

· 师生笔谈 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201611021

www.dxhx.pku.edu.cn

讲授晶体结构的一点体会

朱月香*

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 简要介绍了晶体结构的各部分内容的特点, 重点讨论了点阵和结构基元这一关键点的讲解方法。

关键词: 晶体结构; 点阵; 结构基元

中图分类号: G64; O641

Some Experience in Teaching Crystal Structure

ZHU Yue-Xiang*

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: The characteristics of different parts of crystal structure were briefly introduced, and teaching of the lattice and structural motif was focused.

Key Words: Crystal structure; Lattice; Structural motif

大部分《结构化学》教科书上晶体结构的内容都包含三章^[1-3]: 第一章是晶体学基础知识, 包括晶体结构的周期性和点阵, 晶体的对称性及晶体的衍射等; 第二章是金属晶体的结构; 第三章是离子晶体的结构。其中第一章是晶体结构部分最核心的内容, 第二、三章是具体的实例, 是将第一章的基础理论应用于具体的晶体结构上, 但每一章也有各自的独特之处。

第一章晶体学基础知识中, 点阵和结构基元的概念非常重要, 但学生刚开始不易掌握, 如何确定一个晶体的结构基元是一个难点。我们在教学过程中发现, 如果先介绍点阵及点阵单位, 再在一个正当点阵单位内确定结构基元则比较容易。

晶体结构的基本特征就是它的周期性, 它有一个最小重复单位, 这个单位按照一定规律重复出现, 周期性地在三维空间排列。这个重复的最基本单位称为结构基元, 包括元素的组成、数目及其在空间的排布方式和周围环境等。如果在每个结构基元的同一位置上定一个点来代表这个结构基元, 可以得到一组点。因为结构基元是按一定规律周期性地在空间排列的, 这组点也必定是按完全相同的规律排列。研究这组点重复排列的方式, 可以更简明地描述晶体内部原子(分子或离子)排列的周期性。这样的一组点就构成一个点阵。

原则上来说, 点阵点可以放在任意一个位置, 只要在所有结构基元中保持完全相同就可以, 但若放在数目最少的元素上则最方便。比如, 若一个晶体的化学式是 AB_2O_3 , 则放在A元素上最简单。这样, 确定点阵点时就只看A元素就行了。但是否所有A元素都是点阵点呢? 可通过两种方法来判断。方法一: 先确定一个A元素的位置为点阵点, 再看其他位置的A元素周围环境(上下前后左右)是否完全相同; 方法二: 先确定一个A元素的位置为点阵点, 假设另一A位置也是点阵点, 根据点阵的定

*通讯作者, Email: zhuyx@pku.edu.cn

义,看平移后是否能复原判断另一A位置是否为点阵点。

确定点阵点后划分点阵单位,取一个正当单位,确定其中的点阵点数目,再看在同样大小的晶胞内包含的元素种类和数目,平均到每个点阵点上的内容就是结构基元。以下举例说明。

例1: 晶体Cu(图1a)。Cu原子分布在立方体的顶点和面心上。从立方体的6个面观察,每个Cu原子都是处在由4个原子形成的正方形的中心上,环境完全一样。所以,若把点阵点放在顶点上,则面心位置也是点阵点(图1b)。这样,图1b所示的点阵单位中有4个点阵点,同样大小的晶胞中有4个Cu原子,所以结构基元即为1个Cu原子。实际上,金属Cu晶体中只有一类Cu原子,所以结构基元也就是1个Cu原子。

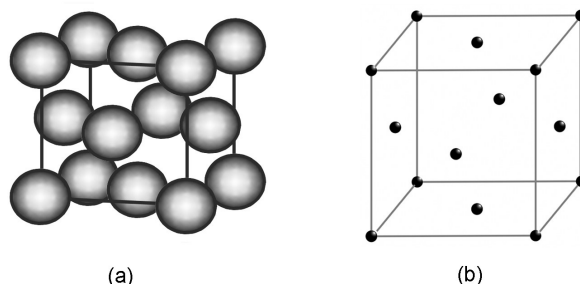


图1 晶体Cu的结构

(a) 晶体Cu的晶胞; (b) 抽取出的点阵

例2: 立方金刚石(图2)。每个C原子都是 sp^3 杂化,通过C—C键与周围4个C原子相连。但观察C—C键的伸展方向可以发现,顶点及面心C原子周围C—C键的伸展方向一致,而晶胞内的4个C原子(图中有黑点的)周围C—C键的伸展方向转了 90° 。所以,若把点阵点放在顶点上,则面心位置也是点阵点,而里面4个C原子的位置不是点阵点,抽取出的点阵与金属Cu的完全一样(图1b)。这样,点阵单位中有4个点阵点,同样大小的晶胞中有8个C原子,所以结构基元即为2个C原子。实际上,晶胞中的8个C原子分成两类,顶点与面心的4个为一类,里面的4个为一类,两类原子中各取一个即组成结构基元。

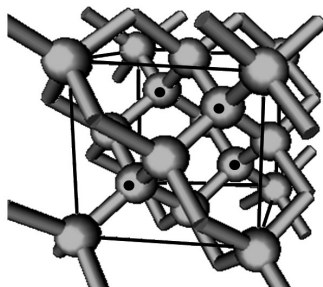


图2 立方金刚石的结构

例3: 金红石(图3a)。其组成为 TiO_2 ,抽取点阵时把点阵点放在Ti上比较方便。Ti处在顶点和体心位置,周围都有6个O,形成一个八面体。但从其沿 c 方向的投影(图3b)可知,体心位置Ti周围的O形成的八面体与顶点位置的取向不同。因此,若把点阵点放在顶点上,则体心位置不是点阵点。这样,一个晶胞中有2个 TiO_2 ,抽取出一个点阵点,所以结构基元即为2个 TiO_2 。

例4: 六方石墨(图4)。六方石墨由石墨层按照ABAB……的方式堆积而成,其中的C原子都是 sp^2 杂化,同一层内每个C原子周围有3个C原子,图中虚线示出一个晶胞。晶胞中有4个C原子,分别

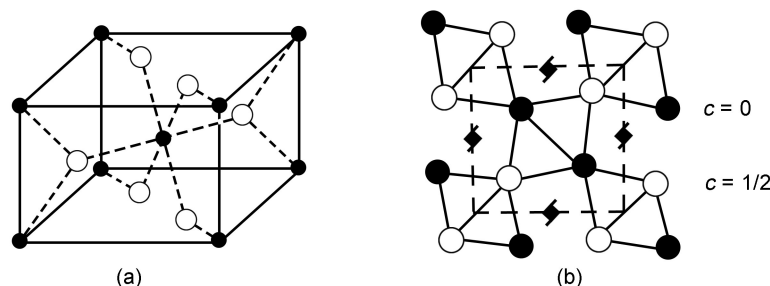


图3 金红石的结构

(a) 金红石的晶胞；(b) 沿 c 方向投影

在顶点及(I)、(II)、(III)处。若把点阵点放在顶点，(I)位置是否是点阵点呢？可以从两个角度考虑。一是看其周围3个C原子的排布。顶点位置的C左侧有2个C，右侧有1个；而(I)位置的C左侧有1个C，右侧有2个。环境不同，因此(I)位置不是点阵点。或者先假设其为点阵点，将其与顶点C原子连接形成一矢量，平移无法复原，同样可以判断(I)位置不是点阵点。再看(II)位置的C，很明显，其周围3个C原子的排布与顶点不同，也不是点阵点。(III)位置的C周围3个C原子的排布与顶点相同，但沿 c 方向看，顶点位置的C上下 $1/2$ 单位处有C原子，而(III)位置的C没有，环境也不同，所以也不是点阵点。因此，只有顶点位置是点阵点。这样，一个晶胞内有4个C原子，抽取出一个点阵点，所以结构基元是4个C原子。

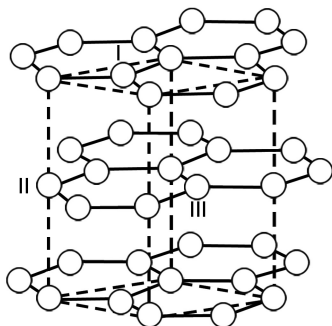


图4 六方石墨的结构

也可以从另一个角度理解石墨的结构。石墨层中由C—C键相连的2个C原子环境不同，所以，石墨层包含两类C原子。石墨层按ABAB……方式堆积形成六方石墨时，因为A层和B层的环境不同，所以，六方石墨就包含4类C原子，其结构基元就是4个C原子。若石墨层按ABCABC……方式堆积形成三方石墨，因为这种堆积方式中ABC层完全等价，所以三方石墨中包含两类C原子，其结构基元就是2个C原子，点阵型式为 hR (文献[1]第242页)。

在按照点阵—点阵单位—结构基元的顺序讲解完后，总结结构基元与点阵点的相互关系，使学生更好地掌握这部分内容。

第二章金属晶体的结构有一个独特的内容是金属原子堆积所形成的空隙。每一种堆积中空隙的种类、分布及空隙数目与金属原子数目的关系是重点，这可在一个晶胞内看(文献[1]第278页)。第三章离子晶体的结构就是将负离子看成密堆积结构，正离子填在这些空隙中。离子晶体这一部分内容的重点是离子半径与结构型式的关系，一方面由离子的半径可以推测其采取的结构型式，另一方面若实际结构与推测结构不相符，还可由此了解离子晶体中键型变异的情况。

总之，讲解晶体结构时抓住各个部分的特点和难点，突出重点，结合模型实习，可以更好地让学生掌握晶体结构的基本概念和知识，并用以分析各种具体晶体的结构。

参 考 文 献

- [1] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2008.
- [2] 林梦海, 林银钟. 结构化学. 北京: 科学出版社, 2004.
- [3] 李炳瑞. 结构化学. 多媒体版. 北京: 高等教育出版社, 2004.