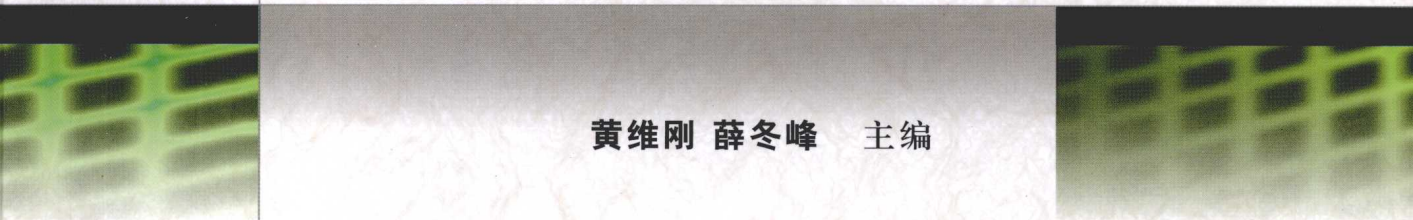




“十一五”上海重点图书

材料结构与性能



黄维刚 薛冬峰 主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十一五”上海重点图书

材料结构与性能

黄维刚 薛冬峰 主 编

图书在版编目(CIP)数据

材料结构与性能/黄维刚,薛冬峰主编. —上海:
华东理工大学出版社,2010.8
ISBN 978-7-5628-2836-5

I. ①材... II. ①黄... ②薛... III. ①工程材料—结构性能—研究生—教材 IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 112669 号

“十一五”上海重点图书

材料结构与性能

.....

主 编 / 黄维刚 薛冬峰

责任编辑 / 刘 强

责任校对 / 李 晔

封面设计 / 陆丽君

出版发行 / 华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部) (021)64251837(编辑室)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 上海展强印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 14

字 数 / 352 千字

版 次 / 2010 年 8 月第 1 版

印 次 / 2010 年 8 月第 1 次

印 数 / 1—2000 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2836-5/TB·32

定 价 / 39.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

序

材料是人类历史和社会发展的标志,其研发和应用水平是一个国家科技进步和综合国力的重要体现。20世纪70年代人们把材料、信息和能源誉为当代文明的三大支柱。80年代又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志,并列入我国“863”高技术研究发展计划。新材料技术是当代高新技术的重要组成部分,同时也是高新技术发展的基础。

人类对材料的使用始于远古的石器时代,而对材料进行系统的研究则始于19世纪中叶。随着物理、化学及其相关学科理论体系的形成,以及X射线衍射、电子衍射和电子显微术等技术的出现极大地促进了材料科学的发展:在种类上,由传统的金属和陶瓷材料派生出高分子、混凝土以及复合材料;在性能方面,由结构向功能、智能以及结构、功能和智能复合的方向发展;在结构层次方面,从宏观进入微观的纳米尺度。

在科学技术高速发展的今天,材料科学与工程学科有以下几个突出的特点:首先,广义上更多的学科交融,涉及物理、化学、冶金、化工、机械、电子、生物和环境等众多学科领域;第二,发展速度快,电子、航空航天等高科技领域对材料日益苛刻的需求,以及工艺手段的逐步改进有力地推动了材料科学的发展;第三,材料的种类向多元化,性能向复合化、集成化方向发展。

“材料科学与工程”系列丛书具有“新、齐、强”的特点:“新”,就是反映了最新的科技发展成果和态势;“齐”,就是涵盖了材料科学与工程学科各个领域,便于读者选择使用;“强”,就是整合了各院校相关学科及师资力量的资源优势,保证了整套丛书的质量和水平。在编写过程中,充分考虑了不同教育阶段内容的有机衔接,并根据研究生的教学要求进行相应的拓展和提升,在保持知识系统性的前提下,力求理论叙述深入浅出,保证丛书的科学性、原创性、先进性和实用性。对高等学校材料学、材料加工工程、材料物理与化学等专业的研究生,以及从事新材料研究和开发的科技工作者具有重要的应用和参考价值。

中国工程院院士



前 言

材料已成为人类生活不可缺少的部分,也是社会进步和文明发展的重要组成部分,新材料已成为推动科学技术发展的基础。

任何材料的性能(力学性能和物理性能),均是由材料内部的结构决定的,这些结构涉及材料内部的原子、分子的电子结构和能量分布,原子或离子间的结合方式,晶体点阵类型以及材料内部的不完整性和缺陷。无论是金属材料还是非金属材料,随着外界环境的变化(如温度),材料还会发生相变,从而改变晶体点阵结构类型和组织结构类型,如钢的马氏体相变组织,合金的析出等,结构的变化和组织的改变均使材料的性能发生较大的变化,也由此给人们提供了通过改变材料结构和组织的途径来提高材料的性能,由此提高机械构件以及各种器件的功能和使用寿命,更好地为人类服务。

在此背景下,越来越多的高等院校均将材料科学作为课程教学的重要部分。研究生课程中也加强了新材料、材料结构、材料性能的相关课程。但没有一本较系统地介绍不同材料的组织结构与相关性能关系的教材,因此,本教材则在有限的篇幅内重点介绍了材料的电子结构,晶体结构,晶体缺陷,常用钢铁材料的组织与性能,主要的轻金属材料的组织与性能以及块体非晶合金、超导材料和结构陶瓷材料的结构与性能的关系,使学生能够从材料结构与性能关系的一般角度来认识材料和研究材料,而非具体讲授某种具体的材料。

本书由四川大学黄维刚教授和大连理工大学薛冬峰教授担任主编。黄维刚编写第2、3、4、8章,四川大学朱达川和黄维刚共同编写第5章、四川大学叶景文编写第6章、大连理工大学李克艳和薛冬峰编写第1章、贺祥珂和薛冬峰编写第7章,李克艳、张方方和薛冬峰编写第9章、张旭和薛冬峰编写第10章。全书由黄维刚统稿。

由于编者知识水平有限,书中难免存在不妥之处,恳请广大读者批评指正。

目 录

第 1 章 材料的原子和电子结构	1
1.1 材料的原子结构和键合特征	1
1.1.1 元素周期律和原子结构参数	1
1.1.2 化学键概念及其应用	4
1.1.3 化学键的性质	9
1.2 材料的电子结构	10
1.2.1 原子的电子排列	10
1.2.2 能带结构与物理性能	12
1.2.3 半导体材料的电子结构	16
参考文献	20
思考题	21
第 2 章 材料的晶体结构	23
2.1 晶体的几何构成	23
2.1.1 空间点阵	23
2.1.2 布拉菲点阵	26
2.1.3 晶体的对称性	28
2.1.4 晶体的物理性能与结构对称性间的关系	30
2.2 晶体的结合	32
2.2.1 原子间的结合力与结合能	32
2.2.2 纯金属晶体	33
2.2.3 离子晶体	33
2.2.4 共价晶体	34
2.2.5 分子晶体	35
2.3 液晶结构	36
2.3.1 热致液晶	36
2.3.2 溶致性液晶	37
2.3.3 聚合物液晶	37
2.3.4 液晶的物理性质	37
参考文献	38
思考题	38

第 3 章 晶体结构的缺陷	39
3.1 缺陷的定义及分类	39
3.2 点缺陷	39
3.2.1 空位和间隙原子的结构	39
3.2.2 空位和间隙原子的形成能与热平衡浓度	40
3.2.3 离子晶体的点缺陷	42
3.2.4 杂质缺陷	42
3.2.5 电子缺陷	43
3.2.6 缺陷化学基础	43
3.3 位错	46
3.3.1 位错的弹性性质	46
3.3.2 位错的能量与线张力	47
3.3.3 位错的受力	48
3.3.4 位错与其他缺陷间的交互作用	49
3.4 典型晶体中的位错	52
3.4.1 面心立方晶体中的位错	53
3.4.2 体心立方晶体中的位错	54
3.4.3 密排六方晶体中的位错	55
3.5 晶体的界面	56
3.5.1 晶界	56
3.5.2 相界面	59
3.5.3 反向畴界	60
3.5.4 铁电畴界	61
3.6 晶体缺陷与材料性能	61
3.6.1 缺陷对材料物理性能的影响	61
3.6.2 缺陷与材料的力学性能	62
参考文献	65
思考题	66
第 4 章 钢铁材料的组织与性能	67
4.1 马氏体组织与性能	67
4.1.1 马氏体的晶体结构	67
4.1.2 马氏体的组织形貌	68
4.1.3 马氏体组织的强度	69
4.1.4 马氏体组织的断裂韧性	71
4.1.5 马氏体组织的疲劳强度	72
4.2 贝氏体组织结构与性能	72
4.2.1 贝氏体的组织结构	72
4.2.2 贝氏体组织的强度	76
4.2.3 贝氏体组织的断裂韧性	77

4.2.4 贝氏体组织的疲劳强度	79
4.2.5 贝氏体/马氏体复相组织的性能	80
4.3 珠光体组织与性能	82
4.3.1 珠光体组织结构	82
4.3.2 珠光体组织的强度	83
4.3.3 珠光体组织的断裂韧性	84
4.3.4 珠光体组织的疲劳强度	85
参考文献	86
思考题	87
第5章 轻合金的组织与性能	88
5.1 铝及其合金的组织与性能	88
5.1.1 铝及其合金简介	88
5.1.2 铝合金组织与强化机理	89
5.1.3 铝合金的断裂韧性	95
5.1.4 铝合金的疲劳性能	97
5.2 镁及镁合金的组织结构与性能	99
5.2.1 镁及镁合金的基本特性	99
5.2.2 镁合金的组织特点	100
5.2.3 镁合金的强度	101
5.2.4 镁合金的断裂韧性	104
5.2.5 镁合金的疲劳强度	105
5.2.6 镁合金的蠕变性能	107
5.3 钛及钛合金的结构与性能	108
5.3.1 钛及钛合金的组织结构	108
5.3.2 钛合金的力学性能	111
参考文献	115
思考题	116
第6章 磁性材料及性能	117
6.1 材料的结构与磁性	117
6.1.1 材料的磁性	117
6.1.2 磁化过程	120
6.2 磁性材料	122
6.2.1 R-Fe-B的结构与性能	122
6.2.2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的结构与性能	126
6.2.3 纳米晶复合磁性材料	128
参考文献	132
思考题	133

第 7 章 非晶合金材料	134
7.1 非晶合金与非晶态转变	134
7.2 非晶合金的结构特征	134
7.2.1 衍射法结构表征	135
7.2.2 短程有序	136
7.2.3 非晶结构模型	138
7.3 非晶合金的物理性能	139
7.3.1 力学性能	139
7.3.2 耐腐蚀性能	140
7.3.3 磁学性能	141
7.3.4 其他特性	142
7.4 大块非晶合金	143
7.4.1 大块非晶合金的晶化	143
7.4.2 大块非晶合金的制备	144
7.4.3 合金成分设计原则	144
7.4.4 重要大块非晶合金	146
7.4.5 大块非晶合金应用展望	148
参考文献	148
思考题	149
第 8 章 结构陶瓷的结构与性能	151
8.1 原子结合键与晶体类型	151
8.1.1 离子键与离子晶体	151
8.1.2 共价键与共价晶体	153
8.1.3 范德瓦尔斯键	154
8.1.4 陶瓷的典型晶体结构	154
8.1.5 硅酸盐的晶体结构	157
8.2 陶瓷材料的显微组织	158
8.3 陶瓷的强度与断裂	159
8.3.1 陶瓷的弹性模量	159
8.3.2 陶瓷材料的强度	161
8.3.3 陶瓷材料的塑性变形	162
8.3.4 陶瓷材料的断裂韧性	163
8.3.5 陶瓷材料的抗热震性能	166
8.3.6 氧化铝陶瓷	168
8.3.7 氧化锆陶瓷	170
8.3.8 氮化物陶瓷	173
参考文献	175
思考题	176

第 9 章 超导材料	177
9.1 超导材料的基本特性	177
9.2 超导微观理论	179
9.3 超导材料的结构和性质	180
9.3.1 低温超导材料	181
9.3.2 高温超导材料	183
9.4 超导材料的结构性能分析方法	188
9.5 超导材料的应用	190
参考文献	191
思考题	192
第 10 章 光学功能材料	193
10.1 光学功能材料的基本概念与分类	193
10.2 光学功能材料的结构设计	194
10.2.1 结构设计原理	194
10.2.2 结构设计方法	196
10.3 典型倍频晶体的结构与性能	197
10.3.1 铌酸锂晶体的结构与性能关系	197
10.3.2 磷酸二氢钾族晶体的结构与性能关系	201
10.3.3 硼酸盐晶体的结构与性能关系	203
参考文献	208
思考题	209

第 1 章 材料的原子和电子结构

1.1 材料的原子结构和键合特征

任何材料都是由原子组成的,原子是保持元素特性的最小粒子。就已知 112 种元素而言,每种元素的原子均互不相同,也就是每一元素都有自己独特的原子结构。

自 1911 年英国物理学家 Rutherford(卢瑟福)根据放射性同位素产生的 α 粒子对金箔的散射实验结果提出原子结构模型后,人类对微观物质的研究便进入了核物理时代。按照这个模型,原子是由原子核和围绕原子核在一定轨道上旋转的电子组成的。原子核是原子的核心,它只有原子体积的 $10^{-15} \sim 10^{-12}$,而质量却占了原子质量的 99.9% 以上,因此它的密度很大,高达 $1 \times 10^{13} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。不计核外电子的质量,原子的质量就可以由核的质量来决定。核外电子一边绕原子核旋转,一边不停地自转,这样的运动与太阳系中各个星球围绕太阳的旋转相似。

随着科学技术的发展,人类对物质的组成逐渐有了更深层次的认识(图 1-1):原子核是由质子和中子组成的,质子和中子是由夸克组成的。夸克是人类至今认识到的最小物质单元,它的尺寸小于 10^{-18} m 。

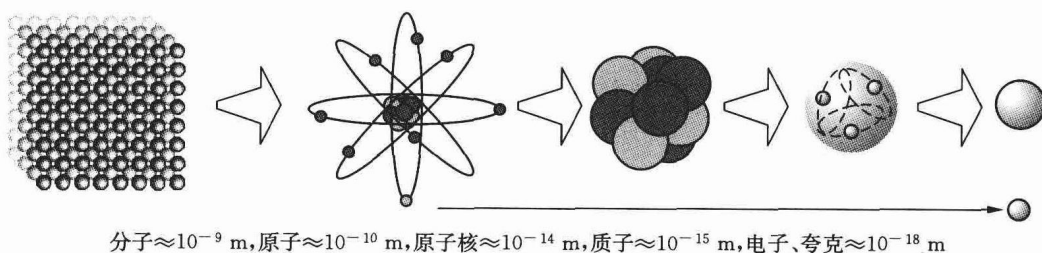


图 1-1 物质的组成

1.1.1 元素周期律和原子结构参数

1. 元素周期律

由于自然界元素的多样性,一直以来人们都在尝试着将化学元素进行合理的分类。法国化学家 A. L. Lavoisier(拉瓦锡)在 1789 年出版的《化学大纲》中曾对 33 种化学元素进行了分类,1829 年德国化学家 J. W. Doberiner(德贝莱纳)提出了“三元素组”的分类方法。直到 1869 年,俄国化学家 D. I. Mendeleev(门捷列夫)才在化学元素符号的排列中发现了元素具有周期

性变化的规律,创立了第一个元素周期表。

元素以及由它所形成的单质和化合物的性质随着核电荷数的递增而呈现周期性变化的规律叫做元素周期律。随着原子序数的增加,原子的基态电子构型呈现周期性的变化,从而使元素性质也呈现周期性的变化,这就是元素周期律的实质。元素周期表是元素周期律的具体表现形式。

在我们普遍使用的长式元素周期表中,目前共有 112 种元素。元素周期表分为 7 个周期和 16 个族,其中从 I A~VII A 有 7 个主族,从 I B~VII B 有 7 个副族,此外还有一个包括 3 个纵行的 VIII B 族和 1 个零族。

周期表中的元素可以根据原子的电子构型特征分成以下五个区。

- (1) s 区, I A~II A 族元素,价层电子构型为 $ns^{1\sim 2}$ 。
- (2) p 区, III A~VII A 与零族元素,价层电子构型为 $ns^2 np^{1\sim 6}$ 。
- (3) d 区, III B~VIII B 族元素,价层电子构型一般为 $(n-1)d^{1\sim 8} ns^{1\sim 2}$, 但有例外。
- (4) ds 区, I B~II B 族元素,价层电子构型为 $(n-1)d^{10} ns^{1\sim 2}$ 。
- (5) f 区, 58~71 号的镧系和 90~103 号的锕系元素,价层电子构型一般为 $(n-2)f^{1\sim 14} ns^{1\sim 2}$, 例外更多。

2. 原子结构参数的周期性^[1]

原子中电子排布在不同的轨道上,轨道的形状、能量的高低以及电子排布情况的差异使不同的原子具有不同的电离能、电子亲和能、电负性、原子或离子半径等性质。这些由原子结构决定的物理量的数值,称为原子结构参数。周期表中原子结构参数随着原子序数的递增呈现周期性的变化规律。

(1) 原子半径 按照量子力学的观点,电子在核外运动没有固定的轨道,只是概率分布不同。因此,对原子来说并不存在固定的半径。根据原子间作用力的不同,原子半径一般可分为三种:共价半径、金属半径和范德瓦尔斯半径。

通常把同核双原子分子中相邻两原子的核间距的一半,即共价键键长的一半,称作该原子的共价半径(r_c);金属单质晶体中相邻原子核间距的一半称为金属半径(r_M);范德瓦尔斯半径(r_V)是晶体中靠范德瓦尔斯力吸引的两相邻原子核间距的一半,如稀有气体。

原子半径的变化具有周期性(图 1-2)。同一周期中的各主族元素,自左向右,随着原子

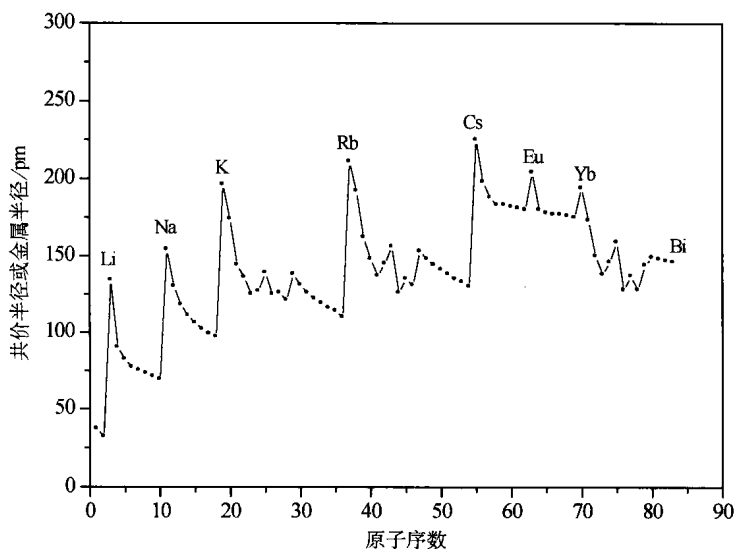


图 1-2 原子半径变化的周期性

序数增加,原子半径明显减小;而在长周期的过渡元素中,原子半径减小的幅度比主族元素要小,特别是在特长周期的镧系元素中,原子半径减小的幅度更小,致使15个镧系元素的性质极为相似,这就是重要的“镧系收缩”效应。镧系元素的分离和提纯都相当困难,同时由于镧系收缩效应的影响,也使镧系元素后的第三过渡系元素的原子半径接近于第二过渡系同族元素,如Zr和Hf, Nb和Ta, Mo和W以及第ⅧB族的Ru和Os, Rh和Ir, Pd和Pt等,以致它们在性质上也极为相似而难以分离。另外,从d区过渡到ds区I B、II B族时,原子半径有所回升,这是因为它们的价电子层结构为全充满或半充满,电子云球形对称,电子间的斥力增大,相当于减小了有效核电荷,故半径增大。

在同一族中,原子半径通常是由上而下随着有效主量子数 n^* 的增大而增大,但有两处变化比较特殊。一处是d区第六周期与第五周期原子半径相近,显然是受了镧系收缩的影响;另一处是p区第四周期的镓(Ga)比第三周期的铝(Al)半径没有增大,甚至比铝还小。这是因为Ga以前,刚刚经过d区和ds区,电子填充在 $(n-1)d$ 轨道中,出现了类似镧系收缩的“铊系收缩”效应,使紧接着的镓的半径受到了影响。

(2) 电离能和电子亲和能 从化学的观点来看,金属原子易失电子变成阳离子,非金属原子易跟电子结合而变成阴离子。元素的原子得失电子的能力与原子核对外层电子(尤其是最外层电子)的吸引力有着十分密切的关系。通常用电离能(ionization energy, IE)表示原子失电子的难易,用电子亲和能(electron affinities, EA)表示原子与电子结合的难易。

基态的气态原子失去最外层的1个电子成为一价气态阳离子时所吸收的最低能量叫做该元素的第一电离能(IE_1),从一价气态阳离子中再去掉 $n(n=1, 2, \dots)$ 个电子所需消耗的能量依次称为第二电离能、第三电离能(IE_2 、 IE_3)等,单位常用电子伏特(eV)。同周期元素从左到右,第一电离能递增,稀有气体处于极大值。但这种递增趋势并非单调递增而是曲折上升,如图1-3所示。一般来说,价层中具有 p^3 , d^5 , f^7 等半充满电子构型的元素均有较大的电离能,这是由于半充满电子壳层的能量较低,体系稳定的缘故。

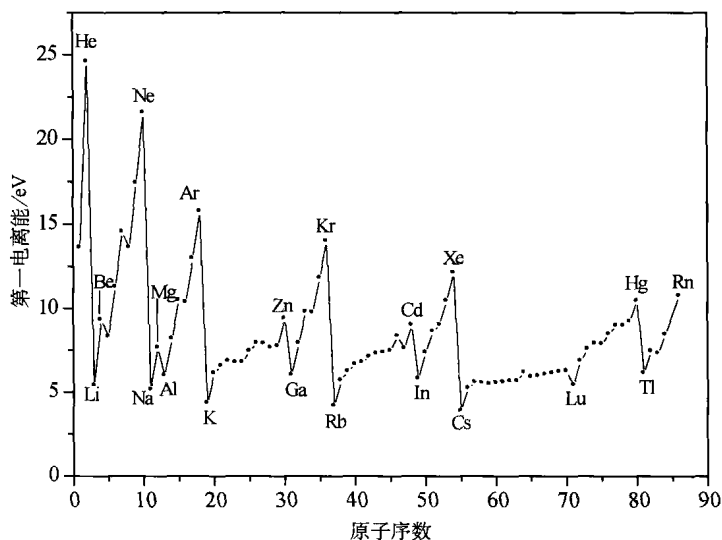


图 1-3 元素第一电离能随原子序数的变化情况

元素的电离能数值越大,它的金属性越弱。主族元素第一电离能从上到下递减,即越向下,元素越易失去电子。但ⅢA族元素第一电离能变化顺序却在第四和第六周期出现反常,即

$IE_1(\text{Ga}) > IE_1(\text{Al})$, $IE_1(\text{Tl}) > IE_1(\text{In})$, 这主要是因为随着原子序数增加, 内层出现了屏蔽效应较小的 d^{10} 及 f^{14} 电子层。对于同族过渡元素来说, 这种规律性较差。

原子的电子亲和能是指基态的气态原子获得 1 个电子成为一价气态阴离子时所放出的能量。与电离能相似, 也有第一、第二电子亲和能等。电子亲和能越大, 元素的原子就越容易跟电子结合。一般来说, 元素的电子亲和能越大, 它的非金属性越强。同周期的元素, 通常电子亲和能和电离能有相同的变化趋势, 电离能大的元素, 它的电子亲和能也大。但也有例外, 当原子的电子壳层为全满和半满时, 它们较难获得电子, 其 EA 值很小。同一族元素随着原子半径增加, 一般来说 EA 值减小, 但反常的是 p 区各主族第二周期元素的电子亲和能比第三周期元素的小。这是因为第二周期非金属元素原子半径小, 电子间排斥作用大, 以致当加和一个电子时放出的能量减小, 而对应的第三周期元素, 原子半径较大, 且有空的 d 轨道可容纳电子, 因此当加和一个电子时放出的能量相对较大。

(3) 电负性 电负性 (electronegativity) 概念由诺贝尔化学奖得主 L. Pauling (鲍林) 于 1932 年提出。在他的著作《化学键的本质》中, Pauling 将电负性定义为“分子中的原子将电子吸引向自身的能力”, 并用热化学方法首次建立了电负性的定量标度, 为 20 世纪电负性的研究和应用奠定了良好的基础。继 Pauling 的开创性工作, 人们基于各种原子参数以及物理性质对电负性进行广泛而深入的研究, 建立了多种电负性标度。其中最具代表性的标度主要有 Mulliken (密立根) 标度、Allred-Rochow (阿莱-罗周) 标度、Sanderson (桑德森) 标度、Allen (阿伦) 标度等。Mulliken 将电负性定义为电离能和电子亲和能的平均值, 是建立在实验数据基础上的绝对电负性标度, 赋予了电负性明确的物理意义。Allred 和 Rochow 用原子的有效核电荷在共价半径处的静电引力来表示电负性。Sanderson 将电负性看作电子密度的函数, 他最大的贡献在于提出了电负性均衡原理, 即元素形成化合物后, 它们在化合物内自动调整各自的电负性初始值, 最终体系内所有原子的电负性相等。Allen 将基态自由原子价层电子的平均能量作为衡量元素电负性的标准。电负性的精确理论定义是 1978 年 Parr (帕尔) 等人用密度泛函理论表述出来的。Parr 等将电负性定义为化学势的负值, 是体系外势场不变的条件下电子的总能量对总电子数的变化率。这是对电负性所作的精确定义和解释, 同时也使 Mulliken 电负性标度和 Sanderson 电负性均衡原理具有了坚实的理论基础, 从而开辟了电负性理论研究和应用的新阶段^[2]。

薛冬峰等人基于离子在晶体中的有效静电势提出了离子电负性模型, 确定了周期表中 82 种元素不同价态、配位数和自旋态的电负性值^[3]。该电负性标度不但能够合理地估算离子的 Lewis 酸强度、水合自由能等一些有用的物理化学参量, 而且能够预测三价镧离子在无机晶体中的电荷转移能, 对于新材料的设计工作具有重要的指导意义。随后他们又基于共价晶体中元素的静电势, 提出了适用于共价晶体中元素的电负性模型, 确定了周期表中 58 种元素在共价晶体中具有不同成键电子数和配位数的电负性值^[4], 在预测共价晶体的弹性模量、电子极化率等性质时得到了较为理想的应用。

1.1.2 化学键概念及其应用

化学键概念已经提出了一个多世纪, 它能够有效地帮助我们理解化合物的结构与性质, 是化学中最有用的概念之一。近年来, 化学键概念被广泛应用于化学、固体物理、固体合金和材料科学等领域, 已成为化学家、物理学家、材料学家等共同关心的课题^[5]。化学键理论是解决

原子怎样形成分子或晶体以及分子或晶体为什么可以稳定存在等问题的。1927年 W. Heitler(海特勒)和 F. London(伦敦)用量子力学处理氢分子获得成功,开创了现代的化学键理论。目前流行的化学键理论有电子配对理论(或称价键理论)、分子轨道理论和配位场理论。鲍林长期从事 X 射线晶体结构研究,寻求分子内部的结构信息,把量子力学应用于分子结构,创立了价键理论和杂化轨道理论。1954年,由于他在化学键本质研究和用化学键理论阐明物质结构方面的重大贡献而获得诺贝尔化学奖。1928年, Mulliken 运用量子力学方法创立由原子轨道线性组合的分子轨道理论(LCAO - MO),阐明了分子的共价键本质和电子结构,因此获得了 1966 年的诺贝尔化学奖。1952年, K. Fukui(福井谦一)提出了前线轨道理论,用于研究分子动态化学反应。1965年, R. B. Woodward(伍德沃德)和 R. Hoffmann(霍夫曼)提出了分子轨道对称守恒原理,用于解释和预测一系列反应的难易程度和产物的立体构型。1998年, W. Kohn(科恩)发展了密度泛函理论以及 J. A. Pople(波普尔)提出波函数方法而共同分享诺贝尔化学奖。化学键和量子化学理论历经了近一个世纪的发展,化学家们逐步认识了分子的本质及其相互作用的基本原理,从而让化学及相关学科进入分子的理性设计层次,这是 20 世纪化学领域的重大突破。

1. 化学键概念的深入发展

由于化学键概念在有机化学领域中的广泛应用,也促使科学家们普遍关注其在无机化学中的适用性研究。20 世纪 20 年代末, Pauling 在大量含氧酸盐结构资料的基础上系统总结了关于离子化合物的五个规则,其中电价规则是鲍林五个规则的核心^[6]。它可表述为在一个稳定的离子化合物结构中,每一负离子的电价等于或近似等于从邻近的正离子到该负离子的各静电键强度的总和,即

$$\zeta = \sum_i \frac{Z_i}{\nu_i} = \sum_i s_i \quad (1-1)$$

式中, ζ 为负离子的电荷; Z_i 为正离子的电荷; ν_i 为正离子的配位数, s_i 是 i 种正离子与每一配位负离子的静电键强度。

以萤石(CaF_2)为例, Ca^{2+} 的配位数为 8, 则 $\text{Ca}-\text{F}$ 键的静电键强度 $s = 2/8 = 1/4$ 。 F^- 的电荷数为 1, 因此每一个 F^- 是 4 个 $\text{Ca}-\text{F}$ 配位立方体的共有顶角, 或者说 F^- 的配位数是 4。

20 世纪 70 年代, Brown 等学者根据大量已知结构数据提出了下列经验性的指数关系式^[7, 8]

$$s_{ij} = \exp\left(\frac{d_0 - d_{ij}}{b}\right), \quad s_{ij} = \left(\frac{d_{ij}}{d_0}\right)^{-n} \quad (1-2)$$

式中, d_{ij} 是正负离子 i 和 j 之间的化学键长度; d_0 , b 和 n 是一些经验参数。这种键长与键强度之间的指数关系被人们称为键价模型(bond valence model), 它使 Pauling 电价规则向更定量的方向发展, 并在实际工作中得到了广泛的应用, 对于晶体中原子的电荷分布、结构畸变的研究和键长的确定均有独到之处。

随着人们对晶体中化学键概念的长期关注, 20 世纪 70 年代初期晶体化学键的赝势理论由从事物理学研究的 Phillips 和 Van Vechten 二人确立, 称为固体的介电理论或 P - V 理论。P - V 理论明确了固体材料中的键和能带之间的定量关系, Phillips 和 Van Vechten 认为基于价电子长程相互作用的能带理论和基于价电子局域相互作用的化学键(即量子化学理论)可以通过一些参量的确立而合理地联系起来

$$(E_g)^2 = (E_h)^2 + (C)^2 \quad (1-3)$$

$$E_h \propto d^{-s}, C \propto (Z_A/r_A - Z_B/r_B) \quad (1-4)$$

式中, d 是键长; s 是经验常数; r_A, r_B 分别是 A, B 离子的半径; E_h 和 C 表示晶体共价性和离子性对总的平均能隙的影响; E_g 是晶体总的平均能隙。

P-V 理论被成功地应用于半导体晶体中, 例如用于键结构、键性质、压电系数、弹性系数和光学极化率等参数的定量计算, 但 P-V 理论的研究对象主要是结构简单的 $A^N B^{8-N}$ 型化合物晶体。Levine 曾致力于这个理论方法的广泛应用, 并将其成功地推广到 $A_m B_n$ 型系列化合物晶体的化学键研究中。Levine 在应用 P-V 理论时, 能够解决的最复杂的研究对象是结构为 ABC_2 型的系列化合物晶体, 然而对包括多种元素、结构复杂的晶体, Phillips、Van Vechten 和 Levine 都未能找到合适的解决办法。直到 1991 年张思远等人的复杂晶体的介电描述理论的提出, 才使得复杂晶体的化学键研究出现新的契机, 在此基础上晶体化学键的研究得到蓬勃的发展, 获得了丰硕的研究成果。

复杂晶体的介电描述理论认为^[5], 晶体中的组成化学键体现了晶体化学分子式特征, 即它表现了晶体中各组成元素的比例及电荷平衡关系等。从微观角度上说, 晶体可以认为是离子间化学键的集合体, 如果把成键的离子对视为晶体的一个化学子式, 那么晶体的化学分子式就可以看作是各个化学子式的组合。例如, 复杂晶体 $A_a B_b D_d G_g \dots$ (晶体分子式) 中的任一类化学键 A—B 的化学子式可用下式表示

$$\left(\frac{N(B-A)a}{\nu_A} \right)_A \left(\frac{N(A-B)b}{\nu_B} \right)_B \quad (1-5)$$

式中, A, B, D, G, ... 分别代表晶体化学分子式中的不同元素或者是同一种元素的不同格位; 而 a, b, d, g, \dots 则代表相应元素的原子个数; $N(I-J)$ 代表在 J 离子的配位体中 I 离子的个数; ν_A, ν_B 分别代表 A、B 离子在晶体中的最近邻配位数。当一个复杂晶体的化学键结构知道以后, 我们就可以列出相应的化学子式方程, 并且每一类型的化学键都可以用 P-V 和 Levine 理论进行类似的处理。

2. 化学键概念的重要应用

化学键概念在实际应用中给人们提供了一个研究材料结构与性能关系很好的思路。下面将分几个方面对其具体应用进行分析。

(1) 化学键与晶体结构的验证 根据键价模型, 晶体中的正、负离子价态都可以由其相应化学键强度的加和来对照。因此, 晶体中离子的价态和化学键的键长密切相关, 其定量表达式见式(1-1)和式(1-2)。离子的价态与其组成化学键键长是反映晶体结构的关键数据指标, 能够准确验证这些结构数据是键价模型对结晶学领域的一个巨大贡献。

(2) 化学键与晶体的生长习性^[9] 晶体生长过程存在有热力学控制的生长习性问题, 即晶体在成长过程中各个晶面生长速度存在有本质上的差异, 这种差异可以归结为其结晶学结构中各晶面层中组成化学键强度矢量差的差异。在此基础上, 薛冬峰等人提出了“结晶生长的化学键合理论”, 有助于深入理解晶体溶解-生长全过程, 指导并调控块晶、微纳晶的培养及自组装过程, 进而搭建起了连接晶体结构、生长特征与性能调整之间的桥梁。

(3) 化学键与晶体缺陷 许多无机化学物属于非化学计量比材料, 结构中可以有缺失或增加部分原子。这些原子在晶格中通常以占据间隙位置或代替本征原子的形式存在, 从而在晶体结构中形成缺陷, 这些缺陷的存在使晶体具有了一些不同寻常的物理和化学性质。在材料

的缺陷研究中,对晶格中的缺陷结构进行合理描述是了解缺陷状态,分析缺陷对晶体性能影响的重要步骤,而化学键方法则提供了一个简单、有效的描述方法。下面以 LiNbO_3 晶体中的缺陷分析为例讲述化学键方法在晶体缺陷研究方面的应用。

LiNbO_3 晶体中存在 $\text{Li}-\text{O}$ 和 $\text{Nb}-\text{O}$ 两类不同的化学键,定量分析表明后者的键强度远大于前者,因此晶体中容易出现 Li^+ 缺失,多余的 Nb^{5+} 离子会占据晶体中的 Li^+ 格位,从而形成本征缺陷结构(Nb_{Li} 、 V_{Li})。用化学键方法分析 Nb_{Li} 缺陷周围的晶格畸变情况,可以发现 V_{Li} 只有在 Nb_{Li} 最近邻格位上产生才能较好地消除结构的畸变程度。进一步考虑缺陷结构的电中性要求,由于每个离子均有满足自身成键要求的趋势,因此可以定量分析缺陷团簇的理论结构。对于晶体中掺入其他离子的情况,化学键方法则可用于掺杂占位分析^[10]。由于各离子自身的成键特点不同,当掺杂离子进入 LiNbO_3 晶格时产生一定的结构应力,而离子占据不同格位时这一应力的大小也会有所差异。显然,掺杂离子会倾向于占据产生应力小的格位,即在这一格位上时更容易形成满足自身成键特点的化学键。考虑整个掺杂体系中的应力综合作用,则可以利用化学键方法分析掺杂晶体结构的不稳定性,从而揭示占位的变化情况及掺杂机理等问题。

(4) 化学键与晶体能带的关联^[11] 晶体的平均能隙 E_g 可以归结为其中各组成化学键的微观贡献 E_g^c 。 E_g^c 可以定量地分解为同极化能 E_h^c 和异极化能 C^c 两个部分

$$(E_g^c)^2 = (E_h^c)^2 + (C^c)^2 \quad (1-6)$$

这里

$$E_h^c = 39.74/(d^r)^{2.48} \quad (1-7)$$

$$C^c = 14.4b^r \exp(-k_r^c r_b^c) [(Z_A^c)^* - n(Z_B^c)^*] / r_b^c \quad (1-8)$$

式中, $\exp(-k_r^c r_b^c)$ 为 Thomas-Fermi 屏蔽因子; r_b^c 为键长的一半; $(Z_A^c)^*$ 和 $(Z_B^c)^*$ 分别为 A、B 原子的有效价电子数; b 为结构校正因子; n 为化学式中 B 原子和 A 原子的个数比。

晶体中每个键的离子性 f_i^c 和共价性 f_c^c 可以用下式来定义

$$f_i^c = (C^c)^2 / (E_g^c)^2 \quad (1-9)$$

$$f_c^c = (E_h^c)^2 / (E_g^c)^2 \quad (1-10)$$

式中, f_i^c 和 f_c^c 是分数值,且 $f_i^c + f_c^c = 1$ 。

(5) 化学键与晶体介电特性的关联 晶体总的线性电极化率 $\chi = n_r^2 - 1$ (n_r 为晶体的折射率)可以认为是由它所有组成化学键贡献而来的

$$\chi = \sum_{\mu} F^{\mu} \chi^{\mu} = \sum_{\mu} N_b^{\mu} \chi_b^{\mu} \quad (1-11)$$

$$\chi^{\mu} = (4\pi)^{-1} (\hbar \Omega_b^{\mu} / E_g^{\mu})^2 \quad (1-12)$$

式中, χ^{μ} 是 μ 类化学键的电极化率; F^{μ} 是晶体中 μ 类化学键所占的份额; N_b^{μ} 是 μ 类化学键的密度; χ_b^{μ} 是一个 μ 类化学键的线性电极化率。

(6) 化学键与晶体的倍频效应^[12] 化学键的光学非线性已由 Levine 用其键电荷模型以化学键的线性性质为基础推导出了理论计算公式。从晶体的化学键观点出发,我们发现晶体的宏观物理性质来源于其组成化学键的贡献,所以,晶体的二阶非线性光学(NLO)张量系数(即晶体宏观 NLO 性能的定量标度)可以由所有组成化学键的二阶 NLO 张量系数的几何叠加来计算,即