

## 2-3 Atomic packing for indirectional bond with different size atoms

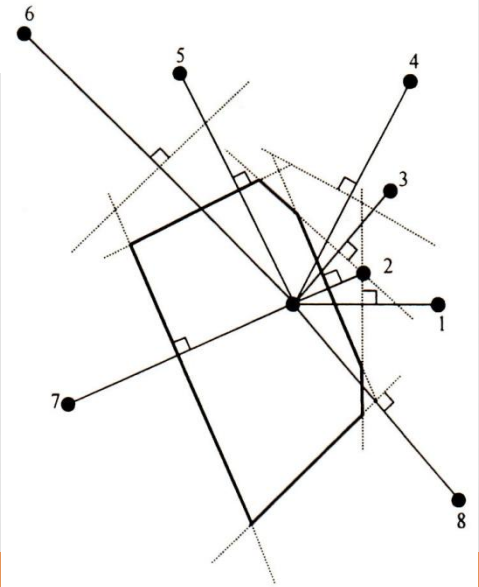
- Ionic bond is the representative indirectional bond.
- Ionic bond is due to the attractive interaction between the positive and negative ions.
- Those ions have same electron configuration as the inert atoms.
- So, the bonds have indirectional spherical symmetry.
- Because the size of the ions are different, the **coordination number** (CN) of each ion could be various.
- **The coordination number** of a central atom in a molecule or crystal is the number of its nearest neighbours.

# Coordination Number

한 원자 주위의 인접 원자수를 배위수(coordination number, CN)라 한다. 배위수의 더 정확한 정의를 알아보자. 그림 2-7에서 여러 점이 있을 때, 이 중의 한 점을 기준점으로 잡아보자. 이 기준점과 모든 다른 점을 연결하여 만들어지는 선분의 수직이등분 면을 만들자. 이렇게 하였을 때 기준점의 제일 가까이에 만들어지는 볼록한 다면체를 기준점의 디리히리트 영역(Dirichlet region, DR)이라 한다. 또한 구가 무작위로 충전이 되었을 때 구의 중심점으로 만들어지는 디리히리트 영역을 보로노이(Voronoi) 다면체라 한다. 그리고 격자에서 이 디리히리트 영역을 위그너-자이트 포(Wigner-Seitz cell)라 하고 역격자에서 이 영역을 첫번째 브릴루앙 영역(Brillouin zone)이라 한다. 디리히리트 영역은 공간을 서로 침범하지 않으면서 완전히 채우기 때문에 채워지지 않는 틈이 전혀 없다.

그림 2-7 디리히리트 영역을 나타낸 그림.

대개 최인접점 (nearest neighbor point)의 수로 배위수를 정의하나, 더 정확하게는 디리히리트 영역면의 수를 배위수라 정의한다.



# Critical radius ratio

양이온과 음이온의 상대적 크기 비에 의해 정해지는 안정한 배위수에 대해 알아보자. 그림 2-8에서 (a)의 경우는 양이온이 고정되어 있지 않고 빈 공간 안에서 마음대로 움직일 수 있으며, 음이온 전하의 중심과 양이온 전하의 중심이 일치하지 않기 때문에 불안정하다고 생각한다. 그림 2-8(b)와 (c)의 경우는 양이온이 고정되어 있고, 음이온 전하의 중심과 양이온 전하의 중심이 일치하기 때문에 안정하다고 생각한다. 이 조건에 따라 밖의 이온끼리 접하고 접한 이온들의 틈에 다른 이온이 접할 때의 반경비보다 두 이온의 반경비가 크면 안정하다고 생각한다. 이와 같이 밖의 이온끼리 서로 접하면서 중심에 있는 이온과 접할 때의 이온 반경비를 임계 반경비(critical radius ratio)라 한다. 이 임계 반경비보다 반경비가 작으면 음이온과 양이온 사이의 거리가 평형 이온간 거리보다 더 길게 된다.

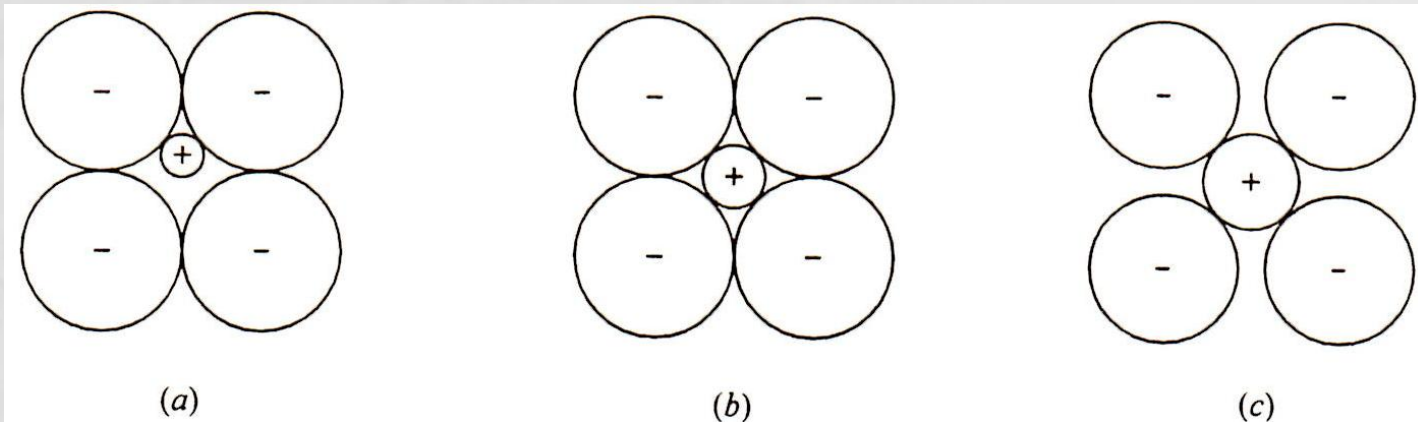
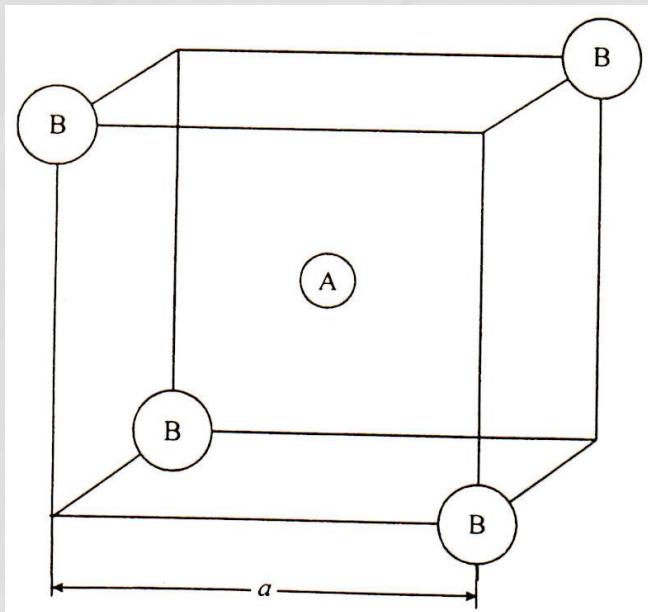


그림 2-8(a) 양이온이 고정되어 있지 않고 빈 공간 안에서 마음대로 움직일 수 있으며 음이온 전하의 중심과 양이온 전하의 중심이 일치하지 않기 때문에 불안정하다. (b), (c) 양이온이 고정되어 있고, 음이온과 양이온의 중심이 일치하기 때문에 안정하다.

- For example, if the coordination number is “4”, we can calculate the critical radius ratio by using Fig. 2-9. As shown in fig. 2-9, ions A and B touched internally each other,

$$\frac{r_A + r_B}{r_B} = \frac{\frac{1}{2}(\sqrt{3}a)}{\frac{1}{2}(\sqrt{2}a)} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \quad (2-2)$$



The critical radius ratio is

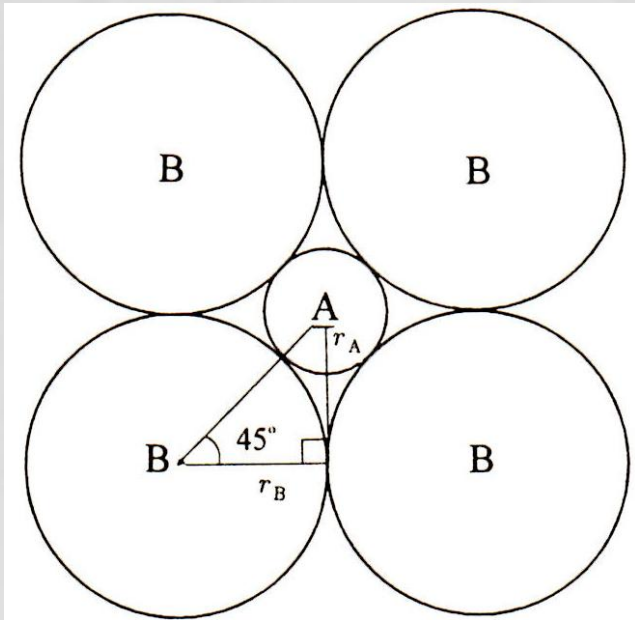
$$r_A / r_B = 0.225$$

If the radius ratio is less than this, ion A and B are not stable because they are separated much more than the equilibrium distance.

그림 2-9 배위수가 4인 경우 양이온과 음이온의 반경 비에 따른 이온의 기하학적인 배열.

- For another example, if the coordination number is “6”, we can calculate the critical radius ratio by using Fig. 2-10. As shown in Fig. 2-10, ions A and B touched internally each other,

$$\frac{r_B}{r_A + r_B} = \cos 45^\circ = \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (2-3)$$



The critical radius ratio is

$$r_A/r_B = 0.414$$

If the radius ratio is less than this, ion A and B are not stable because they are separated much more than the equilibrium distance.

그림 2-9 배위수가 6인 경우 양이온과 음이온의 반경 비에 따른 이온의 기하학적인 배열.

# Possible coordination number

- The possible coordination numbers (CN) of ion 'A' in crystal are '1, 2, 3, 4, 6, 8 and 12'.
- Table 2-1 shows the range of stable radius ratio for each coordination number.

배 위 수	반 경 비
$CN_A = 1$	$r_A/r_B = 0 \sim \infty$
$CN_A = 2$	$r_A/r_B = 0 \sim \infty$
$CN_A = 3$	$r_A/r_B = 0.155 \sim \infty$
$CN_A = 4$	$r_A/r_B = 0.255 \sim \infty$
$CN_A = 6$	$r_A/r_B = 0.414 \sim \infty$
$CN_A = 8$	$r_A/r_B = 0.732 \sim \infty$
$CN_A = 12$	$r_A/r_B = 1 \sim \infty$

표2-1. 배위 수에 따른  
안정된 반경 비의 범위

# The range of stable radius ratio

위에서는 이온 A의 배위수가 안정한 반경비  $r_A/r_B$  만 생각하였으나, 이온 B의 배위수가 안정한 반경비도 고려하여야 한다. 예를 들어 배위수가 6일 때를 생각해 보자. 그림 2-11(a)는 반경비가 임계 반경비일 때를 나타낸 그림이다. 여기에서 반경비를 점점 증가시켜 보자. 그림 2-11(b)는 이온 A에 대한 배위수가 6일 때, 반경비가 임계 반경비보다 더 클 때이다. 그림 2-11(c)는 이온 A에 대한 배위수가 6일 때 반경비가 임계 반경비보다 크므로 안정된 반경비라 생각할 수 있다.

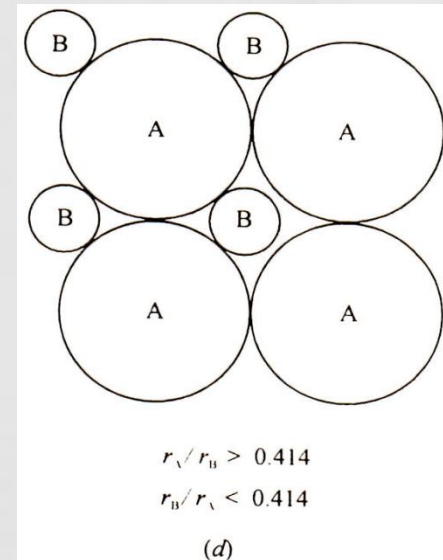
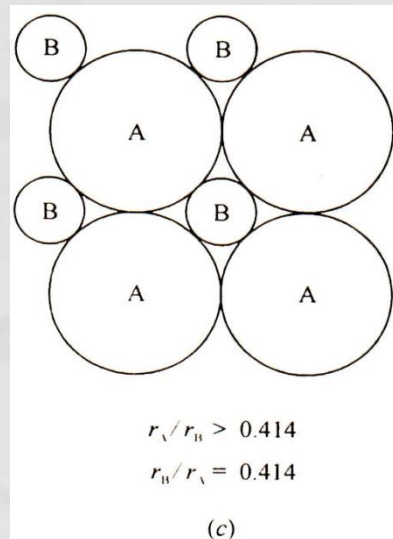
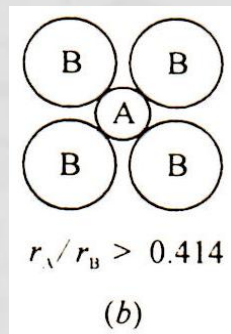
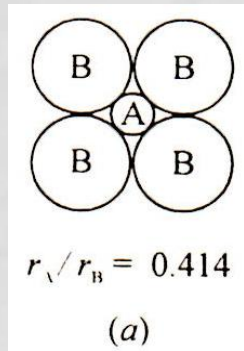


그림 2-11 이온의 반경비 변화에 따른 원자 A와 B의 배위의 기하학적인 배열.  
 (a) 반경비  $r_A/r_B$  임계 반경비일 때, (b) 반경비  $r_A/r_B$  임계 반경비보다 클 때  
 (c) 반경비  $r_A/r_B$  0.414 보다 크기 때문에 안정한 범위이며, (d) 반경비  $r_A/r_B$  0.414보다 커서 안정한 범위이나  $r_B/r_A$  4보다 작을 경우 이온 B가 고정되어 있지 않아 불안정하다.

- Again, the possible coordination numbers (CN) of ion 'B' in crystal are '1, 2, 3, 4, 6, 8 and 12'.
- Table 2-2 shows the range of stable radius ratio for each coordination number and each ion A and B.

배 위 수	$r_B/r_A$ 범위	$r_A/r_B$ 범위
$CN_B = 1$	$r_B/r_A = 0 \sim \infty$	$r_A/r_B = 0 \sim \infty$
$CN_B = 2$	$r_B/r_A = 0 \sim \infty$	$r_A/r_B = 0 \sim \infty$
$CN_B = 3$	$r_B/r_A = 0.155 \sim \infty$	$r_A/r_B = 0 \sim 6.45$
$CN_B = 4$	$r_B/r_A = 0.255 \sim \infty$	$r_A/r_B = 0 \sim 4.44$
$CN_B = 6$	$r_B/r_A = 0.414 \sim \infty$	$r_A/r_B = 0 \sim 2.41$
$CN_B = 8$	$r_B/r_A = 0.732 \sim \infty$	$r_A/r_B = 0 \sim 1.37$
$CN_B = 12$	$r_B/r_A = 1 \sim \infty$	$r_A/r_B = 0 \sim 1$

표2-2. 이온 B가 안정된  
안정된 반경 비의 범위



그러나 이온 B에 대해서 생각해 보면, 이온 B에 대한 배위수가 6일 때, 이 반경비  $r_B/r_A$ 는 임계 반경비가 되고 임계 반경비는  $r_B/r_A = 0.414$ 이다. 그림 2-11(d)에서 이온 A에 대해 살펴 보면 이온 반경비  $r_A/r_B$ 는 안정한 범위지만, 이온 B에 대해 생각해 보면 이온 B가 안에서 돌아다닐 수 있고 양이온과 음이온 전하 중심이 일치하지 않으므로 불안정하다. 따라서, 이온 B에 대해서 안정된 반경비는 반경비  $r_B/r_A$ 가 임계 반경비보다 클 경우이다. 표 2-2는 이온 B에 대해서 배위수가 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12일 때 안정된 반경비 범위를  $r_B/r_A$ 와  $r_A/r_B$ 로 나타낸 것이다.

염화나트륨(NaCl)이나 황화아연(ZnS)과 같이 화학식에서 원자비가 1:1인 화합물 AB에 대해 안정된 반경비  $r_A/r_B$ 를 구해 보자. A와 B의 원자수가 같으므로 A의 배위수와 B의 배위수는 같다. 배위수 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12에 대해 안정한 반경비를 표 2-3에 나타내었다. 그리고 각 이온 반경은 표 2-4에 표시하였다.

표 2-3 화합물 AB의 배위수 비에 따른 안정된 반경비 범위.

배위수 비	반경비 범위
$CN_A : CN_B = 1 : 1$	$0 \sim \infty$
$CN_A : CN_B = 2 : 2$	$0 \sim \infty$
$CN_A : CN_B = 3 : 3$	0.155 ~ 6.45
$CN_A : CN_B = 4 : 4$	0.255 ~ 4.44
$CN_A : CN_B = 6 : 6$	0.414 ~ 2.41
$CN_A : CN_B = 8 : 8$	0.732 ~ 1.37
$CN_A : CN_B = 12 : 12$	1

표 2-4 원자들의 이온 반경 (nm)

이온	반경	이온	반경	이온	반경	이온	반경	이온	반경
H <sup>-</sup>	0.212	Ti <sup>3+</sup>	0.064	Rb <sup>+</sup>	0.147	Ce <sup>3+</sup>	0.114	Yb <sup>3+</sup>	0.095
Li <sup>+</sup>	0.071	V <sup>3+</sup>	0.069	Sr <sup>2+</sup>	0.115	Pr <sup>4+</sup>	0.099	Lu <sup>3+</sup>	0.093
Be <sup>2+</sup>	0.038	Cr <sup>3+</sup>	0.062	Y <sup>3+</sup>	0.096	Pr <sup>3+</sup>	0.112	Ir <sup>3+</sup>	0.080
B <sup>2-</sup>	0.025	Mn <sup>3+</sup>	0.066	Ag <sup>2+</sup>	0.091	Nd <sup>3+</sup>	0.110	Ir <sup>2+</sup>	0.092
O <sup>2-</sup>	0.135	Mn <sup>2+</sup>	0.078	Ag <sup>+</sup>	0.121	Pm <sup>3+</sup>	0.108	Au <sup>+</sup>	0.137
F <sup>-</sup>	0.134	Fe <sup>3+</sup>	0.064	Cd <sup>2+</sup>	0.096	Sm <sup>3+</sup>	0.107	Hg <sup>2+</sup>	0.110
Na <sup>+</sup>	0.095	Fe <sup>2+</sup>	0.076	Sn <sup>4+</sup>	0.071	Eu <sup>3+</sup>	0.105	Hg <sup>+</sup>	0.150
Mg <sup>2+</sup>	0.066	Co <sup>3+</sup>	0.063	Sn <sup>2+</sup>	0.110	Eu <sup>2+</sup>	0.114	Ti <sup>3+</sup>	0.095
Al <sup>3+</sup>	0.052	Co <sup>2+</sup>	0.074	Sb <sup>3+</sup>	0.092	Gd <sup>3+</sup>	0.103	Ti <sup>+</sup>	0.159
Si <sup>4+</sup>	0.041	Ni <sup>2+</sup>	0.073	I <sup>-</sup>	0.223	Tb <sup>3+</sup>	0.102	Pb <sup>2+</sup>	0.127
S <sup>2-</sup>	0.184	Cu <sup>2+</sup>	0.072	Cs <sup>+</sup>	0.174	Dy <sup>3+</sup>	0.100	Bi <sup>3+</sup>	0.108
Cl <sup>-</sup>	0.180	Cu <sup>+</sup>	0.093	Ba <sup>2+</sup>	0.137	Ho <sup>3+</sup>	0.099	Ra <sup>2+</sup>	0.150
K <sup>+</sup>	0.133	Zn <sup>2+</sup>	0.072	La <sup>3+</sup>	0.116	Er <sup>3+</sup>	0.098	Ac <sup>3+</sup>	0.111
Ca <sup>2+</sup>	0.099	As <sup>3+</sup>	0.069	Ce <sup>4+</sup>	0.101	Tm <sup>3+</sup>	0.096	Th <sup>4+</sup>	0.099
Sc <sup>3+</sup>	0.081	Br <sup>-</sup>	0.190					Th <sup>3+</sup>	0.108

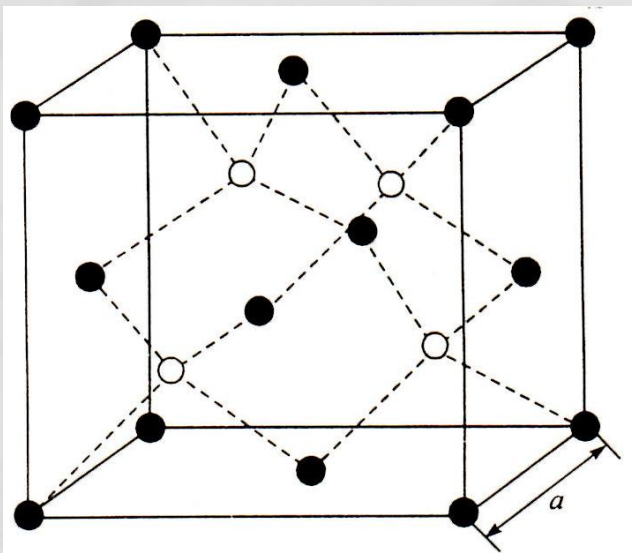


그림 2-12 스팔러라이트( $\alpha$ -ZnS) 구조.

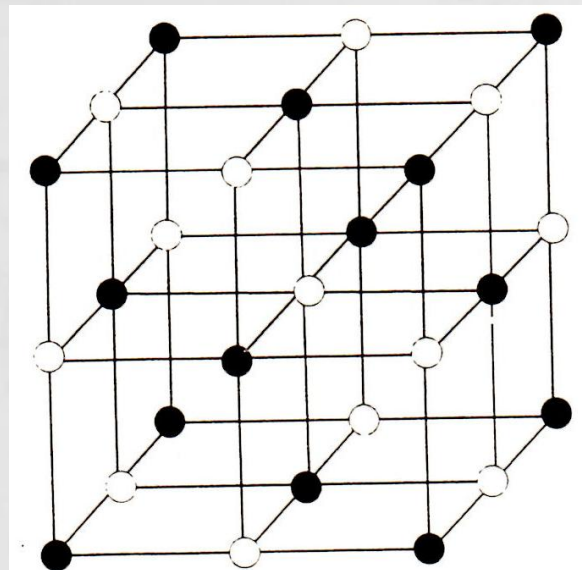


그림 2-13 염화나트륨(NaCl) 구조.

염화나트륨(NaCl)에서 나트륨 양이온의 반경은 0.095 nm 이고 염소 음이온의 반경은 0.180 nm 이다. 이 때 나트륨 양이온과 염소 음이온의 반경비는 0.527 이다. 표 2-3 에서 볼 때 0.527 의 반경비가 안정한 양이온과 음이온의 배위수는 각각 6:6, 4:4, 3:3, 2:2, 1:1 이다. 이 중에서 배위수가 최대일 때 가장 안정하므로 최대인 양이온과 음이온의 배위수는 각각 6 이다. 양이온과 음이온의 배위수를 6 으로 하면서 계속 충전을 하게 되면 그림 2-13 과 같은 염화나트륨 구조를 이룬다. 염화나트륨 결정에서 보면 염소 음이온이 6 개의 나트륨 양이온으로 둘러싸여 있고 나트륨 양이온 역시 6 개의 염소 음이온으로 둘러싸여 있다.

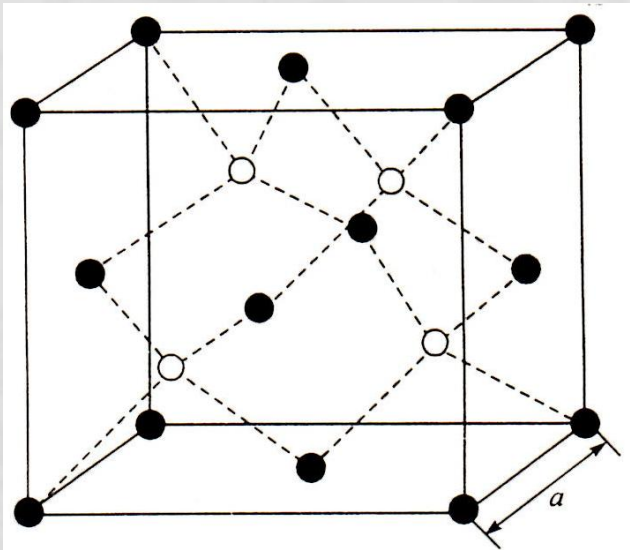


그림 2-12 스파러라이트( $\alpha$ -ZnS) 구조.

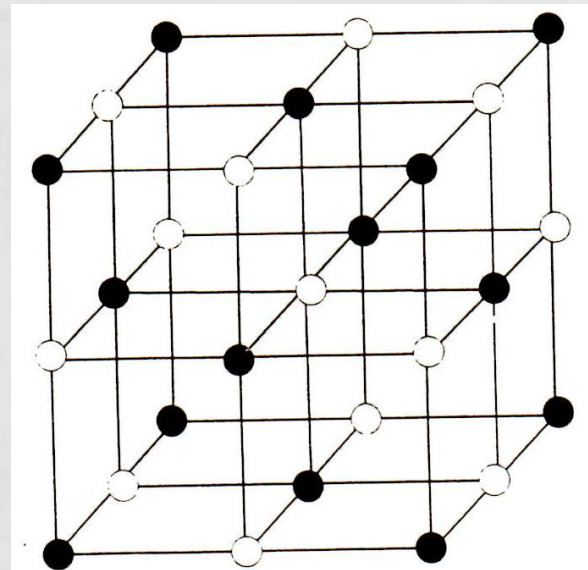


그림 2-13 염화나트륨(NaCl) 구조.

염화세슘(CsCl)은 세슘과 염소 이온의 반경이 각각 0.174 nm, 0.180 nm 이므로, 반경비는 0.967 이고 표 2-3 에서 보면 이 반경비가 안정하면서 최대의 배위수가 되는 것은 양이온과 음이온의 배위수가 각각 8 일 때이다. 두 이온의 배위수를 8 로 하면서 충전하면 그림 2-14 와 같은 염화세슘(CsCl) 구조가 만들어진다. 그림에서 보면 세슘과 염소 이온 모두 배위수가 8 이라는 것을 알 수 있다.

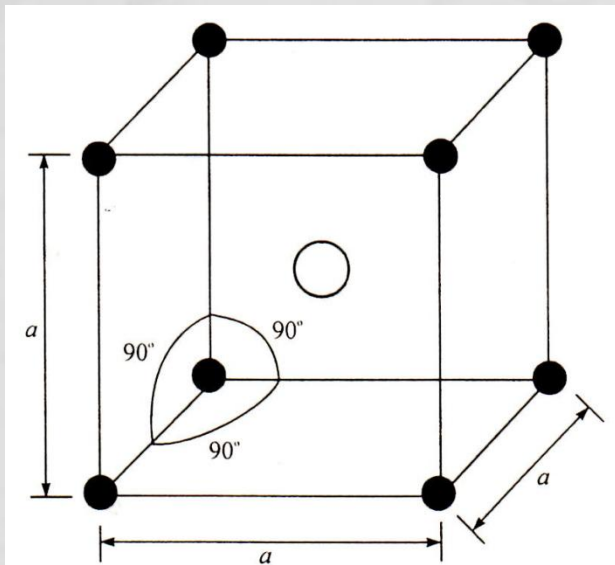


그림 2-14 염화세슘(CsCl) 구조.

표 2-3 화합물 AB의 배위수 비에 따른 안정된 반경비 범위.

배위수 비	반경비 범위
$CN_A : CN_B = 1 : 1$	0 ~ ∞
$CN_A : CN_B = 2 : 2$	0 ~ ∞
$CN_A : CN_B = 3 : 3$	0.155 ~ 6.45
$CN_A : CN_B = 4 : 4$	0.255 ~ 4.44
$CN_A : CN_B = 6 : 6$	0.414 ~ 2.41
$CN_A : CN_B = 8 : 8$	0.732 ~ 1.37
$CN_A : CN_B = 12 : 12$	1

화합물  $AB_2$ 에서는 B 원자의 수가 A 원자의 2 배이므로 가능한 A 와 B 의 배위수의 비는 2:1, 4:2, 8:4, 12:6 이다. 표 2-1 과 2-2 에서 이 배위수가 안정된 반경비의 범위를 표 2-5 에 나타내었다.

표 2-5 화합물  $AB_2$ 의 배위수 비에 따른 안정된 반경비 범위.

배위수 비	반경비 범위
$CN_A : CN_B = 2 : 1$	$0 \sim \infty$
$CN_A : CN_B = 4 : 2$	$0.255 \sim \infty$
$CN_A : CN_B = 8 : 4$	$0.732 \sim 4.44$
$CN_A : CN_B = 12 : 6$	$1 \sim 2.41$

$SiO_2$ 의 경우 실리콘 양이온과 산소 음이온의 반경은 각각 0.041nm와 0.135 nm로 두 이온의 반경비는 0.304이다. 표 2-5에서 반경비 0.304 이면 제일 안정된 배위수는 실리콘 이온과 산소 이온에 대한 배위수가 각각 4와 2일 때이다. 실리콘 이온에 대한 배위수를 4로 하고 산소에 대한 배위수를 2로 하여 충전을 하게 되면 그림 2-15의 크리스토팔라이트 구조가 만들어 진다.

그림 2-15에서 크리스토팔라이트 ( $\text{SiO}_2$ )의 구조를 보면 실리콘 이온 주위에는 4개의 산소 이온이 있고, 산소 이온 주위에는 2개의 실리콘 양이온이 있어 각각의 배위수를 만족한다.

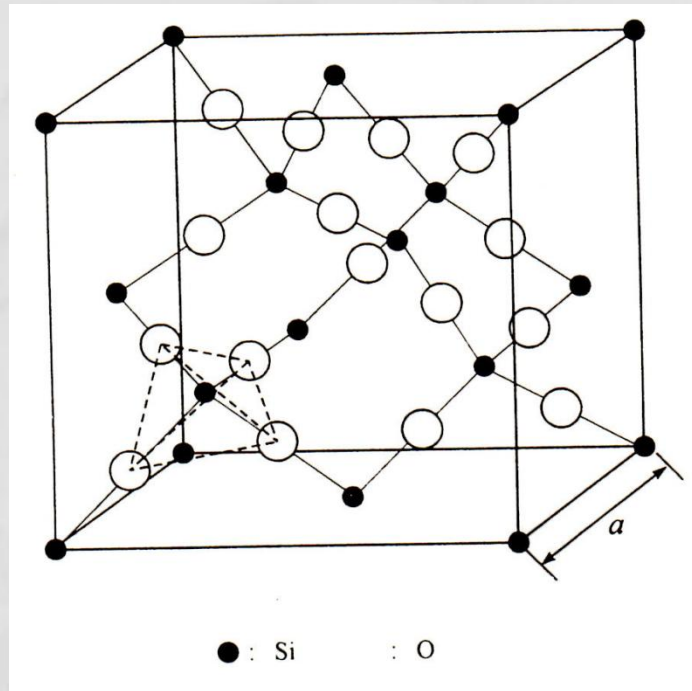


그림 2-15 크리스토팔라이트 ( $\text{SiO}_2$ ) rnwh

화합물  $A_2B_3$ 에서는 A와 B의 원자수 비가 2:3이기 때문에 가능한 A와 B의 배위수 비는 3:2, 6:4, 12:8이다. 표 2-1과 2-2에서 이 배위수 비가 안정한 반경비의 범위를 구하여 표 2-6에 나타내었다.

표 2-6 화합물  $A_2B_3$ 의 배위수 비에 따른 안정된 반경비 범위.

배위수 비	반경비 범위
$CN_A : CN_B = 3 : 2$	0.155 ~ $\infty$
$CN_A : CN_B = 6 : 4$	0.414 ~ 4.44
$CN_A : CN_B = 12 : 8$	1 ~ 1.37

산화 알루미늄 ( $Al_2O_3$ )의 경우 알루미늄 양이온의 반경은 0.052 nm이고 산소 음이온의 반경은 0.135 nm으로 두 이온의 반경비는 0.385이다. 표 2-6에서 보면 이 반경비가 안정한 A와 B의 배위수의 비가 3:2일 때이다.



## 2-3-1 Pauling's Rule

- 1. 음이온으로 된 배위 다면체가 각 양이온 주위에 만들어진다.
- 2. 전기중성도에 관한 법칙.
- 3. 배위 다면체가 연결되어 충전될 때, 가능하면 두 다면체가 꼭지점, 변, 면의 우선 순위로 서로 공유하면서 충전된다.
- 4. 배위수가 작을수록, 양이온의 전하가 클수록 꼭지점을 공유하려는 경향이 커진다는 것이다.

## 2-3-1 Pauling's Rule

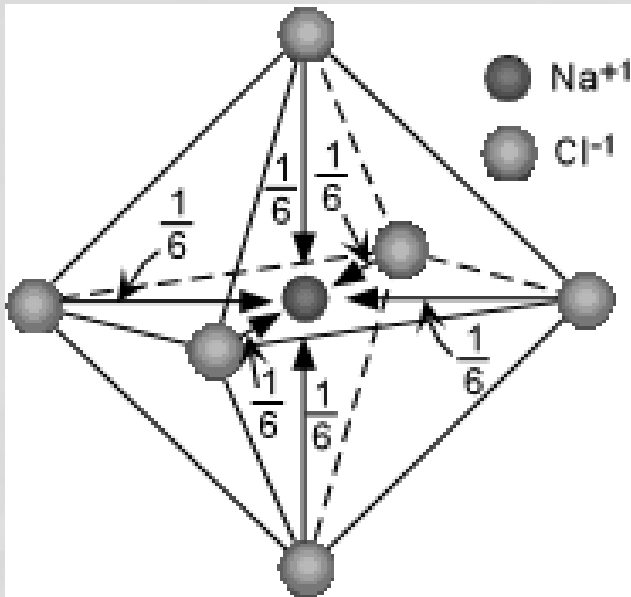
- Linus Pauling studied crystal structures and the types of bonding and coordination that occurs within them. His studies found that crystal structures obey the following rules, now known as Pauling's Rules.
- **Rule 1**
- *Around every cation, a coordination polyhedron of anions forms, in which the cation-anion distance is determined by the radius sums and the coordination number is determined by the radius ratio.*
- This rule simply sets out what we have discussed above, stating that the different types of coordination polyhedra are determined by the radius ratio,  $R_x/R_z$ , of the cation to the anion.

- **Rule 2, The Electrostatic Valency Principle**
- *An ionic structure will be stable to the extent that the sum of the strengths of the electrostatic bonds that reach an ion equal the charge on that ion.*
- In order to understand this rule we must first define electrostatic valency, e.v. or electrostatic binding strength.

$$s = \frac{v+}{z} \quad (2-4)$$

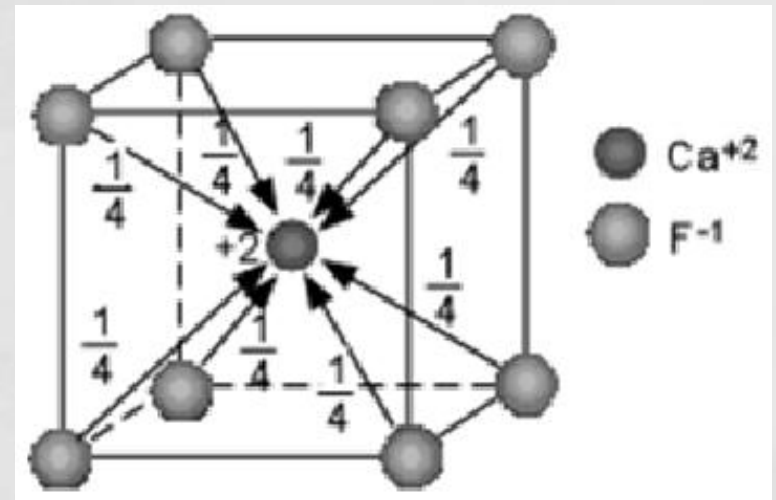
로 정의하자. 여기서  $v+$ 는 양이온의 전하이므로,  $z$ 는 양이온 주위의 배위수이다. 안정된 배위 구조에서는 음이온 주위에 인접하고 있는 모든 양이온 결합 강도의 합에 부호를 반대로 하면 음이온의 전하와 같다. 즉

$$-\sum_{\text{음이온}} s = \text{음이온 전하} \quad (2-5)$$

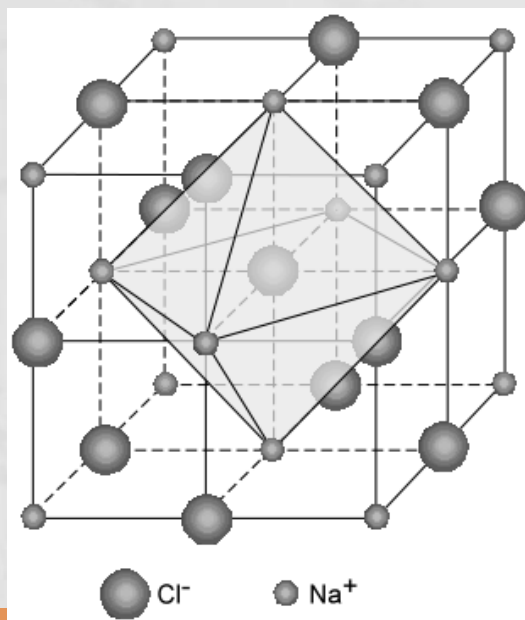


For example, in NaCl each  $\text{Na}^+$  is surrounded by 6  $\text{Cl}^-$  ions. The Na is thus in 6 fold coordination and C.N. = 6. Thus e.v. =  $\frac{1}{6}$ . So  $\frac{1}{6}$  of a negative charge reaches the Na ion from each Cl. So the +1 charge on the Na ion is balanced by  $6 \times \frac{1}{6} = 1$  negative charge from the 6 Cl ions.

- Similarly, in the  $\text{CaF}_2$  structure, each  $\text{Ca}^{+2}$  ion is surrounded by 8  $\text{F}^-$  ions in cubic or 8-fold coordination. The e.v. reaching the Ca ion from each of the F ions is thus  $\frac{1}{4}$ . Since there are 8 F ions, the total charge reaching the Ca ion is  $8 \times \frac{1}{4}$  or 2. So, again the charge is balanced.



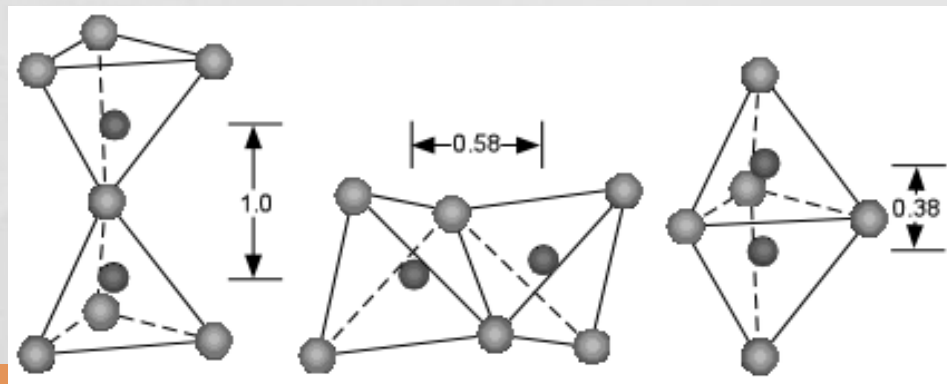
- Notice that in NaCl, each Cl ion is also surrounded by 6 Na ions in octahedral coordination. So, again, the  $1/6$  of a positive charge from each Na reaches the Cl ion and thus the Cl ion sees  $6 * 1/6 = 1$  positive charge, which exactly balances the  $-1$  charge on the Cl. In the case of NaCl the charge is exactly balanced on both the cations and anions. In such a case, we say that the bonds are of equal strength from all directions. When this occurs the bonds are said to be *isodesmic*.



- **Rule 3**

- *When the polyhedra is binded to pack the structure, if possible, they prefer to share the corner, edge and then face. Shared edges, and particularly faces of two anion polyhedra in a crystal structure decreases its stability.*

- The reason for this is that sharing of only corners of polyhedra places the positively charged cations at the greatest distance from each other. In the example shown here, for tetrahedral coordination, if the distance between the cations in the polyhedrons that share corners is taken as 1, then sharing edges reduces the distance to 0.58, and sharing of faces reduces the distance to 0.38.



폴링의 세번째 법칙은 배위 다면체의 연결에 관한 것이다. 배위 다면체가 연결되어 충전될 때, 가능하면 두 다면체가 꼭지점(corner), 변(edge), 면(face)의 우선 순위로 서로 공유하면서 충전된다(그림 2-17). 이것은 두 음이온 다면체가 변이나 면을 공유하면 두 양이온이 서로 가까이 접근하면서 생기는 반발력으로 꼭지점을 공유하

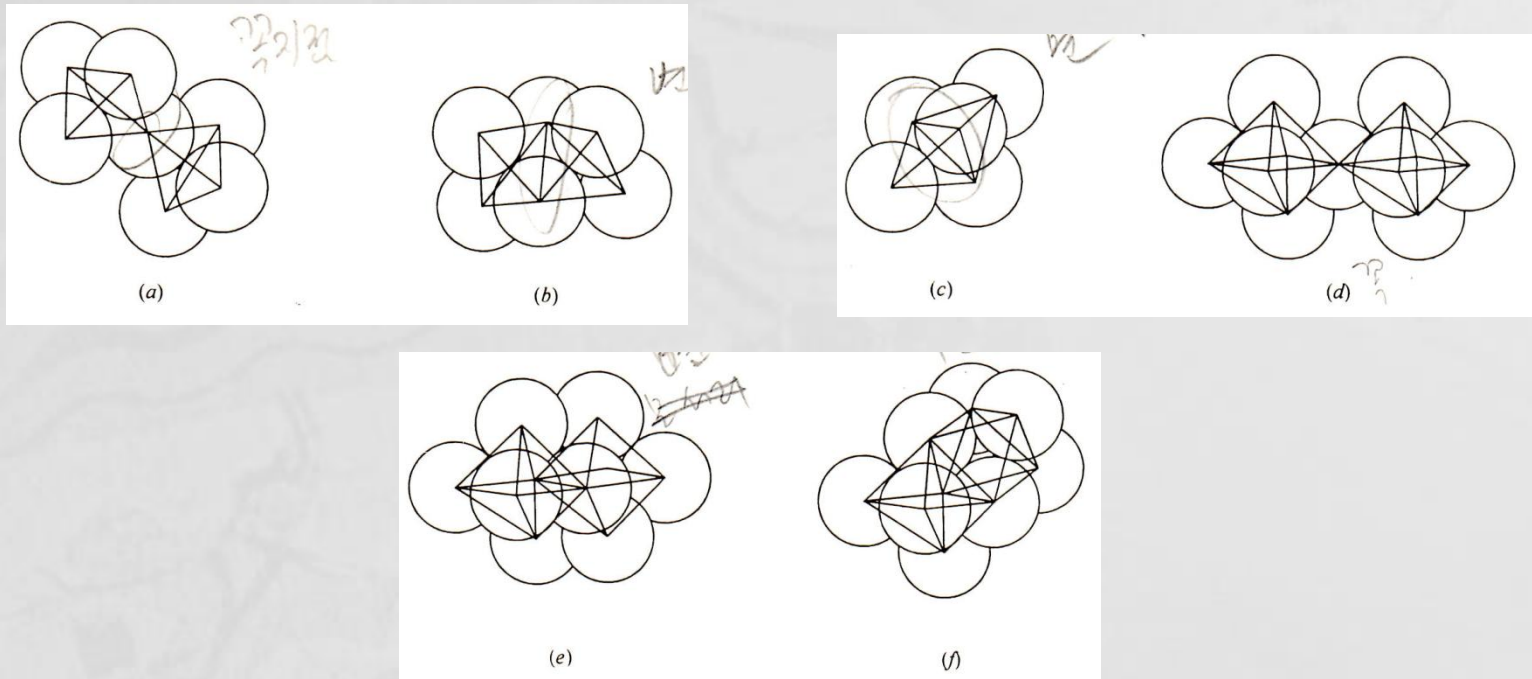


그림 2-17 사면체 쌍과 팔면체 쌍이 꼭지점, 모서리, 면을 공유하고 있는 그림.

- Rule 4

- *In a crystal structure containing several cations, those of high valency and small coordination number tend not to share polyhedral elements.*

- (배위수가 작을수록, 양이온의 전하가 클수록 꼭지점을 공유하려는 경향이 커진다는 것이다.)

- Sharing of polyhedral elements for cations of high charge will place cations close enough together that they may repel one another. Thus, if they do not share polyhedral elements they can be better shielded from the effects of other positive charges in the crystal structure.

- Rules 1 through 5 maximize the cation - anion attractions and minimize the anion-anion and cation-cation repulsions.



- Rule 5, The Principle of Parsimony
- *The number of different kinds of constituents in a crystal tends to be small.*
- (한 구조에서 구성 원소 종류의 수를 가능한 적게하려 한다는 것이다.)
- This means that there are only a few different types of cation and anion sites in a crystal. Even though a crystal may have tetrahedral sites, octahedral sites, and cubic sites, most crystals will be limited to this small number of sites, although different elements may occupy similar sites.
- Next time we will see how these principles apply to the silicate minerals.