

3d 过渡晶体化学键共价性和光谱位移研究

高发明*

(燕山大学材料化工学院, 秦皇岛 066004)

张思远

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

本文利用 PV 理论通过考虑 3d 电子对晶体化学键的影响, 计算了若干 3d 过渡金属化合物的化学键参数并运用于 Racah 参数和穆斯堡尔谱同质异能位移的研究, 计算得到的结果与实验值符合的很好。

关键词: 3d 电子 化学键 共价性 Racah 参数 穆斯堡尔谱同质异能位移
分类号: O641.1 O481.4

0 引 言

Phillips 和 Van Vechten(简称 PV)从电介质的量子理论出发成功地发展了晶体化学键离子性的标度方法^[1]。该理论已经得到固体化学^[2]和固体物理学界^[3]的认同, 作为一种解决固体问题的有效手段。后来该理论被推广于一般二元晶体^[4]和多元晶体^[5], 并应用于键结构、弹性和压电系数、价带参数等方面的计算, 简捷而有效。我们也曾利用他们的键参数研究了光谱的红移现象, 很好地解释了电子云扩大效应的机理^[6]。

但是, PV 理论的建立是基于非 d 过渡化合物的。而大多数功能材料均含有 d 过渡离子。对于 d 过渡化合物情况比较复杂, 诸如晶体场稳定能、Jahn-Teller 效应等都会影响晶体的总能量。尽管如此, 只要我们合理地考虑了这些特殊作用, 就应该可以将 PV 理论推广应用于 d 过渡金属化合物的计算。Levine^[7]在一些二元晶体中研究了 d 电子对键参数的影响。但他的方法无法运用于多键晶体、特别是有二个以上的 d 过渡离子晶体; 另一方面, 在他的工作中, 将过渡金属离子的外层所有 d 电子和 s 电子不加区别地作为价电子来处理会产生较大的误差。他的计算结果与[6]中的规律性不符合就说明了这一点。

本文通过进一步研究 3d 电子对晶体化学键的影响, 以使从 PV 理论中得到的规律更好地应用于 3d 过渡金属化合物晶体。同时能够使我们复杂多键 3d 过渡晶体键参数进行计算。

1 化学键理论公式

在 PV 理论中, 按下式将平均能隙 E_g^* 分成同极能隙 E_h^* 和异极能隙 C^* :

$$(E_g^*)^2 = (E_h^*)^2 + (C^*)^2 \tag{1}$$

$$E_h^* = 39.74 / (d^*)^{2.48} \tag{2}$$

$$C^* = 14.4 b^* \exp(-k_s^* \cdot r_0^*) [Z_A^* - nZ_B^*] / r_0^* \tag{3}$$

收稿日期: 2000-02-14。收修改稿日期: 2000-05-08。

* 通讯联系人。

第一作者: 高发明, 男, 34 岁, 讲师; 研究方向: 固体材料化学键及谱学。

$$r_0^\mu = d^\mu / 2$$

$$f_i^\mu = (C^\mu)^2 / (E_g^\mu)^2 \quad (4)$$

$$f_c^\mu = (E_h^\mu)^2 / (E_g^\mu)^2 \quad (5)$$

其中 f_i^μ 和 f_c^μ 分别是 μ 键的离子性和共价性, d^μ 是键长, $\exp(-k_s^\mu \cdot r_0^\mu)$ 为 Thomas-Fermi 屏蔽因子, Z_A^μ, Z_B^μ 是 A, B 原子在 μ 键中的有效价电子, b^μ 是结构因子, 且:

$$b^\mu = \beta(N_c^\mu)^2 \quad (6)$$

N_c^μ 是平均配位数, β 是待定参数, 由介电常数 ϵ 拟合而得。

$$\chi_e^\mu = (\hbar \Omega_p^\mu)^2 / 4\pi(E_g^\mu)^2 \quad (7)$$

$$\epsilon^\mu = 1 + \chi_e^\mu \quad (8)$$

其中 Ω_p^μ 为等离子体频率, χ_e^μ 是 μ 键的电极化率。

2 3d 过渡金属离子对平均能隙的影响

从 Levine^[7] 工作中可以看出, d 电子对平均能隙有很大的影响, 这种影响应该分别反映在同极能隙和异极能隙中。我们知道, 由于 d 电子的作用, 使化合物原子间距进一步缩小, 实测键长中已包含了这种影响, 所以同极能隙表达式仍可采用(2)的形式。对于异极能隙, Levine 将 d 电子对异极能隙的影响, 用有效价电子形式来表达:

$$C^\mu = 14.4 b^\mu \exp(-k_s^\mu \cdot r_0^\mu) [(Z_A^\mu)^* - n Z_B^\mu] / r_0^\mu \quad (9)$$

这种形式是可取的, 我们令:

$$(Z_A^\mu)^* = Z_A^\mu + \Delta Z_A^\mu \quad (10)$$

其中 ΔZ_A^μ 就表示由于 d 电子层特殊性引起的修正因子。 Z_A^μ 是 μ 键中 A 离子的价电子数, 文献^[5] 在处理复杂晶体化学键计算时已给出标准取值方法, 一般地 $Z_A^\mu < n Z_B^\mu$, 保证了 C^μ 的符号与 PV 理论一致。

我们知道, 对于(6)式中 β , 文献^[4] 在研究岩盐、闪锌矿等简单结构时得到: $\beta = 0.089 \pm 10\%$ 。表 1 中列出的各种晶体文献^[7] 已给出其介电常数值, 我们可利用 $\beta = 0.089$ 进行计算, 拟合出 ΔZ_A^μ 值。 $\Delta Z_A^\mu / r_0^\mu$ 是 d 电子层与配体相互作用产生的静电能, 那么我们有理由将 ΔZ_A^μ 表达为来自中心离子影响参数 m_A 和来自配体影响参数 m_B 两部分之积, 即

$$\Delta Z_A^\mu = m_A \cdot m_B \quad (11)$$

定性地讲, 随着阴离子半径的增大配体极化效应增大, 从而使配体与 d 轨道相互作用增强, 这样可以将配体离子对 ΔZ_A^μ 的影响参数用阴离子半径来表达, 这样我们可以利用表 1 中 ΔZ_A^μ 值由(11)式求得 m_A 的值, 结果列于表 2。

表 1 一些晶体的 ΔZ_A^μ 值
Table 1 ΔZ_A^μ Values of the Crystals

	$\epsilon^{[7]}$	d	f_c	ΔZ_A^μ
MnO	4.6	2.22	0.234	0.903
FeO	4.9	2.155	0.266	1.146
CoO	5.3	2.13	0.297	1.342
NiO	5.7	2.095	0.334	1.631
Cr ₂ O ₃	5.3	1.993	0.333	2.15

我们知道, $3d$ 电子的影响在晶格能中表现的比较明显, 从在八面体结构中 $3d$ 过渡晶体的晶格能和原子序数的关系中可以近似求出 d 电子在晶格能中的贡献 $\Delta U(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 值^[8],

表 2 3d 过渡离子在八面体中的 m_A 值

Table 2 m_A Values of 3d Transition Ions in Octahedral Sites

	d^3	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	-
m_A	1.56	0.65	0.833	0.969	1.161	(1.12)*

* value estimated by extrapolation

表 3 3d 过渡离子在八面体中的 ΔU 值

Table 3 ΔU Values of 3d Transition Ions in Octahedral Sites

	Cr ₂ O ₃	FeO	CoO	NiO
ΔU	243	69	86	132
ΔZ_A^*	2.15	1.146	1.342	1.632

从表 3 比较中可以看出, ΔZ_A^* 和 ΔU 值具有相同的变化趋势。这表明我们对 d 电子的处理是合理的, 同时我们对 m_A 在四面体配位和立方体配位中的取值可参照晶体场稳定能随格位变化的规律得到。

3 化学键参数计算和光谱位移现象

我们利用上面的结论对若干晶体的化学键参数进行了计算, 见表 4。可以看到由介电常数求得的 β 值满足 $0.089 \pm 10\%$ 的取值范围。

我们曾利用 PV 理论研究了光谱的红移现象, 得到键参数与拉卡参数的一种简单关系^[6]:

表 4 晶体键参数的计算

Table 4 Chemical Bond Parameters of the Crystals

structure	ϵ	bondtype	E_h^*	C^*	f_e^*	λ_e^*	β
MgF ₂	TiO ₂		7.237	23.105	0.089		0.0922
MnF ₂	TiO ₂		6.172	18.655	0.099		0.0922
FeF ₂	TiO ₂		6.502	19.004	0.105	1.235	0.0922
CoF ₂	TiO ₂		6.79	19.543	0.108	1.212	0.0922
NiF ₂	TiO ₂		7.097	19.848	0.113	1.234	0.0922
MnCl ₂	CdCl ₂		3.784	11.474	0.098		0.0928
VCl ₂	CdI ₂		3.953	10.163	0.131	2.458	0.0928
MnBr ₂	CdCl ₂		3.412	10.246	0.100	2.196	0.0928
NiCl ₂	CdCl ₂		4.145	11.294	0.119	2.153	0.0928
NiBr ₂	CdCl ₂		3.585	9.686	0.12	2.603	0.0928
MnS	ZnS		4.397	5.333	0.447		0.089
FeCr ₂ O ₄	spinel	FeO	7.58	7.984	0.526	5.077	0.0953
		CrO _{3/2}	7.07	11.166	0.286	3.184	
FeAl ₂ O ₄	spinel	FeO	7.405	9.065	0.400	4.257	0.0953
		AlO _{3/2}	7.923	19.470	0.142	1.198	
CdCr ₂ S ₄	spinel	CdS	5.561	5.423	0.513	7.812	0.0805
		CrS _{3/2}	3.899	4.186	0.464	9.126	
ZnCr ₂ S ₄	spinel	ZnS	4.935	4.951	0.498	7.646	0.0805
		CrS _{3/2}	4.481	5.211	0.425	9.102	
CdCr ₂ Se ₄	spinel	CdSe	4.22	4.253	0.496	9.906	0.0801
		CrSe _{3/2}	3.727	3.955	0.47	10.167	
		FeO ₂	5.181	11.104	0.178	1.411	
Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	garnet	AlO _{3/2}	8.516	21.220	0.139	1.452	0.1070
		SiO	10.784	18.286	0.258	4.993	

$$B/B_0 = 1 - k \cdot h \quad (12)$$

$$h = \left(\sum_{\mu} \alpha_{\mu}^+ f_{\mu}^+ \right)^{1/2} \quad (13)$$

$$k = [(Z + 2 - S)/5]^2 \quad (14)$$

其中 B_0 为自由离子的拉卡参数, α_{μ}^+ 为 μ 键中阴离子极化率, f_{μ}^+ 为共价性。Z 为电价, S 为自旋值。在实际晶体当中, k 值有一定的分布, 我们可以通过摩尔磁化率 χ_M 来说明, 由 χ_M 可求出有效磁矩 p_{eff} :

$$p_{\text{eff}} = 2.83 \sqrt{\chi_M T} \quad (15)$$

有效的自旋值 S 由下式求得:

$$p_{\text{eff}} = 2 \sqrt{S(S+1)} \quad (16)$$

将上式得出的有效自旋值 S 代入(14)式, 即可得中心离子的 k 值。表 5 中列出了 Mn^{2+} 光谱线随 h 的红移情况。从微观上讲, 这种红移情况由电子云扩大效应来描述, 它是由于配体场引起的。一方面由于共价成键, 影响了价电子的运动, 另一方面由于极化作用, 配体形状改变引起了极矩的变化, 导致中心离子外场的变化, 从而由共价性和极化率定义的因子 h 能够很好地表征 Mn^{2+} 光谱红移现象。这同时也说明本文求得的晶体化学键参数的合理性。表 6 比较了由拉卡参数实验值代入(12)、(13)式求得的 k 值(表示为 k')与由实测磁矩 p_{eff} 通过(14)、(15)、(16)式决定的 k 值(表示为 k''), 二者是一致的。同时从表中看出晶体中 Ni^{2+} 的 k 值有一定的分布, 但变化幅度不大, 因而在文献^[6]中能得到 h - B 很好的线性关系, 使我们能够清晰地认识到电子云扩大效应决定于共价性、配位离子的极化率和中心离子的电价、有效磁矩等因素。

表 5 d^5 离子的磁矩和光谱参数

Table 5 Magnetic Moments and Spectra Parameters of d^5 Ions

	$p_{\text{eff}}^{(10)}$	k''	h	$^{\circ}S \cdot G/cm^{-1(11)}$
MnF_2	5.7	0.103	0.456	25300
MnO	5.95	0.088	0.746	23800
MnCl_2	5.79	0.098	0.747	23700
MnBr_2	5.82	0.096	0.851	23200
MnS	5.82	0.096	1.698	21750

表 6 d^3 、 d^8 离子的磁矩和光谱参数

Table 6 Magnetic Moments and Spectra Parameters of d^3 , d^8 Ions

	h	B	p_{eff}	k'	k''
NiCl_2	0.826	753 ⁽¹¹⁾	2.91 ⁽⁹⁾	0.347	0.351
NiBr_2	0.966	727 ⁽¹¹⁾	3.0 ⁽¹⁰⁾	0.322	0.340
MgO	0.496	887 ⁽¹¹⁾		0.323	
ZnO	0.947	770 ⁽¹²⁾		0.286	
CdS	1.411	570 ⁽¹²⁾		0.326	
ZnS	1.416	560 ⁽¹²⁾		0.332	
ZnSe	1.446	530 ⁽¹²⁾		0.344	
Cr_2O_3	1.014	480 ⁽¹¹⁾	2.84 ⁽¹⁰⁾	0.266	0.254
VCl_2	0.919	571 ⁽¹³⁾	2.83 ⁽¹⁰⁾	0.471	0.494

本文工作的可靠性也得到穆斯堡尔效应的支持。文献^[14]已经得到 ^{57}Fe 的同质异能位移 δ 与 h 的关系:

$$\delta = \delta_0 - b \cdot h \quad (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}, \text{相对于室温 } \alpha\text{-Fe}) \quad (17)$$

这里 δ_0 为裸离子 Fe^{n+} 的同质异能位移, b 为常数。对 Fe^{2+} 离子 $\delta_0 = 1.68$, $b = 0.7$ 。表 7 比较了

表7 晶体中Fe²⁺离子同质异能位移 δ 和 h 的值Table 7 Mössbauer Isomer Shifts δ (mm · s⁻¹) of Fe²⁺ Ion and h Values in Various Crystals

	MnF ₂ : Fe	FeF ₂	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	FeO
site	6	6	8	6
h	0.456	0.467	0.668	0.788
$\delta_{\text{calc.}}$	1.362	1.353	1.214	1.128
$\delta_{\text{exp.}}^a$	1.37 ^[15]	1.36 ^[15]	1.22 ^[16]	1.11 ^[17]
	FeAl ₂ O ₄	FeCr ₂ O ₄	ZnS: Fe	ZnCr ₂ S ₄ : Fe
site	4	4	4	4
h	0.948	1.056	1.416	1.528
$\delta_{\text{calc.}}$	1.016	0.914	0.689	0.610
$\delta_{\text{exp.}}^a$	1.01 ^[16]	0.936 ^[18]	0.69 ^[18]	0.587 ^[19]

a: relative to α -Fe at room temperature;

Fe²⁺在各种晶体中 δ 的计算值与实验值,二者是一致的。众所周知,⁵⁷Fe核体积内的电子密度来自于1s,2s,3s和4s电子密度的叠加。其中内层电子1s和2s的波函数 $\psi_{1s}(0)$ 和 $\psi_{2s}(0)$ 不受化学键的影响。对于裸离子同质异能位移,没有任何来自 $\psi_{4s}(0)$ 波函数的贡献,而在实际晶体中,由于共价成键而使部分电子从配体移至4s轨道上,使得 $\psi_{4s}(0) \neq 0$ 。随着共价性的增加 $\psi_{4s}(0)$ 增大, δ 减小。配体的极化则会影响4s电子云分布形状,极化越大,电子云在键方向上密度越大,从而使 $\psi_{4s}(0)$ 增大, δ 减小。对于3s电子波函数 $\psi_{3s}(0)$,由于受到3d电子屏蔽效应,降低了3s电子云与核电荷的相互作用。当在实际化合物中,配位环境的作用使3d电子云发生膨胀效应,3d电子的密度下降,从而减少了对3s电子的屏蔽作用,这样随着 h 的增大, $\psi_{3s}(0)$ 波函数增大, δ 减小。这一点与电子云扩大效应影响机理相似。总之这些研究表明本文得到的化学键参数是合理的。

参 考 文 献

- [1] Phillips J. C. *Rev. Mod. Phys.*, **1970**, **42**(8), 317.
- [2] Huheey J. E. *Inorg. Chem.*, Harper and Row: New York, **1983**.
- [3] HUANG Kun(黄 昆), HAN Ru-Qi(韩汝琦) *Solid State Physics*(固体物理学), Beijing: Gaodeng Jiaoyu Press, **1999**.
- [4] Levine B. F. *J. Chem. Phys.*, **1973**, **59**, 1463.
- [5] ZHANG Si-Yuan(张思远) *Huaxue Wuli Xuebao*(*Chinese J. Chem. Phys.*), **1991**, **4**(2), 109.
- [6] Gao F. M., Zhang S. Y. *J. Phys. Chem. Solids*, **1997**, **58**(12), 1991.
- [7] Levine B. F. *Phys. Rev. (B)*, **1973**, **7**(6), 2591.
- [8] weast R. C. *Handbook of Chem. Phys.*, CRC. Press: Boca. Raton, **1989**.
- [9] Hellwege K. H. *Landolt-Bornstein Number Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New York: Springerger Verlag Press, **1978**.
- [10] Nippon Kagakukai *Kagaku Benran*(化学便览), Tokyo: maruzen Kabusikikaisya, **1973**.
- [11] Jorgensen C. K. *Progr. Inorg. Chem.*, **1962**, **29**, 1817.
- [12] Wenliem H. A. *J. Chem. Phys.*, **1962**, **36**, 2117.
- [13] Konig Edgar. *Inorg. Chem.*, **1971**, **10**(11), 2632.
- [14] GAO Fa-Ming(高发明), ZHANG Si-Yuan(张思远) *Rengong Jingti Xuebao*(*Chinese J. Synthetic Crystals*), **2000**, **29**(2), 138.

- [15] Gibb T. C. *Principles Mössbauer spectroscopy*, Chapman and hall: London, 1976.
- [16] MA Ru-Zhang(马如璋) *Handbook of Mössbauer spectroscopy*(穆斯堡尔谱学手册), Beijing: YejinGongye Press, 1993.
- [17] Muir A. H. *Mössbauer Effect Data Index*, New York: Interscience, 1966.
- [18] LI Zhe(李哲), YING Yu-Pu(应育浦) *Mössbauer Spectroscopy of Mineral*(矿物穆斯堡尔谱学), Beijing: Science Press, 1996.
- [19] Riedel E., Dutzmann T. *Mat. Res. Bull.*, 1981, 16, 65.

Investigation of Covalency and Spectrum Shifts in 3d Transition-metal Compounds

GAO Fa-Ming

(Yanshan University, Qinghuangdao 066004)

ZHANG Si-Yuan

(Changchun Institute of Applied Chemistry Academia Sinica, ChangChun 130022)

By using a correction factor of d electron effects on bond, PV theory is applied to the calculation of chemical bond parameters of d transition-metal compounds. Racah parameters and Mössbauer isomer shifts are calculated, and the results are agreement with the experimental values.

Keywords: 3d-electron chemical bond covalency racah parameter
mössbauer isomer shift