

中国科学院科学出版基金资助出版

21 世纪科学版化学专著系列

复杂晶体化学键的 介电理论及其应用

张思远 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书详细地阐述了介电描述的晶体化学键理论和方法,特别是复杂晶体化学键的介电理论方法,为研究复杂体系的性质开辟了一种新途径。书中利用该理论方法不仅计算了大量复杂晶体的化学键参数,还展示了应用于非线性光学系数,高温超导体化学键分析,晶体环境对晶体功能性质的影响,复杂晶体晶格能等性质的计算方法和过程。本书包括基本概念、理论分析、公式推导、数据结果和应用等几部分内容,同时,书中还为科学研究和实际应用提供了一些有用的数据和规律性内容。

本书可供从事材料科学、理论化学、固体物理和无机化学方面的科研工作者,高等学校教师和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

复杂晶体化学键的介电理论及其应用/张思远著.—北京:科学出版社, 2005

(21世纪科学版化学专著系列)

ISBN 7-03-015338-3

I.复… II.张… III.晶体-化学键-介电性质 IV.O742

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第044802号

责任编辑:杨震 吴伶伶 / 责任校对:钟洋
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年5月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2007年1月第二次印刷 印张:11 3/4

印数:1 501—2 500 字数:221 000

定价:35.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

化学键的概念已经提出了一个多世纪，在化学研究中早已普遍应用这个概念来解释化学研究中的各种现象，并且出版了几部专著。近些年来，随着科学的飞速发展，化学键这个概念不仅被使用在化学领域，也被广泛应用于固体物理、固体合金和材料科学等研究领域，化学键的本质和相关概念已不再只是化学家讨论的课题，也成为物理学家、材料科学家等关心的科学问题。人们从不同角度提出了化学键的定义、模型和定量化方法，为一些物理和化学问题的解释提供了方便。但是，到目前为止，很多模型仍然限于定性的解释，真正用于定量计算的模型和方法，特别是对于复杂的固体材料的处理方法还非常少。

20 世纪 60 年代末，Phillips 和 Van Vechten 首先提出的介电描述的化学键理论，在定量计算中是比较成功的一个，但是，应用对象只限于 $A^N B^{8-N}$ 型简单晶体。70 年代初，Levine 又发展了这一理论，并推广到 $A_m B_n$ 型和一些特殊结构的三元晶体，用于固体材料中的很多性质的计算得到了很好的结果，但是这种方法还不能应用于一般的复杂晶体。

在科学实践中，我们接触的物质往往是一个复杂体系，对于这样一个体系，我们不仅通过各种实验方法了解它的性质和规律，同时，也要用理论方法找出其结构、组成和性质的关系。目前，对于复杂晶体的理论计算还存在很多困难，尚不能很好地进行复杂晶体的性质预测和新材料设计方面的研究。我们在 Phillips 和 Van Vechten 提出的介电描述的化学键理论的基础上，系统地解决了复杂晶体的分解方案和相应的计算方法，并于 1991 年发表了复杂晶体化学键理论方法的论文。此后，该理论和方法被我们成功地用于非线性光学系数，电子云扩大效应，高温超导体的性质，穆斯堡尔（Mössbauer）谱的同质异能位移和复杂晶体的晶格能计算等方面的研究，解决了一些用其他理论方法不能研究的课题，得到国际同行认可。十几年来，我和同事及研究生们分别参加了该项课题不同内容的研究工作，完成了有关科研项目和多篇研究生的学位论文，逐步将这个 method 发展成为解决复杂晶体性质研究的方法之一。本书内容是这一领域的理论和应用的主要结果的汇总，从简单晶体到复杂晶体，从基本理论到实际应用。其中主要是十余年来我们在复杂晶体方面的理论发展和实际应用，也包括了国外在这一领域的

一些主要结果。希望本书内容能为复杂体系的材料设计和性质预测提供一种可能的理论方法。

感谢我的同事及研究生们在这一领域做出的创造性贡献，感谢吉林大学徐如人教授（院士）和浙江大学姚克敏教授推荐出版，感谢中国科学院科学出版基金资助和中国科学院长春应用化学研究所稀土化学和物理重点实验室资金资助。

由于本人知识水平有限，书中难免存在不妥之处，望大家指正。

作 者

2004 年 12 月于中国科学院长春应用化学研究所
稀土化学与物理重点实验室

目 录

前言

第 1 章 化学键的概念和定义	1
1.1 化学键的发展简史	1
1.2 现代化学键理论	1
1.3 几种化学键理论的定义	2
1.3.1 鲍林的离子性定义	2
1.3.2 考尔松的离子性定义	3
1.3.3 桑德森的离子性定义	4
参考文献	5
第 2 章 二元晶体化学键的介电理论	6
2.1 Phillips-Van Vechten 的介电理论	6
2.2 Levine 的介电理论	8
2.3 二元化合物晶体的化学键性质	9
2.4 二元化合物晶体的介电行为	12
2.5 晶体中的离子半径	15
2.6 晶体中离子的极化	18
2.7 二元晶体的热膨胀与化学键	20
参考文献	23
第 3 章 复杂晶体化学键的介电理论	24
3.1 复杂晶体化学键的理论方法	24
3.2 复杂晶体的化学键性质	29
3.2.1 含 Y 的光学晶体的化学键性质	29
3.2.2 立方钙钛矿型复合氟化物晶体的化学键和离子行为	32
3.2.3 $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ 晶体的化学键	36
3.2.4 LnOX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 晶体的结构和化学键	39
3.2.5 稀土乙基硫酸盐晶体的化学键	45
3.2.6 混价稀土晶体的化学键	48
3.2.7 复合硫化物的结构和化学键	50
3.2.8 三元黄铜矿型晶体的化学键	53
3.2.9 其他类型晶体	55

参考文献	57
第 4 章 晶体的化学键和非线性光学效应	59
4.1 倍频系数的理论方法	59
4.2 晶体的倍频系数和对称性	63
4.3 KH_2PO_4 (KDP) 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) 晶体的化学键和倍频系数	65
4.4 LiNbO_3 和 LiTaO_3 晶体的倍频系数	66
4.5 $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 晶体的倍频系数	68
4.6 稀土三硼酸盐 $\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)_3$ 晶体的非线性性质	70
4.7 稀土硝酸盐 $\text{K}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{La}(\text{NO}_3)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体的 化学键和倍频系数	73
4.8 KTP 族晶体的化学键和非线性光学性质	75
4.9 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) 晶体的化学键和非线性光学性质	79
4.10 LiB_3O_5 (LBO) 晶体的化学键和倍频系数	81
4.11 其他晶体的倍频系数	83
4.12 晶体的线性电光系数理论方法	85
4.13 二元晶体线性电光系数计算	87
4.14 复杂晶体的线性电光系数	88
参考文献	89
第 5 章 高温超导体的化学键性质	91
5.1 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) 晶体的 化学键性质	91
5.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 晶体中含氧量、铜的化合价和超导性	93
5.3 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 晶体中的 Pr 化合价和超导性	96
5.4 Tl 系高温超导体的性质和化学键	99
5.4.1 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ 晶体	100
5.4.2 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 晶体	103
5.4.3 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 晶体	106
参考文献	113
第 6 章 晶体的环境效应和电子云扩大效应	114
6.1 晶体中 3d 过渡元素的 Racah 参数	115
6.2 稀土 Tb^{3+} 离子的 $4f^7 5d$ 组态的自旋允许态和自旋禁戒态之间的能 量差	118
6.3 稀土离子的能级位置对晶体基质的依赖性	120
6.4 卤化物晶体中稀土离子 5d 能级劈裂	123

6.5 稀土离子 $4f^{N-1}5d$ 组态能级重心的位移	126
参考文献	130
第 7 章 穆斯堡尔效应-同质异能位移	132
7.1 ^{57}Fe 的同质异能位移	132
7.2 ^{151}Eu 的同质异能位移	134
7.3 ^{119}Sn 和 ^{121}I 等原子核的同质异能位移	136
7.4 六角钡铁氧体的化学键性质和同质异能位移	137
7.4.1 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 晶体	137
7.4.2 $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ 晶体	139
7.4.3 $\text{BaTi}(\text{Sn})_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ 晶体	140
7.5 复合稀土铝酸盐 $\text{LnMAl}_{11}\text{O}_{19}$ 晶体的化学键和穆斯堡尔同质异能位移	142
7.6 高温超导体晶体的化学键和穆斯堡尔同质异能位移	144
7.6.1 La_2CuO_4 高温超导体的化学键和穆斯堡尔同质异能位移	144
7.6.2 Bi 系高温超导体的化学键和穆斯堡尔同质异能位移	145
参考文献	147
第 8 章 晶体的晶格能和硬度	149
8.1 简单晶体的晶格能	149
8.2 复杂晶体的晶格能	152
8.3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ($\delta=0\sim 1$) 超导体的晶格能和氧含量的关系	157
8.4 晶体的晶格能和线性膨胀系数	158
8.4.1 二元晶体热膨胀系数的计算方法	158
8.4.2 复杂晶体线性热膨胀系数的计算方法	161
8.5 晶体的硬度和化学键	162
参考文献	166
附录	167
I. 基本物理常数	167
II. 物理单位换算	167
III. 晶面间距和单胞体积	168
IV. 晶体中离子的半径	168

第 1 章 化学键的概念和定义

1.1 化学键的发展简史

化学键的概念在化学学科中建立很早,18 世纪初很多化学家就在不同范围内引入了这样的概念。比如,瑞典化学家柏尔齐留斯 (Berzelius) 在 1812 年就提出了二元论,他认为每种化合物都是由电性相异的两个部分组成,它们凭借静电引力形成化合物。接着法国化学家开库勒 (Kekulé) 和俄国化学家布特列洛夫 (Бутлеров) 提出结构理论,该理论认为分子是内在连接的统一体,分子中各原子间相互联系,相互依赖,相互制约,这种联系称为化学结构,物质的化学性质决定于它的化学结构和分子中原子间的相互作用。相互作用又分为直接作用和间接作用两种,直接作用决定分子中原子团的典型的反应性能,间接作用决定属于同一典型的各种反应的特殊性。18 世纪末,维尔纳 (Werner) 提出了配位理论,认为多数原子有两种价,一种是主价,一种为副价或配位数,主价必须由负离子来满足,副价可由负离子或中性原子来满足,副价有方向性。后来,随着门捷列夫 (Mendelyev) 周期表的完成,汤姆逊 (Thomson) 的电子发现,以及波尔 (Bohr) 综合了爱因斯坦 (Einstein) 光子学说、普朗克 (Planck) 量子论和卢瑟夫 (Rutherford) 原子模型后提出的原子结构学说等一系列重大科学发现和科学理论的进展,19 世纪初,路易斯 (Lewis) 等又提出了原子价的电子理论。认为原子价可以分为共价和电价两种,共价是由两个原子共有一对电子构成的,电价是由正负离子之间的库仑引力构成的,原子在化合时失去、获得或共享电子,其目的是使它们的外层电子结构与周期表中最接近的惰性气体的原子相同,并指出原子间的相互作用是价电子和各原子核的相互作用。

1.2 现代化学键理论

现代化学键理论是以海特勒-伦敦 (Heitler-London) 用量子力学方法处理氢分子结构问题为开端发展起来的,它是在开库勒和布特列洛夫的结构理论,路易斯的电子理论以及现代物理学成就的基础上发展起来的。物理学的成就不仅为化学键理论提供了坚实的物理基础,同时在实验上也提供了一系列新的测定分子结构的方法,从而进一步明确了化学键的本质是相邻原子间强烈吸引的相互作用,并且知道了化学键有多种类型,其中主要的三种是电价键、共价键和金属键。

电价键中最主要的是离子键，当电离能小的金属原子和电子亲和能很大的非金属原子相互接近时，前者失去电子而成为正离子，后者获得电子使外电子层充满而成为负离子，正负离子由于库仑作用而相互吸引，但当它们充分接近时，离子的电子云之间又将产生排斥力，当吸引力和排斥力相等时形成稳定的离子键。近来研究表明，对于离子键来说，不存在 100% 离子性，也就是金属原子的价电子不是 100% 地迁移到非金属原子中去。

共价键是原子间共有电子而形成的键，也可以称为原子键，构成共价键的电子云中心可以在两个原子中间，也可以偏离中心，前者产生的电偶极矩为零，后者产生的电偶极矩不为零，偶极矩等于零的键称为非极性键，不等于零的共价键称为极性键。共价键是原子轨道重叠而形成的化学键，满足最大重叠原理，因此，共价键具有和离子键不同的特性，即方向性和饱和性。

金属键是由金属中的自由电子和金属原子及离子组成的结晶格子之间相互作用构成的。金属元素的原子核对其价电子的吸引很弱，价电子很容易脱离原子核的束缚成为自由电子，这些电子不再属于某一个特定的原子，而在整个金属晶体中自由运动。在金属晶体中，金属原子的原子轨道能够形成一系列密集的分子轨道，甚至发生重叠，但是，分子轨道中的电子是离域的，属于金属中的所有原子。

总之，在量子力学的基础上，通过多年的发展，对化学键的本质有了更深刻的认识，但还有一些重要的课题内容尚未涉及，原来的研究结果也需要进一步深入。另外，对化学键本质的认识不能仅限于定性解释和简单体系的定量处理，研究工作要向更本质、更复杂的体系发展。我们知道任何物质是由不同化学元素在特定的外界条件下，通过化学反应，按照一定元素比例形成的化合物，以气体、液体、晶体或凝聚物质等各种形态存在。在新的状态中，各个原子的电子，特别是价电子，要重新分配，以电子转移、电子共享或游离的方式达到体系的电荷平衡，使体系处于能量最低状态。平衡后的状态中，离子间产生各种形式的相互作用。化学键的研究实质上是研究各种形态物质中各种化学元素获得或失去电子的方式、过程和数量，平衡状态中各个带电离子之间的相互作用的机制、强度以及在各种不同情况下物质性质的特征和变化规律。

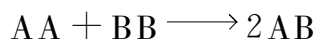
1.3 几种化学键理论的定义

定性化学键理论出现后人们希望把这种研究推进到定量化，以便利用这个概念来定量地研究一些规律。下面介绍几种关于化学键的定义。

1.3.1 鲍林的离子性定义

首先，鲍林 (Pauling) 利用热化学方法定义了化学键的离子性，他注意到

当 A、B 两个化学元素发生化学反应时



几乎始终是放热反应，也就是说 A—B 键的能量低于 A—A 和 B—B 键的平均绝对能量，A—B 键的形成热 D_{AB} 满足下面关系

$$D_{AB} > \frac{1}{2}(D_{AA} + D_{BB})$$

式中： D_{AA} 和 D_{BB} 分别为 A 元素和 B 元素的键能；A、B 两个化学元素平均键能和 D_{AB} 的差 Δ_{AB} 定义为超离子化能，满足

$$\Delta_{AB} = D_{AB} - (D_{AA} + D_{BB})/2 \quad (1.1)$$

超离子化能的产生原因是因为 A—B 键部分为离子键，而 A—A 键和 B—B 键是严格的共价键之故。为了定义离子性首先引入电负性 X_i 概念，即分子中一个原子吸引电子到它本身的能力，电负性本身是无量纲的， Δ_{AB} 与 A、B 两个化学元素的电负性 X_A 和 X_B 有关，可用 $(X_A - X_B)$ 展开，其低阶近似可表示为

$$\Delta_{AB} \propto (X_A - X_B)^2 \quad (1.2)$$

鲍林定义单键的离子性为

$$f_i = 1 - \exp[-(X_A - X_B)^2/4] \quad (1.3)$$

在晶体（如 $A^N B^{8-N}$ 型）中，由于配位数 M 的增大，他又引入了共振键的概念，把化合价数平均分给各配位体，即 N/M ，共价程度也是平均分配，若设共振键的离子性为 f'_i ，则

$$1 - f'_i = \frac{N}{M}(1 - f_i) \quad (1.4)$$

$$f'_i = 1 - \frac{N}{M} + \frac{N}{M}f_i \quad (1.5)$$

将式 (1.3) 代入式 (1.5) 中，得

$$f'_i = 1 - \frac{N}{M}\exp[-(X_A - X_B)^2/4] \quad (1.6)$$

同理，共价性为

$$f'_c = \frac{N}{M}\exp[-(X_A - X_B)^2/4] \quad (1.7)$$

显然

$$f'_i + f'_c = 1 \quad (1.8)$$

1.3.2 考尔松的离子性定义

分子轨道理论出现后，希望用这种理论方法来定义化学键的离子性。考尔松 (Coulson) 首先采用了这种方法，他把价电子的波函数写成分子轨道形式

$$\Phi_{AB} = \Phi_A + \lambda\Phi_B \quad (1.9)$$

两个原子波函数是正交的，利用总体能量最低确定 λ 值，离子性定义为

$$f_i = \frac{|\Phi_A|^2 - |\lambda\Phi_B|^2}{|\Phi_A|^2 + |\lambda\Phi_B|^2} = \frac{1 - \lambda^2}{1 + \lambda^2} \quad (1.10)$$

这个定义应该说给出了很好的离子性定义，但是由于波函数选择严格，并且有的晶体中还应包括点阵能和内聚能等其他因素，要把 λ 调整得合适较为困难，使用的实际意义不大。

1.3.3 桑德森的离子性定义

桑德森 (Sanderson) 从电负性出发提出了一种定量计算离子性的方法，首先他定义了原子的电负性，为此，引入了原子平均电子密度的概念，即

$$D = Z / \left[\frac{4}{3} \pi r^3 \right] \quad (1.11)$$

式中： Z 为原子序； r 为非极化原子的共价半径。定义电负性为

$$S = D / D_0 \quad (1.12)$$

式中： D 为元素所在周期中惰性元素的平均电子密度； D_0 为该元素的平均电子密度，它可以由各惰性元素之间的 D 值，用线性内插法求出。

用该方法计算出的电负性虽然和鲍林的电负性具有平行性，但有时对于某些元素会出现较大的误差，为了使其合理化，采用了一些方法进行了校正。二元化合物的电负性是 2 个元素电负性的几何平均。设 A 元素的电负性为 S_a ，B 元素的电负性为 S_b ，则化合物的电负性为

$$S = (S_a \cdot S_b)^{1/2} \quad (1.13)$$

元素在生成化合物时失去或接受电子就会造成元素电负性的改变，当改变单位电荷时，电负性的改变量定义为

$$\Delta S_i = C(S)^{1/2} \quad (1.14)$$

式中： C 为常数。显然，在化合物中 2 个元素的电荷相对于原来的电荷也要发生改变，各元素的电荷改变量由下式表示

$$\delta_a = \Delta S_a / \Delta S_i(A), \quad \delta_b = \Delta S_b / \Delta S_i(B) \quad (1.15)$$

其中

$$\begin{aligned} \Delta S_a &= S - S_a, & \Delta S_b &= S - S_b \\ \Delta S_i(A) &= C(S_a)^{1/2}, & \Delta S_i(B) &= C(S_b)^{1/2} \end{aligned} \quad (1.16)$$

离子性 f_i 和共价性 f_c 定义为

$$\begin{aligned} f_i &= (\delta_a - \delta_b) / 2 \\ f_c &= 1 - f_i \end{aligned} \quad (1.17)$$

利用上面的公式可以进一步导出关系

$$f_i = \left[\sqrt{S_b} - \sqrt{S_a} \right] / C \quad (1.18)$$

除了上述的定义外，还有很多关于化学键离子性的各种讨论和定标方法，其中，介电描述的化学键理论是本书介绍的内容，其余方法在本书中不再赘述。

参 考 文 献

徐光宪. 物质结构. 北京: 人民教育出版社, 1961

Coulson C A, Redei L R, Stocker D. Proc. Roy. Soc., 1962, 270: 357

Pauling L. The nature of the chemical bond. New York: Cornell University Press, 1960

Sanderson R T. Chemical bonds and bond energy. New York: Academic Press, 1973

Sanderson R T. Inorg. Chem., 1986, 25: 1856

Sanderson R T. J. Chem. Edu., 1988, 65: 112

第 2 章 二元晶体化学键的介电理论

晶体中的化学键性质对分析和研究晶体的物理性质是重要的，利用这个概念定性地说明和解释晶体性质的较多，然而，定量计算晶体性质的化学键理论还很有限。20 世纪 60 年代末发展起来的介电描述的化学键理论是可以进行定量计算的一个理论方法。这个理论是由 Phillips 和 Van Vechten 首先建立的，所以，可以简称为 P-V 理论。它是以晶体的介电性质为依据，定义了化学键性质的定标和晶体中各个微观参数之间的关系。这种方法实际上只需要介电常数一个实验参数，具有很严格的理论性。它已经应用到晶体的很多物理性质的计算，如非线性光学系数、化学键电荷、弹性常数、压电性质和能带结构等，获得了很好的结果。但是，这个理论有一定的局限性，仅适用于 $A^N B^{8-N}$ 型晶体。后来，这个理论又进一步发展到复杂结构晶体，成为晶体计算的重要理论方法之一。本章首先介绍 P-V 理论的基础和有关应用。

2.1 Phillips-Van Vechten 的介电理论

根据经典模型，晶体宏观介电常数 ϵ 可表示为

$$\epsilon = 1 + \omega_p^2 \sum_{ij} \frac{f_{ij}}{(\omega_i - \omega_j)^2} \quad (2.1)$$

式中： ω_p 为等离子体频率； ω_i 、 ω_j 分别为基态 i 和激发态 j 的频率； f_{ij} 为从基态 i 到激发态 j 跃迁的振子强度，根据振子强度的求和规则

$$\sum_{ij} f_{ij} = 1 \quad (2.2)$$

假设能量间隙是均匀的，并令 $\omega_i - \omega_j = \omega_g$ ，则式 (2.1) 可以表示为

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_g^2} \quad (2.3)$$

令 $\hbar\omega_g = E_g$ ，则

$$\epsilon = 1 - \frac{(\hbar\omega_p)^2}{E_g^2} \quad (2.4)$$

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 N_e}{m} \quad (2.5)$$

式中： N_e 为价电子密度； m 为电子质量； e 为电子电荷。在晶体情况下，根据 Penn 单电子模型，对于介电常数计算要加入校正因子 A ，若晶体中的元素包含 d 壳层，还应加入校正因子 D ，这样式 (2.4) 就变为

$$\epsilon = 1 - \frac{(\hbar\omega_p)^2}{E_g^2} AD \quad (2.6)$$

在 $A^N B^{8-N}$ 型晶体中, E_g 是 2 个原子的成键分子轨道和反键分子轨道之间的平均能量间隙, 校正因子 A 的表达式为

$$A = 1 - \left[\frac{E_g}{4 E_F} \right] + \frac{1}{3} \left[\frac{E_g}{4 E_F} \right]^2 \quad (2.7)$$

式中: E_F 为价电子的 Fermi 能量。

$$E_F = (\hbar k_F)^2 / (2m) \quad (2.8)$$

$$k_F = (3\pi^2 N_e)^{1/3} \quad (2.9)$$

其中: k_F 为价电子的 Fermi 波矢数。

校正因子 D 的表达式为

$$D = \Delta_A \Delta_B - (\delta_A \delta_B - 1)(Z_A - Z_B)^2 \quad (2.10)$$

式中: Δ 和 δ 是常数, 它们依赖于 A、B 元素在周期表中的周期数, Z_A 、 Z_B 为 A、B 原子的价电子数, 各个周期的 Δ 和 δ 的值列于表 2.1 中。

表 2.1 各周期元素的 Δ 和 δ 值

周 期	Δ	δ
1	1.0	1.0
2	1.0	1.0
3	1.0	1.0
4	1.12	1.0025
5	1.21	1.0050
6	1.31	1.0075

注: H 和 He 为第一周期。

根据电学原理

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi \quad (2.11)$$

式中: χ 为电极化率, 由式 (2.6) 可得出

$$\chi = \frac{(\hbar\omega_p)^2}{4\pi E_g^2} AD \quad (2.12)$$

平均能量间隙 E_g 来自两部分贡献: 一部分为同性极化能的贡献 E_h , 它和共价性相对应; 另一部分为异性极化能的贡献 C , 它与离子性相对应, 并且有如下关系

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2 \quad (2.13)$$

在这个模型下, 化学键的离子性 f_i 和共价性 f_c 定义为

$$f_i = \frac{C^2}{E_g^2}, \quad f_c = \frac{E_h^2}{E_g^2} \quad (2.14)$$

这里, 能量以 $\text{eV}^{①}$ 为单位, 长度以 $\text{\AA}^{②}$ 为单位时, E_h 和 C 的表达式分别为

$$E_h = 39.74/d^{2.48} \quad (\text{eV}) \quad (2.15)$$

① $1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{J}$, 下同。

② $\text{\AA}$ 为非法定单位, $1\text{\AA} = 10^{-10} \text{m}$, 下同。

$$C = 14.4 b \exp(-k_s d/2) \left[\frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} \right] \quad (\text{eV}) \quad (2.16)$$

式中： d 为化学键的键长，若假定晶体为紧密堆积， r_A 、 r_B 分别为 A、B 离子的半径， $d = r_A + r_B$ ； b 为结构校正因子； $\exp(-k_s d/2)$ 为 Thomas-Fermi 屏蔽因子。

$$k_s = (4k_F/\pi a_B)^{1/2} = 2(3\pi^2 N_e)^{1/6}/(\pi a_B)^{1/2} \quad (2.17)$$

式中： a_B 为 Bohr 半径； k_F 为价电子气的 Fermi 波数；化学键的价电子密度 N_e 为

$$N_e = n/v_b \quad (2.18)$$

式中： v_b 为每个化学键的键体积，对于晶体中只有一类化学键的情况，显然， $v_b = 1/N_b$ ， N_b 为化学键密度（即 1cm^3 体积中的化学键的数目）； n 为一个化学键上的平均价电子数

$$n = Z_A/N_{cA} + Z_B/N_{cB} \quad (2.19)$$

式中： N_{cA} 、 N_{cB} 分别为 A、B 元素在晶体中的配位数。校正因子 b 一般随着晶体结构变化，在介电常数已知的情况下，可利用上面的关系式拟合确定出来。通过大量的计算结果发现，在配位数为 4 和 6 的晶体中， b 值处在 $1.4 < b < 1.6$ 之间，近似值可取为 1.5，对结果不会产生较大误差。因此，对一些未知介电常数的晶体，也可以近似估算。

2.2 Levine 的介电理论

P-V 理论已经在化学和固体物理学领域获得了广泛应用。但是由于应用对象还是限于 $A^N B^{8-N}$ 型晶体，对复杂晶体尚不能进行研究，这种情况不仅影响到晶体化学键理论的发展，同时也使很多研究无法深入。Levine 在 P-V 理论基础上进一步做了一些近似，把 P-V 介电化学键理论推广应用到 $A_m B_n$ 型晶体，主要采用的近似如下，用平均半径 r_0 代替化学键中的离子半径 r_A 、 r_B ，即

$$d = 2r_0 = r_A + r_B \quad (2.20)$$

假设校正因子 b 和化学键中 2 个离子的平均配位数 N_c 的 p 次幂成正比，即

$$b \propto (N_c)^p \quad (2.21)$$

在配位数为 4 和 6 的情况下， $p=2$ 。

$$b = 0.089(N_c)^2 \quad (2.22)$$

对 $A_m B_n$ 型晶体，化学键的平均配位数定义如下

$$N_c = \frac{m}{m+n} N_{cA} + \frac{n}{m+n} N_{cB} \quad (2.23)$$

实际上，晶体中的化学键类型通常不是一种，可由不同类型的化学键构成，总的晶体宏观性质可认为是组成晶体的各类化学键贡献的结果，晶体的宏观电极

化率可表示为

$$\chi = \sum_{\mu} F^{\mu} \chi^{\mu} = \sum_{\mu} N_b^{\mu} \chi_b^{\mu} \quad (2.24)$$

式中： χ^{μ} 为 μ 类化学键的电极化率； F^{μ} 为 μ 类化学键在晶体的所有化学键数目中的百分比； N_b^{μ} 是 μ 类化学键的键密度（即 1cm^3 体积中 μ 类化学键的数目）； χ_b^{μ} 是 μ 类化学键中一个化学键的电极化率。

在 Levine 理论中，P-V 理论公式基本是适用的，但是要加上化学键的类别标号，以区别不同类型的化学键，和 P-V 理论有差别的几个公式表示如下

$$C^{\mu} = 14.4 b^{\mu} \exp(-k_s^{\mu} r_0^{\mu}) \left[Z_A^{\mu} - \frac{n}{m} Z_B^{\mu} \right] / r_0^{\mu} \quad (n > m) \quad (2.25)$$

$$C^{\mu} = 14.4 b^{\mu} \exp(-k_s^{\mu} r_0^{\mu}) \left[\frac{m}{n} Z_A^{\mu} - Z_B^{\mu} \right] / r_0^{\mu} \quad (n < m) \quad (2.26)$$

μ 类化学键的键体积表示为

$$v_b^{\mu} = \frac{(d^{\mu})^3}{\sum_v N_b^v (d^v)^3} \quad (2.27)$$

式 (2.27) 分母中的求和是对晶体中所有化学键的类型求和， d^{μ} 是 μ 类化学键的键长。

Levine 的工作发展了介电化学键理论，扩大了研究领域，推广了应用。他也试图推广到更复杂的晶体，但是由于缺乏基本概念引入和系统处理方法，因而没有实现。虽然，在他的文章中也处理一些结构特殊的复杂晶体，但是，没有得到普适的方法。然而，他提出了很多值得注意的问题和应用领域，对以后的工作是十分有意义的。

2.3 二元化合物晶体的化学键性质

P-V 理论和 Levine 的理论发表以后，人们用这两个理论处理了大量的二元晶体的化学键性质的计算工作，在这节中我们把一些结果作一总结。 $A^N B^{8-N}$ 型晶体大致分为三类：一类为闪锌矿（zinc blende）和纤锌矿（wurtzite）型结构，这类结构晶体基本上是半导体类，每种元素都有 4 个配位体，属于立方晶系；另一类是岩盐型结构（rocksalt），也是立方晶系，但是，每种元素有 6 个配位体，称为类 NaCl 型；还有一种是 CsCl 型结构，每种元素有 8 个配位体。这些晶体的化学键性质及相关参数都已经被计算，它们的详细结果分别列在表 2.2～表 2.5 中。对 $A_n B_m$ 型晶体，它的结构比 $A^N B^{8-N}$ 型晶体稍微复杂些，P-V 理论已不能使用，但是，用 Levine 的方法也很容易计算晶体的化学键参数。对已经计算的比较典型晶体的化学键参数结果分别列于表 2.6～表 2.10 中。

表 2.2 岩盐型结构的各晶体的化学键参数 (碱金属卤化物)

晶 体	ϵ	E_h/eV	C/eV	f_i
LiF	1.9	7.05	22.9	0.914
LiCl	2.7	3.84	11.8	0.903
LiBr	3.2	3.23	9.48	0.896
LiI	3.8	2.61	7.41	0.890
NaF	1.7	4.98	20.9	0.946
NaCl	2.3	3.04	11.6	0.936
NaBr	2.6	2.63	9.81	0.933
NaI	3.0	2.16	7.83	0.929
KF	1.8	3.47	15.7	0.954
KCl	2.2	2.32	10.2	0.951
KBr	2.3	2.06	9.29	0.953
KI	2.7	1.74	7.41	0.948
RbF	1.9	3.04	13.9	0.955
RbCl	2.2	2.07	9.68	0.956
RbBr	2.4	1.87	8.65	0.955
RbI	2.7	1.58	7.16	0.954

表 2.3 岩盐型结构的各晶体的化学键参数 (碱土硫族化合物)

晶 体	ϵ	E_h/eV	C/eV	f_i
CaO	3.3	4.51	14.9	0.916
CaS	4.5	2.97	9.26	0.907
CaSe	5.1	2.71	8.36	0.905
CaTe	6.3	2.27	6.68	0.897
SrO	3.2	3.79	13.6	0.928
SrS	4.4	2.58	8.57	0.917
SrSe	4.9	2.37	7.87	0.917
SrTe	5.8	2.16	6.80	0.908
BaO	3.8	3.20	11.7	0.931
BaS	4.5	2.23	8.44	0.935
BaSe	4.9	2.06	7.93	0.937
BaTe	5.3	1.79	7.10	0.940

表 2.4 闪锌矿和纤锌矿型结构的各晶体的化学键参数

晶 体	r_A	r_B	r_0	ϵ	E_h/eV	C/eV	f_i
SiC	1.173	0.774	0.942	6.6	8.27	4.07	0.196
BN	0.853	0.719	0.783	4.5	13.1	7.84	0.264
BP	0.853	1.127	0.983	8.2	7.44	1.84	0.058
BA _s	0.853	1.225	1.034	10.2	6.55	1.07	0.026
AlN	1.230	0.672	0.946	4.8	8.17	7.32	0.445
AlP	1.230	1.127	1.180	7.6	4.72	3.76	0.388
AlA _s	1.230	1.225	1.217	8.2	4.38	3.82	0.432
AlSb	1.230	1.405	1.328	10.2	3.52	3.08	0.433

续表

晶 体	r_A	r_B	r_0	ϵ	E_h/eV	C/eV	f_i
GaN	1.225	0.719	0.972	5.4	7.65	6.94	0.452
GaP	1.225	1.128	1.180	9.1	4.72	3.30	0.328
GaAs	1.225	1.225	1.224	10.9	4.31	2.92	0.315
GaSb	1.225	1.405	1.325	14.4	3.55	2.13	0.265
InN	1.405	0.719	1.077	6.3	5.93	5.89	0.496
InP	1.405	1.128	1.271	9.6	3.93	3.35	0.421
InAs	1.405	1.225	1.307	12.3	3.67	2.74	0.359
InSb	1.405	1.405	1.403	15.7	3.08	2.15	0.329
BeO	0.975	0.678	0.824	2.9	11.5	14.7	0.620
BeS	0.975	1.127	1.050	4.2	6.31	7.91	0.611
BeSe	0.975	1.225	1.098	4.8	5.65	7.07	0.610
BeTe	0.975	1.405	1.199	6.0	4.54	5.46	0.592
MgTe	1.301	1.405	1.381	7.7	3.20	3.83	0.589
ZnO	1.225	0.678	0.988	3.7	7.33	10.1	0.653
ZnS	1.225	1.127	1.171	5.2	4.81	6.16	0.621
ZnSe	1.225	1.225	1.227	6.0	4.29	5.51	0.623
ZnTe	1.225	1.405	1.319	7.5	3.59	4.38	0.599
CdS	1.405	1.127	1.266	5.3	3.97	5.78	0.679
CdSe	1.405	1.225	1.316	6.0	3.60	5.31	0.684
CdTe	1.405	1.405	1.403	7.2	3.08	4.43	0.675

表 2.5 CsCl 型结构的各晶体的化学键参数

晶 体	ϵ	E_h/eV	C/eV	f_i
CsCl	2.66	1.69	8.50	0.962
CsBr	2.70	1.54	8.12	0.965
CsI	3.10	1.31	6.90	0.965
TlCl	4.75	2.03	7.80	0.937
TlBr	5.30	1.86	7.25	0.938
TlI	7.00	1.62	5.83	0.929

表 2.6 MgF₂ 型结构的各晶体的化学键参数

晶 体	ϵ	E_h/eV	C/eV	f_i
MgF ₂	1.88	7.19	23.0	0.911
ZnF ₂	2.25	6.84	19.4	0.889
GeO ₂	3.96	8.30	13.6	0.730
SnO ₂	4.00	6.88	12.7	0.784

表 2.7 CaF₂ 型结构的各晶体的化学键参数

晶 体	ϵ	E_h/eV	C/eV	f_i
CaF ₂	2.03	4.70	25.9	0.963
BaF ₂	2.15	3.43	21.1	0.974

续表

晶 体	ϵ	E_h/eV	C/eV	f_i
SrF ₂	2.05	4.05	23.3	0.974
SrCl ₂	2.69	2.56	14.0	0.968
CdF ₂	2.37	4.86	18.1	0.938
PbF ₂	3.06	3.84	14.7	0.933

表 2.8 倒转 CaF₂ 型结构的各晶体的化学键参数

晶 体	ϵ	E_h/eV	C/eV	f_i
Li ₂ O	2.66	7.12	12.9	0.766
Mg ₂ Si	12.9	3.18	1.65	0.212
Mg ₂ Ge	13.3	3.20	1.90	0.260
Mg ₂ Sn	16.6	2.77	1.49	0.224

表 2.9 石英型结构的各晶体的化学键参数

晶 体	ϵ	E_h/eV	C/eV	f_i
SiO ₂	2.34	12.2	14.1	0.570
GeO ₂	2.82	11.5	11.7	0.511

表 2.10 A_nB_m 型晶体的化学键参数

晶 体	ϵ	E_h/eV	C/eV	f_i
Al ₂ O ₃	3.10	7.93	15.7	0.796
Ga ₂ Se ₃	8.90	4.74	3.81	0.393
Cd ₃ As ₂	20.0	3.00	1.30	0.160
Si ₃ N ₄	4.00	10.1	8.30	0.400

上面各表中的结果为我们提供了系统的晶体的参数数据，对于分析晶体性质和微观参数的关系和规律性是很有用的。

2.4 二元化合物晶体的介电行为

在 P-V 理论上，人们发现介电常数 ϵ 和平均能量间隙 E_g 与化学键长 d 有如下近似关系

$$\epsilon = 1 + Ad^{s'} \quad (2.28)$$

$$E_g = Bd^{-s} \quad (2.29)$$

式中： A 、 B 、 s 和 s' 都是常数。对式 (2.28) 取对数有

$$\lg(\epsilon - 1) = \lg A + s' \lg d \quad (2.30)$$

上式说明 $\lg(\epsilon - 1)$ 与 $\lg d$ 成线性关系，利用 ϵ 和 d 的实验值可以做出各种晶体 $\lg(\epsilon - 1)$ 和 $\lg d$ 关系图，结果发现，对于同一阳离子（或阴离子）生成的各种

化合物晶体，基本上处在一条直线上，不同阳离子（或阴离子）的化合物得到的直线大部分是相互平行的，拟合的直线可以确定出 A 、 s' 的常数值。利用这些线性图得到各种类型晶体的 s' 和 A 值的结果列于表 2.11 中。从表中数值可看出以阳离子为标准时， s' 是一个常数；以阴离子为标准时，则 s' 值依赖于阴离子的化合价。 A 和 s' 的表达式也可按 P-V 的理论导出，即

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi e^2 N_e \hbar^2}{m E_g^2} \quad (2.31)$$

式中： N_e 为价电子密度。

表 2.11 各类晶体的 s' 和 A 值

晶体类型	离子类型	s'	离 子	A
NaCl 型 (I-VII)	阳离子	3.00	Li	0.105
			Na	0.060
			K	0.038
			Rb	0.034
NaCl 型 (II-VI)	阳离子	3.00	Mg	0.233
			Ca	0.160
			Sr	0.133
			O	
	阴离子	-1.59	S	18.410
			Se	23.558
			Te	31.503
四面体 (II-VI)	阳离子	3.00	Be	0.592
			Zn	0.333
			Cd	0.283
			O	
	阴离子	-1.59	S	18.401
			Se	23.588
			Te	31.533
四面体 (III-V)	阴离子	1.45	N	1.514
			P	2.203
			As	2.588
			Sb	3.281

若单位体积可表示为 $\frac{1}{2} k d^3$ 形式， k 为晶体的结构因子，将式 (2.29) 代入式 (2.31)，得

$$\epsilon = 1 + \frac{8\pi e^2 N_e \hbar^2 d^{2s-3}}{mk B^2} \quad (2.32)$$

和式 (2.28) 比较有

$$s' = 2s - 3 \quad (2.33)$$

$$A = \frac{8\pi e^2 N_e \hbar^2}{mk B^2} \quad (2.34)$$

式 (2.33) 和式 (2.34) 只表示出了这 2 个参数和各物理量之间的关系, 然而, 还不能利用这个关系准确地计算出参数值。

利用表 2.11 中参数和化学键长, 很容易求出晶体的介电常数。比如, 对 LnM ($M = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) 晶体, 它们的晶体结构已经知道是岩盐型结构, 化学键的键长可以通过计算求得, 利用式 (2.28) 和表 2.11 中的参数能够得到各个晶体的介电常数, 进而利用 Levine 理论求出各个晶体的化学键参数 (见表 2.12~表 2.15)。从表中结果可以发现, 晶体的共价性随着稀土离子的改变而变化不大, 但是, 随着阴离子 N、P、As、Sb 的次序的改变, 晶体的共价性逐渐增大。晶体的介电常数也有相同的规律。

表 2.12 岩盐型 LnN 化合物晶体的化学键参数

晶 体	d/nm	ϵ	E_h/eV	C/eV	E_g/eV	f_c
LaN	0.265	7.22	3.54	6.29	7.22	0.241
CeN	0.251	6.75	4.06	7.05	8.14	0.248
PrN	0.258	6.98	3.79	6.66	7.66	0.245
NdN	0.258	6.98	3.79	6.66	7.66	0.245
SmN	0.252	6.78	4.02	7.00	8.07	0.248
EuN	0.251	6.75	4.06	7.05	8.14	0.248
GdN	0.250	6.71	4.10	7.12	8.21	0.249
TbN	0.247	6.62	4.22	7.30	8.43	0.251
DyN	0.245	6.55	4.31	7.43	8.58	0.252
HoN	0.244	6.52	4.35	7.49	8.66	0.252
ErN	0.242	6.45	4.44	7.62	8.82	0.253
TmN	0.240	6.39	4.53	7.75	8.98	0.255
YbN	0.239	6.36	4.58	7.82	9.06	0.255
YN	0.244	6.52	4.35	7.49	8.66	0.252

表 2.13 岩盐型 LnP 化合物晶体的化学键参数

晶 体	d/nm	ϵ	E_h/eV	C/eV	E_g/eV	f_c
LaP	0.301	11.91	2.58	3.77	4.67	0.320
CeP	0.295	11.60	2.72	3.93	4.78	0.324
PrP	0.293	11.49	2.76	3.99	4.85	0.325
NdP	0.291	11.39	2.81	4.04	4.92	0.326
SmP	0.288	11.23	2.88	4.13	5.04	0.328
TbP	0.284	11.03	2.99	4.25	5.19	0.330
HoP	0.281	10.88	3.07	4.35	5.32	0.332

表 2.14 岩盐型 LnAs 化合物晶体的化学键参数

晶 体	d/nm	ϵ	E_h/eV	C/eV	E_g/eV	f_c
LaAs	0.306	14.10	2.48	3.51	4.30	0.333
CeAs	0.303	13.91	2.54	3.95	4.40	0.334

续表

晶 体	d/nm	ϵ	E_h/eV	C/eV	E_g/eV	f_c
PrAs	0.300	13.73	2.61	3.66	4.49	0.336
NdAs	0.298	13.61	2.65	3.71	4.56	0.337
SmAs	0.296	13.48	2.69	3.77	4.63	0.338
GdAs	0.293	13.30	2.76	3.85	4.74	0.340
TbAs	0.291	13.18	2.81	3.90	4.81	0.341
DyAs	0.289	13.06	2.86	3.96	4.88	0.343
HoAs	0.289	13.06	2.86	3.96	4.88	0.343
ErAs	0.287	12.94	2.91	4.01	4.96	0.344
TmAs	0.286	12.88	2.93	4.04	4.99	0.345
YbAs	0.285	12.82	2.96	4.07	5.03	0.346
YAs	0.289	13.06	2.86	3.96	4.88	0.343

表 2.15 岩盐型 LnSb 化合物晶体的化学键参数

晶 体	d/nm	ϵ	E_h/eV	C/eV	E_g/eV	f_c
LaSb	0.324	19.02	2.16	2.77	3.51	0.377
CeSb	0.320	18.72	2.22	2.84	3.61	0.379
PrSb	0.318	18.52	2.26	2.88	3.67	0.381
NdSb	0.315	18.35	2.30	2.93	3.72	0.382
SmSb	0.314	18.20	2.34	2.96	3.77	0.383
GdSb	0.311	17.99	2.39	3.02	3.84	0.385
TbSb	0.309	17.84	2.42	3.05	3.90	0.386
DySb	0.308	17.73	2.45	3.08	3.94	0.387
HoSb	0.307	17.65	2.47	3.10	3.97	0.388
ErSb	0.305	17.55	2.50	3.13	4.00	0.389
TmSb	0.304	17.46	2.52	3.15	4.04	0.390
YbSb	0.296	16.83	2.69	3.33	4.28	0.395

另外，实验测出 GdP 的介电常数 $\epsilon = 11.2$ ，但是，该晶体的结构尚没有报道，没有办法计算它的介电常数。然而，我们计算 SmP 的介电常数 $\epsilon = 11.23$ ，TbP 的介电常数 $\epsilon = 11.03$ 。按照稀土离子半径的次序规律，GdP 的介电常数应该在 SmP 的介电常数和 TbP 的介电常数之间，而实验结果恰恰和我们的计算结果相符合，说明我们的计算结果是很合理的。

2.5 晶体中的离子半径

晶体中离子半径是一个很重要的物理参数，在很多情况下，人们需要通过它来研究晶体性质的变化规律，因此，到现在为止已有很多种确定方法，通常将晶体认为是原子或离子密堆积而成的，原子和离子为刚性球，这样，原子或离子半径实际上就应该依赖于晶体结构和配位数等，有人已经系统地研究了不同配位情

况下晶体中离子的半径情况（见附录）。这节我们不是全面地探讨晶体中离子半径的计算问题，只是介绍用介电化学键理论确定晶体中离子半径的方法。根据 P-V 理论

$$C = 14.4b \exp(-k_s d/2) \left[\frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} \right] \quad (2.35)$$

$$d = r_A + r_B \quad (2.36)$$

经过简单的数学推导得

$$C = 14.4b \exp(-k_s d/2) \left[\frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{d - r_A} \right] \quad (2.37)$$

$$C[r_A(d - r_A)] = 14.4b \exp(-k_s d/2) [Z_A(d - r_A) - Z_B r_A]$$

对于 $A^I B^{II}$ 型岩盐结构晶体， $Z_A = 1$ ， $Z_B = 7$ ，晶格常数 a 等于化学键长的 2 倍，即 $a = 2d$ ，并且注意上式中 C 的值是负的，我们解一元二次方程，得到

$$r_A = [aX - 16 + (256 + a^2 X^2 - 24aX)^{1/2}] / (4X) \quad (2.38)$$

$$r_B = [aX + 16 - (256 + a^2 X^2 - 24aX)^{1/2}] / (4X) \quad (2.39)$$

其中

$$X = [C \exp(k_s a/4)] / (14.4b)$$

在上面 X 的表达式中，我们可以发现它只依赖于 C 和 b ，若已知介电常数，则 C 可以由式 (2.12) 和式 (2.13) 求得，然后利用计算程序，调整 b 值使得

$$\sigma = \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [W(d_i - r_{Ai}^{av} - r_{Bi}^{av}) / d_i]^2 \right\}^{1/2} \quad (2.40)$$

达到极小值，最后得到 b 值并求得 r_A 和 r_B ，式中 $n = n_A n_B$ ， n_A 、 n_B 分别为阳离子和阴离子种类的数目。求和包括同系列化合物中的所有晶体，其中

$$r_{Ai} = \frac{1}{n_B} \sum_{k=1}^{n_B} r_{Ai}^k, \quad r_{Bi} = \frac{1}{n_A} \sum_{k=1}^{n_A} r_{Bi}^k \quad (2.41)$$

$$W = 1 + [(r_{Ai}^{av} - r_{Bi}^{av}) / r_{0i}^2]^2$$

$$r_{0i} = d_i / 2$$

对 $A^{II} B^{VI}$ 型岩盐结构晶体，同理，我们得到

$$r_A = [aX - 16 + (256 + a^2 X^2 - 16aX)^{1/2}] / (4X) \quad (2.42)$$

$$r_B = [aX + 16 - (256 + a^2 X^2 - 16aX)^{1/2}] / (4X) \quad (2.43)$$

计算机拟合方法和上面相同，由式 (2.37)、式 (2.38) 和式 (2.42)、式 (2.43) 的比较看出，在不同价的 $A^N B^{8-N}$ 型晶体的情况下， r_A 、 r_B 的表达式也略有不同。但是，对于 $A^N B^{8-N}$ 型岩盐结构晶体，可将它们通用的计算表达式归纳如下

$$r_A = \{aX - 2(Z_A + Z_B) + [a^2 X^2 + 4(Z_A + Z_B)^2 - 4aX(Z_B - Z_A)]^{1/2}\} / (4X) \quad (2.44)$$

$$r_B = \{aX + 2(Z_A + Z_B) - [a^2 X^2 + 4(Z_A + Z_B)^2 - 4aX(Z_B - Z_A)]^{1/2}\} / (4X) \quad (2.45)$$

对于其他结构的晶体,同样也可以导出相应的半径表达式,这里不再重复。在碱金属卤化物晶体和碱土金属和硫族化合物的晶体中,离子半径已经被计算,具体结果列于表 2.16 和表 2.17 中。

表 2.16 碱金属卤化物晶体中的离子半径 (单位: Å)

晶 体	$r_{A\text{ cal}}$	$r_{B\text{ cal}}$	$r_{A\text{ exp}}$	$r_{B\text{ exp}}$
LiF	0.76	1.26	0.92	1.09
			0.78	1.23
LiCl	0.88	1.69	0.91	1.66
LiBr	0.90	1.85		
LiI	0.95	2.05		
NaF	1.06	1.26		
NaCl	1.16	1.66	1.17	1.65
			1.18	1.64
			1.15	1.67
			1.21	1.61
NaBr	1.21	1.78		
NaI	1.28	1.96		
KF	1.28	1.40		
KCl	1.47	1.68	1.45	1.70
KBr	1.57	1.73	1.57	1.73
KI	1.62	1.91		
RbF	1.36	1.46		
RbCl	1.62	1.68	1.71	1.58
RbBr	1.69	1.75		
RbI	1.77	1.90		

表 2.17 碱土金属和硫族化合物晶体中的离子半径 (单位: Å)

晶 体	$r_{A\text{ cal}}$	$r_{B\text{ cal}}$	$r_{A\text{ exp}}$	$r_{B\text{ exp}}$
CaO	1.05	1.35	1.01	1.40
CaS	1.21	1.63	1.08	1.76
CaSe	1.26	1.69	1.09	1.87
CaTe	1.34	1.84	1.14	2.04
SrO	1.18	1.40	1.16	1.42
SrS	1.26	1.68	1.19	1.74
SrSe	1.38	1.73	1.24	1.88
SrTe	1.41	1.82	1.24	2.00
BaO	1.25	1.52	1.36	1.40
BaS	1.45	1.72	1.42	1.76
BaSe	1.55	1.76	1.44	1.87
BaTe	1.66	1.83	1.47	2.02

由表可见,同一离子在不同晶体中虽然结构和配位数相同,但是,配位离子的种类不同,它们的半径也是有差别的,表明它与周围配位离子的状态以及它们

之间的相互作用强弱有关，从物理学的角度上讲是很合理的，因为任何性质必须在特定的环境中呈现，这种差异正是体现了环境的差别。

2.6 晶体中离子的极化

晶体中带电离子由于离子间的相互作用本身会产生极化，在外场作用下，离子之间产生相对移动，也会产生极化。这种极化效应对晶体宏观性质影响很大，人们对它进行了大量的研究工作。利用 Lorentz 公式确定分子极化率的方法已较为成熟，但是该方法只能给出分子、原胞和键体积等单位体积的极化率。在这些单位体积中至少包括两种离子，所以，它不能确定出晶体中每个离子的极化行为。为了求得离子的电子极化率，人们曾提出过许多近似方法，比如，假定阳离子极化小，它和自由离子的极化率差别不大，主要是阴离子产生极化，故用自由状态阳离子的极化率代替其在晶体中的极化率，再利用分子极化率，进而求得阴离子的极化率。或采用系列同构化合物的分子极化率，用数学拟合方法求出离子的极化率。这种极化率实际上是一个平均结果，不能反映离子在各个具体晶体中的真正极化行为。任何晶体的结构和组成，形成了离子的特定环境，即存在着特定的相互作用场，离子极化行为和这种作用场密切相关，因此，合理的作法是求出某种离子在某种晶体中的极化率。我们利用介电化学键理论方法进行了离子极化行为的研究，可以实现这个目的，下面介绍有关计算方法。

晶体中介电行为的 Lorentz 公式为

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi \alpha_0 \quad (2.46)$$

式中： ϵ 为长波极限下的介电常数； α_0 为极化系数，表示 $1\text{\AA}^3$ （即 0.001nm^3 ）体积晶体的极化率。若晶体中包括多种类型的化学键，那么任何一类化学键的 Lorentz 公式可表示为和式 (2.46) 相似的形式，但是， ϵ 、 α_0 要用 ϵ^μ 、 α^μ 代替，它们分别表示任何一种 μ 类键的介电常数和极化系数。利用极化系数可求得每类化学键的任何单位体积的极化率，如分子体积 v_m 、化学键的键体积 v_b^μ 等，它们相应的极化率为

$$\alpha_m = \alpha_0 v_m, \quad \alpha_b^\mu = \alpha^\mu v_b^\mu \quad (2.47)$$

任何一个化学键只包括 2 种化学元素，如 A—B 键包括 A、B 两种元素，设它们在晶体中的配位数分别为 M_A 和 M_B ，则化学键可以认为是由 $(1/M_A)$ 个 A 离子和 $(1/M_B)$ 个 B 离子所组成；化学键长 $d = r_A + r_B$ ， r_A 、 r_B 分别为 A、B 离子的半径，根据 Levine 的理论，化学键体积可表示为

$$v_b^\mu = \frac{(d^\mu)^3}{\sum_v N_b^v (d^v)^3} \quad (2.48)$$

式中: N_b^v 为 v 类化学键的密度, 求和表示对晶体中的各类化学键求和。类比式 (2.48), 可以得出一个化学键体积中, 每种离子所占有的体积。设 A 离子在 A—B 化学键体积中占有的体积为 v_A^μ , B 离子占有的体积为 v_B^μ , 则

$$v_A^\mu = \frac{r_A^3}{r_A^3 + r_B^3} v_b^\mu, \quad v_B^\mu = \frac{r_B^3}{r_A^3 + r_B^3} v_b^\mu \quad (2.49)$$

显然

$$v_A^\mu + v_B^\mu = v_b^\mu \quad (2.50)$$

根据式 (2.47) 的结果, 在 μ 类化学键的体积中, A、B 离子具有的极化率应该是化学键的极化系数乘以 A、B 离子在该化学键中占有的体积, 故可以表示为如下形式

$$\alpha_A^\mu = \alpha_0^\mu v_A^\mu, \quad \alpha_B^\mu = \alpha_0^\mu v_B^\mu \quad (2.51)$$

然而, 晶体中 A、B 离子和配体可以形成多个键, 它们的极化率应该是离子在各个化学键中所占有的极化率之和

$$\alpha_A = \sum_\mu \alpha_A^\mu N_{cA}^\mu, \quad \alpha_B = \sum_\mu \alpha_B^\mu N_{cB}^\mu \quad (2.52)$$

式中: N_{cA}^μ 、 N_{cB}^μ 分别代表 A、B 离子形成 μ 类化学键的数目。若已经知道晶体结构、组成, 并测出了介电常数, 原则上可以求出各种离子在晶体中的极化率。对只有一种化学键类型的晶体, 公式变得更为简单

$$\alpha_A = \frac{N_{cA} v_b r_A^3 \alpha_0^\mu}{r_A^3 + r_B^3}, \quad \alpha_B = \frac{N_{cB} v_b r_B^3 \alpha_0^\mu}{r_A^3 + r_B^3} \quad (2.53)$$

式中的化学键体积 $v_b = 1/N_b$, N_b 为化学键密度。晶体中离子半径可以利用上节的方法求得 (或者利用已经给出的结果), 这样, 晶体中离子的极化率利用上面的方法很容易得到。

我们选择了立方结构的若干碱金属卤化物和碱土金属化合物晶体进行了晶体中离子极化率的计算, 它们的晶体结构参数、介电常数、晶体中的离子半径都已经知道。各个晶体中离子极化率的计算结果列于表 2.18 和表 2.19 中。从表中结果可见, 同一种阳离子的极化率在不同晶体中是不同的, 体现了各自环境的差别, 并随着阴离子配体的半径增大而增大, 显然是很合理的。

表 2.18 碱金属卤化物晶体中离子的电子极化率

晶体	ϵ	$\alpha_0/(10^{-3} \text{ nm}^3)$	$\alpha_m/(10^{-3} \text{ nm}^3)$	$N_e/(10^{30}/\text{m}^3)$	r_A/nm	r_B/nm	$\alpha_A/(10^{-3} \text{ nm}^3)$	$\alpha_B/(10^{-3} \text{ nm}^3)$
LiF	1.9	0.055	0.90	0.369	0.076	0.126	0.162	0.738
LiCl	2.7	0.086	2.91	0.178	0.088	0.169	0.360	2.550
LiBr	3.2	0.101	4.20	0.144	0.090	0.185	0.434	3.766
LiI	3.8	0.115	6.22	0.111	0.095	0.205	0.563	5.657
NaF	1.7	0.045	1.11	0.243	0.106	0.126	0.414	0.696
NaCl	2.3	0.072	3.24	0.134	0.116	0.166	0.824	2.416

续表

晶体	ϵ	$\alpha_0/(10^{-3}\text{nm}^3)$	$\alpha_m/(10^{-3}\text{nm}^3)$	$N_e/(10^{30}/\text{m}^3)$	r_A/nm	r_B/nm	$\alpha_A/(10^{-3}\text{nm}^3)$	$\alpha_B/(10^{-3}\text{nm}^3)$
NaBr	2.6	0.083	4.12	0.113	0.121	0.178	0.985	3.135
NaI	3.0	0.095	6.47	0.089	0.128	0.196	1.409	5.061
KF	1.8	0.050	1.92	0.157	0.128	0.140	0.832	1.088
KCl	2.2	0.068	4.25	0.096	0.147	0.168	1.705	2.545
KBr	2.3	0.072	5.19	0.084	0.157	0.173	2.220	2.970
KI	2.7	0.086	7.63	0.068	0.162	0.191	2.891	4.739

注：A 表示 Li、Na、K；B 表示 F、Cl、Br、I。

表 2.19 碱土金属化合物晶体中离子的电子极化率

晶体	ϵ	$\alpha_0/(10^{-3}\text{nm}^3)$	$\alpha_m/(10^{-3}\text{nm}^3)$	$N_e/(10^{30}/\text{m}^3)$	r_A/nm	r_B/nm	$\alpha_A/(10^{-3}\text{nm}^3)$	$\alpha_B/(10^{-3}\text{nm}^3)$
CaO	3.3	0.104	2.89	0.216	0.105	0.135	0.92	1.97
CaS	4.5	0.128	5.91	0.130	0.121	0.163	1.72	4.19
CaSe	5.1	0.138	7.13	0.116	0.126	0.169	2.09	5.04
CaTe	6.3	0.152	9.70	0.094	0.034	0.184	2.70	7.00
SrO	3.2	0.101	3.46	0.175	0.118	0.140	1.30	2.16
SrS	4.4	0.127	6.93	0.110	0.126	0.168	2.06	4.87
SrSe	4.9	0.135	8.18	0.099	0.138	0.173	2.75	5.43
SrTe	5.8	0.147	9.91	0.089	0.141	0.182	3.15	6.76
BaO	3.8	0.115	4.82	0.143	0.125	0.152	1.72	3.10
BaS	4.5	0.128	8.35	0.092	0.145	0.172	3.13	5.22
BaSe	4.9	0.135	9.76	0.083	0.155	0.176	3.96	5.80
BaTe	5.3	0.141	12.06	0.070	0.166	0.183	5.15	6.91

注：A 表示 Ca、Sr、Ba；B 表示 O、S、Se、Te。

2.7 二元晶体的热膨胀与化学键

随着晶体材料科学的发展，功能材料设计已成为重要研究课题之一。进行材料设计的先决条件是对晶体微观结构的深刻认识和建立宏观性质与微观结构的定量规律。已经发展起来的固体量子理论中，往往因其繁杂性而降低了实用性。P-V理论对 $A^N B^{8-N}$ 晶体的应用则显示了理论的有效性，本部分讨论该理论在固体中热膨胀中的应用。

固体中热膨胀是由热膨胀系数（体膨胀系数和线膨胀系数）表征的。其中，线膨胀系数定义为温度升高 1°C 单位长度的变化量，即 $\alpha = \frac{1}{L} \left[\frac{\partial L}{\partial T} \right]_p$ 。体膨胀系数是二阶张量，它反映了固体中原子间、分子间作用力的强弱，以及随方向、温度、杂质和电子跃迁等因素的变化情况。研究热膨胀与化学键的关系，一方面可通过化学键参数定量计算膨胀系数，另一方面可利用热膨胀的研究进一步了解化学键情况。

影响热膨胀的因素很多，为简便起见，我们只考虑平均线膨胀系数的计算。

首先选一类结构相似、组成简单的化合物为研究对象，这样能尽可能减少其他因素的影响。因此，我们先从碱金属卤化物、碱土金属硫族化合物晶体入手。众所周知，热膨胀是由于晶体受热后晶格振动引起的，主要是和非线性振动相关，晶格的振动行为和晶体结构组成及离子间的作用力有很大关系，人们已经研究了很长时间并总结了若干定性规律。比如，热膨胀系数和化学键强度成反比关系，和化学键长成正比关系；共价键晶体热膨胀小，离子性晶体热膨胀大等。实验中已经测出了很多晶体的线膨胀系数，我们根据已有的定性规律和实验结果，给出如下计算线膨胀系数的经验公式

$$\alpha = C(d \cdot N_c / Z) \exp(B f_i) \quad (2.54)$$

式中： d 为化学键长； N_c 为阳离子的配位数； Z 为阳离子的化合价； f_i 为化学键的离子性； B 取为 0.618； C 为阳离子所在周期的函数， $C = 1.68/\delta$ 。我们给出由 H 到 Cs 各元素周期的 δ 值：

周 期	1	2	3	4	5	6
δ	1.00	1.00	1.275	1.55	1.685	1.925

利用式 (2.54) 对碱金属卤化物、碱土金属硫族化合物晶体的线膨胀系数进行了计算并和实验结果作了比较，两者符合很好。详细结果见表 2.20。

表 2.20 碱金属卤化物、碱土金属硫族化合物晶体的线膨胀系数的计算

晶 体	$d / (10^{-10} \text{ m})$	f_i	$\alpha_{\text{cal}} / (10^{-6} / \text{K})$	$\alpha_{\text{exp}} / (10^{-6} / \text{K})$
LiF	2.014	0.915	35.7	37
LiCl	2.570	0.903	45.3	44
LiBr	2.751	0.899	48.3	—
LiI	3.026	0.890	52.8	58
NaF	2.317	0.946	32.8	32
NaCl	2.820	0.935	39.7	40
NaBr	2.986	0.934	42.1	42
NaI	3.237	0.927	45.4	45
KF	2.672	0.955	31.3	30
KCl	3.147	0.953	36.9	37
KBr	3.299	0.952	38.6	39
KI	3.533	0.950	41.2	41
RbF	2.815	0.960	30.4	—
RbCl	3.295	0.955	35.6	36
RbBr	3.434	0.957	37.1	—
RbI	3.670	0.951	39.5	39
MgO	2.104	0.841	14.0	13.5
MgS	2.600	0.786	16.8	—
MgSe	2.732	0.790	17.6	—
MgTe	2.762	0.554	10.3	—
CaO	2.406	0.913	13.7	13.1

续表

晶 体	$d/(10^{-10} \text{ m})$	f_i	$\alpha_{\text{cal}}/(10^{-6}/\text{K})$	$\alpha_{\text{exp}}/(10^{-6}/\text{K})$
CaS	2.845	0.902	16.2	—
CaSe	2.962	0.900	16.8	—
CaTe	3.179	0.894	18.0	—
SrO	2.580	0.926	13.7	13.7
SrS	3.010	0.914	15.9	—
SrSe	3.123	0.917	16.5	—
SrTe	3.330	0.903	17.5	—
BaO	2.761	0.931	12.8	12.8
BaS	3.193	0.935	14.9	—
BaSe	3.300	0.937	15.4	—
BaTe	3.500	0.940	16.4	—

事实上, 式(2.54)对一般的二元晶体也适用。这时, 式中 Z/N_c 仍是鲍林定义的化学键强度。为了说明这一点, 我们对若干二元晶体也进行了计算并与它们的实验测量结果进行了比较(见表2.21)。除了化学键因素外, 在有些晶体中, 特殊的结构和相变可能会对热膨胀产生决定性影响。例如, 某些结构的晶体中, 多面体可能转动, 造成热膨胀的异常。Taylor的定量计算表明, 石英的热膨胀一半以上是由于 SiO_4 四面体旋转所致。因此在具体计算热膨胀时, 除了化学键因素外还要考虑其他方面的原因。

表 2.21 某些二元晶体线膨胀系数的计算

晶 体	N_c	$d/(10^{-10} \text{ m})$	f_i	$\alpha_{\text{cal}}/(10^{-6}/\text{K})$	$\alpha_{\text{exp}}/(10^{-6}/\text{K})$
CsBr	8	3.712	0.965	47.0	47
CsI	8	3.955	0.965	50.1	50
AgCl	6	2.778	0.856	28.2	30
AgBr	6	2.888	0.850	29.2	35
CuCl	4	2.342	0.746	16.1	13.8
CuBr	4	2.524	0.735	17.6	19
MnO	6	2.222	0.887	12.6	13
ZnS	4	2.314	0.623	7.4	6.7
ZnSe	4	2.454	0.676	8.0	7.5
ZnTe	4	2.644	0.546	8.1	8.2
GaP	4	2.359	0.374	4.3	5.3
GaAs	4	2.456	0.310	4.3	5.7
GaSb	4	2.650	0.261	4.5	6.9
InP	4	2.542	0.421	4.4	4.5
InAs	4	2.619	0.357	4.4	5.3
InSb	4	2.806	0.321	4.6	4.9
SiC	4	1.887	0.177	2.8	2.8
CaF_2	8 : 4	2.365	0.968	18.5	19.5

续表

晶 体	N_c	$d/(10^{-10} \text{ m})$	f_i	$\alpha_{\text{cal}}/(10^{-6}/\text{K})$	$\alpha_{\text{exp}}/(10^{-6}/\text{K})$
BaF ₂	8 : 4	2.685	0.974	16.8	18.4
MgF ₂	6 : 3	1.992	0.911	13.9	14
ZnF ₂	6 : 3	2.033	0.889	11.4	9.8
GeO ₂	6 : 3	1.880	0.730	4.8	4.5
Si ₃ N ₄	4 : 3	1.737	0.400	2.8	2.1

我们可将式 (2.54) 表示为随温度变化的形式:

$$\alpha(T) = C[d(T) \cdot N_c / Z] \exp[Bf_i(T)] \quad (2.55)$$

一般 d 改变极小, 可以由热膨胀分析化学键的离子性 f_i 随着温度的变化趋势, 即温度升高时, f_i 增大, 即离子性增强。

参 考 文 献

- 高发明, 张思远. 人工晶体学报, 1992, 21: 315
 任金生, 张思远. 人工晶体学报, 1992, 21: 125
 张思远. 应用化学, 1993, 10: 97
 张思远. 中国稀土学报, 1995, 13: 201
 Fowler P W, Madden P A. Phys. Rev. 1984, B29: 1035
 Guntherodt G, Wachter P. Proceedings of 11th rare earth reseach conf, 1974, 2: 820
 Kucharczyk W. J. Phys. Chem. Solids., 1989, 50: 233
 Levine B F. J. Chem. Phys., 1973, 59: 1463
 Levine B F. Phys. Rev., 1973, B7: 2591
 Levine B F. Phys. Rev., 1973, B7: 2600
 Phillips J C, Van Vechten J A. Phys. Rev. Lett., 1969, 22: 705
 Phillips J C. Rev. Mod. Phys., 1970, 42: 317
 Sarkar K K, Goyal S C. Phys. Rev., 1980, B21: 879
 Sharma S B, Paliwal P, Kumar M. J. Phys. Chem. Solids., 1990, 51: 35
 Sharnmon R D. Acta. Crystallogr., 1976, A32: 751
 Tessman J R, Kahn A H. Phys. Rev., 1953, 92: 890
 Van Vechten J A. Phys. Rev., 1969, 182: 891
 Wilson J N, Cuttis R M. J. Phys. Chem, 1974, 74: 187