科 学 通 报
第 42 卷 第 20 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 10 月

【研究简报】

AB 型卤化物热膨胀系数的理论计算

张振禹 叶大年 刘蔚玲
(中国科学院地质研究所,北京 100029)

关键词 卤化物 热膨胀系数 理论计算

热膨胀是矿物和矿物材料的重要热学性质,有关矿物的热膨胀系数的理论计算,长期以来一直是矿物学家、材料学家、物理学家和化学家所关注的重要研究课题. Megaw[1]给出矿物的热膨胀系数与键强的关系;Ruffa[2]从统计热力学理论出发,给出矿物的热膨胀系数与离子之间距离和其他热力学参数之间的关系计算公式. 但是,由于影响矿物热膨胀性能的因素复杂,这些计算方法均未能取得令人满意的结果. 前者只能给出半定量的计算结果;后者虽然计算精度有较大提高,而对 AB 型卤化物的热膨胀系数的计算结果,只能较好地反映热膨胀系数随阴离子的变化规律,而不能很好地反映随阳离子的变化规律,且误差较大(其计算结果见表 1).

1 计算方法

我们从矿物的晶体结构、晶体化学理论和原子及其核外电子层性质,通过分析 AB 型卤化物的热膨胀系数随晶体结构类型、晶体化学特征和元素周期表的变化规律,给出 AB 型卤化物

2 Webb Ⅲ T, Bryson R A. Late and postglacial climate change in the Northern Midwest, USA: quantitative estimates derived from fossil pollen spectra by multivayiate statistic analysis. Quat Res, 1972, (2): 70~115
3 沈才明,唐领余. 长白山、小兴安岭地区全新世气候. 见:中国全新世大暖期气候与环境. 北京:海洋出版社,1992. 33~39
4 孙湘君,王琦瑜,宋长青. 中国北方中分科属花粉-气候响应面分析. 中国科学,D 辑,1996,(26):431~436
5 吕厚远,吴乃琴,刘东生,等. 最近 15 万年以来宝鸡黄土剖面植物硅酸体组合所反映的季节性气候变化. 中国科学,D 辑,1996. (26):131~136
6 宋长青,王琦瑜,孙湘君. 内蒙古大青山 DJ 钻孔全新世古植被变化指示. 植物学报,1996,(7): 568~575
7 王开发,徐 馨. 第四纪孢粉学. 贵阳:贵州人民出版社,1988. 208~209
8 崔海亭,吴万里,宋长青,等. 大青山地区全新世环境重建. 见:中国生存环境历史演变规律研究. 北京:海洋出版社,1993. 285~295
9 崔海亭,孔昭宸. 内蒙古东中部地区全新世高温期气候变化的初步分析. 见:中国全新世大暖期气候与环境. 北京:海洋出版社,1992. 72~80
10 Cui Zhijiu, Song Changqing. Holocene periglacial processes and environmental changes in Daqingshan Mountains, Inner Mongolia, China. Permafrost and Periglacial Processes, 1992, (3): 55~62
11 宋长青,孔昭宸. 内蒙古中部小湖全世化学元素特征及其环境研究. 见:纪念袁复礼教授诞辰 100 周年学术讨论文集. 北京:地震出版社,1993. 105~108
12 Song Changqing, Wang Fengyu. Paleovegetational reconstructionthrough high resolution pollen analysis of Diaojiao Lake in DaqingshanMts., Middle part of Inner Mongolia, North China. Scientia Geologica Sinica, 1995, Supplementary Issue (1): 215~222

(1997-03-31 收稿)

表 1　AB 型卤化物热膨胀系数的计算值与实测值($\beta\times10^{-6}/℃^{-1}$)

化合物	晶体化学特征						β_{exp}[3]	本文		Ruffa[2]	
	结构类型	CN	n^+	n^-	n_d	n_i		β_{calc}	误差(%)	β_{calc}	误差(%)
NaCl	NaCl 型	6	2	2			102	108	5.9	96	5.9
LiCl	NaCl 型	6	2	3			132	131	0.8	117	11.4
LiBr	NaCl 型	6	2	4			150	154	2.7		
LiI	NaCl 型	6	2	5			177	177	0.0		
NaF	NaCl 型	6	3	2			108	108	0.0	108	0.0
NaCl	NaCl 型	6	3	3			120	120	0.0	125	4.2
NaBr	NaCl 型	6	3	4			129	131	1.6	130	0.8
NaI	NaCl 型	6	3	5			145	143	1.4		
KF	NaCl 型	6	4	2			110	108	1.8	130	18.2
KCl	NaCl 型	6	4	3			115	116	0.9	131	13.9
KBr	NaCl 型	6	4	4			120	123	2.5	143	19.2
KI	NaCl 型	6	4	5			135	131	3.0		
RbCl	NaCl 型	6	5	3			108	144	5.6		
RbBr	NaCl 型	6	5	4			114	120	5.3		
RbI	NaCl 型	6	5	5			129	125	3.1		
CsF	NaCl 型	6	6	2			105	108	2.9		
CsCl	CsCl 型	8	6	3			136	140	2.9		
CsBr	CsCl 型	8	6	4			139	144	3.6		
CsI	CsCl 型	8	6	5			146	149	2.1		
TlCl	CsCl 型	8	6	3		6	168	167	0.6		
TlBr	CsCl 型	8	6	4		6	171	171	0.0		
CuCl	ZnS 型	4	4	3	3		66	53	19.7		
CuBr	ZnS 型	4	4	4	3		57	60	5.3		
CuI	ZnS 型	4	4	5	3		69	68	1.4		
AgCl	NaCl 型	6	5	3	4		99	96	4.0		
AgBr	NaCl 型	6	5	4	4		105	102	2.9		

热膨胀系数的计算公式如下：

$$\beta = 108\times\left(1\times\frac{CN-6}{CN}-\frac{n_d-2}{12}+\frac{n_i-2}{16}\right)+23\times\frac{n^- -2}{n^+ -1},$$

式中 β 为矿物的体热膨胀系数；CN 为矿物中阳离子的配位数；n^- 为矿物中阴离子原子核外电子层的主量子数；n^+ 为矿物中阳离子原子核外电子层的主量子数；n_d 为矿物中阳离子最外层为 d 电子层的主量子数，当最外层不是 d 电子层时，$(n_d-2)/12=0$；n_i 为矿物中阳离子最外层为惰性 s 电子对的主量子数，当最外层无 s 隋性电子对时，$(n_i-2)/16=0$.

根据上述公式计算了 26 个 AB 型卤化物的热膨胀系数，计算结果列于表 1.

2　结果与讨论

由表 1 中的数据可以看出，按照我们给出的公式计算结果，除 CuCl 的误差较大外，其余吻合程度很好，平均误差为 2.4%. 而 Ruffa 的计算结果误差较大. 影响矿物热膨胀系数的主要因素是矿物的晶体结构、组成元素的电子壳层构造及其晶体化学特性.

致谢　本工作为国家自然科学基金(批准号：4972091)资助项目.

参　考　文　献

1　Megaw H D. Crystal structure and thermal expansion. Mater Res Bull, 1971. 6(10): 1 007

2　Ruffa A R. Calculation of thermal expansion in insulating and ceramic material. Thermal Expansion, 1981. 7: 139～154

3　Winkler H G F 著. 邵克忠译. 晶体结构和晶体性质. 北京：科学出版社，1960. 276～277

(1997-02-25 收稿，1997-05-30 收修改稿)