

 同济大学研究生教材

无机材料结构与性能

Structures and Properties of Inorganic Materials

王德平 姚爱华 叶松 贺蕴秋 编著

 同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

无机材料结构与性能

王德平 姚爱华 叶松 贺蕴秋 编著



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书是结合编著者长期的科研成果积累,重点介绍材料结构与性能之间的相互关系和变化规律。在此基础上,介绍材料的一些重要物理化学性能,包括力学、热学、光学、电学和磁性等性能的测试方法以及控制或改善这些性能的措施及其应用领域。本书的读者对象主要为无机非金属材料专业的研究生,也可供相关专业的本科生和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机材料结构与性能/王德平等编著. —上海:同济大学出版社,2015.8

ISBN 978-7-5608-5874-6

I. ①无… II. ①王… III. ①无机材料—结构性能—研究生—教材 IV. ①TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 140955 号

无机材料结构与性能

王德平 姚爱华 叶松 贺蕴秋 编著

责任编辑 季慧 责任校对 徐春莲 封面设计 张微

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn
(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

印 刷 同济大学印刷厂

开 本 787 mm×1 092 mm 1/16

印 张 14.25

印 数 1—2 100

字 数 355 000

版 次 2015 年 8 月第 1 版 2015 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-5874-6

定 价 48.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

前 言

材料科学是关于固体结构和性能的科学,材料科学所涉及的材料涵盖金属、无机非金属材料、高分子。无论是哪种类型的材料,材料科学都是关于材料组成设计、结构特征和物理化学性质之间关系及其变化规律的科学。材料科学的发展与材料在各种器件中的应用性能密切相关,因此它大量涉及现代物理和化学的基础,内容广泛,是一门交叉科学。

根据同济大学材料科学与工程学院对研究生教学的总体规划,“材料学”专业无机非金属材料方向的研究生在学习和掌握了材料科学基础知识后,需要进一步深入学习无机材料的理论和概念,以提高学生用专业理论解决实践过程中诸多难题的能力。“无机材料结构与性能”课程作为一门面向“材料学”专业的硕士生课程,其主要目标是深入并拓展学生对材料结构和性能间关系的认识,向学生介绍无机材料研究中涉及的不同层次材料结构理论,以及不同层次材料结构影响力学、热学、电学、光学和磁学性能的理论。本书的编写意在使学生面对实际科研中的问题,能够凭借专业理论知识理解和分析问题,探讨问题产生和发展的机理。

作为“材料学”方向的研究生重点教材建设,本书的编写得到了同济大学研究生院的大力支持,编者在此表示感谢。本书的第1章简要介绍了无机非金属材料的结构基础;第2章至第6章分别介绍了无机非金属材料的力学性能、热学性能、电学性能、光学性能和磁学性能。其特点是在不同材料物理性质的讲述中,结合相关材料结构的剖析,同时介绍材料性能的测试。本书第1章由王德平教授编写,第2章、第3章和第6章由姚爱华副教授编写,第4章和第5章由叶松副教授编写,由贺蕴秋教授撰写绪论。

鉴于编写时间仓促,加之编者水平有限,书中难免存在错误和不妥,望读者给予指正。

编者

2015.7

目 录

前言	
绪论	1
第 1 章 无机材料结构	4
1.1 晶体的几何构成	4
1.1.1 空间点阵、晶格和晶胞	4
1.1.2 配位数和配位多面体	7
1.1.3 晶体的同型性和多型性	9
1.1.4 晶体的对称性及其与物理性质的关系	10
1.2 晶体结构与化学键合	12
1.2.1 晶体中的键合类型	12
1.2.2 价键理论	15
1.2.3 分子轨道理论	16
1.2.4 晶体场和配位场理论	17
1.2.5 离子晶体的结合力和结合能	19
1.3 晶体中的位错缺陷和性能	23
1.3.1 位错的弹性性质	24
1.3.2 位错的能量与线张力	25
1.3.3 位错的受力	26
1.3.4 位错与其他缺陷间的交互作用	27
1.3.5 典型晶体中的位错	30
1.3.6 晶体缺陷与材料性能	34
1.4 固溶体	38
1.4.1 固溶体材料的基本概念	39
1.4.2 固溶体的分类	39
1.4.3 固溶体的性质	40

1.4.4	若干典型固溶体材料的实例分析	40
第2章	无机材料的力学性能	42
2.1	无机材料的弹性形变	42
2.1.1	弹性模量的概念、物理意义及特性	42
2.1.2	弹性模量与其他物理性能的关系	44
2.1.3	多相材料的弹性模量	46
2.1.4	弹性模量的测定	47
2.1.5	滞弹性	48
2.2	无机材料中晶相的塑性形变	49
2.2.1	晶格滑移	50
2.2.2	塑性变形的位错运动理论	52
2.2.3	塑性形变的影响因素	54
2.2.4	无机材料的超塑性及其影响因素	55
2.3	蠕变	58
2.3.1	无机材料蠕变的一般规律	58
2.3.2	蠕变机理	60
2.3.3	蠕变断裂	62
2.3.4	蠕变的影响因素	62
2.3.5	高温下玻璃相的黏滞流动	63
2.4	无机材料的硬度	65
2.4.1	硬度的种类及测试方法	66
2.4.2	硬度的影响因素及其与其他性能之间的关系	69
2.5	无机材料的断裂强度	70
2.5.1	无机材料的理论断裂强度	70
2.5.2	Griffith 微裂纹理论	71
2.5.3	强度的影响因素	74
2.5.4	无机材料断裂强度的测试方法	78
2.5.5	断裂强度的统计性质	79
2.6	无机材料的断裂韧性	80
2.6.1	应力强度因子和断裂韧性	81
2.6.2	断裂韧性的影响因素	83
2.6.3	提高无机材料断裂韧性的常用方法	85

2.6.4	无机材料断裂韧性测试方法	89
2.6.5	裂纹扩展阻力曲线	92
2.7	无机材料的疲劳性能	93
2.7.1	静态疲劳	94
2.7.2	无机材料的高温延迟断裂	97
2.7.3	循环疲劳	98
第3章	无机材料的热学性能	101
3.1	无机材料的热容	102
3.1.1	晶态固体热容的经验定律和经典理论	102
3.1.2	晶态固体热容的量子理论	103
3.1.3	无机材料的热容	105
3.1.4	热容的测量	107
3.2	无机材料的热膨胀	108
3.2.1	热膨胀系数	108
3.2.2	固体材料热膨胀机理	108
3.2.3	热膨胀与其他性能的关系	109
3.2.4	玻璃的热膨胀	112
3.2.5	复合体的热膨胀	113
3.2.6	陶瓷制品表面釉层的热膨胀	114
3.2.7	热膨胀系数的测量	115
3.3	无机材料的热传导	116
3.3.1	固体材料热传导的宏观规律	116
3.3.2	固体材料热传导的微观机制	117
3.3.3	热导率的影响因素	119
3.3.4	非晶体的热导率	122
3.3.5	复合体的热导率	124
3.3.6	热导率的测量	125
3.4	无机材料的热稳定性	126
3.4.1	热稳定性及其表示方法	126
3.4.2	热应力	127
3.4.3	抗热冲击断裂性能	128
3.4.4	抗热冲击损伤性能	130

3.4.5	提高抗热冲击断裂性能的措施	132
第4章	无机材料的电学性能	134
4.1	电导的物理现象	134
4.1.1	电导的宏观参量	134
4.2	离子电导	135
4.2.1	载流子的浓度	135
4.2.2	离子的迁移率	136
4.2.3	离子的电导率	137
4.3	电子电导	138
4.3.1	电子迁移率	139
4.3.2	载流子浓度	140
4.3.3	电子电导率	142
4.3.4	电子电导率的影响因素	143
4.4	玻璃态电导	147
4.5	无机材料的电导	149
4.5.1	多晶多相固体材料的电导	149
4.5.2	次级现象	150
4.5.3	固体材料电导混合法则	151
4.6	超导体	152
4.6.1	超导现象及其产生	152
4.6.2	超导体特性	153
4.6.3	基本临界参量	154
4.6.4	超导材料分类	154
4.7	无机材料的介电性能	155
4.7.1	介质的极化	155
4.7.2	介质的损耗	158
4.7.3	介电强度	159
第5章	无机材料的光学性能	162
5.1	无机材料的透光性	162
5.1.1	光的折射、色散与反射	162
5.1.2	介质对光的吸收与散射	166

5.1.3	材料的不透明性与半透明性	169
5.2	发光的定义及分类	174
5.2.1	发光的定义	174
5.2.2	发光的分类	175
5.3	分立中心的发光	176
5.3.1	稀土离子激活固体发光材料	176
5.3.2	过渡金属离子激活固体发光材料	181
5.4	半导体发光	183
5.4.1	能带模型、直接禁带与间接禁带	183
5.4.2	杂质与缺陷	185
5.4.3	p-n 结发光	187
5.4.4	p-n 结发光效率	188
第 6 章	无机材料的磁学性能	191
6.1	物质的磁性	191
6.1.1	磁性的本征参数	191
6.1.2	磁性的本质	192
6.1.3	磁性的分类	193
6.2	磁畴和交换作用	197
6.2.1	磁畴	197
6.2.2	交换作用	200
6.3	磁滞回线、磁导率和磁滞损耗	204
6.3.1	磁滞回线	204
6.3.2	磁导率	204
6.4	磁性测量方法	205
6.4.1	磁性材料直流特性测量	205
6.4.2	材料的交流(动态)磁性测量	206
6.5	铁氧体的磁性与结构	208
6.5.1	尖晶石型铁氧体	208
6.5.2	石榴石型铁氧体	209
6.5.3	磁铅石型铁氧体	210
6.6	铁氧体磁性材料及其应用	211
6.6.1	软磁铁氧体	212

6.6.2	硬磁铁氧体	212
6.6.3	旋磁铁氧体	213
6.6.4	矩磁铁氧体	213
6.6.5	压磁铁氧体	214
6.6.6	磁泡铁氧体	215
参考文献		216

绪 论

一、无机非金属材料的定义、特点和科学内涵

材料是社会文明的物质基础,是构成人类生活一切器件的物料。材料科学的形成和发展源于制造业和工程技术的需求,因此材料制造的水平常常标志着一个社会的进步和文明的水平。

材料科学作为一门科学确立于 20 世纪后叶,材料科学与数学、普通物理学、量子物理学、固体物理、有机和无机化学、热力学和动力学等基础科学密切相关;材料科学建立在对材料结构的认识之上,因此现代分析表征技术的发展对材料科学至关重要;同时新材料的合成离不开先进的制备工艺,如高温、高压、冷冻等新的制备工艺。因此,材料科学被认为是一门交叉学科,它的繁荣有赖于基础科学理论、制备工艺和测试表征技术的发展。

在材料科学领域,按照材料构成的化学键性质可以将材料分为 3 大类:无机非金属材料、金属材料和有机高分子聚合物材料。无机非金属材料是一类以离子键、共价键和离子-共价混合键为主的固体化合物。一般而言,离子键和共价键的特点是键能高、键强大,因此无机非金属材料普遍具有耐高温、高强度、高硬度、化学稳定性好的优点。与此同时,大部分无机非金属材料也因为材料键性的特点,而具有脆性材料的属性,缺少高分子聚合物材料和金属材料的可塑性。此外,尽管新型无机非金属材料可具有电子导电和离子导电性,但就无机非金属材料的典型结构和键型而言,绝大多数无机非金属材料的电学性能主要呈现绝缘体性质。而当无机非金属材料呈现非晶态结构即玻璃态时,则具有非凡的光学透明性。

无机非金属材料科学作为材料科学的一个重要分支,它的本质同样也是关于研究材料设计合成、材料组成和结构、材料性能及材料使用效应之间关系和规律的科学。对于最受使用者关注的材料性能而言,不但取决于材料的晶体结构,而且材料的结构缺陷、材料的表面和界面结构、材料的显微结构等都会显著影响其所需的特定性能。伴随着当前的新技术发展,特别是信息技术、生物技术、新能源和环保技术的开发利用,更多具有新功能的无机非金属材料的开拓发展是一个必然的趋势,更多的新材料组成、新材料结构及其性能将被发现和利用,因此无机非金属材料的性能也已经突破了上述耐高温、高强、绝缘、透明等特点,呈现出更加丰富多彩的内容。可以预见,新材料的发展必将促进包括无机非金属材料的材料科学理论的发展。

二、无机材料的历史及在现代科技中的地位

在介绍无机非金属材料时,经常会将其分为传统无机非金属材料 and 新型无机非金属材料

料。因为在所有各种材料中,人类对无机非金属材料的制造和应用已有几千年的历史。中华民族早在公元前 3000 年的新石器后期就学会制造和应用陶器,而中国瓷器则始于汉代,成功于李唐,至宋代,定、汝、官、哥、钧窑所生产的瓷器名垂千古,而后以景德镇为中心的明清瓷器精美绝伦,不仅是日常器皿,更为装饰上品。在中国历史上,还有用于建筑的秦砖汉瓦,直至闻名于世的铜雀台绿釉瓷,均属于现今所谓的无机非金属材料;无机非金属材料的一大门类玻璃的制造同样历史悠久,古埃及和美索不达米亚地区在公元前 3000—前 2000 年就已经能够制造出不透明的玻璃,而始于中世纪的透明玻璃的成功制造则被认为推动了欧洲的文艺复兴,也为 17 世纪后的科学发展提供了必不可少的工具,特别是铅玻璃作为光学玻璃的成功研制,使玻璃成为棱镜、显微镜和望远镜等光学仪器的关键构件,它不但奠定了光学发展的基础,也是生物学和天文学形成和发展的基石;无机非金属材料中占重要地位的水泥则在古罗马的著名神庙和剧场等大型建筑中被大量地作为黏结材料使用。由此可见,各种无机非金属材料的制造工艺历经千年,不断发展完善,尽管产品的外貌可能已面目全非,但它们仍属于陶瓷、玻璃和水泥,在我们今天的经济生活和科学研究中占据着非常重要的地位。

材料领域比较一致的观点认为,传统无机非金属材料包括陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料。这些材料通常是以硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐和硼酸盐等为主要化学组成的材料,大量应用于建筑业、各类轻重工业生产和日常生活设施。例如,用于建筑业的水泥、平板玻璃和建筑陶瓷,用于钢铁生产、陶瓷生产和玻璃生产的耐火材料,用于汽车等很多工业生产过程的磨料(氧化铝、碳化硅等),用于电力输送的绝缘陶瓷,用于光学仪器、电子器件、化学实验、日常器皿的各类陶瓷和玻璃,等等。

自 20 世纪中叶以来,无机非金属材料发展迅猛,出现了具有各种特殊热、光、电、磁和生物等性能的功能陶瓷、结构陶瓷、新型非晶态系统、人工晶体和无机涂层等,这些材料属于无机非金属材料范畴的新型材料。

在此过程中,无机非金属材料的化学组成大大扩展,现在我们所称的无机非金属材料,已经完全有别于传统材料中以具有离子键为主要特征的硅酸盐等材料,现在的无机非金属材料组成已经包括各种多元氧化物、氮化物、硼化物、卤素化合物、硫系化合物、特殊结构的碳和碳化物以及硅、锗、Ⅲ-V 族化合物和 II-VI 族化合物等系统,其化学组成涵盖了元素周期表中的大部分化学元素。

与此同时,无机非金属材料的显微结构也从传统材料的非晶态结构材料和三维多晶体结构状态向单晶体以及零维、一维和二维的晶体材料发展,形成了纳米、纤维和薄膜等特殊结构的材料,这些不同的显微结构赋予材料很多出人意料的物理和化学性能。例如,现在对于无机非金属材料的电性能应用已不再局限于绝缘体,而是涵盖了绝缘体、半导体,直至超导体的不同电学特性;其磁性能,除了顺磁和抗磁体外,更是包括了软磁、硬磁、旋磁、矩磁等各种不同铁磁体和亚铁磁体的性能;其光学性能,不但涉及透明、半透明、不同折射率、不同色散系数的光学材料,还包括具有非线性光学特性和激光效应的玻璃和透明光子晶体;此外,无机非金属材料还涵盖了大量具有功能耦合转换特性的材料,如压电、压磁、铁电、热释电、热电、电光、磁光和声光等效应,热敏、湿敏、压敏和气敏等属于无机非金属材料范畴的各种敏感材料也被广泛研究开发;无机非金属材料在生物材料领域的应用除了涉及骨骼、牙齿等人工合成材料外,还涉及和 DNA 等各种生物的结合和生物信息的传递。

新材料的研究和应用对现代社会的智能化过程、通信信息、航天航空、新能源、军事技术和生物医学等各个行业的发展是不可或缺的。无机非金属材料在材料科学领域有着无可置疑的重要性。无机非金属材料的发展也面临着诸多挑战,还需要我们继续不断深入研究和设计新材料,以更多更新的方法合成材料,更深入地认识材料组成结构和性能的关系和规律,开发出更多时代发展所需的新材料。

第 1 章 无机材料结构

无机材料的几乎全部性能都起因于表征这一聚合状态的原子、离子等的空间分布(结构)或多原子团在宏观与微观尺度上的构造(组织)。因此,掌握有关无机材料的结构与组织等的基本概念、基础理论知识以及原子间的键合本质,对于了解无机材料的基本性能和掌握无机材料的制备原理等都是非常重要的。

与原子和原子间的键合本质等相关的知识点在普通化学、普通物理或者材料科学基础等前期课程中已经有比较详细的叙述,因而本章将不做重点介绍。就无机材料而言,其结构上可以从晶体的高度有序变化到几乎观察不到的有序单元的无定形结构;形式上不仅可以以单晶的形式出现,而且也可以彼此以完全无规则取向的小单晶(晶粒)的集合形式(多晶)存在。因此,本章在内容安排上,拟从晶体结构中的原子、离子或其他微粒作规则排列而形成的三维周期点阵的概念出发,阐述无机材料的结构特征。通过简要回顾空间点阵、晶格和晶胞等晶体的几何构成要素和介绍几何结晶学中的配位数、配位多面体等概念及理想晶体结构、晶体缺陷等内容,帮助对一些与点阵概念或几何结晶学所构成的理论模型相关的无机材料性能的理解,从而掌握这些结构问题对无机材料性能的影响或相互间的依存关系。

1.1 晶体的几何构成

1.1.1 空间点阵、晶格和晶胞

在几何结晶学中,把晶体内部的原子、离子或原子集团等结构基元都可以抽象为几何的点,因此,实际晶体就可以用三维点阵代替,晶体的结构就可以看成是由几何点阵组成的空间格子构造的固体。空间点阵是描述结晶物质的最基本的概念,在空间点阵中的每一个点都与其他所有这种点有着完全相同的环境,是真实空间中点的排列。由于晶体都具有平移不变性(或称为平移对称性)所以,晶体的空间点阵也可以理解为是由于点的平移对称所产生。晶体被定义为原子的三维长程有序排列,即周期排列。所谓周期排列就是平移对称。

在空间点阵中的任何方向上,由于点与点之间的重复周期均与实际晶体中相应的原子(或原子团)的重复周期相对应。因此,通常用晶格来描述晶体结构更为合适。晶格的单位是晶胞,其矢量为 a , b 和 c , 数值为 a , b 和 c , 单位为 \AA 。晶轴之间的夹角称为轴角,通常用 α , β 和 γ 表示。图 1-1 表示晶轴和轴角间的关系:轴角 α 是 b 轴和 c 轴间的夹角;

轴角 β 是 a 轴和 c 轴之间的夹角;轴角 γ 是 a 轴和 b 轴之间的夹角。

数值 a, b, c 及轴角 α, β, γ 统称为 6 个点阵参数。根据 6 个点阵参数间的相互关系,可以将全部空间点阵归属于晶体的 7 种类型,即 7 个晶系,如表 1-1 所示。按照“每个阵点的周围环境相同”的要求,布拉维(Bravais A)用数学方法推导出能够反映空间点阵全部特征的单位平面六面体只有 14 种,这 14 种空间点阵也称为布拉维点阵,如表 1-2 所示。14 种布拉维点阵的晶胞如图 1-2 所示。

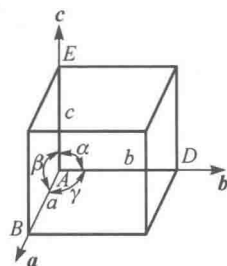


图 1-1 晶轴和轴角

表 1-1 晶体晶系分类表

晶系	棱边长度及夹角关系	举 例
三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K_2CrO_7
单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	β -S, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	α -S, Ga, Fe_3C
六方	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Zn, Cd, Mg, NiAs
菱方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	As, Sb, Bi
四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	β -Sn, TiO_2
立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fe, Cr, Cu, Ag, An

表 1-2 布拉维点阵

布拉菲点阵	晶系	布拉菲点阵	晶系
简单三斜	三斜	简单六方	六方
简单单斜 底心单斜	单斜	简单菱方	菱方
简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	正交	简单四方 体心四方	四方
		简单立方 体心立方 面心立方	立方

在结晶学中我们已经知道,由于周期性的限制,所有晶体的对称性都被归纳在 32 个点群中,而晶体材料的物理性能与其对称性的关系又是十分密切的。例如,晶体本身的对称性与其光学性能有很大的关系。基于晶体对入射光的折射特性,可将晶体材料分为 5 组:第一组为立方晶体,具有各向同性;第二组为单轴晶体,包括具有三方、四方和六方对称性的晶体,这类晶体具有各向异性;第三组为正交(斜方)晶体;第四组为单斜晶体;第五组为三斜晶体。这后 3 组均为双轴晶体,具有各向异性。

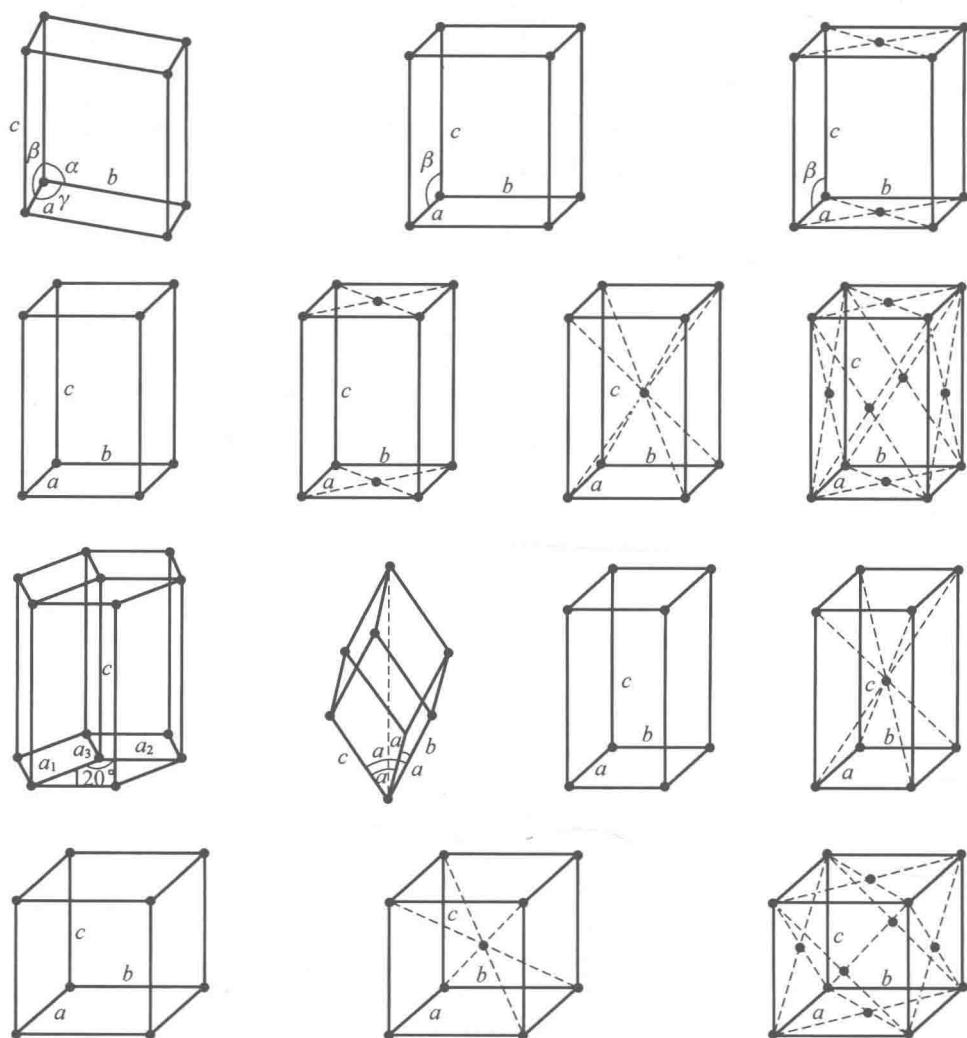


图 1-2 布拉维点阵晶胞图

晶体对称性与其旋光性的关系可以理解为：具有旋光性的晶体应限于 21 个具有非对称中心的晶体中。但是，实际上，在这 21 个具有非对称中心的晶体中，只有 15 个具有旋光性。在这 15 个具有旋光性的晶体中，11 个具有对映性，即晶体有的左旋，有的右旋；另外 4 个则为非对映性。它们必须在具备其偏振面向左旋转或向右旋转的条件下，才可能具有旋光性或称之为具有旋光性的晶体。

晶体对称性与物理性能有关的另一实例是压电效应。压电效应均来自 21 个具有非对称中心的晶体。432 对称性晶体（具有很高的对称性）的压电模数为零，其余的 20 种，根据压电模数的类型可以分成：沿一个方向（极轴）施加压力（正或负）并引起电矩的晶体，其模数为压缩型；沿给定方向（极轴和非极轴）施加扭力而引起电矩的晶体，其模数为扭力型；沿给定方向（极轴）由静压引起电矩的晶体，其模数为静压型。21 种非对称中心晶体的压电性和旋光性的分类归纳于表 1-3 中。

表 1-3 21 种非对称中心晶体的压电性和旋光性

	三斜	单斜	正交	四方	三方	六方	立方	压电模数的类型
旋光性					32			压缩
	1	2 m	mm ²	4	3	6		静压和扭力
非旋光性				4mm	3m	6mm		压缩和扭力
						$\bar{6}$ $\bar{6}m^2$		
旋光性			222	$\bar{4}$ 444 $\bar{4}2m$		622	23	扭力
							432	无压电效应

1.1.2 配位数和配位多面体

晶体材料的基本性能与构成其结构的相邻原子或离子之间的相互作用有关,配位数(C. N.)或配位多面体就是被用于描述一个原子或一个离子周围的近邻状况的概念。配位数被定义为,在晶体结构中,与一个原子或离子直接相邻的原子数或异号离子的数目。因此,在晶胞中,任何一个原子或离子(正离子或负离子)都具有一个配位数。然而由于它们的长程相互作用的影响,直接与中心原子发生相互作用的邻近区域范围很难被精确计算。通常就将原子间距作为最近邻原子的一种参考。例如,金属铈中,每个 S_b 原子有 3 个相距 0.291 nm 的近邻原子和 3 个相距 0.336 nm 的原子,后者距离仅比第一原子的壳层距离长 15%。在这种情况下,通常可以用 3+3 的符号表示铈原子的配位数。但这种表示方法形式上看似比较麻烦,一般适用描述复杂的化合物晶体。通常的配位数则更多的是采用平均或“有效”的概念。它是全部具有权重因子的相邻原子的总数。这些原子可以作为具有 0 和 1 之间权重因子的分数原子。如果一个原子远离中心原子,则其权重原子趋向于零。

为便于描述一个中心原子的周围原子的分布,引入了配位多面体的概念。图 1-3 显示了一些典型的配位多面体的形状,它是通过连接相邻的配位原子的中心而形成的。我们已经知道,与一个多面体相关的对称性和配位数是确定一种化合物的几何形状和化学成分的基本因素。因此,在一些情况下,原子的小位移都可以使一个多面体变换成为另一个多面体,由此引起晶体的性能变化。在微观上,晶体的结构可以看成是无数配位多面体共享顶角、面和棱所构成的体系。在宏观上,晶体的外形也呈现多面体的形状。两个被连接在一起的多面体的公共原子称为桥位原子。在共面多面体中,中心原子间距较近,而在共顶多面体中,中心原子间距较远。这些连接构形中的转换将导致晶胞的相变和结构变化,这也是许多结构演变的基础。

在构建一个多面体的过程中,一般选择正离子为中心原子。此类配位多面体通常被用于作为构建化合物结构的基本单位。具有配位数 2, 3, 4 和 6 的配位多面体是最常见的结构形式。例如,NaCl 离子晶体的微观结构是典型的配位多面体组合形式。在这些晶体中,