

金属 Al 的电子结构和物理性质^{*}

谢佑卿 刘心笔

(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘要 依据 OA 理论, 确定了自然态 fcc-Al 的电子结构为: $[\text{Ne}] (3s)^{1.8790} (3p)^{0.4982} (3s_f + 3p_f)^{0.6228}$, 计算了它的势能曲线、晶格常数、结合能、弹性、热膨胀系数随温度的变化. 对非自然态 bcc-Al, hcp-Al 和液态 L-Al 的电子结构进行了研究. 对自然态 fcc-Al 的存在和非自然态 bcc-Al, hcp-Al 不能存在的原因进行了讨论.

关键词 Al 电子结构 晶体结构 结合能 物理性质

为了科学设计新合金, 我们已建立一个能给出合金系电子结构参数图、晶体结构参数图、热力学参数图(相图)和多种性质图的合金系统理论框架(合金特征晶体理论, 简称 CC 理论)^[1~4]. 对于二元合金系这 4 个图的一般函数式为:

$$\psi = x_A \psi_{A\alpha} + x_B \psi_{B\alpha} + \Delta \psi(x_A, x_B), \quad (1)$$

$$a_\alpha = x_A a_{A\alpha}^0 + x_B a_{B\alpha}^0 + \Delta a_\alpha(x_A, x_B), \quad (2)$$

$$G_\alpha = x_A G_{A\alpha}^0 + x_B G_{B\alpha}^0 + \Delta G_\alpha(x_A, x_B), \quad (3)$$

$$Q_\alpha = x_A Q_{A\alpha}^0 + x_B Q_{B\alpha}^0 + \Delta Q_\alpha(x_A, x_B), \quad (4)$$

式中 $\psi_{A\alpha}^0, \psi_{B\alpha}^0, a_{A\alpha}^0, a_{B\alpha}^0, G_{A\alpha}^0, G_{B\alpha}^0, Q_{A\alpha}^0, Q_{B\alpha}^0$ 分别为 α 相中 A, B 组元初态特征晶体电子结构参数、晶体结构参数、Gibbs 能和性质, 它们之间的关系由纯金属系统理论框架(纯金属单原子理论, 简称 OA 理论)描述^[5~8]. $\Delta \psi, \Delta a_\alpha, \Delta G_\alpha$ 和 ΔQ_α 分别为 A 和 B 组元的状态、晶格常数、能量和性质的相互作用函数, 它们由 CC 理论描述. 本文对 fcc-Al, bcc-Al, hcp-Al 的初态特征晶体和初态液体 L-Al 的电子结构和性质进行了研究.

1 金属铝的基本原子态

在 OA 理论中, 纯金属的电子结构是由基本原子态 Φ_k 组成的单原子态 ψ_a 中的准电子占有数 QEO 来描述:

$$\psi_a = \sum_k c_k \Phi_k. \quad (5)$$

在金属 Al 原子的外壳层中存在有共价电子 n_c 、近自由电子 n_f 和非键电子 n_n . 基本原子态中电子的分布遵守 Pauli 不相容原理. 如果以 s_k^c 和 p_k^c, s_k^f 和 p_k^f 分别表示 s 和 p 轨道上的共

1998-12-16 收稿, 1999-04-26 收修改稿

^{*} 国家自然科学基金资助项目(批准号: 59671030)及湖南省自然科学基金和粉末冶金国家重点实验室开放基金资助项目

价电子数和近自由电子数,则纯金属 Al 的单原子状态参数可由下列各式求得:

$$\left\{\begin{array}{l} s_c = \sum_k c_k s_k^c, \quad p_c = \sum_k c_k p_k^c, \\ s_f = \sum_k c_k s_k^f, \quad p_f = \sum_k c_k p_k^f, \\ n_c = s_c + p_c, \quad n_f = s_f + p_f, \\ n_r = n_c + n_f, \quad \sum_k c_k = 1. \end{array}\right. \quad (6)$$

铝的单键半径 R 为 0. 118 nm.

每种基本态原子 组成的质晶体的特征性质(晶格常数 a , 结合能 E_c) 由文献[5] 中的公式求得,表 1 列出了金属 Al 的若干基本原子态及相应的 fcc, bcc 和 hcp 质晶体的特征性质.

表 1 金属 Al 的基本原子态及其对应质晶体的性质

序号	外层电子结构	晶格常数 a/nm			结合能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
		fcc	bcc	hcp ($c/a=1.63$)	fcc	bcc	hcp ($c/a=1.63$)
Φ_1	$(3s_o)^2(3p_f)^1$	0. 412 40	0. 327 91	0. 286 58	183. 13	190. 91	204. 83
Φ_2	$(3s_e)^2(3p_o)^1$	0. 394 83	0. 306 42	0. 268 20	472. 16	493. 77	508. 28
Φ_3	$(3s_d)^2(3p_e)^1$	0. 442 49	0. 352 00	0. 307 52	200. 53	218. 59	246. 19
Φ_4	$(3s_e)^1(3s_d)^1(3p_f)^1$	0. 442 49	0. 352 00	0. 307 52	167. 49	185. 30	211. 82
Φ_5	$(3s_o)^1(3s_f)^1(3p_o)^1$	0. 412 40	0. 327 91	0. 286 58	310. 55	319. 34	337. 45
Φ_6	$(3s_o)^1(3p_f)^2$	0. 442 49	0. 352 00	0. 307 52	167. 49	185. 30	211. 82
Φ_7	$(3s_o)^1(3p_o)^1(3p_f)^1$	0. 412 40	0. 327 91	0. 286 58	310. 55	319. 34	337. 45
Φ_8	$(3s_e)^1(3p_o)^2$	0. 394 83	0. 306 42	0. 268 20	522. 04	541. 36	557. 29
Φ_9	$(3s_d)^1(3p_e)^2$	0. 412 40	0. 327 91	0. 286 58	283. 21	291. 78	309. 01
Φ_{10}	$(3s_d)^1(3p_e)^1(3p_f)^1$	0. 442 49	0. 352 00	0. 307 52	200. 53	218. 59	246. 19
Φ_{11}	$(3p_o)^1(3p_f)^2$	0. 442 49	0. 352 00	0. 307 52	200. 53	218. 59	246. 19
Φ_{12}	$(3p_f)^1(3p_o)^2$	0. 412 40	0. 327 91	0. 286 58	283. 21	291. 78	309. 01

2 Al 的初态 fcc, bcc, hcp 特征晶体和初态液体的 Gibbs 能

在等压条件下, 纯金属的 Gibbs 能为比热 $C_p(T)$ 、体积 $V(T)$ 的函数.

$$G=-E_c+\int_0^T C_p(T) dT+p\int_0^T V(T) dT-T\int_0^T \left(\frac{C_p(T)}{T}\right) dT, \quad (7)$$

这里 p 是压力, T 是温度.

在 SGTE 数据库中 G 是用温度的幂级数形式表示^[9].

$$G'=a+bT+cT\ln T+\sum \alpha T^n, \quad (8)$$

这里 a, b, c, α, n 是系数. G' 是相对 Gibbs 能, 它不等于 G , 在绝对零度时, 它们的差为 $-(E_c-a)$.

依据 fcc-Al 的结合能 $E_c=327\text{ kJ/mol}$ 和 SGTE 数据库中给出的初态fcc-Al, bcc-Al, hcp-Al 和L-Al 的 G' 值, 可近似求得 bcc-Al, hcp-Al 和L-Al的结合能分别为: $E_c(\text{bcc})=316.92\text{ kJ/mol}$, $E_c(\text{hcp})=321.52\text{ kJ/mol}$, $E_c(\text{L})=315.99\text{ kJ/mol}$.

3 自然态 fcc-Al 的电子结构、晶体结构和物理性质

3.1 fcc-Al 的电子结构

表 2 列出了由各种不同基本原子态杂化所得的 fcc-Al 的电子结构. 若将 (3s_f) 和 (3p_f) 合并, 则它们均可用 1 种相同的原子状态描述, 即: [Ne] (3s_c)^{1.789 0} (3p_c)^{0.498 2} (3s_f+3p_f)^{0.622 8}.

表 2 fcc-Al 的电子结构

序号	基本原子态及其系数			电子结构
1	Φ ₁ , 0.501 8	Φ ₂ , 0.437 7	Φ ₃ , 0.060 5	[Ne] (3s _c) ^{1.789 0} (3p _c) ^{0.498 2} (3s _f) ^{0.121 0} (3p _f) ^{0.501 8}
2	Φ ₁ , 0.380 8	Φ ₂ , 0.498 2	Φ ₄ , 0.121 0	[Ne] (3s _c) ^{1.789 0} (3p _c) ^{0.498 2} (3s _f) ^{0.121 0} (3p _f) ^{0.501 8}
3	Φ ₁ , 0.501 8	Φ ₂ , 0.377 2	Φ ₅ , 0.121 0	[Ne] (3s _c) ^{1.789 0} (3p _c) ^{0.498 2} (3s _f) ^{0.121 0} (3p _f) ^{0.501 8}
4	Φ ₁ , 0.380 8	Φ ₂ , 0.498 2	Φ ₆ , 0.121 0	[Ne] (3s _c) ^{1.789 0} (3p _c) ^{0.498 2} (3s _f) ⁰ (3p _f) ^{0.622 8}
5	Φ ₁ , 0.501 8	Φ ₂ , 0.377 2	Φ ₇ , 0.121 0	[Ne] (3s _c) ^{1.789 0} (3p _c) ^{0.498 2} (3s _f) ⁰ (3p _f) ^{0.622 8}
6	Φ ₁ , 0.622 8	Φ ₂ , 0.256 2	Φ ₈ , 0.121 0	[Ne] (3s _c) ^{1.789 0} (3p _c) ^{0.498 2} (3s _f) ⁰ (3p _f) ^{0.622 8}
7	Φ ₁ , 0.563 2	Φ ₂ , 0.377 2	Φ ₉ , 0.060 5	[Ne] (3s _c) ^{1.789 0} (3p _c) ^{0.498 2} (3s _f) ^{0.060 5} (3p _f) ^{0.562 3}
8	Φ ₁ , 0.501 8	Φ ₂ , 0.437 7	Φ ₁₀ , 0.060 5	[Ne] (3s _c) ^{1.789 0} (3p _c) ^{0.498 2} (3s _f) ^{0.060 5} (3p _f) ^{0.562 3}
9	Φ ₁ , 0.501 8	Φ ₂ , 0.437 7	Φ ₁₁ , 0.060 5	[Ne] (3s _c) ^{1.789 0} (3p _c) ^{0.498 2} (3s _f) ^{0.060 5} (3p _f) ^{0.562 3}
10	Φ ₁ , 0.563 2	Φ ₂ , 0.377 2	Φ ₁₂ , 0.060 5	[Ne] (3s _c) ^{1.789 0} (3p _c) ^{0.498 2} (3s _f) ⁰ (3p _f) ^{0.622 8}

3.2 自然态 fcc-Al 的电子结构与晶体结构的关系

状态为 [Ne] (3s_c)^{1.789 0} (3p_c)^{0.498 2} (3s_f+3p_f)^{0.622 8} 的原子形成自然态 fcc-Al 时, 其最短、次短和第三短键长分别为: $r_1=0.286\ 32\ \text{nm}$, $r_2=a=0.404\ 91\ \text{nm}$, $r_3=0.495\ 92\ \text{nm}$ (见图 1). 这些键上共价电子对数分别为: $n_1=0.195\ 6$, $n_2=0.042\ 0$, $n_3=0.002\ 0$.

由周期表中 I A, II A, II B 族纯金属的晶体结构类型可得到以下认识: 当晶体中原子只具有球对称的 s 态共价电子时, 若 s_c 电子较少, 如碱金属, 则形成 bcc 结构; 若 s_c 电子较多, 如碱土金属, 则形成 fcc 结构; 当有足够量的 p_c 或 d_c 共价电子参与时, 则可能形成 hcp 结构. 在自然态 fcc-Al 中, s_c 共价电子数很多, 而 p_c 共价电子较少, 所以自然态金属 Al 具有 fcc 结构.

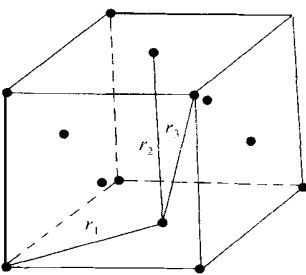


图 1 fcc-Al 中的 3 种键

3.3 自然态 fcc-Al 的物理性质

(1) 势能曲线 依据自然态 fcc-Al 的电子结构计算了其势能曲线(见图 2). 势能函数中的指数 $n=1.22$, Debye 半波长的倍数 $j=6.5$.

(2) 线热膨胀系数曲线 依据自然态 fcc-Al 的电子结构, 由 OA 理论求得了其理论线热膨胀曲线(见图 3), 这里 Grüneisen 常数的理论值 $K=2.558$, $Q=333.554\ \text{kJ/mol}$.

(3) 弹性 依据自然态 fcc-Al 的电子结构, 由 OA 理论求得其体弹性模量 (B)、杨氏模量 (Y)、切变模量 (μ) 和 Poisson 比 (σ) (见表 3).

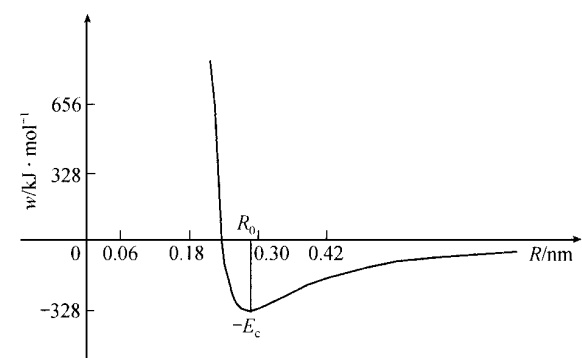


图 2 自然态 fcc-Al 的理论势能曲线
 $R_0=0.286\,23\,\text{nm}$, $E_c=327\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

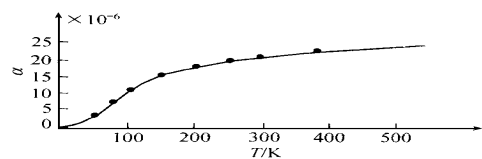


图 3 自然态 fcc-Al 的理论线热膨胀系数曲线
—— 示理论曲线,● 示实验值^[10]

表 3 自然态 fcc-Al 的弹性

弹性性质	B/Pa	Y/Pa	μ/Pa	σ
理论值	7.23×10^{11}	7.24×10^{11}	2.72×10^{11}	0.333
实验值 ^[11]	7.35×10^{11}	7.24×10^{11}	2.71×10^{11}	0.334
实验值	$7.22\times 10^{11[12]}$	$7.0\times 10^{11[13]}$	$2.6\times 10^{11[13]}$	0.31 ^[13]

4 非自然态 bcc-Al 和 hcp-Al 的电子结构与晶格常数

自然态 fcc-Al 向非自然态 bcc-Al 和 hcp-Al 转变的可能途径是减少使 fcc 结构稳定的 s_c 共价电子数。依此求得了非自然态 bcc-Al 和 hcp-Al 的电子结构分别为：

$$\begin{aligned}\psi_{\text{bcc}} &: [\text{Ne}] (3s_c)^{1.745\,4} (3p_c)^{0.498\,2} (3s_f + 3p_f)^{0.756\,4}, \\ \psi_{\text{hcp}} &: [\text{Ne}] (3s_c)^{1.765\,4} (3p_c)^{0.498\,2} (3s_f + 3p_f)^{0.736\,4}.\end{aligned}$$

它们的状态参数、键参数和特征性质列于表 4 中。在 ψ_{bcc} 、 ψ_{hcp} 中仍含有较多的 s_c 共价电子，几乎与 fcc-Al 的电子结构 ψ_{fcc} 相同，这可能是 bcc-Al 和 hcp-Al 不能自然存在的原因。

5 液体 L-Al 的电子结构和晶格常数

大多数金属熔化时体积增加 10 % 左右。X 射线散射实验证实，液态金属具有类似晶体的短程有序。本文将近似地按类晶体来处理液体，假定液体与熔化前晶体具有相同的晶格类型。当液体变成气体时，原子具有自由原子的电子结构，所有价电子均为非键电子，所以 fcc-Al 向 L-Al 转变的可能途径为价电子向非键电子转变。依此，求得 L-Al 的电子结构为 $[\text{Ne}] (3s_n)^{0.905\,0} (3s_c)^{0.500\,0} (3p_c)^{1.444\,5} (3s_f + 3p_f)^{0.150\,5}$ ，它的状态参数、键参数和特征性质列于表 4 中。

熔化时，Al 体积增加量的理论值为 6.6%，与实验值^[10] 吻合。

6 结论

(1) 自然态 fcc-Al 的电子结构为 $[\text{Ne}] (3s_c)^{1.879\,0} (3p_c)^{0.498\,2} (3s_f + 3p_f)^{0.622\,8}$ ，并计算了其势

表 4 非自然态 bcc-Al, hcp-Al 和液态 L-Al 的原子状态参数、键参数和特征性质

金 属		bcc-Al	hcp-Al	L-Al
状 态		ψ_{bcc}	ψ_{hcp}	ψ_{L}
状态参数	$3s_{\text{c}}$	1.745 4	1.765 4	0.500 0
	$3p_{\text{c}}$	0.498 2	0.498 2	1.444 5
	$(3s_{\text{f}}+3p_{\text{f}})$	0.756 4	0.736 4	0.150 5
	$3s_{\text{n}}^{\text{a)}$	—	—	0.905 0
	n_{c}	2.243 6	2.263 6	1.994 5
	n_{f}	0.756 4	0.736 4	0.150 5
键参数	R	0.118 0	0.118 0	0.118 0
	r_1	0.280 52	0.287 42	0.292 48
	r_2	0.323 92	0.287 78	0.413 63
	r_3	0.458 09	0.406 99	0.506 59
	r_4		0.469 95	
	r_5		0.498 45	
	n_1	0.236 0	0.186 5	0.160 2
	n_2	0.057 8	0.186 5	0.003 1
	n_3	0.000 7	0.003 9	0.000 2
	n_4		0.000 5	
	n_5		0.000 2	
特征性质	$E_{\text{c}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	316.92	321.52	315.99
	a/nm	0.323 92	0.287 78	0.413 63
	c/nm	—	0.469 94	—

a) s_{n} 是指 s 态的非键电子

能曲线、晶格常数、结合能、体弹性模量、杨氏模量、Poisson 比和线热膨胀系数，性质的理论计算值与实验值符合良好。

(2) 非自然态 bcc-Al 的电子结构为 $[\text{Ne}](3s_{\text{c}})^{1.745\,4}(3p_{\text{c}})^{0.498\,2}(3s_{\text{f}}+3p_{\text{f}})^{0.756\,4}$ 。非自然态 hcp-Al 的电子结构为 $[\text{Ne}](3s_{\text{c}})^{1.765\,4}(3p_{\text{c}})^{0.498\,2}(3s_{\text{f}}+3p_{\text{f}})^{0.736\,4}$ 。它们的物理性质可按 OA 理论求得。

(3) 液态铝的初态类晶体电子结构为 $[\text{Ne}](3s_{\text{n}})^{0.905\,0}(3s_{\text{c}})^{0.500\,0}(3p_{\text{c}})^{1.444\,5}(3s_{\text{f}}+3p_{\text{f}})^{0.150\,5}$ 。

参 考 文 献

1 谢佑卿. Ag-Cu 合金的原子能量和能量函数. 中国科学, E 辑, 1997, 27(6): 479

2 谢佑卿, 张晓东. Ag-Cu 合金的原子体积和体积函数. 中国科学, E 辑, 1998, 28(1): 12

3 谢佑卿, 张晓东. Ag-Cu 合金的电子结构. 中国科学, E 辑, 1998, 28(2): 103

4 谢佑卿, 张晓东. Ag-Cu 系相图和热力学性质. 中国科学, E 辑, 1998, 28(3): 19

5 谢佑卿. 固体中多原子相互作用的新势能函数. 中国科学, A 辑, 1993, 23(9): 880

6 谢佑卿, 张晓东. 金属 Ni 的电子结构和物理性质. 中国科学, A 辑, 1993, 23(8): 875

7 Xie Y Q. Electronic structure and properties of pure iron. Acta Metall. Mater 1994, 42(11): 3 705

8 谢佑卿, 张晓东, 赵礼颖, 等. 金属 Cu 电子结构和物理性质. 中国科学, A 辑, 1993, 23(5): 544

9 Dinsdale A T. SGTE data for pure element. CALPHAD, 1991, 15(4): 880

10 马庆芳, 方荣生, 项立成, 等编. 实用热物理性质手册. 北京: 中国农业机械出版社, 1986 69~70

11 Seitz F, David Turnbull. Solid State Physics Vol 16. New York, London: Academic Press, 1964 281~292

12 Kittel C. Solid State Physics. 5th ed. New York, London: John Wiley Sons Inc. 1976. 85

13 工程材料实用手册编委会. 工程材料实用手册, 卷 3. 北京: 中国标准出版社, 1989. 13

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>