

2.3 典型的晶体结构

堆积

晶体结构的表达方式

典型晶体结构

结构相变和多晶型现象

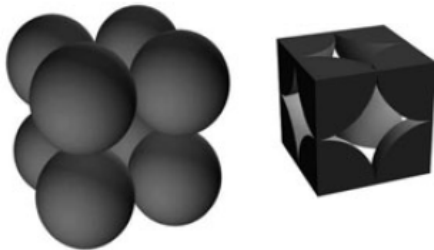
准晶

一、堆积

- 晶体里粒子间相互作用很强、很复杂，但大体上体现出近距离强烈排斥、远距离微弱吸引的特点
- 系统基态很难确定，但是可以借助一些模型来帮助我们理解晶体结构，其中最简单的是堆积模型：假设粒子是刚性的小球，晶体是这些小球规则地堆积的结果。
- 很多晶体可以用密堆结构来理解，比如 van der Waals 晶体、离子晶体、金属等。
- 基态能量和堆积的密集程度有关，这可以用配位数和堆积密度来描述。
- 配位数：一个粒子周围最近邻的粒子数
- 堆积密度（致密度）： $\text{粒子占据体积} / \text{整个空间体积} = \text{原胞中粒子占据体积} / \text{原胞体积}$
- 配位数和堆积密度越大，堆积越紧密。
- 我们先看看全同的圆球堆积，这对应于元素晶体，每一个圆球对应与一个原子。

简立方

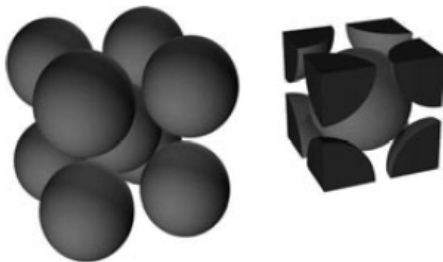
- 小球半径 $r = a/2$
- 配位数 = 6
- 堆积密度 = $\frac{4\pi r^3}{3} / a^3 = \frac{\pi}{6} = 52.36\%$



- 简立方堆积密度比较小，不利于降低能量。元素晶体里只有Po 是简立方， $a = 3.34\text{\AA}$ 。

体心立方/BCC

- 小球半径 $r = \sqrt{3}a/4$
- 配位数 = 8
- 堆积密度 = $2 \times \frac{4\pi r^3}{3} / a^3 = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 68.02\%$

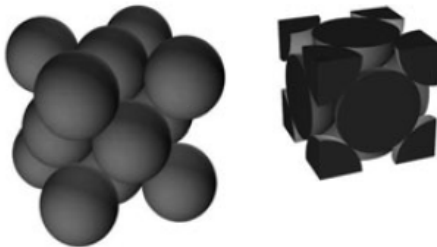


- BCC 结构堆积密度比较高
- BCC 结构的元素晶体有 Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, Cr, Nb, Ta, W 等

	Li	Ba	Fe	V	Cr	Ta	W
a(Å)	3.49	5.02	2.87	3.03	2.88	3.30	3.16

面心立方/FCC

- 小球半径 $r = \sqrt{2}a/4$
- 配位数 = 12
- 堆积密度 = $4 \times \frac{4\pi r^3}{3} / a^3 = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = 74.05\%$

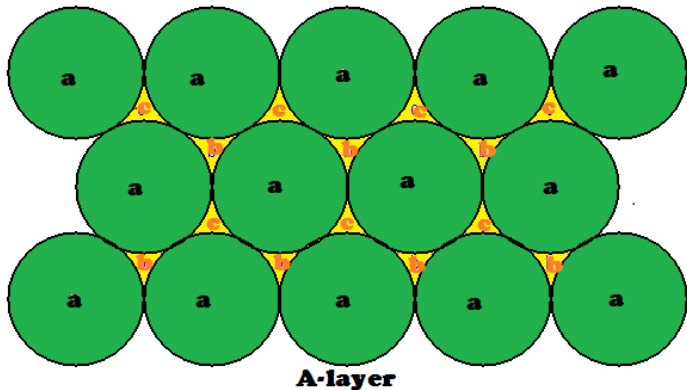


- FCC 结构堆积密度最高
- FCC 结构的元素晶体很多，有 Cu, Ag, Au, Al, Ca, Pb, Pt 等

	Cu	Ag	Al	Au	Ca	Ni
a(Å)	3.16	4.09	4.05	4.08	5.58	3.52

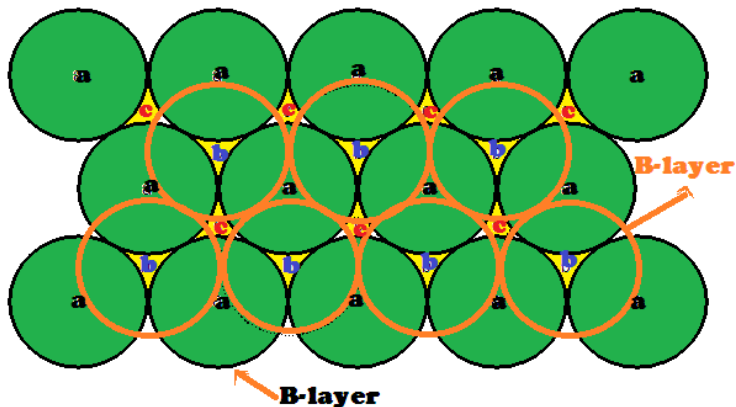
刚性圆球的最密集堆积

- 平面刚性圆球密堆：
在平面上刚性圆球最密集的堆积如图，这种排列最紧密的平面称为密排面 或 平面上密堆为三角（六角）格子
- 在这种排列方式记为 A，当成三维密堆的第一层，此基础上继续堆积。



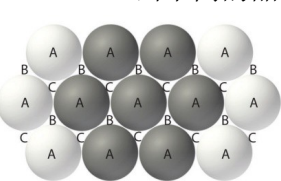
刚性圆球的最密集堆积

- 第二层密堆有两种可能，小球可以全部处在 B 或者全部处在 C 位置，这两者是等价的，不妨取 B 位置。

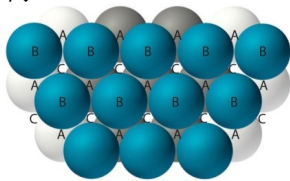


刚性圆球的最密集堆积

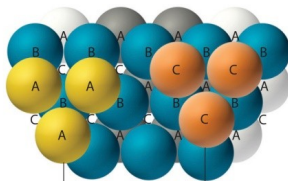
- 第三层小球可以处在 A 或者 C 位置，选择 A 或者 C 会给出不同的晶体结构。



a) Single layer



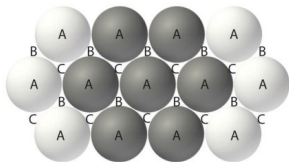
(b) Two layers



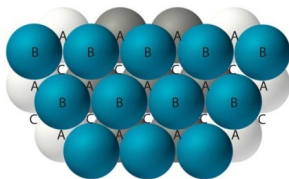
hcp
ccp
(c) Three layers

- ABABAB... 结构 \Rightarrow 六角密堆/Hexagonal close packed (HCP)
- ABCABCABC... 结构 \Rightarrow 立方密堆/cubic close packed / 面心立方 / FCC

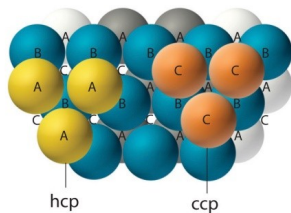
六角密堆结构/HCP



(a) Single layer



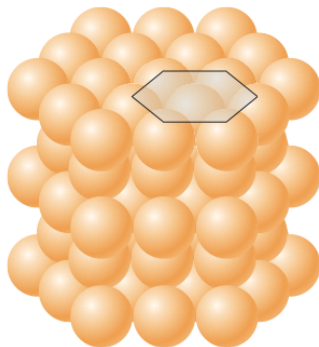
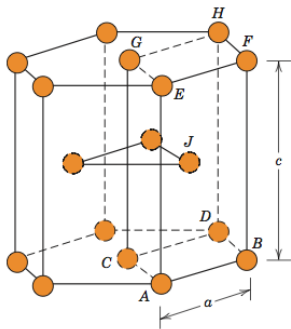
(b) Two layers



(c) Three layers

- 配位数 = 12 (密堆面内 6 个最近邻，邻居两个平面各三个最近邻)
- HCP 里的小球并不完全等价，可以分成两类。
 - ☞ A、B 平面里的小球不等价：A 层面外三个最近邻小球形成向上的三角形；B 层面外三个最近邻小球形成向下的三角形
 - ⇒ 每个小球不能都抽象成格点，一个原胞里有两个小球

六角密堆结构/HCP



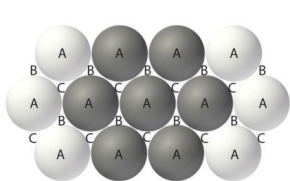
- 配位数 = 12 (密堆面内 6 个最近邻, 邻居两个平面各三个最近邻)
- 小球半径 $r = a/2$
- 理想 HCP: $\frac{c}{a} = \frac{2\sqrt{2}}{3} = 1.633$ (四个球叠起来形成正四面体)
- 堆积密度: $2 \times 4\pi r^3/3 / (\sqrt{3}a^2c/4) = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = 74.05\%$

六角密堆结构/HCP

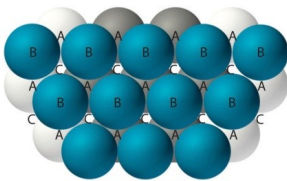
- 配位数 = 12 (密堆面内 6 个最近邻, 邻居两个平面各三个最近邻)
- 小球半径 $r = a/2$
- 理想 HCP: $\frac{c}{a} = \frac{2\sqrt{2}}{3} = 1.633$ (四个球叠起来形成正四面体)
- 堆积密度: $2 \times 4\pi r^3/3 / (\sqrt{3}a^2c/4) = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = 74.05\%$
- 具有 HCP 结构的元素晶体有: Be, Mg, Zn, Cd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm。
- 这些晶体 c/a 都接近 1.633

	Be	Mg	Zn	Cd	Co	Lu	Gd
c/a	1.633	1.623	1.861	1.886	1.622	1.586	1.592

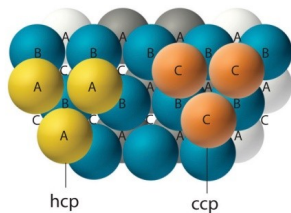
立方密堆/面心立方/FCC



(a) Single layer

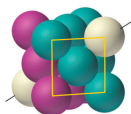
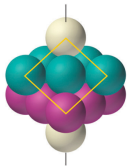
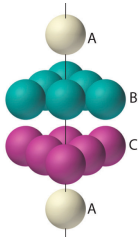


(b) Two layers



(c) Three layers

- 配位数 = 12 (密堆面内 6 个最近邻, 邻居两个平面各三个最近邻)
- 密堆面外的三个最近邻形成的三角形都相同 \Rightarrow 这些小球地位等价, 可以都抽象成 Bravais 格子
- ABCABC... 结构实际上是面心立方: 密堆面是 (111) 面



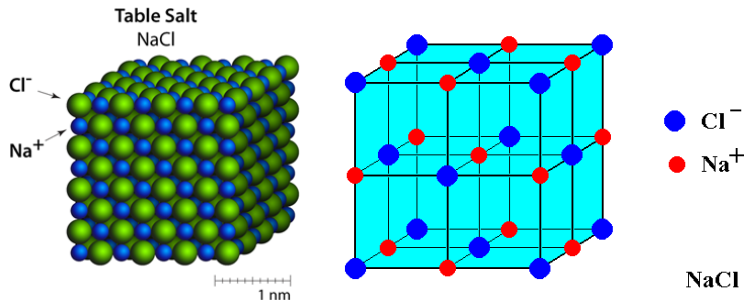
$$\text{堆积密度} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = 74.05\%$$

Kepler 定理（猜想？）

- ABABAB... \Rightarrow HCP, 堆积密度 = 74.05%
- ABCABC... \Rightarrow CCP/FCC, 堆积密度 = 74.05%
- 除此之外,还可以有无穷多种密堆方式,例如 ABACABAC...
长重复周期的堆积方式: 例如 SiC, PbI₂, CdI₂ 等
- 所有这些堆积方式的堆积密度都是 $\sqrt{2}\pi/6 = 74.05\%$
- 👉 Kepler 猜想: 三维里的最佳堆积密度为 $\sqrt{2}\pi/6 = 74.05\%$

化合物晶体

🔍 有些化合物晶体也可以用堆积方式来理解



例如 NaCl 晶体里有 Na^+ , Cl^- , 可以把它们看成是两种不同大小的小球。 Cl^- 半径比较大, 按照 FCC 方式密堆, 形成 FCC 格子; Na^+ 半径比较小, 落在 Cl^- 的空隙里, 也形成 FCC 格子。 Na^+ 和 Cl^- 的配位数都是 6, 其中心落在立方体的顶点上。看起来 NaCl 是简立方结构, 但是 Na^+ 和 Cl^- 不等价, 不能都抽象为格点。我们可以取 Na^+ (或者 Cl^-) 位置为格点位置, 这样 NaCl 晶体的 Bravais 格子是 FCC。

简单晶格和复式晶格

● 简单晶格

很多元素晶体，其最小重复单元就是原子。知道了知道了它的点阵类型，把阵点换成原子，就是它的晶胞，我们常称它具有简单晶格。例如：具有体心立方结构的碱金属 Li、Na、K，和具有面心立方结构的 Cu，Ag，Au 晶体都是简单晶格。简单晶格晶体中所有原子是完全等价的，它们不仅化学性质相同而且在晶格中处于完全相同的位置，有完全相同的环境，比如近邻、次近邻原子数目、原子种类等。

● 复式晶格

但有些元素晶体和所有化合物晶体，其最小重复单位（基元）至少包含 2 个或 2 个以上的原子，它们的每一个原子虽然都构成同样的点阵类型（即同样的周期排列方式），但绘成晶胞时，要绘出基元原子之间位置上的相互关系，所以是同样的点阵类型的叠加，我们称这些晶体具有复式晶格。例如六角密堆结构的 Mg, Zn 等元素晶体。除此之外，化合物晶体里包含多种原子，每个原胞里自然包含了多种原子。

二、晶体结构的表达方式

- 我们可以从晶体所属的点阵、晶系、点群和空间群类型是在不同层次上对晶体结构做描述。
- 以 NaCl 为例说明。
面心立方点阵说明了它属于立方晶系，可以确定原胞参数之间的关系 $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- 面心立方晶胞表示其原子周期排列特点。
- 点群为 O_h ，说明了它的外形具有的宏观对称性。
- 空间群为 $Fm\bar{3}m$ (第 225 号)，指出了它的某些原子排列规律。
- 🔗 有这些信息，我们对 NaCl 晶体的几何结构特点有了比较充分的认识。但只有这些信息并不能让我们得到完整的晶体结构，还需要知道不同原子在原胞里的具体位置。

原子位置的表示

- 绘制晶胞时需要明确指出基元中各原子的位置。基元中第 j 个原子的中心位置相对于作为坐标原点的格点位置可以表示为： $\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$ ，晶体学里通常以晶胞各边长度做单位， $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$ 。
- 例子一：CsCl 晶体为简立方晶胞，空间群为 $Pm\bar{3}m$ (No. 221)
Cl⁻ 在 000；Cs⁺ 在 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 。
- 例子二：NaCl 为 FCC 晶胞，空间群为 $Fm\bar{3}m$ (No. 225)
Cl⁻ 的位置为：000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ；
Na⁺ 的位置为： $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $00\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}00$ 。
☞ 利用空间群特性，可以把 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 处的 Cl⁻ 和 $00\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}00$ 处的 Na⁺ 信息省略（已经包含在空间群以及 000 和 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 处分别有一个 Cl⁻ 和 Na⁺ 这些信息里）。

晶体的可视化

- 实体模型
- 可视化软件: vesta, mecury, ...
vesta: <https://jp-minerals.org/vesta/en/>
三维视图, 空间群, ...
- 各种开源软件: aes, pymatgen, pyxtal, ...

三、典型晶体结构

晶体结构还有一种称为 Strukturbericht designation 或者 Strukturbericht type 的分类法，这是以一些大家比较熟悉的典型的晶体结构为原型把晶体分类的方法。类似于说某人长得象某个明星，我们就不需要详细描述就大体可以知道其长相。这种分类系统里，每个类别都具有确定的空间群和原子位置，因此包含了完整的晶体结构信息。这种方法里按照化合物中各类原子的种类与数目参照晶体的化学性质进行分类，并用英文字母命名，科学文献中也常使用这种分类。

例如：在这种分类里，B1 类指的是 NaCl 结构的晶体，化学上是 AB 型的两元素化合物，Bravais 格子为面心立方，空间群为 $Fm\bar{3}m$ ，每个惯用晶胞里有 4 个 A 原子处在 000（以及相应的对称点），4 个 B 原子处在 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ （以及相应对称点）。

具有 NaCl 结构（B1）的晶体有 NaCl、KBr、AgCl、AgBr、HgO、CaO、FeO、NiO、和 SnAs。

Strukturbericht designation

下面是一些简单的 Strukturbericht designation 的例子

A 代表元素晶体。

A1 面心立方结构 (Cu); A2 为体心立方 (W);

A3 密堆六方结构 (Mg); A4 金刚石结构;

B 代表 AB 型化合物

B1 NaCl 型结构; B2 CsCl 型结构;

B3 闪锌矿型结构; B4 纤锌矿型结构;

C 代表 AB_2 型化合物

C1 萤石及反萤石结构 (CaF_2); C2 黄铁矿 FeS_2 ;

C3 赤铜矿 (Cu_2O);

☞ 每一小类都代表着许多结构基元排列相同、空间群相同的晶体。一旦我们知道某种晶体所属类别，我们就知道了这种晶体的结构和原子排列。

☞ 详细的分类汇总可以参考

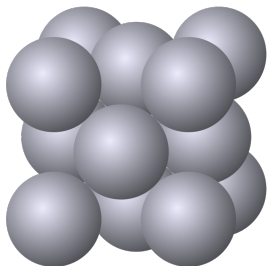
<https://homepage.univie.ac.at/michael.leitner/lattice/struk/index.html>

下面我们介绍文献中经常提到的和最重要的几类。

Cu (A1) 结构

A1 类，原型为铜 (Cu)，立方晶系，面心立方点阵，点群为 O_h ，空间群为 $Fm\bar{3}m$ ，有 12 个最近邻，6 个次近邻原子。

晶胞内原子位置 $000(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$

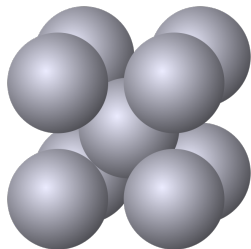


相同结构的元素晶体还有：Ag、Au、Ni、Al、Pb、Pd、Pt、及
固态稀有气体 Ne、Ar、Kr、Xe。

W (A2) 结构

A2 类，原型为钨 (W)，立方晶系，体心立方点阵，点群为 O_h ，空间群为 $Im\bar{3}m$ ，有 8 个最近邻，6 个次近邻原子。

晶胞内原子位置 000 ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$)

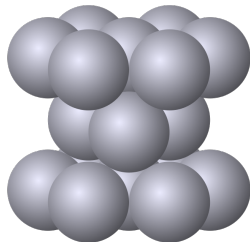


相同结构的元素晶体还有：碱金属 Li、Na、K、Rb、Cs，及金属 Ba、V、Cr、Nb、Mo、Ta、W、Fe 等

Mg (A3) 结构

A3 类，原型为镁 (Mg)，六角密堆结构，点群为 D_{6h} ，空间群为 $P6_3/mmc$ ，有 8 个最近邻，6 个次近邻原子。

晶胞内原子位置 $000, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}$

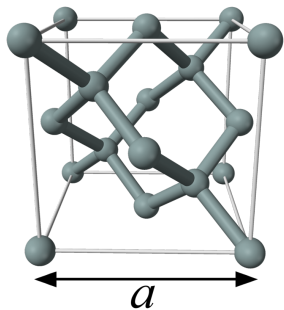


相同结构的元素晶体还有：Be、Mg、Sc、Y、Ti、Zr、Zn、Cd 和大多数稀土金属 Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu

Diamond (A4) 结构

A4 类，原型为金刚石 / 钻石 (Diamond)，立方晶体，面心立方点阵，点群为 O_h ，空间群为 $Fd\bar{3}m$ ，有 4 个最近邻，12 个次近邻原子。

A4 类是由两个 FCC 点阵，每个点阵放上同种原子，沿体对角线平移 $\frac{1}{4}$ 体对角线长穿套起来的。这个结构的 Bravais 点阵是 FCC 点阵，它的原胞里有两个不等价的 C 原子。

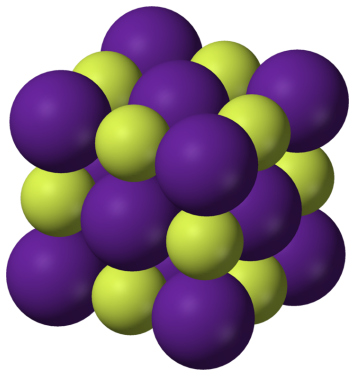


惯用晶胞里有 8 个 C 原子，位于 000 ($0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$) 和 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ($\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$)

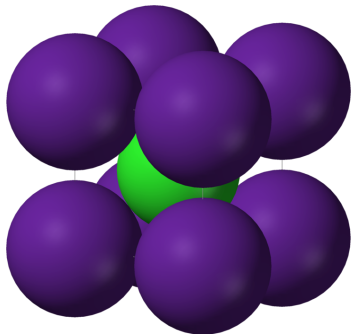
具有相同结构的元素晶体有：C: $a=3.567\text{\AA}$; Si: $a=5.430\text{\AA}$; Ge: $a=5.658\text{\AA}$; α -Sn (灰锡): $a=6.49\text{\AA}$ 。

金刚石拥有四面体型成键特征，每个原子有 4 个最近邻和 12 个次近邻。金刚石结构是比较空的，在总体积中，已被硬球填充的最大比率只有 0.34，远低于密堆积结构的填充率 0.74。它是周期表中第 IV 族元素具有方向性共价键结合的典型例证。

NaCl (B1), CsCl (B2) 结构



NaCl (B1)
FCC, $Fm\bar{3}m$



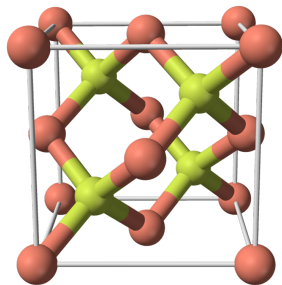
CsCl (B2)
SC, $Pm\bar{3}m$

这两者是离子性结合的典型晶体结构。

ZnS (B3) / Zincblende structure / 闪锌矿结构

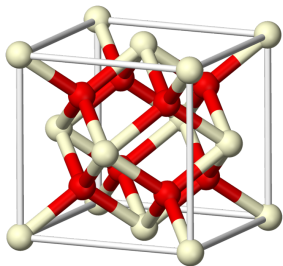
B3 类，原型为 ZnS，立方晶体，面心立方点阵。和金刚石结构类似，原子位置相同，只是原胞内两个 C 原子分别更换成 Zn 和 S 原子。点群为 T_d ，空间群为 $F\bar{4}3m$ 。

S 原子位于 000 ($0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$);
Zn 原子位于 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ($\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$)

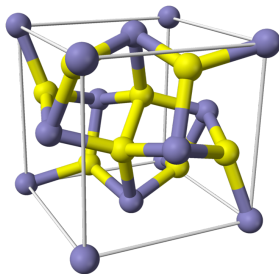


很多 II-VI 族，III-V 族化合物具有此结构，是重要的半导体和发光材料。例如：GaAs、InSb、SiC。

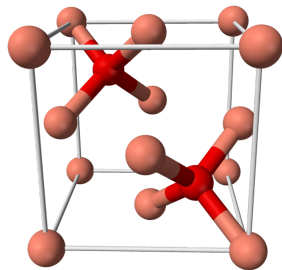
C1、C2、C3



C1
 CaF_2 (萤石)
 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$
面心立方



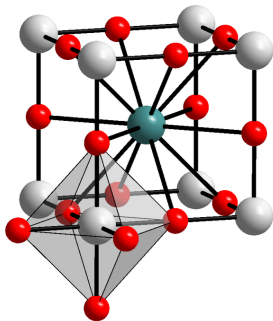
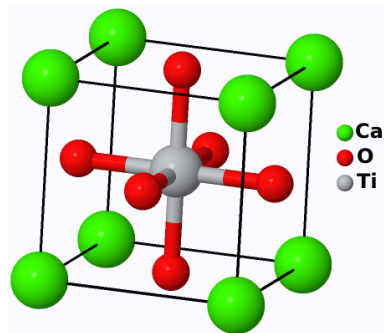
C2
 FeS_2 (黄铁矿 / 愚人金)
 $\text{Pa}\bar{3}$
简立方



C3
 Cu_2O (赤铜矿)
 $\text{Pm}\bar{3}$
简立方

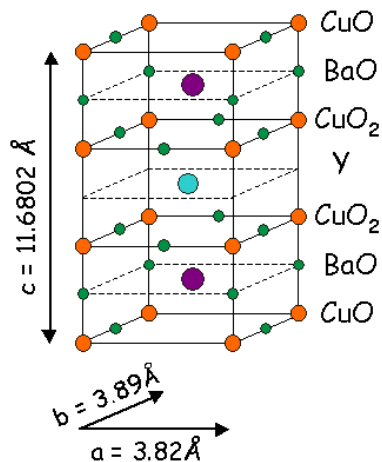
CaTiO₃ (E2₁) Perovskite/钙钛矿结构

CaTiO₃ 结构: $Pm\bar{3}m$, 简立方结构。每个原胞有 5 个原子, 各自形成简立方结构, 相互嵌套叠加而成。

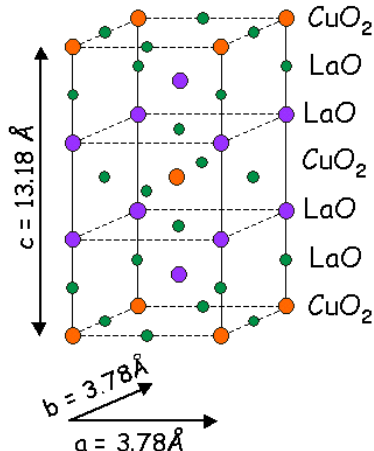


钙钛矿结构是非常重要的陶瓷结构, 很多功能材料属于这种结构。

高温超导材料



YBCO



LSCO

长方（正方）晶系，有钙钛矿结构变形而成，层状结构 $c \gg a, b$

晶体

以上我们介绍的例子多数是立方晶系，1975 年从 Crystal data No1 中所列出的 5572 种无机化合物中统计，

立方晶系 30%

六方晶系 11%

四方晶系 14%

三方晶系 12%

正交晶系 18%

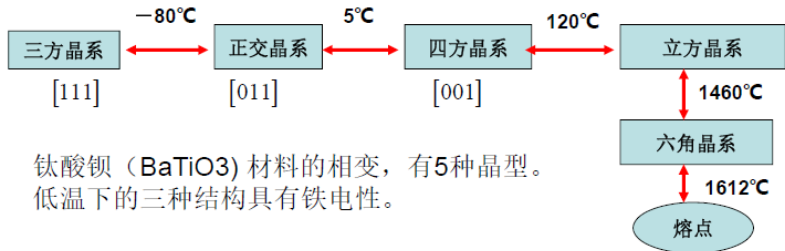
单斜晶系 14%

三斜晶系 2%

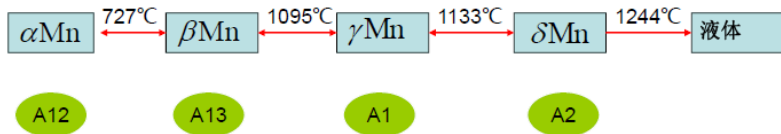
有机化合物和蛋白质晶体则不同，接近 80% 的晶体都属于正交和单斜晶系。

四、结构相变和多晶型现象

同一种材料在不同的环境下，可以有不同的结晶状态，所以它的晶体结构可能不是唯一的，会随着环境温度、压力的变化而变化。



钛酸钡 (BaTiO_3) 材料的相变，有5种晶型。
低温下的三种结构具有铁电性。



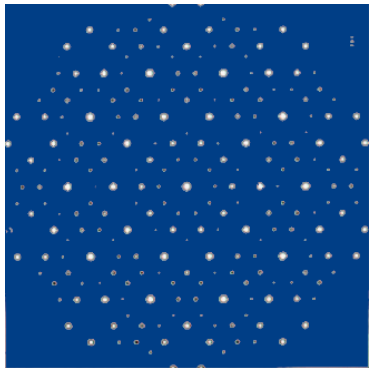
锰金属晶体结构随温度发生变化，低温下为A12型，基元含有58个原子，A13型基元有20个原子，A1是fcc，A2是bcc.

五、准晶

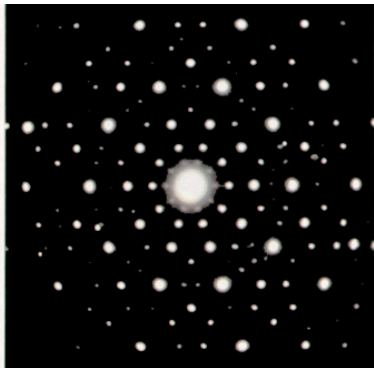
- 传统的晶体不存在 5 重旋转对称以及高于 6 重的旋转对称
- 周期结构的 X 射线 / 中子 / 电子衍射图案为离散的光斑，光斑分布反映晶体的对称性。
- 完全没有长程序的体系，例如气体、液体，衍射图案不是离散的光斑，而是平缓变化的连续图案。
- 1982 年 Schechtman 发现快速降温的 Al_6Mn 合金的衍射图案为离散的光斑，并且呈现 10 重旋转对称。
- 同年 Steinhardt（一个宇宙学家）和他的学生从理论上预言了存在准周期结构，这种结构的衍射图也是离散的光斑，但是可以具有周期结构中禁戒的对称性，例如 5 重或者 10 重旋转对称性。Steinhart 把这种新结构称为准晶（quasicrystal）。
- Schechtman 最初的文章里用了一个不正确的理论来解释他们的实验结果，导致文章被 J Appl Phys 拒掉。两年后他们重新写了文章，只报告实验结果，发在 PRL 上。Steinhart 得知 Schechtman 实验工作之后，很快把他们的理论结果总结出来，也发在 PRL 上。
- 2011 年 Schechtman 因发现准晶获得 Nobel 化学奖。

晶体的新定义

- 准晶不具备周期结构，因此也不能用 Bravais 格子描述。
- 尽管如此，准晶具有长程序，具有和晶体类似的对称性，衍射图案也是离散的光斑。
- 1992 年起 IUCr 采用了一个晶体的新定义：晶体是衍射图案为离散光斑的材料。



理论衍射图



Al₆Mn 实验衍射图

一维准晶

- 最简单的一维准晶是由两种长度不同的原胞按照 Fibonacci 序列组合起来

S

L

LS

LSL

LSLLS

LSLLSLSL

LSLLSLSLLSLLS

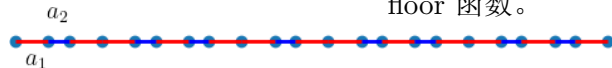
LSLLSLSLLSLLSLSLLSLSL

Fibonacci 序列:

$S \rightarrow L$ 小兔子长大成大兔子;

$L \rightarrow LS$: 大兔子生下小兔子

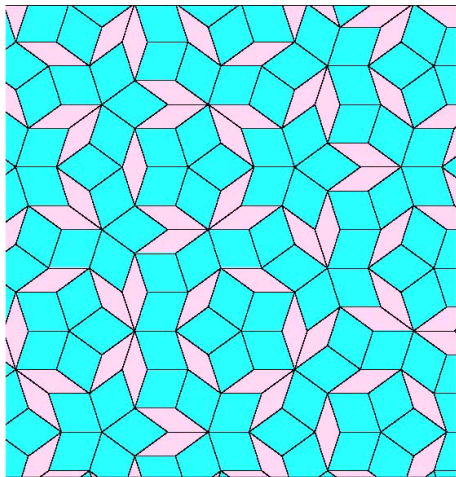
把 L 用 0 代替, S 用 1 代替, 可以得到 Fibonacci word。Fibonacci word 里第 n 个数字为 $2 + [n\varphi] - [(n+1)\varphi]$, $\varphi = (\sqrt{5}+1)/2$ 为黄金比例。 $[\dots]$ 为 floor 函数。



变成准晶时, 把 S 用短原胞代替, L 用长原胞代替。

$$\begin{cases} F_{n+2} = F_{n+1} + F_n & F_n = \frac{\varphi^n - \psi^n}{\varphi - \psi} & \varphi = \frac{\sqrt{5}+1}{2}, \psi = \frac{1-\sqrt{5}}{2} \end{cases}$$

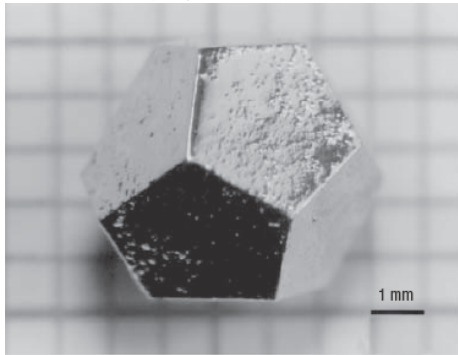
二维准晶



Penrose 填充。可以用两个不同原胞实现非周期排列。按照不同的约束，可以实现所有可能的旋转对称性，包括五重、七重、十重等在传统晶体里禁戒的旋转对称性。

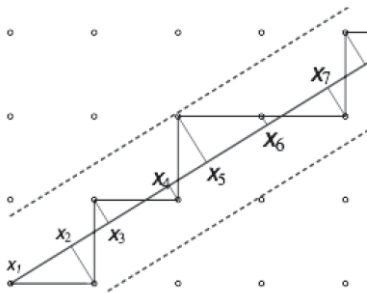
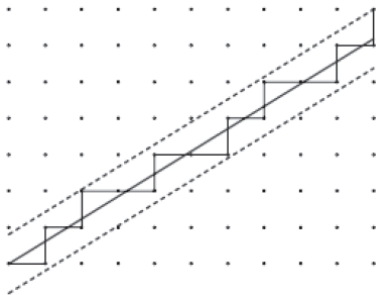
三维准晶

类似于二维的 Penrose 填充，可以用两种不同的原胞实现非周期排列。可以实现二十面体对称性：有五重、十重等旋转对称性。



Zn-Mg-Ho 合金

高维晶体的投影



- 有些准晶可以看成是高维晶体的投影
- 例如一维的 Fibonacci 准晶可以从二维方格子投影得到：
左图两条虚线之间的格点在实线上的投影就是一维 Fibonacci 准晶。右图是投影结果。
实线斜率为 $\phi^{-1} = (\sqrt{5} - 1)/2$, ϕ 为黄金比例。
- 前两页演示的二维准晶可以看成五维方格子的二维投影。
- 是不是全部准晶都可以看成投影???