

盐湖丰产元素与 Zintl 化合物(续完)

贾永忠¹, 景燕¹, 马军¹, 岳都元¹, Claude Belin², Monique Tillard²

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques, UMR CNRS 5072, 34095 Montpellier, France)

摘要: Zintl 化合物是以 Edward Zintl 命名的化合物, 是一类由电正性的碱金属或碱土金属与电负性的 13 族或 14 族元素形成的特殊金属间化合物。其价键模式可以是离子键、金属键和共价键共存, 其中的准金属可以共价键的形式形成各种形式的离子簇, 因而其结构复杂多样。这类化合物的部分阴离子簇不仅具有稳定的笼状、层状和链状结构, 并且具有特殊的光、电、磁等性能, 使得在半导体、催化、电极材料等方面都有应用的前景和发展潜力。介绍了几个特殊 Zintl 化合物体系, 盐湖丰产元素在 Zintl 化合物中的作用, 指出了含有盐湖丰产元素的 Zintl 化合物的应用前景和方向。

关键词: 盐湖; 丰产元素; Zintl 化合物

中图分类号: P595

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)02-0063-10

90% 的成分为 SmCoGa_5 , 少量为 SmCoGa_4 和一些成分不明的单斜晶体。 SmCoGa_5 粉末 X-射线衍射比较清晰, 其结构可用 Rietveld 来精修, 它和 PuCoGa_5 具有相同的空间群。

单晶 X-射线衍射分析首先是在显微镜下从样品中挑选单晶, 放入毛细玻璃管中, 然后置入 CCD 四元 X 衍射仪上进行测定。单晶结构用 SHELXS 97 和 SHELXL 97 程序分析, 并用 LHPM-Rietica 进行单晶结构修正。单晶 $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$ 和 SmCoGa_4 的晶体学数据列于表 1。表 2~7 给出了 SmCoGa_5 、 $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$ 和 SmCoGa_4 的部分原子结构参数。

计算方法是根据密度泛函理论, 利用能量梯度修正 (GGA-PW91), 通过总体能量平面波赝势技术 (USPPs), 以平面波为基集 (CASTEP 程序), 计算晶体结构和电子结构, 获得总体能量、键结构、态密度以及 Mulliken 布居值。

基于密度泛函理论的“总体能量—平面波赝势”方法是依据 Hohenberg-Kohn 定理, 将晶体看作一个大的周期系统来计算总体能量, 并提出系统所有的基态性质均可以用电荷密度的

函数来表示, 考虑无相互作用粒子系统的动能、经典静电能、交换-关联能、外场作用下的势能。其中的交换-关联能用梯度修正的局域密度近似 (LDA, GGA) 来描述, 其计算在最小化的快速傅立叶变换 (FFT, Fast-Fourier-Transform) 网格上进行, 并采用对正则条件下进行弛豫的超软赝势来作为平面波基集密度混合方案来处理电子弛豫。计算用 DMOL、ADF-BAND、CASTEP 等程序进行。

3.3.2 Sm-Co-Ga 体系中特殊 Zintl 化合物的结构特征

SmCoGa_5 、 $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$ 和 SmCoGa_4 结构对比分析。尽管存在杂质相 SmCoGa_4 (单斜晶系 $a = 7.822 \text{ \AA}$, $b = 7.051 \text{ \AA}$, $c = 6.169 \text{ \AA}$, $\beta = 99.08^\circ$), 通过对 X-射线粉末衍射 (图 191) 分析和 Rietveld 精修 ($R_p = 1.36\%$, $R_{wp} = 2.03\%$, $R_{\text{Bragg}} = 4.64\%$, $\text{GOF} = 3.35$), 成功获得了 SmCoGa_5 的晶体结构参数 (HoCoGa_5 型, 四方晶系, 空间群 $P4/mmm$, 晶胞参数 $a = 4.2419(3) \text{ \AA}$, $c = 6.8559(5) \text{ \AA}$), 与 RCoGa_5 ($R = \text{Y, Gd-Tm, Lu, Pu}$) 的结构一致。Gal z 坐标为 0.303 与同构体 PuCoGa_5 (晶胞参数 $a =$

收稿日期: 2009-08-26

作者简介: 贾永忠 (1968-) 男, 研究员, 主要从事无机功能材料研究。

4. 232 Å $\rho = 6.786 \text{ \AA}$) 的坐标 0.312 一致。

在这个结构中(图 19 II 表 12 表 13) ,Ga1 原子处于侧部立方体顶部 ,(001) 面由 Ga2 原子占据 ,平行的(110) 面由 Co 原子占据。通过键长短的 Co1-Ga1 (2.514 2 Å) 键和键长相对较长的 Ga1-Ga2 (2.969 Å) 键构成三维网状结构。Sm 原子与 Ga1 八配位(2.969 Å) 和 Ga2

原子四配位(2.999 Å) ,置于由 Ga 原子形成的八面体的中心位置。与同构体 CeCoIn₅ 相同 ,是由三维结构的立方体 CeIn₃ (AuCu₃ 型) 为基构成的八面体结构。CeIn₃ 形成的二维网状平面与 *ab* 面平行 ,CoIn₂ 形成平行六面体的各边 ,与 CeIn₃ 形成的平面结合构成八面体。

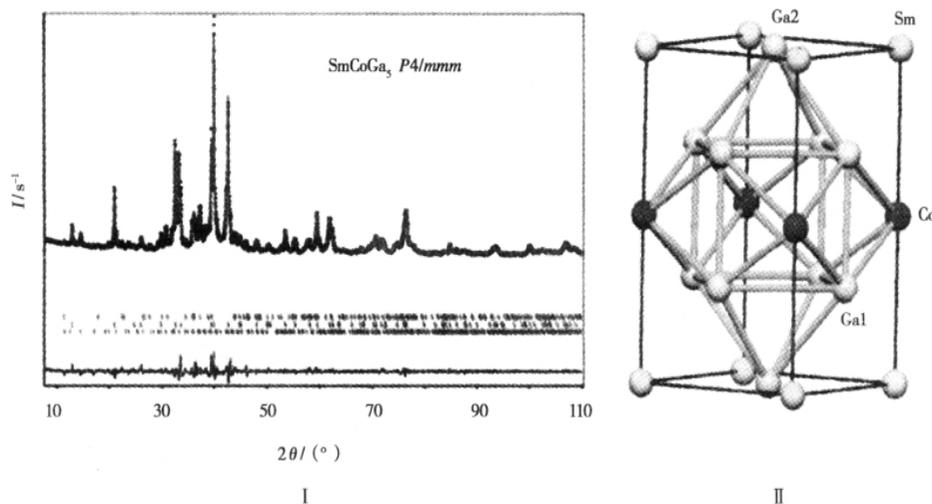


图 19 电弧熔融 SmGa₃/CoGa₃ 混合物合成含量为 90% 的 SmCoGa₅ 合金 (I) 为不同条件下 SmCoGa₅ 化合物的 X - 射线粉末衍射图 实验测定(点线) ,计算(实线) ,不同温度(下) (CuK $\alpha_{1,2}$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, 1.5443 \AA) ; (II) 为 SmCoGa₅ 的晶胞结构($a = 4.2419 \text{ \AA}$, $c = 6.8559 \text{ \AA}$,四方空间群 $P4/mmm$) ,Ga-Ga 键长达到 3 Å

Fig. 19 (I) Observed (data points) , calculated (solid line) , and difference (bottom) room-temperature X-ray diffraction powder patterns (Cu K $\alpha_{1,2}$, $\lambda = 1.5405$ and 1.5443 \AA) for an alloy prepared by arc-melting of a SmGa₃/CoGa₃ mixture , resulting preponderantly (90%) in SmCoGa₅; (II) Representation of the SmCoGa₅ unit cell ($a = 4.2419 \text{ \AA}$ and $c = 6.8559 \text{ \AA}$, tetragonal space group $P4/mmm$) . Ga-Ga contacts have been drawn up to 3 Å.

i. Sm₄Co₃Ga₁₆ 的晶体结构

通过单晶 X - 射线衍射分析(图 20) , Sm₄Co₃Ga₁₆ 为四面体结构(图 21 I) ,空间群 $P4/mmm$,晶胞参数 $a = 6.0620(5) \text{ \AA}$, $c = 11.1495(9) \text{ \AA}$ (表 14 ,表 15) ,($R1(wR2) = 2.62(6.26) \%$, $GOF = 1.33$) 。 SmCoGa₅、Sm₄Co₃Ga₁₆ 和 Sm₂CoGa₈ 有一定得相关性(图 21 II) 。对 R₂CoGa₈ (R = Sm ,Gd ,Tb ,Dy ,Ho ,

Er ,Tm ,Lu ,Y) 的研究在早期都曾有过报道。Ho₂CoGa₈ 由单晶 X - 射线衍射通过 Weissenberg 技术收集 122 个衍射点测定了其结构 ,空间群 $P4/mmm$,晶胞参数 $a = 4.217 \text{ \AA}$ 、 $c = 10.97 \text{ \AA}$, $R(F) = 0.139$ 。 Sm₂CoGa₈ (晶胞参数 $a = 4.264 \text{ \AA}$, $c = 11.14 \text{ \AA}$) 属于 Ho₂CoGa₈ 型结构。

表 12 四方化合物 SmCoGa₅ ($P4/mmm$) 的原子位置和各相同性的位移参数

Table 12 Atomic positional and isotropic displacement parameters in the tetragonal ($P4/mmm$) compound SmCoGa₅

原子	威科夫面	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Uiso(Å ²)
Sm	1a	0	0	0	0.027(1)
Co1	1b	0	0	1/2	0.024(2)
Ga1	4i	1/2	1/2	0.3030(2)	0.044(6)
Ga2	1c	1/2	1/2	0	0.072(2)

表 13 SmCoGa₅ 中特定原子之间的距离以及原子之间的配位方式
 Table 13 Selected interatomic distances (Å) and atom coordinations in SmCoGa₅

原子	配位多面体	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Uiso (Å ²)
Co1	8 × Ga1	2.514 2(9)	Ga1	2 × Co1	2.514 2(9)
Sm	8 × Ga1	2.969(1)	Ga1	2 × Sm	2.969(1)
Sm	4 × Ca2	2.999 5(1)	Ga2	4 × Sm	2.999 5(1)
Ga1	Ga1	2.701(2)	Ga1	2 × Ga2	2.69(1)
Ga1	4 × Ga1	2.999 5(1)			

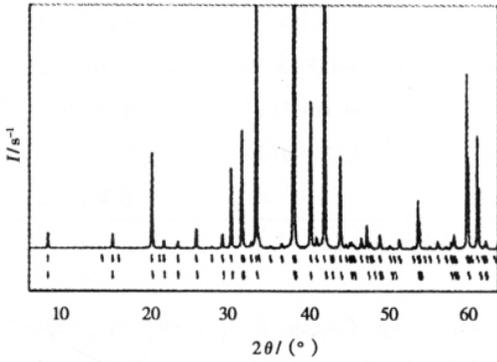


图 20 Sm₄Co₃Ga₁₆ 化合物的模拟 X - 射线衍射图谱。四方晶胞单数: Sm₄Co₃Ga₁₆(上) *a* = 6.062 Å , *c* = 11.149 Å; Sm₂CoGa₈(下) *a* = 4.264 Å *c* = 11.14 Å
 Fig.20 Representation of the simulated X-ray powder pattern calculated for Sm₄Co₃Ga₁₆ (Cu Åal 2) . The lines are indexed in the tetragonal *P4/mmm* unit cells *a* = 6.062 Å and *c* = 11.149 Å for Sm₄Co₃Ga₁₆ (upper ticks) and *a* = 4.264 Å and *c* = 11.14 Å for Sm₂CoGa₈ (lower ticks) .

SmCoGa₅ 的结构可以通过 *z* 值 (0.2 ~ 0.8) 来验证, 其结构同属于 RMI_n 和 R₂MI_n 系列 (R = 稀土元素) , 是由 AuCu₃- 和 PtHg₂- 型连续堆积而成。图 21 II 显示, 由于 Co 原子插入 [SmGa₃] 层, 而使得 R₂CoGa₈ 和 Sm₄Co₃Ga₁₆ 结构不同。Sm₂CoGa₈ (*a* = 4.264 Å 和 *c* = 11.14 Å) 由于在 *ab* 面 Ga 原子构成的两个四边形中插入了 Co 原子(图 21 II 中, 上图) , 而形成了另外一个晶胞(晶胞参数 *d* = 6.062 Å *ρ* = 11.149 Å) 。 Co-Ga 键(2.412 Å) 使得 Ga3-Ga3 键距离由 3.015 Å 缩短为 2.651 Å 。相比 SmCoGa₅ 含 Sm 原子的面, 其中的 Ga2 原子如同 Sm₄Co₃Ga₁₆ 的 Ga2a 和 Ga2b 原子(图 21 I) , SmCoGa₅ 中独特的 Ga1-Ga2 长键 2.969 Å 被拉伸为 3.017 Å (Ga1-Ga2a) 和 2.828 Å (Ga1-Ga2b) 。

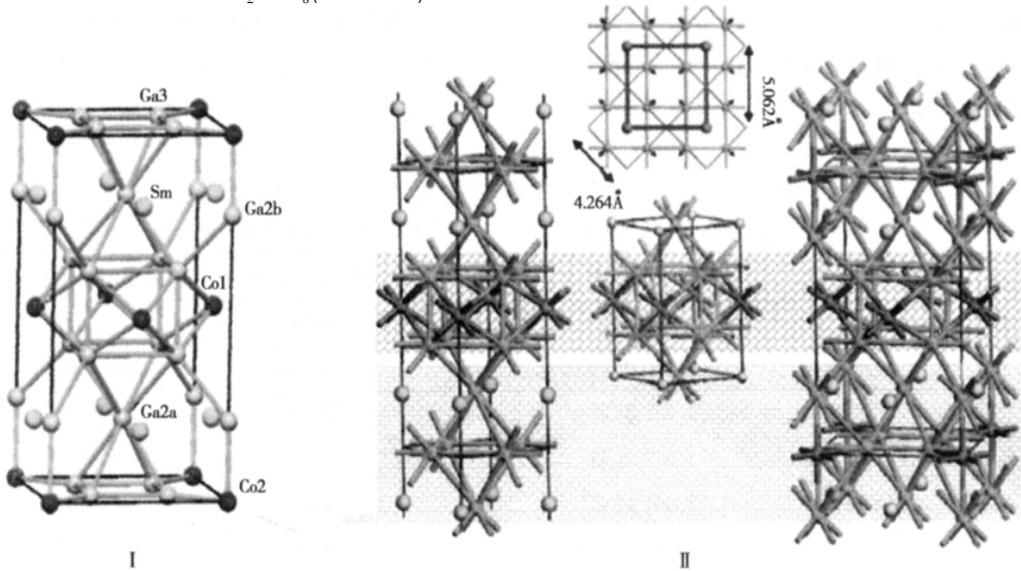


图 21 (I) 化合物 Sm₄Co₃Ga₁₆ 的晶胞结构(*a* = 6.062 Å *ρ* = 11.149 Å 四方晶系 *P4/mmm*) ; (II) 四方晶系结构化合物 Sm₂CoGa₈(左) , SmCoGa₅(中, 下) , Sm₄Co₃Ga₁₆(右) 。化合物 Sm₄Co₃Ga₁₆ (*a* = 6.062 Å *ρ* = 11.149 Å) 和 Sm₂CoGa₈ (*a* = 4.264 Å *ρ* = 11.14 Å) 的区别是由类似于 AuCu₃ 的结构层多了一个 Co 原子。由于在由 Ga 组成正方形之间填充了一个 Co 原子, 一个超级结构也就构成(中, 上) , Ga-Ga 之间的距离为 3.015 到 2.651 Å
 Fig.21 (I) Representation of the Sm₄Co₃Ga₁₆ unit cell (*a* = 6.062 0 Å and *c* = 11.149 5 Å , tetragonal space group *P4/mmm*) . Note that atoms have been labeled for comparison with SmCoGa₅; (II) Representation of the tetragonal *P4/mmm* structures of Sm₂CoGa₈(left) , SmCoGa₅(middle , bottom) , and Sm₄Co₃Ga₁₆(right) . The difference between Sm₄Co₃Ga₁₆ (*a* = 6.062 Å and *c* = 11.149 Å) and Sm₂CoGa₈ (*a* = 4.264 Å and *c* = 11.14 Å) arises from the presence of one additional Co atom in the square base of the AuCu₃-type layer. A superstructure is then built (middle , top) by filling one Co atom over two squares of Ga , which induces the shortening of the Ga-Ga distance from 3.015 to 2.651 Å .

表 14 四方化合物 $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$ ($P4/mmm$) 的原子配位以及等效位移参数Table 14 Atomic coordinates and equivalent displacement parameters in the tetragonal ($P4/mmm$) compound $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$

原子	威科夫面	x	y	z	$U_{eq}(\text{Å}^2)^a$
Sm	4i	0	1/2	0.194 58(4)	0.007 9(2)
Co1	2e	0	1/2	1/2	0.007 5(3)
Co2	1a	0	0	0	0.010 9(5)
Ga1	8r	0.249 72(8)	0.249 72(8)	0.385 53(7)	0.011 2(2)
Ga2a	2h	1/2	1/2	0.195 3(1)	0.011 3(3)
Ga2b	2g	0	0	0.219 9(2)	0.010 9(3)
Ga3	4j	0.281 3(1)	0.281 3(1)	0	0.0105(2)

^a U_{eq} 为等效温度因子, 定义为其大小为痕量原子位移正交张量的三分之一。

原子间距的分析可以给出化合物价键性质和原子位置的信息。在 Sm-Co-Ga 体系三元化合物中 Sm 被 12 个 Ga 原子包围, SmCoGa_5 中 8 个 Ga 原子键长为 2.969 Å, 另外 4 个键长为 2.999 Å; Sm_2CoGa_8 中 8 个 Ga 原子键长为 3.007 Å, 另外 4 个键长为 3.020 Å; $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$ 中 4 个 Ga 原子键长为 3.021 Å, 2 个键长为 3.031 Å, 2 个键长为 3.044 Å, 还有 4 个键长为 3.061 Å。

键长最短的是八配位的 Co 原子 SmCoGa_5 中 Co-Ga 键为 2.514 Å; Sm_2CoGa_8 中为

2.510 Å; $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$ 中为 2.495 Å, 后者中还有 2 个 Co 原子 (Co_2) 与 6 和 Ga 原子配位, 4 个 Ga3 在 2.412 Å 处, 2 个 Ga2b 在 2.451 Å 处。沿着 (001) 方向的 Ga 原子, 在 SmCoGa_5 中 Ga1-Ga1 键为 2.701 Å; Sm_2CoGa_8 中为 2.649 Å; $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$ 中为 2.553 Å。

对一些强度较小的衍射峰, 由于 $h+k$ 为奇数, 它的模拟粉末衍射图表示在图 5 中, 其结果可以归属为 Sm_2CoGa_8 (两个晶胞, $P4/mmm$ 晶胞参数 ($a=4.264$ Å, $c=11.14$ Å; $a=6.062$ Å, $c=11.149$ Å))

表 15 化合物 $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$ 中原子间距离 (Å) 和原子配位方式Table 15 Interatomic distances (Å) and atom coordinations in $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$

原子	配位方式	原子间距离	原子	配位方式	原子间距离
Co1	8 × Ga1	2.494 5(4)	Co2	4 × Ga3	2.412(1)
Sm	4 × Ga1	3.020 9(6)	Co2	2 × Ga2b	2.451(2)
Sm	2 × Ga2a	3.031 0(3)	Ga1	2 × Co1	2.494 5(4)
Sm	2 × Ga2b	3.044 1(3)	Ga1	Ga1	2.553(2)
Sm	4 × Ga3	3.061 4(4)	Ga1	Ga2b	2.828(1)
Ga2a	4 × Ga3	2.874(1)	Ga1	2 × Sm	3.020 9(6)
Ga2a	4 × Sm	3.031(5)	Ga3	Co2	2.412(1)
Ga2b	CO_2	2.452(2)	Ga3	2 × Ga3	2.651(2)
Ga2b	4 × Ga1	2.828(1)	Ga3	2 × Ga2a	2.874(1)
Ga2b	4 × Sm	3.044 1(3)	Ga3	4 × Sm	3.061 4(4)

ii. SmCoGa_4 的晶体结构
 SmCoGa_4 属于正交晶系, 空间群 $Cmcm$ 晶

胞参数 $a=4.124 6(6)$ Å, $b=15.608(2)$ Å, $c=6.455 6(9)$ Å (表 16, 表 17)。X-射线单晶

精修参数为 $R1(wR2) = 2.69(5.62)\%$, $GOF = 1.20$ 。SmCoGa₄ 属于 YNiAl₄ 型 SmNiGa₄ 和 YbNiGa₄ 的同构体。

图 22 显示由 Ga2 和 Ga3 构成的近似二维正方形网状, 斜向的 Ga2-Ga2 二维正方形网状, 以及 Co 原子填充的成船型环状的二维 Ga1 环共同构成 SmCoGa₄ 的三维网状结构。这些二维网状片层沿 *b* 轴方向排列, 由 Co-Ga2 键(2.308 Å) 连接。Sm 原子位于 17 个原子(4 个 Co 原子和 13 个 Ga 原子) 组成的空穴中, 这些空穴通过共享的 5 元环形成平行 *a* 轴的通道。

3.3.3 Sm-Co-Ga 体系中特殊 Zintl 化合物结构和磁性关系

Sm₄Co₃Ga₁₆ 电阻和磁性质测定表明, 这类三元化合物都表现出金属的特征和磁矩。按照 Pauling(鲍林)的电负性值($\chi = 1.2, 1.6$ 和 1.8 对应 Sm, Ga 和 Co 原子) 在三元化合物中 Sm 应该为 +3 价, 同时 Co 应该为低价态的元素。为更好的理解这些化合物的电子结构, 我们计算了这 3 个三元化合物的电子结构。

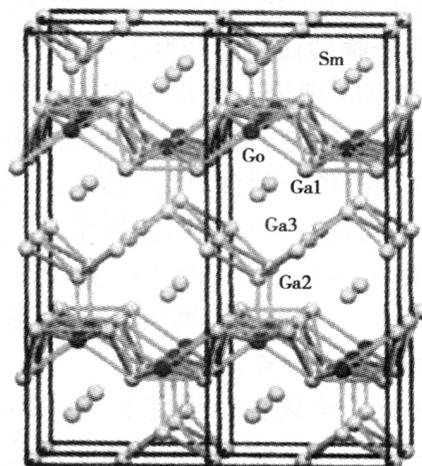


图 22 SmCoGa₄ 化合物的斜方晶胞结构堆积 ($Cmcm$, $a = 4.1246 \text{ \AA}$, $b = 15.608 \text{ \AA}$, $c = 6.4556 \text{ \AA}$)。图中只画出原子间距离小于 2.90 \AA 原子。

Fig. 22 Packing within the orthorhombic structure of SmCoGa₄ ($Cmcm$, $a = 4.1246 \text{ \AA}$, $b = 15.608 \text{ \AA}$, and $c = 6.4556 \text{ \AA}$) approximately viewed along the *a* axis. For clarity, only the atomic contacts less than 2.90 \AA are drawn.

表 16 斜方晶系化合物 SmCoGa₄ 的原子配位以及位移参数

Table 16 Atomic coordinates and equivalent displacement parameters in SmCoGa₄ (orthorhombic $Cmcm$)

原子	威科夫面	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}(\text{\AA}^2)$
Sm	4c	0	0.883 43(4)	1/4	0.008 5(2)
Co	4c	0	0.224 2(1)	1/4	0.014 0(4)
Ga1	8f	0	0.311 64(6)	-0.051 2(1)	0.010 7(2)
Ga2	4c	0	0.072 26(9)	1/4	0.013 5(3)
Ga3	4a	1/2	0	0	0.012 8(3)

表 17 SmCoGa₄ 化合物中原子间距离(Å) 和原子配位方式

Table 17 Interatomic distances(Å) and atom coordinations in SmCoGa₄

原子	配位方式	原子间距离	原子	配位方式	原子间距离
Sm	Ga2	3.010(1)	Sm	4 × Ga1	3.048 0(7)
Sm	4 × Ga3	3.188 8(4)	Sm	2 × Co	3.230(1)
Sm	Ga2	3.288 9(6)	Co	Ga2	2.308(2)
Co	4 × Ga1	2.492 3(7)	Co	2 × Sm	3.230(1)
Ga1	Co	2.376(1)	Ga1	2 × Co	2.492 3(7)
Ga1	Ga1	2.566(2)	Ga1	2 × Ga1	2.897(1)
Ga1	2 × Sm	3.048 0(7)	Ga1	Sm	3.304(1)
Ga2	Co	2.308(2)	Ga2	4 × Ga3	2.876 5(6)
Ga2	Sm	3.010(1)	Ga2	2 × Sm	3.288 6(5)
Ga3	4 × Ga2	2.876 5(6)	Ga3	4 × Sm	3.188 8(4)

量子化学的“第一性原理”对于镧系和铜系元素化合物的计算已经有了广泛的讨论,传统的 DFT-LDA 理论不能正确的阐述含有 f 轨道元素的化合物电子结构。这样的处理往往导致得出错误的电子特性,例如,通过 GGA 能量梯度校正,考虑轨道旋转间的作用对电子结构特性的微小影响,可以得出 UO_2 具有金属性而不是绝缘体,为了精确计算能量结构,需要引入相对论的理论和计算。

在上述 3 个化合物研究中, SmCoGa_5 是唯一晶胞中含有 7 个原子,是最适于理论计算的化合物。用 CASTEP 计算程序通过改变晶胞参

数和 Ga1 原子坐标,可以得到最优的几何构型。“自旋—非限制”和“自旋—限制”计算法对比的结果列在表 18 中,计算的晶格常数比实验值偏离值小于 1.8%,Ga1 的坐标偏离值小于 3.8%。通过多相粉末 X-射线衍射分析和精修,可以得到较好的晶体结构参数。由“自旋—限制”计算的 SmCoGa_5 晶格参数比“自旋—非限制”计算法的晶格参数更接近实验值。这可能是由于 LSDAGGA 不适于能带较窄的 $4f$ 定域态体系。同时,这个差异可以解释为 $4f$ 电子间较强的 Coulomb(库伦)排斥被使用有 Hamiltonian(哈密敦函数)的 DFT + U 法修正。

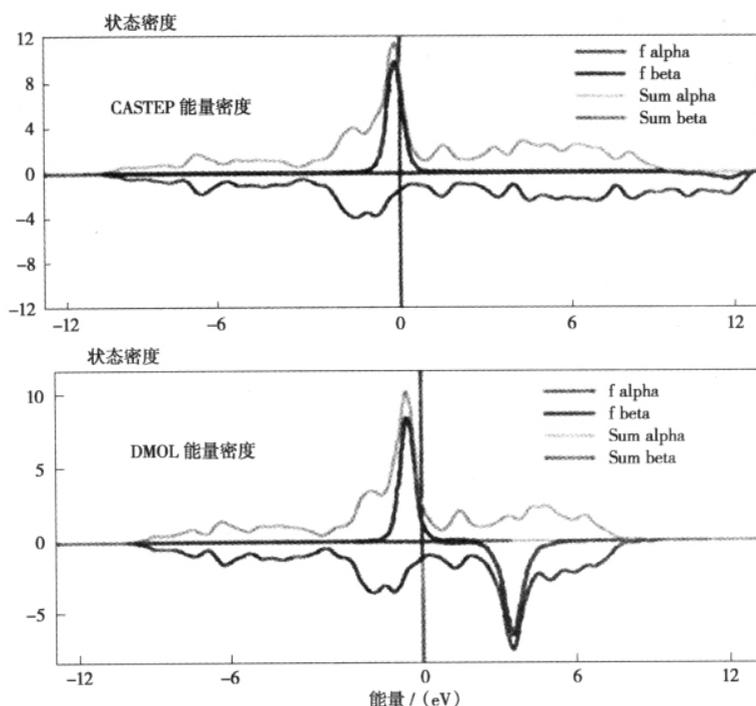


图 23 由 CASTEP(上)和 DMOL3(下)计算的出的化合物 SmCoGa_5 的电子密度图。非相对效应体现在 CASTEP 计算中, Sm $4f$ 电子自旋在费米能级(自旋电荷 6.12) 标量相对效应体现在 DMOL3 计算中(自旋电荷 5.086)。

Fig. 23 Representation of partially polarized DOS for compound SmCoGa_5 calculated with CASTEP (top) and DMOL3(bottom). In the nonrelativistic calculation (CASTEP), the Sm $4f$ levels are pinned at the Fermi level with only spin-up density (spin charge 6.12). Scalar relativistic effects are introduced in the DMOL3 calculation (spin charge 5.086)

电子密度计算(DOS)表明, SmCoGa_5 可能显示金属特性(图 23),总的能量为 $2.23\text{eV}/$ 原子。表 18、表 19 中给出了分别使用 CASTEP, DMOL 和 ADF-BAND 计算的 SmCoGa_5 的 Mulliken(密里肯)原子电荷分布和自旋电子密度分布,CASTEP 与 DMOL 和 ADF-BAND 计算的

电荷分布结果有较大差异。Segall 也曾应用 CASTEP 计算和描述了 Mulliken(密里肯)原子电荷分布和键布居。这些差异主要是应用不同的方法,比如原子轨道线性组合、相对论理论等对电子的处理上。

表 18 化合物 SmCoGa₅ 的自旋限制和非自旋限制原子排布的实验测定参数与 CASTEP DFT 优化参数的比较
Table 18 Comparison of experimentally determined (room temperature) and CASTEP DFT optimized parameters of SmCoGa₅ in spin-restricted and spin-unrestricted configurations

	实验值	自旋限制	非限制
<i>a</i> (Å)	4.241 9	4.264 8(+0.5%)	4.288 8(+1.1%)
<i>c</i> (Å)	6.855 9	6.892 1(+0.5%)	6.979 9(+1.8%)
Ga1(<i>z</i>)	0.303 0	0.310 2(+2.3%)	0.314 5(+3.8%)
总能量(eV)		-13 514.49	-13 530.11
	Sm		3.13
	Co		-0.02
自旋(<i>h</i>)	Ga1/Ga2		0.01/ -0.01
	Sm	0.09	0.25
	Co	-0.56	-0.59
电荷	Ga1/Ga2	-0.06/ +0.13	0.03/0.08

表 19 由 CASTEP ,DMOL3 和 ADF-BAND 计算得出的化合物 SmCoGa₅ 的马利肯原子和自旋电子
Table 19 Mulliken atomic and spin charges calculated with CASTEP ,DMOL3 and ADF-BAND for the compound SmCoGa₅

	CASTEP		DMOL3		ADF-BAND	
	原子电荷	自旋电荷	原子电荷	自旋电荷	原子电荷	自旋电荷
Sm	0.340	6.20	2.506	5.806	2.358	5.545
Ga1	0.050	-0.020	-0.295	0.009	-0.338	0.006
Ga2a	-0.140	-0.040	-0.649	0.001	-0.555	0.003
Co1	-0.390	-0.140	-0.675	-0.090	-0.451	0.009

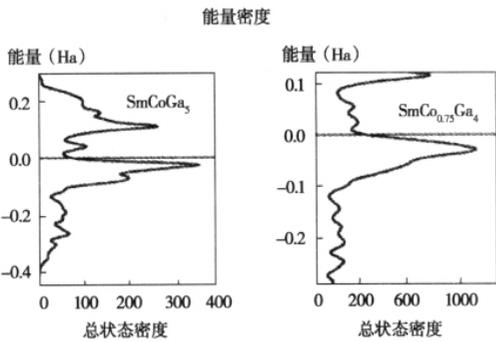


图 24 化合物 SmCoGa₅ 和 Sm₄Co₃Ga₁₆ 的能带态密度分布
Fig. 24 Representation of total DOS of compounds SmCoGa₅ and Sm₄Co₃Ga₁₆

图 24 描述了 Sm₄Co₃Ga₁₆ 和 SmCoGa₅ 的能带结构和态密度。它们的电子结构明显不同, SmCoGa₅ 显出二维传导(沿 [001] 方向的费米能附近的能量带宽变宽,没有能级交叉)。Sm₄Co₃Ga₁₆ 的电子性质则显得各向同性,在费米能附近的电子密度增加,导电等性质活跃,比

SmCoGa₅ 更显出金属的特性。同时,表 20 中 Mulliken(密里肯)原子电荷给出,Sm₄Co₃Ga₁₆ 中的 Sm 原子比 SmCoGa₅ 中更显正电性,阴电荷则更均匀地分布在 Ga 原子周围。

图 25 是用 CASTEP 计算的 SmCoGa₅ 和 Sm₄Co₃Ga₁₆ 的电子密度差图。在 SmCoGa₅ 电子密度差图中,Co1 和 Ga1 原子构成的二维键垂直于 *c* 轴,在 Ga2 原子周围没有明显的电子密度。在 0.032 e·Å⁻³ 等截面,Sm 周围没有电子密度,显出阳离子特征。对于 Sm₄Co₃Ga₁₆, 中间层(Co1-Ga1) 比 SmCoGa₅ 有更多的电子密度和键合,Co2-Ga3 和 Ga3-Ga3 面也形成有键合,同时在含有 Co2、Ga2b 和 Ga1 原子的层面上还有一些比较弱的键合,它们构成三维结构和延伸。

合成出纯净的 Sm₄Co₃Ga₁₆, 对开展电、磁性能研究提供了基础。Sm₄Co₃Ga₁₆ 在 3 K 时的电阻率为 4.2 μΩ·cm, 300 K 时为 25.0 μΩ·cm。3 ~ 300 K 间电阻率和温度成线性关系,表现出金属特征。3.5 K 以上,表现出顺磁性,有效磁

表 20 马利肯原子与自旋电子的比较(DMOL³⁺和GGA-PW91)Table 20 Compared Mulliken Atomic and Spin Charges (DMOL³⁺ and GGA-PW91)

atom	SmCoGa ₅		Sm ₄ Co ₃ Ga ₁₆		SmCoGa ₄	
	原子电荷	自旋电荷	原子电荷	自旋电荷	原子电荷	自旋电荷
Sm	2.506	5.806	1.970	5.810	2.678	5.830
Ga1	-0.295	0.009	-0.216	-0.008	-0.442	0.013
Ga2a	-0.649	0.001	-0.489	0.010	-0.518	0.005
Co1	-0.675	-0.090	-0.678	-0.070	0.176	1.437
Ga2b			-0.518	0.005		
Ga3			-0.492	0.015	-0.549	-0.009
Co			-0.816	0.065		

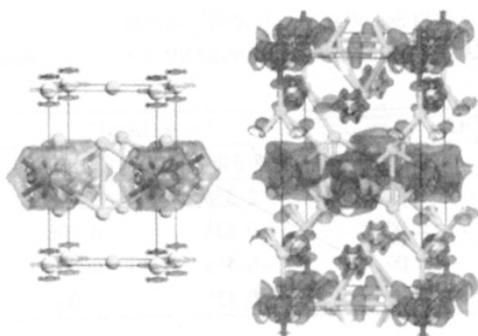


图 25 化合物 SmCoGa₅(左)和 Sm₄Co₃Ga₁₆(右)的电子密度差异。此密度差异是由总的电子密度减去孤立的原子密度得到的。

Fig. 25 Representation of the electron-density difference (isovalue level 0.032 e. Å⁻³) in the SmCoGa₅ (left) and Sm₄Co₃Ga₁₆ (right) compounds. The electron-density is obtained by subtracting the isolated atom densities from the overall electron density.

矩为 1.36 μB/unit, Weiss 温度为 -17 K, 表现出微弱的反铁磁性。磁矩实验值小于计算值 6 μB/Sm, 在 PuCoGa₅ 的解释中认为是由于自旋磁矩被(顺磁 + 抗磁)轨道贡献消除。在先前的三元化合物 Sm₂Co_{17-x}Ga_x (x = 0 ~ 7) 中, Ga 取代了 Co, 导致 Curie (居里) 温度的线性降低和饱和磁矩比磁性稀释更快的降低。因此, 由于富 Ga 使得铁磁性减弱和消失。从电、磁测定显示, Sm₄Co₃Ga₁₆ 表现出明显的超导特性, 在 2.8 K 时表现出零电阻(图 26 I)。这个值与抗磁性屏蔽观测到得值 3.2 K 是一致的(图 26

II)。抗磁性双屏蔽没有出现, 与样品中含有顺磁性杂质有关。出现这两个值的差异, 与 VSM 上的温度探测传感器有关。在对 CeCoIn₅ 的观测中这个值更接近于 2.3 K, 而测到的是 3 K 时为 8 μΩ·cm。PuCoGa₅ 具有非同寻常的超导性能。带着这个想法, 与 PuCoGa₅ 的超导临界温度(T_c = 18.5 K)相比, Sm₄Co₃Ga₁₆ 的超导临界温度比 PuCoGa₅ 的低得多, 是由于 5f 到 4f, 电子的局域态更大, 使得带宽减小。

从 Sm₄Co₃Ga₁₆ 的 DFT 计算和磁测量都得出 Sm 原子的电负性最低, 这个结论与假设在这些三元化合物中 Sm 原子为 3+ 价是一致的。从图 12 的电子密度差图计算出 SmCoGa₄ 中的 Sm 原子为 2.678+ 价, 主要 Co 和 Ga1 的价键(图 27)。对于 Mulliken 原子电荷(表 12), 大致和分为两个阴离子区域, 皱纹状的 Co/Ga1 层(平均原子电荷为 0.236-) 和 2D 平面网状(平均原子电荷为 0.533-), 其中 Ga2-Ga3 键合较弱(2.876 5 Å)。电子密度差图也给出了 Sm 阳离子位于 17 个原子(4 个 Co 原子和 13 个 Ga 原子)组成的空穴中的证据。

SmCoGa₅(I) 具有和 PuCoGa₅ 一样四方晶体结构; Sm₄Co₃Ga₁₆(II) 与 SmCoGa₅ 的结构关系密切; SmCoGa₄(III) 为 YNiAl₄ 型的正斜方晶结构。它们共同的结构特点是都由原子层堆积而成。平面 SmGa 与冠状 CoGa₄ 构成 SmCoGa₅(I); 平面 CoGa₄、类平面 SmGa 与冠状 CoGa₄ 构成 Sm₄Co₃Ga₁₆(II); 皱纹状 Ga、层状 Sm 与波纹状 CoGa₂ 构成 SmCoGa₄(III)。SmCoGa₅

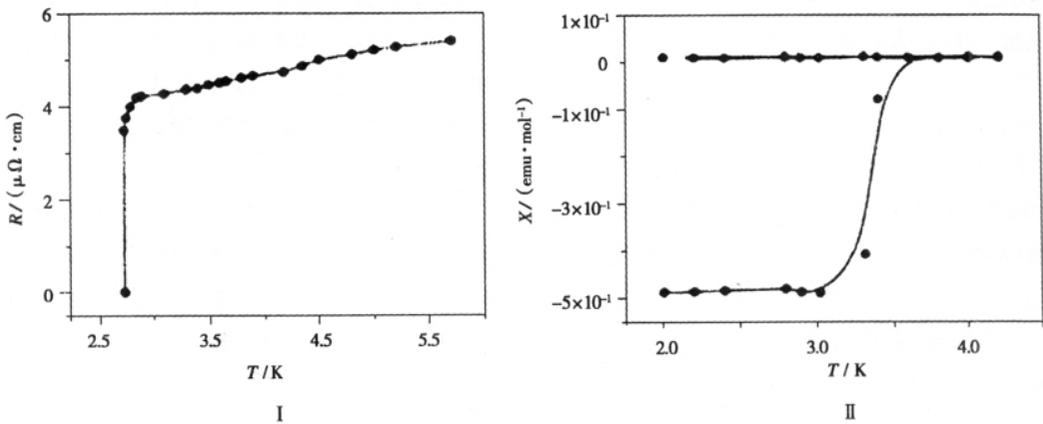


图 26 (I) 利用四电极测定的化合物 $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$ 的电阻率(温度低于 6 K); (II) 化合物 $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$ 的 ZFC/FC 磁化率

Fig. 26 (I) Electrical resistivity measurements for compound $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$ using a four-probe method. The results are shown only for temperatures below 6 K; (II) ZFC/FC magnetic susceptibility measurements for compound $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$ (ac mode)

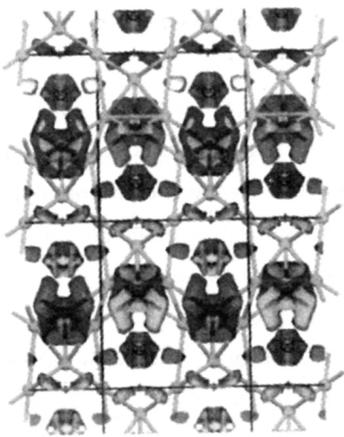


图 27 化合物 SmCoGa_4 的电子密度差异图 ($0.021 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)

Fig. 27 Representation of the electron-density difference (isovalue level $0.021 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$) calculated for SmCoGa_4

和 PuCoGa_5 同属于四方晶体结构, 都表现出超导特性。从电子特性讨论中可以得出其超导性质与它们的几何构型有关。

CeCoIn_5 和 CeIrIn_5 的结构是变形的立方八面体, 在常压 2.3 K 和 0.4 K 下表现出超导性质。 CeRhIn_5 中 CeIn_3 是规则的立方八面体, 在常压, $T_N = 3.8 \text{ K}$ 时和 CeIn_3 一样($T_N = 10 \text{ K}$) 表现为反铁磁性。有趣的是, CeRhIn_5 在很低的温度 T_c (低于 200 mK)、2.5 GPa 压力下, 可以

诱导出现超导现象。相比之下, 由于 Pu 原子位于规则立方八面体的中心, PuCoGa_5 的超导研究很有意义, 其超导临界温度 $T_c = 18.5 \text{ K}$ (16.4 GPa 压力下为 22 K)。

SmCoGa_5 中, SmGa_3 是变形的立方八面体, 与 CeCoIn_5 和 CeIrIn_5 中的 CeIn_3 相似, 也可能具有超导特性, 但由于没有获得纯相 SmCoGa_5 化合物, 因此无法通过实验观测到其超导特性。

因为 $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$ 的超导性质得到证实, 因此对 Sm-Co-Ga 体系中三元化合物的研究很有前景。事实上, 他们在实验中也同时证实, 镧系元素 f 轨道的扭曲程度与临界温度有很大关系。 $\text{Sm}_4\text{Co}_3\text{Ga}_{16}$ 的临界温度实验测得为 $\sim 3 \text{ K}$ 。

4 盐湖丰产元素在 Zintl 化合物中的应用及研究方向

对 Zintl 相化学的研究, 以前大多集中在新化合物合成和结构分析等基础研究层面, 在功能材料方面的应用研究不多, 几乎没有任何相关专利。且 Zintl 化合物的研究主要集中于碱金属、碱土金属、13 和 14 族元素, 对引入过渡金属元素和镧系元素等功能集团, 以开发具有特殊性能的功能材料的研究甚少。由于 Zintl 化合物结构上的特殊性和 13 族、14 族元素、过渡金属元素、镧系元素具有的光电磁性能, 使得

含有功能集团的 Zintl 类化合物在半导体、催化、电极材料等方面都有广泛的应用前景和发展潜力。

开展三元、多元体系(碱金属或碱土金属元素、13 或 14 族半金属元素、过渡金属或镧系功能集团和元素) Zintl 化合物的结构和光电磁多功能特性研究。在合成 Zintl 化合物时引入过渡金属元素 Fe、Co、Ni、Mn, 镧系金属元素, 这类元素具有磁性或光学性质, 13、14 族元素 (Si、Ge、Sn、As、Sb 等) 具有半导体性能, 在电子工业中应用广泛。因此, 所合成的这类化合物

的部分阴离子簇应具有稳定的笼状、层状和链状结构, 并且具有特殊的性能, 因而在功能材料中将有特殊地位, 可以获得具有特殊磁性、光学或半导体性能的新材料, 发现新的材料和材料的新功能。

盐湖丰产元素是构成 Zintl 化合物的主要元素, Zintl 化合物在新型功能材料中应用前景广泛。因此, 开展盐湖丰产元素在 Zintl 化合物中的应用、机理等研究很有意义和前景。

参考文献(略)

The Correlation of Abundant Elements and Zintl Phases

JIA Yong-zhong¹, JING Yan¹, MA Jun¹, YUE Du-yuan¹, BELIN Claude², TILLARD Monique²
(1. *Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Qinghai, 810008, China*; 2. *Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques, UMR CNRS 5072, 34095 Montpellier, France*)

Abstract: The term Zintl phase has been coined in honour of Edward Zintl, a German chemist. Zintl phases are formed by combinations of moderately electronegative post-transition elements, such as main group 13 and 14 elements with electropositive alkaline or alkaline-earth metals. In these combinations, owing to electron transfers (total or partial) from the electropositive to the electronegative elements, anionic frameworks are formed in solid state that range from isolated anionic clusters, rings, cages and 1D or 3-D extended structures of which clathrates are among the most remarkable.

The authors discuss the correlation of salt lake resources and Zintl phases. The potential applications of Zintl phases in salt lake resources are briefly discussed. This strategy for the synthesis of solid state compounds, which comprised light elements of salt lake resources, main group 13 and 14 elements and transition metal, have unique magnetic, electronic, thermoelectric, colossal magnetoresistance and ferromagnetic properties.

Key words: Salt lake; Abundant element; Zintl phases