

“十一五”上海重点图书

材料化学进展

薛冬峰 李克艳 张方方 主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

材料化学进展/薛冬峰、李克艳、张方方主编. —
上海:华东理工大学出版社,2011.2
ISBN 978-7-5628-2940-9

I. ①材… II. ①薛…②李…③张… III. ①材料
科学:应用化学—研究 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 245151 号

“十一五”上海重点图书

材料化学进展

.....

主 编 / 薛冬峰 李克艳 张方方

责任编辑 / 胡 景

责任校对 / 金慧娟

出版发行 / 华东理工大学出版社

社 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部) (021)64252174(编辑室)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 上海展强印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 20.75

字 数 / 554 千字

版 次 / 2011 年 2 月第 1 版

印 次 / 2011 年 2 月第 1 次

印 数 / 1—2000 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2940-9/TB·38

定 价 / 49.50 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

编写人员名单

主 编：薛冬峰 李克艳 张方方
编写人员：李克艳 张方方 刘 军
 吴俊书 刘 飞 吕 派
 陈昆峰

前 言

材料化学是一门快速发展的交叉性和前沿性学科,有机地融合了化学和材料学两个一级学科的发展优势。材料化学在深刻认识材料的结构和性能关系的基础上,探索与新材料发展相适应的化学合成新方法和新技术,设计并合成具有优异功能和结构特征的新型材料。材料化学的研究范围极其广泛,包括材料设计原理、制备技术、结构性能表征以及材料的生产和应用等多方面的内容,涉及固体物理、固体化学、聚合物化学、材料科学等学科的基础知识与新进展。近年来,新材料领域取得了很多具有突破性的研究进展,如纳米材料及先进应用技术、高温超导材料、人工晶体材料等,均与材料化学学科的快速发展和密切相关。特别是材料化学与纳米技术的结合催生了许多新的制备技术以及新材料和新器件,为人类应对环境、生命、信息、能源、国防等重要领域的关键性难题提供了卓有成效的方法与策略。当前,材料化学正致力于发展具有重要应用价值的光、电、磁、催化和机械等性能的新材料和新器件,研究和制备生物医药材料、纳米材料、复合材料、液晶、涂层与薄膜、分子组装体等也是材料化学的重要发展方向。

本书所撰写的主要内容涵盖了材料化学学科的基本研究方法、发展前沿动态和研究重点,从化学的角度分类介绍了一些重要材料的最新研究进展,通过实例展示了材料研究的新思路、新方法以及潜在的应用前景。全书共9章,第1章、第3章、第4章、第6章和第9章的部分内容为编者原创工作。其中第1章系统地介绍了材料化学的理论和实验研究方法;第2章~第8章按材料的组成分别介绍了单质、氧化物、硫化物、碳化物和氮化物、稀土材料、高分子材料以及合金材料的最新研究进展,并以一些热点研究的材料为实例,系统地总结了这些材料在设计、制备及应用过程中存在的具体化学问题;第9章对材料化学领域近年来研究中存在的问题与面临的主要挑战进行了总结,并对该领域的未来发展趋势进行了展望和分析。本书可作为大学材料学、化学相关专业高年级本科生和研究生的教学用书,也可作为材料化学相关科研人员的参考用书。

虽然埃($\text{\AA}$)这一计量单位已废弃使用,本文为了叙述方便以及考虑到行业习惯,仍保留此单位, $1\text{\AA}=0.1\text{ nm}$ 。

本书由薛冬峰、李克艳、张方方主编,刘军、吴俊书、刘飞、吕派、陈昆峰等主要参与编写。由于学术水平有限,以及材料化学学科的快速发展和,书中难免存在疏漏和不足,希望读者批评指正。

编者

大连理工大学化工学院

2010年9月

内 容 提 要

全书分 9 章,内容涵盖近 10 年来国内外材料化学领域理论和实验研究的最新进展,深入探讨了该领域的热点问题、新思路以及新方法,并介绍多种新材料的主要性能、制备方法和应用前景。

本书适于从事化学及材料学科领域的科研工作者、大专院校教师、研究生、高年级本科生以及科技管理部门的相关人员使用,也可以作为研究生第一学年必修或选修课用书。

材料科学与工程研究生教学用书

书 名	主 编
已出版	
表面化学分析	黄惠忠
材料表面与界面	胡福增
材料合成与制备	崔春翔
现代腐蚀科学与防护技术	梁成浩
高性能树脂基复合材料	倪礼忠
现代陶瓷材料及技术	曲远方
现代薄膜材料与技术	蔡 珣
高分子结构与性能	董炎明
功能高分子材料	王国建
高分子凝聚态物理及其进展	吴其晔
X 射线衍射技术及其应用	姜传海
材料结构与性能	黄维刚
材料化学进展	薛冬峰
即将出版	
近代材料科学与技术进展	陈 文
材料加工工程	李廷举
聚合物分子设计及制备方法	陈晓农
高聚物流变学	金日光
聚合物加工原理及进展	金日光
受控聚合反应原理及进展	韩哲文

目 录

第 1 章 材料化学研究中的基本研究方法	1
1.1 元素周期律	1
1.1.1 元素周期律的发展	1
1.1.2 元素周期表的形式	2
1.1.3 原子结构参数的周期律	3
1.2 理论研究方法与模拟技术	10
1.2.1 第一性原理方法	10
1.2.2 固体能带理论	14
1.2.3 化学键方法	16
1.2.4 分子动力学模拟	23
1.2.5 蒙特卡罗模拟	25
1.3 实验研究方法	28
1.3.1 水热(溶剂热)法	28
1.3.2 燃烧法	31
1.3.3 溶胶-凝胶法	32
1.3.4 固相反应	35
1.3.5 气相沉积法	37
1.3.6 高通量筛选	40
参考文献	42
第 2 章 单质材料化学	46
2.1 金属突出的催化特性	46
2.1.1 纳米簇、纳米球、纳米颗粒	48
2.1.2 纳米立方体	49
2.1.3 纳米棒和纳米线	50
2.1.4 具有高指数面的多面体	51
2.1.5 双金属催化剂	53
2.2 半导体硅的工业价值	53
2.2.1 可拉伸硅集成电路	53
2.2.2 硅自旋电子器件	54
2.2.3 硅材料在能源方面的应用	54
2.2.4 硅材料在光子学领域的应用	56
2.3 碳的多样性	58
2.3.1 碳材料的结构多样性	58

2.3.2 碳纳米管	59
2.3.3 石墨烯	64
参考文献	73
第3章 氧化物材料化学	78
3.1 二元氧化物	78
3.1.1 氧化锌	78
3.1.2 二氧化钛	104
3.1.3 镁质材料	114
3.1.4 铜的氧化物	118
3.1.5 氧化铌	124
3.1.6 氧化钒	127
3.2 三元氧化物	132
3.2.1 铌酸盐	132
3.2.2 锰酸盐电极材料	137
3.2.3 钙钛矿结构材料	139
3.3 多元氧化物	140
3.3.1 磷酸盐	140
3.3.2 超导材料	142
3.4 总结与展望	142
参考文献	143
第4章 硫化物材料化学	147
4.1 I-VI族二元金属硫化物	148
4.1.1 硫化铜	148
4.1.2 硫化银	157
4.2 II-VI族二元金属硫化物	161
4.2.1 硫化锌	161
4.2.2 硫化镉	170
4.3 IV-VI族二元金属硫化物	179
4.3.1 硫化铅	179
4.3.2 硫化锡	183
4.4 VI-VI族无机类富勒烯二元金属硫化物	187
4.5 I-III-VI族三元硫化物	190
4.6 总结与展望	194
参考文献	194
第5章 碳化物和氮化物材料化学	198
5.1 非金属碳化物	198
5.1.1 碳化硼	198
5.1.2 碳化硅	202

5.2 金属碳化物	204
5.2.1 碳化钛	204
5.2.2 其他金属碳化物	205
5.3 非金属氮化物	207
5.3.1 氮化硼	207
5.3.2 氮化碳	210
5.4 金属氮化物	211
5.4.1 氮化镓	211
5.4.2 其他金属氮化物	214
参考文献	216
第6章 稀土材料化学	219
6.1 稀土氧化物材料	220
6.1.1 稀土氧化物	220
6.1.2 稀土元素掺杂的稀土氧化物	227
6.2 上转换稀土发光材料	228
6.2.1 以稀土氧化物作为基质的上转换材料	229
6.2.2 以稀土氟化物作为基质的上转换材料	231
6.3 稀土配合物	236
6.3.1 晶体工程	236
6.3.2 稀土配位聚合物	239
6.3.3 稀土-过渡异金属配位聚合物	244
参考文献	257
第7章 高分子材料化学	261
7.1 高分子材料简介	261
7.2 高分子膜材料	261
7.3 智能高分子材料	262
7.3.1 形状记忆高分子材料	263
7.3.2 智能和自修复涂层	264
7.3.3 可调控的催化作用	264
7.3.4 药物释放	264
7.3.5 传感器	265
7.4 光功能高分子材料	266
7.5 基于嵌段共聚物的纳米结构	267
7.5.1 嵌段共聚物自组装	267
7.5.2 嵌段共聚物薄膜自组装	268
7.5.3 嵌段共聚物为模板制备纳米结构	268
7.5.4 嵌段共聚物光子晶体	270
7.5.5 嵌段共聚物用于纳米光刻的掩模	271
7.6 高分子有机-无机复合材料	273

参考文献	275
第8章 合金材料化学	278
8.1 金属玻璃	278
8.1.1 基本理论	279
8.1.2 金属玻璃的结构	280
8.1.3 金属玻璃的机械性能	282
8.1.4 金属玻璃的加工制备方法	285
8.1.5 金属玻璃的应用	289
8.1.6 总结与展望	290
8.2 储氢合金	290
8.2.1 基本概念	291
8.2.2 镁基合金	294
8.2.3 稀土基储氢合金	298
8.2.4 BCC 固溶体	299
8.2.5 储氢合金电极材料	300
8.2.6 总结与展望	302
8.3 稀土磁性合金	302
8.3.1 稀土永磁体材料	303
8.3.2 磁制冷材料	304
8.3.3 总结与展望	310
参考文献	311
第9章 材料化学研究中的几个突出问题	315
9.1 尺度和维度	315
9.2 设计	316
9.2.1 材料的设计、合成新方法探索	316
9.2.2 纳米结构与晶体结构的相关性问题	316
9.2.3 复合结构的构筑问题	317
9.3 功能	317
9.3.1 材料结构与功能的关系	317
9.3.2 材料复合与功能的关系	318
9.4 交叉性	319
参考文献	320

第 1 章 材料化学研究中的 基本研究方法

材料化学以研究和开发新型功能和结构材料为目的,充分利用化学合成技巧,设计并合成出具有优异性能的新材料。这需要化学家充分利用固体物理、固体化学、材料科学等相关原理深刻理解材料的结构与性能关系,基于此的材料设计已成为新材料领域的重要研究方向。随着计算机技术的发展,材料设计的理论研究方法和模拟技术得到了迅速的发展,成为研究材料的晶体结构、电子结构和宏观物理性质的重要手段。其中由于材料的物理性质直接受其组成化学键性质的影响,化学键方法为材料设计提供了一种简便有效的途径。另外,材料化学还涉及新材料的合成、结构和性能表征,以及材料的生产和应用的整个过程。先进制备技术的探索成为新材料领域的另一个重要研究方向。本章首先介绍化学、物理和材料学家普遍使用的参考工具——元素周期表及其规律,然后介绍材料化学的研究方法,包括理论研究方法与模拟技术以及实验研究方法。

1.1 元素周期律

任何材料都是由元素组成的,材料的组成元素是影响其物理、化学性质的重要因素。例如,Ⅲ-V型、Ⅱ-VI型化合物是重要的半导体材料,稀土元素由于具有较多的成单电子和丰富的能级结构成为永磁材料和发光材料的重要组成元素。基于元素周期表,结合化学、物理、材料、数学等相关原理,回答“什么元素可制成什么化合物,具有什么样的结构和性质”这一中心问题,就能为材料设计提供理论依据。

1869年俄国化学家 D. I. Mendeleev(门捷列夫)在总结大量科学实验成果的基础上发现了元素之间的内在联系——化学元素周期律,即化学元素按照原子序数的大小依次排列,元素的物理和化学性质呈现周期性的变化。元素周期律的发现,使人们能更好地掌握元素之间的内在本质关系,进而揭示物质内部结构、预测物质性质,大大加深了人类对物质世界的认识,对科学发展起了指导和推动作用,成为科学发展史上的里程碑。

1.1.1 元素周期律的发展

1661年英国化学家 R. Boyle 提出元素的科学概念,从此化学被确立为一门科学。1789年法国化学家 A. L. Lavoisier 发表了历史上第一张化学元素表,对当时已发现的 33 种元素进行了分类^[1]。1829年德国化学家 J. W. Döbereiner 提出了“三元素组”的分类方法。随着采矿、冶金、化工等工业的发展,人们对元素的认识也逐渐丰富起来,到了 19 世纪后半叶,已经发现了六十余种元素,为寻找元素间的规律提供了条件。1862年法国地质学家 A. B. de Chancourtois 首次将当时已知的 62 种化学元素按相对原子质量进行排序,设计了“螺旋线图”,他将其称为“大地螺旋”,并明确指出化学元素性质的变化规律具有周期性。1864年英国化学家 J. A. R. Newlands

把当时已知的元素按相对原子质量由小到大进行排序,七个为一行。他发现第一个和第八个元素性质相似,第二个和第九个元素的性质相似,依次类推。此现象类似音阶,故当时被称为“八音律”。1869年俄国化学家 D. I. Mendeleev 在前人工作的基础上对元素的物理化学性质进行总结,发表了论文《元素性质和原子量的关系》,阐明了元素之间明显的周期性变化规律^[2],并指出元素性质是相对原子质量的周期性函数。随后他公布了他的第一张元素周期表,当时只含有 63 种元素。1871 年 Mendeleev 又一次对自己的周期表进行了修改和完善,把原来的纵向排列改为横向排列,并指出每纵列为一族且有主族副族之分,同时还给周期律下了定义:元素周期律就是元素性质随其相对原子质量变化呈现周期性变化的规律。1895 年英国化学家 W. Ramsay 和英国物理学家 L. Rayleigh 发现了惰性气体氩而在 1904 年获得了诺贝尔奖。此发现预示了周期表中新的一族的存在,并促使其他惰性气体元素得以发现,最终为元素周期表增添了新的一族。1913 年英国物理学家、化学家 H. G. J. Moseley 通过对元素 X 射线的研究提出了原子序数的概念,并将周期表按原子序数再次进行排列,更改了之前按相对原子质量排序的规则。美国科学家 E. M. Mc-Millan 和 G. T. Seaborg 对超铀元素进行了大量研究,在合成 93 号元素镎和 94 号元素钚中所取得的经验为合成超铀元素开辟了道路,因此在 1951 年两人共同获得了诺贝尔化学奖。超铀元素的发现丰富了周期表,使周期表更加完整。

1.1.2 元素周期表的形式

元素周期表是元素周期律的具体表现形式,它把元素依照原子序数按周期和族数排列出来,成为化学、物理和材料科学家普遍使用的参考工具。目前最新的元素周期表中共有 111 种元素,这些元素的发现和命名全部经国际纯粹与应用化学联合会(the International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)和国际纯粹与应用物理联合会(the International Union of Pure and Applied Physics, IUPAP)确认^[3]。

元素周期表的排布方式反映了元素周期律的本质。换句话说,元素周期表的排布都是以元素周期律为依据的。自从 Mendeleev 发表第一张元素周期表后,科学家们分别基于元素不同物理化学性质的周期性规律以及针对不同的使用目的对周期表进行改编,已有 700 多种不同的周期表陆续产生,其内容和形式各异。下面介绍两种常见的周期表形式。

长式周期表(long-form periodic table),也叫维尔纳周期表(Werner periodic table),是目前应用最广泛的周期表^[4]。它是按照原子序数和外层电子结构等规律进行排布的,每一族(纵列)元素都具有相似的性质,每一周期(横行)都有相同的电子层数。从左向右的族排列顺序依次为 IA、IIA、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIIIB、IB、IIB、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA 和 VIIIA 共 18 族,从左至右依次为金属元素、过渡金属元素再到非金属元素,很好地反映了金属至非金属的过渡,见图 1-1。镧系和锕系元素从整表中拉出来单独置于主表下方,这样化学元素按群体分类的方法显得比较清楚,各族内部及族与族之间的联系也表现得比较紧凑。

左台阶式周期表(left-step periodic table)^[5],20 世纪 20 年代由法国的 Charles Janet 首次提出。在长式周期表基础上,将第一、第二主族即碱金属和碱土金属移至表最右侧,再把 He 归属于碱土金属元素置于最上端,此表形状似从左至右的台阶而得名。对于每行元素的原子,电子最高填充轨道的 $n+l$ 值相同,其中 n 和 l 分别是轨道的主量子数和角量子数。从上至下最大 $n+l$ 值从 1 依次增加到 8,正好和第一至第八周期相对应,见图 1-2。 $n+l$ 能更好地反映原子核外电子层填充次序和原子的量子力学性质。 $n+l$ 值小的轨道能量低,将被电子优先填充。E. R. Scerri 在此基础上,从三元素组的观点出发,提出将 H 归属于卤族元素,再将 He 归还于惰性气体元素。这样原有的 He、Ne、Ar 三元素组得以恢复,此外还增加了 H、F、Cl 三元素组。

[illegible]

Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actinides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cr	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Superactinides(121~153)

图 1-1 2009 元素周期表

[illegible]

图 1-2 左台阶式周期表

除此之外还有扇形周期表、螺旋形周期表、环形周期表、层式周期表、竖式周期表、树状周期表、放射式周期表、金字塔形周期表、球形周期表、圆柱形周期表等。不管采取什么形式,周期表都必须反映元素之间内在联系的某一方面或多个方面,具有特定的规律性。

1.1.3 原子结构参数的周期律

元素的原子结构和性质决定了元素在周期表中的位置;反之,周期表中的每个位置也反映了该元素的原子结构和性质,例如铁磁、反铁磁和超导元素分布在周期表中第四周期之后的位置^[6]。根据元素周期律排列的元素周期表体现了原子电子层结构的周期性变化,因此原子结构参数如原子半径、电离能、电子亲和能、电负性等也就全部体现在周期表中,具体反映出元素单质和各类化合物结构和性质的相似性及其递变规律。

1.1.3.1 原子半径(atomic radius)

根据原子间作用力的不同,原子半径可分为离子半径、共价半径、金属半径和范德瓦尔斯半

径^[7]。Bragg 指出晶体中原子间距离近似等于两原子半径之和,原子半径通常采用测定分子或晶体中原子核间距并做出适当长度分割进行确定。

离子半径是元素某一价态离子的半径,受其所处晶体环境(如价态、配位数、自旋态等)的影响,常用的离子半径标度主要有 Pauling 值和 Shannon 值。共价半径是指以共价单键结合的两个相同原子核间距的一半。晶体中原子的共价半径同样受其价态、配位数和自旋态的影响,Pauling 和 Phillips 各自提出了一套四面体和八面体共价半径。金属半径是金属晶体中两个相接触的金属原子核间距的一半,可从金属晶体结构和晶胞参数求得。Pauling 给出了一套原子从 1 到 12 配位的金属半径。范德瓦尔斯半径是指分子晶体中两相邻非键合原子核间距的一半,如惰性气体等,1964 年 Bondi 提出了一套原子的范德瓦尔斯半径。

原子半径随着元素原子序数的改变而呈周期性的变化规律。同一周期从左至右原子半径逐渐减小,同一族从上至下原子半径逐渐增大,见图 1-3。总体看来,左下角元素原子半径大,右上角元素原子半径小。原子半径和离子半径在预测键长和配位数,检验和预测晶体结构及其稳定性,确定原子的掺杂占位等方面具有非常重要的应用。

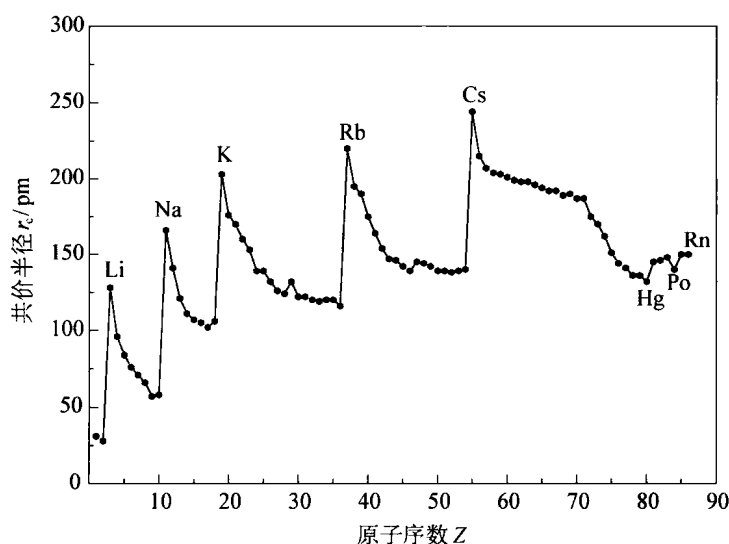


图 1-3 原子共价半径变化的周期性

1. 1. 3. 2 电离能(ionization energy)和电子亲和能(electron affinity)

基态气态原子失去一个电子形成气态一价正离子所需要的能量称为元素的第一电离能(IE_1)。元素气态一价正离子再失去一个电子形成气态二价正离子所需能量称为元素的第二电离能(IE_2),依次类推还有第三、第四电离能等。电离能是衡量气态原子形成正离子难易程度的参数,它反映了原子核与核外电子结合能力的强弱。核外电子与核结合力越强,就需要更多的能量才能使之发生电离,即电离能越大。原子核外电子由外向内与核结合能力逐渐增强,因此原子核外电子从外层至内层电子电离能依次增加,即对于同一原子,随着电离级数升高,电离能依次增大。

电离能在周期表中的大致规律如下:同周期元素从左到右,第一电离能递增,稀有气体处于极大值。但这种递增趋势并非单调递增而是曲折上升,见图 1-4。一般来说,价层中具有 p^3 、 d^5 、 f^7 等半充满电子构型的元素均有较大的电离能,这是由于半满电子壳层的能量较低、体系较稳定的原因。元素的电离能越大,原子越不容易失去电子形成正离子,则其非金属性越强。主族元素第一电离能从上到下递减,即越向下,元素越易失去电子。但 III A 族元素第一电离能变化顺

序却在第四和第六周期出现反常,即 $IE_1(\text{Ga}) > IE_1(\text{Al})$, $IE_1(\text{Tl}) > IE_1(\text{In})$, 这主要是因为随着原子序数增加,内层出现了屏蔽效应较小的 d^{10} 及 f^{14} 电子层。对于同族过渡元素来说,这种规律性较差。

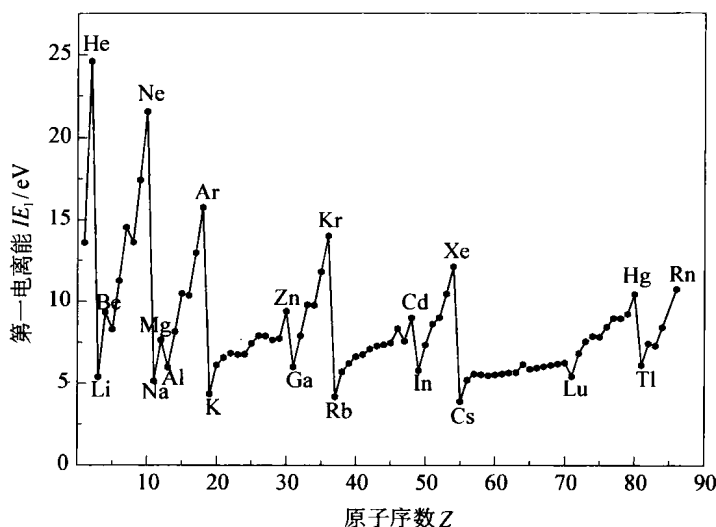


图 1-4 元素第一电离能随原子序数的变化情况

电子亲和能是指气态原子从基态获得一个电子变成负价气态离子时放出或吸收的能量。跟电离能类似,也存在第一、第二电子亲和能(EA_1 、 EA_2)等。电子亲和能的大小反映了原子获取电子的难易程度。

电子亲和能在周期表中的大致规律如下:同一周期,随着元素原子序数增大,电子亲和能的数值增大,与电离能变化趋势相同。但也有例外,当原子的电子壳层为全满和半满时,它们较难获得电子,其 EA 值很小。同一主族,从上至下随着原子半径增加,电子亲和能有逐渐变小的趋势。但反常的是 p 区各主族第二周期元素的电子亲和能比第三周期元素的小,例如 $EA_1(\text{F}) = 333 \text{ kJ/mol}$, $EA_1(\text{Cl}) = 348 \text{ kJ/mol}$ 。这是因为第二周期非金属元素原子半径小,电子间排斥作用大,以至于当加和一个电子时放出的能量减小;而对应的第三周期元素,原子半径较大,且有空的 d 轨道可容纳电子,因此当加和一个电子时放出的能量相对较大。

1.1.3.3 电负性(electronegativity)

元素周期表强大的化学组织能力表明除了从左到右原子序数和从上到下电子层数的变化外,还存在一个在表征固体及分子成键性质时非常重要的变量——电负性。电负性概念由著名化学家 L. Pauling 于 1932 年提出,用于描述“分子中的原子将电子吸引向自身的能力”^[8]。各种各样的化学现象如金属性、反应活性、键型、氧化态等都与电负性明显相关,它合理解释了元素性质周期性的变化规律,因此电负性被称为元素周期表的第三维。

Pauling 用热化学方法首次建立了电负性的定量标度,为 20 世纪电负性的研究和应用奠定了良好的基础。继 Pauling 的开创性工作,人们基于各种原子参数以及物理性质对电负性进行了广泛而深入的研究,建立了多种电负性标度。这些标度大致可以分为两类:第一类将电负性看作是孤立原子的性质,每一元素对应唯一的电负性值;第二类认为原子电负性与其所处的具体化学环境有关。

第一类电负性标度主要有 Pauling 标度、Mulliken 标度、Allred - Rochow 标度、Sanderson

标度、Allen 标度等^[9]。

Pauling 指出对于 AB 型分子,存在如下关系

$$E(A-B) = [E(A-A) \cdot E(B-B)]^{1/2} + 30(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (1-1)$$

式中, E 表示键能; χ_A 和 χ_B 分别表示 A、B 原子的电负性。Pauling 人为地规定氢的电负性为 2.10,以此作为基础得到了一系列元素电负性的相对值。Pauling 电负性标度是最早建立的,在电负性发展史上具有突出地位,后经键能等数据的补充、累计和校正,该标度的数据已经比较齐全,得到了最广泛的推广和应用,之后出现的其他电负性标度往往都将 Pauling 电负性值作为基准来检验其合理性。

Mulliken 提出用电离能和电子亲和能的平均值来定义电负性,即

$$\chi_M = (IE + EA)/2 \quad (1-2)$$

式中, IE 是电离能; EA 是电子亲和能。元素的电子亲和能是指元素的气态原子得到一个电子放出或吸收的能量,它反映了原子吸引电子的能力;元素的电离能是指气态原子失去最外层的一个电子时所吸收的能量,它反映了原子抵抗丢失电子的能力。二者的综合效应,构成了 Mulliken 电负性的基础。Mulliken 标度赋予电负性以明确的物理意义,由式(1-2)计算任意原子的电负性均不依赖于与它键合的原子,因此是建立在实验数据基础上的绝对电负性标度。

Allred 和 Rochow 提出直接用原子核对成键电子的静电引力来衡量电负性

$$\chi_{AR} = 0.359 \frac{Z^*}{R^2} + 0.744 \quad (1-3)$$

式中, Z^* 为有效核电荷; R 为原子的共价半径。Allred-Rochow 标度具有明确的物理意义,应用较为广泛。由于 Z^* 是分子中原子核作用于其键连原子价电子的有效核电荷,故 Z^*/R^2 实质上表示原子对价电子作用的有效库仑电场力,因此这个标度具有力的量纲。

Sanderson 发现原子的平均电子密度 D 可以反映原子对电子的吸引能力

$$D = Z / \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) \quad (1-4)$$

式中, Z 为原子序数; R 为共价半径。元素的平均电子密度虽然能够反映原子吸引电子能力的不同,但还受原子的电子构型等其他因素的影响,因此在用平均电子密度表示电负性时,需要对其进行适当的修正。Sanderson 提出用稳定性比率(R_s)来表示电负性

$$R_s = D/D_n \quad (1-5)$$

式中, D_n 为等电子稀有气体元素的电子密度。

Allen 提出将基态自由原子价壳层电子的平均能量作为衡量元素电负性的标准

$$\chi_A = (m\epsilon_s + n\epsilon_{p(d)}) / (m + n) \quad (1-6)$$

式中, m 、 n 分别是该元素 s、p(d)电子的个数; ϵ_s 和 $\epsilon_{p(d)}$ 分别是元素价层 s、p(d)电子的平均能量。主族元素考虑 s 和 p 电子,过渡元素考虑 s 和 d 电子。

此外,袁汉杰将原子的价电子数与共价半径的比值作为度量原子电负性的标尺,后被罗渝然等人改进和发展并成功地应用于估算烷基衍生物的基团参数、生成热以及键解离能等分子性质;Nagle 认为在原子极化和电负性之间存在一种相关性;Phillips 考虑到价电子对核的屏蔽作用,基于原子的介电性质提出了电负性的表达式;我国化学家陈念贻基于原子实对价电子的静电位

能和内层电子分布概率密度径向衰减的表征参数提出了计算电负性的经验公式。

第二类电负性认为元素电负性与其所处的环境有关,该思想首先体现在著名的 Sanderson 电负性均衡原理中,即元素形成化合物后,它们在化合物内自动调整各自的电负性初始值,电子将由电负性小的原子流向电负性大的原子,电负性大的原子由于带上了部分电荷而减小了电负性,电负性小的原子由于失去了部分电荷而使自己的电负性增大,最终体系内所有原子的电负性相等。按照此原理,每一个化合物只有一个电负性均衡值,它体现了化合物或晶体对电子的整体吸引力,尤其是对价层轨道电子的吸引能力。在化合物 AB 中,均衡电负性值 R_{sm} 等于各元素电负性的几何平均值

$$R_{sm} = \sqrt{R_{sA} \times R_{sB}} \quad (1-7)$$

电负性均衡的结果,使原来中性的原子带上了部分电荷。部分电荷定义为原子在形成化合物时发生的电负性变化与它获得一个单位(正的或负的)电荷时电负性变化的比值

$$\delta_i = \frac{R_{sm} - R_{si}}{\Delta R_{si}} \quad (1-8)$$

式中, R_{si} 为第 i 个原子的电负性; ΔR_{si} 是第 i 个原子获得一个正(或负)电荷时的电负性变化值, $\Delta R_{si} = 1.57R_{sm}$ 。该原理是基于一般的物理化学原理通过逻辑推理得到的经验规律,在 1951 年提出时并未引起注意,直到 1978 年 Parr 与其合作者、1979 年 Politzer 等从量子力学概念把它推导出来之后,才被理论化学家们普遍接受。

1978 年 Parr 等基于密度泛函理论提出了电负性精确的理论定义。按照密度泛函理论的观点,体系(原子、分子或化合物)的电负性等于体系基态化学势的负值,是外势场固定条件下电子的总能量对总电子数的变化率

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v \quad (1-9)$$

式中, E 是体系基态的电子总能量; N 是总电子数; v 是外部势,在求导过程中保持不变。这是对电负性所作的精确的定义和解释,同时也使 Mulliken 电负性标度和 Sanderson 电负性均衡原理具有了坚实的理论基础,从而开辟了电负性理论研究和应用的新阶段。

Xue 等基于离子在晶体中的有效静电势提出了离子电负性模型^[10]

$$\chi_i = 0.105 \frac{n^* (I_j / R_H)^{1/2}}{r_i} + 0.863 \quad (1-10)$$

式中, r_i 为离子半径; n^* 为有效主量子数; I_j 为离子的最后一级电离能; $R_H = 13.6 \text{ eV}$ 为里德堡常数。根据式(1-10)确定了周期表中 82 种元素不同价态、配位数和自旋态的电负性值,见表 1-1。

随后他们又基于共价晶体中元素的静电势,提出了适用于共价晶体中元素的电负性模型^[11]

$$\chi_c = 0.481 \frac{n_c}{R_c} \quad (1-11)$$

式中, n_c 为参与成键的价电子数; R_c 为元素的晶体共价半径。由式(1-11)确定了周期表中 58 种元素在共价晶体中具有不同成键电子数和配位数的电负性值,见表 1-2。这两套电负性标度能够合理地预测离子和共价晶体的电荷转移能、电子极化率、弹性模量、硬度等物理性质,在新材料设计方面具有重要应用。