

复杂离子晶体马德隆常数研究*

张维佳[†] 王天民

(北京航空航天大学理学院, 北京 100083)

(2004 年 5 月 17 日收到 2004 年 6 月 7 日收到修改稿)

以电中性的平行六面体晶胞为计算单元建立了一种马德隆常数计算公式, 并按围绕参考晶胞的壳层数 N 且以参考晶胞体心为原点计算离子晶体的马德隆常数 $\alpha(N)$, 第一壳层有 26 个晶胞, 第二、第三、... 第 N 壳层分别有 98, 218, ... $24N^2 + 2$ 个晶胞, $\alpha(N)$ 是收敛很快的级数并且很容易计算. 计算了几种复杂离子晶体马德隆常数和相应的马德隆能(静电相互作用能).

关键词: 马德隆常数, 静电相互作用能, 复杂离子晶体

PACC: 0550, 6150L, 7145N, 6100

1. 引 言

马德隆(Madelung)常数是晶体结构的一个重要特征参数. 若得知马德隆常数便可计算晶格能和表面能等^[1]. 因此, 马德隆常数在离子晶体的理论研究和科学实验中占有十分重要的地位. 原始的马德隆常数 α 定义是以参考离子为原点, 其值为^[2]

$$\alpha = -R_0 \sum_j' \frac{(\pm 1)}{r_{ij}}, \quad (1)$$

式中 r_{ij} 表示第 j 个离子和参考离子 i 之间的距离, R_0 为晶体中最邻近正负离子的间距. 当第 j 个离子与参考离子 i 电荷同号时取正, 异号时取负. 求和符号上一撇表示 $j \neq i$. 对于一维情况, 其级数求和容易计算. 但对于三维情况, 其级数收敛很慢. 1918 年 Madelung^[3] 首先计算这种级数和, 他先将晶体中点阵视为一系列中性平面点阵组成即该平面内点阵由一系列中性直线点阵组成, 其上正负电荷相等且按格点周期分布. 由此将电势展开成傅里叶级数并用了亨克尔函数(Hankel function), 进而求出马德隆常数. 这种方法对于计算像氯化钠那样简单的离子晶体取得了成功. 但对大多数离子晶体而言并不适用, 因为不能满足上述中性平面的条件^[4,5]. 因此该方法仅有历史价值. 1921 年 Ewald^[2,6] 将晶体中各离子电荷密度分布展开成高斯分布, 并引进一个与高

斯分布的宽度有关的参数 η , 然后将周期性的电势分布和电荷密度分布分别按傅里叶级数展开并代入泊松方程, 进而求出马德隆常数. 这种方法最大的优点是可以通过调节参数 η , 可使级数快速收敛. 这是计算马德隆常数通用的方法, 但需要有专门的数学工具, 不利于推广使用. 1932 年 Evjen^[7] 认为把(1)式级数中的各项合理安排使其正项和负项的贡献几乎互相对消, 以有利于级数快速收敛, 并首先提出以参考离子为中心构造一系列中性离子团的立方体, 若离子在这个中性立方体的面上或棱边上或顶角上时, 其电量分别取 1/2 或 1/4 或 1/8, 进而直接计算马德隆常数. 由于中性离子团在晶体内某处产生的电势比非中性离子团小, 因此其级数收敛快. 例如, 对于 NaCl 离子晶体其收敛速度为^[4] 1.456, 1.752, 1.747. 最近, Grosso 等人^[8] 采用 Evjen 的方法, 其收敛速度是 1.456029926, 1.751769133, 1.747041565, ... , 计算到第 90 中性立方体时, 其马德隆常数为 1.747564595. 而用 Ewald 方法计算的结果是 1.74756. 可见其计算是精确的. 但 Evjen 方法涉及到了勒让德多项式, 不便推广使用, 更为不足的是对于复杂离子晶体, 以参考离子为中心构造一个比一个更大的一系列中性立方体并确定更大立方体面上或棱边上或顶角上的正负离子数比较困难. 因此, 这种方法仅适用于一些简单立方晶系的离子晶体马德隆常数计算, 而不能计算复杂立方晶系和其他晶

* 国防预研项目(批准号 413100202)资助的课题.

[†] E-mail: weijia_zhang@sina.com.cn

系的离子晶体马德隆常数. 本文提出了一种可适用于所有晶系和各种复杂晶体的马德隆常数计算新方法.

2. 马德隆常数计算公式

传统的马德隆势能是所有其他离子与一个参考离子的静电相互作用能, 相应得出马德隆常数如(1)式. 这种定义在具体计算复杂晶体马德隆常数时正如前面所述会遇到种种困难. 然而, 计算马德隆常数的目的是计算晶格静电能等. 因此, 不妨从晶格静电能出发来计算马德隆常数. 我们以某参考晶胞中心为原点并以晶胞为计算单元建立马德隆常数计算公式, 然后采用一定计算技巧进行其计算. 我们知道晶格能是指固态晶体内一摩尔所有分子中各离子间相互作用能 U_T , 主要是静电相互作用吸引能 U_C^0 和玻恩排斥能 $U_B^{[9]}$. 因此, 离子晶体的晶格能可近似为

$$\begin{aligned} U_T &\approx U_{C+B}^0 = U_C^0 \left(1 - \frac{1}{n}\right) \\ &= \frac{1}{2} N_A u_{C\text{分子}} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \\ &= \frac{1}{2} N_A \frac{u_{C\text{晶胞}}}{m} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \\ &= \frac{1}{2m} N_A u_{C+B\text{晶胞}}, \end{aligned} \quad (2)$$

式中 N_A , $u_{C\text{分子}}$, $u_{C\text{晶胞}}$ 分别为阿伏伽德罗常数和分子、晶胞静电能; 而 m , n 分别为晶胞内分子数和玻恩指数; $1/2$ 是计算相互作用能时为避免重复计算两次而引入的. 设晶体内一个晶胞涉及有 k 个正离子, 有 w 个负离子(含晶胞与晶胞界面处和棱边处以及顶角处的离子), 因此晶胞静电能和晶胞能可写成

$$\begin{aligned} u_{C\text{晶胞}} &= \sum_{1 \leq j \leq k} p_j u_{C_j}^+ + \sum_{k < j \leq (k+w)} q_j u_{C_j}^-; \\ u_{C+B\text{晶胞}} &= u_{C\text{晶胞}} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

式中 $j=1, 2, \dots, k$ 对应于晶体内一个参考晶胞所涉及的 k 个正离子的编号; $j=k+1, k+2, \dots, k+w$ 对应于晶体内一个参考晶胞所涉及的 w 个负离子的编号. 对于立方晶胞, 若离子处在的界面上或棱边上或顶角上时, 则对应的 p_j 和 q_j 分别取 $1/2$ 或 $1/4$ 或 $1/8$. 其他晶胞与此类同; $u_{C_j}^+$, $u_{C_j}^-$, α_j^+ , α_j^- 分别为参考晶胞中第 j 个离子静电能和相应的马德隆常数, 其表达式为

$$\begin{aligned} u_{C_j}^+ &= -\frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \alpha_j^+, \\ \alpha_j^+ &= -R_0 \left\{ \sum_{n_1, n_2, n_3} \left(\sum_{1 \leq i \leq k} \frac{m_i Z_+ / Z_-}{r_{ij}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \sum_{k < i \leq (k+w)} \frac{l_i}{r_{ij}} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} u_{C_j}^- &= -\frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \alpha_j^-, \\ \alpha_j^- &= -R_0 \left\{ \sum_{n_1, n_2, n_3} \left(\sum_{1 \leq i \leq k} \frac{-m_i}{r_{ij}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{k < i \leq (k+w)} \frac{l_i Z_- / Z_+}{r_{ij}} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

式中 $i=1, 2, \dots, k$ 对应于计算时所及晶胞内正离子的编号; 而 $i=k+1, k+2, \dots, k+w$ 对应于计算时所及晶胞内负离子的编号; m_i 和 l_i 的取值方法与 p_j 和 q_j 相同; Z_+ , Z_- 分别为正负离子价电数; n_1, n_2, n_3 分别为晶胞沿 x, y, z 方向堆积数. 计算时须排除离子自身相互作用. r_{ij} 为计算时所及晶胞内第 i 离子与参考晶胞内第 j 离子的间距. 对于立方晶体及正交晶体和四方晶体有

$$\begin{aligned} r_{ij} &= \sqrt{(x_i + n_1 a_0 - x_j)^2 + (y_i + n_2 b_0 - y_j)^2 + (z_i + n_3 c_0 - z_j)^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

对于其他晶系可建立相应的 r_{ij} 表达式, 后有举例说明.

若用马德隆常数 α 来表示晶体的晶格能, 则有^[9]

$$U_{C+B}^0 = -\frac{N_A Z_+ Z_- \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (7)$$

由(2)–(7)式可得晶体的马德隆常数 $\alpha^{(1)}$ 为

$$\alpha^{(1)} = \frac{1}{2m} \left(\sum_{1 \leq j \leq k} p_j \alpha_j^+ + \sum_{k < j \leq (k+w)} q_j \alpha_j^- \right). \quad (8)$$

事实上, 这仅适用于二元化合物晶体. 但其方法也可以类推到二元以上化合物晶体的情况, 这时须引入诸离子价电荷数 Z_j ($j=1, 2, \dots, (k+w)$) 之间的最大公因子 $Z^{[4]}$. 由此, 参考晶胞中第 j 个离子静电能和相应的马德隆常数 $u_{C_j}^+$, $u_{C_j}^-$, α_j^+ , α_j^- 分别为

$$\begin{aligned} u_{C_j}^+ &= -\frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \alpha_j^+, \\ \alpha_j^+ &= -\frac{R_0}{Z^2} \left\{ \sum_{n_1, n_2, n_3} \left(\sum_{1 \leq i \leq k} m_i \frac{(Z_+)_i (Z_+)_j}{r_{ij}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \sum_{k < i \leq (k+w)} l_i \frac{(Z_+)_i (Z_-)_j}{r_{ij}} \right) \right\}, \end{aligned}$$

$$(j = 1, 2, \dots, k), \quad (9)$$

$$u_{C_j}^- = -\frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \alpha_j^-,$$

$$\alpha_j^- = -\frac{R_0}{Z^2} \left\{ \sum_{n_1, n_2, n_3} \left(\sum_{1 \leq i \leq k} m_i \frac{-(Z_-)(Z_+)_i}{r_{ij}} + \sum_{k < i \leq (k+w)} l_i \frac{(Z_-)(Z_-)_i}{r_{ij}} \right) \right\},$$

$$(j = k+1, k+2, \dots, k+w), \quad (10)$$

相应晶体的晶格能和马德隆常数 $\alpha^{(2)}$ 分别为

$$U_{C+B}^0 = -\frac{N_A (Ze)^2 \alpha}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right),$$

$$\alpha^{(2)} = \frac{1}{2m} \left(\sum_{1 \leq j \leq k} p_j \alpha_j^+ + \sum_{k < j \leq (k+w)} q_j \alpha_j^- \right), \quad (11)$$

式中 α_j^+, α_j^- 由(9)和(10)式确定. 其马德隆常数 $\alpha^{(2)}$ 表达式比 $\alpha^{(1)}$ 具有普遍性. 事实上, 不引入最大公因子 Z 来定义马德隆常数 $\alpha^{(3)}$ 更方便. 即

$$U_{C+B}^0 = -\frac{N_A e^2 \alpha}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right),$$

$$\alpha^{(3)} = \frac{1}{2m} \left(\sum_{1 \leq j \leq k} p_j \alpha_j^+ + \sum_{k < j \leq (k+w)} q_j \alpha_j^- \right), \quad (12)$$

其中参考晶胞内第 j 个离子静电能 $u_{C_j}^+, u_{C_j}^-$ 和相应的马德隆常数 α_j^+, α_j^- 分别为

$$u_{C_j}^+ = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \alpha_j^+,$$

$$\alpha_j^+ = -R_0 \left\{ \sum_{n_1, n_2, n_3} \left(\sum_{1 \leq i \leq k} m_i \frac{(Z_+)(Z_+)_i}{r_{ij}} - \sum_{k < i \leq (k+w)} l_i \frac{(Z_+)(Z_-)_i}{r_{ij}} \right) \right\},$$

$$(j = 1, 2, \dots, k), \quad (13)$$

$$u_{C_j}^- = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \alpha_j^-,$$

$$\alpha_j^- = -R_0 \left\{ \sum_{n_1, n_2, n_3} \left(\sum_{1 \leq i \leq k} m_i \frac{-(Z_-)(Z_+)_i}{r_{ij}} + \sum_{k < i \leq (k+w)} l_i \frac{(Z_-)(Z_-)_i}{r_{ij}} \right) \right\},$$

$$(j = k+1, k+2, \dots, k+w). \quad (14)$$

上述三种马德隆常数存在如下关系式:

$$\alpha^{(2)} = \frac{Z_+ Z_-}{Z^2} \alpha^{(1)} = \frac{\alpha^{(3)}}{Z^2}. \quad (15)$$

须注意 $\alpha^{(1)}$ 只能用于二元化合物晶体.

3. 马德隆常数计算方法

为计算方便并具有普适性, 不妨将马德隆常数

等按壳层数来进行计算, 以便观察其收敛情况. 壳层数是指在参考晶胞周围沿三个独立坐标方向堆积一些晶胞而构成的壳层数. 例如, 对于立方晶胞来说, 在参考晶胞周围沿相互垂直的 x, y, z 坐标方向上堆积一些晶胞而构成的壳层数如图 1 所示. 在图 1 中位于中央处小虚线立方体为参考晶胞, 其周围 26 个小立方体晶胞属第一壳层, 再往外周围 98, 218, ... 24 $N^2 + 2$ 个小立方体晶胞分别属于第 2, 3, ... N 壳层. 每个小立方体代表一个晶胞. 由此, 可按上述壳层数 N 来计算马德隆常数, 再引入玻恩排斥能便可计算晶格能.

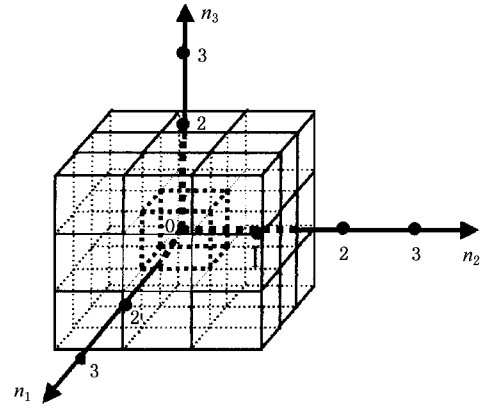


图 1 立方晶胞壳层数示意图

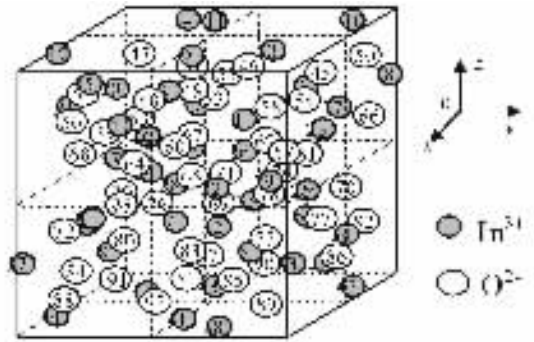


图 2 In₂O₃ 立方晶胞结构图

这种方法可以推广到求其他晶系的晶体马德隆常数. 因为所有晶体总可以用群论方法找到最小重复单元平行六面体晶胞. 沿该平行六面体晶胞的三个棱的三个基矢为 a, b, c . 在这三个方向上的坐标仍用 (x, y, z) 表示. 选其中一个平行六面体晶胞为参考晶胞, 以该参考晶胞体心为原点, 该原点处不一定有离子. 在该参考晶胞周围沿 a, b, c 基矢方向堆积一些平行六面体晶胞而构成壳层数, 同样, 第一壳层有 26 个平行六面体晶胞, 再往外第 2, 3, ... N 壳

层的平行六面体晶胞数分别为 $98, 218, \dots, 24N^2 + 2$. 因此, 本方法可计算所有晶系和各种复杂晶体的马德隆常数及相应的马德隆能和晶格能.

3.1. In_2O_3 立方(cubic)结构晶体马德隆常数计算

In_2O_3 为方铁锰矿结构即 C 型三氧化二稀有金属氧化物结构^[10], 掺锡后是一种透明导电材料^[11]. 立方 In_2O_3 的空间群为 $T_h^7(Ia\bar{3}, \text{No. } 206)$. 这属立方

晶系, 其晶格常数为 1.0117nm . 在其立方晶胞中有 16 个 In_2O_3 化学式单元, 共有 80 个离子, 其中 48 个氧离子位于 $48e$ 等效位置, 而 32 个铟离子中有 24 个铟离子位于 $24d$ 等效位置, 另 8 个铟离子位于 $8b$ 等效位置. 其精细结构参数为 $(x, y, z) = (0.39085, 0.15435, 0.3814)$, $u = 0.46655$ 或 -0.03345 . 各离子坐标位置分别如下^[12]:

$$\text{In}^{3+} \text{ 在 } 8b: (0, 0, 0) + \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) \quad \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right) \quad \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right) \quad \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$$

$$\begin{aligned} \text{In}^{3+} \text{ 在 } 24d & (0, 0, 0) + \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) + \\ & \left(u, 0, \frac{1}{4}\right) \quad \left(-u + \frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}\right) \quad \left(\frac{1}{4}, u, 0\right) \quad \left(\frac{3}{4}, -u + \frac{1}{2}, 0\right) \\ & \left(0, \frac{1}{4}, u\right) \quad \left(0, \frac{3}{4}, -u + \frac{1}{2}\right) \quad \left(-u, 0, \frac{3}{4}\right) \quad \left(u + \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}\right) \\ & \left(\frac{3}{4}, -u, 0\right) \quad \left(\frac{1}{4}, u + \frac{1}{2}, 0\right) \quad \left(0, \frac{3}{4}, -u\right) \quad \left(0, \frac{1}{4}, u + \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{O 在 } 48e & (0, 0, 0) + \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) + \\ & (x, y, z) \quad \left(-x + \frac{1}{2}, -y, z + \frac{1}{2}\right) \quad \left(-x, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}\right) \quad \left(x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z\right) \\ & (z, x, y) \quad \left(z + \frac{1}{2}, -x + \frac{1}{2}, -y\right) \quad \left(-z + \frac{1}{2}, -x, y + \frac{1}{2}\right) \quad \left(-z, x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}\right) \\ & (y, z, x) \quad \left(-y, z + \frac{1}{2}, -x + \frac{1}{2}\right) \quad \left(y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}, -x\right) \quad \left(-y + \frac{1}{2}, -z, x + \frac{1}{2}\right) \\ & (-x, -y, -z) \quad \left(x + \frac{1}{2}, y, -z + \frac{1}{2}\right) \quad \left(x, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}\right) \quad \left(-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z\right) \\ & (-z, -x, -y) \quad \left(-z + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, y\right) \quad \left(z + \frac{1}{2}, x, -y + \frac{1}{2}\right) \quad \left(z, -x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}\right) \\ & (-y, -z, -x) \quad \left(y, -z + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}\right) \quad \left(-y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, x\right) \quad \left(y + \frac{1}{2}, z, -x + \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

但该立方体晶胞共涉及到 92 个离子, 其中 44 个铟 In^{3+} 离子且 20 个铟 In^{3+} 离子完全在该立方晶胞体内, 另 24 个铟 In^{3+} 离子在该立方晶胞体表面仅二分之一属此晶胞, 而 48 个氧 O^{2-} 离子完全在该立方晶胞体内. 若以立方晶胞体心为原点, 并采用先正离子后负离子且先 $8b$ 等效位置 In^{3+} 离子后 $24d$ 等效位置 In^{3+} 离子, 先上后下, 始于第一或第五象限以逆时针顺序规则进行编号, 则 8 个 $8b$ 等效位置的 In^{3+} 离子位置坐标及编号:

$$(x_i, y_i, z_i) = \left(\pm \frac{1}{4}, \pm \frac{1}{4}, \pm \frac{1}{4}\right) a_0 \quad (i = 1, 2, \dots, 8)$$

而 36 个(含 24 个面上 In^{3+} 离子) In^{3+} 离子在 $24d$ 等

效位置坐标及编号和 48 个 O^{2-} 离子在 $48e$ 等效位置坐标及编号与此类似. 由此, 完全在该立方晶胞内部的 20 个铟 In^{3+} 离子编号为 $i = 1-8, 13, 16, 19, 24-29, 32, 35, 40$, 在该立方晶胞面上的 24 个铟 In^{3+} 离子编号为 $i = 9-12, 14, 15, 17, 18, 20-23, 30, 31, 33, 34, 36-39, 41-44$, 完全在该立方晶胞内部的 48 个 O^{2-} 离子编号为 $i = 45-92$. In_2O_3 立方体晶胞共涉及的 92 个离子在该立方晶胞内的具体位置见图 2 所示. 因此, 根据(12)式并取 $m = 16, k = 44, w = 48$, In_2O_3 立方晶体马德隆常数 α 为

$$\alpha_{\text{In}_2\text{O}_3(\text{Cubic})}^{(3)} = \frac{1}{2 \times 16} \left(\sum_{1 \leq j \leq 44} p_j \alpha_j^+ + \sum_{44 \leq j \leq 92} q_j \alpha_j^- \right) \quad (16)$$

参考晶胞中各离子马德隆常数 α_j^+ 和 α_j^- 由(13)式和(14)式确定. 显然, 编号为 $i, j = 1-8, 13, 16, 19, 24-29, 32, 35, 40$ 的 In^{3+} 离子完全在晶胞内部, 所以系数 $p_j = m_i = 1$; 编号为 $i, j = 9-12, 14, 15, 17, 18, 20-23, 30, 31, 33, 34, 36-39, 41-44$ 的 In^{3+} 离子处在晶胞面上, 仅有二分之一属该晶胞, 取 $q_j = l_i = 1/2$; 编号为 $i, j = 45-92$ 的 O^{2-} 离子完全在晶胞内部, 取 $q_j = l_i = 1$. 由此便可以计算, 其计算结果见表 1.

3.2. In_2O_3 刚玉 (corundum) 结构晶体马德隆常数计算

In_2O_3 晶体有两种结构: 一种是立方结构; 另一种是刚玉结构^[13]. 这种刚玉结构的空群为 $D_{3d}^6 (R\bar{3}c, \text{No.} 167)$, 其晶格常数为 $a = 0.54870\text{nm}$, $c = 1.4510\text{nm}$, 精细结构参数 $x = 0.2980$, $z = 0.3573$ ^[13]; 其六角晶胞中有 6 个 In_2O_3 化学式单元, 共有 30 个离子且全位于晶胞内部, 其中 12 个 In^{3+} 正离子占据 $12c$ 等效位置, 而 18 个氧 O^{2-} 负离子占据 $18(e)$ 等效位置, 各离子坐标位置分别如下^[12]:

$$\text{In}^{3+} \text{ 在 } 12c (0, 0, 0) + \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right) + \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right) + (0, 0, z) \quad (0, 0, -z + \frac{1}{2}) \quad (0, 0, -z) \quad (0, 0, z + \frac{1}{2})$$

$$\text{O}^{2-} \text{ 在 } 18e (0, 0, 0) + \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right) + \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right) + (x, 0, \frac{1}{4}) \quad (0, x, \frac{1}{4}) \quad (-x, -x, \frac{1}{4}) \quad (-x, 0, \frac{3}{4}) \quad (0, -x, \frac{3}{4}) \quad (x, x, \frac{3}{4})$$

在刚玉结构中, 氧 O^{2-} 离子大体占据 hcp 并以 ABAB... 序列排列, 而铟 In^{3+} 离子有序地填入八面体空隙之中. 铟 In^{3+} 离子的数目只有氧 O 的数目的 2/3, 所以有 1/3 八面体空隙位置空缺, 并且这些空缺是氧 O 原子的两个密置层 AB 间铟 In^{3+} 离子排列成六元环中心, 所以有三种空缺类型 C_1, C_2, C_3 空缺如图 3 所示^[13, 14].

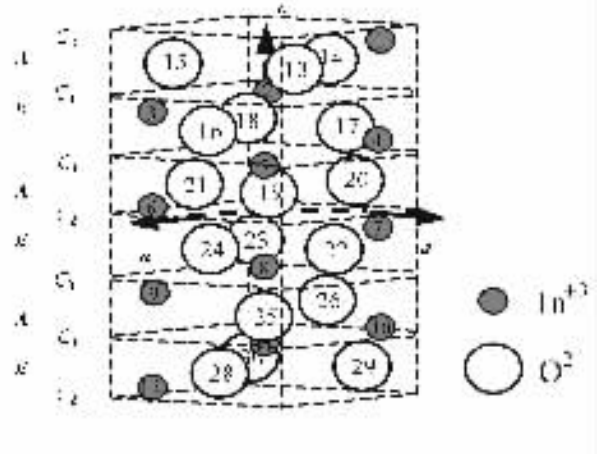


图 4 In_2O_3 棱形晶胞结构图

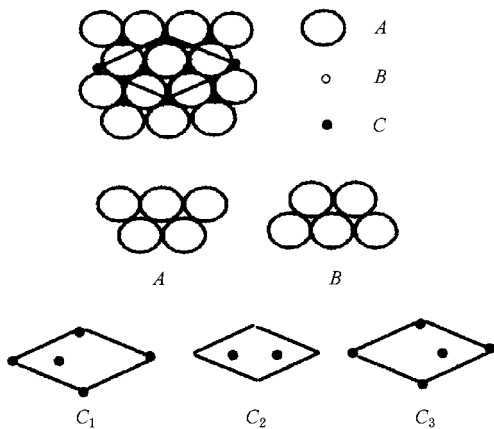


图 3 In_2O_3 棱形晶胞中氧原子 AB 和铟原子 C 排布示意图

考虑到化学计量比要求, 六角晶胞在 c 方向上应有 6 个 AB 氧原子层厚度. 注意到氧 O 原子构成

的六角晶胞不具有平移对称性, 而铟 In 原子构成的大六角晶胞具有平移对称性, 其最小重复单元就是该大六角晶胞中的平行六面体如图 4 所示. 若坐标原点取在该平行六面体的体心处, 并仍采用先正离子后负离子, 先上后下, 始於第一或第五象限以逆时针顺序规则进行编号, 则该平行六面体内 30 个离子位置和编号如图 4 所示. 因此, 根据(12)式并取 $m = 6, k = 12, w = 18$, In_2O_3 刚玉结构晶体的马德隆常数

α 为

$$\alpha_{\text{In}_2\text{O}_3(\text{Concolum})}^{(3)} = \frac{1}{2 \times 6} \left(\sum_{1 \leq j \leq 12} p_j \alpha_j^+ + \sum_{13 \leq j \leq 30} q_j \alpha_j^- \right) \quad (17)$$

参考晶胞中各离子马德隆常数 α_j^+ 和 α_j^- 由 (13) 式和 (14) 式确定. 显然, 编号为 $i, j = 1-12$ 的 In^{3+} 离子完全在晶胞内部, 所以系数 $p_j = m_i = 1$; 编号为 $i, j = 13-30$ 的 O^{2-} 离子完全在晶胞内部, 取 $q_j = l_i = 1$. 注意到 x 轴向和 y 轴向之间的夹角为 $2\pi/3$, 所以计算所及平行六面体晶胞中第 i 离子与参考平行六面体晶胞内第 j 离子的间距 r_{ij} 为

$$r_{ij} = \left\{ (x_i + n_1 a_0 - x_j)^2 + (y_i + n_2 b_0 - y_j)^2 + \left[x_i + n_1 a_0 - x_j \right] \left[y_i + n_2 b_0 - y_j \right] \times \cos(2\pi/3) + (z_i + n_3 c_0 - z_j)^2 \right\}^{1/2} \quad (18)$$

由此便可以进行计算, 其计算结果见表 1.

3.3. InOOH 正交结构晶体马德隆常数计算

InOOH 结构属类金红石结构, 其空间对称群为 $D_{2h}^{12}(\text{Pnmm}, \text{No. 58})^{[15]}$, 晶格常数为 $a = 0.526\text{nm}, b = 0.456\text{nm}, c = 0.327\text{nm}$. 这正交晶胞内有两个 InOOH 化学式单元, 共有 4 个离子, 其中 2 个铟 In^{3+} 离子占据 $2a$ 等效位置, 1 个氧 O^{2-} 离子和 1 个羟基 OH^- 占据 $4g$ 等效位置, 其精细结构参数 $x = 0.3649, y = 0.2362, z = 0.0$, 各离子坐标位置如下^[12,16]:

$$\text{In}^{3+} \text{ 在 } 2a \left(0 \ 0 \ 0 \right) \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right)$$

$$\text{O}^{2-} \text{ 和 } \text{OH}^- \text{ 在 } 4g \left(x \ y \ 0 \right) \left(-x \ -y \ 0 \right),$$

$$\left(-x + \frac{1}{2} \ y + \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right), \left(x + \frac{1}{2} \ -y + \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right)$$

但该正交晶胞共涉及到 15 个离子, 其中 9 个铟 In^{3+} 离子且 1 个铟 In^{3+} 离子在该正交晶胞体心处, 另 8 个铟 In^{3+} 离子在该正交晶胞体八个顶角上即每个这种铟离子仅八分之一属此晶胞; 而 3 个氧 O^{2-} 离子中有 1 个完全在该正交晶胞体内, 另两个在晶胞面上即每个这种氧 O^{2-} 离子仅二分之一属此晶胞. 3 个羟基 OH^- 离子中有 1 个完全在该正交晶胞体内, 另两个在晶胞面上即每个这种羟基 OH^- 离子仅二分之一属此晶胞. 若以该正交晶胞体心为原点, 并采用先正离子后负离子且先大电价数后小电价数, 先上后下, 始于第一或第五象限以逆时针顺序规则进行编号, 则各离子位置坐标和编号如图 5 所示, 即

$$9 \text{ 个 } \text{In}^{3+} \left(x_i y_i z_i \right) = \left(\pm \frac{1}{2} a \ , \pm \frac{1}{b} b \ , \pm \frac{1}{2} c \right)$$

$$\left(i = 1 \dots 4 \ 5 \dots 9 \right) \left(x_5 y_5 z_5 \right) = \left(0 \ 0 \ 0 \right)$$

$$3 \text{ 个 } \text{O}^{2-} \left(x_i y_i z_i \right) =$$

$$\left(\left(\frac{1}{2} - x \right) a \ , \left(y - \frac{1}{2} \right) b \ , \pm \frac{1}{2} c \right) \left(i = 10 \ 12 \right),$$

$$\left(x_{11} y_{11} z_{11} \right) = \left(x a \ y b \ 0 \right)$$

$$3 \text{ 个 } \text{OH}^- \left(x_i y_i z_i \right)$$

$$= \left(\left(x - \frac{1}{2} \right) a \ , \left(\frac{1}{2} - y \right) b \ , \pm \frac{1}{2} a \right)$$

$$\left(i = 13 \ 15 \right) \left(x_{14} y_{14} z_{14} \right) = \left(-x a \ -y b \ 0 \right)$$

由於氧 O^{2-} 离子和羟基 OH^- 离子的电价数不同, 所以 InOOH 可视为三元化合物. 因此, 根据 (12) 式并取 $m = 2, k = 9, w_1 = 3, w_2 = 3$, InOOH 正交结构晶体的马德隆常数 α 为

$$\alpha_{\text{InOOH}}^{(3)} = \frac{1}{2 \times 2} \left(\sum_{1 \leq j \leq 9} p_j \alpha_j^+ + \sum_{10 \leq j \leq 12} p_{j1} \alpha_{j1}^- + \sum_{13 \leq j \leq 15} p_{j2} \alpha_{j2}^- \right) \quad (19)$$

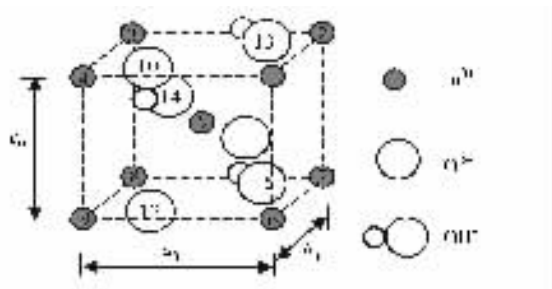


图 5 InOOH 晶胞结构图

其中参考晶胞中各离子马德隆常数 α_j^+ 和 α_{j1}^- 及 α_{j2}^- 分别为

$$\alpha_j^+ = -R_0 \left\{ \sum_{n_1 n_2 n_3} \left(\sum_{1 \leq i \leq 9} m_i \frac{Z_+^2}{r_{ij}} - \sum_{9 < i \leq 12} l_{i1} \frac{Z_+ Z_{1-}}{r_{ij}} - \sum_{13 < i \leq 15} l_{i2} \frac{Z_+ Z_{2-}}{r_{ij}} \right) \right\} \left(j = 1 \ 2 \dots 9 \right), \quad (20)$$

$$\alpha_{j1}^- = -R_0 \left\{ \sum_{n_1 n_2 n_3} \left(- \sum_{1 \leq i \leq 9} m_i \frac{Z_{1-} Z_+}{r_{ij}} + \sum_{9 < i \leq 12} l_{i1} \frac{Z_{1-} Z_{1-}}{r_{ij}} + \sum_{13 < i \leq 15} l_{i2} \frac{Z_{1-} Z_{2-}}{r_{ij}} \right) \right\} \left(j = 9 \dots 12 \right), \quad (21)$$

$$\alpha_{j2}^- = -R_0 \left\{ \sum_{n_1 n_2 n_3} \left(- \sum_{1 \leq i \leq 9} m_i \frac{Z_{2-} Z_+}{r_{ij}} + \sum_{9 < i \leq 12} l_{i1} \frac{Z_{2-} Z_{1-}}{r_{ij}} + \sum_{13 < i \leq 15} l_{i2} \frac{Z_{2-} Z_{2-}}{r_{ij}} \right) \right\} \left(j = 13 \dots 15 \right), \quad (22)$$

显然 编号为 $i, j = 1-4, 5-9$ 的 In^{3+} 离子在正交晶胞顶角处, 所以系数 $p_j = m_i = 1/8$; 编号为 $i, j = 5$ 的 In^{3+} 离子完全在晶胞内部, 取 $p_j = m_i = 1$. 编号为 $i, j = 10, 12, 13, 15$ 的 O^{2-} 离子和 OH^- 离子在晶胞面上, 取 $q_{j1} = q_{j2} = l_{i1} = l_{i2} = 1/2$. 编号为 $i, j = 11, 14$ 的 O^{2-} 离子和 OH^- 离子在晶胞内部, 取 $q_{j1} = q_{j2} = l_{i1} = l_{i2} = 1$. 由此便可以计算, 其计算结果见表 1.

4. 计算结果与分析

我们采用上述计算方法计算了 In_2O_3 (立方), In_2O_3 (刚玉), InOOH 和 NaCl 的马德隆常数 $\alpha(N)$, 其随壳层数 N 收敛情况如图 6 所示. 由此可见, 晶体马德隆常数随晶胞壳层数增加很快收敛. 这是显然的, 因为采用了以电中性晶胞为计算单元并且以参考晶胞为中心对称地取这些电中性晶胞进行计算之故. 当晶胞壳层数 N 为 20 时, 其计算的马德隆常数值、马德隆能(晶格静电能)、晶格能和实验晶格能见表 1 所示. 在表 1 中也给出了采用本方法计算其他晶体的马德隆常数值等和相应的文献值, 以作比较.

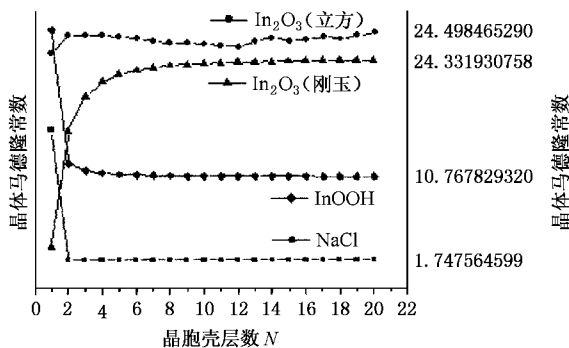


图 6 晶体马德隆常数收敛曲线图

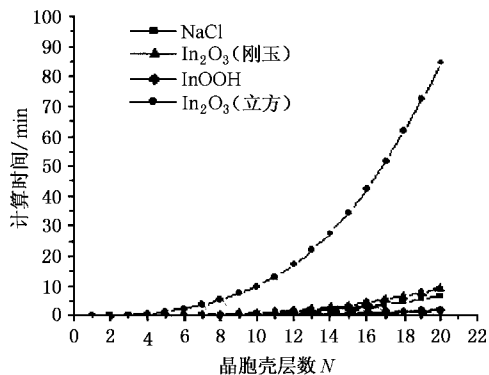


图 7 晶体马德隆常数计算时间

表 1 马德隆常数和晶格能理论计算值和实验晶格能 ($N = 20$)

晶体	马德隆常数 $\alpha^{(1)}$	马德隆常数 $\alpha^{(2)}$	马德隆常数 $\alpha^{(3)}$	晶格静电能 $U_C/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	计算晶格能 $U_{C+B}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	实验晶格能 $U^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	文献值 $\alpha^{(3)}$
NaCl	1.747564599	1.747564599	1.747564599	-864.05	-756.05	-786 ^[9]	1.747564599 ^[8]
CsCl	1.762664662	1.762664662	1.762664662	-685.87	-619.13	-676 ^[9]	1.76268 ^[17]
ZnS 立方	1.638047457	1.638047457	6.552189828	-3888.77	-3448.16	-3565 ^[9]	6.55222 ^[17]
TiO ₂ 金红石	2.385881571	4.771763142	19.08705257	-13624.44	-11921.38	-12012.51*	19.0803 ^[17]
SnO ₂	2.403062334	4.806124667	19.22449867	-13014.52	-11568.5	-11770 ^[9]	
In(OH) ₃	2.927172915	8.802823161	8.802823161	-5661.35	-5057.85	-5798.52*	
In ₂ O ₃ 立方	4.083077537	24.49846529	24.49846529	-16005.84	-14005.11	-14268.44*	24.4984 ^[12]
In ₂ O ₃ 刚玉	4.055321793	24.331930758	24.331930758	-15973.11	-14198.32	-14268.44*	24.3335 ^[12]
InOOH		10.767829320	10.767829320	-6956.23	-6086.70		
$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	4.039989441	24.239936645	24.239936645	-18826.3995	-15662.6281	-15336.5286	24.242 ^[17]
V ₂ O ₃	4.058329589	24.349977535	24.349977535	-17233.7732	-15079.55	-14665.2111	

注: NaCl, CsCl 和 ZnS 的晶格常数 a_0 分别为 0.562, 0.4123 和 0.5406nm; TiO₂ 和 SnO₂ 的晶胞结构参数分别为^[18,19] $a_0 = 0.4594\text{nm}$, $c_0 = 0.0958\text{nm}$, $u = 0.3053$ 和 $a_0 = b_0 = 0.47382\text{nm}$, $c_0 = 0.31871\text{nm}$, $u = 0.307$; In(OH)₃ 立方晶胞结构参数为^[1] $a_0 = 0.7979\text{nm}$, $R_0 = 0.2171\text{nm}$ ($0, y, z$) = (0.0, 0.323, 0.176); $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 刚玉晶胞结构参数为^[17] $a_0 = b_0 = 0.47628\text{nm}$, $c_0 = 1.30082\text{nm}$, $x = 0.303$ (x, y, z) = (0.303, 0.0, 0.355); V₂O₃ 晶胞结构参数为^[13] $a_0 = b_0 = 0.4952\text{nm}$, $c_0 = 1.4002\text{nm}$ (x, y, z) = (0.315, 0.0, 0.3463). 附有星号 * 的数据是本文采用玻恩哈伯热力学循环法计算的实验晶格能^[9].

从表 1 可以看出, 当晶体壳层数 N 取 20 时, 其计算的马德隆常数与公认的文献值已相当一致了, 并且采用奔 4 微型计算机其计算时间不到 10min, 如图 7 所示, 说明本计算方法即精确又收敛快. 但计算

晶胞内有很多离子的复杂晶体马德隆常数时, 其计算时间稍长, 如图 7 所示, 原因是每个晶胞涉及 m 个离子, 则第 N 壳层内有 $(24N^2 + 2)m$ 个离子. 因此, N 和 m 越大, 计算时间越长. 例如, 计算 In_2O_3 立

方晶体 ($m = 92$) 马德隆常数时若 $N = 20$, 则所需时间约为 85min. 然而从图 6 收敛曲线来看, 越复杂的晶体, 收敛越快, 但不能达到精确收敛, 而是随 N 增加, 其马德隆常数在小数点后 3 位有小幅波动. 我们认为对复杂晶体来说, 晶胞壳层数 N 取 10 就足够满足使用要求了.

5. 结 论

本文以电中性晶胞为计算单元并且以参考晶胞体心为原点从晶格静电能出发建立了一个新的马德隆常数计算公式, 并按晶胞壳层数计算了几种复杂晶体的马德隆常数, 其计算收敛很快而且有足够的

精确度. 由於复杂晶体总可以用群论方法找到最小重复单元平行六面体晶胞. 晶体都可以视为许许多多这种平行六面体晶胞沿平行六面体晶胞三个棱的三个基矢 a, b, c 无穷堆积而构成. 选其中一个平行六面体晶胞为参考晶胞, 以该参考晶胞体心为原点. 在该参考晶胞周围沿 a, b, c 基矢方向堆积一些平行六面体晶胞而构成壳层数, 第一壳层有 26 个平行六面体晶胞, 再往外第 2, 3, ..., N 壳层的平行六面体晶胞数分别为 98, 218, ..., $24N^2 + 2$. 由於任意晶体都可以按此构成, 因此, 本方法可计算所有晶系和各种复杂晶体的马德隆常数及相应的马德隆能和晶格能, 并且, 无需专门的数学工具, 所以可以推广使用.

- [1] Zhang W J and Wang T M 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1923 (in Chinese) [张维佳、王天民 2004 物理学报 **53** 1923]
- [2] Kittel C 1956 *Introduction to Solid State Physics, Second Edition* (New York: John Wiley & Sons Inc.) p71—82, 571—574
- [3] Von Madelung E 1918 *Physik. Z.* **19** 524
- [4] Mario P. Tosi 1964 *Solid State Physics* **16** 13
- [5] J. Sherman 1932 *Chem. Revs.* **11** 101
- [6] P. P. Ewald 1921 *Physik.* **64** 253
- [7] H. M. Evjen 1932 *Phys. Rev.* **39** 675
- [8] Rodert P. Grosso Jr., Justin T. Fernann, William J. Vining 2001 *Journal of Chemical Education* **78** 1198
- [9] Cao X Z, Xiao L Z, Zheng R L and Wang E P 1997 *Inorganic materials thermodynamics and dynamics, Inorganic Chemistry series thirteenth book* (Beijing: Science Press) p94—95 (in Chinese) [曹锡章、肖良质、郑汝骊和王恩波 1997 无机物热力学, 无机物动力学, 无机化学丛书第十三卷 (北京: 科学出版社) 第 90—104 页]
- [10] M. Marezio 1966 *Acta Cryst.* **20** 723
- [11] Yang Z W et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1196 (in Chinese) [杨志伟等 2000 物理学报 **49** 1196]
- [12] Hahn T 2002 *International Tables for Crystallography, Volume A, Space-Group Symmetry* (Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers) p632—633, 548—549, 289
- [13] Prewitt C T, Shannon R D, Rogers D B and Sleight A W 1969 *Inorganic Chemistry* **8** 1985
- [14] Mai S W, Zhou G D and Li W J 2001 *Advanced Organic Structural Chemistry* (Beijing: Beijing University Press and Hong Kong Chinese University Press) p317—318 (in Chinese) [麦松威、周公度、李伟基 2001 高等无机结构化学 (北京: 北京大学出版社和香港中文大学出版社) 第 317—318 页]
- [15] Christensen A N, Grønbeek R and Rasmussen S E 1964 *Acta Chemica Scandinavica* **18** 1261
- [16] Wells A F 1975 *Structural Inorganic Chemistry* (Oxford: Clarendon Press) p525
- [17] Johnson Q C and Templeton D H 1961 *The Journal of Chemical Physics* **34** 2004
- [18] Oshikiri M, Aryasetiawan F and Boero M 2001 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* **654** AA5.10.1
- [19] McCarthy G J and Welton J M 1989 *Powder Diffraction* **4** (3) 156

Study of Madelung constants of complex ionic crystals^{*}

Zhang Wei-Jia[†] Wang Tian-Min

(School of Science , Beijing University of Aeronautics and Astronautics , Beijing 100083 , China)

(Received 17 May 2004 ; revised manuscript received 7 June 2004)

Abstract

A new formula together with the computing method for calculating Madelung constant α is given , based on the parallelepiped neutral cells which are situated around the reference cell of which 26 such cells constitute the first shell and $98 \cdot 218 \dots 24 N^2 + 2$ cells constitute the second , third \dots , and the N th shell respectively. The $\alpha(N)$ is a rapidly converging series and can be calculated very easily. In this paper Madelung constants and madelung energy for some complex ionic crystals have been computed by this new method which can be applied to all kinds of complex ionic crystals of trigonal orthorhombic system and so on.

Keywords : Madelung constant , Madelung energy , complex ionic crystal

PACC : 0550 , 6150L , 7145N , 6100

^{*} Project supported by the National Defense Pre-research Foundation of China (Grant No. 413100202).

[†] E-mail : weijia_zhang@sina.com.cn