

## 第一性原理研究 $\text{MgZn}_2$ 相的电子结构及磁性质

王宏明 郑 瑞 李桂荣\* 李沛思

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

**摘要:** 运用密度泛函理论的第一性原理计算分析了  $\text{MgZn}_2$  相的电子结构及相关磁性质。能带结构和态密度分析表明  $\text{Zn}4s$  和  $\text{Zn}4p$  轨道、 $\text{Mg}3s$  和  $\text{Mg}3p$  轨道分别发生  $sp$  态杂化, 然后杂化态之间相互作用而形成  $\text{Zn-Mg}$  键; Mulliken 布居分布计算显示:  $\text{Zn}_1\text{-Mg}$  ( $\text{Zn}_1$  是处于晶格边缘的  $\text{Zn}$  原子)和  $\text{Zn}_2\text{-Mg}$  ( $\text{Zn}_2$  是处于晶格内部的  $\text{Zn}$  原子)电子云重叠布居数接近 0, 电子密度分析显示  $\text{Zn-Mg}$  之间电子密度分布具有明显的定域性。结合上述结果与  $\text{Zn}$ 、 $\text{Mg}$  原子的电负性差异, 确定  $\text{Zn-Mg}$  键为极性共价键。分态密度(PDOS)分析显示,  $\text{Zn}_1\text{-Mg}$  键和  $\text{Zn}_2\text{-Mg}$  键的差异主要表现在  $\text{Zn}_24s$  轨道在  $-10\sim-6$  eV 区域对成键的贡献度高于  $\text{Zn}_14s$  轨道, 而  $\text{Zn}_14s$  轨道在  $2\sim5$  eV 区域对成键的贡献度高于  $\text{Zn}_24s$  轨道。进一步对  $\text{MgZn}_2$  的积分自旋态密度和磁矩计算表明:  $\text{MgZn}_2$  磁性质表现为顺磁性, 其磁性主要来源于  $\text{Zn}_1\text{-Mg}$  键中的 2 个自旋相同的未配对电子;  $\text{MgZn}_2$  的顺磁性特性将使  $\text{Al-Zn-Mg-Cu}(7\times\times\times)$  高强铝合金产生磁致塑性效应。

**关键词:**  $\text{MgZn}_2$  相; 密度泛函理论; 态密度; 布居分布; 磁性质; 磁致塑性

中图分类号: O641 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)11-2143-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.290

## First-Principles Research on the Electronic and Magnetic properties of $\text{MgZn}_2$ Phase

WANG Hong-Ming ZHENG Rui LI Gui-Rong\* LI Pei-Si

(School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

**Abstract:**  $\text{MgZn}_2$  phase is the main reinforcement in the high strength-toughness aluminum alloy, such as  $\text{Al-Zn-Mg-Cu}$  ( $7\times\times\times$  series). These alloys can be strengthened by solution and aging heat treatment. The precipitation sequence is recognized as: supersaturated solute  $\rightarrow$  GP area  $\rightarrow$  metastable  $\eta'$  phase  $\rightarrow$  stable  $\eta(\text{MgZn}_2)$  phase. Therefore, it is important to know the quantum behavior and phase formation mechanism of  $\text{MgZn}_2$ . But till to now, the concerned research has been rarely reported. Besides, the magnetic property of  $\text{MgZn}_2$  is also important when the aluminum alloy is processed in the presence of magnetic field. By using the first principles method, the electronic and magnetic properties of  $\text{MgZn}_2$  were calculated and analyzed in detail. The computing results on the band structure and density of state demonstrates that  $\text{Zn-Mg}$  bond is generated through the interaction of two  $sp$  hybrid state, which are from  $\text{Zn}4s\text{-}4p$  hybridized orbit and  $\text{Mg}3s\text{-}3p$  hybridized orbit separately. Especially nearby the Fermi level an intense interaction takes place between the  $\text{Zn}4p$  and  $\text{Mg}3p$  orbits. The Mulliken population distribution computation illustrates that the overlapped population distribution of  $\text{Zn}_1\text{-Mg}$  or  $\text{Zn}_2\text{-Mg}$  almost equals to zero. Here, it is noted that the  $\text{Zn}_1$  and  $\text{Zn}_2$  just means the  $\text{Zn}$  atoms located individually at the edge and the interior of lattice. The calculation outcome of electron density shows that the electron density distribution of  $\text{Mg-Zn}$  has an obvious locality. Combining these results with the electronegativity difference of  $\text{Mg}$  and  $\text{Zn}$ , it is regarded that the  $\text{Zn-Mg}$  is polar covalent bond. The difference of  $\text{Zn}_1\text{-Mg}$  bond and  $\text{Zn}_2\text{-Mg}$  bond is that the contribution of  $\text{Zn}_24s$  orbit to the bond formation is higher than that of  $\text{Zn}_14s$  orbit in  $-10\sim-6$  eV, the

收稿日期: 2015-04-21。收修改稿日期: 2015-09-10。

国家自然科学基金(No.51371091, 51174099)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: liguirong@ujs.edu.cn, Tel: +86-18652886379

contribution of  $Zn_14s$  orbit to the bond formation is higher than that of  $Zn_24s$  orbit in 2~5 eV. The population distribution also demonstrates that the overlapped population of  $Zn_1-Zn_1$  is -1.15, which proves that the electrons are in the antibonding orbit; nevertheless, the population distribution of  $Zn_2-Zn_2$  is 1.08 and the corresponding electrons are in the bonding orbital. The population distribution and electron density calculating results reveal that the Mg-Mg bond is covalent bond while the  $Zn_1-Zn_2$  bond is metallic bond. Furthermore, the studies on the integrated spin density of state demonstrate that the  $MgZn_2$  phase shows paramagnetism, which stems mainly from the two unpaired electrons in the  $Zn_1-Mg$  bond, and the paramagnetism of  $MgZn_2$  will make a magnetoplastic effect in Al-Zn-Mg-Cu (7xxx series) high strength-toughness aluminum alloy in the presence of magnetic field.

**Key words:**  $MgZn_2$  phase; density functional theory; density of states; population analysis; magnetic property; magnetoplastic effect

## 0 引言

Al-Zn-Mg-Cu(7xxx系)高强铝合金被广泛应用于航空航天及交通运输领域<sup>[1]</sup>,作为一种可时效强化型铝合金,时效处理对 Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金性能的改善起着关键作用。根据文献可知其基体内增强相的析出序列为:过饱和固溶体→GP 区→亚稳态  $\eta'$  相→稳定的  $\eta(MgZn_2)$  相<sup>[2]</sup>。

一般认为弥散细小的  $\eta'$  相为 Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金的主要强化相,而过时效产生的  $\eta(MgZn_2)$  相将降低材料的强度<sup>[3]</sup>。目前对  $\eta(MgZn_2)$  相的文献报道仍多停留在现象表征层面,从微观量子角度对  $MgZn_2$  相量子行为和成相机制的分析报道很少<sup>[4]</sup>,对  $MgZn_2$  相的性质尚缺乏系统的认知,导致在时效过程控制时缺乏可靠理论依据。 $MgZn_2$  晶胞存在两种 Zn 原子,一种位于晶胞边缘,一种位于晶胞内部,研究  $MgZn_2$  的电子结构尤其是晶胞边缘 Zn 原子的电子结构,将有助于研究  $MgZn_2$  相在基体内的化学活性,有助于研究  $\eta' \rightarrow \eta$  的相变机制。再者, Golovin 研究磁场下材料的磁致塑性效应时曾提出材料中增强相的磁性对材料的磁致塑性效应会有明显的影响<sup>[5]</sup>。本课题组在将七系铝合金进行磁场下的塑性加工时发现:从微观原子层面系统研究  $MgZn_2$  相的成键机制和磁性对探讨磁场下合金塑性变形规律具有重要意义。但现有文献缺少从量子角度对  $MgZn_2$  相电子结构和磁性研究的相关报道。

近年来,随着计算机技术和量子物理的飞速

发展,基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 的第一性原理方法正逐渐成为计算和实验相联系的重要途径。王楠林研究员领导的研究小组对不同 F 含量的  $La(O_{1-x}F_x)FeAs$  进行了系统研究,他们通过第一性原理计算首次提出  $LaOFeAs$  母体具有自旋密度波不稳定性,指出超导和自旋密度波不稳定性相互竞争,并预言了自旋密度波状态下的条纹反铁磁序磁结构<sup>[6]</sup>。之后该研究组与美国戴鹏程小组合作进行中子衍射实验,证实了母体的反铁磁自旋密度波基态和理论预言的基态磁结构<sup>[7]</sup>。目前,基于密度泛函理论的第一性原理已成为凝聚态物理计算最为准确、最为可靠的计算方法,本文将采用第一性原理系统分析  $MgZn_2$  相的电子结构及相关磁性质,为研究 Al-Zn-Mg-Cu(7xxx系)高强铝合金的热处理相变过程以及磁致塑性效应提供理论依据。

## 1 计算模型和方法

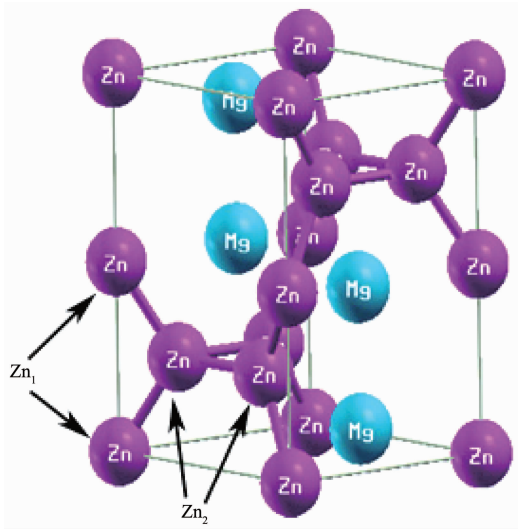
### 1.1 $MgZn_2$ 相结构模型

查阅文献可知<sup>[8]</sup>, C14 型  $MgZn_2$  相为六方晶系,晶体结构如图 1 所示。晶格常数  $a=b=0.522$  1 nm,  $c=0.8567$  nm,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ 。空间群为  $P6_3/mmc$ ; 晶胞中原子总数为 12, 原子坐标如表 1

表 1  $MgZn_2$  晶胞原子分数坐标

Table 1 Atomic fractional coordinates of  $MgZn_2$

| Atom   | X        | Y        | Z        |
|--------|----------|----------|----------|
| Mg     | 0.333 3  | 0.666 7  | 0.062 99 |
| $Zn_1$ | 0        | 0        | 0        |
| $Zn_2$ | 0.830 53 | 0.661 06 | 0.25     |

图 1  $\text{MgZn}_2$  晶体结构图Fig.1 Crystal structure of  $\text{MgZn}_2$ 

所示,其中  $\text{Zn}_1$  原子位于晶胞边界, $\text{Zn}_2$  原子和  $\text{Mg}$  原子位于晶胞内部。

## 1.2 计算方法

本文计算采用 CASTEP 软件包<sup>[9]</sup>,以单粒子的 Kohn-Sham<sup>[10-11]</sup>方程和密度泛函理论<sup>[12-13]</sup>为基础,电子波函数用平面波基组展开。

密度泛函理论是求解单电子问题的精确理论,其基本思想是认为原子、分子和固态的基态物理性质可以用粒子数密度来表示。利用密度泛函理论推导出的单电子 Kohn-Sham 方程将多电子系统的基态特性问题转化成等效单电子问题。Kohn-Sham 的单电子方程表示如下:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + V_{\text{coul}}[\rho(r)] + V_{\text{xc}}[\rho(r)] \right\} \varphi_i(r) = E_i \varphi_i(r) \quad (1)$$

其中  $\nabla^2$  为 Laplace 算符; $V(r)$  为外场势,其中  $r$  为任意位置电子的坐标; $V_{\text{coul}}[\rho(r)]$  为库伦排斥势, $\rho(r)$  为电子密度, $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2$ ,  $\varphi_i(r)$  为电子波函数; $V_{\text{xc}}[\rho(r)]$  为交换关联势, $E_i$  代表体系中某处的能量。

库伦排斥势  $V_{\text{coul}}[\rho(r)]$  可表示为:

$$V_{\text{coul}}[\rho(r)] = \int \frac{\rho(r)}{|r-r_i|} dr_i \quad (2)$$

其中, $r_i$  是  $i$  处电子坐标。

交换关联势  $V_{\text{xc}}[\rho(r)]$  可表示为:

$$V_{\text{xc}}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (3)$$

其中, $E_{\text{xc}}[\rho(r)]$  是交换关联泛函。

求解 Kohn-Sham 方程的关键在于求解  $E_{\text{xc}}[\rho(r)]$ 。目前求解交换关联泛函有两种近似方法:局域密度近似(Local Density Approximation, LDA)<sup>[14]</sup> 和广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)<sup>[15]</sup>。当粒子密度函数的变化比较缓慢时,局域密度近似与实际有很好的相符性;而当电子之间的相互作用比较强烈,键被拉长或严重弯曲时,电子密度的不均匀性提高,此时广义梯度近似可以给出较好的结果。而在 GGA 中,由 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 学者提出的 PBE 泛函兼具了方程形式简单和结果准确性高的综合优势,是目前凝聚态物理计算中应用最广泛的泛函。在考虑自旋极化的情况下,广义梯度近似交换关联能相比较局域自旋密度近似 (LSDA) 交换关联能也拥有更高的计算精度。

由于 Zn 原子核相较 Mg 原子核对电子具有更强的吸引力,且 Zn 原子具有局域性较强的  $3d$  轨道,因此 Zn-Mg 之间的电子云将具有很强的不均匀性;同时在计算  $\text{MgZn}_2$  相的磁性时,需要考虑体系内的自旋电子,而 GGA-PBE 在计算强相互作用电子结构与自旋电子时具有更高的准确性。鉴于此,本文电子交换关联泛函选用 GGA-PBE。采用超软赝势 (Ultrasoft pseudopotentials, USP) 描述价电子和离子之间的相互作用<sup>[16]</sup>。参与计算的价电子为  $\text{Zn} 3d^{10} 4s^2$ ,  $\text{Mg} 2p^6 3s^2$ 。

计算过程中平面波截断能为 340 eV,  $k$  点网络为  $6 \times 6 \times 4$ , 保证体系能量和构型在平面波基组水平上的收敛。自洽场 (Self-consistent field, SCF) 的误差设置为  $1 \times 10^{-6}$  eV。自洽运算过程结束时单原子总能量收敛到  $1 \times 10^{-5}$  eV。每个原子上的力低于  $0.3 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ , 公差偏移小于  $1 \times 10^{-4} \text{ nm}$ , 应力偏差小于 0.05 GPa。所有计算都在倒易空间进行,并选用自旋极化,由于 Zn 和 Mg 原子核外没有单电子,初始自旋极化都设为 0,之后在计算过程中进行优化。

为了验证所选研究方法的准确性,通过改变晶胞尺寸并进行结构优化,得出不同晶胞尺寸时的晶胞总能量,结果如图 2 所示。由图 2(a) 可见,当晶胞尺寸  $a, b$  不变,并固定尺寸为  $a=b=0.5221 \text{ nm}$  时,晶胞总能量最低时  $c$  值为  $0.8567 \text{ nm}$ ,与

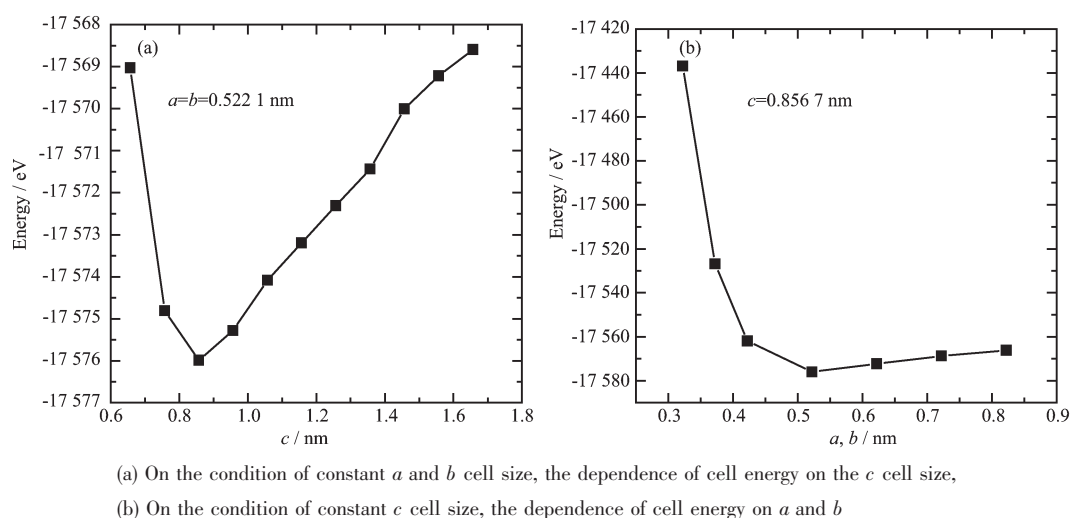


图 2 不同晶胞尺寸时的晶胞总能量

Fig.2 Dependence of generalized cell energy on the cell size

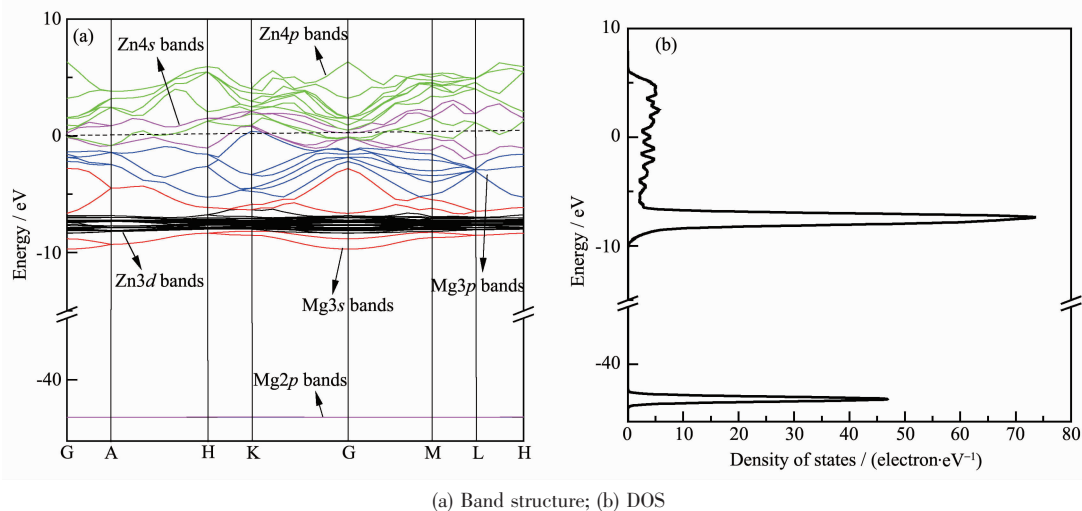
真实  $c$  值一致。由图 2(b) 可见, 当晶胞尺寸  $c$  不变, 并固定尺寸为  $c=0.8567$  nm 时, 晶胞总能量最低时对应  $a, b$  值为  $0.5221$  nm, 与真实  $a, b$  值一致。从图 2 可以看出, 晶胞总能量计算结果在  $a=b=0.5221$  nm,  $c=0.8567$  nm 时取得最小值, 与文献<sup>[8]</sup>实验结果相符。故本文所选计算方法具有较强的可靠性和准确性。

## 2 电子结构

### 2.1 MgZn<sub>2</sub> 的能带结构与态密度分析

图 3 为 MgZn<sub>2</sub> 的能带结构 (Band structure) 及与之对应的总态密度 (Density of States, DOS) 图。从图 3 可以看出, MgZn<sub>2</sub> 的 Zn4p 能带穿过费米能

级, 对应的总态密度在费米能级处存在态密度, 表现出了金属特征。Mg2p 能带简并为一条直线, 对应的总态密度为较大的尖峰, 且距离 Mg3s 能带较远, 表明 Mg2p 能带没有发生分裂, 轨道局域性很强, 没有参与成键过程。Mg2p 能带和 Mg3s 能带相距较远, 一方面是因为 Zn 的电负性强于 Mg (Zn、Mg 电负性值分别为 1.65、1.31), Mg 原子的部分外层电子被吸引到 Zn 原子附近, 导致 Mg3s 能带靠近 Zn4s 能带而远离 Mg2p 能带; 另一方面是由于 Mg3s 轨道的电子参与了成键, 而根据价键理论可知, 成键电子对非成键电子具有较强的排斥力, 因此, Mg2p 能带趋于远离 Mg3s 能带。

图 3 MgZn<sub>2</sub> 的能带结构和总态密度Fig.3 Band structure and DOS of MgZn<sub>2</sub>

相较于  $\text{Mg}2p$  能带,  $\text{Zn}3d$  能带发生了小范围分裂, 同时形了成较大的态密度尖峰, 表现出较强的局域性, 故  $\text{Zn}3d$  轨道参与了极少量的成键过程。

$\text{Zn}4s$  能带、 $\text{Zn}4p$  能带、 $\text{Mg}3s$  能带和  $\text{Mg}3p$  能带发生了大范围的分裂, 对应的态密度分布范围广且均匀, 表明  $\text{Zn}4s$  轨道、 $\text{Zn}4p$  轨道和  $\text{Mg}3s$  轨道、 $\text{Mg}3p$  轨道在该区域发生了复杂的成键过程。尤其在费米能级附近,  $\text{Zn}4p$  能带和  $\text{Mg}3p$  能带发生剧烈分裂, 表明在此处  $\text{Zn}4p$  轨道和  $\text{Mg}3p$  轨道发生了强烈的相互作用。

由于  $\text{Zn}_1$ 、 $\text{Zn}_2$  和  $\text{Mg}$  的相对位置存在差异性, 故  $\text{Zn}_1\text{-Mg}$  键和  $\text{Zn}_2\text{-Mg}$  键也应存在一些差异。为了更深入地分析其差异性, 分别做出其在  $-10\sim-6$  eV 区间内的分波态密度图 (Partial density of states, PDOS) 进行分析, 如图 4 所示。

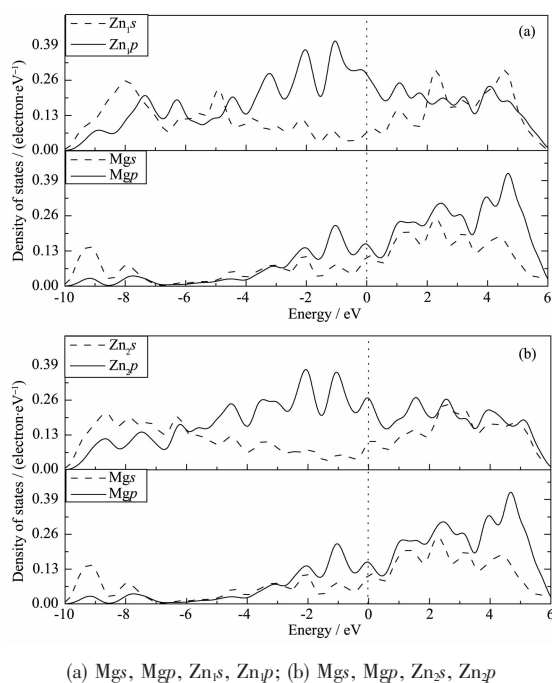


图 4 分波态密度图

Fig.4 PDOS of  $\text{MgZn}_2$

从图 4 可以看出, 在整个能量区域内发生态密度峰共振的主要为  $\text{Mg}3s$  轨道、 $\text{Mg}3p$  轨道、 $\text{Zn}4s$  轨道和  $\text{Zn}4p$  轨道。 $\text{Zn-Mg}$  成键的主要方式为,  $\text{Zn}4s$  轨道和  $\text{Zn}4p$  轨道发生  $sp$  态杂化, 同时  $\text{Mg}3s$  轨道和  $\text{Mg}3p$  轨道也发生  $sp$  态杂化, 然后  $sp$  杂化态之间相互作用而成键。对整个能量区域进行细分, 在  $-10\sim-6$  eV 能量区域内, 各轨道的态

密度峰部分共振, 故此区域为弱成键区域。而在  $-6\sim5$  eV 能量区域内, 各轨道态密度峰几乎完全共振, 故为强成键区域。在强成键区域内,  $E=0$  eV 处为费米能级, 电子占据的最高态, 故  $-5\sim0$  eV 能量区域内为成键实轨道, 即成键轨道;  $0\sim5$  eV 能量区域内为空轨道, 即反键轨道。

$\text{Zn}_1\text{-Mg}$  键和  $\text{Zn}_2\text{-Mg}$  键的不同主要体现在  $\text{Zn}4s$  轨道在不同能量区域对成键贡献度的不同。相较于  $\text{Zn}_14s$  轨道态密度,  $\text{Zn}_24s$  轨道的态密度在  $-10\sim-6$  eV 低能量区域存在多个与  $\text{Zn}_24p$ 、 $\text{Mg}3s$  和  $\text{Mg}3p$  轨道态密度共振的态密度峰, 说明  $\text{Zn}_24s$  轨道在该区域对成键的贡献度高于  $\text{Zn}_14s$  轨道。而  $\text{Zn}_14s$  轨道在  $2\sim5$  eV 区间拥有相较于  $\text{Zn}_24s$  更高的, 且与  $\text{Zn}_24p$ 、 $\text{Mg}3s$  和  $\text{Mg}3p$  轨道态密度共振态密度峰, 表明  $\text{Zn}_14s$  轨道在该区域对成键的贡献度高于  $\text{Zn}_24s$  轨道, 并且在非基态下电子更容易进入反键轨道。 $\text{Zn}4p$  轨道的态密度峰主要集中在费米能级附近, 故基态下  $\text{MgZn}_2$  参与导电以及与其它物质相互作用的电子主要为  $\text{Zn}4p$  轨道电子。

## 2.2 Mulliken 布居分布分析

Mulliken 布居是 Mulliken 提出的表示电荷在各组成原子之间分布情况的方法<sup>[7]</sup>。 $\text{MgZn}_2$  价电子轨道上的电荷分布如表 2 所示。从表 2 可以看出, 由于  $\text{Zn}$  原子相较  $\text{Mg}$  原子具有较强的电负性, 故  $\text{Mg}$  原子的部分价电子转移到  $\text{Zn}$  原子上。 $\text{Mg}3s$  轨道的 2 个价电子有 0.51 留在原轨道, 0.47 跃迁到  $\text{Mg}3p$  轨道, 0.44 转移到  $\text{Zn}_14p$  轨道, 0.53 转移到  $\text{Zn}_24p$  轨道, 计算过程中由于电荷溢出参数导致的电荷溢出数为 0.05。 $\text{Zn}$  原子除了从  $\text{Mg}$  原子得到电子外,  $\text{Zn}4s$  轨道的部分电子跃迁到  $\text{Zn}4p$  轨道。从表 2 分析可知,  $\text{Zn}4s$  轨道和  $\text{Mg}3s$  轨道的部分电子分别跃迁到  $\text{Zn}4p$  轨道和  $\text{Mg}3p$  轨道, 两者均发生了  $sp$  态杂化, 与态密度分析结果吻合。

通过对键布居数的分析, 可以确定不同原子间化学键的结合情况。 $\text{MgZn}_2$  键布居数及键长如表 3 所示, 其中键溢出参数为 0.54%。从表 3 可以看出,  $\text{Zn}_1\text{-Zn}_1$  电子云重叠布居数为 -1.15, 为负值, 表明  $\text{Zn}_1$  原子之间由于距离较远, 电子云被拉长, 导致电子跃迁到反键轨道。 $\text{Zn}_2\text{-Zn}_2$  电子云重

表 2  $\text{MgZn}_2$  的 Mulliken 电荷分布  
Table 2 Mulliken electronic populations of  $\text{MgZn}_2$

| Phase           | Atom          | Population |           |           | Total | Charge / e |
|-----------------|---------------|------------|-----------|-----------|-------|------------|
|                 |               | s orbital  | p orbital | d orbital |       |            |
| $\text{MgZn}_2$ | $\text{Zn}_1$ | 0.71       | 1.78      | 9.95      | 12.44 | -0.44      |
|                 | $\text{Zn}_2$ | 0.79       | 1.79      | 9.95      | 12.53 | -0.53      |
|                 | Mg            | 0.51       | 6.47      | 0         | 6.98  | 1.02       |

表 3  $\text{MgZn}_2$  的 Mulliken 键布居数  
Table 3 Mulliken bonds populations of  $\text{MgZn}_2$

| Bond                      | Population | Length / nm | Bonding situation              |
|---------------------------|------------|-------------|--------------------------------|
| $\text{Zn}_1\text{-Zn}_1$ | -1.15      | 0.428       | Antibonding                    |
| $\text{Zn}_1\text{-Zn}_2$ | 0.12       | 0.263       | Metallic bond or covalent bond |
| $\text{Zn}_1\text{-Mg}$   | 0.01       | 0.306       | Polar covalent bond            |
| $\text{Zn}_2\text{-Zn}_2$ | 1.08       | 0.257       | Covalent bond                  |
| $\text{Zn}_2\text{-Mg}$   | 0.01       | 0.306       | Polar covalent bond            |
| $\text{Mg-Mg}$            | 0.16       | 0.320       | Metallic bond or covalent bond |

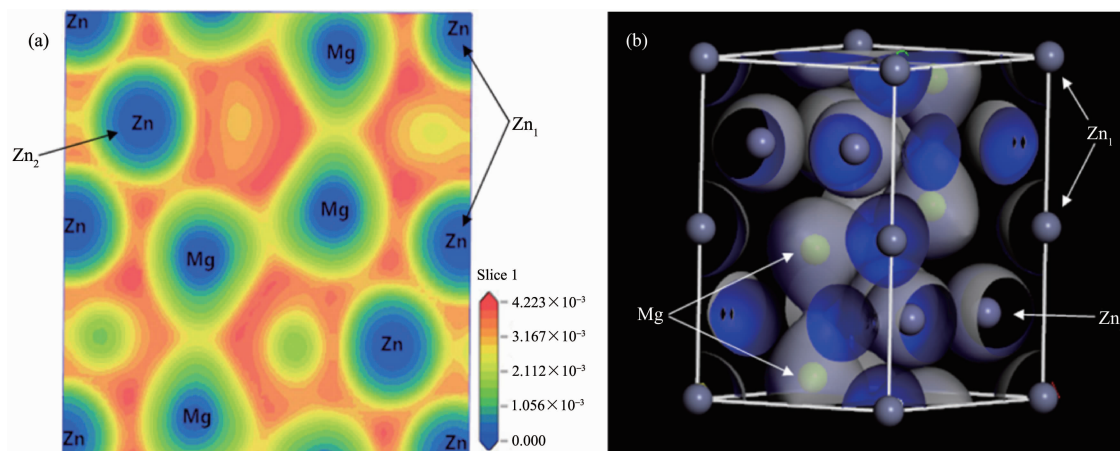
叠布居数为 1.08, 电子云重叠度大, 表明电子处于成键轨道。 $\text{Zn}_1\text{-Zn}_2$  和  $\text{Mg-Mg}$  电子云重叠布居数为较小正值, 考虑到其金属特性, 它们之间主要以金属键结合还是以共价键结合需要通过电子密度作进一步分析。 $\text{Zn}_1\text{-Mg}$  和  $\text{Zn}_2\text{-Mg}$  电子云重叠布居数接近 0, 具有较多的离子键成分; 但由于 Zn 和 Mg 的电负性差异不是很大(电负性差值为 0.34), 并结合上述能带和态密度分析可知其结合方式应为极性共价键。

### 2.3 电子密度分析

对计算得到的  $\text{MgZn}_2$  的电子密度进行特定切割, 得到电子密度最高的(110)晶面的电子密度

图, 并采用平均值形式对电子密度进行数值标定, 图 5 为  $\text{MgZn}_2$  的电子密度分析图。

从图 5(a)可以看出, Zn 周围的电子密度较高, Mg 周围的电子密度较低, Zn-Mg 之间电子密度分布具有明显的定域性, 表现出明显的极性共价键特性, 与表 3 分析一致。Mg-Mg 之间的电子云被明显拉长, 图 5(b)等电荷密度分析也表明 Mg 周围的电子云呈不规则球状, 表现出明显的共价键特点, 主要是由于 Mg 的部分最外层价电子转移到 Zn 上, 为了形成稳定结构, 剩余的最外层价电子共用。 $\text{Zn}_1\text{-Zn}_2$  之间的电子云局域性很强, 其结合方式为金属键结合, 澄清了表 3 的待定问题。



(a) Electron density of (110) lattice plane, (b) Charge contour map of  $\text{MgZn}_2$  cell

图 5  $\text{MgZn}_2$  的电子密度图

Fig.5 Electron density of  $\text{MgZn}_2$

### 3 $\text{MgZn}_2$ 的磁性质分析

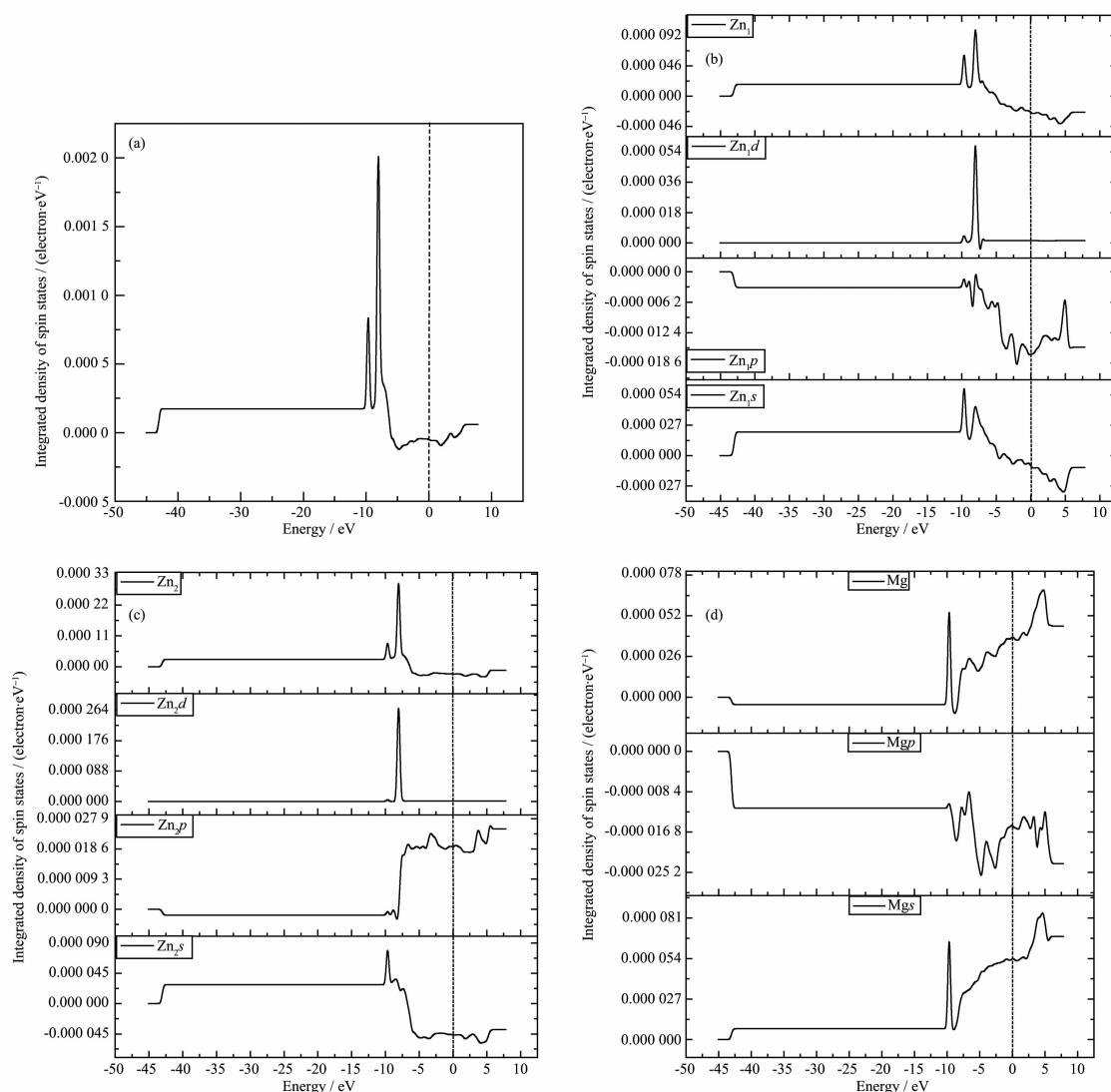
$\text{MgZn}_2$  的磁性质主要由体系内的原子核磁矩、电子轨道磁矩和电子自旋磁矩决定。其中原子核磁矩比电子磁矩小 3 个数量级,电子轨道磁矩和电子自旋磁矩方向相反<sup>[17]</sup>。本文将主要研究  $\text{MgZn}_2$  的电子自旋磁矩。

通过计算得到了  $\text{MgZn}_2$  的积分自旋态密度,如图 6 所示。

基态下电子的最高占据态为费米能级,通过对自旋态密度积分至费米能级可以得出基态下  $\text{MgZn}_2$  的总自旋态密度 (Integrated spin density),

电子自旋磁矩  $\mu = 2 \times (\text{Integrated spin density}) \mu_B$ , 其中  $\mu_B$  为玻尔磁子。计算得出磁矩如表 4 所示。从表 4 可以看出,  $\text{MgZn}_2$  自旋磁矩不为 0, 故其应为顺磁性。

为了进一步验证  $\text{MgZn}_2$  的顺磁性,需要分析  $\text{MgZn}_2$  内各共价键的电子排布情况。通过前述态密度分析可知,  $\text{Mg}$  和  $\text{Zn}$  的价电子主要用于形成  $\text{Zn-Mg}$  极性共价键,故通过分析  $\text{Zn-Mg}$  极性共价键的电子排布即可知  $\text{MgZn}_2$  具有顺磁性的原因。通过分析图 6 可知,基态下费米能级处,  $\text{Zn}_1 4s$  轨道总自旋方向和  $\text{Mg} 3s$  轨道总自旋方向相反,  $\text{Zn}_2 4s$  轨道总自旋方向和  $\text{Mg} 3s$  轨道总自旋方向



(a) Total integrated spin density of state; (b) Total integrated spin density of state for  $\text{Zn}_1$ ;

(c) Total integrated spin density of state for  $\text{Zn}_2$ ; (d) Total integrated spin density of state for  $\text{Mg}$

图 6  $\text{MgZn}_2$  的积分自旋态密度

Fig.6 Integrated spin density of  $\text{MgZn}_2$

表 4  $\text{MgZn}_2$  的计算磁矩  
Table 4 Magnetic moment of  $\text{MgZn}_2$

| Magnetic moment | $\mu(\text{MgZn}_2)$         | $\mu(\text{Zn}_1)$           | $\mu(\text{Zn}_2)$           | $\mu(\text{Mg})$            |
|-----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Value           | $-1.01 \times 10^{-3} \mu_B$ | $-4.92 \times 10^{-5} \mu_B$ | $-5.14 \times 10^{-5} \mu_B$ | $7.66 \times 10^{-5} \mu_B$ |

相反,  $\text{Zn}_1 4p$  轨道总自旋方向与  $\text{Mg} 3p$  轨道总自旋方向相同,  $\text{Zn}_2 4p$  轨道总自旋方向与  $\text{Mg} 3p$  轨道总自旋方向相反。同时综合表 4 信息可知, 由于  $\text{Zn}_1\text{-Mg}$  键存在未成对的自旋相同的电子而使得  $\text{MgZn}_2$  显顺磁性。而通过态密度分析可知,  $\text{Zn}_1\text{-Mg}$  的极性共价键为 2 个  $sp$  杂化态相互作用形成, 其中包含 2 个成键轨道和 2 个反键轨道, 故  $\text{Zn}_1\text{-Mg}$  极性共价键中的 2 个自旋相同的未配对电子 1 个位于成键轨道, 1 个位于反键轨道。 $\text{Zn-Mg}$  键的电子排布情况如图 7 所示:

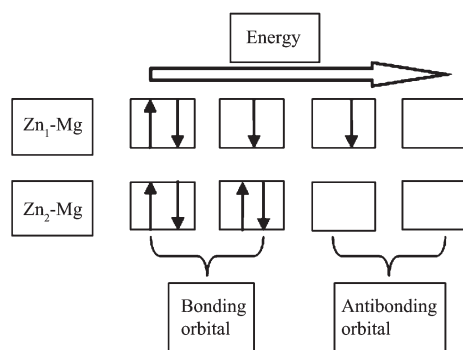


图 7  $\text{Zn-Mg}$  键的电子排布

Fig.7 Electrons distribution of  $\text{Zn-Mg}$

Golovin 在文献<sup>[5]</sup>中阐述磁致塑性效应的机理时曾提出: 位错为顺磁性结构, 当其在晶体中运动经过顺磁性增强相时, 位错的单电子与增强相的单电子相互作用而形成共价键, 即位错被增强相钉扎而难以运动。而在磁场条件下, 位错与增强相形成的共价键中自旋相反的成对电子由于磁场的作用由  $S$  态转变为  $T$  态。由于共价键被破坏, 位错将退钉扎, 进而使材料的塑性提高。 $\text{MgZn}_2$  作为  $\text{Al-Zn-Mg-Cu}$  (7xxx系) 高强铝合金中的一种顺磁性增强相, 磁场条件下  $\text{MgZn}_2$  相钉扎区域的位错将退钉扎, 促使该系铝合金塑性增强, 从而增强其加工性能。

## 4 结 论

本文基于密度泛函理论的第一性原理计算分析了  $\text{MgZn}_2$  相的电子结构及相关磁性质, 计算

结果表明:

(1)  $\text{Zn-Mg}$  键为 2 个  $sp$  杂化态相互作用形成的极性共价键, 其主要依据为: 首先能带结构和态密度分析表明  $\text{Zn} 4s$ 、 $\text{Zn} 4p$  与  $\text{Mg} 3s$ 、 $\text{Mg} 3p$  轨道分别发生  $sp$  态杂化, 然后杂化态之间相互作用而成键, 在费米能级 ( $E=0$  eV) 附近  $\text{Zn} 4p$  轨道和  $\text{Mg} 3p$  轨道发生了强烈的相互作用; 其次 Mulliken 布居分布计算显示:  $\text{Zn}_1\text{-Mg}$  ( $\text{Zn}_1$  是处于晶格边缘的  $\text{Zn}$  原子) 和  $\text{Zn}_2\text{-Mg}$  ( $\text{Zn}_2$  是处于晶格内部的  $\text{Zn}$  原子) 电子云重叠布居数接近 0。结合上述结果与  $\text{Zn}$ 、 $\text{Mg}$  原子的电负性差异, 确定  $\text{Zn-Mg}$  键为极性共价键。

(2)  $\text{Zn}_1\text{-Mg}$  键和  $\text{Zn}_2\text{-Mg}$  键存在一定的差异, 表现为:  $\text{Zn}_2 4s$  轨道在  $-10 \sim -6$  eV 区域对成键的贡献度高于  $\text{Zn}_1 4s$  轨道, 而  $\text{Zn}_1 4s$  轨道在  $2 \sim 5$  eV 区域对成键的贡献度高于  $\text{Zn}_2 4s$  轨道。布居计算表明:  $\text{Zn}_1\text{-Zn}_1$  电子云重叠布居数为  $-1.15$ , 其之间的电子处于反键轨道;  $\text{Zn}_2\text{-Zn}_2$  电子云重叠布居数为  $1.08$ , 之间的电子处于成键轨道。

(3) 布居分布和电子密度计算显示:  $\text{Mg-Mg}$  键为共价键,  $\text{Zn}_1\text{-Zn}_2$  键为金属键。

(4) 对  $\text{MgZn}_2$  的积分自旋态密度和磁矩计算表明:  $\text{MgZn}_2$  磁性质表现为顺磁性, 其磁性主要来源于  $\text{Zn}_1\text{-Mg}$  极性共价键中的两个自旋相同的未配对电子。 $\text{MgZn}_2$  的顺磁性特性将使  $\text{Al-Zn-Mg-Cu}$  (7xxx系) 高强铝合金产生磁致塑性效应。

## 参考文献:

- [1] LIU Xiao-Tao (刘晓涛), CUI Jian-Zhong (崔建忠). *Mater. Rev.* (材料导报), **2005**, *3*: 47-51
- [2] Sha G, Cerezo A. *Acta Mater.*, **2004**, *52*(15): 4503-4516
- [3] Lendvai J. *Mater. Sci. Forum*, **1996**, *217-222*: 43-56
- [4] Stiller K, Warren P J, Hansen V, et al. *Mater. Sci. Eng. A*, **1999**, *A270*: 55-63
- [5] Golovin Y I. *Phys. Solid State*, **2004**, *46*: 789-824
- [6] Dong J, Zhang H J, Xu G, et al. *Europhys. Lett.*, **2005**, *83*: 27006(4Pages)

- [7] De la cruz C, Huang Q, Lynn J, et al. *Nature*, **2008**,**453**:899-902
- [8] Komura Y, Tokunaga K. *Acta Crystallogr. B*, **1980**,**B36**:1548-1554
- [9] Kohn W, Sham L J. *Phys. Rev. A*, **1965**,**140**:A1133-A1138
- [10] Milman V, Winkler B, White J A, et al. *Int. J. Quant. Chem.*, **2000**,**77**:895-910
- [11] Hohenberg P, Kohn W. *Phys. Rev. B*, **1964**,**136**:B864-B871
- [12] Mattsson A E, Schultz P A, Desjarlais M P, et al. *Model Simul. Mater. Sci. Eng.*, **2005**,**13**:R1-R31
- [13] Perdew J P, Zunger A. *Phys. Rev. B*, **1981**,**23**:5048-5079
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**,**77**:3865-3868
- [15] nderbilt D. *Phys. Rev. B*, **1990**,**41**:7892-7895
- [16] Mulliken R S. *J. Chem. Phys.*, **1955**,**23**:1841-1846
- [17] LEI Xue-Ling(雷雪玲), ZHU Heng-Jiang(祝恒江), GE Gui-Xian(葛桂贤), et al. *Acta Phys. Sin.*(物理学报), **2008**,**9**:5491-5499