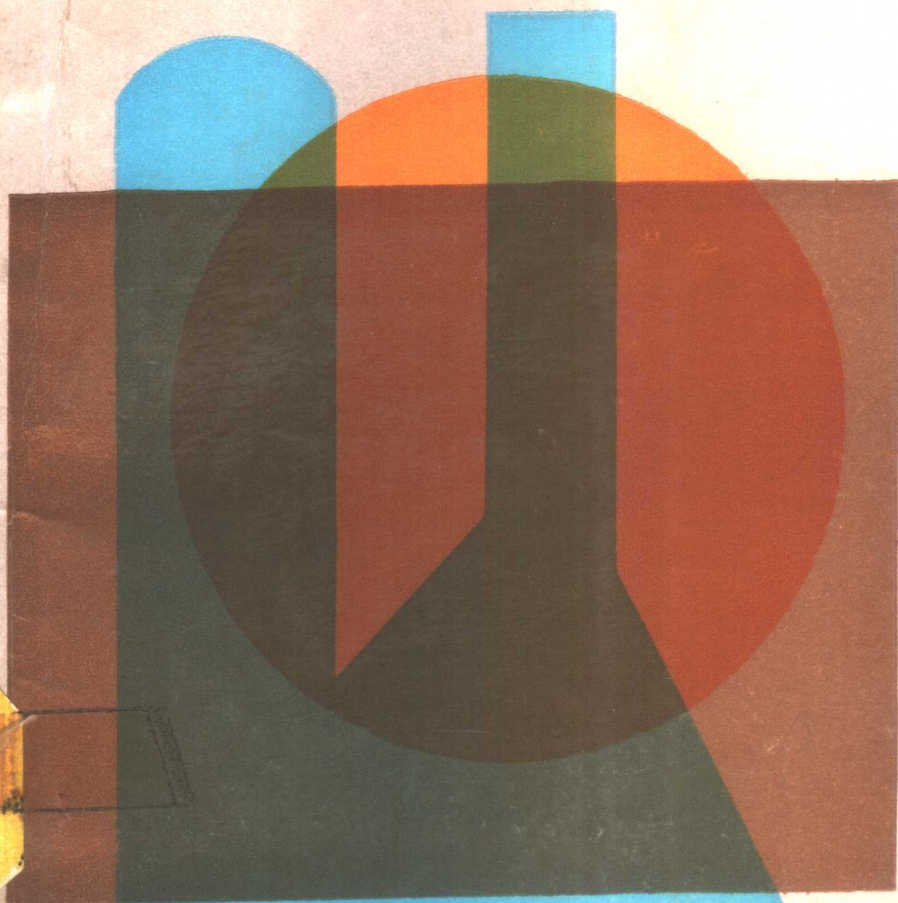


固态化学的新方向

——结构、合成、性质、反应性及材料设计

C. N. R. Rao, FRS J. Gopalakrishnan 著

刘新生 译



吉林大学出版社

固态化学的新方向

— 结构、合成、性质、反应性和材料设计

C. N. R. Rao, FRS
J. Gopalakrishnan 著

刘新生 译

吉林大学出版社

固 态 化 学 的 新 方 向

——结构、合成、性质、反应性材料设计

C.N.R.Rao, FRS

J.Gopalakrishnan

刘新生 译

责任编辑：陈 铮

封面设计：甘 莉

吉林大学出版社出版 吉林省新华书店发行
(长春市东中华路29号) 长春市全安印刷厂印刷

开本：850×1168毫米 1/32 1990年9月第1版

印张：17.5 1990年9月第1次印刷

字数：451千字 印数：1—700册

ISBN 7-5601-0600-5/O·70 定价：4.30元

序 言

固体化学既是化学学科中一个重要的新兴分支，又是材料科学发展的基础之一。近年来，由于材料工业与材料科学的蓬勃发展与长足进步，使固体化学的内涵变得愈来愈丰富，在科学发展中的地位与重要性也日益加强。与之相应的，近年来在国际上出版了不少优秀的有关固体化学方面的专著。在国内，固体化学领域的研究虽然近年来有较大的进展，然而由于我们原来的基础薄弱，特别在一些重要的研究方向上起步又较晚，因而至今由我们自己出版的著作还为数很少。因此在这段很重要的过渡时期，能翻译一些国际上的优秀著作，使国内读者能及时而又比较系统、全面地了解现代固体化学的进展与发展方向还是十分重要的。

由著名的固体化学家C. N. R. Rao与J. Gopokrishnan博士合著的，《New Directions in Solid State Chemistry——Structure, Synthesis, Properties, Reactivity and Materials Design》就是一部优秀的高水平的专著。作者们用现代科学成就的观点，又不落俗套地介绍了固体化学中的一些基本问题，并重视引导读者去注意有关领域的研究动态与发展方向以及学科的新增长点。后几章的安排更是独具匠心，颇具启发性的引导。它是一部颇具特色的具有高学术水平的专著，又由于其内容的基础性、新颖性与启发性，因此我认为用来作为大学化学、化工、材料科学等专业的高年级学生、研究生以及教师的教学参考书也是非常有益的。

译者刘新生博士，从英国剑桥大学随著名固体化学家 J. M. Thomas 教授学成回国后，一直从事固体化学的教学与研究工作。

感谢他的辛勤劳动，在仅仅一年左右的时间内即将本书全部译出，并经几次修改与润色，将此书的译本奉献给了国内的读者。在感谢他的同时，再一次慎重地向国内的同行与读者们推荐此书中译本的问世，并渠于此书的出版作出短序。

吉林大学化学系

徐如人 于长春

一九九〇年春

序

虽然固态科学是物理学家和材料学家探索的十分活跃的研究领域，但化学家对此领域的贡献却具有自己的特点。化学家在开发合成复合材料的新方法中精湛的技巧以及对结构和成键复杂性的解释，使他们对固态科学的贡献独具一格，当今固态化学主要是从事开发新的合成方法，开发材料的鉴定、表征以及描述它的结构的新途径。尤其重要的是用新的手段来剪裁材料，使其具有所需的和可控的电、磁、介电、光学、吸附以及催化的性质。令人振奋的是，固态化学正在逐渐地被看作是化学学科中的一个新生领域。

在本书中，我们力图介绍现代固态化学的重点所在，并简要地指出它的新方向。为此，我们不想以很大的篇幅描述贯穿这一学科的各种各样的原理、性质和技术，而重点放在阐述这一学科的精髓这个更重要的任务上，以表明它们是如何起作用的。我们认为，本书所涉及的内容是最新的，它将把读者带到这一学科的最前沿。为使学生和初学者受益于此书，对每一方面我们都注意加入了某些介绍性的内容。本书并未分成传统式的章节（研究晶体化学、固体的性质、反应性等等），而是以反映当今这个主题正在发展的方式来介绍它。因此，不同章节的长短必然是多少不等的。

我们希望从事固态科学的专业人员，特别是对凝聚物质研究感兴趣的化学家们从此书中有所收益。此书当然可以做为固态科学这一广泛科目的补充教材，但它能构成审慎考虑过的固态化学课程的基础。如果固态化学的学生、教师和专业人员受益于此书，这对我们来说将比受奖还要欣慰。

我们引证了某些最近发表（包括一些刚刚发表）的文献中的重要内容，但由于篇幅所限，在描述某些新的概念时必须都是非常扼要的。因此，由于判断上的过失或疏漏，某些文献可能没有包括进去，对此我们深表歉意。

本书的大部分是我（CNRR）在作为剑桥大学 Jawaharlal Nehru（即印度前总理尼赫鲁——译者）访问教授的时间里筹划和写出来的。我在此对英国皇家学会会员 J.M. 托马斯教授、物理化学系的其它同事们以及剑桥皇家学院的成员们的热情款待表示感谢。

作者感谢罗伯特·卡恩教授的有益建议和鼓励，感谢新德里大学资金委员会对此工作的赞助。

C. N. R. Rao

J. Gopalakrishnan

一九八五年六月 于班加罗尔

目 录

第一章 固体结构研究的过去与现在	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 晶体的描述	(1)
1.3 晶体中的成键	(4)
1.4 无机结构	(13)
1.5 硅酸盐和硅铝酸盐	(34)
1.6 离子晶体中的非成键相互作用	(40)
1.7 观察无机固体结构的新途径	(43)
1.8 多型性	(51)
1.9 有机晶体结构	(54)
1.10 包合物和笼型物	(58)
1.11 非晶态或无定形固体	(62)
1.12 准晶体	(66)
1.13 模型与图形	(67)
1.14 孤子	(67)
第二章 新的和改进的表征方法	(69)
2.1 引言	(69)
2.2 结构表征.....	(70)
2.2.1 X射线衍射.....	(71)
2.2.2 电子衍射	(73)
2.2.3 中子衍射及相关技术	(73)

2.2.4	电子显微技术	(77)
2.2.5	X射线吸收光谱(EXAFS和XANES)	(85)
2.2.6	核磁共振技术(MASNMR)	(95)
2.2.7	电子能谱	(100)
2.2.8	其它光谱技术	(106)
2.2.9	结束语	(107)
2.3	组成与纯度的表征	(108)
第三章 制备技术		(112)
3.1	引言	(112)
3.2	晶体物质的制备	(116)
3.2.1	制陶法	(116)
3.2.2	化学方法	(118)
3.2.3	高压方法	(124)
3.2.4	电弧技术	(131)
3.2.5	熔渣法	(132)
3.2.6	化学蒸气沉积(CVD)法	(133)
3.2.7	有机固体的合成	(134)
3.3	微晶粒子和原子簇(有限固态)	(137)
3.4	无定形物质	(138)
3.5	晶体生长	(140)
第四章 相转变		(149)
4.1	引言	(149)
4.2	热力学	(150)
4.3	软模式	(154)
4.4	中心峰	(157)
4.5	临界现象	(158)
4.6	相变中的结构变化	(160)

4.7	相变机理	(162)
4.8	有机固体	(166)
4.9	非公度相	(167)
4.10	协同姜-泰勒效应	(178)
4.11	自旋态转变	(183)
4.12	塑性晶态	(192)
4.13	液晶态	(197)
4.14	非晶态和玻璃转变	(201)
4.15	Monte Carlo 法和分子动态法	(205)
4.16	相变的应用	(207)
第五章	旧题新论: 缺陷与非化学计量	(210)
5.1	引言	(210)
5.2	点缺陷	(213)
5.2.1	点缺陷平衡	(217)
5.2.2	离子固体中的顺电杂质和分子杂质	(224)
5.2.3	色心	(225)
5.3	位错	(226)
5.4	面缺陷	(231)
5.5	有序的点缺陷和超结构	(233)
5.5.1	掺杂的碱金属卤化物	(234)
5.5.2	金属硫族化合物和碳化物	(235)
5.5.3	岩盐结构的金属氧化物	(238)
5.5.4	与萤石结构相关的固体	(241)
5.6	结晶学切变结构	(244)
5.7	块结构	(248)
5.8	无限适合结构	(251)
5.9	共生	(252)
5.10	缺陷钙钛矿氧化物: 实例分析	(257)

第六章 结构-性质关系 (270)

6.1	引言	(270)
6.2	固体中的电子	(270)
6.2.1	价带模型	(271)
6.2.2	定域电子模型	(275)
6.2.3	化学键方法	(276)
6.3	性质	(279)
6.3.1	磁性质	(280)
6.3.2	电性质	(291)
6.3.3	超导性	(296)
6.3.4	介电性质和光学性质	(299)
6.4	实例分析	(304)
6.4.1	金属氧化物	(304)
6.4.2	金属硫化物	(318)
6.4.3	金属氟化物	(328)
6.5	金属-非金属转变	(336)
6.6	金属簇	(350)
6.7	混价化合物	(352)
6.8	低维固体	(361)
6.9	铁态变体	(370)
6.10	液晶	(383)

第七章 为特殊目的制备固体: 材料设计 (388)

7.1	引言	(388)
7.2	快离子导体	(389)
7.3	光电化学	(398)
7.4	磁性材料	(406)
7.5	储氢材料	(411)

7.6	无定形材料·····	(416)
7.7	有机材料·····	(419)
7.8	朗格缪-布洛杰特膜 ·····	(424)
7.9	液晶·····	(425)
7.10	非线性光学材料·····	(427)
7.11	化学发光的无机材料·····	(429)
7.12	激光材料·····	(430)
第八章	固体的反应性·····	(432)
8.1	引言·····	(432)
8.2	固态反应的属性·····	(432)
8.3	涉及单个固相的反应·····	(434)
8.4	固体-气体反应 ·····	(437)
8.5	固体-固体反应 ·····	(441)
8.6	固体-液体反应 ·····	(445)
8.7	嵌入化学·····	(446)
8.8	有机固体反应·····	(461)
8.9	多相催化作用·····	(472)
参考文献 ·····		(487)
词目索引 ·····		(536)

第一章 固体结构研究的过去与现在

1.1 引言

固态化学研究的是无机的和有机的各种各样的固体。固体可以是结晶的或非结晶的。固体结构以及成键本质的全面知识对于了解固态化学是必不可少的，因为固体的性质，基本上是由结构所决定的。无机固体的结晶化学在文献中已广泛地得到综述（如（Adams, 1974; Rao, 1974; Wells, 1984）），但近来又有人致力于开辟探讨无机结构的新途径，了解无机结构的稳定性。在这章中，我们将先总结某些与晶体相关的基本信息和在晶体中发现的不同的成键类型，然后简要地综述无机晶体化学的进展。我们还将讨论多型体、有机晶体结构和相关的课题，最后介绍用来理解非晶体或无定形固体结构所采用的模型。

1.2 晶体的描述

一块规则的晶体是由构成单元在三维空间中无限排列构成的。因为构成单元的性质不影响平移周期性，所以一般用点代替重复单元来表达周期性。这样的点在空间中形成的排列叫做晶格。在空间晶格中沿三个结晶方向的平移矢量 a , b 和 c 定义一个叫做原胞的平行六面体。选一个原胞或由它的适当组合作为晶格的重复单元叫做晶胞。为了在三维空间中定义一个结晶学的晶胞，我们需要三个平移矢量和轴间夹角 α , β 和 γ 。根据这六个晶胞参数，我们能够定义七个晶系（表1.1）。空间中(三维)十四种

独立的点排列方式已列于表1.1中的14种布拉非格子(图1.1)。在二维空间中,可能有五种平面晶格,而在一维空间中,只有一种排列方式,即线晶格排列。

表1.1 晶系和布拉非格子

晶系	晶胞参数	基本对称性	布拉非格子
立方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	4个3	P, I, F
四方	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1个4或 $\overline{4}$	$P, I,$
正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	3个2相互垂直或 1由2个 m 相交的2	P, I, C, F
斜方	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1个3	$R(P)$
六方	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ }	1个6	P
单斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$ }	1个2 或1个 m	P C
三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ }	无	P

$\alpha, 3, 4$ 等是旋转轴; $\overline{3}, \overline{4}$ 等是象转轴; m 是镜面。

b, F' = 晶胞的角上含格点的素格子; F = 面心格子;

I = 体心格子。

根据晶体中对称性的深入研究,人们发现,晶体具有十个基本对称元素的一个或多个(十个基本对称元素为五个旋转轴,即1、2、3、4和6,及五个象转轴,即 T = 反衍中心 i , $\overline{2}$ = 镜面 m , $\overline{3}$, $\overline{4}$, $\overline{6}$),晶体内在一个共同点上交叉的一组对称元素叫做点群。这10种基本对称元素以及它们的22种可能的组合构成32个晶类。另外两个对称元素,即螺旋轴和滑移面,产生于晶体中,但

在分子的对称性中没有相应的东西。包括平移的这些元素同点群对称性的组合叫做空间群。例如，对三斜晶系，仅有两个可能的空间群 $P1$ 和 $P\bar{1}$ ，而对单斜晶系，由两种布拉菲格子 P 和 C 以及三种点群 2 、 m 和 $2/m$ 会产生十三种空间群。总共有 230 种空间群。

色对称性 在讨论点群和空间群的对称性中，对晶格的每个点我们指定了一组空间坐标 (x, y, z) 来研究各种对称操作对这些点的影响。Shubnikov 提出，除了三个空间坐标以外，还有第四个坐标 s ，可以加到每个点上。这个坐标 s 允许一次取两个可能值的一个。 s 可指粒子的自旋。在这种

情况下，两个允许的值是自旋朝上和自旋朝下。它们可以抽象地表示为两种颜色：黑和白。引进一个叫做反对称操作 R 的新的对称操作可倒换 s 的值从黑到白或者说从自旋朝上到自旋朝下。如果把这个操作与所有其它点群和空间群的对称操作一起考虑，则可能的结晶学点群和空间群总数分别增加到 122 和 1651。这些扩大了数目的群常常叫做磁群或色群，并用于描述磁有序的晶态固

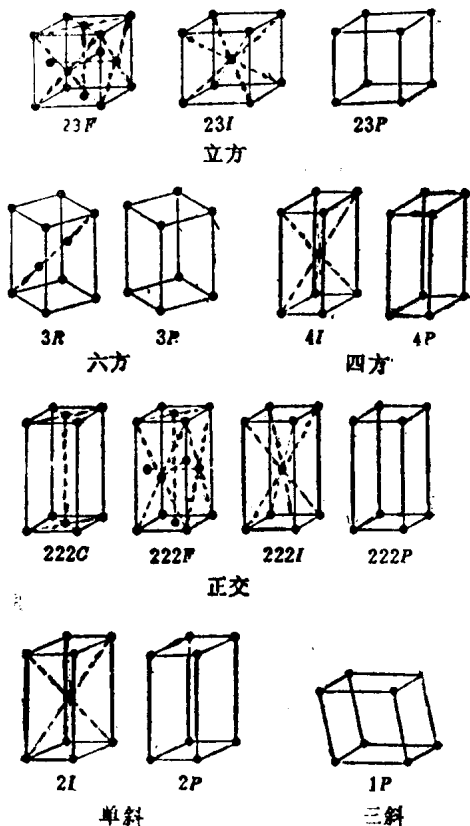


图1.1 十四种布拉菲格子

数字2, 3等表示对称轴而

字母 P , F , I 和 C 表示晶格类型。

体的对称性 (Cracknell, 1975)。

1.3 晶体中的成键

根据成键把晶体分类对理解固体的结构-性质关系是很有用的。根据成键, 很容易确定五种类型的晶体: 离子晶体、共价晶体、金属晶体、分子晶体(范德华力)和氢键晶体。表 1.2 示出了这五类固体的重要特点。然而在实际情况中, 固体可以显现出一种以上的成键方式。

表1.2 固体的类型

类型	存在单元	特点	示例	大致结合能 kJ/mol
离子型	正、负离子	脆, 绝缘和, 具有 很高的熔点	NaCl LiF	795
共价型	原子(相互成键)	硬, 高熔点具有非 传导性(纯时)	金刚石 SiC	715 1010
金属型	埋在电子“气”集 合体中的正离子	高传导性	Na Fe	110 395
范德华型	分子或原子	软, 低熔点, 挥发和绝缘	Ar CH ₄	7.6 10
氢键型	由氢键保持 在一起分子	低熔点的 绝缘体	H ₂ O (冰) HF	50 30

离子晶体 当电子从高度电正性的元素转移到高度电负性的元素并导致了具有封闭壳层电子结构的相反带电离子的时候, 离子晶体就在这些元素间形成了。离子晶体的X射线衍射研究揭示出, 围绕着离子的电荷分布基本上是球形的。碱金属和碱土金属离子的卤化物是离子晶体的典型例子。在这些固体中, 这种围绕离子的球形电荷分布导致了一种电荷的离子由相反电荷的离子围绕且相同电荷的离子保持尽可能远离的对称结构。

离子晶体的结合能主要是由于静电相互作用产生的，可根据点电荷模型加以计算。根据玻恩 (Born) 理论，电荷为 Z_1 和 Z_2 的带相反电荷离子晶体的结合能 (U) 可描述为吸引和排斥两项之和：

$$U = - \frac{AZ_1Z_2e^2}{R} + B \exp \left(- \frac{R}{\rho} \right) \quad (1.1)$$

这里，马德隆 (Madelung) 常数 A 说明，我们研究的是晶体而不是一对离子。 A 是表达晶体中的离子几何排布的 (即晶体结构)。 B 是排斥常数， ρ 是排斥指数，而 R 是两种带相反电荷离子间的距离。方程 (1.1) 中的排斥项描述没有崩塌的离子晶体的稳定性，它源于具有封闭电子壳层的离子阻止它们的电子云同周围离子的电子云重叠这一事实。常数 B 和 ρ 分别是排斥相互作用强度和范围的量度。

对 NaCl ($Z_1 = Z_2 = 1$) 这样的一价—价离子晶体，方程 (1.1) 变成：

$$U = - \frac{Ae^2}{R} + B \exp \left(- \frac{R}{\rho} \right) \quad (1.2)$$

根据位能 U 在一对带相反电荷离子之间的平衡距离 R_e 处取最小这样的事实，我们可求得 B 值：

$$\left(\frac{dU}{dR} \right)_{R=R_e} = 0 = \frac{Ae^2}{R_e^2} - \frac{B}{\rho} \exp \left(- \frac{R_e}{\rho} \right) \quad (1.3)$$

因此，

$$U = - \frac{Ae^2}{R_e} \left(1 - \frac{\rho}{R_e} \right) \quad (1.4)$$

方程 (1.4) 就是由玻恩 (Born) 和迈耶 (Mayer) 首次推出的 NaCl 这样的离子固体的晶格能表达式。只要我们知道 A 和 ρ ，这个方程就可直接地用来计算离子固体的结合能。

关于离子固体结合力的早期工作中，排斥能随被假设离子间距的倒数幂 (B/R^n) 而变。 n 和 ρ 两者都是从固体的压缩系数得