

一种二元贵金属氮化物的价电子结构

范长增 孙力玲 张君 贾元智 张连勇 魏尊杰 马明臻 刘日平
曾松岩 王文魁

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 中科院物理研究所极端条件物理实验室, 北京 100080; 燕山大学亚稳材料重点实验室, 秦皇岛 066004. E-mail: chzfan@hit.edu.cn)

摘要 利用固体与分子经验电子理论计算了一种新合成的贵金属氮化物 PtN 的价电子结构. 结果表明这种氮化物的电子结构位形是: Pt 6s 0.143, 6p 1.286, 5d 3.0; N 2s 0.5694, 2p 2.4306(只考虑共价电子). 这种位形与常用的第一性原理方法中产生赝势的电子结构位形有很大差异, 推测这种差异是造成体弹性模量理论和实验值不符的原因. 另外, 根据得到的价电子结构, 计算了 PtN 的结合能为-674.75 kJ/mol.

关键词 PtN 价电子结构 结合能

由于N≡N叁键的稳定性^[1], 氮气通常被认为是一种惰性材料. 但在一定条件下, 氮气也会参与反应生成一些性能奇特的化合物, 其中金属氮化物就是一类既有应用前景又有理论研究价值的材料^[2~5]. 最近一个美国的研究小组在 45~50 GPa高压和超过 2000 K的温度下合成了一种新的金属氮化物PtN, 这是第一次人工合成了贵金属氮化物^[6,7]. 随之的实验得出这种新的化合物的体弹性模量为 372 GPa, 比纯金属Pt的高约 100 GPa, 这在金属氮化物中比较反常, 通常金属氮化物之体弹性模量与其对应纯金属的大致相当. 据我们所知, 当把目前广泛应用的一些第一性原理方法应用于PtN时, 得到的体弹性模量值与实验值差别很大¹⁾. 第一性原理中产生赝势的价电子构型通常是Pt 5d⁹6s¹, N 2s²2p³, 而实际情况要复杂的多. 因此, 有必要深入研究其电子结构. 在本文中, 我们利用固体与分子经验电子理论计算了PtN的价电子结构, 并在此基础上得出了这种氮化物的结合能.

1 计算方法及结果

固体与分子经验电子理论(EET)是一种归纳法得出的理论, 从其构思到发表历经 30 余年. 在此期间余瑞璜教授分析和总结了能带理论、价键理论、Hume-Rothery 的电子浓度理论, 同时大量的实验数据(例如中子散射、电子衍射、微波、穆斯堡尔谱效应、自旋共振、正电子湮灭技术和康普敦散射等)、前 6 个周期的 78 种元素(稀有金属除外)和由它们形成的上千种化合物和分子的结构、合金相图, 一系列物

理数据也被用来验证和系统化经验电子理论. 在一级近似下, 这是一个可信的理论. 关于该理论的详细描述随处可见^[8]. EET主要基于三个基本假设和一种键距差分析方法^[9].

(1) 关于固体和分子中原子状态的假定. 在固体与分子中, 每一个原子一般由两个原子状态杂化而成. 即 h 态和 i 态. 两个状态都有它们自己的共价电子数 n_c 、晶格电子数 n_l 和单键半距 $R(l)$.

(2) 关于不连续状态杂化的假定. 在一定情况下, 状态杂化是不连续的. 若 C_i 和 C_h 分别表示 i 态和 h 态在杂化状态中的成分, 则在多数结构中, 两者可由下列公式给出:

$$C_i = \frac{1}{1+k^2}, \quad C_h = 1 - C_i, \quad (1)$$

$$k = \frac{\tau l' + m' + n'}{\tau l + m + n} \times \sqrt{\frac{l' + m' + n'}{l + m + n}} \times \frac{l \pm \sqrt{3m} \pm \sqrt{5n}}{l' \pm \sqrt{3m'} \pm \sqrt{5n'}}, \quad (2)$$

其中 l, m, n 和 l', m', n' 分别表示 h 态和 i 态的 s, p, d 的共价和晶格电子数. 当 s 电子是晶格电子时取 $\tau = 0$, 否则取 $\tau = 1$. 当 h 态的价电子全部是晶格电子时, (2)式不适用, 此时应该用:

$$k = \frac{l' + m' + n'}{l} \times \frac{l' + m' + n'}{\sqrt{l' \pm \sqrt{3m'} \pm \sqrt{5n'}}}, \quad (3)$$

(3) 关于键距的假定. 除特殊情况外, 在结构中两个相近原子 u 和 v 之间总是有共价电子对存在. 共价电子对的数目用 n_{α} 表示, 这两个原子的间距叫共价键距, 用 D_{α}^{u-v} 表示. EET中直接用Pauling的结果

1) Private communication with Gregoryanz, E.

来处理 $D_{n\alpha}^{u-v}$ 和 $R_u(l), R_v(l), n_\alpha$ 之间的关系^[10]:

$$D_{n\alpha}^{u-v} = R_u(l) + R_v(l) - \beta \lg n_\alpha, \quad (4)$$

其中: β 是系数, 按照下列条件决定:

$$\beta = \begin{cases} 0.0710 \text{ nm} & n_\alpha^M < 0.25 \text{ 或 } n_\alpha^M > 0.75 \\ 0.0600 \text{ nm} & 0.300 \leq n_\alpha^M \leq 0.700 \\ 0.0710 - 2.2\varepsilon (\text{nm}) & n_\alpha^M = 0.250 + \varepsilon \text{ 或 } n_\alpha^M = 0.750 - \varepsilon \end{cases} \quad (5)$$

其中: n_α^M 是指最大的 n_α , $0 < \varepsilon < 0.050$. 若体系是金属性的, 一般先用 $\beta = 0.0600 \text{ nm}$ 试探计算, 再根据计算结果按(5)式最后确定 β 值; 若体系是非金属性的, 则先取 $\beta = 0.0710 \text{ nm}$.

(4) 键距差(BLD)法. 键距差方法是 EET 计算固体和分子的价电子结构的一个基本方法. 这种方法可以由已知的晶体和分子的结构计算出晶体和分子的价电子结构. BLD 计算中所用的基本理论工具是(4)式. 在同一体系(分子和固体)内, 所有由共价键连接的原子之间的键距都遵守键距公式. 对于任何一组原子, 它与其他所有与之形成共价键的各个原子键距, 以及分配在各个键上的相应的共价电子对的数目对所有键都应是一致的. 由此可以根据各个键距之差导出在各个相应键上的共价电子对数目之比. 另外, 考虑到分子或晶体的基本结构单元是电中性的, 所以在体系内一个结构单元中各个原子所贡献出来的全部共价电子, 应该完全分配在该结构单元内的全部共价键上. 这两者结合就可以给出各个共价键上具有的共价电子对数. 通过把由试验测得的一个结构单元内的全部共价键距的实验值, 与由指定原子状态计算给出的各个相应的理论键距比较, 就可以判定所给组成原子状态是否符合客观实际. 通过有目的的试探就可以确定体系内原子应有的正确状态. 一般认为实验键距和理论键距之差的绝对值小于 0.005 nm . 具体计算中只考虑不可忽略的键. 从其发表以来, 这种理论被广泛应用于不同的领域并能给出合理的结果^[11-14]. 因此我们认为可以用它来研究 PtN 的价电子结构.

在进行 EET 计算之前, 首先要了解所研究体系的晶体结构. 文献[6]报道, PtN 是闪锌矿结构, 常压下晶格常数 $a = 0.48041(2) \text{ nm}$. 在一个单胞中, 有 4 个 Pt 原子和 4 个 N 原子, 其中 Pt 原子形成面心立方格子而 N 原子占据一半的正四面体中心位置(见图 1).

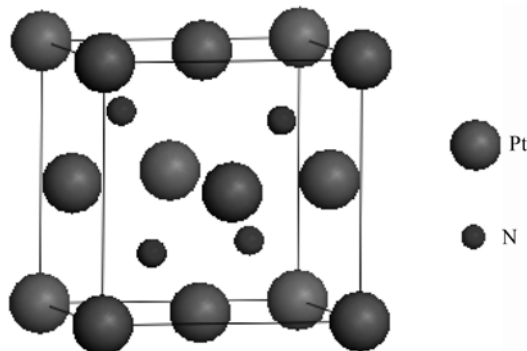


图 1 PtN 的闪锌矿结构

EET 计算分以下几步:

第一, 计算实验键距和等同键的数目. 对上述给定的结构, 分析结果见表 1.

表 1 PtN 之实验键距和等同键

$D_{nA}^{\text{Pt-N}} = \frac{\sqrt{3}}{4} a = 0.20802 \text{ nm}$	$I_A = 1 \times 4 \times 2 = 8$
$D_{nB}^{\text{Pt-Pt}} = \frac{\sqrt{2}}{2} a = 0.33970 \text{ nm}$	$I_B = 1 \times 12 \times 1 = 12$
$D_{nC}^{\text{N-N}} = \frac{\sqrt{2}}{2} a = 0.33970 \text{ nm}$	$I_C = 1 \times 12 \times 1 = 12$
$D_{nD}^{\text{Pt-N}} = \frac{\sqrt{11}}{4} a = 0.39833 \text{ nm}$	$I_D = 1 \times 12 \times 2 = 24$
$D_{nE}^{\text{Pt-Pt}} = a = 0.48041 \text{ nm}$	$I_E = 1 \times 6 \times 1 = 6$

第二, 键距方程和 r_α 方程. 利用(4)式可以列出 PtN 中所有不可忽略键的键距方程:

$$D_{nA}^{\text{Pt-N}} = [R_{\text{Pt}}(l) + R_{\text{N}}(l) - \beta \lg n_A], \quad (6)$$

$$D_{nB}^{\text{Pt-Pt}} = [R_{\text{Pt}}(l) + R_{\text{Pt}}(l) - \beta \lg n_B], \quad (7)$$

$$D_{nC}^{\text{N-N}} = [R_{\text{N}}(l) + R_{\text{N}}(l) - \beta \lg n_C], \quad (8)$$

$$D_{nD}^{\text{Pt-N}} = [R_{\text{Pt}}(l) + R_{\text{N}}(l) - \beta \lg n_D], \quad (9)$$

$$D_{nE}^{\text{Pt-Pt}} = [R_{\text{Pt}}(l) + R_{\text{Pt}}(l) - \beta \lg n_E], \quad (10)$$

相应的 r_α 方程为:

$$\begin{aligned} \lg r_B &= \lg(n_B/n_A) \\ &= (D_{nA}^{\text{Pt-N}} - D_{nB}^{\text{Pt-Pt}} + R_{\text{Pt}}(l) - R_{\text{N}}(l))/\beta, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \lg r_C &= \lg(n_C/n_A) \\ &= (D_{nA}^{\text{Pt-N}} - D_{nC}^{\text{N-N}} - R_{\text{Pt}}(l) + R_{\text{N}}(l))/\beta, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\lg r_D = \lg(n_D/n_A) = (D_{nA}^{\text{Pt-N}} - D_{nD}^{\text{Pt-N}})/\beta, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \lg r_E &= \lg(n_E/n_A) \\ &= (D_{nA}^{\text{Pt-N}} - D_{nE}^{\text{Pt-Pt}} + R_{\text{Pt}}(l) - R_{\text{N}}(l))/\beta, \end{aligned} \quad (14)$$

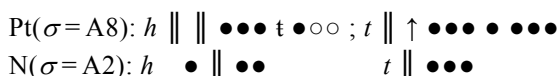
显然, 5 个未知数只有 4 个方程, 为了求解, 还需要另一个独立的方程. 这就是 EET 中所谓的 n_A 方程, 其

核心思想是在一个单胞中全部原子的所有价电子应分布所有的共价键上.

$$n_A \sum_{\alpha} I_{\alpha} r_{\alpha} = \sum_j n_{cj}, \quad (15)$$

j 是一个结构单元中不同种类的原子.

第三, 通过查阅文献[12]中的杂化表, 可以查得Pt和N的 n_c , $R_{Pt}(l)$ 和 $R_N(l)$, (11)~(14)式中键距用实验键距代替, 在我们的计算中 β 取 0.071 nm. 实际问题要复杂的多, 因为Pt和N分别有 18 种和 4 种杂化态, 而且N的价电子可以是 3 或 5 两种情况. 也就是说有PtN有 $18 \times 3 \times 4 \times 2$ 种不同的价电子组合状态. 为此, 我们利用Fortran90 语言编写了一个程序做这些复杂的计算. 扫描结果发现一共有 165 种情形理论键距和实验键距满足 $|\Delta D_{n_{\alpha}}| \leq 5 \times 10^{-3}$ nm, 6 种情形满足 $|\Delta D_{n_{\alpha}}| \leq 5 \times 10^{-4}$ nm. 如文献[12]指出的那样, 当实验晶格常数的精度为 10^{-4} nm时, 我们仅考虑后 6 种情况(见表2). 注意到研究人员曾利用磁感器探测材料的超导转变温度, 而从杂化表中看出Pt的乙种杂化没有磁电子, 因此 3, 5~6 三种情况被排除. 还剩余 3 种情况, 原理上越可能的状态, $|\Delta D_{n_{\alpha}}|$ 越小. 最终, 我们把情形 2 作为这种新的贵金属氮化物的价电子状态并且作为后面研究其结合能的起点. 情形 2 的详细情况列于表 3. 价态简单表示如下:



其中, $\parallel$ 是哑对电子, $\bullet$ 是共价电子, t 指两个晶格电子, $\uparrow$ 是磁电子. 通过对结果进行简单计算可以知道Pt有 0.143 个 6s, 1.286 个 6p, 3.0 个 5d 电子, N 有 0.5694 个 2s, 2.4306 个 2p 电子参与成键. 这与一些第一性原理方法中用来产生赝势的价电子结构有很大不同[15], 我们推测这可能是造成体弹性模量理论和实验值相差很大的原因, 进一步的研究正在进行之中.

表 2 PtN 中 Pt 和 N 原子所有可能的组合状态

	1	2	3	4	5	6
σ_{Pt}	A7	A8	B12	C7	B4	B5
σ_{N}	A2	A2	A3	A3	B2	B2

结合性能在研究材料时具有重要意义[16,17]. 在本文中我们第一次计算出了PtN的结合能. 计算过渡金属结合能的公式是[13]:

1) www.webelements.com

式中 m, n 分别是原子 u 和 v 的数目.

表 3 PtN 的杂化态参数

晶格常数		$a = b = c = 0.48041(2)$ nm					
	σ	C_h	C_t	$R(l)/\text{nm}$	n_c	n_l	n_t
Pt	A8	0.8570	0.1430	0.12679	4.4291	1.7139	6.1430
N	A2	0.5694	0.4306	0.07517	3	0	3
$D_{n_{\alpha}}^{\text{Pt-N}}$	I_{α}	$D_{n_{\alpha}}$	$\bar{D}_{n_{\alpha}}$	n_{α}	b_{α}	F_{α}	
$D_{n_{\alpha}}^{\text{Pt-N}}$	8	0.20802	0.20781	0.82722	19.225	2.7981	
$D_{n_{\alpha}}^{\text{Pt-Pt}}$	12	0.3397	0.33949	0.06167	16.1638	3.6051	
$D_{n_{\alpha}}^{\text{N-N}}$	12	0.3397	0.33949	0.00217	22.866	1.9947	
$D_{n_{\alpha}}^{\text{Pt-N}}$	24	0.39833	0.39812	0.00173	19.225	2.7981	
$D_{n_{\alpha}}^{\text{Pt-Pt}}$	6	0.48041	0.48020	0.00064	16.1638	3.6051	
β	0.0710	m^{3d}	0.143	$\Delta D/D_{n_{\alpha}}$		0.1%	

$$E_c = I - Y - E_c^0, \quad (16)$$

$$E_c^0 = \sum_{\alpha} B_{\alpha} I_{\alpha} n_{\alpha} F_{\alpha} / D_{(n_{\alpha})} + B_l n_l f' / D_{(n_l)} + 0.1543 b_u m^{3d} - b_u C W, \quad (17)$$

式中, E_c 是结合能, I 是类离化能, Y 是类亲和能, E_c^0 是与元素晶体类似的晶体结合能, B_{α} , B_l 和 b_u 是化合物中的屏蔽系数, F_{α} 和 f' 结合因子, m^{3d} 是磁电子数, 其他字母与本文前面所指意义相同. 在(16)和(17)式中许多参数需要进一步计算:

(1) 对于由异类原子形成的共价键来说, 两种成键原子对该键提供的共价电子数一般是不同的. 价电子的移动造成的效果类似于离化和亲和, 这种类离化和类亲和伴随着能量的变化, 相应地称为类离化能和类亲和能, 类离化能表达式为:

$$I = 96.4906 [a_0 (\Delta n_c)^2 + b_0 (\Delta n_c)] \exp^{-(\Delta n_c + 0.693)} \quad (18)$$

式中 a_0 , b_0 是拟和参数(通过Pt的电离能实验值得出 $a_0 = 460.5$, $b_0 = 409.5^{(1)}$), Δn_c 是转移的电子数 ($\Delta n_c = |n_A I_A / 2 + n_B I_B + n_D I_D / 2 + n_E I_E - n_{c(\text{Pt})}| = 0.3556$). I 的单位是 kJ/mol.

类亲和能表达式为:

$$Y = 96.4906 y \Delta n'_c \exp^{-(\Delta n'_c + 0.693)} \quad (19)$$

式中 $y = 7.0^{(1)}$ $\Delta n'_c = n_A I_A / 2 + n_C I_C + n_D I_D / 2 - n_{c(\text{N})} = 0.3556$. Y 的单位是 kJ/mol.

(2) 当构成一个键的两个原子不同时, 屏蔽系数 B_{α} , B_l 和结合因子 F_{α} 将与这两个原子均有关系:

$$B_{\alpha} = \sqrt{b_u b_v}, \quad \alpha = A, B, C, \quad (20)$$

$$F_{\alpha} = 0.5(f_1 + f_2)$$

$$B_l = m + n \sqrt{b_u^m b_v^n} \quad (21)$$

$$f = \sqrt{\alpha} + \sqrt{3\beta} + g\sqrt{5\gamma}; \quad f' = \sqrt{2\alpha'} \quad (22)$$

式中 f_1 和 f_2 分别是两个成键原子的成键能力; α, β, γ 分别是s, p, d电子的比例; $\alpha' = n_l/n_T$ (n_T 是总的电子数); 对Pt而言 $g=1.70$.

(3) $C=0.907P$ (对Pt而言 $P=1$), $W=(\text{哑对电子}+\text{磁电子数})/\text{总的电子数}$. 计算需要的参数均列于表 4.

表 4 计算 PtN 结合能之参数

	b_u	f	f'	m^{3d}	$D_{(nl)}$	Δn_c
Pt	16.1638	2.5077	0.7470	0.1430	0.35902	0.3556
N	22.8660	1.9947				0.3556
	a	b	I	y	Y	E_c^0
Pt	460.5	409.5	71.4378			745.32

最终通过计算我们得到PtN的结合能 $E_c = -674.75$ kJ/mol.

2 结论

在本文我们利用固体与分子经验电子理论得到了一种新合成的贵金属氮化物的价电子结构及其结合能. 这是第一次给出了这种材料的一些电子结构信息, 虽然有些结论仍然需要进一步实验验证, 但无疑给第一性原理特别是基于赝势的平面波方法提供了一些重要的暗示. 另外, 我们给出的结合能数值也对进一步研究这类材料的热稳定性能具有重要的意义.

致谢 本文作者之一范长增感谢哈尔滨工业大学费维栋教授对经验电子理论的介绍和与钢铁研究总院郭永权研究员的有益讨论. 本工作为国家自然科学基金(批准号: 10299041)资助项目.

参 考 文 献

1 Eremets M I, Gavriliuk A G, Trojan I A, et al. single-bonded cubic

form of nitrogen. Nature Material, 2004, 8: 558

- Liu A Y, Cohen M L. Prediction of new low compressibility solids. Science, 1989, 245: 841
- Perlin P, Jauberthie-Carlton C, Paul Itie J, et al. Raman scattering and x-ray-absorption spectroscopy in gallium nitride under high pressure. Phys Rev B, 1992, 45: 83[DOI]
- Grossman J C, Mizel A, Cote M, et al. Transition metals and their carbides and nitrides: trends in electronic and structural properties. Phys Rev B, 1999, 60: 6343[DOI]
- Mattesini M, Ahuja R, Johansson B. Cubic Hf_3N_4 and Zr_3N_4 : A class of hard materials. Phys Rev B, 2003, 68: 184108[DOI]
- Gregoryanz E, Sanloup C, Somayazulu M, et al. Synthesis and characterization of a binary noble metal nitride. Nature Mater, 2004, 5: 294[DOI]
- Sealy C. Noble metal nitrides under pressure. Mater Today, 2004, 7: 15
- Guo Y Q, Yü R H, Zhang R L, et al. Calculation of magnetic properties and analysis of valence electronic structures of $\text{LaT}_{13-x}\text{Al}_x$ ($T = \text{Fe, Co}$) compounds. J Phys Chem B, 1998, 102: 9[DOI]
- 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论. 科学通报, 1978, 23(4): 217
- Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. New York: Cornell University Press, 1960
- 刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面电子结构与界面性能. 北京: 科学出版社, 2002
- 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. 过渡金属晶体结合能的计算. 中国科学, A 辑, 1988, (3): 323
- 李培杰, 刘树勋, 熊玉华, 等. Co在Fe-Co-Cr系高合金钢中作用机制的电子理论. 科学通报, 2002, 47(22): 1690[摘要][PDF]
- For example, see the ultrasoft pseudopotentials of Pt and N implanted in CASTEP module of Material Studio 3.0
- Ho K M, Fu C L. First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties of transition metals: application to Nb & Mo. Phys Rev B, 1983, 28: 5480[DOI]
- Eichinger B E, Rigby D, Stein J. Cohesive properties of Ultem and related molecules from simulations. Polymer, 2002, 43: 599[DOI]

(2004-11-16 收稿, 2005-04-11 收修改稿)