

浙江大学出版社

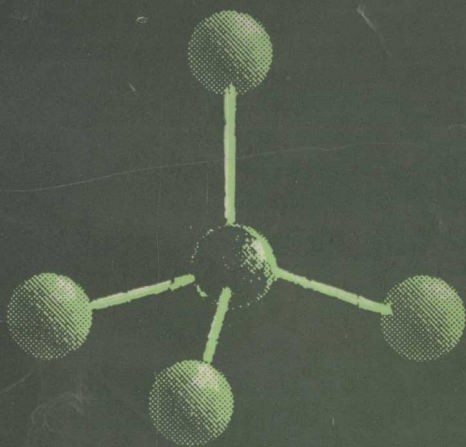
固体化学

——化合物篇

[美] A. K. Cheetham 编著

[英] Peter Day

王凯雄、臧荣春 冯茹尔译



固体化学

——化合物篇

〔美〕A. K. Cheetham 编著

〔英〕Peter Day

王凯雄 臧荣春 冯茹尔译

浙江大学出版社

编 著 者

[美] A. K. Cheetham

[英] Pater Day

译 者

王凯雄 臧荣春 冯茹尔 赵翰

责任编辑

邹小宁

固 体 化 学

——化合物篇

浙江大学出版社出版

（杭州大学路33号 邮政编码310027）

浙江大学图书馆藏

（杭州大学路33号）

（杭州大学路33号）

300×1100 32开 12.50印字 302千字

1995年10月第1版 1995年10月第1次印刷

印数 0001—1000

ISBN 7-308-01609-9/O·188

定价:12.00 元

薛武分重責榮耀，薛騰王由薛金。薛半薛武由章國策，薛武薛武由章
薛武薛武由章國策，薛武薛武由章國策，薛武薛武由章國策，薛武薛武由章國策
薛武薛武由章國策，薛武薛武由章國策，薛武薛武由章國策，薛武薛武由章國策
薛武薛武由章國策，薛武薛武由章國策，薛武薛武由章國策，薛武薛武由章國策

译者的话

薛騰王

自 1981 年 10 月 1 日

随着材料科学和高新技术的发展，“固体化学”这门综合性的新兴学科也不断以新的面目出现在我们面前。

由牛津大学 1992 年出版的“固体化学——化合物篇”是一本内容集中，特色鲜明的固体化学专著。该书并不拘泥于讨论深奥的理论，而把注意力集中在超导材料和沸石等各类具体的固体化合物上，通过大量的实际例子阐述固体结构与性质之间的关系，从而使读者加深对固体化学理论及其意义的认识和理解。该书由美国加利福尼亚大学的 A. K. Cheetham 和英国皇家研究院的 Peter Day 编辑，参加编写的专家有：牛津大学无机化学实验室的 P. A. Cox，英国皇家研究院的 P. Day，法国 Bordeaux 大学固体化学实验室的 J. Etourneau，美国休斯敦大学化学系的 A. J. Jacobson，美国 Biosym 技术公司的 J. M. Newsam，印度科学研究院固态和结构化学研究所的 C. N. R. Rao 和 K. J. Rao，德国 Max-Planck 固体研究所的 A. Simon，美国俄勒冈州大学化学系的 A. W. Sleight 等。

在 A. K. Cheetham 教授的热情帮助下，我们征得了牛津大学出版社的同意，特别是该出版社负责处理版权问题的 Catherine Johnson-Gilbert 女士给予了密切的合作，我们得以将这本反映最新固体化学研究成果的专著介绍给中国读者。希望本书能为增进广大读者对固体化学理论和实践的了解，为促进我国在这一领域的研究工作和有更多新材料问世起到有益的作用。

本书第一、七、八章由王凯雄译，第二、三章由戚荣春译，第五、六

章由冯茹尔译，第四章由赵翰华译。全书由王凯雄、戚荣春审校统稿。由于译者水平有限，加上本书在很短时间内译出，错误不当之处在所难免，恳请读者不吝批评指正。

新 书 告 白

王凯雄

于杭州, 1994 年 12 月

诚如作者所言“本书为国内”，即本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知，本书为国内读者所熟知。

• 1 •

前 言

全世界对新材料的不断探索促使固体化学成为化学诸领域中发展最为迅速的领域之一,人们对好的、能反映近期研究成果的固体化学教科书有着广泛的需要。本书与前一册(技术篇)一样,是针对准备将来在这一领域中工作的大学高年级学生和研究生编写的,为了使本书更具权威性,与前一册一样,我们邀请了多方面的专家共同参加编写,值得高兴和令人鼓舞的是我们的努力得到了被邀请参编的同行们的热情响应。本书首先论及的是固体中的键合,然后将篇幅集中在几类重要的无机材料上,这些内容包括超导材料和沸石催化剂在内的许多重要方面,但我们尚未能包罗本书题目所应该涉及的所有方面,我们希望对一些较重要的疏漏,如光电材料、磁材料和固体电解质等内容能在再版时补充进去。然而,我们希望读者将发现:本书是一本有用的书和有兴趣的书,而且是前一册书极好的姐妹篇。

A. K. Cheetham

P. Day

于牛津,1991年12月

第一章 固体的电子结构..... 1

1.1 概述..... 1

1.1.1 概述..... 1

1.1.1 能级和化学键..... 2

1.1.2 金属、绝缘体和半导体..... 4

1.2 简单非金属材料..... 6

1.2.1 电子结构的离子模型..... 6

1.2.2 共价固体..... 9

1.2.3 介于离子与共价之间的成键..... 11

1.3 金属..... 13

1.3.1 简单金属..... 13

1.3.2 过渡金属..... 16

1.3.3 高压下的固体..... 18

1.4 过渡金属化合物..... 19

1.4.1 金属化合物..... 20

1.4.2 电子排斥..... 22

1.4.3 配位场分裂和晶体变形引起的带隙..... 25

1.5 缺陷和杂质..... 27

1.5.1 掺杂半导体..... 27

1.5.2 离子固体中的缺陷..... 29

1.5.3 高度无序的固体..... 31

1.6 参考资料..... 32

第二章 链化合物及其一维物理性质 34

2.1 引言 34

2.2 链化合物的特性 35

2.3 链化合物的结构 39

2.3.1 $B=3$ 40

2.3.2 $B=2$ 41

2.3.3 $B=1$ 43

2.3.4 $B=0$ 46

2.4 链化合物的结构与性质的关系 53

2.5 链化合物的物理性质:实例 56

2.5.1 单价桥配体链化合物 56

2.5.2 直接金属—金属重叠的单价链化合物 58

2.5.3 混合价桥配体链化合物 60

2.5.4 直接金属—金属重叠的混合价链化合物 62

2.6 结论 64

2.7 参考资料 65

第三章 超导材料 66

3.1 引言 66

3.2 超导体的一般性质 67

3.2.1 临界温度 68

3.2.2 磁性质——Meissner 效应和临界场 68

3.2.2.1 第 I 类超导体 69

3.2.2.2 第 II 类超导体 70

3.2.3 持久和临界电流 72

3.2.4 超导转变热力学 72

3.2.5 比热 74

3.2.6 穿透深度 76

681	3.2.7	超导电性微观理论的定性描述	77
	3.2.7.1	BCS 理论的基本思想	77
681	3.2.7.2	超导体里的相干长度	83
681	3.2.7.3	用 Ginzburg-Landau 常数对超导体分类	84
681	3.2.7.4	超导体中的零电阻现象	84
681	3.2.8	超导电性和磁性	85
681	3.3	单质、合金和化合物中的超导电性	87
681	3.3.1	超导电性和周期表	87
681	3.3.2	二元和三元化合物中的超导电性	88
681	3.3.2.1	过渡金属的超导固溶体	91
681	3.3.2.2	超导金属间化合物	91
681	3.3.2.3	超导化学化合物	93
681	3.3.2.3.1	具有 NaCl 型结构的化合物	93
681	3.3.2.3.2	硫族化合物	95
681	3.3.2.3.3	硼化物	104
681	3.3.2.3.4	硅化物	106
681	3.3.3	超导转变温度与材料的结构及原子性质之间的关系	109
681	3.3.3.1	超导电性和晶体对称性	109
681	3.3.3.2	超导转变温度与材料的其它物理性质间的关系	109
681	3.3.3.3	超导电性和结构的不稳定性	111
681	3.3.3.4	超导电性和晶体次序	112
681	3.3.3.5	探寻具有高转变温度和临界场超导体的指南	112
681	3.3.3.5.1	传统超导体	113
681	3.3.3.5.2	高 T_c 超导体	114
681	3.3.4	超导材料的冶金学问题	115
	3.4	参考文献	116

3.5	参考资料	123
4	富金属化合物	125
4.1	概述	125
4.2	气相金属簇合物	126
4.3	碱金属的亚氧化物	127
4.4	分立的金属簇合物	135
4.5	聚集的簇合物	141
4.5.1	共面 M_n 簇合物	141
4.5.2	共棱 M_n 簇合物	146
4.5.3	共顶点 M_n 簇合物	153
4.6	变化	156
4.7	含有填隙原子的簇合物	165
4.7.1	过渡金属簇合物	165
4.7.2	第Ⅲ副族和稀土化合物	168
4.8	参考文献	178
5	多相催化概论	187
5.1	概述	187
5.2	金属催化剂	188
5.2.1	无载体	188
5.2.2	有载体	189
5.2.3	金属—载体的相互作用	190
5.2.4	多金属催化剂	192
5.3	氧化物催化剂	192
5.4	沸石	198
5.5	硫化物催化剂	201
5.6	参考文献	202

212			205
第六章	层状化合物的嵌入反应		205
6.1	概述		205
6.2	过渡金属的二硫属化合物		208
6.2.1	结构		208
6.2.2	碱金属嵌入		211
6.2.2.1	合成		211
6.2.2.2	相的关系		212
6.2.3	水合碱金属嵌入化合物		216
6.2.4	有机分子的嵌入		219
6.2.4.1	氨		221
6.2.4.2	吡啶		222
6.2.5	有机金属嵌入化合物		222
6.2.6	小结		223
6.3	三硫化磷金属化合物		224
6.3.1	结构		224
6.3.2	嵌入化学		226
6.3.2.1	氧化还原嵌入反应		227
6.3.2.2	MPX ₃ 化合物的离子交换嵌入		228
6.4	过渡金属的氧卤化物		230
6.4.1	结构		230
6.4.2	FeOCl 的氧化还原嵌入		230
6.4.2.1	无机阳离子		230
6.4.2.2	有机阳离子和有机金属阳离子		232
6.4.2.3	取代反应		234
6.5	层状过渡金属氧化物		236
6.5.1	高氧化态过渡金属氧化物		237
6.5.1.1	三氧化铝		237
6.5.1.2	五氧化二钒		240

6.5.1.3	钒磷酸盐	243
6.5.2	层状 AMO_2 氧化物	246
6.5.2.1	嵌入—脱嵌化学	248
6.5.2.2	锂的脱嵌	249
6.5.2.3	钠的脱嵌	249
6.5.2.4	离子交换习性	252
6.6	摘要和结论	253
6.7	参考文献	255
第七章	沸石	265
7.1	引言	265
7.2	结构	265
7.3	组成	281
7.4	地质存在情况	284
7.5	沸石的合成	285
7.5.1	铝硅酸盐凝胶	286
7.5.2	含有机添加剂的铝硅酸盐凝胶	288
7.5.3	合成后的修饰	291
7.5.4	其它相方面	291
7.5.5	结晶机理	293
7.6	沸石的表征	294
7.6.1	化学组成	294
7.6.2	微孔结构	295
7.6.3	晶体结构	297
7.6.4	局部位置的环境	300
7.7	沸石离子交换剂	301
7.8	沸石催化剂	303
7.9	沸石分离剂	309
7.10	展望	312

7.11	参考文献.....	313
第八章	铁态变体.....	322
8.1	引言	322
8.2	铁态变体的热力学分类	324
8.3	本征和非本征铁态变体	326
8.4	铁电体	327
8.5	初级铁态变体	331
8.6	次级铁态变体	333
8.7	非本征铁态变体	333
8.8	弛豫铁电体	334
8.9	复合铁态变体	334
8.10	玻璃陶瓷.....	336
8.11	参考文献.....	337

第一章 固体的电子结构

P. A. Cox

1.1 概述

现代无机化学是牢固地以由原子和分子的量子理论提出的电子结构的观念为基础的。大多数化学家采用的是非常近似的方法,因为虽然现在可以对小分子进行相当准确的量子力学计算,但由于表达的结果太复杂,要扩大到较大的分子实非易事。因而,不论是有机化学家,还是无机化学家都倾向于采用近似的分子轨道理论,通过设想一个分子的充填轨道和空轨道的简单模型来解释该分子的结构和性质。这种化学家对固体电子结构的处理方法与物理学家为物理系学生写的固体物理教科书中的方法大相径庭,那些教科书常侧重于自由电子在晶体中运动的特性,大多数化学家对此都有点格格不入,不仅因为处理方法太数学化,而且还因为缺少当代化学家们感兴趣的对复杂固体类型的描述。在本书中,我们将采用与分子化学同样的由原子轨道线性组合衍化而来的简单模型。

固体中电子能级最明显的特征是存在能带 (energy bands), 图 1.1 示意能带可被认为是分子中轨道的扩展。各自由原子的空间轨道在分子中组合, 形成成键轨道和反键轨道的组合。当分子中原子数增加时, 分子轨道在能量上便变得更为相互靠近, 直到在固体中合并成一个连续的能级区间。对于一个分子, 充填轨道和空轨道是我们感兴趣的, 同样, 对于一个固体, 是能带的性质——能量、原子特征和占据能带的电子数目——控制着化学成键和许多重要的性质。出于某些目的, 用得着更精细的由态密度函数 (density of states function) $n(E)$

表达的图。当分子的能级随着原子数增加而聚集时,在某些能量范围空间轨道较为密集,而在其它能量范围则较疏松。态密度为单位体积固体中在不同能量时电子具有的能级数的量度。下面绝大部分内容将不详细涉及态密度,但将涉及电子结构的较粗略的特征,如带宽和带间的能隙,在能隙处 $n(E)$ 为零。

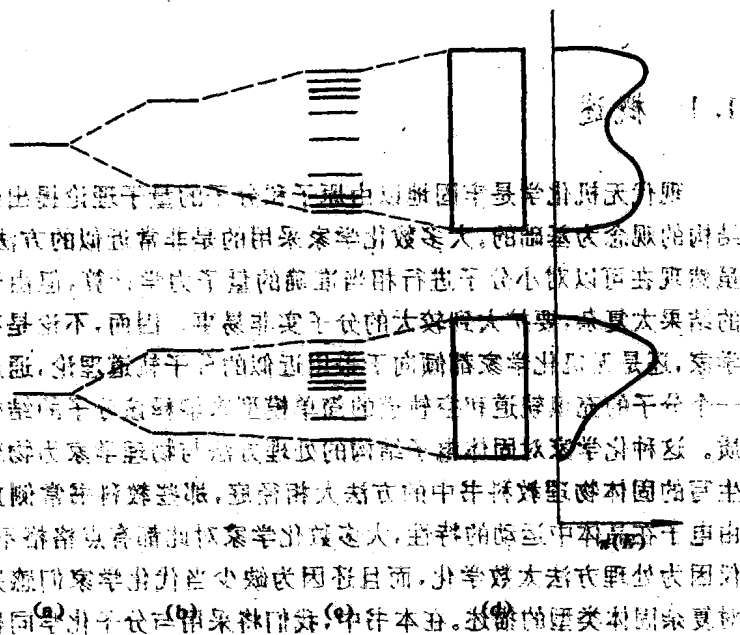


图 1.1 固体中电子能带的形成

(a) 一个原子的轨道, (b) 一个小分子的轨道, (c) 一个大分子的轨道, (d) 固体中的态密度

能级和化学键

用来组成能带的适当的原子轨道明显地与涉及的原子和原子间化学键的性质有关。但是,作为一般规律,一个能带的宽度依赖于组成能带的轨道的重叠程度。紧密地受束缚的核心轨道(或镧系元素的 f 轨道)具有很窄的能带,其宽度小于 0.1eV 。相反,金属中主价轨道

间重叠严重,具有较宽的能带,其宽度可大于10eV。从简单的化学观点出发,固体可以分为以下四类:

(1)分子固体(molecular solids)。如氮(N_2)和苯(C_6H_6)。在这类固体中,分子保留着与气相中相差无几的特性。微弱的范德瓦耳斯力将分子聚集在一起。这很难对电子结构产生影响。因此,能带与分子中的充填轨道和空轨道相吻合。虽然光谱测量确实表明由于分子间作用仍会存在某些影响,但一般来说是很小的。图12-10展示了分子固体的能带结构。(2)离子固体(ionic solids)。如氯化钠和氧化镁。在这类固体中,化学成键是由于电荷从一个原子转移到另一个原子,能带可很好地被认为是阳离子和阴离子的原子轨道形成能带。例如,在NaCl中,氯离子的 $3p$ 轨道形成顶部满带,而钠的 $3s$ 轨道形成底部空带。

(3)共价固体(covalent solids)。如金刚石。它不同于离子固体,它是通过相邻原子轨道间的重叠和电子共享而结合的。金刚石中的C-C键非常类似于饱和碳氢化合物中的C-C键。对电子结构最合适的看法是把能带看作是由成键轨道(形成满带)和反键轨道(形成空带)组成的。

(4)金属固体(metallic solids)。它的成键也是来自于轨道间的重叠,但在这种情形中所提供的是非定域电子云,而不像共价固体中的定域电子对键。在简单金属中,如钠,相邻原子的原子轨道间的重叠是非常强烈的,以致它的能带较不同原子轨道的原来的能量间隔要宽得多。在金属钠中, $3s$, $3p$, $3d$ 和甚至更高的轨道重叠成一个单一的宽带。原子轨道已失去了它们的个性,在很多情况下,可认为金属中的电子是自由地运动着的,而原子核对其的吸引力非常小。

这种分类方法当然过于简单,化学家感兴趣的大部分固体可能具有不止上述一组固体的特点。例如,离子固体可能包含络离子,而络离子本身是共价键合的,而且络离子保留了许多自己的电子结构,如在一个分子固体中那样。许多主要具有离子性质的过渡金属化合物也是金属固体,可以显示金属键合的特征。这些情况的一些例子在以后的章节中再加以讨论。首先最重要的是理解简单例子中支配电

子结构的原理,然后再扩展到复杂例子中去就会觉得相当容易。

1.1.2 金属、绝缘体和半导体

固体最基本的分类方法之一是把固体分成金属和非金属。在金属中,有部分充满的电子能带,而绝缘体或半导体在充满能级(称为价带(valence band))的顶部和空能级(称为导带(conduction band))的底部之间存在能隙,如图 1.2 所示。在绝对零度时,根据不相容原理,电子将占据最低的可利用的能态。在金属中,在充满能级顶部与空能级底部之间有一个明显的边界,这个边界处的能级称为费米能级(Fermi level)。在较高温度时,部分电子将被热激发,由于电子的不可区分性,在此用于分子能级的玻尔兹曼分布理论将不适用,电子的热分布可由 Fermi-Dirac 函数(Fermi-Dirac function)加以描述:

式中 $f(E)$ 为 $\frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]}$ 其中 E 为能级, E_F 为费米能级, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。

图 1.2 展示了不同材料的能带结构。图中显示了价带(valence band)和导带(conduction band)的分布。在金属中,价带和导带是重叠的,费米能级 E_F 位于重叠区域。在绝缘体和半导体中,价带和导带之间存在一个能隙,费米能级 E_F 位于能隙中。图中还标注了“价带”、“导带”、“费米能级”和“能隙”等术语。

图 1.2 能带结构的示意图。图中展示了不同材料的能带结构,包括金属、绝缘体、本征半导体、n-型半导体和 p-型半导体。

(a)金属, (b)宽能隙的绝缘体, (c)本征半导体, (d)n-型半导体, (e)p-型半导体。

当能量 E 远低于费米能量 E_F 时, $f(E)$ 值接近于 1, 表示可利用的能级接近完全被占据。相反, 当能量 E 远高于 E_F 时, $f(E)$ 值则非常小,