

“抽取共性–讲透典型–衍生个性”，构建晶体结构知识点图谱

王渭娜¹, 刘峰毅¹, 王文亮^{1,2,*}

¹ 陕西师范大学化学化工学院, 西安 710119

² 安徽师范大学化学与材料科学学院, 安徽 芜湖 241000

摘要: 在结构化学教学中, 晶体结构的多样性、复杂性和抽象性使教学难度增加, 本文介绍了笔者在教学实践中根据晶体结构的对称性, 以具体–抽象–具体主线, 以“抽取共性–讲透典型–衍生个性”为核心, 构建晶体结构知识点图谱的拓展教学方法。具体做法是以等径圆球密堆积及其空隙类型/分布作为共性的出发点, 通过填隙模型得到典型晶体的结构, 通过取代/添加/去除/衍生等方式建立具有多样性的具体物质的晶体结构, 形成直观和有脉络关系的知识图谱。可以加深学生理解晶体结构教学中的共性与个性, 达到知识理解与迁移运用的目的。

关键词: 晶体结构; 知识图谱; 共性; 个性

中图分类号: G64; O6

“Extracting Commonality, Delving into Typical, Deriving Individuality”: Constructing a Knowledge Graph of Crystal Structures

Weina Wang¹, Fengyi Liu¹, Wenliang Wang^{1,2,*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China.

² School of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, Anhui Province, China.

Abstract: In the teaching of Structural Chemistry, the diversity, complexity and abstract nature of crystal structures augment the instructional challenges. This paper delineates the author's pedagogical approach in teaching practice, predicated on the symmetry of crystal structures, following a concrete-abstract-concrete thematic thread, and centering on “extracting commonality–delving into typical–deriving individuality” to expand the educational methodology in construct a knowledge graph of crystal structures. The specific approach commences with the close-packing of equal-diameter spheres and their void types/distributions as the commonality starting point, progresses through void-filling models to ascertain typical crystal structures, and employs substitution/addition/removal/derivation techniques to establish the crystal structures of specific substances with diversity, thereby forming a knowledge graph with intuitive and contextual relationships. It can deepen students' comprehension of the commonality and individuality in crystal structure education, achieving the purpose of knowledge understanding and transferable application.

Key Words: Crystal structures; Knowledge graph; Commonality; Individuality

2023年教育部《关于组织开展战略性新兴产业“十四五”高等教育教材体系建设工作的通知》中明确指出需要利用知识图谱对学科知识进行体系化组织: “进一步梳理有关新兴领域的核心课程及相应课程的知识领域、知识单元、知识点, 构建各门核心课程的知识图谱”^[1]。晶体结构是结构化

收稿: 2023-08-07; 录用: 2023-10-10; 网络发表: 2023-10-18

*通讯作者, Email: wliwang@snnu.edu.com

基金资助: 2022年陕西师范大学“课程思政”示范课培育项目(物理化学实验); 陕西省一流课程(结构化学)

学教学的重点内容之一^[2,3]。实际晶体的结构千差万别、形式多样,但根据周期性特定,可将周期性结构中等同部分抽取为几何上的点来研究其共性(点阵),建立具体与抽象、个性与共性的关系,这也是晶体结构教学的一个重点和难点。外形多样、组成各异是晶体结构的具体表现(现象),点阵型式是晶体结构中结构基元周期性分布规律的科学抽象(本质),建立具体与抽象之间的关系,是研究晶体结构的核心理论内容,可用4组数字概括,即7个晶系-14种空间格子-32个点群-230个空间群,其关系结构图如图1所示。若从点阵结构出发,将结构基元(几何点代表的具体内容)放置在点阵上,此时将获得一个具体晶体的结构,即为由共性还原到个性,是晶体结构的核心实践内容。共性即普遍性,个性即特殊性,两者密切联系,不可分割,是辩证统一的关系。晶体结构学习的困难之一就在于点阵理论的抽象性和具体晶体的结构多样性。南开大学孙宏伟教授提出将典型二元离子晶体结构与最密堆积中空隙分布相关联的学习技巧,可提升学生理解最密堆积中空隙分布规律和典型二元离子晶体结构规律^[4,5]。根据晶体结构教学内容,我们紧抓(理想)晶体结构周期性和对称性两大基本特征^[6],在多年的教学实践中,总结归纳出晶体结构教学的延伸法,其核心思想是“抽取共性-讲透典型-衍生个性”,构建晶体结构知识点图谱。具体做法是从等径圆球最密堆积结构出发,通过填充空隙来描述典型离子晶体结构,如图2和图3所示。分别以A1型与A3型最密堆积结构、空隙类型、空隙个数及空隙分布情况为核心知识点,以填充不同多面体空隙及填隙率为路径分支,得到典型晶体结构,再由取代/添加/去除/衍生等方式获得典型晶体结构以及与之关联的其它晶体结构知识图谱。这样的教学方法,学生易于理解接受,也便于归纳记忆。

能量最低原理在离子晶体中可以表述为:一个离子周围应该有尽量多的异号离子相接触,由此推断,小球在空隙中滚动是不稳定的,而撑开则是稳定的。因此,可以采用半径比规则来判别典型的正多面体空隙的填充类型。从密堆积的几何结构上来讲,主要存在正方体、正八面体、正四面体和正三角形4种类型正多面体空隙。对典型的离子晶体来讲,填充空隙类型主要取决于离子半径比,填隙数量由离子化合物的化学组成比决定。但对变形空隙或层型堆积来说,不满足离子半径比规则情况很多,必须具体分析,区别对待,不可盲目套用半径比规则(如支撑材料图S1所示)。本文以多数结构化学教材中例举的离子晶体为实例,将其与金属最密堆积A1和A3型包含的正多面体空隙建立关联。

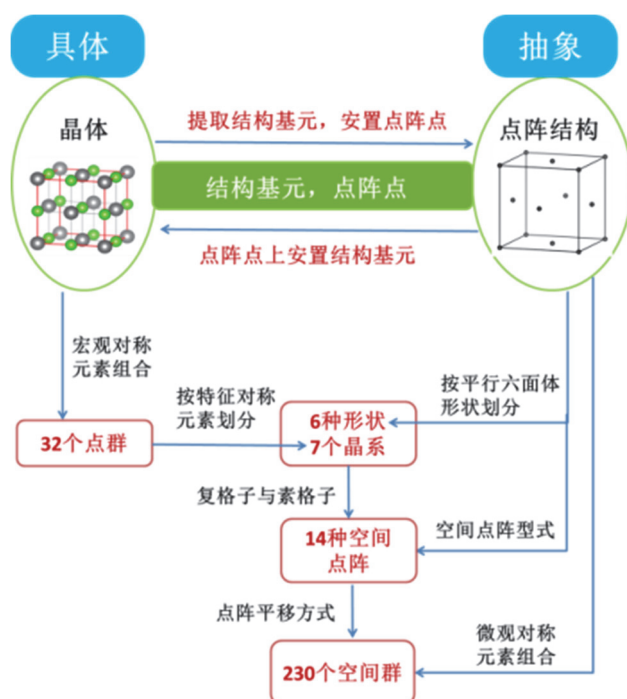


图1 晶体结构共性知识图谱

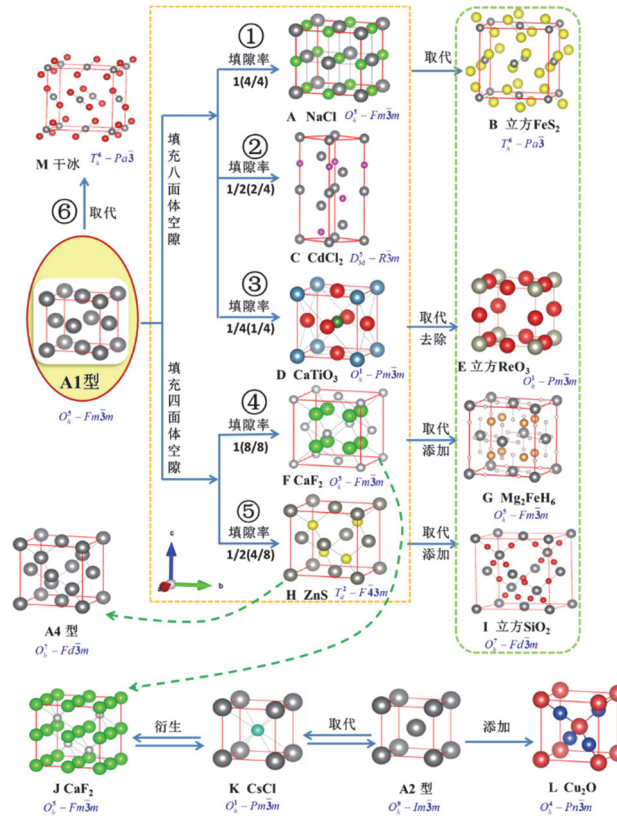


图2 以A1型密堆积为关联的晶体结构关系图

“取代”是指晶胞内一种粒子被另一种粒子代替；“取代添加”是指取代的同时在某些位置上添加粒子；“取代去除”是指取代的同时去掉某些位置上粒子；“衍生”是指不包含以上几种情况更为宽泛的变化。

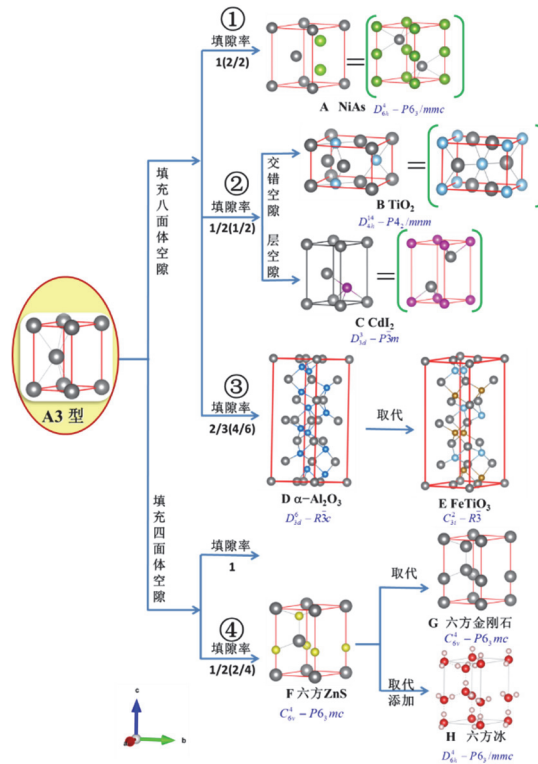


图3 以A3型密堆积为关联的晶体结构关系图

1 与A1密堆积相关的典型晶体

图2是以A1型最密堆积结构、空隙类型、个数及分布情况为核心知识点，以填充不同多面体空隙及填隙率为路径分支，得到典型晶体结构的演化关系图谱。

在A1型最密堆积中，其堆积方式为ABCABC…，可划分出立方晶胞，属于立方面心点阵型式，一个正当晶胞中含有4个球，4个八面体空隙和8个四面体空隙，其中，球位于顶点和面心，其分数坐标为：

$$(0,0,0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

八面体空隙位于体心和棱心，其分数坐标为：

$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(0, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$$

四面体空隙位于8个顶点附近，其分数坐标为：

$$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$$

四面体空隙是由顶点和该顶点相近的3个面心的球形成的，也可以看作是将一个晶胞切割成8个小立方体，每一个小立方体的体心是一个四面体空隙。

若负离子作A1型堆积，正离子既可填八面体空隙，亦可填四面体空隙，具体填充类型由正负离子半径比决定，填隙率由正负离子化学组成比确定。

1.1 填隙八面体空隙

当A1型最密堆积的球为 Cl^- 、 Na^+ 填充所有八面体空隙时，即为NaCl晶体(图2A)。其所属空间群为 $O_h^5-Fm\bar{3}m$ ，正负离子配位数之比为6:6，金属卤化物AgCl、KBr，金属氧化物MgO、CaO、BaO、MnO、FeO、CoO等均属于NaCl型晶体。认识该类晶体结构的过程就是从抽象的点阵结构到具体的晶体结构的过程。亦可反向思维，即由具体晶体结构抽象出点阵结构。若将图2A中所有离子进行(1/2, 1/2, 1/2)方向平移，可得到以 Na^+ 为顶点的NaCl晶体结构，以此结构为原型衍生可得黄铁矿 FeS_2 晶体的结构，即 Fe^{2+} 取代 Na^+ ， S_2^{2-} 取代 Cl^- ，如图2B。由于 S_2^{2-} 取向排列不同，对称性降低，所属空间群为 $T_h^6-Pa\bar{3}$ 。

在 CdCl_2 晶体(如图2C)中， Cl^- 作立方最密堆积， Cd^{2+} 交替地一层填满一层空缺地占据八面体空隙中(填隙率为1/2)，形成了垂直于c轴的层形结构 CdCl_2 晶体，对称性由立方晶系降为三方，空间群为 $D_{3d}^5-R\bar{3}m$ 。具有 CdCl_2 型结构的晶体还有 MgCl_2 、 ZnCl_2 等。

部分三元离子晶体可以近似看作是离子半径较大的两类离子联合堆积，半径小的离子填充空隙，如钙钛矿型晶体 CaTiO_3 (图2D)。在衍生路径图2③中，可以将 Ca^{2+} 和 O^{2-} 看作是联合A1型堆积，其中 Ca^{2+} 位于顶点， O^{2-} 位于面心， Ti^{4+} 位于由 O^{2-} 组成的八面体空隙中，即体心，填隙率为1/4。其所属空间群为 $O_h^1-Pm\bar{3}m$ 。一些铁电、压电材料及超导材料YBaCuO体系属于钙钛矿型结构。也可以看成是A1型堆积中面心 Ca^{2+} 被 O^{2-} 取代， Ti^{4+} 添加在体心八面体空隙中。若将钙钛矿晶体中的 Ca^{2+} 去除后剩余的骨架，其结构型式就是立方 ReO_3 型，Re在体心，O在面心，所有原子进行(1/2, 1/2, 1/2)方向上平移，即可得到Re在顶点，O在棱心的结构形式(图2E)，其所属空间群为 $O_h^1-Pm\bar{3}m$ 。过渡金属氧化物 WO_3 具有此结构型式。若保存钙钛矿型 $\text{A}^m\text{B}^n\text{X}_3^-$ 晶体结构不变，将其中的正负离子位置互换，即A和B是负离子，X是正离子，该类晶体为反钙钛矿型，可用 $\text{A}^m\text{B}^n\text{X}_3^+$ 表示， Ca_3PN 、 Li_3OCl 、 Na_3OBr 、 Ni_3MgC 等都具有反钙钛矿型结构。反钙钛矿具有特殊的“富阳离子”特性，已被报道的性质几乎涵盖所有前沿功能材料领域，是具有重要功能新型材料。第30届全国高中学生化学竞赛(决赛)理论试题第5题，题目给出“近年来，光电材料领域有一类有机/无机杂化材料获得突破。某该类材料由三种离子组成，其晶体的晶胞有4条沿体对角线的 C_3 轴。A为显正一价的阳离子或基团，其分数坐标为0, 0, 0；B为金属 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等阳离子，其分数坐标为：1/2, 1/2, 1/2；X为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等卤系离子，分数坐标为：0, 1/2, 1/2；1/2, 0, 1/2；1/2, 1/2, 0。写出A为 CH_3NH_3^+ 、B为 Pb^{2+} 、X为 I^- 形成晶体

的化学式”，由题意推出该新材料结构型式即为反钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。

1.2 填隙四面体空隙

在衍生路径图2④中，当A1密堆积中所有的四面体空隙全部被填充时，可得 CaF_2 （萤石型）晶体（如图2F）。此结构可看作是 Ca^{2+} 作立方方面心堆积， F^- 离子填充所有四面体空隙。若按正负离子半径比计算， $r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{F}^-}=0.728$ ，比值接近0.732，由于 CaF_2 是典型的离子键则趋于高配位，因此， Ca^{2+} 的配位数为8， F^- 作简单立方堆积， Ca^{2+} 填充了半数的立方体空隙，则 CaF_2 的晶体结构如图2J所示，其所属空间群为 $O_h^5\text{-Fm}\bar{3}m$ 。原则上讲，晶胞顶点的选择可以是任意的，可以放置A，也可以是B，也可以不放置原子。对AB型离子晶体，为了便于分析堆积配位情况，习惯上总是将半径较大的负离子置于顶点。但对于 AB_n 型离子晶体，为了晶胞图简洁美观（如图2中F），总是将化学式中计量比小的A置于顶点，如果仍将负离子B置于顶点，则晶胞图显得不够简洁（如图2中J）。按照结晶学原理讲，两种晶胞图是完全等价的。若将萤石型晶体中正负离子位置互换，即可得到反萤石型（ A_2B ）晶体，如 Na_2O 晶体。可以看作是 O^{2-} 作立方方面心堆积， Na^+ 填充所有四面体空隙。近年来在储氢材料的探索中，具有反萤石结构的合金表现出优良的储氢性能，如 Mg_2FeH_6 （如图2G），Fe原子采用立方密堆积，Mg占据其堆积形成的所有四面体空隙且处在中心位置，H原子以正八面体的配位模式有序分布在Fe的周围。若取图2J萤石结构中含有 Ca^{2+} 的1/8晶胞为一个晶体结构，用 Cl^- 取代 F^- ， Cs^+ 取代 Ca^{2+} ，可得到CsCl晶体（如图2K），其所属空间群为 $O_h^1\text{-Pm}\bar{3}m$ 。若用相同的原子取代 Cs^+ 和 Cl^- ，可得到A2型密堆积。借鉴A2型结构信息，很容易描述赤铜矿 Cu_2O 的晶体结构特征（如图2L）， O^{2-} 作体心立方堆积， Cu^+ 填充在其中四个1/8的小立方体中心，Cu的配位为4，O的配位为2，其所属空间群为 $O_h^4\text{-Pn}\bar{3}m$ 。

在衍生路径图2⑤中，当A1型最密堆积的球为 S^{2-} ， Zn^{2+} 交错填充一半的四面体空隙时，即可得到立方ZnS晶体（图2H）。CuCl、HgS等具有立方ZnS型结构。若将立方ZnS中的 Zn^{2+} 和 S^{2-} 用Si原子取代，O原子插入在两个Si原子间，即可形成高电价低配位的立方 SiO_2 晶体（图2I）。此类晶体具有高度极化的特征，所以很少以离子型存在。若将立方ZnS型晶体中的所有离子用C原子取代，则得到A4型堆积。金刚石晶胞中四配位C有2种不同取向，金刚石结构基元为2个C，是立方方面心点阵，所属空间群为 $O_h^7\text{-Fd}\bar{3}m$ 。

以上分析是以多面体空隙类型和填隙率为分支路径建立的单向衍生关系图。例如，保持多面体空隙和填隙率不变时，立方ZnS型-立方金刚石（A4）型-立方 SiO_2 晶体的结构衍生关系。亦可建立多变因素的关联，如立方ZnS型-反萤石型-萤石型晶体。立方ZnS型中正离子填充四面空隙，填隙率为1/2；若正离子填隙率为1，结构型式变成反萤石型；若将反萤石型结构中的正、负离子位置互换，结构型式将是萤石型，此时正离子占据立方体空隙，占据分数为1/2。也可建立从具体晶体结构到抽象点阵型式的关联，如NaCl、萤石、金刚石和立方 SiO_2 都是立方方面心点阵型式。

1.3 分子晶体

许多非金属原子键的次级键可在分子间或分子内部形成，通过分子间作用力构成晶体。如干冰、碘（ I_2 ）晶体、苯晶体、 C_{60} 晶体。可从A1型堆积出发，如图2⑥衍生路径中，获得干冰的晶体结构（如图2M）， CO_2 分子中C原子占据在A1型的顶点和面心， CO_2 分子键轴平行于体对角线。在A1型最密堆积中，存在4个取向的体对角线，4个 CO_2 分子分别平行于不同的体对角线。由于4个 CO_2 分子取向不同，因而干冰的点阵型式是属于立方简单，而非立方方面心，所属空间群为 $T_h^6\text{-Pa}\bar{3}$ 。

2 与A3密堆积相关的典型晶体

图3是以A3型最密堆积结构、空隙类型、个数及分布情况为核心知识点，以填充不同多面体空隙及填隙率为路径分支，得到相关典型晶体的结构演化关系图谱。在A3型最密堆积中，其堆积方式为ABAB...，可划分出六方晶胞，属于六方简单的点阵型式。一个正当晶胞中含有2个球，2个八面体空隙和4个四面体空隙，其中，球位于顶点和内部，其分数坐标为：

$$(0,0,0), \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$$

八面体空隙的分数坐标为:

$$\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}\right)$$

四面体空隙分数坐标为:

$$\left(0,0,\frac{3}{8}\right), \left(0,0,\frac{5}{8}\right), \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8}\right), \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8}\right)$$

2.1 填隙八面体空隙

在图3①衍生路径中,当正离子占据A3型的全部八面体空隙时,得到NiAs型结构,即Ni处于As的六方最密堆积的配位八面体中,As处在Ni形成的配位三方柱体中,如图3A所示,而常见的NiAs晶体结构是将Ni放在晶胞顶点,如图3A括号中所示。一些合金和硫化物如CoS, VS, FeS, TiS等属于NiAs型结构。

当正离子占据A3型密堆积的部分八面体空隙时,则可得到多种结构。若1/2的八面体被正离子占据时,经过衍生路径图3②,可得到金红石TiO₂和CdI₂的晶体结构。在金红石TiO₂(如图3B)中, O²⁻(灰球)近似采取六方最密堆积,密置层垂直于晶胞*a*轴, Ti⁴⁺(蓝球)以交错方式占据其中一半的变形八面体空隙,此时Ti⁴⁺的配位数为6, O²⁻与3个Ti⁴⁺配位。常见的金红石TiO₂晶体结构是Ti⁴⁺占据晶胞的顶点和中心,如图3B括号中所示。TiO₂晶体属于四方晶系,其空间群为D_{4d}¹⁴-P4₂/mnm。属于金红石结构的晶体有GeO₂、MnO₂、CoO₂等。当正离子以空缺整层八面体空隙方式占据其中一半的八面体空隙时,得到层形结构的CdI₂(如图3C), I作六方最密堆积, Cd²⁺交替地一层填满一层空缺地占据八面体空隙,形成了平行于*c*轴方向堆积的层形结构,其所属空间群为D_{3d}³-P $\bar{3}m$ 。具有CdI₂型结构的晶体还有CaI₂、MnF₂等。若2/3的八面体空隙被正离子占据时,如衍生路径图3③中,可得到刚玉结构 α -Al₂O₃(如图3D),其所属空间群为D_{3d}⁶-R $\bar{3}c$ 。在 α -Al₂O₃中, O²⁻近似采取六方最密堆积, Al³⁺占据2/3的八面体空隙,其余1/3的空隙均匀分布,这样六层构成一个完整的周期,堆积起来形成刚玉。具有刚玉型结构的晶体有V₂O₃、Ti₂O₃、 α -Fe₂O₃等氧化物,若将Fe²⁺和Ti⁴⁺逐层交替取代Al³⁺可得到FeTiO₃结构(如图3E),其所属空间群为C_{3i}²-R $\bar{3}$ 。

2.2 填隙四面体空隙

在图3④衍生路径中,当A3型最密堆积的球为S²⁻、Zn²⁺填充一半四面体空隙时,即可得到六方ZnS晶体(如图3F)。若将Zn和S的位置全部被C取代,即可得到六方金刚石的晶体结构(如图3G)。若将Zn和S的位置全部被O取代,即为到六方冰中O的位置(图3H)。

以上两节介绍的均是离子占据八面体或四面体空隙,若离子同时占据两种空隙时,结构就更为复杂。正常尖晶石可以看作是O²⁻作立方最密堆积, Mg²⁺均匀有序占据1/8的四面体空隙, Al³⁺均匀有序占据1/2的八面体空隙,一个晶胞可得到Mg₈Al₁₆O₃₂,最简式为MgAl₂O₄,其所属空间群为O_h⁷-Fd $\bar{3}m$ 。在反式尖晶石A²⁺B₂³⁺O₄中,半数的B³⁺占据四面体空隙,另外的半数B³⁺和A²⁺占据八面体空隙位置,如NiFe₂O₄、NiCo₂O₄、CoFe₂O₄。

事实上,对于一些复杂离子晶体,其结构大多看成是NaCl、CsCl、萤石(CaF₂)、立方ZnS、六方ZnS、金红石(TiO₂)等典型晶体的变形或组合。如方解石CaCO₃,其结构可看成是沿体对角线方向压偏的NaCl型结构, Ca²⁺取代Na⁺, CO₃²⁻取代Cl⁻,并使CO₃²⁻平面与体对角线垂直。所以,一旦掌握了典型晶体堆积型式,则其它晶体的结构就较为容易理解和掌握。

3 结语

化合物种类繁多,结构复杂,但受晶体对称性要求和限制,化合物晶体结构仍有规律可循。本文从点阵理论出发,牢牢抓住抽象的点阵与具体的晶体结构关系,构建了以填隙和取代/添加/去除/衍生等方式为桥梁,连通各类具体晶体结构的知识图谱,将复杂晶体结构归结为简单结构型式及其

变形。这样的教学组织，展现了晶体结构基本理论的共性与具体晶体的个性分析，归纳总结了共性与个性之间的关系，不仅训练学生的科学思维，而且使学生获晶体结构知识的结构化网络，并转化为认知结构化，从而提高学习效果。

补充材料：可通过链接<https://www.dxxh.pku.edu.cn>免费下载。

参 考 文 献

- [1] 教育部办公厅. 关于组织开展战略性新兴产业“十四五”高等教育教材体系建设工作的通知. 教高厅函[2023]3号.
- [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] 李炳瑞. 结构化学(多媒体版). 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2020.
- [4] 孙宏伟. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 2016.
- [5] 孙宏伟, 陈兰. 大学化学, **2021**, 36 (12), 2101036.
- [6] 段连运. 大学化学, **2008**, 23 (4), 12.