

计算金属原子半径和功函数的新方法

杨德清

(云南大学物理系, 昆明 650091)

(1993年2月4日收到)

提出了一种新的金属准原子模型, 以及原子有效价电子数和等价轨道半径等概念. 并用该模型和上述概念来研究和处理金属问题. 得到: 只要已知金属原子核外电子排布规律, 给出金属原子的主量子数和价电子总数, 就可对所研究的金属原子有效核电荷数、原子半径、金属自由电子密度、费密能和功函数等参量进行有效的定量计算. 按照该理论给出的方法和公式, 经对 68 种金属原子的半径和功函数, 以及 17 种金属自由电子密度分别进行了计算, 并将所得的计算值与相应的实验值进行比较, 结果前两者与实验是符合的, 后者也比自由电子模型更接近于实际. 事实表明, 本文提出的模型和方法是符合金属实际的, 在应用上可能是有意义的.

PACC: 7330; 3115

1 引言

金属原子半径 (r_m) 和功函数 (ϕ) 是表征材料特性而又联系紧密的两个重要参数. 特别是 ϕ , 它在电子离子发射、接触效应、表面物理以及微电子学等领域中有着特殊的作用, 在理论和实验上一一直备受人们的关注. 在实验上有著名的 Richardson, Fowler^[1], Dubridge^[2] 和 Kelvin^[3], 本文作者也做过一定的工作^[4,5]; 在理论上最早是 Schottky 和 Langmuir 进行的, 后来又有 Wigner 和 Bardeen 等. 其中有成效的是 Smith^[6], Lang 和 Kohn^[7]. 他们提出所谓冻胶 (jellium) 模型, 建立了计算功函数的不均匀相互作用电子系统理论^[8]. 但因金属情况复杂, 他们的理论局限性大, 不仅计算复杂, 且计算结果与实验相比也只是大体相符^[9].

尽管从 ϕ 的定义可知, 它是费密能级 E_F 与真空能级 E_0 之差, 即

$$\phi = E_0 - E_F, \quad (1)$$

E_F 为温度 T 的函数, 其关系为^[10]

$$E_F = E_F^0 [1 - (\pi k_B T / E_F^0)^2 / 12], \quad (2)$$

其中 E_F^0 为 $T = 0$ 时的费密能, 其值由下式决定:

$$E_F^0 = \hbar^2 (3N_e / 4\pi G)^{2/3} / 2m, \quad (3)$$

m 为电子质量, \hbar 和 k 分别为 Planck 和 Boltzman 常数, G 为容占额, N_e 为金属自由电子密度. 虽然(1)式简单, 但按以往的模型和理论因难以确定 N_e 的数值, 故无法直接用它对 ϕ 作精确的计算.

至于 r_m 的值虽可以通过 X 射线衍射法进行测定,但至今仍没有比较符合实际的理论计算关系。由此可见,如果能对 r_m 和 ϕ 直接进行有效计算,这对材料科学的应用和发展无疑是有实用价值的。我们在前人的基础上,根据原子形成金属的特点提出所谓准原子模型,以及有效价电子数和等价轨道半径等概念。将金属 r_m 和 ϕ 的计算转变为求准原子的基态电离能问题。从而得到了既能有效地计算各种金属的 r_m, E_F 和边界位垒,又能计算各种金属 ϕ 的方法和公式。经与实验相比,结果是令人满意的。

2 模型与方法

2.1 金属准原子模型

所谓金属准原子模型其基本点为:

1. 根据晶体点阵学说,假定由原子序数为 Z 的 N 个原子组成的金属中,所有 $(N-1)$ 个原子核和 NZ 个电子在空间形成的正、负空间电荷,其分布对所研究的第 i 原子而言是近似球对称的。这种分布产生了一个叠加在第 i 原子核库仑场上的平均势场。它对第 i 原子最外层一个价电子的综合影响,可视为是从该核中心发出的排斥作用,相当于抵消了部分核的正电荷。也即是该价电子的势能项 $V(r)$ 可表示为

$$V(r) = -(Z - \alpha_{Mi})e^2/r_{mi} = -Z_i^*e^2/r_{mi}, \quad (4)$$

其中 e 为电荷; r_{mi} 为金属原子半径; α_{Mi} 为金属中所有粒子对一个价电子的综合作用量,为核的正电荷被扣除的部分,称其为金属电子屏蔽系数; Z_i^* 为有效核电荷数。

2. 按照金属原子的电中性条件,认为第 i 个金属原子的有效价电子数 N_i^* 与有效核电荷数 Z_i^* 在数值上是相同的,即

$$N_i^* = Z_i^*. \quad (5)$$

3. 从 Sommerfeld 金属电子论可知,金属自由电子的能量分布和填充概率是遵从 Fermi 量子统计和 Pauli 原理,并出现费密能 E_F 。而 E_F 为动能^[1]。假定将该能量等价成金属原子的势能,这相当于使原子势能升高,轨道半径增大。如果对应于轨道能 E_i 的金属原子半径为 r_{mi} , 考虑到 E_F 的等价作用而使原子半径的增加量为 $\Delta r_{mi} = r_{mi}E_F/|E_i|$, 那么相应于轨道能 $(-|E_i| + E_F)$ 的金属原子的等价半径则为

$$r_{mi}^* = r_{mi} + \Delta r_{mi} = r_{mi}(1 + E_F/|E_i|). \quad (6)$$

称这种由有效核电荷和有效价电子所组成,其轨道半径为 r_{mi}^* 的“原子”为金属准原子。

由于引入了 Z_i^*, N_i^* 和 r_{mi}^* 参量,就把金属的多体问题简化为一个准原子的单体问题,使问题变得简单,并可以用单电子波函数来描述。即将 r_{mi}^* 代入(4)式,再代入单电子 Schrödinger 方程

$$\nabla^2\phi_i + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E_i' + Z_i^*e^2/r_{mi}^*)\phi_i = 0. \quad (7)$$

经求解就可得出与金属准原子各波函数 ϕ_i 对应的轨道能级 E_i' 。其值为

$$E_i' = -2\pi^2me^4a_0Z_i^*/h^2r_{mi}^* = -13.598a_0Z_i^*/r_{mi}^*, \quad (8)$$

其中 $a_0 = 0.529A_0$, 为 Bohr 半径; $2\pi^2me^4/h^2 = 13.598 \text{ eV}$, 为氢原子基态轨道电离能。

若令 $E_i' = E_i^*$ 为金属准原子的基态轨道能级,显然该能级所对应的能量就是金属材

料功函数,

$$|E_i^*| = \phi_i = 7.1933Z_i^*/r_{mi}(1 + E_F/|E_i|), \quad (9)$$

由此可见: 1) 这样就把 ϕ_i 的计算问题转变为求金属准原子基态电离能的问题, 使得关系直观简单, 计算成为可能。因为 E_i 实际上是金属元素的第一电离能, 其值可用著名的 Slater 及其改进法^[12]进行计算, 也可查表。2) ϕ_i 与 Z_i^* , r_{mi} 和 E_F 的关系密切, 只要能确定出这些量的相应值, ϕ_i 的计算就迎刃而解。

2.2 r_{mi} 和 Z_i^* 的计算

从原子物理学可知, 原子轨道半径 r 与主量子数 n 和核电荷数 Z 之间有以下关系^[13]:

$$r = a_0 n^2 / Z. \quad (10)$$

这个关系对金属原子而言自然也是适用的。即金属原子半径 r_{mi} 与该原子的有效主量子数 n_i^* 和有效核电荷数 Z_i^* 之间也应有

$$r_{mi} = a_0 (n_i^*)^2 / Z_i^*. \quad (11)$$

显然对于 n_i^* 相同的同周期金属元素, 当 $Z_i^* = 1$ 时其原子半径最大。其值为

$$r_{mi} = r_{m1} = a_0 (n_i^*)^2, \quad (12)$$

而当 $Z_i^* \neq 1$ 时, r_{mi} 将随 Z_i^* 的增加而减小。假定 r_{m1} 与 r_{mi} 之差 Δr_{mi} 与有效核电荷数的增量 $\Delta Z_i^* = (Z_i^* - Z_1^*) = (Z_i^* - 1)$ 成正比, 即 $\Delta r_{mi} = \Delta Z_i^* r_{m1} / Z_1^* = r_{m1} \Delta Z_i^*$, 则 r_{mi} 与 Z_i^* 之间的关系可表示为

$$r_{mi} = r_{m1} - \Delta r_{mi} = r_{m1}(2 - Z_i^*) \quad (13)$$

或

$$Z_i^* = 2 - (r_{mi}/r_{m1}). \quad (14)$$

不难看出, 该结果与多电子原子屏蔽近似法^[14]理论所给出的计算关系是一致的, 且有极限 $1 \leq Z_i^* < 2$ 。

从(13)式可见, r_{mi} , r_{m1} 和 Z_i^* 三量之间只要能计算其中任何两个量, 就能求出第三个量。为此先来找出 r_{m1} 和 Z_i^* 的计算公式。

因为对应 $Z_i^* = 1$ 的元素是碱金属。从分析它们的 r_{m1} 实验值与 n 的关系中, 可得到

$$r_{m1} = a_0 [1.50 + 0.356(n - 1.70)^{1/2}]^2. \quad (15)$$

又根据(14)式, 从所有金属的 r_{mi} 和 r_{m1} 实验值的比较中, 发现 Z_i^* 的值主要取决于金属元素的电子组态和价电子总数 l 。其计算关系可分别表示为

1) 对于电子组态为 s^x , $x = 1$ 和 2 的 s 区金属元素, 其 Z_i^* 值为

$$Z_i^* = 1 + [0.131 + 3.1 \times 10^{-2}(4 - n)^2 \delta(4 - n) + 6.0 \times 10^{-3}(n - 4) \delta(n - 4)] \times [l - 1], \quad (16)$$

其中 $\delta(n - n_0)$ 是为使用计算机方便而引入的阶跃函数, 取值规定为: 当 $(n - n_0)$ 或 $(n_0 - n) \leq 0$ 时, δ 为 0; 反之为 1。以下皆同。

2) 对于电子组态为 s^2d^x 或 s^1d^{x+1} 或 s^0d^{x+2} , $x = 1$ 至 8 的 d 区和 ds 区金属元素, 其 Z_i^* 值为

$$Z_i^* = [1.4565 - 1.11 \times 10^{-2}(7 - l)^2 \delta(7 - l) - 3.30 \times 10^{-3}(l - 8)^2 \delta(l - 8)]$$

$$+ [3.90 \times 10^{-2}(n-5)\delta(n-5)], \quad (17)$$

上式等号右端第二个中括号反映了“镧系收缩”效应。

3) 对于电子组态为 s^2p^x , $x = 1$ 至 6 的 P 区金属元素, 其 Z_i^* 值为

$$Z_i^* = 1.34 - 9.28 \times 10^{-3}(6-n)^2 + 2.5 \times 10^{-2}(l-3). \quad (18)$$

4) 对于电子组态为 $s^2d^0f^{x+1}$ 或 $s^2d^1f^x$ 或 $s^2d^2f^{x-1}$, $x = 0$ 至 14 的 f 区金属元素, 其 Z_i^* 值为

$$Z_i = 1.293 + 3.57 \times 10^{-3}(l-3). \quad (19)$$

从上述经验公式可见, 只要已知金属原子的价电子组态, 就可求出原子的有效核电荷数及其半径。从而把 Z_i^* 和 r_{mi} 的计算与 n 和 l 有机的联系起来。

2.3 E_F 的计算

在金属中一方面因温度对费密能的影响较小, 可近似认为 $E_F \approx E_F^0$; 另一方面又因金属自由电子处于周期势场中, 其有效质量 m_i^* 与真正自由电子质量 m 之间是不同的。根据 m_i^* 取决于以相邻原子为中心的波函数(轨道)交叠程度的观点^[15]。假定这种交叠随 Z_i^* 的增加而减小, 相应的 m_i^* 增量和 Z_i^* 的增量成正比。则 m_i^* 和 Z_i^* 的关系为

$$m_i^* = Z_i^* m. \quad (20)$$

另外, 金属自由电子密度 N_e 还可以用原子量 A_w 和材料密度 ρ 表示为

$$N_e = (N_i^* \rho N_A / A_w), \quad (21)$$

其中 N_A 为 Avogadro 常数; N_i^* 为有效价电子数。它表示一个金属原子实际所能提供的自由电子数目。因此, 将(5), (21)和(20)式代入(3)式得

$$E_F^0 = h^2(3N_e Z_i^* \rho / 4\pi G A_w)^{2/3} / 2m Z_i^*, \quad (22)$$

其中 G 值由原子最外层电子的排布情况决定。对 s 电子 G 取 2; 对 p 电子 G 取 6。其它以此类推。

由(22)式可见, 对一定金属而言因 A_w 和 ρ 是一定的, 一旦确定了该金属准原子的 Z_i^* 值, 相应的 E_F^0 值也就可以定量地计算。

3 结果与比较

从上述的分析和金属准原子模型所给出的关系可见, 计算金属的 Z_i^* , r_{mi} , ϕ_i 和 E_F 等参量是很简单的, 只要已知金属原子的价电子组态, 给出 n, l, A_w, ρ 和 E_1 即可。例如 Cu 的核外电子组态为 $[Ar]3d^9s^1$ 。其 n 为 4, l 为 11, A_w 和 ρ , E_1 分别为 63.546, $8.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 7.726 eV。将上述各量代入有关公式即可求得: $Z_i^* = 1.4234$; $r_{mi} = 0.1274 \text{ nm}$; $E_F^0 = 6.221 \text{ eV}$; $\phi_i = 4.51 \text{ eV}$ 。相应的实验值则为 $Z_i^* = 1.432$; $r_{mi} = 0.1278 \text{ nm}$; $E_F^0 = 6.221 \text{ eV}$; $\phi_i = 4.49 \text{ eV}$ 。其他金属的 Z_i^* , r_{mi} , E_F^0 和 ϕ_i 等值, 同样可经类似计算而得到。

3.1 Z_i^* 的计算与比较

Z_i^* 的计算并不困难, 只须根据金属原子的价电子组态所给出的 n 值和价电子总数

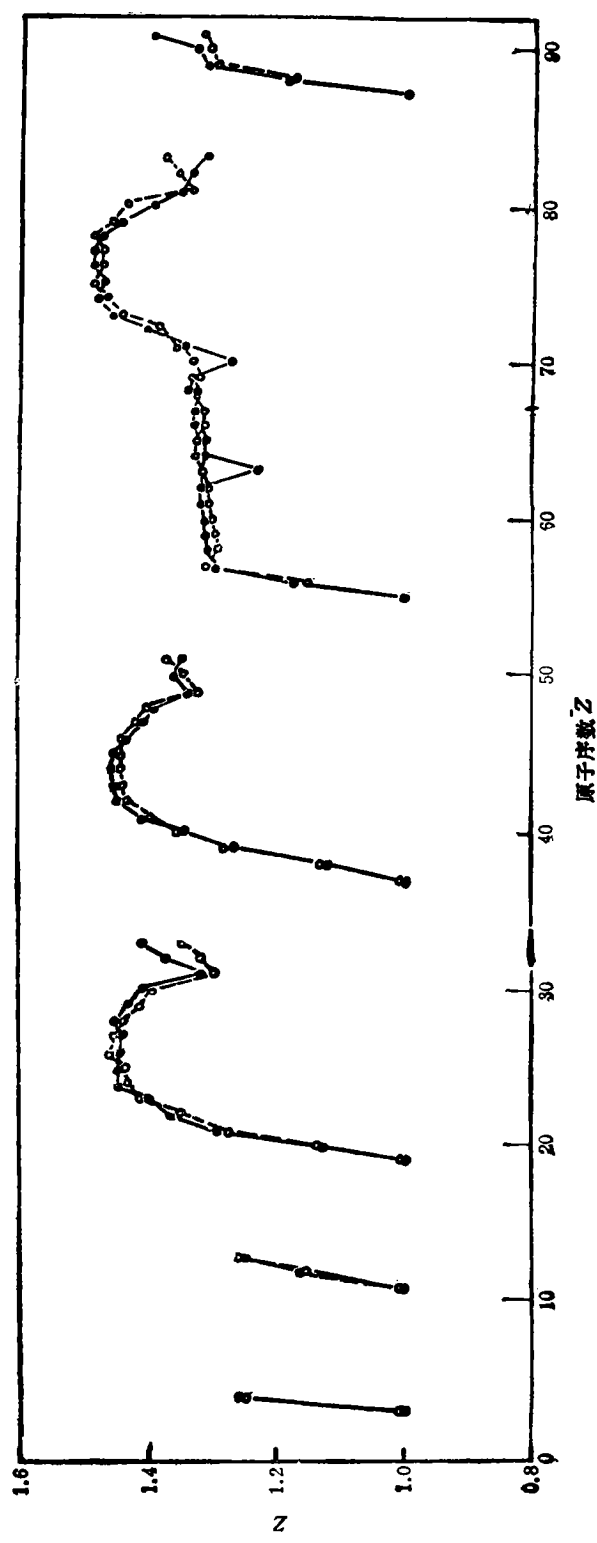


图1 金属原子有效核电荷 Z^* 的比较
 -·-·- 为实验值；——为本文计算值

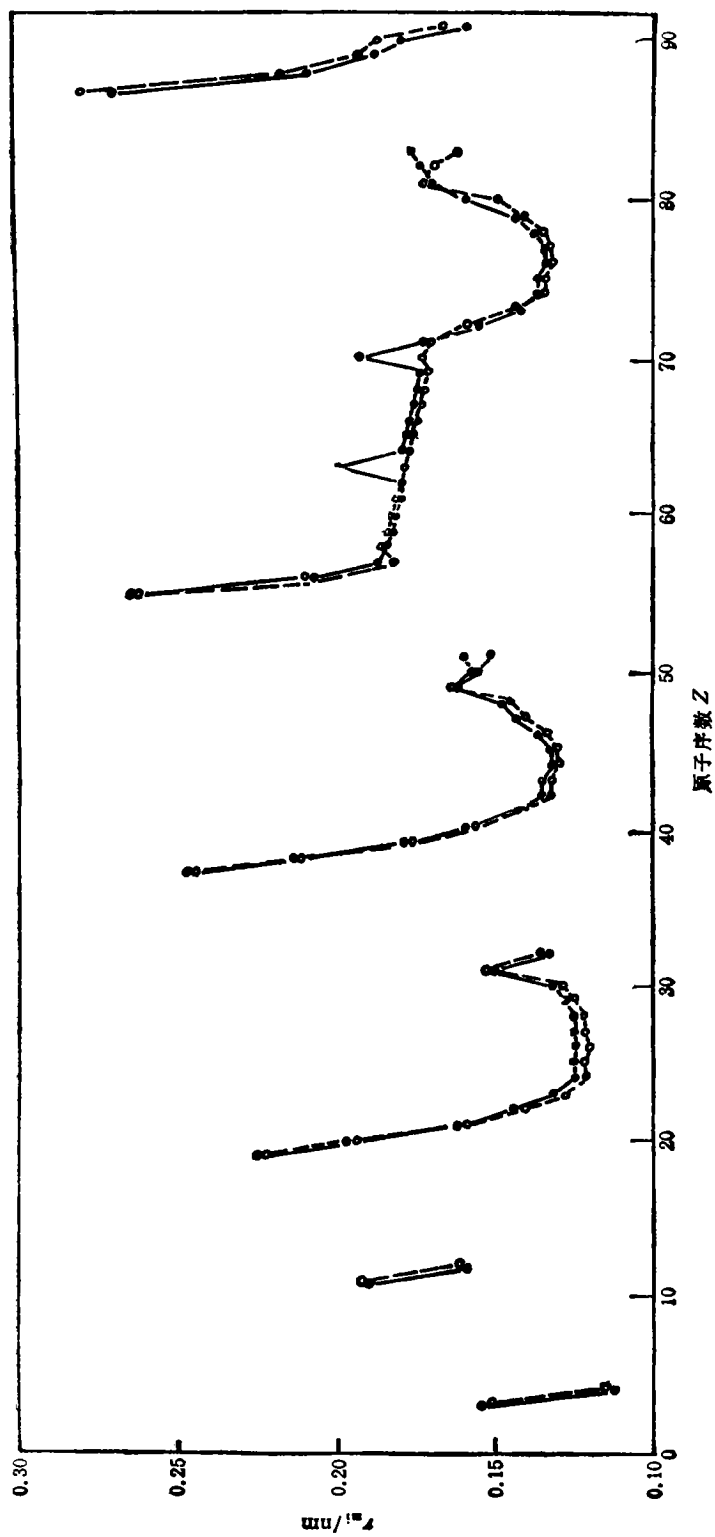


图2 金属原子半径的比较
图注同图1

4, 将它们代入相应公式即可。重要的是必须对其正确性进行检验。为此, 我们从已被多电子原子屏蔽近似法理论分析是正确的(14)式出发, 由于 r_{mi} 和 r_{m1} 可用实验测定, 一旦将 r_{mi} 和 r_{m1} 的实验值代入, 其所求出的 Z^* 即可作为实验值。再与由(15)至(19)式所计算出的 Z^* 进行比较, 结果如图 1 所示。从图 1 可见两者是一致的。表明由经验公式所计算的 Z^* 值是反映金属原子有效核电荷的变化实际的。

3.2 r_{mi} 的计算与比较

根据 68 种金属原子的电子组态, 将其相应的 n 值代入(15)式先求出 r_{m1} 值; 再和上面所计算得的 Z^* 值一起代入(13)式, 即可决定出 r_{mi} 。用 r_{mi} 的计算与实验值进行比较, 结果如图 2 所示。从图 2 可见它们是符合的。说明金属原子半径确实是由主量子数和价电子总数确定, (13)式是正确的。

3.3 E_F^0 的计算与比较

将已求出的 Z^* 值以及相应金属的 A_w 和 ρ 值代入(22)式, 就可计算出 E_F^0 。但在比较时, 因金属费密能很难用实验方法测量, 故两者无法直接对比。只能根据(3)式, 因为决定 E_F^0 的主要因素是金属自由电子密度 N_e , 只要能比较 N_e , 自然也就验证了 E_F^0 的可靠性。为此由 Hall 效应可知 N_e 与 Hall 系数 R_H 之间的关系为

$$N_e = 1/eR_H. \quad (23)$$

利用由实验测得的 R_H 所决定出的 N_e 为实验值; 由(21)式给出的为计算值, 再将两者加以比较, 结果如图 3 所示。从 17 种金属自由电子密度的比较中可见, 虽然两者有差别, 但用金属准原子模型所得的计算结果, 显然比 Sommerfeld 的自由电子模型更接近于实际。

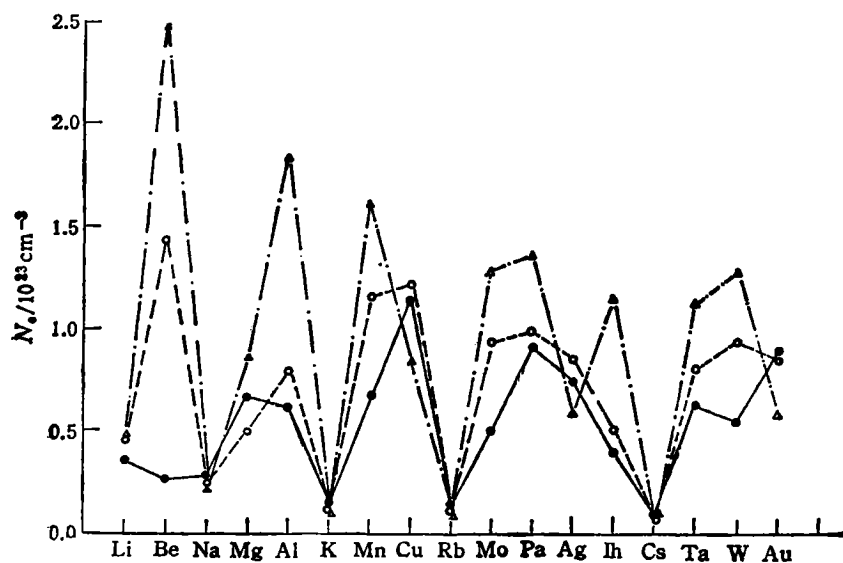
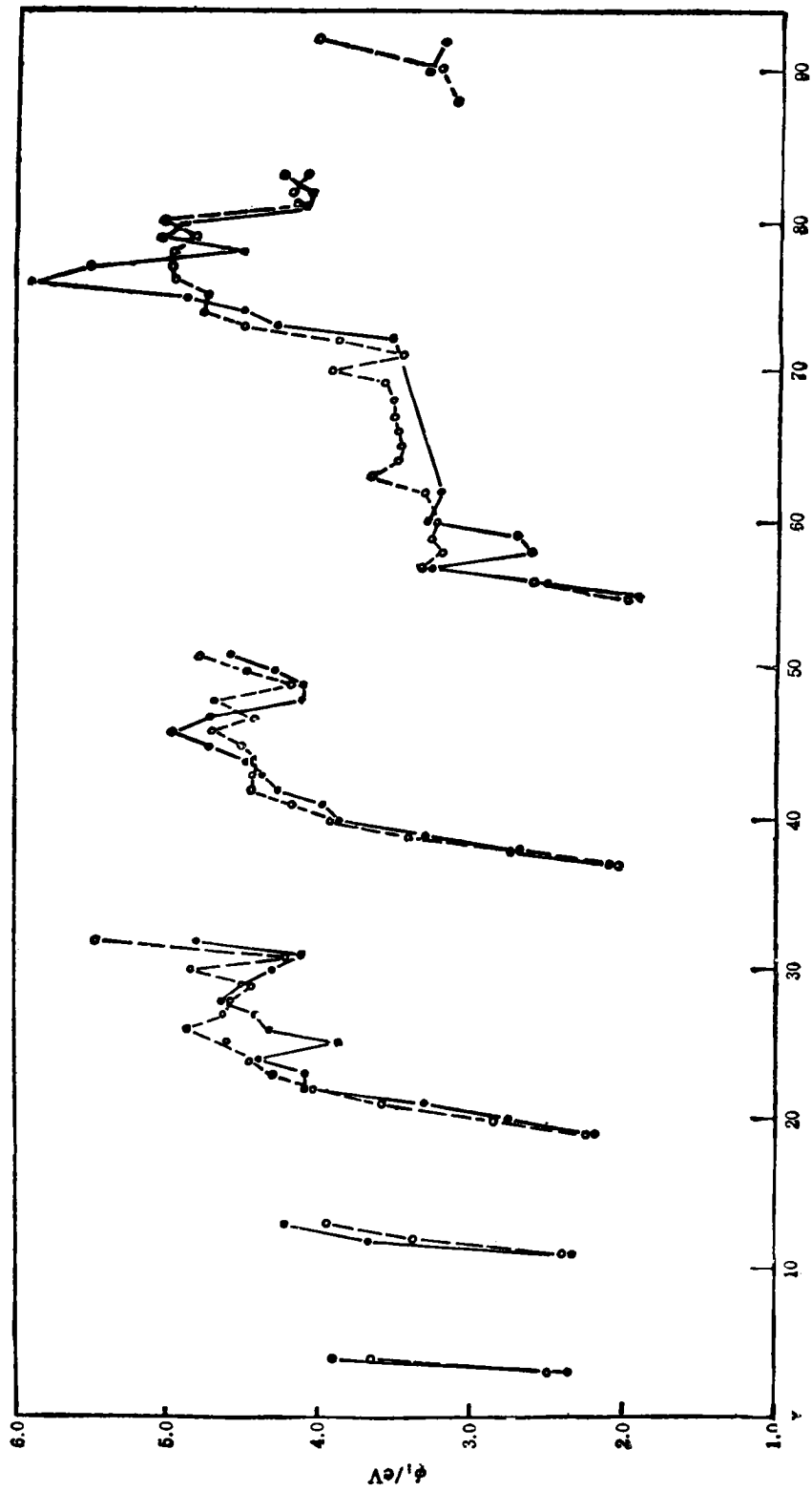


图 3 部分金属自由电子密度的比较 —●— 为自由电子模型计算值; 其余图注同图 1



原子序数 Z
 图 4 金属功函数的比较
 图注同图 1

3.4 ϕ_i 的计算与比较

从(9)式可知,只要上面所求得的 Z_i^* , r_{mi} , E_F^0 和金属元素的第一电离能 E_1 代入,便可计算出功函数 ϕ_i 。将其计算值与实验值进行比较,表示于图 4 中。从图 4 可见两者也是一致的,(9)式是可信的。

这里还须特别说明的是:

1) 文中所引用的数据其金属原子价电子组态、 A_w, ρ, E_1 和 r_{mi} 的实验值取自文献[12,16]; ϕ_i 的实验值取自文献[9,17—19]; 部分金属的 R_H 值取自文献[15,18]。2) 金属准原子模型所给出的各种计算关系,仅适用于金属单质或表面吸附有同种金属原子且覆盖度大于 1 的情况,否则在表面会出现偶极层,产生静电势。

4 结 语

综合上述的分析、计算和比较过程可见,本文提出并运用准原子模型来处理金属问题时,虽然也提出了一些假设,但并没有引入任何一个可调参数。只要已知金属原子的电子组态,即已知金属原子的主量子数 n 和价电子总数 l ,就可对其各特征参量进行定量计算。因此与其它模型和方法相比有以下明显特点:

1. 能有效的将金属各特征参量与 n 和 l 之间的关系紧密地结合起来,得到能对金属原子半径、自由电子密度、费密能和功函数等进行有效的计算公式。

2. 能较好的把金属原子的电离和金属电子发射两种物理现象和两个物理过程统一联系起来。因为从(9)式可见,当金属高温汽化为原子时, E_F 为零, Z_i^* 的计算关系自然地过渡到 Slater 法则。相应的 ϕ_i 就等于原子基态轨道能,即元素第一电离能 E_1 。这时金属电子发射过程也就变为金属原子的电离过程。

3. 功函数的计算关系体现出金属原子在微观与宏观结合上的特征。其值不仅与金属宏观量——材料密度有关,而且还与原子量、价电子总数以及电子组态等微观结构有关。

经与各种实验事实的比较表明,金属准原子模型和方法是反映金属实际的,在解决实际问题的运用上也是成功的。

- [1] R. H. Fowler, *Phys. Rev.*, **38** (1931), 45.
- [2] L. A. Dubridge, *Phys Rev.*, **39** (1932), 108.
- [3] W. A. Zisman, *Sci. Rev. Instr.*, **3**(1932), 369.
- [4] 杨德清等,物理学报 **37**(1988),2017.
- [5] Yang Deqing *et al.*, *Chinese journal of Metal science and Technology* **7** (1991), 21.
- [6] J. R. Smith, *Phys. Rev.*, **181** (1965), 522.
- [7] N. D. Lang and W. Kohn *Phys. Rev.*, **B1** (1970), 4555.
- [8] 中村胜吾(日),表面物理(中译本)(北京,学术书刊出版社,1989), 175 页.
- [9] 刘学恋,阴极电子学(北京,科学出版社,1980),242;170 页.
- [10] 方俊鑫等,固体物理学(上)(上海,科学技术出版社,1980), 191 页.
- [11] J. M. 席曼,金属中的电子费密面简引(北京,科学出版社,1965),14 页.
- [12] 徐光宪等,物质结构(第二版)(北京,高等教育出版社,1987),59 页.
- [13] 褚圣麟,原子物理学(北京,人民教育出版社,1982), 31 页.
- [14] M. 卡普路斯等,原子与分子(中译本)(北京,科学出版社,1986),172 页.

- [15] C. 基泰尔(美), 固体物理导论(中译本)(北京, 科学出版社, 1979), 193; 239 页.
[16] 张向宇等, 实用化学手册(北京, 国防工业出版社, 1986), 8 页.
[17] G. A. Haas *et al.*, Thermionic Emission and Work function (Naval Research laboratory, Washington, D. C. 1972), P. 20375:248.
[18] 饭田修一等, 物理常用数表(第二版)(北京, 科学出版社, 1987), 43 页.
[19] A. H. 萨默, 光电发射材料制备特性与应用(中译本)(北京, 科学出版社, 1979), 25 页.

A NEW METHOD OF CALCULATING ATOMIC RADIUS AND WORK FUNCTION OF METALS

YANG DE-QING

(Department of Physics, Yunnan University, Kunming 650091)

(Received 4 February 1993)

ABSTRACT

In this paper, a new quasi-atomic model of metal, new concepts of effective valence electron number and equivalent orbital radius of atom are put forward. Problems related to metal are studied and analysed by using the model and the concepts. Characteristic parameters concerned with metal can be effectively calculated with understanding the electron distribution of metallic atom, namely the principal quantum number and total number of valence electron of atom. Parameters which can be calculated are effective nuclear charge number of atom, density of free electron, atomic radius, Fermi energy and work function of the metal concerned. Atomic radius and work function of 68 metals and density of free electron of 17 metals are calculated and compared with experimental values, results show that the former two are both quite in accordance with the experimental results and the latter one is better than the results calculated by free-electron model. Thus it can be seen that the model and methods are in conformity with the actual situation of metals, and its applications are proved to be reliable.

PACC: 7330; 3115