni<sup>2+</sup>的离子数之比。

1-12 (a) 在氧离子立方密堆中，画出适合于阳离子位置的间隙类型及位置，八面体间隙位置数与氧离子数之比若干？四面体间隙位置数与氧离子数之比又为若干？

(b) 用键强度及鲍林规则来解释，对于获得稳定的结构各需要何种价离子，其中：

- 1) 所有八面体间隙位置均填满，
- 2) 所有四面体间隙位置均填满，
- 3) 填满一半八面体间隙位置，
- 4) 填满一半四面体间隙位置，

并对每一种举出一个例子。

1-13 为什么在单斜晶系的布拉维格子中有底心C格子而无底心B格子？

1-14 试从立方面心格子中划分出一三方菱面体格子，并给出其晶格常数。说明为什么选取单位平行六面体时不选后者而选前者？

1-15 写出立方面心格子的单位平行六面体上所有结点的坐标，注明其中哪些属于基本点。

1-16 给出(111)面和(111)面交棱的晶棱符号。

- 1-17 试证 (123) (112) 和 (110) 诸晶面属于同一晶带, 并给出其晶带符号。
- 1-18 证明立方晶系 (111) 晶向垂直于 (111) 晶面。
- 1-19 试求与立方晶系 (326) 面垂直的晶向。
- 1-20 试解立方晶系中 (210) 的与 (130) 晶向之间的夹角。
- 1-21 已知某晶体具有四方格子, 晶格常数  $a=b=5.8\text{\AA}$ ,  $c=3.2\text{\AA}$ 。证明该晶体中 (201) 方向不垂直于 (201) 面。
- 1-22 计算上述四方晶体中 (201) 晶向与 (203) 晶向之间的夹角。
- 1-23 已知具有光学活性的晶体必定没有对称面和对称中心。问属于空间群  $P2_1/c$ ,  $P4_12_12$  和  $P3_12$  的晶体中哪些可能具有光学活性?
- 1-24 具有热-电性质的晶体必须没有对称中心。问属于空间群  $C2$  和  $C2/c$  的晶体何者可能呈现热-电效应?
- 1-25 (a) 半径为  $R$  的球, 相互接触排列成体心立方 (bcc) 结构, 计算能填入其间隙中的最大球半径  $r$ 。体心立方结构晶胞中最大的间隙, 其坐标为 (0, 1/2, 1/4)。
- (b) 对于位于 (0, 1/2, 1/2) 的间隙, 重复 (a) 的计算。
- (c) 若为面心立方 (fcc) 结构, 求其八面体和四面体间隙的半径及其中心位置坐标。
- 1-26 证明: 对于一个密排面中的每个原子, 在两个密排面之间有两个四面体空隙和一个八面体空隙。
- 1-27 根据原子半径  $R$  以及晶胞常数计算单质面心立方晶胞、理想六方晶胞、体心立方晶胞的体积。
- 1-28 有一单质晶体属面心立方密堆, 密度是  $8.94\text{ g/cm}^3$ 。计算其晶格常数和原子间距。
- 1-29 证明六方密堆 (hcp) 结构晶胞的理想轴比  $c/a$  为  $(8/3)^{1/2} = 1.633$ 。
- 1-30 (a) 对于具有面心立方结构和体心立方结构的同质多晶性质的原子晶体, 根据面心立方结构的原子半径计算, 转变成体心立方结构时的原子半径。假定晶体的体积不变。
- (b) 纯铁在  $912^\circ\text{C}$  由体心立方结构转变成面心立方, 晶体体积随之减小  $1.06\%$ , 根据面心立方结构的原子半径计算体心立方结构的原子半径。
- (c) 纯铁在  $833^\circ\text{C}$  由六方结构转变成体心立方结构, 体积随之减小  $0.55\%$ 。其原子半径是增大还是减小?
- 1-31 氯化铯 (CsCl) 属萤石结构, 如果  $\text{Cs}^+$  离子半径为  $0.170\text{ nm}$ ,  $\text{Cl}^-$  离子半径为  $0.181\text{ nm}$ , 计算球状离子所占据的空间分数 (堆积系数)? 假设  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子沿立方对角线接触。
- 1-32 (a)  $\text{MgO}$  具有  $\text{NaCl}$  结构。根据  $\text{O}^{2-}$  半径为  $0.140\text{ nm}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  半径为  $0.072\text{ nm}$ , 计算球状离子所占据的空间分数 (堆积系数)。
- (b) 计算  $\text{MgO}$  的密度。
- 1-33 氧化锂 ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) 的晶胞结构构成:  $\text{O}^{2-}$  呈面心立方堆积,  $\text{Li}^+$  离子占据所有四面体空隙。计算: (a) 晶胞常数;
- (b)  $\text{Li}_2\text{O}$  的密度;
- (c)  $\text{O}^{2-}$  离子密堆积的结构格子, 其空隙所能容纳的最大正离子半径是多大?
- (d) 有  $0.0\text{ mol}\%$   $\text{SrO}$  溶于  $\text{Li}_2\text{O}$  中的固溶体的密度。(注:  $\text{Li}^+$  离子半径:  $0.74\text{\AA}$ ,  $\text{O}^{2-}$  离子半径:  $1.40\text{\AA}$ )。
- 1-34 面排列密度的定义为: 在该面上接触球体所占的面积分数。氧化镁 ( $\text{MgO}$ ) 具有  $\text{NaCl}$  结构形式。(a) 画出  $\text{MgO}$  (111), (110) 和 (100) 晶面上的原子排布图, 示出其密排方向;
- (b) 计算每种晶面排列的面密度;
- (c) 指出四面体和八面体间隙的位置。
- 1-35 临界半径比的定义是: 密堆的负离子恰好互相接触, 并与中心的正离子也恰好接触的条件下, 正离子半径与负离子半径之比。即出现一种形式配位时, 正离子与负离子半径比的下限。计算下列各类配位时的临界半径比: (a) 立方体配位; (b) 八面体配位; (c) 四面体配位; (d) 三角形配位。
- 1-36 作为  $\text{AB}_2$  型结构的典型晶体氟化钙 ( $\text{CaF}_2$ ) 属  $\text{Fm}3m$ , 其晶胞可以这样构成: 以一套  $\text{Ca}$  原子的立方面心格子作为基体, 有二套  $\text{F}$  原子的立方面心格子, 分别错位  $1/4[a+b+c]$  和  $3/4[a+b+c]$  穿插配置入基体格子中。
- (a) 画出  $\text{CaF}_2$  晶胞, 并标明各种原子及其坐标位置。
- (b) 离子的配位数是多少? 实际配位数与预计配位数相符合否?
- (c) 比较正、负离子的配位数, 存在什么关系?
- 1-37  $\text{ThO}_2$  具有  $\text{CaF}_2$  结构。  $\text{Th}^{4+}$  离子半径为  $0.100\text{ nm}$ ,  $\text{O}^{2-}$  离子半径为  $0.140\text{ nm}$ 。
- (a) 实际结构中的  $\text{Th}^{4+}$  的配位数与预计配位数是否一致?
- (b) 结构满足鲍林规则否?
- 1-38 锗 ( $\text{Ge}$ ) 具有金刚石立方结构, 但原子间距 (键长) 为  $0.245\text{ nm}$ 。如果小球按这种形式堆积, 堆积系数

是多少？

1-39 砷化镓 (GaAs) 具有立方 ZnS 结构，其晶胞可以这样获得：用 Ga 原子和 As 原子置换金刚石结构中的原子，使 Ga 和 As 的配位数均为 4。

(a) 画出其晶胞结构。

(b) 计算其单位晶胞的堆积系数。与上题 (1-38) 比较，说明两者的堆积系数为何不同？

1-40 给出解释：

(a) 层状硅酸盐结构中，有一层八面体配位的 Al 和一层四面体配位的 Si。在这些结构中 Al 经常取代 Si，但 Si 从来不会置换 Al。(配位数为 6 时， $S^{14+}$ 、 $Al^{13+}$  和  $O^{2-}$  的离子半径分别为  $0.40\text{\AA}$ 、 $0.53\text{\AA}$  和  $1.40\text{\AA}$ ；配位数为 4 时，各离子半径依次为  $0.26\text{\AA}$ 、 $0.40\text{\AA}$  和  $1.38\text{\AA}$ )。

(b) 硅酸盐结构由  $(SiO_4)_4$  共顶联接成链状、环状、层状等结构形式。在磷酸盐  $(PO_4)_3$  一及硫酸盐  $(SO_4)_2$  一中也有相似的四面体，但常常是孤岛状结构。但是， $AlPO_4$  却具有与石英 ( $SiO_2$ ) 类似的结构，为什么？

(c) 许多氧化物是以负离子的立方密堆为基础的，而较少以六方密堆为基础，尽管两者的堆积密度是相等的。

1-41 石墨、云母和高岭石具有相似的结构。说明它们的结构区别及由此引起的性质上的差异。

1-42 很简明地说明下列名词的含义：异质同晶现象，同质异晶现象，多型体现象，反结构（如反萤石结构、反尖晶石结构）。

1-43 Si 和 Al 的原子量非常接近（分别为 28.09 和 26.98），但  $SiO_2$  及  $Al_2O_3$  的密度相差很大（分别为 2.65 及 3.96）。运用晶体结构及鲍林规则说明这一差别。



↑  
访问我们的官方网站了解更多内容

← 扫描二维码关注