
第二章 晶体构造理论

2.1 点阵和平移群

晶体的结构、形态、性质上的千差万别，取决于构成晶体的微粒(原子、分子、离子及它们组成的复杂的基团)的种类的不同，和取决于这些微粒在空间的排列方式的不同。

本节主要讨论的是晶体中微粒的排列方式问题，因此可以抛开构成这些微粒的具体的物质内容(原子、分子、离子及基团)，把微粒抽象成几何学上的点。称之为结点。这些结点在空间的规则排列的列阵就称点阵。当把点阵上结点的位置安放上具体的物质微粒(称结构基元)，就构成了具体的晶体结构。

点阵：结点在三维空间中规律排列的列阵。

直线点阵(一维)

平面点阵(二维)

空间点阵(三维)

1、 直线点阵

什么是直线点阵？

等距离的无限多的结点组成的单维列阵。

$$\overrightarrow{OA} = \vec{a}$$



图2.1.1 直线点阵

直线点阵可以由一组使点阵复原的素向量和复向量来表示，称平移群，上图表示的直线点阵的平移群可以写成

$T_m = m\vec{a}$
($m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$), 它是点阵的代数表达式。

点阵和平移群有如下的**对应关系**:

- (1) 从点阵中某一点指向点阵中其它点的向量为平移群所包括无遗。 **向量→表达式**
- (2) 以点阵中任意点为起点时，平移群中的每一个向量都指向点阵中的一个点。 **表达式→向量**

点阵和平移群是一一对应的关系，
 否则，点阵和平移群有一者错了，或是二者都错了。



图 2.1.2 非直线点阵结构

$$\overrightarrow{OA} = a$$

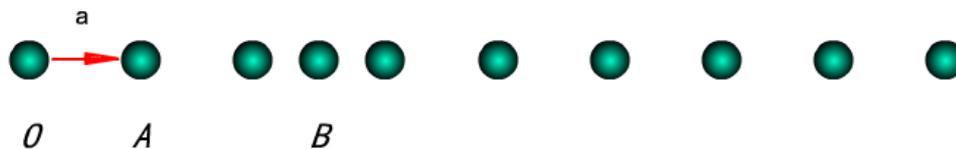


图 2.1.4 非直线点阵结构



图 2.1.4 平移群选错

2、平面点阵

什么是平面点阵(二维点阵)?

在一个平面上, 由一组平行等距的直线点阵构成的二维点阵。

素单位: O、A、B不在同一直线上 $\vec{a} = \overrightarrow{OA}$ $\vec{b} = \overrightarrow{OB}$
 \vec{a}, \vec{b} 构成的平行四边形内摊到一个结点 $1/4 \times 4$

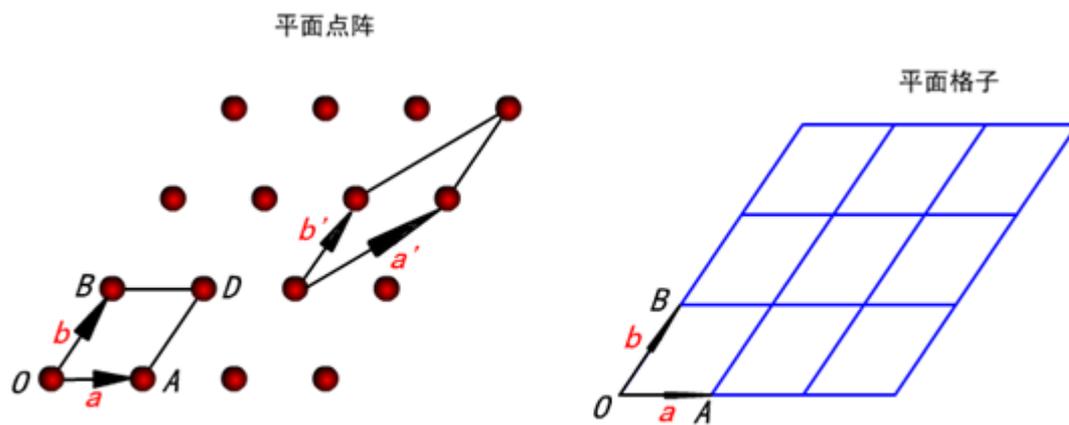


图 2.1.5 平面点阵结构

复单位： A、B、O不相邻

平行四边形内推到两个或两个以上结点
构成复单位。

$$\vec{T}_{mn} = m\vec{a} + n\vec{b}$$

平面点阵的平移群

($m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$) 平面点阵也称平面格子。

3、空间点阵

什么是空间点阵(三维点阵)?

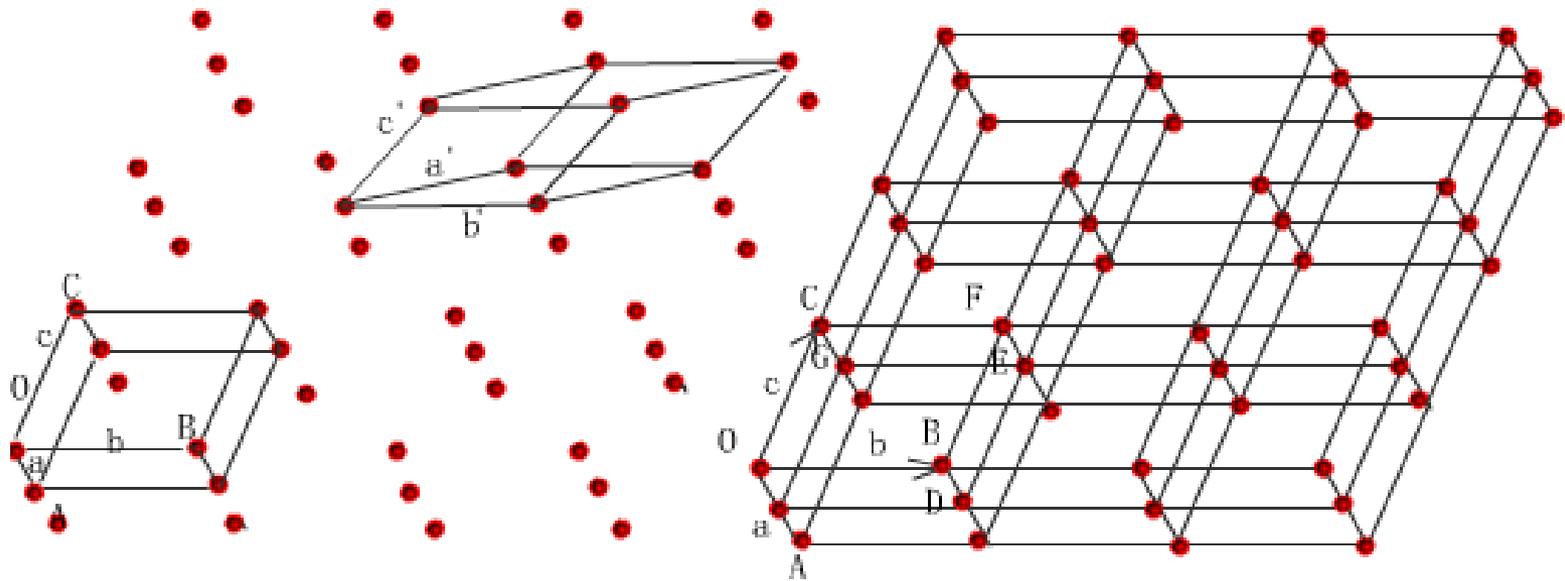
一组平行等距的平面点阵构成的三维列阵。

O点与点A、B、C是最近邻的三个点, \vec{a} 、 \vec{b} 、 \vec{c} 为素向量, 三个素向量构成的平行六面体内只摊到一个结点, 称其为**空间点阵的素单位**。

空间点阵的平移群为: $\overrightarrow{T}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$

(m,n,p=0, ±1, ±2, ±3.....)

空间点阵也称为空间格子。



注：在固体物理教材书中，习惯上将空间点阵的平行六面体的素单位称为**原胞**，将对应的素向量称为**原基矢量**或**初基矢量**。

结论归纳如下:

什么是点阵?

一组按连结其中任何两点的向量进行平移后而能复原的点。 (几何/形象)

什么是平移群?

能使一个点阵复原的全部平移形成的一个平移群。 (数学/抽象)

平移群的重要性质: 属于某平移群(T_{mnp})的任何二向量(T_1 、 T_2)之和或之差也属于该平移群。

(群的封闭性)

2.2 十四种空间点阵形式

为了比较和研究点阵形式方便，一般情况只需研究点阵中的一个空间格子中结点的分布方式就可以了。

由于对同一空间点阵，划分空间格子的方式是多种多样的。为使点阵和点阵中选取的格子之间具有一一对应的关系，人们对在点阵中选择的单位平行六面体格子作了一些规定。

**** 三条规定**

- 1) 所选取的平行六面体的外形应能充分反映空间点阵的对称性；**(对称性高)**
- 2) 在满足1)条件下，应使平行六面体中的各个棱间夹角尽可能等于直角；**(多直角)**
- 3) 在满足1)2)条件下，平行六面体的**体积最小**；

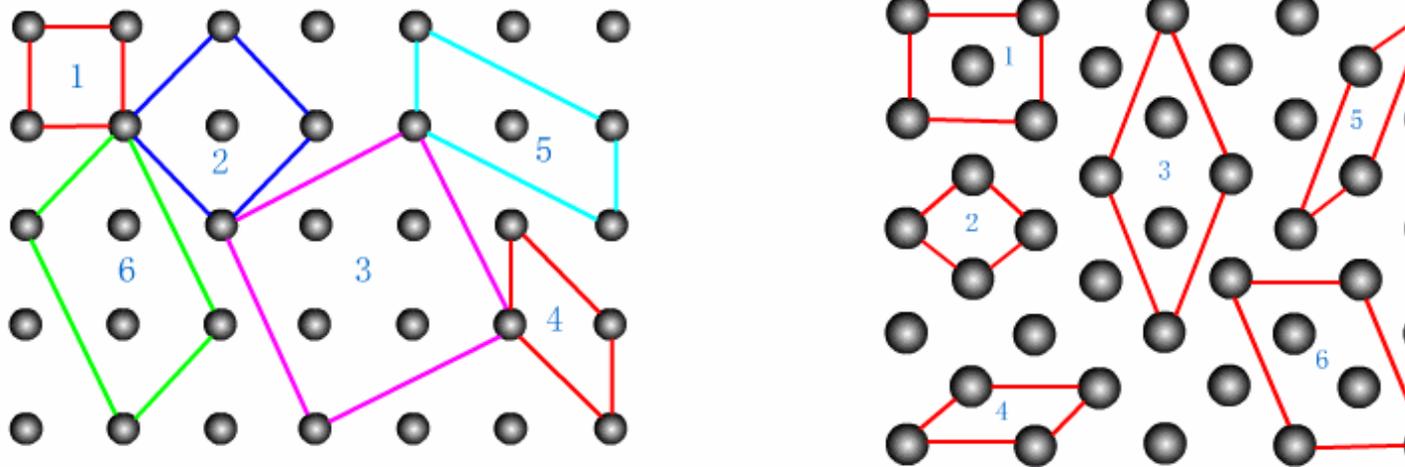


图2.2.1 平面点阵中的平行四边形

空间平行六面体六个参数的定义

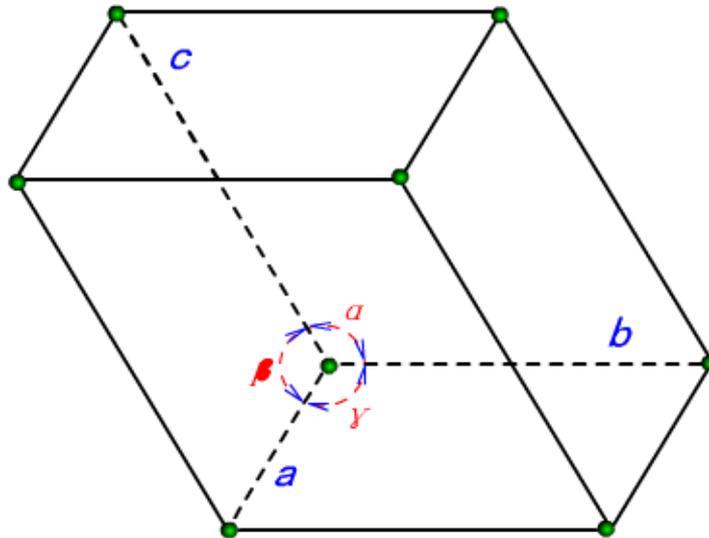


图 2.2.2 单位平行六面体

七个晶系的划分

晶系名称	点阵常数特征		
(1) 立方 (等轴) 晶系	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P. I. F
(2) 四方 (正交) 晶系	$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P. I
(3) 正交 (斜交) 晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P. I. C. F
(4) 三方 (菱面) 晶系	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R
(5) 六方 (六角) 晶系	$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	P (C)
(6) 单斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	C. P
(7) 三斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

P代表简单格子

I代表体心格子

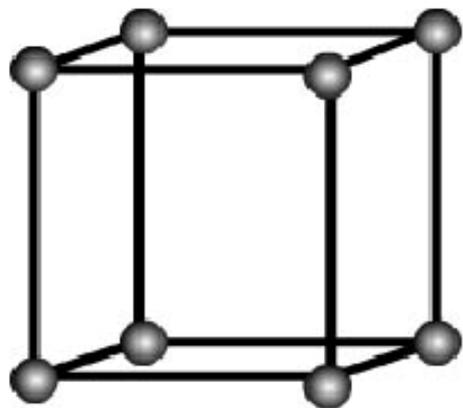
F代表面心格子

C底心格子

十四种空间点阵型式(十四种布喇菲格子)的介绍

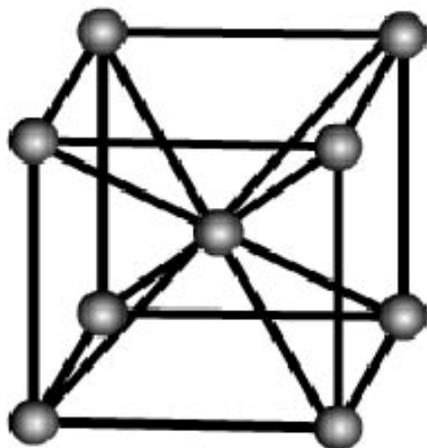
(1) 立方(等轴)晶系: $a=b=c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ P. I. F

简单立方格子



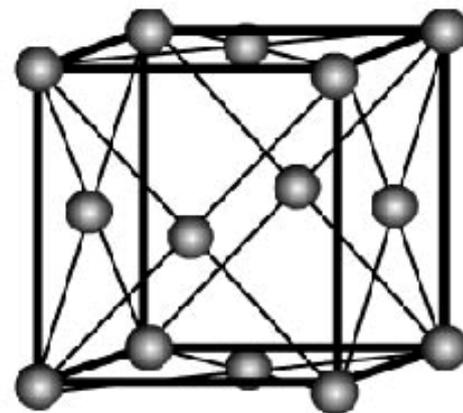
立方P

体心立方格子



立方I

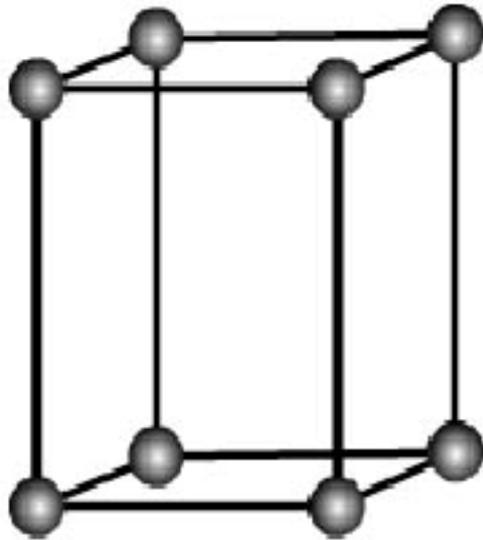
面心立方格子



立方F

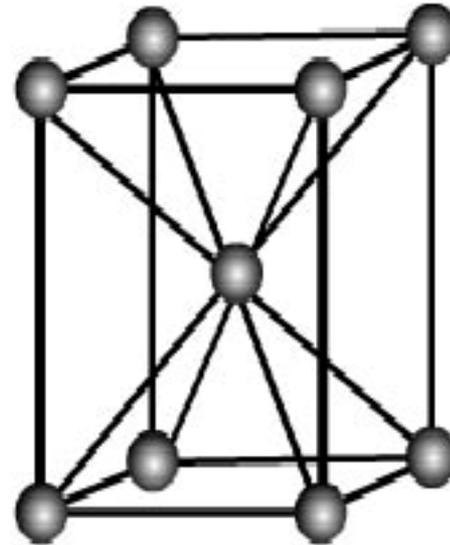
(2) 四方 (正交) 晶系 $a=b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ P. I

简单四方



四方P

四方体心

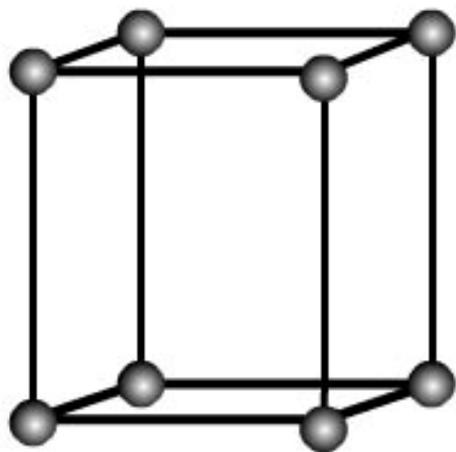


四方I

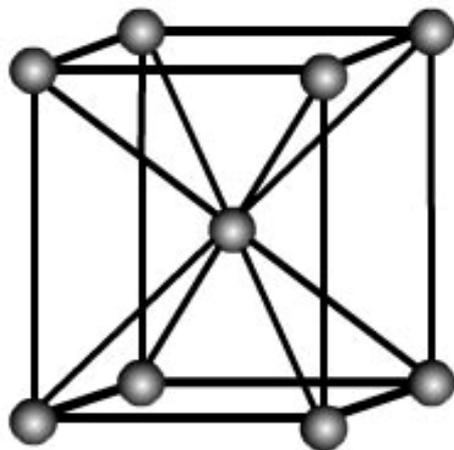
(3) 正交(斜面)晶系 $a \neq b \neq c$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

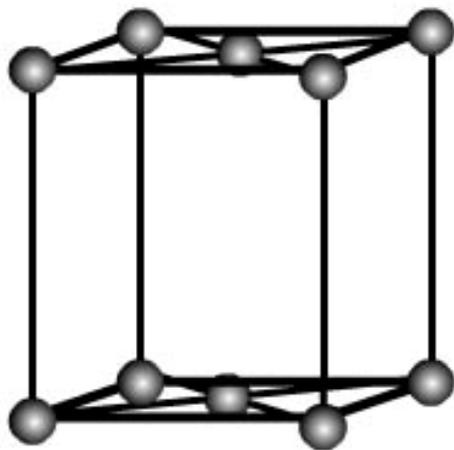
P. I. C. F



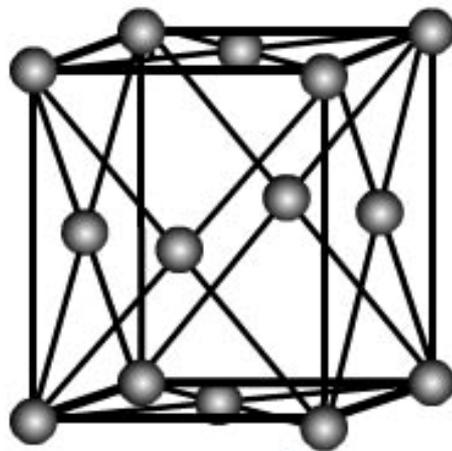
正交P



正交I



正交C

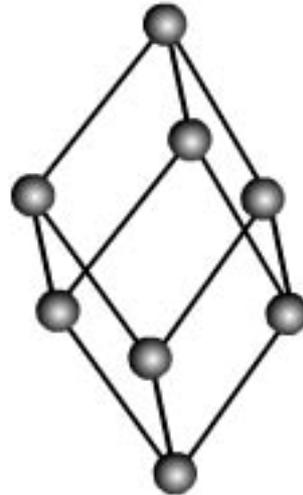


正交F

(4) 三方(菱面)晶系 $a=b=c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ R

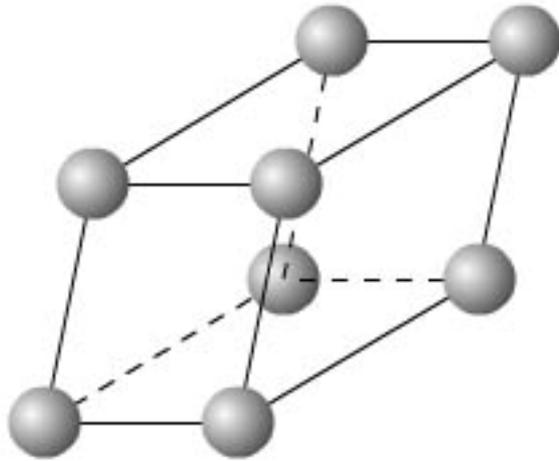
$a=b=c$ $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$ 是三方吗? 立方面心

$a=b=c$ $\alpha = \beta = \gamma = 109^\circ 28'$ 是三方吗? 立方体心

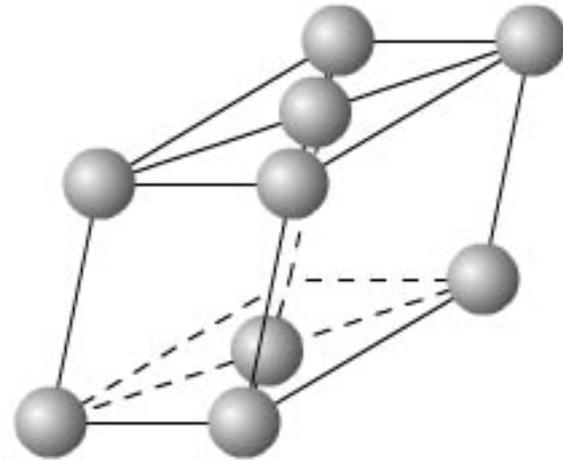


三方R

(5) 单斜晶系 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ C. P



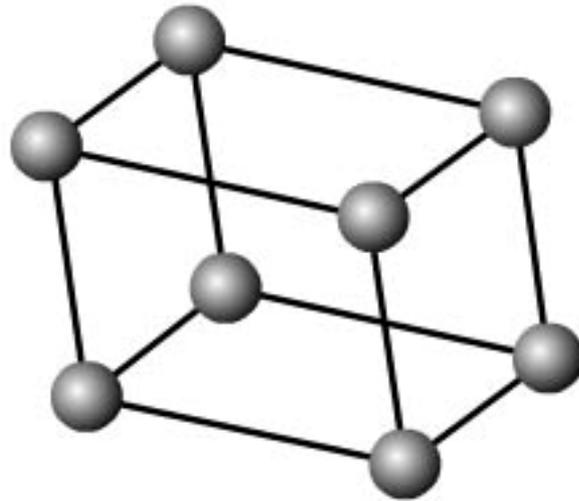
单斜P



单斜C

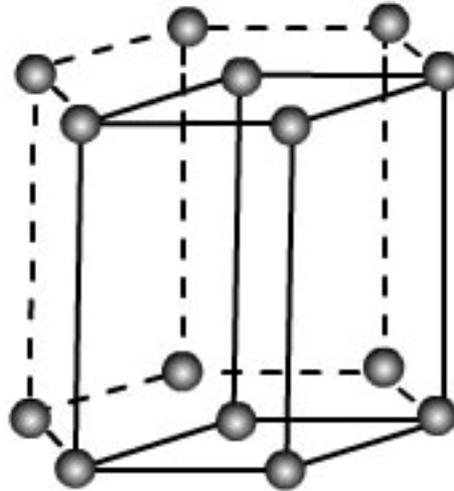
(6) 三斜晶系

$$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ \quad P$$

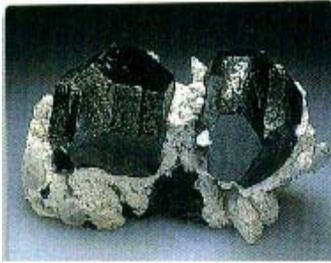


三斜P

(7) 六方 (六角) 晶系 $a=b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ P (C)



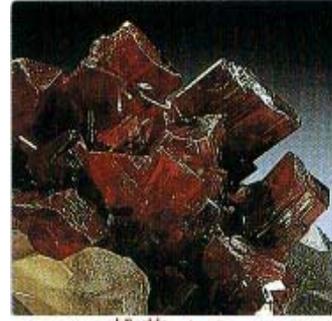
六方P or C



闪锌矿 $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$
立方晶系



黄铜矿 CuFeS_2
四方晶系



雄黄 AsS
单斜晶系



雌黄 Ag_2S_3
单斜晶系



辰砂 HgS
六方晶系



辉锑矿 Sb_2S_3
斜方晶系



黄铁矿 FeS_2
立方晶系



金红石 TiO_2
四方晶系

金刚砂 Al_2O_3
三方晶系



红宝石

蓝宝石



赤铁矿 Fe_2O_3
六方晶系



尖晶石 MgAl_2O_4
立方晶系



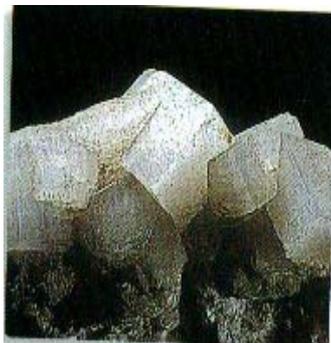
金绿玉 BeAl_2O_4
斜方晶系



萤石 CaF_2
立方晶系



白铅矿 PbCO_3
斜方晶系



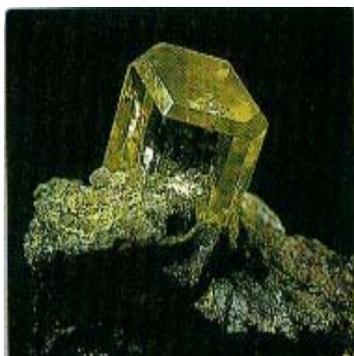
岩盐 NaCl
立方晶系



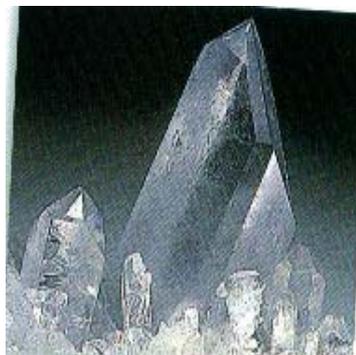
方解石 CaCO_3
三方晶系



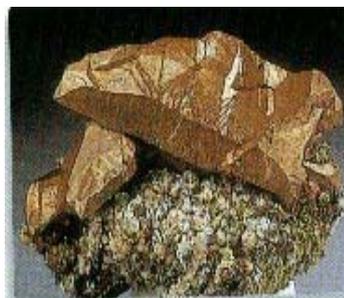
硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
单斜晶系



黄铅矿 $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$
六方晶系



天青石 SrSO_4
斜方晶系



铜 Cu
立方晶系



赤铁矿 PbCrO_4
单斜晶系



石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
单斜晶系



白钨矿 CaWO_4
四方晶系



钼铅矿 PbMoO_4
四方晶系



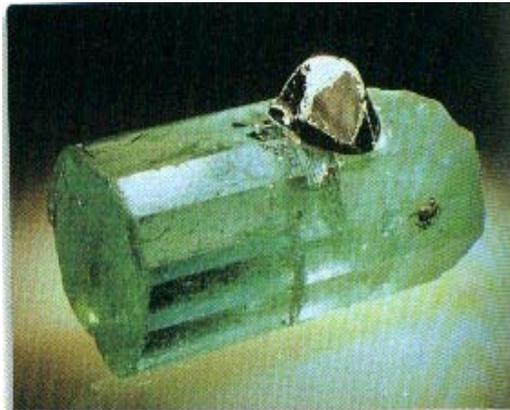
橄榄石族 $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{SiO}_4$
斜方晶系



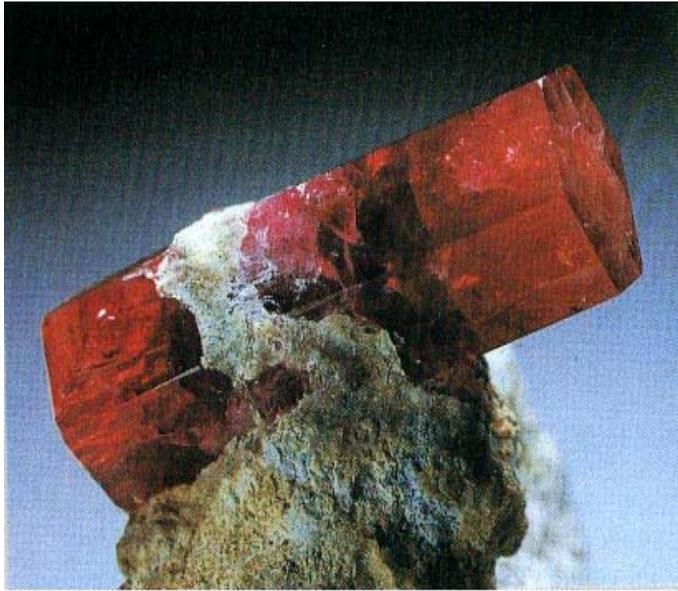
黄玉 $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$
斜方晶系



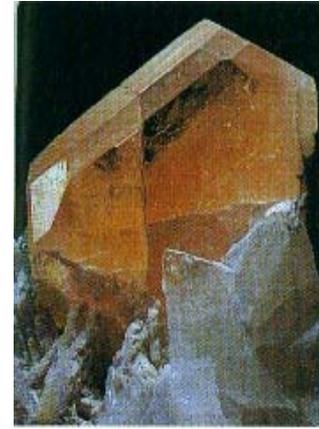
绿帘石 $\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2(\text{SiO}_3)_4(\text{OH})$
单斜晶系



绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
六方晶系



瑰宝石
六方晶系



黄宝石
立方晶系



银 Ag
立方晶系



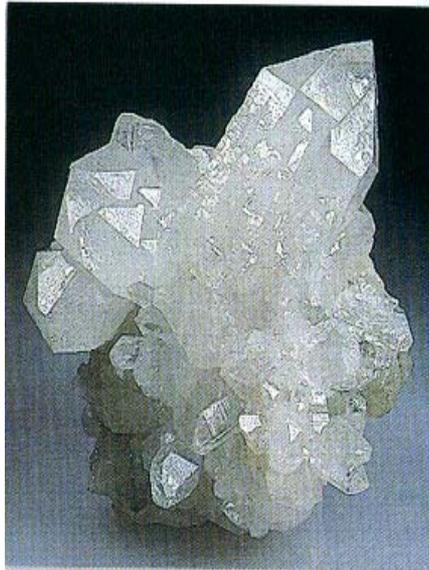
碧綠玉
立方晶系



石英 SiO_2 紫水晶
立方晶系



微斜长石 KAlSi_3O_8
三斜晶系



石英 SiO_2 乳白色石英
立方晶系



石英 SiO_2 烟雾石英
立方晶系



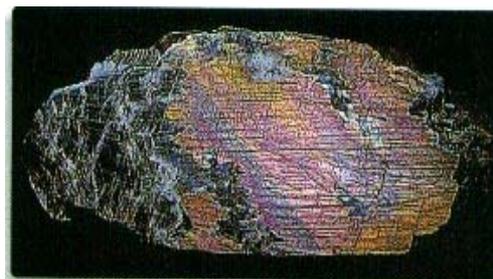
石英 SiO_2 玫瑰石英
立方晶系



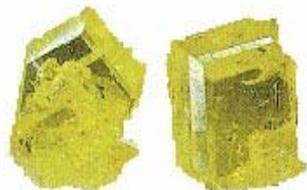
方铅矿 Pbs
立方晶系



钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
三斜晶系



闪光拉长石 $(\text{Ca, Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$
三斜晶系



硫磺 S
斜方晶系



钻石 C
立方晶系



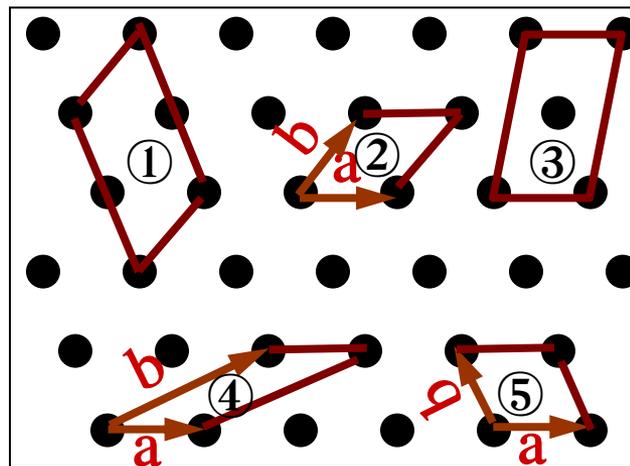
石墨 C
六方晶系

二维平面点阵 平面格子

平行四边形单位的结点数

计算平行四边形单位的结点数原则：

结点被几个格子共同占有，计算个数的时候就要除以几。



二维点阵划分格子的方法多种多样。其中结点数为1的平行四边形单位称作**素单位**。结点数大于1的平行四边形单位称作**复单位**。

素单位是一个格子的最小重复单元，在具体晶体中最小重复单元称作**原胞**。因此素单位与原胞大小形状相同。选择不唯一。

例：②、④、⑤格子中占有结点数为1个，为素单位。

例：①、③格子中占有结点数为2个，为复单位。

§ 2.2 布拉菲格子

目前格子划分方法已形成广泛的共识（三原则）：

- ①首先，所选取单位的外形应能尽量反映点阵的对称性；
(对称性高)
- ②之后，使所选单位各棱(边)间夹角尽可能等于直角；
(多直角)
- ③最后，所选单位占空间最小；(空间小)

如此选择单位而确立的格子，称作**布拉菲在格子的**。



十四种布拉菲格子

立方晶系：简单立方、面心立方、体心立方

四方晶系：简单立方、体心立方

正交晶系：简单正交、面心正交、体心正交、
底心正交

三方晶系：简单三方

单斜晶系：简单单斜、底心单斜

三斜晶系：简单三斜

六方晶系：体心六方

三维布拉菲格子汇总表

	简单P	体心I	面心F	底心C
立方				?
四方			?	?
正交				
三方		?	?	?
六方		?	?	
单斜			?	?
三斜		?	?	?

一、立方晶系：简立方格子、面心立方格子、体心立方格子 为何没有底心立方？

可划为体积更小的简四方，该简四方格子与原来的底心立方具有相同的对称性，而体积仅仅是原来的 $1/2$ 。

问题：对称性降低了吗？

二、四方晶系：简四方格子、体心四方格子

为何没有面心四方格子和底心四方格子？

- 1、四方面心格子可划为体积更小的四方体心格子，体积是原来的 $1/2$
- 2、四方底心格子可划为体积更小的简四方格子，体积是原来的 $1/2$

三、正交晶系：简单正交格子、体心正交格子、底心正交格子、面心正交格子

四、**三方晶系：简三方**(相当于立方晶系对角外拉、内推)

为何没有底心三方、体心三方、面心三方格子？

可划为体积更小的简三方

五、**单斜晶系：简单单斜、底心单斜**(相当于正交晶系侧推)

为何单斜底心格点不能安放在一对平行四边形的侧面上？

可划为体积更小的三斜简单格子

六、**三斜晶系：简单三斜**

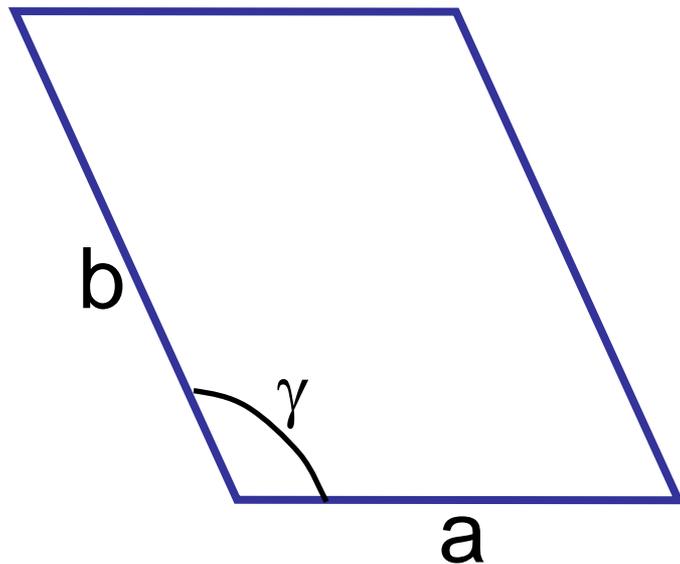
七、**六方晶系：体心六方**(简六方)

为何六方简单格子不可以为四个简四方格子？

六方晶系独有六重对称轴

补充: 平面点阵的布拉菲格子

平面格子中平行四边形单位的参数表示



二维布拉菲格子中单位平行四边形的参数表示 a 、 b 、 γ ，被我们称作二维晶体的**点阵常数(晶体常数)**。

由于平面点阵的对称性不同，按照三原则(对称性高、多直角、面积小) 所选择的平行四边形单位按照对称性不同有四种几何外形：称为**四个平面晶系**



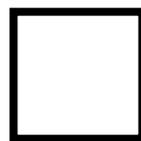
斜形平面晶系

$$a \neq b, \gamma \text{ 任意}$$



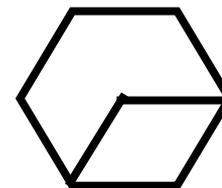
矩形平面晶系

$$a \neq b, \gamma = 90^\circ$$



正形平面晶系

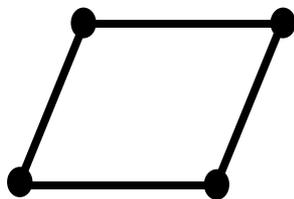
$$a = b, \gamma = 90^\circ$$



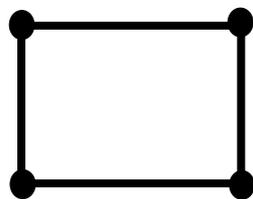
三角/六方平面晶系

$$a = b, \\ \gamma = 60/120^\circ$$

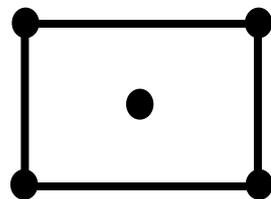
考虑结点分布的不同共有五种形式：**五种平面布拉菲格子**



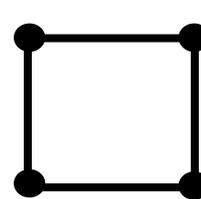
斜形格子



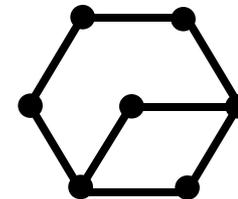
简单矩形格子



有心矩形格子



方形格子



六角形格子

2.3.1 晶体点阵结构

面心立方格子 Cu、Ag、Au、Pt、Pb、In、 γ -Fe

体心立方格子 Na、V、Mo、W、 α -Fe

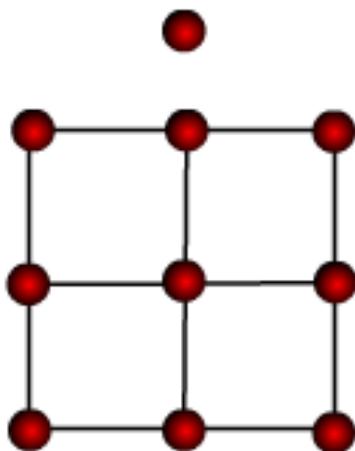
格点→基元→能够构造出成千上万种化合物→晶体

什么是**结构基元**？

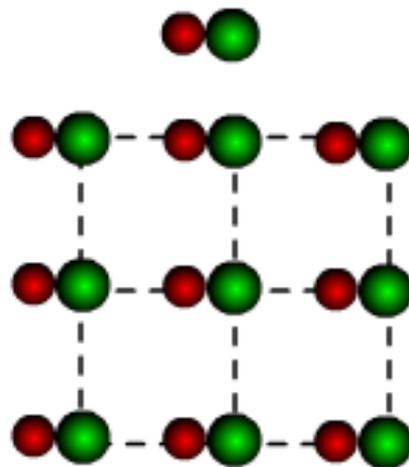
对应于一个结点的若干个质点的组合

结构基元是千差万别的，每一种布喇菲格子可以构成无限多种晶体结构

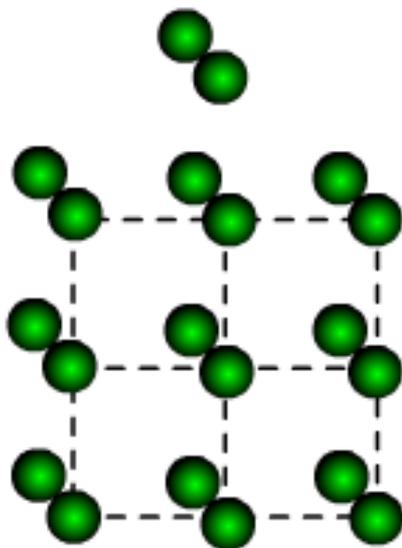
结构基元



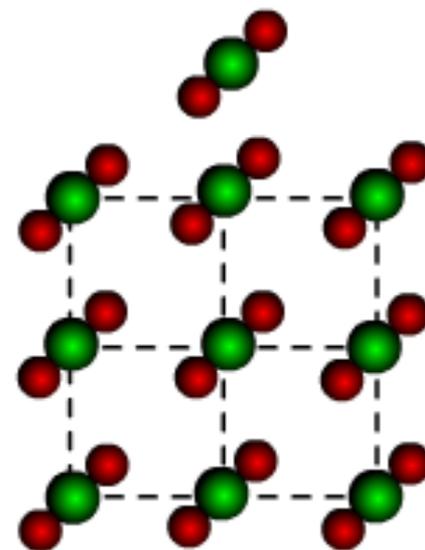
晶体结构



结构基元



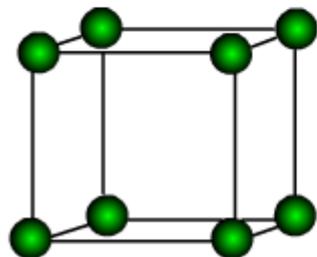
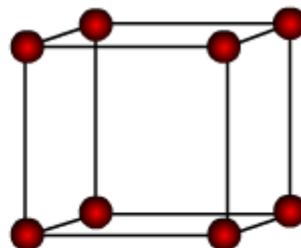
晶体结构



同一点阵，不同结构基元，组成：个数、种类、取向……

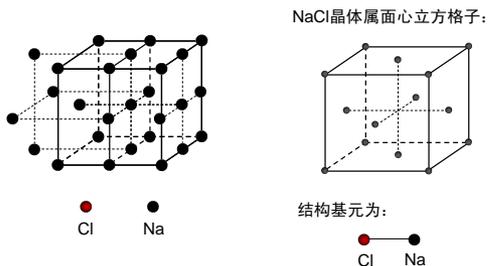
CsCl晶体

两套简单立方子格子沿体对角线方向错开 $1/2$ 套构而成



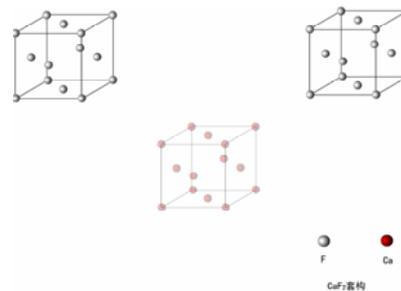
三维晶体结构举例

NaCl 晶体，由两套面心立方格子沿棱线方向错开1/2安插套构而成。



NaCl 晶体结构

CaF₂ (氟石) 晶体，由三套面心立方格子分别沿两个方向的体对角线错开1/4安插套构而成的



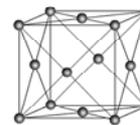
氟石 (CaF₂) 晶体结构

ZnS (闪锌矿) 晶体，由两套面心立方格子沿体对角线错开1/4交错安插套构而成



闪锌矿 (ZnS) 晶体结构

金刚石晶体，由两套面心立方格子沿体对角线错开1/4交错安插套构而成



金刚石 (C) 晶体结构

2.3.2 晶体结构中的等同点系概念

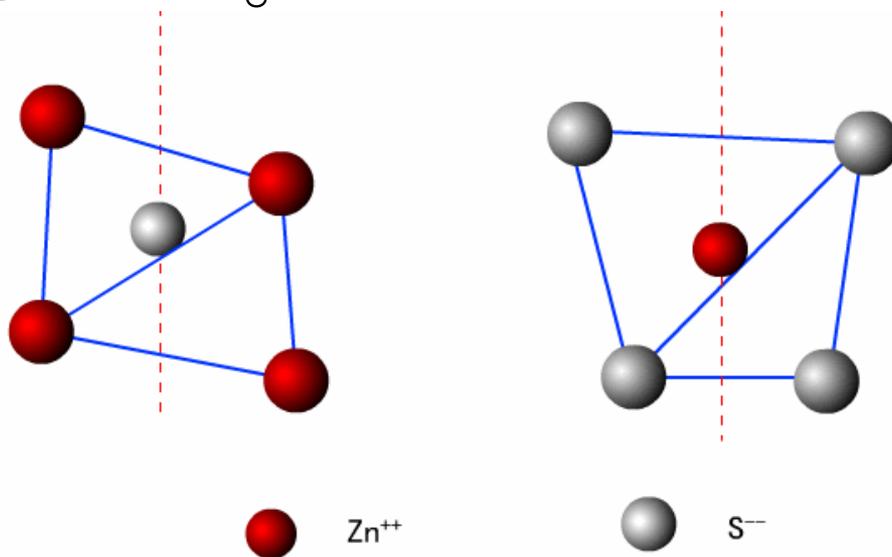
晶体结构中，**几何环境**和**物质环境**完全相同的点，称之为**一类等同点系**或**属于一类等同点系**

在晶体结构中，位于同一空间子格子结点上的点属于一类等同点系，而位于另一与他错开的空间子格子结点上的点属于另一类等同点系。

能否有两套或多套不同的格子套构在一起形成晶体结构呢？

请同学们思考

例如：在闪锌矿结构中，每个 Zn^{2+} 离子周围的几何和物质环境完全相同，它们属于同一等同点系；每个 S^{2-} 离子周围的几何和物质环境完全相同，它们也属于同一等同点系，但是 Zn^{2+} 和 S^{2-} 两者却不属于同一等同点系，相互间的几何和物质环境不相同。



Zn^{2+} 和 S^{2-} 的空间分布

2.3.3 晶胞

如果在具体的晶体结构中选择

- ①能够充分反映晶体对称性的平行六面体
- ②棱与棱间具有尽可能多的直角数

在满足以上两个条件

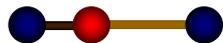
- ③具有最小的体积

这种在晶体结构中选择的最小的结构单位，

称之为**晶胞**。晶胞常数 a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ

一维晶胞例如:

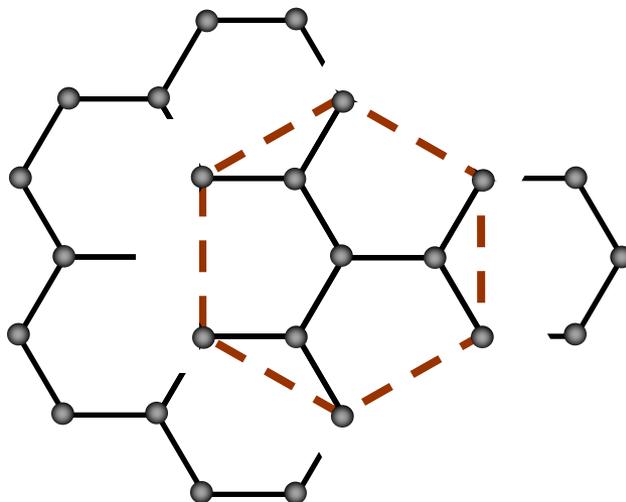
HF晶胞



● 代表H原子 ● 代表F原子

二维晶胞例如:

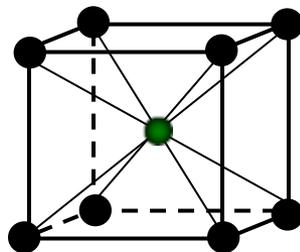
石墨烯晶胞



● 代表C原子

三维晶胞例如:

CsCl晶胞



● 代表Cl原子 ● 代表Cs原子

晶胞与抽象的**空间格子**中选取的单位平行六面体(即布喇菲格子, 也称基胞)是相当的, 两者的选取原则也是一样的。

区别在于晶胞含有实在的物质内容, 布喇菲格子则只有纯粹的几何意义。

晶体结构是千差万别的。因此晶胞的种类是无限多的, 而空间点阵中的单位平行六面体(基胞)只有十四种。

2.3.4 理想晶体和实际晶体

具有点阵结构的晶体是理想化的晶体，在自然界中无论是天然生长的还是人工培育的任何实际晶体，都不具有理想的完整的点阵结构。

原因如下：

(1)点阵结构应当是无限的，实际晶体总是有限的；在界面上，实际晶体与理想晶体有很大差别，处于实际晶体边缘上的质点就不能通过平移来和其它质点重合。

(2) 点阵结构中的点是不动的几何点，而晶体中的质点实际上是在平衡位置作不停的热振动，振动的结果是质点间的距离时大时小，保证不了是确定的常数。

(3) 即使十分完整(美)的晶体中也存在有各种类型的缺陷(空格点、间隙原子、杂质原子、位错、镶嵌块等)，破坏了点阵结构的周期性。

2.4 晶体结构的描述法

晶胞法、球体密堆积法、空间填充多面体法

2.4.1 球体密堆积原理

把构成晶体的原子、离子看作是具有一定有效半径的球体，这些球体在空间排布遵循占据**最小的空间和内能最小的原则**。

(1) 等径球体的最紧密堆积

一层等径球体只有一种最紧密的堆积方式

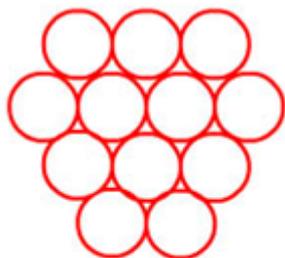


图2.4.1 一层球的最紧密堆积

二层等径球体最紧密堆积方式也只有一种

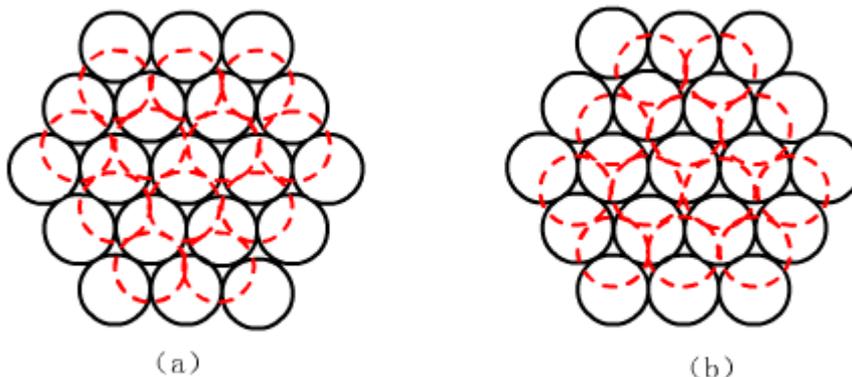


图2.4.2 两层球的最紧密堆积（虚线表示第二层球）

三层及三层以上等径球体的最紧密堆积方式有二种基本形式:

- 1、层间堆积顺序为ABABAB.....的方式,
称**六方最紧密堆积**(简称h.c.p), 见图2.4.3
- 2、层间堆积顺序为ABCABC.....的方式,
称**立方最紧密堆积**(简称c.c.p), 见图2.4.4

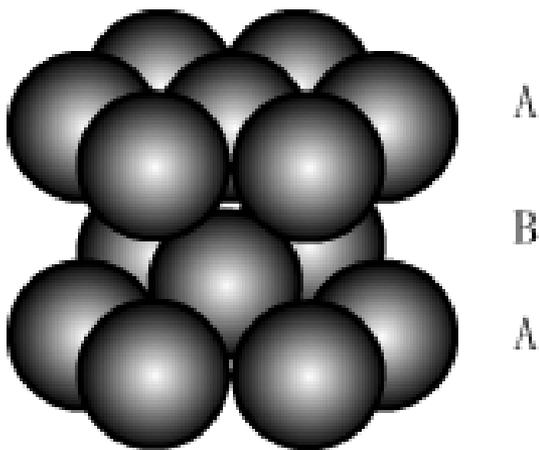


图2.4.3 六方最紧密堆积

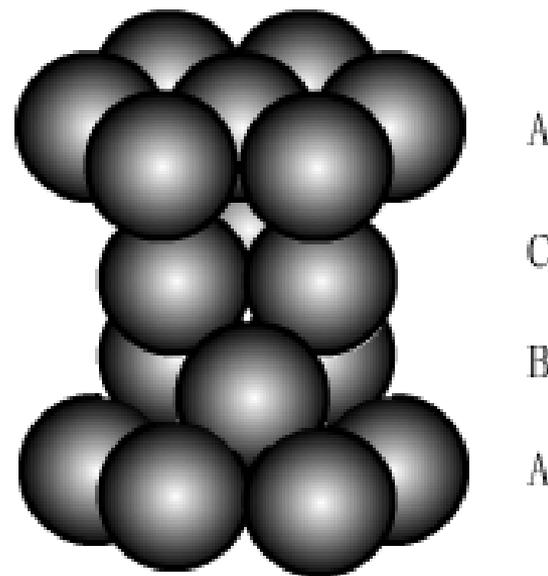


图2.4.4 立方最紧密堆积

在等径球的最密堆积中，其空间利用率达到74.05%。在紧密接触的球体之间仍然留有空隙。空隙有两种，一种是四面体空隙，另一种为八面体空隙。

图2.4.5，它是由4个球围成的四面体空隙。

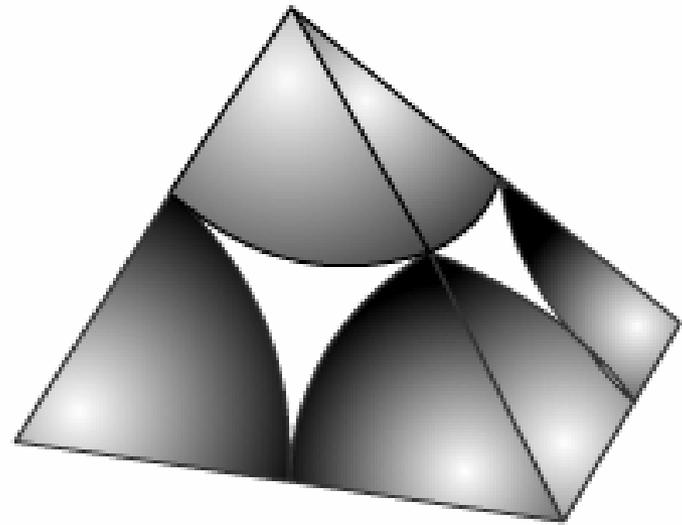
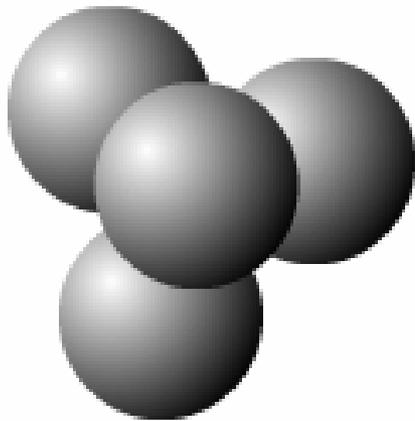


图2.4.5 四面体空隙

在等径球的最密堆积中，其空间利用率达到74.05%。在紧密接触的球体之间仍然留有空隙。空隙有两种，一种是四面体空隙，另一种为八面体空隙。

图2.4.6，它是由6个球围成的八面体空隙。

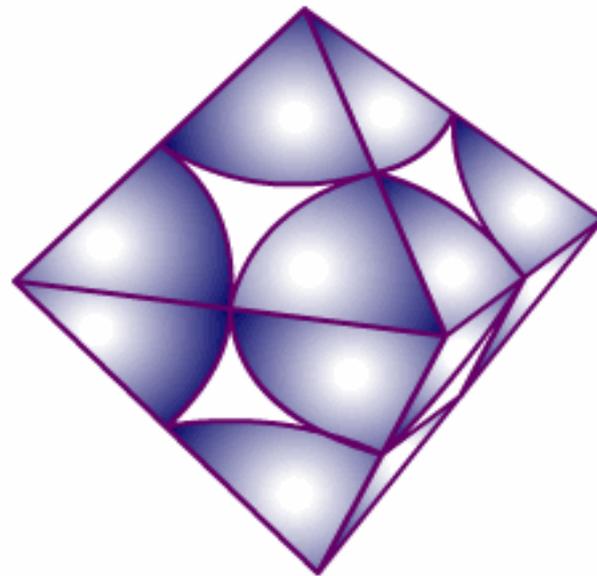
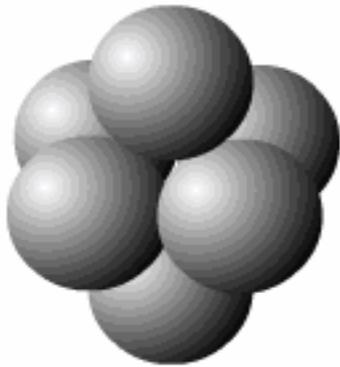


图2.4.6 八面体空隙

另外还有一种常见的球体密堆积方式是球体按体心立方的布喇菲格子的方式堆积，见图2.4.7，它的空间利用率为68.02%，称**立方体心密堆积**。

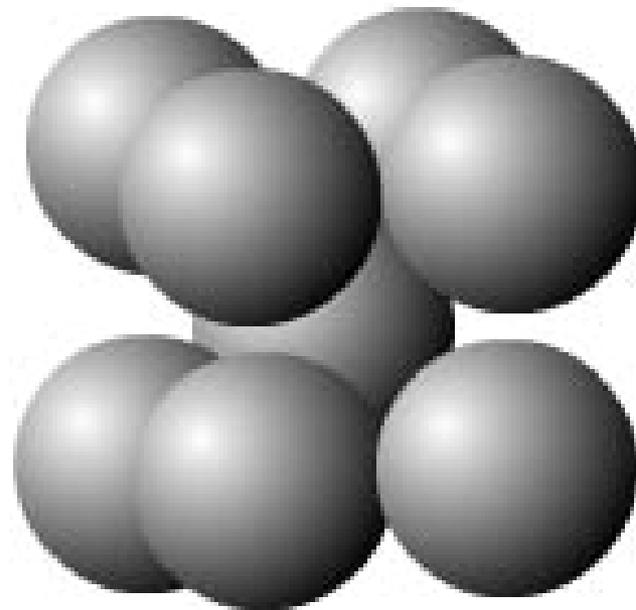


图2.4.7 立方体心密堆积

(2) 不等径球体的紧密堆积

不等径球体进行堆积时，一般可以看成是较大的一种球体成等径球体式的最紧密堆积，较小的球体则视其体积的大小，充填到其中的八面体空隙或四面体空隙中。

例如：NaCl 晶体结构可以看成是体积大的 Cl^- 离子成立方最紧密堆积，而体积小的 Na^+ 离子充填于所有的八面体空隙中，见图 1.3.2（书12页）。

一般情况下阳离子的半径不可能小到刚好填充在阴离子堆积的空隙中，而是将阴离子的密堆积结构略为向外撑开一些，有时还可能导致阴离子的密堆积结构发生一些变形或畸变。

例如：金红石 TiO_2 的结构，相当于 O^{2-} 成略变的六方最紧密堆积， Ti^{4+} 充填其中半数的八面体空隙，见图2.4.12（书39页）。

2.4.2 配位多面体

在晶体结构中，原子或离子总是按照一定的方式与周围的原子或离子相邻结合的，每个原子或离子周围最邻近的原子或异号离子的数目称为该原子或离子的**配位数**。

以一个原子、离子为中心，将其周围与之成配位关系的原子或离子的中心连线获得的多面体为配位多面体。

例如：上述的由阴离子形成的紧密堆积结构中位于四面体空隙和八面体空隙中心的阳离子的配位数分别是4和6，其配位多面体为四面体和八面体。

晶体结构常可以看作由各种形式的配位多面体以共用顶点、边或面的方式相互联结而成的一种三维体系，或者说晶体结构可以用按一定规则填充的配位多面体来描述。特别是对于离子晶体的结构，人们经常采用配位多面体的方式来描述。

离子晶体中阴、阳离子的半径比会影响体系的稳定性，进而影响阳离子配位数和配位多面体的形状。理论和观测表明异号离子相互接触时体系才是稳定的，如图2.4.8所示，随着阳离子半径变小，其配位数和配位多面体形状会发生改变。

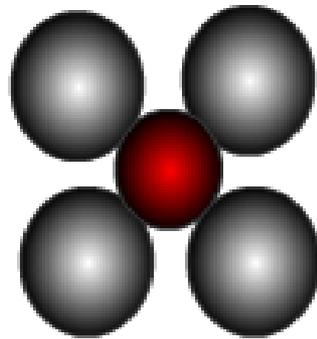
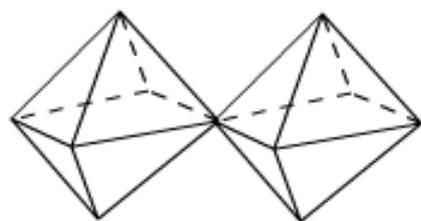
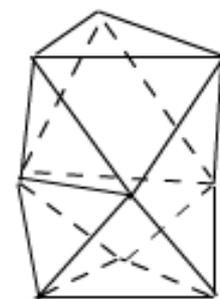


图2.4.8 阳离子配位稳定性图解

在晶体结构中，一个阴离子通常总是同时与若干个阳离子相配位，因而各阳离子配位多面体必然通过公有的阴离子而相互联接，联接的方式可以分为共角顶，共棱，和共面三种，如图2.4.10所示：



共顶角



共面



共棱

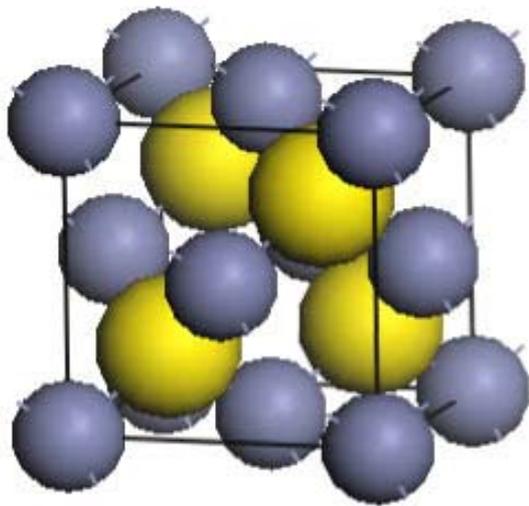
图2.4.10 配位八面体的三种联结方式

在实际晶体结构中，共角顶的联接方式最常见，其次是共棱联接，共面联接则少见。

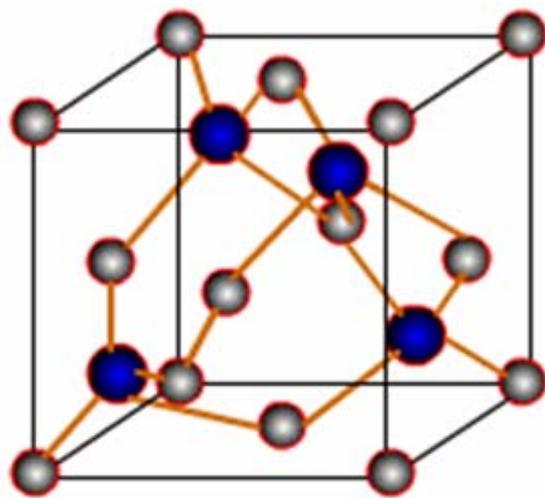
这是由于共棱，共面会使相临近的阳离子间斥力增大，降低体系的稳定性。

2.4.3 三种描述方法举例

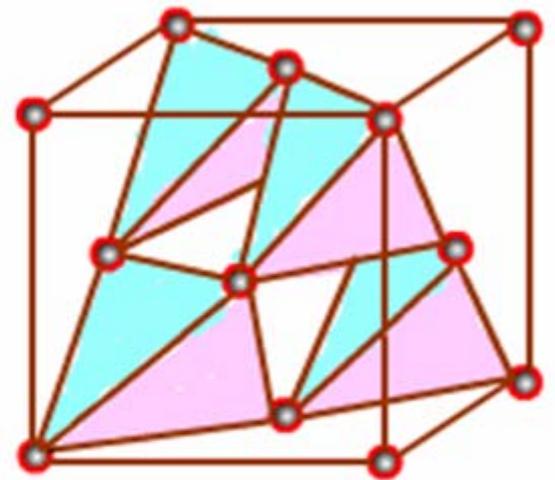
图为闪锌矿晶体结构三种描述方法图示



(a) 球体堆积表示法



(b) 晶胞表示法



(c) 配位多面体表示法

图2.4.11 闪锌矿的晶体结构

图为金红石晶体结构三种描述方法图示

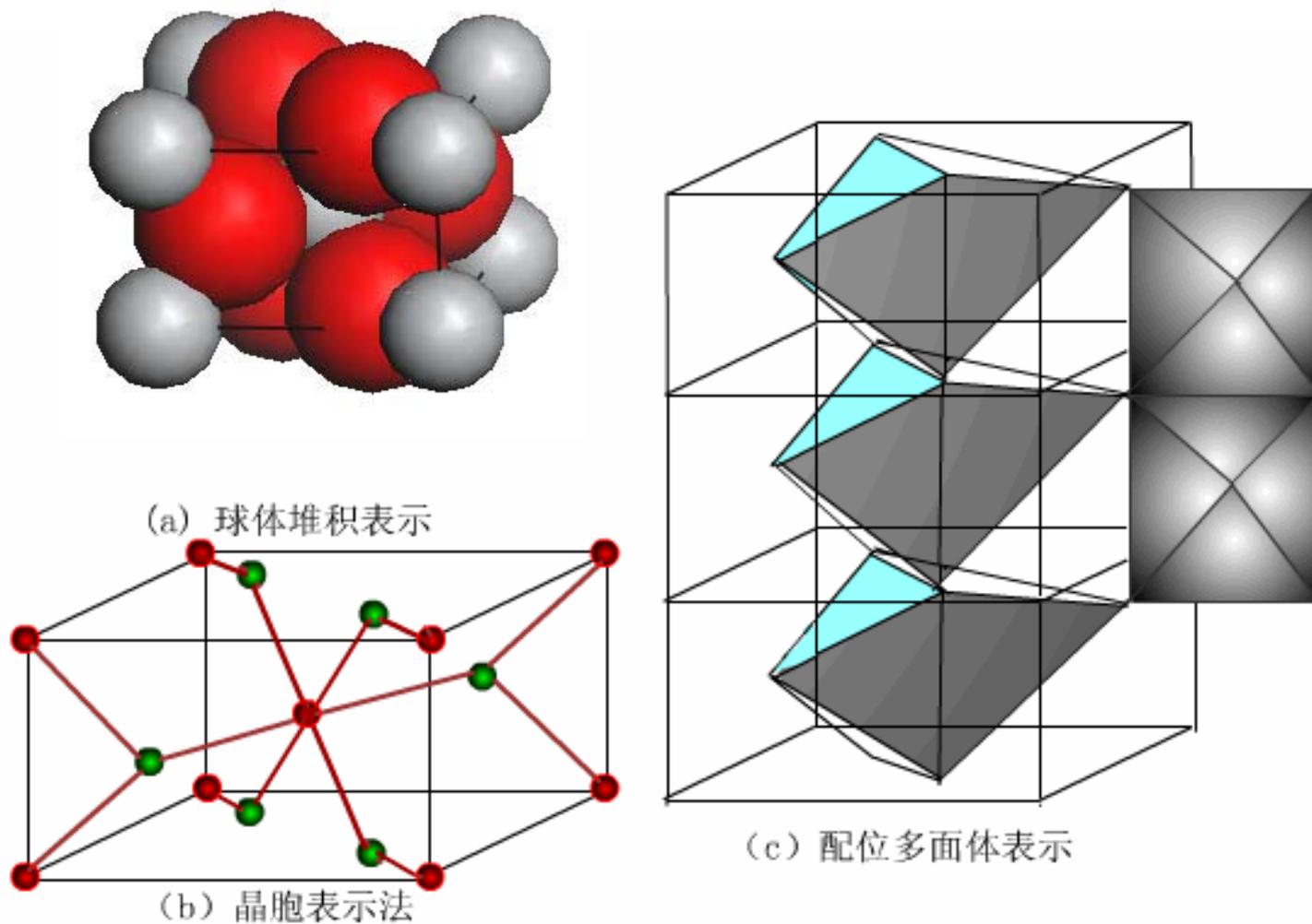


图2.4.12 金红石的晶体结构

本章小结

- 1、点阵和平移群的概念（一维、二维、三维）；
- 2、空间平行六面体的划分原则；
- 3、七个晶系；
- 4、十四种布拉伐格子（为什么没有28种？）；
- 5、结点、结构基元、晶胞（原胞）、等同点系等概念；
- 6、典型的晶体的套构方式，结构基元、布拉伐格子；
- 7、球体的密堆积（等径、不等径）；
- 8、晶体的三种描述方法。