

物理化学III-缺陷部分

初宝进

电话：63607397

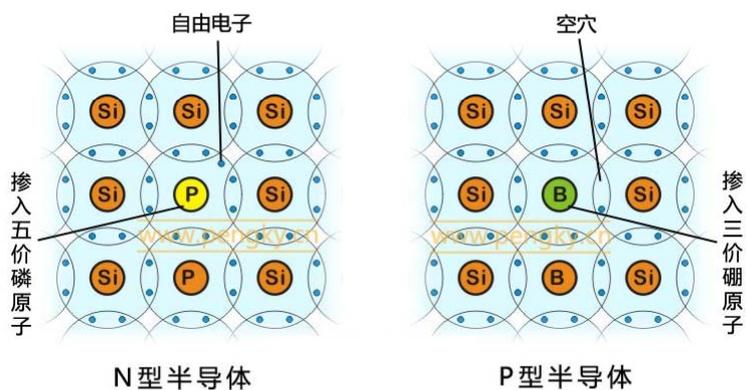
Email: chubj@ustc.edu.cn

办公室：资源环境楼234a

引言

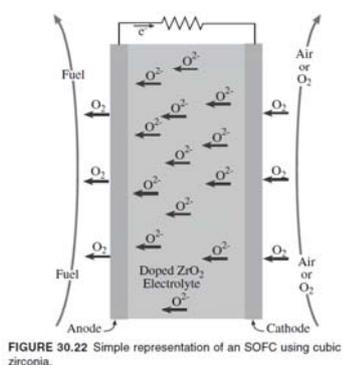
- 晶体材料中的原子有序排列。
- 现实中的晶体与理想晶体相比，存在着不完美性——缺陷，可以为点、线、面以及体缺陷。本课程主要讨论的是点缺陷。
- 点缺陷对于晶体的功能性能（电、光、力等）有着很大影响，缺陷化学是研究缺陷对材料性能影响规律的有力工具。
- 缺陷的产生与材料的晶体结构密切相关。

引言



- 掺杂量ppm量级，电导率可提高数个量级

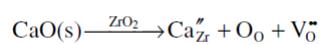
引言



(B)

FIGURE 11.17 Schematic of a ZrO₂-based oxygen sensor and an actual sensor unit.

- 为什么氧离子导电



The role of ceramic and glass science research in meeting societal challenges: Report from an NSF-sponsored workshop

Katherine T. Faber¹ | Tewodros Asefa² | Monika Backhaus-Ricoult³ | Richard Brow⁴ | Julia Y. Chan⁵ | Shen Dillon⁶ | William G. Fahrenholtz⁷ | Michael W. Finnis⁷ | Javier E. Garay⁸ | R. Edwin Garcia⁹ | Yury Gogotsi¹⁰ | Sossina M. Haile¹¹ | John Halloran¹² | Juejun Hu¹³ | Liping Huang¹⁴ | Steven D. Jacobsen¹⁵ | Edgar Lara-Curzio¹⁶ | James LeBeau¹⁷ | William E. Lee A. Lewis¹⁸ | Don M. Lipkin¹⁹ | W. Martin²⁴ | Steve Martin²⁵ | P. Padture²⁶ | Clive Randall²⁶ | A. Schaeffler³¹ | Darrell G. Schlo Toshihiko Tani³⁵ | Veena Tikare Hong Wang³⁷ | Bilge Yildiz^{33,37}

¹Division of Engineering and Applied Science, Caltech

²Department of Chemistry and Chemical Biology & D. Jerey, Piscataway, New Jersey

³Cerwing Incorporated, Crystalline Materials Research,

⁴Department of Chemistry, University of Texas, Dallas

⁵Department of Materials Science and Engineering, UI

⁶Department of Materials, Imperial College, London, UK

⁷Department of Mechanical and Aerospace Engineering,

⁸School of Materials Engineering, Purdue University, IN

⁹Department of Materials Science and Engineering, UI

¹⁰Department of Materials Science and Engineering, UI

¹¹Department of Materials Science and Engineering, UI

¹²Department of Materials Science and Engineering, UI

¹³Department of Materials Science and Engineering, UI

¹⁴Department of Earth and Planetary Sciences, Northw

¹⁵High Temperature Materials Laboratory, Oak Ridge

¹⁶Department of Materials Science and Engineering, UI

¹⁷Materials Department, University of California, Santa

¹⁸Materials Measurement Science Division, National In

¹⁹John A. Paulson School of Engineering and Applied

²⁰GE Global Research, General Electric, Niskayuna, NY

Abstract

Under the sponsorship of the U.S. National Science Foundation, a workshop on emerging research opportunities in ceramic and glass science was held in September 2016. Reported here are proceedings of the workshop. The report details eight challenges identified through workshop discussions: Ceramic processing: Programmable design and assembly; **The defect genome: Understanding, characterizing, and predicting defects across time and length scales; Functionalizing defects for unprecedented properties;** Ceramic flatlands: Defining structure-property relations in free-standing, supported, and confined two-dimensional ceramics; Ceramics in the extreme: Discovery and design strategies; Ceramics in the extreme: Behavior of multimaterial systems; Understanding and exploiting glasses and melts under extreme conditions; and Rational design of functional glasses guided by predictive modeling. It is anticipated that these challenges, once met, will promote basic understanding and ultimately enable advancements within multiple sectors, including energy, environment, manufacturing, security, and health care.

第一部分：晶体结构概述

第一节：晶体结构的描述

晶体



紫水晶



水晶



烟水晶



天然黄铜矿晶体

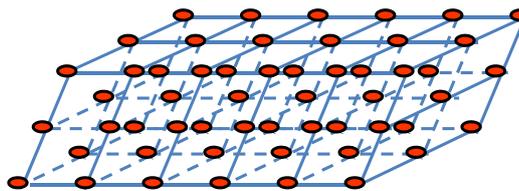


黄铁矿晶体



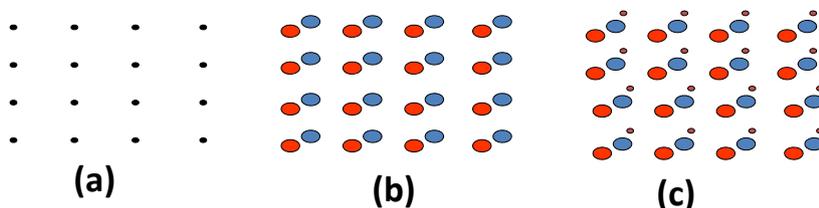
闪锌矿

完美晶体与缺陷



- 晶体规则外形反映内部质点的有序性，晶体的内部结构可以概括为是由一些相同的结点在空间有规则地做周期性无限分布说这些点在空间周期性排列形成的骨架称为晶格。
- 理想晶体：所有原子或者结构单元三维有序排列，而且与理想结构没有任何偏离
- 实际晶体总是与理想晶体在组分和结构上存在着偏离，存在着各种缺陷。

晶格



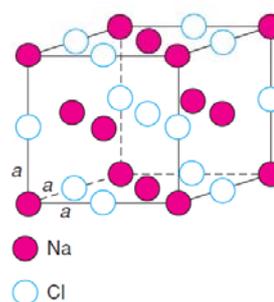
- 晶格的每个格点上附有一群原子，这样的一个原子群称为基元，基元在空间周期性重复排列就形成晶体结构实际晶体。
- 任何两个基元中相应原子周围的情况是相同的，而每一个基元中不同原子周围情况则不相同。

晶格+基元=晶体结构

NaCl晶体和晶胞



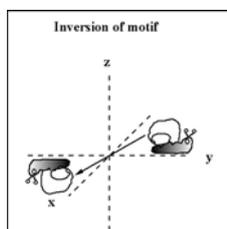
NaCl晶体



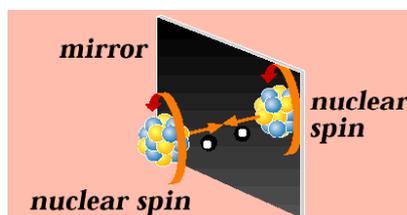
NaCl晶体的晶胞

晶胞: 反映晶体对称性的最小重复单位。

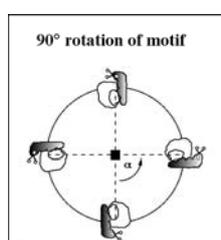
对称要素



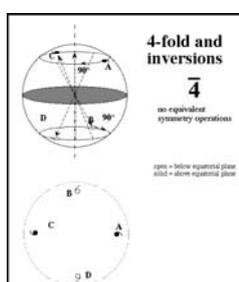
对称中心



对称面



旋转轴, 1, 2, 3, 4, 6旋转轴



旋转反演轴, 只有4次旋转反演轴是独立存在的。

对称要素

Table 1.2 Symmetry elements

	Symmetry element	Hermann-Mauguin symbols (crystallography)	Schönflies symbols (spectroscopy)
Point symmetry	Mirror plane	m	σ_v, σ_h
	Rotation axis	$n = 2, 3, 4, 6$	C_n (C_2, C_3 , etc.)
	Inversion axis	\bar{n} ($= \bar{1}, \bar{2}$, etc.)	—
	Alternating axis ^a	—	S_n (S_1, S_2 , etc.)
	Centre of symmetry	$\bar{1}$	i
Space symmetry	Glide plane	a, b, c, d, n	—
	Screw axis	$2_1, 3_1$, etc.	—

^aThe alternating axis is a combination of rotation (n -fold) and reflection perpendicular to the rotation axis. It is little used in crystallography.

根据这些对称要素, 晶体结构使用32 种点群, 230 种空间群进行描述。

点群: 进行对称操作过程中一点不动。

空间群: 在点群基础上考虑平移对称性。

七大晶系

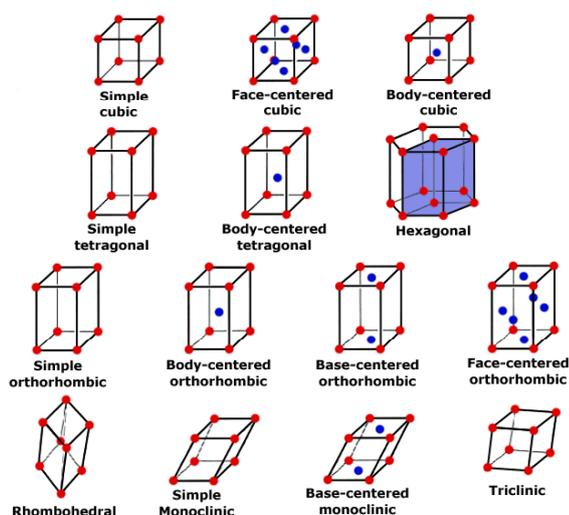
Table 1.1 The seven crystal systems

Crystal system	Unit cell shape ^b	Essential symmetry	Allowed lattices
Cubic	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Four threefold axes	P, F, I
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	One fourfold axis	P, I
Orthorhombic	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Three twofold axes or mirror planes	P, F, I, A (B or C)
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	One sixfold axis	P
Trigonal (a)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	One threefold axis	P
Trigonal (b)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	One threefold axis	R
Monoclinic ^a	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	One twofold axis or mirror plane	P, C
Triclinic	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	None	P

^aTwo settings of the monoclinic cell are used in the literature, the most commonly used one given here, with b as the unique axis and the other with c defined as the unique axis: $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$.

^bThe symbol \neq means 'not necessarily equal to'. Sometimes, crystals possess *pseudo-symmetry*. For example, a unit cell may be geometrically cubic but not possess the essential symmetry elements for cubic symmetry; the true symmetry is then lower, perhaps tetragonal.

十四种布拉菲格子



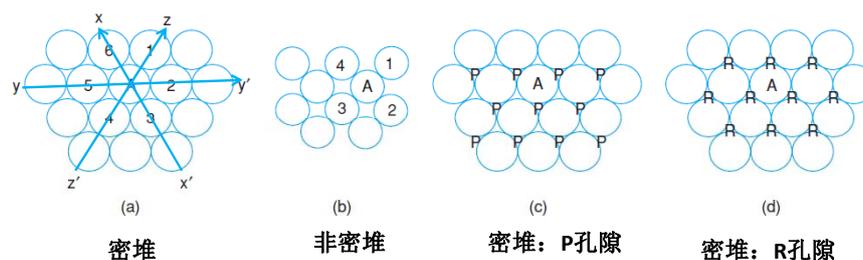
seven crystal systems + four lattice centering types = 14 Bravais lattices

简单格子: P
 体心格子: I
 面心格子: F
 底心格子: C

晶体结构描述

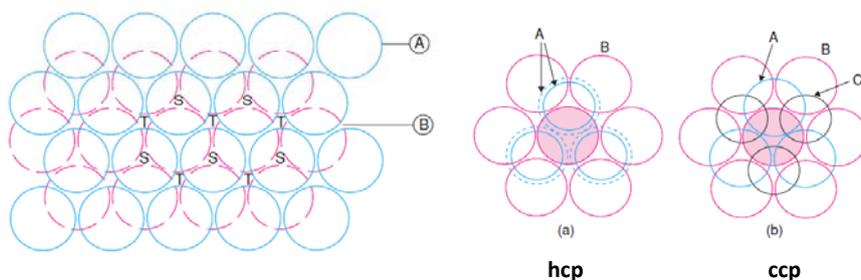
- 晶胞：给出晶胞的形、尺寸以及原子的坐标，缺点是不是很直观，需要多个晶胞组合在一起获得一个直观的3D结构。
- 等径球密堆(**close packing**)：将晶体中的原子等效为等径球密堆—晶体结构中原子分布可以到达最大密度
- 配位多面体堆积(**space-filling polyhedra**)：晶体结构描述为由阳离子和与它近邻的阴离子形成的多面体通过共顶、共棱等方式构成的网络。

密堆



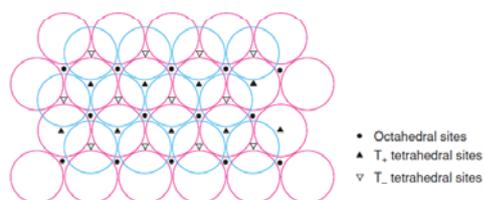
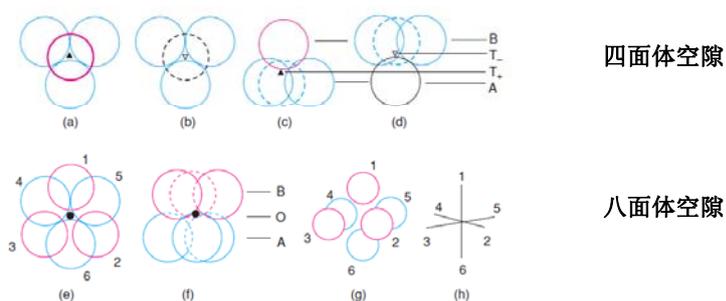
- 层内每一个球与其他六个球紧密接触。
- 球接触后形成两种孔隙：图中P（尖端朝下）和R（尖端朝上）
- 其他密堆层可以堆积在上一层的孔隙上（只能填在其中一种孔隙），形成最大密堆—各层间相对位置不同形成六方和立方密堆。

六方密堆（HCP）和立方密堆（CCP）



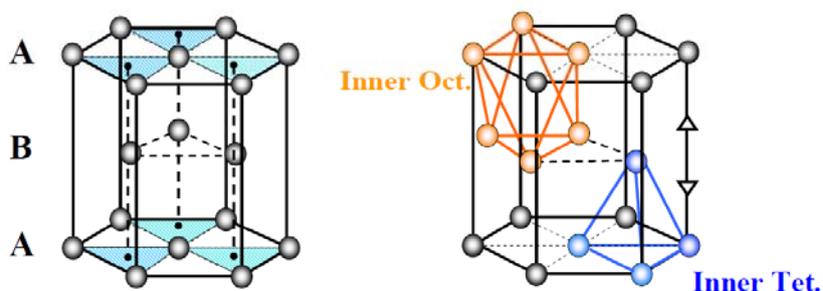
- 第二层密堆层形成S孔隙和T孔隙。
- 第三层堆在S上，六方密堆，ABABAB
- 第三层堆在T上，立方密堆，ABCABCABC
- 可能存在其他不多见方式ABCACB 或 ABAC等
- 每个球配位数：12（周围六个，上下各三个）
- 大约74.05%的体积被球所占有

八面体和四面体空隙



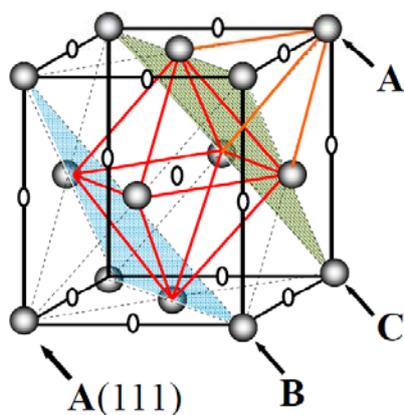
四面体和八面体空隙的分布

六方密堆



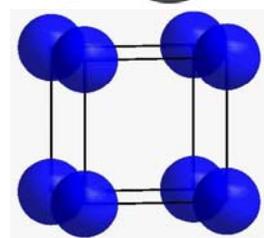
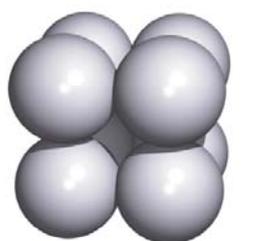
- 单胞内有6个原子
- 6个八面体间隙(中心在体内); 12个四面体间隙 (8个中心在体内, 4(12/3)个中心在c轴上)
- 严格等径球堆积: $c/a=1.633$

立方密堆

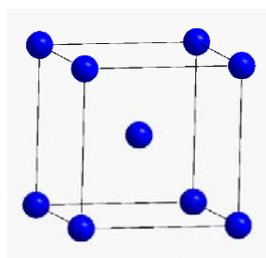
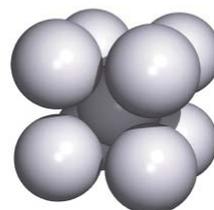


- 密堆面平行于 $\{111\}$ 面。
- 4个原子
- 4个八面体间隙 ($0, 0, \frac{1}{2}$), 8个四面体间隙 ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$)

其它堆积形式



简单立方



体心立方

可以用密堆描述的材料结构

- 结构描述方式：一种原子密堆，其他原子填入密堆的空隙。
- 金属：一般为hcp，ccp和bcc。目前还没清楚为什么材料选择特定的结构。
- 合金：很多具有密堆结构，温度降低时会发生有序-无序相变
- 离子晶体：一般阴离子密堆，阳离子填隙。但如果阳离子太大，阴离子无法接触，其结构类似于密堆结构，被称为“构型规整密堆”(Eutactic cp).
- 共价化合物：一些共价键化合物可以用密堆描述，比如金刚石，SiC等。

空隙的大小和填隙离子

- 对于hcp和ccp，填隙离子和密堆的离子接触时，八面体空隙中的离子尺寸为 $0.414r$ （ r 为密堆球的半径），四面体空隙中的离子尺寸为 $0.225r$ 。
- 当填隙离子比上述的尺寸大时，可以将空隙撑开（允许），结构可以自由调整。但一般情况下，如果比上述离子小，可能导致结构的不稳定。
- 如果填隙离子只是略微小一点，阳离子可以出现偏离中心的位移，导致铁电性。

Space-filling Polyhedra

- 配位多面体堆积(space-filling polyhedra)：晶体结构描述为由阳离子和与它近邻的阴离子形成的多面体通过共顶、共棱等方式构成的网络。比如NaCl可以描述为由NaCl6八面体通过共棱的方式连接成的网络。
- 这种描述方式强调了阳离子的配位数。
- 多面体可为八面体、四面体、三棱柱等，但不一定真实存在。比如NaCl并不存在NaCl6八面体这种分子。
- 连接方式可为共顶、共棱、共面—鲍林晶体化学规则。

利用配位多面体描述的NaCl结构

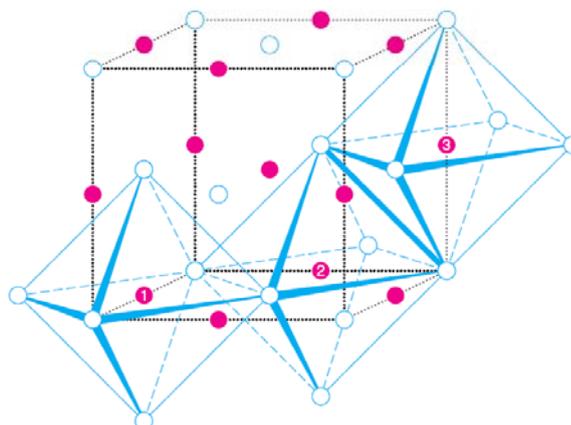


Figure 1.31 Unit cell of the rock salt structure showing edge-sharing octahedra.

配位多面的阳离子间距



Table 1.6 The M-M distance between MX_4 or MX_6 groups sharing X atom(s)

	Corner sharing	Edge sharing	Face sharing
Two tetrahedra	$2.00 \text{ MX}(\text{tet.})^a$	$1.16 \text{ MX}(\text{tet.})^a$	$0.67 \text{ MX}(\text{tet.})$
Two octahedra	$2.00 \text{ MX}(\text{oct.})^a$	$1.41 \text{ MX}(\text{oct.})^a$	$1.16 \text{ MX}(\text{oct.})$

^aMaximum possible value.

- 一般共棱和共面降低结构的稳定性，特别是配位多面体中的阳离子具有高价和低配位数

第二节：一些典型（离子）晶体结构简介

离子键的比例

离子键比例（不存在100%的离子键）：

Pauling defines the percent ionic character possessed by a chemical bond.

$$\text{Percent ionic character} = \frac{\mu}{eR} \times 100\%$$

μ : the observed dipole moment

eR : the dipole moment when one charge is completely transferred in the formation of the bond and the resulting ions are spherical.

上述计算离子键比例（百分数），“偶极矩”是基础数据。

离子键的比例

经验公式:

$$\text{Percent ionic character} = \left(1 - e^{-1/4(\chi_A - \chi_B)^2}\right) \times 100\%$$

$|\chi_A - \chi_B|$: the electronegativity difference of the related elements in the bond.

Electronegativities of the Elements

1998 Dr. Michael Blaber

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A		
H 1.0	He 1.5									B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0		
Li 0.9	Be 1.2									Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0		
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.0	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2

Legend for electronegativity values:

- 3.0-4.0 (Orange)
- 2.0-2.9 (Yellow)
- 1.5-1.9 (Green)
- <1.5 (Purple)

例 (Some examples):

CsF: $\chi_{Cs} = 0.7$ and $\chi_F = 4.0 \Rightarrow |\chi_{Cs} - \chi_F| = 3.3$
 > 93% ionic, < 7% covalent

SiO: $\chi_{Si} = 1.8$ and $\chi_O = 3.5 \Rightarrow |\chi_{Si} - \chi_O| = 1.7$
 ~51% ionic, ~49% covalent

ZnS: $\chi_{Zn} = 1.6$ and $\chi_S = 2.5 \Rightarrow |\chi_{Zn} - \chi_S| = 0.9$
 ~19% ionic, ~81% covalent

CCl₄: $\chi_C = 2.5$ and $\chi_{Cl} = 3.0 \Rightarrow |\chi_C - \chi_{Cl}| = 0.5$
 ~6% ionic, ~94% covalent

Summary:

Fluorides: ionic
 Chlorides, oxides and silicates: ionic-covalent
 B-group metalloids: covalent
 Sulfides/arsenides: covalent-metallic
 Metals and alloys: metallic-covalent

同一个材料, 有多种类型化学键共存!

岩盐(NaCl)，闪锌矿(ZnS)，萤石(CaF₂)和反萤石(Na₂O)结构

- 共同特征：大的离子（一般是阴离子）密堆（ccp/fcc）或近似地立方密堆，其他离子填隙。

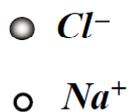
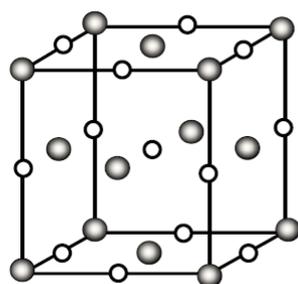
- 不同的特征：

NaCl：八面体（O）空隙全被占据，四面体（T）空隙全空。

闪锌矿结构：一半的四面体空隙被占据（T₊或T₋），八面体空隙全空。

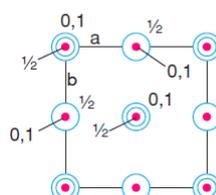
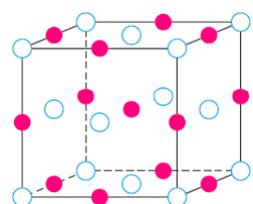
反萤石结构：所有的四面体空隙被占据，八面体空隙全空。

岩盐(NaCl)结构

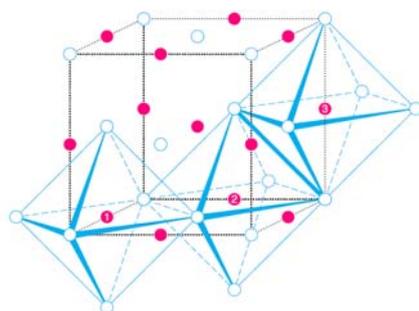


- NaCl型结构特征：阴离子ccp/fcc密堆，阳离子占据所有八面体间隙，四面体间隙全空。结构由阴离子fcc-lattice和阳离子fcc-lattice穿插而成。

岩盐(NaCl)结构



可以利用原子坐标方式表达其结构

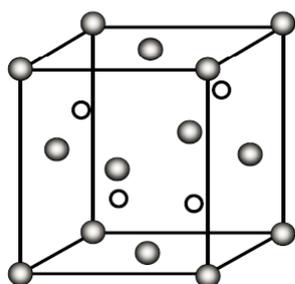


NaCl6八面体以共棱的方式形成3D结构

具有NaCl结构的化合物

- MgO, CaO, SrO, BaO, TiO, MnO, FeO, CoO, NiO, NbO, CdO, VO, TiC, MgS, CaS, BaS, α -MnS, MgSe, CaSe, SrSe, CaTe, LaN, LiF, LiCl, LiBr, LiI, LiH, NaF, NaCl, NaBr, TiN, UN, KF, KCl, KBr, KI, RbF, RbCl, RbBr, RbI, AgF, AgCl, AgBr等。
- 碱金属卤化物和氢化物，银的卤化物，一些二价金属的氧化物和硫化物等。

闪锌矿(ZnS , *sphalerite*)结构

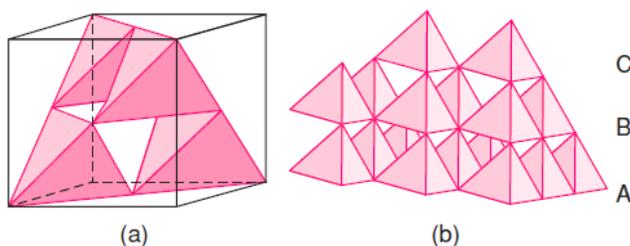


闪锌矿(ZnS)的结构:

阴离子fcc密堆, 阳离子占据其 $\frac{1}{2}$ 的四面体间隙(T^+ 或 T^-), 其余 $\frac{1}{2}$ 四面体间隙(T^- 或 T^+), 和八面体间隙空。

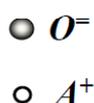
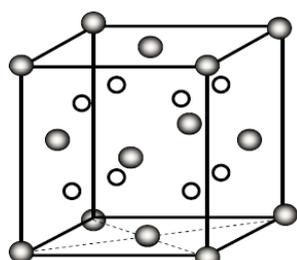
注: ZnS 还有另一种“纤锌矿”结构, 阴离子hcp密堆, 阳离子占据其中 $\frac{1}{2}$ 四面体间隙。

闪锌矿(ZnS , *sphalerite*)结构

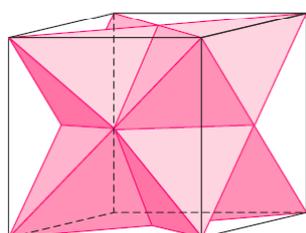


- ZnS_4 四面体以共点的方式形成3D结构
- 一些III-V族化合物具有这种结构, 比如GaAs, 另外ZnO也可以具有这种结构

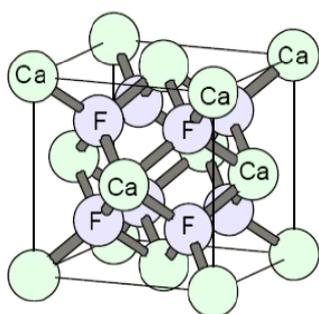
反萤石(antifluorite)和萤石(fluorite)结构



- 阴离子密堆，阳离子填入所有的四面体空隙。
- 具有反萤石型结构的离子化合物：碱金属(Li, Na, K, Rb)氧化物或硫化物(AX_2)。



反萤石(antifluorite)和萤石(fluorite)结构

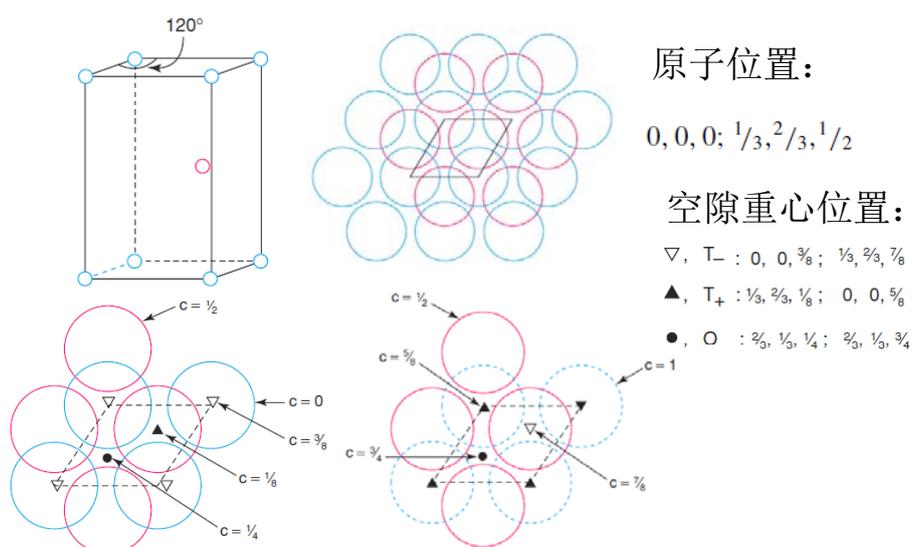


- 阳离子可视为立方密堆，阴离子填四面体空隙。
- 萤石型结构的离子化合物(AX_2)，一般都有足够大的金属离子A，导致阴离子无法实现ccp密堆。
- 具有萤石型结构的离子化合物包括氟化物(MF_2): CaF_2 , SrF_2 , $SrCl_2$, BaF_2 , CdF_2 , β - PbF_2 等。一些氧化物(MO_2): PbO_2 , CeO_2 , HfO_2 , ThO_2 , UO_2 , NpO_2 , ZrO_2 ($>2500^\circ C$), PuO_2

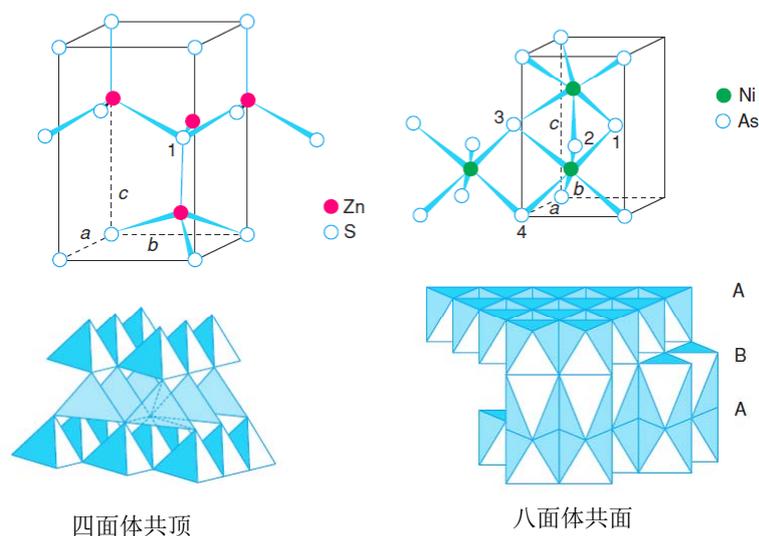
纤锌矿(ZnS, Wurtzite) 和NiAs结构

- ZnS有闪锌矿(Sphalerite)和纤锌矿(Wurtzite)两种结构，都是阴离子close-packing，阳离子填入一套四面体间隙，不同的是闪锌矿为阴离子ccp，立方对称，纤锌矿为阴离子hcp，六方对称。
- 纤锌矿（ZnS）和砷化镍（NiAs）都是负离子hcp，不同只是正离子的位置：纤锌矿结构占据 $\frac{1}{2}$ 的四面体间隙(T^+ 或 T^-)，其余 $\frac{1}{2}$ 四面体间隙(T^- 或 T^+)，和八面体间隙空。NiAs结构占据八面体空隙，而四面体空隙全空。

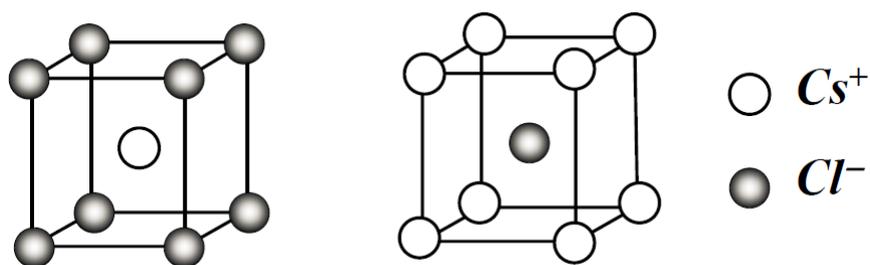
纤锌矿(ZnS, Wurtzite) 和NiAs结构



纤锌矿(ZnS, Wurtzite) 和NiAs结构

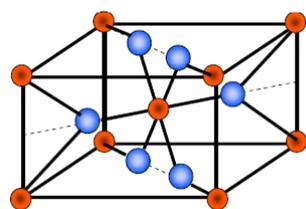


CsCl结构



CsCl为简单立方结构。很多一价元素的卤化物和各种金属间化合物，采取CsCl型结构。

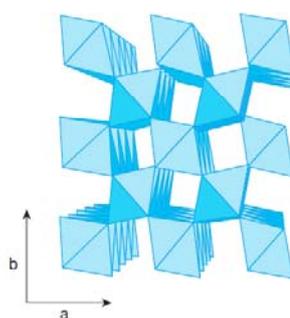
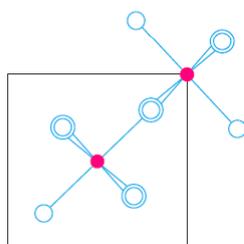
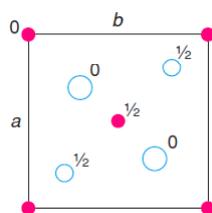
金红石(TiO₂, rutile)结构



● Ti ● O

- 四方结构(tetragonal)
 $a = b = 4.594\text{\AA}$, $c = 2.958\text{\AA}$
- 每个单胞里有2个Ti 和 4个O。
 Ti: $0, 0, 0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
 O: $x, x, 0$; $1-x, 1-x, 0$;
 $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}$
 $x \approx 0.3a$ ($x=0.302\sim 0.307$)

金红石(TiO₂, rutile)结构



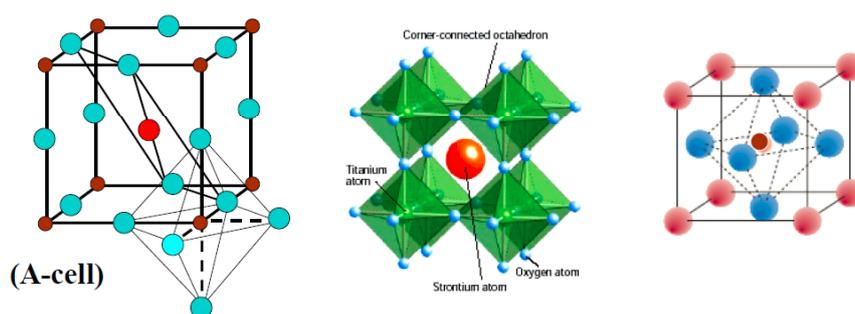
- TiO₆八面体以共棱和共顶的方式连接成3D结构
- 金红石的结构还常描述为阴离子畸变六方密堆和阳离子相间地占据其一半的八面体间隙。

钙钛矿型 (Perovskite) 结构

钙钛矿型复合氧化物的化学通式可写为 ABO_3 ，A为可与阴离子相比的较大的阳离子（适合于12配位），如碱金属、碱土金属、或稀土金属离子。B是尺寸相对小的金属离子（6配位），多为过渡金属离子。A、B离子的电价和等于6（0-VI（A位空，如 WO_3 ），I-V，II-IV或III-III）。理想钙钛矿型结构为简单立方结构。

除氧化物外，一些卤化物（ ABX_3 ）也具有钙钛矿型结构。

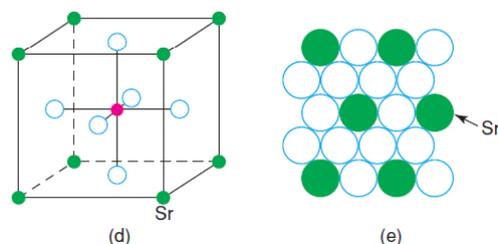
钙钛矿型 (Perovskite) 结构



- 氧
- B (Ti), $B-O_6$
- A (Ca, Sr, ...), $A-O_{12}$

- 通式为 ABO_3 ，两种阳离子A和B，比如 $SrTiO_3$
- 可以以A位或B位阳离子在晶胞的顶角的晶胞描述。
- 也可描述为 BO_6 八面体共顶连接，A位阳离子配位数为12

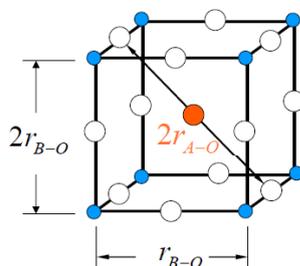
钙钛矿型 (Perovskite) 结构



- 不存在氧离子密堆
- 但可以可将A位阳离子和氧离子视为立方密堆，B位阳离子占据1/4的八面体空隙。

钙钛矿型 (Perovskite) 结构

ABO₃钙钛矿结构的容忍因子 (Goldschmidt Tolerance Factor) :



理想的立方钙钛矿结构，A和B均与O接触，结构稳定。键长和晶胞参数之间的关系为：

$$a = \sqrt{2} r_{A-O} = 2 r_{B-O}, \quad \frac{\sqrt{2} r_{A-O}}{2 r_{B-O}} = 1$$

钙钛矿型 (Perovskite) 结构

但若A、B的尺寸不能严格满足上述条件， ABO_3 将采取立方、四方、正交或单斜钙钛矿结构。这就是说：钙钛矿结构允许A、B离子的尺寸在一定范围内变化（结构容忍因子，Tolerance Factor）

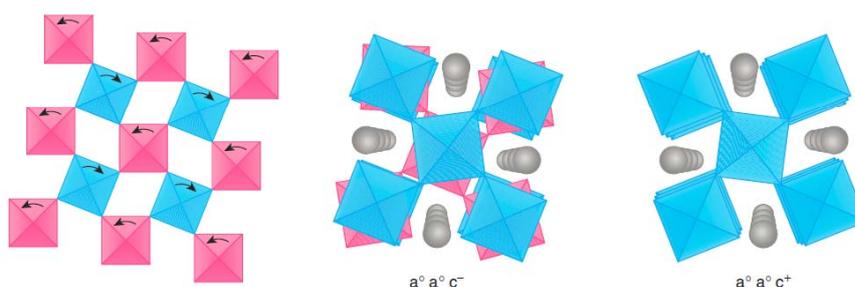
$$t = \frac{\sqrt{2} (R_A + R_O)}{2 (R_B + R_O)} = \frac{\sqrt{2} R_{A-O}}{2 R_{B-O}}$$

$0.9 < t < 1$ ，仍可保持立方相

$t > 1$ ，结构畸变，比如 $BaTiO_3$ ， $t=1.06$ ，四方相， t 太大，会导致结构偏离钙钛矿相

$0.85 < t < 0.9$ ，结构畸变，比如 BO_6 的扭转和倾斜。

钙钛矿型 (Perovskite) 结构



- 氧八面体可以相对于a、b和c轴发生扭转畸变。
- **Glazer notation:** 三个字母分别代表相对于a, b, c三轴的扭转；如果三个字母相同，扭转量相同。
- **上标:** 0, 不扭转；+, 相邻两层扭转相同；-, 相邻两层扭转相反

钙钛矿型 (Perovskite) 结构

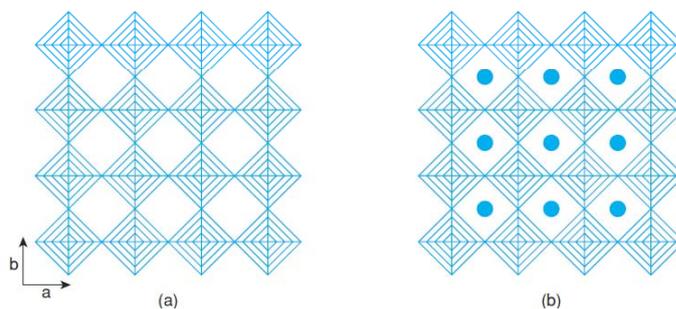
Table 1.19 Perovskites: some composition–property correlations

Composition	Property
CaTiO ₃	Dielectric
BaTiO ₃	Ferroelectric
Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	Relaxor ferroelectric
Pb(Zr _{1-x} Ti _x)O ₃	Piezoelectric
(Ba _{1-x} La _x)TiO ₃	Semiconductor
(Y _{1/3} Ba _{2/3})CuO _{3-x}	Superconductor
Na _x WO ₃	Mixed conductor (Na ⁺ , e ⁻); electrochromic
SrCeO ₃ :H	Proton conductor
RE TM O _{3-x}	Mixed conductor (O ²⁻ , e ⁻)
Li _{0.5-3x} La _{0.5+x} TiO ₃	Li ⁺ ion conductor
A MnO _{3-δ}	Giant magnetoresistance effect

RE = rare earth; TM = transition metal.

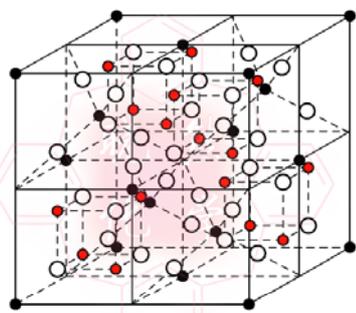
三氧化铼 (ReO₃) 和钨青铜

Na_xW_x^{VI}W_(1-x)^{VI}O₃ 结构



- ReO₃的结构和钙钛矿的结构很类似。ReO₆八面体形成三维网络，但结构中没有A位原子。WO₃也是这种结构。
- Na_xW_x^{VI}W_(1-x)^{VI}O₃中Na进入了部分的12配位的位置

尖晶石结构(AB_2O_4 , Spinel)



● Mg: $6/2 + 8/8 + 4 = 8$

● Al: $4 \times 4 = 16$

○ O: $4 \times 8 = 32$

- 许多复合氧化物、硫化物或卤化物，具有尖晶石型结构。尖晶石的化学通式： AB_2X_4 。最著名的尖晶石型化合物是 $MgAl_2O_4$ 。很多磁性材料具有这种结构。
- 尖晶石结构中的阴离子为立方密堆，标准Spinel结构，阳离子A占1/8的四面体空隙，B占1/2的八面体空隙。
 $A^{tet}B^{oct}_2O_4$
- 实际结构单胞由8个 AB_2O_4 组成
- 阳离子和阴离子的数量比：3:4，阳离子的电价和为+8，可有多种组合。

尖晶石结构(AB_2O_4 , Spinel)

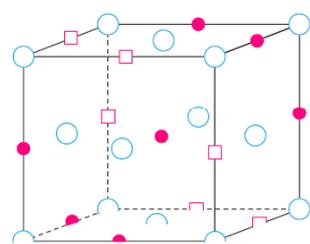
尖晶石 (AB_2X_4)的阳离子电价组合：

	2, 3	as in	$MgAl_2O_4$	} > 95% of spinels
	2, 4	as in	Mg_2TiO_4	
Oxides:	1, 3, 4	as in	$LiAlTiO_4$	
	1, 3	as in	$Li_{0.5}Al_{2.5}O_4$	
	1, 2, 5	as in	$LiNiVO_4$	
	1, 6	as in	Na_2WO_4	

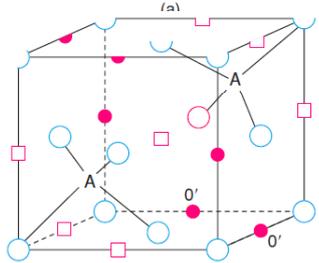
AB_2X_4 ($X = S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}$)有 AB_2O_4 类似的电价组合。

AB_2X_4 ($X = Cl^-, F^-, CN^-$) 电价组合仅有：1, 2组合。

尖晶石结构(AB_2O_4 , Spinel)

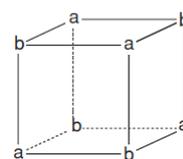


亚胞a:
八面体空隙间隔被占
四面体空

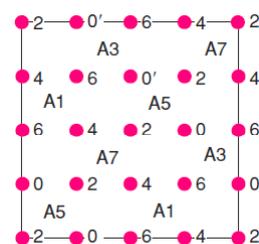


亚胞b:
八面体空隙间隔被占
四面体占1/4

empty (□) and occupied (●) octahedral sites.



亚胞的空间位置



阳离子位置投影图, A代表A离子的位置, 实心点代表B离子位置, 数字为c坐标, 为c/8的倍数

尖晶石结构(AB_2O_4 , Spinel)

- 标准尖晶石 AB_2O_4 (normal spinel) 结构: $A^{\text{tet}}B^{\text{oct}}_2O_4$
- 反尖晶石 (inverse spinel): B的一半在四面体位置, 另一半B和A在八面体位置, 即: $B^{\text{tet}}(A, B)^{\text{oct}}O_4$ (八面体位置的A、B随机分布)。
- 某些尖晶石化合物, 随着温度的变化, 其结构可以从标准尖晶石连续转变为反尖晶石。
- 无序尖晶石: $(B_\lambda A_{1-\lambda})^{\text{tet}}(A_\lambda B_{2-\lambda})^{\text{oct}}O_4$ 。 $\lambda=0$, 标准尖晶石; $\lambda=1$, 反尖晶石。 γ : degree of inversion.

尖晶石结构(AB_2O_4 , Spinel)

影响尖晶石结构(norm-, inverse-)的因素:

- 主要包括: 电价规则(高价高配位, 低价低配位), 阳离子尺寸效应(几何规则: $r_+/r_- \leq 0.4144$, 4配位; $r_+/r_- > 0.414$, 6配位), 以及晶体场稳定化能。
- 电价规则和离子尺寸效应往往相反(阳离子价态越高, 离子尺寸越小)。如果两者的作用近似抵消, 这时影响尖晶石 AB_2O_4 结构的主要因素是晶体场稳定能。

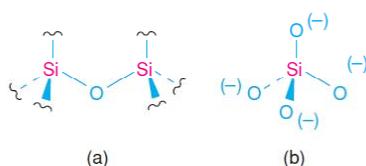
硅酸盐(Silicate)化合物的结构

- 硅酸盐是一类数量极大的矿物氧化物, 约占地壳总重量的80%。硅酸盐氧化物的结构纷繁多样, 有的非常复杂, 但结构的基本单元都有“ SiO_4 ”四面体。“ SiO_4 ”之间各种不同的连接方式, 确定了不同的硅酸盐化合物及结构特征。一些宝石和玉石属于硅酸盐类矿物: 祖母绿、黄玉、碧玺、石榴石、橄榄石等。
- 为陶瓷、玻璃、水泥等的主要原料。
- 另外, 在硅酸盐结晶化学中, Al具有特殊的作用。由于 Al^{3+} 和 Si^{4+} 有相近的离子尺寸, 因此, Al^{3+} 可以无序或有序地置换 Si^{4+} 形成“ AlO_4 ”四面体, 和硅氧四面体一起构成“硅铝酸盐”的结构骨干。在 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 的同时引入其他正离子, 以保持电中性。

硅酸盐(Silicate)化合物的结构

- 一般情况下，Si均在“SiO₄”四面体中，Si-O键长为1.60–1.64Å；“AlO₄”四面体的Al-O键长为1.72–1.77Å。
- “SiO₄”之间如有连接，一定是共点连接，且四面体的每个顶点最多只能由两个四面体公用，结构中“SiO₄”从不共棱或共面。

硅酸盐(Silicate)化合物的结构



Silicate anions with (a) bridging and (b) non-bridging oxygens.

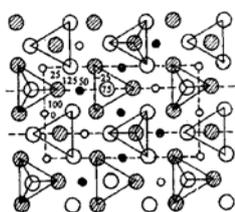
Table 1.27 Relation between chemical formula and silicate anion structure

Si:O ratio	Number of oxygens per Si		Type of silicate anion	Examples
	Bridging	Non-bridging		
1:4	0	4	Isolated SiO ₄ ⁴⁻	Mg ₂ SiO ₄ olivine, Li ₄ SiO ₄
1:3.5	1	3	Dimer Si ₂ O ₇ ²⁻	Ca ₃ Si ₂ O ₇ rankinite, Sc ₂ Si ₂ O ₇ thortveite
1:3	2	2	Chains (SiO ₃) _n ²ⁿ⁻	Na ₂ SiO ₃ , MgSiO ₃ pyroxene
			Rings, e.g. Si ₃ O ₉ ⁶⁻	CaSiO ₃ ^a , BaTiSi ₃ O ₉ benitoite
			Si ₆ O ₁₈ ¹²⁻	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈ beryl
1:2.5	3	1	Sheets (Si ₂ O ₅) _n ²ⁿ⁻	Na ₂ Si ₂ O ₅
1:2	4	0	3D framework	SiO ₂ ^b

^aCaSiO₃ is dimorphic. One polymorph has Si₃O₉⁶⁻ rings and the other has infinite (SiO₃)_n²ⁿ⁻ chains.

^bThe three main polymorphs of silica, quartz, tridymite and cristobalite, each have a different kind of 3D framework structure.

硅酸盐(Silicate)化合物的结构



● 代表 A 层氧离子在 25 高度
○ 代表 B 层氧离子在 75 高度
● 代表位于 50 高度的铁离子
○ 代表位于 0 高度的氧离子
在四面体中心未示出
图 2-15 云母晶体理想结构

岛状结构

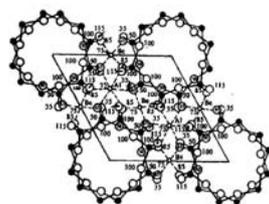


图 2-19 绿帘石晶体结构

组群状结构

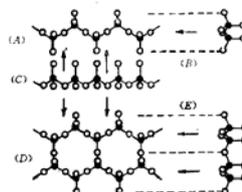


图 2-20 硅氧四面体构成的链

(A) 为单链 (D) 为双链

(B)(C)(E) 为不同观察方向的投影

单链和双链状结构

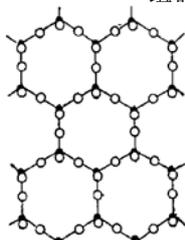


图 2-22 硅氧四面体层结构

层状结构

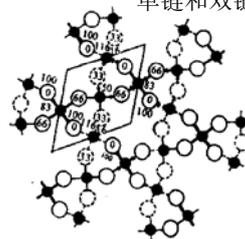


图 2-31 石英晶体结构

三维架状 (网络) 结构

陆佩文, 无机材料基础

第三节：影响离子化合物结构的因素

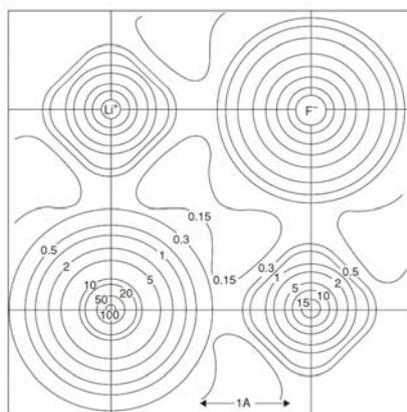
本节简要回顾影响离子化合物结构的因素。
内容主要包括：

- 1. 离子半径
- 2. 结晶化学中的若干原则（**Pauling** 规则）
- 3. 离子晶体的晶格能

离子半径

- 离子尺寸（半径）是影响离子晶体结构的重要因素之一。
- 离子半径定义：正负离子近似的认为球形，从原子核到离子周围电子密度最低或者零处（平衡位置）的距离。
- 定义离子半径的困难之处：
 - 离子在其他因素作用下（比如晶格存在着极化作用）不一定是球形对称
 - 离子键中存在着共价键成分，电子云存在重叠
 - 实验可以比较容易确定正负离子中心位置，但比较难确定电子云位置
- 目前存在着多套自洽的离子半径，比如Shannon 和Prewitt 离子半径，Pauling 离子半径和Goldschmidt 离子半径。
- 目前可以用X- 射线衍射分析技术直接测量分析电子云密度。

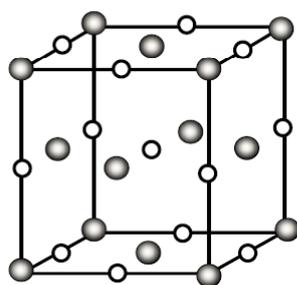
离子半径



LiF的电子密度图

- 离子基本上可以看成球形
- 靠近离子中心，电子云密度高，而球的外缘密度基本为零。
- 实际上很难确定离子的起点和终点
- 并非不可压缩，与配位数和环境相关
- 可以确定一个参考离子半径（实验方法），从而获得一整套离子半径，每一套离子半径是自洽的。

离子半径



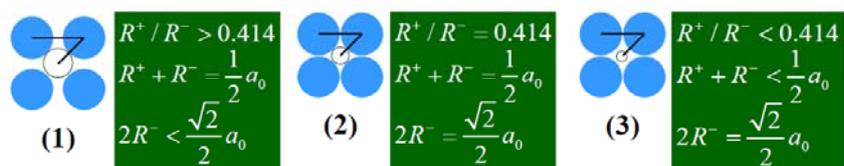
理想情况:

$$2R_- = \sqrt{2}(R_- + R_+)$$

$$R_+ = 0.414R_-$$

离子半径

- 原子失去电子成为正离子，由于有效核电荷增加，外层电子受到的引力增大，正离子半径变小。原子变成负离子的情况刚相反，即负离子半径较大。
- 在NaCl型结构中，正、负离子作为半径不同(R^+ 和 R^-)的两种圆球堆积成晶格常数为 a_0 的晶体，由于 R^+/R^- 的比值不同,有下列三种情况:



- 显然，可以根据 (2) 或 (3)，以及XRD确定的NaCl型晶体的点阵常数 a_0 ，引出负离子的半径 R^- ，然后在根据情况 (1) 或 (2) 引出正离子的半径 R^+ 。

哥希密特离子半径(Goldschmidt's ionic radii)

- 历史：基本想法最早有兰德 (Langde) 于1920年提出。由LiI出发，得到 I^- 离子半径为 2.13\AA ，并进一步获得 $Br^- = 1.88\text{\AA}$ ， $Cl^- = 1.72\text{\AA}$ ， $F^- = 1.32\text{\AA}$ ，进而得到碱金属离子的半径。后又经布拉格 (Bragg) 和哥希密特(Goldschmidt) 等发展、完善。
- Goldschmidt离子半径数据与现在公认的数据基本一致 (仅相差百分之几 \AA)

部分离子的哥希密特半径 (Å)

*以NaCl-型结构、CN=6为标准，以
R(F⁻)=1.33Å和R(O²⁻)=1.32Å为起点（起点
不同，结果略有差别）。《结构化学》，何
福成，262

Li⁺ Be²⁺
0.78 0.34

Na⁺ Mg²⁺
0.98 0.78

K⁺ Ca²⁺ Sc³⁺ Ti⁴⁺ V⁵⁺ Cr⁶⁺ Mn^{4+/2+} Fe^{2+/3+} Co²⁺ Ni²⁺ Cu¹⁺ Zn²⁺
1.33 1.06 0.83 0.64 0.4 0.4 0.52/0.91 0.83/0.67 0.82 0.78 0.96 0.83

Rb⁺ Sr²⁺ Y³⁺ Zr⁴⁺ Nb⁵⁺ Mo⁶⁺ Tc Ru⁴⁺ Rh³⁺ Pd Ag¹⁺ Cd²⁺
1.49 1.27 1.06 0.87 0.69 0.68 0.65 0.68 1.13 1.03

Cs⁺ Ba²⁺ La³⁺ Hf⁴⁺ Ta⁵⁺ W⁶⁺ Re⁴⁺ Os⁴⁺ Ir⁴⁺ Au¹⁺ Hg²⁺
1.65 1.43 1.22 0.86 0.69 0.68 0.68 0.68 0.66 1.37 1.12
Lu³⁺ 0.99

C⁴⁺ O²⁻ F⁻
<0.2 1.32 1.33

Si⁴⁺ S^{2-/6+} Cl¹⁻
0.57 1.74/0.34 1.81

Ge⁴⁺ Se^{2-/6+} Br¹⁻
0.44 1.91/0.35 1.96

Sn⁴⁺ Te²⁻ I¹⁻
0.74 2.11 2.20

Pb⁴⁺
0.84

鲍林离子半径(ionic radii of Pauling)

- 鲍林从另一角度研究离子半径。认为离子的大小取决于外层电子分布，对于相同价数的离子，它们的离子半径与有效核电荷数成反比。即：

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

式中， R_1 ：离子半径； C_n ：由外层电子的主量子数决定的常数； Z ：原子序数； σ 是与离子的外层电子结构有关的屏蔽系数； $(Z - \sigma)$ 表示有效核电荷数。

鲍林离子半径(ionic radii of Pauling)

- 对于NaF结构中的Na⁺和F⁻离子，均具有Ne型电子结构，故式中的C_n相等，Na⁺和F⁻离子的屏蔽系数σ可理论计算(原子物理或结构化学知识)。因此：

$$\frac{R(\text{Na}^+)}{R(\text{F}^-)} = \frac{\left(\frac{C_n}{Z-\sigma}\right)_{\text{F}^-}}{\left(\frac{C_n}{Z-\sigma}\right)_{\text{Na}^+}} \quad \sigma = 4.52$$

- 又根据NaF的结构分析(XRD)数据得到NaCl型NaF晶体中Na⁺和F⁻间的距离(2.31Å)。这样，根据下式即可求出：R(Na⁺)和R(F⁻)

$$R_{\text{Na}^+} + R_{\text{F}^-} = 2.31$$

$$R(\text{Na}^+) = 0.95\text{Å}, \quad R(\text{F}^-) = 1.36\text{Å}$$

部分Pauling离子半径 (Å)* :

*以NaCl-型结构 (CN=6) 为标准。

《结构化学》，何福成，(附录2)

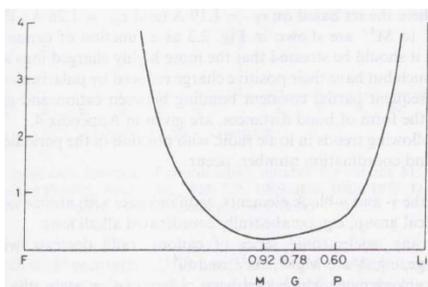
					B ³⁺	C ⁴⁺	N ⁵⁺	O ²⁻	F ¹⁻						
					0.20	0.15	0.11	1.40	1.36						
					Al ³⁺	Si ⁴⁺	P ⁵⁺	S ^{2-/6+}	Cl ¹⁻						
					0.50	0.41	0.34	1.84,0.29	1.81						
					Zn ²⁺	Ga ³⁺	Ge ⁴⁺	As ⁵⁺	Se ^{2-/6+}	Br ¹⁻					
					0.74	0.62	0.53	0.47	1.98,0.42	1.95					
					Cd ²⁺	In ²⁺	Sn ^{2,4+}	Sb ⁵⁺	Te ^{2-/6+}	I ¹⁻					
					0.97	0.81	1.12,0.71	0.62	2.21,0.56	2.16					
					Hg ²⁺	Tl ²⁺	Pb ^{2,4+}	Bj ^{3,5+1}							
					1.10	0.95		20,0.74							
					K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Tl ^{2/4+}	V ^{3,5+}	Cr ^{3,6+}	Mn ^{2,7+}	Fe ^{2,3+}	Co ^{2,3+}	Ni ^{2,3+}	Cu ^{1,2+}
					1.33	0.99	0.81	0.9/0.68	0.74,0.59	0.69,0.52	0.80,0.46	0.76,0.64	0.74,0.63	0.72,0.62	0.96,0.60
					Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺	Nb ⁵⁺	Mo ^{4,6+}	Tc	Ru ^{3,4+}	Rh ²⁺	Pd	Ag ¹⁺
					1.48	1.13	0.93	0.80	0.70	0.68,0.62		0.69,0.67	0.86		1.26
					Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺	Hf ⁴⁺	Ta ⁵⁺	W ^{4,6+}	Re	Os ⁴⁺	Ir ⁴⁺		Au ¹⁺
					1.69	1.35	1.15	0.81	0.73	0.64,0.68		0.69	0.66		1.37
							Lu ³⁺								
							0.93								

香农(Shannon)和 普鲁伊特 (Prewitt)离子半径

- Shannon & Prewitt 编辑给出了两套离子半径数据（1969-1970年）。一套是以 $R_{O^{2-}} = 1.40\text{\AA}$ （CN=6）为标准，与Pauling和Goldschmidt的相似；另一套与X-射线电子密度测量结果相联系，并以 $R_{F^-} = 1.19\text{\AA}$ （或 $R_{O^{2-}} = 1.26\text{\AA}$ ）为标准（CN=6）。

不同离子半径的差异

NaCl-型LiF结构中，电子分布密度与 Li^+ （ F^- ）离子距离的关系：

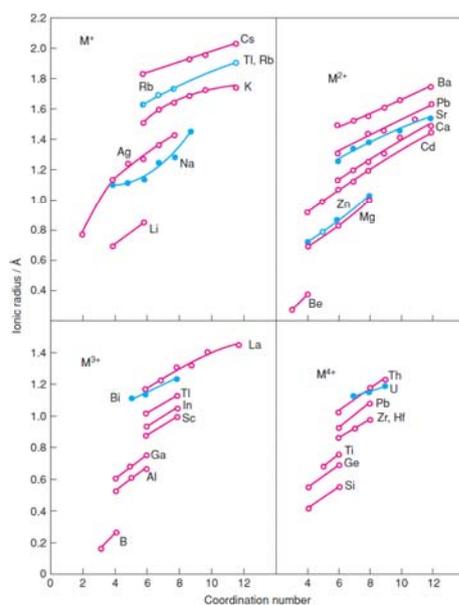


1. 电子分布密度最小处对应的 Li^+ 离子半径：**0.92Å**
Goldschmidt半径：**0.78Å**
Pauling半径：**0.60Å**
2. 三套离子半径都在最低电子密度区。
3. 即使是实测，有时也很难准确确定离子半径。

Goldschmidt、Pauling、Shannon & Prewitt 阳离子半径 (CN=6) 数据比较:

离子:	Li ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Cr ³⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺
Goldschmidt:	0.78	1.43	1.06	0.40	0.57	0.83
Pauling:	0.60	1.35	0.99	0.52	0.50	0.76
S & P:	0.74	1.36	1.00	0.30	0.52	0.78

Li⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Fe²⁺等, 三套数据相比较:
G > S&P > P。但Cr³⁺不是这样的顺序。



离子半径与配位数相关

Figure 3.3 Ionic radii as a function of coordination number for cations M⁺ to M⁴⁺. Data based on r₁₋ = 1.19 Å and r₀₂₋ = 1.26 Å. Reproduced with permission from Shannon and Prewitt, Acta Cryst., B25, 925, © 1970 International Union of Crystallography.

Some typical bond lengths to oxygen (A) and coordination numbers* (* Shannon and Prewitt, *Acta cryst.*, **B25**, 925, 1969; **B26**, 1046, 1970.) :

Al-O(4)1.79; Al-O(6)1.93	Ce(III)-O(9)2.55; Ce(IV)-O(8)2.3
Am(III)-O(6)2.40; Am(IV)-O(6)2.35	Cl(V)-O(3)1.52; Cl(VII)-O(4)1.60
As(V)-O(4)1.74; As(V)-O(6)1.90	Cr(III)-O(6)2.02; Cr(VI)-O(4)1.70
Ba-O(6)2.76; Ba-O(12)3.00	Co(II)-O(6)2.05 to 2.14;
Bk(III)-O(6)2.36; Bk(IV)-O(8)2.33	Co(III)-O(6)1.93 to 2.01
Be(III)-O(3)1.57; Be-O(4)1.67	Cu(I)-O(2)1.86; Cu(II)-O(6)1.97
Bi(III)-O(6)2.42; Be-O(4)1.67	Cm(III)-O(^)2.38; Cm(IV)-o(8)2.3
B-O(3)1.42; B-O(4)1.52	Dy(III)-O(6)2.31
Br(VII)-O(4)1.66	Er*III)-O(6)2.29
Cd(-O(4)2.19; Cd-O(6)2.35	Eu(III)-O(6)2.35; Eu(III)-O(7)2.4
Cs-O(*)3.22; Cs-O(12)3.30	Gd-O(7)2.44
Ca-O(6)2.40; Ca-O(8)2.47	Ga-O(\$)1.87; Ga-O(6)2.00
Cf-O(6)2.35	Ge-O(4)1.79; Ge-O(6)1.94
	Au(III)-O(4)2.10

关于离子半径

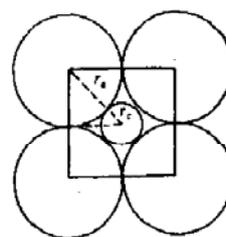
- 目前常用有多套离子半径数据，比如Goldschmidt几何离子半径，Pauling 离子半径和香农(Shannon)和普鲁伊特(Prewitt)半径，每一套数据是自洽的，但不同来源的数据不能混用。讨论某一具体问题，只能引用同一套离子半径数据，同时还应注明出处。
- 一般数据表所给离子半径数值，为6配位数离子半径，Goldschmidt几何离子半径和Pauling 离子半径又以NaCl型结构为基准。当实际问题CN≠6，离子半径一定要做相应修正。

CN	12	8	6	4
Coefficient	1.12	1.03	1	0.94

何福城，《结构化学》，p263-表3-9-8

鲍林结晶化学规则(Pauling's rules)

- 第一规则（堆积规则）：“在正离子的周围形成一个负离子多面体，正、负离子之间的距离取决于正、负离子的半径之和，配位数取决于正、负离子的半径之比。
- 当阴阳离子正好接触时，决定了阴阳离子半径比 (r_c/r_a) 的下限。
- 当 r_c/r_a 增大时，结构被撑开，有进一步增大配位数的趋势



配位数为六的阴阳离子半径比的计算

鲍林结晶化学规则(Pauling's rules)

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) 截顶的两个三方双性的菱形 (六方最紧密堆积)
实例				闪锌矿 β -ZnS	石盐 NaCl	萤石 CaF_2	自然金 Au 自然银 Os

① r_c 和 r_a 分别代表阳离子和阴离子的半径

一般情况符合上述规则，但存在例外

- 当阴离子不是密堆时，可能存在5, 7, 9, 11等配位
- 当离子半径比在临界值附近，比较难以预测，比如铝原子与氧原子既可以形成四面体也可形成八面体

鲍林结晶化学规则(Pauling's rules)

第二规则（电价规则）：

在一稳定的离子晶体结构中，每一负离子（或正离子）的电价等于（或近似等于，偏差 $< 1/6$ ）邻近正离子（或负离子）与该负（或正）离子静电键强度(electrostatic bond strength, *eb*s) 总和。

$$|Z_i| = \sum M_j s_{ij} \quad s_{ij} = \frac{m_j}{n_j}$$

式中： Z_i ，中心负离子的价数； M_j ，中心负离子的最近邻正离子数（配位数，coordination number, CN）； s_{ij} ，中心负离子与最近邻正离子之间的键强； m_j ，(j)正离子的价数； n_j ，(j)正离子的最近邻负离子数（配位数）。

鲍林结晶化学规则(Pauling's rules)

- 第二规则举例：

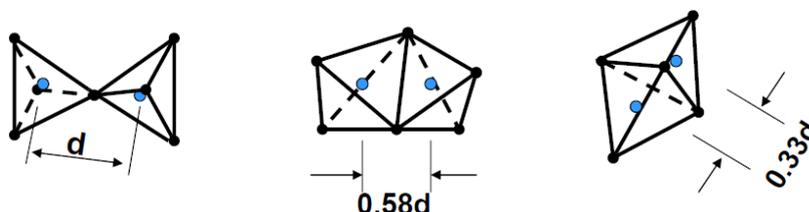
CaF_2 的Ca为8配位，Ca-F键的静电键强度为 $2/8=1/4$ ，根据第二规则，氟离子的配位数为 $1/(1/4)=4$

镁橄榄石(Mg_2SiO_4 ， Si^{4+} 离子填 $1/8$ 的四面体空隙， Mg^{2+} 离子填 $1/2$ 的八面体空隙，计算氧离子的配位数。

ZrSiO_4 中Zr是8配位，Si是4配位，计算氧离子的配位数。

鲍林结晶化学规则(Pauling's rules)

- 鲍林第三规则：“在配位结构中，配位体之间不倾向于公用棱，特别不倾向于公用面。配位体公用棱，特别是公用面，会降低结构的稳定性，对于高价正离子的低配位多面体，这一效应特别巨大。”
- 一个典型的例子是SiO₄四面体间只共顶连接

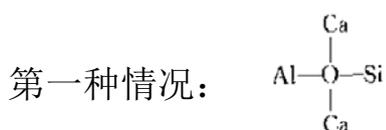


鲍林结晶化学规则(Pauling's rules)

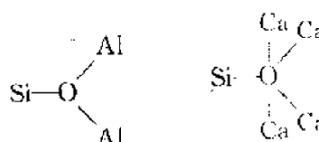
- 鲍林第四规则：“在含有一种以上正离子的晶体中，高电价、低配位的那些正离子相互倾向于不共有配位多面体的几何元素。”
- 第三规则的延伸。共有集合元素是指共顶，共棱或共面。在存在多种阳离子的晶体中，高价、低配位的阳离子多面体尽可能不相连，由其他配位多面体隔开，或至多以共顶方式相连。比如钙钛矿结构

鲍林结晶化学规则(Pauling's rules)

- 鲍林第五规则（吝啬或节省原则）：“晶体中实质不同的结构组成的种数，一般趋向为数最小。”
- 比如 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ，Ca，Al，Si的配位数分别为8，6，4，那么氧离子是怎样配位的？



第二种情况：两种配位体共存



第一种是实际的配位方式

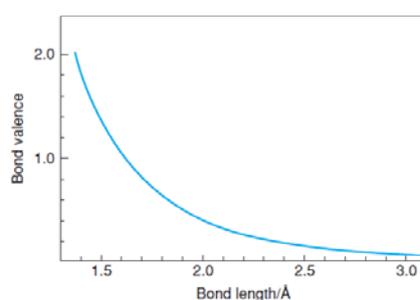
鲍林第二规则的应用扩展

- 第二规则中的静电键强度的定义主要基于离子晶体，但不适用于具有共价键性质的物质。
- 如果将第二规则中静电键强度推广到键价（bond valence），那么阴离子的价数等于相邻原子键价之和，即：

$$V_i = \sum_j b_{ij}$$

- 键价可以通过确定原子的价态以及实验确定的键长经验地确定。
- 推广后的第二规则的优势：对一些畸变的晶体结构，其键长可能不一样，如果计算静电键强度比较困难（计算平均值），但如果使用键价的定义，可以定义不同键长的化学键的键价，使用鲍林规则。

鲍林第二规则的应用扩展



$$s_{ij} = (R_0 / R)^N$$

键长

Figure 3.8 Bond valence–bond length universal correlation curve for bonds between oxygen and second row atoms: Na, Mg, Al, Si, P and S. Reproduced with permission from Brown, *Chem. Soc. Rev.*, 7(3), 359, © 1978 Royal Society of Chemistry.

鲍林第二规则的应用扩展

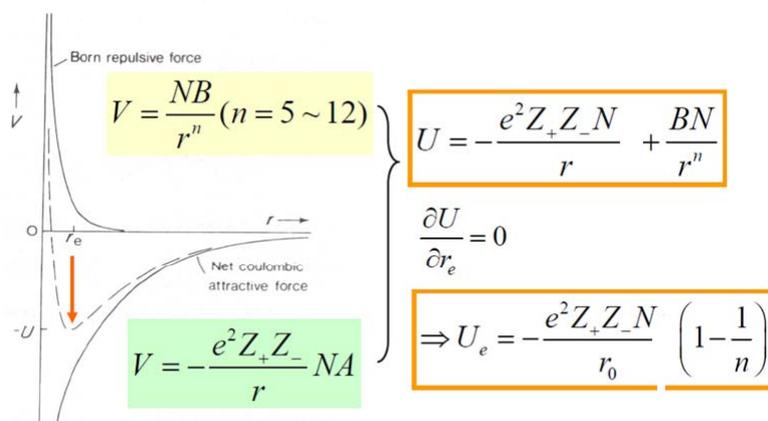
- 可以利用第二规则确定提出的结构的正确性：阴离子的价数等于相邻原子键价之和的规则适用于结构中所有原子（误差在百分之几）。
- 确定氢原子的位置：无法用X-ray确定氢原子位置，可以利用上述规则，找到与规则差距比较大的原子，氢原子可能连结在该原子上。
- 在铝硅酸盐中，X-ray无法区分铝和硅，可以利用上述规则确定晶体结构，因为在同样配位数的情况下，两种原子的键价是不同的。比如，四面体配位，Si-O键价为1，而铝为0.75。

离子晶体的点阵能

- 离子晶体可以看作是点电荷的三维规则排列，静电引力把正、负点电荷结合在一起。
- 晶体点阵能 U ：由气态的正离子和负离子生成一摩尔离子晶体所释放出的能量。
- 晶体点阵能可由波恩（Born）和哈伯（Haber）热化学循环计算，或由静电理论模型计算。

离子晶体的点阵能

- 点阵能的静电理论模型



离子晶体的点阵能

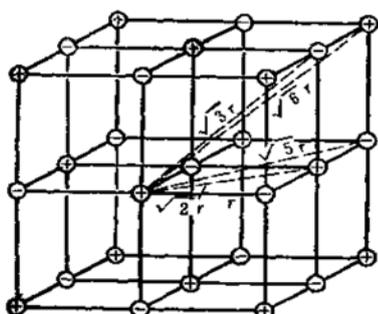


图2-3 氯化钠的晶体结构

许多对 Na^+ 和 Cl^- 离子互相结合成 NaCl 晶体点阵时的情况：

$$U = NZ^+Z^-e^2\left(1 - \frac{1}{n}\right)\left(\frac{6}{r_0} - \frac{12}{\sqrt{2}r_0} + \frac{8}{\sqrt{3}r_0} - \frac{6}{\sqrt{4}r_0} + \frac{24}{\sqrt{5}r_0} - \dots\right)$$

$$A = \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots\right)$$

A 叫马德隆常数，它是一个无量纲的结构特性常数，它只决定于晶体点阵的几何因素，而与离子的半径和电荷无关

离子晶体的点阵能

玻尔-兰德方程：
$$U_e = -\frac{e^2 Z_+ Z_- N A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

- N ，阿弗加德罗常数； A ，仅与晶体结构有关的马德隆常数。 n ，是与离子电子结构相关的玻尔排斥常数。对应于 He , Ne , Ar , Kr 和 Xe 型电子结构的离子， n 分别为5, 7, 9, 10, 12。若正、负离子的 n 不等，取平均值（或加权平均值）
- 卡普斯廷斯基提出的点阵能估算公式：

$$U = \frac{125200\nu Z^+ Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{34.5}{r_0}\right)$$

其中 ν 是每“分子”中的离子数， r_0 为正负离子半径之和。

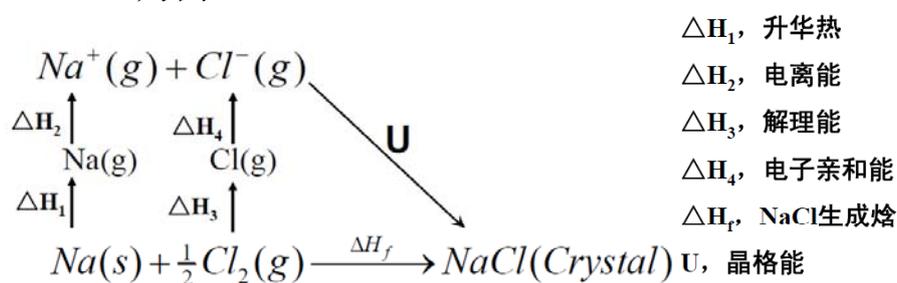
- 在未知晶体结构时，可用卡普斯廷斯基提出的点阵能公式估算。

点阵能的实验确定

- 对于MX晶体，点阵能可看作有1mol气态的 M^{z+} 和 X^{z-} 生成1mol的MX晶体时，释放的能量。但在实验上直接测量比较困难。
- 目前采用波尔-哈伯（Born-Haber）循环，利用已知的实验热力学数据，间接求得晶体的点阵能。
- 主要依据盖斯(Hess)定律:化学反应的热效应只与起始和终止了状态有关，与变化途径无关。

离子晶体的点阵能

- 由波恩(Born)-哈伯(Haber)循环计算点阵能，以NaCl为例：



根据盖斯定律 (Hess' Law):

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + U$$

离子晶体的点阵能

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + U$$

- 利用波恩 (Born)-哈伯 (Haber) 循环，如果上式中有一个未知，可以求出这个未知量，比如电子亲和能一般比较难以测量，可以这个方法得到。
- 预测未知化合物的稳定性。如果晶格能为正，不稳定。
- 根据上式，可由实验测量的热化学数据，计算晶格能，也可以根据XRD测量的结构，由静电理论模型计算 U_{theo} ，两者的不同可以作为存在非离子键的证据。

Table 3.8 Lattice energies (kJ mol^{-1}) of Group I halides

Compound	U_{calc}	$U_{\text{Born-Haber}}$	ΔU
AgF	-920	-953	33
AgCl	-832	-903	71
AgBr	-815	-895	80
AgI	-777	-882	105

本章的知识要点

- 晶体结构的一些基本知识（晶格、晶胞、布拉菲格子、对称操作、晶体结构和晶系）
- 描述晶体结构的方法，密堆（立方和六方）
- 一些典型的晶体结构
- 离子半径
- 鲍林晶体化学规则
- 晶体的点阵能

上次课小结

- 晶格+基元=晶体结构
- 晶胞: 反映晶体对称性的最小重复单位。晶面指数、方向等相关知识可参考West的固体化学课本。
- 对称要素: 对称中心, 旋转轴、对称面、旋转反伸轴, 螺旋轴, 滑移面, 32种点群和230种空间群
- 七大晶系和14种布拉菲格子
- 描述晶体结构的方式: 坐标, 密堆, 和配位多面体
- 立方密堆和六方密堆

已知下列NaCl-型晶体的点阵常数 (XRD) 为:
MgO, 4.21Å; MnO, 4.44Å; CaO, 4.80Å;
MgS, 5.19Å; MnS, 5.21Å; CaS, 5.68Å。请
计算NaCl-型结构中Ca²⁺和O²⁻的 Goldschmidt
离子半径。

练习： 已知下列NaCl-型晶体的点阵常数（XRD）：MgO, 4.21Å; MnO, 4.44Å; CaO, 4.80Å; MgS, 5.19Å; MnS, 5.21Å; CaS, 5.68Å。请计算NaCl-型结构中Ca²⁺和O²⁻的 Goldschmidt 离子半径。

➤ 由CaO的点阵常数5.68Å（正，负离子接触）得，

$$R(\text{Ca}^{2+}) + R(\text{O}^{2-}) = \frac{1}{2}a_0 = 2.40 \Rightarrow R(\text{O}^{2-}) = 1.40\text{Å}$$

➤ 又根据MgS→MnS→CaS的点阵常数变化，MgS和MnS的点阵常数几乎相等可以判断，Mn不能将MnS结构中的S-S负离子撑开，即MnS结构中的S-S负离子接触。所以

$$2R(\text{S}^{2-}) = \frac{\sqrt{2}}{2}a_0 = 3.68\text{Å} \Rightarrow R(\text{S}^{2-}) = 1.84\text{Å}$$

➤ 又根据MgS→MnS→CaS的点阵常数变化，CaS结构中的Ca²⁺正离子和S²⁻负离子肯定是接触的，所以

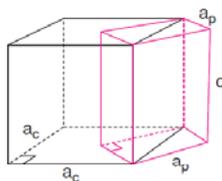
$$R(\text{Ca}^{2+}) + R(\text{S}^{2-}) = \frac{1}{2}a_0 = 2.84\text{Å} \Rightarrow R(\text{Ca}^{2+}) = 1.00\text{Å}$$

- How many lattice points are there in (a) a primitive lattice, (b) a body centred lattice, (c) a C-centred lattice, (d) a face centred lattice?

- In the table of crystal systems, only certain unit cell–lattice type combinations (i.e. Bravais lattices) are possible. Suggest reasons why the following are not included: (a) C-centred cubic, (b) F-centred tetragonal and (c) C-centred tetragonal

- a) A C-centred lattice has no 3-fold rotation axes; if the unit cell is geometrically cubic, the true symmetry would be tetragonal.
- b) It is always possible to draw a I-centred tetragonal cell with half the volume of the F-centred cell and for which $a(\text{I-centred}) = \sqrt{2}a/2(\text{F-centred})$; see Fig. 1.7(a).
- c) It is always possible to draw a P tetragonal cell with half the volume of the C-centred tetragonal cell. Again, $a(\text{P}) = \sqrt{2}a/2(\text{C-centred})$.

See Fig. S5 showing how a C-centred tetragonal cell can be redefined as a smaller primitive cell or how an F-centred tetragonal cell can be redefined as a smaller I-centred cell.



- Show that the packing density of a *bcc* arrangement of spheres is 0.6802.



$$\begin{aligned} r &= a\sqrt{3}/4; \text{ also } Z = 2 \therefore D = \frac{\text{sphere volume}}{\frac{1}{2}(\text{unit cell volume})} \\ &= \frac{1.33\pi r^3}{0.5a^3} = \frac{1.33\pi r^3}{0.5\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} = 0.6802 \end{aligned}$$

Identify the following cubic structure types from the information on atomic coordinates:

- (i) MX: M: $1/2\ 00, 0\ 1/2\ 0, 00\ 1/2, 1/2\ 1/2\ 1/2$;
X: $000, 1/2\ 1/2\ 0, 1/2\ 0\ 1/2, 0\ 1/2\ 1/2$
- (ii) MX: M: $1/4\ 1/4\ 1/4, 3/4\ 3/4\ 1/4, 1/4\ 3/4\ 3/4, 3/4\ 1/4\ 3/4$;
X: $000, 1/2\ 1/2\ 0, 1/2\ 0\ 1/2, 0\ 1/2\ 1/2$
- (iii) MX: M: $1/2\ 1/2\ 1/2$;
X: 000
- (iv) MX₂: M: $000, 1/2\ 1/2\ 0, 1/2\ 0\ 1/2, 0\ 1/2\ 1/2$;
X: $1/4\ 1/4\ 1/4, 1/4\ 1/4\ 3/4, 1/4\ 3/4\ 1/4, 3/4\ 1/4\ 1/4, 1/4\ 3/4\ 3/4, 3/4\ 1/4\ 3/4, 3/4\ 3/4\ 1/4, 3/4\ 3/4\ 3/4$
- (v) MX₃: M: 000 ;
X: $1/2\ 00, 0\ 1/2\ 0, 00\ 1/2$
- (vi) AMX₃: A: $1/2\ 1/2\ 1/2$;
M: 000 ;
X: $1/2\ 00, 0\ 1/2\ 0, 00\ 1/2$

i) rock salt, ii) zinc blende, iii) CsCl, iv) antifluorite, v) ReO₃, vi) perovskite.

MgO has the rock salt structure, $a = 4.213\ \text{\AA}$. Calculate the Mg–O bond length. Assuming the oxide ion radius is $1.26\ \text{\AA}$, what is the radius of Mg²⁺? Are the oxide ions in contact?

$$\begin{aligned} \text{Mg-O} &= a/2 = 2.107\ \text{\AA} \\ r_{\text{Mg}} &= 2.107 - r_{\text{O}} = 0.847\ \text{\AA} \\ \text{O-O} &= \frac{1}{2}(a^2 + a^2)^{1/2} = 2.979\ \text{\AA} \\ 2r_{\text{O}} &= 2 \times 1.26\ \text{\AA} = 2.52\ \text{\AA} \end{aligned}$$

Therefore, the oxide ions are not in contact and the structure is eutectic *cp*.

25、(1)画出 O^{2-} 作面心立方堆积时，各四面体空隙和八面体空隙的所在位置(以一个晶胞为结构基元表示出来)。

(2)计算四面体空隙数、八面体空隙数与 O^{2-} 数之比。

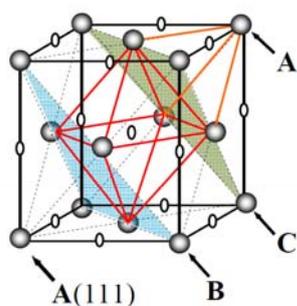
(3)根据电价规则，在下面情况下，空隙内各需填入何种价数的阳离子，并对每一种结构举出一个例子。

(a) 所有四面体空隙位置均填满；

(b) 所有八面体空隙位置均填满；

(c) 填满一半四面体空隙位置；

(d) 填满一半八面体空隙位置。



4个八面体空隙 $(0, 0, \frac{1}{2})$,
8个四面体空隙 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

(2) 四面体空隙数/ O^{2-} 数=2:1，八面体空隙数/ O^{2-} 数=1:1；

(3) (a) CN=4, $z^+/4 \times 8 = 2$, $z^+ = 1$, Na_2O , Li_2O ; (b) CN=6, $z^+/6 \times 6 = 2$, $z^+ = 2$, FeO , MnO ; (c) CN=4, $z^+/4 \times 4 = 2$, $z^+ = 4$, ZnS , SiC ; (d) CN=6, $z^+/6 \times 3 = 2$, $z^+ = 4$, MnO_2 .