

### 2.3.2 离子晶体和常见的材料

陶瓷材料属于无机非金属材料，是由金属与非金属元素通过离子键或兼有离子键和共价键的方式结合起来的。陶瓷的晶体结构大多属离子晶体。

我们已知陶瓷中含有结晶态和非晶态，具体如下：

结晶相是陶瓷的主要组成相，由离子键或共价键结合而成，决定陶瓷的性能，如高熔点、高耐热性、高化学稳定性、高绝缘性、高脆性；玻璃相为非晶态固体，将晶相粘结在一起，降低烧结温度，抑制晶相晶粒长大和填充气孔；气相即气孔占 5%~10%，对性能有不利影响，增加脆性、降低强度、电击穿强度降低，绝缘性能降低。对性能有利影响包括提高吸振性，使陶瓷密度减小。



本节研究离子晶体的结构分类和常见的材料。

#### 2.3.2.1 空隙

前述已知，当等径打球最紧密堆积时，会产生四面体空隙和八面体空隙。每个球周围有 8 个四面体空隙和 6 个八面体空隙。 $n$  个等径球最紧密堆积时，整个系统四面体空隙数为  $2n$  个，八面体空隙数为  $n$  个。

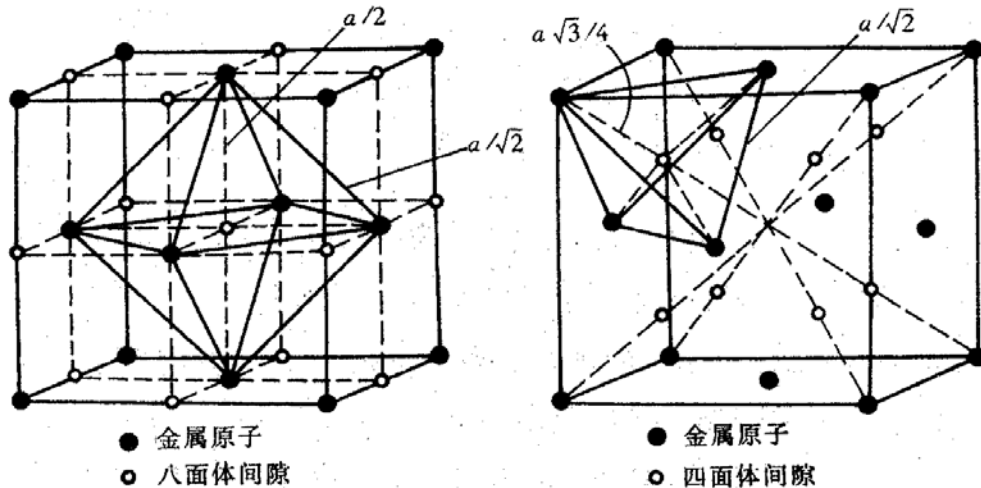


图 2.32 面心立方点阵中的间隙

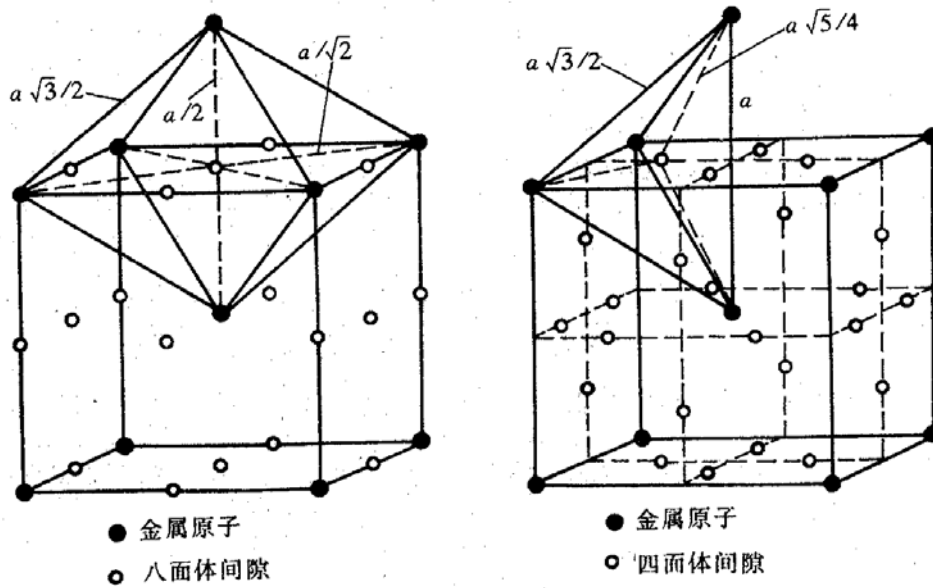


图 2.33 体心立方点阵中的间隙

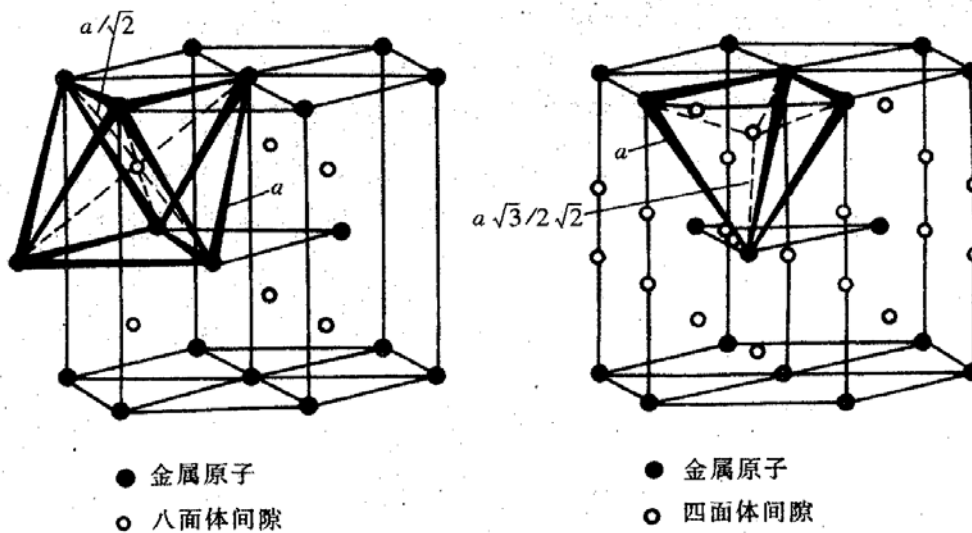


图 2.34 密排六方点阵中的间隙

不等径球体的堆积时，大球按最紧密或近似最紧密堆积；小球填充在八面体或四面体空隙中。就离子晶体而言，半径较大的阴离子作最紧密或近似最紧密堆积；半径小的阳离子填充在八面体或四面体空隙中。

小球填入四面体空隙中，四个等大的圆球（半径为  $R$ ）构成一个正四面体，在这个四面体中填入一个小球。如果小球恰好与 4 个大球都相切，且 4 个大球本身仍保持相切状态，试确定小球的半径  $r$ 。计算得  $r=0.225R$ ，此为小球填入四面体空隙时的临界半径。

如果  $r < 0.225 R$ ，小球很容易进入四面体空隙，当不满足相切要求，结构是不稳定的；如果  $r > 0.225 R$ ，小球的填入将导致大球脱离相切状态。随着小球半径的逐渐增大，四面体空隙的体积也逐渐增大，从而使得整个堆积体的体积增大，结果无疑就是堆积体空间利用率的降低。因此，如果要保证堆积体具有较大的空间利用率，填入四面体空隙的小球的半径不可能无限制地增大。

如果小球半径较大的话，可以将其填入八面体空隙以提高堆积体的空间利用率。填入八面体空隙的小球的临界半径为  $r = 0.414 R$ 。

小球填入三角形空隙和六面体空隙的临界半径分别为  $0.155R$  和  $0.732R$ 。

### 2.3.2.2 离子晶体概述

离子晶体是由正负离子通过离子键按一定的方式堆积而形成的。当两种电负性相差较大的原子相互靠近时，电负性较小的原子将失去电子而形成阳离子，而电负性较大的原子则获得电子而形成阴离子；阴阳离子之间由于库仑力的作用而相互吸引。但当阴阳离子之间相互充分接近时，离子的电子云之间又相互排斥。当吸引力和排斥力达到平衡时便形成了稳定的离子键。由于阴离子和阳离子的电子云都具有球形对称性，因此离子键没有方向性和饱和性。考虑到晶体结构的周期性，离子晶体中的阴阳离子总是相间排列的。因此，离子晶体是为数众多的阴阳离子的集合体，晶体中并不存在有单个的分子，分子式反映的仅仅是离子晶体的化学组成。

离子键的键能较大，阴阳离子之间的结合比较牢固，因此离子晶体一般都具有较高硬度、高强度、高熔点、高沸点和低的热膨胀系数；当离子晶体受到机械力作用时，离子之间的相对位置一旦发生变化，哪怕仅仅是  $1/2$  晶胞尺寸的位移就可以使得原来异性离子之间的相间排列变成同性离子的相邻排列，这样一来吸引力就变成了排斥力，晶体结构相应就被破坏了。因此，离子晶体比较脆，容易破碎；在离子晶体中，阴阳离子都分别具有一种相应于惰性原子的外层电子构型，因此晶体中没有可以自由运动的电子，而离子又被紧紧地束缚在晶格的结点位置上，因此离子晶体在低温下不导电不传热，是良好的绝缘体。但是，随着温度的升高，离子的能量增大使得在某些离子晶体中会产生离子电导；在离子键结合中，由于离子的外层电子比较牢固地束缚在离子的外围，可见光的能量一般不足以使其外层电子被激发，因而不吸收可见光，所以典型的离子晶体往往是无色透明的。

离子晶体的以上特性在很大程度上取决于离子的性质及其排列方式。

离子晶体中的各个离子可以近似地看作是带电的圆球，电荷在球面上的分布是均匀对称的。异性离子可以从任何方向相互靠拢并结合。因此，决定离子晶体结构的主要因素就是阴阳离子的荷电量、阴阳离子的半径以及离子间的紧密堆积原则。一般来说，离子晶体中离子的排列可以看作是不等大球体的紧密堆积。在几何因素允许的前提下，阳离子将力求与尽可能多的阴离子接触，阴离子也力求和尽可能多的阳离子接触，以求使体系的能量尽可能降低。在离子晶体中，一般都是半径较大的阴离子作紧密堆积，而半径较小的阳离子则处于某一类和几类空隙中。阴离子的配位数一般为 4 和 6。在阴离子不能作紧密堆积的情况下，阳离子也可能出现其他的配位数。

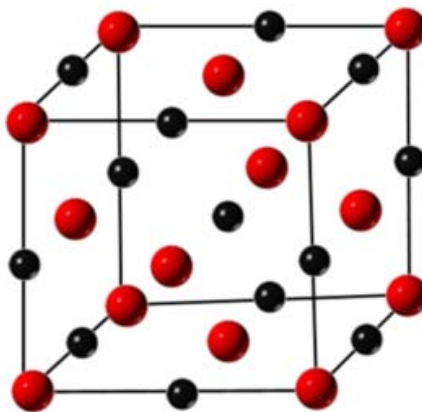
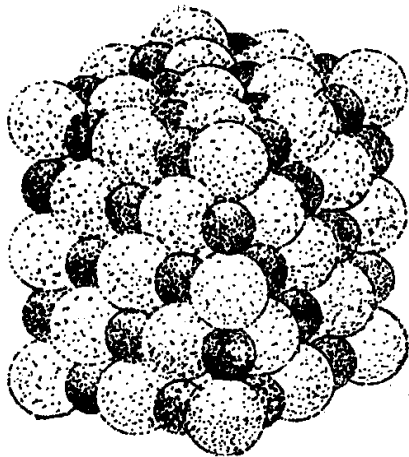
### 2.3.2.3 典型离子晶体结构

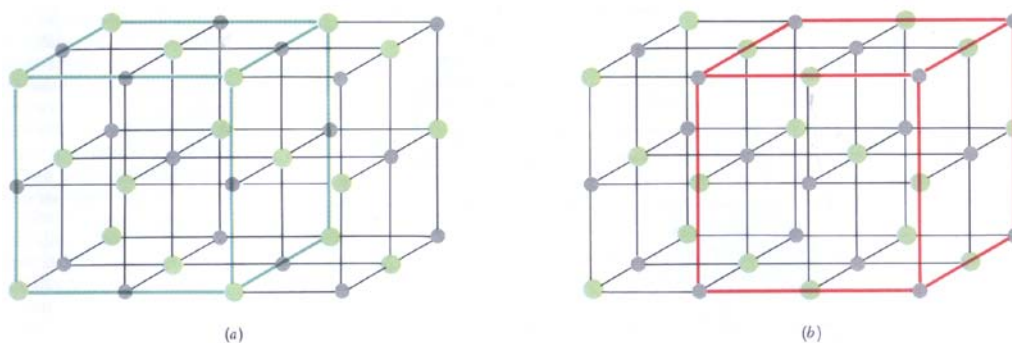
离子晶体按其化学组成为二元化合物和多元化合物。其中二元化合物中介绍 AB 型, AB<sub>2</sub> 型和 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub> 型化合物;多元化合物中主要有 ABO<sub>3</sub> 型和 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 型。离子晶体的结构类型通常是采用具有这类结构的某一种典型离子晶体来命名的。最后特别介绍硅酸盐的结果。

#### 1. AB 型化合物结构

##### (1) 氯化钠结构

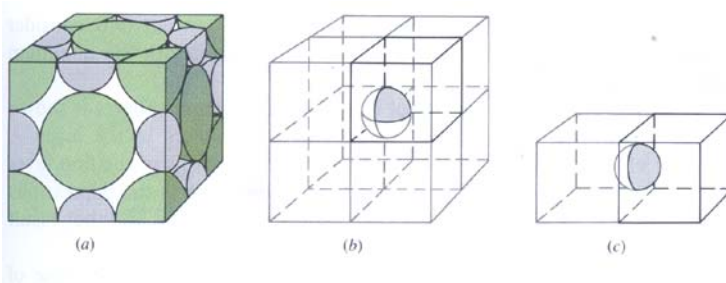
自然界有几百种化合物都属于 NaCl 型结构，有氧化物 MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, MnO, FeO, CoO, NiO; 氮化物里 TiN, LaN, ScN, CrN, ZrN; 碳化物 TiC, VC, ScC 等; 所有的碱金属硫化物和卤化物 (CsCl, CsBr, CsI 除外) 也都具有这种结构。





**Figure 11.28** Portion of the crystal structure of NaCl illustrating two ways of positioning its crystal lattice. Gray spheres represent  $\text{Na}^+$  ions, and green spheres represent  $\text{Cl}^-$  ions. Colored lines define the face-centered unit cell of each lattice. In (a), the lattice points are centered on  $\text{Cl}^-$  ions. In (b), the lattice points are centered on  $\text{Na}^+$  ions. However, the lattice points need not be centered on ions at all. The only restriction on where lattice points are placed is that the points must be in positions that have identical environments throughout the solid. Regardless of where the lattice points are placed in the NaCl structure, the result is a face-centered-cubic lattice.

In Figure 11.28, the  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions have been moved apart so the symmetry of the structure can be seen more clearly. In this representation, no attention is paid to the relative sizes of the ions. In contrast, Figure 11.30(a) provides a representation that shows the relative sizes of the ions and how they fill the unit cell. Notice that the particles at the corners, edges, and faces do not lie wholly within the unit cell. Instead, these particles are shared by other unit cells. A particle at a corner is shared by eight unit cells [Figure 11.30(b)], one at the center of a face is shared by two [Figure 11.30(c)], and one at the edge is shared by four.



**Figure 11.30** (a) The unit cell of NaCl showing the relative sizes of the  $\text{Na}^+$  ions (gray color) and  $\text{Cl}^-$  ions (green color). Notice that only portions of most of the ions lie within the boundaries of the single unit cell. (b) The sharing of a corner atom or ion by eight unit cells. (c) The sharing of a face-centered atom or ion by two unit cells.

The total cation-to-anion ratio of a unit cell must be the same as that for the entire crystal. Therefore, within the unit cell of NaCl there must be an equal number of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions. Similarly, the unit cell for one  $\text{Ca}^{2+}$  for each two  $\text{Cl}^-$ , and so forth for other crystals. In Sample Exercises

这个结构相当于半径较大的  $\text{Cl}^-$  作立方最紧密堆积，而半径较小的  $\text{Na}^+$  则填充在所有的八面体空隙中。

### 关于等同点

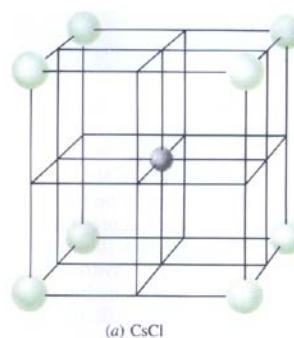
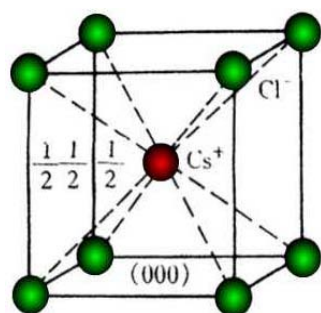
氯化钠结构中的结构单元是 “Na-Cl”；所有的  $\text{Na}^+$  都是等同原子，所有的  $\text{Cl}^-$  也都是等同原子；所有的  $\text{Na}^+$  构成了一套面心立方点阵，所有的  $\text{Cl}^-$  也构成了一套面心立方点阵。

氯化钠结构是离子晶体中很典型的一种结构,属于氯化钠结构的离子晶体很多,除了 NaCl 晶体外,其他一些碱金属卤化物(如 LiF、NaF 等)、碱土金属氧化物(如 MgO、CaO 等)、碱土金属硫化物(如 MgS 等)以及某些间隙相化合物(如 TiC、TiN、ZrN 等)。其中 LiF、NaF 等是玻璃及陶瓷助烧剂的主要原料,MgO、TiC 和 TiN 等则是很重要的高温材料。

另外两种重要的氯化钠型的材料是氧化镁和碳化钛。**氧化镁 (MgO)**的熔点高达 2800°C,理论密度 3.55 g/cm<sup>3</sup>,常温下晶胞常数为  $a = 0.4203 \text{ nm}$ 。在碱土金属氧化物中,MgO 是最稳定的,加热到其熔点附近也不会发生多晶型转变。MgO 陶瓷经常用作冶炼金属的坩埚,在原子能工业中也适用于冶炼高纯度的铀和钍,另外也可以用作热电偶保护套管。利用其能透过电磁波的性质,MgO 也用于制作雷达罩及红外辐射的透射窗口材料等。**碳化钛 (TiC)**是一种超硬工具材料,经常和 TiN、WC 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等原料混合制成各类复合陶瓷材料,用作各种工具、刀具和模具等。TiC 的熔点为 3160°C,理论密度 4.938 g/cm<sup>3</sup>,弹性模量 320 GPa,硬度则高达 28 ~ 30 GPa。20 世纪 60 年代末,TiC 曾作为硬质合金刀具的耐磨镀层进入市场,尽管不久即被综合性能更好的化学气相沉积 TiN 镀层所取代,但是作为 TiN 复合耐磨涂层的组元,TiC 仍一直在得到应用。

## (2) 氯化铯结构

CsCl 型结构是离子晶体结构中最简单的一种,属六方晶系简单立方点阵, $Pm\bar{3}m$  空间群。Cs<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>半径之比为  $0.169\text{nm}/0.181\text{nm}=0.933$ ,Cl<sup>-</sup>离子构成正六面体,Cs<sup>+</sup>在其中心,Cs<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>的配位数均为 8,多面体共面连接,一个晶胞内含 Cs<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>各一个,阴离子作简单立方堆积,阳离子填充在立方体空隙中。简单立方结构、配位数为 8

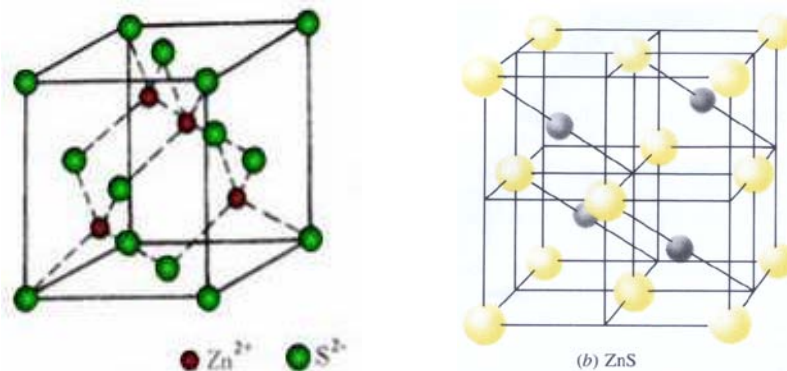


CsCl 型结构是晶体结构中有代表性的一种,包括 CsBr、CsI、TlCl、TlBr 和 TlI 等在内的一些晶体都具有这样的结构,但是在常用的材料中却很少有这种晶

型存在。

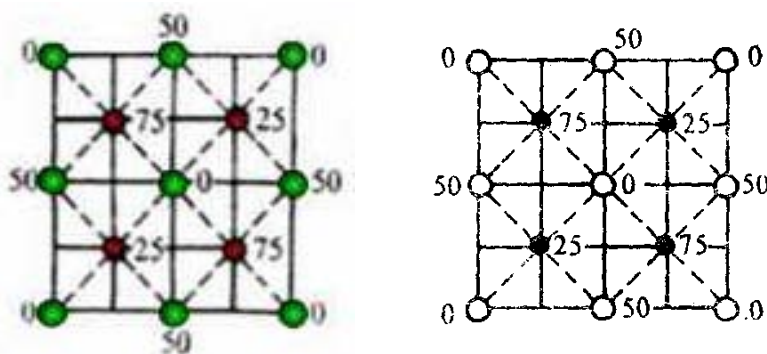
**碘化铯 (CsI)**是一种闪烁晶体材料。闪烁晶体在光或 X 射线辐射下具有很强的发光性质，可以用于探测 X 射线、 $\gamma$  射线、正电子和带电粒子等，在高能物理、核物理、核医学、核工业以及石油勘探等方面具有较为广泛的应用。

### (3) 闪锌矿（立方 ZnS）结构



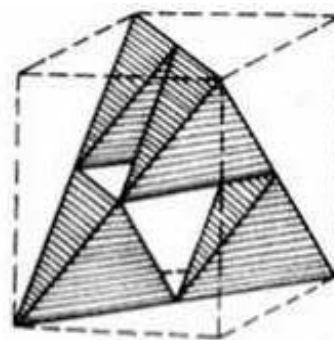
闪锌矿是立方面心格子。 $S^{2-}$ 位于立方面心的结点位置，即由负离子构成面心立方点阵， $Zn^{2+}$ 则交错分布于四面体空隙。它属于立方晶系，面心立方点阵。F43m 空间群。正负离子均按面心立方排列，互相穿插，每个离子与相邻的 4 个异号离子形成正四面体。在闪锌矿结构中，所有的  $Zn^{2+}$  都是等同原子；所有的  $S^{2-}$  也都是等同原子，结构单元是“S-Zn”

变换为(001)面上的投影图



在投影图表示中，座标值为 0 和座标值为 100 是等同的。

所有的 Zn 沿体对角线向左上方平移：位置为 75 的 Zn 将到达立方体的顶点位置；位置为 25 的 Zn 将到达立方体的面心位置。其多面体图如左：



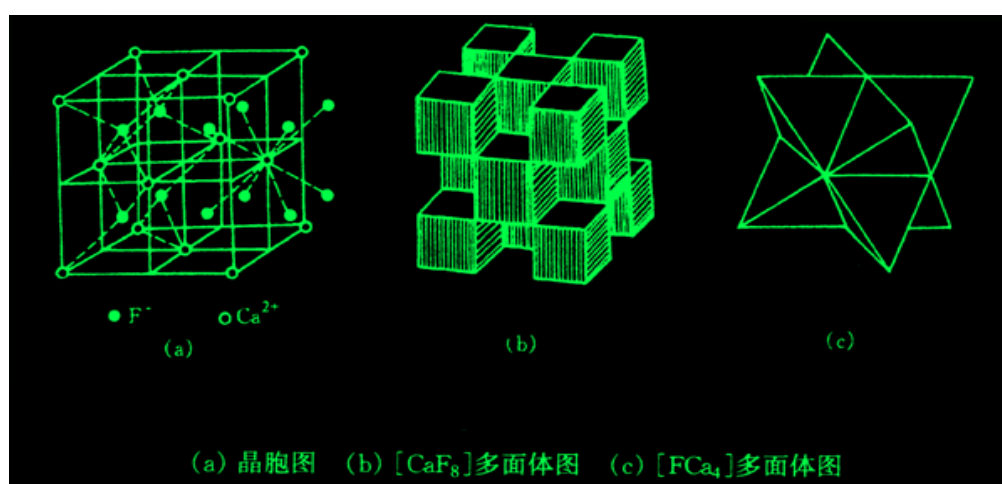
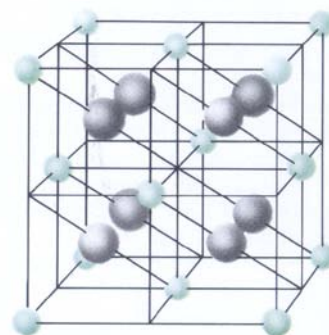
闪锌矿是一种简单配位型的硫化物矿物，是提炼锌的主要矿物原料。矿物中通常含有 Fe、Mn、Cd、Ga、In、Ge、Tl 等其他类质同象混入物，其中以 Fe 代 Zn 最为常见。所谓类质同象，指的是物质结晶时，其晶体结构中本应由某种离子或原子占有的配位位置一部分被介质中性质相似的其他种类的离子或原子所占据，共同结晶成均匀的、呈单一相的混合晶体（简称混晶），但是不会引起键性和晶体结构型式发生质变的现象。

属于闪锌矿结构的离子晶体有  $\beta$ -SiC、GaAs、AlP、InSb 等。其中 GaAs 是一种 III-V 族化合物半导体单晶，是仅次于 Si 的一种重要的半导体材料，其晶格常数为 0.5642 nm，密度为 5.3 g/cm<sup>3</sup>。

## 2.AB<sub>2</sub>型化合物结构

### (1) 萤石 (CaF<sub>2</sub>) 结构和反萤石结构

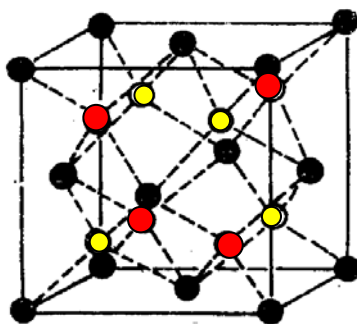
萤石又称为氟石，是一种简单配位的氟化物，化学成分为 CaF<sub>2</sub>。但是在天然矿物中，结构中的 Ca 经常被稀土元素部分取代而形成钍萤石、铈萤石等。萤石是制取氢氟酸和人工冰晶石及各种氟化物的矿物原料，在冶金工业中用作熔剂，用于排除炼钢时矿石中的硫、磷等有害杂质。优质的萤石单晶具有透红外线的能力，可用作光学仪器元件。此外，萤石还是玻璃、搪瓷、水泥工业的矿物原料之一。



CaF<sub>2</sub> 属立方晶系，面心立方点阵，Fm3m 空间群，其结构如图所示，正负离子数比为 1:2。Ca<sup>2+</sup> 位于面心立方的结点位置，F<sup>-</sup> 位于立方体内八个小立方体的



中心，相当于占据了所有的四面体空隙。它属于立方晶系、面心立方点阵。 $\text{Ca}^{2+}$  的配位数为 8， $\text{F}^-$  的配位数为 4。8 个阴离子构成的六面体是一个较大的空隙。



处于面心立方结点位置上的  $\text{Ca}^{2+}$  构成了一套面心点阵；红色的结点和黄色的结点是不等同点，处于立方体内部的  $\text{F}^-$  分为两组，各构成一套面心立方点阵。

许多金属（如 Cd、Hg、Pb、Sr、Ba 等）的氟化物、镧系和镧系元素的二氧化物、 $\text{ZrO}_2$  等具有萤石结构。其中  $\text{UO}_2$  是一种极好的核燃料。另一种同样具有萤石结构的氧化物  $\text{PuO}_2$  也是一种核燃料，通常和  $\text{UO}_2$  一道制成混合氧化物陶瓷燃料，用于快中子增殖和新型转换堆。 $\text{CeO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  则是高温燃料电池中构成氧离子导电通道的新型固体电解质材料。合金中如  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ， $\text{CuMgSb}$  等均属此种结构。

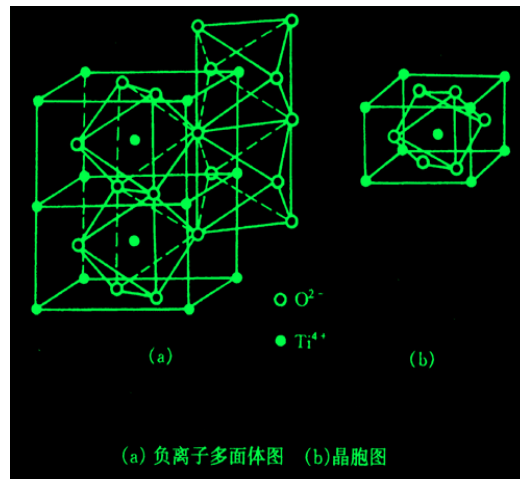
一些碱金属的氧化物、硫化物、硒化物和碲化物（如  $\text{LiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{LiS}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{LiSe}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$ 、 $\text{K}_2\text{Se}$ 、 $\text{LiTe}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{Te}$ 、 $\text{K}_2\text{Te}$  等）具有所谓的反萤石结构。这种结构的特征就是阴、阳离子在晶胞中的位置与萤石结构正好相反，阴、阳离子的配位数分别为 8 和 4。

## (2) 金红石 ( $\text{TiO}_2$ ) 结构

金红石是一种简单的链状氧化物矿物。金红石矿物中通常含有  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、Nb、Ta、Sn 等类质同象混入物。金红石矿是提炼钛的主要矿物原料。金红石单晶可以用作透红外和反红外光学元件、光波导耦合器等，掺  $\text{Cr}^{3+}$  的金红石单晶用作受激发射微波量子放大器的工作物质。金红石多晶体则是一种主要的非铁电电容器陶瓷。广泛应用于涂料、塑料、油墨、搪瓷、造纸、合成纤维、橡胶制品、化妆品等行业的钛白粉的化学组成也是  $\text{TiO}_2$ ，这是一种无毒、性能极为稳定、遮盖力很强的白色晶态颜料。

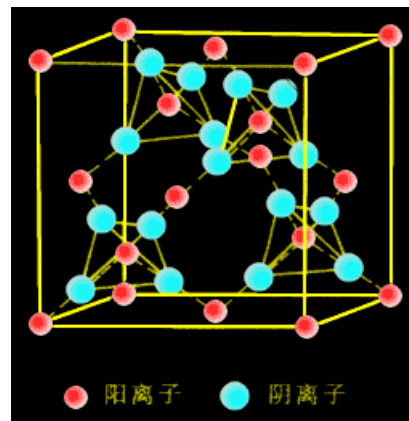
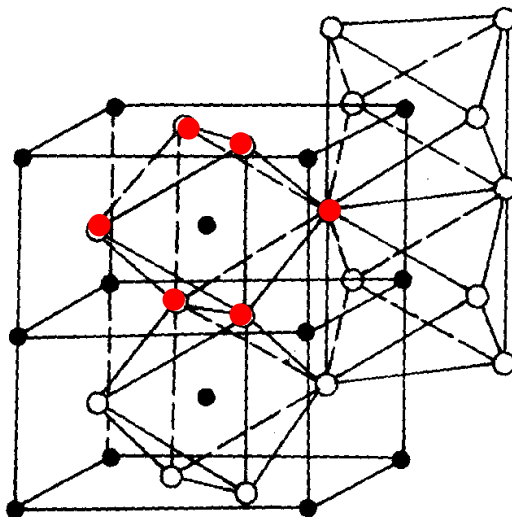
金红石是  $\text{TiO}_2$  的一种稳定型结构，属四方晶系， $p4/m2n2$  空间群，其结构

如图所示。可视为由负离子 ( $O^{2-}$ ) 构成稍有变形的密排立方点阵, 而正离子 ( $Ti^{4+}$ ) 则位于八面体间隙的一半。它属于四方晶系, 体心四方点阵。正负离子的配位数为6、3。六面体晶胞 8 个顶点上的  $Ti^{4+}$  是等同离子, 这些离子与六面体体心位置处的  $Ti^{4+}$  互为等同离子。此外,  $VO_2$ ,  $NbO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $PbO_2$  等也属此种结构。



$$Ti^{4+}: 000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

$$O^{2-}: uu0, (1-u)(1-u)0, \left(\frac{1}{2}+u\right)\left(\frac{1}{2}-u\right)\frac{1}{2}, \left(\frac{1}{2}-u\right)\left(\frac{1}{2}+u\right)\frac{1}{2}$$



两组  $Ti^{4+}$  的阴离子配位多面体在空间的取向不同。

金红石结构可以看成是由  $Ti-O$  八面体以共棱方式排列成链状而形成的。

### (3) 方晶石 ( $\beta$ -方石英)型结构

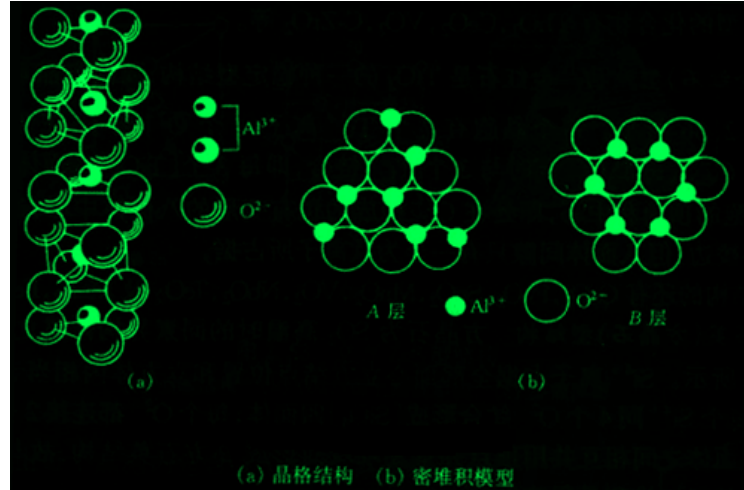
方晶石为  $SO_2$  高温时的同素异构体属立方晶系, 其晶体结构如上右图。

### 3. $A_2B_3$ 型化合物结构

## 刚玉 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 结构

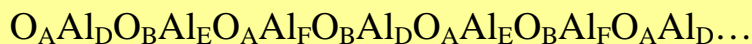
刚玉为天然 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶体，其结构属三方晶石，R3C空间群。刚玉性质极硬，莫氏硬度9，不易破碎，熔点2050度，这与结构中Al—O键的结合强度密切相关。属于刚玉型结构的化合物还有 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ， $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 等。

以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为代表的刚玉型结构，是  $\text{A}_2\text{B}_3$ 型的典型结构。



刚玉中一般都含有微量的Cr、Ti、Fe、Mn、V等以类质同象方式取代结构中的铝。刚玉颜色多种多样，根据颜色的不同有如下命名：白宝石（无色）、红宝石（红色，含Cr）、蓝宝石（蓝色，含Fe和Ti）、绿宝石（绿色，含Co、Ni和V）、铁刚玉（黑色，含 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ ）、黄宝石（黄色，含Ni）。主要用作高级研磨材料、精密仪表、手表、精密机械的轴承等。白宝石的红外线透过率特别大，可用作太阳能电池、导弹等窗口材料。红宝石是一类激光材料。此外，色彩鲜艳且透明的刚玉可以作为宝石材料，是很好的装饰品。

刚玉结构中按 $\text{O}^{2-}$ 的紧密堆积和 $\text{Al}^{3+}$ 排列的次序来看，重复单元应该为12层。如果把六方最紧密堆积的 $\text{O}^{2-}$ 层分别记为 $\text{O}_A$ （表示A层）和 $\text{O}_B$ （表示B层），则刚玉结构中氧与铝的排列次序可以写成



从这样的排列次序来看，只有当排列到第13层时才会出现重复。

严格按照布拉维格子的选取原则，从刚玉结构中抽象出来的空间点阵应该是一个简单六方格子，晶体的结构基元由6个 $\text{O}^{2-}$ 和4个 $\text{Al}^{3+}$ 构成。但是，如果忽略 $\text{Al}^{3+}$ 层之间的差异，刚玉结构也可以抽象为一个简单三方点阵。大多数

相关的专著和教科书中都把刚玉结构描述为一个简单三方结构。在刚玉结构中，阳离子的配位数为 4，阴离子的配位数为 6。

阴离子按六方紧密堆积排列，而阳离子填充于2/3的八面体空隙，因此阳离子的分布必须有一定的规律，其原则就是在同一层和层与层之间，阳离子之间的距离应保持最远，这是符合于鲍林规则的。

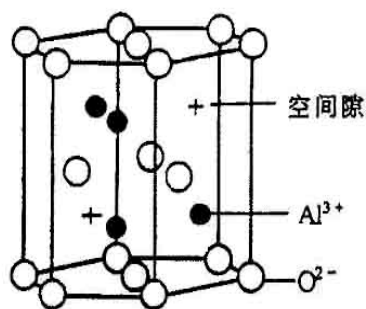
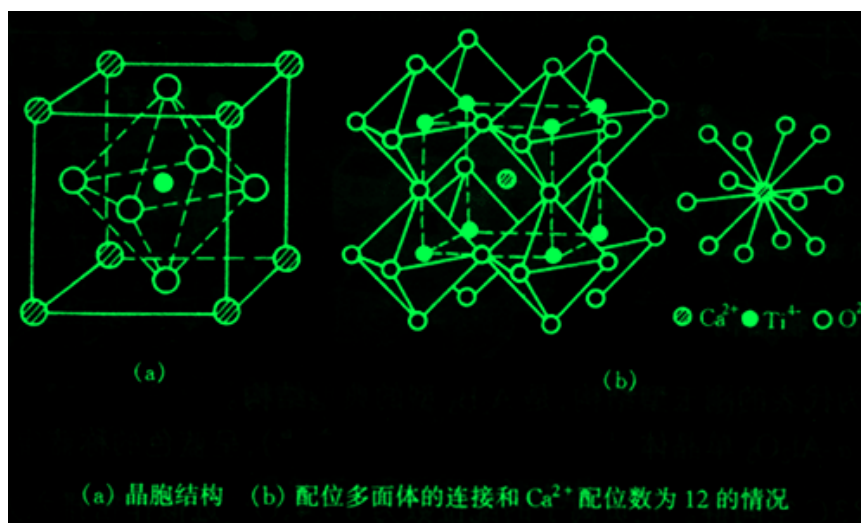


图 2-24 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶体结构

#### 4.ABO<sub>3</sub> 型化合物结构

##### (1) 钙钛矿 (CaTiO<sub>3</sub>) 结构

钙钛矿又称灰钛石，系以 CaTiO<sub>3</sub> 为主要成分的天然矿物，理想情况下为立方晶系，在低温时转变为斜方晶系。图为理想钙钛矿型结构的立方晶胞。Ca<sup>2+</sup> 和 O<sup>2-</sup> 构成 fcc 结构。Ti 的配位数为 6，Ca 的配位数为 12。



这个结构可以看成是由 O<sup>2-</sup> 和半径较大的 Ca<sup>2+</sup> 共同组成立方最紧密堆积，而 Ti<sup>4+</sup> 则填充于四分之一的八面体空隙中。在钙钛矿结构中，三种离子的半径之间存在如下的关系  $r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$

对实际晶体进行的测定发现，A 离子和 B 离子的半径都可以有一定范围的波动。只要满足下式 ( $t$  为容差因子) 即可获得稳定的钙钛矿结构，例如 BaTiO<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub>

$$r_A + r_O = t\sqrt{2}(r_B + r_O)$$

$$0.77 \leq t \leq 1.10$$

钙钛矿型结构在高温时属立方晶系。在降温时，通过某个特定温度后将产生结构畸变。如果在一个轴向发生畸变（伸长或缩短），就由立方晶系转变为四方晶系；如果在两个轴向发生畸变，则变为正交晶系；如果在体对角线方向发生畸变，则变成三方晶系。

三种畸变在不同的钙钛矿结构中均有可能存在。这些畸变使得一些钙钛矿结构的晶体产生自发偶极矩，称为铁电体或反铁电体，从而具有介电和压电性能，并得到了广泛的应用。

容差因子  $t$  的存在，加上在  $ABO_3$  中 A、B 两类离子的价数不一定分别局限于二价和四价（也可以分别为一价和五价），因此，具有钙钛矿结构的晶体种类十分繁多。事实上，对于复杂氧化物功能材料，钙钛矿结构是特别重要的一类晶体结构，新发现的功能材料大多属于这一结构类型，如压电材料  $Pb(Zr,Ti)O_3$ 、电致伸缩材料  $Pb(Mg,Nb)O_3$  和磁阻材料  $(La,Ca)MnO_3$  等。

### 【附录】铁电性和反铁电性

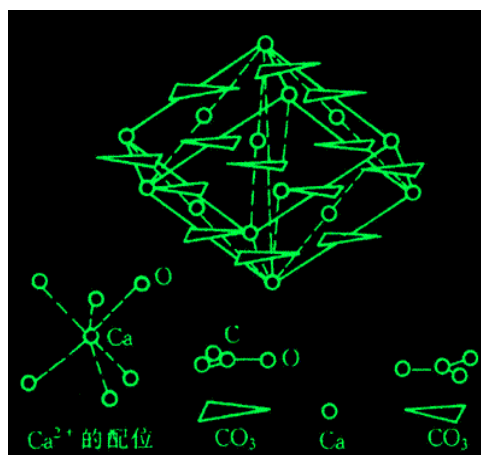
**铁电性：**某些电介质材料在一定的温度范围内具有自发极化的现象。在外电场作用下，自发极化能随外电场取向，而且极化强度与对称之间的关系呈现类似于磁滞回线那样的滞后曲线的现象。具有铁电性的材料称为铁电体。铁电体在压电、介电、热释电和电致伸缩等方面有许多应用。

**反铁电性：**某些材料由极化强度相等而极性相反的两个子晶格组成，因而在宏观上不呈现净电偶极矩的现象。具有这种性质的材料称为反铁电体。在一定温度范围内，偶极子自发定向排列。由于宏观上自发极化强度为零，因此无电滞回线。外加电场作用将诱导反铁电相向铁电相转变，并呈现双电滞回线。反铁电体有两方面的应用：一是利用反铁电-铁电相变时极化强度与电场强度之间的非线性关系，作储能电容器和电压调节元件，二是利用反铁电-铁电相变的体积效应作换能器。

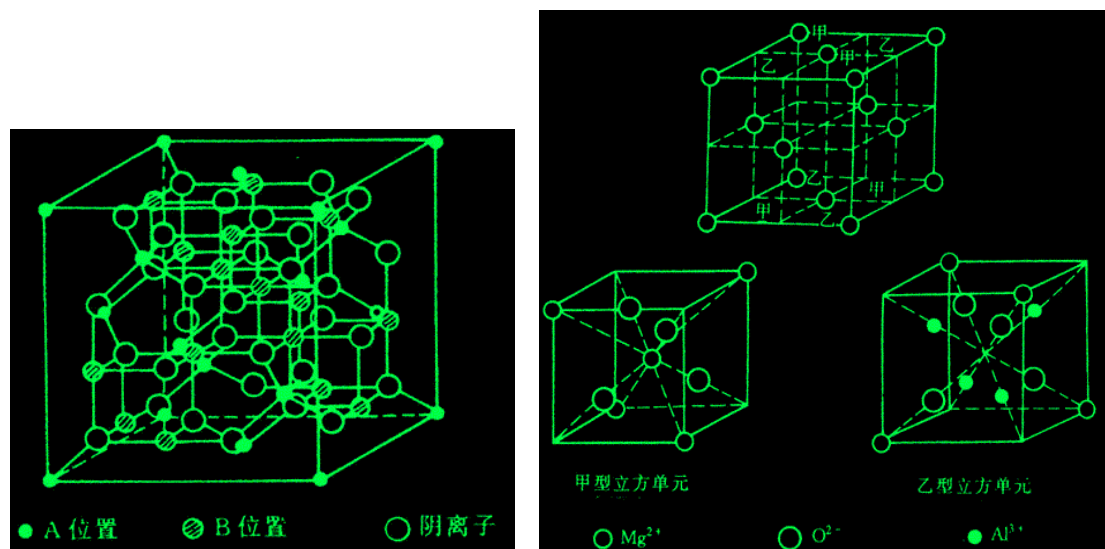
### (2) 方解石 ( $CaCO_3$ ) 型结构

方解石 ( $CaCO_3$ ) 型结构方解石属三方晶系， $R3C$ 空间群，其结构如右图所示。

### 5. $AB_2O_4$ 型化合物结构 (p28)



AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>型化合物中最重要的化合物是尖晶石（MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>结构如图所示，属立方晶系，面心立方点阵，*Fd3m*空间群。可把这种结构看成是由8个立方亚晶胞所组成。



## 6. 硅酸盐结构（详见教材 p28~32）

硅酸盐的结构组成：都是由硅氧四面体作为骨架组成。硅酸盐晶体的结构特点：

(1) 构成的基本结构单元是由 Si 和 O 组成的 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 四面体。

(2) 每个 O 最多只能为两个 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 四面体所共用。

(3) [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 四面体可以独立地在结构中存在，也可以通过 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 共用四面体顶点连接。

(4) [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 中 Si—O—Si 结合键不是一条直线，呈 145° 夹角。

硅酸盐结构种类繁多，根据不同氧桥数量的 O/Si 比分为 5 类。

(1) 孤岛状硅酸盐：[SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 以孤立状存在，如镁橄榄石 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>，锆英石 ZrSiO<sub>4</sub> 等。

(2) 组群状硅酸盐：由 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 通过共用氧(桥氧)相生成 2、3、4 或者 6 个硅氧组群，如绿宝石。

(3) 链状硅酸盐：由 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 通过桥氧的连接在一维方向伸长成单链或双链、链与链间为正离子链结，如辉石。

(4) 层状硅酸盐：由 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 四面体某个面在平面内以共用顶点的方式连接成六角对称的二维结构，多为二节单层。当活性氧与其它负离子一起与金属正离子

组成八面体层,就与四面体构成双层结构。 滑石,白云母组成八面体层,就与四面体构成双层结构。 如滑石,白云母。

(5)骨架状硅酸盐: 由 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体连成无限六元环状, 层中未饱和和交替指向上或向下, 把这样的层叠置起来使两个为一个公共氧所代替。如石英。

#### 2.3.2.4 鲍林规则

在对大量的晶体结构进行了仔细的观察、比较和分析并对前人的相关工作进行了深刻总结之后, 美国科学家鲍林提出了预测离子晶体结构的一些经验规则。他在大量的实验基础上, 应用离子键理论, 并主要依据离子半径, 即从几何角度总结出了离子晶体的结构规则。这虽是一个经验性的规则, 但为描述、理解离子晶体的结构, 特别是复杂离子晶体的结构时提供了许多方便。

##### 鲍林第一规则 (负离子配位多面体规则)

鲍林第一规则指出: “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。”

对于简单的离子晶体, 其结构通常都用离子在晶胞中的位置和配位数情况来描述和想象。对于复杂的离子晶体就难于采用这种方法。在描述和理解离子晶体的结构时, 运用第一规则, 可将其结构视为由负离子配位多面体按一定方式连接而成, 正离子则处于负离子多面体的中央。例如  $\text{NaCl}$  的结构可以看作时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  $\text{NaCl}$  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。

##### (1) 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。

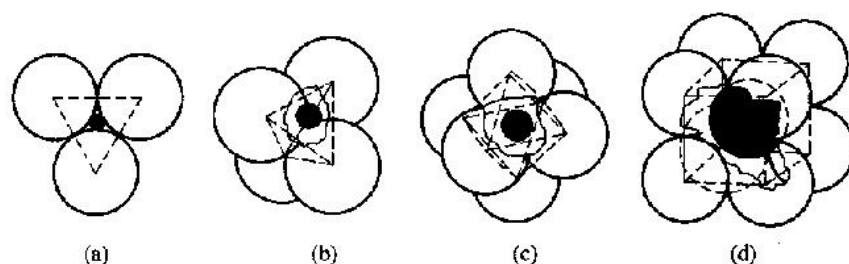








表 1-10 阴阳离子半径比与阳离子的配位数

$r_c/r_a^{\text{①}}$	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 $\text{CO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	闪锌矿 $\beta\text{-ZnS}$	石盐 $\text{NaCl}$	萤石 $\text{CaF}_2$	自然金 $\text{Au}$	自然铱 $\text{Os}$

晶体	$r^+$ (Å)	$r^-$ (Å)	$r^+/r^-$	配位数
$\text{NaCl}$	0.95	1.81	0.525	6
$\text{CsCl}$	1.69	1.81	0.934	8
$\text{ZnS}$	0.74	1.84	0.402	4

离子晶体中离子的配位数应该与阴阳离子半径之比有关，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。

### (2) 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。

### (3) 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。离子的有效半径指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。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。

①哥希密德半径：哥希密德以大量晶体的实验数据为基础推出了氟离子( $\text{F}^-$ )的半径为0.133nm和氧离子( $\text{O}^{2-}$ )的半径为0.132nm，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。

②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

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

$R_1$ —一价离子的半径

$Z$ —离子的原子序数

$\sigma$ —与离子的电子构型有关的屏蔽常数

$C_m$ —由外层电子的主量子数  $m$  决定的常数

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  $R_\omega$ ：

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

$\omega$ —离子的价数

$n$ —波恩常数

注意：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）

配位多面体是怎样连接成离子晶格的呢？电价规则以及下面的鲍林第三规则对此给出了答案。

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

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

$Z^+$ —离子电价数

$N^+$ —离子配位数

$S$ —静电键强度

由电价规则可知，在一个离子晶体中，一个负离子必定同时被一定数量的负离子配位多面体所共有。该规则适用于一切离子晶体，在许多情况下也适用于兼

具离子性和共价性的晶体结构。利用电价规则可以帮助我们推测负离子多面体之间的连接方式，有助于对复杂离子晶体的结构进行分析。

### 鲍林第三规则（负离子多面体共用顶、棱和面的规则）

在分析离子晶体中负离子多面体相互间的连接方式时，电价规则只能指出共用同一个定点的多面体数，而没有指出两个多面体间的共用的顶点数，即并未指出两个多面体究竟共用 1 个顶点还是 2 个顶点（即 1 条棱），或 2 个以上的顶点（即 1 个面）。

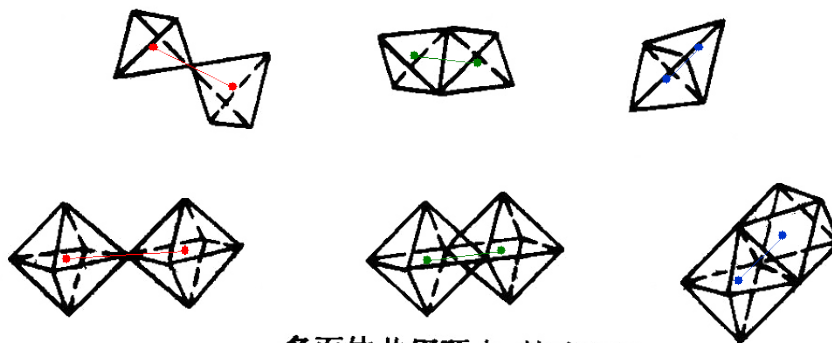
鲍林第三规则指出：“在一配位结构中，共用棱特别是共用面的存在，会降低这个结构的稳定性。对于电价高，配位数低的正离子来说，这个效应尤为显著。”

在同一配位结构中，阴离子多面体共用棱及公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。例如 2 个四面体中心间的距离，在共用 1 个顶点时设为 1，则共用棱和共用面时，分别等于 0.58 和 0.33；在八面体的情况下，分别为 1、0.71 和 0.58。这种距离的显著缩短，必然导致正离子间库仑斥力的激增，使结构的稳定性大大降低。

**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



多面体共用顶点、棱或面时，多面体中心距离变化示意图

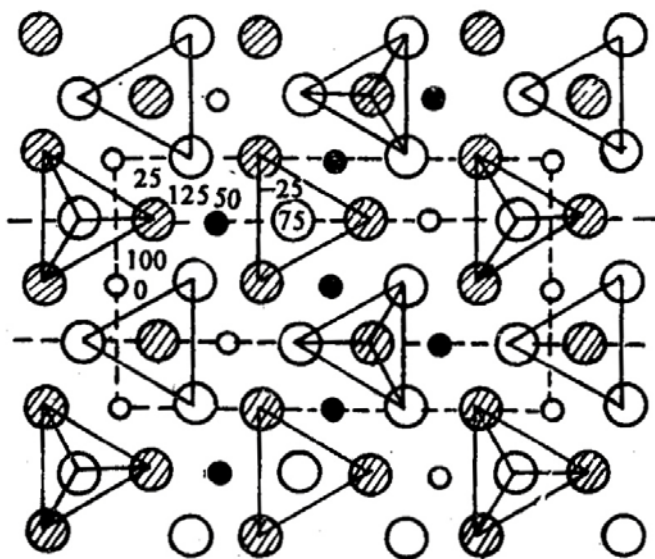
共用顶点、棱和面的配位四面体和八面体

电价高而配位数小的阳离子此效应显著；当阴阳离子的半径比接近于该配位多面体稳定的下限值时，此效应更为显著。

#### 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（节约规则）

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。

### 【附录】科学怪才：鲍林

鲍林生于 1901 年，1925 年获得加州理工学院化学博士学位，随后到欧洲跟随索末菲、玻恩、海森伯等物理大师从事量子力学研究，并与当时物理学界顶尖人物玻尔、薛定谔、狄拉克等人有过广泛接触和交流。1927 年回美国之后从事化学键的本质的研究，这项工作使他单独获得了 1954 年的诺贝尔化学奖。早在 1931 年他就因这项研



鲍林，L. C.

研究工作，获得首届化学朗缪尔奖，同年成为加州理工学院最年轻的正教授。1933年他成为美国科学院建院（1866年）以来最年轻的院士。

鲍林博士早在读本科期间，就有“科学神童”的美称，他博学多才，在化学、物理学、免疫学、医学等领域都有杰出的贡献。他又是一位洞察力极强的政治活动家，他同情弱小国家和贫民的遭遇，对美国国会的军备竞赛深恶痛绝，他曾同爱因斯坦、奥本海默、薛定谔、罗素等杰出科学家一道，发表制止核试验的宣言，并组织相关的一系列活动。为此，美国有关当局曾扣留他的护照，冻结他的科研基金，剥夺他的科研权利。学术界中也有少数人对他的维生素C的理论研究冷嘲热讽。但是，事实证明，他为世界和平和民族平等奔走呼号是正确的，因此，1962年他又单独获得了诺贝尔和平奖。迄今为止，两次独得诺贝尔奖的还只有他一个人。

1987年这一年里，鲍林已经是86岁的高龄，取得的成果总量，抵得上到达他一半年龄的三个普通科学家所得成果的总量。这一年他一共发表了6封致编辑的信，为4本书撰写的前言，3篇回顾历史成果的长篇文章，15篇有创见的学术论文——大约是每隔三个星期就发表一篇——刊登的杂志从《自然》到《物理学评论》，涉及的课题从晶体结构到核物理，从超导现象到新陈代谢，从化学键到世界和平。

### 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。晶格能的确定通常有两种不同的方法：Born-Haber 热化学循环法、理论计算法。

#### 【附录】晶格能的确定方法

##### 1. 热化学循环法确定 NaCl 的晶格能

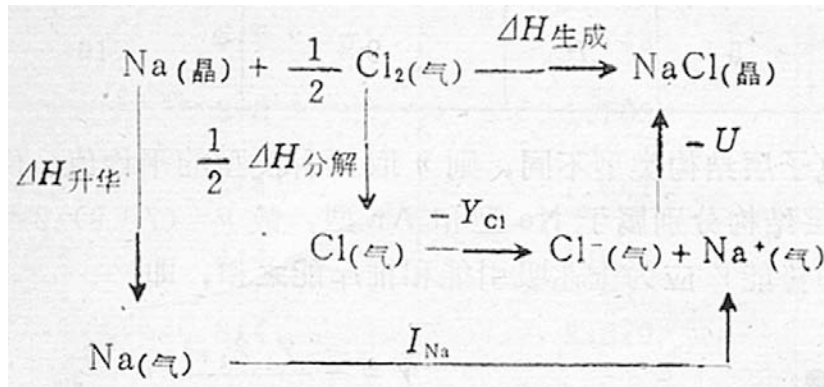
首先设计 Born-Haber 循环（如图），则存在下列关系

$$\Delta H_{\text{NaCl}} = \Delta H_{\text{Na}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{Cl}} + I_{\text{Na}} - Y_{\text{Cl}} - U$$

这一关系中除晶格能  $U$  外均可以通过实验测定，应用这一关系就可以通过

热化学实验间接地测定晶格能。

一般情况下，由于电子亲合能的实验测定比较困难，而且实验结果的误差也比较大，波恩-哈伯方法的应用因此而受到了一定程度的限制。波恩-哈伯方法更多的应用是在已知晶体的晶格能的条件下，通过热化学实验确定电子亲合能



## 2. 晶格能的理论计算

根据静电学中的库仑定律，两个相距  $r$  的异号点电荷  $+Z^+e$  和  $-Ze$  之间的静电吸引能  $E_p$  为

$$E_p = -\frac{Z^+Z^-e^2}{r}$$

当两个离子由无限远逐渐相互靠近时，电子云之间的相互排斥作用就产生了。这种排斥能在离子间距离很大的时候可以忽略，但当离子互相靠近就迅速增大。波恩假定这种排斥能可以表示为

$$E_R = \frac{B}{r^n}$$

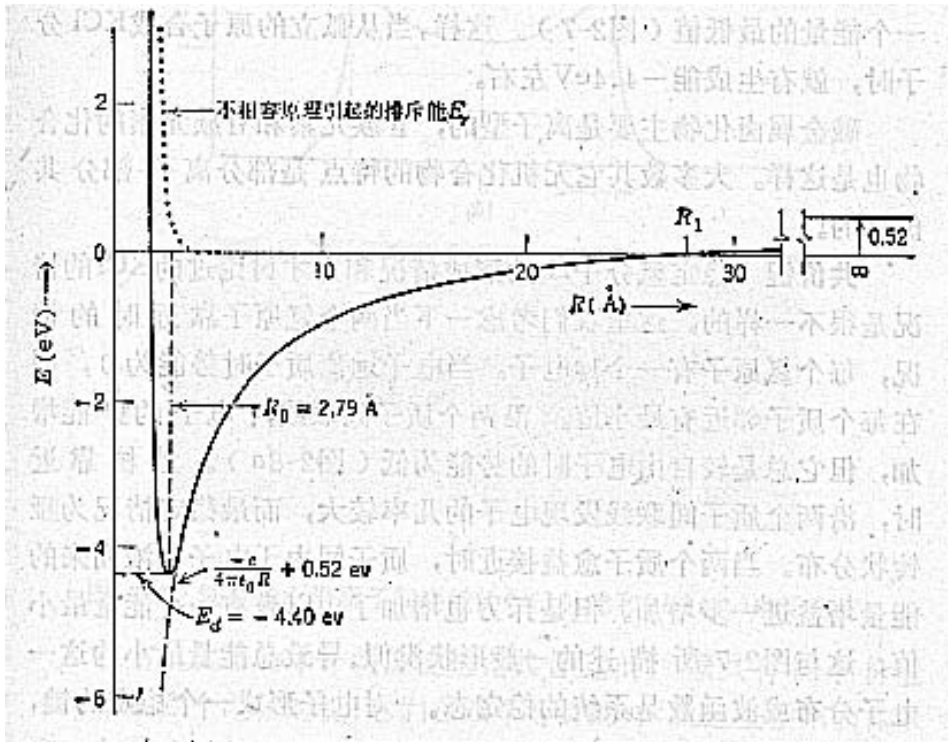
$B$ —经验常数

$n$ —波恩指数

波恩指数的数值与离子的电子构型有关，可以由晶体的压缩率求得。当离子的电子构型分别与 He、Ne、Ar、Kr 和 Xe 的电子构型相同时， $n$  值则分别取 5、7、9、10、12。如果组成离子晶体的阳离子和阴离子的电子构型不同， $n$  值则可以取阴、阳离子  $n$  值的平均值。

一对阴、阳离子之间的相互作用势能  $V$  应该为吸引能和排斥能之和，即

$$V = -\frac{Z^+Z^-e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$



吸引能随离子间距离的增大而迅速增大，排斥能随离子间距离增大而迅速减小，总的相互作用势能则出现了一个极小值点。这个极小值点所对应的离子间距离  $r_0$  即为离子间的平衡距离。

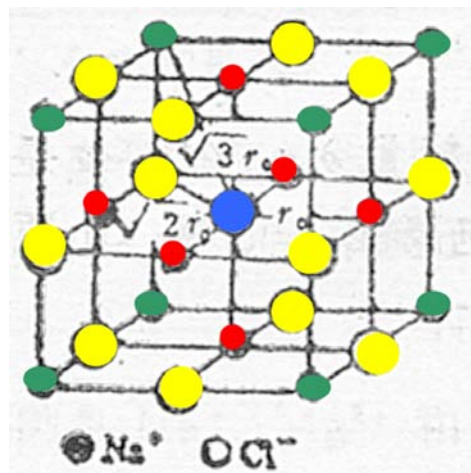
可以通过令  $dV/dr=0$  来获得离子间的平衡距离  $r_0$  和相互作用势能的极小值  $V_{\min}$ 。注意到  $r_0$  和  $V_{\min}$  都是参数  $B$  的函数，将  $B$  用  $r_0$  表示并代入  $V_{\min}$  的表达式即得到：

$$V_{\min} = \frac{Z^+ Z^- e^2}{r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

这一关系考虑的是一对孤立的阴阳离子 之间的相互作用。在离子晶体中，一个离子的最近邻有若干个异号离子，在稍远一些的地方又有若干个同号离子，再远一些还有若干个异号离子……。离子晶体中任何一对异号离子之间的相互作用势能均需考虑晶体中所有离子对这对离子的影响。

仍然以 NaCl 为例，考虑中间蓝色的  $\text{Cl}^-$  离子。

最近邻有 6 个距离为  $r_0$  的 Na 离子（红色），次近邻有 12 个距离为  $2^{0.5}r_0$  的 Cl 离子（黄色），次近邻有 12 个距离为



$2^{0.5}r_0$  的 Cl 离子 (绿色); 然后依次出现: 6 个距离为  $4^{0.5}r_0$  的 Cl; 14 个距离为  $5^{0.5}r_0$  的 Na; .....

因此, 每个离子与其他离子之间的吸引能为

$$E_{pi} = -\frac{Z^+Z^-e^2}{r_0} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right)$$

这里仍然沿用  $Z^+$  和  $Z^-$  来表示离子电荷数, 在考虑异号离子之间的吸引能时, 这两个参数分别为阳离子和阴离子所带的电荷数, 在考虑同号离子之间的吸引能时, 这两个参数表示的则是同号离子的电荷数。对于不等价阴阳离子组成的晶体, 要注意相应的数值变换。

在 1 mol NaCl 晶体中共有  $2N_A$  个离子, 而每个离子都与其他离子发生相互作用, 所以体系总的吸引能应为

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_i E_{pi} = -\frac{1}{2} \times 2N_A \times \frac{Z^+Z^-e^2A}{r_0}$$

系数 “1/2” 的引入是因为相互作用是两个离子之间的, 所有的离子都重复计算了两次。

对于一个特定的晶体结构类型, 括号中所表示的级数收敛于一个常数, 称为马德隆常数。这个  $A$  就是马德隆常数。一些典型晶体结构的马德隆常数如下:

- ❖ 氯化钠结构 1.7756
- ❖ 氯化铯结构 1.76267
- ❖ 闪锌矿结构 1.63086
- ❖ 萤石结构 5.03878
- ❖ 金红石结构 4.816
- ❖ 刚玉结构 25.0312

考虑了排斥能之后, 离子晶体的总势能为

$$V = -\frac{Z^+Z^-e^2N_A A}{r} + \frac{B}{r^n}$$

这个总势能的极小值就是离子晶体的晶格能  $U$

$$U = \frac{Z^+Z^-e^2N_A A}{r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

这个公式称为波恩-兰德离子晶体晶格能方程。

晶格能的大小与离子晶体的物理性能之间有密切的关系。一般说来，晶格能越大，晶体的硬度就越大，熔点越高，热膨胀系数越小。若不同的离子晶体具有相同的晶体构型 ( $A$  相同)、相同的阳离子电价和阴离子电价 ( $Z^+$ 、 $Z^-$  相同)，则晶格能随  $r_0$  (也相当于晶胞常数) 的增大而减小，相应的，晶体的熔点降低而热膨胀系数增大；若不同的离子晶体具有相同的晶体构型和相近的晶胞常数，则晶格能随构成晶体的离子的电价的增大而增大，相应的晶体的硬度也随之增大。

需要说明的是，波恩-兰德离子晶体晶格能方程仅仅考虑了静电吸引力和静电排斥力的作用，而忽略了其他一些次要因素，如分子间的范德华作用能、零点振动能等。因此，由这一方程计算得到的晶格能只是一个近似的结果。此外，对于复杂结构，利用这一方程进行计算时将面临很大的困难。事实上，对于复杂结构的晶体，晶格能的精确理论计算目前仍然没有很好的方法。目前，对于大多数已知结构的晶体的晶格能只能做一般性的定性解释。

### 2.3.2.6 离子的极化

#### 1. 离子极化的概念和类型

假定晶体中的离子为刚性圆球，则带正电的原子核位于球的中心位置，而带负电的电子则在围绕原子核的圆球形轨道上旋转。正电荷的重心与负电荷的重心在这一圆球中是重合的且位于圆球的几何重心处。然而，当一个理想中的圆球形离子处于在实际的晶体结构中时，由于附近其他离子产生的电场对其电子云将产生一定的作用，将不可避免地导致这个离子的大小和形状发生一定程度的改变。这一现象称为**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  $\alpha$  来描述。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  $\beta$  来描述。





在未极化的情况下，离子保持球形，阴阳离子之间彼此相切。极化后阳离子有吸引阴离子中的负电荷并排斥正电荷的能力，从而导致阴离子中的电子云向阳离子方向集中，这样阴阳离子的电子云就相互穿插在一起，从而缩短了阴阳离子之间的距离。

## 2.极化率和极化力

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  $\alpha$  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：

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

式中， $l$  为极化后离子正负电荷中心之间的距离。

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

式中， $R$ —离子半径

$\eta_e$ —离子的电价

在离子晶体中，阴离子半径较大，易于变形被极化，主极化能力较低，则  $\alpha$  较大；而阳离子半径较小，电价较高，主极化作用力  $\beta$  大，被极化程度较低。

## 【附录】离子的极化

### 1.离子可极化性与极化力的变化

离子可极化性与极化力随离子半径与核电荷数递变，关系如下：

		<b>He</b>	<b>Li<sup>+</sup></b>	<b>Be<sup>2+</sup></b>	<b>B<sup>3+</sup></b>	<b>C<sup>4+</sup></b>
<b>O<sup>2-</sup></b>	<b>F<sup>-</sup></b>	<b>Ne</b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>	<b>Si<sup>4+</sup></b>
<b>S<sup>2-</sup></b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>Ar</b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Sc<sup>3+</sup></b>	<b>Ti<sup>4+</sup></b>
<b>Se<sup>2-</sup></b>	<b>Br<sup>-</sup></b>	<b>Kr</b>	<b>Rb<sup>+</sup></b>	<b>Sr<sup>2+</sup></b>	<b>Y<sup>3+</sup></b>	<b>Zr<sup>4+</sup></b>
<b>Te<sup>2-</sup></b>	<b>I<sup>-</sup></b>	<b>Xe</b>	<b>Cs<sup>+</sup></b>	<b>Ba<sup>2+</sup></b>	<b>La<sup>3+</sup></b>	<b>Ce<sup>4+</sup></b>

可极化性  $\alpha$  下降，极化力  $\beta$  上升，离子半径减小

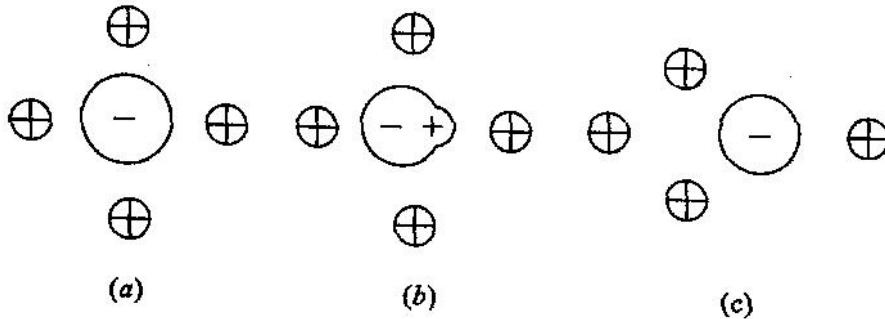
### 2.离子极化的后果

① 由于极化，正负离子的间距缩短，甚至导致配位数下降，整个晶体的结构类型发生变化。

例:

ZnO:  $R^+R^- = 0.63$ , CN=6 (NaCl 型) 实际 CN=4 (ZnS 型)

CaO:  $R^+R^- = 0.80$ , CN=8 (CsCl 型) 实际 CN=6 (NaCl 型)



② 由于极化，正负离子的电子云重叠，离子键的性质发生变化，向共价键过渡。

例:

硅离子  $r=0.4$ ; 氧离子  $r=1.40$

计算 Si-O 半径=1.80; O-O 半径=2.80

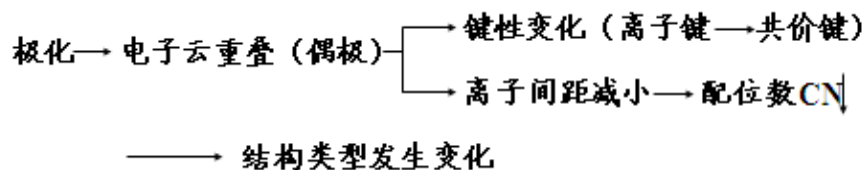
实测: Si-O 半径=1.60; O-O 半径=2.60

	Mg-O	Al-O	Si-O	B-O	C-O
极化程度					上升
共价成分		37%	50%	56%	78%

### 3. 离子极化及其对晶体结构的影响

一般来说，阴离子半径较大，易于被极化而主极化能力较低；阳离子半径相对较小，因而当电价较高时其主极化能力较强而被极化程度较低。在离子晶体中，离子间互相极化导致的电子云互相穿插缩短了阴阳离子间的距离，进而就有可能使得离子的配位数、离子键的键性以致整个晶体的结构类型发生变化。

离子极化程度越高，离子间结合力中离子键的成分就越少，共价键成分相应增多。晶体就逐渐由离子晶体转变为共价晶体。



极化对卤化银晶体的影响如下:

	AgCl	AgBr	AgI
Ag <sup>+</sup> 与 X 半径之和(mm)	0.123+0.172=0.295	0.123+0.188=0.311	0.123+0.213=0.336
Ag <sup>+</sup> -X 实测距离(mm)	0.277	0.288	0.299
极化靠近值(mm)	0.018	0.023	0.037
r <sup>+</sup> /r <sup>-</sup> 值	0.715	0.654	0.577
理论结构类型	NaCl	NaCl	NaCl
实际结构类型	NaCl	NaCl	立方 ZnS
实际配位数	6	6	4

AgCl、AgBr 和 AgI 中阳离子与阴离子有效半径比分别为0.696、0.646 和 0.583，根据鲍林规则的预测，这三种卤化物均应该呈 NaCl 结构。实验测定的这三种卤化物的结构却分别为 NaCl 型、NaCl 型和闪锌矿型。也就是说 AgI 中 Ag<sup>+</sup> 的配位数由理论预测的 6 变为了实际结构中的 4。Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup> 和 I<sup>-</sup> 的极化率分别为3.66、4.77 和 7.10 ( $\times 10^{-3} \text{ nm}^3$ )。极化使得 AgI 晶体中阴阳离子之间的距离显著减小，离子畸变加剧，离子间电子云的重叠程度提高，从而改变了离子间结合力的性质。

### 2.3.3 共价晶体与碳材料

#### 2.3.3.1 原子的电负性

两种电负性相差较大的原子相互靠近时就可能形成离子键，而由离子键构成的晶体就称为离子晶体。“电负性相差较大”显然是一个笼统的概念，“较大”到底是多大？而当两种原子的电负性差值相对于这个“较大”来说又“较小”一些的话，原子之间的结合又将会是什么状态？为了解释这些问题，并从最简单的角度来认识共价晶体，我们先来复习一下电负性这个概念以及由这个概念引出的一些经验规律。

电负性是原子的电离能和电子亲合能的函数。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。

### 【附录】电负性的经验公式

原子的电离能指的是气态原子失去电子而成为气态离子所需要的能量。气态原子失去第一个电子而成为一价气态阳离子所需要的能量称为原子的第一电离能,用  $I_1$  表示;而一价气态阳离子再失去一个电子而成为二价气态阳离子所需要的能量称为原子的第二电离能,用  $I_2$  表示;其余类推。原子电子亲合能指的是原子获得一个电子成为一价阴离子时所放出的能量,用  $Y$  表示。

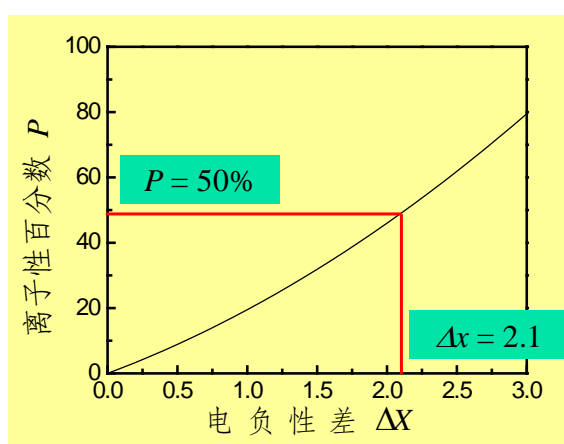
把  $k(I + Y)$  作为原子电负性  $X$  的度量,即  $X = k(I + Y)$ 。这里的  $k$  为任意常数。如果  $I$  和  $Y$  以电子伏特 (eV) 为单位,则通常令  $k = 0.18$ ,以使 Li 原子的电负性  $X = 1$ ,因此有

$$X = 0.18(I + Y)$$

电负性越大的原子越容易得到电子而形成阴离子,电负性较小的原子则容易失去电子而成为阳离子。由于大多数原子的电子亲合能的数值尚未确定,因此原子的电负性也还没有准确的数值。

鲍林的经验公式:

$$P = 16|X_A - X_B| + 3.5(X_A - X_B)^2$$



当  $\Delta X = 2.1$  时,  $P = 50\%$ , 这时原子间的化学键离子性成分和共价性成分相当;当  $\Delta X > 2.1$  时,化学键主要是离子性的;而当  $\Delta X < 2.1$  时,化学键则主要是共价性的。

### 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。

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。

## 【附录】价键理论的基本知识

### 1.原子中电子运动状态的描述

(1) 4 个量子数。主量子数 ( $n$ ) 描述电子层能量高低次序和离原子核距离的远近；副量子数 ( $l$ ) 描述电子层内存在的能量差别很小的亚电子层；磁量子数 ( $m$ ) 描述原子轨道或电子云在空间的伸展方向；自旋量子数 ( $ms$ ) 描述原子轨道中电子的自旋方向。在同一原子中，各个电子的 4 个量子数不可能完全相同，也就是说在同一原子中不可能存在有运动状态完全相同的电子。

(2) 泡里不相容原理。因为自旋量子数只能取  $1/2$  和  $-1/2$  这两个数值，其中每个数值分别表示电子的一种自旋状态，即逆时针方向自旋和顺时针方向自旋，因此，每个原子轨道上最多只能容纳 2 个自旋相反的电子。每个原子轨道上如果含有两个电子，则这两个电子称为成对电子，而如果只含有一个电子，则这个电子称为未成对电子。

(3) 能量最低原理。电子排布在不违反泡里不相容原理的前提下，总是优先占据能量最低的轨道，从而使体系的总能量为最低。

(4) 洪特规则。在副量子数  $l$  相同的轨道上排布的电子会尽可能地分占不同的轨道，而且自旋平行。

### 2.共价键的饱和性

两个原子之间形成的共价键的数量与原子中含有的未成对电子的数量有关。各含有一个未成对电子的两个原子之间只能形成一个共价键，而各含有两个或三个未成对电子的两个原子之间就可以分别形成两个或三个共价键。如果 A 原子中含有一个未成对电子，而 B 原子中含有两个未成对电子，那么 A 原子和 B

原子之间也只能形成一个共价键。一个原子中一个未成对电子与另一个原子中的未成对电子配对后，就不能再与其他原子的未成对电子配对。这一性质称为共价键的饱和性。

### 3.共价键的方向性

在形成共价键时，两个原子的电子云重叠得越多，所形成的共价键就越稳定。在主量子数相同的原子轨道中，哑铃形的  $p$  轨道的电子云密度在沿对称轴方向上的伸展比球形的  $s$  轨道大，因此一般情况下  $p$  轨道形成的共价键较  $s$  轨道形成的共价键更为牢固。根据这一分析，共价键形成时一定会选择电子云密度最大的方向，这就使得共价键具有了一定的方向性。

电子云的最大重叠原理解释了共价键的方向性，但是这种解释在某些场合与实际观察到的情况却并不完全一致。

C 的基态电子构型是  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 。这种状态的C原子只有两个自旋平行的电子  $p_x$  和  $p_y$  可以参与共价键的形成，也就是说碳应该是二价的。但是在大多数有机碳化合物中，C 是以四价状态存在。

为了解释这一现象，人们假定在四价有机碳化合物中成键的轨道不是纯粹的  $2p_x$  和  $2p_y$ ，而是由  $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$  和  $2p_z$  经过“混合”之后重新组成的 4 个新轨道，其中每一个新轨道都含有四分之一的  $s$  轨道和四分之三的  $p$  轨道的成分，这样的新轨道称为**杂化轨道**。共价键分子的键角或共价晶体中配位多面体的几何构型与原子杂化轨道的类型有关。知道了原子杂化轨道的类型，就可以推测出共价晶体结构中配位多面体的几何形状。

#### 常见的杂化轨道及其键的空间分布

杂化类型	空间构型	杂化轨道数量	键的空间分布方式
$sp$ 杂化	直线	2	直线
$sp^2$ 杂化	三角形	3	指向等边三角形顶角的平面分布
$dsp^2$ 杂化	正方形	4	指向正方形顶角的平面分布
$sp^3$ 杂化	正四面体	4	指向正四面体顶角的空间分布
$d^2sp^3$ 杂化或 $sp^3d^2$ 杂化	正八面体	6	指向正八面体顶角的空间分布
$d^3sp$ 杂化	三角棱锥	6	指向三角棱锥顶角的空间分布

#### 2.3.3.3 几种典型的共价晶体结构

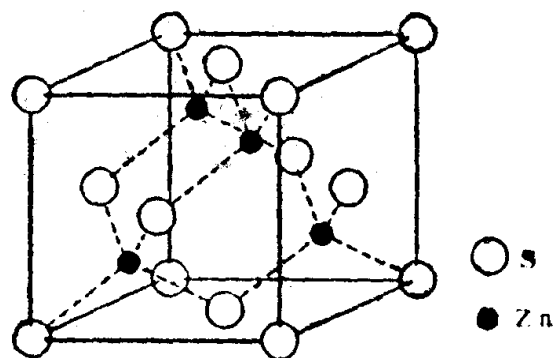
由共价键结合而构成的晶体称为共价晶体。组成共价键的两个原子共用一对

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

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。

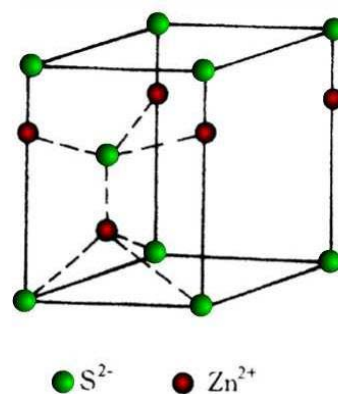
$\text{Zn}^{2+}$  最外层有 18 个电子，而  $\text{S}^{2-}$  的极化率高达  $10.2 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ ，所以在  $\beta\text{-ZnS}$  中离子极化是很明显的。离子极化改变阴离子和阳离子之间的距离和键的性质，使得  $\beta\text{-ZnS}$  中的离子键含有了很大程度的共价键成分。



$\text{ZnS}$  有时也会表现为具有另一种称为纤锌矿 ( $\alpha\text{-ZnS}$ ) 的结构。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  $\text{ABAB} \dots$  型的六方最紧密堆积，而后者则为  $\text{ABCABC} \dots$  型的立方最紧密堆积。

### 2. 纤锌矿（六方 $\text{ZnS}$ ）结构

六方  $\text{ZnS}$  型又叫纤锌矿型，属六方晶系， $\text{P63mc}$  空间群。该结构实际上是由负离子 ( $\text{S}^{2-}$ ) 和正离子 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) 各自形成的密排六方点阵穿插而成，其中一个点阵相对于另一个点阵沿  $\text{C}$  轴位移了三分之一的点阵矢量。它属于六方晶系，简单六方点阵。正负离子的配位数均为 4。另外， $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiC}$  等也属于此种晶型。图中只画出了六方晶胞的三分之一。



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

$u = 0.875$

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。

### 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。天然金刚石矿物中通常含有 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。

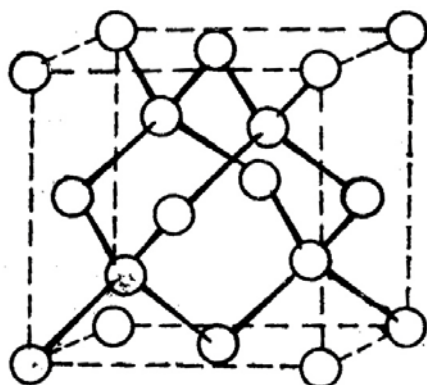
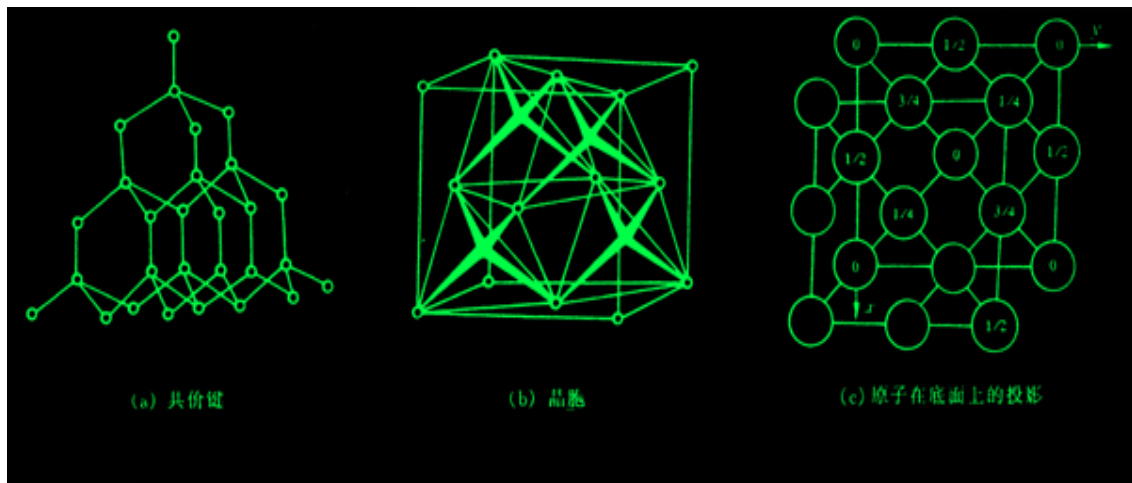


图 2-1 金刚石晶体结构

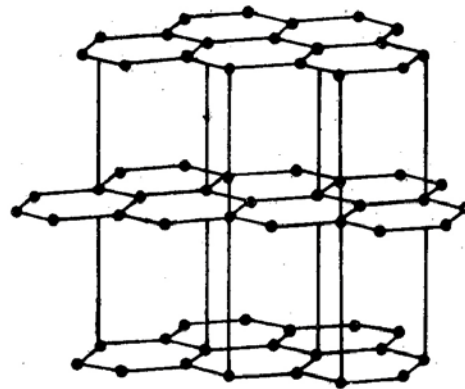


图 2-2 石墨晶体结构

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。金刚石结构与闪锌矿结构之间具有相似性。

#### 4. 石墨结构

在这一平面上，碳原子采用  $sp^2$  杂化轨道，键角  $120^\circ$ ，形成正六边形结构。此外每个碳原子还多余一个  $p$  轨道和一个  $p$  电子。这些电子可在整个层面上自由运动，这就使得石墨具有金属光泽和导电性。

层与层之间的距离远大于共价 C-C 键长，为范德华力结合。因此层与层之间很容易发生滑动。因此石墨可以作为润滑剂和铅笔芯使用。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。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。

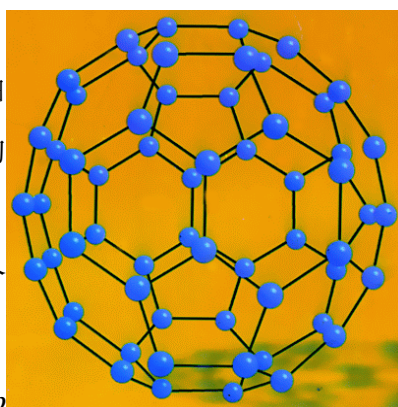
#### 2.3.3.4 碳材料

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  $C_{60}$ 。

##### 1. $C_{60}$

$C_{60}$  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。 $C_{60}$  分子中有 60 个顶点，90 条棱边。球形分子的直径约为 10 埃，内有 1 个空腔，直径为 3.6 埃，可以容纳一个其它原子。每个碳原子余下 1 个  $p$  轨道，可以组成 60 个  $p$



轨道形成的共轭  $\pi$  键，这种共轭称为球面共轭。

固态  $C_{60}$  的晶体结构已经由 X-射线粉末衍射分析确定为面心立方结构，晶格参数  $a = 1.420 \text{ nm}$ 。每个单胞中含有 4 个  $C_{60}$  分子，分别占据顶角和面心位置。 $C_{60}$  之间主要由范德华力相结合。

$C_{60}$  因其独特的原子结构而具有独特的性格，它的强度是钢的 200 倍，它的硬度甚至超过了“以硬度之王”著称的金刚石。由于碳是构成有机分子的基础元素， $C_{60}$  具有耐压、耐磨、抗腐蚀、抗辐射等无与伦比的化学、物理性能，被科学家们称为“21世纪的科学圣诞树”，化学、物理、材料众多领域的研究者都能从中摘取自己的丰硕成果。

$C_{60}$  是非极性分子，通过分子间力形成分子晶体，因此熔点较低，密度较小，易溶于苯、甲苯等有机溶剂。由于球烯类分子中存在着交替的单双键，因而表现出很强的芳香性和热稳定性，如可与  $F_2$ 、 $H_2$  等非金属发生分步加成反应，生成  $C_{60}F_6$ 、 $C_{60}F_{36}$ 、 $C_{60}H_{36}$ 、 $C_{60}H_{60}$  等多种加成产物。球烯可与金属、特别是碱金属反应，生成内含式和外接式等多种离子化合物。前者如  $La^{3+}$  嵌入  $C_{60}$  分子空腔，生成用化学式  $LaC_{60}$  表示的离子化合物；后者如  $K_3C_{60}$ ，其晶体结构中  $C_{60}^{3-}$  作等径圆球的立方面心最密堆积，3 个  $K^+$  分别填入  $C_{60}^{3-}$  密堆所形成的八面体空隙和四面体空隙中。除以上两种结构外，还有多种型式的化合物。

在笼形碳家族中，除了  $C_{60}$  外，还包括有一系列碳原子团簇。如巴基小球  $C_{32}$  和  $C_{44}$ ，巨型富勒苯  $C_{540}$  和  $C_{960}$  等。 $C_{60}$  是一个具有完美对称性的球体，而  $C_{70}$  以及分子量再高一些的富勒苯则像橄榄球或鸡蛋。

随着碳原子数的不同以及形成阶段的不同，碳原子团簇表现出形态各异、种类繁多的特点。

#### 【附录】关于柯尔

1996 年 10 月 9 日，瑞典皇家科学院将 1996 年度的诺贝尔化学奖授予了美国莱斯大学的柯尔教授、英国撒塞克斯大学的克罗托教授和美国莱斯大学的斯莫利教授，以表彰他们在 1985 年度发现了  $C_{60}$ 。 $C_{60}$  的发现是多学科交叉成功的典范之一。

柯尔说：我和克罗托、斯莫利当时合作研制一台仪器，能够研究原子团簇，我们用这台仪器研究硅和锗的原子团簇。英国人克罗托对碳团簇很感兴趣，他最

想弄明白碳链分子是怎样形成的。我们观察到了一个对应着 C<sub>60</sub> 团簇的峰，其强度趋向饱和，我们改变了条件，但这个峰相对其他团簇的峰而言，仍是最明显的。当时我们不知道它究竟对应着一个怎样的团簇，我的学生利用周末改变条件又重复了这个实验。星期一上午，我们看到这个峰强度更高了，对应着 60 个碳原子有时是 58 或 62，我们在考虑怎样的一种化学反应会产生，形成这 60 个原子的团簇 .....

自从 1958 年进入 Rice 大学工作至今，柯尔再没离开过这里。这和一生经常搬迁的美国人实在不太一样。柯尔说：“Rice 大学给我优厚的工资，我也喜欢这里的学生和老师，他们都是很好的合作伙伴。你肯定也注意到了，这所校园很美丽，所以我不想换另外一个地方工作。”

“Rice”的中文意思是“稻米”，其实它只是一个人的名字 —— 学校的捐助者 Rice。这所保守的私立“稻米大学”至今仍是一所很难进入的学校，原因在于它的资金雄厚，给予教授和学生的待遇十分高。单从占地面积就能看出来：只有 3000 人的“稻米大学”和拥有一万多人的休斯顿大学一样大小。

#### **柯尔语录：关于获奖**

发现 C<sub>60</sub> 前没有梦想过会得诺贝尔奖，即便是在发现 C<sub>60</sub> 后几年里也都没有梦想过。

如果没有以前科学家制作的样品，看不到他们的论文，我们不可能用这种方法制出 C<sub>60</sub>。

真正的新发现是和你投入工作的时间成正比的。不像一扇门，能突然打开告诉你里面有什么新事物，它需要长时间的探索。

#### **柯尔语录：关于鲍林**

人们首先应该想到，科学家也是人，他有时也会犯错误的。针对科学家提出的种种理论和观点，公众应该先考虑这个科学家是哪一方面、哪一领域的权威，如果他在自己所专长的项目上提出看法，所给的评论也许是正确的，但若给其他领域的评论也许就是不正确的。

至于鲍林教授，我想他还不是那种明明知道错误，却偏要坚持自己错误的人。因为鲍林自己也服用大量维生素来预防疾病，他始终相信“正分子疗法”有效，但作为化学家，他并不是医学界的权威。

## 获奖者踪迹

柯尔一直坚守在校园里

斯莫利目前成立了一家公司，每天都在生产着纳米碳管，因为他们的努力，这种以前每克几千美元的昂贵材料，已经便宜了 10 倍多。

克罗托去向不明？2001 年 5 月克罗托参观了北京四中，做了一场科普性的学术报告。

### \*\*\*关于 C60 的一则消息

新华社华盛顿 2004 年 3 月 29 日电：美国一项小规模研究得出的初步结果显示，巴基球结构的碳纳米微粒会损害鱼的脑部。这是研究人员首次找到纳米微粒可能给水生物种造成毒副作用的证据，它在美国挑起了新一轮纳米技术利弊之争。据此间报纸 29 日报道，美国南方卫理公会大学研究人员日前在美国化学学会的一个学术会议上介绍说，他们在研究中将 9 条年幼的黑鲈鱼放入容量 10 升的鱼缸内，让其接触水溶性 C60。研究中黑鲈所接触的 C60 浓度为 0.5 PPM。48 小时后对这些鱼脑组织样本的分析发现，它们脑部所受损伤比处于不含 C60 的清水中的黑鲈要严重 17 倍。

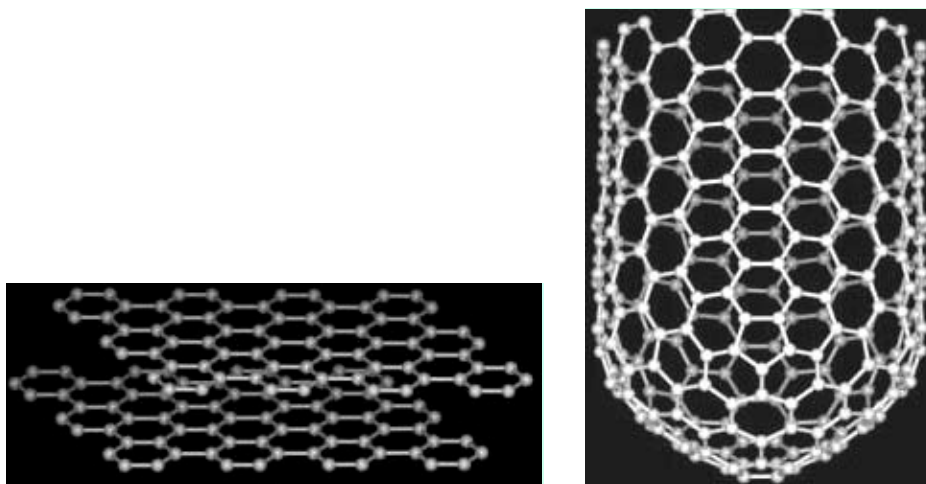
【相关链接】郑兰荪院士的学习经历和研究内容。

## 2.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。



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。

碳纳米管可以形象地看成是类似于极细的铁丝网卷成的一个空心圆柱状的长“笼子”。含有一层碳原子层的称为单壁碳纳米管(Single walled carbon nanotube, SWNT)，多于一层的则称为多壁碳纳米管 (Multi-walled carbon nanotube, MWNT)。从某种意义上看，碳纳米管是一种很好的、最细的纤维，准一维材料。纳米碳管的直径约有一根头发的千分之一粗细，世界上最小纳米碳管的直径只有 0.4nm。香港科技大学的研究员 2001 年成功地制成了世界上最小的单壁纳米碳管。

用传统方法制造出的碳纳米管束长度通常只有几十微米，其应用开发受到局限。由中美科学家组成的一个研究小组利用一种简单的方法，合成出了厘米级(最长可达 20 cm) 的由单层碳纳米管组成的碳纳米管束。这一成果是向制造可用于电子设备的微型导线等迈出的重要一步。

纳米碳管就结构而言，是普通石墨的一个奇异的变种。石墨在微观尺度上是属于层(片)状结构，是碳原子以  $sp^2$  键结而成，价廉质脆，平凡无奇，是碳锌电池正电极与铅笔笔芯的材料。而所谓的“碳纳米管”的结构相当于把石墨的平面组织卷成管状，此时黑色的丑小鸭马上化做美丽天鹅，石墨管摇身一变成为纳米科技的新宠。根据美国科学家 1996 年诺贝尔化学奖得主 R.E. Smally 所言

“纯种的纳米碳管每克索价 1000 美金”，价格约为黄金的 10 倍。目前，科学家们正想尽办法要让碳纳米管变成魔术棒，好让碳纳米管可以变换出各种新花样。

## 【附录】碳纳米管的性能

### 1.碳纳米管的导电性能

碳纳米管导电性十分有趣，它可具有很好的金属导电性，也可具有半导体性。因此，它既可作为最细的导线被用在纳米电子学器件中，也可以被制成新一代的量子器件，将来可能代替硅芯片，引起计算机技术的革命。碳纳米管的顶端很锐，非常有利于电子的发射。它可用做电子发射源，推动壁挂电视的发展。

《科学文摘报》关于西安交通大学的一个课题组碳纳米管最新研究进展的报道：在普通电压的驱动下，一厘米见方硅片上有序列的上亿个碳纳米管立刻源源不断的发射出电子。在电子的“轰击”下，显示屏上“CHINA”字样清晰可见……不久前，我国一个研究小组首次利用碳纳米管研制出新一代显示器样品。

### 2.碳纳米管的力学性能

碳纳米管强度高，韧性好，能承受巨大的压力。理论计算表明，碳纳米管的强度是钢的 100 倍，但是其密度则只有钢的 1/6。5 万根碳纳米管并排起来只有人的一根头发丝粗，适宜于制造超强电缆。

莫斯科大学的研究人员为了弄清纳米管的受压强度，将少量纳米管置于 29 KPa 的水压下（相当于水下 18000 千米深的压力）做实验。不料，未加到预定压力的 1/3，纳米管就被压扁了。他们马上卸去压力，它却像弹簧一样立即恢复了原来形状。于是，科学家得到启发，发明了（可能是试图发明）用碳纳米管制成像纸一样薄的弹簧，用作汽车或火车的减震装置，可大大减轻车辆的重量。

### 3.碳纳米管的热学性能

美国宾夕法尼亚大学研究人员 2000 年在科学杂志上发表文章称，他们发现纳米碳管是目前世界上最好的导热材料。纳米碳管依靠超声波传递热能，其传递速度可达到每秒 1 万米。即使将纳米管捆在一起，热量也不会从一个纳米管传到另一纳米管，这说明纳米碳管只能在一维方向传递热能。研究人员称，纳米碳管优异的导电性能将能使它成为今后计算机芯片的导热板，也将可用于发动、火箭等各种高温部件的防护材料。

### 4.碳纳米管的光学性能

2004 年，清华大学和美国路易斯安那州立大学联合发明出一种用纳米碳管取代钨丝作为灯丝的新型灯泡。这种灯泡在节省用电和增强亮度方面都远远超过了传统灯泡，有望在三到五年内进入市场。使用酒精溶液将纳米碳管束浸透，而后将其组合成灯丝的形状，最终用它取代钨丝作为一个普通 40 瓦灯泡中的灯丝。纳米碳管灯丝在较低电压下就可以发光，同时也可以在高电压下工作很长时间。权威人士指出，自从 19 世纪末爱迪生发明灯泡以来，灯泡设计一直没有有什么太大变化。纳米碳管灯泡的出现将会在这一领域带来一场革命。

#### 4. 储氢碳纳米管

通过对 SWNT 的吸氢过程研究发现，氢可能以固体形式填充到 SWNT 的管体内部以及 SWNT 束之间的孔隙，因此 SWNT 具有极佳的储氢能力。推测 SWNT 的储氢量可达 10%(重量比)，因此可以用作储氢材料。为了使氢能够使用，美国能源部 (DOE) 氢计划中制订可商业使用可以重复使用氢吸附标准 6.5% (存储的氢的重量占整个系统的百分比) 或者体积密度为  $63 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$ 。氢分子吸附在纯 SWNT、MWNT 和碱金属掺杂 SWNT，极大地刺激了对纳米碳材料储氢性能的理论 and 实验研究。

#### 【附录】关于碳纳米管

##### I have a dream .....

能否制造一台太空升降机，从地球表面一直升到地球同步卫星上，如同坐电梯到摩天大楼顶层一样？电梯的升降是靠钢缆牵引的，太空升降机则可以用由大量的碳纳米管并排制作而成的缆绳。

这是一个幻想。但是幻想和现实往往就只有一步之遥。

剑桥大学阿兰·温德尔 2004 年初宣布成功地用纳米碳管组成的纤维织成“纳米绳”。这种很细的“纳米绳”的刚度和硬度都很大：其刚度是钢材的 10 倍，其硬度是金刚石的 2 倍。虽然目前制成的“纳米绳”的长度还不长（最长为 20 厘米），但阿兰·温德尔相信，在将他们的的方法进一步改善之后就可以织成任意长的“纳米绳”，而且制作成本低廉还不污染环境。他们认为，可以将这种“纳米绳”应用到大跨度桥梁的悬索上，甚至有朝一日，可以用这种“纳米绳”将位于宇宙空间的一个发射平台与地面固定起来，形成一个“人造天梯”。在这个发射平台上发射卫星可以大大降低发射成本。

碳纳米管的应用前景对这个人来说可能更有诱惑力。

这是英国皇家海军陆战队突击队士兵埃里克·瓦尔德曼。

中国日报网站消息：4 颗子弹击中头部却安然无恙，这样惊心动魄的画面恐怕只有在电影中见过。而埃里克·瓦尔德曼却真的闯过了这样一道生死关，这全靠了他佩戴的具有牢固合成纤维外壳的钢盔。



据报道，在乌姆盖斯尔的激烈战斗中，4 颗子弹击中了埃里克的头盔。由于头盔上有异常坚硬的凯夫拉尔合成纤维的保护，子弹没有伤及埃里克。假如子弹再往下约 2 厘米，那么他的孩子就再也见不到自己的父亲了。

凯夫拉尔是由美国杜邦公司在 20 世纪 60 年代研制出的一种质地牢固、重量轻的合成纤维。比原来的钢盔强度提高了 25 ~ 40%。仅在美国，含有凯夫拉尔的防弹背心和钢盔就挽救了 2700 名警察和监狱警官的生命。

什么时候可以用碳纳米管来制造这种头盔的话，安全系数可能就更高了。当然，一个玩笑而已。

### 推荐读物

■ Peter J.F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century*. Cambridge University Press (1999). 一本关于纳米碳管的较新的专著

■ B. I. Yakobson and R. E. Smalley, *Fullerene Nanotubes: C1,000,000 and Beyond*. *Am. Sci.* 85 (1997) 324. 一篇关于纳米碳管的有趣的略带科普性质的文章

■ T.W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes, preparation and properties*. CRC Press (1997). 比较好的一本入门著作

### 几个有趣的网址

■ <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html> 因特网上部分研究小组的联接以及简单评论

■ <http://www.rdg.ac.uk/~scscharip/tubes.htm> 以特别简洁的文字对纳米碳管进



行了大致的介绍

■ <http://cnst.rice.edu/reshome.html> R.E. Smalley 研究小组的主页

■ <http://cnst.rice.edu/pics.html> 关于纳米碳管实验和理论模拟结果的图片库

—— 一则过时的消息 ——

新加坡数据储存研究院不久前在世界上首次合成了纳米碳墙，并已获得这项技术的专利。据《联合早报》2001年12月24日报道，纳米碳墙是该院研究人员在实验室偶然合成的，它在电子显微镜下犹如一道由几个原子排列而成的墙壁，厚度只有1~2 nm，高约2 μm。碳墙允许电子在一个平面上作二维运动。此前，科学家已发现了纳米碳球、纳米碳管等形态。由60个碳原子组成的笼状纳米碳球，把电子包围在中间，限制了电子的运动，称为零维系统；纳米碳管允许电子通过其内部管道作直线运动，称为一维系统；而普通材料中电子可以作三维运动。纳米碳墙的发现可以说是完成了零维、一维、二维和三维的电子运动研究进程。