

## 晶体结构的堆积-填充模型的符号表示及其应用

卓峻峭<sup>1,\*</sup>, 黄昕晨<sup>2</sup>, 王琪<sup>1</sup>

<sup>1</sup>重庆市南开中学校, 重庆 400030

<sup>2</sup>深圳中学, 广东 深圳 518024

**摘要:** 堆积-填充模型是一种学习和理解晶体结构的方法和视角。用字母等符号组合表示堆积-填充模型中原子、空隙分布情况的方式称为堆积-填充模型的符号表示。系统地阐述了晶体结构中堆积-填充模型的符号表示, 详细地介绍了符号表示的多种应用方法, 加深对晶体结构的认识和理解。

**关键词:** 晶体结构; 符号表示; 堆积-填充模型; 空隙

**中图分类号:** G64; O6

## Symbol Representation of the Packing-Filling Model of the Crystal Structure and Its Application

Junqiao Zhuo<sup>1,\*</sup>, Xinchun Huang<sup>2</sup>, Qi Wang<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Chongqing Nankai Secondary School, Chongqing 400030, China.

<sup>2</sup> Shenzhen Middle School, Shenzhen 518024, Guangdong Province, China.

**Abstract:** Packing-filling model is an efficient way to understand the crystal structure. The representation of the distribution of the atoms and interstices in the packing-filling model is called the symbolic representation of the packing-filling model. The symbolic representation of the packing-filling model in the crystal structure is systematically elaborated, and various application methods of the symbolic representation are introduced in detail to deepen the understanding of the crystal structure.

**Key Words:** Crystal structure; Symbolic representation; Packing-filling model; Interstice

### 1 堆积-填充模型的建立

#### 1.1 堆积中的空隙

在讨论晶体结构时, 常常从刚性等径小球的堆积出发。小球在堆积过程中会形成多种空隙: 比如简单立方堆积中形成立方体空隙, 中心处在立方体的体心; 立方最密堆积中形成八面体和四面体空隙, 如果晶胞的顶点选在小球球心上, 四面体空隙位于立方体的体对角线1/4和3/4处, 八面体空隙则位于体心和棱心位置(图1); 体心立方堆积中则形成变形的八面体空隙和四面体空隙<sup>[1]</sup>。

#### 1.2 离子晶体中的堆积-填充模型

离子晶体的结构可以看作是由较大微粒(通常是阴离子)进行堆积, 较小微粒(通常是阳离子)填入空隙中形成的, 这种晶体结构分析方法被称为堆积-填充模型<sup>[2-4]</sup>。

收稿: 2023-11-29; 录用: 2024-02-18; 网络发表: 2024-02-21

\*通讯作者, Email: qq891103@126.com

基金资助: 重庆市教育科学“十四五”规划2023年度教学改革研究课题(K23ZG1070117)

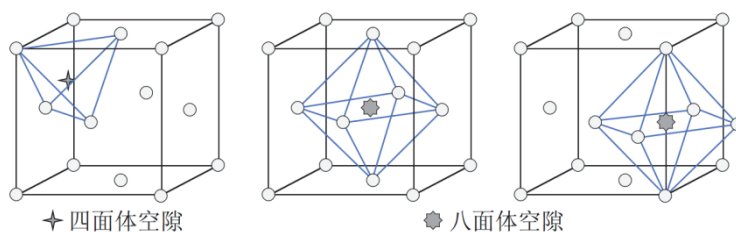
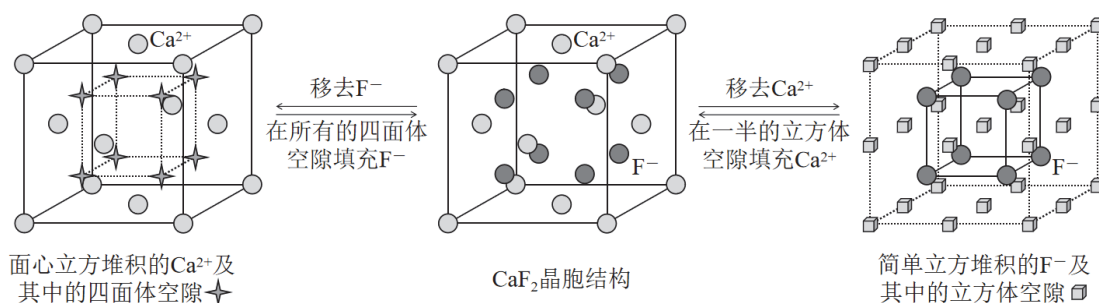


图1 面心立方晶胞中的四面体空隙和八面体空隙

以 $\text{CaF}_2$ 为例,可以从两种堆积-空隙模型认识其结构(图2):一是 $\text{Ca}^{2+}$ 做立方最密堆积,形成了八面体空隙和四面体空隙, $\text{F}^-$ 填入所有的四面体空隙;二是 $\text{F}^-$ 做简单立方堆积,形成了立方体空隙, $\text{Ca}^{2+}$ 有序地填入一半的立方体空隙。


 图2  $\text{CaF}_2$ 的堆积-填充模型

常见离子晶体的堆积-填充模型见表1。

 表1 常见离子晶体中的堆积-填充模型<sup>[2]</sup>

结构类型	堆积球	堆积方式	空隙类型	填隙离子	填隙类型	填隙比例
$\text{CsCl}$	$\text{Cl}^-$	简单立方	立方体	$\text{Cs}^+$	立方体	100%
$\text{CaF}_2$	$\text{F}^-$	简单立方	立方体	$\text{Ca}^{2+}$	立方体	50%
$\text{CaF}_2$	$\text{Ca}^{2+}$	立方密堆积	八面体和四面体	$\text{F}^-$	四面体	100%
$\text{CaTiO}_3$	$\text{O}^{2-} + \text{Ca}^{2+}$	立方密堆积	八面体和四面体	$\text{Ti}^{4+}$	八面体	25%
$\text{NaCl}$	$\text{Cl}^-$	立方密堆积	八面体和四面体	$\text{Na}^+$	八面体	100%
$\text{ZnS}$ (立方)	$\text{S}^{2-}$	立方密堆积	八面体和四面体	$\text{Zn}^{2+}$	四面体	50%
$\text{NiAs}$ <sup>[5]315</sup>	$\text{As}$	六方密堆积	八面体和四面体	$\text{Ni}$	八面体	100%
$\text{ZnS}$ (六方)	$\text{S}^{2-}$	六方密堆积	八面体和四面体	$\text{Zn}^{2+}$	四面体	50%

## 2 堆积-填充模型的符号表示

建立堆积-填充模型的符号表示方法,不仅可以简洁地描述堆积-填充方式,而且能够深化对晶体结构的理解,提高学习晶体结构的效率。

### 2.1 最密堆积中空隙的符号表示

最密堆积中堆积小球在堆积方向的投影上有3类位置,分别记为A、B、C,在晶胞中二维投影坐标分别为(0,0)、(2/3,1/3)、(1/3,2/3),可称为“顶点”“左心”(左侧三角形中心,后同)和“右心”。如果密置层中小球在堆积方向的投影处于位置A,则记为密置层A(图3)。密置层A中每个球和周围6个球接触,同时形成了6个三角形空隙,这些空隙在堆积方向的投影位置分别对应B和C,因此分别标记为b和c。类似地,密置层B中的三角形空隙标记为a和c。

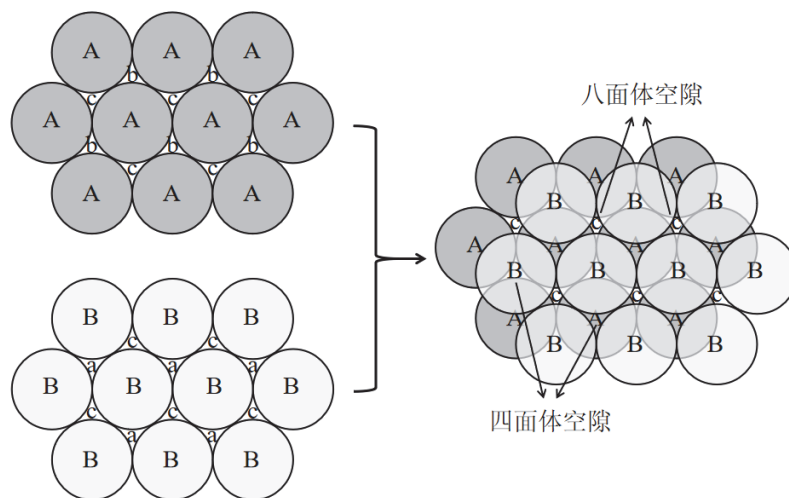


图3 密置层堆积方式及空隙位置

如图3所示，密置层A与密置层B按密堆积方式排布时形成两种空隙——四面体空隙和八面体空隙：如果B层小球置于A层三角形空隙b上，则形成的四面体空隙为b，此时B层与A层围成的八面体空隙为c。另一套等价的排布方式是：第二层为C，C层小球直接堆积在A层的c空隙中，于是形成四面体空隙为c，而两层围成的八面体空隙为b。

立方密堆积和六方最密堆积是两种重要的堆积方式，其中沿密置层堆积方向空隙位置分布见图4，有以下规律：

(1) 最密堆积中，堆积球数、八面体空隙数和四面体空隙数之间的关系为： $N(\text{堆积球}):N(\text{八面体空隙}):N(\text{四面体空隙})=1:1:2$ ；

(2) 八面体空隙中心与两密置层是等距的，均为 $h/2$  ( $h$ 为两密置层间距)；

(3) A层和B层之间的四面体空隙分别表示为b (距A层 $h/4$ ，距B层 $3h/4$ )和a (距B层 $h/4$ ，距A层 $3h/4$ )<sup>[6,7]</sup>。

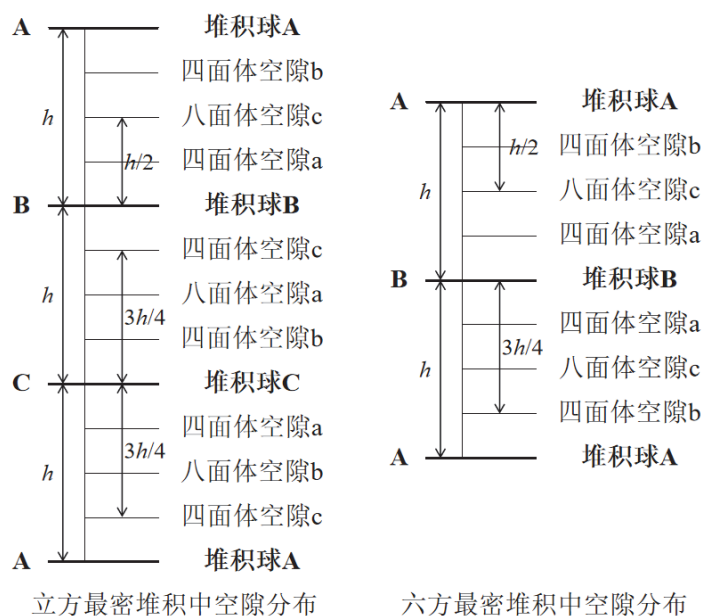


图4 最密堆积模型中空隙的类型和位置

## 2.2 常见晶体结构的符号表示

在最密堆积中，用A、B、C表示沿堆积方向投影图中不同位置的堆积小球，用a表示与小球A投影位置重合的填隙小球(b和B、c和C之间的关系类比a和A)，用“□”表示未被填充的八面体空隙，用“◇”表示未被填充的四面体空隙，即可用符号排列清晰简洁地表示晶体中微粒的空间分布情况，将这些有序的字母排列称为堆积-填充模型的符号表示。可以根据堆积-填充模型中的填隙类型和填隙比例将常见的晶体进行分类。

### 2.2.1 填充八面体空隙的晶体结构

最密堆积中形成的八面体空隙可以被全部填充，也可以被部分填充。

(1) 填充所有的八面体空隙。

NaCl中Cl<sup>-</sup>的堆积方式表示为|ABC|，Na<sup>+</sup>填充所有的八面体空隙(图5)，符号表示为|A◇b◇C◇a◇B◇c◇| (自下而上)和|A◇c◇B◇a◇C◇b◇| (自上而下)，简化后分别为|AbCaBc|和|AcBaCb|，这两种符号表示是完全等价的。

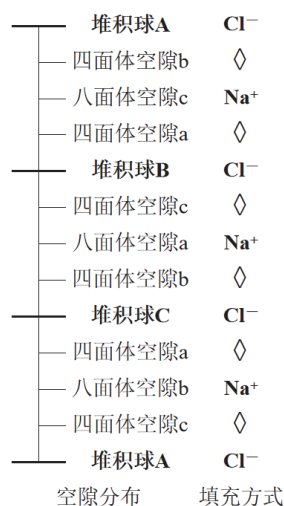


图5 NaCl的堆积-填充模型

NiAs晶体属于六方晶系(图6)，As采取六方密堆积，可以表示为|AB|，Ni填充所有的八面体空隙，符号表示为|A◇c◇B◇c◇|，简化后为|AcBc|。在符号表示中A、B、C都用于标记和区分相对位置而非绝对位置，因此|AB|等价于|AC|，|AcBc|等价于|AbCb|。

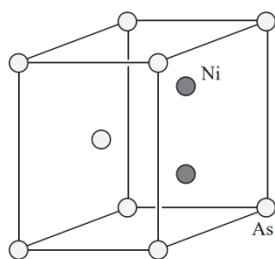


图6 NiAs晶胞结构

(2) 填充一半的八面体空隙。

CdI<sub>2</sub>晶体中，I<sup>-</sup>做六方最密堆积，表示为|AB|，Cd<sup>2+</sup>填充隔层的八面体空隙，其符号表示为|A◇c◇B◇◇|，简化后为|AcB◇| (为强调未被填充的八面体空隙，该结构中不能省略表示八面体空隙的

“□”），也是由于八面体空隙的隔层占据，该晶体属于三方晶系(图7)。

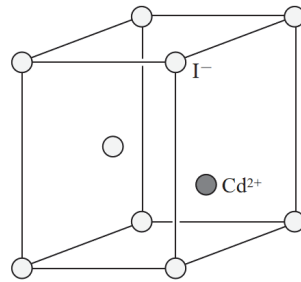


图7 CdI<sub>2</sub>晶胞结构

(3) 填充2/3的八面体空隙。

如图8所示，在 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>结构中O<sup>2-</sup>形成密置层结构，Al<sup>3+</sup>形成的层状结构可看作由密置层有序地移去1/3的Al<sup>3+</sup>形成的非密置层(与石墨层状结构中C原子的排列相似)，O<sup>2-</sup>密置层和Al<sup>3+</sup>非密置层有序地堆积形成了 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的结构，所有的Al<sup>3+</sup>都处于六方最密堆积的O<sup>2-</sup>形成的八面体空隙中<sup>[5]379-380</sup>。非密置层是由密置层移去1/3的Al<sup>3+</sup>形成的，因此八面体空隙填充比例为2/3。为方便描述，在O<sup>2-</sup>密置层中标出菱形A和B，在Al<sup>3+</sup>非密置层中标出菱形c'、c''和c'''(图8)，这些菱形有序排列即形成 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶胞结构(图9)。图9中为方便展示观察非密置层结构变化规律，将部分Al<sup>3+</sup>置于菱形顶点。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>堆积结构的符号表示为|A $\diamond$ c' $\diamond$ B $\diamond$ c'' $\diamond$ A $\diamond$ c'' $\diamond$ B $\diamond$ c' $\diamond$ A $\diamond$ c'' $\diamond$ B $\diamond$ c''' $\diamond$ |，简化后为|Ac'Bc''Ac'''Bc'Ac''Bc'''|。

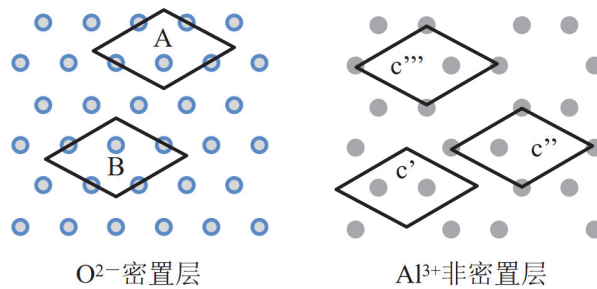


图8  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中密置层和非密置层的结构

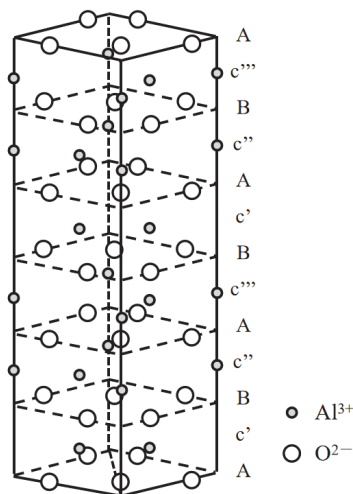


图9 层堆积视角下的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶胞结构

### 2.2.2 填充四面体空隙的晶体结构

最密堆积中形成的四面体空隙可以被全部填充，也可以被部分填充。

(1) 填充所有的四面体空隙。

$\text{CaF}_2$  中  $\text{Ca}^{2+}$  的堆积方式表示为  $|\text{ABC}|$ ， $\text{F}^-$  填充了 100% 的四面体空隙 (图 10)，结构表示为  $|\text{Ac}\square\text{aCb}\square\text{cBa}\square\text{b}|$ ，简化后为  $|\text{AcaCbcBab}|$ 。

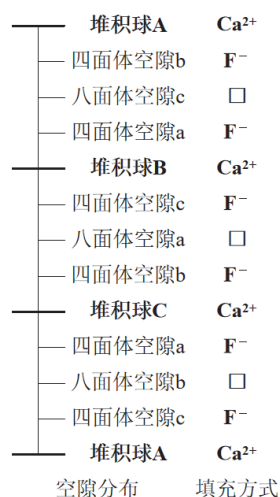


图10  $\text{CaF}_2$ 的堆积-填充模型

(2) 填充一半的四面体空隙。

立方  $\text{ZnS}$  中  $\text{S}^{2-}$  的堆积方式表示为  $|\text{ABC}|$ ， $\text{Zn}^{2+}$  填充了 50% 的四面体空隙，符号表示为  $|\text{A}\triangle\square\text{aC}\triangle\square\text{cB}\triangle\square\text{b}|$ ，简化后为  $|\text{AaBbCc}|$ 。

类似的，六方  $\text{ZnS}$  中  $\text{S}^{2-}$  的堆积方式表示为  $|\text{AB}|$ ，在 50% 的四面体空隙中填入  $\text{Zn}^{2+}$  后形成结构的符号表示为  $|\text{AaBb}|$ 。

### 2.2.3 同时填充八面体空隙和四面体空隙的晶体结构

在堆积-填充模型中，填隙小球填入的空隙类型和填隙比例主要与堆积小球和填隙小球的尺寸相关。在  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  中， $\text{C}_{60}^3$  堆积形成的八面体空隙和四面体空隙尺寸较大， $\text{K}^+$  可以同时填充 100% 的八面体空隙和 100% 四面体空隙<sup>[5]387-388</sup>，结构表示为  $|\text{AbcaBcabCabc}|$ 。

### 2.3 符号表示总结

可以根据堆积方式、填隙种类和填隙比例对常见晶体进行分类，一些常见晶体结构堆积-填充模型的符号表示见表2。

表2 常见晶体堆积-填充模型的符号表示

堆积方式	填隙种类	填隙比例	符号表示	代表性物质
立方密堆积	八面体空隙	100%	$ \text{AbCaBc} $	$\text{NaCl}$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{NaH}$ 、 $\text{MgO}$ 等 <sup>[5]304</sup>
立方密堆积	四面体空隙	100%	$ \text{AcaCbcBab} $	$\text{CaF}_2$ 、 $\text{K}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{BaCl}_2$ 等 <sup>[5]307</sup>
立方密堆积	四面体空隙	50%	$ \text{AaBbCc} $	$\text{ZnS}$ (立方)、 $\text{AlP}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{CuCl}$ 等 <sup>[5]308</sup>
立方密堆积	八面体空隙和四面体空隙	100%	$ \text{AbcaBcabCabc} $	$\text{K}_3\text{C}_{60}$ 、 $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ 等 <sup>[5]387-388</sup>
六方密堆积	八面体空隙	100%	$ \text{AcBc} $	$\text{NiAs}$ 、 $\text{CoS}$ 、 $\text{FeSe}$ 、 $\text{CuSb}$ 等 <sup>[5]315</sup>
六方密堆积	八面体空隙	50%	$ \text{AcB}\square $	$\text{CdI}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CoBr}_2$ 、 $\text{PtS}_2$ 等 <sup>[5]316</sup>
六方密堆积	四面体空隙	50%	$ \text{AaBb} $	$\text{ZnS}$ (六方)、 $\text{CuH}$ 、 $\text{InN}$ 、 $\text{SiC}$ 等 <sup>[5]313</sup>

### 3 符号表示的应用

堆积-填充模型的符号表示简明高效地描述了晶体中原子的基本排布和填隙方式, 有效地将化学组成、晶胞结构和堆积-填充方式联系在一起, 为理解晶体结构提供了独特的思路和视角, 具有广泛的应用价值。

#### 3.1 由符号表示分析堆积-填充方式和晶胞结构

符号表示直观地描述了晶体的堆积-填充方式, 根据符号表示可以迅速画出晶胞结构。

例1. 已知 $\alpha$ -SiC的符号表示为|AaBb|。

- (1) 分析 $\alpha$ -SiC的堆积-填充情况;
- (2) 以Si原子为顶点画出 $\alpha$ -SiC的晶胞结构。

分析: (1) 将|AaBb|复原为|A $\diamond$ aB $\diamond$ b|, 可知Si做六方最密堆积, C填充了50%的四面体空隙。在SiC中, Si和C都是 $sp^3$ 杂化, 与1个C成键的4个Si围成正四面体结构。与1个Si成键的4个C亦围成正四面体结构。

(2) 画出六方晶胞的框架, 用2条虚线表示A、B两种位置(图11)。首先在A位置 $c=0$ 处(即晶胞顶点)和B位置 $c=1/2$ 处画上Si原子, 然后A位置 $c=3/8$ 处和B位置 $c=7/8$ 处画上C原子即可。

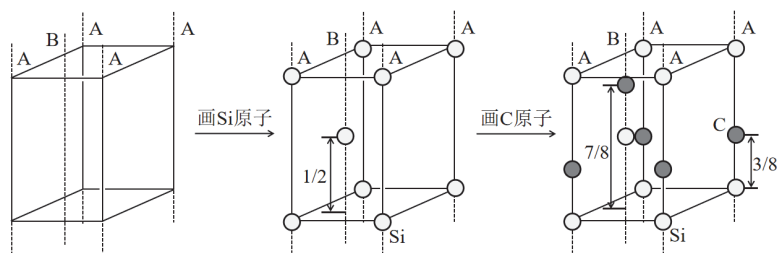


图11 画SiC晶胞结构的过程

#### 3.2 由堆积-填充方式分析化学式和晶胞结构

由堆积-填充方式可写出符号表示, 进而得到化学式和晶胞结构。

例2. Ni和As形成的晶体中As做六方最密堆积, Ni占据了所有八面体空隙。

- (1) 写出该晶体的化学式;
- (2) 分析Ni的堆积方式和As的配位方式;
- (3) 画出以Ni为顶点的晶胞结构。

分析: (1) 六方最密堆积As的符号表示为|AB|, 在所有八面体空隙中都填入Ni后形成结构的符号表示为|AcBc|, Ni和As的数目相等, 化学式为NiAs。

(2) 符号表示|AcBc|中除去代表As的A和B即得到Ni的堆积方式符号表示为|cc|, 为简单六方堆积, As处于Ni围成的正三棱柱空隙中。

(3) 以Ni为顶点的晶胞的符号表示为|AbAc|, 晶胞结构见图12。

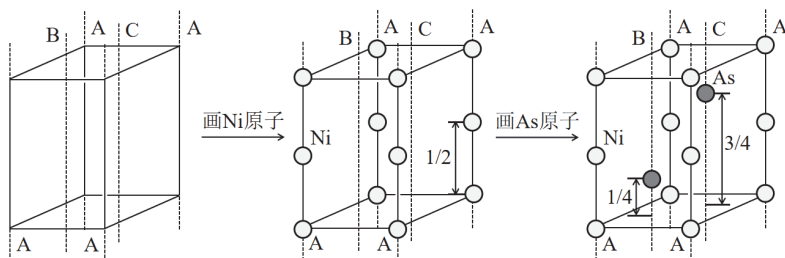


图12 画NiAs晶胞结构的过程

例3. (第37届中国化学奥林匹克第6题<sup>[8]</sup>) MAX相是一大类具有层状结构的金属碳化物或氮化物的总称。由Ti、C和Al形成的MAX结构中, Ti原子形成理想的密置层, Ti层之间采取密堆积(可连续分布)与简单六方堆积(通常以单层呈现)按一定方式有序堆叠形成三维结构。结构中, C填充在Ti层密堆积形成的所有八面体空隙中, Al则有序占据M层简单六方堆积所形成空隙的一半。写出该MAX相结构化学式的通式。

分析: MAX相中密置层形成了简单六方堆积——简单六方堆积会形成三棱柱空隙, 即存在类似“...AΔA...”形式堆积(“Δ”表示三棱柱空隙), 有序填充50%三棱柱空隙的Al原子也形成密置层。通过表3中分析可知化学式通式为 $Ti_nC_{(n-1)}Al$ 。

表3 Ti、C和Al形成MAX结构符号表示和化学式

连续分布Ti层数	符号表示	化学式
2	AcBABcAΔ	Ti <sub>2</sub> CAI
3	AcBaCΔCaBcAΔ	Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Al
4	AcBaCbAΔ	Ti <sub>4</sub> C <sub>3</sub> Al
n	—	Ti <sub>n</sub> C <sub>(n-1)</sub> Al

上述MAX结构中Al原子的填入方式具有多样性。以 $n = 2$ 的|AcBΔBcAΔ|为例: “BΔB”的“Δ”中填入的Al原子投影既可以与A重合, 也可以与C重合; 同样, “AΔA”的“Δ”中填入的Al原子投影既可以与B重合, 也可以与C重合。

#### 4 结语

晶胞和堆积-填充模型的符号表示是描述晶体结构的两种方法, 各有特点: 晶胞是通用的、直观的方法, 但是画晶胞的过程往往比较繁杂耗时, 观察和分析一些复杂晶胞的结构往往难度很大; 符号表示更加简洁高效, 但是使用范围有限, 主要用于基于最密堆积建立的晶体结构。

虽然堆积-填充模型是基于离子晶体的结构建立的, 但是可广泛应用于各种常见的晶体结构描述与理解, 如原子晶体SiC、混合型晶体石墨(六方石墨和三方石墨的符号表示分别为|AB|和|ABC|)等其他类型的晶体, 在教学中采用这样的方法进行关联、归纳和类比对学生很有启发作用<sup>[2]</sup>。在教学过程中应针对具体的晶体结构选择合适的方法: 比如用晶胞描述Po和CsCl的结构, 用符号表示分析对比六方ZnS和立方ZnS的结构。对于一些更加复杂的结构, 如MgCu<sub>2</sub>的拉维斯结构, 则需将晶胞和符号表示有效地结合在一起<sup>[9]</sup>, 才能达到事半功倍的教学效果。

#### 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] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. 无机化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2002: 156–158.
- [3] 丁萍, 田益民. 化学教育(中英文), 2013, 34 (6), 84.
- [4] 王颖霞, 别利剑, 秦瑞雯, 林建华, 尤力平. 自然科学进展, 2002, No. 5, 449.
- [5] 麦松威, 周公度, 李伟基. 高等无机化学. 北京: 北京大学出版社, 2001.
- [6] 孙宏伟, 陈兰. 大学化学, 2021, 36 (12), 2101036.
- [7] 卓峻峭, 陈踊. 中学化学教学参考, 2021, No. 12, 56.
- [8] 第37届中国化学奥林匹克(初赛)试题公布. [2023-09-03]. <https://www.chemsoc.org.cn/notice/a5452.html>
- [9] 卓峻峭. 化学教育(中英文), 2021, 42 (21), 100.