



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
普通高等学校材料科学与工程学科规划教材

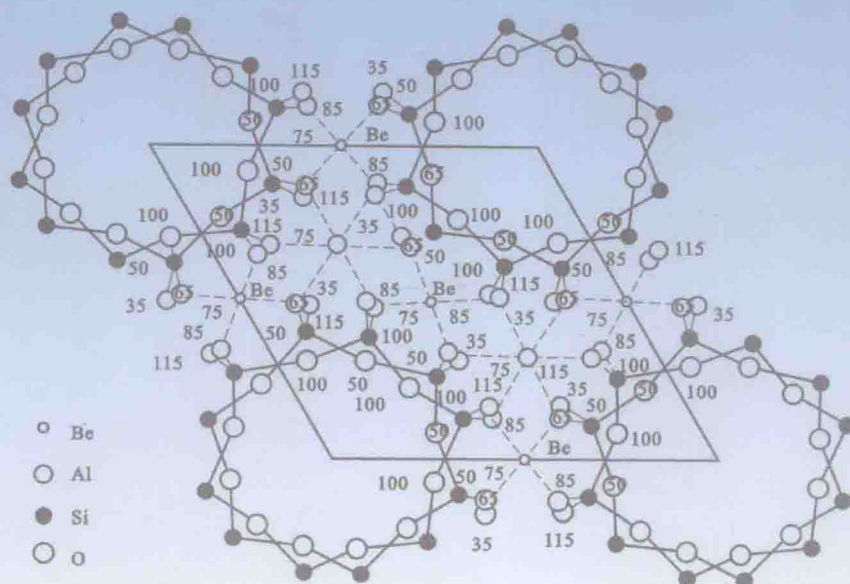
Fundamentals of Inorganic Materials Science

无机材料科学基础

(第2版)

主 编 曾燕伟

主 审 陆佩文



武汉理工大学出版社
WUTP Wuhan University of Technology Press



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
普通高等学校材料科学与工程学科规划教材

Fundamentals of Inorganic Materials Science

无机材料科学基础

(第2版)

主 编 曾燕伟
副主编 张 华 徐玲玲
参 编 李艳君 刘 军
主 审 陆佩文

武汉理工大学出版社

· 武 汉 ·

内 容 提 要

本书以无机材料为重点,阐述了现代材料科学中有关材料结构、材料热力学和材料合成制备过程动力学等方面的基本原理与知识。全书共 10 章,包括无机材料的化学键与电子结构、晶体结构与缺陷、熔体与非晶态固体、表面与界面、相平衡、扩散与固相反应、固态相变与晶体生长以及固态烧结等内容,每章后附有思考题与习题。

本书可作为高等学校无机材料相关专业的本科教材,也可作为材料类相关专业研究生与科技人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机材料科学基础/曾燕伟主编. 2 版. —武汉:武汉理工大学出版社,2015. 3

ISBN 978-7-5629-4360-0

I. ① 无… II. ① 曾… III. ① 无机材料-材料科学 IV. ① TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 032343 号

项目负责人:田道全 责任编辑:田道全 万三宝
责任校对:向玉露 装帧设计:兴和设计
出版发行:武汉理工大学出版社
社 址:武汉市洪山区珞狮路 122 号
邮 编:430070
网 址:<http://www.techbook.com.cn>
经 销:各地新华书店
印 刷:崇阳文昌印务有限责任公司
开 本:880×1230 1/16
印 张:23.50
字 数:679 千字
版 次:2015 年 3 月第 2 版
印 次:2015 年 3 月第 1 次印刷 总计第 4 次印刷
印 数:13001—16000 册
定 价:52.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。
本社购书热线电话:027-87394412 87383695 87384729 87397097(传真)

· 版权所有 盗版必究 ·

前 言

(第2版)

材料是人类赖以生存与发展的物质基础,是人类物质文明和技术进步的重要支柱。材料的制造与使用经历了由简单到复杂、由取自天然到人工合成、由基于经验到科学认识的发展过程。现代社会对材料的科学认识与技术发展,尤其是对高技术先进材料的研究、开发和应用已成为反映一个国家和民族科学技术与工业化水平的重要标志。诞生于20世纪60年代的材料科学是融合固体物理、无机化学、有机化学、物理化学等基础学科的基本原理和现代冶金学、金属学、陶瓷学、高分子科学等应用学科知识所形成的一门综合性交叉学科,旨在研究与阐述材料化学组成、结构与性能之间的关系,为材料的合成、制备、生产和使用提供科学依据。

无机材料包括除有机高分子及其复合材料以外的所有材料,其中合金材料、金属间化合物、非金属陶瓷、玻璃、半导体等无机材料用途极其广泛,在国民经济发展中占有极其重要的地位。“无机材料科学基础”是面向高等院校无机材料相关专业本科生或研究生的核心专业基础理论课程,我们希望通过本课程的教与学使学生掌握无机材料的组成、结构、性能以及物理化学过程间的关系和变化规律,熟悉材料科学的基本思想、原理和研究方法,了解传统无机材料的制备工艺原理和新型先进材料的科学研究最新动态,为今后进一步的深入学习或从事复杂的技术开发和科学研究奠定厚实的基础。

本教材是基于南京化工学院材料科学教研室陆佩文、曾燕伟等四位老师于1996年编写出版的《无机材料科学基础》一书,经改编与充实而成的。在保持原教材内容覆盖面和以无机非金属材料为重点的基础上,增补了包括金属、晶体、非晶态、薄膜与纤维等在内的多种重要无机材料的相关内容。在一些基础理论、概念叙述以及知识结构上作了必要的更新与扩充,并力求以现代材料科学的思想方法,融会贯通地阐述各种无机材料在组成、结构、热力学与动力学方面所遵守的具有共性的基本规律,传授现代材料科学的新知识。

为此,本教材的编写突出了以下特点:

(1) 增加了“无机材料的化学键与电子结构”一章,着重阐述原子或离子间相互作用所形成的化学键及其电子结构是影响材料组成-结构-性能间关系的最基本的结构层次等重要概念。

(2) 直接从周期结构概念出发,简单明了和严谨地阐述晶体结构的对称性及其描述对称性的点群与空间群等概念,明确晶体外形对称性与其点阵结构对称性的差别与联系,增加了合金与金属间化合物常见晶体结构等重要内容。

(3) 在阐述点缺陷的基础上,充分介绍了晶态材料中位错、层错、界面与表面等结构缺陷的结构特征、形成规律与对材料性能的影响,增加了非平衡态点缺陷等内容。

(4) 基于现代材料科学中的相变理论,系统地阐述了固态相变的结构特征以及热力

学与动力学理论,介绍了结晶与晶体生长的一般规律以及薄膜材料中的晶体生长特点等与现代各种新型高性能无机材料制备密切相关的内容。

本教材内容是按80~100学时课堂教学进行编排的,不同院校可根据各自专业方向的偏重与特色对实际教学内容进行选择。为帮助学生加深对基本概念的理解,各章后附有思考题与习题。

本教材由南京工业大学曾燕伟教授担任主编,南京工业大学张华教授、徐玲玲教授担任副主编,南京工业大学陆佩文教授担任主审。具体编写分工如下:第1、2、4、9章由曾燕伟教授编写,第3章由济南大学李艳君教授编写,第5、6章由张华教授编写,第7章由江苏大学刘军教授编写,第8、10章由徐玲玲教授编写。

本教材自2011年8月出版以来,已多次印刷发行,得到了国内较多高等院校相关专业师生的选用与好评,并于2014年11月入选“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材。此次,利用再版机会,我们对本教材各章节内容、文字与图表等进行了全面的修订。但由于编者水平所限,书中的错误和纰漏仍在所难免,殷切希望广大读者给予批评指正。

编 者

2015年2月于南京

目 录

1 无机材料的化学键与电子结构	(1)
1.1 离子键与离子晶体的结合能	(1)
1.1.1 元素电离能与亲和能	(2)
1.1.2 离子键的特征	(4)
1.1.3 离子晶体结合能	(4)
1.2 共价键与分子轨道理论	(6)
1.2.1 共价键的基本性质	(6)
1.2.2 共价键的极性	(8)
1.2.3 共价键分子与分子晶体	(9)
1.3 金属键与固体中电子的能带结构	(10)
1.3.1 金属键的基本特性	(10)
1.3.2 固体中电子的能带结构	(11)
思考题与习题	(13)
2 晶体的结构与常见晶体结构类型	(14)
2.1 晶体的周期性结构与点阵	(14)
2.1.1 周期性结构与点阵	(14)
2.1.2 三维空间点阵中直线点阵与平面点阵的表达	(17)
2.2 点阵宏观对称性与类型	(19)
2.2.1 对称性的基本概念	(19)
2.2.2 点阵结构的点对称性与点群	(20)
2.2.3 晶体结构对称性与物性的关系	(23)
2.3 点阵结构的微观对称性——空间群	(24)
2.3.1 点阵微观对称要素	(25)
2.3.2 空间群与空间群符号	(26)
2.4 元素晶体的常见晶体结构	(28)
2.4.1 典型金属单质的晶体结构	(28)
2.4.2 典型非金属单质的晶体结构	(32)
2.5 合金与金属间化合物常见晶体结构	(34)
2.5.1 金属固溶体的晶体结构	(34)
2.5.2 金属间化合物的晶体结构	(39)
2.6 无机非金属化合物常见晶体结构	(45)

2.6.1	二元化合物的典型晶体结构	(45)
2.6.2	ABO ₃ 型化合物的晶体结构	(49)
2.6.3	AB ₂ O ₄ 尖晶石型化合物的晶体结构	(50)
2.6.4	氧化物晶体结构的一般规律	(51)
2.6.5	键参数函数与无机化合物晶体结构的关系	(52)
2.6.6	常见硅酸盐矿物的晶体结构	(53)
	思考题与习题	(62)
3	熔体与非晶态固体	(64)
3.1	固体的熔融与玻璃化转变	(64)
3.1.1	熔融与熔体的特性	(64)
3.1.2	玻璃的形成	(73)
3.1.3	非晶态固体——玻璃的通性	(79)
3.2	无序结构的特点与统计描述	(81)
3.2.1	无序结构的基本特点	(81)
3.2.2	位置无序的统计描述	(82)
3.3	非晶态金属的无规密堆积结构	(83)
3.3.1	非晶态合金的结构模型	(83)
3.3.2	非晶态合金的特性	(85)
3.4	无机非金属玻璃的结构	(86)
3.4.1	晶子学说	(86)
3.4.2	无规则网络学说	(88)
3.5	常见金属与无机非金属玻璃材料	(90)
3.5.1	玻璃态物质的形成方法	(90)
3.5.2	金属合金玻璃	(92)
3.5.3	无机非金属玻璃	(93)
	思考题与习题	(99)
4	晶体中的点缺陷与线缺陷	(101)
4.1	热力学平衡态点缺陷	(101)
4.1.1	热缺陷的基本类型	(101)
4.1.2	平衡态热缺陷浓度	(103)
4.1.3	点缺陷的运动与输运	(104)
4.2	非热力学平衡态点缺陷	(106)
4.3	点缺陷符号与化学方程式	(108)
4.3.1	点缺陷符号	(108)
4.3.2	点缺陷化学方程式	(108)
4.4	离子晶体中的点缺陷与色心	(111)
4.5	掺杂与非化学计量化合物	(113)
4.5.1	固溶体的分类	(113)
4.5.2	置换型固溶体	(114)
4.5.3	填隙型固溶体	(116)

4.5.4 固溶体的研究方法	(117)
4.5.5 非化学计量化合物	(118)
4.6 晶体中的线缺陷——位错	(120)
4.6.1 位错的基本类型	(120)
4.6.2 伯格斯矢量(Burgers vector)	(121)
4.6.3 位错的运动	(122)
4.7 位错的核心结构	(124)
4.8 位错的形成和增殖	(126)
4.8.1 位错的形成	(126)
4.8.2 位错的增殖	(128)
思考题与习题	(129)
5 表面与界面	(131)
5.1 晶体表面的形貌与结构	(131)
5.1.1 晶体表面的形貌	(131)
5.1.2 晶体表面的结构	(132)
5.1.3 晶体表面的缺陷	(134)
5.1.4 实际晶体表面	(135)
5.1.5 陶瓷材料中气孔表面的空位浓度	(137)
5.2 晶体中的平移界面与孪晶界面	(138)
5.2.1 平移界面	(138)
5.2.2 孪晶界面	(141)
5.3 无机材料中的晶界与相界	(142)
5.3.1 晶界结构与分类	(143)
5.3.2 相界结构与分类	(144)
5.3.3 多晶体的晶界构型	(146)
5.3.4 无机材料相界面的润湿与黏附	(149)
5.3.5 吸附与表面改性	(152)
5.4 胶体分散体系与纳米材料中的界面	(153)
5.4.1 黏土-水系统的胶体特性	(154)
5.4.2 黏土泥浆流动性和稳定性及泥料的可塑性	(159)
5.4.3 纳米材料中的界面	(165)
思考题与习题	(168)
6 相平衡与相图	(169)
6.1 凝聚态系统相平衡特点	(169)
6.1.1 组分	(170)
6.1.2 相	(170)
6.1.3 凝聚态系统的相律	(171)
6.2 一元系统	(171)
6.2.1 水型物质与硫型物质	(171)
6.2.2 可逆和不可逆多晶转变的单元相图	(172)

6.2.3	SiO ₂ 系统	(173)
6.2.4	ZrO ₂ 系统	(175)
6.3	二元系统	(176)
6.3.1	具有一个低共熔点的简单二元系统相图	(176)
6.3.2	生成一种一致熔融化合物的二元系统相图	(178)
6.3.3	生成一种不一致熔融化合物的二元系统相图	(178)
6.3.4	生成一种固相分解的化合物的二元系统相图	(179)
6.3.5	具有多晶转变的二元系统相图	(180)
6.3.6	形成连续固溶体的二元系统相图	(180)
6.3.7	形成有限固溶体的二元系统相图	(181)
6.3.8	具有液相分层的二元系统相图	(181)
6.3.9	二元系统相图应用举例	(182)
6.4	三元系统	(187)
6.4.1	三元系统相图的组成表示方法	(187)
6.4.2	杠杆规则及重心原理	(189)
6.4.3	三元系统立体相图与平面投影图	(190)
6.4.4	具有一个低共熔点的简单三元系统相图	(191)
6.4.5	生成一种一致熔融二元化合物的三元系统相图	(192)
6.4.6	生成一种不一致熔融二元化合物的三元系统相图	(193)
6.4.7	生成一种固相分解的二元化合物的三元系统相图	(197)
6.4.8	生成一种一致熔融三元化合物的三元系统相图	(198)
6.4.9	生成一种不一致熔融三元化合物的三元系统相图	(198)
6.4.10	具有多晶转变的三元系统相图	(198)
6.4.11	生成一种二元连续固溶体的三元系统相图	(198)
6.4.12	具有液相分层的三元系统相图	(199)
6.4.13	分析复杂相图的主要步骤	(199)
6.4.14	三元系统相图的应用举例	(199)
6.5	四元系统	(209)
6.5.1	四元系统组成表示方法	(209)
6.5.2	简单四元系统相图	(210)
6.5.3	生成化合物的四元系统相图	(211)
6.5.4	CaO-C ₂ S-C ₁₂ A ₇ -C ₄ AF 四元系统相图	(213)
6.6	三元交互系统	(217)
6.6.1	三元交互系统组成表示方法	(217)
6.6.2	三元交互系统相图	(218)
6.7	相图的热力学计算	(219)
6.7.1	自由能—组成曲线	(219)
6.7.2	自由能—组成曲线相互关系的确定	(221)
6.7.3	从自由能—组成曲线推导相图举例	(222)
	思考题与习题	(224)
7	固体中质点的扩散	(227)
7.1	固体中质点扩散的特点与唯象理论	(227)

7.1.1 固体中质点扩散的特点	(227)
7.1.2 菲克定律	(227)
7.1.3 菲克定律的应用	(229)
7.2 质点迁移的微观机制与扩散系数	(233)
7.2.1 质点迁移的微观机制	(233)
7.2.2 原子跃迁和扩散系数	(233)
7.3 扩散的热力学理论	(235)
7.3.1 扩散系数的热力学解释	(235)
7.3.2 扩散激活能	(236)
7.3.3 杂质缺陷引起的扩散	(237)
7.3.4 非化学计量化合物中的扩散	(238)
7.3.5 温度对扩散的影响	(239)
7.3.6 互扩散系数	(240)
7.4 带电质点的扩散行为	(241)
7.4.1 离子晶体中的扩散	(241)
7.4.2 共价晶体中的扩散	(242)
7.5 短路扩散与非平衡态点缺陷的扩散	(242)
7.5.1 短路扩散	(242)
7.5.2 非平衡态点缺陷的扩散	(243)
7.6 金属中的电迁移和热迁移	(243)
7.6.1 金属中的电迁移	(243)
7.6.2 金属中的热迁移	(244)
思考题与习题	(245)
8 固态化学反应	(246)
8.1 凝聚态体系化学反应的基本特征	(246)
8.2 固相化学反应热力学	(248)
8.2.1 固相化学反应热力学特征	(248)
8.2.2 反应 ΔG_R^0 的热力学计算	(249)
8.2.3 固相反应的热力学分析	(251)
8.3 固相化学反应动力学	(261)
8.3.1 固相反应的一般动力学关系	(261)
8.3.2 化学反应控制动力学	(262)
8.3.3 扩散控制动力学	(263)
8.4 影响固相化学反应的因素	(268)
8.4.1 反应物化学组成与结构的影响	(268)
8.4.2 反应物颗粒尺寸及分布的影响	(269)
8.4.3 反应温度、压力与气氛的影响	(270)
8.4.4 矿化剂及其他影响因素	(270)
8.5 固相反应的研究实例	(271)
思考题与习题	(274)

9 固态相变	(276)
9.1 相变的基本结构特征	(276)
9.1.1 重构型相变和位移型相变	(276)
9.1.2 马氏体相变	(278)
9.1.3 有序-无序相变	(279)
9.1.4 无公度相变	(280)
9.2 相变热力学	(281)
9.2.1 相变的热力学特征与相变级数	(281)
9.2.2 二级相变朗道理论	(284)
9.2.3 相变的热力学驱动力	(286)
9.3 固态相变动力学	(286)
9.3.1 均匀成核过程	(287)
9.3.2 非均匀成核过程	(288)
9.3.3 胚核生长和晶粒粗化	(290)
9.3.4 相变动力学速率形式理论	(294)
9.3.5 时间-温度-转变(3T)图	(296)
9.3.6 成核-生长和失稳分相过程	(298)
9.3.7 失稳分相的动力学方程	(300)
9.4 结晶与晶体生长	(304)
9.4.1 晶核形成的结构基础	(304)
9.4.2 晶体生长的主要理论	(305)
9.4.3 影响晶体生长的外部因素	(307)
9.5 薄膜材料中晶体生长	(310)
思考题与习题	(313)
10 固态烧结	(315)
10.1 烧结的基本特征	(315)
10.1.1 烧结的特点	(315)
10.1.2 烧结过程推动力	(316)
10.1.3 烧结模型	(317)
10.2 烧结机制与动力学方程	(318)
10.2.1 蒸发-凝聚传质	(318)
10.2.2 扩散传质	(320)
10.2.3 流动传质	(326)
10.2.4 溶解-沉淀传质	(328)
10.3 烧结过程中晶粒生长与异常生长	(331)
10.3.1 晶粒生长	(332)
10.3.2 晶粒异常生长	(335)
10.3.3 晶界在烧结中的作用	(337)
10.4 影响烧结的因素	(337)
10.4.1 原始粉料的粒度	(337)

10.4.2	烧结助剂	(338)
10.4.3	烧结温度与时间	(338)
10.4.4	盐类的选择及煅烧条件	(339)
10.4.5	气氛	(339)
10.4.6	成型压力	(340)
10.5	特种烧结技术	(340)
10.5.1	无压烧结	(341)
10.5.2	热压烧结	(341)
10.5.3	高温等静压烧结	(344)
10.5.4	等离子体烧结	(345)
10.5.5	微波烧结	(345)
10.5.6	爆炸烧结	(346)
	思考题与习题	(347)
	附录	(349)
	参考文献	(363)

1 无机材料的化学键与电子结构

无机材料包括除有机高分子及其复合材料以外的所有材料,其中合金材料、金属间化合物、非金属陶瓷、玻璃、半导体等材料是用途极其广泛、在国民经济发展中占有重要地位的无机材料。在无机材料中,材料的组分原子或离子通过化学键结合在一起,形成规则排列的晶态结构和不规则排列的非晶态结构。材料的性能与其化学组成和结构密切相关,而化学键则是决定或影响材料结构以及材料性能的最基本的因素。了解和掌握材料的化学键知识有助于了解材料组成与其结构的关系,进而了解材料组成—结构—性能的关系。

1.1 离子键与离子晶体的结合能

众所周知,原子由带正电的原子核和带负电的核外电子组成。单个原子的直径约为 10^{-1} nm,原子核的直径约为 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ nm,但电子的质量大约只有质子或中子质量的 $1/1800$ 。所以,原子核外电子的质量对原子量的贡献是微不足道的,但其绕核运动(轨道)形成电荷在空间分布的结构决定着原子的大小和与其他原子相互作用时的性质。

根据量子力学薛定谔方程(Schrödinger equation)对氢原子核外电子运动状态的计算结果可知:原子核外电子态可用四个量子数来描述,依次为主量子数($n=1,2,3,\dots$)、角量子数($l=0,1,2,\dots, n-1$)、磁量子数($m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, l$)和自旋量子数($s=\pm 1/2$)。前三个量子数描述电子的原子轨道运动,自旋量子数则描述电子的自旋状态。主量子数 n 规定了电子与原子核的距离(壳层),同时它还和角量子数 l 大体上决定了原子轨道能量(能级)的高低。当 l 相同时, n 愈大,能级 E 也愈高;当 n 相同时, l 愈大,能级 E 也愈高。在不存在外加磁场的情况下, n, l 相同但 m 不同的各态具有相同的能量,原子轨道处于简并状态。

对于一个自由、孤立的原子,由薛定谔方程可得到核外电子的径向分布函数 $R_{nl}(r)$,从而可以确定不同量子态电子以较大的概率出现在核外空间的区域范围,故外层电子径向分布函数的极大值常被视为原子的轨道半径。氢原子的电子径向分布函数的极大值为 0.0529 nm,大约有50%的电子出现在该半径范围内。氢原子的轨道半径也称为玻尔(Bohr)半径,常作为描述原子和分子大小的长度单位。氢原子核外电子的分布如图1.1所示,在 $r \approx 0.25$ nm的球体范围内,电子出现的概率为99.9%。

然而,当分立的原子互相靠拢时,每个原子中的电子不仅受到本身原子核的作用,还受到周边其他原子的电子、原子核的作用。这种原子间的相互作用与相邻原子的电子结构、排列方式、外部条件(如温度、压力、磁场……)等因素密

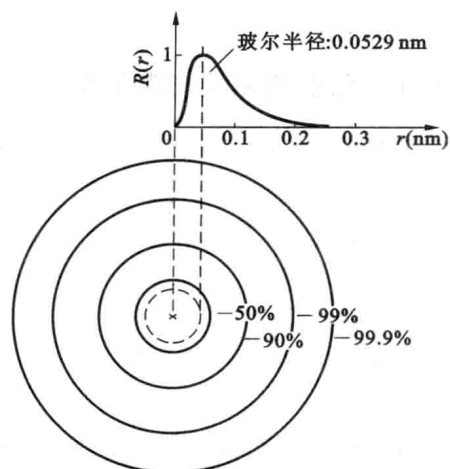


图 1.1 氢原子电子径向分布示意图

切相关,其结果可以使原子核外的电子结构发生改变,导致系统能量降低,与原子间的结合,从而形成具有特定结构的分子或固体。这种使原子形成分子或结合成固体的相互作用力便是化学键。根据化学键形成的方式和性质,可将化学键分为离子键、共价键、金属键、分子键和氢键等类型。前三种键是强键,后两种键是弱键。固体的许多性质不仅取决于其组成(原子结构),同时也取决于其化学键(原子间相互作用)。晶体的同质异构体在性能上的巨大差异充分反映了化学键对材料性能的重要影响。

在无机材料中,大量的无机非金属材料是通过离子键或以离子键为主的化学键结合而形成的。所谓离子键是指元素周期表中各周期前部的典型金属元素的原子和接近后部的典型非金属元素的原子分别通过失去或获得一个或几个电子,形成具有与惰性气体相似电子结构(球对称分布)的正、负离子,进而通过库仑(Coulomb)静电作用,相互吸引而结合成晶体的化学键。NaCl 是典型的离子晶体,分立的 Na 原子和 Cl 原子的外层电子结构分别是:

$$2s^2 2p^6 3s^1, 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \quad (1.1)$$

在一定的条件下,当 Na 原子和 Cl 原子相互接近时,Na 原子的 3s 轨道中的电子会由于相互作用而转移到 Cl 原子的 3p 轨道中,形成具有球对称电子结构的 Na^+ 和 Cl^- ,进而借助于库仑力结合成 NaCl 晶体。如图 1.2 所示是实验测得的 NaCl 晶体的电子密度分布。图 1.2 中,NaCl 晶体中的电子集中分布于原子核的周围,原子间相当大的区域内电子密度很低,几乎不存在电子云的相互交叠,因而清楚地反映了离子键中电子得失的典型特性。

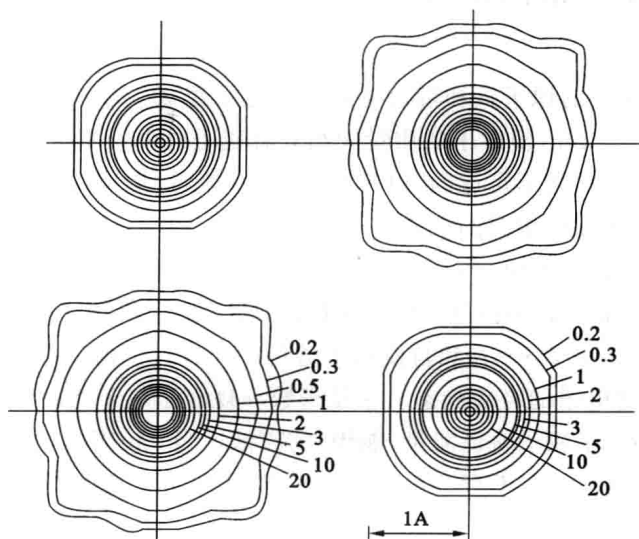


图 1.2 NaCl 晶体的电子密度分布

1.1.1 元素电离能与亲和能

通过不同元素原子间的相互作用,有的原子失去部分外层电子,成为带正电的阳离子,有的原子则获得电子成为带负电的阴离子。元素原子失去电子或获得电子的能力取决于其电离能与亲和能。

一般说来,元素周期表第一列的元素的最外壳层只有一个电子,其电离能 I^+ 较小,容易电离而失去电子:



元素的亲和能则是指其原子吸纳电子而变成负离子时释放出的能量 I^- :



元素周期表中各元素原子的电离能与亲和能随原子序数变化的情况如图 1.3 和图 1.4 所示。

下面以 NaCl 离子晶体形成为例,简单分析由自由的 Na 原子和 Cl 原子相互作用形成 NaCl 晶体的过程中体系的能量变化。

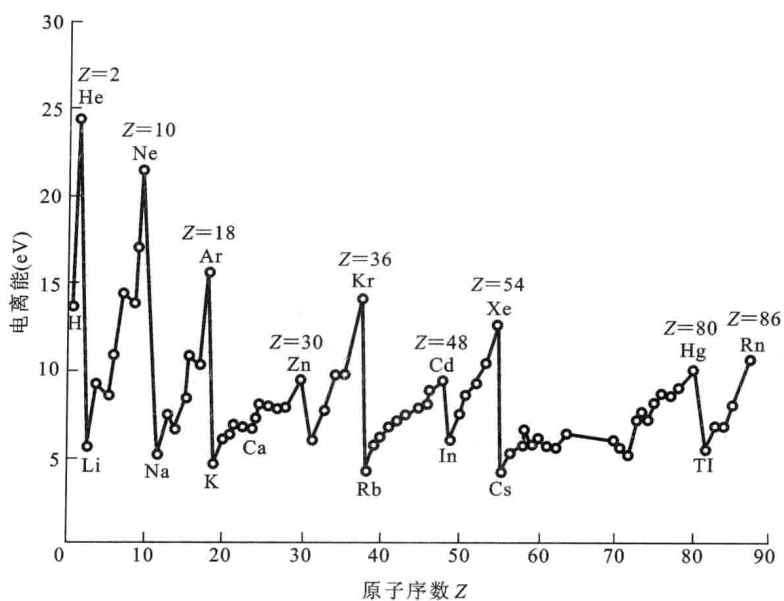


图 1.3 不同元素原子的电离能与原子序数的关系

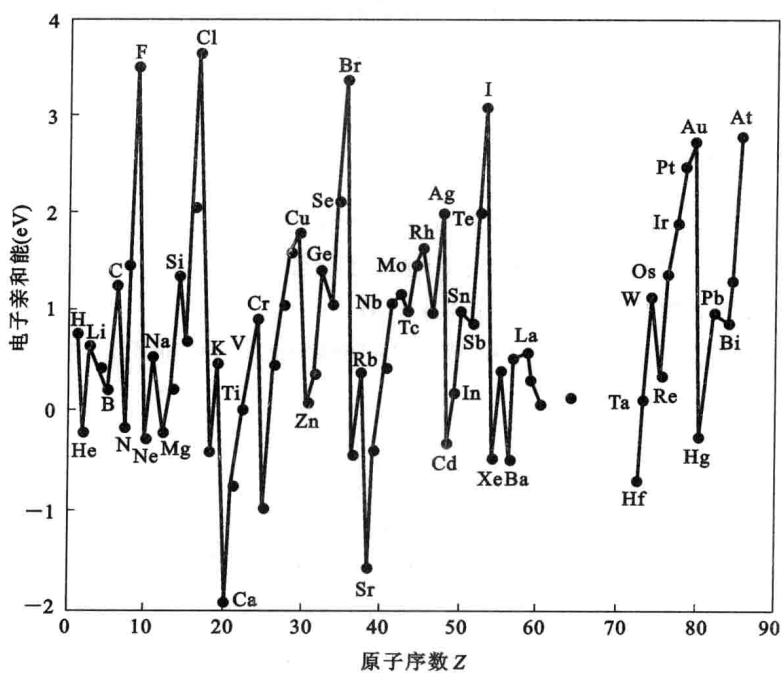


图 1.4 不同元素原子的电子亲和能与原子序数的关系

Na 原子电离出一个电子:



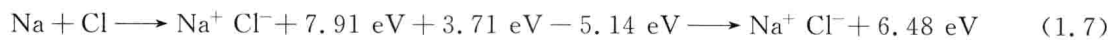
Cl 原子吸纳一个电子:



Na^+ 和 Cl^- 通过库仑作用相互结合:



即



由此可见, Na 原子和 Cl 原子相互作用, 形成 NaCl 晶体中的一个离子键后可释放的净能量为 6.48eV, 体系能量较原子态大为降低, 因而形成的 NaCl 晶体结构是稳定的。

1.1.2 离子键的特征

由于失去或得到电子而成正、负离子的电子结构具有与惰性气体相似的球对称电子结构, 因而以库仑作用为主的离子键将在成键方向和数量上不受核外具体电子结构的限制, 所以正、负离子结合常以“紧密堆积”的方式构成晶体结构, 来最大程度地降低系统能量。由于正、负离子分别由位于周期表前部元素原子失去电子和位于周期表尾部元素原子获得电子而形成, 负离子的半径一般大于正离子的半径, 所以离子晶体中正、负离子的堆积可看成是一种不等径球的堆积。其结构应具有如下特性:

(1) 电中性条件

由正、负离子结合而成的离子晶体整体应具有电中性, 以达到最小能量状态。为此, 晶体中正、负离子的数量和价数必须成一定的比例。对于二元晶体, 正、负离子的数目反比于正、负离子的价数。如 NaCl 晶体是由一价的 Na^+ 和 Cl^- 组成, Na^+ 和 Cl^- 的离子数之比为 1:1; CaF_2 晶体由二价的 Ca^{2+} 和一价的 F^- 组成, Ca^{2+} 与 F^- 的离子数之比为 1:2。多元体系离子晶体的情况可依此类推。

(2) 高配位数

在固体结构中, 每个原子或离子最近邻的原子或离子数目称为配位数。离子晶体是通过正、负离子的库仑作用结合成晶体的, 为使晶体具有尽可能低的能量, 每类离子周围要有尽可能多的异类离子配位, 而同类离子不能相互接触, 从而使结构中形成尽可能多的离子键。因此, 离子晶体具有较高的配位数。

1.1.3 离子晶体结合能

离子晶体的结合能是指使正、负离子从相互分离的状态结合成离子晶体所释放出来的能量, 或是将离子晶体瓦解成自由正、负离子所需的能量。在离子晶体中, 静电能占离子键能的 90% 以上, 因此离子晶体的结合能可以用简单的静电相互作用来计算。

假设离子晶体中某对正、负离子 M^{z+} 和 M^{z-} 之间的距离为 r , 根据库仑定律可知它们之间的静电吸引能为:

$$E_{\text{吸引}} = \frac{-ZZe^2}{r} \quad (1.8)$$

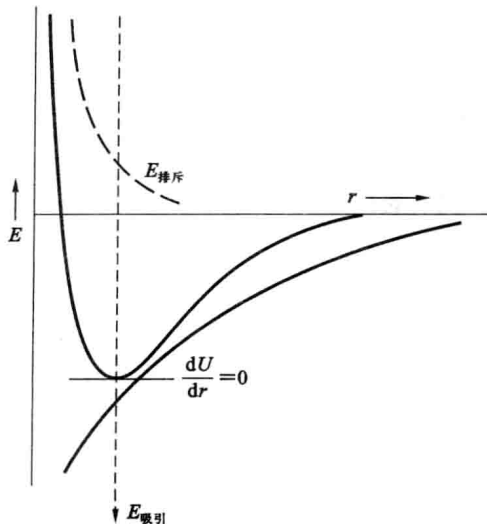


图 1.5 离子作用势能和离子间距之间的关系

离子作用势能的大小随离子间距离的缩小迅速降低, 如图 1.5 所示。但当两离子间距减小到一定程度时, 由于量子力学泡利不相容原理 (Pauli's exclusion principle) 将出现正、负离子核外电子云交叠而产生的排斥作用, 并随距离的减小急剧增加。根据波恩 (M. Born) 的研究, 这种排斥作用引起的排斥能可表达为:

$$E_{\text{排斥}} = \frac{B}{r^n} \quad (1.9)$$

式中 B ——比例常数;

r ——离子间距;

n ——波恩系数, 它反映了离子间抵抗压缩的能力, 其大小与离子的电子构型有关, 较大的离子具有较大的电子密度, 故 n 值也较大。

当离子构型相当于 He、Ne、Ar (或 Cu^+)、Kr (或

Ag^+)、 Xe (或 Au^+)构型时,离子波恩系数 n 分别为 5、7、9、10、12。如果正、负离子属于不同的构型,那么 n 可取各对应正、负离子 n 值的平均值,如 NaCl 的波恩系数 n 值,可取 $n=(7+9)/2=8$ 。

考虑正、负离子相互吸引和排斥的作用,离子相互作用的总势能与离子间距离的关系可写成:

$$E_{\text{总}} = E_{\text{吸引}} + E_{\text{排斥}} = -\frac{ZZe^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (1.10)$$

在平衡位置($r=r_0$)时, $E_{\text{总}}$ 取最小值:

$$\left(\frac{dE_{\text{总}}}{dr}\right)_{r=r_0} = \frac{ZZe^2}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0 \quad (1.11)$$

由此得

$$B = \frac{ZZe^2 r_0^{n-1}}{n} \quad (1.12)$$

代入 $E_{\text{总}}$ 得:

$$E_{\text{总}} = -\frac{ZZe^2}{r_0} + \frac{ZZe^2}{r_0 n} = -\frac{ZZe^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1.13)$$

根据 NaCl 晶体中 Na^+ 和 Cl^- 在空间的排列方式(晶体结构)可知,每个 Na^+ 的最近邻都有 6 个与之相距 r_0 的 Cl^- ,稍远一些又有 12 个相距 $\sqrt{2}r_0$ 的 Na^+ ,再远依次是 8 个相距 $\sqrt{3}r_0$ 的 Cl^- ,6 个距离为 $2r_0$ 的 Na^+ ,24 个距离为 $\sqrt{5}r_0$ 的 Cl^- ,如此等等,直至考虑所有其他 Cl^- 和 Na^+ 对该中心离子的作用。以上述离子对的作用能为基础,可以计算出 1 mol NaCl 晶体内所有离子对之间的相互作用能,其总和便是 1 mol NaCl 晶体的结合能:

$$U = \sum E = N_A ZZe^2 \left(1 - \frac{1}{n}\right) \left(\frac{6}{r_0} - \frac{12}{\sqrt{2}r_0} + \frac{8}{\sqrt{3}r_0} - \frac{6}{\sqrt{4}r_0} + \frac{24}{\sqrt{5}r_0} - \dots\right) \quad (1.14)$$

式中 N_A ——阿伏伽德罗常数(Avogadro constant)。

将 $1/r_0$ 因子从括号内提出,并以 A 代表括号内不含 $1/r_0$ 因子的级数和,则上式改写为:

$$U = \frac{N_A ZZe^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) A \quad (1.15)$$

这就是著名的波恩-兰德(Born-Lander)离子晶体结合能计算公式,其中 A 称为马德隆常数(Madelung constant),它是一个仅与离子在空间排列的方式(晶体结构类型)有关而与离子半径和电荷无关的无量纲常数。对于 NaCl , $A=1.747558$ 。表 1.1 中列出了各种类型晶体的马德隆常数。

表 1.1 各类晶体类型的马德隆常数

晶体结构类型	配位数	晶系	马德隆常数
氯化钠	6:6	立方	1.74756
氯化铯	8:8	立方	1.76267
闪锌矿	4:4	立方	1.63806
纤锌矿	4:4	六方	1.64132
萤石	8:4	立方	5.03878
金红石	6:3	四方	4.816
刚玉	6:4	三方	25.0312

当某一离子晶体的结构和离子间距等参数通过结构分析(如 X 射线衍射分析)确定后,便可通过波恩-兰德公式计算或估算该晶体的结合能。以 NaCl 为例, $Z=1$, $N_A=6.023 \times 10^{23}/\text{mol}$, $A=1.7476$, $e=4.803 \times 10^{-10} \text{esu}$, $r_0=2.8197 \times 10^{-8} \text{cm}$, $n=8$,计算得到 NaCl 晶体结合能为 753.87 kJ。实际测量值为 770.62 kJ,与计算值相符,这说明离子键主要是以库仑作用为主的假设是合理的。应该指出,在上面的分析中,尚未考虑离子的极化作用,如果把离子极化作用、最近邻及次近邻离子间的相斥作用与零点能也考虑进去,计算结果与实际测量值的误差将会进一步减小。