

键能的计算及材料的电导性能

高孝恢 陈天朗
(长春地质学院) (四川大学)

在本文中,报告用作者^[1]自己的电负性标计算键合原子上的净电荷,从而获得了计算键能的公式。还找到了材料电导性能与键能的经验规则。

(1) 电荷分布的计算

将一个化学键的波函数写作成键原子轨道的线性组合:

$$\psi_{AB} = a\varphi_A + b\varphi_B, \quad (1)$$

若成键轨道有 N 个电子占领, 则该化学键全电荷为 $Ne = N(a^2 + b^2 + 2abS_{AB})$ 。当勿略 S_{AB} , 并假定电荷按键合原子吸引电子能力(电负性 X , 大小)作最可几分布, 所以 A 、 B 原子上电荷为:

$$Q_A = Na^2 = \frac{X_A}{X_A + X_B} Ne, \quad Q_B = Nb^2 = \frac{X_B}{X_A + X_B} Ne, \quad (2)$$

若每个原子在成键时提供一个键电子 ($N = 2$), 则两键合原子上代有的净电荷 $\delta Q^\pm$ 分别为:

$$\begin{aligned} \delta Q_A^\pm &= \left(1 - \frac{2X_A}{X_A + X_B}\right) e = \frac{X_B - X_A}{X_A + X_B} e, \\ \delta Q_B^\pm &= \left(1 - \frac{2X_B}{X_A + X_B}\right) e = \frac{X_A - X_B}{X_A + X_B} e, \end{aligned} \quad (3)$$

电荷的符号也由上式决定。(3) 式在形式上与文献上流行的公式一致。但由于用的电负性标度不同, 得到的 $\delta Q^\pm$ 是很不一样的。

用得到 (3) 式同样方法, 很易得到电子对给予键净电荷公式。

$$\begin{aligned} \delta Q_A^- &= \left(0 - \frac{2X_A}{X_A + X_B}\right) e = -\frac{2X_A}{X_A + X_B} e, \\ \delta Q_B^+ &= \left(2 - \frac{2X_B}{X_A + X_B}\right) e = \frac{2X_A}{X_A + X_B} e, \end{aligned} \quad (4)$$

利用公式 (3) 和 (4) 计算得到一般双原子分子及 $A_n B_m$ 型分子中的电荷分布值去估计键偶矩及核四极耦合常数与实验值都比较一致。

(2) 键能的计算

对于一般异核键能, 可以划分为共价与离子两部分键能贡献之和。

$$D(A-B) = D_{cov}(A-B) + D_{ion}(A-B), \quad (5)$$

其中

$$D_{ion}(A-B) = -\delta Q_A + \frac{\delta Q_A^+ \delta Q_B^-}{\Delta r} + \delta Q_B, \quad (6)$$

$D_{\infty}(A-B)$ 可以按几何平均加和规则计算。(6)式中的 Δr 是两净电荷间的距离,它与核间距 R 有一定关系。类似于杨频^[2]的双原子三中心键合模型,若成键两原子电负性相等,正负电荷中心在 $R/2$ 处,如图 1。当 $X_A < X_B$ 时,负电荷中心向 B 移动,正电荷中心向 A 移动,使

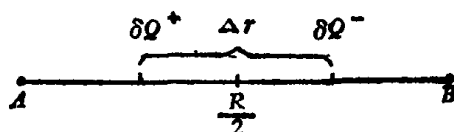


图 1 Δr 与 R 及净电荷关系图示

A 、 B 原子分别具有 $1 + \delta Q^{\pm}$ 键电荷,它们分开的距离为 Δr 。显然, Δr 与每个原子上呈现的净电荷成比例,于是得到

$$\Delta r = \delta Q R, \quad (7)$$

以 Δr 代入(6)式作数值计算时发现 $\delta Q I_A \simeq \frac{\delta Q^+ \delta Q^-}{R}$, Ferreira^[3]的工作中也存在这种关系。以(3)式表示 δQ ,于是得到计算键能的半经验公式如下:

$$D(A-B) = [D(A-A)D(B-B)]^{\frac{1}{2}} + \frac{X_B - X_A}{X_A + X_B} E_B. \quad (8)$$

我们利用(8)式计算了 585 种不同 AB 型分子的单键能,为了节省篇幅起见,现只将其中很小一部分与 Klopman^[4] 用半经验的分子轨道法及 Ferreira^[3] 用半经验的静电模型计算值列于表 1 中,并与实验值进行比较。

表 1 由(8)式计算的键能与文献值及实验值的比较

键	$D(A-B)$	$D(A-B)$	$D(A-B)$ 本文	$D(A-B)$ exp	键	$D(A-B)$	$D(A-B)$	$D(A-B)$ 本文	$D(A-B)$ exp
H-Cl	100.4	101.5	96.84	102.2	H-Be	—	—	49.24	~53
H-O	106.6	—	104.22	110.0	H-Li	62	—	61.80	58
H-N	91.1	—	85.25	85	Na-K	15.2	—	18.13	14.3
H-C	—	—	95.83	98.0	Rb-Na	—	—	19.97	13.1
H-B	—	—	93.32	91.2	Li-Br	—	96.7	95.27	101
Li-I	84.9	81.5	81.45	81	P-Br	58	—	63.99	63.6
K-F	105.2	113.3	117.18	117.6	O-F	44.6	—	44.29	45
K-Br	—	92.8	94.98	91	O-Cl	45	—	65.14	60
Na-Cl	96.7	103.1	101.97	98	As-Cl	—	—	68.94	68.9
Na-F	106.7	113.5	118.87	114.0	As-Br	—	—	58.10	56.5
Cs-F	106.1	116.5	115.95	121	Sn-Cl	—	—	78.93	78
Cs-Cl	98.4	—	99.17	101	Sn-Br	—	—	68.72	64.5
Br-Cl	51.3	52.5	56.95	52.1	Sb-Cl	—	—	71.20	74.3
I-Br	40.6	41.4	45.34	42.4	B-I	—	—	70.8	70.8
P-N	67.8	—	68.98	69	S-Cl	62.0	—	64.66	61
N-O	52.8	—	52.41	53	S-Br	50.7	—	52.71	50.9
N-F	69	—	62.04	65	S-I	—	—	42.86	—
N-Cl	45.7	—	50.27	46	C-N	—	—	71.44	69.7

公式(8)计算键能的范围,可以从纯共价到典型的离子键,从金属互化物至非金属互化物,除了缺乏可靠的同核双原子分子键能实验值之外的所有其他元素,均可由该公式十分简便地计算出来。

从公式的准性来看也较为令人满意,其平均偏差为 4.4 千卡/克分子,准确性较 Klopman 半经验法计算获得的略高。

本文所用的电子亲合能数据,是 Jaffé^[5] 等人发表的价态电子亲合能,但对于 N、O、F 三元素在许多实验事实中表明它们在成键时有部分的 *s* 轨道参与杂化,考虑到一般情况的平均,上述三元素 *s* 不等性杂化分别取 0.21、0.19 及 0.05。它们的电子亲合能,本文是取其特征价态值并考虑到上述不等性杂化加以校正。

上述方法不仅可以计算单键能,还可以应用至双键及三键。但是应该注意,氧族元素与其他元素形成双键时,是以两个纯 *p* 轨道成键,*s* 轨道不参与杂化,否则便会形成弯键,这样对体系稳定性不利。所以对于所有单氧化物中的氧及氮在形成三键化合物中的氮都取它们的 *p* 轨道的电子亲合能。

(3) 化学键与材料的电导性能

固体结构的能带理论是了解材料电导性能的严格理论方法,但是严格的理论计算是有困难的。因此许多人用经验或半经验方法去研究禁带宽度与键能、晶格能、形成热、电负性等等的相关性。应用得最广的是当量形成热与禁带宽度间的关系: $E_g \simeq -2(\Delta H)$ 。对于 A_nB_m 型半导体,作为一种近似,形成热与键能是平行的,所以可以用单键能作为材料电导性能指标。

我们把约 200 种不同二元化合物及元素的单键能为横坐标,以键的离子能为纵坐标作图

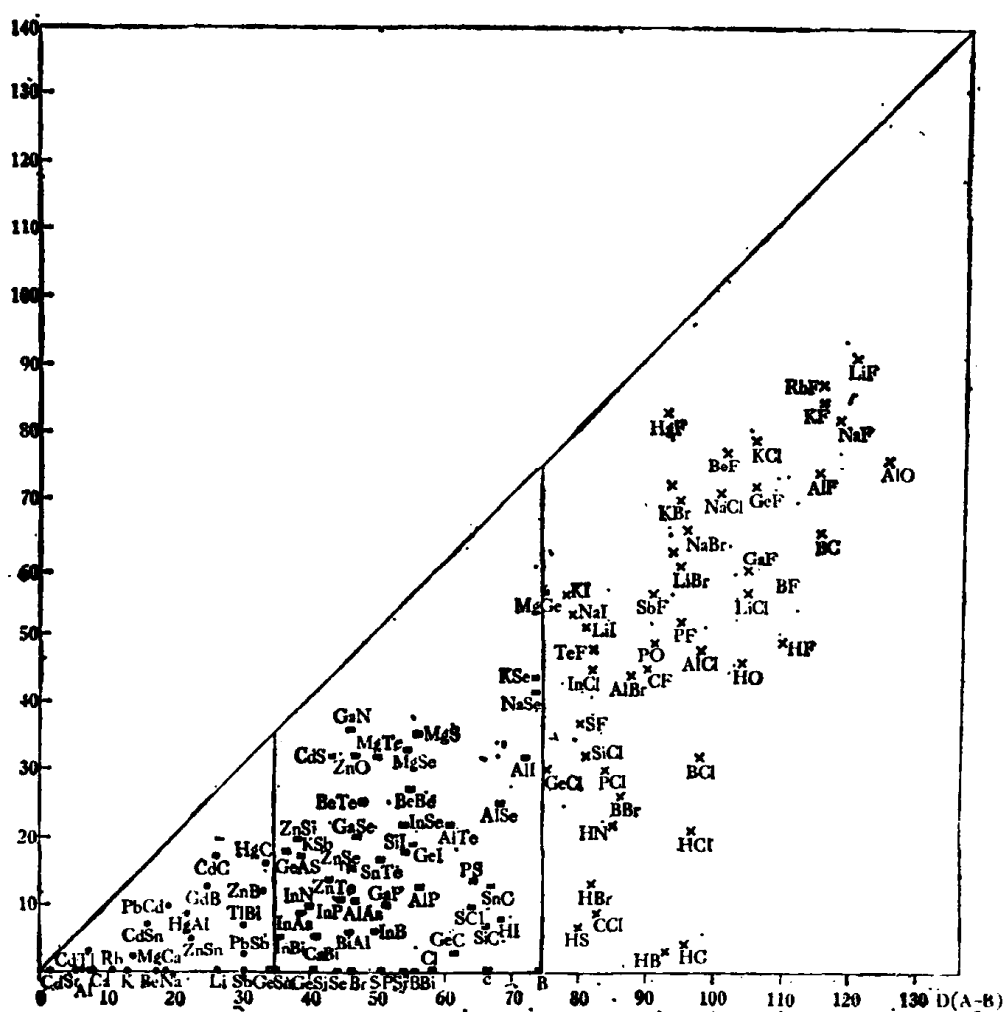


图 2

2, 其中有很清楚的界限, 键能小于 34 千卡/克分子的, 为金属元素或金属互化物, 这种金属互化物不服从价律。

当键能大于 34 千卡/克分子时, 元素间互化物为半导体, 包括元素在内。有趣的是如 Sn 的键能为 34 千卡/克分子, 则刚好处在金属导体与半导体的边界上。众所周知, 锡是具有二重性的, 白锡为导体, 灰锡为半导体。

若键能大于 74 千卡/克分子, 禁带宽度将很大, 这样的物质表现出绝缘性。如碱金属、碱土金属卤化物、金刚石、石英、刚玉等。不过, 按照上述规则判定, 如 SnI_4 、 SnBr_4 、 SbI_3 、 BiBr_3 等等应属于半导体, 这有待实验去鉴别。

参 考 文 献

- [1] 高孝恢、陈天朗, 科学通报, **21**(1976), 498.
- [2] 杨频, 科学通报, **22**(1977), 398; 化学学报, **37**(1979), 53.
- [3] Ferreira, R., *Trans. Faraday Soc.*, **59**(1963), 1064; *J. Phys. Chem.*, **68**(1964), 2240.
- [4] Klopman, G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**(1964), 4550.
- [5] Hinze, J. & Jaffé, H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84** (1962), 540; *Canada J. Chem. soc.*, **41**(1963) 1315.
Hinze, J. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**(1963), 148.