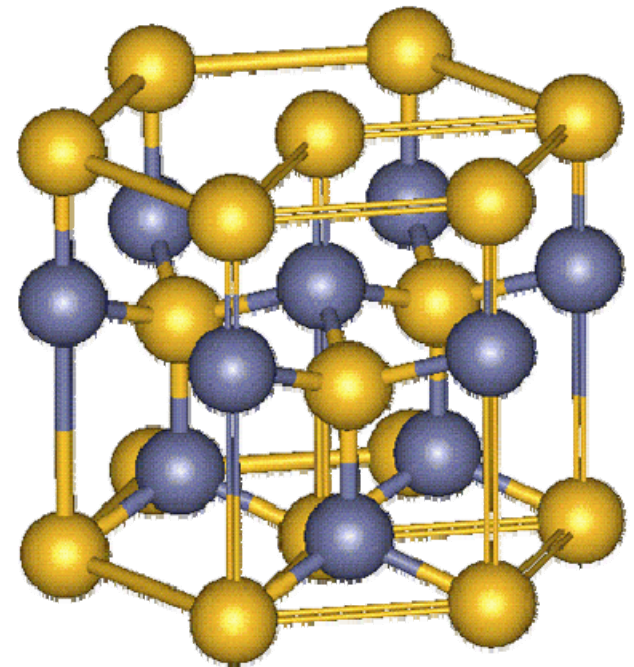
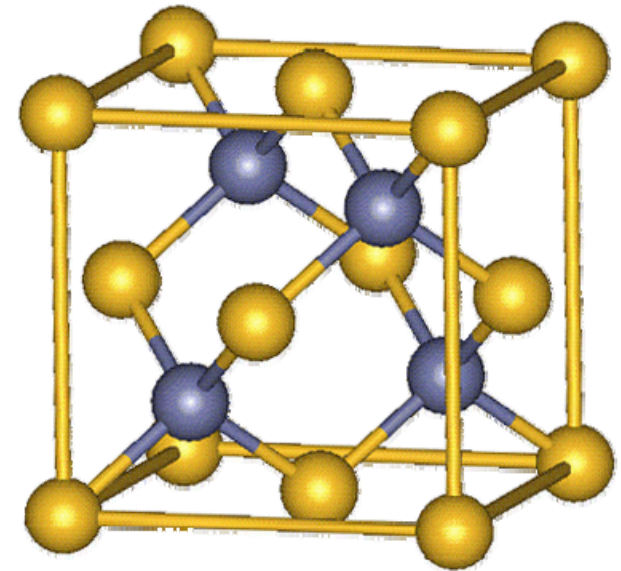


# 本讲目的：为何这种结构

- 第7讲视野拓展：晶体为什么形成这样的结构？
- 结合性质 ← 第7章也不能回答这个问题。比如对右图，第7章的核心就是告知这是有离子性倾向的共价结合
- 结构性质：我们更关心为何形成如此结构。本讲借助orbital physics来阐述该问题 ← 学习
  - \* 基本观点：原子轨道分布、填充情况及其相互作用决定原子的近程几何结构



# 第12讲、固体结合(第七章内容)

1. 分子轨道理论→轨道物理学
2. 元素晶体
3. 其他例子

基础: orbital physics→电子的轨道分布





*10.107.0.68/~jgche/*

固体结合

# 1、分子轨道理论

- 分子中的单电子态称为分子轨道
- 分子轨道由原子轨道线性组合而成
- 由原子轨道组合成分子轨道，满足三个条件
  1. 对称性匹配；
  2. 能级相近；
  3. 轨道最大重叠

## a. 原子轨道

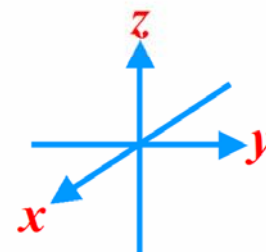
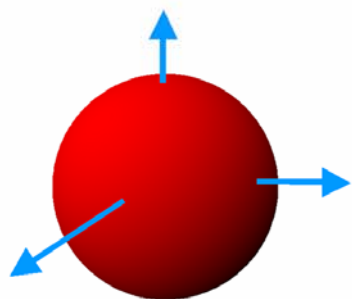
- 基础：原子薛定谔方程的解
- 原子轨道：径向\*角分量(球谐函数)

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \phi)$$

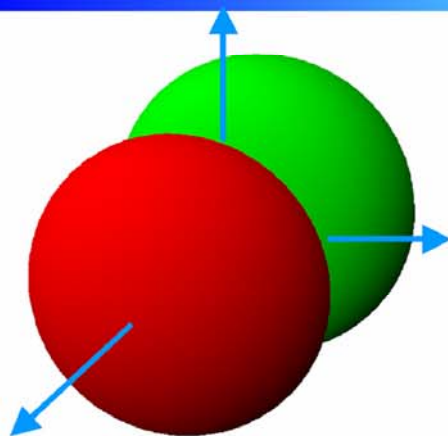
- 电子波函数分径向和角度部分
  - \* 决定重叠的是价波函数作用半径和角分布部分
  - \* 结合时已经在作用半径内，所以起作用的是角分布
  - \* 对构型，重叠起作用，由波函数的角度分部决定
  - \* 只讨论价电子波函数角分布
  - \* 只讨论轨道量子数 $l=0, 1, 2 \rightarrow s, p, d$ 轨道的角度部分



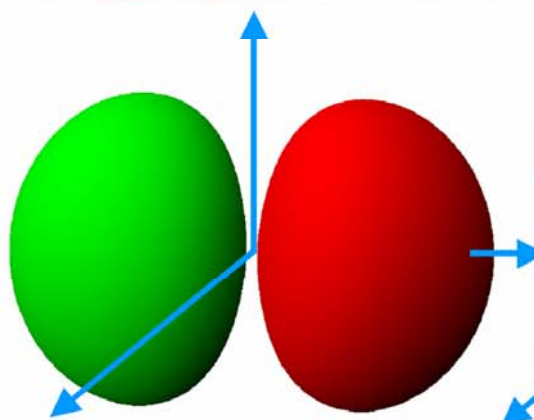
1s 轨道



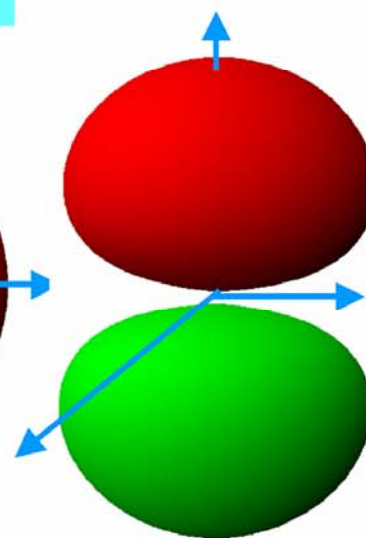
2p 轨道与 $3p_z$ 轨道



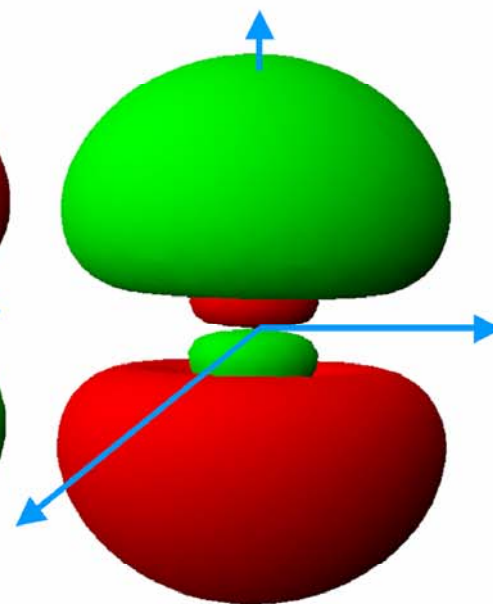
$2p_x$



$2p_y$

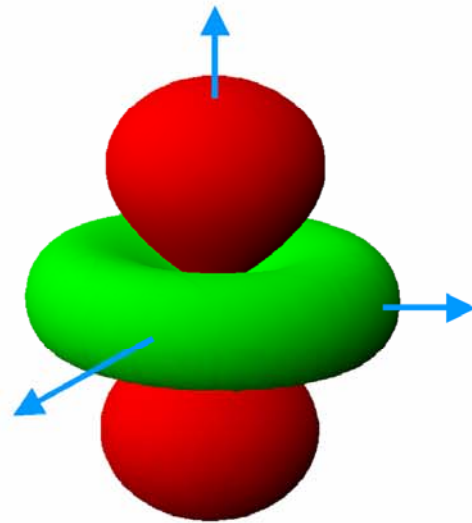
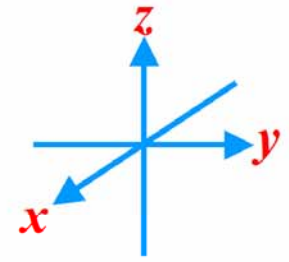


$2p_z$

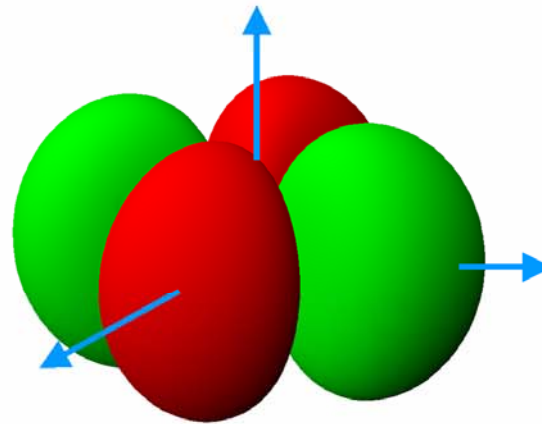


$3p_z$

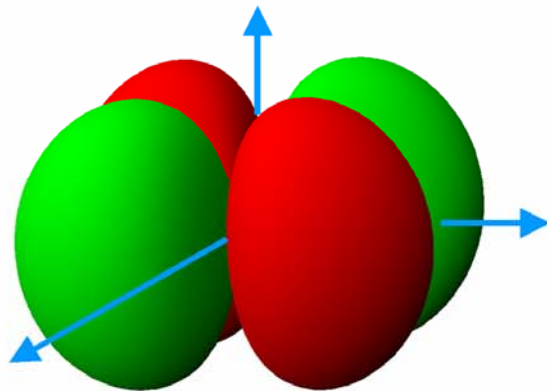
# 3d 轨道



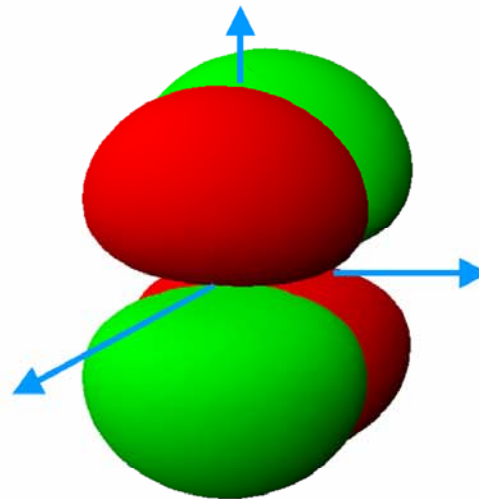
$3d_{z^2}$



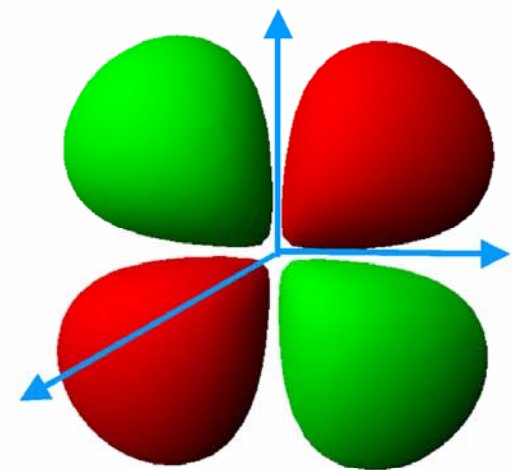
$3d_{x^2-y^2}$



$3d_{xy}$

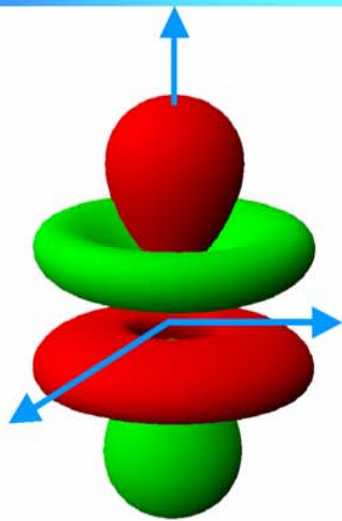


$3d_{xz}$

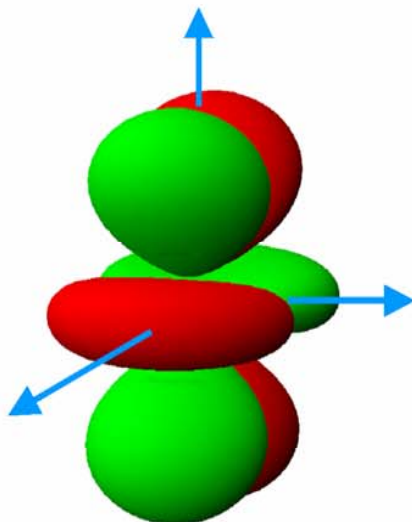


$3d_{yz}$

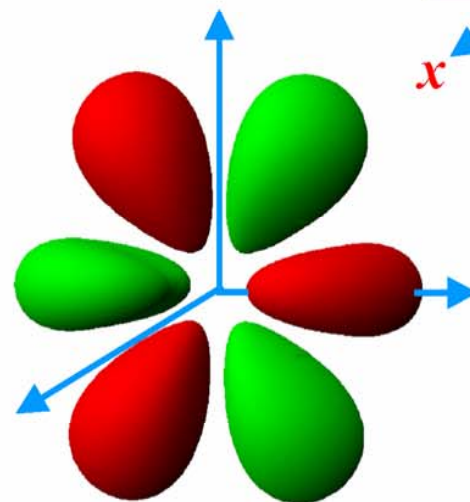
# 4f 轨道



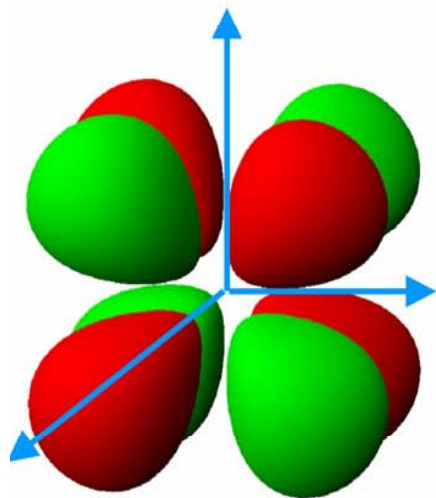
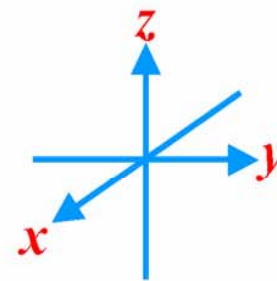
$4f_z^3$



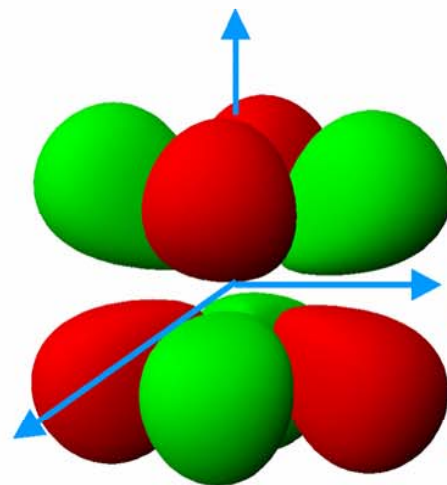
$4f_{xz^2}$



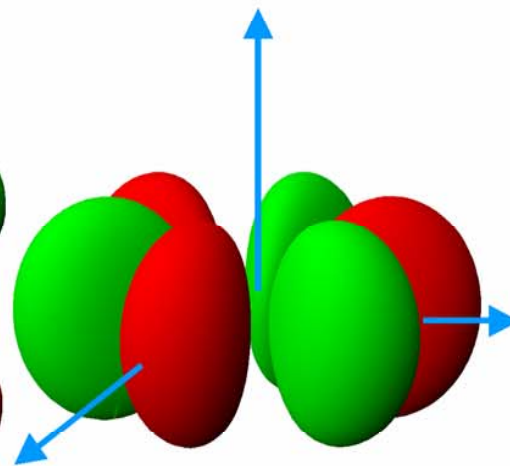
$4f_{yz^2}$



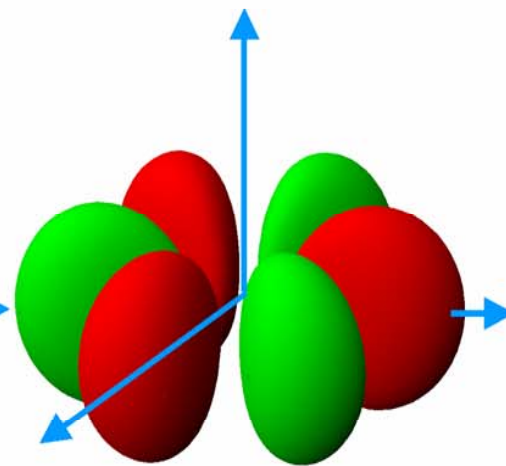
$4f_{xyz}$



$4f_z(x^2-y^2)$



$4f_x(x^2-3y^2)$



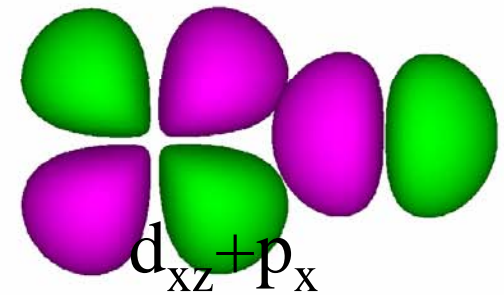
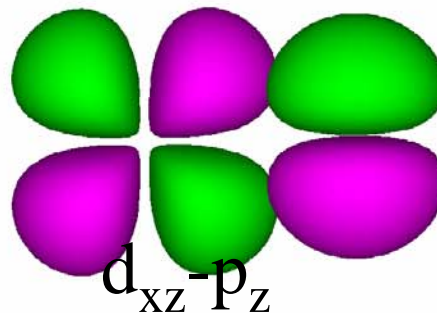
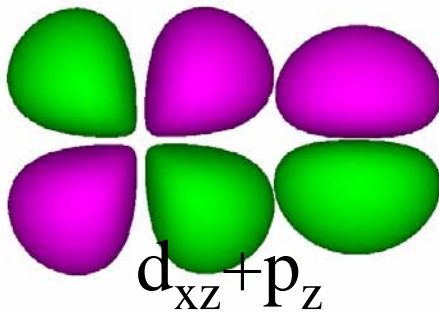
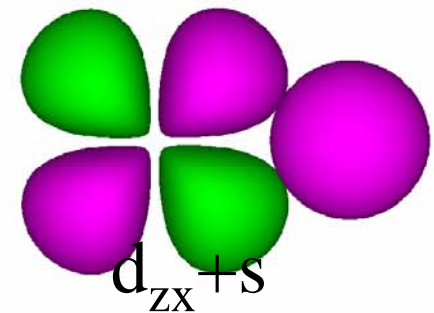
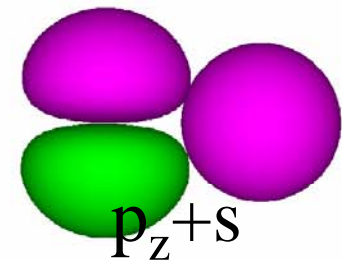
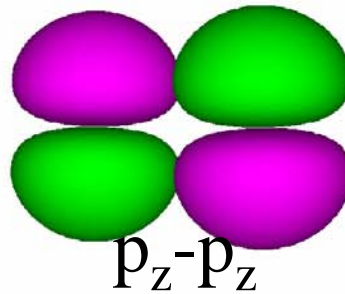
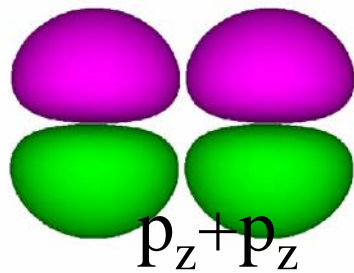
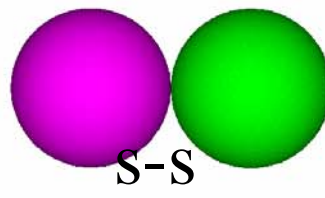
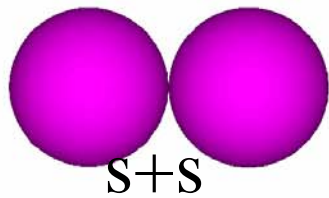
$4f_y(3x^2-y^2)$



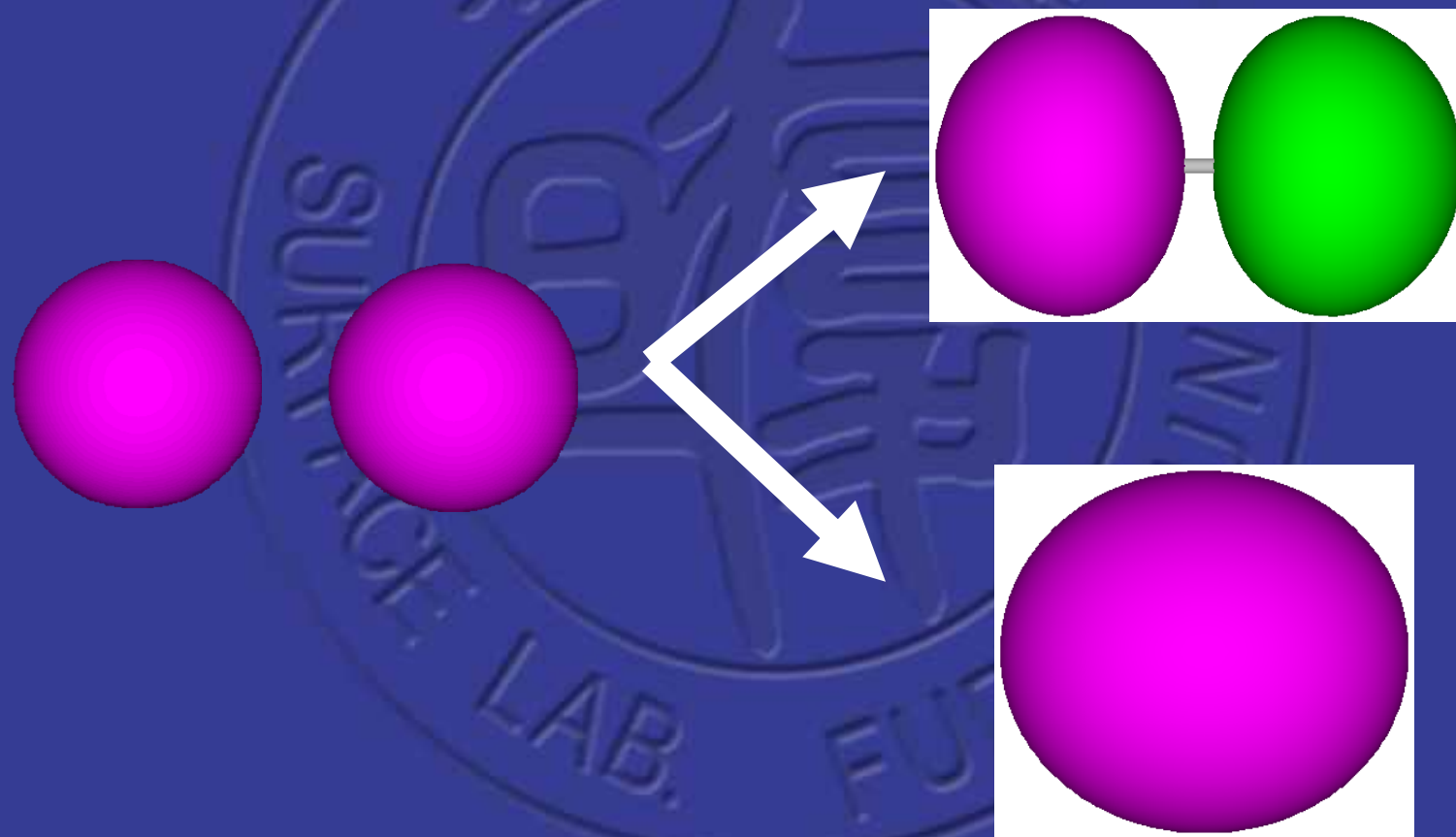
## b. 原子轨道的相互作用

- 晶体由原子组合而成
  - \* 原子互相靠近会形成化学键
- 成键主要是由原子外层电子间的相互作用
- 轨道物理解释
  - \* 晶体的几何构型(主要指局域结构) 由组成晶体原子的电子波函数的相互作用(交迭)决定
- 轨道类型
  - \*  $\sigma$  轨道
  - \*  $\pi$  轨道

# 原子轨道对称性匹配

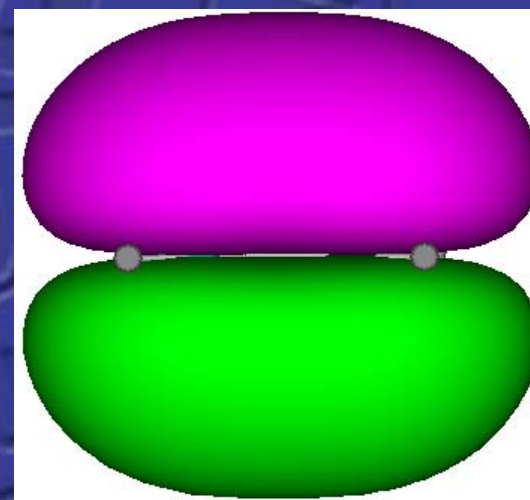
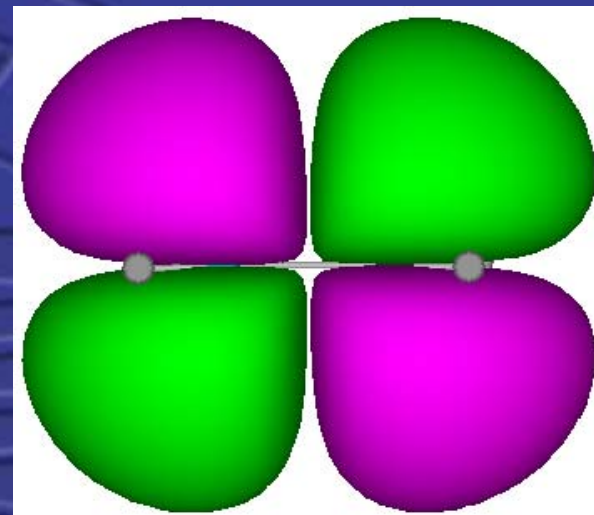
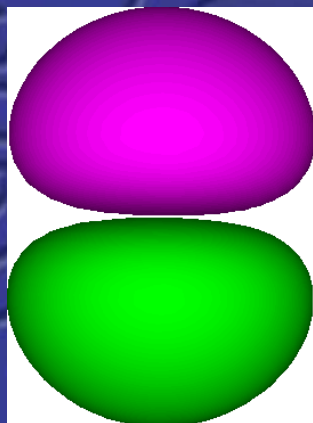
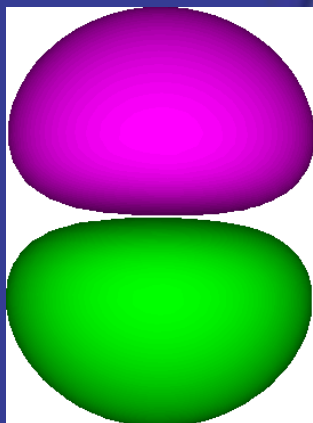


# 分子轨道类型: $\sigma$ 轨道





# 分子轨道类型: $\pi$ 轨道



## c. 轨道杂化

$$\phi = c_0 s + c_1 p_x + c_2 p_y + c_3 p_z + c_4 d_{z^2} + \dots$$

- 考虑原子间结合的几何构型
  - \* 影响构型的主要是原子轨道的角度分布
  - \* 即两个原子轨道的重叠的多少与角度分布有关
- 如何构型？原子受环境影响，轨道需重新组合以适应环境对称性→轨道杂化(即轨道重组)
  - 杂化轨道的结构取决于价电子、环境结构对称性等
- 如何杂化？即如何定 $c_i$ ？除归一条件外；还有
  - \* 正交：填充电子后，带电，杂化轨道之间互相排斥
  - \* 环境：占满壳层才稳定→决定杂化方向性
- 杂化指原子自身轨道的重组！价电子主要是 $s$ 、 $sp$ 、 $spd$ ( $d$ 层未满)、 $spdf$ ( $df$ 未满)电子
  - 只有 $s$ 电子时不杂化，只讨论 $sp$ 和 $spd$ 的轨道杂化

# $sp$ 杂化（线性）

$$\phi = c_0 s + c_1 p_z$$

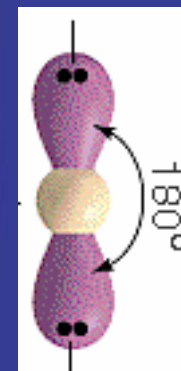
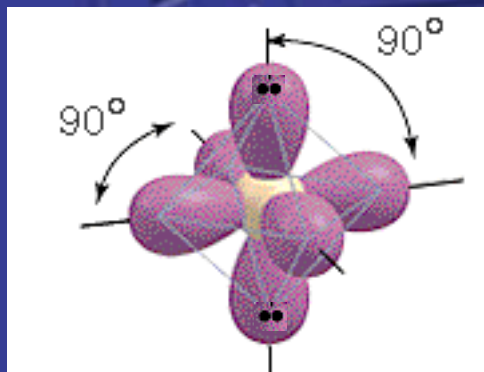
- $s$ 轨道各占1/2
- 线性：两个轨道夹角180度

- \* 轨道极大方向可选在
- \* 两个杂化轨道为
- \* 其余 $p_x$ 和 $p_y$ 轨道不变

$$\begin{pmatrix} 0, 0, 1 \\ 0, 0, -1 \end{pmatrix}$$

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_z)$$

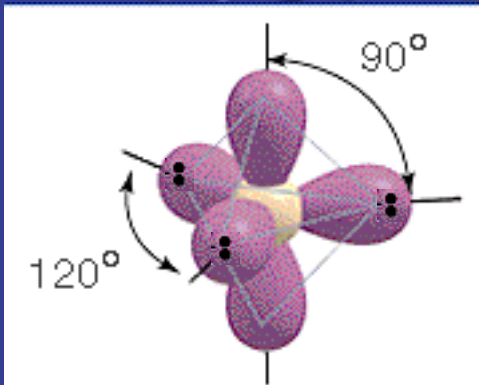




# $sp^2$ 杂化 (平面)

$$\phi = c_0 s + c_1 p_x + c_2 p_y$$

- $s$ 轨道各占1/3
- 三个轨道在一个平面内, 夹角120度
  - \* 轨道极大方向可选在
  - \* 三个杂化轨道为
  - \*  $p_z$ 轨道不变

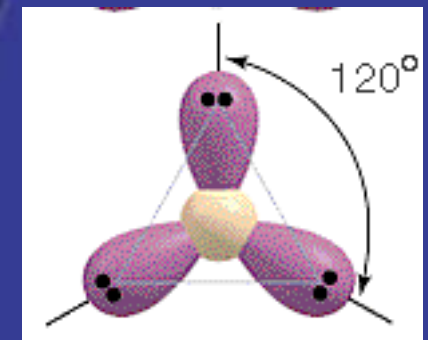


$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s - p_x + \sqrt{3}p_y)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s - p_x - \sqrt{3}p_y)$$

$$\begin{pmatrix} 1, & 0,0 \\ -\frac{1}{2}, & \frac{\sqrt{3}}{2},0 \\ -\frac{1}{2}, & -\frac{\sqrt{3}}{2},0 \end{pmatrix}$$



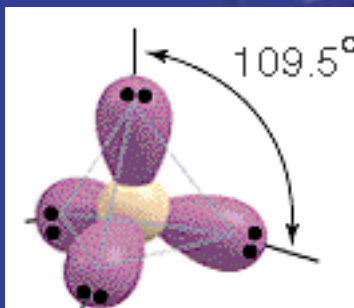
# $sp^3$ 杂化（四面体）

$$\phi = c_0 s + c_1 p_x + c_2 p_y + c_3 p_z$$

- $s$ 轨道各占1/4
- 四个轨道呈三维四面体结构，互相之间夹角 $109^\circ 28'$

\* 四个轨道极大方向可选在

\* 四个杂化轨道为



$$\phi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

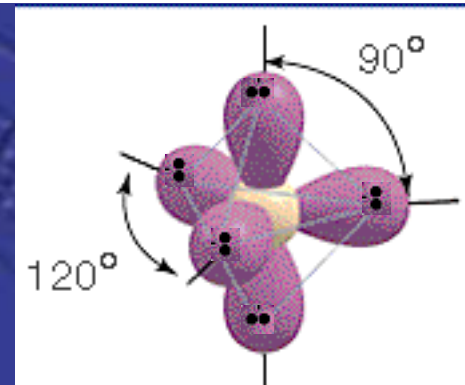
$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{-1}{\sqrt{3}}, \frac{-1}{\sqrt{3}} \\ \frac{-1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{-1}{\sqrt{3}} \\ \frac{-1}{\sqrt{3}}, \frac{-1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}$$

# $sp^3d$ 杂化

- $dz^2$ 在z方向，所以在xy面是 $sp^2$ 杂化，剩下的 $p_z$ 与 $dz^2$ 轨道杂化
- 五个轨道呈三角双金字塔，六面体结构
  - \* 五个轨道极大方向在
  - \* 五个杂化轨道

$$\phi = c_0s + c_1p_x + c_2p_y + c_3p_z + c_4d_{z^2-r^2}$$

$$\begin{pmatrix} 1, & 0, 0 \\ -\frac{1}{2}, & \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \\ -\frac{1}{2}, & -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \\ 0, & 0, 1 \\ 0, & 0, -1 \end{pmatrix}$$



$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s - p_x + \sqrt{3}p_y)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s - p_x - \sqrt{3}p_y)$$

$$\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_z + d_{z^2-r^2})$$

$$\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_z - d_{z^2-r^2})$$



# $sp^3d^2$ 杂化

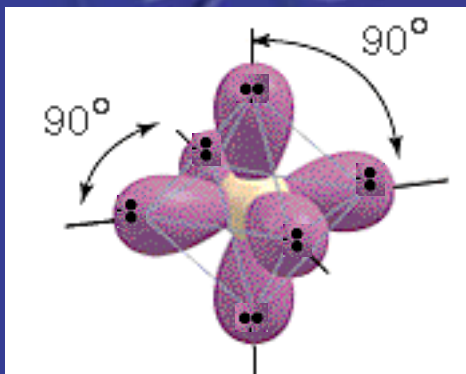
$$\phi = c_0s + c_1p_x + c_2p_y + c_3p_z + c_4d_{z^2-r^2} + c_5d_{x^2-y^2}$$

- 六个轨道呈八面体结构

\* 六个轨道极大在正负xyz轴的方向

\* 六个杂化轨道为

$$\begin{pmatrix} 1, & 0, & 0 \\ -1, & 0, & 0 \\ 0, & 1, & 0 \\ 0, & -1, & 0 \\ 0, & 0, & 1 \\ 0, & 0, & -1 \end{pmatrix}$$



$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s + \sqrt{3}p_z + \sqrt{2}d_{z^2-r^2})$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s - \sqrt{3}p_z + \sqrt{2}d_{z^2-r^2})$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(s + \sqrt{3}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z^2-r^2} + \sqrt{\frac{3}{2}}d_{x^2-y^2}\right)$$

$$\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(s - \sqrt{3}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z^2-r^2} + \sqrt{\frac{3}{2}}d_{x^2-y^2}\right)$$

$$\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(s + \sqrt{3}p_y - \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z^2-r^2} - \sqrt{\frac{3}{2}}d_{x^2-y^2}\right)$$

$$\phi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(s - \sqrt{3}p_y - \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z^2-r^2} - \sqrt{\frac{3}{2}}d_{x^2-y^2}\right)$$

## d. 分子结合——以C和H为例

- 孤立原子
  - \*  $s, p_x, p_y, p_z, \dots$ , 轨道
- 当原子间互相作用, 结合成分子
- 原子轨道以什么形式与周围原子结合, 取决于很多因素:
  - \* 本身的价电子:  $s, p, d$ ? 多少?
  - \* 周围原子: 金属、非金属元素? 多少?
  - \* ...

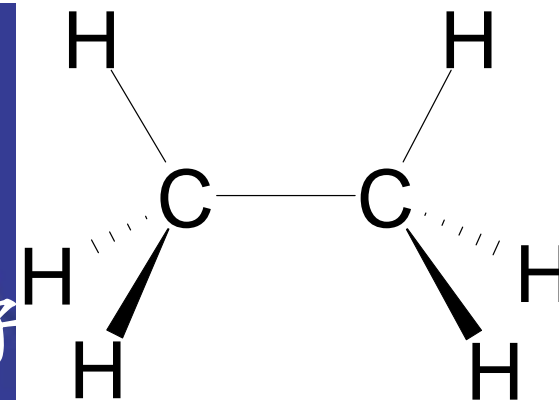
# C原子轨道杂化构型

- 可形成的共价键数与价电子数有关
  - \* 价电子壳层如果不超过半满，所有的价电子都可以不配对，形成共价键的数目与价电子数目相等
  - \* 如果超过半满，部分价电子自旋相反配对，能形成共价键的数目少于价电子数
- C有4个价电子：2个 $2s$ 电子和2个 $2p$ 电子
  - \* 未超过半满，可形成4个共价键
- 与不同数量的H结合，C可以多种构型出现
  - \* 分别呈四面体，三角平面，线性结构
  - \* 注意两种键： $\sigma$ 键和 $\pi$ 键





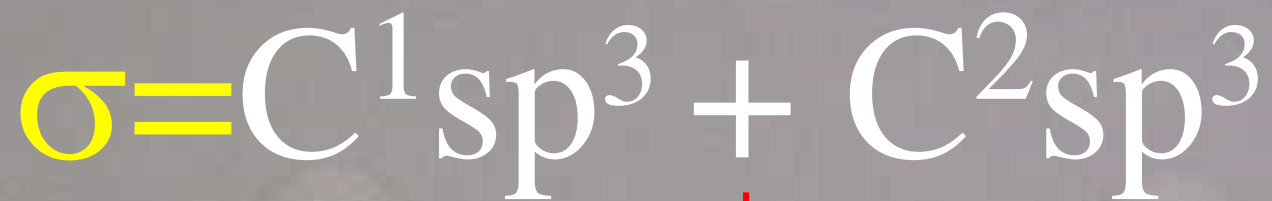
## 例子：乙烷( $C_2H_6$ ), $\sigma$ 键



- C有2个 $s$ 和2个 $p$ 电子, H有1个 $s$ 电子
- 如果平均4个H都转移1个电子到C
  - \* C接受4个电子, 饱和, 完全对称
  - \* C的 $sp$ 轨道杂化成四个对称的 $sp^3$ 轨道, C向每个 $sp^3$ 杂化轨道填一个价电子, 再填1个H的电子, 形成稳定结构——四面体结构——甲烷( $CH_4$ )
- 但现在平均每个C只有3个H
  - \* C也杂化成四个 $sp^3$ 轨道, C向每个 $sp^3$ 杂化轨道填一个价电子, 3个H有3个电子, 尚余一个轨道只有一个电子, 但两个 $CH_3$ 可互相结合, 形成共价键, 结合成乙烷

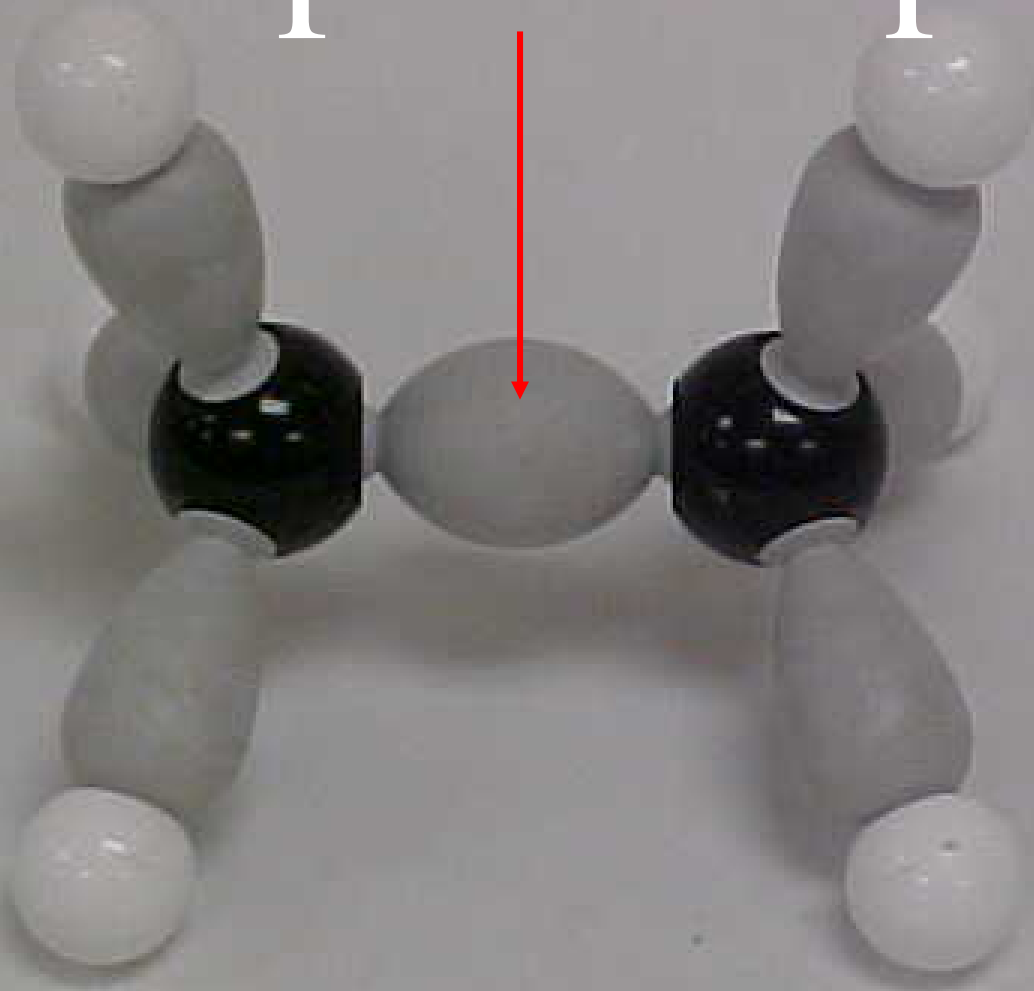



现在每个C的四个 $sp^3$ 轨道中三个由H的s电子饱和，剩余各一个轨道形成所谓的 $\sigma$ 键



互相结合形成所谓的  $\sigma$  键

这个键不改变轨道的重叠可以绕着 C-C 轴旋转，因此几乎没有转动势垒





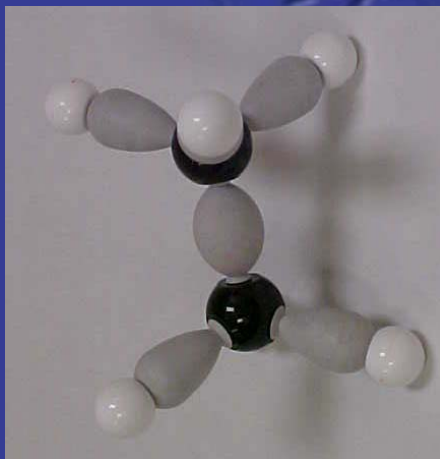
绕着C-C轴  
旋转60度，  
如再转60度  
回复原来的  
结构



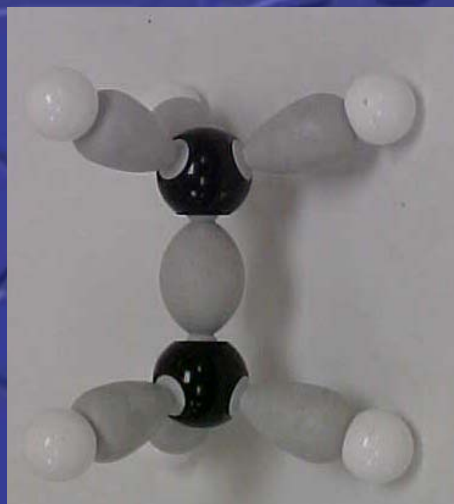
# 闪锌矿和纤锌矿结构

- 每个原子都呈四面体与邻近原子连接，差别仅在四面体互相之间叠加时转动的方式

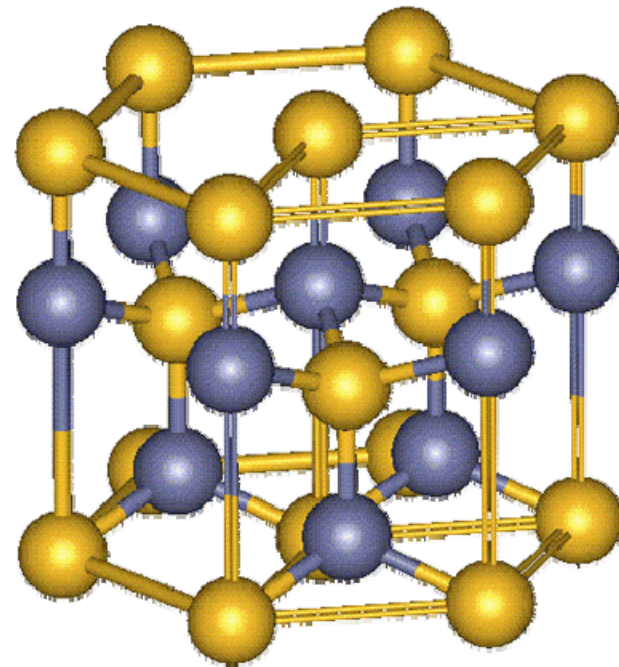
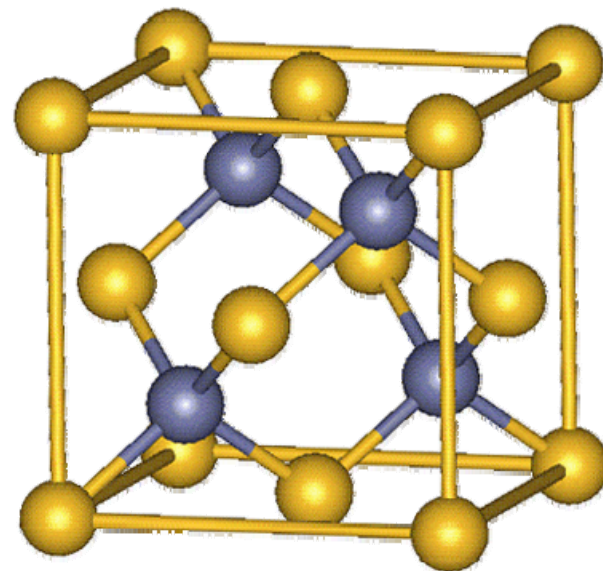
\* 纤锌矿没有转动，而闪锌矿，沿对角线方向看，转动了60度，转动无势垒，故都有可能，能量上略有差别



10.107.0.68/~jgche/

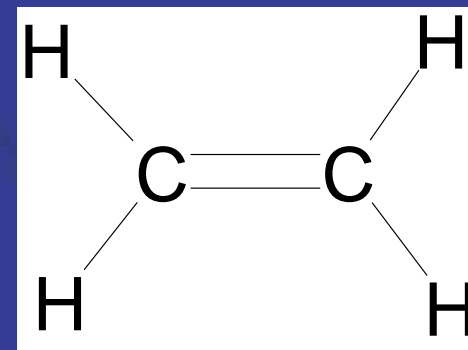


回体组口



## 例子：乙烯( $\text{C}_2\text{H}_4$ )， $\sigma$ 键和 $\pi$ 键

- 按前面的思路，现共有4个H
  - \* 平均每个C两个H
  - \* 与每个C上的两个电子形成2个饱和键
- 每个C还剩余的2个电子，填充一个轨道，也是稳定的，因此可以先认为形成一个所谓的孤对
  - \* 这样的三个键应尽可能地互相排斥，远离，所以呈平面结构—— $sp^2$ 杂化
- 剩余 $p_z$ 与该平面垂直
  - \* 所以C的一个s和2个p杂化成新的轨道，留下 $p_z$ 不变
- 这样的两个 $\text{CH}_2$ 靠拢，结合成乙烯( $\text{C}_2\text{H}_4$ )





现在每个C的3个  
 $sp^2$ 轨道中两个由  
H的s电子饱和，  
形成所谓的  $\sigma$  键

$$\sigma = C^1 sp^2 + C^2 sp^2$$

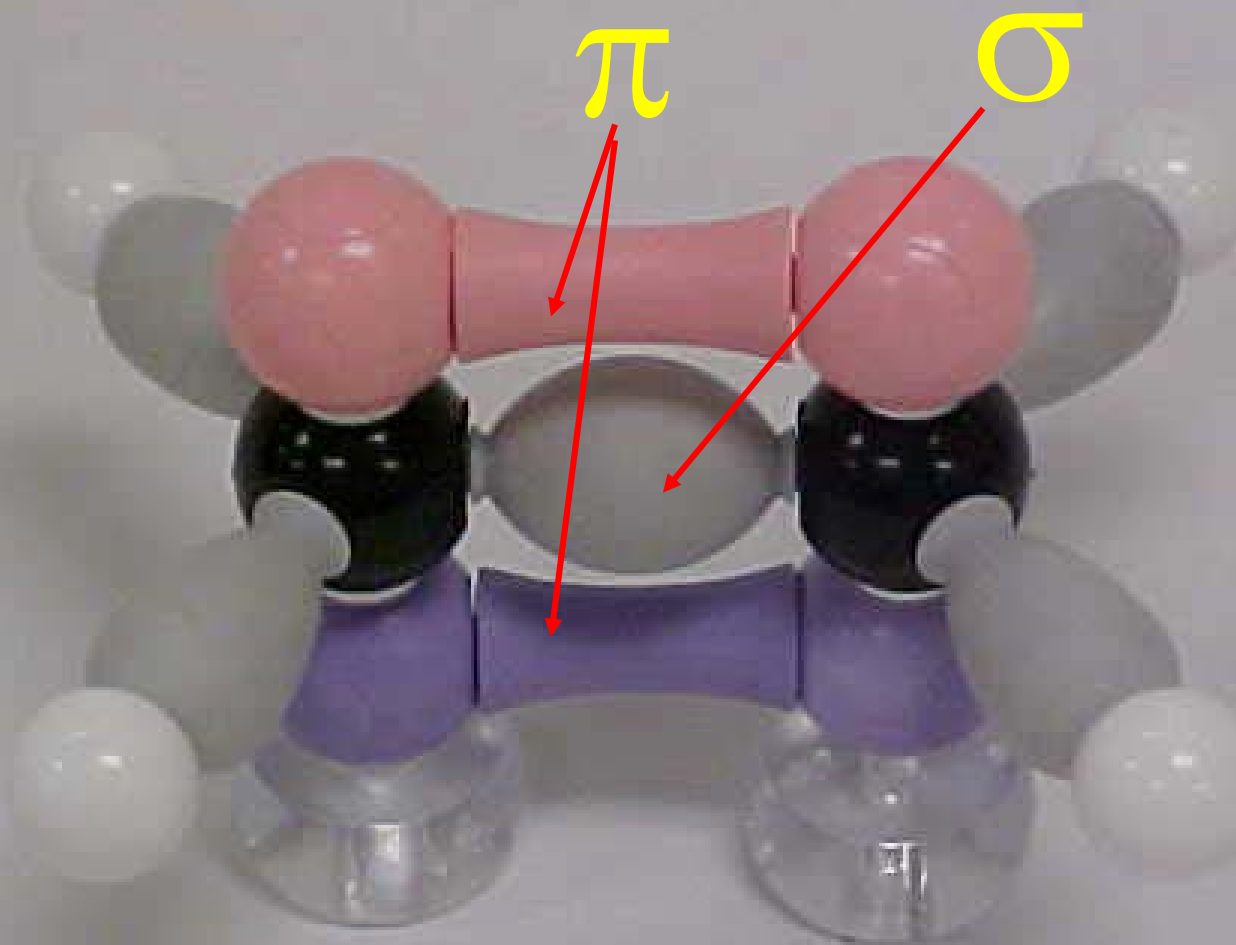
互相结合  
形成所谓  
的  $\sigma$  键

这个键不  
可以任意  
绕着 C-C  
轴旋转，  
因为有  $p_z$   
极化轨道  
能量不利

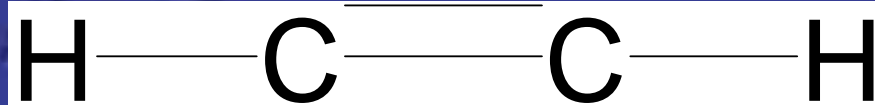




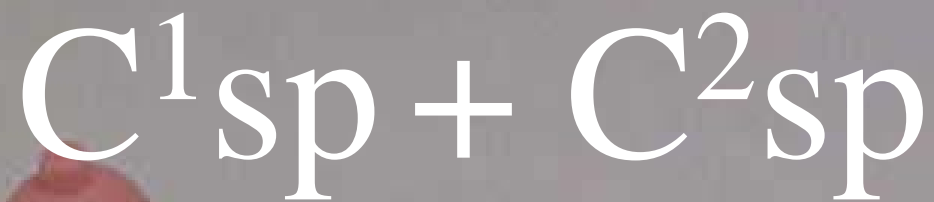
两个 $p_z$ 极化轨道重叠形成两个所谓的 $\pi$ 键，因此，旋转在能量上有损失。所有的C和H在一个平面内，这是一个平面分子



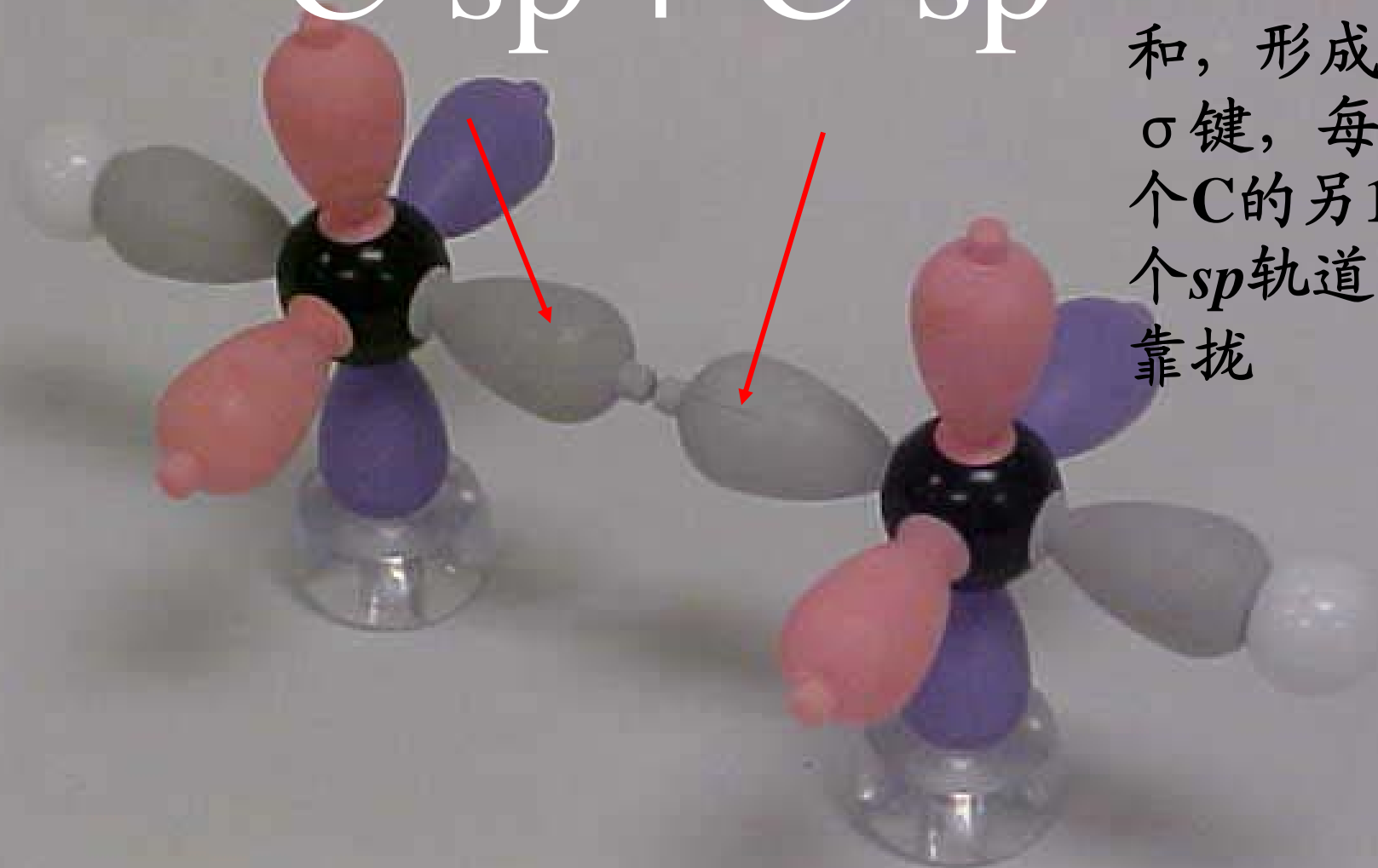
## 例子：乙炔( $C_2H_2$ ), $\sigma$ 键和 $\pi$ 键



- 每个C平均只有一个H
  - \* C被饱和掉1个电子, 还剩3个电子
  - \* 两个这样的C之间形成3个共价键!
- 前面已知,  $\sigma$  键是绕键轴对称的
  - 不可能形成3个  $\sigma$  键, 否则3个  $\sigma$  键需重叠在一起
  - 可能有两个  $\pi$  键
  - 两个C各贡献1个  $p_y$  和1个  $p_z$  轨道可组成两个  $\pi$  键
  - 因此, 每个C都是  $sp$  杂化, 剩下1个  $p_y$  和1个  $p_z$  不变
- 从对称性分析也可知, 应该形成线性结构
  - \* 否则不稳定 →  $sp$  杂化

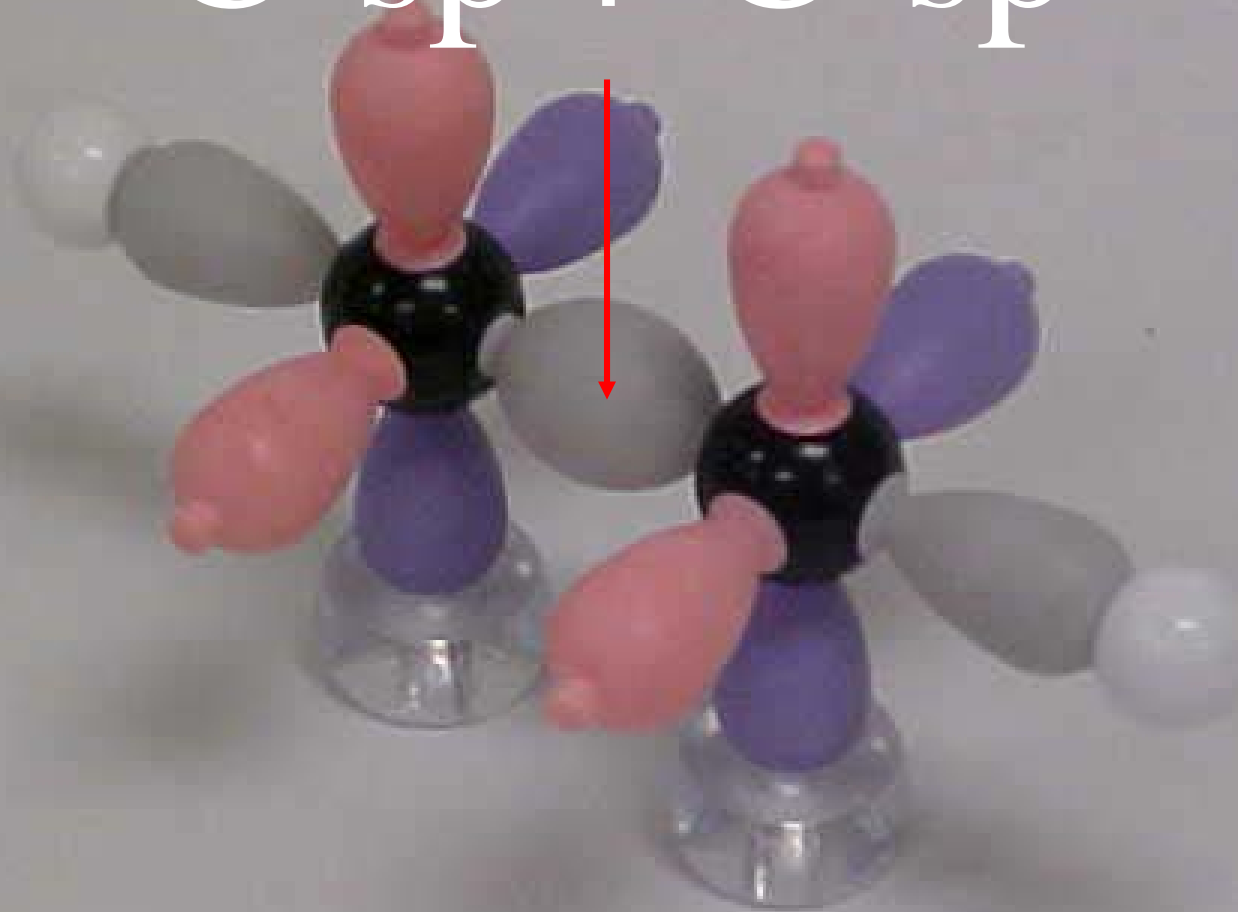


1个 $sp$ 轨道  
被H的s饱和  
和，形成  
 $\sigma$ 键，每个C的另1  
个 $sp$ 轨道  
靠拢



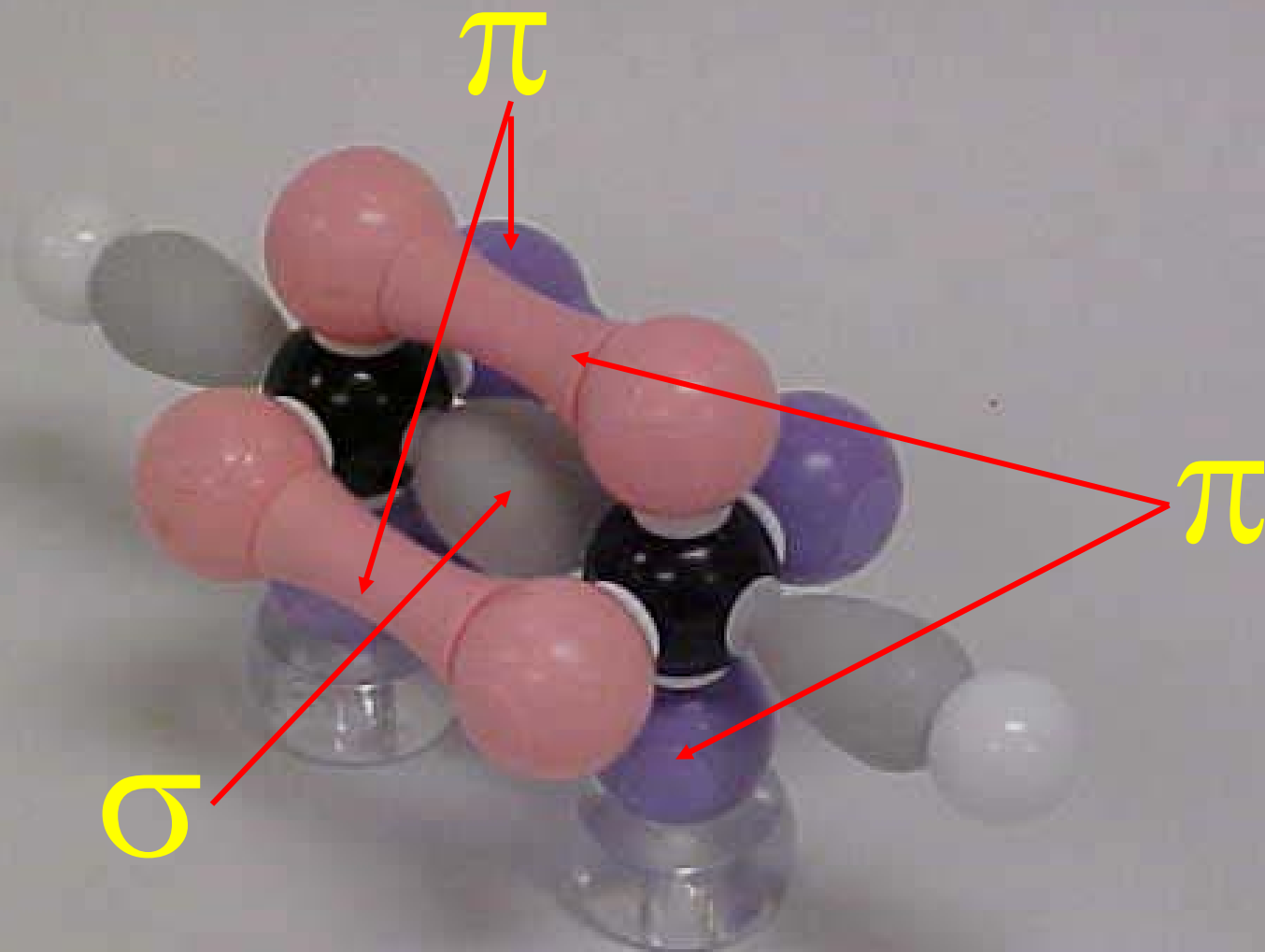
$$\sigma = C^1 sp + C^2 sp$$

形成  $\sigma$  键





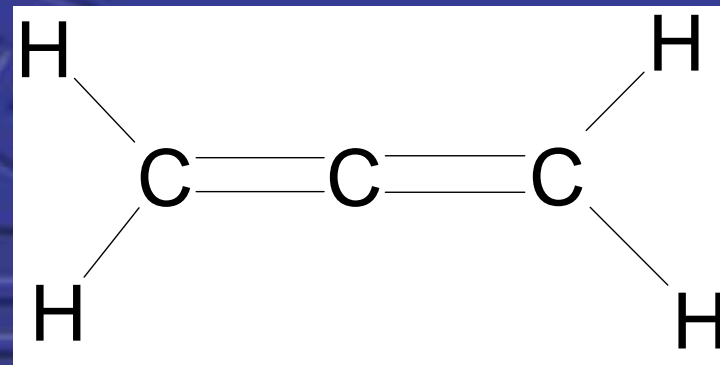
C之间形成  
三键，1个  
 $\sigma$ 键，2个  
 $\pi$ 键，C和  
H在一条直  
线上



## 转动例子：丙二烯( $\text{C}_3\text{H}_4$ )

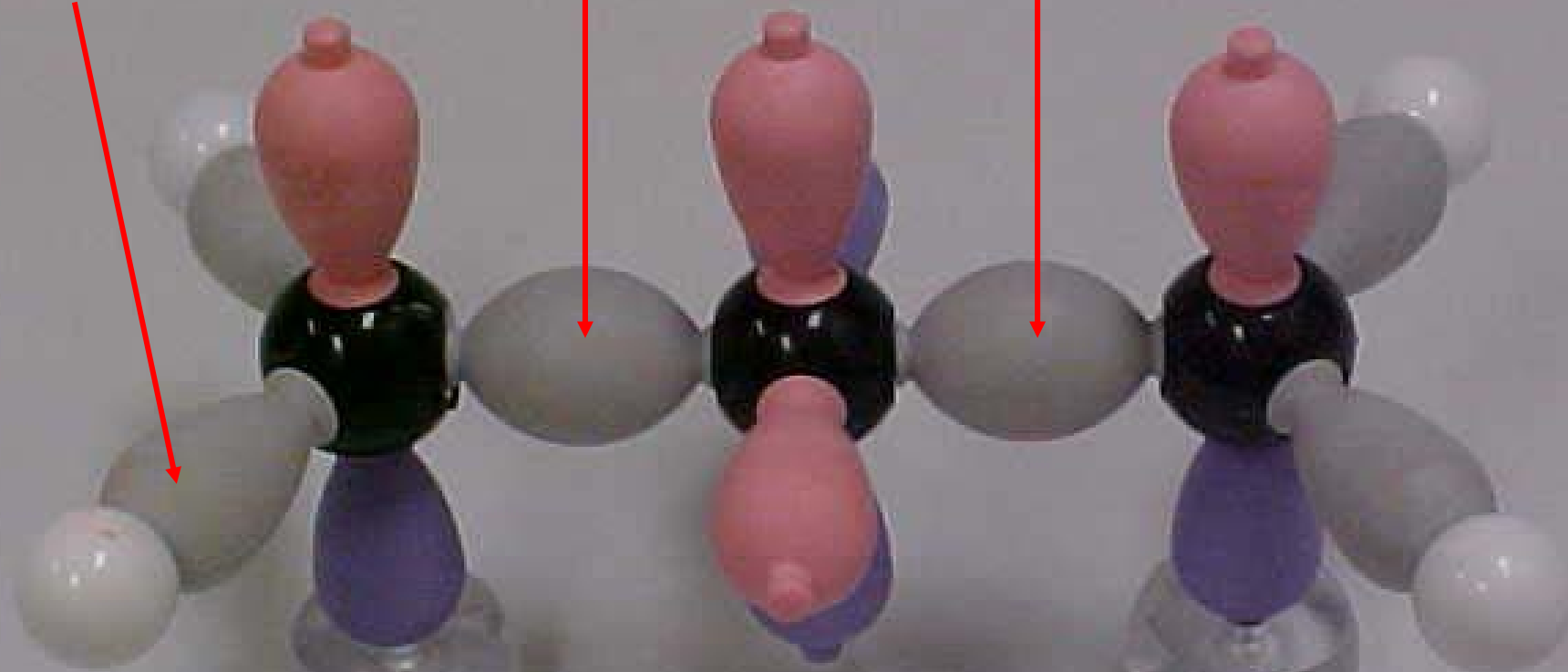
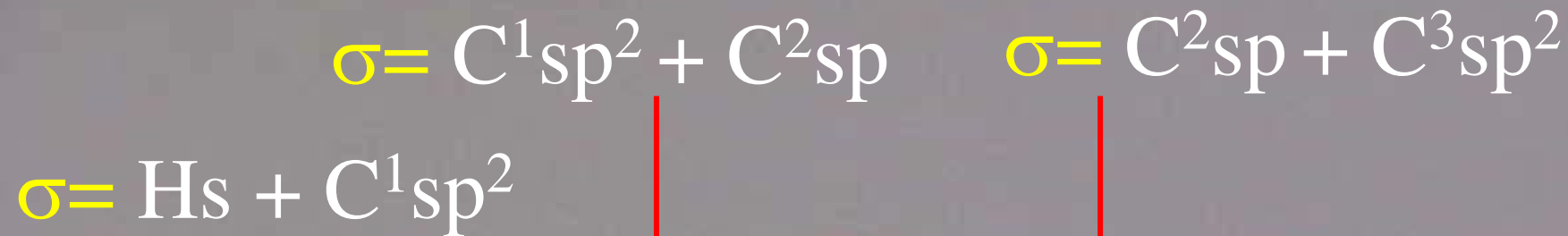
- 分析

- \* 4个H，只能分给两个C
- \*  $\text{CH}_2$ 应是平面结构
- \* 中心C应线性， $sp$ 杂化



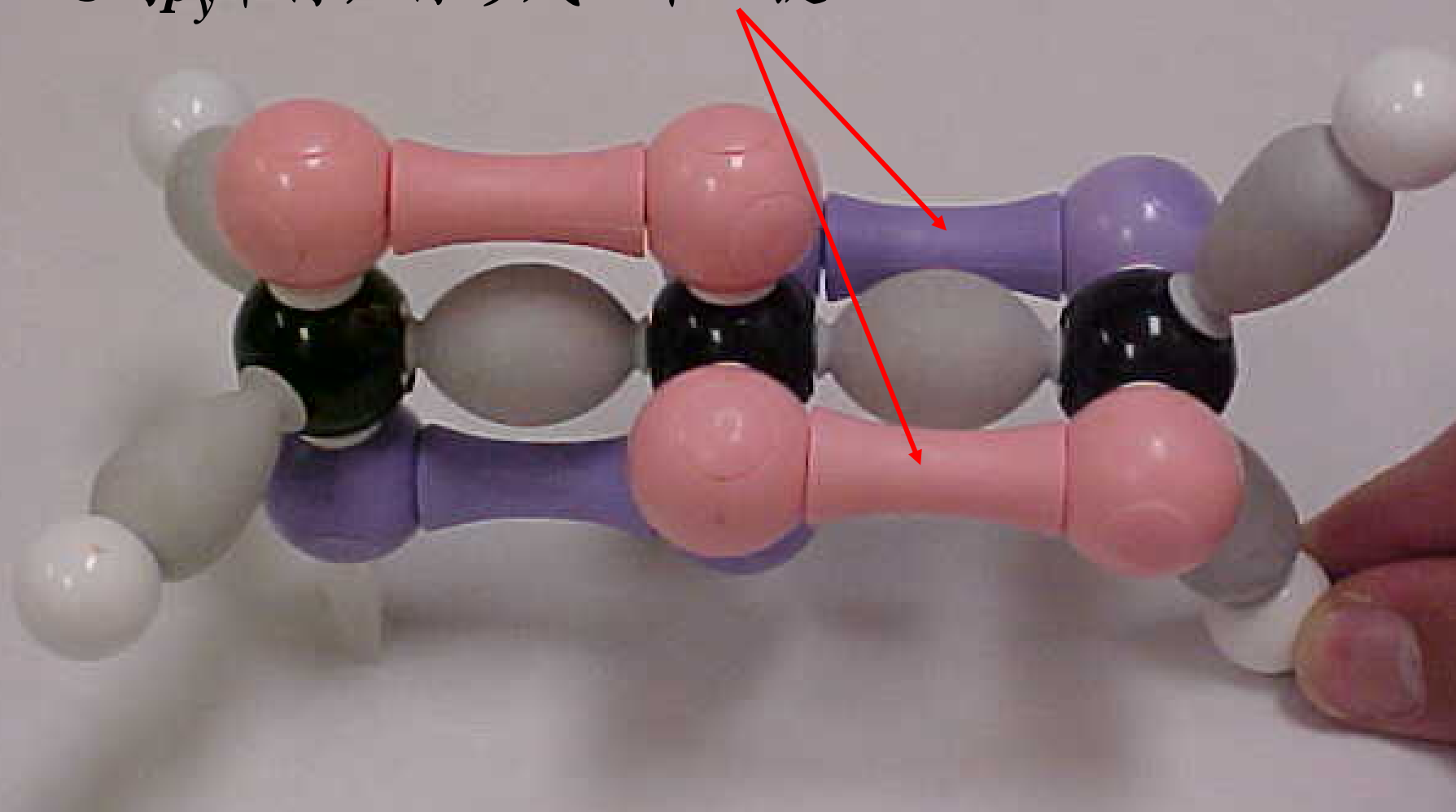
- 结构

- \* 两边C各有两个 $sp^2$ 杂化轨道(平面)与H形成  $\sigma$  键
- \* 各自剩余的一个 $sp^2$ 杂化轨道与中心C的两个 $sp$ 杂化轨道结合形成两个  $\sigma$  键
- \* 中心C经 $sp$ 杂化后有 $p_y$ 和 $p_z$ 轨道，其中一个 $p_z$ 与左边C经 $sp^2$ 杂化后剩余的一个 $p_z$ 形成一个  $\pi$  键
- \* 中心C剩余一个 $p_y$ 现在与另一端点C的 $p_z$ 不平行，转动右边C的 $sp^2$ 杂化轨道平面，使它的 $p_z$ 与中心C的 $p_y$ 平行，再形成一个  $\pi$  键
- \* 边上两个C的 $sp^2$ 杂化轨道平面因此成90度角



中心C经 $sp$ 杂化后有 $p_y$ 和 $p_z$ 轨道，其中一个 $p_z$ 可与左边C经 $sp^2$ 杂化后剩余的一个 $p_z$ 形成一个 $\pi$ 键

中心C剩余一个 $p_y$ 现在与另一端点C的 $p_z$ 不平行，  
转动右边C的 $sp^2$ 杂化轨道平面，使它的 $p_z$ 与中心  
C的 $p_y$ 平行，再形成一个 $\pi$ 键





## 2、元素晶体

- 原子结合成晶体可根据成键性质区分
  - \* 离子键、共价键、金属键、分子键以及氢键
  - \* 由键上电子分布的性质决定
  - \* 而电子分布由结合原子之间的电负性等决定
- 离子键、共价键
  - \* 方向性强，不易改变，延展性和弹性差
- 金属键
  - \* 靠价电子海与核的相互作用结合在一起
  - \* 没有明确的方向性，因此能量最低时呈密堆积或bcc等配位数大的结构(堆积比分别是0.74和0.68)
  - \* 外力下，容易滑移，延展性、弹性好
- 分子、氢键结合很弱

# 从元素周期表看

- 金属sp电子较多时fcc，较少时bcc，中间hcp，配位数不是12就是8
  - \* 碱金属bcc，碱土金属呈fcc或hcp
  - \* 然后到II-B族，是fcc、hcp或bcc
- 原因金属键是没有方向性的，呈密堆积结构
  - \* 过渡金属d壳层未被填至半满时，这种性质弱，bcc
  - \* 超过一半的多是fcc或hcp的密堆积结构
  - \* d壳层填充少时(1或2个)，被原子核束缚较紧，只有s电子是纯粹价电子，方向性不强，也是密堆积
- 元素周期表右侧
  - \* 接近金属的，一般呈共价键
  - \* 否则呈离子键

# Periodic Table

1998 Dr. Michael Blaber

1/IA																	18/VIIIA							
1	fcc bcc																		2 He 4.003					
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012																	5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.30	hcp hcp bcc bcc hcp hcp fcc fcc fcc hcp																13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.05	18 Ar 39.95
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80						
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3						
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	La-Lu	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po 210.0	85 At 210.0	86 Rn 222.0						
7	87 Fr 223.0	88 Ra 226.0	Ac-Lr	104 Db	105 Jl	106 Rf	107 Bh	108 Hn	109 Mt	110 Uun	111 Uuu													
			<div> <div>s</div> <div>d</div> <div>p</div> </div>																					

Lanthanide	57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm 146.9	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.2	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103

纯金属键没有方向性，当 $d$ 层未被填满时，这种性质减弱，所以 $d$ 层越满，金属性越强，成键就越没有方向性，配位数越大



# 惰性气体(He、Ne、Ar、Kr和Xe)

- 没有价电子，芯电子球基本上球对称地束缚在原子核周围，离子实填满时也可认为是球对称
- 化学活性非常低，几乎不发生相互作用
  - \* 但原子靠近时，电子波函数发生交迭
  - 电子分布略微改变
  - 引起原子很弱的极化
  - 极化的偶极矩有涨落
  - 原子间相互吸引，van der Waals型，很弱
  - 所形成的固体不很稳定，非常低的温度才可能
  - 寻找尽可能多的近邻原子以降低能量
  - 最大近邻，12个——fcc结构

# $s$ 价电子元素固体——金属

- 价电子(1或2个),  $s$ 电子分布是球对称的
  - 没有方向性, 原子靠近时, 价电子交迭较大
  - 尽可能地密切堆积在能量上最有利
  - 所有原子核一起共享价电子海洋
- 原子核之间的排斥力和原子核与价电子海吸引力之间的平衡形成固体
  - \* 碱金属有1个 $s$ 电子, 呈bcc, 配位数8, 但bcc的第二近邻间距也很小, 有6个
  - \* 碱土金属有2个 $s$ 电子, 呈fcc(或hcp), 配位数12, 除了Ba是bcc结构
  - \* hcp密堆积有些呈现 $c/a$ 不是理想值, 这时, 配位数与12有偏差



# $sp$ 价电子非金属元素固体

- 有 $p$ 电子参与，而 $p$ 电子轨道不是球对称的  
→引起较强的成键方向性
- $sp$ 杂化：线性配位结构，方向性强
- $sp^2$ 杂化：平面三角配位，方向性强，如  
\* 石墨
- $sp^3$ 杂化：四面体配位，方向性强，如  
\* 金刚石，Si，Ge， $\alpha$ -Sn等

## *sd*价电子元素固体(过渡金属)

- *d*轨道不是球对称的，有点类似于*sp*价电子元素固体，但又有所不同
- 因*d*有5个轨道，与*s*电子杂化有点困难
  - \* 因这样杂化既要指向邻近原子，又要产生 $\sigma$ 键！
- 但大多数情况下，*d*轨道能量低于*s*轨道，基本不参与成键，所以其行为仍象*s*价电子元素
  - \* *d*层只有1或2个电子时，仍被原子核束缚较紧，只有*s*电子是纯粹价电子，方向性不强，密堆积
  - \* *d*层未过半时，不对称的*d*电子起作用，是bcc
  - \* *d*层填充超过一半的多是fcc或hcp的密堆积结构
  - \* Fe是bcc，而Mn和Hg是例外，但是也可看作是bcc的畸变结构

## $sd$ 价电子元素固体( $f$ 层未满)

- 镧系金属
  - \*  $d$ 层全空或只有1个电子,  $f$ 层未满
- $d$ 和 $f$ 轨道都不是球对称的,  $f$ 比 $d$ 轨道更复杂, 更难杂化, 与其他邻近原子的轨道作用时形成更复杂的结构, 因此, 常被用来掺杂, 即掺入到其他结构中去
- $f$ 轨道能量很低, 而 $d$ 壳层全空或只1个电子, 因此基本不参与相互作用, 可作为芯电子, 故其性质仍由 $s$ 电子决定, 类似 $s$ 电子元素
  - \* 主要是hcp, Ce是fcc, Eu是bcc
  - \* Sm是例外, bcc的变形, 而Pm ?

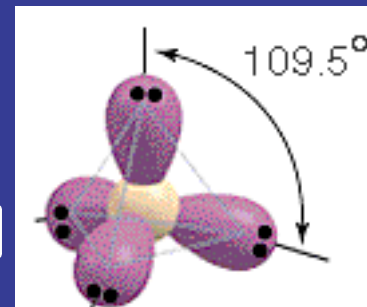
The logo is a circular seal for the Surface Science Laboratory at Fudan University. It features the Chinese characters '表面物理' (Surface Physics) at the top, 'SURFACE LAB.' on the left, 'FUDAN UNIV.' on the right, and '物理' (Physics) in the center. The title '3、其他例子' (3. Other Examples) is overlaid in yellow.

### 3、其他例子



# 水分子—— $\text{H}_2\text{O}$

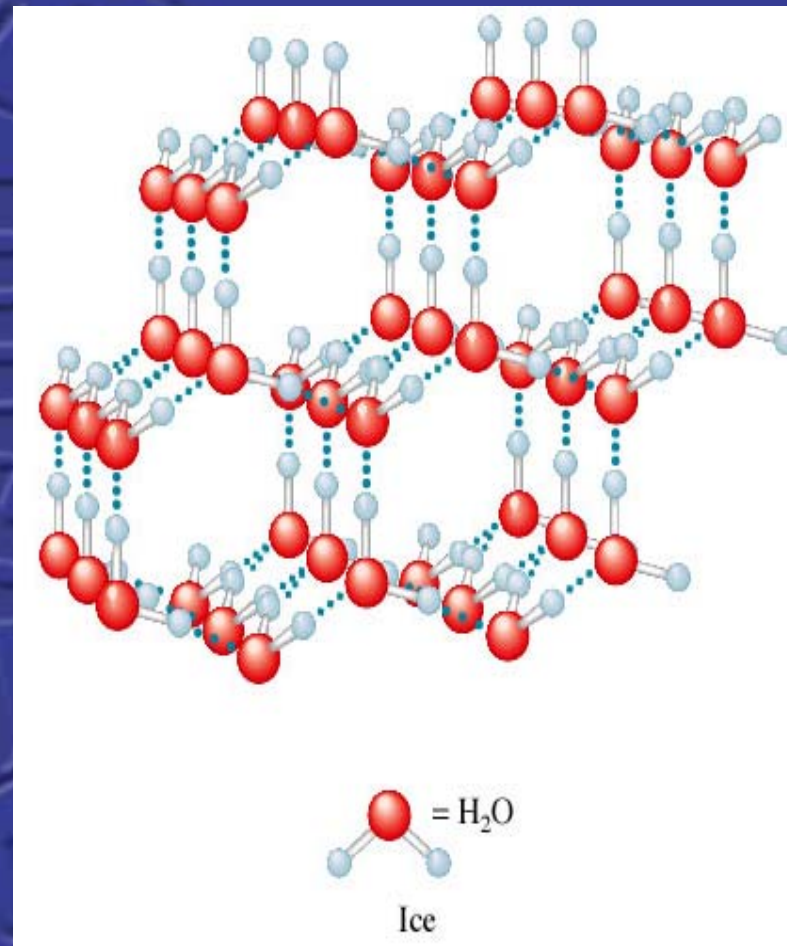
- O有6个价电子，H有1个电子
  - \* 过半满时，O配对后剩余的价电子数即共价键数，与2个H的价电子形成两个共价键——H位置？
- H失电子带正电，互相排斥，最好排列O两端
  - \* O另外两个孤对(自配对电子)也与之排斥，故不行
- 折中的办法是O形成4个 $sp^3$ 杂化轨道，四面体
  - \* 一个 $sp^3$ 轨道与一个H成OH键，用去两个 $sp^3$ ，两个OH键之间的夹角比正四面体时的略小，只有 $104^\circ$
  - \* 另两个分别 $sp^3$ 轨道被O的两个电子填充形成孤对
  - \* 四个轨道排列呈近四面体结构，夹角不都是 $109.5^\circ$
- 水分子具有两种极性略有不同的轨道
  - \* OH键比孤对带更多的正电荷
  - \* 轨道极性的微小差别就是形成冰的物理原因





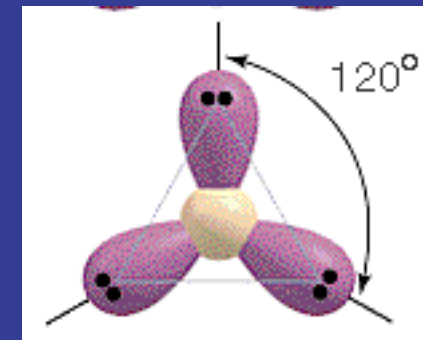
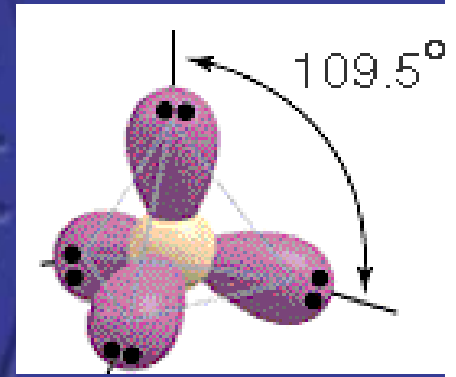
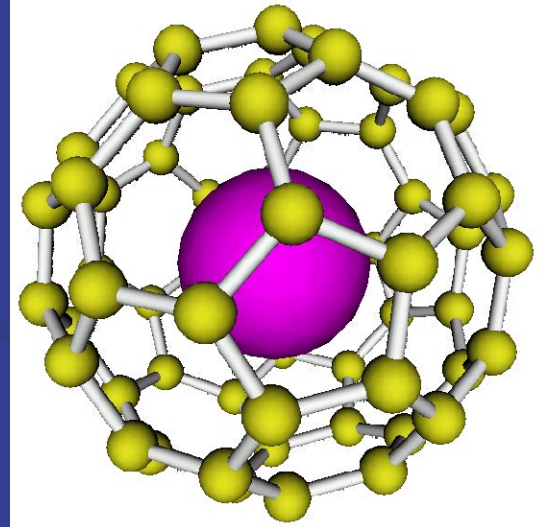
# 冰——水分子结合成分子固体

- 每个水分子上有两个OH键和两个孤对，互相排斥形成畸变的四面体结构
- 当两水分子靠拢，水分子上一个孤对和另一水分子上一个OH键产生吸引，形成所谓的氢键，长 $1.75\text{\AA}$ ，结合能约 $0.3\text{eV}$
- 每个水分子上的两个OH键分别与另外两个水分子上的孤对形成两个氢键
  - \* 虚线连接的表示氢键
- 不计H，O形成纤锌矿结构



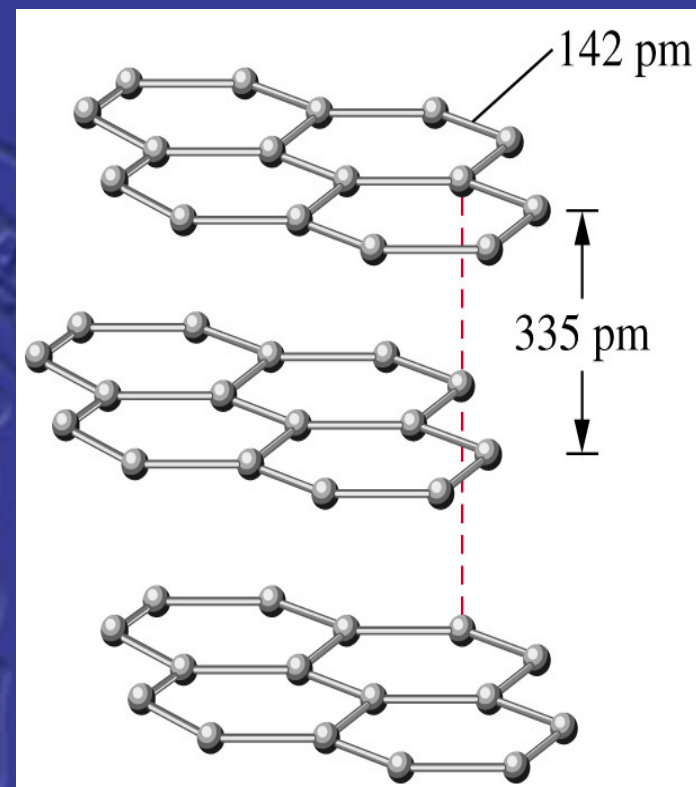
# C<sub>60</sub>分子

- C<sub>60</sub>分子由C构成六边形和五边形
- 五边形中五键之间夹角是108°, 接近 $sp^3$ 杂化轨道的夹角109.5°; 而六边形中六键之间的夹角则是120°, 就是 $sp^2$ 杂化轨道之间的夹角
- 每个C有4个价电子。图中显示, 每个C都只与邻近的3个C形成共价键, 用去3个电子, 还剩1个电子, 就形成所谓的双键, 即pi键→?
- 六边形共棱键由C原子的 $sp^3$ 和 $sp^2$ 杂化轨道形成的双键; 而六边形与五边形共棱键 $sp^3$ 杂化形成的单键



# 石墨

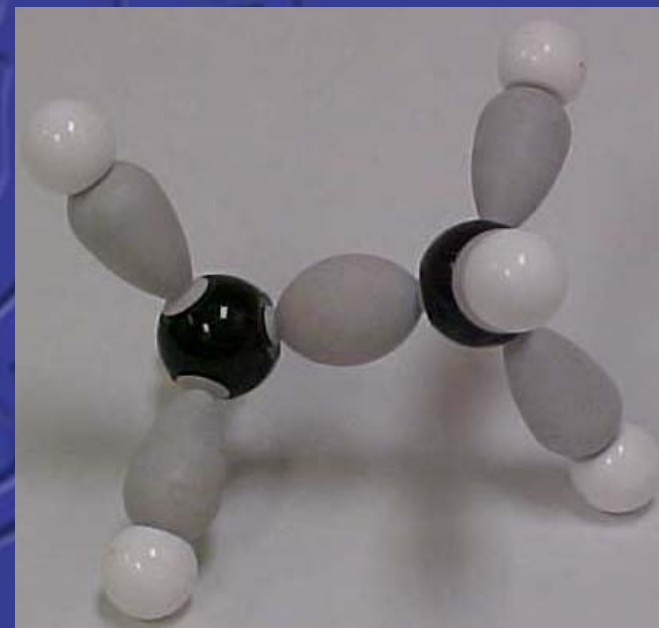
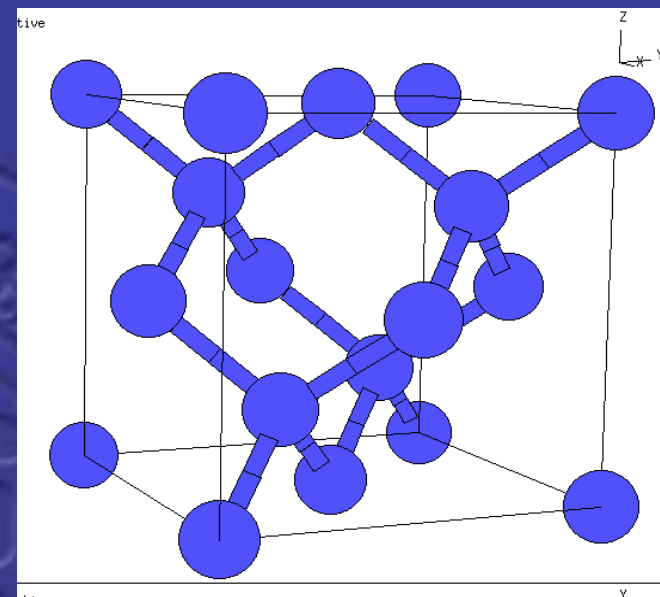
- C的另两种杂化方式， $sp^1$ 是线性的，难以构成三维固体
- 平面：C也可形成 $sp^2$ 杂化+ $p_z$
- C的3个 $sp^2$ 轨道与同一平面内的三个C的1个 $sp^2$ 轨道成 $\sigma$ 键
  - \* 但只有1个 $p_z$ 轨道能与周围3个C中的1个C的 $p_z$ 轨道形成 $\pi$ 键
  - \* 一对C之间1个 $\sigma$ 键1个 $\pi$ 键——双键，这样构成石墨单层
- 层与层之间的C是van der Waals结合，很弱
  - \*  $\pi$ 键上电子较自由，靠其结合





# 金刚石结构

- C形成 $sp^3$ 杂化，呈四面体结构
- 两个C靠近，一对 $sp^3$ 轨道结合成 $\sigma$ 键，每个C各贡献1个电子填充 $\sigma$ 键
  - \* 这种键转动很容易，几乎没有势垒，转动 $120^\circ$ 才能延续
- 所有的 $sp^3$ 轨道都这样结合就是金刚石结构——典型的共价结合



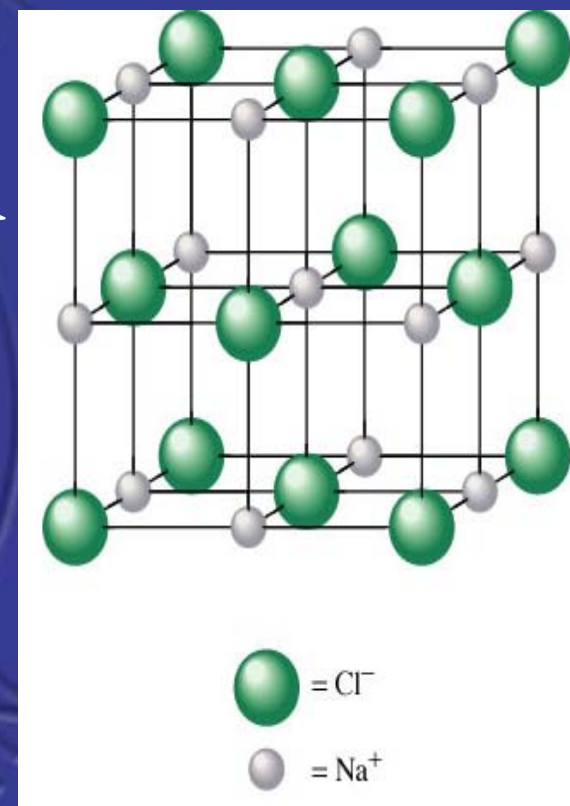
# 化合物晶体

- 离子结合成固体时尽可能互相靠近，剩余的空间尽可能小在能量上最有利
  - \* 阴(阳)离子互相为其反极性离子桥接
  - \* 得(失)电子(主要是 $s$ )的阴(阳)离子基本上呈球对称
- 阳离子(失去球对称的 $s$ 电子)，类似于金属形成密堆积(如fcc)在能量上有利，而在它的4个八面体或8个四面体空位中可以填入阴离子，如
  - \* ZnS结构，可看成Zn(或S)形成fcc结构，S(或Zn)填在fcc的四个四面体空位中，S(或Zn)也形成fcc结构
  - \* NaCl结构，可看成Na(或Cl)形成fcc结构，Cl(或Na)填在fcc的四个八面体空位中，Cl(或Na)形成fcc结构
  - \*  $\text{CaF}_2$ 结构，可看成Ca形成fcc结构，F填在fcc的八个四面体空位中，F形成sc结构
  - \* 由原子半径之间的互相匹配决定



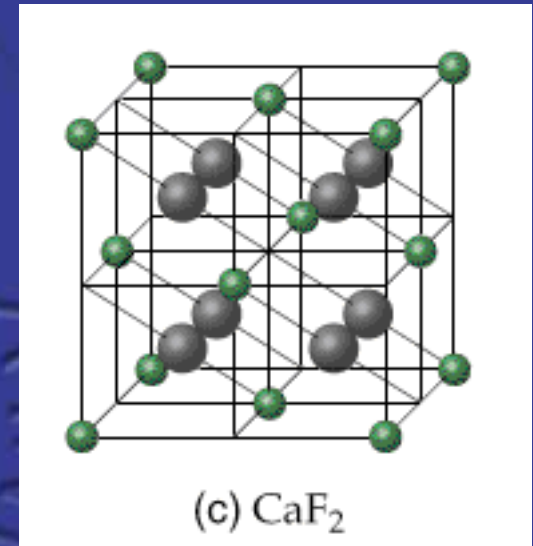
# NaCl

- 碱金属和卤族元素形成晶体时，碱金属向卤族元素转移1个电子，这是离子性很强的晶体
- 失去一个电子的阳离子和得到一个电子的阴离子都满足满壳层，所以都各自喜欢最大配位
- 可看成一种离子形成fcc结构，另一种离子填在fcc的四个八面体空位中，它们本身也形成fcc，两种离子空间地位相同，每种离子有6个近邻的另一种相反极性离子



# CaF<sub>2</sub>

- 碱土金属与两个卤族元素形成晶体
- 只有2电子的碱土金属类似于金属形成密堆积结构fcc，F可看作填在fcc的8个四面体中心，而F形成sc，当然晶格常数只是Ca的fcc的一半
- 两种离子空间地位不相同，Ca离子有8个F离子作为近邻，但F离子只有4个Ca离子作为近邻



# 轨道物理学并不能解释所有晶体结构！

- 比如B, Al, Ga, In和Tl等，虽然是3个 $sp$ 电子，并不形成 $sp^2$ 的平面三角结构
- 实际结合成很复杂的结构，不能用轨道杂化理论来说明和理解
  - \* B: 二十面体(icosahedral)结构单元，这样单元密堆积形成晶体
  - \* Al: fcc
  - \* Ga: 有6或7个最近邻
  - \* In: 形变的立方密堆积结构
  - \* Tl: hcp

# 本讲小结

- 轨道物理学认为

- \* 晶体构型由组成晶体的原子轨道之间相互作用决定
- \* 原子轨道之间相互作用由原子轨道重叠决定
- \* 原子轨道重叠由原子轨道角分布决定
- \* 为适应周围化学环境，原子轨道可以杂化(重组)形成新的轨道，以便与邻近原子成键
- \* 晶体构型取决于原子杂化轨道结构

- 原子轨道杂化

- \* 原子受环境影响，轨道需重新组合以适应环境对称性→杂化最大方向由价电子数、配位、键上电子转移等共同决定
- \* 正交：杂化轨道之间互相排斥，使有方向性
- \* 键合分类：离子、共价、金属、分子和氢键



# 新引入的概念

- 原子轨道角分布
  - \*  $s$ 、 $p$ 和 $d$ 轨道
- 原子轨道杂化
  - \*  $sp$ 、 $sp^2$ 和 $sp^3$ 杂化,  $sp^3d$ 和 $sp^3d^2$ 杂化
- 分子键合
  - \* 离子键、共价键、金属键、分子 (van der Waals)键、氢键
  - \*  $\sigma$  键
  - \*  $\pi$  键
  - \* 孤对lone pair(也称悬挂键dangling bond, 意为没有与其他原子成键)



## 习题

12. 求如图的 $\text{CaF}_2$ 的几何结构因子, 如果 $f_{\text{Ca}}=f_{\text{F}}$ , 哪些衍射面的斑点会消失?

