

硼酸盐晶体结构与性能关系的价键理论研究进展

刘瑞元^{1,2} 卿德林^{1,2} 彭亮³ 李永寿¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;

3. 青海省水文地质工程地质勘察院, 青海 西宁 810008)

摘 要: 硼酸盐晶体结构类型多样, 物理和化学性质优良, 在国民经济的许多部门应用广泛。随着人们对晶体认识的深入, 晶体结构与性能关系的重要性愈加明显。量子化学计算在晶体研究中有重要的地位, 但化学键分析方法简便, 能定量表述晶体结构与性能关系, 特别是在复杂体系研究中有其优势。简述了复杂体系的化学键介电理论, 分析了硼酸盐晶体结构与性质关系的研究方法, 展望了硼酸盐晶体的价键理论研究前景。

关键词: 硼酸盐; 复杂体系; 价键理论

中图分类号: O613.81; O641.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)03-0068-05

1 引言

硼酸盐在现代无机盐工业中占有重要的地位, 在国民经济众多部门、国防工业和高新技术产业中有着广泛的应用^[1-2]。硼酸盐晶体具有结构类型多样、透光范围宽、在紫外波段有高透射比及高光损伤阈值、热及化学稳定性好等许多优良的物理化学性能, 因而在新型功能晶体材料, 特别是非线性光学材料开发中有极重要的应用^[3-4]。该类材料晶体结构中扭曲的环状硼氧阴离子基团具有非对称性的电子分布特征, 因而有较大的倍频效应, 这说明硼酸盐晶体的微观结构与其性能存在某种联系。运用化学键的修正键电荷模型, 薛冬峰和张思远^[5-6]定量表征了这种关系。他们对几种典型的复杂结构硼酸盐晶体进行的验证表明, 晶体结构中的敏感格位对非线性光学性质有重大影响。晶体的性质用化学键介电理论定量表达的还有穆斯

堡尔同质异能移和硬度。这些研究表明化学键理论是处理复杂体系的结构与性能关系的有力工具。应用这种理论和方法研究复杂体系的硼酸盐晶体结构与性质, 能定量描述两者之间的关系, 从而为硼资源的综合利用和硼产品的开发提供有益帮助。

2 复杂体系的化学键介电理论基础

海特勒和伦敦应用量子力学理论成功解释氢分子的化学键本质后, 美国化学家鲍林和德国物理学家斯莱特把这种电子对成键理论推广到多种单质和化合物中, 建立了现代价键理论。随后鲍林继续进行化学键本质的研究并运用化学键理论阐述物质结构信息^[7], 对晶体化学键及晶体结构给出了定性的描述方法, 为晶体化学的研究提供了原理和方法。晶体中的化学键性质与结构对晶体的性质和结构分析具有重要

收稿日期: 2011-12-15; 修回日期: 2012-01-09

作者简介: 刘瑞元(1986-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为硼酸盐晶体结构与性质的理论分析。

通信作者: 李永寿。E-mail: liyongshou8@126.com。

作用,化学键把晶体微观结构与宏观性质联系起来,为研究这两者的关系提供了可行的途径。为了定量研究这种关系,Phillips和Van Vechten提出了化学键的介电理论(P-V理论),并成功应用于 $A_N B_{8-N}$ 型的半导体晶体性质的定量计算^[8]。随后Levine^[9]把介电理论推广到 $A_m B_n$ 型晶体的化学键研究中(P-V-L理论),但在实际研究中多元素和复杂结构的晶体体系很常见,为此建立处理复杂体系的化学键理论和方法就显得尤为必要。

张思远^[10]应用P-V-L理论的思想和方法,给出了复杂晶体体系的分解方案和计算方法。张思远等把它应用于复杂晶体的物理性质的定量计算并取得了重要的研究成果,晶体化学键理论因而有了很大的突破^[11-12],把这种研究复杂晶体体系的化学键介电理论称为P-V-L-X理论^[13]。就目前而言,把复杂体系化学键分解为单键的化学键介电理论方案是探究复杂晶体体系结构与性质间的定量关系非常有效的方法^[14-15],有其理论基础^[15-17]。

根据鲍林第二规则(电价规则),晶体中原子的键价将分配在它所连结的各个化学键上,并且原子的键价因化学键的键长而作不均匀的分配,一个化学键的键长与键价的关系为:

$$S_{ij} = \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^{-N} \quad (1)$$

其中 r_{ij} 是两个离子 i 、 j 间的键长, S_{ij} 是键价, R_0 是键价 $S_{ij}=1$ 时的单价键长, N 为4至8的正数,决定反变曲线的斜率,是每个化学键所特有的参数,一般根据氧化态确定的精确实验键长数据拟合得到。成键的两个相邻离子间的空间距离与其相互作用的键价有定量的关系,并且一个离子与多个近邻的异号离子成键,中心离子的电价 w 与其最近邻的异号离子数 v (配位数)的作用可表示为:

$$S = \sum_i S_i = \sum_i \frac{w_i}{v_i} \quad (2)$$

即键价和规则, w/v 是作为静电键的量度, S 是中心离子的电价, S_i 是第 i 种异号离子到中心离子的静电键强度。

晶体的结构是由离子及相互作用的化学键组成,如果把相同对称性晶格位置和相同键长

的两个成键离子组成的化学键归为一类化学键,那么每类化学键具有相应的性质、空间构型和元素比,并且可表示成一种类似二元结构的化学式,称为键子式。晶体的化学式由这些键子式之和表示,晶体可看成是各类化学键的集合体,晶体的宏观性质可看作是所有键子式表示的化学键的总作用效果。对于多元复杂晶体可将其分解成多个二元结构来进行分析,以下是具体的分解方法。

设一个多元晶体的分子式为 $A_a B_b C_c \cdots$,其中 $A, B, C, \cdots$ 为不同元素或同一元素的不同格位, $a, b, c, \cdots$ 表示相应元素的个数,任一类的化学键 $A-B$,我们称作 μ 键,其键子式为^[16]:

$$\left[\frac{N(B-A) \cdot a}{N_{cA}} \right] A \left[\frac{N(A-B) \cdot b}{N_{cB}} \right] B \quad (3)$$

$N(B-A)$ 为 A 离子的配位体中包含 B 离子的数目, $N(A-B)$ 为 B 离子的配体中包含 A 离子的个数。 N_{cA} 和 N_{cB} 分别为 A 离子和 B 离子的最近邻配位数。

由键子式的电中性及每个离子在各个键上的总电荷等于晶体中离子的化合价之规则,可求得各类键中的阴阳离子有效电荷数、有效价电子数及键的有效价电子密度。

P-V-L理论把 μ 键的成键分子轨道和反键分子轨道之间的平均能量间隔 E_g^μ 分为同极能隙 E_h^μ 和异极能隙 C^μ 两部分^[16]:

$$(E_g^\mu)^2 = (E_h^\mu)^2 + (C^\mu)^2 \quad (4)$$

$$E_h^\mu = \frac{39.74}{(d^\mu)^{2.48}} \quad (5)$$

$$C^\mu = 14.4b^\mu \cdot [(Z_A^\mu)^* + \Delta Z_A^\mu - n(Z_B^\mu)^*] \cdot \frac{\exp(-k_s^\mu \cdot r_0^\mu)}{r_0^\mu} \quad (6)$$

其中, d^μ 为 μ 类化学键的键长, b^μ 为 μ 类化学键的结构因子, $(Z_A^\mu)^*$ 和 $(Z_B^\mu)^*$ 分别是 μ 键的 A 、 B 离子的价电子数, ΔZ_A^μ 为 $3d$ 电子层对价电子的影响因子, $\exp(-k_s^\mu \cdot r_0^\mu)$ 为Thomas-Fermi屏蔽因子, r_0^μ 为 μ 键的平均半径。

任一 μ 键 $A-B$ 的离子性 f_i^μ 和共价性 f_c^μ 由同极能隙和异极能隙表示^[16]:

$$f_i^\mu = \frac{(C^\mu)^2}{(E_g^\mu)^2} \quad (7)$$

$$f_c^\mu = \frac{(E_h^\mu)^2}{(E_g^\mu)^2} \quad (8)$$

根据 P-V 理论,任何一类化学键的极化率 χ^μ 与其介电常数 ε^μ 的关系为^[16]:

$$\varepsilon^\mu = 1 + 4\pi\chi^\mu, \quad (9)$$

$$\chi^\mu = \frac{(\hbar\Omega_p^\mu)^2}{4\pi(E_g^\mu)^2}, \quad (10)$$

$$(\Omega_p^\mu)^2 = \frac{4\pi(N_e^\mu)^* e^2 D_\mu A_\mu}{m}. \quad (11)$$

Ω_p^μ 是 μ 类化学键的等离子频率 $(N_e^\mu)^*$ 为 μ 类化学键的有效电子密度 D_μ 为含有 d 电子元素的校正因子 A_μ 为 Penn 校正因子 m 为电子的质量。

如果已知晶体的详细结构,通过对复杂体系的分解就可求得晶体中各类化学键的

参数,如离子性、极化率等。以此为基础,探究晶体的性质如非线性光学、硬度和穆斯堡尔同质异能移等与其结构的关系都取得了很好的成果^[15]。

3 硼酸盐晶体结构与性能分析

硼原子电子排布为缺电子结构,在硼酸盐晶体中硼与氧原子有两种键合方式,平面三角形的 sp^2 杂化 $[BO_3]$ 和四面体的 sp^3 杂化 $[BO_4]$ 。这两种硼氧聚阴离子基团再经缩合或多聚作用,形成岛状孤立、一维无穷链状、二维无穷层状和三维无穷骨架状结构^[18],这正是硼酸盐晶体结构类型丰富多样的原因(表 1)。

表 1 BO_3 和 BO_4 的结构数据^[19-21]
Table 1 The structure data of BO_3 and BO_4

结 构		
B-O 原子的杂化轨道	sp^2	sp^3
B-O 距离范围/pm	128 ~ 144	143 ~ 155
B-O 距离平均值/pm	136.6	147.5
O-B-O 键角平均值/°	120.0	107.4

随着实验设备和技术水平的提高、量子化学理论的发展和高性能计算的应用,硼酸盐晶体微观结构的研究时有报道^[22-24]。国外这方面的研究采用当今先进的实验手段(如高场强固体核磁共振实验)结合量化计算软件的高性能计算,对实验结果和理论计算值进行对比分析^[22-26]。如 Hansen 等^[22]通过使用密度泛函理论计算(Wien2k 软件实现)结合固体核磁共振谱实验的方法,对几个典型硼酸盐矿物晶体进行了分析,发现 $[BO_3]$ 三角形原子基团和 $[BO_4]$ 正四面体原子基团中由理论计算的¹¹B 电场梯度张量与一个由实验¹¹B 魔角转动核磁共振(MAS NMR)谱中心或卫星峰转移决定的四极矩耦合张量有可信的线性相关性。但对计算和实验结果的物理意义进行分析及晶体结构与性质关系的研究则不多见。

对于量子化学计算结果,晶体能带结构图

中的带宽反映了某原子的原子轨道在周期方向上的成键强度;态密度图中的曲线起伏反映能带的宽度,其共振位置反映原子间的成键情况;原子布居和键布居值可定量表示成键的强弱^[27]。对于复杂体系不便进行能带分析,态密度图虽可反映原子间的成键情况,但成键强弱的定量描述还需进行布居分析。例如钠硼解石($NaCaB_5O_6(OH)_6 \cdot 5H_2O$)是一种结构复杂的硼酸盐晶体,纤维状,沿长轴方向透光性好,硼氧原子团单元由三个四配位的硼氧四面体和两个三配位的硼氧三角形构成(图 1)。用基于密度泛函理论的 CASTEP 软件计算四配位的硼原子差分电子密度如图 2,不难发现量子化学理论计算和分析过程复杂,且计算结果反映的是微观的局部信息,没有把晶体宏观性质与微观结构联系起来。由式(1)~(4)、式(8)~(11)则可简捷地由晶体结构数据得出复杂体系的化

学键信息并能表述其宏观性质。例如这种方法成功解释了硼酸盐晶体的非线性性质^[28],研究发现 $[\text{BO}_3]$ 原子团的非线性光学性质贡献比 $[\text{BO}_4]$ 原子团大,存在孤立的 $[\text{BO}_3]$ 原子团的晶体结构则表现出最好的非线性光学性质,而环状B-O键结构对硼酸盐的非线性光学性质有不利影响^[6]。

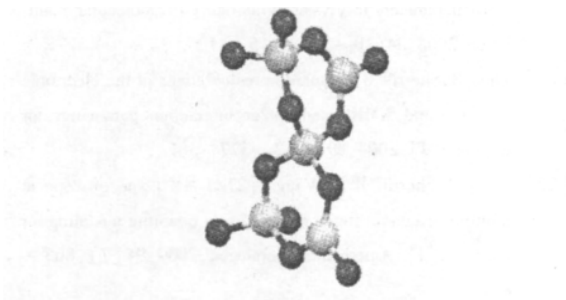


图1 钠硼解石中的硼氧原子团

Fig. 1 B-O atom cluster in ulexite

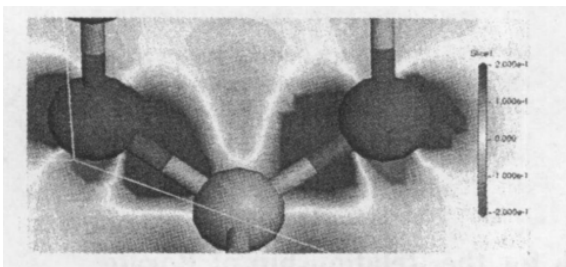


图2 钠硼解石中B位点的差分电子密度图^[4]

Fig. 2 Electron difference density map at B site in ulexite

4 研究展望

1) 随着人们对晶体认识的深入,晶体微观结构与性能关系的重要性不言而喻。硼酸盐因其晶体结构种类繁多且具有许多优良的物理和化学性质,是极好的研究对象。如于大秋^[29]系统研究了大量的硼酸盐晶体中B-O键参数,得到相关的影响因子,并对含不同聚阴离子基团的晶体结构给出了参考键参数。这对硼酸盐的非线性光学性质研究提供了有用的参数。应用化学键介电理论和方法研究硼酸盐晶体结构与性能关系,获得系统而科学的硼酸盐晶体结构的认识,对硼酸盐晶体的性质作出解释还需大量的工作。

2) 晶体化学键方法简单、直观,从晶体的

化学键入手,依据晶体结构的实验数据进行计算,比量子化学第一性原理的从头算或密度泛函理论计算更简便。目前复杂晶体体系的物理性质研究采用化学键理论和方法具有明显的优势,它把晶体的微观结构与宏观性质联系在一起,能够对新型晶体材料的设计、合成和改性提供有益的理论指导。

3) 除了新材料的开发,在硼矿资源的开采和综合利用、硼酸盐原料的深加工等方面,掌握其微观结构与性质的关系能为这些科研和生产活动提供有益的指导和启发作用。随着前期富硼矿的粗放式开采将近结束,贫矿的综合利用问题变得越发迫切^[30]。如硼产品的深加工过程中,要根据硼酸盐的不同性质来决定不同的目标产品及生产方案^[30],而晶体的性质是由其内部微观结构贡献的宏观表现,弄清两者的关系对正确设计生产方案有很好的指导作用。

参考文献:

- [1] 郑学家. 新型含硼材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 1-10.
- [2] 郑学家. 硼及硼酸盐产品开发和前景[J]. 无机盐工业, 2005(4): 1-3.
- [3] 中国科学院物理研究所. 中国科学院物理研究所硼酸盐功能晶体新结构研究取得进展[J]. 人工晶体学报, 2010(4): 1034.
- [4] Becker P. Borate Materials in Nonlinear Optics [J]. Adv. Mater., 1998, 10(13): 979-992.
- [5] Xue D F, Zhang S Y. Chemical bond analysis of the correlation between structure and nonlinear optical properties of complex crystals [J]. Philo. Mag., 1998, B78: 29.
- [6] 薛冬峰, 张思远. 硼原子的键合形式对硼酸盐晶体非线性光学行为的影响[J]. 化学研究, 1998(4): 39-40.
- [7] Pauling L. The principles determining the structure of complex ionic crystals [J]. J. Am. Chem. Soc., 1929, 51(4): 1010-1026.
- [8] Phillips J C. Ionicity of chemical bond in crystals [J]. Reviews of Modern Physics, 1970, 42(3): 317-354.
- [9] Levine B F. Bond susceptibilities and ionicities in complex crystal-structures [J]. Journal of Chemical Physics, 1973, 59(3): 1463-1468.
- [10] 张思远. 复杂晶体的化学键研究[J]. 化学物理学报, 1991, 4(1): 109-115.
- [11] 张思远, 薛冬峰. 复杂晶体的化学键和非线性光学效应[J]. 中国科学院研究生院学报, 2000, 17(1): 36-42.
- [12] Xue D, Betzler K, Hesse H, et al. Search for new optical

- crystals by the chemical bond method[J]. 人工晶体学报, 2004, 33 (4): 605–612.
- [13] Plachinda P A, Dolgikh V A, Stefanovich S Y *et al.* Nonlinear-optical susceptibility of higardite-like borates $M_2B_5O_9X$ ($M = Pb, Ca, Sr, Ba$; $X = Cl, Br$) [J]. Solid State Sciences, 2005, 7(10): 1194–1200.
- [14] 高发明. 复杂晶体化学键介电理论及其在材料科学中的应用[D]. 河北: 燕山大学, 2002: 3–15.
- [15] 高发明. 高丽华. 晶体化学键的介电理论及其应用[J]. 燕山大学学报, 2011, 35(3): 189–197.
- [16] 张思远. 复杂晶体晶体化学键的介电理论及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 6–29.
- [17] 胡盛志. 键价理论的研究进展[J]. 大学化学, 2007, 122(6): 1–12.
- [18] 袁光辉. 硼酸盐的结构特征及分类研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007: 1–3.
- [19] Filatov S K, Bubnova R S. Borate crystal chemistry [J]. Physical Chemistry Glasses, 2000, 41: 216–224.
- [20] Coulson C A, Dingle T W. The B-O bond lengths in boron-oxygen compounds [J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1968, 24: 153–155.
- [21] 麦松威, 周公度, 李伟基. 高等无机结构化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2001: 370–373.
- [22] Hansen M R, Madsen G K H, Jakobsen H J *et al.* Refinement of borate structures from ^{11}B MAS NMR spectroscopy and density functional theory calculations of ^{11}B electric field gradients [J]. Phys. Chem., 2005, 109(9): 1989–1997.
- [23] Hansen M R, Vosegaard T, Jakobsen H J *et al.* ^{11}B chemical shift anisotropies in borates from ^{11}B MAS, MQMAS and single-crystal NMR spectroscopy [J]. Phys. Chem., 2004, 108(4): 586–594.
- [24] Sabyasachi S. Density functional theory calculations of ^{11}B NMR parameters in crystalline borates [J]. Molecular Simulation, 2008, 34(10–15): 1115–1120.
- [25] Zhou B, Sherriff B L. Quantum calculations of the electronic structure and NMR quadrupolar interaction parameters for tugtupite [J]. 2004, 89(2–3): 377–381.
- [26] Zhou B, Sherriff B L, Wang T. ^{27}Al NMR spectroscopy at multiple magnetic fields and ab initio quantum modeling for Kaolinite [J]. American Mineralogist, 2009, 94(7): 865–871.
- [27] 霍夫曼 R. 固体与表面[M]. 北京: 北京工业出版社, 1996: 4–52.
- [28] 张旭. 化学键方法在功能无机晶体中的应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [29] 于大秋. 晶体中的化学键和结构—性质关系研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [30] 李文智, 郑绵平, 等. 西藏镁硼矿开发应用现状与建议[J]. 资源产业, 2004, 6(5): 33–37.

Valence Bond Theory Research for the Relationship of Borate Crystal Structure and Properties

LIU Rui-yuan^{1,2}, QING De-lin^{1,2}, PENG Liang³, LI Yong-shou¹

(1. Qinghai institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. Qinghai Geological Exploration Institute of Hydrogeology and Engineering, Xining 810008, China)

Abstract: Because of its various crystal structure types, excellent physical and chemical properties, borate is widely used in many sectors of national economy. With the in-depth understanding of the crystal, the importance of the relationship between crystal structure and properties is self-evident. Though quantum chemical calculations with an important role in the study of crystal, chemical bond analysis method has its advantages for the simplicity and can quantitatively describe the relationship between crystal and properties, especially in the study of complex systems. This study has been made a simple description of complex system's dielectric chemical bond theory, analyzed the research methods of the relationship between the borate crystal structure and properties, and done an outlook in the study of borate crystals' valence bond theory.

Key words: Borate; Complex system; Valence bond theory