

## 化学键理论与材料设计

陈 念 贻

(中国科学院上海冶金研究所)

**“自由是对必然的认识和对客观世界的改造”。**人类使用材料的历史,几乎和人类历史本身一样悠久。近年来,由于尖端技术的需要,新型材料更是层出不穷。人类在材料的选择和使用方面,已积累了丰富的经验,但是人类选择材料的方法,许多年来却没有根本改变。人们通常凭经验试制种种材料的试样,分析其成分,测试其性能,制成器件试用,如不合适,即另行试制。往往需要反复多次,才能从千百种试样中“筛选”出合适的材料。这种方法虽然行之有效,但由于许多经验知识尚停留在感性认识阶段,对物性的内在规律了解不深,试制工作带有较大的盲目性,往往只能事倍功半。

自从物质结构的量子理论建立以来,分子、原子、电子的运动规律正在逐步查明。这就为深入了解物性规律,用理论指导材料选择奠定了基础。新的材料选择方法称为“材料设计”或“分子工程学”。从根本上说,新的材料选择方法当然也是以实验结果为最终依据的,但由于掌握了量子理论,不仅能举一反三,而且能从现象看本质,进而预见全新的效应、材料和器件。并希望通过精密计算,像设计房屋或衣服那样,根据指定的技术要求“设计”新材料。这一新的工作方法较为多快好省,将使材料科学改变面貌。

### 化学键理论和材料性能的关系

材料的性能五花八门,各种性能的物理基础也是各式各样。本文要介绍的,是与原子外层电子运动有关的材料物性。这一类物性种类多,实用意义也很大。例如:半导性、禁带宽度、迁移率、光电导、热电效应优值、超导性及超导转变温度、介电常数、压电效应等电学性质,红外吸收波段、非线性光学效应的系数、透明度、折光率等光学性质,热焓、熵、熔点、沸点、熔化热、汽化热、蒸汽压、热导等热学性质,磁性转变温度等磁学性质,弹性、粘度、表面张力等力学性质,光、电、磁、声许多交互作用,以及平衡常数、生成热、相图、溶解度、分配系数、耐腐蚀性能等化学性质,都或多或少与原子外层电子有关。而分子、固体或液体中原子外层电子的运动规律,正是化学键理论的研究对象。将化学键理论与固体物理相结合,回答“用什么元素可制成什么化合物,具有什么样的性能”这一中心问题,就能为材料设计提供理论依据。

### 化学键理论中的演绎法和归纳法

材料设计中的化学键理论,其计算方法属于量子力学多体问题范围。从原则上说,这类问题可由 Schrödinger 方程求解。实际上由于牵涉到  $10^{24}$  数量级的相互作用的粒子,计算起来非常困难,以致难于进行。因此必须先取一定程度的近似。较严格的方法是自洽场方法(SCF 方法)和应用 Green 函数和 Feynman 图的微扰法。自洽场方法是 Hartree-Fock 多电子原子自洽场计算法的推广。近年来由于电子计算机的迅速发展,已能应用自洽场方法对中等

复杂程度的分子作计算。其工作量则是相当大的。例如，要对  $C_{25}H_{14}N_4O_7$  这样大的分子进行自洽场计算，就要求  $10^{10}$  个积分。Coulson 曾预言：这种严格的计算方法最多只能用于含 20 个电子的分子，但近年来的成就已突破了这个界限，能对含有例如 54 个电子的分子进行精确计算了。人们把热衷于运用大型电子计算机根据非经验方法，作量子化学计算的学派称为演绎派 (*Ab initio*-ist)。与此相反的学派，即运用量子力学近似计算和定性概念为指导，从大量实验数据中总结规律性的学派，则是归纳派 (*A posteriori*-ist)。恩格斯教导我们：“**归纳和演绎，正如分析和综合一样，是必然相互联系着的。**”在化学键理论中也是这样。我们应当从两方面着手。一方面大力引用电子计算技术，设计更有效的近似计算方法，尽可能早日实现演绎法的材料设计。另一方面，当前更现实的做法是尽量根据量子力学对简单分子的计算结果，提炼出理论概念，用以处理、归纳大批实验数据，求出半经验规律，反过来再为这些规律找量子力学根据。把归纳法和演绎法结合起来，相互渗透，相互补充，是我们的努力方向。

归纳法中有一类行之有效的办法是参数方法，即以某些半经验的参数为媒介，一方面用量子力学推证参数的规律，另一方面用这些参数为工具，总结和推断物性测量的实验结果。

可以为参数方法作出一般的量子力学论证：我们要解决的是多电子问题。这类多电子系的波函数，从原则上说，应当由无穷个由单电子正交函数集组成的行列式的和来描述，但作为近似方法，其基态可用变分法求得的总能量最小的单个行列式表征。可将 Hamilton 算符写成：

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i) + F(r_i) \right] + \left[ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N F(r_i) \right].$$

此处  $N$  是电子总数， $V(r_i)$  为各原子核对电子的静电引力场位能， $e^2/r_{ij}$  为第  $i, j$  个电子间的静电互斥位能。令  $N$  阶行列式代表近似的波函数，其中包含的单电子函数可视为下列方程式的解：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + F(r) \right] \psi(r) = \epsilon \psi(r).$$

算符  $F$  可选择使总能量为极小的算符。可以证明<sup>[1]</sup>，其条件如下：

$$F(r) \psi_i(r_1) = \sum_{j=1}^N \int \psi_j(r_2) \psi_j^*(r_2) v(r_1, r_2) \psi_i(r_1) dr_2 \\ - \sum_{j=1}^N \int \psi_j^*(r_2) \psi_i(r_2) v(r_1, r_2) \psi_i(r_1) dr_2. \\ \text{(自旋 } i = \text{自旋 } j \text{)}$$

此处  $v(r_1, r_2)$  代表处于  $r_1, r_2$  的电子间的静电互斥位能。考虑到在基态行列式函数中，自旋相反的一对电子可取同一波函数  $\psi_i(r)$ ，故每个单电子态函数可出现两次。因此可将近似的波动方程写成：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r_1) + 2 \sum_{j=1}^{N/2} \int \psi_j(r_2) \psi_j^*(r_2) \frac{e^2}{r_{ij}} dr_2 \right] \psi_i(r_1) \\ - \sum_{j=1}^{N/2} \psi_j(r_1) \int \psi_j^*(r_2) \psi_i(r_2) \frac{e^2}{r_{ij}} dr_2 = \epsilon_i \psi_i(r_1).$$

将上式双方乘以  $\psi_i^*(r_1)$  并对  $dr_1$  积分，考虑到归一化条件：

$$e_i = \int_0^\infty \psi_i(r_1) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r_1) \right] \psi_i^*(r_1) dr_1 + 2 \sum_{j=1}^{N/2} \int_0^\infty \psi_j(r_2) \psi_j^*(r_2) \frac{e^2}{r_{ij}} dr_2 \\ - \sum_{j=1}^{N/2} \int_0^\infty \int_0^\infty \psi_i(r_1) \psi_i^*(r_1) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_j^*(r_2) \psi_j(r_2) dr_1 dr_2.$$

这个方程的物理意义是：第  $i$  个电子的位能系由以下三项能量组成：(1) 核引力场的静电位能；(2) 其他电子与电子之间的平均静电位能；(3) 其他电子与电子  $i$  间的交换能。

一切与化学键有关的现象都是这三项能量的函数。全面精确计算这三项能量目前尚较困难，但可以认为：一切化学键参数都应与此有关。其中(1)、(2)两项都是静电能，原则上可以合并，用  $V_e(r)$  表示，交换能项可用  $\Sigma K_{ij}$  表示，故一切与电子位能有关的参数  $\phi$  均可写成：

$$\phi = \phi(V_e(r), \Sigma K_{ij}).$$

许多与电子运动有关的宏观物性也是电子位能的函数，因此可能用参数  $\phi$  表征这些宏观物性的规律性。

## 化学键键型与材料的物理性质

如所周知，化学键主要有三种类型，即离子键、共价键和金属键。在离子键和共价键之间存在着连续过渡。由于键型对于材料的许多物性有巨大影响，所以研究键型的规律对材料设计颇有价值。

用量子力学概念研究共价键-离子键间的过渡条件，已有数十年历史，但迄今尚未脱离半经验阶段。早期的工作是 Pauling 学派提出的电负性概念<sup>[2]</sup>，用电负性差  $\Delta x$  表征离子键-共价键间的过渡。电负性数值是由热化学数据根据若干假定算出的。其实这只是一粗略的经验规律，并无严格的量子力学根据。实际应用上也有不少例外。应用 Pauling 电负性预料材料的物性，可举预料半导体禁带宽度的某些研究为例。Manca<sup>[3]</sup> 用下式计算闪锌矿结构的半导体的禁带宽度：

$$E_g = a[(E_{SM} \cdot E_{SX})^{\frac{1}{2}} + \Delta x^2 - b].$$

$E_{SM}$ 、 $E_{SX}$  为元素的单键键能， $\Delta x$  为电负性差， $a$ 、 $b$  是常数。Pearson<sup>[4]</sup> 用电负性计算闪锌矿结构的 AB 型化合物半导体的禁带宽度，提出下式：

$$E_g = c\Delta x^b.$$

禁带宽度  $E_g$  为

$$E_g = E_1 + E_2.$$

此处  $E_1$  是同电子数的四族元素的禁带宽度， $c$ 、 $b$  是平均主量子数  $\bar{n}$  的函数，其值如下：

| $\bar{n}$ | $E_1$ | $c$  | $b$ |
|-----------|-------|------|-----|
| 3         | 1.21  | 2.97 | 1   |
| 4         | 0.75  | 2.19 | 1.5 |
| 5         | 0.082 | 6.4  | 3   |

Suchet<sup>[5]</sup> 从另外的角度研究半导体化合物的物性。他提出离子性参数  $\lambda$

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{q}{c}.$$

$\lambda_0$  为由元素在周期表中的位置和键的种类决定的“原子的离子性”， $q$  为由于键的极性而转移的有效电荷， $c$  为原子的键数。阴、阳离子的  $q$  值由下列经验式计算：

$$q = n \left[ 1 - 0.01185 \left( \frac{z}{r'} + \frac{z'}{r} \right) \right],$$

$$q' = -n' \left[ 1 - 0.01185 \left( \frac{z}{r'} + \frac{z'}{r} \right) \right].$$

$q$ 、 $q'$  为阳、阴离子的有效电荷值,  $z$ 、 $z'$  为阳、阴离子处原子的电子数,  $r$ 、 $r'$  为阳、阴离子半径,  $n$ 、 $n'$  为“纯离子键”中阳、阴离子电荷数。

Suchet 的  $\lambda$  参数在半导体化合物的迁移率研究中获得显著成功。在三五族或二六族化合物中共价键形成时所用电子不是平均分摊的, 所以“纯”共价晶格应为带电点阵。由于部分离子性所引起的电荷转移应抵消上述电荷以至使其反号。故每一族化合物  $\lambda$  增加时点电荷应减少, 至零后反号又复增加。迁移率主要取决于极性散射, 故 Suchet 认为每个二元化合物系列  $\lambda$  增加时迁移率先增至极大, 然后减少。事实确是如此。图 1 为四六族化合物的迁移率和  $\lambda$  的关系, 即是一例。

Suchet 还用  $\lambda$  研究了某些反铁磁体的涅尔温度的规律。

Phillips<sup>[6]</sup> 以固体的介电常数为实验根据, 用赝势理论构成单能隙模型 (One gap model)。他假定结晶内的周期场由对称部分和非对称部分组成。前者代表共价键的贡献, 后者代表离子键的贡献。这二部分分别产生能隙  $E_h$  和  $c$ 。它们和禁带宽度  $E_g$  的关系是:

$$E_g = E_h^2 + c^2.$$

他用  $f_i$  表征离子性

$$f_i = \frac{c^2}{E_g^2}.$$

Phillips 参数方法的一个显著成功是在非线性光学的计算方面。Levine<sup>[7]</sup> 用它计算某些化合物的第二谐波发生系数和第三谐波发生系数, 和实测值颇符合。

综上所述, 关于离子键、共价键间键型过渡的表征参数, 已有几个理论体系, 但由于测定晶体中价电子分布的实验方法极不精确, 不同的学说尚未能通过实验验证其是非, 故未能统一。晶体中电荷分布问题, 与半导体的迁移率、禁带宽度、非线性光学材料的谐波发生系数、压电效应和晶体发光等许多有重要实际意义的物性有关, 其理论计算和实验测定方法都有进一步研究的价值。

我们企图从量子力学多体问题的某些概念出发, 探讨表征离子键、共价键和金属键三种键型之间的键型过渡条件和有关物性的参数方法。如上述, 许多键参数可表示为:

$$\phi = \phi(V_e(r), \Sigma K_{ij}).$$

如果能求出表征静电位能  $V_e(r)$  和交换能  $\Sigma K_{ij}$  的近似表征参数, 当能用以总结键型及有关物性的规律。依库伦定律, 价电子的静电位能参数应取  $\frac{z}{r}$  或  $\frac{z^*}{r}$  的形式。  $z$  为价电子数即原子实带电荷数。  $z^*$  为根据原子中电子的屏蔽系数算出的有效电荷。作为参数, 半径  $r$  可取

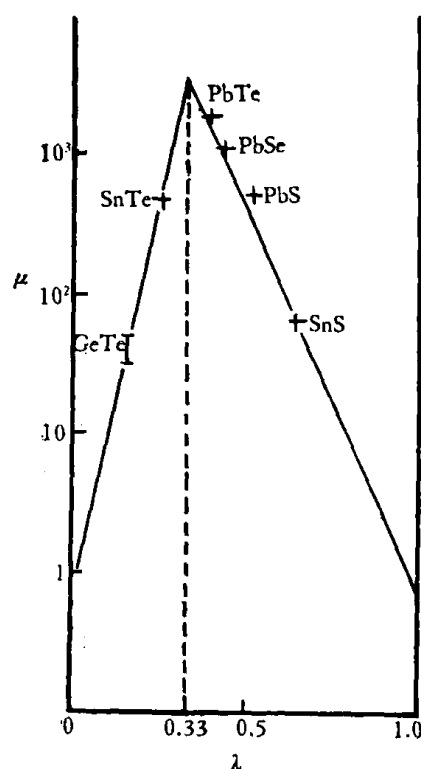


图 1 参数  $\lambda$  和四六族化合物的迁移率

共价半径  $r_{\text{cov}}$  或原子实半径  $r_K$ 。我们提出  $\frac{z^*}{r_{\text{cov}}}$  和  $\frac{z}{r_K}$  两种静电位能近似参数。我们又用 Slater<sup>[8]</sup> 的交换能近似计算式

$$V_{\text{exch.}}(r) = -6 \left( \frac{3}{8\pi} \rho \right)^{\frac{1}{3}}.$$

结合 Herman、Skillman<sup>[9]</sup> 用电子计算机依照自洽场方法算出的电子轨函数值, 求出各原子在共价半径处由于内层电子所造成的交换势  $V_{\text{exch.}}(r_{\text{cov}})$ , 作为交换能  $K_{ij}$  的近似表征参数。用  $\frac{z^*}{r_{\text{cov}}}$  和  $V_{\text{exch.}}(r_{\text{cov}})$  这两个参数的种种函数为坐标作图, 可以总结许多和化学键有关的规律。图 2 用  $\frac{z^*}{r_{\text{cov}}}$  和  $V_{\text{exch.}}(r_{\text{cov}})$  的经验函数 X、Y 为坐标, 总结金属键和共价-离子键间的过渡条件和半导体化合物的分布规律。X、Y 各为:

$$X = \left( \frac{z^*}{r_{\text{cov}}} \right)_A + \left( \frac{z^*}{r_{\text{cov}}} \right)_B = \Sigma \frac{z^*}{r_{\text{cov}}},$$

$$Y = 0.485 \left[ \left( \frac{z^*}{r_{\text{cov}}} \right)_A - \left( \frac{z^*}{r_{\text{cov}}} \right)_B \right] + \beta_A - \beta_B,$$

此处

$$\beta = 0.01 \exp[-7.6 V_{\text{exch.}}(r_{\text{cov}})].$$

从图 2 可看出明显的规律性: 金属键化合物 (具有金属导电性、金属光泽、不服从原子价律等物性特征) 和共价-离子化合物分布在不同区域, 其间有明显分界线。分界线上方不远处为本征半导体区, 已知的本征半导体绝大多数分布在这一区域, 更上方逐步过渡到绝缘体区\*。

用参数  $\frac{z}{r_K}$  的和 (记为  $\Sigma \frac{z}{r_K}$ ) 为纵坐标, 电负性差  $\Delta x$  为横坐标, 也能绘制和图 2 类似的图。其分界线近似方程为:

$$\Sigma \frac{z}{r_K} + 18(\Delta x - 0.7)^3 - 8.0 = 0.$$

可用经验函数  $\phi(g)$  表征化合物的金属性:

$$\phi(g) = \Sigma \frac{z}{r_K} + 18(\Delta x - 0.7)^3 - 8.0.$$

$\phi(g) \gg 0$  时为共价-离子键,  $\phi(g) \ll 0$  时为金属键。

可用  $\phi(g)$  计算半导体化合物的禁带宽度  $E_g$ 。例如, 三五族化合物闪锌矿结构晶体的禁带宽度可用下式计算:

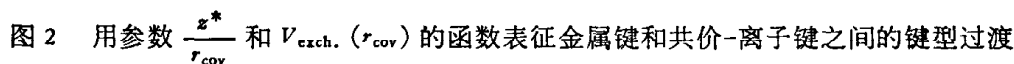
$$E_g = \left( 0.424 - 0.8 \frac{r_c}{r_a} \right) \phi(g),$$

此处  $r_c$ 、 $r_a$  为阳、阴离子半径。

图 3 用  $\frac{z^*}{r_{\text{cov}}}$  和  $V_{\text{exch.}}(r_{\text{cov}})$  的函数总结共价键、离子键间键型过渡的规律。纵坐标仍用  $\Sigma \frac{z^*}{r_{\text{cov}}}$ , 横坐标 Y 为

\* 某些过渡金属和 C、N、Si、B、P 等的化合物由于 d 电子公有化, 虽然位于分界线上, 且服从原子价律, 但能有金属导电性。

## 子


$$Y = \left\{ 0.485 \left[ \left( \frac{z^*}{r_{\text{cov}}} \right)_A - \left( \frac{z^*}{r_{\text{cov}}} \right)_B \right] + \beta_A - \beta_B \right\} \left( \frac{r_c}{r_{\text{cov}}} \right),$$

从图 3 可看出明显规律: 液态离子导电的化合物和液态没有显著离子导电的化合物可绘在不同区域.

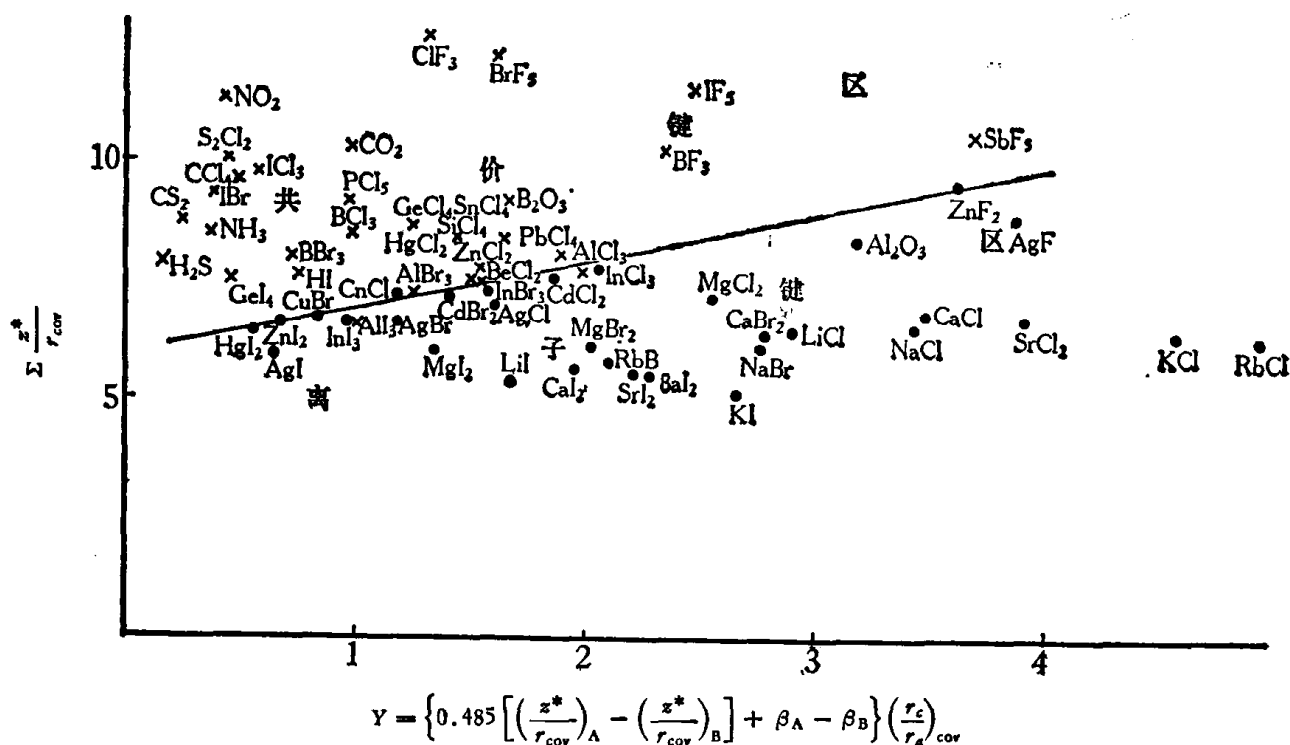


图3 用参数  $\frac{z^*}{r_{cov}}$  和  $V_{exch.}(r_{cov})$  的函数表征共价键和离子键之间的键型过渡

● 液态离子导体； × 液态时无显著离子电导

## 化学键强度和材料的化学性质

材料的化学性质, 多与化学键的强度有关. 直接应用量子力学计算化学键的强度, 目前尚限于较简单分子. 应用较广的仍是参数方法. Pauling 电负性就是根据化学键能量(强度)算出的. Phillips<sup>[10]</sup> 用下式表征化合物的生成热:

$$\Delta H_f = \frac{KQ_{AB}^2}{1 + Q_{AB}^2/Q_0^2},$$

此处  $Q_{AB} = (x_A - x_B)$ , 即电负性差,  $Q_0$  为与结构有关的常数,  $K$  为比例常数.

我们用参数  $\frac{z^*}{r_{cov}}$ 、 $\frac{z}{r_K}$ 、 $V_{exch.}(r_{cov})$  和电负性  $x$  总结有关材料化学性质的规律. 取得显著成功. 例如: 我们用经验函数

$$\eta = \Delta x - \log\left(\frac{z}{r_K}\right)_A + \log\left(\frac{z}{r_K}\right)_B + 0.066,$$

表征非过渡金属元素间的化学亲和力.  $\eta \gg 0$  的二元系生成中间化合物,  $\eta \ll 0$  的二元系则不生成化合物. 这对合金材料和金属间化合物的试制有一定参考价值.

过渡金属和非过渡金属间的化学亲和力, 对于液体金属腐蚀问题具有重要意义. 近年来, 由于原子能工业和化学工业的需要, 液体金属载热剂的选择已成为一项意义重大的研究课题. 和其他载热剂相比, 液体金属载热剂具有导热系数高、热稳定性好、耐辐照等突出的优点, 其最大的问题是腐蚀性强, 难于选择包容材料. 液体金属载热剂多为低熔点的非过渡金属, 其包容材料则多用高熔点的过渡金属的合金. 非过渡金属和过渡金属间的化学亲和力, 或显著的物

理溶解,都是造成腐蚀的可能原因。将非过渡金属的  $\frac{z^*}{r_{cov}}$  和交换势  $V_{exch.}(r_{cov})$  作为纵、横坐标作图,可以总结各过渡金属对非过渡金属化学亲和力的规律。例如,过渡金属铈与非过渡金属的化学作用情况如图 4 所示。

### 几个值得注意的应用

应用化学键理论研究材料设计,除预料已知类型的物性外,更重要的是探讨新的研究方向。可举几个例子说明这方面可能的应用:

(1) 兼有两种物性特征的新材料 随着电子技术的发展,越来越要利用更多种的光、电、磁、声交相互作用来设计新器件,这就需要研究试制各种各样兼有两种物性特征的材料。一个例子是铁磁半导体。早就有人预言,若能找到一种能在室温工作的迁移率高的铁磁性半导体,就有可能在电子技术中引起重大改革。近年来已找到几个系列的化合物兼具铁磁性和半导性,如  $CdCr_2Se_4$ 、 $EuS$  等<sup>[11]</sup>,但迁移率太低。为了找到更合适的材料,需要对铁磁半导体进行普查。由于磁性、半导性都和化学键有关,估计化学键理论应能有助于这一普查工作。

(2) 化学键、仿生学与材料设计 仿生学是一门新兴学科,它研究生物体系的结构、性质、能量转换和信息传递等机理,并模仿应用于军事或工程技术中。生物体内的物质结构、物性、能量转换和信息传递过程,都和生物体内的化学键有关。许多生物器官性能优异,为当前的人造元件所不及。可举嗅觉为例,某些昆虫的嗅觉灵敏度极高。特别值得注意的是昆虫的信息素。昆虫利用信息素可在远距离引诱异性,它们的触角能嗅到  $10^{-12}$  微克的信息素。这种嗅觉有极高的选择性。反式结构的某些信息素,若用顺式异构体代替,往往变得毫无作用。这样的灵敏度、选择性和连续工作能力,以及“小型化”程度,都远远超过目前任何分析仪器。嗅觉的机理正在研究中。依照 Amoore<sup>[12]</sup> 的看法,嗅觉是分子和嗅神经的蛋白质分子交互作用产生电信号造成的。分子产生信号与否,取决于分子的大小、几何形状和电荷分布。故嗅觉应与化学键有密切关系。分子间高度的“识别能力”即高度选择性,可能是由于二者根据分子形状和电荷分布,恰好“嵌合”所致。嗅觉仿生器件的研究,是个值得注意的研究课题。这仅仅是一个例子而已。生物器官的种种优异性能,和生物体内各种“电子材料”是分不开的。生物体内的“电子材料”种类繁多。“生命是蛋白体的存在方式”,蛋白质本身就是半导体。应用量子化学计算蛋白质的禁带宽度,已获一定的成效。液晶在生物体内有很大作用。许多生物组织如骨、软骨、肌肉等具有和水晶晶体相仿或小一个数量级的压电系数……等等。有人甚至认为生物身体中的 DNA 有室温超导现象。总之,研究生物体内的化学键结构及其与生理作用的关系,运用其原理供材料设计参考,是可能有一定前途的研究方向。

(3) 高温超导体的探索 目前超导体多为金属间化合物及合金,其工作温度为液氮温度,这对于超导应用是极大的障碍。十年前曾提出高温超导体的设想,如果真能实现,其对工

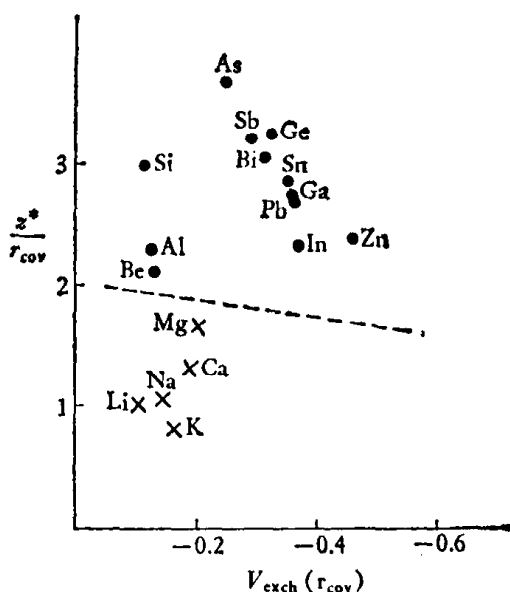


图 4 铈和非过渡金属元素间的化合物生成情况

● 生成化合物的元素; × 不生成化合物的元素



程技术的推动之大,据估计与可控热核反应的效力相仿。但这一设想究竟是否现实,十年来一直争论不休。根据 BCS 理论,一般认为声子机理造成的超导不可能造成 80—300°K 的转变温度(可能的例外是金属氢,其 Debye 温度约  $3.5 \times 10^3$ °K,故  $T_c$  可能达 500°K)。Little<sup>[13]</sup> 等建议制造有特殊化学结构的分子,由能导电的共轭链 A 和一系列的侧链 B 组成, B 侧链均用单键与 A 链绝缘, B 侧链的结构必须造成高的极化率。当电子在 A 链中运行时,侧链 B 上造成感应电荷。由于 B 链原子团的电荷振荡有其固有频率,故侧链 B 感应电荷为最大的时间,应较电子运行略为滞后。这一滞后的感应电荷应对第二电子有吸引力,这就是设想中使电子成对的“激子机理”。由于这一机理起因于电子运动,而不像声子机理那样起因于原子实的运动,其转变温度应高  $\left(\frac{M}{m_e}\right)^{\frac{1}{2}}$  倍(此处  $M$  为原子质量,  $m_e$  为电子质量),故可达常温或更高温度。这一机理的计算是一个量子力学多体问题,目前难于精确求解。因此对 Little 的设想目前还有种种分歧意见。近年来,四硫代富瓦烯-四氰基奎诺二甲烷(Tetrathiofulvalene tetracyanoquinodimethane, 简称 [TTF][TCNQ])一类有机金属导体的研究十分活跃,也许可能会给有机超导体提供新线索<sup>[14]</sup>。高温超导研究是固体物理、化学键理论和有机合成化学之间的边缘学科研究,应用化学键理论论证高温超导的可能性(或不可能性),或者提出合成的参考意见,是具有重大意义的研究课题。

## 小 结

应该指出:材料物性的具体情况是复杂多变的。价电子运动参数的影响,有时是主要矛盾,有时是次要矛盾。例如:与位错有关的力学性能,与中子吸收截面有关的核材料性能,就不能由化学键理论直接预料,因此,在研究具体的物理性能时,必须对其主要矛盾的性质作具体分析。如前所述,有许多物性确实与价电子运动有关。对于某些材料物性,就可以将固体物理和化学键理论结合起来研究。我们相信,只要能密切联系我国社会主义建设对新材料的实际需要,把严格的演绎法计算和半经验的归纳法配合使用,定能促进材料设计这一新生事物迅速成长,使材料科学跨入一个多快好省的新阶段,为社会主义建设作出更大贡献。

## 参 考 资 料

- [1] Raimes, S., *Many-Electron Theory*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London, 1972.
- [2] Pauling, L., *The Nature of Chemical Bonds*, Third Edition, Ithaca, 1960.
- [3] Manca, P., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **20** (1961), 268.
- [4] Pearson, W. B., *Canadian Journal of Chemistry*, **37** (1959), 1191.
- [5] Suchet, J. P., *Chemical Physics of Semi-conductors*, D. Van Northstrand Company LTD., London, (1965).
- [6] Phillips, J. C., *Review of Modern Physics*, **42** (1970), 317.
- [7] Levine, B. F., *Physical Review Letters*, **22** (1969), 787.
- [8] Slater, J. C., *Physical Review*, **81** (1951), 385.
- [9] Herman, F. & Skillman, S., *Atomic Structure Calculations*, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1963.
- [10] Phillips, J. C., *Comments on the Solid State Physics*, **4** (1972), 91.
- [11] 增本剛、对馬立郎、関沢尚、清沢昭雄,日本金属学会誌, **10** (1971), 113.
- [12] Amore, J. E., *Molecular Basis of Odor*, Charles C. Thomas Publisher, Springfield, Illinois, 1970.
- [13] Little, W. A. et al., *Papers in Proceedings of International Conference on Organic Superconductors*, Interscience Publishers, New York, 1970.
- [14] Coleman, L. B. et al., *Solid State Communications*, **12** (1973), 1125.