

有序 Al-Li 金属化合物的成键特征与电荷偏移*

The Bonding Characteristic and Charge Deviation of Ordered Al-Li Intermetallic Compounds

高英俊 陈振华** 钟夏平
Gao Yingjun Chen Zhenghua Zhong Xiaping

(广西大学物理系 南宁市西乡塘路 10号 530004)
(Dept. of Phys., Guangxi Univ., 10 Xixiangtanglu, Nanning, Guangxi, 530004)

摘要 用余氏金属价键理论计算了 Fcc 基有序 Al-Li 金属间化合物的键参量和原子间成键的电荷偏移量。结果表明: 要形成较强的 Al-Li 键, Al 原子将偏移部分共价电子给 Li 原子用于共价成键, 而这一过程中 Al 原子的外层电子状态并没有明显的改变。

关键词 金属价键理论 Al-Li 金属化合物 电荷偏移 键参量

Abstract The bonding parameter and charge deviation of Fcc-base-ordered Al-Li intermetallic compounds have been calculated by using metal valence bond theory. The results show that in order to form stronger Al-Li bond, there are some charge deviation from Al atom to Li atom to form covalent bond. In this case, there is no evident change in the outer electronic state of Al atom.

Key words metal valence-bond theory, Al-Li intermetallic compounds, charge deviation, bond parameter

中图分类号 TG 111.1

Al-Li 合金在航空航天材料的应用有着极其重要的意义。M. Slacter^[1]等人用第一原理计算了 Al-Li 合金相图并预测了亚稳的 Al_3Li (Lb), AlLi (Lb) 和 $AlLi_3$ (Lb) 相存在的可能性。因此, 近 10 年来国际上相继有人^[2,3]以电子结构层次来研究这些化合物的析出相对材料性能影响的内在机理。最近, 我们用余氏发展的金属价键电子理论^[4]计算了 Al_3Li (Lb), AlLi (Lb) 和 $AlLi_3$ (Lb) 的电子结构, 并讨论了电子结构与体弹模量和结合能的关系^[5]。由于 Al-Li 原子的电负性和价电子数相差较大, 它们形成金属化合物时, 将会出现电荷偏移, 电荷的局域密度将分布不均匀, 这将会对材料的物理性能产生重要的影响^[6]。本文用余氏价键理论研究 Al-Li 金属化合物的成键特征和电荷偏移规律。

1 计算方法与公式

按照金属的价键理论, 金属键应该是共价键和自

由电子键形成的一种混合键^[7], 共价电子 n_c 用于形成晶体的键网络, 自由电子 n_f 用于承担传导性质和塑性性质。原子的共价电子是分布在连接最近邻、次近邻, 以及次次近邻原子的键上。各键上的共价电子对数 (即键级 n_s) 由下列键距公式表示。

$$D(n_s) = R^A + R^B - \sum_{s=1}^N n_s, s = 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

式中 $D(n_s)$ 为键长, R^A 和 R^B 分别为 A、B 原子的单键半径。U 按文献 [8] 中的取值选取。晶胞中的共价电子数可以写成下列等式

$$K_A n_c^A + K_B n_c^B = \sum_s I_s n_s \quad s = 1, 2, \dots, N \quad (2)$$

式中 K_A, K_B 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, I_s 为等同键的数目。对于 Lb-Lb 型结构的各键的等同键数, 文献 [9, 10] 已给出。

电荷偏移量的计算公式^[8, 11]如下

$$\begin{cases} K_A \Delta n_c^A = -\frac{1}{2} \sum_T I^{AB} n^{AB} + \sum_U I^A n^A - K_A n_c^A \\ K_B \Delta n_c^B = -\frac{1}{2} \sum_T I^{AB} n^{AB} + \sum_U I^B n^B - K_B n_c^B \end{cases} \quad (3)$$

上式中 $\Delta n_c^A, \Delta n_c^B$ 分别为 A、B 原子的电荷偏移量, I^{AB} 为 A-B 键的等同键数, I^A, I^B 分别为 A-A 键和 B-B 键的等同键数目, n^{AB} 为 A-B 键的键级。另外还

1997-07-30 收稿。

* 自治区教委科研基金资助项目。

** 中南工业大学非平衡材料研究所, 长沙, 410083 (Institute of Nonequilibrium Materials, Central South University of Technology, Changsha, Hunan, 410083)

需满足晶胞内的电荷守恒关系,即

$$K_{ANC}^A + K_{BNC}^B = \sum_T I_T^{AB} n_T^{AB} + \sum_U (I_U^A n_U^A + I_U^B n_U^B) \quad (4)$$

式中 n^A 和 n^B 分别为 A B原子的共价电子数。

2 计算结果与分析

金属 Al Li的 Fcc晶体结构,以及 Fcc基的有序 Al-Li金属间化合物的 Lb和 Lb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

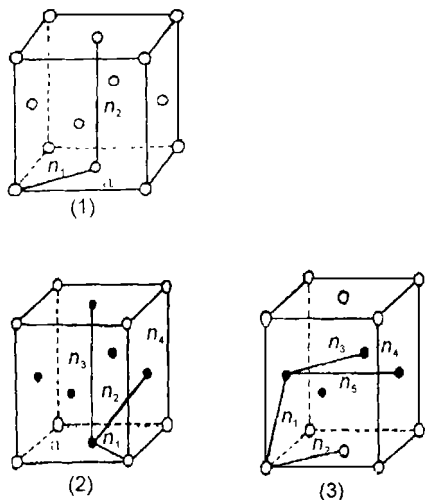


图 1 Al Li金属及其化合物的结构图

Fig. 1 The crystal structure of Al, Li metal and their intermetallic compounds

(1) Al, Li (Fcc); (2) A₃B (Lb); (3) Al-Li (Lb).

在价电子键参量的计算中, Al-Li金属化合物的电子为 s-p态杂化,其双态杂化见文献 [8],本文计算所用的有关参量值文献 [5]已给出。由 (1)式和 (2)式组成的 $N+1$ 个方程组,用键距差法^[4]即可计算出纯 Al Li金属及其化合物的共价键的键参量。计算所得结果列于表 1表中 n 为键级, I 为 s 键的等同键数。

利用表 1的计算结果和公式 (3)和 (4),可以计算出 Al-Li金属化合物中的电荷偏移量。计算所得结果列在表 2

原子聚积成固体形成晶体时,原子外层电子可分成自由电子成分,共价电子成分^[7]。自由电子主要在 s 态,记为 s_f 。同时, s 态中的电子也参与共价成键。这部分电子用 s_c 表示, p 态的共价电子用 p_c 表示。出现分数键是因为原子的状态是由处于不同的两种杂

化状态混合而产生^[8]。Al-Li化合物中的 Al Li原子的外层电子状态由键参量计算得到并由表 3给出。

表 1 Al-Li金属化合物的键参量

Table 1 The bond parameters of Al-Li intermetallic compounds

| | Al (Fcc) | Li (Fcc) | Al ₃ Li (Lb) | AlLi ₃ (Lb) | AlLi (Lb) |
|-------|----------|----------|-------------------------|------------------------|-----------|
| n_1 | 0.2124 | 0.0538 | 0.1535 | 0.1080 | 0.2014 |
| I_1 | 12 | 12 | 24 | 24 | 16 |
| n_2 | 0.0046 | 0.0008 | 0.1829 | 0.0778 | 0.3057 |
| I_2 | 6 | 6 | 24 | 24 | 4 |
| n_3 | - | - | 0.0021 | 0.0008 | 0.2252 |
| I_3 | - | - | 18 | 18 | 4 |
| n_4 | - | - | 0.0014 | 0.0015 | 0.0052 |
| I_4 | - | - | 6 | 6 | 6 |
| n_5 | - | - | - | - | 0.0068 |
| I_5 | - | - | - | - | 6 |

表 2 Al-Li金属化合物的原子电荷偏移

Table 2 The charge deviation of atoms in Al-Li intermetallic compounds

| | Al (Fcc) | Al ₃ Li (Lb) | AlLi (Lb) | AlLi ₃ (Lb) | Li (Fcc) |
|------------------------|----------|-------------------------|-----------|------------------------|----------|
| Δn_{Al}^{atom} | - | -0.4393 | -0.8516 | -1.2246 | - |
| Δn_{Li}^{atom} | - | 1.3179 | 0.8516 | 0.4082 | - |
| n_{Al}^c | 2.5296 | 2.0906 | 1.6775 | 1.3052 | - |
| n_{Li}^c | - | 1.854 | 1.3866 | 1.0593 | 0.6511 |

表 3 Al-Li金属化合物中 Al Li原子的外层电子状态

Table 3 The outer shell electronic state of Al, Li atoms in Al-Li intermetallic compounds

| | Al | Li |
|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Al (Fcc) | $(S)^{0.47}(S_c)^{0.76}(P_c)^{1.77}$ | - |
| Al ₃ Li (Lb) | $(S)^{0.47}(S_c)^{0.76}(P_c)^{1.77}$ | $(S)^{0.46}(S_c)^{0.54}(P_c)^{0.01}$ |
| AlLi (Lb) | $(S)^{0.47}(S_c)^{0.76}(P_c)^{1.77}$ | $(S)^{0.46}(S_c)^{0.54}(P_c)^{0.01}$ |
| AlLi ₃ (Lb) | $(S)^{0.47}(S_c)^{0.76}(P_c)^{1.77}$ | $(S)^{0.35}(S_c)^{0.62}(P_c)^{0.03}$ |
| Li (Fcc) | - | $(S)^{0.35}(S_c)^{0.62}(P_c)^{0.03}$ |

3 讨论

由表 1可见, Fcc结构中 Al金属的 Al-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金属比 Li金属结合得更牢固。对于结构相同的 Al₃Li和 AlLi₃化合物的键参量,可见 Al₃Li中的 Al-Li键 $n_1 = 0.1535$ 要比 AlLi₃中最强键即 Al-Li键 $n_1 = 0.1080$,要强得多,对于具有 Lb结构的 AlLi化合物,最强的两种键是 Al-Al键 ($n_2 = 0.3057$)和 Li-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 Al-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 Lb结构的有序 Al-Li化合物的键网络具有二维特征性质。

由表 2 可见,在形成的几种有序 Al-Li 金属化合物中,Al 原子趋向于提供一部分共价电子给 Li 原子,用以形成较强的 Al-Li 共价键。这是因为 Li 原子本身只有一个外层价电子,无法提供足够多的共价电子来形成较强的 Al-Li 共价键级。显然,这一过程 Al 原子扮演着提供部分成键共价电子的角色,而 Li 原子则是接收共价成键电子的角色。这里的原子提供和接收共价成键电子的能力,与原子的电负性没有直接的关系。因为在这里是形成共价键,而不是离子键。

Al, Li 原子是接收共价电子还是提供共价电子,主要取决于两种原子的相对共价电子数的多少。共价电子数多的原子将倾向于提供部分共价电子给共价电子数少的原子用于形成较强的共价键,而共价电子数较少的原子则是倾向于接收提供的共价电子。但值得注意的是,这里 Al 原子提供的成键电子数并非整数电荷,它只表示 Al 原子的共价电子向 Li 原子方向偏移成为公有共价电子的大小,而电子的这种偏移并没有脱离 Al 原子而成为 Li 原子的外层局域电子。徐万东把共价成键电子的这种偏移称为“离化”^[11]。由表 2 可见,随着 Al 原子在有序金属化合物中的含量减少,Al 原子提供给 Li 原子的共价成键电子数将减少。在这些有序金属化合物中, Li 原子具有的有效成键共价电子数都大于 1,从 Al 原子提供给 Li 原子的共价成键电子数的变化,可以推断出,在 Li 原子周围电荷局域分布中,AlLi 中的电荷密度分布最高,依次为 AlLi(Lb),AlLi₃(Lb),最后是 Li(Fcc)。这种共价电子的偏移,将会在 Al-Li 原子间形成一定的极性。这些结果与文献 [12] 给出的电荷分布图结果是一致的。

由表 3 看到, Fcc 基有序 Al-Li 金属化合物中的 Al 原子外层电子分布状态并没有明显改变,其原因是 Al 原子处于第 4 杂阶较为稳定^[5]。而在 AlLi₃(Lb) 中, Li 原子的外层价电子的分布状态稍有变化,其中共价电子数 s 有所增加, s' 有所减少,变化的原因是 Li 原子由杂阶 B₂ 转到杂阶 A₃ 状态^[5]。虽然 Al 原子有部分共价电子向 Li 原子偏移,但并没有脱离 Al 原子,因此可以认为这对 Al 原子的外层电子分布没有本质的影响。

4 结论

Fcc 基 Al-Li 有序金属间化合物中, AlLi(Lb) 的最强键为 Al-Al 键,次强为 Al-Li 键; AlLi₃(Lb)

中,则最强键为 Al-Li 键,次强键为 Li-Li 键; AlLi(Lb) 的最强键分别为 Al-Al 键和 Li-Li 键,而 Al-Li 键较弱,表明 AlLi(Lb) 的键网络结构具有二维特征。

Fcc 基有序 Al-Li 金属化合物中, Al 原子倾向于向 Li 原子偏移共价成键电子,以便形成较强的 Al-Li 共价键,单个 Al 原子提供共价电子的数量随着 Al 原子在化合物成分中所占的比重减少而减少,提供或接收共价电子的倾向性与 Al, Li 原子的电负性的相对大小没有直接关系,而与原子中的共价电子数的相对多少有较密切的关系。

Fcc 基有序 Al-Li 金属化合物的 Al 原子的外层价电子的分布处于较稳定的状态,并不因 Al 原子有共价电子偏移而发生明显变化。

参考文献

- 1 Slacter M, Fortaie D. First-principles calculation of phase equilibria in the aluminum lithium system. *Phys Rev B*. 1990, 42(16): 10460.
- 2 Aycariex M D et al. A microscopy study of precipitation phenomena in Al-Li-Zr alloy. *Philos Mag A*. 1996, 73(1): 203.
- 3 Wu Weiming, Gao Yingjun et al. A PAT study of influences of precipitation on defects and electronic density in Al-Li-Cu-Mg-Zr alloys. *Trans Nonferrous Met Soc China*. 1997, 7(1): 42.
- 4 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论. *科学通报*, 1978, 23: 217.
- 5 高英俊, 陈振华, 黄培云等. 有序 Al-Li 金属间化合物的电子结构与结合性能. *中国有色金属学报*, 1997, 7(4): 141.
- 6 张云, 林栋梁. 硼原子对电子结构的作用及其晶界偏聚行为. *中国科学 E*, 1997, 27(2): 108.
- 7 谢佑卿, 吕满珊, 张晓东等. 金属 Cu 的电子结构和物理性质. *中国科学 A*, 1993, 23(5): 545.
- 8 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.
- 9 邢胜娣, 万纾民. Lb 型结构化合物 Ni₃Al 等的价电子结构与 R 现象. *科学通报*, 1993, 38(6): 507.
- 10 邢胜娣. TiAl 化合物反常力学性能的电子理论. *科学通报*, 1991, 36(5): 390.
- 11 徐万东, 张瑞林, 余瑞璜. 过渡金属化合物晶体结合能计算. *中国科学 A*, 1988, 18(3): 323.
- 12 Guo X Q et al. Phase stability and bonding characteristics of Li-rich Al-Li intermetallic compounds: Al₂Li₃ and Al₃Li₉. *Phys Rev B*. 1990, 42(17): 10912.

(责任编辑: 邓大玉 黎贞崇)