

CHEMISTRY TODAY

今日化学 (2006年版)

□ 《大学化学》编辑部 编



高等教育出版社
Higher Education Press

今日化学

2006 年版

《大学化学》编辑部编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书汇集了《大学化学》期刊“今日化学”栏目 2001 年至 2005 年的文章共 45 篇。内容主要介绍近五年化学学科的最新研究成果和发展态势。文章内容新颖,叙述深入浅出。多数文章后给出参考文献,可供专业读者深入了解。文中作者均是各研究领域的专家,从而保证每篇文章都有独到的见解,给读者以启迪和深入思考。

本书可作为高等学校化学化工专业教师的参考用书和化学及相关专业学生的读物,也可供中学化学教师及各领域化学工作者学习和参考。

图书在版编目(CIP)数据

今日化学:2006 年版/《大学化学》编辑部编. —北京:高等教育出版社,2006. 4
ISBN 7-04-018930-5

I. 今... II. 大... III. 化学-进展-文集
IV. O6-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 018213 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 岳延陆 封面设计 王凌波 责任绘图 朱 静
版式设计 王艳红 责任校对 张 颖 责任印制 宋克学

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京人卫印刷厂		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×1092 1/16	版 次	2006 年 4 月第 1 版
印 张	23.75	印 次	2006 年 4 月第 1 次印刷
字 数	580 000	定 价	27.30 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 18930-00

前 言

《今日化学》第三集(2006年版)问世了。它汇集了从2001年《大学化学》第16卷第2期至2005年第20卷第6期“今日化学”栏目中的文章共45篇,绝大多数是关于化学及与化学密切相关领域的综述性和评论性文章。这些文章均经过原作者重新审阅,个别地方做了适当修改,增补了一些新内容,以求反映“今日”化学学科的最新研究成果和发展态势。

《大学化学》“今日化学”栏目刊登的综述性和评论性文章,作者包括中国科学院院士或中国工程院院士,德高望重的老化学家和化学教育家,教学经验丰富、年富力强、工作在教学和科研第一线的中年专家以及才华初露的后起之秀。文章内容丰富、新颖、信息量较大,阐述深入浅出,可读性较强。读者可从中了解到国内外化学专业各研究领域最新重大研究成果和学科发展趋势,从而拓宽知识层面,受到启迪。对于大、中学化学教师,能够充实教学内容,改进教学方法,提高教学质量和教学水平。对于化学专业的学生(包括硕士、博士研究生),有利于他们开阔视野,活跃思维能力,增强从事化学研究的兴趣和积极性以及创新意识和创造能力。而对于非化学专业的科学工作者,则有助于向他们普及化学知识,沟通学科之间的联系渠道,促进相关学科的发展。

前两集《今日化学》出版后,得到读者的欢迎和喜爱。一些读者来信表示“受益匪浅”,“具有保存价值”。这是对我们的鼓励和鞭策,我们深感欣慰和高兴。相信本集的出版将为广大读者带来更大的裨益。

本集《今日化学》的出版得到了原文章作者的许诺和支持,得到高等教育出版社的支持,在此一并致谢。

段连运

2006年2月5日

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail：dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118

目 录

新型无机材料中的化学	林建华(1)
合成化学——新世纪再创辉煌	吴毓林 龙亚秋(10)
晶体化学中的次级键	胡盛志(16)
中药质量控制与安全性评价中的分析化学	王小如 陈宾 胡广林等(27)
纳米化学	刘忠范 朱涛 张锦(35)
环境分析化学发展趋向	庞叔薇 徐晓白(54)
化学化工中结构的多层次和多尺度研究方法	胡英 刘洪来 叶汝强(65)
关于分子印迹技术的研究	聂利华 姚守拙(75)
分子马达的研究进展	陈勇 周宁 杜海莲等(82)
复杂体系样品的综合分析现状与展望	王敬尊 瞿慧生(88)
化学信息学的涵义及教育	徐筱杰(93)
室温离子液体的合成、性质及应用	赵东滨 寇元(97)
纳米团簇研究新进展及其在分析化学中的应用	胡效亚 陈洪渊(103)
蛋白芯片研究进展	石志红 张新祥 常文保(116)
铜系后元素的化学性质	赵宇亮 刘元方(122)
超分子结构化学	周公度(131)
自组装超薄膜及其应用	辛颖 黄春辉(145)
今日化学何去何从	徐光宪(151)
扫描探针纳米加工技术的现状与发展趋势	宫建茹 万立骏 白春礼(157)
试论我国分析化学学科发展战略	金钦汉(163)
食品质量安全——问题与对策	聂利华 姚守拙(170)
兴奋剂与兴奋剂检测研究进展	闫瑾 王杉 宓捷波等(175)
张青莲先生的原子量新值测定	赵匡华 倪葆龄(187)
新世纪有机化学与可持续发展的一些思考	吴毓林(193)
21世纪单细胞分析发展	程介克 庞代文 黄卫华等(208)
基因芯片检测技术的一些进展	魏芳 赵新生(219)
基础研究与今日中国化学	梁文平(226)
农产品中的农药残留及其分析技术的发展趋向	许艇 李季(231)
肿瘤标志物与诊断技术	李嘉 刘善超 刘英菊等(238)
纳米尺度和单分子水平上的化学生物学研究	李军 王柯敏 何晓晓等(248)
化学遗传学和多样性合成	赵鹏 张礼和(255)
生化探针技术	赵美萍 张新祥 常文保(262)
质谱仪器及其发展	陈煊文 李明 金钦汉(272)

新型表面活性剂研究进展——Bola 型表面活性剂与 Gemini 型表面活性剂	黄建滨 韩峰(280)
纳米阵列电极研究进展	赵燕 张亚利 焦奎(291)
农药与农药污染	邹明强 杨蕊 金钦汉(299)
变构受体分子的设计及其在分子动态识别中的应用	杨睿 刘文侠 江云宝(308)
活细胞内单个分子荧光检测	梁璋仪 赵新生(314)
碳和硅结构化学的比较	周公度(324)
我对素质教育的认识	徐光宪(338)
塑料、导体和有机光电信息材料——2000 年诺贝尔化学奖简介	裴坚(346)
基础研究与工业生产的“亲密接触”——2001 年诺贝尔化学奖简介	陈庆德 李久强(351)
生物大分子分析研究领域的重大突破——2002 年诺贝尔化学奖(质谱部分)简介	何美玉(355)
膜分子通道揭示了生命现象的化学机制——2003 年诺贝尔化学奖简介	李娜 杨晓达(361)
泛素调节的蛋白降解——2004 年诺贝尔化学奖简介	项征 魏平 杨震(367)

新型无机材料中的化学^①

林建华

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

在几千年社会文明的发展过程中,材料一直是人类赖以生活和生产的物质基础。现代社会中,材料的重要作用变得更加突出。从20世纪末开始,材料科学的发展突飞猛进,新材料和新工艺不断涌现,这在很大程度上改变了社会的面貌。化学在材料科学中的作用主要表现在两个方面:首先,化学肩负着发现新分子、新结构和新材料的任务,化学家是第一个看到新分子和新材料的人,因此化学家在材料研究中处于近水楼台先得月的有利地位;其次,材料性能的优化、材料的改性和材料的制备工艺都是以化学过程为基础的,到目前为止这部分工作仍主要以实验和经验为基础。

材料科学是一门综合性很强的学科,它涉及凝聚态物理学、电子学、工程学等各个学科。材料科学的这些特点不仅要求化学家不断学习相关学科的知识,更要求化学家与其他学科的科学家合作,共同解决材料科学中的关键问题。在材料科学研究的历史上,的确有很多重大发现从化学家眼前悄然而过,只有具备丰富相关学科知识和善于合作的化学工作者才有更大的机会获得成功。本文将以前新型无机材料研究中的一些典型例子说明化学是如何在材料科学中发挥作用的。

1 化合物与材料

当人们认识了某种化合物的组成、结构、化学键和化学性质,就可以说对这种化合物在纯粹化学意义上的认识已经完成。但对于材料科学而言,认识还远远没有结束,甚至还没有开始。材料科学研究是以实际应用为背景的,只有当人们对物理现象的新认识或相关技术的发展对材料提出进一步要求时,新型材料才会有发展和应用的空间。在科学技术发展的历史上有很多这样的例子。例如,人们早已认识到第四主族元素以及Ⅲ~Ⅴ和Ⅱ~Ⅵ族化合物具有半导体性质,但真正大规模地对半导体材料进行系统研究始于20世纪40年代。一直到现在,这些从化学上讲最简单的化合物仍然是半导体材料和工艺研究的最重要的对象。同样,激光技术的发展带动了激光材料、非线性光学材料等领域研究的进步和发展。

BaFCl化合物和相关材料的认识过程是一个说明人们对化合物和材料认识的典型例子。早在1824年,Berzelius在研究BaF₂的溶解性时就发现在氟离子存在的情况下,BaF₂可以转化成BaFCl。1932年,人们利用X射线衍射方法确定了这个化合物的晶体结构,BaFCl属于四方晶系,空间群为*P4/nmm*。图1给出了BaFCl的晶体结构,这是一个结构非常简单的化合物,其中的Ba²⁺离子为9配位,并可以看成是具有层状结构的化合物。化合物的基本物理和

^① 刊于《大学化学》2001年第16卷第2期第7页。

化学性质也很清楚,它是一个无色透明的片状晶体,电和热的不良导体,非常稳定,不溶于水和

稀酸。从化学意义上讲,这时人们对这个化合物认识已经

比较完善了。在很多年以后,由于 X 射线显示技术的发展,这个化合物又重新引起人们的注意。1965 年, Kiss 等

人发现 $\text{BaFCl}:\text{Sm}$ 具有很好的光致荧光性质。1975 年,

Philips 公司的研究人员发现 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 在 X 射线激发下具有很高的转换和发光效率。这种材料随后被制成 X

射线荧光增感屏,并被广泛地应用到医用 X 射线检验和诊断中。这种材料制成的 X 射线增感屏已经在实际中广泛

使用,并成为最重要的 X 射线转换和显示材料之一。1983

年,日本富士公司的研究人员又发现 $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ 具有存储 X 射线图像的功能,经 X 射线照射过的晶体在可见光的

激发下可以发出 Eu^{2+} 的特征发射。利用这种特性,已经开

发出了数字 X 射线图像仪。这种图像仪不使用胶片,直接

利用图像屏存储和读取图像。这种新型的 X 射线图像仪

可以大大提高成像质量,降低人体所受 X 射线照射的剂

量,并可以方便地实施图像的数字化处理和传输,实现远程会诊和诊断等。目前,国外已经将

这种图像仪产业化,并正在逐步代替现有医学成像系统。我国也正在实施这种图像仪的国产化

工作。

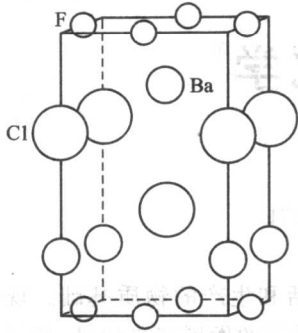


图 1 BaFCl 的晶体结构

结构可以看成是由原子层 $\text{F}-\text{Ba}-\text{Cl}-\text{Cl}-\text{Ba}-\text{F}$ 构成,其中两个 Cl 原子层相邻,因此是层状结构,这种化合物的晶体很容易沿 c 轴方向解理,得到的晶体都是片状。

$\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ 对 X 射线的存储功能主要源于晶体内部的卤离子空位缺陷 (V_{Cl} 和 V_{F})。在 X 射线辐照下,晶体中的卤离子空位束缚电子转变为 F 色心 ($\text{V}_{\text{Cl}}^{\times}$ 和 $\text{V}_{\text{F}}^{\times}$),空穴也被束缚在晶体中的其他缺陷上(可以是 Eu^{2+} 或其他缺陷)。在红色可见光激励下, F 色心中的电子被激发出来,并与晶体中的空穴缺陷中心复合,复合释放出的能量激发晶体中的 Eu^{2+} 离子,并发出 Eu^{2+} 的特征发射(约 400 nm)。在数字 X 射线图像仪中使用的激励光源为 He-Ne 激光器或半导体激光器,逐点扫描存储屏,并利用光电倍增管接收相应的 Eu^{2+} 特征发射,就可以得到一幅 X 射线数字图像^[1]。

2 无机材料的结构与性质

2 无机材料的结构与性质

实际应用的无机材料一般具有比较简单的晶体结构。常见半导体材料的结构都是以金刚石为基础的。单质 Si 和 Ge 具有金刚石结构; III ~ V 和 II ~ VI 族化合物半导体材料一般具有闪锌矿或铅锌矿结构,它们都可以看成是金刚石结构的超结构。在与金刚石结构相关的半导体化合物中,原子间的共价键很强。成键轨道和反键轨道分别构成材料的价带和导带,两者之间存在能隙或称做禁带。通过掺杂可以得到 n 型或 p 型半导体材料。

无机材料中的另一类重要的结构类型是钙钛矿结构,很多功能材料都具有钙钛矿结构或具有与钙钛矿相关的结构。图 2 示出了立方钙钛矿结构沿四重轴方向的投影。钙钛矿结构中的

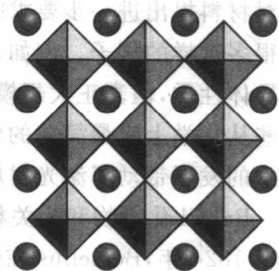


图 2 立方钙钛矿结构沿四重轴方向的投影

图中的八面体表示 TiO_6 八面体,结构中所有的 TiO_6 八面体共用顶点,圆球表示 Ca 金属离子。

钛氧八面体共用所有的顶点形成三维结构,钙离子位于钛氧八面体构成的空隙中心的位置。钙钛矿结构的过渡金属复合氧化物具有丰富的物理性质。近年来发现的铜系高温超导材料、锰系巨磁阻材料、铁电材料等都具有钙钛矿结构或与钙钛矿相关的结构。例如 BaTiO_3 材料具有铁电性质,在 120°C 以上 BaTiO_3 是立方钙钛矿结构($Pm3m$),在温度低于 120°C 转变为四方钙钛矿结构($P4mm$)。四方钙钛矿结构中的钛离子偏离钛氧八面体中心,由此产生的固有电偶极使材料具有铁电性。

很多物理性质是与材料晶体结构的对称性相联系的。以介电材料的性质为例,介电材料是电绝缘体,其中的离子或电子不能在电场中做长程运动,但可以发生诱导极化,使材料具有介电性质。离子和电子的诱导极化不受结构对称性的限制,因此,任何化合物都可能具有介电性质。在一些材料中正负电荷的重心并不重合,存在自发极化。材料中的自发电偶极可以平行排列,也可以反平行排列,并在一定的尺度上形成电畴。在未加电场时,电畴的取向是随机的,因此材料并不显示出任何宏观电性质。在电场作用下,部分材料中的电畴可以沿电场方向重新取向,使材料具有铁电性。温度变化可以改变材料固有电偶极的大小和方向,这些材料具有热释电性质。材料的自发电偶极矩是用矢量描述的物理性质,这要求晶体结构中不存在极轴。当结晶学点群中只有惟一的一个旋转轴,并且点群中不存在使旋转轴反向的对称操作时,我们称这种点群为极性点群,相应的旋转轴为极轴。在 32 种结晶学点群中,只有 10 种极性点群的晶体可能具有热释电和铁电性质,它们分别是 $1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 4mm, 3m$ 和 $6mm$ 。因此,可以通过对材料结构和对称性的研究了解材料可能具有的物理性质。例如,立方钙钛矿 BaTiO_3 属于 $m3m$ 点群,其中的旋转轴不是惟一的,而且点群中的对称中心操作可以使旋转轴反向,因此立方钙钛矿不能具有热释电或铁电性质。四方钙钛矿的 BaTiO_3 的结构具有 $4mm$ 点群的宏观对称性, $4mm$ 是极性点群,因此四方钙钛矿可能具有热释电和铁电性质。

从上面的讨论可以看出晶体结构对于理解材料的性质是非常重要的。大多数实际应用的无机材料的晶体结构都是已知的,但也有很多材料的晶体结构到目前为止还没有完全确定。另外,随着研究方法的改进,人们发现过去得到的很多结构模型是不正确的。例如, Nb_3Ge 是一种重要的超导材料,在铜系氧化物高温超导材料发现之前, Nb_3Ge 一直保持了最高超导转变温度的记录。 Nb_3Ge 具有 $\beta\text{-W}$ 结构。 $\beta\text{-W}$ 在早期一直被认为是一种金属 W 的同素异构体,但后来的中子衍射研究表明它实际上是 W 的一种氧化物 W_3O 。但人们到现在仍然使用 $\beta\text{-W}$ 表示这种结构类型。

$\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 是一种重要的荧光材料,用作等离子体平板显示器件中的红色荧光材料。 YBO_3 化合物早在 20 世纪 60 年代就已经发现,并认为具有与 CaCO_3 类似的六方碳钙石结构(Vaterite)。在 20 世纪 70 年代,人们用固体核磁共振、红外和拉曼等谱学方法发现在这种化合物中的硼酸根并不是三角形结构,而具有四面体结构。随后利用单晶 X 射线衍射方法对这类化合物的结构进行了多次研究,最近的单晶 X 射线衍射研究是 1997 年由 Chadeyron 等人完成的,他们利用 $P6_3/mmc$ 空间群描述 YBO_3 平均结构。但 YBO_3 的平均结构不能解释材料的荧光光谱。图 3 给出了 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 在紫外光激发下的荧光光谱,其中两个主要的发射峰都来自 Eu^{3+} 的 $f \rightarrow f$ 跃迁。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的跃迁对材料中 Eu^{3+} 离子所处的格位非常敏感,只有当离子处于非中心对称格位时才出现 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的发射跃迁。相反, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的跃迁只有当 Eu^{3+} 离子处于中心对称格位时才有较强的发射。在 Chadeyron 的结构模型中,稀土离子处于中心对称格位,这与光谱实验结果并不吻合。进一步的电子衍射、X 射线和中子粉末衍射研究

表明这个结构属于三斜晶系(图 4),结构中的硼酸根是以 $B_3O_6^{3-}$ 状态存在的。在结构中共有 4 种稀土离子格位,两种具有对称中心,两种不具有对称中心。 Eu^{3+} 在材料中随机分布在 4 种不同的稀土离子格位中,因此 $YBO_3:Eu$ 的发射光谱包含了强度相当的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁^[2~4]。

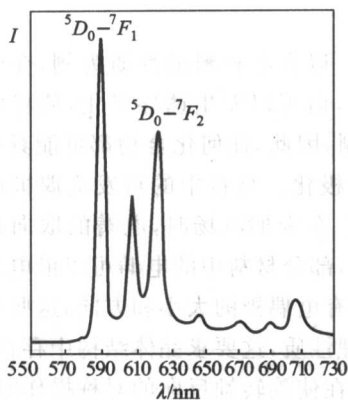


图 3 $YBO_3:Eu^{3+}$ 的荧光光谱

荧光发射来源于 Eu^{3+} 的 $f \rightarrow f$ 跃迁,其中 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁是对称性敏感跃迁。

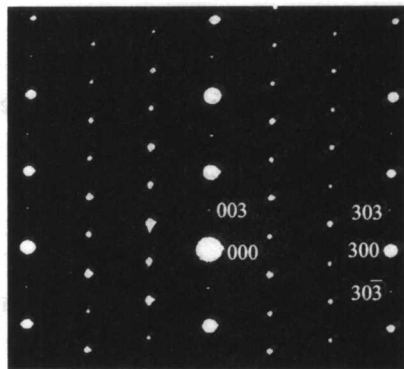


图 4 YBO_3 的电子衍射图

图中的弱衍射点在 Chadeyron 的单晶 X 射线衍射中没有被观测到,电子衍射可以用三方单胞指标化,但 X 射线衍射精修结果表明,结构为三斜晶系。

3 新型无机材料

化学的重要任务之一是发现、创造和研究新的分子。新的分子和化合物是新材料的重要源泉,但新分子和新化合物发展成为新的材料一般都要经过相当长的过程,要经过物理学家对新物理现象的探索,材料化学家对材料形态与物理性能的研究和优化,以及相应器件的设计和开发等。因此,新材料的发现和开发是众多学科共同努力的结果。化学家的主要任务在于新分子和新化合物的创造和合成,但我们不应该忽视相应的物理性质研究,这样化学家就能在新材料的研究中扮演更主动的角色。

C_{60} 和相应的富勒烯分子是 20 世纪化学领域最重要的发现之一。 C_{60} 分子独特的分子结构使其有可能在材料、医药等众多领域中有潜在的应用前景。但到目前为止,人们还没有实现 C_{60} 应用。我们有理由相信化学家将会在 C_{60} 和相关材料的研究和应用领域发挥很大的作用。

固体化学家在 1986 年 Bednorz J G 和 Müller K A 发现 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 超导体之前就已经对这个体系进行了多年的研究。当时固体化学家们的主要兴趣集中在这类材料表现出的半导体-金属相变上,法国和印度的化学家都发现用 Ba 部分取代 La_2CuO_4 中的 La 后,材料可以从半导体性转变为金属性。这实际上已经非常接近于发现材料的超导电性。法国的化学家甚至已经测量了液氮温度(77 K)以上的电导率(超导转变温度为 32 K)。但铜系氧化物高温超导材料的发现最终仍然属于始终致力于寻找氧化物超导体的物理学家 Bednorz J G 和 Müller K A。

无机固体材料的另一个重要研究领域是氧化物巨磁阻材料(GMR),目前这方面的研究主

要集中在锰的复合氧化物 $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{稀土}, \text{A} = \text{碱土金属}$)。材料中的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子之间可以发生铁磁性相互作用。在铁磁相中,相邻格位上的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子自旋磁矩取向相同,电子在相邻格位 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子之间发生自旋允许的电荷迁移,因而电阻比较小。在居里温度以上,锰离子的自旋磁矩随机取向,电子在锰离子间的迁移是禁阻的,因而电阻比较大。图 5 是锰系复合氧化物的磁化强度、电阻和巨磁阻效应随温度和磁场强度的变化。 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的居里温度约为 250 K,而且只有在强的磁场中才能显示出较强的巨磁阻效应,使这类材料的实际应用非常困难。为寻找新的巨磁阻材料,人们已经研究了很多锰系复合氧化物的磁电阻性质,发现具有焦绿石结构的化合物 $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 和 Ruddlesden-Popper 相 $(\text{AMnO}_3)_n\text{AO}$ ($\text{A} = \text{稀土或碱土金属}$) 等其他化合物也可以表现出巨磁阻效应,但也存在居里温度偏低、临界磁场太大等问题,因此需要寻找和研究新化合物磁电阻性质。

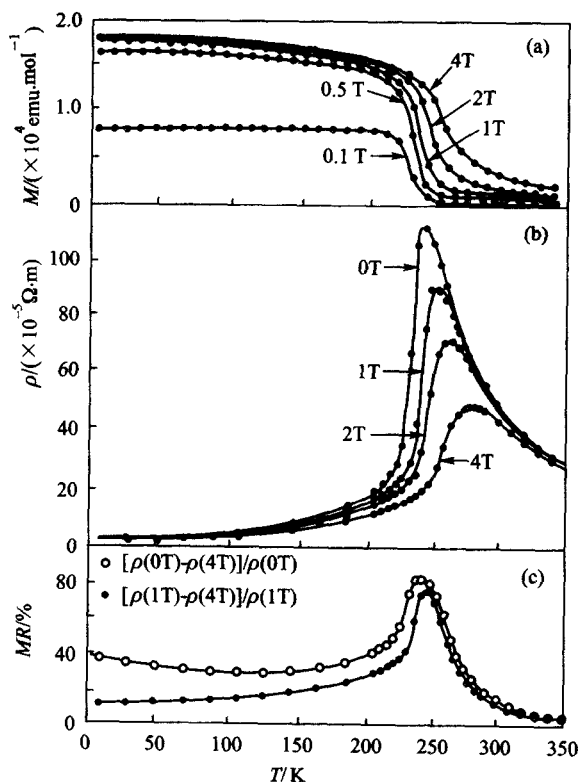


图 5 $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ 磁化强度、电阻和巨磁阻效应随温度和磁场强度的变化

目前研究的锰系复合氧化物主要是以立方钙钛矿层为基础的(如图 2)。Ruddlesden-Popper 相 $(\text{ABO}_3)_n\text{AO}$ 是由 n 层四方钙钛矿 $(\text{ABO}_3)_n$ ($\text{B} = \text{过渡金属}$) 与 NaCl 结构的 AO 沿 c 轴交替排列形成的。图 6 是 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ ($n=1$) 的晶体结构。从结构化学的角度看,垂直于四重轴方向的钙钛矿层表面原子是按 NaCl 结构方式排列的,在与 NaCl 结构层形成共生化合物时,表面原子不发生很大结构畸变,这是为什么人们得到的共生钙钛矿结构化合物都是沿四重轴方向交替排列的原因。按理应该同样可以用三重轴方向的钙钛矿层构成交替排列的化合

物,但结构化学上的困难在于三重轴方向的钙钛矿层的表面原子是(AO₃)密置层,只有找到可以与之相匹配的其他的结构层才能得到这样的化合物。

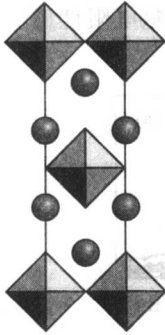


图6 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_4$ ($n=1$)的晶体结构

结构中的八面体是 MnO_6 , 圆球为金属离子。结构可以看成是由图2所示的单层钙钛矿沿 c 轴排列而成, 钙钛矿层的表面原子以 NaCl 结构方式排列。

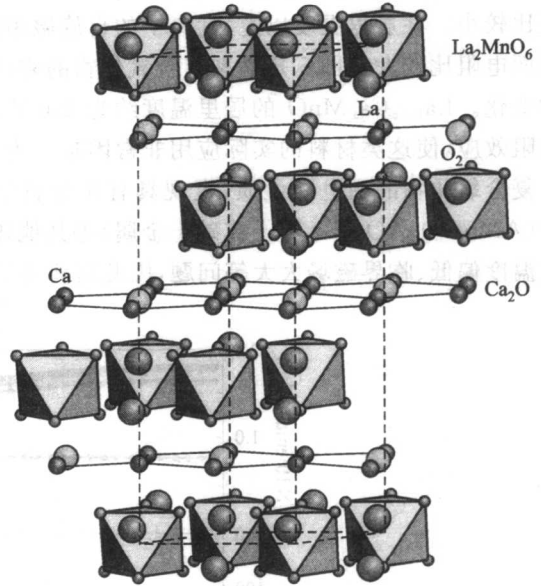


图7 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ 的晶体结构

结构可以看成是由 La_2MnO_6 的单层六方钙钛矿层和石墨结构的 Ca_2O 层沿 c 轴交替排列构成的。钙钛矿单层中的 MnO_6 八面体并不连接, Ca 离子为三棱柱配位。

最近在 La-Ca-Mn-O 体系中发现的 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ 属于三重轴方向的钙钛矿共生化合物。图7是 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ 的晶体结构。 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ 属于三方晶系($R\bar{3}$), 是由三重轴方向的钙钛矿层与具有石墨结构的“ Ca_2O ”层沿 c 轴交替形成的。据我们所知, 这是目前唯一已知的沿三重轴方向交替排列的共生钙钛矿化合物。在这个化合物中, 锰氧八面体是孤立的, 电子显然不能有效地在锰离子间迁移。因此, 这个化合物在高于 40 K 时具有顺磁性, 在低温下, 表现出弱的反铁磁性相互作用。如果我们将这个化合物与 Ruddlesden-Popper 化合物的结构进行类比, 可以发现 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ 应该是一类新的钙钛矿共生化合物系列 $(\text{La}_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+3})\text{Ca}_2\text{O}$ 中 $n=1$ 的物相。对于 $n>1$ 的物相, 如 $\text{La}_3\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_{10}$, 锰氧八面体共用顶点连接成双三方钙钛矿层。如果通过掺杂适当调节化合物中锰离子的价态, 就有可能实现磁阻效应。

寻找新的无机固体化合物往往是非常烦琐和乏味的工作。以 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ 为例, 这个化合物是研究了整个 La-Ca-Mn-O 体系相图之后找到的。建立 La-Ca-Mn-O 体系相图需要合成近百个样品, 并需要在不同的温度下研究和检验各物相稳定的温度区间。图8是 La-Ca-Mn-O 体系相图和相应的实验样品的分布。

最近发展起来的组合化学技术有可能大大地简化寻找新化合物的工作程序。无机固体化合物的组合化学借用了微加工技术, 在很小的基片上建立起有上万实验点的样品库, 从而可以高效地检验新的物相和新的材料。利用这种技术, 人们已经研究了铜系高温超导体、一些荧光材料体系和可能的巨磁电阻体系, 发现了一些新的具有较好性质的新化合物。由于研究所

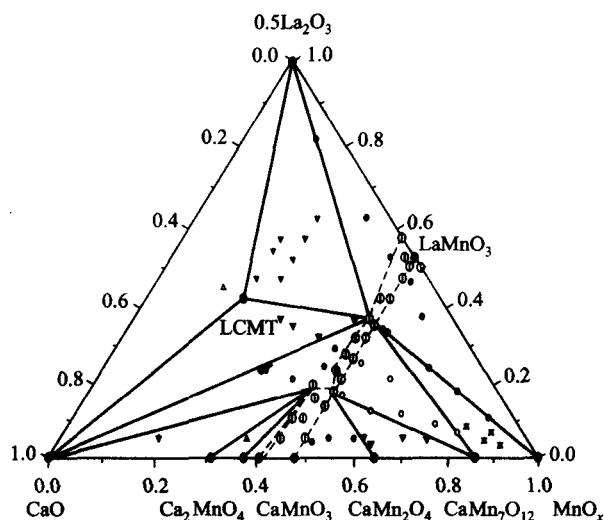


图8 La-Ca-Mn-O体系相图和实验样品的分布

图中列出了相应的二元和三元化合物,LCMT为 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ 。

用的样品体积小数量大,因此需要发展新的高效检测技术。现在人们已经可以检验组合化学样品的荧光性质和电学性质。对于寻找新的无机固体化合物而言,最重要的是建立高效结构检测技术,这方面的技术仍在研究之中。

4 材料的微结构

材料化学研究与纯粹化学研究的一个重要差别是更重视对材料微结构的研究。这有几方面的原因,首先,材料的物理性质包含两方面的含义,内禀物理性质(Intrinsic Properties)和外赋物理性质(Extrinsic Properties)。材料的内禀性质决定于材料的组成和晶体结构,而与材料的制备过程无关。磁性材料的居里温度、尼尔温度、饱和磁化强度等属于材料的内禀性质,超导材料的超导转变温度只决定于化合物的组成和结构,也属于材料的内禀性质。材料的外赋物理性质不仅与组成和晶体结构有关,而且与材料的晶粒尺寸、缺陷、杂质和共生相,以及材料的合成方法和测试时施加物理场的过程有关。磁性材料的矫顽力、剩磁和磁能积、超导材料的临界电流等都属于材料的外赋性质。从材料实际应用的角度看,材料的外赋性质可能更重要,因此对材料微结构的研究在材料科学中占有重要地位。其次,材料研究以实际应用为最终目的,必须与器件的制作相联系,因此利用现代微加工技术制备具有特定功能和微结构的材料成为材料科学研究的重要前沿领域之一。最后,近年来介观物理学取得了飞速发展,人们认识到纳米尺度材料具有与体相材料完全不同的物理性质。因此,不同尺寸、形状纳米颗粒的合成和性质研究成为材料化学研究的热点之一。这里只介绍有关稀土-过渡金属金属间化合物的化学合成的一些进展。

很多稀土-过渡金属金属间化合物是重要的磁性材料,具有良好的永磁、磁致伸缩、磁光等性能。永磁材料的矫顽力、剩磁和磁能积等外赋磁性能与材料的颗粒大小、晶粒完整性和伴生物相等直接相关,因此,材料形貌的控制合成具有较为重要的意义。稀土-金属间化合物通常利用高温熔炼方法制备。首先用高温熔炼得到相应的合金块,再用机械球磨将块材研磨成

合金颗粒。用这种方法可以得到粒度为几十微米的合金粉。利用机械球磨继续减小合金尺寸将会破坏晶粒的完整性,从而影响材料的磁性能。我们可以从另一个角度考虑金属间化合物的颗粒问题:以超细的金属氧化物为原料,利用化学还原方法可以得到金属间化合物和合金材料。如果在反应过程中适当控制反应的温度和其他条件,不经机械球磨就有可能直接得到晶粒尺寸合适的金属间化合物。由于还原反应是在较低的温度下进行的,还可以利用这种方法制备熔点较低、含有易挥发元素的金属间化合物。

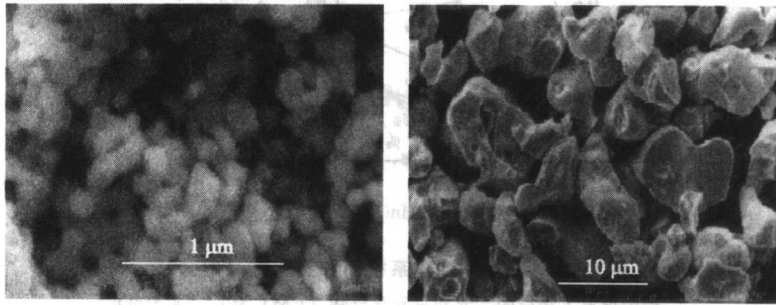


图9 Sm-Fe-Sb体系的扫描电镜图像

左图是超细氧化铁原料的SEM图,颗粒尺寸在 $0.2\ \mu\text{m}$ 左右;

右图为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Sb}_{0.5}$ 的电镜图,产物合金的尺寸在 $10\ \mu\text{m}$ 左右。

图9是Sm-Fe-Sb体系的扫描电镜图像。左图是用高分子网络方法得到的金属铁粉的扫描电镜图像,晶粒尺寸在 $100\ \text{nm}$ 左右。将这种金属铁粉与稀土氧化物和 CaH_2 混合,在 $950\ ^\circ\text{C}$ 左右可以发生还原-扩散反应得到相应的稀土-过渡金属金属间化合物。右图是用这种方法得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{16.5}\text{Sb}_{0.5}$ 的扫描电镜图,得到的合金的晶粒在 $10\ \mu\text{m}$ 左右。Sb在高温下有很强的挥发性,因此,Sb取代的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 不能用高温熔炼方法得到。同时, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 的化学稳定性较差,利用高温熔炼和还原-扩散方法都很难得到单一的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 物相。用少量Sb取代材料中的铁可以大大地增加材料的化学稳定性。图10是用还原-扩散方法得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Sb}_x$ 体系的X射线衍射图。当Sb含量比较低时,样品中含有一定量的 $\alpha\text{-Fe}$,随Sb含量增加, $\alpha\text{-Fe}$ 逐步消失。继续增加Sb含量样品中又会出现 $\alpha\text{-Fe}$ 。这表明Sb的存在可以增加材料的化学稳定性,另外,Sb取代 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 中Fe的固溶区非常窄($x < 1$)^[5~7]。

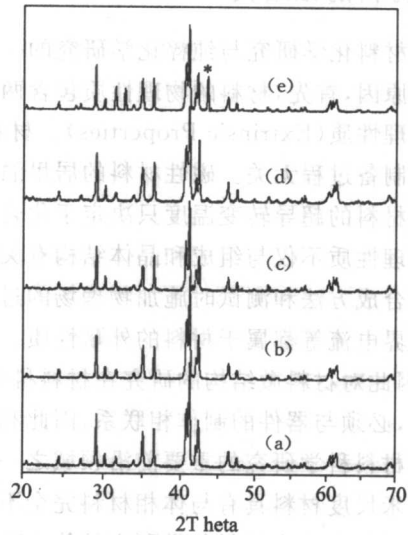


图10 还原-扩散方法得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Sb}_x$ 体系的X射线衍射图

样品中Sb的含量分别为:(a) $x=0$;(b) $x=0.3$;(c) $x=0.5$;(d) $x=1.0$;(e) $x=1.5$ 。图中*表示 $\alpha\text{-Fe}$ 主要的衍射峰。

5 结束语

材料科学的发展对化学提出了新的要求,也为化学的发展提出了新的课题。这要求化学工作者学习和借鉴其他学科的思想方法和原理。这里仅介绍了我们在材料化学研究中的一点点体会,而材料科学中的化学问题远比本文介绍的内容丰富得多。我们希望能有更多的化学工作者参加到材料化学的研究和应用中,使化学在材料科学中扮演更加重要的角色。

参考文献

- [1] Dong Y, Ren M, Mu C, *et al.* *J Lumin*, 1999, 81: 231
- [2] Lin J H, Zhou S, Yang L Q, *et al.* *J Solid State Chem*, 1997, 134: 158
- [3] Lin J H, Su M Z, Wurst K, *et al.* *J Solid State Chem*, 1996, 126: 287
- [4] Ren M, Lin J H, Dong Y, *et al.* *Chem Mater*, 1999, 11: 1576
- [5] Cheng Q M, Lin J H, Su M Z. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 2500
- [6] Loong C K, Short S M, Lin J H, *et al.* *J Appl Phys*, 1998, 83: 6926
- [7] Liu S F, Lin J H, Qian X L, *et al.* *Chem Mater*, 1996, 8: 2542

作者简介

林建华: 北京大学教授, 博士生导师, 北京大学副校长。

合成化学^①

——新世纪再创辉煌

吴毓林 龙亚秋

(中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

合成化学这门古老的学科虽然在科学新词爆炸的今天已很少出现在新闻中,但它却是 20 世纪以来一门常新常青的重要学科,已成长为化学这门中心科学的中心,至今仍在不断地萌发新的方向和目标,创造新的机遇和挑战。在新世纪到来之际,合成化学更以其独特的创造性和兼容性再次成为现代高科技队伍中的重要一员。

合成化学始于 1828 年德国人 Wöhler 用氰酸铵合成尿素,但它的真正发展是在 20 世纪,从以三酸(硫酸、盐酸和硝酸)和二碱(纯碱和烧碱)合成氨为代表的无机合成,到以染料、炸药、农药和医药为代表的有机合成,一直到高分子(塑料、合成橡胶和合成纤维)的合成,无一不对整个世界物质面貌的改变产生了不可估量的影响。化学为人类创造了更加美好的新生活,同时,这些发展也充分显示了作为此类合成工业基础的合成化学所达到的高度。仅以有机合成化学为例,合成化学家发展了数以千计的新合成反应,其中按早年习惯以人名命名的反应就有 500 余个。20 世纪 60~70 年代以后,有机合成化学家不再满足于化合物的一般合成,而是进一步致力于控制合成反应的选择性,包括分子中不同官能团上的化学选择性,不同部位上的区域选择性和更精细的三维空间中的立体选择性,后者在 20 世纪 80~90 年代则成为有机合成的热点和前沿。在发展反应的同时,20 世纪 60 年代末有机化学家又提出合成化学中的合成策略和合成设计的问题。反合成分析的概念逐渐成为有机合成,尤其是复杂天然产物分子合成时普遍接受的策略。自此,由于合成设计思想的提出,复杂天然产物分子的成功合成不仅仅是合成大师的艺术杰作,更是科学和艺术的结晶,是想像力和逻辑推理以及实验技术的综合产物。而且,有机合成在 20 世纪 70 年代的重大发展不仅使得一批简单的有机分子作为基本化工原料可以成千上万吨地大规模工业生产,而且使得一些精细复杂的药物分子也能够是在车间里合成。与此同时,实验室内的有机合成化学更是突飞猛进,发展到早年无法想像的地步,例如 1973 年美国 and 瑞士两个研究组合作完成了维生素 B₁₂ 的全合成;在 20 世纪 80 年代末 90 年代初,美国哈佛大学一个研究小组合成了一个剧毒的海洋毒素——海葵毒素,这个分子含有 127 个碳原子,64 个不对称中心和 7 个分子内双键;假如合成反应没有精确的选择性,就有可能生成 10²³ 个异构体,因此,这一高超得令人惊叹的有机合成被誉为化学合成中的攀登珠穆朗玛峰。在此期间,有机合成中类似的成功攀登还可以列举出数百个。因此在那段时间,有些刊物上就提出了只要有需要,有机合成就能够合成出所有天然存在的和结构上能够存在的有机

① 刊于《大学化学》2001 年第 16 卷第 3 期第 1 页。