

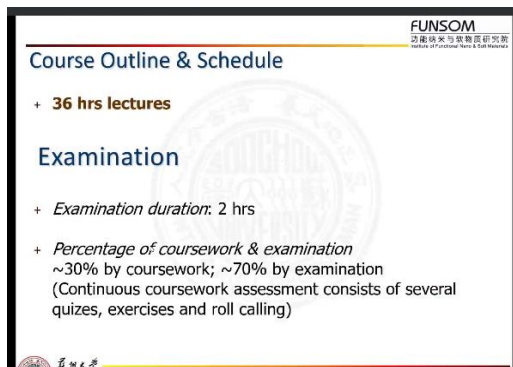
Materials chemistry

2022/9/7

I.本课程作用

1. 研究优势生长方向。
 2. 确定高指数面（晶面指数中有一个数字大于等于 2）
 3. 发现重构
 4. 研究反应机理
 5. 表征超级结构（长周期），大周期套小周期
 6. 二次衍射：层状结构
 7. 孪晶
 8. 位错
 9. 织构（高分子取向）
- 相对含量，晶胞参数，粒度大小，生长方向，管卷曲，晶体指标，晶面的确定，多重结构。X 射线散射求粒径。

1.考核



FUNSOM
功能纳米与软物质研究院
Institute of Functional Nano & Soft Materials

Course Outline & Schedule

- + 36 hrs lectures

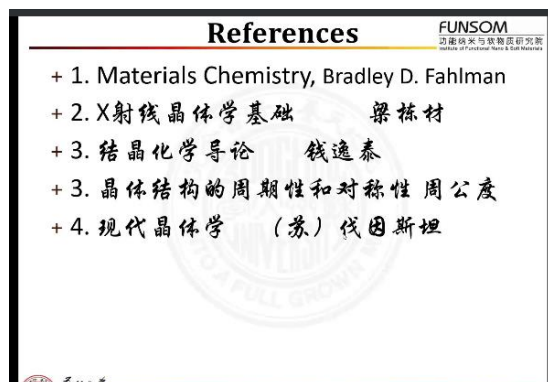
Examination

- + Examination duration: 2 hrs
- + Percentage of coursework & examination
~30% by coursework; ~70% by examination
(Continuous coursework assessment consists of several quizzes, exercises and roll calling)

苏州大学

2. references

群里下载



FUNSOM
功能纳米与软物质研究院
Institute of Functional Nano & Soft Materials

References

- + 1. Materials Chemistry, Bradley D. Fahlman
- + 2. X射线晶体学基础 梁栋材
- + 3. 结晶化学导论 钱逸泰
- + 3. 晶体结构的周期性和对称性 周公度
- + 4. 现代晶体学 (苏) 伐因斯坦

苏州大学

3. relationship between structure and properties

1. Relationships between structure and properties

Structure includes:

kinds of bonding, crystal structure, heterstructure, size and morphology

1. Relationships between structure and properties

Structure includes:

kinds of bonding, crystal structure, heterstructure, size and morphology

Photonics

Metamaterials

异质结构：微观尺度下两种或以上材料的有序组合结构，例如半导体异质结、photonics(光子晶体)、Metamaterials(超材料)。

Three kinds of carbon

Name	Diamond	Graphite	Fullerene
Bonding form	Tetrahedral	Triangle	Spherical
Hybric orbitals	sp^3	sp^2	$sp^{2.28}$
Bond angle	$109^\circ 28'$	120°	116°
Bond length(pm)	154.5	141.8	139.1, 145.5
Density (g/cm^3)	3.51	2.266	1.678
Resistance($\Omega \cdot cm$)	$10^{14}-10^{16}$	$10^{-4}-0.1$	
Hardness(Mohs)	10	<1	
Refractive(514nm)	2.41	1.81-2.15	

Spherical 球形

4. $CaTiO_3$

2. Design of new materials

Discover property → Relation of structure and property → Design new materials

$CaO + TiO_2 \rightarrow CaTiO_3$ Perovskite

Ca Ti 交换位置时，O 位于面心。记忆：

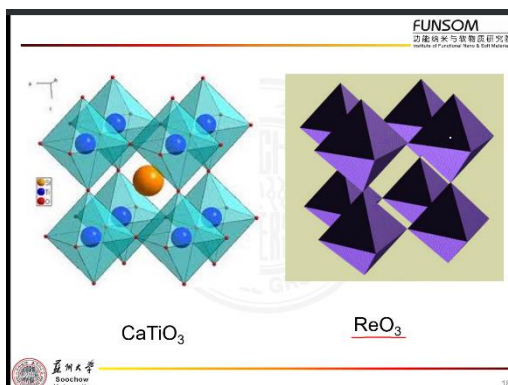
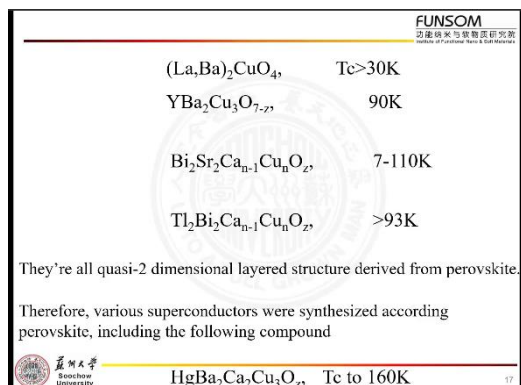
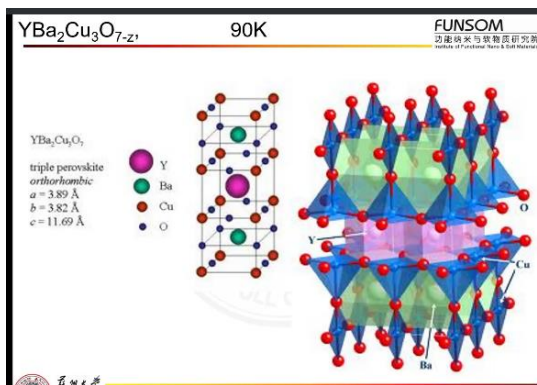
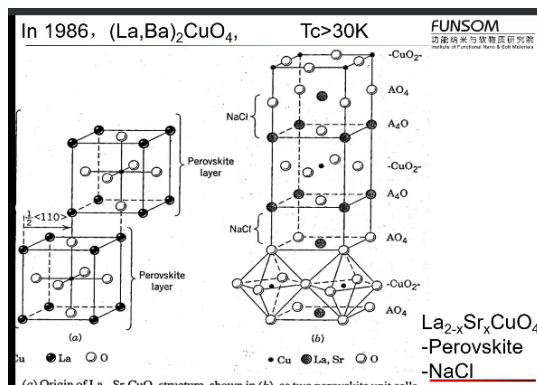
TiO_6 多面体 ($CaTiO_3$) ABX_3

Perovskite

Excellent properties include:

1. Conductivity
2. Superconductivity
 $SrTiO_3$, $T_c = 0.33-0.43\text{ K}$
3. Ferroelectricity

Ca^{2+} 可移动。超导。



钙钛矿结构堆叠(2-4 层)，提升超导温度。减少 Ca。
练习：

Exercise

FUNSON
功能纳米与软物质研究院
Institute of Functional Nano & Soft Materials

1. What is meant by "top-down" or "bottom-up" synthetic approaches? Provide applications of each (either man-made or natural materials).

纳米材料合成分类

FUNSON
功能纳米与软物质研究院
Institute of Functional Nano & Soft Materials

自上而下(Top down method)

从大到小: 固体→微米颗粒→纳米颗粒

自下而上(Bottom up method)

从小到大: 原子→团簇→纳米颗粒

纳米材料合成方法

FUNSON
功能纳米与软物质研究院
Institute of Functional Nano & Soft Materials

自上而下	自下而上
<input checked="" type="checkbox"/> 球磨法	<input checked="" type="checkbox"/> 化学气相沉积法
<input checked="" type="checkbox"/> 剥离法	<input checked="" type="checkbox"/> 沉淀法
	<input checked="" type="checkbox"/> 水热溶剂热法
	<input checked="" type="checkbox"/> 高温液相法
	<input checked="" type="checkbox"/> 溶胶-凝胶法
	<input checked="" type="checkbox"/> 微乳液法
	<input checked="" type="checkbox"/> 生物矿化法

Top-down: almost the physical measure such as the ball-milling method (球磨) and

stripping(剥离), where the sample experience the process from solid to particles. For example, the nano- Al_2O_3 is synthesized by Fe_2O_3 and metal Al through high energy ball-milling method. The graphene is obtained at first time through the mechanical stripping as gluing and tearing with tape several times.

Bottom-up: almost the chemical methods such as chemical vapor deposition. For instance, the deposition of polysilicon in semiconductors.

5. 定义:

第一节 晶体的定义

晶体(crystal)

-晶体是由内部原子(分子、离子)周期性排列形成的固体。

单晶体(single crystal)和多晶体(polycrystal)

-单晶体: 原子或离子按一定的几何规律完成某个排列的整块晶体, 如金刚石、石英、萤石、铅晶体等。

-多晶体: 由许许多多单晶体微粒所形成的固体集合体, 如金属粉末、粉末试剂等。

非晶(non-crystal)和准晶(quasi-crystal)

-非晶固体是指内部原子缺乏周期性排列的固体, 如玻璃、松香等。

-准晶是内部结构介于晶体和非晶之间的一种新状态, 其内部结构具有长程有序, 但不具有晶体结构的平移周期性。

1984年Shechtman等首次在急冷Al-Mn合金中发现二十面体相, 我国的郭可信等也在急冷的 $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{Ni}$ 合金中发现二十面体相。它们的电子衍射图具有五次对称轴的衍射花样。

准晶: 缺少平移对称性的晶体(存在其他对称性)
单相、多相

6. 同质异构、同素异形

固体的同质多象(同质异构、同素异形)现象

碳的三种异构体的比较

结构与性质	金刚石	石墨	富勒烯
成键形式	四面体	三角形	球面形
杂化轨道	sp^3	sp^2	$\text{sp}^{2.28}$
键角	109度28分	120度	116度
键长pm	154.5	141.8	139.1, 145.5
密度 g/cm^3	3.51	2.266	1.678
电阻 $\Omega\cdot\text{cm}$	$10^{14}\sim 10^{16}$	$10^{-4}\sim 0.1$	
硬度Mohs	10	<1	
折光率(514nm)	2.41	1.81-2.15	

7. 固体材料的鉴定: XRD 物相和成分

8. 欧拉凸多面体规则:

Eular equation and Regular polyhedron

- $L(\text{edges}) = F(\text{planes}) + P(\text{points}) - 2$
- Regular tetrahedron, hexahedron, octahedron, dodecahedron, icosahedron

正四面体 正六面体 正八面体 正十二面体 正二十面体

$$L = F + P - 2$$

9. 晶体：

一、晶体重要性

1. 大多数无机物在常温下以晶体形式存在，而且有的只有晶态才存在这种化合物。

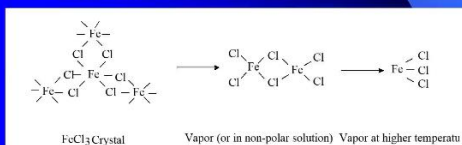
单质中的大多数(约90%左右)在常温下是晶体，无机化合物中的大多数也是以晶体形式存在。

有些无机物只在晶体中出现。例如，明矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 、五水硫酸铜 $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 等水合物、酸式盐(如 NaHCO_3)、碱式盐[如 $\text{FeO}(\text{OH})$]，等等，这些化合物在溶液中并不真正存在，在气相中也不出现，它们的结构只能在晶体中加以测定。

许多天然矿物由于结构的特殊性，成分可在一定范围内改变，例如，在矿物绿柱石中环状的负离子 $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ 堆积成柱体，并形成孔道，氢原子可存在于孔道中，形成含有氢原子的化合物，层型结构的粘土矿物，组成可在相当大的范围内变化，还有许多包合物，例如，气体水合物 $\text{Xe} \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 等，它们的组成和性质只有在晶体结构中才能予以正确的阐明

大多数无机晶体的结构是链型、层型和三维骨架的无限结构。这种结构是晶体中所特有的，当晶体熔融、溶解或气化时，这种结构往往会遭受破坏而引起改变。例如，常温下 FeCl_3 晶体是层型的无限结构，每个铁原子周围有六个氯原子配位，当加热时会蒸发成蒸气，在较低的温度下，以 Fe_2Cl_6 分子存在，在较高温度下，则以 FeCl_3 分子形式存在，如下式所示。

这三种形态的分子不同，结构也不相同，通过晶体结构可以了解 FeCl_3 晶体的结构。无机物中虽然也存在一些在固、液、气三种状态都分子相同的类型，如 CO_2 、 SnI_4 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 等，但为数很少。



2. 通过晶体结构可以了解组成晶体的结构单位，正确地提出它的结构式。

在无机物晶体中，往往表示组成的化学式很相似，而它的结构和组成晶体结构的单位并不相同，例如，在卤化物 MX_3 晶体中，M和X的比例都是1:3，可是它们的结构以及晶体结构的组成单位却不一定相同，下表列出七种 MX_3 晶体的情况

若干 MX_3 型化合物在晶体中的结构单位		
MX_3	M的配位数	在晶体中的结构单位
PBr_3	4	$(\text{PBr}_2)^+ \text{Br}^-$
PCl_5	4或6	$(\text{PCl}_2)^+ (\text{PCl}_6)^-$
NbCl_5	6	$\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$
MoF_5	6	Mo_2F_{10}
BiF_3	6	链型 $(\text{BiF}_6)_n$
PaF_3	7	链型 $(\text{PaF}_6)_n$
$\beta\text{-UF}_5$	7	三维离子结构 U^{5+} 和 F^-

许多无机物并不能从化学式看出适合于其中原子价态的结构式，而往往需要通过晶体结构加以测定，如下面列出一些包含混合价态化合物的原子价态的状况。

化学式	结构式
GaCl_3	$\text{Ga}^I(\text{Ga}^{III}\text{Cl}_4)$
PdF_3	$\text{Pd}^{II}(\text{Pd}^{IV}\text{F}_6)$
CsAuCl_4	$\text{Cs}_2(\text{Au}^I\text{Cl}_4)(\text{Au}^{III}\text{Cl}_4)$
$(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}_6$	$(\text{NH}_4)_2(\text{Sb}^{III}\text{Cl}_6)(\text{Sb}^V\text{Cl}_6)$

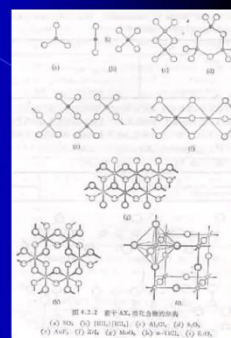
配位数

在晶体中，化合物的化学式和它的结构并没有必然的联系，组成同为 AX_3 的化合物，结构情况和配位情况可以完全不同，因此性质也完全不同，例如下表中组成的化学式同为 AX_3 ，而原子的配位数不同，在晶体中，它们的立体构型可以完全不同，下图、表为一些组成为 AX_3 型晶体的结构和配位情况

AX_3	HI	AuI	BN	CuI	NaI	CsI
A原子的配位数	1	2	3	4	6	8

(1) SnCl_2 (2) NiS_4 (3) AuI
 (4) BN (5) ZnS (6) NaCl

AX_3 型晶体的几种结构型式。图中组成比虽然都为1:3，但结构型式却完全不同。由(a)→(d)为分立的有限分子，如 SO_3 属于(a)的结构， $[\text{ICl}_2][\text{ICl}_4]$ 属于(b)的结构， Al_2Cl_6 属于(c)的结构，环状 S_8O_6 分子属于(d)的结构，由(e)→(g)为链型分子， AuF_3 属于(e)的结构， ZrI_3 属于(f)的结构， MoO_3 则属于(g)的结构。(h)为层型结构， α 、 γ - TiCl_3 属于这种型式，(i)为三维骨架型结构， ReO_3 属于这种形式。



特性

3. 根据晶体的特殊性质，改变晶体的组成和结构，创造出各种特殊性能的材料。

利用晶体具有缺陷的特有性质，可以控制缺陷的形成，制造出各种材料及器件。

例如在高纯度的锗晶体中掺入少量的杂质原子，就可以制成半导体，如果引入的杂质其价电子比锗少，如镓，会出现带正电的“空穴”，形成p型半导体引入的杂质其价电子比锗多，如砷，就可形成领先电子导电的n型半导体。由硫化物为主体组成的发光材料，需掺入少量的杂质元素作为激活剂，提高其发光性能，例如作荧屏用的硫化锌镉 $(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S})$ ，需加入万分之几的银作为激活剂。

处在晶体表面原子和离子，其化合价往往没有满足，显现出一定的余价，能够吸附其它分子或原子。多相催化反应是在催化剂表面的活性中心上进行的，催化剂的活性与催化剂的分散度有很大关系，而表面上的原子空位和其它缺陷，就成为催化剂的活性中心。

10. 同晶型(类质同象)与多晶型(同质多象)

二、同晶型现象(类质同象)和多晶型现象(同质多象)

若干化学式相似的物质具有相似晶体外形,就是类质同象。它与分子内部结构的相似有关。二价金属的碳酸盐是一个典型的例子。

同晶型现象在自然界中非常广泛。几个世纪前,人们就注意到钾明矾的晶体能在饱和的铵明矾溶液中继续结晶、生长,并覆盖上一层铵明矾,以后人们又发现 CaCO_3 (方解石), MgCO_3 (菱铁矿), FeCO_3 (菱铁矿)等菱面体晶体的晶面夹角差别甚少,相似的想法也在正交晶体的 SrCO_3 , BaCO_3 , PbCO_3 晶体以及 SrSO_4 , BaSO_4 和 PbSO_4 晶体中发现。

KH_2PO_4 和 KH_2AsO_4 以及 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_7$ 有着非常相似的晶体外形,相应的化学组成也很相似。这种两个或多个单质或化合物,如果化学式相似,晶体结构型式相同,并能互相置换,则称为同晶型现象。

同晶型现象在化学中有着重要的作用,硫酸钠 Na_2SO_4 和硒酸钠 Na_2SeO_4 同晶型,就可根据一个硫原子可以取代一个硒原子的现象,从分析的数据求出硒原子的原子量。

24

在1837年以前,银的硫化物写成 Ag_2S ,按此式定出银的原子量为216。1837年杜马斯发现硫化银和硫化亚铜同晶。因此化学式应写成 Ag_2S ,这样银的原子量应为108。

明矾是一类数量较多同晶型化合物,例如 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,等等,可以看出一个一价的金属离子及一个三价的金属离子和两个硫酸根结合,形成带有十二个结晶水的正八面体的晶体。按这种形式形成的明矾,有着相似的性质,离子 K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ 以及 SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} 往往是可以相互同晶置换的,在一定的条件下, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} 这些四面体形状的离子常常也能互相置换。

化合物同晶型的基本条件是点阵型式相同,但是仅仅这一点是不够的,例如 NaCl , MgO , PbS , TiC 等均具有 NaCl 型的结构,但因为它们的性质不同,并不能互相置换形成混晶体,所以按现在的观点,这两种同晶型晶体应具有相同的晶体结构型式,而且能够在一定范围内互相置换,形成混晶体。

25

如果一化合物存在两种或两种以上不同的晶体结构型式,则称该化合物存在多晶型现象。

多晶型现象在自然界中也很普遍,当外界条件变化时,结构型式发生改变,例如碳、硅和金属的单质、硫化锌、氧化铁、二氧化硅以及一系列的物质均有这一现象。

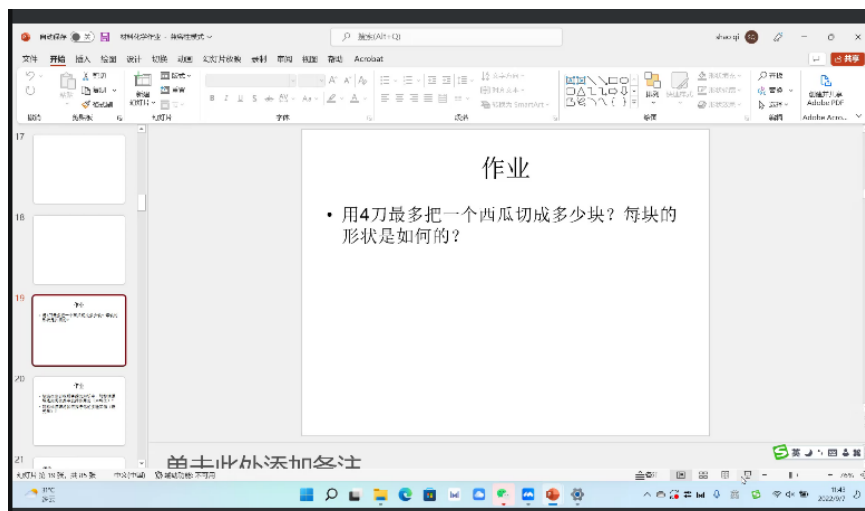
例如铁在906-1401℃温度范围内为立方面心结构,而超出这一范围则为立方体心结构;

碳在自然界中存在金刚石和石墨两种晶型,虽然从热力学观点来说,在一定条件下一种是稳定的晶型,另一种介稳的晶型,但由于变化速度的缓慢,一旦形成以后,可以以地质年代存在于自然界中。

大多数物质以其能量最低的稳定相存在,但有时物质也可以介稳相存在。这些介稳相由于存在某种位垒而不能转换成低能量相。如在室温常压下C60也是十分稳定的,它具有完美的封闭贝壳型分子结构,其化学键十分强而且具有方向性,这些特点产生了巨大的动力学位垒使它无法形变从而转变成稳态相。

27

作业见下一页



对称性高。

解：

不考虑对称性的情况下最多能切成 14 块

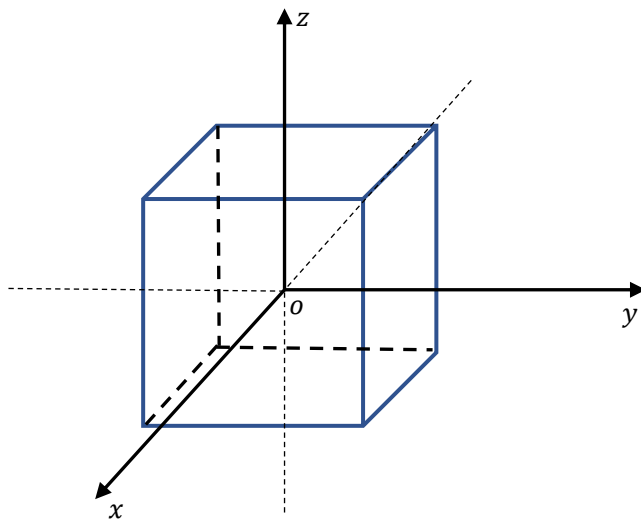
在三维直角坐标系中，建立一个球体： $x^2 + y^2 + z^2 = a^2, a > 0$.

显然，切割可以看作平面穿过物体，现有四个平面穿过一个球体，问这四个平面能够将一个球体最多分成多少块？

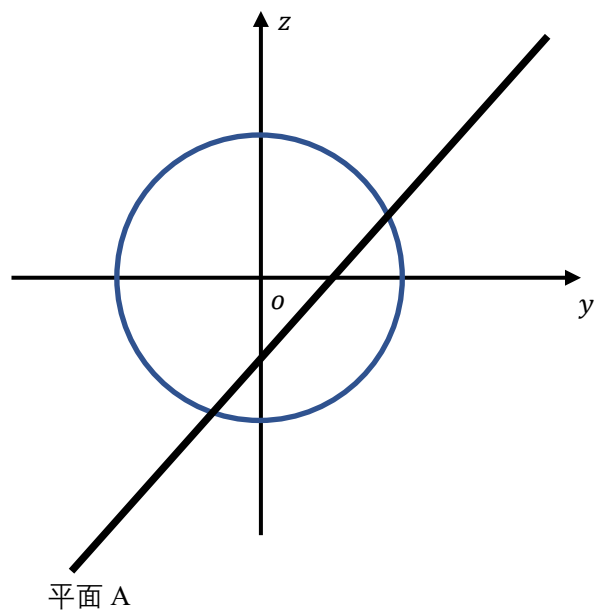
假设正方体的边长为 $2a$ ，则其内切球的半径即为 a

现已有三个平面将正方体瓜分为八个卦限，同样也将内切球分为八个卦限。故还需一个平面。

可知，一个平面最多可横穿 6 个卦限

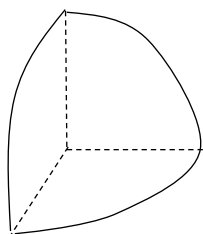


我们取 yoz 面进行研究。

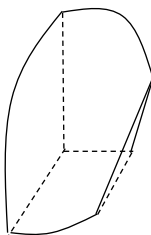


平面 A 可与 x 轴平行放置，并不经过原点，这样其横穿 6 个卦限
在原有的八块基础上又多切出 6 块，一共为 14 块。
每块的形状：

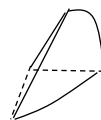
1/8 球，2 个



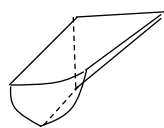
1/8 球被切割，4 个+4 个



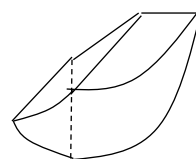
+



1/8 球被切割，2 个+2 个

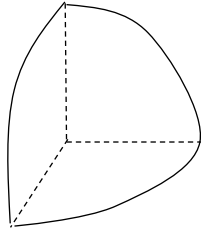


+

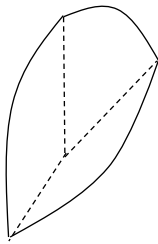


如果优先考虑对称性，则平面 A 经过原点，可得 12 块
每块的形状为

1/8 球，4 个



1/16 球，8 个



纠正：15 块，内部四面体，顶点 4 块，棱 6 块，面 4 块，加内部一块