

文章编号: 1000-324X(2006)06-1301-06

离子晶体透红外截止波长的拓扑研究

薛军明, 刘 茜

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 基于邻接矩阵和离子结合力参数 (b_i) 概念, 建立了新的连接性指数 (${}^m B$); 用其 0、1 阶指数 ${}^0 B$ 和 ${}^1 B$ 与 23 种常见透红外离子晶体的晶格能 (U) 和透红外截止波长 (λ) 关联, 拟合所得的回归方程的相关系数分别为 0.96904、0.98523、0.99185、0.97635, 满足优级或良级标准, 可作为设计透红外离子晶体截止波长的参考。

关 键 词: 透红外截止波长; 晶格能; 结合力参数; 连接性指数

中图分类号: O6, O7 **文献标识码:** A

1 引言

透红外窗口和整流罩材料在高功率激光光学系统和航空航天器上有着重要的应用, 研发具有优异性能的新材料是一个热点研究课题。透红外截止波长作为该类材料的关键技术指标之一, 决定着其应用范围和领域。

透红外截止波长与晶体的化学组成和晶体结构紧密相关^[1]。P.W.Black^[2]、A.R.Hilton 等^[3]先后从元素电负性差、分子量、主量子数等角度入手研究了他们与红外吸收的关系, 但研究结果都只能给出定性的解释。其后, 有人^[4]给出了晶格能与透红外截止波长之间的定量关系, 但由于用试验法或传统公式计算获取晶格能值都存在一定的难度, 致使此定量关系仍不能有效地应用在材料特性的预测和设计中。

为了规避晶格能的测量和计算, 结合上述研究结果, 本文采用由分子拓扑学理论构建连接性指数的方法来确定晶格能^[5,6]。根据透红外截止波长、晶格能和连接性指数三者之间的内在联系, 把晶格能作为过渡量, 直接建立了透红外截止波长和连接性指数之间的定量关系。该关系能更直接地表达出晶体组分与透红外截止波长之间的关联, 可用作设计和研制具有不同透红外截止波长材料时的参考。

2 透红外截止波长 (λ) 与晶格能 (U) 的理论定量关系

当光波通过透红外晶体时, 其透射短波限取决于价电子越过禁带被激发到导带时的光吸收, 它的大小可由公式^[7]:

$$\lambda_o = \frac{hc_0}{E_g} \quad (1)$$

收稿日期: 2005-11-23, 收到修改稿日期: 2006-02-20

作者简介: 薛军明 (1980-), 男, 博士研究生。E-mail: jmxuexx@eyou.com

求得 (其中, h 为普朗克常数, c_0 为真空中的光速, E_g 为材料的禁带宽度). 对高纯离子晶体而言, 该短波限往往落在紫外区.

晶体的透红外截止波长取决于基本晶格振动吸收 (声子吸收). 在理论研究中可认为: 晶体内的某个振动模不受其他振动模的影响 [8]. 已经知道, 晶体中的振动包括声学振动模和光学振动模两种模式. 声学振动模描述的是原胞在三维方向上的整体运动, 因其不产生偶极矩, 不会与光波发生耦合. 光学振动模描述的是原胞内不同原子之间的相对振动, 能产生与光波发生耦合的偶极矩, 产生光吸收; 它的最大振动频率为 [9]:

$$\omega_0 = \left[2\beta \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right]^{0.5} = \left[2 \frac{\beta}{\mu} \right]^{0.5} \quad (2)$$

其中, β 为力因子常数, m_1, m_2 为两种组元的原子量, μ 是质量因子 (也称约化质量, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$). 对于离子晶体, ω_0 的值一般在 10^{13} Hz 左右, 正好处于红外区, 所对应的透红外截止波长为:

$$\lambda = \sqrt{2\pi c_0} \left[\frac{\mu}{\beta} \right]^{0.5} \quad (3)$$

上式中, 力因子常数 (β) 是个关键变量. 文献 [4] 在给出力因子常数 (β) 与晶格能 (U) 关系的基础上, 把力因子常数 (β) 作为过渡量, 直接建立了晶格能 (U) 与透红外截止波长 (λ) 之间的理论定量关系:

$$\lg \lambda = \lg k + \frac{1}{2} \lg \frac{\mu}{U} \quad (4)$$

其中, k 近似看作不随材料变化的常数.

3 晶格能 (U) 与晶体的连接性指数 (${}^m X$) 的关联表达

拓扑指数法在分子结构与其性质关系研究领域发挥了重要作用. 其中应用较为广泛的是由 Randic [10] 提出, Kier [11] 等人进一步发展的连接性指数 (${}^m X$), 它被用来表征烷烃类分子的分枝情况, 其表达式为:

$${}^m X = \sum (\delta_i^\nu \times \delta_j^\nu \times \delta_k^\nu \times \dots)^{-0.5} \quad (5)$$

式中, 点价 δ_i^ν 就是对分子拓扑图中的顶点予以染色:

$$\delta_i^\nu = \frac{Z_i^\nu - h_i}{Z_i - Z_i^\nu - 1} \quad (6)$$

其中: Z_i 、 Z_i^ν 、 h_i 依次为原子 i 的总电子数、价电子数及与原子 i 键合的氢原子数.

本文为了利用拓扑指数法来研究透红外离子晶体的结构与性质之间的关系, 参照文献 [12] 修改了 Randic 的 δ_i 的参数表达, 建立新的离子结合力参数 (b_i):

$$b_i = \left[\frac{Z_i^4 \times \chi_{pi}}{n_i + n_i^{-1}} \right]^{0.5} \quad (7)$$

式中 Z_i 、 n_i 、 χ_{pi} 分别是原子 (离子) 的电荷数、主量子数、Pauling 电负性; $(n_i + n_i^{-1})$ 与其原子半径 r_i 正相关 [12]. 参数 b_i 能够反映成键原子的价态、吸引电子能力等结构特征. 以

表 1 透红外离子晶体的晶格能 (U)、透红外截止波长 (λ) 与 0B 、 1B 的相关性
 Table 1 Correlativity among lattice energy(U), long wavelength limit(λ) of transparent ionic crystals and 0B , 1B

Crystal	μ	0B	1B	$U/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\lambda/\mu\text{m}$	
				Exp. ^[6,13,14]	Cal.	Exp. ^[3,15~17]	Cal.
LiF	5.1	1.914538	0.888807	1020	1035	9	11
NaF	10.4	1.850051	0.81637	928	972	15	17
NaCl	14	1.713515	0.717139	786	885	25	22
KCl	18.6	1.649498	0.653971	716	829	32	27
TlCl	30.2	1.745133	0.748337	680	912	27	32
AgCl	26.7	1.767267	0.770177	729	931	28	30
KBr	26.3	1.576296	0.605455	677	787	38	33
CsBr	49.9	1.511802	0.546537	635	735	48	48
TlBr	57.4	1.67193	0.69282	652	864	34	47
KI	29.9 7	1.508466	0.5605	646	747	45	36
CsI	64.9	1.443972	0.505957	590	699	70	58
BeO	5.8	3.94654	3.856599	4527	3638	5	6
ZnS	21.6	3.454639	2.961549	3591	2853	14	14
CdS	24.9	3.386007	2.832801	3458	2740	18	16
CdSe	46.3	3.270307	2.658084	3308	2587	25	23
MgO	9.6	3.749667	3.430147	3791	3264	8.5	8.7
MgF ₂	10.6	3.830085	3.557492	2957	3375	10	9
BaF ₂	16.7	3.47927	2.769368	2314	2684	13.5	13.2
CaF ₂	12.9	3.639489	3.12931	2611	3000	12	11
CdF ₂	16.3	3.756631	3.392475	2772	3231	11	11
SrF ₂	15.6	3.554104	2.937486	2460	2832	10.5	12
SiO ₂	10.2	7.807852	15.05717	12951	13461	4.5	4.2
TiO ₂	12	7.435698	13.4449	12316	12047	6	5

Mg²⁺ 为例, 计算其值:

$$b_i = \left[\frac{Z_i^4 \times \chi_{pi}}{n_i + n_i^{-1}} \right]^{0.5} = \left[\frac{2^4 \times 1.31}{3 + 3^{-1}} \right]^{0.5} = 2.507588 \quad (8)$$

再以分子图的邻接矩阵为基础, 建立结合力连接性指数 (mB):

$${}^mB = \sum (b_i \times b_j \times b_k \times \dots)^{0.5} \quad (9)$$

其中, 0 阶项 (0B)、1 阶项 (1B) 的计算公式为:

$${}^0B = \sum (b_i)^{0.5} \quad (10)$$

$${}^1B = \sum (b_i \times b_j)^{0.5} \quad (11)$$

式(10)中“ \sum ”是对无机分子的化学式中所有的原子求和,式(11)中“ \sum ”则是对化学式中全部化学单键(对离子键、共价键以及 σ 键、 π 键不予区分)求和。

选取 23 种常见的透红外离子晶体作为样本,将其晶格能值^[6,13,14],以及由式(10)、(11)计算得到的 0B 和 1B 值列于表 1,用最小二乘法来拟合 U 、 0B 和 1B ,得到以下三个回归方程:

第一个方程, U 仅与 0B 关联:

$$U = -2815.37467 + 1864.24745 {}^0B \quad (12)$$

$$N = 23 \quad SD = 845.87579 \quad R = 0.96904 \quad P < 0.0001$$

式中 N 、 SD 、 R 、 P 依次为样本数、估计标准误差、相关系数、概率值(下同)。

第二个方程, U 与 0B 和 1B 双重关联:

$$U = -244.69507 + 290.45754 + 747.90961 {}^1B \quad (13)$$

$$N = 23 \quad SD = 426.55485 \quad R = 0.98523 \quad P < 0.0001$$

第三个方程, U 仅与 1B 关联:

$$U = 255.92174 + 877.02913 {}^1B \quad (14)$$

$$N = 23 \quad SD = 436.53324 \quad R = 0.99185 \quad P < 0.0001$$

可见, (14)式的相关性最高,为 $R=0.99185$,属于优级相关($R \geq 0.99$). (12)、(13)式的 R 均达到良级相关的标准($0.99 > R \geq 0.95$). 说明是 1B 影响 U 的主要因素. 用(14)式来估算 U 值,结果和实验值较好吻合(见表 1). 这样, (14)式即是优选的晶格能(U)与晶体的连接性指数(1B)的定量关系表达式。

4 透红外截止波长(λ)与晶体的连接性指数(mB)

由(14)式与(4)式可见,晶格能(U)既与晶体的透红外截止波长(λ)有关,又与晶体的连接性指数(1B)有关. 消去晶格能(U)这一过渡量,即可直接得到透红外截止波长(λ)与晶体的连接性指数(1B)的关系:

$$\log \lambda = \log k + \frac{1}{2} \log \frac{\mu}{255.92174 + 877.02913 \times {}^1B} \quad (15)$$

这样就从理论上描述了 $\log \lambda$ 与 $\log \frac{\mu}{255.92174 + 877.02913 \times {}^1B}$ 之间存在线性关系。

为确定常数 $\log k$,并进一步验证(15)式的可靠性,根据文献[3,15~17]给出的各种晶体的透红外截止波长(λ)(见表 1),用最小二乘法对 $\log \lambda$ 与 $\log \frac{\mu}{255.92174 + 877.02913 \times {}^1B}$ 进行拟合得到如下回归方程:

$$\log \lambda = 2.32435 + 0.54627 \times \log \frac{\mu}{255.92174 + 877.02913 \times {}^1B} \quad (16)$$

$$N = 23 \quad SD = 0.07239 \quad R = 0.97635 \quad P < 0.0001$$

上式不但确定了 $\log k=2.32435$, 更为重要的是它从实验上证实了 (15) 式的正确性. 同时注意到, 式 (15) 和式 (16) 中 $\log \frac{\mu}{255.92174+877.02913 \times {}^m B}$ 项的系数略有差别. 这正是理论推导与实验计算之间存在误差的反映. 用式 (16) 来估算 λ 值, 结果和实验值吻合较好 (见表 1); 图 1 为其拟合线性关联图.

5 结果和讨论

进行物质结构与性质关系研究的关键步骤是物质结构特征的提取并予以量化. 拓扑指数法正是行之有效的表达方法, 它以分子图为基础, 通过建立拓扑指数来实现对结构特征的定量表达. 因此, 在确定分子图中点和边的特征值时, 应以包含影响物质理化性质的因素为准.

本文提出反映晶格能大小的结合力参数 (b_i) 包含离子电荷数、离子半径以及 Pauling 电负性三个因素. 离子的电荷数与离子半径是影响晶格能的因素, 可由传统的晶格能计算公式得到印证. 将 Pauling 电负性也认定是晶格能的影响因素, 原因在于电负性概念是通过无机物的标准生成焓建立的, 而标准生成焓包含在晶格能中^[18]. 各种原子 (或离子) 的电负性、主量子数及其电荷数不尽相同, 由此所计算的结合力参数 b_i 也不同; 也即 b_i 实现了对原子或离子的唯一性表达. 不同晶体所含的原子种类、数目不同, 由 b_i 构建的 ${}^m B$ 也不会相同, 即对透红外离子晶体有结构选择性, 达到了定量化表征.

本文计算选择的晶体样本涉及 7 种阴离子和 18 种阳离子, 既有主族元素也有副族元素, 且从第二到第六周期均有分布. 晶体结构则至少包括 NaCl 型、纤锌矿型、萤石型、金红石型等几种典型类型. 晶格能值由 $590 \sim 12951 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 跨度比较大. 同一种物质的晶格能测定值 (或计算值) 在不同的文献中往往有较大的出入. 即便如此, 式 (14) 的相关系数仍达 $R=0.99185$, 属于优级相关 ($R \geq 0.99$). 需要说明的是, 若直接采用文献 [12] 建立的参数拟合本文的 23 种晶体, 最高 $R=0.97923$, 属良级相关标准尚未达到优级相关. 这都说明本文建立的拓扑指数 (${}^m B$) 更能够反映影响透红外离子晶体晶格能 (U) 大小的本质因素.

晶体的透红外截止波长取决于晶格振动的方式和强弱. 晶格振动则与晶体的化学组成和结构密切相关, 其外在表现就是晶格能的大小. 所以, 透红外截止波长与晶格能进而与连接性指数 (${}^m B$) 以及约化质量 (μ) 有关联. 本文中涉及晶体的透红外截止波长值从 $4.5 \mu\text{m}$ 变化至 $70 \mu\text{m}$, 跨度较大; 在实际晶体中, 又存在非简谐振动, 导致由基本晶格振动吸收决定的透红外截止波长受到不同程度的影响, 这些因素都是导致式 (16) 相关系数 ($R=0.97635$) 比式 (14) 相关系数 ($R=0.99185$) 低的原因, 但式 (16) 仍满足良级相关 ($0.99 > R \geq 0.95$) 的标准.

综上所述, 式 (16) 在作为对离子晶体透红外截止波长估算与预测时有较高的可靠性.

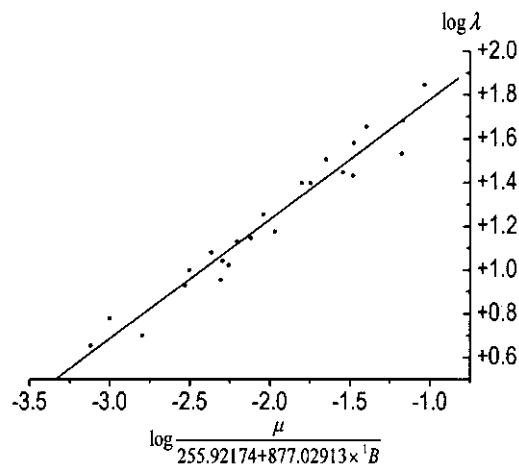


图 1 透红外离子晶体的透红外截止波长与连接性指数的关系

Fig. 1 Relationship between long wavelength limit and connectivity index of transparent ionic crystals in infrared range

6 结论

连接性指数 (${}^m B$) 是一个信息量较丰富的拓扑指数, 具有良好的结构选择性和相关性, 揭示了影响透红外离子晶体透红外截止波长的本质因素. 本文拟合的几个回归方程, 其相关系数均 >0.95 , 属于优级或良级标准, 可用作设计和预测透红外离子晶体性能时准定量分析的参考依据.

参考文献

- [1] Nakamura S, Fukai M. *Jap. Jnl. appl. phys.*, 1967, **5**: 1473.
- [2] Black P W, Wales J. *Infrared Physics*, 1968, **8**: 209-222.
- [3] Hilton A R. *Journal of Electronic Materials*, 1973, **2**(2): 211-225.
- [4] 陈福泉. 红外与激光技术, 1979, **3**: 1-5.
- [5] 冯长君. 结构化学学报, 2004, **23**(5): 556-559.
- [6] 徐士友. 化学物理学报, 2003, **16**(3): 203-208.
- [7] Holter M R. *Fundamentals of Infrared Technology*, New York: Macmillan, 1962. 128-129.
- [8] Davies M. *Infra-red Spectroscopy and Molecular Structure*, Amsterdam: Elsevier, 1963. 2-3.
- [9] Savage J A. *Infrared Optical Materials and their Antireflection coatings*, UK: Adam Hilger Ltd., 1985. 7-9.
- [10] Randic M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**(25): 6609.
- [11] Kier L B, Hall H. *Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research*, New York: Academic Press, 1976. 82.
- [12] 冯长君. 分析科学学报, 2002, **18**(2): 27-32.
- [13] Weast R C, Astle M J, Beyer W H. *Handbook of Chemistry and Physics 69th Ed.*, 63rd edition. Florida: CRC Press, 1989. 101.
- [14] 蒋玉仁, 刘志国, 刘景亚, 等. 物理化学学报, 2003, **19**(3): 198-202.
- [15] Deutsch T F. *J. Phys. Chem. Solids*, 1973, **34**: 2091-2104.
- [16] Francen, Lussier M. *Laser Focus*, 1976, **12**(12): 47-50.
- [17] Wolfe W L, Zissis G J. *the Infrared Handbook*, Office of Naval Research, Dept. of the Navy, Washington, D.C., 1978. 7-16.
- [18] Reiss H. *Progress in Solid State Chemistry*, 1st edition. London: Pergamon Press, 1964. 77.

Topological Research on Long Wavelength Limit of Transparent Ionic Crystals in Infrared Range

XUE Jun-Ming, LIU Qian

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: A novel connectivity topological index (${}^m B$) based on the adjacency matrix and the ionic parameter of binding force (b_i) was derived in the present paper. The 0 and 1 order indexes ${}^0 B$ and ${}^1 B$ of ${}^m B$ were derived to correlate the long wavelength limit (λ) and the lattice energy (U) of 23 different types of transparent ionic crystals in infrared range. The relative coefficients ($R=0.96904, 0.98523, 0.99185, 0.97635$) of the derived equations are all in the range of higher level standards. Therefore, the results of present research could be useful for the design and evaluation of the long wavelength limit of ionic crystals.

Key words long wavelength limit; binding force parameter; lattice energy; connectivity index