



晶胞向量法确定晶体点阵型式

尚凡朋* 孙旭洲

(长春市吉林大学附属中学实验学校 吉林长春 130000)

摘要 介绍一种通过寻找向量, 来确定晶体点阵型式和结构基元的方法。并提出点阵特征向量的概念, 使该方法更为简洁和实用。

关键词 化学竞赛 结构基元 点阵 特征向量

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2016050012

奥林匹克化学竞赛全国初赛中经常出现与晶体密度计算、晶体结构填隙模型相关的试题, 这方面的知识, 无机化学教材上写得比较清楚^[1-2], 有些竞赛教练员也曾经对此做过比较深入的分析与总结^[3]。在化学竞赛决赛考试中, 经常会出现与结构基元及晶体点阵相关的问题, 多数学生无法快速而准确地写出答案。在此尝试用特征向量法来快速地解决竞赛化学中有关晶体点阵及结构基元的若干问题。

点阵的基本概念^[1]: 在晶体内部, 原子或分子在三维空间做周期性地重复排列, 每个重复单位的化学组成相同、空间结构相同, 若忽略晶体的表面效应, 重复单位的周围的环境也相同。这些重复单位可以是单个原子或分子, 也可以是离子团或多个分子。如果每个重复单位用 1 个点表示, 可得到 1 组点, 这些点按一定规律排列在三维空间, 并按一定周期重复。点阵就是这组无限个全同点的集合, 连接其中任意 2 点可得一矢量, 将各个点按此矢量平移能使点阵复原, 这就是点阵的平移性。注意, 这里所说的平移必须是按矢量平行移动, 而没有丝毫转动。其中点阵中每个点都具有完全相同的周围环境。

点阵结构中每个点阵点所代表的具体内容, 即包括原子或分子的种类、数量及其在空间按一定方式排列的结构单元, 称为晶体的结构基元。结构基元是指重复周期中的具体内容, 而点阵点是一个抽象的点。如果在晶体点阵中各点阵点的位置上, 按同一种方式安置结构基元, 就得到整个晶体的结构。

向量法利用晶体点阵的平移性, 寻找一个通过点阵点平移可以使整个晶体结构复原的最小矢量。我们可将这个矢量称为“晶胞向量”并用 \vec{n} 表示。

\vec{n} 本质上是由点阵点确定的, 无论是点阵点还是原子, 都应能通过 \vec{n} 找到相同的点阵点或原子, 即 \vec{n} 的起点和终点有相同的化学环境。晶胞向量一旦确定, 便可以确定晶体点阵型式, 从而确定化学环境与结构基元。

1 初识向量法

通过对比分析赤铜矿 (Cu_2O) (如图 1 所示) 及金属 K 的立方晶胞 (如图 2 所示), 分析晶体点阵型式, 判断同种元素原子的化学环境与晶体中的结构基元, 来初步认识向量法。

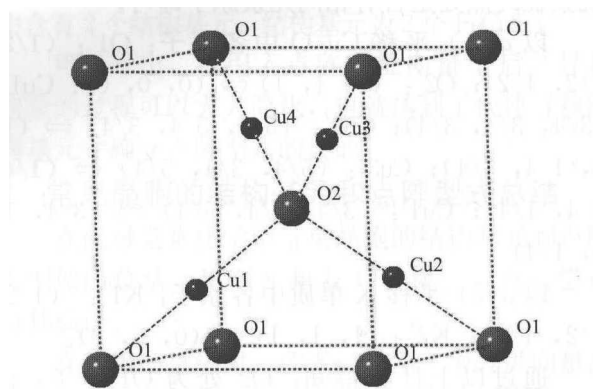


Fig. 1 Crystal cell of Cu_2O

图 1 赤铜矿晶胞

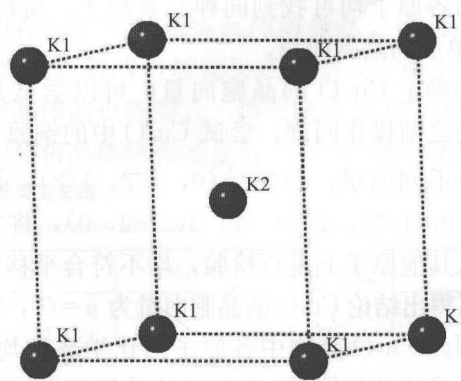


Fig. 2 Crystal cell of K

图 2 金属 K 晶胞

* 通信联系人, E-mail: shangfanpeng@jlu.edu.cn

我们可以先建立原子坐标系,以明确相应原子位置^[2]。相应晶胞中的原子坐标表示如下:

Cu_2O 中: O1 : $(0, 0, 0)$; O2 : $(1/2, 1/2, 1/2)$; Cu1 : $(1/4, 1/4, 1/4)$; Cu2 : $(3/4, 3/4, 1/4)$; Cu3 : $(3/4, 1/4, 3/4)$; Cu4 : $(1/4, 3/4, 3/4)$ 。

K 单质中: K1 : $(0, 0, 0)$; K2 : $(1/2, 1/2, 1/2)$ 。

接下来在晶胞中寻找晶胞向量 \vec{n} , 设 $\vec{n} = (a_n, b_n, c_n)$, $0 \leq a_n, b_n, c_n < 1$ 。

现在只能通过相同元素的不同原子间互减坐标来尝试寻找这种晶体对应的 \vec{n} 。

在 Cu_2O 中尝试氧原子能得: $\vec{a}(1) = (1/2 - 0, 1/2 - 0, 1/2 - 0) = (1/2, 1/2, 1/2)$ 。

在 K 单质中尝试钾原子能得: $\vec{a}(2) = (1/2 - 0, 1/2 - 0, 1/2 - 0) = (1/2, 1/2, 1/2)$ 。

(注: 为区别 \vec{n} , 用 \vec{a} 表示通过尝试所得的向量)

为了确定尝试得出的向量 \vec{a} 是不是我们寻找的 \vec{n} , 要将 \vec{a} 代入其他原子上检验平移性。如果 \vec{a} 可以使晶胞复原, 则 $\vec{n} = \vec{a}$, 反之, $\vec{n} \neq \vec{a}$ 。检验平移性可以通过相应原子的原子坐标与 \vec{a} 相加减, 观察在终点处是否有相同元素原子即可。

以 $\vec{a}(1)$ 平移 Cu_2O 中各原子: $\text{O1}'$: $(1/2, 1/2, 1/2)$; $\text{O2}'$: $(1, 1, 1) \Leftrightarrow (0, 0, 0)$; $\text{Cu1}'$: $(3/4, 3/4, 3/4)$; $\text{Cu2}'$: $(5/4, 5/4, 3/4) \Leftrightarrow (1/4, 1/4, 3/4)$; $\text{Cu3}'$: $(5/4, 3/4, 5/4) \Leftrightarrow (1/4, 3/4, 1/4)$; $\text{Cu4}'$: $(3/4, 5/4, 5/4) \Leftrightarrow (3/4, 1/4, 1/4)$

以 $\vec{a}(2)$ 平移 K 单质中各原子: $\text{K1}'$: $(1/2, 1/2, 1/2)$; $\text{K2}'$: $(1, 1, 1) \Leftrightarrow (0, 0, 0)$ 。

通过以上计算得知: $\text{O2}'$ 处为 O1 原子, 而 $\text{Cu1}'$, $\text{Cu2}'$, $\text{Cu3}'$, $\text{Cu4}'$ 处没有原子, 所以 $\vec{a}(1)$ 不是 Cu_2O 的晶胞向量。而 K 单质中, 经过 $\vec{a}(2)$ 平移后各原子均可找到同种元素原子, 所以 $\vec{a}(2)$ 是 K 单质的晶胞向量。

为确定 Cu_2O 的晶胞向量, 可以尝试其他原子。与之前操作同理, 尝试 Cu_2O 中的铜原子能得到多个不同向量: $\vec{a}(3) = (0, 1/2, 1/2)$, $\vec{a}(4) = (1/2, 0, 1/2)$, $\vec{a}(5) = (1/2, 1/2, 0)$, 将它们依次代入其他原子上进行检验, 均不符合平移性, 进而可以得出结论 Cu_2O 的晶胞向量为 $\vec{n} = (0, 0, 0)$ 。

因此 Cu_2O 晶胞中各原子的化学环境均不同, 有 2 种环境的氧原子, 4 种环境的铜原子。图 1 为素晶胞, 其点阵型式为简单立方, 晶胞中只有 1 个点阵点。对结构基元的判断, 可通过晶胞对应化学

式个数除以点阵点个数求得。在晶胞中有 2 个 Cu_2O 对应 1 个点阵点, 所以其结构基元是 2 个 Cu_2O 。

而钾原子只有 1 种化学环境, 图 2 为复晶胞, 结合原子位置可知点阵型式为体心立方, 晶胞中有 2 个点阵点, 晶胞中有 2 个钾原子对应 2 个点阵点, 所以结构基元是 1 个钾原子。

以上是向量法操作的基本流程, 现将其归结为图 3。

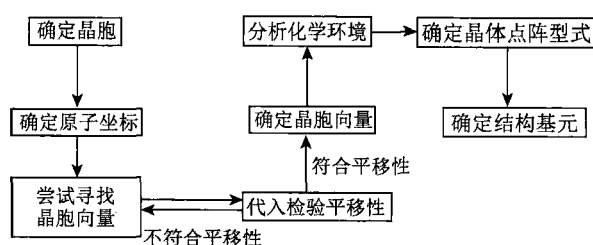


Fig. 3 Basic flow of vector method

图 3 使用向量法的基本流程

寻找到晶体所对应的 \vec{n} 是最重要的也是最难的一步。在面对复杂的多原子晶胞时随机地尝试显然是不可取的, 在此提出点阵特征向量 \vec{t} 的概念, 以简化寻找 \vec{n} 的流程。

2 点阵特征向量

先温习下 14 种布拉维点阵型式, 如不考虑晶胞参数, 则点阵型式可分为素单位 (P) 与带心单位, 带心单位又可分为体心 (I)、面心 (F)、底心 (A、B、C) 3 种形式 (如图 4 所示)。

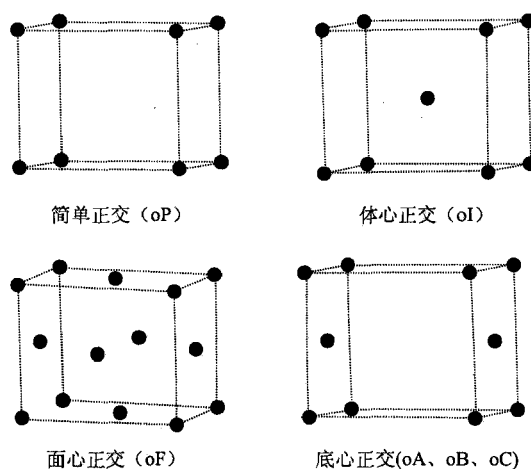


Fig. 4 Four dot matrix of orthogonal type

图 4 正交的 4 种点阵型式

这 4 种点阵型式均对应 1 个或 1 组特定的向量 \vec{t} :

素单位: (P) $\vec{t} = (0, 0, 0)$ 。

体心单位: (I) $\vec{t} = (1/2, 1/2, 1/2)$ 。

面心单位: (FA) $\vec{t} = (0, 1/2, 1/2)$,

(FB) $\vec{t} = (1/2, 0, 1/2)$, (FC) $\vec{t} = (1/2,$

1/2, 0)。

底心单位(以A心为例): $(A) \vec{t} = (0, 1/2, 1/2)$ 。

注:所有单位均有 $(P) \vec{t} = (0, 0, 0)$, 但除了素单位外, 通常不考虑。

我们将这种特定的向量 \vec{t} 称为点阵特征向量。由于晶胞向量 \vec{n} 的实质是点阵点间的向量, 所以任意一个晶胞的晶胞向量 \vec{n} 必定符合某组点阵特征向量 \vec{t} , 这就限制了尝试寻找 \vec{n} 时的范围。同时 \vec{t} 的出现使我们确定晶胞向量后直接得到晶体点阵型式, 之后再分析化学环境即可得结构基元。

使用改进向量法的基本流程归结为图5。

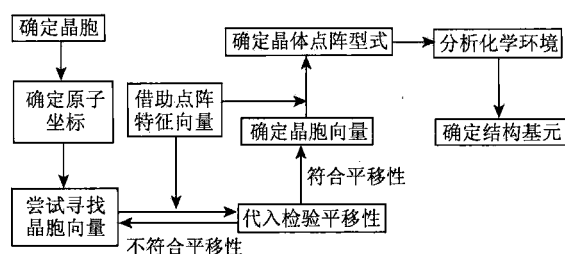


Fig. 5 Basic flow of improved vector method

图5 使用改进向量法的基本流程

3 点阵特征向量应用举例

例1(1998年全国高中学生化学竞赛(决赛)理论试题第7题)图6所示为黄铜矿(FeCuS_2)晶胞, 在黄铜矿晶胞中, 化学和空间环境都相同的硫原子、铁原子、铜原子各有几个? 在黄铜矿晶胞中含几个结构基元(周期性重复的最小单位)? 每个结构基元代表什么?

解: 建立坐标系, 列出原子个数较少的Cu原子的原子坐标:

$\text{Cu}_1: (0, 0, 0)$ $\text{Cu}_2: (0, 1/2, 1/4)$

$\text{Cu}_3: (1/2, 1/2, 1/2)$ $\text{Cu}_4: (1/2, 0, 3/4)$

如上所述, 所以尝试非 \vec{t} 的向量是不必要的, 结合 \vec{t} 再通过铜原子, 我们只能得到 $\vec{a} = (1/2, 1/2, 1/2)$ 。

经代入检验 $\vec{a} = (1/2, 1/2, 1/2)$ 符合晶体平移性, 故 $\vec{n} = \vec{a} = (I) \vec{t} = (1/2, 1/2, 1/2)$ 。所以黄

表1 常见晶胞的结构基元和点阵类型总结

Table 1 Structure units and dot matrix types of common unit cells

物质	CsCl	ReO_3	CaF_2	NaCl	金刚石	NiAs	ZnS (六方)	TiO_2 (金红石)
结构基元个数 (以化学式计)	1	1	1	1	2	2	2	2
点阵型式	简单立方	简单立方	面心立方	面心立方	面心立方	简单六方	简单六方	简单四方
图示	图 8a	图 8b	图 8c	图 8d	图 8e	图 8f	图 8g	图 8h

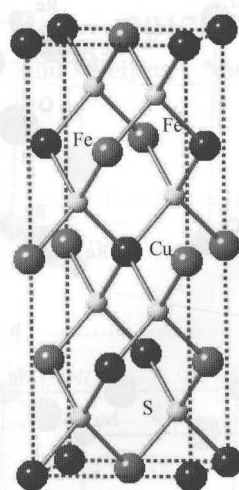


Fig. 6 Crystal cell of FeCuS_2

图6 黄铜矿晶胞

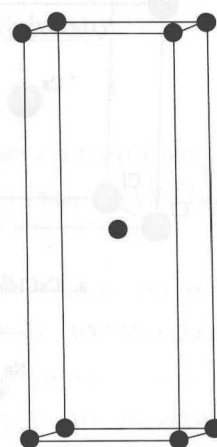


Fig. 7 Dot matrix types of FeCuS_2

图7 黄铜矿点阵型式

铜矿为体心四方点阵型式(如图7所示), 晶胞中有2个点阵点, 其中Cu, Fe, S各有2种环境。又因为该晶胞中有4个 FeCuS_2 , 对应2个点阵点, 所以可以得到答案: 晶胞中含有2个化学和空间环境都相同的硫原子, 2个相同的铁原子, 2个相同的铜原子; 晶胞中含有2个结构基元; 结构基元为2个 FeCuS_2 。

可以看出, 在引入点阵特征向量 \vec{t} 后, 寻找向量的过程可以大大简化, 也就达到了快速寻找结构基元并确立点阵型式的目的。

4 常见晶胞的结构基元和点阵型式总结

在此对竞赛化学中常见晶胞的结构基元和点阵类型做出总结(见图8和表1), 读者可自行尝试对其验证。

在使用向量法时, 读者可按图5中改进向量法的基本流程进行操作。其中“尝试寻找晶胞向量”时优先选择个数较少的原子, 并参照点阵特征向量进行尝试。

如若读者可以熟练运用向量法, 便可以直接“看”出晶体的结构基元与点阵型式, 便于我们掌握各种晶体的点阵型式。因此向量法不失为在竞赛化学中分析晶体结构基元与点阵的一种好方法。

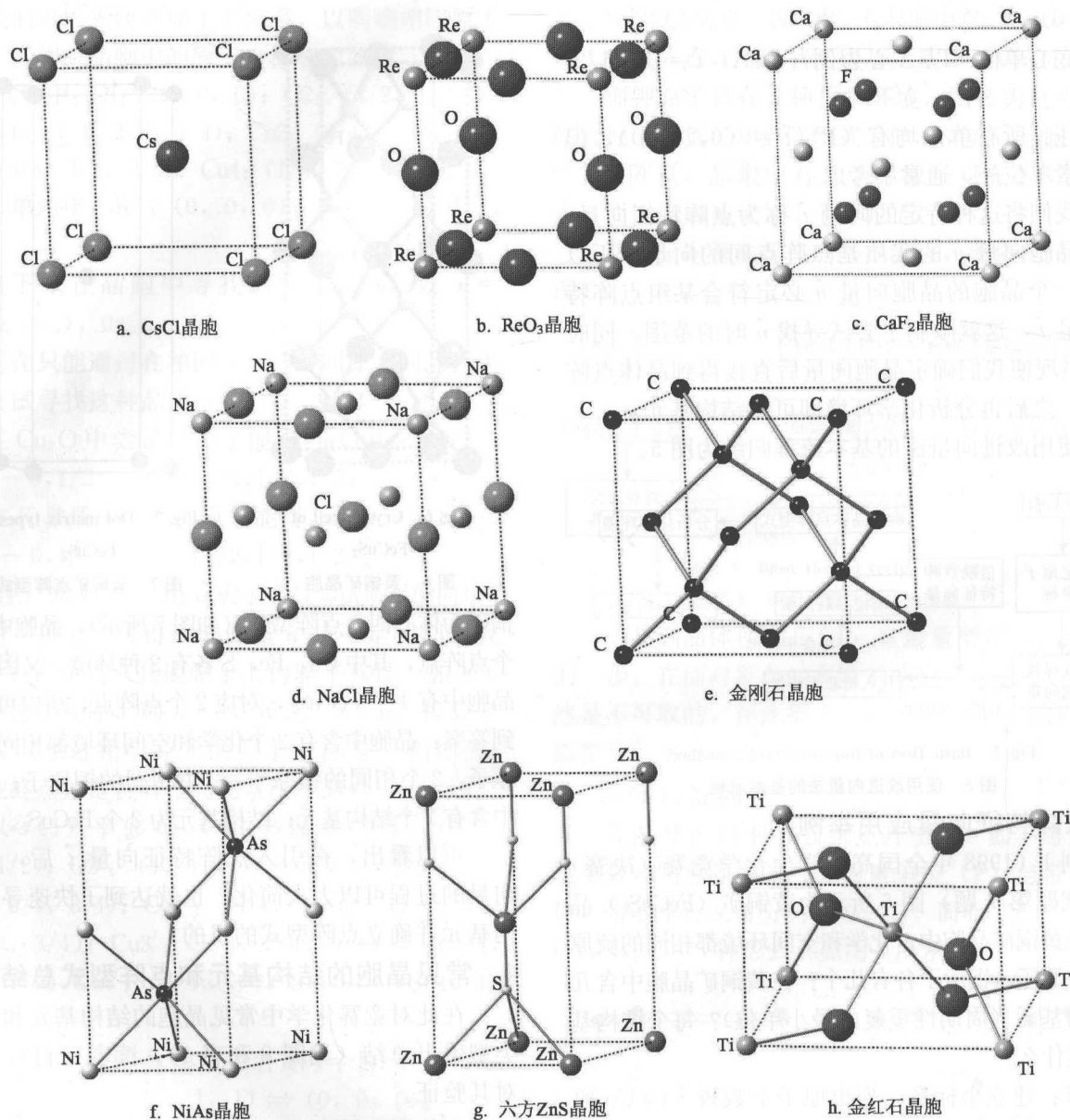


Fig. 8 Structures of common unit cells

图8 常见晶胞的结构

参 考 文 献

- [1] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 2版. 北京: 高等教育出版社, 1995: 229—269
- [2] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学(上册). 4版. 北京: 高等教育出版社, 2002: 122—166
- [3] 丁萍, 田益民. 化学教育, 2013, 34(6): 84—87

Using Unit Cell Vector Method to Confirm Dot Matrix Types of Crystals

SHANG Fan-Peng* SUN Xu-Zhou

(The High School Affiliated to Jilin University, Changchun 130000, China)

Abstract This paper used unit cell vector method to confirm dot matrix types and structure units of crystals, and put forward the concept of characteristic vector of dot matrix, making this method more simple and practical.

Keywords chemistry competition; structure unit; dot matrix; characteristic vector