

从原子到晶体的材料硬度研究

李克艳, 薛冬峰*

大连理工大学化工学院材料化工系, 大连 116023

* 联系人, E-mail: dfxue@chem.dlut.edu.cn

2008-06-05 收稿, 2008-08-23 接受

国家自然科学基金(批准号: 20471012)、教育部新世纪优秀人才支持计划(编号: NCET-05-0278)和全国百篇优秀博士学位论文基金(编号: 200322)资助项目

摘要 基于单位体积的抓电子能量, 将硬度概念由原子硬度、离子硬度拓展到了键硬度, 在这三个微观层次上研究了材料硬度的本质. 研究发现, 材料的硬度与其组成原子或离子的硬度没有直接关系, 而与其组成化学键的硬度直接相关, 本质上取决于其单位体积组成化学键的抓电子能量, 并由此建立了鉴别宏观材料硬度的微观模型. 该工作有助于人们在原子水平上认识材料硬度的本质, 对于探索新型超硬材料具有重要的理论指导意义和实际应用价值.

关键词
硬度
原子
离子
化学键
材料

超硬材料由于在工业领域的重要应用而受到全世界的广泛关注, 寻找新型的超硬材料始终是全球科学家所面临的巨大挑战. 为了探索超硬新材料, 人们对材料硬度的本质进行了广泛而深入的研究, 提出了许多模型来预测硬度. Cohen 基于键长和离子性建立了估算材料体积模量的模型, 然而宏观的体积模量与材料硬度并没有直接的对应关系, 该模型只适用于预测闪锌矿结构晶体的硬度^[1]. Gao 等人^[2]首次将宏观的硬度与材料微观的电子结构联系起来, 他们假设硬度是单位面积上每个化学键对金刚石压头的阻抗之和, 提出了描述极性共价固体硬度的微观模型. Simunek 等人^[3]基于键密度、离子性和新定义的键强, 借助于第一性原理方法计算了离子和共价晶体的硬度. 这些工作都极大地促进了人们对超硬材料的研究. Gilman^[4]指出化学硬度与材料的机械硬度具有相同的反应能垒, 这为我们提供了可以从化学硬度研究材料硬度的线索. 由于硬度是个复杂的性质, 我们试图从材料最基本的组成单元如原子、离子和化学键出发来揭示材料硬度的本质.

1963 年, Pearson 首先提出的软硬酸碱原理对化学硬度的研究和发展有着深刻而重要的意义^[5]. 他认为硬酸是半径小、正电荷多、极化率低、外层电子被拉得紧的物质; 相反, 软酸的半径大、正电荷少、极化率高、

对外层电子拉得较松. 硬酸与硬碱能形成强的离子键, 软酸与软碱能形成强的共价键. 随后人们在化学软硬度的研究方面做了大量的工作, 有多种软硬度的标度问世. 如 Politzer 的基于极化率的原子软度标度^[6], Parr 和 Pearson 基于密度泛函理论的绝对硬度, 将其定义为体系化学势对电子数改变的抵抗力, 并根据有限差分近似给出了绝对硬度的定量标度 $\eta = (I - A)/2$, 其中 I 是电离能, A 是电子亲和能^[7]; Nagle 则基于原子极化率和价电子数定义了原子的硬度^[8]. 本文中, 我们从电负性出发, 定义了原子硬度和离子硬度并将硬度概念进一步拓展到键硬度, 在这 3 个微观层次上研究了材料的硬度. 我们发现材料的硬度本质上取决于其组成化学键的硬度, 从而建立了鉴别材料硬度的微观模型.

1 原子硬度

电负性表示原子吸引或者“抓”电子的能力, 可以用原子被屏蔽的核电荷在原子边界处引起的静电势表示

$$\chi_a = Z_a / r_a, \quad (1)$$

式中 Z_a 是原子的价电子个数, r_a 是原子半径. 我们将原子硬度定义为原子单位体积的抓电子能

$$\eta_a = \chi_a / r_a^3. \quad (2)$$

根据(2)式, 我们计算了原子硬度并列于表 1 中(原子

表 1 计算的原子硬度与离子硬度值

周期	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A	A	0	
	H																He	
	53.357																190.735	
	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
	0.444	3.202										7.324	11.320	20.825	31.621	41.723	35.293	
	(1)1.910	(2)19.004										(3)117.613	(4)534.972	(5)1004.344	(6)2266.174	(7)3134.632		
	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
	0.164	0.578										1.237	2.113	3.415	5.129	7.171	9.037	
	(1)0.981	(2)5.555										(3)20.134	(4)61.921	(5)86.421	(6)215.082	(7)296.382		
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	0.059	0.220	0.700	1.302	2.228	3.063	3.106	3.138	3.225	3.316	2.873	1.824	1.249	1.788	2.333	3.202	4.116	5.464
	(1)0.365	(2)1.908	(3)7.588	(4)19.977	(5)35.338	(3)16.019	(2)4.179	(3)13.638	(2)6.299	(2)8.402	(2)7.356	(2)6.612	(3)15.539	(4)31.386	(5)57.122	(6)85.983	(7)120.339	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	0.046	0.149	0.440	0.895	1.542	2.081	2.153	2.437	2.390	2.167	1.692	1.114	0.597	1.044	1.265	1.703	2.210	2.801
	(1)0.281	(2)1.142	(3)4.043	(4)11.183	(5)20.052	(6)30.312	(7)42.227	(5)33.602	(5)37.802	(4)22.424	(1)1.038	(2)3.041	(3)7.079	(4)14.040	(5)26.045	(6)36.561	(7)49.195	
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		Rn
	0.033	0.130	0.368	0.925	1.537	2.030	2.167	2.330	2.293	2.087	1.708	1.033	0.521	0.715	0.937	1.095		1.810
	(1)0.217	(2)0.759	(3)2.744	(4)13.076	(5)21.323	(6)30.831	(7)52.071	(7)55.391	(5)35.126	(5)34.482	(3)6.748	(2)2.828	(3)5.850	(4)10.972	(5)13.481	(6)23.393		
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			0.436	0.420	0.426		0.369	0.171	0.442	0.467	0.471	0.481	0.498	0.504	0.240	0.510		
			(3)3.038	(3)3.372	(3)3.493	(3)3.676	(3)3.937	(3)4.227	(3)3.976	(3)4.334	(3)4.609	(3)4.812	(3)5.009	(3)5.315	(3)5.729	(3)5.391		

半径数据来自文献[9], 单位为Å). 图1是原子硬度随原子序数的变化情况, 从图中可以看到, 硬度最大的原子是氟, 这是因为氟原子具有高的价电子数和小原子半径. 此外, 由于具有较多的价电子个数, Fe, Co, Ni, Tc, Ru, Rh, Re, Os 和 Ir 这些原子在它们各自的周期中具有相对较高的硬度. 然而, 组成原子的硬度并不能决定材料的硬度. 例如金刚石和石墨同为碳原子组成, 石墨的硬度却远远低于金刚石的硬度, 这说明晶体结构是决定材料硬度的重要因素.

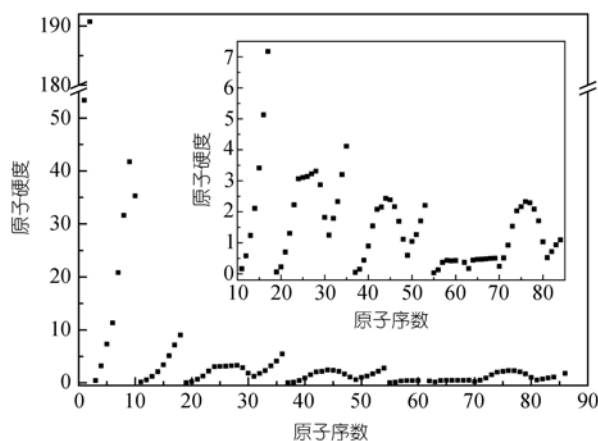


图1 原子硬度随原子序数的变化情况

2 离子硬度

由于大多数化合物都是由离子组成的, 为了研究离子的硬度能否决定材料的硬度, 我们同样定义了离子硬度. 最近, 基于有效离子势我们提出了一个新的离子电负性模型^[10]

$$\chi_i = Z^* / r_i, \quad (3)$$

式中 Z^* 为离子的有效核电荷, r_i 为离子半径, χ_i 表示离子的有效核电荷在离子边界处引起的静电势(其中 $Z^* = n^* \sqrt{I_m / R}$, n^* 为有效主量子数, I_m 为离子的最后一级电离能, R 为里德堡常数, 等于 13.6 eV). 同样, 离子硬度定义为离子单位体积的抓电子能

$$\eta_i = \chi_i / r_i^3. \quad (4)$$

根据(4)式计算的离子硬度值列于表1中(电离能数据来自文献[11]和[12], 单位为eV; 离子半径数据来自文献[13], 单位为Å). 图2是离子硬度随原子序数的变化情况, 从图中可以看到, 硬度最大的离子是氟离子. 类似于原子硬度的变化趋势, Tc, Ru, Rh, Re, Os 和 Ir 这些元素的离子在它们各自的周期中也具有相对较高的硬度, 这是由于它们较高的价态从而较大的有效核

电荷造成的. 与原子相比, 离子具有较小的半径, 因此离子的硬度远远高于它们对应原子的硬度, 然而离子型的材料通常具有较低的硬度, 这说明离子的硬度也不能决定材料的硬度, 键的离子性严重影响了材料的硬度, 而且材料硬度随着键离子性的增大而减小.

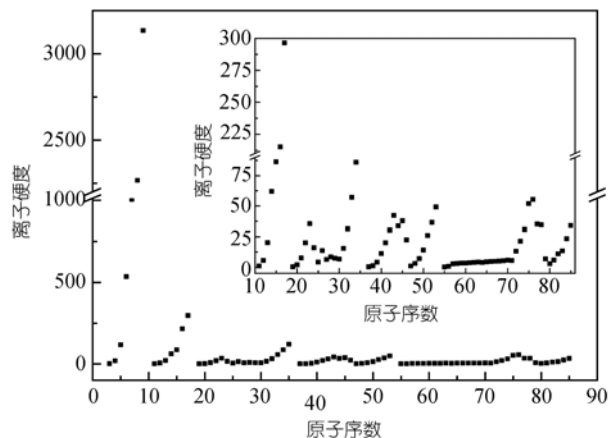


图2 离子硬度随原子序数的变化情况

Gilman等人^[14]也曾试图从材料的组成原子出发来理解材料的硬度, 他们调查了元素周期表中94种元素的体积模量后发现, 金刚石和金属钨的体积模量非常接近, 然而它们的硬度却相差非常大(金刚石的硬度在80~100 GPa, 金属钨的硬度却只有4 GPa), 这也进一步说明组成原子或离子的硬度不能反映材料的硬度.

3 键硬度以及材料硬度

考虑到晶体结构和键的性质对材料硬度的影响, 我们将硬度概念由原子硬度、离子硬度拓展到了键硬度. 对于共价键 $a-b$, 若原子 a 和 b 的配位数分别为 CN_a 和 CN_b , 那么这个键可以认为是由 $1/CN_a$ 个 a 原子和 $1/CN_b$ 个 b 原子组成^[15]. 键硬度可定义为两成键原子分配到 $a-b$ 键上的硬度平均值, 它表示该化学键单位体积的抓电子能力

$$H_{ab} = \sqrt{\frac{\eta_a}{CN_a} \frac{\eta_b}{CN_b}}, \quad (5)$$

式中 η_a 和 η_b 分别表示原子 a 和 b 的硬度. 由于 $\eta_{a(b)} = \chi_{a(b)} / r_{a(b)}^3$, (5)式可转化为如下形式:

$$H_{ab} = \frac{\sqrt{\frac{\chi_a}{CN_a} \frac{\chi_b}{CN_b}}}{\sqrt{r_a^3 r_b^3}}, \quad (6)$$

表 2 28 种典型共价和极性共价材料的键硬度、材料硬度及相关参数

材料	化学键	$\chi_a/\text{\AA}^{-1}$	$\chi_b/\text{\AA}^{-1}$	f_i	$H_{ab}(\delta=2.7)/\text{\AA}^{-4}$	$H_{k\text{ exp}}/\text{GPa}$	$H_{k\text{ cal}}/\text{GPa}$
Diamond	C—C	2.500	2.500	0	0.220	90	90.0
Si	Si—Si	1.645	1.645	0	0.041	14	14.0
Ge	Ge—Ge	1.578	1.578	0	0.035	11.3	11.4
β -SiC	Si—C	1.645	2.500	0.105	0.074	29	27.8
<i>c</i> -BN	B—N	1.641	3.437	0.189	0.121	48	47.7
BP	B—P	1.641	2.187	0.072	0.067	32	24.9
BAs	B—As	1.641	2.039	0.054	0.058	19	21.2
AlN	Al—N	1.146	3.437	0.289	0.042	12.25	14.5
AlP	Al—P	1.146	2.187	0.164	0.026	9.4	7.4
AlAs	Al—As	1.146	2.039	0.146	0.023	5	6.3
AlSb	Al—Sb	1.146	1.769	0.109	0.018	4	4.4
GaN	Ga—N	1.146	3.437	0.289	0.040	10.8	13.5
GaP	Ga—P	1.146	2.187	0.164	0.027	9.5	8.0
GaAs	Ga—As	1.146	2.039	0.146	0.025	7.5	7.1
GaSb	Ga—Sb	1.146	1.769	0.109	0.019	4.5	4.5
InN	In—N	1.002	3.437	0.328	0.026	9	7.4
InP	In—P	1.002	2.187	0.200	0.017	5.4	3.9
InAs	In—As	1.002	2.039	0.181	0.016	3.8	3.3
InSb	In—Sb	1.002	1.769	0.144	0.013	2.2	2.2
ZnS	Zn—S	0.735	2.776	0.357	0.014	1.8	2.4
ZnSe	Zn—Se	0.735	2.533	0.329	0.012	1.4	1.8
ZnTe	Zn—Te	0.735	2.187	0.286	0.010	1	0.9
TiC	Ti—C	1.415	2.347	0.128	0.064	24.7	23.9
WC	W—C	1.309	2.347	0.148	0.057	18.8	20.6
β -Si ₃ N ₄	Si—N	1.645	3.565	0.198	0.067	21	24.8
Stishovite	Si—O	1.565	4.561	0.280	0.080	32	30.4
BeO	Be—O	0.908	4.375	0.435	0.044	13	15.1
Al ₂ O ₃	Al—O	1.111	4.375	0.370	0.051	19	18.4

式中 $\sqrt{r_a^3 r_b^3}$ 可看作平均原子体积。假设键体积和平均原子体积之间存在近似线性关系，则 $V/N = c\sqrt{r_a^3 r_b^3}$ ，其中 V 表示单位晶胞体积^[16]， N 表示单位晶胞中所含化学键的数目。对于极性共价键，抓电子能的不均匀分布势必会造成键硬度的减小，这时我们引入一个校正因子 $\exp(-\delta f_i)$ 来描述这种效应，其中 f_i 是键的离子性因子，表示为 $f_i = 0.25|\chi_a - \chi_b|/\sqrt{\chi_a \chi_b}$ ， δ 是表示离子性对键硬度影响程度的常数。因此，对于极性共价键，键硬度可简化表示为

$$H_{ab} = \frac{\sqrt{\frac{\chi_a}{CN_a} \frac{\chi_b}{CN_b}}}{V/N} \exp(-\delta f_i). \quad (7)$$

我们假设材料的硬度取决于其组成化学键的硬度，写成如下线性方程：

$$H = kH_{ab} + b, \quad (8)$$

式中， k 和 b 是常数。表 2 列出了 28 种典型材料组成元素的电负性值^[17] 和实验努氏硬度值 $H_{k\text{ exp}}$ ^[2,3,11,18]。

我们发现当 $\delta = 2.7$ 时，材料的硬度与键硬度呈很好的直线关系，如图 3 所示。根据两个纯共价晶体金刚石和硅的实验硬度值， k 和 b 的值分别被确定为 423.8 和 -3.4。至此，我们建立了宏观材料硬度与微观键硬度的定量关系，计算的硬度值也列于表 2，可以看出

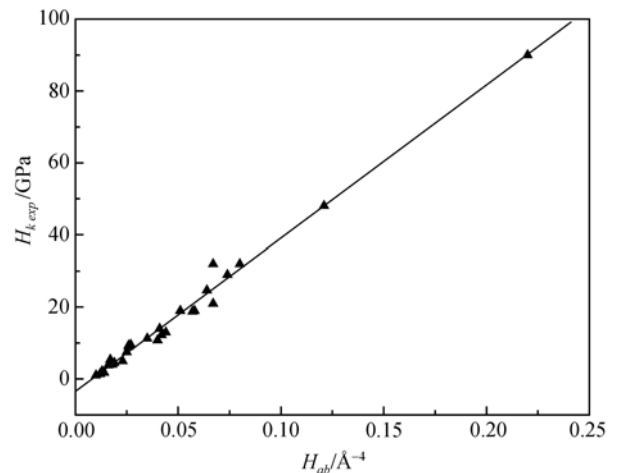


图 3 28 种典型共价和极性共价材料的实验硬度与键硬度 ($\delta = 2.7$) 的关系

计算值与实验值符合得非常好.

4 结论

本文从化学硬度的观点出发来理解材料的硬度,通过定义原子硬度、离子硬度和键硬度,在这3个微观层次上研究了材料硬度的本质.我们发现,原子和

离子的硬度都不能决定材料的硬度,材料的硬度本质上由其组成化学键的硬度决定,且与键硬度呈线性关系,并由此建立了鉴别材料硬度的微观模型.该工作从一个全新的角度来理解材料硬度的本质,必将为人们探索新型超硬材料提供新的思路.

参考文献

- 1 Liu A Y, Cohen M L. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, 1989, 245(4920): 841—842[DOI]
- 2 Gao F M, He J L, Wu E D, et al. Hardness of covalent crystals. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(1): 015502[DOI]
- 3 Simunek A, Vackar J. Hardness of covalent and ionic crystals: First-principle calculations. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(8): 085501[DOI]
- 4 Gilman J J. Physical chemistry of intrinsic hardness. *Mater Sci Eng A*, 1996, 209(1–2): 74—81[DOI]
- 5 Pearson R G. Hard and soft acids and bases. *J Am Chem Soc*, 1963, 85(22): 3533—3539
- 6 Politzer P. A relationship between the charge capacity and the hardness of neutral atoms and groups. *J Chem Phys*, 1987, 86(2): 1072—1073[DOI]
- 7 Parr R G, Pearson R G. Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity. *J Am Chem Soc*, 1983, 105(26): 7512—7516[DOI]
- 8 Nagle J K. Atomic polarizability and electronegativity. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(2): 4741—4747[DOI]
- 9 Pauling L. Atomic radii and interatomic distances in metals. *J Am Chem Soc*, 1947, 69(3): 542—553
- 10 Li K, Xue D. Estimation of electronegativity values of elements in different valence states. *J Phys Chem A*, 2006, 110(39): 11332—11337[DOI]
- 11 Lide D R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 84th ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003
- 12 Emsley J. *The Elements*. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1991
- 13 Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr A*, 1976, 32(5): 751—767
- 14 Gilman J J, Cumberland R W, Kaner R B. Design of hard crystals. *Int J Metals Hard Mater*, 2006, 24(1–2): 1—5[DOI]
- 15 Li K, Wang X, Zhang F, et al. Electronegativity identification of novel superhard materials. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(23): 235504[DOI]
- 16 *Inorganic Crystal Structure Database* (Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany, release 2005)
- 17 Li K, Wang X, Xue D. Electronegativities of elements in covalent crystals. *J Phys Chem A*, 2008, 112(34): 7894—7897[DOI]
- 18 Dubrovinsky L S, Dubrovinskaia N A, Swamy V, et al. The hardest known oxide. *Nature*, 2001, 410(6829): 653—654[DOI]