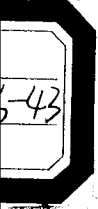


# 电 介 质 物 理 学

成 电

北京科学教育出版社

1961年9月



位	姓	2			
号	名	3			
字	字	1			
号	号	1			

3.342

### 电介质物理学

\*

出版者 北京科学教育出版社出版

印刷者 中国人民解放军535工厂

787×1092 毫米 1/16 印张  $11\frac{1}{2}$

1961年8月第一版

定价: 1.39 元

# 电介质物理学

绪论：一、课程的对象和内容；  
二、电介质物理学的发展概况。

## 第一章 介质的极化

§ 1-1	概述	6
§ 1-2	电介质按化学结构分类	7
§ 1-3	化学键与晶体结构	8
§ 1-4	介质中的有效电场(极化电场)	18
§ 1-5	极化率与介电系数的关系-克劳休斯-莫索蒂方程的推导与劳伦茨- 劳伦兹公式	22
§ 1-6	电子位移极化	24
§ 1-7	离子位移极化	28
§ 1-8	偶极弛豫式极化(热弹性极化或转向极化)	31
§ 1-9	实验测定极性分子偶极矩的方法	40
§ 1-10	夹层式极化和高压式极化	43
§ 1-11	介电系数大的晶体的极化	46
§ 1-12	自发式极化(自制式极化)	47

## 第二章 电介质的离子电导

### 引 言

#### 一、气体电导

§ 2-1	气体中自由电子和离子的形成与复合	54
§ 2-2	弱电场中带电质点的迁移率	56
§ 2-3	气体中电流与电压的关系；饱和电流	58

#### 二、液体介质的电导

§ 2-4	液体介质的载流子和电导分类	60
§ 2-5	液体介质中离子的来源	60
§ 2-6	液体介质的离子电导概述	61
§ 2-7	液体介质离子电导与温度关系公式的推导	62
§ 2-8	华尔屯定律	64
§ 2-9	液体介质的电泳电导	65

§ 2-10 液体介质中电流与时间的关系	66
----------------------	----

### 三、固体介质的电导

§ 2-11 固体介质中的载流子和电导机理	67
§ 2-12 固体介质电导性质的检验或分析	68
§ 2-13 晶体离子电导率与温度关系公式	73
§ 2-14 晶体电导与温度关系实验资料及有关的理论分析	74
§ 2-15 无定形固体介质和陶瓷材料的离子电导	75
§ 2-16 有机无定形介质的电导	79
§ 2-17 固体介质的表面电导	81

### 第三章 电介质的损耗

§ 3-1 基本概念	84
§ 3-2 介质损耗的分类	85
§ 3-3 电介质中的电流。吸收电流、绝缘电阻与时间的关系	89
§ 3-4 介质损耗的一般理论	93
§ 3-5 双层介质损耗的推求(麦克斯威尔理论)	100
§ 3-6 偶极损耗理论	105
§ 3-7 热弹性极化的建立过程以及交变电场中的弛张损耗	115
§ 3-8 极性液体无定形有机无机聚合物(玻璃)中的弛张介质损耗	120

### 第四章 介质电强度的破坏(击穿)

#### 气体介质击穿

§ 4-1 击穿强度的一般概念	128
§ 4-2 汤逊气体击穿的碰撞游离理论	129
§ 4-3 巴申定律	133
§ 4-4 气体的流注击穿理论	134
§ 4-5 流注击穿的热力学	140
§ 4-6 固体介质在气体中的表面放电	142

#### 液体介质的击穿

§ 4-7 液体介质击穿概说, 杂质的影响	146
§ 4-8 液体介质击穿现象的经验规律	148
§ 4-9 液体介质击穿的方式	151

#### 固体介质的击穿

§ 4-10 热击穿的概念	152
§ 4-11 瓦格纳热击穿理论	154

§ 4-12 固体(均匀)介质的热击穿电压计算.....	155
§ 4-13 热击穿的实验校核.....	165
§ 4-14 电击穿的概念。击穿的两个过程.....	169
§ 4-15 固体介质电击穿理论.....	175

# 緒 論

## 一、課程的對象和內容

“電介質物理”課程的目的是對在電場作用下不同介質中所發生的一些基本過程，作綜合的論述，並力求揭露這些基本過程與介質的組成和結構的相倚關係的規律性。主要注意的是決定介質在電絕緣和電容器製造方面的利用的一些特性。

關於“電介質”這概念的定義，法拉第最早給出，按照他的說法，用這名詞來定出“被電力所直通或橫貫地作用着的那種物質”目前最通用的解釋為：能把帶電的導體分開並且能夠長時期地耐受強電場作用的材料稱為電介質。

在材料學中，由電的觀點出發，分物質為三類：導體、半導體、絕緣體（又稱電介質）。

三類物質的體積電阻率（ $\rho_V$ ）的數值具有如下的範圍：

導體  $\rho_V = 10^{-6} \sim 10^{-3}$  歐姆·厘米

半導體  $\rho_V = 10^{-3} \sim 10^9$  歐姆·厘米

絕緣體  $\rho_V = 10^{12} \sim 10^{23}$  歐姆·厘米

要從數量上精確地確定電介質和半導體的界限是不可能的，通常認為體積電阻率  $\rho_V > 10^{12}$  歐姆·厘米的材料屬絕緣體亦即電介質。然而按照近代能帶論的觀點，能夠成功地給出絕緣體與導體特別是絕緣體與半導體在物理本性——載流子方面的區別的概念。

如果在某一固體中，凡是具有電子的能帶都被電子占滿，那麼它就不能導電，這就是絕緣體的特徵，因而絕緣體的載流子主要為離子。反過來，如果除去有些充滿電子的能帶以外，還有雖含電子但未充滿的能帶，那麼就可能具有一定導電性，這是導體的特徵，因而導體的載流子是電子。半導體區別於絕緣體的是其禁區較窄，因而載流子主要是電子，個別情況下是離子。

通常區別導體（金屬）與半導體不是用體積電阻率，而是用電阻率與溫度的關係，若電阻率（ $\rho$ ）隨溫度（ $T$ ）的升高而增加時，即為導體（金屬）若電阻率（ $\rho$ ）隨溫度（ $T$ ）的升高而下降時則為半導體（圖 1-1 所示）

作為三類物質中的一類的電介質，具有基本特性——介電係數、電導率、介質損耗、耐電強度——與其結構有着極為密切的聯繫，因此本課程將涉及到有關固體結構方面的預備知識，而重點則在於論述有關凝聚相（液體和固體）中的極化、電導和介質損耗問題的理論和試驗以及介紹氣體、液體和固體電介質的耐電強度試驗、介質擊穿的原理，並簡要提示決定耐電強度的因素的物理概念。

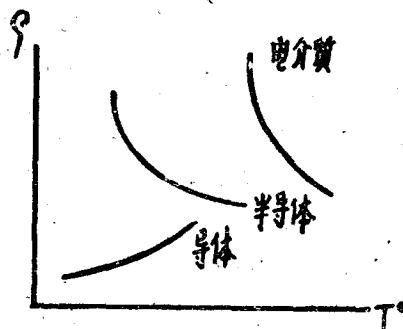


圖 1-1

## 二、电介质物理学的发展概况

最初，在六十至七十年前人们只是把电介质用来将导体相互绝缘，当时感兴趣的只是因为它的导电率比一般导体来得小。

自从1895年A.C.波波夫（Попов）发明了无线电以后，无线电技术则获得了迅速的发展，与此同时，电工技术亦有相当发展，由实践当中愈来愈了解到，许多电机、电器以及高压、超高压传输线、各种无线电设备测量乃至其他如自动机械与远距离操纵机械等，能否长期地和完全地进行工作，重要的决定于绝缘体——电介质的性能。

电工技术和无线电技术不断发展要求有新的电介质材料，因此，就要求对电介质有深刻的了解，于是电介质方面的理论在不断的实践中被发展起来，重要的事实是：如果不全面地和深入地研究物质的介电性质和其成份与结构的相倚关系的规律性，不去寻求获得所需的介电特性的新方法，不探索这个复杂的而又有趣的物理领域的新现象，要解决生产和合理地利用各种电介质材料的这些实际问题是不可能的，电介质物理学极有成效地解决这些问题，而电介质物理学作为一门独立的学科仅仅是最近二、三十年的事。发展物理学的这个独立部门的主导作用与巨大成就是和苏联许多学者们、工程师们以及技术专家们的杰出贡献分不开的，他们当中，有杰出的ПН 列别捷夫（Лебедев）和П.А 济洛夫（Зилов），И.И 柯索诺高夫（Косоногов），В.С 歇格里雅里夫（Шегляев）以及Г.И 斯卡那维、Н.П 鲍高罗齐次基（Богородицкий），Н.Н 西門諾夫（Семенов）等。

可以指出电介质理论的研究有两个方向，第一个方向以静电学和动电学定律对于具有已知特性（介电系数、电导率等）的电介质的应用为基础，这时考察的问题是媒质中的电场分布和电流密度分布以及介质的热击穿等等。这种处理方法在许多情形中是有利的。

第二个方向以考察电场作用下介质所发生的过程与介质的组成和结构的关系为基础，这里电介质物理学与整个分子物理学密切关联，并且时常与物理化学相交错。

目前电介质物理学主要沿这第二个方向在发展。

# 第一章 介質的极化

## § 1-1 概 述

任何电介質在远离击穿强度的电場作用下都会发生基本的特有的过程，是它的組成质点的极化。

极化的形成可能有三种情形：

一、介質质点（原子、分子、离子）在电場作用下，由于构成质点的正負电荷的分离而轉变成偶极子。

二、因带电质点（如离子）在电場作用下在有限範圍內移动造成的介質中电荷分布不均匀，就相当于形成一些偶极子。

三、如果介質中含有极性分子（具有电偶极矩的分子）則它們在电場作用下发生轉向，轉向的結果就是介質极化的形成，偶极子的軸沿电場方向排列。

因此，所有上述三种不同型式的介質极化的作用最后可以归納为：介質中形成了一些偶极子，它們的軸沿电場方向排列，以致电介質具有了电矩。

通常，极化是在外电場作用下发生的，此时具有宏观图象是在极板附近的介質表面上感应出束縛电荷，并产生与外电場方向相反的电場如图 1-2 所示。

从极化的宏观图象可見，当介質极化时，若介質单位体积中电矩为  $J$ ，則介質表面出現束縛电荷，其：

$$\sigma = \pm J \quad (1)$$

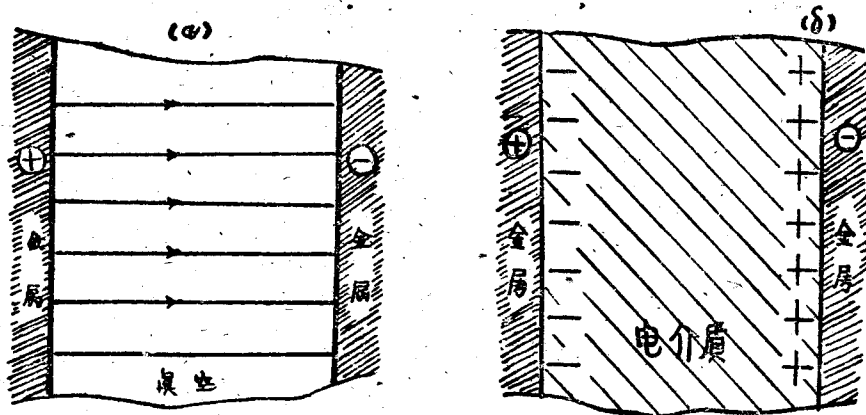


图 1-2

这些束縛电荷的密度亦决定了极化电場的强度。

显然，由于束縛电荷造成的反电場的出現，使电介質中电場强度减小。此时

$$E = D - 4\pi J \quad (2)$$

其中  $D$  是由分布在电极上的电荷（电荷面密度为  $\pm \sigma_0$ ）直接建立的一个場强为  $4\pi\sigma_0$  的电場，



通常称这电场为电位移。

实际上，在电介质中，所有极化了的原子、分子或离子各分别产生电场，构成介质极化的微观图象如图 1-3 所示：

所有极化了的质点的电场迭加起来就会产生与外电场方向相反的极化电场。这时在电介质里面的各个极化原子的电场将互相补偿，而在电介质的表面上却保留着表面束缚电荷。

介电系数为：

$$\epsilon = \frac{D}{E} \quad (3)$$

这介电系数表示当以某种电介质代替真空时电场强度减少的倍数或电容量增加的倍数。

显然，介电系数和电介质的成份与结构是有直接关系的，同时也和电偶极矩与分子、原子或离子性之间的联系以及电偶极矩与作用到每个质点上的电场的联系有关；于是，为了深入了解介质的极化过程，需要熟悉关于介质的分类与物理化学结构方面的特性。

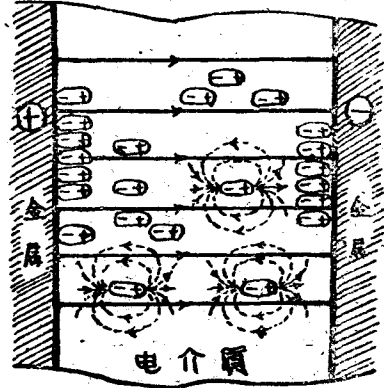


图 1-3

## § 1-2 电介质按化学结构分类

众所周知，任何电介质都由分子（原子、离子）组成，而每一分子是由一些正负电荷组成的系统，根据这些电荷在分子中的分布特性，可把介质分为二类，当然这两类都是极端的情况，中间还有过渡的。

第一类为异极性（离子式）电介质，第二类为类极性电介质。

异极性电介质的分子比较容易地分离为相对的带电部分（离子）而类极性电介质不能分离为离子，类极性电介质又可分为偶极（极性）和中性两种：

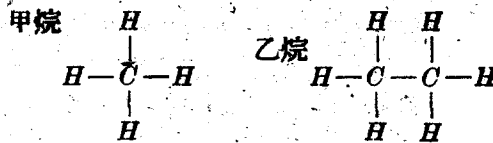
偶极性电介质的分子都具有一些不等于零的偶极矩，而中性电介质的分子只是处于外加电场下才具有感应的偶极矩。

分子的偶极矩  $\mu$  等于分子中正电荷（或负电荷）的总和与正负电荷重心间距离的乘积； $\mu$  的测量单位为德拜（Дейбай）等于  $10^{-18}$  CGSE 单位电荷与 1 厘米的乘积。

下面分别具体地阐明各类电介质的特性：

一、中性电介质——其中分子内部的正负电荷中心重合，故电偶极矩为零。一般属于这一类的电介质具有对称的结构如象：

烷系碳氢化合物 ( $C_nH_{2n+2}$ ) 矿物油（变压器油、电容器油、电缆油）石蜡 ( $n=10\sim36$ ) 地蜡 ( $n=39\sim53$ ) 沥青、苯乙烯等工程绝缘材料均属于中性电介质一类。



由于中性电介质具有如上所述的结构上的特点所以它的介电系数一般是不大的  $\epsilon \approx 1.8\sim 2.6$ ，但体积电阻率都很高， $\rho_v$  约为  $10^{16}\sim 10^{18}$  欧姆·厘米，而且具有化学惰性，一般是性能稳

定的。

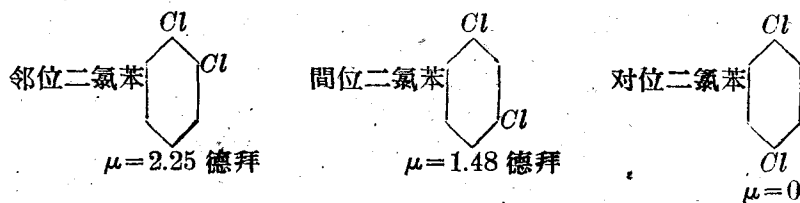
二、偶极(极性)电介质——其中分子的正负电荷中心不重合,分子具有偶极矩,分子偶极矩的大小一般是在0.3~10德拜范围内。这类电介质的分子是体结构,是不对称的;其介电系数 $\epsilon$ 一般比中性电介质的为高 $\epsilon=2.6\sim 80$ 而体积电阻率变化范围极大( $10^{17}\sim 10^7$ 欧姆·厘米)

属于这类电介质的材料有:植物油(蓖麻油、亚麻油、桐油等)许多天然树脂和合成树脂(虫胶、松香等)其他还有纸、硝酸纤维、合成液体电介质(苏伏油及苏伏多油)以及许多另外的有机物质。

偶极电介质一般可按偶极矩的大小分为三种,即:

- (一)  $\mu \leq 0.5$  德拜的为弱偶极电介质;
- (二)  $\mu > 1.5$  德拜的为强偶极电介质;
- (三)  $0.5 < \mu < 1.5$  德拜的中等偶极电介质。

对许多化合物偶极矩研究的结果说明,分子偶极矩的大小与分子中正负电荷质点的分布情况有关,如对二氯苯,由于正负电荷分布可能有三种分布类型,可以立即指出每种分布类型所测得的偶极矩的结果是不同的。



(三) 离子式电介质——属于这一类的有无机玻璃、石英、云母、大理石、陶瓷、石棉以及其他一些无机电介质。

这类电介质具有较大的偶极矩,故其介电系数的数值亦相当大 $\epsilon=5\sim 25$ ,且具有很高的机械强度。

通常离子电介质由正负离子构成,这与偶极电介质和中性电介质不同,此时已没有个别的分子,而存在于介质中的仅仅是离子。

### § 1-3 化学键与晶体结构

从普通物理学中知道,分子的性质决定于分子的结构,而只有在玻尔的原子结构理论创立以后才给出了这样的可能性,即从量子观点出发比较深入地了解分子内粒子间的相互联系——化学键的本质。

有二种不同的键:其一是离子键(异极性化学键或电价键)它是存在于离子之间的,例如 $Li^+F^-$ 分子中或 $LiF$ 晶体中就有这种键。

另一种是共价键(同极性化学键)例如象 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $Cl_2$ 等分子中以及有机化合物中的C-C之间就是共价键。

事实上,这种分类法具有一定程度的理想的性质,因为在这二种极端情形中间还有不少过渡的状态,如金属键和分子键(或范氏键)等等。

在这些键的类型中,异极性化学键是最先被清楚地理解的:例如当Na原子和Cl原子组成晶体化合物NaCl时,则每一Na原子即失去一个电子,每一Cl原子即获得一个电子,此

时  $Na$  原子转变具有氦的电子组态的一个荷正电的离子, 而  $Cl$  原子变为具有氩的电子组态的一个荷负电的离子, 就最近似的情况看, 各单独的离子可以看成电场为球形对称的点电荷, 因而具相反电荷的离子间即有库仑静电引力作用着, 随其间距离的缩减, 则引力以及吸引能量都有相应的加大图 1-4 内吸引能量的变化由下方绘的虚线曲线表示。

但是, 随着离子的逐渐接近亦显著地呈现出一种斥力; 这就是因为各离子点电荷, 都是被一种有限延展的电子云所围绕, 通过离子的电子壳发生作用, 则可以通过量子力学而理解到离子在强烈趋近的情况下, 即发生有斥力作用, 这种斥力并非与距离的平方成反比, 而是与距离的一个十分高次幂成反比, 相斥能量随距离的变化由图四内上方所绘的点线表示, 这样亦就能自然地想象到, 当为一定距离时, 吸力与斥力达到平衡, 即由此两种力共同作用所产生的合成能量在这种离子距离的情况下显示出一个极小值 (如图 1-4 所示), 因而各离子将依固定的距离彼此地相互固持。离子之间的这种联系即显示了离子键的特性, 归纳为:

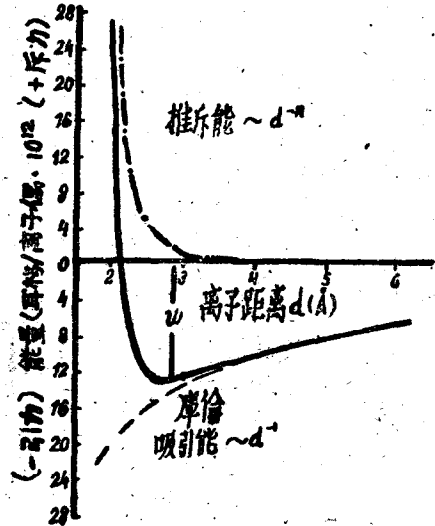


图 1-4 对于在  $NaCl$  中离子对依离子间距离所呈现的能量曲线  
点线……斥力能  
虚线……吸引能  
直线——合成能量

一、离子键是由离子之间彼此作用的静电力引起的, 键的相互作用力一般很大。

二、离子键没有方向性, 即是说每一离子可以吸引在它周围任何方向的异名离子。

三、只要空间因素 (配位数) 许可在每一离子周围可以排到不同数目的离子。如在氯化钠晶体中, 每一  $Na^+$  或  $Cl^-$  离子周围都被 6 个异性离子所包围, 这样特性即所谓无饱和性。

由以上特性就决定了以离子键结合的离子结构电介质一般是配位数较高, 且具有极小的压缩率与较高的机械强度和熔点。

应当指出, 在大多数无机电介质中都可以遇到离子键, 而且常常除了主要是离子键外, 尚有其他类型的化学键, 离子键晶体中离子键的强度可以从晶体的点阵能得到衡量。在离子化合物中可以把单独的离子概略地看成荷电球体的简单概念, 借助于伦琴图解的傅利叶组合而通过对晶体内电子密度的确定得到证实。

从  $NaCl$  晶体内电子数滞留或然率分布的一个投影图中那些相互垂直对立的荷异号电荷的离子上可以清楚地看出, 介于各离子之间的电子密度几乎降低为零, 也就是说, 电子被牢固地系结在各单个的原子范围内, 因此不可能有任何电子通过晶体而移动; 由此就决定了: 离子晶体电介质是几乎不导电的。

另一类重要的键是共价键, 1916 年由路易斯 (Lewis) 提出形成一分子中的原子通过共同电子对, 构成共价键联系, 即是说, 在两个原子之间, 常是共属于此二原子的电子对在起着化学作用, 而按照近代观点, 认为只有在符合于泡利独占原则时才能构成化学键, 亦即在共价键中, 电子自旋的方向要是相反的, 因此只有不成对的电子才能参与化学键。

以氢分子 ( $H_2$ ) 为例解释这一原理:

如果两个氢原子含有自旋方向相反的电子，当它们相互接近到原子核相距为  $3.4\text{\AA}$  左右时，两个原子间便开始有吸引力，因为此时两原子中的二个电子的电子云开始交迭和融合，使构成新的“公共化”的电子云，如图 1-5。

用量子力学的术语来说，两原子间形成相联的“电子桥”于是二个电子不复再分别仅绕原来的原子核运动，而绕着两个原子核运动。

值得注意的是在分子内部介于此二相互联结的原子之间的电子云的密度最大，按照量子力学观点，就是二个电子在核间出现的几率最大，因此电子在如此的范围内是有利于保持的，带正电的原子核之间的负性电子所牵引，从而形成一种坚强的键。但问题还在于能否形成稳定的分子呢？显然这决定于系统的势能（见图 1-6）。

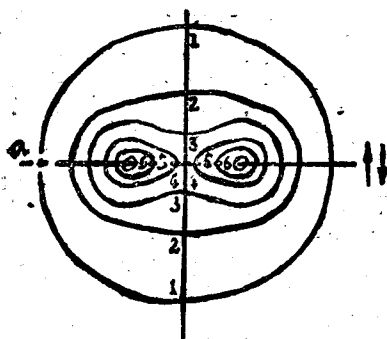


图 1-5 二电子反平行( $\uparrow\downarrow$ )

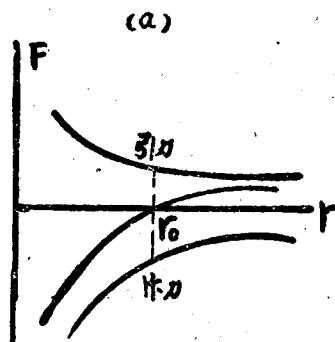


图 1-6

电子云带负电与原子核有吸引力，当二原子核逐渐接近时，吸力将逐渐增大，而系统势能有所减小，所以从能量上看来，共价键的形成是有利的，当二核间距离  $r = 0.74\text{\AA}$  时势能最低，此时对应为吸引力和电子之间的排斥力相等，系统达到平衡，形成稳定的氢分子 ( $H_2$ )。

如果二个氢原子的电子自旋方向相同，当它们接近时，将相互排斥如图 1-7。

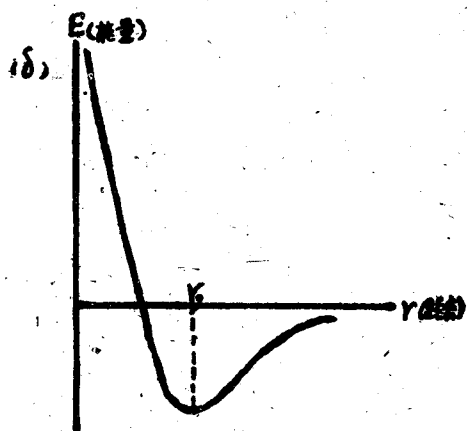


图 1-6 双原子分子的力与势能曲线

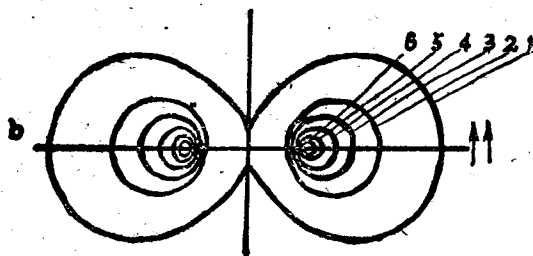


图 1-7 二电子自旋方向相平行( $\uparrow\uparrow$ )

根据泡利原则，一个体系内不能有二个电子的运动状态完全相同，现在这二个电子自旋状态已经相同，轨道状态就不能完全相同，而电子云是由轨道状态决定的，故电子云不能密

集地分布，以致彼此迭合，这样就沒有足够的吸引力来联系二个原子核了，同时如图 1-8 所示，就能量上来看，随二原子核間距  $\gamma$  减小系统能量不是减低，而是增大，故而不能形成稳定的分子。以上即是对共价键本质的首要说明。

共价键是一切有机电介质所共有的，共价键的表示可以用以下方式表示：如  $H_2$  分子中的键表示为  $H-H$  或  $\textcircled{HH}$ ， $CH_4$  分子中的键表示为



有趣的是，在一些多原子分子中可能有着倍键，这是不饱和碳氢化合物及其衍生物的特征，如乙烯分子  $C_2H_4$  或  $H_2C=CH_2$ ，(见图 1-9)。

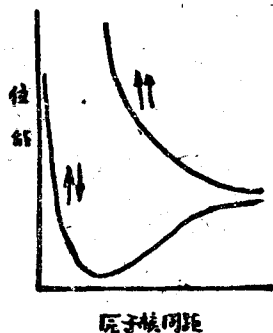
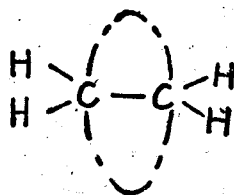


图 1-8



a) 键分布简图

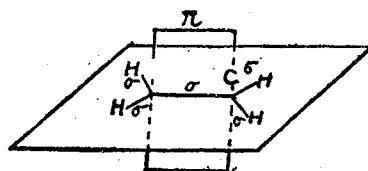


图 1-9

显然可以看出，乙烯中的碳与碳原子之间的双键是不等同的，一个是  $\sigma$  键（联系两个相邻原子并通过原子核中心联线的中央键）另一是  $\pi$  键，在乙炔分子  $C_2H_2$  中式  $HC \equiv CH$  中， $C$  与  $C$  之间有着三个垂直的键，其中除  $\sigma$  键外，还形成二个互相垂直的  $\pi$  键，如图 1-10 所示。苯  $C_6H_6$  的分子按照碳及氢原子作的惯例，它应具有下列结构，如图 1-11。这种结构式称为

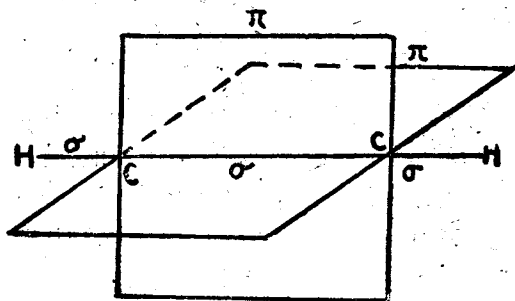


图 1-10 乙炔分子结构图

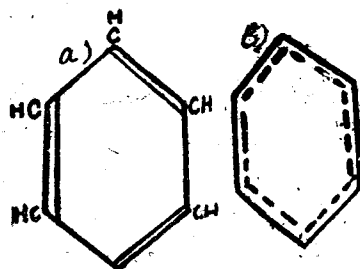
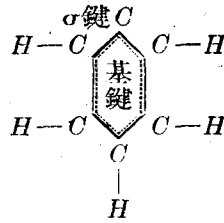


图 1-11 苯分子结构图

开古来图式，实际上这个结构图式，既不符合化学方面的资料，亦不符合结构方面的分析的资料，因为在苯分子中所有的  $C-C$  键都是一样的，并不存在双键而都是所谓“倍半键”表

示为



键的极性程度可以用元素的“电负性”数值来大致确定。按茂谢董 (Myесикен) 计算法电负性是电离功与电子亲合能之和, 表示为

$$\vartheta_0 = u_{ua} + u_{ca}$$

$u_{ua}$ ……电离功

$u_{ca}$ ……电子亲合力能

表 1-1 列出一些元素的电负性数值

元 素	Li	Na	K	H	F	Cl	Br	I	II	O
$u_{ua}$	124	118	99	310	413+76	297+67	265+69	242+64	330	310+76
$u_{ca}$	12	5	0	16	95	86	84	72	≈70	71
$\vartheta_0$	136	123	99	326	584	450	418	382	≈400	457

表中某些元素的电离功、电子亲合能和电负性单位为千卡/克分子

可以指出, 二元素电负性相差愈大, 则电子愈容易从电负性小的偏移向电负性大的元素, 键的极性愈强, 而且化合物愈接近于离子型。

如电负性相差足够大, 最能够形成离子键。因此, 利用“电负性”数值还能用来判断两个相联原子中那一个原子带正电, 那一个带负电或判断键的两端中那一端是正的, 那一端是负的。

### 晶体结构

一、概述: 许多电介质是晶体。和其他任何包含各种各样类型的分类一样, 没有一定精确的规定, 考虑到晶体的特征在于其组成质点有规则地排列为空间点阵的结构, 按质点之间作用的化学键的性质作为分类的根据是合理的。于是, 晶体被分为三类: 离子晶体、原子晶体、分子晶体。

(一) 离子晶体: 最为明显的特征是其晶格点阵结点上交替排列着正的离子和负的离子, 其间的基本键力是静电性的库仑力, 库仑力的总效应是使结构收缩, 离子密集, 通常离子之间的空间比离子本身的大小还小得多。照例范德瓦尔斯力比库仑力小。属于萤石型的  $CaF_2$  的结构是典型的离子晶体结构的一种 (见图 1-12) 在这种晶体中,  $Ca^{2+}$  离子被八个  $F^-$  离子包围;  $F^-$  离子又被四个  $Ca^{2+}$  离子包围, 这些距离最近的离子 (原子) 数称为配位数, 于是, 对  $CaF_2$  晶体阳离子和阴离子各有不同的配位数,  $i_{Ca}=8$ ;  $i_F=4$ 。

还有各种不同的结构, 这里再列举一个属于金红石型的  $M_2F_2$  正方结构 (如图 1-13), 其配位数  $i_{M_2}=6$ ,  $i_F=3$ 。

以上只是考察了只有一种阳离子和一种阴离子相结合的简单晶体构造, 现在推进一步追

究含有多种阳离子的晶体构造。其中典型的为钙钛矿型结构以  $KMgF_3$  为例，由于异性键的作用，使各离子尽可能趋向密集堆积，其中每一个  $K^+$  被十二个  $F^-$  所包围；每一个  $Mg^{2+}$  被六个  $F^-$  所包围， $BaTiO_3$  具有和  $KMgF_3$  相同的结构在  $120^\circ\text{C}$  以下以至于  $0^\circ\text{C}$  左右时，则形成在工业上十分重要的具有强电性的四方系构造。 $Ba^{2+}$  和  $O^{2-}$  几乎具有相同的离子半径，因此，能够由  $Ba^{2+}$  和  $O^{2-}$  组成接近于最紧密的球体堆积（参阅晶体构造） $Ti$  占据着八面体空隙（如图 1-14）。

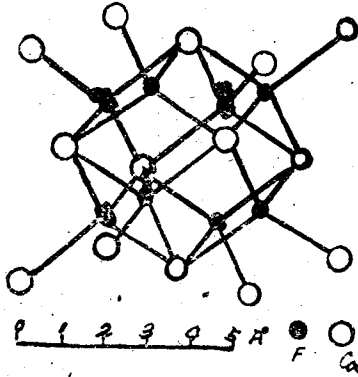


图 1-12 氟化钙结构

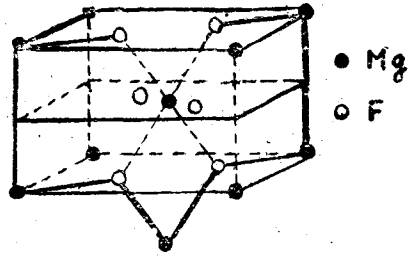


图 1-13 氟化镁体心正方点阵

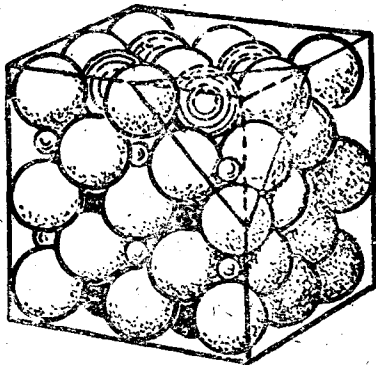


图 1-14 理想的钙钛矿型  $CaTiO_3$

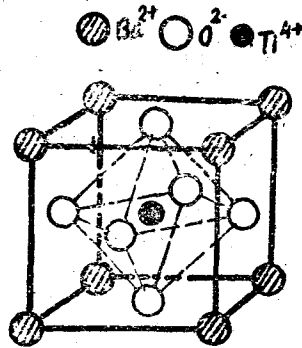


图 1-15

如果我们只注意各离子的重心，则对于一个单位晶胞的范围即呈现为图 1-15 所示的图形，从该图特别清楚地看出  $Ti^{4+}$  被六个  $O^{2-}$  包围形成所谓氧的八面体结构，故而钙钛矿型结构亦常被称为氧的八面体结构。实际上，具有类似于上述结构类型  $ABO_3$  化合物大约有五十种，这些化合物都依理想的钙钛矿型或四方系、菱方系、斜方系或单斜系轻微变形的钙钛矿型而结晶。

工程上采用的大多数无机固体电介质特别是碱卤化合物以及自然界中大量存在的硅酸盐和铝硅酸盐晶体差别不大，都是属于离子晶体的类型。

(二) 原子晶体：某些由  $\sigma$  键沿空间所有三个方向均匀分布而形成的体聚物属于配位点阵类型，点阵结点上排列的是中性原子，其间由其价键联关，这些晶体常称为原子晶体。金刚石就具有典型的原子晶体的结构。对这种结构来说，其中没有分子存在，而可把整个金刚石晶体看成是一个巨大的碳原子。一般由于作用键力的强大，所以原子晶体具有高的硬度和

高的熔点。

(三) 分子晶体——大多数结晶的有机化合物(如石蜡等)就是这种晶体,它由分子靠范德瓦尔斯力联系构成规则的排列,照例范德瓦尔斯力比库仑力要小得多,所以分子晶体的点阵是不牢固的,因而熔点较低,以及在冷却时有很大的收缩性,机械强度亦较低等等。

应当指出,以上三类要精确地加以区分实际上是不可能的。因为在某些晶体中同时存在几种性质不同的联系,这可以从石墨例证得到最好的说明。众所周知石墨是由在两个方向上分布很强的共价键,而在第三个方向分布着弱键——范德瓦尔斯键,而得到具有显明分层的层状结构,这对应于独特的片状聚合物,层与层之间容易引起滑动。(图 1-16)

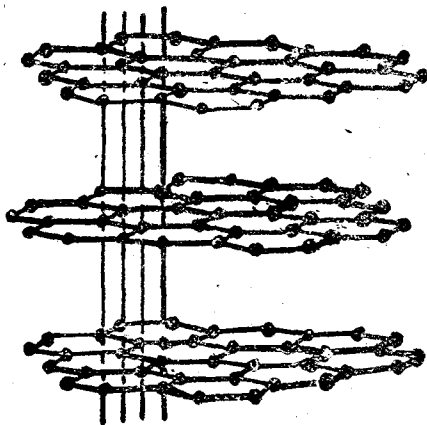


图 1-16

二、离子点阵能的计算:事实上离子晶体最值得我们注意,因为许多晶体绝缘材料多数是属于离子晶体,因此为得深入分析离子晶体的介电性质与结构间的关系,分析离子晶体的能量是十分重要的,同时亦可通过计算各种晶体点阵能数值,来对其中离子键的强度得到衡量

离子晶体的能量有以下几部分组成:

1. 库仑能 由  $U_k = -\frac{\alpha_n q^2}{r}$  决定

2. 排斥能 由  $U_{o,rr} = \frac{b}{r^n}$  决定

3. 范德瓦尔斯能 由  $\frac{c}{r^6}$  决定

4. 离子零点振动能  $h\nu$

$\alpha_n$ ——决定于一定格子型原子排列的馬德隆常数

$b$ ——决定于离子对偶的常数

$n$ ——指数

$\nu$ ——离子振动频率,它比电子跃迁频率小得多,一般只在  $10^{12} \sim 10^{13}$  秒<sup>-1</sup>,数量级左右。

范德瓦尔斯能和离子零点振动能的数值很小,通常可略去,而主要是库仑能和排斥能。

一、库仑能的计算:考虑一种孤立的离子偶,一个分子的库仑能由下式决定

$$U_k = -\frac{q^2}{r} \quad (1-4)$$

此时设电荷数  $Z_k = Z_a = 1$  (即  $Z=1$ )

由  $U_k = -\frac{q^2}{r}$  决定的库仑能是仅适用于孤立的单电荷,双离子分子的最简单情况当应用于整个结晶格子系统时,计算将复杂得多,此时不仅须要考虑一种孤立的离子偶而且还要考虑在格子联结中的离子偶,显然,计得远近联系的离子的相互作用在能量方面的影响,为此就得求其中和等于:



$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1-5)$$

表示式中之所以除2，是由于在标定编号计算总和时从*i*到*j*与从*j*到*i*的计算重复了二次。

作为典型离子晶体的 *NaCl* 结晶格子模型为例子，库仑能的具体计算如下：(参见图 1-17)

以 *A* 离子为基点进行计算

在 *A*—*Cl*<sup>-</sup> 离子周围最近的有 6 个 *Na*<sup>+</sup> 离子，图中用 1 标号，相距为 *r*，因而 *A* 与最近的 6 个异名离子的作用能量是

$$U_1 = -6 \frac{q^2}{r} \quad (1-6)$$

*q* 为离子电荷

与 *A* 离得较远的是以 *A* 为中心并分布在相互垂直的三个平面上的 12 个同名离子，与中心离子相距为  $\sqrt{2}r$  于是

$$U_2 = 12 \frac{q^2}{\sqrt{2}r} = 6\sqrt{2} \cdot \frac{q^2}{2r} \quad (1-7)$$

再远者是 8 个异名离子，距离为  $\sqrt{3}r$ ，因此这部分相互作用能量

$$U_3 = -8 \frac{q^2}{\sqrt{3}r} \quad (1-8)$$

依此类推。所有各部分位能的总和即为离子互静电相互作用的全部能量。我们注意到各部分能量的表示式中，都是含有  $q^2$  的比较因子，而差别的仅为符号和前面的系数，为此，综合写为

$$U_k = -\alpha_n \frac{q^2}{r} \quad (1-9)$$

此时引出常数  $\alpha_n$ ——为马德隆常数，它随离子晶体结构而异，并且可以通过纯粹的几何概念求得，对 *NaCl* 格子型  $\alpha_n = 1.74$  于是

$$U_k = -1.74 \frac{q^2}{r} \quad (1-10)$$

$\alpha_n$  的物理意义在于：当由分子状态结成晶体(分子联合)时能量(库仑能的绝对值)将增大，其增大的倍数即为马德隆常数  $\alpha_n$  的数值，到此为止，仅仅讨论了双离子单电荷的情况下的离子静电相互作用能，若不是单电荷双离子分子，即  $Z \neq 1$  时的情形，能量公式由卡普斯钦斯基提出为：

$$\bar{U}_k = -\frac{\alpha Z_k Z_c q^2 (n_k + n_c)}{2r} \quad (1-11)$$

式中  $\alpha$  为卡普斯钦斯基常数，它表征分子升华时静电能的改变，正如所见它与马德隆常数的关系为

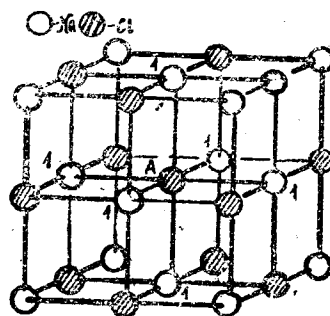


图 1-17 *NaCl* 结晶格子模型

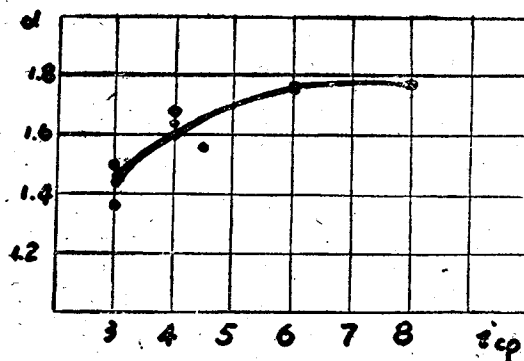


图 1-18