

晶型和键型的过渡

——单质、AB型和AB₂型晶体

杨 频

(山西大学化学系)

哥希密特结晶化学定律指出:“晶体的结构取决于其组成者的数量关系、大小关系与极化性能。”一般在讨论晶型和键型的关系时尚引入“金属性”这个因素。Mooser和Pearson^[1]以及Бацанов^[2],曾先后提出以形成化合物的原子的价层平均主量子数作为键的金属性的量度。Ормонт^[3]则提出键的金属性是形成化合物的原子的序数总和 ΣZ 的函数。我们认为以上表述的共同缺陷是它们只注意了元素周期表中纵的方向金属性的变化关系而忽略了横的因素。

为了探求晶型和键型的关系,基于结晶化学定律,我们提出:

(1) 以键的离子性百分率,即电负性力标之差 $\Delta Y^{[7]}$ 作为键的离子-共价键型过渡,即极化性能的量度;

(2) 以有关的正负离子半径比 $R_c/R_a^{[4,5]}$ 作为离子堆积的几何因素的量度。对于为数众多的合金,晶体中不存在负离子,因而我们将粒子堆积的几何因素理解为原子A、B的晶体原子半径之比 $R_A/R_B^{[6]}$;

(3) 以形成化合物的原子的价层平均主量子数 $\bar{n}$ 与平均族数 $\bar{g}$ 之比 $\bar{n}/\bar{g}$ 作为键的金属性的量度。按周期系长表来看,过渡金属居于第II_A和第III_A族之间;从元素的金属性着眼,可粗略地取其所有元素的族数均为2.5,用以计算 $\bar{g}$ 值。——当拥有这三个独立的因数,即可按化学键型将晶体系统化。下面我们分别考察AB、AB₂不同类型的化合物。可以把单质看作是化合物的极限情况来

一起讨论。

以 $\bar{n}/\bar{g}$ 为纵坐标, $\Delta Y \frac{R_c}{R_a}$ 为横坐标将某些单质、AB型和AB₂型化合物晶体分别绘入图1和图2。

在AB型晶体中绘入图1的有:

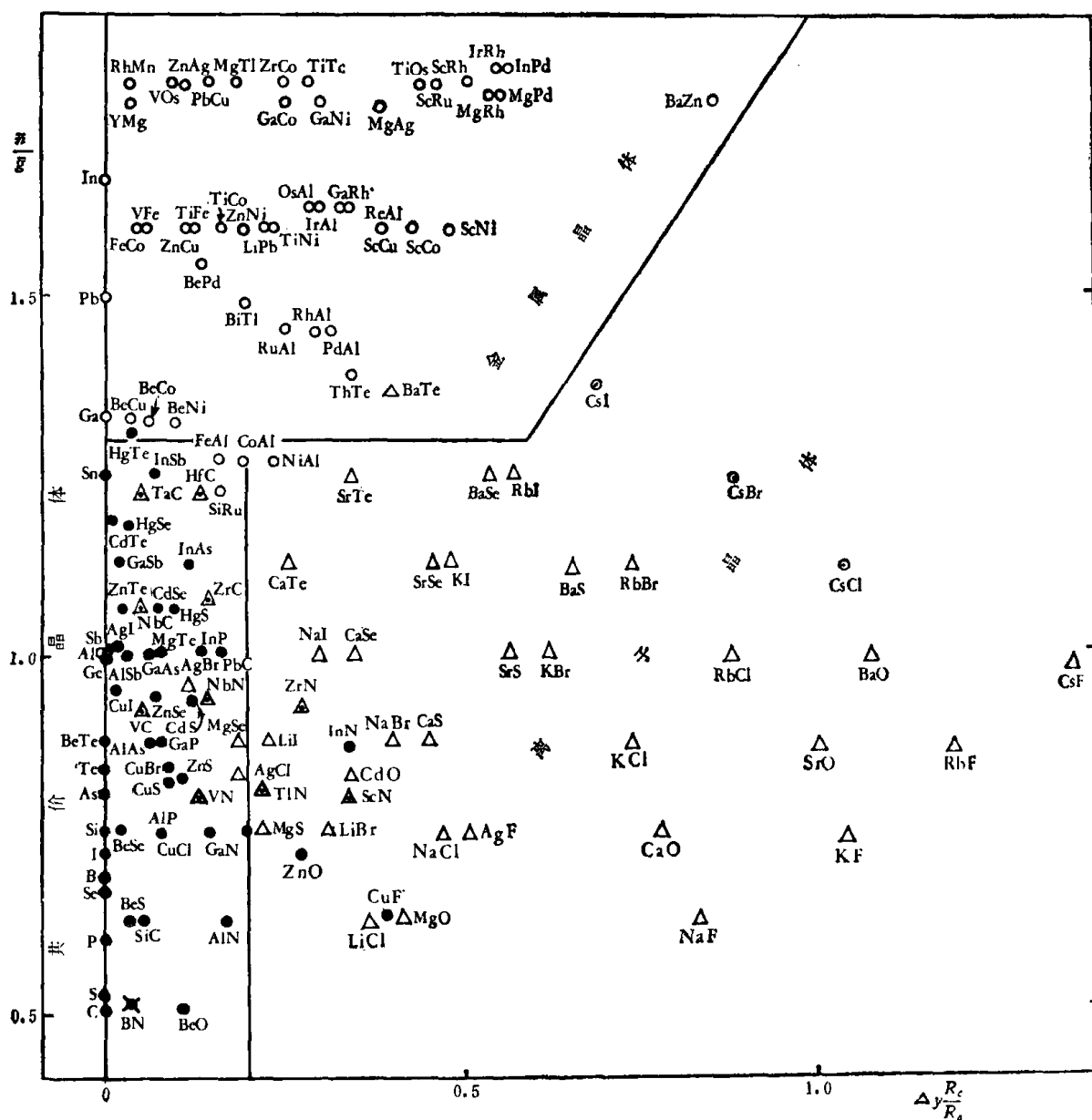
(1) 离子晶体:包括CsCl型(在图中以符号“⊙”来标志)和NaCl型(以符号“△”标志)两种基本晶型;

(2) 共价晶体:图中以符号“●”标出。对于二元化合物主要属于ZnS型;对于单质则属于满足成键的8-N规则的晶体,主要包括:金刚石型(IV_A族)、层型(V_A族)、链型(VI_A族)无限分子。在层型或链型分子间由分子间力结合成晶体;

(3) 金属晶体:图中以符号“○”标出。对单质主要属于立方、六方和立方体心密排;对于二元化合物主要属于CsCl型合金。

间隙固溶体 ScN、TiN、VN、NbN、TiC、ZrC、VC、NbC和TaC等(符号“△”)的晶型属于NaCl型。在金属与C、N之间是共价性的(分数)键。由于C、N半径很小,金属原子之间可以直接接触,因而保全了部分金属键性。从图1看到,它们大部分分布在共价区,小部分分布在共价-金属和共价-离子的过渡区域。这类化合物具有许多特异性能,不少属于超导体。而已发现的具有超导性的元素则都居于 $\bar{n}/\bar{g} \geq 1$ 的纵轴上,即具有部分共价性的金属或典型金属。

本文1975年2月15日收到。



在 AB_2 型晶体中绘入图 2 的有:

(1) 离子晶体：包括 CaF_2 型(符号“○”)、反 CaF_2 型(符号“⊙”)和金红石型(符号“△”)晶体；

(2) 共价晶体：主要是层型(包括： CdI_2 型“+”； CdCl_2 型“×”； MoS_2 型“*”)和少量链型(如 SiS_2)、骨架型(如 SiO_2) 以及分子型(CO_2)晶体；

(3) 金属晶体: 包括 MgCu_2 型、 MgZn_2 型、 MgNi_2 型 (以上用符号“▲”标出); MoSi_2 型 (符号“►”) 和 CuAl_2 型 (符号“▼”) 合金, 主要由 II_A 族和 IV_A 族元素形成的反 CaF_2 型

合金(符号“ $\ominus$ ”)大都具有部分共价性,因而大部居于 $1.0 < \frac{\bar{n}}{\bar{g}} < 1.3$ 这个共价-金属键型过渡区.

MoS₂ 型层状晶体 (符号“*”), 层内系共价键, 层间则系金属键结合, 在图 2 中居于 $\frac{\bar{n}}{\bar{g}} > 1.0$ 的靠近金属区的部位。

由图 1、图 2 得到如下结论:

(1) 尽管实际上存在的大量化合物大都属于混合键型,但在一个化合物中一般总以某一键性占优势,决定着它的基本行为,于是在不同类型化合物中表现出质的差异,因而

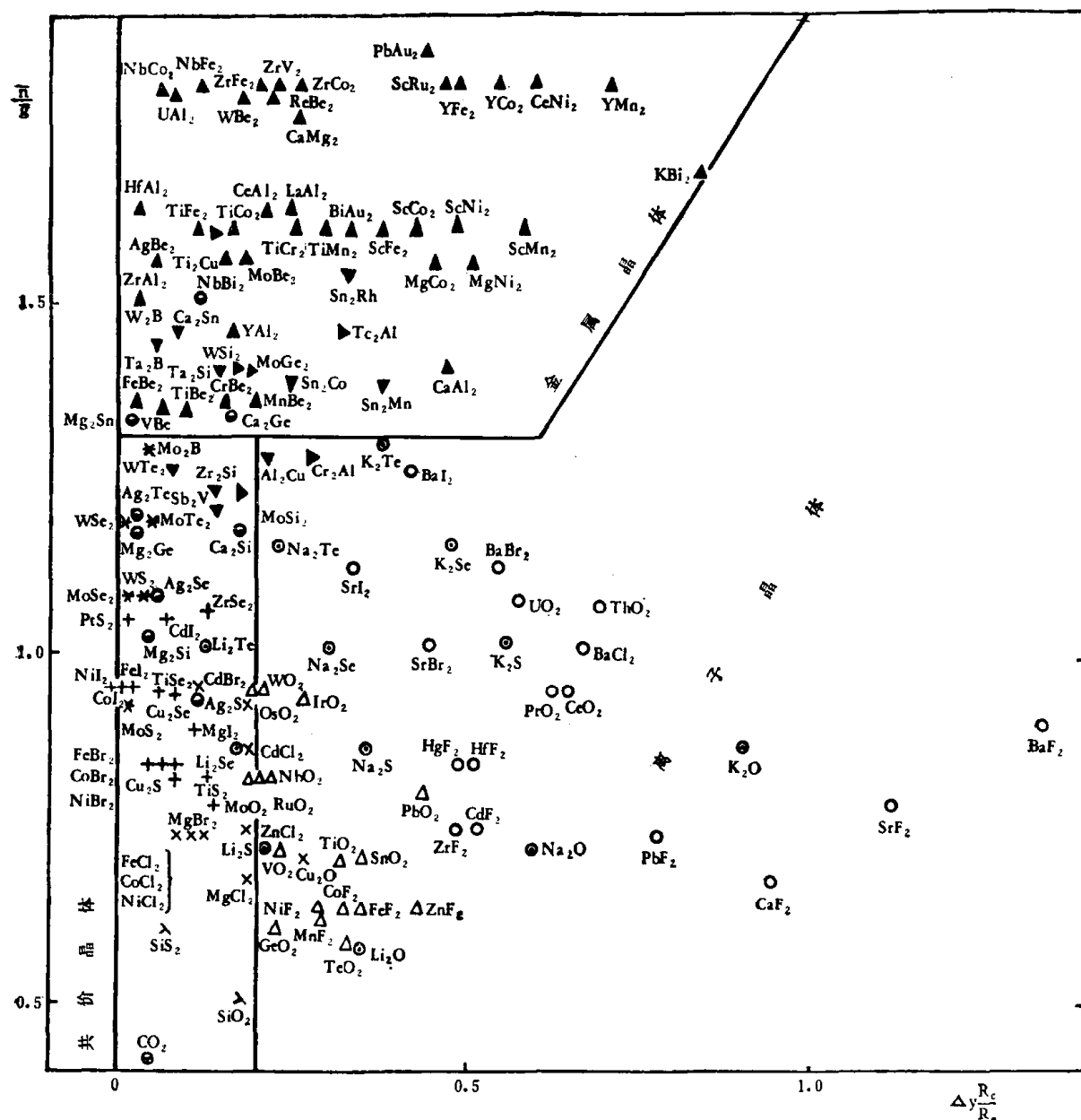


图2 AB₂型晶体按化学键型的分区

离子、共价、金属三种基本键型在两图中均相应于一定的、足够清楚的区域范围，在纵轴 $0 < \frac{\bar{n}}{\bar{g}} < 1.3$ 和横轴 $0 < \Delta Y \frac{R_c}{R_a} < 0.2$ 的矩形区域是共价性占优势的晶体区，以右是离子性占优势的晶体区，以上是金属性占优势的晶体区；

(2) 一定的晶型分布在一定的区域，并且与键型相应地表现出随 $\frac{\bar{n}}{\bar{g}}$ 和 $\Delta Y \frac{R_c}{R_a}$ 的递变而逐渐过渡。现将 AB 型和 AB₂ 型晶体的

键型和晶型随 $\frac{\bar{n}}{\bar{g}} \sim \Delta Y \frac{R_c}{R_a}$ 的过渡总结于图 3；

(3) 单质的离子性为零 ($\Delta Y = 0$)，所以它们都分布在 $\Delta Y \frac{R_c}{R_a} = 0$ 的纵轴上，属于共价-金属键型之间的过渡。 $\bar{n}/\bar{g}$ (即以元素的主量子数除以族数) 愈大，键的金属性愈强。图 4 示出某些单质(元素半导体)的禁带宽度 ΔE_g 随相应的 $\bar{n}/\bar{g}$ 的变化关系。此线性关系表明用 $\bar{n}/\bar{g}$ 表征单质或化合物的金属性是有有效的。

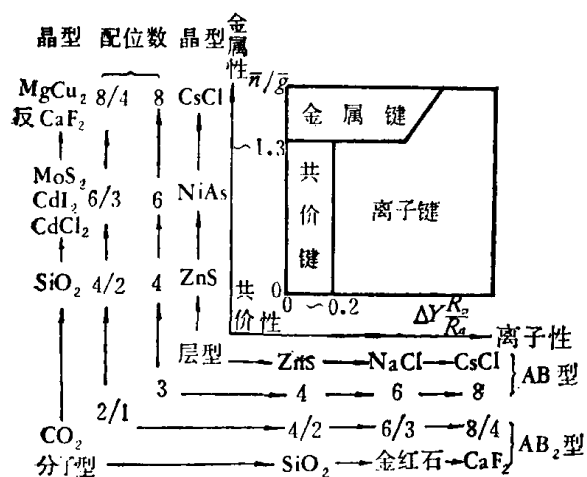


图3 AB型和AB₂型化合物的键型和晶型的过渡

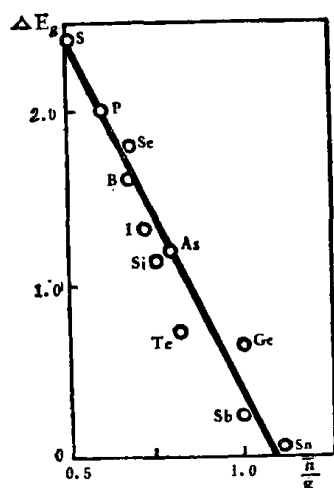


图 4 单质的禁带宽度 ΔE_g 随 $\bar{n}/\bar{g}$ 的变化

(4) 由于半导体和一部分超导体的化学键具有突出的共价性质, 因而全部的元素半导体, 主要的化合物半导体和一部分超导体, 均分布在横轴 $0 < \Delta Y \frac{R_c}{R_a} < 0.2$ 和纵轴 $0.5 < \frac{\bar{n}}{\bar{g}} < 1.3$ 这块狭小的矩形之中; 而属

于金属键的一部分超导体则分布在金属键区域, 如 CeRu_2 、 GdRu_2 等。具有重要实践意义的高硬度、高熔点的合金, 从结构上看, 应具有金属-共价混合键型, 可以判断, 它们应分布在 $1.0 < \frac{\bar{n}}{\bar{g}} < 1.3$ 和 $0 < \Delta Y \frac{R_A}{R_B} < 0.2$ 这块金属、共价过渡区域。具有激光、电光、声光、压电、红外、微波放大和非线性光学效应的晶体, 从键型来看, 均属于具有部分离子性或部分共价性的晶体, 它们大都分布在横轴 0.1—0.4 的共价-离子型过渡区域。透明光学晶体大部属于离子性晶体, 它们大都分布在横轴 0.4 以右的离子晶体区。纯离子晶体和纯共价晶体都是无色的。晶体的颜色明显地随着金属性的增加(纵轴向上)和晶体极化的增加由无色到黄、橙、红、黑而逐步加深。

以上晶型和键型随 $\frac{\bar{n}}{\bar{g}}$ 和 $\Delta Y \frac{R_c}{R_a}$ 的变化和分区的规律, 可以作为寻找具有特定性能的材料的一个方向性的指示.

参 考 资 料

- [1] Mooser, E., Pearson, M. B., *Acta Cryst.*, **12**, (1959), 1015.
- [2] Бацанов, С. С., *Ж. струк. х.*, **5** (1964), 6, 627.
- [3] Ормонт, Б. Ф., *ДАН СССР*, **124** (1959), 129—132.
- [4] Райс, О. К., *Электронное строение и химическая связь*. Изд. Иностран. Литер., Москва, 1949, 323—325.
- [5] 唐有祺, 结晶化学, 高等教育出版社, 1957.
- [6] Beck, P. A., *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements*, Interscience, New York, 1963.
- [7] 杨频, 化学通报, 1974, 2, 105.