

研究简报

Van Vechten 共价半径的改进

钟学富

(中国科学院 半导体研究所)

1983年10月8日收到

发现Van Vechten 由几何平均定义的相加共价半径可以大大改进,其平均误差只在~1%的范围,对键长与晶体共价性的关系进行了简单的讨论,并说明了共价半径应用的基本原则。

Van Vechten 在同 J. C. Phillips 发展他们的介电模型(DM)的工作中曾以非常简单的方法对 $A^N B^{8-N}$ 型晶体给出了一组共价半径的数值^[1],但这组共价半径按照相加性准则产生的误差是比较大的,由共价半径之和计算的晶格常数与实验值相差对于不同的晶体大约为0.1—24.7%不等,平均而言误差是在6%的范围。因此他们不久就放弃了这个定义,而采取了另外的方法来确定晶体的共价半径。新的方法更直接依赖于量子力学的计算,不过也就更复杂一些^[2]。我们发现,这个早期的定义实际上可以明显地改进,而给出一组好得多的共价半径的数值。其误差,按照同样的标准,大多在2.5%以下,平均则只在1%的范围。这个误差大致和他们的新方法给出的误差相等,不过计算却变得非常简单,因为它只消在原来定义的基础上注意到键型的区别,稍加改变即可。

原来在晶体 α - β 中元素 α 的共价半径 r_α 是表示为

$$r_\alpha = \frac{1}{2} d_{\alpha\alpha'} (a_{\alpha\beta} / a'_{\alpha\beta}). \quad (1)$$

这里右边所有的量都是最近邻的原子间距(或者对于 α 和 α' 也可以等价地采用晶格常数),其中 $d_{\alpha\alpha'}$ 是与 α 处于同一周期的 IV 族元素的金刚石型晶体的最近邻原子间距, $a_{\alpha\beta}$ 是晶体 α - β 本身的最近邻原子间距,而 $a'_{\alpha\beta}$ 则是许多最近邻原子间距的几何平均,这些最近邻原子间距取自尽可能多的 A-B 型晶体,它们同时包含一个元素与 α 在同一周期,而另一个元素与 β 在同一周期。

这个定义是很清楚而且非常简单的,可是却忽略了一件事,就是晶体的键型。在 A-B 型晶体的情况下我们一共有三种主要的结构型式,即闪锌、纤维锌和氯化钠型结构。前两种结构(同时也包括金刚石结构)属于四面体键型,而后一种却不是。原来 Van Vechten 采取几何平均的目的是要减少最近邻原子间距的偶然起伏的影响,而对于不同键型的晶体,它们的键长的区别显然不只是由于原子的特殊性质(或偶然的起伏)引起的,所以我们没有理由把不同结构晶体的最近邻原子间距放在一起来进行几何平均。换句话说,我们必须区别两种键型的晶体,分别求它们的几何平均。

通常氯化钠结构的晶体最近邻原子间距都较大。这是它和其它四面体键结构的 A-B

型晶体的系统的区别。因此一种最简单的改进共价半径的方法就是对这类晶体成比例地增大 d_{00} 的数值,或者说我们将由金刚石结构而来的 d_{00} 乘以一个因子,它等于相应的氯化钠结构晶体的最近邻原子间距的几何平均与周期相同的四面体键型晶体的同样的几何平均之比。用这样的方法我们就得到一组新的共价半径,其误差确实比原来的小了很多,也就是前面提到的 $\sim 1\%$ 的范围(平均)。应当指出的是,我们一共计算了 88 种属于上述结构的 A-B 型晶体,面比 Van Vechten 和 Phillips 计算的要广得多(他们只算了三十多种)。比较明显的例外只有两个,即 BeTe 和 InN, 它们的误差都是 4.5%,而造成这点的的原因也比较清楚,它显然和这两种化合物的阴离子和阳离子的离子实差别太大直接相关的。

我们计算的共价半径的数值给在表 1 中。所有晶格参量(最近邻原子间距)的值都来自文献[3]。

表 1 晶体的共价半径

晶 体	周 期	最近邻原子 间距(a_0)	阳离子共价 半径(a_0)	阴离子共价 半径(a_0)	误差(a_0)
C D*	1-1	2.9187	1.45935		0
BN Z	1-1	2.9623	1.4461	1.4461	-0.0701**
(W)	1-1	2.9765	1.4531	1.4531	-0.0703
BeO W	1-1	3.1033	1.5150	1.5150	-0.0733
LiF N	1-1	3.8044	1.8572	1.8572	-0.0900
Si D	2-2	4.4437	2.22185		0
W	2-2	4.4505	2.2192		-0.0121
AlP Z	2-2	4.4737	2.2307	2.2307	-0.0123
MgS N	2-2	4.9168	2.4517	2.4517	-0.0134
NaCl N	2-2	5.3295	2.6575	2.6575	-0.0145
Ge D	3-3	4.6297	2.31485		0
GaAs Z	3-3	4.6265	2.3027	2.3027	-0.0211
ZnSe Z	3-3	4.6387	2.3087	2.3087	-0.0213
(W)	3-3	4.6348	2.3068	2.3068	-0.0212
CaSe N	3-3	5.5977	2.7860	2.7860	-0.0257
CuBr Z	3-3	4.6570	2.3178	2.3178	-0.0214
W	3-3	4.7198	2.3491	2.3491	-0.0216
KBr N	3-3	6.2355	3.1035	3.1035	-0.0285
Sn D	4-4	5.3100	2.6550		0
InSb N	4-4	5.5183	2.7604	2.7604	+0.0025
Z	4-4	5.3017	2.6520	2.6520	+0.0023
CdTe Z	4-4	5.3027	2.6525	2.6525	+0.0023
W	4-4	5.3010	2.6517	2.5617	+0.0024
SrTe N	4-4	6.2931	3.1480	3.1480	+0.0029
AgI Z	4-4	5.3076	2.6550	2.6550	+0.0024
W	4-4	5.3225	2.6625	2.6625	+0.0025
RbI N	4-4	6.9357	3.4694	3.4694	+0.0031
SiC Z	1-2	3.5654	Si2.1602	Cl1.4189	+0.0137
W	1-2	3.5774	2.1675	1.4237	+0.0138
BP Z	1-2	3.7135	1.4778	2.2500	+0.0143
(W)	1-2	4.1812	1.6639	2.5333	+0.0160

表 I (续)

晶 体	周 期	最近邻原子 间距 (a_0)	阳离子共价 半径 (a_0)	阴离子共价 半径 (a_0)	误差 (a_0)
BeS Z	1-2	3.9790	1.5835	2.4108	+0.0153
LiCl N	1-2	4.8568	2.0551	2.8245	+0.0228
AlN W	1-2	3.5186	2.1319	1.4003	+0.0136
MgO N	1-2	3.9809	2.3151	1.6845	+0.0187
NaF N	1-2	4.3731	2.5432	1.8504	+0.0205
GuN W	1-3	3.6611	2.2429	1.4140	-0.0042
ZnO N	1-3	4.0442	2.4153	1.5255	-0.1034
W	1-3	3.6681	2.2472	1.4167	-0.0042
CaO N	1-3	4.5469	2.7156	1.7152	-0.1161
CuF Z	1-3	3.4893	2.1376	1.3476	-0.0041
KF N	1-3	5.0496	3.0158	1.9048	-0.1290
BaS Z	1-3	3.9091	1.5098	2.3948	-0.0045
BeSe Z	1-3	4.2053	1.6241	2.5763	-0.0049
LiBr N	1-3	5.1980	1.9608	3.1044	-0.1328
InN W	1-4	4.0338	2.4852	1.3660	-0.1826
CdO N	1-4	4.4367	2.7772	1.6572	-0.0023
SrO N	1-4	4.8565	3.0400	1.8140	-0.0025
AgF N	1-4	4.6584	2.9160	1.7400	-0.0024
RbF N	1-4	5.3293	3.3360	1.9906	-0.0027
BeTe Z	1-4	4.6038	1.5590	2.8364	-0.2084
LiI N	1-4	5.6808	2.1219	3.5560	-0.0029
AlAs Z	2-3	4.6145	2.2876	2.3833	+0.0564
MgSe N	2-3	5.1621	2.3850	2.7475	-0.0296
NaBr N	2-3	5.6440	2.6077	3.0040	-0.0323
GaP Z	2-3	4.4574	2.3022	2.2097	+0.0545
ZnS Z	2-3	4.4238	2.2848	2.1930	+0.0540
W	2-3	4.4179	2.2818	2.1901	+0.0540
CuCl Z	2-3	4.4320	2.2891	2.1971	+0.0542
(W)	2-3	4.5497	2.3499	2.2555	+0.0575
CaS N	2-3	5.3770	2.8619	2.4843	-0.0308
KCl N	2-3	5.9463	3.1649	2.7473	-0.0341
InP Z	2-4	4.8025	2.5945	2.1713	-0.0367
CdS N	2-4	5.0080	2.6838	2.2010	-0.1232
Z	2-4	4.7609	2.5721	2.1525	-0.0363
W	2-4	4.7723	2.5782	2.1576	-0.0365
SrS N	2-4	5.6884	3.0484	2.5000	-0.1400
AgCl N	2-4	5.2499	2.8134	2.3073	-0.1292
RbCl N	2-4	6.2270	3.3370	2.7367	-0.1533
AlSb Z	2-4	5.0228	2.2709	2.7136	-0.0383
MgTe W	2-4	5.2301	2.3646	2.8256	-0.0399
NaI N	2-4	6.1183	2.6890	3.2788	-0.1505
GaSb Z	3-4	4.9880	2.3181	2.6587	-0.0112
ZnTe Z	3-4	4.9925	2.3202	2.6611	-0.0112
(W)	3-4	5.0246	2.3351	2.6782	-0.0113
CaTe N	3-4	6.0078	2.9003	3.0698	-0.0377
CuI Z	3-4	4.9582	2.3043	2.6428	-0.0111

表 1 (续)

晶 体	周期	最近邻原子 间距(a_0)	阳离子共价 半径(a_0)	阴离子共价 半径(a_0)	误差(a_0)
W	3-4	5.0246	2.3351	2.6782	-0.0551
KI N	3-4	6.6763	3.2230	3.4114	-0.0419
InAs N	3-4	5.2103	2.6623	2.5153	-0.0327
Z	3-4	4.9492	2.6380	2.3001	-0.0111
W	3-4	4.9743	2.6514	2.3117	-0.0112
CdSe N	3-4	5.2346	2.6748	2.5271	-0.0329
Z	3-4	4.9508	2.6389	2.3004	-0.0111
W	3-4	4.9679	2.6480	2.3088	-0.0111
SrSe N	3-4	5.9019	3.0157	2.8491	-0.0371
AgBr N	3-4	5.4576	2.7888	2.6347	-0.0343
RbBr N	3-4	6.4897	3.3160	3.1329	-0.0408

* D——金刚石结构, W——纤维锌结构, Z——闪锌结构, N——氯化钠结构, (W)——不稳定晶体

** 对于两个元素处于同一周期的晶体阴离子和阳离子的共价半径相同,因而都可取最近邻原子间距的一半,这样误差即为零。表中所列为按几何平均实计算所得误差。

这个改进在物理上有什么意义? 一般说来, 对于共价半径的半经验定义我们必须考虑两个问题. 第一就是最近邻原子间距或整个键的长度, 另一个则是如何将这个长度划分为两部分, 而分别给出阴离子和阳离子的共价半径, 或者说, 阴离子和阳离子的共价半径之比是多少. 物理上比较合理的假定是这个比值主要决定于离子实的大小. 这样我们就等于将两个原子之间价电荷交叠最大的区域作为共价半径的分割点. 这也是 Van Vechten 原来定义的思想. 不过这里也忽略了一件事, 就是价电荷之间的排斥作用. 我们必须指出离子和共价晶体之间的一个重要差别. 大家都知道在最近邻原子之间有一个价电荷集中的区域, 通常称这部分价电荷为键电荷. 而这个区域对于离子和共价晶体是很不相同的. 显然共价晶体的键电荷一般要比离子晶体的大许多. 或者说对于这类晶体价电荷分布的重叠要比离子晶体显著得多. 这个事实表明, 共价晶体的价电荷分布相对集中, 反过来说也就是它们之间的排斥作用较弱. 价电荷之间的排斥作用必然对整个键长有所贡献, 这也就解释了为什么一个强离子键合的晶体, 比如氯化钠型的晶体, 较之共价晶体具有较长的键长.

正如 Phillips 指出的那样^[4], 晶体的离子性是和它的结构或配位数相联系的, 而结构或配位数的变化不可能是连续的. 因此, 作为共价半径的半经验途径, 合理的假定只能认为离子实的大小以及价电荷的排斥作用对键长的影响仅仅对于相同的键型才能处于大致相同的水平上. 这就说明, 作为定标的比例因子 d_{00} , 不能对于所有的结构都是普适的. 这就是我们改进的实质. 至于一个给定晶体的特殊性质, 仍然沿用早期定义中的晶格参数. 所有这些都吸收到公式 (1) 中了.

这个定义并不是完美的, 相加性原则也不是衡量共价半径的唯一尺度. 一个明显的缺点就是完全忽略了电荷转移的影响. 从原子的 Hartree-Fock 计算中可以看到, 随着价电子的丢失或获得 (即变为正负离子), 价电荷的分布也有明显的改变. 这必然要反映到晶体的共价结合中来, 影响价电荷的重叠区域. 例如对于同周期元素的化合物, 我们相信阴离子和阳离子的共价半径是会略有差别的, 不会如表 1 所给出的那样完全相等. 不过,

考查这类因素的影响还依赖于它们在具体物理问题中的表现。因此我们将不采取任何人为的假设，而宁可把得到的一组数据作为某种近似，而给将来的改进留有余地。

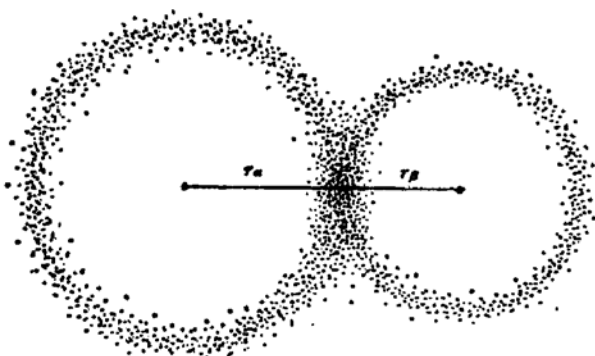


图1 价电荷分布的图形，由此看出共价半径的意义

我们猜想这个方法也能应用于其它较复杂的结构，甚至可以设想一个同时与近邻构成几种不同键型的原子。在这种情况下我们必须分别进行几何平均，并对每一条键求出不同的 d_{ij}, r_{ij} 。因而一个原子可以对不同的近邻具有不同的共价半径。条件就是存在一系列相同结构的化合物，而它们对应的键长也大致分

别相等。这个方法的明显的优点就是它极其简单，而且非常直观。

这种共价半径究竟有什么用处？正如前面指出的，Van Vechten 和 Phillips 定义的共价半径实质上是由核到键电荷集中的区域的距离。可以认为，对于大多数离子实由核电荷和满壳层电子组成的元素的化合物，它们的离子实势场基本上是球对称的，因而价电荷的分布大致应呈图1的形状。其中 r_a, r_b 正是我们定义的共价半径。可以指出，图1所表示的价电荷分布和通常由能带计算得到的图实质上是一致的。由于这个原因，我们就可以通过在共价半径处的势来表示价电荷的势能。显然这个势能具有比较基本的意义，并且出现在许多固体物理的问题中，因而这种方法就是给固体的半经验处理提供了一条途径。当然，计算价电荷在共价半径处的势能还涉及屏蔽和离子实的有效电荷等问题，但得到比较准确的共价半径毕竟是它的重要方面之一。

我们曾经由这种方法，应用改进了的共价半径的数值，处理过混合半导体的能隙结构，具体估计了混合半导体中无规势的大小趋势，结果和实验符合很好^[1]，这可以看作是对这个假定和这套数据的一个支持。

本文是在和 J. C. Phillips 和 N. H. March 教授讨论后写成的。N. H. March 教授并审阅了文稿，作者对二位教授表示感谢。

参 考 文 献

- [1] J. Van Vechten, *Phys. Rev.*, **182**, 891 (1969).
- [2] J. Van Vechten and J. C. Phillips, *Phys. Rev.*, **2B**, 2160 (1970).
- [3] *Crystal Data Determinative Table* (1973).
- [4] J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, New York (1973), p. 43.
- [5] 钟学富, *半导体学报*, **3**, 433(1982).

An Improvement on Van Vechten's Covalent Radii

Zhong Xuefu

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

It is found that van vechten's additive covalent radii defined by a geometrical average can be improved remarkably with an average error $\sim 1\%$. A short discussion is given for the relationship of bond length with crystal covalency and the fundamental principle for the usage of these radii is explained.