



浅议晶体结构密堆积的原理及应用

■吴传鹏

晶体结构是高中化学教材和竞赛的重点内容,也是难点。其概念抽象,难以理解,要求有较好的空间想象力,且内容分散,主线不明,描述的内容也是点到为止,学生在解题时往往无从下手,大感头痛。随着新课改的实施,中学化学人教版、鲁科版和苏教版的选修教材《物质结构与性质》中都对晶体结构先后介绍了几种常见晶体类型及晶体的概念、性质等内容,这些内容表面上看似分散的、无关联的,其实它们相互交错、互相联系。而晶体的密堆积是将这些主要内容有机地联系在一起的纽带,它可以帮助我们更好地理解 and 解决晶体结构的问题,是一把打开晶体结构问题的钥匙。本文联系高中化学新课程和大学结构化学阐述这一原理的内容及相关应用。

1. 关于密堆积原理

所谓密堆积原理是指由无方向性的金属键、离子键和范德华力等结合的晶体中,原子、离子和分子等微粒总是趋向于相互配位数高,堆积密度大,能充分利用空间,因而体系稳定的那些结构,经X射线衍射实验测定的结果表明,组成晶体的金属原子、离子或分子在没有其他因素(如氢键)影响时,在空间的排列大多服从紧密堆积原理。这是因为在金属晶体、离子晶体和分子晶体的结构中,金属键、离子键和分子间作用力均没有方向性,因此都趋向于使原子、离子或分子吸引尽可能多的其他原子、离子或分子分布于周围,即具有堆积密度大,粒子的配位数高,能充分利用空间的结构特点。密堆积方式因充分利用了空间,而降低体系的能量,使晶体变得比较稳定。

常见的密堆积形式有:面心立方最密堆积(A1)、六方最密堆积(A3)、体心立方密堆积(A2)和金刚石堆积(A4)。此外,人教版中还介绍了简单立方堆积,下面以等径圆球为例介绍。

1.1 最密堆积结构(A1、A3型)

金属晶体中的原子可看成直径相等的球体,象钢球一样堆积着,把它们放置在平面上按最密集的方式排成一列(密置列),进而并置成一层(密置层),再叠成两层(密置双层),都只有图1所示的一种方式。

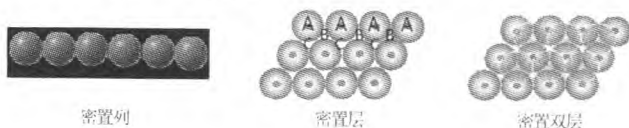


图1

如果有许多密置层叠起来,形成密堆积,我们从一个密置层上可以看出这样几点:

(1)第一层上有3个特殊位置:球心投影A、底边在下、顶

点在上、上三角凹坑B和底边在上、顶点在下的下三角凹坑C。我们不妨以该层为参照层,称之为A层。

(2)若第二层要叠加到A层上,它的各个球都要寻找A层的凹坑B或C,以达到稳定状态;而且,一旦有一个球置入凹坑B,则其余的球只能都置于B(即第二层的球心投影在第一层的B处),故称第二层为B层;当然,若第二层某个球一开始置入凹坑C,则第二层就是C层。但由于上下三角只是相对而言,所以总可以称第二层为B层。不过,无论如何,第二层既不会是A,也不可能同时占据凹坑B与C。所以,两个相邻层不会同名,同一个密置层也不会有两个名称。

(3)第三层叠加到第二层B上时,当然不可能为B,而只可能为C或A。

(4)由于第一层只有3个特殊位置A、B、C,所以,无论叠加多少密置层,其球心投影到第一层也不外乎这3个位置,换言之,密置层最多只有A、B、C三种;又因相邻层不会同名,所以,密置层最少有A、B两种。

(5)若以后各层均按此方式循环,每三层重复一次,或每两层重复一次,就只会产生两种结构:

①ABCABC……,即每三层重复一次,这种结构称为面心立方最密堆积(A1)型(图2)。

②ABABAB……,即每两层重复一次,称为六方最密堆积(A3)型(图3)。

1.2 非最密堆积结构

虽然绝大多数金属单质采取最密堆积,但还有相当一部分金属单质采取堆积密度较小的堆积方式。这表明堆积密度是重要的稳定因素,但不是唯一因素。这些非最密堆积方式,最重要的是具有立方体心晶胞的A2,还有金刚石型晶胞的A4。

A2密堆积的结构如图4所示,每个等径球邻接8个球,如将此等径球置于立方体的体心位置,则8个最近的配位球位于立方体的顶点位置,注意这8个球均与体心球密接触,但彼此之间并不接触,见图4(b)。

A4堆积如图5,图中除立方体的顶点位置与面心位置4个白球外,还有4个标有黑影的球位于四面体对角线的 $\frac{1}{2}$ 或 $\frac{1}{2}$ 处,且彼此错开排列,采取这种结构的主要原因是由于共价成键的需要。

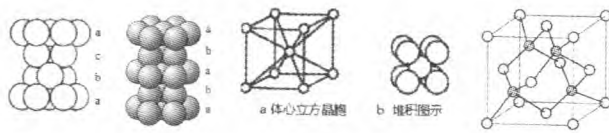


图2 A1型

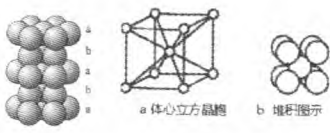


图3 A3型



图4 A2堆积及其晶胞

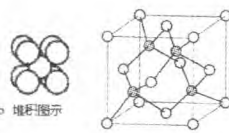
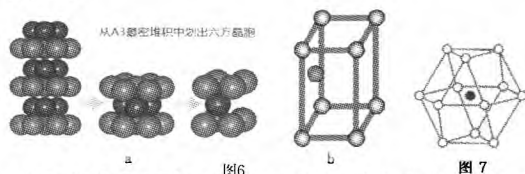


图5 A4堆积及其晶胞

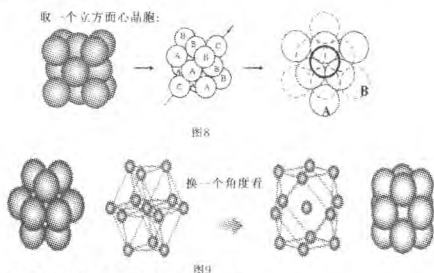
把海水或者盐水倒入盛有蛤蜊的容器里,再向其中加入几滴花生油,然后用筷子搅开,使油花均匀铺在水面上,这样水与空气隔绝,蛤蜊很快就会把泥沙吐出来。

2. 最密堆积(A1、A3型)晶胞的划分

在A3型堆积形成后,从中可以直观地划分出是六方晶胞(图6a)。这种六方晶胞中,每个结构基元也由两个原子组成(图6b)。A3最密堆积配位数是12,围成一个十四面体(图7)。



A1最密堆积不象A3可以直观看出立方晶胞,A1最密堆积形成的是面心立方晶胞,为什么不容易看出来呢?不妨先取一个立方体晶胞模型,从立方体晶胞对角线的垂直方向,将所有原子分层并用ABC循环标记,然后,让立方体晶胞体对角线垂直于纸面来观察,就是ABCABC...堆积(图8)。A1最密堆积配位数是12,围成一个十四面体(图9)。



3. 密堆积结构中的空隙类型

球堆积决不可能将空间完全填满,必然要留下空隙。我们用围成空隙的那些球的球心连线构成的多面体来为空隙命名,如正八面体空隙、正四面体空隙等。下面将由简到繁地讨论这些空隙数目与球的数目的关系。

在A1、A3堆积的一个密置层中,每个球与6个球紧密接触,形成6个三角形空隙(图10),其中1、3、5三角形空隙的为上三角形,2、4、6三角形空隙的为下三角形。若划出一个平行四边形,立即看出,球数:上三角形空隙数:下三角形空隙数=1:1:1,或者说球数:三角形空隙数=1:2。

在堆积第二层等径球时,这个密置层中圆球的凸出部位正好处于第一密置层的凹陷部位,它可以占据1、3、5空隙,也可占据2、4、6空隙,但不会两者都占,也不会混合占据。如果占据1、3、5空隙,第一密置层中的1、3、5三角形空隙转化成密置双层中的底面在下、顶点在上的正四面体空隙 T_+ (由3个A层球+1个B层球构成)。而2、4、6三角形空隙转化成正八面体空隙 O (由3A+3B构成)。注意在7位还有一个底面在上、顶点在下的正四面体空隙 T_- (由1A+3B构成)。两个密置层间形成的空隙种类及分布如图11。由上可知,球数:正八面体空隙数:正四面体空隙数=2:1:2,由此可知,在A1、A3中,空间利用率均为74.06%。

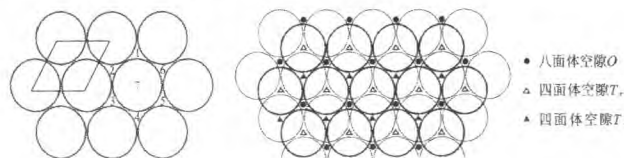


图10 图11 第一层(A层)为细线球,第二层(B层)为粗线球
在A2堆积中有很多变形的八面体空隙、四面体空隙和三角形空隙,配位数为8,空间利用率为68.02%,因而不是最

密堆积。A4密堆积的配位数为4,空间利用率仅为34.01%,因而不是密堆积。

4. 密堆积原理的应用

晶体结构的堆积方式、空隙的形状、大小、数目及其分布特征直接影响到这种堆积的结构及其性质,因而密堆积原理是晶体结构中的普遍原理,对于研究金属晶体、离子晶体和分子晶体的结构与性质都十分重要。

4.1 对于研究金属晶体结构的意义

许多金属单质采用A1、A2和A3三种类型的结构。不同金属究竟属于哪一种结构型式,直接影响其性质。为什么金、银、铝、铜的延展性特别好?而镁、锌等金属很脆,延展性差?这与其堆积方式有关。金、银、铝、铜属A1堆积方式,堆积方向为4条沿面心立方晶胞体的对角线方向,与体对角线垂直的有4组密置层。在不同方向稍加外力,原子均能在合适的密置层内滑动,因此金、银、铝、铜的延展性特别好。镁、锌等属A3堆积方式,堆积方向只有一个,原子只能在一个所在的密置面内滑动,延展性差、较脆。另外,由于堆积形式的改变引起空隙大小的变化,从而引起化合物成分的改变和性质的差异。例如, α -Fe属于体心立方晶体的堆积,因为它的八面体空隙很小,较大的其他原子很难填入,所以 α -Fe中含碳量极少,只是在晶体的缺陷处溶进了少许的C原子。在910℃时 α -Fe可转变为 γ -Fe, γ -Fe为面心立方最密堆积,八面体空隙较大,可以容纳C原子,含C量可高达0.9%,这对了解铁的结构和性能具有极其重要意义。

4.2 对于研究离子晶体结构的意义

与金属晶体类似,离子晶体中正负离子尽可能多地与异号离子接触,采取最密堆积,可看作不等径球的堆积。一般将负离子看成是大球,作等径球的堆积,正离子看成是为小球,填充在大球所形成的空隙中,即正离子填在负离子所形成的多面体空隙中(空隙有立方体空隙、八面体空隙、四面体空隙和三角形空隙等)。这样,可使体系的能量尽可能低,从而形成稳定结构。中学常见有CsCl、CaF₂为立方简单堆积,NaCl为立方最密堆积A1。

4.3 对于研究分子晶体结构的意义

单原子分子或以共价键结合的有限分子,由范德华力凝聚而成晶体,称为分子晶体。全部稀有气体单质;许多非金属单质,如H₂、N₂、I₂等;一些非金属氧化物CO₂、HCl等;绝大多数的有机化合物晶体都属于分子型晶体。

从结构上看,范德华力形式上和金属键极为相似。分子晶体中,每个原子周围的配位数不确定,空间分布上也没有一定的取向,可见范德华力一般不具有方向性、饱和性,所以分子晶体都采用尽可能密的堆积结构。所有惰性元素的晶体都具有和典型金属晶体一样的最密堆积结构,如氦晶体为A3型,其余为A1型。接近球形的分子或通过旋转呈球形的分子形成的晶体,往往也为最密堆积的结构。如H₂晶体为A3型,HCl和H₂S为A1型。

晶体结构密堆积原理把高中晶体结构主要内容联系在一起,使零散的知识主线清晰,能很好地让学生建立堆积方式——晶体结构——性质的关系,不仅有利于知识的理解,还使本来抽象枯燥的内容变得生动活泼,易于理解接受,而且能增加学生的学习兴趣,对于深刻理解晶体概念、性质及结构问题有着重要意义。

作者单位:湖北省仙桃中学

把铁器(如一把剪刀)放进盛蛤蚧的容器中,由于贝类有闻到铁味便吐泥沙的习性,蛤蚧也很快会把泥沙吐出来。