

BaPbO₃ 的电子结构与光子吸收性能

冯玉杰* 孙晓君 孙丽欣 蔡伟民

(哈尔滨工业大学, 环境科学与工程系, 哈尔滨 150001)

李景云 侯兵

(国防科工委放射计量检验一级站, 北京 100000)

采用固体无机化学反应制备了 BaPbO₃ 微粉, 确定了 BaPbO₃ 微粉的结构和低温、低 Pb/Ba 摩尔比合成 BaPbO₃ 的工艺。研究了该微粉对 75kV 的 X 射线的吸收性能, 结果表明: 含 BaPbO₃ 材料 60% (wt), 厚 0.64mm 的吸收材料, 其对 X 射线的吸收率为 86.82%, 铅当量为 1.3845; 而含等量的未反应的 PbO 和 BaCO₃ 的 0.68mm 的吸收材料, 吸收率仅为 44.43%, 铅当量为 0.3748。结合光子与核外电子相互作用的过程, 提出了吸收原子的核外电子云的“交盖”及核外价电子在多个价轨道方向上的伸展是 BaPbO₃ 材料具有优秀的吸收性能的主要原因的推断。进一步, 以推广休克尔半经验分子轨道法半定量研究了 BaPbO₃ 材料的铅-氧八面体的电子结构, 证明了铅离子与相连的氧离子电子云发生交盖, 且核外价电子在多个价轨道方向上均有伸展, 初步分析了 BaPbO₃ 材料的电子结构与光子吸收性能之间的关系。

关键词: BaPbO₃ 光子 电子结构 分子轨道 推广休克尔 塞居数
分类号: O611.6 O644.1

0 引言

自 1958 年 Von Rudolf 等人发现 BaPbO₃ 陶瓷材料至今^[1], BaPbO₃ (Barium metaplumbate) 材料因具有类似金属的导电性而倍受瞩目^[2], 尤其是 Ba(Pb_{0.75}Bi_{0.25})O₃ 材料的 12K 超导性发现之后, BaPbO₃ 材料作为合成类似 Ba(Pb_{0.75}Bi_{0.25})O₃ 的 BaPbO₃ 基陶瓷的基础材料更加引人关注^[3], 对 BaPbO₃ 材料的制备工艺、掺杂改性和结构研究也逐渐深入。由于高温下 PbO 的蒸发, 所以以普通的固体无机化学反应难以制得致密的 BaPbO₃ 材料, 往往以高的 Pb/Ba 摩尔比 (如: Pb/Ba 摩尔比: 1.28)^[4] 作为起始反应物配比。作者对 BaPbO₃ 材料的制备工艺进行了详细的研究, 提出了低温、低 Pb/Ba 摩尔比制备 BaPbO₃ 微粉的工艺, 并首次以 EXAFS 研究了 BaPbO₃ 以及 Eu 掺杂 BaPbO₃ 材料的精细结构, 提出了氧空位导电的机理^[5,6]。研究过程中发现, BaPbO₃ 基掺杂改性的陶瓷材料对高能粒子 (X-ray, γ-ray) 具有非常好的吸收性能^[7], 这一特殊性质可望开发出新的 BaPbO₃ 基陶瓷材料的应用领域。由于对

于能量小于 1.02MeV 的光子, 其能量的消耗主要是通过入射光子与核外自由电子的多次康普顿碰撞和与原子内壳层电子的光电吸收过程完成的^[8], 因而吸收性能的好坏强烈依赖于材料的电子结构。本文以自制的 BaPbO₃ 微粉为光子吸收材料, 研究了其对 75kV 的 X-射线的吸收性能, 并以半定量推广休克尔方法考察了立方钙钛矿型 BaPbO₃ 材料的电子结构。

1 实验部分

1.1 BaPbO₃ 微粉的制备及晶体结构

等摩尔的 BaCO₃ 和 PbO 经充分研磨后混合, 于 800℃ 下反应 12.5h^[9], 产物为黑色粉末。反应过程中无 PbO 挥发。以 XRD (X 射线衍射) 进行所得产物的物相分析, 见图 2。

1.2 BaPbO₃ 的光子吸收性能

以上述合成的 BaPbO₃ 微粉为填料, 以自制的抗辐射降解高分子骨架材料“酚醛-苯胺-环氧树脂”为基料^[9], 充分混合, 混合物中吸收填料比例为 60% 和 50% (wt)。将分别含有 50%、60% 吸收填料

收稿日期: 2001-08-21。收修改稿日期: 2001-11-30。

国防科工委“八五”攻关及黑龙江省自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。E-mail: yfeng@public.hr.hl.cn

第一作者: 冯玉杰, 女, 35 岁, 副教授; 研究方向: 环境化工中的功能材料的设计与制备、污染物治理新技术与新工艺研究。

的吸收材料涂在 15cm × 15cm 有机玻璃板上, 调整 X 射线发射电压为 75kV, 测定该材料对 75kV 电压 X 射线的吸收系数, 并计算出铅当量、比铅当量; 同时将相同量的未反应的 PbO、BaCO₃ 粉末作为填料, 制备成光子吸收涂层, 测其吸收性能; 此外为研究 BaPbO₃ 材料的吸收机理, 以 PbO 部分取代 BaPbO₃ 制得吸收样品, 测其吸收性能。测试条件为: 75kV、20mA、附加过滤 2.5mm Al、常温、常压。测试时同时测试空白样品的吸收性能。测试在北京原子能科学研究院国防科工委放射计量一级站进行。

1.3 BaPbO₃ 材料的电子结构研究

本文采用量子化学半经验分子轨道法描述 BaPbO₃ 材料的 Pb-O 八面体的电子结构。BaPbO₃ 材料的 EXAFS 研究表明^[5], Pb 原子的径向结构函数的第一配位峰对称性完好, 说明 Pb-O 八面体排列规则, BaPbO₃ 晶胞无明显畸变发生, 同时 EXAFS 精确获得了 Pb-O 间距离为 0.2138nm^[5]。因此, 本研究采用未畸变的立方钙钛矿构型作为计算分子构型, 图 1 为计算用分子构型示意图。其中八面体中心为铅原子(以●表示, 2 号和 3 号原子), 八面体顶点为氧原子(以○表示, 1 号和 4~13 号原子)。计算中, 采用“冻结轨道”近似法^[10], 只考虑外层轨道构成价轨道, 氧原子考虑 2s、2p 轨道, 铅原子考虑 6s、6p 轨道。氧和铅计算参数由 QCPE571^[11]给出。

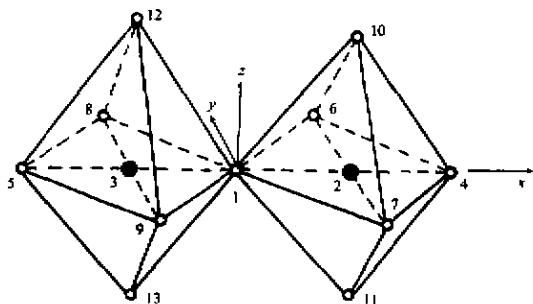


图 1 计算用 Pb-O 八面体构型

Fig. 1 Octahedron of Pb-O structure (●: Pb⁴⁺, ○: O²⁻)

2 结果与讨论

2.1 BaPbO₃ 微粉的晶体结构

图 2(a) 是立方 BaPbO₃ 微粉的标准 XRD 谱图, (b) 是依据本研究所确定的工艺条件制备的 BaPbO₃ 微粉的 XRD 衍射图。对比(a)、(b)的衍射图, 可以看出, 所制备的微粉为立方钙钛矿结构, 晶格未发生畸

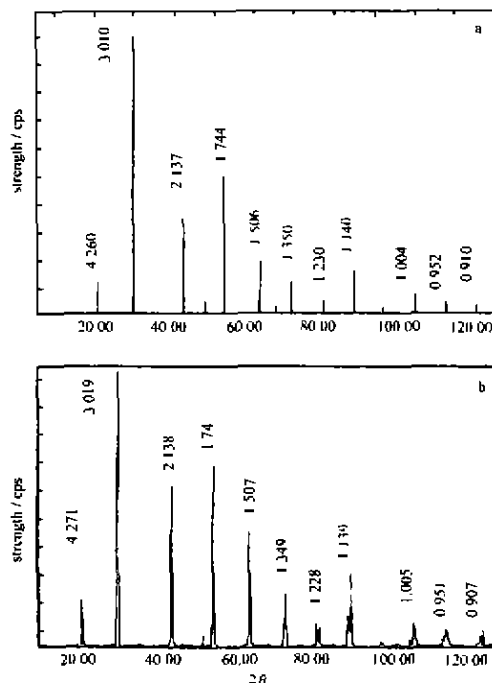


图 2 BaPbO₃ 的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray patterns of BaPbO₃ powder

变。在立方钙钛矿 BaPbO₃ 结构的晶格中, 如果铅离子占据六面体顶角(即: 八面体中心), 则钡离子占据六面体体心、氧离子处于晶胞各条棱的中点上。从整体上看, 八面体之间顶角相连, 构成了 Pb-O 离子链。见图 3。钙钛矿结构材料的许多性质都与 Pb-O 离子链的存在与性质有关。由图 2 和图 3 的研究结果可知, 以图 1 所示的以 Pb-O 离子链为基础的八面体结构作为研究 BaPbO₃ 材料的电子结构计算模型是可行的。

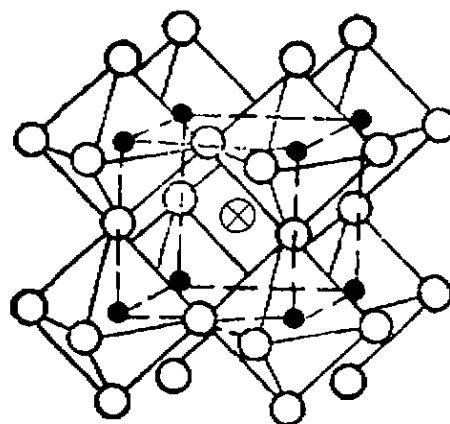


图 3 立方 BaPbO₃ 钙钛矿结构的晶胞结构

Fig. 3 Cubic perovskite structure of BaPbO₃

○: O²⁻; ●: Pb⁴⁺; ⊗: Ba²⁺

2.2 BaPbO₃ 微粉的光子吸收性能

将配制好的含不同量 BaPbO₃ 微粉的吸收材料涂于有机玻璃板上, 室温放置 48 小时后, 称量涂层质量, 并测出涂层厚度。测试样品规格见表 1。

固定 X 光机管电压为 75kV、常温、常压下测试了所制备样品的 X 射线吸收性能, 所获得的吸收率、铅当量、比铅当量结果见表 2。

表中铅当量的测量和计算方法如下:

首先测得在 75kV、20mA、2.5mmAl 过滤下的铅的衰减系数为 $8.56\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。即: $(\mu/\rho)_{\text{Pb}} = 8.56\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

材料的铅当量 = $(\mu/\rho)_s / (\mu/\rho)_{\text{Pb}}$

式中, $(\mu/\rho)_s$ 为测试材料的质量衰减系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);

由 $I = I_0 e^{-\mu x} = I_0 e^{-(\mu/\rho) \cdot \omega} = I_0 e^{-(\mu/\rho) \cdot d}$ 可知, 测试材料的线性衰减系数为:

$$(\mu/\rho)_s = \frac{1}{d_s} \ln \frac{I_0}{I}$$

式中, x : 材料的厚度 (mm); d_s : 材料的质量厚度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$); I_0 和 I 分别代表穿过吸收材料前后的 X 射线的注量率, 表示每单位时间的粒子数, 测试时通过测量检测室电流读数以表示这一通过的 X 射线的注量率。

从表 2 可以看出, 以 BaPbO₃ 作吸收材料的涂层, 铅当量大于 1, 即 75kV 下本材料的质量衰减系数大于相同条件下铅的衰减系数, 也即本材料与入射光子有更强的光电吸收或康谱顿散射作用。

从表 2 还可以看出, 吸收性能与材料的密度也极为相关, 当材料中 BaPbO₃ 含量由 50% (1 号样) 增加到 60% (2 号样) 时, 光子吸收率由 57.22% 提高到 86.82%, 铅当量也由 1.033 提高到 1.3845, 这主要是由于材料密度的增加, 增大了相同体积内光子与吸收原子相互作用的几率, 即: 光电吸收作用和康谱顿散射作用同时会增强。这与一般认为的高密度材料具有较好的光子吸收性能是一致的。

增加材料的厚度, 同样起到了增加光子与吸收原子的核外电子碰撞的几率, 因而吸收效率也会提高, 如表 2 中 2 号和 3 号样的测试结果。

表 2 中 4 号样为以 60% 的等摩尔 BaCO₃ 和 PbO 混合物为吸收填料的测试样品, 比较 2 号样和 4 号样, 虽然样品中所含的铅、钡的摩尔数相当, 但经固相反应形成的 BaPbO₃ 的吸收性能与未反应的 PbO、BaCO₃ 直接混合相比, 吸收性能有大幅度提高。

将 2 号样中 50% (摩尔) 的 BaPbO₃ 换成双倍摩尔数的 PbO (表 1 中的 5 号样), 此时材料的吸收性能下降了近 50%。5 号样品中 Ba、Pb 的总摩尔数与 2 号样品相同, 但 2 号样中铅、钡的摩尔数相等, 而 5 号样中 Pb 的摩尔数是 Ba 的 3 倍, 总的结果看, 5 号样的质量密度高于 2 号样品, 这一结果说明材料密度并不总是与材料的吸收能力成正比例。

分析 2、4、5 号样品的测试结果, BaPbO₃ 具有好的吸收性能可能缘于以下原因:

(1) 对于 2 号和 4 号样品, 虽然 Pb、Ba 的摩尔数相等, 即真正起吸收 X 射线作用的原子核外电子

表 1 BaPbO₃ 吸收性能测试样品规格

Table 1 Specification of the Specimen for Testing the Absorption Ability of BaPbO₃

No.	absorbing materials	mass ratio of absorbing material/wt%	area of coating/cm ²	thickness of coating/mm	mass of coating/g	mass thickness of coating/(g·cm ⁻²)
1	BaPbO ₃	50	225	0.566	21.61	0.0960
2	BaPbO ₃	60	225	0.64	38.48	0.1710
3	BaPbO ₃	60	225	0.86	50.52	0.2245
4	BaCO ₃ + PbO (1:1mol)	60	225	0.68	41.23	0.1832
5	BaPbO ₃ + PbO (1:2mol)	60	225	0.64	41.11	0.1827

表 2 75kV 下 BaPbO₃ 材料的吸收性能

Table 2 Absorption Ability of BaPbO₃ at 75kV

No.	mass ratio of absorbing material/wt%	I_0	I	rate of absorption/%	lead equivalence (mm-lead)	specific lead equivalence (mm-lead/mm-mater.)
1	50.0	0.30831	0.13191	57.22	1.0330	1.8446
2	60.0	0.30831	0.04063	86.82	1.3845	2.1633
3	60.0	0.30831	0.02002	93.50	1.4223	1.6538
4	60.0	0.30831	0.17133	44.43	0.3748	0.5512
5	60.0	0.30831	0.10516	65.89	0.6877	1.0765

数相等,但在 BaPbO₃ 中,吸收原子间以化学键相连,致使核间原子的核外价轨道发生重叠,参加成键的价轨道越多,成键电子在空间的伸展方向也越多,电子云扩大扩展的结果,会使电子在多个伸展方向上出现,这种空间效应对提高入射光子与核外电子发生相互碰撞几率的贡献是较重要的,也是 BaPbO₃ 具有好的吸收效果的主要原因。即使电子总数有所降低,但空间效应的作用,同样会因光子与电子碰撞几率的增加而提高吸收效果,如 1 号样和 4 号样。

(2) 对于 2 号样和 5 号样,以 PbO 部分取代 BaPbO₃ 后,虽然从电子数量上看,康普顿散射作用会增强,但对 PbO 的两种晶型:四方 PbO, $a = b = 0.39729\text{nm}$, $c = 0.50192\text{nm}$; 斜方 PbO, $a = 0.5314\text{nm}$, $b = 0.4755\text{nm}$, $c = 0.5891\text{nm}$,与立方 BaPbO₃ 结构 $a = 0.427\text{nm} \sim 0.428\text{nm}$ 相比, PbO 晶胞较大,即 PbO 加入后,相当于“拉大”了 Pb-O 间距离,使得核间电子云密度有所降低,实质上康普顿散射发生的几率有所降低,致使 PbO 加入后,虽然材料密度有所增加,但吸收性能却有所下降。

2.3 BaPbO₃ 材料的电子结构

2.3.1 BaPbO₃ 中“Pb-O-Pb”八面体分子轨道构成

Pb-O-Pb 八面体分子构型计算所得分子轨道 52 个,其中占据轨道为 44 个,最高占据轨道能量 -14.719972eV 。计算结果表明,铅的 $6s$ 、 $6p$ 轨道电子均参加了与配体氧构成的分子轨道的构成,且在低能分子轨道内,铅的 $6s$ 、 $6p$ 轨道构成与较高能级的分子轨道成分相比, $6s$ 、 $6p$ 轨道成分额要大些。

2.3.2 “Pb-O-Pb”八面体原子间重叠集居数

布居数的计算结果见表 3。集居数是 Mulliken

于 1955 年为研究电荷在分子不同部位分布的差异及由此引起的物理化学现象而提出的^[12]。集居数分析可以用来判断电子云的交盖及化学键的类型、强弱。一个正的集居数表示原子间电子云发生重叠,集居数越大,说明键的重叠越大,也即键的极性越大;一个负的集居数虽然可能没有什么意义,却暗示着共价键效应是反键的;小的交盖集居数表示键或者基本上是离子型的,或者在原子间不存在着“键”,核间电子云交盖极小或不发生重叠。从表 3 的集居数数据看出,铅原子与直接相连的六个氧原子之间发生重叠,电子云之间有交盖。结合分子轨道计算结果,这些发生交盖的电子会在所有成键轨道内分布,其结果使得入射光子与吸收原子发生光电吸收和康普顿散射的几率与未反应的 PbO 或 BaCO₃ 相比有很大的提高,吸收性能增强。电子结构的研究结果印证了 2.2 中提出的材料的电子结构与吸收性能的关系的推论。

3 结论

(1) 采用低温及低的 Pb、Ba 摩尔比制备了立方钙钛矿结构的新型光子吸收材料 BaPbO₃;

(2) 将 BaPbO₃ 材料用于 X 射线的吸收,具有比铅材料更好的光子吸收效果,是此类材料的一个新的性质;

(3) BaPbO₃ 材料中吸收原子的多个价轨道参加分子轨道的构成及相连原子间电子云发生交盖是该材料具有好的吸收性能的主要原因。即:通过化学键相连使吸收原子核外电子云发生相互交盖并且成键电子在构成分子轨道的多个价轨道方向上伸展,其结果增大了吸收原子的核外电子与入射光子发生

表 3 Pb-O-Pb 八面体内原子间重叠布居数

Fig. 3 Overlap Population of Pb-O-Pb Octahedron

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2	0.288											
3	0.288	-0.015										
4	0.000	0.286	0.000									
5	0.000	0.000	0.286	0.000								
6	-0.002	0.282	-0.001	-0.002	0.000							
7	-0.002	0.282	-0.001	-0.002	0.000	0.000						
8	-0.002	-0.000	0.282	0.000	-0.002	0.000	0.000					
9	-0.002	-0.000	0.282	0.000	-0.002	0.000	0.000	0.000				
10	-0.002	0.282	-0.001	-0.002	0.000	-0.002	-0.002	0.000	0.000			
11	-0.002	0.282	-0.001	-0.002	0.000	-0.002	-0.002	0.000	0.000	0.000		
12	-0.002	-0.001	0.282	0.000	-0.002	0.000	0.000	-0.002	-0.002	0.000	0.000	
13	-0.002	-0.001	0.282	0.000	-0.002	0.000	0.000	-0.002	-0.002	0.000	0.000	0.000

光电吸收或康普顿散射的几率, 吸收性能增强。

参 考 文 献

- [1] Hoppe V. R., Blinne K. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1958**, **293**, 251.
- [2] Fu W. T., Helmholtz R. B. *Mat. Res. Bull.*, **1992**, **27**(4), 1371.
- [3] Sleight A. W., Gillson J. L., Bierstedt P. E. *Solid State Commun.*, **1975**, **17**, 27.
- [4] Kodama Y., Murayama N., Torii Y. *J. of Materials Science Letters*, **1998**, **17**, 1999.
- [5] FENG Yu-Jie(冯玉杰), CAI Wei-Min(蔡伟民), ZHOU Ding(周定) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**, **14**(3), 272.
- [6] Cai Wei-min, Feng Yu-jie, Zhou Ding *J. of Rare. Earths*, **1997**, **15**(3), 220.
- [7] FENG Yu-Jie(冯玉杰), CAI Wei-Min(蔡伟民), ZHOU Ding(周定) *Cailiao Yanjiu Xuebao (Chinese J. Mater. Res.)*, **1998**, **12**(5), 552.
- [8] Mol H. J., Translated by the Translated Group *A Course of Radiation Safety, First Edition* (辐射安全教程, 第一版), Beijing: Atomic Energy Press, **1979**, p86.
- [9] Cai Wei-Min, Feng Yu-Jie, Wang Xiao-Hong *J. of Harbin Institute of Technology*, **1995**, **2**(4), 32.
- [10] WANG Zhi-Zhong(王志中), LI Xiang-Dong(李向东) *Theory and Practice of Semi-empirical Molecular Orbitals, First Edition* (半经验分子轨道理论与实践, 第一版), Beijing: Science Press, **1981**, p468.
- [11] Howell J., Rossi A., Wallace D., Haraki K., Hoffmann R. *Extended Huckel Calculations on Molecules Containing Fifty or Fewer Atoms Bearing s, s and p, s and p and d Electrons*, Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca: New York, **1986**.
- [12] Steiner E., Translated by PAI Dao-Kai(潘道铠), NIU Ze-Fu(纽泽富) *Determination and Explanation of Molecular Orbital Function, First Edition* (分子波函数的确定和解释, 第一版), Shanghai: Press of Science and Technology, **1983**, p152.

Electronic Structure and X-Photon Absorption Ability of BaPbO₃

FENG Yu-Jie* SUN Xiao-Jun SUN Li-Xin CAI Wei-Min

(Department of Environmental Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

LI Jing-Yun HOU Bing

(First-Order Station of Radioactive Metering, The National Defense Science and Technology Council, Beijing 100080)

BaPbO₃ powder was fabricated with solid inorganic reaction at low temperature of 800°C and low Pb/Ba mole ratio of 1:1. Cubic perovskite structure of BaPbO₃ was determined with XRD (X-ray Diffraction), which possessed 0.427~0.428nm of lattice parameter. The X-photon absorption ability of BaPbO₃ powder was investigated at 75kV. A kind of composite absorption material, which consists of BaPbO₃ with different mass contents and a kind of adhesion polymer, was prepared. The absorption rate and the Lead Equivalence of one kind of absorbing materials which contains 60% (wt) of BaPbO₃ powder and with a thickness of 0.64mm, is 86.82% and 1.3845 respectively. But for another absorbing material with a thickness of 0.68mm, which consists of equivalence un-reacted source materials PbO and BaCO₃, the rate of absorption and the Lead Equivalence is only 44.43% and 0.3748 respectively. The difference might result from the overlap of extra-nuclear electron cloud and the extend of extra-nuclear valence electron in multi-valence orbitals of absorption atom in BaPbO₃ material. The molecular orbital and the overlap population of the octahedron configuration center occupied by Pb atom were studied by EHMO (Extended Hukel Molecular Orbital). It is the contribution of electron-cloud expansion that makes up for the decline of absorption ability as material density decreasing. The relationship between X-photon absorption ability and the electrical structure of BaPbO₃ material was primary theoretically analyzed.

Keywords: BaPbO₃ (barium metaplumbate) photon electronic structure
EHMO (Extended Hukel Molecular Orbital) overlap population