

[Review]

www.whxb.pku.edu.cn

晶体范德华半径的 70 年

胡盛志* 谢兆雄 周朝晖

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 对过去 70 年来发表的稀有气体、非金属元素和金属元素的晶体范德华半径重要数值进行了系统分析和总结。从常用的数值中推荐了最可靠值, 并指出有关晶体范德华半径值及其应用中的若干问题, 以及有待今后进一步研究的方向。

关键词: 晶体范德华半径; 稀有气体; 非金属元素; 金属元素

中图分类号: O643

70 Years of Crystallographic van der Waals Radii

HU Sheng-Zhi* XIE Zhao-Xiong ZHOU Zhao-Hui

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Significant data sets of crystallographic van der Waals radii for the noble gases, the non-metal elements, and the metal elements that have appeared within the last seven decades are summarized and examined systematically. From the most useful sets all the reliable data are recommended. Certain remaining problems are identified and the need for further studies in this area is suggested.

Key Words: Crystallographic van der Waals radius; Noble gas; Non-metallic element; Metallic element

共价键、离子键、金属键和范德华作用力(键)是化学键的主要键型, 虽然成键的本质不同, 但它们可以从一种键型向另一种键型过渡, 从而构成了有名的化学键四面体^[1]。每一种键型都有界定其作用力的半径, 与其它键型半径不同, 范德华半径在非常长的时间内没有包括全部金属元素的完整数值系统, 而非金属元素的范德华半径也在持续不断的优化和调整之中。回顾历史, 分子之间短接触的原子半径值的研究最早可以追溯到 1932 年 Magat^[2]和 Mack^[3]的工作, 1939 年由 Pauling^[4]首次将“范德华半径”这个重要概念介绍到科学界中来, 至今已整整 70 年过去。Pauling^[4]根据 X 光晶体结构中相邻分子接触的原子间距, 最先建立了 H、F、Cl、Br、I、N、O、P、S、Se、Te、As 和 Sb 等 13 个元素的晶体范德华半径(以下简称 R_{vdw}), 开创了晶体中范德华半径研究之先河,

它们在晶体学和结构化学中得到了非常广泛的应用。此后, Bondi^[5-6]将范德华半径的研究扩展到 19 个非金属元素和 19 个金属元素, 是当今应用最为普遍的范德华半径系统。但应指出, Bondi 系统建立在不同物态原始数据的基础上, 除当时掌握的晶体数据之外, 还利用了原子的碰撞截面、临界体积和紫外光谱等不同来源的物理化学数据, 因而既不是一个真正的晶体范德华半径系统, 也不同于建立在吸引与排斥能趋于平衡的 Allinger 分子力学范德华半径, 以及与范德华气体方程式相关的分子动力学范德华半径, 而是一个复合型的范德华半径系统^[7]。不仅 Bondi 系统的理论基础受到了质疑, 在实际应用中, Mingos 等^[8]早就指出这个系统的金属元素范德华半径值存在着系统的负偏差。更为严重的问题是, 直到上世纪 90 年代初, 大量金属元素的范德华半径

Received: January 4, 2010; Revised: April 14, 2010; Published on Web: June 3, 2010.

*Corresponding author. Email: szhu@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2180297

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

值仍呈空白. 问题的关键在于, 与非金属原子不同, 金属原子在金属-有机化合物里一般处在有机配体包围的环境之中, 从而难以从实验上直接测量其范德华接触距离. 进入上世纪 90 年代后这个“瓶颈”才开始有所突破, 人们巧妙地避开直接测定而采用间接的方法从晶体学数据和和其它原子半径导出金属元素的晶体范德华半径值. 本文首先对 70 年来非金属元素的研究成果进行回顾, 接着对金属元素近年来主要研究进展进行总结, 提出我们认为最有应用价值且几乎覆盖周期表全部元素的 R_{vdw} 系统, 最后展望进一步研究的前景.

1 非金属元素范德华半径

1.1 稀有气体

表 1^[5,9-14]总结了稀有气体范德华半径的主要研究成果. 根据无机晶体数据库(ICSD)核查, 我们发现 2004 年发表的无机物晶体结构 $\text{D}_6\text{O}_3\text{Ar}$ [55709] 和 2001 年发表的 $\text{As}_2\text{F}_{16}\text{Kr}_3$ [279629] 与 $\text{Sb}_2\text{F}_{20}\text{Kr}_5$ [279627] 中, Ar 和 Kr 的最短接触距离分别为 0.163 和 0.184 nm, 而 He、Ne 和 Xe 的最短接触距离与 Bondi 值相同. 如考虑根据晶体中平均原子体积导出的元素 Rn 的晶体范德华半径 0.243 nm^[13], 我们得到了所有稀有气体的最短接触距离即 R_{vdw} 与原子序数 Z 之间存在极为良好的线性关系, 相关系数 0.99349, 见图 1. 显然, 具有全封闭型电子结构的稀有气体, 其原子之间在一般条件下的短接触距离存在这种线性关联有其理论上的合理性, 因而修订 Bondi 系统的 Ar 和 Kr 半径而分别采用上述最短接触作为 R_{vdw} 推荐值, 见表 1.

1.2 非金属元素

表 2^[4-5,15-25]总结了 Pauling 提出非金属元素的 R_{vdw} 先驱工作和 70 年来相应研究的进展. Pauling 在世时仅对 H 原子的 R_{vdw} 从 0.120 修正为 0.110 nm,

表 1 稀有气体的范德华半径(R_{vdw}/nm)

Table 1 van der Waals radii (R_{vdw}/nm) for the noble gases

Author	Year	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Stokes ^[9]	1964	0.178	0.160	0.192	0.202	0.221	
Bondi ^[5]	1964	0.140	0.154	0.188	0.202	0.216	
Bokii ^[10]	1971	0.122	0.160	0.192	0.198	0.218	
Hobza <i>et al.</i> ^[11]	1980	0.149	0.155	0.188	0.200	0.218	
Batsanov ^[12]	1991	0.14	0.15	0.19	0.20	0.22	
Hu <i>et al.</i> ^[13]	2003	0.134	0.168	0.193	0.212	0.221	0.243
Sendor <i>et al.</i> ^[14]	2007	0.128	0.140	0.174	0.190	0.218	
This work		0.140	0.154	0.163	0.184	0.216	0.243

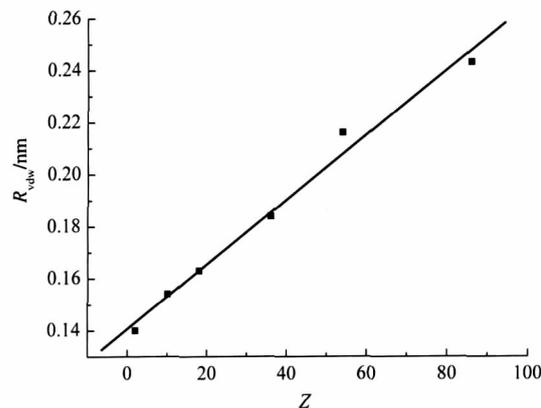


图 1 稀有气体的晶体范德华半径 R_{vdw} 与原子序数 Z 的线性关系

Fig.1 Linear relationship between R_{vdw} and atomic number Z of the rare gases

而对 C 原子从未正式提出过 R_{vdw} 值^[15]. 为比较, 表 2 列出了我们从非金属原子共价半径加上 0.076 nm 的增量^[5,26]推算范德华半径的数据, 见表 2 倒数第三行. 可以看出, 整个数据系统相互间总的来说是可比较的(文献[24]等是例外), 参见表中计算平均值. 偏离最大的是 C 这个元素, 其文献数值落在 0.15 至 0.19 nm 大范围内. 经过认真比较分析, 我们对 C 原子的 R_{vdw} 取一个折中的 0.160 nm 作为最后推荐值, 它可看作是主要文献值 0.150 和 0.170 nm 的平均结果. 其它原子除 H 仍保持 Pauling 的推荐值 0.110 nm 外, 均采用计算的平均值. 这样我们又得到了主要非金属元素 B、C、N、O、和 F 原子的 R_{vdw} 值与原子序数 Z 的非常好的线性关联, 见图 2. 不难看出, 表 2 最后一栏中我们的推荐值与 Pauling 早年的数值最大偏离不过 0.006 nm. 图 2 中的 B 原子的 R_{vdw} 值 0.168 nm 取自文献[26], B 原子和 Pauling 提出的 Si 和 As 原子的 R_{vdw} 值^[4,15]将在下节中讨论. 无论是表 2 中 Pauling 建议的 11 个非金属元素的 R_{vdw} 值, 还是下节讨论由他提出的 As 和 Sb 原素的 R_{vdw} 值(分别为 0.200 和 0.220 nm)基本上与我们推荐的数值吻合或者非常地接近, 这不能不令人对这位结构化学大师 70 年前的开创性工作表示由衷的敬佩.

2 金属元素范德华半径

采用间接法系统地推导金属 R_{vdw} 值的工作始于上世纪 90 年代初. Batsanov^[21]利用晶体的数据以及一系列原子的数据如单价共价半径, 原子的极化度和摩尔体积等曾推算出金属元素的多套 R_{vdw} 数值. 经过他对数据多年来不断地进行调整, 其最后

表 2 非金属元素(不含稀有气体)的范德华半径(R_{vdw}/nm)

Table 2 van der Waals radii (R_{vdw}/nm) for the non-metallic elements excluding noble gases

Author	Year	H	F	Cl	Br	I	C	N	O	P	S	Se	Te
Pauling ^[4,15]	1939	0.12	0.135	0.180	0.195	0.215		0.15	0.140	0.19	0.185	0.200	0.220
	1975	0.110	0.135	0.180	0.195	0.215		0.15	0.140	0.19	0.185	0.200	0.220
Kitaigorodskii ^[16]	1961	0.117		0.178	0.195	0.21	0.172-0.180	0.157	0.136				
Bondi ^[5]	1964	0.120	0.147	0.175	0.185	0.198	0.170	0.155	0.152	0.180	0.180	0.190	0.206
Bokii ^[10]	1971	0.175	0.135	0.180	0.195	0.215	0.17-0.19	0.157	0.138	0.19	0.18	0.20	0.22
Zefirov <i>et al.</i> ^[17]	1974	0.116	0.140	0.190	0.197	0.214	0.172	0.15	0.129		0.184		
Gavezzotti ^[18]	1983	0.117	0.135	0.180	0.195	0.210	0.170	0.15	0.14		0.185		
Batsanov ^[12,19-21]	1991	0.12	0.14	0.18	0.19	0.21	0.17	0.16	0.15	0.19	0.185	0.195	0.215
	1998	0.10	0.153	0.190	0.212	0.230	0.17	0.153	0.158	0.193	0.193	0.207	0.222
	2001		0.15	0.18	0.19	0.21	0.17	0.16	0.155	0.195	0.18	0.19	0.21
	2008		0.145	0.18	0.19	0.21	0.17	0.16	0.155	0.195	0.18	0.19	0.215
Wieberg ^[22]	1995		0.15	0.18	0.19	0.21	0.17	0.16	0.15		0.18		
Rowland <i>et al.</i> ^[23]	1996	0.110	0.146	0.176	0.187	0.203	0.177	0.164	0.158		0.181		
Yang <i>et al.</i> ^[24]	1997	0.106	0.107	0.146			0.164	0.136	0.127	0.175	0.171		
Hu <i>et al.</i> ^[13]	2003	0.108	0.139	0.183	0.198	0.223	0.149	0.141	0.14	0.192	0.182	0.193	0.223
Zorkii <i>et al.</i> ^[25]	2005	0.118		0.180			0.174	0.152	0.134				
this work		0.108	0.148	0.175	0.190	0.209	0.153	0.151	0.149	0.188	0.181	0.192	0.211
mean		0.115(5)	0.138(11)	0.178(9)	0.192(4)	0.211(6)	0.170(9)	0.153(7)	0.143(10)	0.188(7)	0.181(4)	0.194(4)	0.216(6)
recommended		0.110	0.138	0.178	0.192	0.211	0.160	0.153	0.143	0.188	0.181	0.194	0.216

的推荐值收入刚出版的专著. 与 Bondi 系统相似, Batsanov 的工作看来并非源于单一的原始数据源, 也不是对数据进行统一的数学处理, 实际上属于一种复合型的范德华半径系统. 此外, 2000 年 Zefirov^[27] 从分子力学的范德华半径值推导出周期表 I-III 族共 24 个金属元素的 R_{vdw} 值, 2003 年我们从晶体中原子平均体积首次一致性地推导出复盖周期表全部金属元素的 R_{vdw} 值^[13]. 2007 年 Datta 等^[28] 从键价模型的单键键长推导出 d 区金属元素的 R_{vdw} 值, 这样就在 10 多年内有了多套独立的间接推导金属元素 R_{vdw} 的值可对比分析. 为使这些间接方法推广应用到适于推导全部的金属元素, 我们对这些方法进行了重

要的改进和简化, 再经过对比最后得到一套比较理想的 R_{vdw} 系统, 即基于键价模型的单键键长所推导出来的数值作为我们的推荐值^[22]. 最近我们看到基于量子化学计算的主族元素范德华半径值的报道, 从而使 Bondi 系统的金属元素数目有了一定的扩

表 3 主族金属元素的范德华半径(R_{vdw}/nm)

Table 3 van der Waals radii (R_{vdw}/nm) for the main-group metallic elements

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Ref.
0.215	0.185	0.175						[21]
0.182	0.153	0.192						[5],[29]
0.214	0.169	0.168						[26]
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
0.245	0.215	0.205	0.205					[21]
0.227	0.173	0.184	0.210					[5],[29]
0.238	0.2	0.192	0.193					[26]
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
0.285	0.245	0.205	0.205	0.205				[21]
0.275	0.231	0.187	0.211	0.185				[5],[29]
0.252	0.227	0.203	0.205	0.208				[26]
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
0.300	0.260	0.225	0.220	0.225				[21]
0.303	0.249	0.193	0.225	0.206				[5],[29]
0.261	0.242	0.221	0.223	0.224				[26]
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
0.315	0.270	0.225	0.230	0.235				[21]
0.343	0.268	0.196	0.202	0.207	0.197	0.202	0.220	[5],[29]
0.275	0.259	0.227	0.237	0.238	0.249	0.236	0.243	[26]
Fr	Ra							
0.348	0.283							[29]
0.315	0.283							[26]

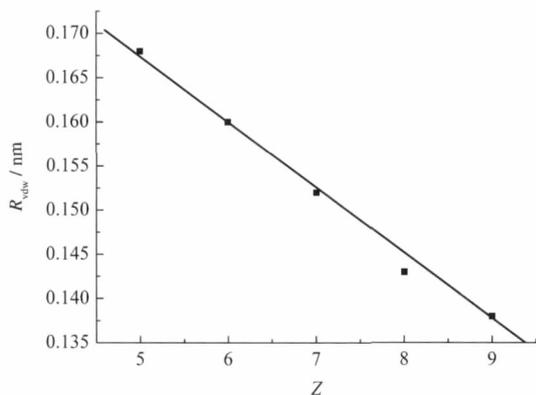


图 2 B、C、N、O 和 F 原子的晶体范德华半径 R_{vdw} 与原子序数 Z 的线性关系

Fig.2 Linear relationship between R_{vdw} and atomic number Z of atoms B, C, N, O, and F

充^[25]. 为便于讨论, 下面将按周期表元素分区系统介绍这些新颖的研究成果.

2.1 主族金属元素

表 3^[5,21,26,29]列出了主族金属元素最新也是最重要的三个范德华半径系统. 每个元素下的第一行数据取自 Batsanov^[21]的推荐值, 第三行数据取自我们的工作^[26], 而中间一行是 Bondi 的半径值^[5]和借助量化计算进行扩充的结果(以黑体标明)^[29]. 可以看出, 扩展后的 Bondi 系统与前两者相差很大, 而前两套数据系统基本上是可比拟的. 我们知道, Pauling 曾提出 As 和 Sb 这两个半金属元素的 R_{vdw} 分别为 0.200 和 0.220 nm, 与 Batsanov 和我们的推荐值极为吻合, 而 Bondi 和量化计算的结果分别为 0.185 和 0.206 nm, 显然二者都过于偏低. 这个结论得到剑桥晶体学数据库(CSD)的 Sb(III)/Sb(V)—O 键长统计的强有力支持, 见图 3. 图中左端的峰值对应 Sb(III)/Sb(V)与 O 原子共价半径和, 而右端峰值则对应它们的 R_{vdw} 和, 二者相差为 0.15–0.16 nm, 即共价半径与范德华半径值相差约 0.075 nm, 这和前面 1.2 节介绍的 0.076 nm 一致. 量化计算得到的 Sb 原子 R_{vdw} 值为 0.206 nm, 比其共价半径 0.14 nm 仅长 0.066 nm, 而我们的 R_{vdw} 为 0.220 nm, 比其共价半径

长 0.08 nm, 显然对应正确指定而且这是一个权威的裁决. 同样的讨论适用于 Bi 原子, 参见表 3 与图 4. 此外, Bondi 将 Pauling 的 As 原子的 R_{vdw} 值 0.200 nm 修改为 0.185 nm, 看来也是低估了, Batsanov 与我们的 R_{vdw} 值分别为 0.205 和 0.208 nm, 见表 3. 最后, 我们在表 3 中顺便列出稀有气体 Rn 的量化计算结果 0.220 nm. 这个数值与 Xe 的实测结果 0.216 nm 接近(见表 1), 显然又是偏低了. 不过, 表 3 左端碱金属和碱土金属的 R_{vdw} 有出现相反的情况, 即我们的推荐值小于 Bondi 和量化计算的结果. 这与下面即将讨论的 Bondi 系统中 3 个 d 区和 6 个 ds 区以及 U 这 10 个重要金属元素的 R_{vdw} 值均远小于我们的推荐值形成了非常鲜明的对照.

2.2 过渡元素

表 4 列出了 Bondi 系统中 9 个属于 d 区和 ds 区金属原子的范德华半径值^[5-6], 以及 Batsanov^[21]和我们^[26]近期的推荐值. Batsanov 系统为复合型范德华半径值, 且多年来对其推荐值作不断的微调, 与表 2 中 Batsanov 推荐的非金属元素的数据相同, 它们的小数点后第三位不为 0 即为 5. 无论如何, 这两套独立系统的数据总的来说基本上是吻合的, 而与 Bondi 系统存在着明显的差别, 最大偏离竟高达

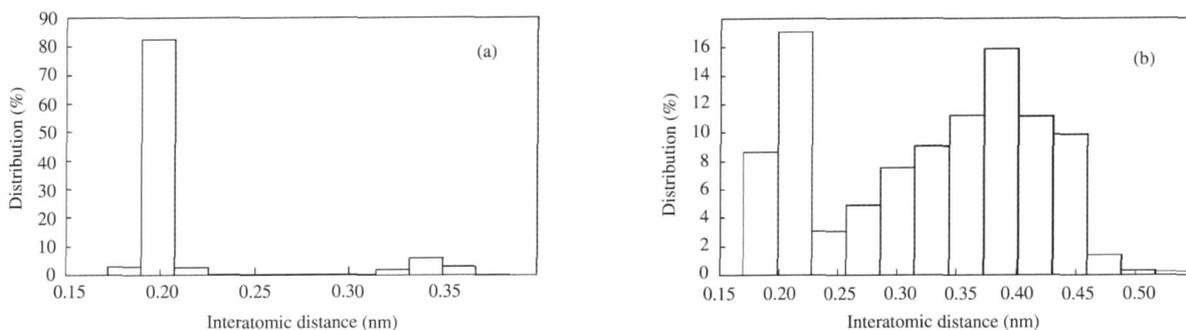


图 3 Sb(V)—O (a)和 Sb(III)—O (b)原子间距分布

Fig.3 Distribution of interatomic distances of Sb(V)—O (a) and Sb(III)—O (b)

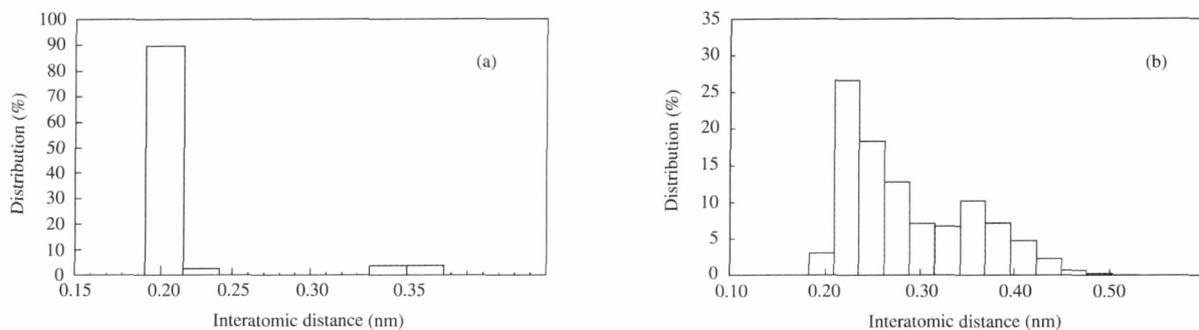


图 4 Bi(V)—O (a)和 Bi(III)—O (b)原子间距分布

Fig.4 Distribution of interatomic distances of Bi(V)—O (a) and Bi(III)—O (b)

表4 d 与 ds 区元素的范德华半径(R_{vdw}/nm)
Table 4 van der Waals radii (R_{vdw}/nm) for the d and ds block elements

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ref.
							0.163	0.14	0.139	[5-6]
0.225	0.210	0.205	0.200	0.200	0.200	0.195	0.195	0.190	0.200	[21]
0.215	0.211	0.207	0.206	0.205	0.204	0.200	0.197	0.196	0.201	[26]
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Ref.
							0.163	0.172	0.162	[5-6]
0.24	0.23	0.215	0.21	0.210	0.205	0.200	0.205	0.205	0.220	[21]
0.232	0.223	0.218	0.217	0.216	0.213	0.210	0.210	0.211	0.218	[26]
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ref.
							0.172	0.166	0.170	[5-6]
0.250	0.225	0.220	0.215	0.21	0.21	0.20	0.205	0.20	0.21	[21]
0.243	0.223	0.222	0.218	0.216	0.216	0.213	0.213	0.214	0.223	[26]

表5 镧系和锕系元素的范德华半径(R_{vdw}/nm)^[26]
Table 5 van der Waals radii (R_{vdw}/nm) for the lanthanide and actinide elements^[26]

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0.243	0.242	0.240	0.239	0.238	0.236	0.235	0.234	0.233	0.231	0.230	0.229	0.227	0.226	0.224
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
0.247	0.245	0.243	0.241	0.239	0.237	0.235								

0.06 nm! 正是由于 Bondi 系统数值一般过小, 在实际应用中必定会造成模棱两可甚至于是严重的失误, 例如极有可能将结构化学中非常重要的亲金属作用被排斥在我们的视野之外. 有关的详细讨论可参考文献[26], 在此我们将不再赘述.

2.3 f 区元素

表5列出镧系与锕系元素的 R_{vdw} 值^[26], 这是前人从未涉及过的一个领域. 2003年我们借用文献报道的按剑桥晶体数据库(CSD)统计出的晶体中原子平均体积推导镧系元素的 R_{vdw} 值时, 发现了它们落在 0.220–0.240 nm 的狭窄范围, 不过很遗憾地无法确定范德华半径究竟是否存在收缩的规律^[13]. 现在的推荐值是基于键价模型单价键长导出, 不仅明确地呈现出收缩的现象, 而且与其前后原子的 R_{vdw} 值

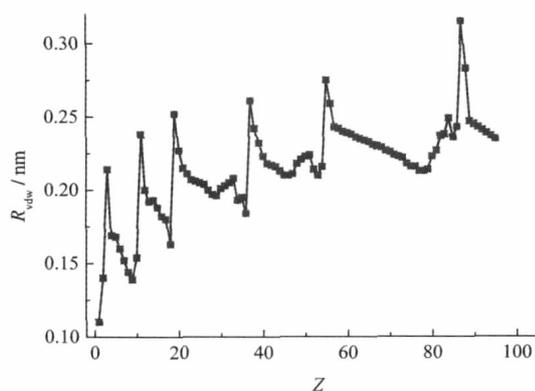


图5 晶体范德华半径的周期性
Fig.5 Periodicity of crystallographic van der Waals radii

顺利衔接. 至此, 我们得到了整个周期表元素的 R_{vdw} 值, 同时发现它们表现出与原子序数 Z 呈现出周期性关系, 见图5. 有意思的是, 最近有文献报道原子共价半径的修订值及其与原子序数 Z 相关的周期性^[30], 认真对比即可发现原子共价半径和范德华半径二者与原子序数 Z 存在的周期性关系如出一辙.

3 讨论

经过70年的漫长研究过程, 完整的晶体范德华半径体系可以说已经建成. 很多金属元素因无文献值而为应付实际需要一律假设其范德华半径为 0.200 nm^[31]的时代将成为历史. 应当指出, 进一步优化我们的推荐值仍然存在着广阔的空间. 晶体范德华半径的研究和应用中存在的各种问题曾有过很多的讨论^[7,8,13,26], 现在我们着重阐述以下问题:

第一, 正确对待 Bondi 范德华半径系统. 当前这个系统在教学和科研中占有主导地位, 大量出现在论文、手册、教科书和数据库中. 应该指出, 这个系统的19个金属元素的范德华值是不准确的, 但是由于历史的原因仍被大量采用, 造成了很多的混乱甚至于似是而非的结论^[26]. 令人迷惑的是, 有的论文^[32-33]甚至采用所谓 Bondi 系统中 Bi 原子的范德华半径值探讨结构化学问题, 实际上 Bondi 系统中根本没有 Bi 原子的半径值. 经与作者通信联系, 文献[32]的作者回复是采用剑桥晶体数据中心(CCDC)推荐的0.200 nm值, 而文献[33]的作者回复可能采用 Batsanov 的 Bi 原子推荐值 0.235 nm. 还须指出的是,

元素 U 是 Bondi 系统中出现的唯一 f 区元素, 其半径值 0.186 nm 被所有与范德华半径有关的文献报道. 其实这个范德华半径值与 U 原子的共价半径 0.196 nm^[30]相近. 这个偏小的数据长期未受到质疑实令人费解, 我们认为现在是对这个数据予以修正的时候了.

第二, 重视晶体学数据库的应用. 进一步优化非金属元素的范德华半径应充分发挥晶体学数据库的作用, 要充分认识到这是 Pauling 或 Bondi 当年都无法具有的有利条件. 以 C 原子的范德华半径为例, Pauling^[4]曾指出平面碳氢化合物层间距为 0.170 nm, 但非常谨慎地没有直接断定 C 原子的 R_{vdw} 为 0.170 nm, 而是后来由 Bondi^[5]明确地提出来的. 从表 2 可看出, 至今已有从 0.15 到 0.17 nm 甚至长到 0.19 nm 的多种 C 原子的 R_{vdw} 文献值. 认为 C 原子的 R_{vdw} 值必须认真进行修订早有报道^[34-35], 但未见推荐值. 本文采取一折中的 0.160 nm 值进行推荐, 它的可靠性显然有待于今后实践的严格检验, 特别是期待利用当今丰富的晶体数据进行统计的分析和认真的系统鉴定. 不仅如此, 对其它非金属元素也应照此办理, 尽管这将是工作量极大的繁重任务, 但是一项意义深远的基础性理论研究.

第三, 期待量子化学计算做出贡献. 范德华半径的理论计算研究从上世纪 90 年代开始就作过多方面的努力^[24,29,36-38], 但总的说来至今尚未能得到基于实验数据所推导的半径值可比拟的结果(参见表 2 中文献[24]的数据). 由于 Bondi 体系本身存在着严重的缺陷, 特别是其金属元素的范德华半径值普遍偏低, 理论计算不能以它作为参考系, 否则计算的结果也将趋于偏低^[29]. 毋庸置疑, 相对本文介绍的各种间接法而言, 从理论上直接计算金属元素的范德华半径具有极其重要的意义. 因此, 我们对量子化学计算获得的有实用价值的成果寄予莫大的期待.

致谢: 作者衷心感谢俄罗斯 Samara 大学 D. V. Pushkin 博士根据剑桥晶体数据库检索提供的键长统计分布. 我们要特别感激俄罗斯 S. S. Batsanov 教授慷慨赠送他的专著《Experimental Foundations of Structural Chemistry》和最新晶体范德华半径数据, 以及对本工作的极大兴趣和提出的宝贵意见.

References

- 1 Laing, M. *Educ. Chem.*, **1993**, 160
- 2 Magat, M. Z. *Phys. Chem. (Münich)*, **1932**, **16**: 1
- 3 Mack, E. J. *Am. Chem. Soc.*, **1932**, **54**: 2141
- 4 Pauling, L. *The nature of the chemical bond*. New York: Cornell University Press, 1939
- 5 Bondi, A. J. *Phys. Chem.*, **1964**, **68**: 441
- 6 Bondi, A. J. *Phys. Chem.*, **1966**, **70**: 3006
- 7 Zefirov, Y. V. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2001**, **46**: 568
- 8 Mingos, D. M.; Andrew, L. R. *Dalton Trans.*, **1991**: 3419
- 9 Stokes, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, **86**: 979
- 10 Bokii, G. B. *Kristalloghimiya*. 3rd ed. Moscow: Nauka, 1971: 355
- 11 Hobza, P.; Zahradnik, R. *Top. Curr. Chem.*, **1980**, **93**: 53
- 12 Batsanov, S. S. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1991**, **36**: 1694
- 13 Hu, S. Z.; Zhou, Z. H.; Tsai, K. R. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**: 1073 [胡盛志, 周朝晖, 蔡启瑞. 物理化学学报, **2003**, **19**: 1073]
- 14 Sendor, D.; Fokwa, B. P. T.; Dronskowski, R.; Simon, U. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2007**, **46**: 6372
- 15 Pauling, L.; Pauling, P. *Chemistry*. San Francisco: Freeman Company, 1975
- 16 Kitaigorodskii, A. I. *Organic chemical crystallography*. New York: Consul. Bureau, 1961
- 17 Zefirov, Y. V.; Zorkii, P. M. *Zh. Strukt. Khim.*, **1974**, **15**: 118
- 18 Gavezzotti, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, **105**: 5220
- 19 Batsanov, S. S. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1998**, **68**: 495
- 20 Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.*, **2001**, **37**: 871
- 21 Batsanov, S. S. *Experimental foundations of structural chemistry*. Moscow: Moscow University Press, 2008
- 22 Wieberg, N. *Lehrbuch der anorganischen chemie*. Berlin: Walter de Gruyter, 1995
- 23 Rowland, R. S.; Taylor, R. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 7384
- 24 Yang, Z. Z.; Davidson, E. R. *Int. J. Quantum Chem.*, **1997**, **62**: 47
- 25 Zorkii, P. M.; Stuklin, A. A. *Crystallogr. Reports*, **2005**, **50**: 522
- 26 Hu, S. Z.; Zhou, Z. H.; Robertson, B. E. *Z. Kristallogr.*, **2009**, **224**: 375
- 27 Zefirov, Y. V. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2000**, **45**: 1552
- 28 Nag, S.; Banerjee, K.; Datta, D. *New J. Chem.*, **2007**, **31**: 832
- 29 Mantina, M.; Chamberlin, A. C.; Valero, R.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, **113**: 5806
- 30 Cordero, B.; Gomez, V.; Platero-Prats, A. E.; Réves, M.; Echeveria, J.; Cremades, E.; Barragan, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.*, **2008**: 2832
- 31 <http://www.ccdc.cam.ac.uk/Products/csd/radii/>
- 32 Starbuck, J.; Norman, N. C.; Orpen, A. G. *New J. Chem.*, **1999**, **23**: 969
- 33 Tershansy, M. A.; Goforth, A. M.; Gardinier, J. R.; Smith, M. D.; Peterson Jr., L.; zur Loye, H. C. *Solid State Sci.*, **2007**, **9**: 410
- 34 Iijima, H.; Dunbar Jr., J. B.; Marshall, G. R. *PROTEINS: Structure, Function, and Genetics*, **1987**, **2**: 330
- 35 Rellick, L. M.; Beckett, W. J. *Biopolymers*, **1997**, **42**: 191
- 36 Badenhop, J. K.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **107**: 5422
- 37 Pyykkö, P.; Straka, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, **2**: 2489
- 38 Mu, W. H.; Chasse, G. A.; Fang, D. C. *Int. J. Quantum Chem.*, **2008**, **108**: 1422