

第一章 固体结构研究的过去与现在

1.1 引言

固态化学研究的是无机的和有机的各种各样的固体。固体可以是结晶的或非结晶的。固体结构以及成键本质的全面知识对于了解固态化学是必不可少的，因为固体的性质，基本上是由结构所决定的。无机固体的结晶化学在文献中已广泛地得到综述（如（Adams, 1974; Rao, 1974; Wells, 1984）），但近来又有人致力于开辟探讨无机结构的新途径，了解无机结构的稳定性。在这章中，我们将先总结某些与晶体相关的基本信息和在晶体中发现的不同的成键类型，然后简要地综述无机晶体化学的进展。我们还将讨论多型体、有机晶体结构和相关的课题，最后介绍用来理解非晶体或无定形固体结构所采用的模型。

1.2 晶体的描述

一块规则的晶体是由构成单元在三维空间中无限排列构成的。因为构成单元的性质不影响平移周期性，所以一般用点代替重复单元来表达周期性。这样的点在空间中形成的排列叫做晶格。在空间晶格中沿三个结晶方向的平移矢量 a 、 b 和 c 定义一个叫做原胞的平行六面体。选一个原胞或由它的适当组合作为晶格的重复单元叫做晶胞。为了在三维空间中定义一个结晶学的晶胞，我们需要三个平移矢量和轴间夹角 α 、 β 和 γ 。根据这六个晶胞参数，我们能够定义七个晶系（表 1.1）。空间中(三维)十四种

独立的点排列方式已列于表 1.1 中的 14 种布拉菲格子(图 1.1)。在二维空间中,可能有五种平面晶格,而在一维空间中,只有一种排列方式,即线晶格排列。

表 1.1 晶系和布拉菲格子

晶系	晶胞参数	基本对称性	布拉菲格子
立方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	4 个 3	P, I, F
四方	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1 个 4 或 $\bar{4}$	$P, I,$
正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	3 个 2 相互垂直或 1 由 2 个 m 相交的 2	P, I, C, F
斜方	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1 个 3	$R(P)$
六方	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ }	1 个 6	P
单斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$ }	1 个 2 或 1 个 m	P C
三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ }	无	P

$a, 3, 4$ 等是旋转轴; $\bar{3}, \bar{4}$ 等是象转轴; m 是镜面。

b, F' = 晶胞的角上合格点的素格子; F = 面心格子;

I = 体心格子。

根据晶体中对称性的深入研究,人们发现,晶体具有十个基本对称元素的一个或多个(十个基本对称元素为五个旋转轴,即 1、2、3、4 和 6, 及五个象转轴,即 T = 反衍中心 $i, \bar{2}$ = 镜面 $m, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$), 晶体内在一个共同点上交叉的一组对称元素叫做点群。这 10 种基本对称元素以及它们的 22 种可能的组合构成 32 个晶类。另外两个对称元素,即螺旋轴和滑移面,产生于晶体中,但

在分子的对称性中没有相应的东西。包括平移的这些元素同点群对称性的组合叫做空间群。例如，对三斜晶系，仅有两个可能的空间群 $P1$ 和 $P1$ ，而对单斜晶系，由两种布拉菲格子 P 和 C 以及三种点群 2 、 n 和 $2/m$ 会产生十三种空间群。总共有 230 种空间群。

色对称性 在讨论点群和空间群的对称性中，对晶格的每个点我们指定了一组空间坐标 (x, y, z) 来研究各种对称操作对这些点的影响。Shubnikov 提出，除了三个空间坐标以外，还有第四个坐标 s 可以加到每个点上。这个坐标 s 允许一次取两个可能值的一个。 s 可指粒子的自旋。在这种情况下，两个允许的值是自旋朝上和自旋朝下。它们可以抽象地表示为两种颜色：黑和白。引进一个叫做反对称操作 R 的新的对称操作可倒换 s 的值从黑到白或者说从自旋朝上到自旋朝下。如果把把这个操作与所有其它点群和空间群的对称操作一起考虑，则可能的结晶学点群和空间群总数分别增加到 122 和 1651。这些扩大了数目的群常常叫做磁群或色群，并用于描述磁有序的晶态固

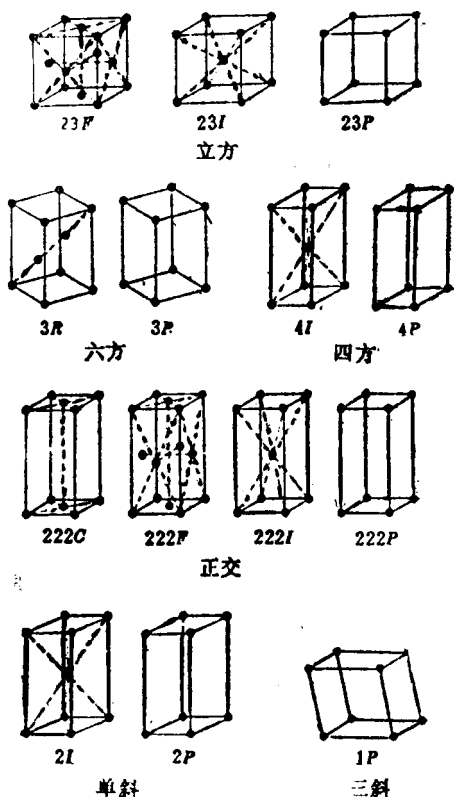


图 1.1 十四种布拉菲格子

数字 2, 3 等表示对称轴而

字母 P , F , I 和 C 表示晶格类型。

体的对称性 (Cracknell, 1975)。

1.3 晶体中的成键

根据成键把晶体分类对理解固体的结构-性质关系是很有用的。根据成键,很容易确定五种类型的晶体:离子晶体、共价晶体、金属晶体、分子晶体(范德华力)和氢键晶体。表 1.2 示出了这五类固体的重要特点。然而在实际情况中,固体可以显现出一种以上的成键方式。

表 1.2 固 体 的 类 型

类型	存在单元	特点	示例	大致结合能 kJ/mol
离子型	正、负离子	脆,绝缘和, 具有 很高的熔点	NaCl LiF	795
共价型	原子(相互成键)	硬,高熔点具有非 传导性(纯时)	金刚石 SiC	715 1010
金属型	埋在电子'气'集 合体中的正离子	高传导性	Na Fe	110 395
范德华型	分子或原子	软,低熔点, 挥发和绝缘	Ar CH ₄	7.6 10
氢键型	由氢键保持 在一起的分子	低熔点的 绝缘体	H ₂ O(冰) HF	50 30

离子晶体 当电子从高度电正性的元素转移到高度电负性的元素并导致了具有封闭壳层电子结构的相反带电离子的时候,离子晶体就在这些元素间形成了。离子晶体的X射线衍射研究揭示出,围绕着离子的电荷分布基本上是球形的。碱金属和碱土金属离子的卤化物是离子晶体的典型例子。在这些固体中,这种围绕离子的球形电荷分布导致了一种电荷的离子由相反电荷的离子围绕且相同电荷的离子保持尽可能远离的对称结构。

离子晶体的结合能主要是由于静电相互作用产生的，可根据点电荷模型加以计算。根据玻恩 (Born) 理论，电荷为 Z_1 和 Z_2 的带相反电荷离子晶体的结合能 (U) 可描述为吸引和排斥两项之和：

$$U = -\frac{AZ_1Z_2e^2}{R} + B\exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) \quad (1.1)$$

这里，马德隆 (Madelung) 常数 A 说明，我们研究的是晶体而不是一对离子。 A 是表达晶体中的离子几何排布的 (即晶体结构)， B 是排斥常数， ρ 是排斥指数，而 R 是两种带相反电荷离子间的距离。方程 (1.1) 中的排斥项描述没有崩塌的离子晶体的稳定性，它源于具有封闭电子壳层的离子阻止它们的电子云同周围离子的电子云重叠这一事实。常数 B 和 ρ 分别是排斥相互作用强度和范围的量度。

对 NaCl ($Z_1 = Z_2 = 1$) 这样的一价—价离子晶体，方程 (1.1) 变成：

$$U = -\frac{Ae^2}{R} + B\exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) \quad (1.2)$$

根据位能 U 在一对带相反电荷离子之间的平衡距离 R_0 处取最小这样的事实，我们可求得 B 值：

$$\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R=R_0} = 0 = \frac{Ae^2}{R_0^2} - \frac{B}{\rho}\exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) \quad (1.3)$$

因此，

$$U = -\frac{Ae^2}{R_0}\left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) \quad (1.4)$$

方程 (1.4) 就是由玻恩 (Born) 和迈耶 (Mayer) 首次推出的 NaCl 这样的离子固体的晶格能表达式。只要我们知道 A 和 ρ ，这个方程就可直接地用来计算离子固体的结合能。

关于离子固体结合力的早期工作中，排斥能随被假设离子间距的倒数幂 (B/R^n) 而变。 n 和 ρ 两者都是从固体的压缩系数得

到的，而压缩系数在 0K 可表示为：

$$\frac{1}{K_0} = V_0 \left(\frac{d^2 U}{dV^2} \right)_{V=V_0} \quad (1.5)$$

这里 V_0 是对应于 R_0 的晶体的体积，各种各样的碱金属卤化物的 B 和 ρ 值示于表 1.3 中。泡令 (Pauling) 1960 提出了如下各种封闭壳层离子电子结构的 n 值：He 为 5，Ne 为 7，Ar 为 9，Kr 为 10，Xe 为 12。一个碱金属卤化物的 n 值取两个离子 n 值的平均，例如，根据此方法，NaCl 的 n 值是 8。

表 1.3 具有 NaCl 结构的某些碱金属卤化物的结合能参数

晶体	$R_0(\text{\AA})$	$B(10^{-8}\text{erg})$	$\rho(\text{\AA})$	$U(\text{kJ/mol})$
NaCl	2.820	1.05	0.321	795
NaBr	2.989	1.33	0.328	757
KCl	3.147	2.05	0.326	724
KBr	3.298	2.30	0.336	695
RbCl	3.291	3.19	0.323	695
RbBr	3.445	3.03	0.338	673

马德隆常数 A 是晶体结构的函数，因此可根据晶体中离子的几何排列加以计算。NaCl 结构的马德隆常数可写作求和级数：

$$A = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots$$

这个级数收敛于 1.74756。然而，这个级数仅在一定条件下收敛，因为求和可停在任何一个有限点上。在一个有限点上得到的值是有限晶体的特征。上面对 NaCl 所用的 A 值是从一个接近无限的晶体中得到的。表 1.3 示出了用方程 (1.4) 计算的碱金属卤化物的结合能。这些值属于静态 (Static) 晶体，不包括范德华力的贡献和对零点能的校正，因为范德华力和零点能都是微项，只占据总晶格能的一个小的百分数。包括所有四项的修正后的固体 MX 的晶格能表达式为：

$$U_c = -\frac{Ae^2}{R_e} + B \exp\left(-\frac{R_e}{\rho}\right) - \left(\frac{C}{R_e^6} + \frac{D}{R_e^8}\right) + \frac{9}{4}h\nu_{\max} \quad (1.6)$$

这里右边各项分别表示马德隆能量、排斥能、范德华力贡献和零点能校正。 $\nu_{\max}$ 是晶格振动模式的最高频率。在范德华项中， R_e^{-6} 和 R_e^{-8} 项分别表示偶极-偶极和偶极-四极相互作用。文献中对离子固体的结合能已详细地给予综述 (Tosi, 1964)。离子固体的实验晶格能是利用玻恩-哈伯 (Born-Haber) 循环从热力学数据得到的。晶格能的实验和理论值相符得较好，从而支持了对碱金属卤化物等固体所提出的离子模型。然而，对含有大阴离子和小阳离子的晶体，离子模型描述得并不好。因为在这种情况下，共价对成键的贡献变得较重要了。另外，结合能计算不能先验地用来预测一个离子化合物的结构，因为该方法使用了实验原子间距和形式离子电荷。在后面讨论无机晶体结构时，我们还将讨论离子模型的某些局限性。

晶格能中的静电 (马德隆) 部分 (MAPLE) 已被用来定义晶体中离子的马德隆位势 (Hoppe, 1975)。离子固体中的 MAPLE 被认为是阳离子和阴离子贡献的总和，从而晶体的马德隆常数 A 是阳离子和阴离子子族的分马德隆常数之和。这样，

$$\begin{aligned} A(\text{NaCl}) &= A_c(\text{Na}^+) + A_a(\text{Cl}^-) \\ 1.7476\cdots &= 1 \times 0.87378\cdots + 1 \times 0.87378\cdots \\ A(\text{CaF}_2) &= A_c(\text{Ca}^{++}) + 2A_a(\text{F}^-) \\ 5.0387\cdots &= 3.27612\cdots + 2 \times 0.88133\cdots \end{aligned}$$

这里 A_c 和 A_a 分别为阳离子和阴离子的分马德隆常数。马德隆位能几乎与晶体结构无关，对确定组成的不同多晶型变体的 MAPLE 值仅差大约 1%。在某种情况下，根据离子模型的计算确实预示了错误的结构。例如，预示 LiF 具有纤锌矿 (wurtzite) 结构，而实际上它具有岩盐结构。

共价晶体 当晶体中的原子具有相似的电负性时，键通过共

享电子形成，每个原子对这个键贡献一个电子。具有相似电负性的两原子间的吸引力产生于原子轨道的重叠，其结果导致净的能量降低。产生的键合——共价键——是经典的电子对键。典型的共价固体是由周期表中第四族元素，诸如碳、硅和锗形成的。这些元素结晶成金刚石结构，其结构中每个原子与四个其它的原子通过共价键成键。共价固体中的原子倾向于通过同邻近原子共享电子完成封闭壳层的电子结构。例如，金刚石中碳原子（具有 $2s^2 2p^2$ 价电子结构）形成四个等价的四面体配位的 sp^3 杂化轨道，每个杂化轨道充有一个电子。这些杂化轨道同邻近的 C 原子上相似的杂化轨道重叠，形成四个共价键。这样，围绕着每个原子的价电子壳层用 8 个电子充满。与离子键不同，共价键具有特定的方向性。

大量由 IIIA 和 VA 族元素或 IIA 和 VIA 族元素形成的二元 AB 化合物（所谓的 III-V 和 II-VI 族化合物）也结晶成金刚石结构。在 I-VII 族化合物中，卤化铜(I) 和 AgI 结晶成这种结构。不像在金刚石中那样，在这样的二元化合物中，由于构成原子间电负性的差别，键不完全是共价的。这可由这些晶体中键的部分离子特性或离子性加以理解。

Pauling (1960) 根据两个原子电负性差描述了一个共价键 A—B 的离子性：

$$f_i = 1 - \exp [-(X_A - X_B)^2 / 4] \quad (1.7)$$

这里是 f_i 是键的离子性分数，而 X_A 和 X_B 是元素 A 和 B 的泡令电负性。可见，当 $X_A = X_B$ 时， $f_i = 0$ ，以及当 $X_A - X_B \gg 1$ 时， $f_i = 1$ 。在晶体中，这个表达常常要受到修改，以描述一个原子形成多个键和形成的键的数目不总是等于它的形式价数这样的事实。对于 $A^N B^{8-N}$ 型晶体，离子性的表达为：

$$f_i^0 = 1 - (N/M) + (N f_i / M) \quad (1.8)$$

这里 M 是最近邻的数目。泡令的离子性标度解释了许多二元化合物的结构。Mooser 和 Pearson (1959) 类似地证明平均主量子

数对电负性差作图可清楚地区分二元化合物的不同配位结构。

Phillips (1973a) 基于 AB 型晶体的平均能带间隙 E_g 是由表达为 $E_g^2 = E_b^2 + E_i^2$ (E_b 和 E_i 分别是同极 (共价) 部分和离子部分) 的共价和离子双方贡献构成的假设, 提出了对晶体离子性的新标度。离子性参数表示为:

$$f_i^* = E_i^2 / E_g^2 \quad (1.9)$$

这个参数可通过把静态介电常数与 E_g 关联起来, 并认定这种晶体中的 E_b 与 $a^{2.5}$ 成比例 (a 是晶格常数) 而得到。几个晶体的菲利普斯常数列于表 1.4。菲利普斯提出, f_i^* 低于临界值 0.785 的所有晶体都具有四面体金刚石 (或纤锌矿) 结构; 当 $f_i^* \geq 0.785$ 时, 六配位 (岩盐结构) 是有利的。泡令的离子性标度也做出了这样的结构预测, 但菲利普斯的标度更普遍些。按此, MgS ($f_i^* = 0.786$) 显示出边界上的行为。四面体配位的半导体的结合能已用离子性参数进行了计算。应该注意, 离子固体的玻恩模型对这样的部分离子性晶体是不适用的。

表 1.4 某些 ANB^{s-N} 晶体的菲利普斯 (Phillips) 和泡令 (Pauling) 离子性参数

晶体 ^a	$E_b(\text{eV})$	$E_i(\text{eV})$	$f_i^*(\text{Phillips})$	$f_i^*(\text{Pauling})$
Si(D)	4.77	0	0	0
BN(Z)	13.10	7.71	0.256	0.42
GaAs(Z)	4.32	2.90	0.310	0.26
ZnO(W)	7.33	9.30	0.616	0.86
CuBr(Z, W)	4.10	6.90	0.735	0.80
MgS(W, R)	3.71	7.10	0.786	0.67-0.78
NaCl(R)	3.10	11.8	0.935	0.94
RbI(R)	1.60	7.1	0.951	0.92

a: 晶体结构给在括号里: D: 金刚石; Z: 纤锌矿; W: 纤锌矿; R: 岩盐。

基于原子轨道半径的一种方法有效地解释了 565 种 AB 型固体的结构 (Zunger, 1981)。从硬核准位能得到的轨道半径提供了对价电子所能触及到的原子核的有效大小的度量。相当于菲

利普斯结构指标的 E_A 和 E_I 的轨道半径的线性组合已用作构造 AB 型固体构成结构图的坐标。

金属晶体 金属在结构和物理性质上明显地不同于非金属固体。它们通常结晶成具有高配位数（12 或 8）的密堆积结构。在性质上，金属显示出很高的热导性和电导性，表明存在着相对自由移过晶体的电子。很明显，不能用在邻近原子间共价类型的定域键来说明这些特性。Pauling (1960) 把金属描述为单电子键和电子对键在多对原子之中共振的一种结构。Brewer (1976, 1984) 提出了解释金属和合金结构的恩格尔 (Engel) 相关性 (把结构与电子结构联系起来)。按照布鲁尔 (Brewer) 的观点，金属体系酸-碱相互作用的重要性在于电子不是自由地去占据物理空间的各个部分，而主要是限制在轨道体积内。因此，金属体系的电子占据所允许的空间，并同两个或多个核作用。

特鲁德 (Drude) 在本世纪初提出的金属态理论解释了金属的许多特性。在这个叫做自由电子理论的模型中，假设金属晶体中所有原子集体参与成键，对这种键每个原子提供了一定数目的电子（价电子）。总体说来，这些“自由电子”属于整个晶体。晶体因此被看做是由离子核与自由电子的静电相互作用而结合在一起。在晶体内部，自由电子在恒定的位能下移动，而在边界上有一大的位势差阻止了电子的逸出。然而，位势阱内的自由电子不服从麦克斯韦-玻尔兹曼统计分布，这些电子对金属的比热和顺磁性都没有显著的贡献。

索末菲尔德 (Sommerfield) 通过引入量子力学概念修改了特鲁德理论。根据量子力学，电子是与波动性联系在一起的。波长由 $\lambda = h/p$ 表示， p 是动量，等于 mv 。为了方便，引入一个叫做波矢的参数 k 来说明金属中的自由电子，波矢的大小表示为：

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi mv}{h} \quad (1.10)$$

金属中自由电子的能量基本上源于自由电子运动的动能，表达为

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m} \quad (1.11)$$

因此 E 和 k 间的关系呈抛物线形。然而，人们很快就认识到自由电子的抛物线形式不能描述实际情况。的晶体中由于核的存在，电子经受的是一个周期性的位势，而不是恒定的位势。在现今的图象中，人们谈论的是由禁带能隙所分离的固体的能带（见第六章）。根据“紧束缚近似”，人们可以理解由禁带能隙分离的能带的形成。这个方法基本上是与用于孤立分子的分子轨道理论相同的。在金属中最高占据能带是部分充满的，这样电子在电的或热的能量激发下很容易激发到能带内的未占据的能级上去，导致了高导电性。

范德华晶体（分子晶体）象氩和氦这样的惰性气体以及不具有永久偶极矩的分子，如 CO_2 、甲烷和苯，凝聚形成具有小结合能的晶体。所有化学键合力明显饱和的原子和分子能凝聚成结晶状态这一事实表明，除通常的离子型、共价型或金属型力外，还存在着一定的弱的残余引力。

从这样的固体熔点低、内能小以及熔融热小来看，这种力相对地弱是显而易见的。这些力源于电子分布的瞬间波动，这种瞬间波动在原子或分子间产生了诱导偶极-偶极作用。假如说一种惰性气体原子的电荷分布是刚性的，那么就不会有电荷密度的波动，也就不会有相互作用发生。然而，尽管惰性气体原子的电荷分布只可变形到某种程度，但产生的瞬间非球形分布也将会在邻近的原子上诱导出偶极矩。正是这诱导的偶极矩使原子间发生吸引作用。诱导偶极-偶极作用的能量随 R^{-6} 而变。这样的吸引力叫做范德华力或色散力。在原子接近到很近的距离时，由于不同原子电子云的重叠，排斥力开始起作用。总的范德华位势因此是由色散和排斥两项构成的，表示为：

$$U_v = -\frac{A}{R^6} + \frac{B}{R^{12}} \quad (1.12)$$

方程 (1.12) 表达了众所周知的林那德-琼斯 (Lennard-Jones) 位势。

近年来根据原子间非键的相互作用已有可能来定量计算分子晶体的结合能、堆积特性和其它的性质 (Kitaigorodsky, 1973)。其解析表达式为：

$$U_{ij} = -\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + B_{ij} \exp(-C_{ij}r_{ij})$$

$$U_{ij} = -\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{B_{ij}}{r_{ij}^n} \quad (1.13)$$

常数 A , B , C 或 n 可由此方程来拟合诸如碳氢化合物这样的晶体结构的实验数据得到。例如, Williams (1967) 通过仔细地选择脂肪烃和芳香烃的大量观测方程计算了这些参数。方程 (1.13) 只考虑了色散和排斥相互作用, 因为分子晶体中的静电相互作用是不明显的。库仑相互作用可通过取原子上的点电荷 q_i 而包括进来 (Williams 和 Starr, 1977), 因此方程 (1.13) 变成了如下形式:

$$U_{ij} = -\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + B_{ij} \exp(-C_{ij}r_{ij}) + \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \quad (1.14)$$

已知结构 (原子位置) 的晶体的晶格能, 因此可通过对不同分子中原子对间的所有可能距离的求和加以计算。原子-原子位势法已用于研究静态以及动态晶格所固有的现象。Kitaigorodsky (1973) 以及最近 Ramads 和 Thomas (1980) 已对这方面的内容发表了综述文章。用此方法研究的典型问题有晶体中的缺陷、平面层错、相转变以及分子的旋转。

氢键晶体 在许多情况下, 两个象氧或氟这样的强电负性原子之间形成的氢键决定着晶体的稳定性和性质。当氢原子键合到强电负性的原子上时, 构成此键的电子对不均等地偏离, 以致于氢原子具有较强的正电荷, 并能吸引另一个分子中具有孤对电子的原子的负端。在氢键晶体中, 氢原子通常非对称地处于两个这样的电负性原子之间。与共价键和离子键相比, 氢键较弱, 能量

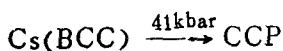
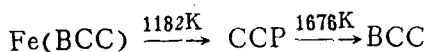
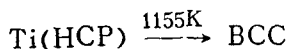
处在 $12-40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内。象水和蛋白质这样的物质的晶体，氢键是其内在结合的原因。

冰是典型的氢键晶体。即使在液态，由于氢键，水的物理性质也是特别的。在晶态中，水的结构更显异常。许多这样的氢化合物仅结晶成象分子晶体那样的密堆积结构，而冰则呈六方结构，具有一个非常短的分子间 $\text{O}\cdots\text{O}$ 距离 ($2.76\text{\AA}$)，结构中的每个氧由四个其它的氧原子四面体围绕。如果我们忽略氢原子的存在，冰的结构完全象纤锌矿结构，水分子的氧在 Zn 和 S 的位置上。氢键在决定象 KH_2PO_4 这样的酸式盐的晶体性质中起着主导作用。

1.4 无机结构

金属和许多具有非方向性成键的非分子固体的结构容易通过假设原子是刚性球，并为节省空间和使能量最小而尽可能紧密地堆积的几何术语加以描述。立方 (ABCABC) 和六方 (ABAB) 对称性 (分别为 CCP 和 HCP) 的最密堆积排列，都具有 74.1% 的空间堆积率。这两种密堆积的排列都具有两种类型的空隙 (或间隙)：配位数为 4 的四面体和配位数为 6 的八面体。在相同大小的 N 个球的集合体中，将有 $2N$ 个四面体空隙和 N 个八面体空隙。球的体心立方排列 (BCC) 空间堆积率为 68.1%。

金属元素 绝大多数金属晶体呈现于图 1.2 中的三种晶体结构 (CCP(A1), BCC(A2) 和 HCP (A3)) 的一种或一种以上的结构。许多是多晶型的，并随温度或压力的变化呈现从一种结构到另一种结构的转变。



高温变体正象低压变体那样，一般具有较低的配位数。某些金属，如 Zn、Cd 和 Hg 不遵循这种图式。Hg 具有斜方结构，其中每个原子都是六配位，遵循 $(8 - N)$ 规则，表明成键中共价部分的存在。Zn 和 Cd 结晶成扭曲的 HCP 结构，单独的层间距比理想情况来得大 $(c/a > 1.633)$ ，表明层内原子中的成键比层间原子的成键强。戈德施米特 (Goldschmidt) 确定了 12 配位的金属元素的原子半径，Pauling (1960) 讨论了金属中键长与成键本质间的关系。

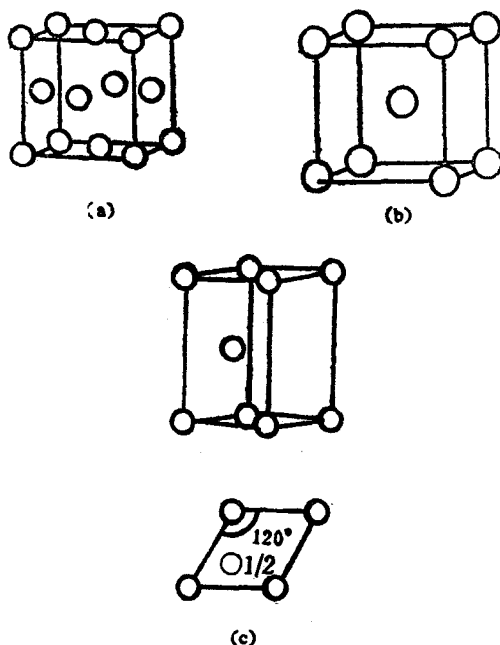


图 1.2 金属的结构

(a) A1; (b) A2; (c) A3; (d) 示出了六方晶胞在 x - y 面上的投影。

非金属元素和半金属元素 非金属元素之中，惰性气体藉范德华力结晶成密堆积结构（类似于金属）。V 族（N, P, As, Sb），VI 族（O, S, Se, Te）和 VII 族（卤素）的非金属固体以

分子形式结晶，其中分子内成键是共价的，而分子间成键属于范德华型。在这些元素之中，氮和氧形成由多重键合的双原子分子构成的分子固体。对其它元素，周期表中的第 N 族原子有 $(8 - N)$ 个最近邻，因为在能形成 $(8 - N)$ 个共价键的价键壳层中有 N 个电子。氯、溴和碘结晶成正交结构，其中双原子分子以管式形式沿 c 轴排列。在硫族元素中，硫、硒和碲形成含有褶皱环的原子簇 (S_8 , S_8 等) 或同两个近邻形成锯齿链式的原子簇。有限的环或无限的链由范德华力结合在一起。第五族元素，除氮外结晶成含有三个近邻的结构。磷以几种多晶型存在，白磷含有不稳定的 P_4 单元，而一种形式的红磷 (Hittorf 磷) 结晶成一种管状结构，其中每个 P 原子由三个其它 P 原子以角锥形式围绕着。砷、锑和铋结晶成同晶的层结构，层内每个原子共价地与其它三个原子成键，形成一种扩展的褶皱片，整个结构是通过重叠这样的层形成斜方排列而得到的。除在它们自己的层内有三个近邻外，每个原子还有在邻近片中离得较远的三个近邻。两套近邻间的距离差从砷到铋降低，表明在铋中趋近金属键。

第四族元素 (C, Si, Ge, Sn) 形成四个共价键 (sp^3 杂化)，产生完全共价成键的结构。金刚石、硅、锗和灰锡属这种类型，其中每个原子与其它四个原子成键，整块晶体是一个巨大的分子。金刚石的单位晶胞 (图 1.3) 是由碳的 FCC 排列组成的，其中额外的碳原子存在于交替的四面体位置上 (A_4)。石墨结晶成六方层结构 (图 1.3)，其中每个碳原子共价地与三个其它碳原子成键 (sp^2 杂化)。邻近片相互交错以致层中碳原子的六方环不是严格地一个叠一个。如果把两个这样的层定为 A 和 B，六方石墨的晶体结构是由排列次序为 $ABAB\cdots$ 构成的。在很少见的石墨斜方变体中，层的次序为 $ABCABC\cdots$ 。在石墨结构中，层内的 C—C 距离是 $1.42 \text{ \AA}$ ，而层间是 $3.35 \text{ \AA}$ 。除了碳以外，在第四族的其它元素中，没有发现石墨结构。锡是双晶形的，具有金刚石结构的 α 型 (灰锡) (291K 以下稳定) 和四方结构的 β 形 (白

锡)。铅结晶成典型的金属密堆积结构。

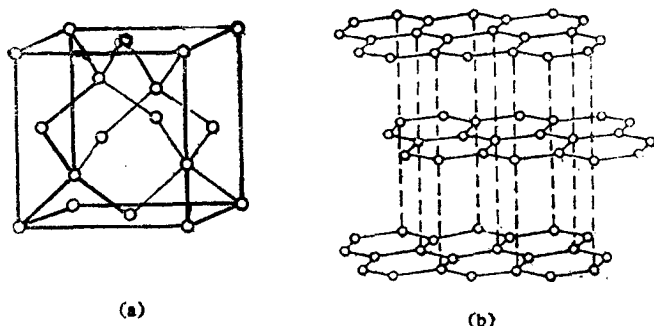


图 1.3 金刚石 (a) 和石墨 (b) 的结构

无机化合物 含有一种金属和一种非金属元素的非分子性无机固体可形成 AB , A_2B_3 , AB_2 , AB_3 等等组成的二元化合物。如果 A 和 B 间的电负性差足够大, 这样的化合物中的成键就是离子性的。这样的化合物的晶体结构主要决定于成键的本质以及 A 与 B 的相对大小。当成键主要是离子性时, 象在氟化物和氧化物中那样, 结构可根据离子的密堆积以几何术语加以描述。因为在绝大多数这样的化合物中阴离子比阳离子大得多, 所以结构可被认为是由阴离子的密堆积排列 (HCP 或 CCP) 构成的, 阳离子充填在其间隙 (空隙) 中。在阳离子比阴离子大的情况下, 密堆积排列将是阳离子的密堆积排列, 而阴离子占有空隙。因此二元化合物的晶体结构是由空隙和形成密堆积排列的离子的相对大小决定的。可以证明, 如果 R 是形成密堆积的大球半径, 具有半径为 $r = 0.414R$ 的小球就能容易地充进八面体空隙中, 半径 $r = 0.225R$ 的更小的球就能充进四面体空隙中。如果我们把大球想象为阴离子, 把小球想象为阳离子, 那么空隙的大小限定着阳离子被阴离子八面体配位的极限半径比 r_c/r_+ 。表 1.5 给出了二元离子化合物中各种配位的半径比范围。

根据表 1.5, 离子模型预示着在特定的半径比之下 AB 型固体从 $8:8$ 到 $6:6$ 以及 $6:6$ 到 $4:4$ 配位结构的转变。然而, 碱金属

表 1.5 离子化合物中各种阳离子配位几何形状的半径比

r_o/r_a	配位数(ON)	几何形状
0~0.155	2	线 性
0.155~0.225	3	三角形
0.225~0.414	4	四面体
0.414~0.732	6	八面体
0.732~1.000	8	立 方
<1.000	12	

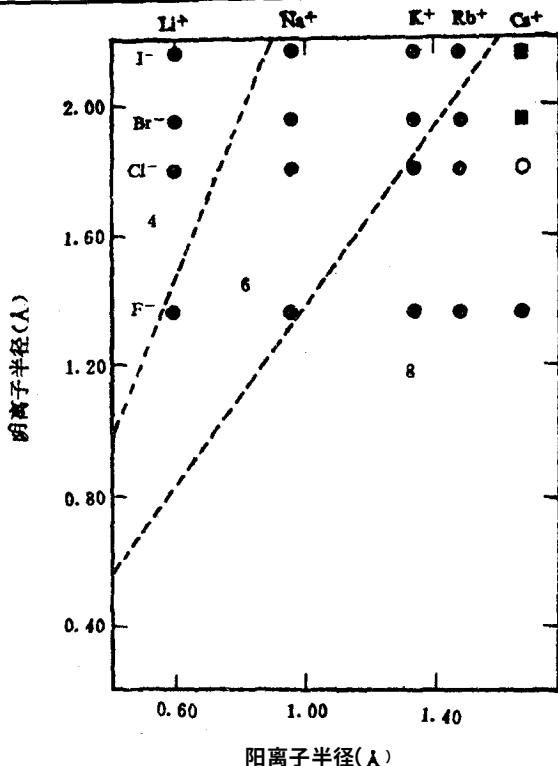


图 1.4 碱金属卤化物的实际结构与离子模型预示的结构比较

此图被相应的 $r_o/r_a = 0.414$ 和 0.732 两条线分成三个区域，这些结构对应于四、六和八配位的结构。实心圆表示六配位结构，空心圆表示六或八配位的结构。实心块表示八配位的结构。应注意离子模型预示的结构不完全对应于碱金属卤化物的实际结构（取自于 Phillips, 1973b）。