

第3章 晶体结构

Chapter 3 Crystal Structure

一、晶体的特性

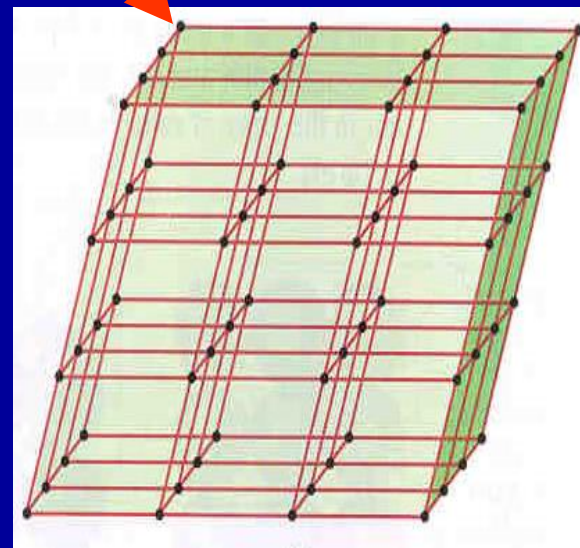
晶 体	非 晶 体(无定形体)
1. 具有规则的几何外形 如: 食盐具有立方体外形	没有一定的外形 如: 玻璃、沥青、石蜡等
2. 具有固定的熔点 如: 冰在 0°C (熔点)熔化, $> 0^{\circ}\text{C}$ 液态, $< 0^{\circ}\text{C}$ 固态.	无固定的熔点 非晶体 $\xrightarrow{\Delta}$ 粘度大的物质 $\xrightarrow{\Delta}$ 粘度小的物质 $\xrightarrow{\Delta}$ 流动性熔体
3. 显各向异性	显各向同性

一、
些基本概念

结点 ← 晶体中规则排列的微粒抽象为几何学中的点

点阵(直线点阵、平面点阵(格子)、空间点阵(格子) 或晶格

结点



最小重复单位



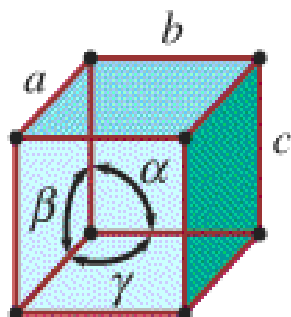
晶胞

其大小和形状可由 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 进行描述

晶胞参数

共七种晶系

立方

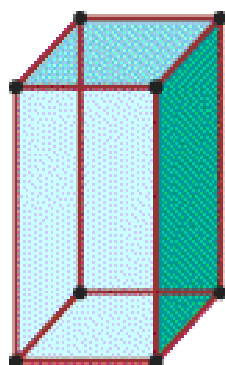


Cubic

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

四方

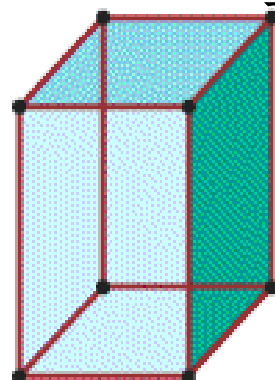


Tetragonal

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

正交

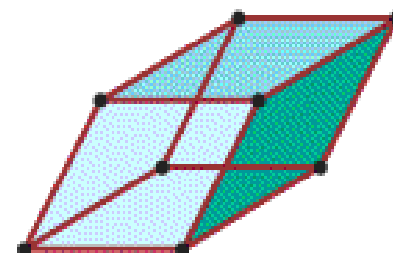


Orthorhombic

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

三方

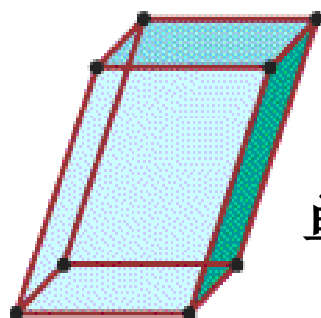


Rhombohedral

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

单斜

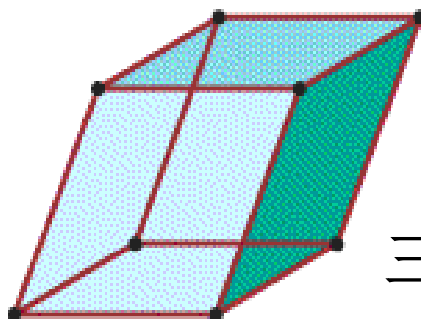


Monoclinic

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$$

三斜

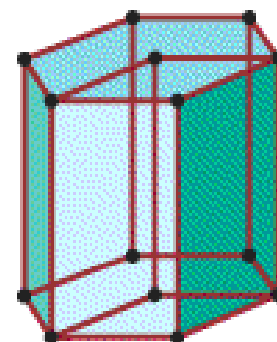


Triclinic

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

六方

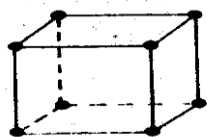


Hexagonal

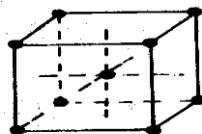
$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

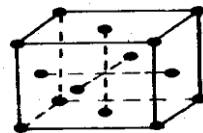
十四种点阵型式



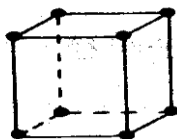
简单立方



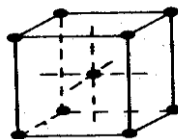
立方体心



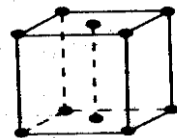
立方面心



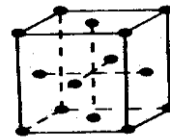
正交



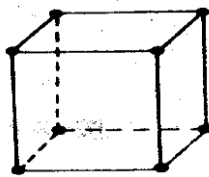
正交体心



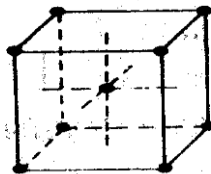
正交底心



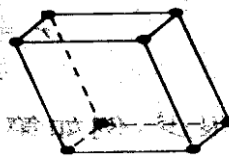
正交面心



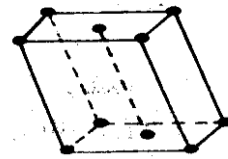
四方



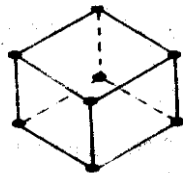
四方体心



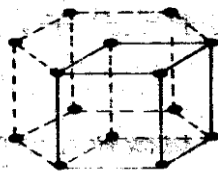
单斜



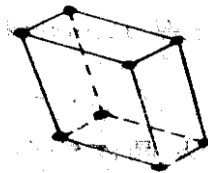
单斜底心



三方



六方



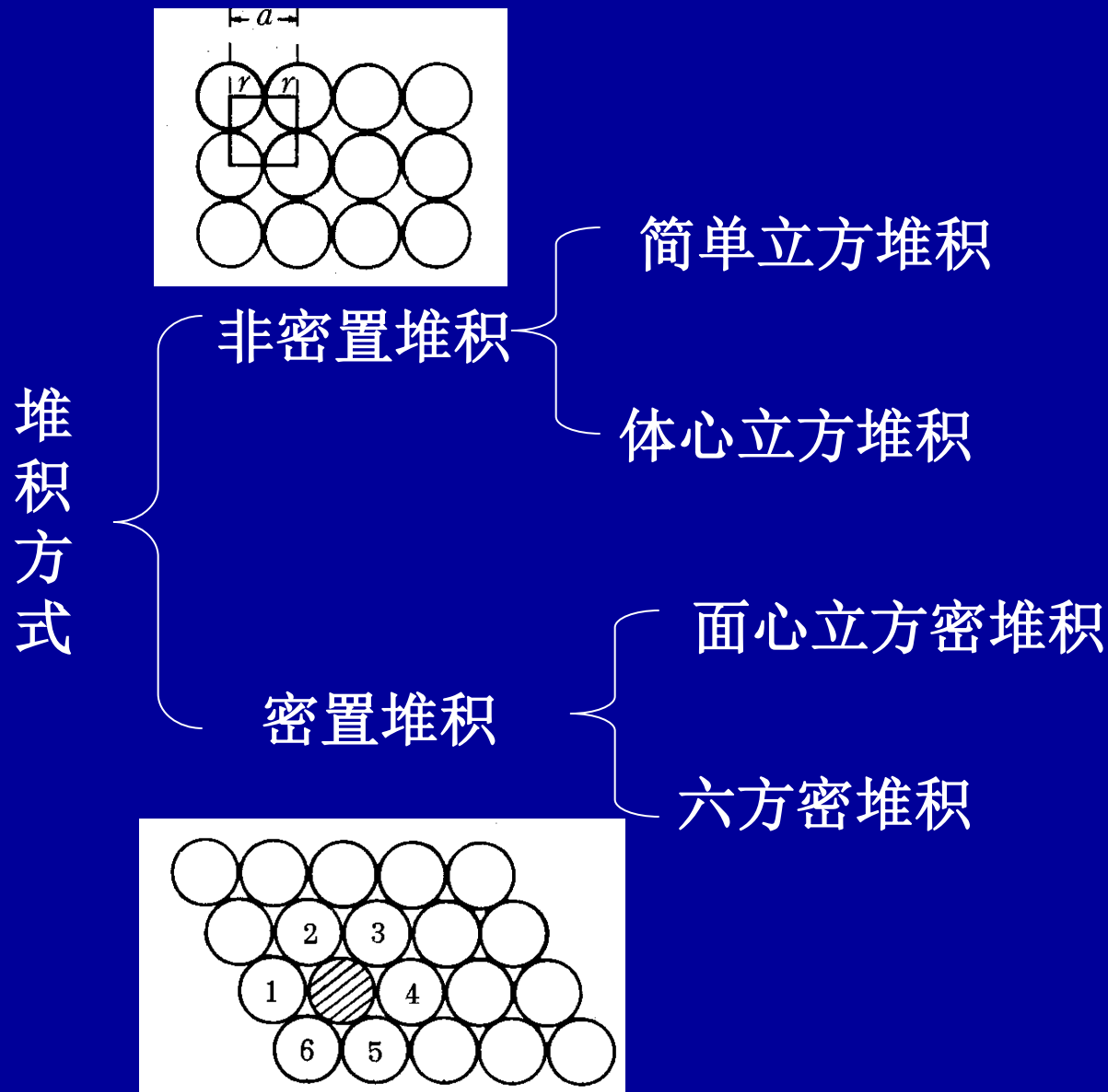
三斜

二、晶体的基本类型及其结构

1. 晶体四大基本类型:

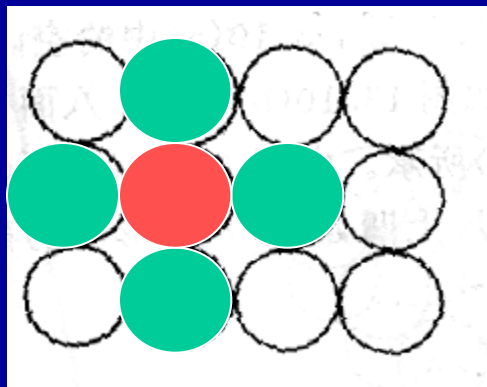
晶体基本类型	晶体中的质点	质点间作用力	熔沸点	硬度	举例
金属晶体	金属原子或正离子	金属键	较高 部分低	较大 部分小	W, Na
离子晶体	正离子 负离子	离子键	较高	较大	NaCl
分子晶体	分子	分子间作用力或氢键	低	小	干冰(CO ₂)
原子晶体 (共价晶体)	原子	共价键	高	大	SiO ₂ , SiC, AlN

2. 金属晶体的堆积结构



(1) 非密置堆积

(a) 简单立方堆积



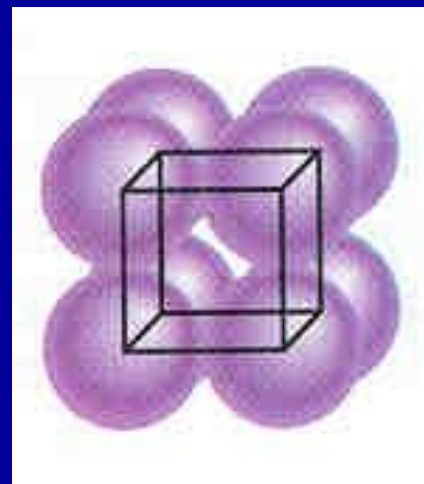
重叠堆积



简单立方堆积

晶胞: 简单立方晶胞

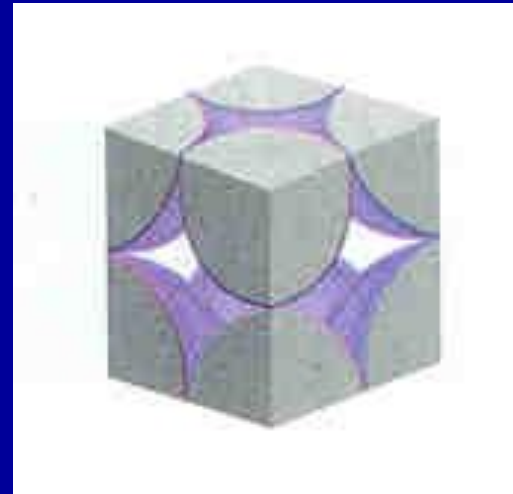
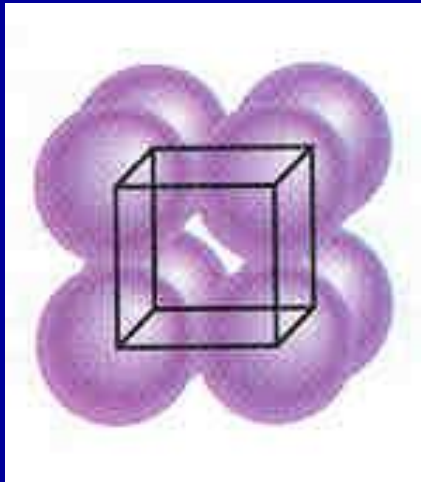
配位数 : 6



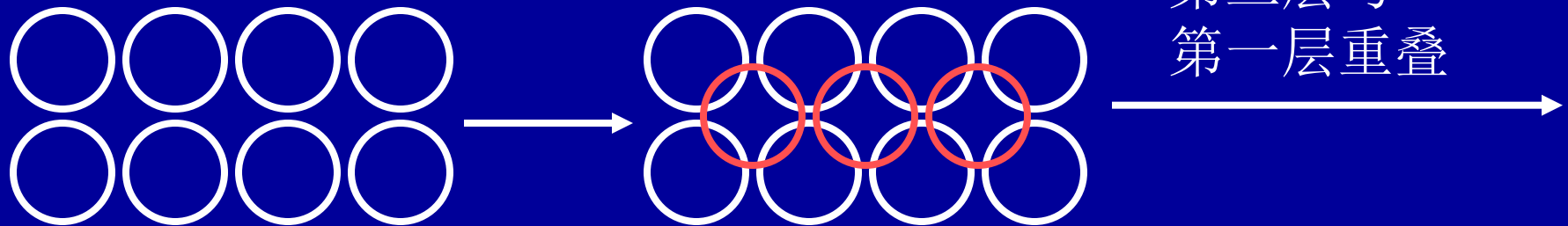
{ 每个角上的原子被8个晶胞共用
晶胞内的原子数: $8 \times (1/8) = 1$

空间利用率 = 一个原子的体积/立方体的体积

$$= (4/3 \pi r^3)/(2r)^3 = 52\%$$

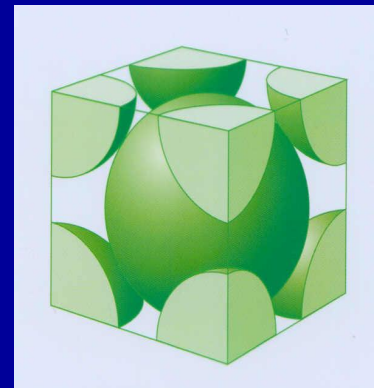


(b) 体心立方堆积



体心立方堆积

晶胞：体心立方晶胞



含 2个原子 (体心1 + 角 $8 \times 1/8$) = 2

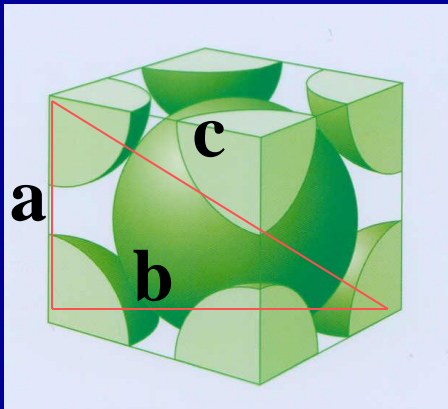
配位数：8 (可由体心原子直接看出)

求空间利用率：设球的半径为r，则两个球的体积为

$$2 \times \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{8}{3} \pi r^3$$

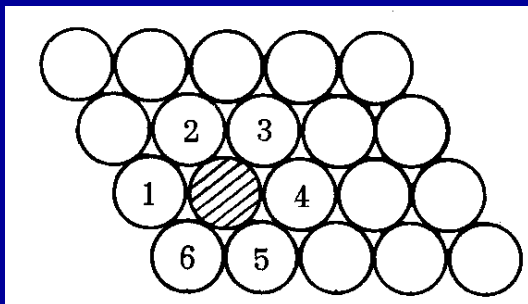
(立方体的对角线长c)² = (边长a)² + (底面对角线长b)²

$$(4r)^2 = a^2 + (2^{1/2} a)^2 \quad a = \frac{4}{\sqrt{3}} r$$



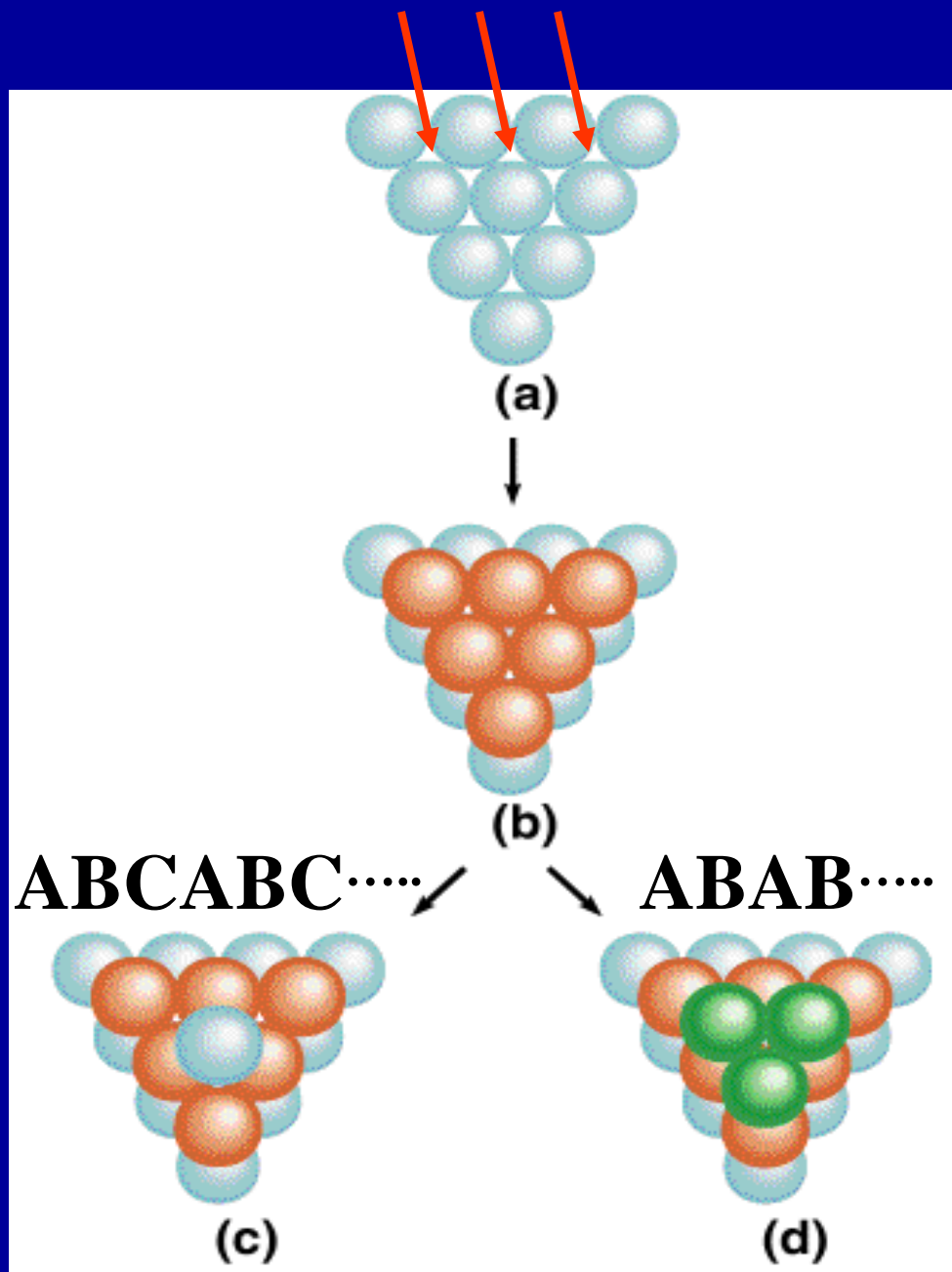
$$\begin{aligned} \text{则空间利用率} &= \frac{\frac{8}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{\frac{8}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}} \right)^3 r^3} \\ &= 68 \% \end{aligned}$$

(2) 密置堆积



密置堆积

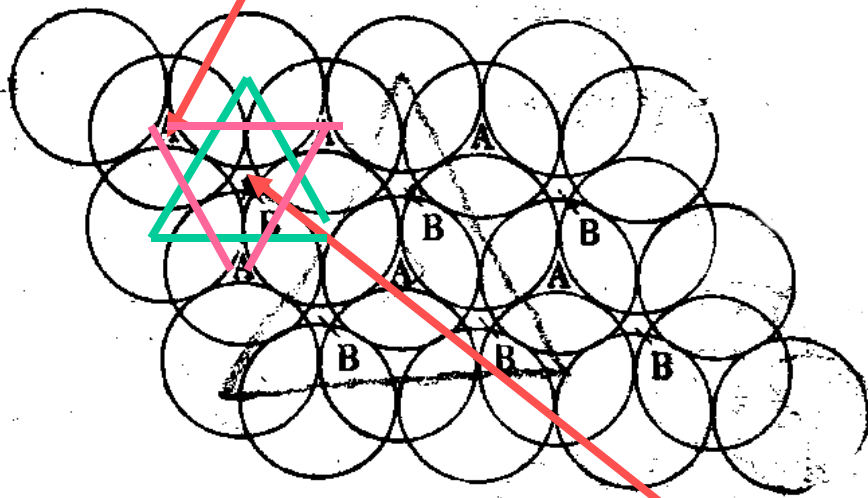
面心立方密堆积



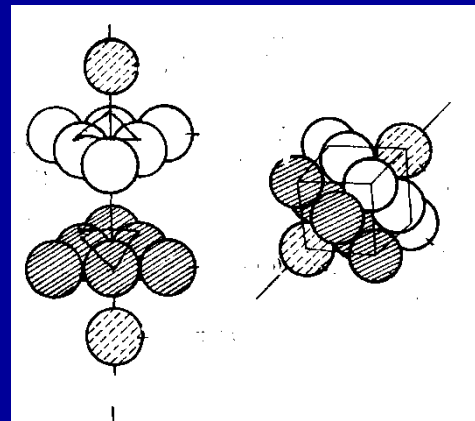
六方密堆积

(a) 面心立方密堆积 \longrightarrow 晶胞: 面心立方晶胞,
(ABCABC...) 含4个($6 \times 0.5 + 8 \times (1/8)$)原子.
配位数:12 空间利用率: 74%

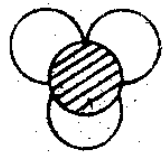
被第二层掩盖的四面体空隙



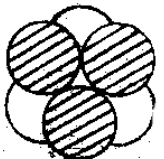
A
C
B
A



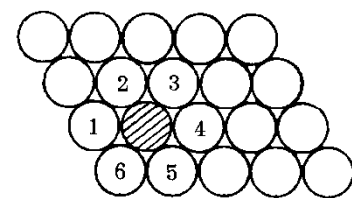
面心立方密堆积



(b) 四面体空隙

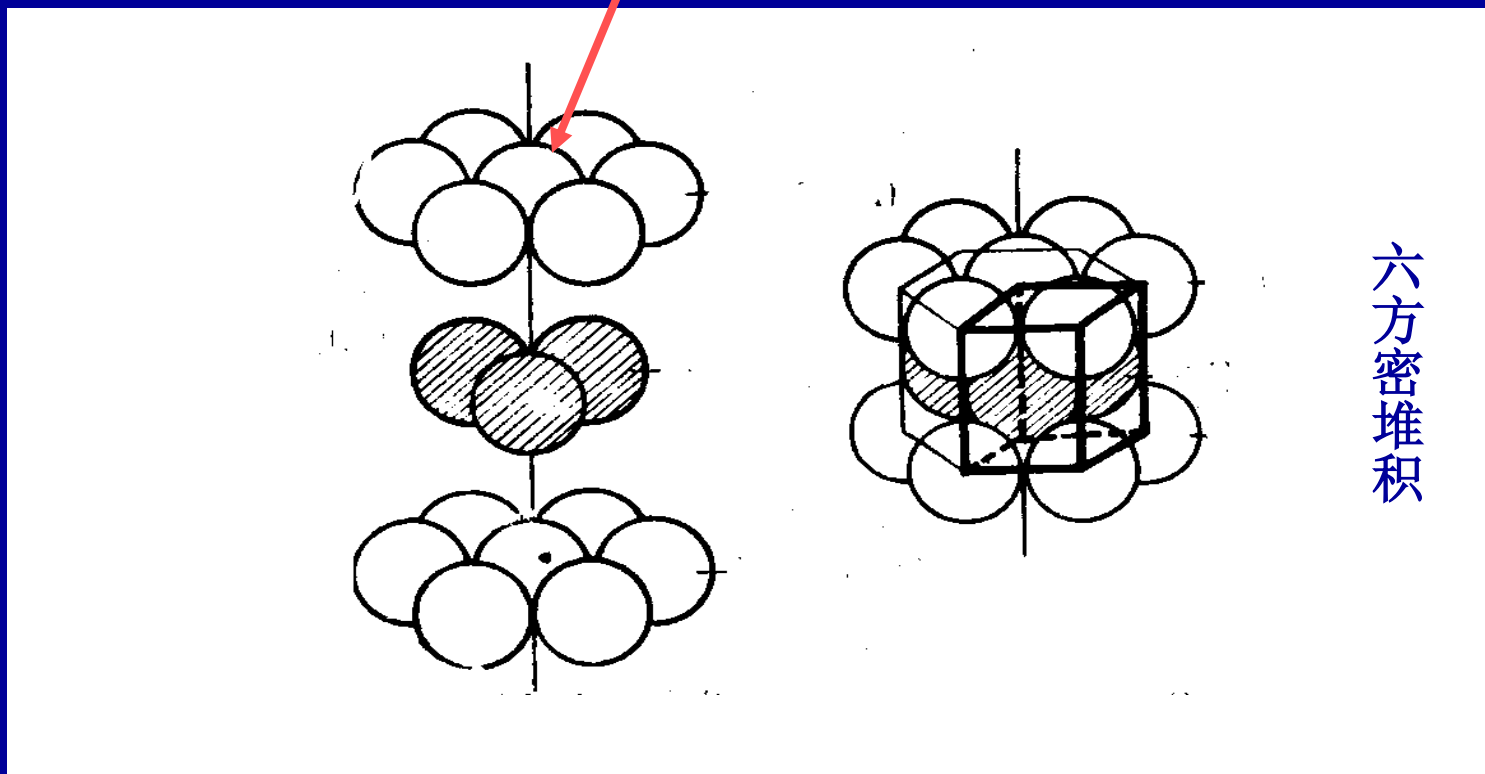


没被第二层掩盖的八面体空隙, 被
第三层掩盖



(b) 六方密堆积 → 晶胞: 六方晶胞,
(ABAB...)
含6个 $(12 \times (1/6) + 2 \times (1/2) + 3)$ 原子
空间利用率: 74%

配位数: 12



金属原子堆积方式	晶格类型	配位数	原子空间利用率%
简单立方堆积	简单立方	6	52
(I) 体心立方堆积	体心立方	8	68
I 面心立方密堆积	面心立方	12	74
II 六方密堆积	六方	12	74

表 13.3 金属元素的晶体结构

Li (I)	Be II	B —	(I) 体心立方堆积 I 面心立方密堆积 II 六方密堆积								
Na (I)	Mg II	Al I									
K (I)	Ca I	Sc II									
			Ti II	V (I)	Cr (I)	Mn (I)	Fe (I)	Co II	Ni I	Cu I	Zn II
Rb (I)	Sr I	Y II	Zr II	Nb (I)	Mo (I)	Tc II	Ru II	Rh I	Pd I	Ag I	Cd II
Cs (I)	Ba (I)	La II	Hf II	Ta I	W (I)	Re II	Os II	Ir I	Pt I	Au I	Hg —

3. 离子晶体

负离子半径大于正离子，负离子堆积占主导

负离子密堆积，正离子在空隙中。

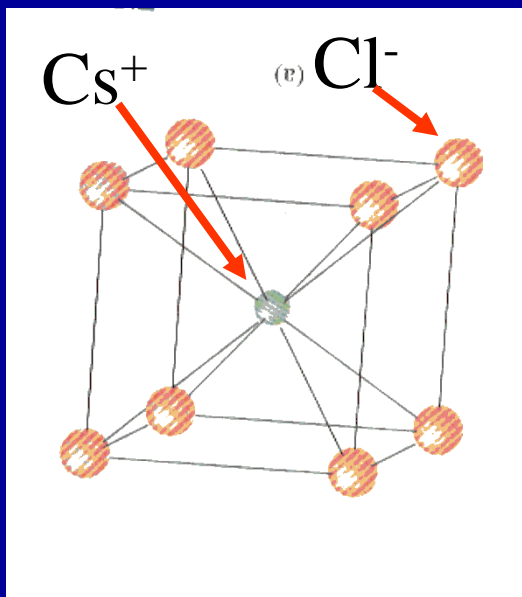
AB型的二元离子化合物,晶体的常见基本类型为:

CsCl型

NaCl型

立方ZnS型

(1) CsCl型(负离子按简单立方堆积排列)



晶胞中正离子数：1（体心）

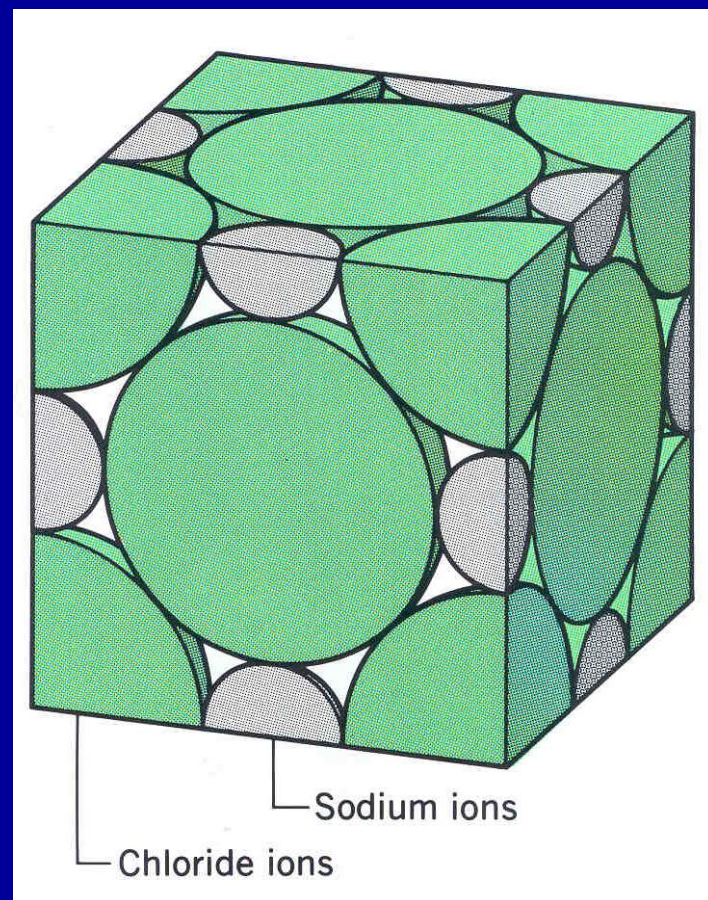
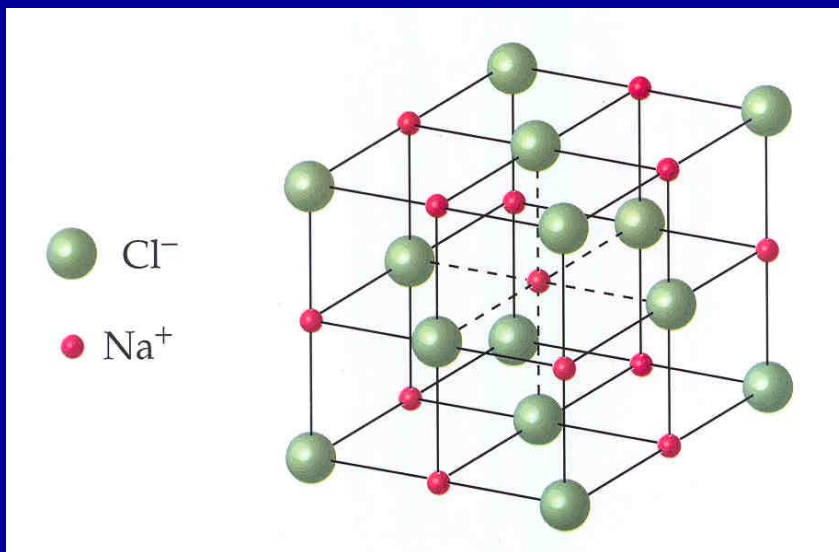
晶胞中负离子数： $8 \times 1/8$ （角顶）= 1

配位数 { 正离子：8
负离子：8

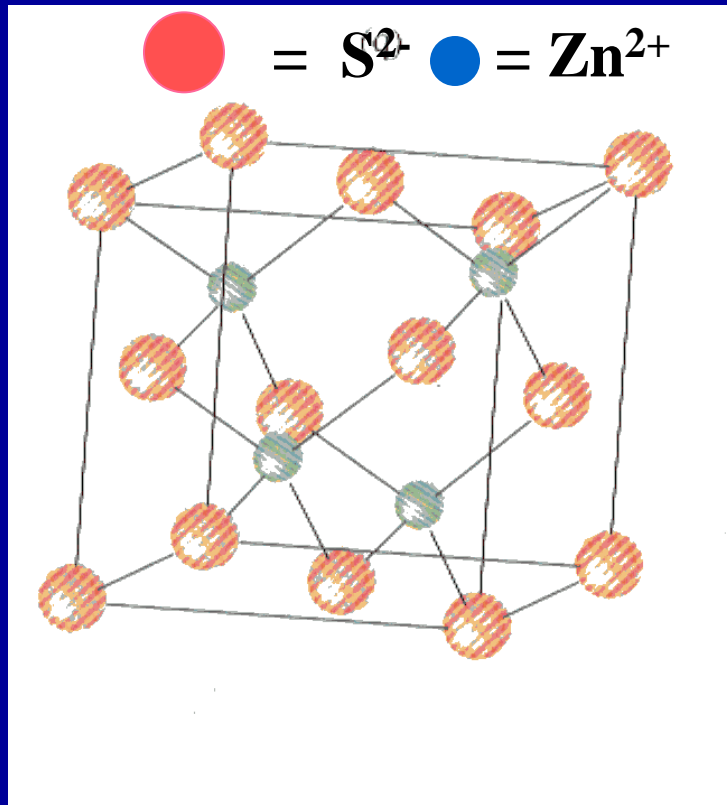
(2) NaCl型(负离子按面心立方密堆积排列)

晶胞中 { 正离子数: $12 \times 1/4(\text{棱}) + 1(\text{中心}) = 4$
负离子数: $8 \times 1/8(\text{角顶}) + 6 \times 1/2 = 4$

配位数 { 正离子: 6
负离子: 6



(3) 立方ZnS型(负离子按面心立方密堆积排列)



配位数：

正离子：4

负离子：4

晶胞中正离子数：4(中心)

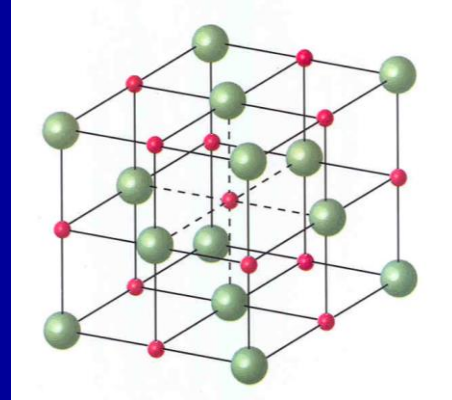
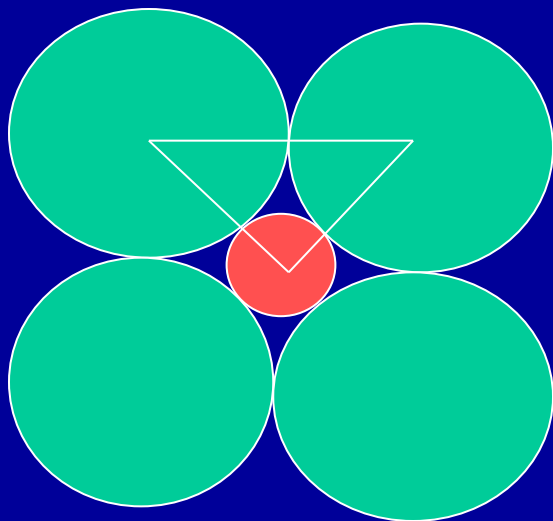
晶胞中负离子数：

$8 \times 1/8$ (角顶) + $6 \times 1/2$ (面心)

= 4

(4) 离子半径比定则

例如：NaCl 型



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

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

$$r_- + r_+ = \sqrt{2} r_-$$

$$r_+ / r_- = 0.414$$

阳阴离子半径比	特征	晶体结构类型
$0.732 > r_+ / r_- \geq 0.414$	阴阳离子刚好接触，阴离子与阴离子可接触或不接触	NaCl型
$0.414 > r_+ / r_- > 0.215$	阴阳离子不接触, 阴离子接触,排斥力大，不稳定, 转向配位数小的ZnS型。	ZnS型
$1 > r_+ / r_- > 0.732$	r_+ 大，可与更多的阴离子接触,转向配位数大的CsCl型。	CsCl型

	0.225	0.414	0.732	1.00
配位数:	4	6	8	
结构类型:	ZnS	NaCl	CsCl	

例

推测LiF、TiCl、ZnSe的晶体结构类型

解: LiF: $r_+ / r_- = 60 / 136 = 0.44$ NaCl型

TiCl: $r_+ / r_- = 147 / 181 = 0.81$ CsCl型

ZnSe: $r_+ / r_- = 74 / 198 = 0.37$ ZnS型

4. 分子晶体

由共价分子(极性和非极性分子) 构成的晶体。

如: H_2 、 O_2 、 P_2 、 S_4 、 S_8 Cl_2 、 NH_3 、
 CH_4 、 CO_2 (干冰)、
 HCl 、 H_2S 、 C_{60}

对于球形和近似球形的分子, 通常采用最紧密堆积方式。

其它分子晶体堆积时因有分子取向问题, 堆积比较复杂,

取决于分子的形状和大小。

5. 共价晶体 (原子晶体)

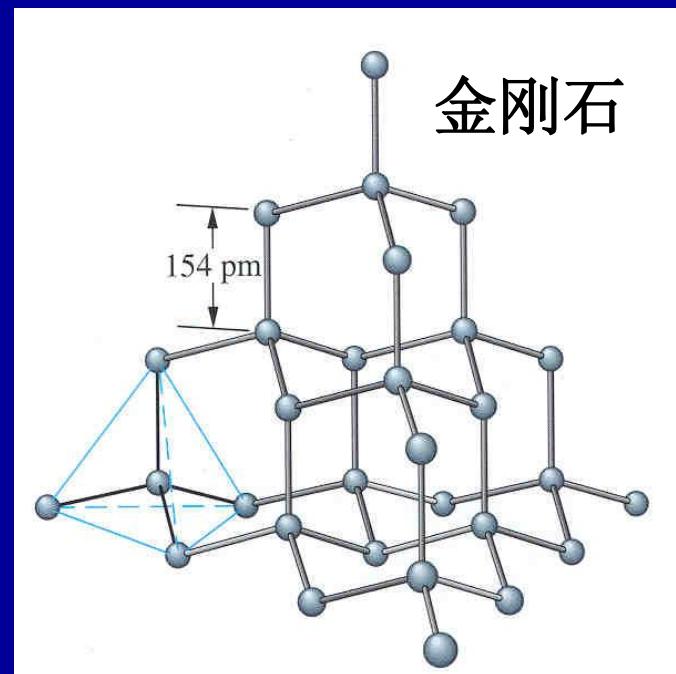
晶格质点：中性原子

原子间键：共价键

如：SiC (金刚砂)

SiO₂ (石英砂)

C(金刚石)



整个晶体就无限数目的原子构成的一个巨大分子。

石墨晶体中的化学键

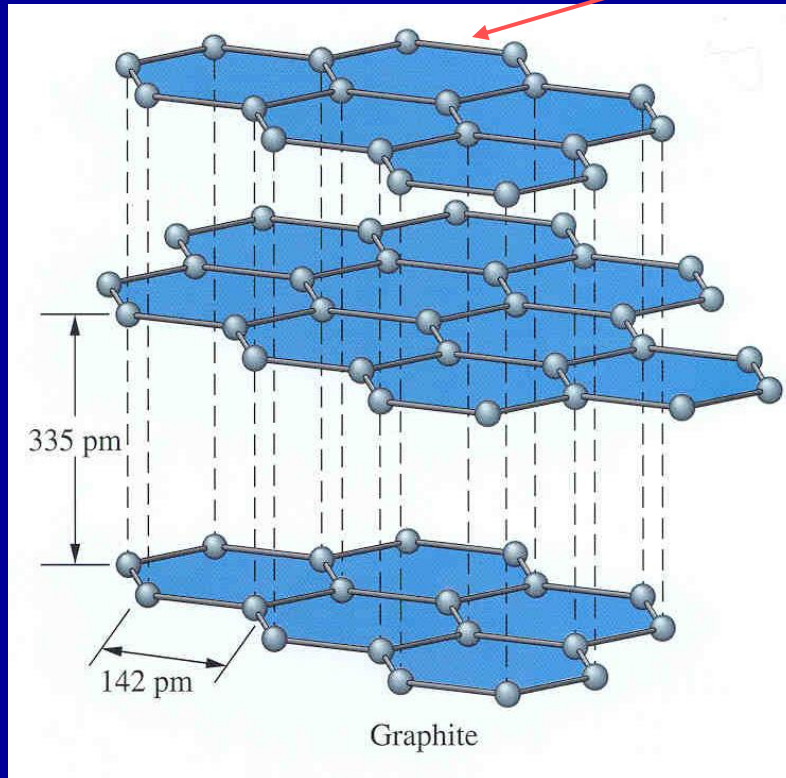
混合晶型：

共价键

原子（共价）晶体
分子晶体
类金属晶体

自由 π 电子-
类金属键

范德华引力



碳原子是 sp^2 杂化，与临近的3个碳原子以 σ 键结合，形成六角对称性的无限网状结构。剩下的一个p轨道重叠形成离域大 π 键。

三、化学键键型和晶体构型的变异

1. 键型和晶型的变化

多数晶体的原子之间存在过渡性键型 \longrightarrow 过渡性的晶型

离子键

NaCl

Na₂O MgCl₂ 离子键(离子晶体)

Na₃P MgO AlCl₃ 过渡型(过渡型)

NaSi₂ Mg₃P₂ Al₂O₃ SiCl₄ 共价键(分子晶体)

NaGa₃ Mg₂Si AlP SiO₂ PCl₅ 共价键(离子晶体*)

NaHg₃ Mg₂Al₃ SiP₂ P₂O₅ (SF₆) 共价键(分子晶体)

金属键 Na — Mg — Al — Si — P — S — Cl₂ 共价键

表 13.8 第三周期元素氯化物及氧化物键型与晶型变化情况

	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₅	(SF ₆)	
熔点/℃	801	714	193	-68	166	-56	
化学键型	离子键	离子键	过渡型	共价键	共价键	共价键	
晶体结构	离子晶体	离子晶体	过渡型	分子晶体	离子晶体*	分子晶体	
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₃	SO ₃	Cl ₂ O ₇
熔点/℃	920	2802	2027	1700	24	16.9	-91.5
化学键型	离子键	离子键	离子键	共价键	共价键	共价键	共价键
晶体结构	离子晶体	离子晶体	离子晶体	原子晶体	分子晶体	分子晶体	分子晶体

* PCl₅ 固态为离子晶体: [PCl₄⁺] [PCl₆⁻].

2. 离子极化及其对晶体结构的影响

(1) 离子极化

理想离子键 离子在周围异电荷离子电场的
(电子云球形对称) 作用下被诱导极化, 电子云变形 共价键
(偏离球形分布)



(2) 极化作用的强弱

极化力? 变形性?

负离子的变形性高于正离子

正离子的极化力高于负离子

主要考虑正离子对负离子的极化

a. 阳离子

(i) Z/r^2 越大, 离子的极化能力越强。

(ii) 8 电子 < 9~17 电子 < 18 电子和 18+2 电子

b. 阴离子

(i) 负电荷越大, 同周期离子的变形性越大,
如: $\text{O}^{2-} > \text{F}^-$ 。

(ii) 半径越大, 变形性越大。 $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$

c. 附加极化: 某些含有d电子的阳离子容易被极化变形,
增加了极化作用。

表 13.9 离子的变形性与极化能力的变化*

离子半径增加， 变形性增加， 极化能力减小	Li ⁺ 0.034 (2.78)	Be ²⁺ 0.009 (20.8)	B ³⁺ 0.0033 (75)	O ²⁻ 4.32 (1.02)	F ⁻ 1.16 (0.541)
	Na ⁺ 0.199 (1.11)	Mg ²⁺ 0.105 (4.73)	Al ³⁺ 0.058 (12)	Si ⁴⁺ 0.0184 (23.8)	S ²⁻ 11.3 (0.591)
	K ⁺ 0.923 (0.565)	Ca ²⁺ 0.52 (2.04)	Sc ³⁺ 0.318 (4.57)	Ti ⁴⁺ 0.206 (8.65)	Se ²⁻ 11.7 (0.51)
	Rb ⁺ 1.56 (0.457)	Si ²⁺ 0.96 (1.57)	Y ³⁺ 0.61 (3.47)	Zr ⁴⁺ — (6.25)	Te ²⁻ 15.6 (0.409)
	Cs ⁺ 2.69 (0.35)	Ba ²⁺ 1.72 (1.10)	La ³⁺ 1.16 (2.27)	Ce ⁴⁺ 0.81 (3.92)	I ⁻ 7.90 (0.214)

离子半径减小，正价数增加，变形性减小，极化力增加；

阴离子负价数减少，变形性减小，极化力减小

3. 离子极化对化合物性质的影响

(1) 对键型和溶解度的影响

AgF	AgCl	AgBr	AgI
离子型	过渡型	过渡型	共价型

极化作用逐渐增强

共价性逐渐增强

颜色加深

溶解度逐渐减少



Cu^+ 的半径与 Na^+ 相近，但它们的卤化物和氢氧化物的溶解度相差很大？

(2) 对晶格类型的影响

离子间的极化作用越强

离子键向共价键过渡

核间距缩短

向配位数减少的晶格类型转化

表 13.10 离子极化对 AgX 晶型结构的影响

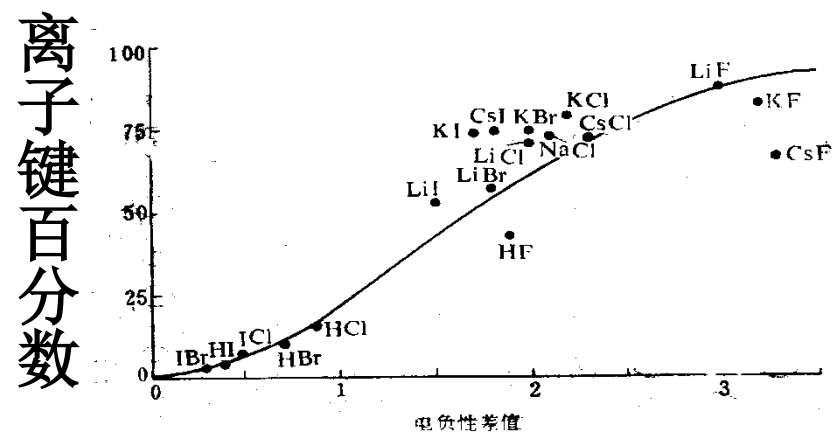
	AgF	AgCl	AgBr	AgI
实验值 r_0/pm	246	277	289	281
$(r^+ + r^-) / \text{pm}$	246	294	309	333
键型	离子键	过渡型键		共价键
晶体类型	NaCl 型	NaCl 型		ZnS 型

* r^+ 及 r^- 采用 Goldschmidt 半径数据。

4. 电负性差对键型的影响

表 13.11 电负性差值与单键离子性百分数之间关系

离子性%	$X_A - X_X$	离子性%	$X_A - X_X$	离子性%
1	1.2	30	2.2	70
4	1.4	39	2.4	76
9	1.6	47	2.6	82
15	1.8	55	2.8	86
22	2.0	63	3.0	89
			3.2	92



3.20 AX 型化合物单键的离子性百分数与电负性差值之间的关系

(摘自 L. 鲍林“化学键的本质”译本 p. 89, 图 3.8)

Homework

p 334, (10); 13.3;

p 335, 13.12; 13.13;