

在有机与无机之间架起桥梁

To Strengthen the Tie between Organic and Inorganic Matters

方 奇

(山东大学晶体材料研究所, 副教授 济南 250100)

一、问题的提出

晶体按其组成粒子之间相互作用的键型可分为共价晶体、离子晶体、金属晶体以及分子晶体四类。大多数获得广泛应用的晶体材料属于前三类, 本文中无机晶体即指这三类。分子晶体包括有机分子晶体和无机分子晶体, 本文中分子晶体一词多指有机分子晶体。有机化合物的分子晶体由于其物理坚固性和化学稳定性远不如无机晶体, 且又没有表现出特殊的电磁声光性质, 故长期以来在材料界默默无闻。

近 20 年来, 伴随着化学学科本身的发展和高科技产业的推动, 越来越多的、令人耳目一新的化学品类问世。分子晶体开始引人注目地跻身于材料科学, 特别是高科技光电功能材料的舞台。

在导电材料方面, 1973 年合成了具有金属导电性的电荷转移复合物 TTF-TCNQ; 1991 年有机超导体 $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 的超导转变温度 T_c 达到 12.5 K; 1993 布基球化合物 $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ 的 T_c 已超过 30 K。分子晶体型合成金属已成为历史久远的导电材料领域中一片新的绿地。

由于 1960 年第一台激光器和 1961 年倍频效应的发现而应运而生的非线性光学(NLO)材料相对来说比较年轻, 并且有机与无机 NLO 晶体材料几乎平行地发展起来。NLO 晶体展示出许多前所未有的非线性光学现象, 导致一些新的光电相互作用的微观物理模型的建立, 并在频率转换、光信息处理等方面获得了广泛的应用。本文拟从分子晶体型 NLO 材料入手讨论材料科学中的若干化学问题。

有机分子近乎无限的组成方式决定了其晶体具有无机晶体无法比拟的丰富的结构内涵。在紫外可见光区, 无机 NLO 晶体基本上是氧化物阴离子多面体型的, 而基于全新化合物分子的新型有机 NLO 晶体则不胜枚举。除了较典型的基于苯环的、 π

电子高度离域化的、有给体—受体取代基的强极性芳香化合物外, 还有弱极性杂环化合物和偶极矩为零的八极矩型化合物, 并出现了有机盐型、金属—有机配合物型等 NLO 晶体材料。有机 NLO 材料的主要优点, 一是非线性效应源于非局域的、易极化且弛豫时间较短的 π 电子体系, 因而可具有比无机 NLO 晶体大 1~3 个数量级的非线性系数; 二是有机 NLO 领域继续发挥分子工程的优势, 层出不穷地推出新的有 NLO 效应的化合物及晶体。

虽然非线性系数高于典型无机 NLO 晶体 2~3 个数量级的有机 NLO 晶体屡见不鲜, 但在实用所要求的非线性系数、位相匹配、光学透明性、抗光伤性能、物理—化学稳定性等各项指标的综合全优方面, 有机晶体目前还不能与诸如 KTiOPO_4 这样的无机晶体相媲美, 有机 NLO 晶体的主要缺点是其分子间相互作用弱所导致的物理—化学稳定性差。这一缺点成为有机 NLO 晶体走向应用的主要障碍, 以至于有人断言有机 NLO 材料走进了低谷。

有机 NLO 材料的这种危机促使我们思考近代化学有史以来就有的有机与无机的概念, 二者在结构上的区别和联系是什么? 脲素于 1829 年首次合成的意义也许比 150 年后脲素晶体获得 NLO 应用的意义更为深远, 因为脲素的合成标志着人类第一次跨越了有机物与无机物之间所谓不可逾越的鸿沟。它还给我们以启示, 在探索新材料时, 有必要将有机物与无机物的优点结合起来, 在有机和无机之间再一次架起桥梁。

二、分子的有机性

日常生活中, 人们并不难区分有机物与无机物, 然而在现代化学和材料科学所不断合成和制备出来的、在结构和性质上介于无机物和有机物之间的化合物面前, 有时连专家也感到难以对之进行归类。例如导电配合物, 有人称之为有机导体, 也有人称之为无机分子导体; 聚乙炔 $(\text{CH})_n$ 属于有机高聚

物,而导电高聚物(SN)_n的归类则有许多争论。这种命名的争论或模棱两可反映了传统的有机与无机之间的界限正在不断地被突破,有机物和无机物也就成为越来越难以确切定义的概念。

有机分子的经典定义是碳化合物的分子,尽管这一定义需要排除CO₂等若干碳化合物,也把硼氢化合物等许多不含碳的分子排除在有机分子之外,但这一定义还是概括了迄今为止的大部分有机化合物分子。

C元素不愧为有机化合物之母,它的多种杂化形态的四个价电子使其具有很强的、多样化的成键能力和饱和性不等的成键度,并且它与H、N、O、Cl、S、Si等元素之间以及自身之间的共价键强度适中,既保证一定的稳定性又存在化学键改组的潜力,而不象充分稳定的硼酸盐、硅酸盐中的B—O、Si—O键那样强,以至于影响其反应能力。

我们可以将分子的结构复杂性、反应中的可剪裁性称为有机性或有机品格,并有理由把那些相当稳定而又可发生丰富多样的分子改组反应生成稳定的衍生物分子的、不含C的分子也被认为是具有一定有机性的分子,或干脆称之为有机分子。假如地球的大气圈不是充满氧气和水蒸气,C的左邻B也完全可以衍生出一族庞大的稳定的有机化合物。1940年合成的具有芳香性的硼氮苯B₃N₃H₆及其一系列衍生物可谓有机性无机物。硼氮苯中B—H键强度不够,易受空气中氧的攻击(B—O键能远大于B—H键能)。为此,可将B上的H换为F,一方面加强了分子的稳定性,另一方面引入了很强的分子间氢键相互作用,预期其物理—化学稳定性将大大强于一般有机晶体。氟化硼氮苯分子与无机倍频晶体β-Ba₂B₂O₄中硼氧环(B₃O₃)³⁻颇为相似,同时由于B—N键极性所导致的分子八极矩的存在,非线性光学响应所必要的分子极性是存在的。因此,有希望发展成为一类全新的分子晶体型NLO材料。除C、B以外,S是又一个成键能力很强的元素,富含硫的四硫富瓦烯型有机化合物在合成金属领域中扮演着重要角色。

虽然我们引入分子的有机性或有机品格时没有给出一个定量的尺度,但在比较中,很容易指出某一分子的有机品格是否较另一分子更显著。适中的共价键强度因而具有较强的生成稳定的衍生物分子的能力是分子有机性的一个标志(能量标志)。例如C=S键在空气中足够稳定但比C=O键弱,因而CS₂较CO₂活泼得多(反应:CS₂+O₂→CO₂+2S的自由能变化ΔG=-4.6×10²千焦耳),并且有广泛的化学行为。而CO₂为一般有机物氧化反应链的最终产物,呈反应惰性,所以CS₂为有机分子,CO₂为无机分子。

分子中成键不饱和性也意味着较大的反应潜

力。分子的键合程度往往反映在其几何构型上,因此分子中成键不饱和性可作为其有机性的另一个标志(几何标志)。从此观点看,不饱和烃较饱和烃有机性强,配位数较小的配合物分子较配位数较大的配合物分子有机特征显著。再例如,CO的有机品格较CO₂显著,从CO可以繁衍出一个庞大的金属有机配合物家族。

碳化合物分子比周期表中所有其它元素的化合物分子的总和还多得多,C还是组成生物分子的主要元素。这一事实是说明宇宙范围的自然界偏爱碳,还是仅仅反映了化学现阶段的发展水平和我们这个地球上生物演化的特点?让我们把目光移到C元素下方的另外两个Ⅳ族元素硅和锗。单晶硅和锗曾是半导体材料中的支柱,但Ⅲ—V族化合物GaAs等很快成了半导体材料中的后起之秀。不难看出,硼氮苯B₃N₃H₆与苯互为等电子体,它正是一个Ⅲ—V族化合物。7个音符可组成无限多的美妙音乐,化学家的音符可有100个以上,多少新化合物和全新材料的乐章等待我们去创作。无氧无水合成作业线的发展,曾促进了许多硼氢化合物的合成。随着化学合成手段的发展,C以外其它单一元素或多种元素为结构骨干的、有机性不同的分子正在和必将不断问世。近年来兴起的所谓分子电子器件就是分子尺度的光电子器件。用它组装的计算机将是人类大脑的理想模拟。未来作为分子电子器件的分子一定具有组成和结构的多样性。因此可以说,分子中组成和结构的多样性或其信息量可作为其有机性的第三个标志(熵标志)。

三、分子晶体的无机性

组成晶体的粒子之间的相互作用可以分为两级,即原子或离子间的包括共价键、离子键、金属键的一级相互作用(化学键能的数量级为10²~10³千焦耳/摩尔)和分子之间的二级相互作用(氢键和分子间范德华作用的数量级为10¹千焦耳/摩尔)。典型的无机晶体的特点是在以其原子或离子为格点的三维或二维的晶格网上仅存在一级相互作用。分子晶体的特点是同时存在分子内的一级相互作用和分子之间的二级相互作用。

一般分子晶体中的二级相互作用太弱了,由此导致其脆弱的物理—化学性质。后者又导致了前述有机NLO晶体材料的危机。因此,加强分子间的相互作用以克服自身物理—化学性能的脆弱是分子晶体型功能材料的发展方向。大部分有机NLO晶体都有不同程度的氢键,氢键在晶体中的三维分布有助于克服有机晶体的易解理性。

与上一节所讨论的分子有机性相对应,有理由将分子间相互作用很强的有机晶体称为是具有一

声学研究的进展

Progress in Acoustics Research

马大猷

(中国科学院声学研究所, 中国科学院院士

北京 100080)

—

在近代科学中,声学是最早发展的学科。早在16世纪,伽里略(Galileo,以研究单摆振动著名的科学家)就曾对弦的振动、弦长与所发声音的音调的关系,音调与频率的关系和共振做了详尽的观察和推论。他还观察了用手摩擦酒盅边缘使之发声时,音调和水纹的关系和铲除铜板上的铜锈时所发出的尖叫音调与铲掉的铜锈所形成条纹距离的关系。根据他的讨论,可知他完全了解弦的振动频率依赖弦长、张力和密度的关系。他还曾企图用单摆的振动解释相差五度(频率2:3)的声音听起来和谐的原因。所有这些都是没有任何实验仪器的条件下进行的。这种使用简单仪器设备,甚至毫无仪器设备,取得重要研究结果,一直是声学研究工作特点。伽里略的研究结果于1638年在他的《关于两门新科学的对话》一书中发表,从此声学引起学术界的广泛注意。牛顿(Newton)于1687年在他的《数学原理》中发表了他以极巧妙的方法求得的恒温声速(当时还没有必需的数学工具)。1713年,泰勒(Taylor,以泰勒级数闻名的科学家)给出振动单弦的严格解。1759年欧勒(Euler)建立了声波传播的

定无机性的晶体。

事实上,强于范德华力的分子间二级相互作用并不限于氢键。 $S \cdots S$ 的范德华半径和为3.7埃,近十年来所发展起来的富含硫的有机导体和超导体中分子间 $S \cdots S$ 距离可短至3.3埃,其键的强度可以达到较弱的配位键的程度,且密布在二维甚至三维分子晶格中,并导致前线分子轨道充分重叠而形成导电能带,氢键的本质是静电相互作用,而 $S \cdots S$ 键的本质是 π 电子在分子间离域而能量降低的量子力学效应。富含硫的有机导体是非常典型的具有多方面无机品格(例如导电性、高熔点、有机溶剂难溶性)的有机晶体。近20年来在高科技光电

基础,从此经典声学走上了严谨的科学道路。声音的感知(听觉理论)则是19世纪最伟大的物理学家亥姆霍兹(Helmholtz)建立的。他在1865年《音的感知》一书中发表的用以他命名的共振腔做的听觉实验和由此推论的听觉物理过程和生理过程,完全被100年后的解剖、测试实验所证实。在从16世纪末起长达300年中,几乎所有伟大的哲学家、数学家和物理学家都曾在声学研究中做出重要贡献,也进行过热烈的争辩,形成百家争鸣的局面。19世纪末,瑞利(Rayleigh)以他的著作《声学理论》做了总结。时至今日,这部书仍是声学研究工作的重要参考书。从20世纪开始,虽然振动和声波基本理论(称为物理声学)的研究继续发展,但声学的主要发展则是不断和有关学科或技术结合,形成大量的边缘学科。按“物理、天文分类法”,声学有15个分支学科,涉及人类活动的各个方面。图1是1972年著名声学家林赛(Lindsay)绘制的,不甚完全,但揭示了一个现代声学的概念。这些分支继续发展,并且不断增加新的内容或新的分支。在本世纪下半叶中,有的分支或其一部分已成为工程技术,直接为生产服务。大部分分支则向纵深发展,进行基础性研究,并提出不少共同性的振动理论和线性、非线性声波理论问题,丰富了基础物理声学(包括固体

功能材料领域大放异彩的分子晶体大都具有分子间较强二级相互作用的结构特征。

现代化学和材料科学早已形成了各种有机—无机矿物盐、金属—有机配合物、元素有机化合物、电荷转移型有机自由基盐、电荷转移复合物等无机与有机相互渗透的研究分支。今后也必将有更多的本征性的有机与无机相结合的产物(例如有机性无机分子和无机性有机晶体)问世。这使我们有可能通过增加无机分子的有机性(即可塑性)和有机晶体的无机性(即分子间的强相互作用性)架起有机与无机彼此沟通的桥梁。(责任编辑 孙立明)