



苏州大学

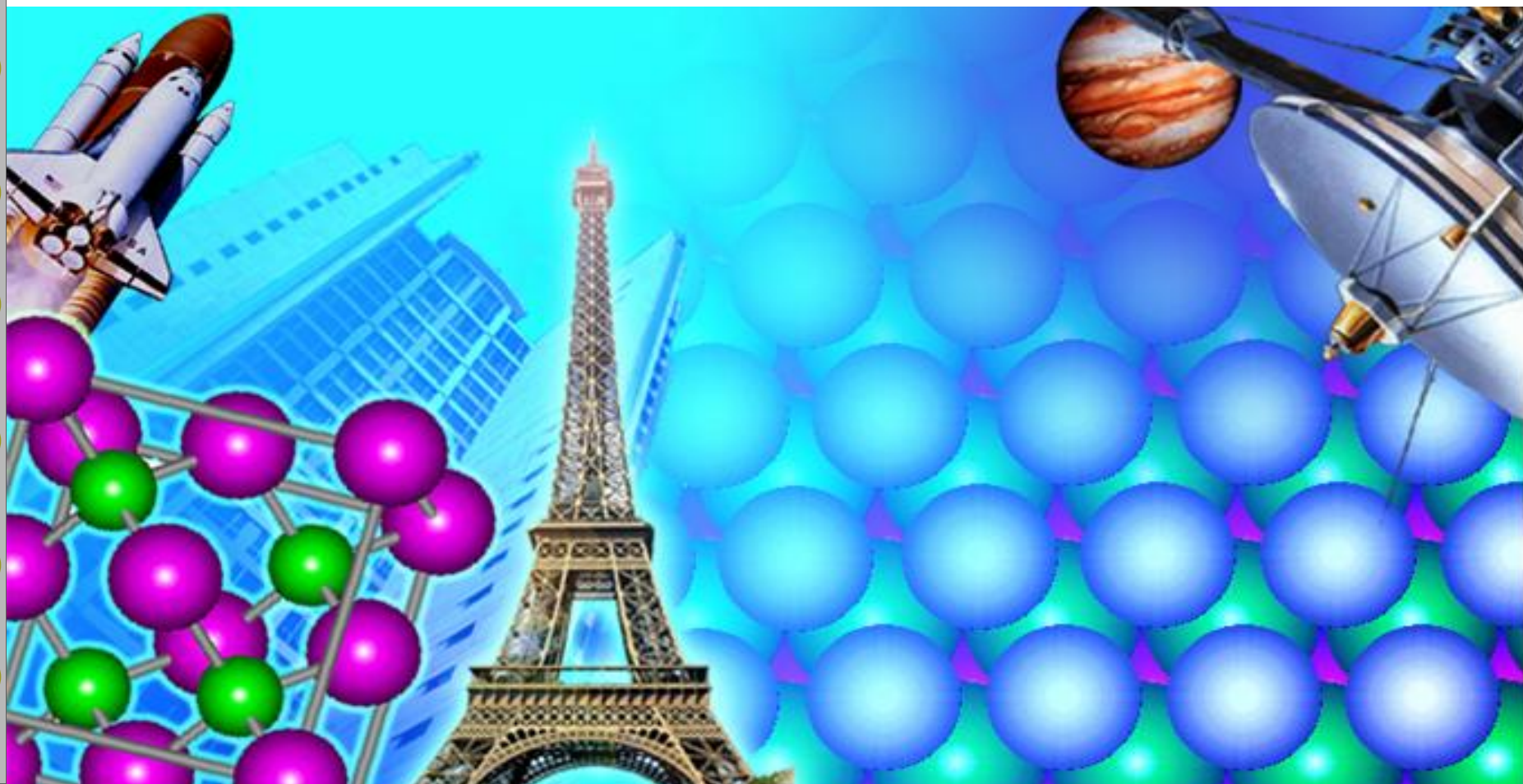
SOOCHOW UNIVERSITY

《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 tructures 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）■

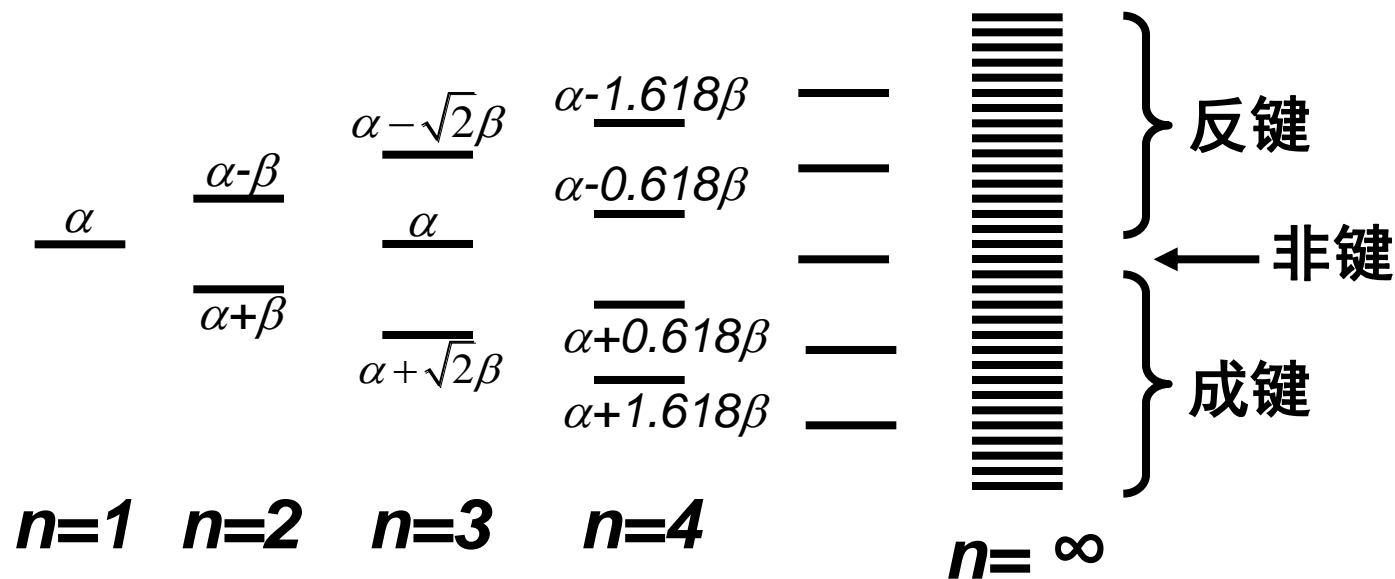
8.4.2 分子型晶体 ■

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

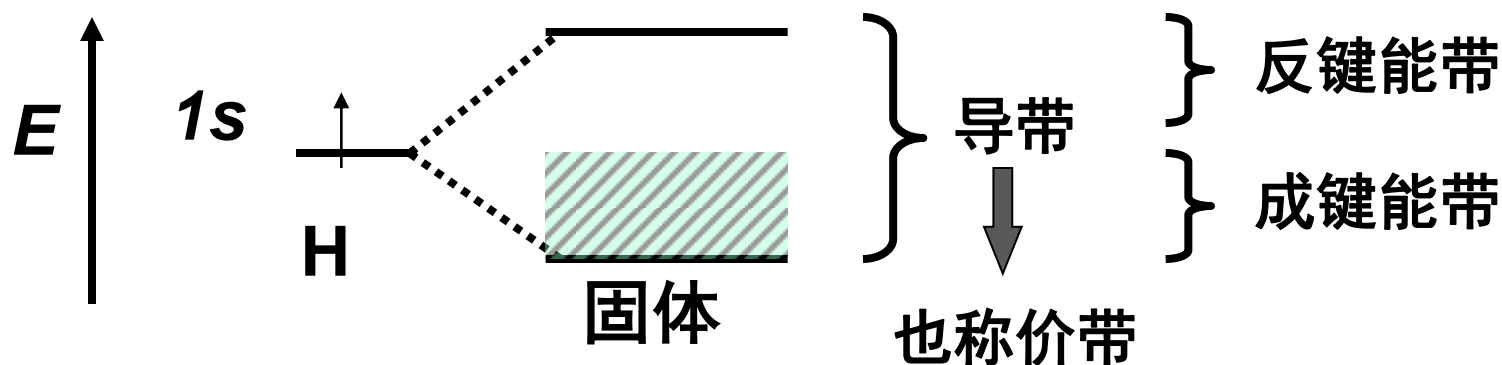


§ 8.1 晶体结构的能带理论与密堆积原理

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。

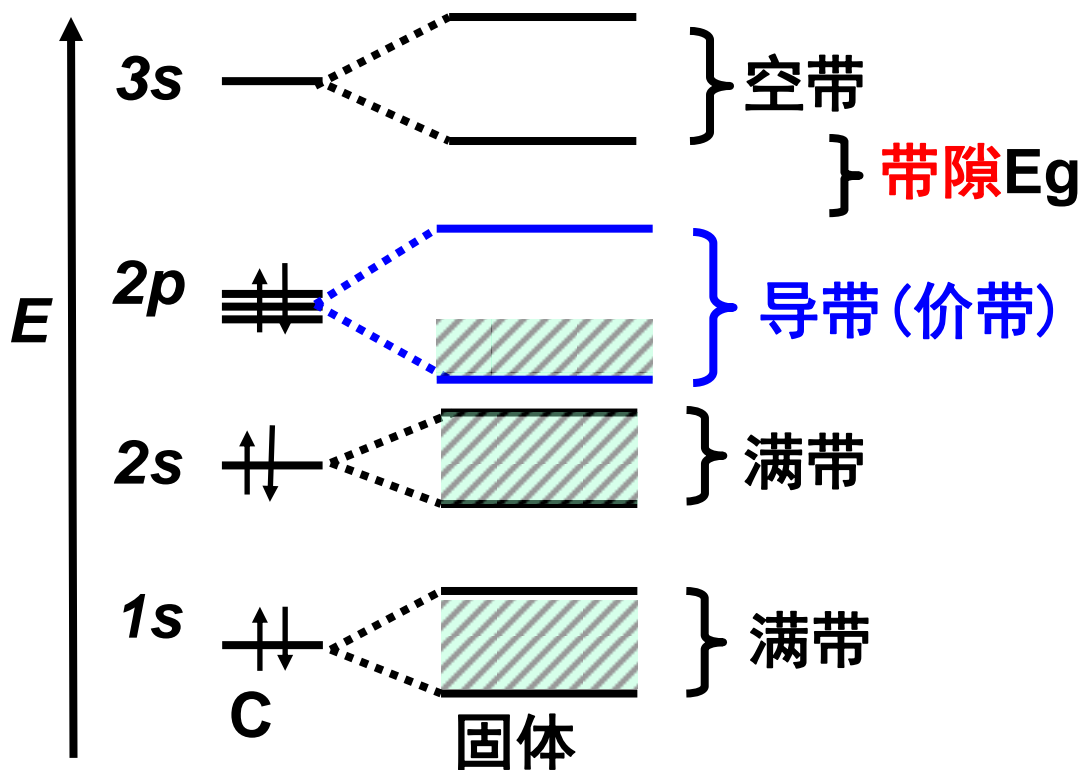
例1: H_2 晶体的能带结构



导带: 未被电子填满的能带。



例2: 金刚石的能带结构



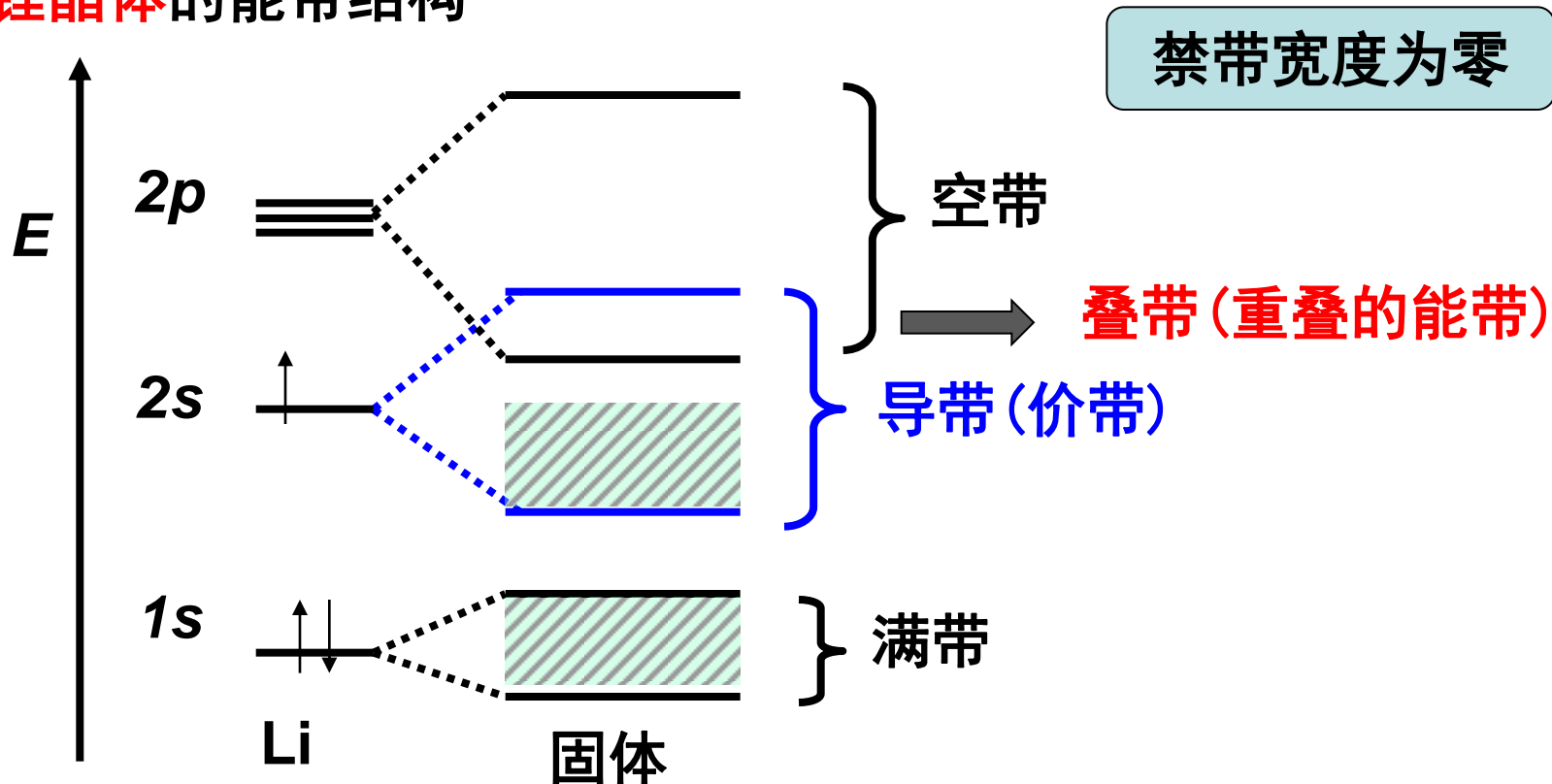
金刚石:
带隙 ≥ 7 eV
绝缘体

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: $0.1 \sim 2.0$ eV,
绝缘体的禁带宽度大于 4.5 eV。



例3：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，价带与空带相交叠，因而易导电。





例如，**绝缘材料** SiO_2 的 E_g 约为5.2 eV，导带中电子极少，所以导电性不好，电阻率大于 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

半导体 Si 的 E_g 约为1.1 eV，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} — $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

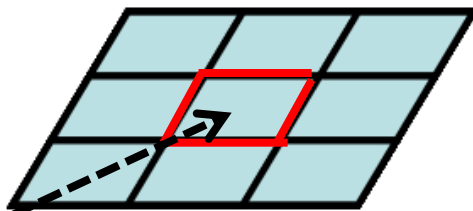
金属的导带（价带）与空带有一定程度的重合， $E_g=0$ ，价电子可以在金属中自由运动，所以导电性好，电阻率为 10^{-6} — $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

固体的导电性能由其能带结构决定。



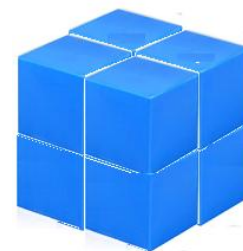
8.1.2 晶体结构的密堆积原理

晶体结构 { 晶胞并置堆积
晶胞中原子的堆积方式



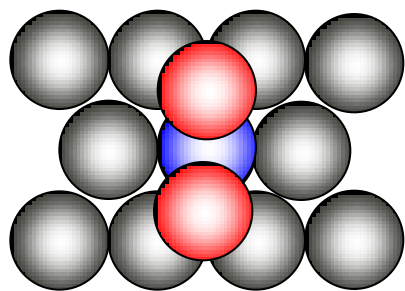
并置堆砌

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。

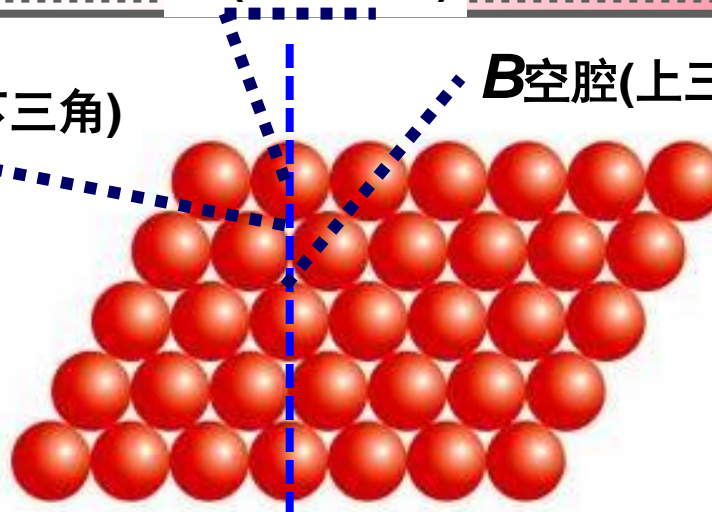


A(原子位置)

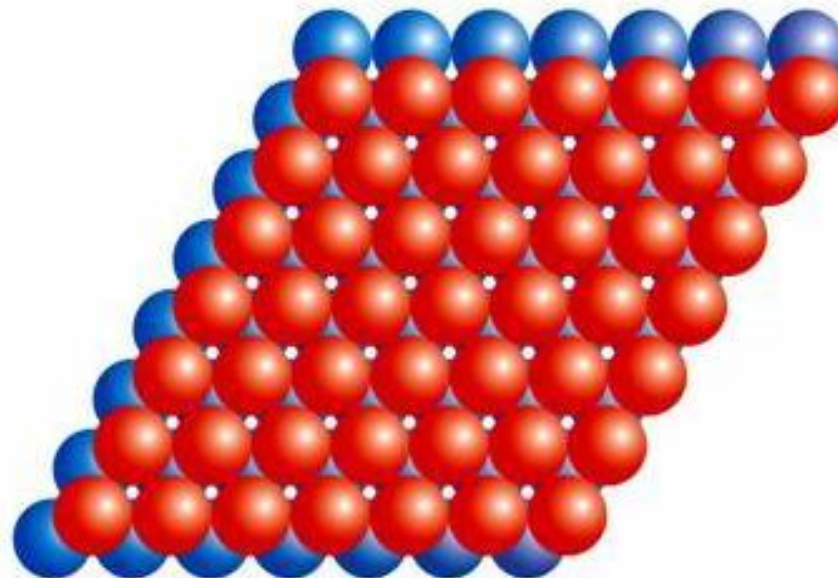
C空腔(下三角)

B空腔(上三角)

密置层

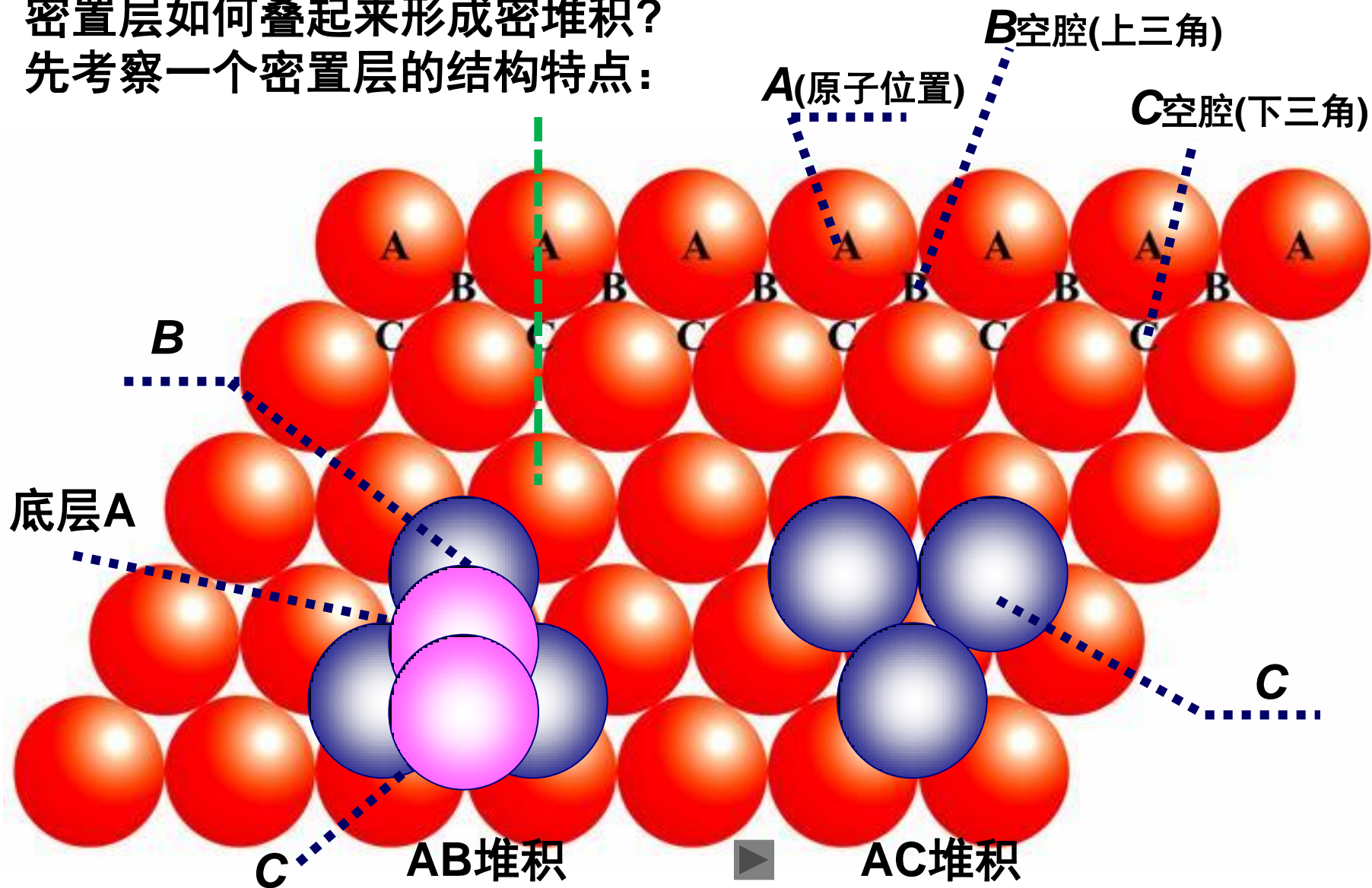


密置双层





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**；

◆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)；

ABC

AB

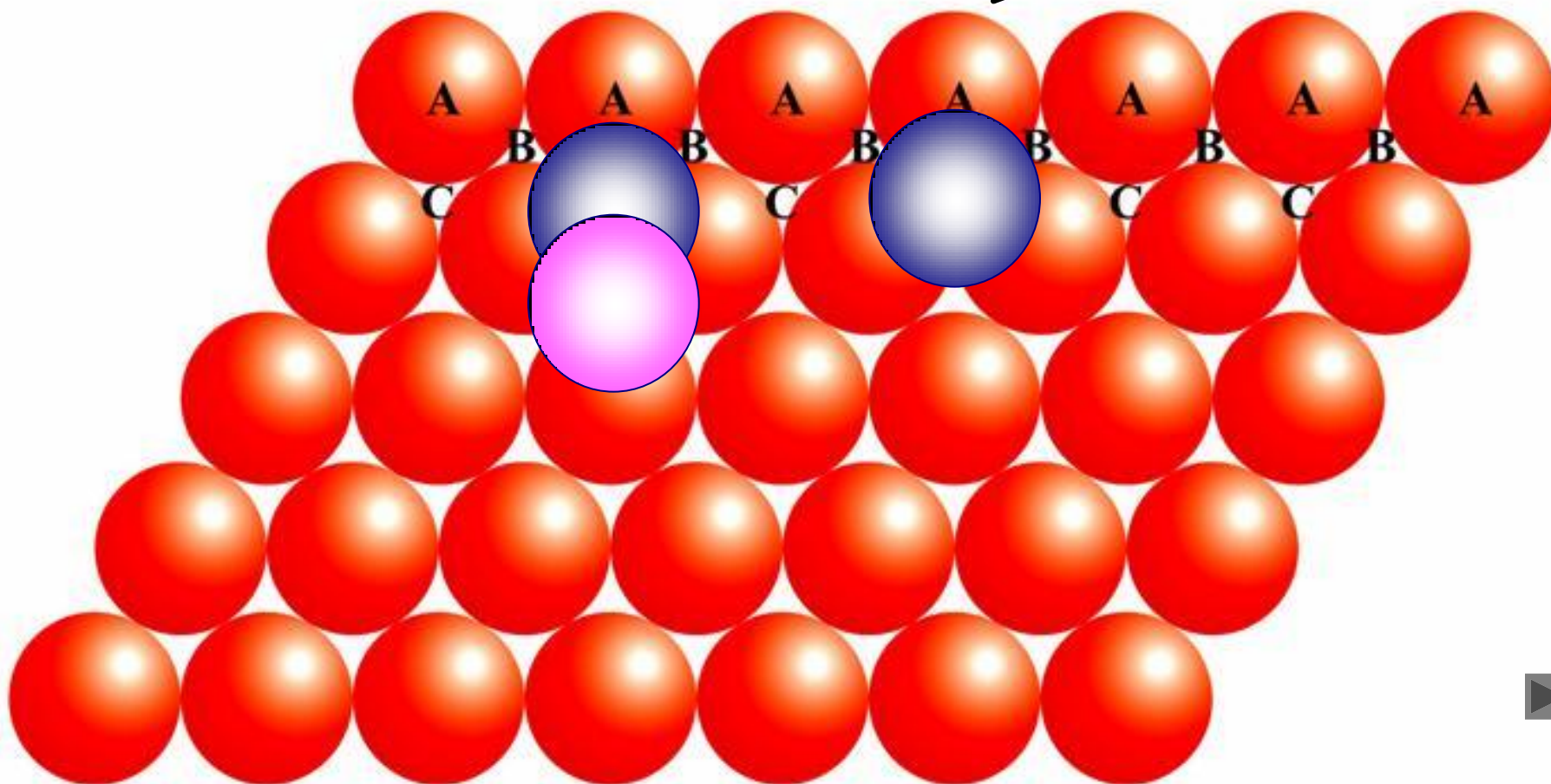
◆**最密堆积形式只能为ABCABC...或ABAB...**

配位数？ ▶



樊建芬

ABAB...

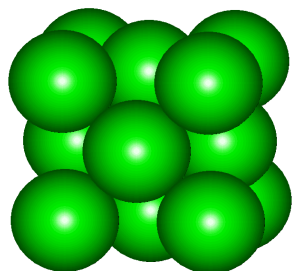
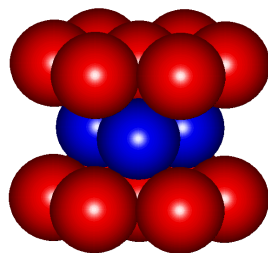
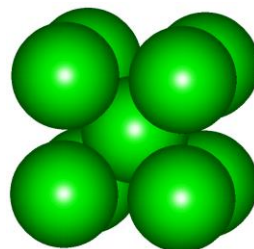
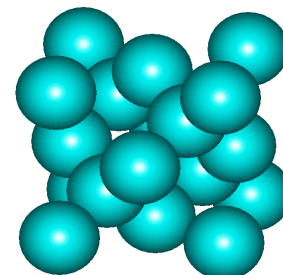




金属晶体中，构成晶体的微粒（金属原子）可以看成是等径圆球，**金属原子堆积时倾向于取密堆积的状态以获得体系的稳定**，但同时原子间的作用力也会影响到原子间的排列。

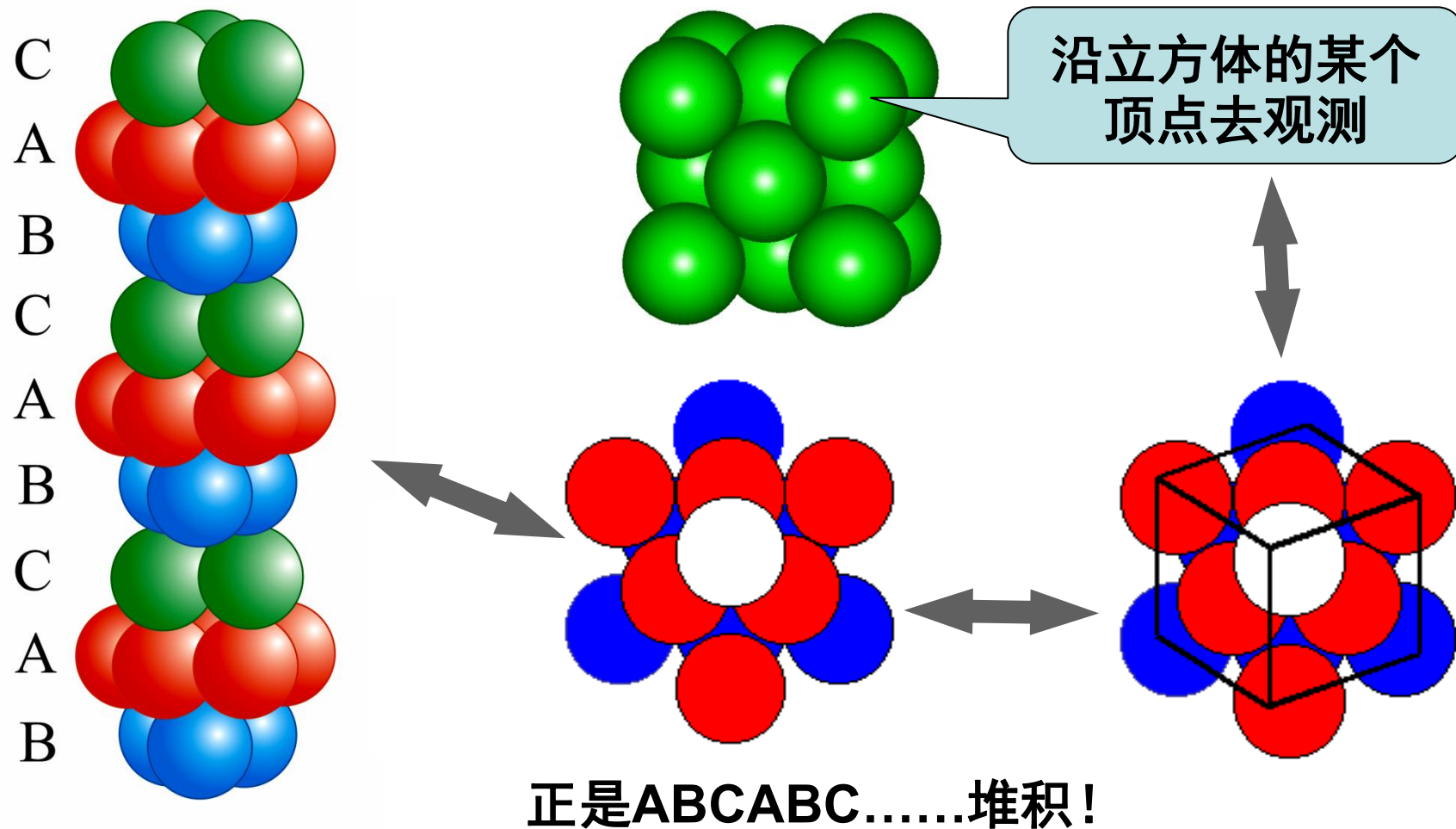
通常，金属晶体（等径圆球）常有四种方式堆积。

- | | | |
|--------------------------|-------------|--------|
| 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

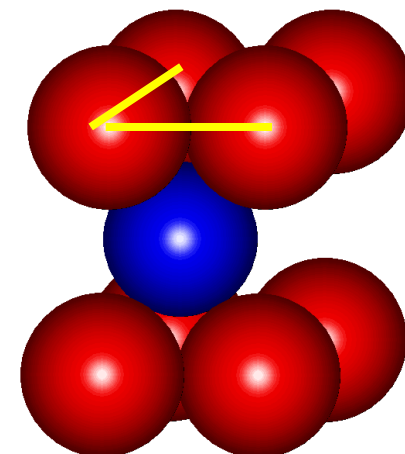
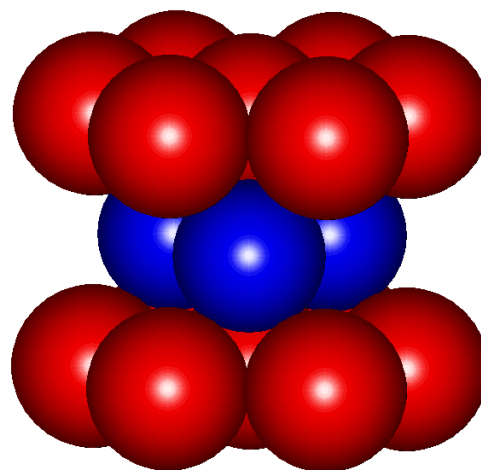
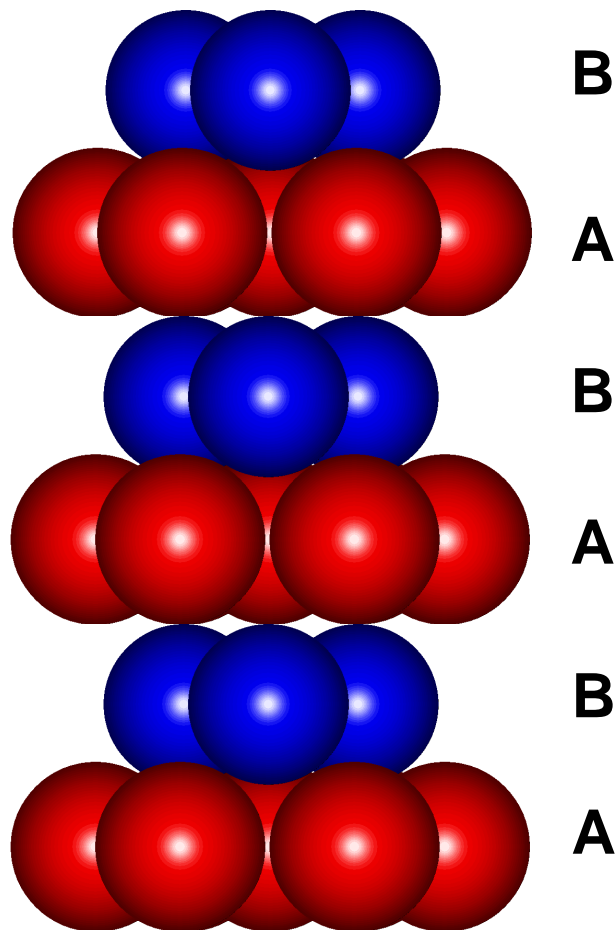


◆面心立方最密堆积 (A_1)——ABCABC.....堆积



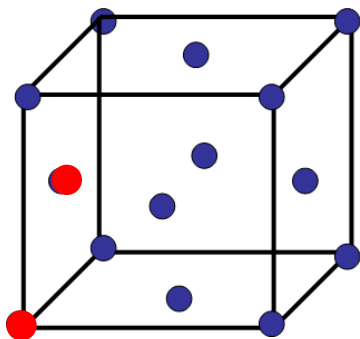


◆六方最密堆积 (A_3)——ABAB.....堆积





(1)面心立方最密堆积 (A_1)



顶点
(0, 0, 0)

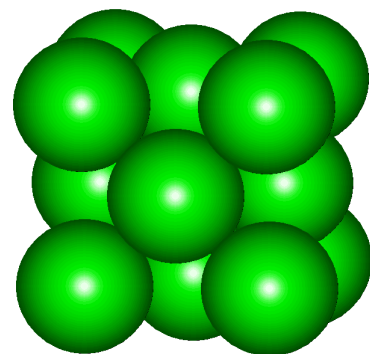
晶胞含金属原子数

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

↑
顶点1个

↑
面心3个

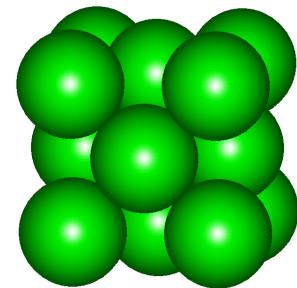
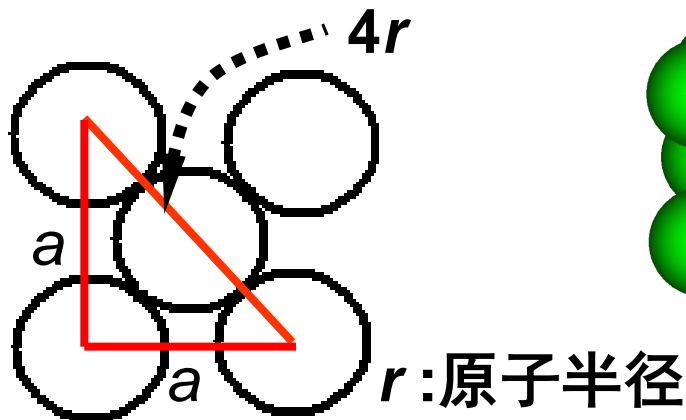
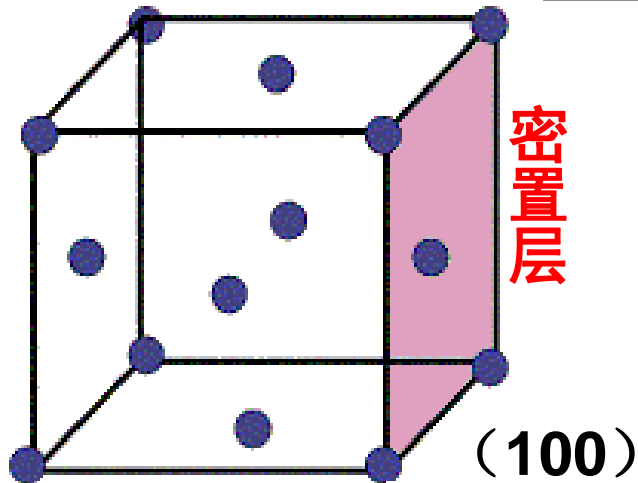
(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$) ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0) 面心



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。



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

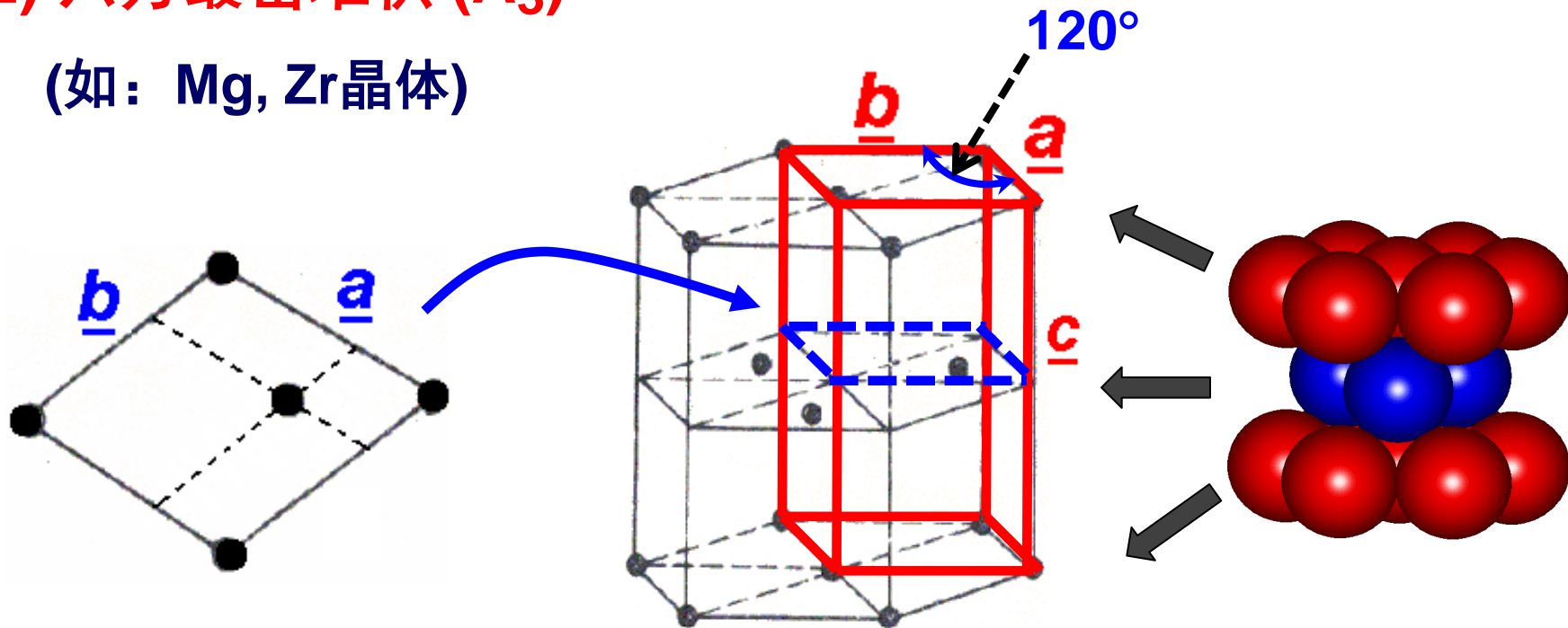
空间利用率 $= \frac{V_{\text{球}}}{V_{\text{晶胞}}} = \frac{4 * \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \dots = 74.05\%$

面心立方最密堆积 (A_1)



(2) 六方最密堆积 (A_3)

(如: Mg, Zr晶体)

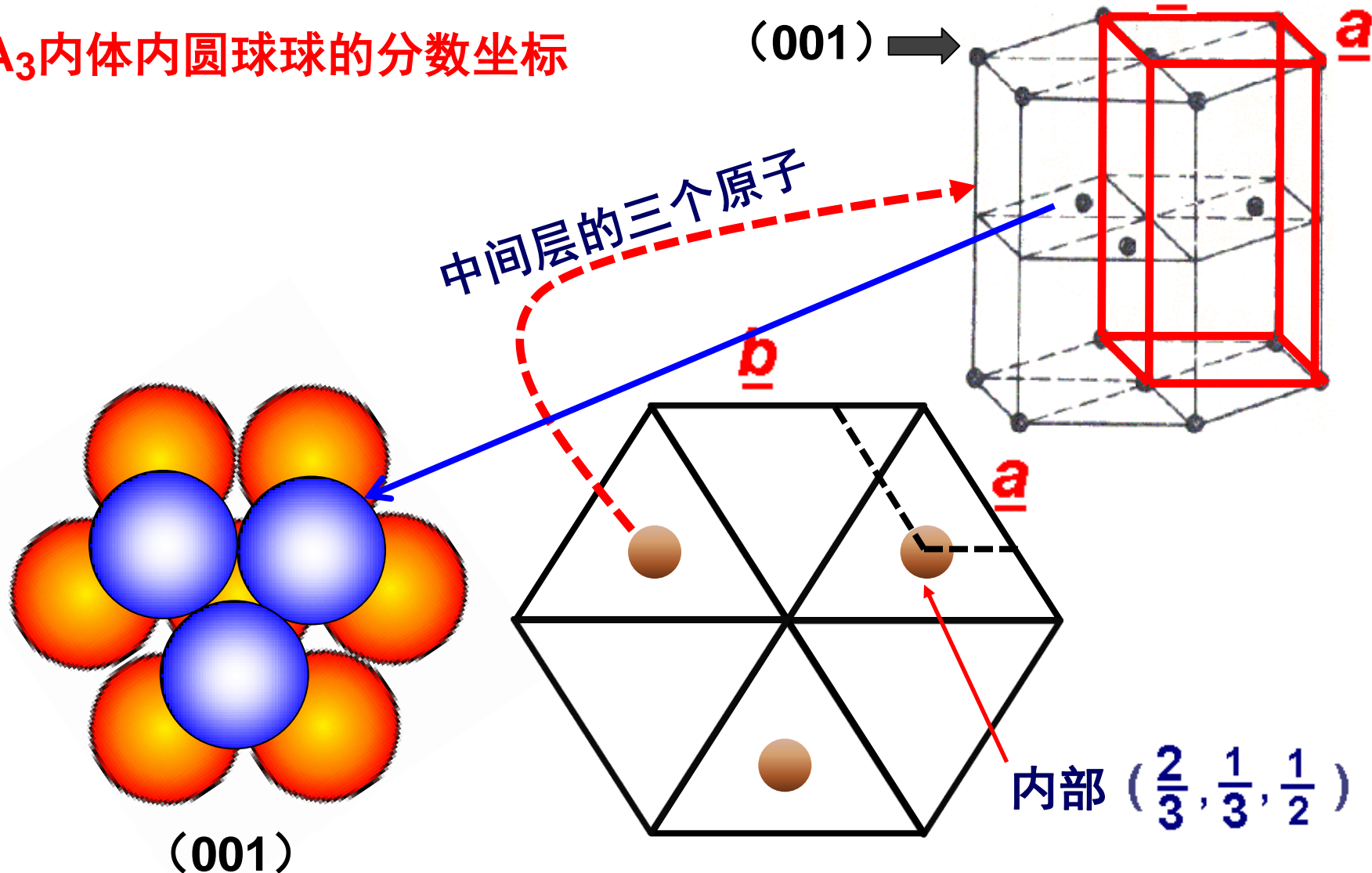


正当晶胞含原子数目 = $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

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

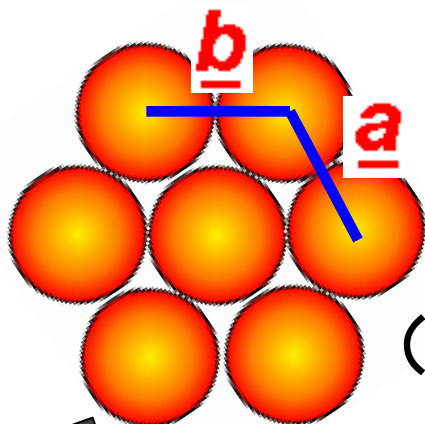


A₃内体内圆球球的分数坐标

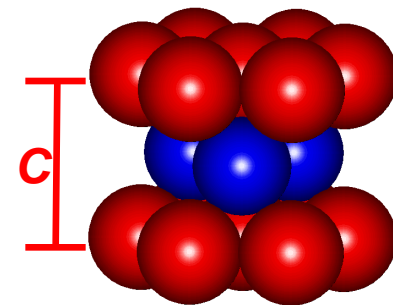
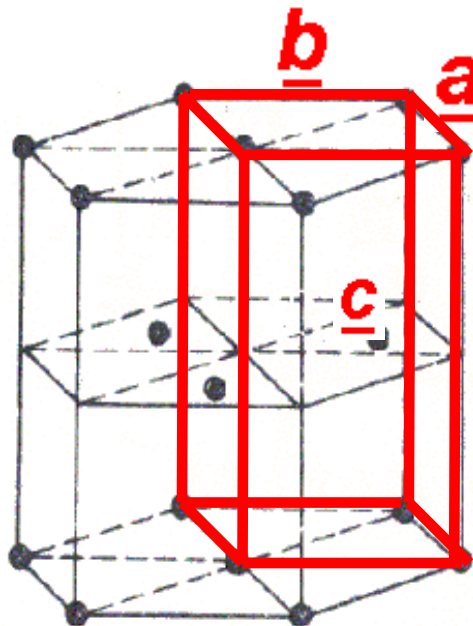




六方最密堆积 (A_3)



(001) →



$$a = b = 2r,$$

$$c = 1.633a = 3.266r$$

?

由立体几何
可以推出



六方最密堆积（A₃型）中长短轴之比

$AC=2r$ （ r 为球的半径）

$$AD' = \frac{r}{\cos 30^\circ} = \frac{2\sqrt{3}}{3} r$$

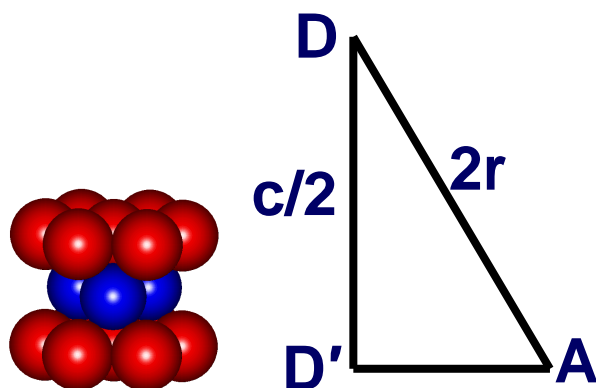
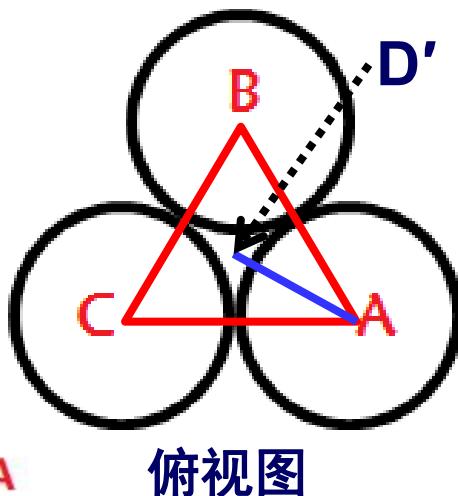
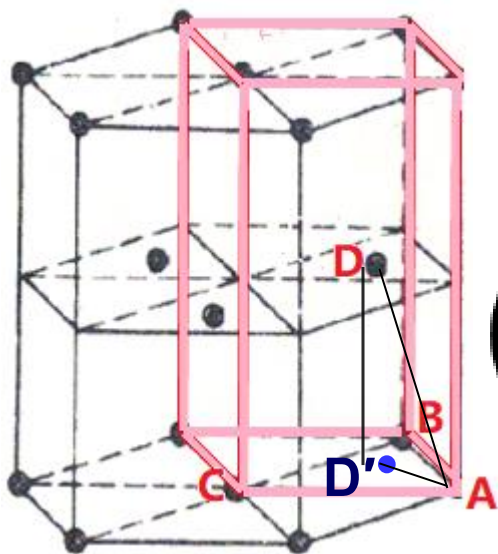
在直角三角形DD'A中，

$$(AD')^2 + (DD')^2 = (AD)^2$$

$$\left(\frac{2\sqrt{3}}{3} r\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2 = (2r)^2 \quad \text{则: } c = \frac{4\sqrt{6}}{3} r$$

所以，长短轴之比为：

$$\frac{c}{a} = \left(\frac{4\sqrt{6}}{3} r\right) / 2r = 1.633$$



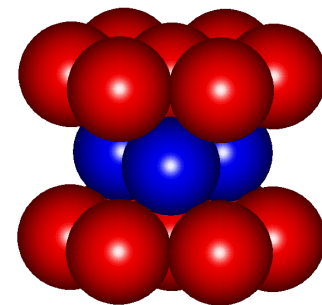
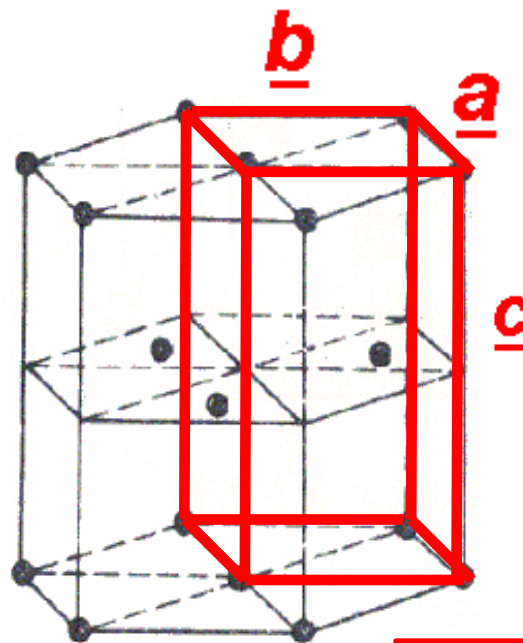


六方最密堆积 (A_3)

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

顶点 $(0, 0, 0)$

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



$$a=b=2r,$$

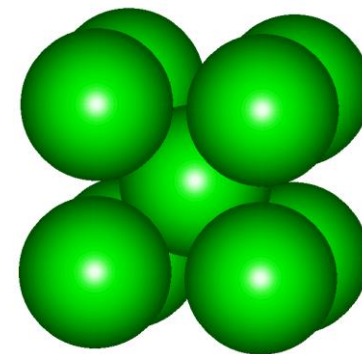
$$c=1.633a=3.266r$$

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

六方最密堆积 (A_3)



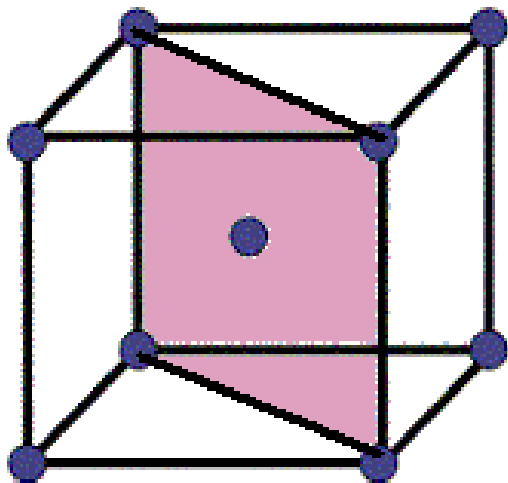
(3)体心立方密堆积 (A_2)



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。

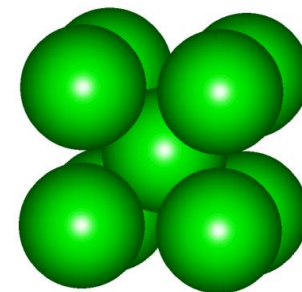
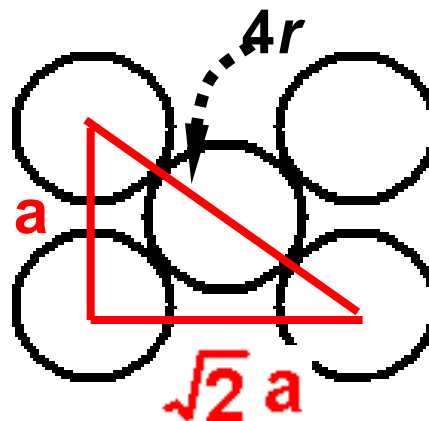
它的9颗圆球代表9粒铁原子，
也象征比利时9省。



密置层 (110)

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

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



晶胞参数

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

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

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

体心立方密堆积 (A_2)

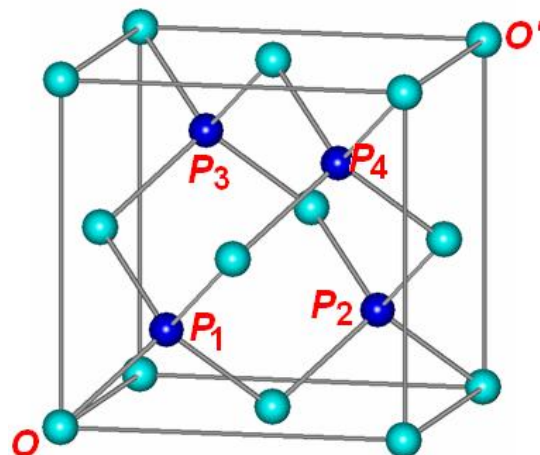
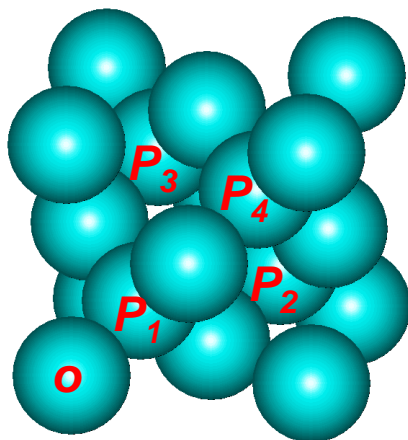


(4) 金刚石型堆积(A₄)

晶胞中含原子数

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

$$OP_1 = OO' / 4$$



整个晶胞分割成8个小立方体
体内的阵点位于其中的4个小立方体中央

顶点1

(0,0,0)

面心3

(1/2,1/2,0) (1/2,0,1/2) (0,1/2,1/2)

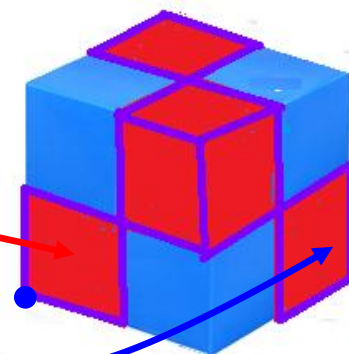
体内阵点4

P₁ (1/4,1/4,1/4)

P₂ (3/4,3/4,1/4)

P₃ (1/4,3/4,3/4)

P₄ (3/4,1/4,3/4)



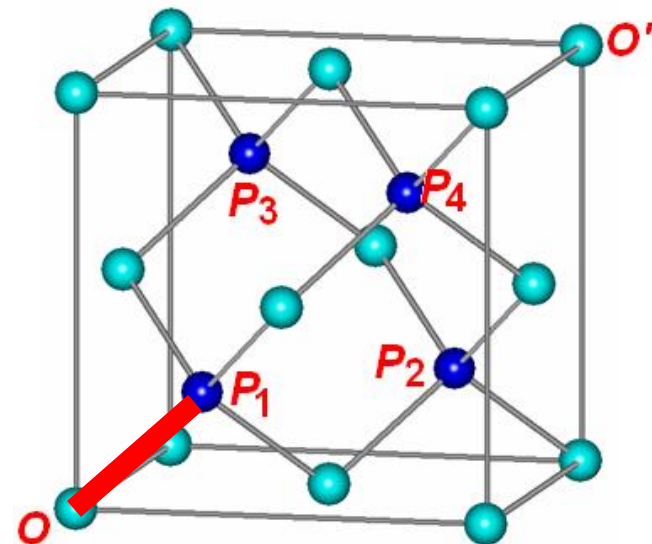
后



O 和 P_1 为原子最近接触距离。

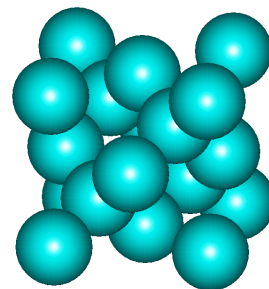
$$OP_1 = OO' / 4$$

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



$$\text{空间利用率} = \frac{V_{\text{球}}}{V_{\text{晶胞}}} = \frac{8 * \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \dots = 34.01\%$$

金刚石型堆积(A_4)





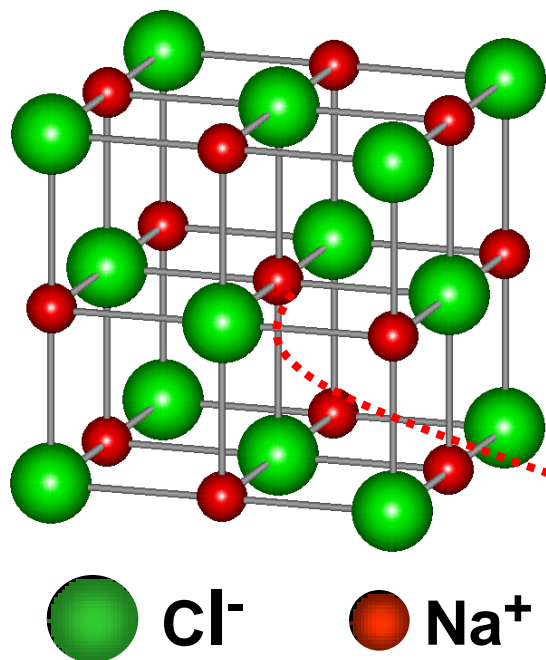
堆积方式	正当晶胞中 原子数	晶胞 参数	空间 利用率	实例
面心立方 最密堆积A ₁	4	$a=b=c=2\sqrt{2}r$	74.05%	Cu, Ag,
六方 最密堆积A ₃	2	$a=b=2r$ $c=1.633a=3.266r$	74.05%	Mg, Zr
体心立方 密堆积A ₂	2	$a=b=c=\frac{4\sqrt{3}}{3}r$	68.02%	K, Na,
金刚石型 堆积A ₄	8	$a=b=c=\frac{8}{\sqrt{3}}r$	34.01%	Sn, Ge



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：

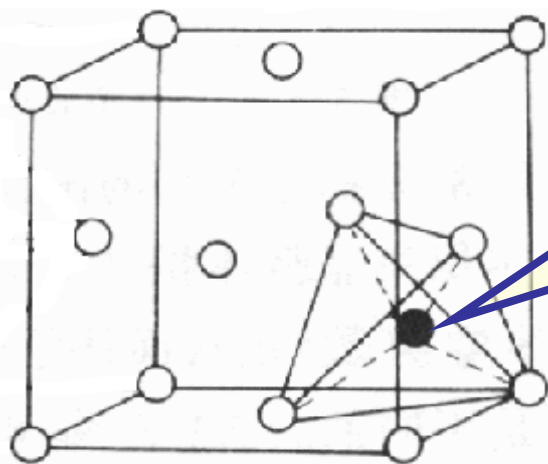
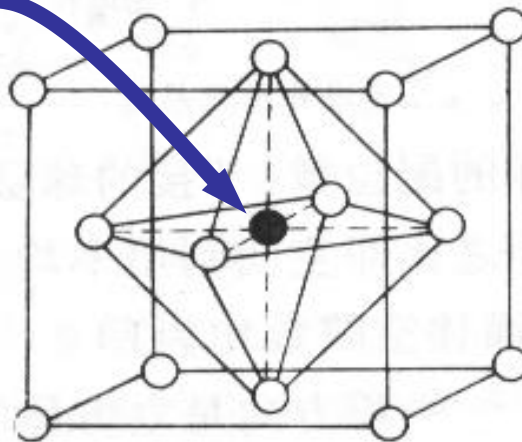
以一种球（通常大球）最密堆积，
另一种球（通常小球）则填入空隙中。

Cl^- ：立方面心最密堆积

Na^+ ：插入八面体空隙

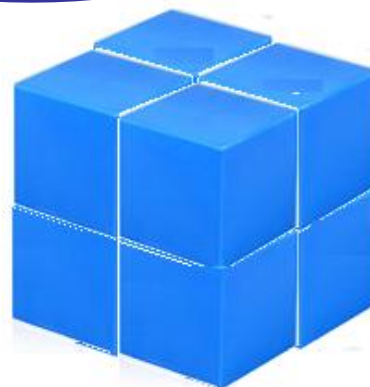


**A₁最密堆积中的
八面体空隙**

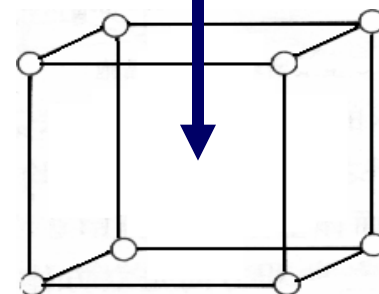


**A₁最密堆积中的
四面体空隙**

有8个



**立方体
空隙**





8.1.3 各类常见晶体化学键特征

常见晶体分类

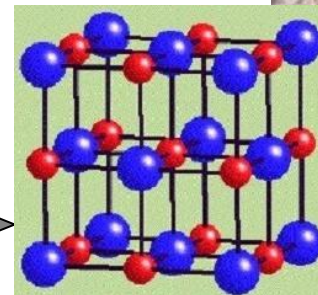


● 分子晶体

● 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



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。

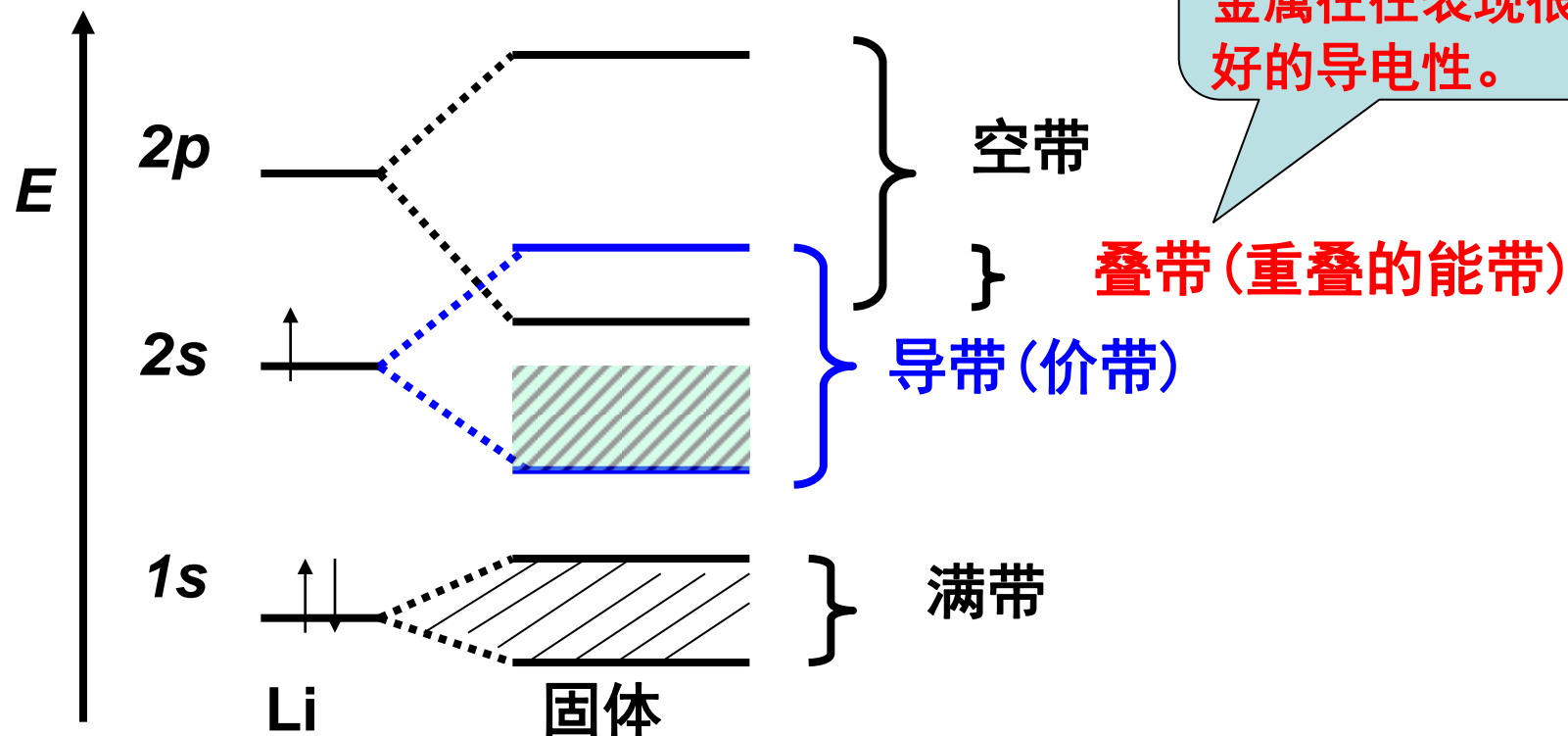
结构特征：高配位、密堆积。

能带理论和**密堆积原理**均适用于金属晶体的结构。



8.2.2 金属晶体能带结构

锂晶体的能带结构





8.2.3 金属晶体中原子的堆积方式

金属晶体中微粒：金属原子。金属键没有方向性。

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

NaCl晶体的
熔点801°

离子晶体：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。**

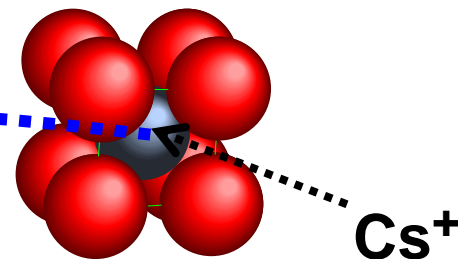
8.3.1 离子晶体中微粒堆积特征

- ①正负离子大小不同，按**非等径原子堆积**。
- ②通常以**一种离子按 A_1 、 A_3 最密堆积**
- ③**另一种离子填入四面体、八面体、立方体等空隙。**



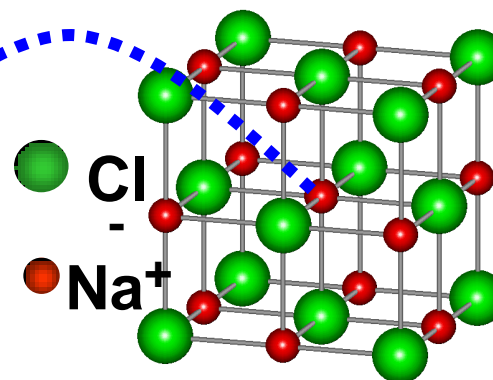
例1: CsCl晶体

Cs^+ : 填入 Cl^- 形成的立方体空隙



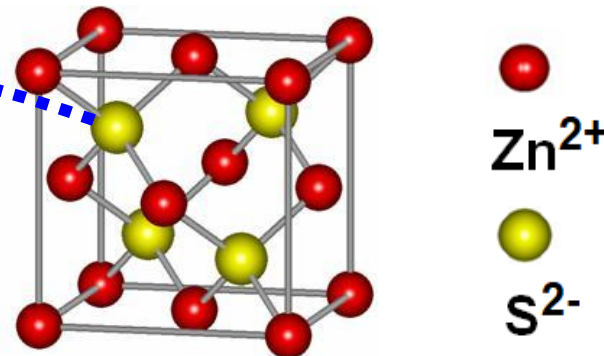
例2: NaCl晶体

Na^+ : 填入 Cl^- 形成的八面体空隙



例3: 立方ZnS

S^{2-} : 填入 Zn^{2+} 形成的四面体空隙





8.3.2 离子晶体的典型结构类型

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。

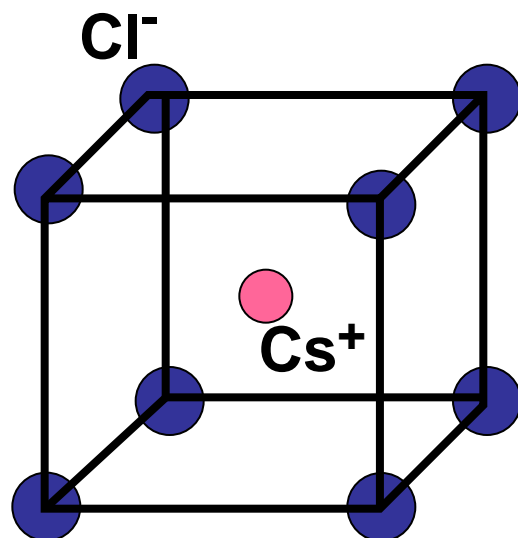
有6种基本结构类型：

①CsCl ► ②NaCl ► ③立方ZnS ►

④六方ZnS ► ⑤CaF₂ ► ⑥金红石型 ►



①CsCl型



Cl^- : 立方P 格子

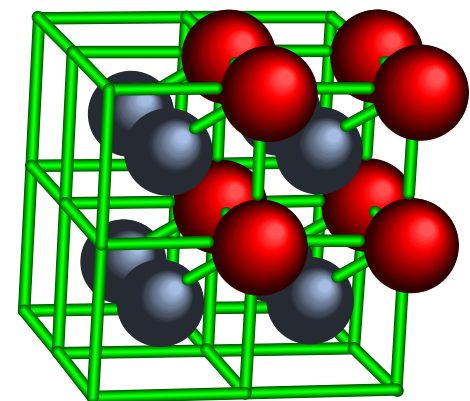
Cs^+ 填入立方体空隙

Cl^- (0,0,0)

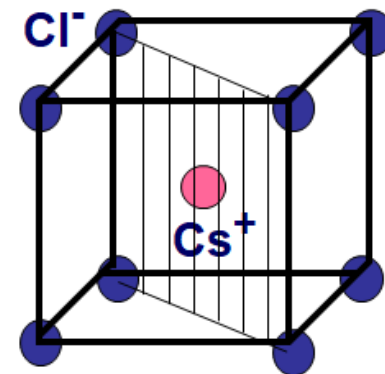
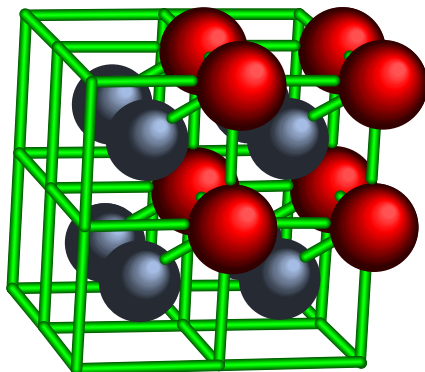
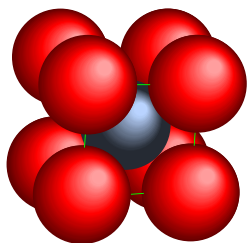
Cs^+ ($1/2, 1/2, 1/2$)

$\text{CN}_+ = 8$

$\text{CN}_- = 8$



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



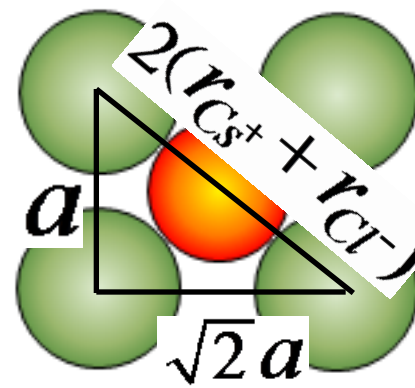
Cl^- 和 Cs^+ ：均为立方P 格子

1个 Cl^- 和1个 Cs^+ 构成一个重复单位
简单立方晶胞

正负离子在 (110) 紧密接触

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

$$\text{空间利用率} = \frac{V_{\text{Cs}^+} + V_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{晶胞}}} \times 100\%$$



(110)



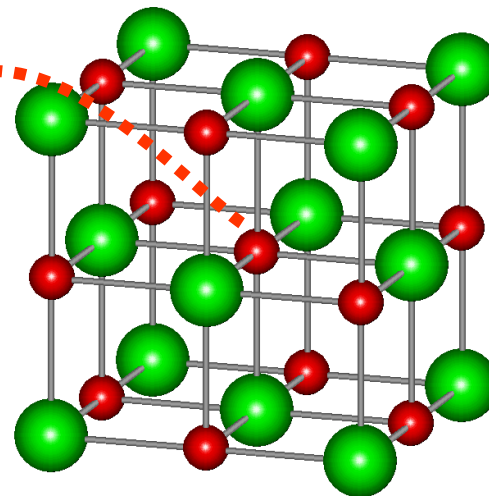
②NaCl型

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



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

含Na⁺ = $12 * \frac{1}{4} + 1 = 4$

分数坐标

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)

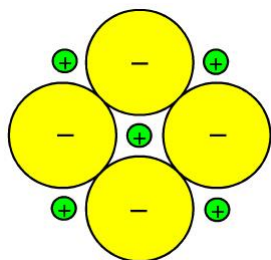
(1/2, 1/2, 1/2)



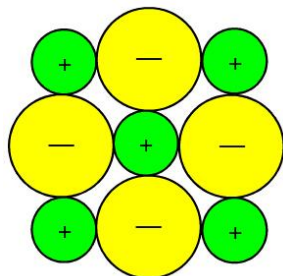
NaCl型离子晶体

正负离子相对大小不同，
可能出现三种情况。

Na⁺离子半径：0.102 nm
Cl⁻离子半径：0.181 nm } $r^+/r^- = 0.564$

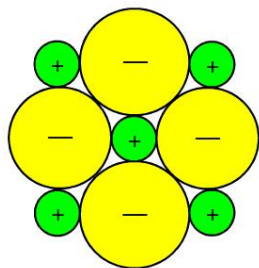


同号阴离子相切，异号离子相离
——不稳定

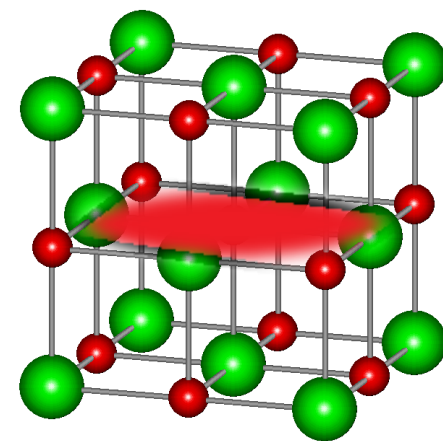


同号离子相离，异号离子相切
——稳定

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



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)

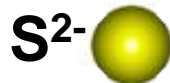
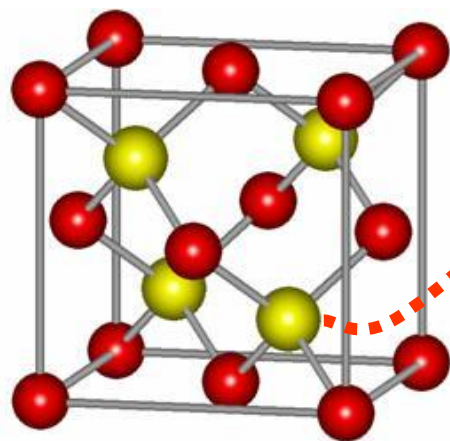
这是非常重要的晶体结构. 已投入使用的III-V族和II-VI族的
半导体晶体大都以立方ZnS型为主.

例如: GaP, GaAs, GaSb

InP, InAs, InSb

CdS, CdTe

HgTe

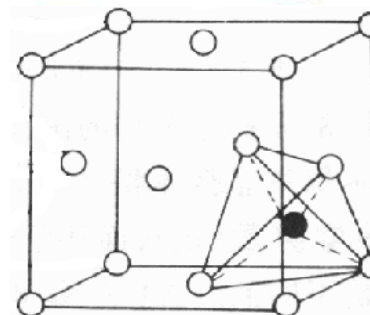
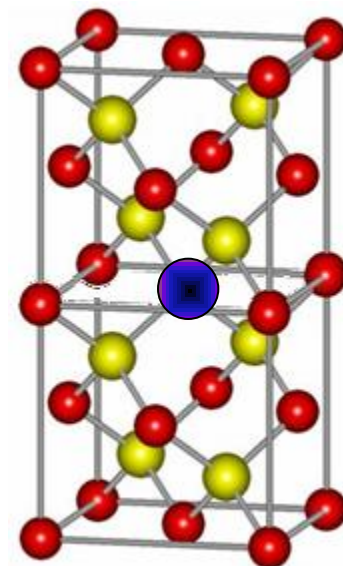


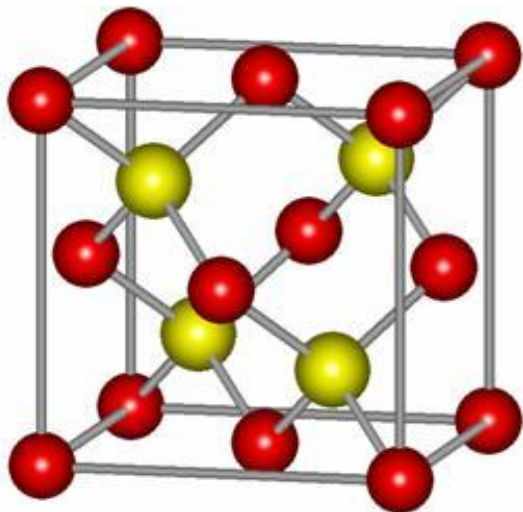
Zn^{2+} : 立方面心格子 A_1

S^{2-} : 填入四面体空隙

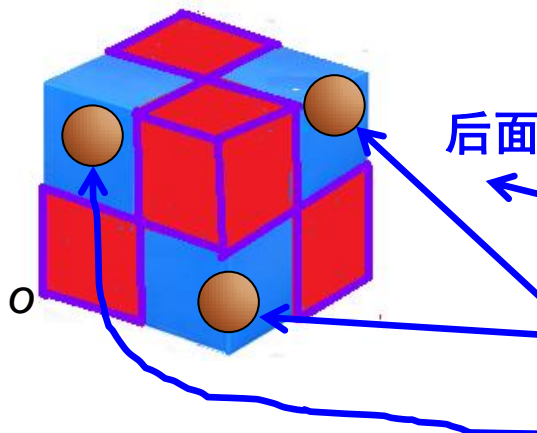
$\text{CN}_+=4$

$\text{CN}_-=4$





S^{2-} 占据蓝色的四面体空腔



分数坐标描述

Zn^{2+} : (0, 0, 0)

(0, 1/2, 1/2)

(1/2, 0, 1/2)

(1/2, 1/2, 0)

S^{2-} : (1/4, 3/4, 1/4)

(3/4, 1/4, 1/4)

(1/4, 1/4, 3/4)

(3/4, 3/4, 3/4)

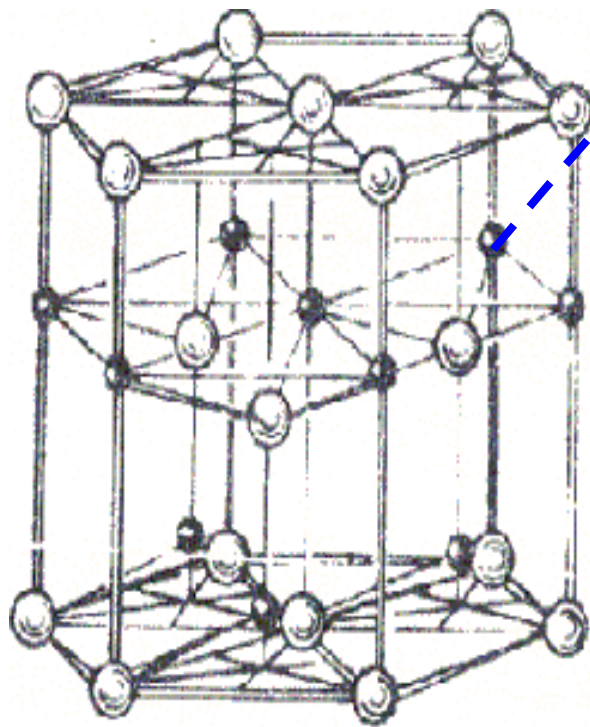
晶胞中含 $\text{Zn}^{2+} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

含 $\text{S}^{2-} = 4$



④六方ZnS型

S^{2-} 六方最密堆积 (A_3)

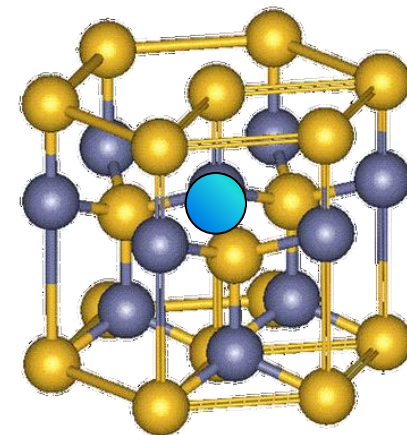
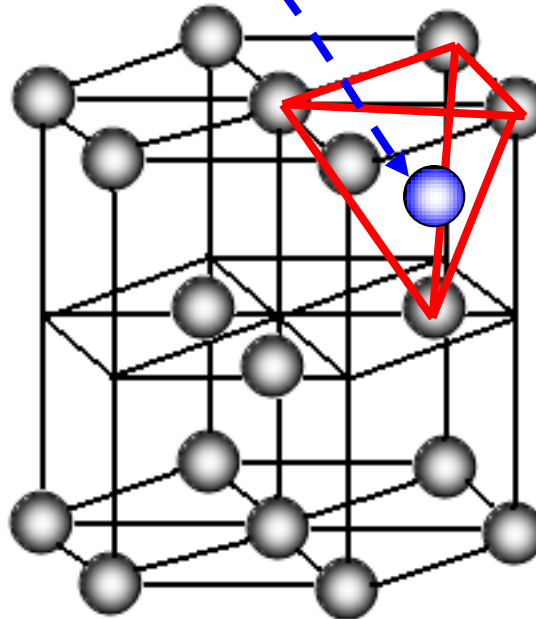


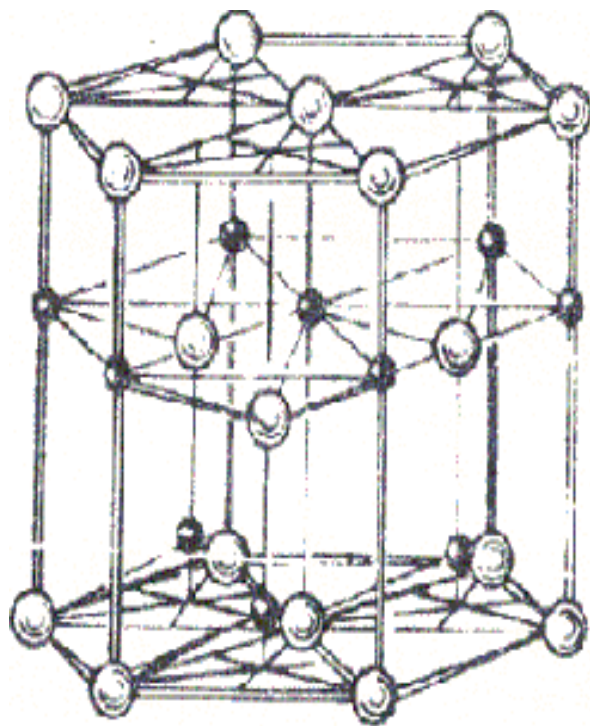
S^{2-}



Zn^{2+}

Zn^{2+} 填入四面体空隙

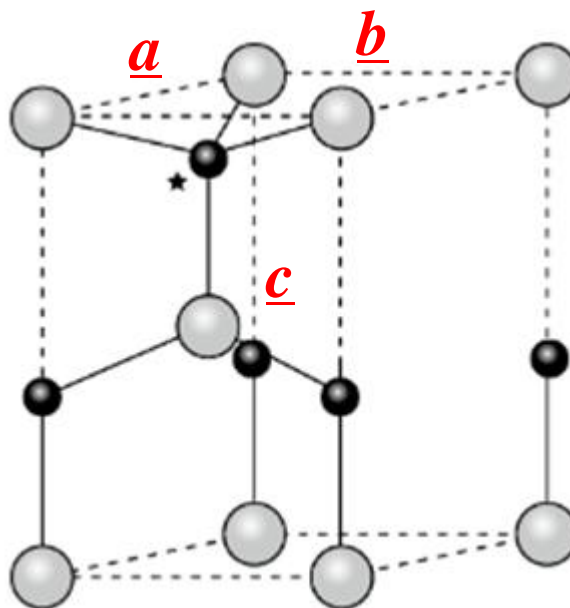




晶胞中:

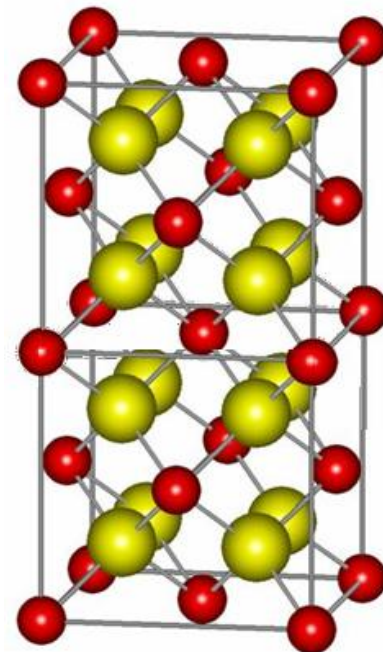
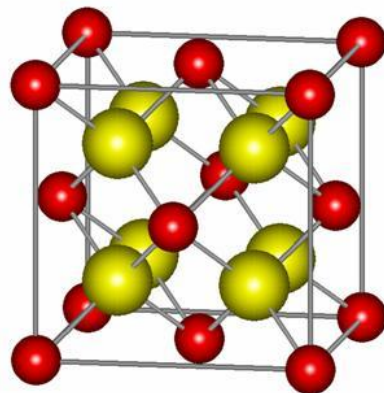
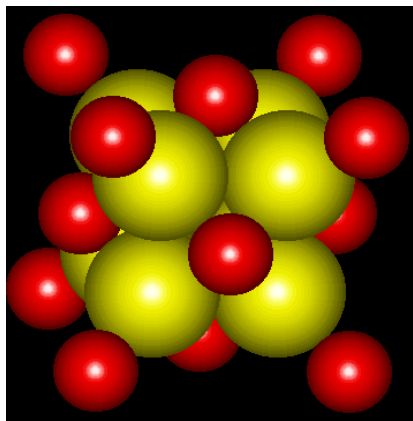
含2个 S^{2-} : $(0, 0, 0)$ $(2/3, 1/3, 1/2)$

含2个 Zn^{2+} : $(0, 0, 1/2)$ $(2/3, 1/3, 1/4)$





⑤ CaF_2 型



Ca^{2+} 立方面心

$\text{CN}_+=8$

F^- 填入四面体空隙

$\text{CN}_-=4$

F^- 简单立方堆积

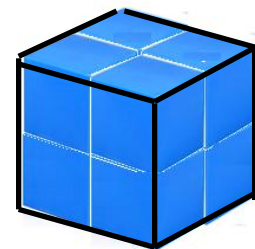
分数坐标

Ca^{2+} :

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

F^- :

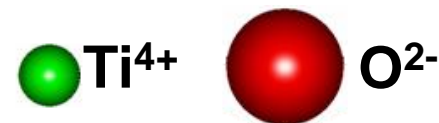
1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	3/4
3/4	1/4	1/4	3/4	1/4	3/4
1/4	3/4	1/4	1/4	3/4	3/4
3/4	3/4	1/4	3/4	3/4	3/4





⑥金红石 TiO_2 型

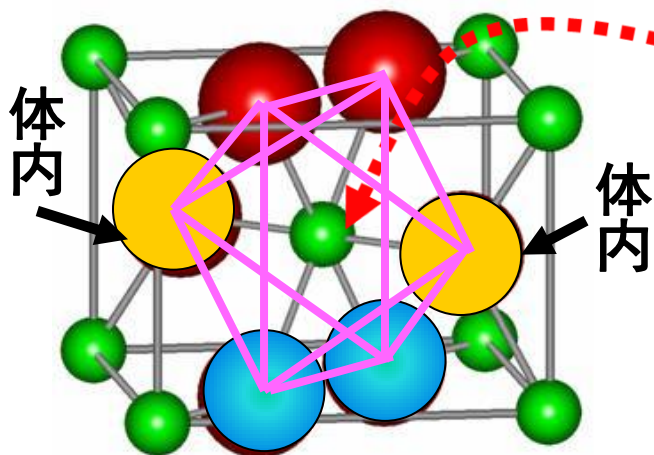
属四方晶系。



Ti^{4+} : 处于略为变形的氧八面体中

O^{2-} : 以假六方密堆积

Ti^{4+} : 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 $=4 \times 1/2 + 2 = 4$ (面上2+体内2)

$\text{CN}_- = 3$

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

面上2

体内2

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

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）结构

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

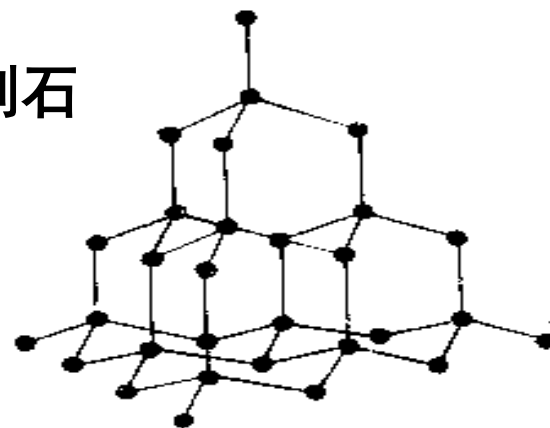


不是密堆积

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

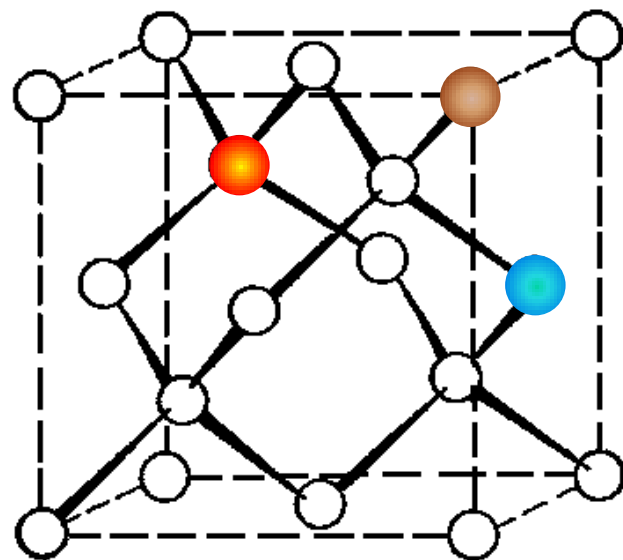
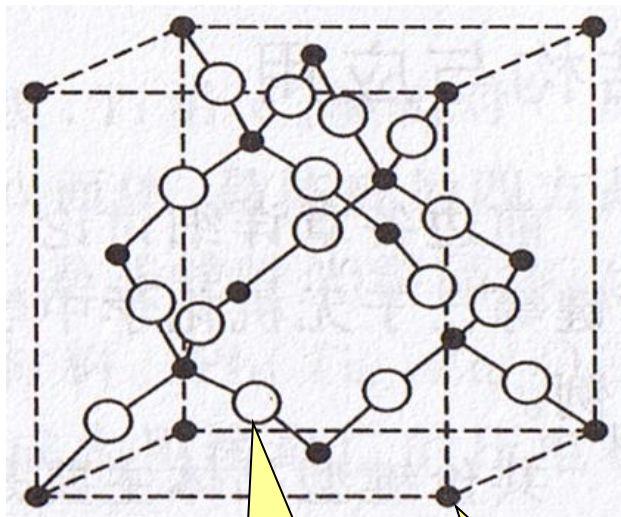




同类型结构的物质有：

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。

一个晶胞中含8个Si原子，
以及16个O原子



8.4.2 分子型晶体结构

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**。

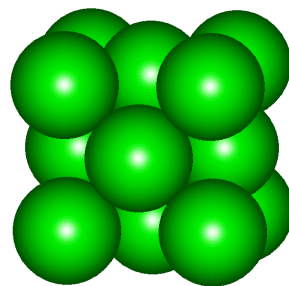
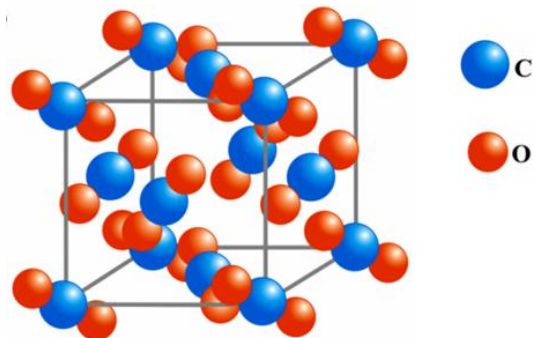
特点：熔点、沸点较低、硬度较小；通常不导电。

范德华力：无方向性、无饱和性

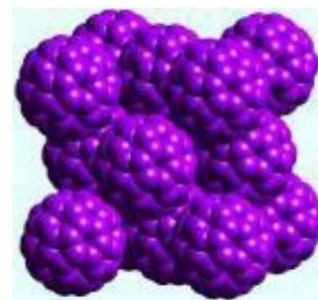


倾向于密堆积

例：CO₂ 分子晶体A₁



C₆₀晶体结构





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。

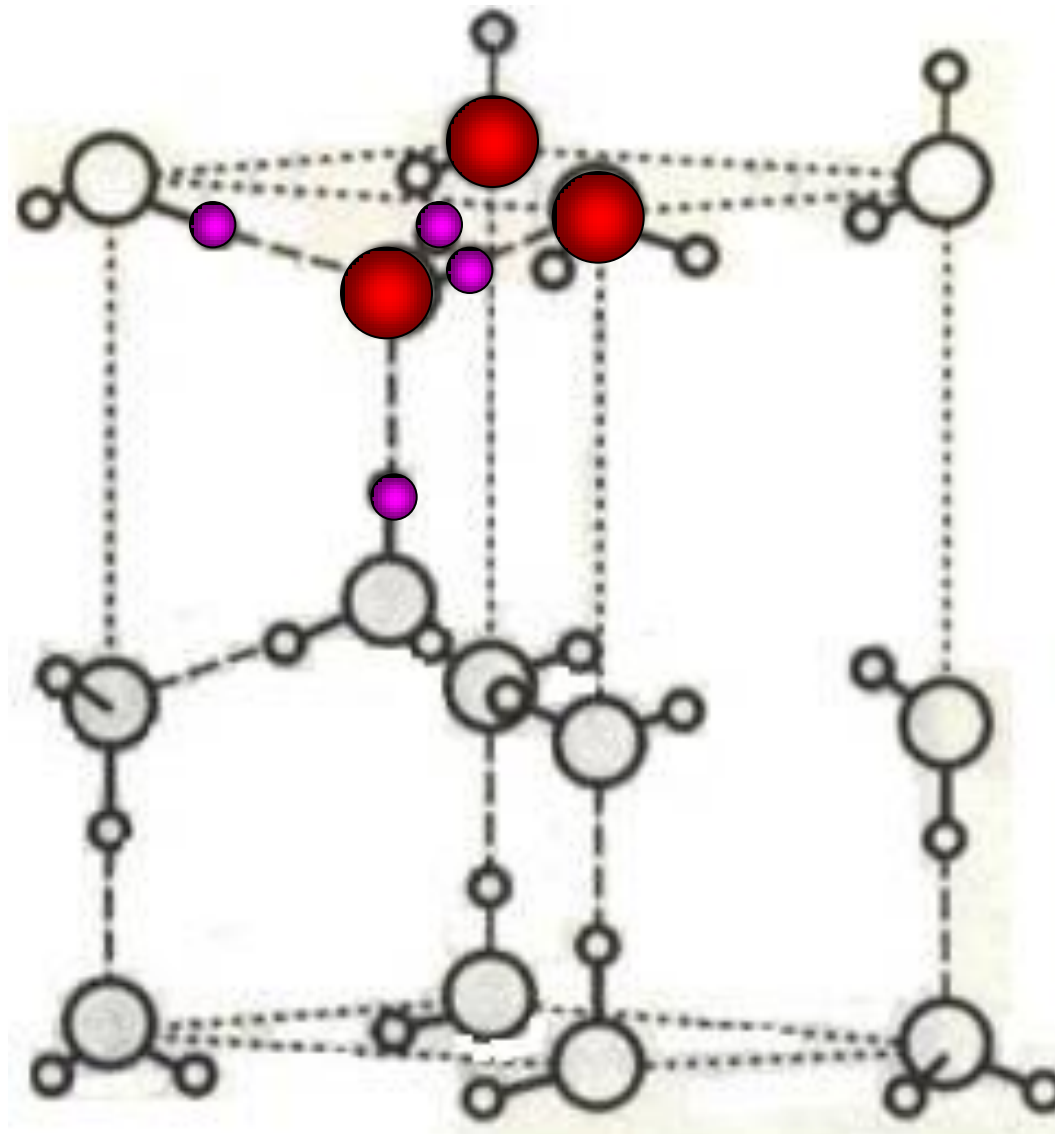
氢键型晶体： 分子间以氢键结合形成的晶体。
是分子型晶体中的一类。

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。





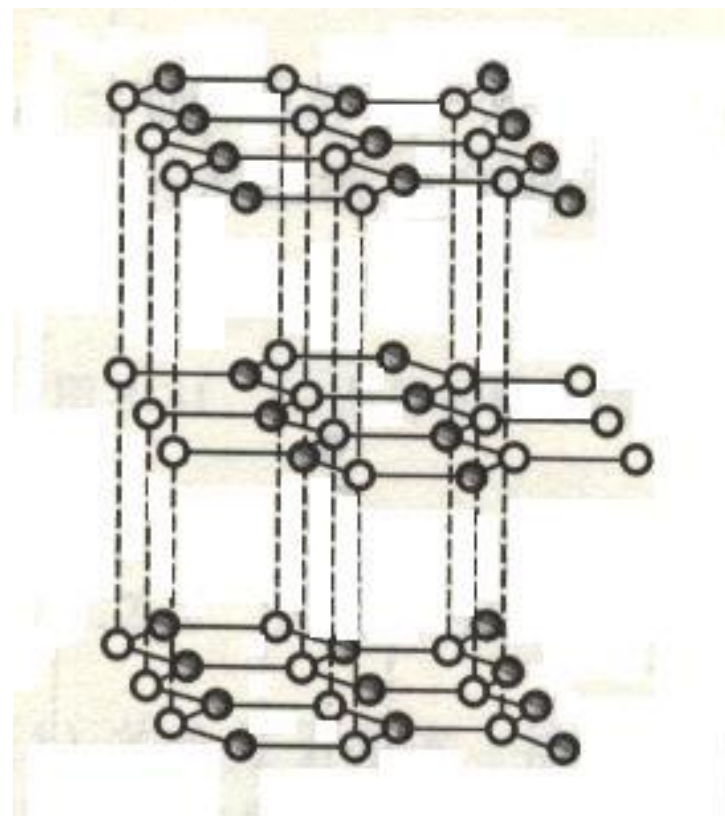
8.4.3 混合键型晶体结构

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。

各向异性的特征

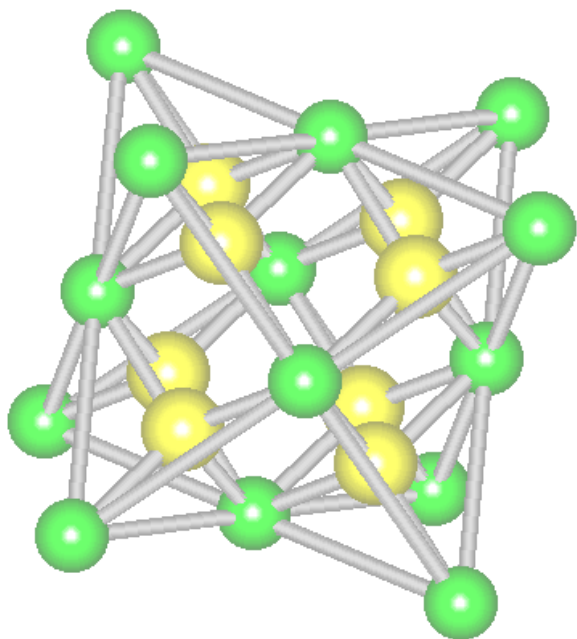




晶体类型	化学键	结构特征	导电性
金属晶体	金属键 方向性 \times 饱和性 \times	高配位数 高密度	导体
离子晶体	离子键 方向性 \times 饱和性 \times	高配位数	中等 绝缘体
原子晶体	共价键 方向性 \checkmark 饱和性 \checkmark	低配位数 低密度	绝缘体
分子晶体	范德华力 方向性 \times	类似于 金属晶体	绝缘体



Goldschmidt 结晶化学定律



晶体结构取决于组成者的数量关系、大小关系与相互作用能的特点等。



蘇州大學

SOOCHOW UNIVERSITY

《结构化学》第八章

樊建芬

Thank you for your attentation!

養天北正氣
法古今完人

楊永清題