



苏州大学

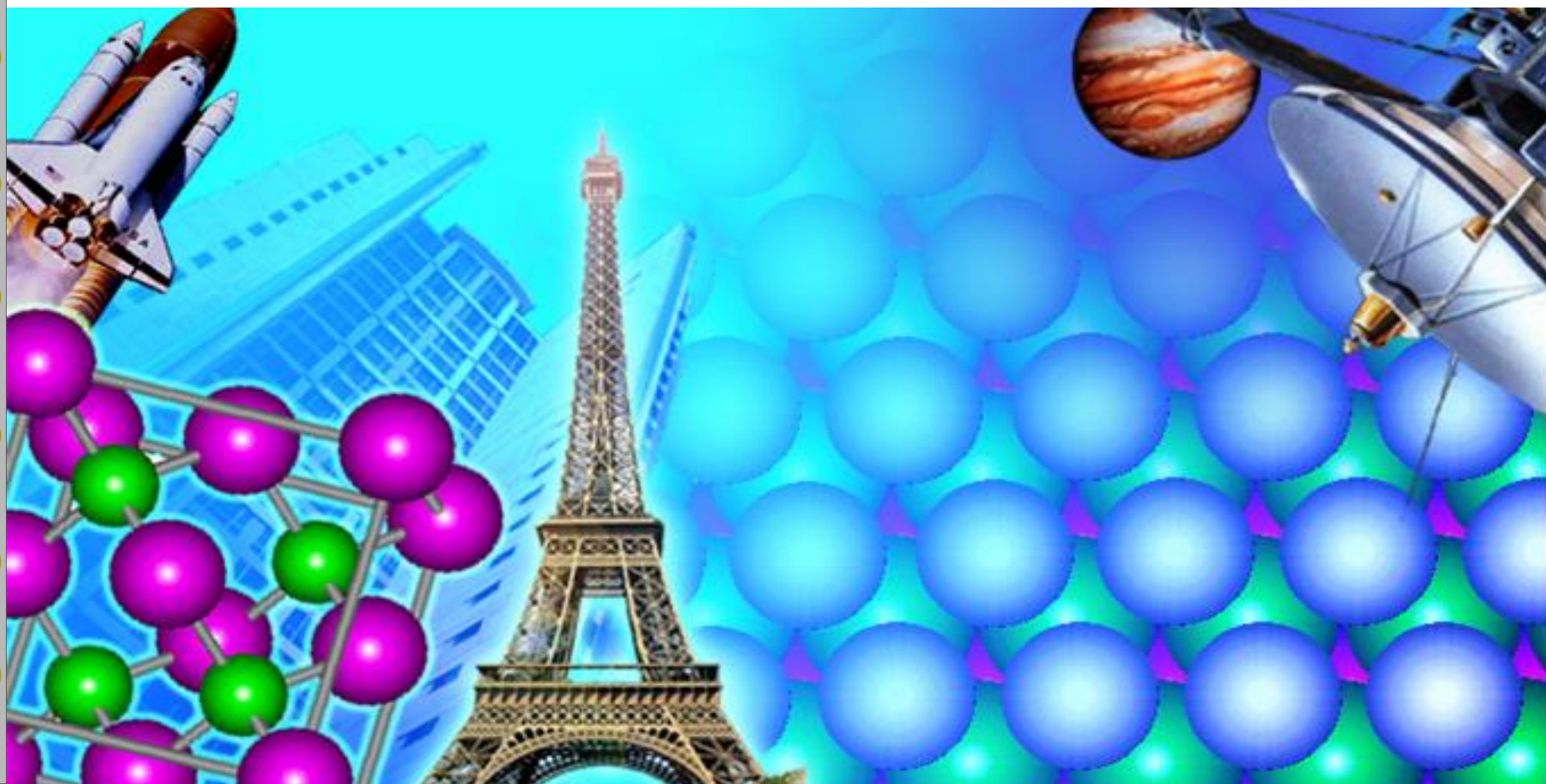
SOOCHOW UNIVERSITY

《结构化学》第八章

樊建芬

第八章 晶体的结构与晶体材料

Chapt 8 Crystal structures and Materials



§ 8.1 晶体结构的能带理论与密堆积原理

8.1.1 晶体结构的能带理论

8.1.2 晶体结构的密堆积原理

8.1.3 各类常见晶体化学键特征

§ 8.2 金属晶体的结构与应用

8.2.1 金属晶体的结构与金属键的本质

§ 8.3 离子晶体的结构与应用

8.3.1 离子晶体中微粒堆积特征

8.3.2 离子晶体的基本结构类型

§ 8.4 共价键型晶体、分子型晶体和混合键型

晶体的结构与应用

8.4.1 共价键型晶体（原子晶体）

8.4.2 分子型晶体

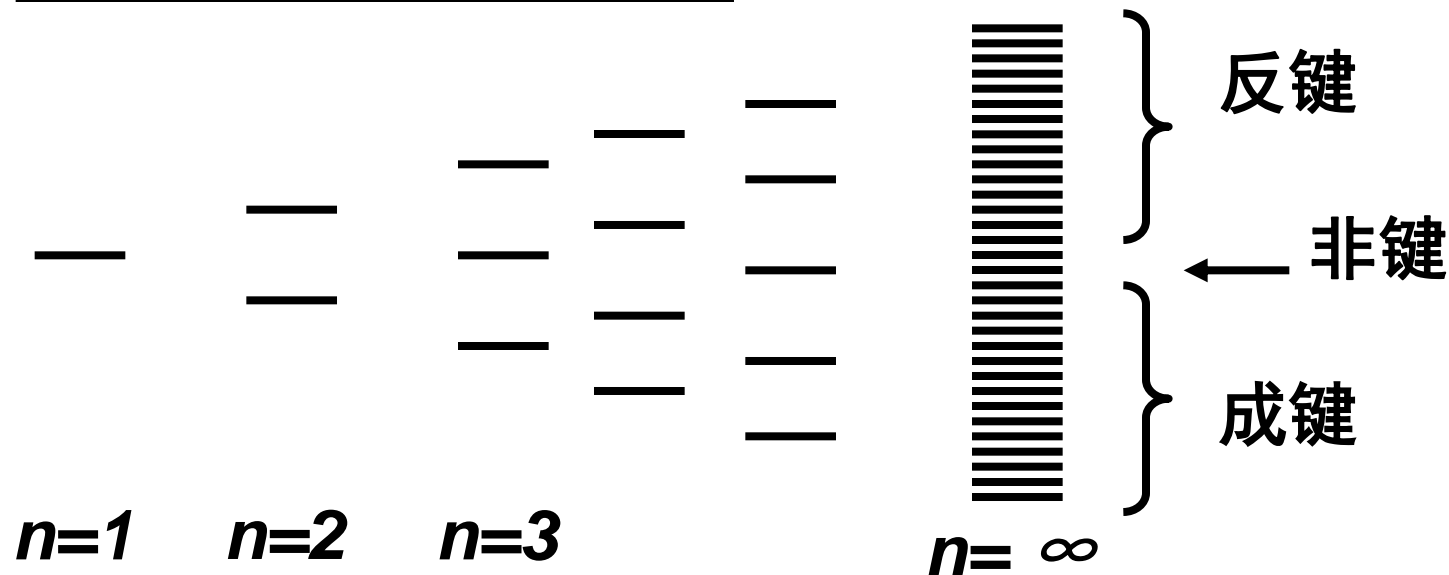
8.4.3 混合键型晶体





晶体：微粒在空间
长程有序排列

电子的运动状态



n 个原子的共轭长链的能级分布

分子中能级 $\xrightarrow{\text{能级增多、密集}}$ 晶体中能带

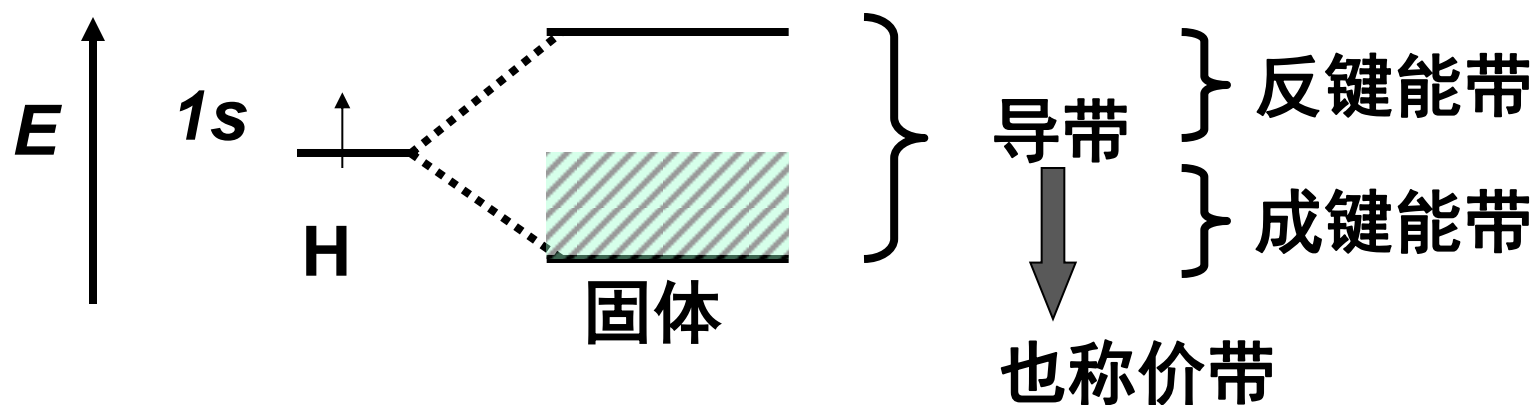


§ 8.1 晶体结构的能带理论与密堆积原理

8.1.1 晶体结构的能带理论

晶体结构的结构单元不同，形成的能带结构也不同。

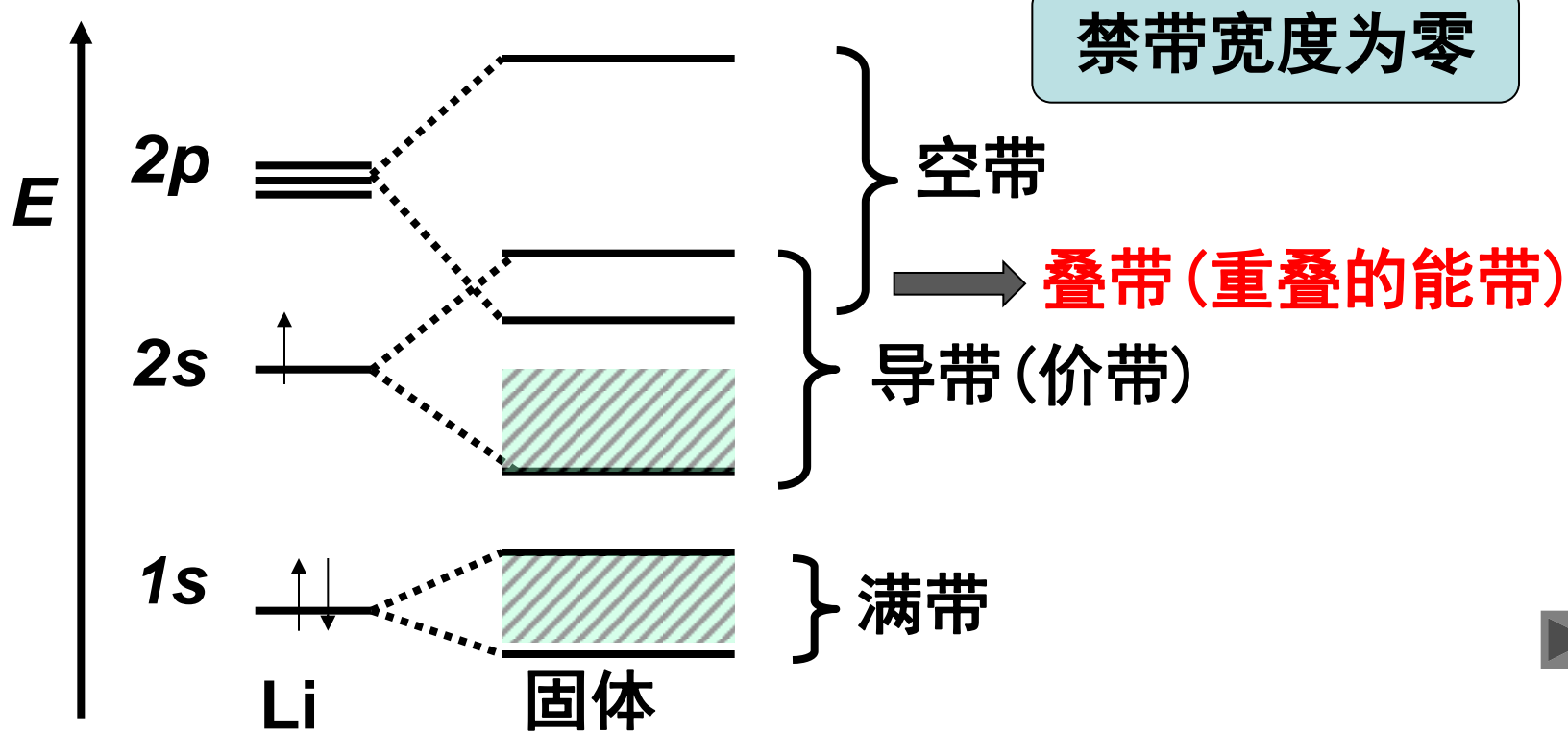
例1: H_2 晶体的能带结构



导带: 未被电子填满的能带。



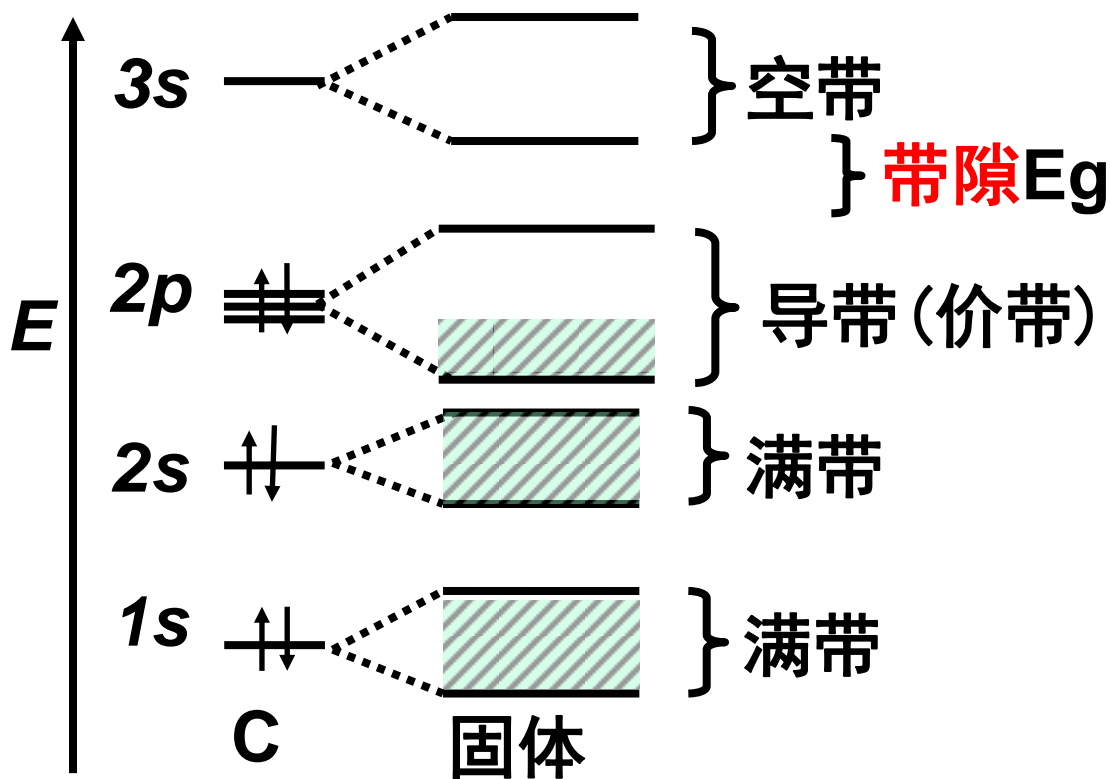
例2: 锂晶体的能带结构



对一价金属，价带是未满带。对二价金属，价带是满带。
禁带宽度为零，价带与较高的空带相交叠，因而易导电。



例3: 金刚石的能带结构



金刚石:
带隙 $\geq 7\text{eV}$
绝缘体。

带隙的大小决定了价带与空带之间电子跃起的难易。

半导体的禁带宽度: $0.1 \sim 2.0\text{eV}$,
绝缘体的禁带宽度大于 4.5eV 。



例如，**绝缘材料SiO₂**的E_g约为5.2eV，导带中电子极少，所以导电性不好，电阻率大于10¹²Ω·cm。

半导体Si的E_g约为1.1eV，导带中有一定数目的电子，从而有一定的导电性，电阻率为10⁻³—10¹²Ω·cm。

金属的导带（价带）与空带有一定程度的重合，E_g=0，价电子可以在金属中自由运动，所以导电性好，电阻率为10⁻⁶—10⁻³Ω·cm。

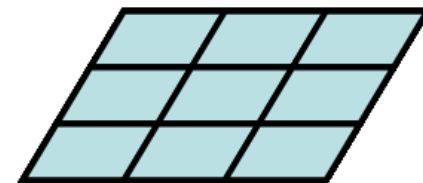
固体的导电性能由其能带结构决定。





8.1.2 晶体结构的密堆积原理

晶体结构 { 晶胞并置堆积
晶胞中原子的堆积方式

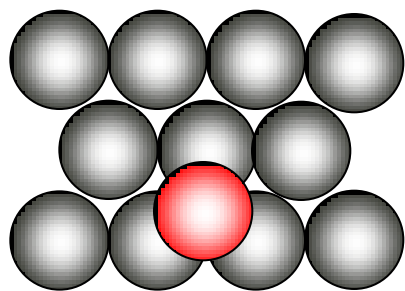


并置堆砌

密堆积

8.1.2.1 等径圆球的堆积

等径圆球的堆积有最密堆积和其它形式的堆积。

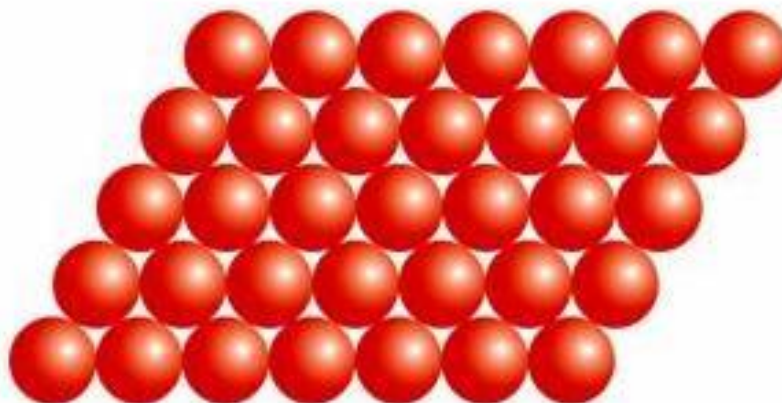


密堆积层结构

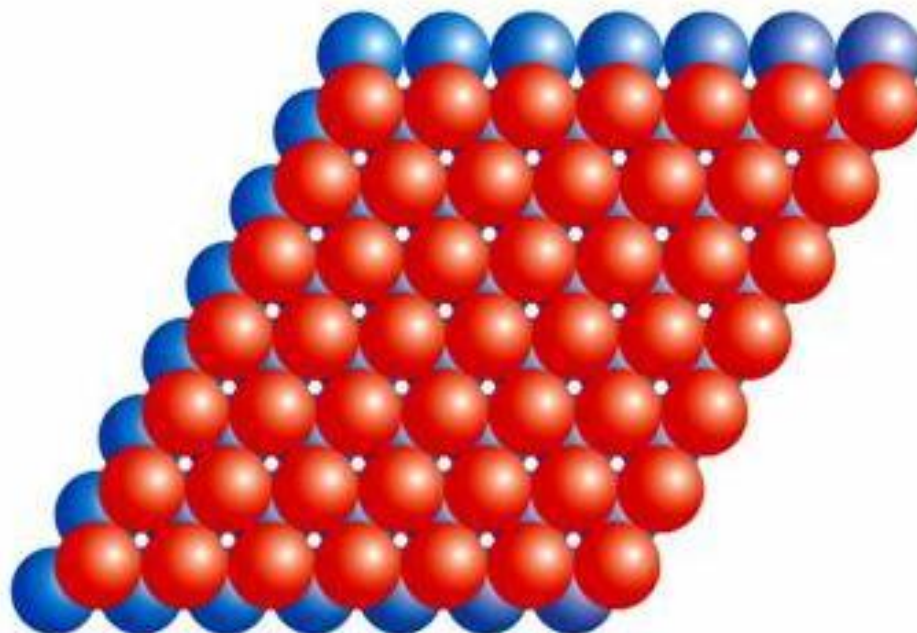
密堆积层中原子的凸出部位正好处在相邻一密堆积层中的凹陷部位。



密置层



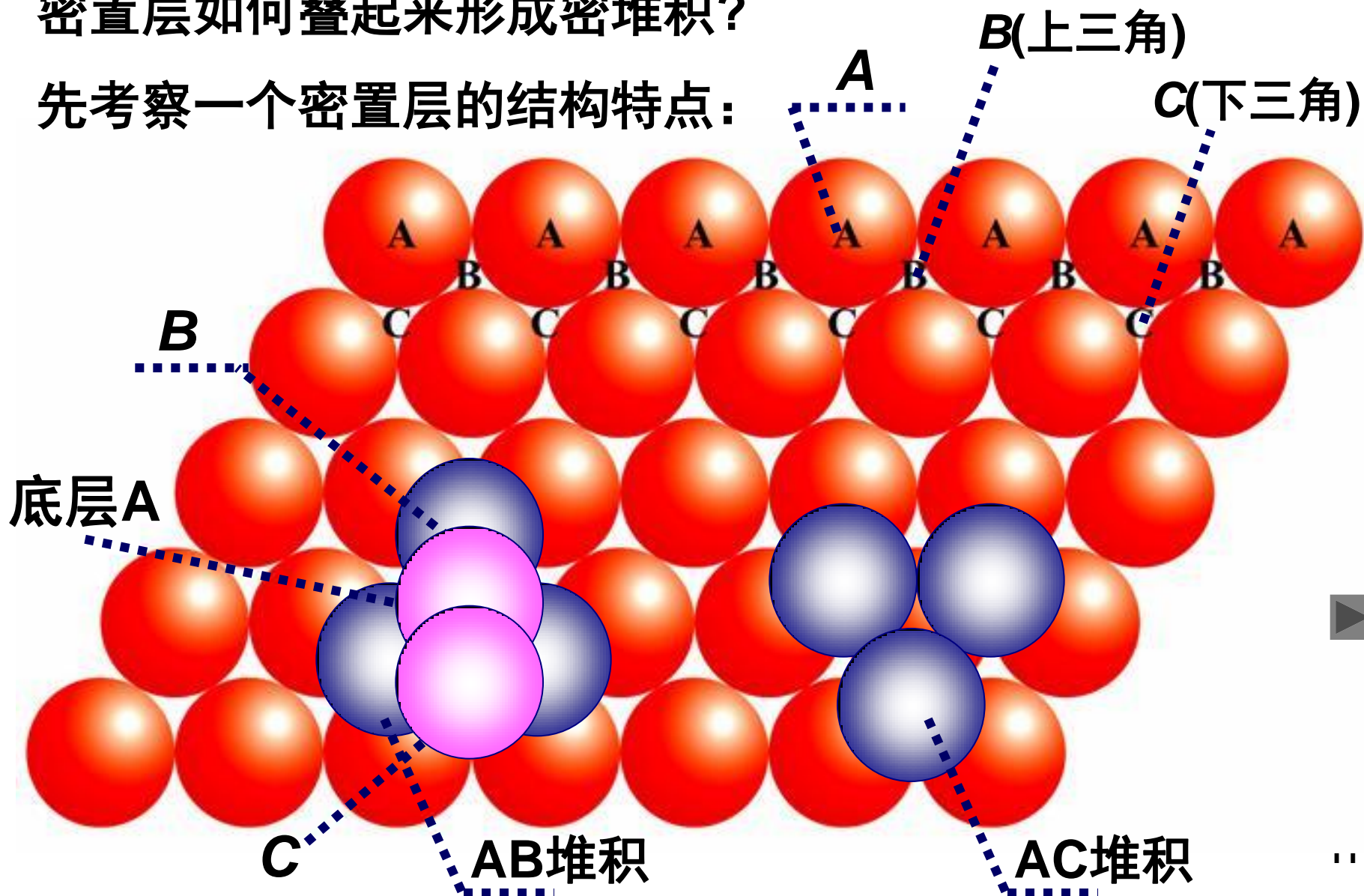
密置双层





密置层如何叠起来形成密堆积？

先考察一个密置层的结构特点：





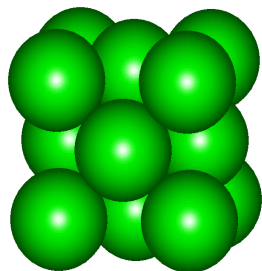
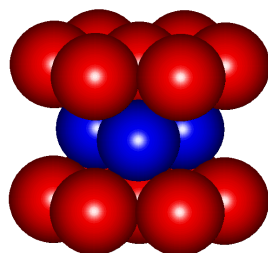
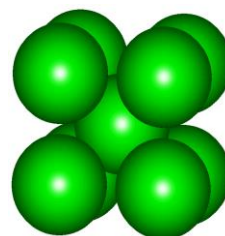
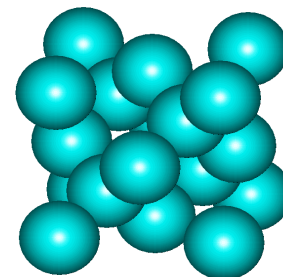
- ◆ A层（参照层）上有3个特殊位置：球的**顶部A**、上三角**凹坑B**和下三角**凹坑C**.
- ◆ 叠加到A层上的第二层各个球只能置于凹坑B或C. 由于上下三角只是相对而言, 故称第二层为B层;
两层堆积: AB
- ◆ **第三层**叠加到第二层B上时, 只可能是**C或A层**;
ABC
- ◆ 无论叠加多少层, 最多只有A、B、C三种, 最少有A、B两种(因为相邻层不会同名);
AB
- ◆ **最密堆积形式只能为ABCABC...或ABAB...**

配位数?

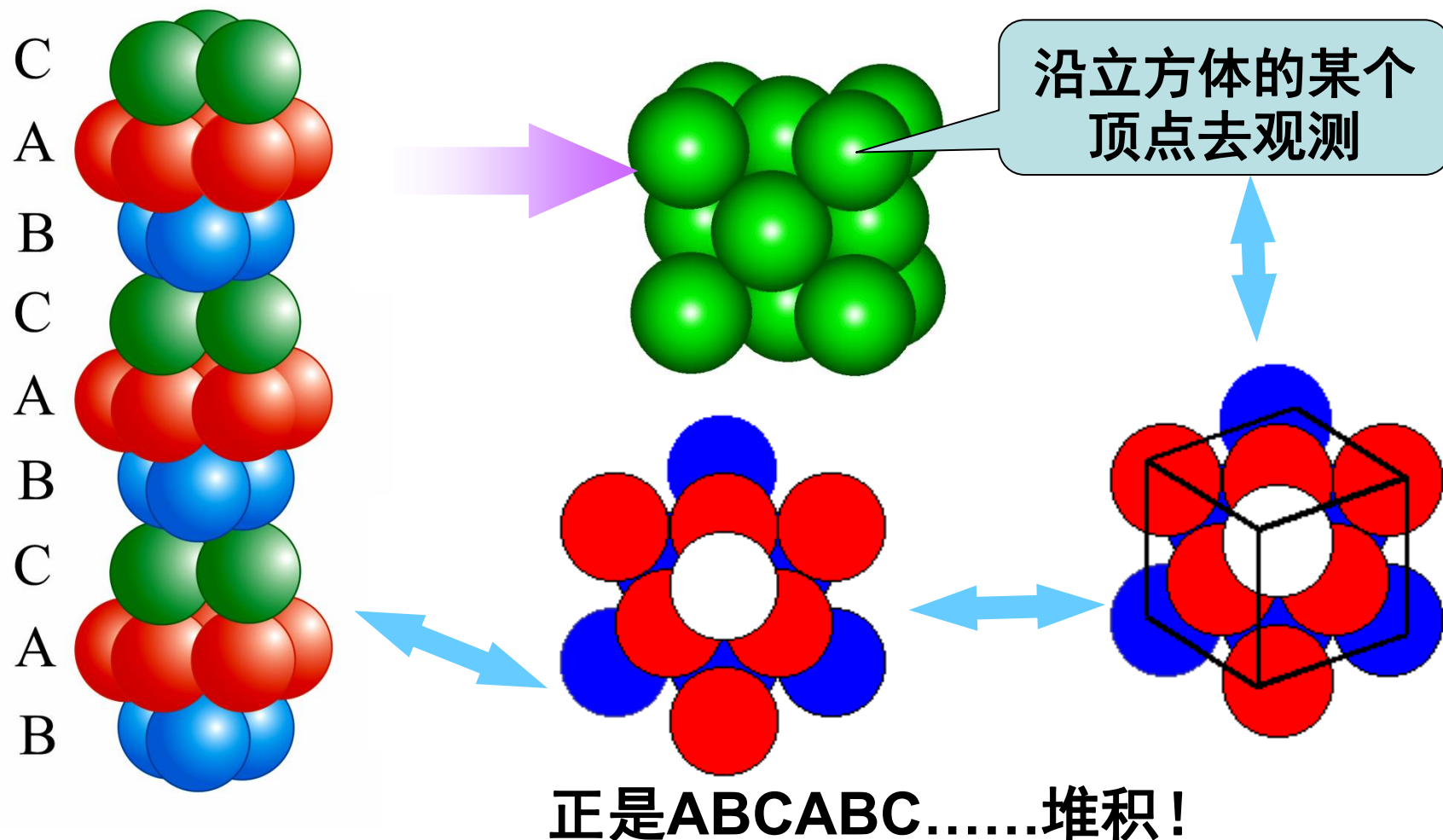


金属晶体中，构成晶体的微粒（金属原子）可以看成是等径圆球，金属原子堆积时倾向于取密堆积的状态以获得体系的稳定，但同时原子间的作用力也会影响到原子间的排列。通常，金属晶体（等径圆球）常有四种方式堆积。

- ① 面心立方最密堆积 A_1 (ABCABC...) } 最密堆积
- ② 六方最密堆积 A_3 (ABABAB...)
- ③ 体心立方密堆积 A_2
- ④ 金刚石型堆积 A_4

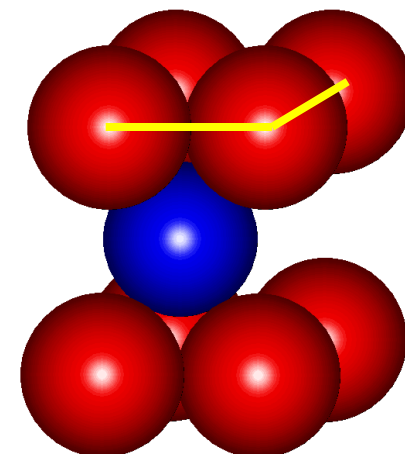
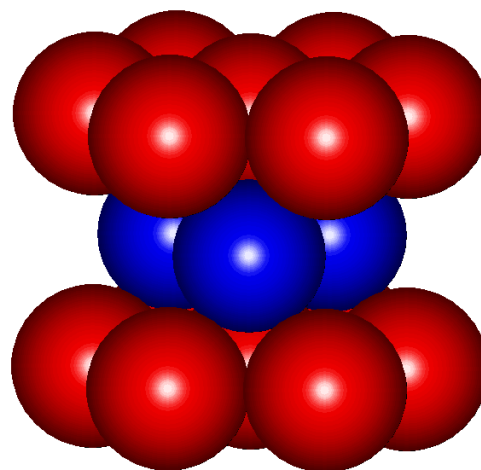
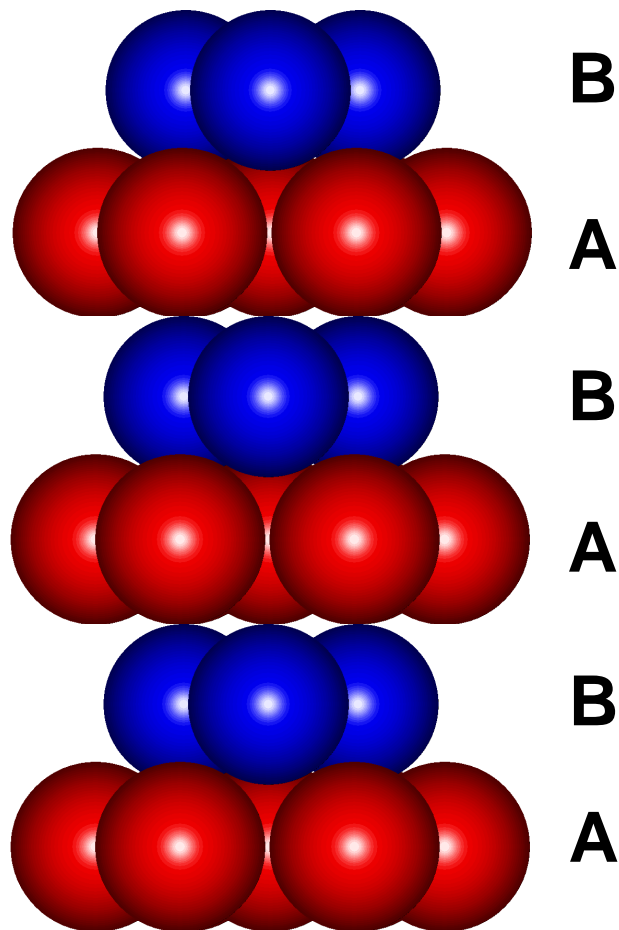
 A_1  A_3  A_2  A_4

◆面心立方最密堆积 (A_1)——ABCABC.....堆积



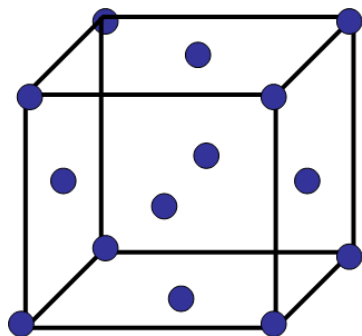


◆六方最密堆积 (A_3)——ABAB.....堆积





(1)面心立方最密堆积 (A_1)

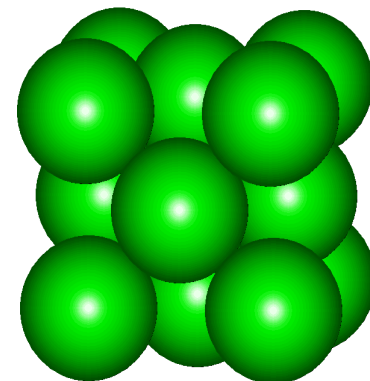


晶胞含金属原子数

$$= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

顶点1个

面心3个



面心

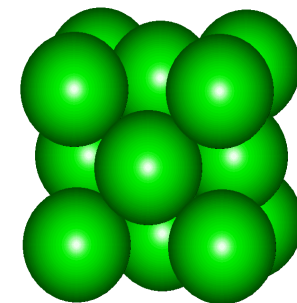
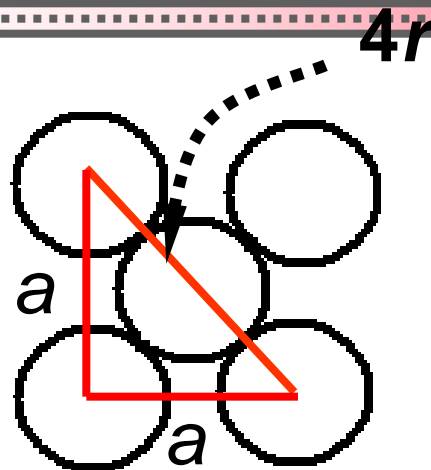
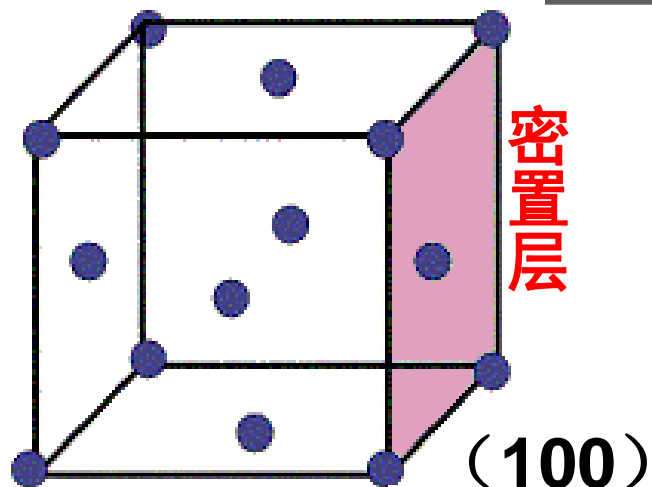
顶点
(0, 0, 0)

(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$) ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)

注:

①在这个立方体中, 有8个顶点, 只需给出分数坐标最小的1个, 其它的7个顶点可以通过平移操作获得。

②同样地, 有6个面心, 只需给出分数坐标最小的3个, 其它的3个面心可以通过平移操作获得。



r : 原子半径

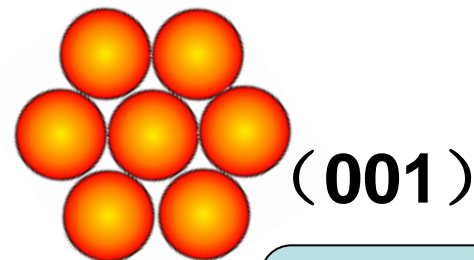
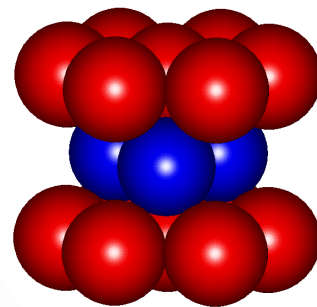
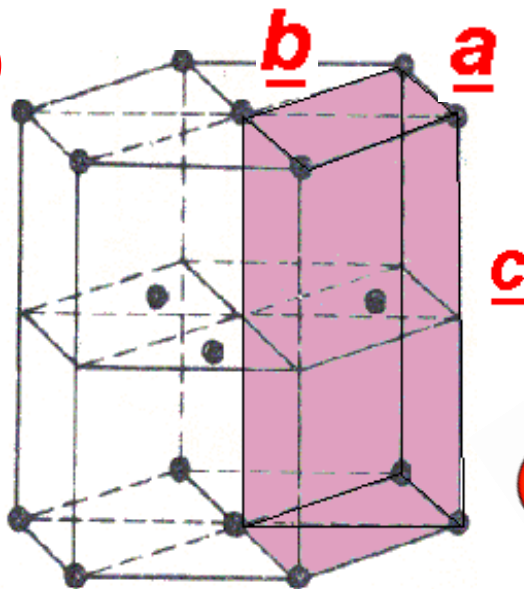
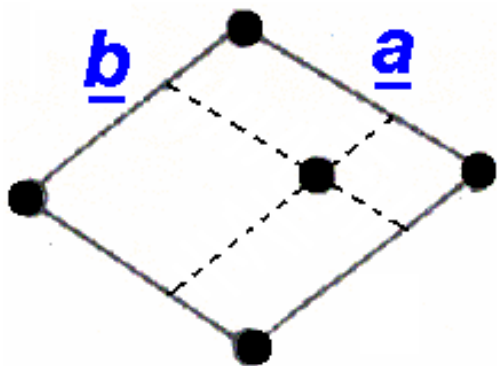
晶胞参数 $a = 4r * \frac{\sqrt{2}}{2} = 2\sqrt{2}r$

空间利用率 $= \frac{V_{\text{球}}}{V_{\text{晶胞}}} = \frac{4 * \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \dots = 74.05\%$

面心立方最密堆积 (A_1)



(2) 六方最密堆积 (A_3)



正当晶胞含原子数目 = $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

顶点 $(0, 0, 0)$ 内部 $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$

空间利用率

$$= \frac{V_{\text{球}}}{V_{\text{晶胞}}} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{ab \sin 60^\circ c} = \dots = 74.05\%$$

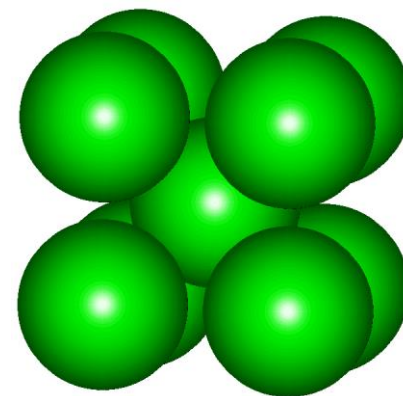
$a=b=2r$,
 $c=1.633a=3.266r$
(最密堆积)

由立体几何
可以推出

六方最密堆积 (A_3)



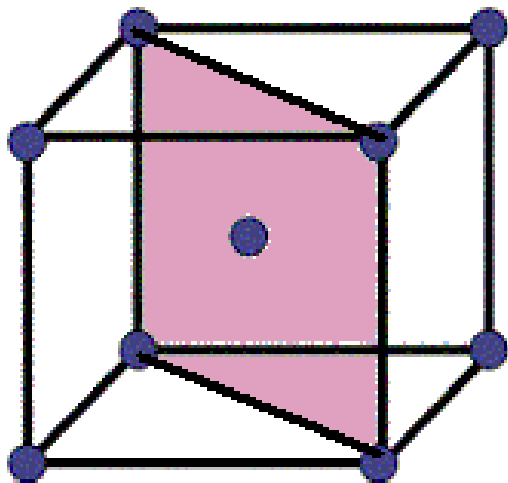
(3)体心立方密堆积 (A_2)



布鲁塞尔的原子球博物馆
9个直径18米的球形展厅构成一个立方体心晶格模型

其设计构思是将金属铁原子的模型放大1650亿倍。

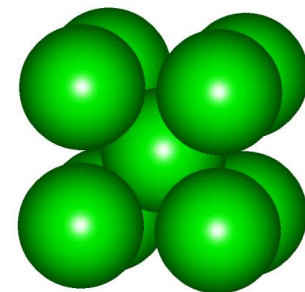
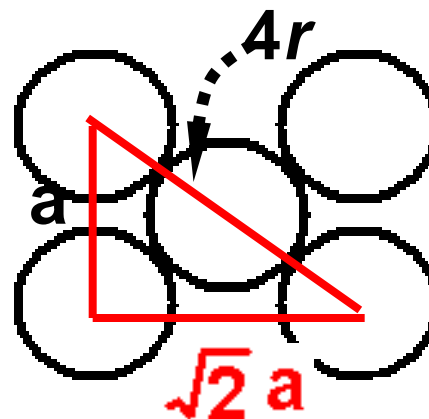
它的9颗圆球代表9粒铁原子，也象征比利时9省。



密置层 (110)

晶胞含原子数 = $8 \times 1/8 + 1 = 2$

顶点 $(0, 0, 0)$ 体心 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$



晶胞参数

$$a = \frac{4\sqrt{3}}{3} r$$

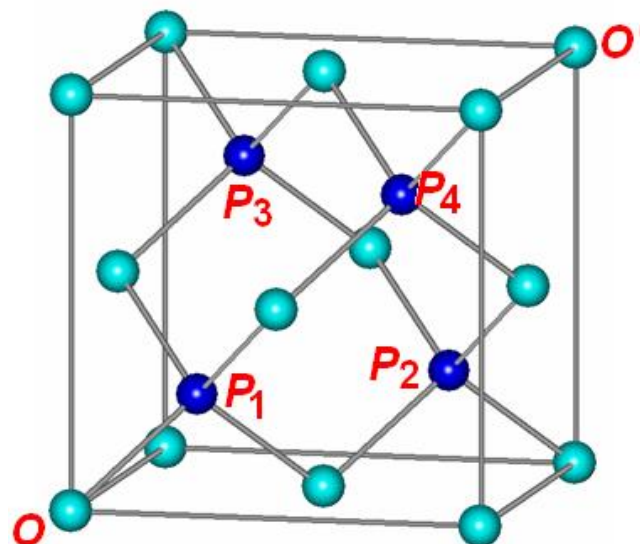
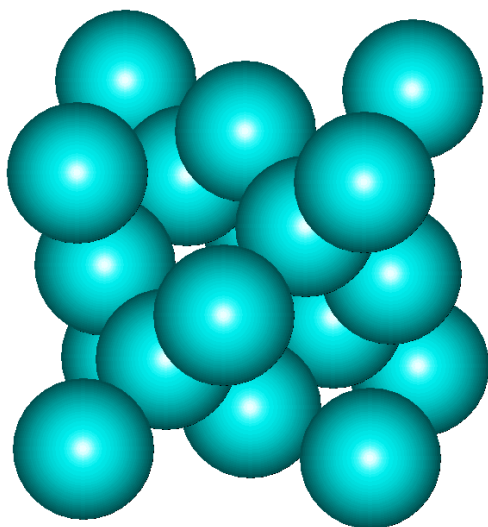
$$4r = \sqrt{3} a$$

$$\text{空间利用} = \frac{V_{\text{球}}}{V_{\text{晶胞}}} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \dots = 68.02\%$$

体心立方密堆积 (A_2)



(4) 金刚石型堆积(A₄)



晶胞中含原子数

$$= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4$$

$$= 8$$

$$OP_1 = OO' / 4$$

顶点1 (0,0,0)

面心3 (1/2,1/2,0) (1/2,0,1/2) (0,1/2,1/2)

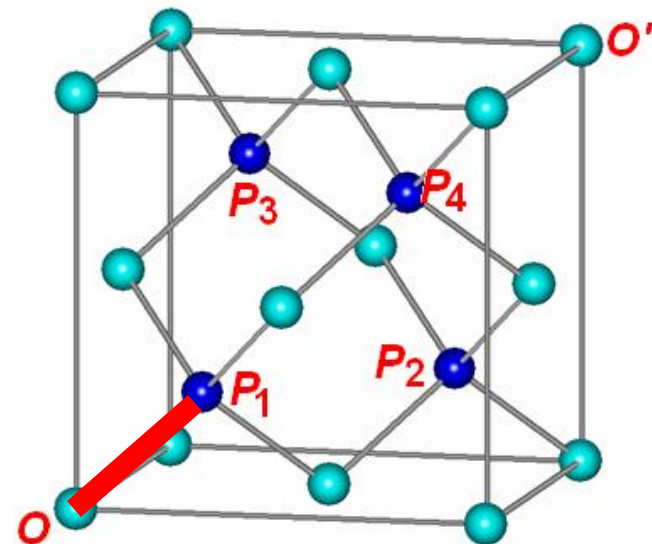
体内阵点4 (1/4,1/4,1/4) (3/4,3/4,1/4)
(1/4,3/4,3/4) (3/4,1/4,3/4)



O和 P_1 为原子最近接触距离。

$$OP_1 = OO' / 4$$

$$2r = \frac{\sqrt{3}}{4} a \quad \rightarrow \quad a = \frac{8}{\sqrt{3}} r$$



$$\text{③空间利用率} = \frac{V_{\text{球}}}{V_{\text{晶胞}}} = \frac{8 * \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

$$= \dots = 34.01\%$$

金刚石型堆积(A_4)



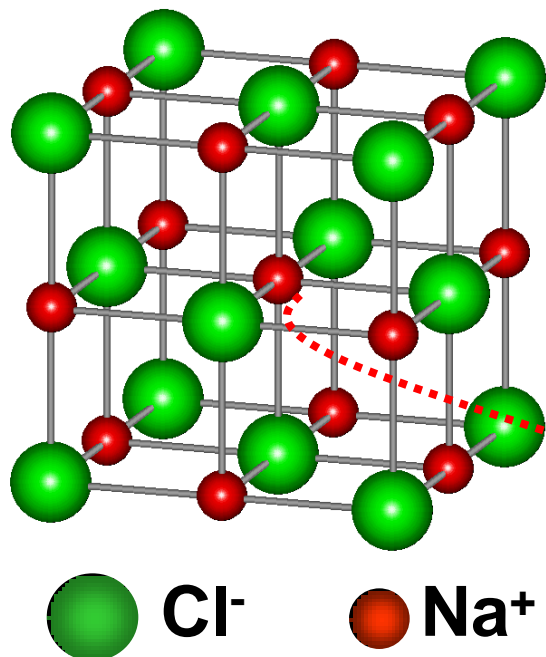
堆积方式	正当晶胞 中原子数	晶胞 参数	空间 利用率	实例
面心立方最 密堆积A ₁	4	$a=b=c= 2\sqrt{2} r$	74.05%	Cu,Ag,
六方最密 堆积A ₃	2	$a=b=2r$ $c=1.633r$	74.05%	Mg,Zr
体心立方密 堆积A ₂	2	$a=b=c= \frac{4\sqrt{3}}{3} r$	68.02%	K,Na,
金刚石型 堆积A ₄	8	$a=b=c= \frac{8}{\sqrt{3}} r$	34.01%	Sn,Ge



8.1.2.2 非等径圆球的堆积

离子晶体中，由于正负离子体积不同，
则出现非等径圆球的堆积。

NaCl晶体



非等径圆球的堆积：

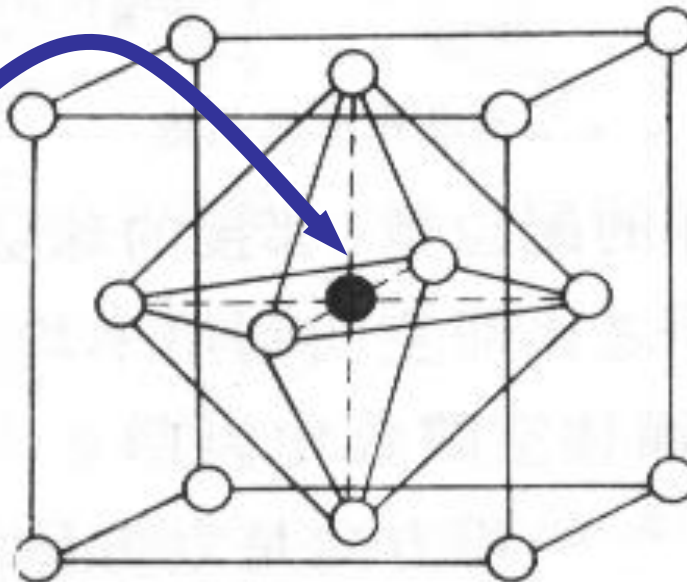
以一种球（通常大球）最密堆积，
另一种球（通常小球）则填入空隙中。

Cl⁻：立方面心最密堆积

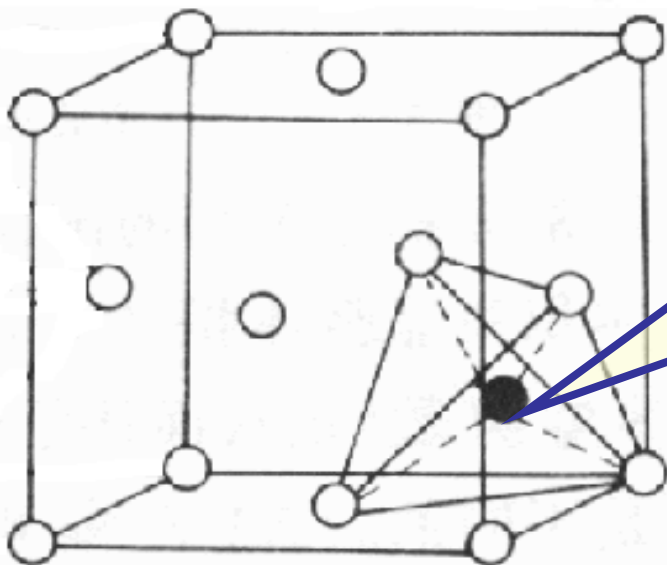
Na⁺：插入八面体空隙



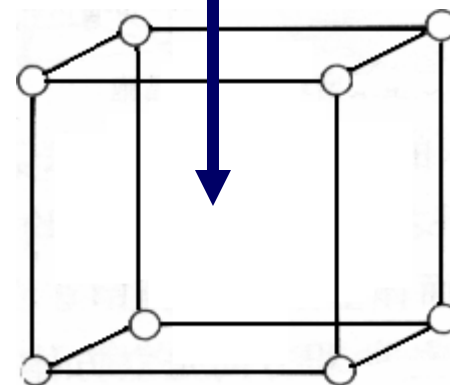
**A₁最密堆积中的
八面体空隙**



**立方体
空隙**



**A₁最密堆
积中的四
面体空隙**





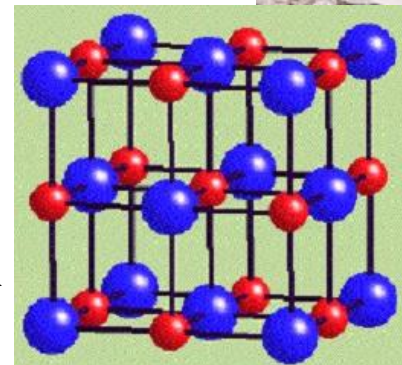
8.1.3 各类常见晶体化学键特征

常见晶体分类

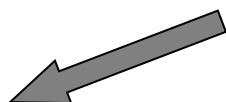


● 分子晶体

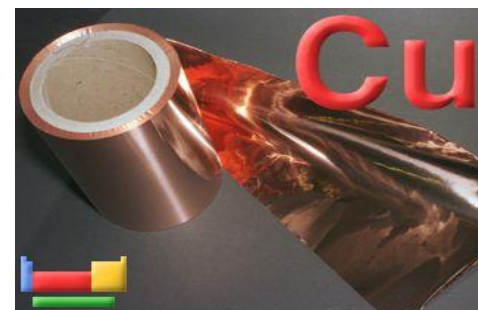
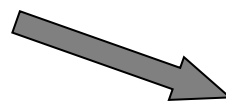
● 离子晶体



● 共价晶体



● 金属晶体





各类常见晶体化学键特征

晶体	微粒	作用力	作用力特点	堆积形式
金属晶体	金属原子	金属键	无方向、无饱和	密堆积
离子晶体	离子	离子键	无方向、无饱和	密堆积
原子晶体	原子	共价键	有方向、有饱和	非密堆积
分子晶体	分子	范德华力	无方向、无饱和	密堆积

微粒 $\xrightarrow[\text{作用力：无方向、无饱和}]{\text{密堆积}}$ 晶体

当微粒间作用力有方向、有饱和性时，通常取非密堆积形式。

微粒间的作用力决定着微粒的堆积方式



§ 8.2 金属晶体的结构与应用

8.2.1 金属晶体的结构与金属键的本质

金属晶体中原子结合能较大 ($\approx 100 \text{ kJ/mol}$) 。

金属键是一种不同于共价键和离子键、特殊的、**没有方向性的化学键**。

(氢键键能 $\approx 50 \text{ kJ/mol}$, 分子间作用能 $\approx 15 \text{ kJ/mol}$)

金属晶体中原子倾向于密堆积。

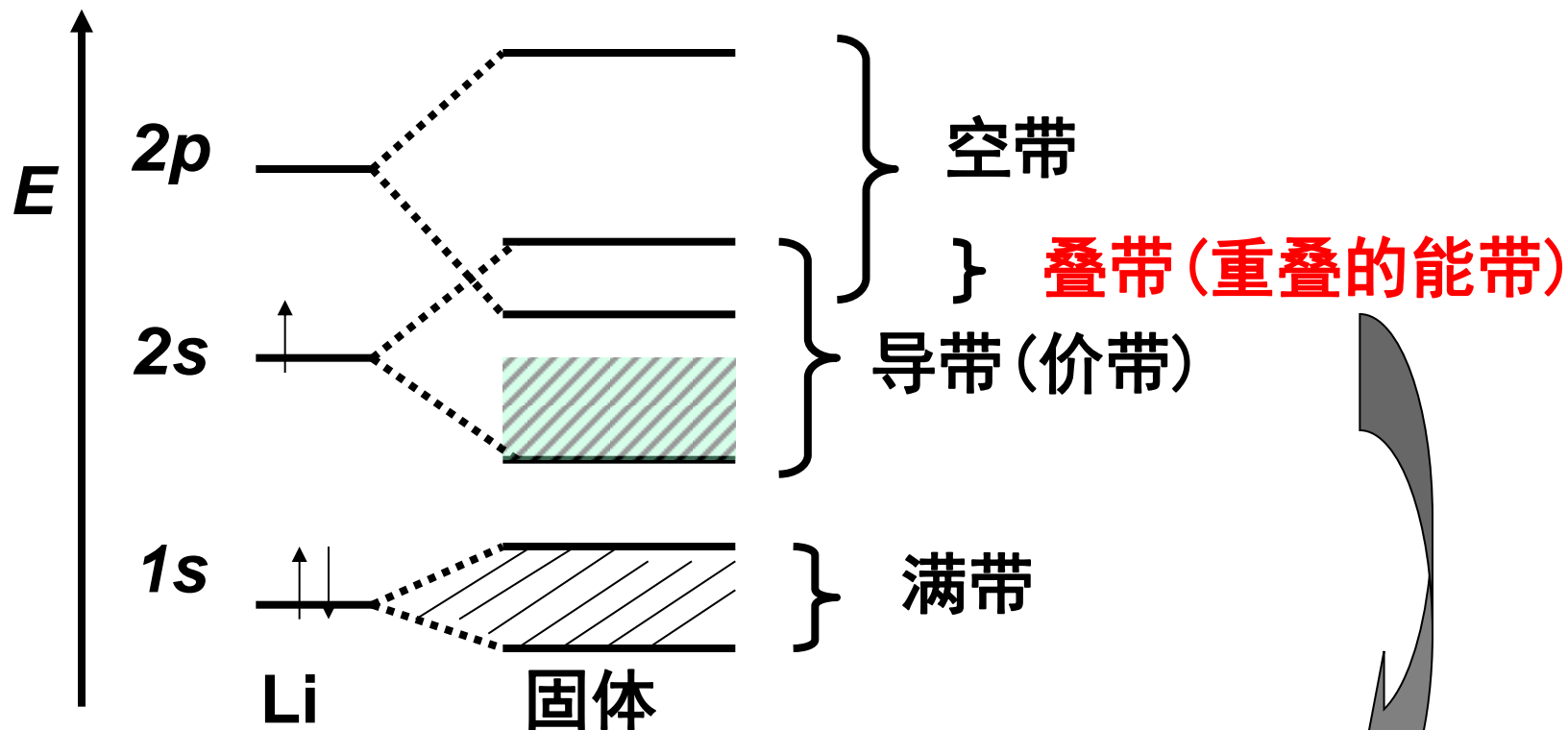
结构特征：高配位、密堆积。

能带理论和密堆积原理均适用于金属晶体的结构。



8.2.1.1 金属能带结构

锂晶体的能带结构



金属往往表现很好的导电性。



8.2.1.2 金属晶体中原子的堆积

金属晶体中微粒：金属原子。

采用等径圆球型式密堆积。常见的堆积型式有：

立方面心最密堆积 A_1 (如：Cu, Ag晶体)

六方最密堆积 A_3 (如：Mg, Zr晶体)

立方体心密堆积 A_2 (如：K, Na晶体)

金刚石型堆积 A_4 (如：Sn, Ge晶体)



§ 8.3 离子晶体的结构与应用

离子晶体：导电性好！熔点/沸点高、硬度高，但延展性差。

离子晶体中，离子键源于正、负离子的静电库仑作用，没有方向性和饱和性，正负离子尽可能地与异号离子接触，**微粒倾向于密堆积。**

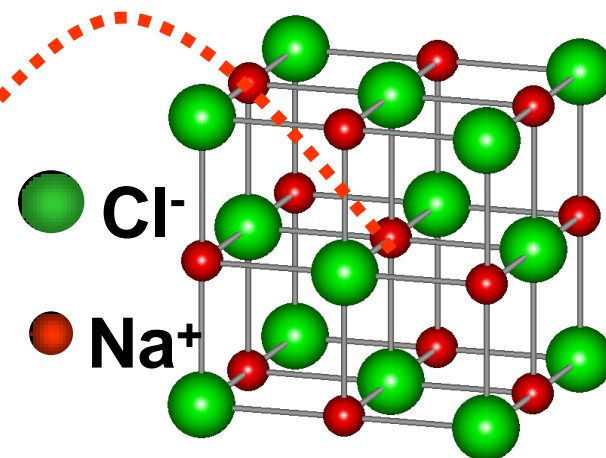
8.3.1 离子晶体中微粒堆积特征

- ①正负离子大小不同，按非等径原子堆积。
- ②通常以**负离子按 A_1 、 A_3 最密堆积**
- ③**正离子填入四面体、八面体、立方体等空隙。**



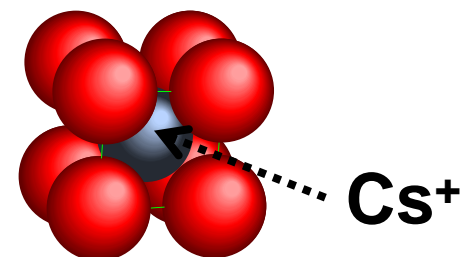
例1: NaCl晶体

Na^+ : 填入 Cl^- 形成的八面体空隙



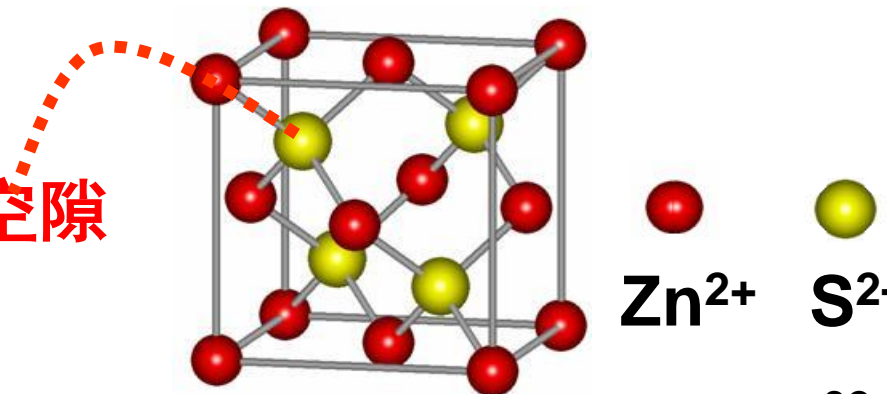
例2: CsCl晶体

Cs^+ : 填入 Cl^- 形成的立方体空隙



例3: 立方ZnS

S^{2-} : 填入 Zn^{2+} 形成的四面体空隙





8.3.2 离子晶体的基本结构类型

离子半径比与配位数的关系

r_+/r_-	0.155	0.225	0.414	0.732	1
CN_+	3	4	6	8	12
配位体	正三角形	正四面体	正八面体	立方体	

等径
圆球

最密堆积

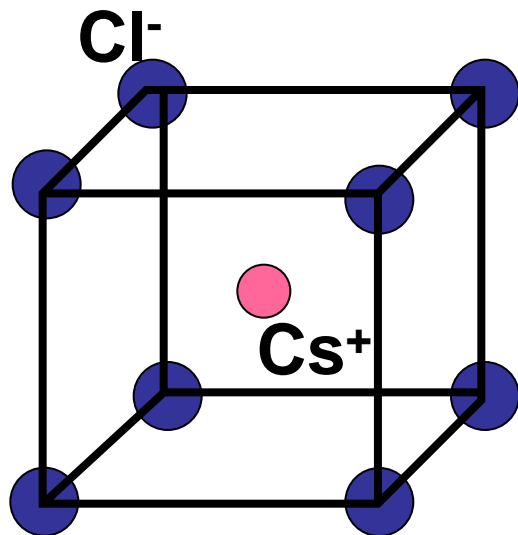
离子晶体中，正负离子的相对大小影响着微粒的堆积方式。

有6种基本结构类型：

- ①CsCl ②NaCl ③立方ZnS
- ④六方ZnS ⑤CaF₂ ⑥金红石型



①CsCl型



Cl⁻: 立方P 格子

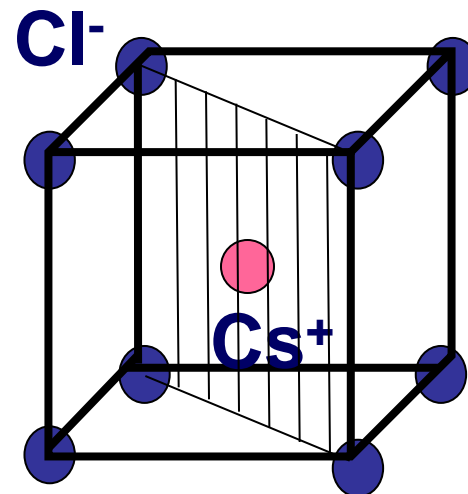
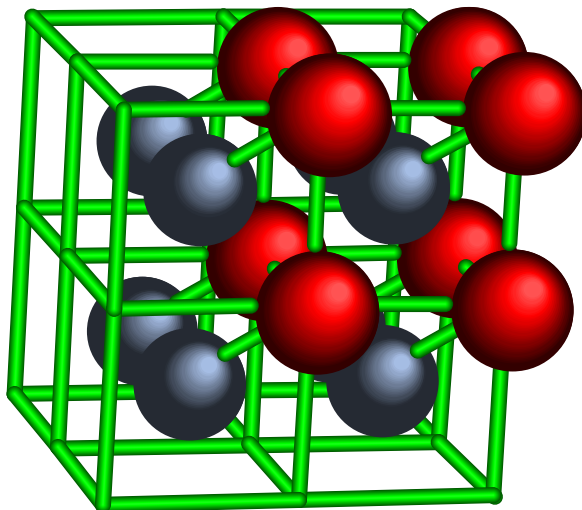
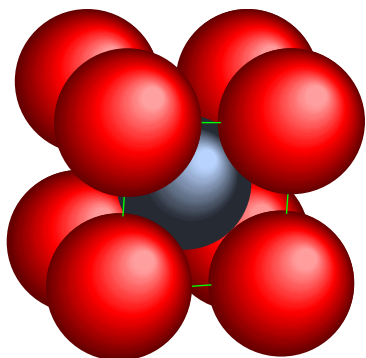
Cs⁺填入立方体空隙

Cl⁻ (0,0,0)

Cs⁺ (1/2,1/2,1/2)

CN₊=8 CN₋=8

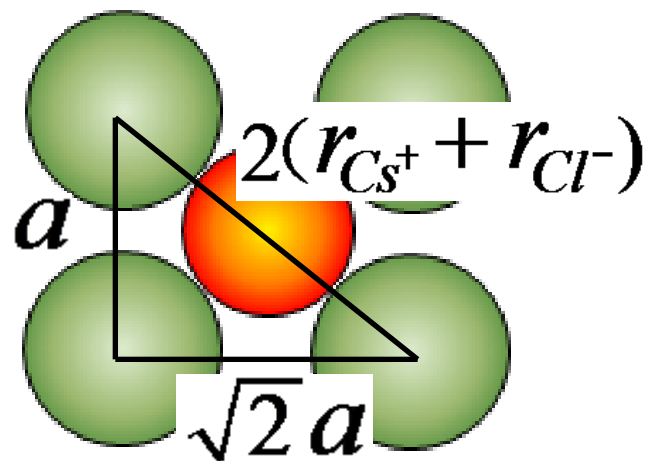
一般说来, $r^+/r^-=0.732\sim 1.000$, 8配位, 取CsCl式晶体结构



Cl⁻和Cs⁺：均为立方P 格子

正负离子在 (110) 紧密接触

$$a = \frac{2(r_{Cs^+} + r_{Cl^-})}{\sqrt{3}}$$



(110)



②NaCl型

Cl⁻: 立方面心格子F格子

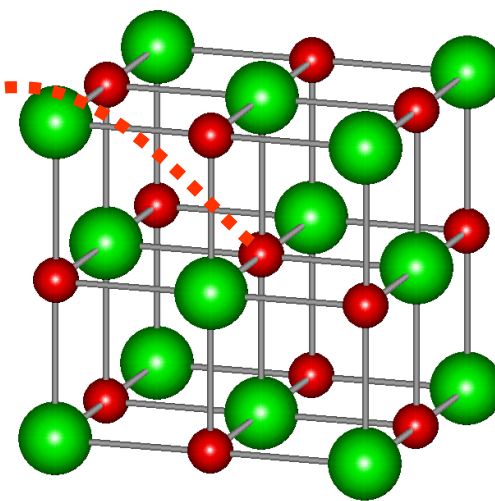
Na⁺: 填入八面体空隙

Cl⁻和Na⁺: 均为立方面心F格子

CN₊=6 CN₋=6

$$\text{晶胞中含Cl}^{-} = 8 * \frac{1}{8} + 6 * \frac{1}{2} = 4$$

$$\text{含Na}^{+} = 12 * \frac{1}{4} + 1 = 4$$



分数坐标描述

Cl: (0, 0, 0)

(0, 1/2, 1/2)

(1/2, 0, 1/2)

(1/2, 1/2, 0)

Na: (1/2, 0, 0)

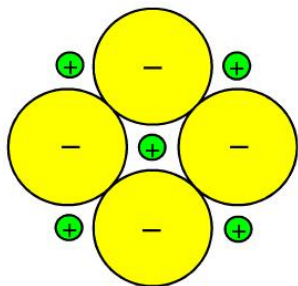
(0, 1/2, 0)

(0, 0, 1/2)

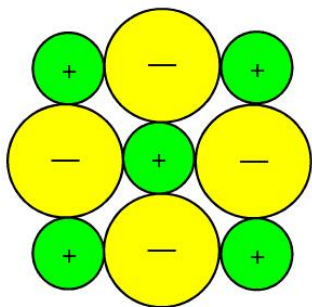
(1/2, 1/2, 1/2)



正负离子相对大小不同，可能出现三种情况。

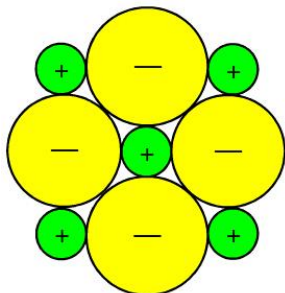


同号阴离子相切，异号离子相离
——不稳定

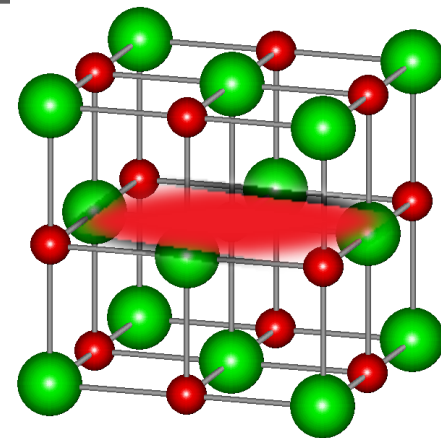


同号离子相离，异号离子相切
——**稳定**

$$\frac{r^+}{r^-} = 0.414$$



同号阴离子相切，异号离子相切
——**介稳状态**



一般说来，
 $r^+/r^- = 0.414 \sim 0.732$ ，
6配位，
取NaCl式晶体结构



③立方ZnS型 (闪锌矿)

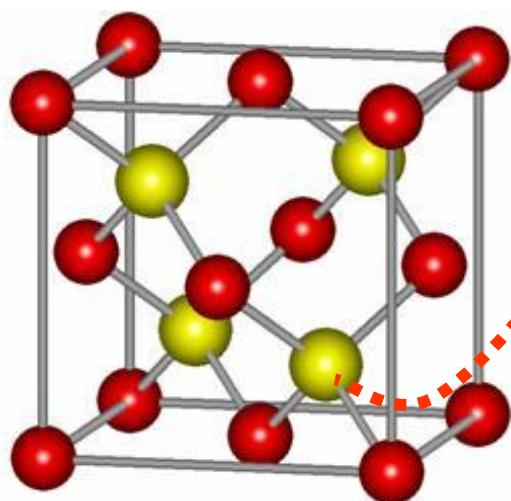
这是非常重要的晶体结构. 已投入使用的III-V族和II-VI族的**半导体晶体**大都以立方ZnS型为主.

例如: GaP, GaAs, GaSb

InP, InAs, InSb

CdS, CdTe

HgTe

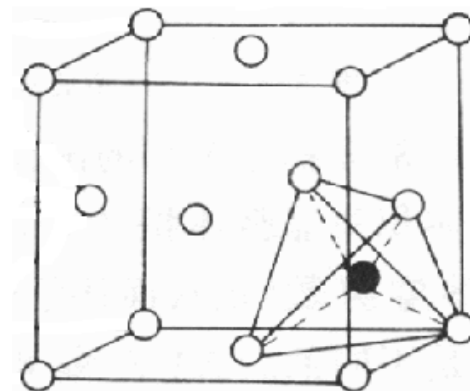


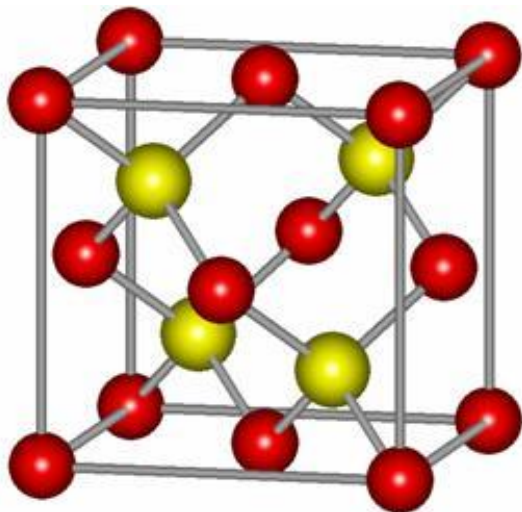
Zn^{2+} : 立方面心格子A1

S^{2-} : 填入四面体空隙

$\text{CN}_+=4$

$\text{CN}_-=4$





晶胞中含 $\text{Zn}^{2+} = 8 * \frac{1}{8} + 6 * \frac{1}{2} = 4$
 含 $\text{S}^{2-} = 4$

分数坐标描述

Zn : $(0, 0, 0)$
 $(0, 1/2, 1/2)$
 $(1/2, 0, 1/2)$
 $(1/2, 1/2, 0)$

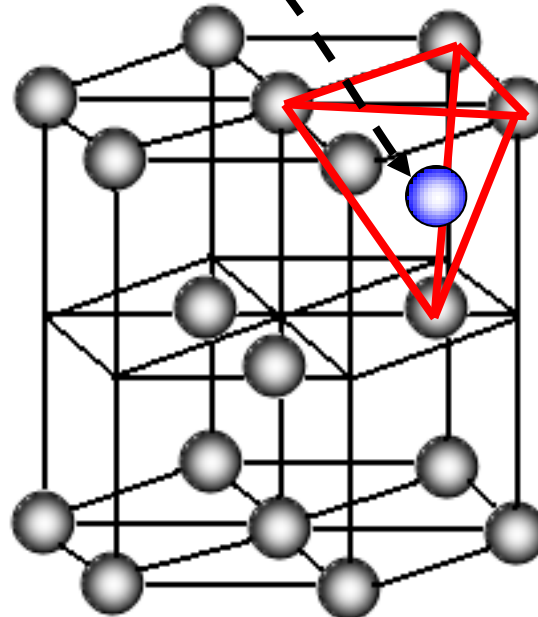
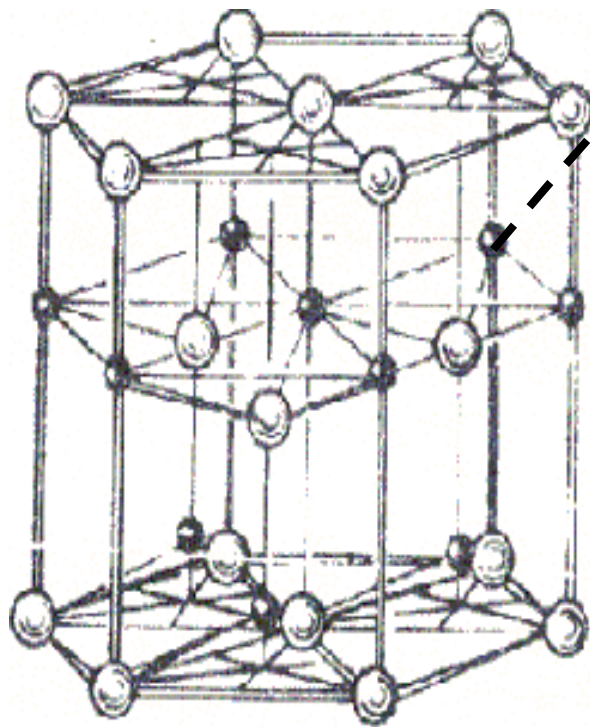
S : $(1/4, 1/4, 3/4)$
 $(1/4, 3/4, 1/4)$
 $(3/4, 1/4, 1/4)$
 $(3/4, 3/4, 3/4)$



④六方ZnS型

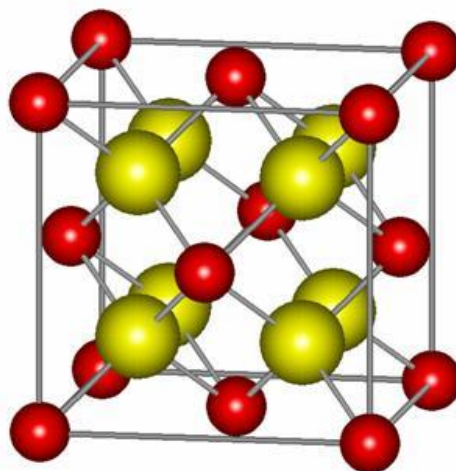
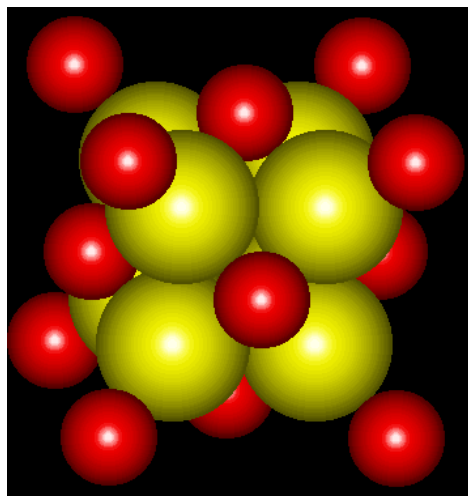
S²⁻ 六方最密堆积 (A₃)

Zn²⁺填入四面体空隙





⑤CaF₂型



Ca²⁺立方面心,
F⁻填入四面体空隙,
简单立方堆积

$$CN_+ = 8$$

$$CN_- = 4$$



分数坐标描述

Ca²⁺ :

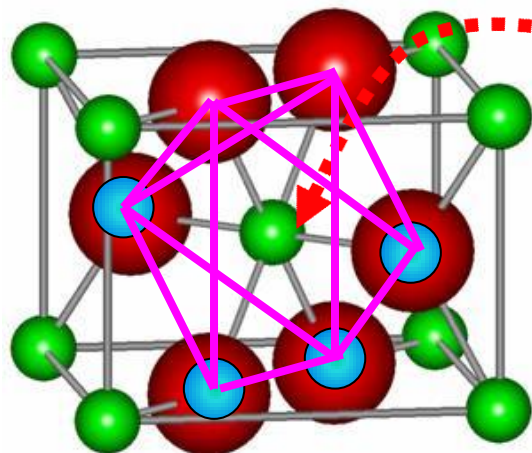
0	0	0
0	1/2	1/2
1/2	0	1/2
1/2	1/2	0

F⁻ :

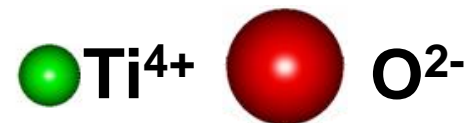
1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	3/4
3/4	1/4	1/4	3/4	1/4	3/4
1/4	3/4	1/4	1/4	3/4	3/4
3/4	3/4	1/4	3/4	3/4	3/4



⑥金红石 TiO_2 型



属四方晶系。



Ti: 处于略为变形的氧八面体中

O^{2-} : 以假六方密堆积

Ti: 填入八面体空隙

晶胞中含Ti原子数 = $8 \times 1/8 + 1 = 2$ (顶点1+体心1)

$\text{CN}_+ = 6$

含O原子数 = $2 + 4 \times 1/2 = 4$ (面上2+体内2)

$\text{CN}_- = 3$

Ti^{4+} : $(0, 0, 0), (1/2, 1/2, 1/2)$

O^{2-} : $(0.31, 0.31, 0), (0.69, 0.69, 0)$, $(0.81, 0.19, 0.5), (0.19, 0.81, 0.5)$

面上2

体内2

这类化合物中离子半径比 R^+/R^- 大多数在0.414~0.732。



二元离子晶体的六种典型结构型式

结构型式	n_+/n_-	负离子堆积方式	CN_+/CN_-	正离子所占空隙种类	正离子所占空隙分数
NaCl型	1:1	立方最密堆积	6:6	正八面体	1
CsCl型	1:1	立方简单堆积	8:8	立方体	1
立方ZnS型	1:1	立方最密堆积	4:4	正四面体	1/2
六方ZnS型	1:1	六方最密堆积	4:4	正四面体	1/2
CaF ₂ 型	1:2	立方简单堆积	8:4	立方体	1/2
金红石型	1:2	假六方密堆积	6:3	八面体	1/2



§ 8.4 共价键型晶体、分子型晶体和混合键型晶体的结构与应用

8.4.1 共价键型晶体（原子晶体）

原子以**共价键**结合而形成的无限分子的晶体。

共价键：方向性、饱和性

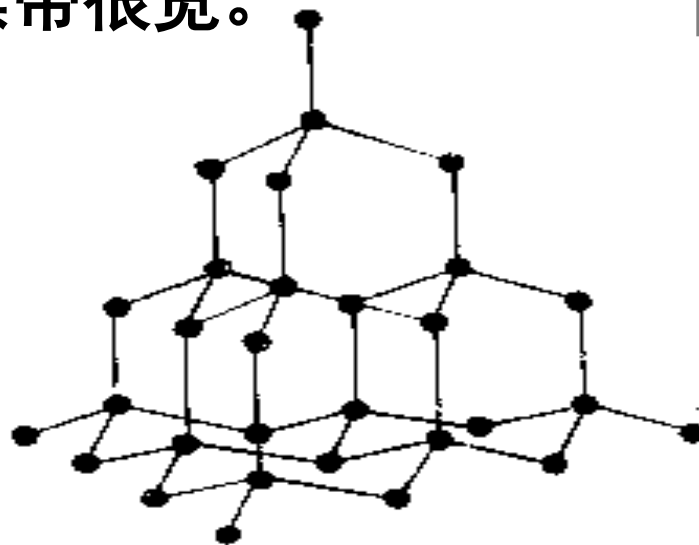


不是密堆积

共价键结合能大，能带结构中禁带很宽。

特点：硬度大、熔点高、
导电性差、导热性低。

例1：金刚石

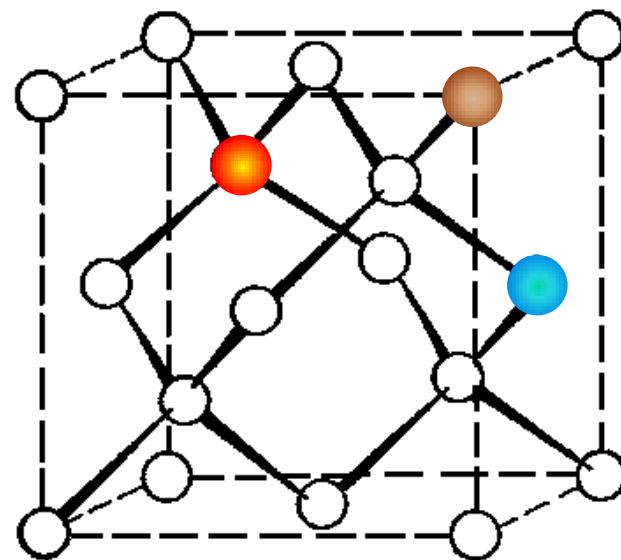
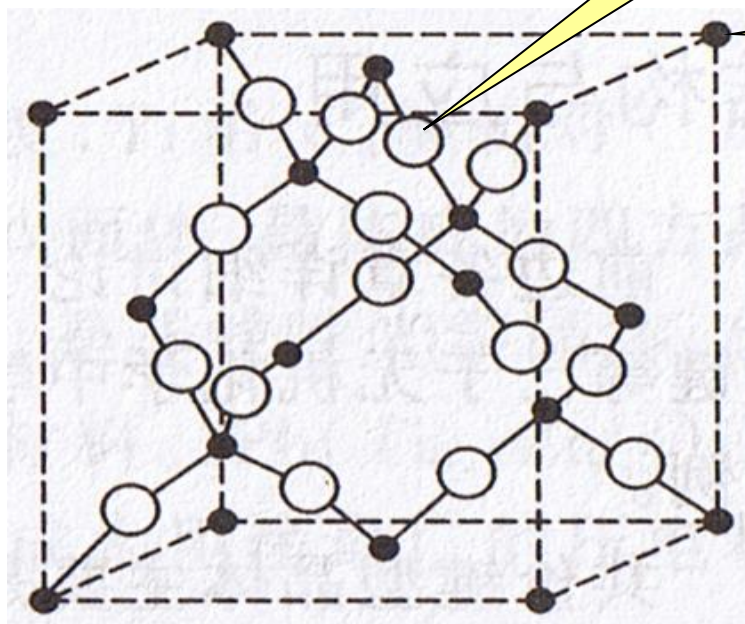




同类型结构的物质有：

硅、锗、灰锡 (α -Sn) 等。

例2：白硅石(SiO_2)



金刚石晶胞

空间利用率=34.01%

Si占据了金刚石晶胞中的C的位置，两个Si之间加一个O原子。



8.4.2 分子型晶体

全部稀有气体单质、许多非金属单质、一些非金属氧化物、绝大多数有机化合物都属于分子晶体。以分子间作用力结合，包括范德华力、氢键等。

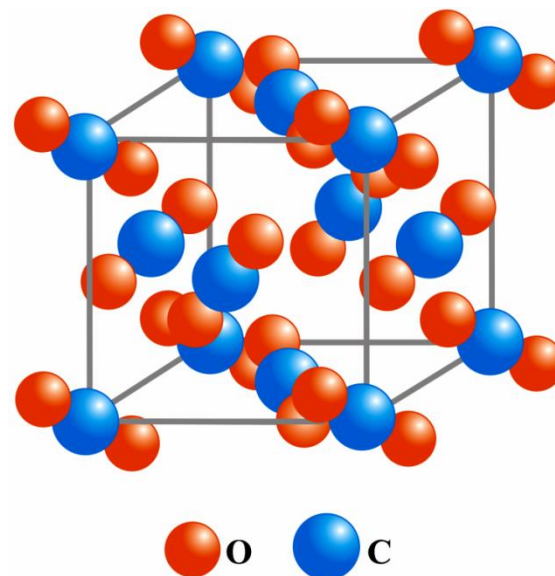
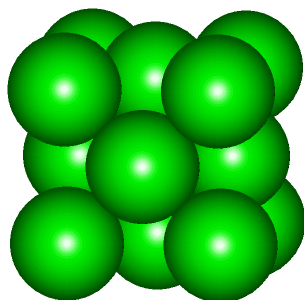
特点：熔点、沸点较低、硬度较小；通常不导电。

范德华力：无方向性、无饱和性



倾向于密堆积

例：CO₂ 分子晶体A₁





氢键是一种比较强的、具有方向性的范德华力。

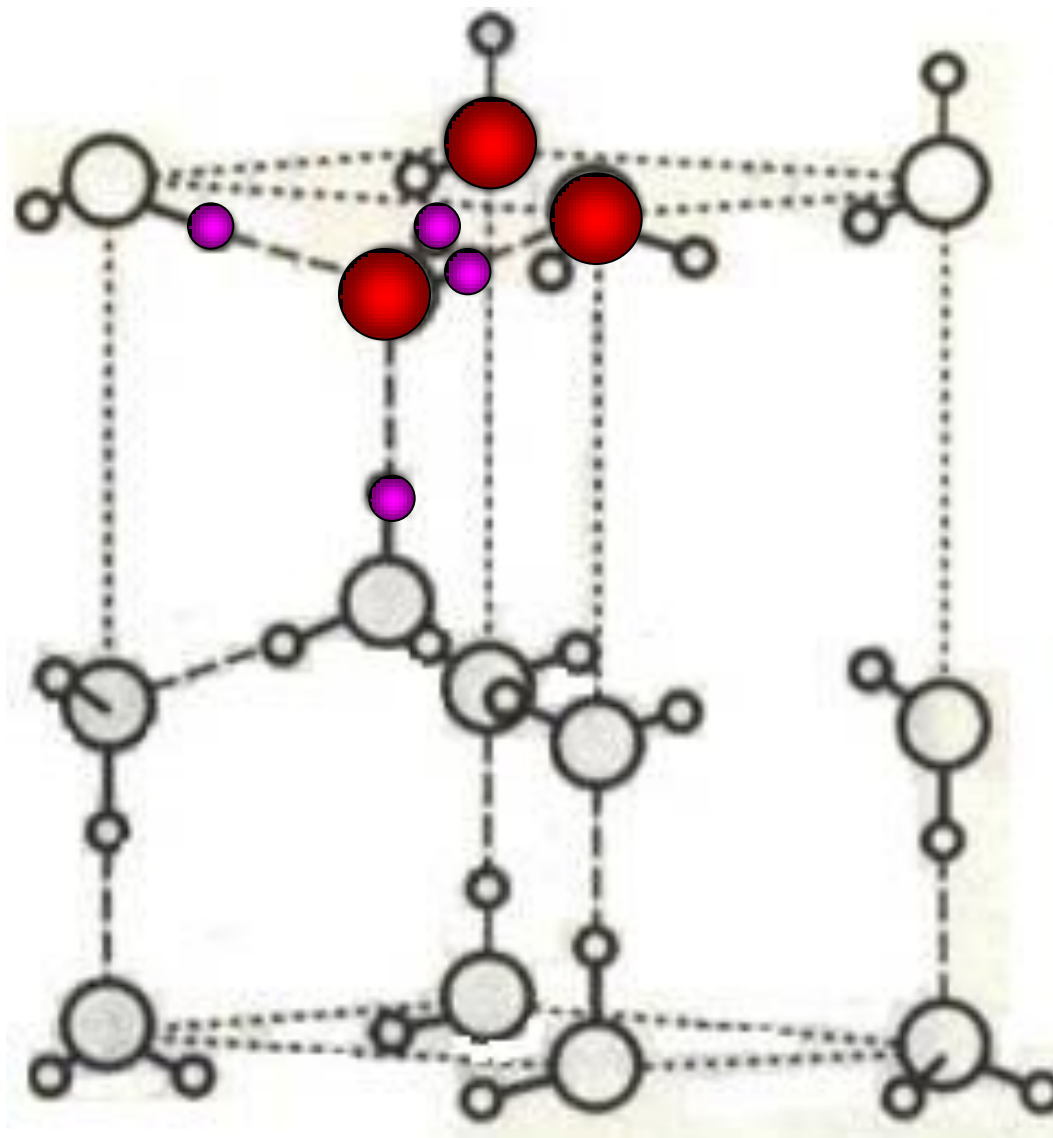
氢键：具有类似于共价键的方向性和饱和性；
键能小于共价键，但比范德华力大。
所以，氢键是一种特殊的键。

氢键型晶体：分子间以氢键结合形成的晶体。
是分子型晶体中的一类。

氢键键能 $\approx 50 \text{ kJ/mol}$ ，分子间作用能 $\approx 15 \text{ kJ/mol}$
氢键对于晶体结构有着重大的影响。

如：冰。

根据“最大限度生成氢键原理”，每个O原子周围有4个H，其中2个以共价键结合，2个以氢键结合。



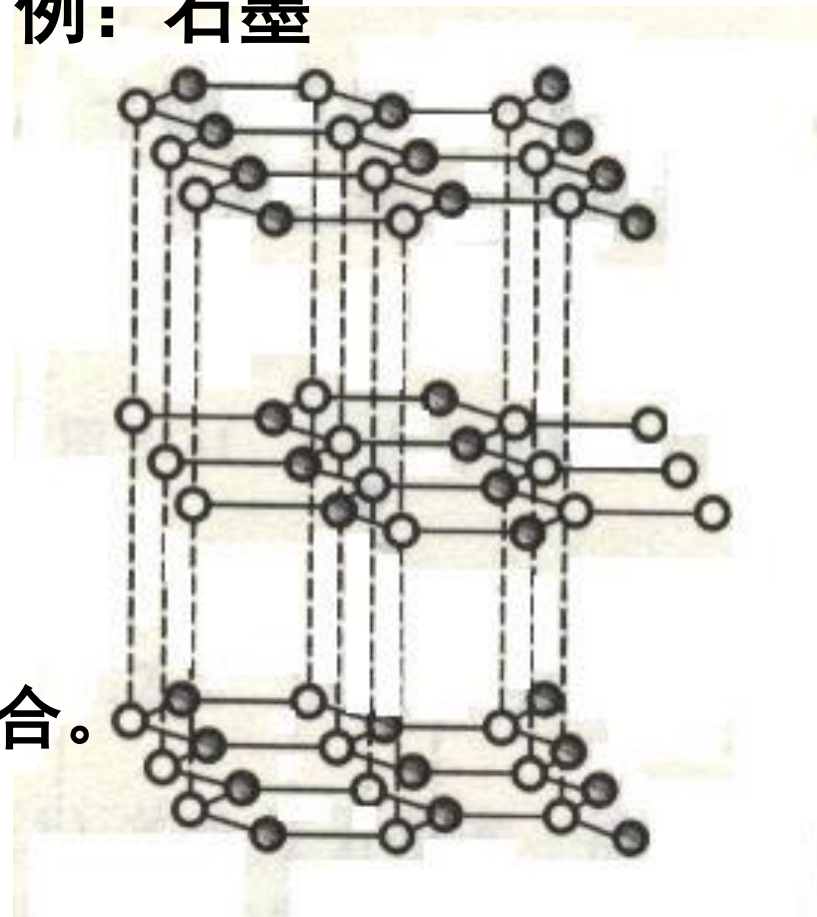


8.4.3 混合键型晶体

内部结构包含两种以上键型的晶体。

例：石墨

1. 每一层中，C以 sp^2 杂化轨道与周围3个C原子形成 σ 键，各C原子间 p 轨道肩并肩形成离域大 π 键
(共价键)
2. 层与层之间通过范德华力结合。

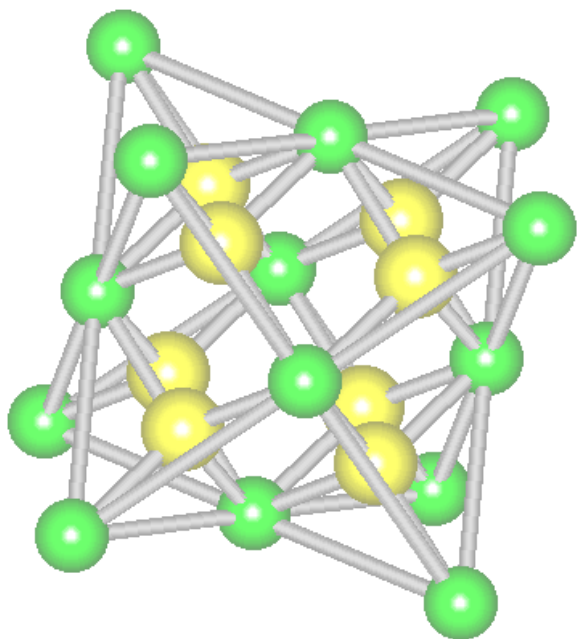




晶体类型	化学键	结构特征	导电性
金属晶体	金属键 方向性 × 饱和性 ×	高配位数 高密度	导体
离子晶体	离子键 方向性 × 饱和性 ×	高配位数	中等 绝缘体
原子晶体	共价键 方向性 ✓ 饱和性 ✓	低配位数 低密度	绝缘体
分子晶体	范德华力 方向性 ×	类似于 金属晶体	绝缘体



Goldschmidt 结晶化学定律



晶体结构取决于组成者的数量关系、大小关系与极化性能。组成者系指原子、离子或原子团。