

## 晶体结构教学中的基本概念表述与内涵的探讨

张冬菊\*

山东大学化学与化工学院, 济南 250100

**摘要:** 晶体结构是结构化学课程中的重要教学内容, 包含的知识点多、概念抽象、理论性强。本文探讨晶体结构教学中一些基本概念的表述与内涵, 包括点阵、晶格、结构基元、晶胞等, 以期帮助学生澄清一些模糊不清的认识, 引导学生正确理解晶体学理论的基础知识和基本概念。

**关键词:** 点阵; 晶格; 结构基元; 晶胞

**中图分类号:** G64; O6

## Exploring the Descriptions and Connotations of Basic Concepts of Teaching Crystal Structures

Dongju Zhang \*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

**Abstract:** Crystal structures are important teaching content in structural chemistry courses, which contains many knowledge points, abstract concepts and fundamental theories. This paper explores the descriptions and connotations of several basic concepts of crystal structures, including the lattice, crystal lattice, structural motif, and unit cell. The goal is to help students clarify their understanding of the basic concepts of crystallographic theory.

**Key Words:** Lattice; Crystal lattice; Structural motif; Unit cell

概念是对客观事物的本质属性在人们头脑中的概括和反映, 是理性思维的基本形式之一。晶体结构是结构化学<sup>[1-5]</sup>课程的主要内容之一, 重点介绍晶体学基础知识和典型的晶体结构, 包含的知识点多、概念抽象、理论性强。在英、美等国家的教材体系中, 有关晶体结构的教学内容在物理化学课程中讲授<sup>[6-8]</sup>。例如笔者在教学过程中发现, 对一些基本概念的理解不清是导致学生错误理解晶体结构的关键因素<sup>[9-11]</sup>。本文结合笔者多年教学实践的体会, 概括描述晶体结构的几个基本概念, 包括点阵、晶格(点阵型式)、结构基元、晶胞等, 澄清一些模糊不清甚至是错误的认识, 以期加深学生对这些基本概念的认识, 掌握理解晶体结构的关键核心问题。

### 1 点阵与晶格

点阵是一组由无穷多个几何点组成的集合, 按联结其中任意两点所决定的矢量对集合进行平移操作, 每个点都能移动到下一个点, 即全部几何点均能复原。由此定义可知, 点阵是一种周期性结构, 其中每个点阵点的环境完全相同。举例说明如下: 图1(a)所示的立方体, 其顶点和面心上均有点

收稿: 2023-04-03; 录用: 2023-06-01; 网络发表: 2023-07-07

\*通讯作者, Email: zhangdj@sdu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22273051); 山东省高等教育本科教学改革研究项目(Z2022169); 山东大学教育教学改革研究项目(2022Y072)

子布局，这样的立方体在空间重复平行并置所形成的点的集合，由于每个点的环境完全相同，这样的点的集合构成一点阵，其点阵型式为立方面心格子。当该立方体前后面心上的点被移去后，如图1(b)所示，剩余的点子的集合，由于环境不再相同，不再满足点阵的定义，不构成点阵。例如，按图中矢量 $a$ 对体系进行平移操作，虽然立方体顶点所示的点可以复原，但左右面心上的点不能复原，表明顶点与左右面心环境不同；同理，按矢量 $b$ 对体系进行平移操作，顶点可以复原，但上下面心上的点不能复原，这表明顶点与上下面心上的点的环境也不相同。因此图1(b)所示立方体在空间平行并置所组成的点子的集合不是点阵，但是由于是周期性结构，可以抽象出点阵，因此，这种周期性结构就称为点阵式结构。

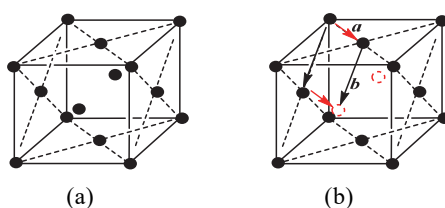


图1 三维周期性结构的基本重复单元

1840年法国晶体学家奥古斯特·布拉维(August Bravais, 1811–1863)利用群论方法，根据点阵的空间对称性，证明了空间点阵只能有14种排列方式，后人为纪念其为固体物理学做出的重要贡献，将14种点阵结构称之为14种布拉维点阵型式。图2给出了这些点阵型式对应的平行六面体格子，这些格子在反映空间点阵对称性的基础上满足“形状尽可能规则、体积尽可能小”等特点，称为正当格子，即布拉维格子，其中字母 $P$ 、 $C$ 、 $I$ 、 $F$ 分别表示简单、底心、体心和面心格子。三方 $R$ 格子中 $R$ 表示菱面体(rhombohedron)，可用六方 $R$ 格子取代。空间点阵可以看这些布拉维格子在空间并置的结果。

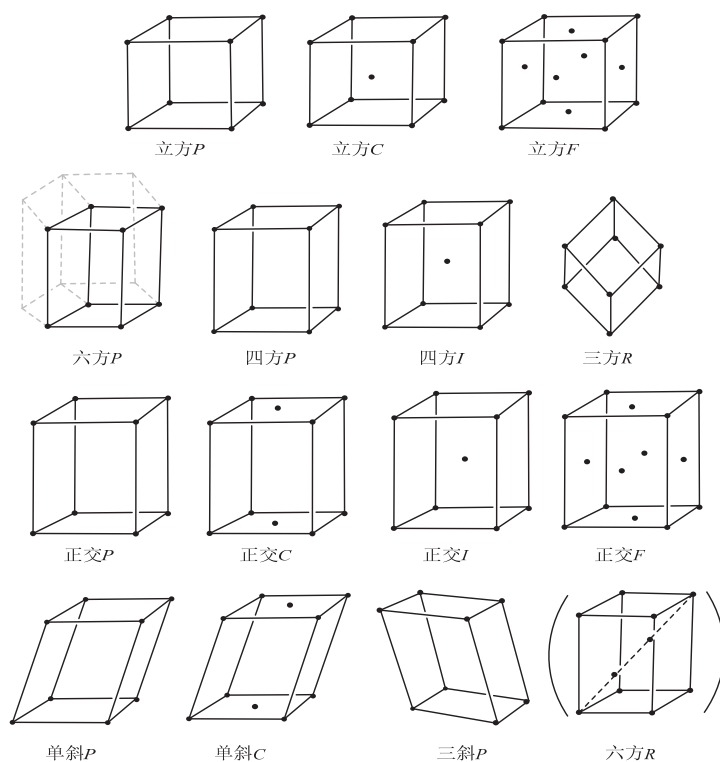


图2 十四种布拉维格子(三方 $R$ 格子可用六方 $R$ 格子取代)

晶体是固体物质的存在形态之一,构成晶体的微观粒子(原子、离子、分子等)按一定规则有序排列,形成周期性结构,每隔一定周期重复出现,晶体结构是点阵式结构,可用上述14种点阵型式予以描述。因此,上述描述点阵类型的14种布拉维格子用于描述晶体结构时即称为“晶格”,意指“描述晶体结构的布拉维格子”。

## 2 结构基元

结构基元是描述结构的核心概念,学生经常产生错误认识。为正确理解结构基元的概念,首先需要阐明晶体中等同点(等效点)的含义。由于其结构的周期性,晶体中存在着许许多多环境完全相同的几何点,这些点称为等同点。晶体中有无穷多套等同点,举例说明如下。

图3a表示CsCl晶胞,其中Cs<sup>+</sup>离子位于晶胞顶点,Cl<sup>-</sup>离子位于立方体体心,CsCl晶体中所有Cs<sup>+</sup>离子的环境相同,构成晶体的第一套等同点;所有Cl<sup>-</sup>离子的环境也相同,构成晶体的第二套等同点。另外,所有在Cs<sup>+</sup>离子同一方向且距Cs<sup>+</sup>离子同一距离的几何点M的环境也是完全相同的,晶体中有无穷多套类似于M点的等同点。通常所说的晶体中的等同点,只考虑构成晶体的微粒所在的位置,这样,晶体仅有有限的几套等同点,如通常说CsCl晶体有2套不同的等同点系(Cs<sup>+</sup>离子和Cl<sup>-</sup>离子的环境不同,Cs<sup>+</sup>离子周围被Cl<sup>-</sup>离子包围,而Cl<sup>-</sup>离子周围被Cs<sup>+</sup>离子包围)。图3b表示金刚石晶胞,包含8个C原子,但位于顶点和面心的4个C原子与位于晶胞内部的4个C原子环境不同(即它们的四个共价键的分布方向不同),因此金刚石晶体也有2套不同的等同点。

弄清晶体所包含的等同点系,即可容易理解结构基元的概念。CsCl晶体中阳离子和阴离子各构成1套等同点(图3a),把代表两套等同点的一对阴、阳离子,表示为CsCl,称为CsCl晶体的结构基元。金刚石晶体(图3b),晶胞中有8个C原子,虽然都是C原子,但分属于2套等同点系,其中顶点与面心上的C原子环境相同,构成一套等同点系;晶胞内部体对角线上4个C原子环境相同,构成另一套等同点系。这样金刚石晶体中代表其两套等同点的相邻两个C原子,记为C<sub>2</sub>,称为金刚石的结构基元。

由此可以看出,结构基元所包含的原子(离子)的数目,就是晶体中等同点的套数。因此,弄清晶体中有几套等同点,是理解结构基元的关键所在。

由上面两个例子可以看出,晶体中不同的原子或离子由于其环境不同一定不属于一套等同点;但相同的原子或离子其环境也不一定相同,因此不一定属于同一套等同点。由于晶体结构的周期性,不同等同点系构成的几何图像一定是相同的,如CsCl晶体中两套等同点的几何图像都是简单立方格子(图3c),金刚石晶体中两套等同点的几个图像都是立方面心格子(图3d)。

借助晶胞中原子(离子)分数坐标的平移容易理解不同等同点系构成的几何图像完全相同。CsCl晶胞中阴、阳离子分别位于晶胞的顶点和体心(图3a),其分数坐标分别为(0,0,0)和(1/2,1/2,1/2),将阴阳离子沿晶胞体对角线方向平移体对角线长度的二分之一,即可将阴阳离子互换位置。金刚石晶体(图3b)中体心和面心位置4个C原子的位置为(0,0,0), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2),而内部4个C原子的分数坐标为(1/4,1/4,1/4), (3/4,3/4,1/4), (3/4,1/4,3/4), (1/4,3/4,3/4)。沿晶胞的体对角线平移体对角线长度的四分之一,即可将晶胞内部的4个C原子移到顶点和面心处。通过平移操作,不同等同点系位置互换,表明不同等同点系的几何图像完全相同。

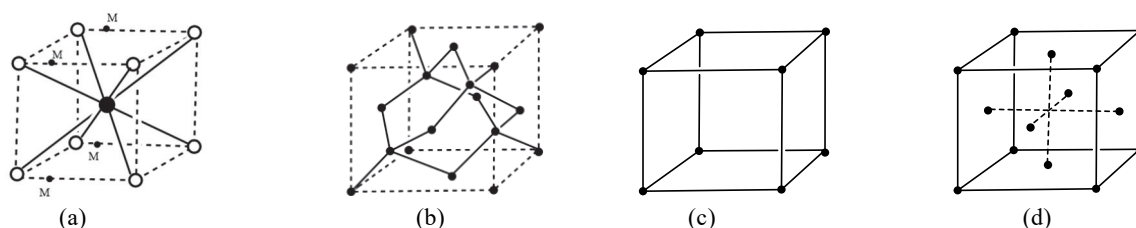


图3 氯化铯(a)和金刚石(b)晶胞及氯化铯(c)和金刚石(d)晶体中等同点的几何图像

晶体中等同点的几何图像就是晶体结构的点阵型式，即14种布拉维格子之一。CsCl晶体，有2套等同点，每一套等同点的几何图像都是立方简单格子，CsCl晶体的点阵型式是立方简单格子(图3c)；金刚石晶体有2套等同点，每一套等同点的几何图像都是立方面心格子，金刚石晶体的点阵型式是立方面心格子(图3d)。

因此晶体的点阵型式实际上就是晶体中等同点的几何图像，识别其中任意一套等同点的几何图像，即可确认晶体的点阵型式。例如，对于金刚石晶体，在分辨出晶体中存在2套等同点后，只需观察由顶点和面心组成的一套等同点构成的几何图像，即可知道金刚石晶体的点阵型式。当然，观察晶胞内部4个C原子构成的几何图像，必然得到同样的结果。

### 3 晶胞

晶胞是晶体的代表，是晶体的基本重复单元。需要注意的是，有学生认为，晶胞是晶体的最小重复单元，这是不正确的观点<sup>[8]</sup>。晶体结构的最小重复单元是结构基元，一般所说的晶胞是指正当晶胞，既可以是素晶胞(包含一个结构基元)，也可以是复晶胞(包含1个以上的结构基元)，只有素晶胞才可以说是晶体的最小重复单元，而复晶胞则不是。

举例说明：图4给出的是铜型(A1型)晶体的正当晶胞，是复晶胞，包含4个结构基元(4个铜原子，每个铜原子为一个结构基元)，显然该晶胞不是铜型晶体的最小重复单元。图中红色虚线画出的菱面体是一个素晶胞，也称晶体的原胞，只包含一个结构基元，是晶体的最小重复单元，但该素晶胞不能反映铜型晶体的对称性，因此不是正当晶胞。为了反映晶体的对称性，必须选取体积相对较大的正当晶胞。

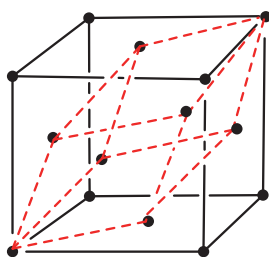


图4 铜型晶体的正当晶胞(黑色复晶胞)和原胞(红色素晶胞)

电子版为彩图

### 4 晶体与点阵、晶胞与晶格之间的关系

晶体是包含一定化学内容(原子、分子或离子)、其结构周期性重复的一类特殊固体，晶胞是晶体的代表，晶胞在空间平行并置得到晶体，晶体和晶胞均是具体的。点阵是描述晶体结构的数学语言，每个阵点是没有具体内容的几何点；晶格是点阵的代表，晶格在空间平行并置得到点阵。因此，晶体与点阵、晶胞与晶格均是具体与抽象的关系，具体与抽象之间通过结构基元相关联。

从具体的晶体结构，通过观察其等同点的几何图像、识别结构基元，可抽象出晶体对应的点阵，进而根据点阵的空间对称性，识别代表点阵的晶格；反过来，在点阵和晶格中按某一特定方向配置结构基元，抽象的点阵和晶格即可分别还原为晶体和晶胞。从晶体结构抽象出点阵和晶格的过程是确定的、唯一的，一个晶体必然只对应一种晶格或点阵型式。但要注意，反过来逆过程，知道晶体的点阵型式和结构基元，晶体结构仍然是不确定的。在点阵结构中安置结构基元时，结构基元的取向不同，得到的晶体结构是不同的。因而作者认为，“晶体结构=点阵+结构基元”的观点不够确切，确定了晶体的结构基元和点阵型式，仍然不能确定晶体结构。

以如下简单例子予以说明。如图5所示，从左边一维结构的周期性排列规律，可以确定体系的结

构基元和点阵型式；但从得到的点阵型式和结构基元却不能得到唯一的晶体结构。依赖结构基元在点阵中的配置方向，可得到各种不同的结构，如只有将结构基元沿一维方向配置才能还原为原来的结构。

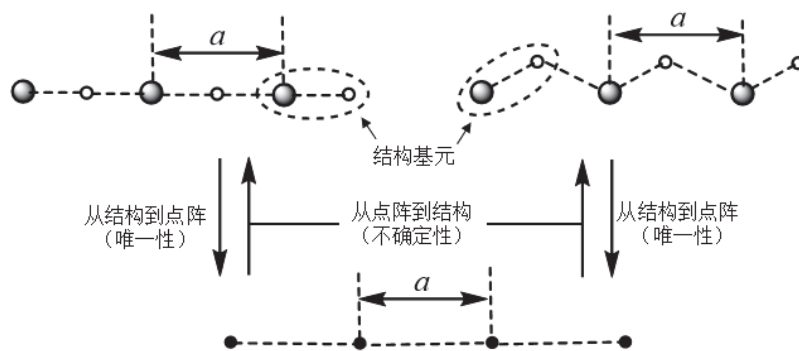


图5 结构基元、点阵型式与晶体结构的关系

因此，已知晶体结构的点阵型式和结构基元，并不能确定晶体结构，必须明确结构基元在点阵中的分布方向，才能确定晶体结构。例如，在简单立方格子中，只有沿立方体对角线方向安置CsCl结构基元，才能得到CsCl晶胞，其他任何安置方式均不能得到CsCl晶胞。

## 5 结语

本文探讨了晶体结构教学中几个基本概念的描述方法，明确了识别晶体中等同点的几何图像是理解晶体结构点阵型式(晶格)的关键、弄清晶体结构中等同点的套数是确定结构基元的核心，强调了从晶体结构识别点阵、晶格和结构基元的唯一性，但相反的逆过程不能成立的观点。期望通过本文的探讨，帮助学生正确理解描述晶体结构的基本概念和基本理论。

## 参 考 文 献

- [1] 郭用猷, 张冬菊, 刘艳华. 物质结构基本原理. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2015.
- [2] 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.
- [3] 孙宏伟. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 2016.
- [4] 王荣顺, 潘秀梅. 结构化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2016.
- [5] 李炳瑞. 结构化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2020.
- [6] Atkins, P.; Paula, J.; Keeler, J. *Atkins' Physical Chemistry*, 11th ed.; Oxford University Press: Oxford, UK, 2018.
- [7] Atkins, P.; Paula, J.; Keeler, J. *Atkins' 物理化学*. 侯文华, 等译. 第11版. 北京: 高等教育出版社, 2021.
- [8] Levine, I. N. *Physical Chemistry*, 6th ed.; Mc Graw Hill: Boston, MA, USA, 2009.
- [9] 周公度. 大学化学, 2006, 21 (6), 12.
- [10] 朱月香. 大学化学, 2017, 32 (5), 61.
- [11] 段连运. 大学化学, 2008, 23 (4), 12.