

有序 Al-Li 金属间化合物的电子结构与 结合性能^①

高英俊^{††} 陈振华[†] 黄培云[†] 钟夏平[†]

(† 中南工业大学非平衡材料研究所, 长沙 410083)

(†† 广西大学物理系, 南宁 530004)

摘 要 用固体价键电子理论对 FCC 基有序 Al-Li 金属间化合物的电子结构进行了分析, 结果表明 Al 原子在这些化合物中杂阶状态没有发生变化。对结合能和体弹模量进行计算结果表明, 这些 FCC 基金属间化合物的结合能随晶包内共价电子数增加呈线性递减, 而体弹模量则线性增加。还对计算结果与实验值以及其它方法的计算结果进行了比较与讨论。

关键词 固体价键理论 Al-Li 金属化合物 电子结构 结合性能

Al-Li 合金在航空航天材料的应用有着极其重要的意义。Al-Li 合金的平衡相图^[1]给出了若干金属间化合物相, Slacter 等人^[2]用第一原理计算了 Al-Li 相图并预测了亚稳的 Al₃Li (L1₂), AlLi (L1₀) 和 AlLi₃ (L1₂) 相存在的可能性。由于 Al-Li 合金的时效过程中 δ' (Al₃Li) 相析出, 对合金的力学性能有着极其重要的影响。因此, 近十年来国际上相继有人^[3,4]从电子结构层次来研究这些金属间化合物的析出相对材料性能影响的内在机理, 并计算了有关的金属间化物的结合能和体弹性模量^[5,6]; 但由于他们选用的晶格常数都比实验值有较大的偏离, 因此对这些金属间化合物结合能的计算比实验结果明显偏小^[6], 而对体弹性模量的计算结果也相差较大^[6]。

本文将运用本世纪 80 年代初发展起来的固体价键电子理论来分析具有 FCC 基结构的 L1₂、L1₀ 的 Al-Li 金属间化合物的电子结构, 并计算它们的结合能和体弹性模量, 且将计算结果与文献的计算结果以及实验结果进行比较与讨论。

1 计算方法与公式

按照金属的价键理论^[7], 原子的共价电子是分布在连接最近邻、次近邻, 以及 s 近邻原子的键上。各键上共价电子对数(即键级 n_s)由下列键距公式表示:

$$D(n_s) = R^A + R^B - \beta \lg n_s \quad (1)$$

这里 R 是单键半径, β 按文献[7]中的取值选取, 晶胞内的共价电子数可以写成下述等式:

$$k_1 n_C^A + k_2 n_C^B = \sum_s n_s \quad (2)$$

式中 k_1 、 k_2 分别为晶胞中 A、B 原子的个数, n_C^A 、 n_C^B 分别为 A、B 原子的共价电子数。将文献[8]的金属间化合物结合能计算公式与文献[9]的势能函数结合, 得到新的势能函数

$$U(r) = E_C^T [-n(r_0/r)^x + (n-1)(r_0/r)^{nx/(n-1)}] \quad (3)$$

式中 E_C^T 为平衡态的金属结合能, x 、 n 为常量。由实验确定, 对金属间化合物有

$$E_C^T = I - Y - E_C^0 \quad (4)$$

式中 I 为类离化能, 且 $I = 23.06/a(\Delta n_C)^3$

① 收稿日期: 1997-01-22; 修回日期: 1997-06-03 高英俊, 男, 32 岁, 副教授

+ $b(\Delta n_c)^2 + c(\Delta n_c)]e^{-(\Delta n_c^+ c')}$;
 Y 为类亲合能, 且 $Y = 23.06y \Delta n'_c e^{-(\Delta n'_c c')}$;
 y 为原子亲合能, 由物理化学手册^[10] 查出, 对于 Li 原子, y 为 0.618; 通常 c' 取 0.693, a 、 b 、 c 由原子电离能实验数据^[10] 确定。而 E_C^0 为

$$E_C^0 = \sum_{\alpha} \bar{B}_{\alpha} \frac{I_{\alpha} n_{\alpha}}{\bar{D}(n_{\alpha})} F_{\alpha} + \bar{B}_e \frac{n f'}{\bar{D}(n_e)} \quad (5)$$

式中 F_{α} 为纯金属电子和金属化合物的杂化电子的成键能力, f' 为自由电子的成键能力, $\bar{B}_{\alpha}$ 、 $\bar{B}_e$ 为屏蔽系数, $\bar{B}_{AlLi} = \sqrt{b_{Al} b_{Li}}$, b_{Al} 、 b_{Li} 分别为 Al、Li 原子外层电子对核的屏蔽作用系数。体弹模量可由下式计算:

$$B = \frac{4\theta_D^2 k_B^2 r_0^2 m}{9h^2 V_0 J^2} \quad (6)$$

式中 θ_D 为德拜温度, k_B 为玻尔兹曼常数, r_0 原子间最近距离, V_0 摩尔体积, J 德拜截止半波长的倍数, m 原子质量, h 普朗克常数。

2 计算结果与分析

金属 Al、Li 的 FCC、BCC 晶体结构, 以及有序 $AlLi$ 金属间化合物的 $L1_2$ 和 $L1_0$ 型的晶体结构如图 1 示。原子间的共价相互作用只考虑最近邻和次近邻情况。

在价电子结构的计算中, Li、Al 金属及其化合物的电子为 $s-p$ 杂化态, 其杂化双态见文献[7]。由式(1)和式(2)组成的方程组, 用键距差方法^[7] 即可计算出纯 Al、Li 金属及其化合物的共价键的键级, 结果列成表 1。

利用式(4)、(6)即可计算出金属间化合物的结合能、体弹模量。计算所用的参数如下(见表 2 和表 3):

Al 和 Li 的 θ_D 可由文献[11] 查到。由于 Al_3Li 、 $AlLi$ 、 $AlLi_3$ 的 θ_D 目前还没有实验报道, 但由文献[12] 知, Li 原子掺入 Al 金属中会稍微提高金属的 θ_D , 故对 Al_3Li 、 $AlLi$ 和 $AlLi_3$ 的 θ_D 取值应比 Al 金属的 θ_D 稍高些, 我们取 405~410 K 左右。对于 J 的取值, 由于 $J = 2$ 时, 计算 FCC 的 Al、Li 的体弹模量与实验结

果相吻合, 故对 FCC 基结构的 Al_3Li 、 $AlLi$ 和 $AlLi_3$, J 值也 2.0 附近选取较为合适。体弹模量、结合能的计算结果列在表 4 中。表中(1)为本文的计算结果, (2)为 LMTO-ASA 法^[6] 的计算结果, (3)为 LAPW 法^[5] 的计算结果。(4)为实测值^[11]。

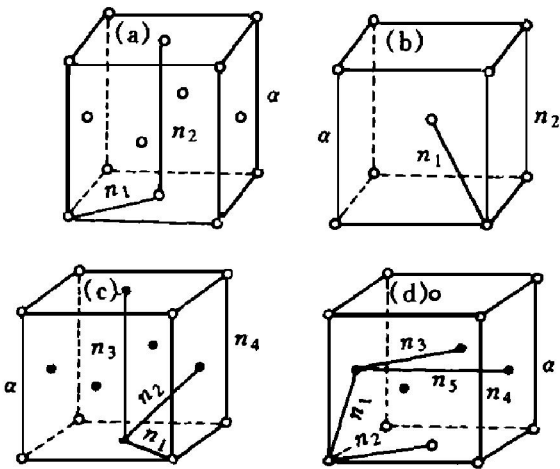


图 1 Al、Li 金属及其化合物的结构图

(a) —Al、Li(FCC 结构); (b) —Li(BCC 结构);
(c) — A_3B 型化合物的 $L1_2$ 结构;
(d) — $AlLi$ 化合物的 $L1_0$ 结构

表 1 Al、Li 金属及其化合物的电子结构的键级计算结果

	Al (FCC)	Li (FCC)	Li (BCC)	Al_3Li ($L1_2$)	$AlLi_3$ ($L1_2$)	$AlLi$ ($L1_0$)
n_1	0.2124	0.0538	0.0699	0.1535	0.1080	0.2014
n_2	0.0046	0.0008	0.0153	0.1829	0.0778	0.3057
n_3	/	/	/	0.0021	0.0008	0.2252
n_4	/	/	/	0.0014	0.0015	0.0052
n_5	/	/	/	/	/	0.0068

表 2 原子的屏蔽参数、类离和亲合参数的取值

金属	$\bar{B}_{\alpha}/\text{kJ}\cdot\text{A}\cdot\text{mol}^{-1}$	a	b	c	y
Al	191.5	-1.68	8.46	-0.79	/
Li	490.5	/	/	/	0.618

表 3 θ_D 和 J 的取值

	Al (FCC)	Al_3Li ($L1_2$)	$AlLi$ ($L1_0$)	$AlLi_3$ ($L1_2$)	Li (FCC)	Li (BCC)
θ_D/K	398	415	410	405	344	344
J	2.00	1.98	1.99	2.01	2.00	2.00

表 4 体弹模量和结合能计算结果

金属与化合物	Al(FCC)	$\text{Al}_3\text{Li}(\text{L}1_2)$	$\text{AlLi}(\text{L}1_0)$	$\text{AlLi}_3(\text{L}1_2)$	Li(FCC)	Li(BCC)
Li 含量/ %	0.0	25	50	75	100	100
杂阶 $\sigma_{\text{Al}}/\sigma_{\text{Li}}$	4/	4/B3	4/B3	4/A3	/A3	/A3
$a/\text{\AA}$	4.046 2	4.010 0	3.957 4	4.070	4.408 9	3.491
$n_T^1/\sigma(\text{晶胞})^{-1}$	1.88	1.87	1.90	1.52	1.40	1.40
$n_T^c/\sigma(\text{晶胞})^{-1}$	10.12	8.12	6.10	4.48	2.60	2.60
B/GPa	(1)	72.6	63.0	46.4	31.1	11.2
	(2)	76.8	68.9	61.6	30.8	19.0
	(3)	82.2	72.0	50.4	28.4	13.6
	(4)	75.2	66.0	/	/	12.0
	(1)	- 325.4	- 291.3	- 242.9	- 190.8	- 152.8
$E_c^T/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	(2)	- 405.7	- 366.1	- 318.2	- 261.8	- 207.6
	(3)	- 387.2	- 342.3	- 288.8	- 225.9	- 164.1
	(4)	- 322.4	/	/	/	- 161.1

3 讨论

我们用金属价键理论, 计算了 FCC 基的有序 AlLi 金属间化合物的电子结构、结合能和体弹性模量。

由表 4 可见, 化合物中随着 Li 原子所占成分增加, FCC 基结构的 Al、Li 金属及其化合物中的 Al 原子状态, 都是处于第 4 杂阶状态上, 而 Li 原子的杂阶以 B 型第 3 杂阶向 A 型第 3 杂阶过渡; $\text{L}1_2$ 、 $\text{L}1_0$ 结构的化合物中晶胞中共价电子数 n_T^c 随 Li 成份增加而线性减少, 这主要是由于晶胞中提供较多共价成键电子的 Al 原子数减少的缘故。Al 原子的原子状态不随 Li 成分的变化表明, 在 FCC 结构的纯金属 Al 及其与 Li 结合的金属化合物中, Al 原子的第 4 杂阶状态较稳定。

由表 1 还可看出, FCC 结构中, Al 金属的 $\text{Al}\text{-Al}$ 最强键级 n_1 是 Li 金属的最强键级 n_1 的 4 倍。这表明 Al 金属结合得更牢固。对于结构相同的 Al_3Li 和 AlLi_3 化合物的价电子结构, 可见 Al_3Li 中的 $\text{Al}\text{-Li}$ 键 n_1 要比 AlLi_3 中的 $\text{Al}\text{-Li}$ 键 n_1 要强得多。对于具有 $\text{L}1_0$ 结构的 AlLi 化合物, 最强的键是 $\text{Al}\text{-Al}$ 键 ($n_2 = 0.3057$) 和 $\text{Li}\text{-Li}$ 键 ($n_3 = 0.2252$), 分别位于晶胞的 Al 和 Li 原子平面层内; 而次强的 $\text{Al}\text{-Li}$ 键 ($n_1 = 0.2014$), 则位于晶胞的四个侧面上。因此, Al 和 Li 原子层内的原子结合要比 Al 原

子层与 Li 原子层之间的结合要强。这表明了 $\text{L}1_0$ 结构的有序 AlLi 化合物的电子结构具有二维特征。由表 4 可见, 本文对纯 Al、Li 金属的体弹模量和结合能的计算结果都与实验结果相吻合, 相对误差都在 5% 以内。对于 $\text{AlLi}(\text{L}1_0)$ 和 $\text{AlLi}_3(\text{L}1_2)$ 的计算结果, 由于目前还没有实验结果报道, 因此无法和实验值相比较。本文中 $\text{AlLi}(\text{L}1_0)$ 体弹模量的计算结果比文献[5, 6]的要小; 但文献[5, 6]对于纯 Al 金属、化合物 $\text{Al}_3\text{Li}(\text{L}1_2)$ 的计算结果都比实验结果偏大约 9%~10%^[7], 因此, 本文计算的 4.64 GPa, 比文献[5, 6]计算的 5.04 GPa 要小些, 应该认为是更为合理的。由图 2 可见, 在富 Li 端, 体弹模量值随 Li 的含量增加近似为线性关系。

FCC 基结构的 AlLi 化合物的结合能的计算值与晶胞中共价电子数的关系曲线如图 2 示。显而易见, 结合能与其晶胞内的共价电子数呈线性关系。这一结果与 LMTO-ASA 方法^[6]和 LAPW 方法^[5]计算得到的变化规律是一致的。但由于文献计算中所选取的晶格常数比实验值要小许多, 且计算结果有较大的系统误差^[6], 从而得到的结合能计算值与实验结果相差甚远。例如, 由表 4 见, 对纯 Al 的结合能, 实验值为 - 322.4 kJ/mol, 文献计算的结果分别为 - 387.16 和 - 405.798 kJ/mol, 相对误差达 20% 至 30%。而本文的计算结果与实

验值的误差不到 1%。虽然对化合物结合能的计算值没有实验作比较,但由于本文对纯 Al, Li 的结合能计算值与实验值相吻合,而结合能随 Li 含量增加的变化规律与文献[6]的一致。因此,有理由认为本文的结果更合理些。

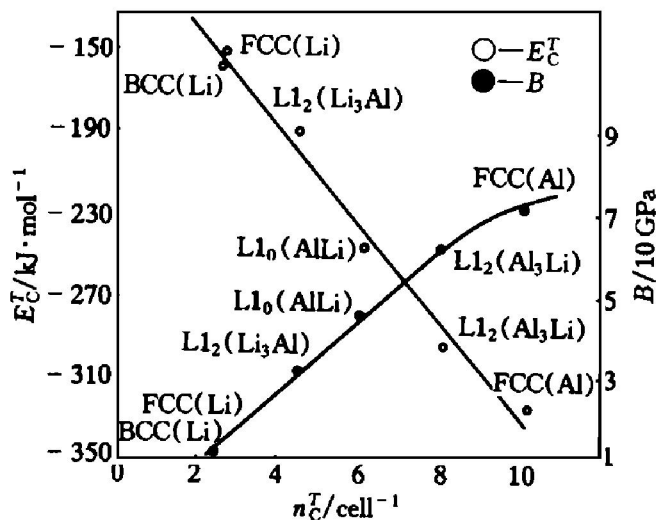


图2 结合能 E_C^T 和体弹模量 B 与晶胞中共价电子数 n_C^e 的函数关系

4 结论

(1) 固体价键理论能有效地计算 AlLi 金

属间化合物的电子结构,体弹模量和结合能。

(2) FCC 基有序 AlLi 化合物的价电子结构中,Al 原子稳定地处在第 4 杂阶状态。

(3) FCC 基 AlLi 化合物的体弹模量和结合能随晶胞中共价电子数的变化呈线性关系。

参考文献

- McAlister A J. Bull Alloy Phase Diagr, 1981, 2: 177.
- Slacter M, Fortaie D. Phys Rev, B, 1990, 42(16): 10460.
- Aycirix M D *et al.* Philos Mag, A, 1996, 73(1): 203.
- Wu Weiming, Gao Yingjun *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(1): 42.
- Guo X Q, Podlouchk R, Freeman A J. Phys Rev, B 1990, 41: 12472.
- Arya G P Das, Salunke H G, Banerjee S. J Phys Condens Matter, 1994, 6: 3389-3402.
- 张瑞林. 固体与分子经验电子理论. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993.
- 徐万东, 张瑞林, 余瑞璜. 中国科学 A, 1988, (3): 324.
- 谢佑卿. 中国科学 A, 1992, (8): 324.
- Weast R C (ed). CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, INC. 1989, 1990.
- Gray W E (ed). American Institute of Physics Handbook. New York, 1972.
- Fox A G, Fisher B M. Acta Cryst, A, 1987, 43: 260.

COHESIVE PROPERTY AND ELECTRONIC STRUCTURE OF ORDERED Al-Li INTERMETALLIC COMPOUNDS

Gao Yingjun^{††}, Chen Zhenghua[†], Huang Peiyun[†], Zhong Xiaping[†]

[†] Central South University of Technology, Changsha 410083

^{††} Physical Department, Guangxi University, Nanning 530004

ABSTRACT Using the valence bond theory of solid, the electronic structure of FCC-base ordered AlLi intermetallic compounds has been analysed systematically, the results showed that the hybrid order of Al atom in these compounds is unchanged. The calculation results showed that cohesive energy of these compounds decreases linearly with the increase of the number of covalent electrons in crystal cells, while bulk modulus linearly increases, and the above results were compared with other results obtained by other calculating method and experiment.

Key words valence bond theory AlLi intermetallic compound electronic structure cohesive property

(编辑 朱忠国)