

键参数函数及其应用(一)

——金属键的形成条件

陈 念 贻

(中国科学院上海冶金研究所)

摘 要

本文讨论了化学键参数 $\sum \frac{z}{r_k}$ (或 $\sum \frac{z^*}{r_k}$) 和 Δx 与金属键形成条件的关系,提出了半经验函数 $\phi(g)$,用以研究金属化合物的化学键类型。

金属间化合物一般具有金属键,并有良好的电导、热导及金属光泽等特性,在化学方面最重要的特性是不服从原子价律。

另一方面,某些金属和半金属的化合物,则是服从原子价律的半导体,其化学键不是金属键而是共价-离子键。

金属间化合物化学的重要课题之一是要确定金属键的形成条件,即确定哪些元素形成金属键化合物,哪些元素形成非金属键化合物。

Zintl^[1,2] 试图回答这一问题。他在周期表 IIIB 族和 IVB 族之间划一条纵向分界线。分界线右侧元素称为 Zintl 元素。他认为所有含 Zintl 元素的化合物都是非金属键化合物,服从原子价律。分界线左侧元素间则形成不服从原子价律的金属键化合物。但实际上有不少含 Zintl 元素的二元系,例如 Cu-Sb, K-Sn, In-Bi, Na-Pb 等都形成典型的金属键化合物。故 Zintl 律并不能提供形成金属键的可靠依据。

Голутвин^[3] 建议用 $\rho_{\text{阴}} - \rho_{\text{阳}}$ 和 $\log \frac{r_{1.05}}{r_{1.85}}$ 为参数,用作图方法解决键型预料问题。但例外也很多。许多二元系如 Ba-Sn 等,位于 Голутвин 图中的“离子晶体区”,实际上形成典型的金属键化合物。

多年来,我们致力于研究键参数的某些半经验函数,运用作图方法解决与化学键有关的若干问题。我们发现:用元素的电荷-半径比(即原子的价电子数 z 或原子实有效电荷 z^* 与原子实半径 r_k 或原子共价半径 r_{cov} 之比)和电负性 x 为参数,可以总结许多有关化学键的规律。我们称某些以电荷-半径比和电负性为自变数的半经验函数为键参数函数。在本文中,我们试用键参数函数方法研究金属键的形成条件。

一、元素的电荷-半径比的数值计算

我们对元素的电荷-半径比 z/r_k 和 z^*/r_k 作了数值计算,结果见表 1 和表 2。

表 1 元素的电荷-半径比 z/r_k

Li	1.67	Be	6.45	B	15.0	C	26.7	N	45.4	O	66.7	F	100																				
Na	1.05	Mg	3.08	Al	6.00	Si	9.77	P	(5)14.7 (3)5.45	S	20.7	Cl	26.9																				
K	0.75	Ca	2.02	Sc	3.70	Ti	(4)5.9 (3)4.69	V	(5)8.48 (3)4.62	Cr	(6)11.5 (3)4.55 (2)2.56	Mn	(7)15.2 (3)4.55 (2)2.56	Fe	(3)4.68 (2)2.63	Co	(2)2.70	Ni	(2)2.74	Cu	1.04	Zn	2.70	Ga	4.84	Ge	7.55	As	(5)10.6 (3)4.35	Se	14.3	Br	17.9
Rb	0.68	Sr	1.77	Y	3.23	Zr	5.0	Nb	7.14	Mo	9.68	Tc	—	Ru	(4)5.96 (2)2.47	Rh	(4)6.16 (3)4.17	Pd	(4)5.41 (2)2.50	Ag	0.79	Cd	2.06	In	(3)3.70 (1)0.71	Sn	(4)5.64 (2)1.82	Sb	(5)8.07 (3)3.26	Te	10.7	I	14.0
Cs	0.59	Ba	1.48	La	2.61	Hf	4.94	Ta	7.04	W	8.70	Re	12.3	Os	(4)5.80 (2)2.28	Ir	(4)5.89 (2)2.20	Pt	(4)6.15 (2)2.50	Au	0.73	Hg	1.82	Tl	(3)3.16 (1)0.63	Pb	(4)4.77 (2)1.57	Bi	(5)6.76 (3)2.78	Po	(8.8)		
Fr	—	Ra	1.33	Ac	—	Th	4.04	Pa	5.55	U	(6)7.23 (4)4.30 (2)2.91	Gd	2.91	Tb	2.97	Dy	3.00	Ho	3.03	Er	3.06	Tu	3.13	Yb	3.16	Lu	3.23	Np	(6)7.32 (4)4.35 (3)2.97	Pu	(6)7.41 (4)4.45 (3)3.00	Am	(6)7.50 (4)4.49 (3)3.03
Ce	(4)3.96 (3)2.63	Pr	2.68	Nd	2.73	Pm	2.78	Sm	(3)2.80 (2)1.73	Eu	(3)2.86 (2)1.75	Gd	2.91	Tb	2.97	Dy	3.00	Ho	3.03	Er	3.06	Tu	3.13	Yb	3.16	Lu	3.23	Np	(6)7.32 (4)4.35 (3)2.97	Pu	(6)7.41 (4)4.45 (3)3.00	Am	(6)7.50 (4)4.49 (3)3.03

表 2 元素的电荷-半径比 z^*/r_k

Li 2.17		Be 6.45		B 13.0	C 21.7	N 35.1	O 50.3	F 74.3
Na 1.68		Mg 3.54		Al 5.72	Si 8.51	P 12.0	S 16.4	Cl 20.3
K 1.20	Cu 2.40	Ca 2.32	Zn 4.05	Ga 5.47	Ge 7.43	As 9.55	Se 12.2	Br 14.7
Rb 1.08	Ag 1.83	Sr 2.04	Cd 3.09	In 4.19	Sn 5.55	Sb 7.24	Te 9.13	I 11.5
Cs 0.95	Au 1.68	Ba 1.70	Hg 2.73	Tl 3.57	Pb 4.70	Bi 6.07		

依照 Slater 的原子中电子轨函的近似式^[4], 原子实中电子轨函应与价电子的电离无关, 因此可以认为: 原子实半径 r_k 应与价电子解离后的阳离子半径大致相等。

原子实的有效电荷 z^* 用徐光宪、赵学庄^[5]改进的 Slater 方法计算。

计算用阳离子半径, 并且优先采用 Pauling 的“半理论值”^[6]。对于 Pauling 表中未列的离子半径, 则采用其他数据。其中 Ra^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , In^+ , Tl^+ , P^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Rh^{3+} , Os^{2+} , Ru^{2+} 和稀土元素离子半径系引用 Ouill 的数值^[7]; Ta^{5+} , W^{6+} , V^{3+} , Cr^{3+} 用 Goldschmidt 的数值; U^{6+} , U^{4+} , U^{3+} , Pa^{5+} , Th^{4+} 以及 Np、Pu、Am 各种离子的半径用 Zachariasen 的数值; Mn^{7+} , Re^{7+} 用 Ahrens 的数值; Rh^{4+} 用 Бокій 的数值; Hf^{4+} , Ir^{2+} 用 Sandersen 的数值^[8]。

元素的 z^*/r_k 或 z/r_k 是元素金属性的粗略判据。 $z^*/r_k < 7$ 的是金属, $z^*/r_k > 10$ 的是非金属。

二、键参数函数与原子价律的适用范围

用电负性差 Δx 为横坐标, 电荷-半径比的和 $\sum \frac{z}{r_k}$ 为纵坐标, 依各二元系是否服从原子价律的情况作图, 如图 1, 电负性采用 Pauling 列出的数值。

可以看出: 图 1 中部有一条明显的分界线。分界线上方, 为共价-离子键化合物区, 服从原子价律。分界线下方, 则为不服从原子价律的金属键化合物区。

也可以用 z^*/r_k , 最后电离势(即最后一个价电子电离时的电离势) I_z 或 Slater^[9] 的价电子位能函数 $\left(\frac{z-\sigma}{n^*}\right)^2$ 代替 $\frac{z}{r_k}$, 即用 $\sum \frac{z^*}{r_k}$, $\sum I_z$ 或 $\sum \left(\frac{z-\sigma}{n^*}\right)^2$ 为纵坐标作图, 其结果大同小异, 同样有上述明显规律。图 1 分界线近似方程为:

$$\sum \frac{z}{r_k} + 18(\Delta x - 0.7)^3 - 8.0 = 0.$$

我们称 $\phi(g)$ 为金属性参数:

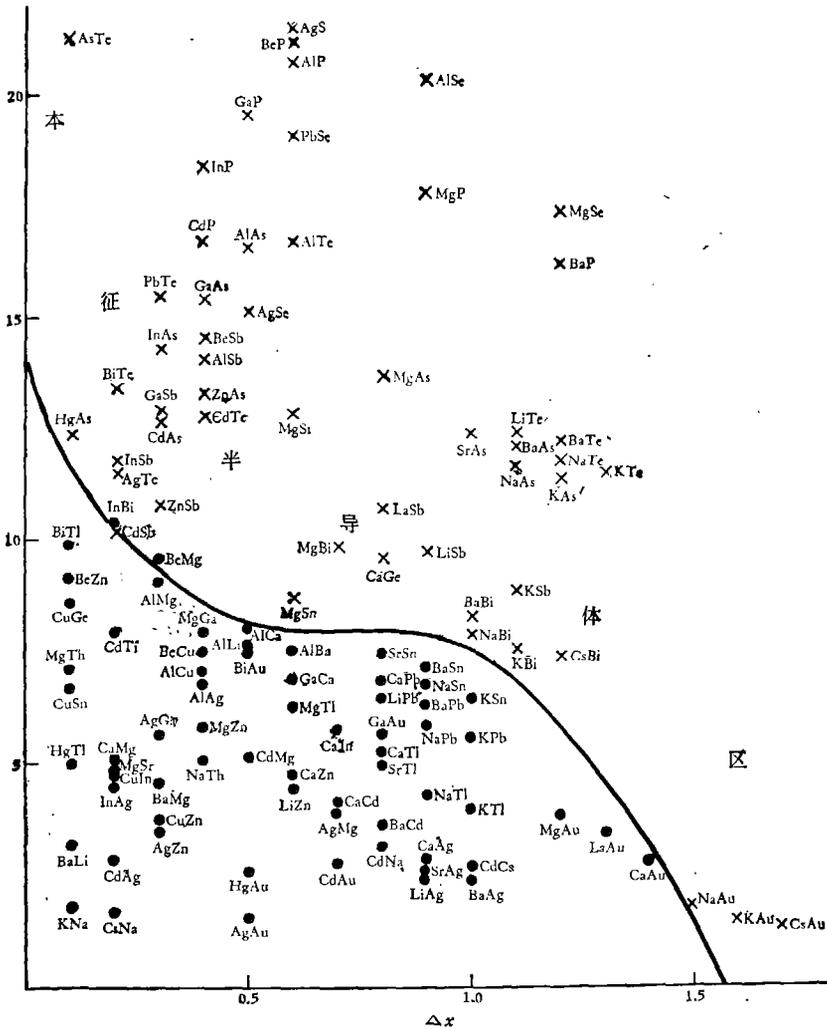


图 1 原子价律的适用范围

(●表示不服从原子价律, ×表示服从原子价律)

$$\phi(g) = \sum \frac{z}{r_k} + 18(\Delta x - 0.7)^3 - 8.0.$$

当 $\phi(g) \gg 0$ 时形成共价-离子键化合物, 服从原子价律; 当 $\phi(g) \ll 0$ 时形成金属键化合物, 不服从原子价律。

过渡金属的炭、硼、硅、锗、磷、氮化合物均未绘入图中。它们是一族具有特殊结构的化合物。可能是由于 C^{4+} , N^{3+} , B^{3+} , Si^{4+} 等半径很小, 不能阻止过渡金属原子的直接接触, 从而使 d 电子离域形成一族特殊的金属导体, 不服从原子价律。既然明确了例外的范围和基本的原因, 故不构成图 1 表示的规律的反证。

三、 $\phi(g)$ 和某些物性的关系

由于化合物的本征半导体性质和化学键类型有密切关系, 因此有可能在图 1 中发现本征

半导体的分布规律。事实上,已知的本征半导体化合物大都分布在分界线上方不远的地区,因此,图 1 对预料新的半导体化合物有一定参考价值。它可用图 1 总结和键型有关的物理性质规律。例如:电子电导、热导、金属光泽和 $\phi(g)$ 都有大致的关系, d 电子离域形成的金属键化合物是一组系统的例外。化合物的禁带宽度也和 $\phi(g)$ 有关。例如:具有闪锌矿结构的 III—V 族化合物的禁带宽度 E_g , 可用下列半经验式计算:

$$E_g = \left(0.424 - 0.8 \frac{r_c}{r_a}\right) \phi(g).$$

此处 r_c , r_a 分别为阳、阴离子半径。用上式算出的 E_g 值和实际测量 E_g 值对照如表 3。

表 3 具有闪锌矿结构的 III—V 族化合物的禁带宽度

化合物	E_g (计算值)	E_g (实际测量值)
AlP	3.0	3.10
GaP	2.2	2.24
AlAs	2.1	2.16
AlSb	1.5	1.49
GaAs	1.4	1.38
InP	1.2	1.27
GaSb	0.82	0.68
InAs	0.68	0.36
InSb	0.24	0.20

四、小 结

根据本文提出的电荷-半径比 z/r_k 和 z^*/r_k 的概念,计算了各元素的电荷-半径比的数值。用 $\sum \frac{z}{r_k}$ 或 $\sum \frac{z^*}{r_k}$ 为纵坐标, Δx 为横坐标作图,可发现二元化合物中金属键的形成规律。并得出半经验函数 $\phi(g)$:

$$\phi(g) = \sum \frac{z}{r_k} - 18(\Delta x - 0.7)^3 - 8.0.$$

$\phi(g) \gg 0$ 时,形成共价-离子键化合物; $\phi(g) \ll 0$ 时,形成金属键化合物。在 $\phi(g)=0$ 曲线上方不远处,有一个本征半导体化合物区。过渡金属元素的炭、硼、氮、硅、磷、锆化合物,是上述规律的系统例外。

参 考 文 献

- [1] Zintl, E. & Kaiser, H., *Zeit. Anorg. Allgem. Chem.*, **211** (1933), 113.
- [2] Suchet, J. P., *Chemical Physics of Semiconductors*, 1965, D. Van Norstrand, London.
- [3] Голутвин, Ю. М., *Теплоты образования и типы химической связи в неорганических кристаллах*, 1962, Изд. АН СССР, Москва.
- [4] Slater, J. C., *Phys. Rev.*, **36** (1930), 57.
- [5] 徐光宪,赵学庄, *化学学报*, **22** (1956), 441.
- [6] Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bonds*, III Ed., 1960, Cornell Univ. Press, Ithaca.
- [7] Quill, L. L., *The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, Thermodynamics*, 1950, McGraw-Hill, New York and London.
- [8] Бацанов, С. С., *Электроотрицательность элементов и химическая связь*, 1962, Изд. Сибирского Отд. АН СССР, Новосибирск.
- [9] Slater, J. C., *Quantum Theory of Matter*, 1951, McGraw-Hill, New York and London.