

浅谈质心分数坐标在确定等径圆球密堆积空隙中的应用

张文静*, 汤华彪, 朱艳艳, 魏东辉, 刘春梅, 唐明生*

郑州大学化学与分子工程学院, 郑州 450001

摘要: 理解等径圆球密堆积的性质和特点是学习金属晶体结构和性质的基础, 密堆积中的空隙问题对学习和理解离子晶体的结构和性质非常重要。但晶体结构的多样性和复杂性, 导致这部分内容成为结构化学课程中讲解和学习的一个难点问题。本文将A1, A2, A3这三种最常见的密堆积结构为例, 详细介绍一种利用质心分数坐标计算推导密堆积结构中四面体和八面体空隙中心的方法, 以及如何通过坐标计算求解中心到顶点的距离和中心到堆积球面的最短距离。与立体几何方法相比较, 质心分数坐标法不仅更加简洁易学, 而且更有助于理解空隙在晶胞中的位置和分布问题。

关键词: 空隙; 分数坐标; 质心; 密堆积

中图分类号: G64; O6

Applications of Centroid Fractional Coordinates in Locating Interstices in Close Packings of Equal Spheres

ZHANG Wenjing*, TANG Huabiao, ZHU Yanyan, WEI Donghui, LIU Chunmei, TANG Mingsheng*

College of Chemical and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, P. R. China.

Abstract: Deep understanding of the nature and characteristics of close packings of equal spheres is fundamental for further study towards structure and property of metallic crystals. And the knowledge to number and distribution of various interstices in close packings of equal spheres is very important to help illustrate the structure and property of ionic crystals. However, the diversity and complexity of the crystal structures make it difficult in teaching and learning structural chemistry. In this paper, based on discussions on the three most common close packing models (A1, A2, A3), a method to locate centers of interstices according to calculating the centroid fractional coordinates (CFC) of particles constructing these interstices was introduced. In addition, the way using CFCs to calculate distance between vertex and interstice center and the shortest distance from interstice center to surface of the packing sphere was also illustrated in detail. Compared with the traditional solid geometry method, the CFC method is demonstrated to be much simpler, easier to learn, and most importantly, helpful for understanding number and distribution of various interstices in close packings.

Key Words: Interstice; Fractional coordinate; Centre of mass; Close packing

金属单质中的原子以金属键结合形成金属晶体, 在研究其结构时, 通常将这些原子近似看作密堆积的等径圆球^[1-3]。但是圆球在堆积时不可能将空间完全填满, 必然要留下空隙, 而明确这些空隙的位置、大小和分布对于深刻理解金属和离子晶体化合物的结构和性质十分重要^[4]。但是由于晶体化合物空间结构多种多样, 密堆积方式较为复杂, 对学者的空间想象力要求高, 导致确定空隙在晶

收稿: 2018-02-27; 录用: 2018-03-28; 网络发表: 2018-04-10

*通讯作者, Email: zhangwj@zzu.edu.cn; mstang@zzu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(21503191); 中国博士后科学基金(2015M572115)

胞中的确切位置成为这部分内容学习和讲解的一个难点问题。本文将介绍一种利用计算质心分数坐标方法确定空隙中心位置的简便方法。巧妙利用空间点的坐标计算可以有效地避免复杂的几何运算,更方便地确定各种等径圆球密堆积结构中空隙中心的位置、中心到顶点的距离以及空隙中心到球面的最短距离(也即空隙所能容纳小球的半径),为后续离子晶体结构的学习和讲解提供一种更为简洁的途径。

1 分数坐标和质心坐标

分数坐标是对晶体结构中各原子相对位置的一种描述方法。它的定义如下:晶胞中任意一点 P 的位置可以用向量 $\overrightarrow{OP} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$ 表示,其中 a, b, c 为晶胞参数, (x, y, z) 即称作 P 点的分数坐标(图 1)。依据分数坐标的规定,各分量的数值应该大于等于 0, 小于 1, 不能等于 1。但若 P 点位于晶胞顶点处或其它晶胞时,其坐标分量会出现等于甚至大于 1 的情况。为了方便讨论,在处理等径圆球密堆积问题时,我们允许分数坐标等于 1 甚至大于 1。

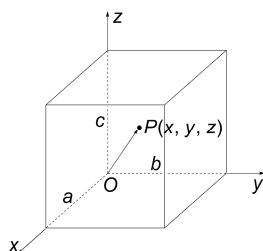


图 1 分数坐标示意图

质心是体系质量的中心,是体系被认为质量集中于此的一个假想点。设体系中有 n 个质点,质量分别为 $m_1, m_2, \dots, m_n$, 原点到质点的矢量分别为 $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$, 则体系质心的位置矢量定义为:

$$\vec{r} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \vec{r}_i}{\sum_{i=1}^n m_i}$$

若体系所有质点质量相等且为 m , 则上式转化为:

$$\vec{r} = \frac{m \sum_{i=1}^n \vec{r}_i}{nm} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \vec{r}_i$$

把位置矢量用坐标表示, 则有:

$$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$$

其中,

$$x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i; \quad y = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i; \quad z = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i$$

(x, y, z) 即为质心的坐标。

2 空隙中心坐标的推算

如前所述,等径圆球在作密堆积时不可能将空间完全填满,必然要留下空隙。但是有关这些空隙的位置、分布特点,多数教材选择直接在晶胞结构中画出,没有介绍具体的推导过程,这给学生学习造成了比较大的困难。有些教材给出了利用几何关系确定空隙中心的推导过程^[5],这种方法将构成空隙的等径圆球抽象成几何点,从晶胞中脱离,然后利用立体几何方法确定相关的距离和夹角等参数,但是这种方法推导过程较为复杂,并且不能给出空隙中心在晶胞中的具体位置,不利于学生深刻理解晶胞的结构。观察发现,等径圆球(质量相等)密堆积形成的空隙中心应该与其质心重合,依据这一特点,我们可以通过质心坐标的计算方法来推算晶胞中四面体和八面体空隙中心的分数坐标,并结合晶胞的对称性和点阵点的特性,实现清晰地理解空隙在晶胞中的位置和分布问题。下面我们以前三种最常见的等径圆球密堆积(A1、A2、A3型)结构为例,系统介绍利用立体几何和质心坐标两种方法确定空隙中心的具体过程,以便读者作对比分析。

2.1 A1型(立方最密堆积)

图 2(a)和 2(b)所示为 A1 型立方最密堆积的晶胞结构,其中黑色圆球(圆球用不同颜色表示仅是为了描述方便,它们代表的是相同类型的原子)给出了其中一个正四面体或正八面体空隙,下面我们分别介绍如何利用上述两种方法确定空隙的中心。

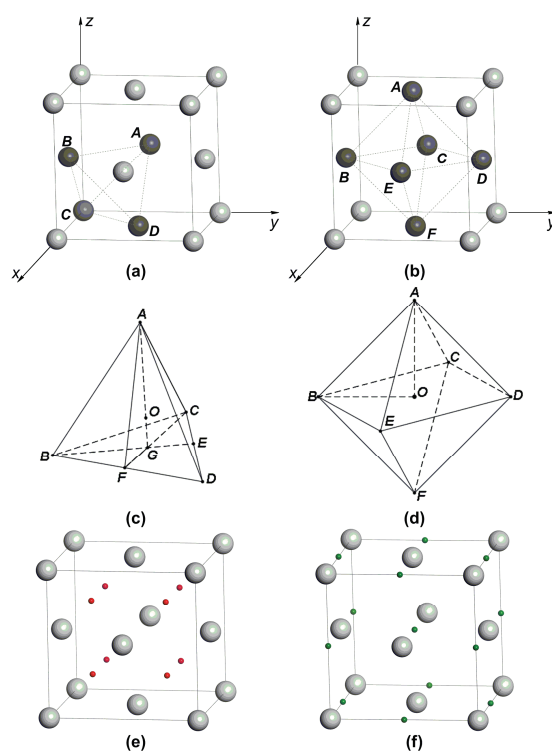


图 2 A1 型最密堆积中的四面体(a)和八面体空隙(b), 几何抽象图(c)和(d)及其中的空隙分布图(e)和(f)

2.1.1 立体几何法

将图 2(a)和 2(b)中黑色圆球看作几何点,可以抽象出图 2(c)和 2(d)所示的立体几何图。其中正多面体的顶点为球心位置,边长为圆球半径 R 的两倍, O 为空隙中心。

图 2(c)中, G 为底面三角形的中心,依据相关立体几何知识可知:

$$AF = \frac{\sqrt{3}}{2} AB = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 2R = \sqrt{3}R$$

$$GF = \frac{1}{3}CF = \frac{1}{3}AF = \frac{\sqrt{3}}{3}R$$

$$AG = (AF^2 - GF^2)^{\frac{1}{2}} = [(\sqrt{3}R)^2 - (\frac{\sqrt{3}}{3}R)^2]^{\frac{1}{2}} = \frac{2\sqrt{6}}{3}R \quad (1)$$

于是有中心 O 到顶点的距离为

$$AO = \frac{3}{4}AG = \frac{\sqrt{6}}{2}R \quad (2)$$

中心到底面的距离为

$$OG = \frac{1}{4}AG = \frac{\sqrt{6}}{6}R \quad (3)$$

中心到堆积球球面的最短距离 d 为

$$d = AO - R = \frac{\sqrt{6}}{2}R - R \approx 0.225R \quad (4)$$

这一结论非常重要。由此结果可知, 半径为 R 的等径圆球最密堆积结构中四面体空隙所能容纳的小球的最大半径为 $0.225R$, 这一结论很好地解释了典型二元离子晶体中阳离子的正四面体配位多面体中正负离子半径比的下限为 0.225。若晶胞的边长记作 a , 则有:

$$CD = 2R = \frac{\sqrt{2}}{2}a$$

$$R = \frac{\sqrt{2}}{4}a \quad (5)$$

此式为 A1 型最密堆积中堆积球的半径与晶胞参数的关系式。代入式(2)和式(4)有:

$$AO = \frac{\sqrt{6}}{2}R = \frac{\sqrt{3}}{4}a \quad (6)$$

$$d = \frac{\sqrt{6}}{2}R - R = (\frac{\sqrt{3}}{4} - \frac{\sqrt{2}}{4})a \quad (7)$$

有关正四面体空隙的讨论, 另外一种常用的方法是将四面体放在一个正立方体中, 将四面体的四个顶点分别置于立方体的相隔四个顶点。充分利用立方体的几何关系可以较容易理解空隙的一些性质。相关讨论请参见附录。

图 2(d)中所示的正八面体结构的中心到顶点的距离为

$$AO = OB = \frac{\sqrt{2}}{2}AB = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 2R = \sqrt{2}R \quad (8)$$

中心到球面的最短距离为

$$d = AO - R = \sqrt{2}R - R \approx 0.414R \quad (9)$$

同理, $0.414R$ 是半径为 R 的等径圆球最密堆积所形成的正八面体空隙所能容纳的小球的最大半径。 0.414 是典型的二元离子晶体中阳离子的正八面体配位多面体中正负离子半径比的下限。将式(5)代入式(8)和式(9)得:

$$AO = \sqrt{2}R = \frac{1}{2}a \quad (10)$$

中心到球面的最短距离为

$$d = \sqrt{2}R - R = (\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2}}{4})a \quad (11)$$

依据式(10)的结论容易想象, 该正八面体空隙中心即是晶胞的中心, 但是依据式(6)或式(7)难以直观地判断正四面体空隙中心在晶胞中的位置。而利用质心坐标法很容易解决这一问题。

2.1.2 质心坐标法

首先写出图 2(a)中 4 个黑色圆球的分数坐标: $A(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $B(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $C(0, 0, 0)$, $D(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, 然后计算四面体质心坐标的 3 个分量:

$$x = \frac{1}{4}(0 + \frac{1}{2} + 0 + \frac{1}{2}) = \frac{1}{4}$$

$$y = \frac{1}{4}(\frac{1}{2} + 0 + 0 + \frac{1}{2}) = \frac{1}{4}$$

$$z = \frac{1}{4}(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 0 + 0) = \frac{1}{4}$$

最后写出空隙中心 O 的坐标为 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 。依据坐标计算可以快速推算出中心到顶点的距离 AO 和中心到球面的最短距离 d :

$$AO = [(0 - \frac{1}{4})^2 + (\frac{1}{2} - \frac{1}{4})^2 + (\frac{1}{2} - \frac{1}{4})^2]^{\frac{1}{2}} a = \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

$$d = AO - R = \frac{\sqrt{3}}{4} a - \frac{\sqrt{2}}{4} a$$

结论与几何法所得结论一致。

对于八面体空隙, 同样首先写出构成空隙的各原子的分数坐标: $A(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$, $B(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $C(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $D(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$, $E(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $F(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, 然后计算质心坐标的 3 个分量:

$$x = \frac{1}{6}(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 0 + \frac{1}{2} + 1 + \frac{1}{2}) = \frac{1}{2}$$

$$y = \frac{1}{6}(\frac{1}{2} + 0 + \frac{1}{2} + 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}) = \frac{1}{2}$$

$$z = \frac{1}{6}(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 0) = \frac{1}{2}$$

最后写出空隙中心 O 的分数坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 。显然, 八面体空隙中心与晶胞中心重合, 与几何法结论一致。利用坐标计算求出 A 、 O 两点间的距离即为中心到顶点的距离:

$$AO = [(\frac{1}{2} - \frac{1}{2})^2 + (\frac{1}{2} - \frac{1}{2})^2 + (1 - \frac{1}{2})^2]^{\frac{1}{2}} a = \frac{1}{2} a$$

中心到球面的最短距离为

$$d = AO - R = (\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2}}{4}) a$$

容易看出, 立体几何法推导过程非常复杂, 且空隙模型与晶胞模型脱离, 不能明确给出空隙中心在晶胞中的具体位置; 而质心坐标方法不仅简单易学, 且推导过程始终利用圆球在晶胞中的位置坐标, 通过计算结果可以直观判断空隙中心在晶胞中的位置。掌握这一点对于学习空隙中心在晶胞

中的分布情况至关重要。若已知其中一个空隙的坐标,即可以利用晶胞的对称性和点阵点的特点推导出其它空隙的分数坐标。如图 2(e)所示,依据上述讨论已知其中一个四面体空隙中心的分数坐标是 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$,利用平行于 xz 晶面且平分晶胞的镜面对称操作即可推导出下方另一个空隙的坐标为 $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$,再通过平行于 yz 晶面且平分晶胞的镜面反映可得下方最后两个空隙的坐标分别为 $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 和 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$,最后通过垂直于 z 轴平分晶胞的镜面的反映操作容易写出上方 4 个空隙的坐标分别为 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ 。有关八面体空隙的推导主要运用了点阵点的特性。如图 2(f)所示,已知位于晶胞中心的空隙坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$,依据点阵点的性质可知,将该点沿向量 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 平移亦应有一个同样的空隙,该空隙的坐标为 $(1, 1, \frac{1}{2})$ (一般写作 $(0, 0, \frac{1}{2})$),即为与 z 方向平行的棱心处的空隙中心坐标。类似地,将位于晶胞中心的空隙沿向量 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 和 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 平移即可得到与 x 和 y 方向平行的棱心处的空隙中心坐标分别为 $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$ 。这种利用坐标的对称操作和点阵点的平移操作推导空隙中心的方法为学习和讲解有关晶胞中的多面体空隙数目和分布问题提供了一种非常简洁易懂的途径。

2.2 A2 型(体心立方密堆积)

A1 型密堆积中的多面体空隙均为正多面体空隙,而 A2 型密堆积中的空隙多面体边长不相等,均为变形多面体(图 3(a)和 3(b)),利用立体几何方法求解将更为困难,而质心坐标方法的推导步骤依然不变,具体如下:

2.2.1 立体几何法

结合图 3(a)和图 3(c)可以看出,变形四面体中, $AB=CD=a$, 其它边长均为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$, 于是有

$$AE = [AD^2 - (\frac{1}{2}CD)^2]^{\frac{1}{2}} = [(\frac{\sqrt{3}}{2}a)^2 - (\frac{1}{2}a)^2]^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{2}}{2}a$$

$$GE = \frac{1}{3}BE = \frac{1}{3}AE = \frac{\sqrt{2}}{6}a$$

$$AG = [AE^2 + (GE)^2]^{\frac{1}{2}} = [(\frac{\sqrt{2}}{2}a)^2 + (\frac{\sqrt{2}}{6}a)^2]^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{5}}{3}a$$

空隙中心到四面体空隙顶点的距离为

$$AO = \frac{3}{4}AG = \frac{3}{4} \cdot \frac{\sqrt{5}}{3}a = \frac{\sqrt{5}}{4}a \quad (12)$$

A2 型堆积是一种非最密堆积,圆球只在 C_3 轴(体对角线)方向上相互接触,因此有如下关系式成立:

$$\frac{\sqrt{3}}{2}a = 2R \quad (13)$$

从而可得中心到球面的最小距离为

$$d = AO - R = \frac{\sqrt{5}}{4} \cdot \frac{4}{\sqrt{3}} R - R \approx 0.291R \quad (14)$$

对于图 3(d)所示的八面体空隙，中心与晶胞底面中心重合，容易看出中心到顶点的距离不全部相同：

$$AO = \frac{1}{2}a = \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{\sqrt{3}} R = \frac{2\sqrt{3}}{3} R \quad (15)$$

$$OE = \frac{\sqrt{2}}{2}a = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{4}{\sqrt{3}} R = \frac{2\sqrt{6}}{3} R \quad (16)$$

因此八面体空隙中心到球面的最小距离应该是空隙中心沿短轴 AF 到球面的距离：

$$d = AO - R = \frac{2\sqrt{3}}{3} R - R \approx 0.154R \quad (17)$$

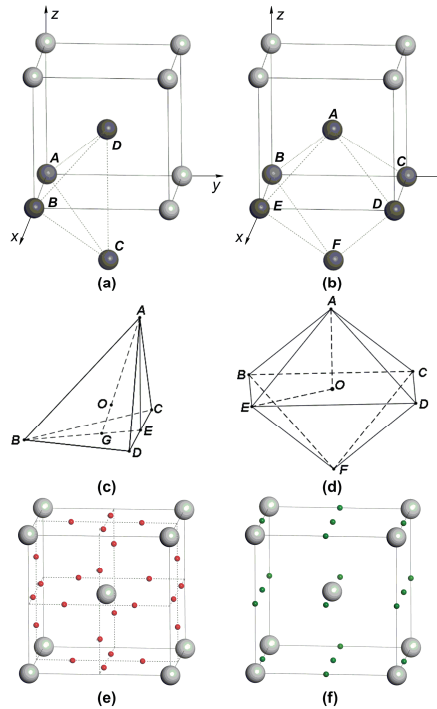


图 3 A_2 型密堆积中的四面体(a)和八面体空隙(b)，几何抽象图(c)和(d)以及其中的空隙分布图(e)和(f)

2.2.2 质心坐标法

从图 3(a)可以看出，构成四面体空隙的四个顶点的坐标分别为： $A(0,0,0)$ ， $B(1,0,0)$ ， $C(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ ， $D(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ，因此空隙中心的坐标为 $O(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)$ 。知道了这一坐标，结合晶胞的对称性和对称操作以及晶胞中点阵点的特性，即可很容易理解教材中^[6]给出的空隙的分布问题(具体步骤可参考 A_1 型密堆积中相关讨论)。中心到顶点的距离即为 A 、 O 两点间的距离：

$$AO = [(0 - \frac{1}{2})^2 + (0 - \frac{1}{4})^2 + (0 - 0)^2]^{\frac{1}{2}} a = \frac{\sqrt{5}}{4} a$$

构成八面体空隙的顶点的坐标分别为: $A(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $B(0, 0, 0)$, $C(0, 1, 0)$, $D(1, 1, 0)$, $E(1, 0, 0)$, $F(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$, 因此空隙中心的坐标为 $O(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, 即位于晶胞底面的中心处。中心到顶点的距离分别为:

$$AO = [(\frac{1}{2} - \frac{1}{2})^2 + (\frac{1}{2} - \frac{1}{2})^2 + (\frac{1}{2} - 0)^2]^{\frac{1}{2}} a = \frac{1}{2} a$$

$$OE = [(1 - \frac{1}{2})^2 + (1 - \frac{1}{2})^2 + (0 - 0)^2]^{\frac{1}{2}} a = \frac{\sqrt{2}}{2} a$$

空隙中心到球面的最小距离与立体几何法相同, 此处不再赘述。

2.3 A3 型(六方最密堆积)

2.3.1 立体几何法

A3 型等径圆球密堆积是最密堆积, 形成的空隙均为正多面体空隙, 立体几何法抽象的模型与 A1 型相同(图 2(c)和(d)), 因此有关立体几何法推算空隙的具体过程此处不再赘述。但是需要注意的是, A3 型六方最密堆积中晶胞参数 a 与等径圆球半径 R 的关系($a = 2R$)与 A1 型立方最密堆积($R = \frac{\sqrt{2}}{4} a$)中不同, 因此在用晶胞参数表示中心到顶点的距离等几何量时的结果也有差异。

A3 型晶胞中四面体空隙中心到顶点的距离和中心到球面的最短距离分别为

$$AO = \frac{\sqrt{6}}{2} R = \frac{\sqrt{6}}{4} a \quad (18)$$

$$d = \frac{\sqrt{6}}{2} R - R = (\frac{\sqrt{6}}{4} - \frac{1}{2}) a \quad (19)$$

八面体空隙中心到顶点的距离和中心到球面的最短距离分别为

$$AO = \frac{\sqrt{2}}{2} a \quad (20)$$

$$d = \sqrt{2} R - R = (\frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{1}{2}) a \quad (21)$$

2.3.2 质心坐标法

质心坐标法推导过程依然不变。结合图 4(a)中黑色圆球所示, 首先写出构成四面体空隙的 4 个顶点的分数坐标: $A(0, 0, 0)$, $B(1, 0, 0)$, $C(1, 1, 0)$, $E(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$, 然后计算得出空隙中心的分数坐标为 $O(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8})$ 。同理可以写出图 4(b)中黑色圆球所示的八面体空隙 6 个顶点的分数坐标: $A(0, 0, 0)$, $C(1, 1, 0)$, $D(0, 1, 0)$, $E(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$, $F(\frac{2}{3}, \frac{4}{3}, \frac{1}{2})$, $G(-\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$, 进而推算出空隙中心的分数坐标为 $O(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$ 。依据六方晶胞的对称性特点, 就容易理解六方晶胞中空隙的数目和分布等问题^[6](具体步骤可参考 A1 型密堆积中相关讨论)。需要特别指出的是, 由于六方晶胞的晶胞参数 γ 不等于 90° ,

即分数坐标的三个分量 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 所形成的坐标系不是直角坐标系, 且有晶胞参数 $c:a = \frac{2}{3}\sqrt{6}$ (参见式(1)或文献[5])。因此在求中心到顶点的距离时需要首先对坐标进行转换。从图 4(a)中容易看出, 分数坐标的三个分量与直角坐标系的三个分量之间满足如下关系:

$$\begin{aligned} a &= x \\ b &= -\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ c &= \frac{2}{3}\sqrt{6}z \end{aligned}$$

于是在直角坐标系中, 四面体空隙 4 个顶点的坐标分别为 $A(0,0,0)$, $B(1,0,0)$, $C(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$, $E(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\sqrt{6}}{3})$, 由此推算空隙中心的坐标为 $O(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\sqrt{6}}{12})$ 。因此四面体空隙中心到顶点的距离为

$$AO = [(0 - \frac{1}{2})^2 + (0 - \frac{\sqrt{3}}{6})^2 + (0 - \frac{\sqrt{6}}{12})^2]^{\frac{1}{2}} a = \frac{\sqrt{6}}{4} a = \frac{\sqrt{6}}{2} R$$

与上述 A1 型晶胞中所得结果相等(见式(2))。

同理, 八面体空隙 6 个顶点在直角坐标系中的坐标分别为 $A(0,0,0)$, $C(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$, $D(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$, $E(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\sqrt{6}}{3})$, $F(0, \frac{2\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{6}}{3})$, $G(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\sqrt{6}}{3})$, 质心的坐标为 $O(0, \frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{6}}{6})$ 。据此可以求出空隙中心到顶点的距离为

$$AO = [(0 - \frac{1}{2})^2 + (0 - \frac{\sqrt{3}}{6})^2 + (0 - \frac{\sqrt{6}}{6})^2]^{\frac{1}{2}} a = \frac{\sqrt{2}}{2} a = \sqrt{2} R$$

与上述 A1 型晶胞中所得结果相等(见式(8))。

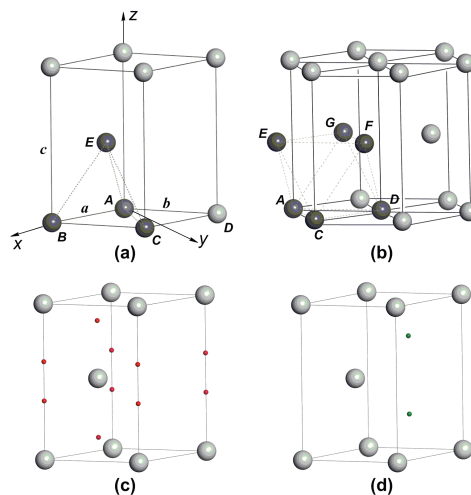


图 4 A3 型最密堆积中的四面体(a)和八面体空隙(b)及对应的空隙分布图(c)和(d)

3 结语

本文详细介绍了利用质心坐标的计算方法确定等径圆球密堆积结构中的四面体和八面体空隙中心的方法。分数坐标提供了对晶体结构的另一种简洁描述, 将空隙中心用分数坐标表示, 结合利用

晶胞的对称性和点阵点的特性,有助于人们更清晰地理解空隙在晶胞中的分布情况;将分数坐标转换为笛卡尔直角坐标,可以很容易地求解空隙中心到顶点的距离和空隙中心到等径圆球球面的最小距离等相关物理量,这对后续离子晶体结构的学习有很大帮助。该方法推导过程简单易学,希望对人们学习相关内容有所帮助。

补充材料: 可通过链接 dx.doi.org/10.3866/PKU.DXHX201802035 免费下载。

参 考 文 献

- [1] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第 5 版. 北京: 北京大学出版社, 2017: 292–296.
- [2] 麦松威, 周公度, 李伟基. 高等无机结构化学. 第 2 版. 北京: 北京大学出版社, 2006.
- [3] 林梦海, 谢兆雄. 结构化学. 第 3 版. 北京: 科学出版社, 2014: 209–215.
- [4] 高剑南. 化学教学, **2009**, No.10, 8.
- [5] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第 5 版. 习题解析. 北京: 北京大学出版社, 2017: 162–165.
- [6] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第 5 版. 北京: 北京大学出版社, 2017: 295–296.