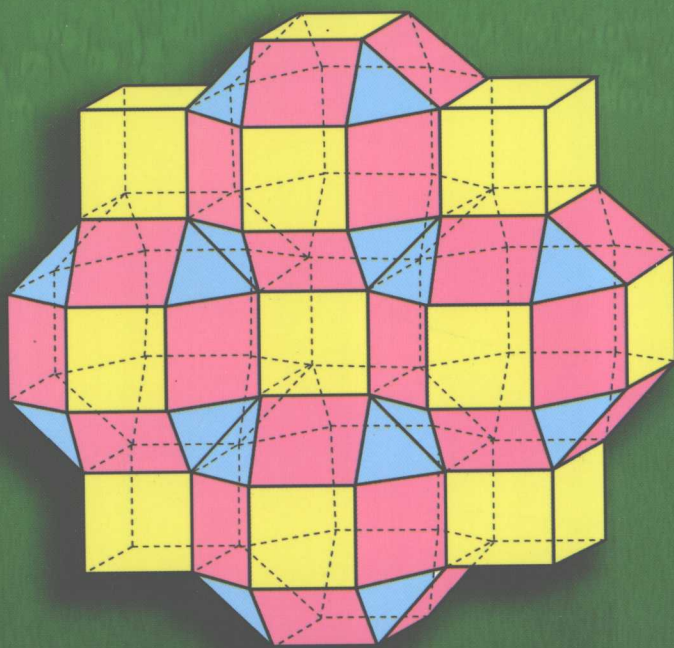


— POLYHEDRA IN CHEMISTRY —

化学中的多面体

● 周公度 著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

POLYHEDRA IN CHEMISTRY

化学中的多面体

周公度 著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书将化学中的结构化学和数学中的几何学结合在一起,用多面体几何学了解分子和晶体中原子排布的规律性和图像。以几何学中对多面体的分类为依据,由简到繁、由浅入深,由基础的内容到化学学科前沿的新进展,用作者提出的计算多面体骨架键价数的方法,分析原子间的成键情况,同时以数百幅精美的结构图形引导读者将二维结构扩展到三维空间,分析多面体结构中原子间所形成的化学键,探讨分子和晶体的结构、性质和应用的关系,提高认识水平。

本书可作学习无机化学和结构化学的参考书,也可供相关科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学中的多面体/周公度著. —北京:北京大学出版社,2009.6
ISBN 978-7-301-09214-9

I. 化… II. 周… III. 结构化学 IV. O641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 083207 号

书 名: 化学中的多面体

著作责任者: 周公度 著

责任编辑: 郑月娥

封面设计: 张 虹

标准书号: ISBN 978-7-301-09214-9/O · 0655

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> 电子信箱: zye@pup.pku.edu.cn

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752038 出版部 62754962

印 刷 者: 北京大学印刷厂

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 14.75 印张 360 千字

2009 年 6 月第 1 版 2009 年 6 月第 1 次印刷

印 数: 1~4000 册

定 价: 29.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: (010)62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

前言

我和多面体结缘已超过半个世纪。早在 20 世纪 50 年代中期,我曾参加制作教学和科研用的上百件晶体结构和分子结构的模型,糊制课堂展示用的晶体外形多面体,通过这些工作使我对多面体有了实际的认识。60 年代初,我依靠多面体的知识及晶体的空间对称性,利用非常有限的衍射数据,较完美地测定出 $\text{Ag}(\text{Ag}_5\text{O}_8)\text{NO}_3$ 的晶体结构,阐明它的化学性质和物理性质,大大地增加了我对多面体的兴趣。70 年代起,我主讲结构化学基础课时,较深入地探讨圆球密堆积中的配位多面体,探讨其中空隙多面体的分布和连接方式,阐述金属和离子化合物的结构和性质,获得较好的教学效果。80 年代,我利用文献中对各种多面体骨架的价电子数目、相关结构的理论解释,以及所积累的数据,提出计算多面体骨架键价数的公式,用于硼烷及金属原子簇化合物的键价和化学键,较好地阐明原子簇化合物的结构、性能和应用。80 年代后期以来的 20 年间,我应香港中文大学麦松威教授和李伟基教授的邀请,十多次访问香港,共同编写了《现代化学的晶体学》和《高等无机结构化学》。在这过程中,对各类化合物结构中存在的多面体及原子间化学键有了较系统的了解和归纳,我们还进一步探讨研究了各种原子簇化合物多面体骨架的空间结构、键价数、化学键和它们性质间的联系,并在国内外出版的书籍中加以介绍。在这期间,化学领域中出现的球碳及其化合物、合金、主族元素和过渡金属元素簇合物等多面体结构不断涌现,使我对结构化学和多面体几何学间的联系深感兴趣。我和多面体的缘份也进一步加深。

上述这些缘份,使我萌发了写作本书的意愿,将我长期以来所得的心得体会,加以归纳整理,为学习化学特别是结构化学写一本参考教材。希望它有助于读者在学习化学时将纸面上的二维结构知识,扩展到三维空间,加深对结构和性能的理解,也希望它在读者的科研工作中起到启迪思维作用,更深入有效地提高对所研究的化合物的结构、性能和应用之间关系的认识。

在本书出版之际,作者深切地感谢北京大学化学学院和香港中文大学化学系的同仁长期对我的关怀与帮助,使我能在这两块肥沃的宝地上耕耘写作。感谢中山大学施开良教授审阅本书书稿,并提供宝贵意见。感谢郑月娥同志细致的编辑加工。

在化学科学的汪洋大海中,本书的一孔之见,难免有所偏颇和差错,恳请读者不吝指正。

周公度

2009 年 3 月于北京大学中关园

目 录

第 1 章 绪言	(1)
第 2 章 多面体几何学	(5)
2.1 多面体概述	(5)
2.2 多边形面	(6)
2.2.1 正多边形面的几何学	(6)
2.2.2 多面体的面角	(8)
2.2.3 五边形面和五行说	(8)
2.3 正多面体	(9)
2.3.1 正多面体概念	(9)
2.3.2 正多面体的几何参数和对称性	(10)
2.3.3 正多面体的几何尺度	(14)
2.3.4 正多面体间的对偶关系	(15)
2.3.5 正多面体相互间的关系	(16)
2.4 半正多面体(Ⅰ)	(18)
2.4.1 阿基米德多面体	(18)
2.4.2 棱柱体和反棱柱体	(22)
2.4.3 由正多面体切角形成的多面体	(23)
2.5 半正多面体(Ⅱ)	(25)
2.5.1 三角多面体	(25)
2.5.2 其他半正多面体	(26)
2.6 半正多面体(Ⅰ)的对偶多面体	(27)
2.6.1 阿基米德多面体的对偶多面体	(27)
2.6.2 棱柱体和反棱柱体的对偶多面体	(30)
2.7 多面体模型的制作	(31)
参考文献	(34)
第 3 章 化学中的四面体	(35)
3.1 概述	(35)
3.2 主族元素及其化合物结构中的四面体	(36)
3.2.1 AX_4 四面体形分子和离子	(36)
3.2.2 主族元素裸四面体原子簇的结构	(39)
3.2.3 主族元素四面体原子簇化合物的结构	(40)
3.3 过渡金属元素化合物结构中的四面体	(42)
3.3.1 MX_4 四面体形分子和离子	(42)
3.3.2 过渡金属四面体原子簇化合物的结构	(43)

3.3.3 $\text{Ni}_4[\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]_7$ 的催化性能	(45)
3.4 晶体结构中的四面体	(46)
3.4.1 球形原子密堆积结构中的四面体	(46)
3.4.2 金刚石晶体结构中的四面体	(47)
3.4.3 硫化锌晶体结构中的四面体	(48)
3.4.4 萤石结构中的四面体	(49)
3.4.5 MgCu_2 结构中的四面体	(50)
3.5 硅酸盐结构中的四面体	(51)
3.5.1 硅酸盐结构遵循的一般规则	(51)
3.5.2 寡聚线形硅酸盐	(52)
3.5.3 寡聚环形硅酸盐	(53)
3.5.4 链形硅酸盐	(55)
3.5.5 层型硅酸盐	(59)
3.5.6 硅石中的四面体	(62)
3.5.7 骨架型硅酸盐	(63)
参考文献	(64)
第 4 章 化学中的八面体	(65)
4.1 八面体结构在化学中的广泛性	(65)
4.1.1 主族元素的八面体化合物	(65)
4.1.2 过渡金属元素的八面体形化合物	(66)
4.1.3 合金和简单离子化合物结构中的八面体	(68)
4.1.4 八面体的变形	(69)
4.2 多面体原子簇中的化学键	(70)
4.2.1 分子骨干中的键价数和化学键	(70)
4.2.2 硼烷原子簇中的化学键	(71)
4.2.3 过渡金属八面体原子簇中的化学键	(74)
4.2.4 由八面体簇连接形成的原子簇中的化学键	(77)
4.3 八面体簇合物的结构	(78)
4.3.1 八面体硼烷衍生物	(78)
4.3.2 铷和铯的低氧化物	(80)
4.3.3 铈和镧化合物结构中的八面体	(81)
4.3.4 等同键价数的八面体簇合物	(82)
4.4 晶体中八面体的连接	(83)
4.4.1 八面体分立地不连接	(83)
4.4.2 八面体共顶点和共边连接	(84)
4.4.3 等径圆球密堆积中四面体和八面体的连接	(87)
4.5 同多酸和杂多酸结构中的八面体	(89)
4.5.1 $\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ 的同多酸负离子	(89)
4.5.2 钼的同多酸负离子	(90)

4.5.3 钨的同多酸负离子	(91)
4.5.4 杂多酸负离子结构中的多面体	(92)
参考文献	(95)
第5章 化学中的立方体、五角十二面体和三角二十面体	(96)
5.1 导言	(96)
5.2 化学中的立方体	(97)
5.2.1 金属元素结构中的立方体	(97)
5.2.2 离子化合物结构中的立方体	(98)
5.2.3 立方烷及其衍生物	(99)
5.2.4 立方体形八核金属簇合物	(100)
5.3 化学中的五角十二面体	(102)
5.3.1 十二面体烷及其衍生物	(102)
5.3.2 甲烷气体水合物结构中的五角十二面体	(103)
5.3.3 合金结构中的五角十二面体	(105)
5.4 硼的单质和化合物结构中的三角二十面体	(105)
5.4.1 α -三方硼和 α -四方硼	(106)
5.4.2 含 B_{12} 三角二十面体单元的硼化物	(108)
5.4.3 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 及其衍生物中的三角二十面体	(109)
5.5 金属簇合物结构中的三角二十面体	(111)
参考文献	(115)
第6章 化学中的半正多面体	(116)
6.1 球碳及其化合物中的半正多面体	(116)
6.1.1 切角二十面体和球碳 C_{60}	(116)
6.1.2 球碳分子多面体的几何特征	(117)
6.1.3 球碳化合物中的多面体	(120)
6.2 封闭型硼烷多面体结构中的化学键	(125)
6.3 球碳多面体和硼烷多面体的比较	(128)
6.4 化学中的棱柱体和反棱柱体	(131)
6.4.1 棱柱烷	(131)
6.4.2 棱柱体形主族元素原子簇化合物	(133)
6.4.3 过渡金属棱柱体形化合物	(134)
6.4.4 化学中的反棱柱体	(134)
6.5 沸石分子筛中的多面体	(137)
6.5.1 沸石分子筛结构简介	(137)
6.5.2 切角八面体参与形成的分子筛骨架	(140)
6.5.3 切角立方八面体(α 笼)参与形成的分子筛骨架	(145)
6.5.4 一些具有非平面型多元环的笼参与形成的分子筛骨架	(146)
6.6 一些单质和化合物结构中的多面体	(149)
6.6.1 原子最密堆积结构中的半正多面体	(149)

6.6.2	$\text{Ag}(\text{Ag}_6\text{O}_8)\text{NO}_3$ 晶体中 (Ag_6O_8) 结构的多面体	(150)
6.6.3	$\text{Cu}_{14}(\mu_2\text{-S})(\text{SPh})_{12}(\text{PPh}_3)_6$ 结构中的多面体	(152)
6.6.4	蜂房结构和尿素烷烃包合物的晶体结构	(152)
	参考文献	(154)
第 7 章	化学中的不规整多面体	(155)
7.1	加帽多面体	(155)
7.1.1	加帽多面体的一般规则	(155)
7.1.2	加帽四面体	(156)
7.1.3	加帽立方体	(159)
7.1.4	加帽八面体	(160)
7.1.5	加帽棱柱体和反棱柱体	(162)
7.2	主族元素簇合物结构中的不规整多面体	(164)
7.2.1	铊负离子簇结构	(164)
7.2.2	锗、锡、铅簇合物结构	(165)
7.2.3	铋裸正离子簇	(167)
7.3	过渡金属簇合物结构中的不规整多面体	(168)
7.3.1	五核和六核簇合物	(168)
7.3.2	七核、八核和九核簇合物	(170)
7.3.3	十核、十一核和十二核簇合物	(171)
7.3.4	高核簇合物	(173)
7.4	鸟巢型和蛛网型硼烷结构中的多面体	(174)
7.4.1	硼烷和碳硼烷的分子形态	(174)
7.4.2	鸟巢型硼烷和碳硼烷的结构	(175)
7.4.3	金属硼烷的结构	(176)
7.5	笼形气体水合物结构中的多面体	(178)
7.5.1	笼形水合物的多面体结构类型	(178)
7.5.2	II 型笼形水合物的结构	(179)
7.5.3	其他一些水合物的结构	(180)
7.6	化合物结构中的配位多面体	(182)
	参考文献	(184)
第 8 章	化学结构中多层包合的多面体	(185)
8.1	单质结构中的多层多面体	(185)
8.1.1	立方最密堆积中多层多面体的包合	(185)
8.1.2	体心立方密堆积中的多面体	(186)
8.1.3	β -三方硼的结构	(187)
8.1.4	洋葱形多层球碳的结构	(187)
8.2	简单离子化合物结构中的多层多面体	(189)
8.2.1	NaCl 晶体结构中离子的配位	(189)
8.2.2	$\alpha\text{-AgI}$ 晶体结构中离子的配位多面体	(190)

8.3 合金结构中的多层多面体	(191)
8.3.1 $(\text{Al}, \text{Zn})_{49} \text{Mg}_{32}$ 合金的结构	(191)
8.3.2 $\text{Li}_{13} \text{Cu}_6 \text{Ga}_{21}$ 的结构	(192)
8.4 主族元素簇合物的多层包含结构	(193)
8.5 过渡金属簇合物结构中的多层包含多面体	(197)
8.5.1 八面体、立方八面体和切角八面体间的包含	(197)
8.5.2 三角二十面体间的包含	(199)
8.5.3 三角二十面体和五角十二面体的包含	(201)
参考文献	(202)
第9章 晶体学中的多面体	(203)
9.1 晶体的结构特征和晶胞多面体	(203)
9.1.1 晶胞和点阵	(203)
9.1.2 晶体结构的对称性	(205)
9.1.3 晶族和空间点阵类型	(205)
9.1.4 点阵的 Wigner-Seitz(威格纳-塞茨)多面体	(208)
9.2 晶体外形多面体	(211)
9.2.1 晶体外形多面体的特征	(211)
9.2.2 晶体外形多面体的理想形态	(213)
9.2.3 单形	(214)
9.2.4 聚形	(218)
9.2.5 左手形和右手形多面体	(220)
参考文献	(221)
索引	(222)

第 1 章 绪 言

本书将化学中的结构化学和数学中的几何学结合在一起,用多面体几何学了解分子和晶体中原子排布的规律性和图像,讨论分子和晶体的结构和性质。

多面体是由点、线、面等几何元素构成的一种立体图像,它简洁多姿、引人入胜,点、线、面间的几何参数相互协调统一、奇巧和谐。多面体几何学是研究现实世界中空间形式的科学,是建筑设计、制造物件、探索创新等各行各业的数学基础之一。

在微观世界中,原子互相协调、对称和谐地排列出来的形象,蕴藏着丰富的科学内涵,等待人们去探索研究。结合多面体几何学,研究化学物质的微观结构,提高对物质的结构和性质的认识水平,对促进化学科学的发展将会起着重要的作用。

回顾历史,放眼世界。地球上最大的实心的多面体建筑是 4800 年前建造的胡夫金字塔,它位于埃及首都开罗市郊的吉萨。塔身由 230 多万块平均重约 2.5 吨的多面体形巨石砌成,每块巨石均经精工磨制;堆砌后缝隙严密连小刀也插不进去。胡夫金字塔为四方锥形,如图 1.1.1(a)所示,塔高 146.6 m,这是地球到太阳距离(即 149 504 000 km)的十亿分之一。底面为正方形,各边长度相等,每条边长 230.1 m,底面和锥面的夹角为 51.87° 。人们多么希望找到资料和信息,探索当年设计者为什么要建造这么巨大的多面体,研究它的设计和大小尺寸所蕴含着的内涵。

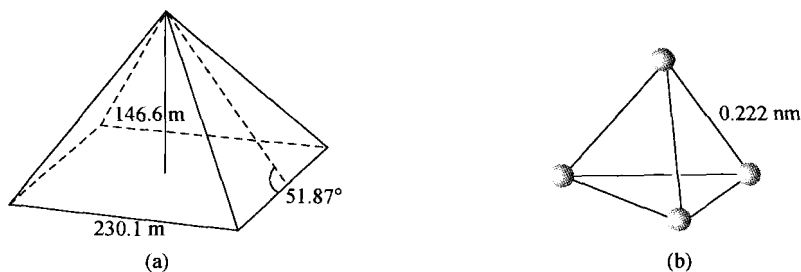


图 1.1.1 最大的多面体和最小的多面体

(a) 最大的实心多面体建筑: 胡夫金字塔,

(b) 最小的独立存在的多面体分子: P₄ 四面体分子

学习化学,了解结构。化学家测得在室温下稳定存在的最小的多面体是 P₄ 分子,它是由 4 个磷原子组成的正四面体,其形状如图 1.1.1(b)所示。它的 6 条边长度相等,都是 0.222 nm,1 nm(纳米)是 1 m(米)长度的十亿分之一。从这个结构和数据,人们会联想出一系列问题:微小的分子为什么呈现多面体形状?磷原子靠什么作用力相互结合成四面体?为什么最小的多面体分子不是由同族的氮原子组成的 N₄ 四面体分子?在单质和化合物中,原子间究竟能形成什么样的多面体?

下面以近二十多年发现的两件事为例,说明在你身边常常就存在着一些重要的科学内容(包括和多面体有关的内容),等待人们去探索。

第一件事发生在1992年6月,地处浙江省龙游县小南海镇衢江边上的石岩背村,四位农民将他们祖祖辈辈居住村庄中的几口水塘的水抽干,发现在他们所居住村庄的地下,有七个巨大的人工开凿的石窟,它们是大小不同,但是形状相似,如图1.1.2所示的多面体形。这种形状像四方锥体从中切出四分之一。或者说将四个窟拼在一起,窟内空间形状像四方锥形的金字塔。其中最大的石窟底部面积达 2000 m^2 ,和一个足球场的大小相近,窟底深达20余米,有六层楼房高,窟底水平地面和内壁垂直,窟顶和内壁呈 135° 向洞口延伸。村民的发现,引起了轰动,经勘查,这七个石窟自成一体,互不相通,其平面分布,宛如天上北斗七星的排列。在石岩背村附近的地下约有50个石窟,而距离该村不远沿衢江上下游又各有一批石窟群。

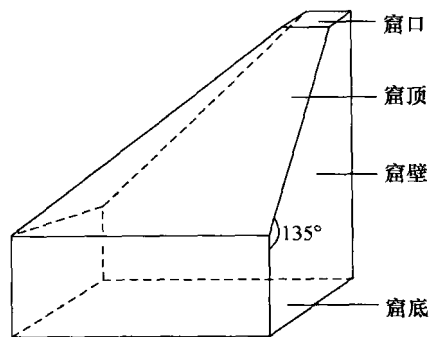


图 1.1.2 龙游石窟内部开凿出来的形状

迄今还没有找到有关石窟的任何历史文字记载。它们的开凿年代,采用的多面体空间的内涵、目的和用途,开凿的方法等等,都是待解之谜。以已知最大的那个石窟来分析,试想窟内凿出岩石的体积达2万立方米,工程如此浩大,怎么完成?石窟外部没有任何石屑堆积,去向何方?为什么要凿成这种出入不便、容易积水的多面体形?凿岩时在内壁形成的无数条痕均按同一弧度平行分布,间隔2 cm,长短一致、深浅相同,靠什么机械去凿成?石窟积水被抽干时,底部没有遗留灰炭、铁凿、锄锹残骸,没有陶瓷碗罐碎片,为何清理得如此干净?因此也没有得到可以用来分析开凿年代和用途等的遗物和材料。

龙游石窟内部开凿时都留有擎柱支撑着洞顶,多则四根少则一根,粗细不一,都是三棱柱形。最粗的横截三角形面边长分别为2.97 m, 2.74 m和1.55 m。这是面数最少的多面体擎柱,如图1.1.3(a)所示。

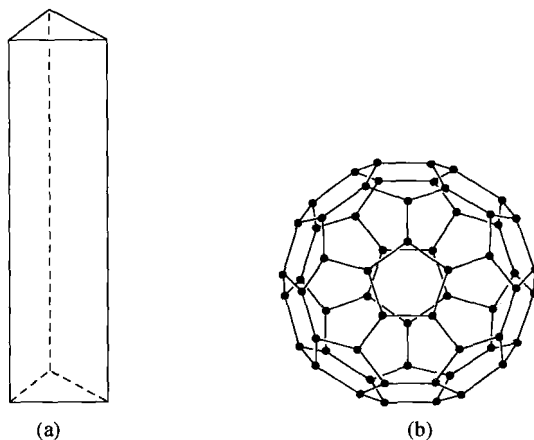


图 1.1.3 (a) 面数最少的棱柱体擎柱,
(b) 面数很多的球碳分子的代表 C_{60}

第二件事发生在1985年,Kroto和Smalley等发现了球碳 C_{60} ,它是一类纯粹由碳原子组成,面的数目很多的多面体形分子的代表。 C_{60} 分子有32个面, C_{70} 分子有37个面。 C_{60} 的多面

体分子形状示于图 1.1.3(b)。人们在生产和生活中长期和碳打交道,科学家关注于碳的研究已有几百年,化学家合成含碳的化合物超过一千多万种(至 1985 年)。就在这个人们所熟悉的领域,发现了碳的多面体形的单质和化合物分子。这一发现进一步把化学和多面体紧密地联系在一起,人们更加关注多面体和化学的关系。

随着化学的发展,许多多面体形状分子不断涌现,除球碳单质及其化合物外,ⅢA 族元素硼、铝、镓、铟和铊的单质、裸原子簇、多面体形化合物,其他主族元素和过渡金属元素等组成的多面体形分子,各种离子的配位多面体等,它们的结构越来越吸引着化学家们的注意,成为化学的一个热点。

现实的许多物质常呈现多面体的外形,例如合成生产得到的金刚石、蔗糖和氯化钠等物质常常是一粒一粒具有多面体外形的晶体,它们的大小和形状虽不完全相同,但可以看出它们有一定的共性,这些成为鉴别和使用它们的重要依据。晶体内部的结构从多面体几何学出发常能得到更深刻、生动的图像,更精确的结构数据和深入探讨的途径。

面对多面体,化学家们常常会思考和启发出各种各样的问题,例如:

自己所研究的结构属于什么样的多面体? 它的几何特征怎样理解和表达?

构成多面体的面、棱边和顶点的几何图像,体现出自然的和谐之美,这和原子之间的相互作用以及它们之间的化学键有什么联系?

多面体之间可以互相转变,怎样从原子、分子的结构深入理解它们和多面体的关系?

在三维多面体分子中,原子间形成什么样的化学键? 是否近邻原子间的连线都可以代表共价键? 如果价电子数不足以使全部连线都形成正常的二中心二电子共价键,它们会形成什么样的键?

多面体中原子间是什么样的化学键使它们结合成多面体分子? 在三维空间中这些化学键怎样表达?

多面体的结构和性质怎样关联? 怎样利用这种结构和性质的关系开发出它们的应用?

多面体间怎样相互连接? 相互连接后又产生了什么样的新多面体结构,这种结构又有什么样的性质和应用?

对于多面体原子簇(M_n)中原子间形成什么样的化学键问题,作者试着按价键理论方法,根据 M_n 的几何构型,按下面步骤指认它们的化学键:

(1) 计算 M_n 已有的价电子数(g)。

(2) 计算 M_n 的键价数(b)。

(3) 当键价数 b 值等于多面体的棱边数,可以认为每条棱边为 $2c-2e$ $M-M$ 键。

(4) 当键价数 b 值大于或小于棱边数,则可结合实际测定的 M_n 的几何构型,认为棱边上两个原子间形成多重键或分数键,或者是在多面体的三角形面形成 $3c-2e$ MMM 键,写出它们的价键结构式,作为一种共振杂化体的表示式。实际的结构介于多种共振杂化体之间。

在指认多面体原子间的化学键时,要注意:

(1) $3c-2e$ 键和 $2c-2e$ 键的总数应等于或小于 M_n 内部原子的价电子对数目;

(2) 形成 $3c-2e$ 键的三角形面的边,不和 $2c-2e$ 键重合;

(3) 在有等同键价数的多种成键方式中, $2c-2e$ 键数目较多的成键方式较稳定。

表达多面体原子簇中原子间的化学键,本书以虚线围成的三边形阴影面表示 $3c-2e$ 键,原子间的实线段表示 $2c-2e$ 键。

本书的写作是向化学同仁介绍有关多面体的基本知识,以及作者在解决与多面体有关的化学结构和性质时所得的一些体会和心得。写作的目标,首先是提供一些参考材料,通过对三维多面体的了解达到扩展知识,增加启迪思考问题的途径。其次是提供一本学习无机化学和结构化学的参考书,深入多面体中原子间的几何关系,探讨它的化学键类型,以及描述和表达分子中原子间的结构,扩展结构、性能和应用的内容。再次是为学习化学的学生开设一门“化学中的多面体”课程提供教材。作者抛砖引玉,期待和盼望下一步能与从事化学多媒体工作的同志们一起,编写出可以拼接转动、剖析结构、色彩鲜艳、形象生动、易懂易学的一本电子教材。

第 2 章 多面体几何学

2.1 多面体概述

多面体(polyhedron)是由多个多边形平面围成的封闭的空间体系。多面体分为凸多面体(convex polyhedra)和凹多面体(concave polyhedra)两大类。在凸多面体中,汇聚在每个顶点的多边形面角度的总和小于 360° ,本书主要讨论这类凸多面体。多面体的形状变化无穷,其中正多面体和半正多面体各自都有着明确的几何特征,它们和化学的关系最为密切。

组成多面体的几何要素是多边形面、面相交的棱边以及几个面汇聚在一起的顶点。在凸多面体中,面的数目(f)、顶点数目(v)和棱边数目(e)符合下面的公式:

$$f + v = e + 2 \quad (2.1.1)$$

这公式称为欧拉(Euler)公式。

多边形面(polygon)是由多条直线(即棱边)和多个顶点组成的封闭形平面,是构成多面体的基本要素。本章 2.2 节将首先讨论多边形面。

在多面体中,正多面体(regular polyhedra)最为重要。正多面体是指只由一种正多边形面组成的凸多面体,在每种正多面体的全部顶点上,多边形面的汇聚连接情况完全相同,它的双面角(即在多面体内部测量相邻两个面间的夹角,又称二面角)小于 180° ,都为一个定值。正多面体只有 5 种。正多面体又称为柏拉图多面体(Platonic polyhedra)。本章 2.3 节将对 5 种正多面体予以详细介绍。

半正多面体(semi-regular polyhedra)是指由一种或多种正多边形面组成,而又不属于正多面体的凸多面体。半正多面体可分两类:一类是每一种半正多面体都是由两种或三种正多边形面组成,在各个顶点上正多边形面汇聚在一起,面的数目和连接情况完全相同,本书将它们记为半正多面体(I),属于这类的有 13 种阿基米德多面体(Archimedean polyhedra)以及数目无限的棱柱体(prism)和反棱柱体(antiprism)。这类半正多面体将在 2.4 节中介绍。另一类是由一种或多种正多边形面组成,但在各个顶点上正多边形面汇聚连接情况不是完全相同的多面体,本书将它们记为半正多面体(II),已知这类半正多面体共有 92 种,它们将在 2.5 节中讨论。

除上述正多面体和半正多面体外,其他数目无限而且实际工作中经常出现的多面体都统称为不规整多面体(non-regular polyhedra)。它们的形式多样、内容丰富。本书结合化学结构的要求,从三个方面加以讨论。

第一,卡塔蓝多面体(Catalan polyhedra)。

由于在各个半正多面体(I)中全部的顶点上,面的连接情况完全相同,因而它们的每一种对偶多面体(dual polyhedra,或称共轭多面体)是由一种类型的多边形面组成,这种面不是正多边形面,所得的多面体不属于半正多面体。其中 13 种阿基米德多面体对应的 13 种对偶多面体,首先由卡塔蓝完整地描述,通常称它们为卡塔蓝多面体。

第二,加帽、切角等衍生的多面体。

以正多面体和半正多面体为基础,对它们进行加帽、切角、对接等方法衍生出各种各样的多面体,用它们描述实际的结构情况。

第三,变形多面体。

根据化学结构的实际情况,将和它相近的一种多面体为基础进行一些操作,例如将这种多面体沿某个方向进行拉伸、压缩或旋转,使它变形,成为适合于实际结构的变形多面体。

2.2 多边形面

2.2.1 正多边形面的几何学

了解多面体几何学的第一步要先了解围成多面体的各个多边形面的性质。多边形面有两种:(a)凸多边形面(convex polygon),它是指在多条边围成的面内,每个顶点上两条边间的夹角 α 都小于 π ,如图2.2.1(a)所示。本节主要讨论组成凸多面体中的凸多边形面。(b)凹多边形面(concave polygon),它是指多边形面内,至少有一个顶点上两条边间的夹角 α 大于 π ,如图2.2.1(b)所示。

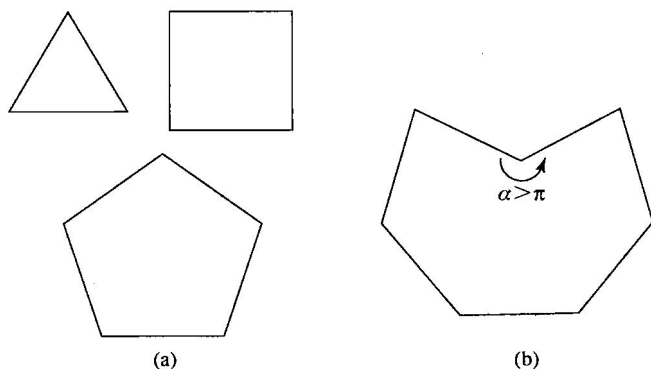


图 2.2.1 (a) 凸多边形面和(b)凹多边形面

当一个多边形面中每个顶点的角度都相同时,称为等角多边形面(equiangular polygon);若一个多边形面每条边等长,称等边多边形面(equilateral polygon);一个等角又等边的多边形面称为正多边形面(regular polygon)。正多边形面的几何参数列于表2.2.1中。表中以 $[n]$ 作为正 n 边形面的记号。表中列出部分计算公式,便于读者了解这些数值是怎样得到的。表中所列数值都是以边长 l 作为1单位长度所得的数值。

图2.2.2示出 $n=3,4,5,6,7,8,10,12$ 等边长相等的正多边形面的形状。多边形面中顶角(α)、中心角(β)、内接圆半径(R_i)和外接圆半径(R_e)等所代表的意义,则以正五边形面为例,示出于图2.2.3中。在图2.2.3中左边列出计算 R_i, R_e 和面积的计算公式。这些公式都是以 $l=1$ 进行计算的。

表 2.2.1 正多边形面的几何参数

多边形面	顶角 α	中心角 β	内接圆半径 R_i/l	外接圆半径 R_e/l	面积 A/l^2
[3]	$\frac{\pi}{3}=60^\circ$	$\frac{2\pi}{3}=120^\circ$	$\sqrt{3}/6=0.2887$	$\sqrt{3}/3=0.5774$	$\sqrt{3}/4=0.4330$
[4]	$\frac{2\pi}{4}=90^\circ$	$\frac{\pi}{2}=90^\circ$	$\frac{1}{2}$	$\sqrt{2}/2=0.7071$	1
[5]	$\frac{3\pi}{5}=108^\circ$	$\frac{2\pi}{5}=72^\circ$	$(25+10\sqrt{5})^{1/2}=0.6882$	$(50+10\sqrt{5})^{1/2}/10=0.8507$	$(25+10\sqrt{5})/4=1.7205$
[6]	$\frac{4\pi}{6}=120^\circ$	$\frac{\pi}{3}=60^\circ$	$\sqrt{3}/2=0.8660$	1	$3\sqrt{3}/2=2.5981$
[7]	$\frac{5\pi}{7}=128.57^\circ$	$\frac{2\pi}{7}=51.43^\circ$	$0.5/\tan(\pi/7)=1.0383$	$0.5/\sin(\pi/7)=1.1524$	$7\times 1.0383/2=3.6341$
[8]	$\frac{6\pi}{8}=135^\circ$	$\frac{\pi}{4}=45^\circ$	$(1+\sqrt{2})/2=1.2701$	$(4+2\sqrt{2})^{1/2}/2=1.3065$	$2\sqrt{2}+1=4.8284$
[10]	$\frac{8\pi}{10}=144^\circ$	$\frac{\pi}{5}=36^\circ$	$(5+2\sqrt{5})^{1/2}/2=1.5388$	$(1+\sqrt{5})/2=1.6180$	$5(5+2\sqrt{5})^{1/2}/2=7.6942$
[12]	$\frac{10\pi}{12}=150^\circ$	$\frac{\pi}{6}=30^\circ$	$(\sqrt{3}+2)/2=1.8660$	$(2+\sqrt{3})^{1/2}=1.9319$	$3\sqrt{3}+6=11.1961$

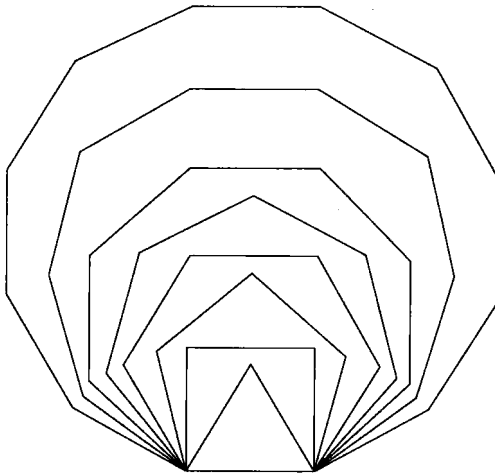


图 2.2.2 [n]正多边形面的形状

$\tan\left(\frac{\beta}{2}\right)=\frac{0.5}{R_i}, R_i=0.5/\tan(\beta/2)$

$\sin\left(\frac{\beta}{2}\right)=\frac{0.5}{R_e}, R_e=0.5/\sin(\beta/2)$

面积 $A=n(0.5R_i)$

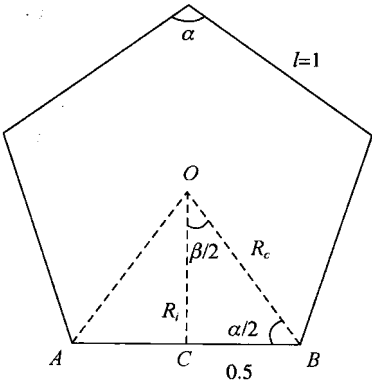


图 2.2.3 正五边形面记号及几何参数的计算

2.2.2 多面体的面角

可以证明,由 v 个顶点组成的多面体,面角的总和值为

$$v \times 360^\circ - 720^\circ$$

下面举例说明:

例1 四面体[见图 2.2.4(a)]

面角的总和值 $= 4 \times 360^\circ - 720^\circ = 720^\circ$

围绕每个顶点的面角值为 $720^\circ / 4 = 180^\circ$

每个顶点由 3 个面汇聚而成,每个角为 $180^\circ / 3 = 60^\circ$

例2 立方体[见图 2.2.4(b)]

顶点数 $v=8$

面角总和值 $= 8 \times 360^\circ - 720^\circ = 2160^\circ$

围绕每个顶点的面角值为 $2160^\circ / 8 = 270^\circ$

每个顶点由 3 个面汇聚而成,每个角为 $270^\circ / 3 = 90^\circ$

例3 五角棱柱体[见图 2.2.4(c)]

顶点数 $v=10$

面角总和值 $= 10 \times 360^\circ - 720^\circ = 2880^\circ$

围绕每个顶点的面角值为 $2880^\circ / 10 = 288^\circ$

每个顶点由 3 个面汇聚而成,两个为直角,另一个角度值为

$$288^\circ - 180^\circ = 108^\circ$$

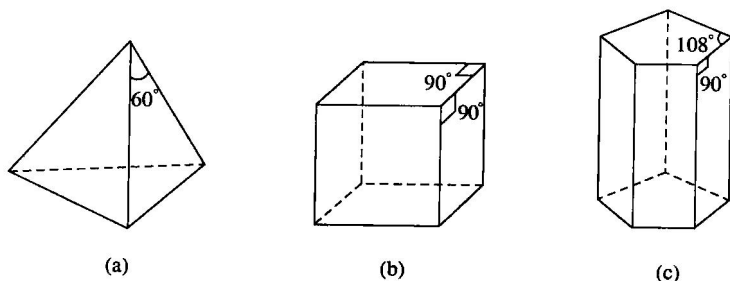


图 2.2.4 多面体的面角: (a) 四面体, (b) 立方体, (c) 五角棱柱体

2.2.3 五边形面和五行说

五行说是指:我国古代人民认为构成宇宙的五种基本元素是金、木、水、火、土,将它们称为“五行”。这里“行”的含义是“行为”、“性能”,五行即五种不同性能的物质,它们相克相生,相互结合起来而生成万物。

五行相克相生的具体规律是:水能灭火,故谓之水克火;火能熔化金属,即火克金;金属做成的刀斧可以砍伐木材,称为金克木;木材制成农具,可用来耕地翻土,即木克土;土筑堤垒坡可以挡水,即土克水。五行相生的次序为:木生火(木燃烧生火),火生土(火燃烧后的