

金属 Au 的电子结构及物理性质^①

谢佑卿 张晓东 马秀林 赵礼颖

(中南工业大学)

摘 要

应用多原子相互作用势能函数,对金属 Au 的电子结构,晶体结构及物理性质进行了系统分析。确定 Au 的电子结构为 $(3d_n)^{4.65}(3d_o)^{4.71}(6s_c)^{1.02}(6s_f)^{0.62}$ 。由这种电子结构计算的晶格常数,结合能,体弹性模量,随温度变化的膨胀数均与实验值吻合良好。这种电子结构得到了能带理论中线性严密原胞法的验证。表明金属价键理论已发展到精确和严密的阶段。

关键词: 金, 电子结构, 晶体常数, 结合能

现代化学键理论始于 Heitler 和 London 应用量子力学对氢分子的处理^[1],随后发展为分子轨道理论和价键理论。Panling 对价键理论作了大力发展,他应用杂化、共振和电负性等概念对分子和晶体的结构及性质进行了广泛的研究。在 Panling 理论中,最基本的公式之一是键长公式^[2]:

$$r = 2R - \beta \lg n \quad (1)$$

式中 $n = n_c / I$, 对于金属而言, n_c 是共价电子数, I 是配位数; $\beta = 0.60$ 。Panling 依据这一公式确定了周期表中各元素的共价电子数和单键半径 R ^[3,4]。

由于在原子状态设计、原子状态的确定、原子状态与晶格结构和性质的关系等方面没有取得突破性的进展,致使金属价键理论长期处于停滞状态。但自 1978 年以来,随着余瑞璜的倡导,在我国兴起了一个发展金属价键理论的热潮,并在如下方面取得了进展:将(1)式发展为考虑了多层原子影响的键长公式和晶格常数公式^[5,6];建立了电子结构与结合能的关系式^[7];论证了晶体的电子结构与特征性质(晶格常数和结合能)的对应关系,并提出了多

种性质定态法^[6];建立了与电子结构相关的势能函数(简称万势)^[8];最近,我们除提出了建立原子状态的原则以外,还吸取了 Mose 势, Lennard-Jones 势以及万势的特点,建立了一个多原子相互作用势能函数(简称 MAI 势),使金属价键理论定量化和精确化。也使系统分析金属和合金的电子结构、晶体结构及物理性质成为可能。本文应用由 MAI 势导出的一系列公式对金属 Au 进行系统分析,并将由 MAI 势所得电子结构与能带理论的结果进行比较。

1 金属 Au 的基本原子态

在发展的金属价键理论中,晶体的电子结构以单原子状态来描述(简称 OAS 法)。与能带理论相似,单原子状态 ψ_a 是由一套完整的基本原子态 φ_k 组合而成的,即

$$\psi_a = \sum_k C_k \varphi_k \quad (2)$$

式中 系数 C_k 是由单原子状态的赝晶体和实际晶体的特征性质最佳吻合求得的。

①于 1991 年 7 月 29 日收到

本文依据以下原则建立了一套 Au 的基本原子态(表 1):

(1) 原子外层电子分为三类: 共价电子 d_c 和 s_c , 自由电子 s_f 和非键电子 d_n ;

(2) 基本原子态中的电子用轨道量子数 (n, l 和 m_l) 以及自旋量子数 m_s 描述, 并遵守 Pauli 不相容原理;

(3) 自由电子只限于 s 态; 非键电子的自旋彼此抵消, 其总和为偶数。

表 1 中未列出非键电子数多于 6 和少于 4 的基本原子态, 也暂未考虑跃迁到 6p 能级的电子。因为这种跃迁几率是很小的^[9]。如果 s_k^c 和 d_k^c 分别表示 s 以及 d 壳层的共价电子数; s_k^f 和 d_k^n 分别表示自由电子数和非键电子数, 则单原子状态的参数可由下列各式求得:

$$\left. \begin{aligned} s^c &= \sum C_k s_k^c & d^c &= \sum C_k d_k^c \\ s^f &= n_f = \sum C_k s_k^f & n_c &= s^c + d^c \\ n_n &= \sum C_k d_k^n & n_T &= n_c + n_f \\ n_T &= n_c + n_f + n_n & R &= \sum C_k R_k \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中 R_k 是 K 基本原子态的单键半径, 由修改后的 Pauling 单键半径公式求得^[2]。对于金属 Au

$$\left. \begin{aligned} R_k &= 1.520 - 0.497\delta_k \\ \delta_k &= d_k^c / C s_k^f + s_k^c + d_k^c \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

2 主要公式

(1) MAI 势

$$W(r) = E_c [-n(r_0/r)^x + (n-1)(r_0/r)^{nx/(n-1)}] \quad (5)$$

式中 θ —Debye 温度;

K —Boltzmann 常数;

h —Plank 常数;

m —原子质量;

E_c —晶体的结合能;

j —Debye 半波长的倍数由线膨胀系数实验值确定;

n —常数, 也由线膨胀系数实验确定;

x —由 Debye 理论导出:

$$x = (20K_B r_0 / h j) [m(n-1) / n E_c]^{1/2} \quad (6)$$

(2) 结合能公式

在平衡态 ($r=r_0$), 由 MAI 势和结合能的电子理论可得(以 kJ/mol 为单位)^[7],

$$W(r_0) = -E_c = -A \left[\sum_s \frac{I_s n_s}{r_{s,0}} f + \frac{n_f}{r_0} f' \right] \quad (7)$$

对于 fcc 晶体, (7)式可转换成下式:

$$E_c = (A/a) \{ (12\sqrt{2}n_1 + 6n_2 + 8\sqrt{6}n_3) f + [7n_f / (1 + \sqrt{2} + 2\sqrt{6})] f' \} \quad (8)$$

式中 A 是与有效核电荷相关的常数, 对于金属 Au 其值为 86.26; $a, I_s, n_s, r_{s,0}, f$ 和 f' 由随后第(3)和(4)小节求得

(3) 晶体常数

在平衡态 ($r=r_0$), 晶体的晶格常数 $a = G_1 r_{1,0} = G_1 r_0$, 对于 fcc 晶体^[6],

$$a = G_1 \left\{ 2R - \beta \lg [n_c / (12 + 6 \times 10^{(\sqrt{2}-2)a/2\beta} + 24 \times 10^{(\sqrt{2}-\sqrt{6})a/2\beta})] \right\} \quad (9)$$

式中 $\beta = 0.6; G = \sqrt{2}$

(4) 键参数

表 1 Au 的基本原子态及其所属晶体的特征性质

态号	电子结构	晶格常数(Å)	结合能(kJ/mol)
φ_1	$(5d_n)^6(5d_p)^3(6s_p)^2$	4.4779	174.21
φ_2	$(5d_n)^6(5d_p)^3(6s_p)^2$	4.1943	343.36
φ_3	$(5d_n)^6(5d_p)^4(6s_p)^1$	4.1335	248.36
φ_4	$(5d_n)^6(5d_p)^4(6s_p)^1$	4.0515	367.77
φ_5	$(5d_n)^4(5d_p)^5(6s_p)^2$	4.1127	310.20
φ_6	$(5d_n)^4(5d_p)^5(6s_p)^2$	3.9890	517.99
φ_7	$(5d_n)^4(5d_p)^6(6s_p)^1$	3.9437	394.65
φ_8	$(5d_n)^4(5d_p)^6(6s_p)^1$	3.8871	536.66

晶体的键参数包括键长 r_s , 键数 I_s , 键上的共价电子对数 n_s , 成键能力 f 和 f' 。现已导出^[6]:

$$\begin{aligned} n_1 &= n_c / [\sum_s I_s \times 10^{(r_{s,0} - r_{0,0})/\beta}] \\ n_s &= n_1 \times 10^{(r_{s,0} - r_{1,0})/\beta} \\ r_{s,0} &= a / G_s \\ r_0 &= \sum I_s r_{s,0} / \sum I_s \end{aligned} \quad (10)$$

式中 $S = 1, 2, 3$ 。对于 fcc 晶体, $G_1 = 2, G_2 = 1, G_3 = 2/\sqrt{6}, I_1 = 12, I_2 = 6, I_3 = 24$

成键能力 f 和 f' 分别为^[7]

$$\left. \begin{aligned} f &= \sqrt{\alpha} + \sqrt{5r} \\ f' &= \sqrt{2\alpha'} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

式中

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= s^c / n_T^v \\ r &= d^c / n_T^v \\ \alpha' &= n_f / n_T^v \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

(5) 线热膨胀系数

立方晶体的热膨胀系数由 Grüneisen 公式给出^[10]:

$$\alpha_T = c_v / 3Q[1 - k(U/Q)]^2 \quad (13)$$

式中 C_v 是摩尔比热; U 是晶格振动内能; K 和 Q 由 MAI 势导出:

$$K = \{ \theta K_B r_0 (2n-1) \sqrt{m} / 3hj[n(n-1)E_c]^{1/2} \} + 1/2 \quad (14)$$

$$Q = m(2\theta K_B r_0)^2 / \{ 3\theta K_B r_0 hj(mn)^{1/2} [(n-1)E_c]^{-1/2} + 9n^2 j^2 \} \quad (15)$$

(6) 晶体的弹性

由 MAI 势导出晶体的体弹性模量 B , 杨氏模量 Y , 切变模量 μ 以及泊松比 σ 的计算公式分别为:

$$B = [m(2\theta K_B r_0)^2 / (3hj)^2 V_0] \times (1 - 2\varepsilon) \quad (16)$$

$$y = [m(2\theta K_B r_0)^2 / (3hj)^2 V_0] \times (1 - \varepsilon' / 2) \quad (17)$$

$$\mu = y / 2(1 + \sigma) \quad (18)$$

$$\sigma = \frac{1}{2} - (1 - \varepsilon' / 2 + 2\varepsilon) / 6 \quad (18)$$

式中 V_0 是摩尔体积; ε 和 ε' 分别为体压缩应变和拉伸应变, 通常近似地令 ε 和 ε' 为 0.01

3 金属 Au 的电子结构和物理性质

(1) 金属 Au 的电子结构

我们发现, 表 1 所列基本原子态没有一种双态组合贗晶体与实际晶体的特征性质能满意地吻合; 在所有三态组合中, 只有 φ_1, φ_6 和 φ_7 组合才能求得满意的解。表 2 中列出了此解的原子状态参数和键参数。表 3 列出了它们的主要物理性质。由表 2 中的原子状态参数

表 2 金属 Au 的原子状态参数及键参数

组合系数	$c_1 = 0.3252$	$c_6 = 0.3260$	$c_7 = 0.3658$
	$s' = 0.6180$	$s' = 1.162$	$d' = 4.7154$
状态参数	$d^n = 4.6504$	$n_c = 5.3335$	$n_T^v = 6.3497$
	$R = 1.3355(\text{Å})$		
键参数	$r_1 = 2.8837(\text{Å})$	$r_2 = 4.0782(\text{Å})$	$r_3 = 4.9947(\text{Å})$
	$n_1 = 0.4419$	$n_2 = 0.0045$	$n_3 = 0.0001$

表 3 金属 Au 的主要物理性质

性质参数	$a, (\text{Å})$	$E_c (\text{KJ/mol})$	$B \times 10^5 \text{Mpa}$	$\alpha_{293} \times 10^{-6}$
理论值	4.0782	368.23	16524	14.26
实验值	4.0782	368.27	1.7358	14.20

可得金属 Au 的电子结构为: $(3d_{\sigma})^{4.65}(3d_{\pi})^{4.71}(6s_{\sigma})^{1.02}(6s_{\pi})^{0.62}$; 多于三态的组合虽能获得满意解, 但因计算繁杂, 而满意解的原子状态参数与三态组合的相同, 故不宜采用。

(2) 金属 Au 的势能曲线

由两个不同温度下的线膨胀系数实验值求得势能函数中的常数 $n=1.3, j=4.4$ 。依据(6)式求得势能函数中的 $x=3.155$ 。依据这些参数求得金属 Au 势能曲线, 如图 1 所示。

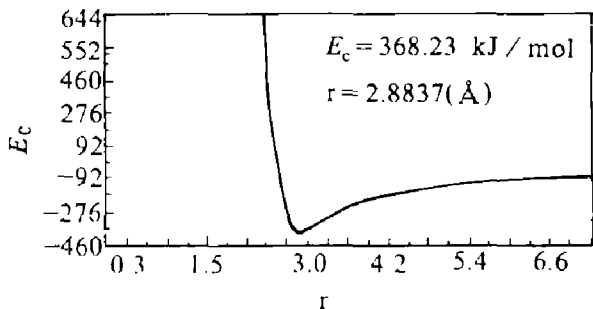


图 1 金属 Au 的理论势能曲线

(3) 金属 Au 的线热膨胀系数曲线

依据参量 $n=1.3, j=4.4, \theta=165$ 和 $E_c=368.2395(\text{kJ/mol})$, 由(14)和(15)式可以求得 Grüneisen 公式中的常数 $Q=613.31(\text{kJ/mol})$ 和 $k=3.40$ 。由(13)式便可求得金属 Au 的线热膨胀系数随温度变化的理论曲线。图 2 表明, 理论值与实验值吻合很好。

4 讨论

(1) 金属 Au 原子外层电子的分布

Eckardt 等^[9]采用线性严密原胞法(LRC), 计算了金属 Au 的相对论能带结构, 并证明了这种能带结构与角分辨光子辐射的实验资料很一致。他们采用的径向波函数是对能量的一级 Taylor 多项式:

$$R_l(E, r) = R_l(E_l) + (E - E_l)\dot{R}_l \quad (20)$$

据此, 单电子状态波函数为

$$\psi_{\text{LRC}}(K, r) = \sum_{\nu=1}^2 \sum_l C_{\nu l}(K) R_{\nu l}(E_l, r) Y_l(r) \quad (21)$$

这里 $Y_l(r)$ 是球谐函数; $\nu=1$ 和 2 分别表示 R_l 和 \dot{R}_l , 而 R_l 是 R_l 对能量的导数。由于 $R_{\nu l} Y_l$ 在 Wigner-seitz 球内是正交归一的。因此遍及 ν, m_l, k 以及自旋取向的所有系数 $C_{\nu l}(k)$ 绝对值的平方和就是电子占有数 n_l 。表(4)中列出了它们的计算结果。

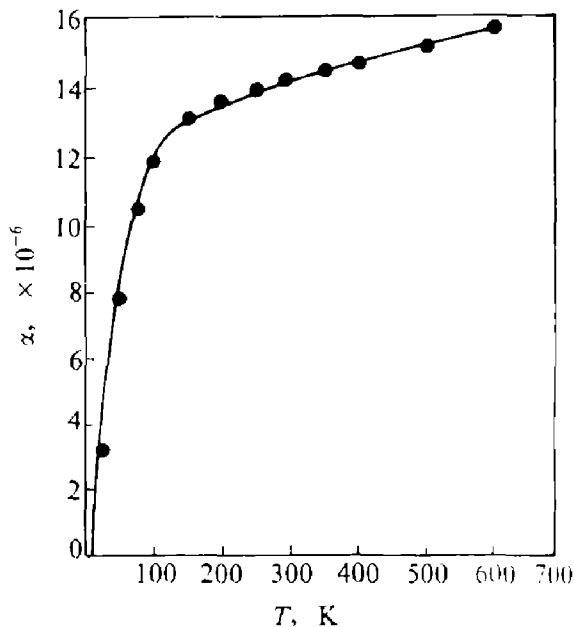


图 2 金属 Au 的线膨胀系数 α 与温度 (T) 的理论关系曲线
· —实验值^[10]

表 4 表明, 由自由原子变成金属原子时, 对 d 电子数的影响是很小的, 而且由 OAS 法和 LRC 法所得的 d 电子数非常接近。不同的是 OAS 法所得的 d 电子数分为: 共价电子和非键电子两类。

Eckardt 等人认为, 由于 s-p 的强烈杂化, 占据在原来未被占据的 p 能级上的电子应等效于 s 能级上的电子。按照此种观点, 处于能级更高的电子 ($l=3, \dots, 6$) 也应等效于 s 电子。表 4 表明, OAS 法所得 s^c+s^f 近似地等于 LRC 法所得 $\sum n_l$ (求和中, 不包括 $l=2$)。OAS 法和 LRC 法所得结果吻合得如此良好, 并非偶然现象。现已发现由 OAS 法和 LRC 所得金属 Cu 和 Ag 的外层电子分布情况依然吻合良好, 证明新发展的金属价键理论是正确的。

表4 金属 Au 和自由原子的外层电子占有数

方 法	l			
	0 (6s)	1 6P	2 (5d)	3, 4, 5, 6 —
OAS	$s^f = 0.6180$ $s^c = 1.0162$	0	$d^c = 4.7154$ $d^n = 4.6504$	0
LRC	0.772	0.610	9.464	0.154
n_l^0	1	0	10	

(2) 金属 Au 的单键半径的原子价

Pauling 指出, 金属 Au 的单键半径为 $1.34 \text{ (\AA)}^{[4]}$, 这与本文所得结果 1.3355 (\AA) 一致。Pauling 指出, 金属 Au 的原子价为 $5.56^{[3]}$, 此值介于本文所得结果 $n_c(5.3335)$ 和 $n_T^V (= n_c + n_f = 6.3497)$ 之间。我们认为: 金属中的原子价应该等于对原子聚合起作用的电子数, 所以用总价电子数 n_T^V 表示金属中的原子价较为合理。由于我们所得金属 Au 的电子结构和原子状态参数经受了多种检验, 同时得到了能带理论的验证, 较之 Pauling 的结果更为准确。MAI 势的建立为金属单质的系统分析和修正元素周期表中元素的原子价^[3]和单键半径^[4]奠定了理论基础。

情帮助及有益的讨论深表谢意。

参考文献

- 1 Heitler W, London F. Z. Physik, 1927, 44: 455
- 2 Pauling L. The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed. Ithaca; Cornell University Press, 1960
- 3 Pauling L. Theory of Alloy Phases, Am. Soc. Metals (Cleveland, Ohio).
- 4 "Periodic Table of the Elements", (Sargent-Welch Scientific Company).
- 5 余瑞璜. 科学通报, 1978, 23: 217
- 6 谢佑卿, 马柳莺. 中南矿冶学院学报, 1985, (1): 1
- 7 吕振家, 王绍铿. 科学通报, 1979, 24: 242
- 8 万纾民. 中国科学, A辑, 1987, 2: 170
- 9 Eckardt H, Fritsche L, Noffke J. J. Phys., F: Met. Phys., 1984, 14: 97
- 10 American Institute of Physics Handbook, 3rd ed. New York; McGraw-Hill Book Company, Inc., 1972, 4-119

作者对顾秉林、王崇愚、尹道乐和王佩璇四位教授的热