

文章编号: 1004-0609(1999)04-0700-05

金属 Zr 的电子结构和物理性质^①

彭 坤 谢佑卿

(中南工业大学 材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘 要: 依据 OA 理论确定 hcp α -Zr 的电子结构为 $[\text{Kr}](4d_n)^{0.3968}(4d_c)^{2.1428}(5s_c)^{1.2620}(5s_f)^{0.1984}$, 并计算了它的势能曲线、晶格常数、结合能、弹性和热膨胀系数随温度的变化。另外, 还对其 bcc 结构和 fcc 结构初态特征晶体和初态液体的电子结构进行了研究。

关键词: 金属 Zr; 电子结构; 晶格常数; 结合能; 非自然态

中图分类号: TG111

文献标识码: A

按照合金特征晶体理论(CC)^[1-4], 为了计算合金相图, 应该求得各相中组元的初态特征晶体和初态液体的热力学参数。初态特征晶体是未受合金元素影响的纯单质, 它们可以是能独立存在的自然态单质, 也可以是不能独立存在的非自然态单质。为了科学地设计新材料, 还必须计算合金系的电子结构参数图, 晶体结构参数图和物理性质参数图。为此, 应该求得各相中组元的初态特征晶体和初态液体的电子结构参数、晶体结构参数和物理性质。Zr 的 hcp、bcc 和 fcc 初态特征晶体和初态液体的热力学参数已由 SGTE 数据库给出^[5]。本文将应用纯金属单原子理论(OA)^[6-8]求得它们的电子结构参数、晶体结构参数和物理性质。

1 金属 Zr 的基本原子态

在 OA 理论中, 纯金属的电子结构是以若干基本原子态 φ_k 组成的单原子态 ψ_a 中准电子占有数 QEO 来描述:

$$\psi_a = \sum_k c_k \varphi_k \quad (1)$$

在每一基本原子态中, 电子分布均遵守

Pauling 不相容原理。 n_c , n_f 和 n_n 分别表示金属与合金原子的外壳层中的共价电子数、近自由电子数和非键电子数。如果以 s_k^c 和 d_k^c 分别表示 k 基本态中 s 和 d 轨道中的共价电子数, 以 d_k^n 和 s_k^f 分别表示相应轨道上的非键电子数和近自由电子数, 则纯金属 Zr 的单原子状态参数可由下列各式求得:

$$\left\{ \begin{array}{l} s_c = \sum_k c_k s_k^c \\ d_c = \sum_k c_k d_k^c \\ n_n = d_n = \sum_k c_k d_k^n \\ n_f = s_f = \sum_k c_k s_k^f \\ n_c = s_c + d_c \\ n_v = n_c + n_f \\ R = \sum_k c_k R_k, \\ \sum_k c_k = 1 \end{array} \right. \quad (2)$$

这里 R_k 是由略微修正后的 Pauling 公式求得^[9]。对于 Zr, 它的公式为

$$\left\{ \begin{array}{l} R_k = (0.1829 - 0.06135 \delta_k) \\ \delta_k = d_k^c / (s_k^c + s_k^f + d_k^c) \end{array} \right. \quad (3)$$

① 国家自然科学基金资助项目 59671030 收稿日期: 1998-12-03; 修回日期: 1999-03-10

彭 坤(1971-), 男, 博士

由每种基本态原子组成的赝晶体的特征性质(晶格常数和结合能)可由已建立的一系列公式求得^[10]。表 1 列出了若干锆的基本原子态及其相应的 hcp, bcc 和 fcc 结构赝晶体的特征性质。

2 α-Zr 的电子结构、晶体结构及其物理性质

2.1 α-Zr 的电子结构

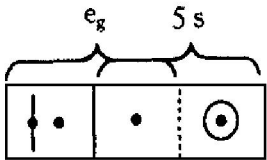
金属 Zr 低温时为 hcp 结构, 862.5 °C 以上转变为 bcc 结构, 1 852 °C 以上转变为液体。我们用 OA 理论求得由 3 个基本原子态 $\varphi_1(c_1=0.2698)$, $\varphi_7(c_7=0.1984)$, $\varphi_8(c_8=0.5318)$ 组成的 hcp α-Zr 的精确解 ϕ_a 。表 2 中列出了具体的计算结果, 并与实验值进行了比较, 结果与实验值吻合得很好。表 2 中 $r_1, r_2, r_3, r_4, n_1, n_2, n_3$ 和 n_4 分别表示共价键键长和共价电子对数。

由原子状态 ϕ_a 可知, 当锆原子([Kr] 5s²4d²)彼此靠近时, 由于 s 轨道与 d 轨道的杂化(等效于 s 带和 d 带的重迭), 约有 0.539 6 个 s 电子转化为 d 电子。故 hcp α-Zr 的电子结构可用数式描述为: [Kr](4d_n)^{0.3968}(4d_c)^{2.1428}

(5s_c)^{1.2620}(5s_f)^{0.1984}。

2.2 α-Zr 的晶体结构与电子结构的关系

根据文献[11]的分析, p⁶ 壳层外的 d 电子首先填充到 e_g 态中的最深势穴, 并在 8 个〈111〉方向形成键瓣。这些状态的原子聚合应形成 bcc 结构, 并随着 e_g 态中 d_c 电子的增加, bcc 结构更加稳定。然而大量球对称 s_c 电子又削弱了 e_g 态中的 d_c 电子的方向性, 使 bcc 结构的稳定性降低。在这种相对立因素的作用下, α-Zr 在低温时具有 hcp 结构, 它的单原子状态的图示为



图中, ⊙表示此电子是共价电子; ⊖表示此电子一部分是共价的, 另一部分则是非价键的; ⊕表示此电子一部分是共价的, 另一部分是近自由的。

2.3 hcp α-Zr 的物理性质

2.3.1 hcp α-Zr 原子间相互作用的势能曲线

应用 MAI 势能函数^[6], 计算了具有单原子状态 ϕ_a 的 α-Zr 的原子间相互作用的势能曲线(见图 1)。

表 1 金属 Zr 的基本原子态及其相应赝晶体的特征性质

Table 1 Basic atomic states and relative pseudocrystals characteristic properties of Zr metal							
k number	Eletronic structure in outer shell	Lattice constant a/ nm			Cohensive energy E _c / (kJ. mol ⁻¹)		
		hcp [*]	bcc	fcc	hcp	bcc	fcc
1	(4d _c) ⁴	0.269 72	0.305 86	0.384 42	818. 14	812. 24	804. 79
2	(4d _c) ³ (5s _c) ¹	0.300 11	0.340 61	0.427 72	802. 11	797. 18	788. 94
3	(4d _c) ³ (5s _f) ¹	0.311 52	0.349 11	0.447 88	509. 61	507. 10	485. 64
4	(4d _c) ² (5s _c) ¹ (5s _f) ¹	0.341 52	0.384 00	0.491 17	496. 64	493. 63	473. 80
5	(4d _n) ² (4d _c) ¹ (5s _c) ¹	0.357 01	0.405 20	0.508 81	316. 65	314. 72	311. 42
6	(4d _n) ² (4d _c) ¹ (5s _f) ¹	0.378 19	0.429 46	0.538 99	160. 75	152. 38	145. 14
7	(4d _n) ² (5s _c) ¹ (5s _f) ¹	0.439 09	0.499 36	0.625 74	89. 29	82. 34	76. 65
8	(4d _c) ² (5s _c) ²	0.330 54	0.375 47	0.471 07	684. 46	680. 86	673. 12
9	(4d _n) ² (5s _c) ²	0.417 88	0.475 00	0.595 53	118. 32	117. 78	116. 36
10	(4d _c) ² (5s _f) ²	0.357 01	0.405 20	0.508 81	340. 45	322. 67	307. 44
11	(4d _n) ² (4d _c) ²	0.296 25	0.335 79	0.422 25	372. 00	369. 07	365. 97

* hcp structure, c/ a= 1.592 8

表 2 hcp α Zr 原晶体的原子状态参数、键参数和特征性质

Table 2 Atomic state parameters, bond parameters and characteristic properties of hcp α Zr			
Coefficients	$c_1=0.2698$	$c_7=0.1984$	$c_8=0.5318$
Atomic state	$d_n=0.3968$	$d_c=2.1428$	$s_c=1.2620$
Parameters	$s_f=0.1984$	$n_c=3.4048$	$n_T^v=3.6032$
Bond parameters	$r_1=0.15895$	$r_2=0.16159$	$r_3=0.22666$
	$n_1=0.3114$	$n_2=0.2543$	$n_4=0.0002$
	$r_4=0.25738$	$n_3=0.0017$	$R=0.14639$
Properties	a/nm	c/nm	$E_c/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Theo. values	0.32317	0.51475	607.5
Expt. values	0.32317	0.51474	607.51

2.3.2 热膨胀系数

应用线膨胀系数与温度的关系式^[6], 求得金属 α Zr 的热膨胀系数随温度的变化, 其计算结果见图 2。其中截止半波长的倍数 $j=7$, Grüneisen 公式中的系数 $k=1.90$, $Q=1108.37\text{ kJ/mol}$ 。

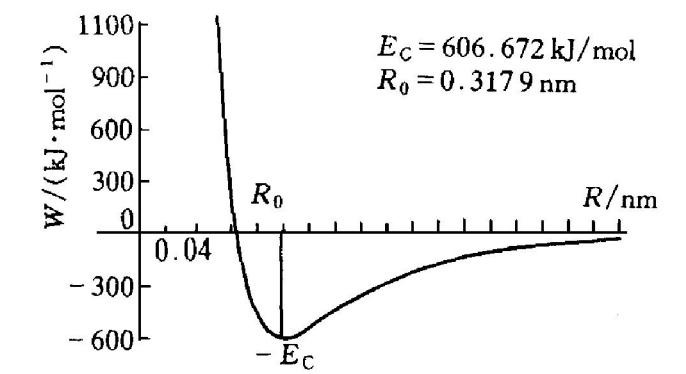


图 1 hcp α Zr 的理论势能曲线

Fig. 1 Theoretical potential curve of hcp α Zr

2.3.3 弹性

依据 OA 理论中弹性计算公式^[6], 求得了 α Zr, β Zr 和 fcc Zr 的体积模量 K , 弹性模量 E , 切变模量 G 和泊松比 μ , 结果列于表 3 中。

3 各种结构初态晶体结合能计算

在等压条件下, 纯金属的 Gibbs 能 $G(T)$ 为比定压热容 $c_p(T)$, 体积 $V(T)$ 的函数:

表 3 α Zr, β Zr 和 fcc Zr 的弹性($\times 10^{11}\text{Pa}$)

Table 3 Elasticity of α Zr, β Zr and fcc Zr				
Elasticity	Theoretical value			Experimental value ^[13]
	α Zr	β Zr	fcc Zr	α Zr
K	0.849	0.916	1.221	0.833
E	0.862	0.930	1.238	0.98
G	0.324	0.349	0.465	0.36
μ	0.331	0.331	0.331	0.35

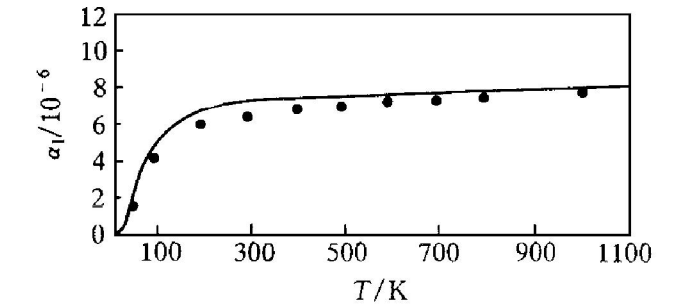


图 2 hcp α Zr 的热膨胀系数与温度关系的理论曲线 (●—实验值^[12])

Fig. 2 Thermal expansion coefficient as a Function of temperature for hcp α Zr (●—expt values)

$$G(T) = E_c + \int_0^T c_p(T) dT + p \int_0^T V(T) dT - T \int_0^T (c_p(T)/T) dT \tag{4}$$

在 SGTE 数据库中 Gibbs 能是用温度的幂级数形式表示:

$$G'(T) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} \tag{5}$$

由于 $G'(T)$ 是相对 Gibbs 能(以标准状态下的 H 值作为参考态), 所以 $G(T) \neq G'(T)$ 。在绝对零时, 其差值为 $G(T) - G'(T) = E - a$ 。

依照 hcp Zr 的结合能 $E_c=607.5\text{ kJ/mol}$, 由 SGTE 数据库给出的初态 fcc Zr, bcc Zr, hcp Zr 和 L-Zr 的 $G'(T)$ 便可求出 fcc Zr, bcc Zr 和 L-Zr 的结合能值分别为: 599.9 kJ/mol , 600.198 kJ/mol 和 589.352 kJ/mol 。

4 β Zr 的电子结构和晶体结构

通过 SGTE 数据^[5]和 α Zr 的结合能值可

算出 β -Zr 的结合能 $E_c = 600.198 \text{ kJ/mol}$ 。晶格常数可通过 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变时的密度变化^[14] ($\rho_\alpha = 6.35 \text{ g/cm}^3$ (862 °C), $\rho_\beta = 6.40 \text{ g/cm}^3$ (863 °C) 和 α -Zr 的原子体积 ($V = 0.023279 \text{ nm}^3$) 求得 β -Zr 的晶格常数 $a = 0.35881 \text{ nm}$ 。其结果与根据 Pearson W B^[15] 的原子体积变化的计算结果吻合得很好。应用 OA 理论求得 bcc β -Zr 晶体的原子状态参数、键参数和特征性质(见表4), 并确定 β -Zr 的电子结构为: $[\text{Kr}] (4d_n)^{0.4852} (4d_c)^{2.3266} (5s_c)^{0.9456} (5s_f)^{0.2426}$ 。 s_c 电子向 d_c 电子转变是 α -Zr $\rightarrow \beta$ -Zr 转变的本质原因。

表4 β -Zr 晶体的原子状态参数、键参数和特征性质

Table 4 Atomic state parameters, bond parameters and characteristic properties of bcc β -Zr

Coefficient	$c_1 = 0.4059$	$c_7 = 0.2426$	$c_6 = 0.3515$
Atomic state parameters	$d_n = 0.4852$	$d_c = 2.3266$	$s_c = 0.9456$
	$s_f = 0.2426$	$n_c = 3.2722$	$n_f = 3.5148$
Bond parameters	$r_1 = 0.15538$	$r_2 = 0.17941$	$r_3 = 0.25373$
	$n_1 = 0.3654$	$n_2 = 0.0578$	$n_3 = 0.0002$
	$R = 0.14226$		
Properties	a/nm	$E_f/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
Theo. values	0.35882	600.195	
Expt. values	0.35881	600.198	

5 面心立方 Zr 的电子结构

面心立方 Zr 在自然界中是不能独立存在的。为了计算面心立方 Zr 合金相区的热力学性质、物理性质、电子结构参数和晶体结构参数, 必须知道 fcc Zr 初态特征晶体的相应性质和结构参数。由 SGTE 数据^[5]求得面心立方 Zr 的结合能 $E_c = 599.9 \text{ kJ/mol}$ 。由于面心立方 Zr 的晶格常数无法从实验得出, 故我们按照 Bakonyi^[16]类似的方法, 假定 Zr 在 fcc 结构时具有与 hcp 结构相等的原子体积, 来近似地估算出面心立方 Zr 的晶格常数 $a = 0.45325 \text{ nm}$ 。然后依据 OA 理论求得 fcc Zr 的电子结构为: $[\text{Kr}] (4d_n)^{0.4492} (4d_c)^{2.3666} (5s_c)^{0.9596} (5s_f)^{0.2246}$ 。其 e_g 态中的共价电子居然比 bcc

结构时还多, 这显然是不合理的。另外, 我们依据电子结构与晶体结构的关系, 金属锆在由 hcp 结构转变为 fcc 结构时, 晶体的对称性增加, 其 s_c 电子数将增加, 由此我们设计了两种可能的变化: ① $s_f \rightarrow s_c$, 使其理论结合能值与实验值相等, 得到其电子结构为: $[\text{Kr}] (4d_n)^{0.3968} (4d_c)^{2.1428} (5s_c)^{1.2928} (5s_f)^{0.1676}$; ② $d_n \rightarrow s_c$, 使其理论结合能值与实验值相等, 得到的电子结构为: $[\text{Kr}] (4d_n)^{0.3370} (4d_c)^{2.1428} (5s_c)^{1.3128} (5s_f)^{0.1984}$ 。计算得到的原子体积分别为 0.024778 nm^3 和 0.024927 nm^3 , 它们比液态晶体的原子体积 0.024132 nm^3 还大, 这种不合理性证明 fcc Zr 在自然界中不可能独立存在。从电子结构与晶体结构关系方面考虑, 我们选择第②种转变作为 fcc 初态特征晶体的电子结构, 故将 fcc Zr 的电子结构确定为: $[\text{Kr}] (4d_n)^{0.3370} (4d_c)^{2.1428} (5s_c)^{1.3128} (5s_f)^{0.1984}$ 。

6 Zr 的初态液体的电子结构

由 SGTE 数据可求出液态 Zr 的结合能 $E_c = 589.352 \text{ kJ/mol}$ 。我们依据 Zr 在熔化前后的密度^[17] ($\rho_s = 6.06 \text{ g/cm}^3$, $\rho_l = 5.80 \text{ g/cm}^3$) 可计算出 Zr 熔化时的体积膨胀率为 4.48%。bcc Zr 的原子体积为 0.023097 nm^3 , 据此算出初态液体的原子体积为 0.024132 nm^3 , 依此求得液体的折合晶格常数(按 bcc 结构计算)为: $a = 0.36409 \text{ nm}$ 。然后依据 OA 理论求出初态液体的电子结构为: $[\text{Kr}] (4d_n)^{0.4778} (4d_c)^{2.1960} (5s_c)^{1.0873} (5s_f)^{0.2389}$ 。

7 结论

当 Zr 原子聚合时, 每个原子约有 0.5396 个 s 电子转化为 d 电子, 故 hcp α -Zr 的电子结构可以描述为: $[\text{Kr}] (4d_n)^{0.3968} (4d_c)^{2.1428} (5s_c)^{1.2620} (5s_f)^{0.1984}$ 。

依据 hcp α -Zr 的电子结构, 由 OA 理论计算了其势能曲线、晶格常数、结合能、体积模

量、弹性模量、泊松比、热膨胀系数随温度的变化, 这些性质的理论值与其实验值符合很好。

当温度高于 862.5 °C 时, hcp α -Zr 转变为 bcc 结构的 β -Zr, 其电子结构变为: $[\text{Kr}] (4d_n)^{0.4852} (4d_c)^{2.3266} (5s_c)^{0.9456} (5s_f)^{0.2426}$ 。

非自然态 fcc Zr 的电子结构为: $[\text{Kr}] (4d_n)^{0.3370} (4d_c)^{2.1428} (5s_c)^{1.3128} (5s_f)^{0.1984}$ 。初态液体的电子结构为: $[\text{Kr}] (4d_n)^{0.4778} (4d_c)^{2.1960} (5s_c)^{1.0873} (5s_f)^{0.2389}$ 。

REFERENCES

- 1 Xie Youqing(谢佑卿). Science in China, Series E(中国科学 E 辑), 1997, 27(6): 479.
- 2 Xie Youqing(谢佑卿) and Zhang Xiaodong(张晓东). Science in China, Series E(中国科学 E 辑), 1998, 28(1): 12.
- 3 Xie Youqing(谢佑卿) and Zhang Xiaodong(张晓东). Science in China, Series E(中国科学 E 辑), 1998, 28(2): 103.
- 4 Xie Youqing(谢佑卿) and Zhang Xiaodong(张晓东). Science in China, Series E(中国科学 E 辑), 1998, 28(3): 198.
- 5 Dinsdale A T. SGTE Data For Pure Elements, CAL-PHAD, 1991, 15(4): 412.
- 6 Xie Youqing(谢佑卿). Science in China, Series A(中国科学 A 辑), 1992, (8): 880.
- 7 Xie Youqing(谢佑卿). Science Bulletin(科学通报), 1992, 37(16): 1529.
- 8 Xie Y Q. Acta Metall Mater, 1994, 42(11): 3705~3715.
- 9 Pauling L. The Nature of the Chemical Bond, Ithaca: Cornell University Press, 1960: 410.
- 10 Xie Youqing(谢佑卿) and Zhang Xiaodong(张晓东). Science in China, Series A(中国科学 A 辑), 1993, 23(8): 875.
- 11 Xie Youqing(谢佑卿) and Zhang Xiaodong(张晓东). Science in China, Series A(中国科学 A 辑), 1996, 26(3): 224.
- 12 Wight D and Gray E. American Institute of Physics Handbook, third edition. New York: the Colonial Press Inc, 1972: 4~125.
- 13 Wight D and Gray E. American Institute of Physics Handbook, New York: the Colonial Press Inc, 1990: Table 9a-2.
- 14 Ma Qingfang(马庆芳). Handbook of Thermal Physics Property(实用热物理性质手册). Beijing: Agricultural Mechanism Press, (in Chinese). 1986.
- 15 Pearson W B. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloy. New York: John Wiley and Sons Inc, 1972: 140.
- 16 Bakonyi I *et al.* Physical Review B, 1993, 48(11): 7841.
- 17 Robert C W. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69th edition. Florida: CRC Press Inc, 1988: B215.

Electronic structures and physical properties of Zr metal

Peng Kun and Xie Youqing

Department of Materials Science and Engineering, Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

Abstract: The electronic structure of pure α -Zr metal with hcp structure has been determined by one-atom (OA) theory, it's $[\text{Kr}] (4d_n)^{0.3968} (4d_c)^{2.1428} (5s_c)^{1.2620} (5s_f)^{0.198}$. According to its electronic structure, the potential curve, cohesive energy, lattice constant, elasticities and the temperature dependence of linear thermal expansion coefficient have been calculated. The electronic structures and characteristic properties of this metal with bcc and fcc structures and liquid have also been studied. It has been discussed for that the pure Zr metal with hcp and bcc structures can exist naturally, but those with fcc structure can not.

Key words: Zr metal; electronic structure; lattice constant; cohesive energy

(编辑 朱忠国)