

晶体化学中的鲍林原理述评

李迪恩 彭明生

(中南工业大学量子矿物学研究室 长沙)

本文主要评述在现代对鲍林原理给予的量子理论解释和某些修正, 简要讨论高温高压下物质的某些晶体化学行为与鲍林原理

关键词: 晶体化学 鲍林原理 解释与修正

引 言

在本世纪二十年代, 物质结构的研究有两个显著的特点。一方面, X射线结构分析已成为确定晶体结构的有效手段; 另一方面, 1927年海特勒—伦敦在 H_2 的量子力学变分处理使现代化学键理论进入了量子理论时代, 但那时对晶体这样复杂的体系进行量子理论的处理还鞭长莫及, 这时鲍林提出了确定复杂离子晶体结构的五条规则^[1], 随后他人把这些规则推广到具有共价键性的晶体中^[2]。鲍林规则对晶体化学的发展起了重要作用, 例如, 它对预测晶体结构的类型, 晶体中离子的类质同象取代, 固溶体和阳离子的分布等都得到了显著的成功。但它们不能提供物质的电子结构与影响电子行为的许多性质的信息。而自此以后, 各种固体谱学的仪器不断出现和改进, 它们可以提供晶体结构中离子的占位、价态及成键本质的许多信息。高温高压合成实验也为特殊条件下晶体结构的转变和成键性能提供了新的认识, 特别是从七十年代开始, 随着晶体中成键的量子理论研究和大型电子计算机的商品化, 已能对晶体进行定量的量子理论处理, 这些不但对鲍林规则给予了量子理论的解释或修正, 而且可进一步讨论晶体成键的本质与其晶体化学行为、形成条件和性能的关系^[3]。本文主要评价现代对鲍林原理给予的量子理论解释或修正, 简要讨论高温高压下某些晶体的化学行为与鲍林原理。

鲍林原理的量子理论解释或修正

一. 配位多面体性质规则

每个阳离子周围形成一个阴离子的配位多面体, 其半径之和决定了阴—阳离子之间的间距, 半径之比决定了阳离子的配位数。

本文于1986年12月29日收到。

鲍林认为晶体结构是由阴离子呈等大球体的紧密堆积，而阳离子充填在其间隙中，得到四次与六次，六次与八次配位的边界方程分别为：

$$\begin{cases} \gamma_+ = (\sqrt{2} - 1)\gamma_- \\ \gamma_+ = (\sqrt{3} - 1)\gamma_- \end{cases}$$

但事实上，对于实际的晶体结构，有许多违反这个原则。

1. AB型化合物

对于AB型化合物，用 Shannon-Prewitt 的经验晶体半径投影在图 1 上，结果表明在98个化合物中就有38个违反鲍林第一原理。而采用硬核赝势或密度函数赝势可以得到原子的赝势半径，把这些半径线性组合得到许多结构指数，如：

$$\begin{cases} R_{\sigma}^{\Delta B} = (\gamma_p^{\Delta} + \gamma_s^{\Delta}) - (\gamma_p^B + \gamma_s^B) & \text{或} & \begin{cases} \gamma_{\sigma}^{\xi} = \gamma_p^{\xi} + \gamma_s^{\xi} \\ \gamma_{\pi}^{\xi} = |\gamma_p^{\xi} - \gamma_s^{\xi}| \end{cases} \\ R_{\pi}^{\Delta B} = (\gamma_p^{\Delta} - \gamma_s^{\Delta}) + (\gamma_p^B - \gamma_s^B) \end{cases}$$

$$\text{或} \quad X^{\xi} = (\gamma_s^{\xi})^{-1} + (\gamma_p^{\xi})^{-1}$$

其中 ξ 代表原子A或B； γ_s 、 γ_p 分别为原子s和p轨道的赝势半径； R_{σ}/R_{π} 、 $\gamma_{\sigma}/\gamma_{\pi}$ 和 X^A/X^B 均为由赝势半径所构造的结构参数。

用这些结构参数可以研究结构问题，如果用Bloch和Zunger 得出的原子赝势半径构造 $\gamma_{\sigma}^{\Delta}/\gamma_{\sigma}^B$ 、 X^A/X^B 结构图（见图 2、3），这些图对于 AB 型化合物的结构分类非常好^[4,5]。例如

	$\gamma_{\sigma}^{\Delta}/\gamma_{\sigma}^B$ 图	R_{σ}/R_{π} 图	X^A/X^B 图
用Zunger半径	8/99*	3/108	7/99
用Bloch半径	2/99	0/108	3/99

* n/m：表示在各种结构图中，把 m 个化合物的数据投影在图上，只有 n 个化合物是违反这种结构分类。

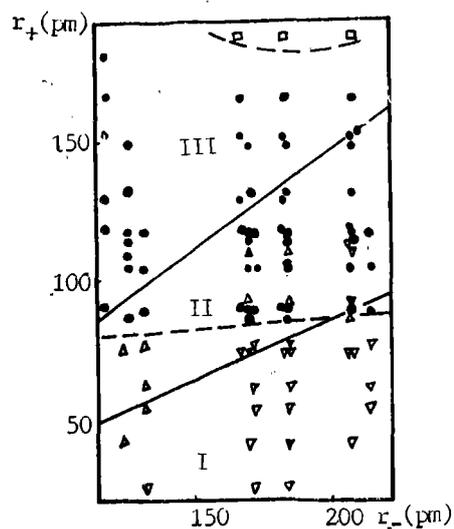


图1 经验的 γ_+ / γ_- 结构分类图
Fig. 1 Structural sorting map using the empirical crystal radii γ_+ and γ_- as indexes

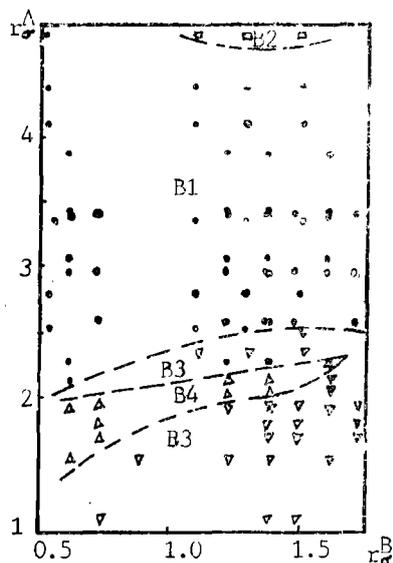


图2 赝势半径参数 r^A/r^B 的结构分类图

Fig. 2 Structural sorting map using r^A and r^B derived from pseudopotential radii as indexes

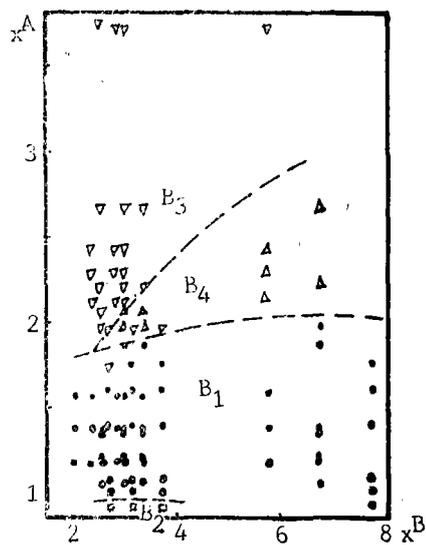


图3 赝势半径参数 X^A/X^B 的结构分类图

Fig. 3 Structural sorting map using X^A and X^B derived from pseudopotential radii as indexes

2. AB_2X_4 (尖晶石结构)型化合物

对于具有尖晶石结构的矿物或无机化合物,其阳离子占位有许多不符合鲍林第一原理,如尖晶石($MgAl_2O_4$)、铁尖晶石($FeAl_2O_4$)、镁铬铁矿($MgCrO_4$)、亚铁铬铁矿($FeCr_2O_4$)、镁铁矿($MgFe_2O_4$)、磁铁矿($FeFe_2O_4$)、锰磁铁矿($MnFe_2O_4$)、镍磁铁矿($NiFe_2O_4$)。因为根据鲍林第一原理,除 Al^{3+} 以外,结构中其他阳离子均应为六次配位,但事实上,前面四个矿物具正尖晶石结构,后面四个具反尖晶石结构,每个结构中均有阳离子为四次配位。一般对于过渡金属离子的化合物,这种结构可用晶体场理论解释,如铬铁矿、亚铁铬铁矿、磁铁矿、锰磁铁矿、镍磁铁矿。因 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 的八面体择位能分别为3.9、0、46.7Kc/克分子,则铬铁矿中 Cr^{3+} 强烈优先于 Fe^{2+} 进入八面体场,形成正尖晶石结构,磁铁矿中 Fe^{2+} 优先于 Fe^{3+} 进入八面体场,形成反尖晶石结构,但对某些含过渡金属的尖晶石结构与所有含非过渡金属元素的尖晶石结构,其阳离子占位和结构类型用晶体场理论也得不到解释,如尖晶石 $MgAl_2O_4$ 、铁尖晶石 $FeAl_2O_4$ 和镁铁矿 $MgFe_2O_4$ 。特别对于 $FeAl_2O_4$,根据晶体场理论,它应为反尖晶石结构,但实际上为正尖晶石结构,对于 $MgAl_2O_4$,根据鲍林第一原理, Mg^{2+} 为六次配位, Al^{3+} 为四次配位,为反尖晶石结构,但事实上它为正尖晶石结构。因此Burdett提出用原子赝势半径构造的结构参数为坐标作图^[6],因此,具尖晶石结构的化合物可明确地分为正尖晶石和反尖晶石两种结构类型,其可靠性在98%以上(见图4),从图上还可以看出,尖晶石结构中阳离子占位与 X^{2-} 无关,即与配位体无关,主要由赝

势半径 γ_s 、 γ_p 决定,即尖晶石结构中阳离子的占位主要由其 s 、 p 电子决定,而与外层 d 电子的关系小;在边界线上的化合物可以具有正、反尖晶石结构,这时主要根据晶体场理论预测其结构类型。

由上面可知,用经验的离子半径和鲍林第一原理预测结构中阳离子的配位数与占位是不太可靠的,而用量子理论计算得出的势半径作结构指数图,以此来预测结构中阳离子的配位数与占位是非常可靠的。因此,量子理论计算不仅给出了离子半径定量的数据,而且对鲍林第一原理赋予了量子理论的解释和修正。

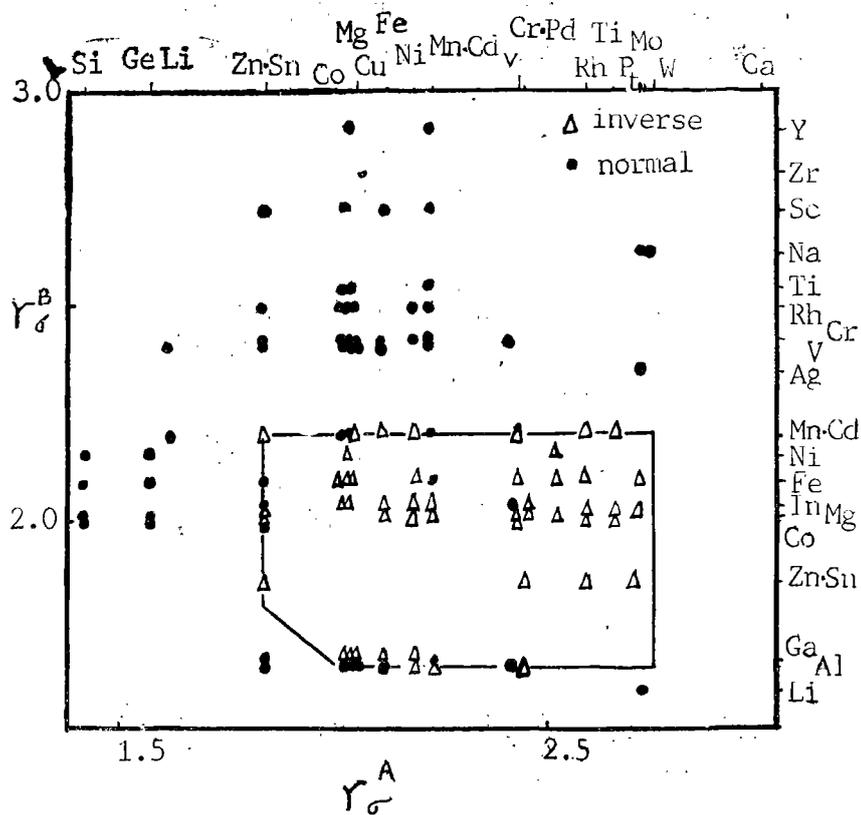


图4 尖晶石结构的 γ_s^B 、 γ_s^A 分类图

Fig. 1 Structural sorting map for AB_2X_4 spinels using γ_s^A and γ_s^B as indexes

二. 静电价规则

在稳定的配位结构中,每个阴离子的电价等于或接近等于从邻近阳离子至该负离子的各静电键的强度之和 $\xi = \sum_i Z_i/n_i$,其中 Z_i 、 n_i 分别为阳离子的电荷与配位数。

G. V. Gibbs, M. D. Newton, J. A. Tossell, J. K. Burdett 等用分子轨道模型研究了硅酸盐的成键,为键长、键角、电荷密度分布、键的弹性等提供了新的定量解释^(7,8),对于第一、二周期的金属原子,用Shannon-Prewitt的晶体半径和鲍林键强的数据,得到 $\ln(R(NO)) - \ln(S)$ 的线性关系如图5a所示;而从分子轨道理论

的计算得到两者的关系见图5b, 如果 $\ln(S) - \ln(R(XO))$ 的关系用方程:

$$\ln(S) = a + b \ln(R(XO)) \text{ 表示,}$$

$$\text{取 } a = N \ln(R) \quad b = -N$$

$$\text{则 } \ln(S) = N \ln(R) - N \ln(R(XO)) = \ln(R(XO)/R)^{-N}$$

$$\text{即 } S = (R(XO)/R)^{-N} \quad (\text{其中 } R, N \text{ 为常数})$$

用最小二乘法拟合图5的结果, 得到常数 R 和 N , 则 S 与 $R(XO)$ 的关系曲线如图6所示。进一步计算得到 XO 键的平均Mulliken键重叠集居数与鲍林键强呈线性关系(见图7), 即集居数增大, 鲍林键强增大。由此可知, 理论计算与经典模型的结果基本一

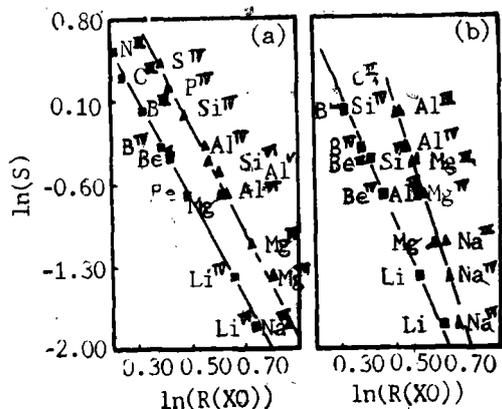


图5 经验(a)和计算(b)的 $\ln(S) - \ln(R(XO))$ 图

Fig. 5 Empirical(a) and calculated (b) plots of $\ln(S)$ versus $\ln(R(XO))$

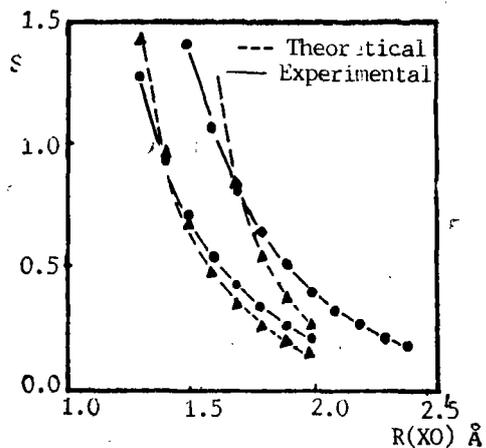


图6 理论与实验的键强与键长关系图

Fig. 6 Theoretical and experimental bond strength-bond length curves

致, 理论计算的 S 与鲍林的 S 值相差在 0.04 以内, 且即使对于共价晶体, 分子轨道也可以重现键长—键强的关系。因此, 无论离子晶体还是共价晶体, 都可用鲍林的静电价规则, 而分子轨道理论的计算结果为鲍林第二规则提供了量子力学的解释。

三. 共用几何要素规则与相邻多面体的规则

规则 3: 在配位结构中, 共棱, 特别是共面的存在减小了结构的稳定性。对于电价高, 配位数小的阳离子或特别在半径比接近多面体的稳定下限时, 这种作用特别大。

规则 4: 在含有不同阳离子的结构中, 价态高、配位数小的阳离子趋向于不共用多面体的几何要素。

这两条规则实际上相似。由图 8 可知, 根据纯点电荷的马德隆模型, 得到单位晶胞中共棱的数目与马德隆能量成正比, 即共棱数增加, 马德隆能量增加; 用共价能带模型计算的结果也表明随单位晶胞中共棱数目的增加, 能带结构的能量增加。因此, 量子理论的计算表明了配位多面体共角顶最稳定、共棱次稳定、共面最不稳定的本质^[6]。在实际晶体结构中, 大多数配位多面体以共角顶联结, 但也有许多是以共棱, 甚至共面联结, 例如金红石结构, 沿 C 轴方向八面体共棱, 而各八面体之间以共角顶联结; 刚玉结构中, $Al-O$ 八面体在垂直 C 轴的平面上以共棱联结, 而在平行 C 轴方向共面联结, 实际

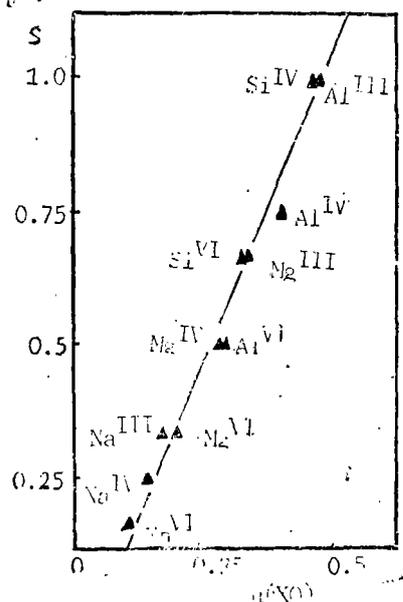


图 7 XO 键的鲍林键强与重叠集居数关系

Fig. 7 Pauling bond strength S versus average overlap population of XO bond

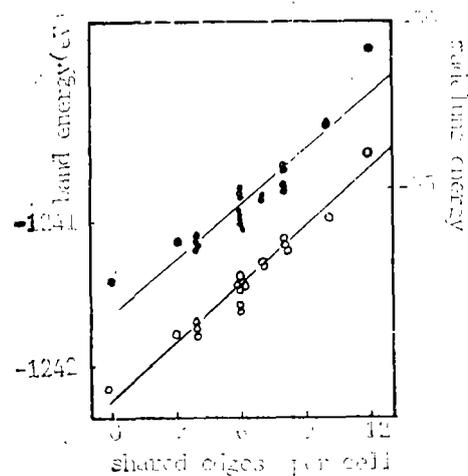


图 8 结构稳定性与单位晶胞共棱数的关系

Fig. 8 Dependence of structural stability on the number of shared edges per cell

上金红石, 刚玉等十分稳定, 这是因为Gibbs和Tossell的分子轨道计算结果表明多面体共棱, 甚至共面时, 所共用的棱要变短, 键角也要发生变化。也就是说, 矿物晶体结构中配位多面体共棱一般不稳定, 而必然要使配位多面体畸变, 以保证整个体系的内能最小, 结构最稳定, 如金红石中Ti的位置群由于八面体共棱而由 O_h 对称降低到 D_{4h} 对称。

四. 最简规则: 晶体结构中组成基本不同的数目尽可能最小

组分和结构都简单的晶体一般符合鲍林第五规则, 即所有同种离子处在相同的结构位置上, 如石盐, 所有Na占位于Cl的八面体中, 闪锌矿中所有Zn占位于S的四面体中。但对较复杂的晶体, 大多数不符合鲍林第五规则, 例如 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 等。因此Bauer认为鲍林第五规则不适合用来分析晶体结构, 而用拓扑法分析晶体结构的复杂性比较适合^[10], 即构造两个参数。

$$I_t = (t - e) / t \quad I_c = (c - e) / t$$

其中 c 为单位晶胞中结晶学上唯一的原子数,
 t 为单位晶胞中拓扑学上的原子种类数,
 e 为化合物中不同的化学元素数目。

根据参数对晶体结构的复杂性

A. $I_t < 0.33$, 为简单型化合物, 如 TiO_2 、 $NaCl$ 、 ZnS 。

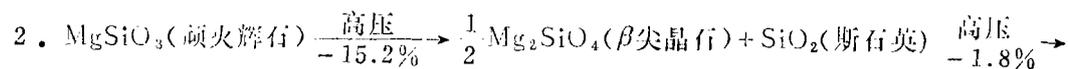
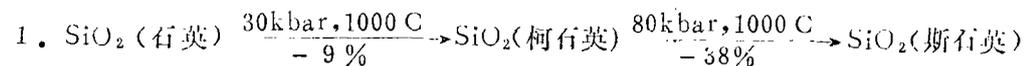
B. $0.33 < I_t < 0.66$, 为过渡型化合物, 如硅酸盐矿物。

C. $I_t > 0.66$, 为复杂型化合物, 如 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 等。

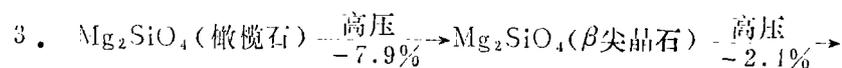
因此, 鲍林第五规则对分析晶体结构, 特别是复杂晶体结构是不太合适的。

高温高压下的晶体化学与鲍林原理

影响晶体结构的主要因素除了化学成分外, 还有形成的温度和压力, 在高温高压条件下, 许多晶体产生同质多相转变, 如:



MgSiO_3 (钙钛矿)



下面简要讨论与这些结构转变有关的问题。

一. 橄榄石与尖晶石结构的转变

在橄榄石结构中, O为六方紧密堆积。在高温高压下, 它转变为O呈立方紧密堆积的尖晶石结构。在上面 Mg_2SiO_4 的三种同质多相变体中, 配位多面体都是共角顶或共棱, M均为6次配位, Si都为4次配位, 即相变没有引起配位数的变化。三种结构都含有连续八面体链(A)、不连续八面体链(B)和不连续四面体链(C), 而结构的差异在于橄榄石由ABCB交替组成, β 尖晶石由ABABCBCB单位重复, γ 尖晶石由AB和BC单位交替组成^[11]。因此, 结构中离子的占位与价态基本上可根据鲍林原理来预测, 但三种变体的结构转变还与形成条件有关, 鲍林原理不能说明其结构的差异。

二. 钙钛矿型结构

在高温高压条件下, 许多晶体可以具有钙钛矿结构 ABO_3 , 如 $CaGeO_3$ 、 $GdFeO_3$ 、 $MgSiO_3$ 、 $FeSiO_3$ 、 $CoSiO_3$ 、 $NiSiO_3$ 等。其中 $B-O_6$ 八面体共角顶组成三维链, A阳离子占位于切角八面体中。由此可知, Si为6次配位, 而Fe、Co、Ni、Mg等为12次配位。因此, 晶体结构违反鲍林第一原理, 但符合鲍林的静电价规则和多面体连接规则。由于半径小的离子占位于大的配位体中, 则结构畸变, 畸变程度随 $R_A/(R_B + R_O)$ 的减小而增大。但在高压下, O的压缩性比阳离子的大, 则 $R_A/(R_B + R_O)$ 增大, 结构畸变减小; 而温度升高, 结构中 BO_6 八面体的倾斜与平移趋于O, 因此在高温高压下钙钛矿结构的畸变比在1bar、25℃时要小得多。且结构的畸变主要发生在A位置, B位置的畸变小, 例如, $CaFeO_3$ 结构中的键长畸变 $\Delta_A = 9.1$, $\Delta_B = 0.005$; $GdFeO_3$ 中的 $\Delta_A = 28.13$, $\Delta_B = 0.032$; $MgSiO_3$ 中的 $\Delta_A = 27.31$, $\Delta_B = 0.226$ ^[12]。对于 $GeFeO_3$ 型结构, Δ_A 与允许因子 $t_{obs.} = (A - O)/(B - O)$ 呈正线性相关, 而 Δ_B 随 $t_{obs.}$ 无规则地变化, 证明结构的畸变主要在A, B配位体的畸变小。

对于含过度金属元素的钙钛矿结构, 例如: $FeSiO_3$ 、 $CoSiO_3$ 、 $NiSiO_3$ 等, 根据晶体场理论, 晶体场分裂参数 Δ 有: $\Delta_{八面体} = 2\Delta_{立方八面体}$, 则过渡金属元素在钙钛矿结构中不稳定, 它们趋向于分布到获得较大CFSE的结构位置。一般有

$$\Delta_{尖晶石} \geq \Delta_{石榴石} \geq \Delta_{钙钛矿} > \Delta_{钙铁矿}$$

同时, $\Delta \propto V^{-5} = r^{-5/3}$

$$\Delta CFSE = \int_p^{p+\Delta p} dV = (CFSE_{钙铁矿} - CFSE_{石榴石}) / \Delta F$$

因此, 由于CFSE的影响, 具有钙钛矿结构的 $MgSiO_3$ 、 $FeSiO_3$ 、 $CoSiO_3$ 、 $NiSiO_3$ 出现并稳定的压力逐渐增大, 如 $MgSiO_3$ 、 $FeSiO_3$ 转变为钙钛矿结构的压力分别为220kbar、400-600kbar, 而 $CoSiO_3$ 和 $NiSiO_3$ 转变为钙钛矿结构的压力大于600kbar^[13]。

三. 高温高压下Si的配位

大多数硅酸盐中的Si为4次配位, 这符合鲍林原理。但在许多硅酸盐的高压变体, 如具金红石结构的 SiO_2 (斯石英), 具铁钛矿和钙钛矿结构的 $MgSiO_3$ 、 $FeSiO_3$ 和具锰钡矿结构的 $KAlSi_3O_8$ 中, Si为6次配位。事实上, 在高温高压下许多晶体结构的转变最突出的就是其Si由4次配位转变为6次配位。这是因为在高压下, Si-O键变长、变弱, 从而Si的4次配位相对于6次配位不稳定。Shannon等认为6次配位的Si同样可

用鲍林键强和规则解释,当氧达到Si上的键强增大,特别是超过2时,四面体的Si-O键变长、变弱,直到达到一临界点, Si形成6次配位,而键强和也减小到2。Hill等(1981)计算出 $\text{Si}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$ 能量最低时的Si-O键长为1.75 Å,与Si为六次配位的斯石英(1.78 Å),具钙钛矿结构的 MgSiO_3 (1.79 Å)中的Si-O键长接近。分子轨道计算表明Si为4次和6次配位时,有效电荷分别为1.4和0.74,而鲍林键强规则得Si为6次配位时的电荷为0.94。斯石英的电子密度图表明Si-O间距小的方向电子密度大、成键峰的高度比 α -石英中的小。分子轨道计算和拓扑分析表明斯石英中满足键强和规则,即每个阳离子的键强和一定为2,且理论和计算都表明斯石英中Si-O成键具明显的共价性,但6次配位的Si的共价性比4次配位的小。

结 论

1. 鲍林第二、三、四规则在预测晶体结构时仍然有效,量子理论的计算结果对它们给予了定量解释。
2. 鲍林第一、五规则对许多晶体结构的预测是有效的,但对许多晶体结构是不适合的,这两条规则可分别用量子的键势半径和拓扑分析的结果予以修正。
3. 许多晶体在高温高压下具有特殊的化学行为,但其晶体结构仍然符合鲍林第二、三、四规则。

参 考 文 献

- [1] Pauling, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 51(1), 1010 (1929).
- [2] Pauling, L., *The Nature of The Chemical Bond*, 3rd ed. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960.
- [3] 彭明生等,中南矿冶学院学报, (2), 110 (1980).
- [4] O'keeffe, M. and Navrotsky, A., *Structure and Bonding in Crystal*, 1, 25-132, 2.71-106 (1984).
- [5] Burdett, J.K., *Phys. Rev. B*, 24(6), 2903 (1981).
- [6] Burdett, J.K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 104 92 (1982).
- [7] Gibbs, G.V., *Am. Min.*, 67, 421 (1982).
- [8] Burdett, J.K. et al., *Am. Min.*, 69, 601 (1984).
- [9] Burdett, J.K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5229 (1982).
- [10] Bauer, W.H. et al., *Acta Crystallographica*, B39 669 (1983).
- [11] Sung, C.M. and Burns, R.G., *Phys. Chem. Mineral*, 2, 177 (1978).
- [12] Sasaki, S. et al., *Am. Min.*, 68, 1189 (1983).
- [13] Yayi T., Mao, H.K., Bell P.M., *Phys. Chem. Mineral*, 3(2) 97, (1978).

REVIEW FOR PAULING'S PRINCIPLES IN CRYSTAL CHEMISTRY

Li Dien Peng Mingsheng

*(Research Branch of Quantum Mineralogy, Central South
University of Technology, Changsha)*

Some reviews will be made on the explanations and modifications given by modern quantum theory to Pauling's principles in this paper. The chemical behaviors of some crystals and Pauling's principles are briefly discussed at high temperature and high pressure.

Keywords crystal chemistry Pauling's principles explanation and modification