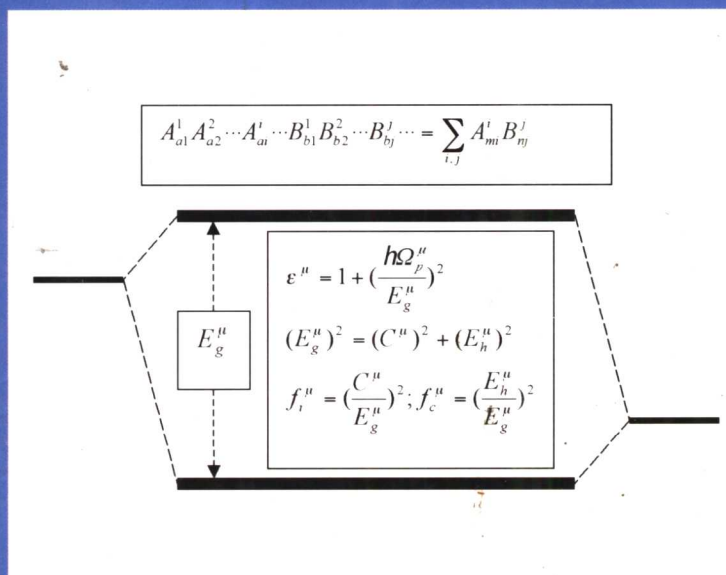
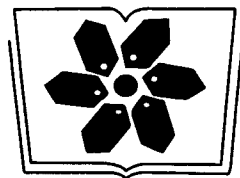


复杂晶体化学键的 介电理论及其应用

张思远 著



科学出版社



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)

2005 年 5 月第一次印刷 印张:11 3/4

印数:1—1 500

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 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{S}$ 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。

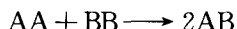
1.3 几种化学键理论的定义

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

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

式中: D 为元素所在周期中惰性元素的平均电子密度; D_i 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

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

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

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

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

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

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 $\text{eV}^\text{①}$ 为单位, 长度以 $\text{\AA}^\text{②}$ 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。

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

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符号, 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

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

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

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。