

第十二章

晶体结构

第一节

晶体与非晶体

红宝石



氧化铝(Al_2O_3)、纯净时无色，
含有0.9~4%的铬元素时呈红色。

铬刚玉

祖母绿



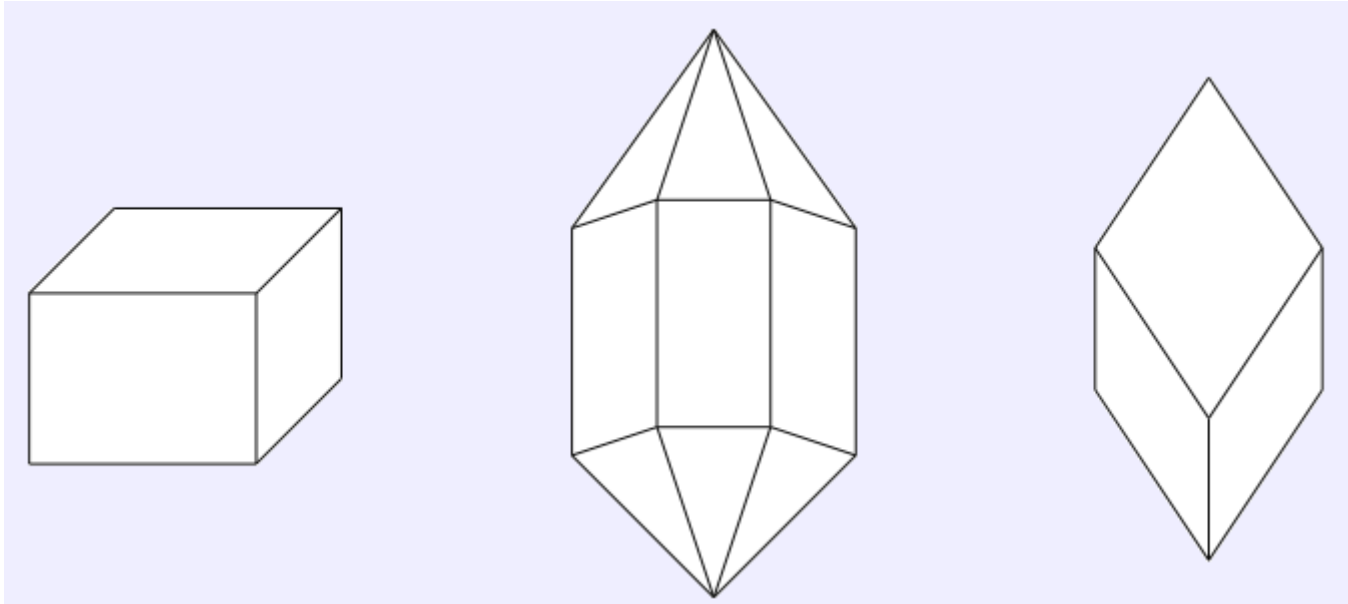
$\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 铍铝硅酸盐矿物

Cr^{3+} (或 V^{3+}) 取代 Al^{3+} 成绿色。

绿柱石

12-1-1晶体的结构与晶格理论

- 有一定的几何外形



食盐

石英

方解石

非晶体(无定形体)——没有一定的几何外形
如玻璃、松香、石蜡

12-1-2 晶体的特征

- **有固定的熔点**

即晶体在熔化时温度保持不变，直至全部熔化后，温度才开始上升。

如 冰的熔点 0°C

非晶体无固定的熔点

在加热时，由开始软化到完全熔化，整个过程中温度不断变化。

如 松香 $50-70^{\circ}\text{C}$ 软化， 70°C 以上全部熔化

12-1-2 晶体的特征

- 各向异性

晶体的某些性质，如光学性质、力学性质、导热、导电性、机械强度、溶解性等在不同方向不同。

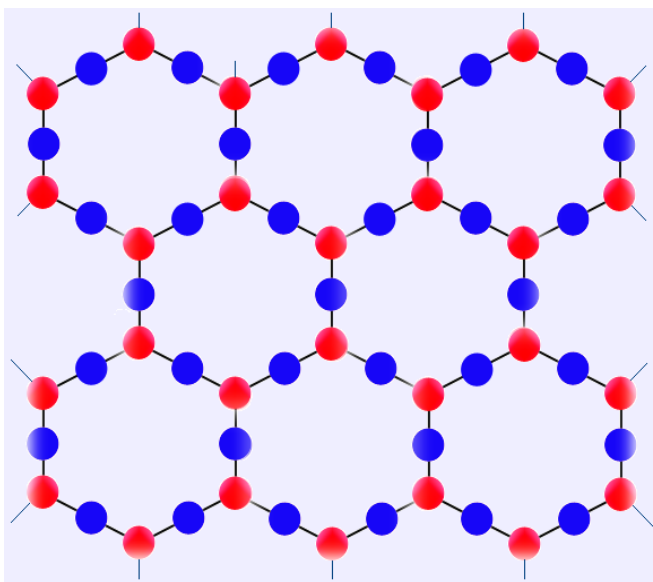
如：云母 可按纹理面方向裂成薄片

非晶体各向同性

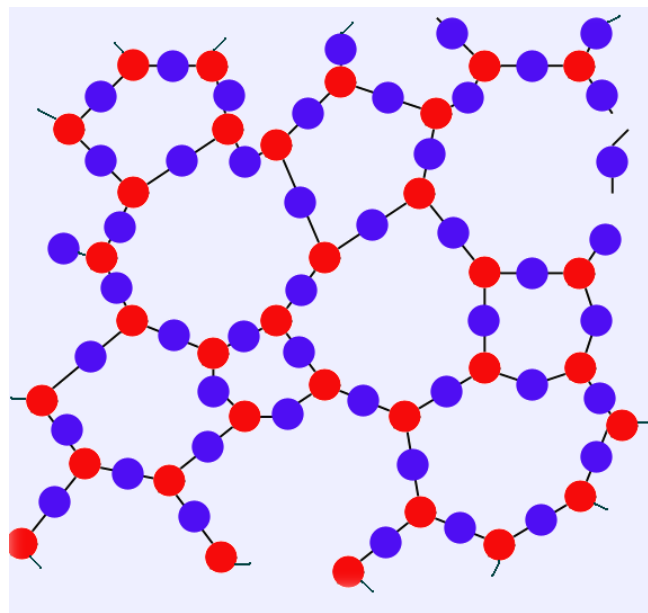
晶体和非晶体在性质上的差异 是两者内部结构不同而造成的

晶体内部的微粒的排布是有序的，在不同方向按确定的规律重复性地排列，造成晶体的各向异性。

非晶体内部微粒的排列是无序的、不规律的



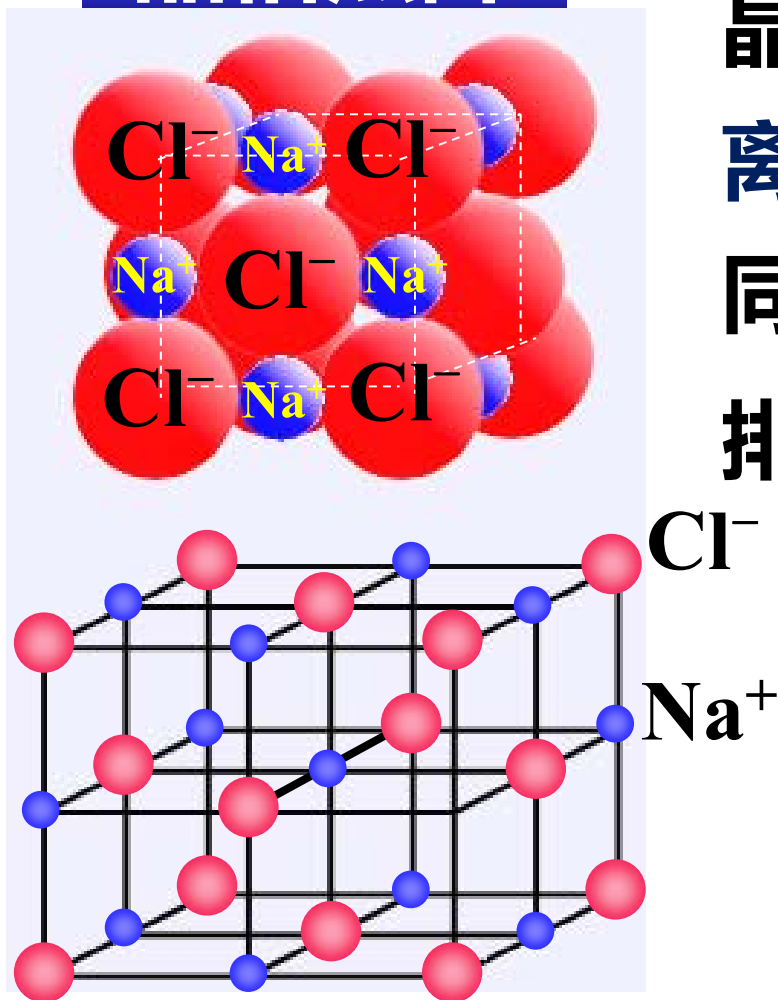
石英晶体(SiO_2 晶体)



石英玻璃
(非晶体)

12-1-3 晶体的内部结构

晶格点阵

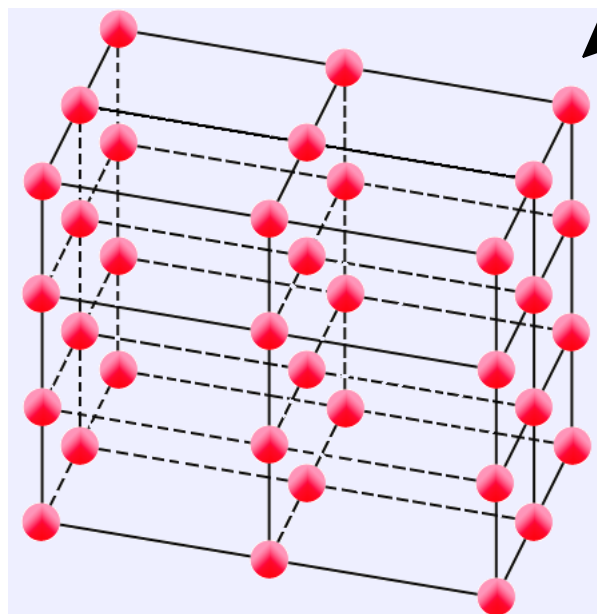


晶体内部的微粒(原子、分子、离子)的排布是有序的，在不同方向按确定的规律重复性地排列。

晶格点阵——沿一定方向按某种规律把结点联接起来的几何图形。

11-1-3 晶体的内部结构

晶格点阵



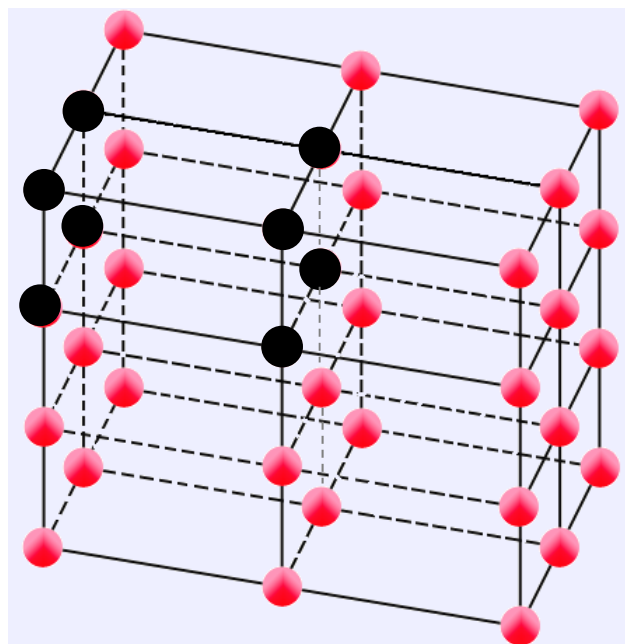
← 结点

**晶格点阵——沿一定方向
按某种规律把结点联接起
来的几何图形**

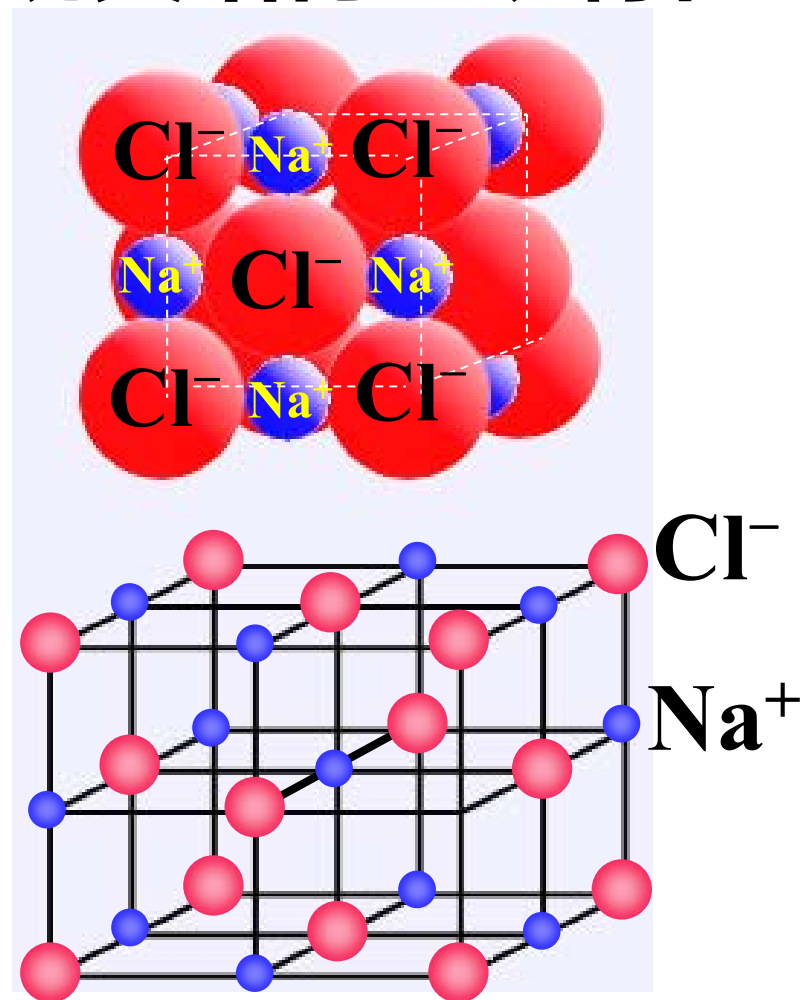
**晶格点阵可描述晶体内部
的结构**

晶胞

晶胞——晶格中，能表现其结构一切特征的最小单位



黑色球组成的为该晶体的晶胞

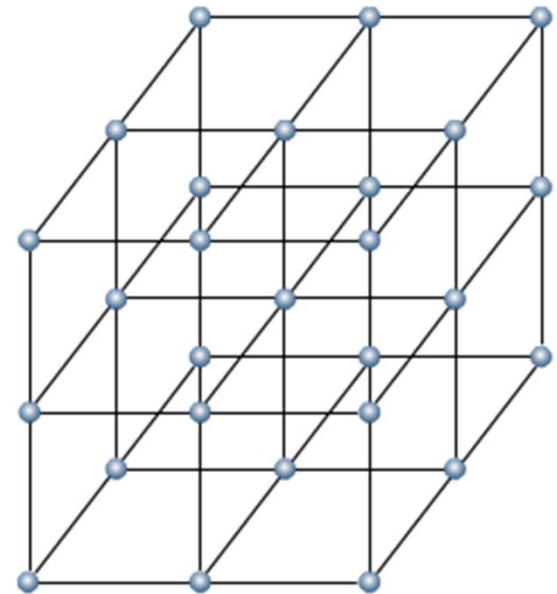
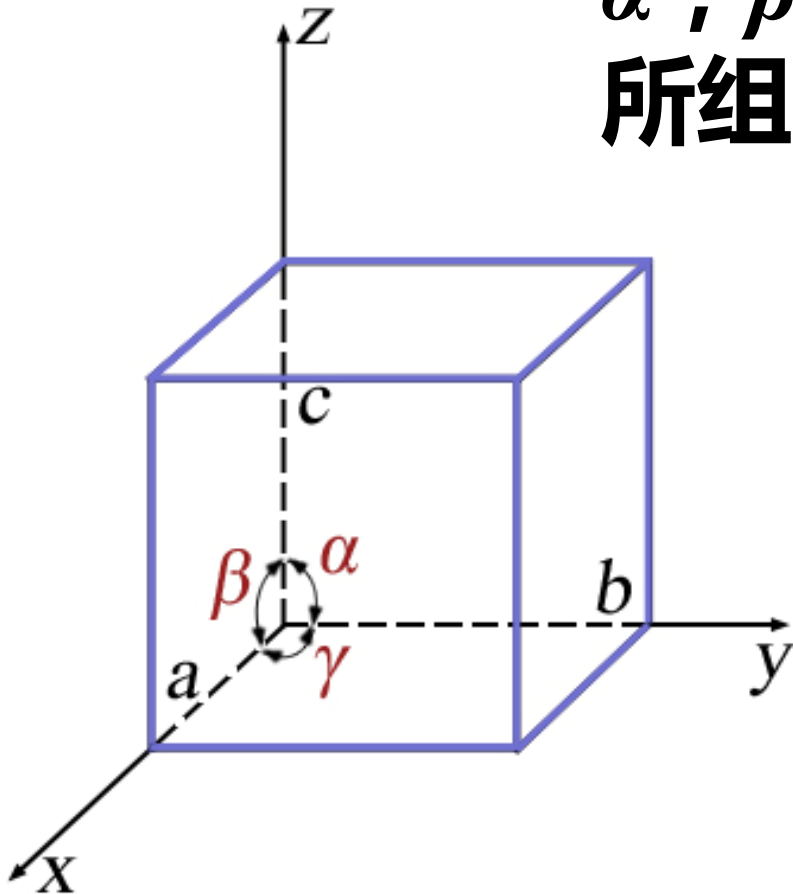


由晶胞参数（平面六面体）：

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 表示，

a, b, c 为六面体边长，

α, β, γ 分别是 bc, ca, ab 所组成的夹角。



布拉维晶格在三维平面按晶胞参数的差异将晶体分成七种晶系。

晶系	边长	夹角	晶体实例
立方晶系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	NaCl
三方晶系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$	Al ₂ O ₃
四方晶系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	SnO ₂
六方晶系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^0, \gamma = 120^0$	AgI, 石墨
正交晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	HgCl ₂ , 斜方硫
单斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^0, \beta \neq 90^0$	KClO ₃ , 单斜硫
三斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$	CuSO ₄ ·5H ₂ O

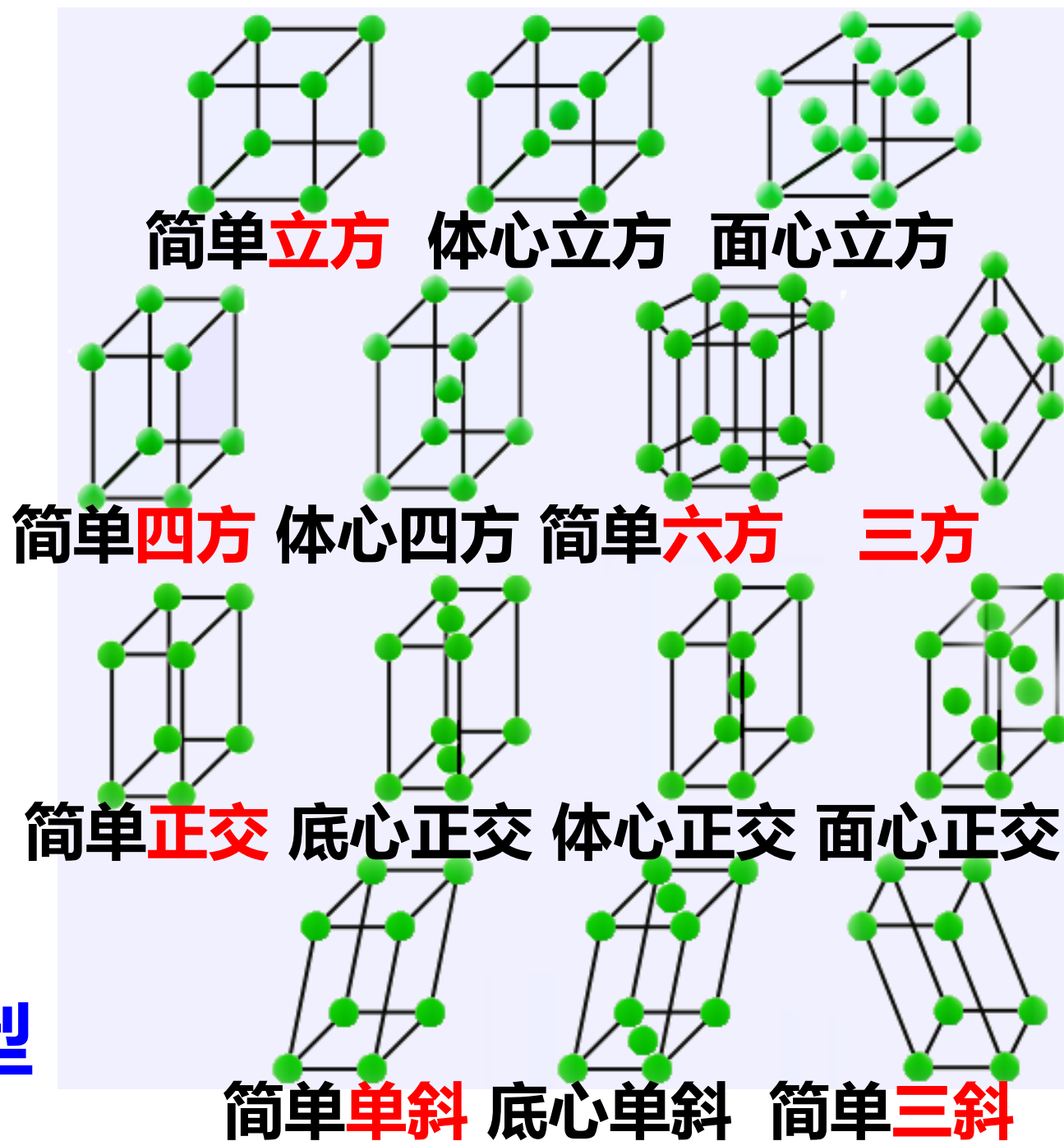
按带心型式分类，将七大晶系分为14种型式。例如，立方晶系分为简单立方、体心立方和面心立方三种型式。

晶格

按晶格结点在空间的位置分布，晶格有各种形状。

7大晶系

14种晶格类型



11-1-4 单晶体和多晶体

晶体

单晶体

由一个晶核各向均匀生长而成，晶体内部的粒子基本上保持其特有的排列规律。

如单晶冰糖、单晶硅、宝石、金刚石

多晶体

由很多单晶微粒杂乱无规则的聚结而成的。

各向异性的特征消失，使整体一般不表现各向异性。

多数金属和合金都是多晶体。

11-1-5 非晶体物质

非晶体物质——结构无序的固体物质

玻璃体为典型的非晶物质

玻璃体物质

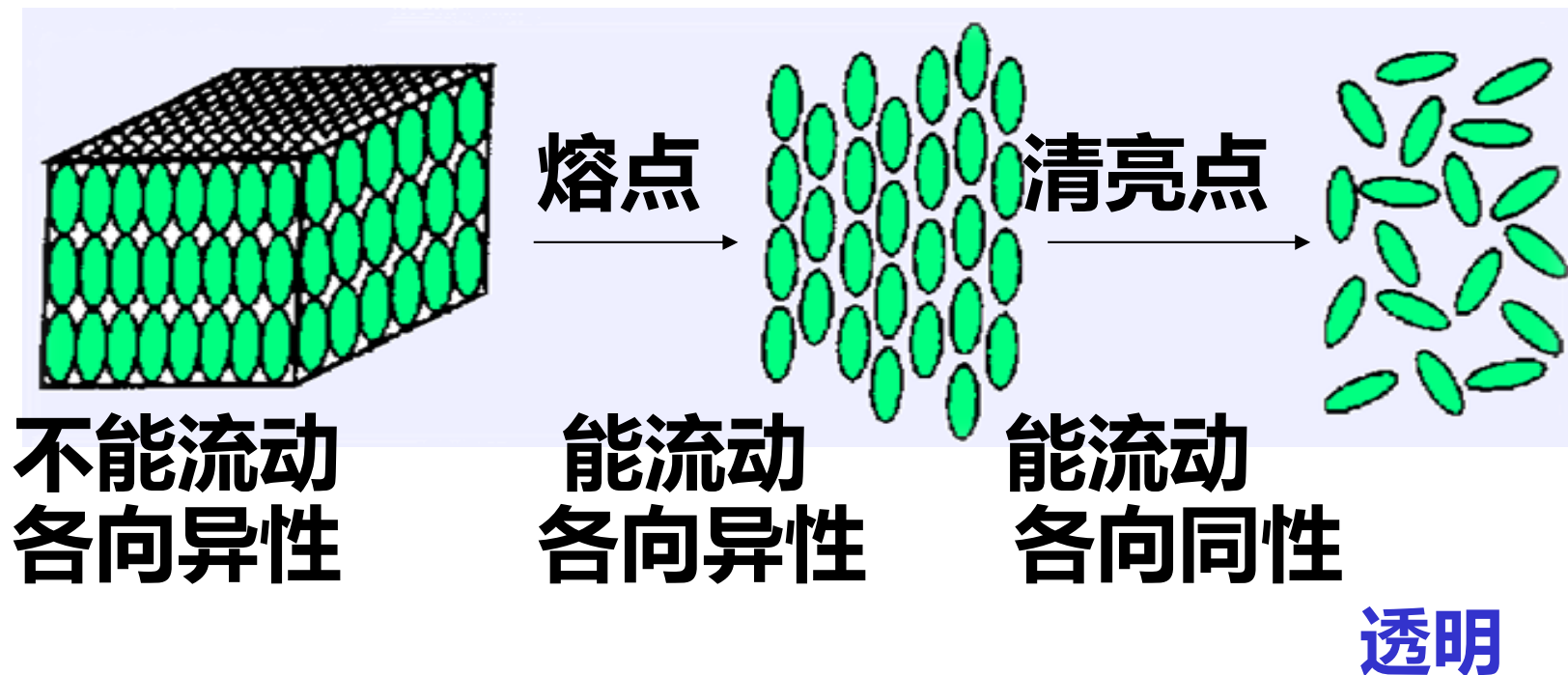
氧化物玻璃
金属玻璃
非晶半导体
高分子化合物

在一定条件下，晶体 \rightleftharpoons 非晶体

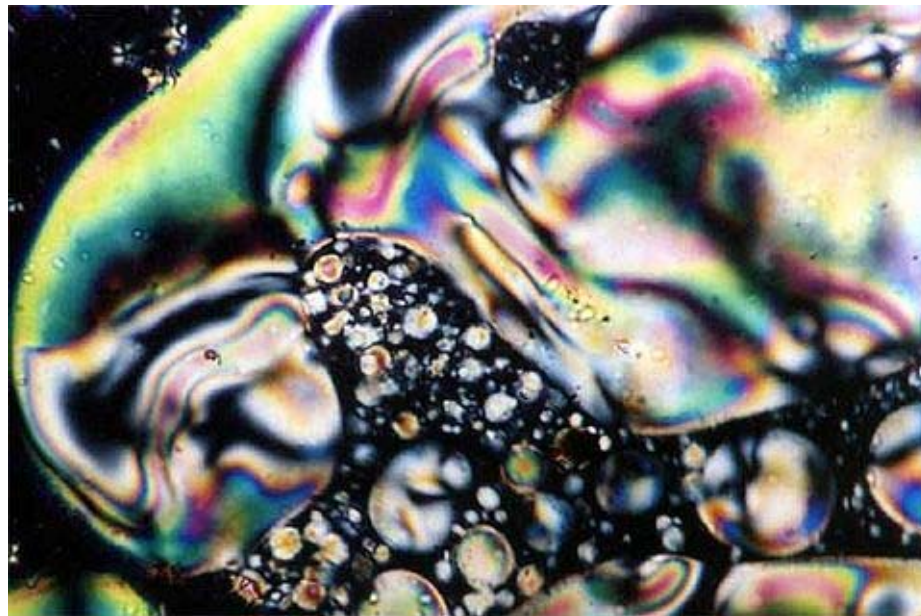
如 石英晶体 迅速冷却 石英玻璃

11-1-6 液晶

液晶——有些有机物质熔化后在一定的温度范围内微粒的分布仍部分地保持着远程有序性，因而仍部分地保持各向异性，这种介于液态和固态之间的各向异性凝聚流体即为液晶。

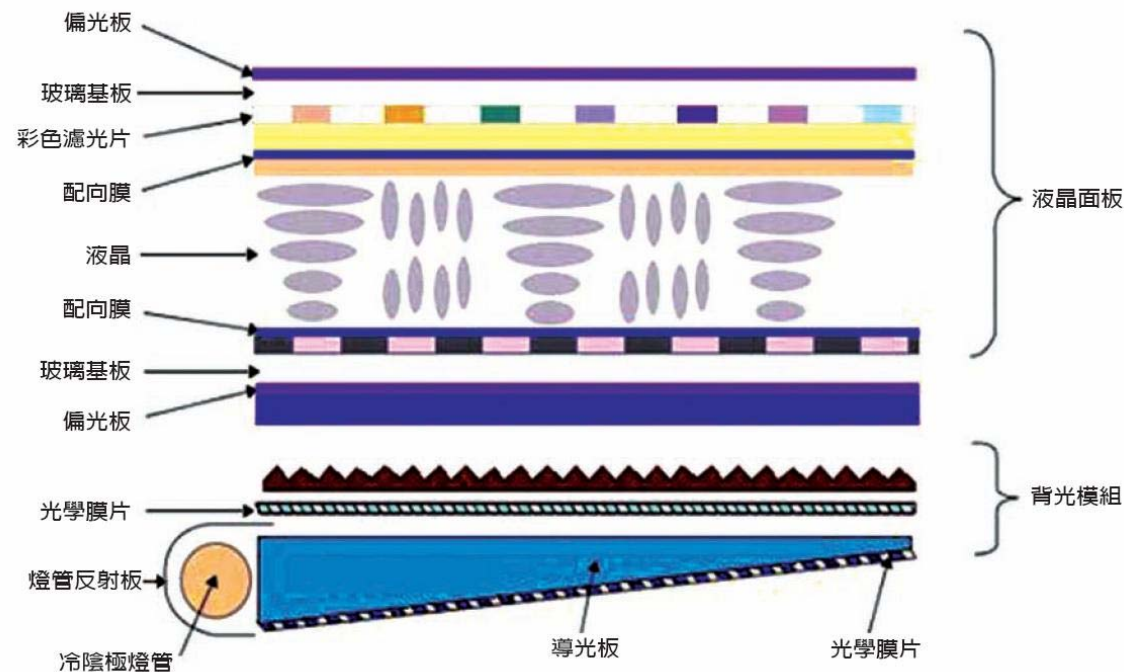


1888年3月14日，奥地利布拉格德国大学的植物生理学家弗里德里希·莱尼泽（Friedrich Reinitzer）在植物内加热苯甲酸胆固醇脂研究胆固醇，观察到胆固醇苯甲酸酯在 145.5°C 时熔化，产生了带有光彩的混浊物，温度升到 178.5°C 后，光彩消失，液体透明。此澄清液体稍微冷却，混浊又复出现，瞬间呈现蓝色。



**莱尼泽请教德国物理学家奥托·雷曼（ Otto Lehmann ）
，雷曼用具有加热功能的显微镜探讨液晶降温结晶过程
，该物质具有偏振光性质，后称为流动晶体(Fliessende
kristalle)。**

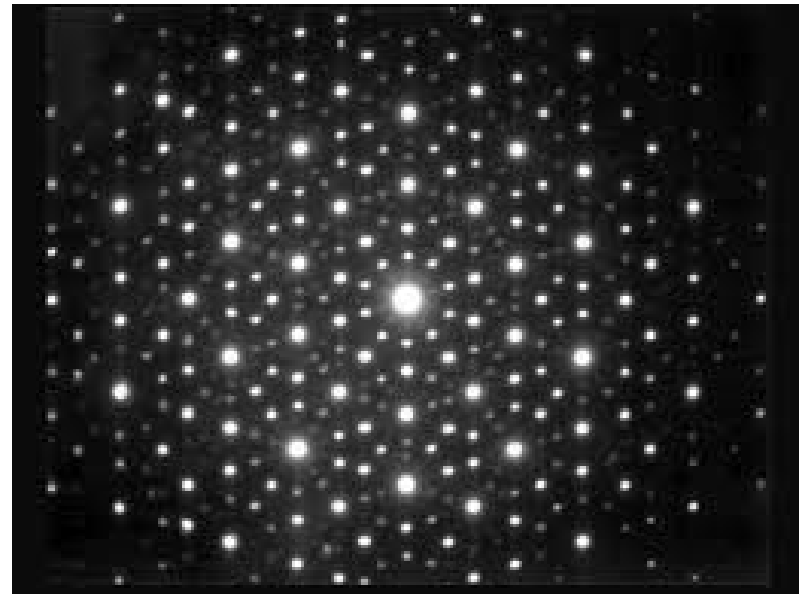
莱尼泽和雷曼因此被誉为液晶之父。



11-1-7 准晶(quasicrystal)

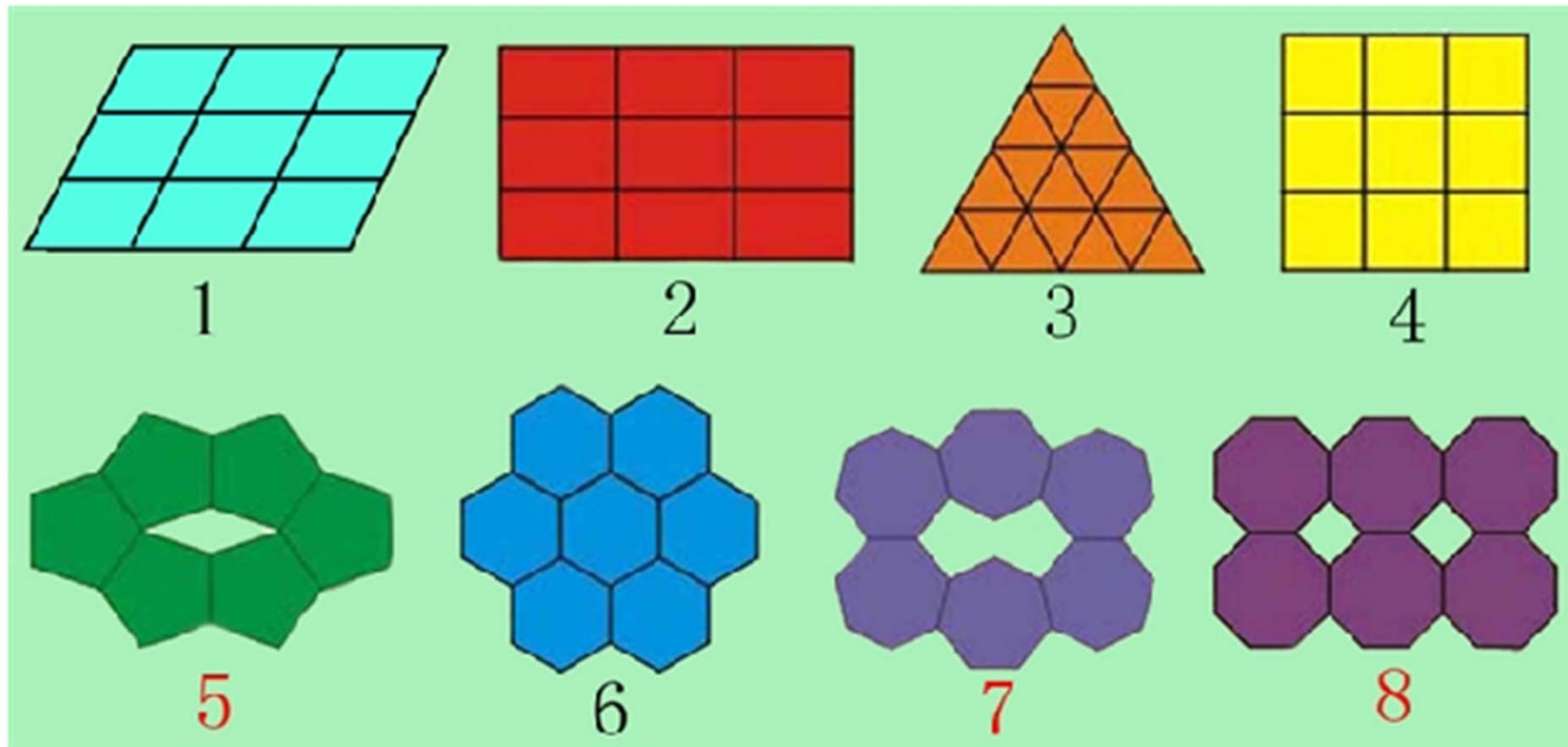
准晶体，是一种介于晶体和非晶体之间的固体。准晶体具有与晶体相似的长程有序的原子排列，但是准晶体不具备晶体的平移对称性。

1982年，以色列科学家谢赫特曼用电子显微镜测定了他自己合成的一块铝锰合金的衍射图像，发现是一个正十边形的对称结构。

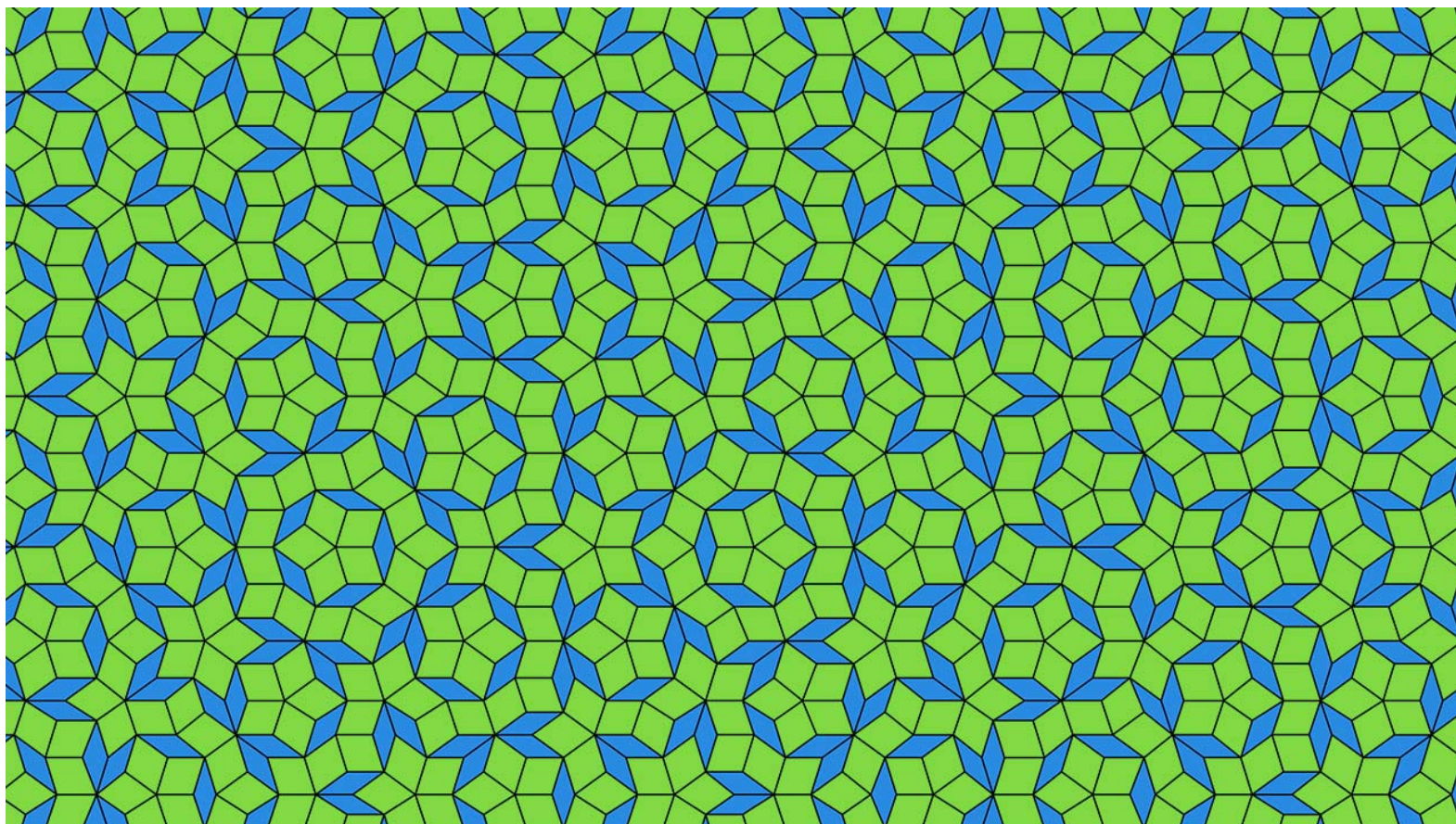


2011年获得化学诺贝尔奖。

非晶与晶体的区分在于其内部结构中的原子、离子或分子是否呈有序排列。传统定义的晶体中只能出现 1、2、3、4、6 等五种旋转对称轴，其他如 5 次以及 6 次以上的旋转轴被认为是禁止的。



1974年英国人彭罗斯（ Roger Penrose ）证明了用 72° 和 36° 两种菱形，按一定衔接规律实现了5次旋转对称性非周期铺砌。



这种拼图没有平移对称性，但是具有长程的有序结构

准晶的发现也刺激了某些权威的神经，以双料诺贝尔奖获得者鲍林（Pauling：1954年诺贝尔化学奖，1962年和平奖，1995年去世）为代表的保守势力，要誓死捍卫传统晶体理论的“纯洁性”，他们认为所谓准晶就是众人皆知的李晶，在Nature发文用“Nonsense”这个词形容准晶的发现。

晶体类型

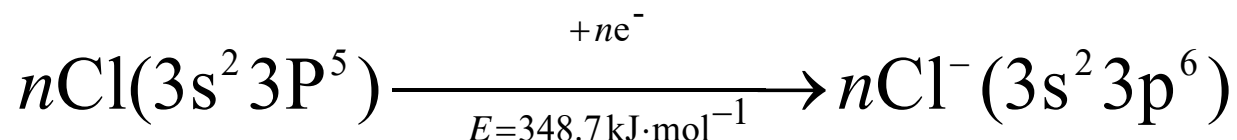
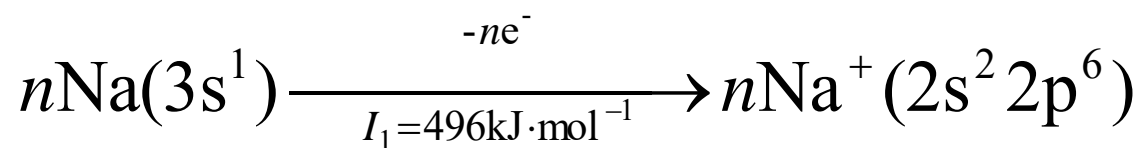
	组成 粒子	粒子间 作用力	物理性质			例
			熔沸 点	硬度	熔融 导电 性	
金属晶体	原子 离子	金属键	高低	大小	好	Cr
原子晶体	原子	共价键	高	大	差	SiO ₂
离子晶体	离子	离子键	高	大	好	NaCl
分子晶体	分子	分子间 力	低	小	差	干冰

第二节

离子晶体

11-2-1 离子键

离子键的形成



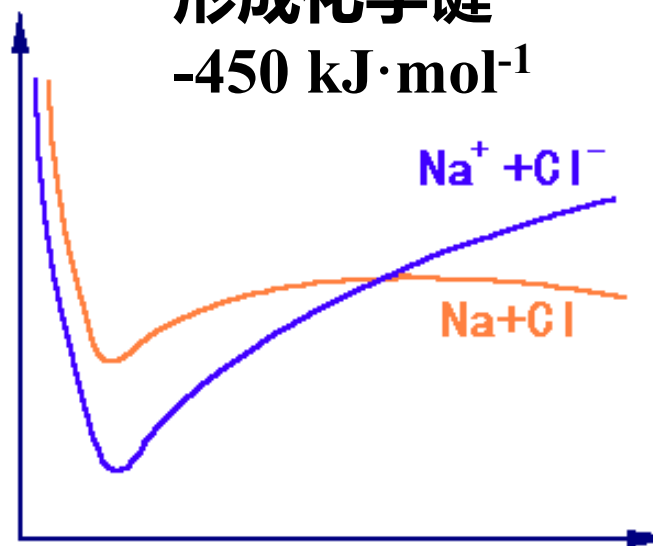
$$V_{\text{吸引}} = -\frac{q^+ \cdot q^-}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$V_{\text{排斥}} = Ae^{\frac{r}{\rho}}$$

形成条件 $X_A - X_B > 2.0$

NaCl的晶体形成时显然有能量变化，右图为其形成时的势能曲线。当到达最低点时，引力与斥力达到平衡状态。

形成化学键
-450 kJ·mol⁻¹



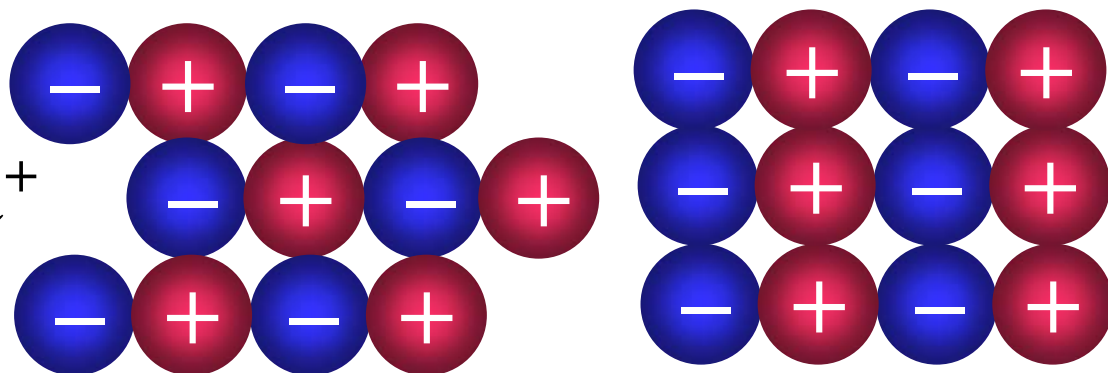
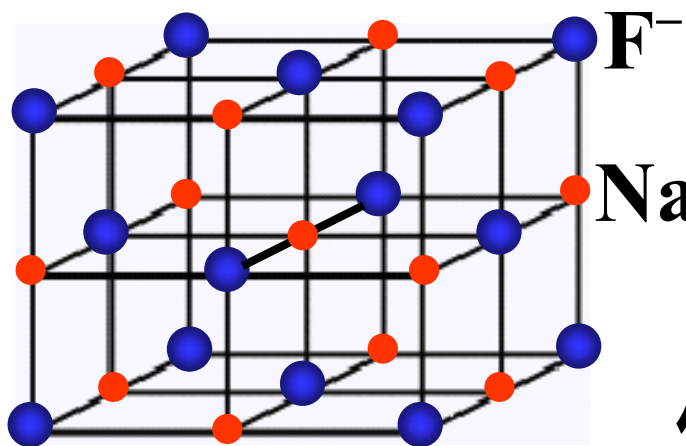
NaCl的势能曲线

离子键特点

- **本质：阳、阴离子之间的静电引力**
- **存在：离子晶体和少量气态分子中**
- **特征：无方向性和饱和性**

11-2-2 离子晶体的特征和性质

晶体类型	结点粒子种类	粒子间作用力	一般性质	物质示例
离子晶体	阳、阴离子	静电引力	熔点较高、 略硬、脆、 熔体、溶液易导电	活泼金属 氧化物或 盐类
NaF	Na^+ 、 F^-		硬度2-2.5, 熔点 993°C	
MgF_2	Mg^{2+} 、 F^-		硬度5, 熔点 1261°C	



外力作用下，发生位错，导致破碎

11.2.3 离子晶体的结构

阴离子：大球，密堆积，形成空隙。

阳离子：小球，填充空隙。

- 阴阳离子相互接触稳定；
- 配位数大，稳定。

三种典型的AB型离子晶体

NaCl型

晶格：面心立方

配位比：6:6

晶胞中离子的个数：

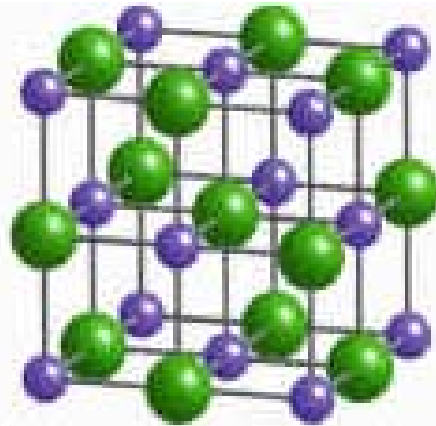
(灰球 - Na^+ ,

绿球 - Cl^-)

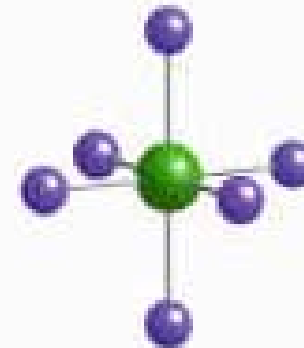


$$\text{Na}^+: 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ 个} \quad \text{Cl}^-: 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ 个}$$

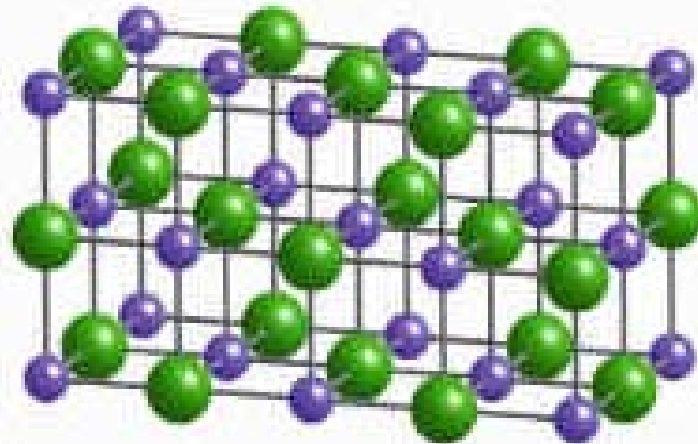
NaCl型



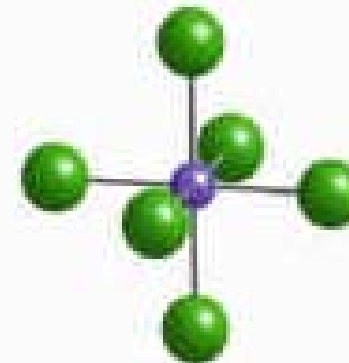
(a)



(b)



(c)



(d)

CsCl型

晶格：

简单立方

配位比： 8:8

(灰球 - Cs^+ ,

绿球 - Cl^-)

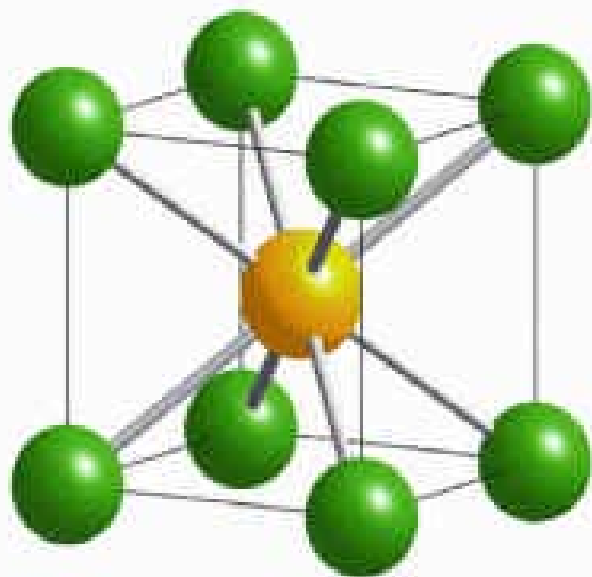
晶胞中离子的个数：

Cs^+ : 1个

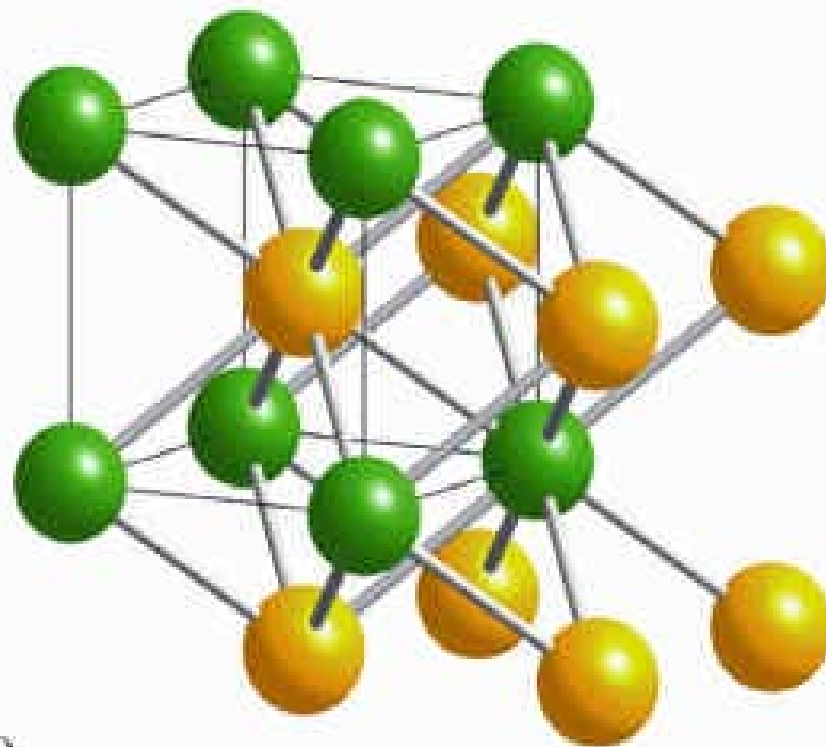
Cl^- : $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 个



CsCl型



(a)



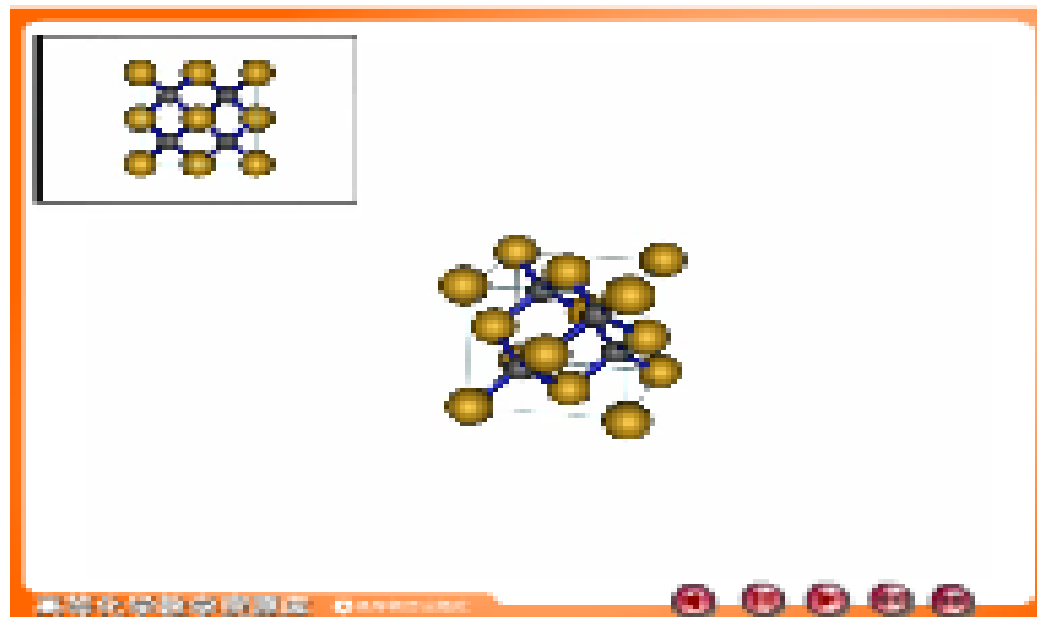
(b)

ZnS型(立方型)

晶格：面心立方

配位比：4:4

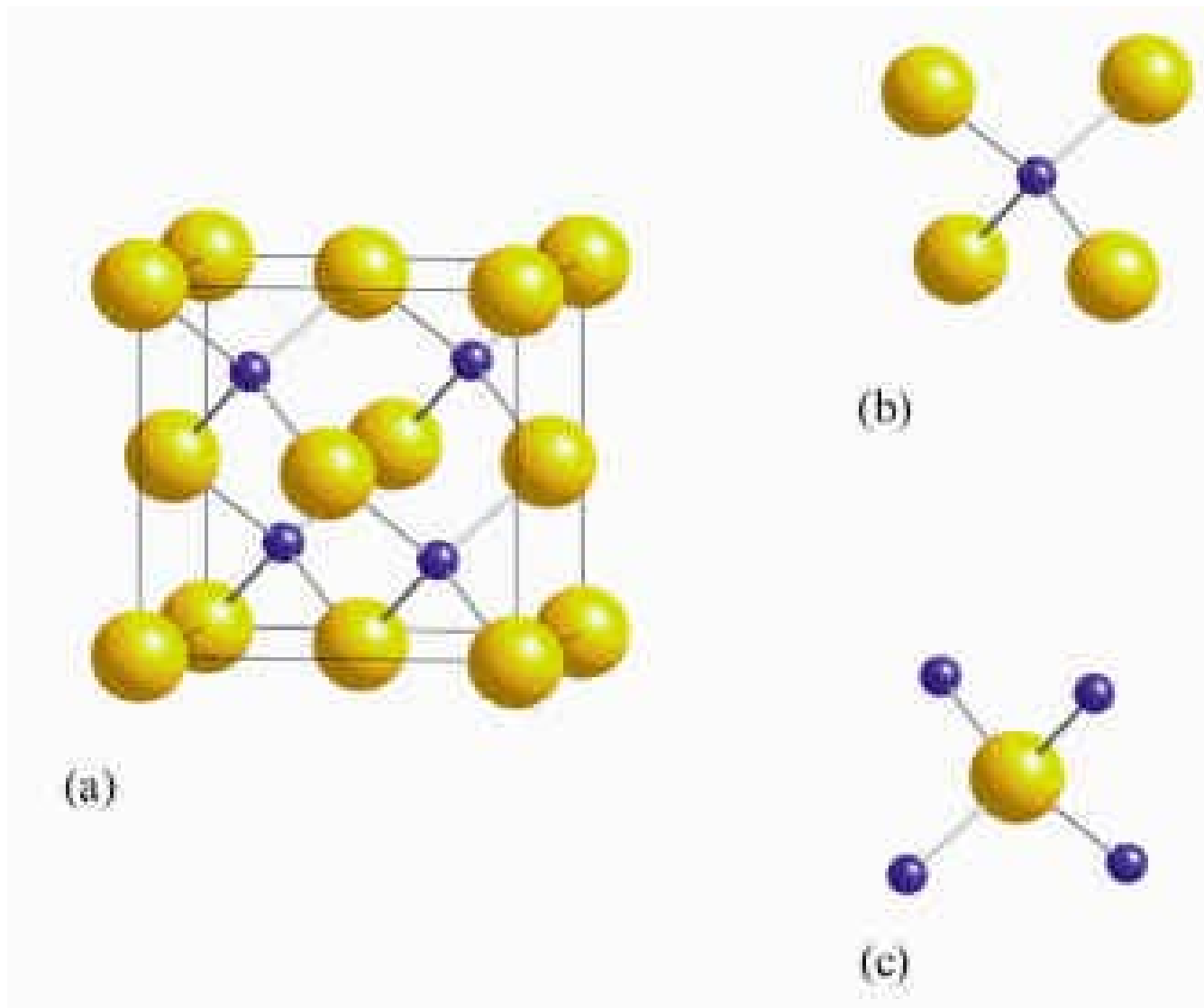
(灰球 — Zn^{2+} ,
黄球 — S^{2-})



晶胞中离子的个数： Zn^{2+} ：4个

$$\text{S}^{2-} : 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4 \text{ 个}$$

ZnS型(立方型)



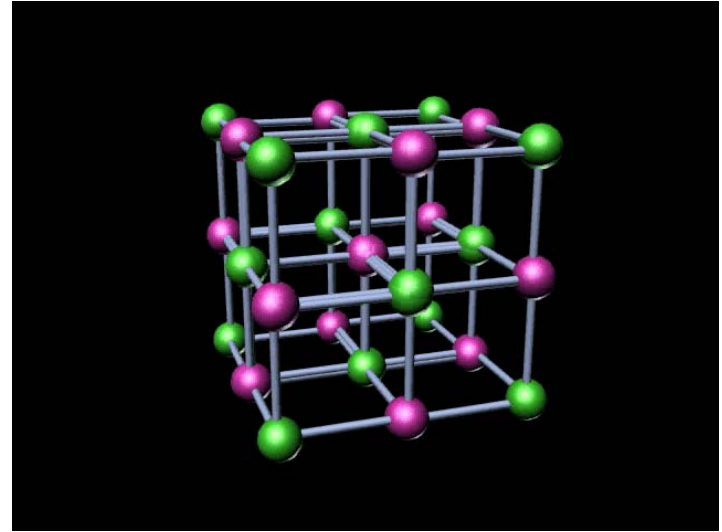
离子半径与配位数

NaCl晶体中一层横截面：

$$(4r_-)^2 = 2(2r_+ + 2r_-)^2$$

$$\text{令 } r_- = 1$$

$$r_+ / r_- = 0.414$$



NaCl晶体

$$r_+ / r_- = 0.414$$

理想的稳定结构(NaCl)

r_+ / r_-	配位数	构型
0.225 \rightarrow 0.414	4	ZnS 型
0.414 \rightarrow 0.732	6	NaCl 型
0.732 \rightarrow 1.00	8	CsCl 型

半径比规则

注意：并非所有离子型晶体化合物的构型都严格地遵循离子半径比规则。由于离子半径数据不十分精确和离子的相互作用因素的影响，根据半径比规则推测的结果有时与实际晶体类型有出入。

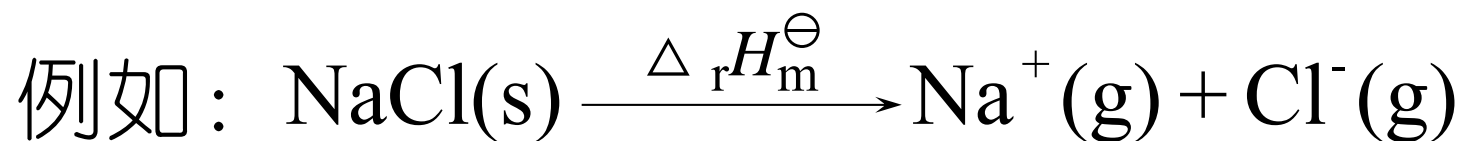
例如，在氯化铷中， Rb^+ 离子与 Cl^- 离子的半径比 $r_+/r_- = 0.82$ ，应属于配位数为 8 的 CsCl 型，而实际上他的配位数为 6，属于 NaCl 型。当半径比 r_+/r_- 值接近极限值时，要考虑该晶体有可能同时存在两种构型。

注意：离子半径比规则只能应用于离子型晶体，而不适用于共价化合物。如果正、负离子之间有强烈的相互极化作用，晶体的构型就会偏离表 中的一般规则。

例如 AgI 按离子半径比计算 $r_+ / r_- = 0.583$ ，应为 NaCl 型晶体，而实际上为 ZnS 型晶体，这就是离子极化的缘故。有关离子极化作用以及离子极化对化合物性质的影响将在本章最后进行讨论。

11.2.4 晶格能

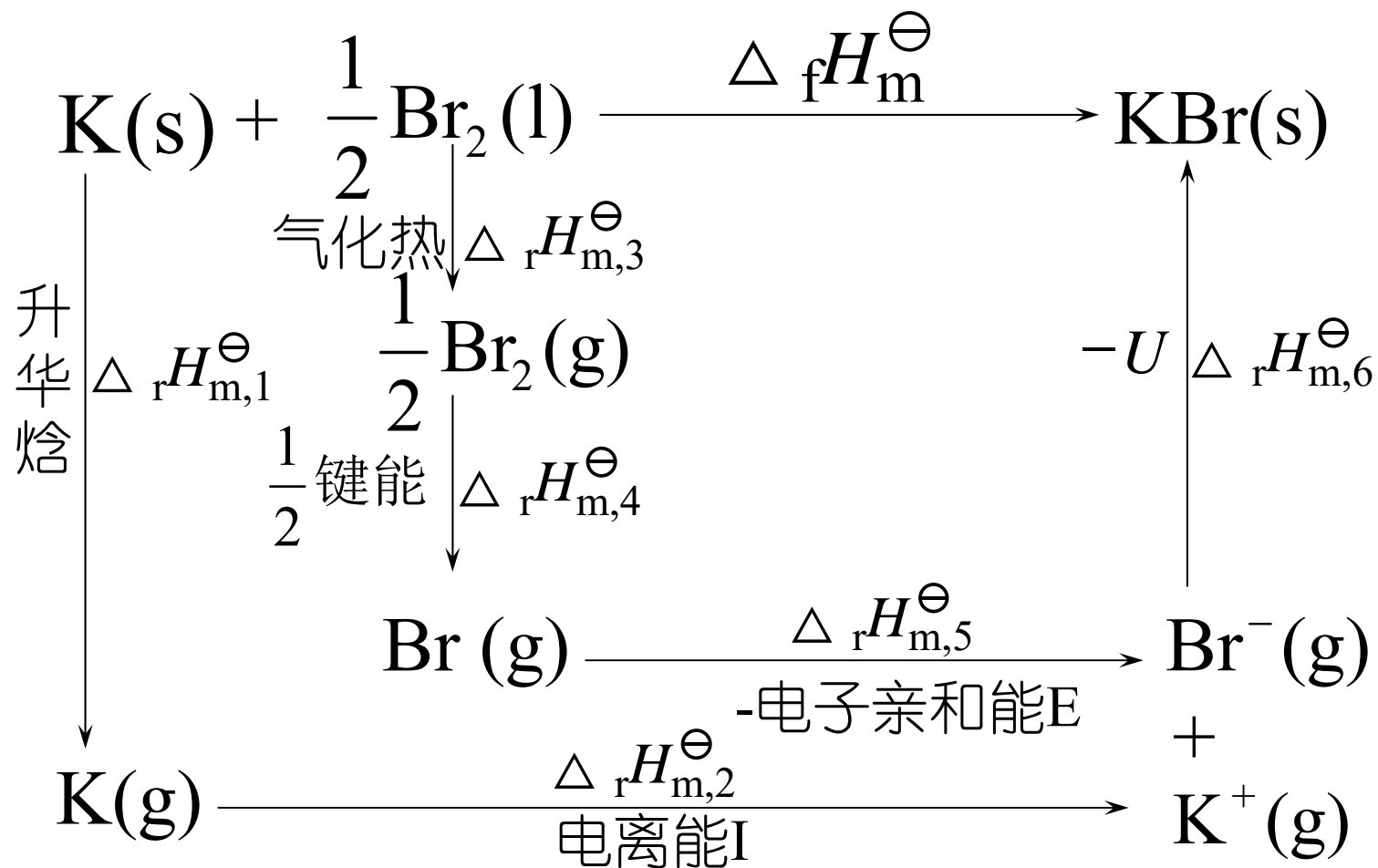
定义：在标准状态下，将1mol离子晶体解离为气体正离子和气态负离子时所吸收的能量称为晶格能，用 U 表示。



$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = 786\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$U = 786\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1. Born-Haber循环 (1930年)



$$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},1}^{\ominus} + \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},2}^{\ominus} + \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},3}^{\ominus} + \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},4}^{\ominus} \\ + \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},5}^{\ominus} + \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},6}^{\ominus}$$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m},1}^{\ominus} = 89.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},2}^{\ominus} = 418.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m},3}^{\ominus} = 15.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_{\text{r}}H_{\text{m},4}^{\ominus} = 96.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m},5}^{\ominus} = -324.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -393.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

上述数据代入上式求得：

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m},6}^{\ominus} = -689.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则： $U = 689.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2.Born-Lande公式

$$U = \frac{KAZ_1Z_2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

当 R_0 以pm, U 以 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位时,

$$U = \frac{138940AZ_1Z_2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

式中:

r_0 —正负离子核间距离,

Z_1, Z_2 —分别为正负离子电荷的绝对值,

A —Madelung常数, 与晶体类型有关,

n —Born指数, 与离子电子层结构类型有关。

A 的取值：

CsCl型 $A=1.763$

NaCl型 $A=1.748$

ZnS型 $A=1.638$

n 的取值：

离子电子 层构型	He	Ne	Ar (Cu ⁺)	Kr (Ag ⁺)	Xe (Au ⁺)
n 值	5	7	9	10	12

影响晶格能的因素：

- ① 离子的电荷(晶体类型相同时)
 $Z\uparrow, U\uparrow$ 例： $U(\text{NaCl}) < U(\text{MgO})$
- ② 离子的半径(晶体类型相同时)
 $R\uparrow, U\downarrow$ 例： $U(\text{MgO}) > U(\text{CaO})$
- ③ 晶体的结构类型（决定A的取值）
- ④ 离子电子层结构类型（决定 n 的取值）

NaCl的U值：Born-Lande理论值 $770\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，
Born-Haber循环值 $786\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

晶格能对离子晶体物理性质的影响：

离子电荷数大，离子半径小的离子晶体晶格能大，相应表现为熔点高、硬度大等性能。

NaCl 型 离子晶体	Z_1	Z_2	r_o /pm	U /kJ · mol ⁻¹	熔点 /°C	硬度
NaF	1	1	231	923	993	3.2
NaCl	1	1	282	787	801	2.5
NaBr	1	1	298	747	747	<2.5
NaI	1	1	323	704	661	<2.5
MgO	2	2	210	3791	2850	6.5
CaO	2	2	240	3401	2614	4.5
SrO	2	2	257	3223	2430	3.5
BaO	2	2	256	3054	1918	3.3

第三节

离子极化对物质性质影响

有些物质，离子电荷相同，离子半径极为相近，性质上差别却很大。如

		离子电荷	r^+/pm	溶解性
NaCl	Na⁺	+1	95	易溶于水
CuCl	Cu⁺	+1	96	难溶于水

说明影响离子晶体的性质

**除了离子电荷、离子半径外，
还有离子的电子构型。**

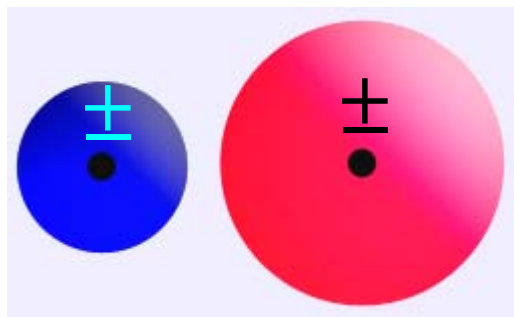
12-3-1 离子的电子构型

简单阴离子的电子构型： ns^2np^6 8电子构型

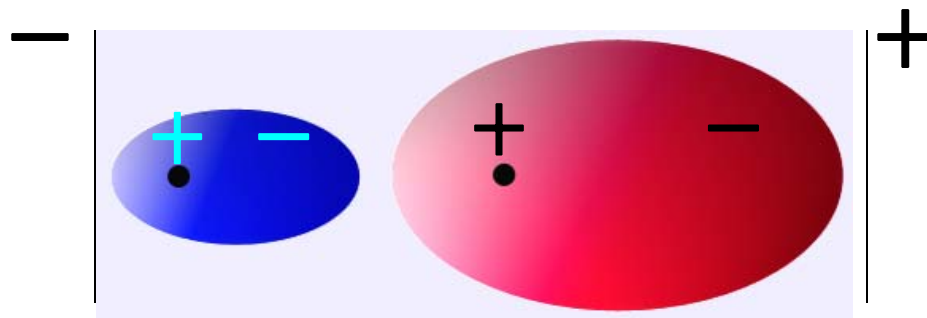
阳离子外电子层 电子分布式	离子电 子构型	实 例
$1s^2$	2	Li^+ 、 Be^{2+}
$ns^2 np^6$	8	Na^+ 、 Mg^{2+} Al^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{4+}
$ns^2 np^6 nd^{1-9}$	9~17	Cr^{3+} 、 Mn^{2+} Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+}
$ns^2 np^6 nd^{10}$	18	Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} Hg^{2+}
$(n-1)s^2(n-1)p^6 (n-1)d^{10} ns^2$	18+2	Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+}

12-3-2 离子极化概念

离子极化



对于孤立的简单离子来说，离子电荷分布基本上是球形对称的，离子本身的正、负电荷中心重合，不存在偶极。



电场中，离子的原子核和电子受电场的作用，离子会发生变形，产生**诱导偶极**，这种过程称为离子极化。

离子极化

离子晶体中,都是带电的粒子,本身就会在其周围产生电场,而使周围邻近的离子极化,所以离子极化现象普遍存在于离子晶体中。

离子晶体中的离子极化是相互极化,即阳离子的电场使阴离子极化,同时阴离子的电场也使阳离子极化。

离子极化的强度取决于:

离子的极化力、离子的变形性

阳离子极化力

- 离子的极化力是离子本身的电场使周围邻近离子极化变形能力。
- 离子的电荷越多，半径越小，产生的电场越强，极化力越强。
- 离子电荷相同，半径相近时，离子的电子构型对极化力的影响：

离子电子构型	18+2、18、2	9~17	8
极化力	> >		
实例	Ag^+ 、 Cu^+ 、 Hg^{2+} Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} Li^+ 、 Be^{2+}	Cr^{3+} 、 Fe^{2+} Mn^{2+} 、 Cu^{2+}	Na^+ 、 Sc^{3+} Mg^{2+} Al^{3+}

变形性	体积大的阴离子 18、18+2构型 电荷少的阳离子	>	半径小、多电荷 稀有气体构型 阳离子
-----	---------------------------------	---	--------------------------

E (电场强度)

E 一定时, μ 越大, α 越大, 即离子变形性越大

离子	$\alpha/(10^{-40}\text{C}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1})$	离子	$\alpha/(10^{-40}\text{C}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1})$
Li^+	0.034	OH^-	1.95
Na^+	0.199	F^-	1.16
Ca^{2+}	0.52	Cl^-	4.07
B^{3+}	0.0033	Br^-	5.31
Ag^+	1.91	O^{2-}	4.32
Hg^{2+}	1.39	S^{2-}	11.3

阴离子的变形性

例 F^- Cl^- Br^- I^- (半径增大)

变形性 \longrightarrow 增大

$r(\text{\AA})$ 1.40 1.84

变形性 \longrightarrow 增大

$r(\text{\AA})$ $\text{O}^{2-} > \text{F}^-$ $\text{S}^{2-} > \text{Cl}^-$

变形性 $\text{O}^{2-} > \text{F}^-$ $\text{S}^{2-} > \text{Cl}^-$

电子层结构相同的离子，负电荷高，变形性大

离子极化规律

●一般来说，

阳离子由于带正电荷，外电子层电子少，

所以**极化力较强**，变形性不大。

阴离子半径一般较大，外电子层电子多，

所以**容易变形**，极化力较弱。

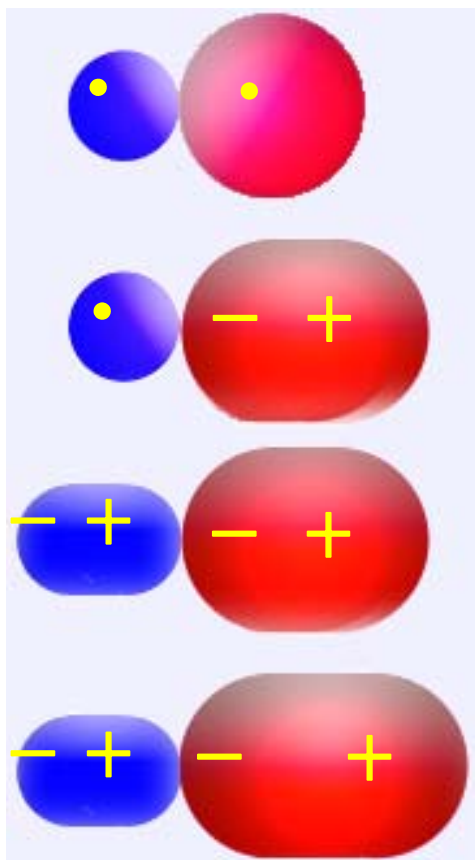
因此，当阳阴离子相互作用时，多数的情

况下，仅**考虑阳离子对阴离子的极化作用**

	阴离子(A^{m-})	阳离子(M^{n+})
最易变形的	$r(A^{m-})$ 大, m 大 8e 例: S^{2-} , O^{2-} , I^{-}	$r(M^{n+})$ 大, n 小 18+2e, 18e, 9-17e 例: Ag^{+} , Pb^{2+} , Fe^{2+}
极化力最强的		$r(M^{n+})$ 小, n 大 18+2e, 18e 例: Ag^{+} , Cu^{+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}
极化力和变形性都强的		Ag^{+} , Cu^{+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}

离子的附加极化作用

当阳离子易变形时，除要考虑阳离子对阴离子的极化作用外，还需考虑阴离子对阳离子的附加极化作用。

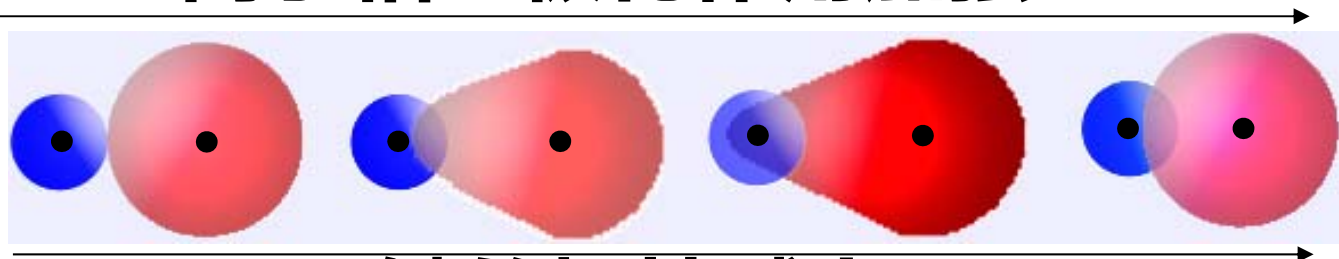


当**阳离子也容易变形时**，则变了形的阴离子也能引起阳离子变形。阳离子变形后产生诱导偶极，反过来又加强了对阴离子的极化能力。相互极化作用又称为**附加极化作用**。

12-3-3 离子极化对物质结构和性质的影响

离子极化对键型的影响

离子相互极化作用加强



键的极性减小

极化力强、变形性大的阳离子

变形性大的阴离子


相互接触时

阳、阴离子相互极化作用显著，致使阳、阴离子外层轨道发生重叠，使离子键过渡到共价键。

离子极化对键型的影响

Ag^+ 为18电子构型，极化力强、**变形性大**

卤化银	AgF	AgCl	AgBr	AgI
卤素离子半径/pm	136	181	195	216
阳、阴离子半径和/pm	262	307	321	342
实测键长/pm	246	277	288	299
键型	离子键	过渡键型		共价键


 X^- 半径增大，变形性增大与 Ag^+ 相互极化作用增强，键的极性减弱。

离子极化对晶体构型的影响

卤化银	AgCl	AgBr	AgI
r^+/r^- 值	0.696	0.646	0.583
理论晶体构型	NaCl型	NaCl型	NaCl型
实际晶体构型	NaCl型	NaCl型	ZnS型
配位数	6	6	4

离子极化对物质性质的影响

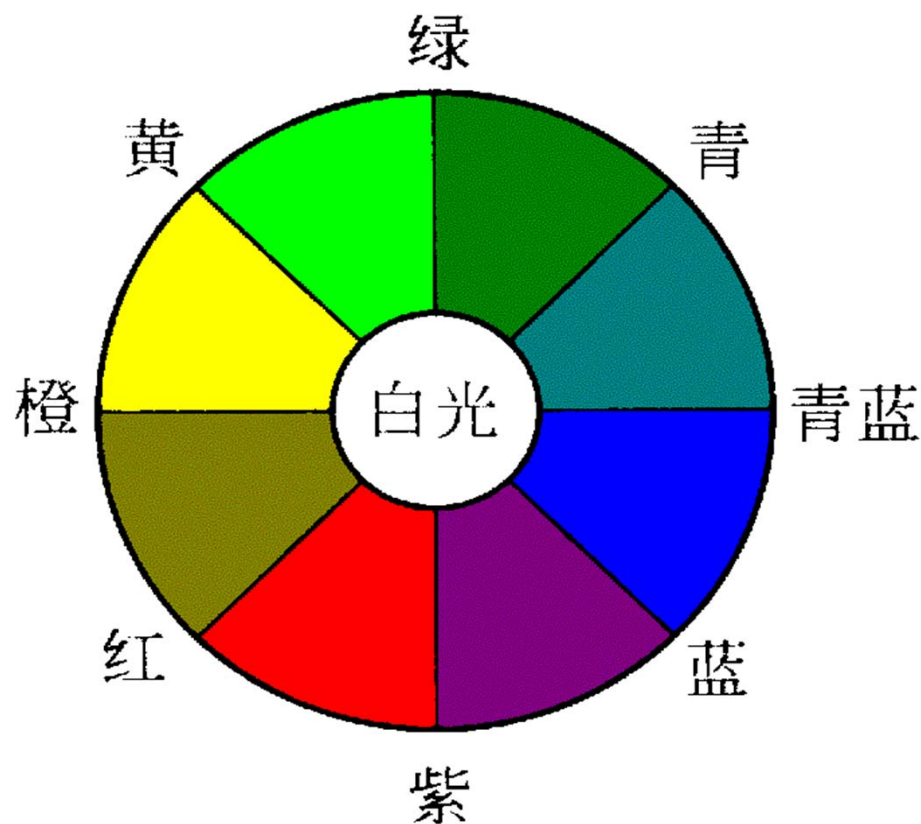
卤化物	NaCl	CuCl
M ⁺ 离子电荷	+1	+1
r^+ /pm	95	96
M ⁺ 离子电子构型	8	18
M ⁺ 的极化力	小	大
溶解度	易溶于水	难溶于水

化合物的颜色

一般情况下，如果组成的，化合物也无色，如 NaCl 离子是无色的，另一个离子是该化合物的颜色，如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

比较 AgI 和 KI ， AgI

离子具有较强的极化作用有关。因为极化作用导致电子从阴离子向阳离子迁移变得容易了，只要吸收可见光部分的能量就可以完成，从而呈现颜色。



氧化物 (颜色)	Y_2O_3 (白)	PbO (黄红)	SnO (灰)
硫化物 (颜色)	Y_2S_3 (黄)	PbS (黑)	SnS (棕)

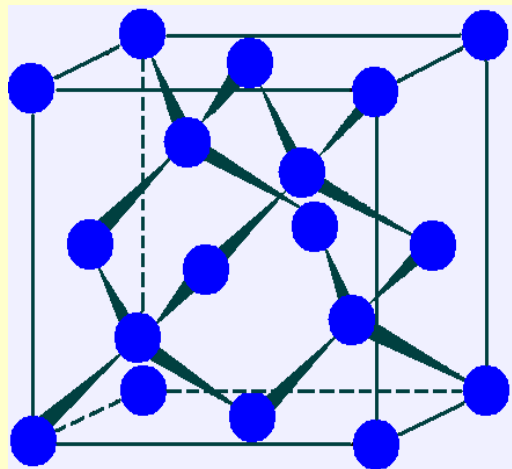
极化作用增加

颜色加深 (变形性 $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{O}^{2-}$)

第四节

原子晶体和分子晶体

12-4-1 原子晶体



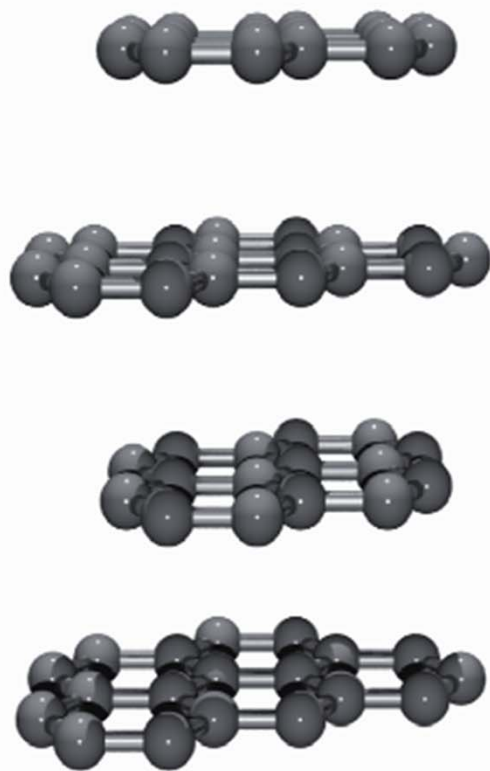
金刚石

每个C原子的四个 sp^3 杂化
与相邻四个C原子以C - C
(σ 键)结合形成正四面体。

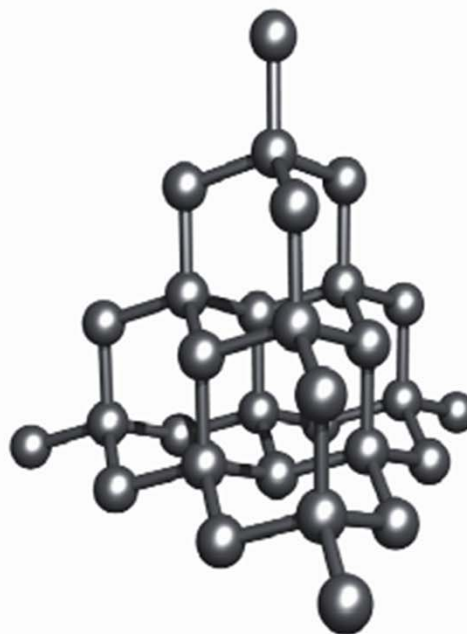
实例

金刚石	C原子	共价键	硬度10, 熔点 $>3550^{\circ}\text{C}$
金刚砂	C原子 Si原子	共价键	硬度9.5, 熔点 2700°C

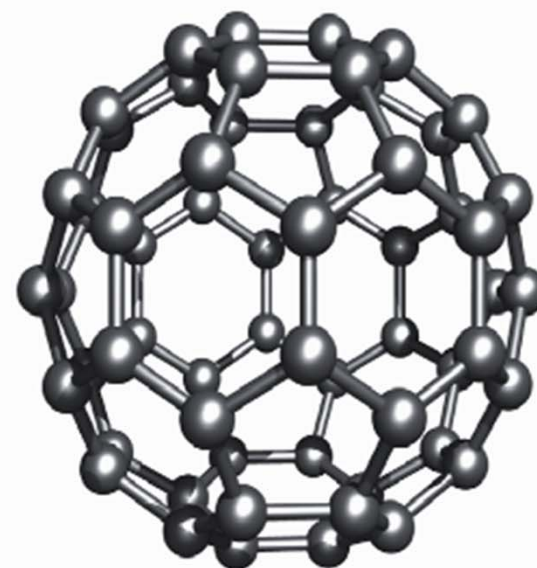
常见原子晶体结构示意图



Graphite



Diamond

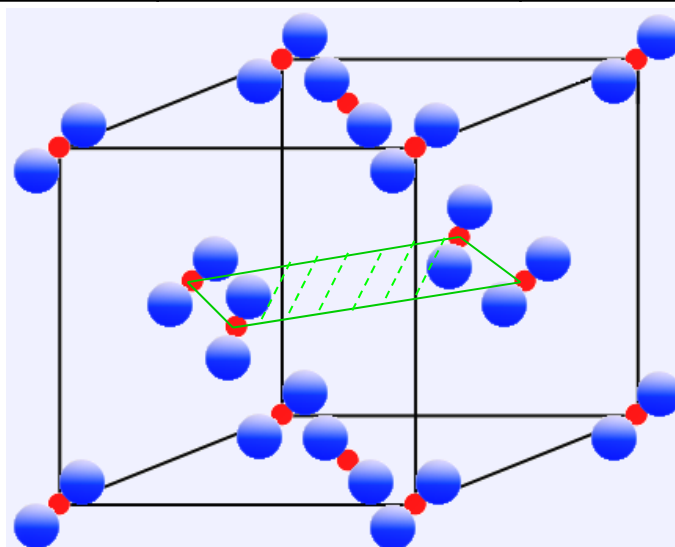


The fullerene C₆₀

12-4-2 分子晶体

晶体类型	结点粒子种类	粒子间作用力	一般性质	物质示例
分子晶体	分子	分子间力(氢键)	熔点低 硬度小 不导电 易挥发	稀有气体 多数非金属单质 非金属之间化合物、有机化合物
干冰	CO ₂ 分子	分子间力		
冰	H ₂ O分子	分子间力 氢键		

CO₂



- 氧原子
- 碳原子

第五节

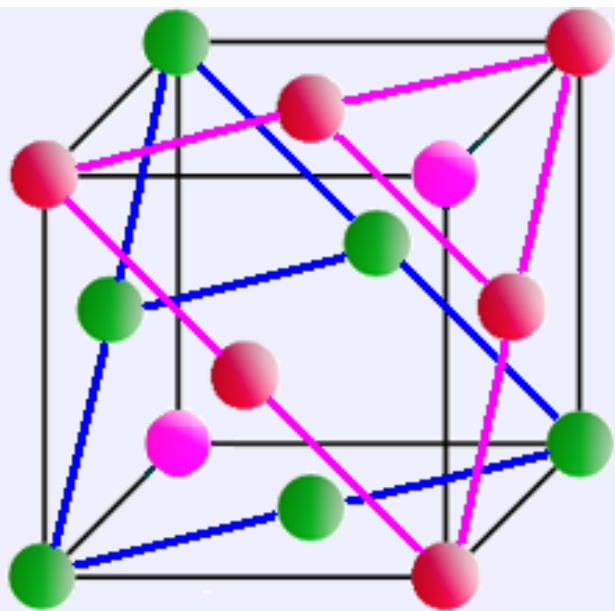
金属晶体

12-5-1 金属晶体的内部结构

晶体类型	结点粒子种类	粒子间作用力	一般性质	物质示例
金属晶体	金属原子 金属阳离子	金属键	熔点、硬度差别大 导电性、导热性、延展性好,有金属光泽	金属合金
Cu	Cu 原子 Cu 离子	金属键	熔点 Hg -38.87°C 、 W 3410°C 硬度 Na 0.4、Cr 9.0	

- 金属单质晶体中，金属原子采取尽可能紧密堆积方式，所以一般金属密度较大
- 每个原子被较多的相同原子包围，一般配位数较大

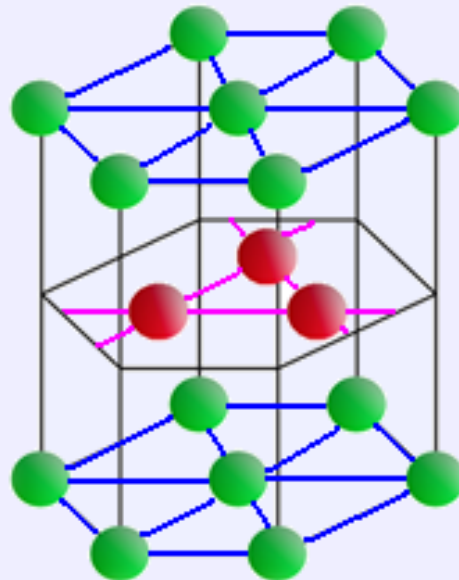
● 等径圆球的三种密堆积基本构型



配位数=12



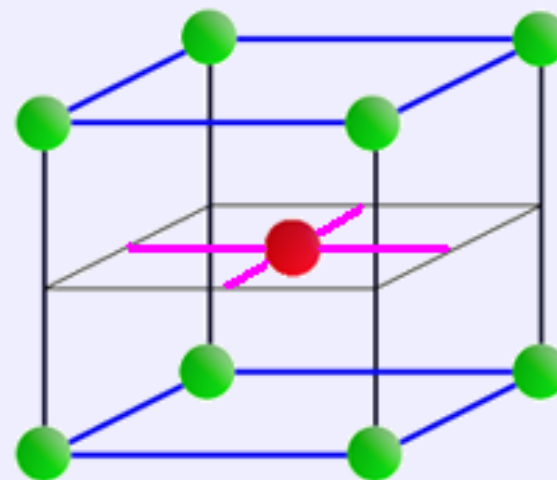
面心立方密堆积



配位数=12



六方密堆积



配位数=8

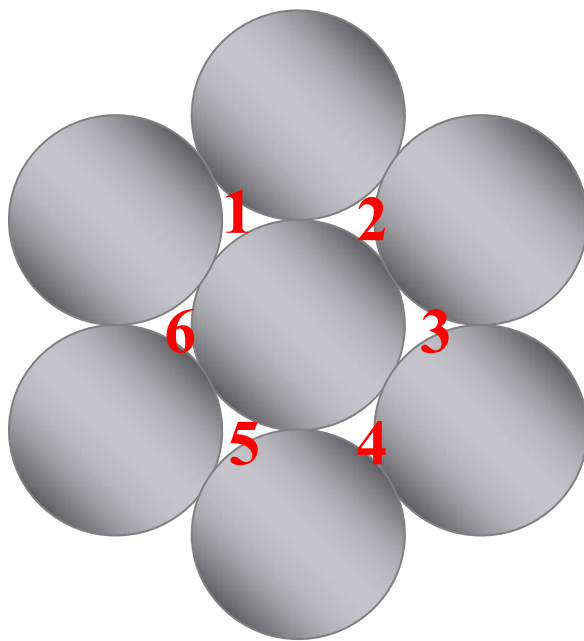


体心立方密堆积

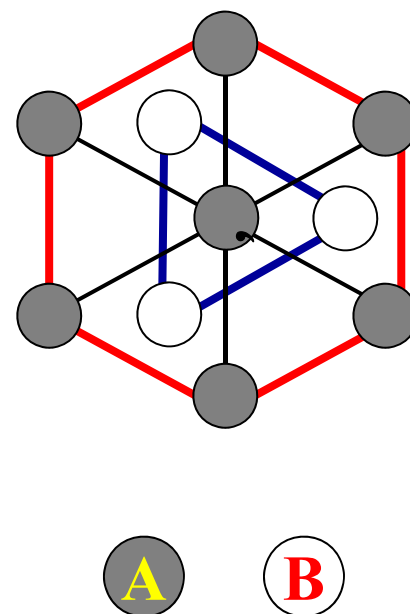
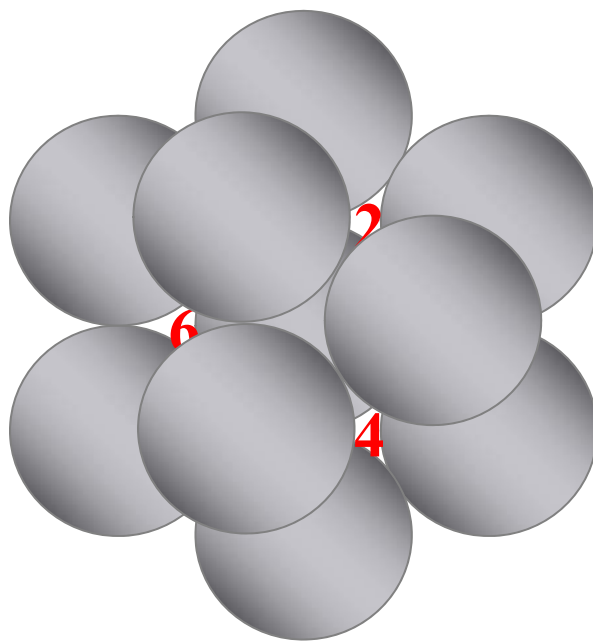
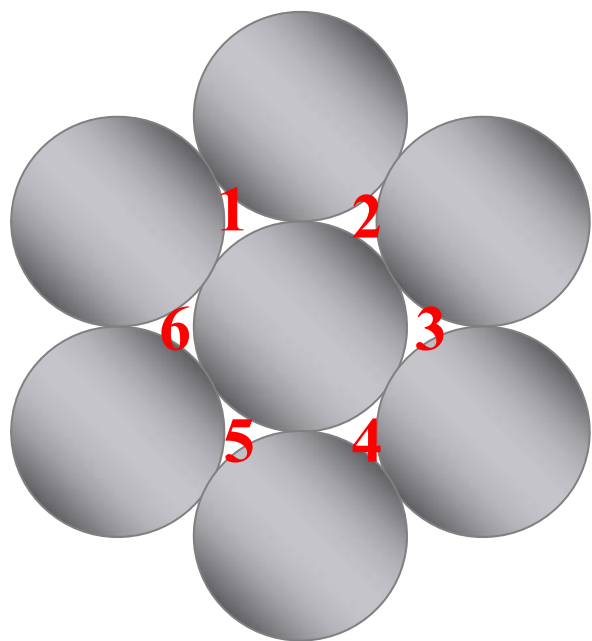
金属晶体的密堆积结构

金属晶体中离子是以紧密堆积的形式存在的。下面用等径刚性球模型来讨论堆积方式。

在一个层中，最紧密的堆积方式，是一个球与周围 6 个球相切，在中心的周围形成 6 个凹位，将其算为第一层。



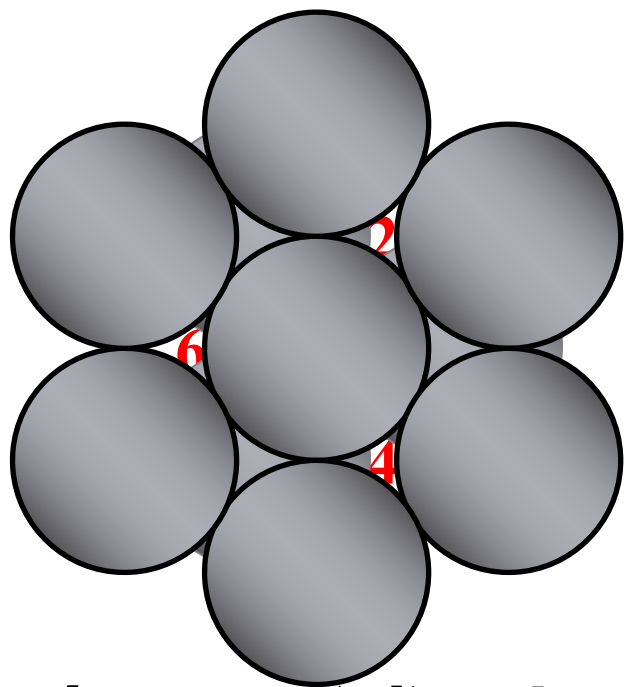
第二层 对第一层来讲最紧密的堆积方式是将球对准1, 3, 5 位。（ 或对准 2, 4, 6 位, 其情形是一样的）



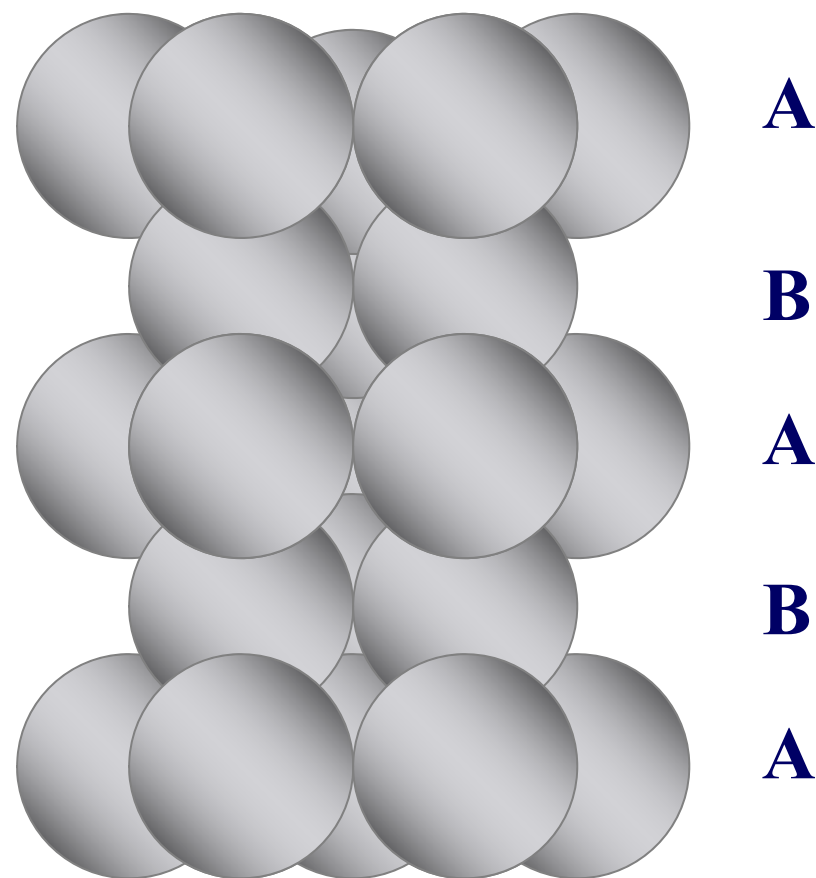
关键是第三层，对第一、二层来说，第三层可以有两种最紧密的堆积方式。

第一种是将球对准第一层的球。

下图是此种六方紧密堆积的前视图

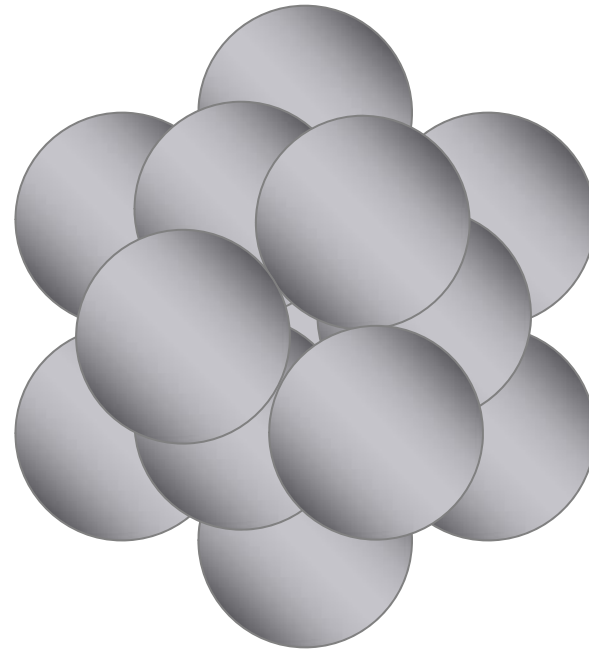
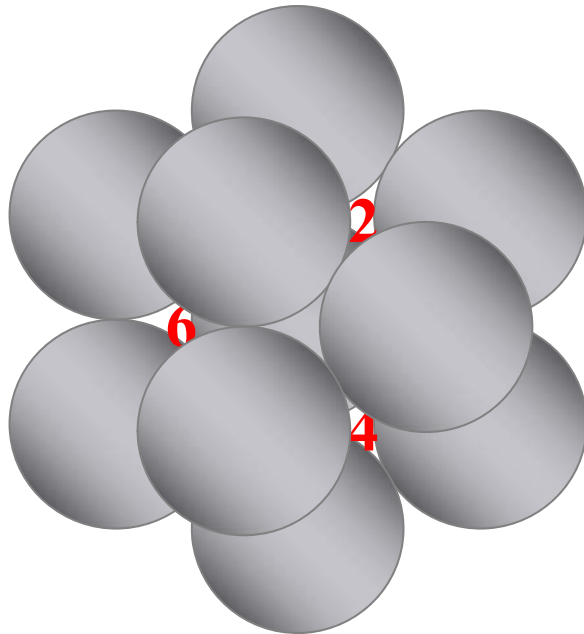
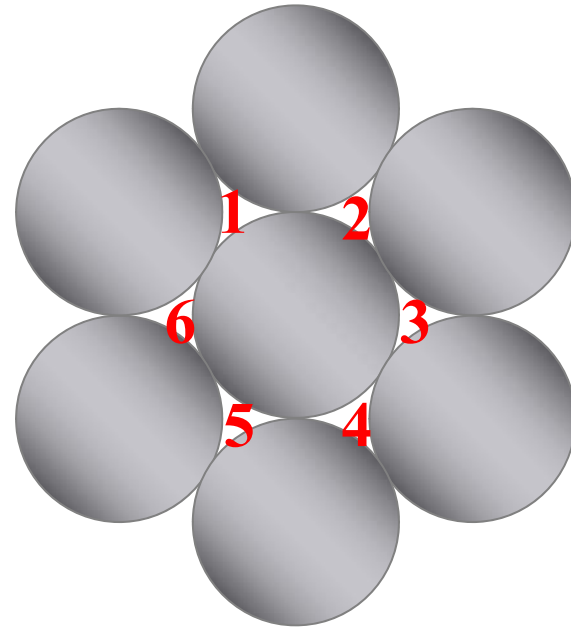


**于是每两层形成一个周期，
即 AB AB 堆积方式，形
成六方紧密堆积。**

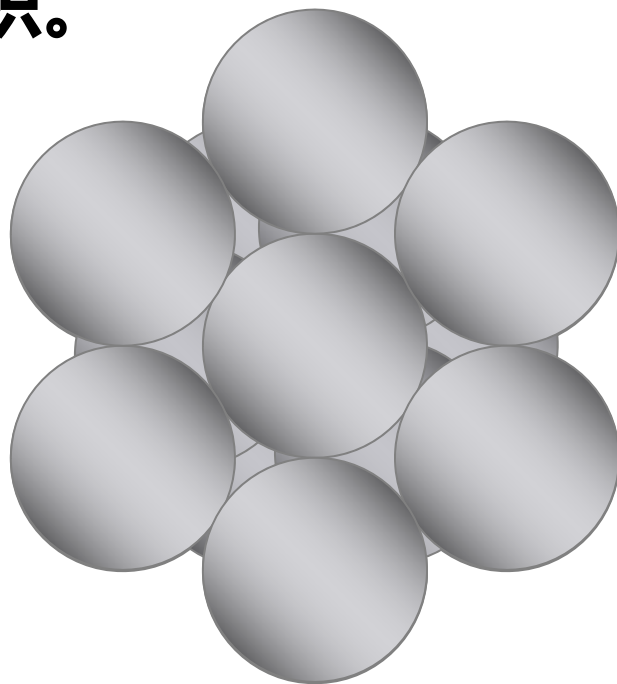


配位数 12。（同层 6，上下层各 3）

**第三层的另一种排列方式
，是将球对准第一层的 2
， 4 ， 6 位 ， 不同于 AB 两
层的位置 ， 这是 C 层。**

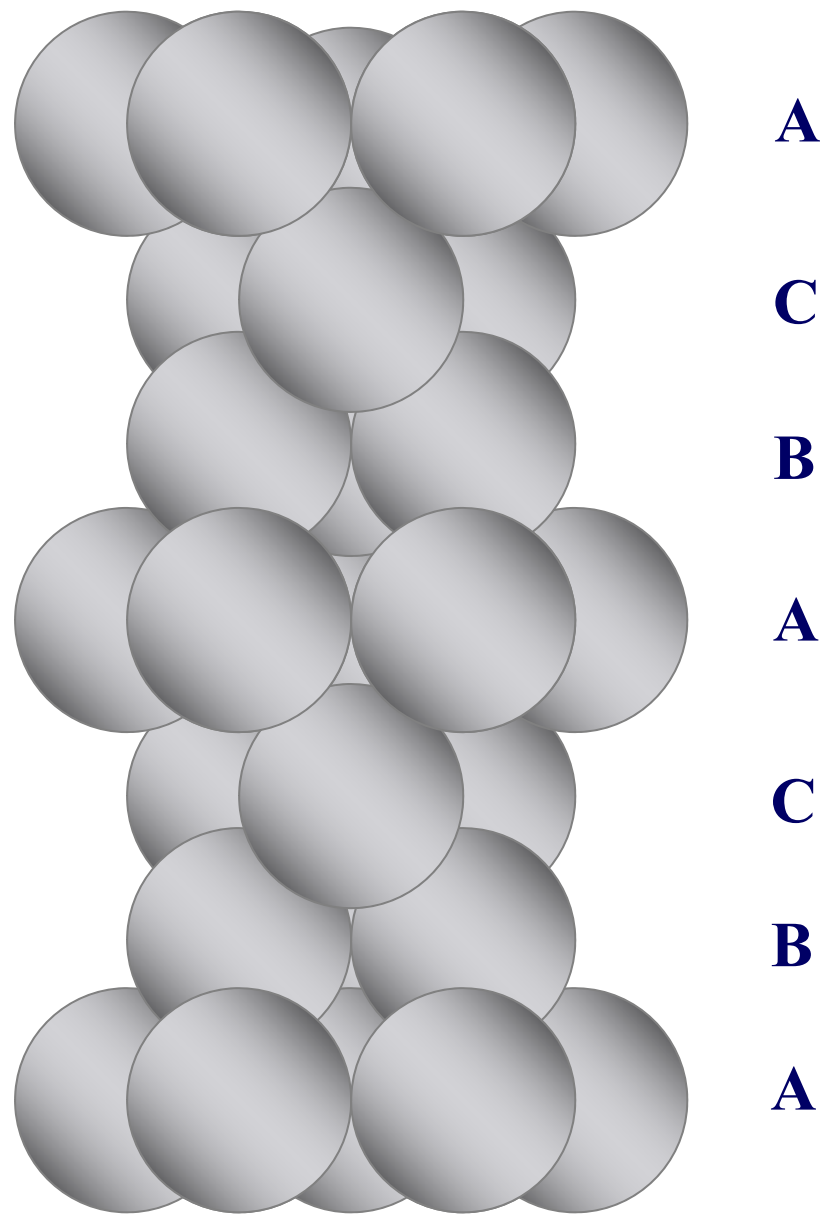


第四层再排 A，于是形成 ABC ABC 三层一个周期。得到面心立方堆积。



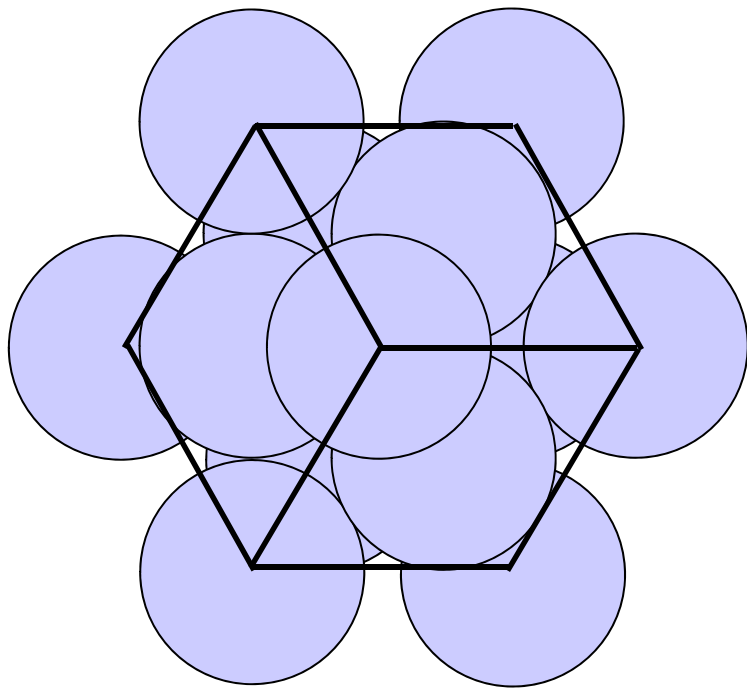
配位数 12。

(同层 6，上下层各 3)

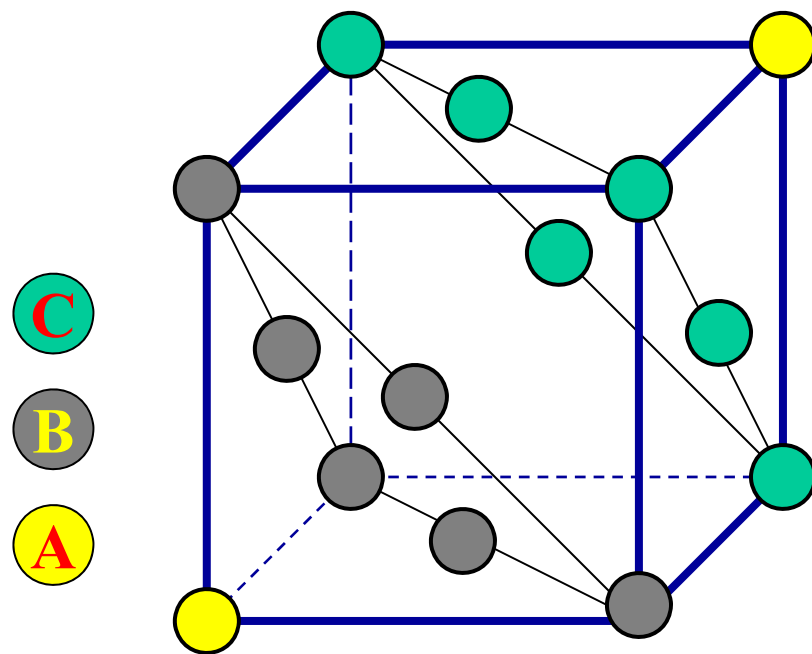
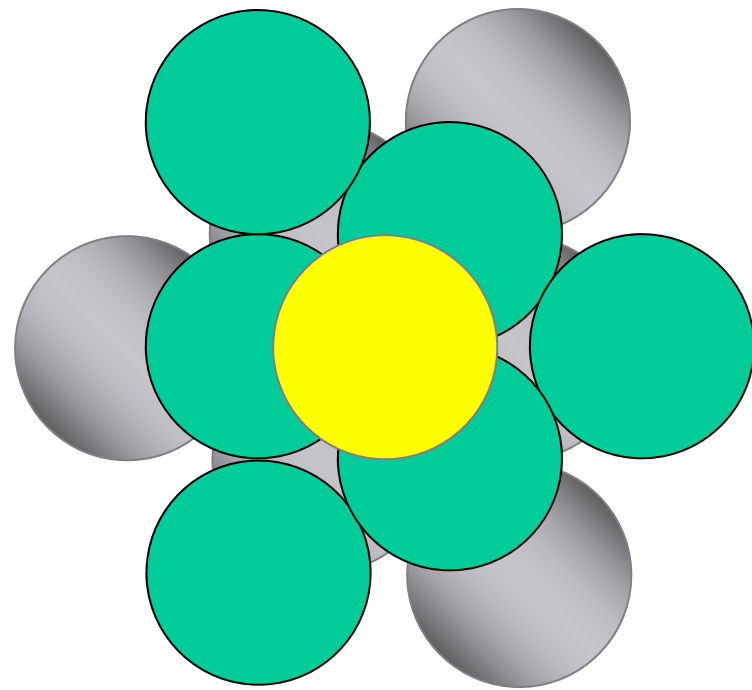


此种立方紧密堆积的前视图

**ABC ABC 形式的堆积，
为什么是面心立方堆积？**

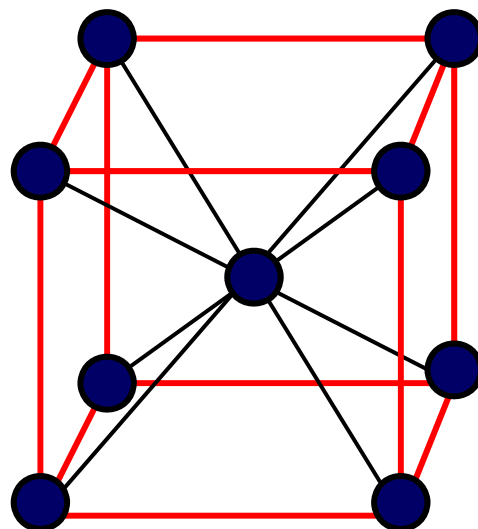
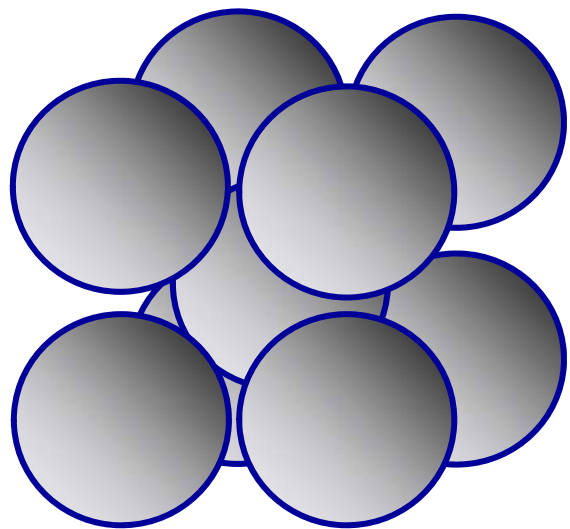


**这两种堆积都是最
紧密堆积，空间利
用率为 74.05%。**



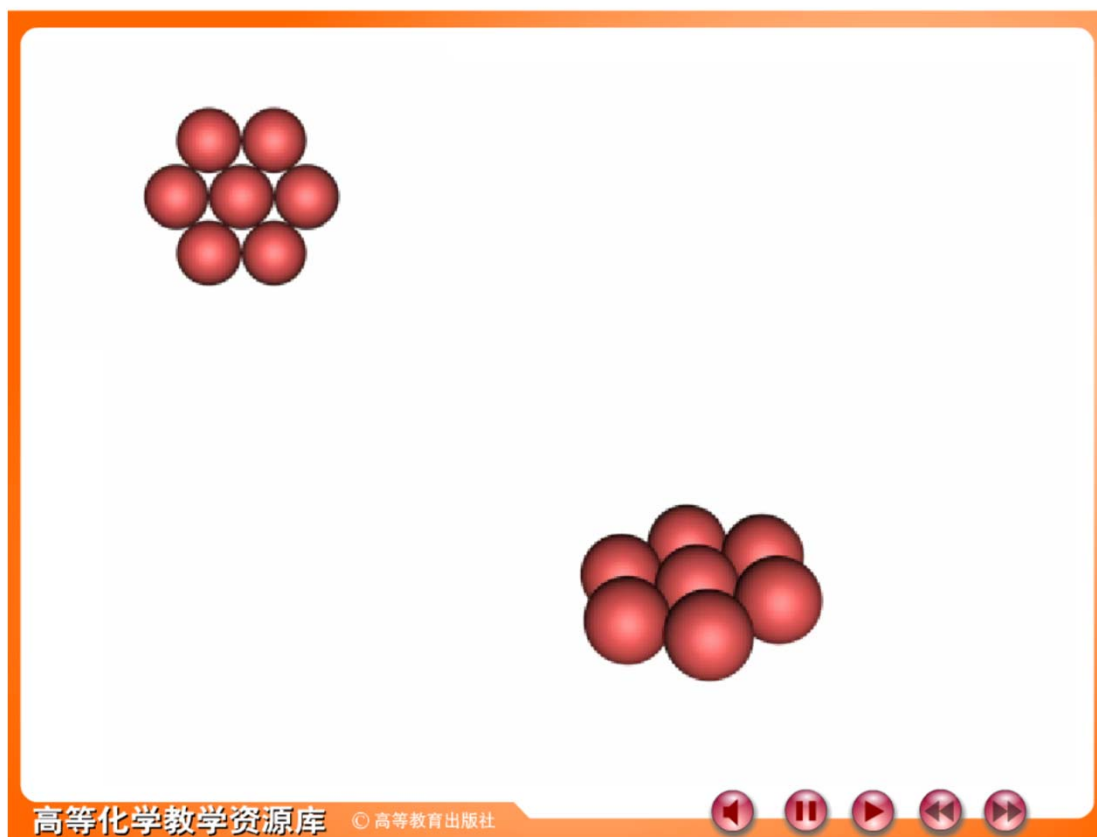
还有一种空间利用率稍低的堆积方式，立方体心堆积：立方体 8 个顶点上的球互不相切，但均与体心位置上的球相切。

配位数 8，空间利用率为 68.02%。



金属钾 K
的立方体心
堆积

1. 六方密堆积：hcp

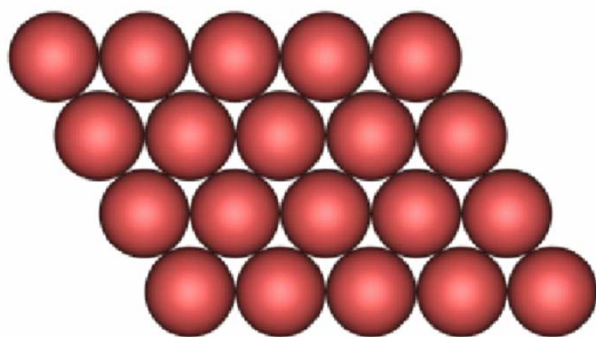


第三层与第一层对齐，产生ABAB...方式。

配位数：**12**

空间占有率：
74.05%

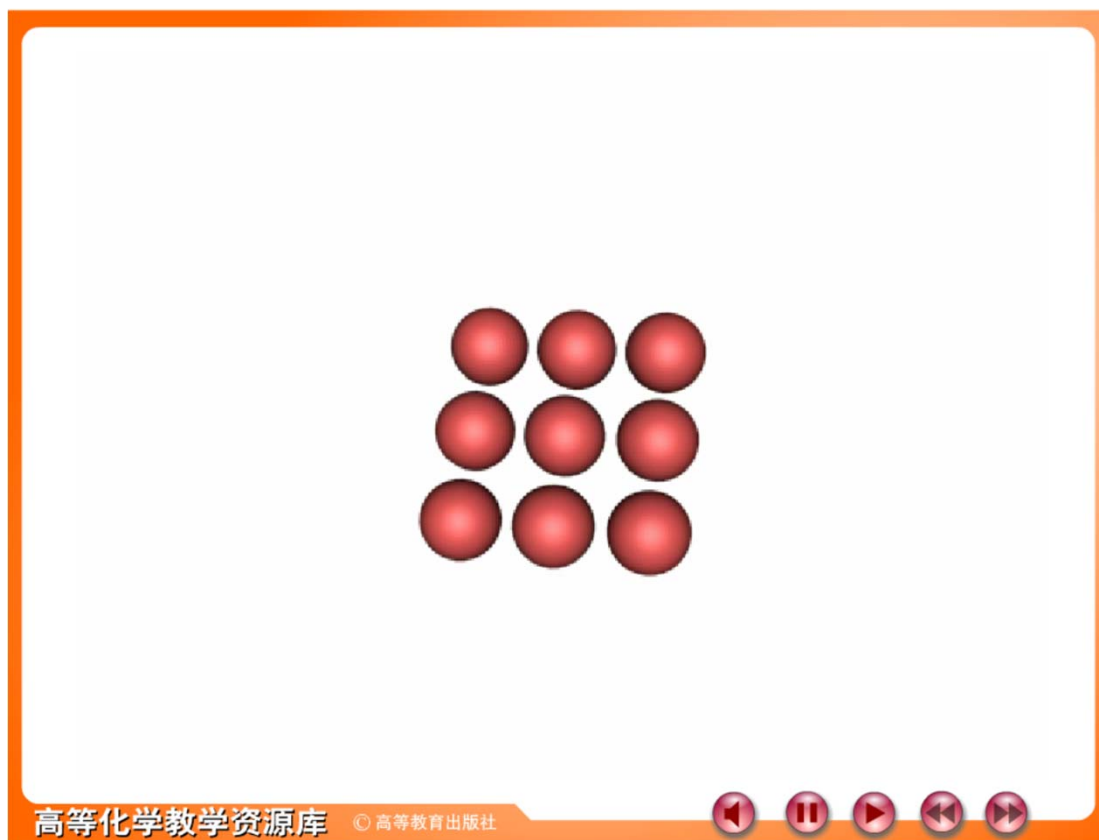
2. 面心立方密堆积：fcc



第三层与第一层有错位，
ABCABC...
方式排列。
配位数：**12**
空间占有率：
74.05%



3. 体心立方堆积: bcc



配位数: 8

空间占有率:

68.02%

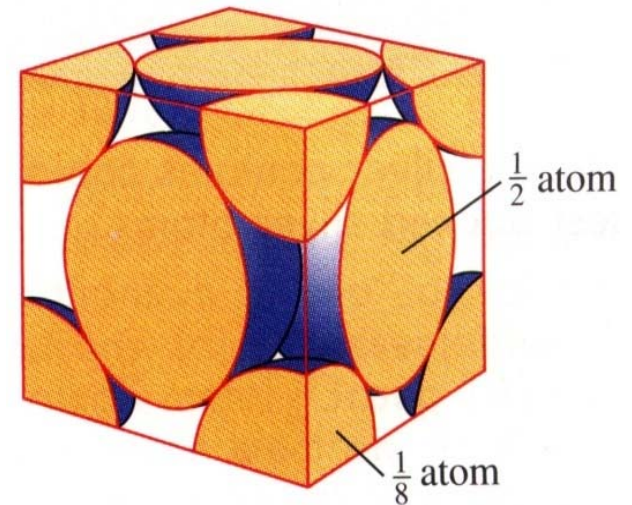
●面心立方结构

单元晶格含有4个原子，则紧密度c为：

$$c = \frac{4 \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{16 \pi}{3} \left(\frac{r}{a} \right)^3$$

因为 $4r = a\sqrt{2}$ ，所以

$$c = \frac{\pi}{6} \sqrt{2} = 0.74, \text{ 即 } 74\%$$



面心立方堆积

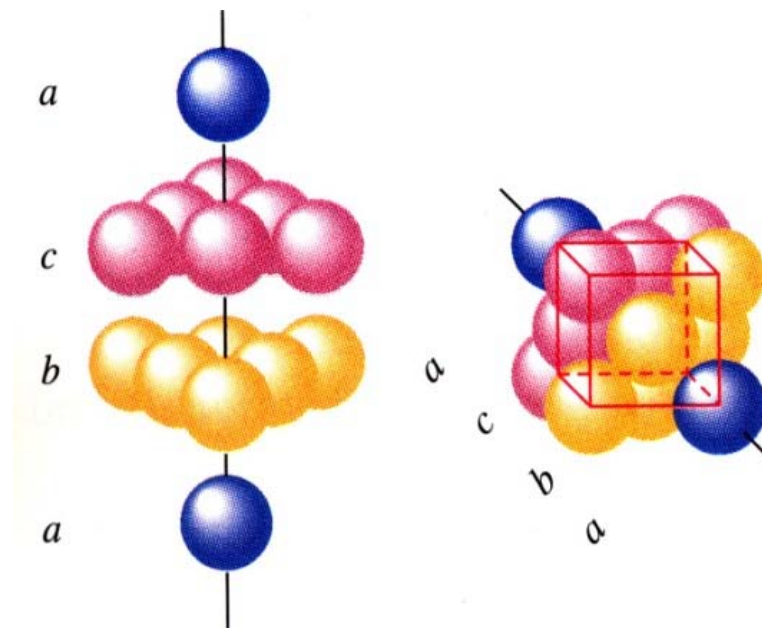
●立方密堆积

单元晶格中有2个原子，即

$$c = \frac{\frac{8\pi}{3}r^3}{V}$$

$$S = 2r^2\sqrt{3}, \quad h = 4r\sqrt{\frac{2}{3}}, \quad \text{所以}$$

$$c = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74, \quad \text{即 } 74\%$$



立方密堆积

●体心立方结构

棱边为a，晶胞含有2个半径为r的原子，则紧密度c为：

$$c = \frac{2 \frac{4\pi}{3} r^3}{a^3} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{r}{a}\right)^3$$

因为 $4r = a\sqrt{3}$, 所以

$$c = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 = 0.68, \text{即 } 68\%$$

金属晶体中粒子的排列方式常见的有三种：

六方密堆积(Hexagonal close Packing)；

Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Zn, Cd, Be, Mg

面心立方密堆积(Face-centred Cubic close Packing)；

Ca, Sr, Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, Pb

体心立方堆积(Body-centred Cubic Packing)。 **Li,**

Na, K, Rb, Cs, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W,

Fe

12-5-2 金属键

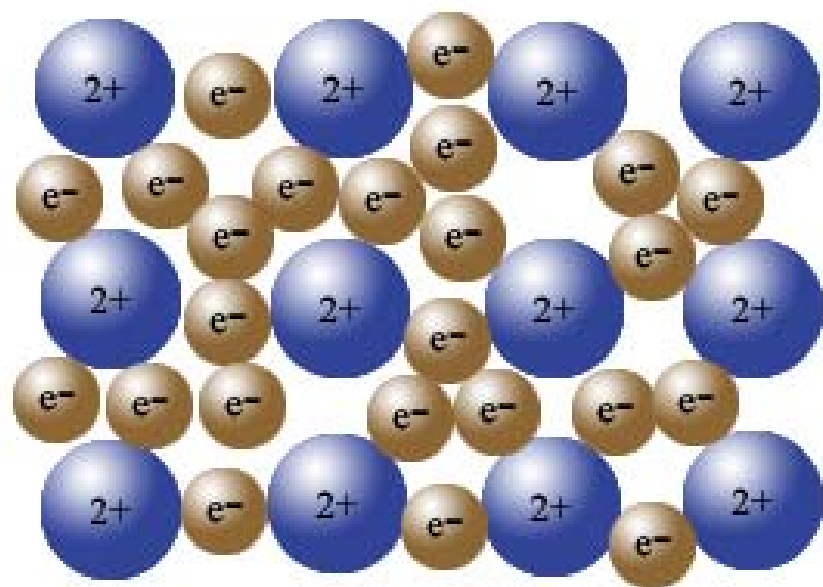
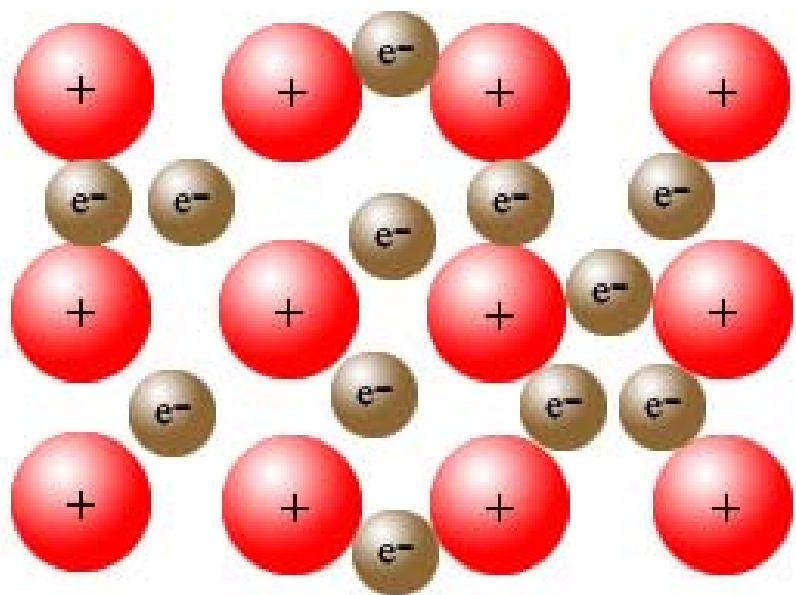
- **含义**

金属原子的电负性和电离能较小，价电子容易脱离原子的束缚，在阳离子之间可以自由运动，形成离域的自由电子气。

金属键——自由电子气把金属阳离子“胶合”成金属晶体的结合力

- **特征: 无饱和性和方向性**
- **使金属具有良好的导电性、导热性和延展性**

电子海模型



12-5-3 金属的能带理论

应用分子轨道理论研究金属晶体中原子间的结合力，逐渐发展成金属键的能带理论。

金属晶体块的大分子概念

把一块金属看作一个大分子，用分子轨道理论来描述金属晶体内电子的运动状态。假定原子核位于金属晶体的晶格结点上，构成一个联合核势场，电子分布在分子轨道内，而价电子作为自由电子（即离域电子），可在晶体内金属原子间运动，不属于任何一个原子。

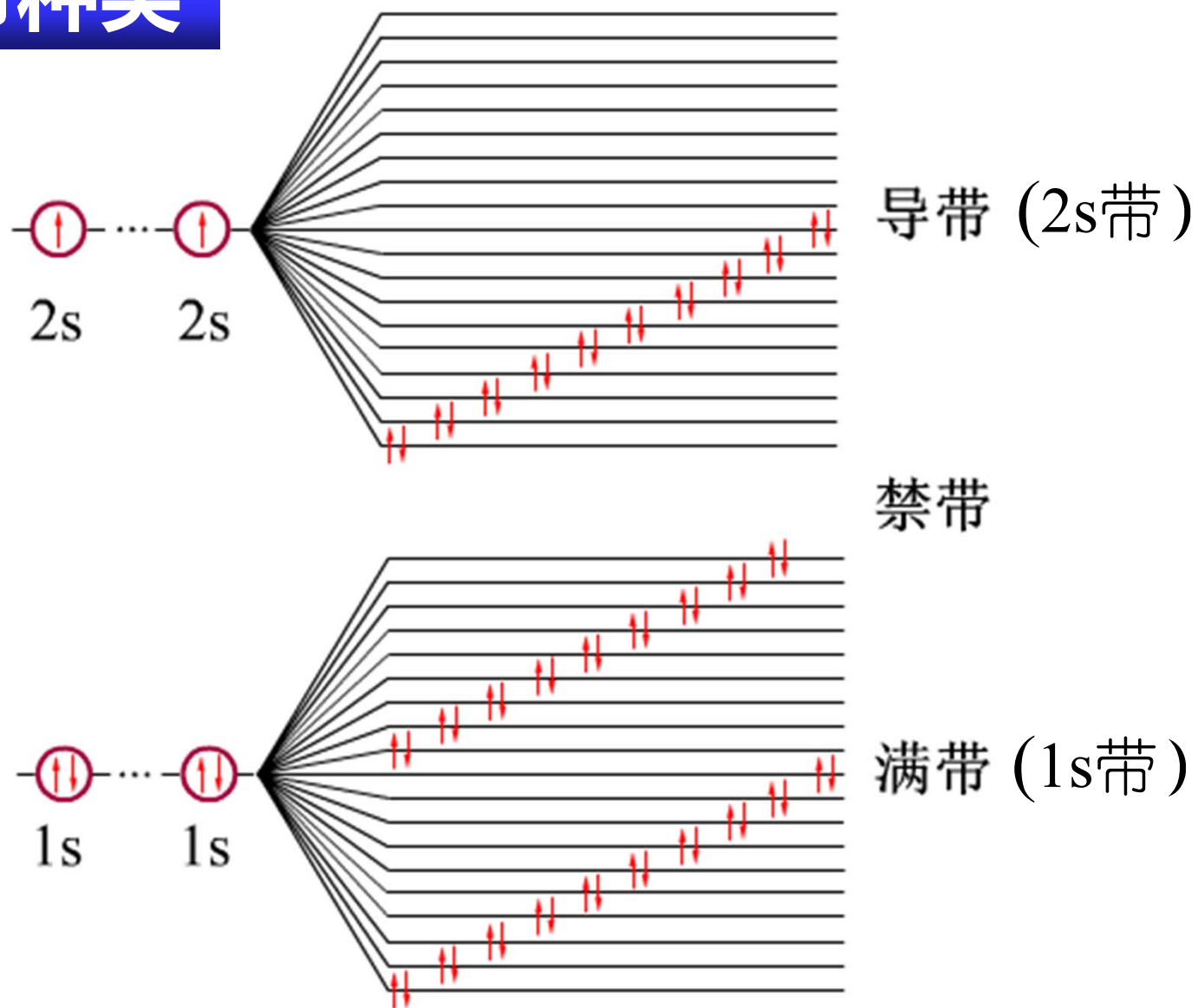
能带概念

假如一块锂金属有 n 个原子组成， n 个2s原子轨道组成 n 个分子轨道，这 n 个分子轨道的能级非常接近，几乎形成能量连续的能带。

**能带——由 n 条能级相同的原子轨道组成
能量几乎连续的 n 条分子轨道**

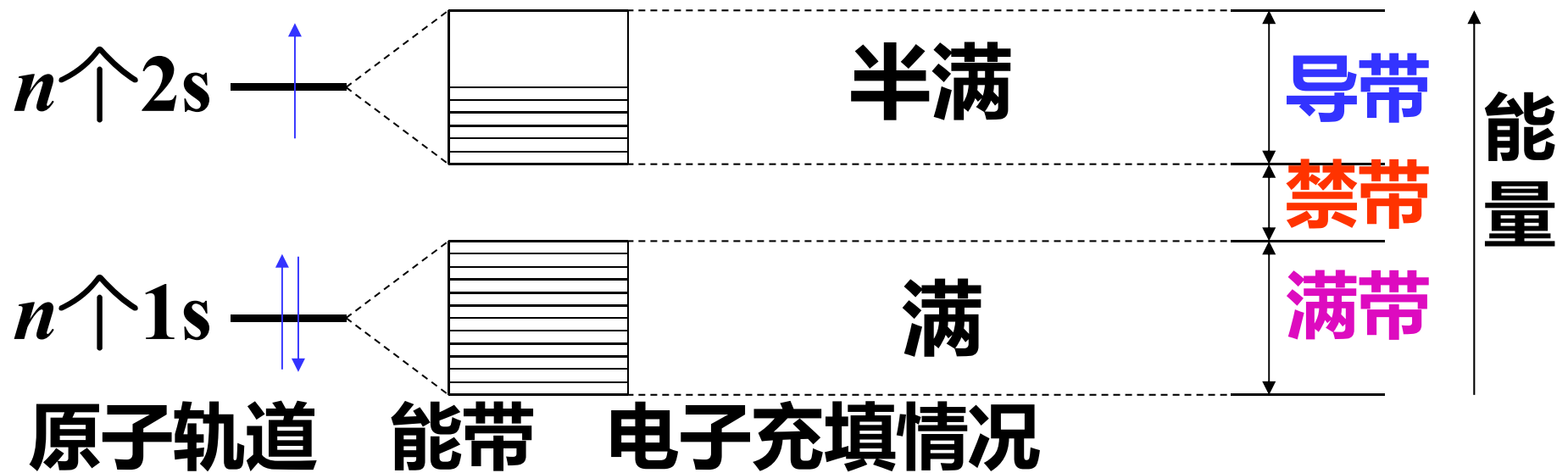
2s 能带——由2s 原子轨道组成的能带

能带种类



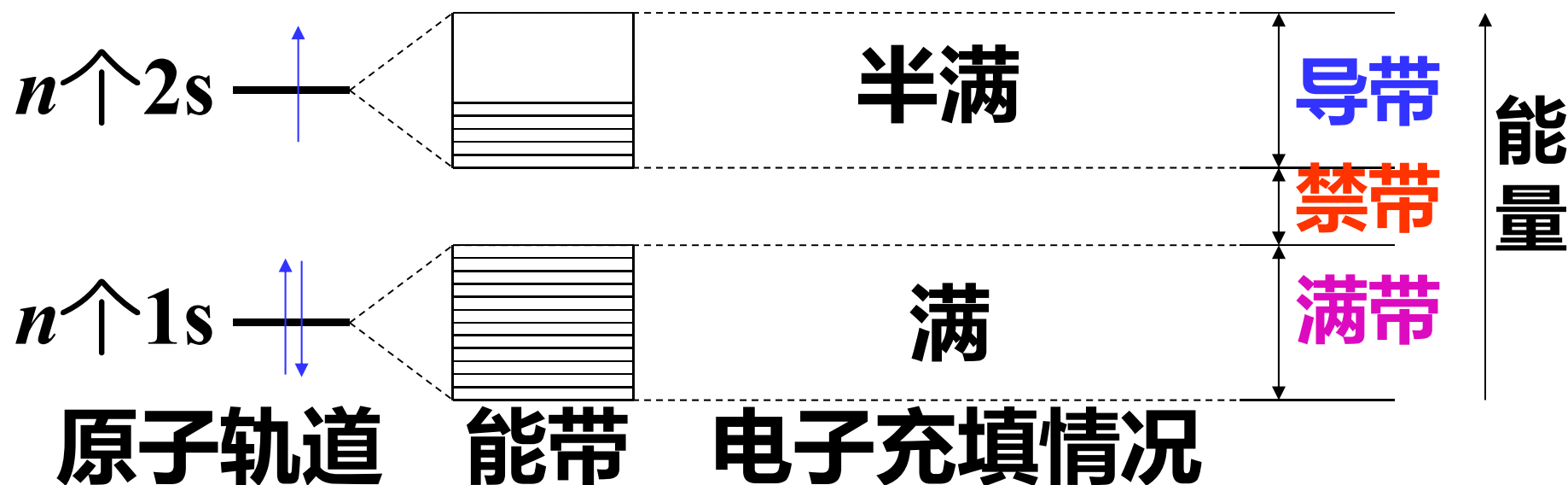
金属锂的能带

按能带的能级和电子在能带中的分布不同，
能带有多种：满带，导带和禁带



● **满带**：充满电子的低能量能带

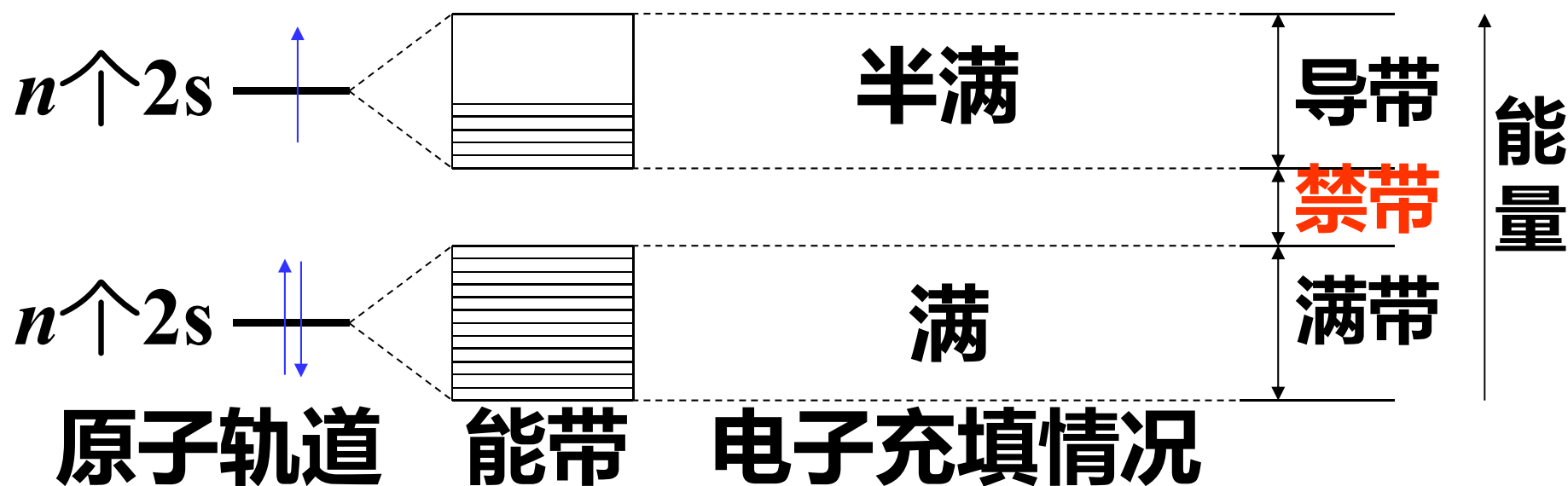
如 Li $1s^2 2s^1$ $1s$ 分子轨道能带



- **导带**：未充满电子的能带

如 $\text{Li } 1s^2 2s^1$ $2s$ 分子轨道能带

有空的分子轨道存在，在这种能带的电子，只要吸收微小的能量，就能跃迁到带内能量稍高的空轨道上运动，从而使金属具有导电、导热作用。



● **禁带**：相邻的能带间的间隙

如 Li $1s^2 2s^1$ $1s$ 能带和 $2s$ 能带之间的间隙

禁带是电子的禁区, 电子是不能在此停留的。

若禁带不太宽, 电子获能量可从满带越过禁带跃迁到导带; 若禁带太宽, 跃迁难以进行。

能带的重叠

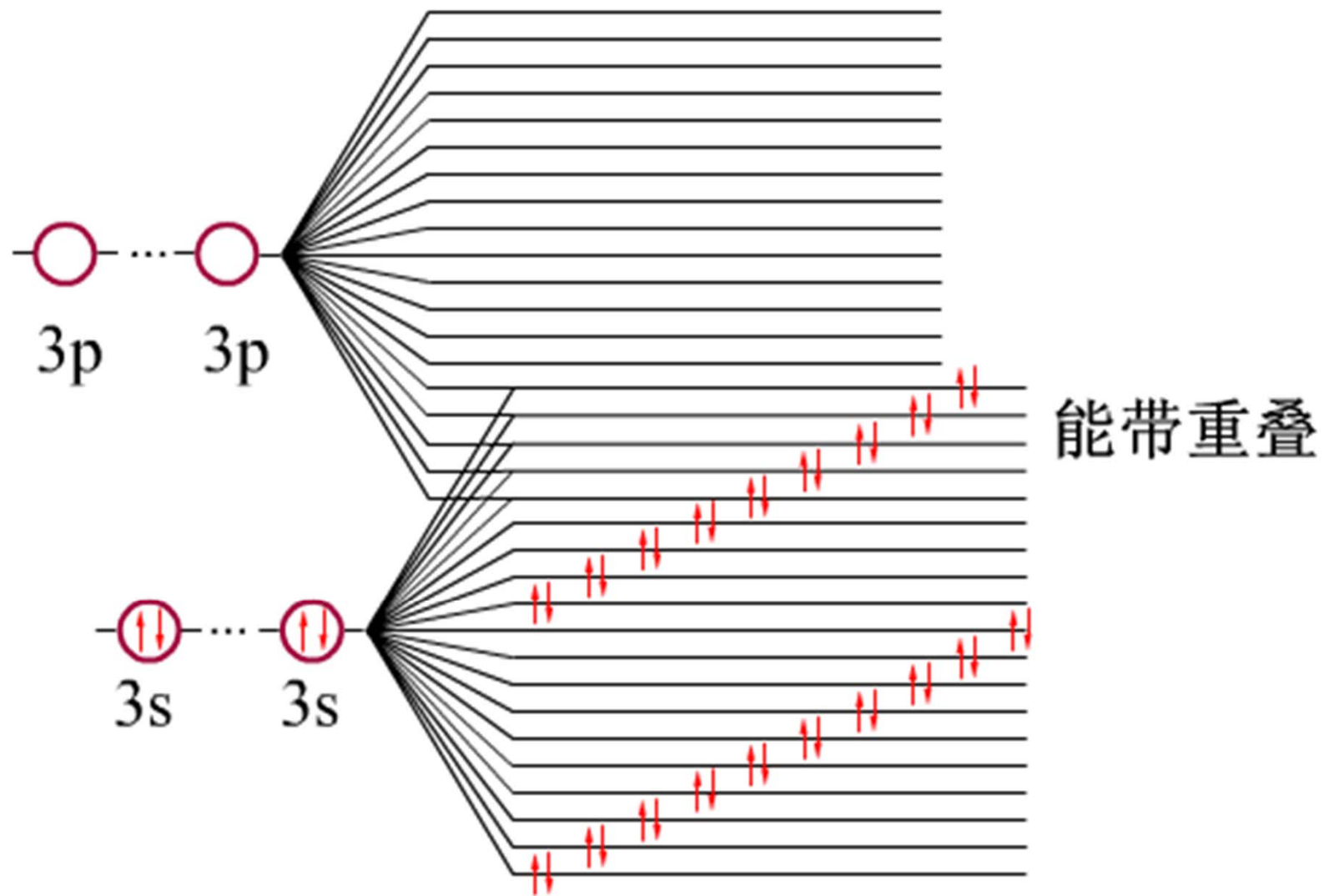
金属的紧密堆积结构

使金属原子核间距一般都很小，

使形成的能带之间的间隙一般也都很小，

甚至会出现重叠现象

金属镁能带的重叠



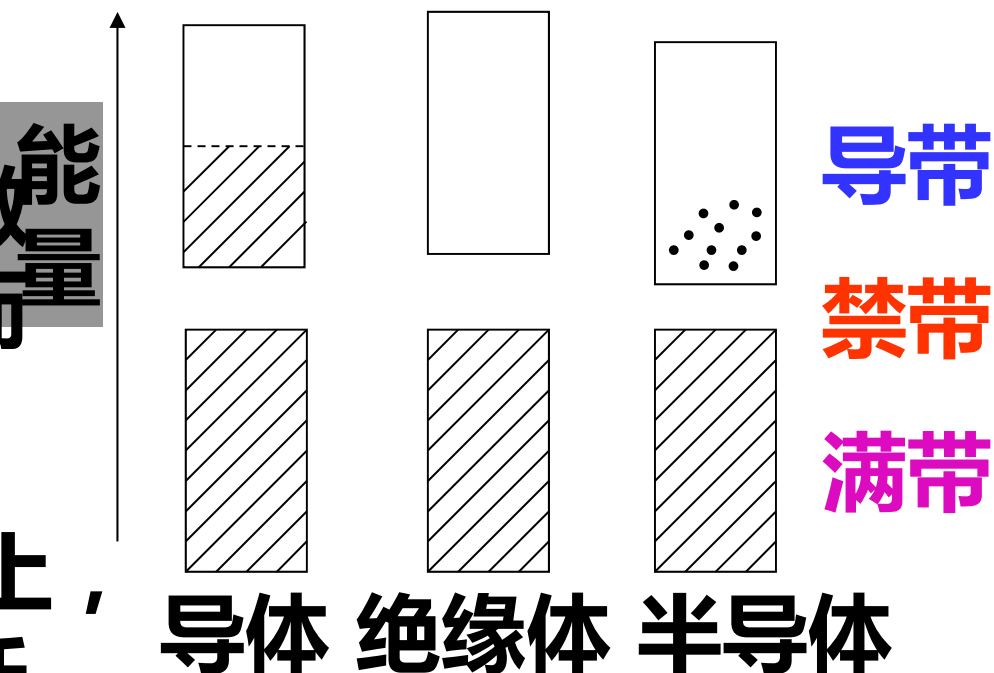
能带理论可解释金属的某些物理性质

● 导电

导体: 在外电场下, 导体中的电子在能带中做定向运动, 形成电流而导电

绝缘体: 电子都在满带上, 且禁带较宽, 难以跃迁, 不能导电. $E_g \geq 5\text{eV}$

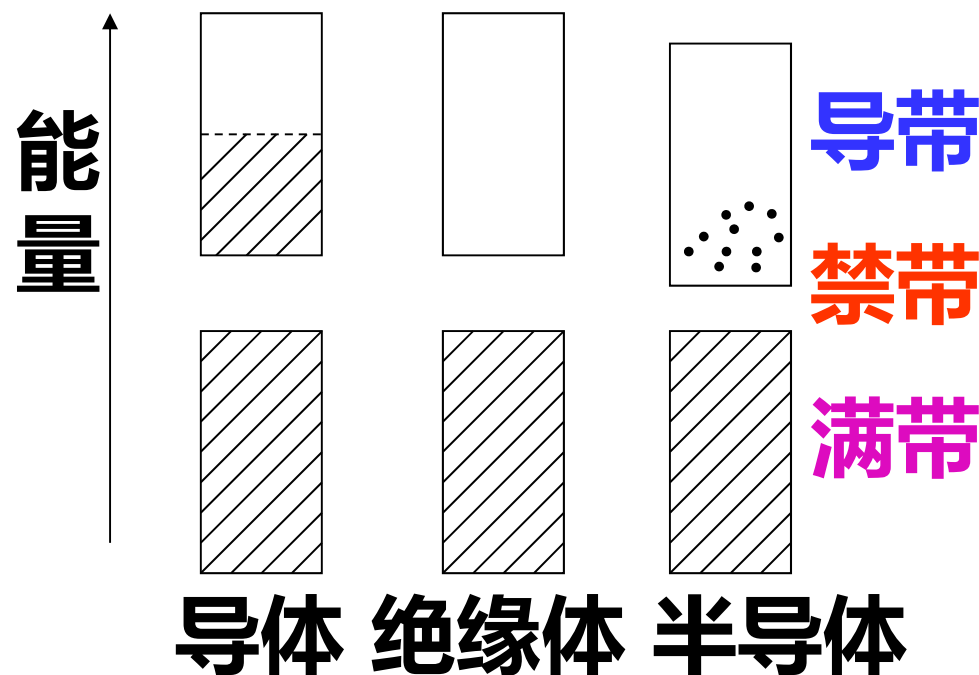
半导体: 禁带较窄, 满带中的电子易被激发, 越过禁带到导带上, 增加导电能力. $E_g \leq 3\text{eV}$



能带理论可解释金属的某些物理性质

● 金属光泽

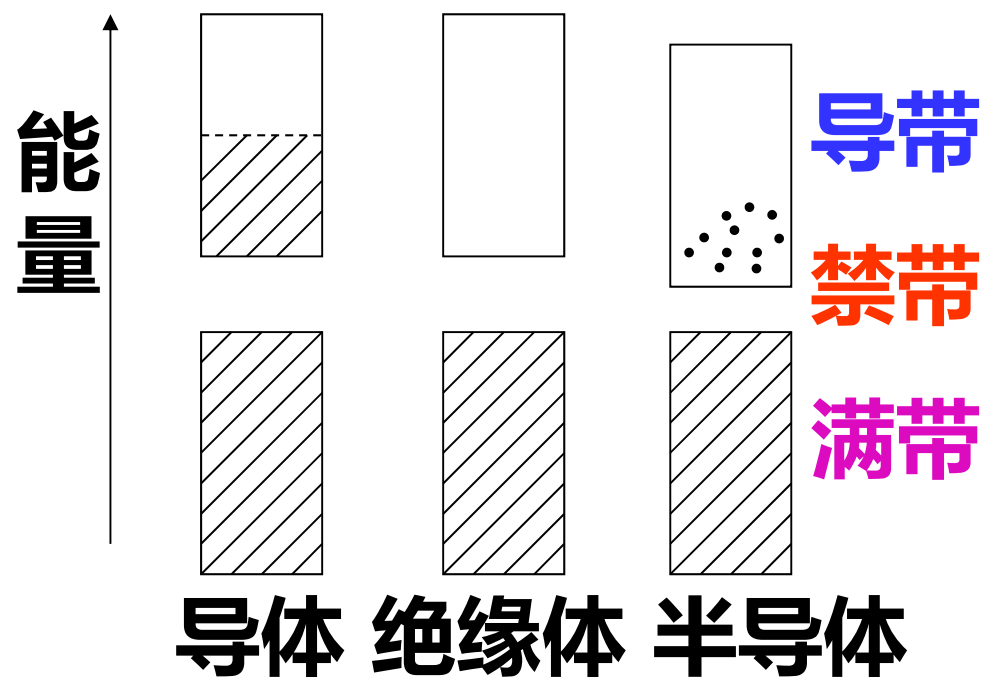
光照时，导带中的电子可吸收光能跃迁到能量较高的能带上，当电子返回时把吸收的能量又发射出来，使金属具有金属光泽。



能带理论可解释金属的某些物理性质

● 导热性

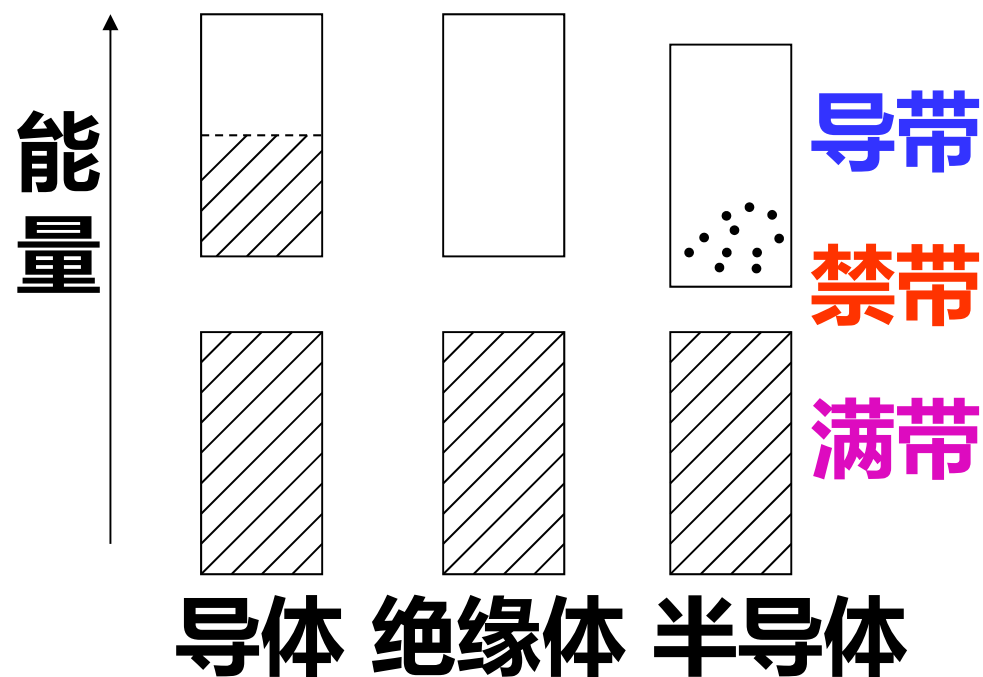
局部加热时，电子运动和核的振动，可进行传热，使金属具有导热性。



能带理论可解释金属的某些物理性质

● 延展性

受力作用时，原子在导带中自由电子的润滑下，可以相互滑动，而能带并不被破坏。



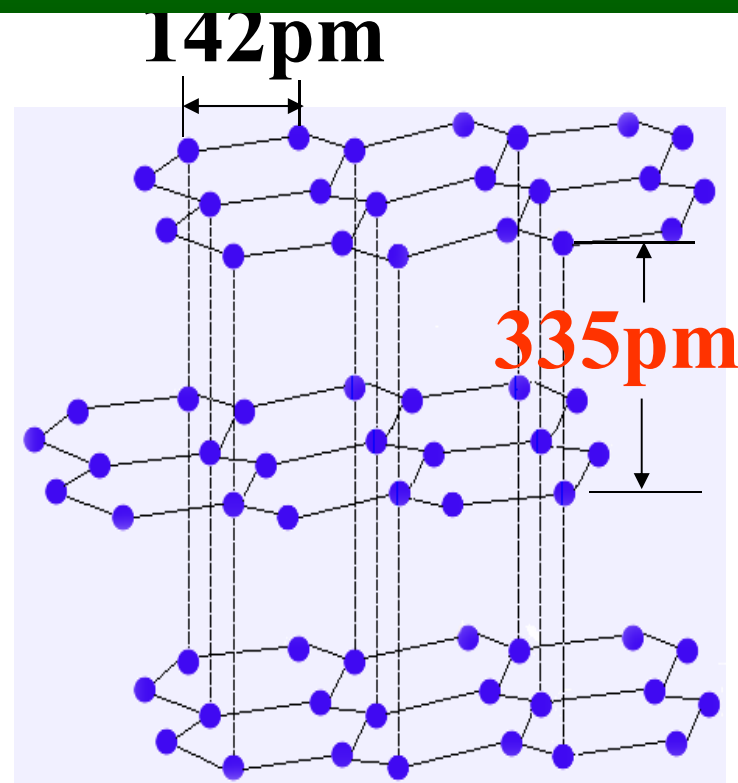
第六节

混合型晶体和晶体缺陷

12-6-1 层状晶体晶体

石墨层与层之间的结合力较弱，各层较易滑动，因而可用作铅笔芯和润滑剂。

**C原子以 sp^2 杂化，键角为 120° ，形成无数个正六边形组成的平面，平面相互平行。
每个C原子剩下的一个p电子形成大 π 键。**



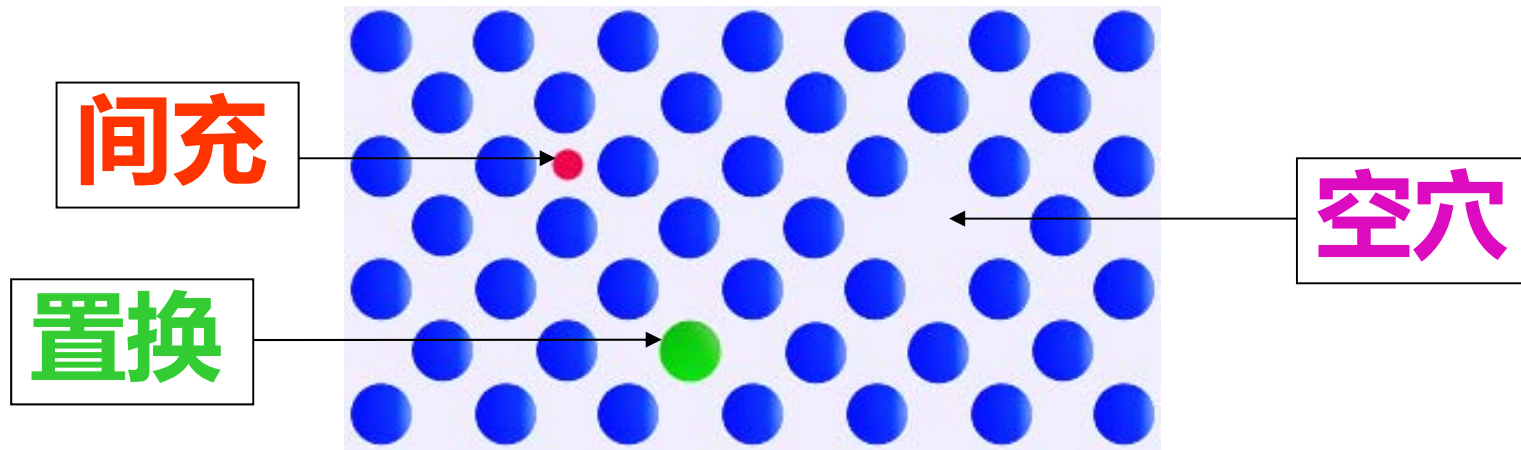
12-6-2实际晶体的缺陷及其影响

如果晶体内部每个粒子的排列完全符合其排列规律，称其为理想晶体。但实际上是不可能形成的，形成时在内部结构上总会出现这样那样的缺陷。

- 结晶时，由于微晶体晶面取向不可能完全相同，使得长成的晶体外形发生不规则变化。**
- 结晶时，若某个晶面吸附了杂质，使长成的晶体外形也可发生变化。**

晶体点缺陷的基本类型：

空穴缺陷、**置换**缺陷、**间充**缺陷



- **空穴**缺陷：晶体内某些晶格结点位置上缺少粒子，出现空穴。
- **置换**缺陷：晶格结点上的某些粒子被少量别的粒子取代。
- **间充**缺陷：组成晶体粒子的堆积空隙处，被外来粒子所填充。

**晶体中的缺陷对晶体的物理性质、
化学性质产生一定的影响。**

**如 纯铁中加入少量C或某些金属，
可制得各种性能的优质合金钢**

**纯锗中加入微量Ga或As，
可强化其半导体性能**

12-6-3 实际晶体的键型变异

实际晶体中, 各结点粒子间的结合力, 只有少数属于纯粹离子键、共价键、金属键或分子间力。多数晶体属于混合键型或过渡键型。

键型过渡现象
又称键型变异

离子键

