

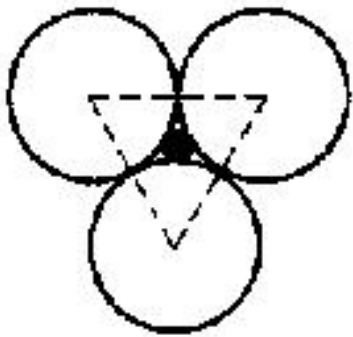
2.3.2.4 鲍林规则——离子晶体的结构规则

- ◆ 负离子配位多面体规则
- ◆ 电价规则
- ◆ 负离子多面体共用顶、棱、面的规则
- ◆ 不同种类正离子多面体间连接规则
- ◆ 节约规则

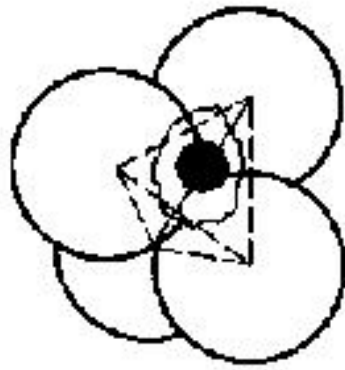
鲍林第一规则——负离子配位多面体规则

- 在离子晶体中，正离子的周围形成一个负离子配位多面体，正负离子间的平衡距离取决于离子半径之和，而正离子的配位数则取决于正负离子的半径之比。
- 例如NaCl的结构可以看作是氯离子的立方最密堆积，即视为由氯离子的配位多面体——氯八面体连接成的，钠离子占据全部氯八面体中央。有时把钠氯八面体记做 $[\text{NaCl}_6]$ （简称配位多面体），这样NaCl的晶格就是由钠氯八面体 $[\text{NaCl}_6]$ 按一定方式连接成的。由此看来，配位多面体才是离子晶体的真正结构基元。

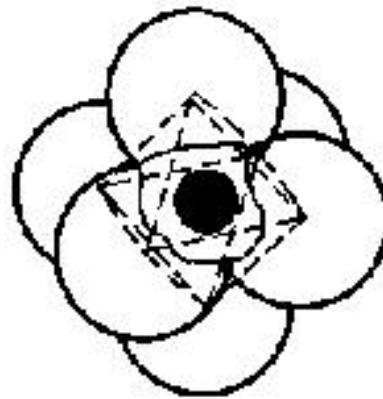
配位多面体：晶体结构中，与某一个阳离子结成配位关系的各个阴离子的中心连线所构成的多面体。



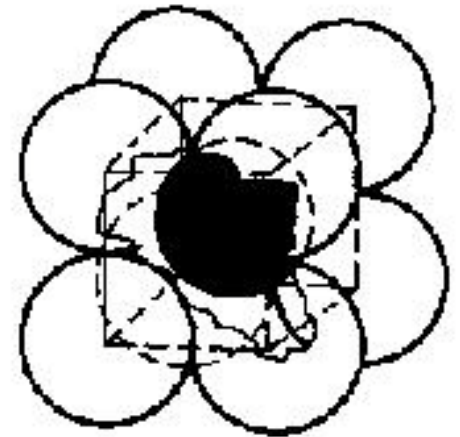
(a)



(b)

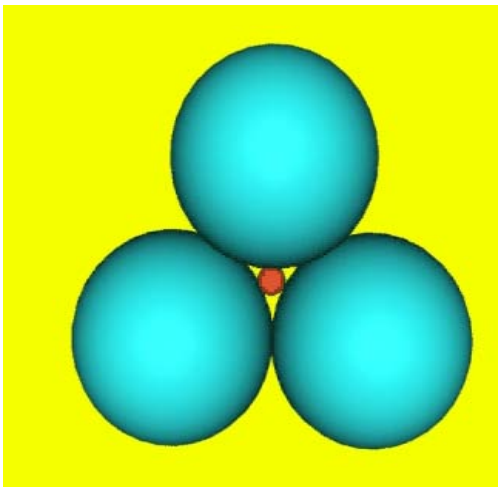


(c)

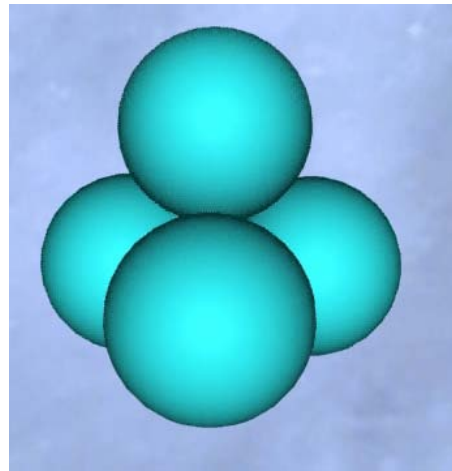


(d)

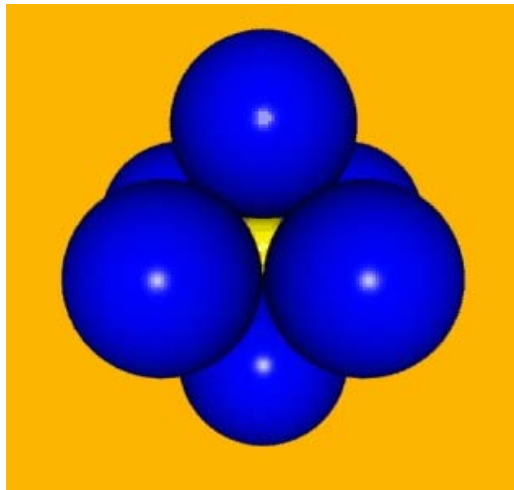




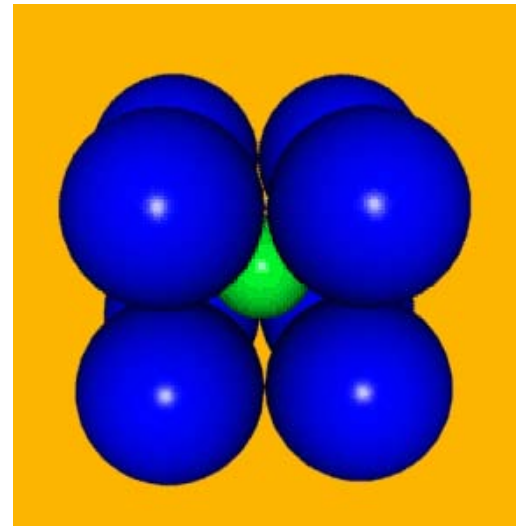
三角形配位(a)



四面体配位(b)







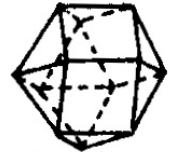

八面体配位(c)



立方体配位(d)



表 1-10 阴阳离子半径比与阳离子的配位数

r_c/r_a ^①	0	0.155	0.225	0.414	0.732	1	1
阳离子配位数	2		3	4	6	8	12
阳离子配位 多面体的形状	哑铃状	 等边三角形	 四面体	 八面体	 立方体	 截角立方体 (立方最紧密堆积)	 截顶的两个三方双锥的聚形 (六方最紧密堆积)
实例	干冰 CO_2	B_2O_3	闪锌矿 $\beta\text{-ZnS}$	石盐 NaCl	萤石 CaF_2	自然金 Au	自然钌 Os

离子晶体中离子的配位数应该与阴阳离子半径之比有关——鲍林第一规则

表明，阳离子的配位数并非决定于它本身或阴离子半径，而是决定于它们的比值。

关于临界半径比

- 临界半径比决定了离子晶体的结构。但是当阴离子受到阳离子的极化而变形，共价键成分增多以及存在着价键杂化时，这一规则就不适用了。
- 在固体化学发展历史上，离子半径的定义和确定出现了许多版本。在研究晶体结构时，应根据具体情况选择合适的离子半径值。

关于离子半径

- 和金属的原子半径一样，结晶学中所指的离子半径也是一个有效半径的概念。
- 严格意义上的离子半径应该是指离子的电子云分布的范围。根据波动力学的计算，离子电子云的分布是无穷的，一个离子的半径也应该是不固定的。
- 离子的有效半径：在离子晶体中一对相邻接触的阴阳离子中心之间的距离就是这两个离子的有效半径之和。

关于离子半径

- 阴阳离子中心之间的距离可以借助于 X 射线衍射分析技术加以准确的测定，但是阴阳离子的分界线在什么地方却难以判断。解决这一困难的方法之一就是由大量晶体测定的阴阳离子半径和进行比较分析。
- 哥希密德以大量晶体的实验数据为基础推出了氟离子 (F^-) 的半径为 **0.133 nm** 和氧离子 (O^{2-}) 的半径为 **0.132 nm**，然后以此为基础从各种离子晶体中阴阳离子中心之间距离的实测数据求出了**80**多种离子的有效半径。资料上称之为哥希密德半径。

关于离子半径：鲍林半径

离子的大小主要是由外层电子的分布决定，而对于具有相同电子层的离子来说，其离子半径则应该与其有效核电荷成反比。因此鲍林提出了一个计算离子半径的公式

$$R_1 = \frac{C_m}{Z - \sigma}$$

用这一方法可以求出 R_1 后，就可以用下式换算出多价离子的半径 R_ω ：

$$R_\omega = R_1 \omega^{-2/(n-1)}$$

哥希密德半径和鲍林半径都是以配位数为 6 的 NaCl 结构为基准的。和金属的原子半径一样，离子的有效半径也应该与配位数有关。对于配位数不为 6 的结构，离子半径值应该乘以一个系数。

- 以配位数为 6 时的原子半径作为单位 1，配位数为 12, 8, 4 时的原子半径则分别为 1.12, 1.03 和 0.94

鲍林第二规则（电价规则）

在一个稳定的离子晶体结构中，每个负离子的电价 Z^- 等于或接近等于与之相邻接的各正离子静电强度 S 的总和。

在形成每一个离子键时阳离子给出的价电子数量应该等于阴离子得到的价电子数，即

$$\frac{Z^+}{CN^+} = \frac{Z^-}{CN^-} = S$$

离子电价数

离子配位数

静电键强度

静电价规则，对于规则多面体配位结构是比较严格的规则。

应用一：判断晶体结构是否稳定

如：NaCl晶体

应用二：判断（确定）共用一个顶点的八面体的数目

如：[SiO₄]、[AlO₆]、[MgO₆]



鲍林第三规则

(负离子多面体共用顶、棱和面的规则)

鲍林第三规则指出：“在一配位结构中，共用棱特别是共用面的存在，会降低这个结构的稳定性。对于电价高，配位数低的正离子来说，这个效应尤为显著。”

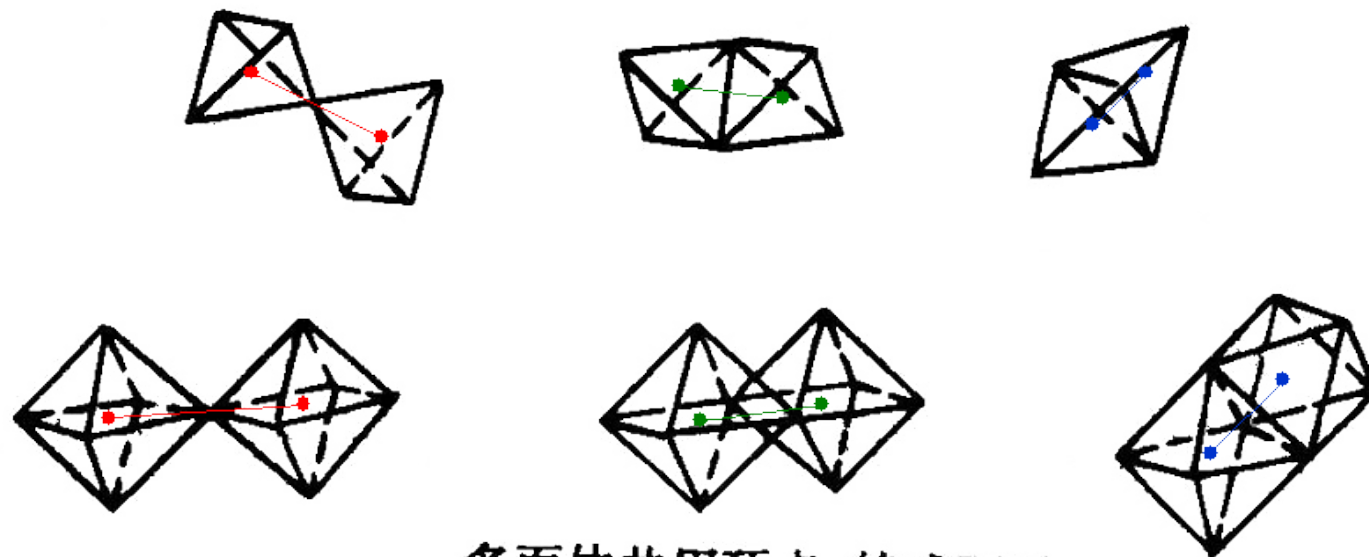
在同一配位结构中，阴离子多面体共用棱及共用面的存在会降低这个结构的稳定性。

这一规则的物理基础在于：两个多面体中心处阳离子间的库仑斥力将随着它们之间共用顶点数的增加而急剧增大。

配位多面体以不同方式相连时两个中心阳离子的距离变化

连接方式	共用顶点数	配位三角形	配位四面体	配位八面体	配位立方体
共顶	1	1	1	1	1
共棱	2	0.5	0.58	0.71	0.82
共面	3或4	—	0.33	0.58	0.58

14



多面体共用顶点、棱或面时，
多面体中心距离变化示意图

共用顶点、棱和面的配位四面体和八面体

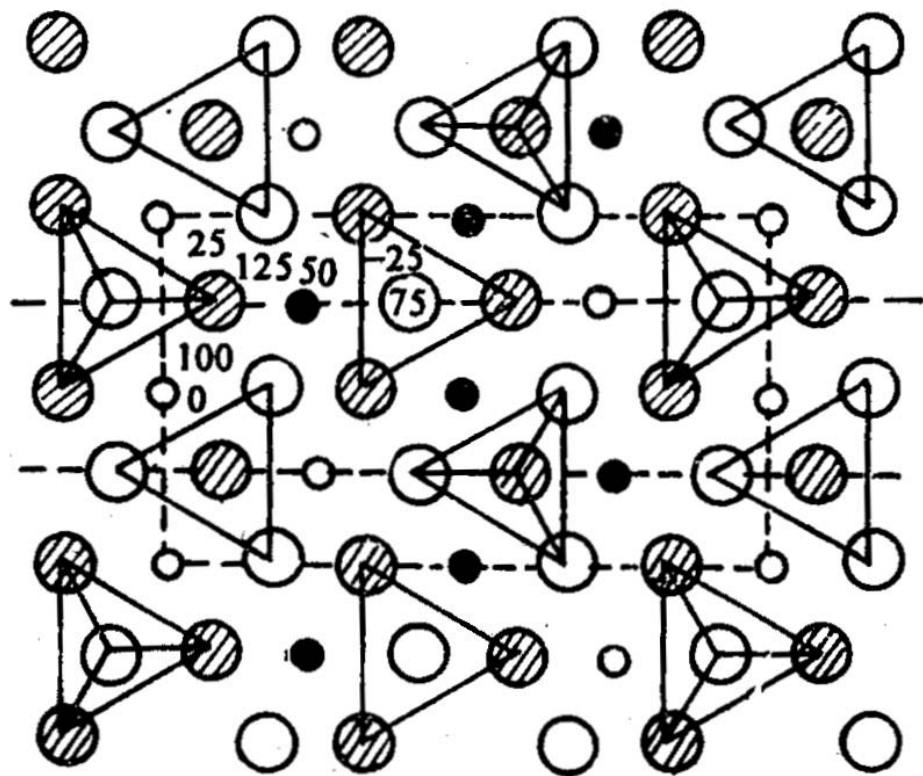


鲍林第四规则（不同种类正离子配位多面体间连接规则）

鲍林第四规则认为：“在含有一种以上正负离子的离子晶体中，一些电价较高，配位数较低的正离子配位多面体之间，有尽量互不结合的趋势。”

在含有一种以上阳离子的晶体中，电价大、配位数小的阳离子周围的阴离子多面体力图共顶连接。

例：岛状镁橄榄石 (Mg_2SiO_4)



鲍林第五规则

鲍林第五规则指出：“在同一晶体中，同种正离子与同种负离子的结合方式应最大限度地趋于一致。”因为在一个均匀的结构中，不同形状的配位多面体很难有效堆积在一起。

晶体中配位多面体的类型力图最少。

(1) SiO_2

(2) 石榴石 ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)

其中： $\text{CN}_{\text{Ca}} = 8$ ， $\text{CN}_{\text{Al}} = 6$ ， $\text{CN}_{\text{Si}} = 4$

2.3.2.5 晶格能

离子晶体的稳定性或者离子键的强度可以用晶格能(或称点阵能)的大小来衡量。晶格能 U 定义为由气态的阳离子和气态的阴离子生成 1 mol 的离子晶体时所放出的热量; 或者反过来说, U 是将 1 mol 离子晶体分散成彼此远离的离子体系时所做的功。显然, U 越大, 离子晶体就越稳定。通常采用下列方法确定晶格能。

- Born-Haber 热化学循环法
- 理论计算法

2.3.2.6 离子的极化

离子的极化是指离子在外电场作用下，改变其形状和大小的现象。

一个离子在其他离子所产生的电场作用下发生的极化称为**被极化**，用**极化率 α** 表示。显然，由于我们所考虑的这个离子本身也是带电的，它也将使得其周围的其他离子发生极化。

一个离子以其本身的电场作用于周围的离子并使后者发生极化，称为**主极化**，用**极化力 β** 表示。

描述离子极化性质的重要参数：极化系数

- 极化系数也称为**极化率**。离子在外电场作用下发生极化后，正负电荷重心的偏离将导致一个偶极矩 P 产生。这个偶极矩与外电场强度 E 成正比，其比例系数 α 即为这个离子的极化系数。这一定义可以写成如下的数学形式：

$$P = \alpha E$$

$$\alpha = \frac{P}{E} = \frac{e \cdot l}{E}$$

l 为极化后离子正负电荷中心之间的距离。

描述离子极化性质的重要参数：极化力

- 一个离子在晶体结构中使其他离子发生极化的能力称为**极化力**。离子极化力的大小取决于该离子的电子构型、电价和离子的半径。一般采用如下的场强公式近似地来描述离子的极化力

$$\beta = \frac{\eta_e}{R^2}$$

离子的电价

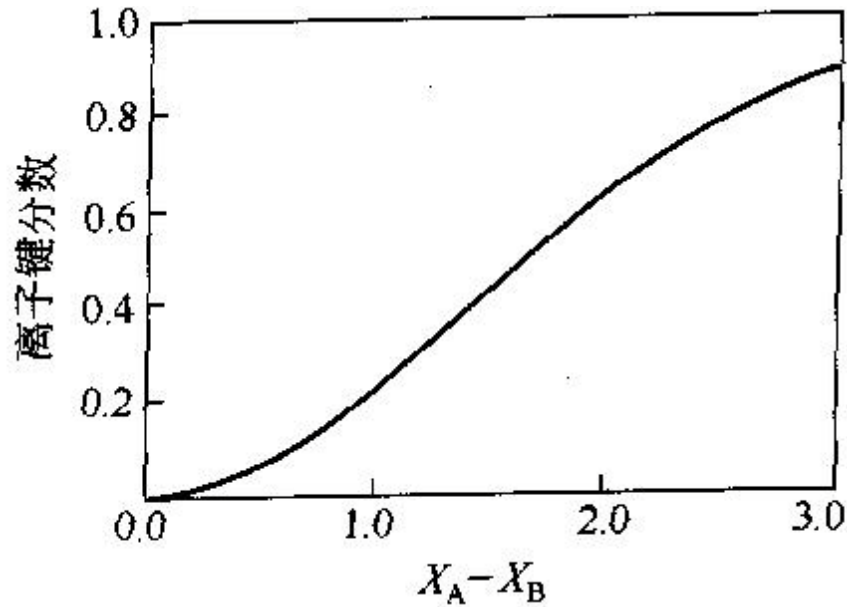
离子半径

2.3.3 共价晶体与碳材料

- 原子间通过共价键结合成的具有空间网状结构的晶体称为共价晶体。
- 石英晶体、金刚石、晶体硅、碳化硅等都属于共价晶体。
- 硅、锗、灰锡也可形成金刚石型晶体结构
- 介绍几种共价晶体结构
- 简介碳材料

2.3.3.1 原子的电负性

- 电负性是原子的电离能和电子亲和能的函数。
- 鲍林在对大量晶体进行分析的基础上，提出了一种根据电负性差值判断两种原子之间的化学键键型的经验方法：如果两个原子 A 和 B 形成化学键，则由键的离子组分引起的共振能与 $(X_A - X_B)^2$ 成正比，而键的离子性百分比 P 则可以由经验公式确定。
- 鲍林用电负性差值 $\Delta X = X_A - X_B$ 来计算化合物中离子键的成份。差值越大，离子键成分越高。
- 鲍林的经验公式在实际应用中还有许多的限制条件，加之电负性数值本身的不确定因素也很多，因此以电负性差值判断化学键中离子性百分数做法仅仅只是有一些定性的参考价值。



离子键分数与电负性差值 ($X_A - X_B$) 的关系



2.3.3.2 价键理论

- 关于共价键的理论有两大类，一类称为价键理论，另一类则称为分子轨道理论。
- 价键理论中所涉及的概念比较简单，只要两种理论没有产生矛盾，一般都比较倾向于采用价键理论的属于来解释晶体结构中原子间的相互作用。
- 价键理论也称为电子配对理论，是一种从原子轨道角度来描述共价键的理论。

价键理论

如果两个原子在未成键之前都含有未成对电子，且两个原子中的未成对电子自旋方向相反，则在成键时两个原子中的未成对电子就可以俩俩耦合而构成电子对，每一对电子的耦合则构成一个共价键。

2.3.3.3 几种典型的共价晶体结构

- 由共价键结合而构成的晶体称为共价晶体。
- 组成共价键的两个原子共用一对电子，原子没有得到电子也没有失去电子。因此共价晶体有时也称为原子晶体。
- 共价键具有一定的方向性和饱和性，因此共价晶体中原子结合的方向和配位数均有限制。一般情况下，共价晶体中原子的配位数都比较小，而且不太可能超过4。
- 由于共价键结合相当牢固，所以共价晶体的结构稳定，硬度和熔点较高。
- 由于参与成键的电子都被束缚在原子之间而不能自由运动，因此共价晶体一般都是良好的电绝缘体。

1. 闪锌矿结构

2009-10-12

刘晓塘

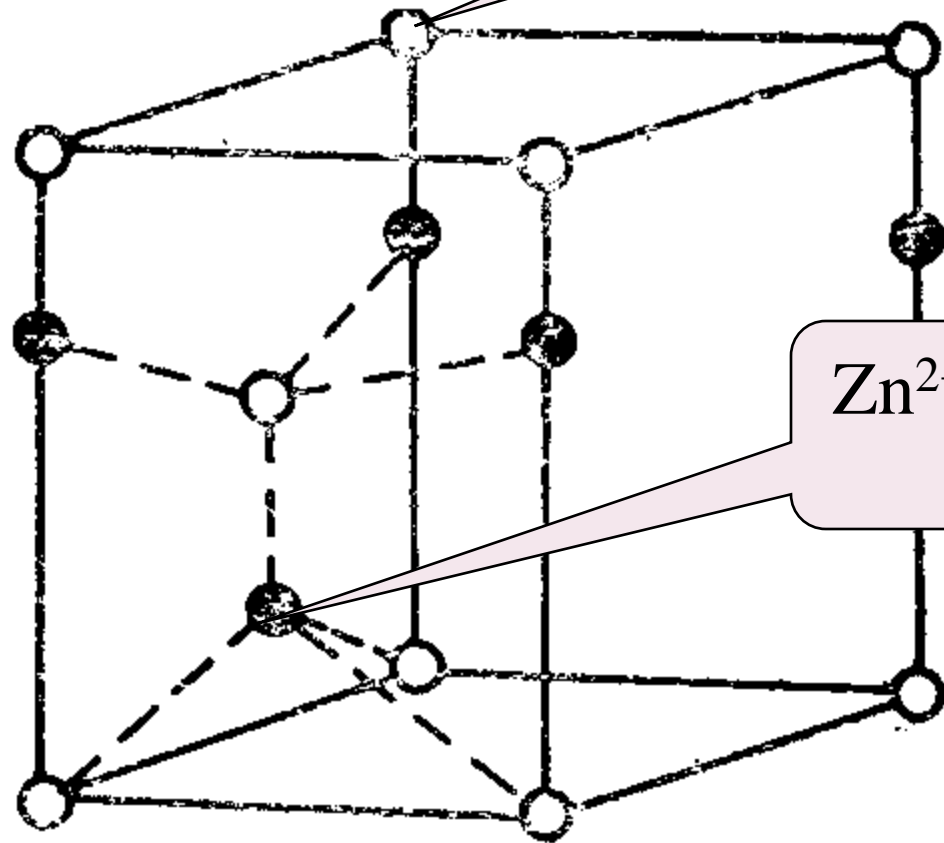
- 在关于离子晶体的讨论中，曾经把闪锌矿结构当作一种典型的离子晶体结构加以了讨论。当构成闪锌矿结构的两种原子的离子半径之比 R^+/R^- 足够小时，相应形成的晶体可以看成是离子晶体。
- 对于很多具有闪锌矿结构的晶体来说，结构中的化学键并不是完全的离子键，而是含有一定共价键成分的离子键。即使是 $\beta\text{-ZnS}$ 也是如此。
- Zn^{2+} 最外层有18个电子，而 S^{2-} 的极化率高达 $10.2 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ ，所以在 $\beta\text{-ZnS}$ 中离子极化是很明显的。离子极化改变阴离子和阳离子之间的距离和键的性质，使得 $\beta\text{-ZnS}$ 中的离子键含有了很大程度的共价键成分。

ZnS 有时也会表现为具有另一种称为纤锌矿 (α -ZnS) 的结构。

在 AB 型共价晶体中，既具有闪锌矿结构又具有纤锌矿结构的有 ZnS、ZnO、AlN、AlP、HgS、CuCl 等。

2. 纤锌矿结构

S^{2-} 作六方最紧密堆积



$$S^{2-} : 000; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$$

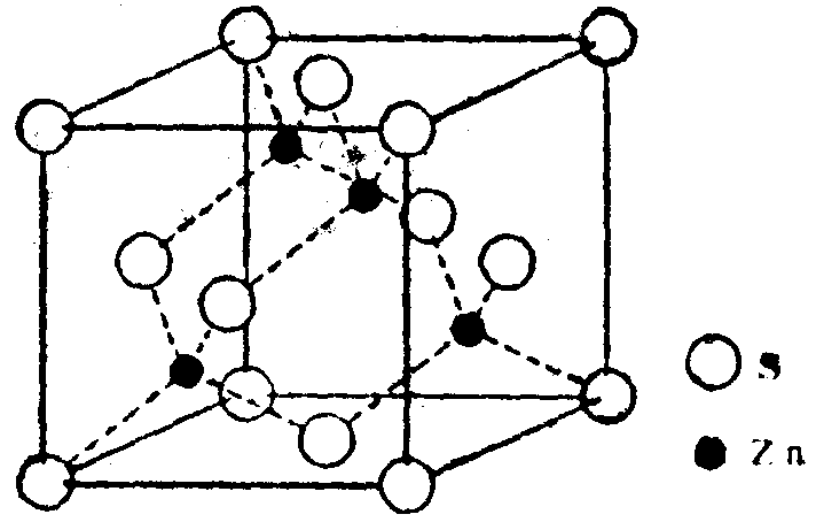
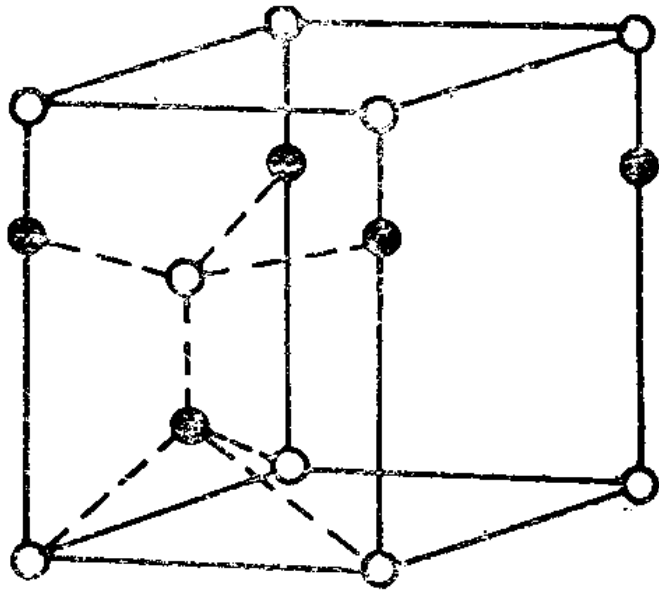
Zn^{2+} 占据了二分之一的四面体空隙

$$Zn^{2+} : 00u; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \left(u - \frac{1}{2} \right)$$

$$u = 0.875$$

○ S

● Zn



纤锌矿与闪锌矿在结构的差别仅仅在于阴离子紧密堆积的层次不同：前者为ABAB...型的六方最紧密堆积，而后者则为ABCABC...型的立方最紧密堆积。

3. 金刚石结构

金刚石的化学成分是C，是目前已知的硬度最高的材料，可以作为高硬切削材料和磨料、钻井用的钻头。纯净的金刚石具有极好的导热性，因此可以作为集成电路中的散热片。天然的金矿矿物中通常含有Si、Al、Ca、Mg、Mn、Ti、Cr、N等杂质。纯净的金刚石无色透明，含有微量杂质时将产生不同的颜色，如含Cr呈天蓝色，含Al呈黄色，含石墨则呈黑色。人们通常所说的钻石就是金刚石，为宝石之冠，极为珍贵。目前金刚石已经能够人工合成。

金刚石结构

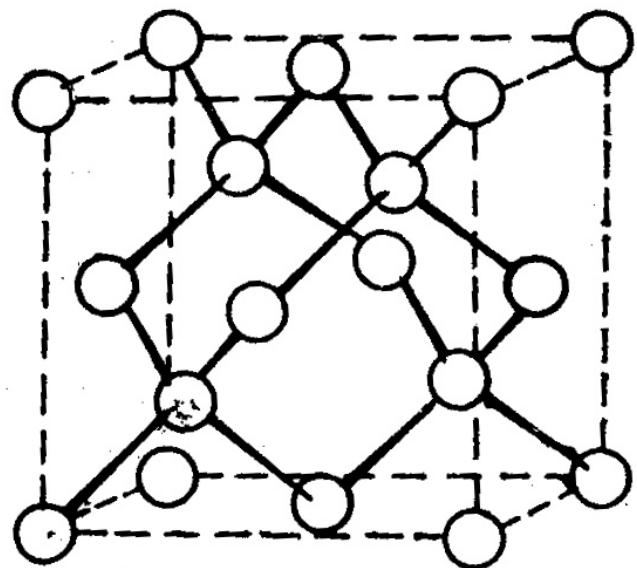
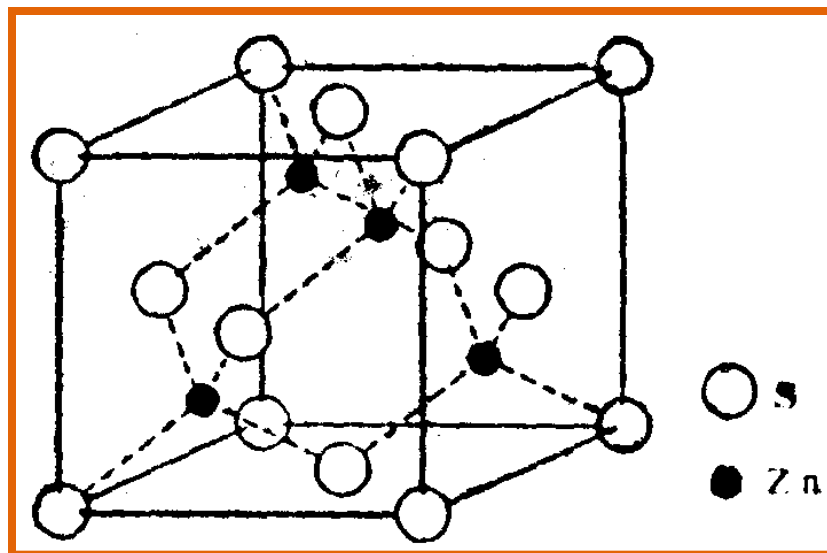


图 2-1 金刚石晶体结构



每个C原子通过 sp^3 杂化轨道和相邻的 4 个 C 原子形成共价键，这样的共价键贯穿于整个晶体中

注意金刚石结构与闪锌矿结构之间的相似性

4. 石墨结构

石墨平面中碳碳键是自然界中已知的最强的化学键之一，石墨中 C_{11} 的弹性常数达 1060 GPa。

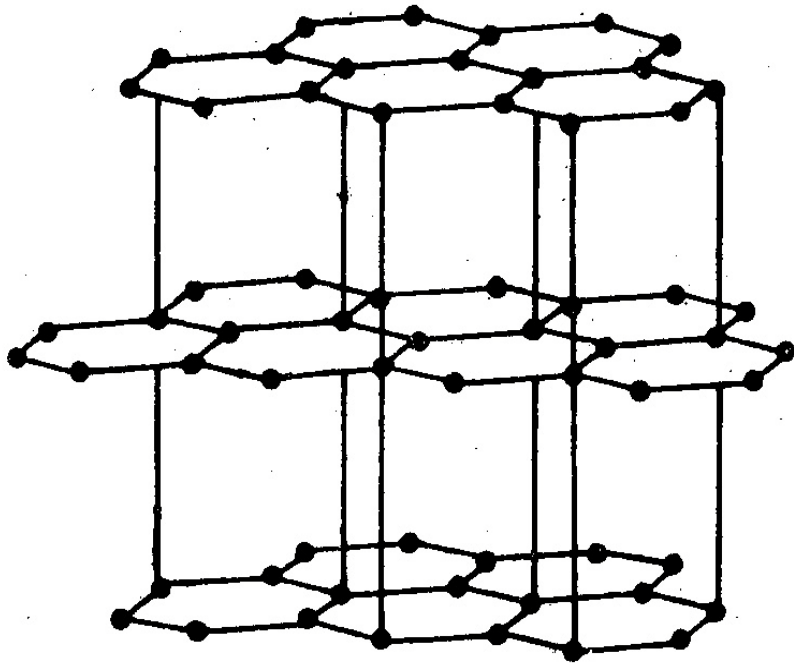


图 2-2 石墨晶体结构

石墨是一种多键型晶体，不像金刚石只具有单一的共价键。

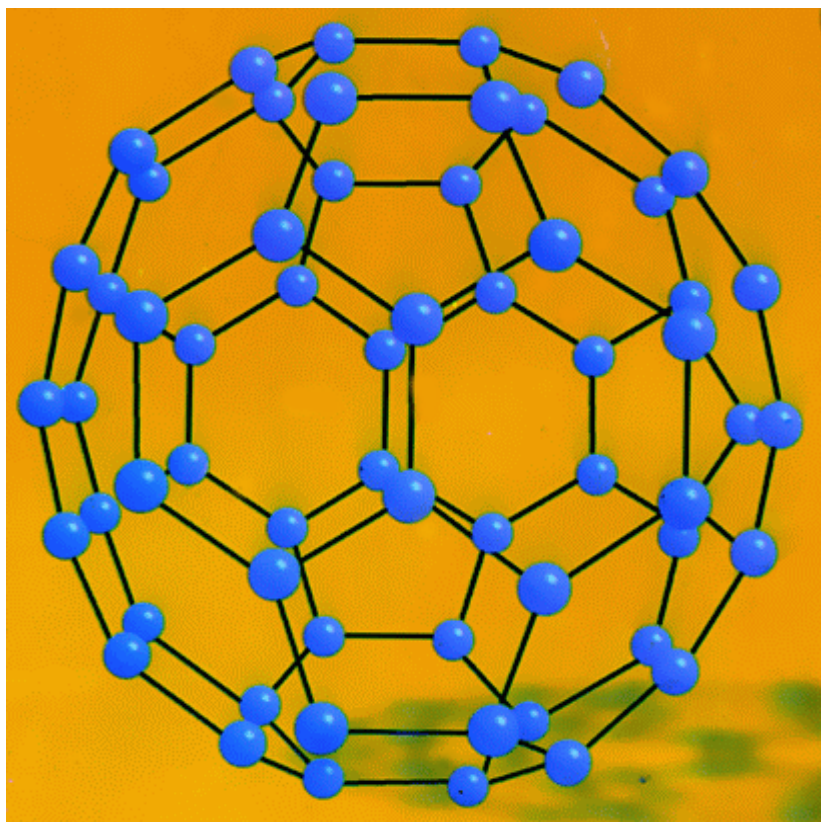
- 石墨严格地说不能看成是共价晶体，因为除了共价键外，层与层之间还存在有范德华力。即使在一层之内，每一个碳原子以三个电子与临近的三个碳原子以共价键结合，组成一大片六角形的平面蜂巢结构，另一个价电子则为该层内所有碳原子所共有，形成金属键。
- 因此，石墨晶体中既包含有共价键，又包含有金属键和范德华键，从而使得石墨表现出固态物质的多重性质：质地柔软光滑、容易磨碎、比重小、熔点高、不透明、有光泽、导电率高等。

碳是地球上储量最丰富的元素之一，也是组成自然界包括我们人类本身的最基本元素之一。由单一元素组成的纯碳物质，由于形成的结构不同，因而性能各异。具有立方结构的金刚石特别坚硬，而具有六角平面结构的石墨就格外柔软。

长期以来，人们一直认为碳只有石墨和金刚石这两种结构。到了1990年5月，一种结构奇妙的碳的形态被发现了，一个新的时代由此而开始了……

这种新的形态就是 C_{60} 。

我们来看看 C_{60}



C_{60} 是由 60 个碳原子组成的球形分子，是由 20 个 6 元环和 12 个 5 元环围成的一个封闭的球形分子，形同足球。

2009-10-12

刘晓塘

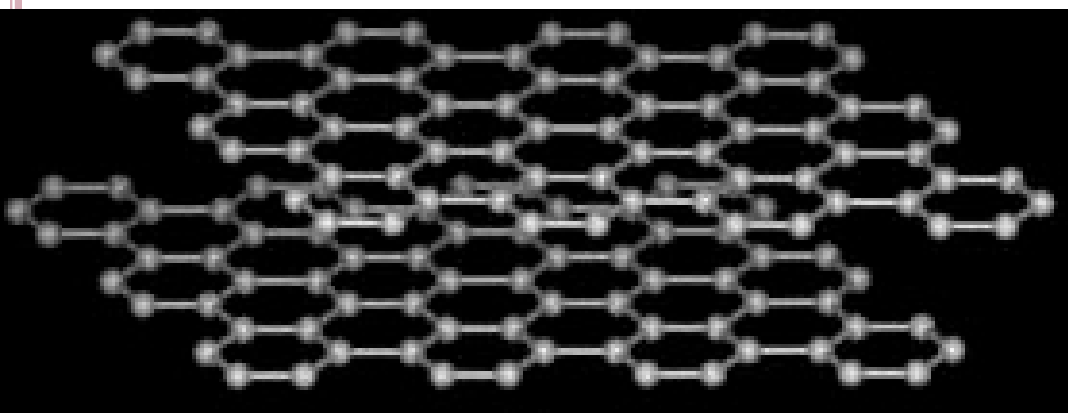
C_{60} 分子中有 60 个顶点，每个碳原子位于球形分子轨道直径的端点，共有 32 个面，其中 12 个为五元环，20 个为六元环，这种共轭体系为球形共轭原子。

最后我们顺便来看看碳纳米管

1991年，日本电气公司 (NEC) 首席研究员饭岛澄男利用碳电弧放电法合成 C₆₀ 分子时，偶然于阴极处发现针状物，经过高分辨率穿透式电子显微镜分析其结构，发现这些针状物为碳原子所构成的中空管状体，直径约为数纳米至数十纳米，长度可达数微米的中空管状物，后来世人称此为纳米碳管 (carbon nano tube)。

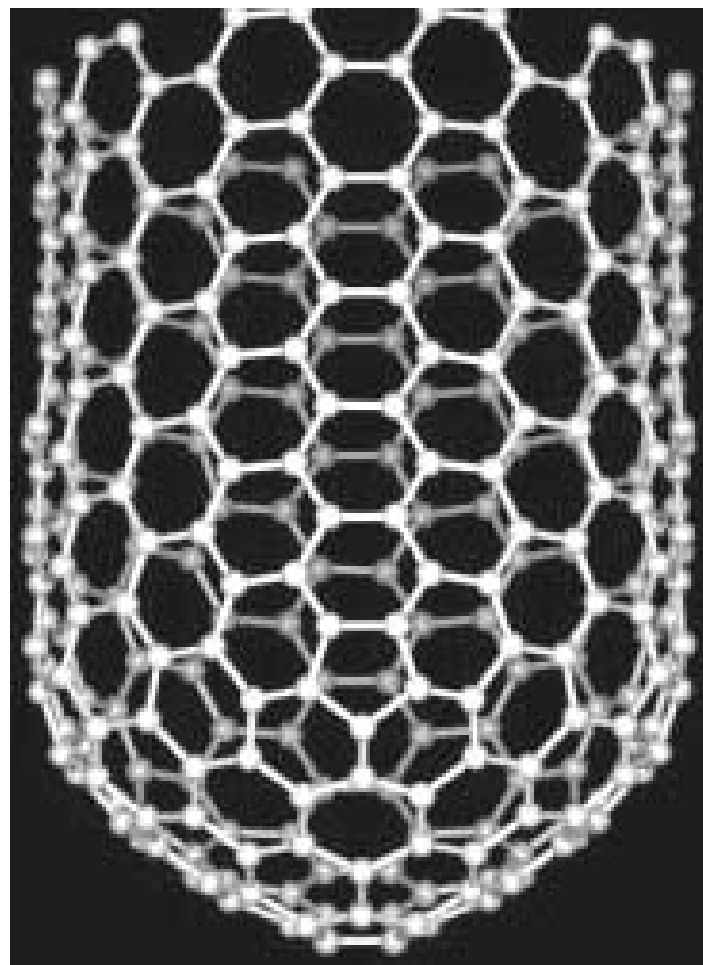
纳米碳管的发现是一个意外。1985年发现了以 C60 为代表的富勒烯使得碳结构这一古老的学科顿生活力。C60 可由石墨碳棒电弧放电来合成，原理为将几十伏直流电压加在两根碳棒上，当两根碳棒距离很小时，就会产生电弧放电导致短路，而电弧放电产生的碳灰中含有大量的富勒烯。而当时人们的注意力自然都集中在观察碳灰上，饭岛澄男博士却去仔细观察了放电后在阴极上产生的沉积物——在沉积物中他发现了纳米碳管。这是一个完全意外的发现。重要的是，他没有忽略掉这个发现。

- 碳纳米管是 1991 年才发现的一种碳结构。
- 碳纳米管是由一些同轴的圆柱形管状碳原子层叠套而成，碳原子层数从一到几十层不等。碳原子在管壁上形成六元环，并沿管壁方向呈螺旋状。管的直径在几个纳米到几十纳米之间。
- 清华大学最近把碳纳米管的长度做到了 20 厘米。



碳纳米管相当于是由石墨中的碳原子卷曲而成的管状的材料

碳原子以 sp^2 杂化，但是由于存在一定曲率所以其中也有一小部分碳属 sp^3 杂化



课程论文

- 查阅相关资料，完成下列两个命题：
 - 1. 金属原子半径、离子半径、共价半径、范德华半径之间的不同。
 - 2. 碳材料的分类、应用和研究进展。

