

固体与分子经验电子理论

——等效价电子假定

余 瑞 璜

(吉林大学物理系、暨南大学物理系)

作者 1978 年发表这个理论后^[1]已有三批科学工作者应用到: (1) 碱金属和碱土金属的结合能计算^[2], (2) CoAl, NiAl 外壳电子云分布的 Cooper 实验和理论值的分析^[3], (3) 共析成分奥氏体的分解和珠光体形成和长大的新理论的发展, 还有其它两个方向.

他们的结果似乎都表现得满意. 在这些应用中包含着一个未发表的假定, 叫做等效价电子假定. 这里将它介绍并通过 FeAl 的价电子结构分析阐明它的内在含义.

等效价电子假定 对于包括过渡元素在内的 B 族元素以及铷、铯、铊, 在固体和分子中的原子, 它的外壳 d 电子有一部分在空间如此扩散得远, 使得它们对相邻原子的共格键距等效于更外层壳的 s 或 p 电子. 对于 Cu, Ag, Au, 在晶格空间不同晶胞中 p 价电子的取向是如此凌乱使得它的平均效果等效于 s 电子. 然而这些等效价电子的相角分布和结合能计算的贡献仍然保持原来性质. 等效 s, p 电子来源于 d 的用符号 (s'), (p') 表示, 而来源于 p 的等效 s 价电子用符号 (s'') 表示.

这个假定的必需是为了说明低角 X 光衍射线^[4], 过渡元素能带理论^[5]和 Pauling 分数共价键的金属理论^[6]矛盾的统一, 和作者用键距差分析法^[1]分析了大量晶体和分子的价电子结构所得的结论.

Fe 的乙种双态杂化 到目前为止, 作者已发现 Fe 有四种双态杂化. 这里介绍最常用的乙种杂化. 用 ($\uparrow$), ($\uparrow\downarrow \equiv ||$), (Φ), ($\cdot$), ($\div$) 和 ($\circ$) 分别表示磁电子, 哑对电子, 晶格电子, 共价电子, 等效共价电子和空的原子轨道. 所谓哑对电子或者表示一个成键一个反键电子, 它们结合能力相互抵消而自旋相反成对, 或表示一对自旋相反已下沉到原子轨道上的非价电子对. 乙种双态杂化是:

$$[(3d^6 4s^2 \rightarrow 3d^5 4s^2 4p') + (3d^8 \rightarrow 3d^5 4s' 4p'')], \quad (1)$$

$$\left. \begin{array}{l} h \text{ 态: } \uparrow \uparrow \uparrow \cdots \Phi \quad \div \circ \circ \\ i \text{ 态: } || \quad \cdots \circ \quad \div \quad \div \circ \circ \end{array} \right\} \begin{array}{l} l, m, n, \tau = 2, 1, 2, 0 \\ l', m', n', \tau' = 1, 2, 3, 1 \end{array} \quad (2)$$

将 $l, m, n, \cdots n', \tau'$ 值代入文献[1]*的方程(1) [简称为本(1)], 得

$$k_{\sigma} = \frac{6}{3} \sqrt{\frac{6}{5} \frac{2 \pm \sqrt{3} \pm \sqrt{10}}{1 \pm \sqrt{6} \pm \sqrt{15}}} \cdot \infty, 0; C_{\sigma} = \frac{1}{k_{\sigma}^2 + 1} \quad (3)$$

本文 1980 年 7 月 28 日收到.

* 文献[1] 方程(1A) 有一印刷错误, 即 1.805 应读做 1.825.

将算出的 $C_{i\sigma}$ 代入本 (4) 求出 $C_{h\sigma}$, $n_{T\sigma}$, $n_{l\sigma}$, $n_{c\sigma}$ 和 $R_{\sigma}(1)$. 计算 $R_{\sigma}(1)$ 的 $R_h(1)$ 和 $R_l(1)$ 从本 (A1) 得来.

每个磁电子有一个玻尔磁子数 μ_B . 用 m_h , m_l , m_{σ}^{3d} 分别表示 h , l 和 σ 杂阶的 $3d$ 电子的磁矩, 则根据方程 (2), $m_h = 3$, $m_l = 0$, 有

$$\left. \begin{aligned} m_{\sigma}^{3d} &= m_h C_{h\sigma} + m_l C_{l\sigma} = 3 C_{h\sigma} \\ m_{\sigma}^T &= \frac{3}{2} g C_{h\sigma} \end{aligned} \right\}, \quad (4)$$

其中 m_{σ}^T 表示 σ 杂阶的总磁矩, g 是光谱分裂因子, 它的值在不同结构中有轻微变化. 由于一般情况下 $4s$ 电子的磁矩不知, 因此一般都忽略不计. 这时我们取 $g = 2.17^{[7]}$. 在附录的 A1 表中列出所有参数 $C_{h\sigma}$, $C_{l\sigma}$, $\dots$, m_{σ}^{3d} 叫做 Fe 的乙种杂化表. A1 的杂化表已发表^[8] 这里不再列出.

FeAl 的价电子结构分析 FeAl 是 CsCl B2 型结构, 它的键数和键矩是

$$\left. \begin{aligned} I_A &= 16; \quad D_{uv}(n_A) = \frac{\sqrt{3}}{2} a \\ I_B &= I_C = 6; \quad D_{uu}(n_B) = D_{vv}(n_C) = a \end{aligned} \right\}, \quad (5)$$

$$\log r_B = \Delta_{AB} + \delta_{uv}, \quad \log r_C = \Delta_{AC} - \delta_{uv}, \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} \Sigma n_C &= n_{C\sigma}^{\text{Fe}} + n_{C\sigma}^{\text{Al}}, \quad \Sigma I r = 16 + 6(r_B + r_C) \\ n_A &= [n_{C\sigma}^{\text{Fe}} + n_{C\sigma}^{\text{Al}}] / [16 + 6(r_B + r_C)] \dots \\ n_B &= n_A r_B, \quad n_C = n_A r_C \dots \end{aligned} \right\}. \quad (7)$$

由于 FeAl 的 Fe 原子无磁性^[9], Fe 在第 18 阶. 试验发现 Al 在第 3 阶. 因此有

$$\delta_{uv} = \delta_{\text{FeAl}} = [R_{\text{Fe18}}(1) - R_{\text{Al3}}(1)] / \beta \quad (8)$$

将实验 a 值^[10] 和表 A1 中的 $R_{\text{Fe18}}(1)$, n_{C18}^{Fe} 和文献^[8] 所给出的 $n_{C3}^{\text{Al}} R_{\text{Al3}}(1)$ 代入到上列各方程式中去, 用 $\beta = 0.600$ 得 n_A , n_B , n_C 值也列在表 1. 再用方程

$$\bar{D}_{uv}(n_{\alpha}) = R_u(1) + R_v(1) - 0.600 \log n_{\alpha}^{[1]}, \quad (9)$$

$u = \text{Fe}$, $v = \text{Al}$, $R_u(1) = R_{\text{Fe18}}(1)$, $R_v(1) = R_{\text{Al3}}(1)$, 计算理论 $\bar{D}_{uv}(n_{\alpha})$ ($\alpha = A, B, C$) 也列在表 1, 其它有关各量也列入.

表 1 FeAl 的价电子结构分析

$a^{[10]}$	Fe:	n_{T18}	n_{l18}	n_{c18}	$R_{18}^{(1)}$	Al:	n_{T3}	n_{l3}	n_{C3}	$R_3(1)$
2.909 ₀ Å		6	0	6	1.081 Å		3	1.828	1.172	1.190 Å

	I_{α}	实验理论 ΔD	n_{α}		I_{α}	实验理论 ΔD	n_{α}
$D_{uv}(n_A)(\text{Å})$	16	2.519 ₃ 2.523 ₃ 0.004 ₆	0.378 ₉	$D_{vv}(n_C)(\text{Å})$	6	2.909 ₀ 2.913 ₆ 0.004 ₆	0.129 ₉
$D_{uu}(n_B)$	6	2.909 ₀ 2.913 ₆ 0.004 ₆	0.055 ₉	$\Delta D/D(n_A) \%$		0.18%	

实验 $m_{\text{Fe}}^T = 0(?)$	理论 $m_{\text{Fe18}}^T = 0$	$\Delta m_{\text{Fe}}^T = 0$
-----------------------------	----------------------------	------------------------------

$\Delta D = 0.004_6 A$ 之小以及理论和实验原子总磁矩 $m_{\text{Fe}}^T = 0$ 表明分析是正确的.

为了说明上述结果的重要意义, 将 CoAl, NiAl 和 FeAl 的结果并列在表 2. FeAl, CoAl, NiAl 都是大家所熟知的电子化合物的 β 相^[11], 它的电子浓度比是 $e/A = 3/2$. 这是根据 Ekman^[12]

的建议,说 Fe, Co, Ni 的总价电子为零, Al 为 3. 然而 Pauling 却说; Fe, Co, Ni 的价数为 6^[6] 而 Al 也是 3. 表 2 表示 Ekman 的值等于或近于现理论的 $s-p$ 的价电子数 n^{s-p} , 这后者是得到实验支持的. 这在前面已经验证过. 反过来, Ekman 认为 Co, Ni 的价电子总数是零, 则由 Cooper 的 CoAl, NiAl 的外壳电子云实验分布的分析肯定, 证明是错误的^[3]. 然而若用 n^{s-p} 电子数代替总价电子数去算电子浓度即比值来计算 e/A , 即应用 n^{s-p} 浓度做浓度规律, 那么这个规律就得到 Cooper 实验外壳电子云密布分析的支持, 又得到现理论的支持. 另一方面, 鲍林的总电子数为 6 又和现理论的总价电子数接近或相等 (所谓接近是就 Fe, Co, Ni 的总价电子数为 3, 2 或 0 而言).

将电子浓度规律理解为 $s-p$ 价电子浓度规律作者曾应用到计算 Hume-Rothery^[11] 所列的而晶体结构参数已测定的全部电子化合物. Cu-Zn 二元系的系统分析和 Cu-Ga 二元系分析的比较都得到满意的结果. 这个满意是根据键距差分析法求得理论与实验键距的符合而言的. 而这些键距的不同值的数目对于 T_3 型结构来说已高达 50 项之多而不是这里的 FeAl, CoAl, NiAl 只有三项. 详细结果容后发表.

表 2 现理论对电子浓度规律的理解

Fe, Co, Ni 的价电子数		FeAl	CoAl	NiAl
Ekman 值 ^[11]		0	0	0
现 理 论	$s-p$ 价电子数 n^{s-p}	0	0	0.430
	$3d$ 价电子数 n^{3d}	6	7	6.710
	价电子总数 n^T	6	7	7.140
Pauling 值 ^[6]		6	6	6
Al 的 $s-p$ 价电子总数		3	3	3
Ekman's e/A		3/2	3/2	3/2
现 理 论 e/A		3/2	3/2	3.43/2*

* $e/A = 3.43/2 = 1.715$ 是大了一些.

最后将 FeAl, CoAl, NiAl 的最强的 n_A 键和它们各自的熔解点进行比较. 由于 FeAl 的 Al 在第 3 阶, 晶格电子数高达 $n_B^{Al} = 1.821$. 这个数值已大到它对 FeAl 的结合能力不能全部忽略. 我们取它的效果等于相应的共价电子对的 1/3 因而将 $n_I/18 \times 3 = 0.0381$ 加到 n_A 而成为 $n_A' = 0.378_9 + 0.038_1 = 0.417_0$. 在表 3 中我们用这个等效的 n_A' 作为 FeAl 的 n_A . 当我们取比例 $T_m K/n_A$ 列在表 3 时, 这个比率对于 FeAl:CoAl:NiAl 就近似于 37:36:37. 换句话说三个金属间化合物的熔点近似地和 n_A 成正比例, 也就是说和原子与原子之间的最强键 n_A 近似地成正比例. 因此 n_A 的重要意义就很清楚.

Hume-Rothery 曾说 NiAl 和 CoAl 的高度稳定是由于电子浓度效应和 $3d$ 壳层效应^[14]. 表 2 所列数据很清楚地表明 $3d$ 价电子效应是主要因素而 FeAl 比较不稳定则主要由于 Al 在第 3 杂阶.

NiAl 是抗热材料. 它的高熔点由于 n_A 的商值, 也就是由于 Ni 原子共价电子数 $n_C^{3d} = 6.710$ 的高值, 则是 NiAl 拥有这种良好特性的因素之一. 因此这个分析对工业材料有兴趣的读者也许会感到有意义.

表3 T_m^0K , n_A 和 T_m^0K/n_A

	FeAl	CoAl	NiAl
$T_m^0K^{[13]}$	~ 1523	1918	1911
n_A	0.417 ₀	0.531 ₃	0.517 ₂
T_m^0K/n_A	$\sim 365_2$	361 ₀	369 ₅

附录 表A1 Fe的乙种杂化

h 态: $\uparrow\uparrow\uparrow\cdots\Phi\cdots\circ\circ$ }
 i 态: $||\cdots\circ\cdots\circ$ }

σ	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_{hs}	1	0.9992	0.9968	0.9956	0.9749	0.9058	0.8968	0.8896	0.8725
C_{is}	0	0.0008	0.0032	0.0044	0.0251	0.0942	0.1032	0.1104	0.1275
n_{Ts}	5	5.0008	5.0032	5.0044	5.0251	5.0942	5.1032	5.1104	5.1275
n_{ls}	2	1.9984	1.9936	1.9912	1.9498	1.8116	1.7936	1.7792	1.7450
n_{cs}	3	3.0024	3.0096	3.0132	3.0753	3.2826	3.3096	3.3312	3.3825
$R_\sigma(1)(\text{\AA})$	1.161	1.161	1.161	1.161	1.159	1.153	1.153	1.152	1.151
$m_\sigma^{3d}(\mu_B)$	3	2.99 ₈	2.99 ₀	2.98 ₇	2.92 ₄	2.71 ₇	2.69 ₀	2.66 ₉	2.61 ₈

σ	10	11	12	13	14	15	16	17	18
C_{hs}	0.8097	0.6660	0.5866	0.5129	0.4286	0.2097	0.0521	0.0383	0
C_{is}	0.1903	0.3340	0.4134	0.4871	0.5714	0.7903	0.9479	0.9717	1
n_{Ts}	5.1903	5.3340	5.4134	5.4871	5.5714	5.7903	5.9479	5.9717	6
n_{ls}	1.6194	1.3320	1.1732	1.0258	0.8572	0.4194	0.1042	0.0566	0
n_{cs}	3.5769	4.0020	4.2402	4.4613	4.7142	5.3709	5.8437	5.9151	6
$R_\sigma(1)(\text{\AA})$	1.146	1.134	1.128	1.122	1.115	1.098	1.085	1.083	1.081
$m_\sigma^{3d}(\mu_B)$	2.42 ₉	1.99 ₈	1.76 ₀	1.53 ₉	1.28 ₆	0.62 ₉	0.15 ₆	0.08 ₅	0

参 考 文 献

- [1] 余瑞璜, 科学通报, **23**(1978), 217—224.
- [2] 吕振家、王绍铨, 科学通报, **24**(1979), 742—743.
- [3] 王兆民、王奎雄、陈稚符, 长春光学精密机械学院学报, 1980, 1:52—63.
- [4] Komura, Y., Tamie, Y. & Natens, R., *Phys. Rev. Letters*, **3**(1959), 288; Batterman, B. W., Chipmen, D. R. & Demarco, J. J., *Phys. Rev.*, **122**(1961), 68.
- [5] Matheiss, L. F., *Bull. Am. Phys. Soc.*, Ser. II, **8**(1963), 222; *Phys. Rev.*, **133**(1964), A1399.
- [6] Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, 1960, 393—448.
- [7] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 2nd Ed'n, 1956, 413.
- [8] 余瑞璜, 吉林大学自然科学学报, **4**(1979), 54—76.
- [9] Pickart, S. J. & Nathans, R., 参考 Goodenough, J. B., *Magnetism and the Chemical Bond*, 1963, 335.
- [10] Bradley, A. J. & Jay, A. H., *J. Iron and Steel*, **125**(1932), 339; *Proc. Roy. Soc.*, **A126**(1932), 210.
- [11] Hume-Rothery, W., *The Structure of Metals and Alloys*, 1962, 198.
- [12] Ekman, Z., *Physical. Chem.*, **B12**(1931), 57.
- [13] Hansen, M. & Kurz Anderco, *Constitution of Binary Alloys* (Russian translation), Vol. I, 96, 107, 136.
- [14] Hume-Rothery, W., *Phase Stability in Metals and Alloys*, 1967, 19.