

金属原子键强度的电子结构分析*

龙期威 王桂琴
(中国科学院)

提 要

本文综合分析了十四种金属的电子结构参数和熔点及升华热的实验数据,提出了一个关于金属原子键强度和电子结构的关系的定性看法,认为电子在波矢空间状态分布的稳定程度决定原子键强度的高低,费密表面附近的态密度越小,则电子状态分布越稳定,结合强度越高;并指出:晶体最容易沿电子状态分布改变最小的面和方向滑移。

一、引 言

关于金属的强度问题,一般都着重在从原子的尺度研究晶体缺陷及其产生和迁移过程,从电子结构及其状态变化的观点来分析的则很少。研究金属的电子结构及其状态变化,对了解原子键力的本质、晶体缺陷附近的电子状态(如位错中心的结构和性质)、金属耐热强度及合金强化原理有很重要的意义;但是,目前这方面的研究工作还很不成熟。

一些学者曾经从化学键的观点,研究邻近原子的电子结构和它们的交互作用^[1,2,4];另一些学者则考虑整块金属离子周期场的作用,把金属电子作为集体运动状态描述,把整块晶体看成好似一个大分子:研究它的电子结构参数(如电子能态密度,费米能等)和力学性质的关系。

芬克什坦(Финкельштейн)^[4],莫特和琼斯(Mott and Jones)^[5]认为两价金属锌、镉、汞的结合能比一价金属铜、银、金小得多的原因,是两价金属的价电子多一个,具有较大的费密能量;但是,从表1的费米能数据(E_F 值即费米能量值)可以看出,这个规律只适合于某些特殊情形,如从费米能值看,铜大于银,银大于镉,镉大于汞;但熔点则前者并不低于后者。

奥斯波夫(Осипов)^[3]认为合金的耐热性与电子能态分布有关。他认为从 γ -铁和 α -铁的电子能谱曲线上看,在一般合金元素所涉及的能阶范围内, γ -铁的能态密度比 α -铁低。由于 γ -铁中电子占据的最高能阶附近的能态密度小,受外力作用时电子改变分布的几率小,因而耐热性好。这种看法和目前奥氏体型耐热钢优于铁素体型耐热钢的事实相符。这个观点曾得到捷赫贾尔(Дехтяр)^[15]的支持。在表1所列举的数据里, m^* 表示电子有效质量,一般表示电子能态密度的大小。可以看出,虽然有些数据很好地符合这个关系,但另一些则还不能很好地符合:铜、银、金的电子有效质量差不多,特别是金和银的有效质量和费米表面能数值均几乎没有差别,费米表面附近的能态密度差别可能不大,但熔

* 1961年3月27日收到。

点和升华热则相差较远,而且铜的熔点还较金、银高;又如锌、镉的能态密度比似乎单纯从能态密度来分析问题也还不能很好的符合较多的事实。

本文提出一个初步定性的看法,认为电子在波矢空间状态分布的稳定程度决定原子键强度的高低,费密表面附近的态密度越小,则电子状态分布越稳定,结合强度越高。同时,又指出晶体最容易沿电子状态分布改变最小的面和方向滑移。这种看法,可以符合较多的事实。

二、实验数据的分析

我们综合分析了十四种纯金属的电子结构参数和熔点及升华热的实验数据(表1),其中 m^* 表示电子有效质量, n_{eff} 表示单位原子的自由电子有效数目, N_a 表示单位体积原子数目, E_F 表示费米能, $\sigma/M\theta^2$ 表示热振动振幅固定时的电导率,是和单位体积自由电子有效数目有关的数值(可作参考比较用)。

从表1中可以看出:比较金属的原子键强度时,综合考虑电子能态密度和自由电子有效数目的必要。有些金属能态密度差别不大时,它们的原子键力主要受自由电子有效数目的影响较大,有些金属自由电子有效数目差别不大时,受能态密度因素的影响较大,更有些金属两个因素差别均很大。

表1 金属的电子结构参数和原子间结合能数值表^[5-14]

元 素	熔点(°C)	升 华 热 (千卡/克原子)	m^*/m	n_{eff}	$N_a \times 10^{-24}$	E_F (电子伏)	$\sigma/M\theta^2 \times 10^3$
Cu	1084°	81.2, 76	1.012, 1.5	0.37	0.0842	7.1, 7.0	9.1
Ag	960°	68.0, 64.5	0.992	0.89	0.0586	5.51	12.4
Au	1063°	92.0, 83	0.994	0.73	0.0589	5.51	8.1
Zn	419.5°	27.4, 32.5	0.8—0.9	—	0.0662	11	6.1
Cd	320.9°	26.8, 28	0.75	2.4	0.0463	—	4.5
Hg	-38.9°	14.6, 18.5	1.8—2.2	2.1	0.0407	—	3.4
Be	1300°	75	0.46	—	0.1229	14.8, 13.5, 13.8	2.0
Mg	650°	36.3	1.33	—	0.0431	7.3, 9.0, 6.2	8.1
Fe	1535°	94	12	—	0.0847	4.4	1.14
Co	1480°	85	14	—	0.0890	5.8	1.7
Ni	1455°	85	18	—	0.0913	4.7	1.9
Li	180°	39.0	1.4	0.55	0.0463	4.2, 4.1, 3.7	12.9
Na	97.8°	25.9	0.98	0.87, 1.1	0.0254	3.5, 3.0, 2.5	24
K	63.6°	19.8	0.93	0.97, 0.75	0.0134	1.9	15.9

1. 铜、银、金之间的电子有效质量没有明显的差别,银和金的费米能值也几乎没有差别,因而费米表面附近的能态密度差别可能不大,但是铜和银以及银和金的自由电子有效数目相差较大(参看 n_{eff} 和 $\sigma/M\theta^2$ 值),可见它们的熔点和升华热的差别可能和自由电子有效数目关系较大¹⁾。

1) 铜和金的熔点差别很小,只能作参考性的判断。

2. 二价金属锌、镉、汞的电子有效质量并不都比一价金属大, 它们的熔点、升华热低于一价金属铜、银、金的主要因素, 可能是二价金属具有较大的自由电子有效数目和较高的费米能。

3. 镁的熔点、升华热低于铍的原因可能是它的电子有效质量和自由电子有效数目均较大(参看 $\sigma/M\Theta^2$ 值), 虽然铍的费米能还比镁高。

4. 过渡族金属铁、钴、镍的原子键强度值减小的序列和它们的电子有效质量及自由电子有效数目增大的序列是一致的。

5. 锌、镉、汞的关系不太明显, 但汞的熔点、升华热大大低于锌和镉, 这可能是由于它具有较大的电子有效质量。

6. 锂、钠、钾的数据关系不太明显。

上面引用不同作者记载的实验数据差别还很大, 这说明不仅理论工作需要大力发展, 而且实验工作也还有待进一步开展。

三、金属电子结构和原子键强度关系的一个看法

电子在金属离子点阵周期场中运动, 受周期场的作用, 在波矢为 k_x, k_y, k_z 坐标系的 k 空间中形成的布里渊区边界面, 对简单立方结构来说, 由矢量式¹⁾

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{n} = \frac{\pi n^2}{a} \quad (1)$$

所决定。其中 $\mathbf{k}$ 为 k 空间中一矢量, $\mathbf{n}$ 为边界面的垂线矢量, n 为正整数, a 为点阵常数。 k 空间中任何一点代表电子的一个运动状态, 电子在 k 空间中的状态分布由金属原子的电子结构和点阵状态所决定。

设 $N(k)$ 为矢量 k 以下的电子状态总数, 则

$$d[N(k)] = f(k) dk, \quad (2)$$

$f(k)$ 表示在 k 和 $k + dk$ 之间的电子状态密度。可以设想, 当晶体受到外力作用时, 不论形变采取什么具体机构, 在形变过程中, 点阵原来状态一定在改变(如点阵的弹性形变), 也就势必改变布里渊区的形状。对于大多数金属, 特别是多价金属而言, 布里渊区的形状改变也势必会影响到区内电子状态分布的变化, 最容易改变状态的首先应该是那些在费米表面附近状态的电子, 而那些电子状态改变的几率又和费米面附近的状态密度有很大关系。如果状态密度大, 则改变状态分布的几率大, 也就是容易产生形变; 反之, 则不易形变, 原子键强度高。

由(2)式,

$$f(k) = \frac{dN}{dE} \frac{dE}{dk} = Z(E) \cdot \frac{dE}{dk}, \quad (3)$$

其中 $Z(E)$ 为电子能态密度, 又因单位体积自由电子有效数目 N_{eff} 由下式决定^[5],

$$N_{eff} = \frac{2}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{dE}{dk} \right)_{k=k_{max}},$$

1) 更一般的可写为 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}_i = \pi h_i^2$, 具体代入倒易点阵矢量 $\mathbf{b}_i$ (用倒易基矢 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$) 后, 仍出现 $\frac{\pi}{a}$ 因子。

因此,

$$f(k)_{k=k_{\max}} \propto Z(E)_{E=E_{\max}} \cdot N_{\text{eff}}. \quad (4)$$

利用 $f(k)_{k=k_{\max}}$ 作判据, 分析表 1 的数据可以定性地近似估计如表 2, 表 1 所列的非同族金属也有些符合我们的解释, 如表 3, 锂、钠、钾的数据关系不太明显的原因可能是由于布里渊区边界对碱金属的费米表面结构影响很小^[17].

表 2

$f(k)_{k=k_{\max}}$	熔 点, 升 华 热 ¹⁾
Ag > Au > Cu	Cu > Au > Ag
Hg > Cd > Zn	Zn > Cd > Hg
Mg > Be	Be > Mg
Ni > Co > Fe	Fe > Co > Ni

1) 表中所列的少数升华热数据顺序有些不符合。

表 3

$f(k)_{k=k_{\max}}$	熔 点, 升 华 热
Zn > Cu	Cu > Zn
Cd > Ag	Ag > Cd
Hg > Au	Au > Hg

上述看法在前述作者们^[1,5,3,15]的基础上推进了一步. 首先, 我们从布里渊区内费米表面的电子状态密度的概念出发来代替单独从能态密度、费米能或导电电子数出发考虑问题, 可以把形变过程中引起的原子尺度的晶体点阵畸变和改变布里渊区内的电子状态分布的过程具体地联系起来, 使得原子键强度和电子状态分布的关系更清楚更直接一些; 其次, 由于我们用费米表面的状态密度作判据, 便引出了自由电子有效数目的参数, 这样能符合更多的实验事实(表 2 和表 3).

根据以上分析, 我们可以认为: 对表 1 所列举的金属来说, 电子在波矢空间状态分布的稳定程度决定着原子键强度的高低, 费密表面附近的电子状态密度越小, 则电子状态分布越稳定, 原子键强度越高.

四、高压, 切应变和滑移对布里渊区形状的影响

1. 金属在高压下原子键强度升高的问题

金属受到静水压时, 原子间距离缩短, 点阵常数变小, 从(1)式可知相应的布里渊区的体积会变大. 当晶体结构类型未变时, 布里渊区内的状态总数不变. 设 $f(k)$ 为常压下的状态密度, $f'(k')$ 为高压下的状态密度, 相应波矢为 k 及 k' , 则

$$N = \int_0^{k_1} f(k) dk = \int_0^{k'_1} f'(k') dk', \quad (5)$$

k_1 及 k'_1 为相应的布里渊区边界. 从(5)式

$$\overline{f(k)} \cdot k_1 = \overline{f'(k')} \cdot k'_1.$$

如果点阵常数缩小了 n 倍, 即 $a = na'$, 则

$$k_1 = \frac{1}{n} k'_1 \quad (n > 1),$$

$$\overline{f(k)} = n \overline{f'(k')},$$

即 $\overline{f(k)} > \overline{f'(k')}$. (6)

在 k 空间中的平均状态分布密度降低了, 当点阵类型不发生改变, 还应当符合下述条件,

即当 $k' = nk$ 时,

$$f'(nk) d(nk) = f(k) dk, \quad (7)$$

即

$$f'(k')_{k'=nk} = \frac{1}{n} f(k).$$

当 $k' = k'_{\max} = nk_{\max}$ 时,

$$f'(k')_{k'=k'_{\max}} = \frac{1}{n} f(k)_{k=k_{\max}},$$

即

$$f'(k')_{k'=k'_{\max}} < f(k)_{k=k_{\max}}. \quad (8)$$

(8) 式说明在高压下, 费米表面的状态密度降低了, 按照我们的看法, 原子键强度应当升高, 事实上许多物质的实验数据说明, 它们在高压下熔点均升高了^[16]. 我们可以认为费米表面附近状态密度降低是高压下物质原子键强度升高的原因之一.

2. 切变和滑移对布里渊区形状的影响

为简单起见, 我们具体分析简单立方结构晶体的切变和滑移过程. 由于我们注意的是原子键强度的相对关系, 因而仍可以通过切变了解滑移难易的相对关系.

假如切应变 $\gamma = \tan \alpha$, 弹性形变 γ 后, 基矢和倒易基矢为 (图 1):

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = a \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_3 = a \begin{pmatrix} \gamma \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \\ \mathbf{b}_1 &= \frac{1}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -\gamma \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{1}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{1}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (9)$$

按布里渊区边界条件 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{h}_b = \pi h_b^2$ 第一区边界由下列几个面构成:

$$\left. \begin{aligned} k_x - \gamma k_z &= \pm \frac{\pi}{a} (1 + \gamma^2), \\ k_x + (1 - \gamma) k_z &= \pm \frac{\pi}{a} (2 - 2\gamma + \gamma^2), \\ k_y &= \pm \frac{\pi}{a}, \\ k_z &= \pm \frac{\pi}{a}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

图 2 表示 k_x, k_z 轴面上布里渊区形状的变化. 当晶体受到切应力作用时, 点阵畸变, 最初是弹性切

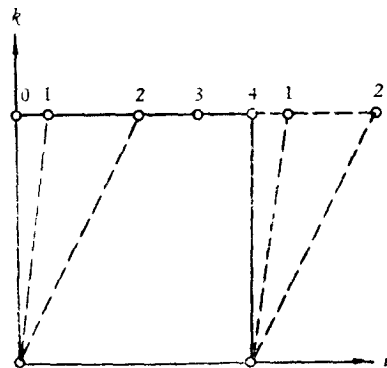


图 1

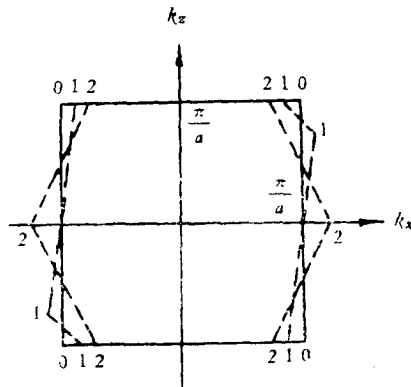


图 2

应变,原子从 0 位置移到 1 处(图 1), $\gamma = \frac{1}{8}$, 相繼到 2 ($\gamma = \frac{1}{2}$); 相应的布里渊区形状为图 2 中 111111 所围的六边形及 222222 所围的六边形, 及至原子位移超过某一临界切应变(譬如說 βa) 后, 原子便可以滑移到 3 和 4 位置. 当布里渊区从正方形变成六边形(实际上 k_y 軸上沒有变化, 因此只看 k_x, k_z 軸面即可), 区内本来近似球形的费米表面变成近似椭球形的费米表面, 电子此时必然改变分布以适应新的平衡条件, 从旧状态分布过渡到新状态分布必然通过电子的状态跃迁, 而且首先必然是费米表面附近状态电子跃迁. 可見, 在外力作用下, 点陣畸变, 布里渊区形状也相应改变, 因而电子状态分布也会产生畸变.

3. 金属范性形变的易滑移面和易滑移方向

我們知道, 波矢是一矢量, 状态密度是波矢的函数, 有方向性, 上面所分析的熔点和升华热是整块金属的統計平均性質, 如果分析状态密度的各向异性, 則可以得到更有兴趣的结果.

假定点陣基矢在某一方向(如 z 軸)和其它二方向不相等, 則未經形变的点陣所决定的布里渊区为 $k_x = \pm \frac{\pi}{a}$, $k_y = \pm \frac{\pi}{a}$ 及 $k_z = \pm \frac{\pi}{d}$ 的六个面所組成, 如果 a 越小, 边界面距离較大, 状态密度較低, 說明在 x 或 y 方向的原子鍵强度較高, 原子分开的可能性小, 滑移最容易沿这个或那个方向进行; 相反的, d 越大, 則表示在 k_z 方向边界面距离較小, 在此方向的状态密度較大, 原子鍵强度較弱, 原子分开的可能性大, 同样也說明滑移最容易沿垂直于 z 軸的面(即 xy 面)滑移.

下面我們具体分析一下切变和滑移时布里渊区的变化:

基矢假定为:

$$\mathbf{a}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = a \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_3 = d \begin{pmatrix} \gamma \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (11)$$

其中 $d \neq a$, 則倒易基矢为:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{1}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -\gamma \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{1}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{1}{d} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (12)$$

此时, $\gamma = \frac{x}{d}$, 布里渊区第一区边界由下列面組成:

$$\left. \begin{aligned} k_x - \gamma k_z &= \pm \frac{\pi}{a} (1 + \gamma^2), \\ \frac{1}{a} k_x + \frac{1}{d} k_z - \frac{\gamma}{a} k_z &= \pm \left[\frac{\pi}{a^2} + \frac{\pi}{d^2} \left(1 - \frac{\gamma d}{a} \right)^2 \right], \\ k_y &= \pm \frac{\pi}{a}, \\ k_z &= \pm \frac{\pi}{d}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

假如原子位移到某一临界量 βa (即 $\gamma = \frac{\beta a}{d}$) 之后便可以引起滑移, 我們可以从第

(13)式中前面两式表示的两个面在 xz 面上的交点来考虑布里渊区形状畸变的程度。两个面的交点：

$$\begin{aligned} k'_x &= \pm \frac{\pi}{a} \left[1 + \beta(1 - \beta) \frac{a^2}{d^2} \right] \\ k'_z &= \pm \frac{\pi}{d} (1 - 2\beta) \end{aligned}$$

形变前后 k'_x/k_x 及 k'_z/k_z 之值为

$$\left. \begin{aligned} k'_x/k_x &= 1 + \beta(1 - \beta) \frac{a^2}{d^2} \\ k'_z/k_z &= 1 - 2\beta \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

(14)式表示 k'_z/k_z 和 a/d 之比无关,但 k'_x/k_x 值则和 a/d 有关并且可以看出:

(1) a 越小,则 k'_x/k_x 越接近 1,布里渊区畸变越小,也就是电子状态分布改变越小;
 a 越小,表示原子密排方向,似乎原子最容易沿电子状态分布改变最小的方向(最密排方向)滑移。

(2) d 越大,则 k'_x/k_x 越接近 1,同样也是布里渊区畸变越小,也就是电子状态分布改变越小;
 d 越大,表示面间距为 d 的原子面为密排面,似乎原子最容易沿电子状态分布改变最小的面(最密排面)滑移。

五、結 語

从以上一些实验结果的分析,我們可以总结几点认识:(1) 电子在 k 空间状态分布的稳定程度决定原子键强度的高低。金属的原子键强度也和其物理性能一样,与费米表面结构有重要的关系,费密面附近的状态密度越小,则电子状态分布越稳定,结合强度越高。(2) 原子最容易沿电子状态分布改变最小的面和方向滑移。运用上述观点,我們得到一个包括能态密度和自由电子有效数目因子的综合判据,利用这个判据初步定性地解释较多金属原子键强度的实验事实。我们还进一步尝试用电子结构的观点对金属在高压下原子键强度升高,点阵畸变对布里渊区形状的影响以及金属范性形变的易滑移面和易滑移方向等作了具体的分析和讨论。

最后,我们对李薰、张沛霖等先生对本文提出的修改意见与讨论,以及陈仁烈先生在金属电子理论方面给予的指导,表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Kiessling, R. *Metallurgical Reviews*, **2** (1957), No. 5, 77.
- [2] Zener, C., *Phys. Rev.*, **81** (ii) (1951), 440.
- [3] Осипов, К., *ДАН СССР*, **60** (1948) 1535.
- [4] Финкельштейн, В. Н., *ДАН СССР*, **93** (1954), № 5, 781.
- [5] 莫特,琼斯,金属与合金性质的理论(科学出版社出版).
- [6] Wilson, A. H. *The Theory of Metals*, (1951).
- [7] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, (1956).
- [8] Seitz, F. *The Modern Theory of Solids*, (1940).
- [9] Etherington, *Nuclear Engineering Handbook*, (1958).
- [10] Smithells, C. J. *Metal Reference Book*.

- [11] O' Bryan, H. H. et al. *Phys. Rev.* **45** (1934), 370.
- [12] Gyorgy, E. M. and Harwey, G. G., *Phys. Rev.* **93** (1954), 365.
- [13] Skinner, H. W. B. Rept. Prog. in Phys., Vol. 5 (1939), 257.
- [14] Hume-Rothery, W. and Raynor, G. V., *The Structure of Metals and Alloys*, (1956).
- [15] Дехтяр, И. Р. Я., Вопросы Физики Металлов и Металловедение *АН СССР*, № 2, (1950).
- [16] Bridgman, P. W., *The Physics of High Pressure*, (1952), p. 197.
- [17] Mott, N. F., *Progress in Metal Physics*, Vol. 3 (1952), 93.

АНАЛИЗ ПРОЧНОСТИ МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ МЕТАЛЛОВ ПО ЭЛЕКТРОННЫМ СТРУКТУРАМ

Лун Ци-вэй, Ван Гуй-уинь

Резюме

В работе дали анализу экспериментальных данных температур плавления энергий сублимации и электронных структур 14 металлов. Была выдвинута качественная теория об отношениях между прочностью межатомной связи и электронной структурой металлов. Считалось, что прочность межатомной связи определяется степенью стабильности распределения электронных состояний в зоне Бриллюэна чем меньше плотности состояний вблизи поверхности Ферми, тем более стабильно распределение электронных состояний и тем выше прочность связи. Было показано также, что кристалл легче всего совершает сдвиг по плоскостям и направлениям наименьшего изменения распределения электронных состояний.