

L1₂ 结构: 组元的原子半径及晶胞常数*

罗 荣 光

(中国科学院物理研究所, 北京)

王 荣 耀

(清华大学物理系, 北京)

摘 要

本文给出了一套 L1₂ 化合物的原子半径。考虑到作为基组元和非基组元的原子在 L1₂ 结构内配位细节的不同, 所受到的影响和作用也不一样, 因此, 作为决定化合物晶胞大小的原子半径亦不相同, 这样分别给出了非基组元的原子半径 r_A 和基组元的原子半径 r_B ; 并给出了用这套半径来计算 L1₂ 化合物晶胞常数的公式:

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_B);$$

对 158 个 L1₂ 化合物的晶胞常数作了计算和讨论, 大多数化合物计算值对实验结果的偏离都少于 0.01 Å.

在文献[1]中给出了计算 L1₂—Cu₃Au 型化合物超导临界温度的公式:

$$T_c = \frac{15.9 T_B V(B) G_A}{\sqrt{M} \bar{V}(L1_2) G_B}. \quad (1)$$

应用该式可以预测我们感兴趣的某些 L1₂ 化合物的超导临界温度。式中, $\bar{V}(L1_2)$ 是 L1₂ 化合物的平均原子体积。显然, 这与应用某些 T_c 表达式^[2-4]来预测 A15 化合物超导临界温度时所遇到的情形一样, 以(1)式预测 L1₂ 化合物超导临界温度时, 首先要较精确地预测出这些化合物的晶胞常数。

文献[5-11]都已给出过预测 A15 化合物晶胞常数的较精确的方法, 预测值与实验值之间通常可以符合到 0.03 Å 以内。然而, 对于 L1₂ 化合物晶胞常数的预测, 则迄今仍没有较精确的方法。

一、L1₂ 结 构

L1₂ 化合物为面心立方 Cu₃Au 型结构, 属 $O_h^1-Pm\bar{3}m$ 空间群, 在它的单位晶胞里共含有 4 个原子, 这些原子的配置如下:

$$A(0,0,0); B(0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0)$$

每个 A 原子与 12 个 B 原子配位, 每个 B 原子与 4 个 A 原子和 8 个 B 原子配位。图 1 是这类化合物的一个单胞结构。

若沿用惯常方法, 假设在单胞中, A, B 原子为相互接触的刚球, 按其晶胞中原子配置的几

本文 1987 年 1 月 26 日收到, 1987 年 6 月 29 日收到修改稿。

* 本课题为清华大学理学院科学基金资助项目。

何关系不难导出 $L1_2$ 化合物晶胞常数的关系式如下:

$$a = \sqrt{2} (R_A + R_B), \quad (2)$$

其中 R_A 和 R_B 分别为组元 A 和 B 的原子半径, 通常采用 Goldschmidt CN12 的原子半径值^[12].

由(2)式计算出来的 $L1_2$ 化合物的晶胞常数与实验值进行比较时, 发现大多数情况下计算值总是明显地与实验结果偏离. 文献[12]认为, 这是由于 B 原子在 $L1_2$ 晶格结构里的密堆积排列, 不是通常所理解的密堆积排列, B 原子之间在排列时留有空隙, 彼此并不相互接触, 密堆积排列时 B 原子受到挤压, 它的原子体积较纯组元时小. 所以由纯组元的原子半径通过(2)式来计算 $L1_2$ 化合物的晶胞常数时, 计算值将有明显偏高.

文献[13]还指出, 在 $L1_2$ 晶格中若用 B-B 接触的刚球模型, $L1_2$ 化合物晶胞常数与组元 B 原子半径之间应有以下联系:

$$a = \frac{4}{\sqrt{2}} R_B, \quad (3)$$

但是由于这种假设完全忽视了组元 A 的影响, 使得用(3)式计算出来的值与实验结果之间偏差很大, 可见这种模式确实不符合晶格的真实情况, 因此, 它不像 A-B 接触的刚球模型那样为人们所普遍接受.

根据对势模型^[14]有以下关系:

$$\epsilon'_{eq} = \left\{ \sum_{i=A,B} \left(c_i \epsilon_i \sum_{j=A,B} D_{ij} s'_{m,ij} \right) \right\} (d^m s'_m)^{-1}. \quad (4)$$

ϵ'_{eq} 为金属化合物的内聚能, $s'_{m,ij}$ 相应于对金属化合物的晶格求和, d 为最邻近的原子间距离.

Machlin 等人^[14-16] 据此提出了计算 A15 型、 $L1_2$ 型等金属化合物晶胞常数的方法. 早期他们提出了非极化型的计算模式:

$$d^{n-m} = \left(\frac{s'_m}{s'_n} \right) \left\{ \frac{\sum_{i=A,B} \left(c_i \epsilon_i \sum_{j=A,B} (D_{ij})^n s'_{n,ij} \right)}{\sum_{i=A,B} \left(c_i \epsilon_i \sum_{j=A,B} (D_{ij})^m s'_{m,ij} \right)} \right\}, \quad (5)$$

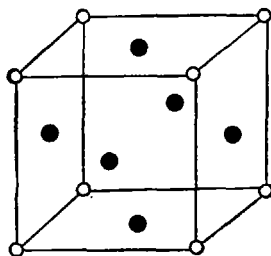


图 1 $L1_2$ 化合物的单胞结构
(○——A 原子, ●——B 原子)

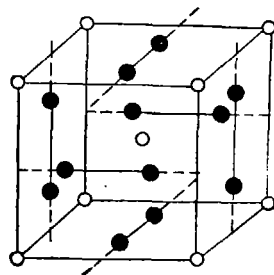


图 2 A15 化合物的单胞结构
(●——A 原子, ○——B 原子)

其后又经过进一步修正,提出了极化型的计算模式:

$$(d^*)^{n-m} = \left(\frac{s_m}{s_n} \right) \left\{ \frac{\sum_{i=A,B} \left(c_i \varepsilon_i^* \sum_{j=A,B} (D_{ij}^*)^m (D_{ij}^*)^{n-m} s'_{n,ij} \right)}{\sum_{i=A,B} \left(c_i \varepsilon_i^0 \sum_{j=A,B} (D_{ij}^0)^m s'_{m,ij} \right)} \right\}, \quad (6)$$

但作具体计算时需要引用电负性 χ_A, χ_B 及屏蔽常数 s_A, s_B 等基本参量, Machlin 等人没有深入讨论这些参量目前所能提供的数据的可达精度。事实上, χ_A 和 χ_B 一般只能给出二位有效数字, s_A 和 s_B 甚至大多数只能给出一位有效数字。这样,由此计算得到的晶胞常数一般也不能够获得三位有效值。因而,目前还难于对对势模型的计算式作出较精确的检验和判断。

Machlin 等人还把连续固溶体的 Vegard 定律扩展到用于计算几个具有面心立方晶格的元素所生成的那些 $L1_2$ 化合物的晶胞常数,并导出其计算公式如下:

$$a = \frac{\sqrt{2}}{2} R_A + \frac{3\sqrt{2}}{2} R_B. \quad (7)$$

应该着重指出: (7) 式不能用于计算两个组元均由非面心立方结构的元素所生成的那些 $L1_2$ 化合物的晶胞常数;其次 Vegard 定律本身也仅仅是一条很近似的定律,使用范围又经如此扩展后其正确性和有效性当然还要进一步变劣。

事实上,在文献[14]的表 4 中虽然只选列了 20 个 $L1_2$ 化合物的晶胞常数的实验值与按极化型、非极化型及 Vegard 定律扩展式的计算值,但从这 20 个化合物的数据比较中已能明显看出,不管用那一种方法,计算值对实验值的偏离都是很大的。这就说明,给出的这些计算模式与晶格原子的真实状况都相差较远,并且这些计算值的精度也不能够满足预测 $L1_2$ 化合物晶胞常数及其超导临界温度的需要。

请看表 1,表中所列举的 13 对 $L1_2$ 化合物,其组成元素是一样的,仅在结构中是作为基组元,还是作为非基组元,彼此发生了易位,这种同样元素的化合物对,在(2)式看来,每一对化合物的晶胞常数都应该是完全一样的,但是从表 1 所列出的那些实验值看,每一对化合物之间晶

表 1 AB_3 型和 BA_3 型的 $L1_2$ 化合物

$a_{\text{实}}(\text{\AA})$ 组元名称	AB_3 或 BA_3	$a(\text{\AA})$ (AB_3 型)	$a(\text{\AA})$ (BA_3 型)
Au-Cu		3.748	3.985
Ca-Pb		4.901	4.853
Ce-In		4.688	5.023
Ce-Pb		4.874	4.964
Ce-Sn		4.721	4.929
Ce-Tl		4.767	5.011
Cr-Pt		3.878	3.775
Fe-Pt		3.88	3.758
In-La		5.07	4.7345
La-Sn		4.782	4.98
La-Tl		4.806	5.06
Mn-Pt		3.891	3.836
Si-U		4.346	4.035

胞常数之差都是不容忽视的。

(2) 式是 A-B 接触刚球模型的基本导出式, 是这种模型需要根本抛弃, 还是仍可在其基础上修正发展?!

本文认为, 过于把晶格点上的原子看成绝对刚球乃是导致这些计算值严重偏离实验结果的主要原因。在许多金属化合物的晶格点阵里这种表现就更为明显。实际上在这些化合物的晶格点阵中, 不同类的格点位置上原子都具有很不相同的配位细节, 如本文所论及的 $L1_2$ 化合物的晶格点阵里, A 原子与 12 个 B 原子配位, 而 B 原子则与 4 个 A 原子和 8 个 B 原子配位。前者才是真正的 12 配位, 而后者则只是准 12 配位; 配位原子的化学性质不尽相同; 与配位原子间的距离也不尽相同, 正是这些原因导致: 即使是同一种原子因其处于 A, B 两不同的格点位置上, 其所受到的相互作用和影响也很不相同, 作为贡献于化合物晶胞大小的原子半径自然也不是一样的。因而, 笼统地都把它们看成 12 配位而用 Goldschmidt 的 CN12 半径代入某些导出式来计算晶胞常数时, 如代入上述的(2)式, 计算值与实验结果的偏离就必然是很大的。

A15 化合物也是其中另一个很好的例证, 在 A15 化合物的单胞里, 8 个原子的配置是: $6(c), \pm\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0; 2\right)$ 及 $(2a), \left(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 。单胞的结构见图 2。按 A-B 接触的刚球模型导出的晶胞常数公式是:

$$a = \frac{4}{\sqrt{5}} (R_A + R_B). \quad (8)$$

表 2 A15 化合物晶胞常数计算值与实验结果的比较 (单位: Å)

化合物名称	Goldschmidt CN12 半径			a 实	Johnson-Douglass A15 半径		
	R_A	R_B	$a_{\text{计}}(\text{由}(8))$		$a_{\text{计}}(\text{由}(8))$	R_A	R_B
V_3Ga	1.346	1.411	4.932	4.815	4.81	1.31	1.38
V_3Al	1.346	1.432	4.969	4.83	4.83	1.31	1.39
V_3Au	1.346	1.442	4.987	4.876	4.87	1.31	1.41
V_3As	1.346	1.39	4.894	4.75	4.76	1.31	1.35
V_3Hg	1.346	1.346	5.222	4.94	4.94	1.31	1.45
Nb_3Ge	1.468	1.369	5.075	5.149	5.13	1.51	1.36
Nb_3Sn	1.468	1.545	5.390	5.289	5.30	1.51	1.45
Nb_3Bi	1.468	1.70	5.667	5.320	5.31	1.51	1.46
Nb_3Os	1.468	1.353	5.046	5.136	5.13	1.51	1.37
Nb_3Ir	1.468	1.357	5.053	5.136	5.13	1.51	1.37

表 3(a) $L1_2$ 化合物的基组元原子半径 r_B

组元 B	Ag	Al	Au	Ca	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Ge
$r_B(\text{Å})$	1.363	1.553	1.385	1.977	2.065	1.199	1.278	1.213	1.266	1.518	1.504
组元 B	Hg	In	Ir	La	Mn	Nb	Ni	Pb	Pd	Pr	Pt
$r_B(\text{Å})$	1.665	1.767	1.367	2.104	1.322	1.682	1.182	1.906	1.389	2.203	1.405
组元 B	Pu	Rh	Ru	Si	Sm	Sn	Tl	U	Y	Zn	Zr
$r_B(\text{Å})$	1.840	1.353	1.355	1.382	2.128	1.794	1.825	1.777	2.069	1.406	1.674

表 3(b) $L1_2$ 化合物的非基组元原子半径 r_A

组元 A	Ag	Al	Au	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Dy	Er
$r_A(\text{\AA})$	1.351	1.338	1.437	1.566	1.407	1.542	1.304	1.328	1.433	1.477	1.467
组元 A	Eu	Fe	Ga	Gd	Ge	Hf	Ho	In	Ir	La	Lu
$r_A(\text{\AA})$	1.566	1.334	1.347	1.502	1.340	1.414	1.474	1.480	1.357	1.587	1.452
组元 A	Mn	Na	Nb	Nd	Np	Pb	Pd	Pr	Pt	Pu	Rh
$r_A(\text{\AA})$	1.337	1.548	1.382	1.527	1.459	1.454	1.368	1.536	1.391	1.480	1.374
组元 A	Sc	Si	Sm	Sn	Ta	Tb	Th	Ti	Tl	Tm	U
$r_A(\text{\AA})$	1.407	1.296	1.509	1.419	1.380	1.485	1.538	1.353	1.476	1.462	1.471
组元 A	V	Y	Yb	Zn	Zr						
$r_A(\text{\AA})$	1.327	1.483	1.516	1.348	1.422						

表 2 列出了按 Johnson-Douglass A15 半径计算的 a 值与这些化合物 a 的实验值。这里又一次明显看出,若笼统地以 Goldschmidt CN12 半径代入(8)式来计算 A15 化合物的晶胞常数,其偏差也是十分大的;但是该式反映了晶胞中 A-B 原子的最近间距仍能有效地保持着接触半径和的加和性等经典观念。用化合物的晶胞常数对组元的原子半径作图同样反映出线性规律

表 4 $L1_2$ 化合物晶胞常数的各种预言值与实验值的比较

AB ₃	$a_H(\text{\AA})$ (由(9)式)	$a_{\Sigma}(\text{\AA})$	文献[14]的 a 的计算值($\text{\AA}$)				分 类
			a^* (极化式)	a (非极化式)	a (Vegard 定律值)		
CaPb ₃	4.910	4.901	4.96	5.13	5.11	I(sp-sp)	
CaTl ₃	4.796	4.804	4.86	5.06	5.02		
AuCu ₃	3.748	3.748	3.76	3.75*	3.73		
CuAu ₃	3.985	3.985	3.99	3.98*	3.96		
ScRh ₃	3.903	3.900	3.93	4.06	4.01	II($d-d$)	
TiRh ₃	3.827	3.822	3.83	3.89	3.88		
VRh ₃	3.790	3.795	3.80	3.80	3.80		
ZrRh ₃	3.924	3.927	3.96	4.02	3.98		
NbRh ₃	3.868	3.865	3.88	3.91	3.89		
HfRh ₃	3.913	3.911	3.95	4.02	3.97		
TaRh ₃	3.865	3.860	3.88	3.91	3.89		
ScPd ₃	3.954	3.981	4.00	4.12	4.08		
TiIr ₃	3.847	3.845	3.86	3.92	3.91		
VIr ₃	3.810	3.812	3.83	3.83	3.83		
ZrIr ₃	3.944	3.943	3.98	4.04	4.00		
NbIr ₃	3.888	3.895	3.91	3.93	3.92		
HfIr ₃	3.933	3.935	3.97	4.04	4.00		
TaIr ₃	3.885	3.889	3.90	3.93	3.92		
ScPt ₃	3.977	3.958	4.02	4.14	4.10		
TiPt ₃	3.900	3.898	3.93	3.96	3.97		

* 在非极化型值小于极化型情况时,前者为优选值。

的内在联系^[8]。基于这些事实, Geller 在计算 A15 化合物的晶胞常数时, 一方面继续保留着接触半径和的加和性等传统观念, 但另一方面, 他放弃了使用由单质结构定出的纯元素原子半径, 而是根据 A15 化合物的实验数据给出了一套只适合 A15 结构特点的所谓“ β -W”化合物的原子半径。

表 5 计算值与实验结果的比较

AB ₃	$a_{\text{计}}(\text{\AA})$	$a_{\text{实}}(\text{\AA})$	参考文献	AB ₃	$a_{\text{计}}(\text{\AA})$	$a_{\text{实}}(\text{\AA})$	参考文献
AgPt ₃	3.898	3.898	[22]	GdTl ₃	4.705	4.696	[21]
AlNi ₃	3.564	3.567	[22]	GeNi ₃	3.567	3.567	[22]
AlPr ₃	5.008	5.007	[22]	HfIr ₃	3.933	3.935	[22]
AlPt ₃	3.879	3.876	[21]	HfRh ₃	3.913	3.911	[22]
AlSm ₃	4.902	4.901	[22]	HoIn ₃	4.583	4.5732	[21]
AlY ₃	4.818	4.818	[1]	HoPd ₃	4.049	4.062	[21]
AuCu ₃	3.748	3.748	[22]	HoPt ₃	4.072	4.064	[22]
CaPb ₃	4.910	4.901	[22]	HoTl ₃	4.665	4.666	[21]
CaSn ₃	4.752	4.742	[22]	InCe ₃	5.013	5.023	[21]
CaTl ₃	4.796	4.804	[22]	InLa ₃	5.069	5.07	[1]
CdPt ₃	3.977	3.977	[15]	InNi ₃	3.765	3.75	[21]
CeIn ₃	4.680	4.688	[22]	InPu ₃	4.695	4.703	[22]
CePb ₃	4.876	4.874	[22]	InZr ₃	4.460	4.46	[1]
CePd ₃	4.145	4.136	[22]	IrMn ₃	3.789	3.788	[22]
CeSn ₃	4.718	4.721	[22]	LaIn ₃	4.743	4.7345	[21]
CeTl ₃	4.762	4.767	[22]	LaPb ₃	4.940	4.941	[21]
CoPt ₃	3.831	3.831	[22]	LaPd ₃	4.209	4.235	[22]
CrIr ₃	3.811	3.801	[22]	LaSn ₃	4.781	4.782	[22]
CrNi ₃	3.550	3.551	[22]	LaTl ₃	4.825	4.806	[22]
CrPt ₃	3.865	3.873	[22]	LuGa ₃	4.200	4.191	[1]
CuAu ₃	3.985	3.985	[14]	LuIn ₃	4.552	4.5526	[21]
DyIn ₃	4.588	4.583	[21]	LuPd ₃	4.018	4.027	[22]
DyPd ₃	4.053	4.0684	[21]	LuTl ₃	4.634	4.653	[21]
DyPt ₃	4.076	4.072	[22]	MnNi ₃	3.562	3.589	[22]
DyTl ₃	4.670	4.672	[21]	MnPt ₃	3.878	3.891	[21]
ErIn ₃	4.574	4.565	[21]	MnZn ₃	3.879	3.85	[13]
ErPd ₃	4.039	4.054	[21]	NaPb ₃	4.885	4.884	[1]
ErTl ₃	4.656	4.661	[21]	NbIr ₃	3.888	3.895	[22]
EuPb ₃	4.910	4.917	[21]	NbRh ₃	3.868	3.865	[22]
EuSn ₃	4.752	4.7445	[21]	NbRu ₃	3.871	3.88	[20]
FeNi ₃	3.558	3.552	[21]	NbZn ₃	3.943	3.934	[22]
FePd ₃	3.851	3.848	[21]	NdIn ₃	4.658	4.655	[22]
FePt ₃	3.874	3.88	[22]	NdPb ₃	4.855	4.852	[22]
GaNi ₃	3.577	3.585	[22]	NdPd ₃	4.124	4.1264	[21]
GaPt ₃	3.892	3.892	[22]	NdSn ₃	4.697	4.705	[22]
GaPu ₃	4.507	4.500	[21]	NdTl ₃	4.740	4.733	[22]
GdIn ₃	4.623	4.611	[21]	NpAl ₃	4.260	4.262	[22]
GdPb ₃	4.820	4.828	[21]	PbCa ₃	4.852	4.853	[21]
GdPd ₃	4.088	4.090	[22]	PbCe ₃	4.977	4.964	[21]
GdSn ₃	4.661	4.676	[21]	PbPd ₃	4.021	4.022	[22]

表 5 (续)

AB ₃	$a_{\text{H}}(\text{\AA})$	$a_{\text{实}}(\text{\AA})$	参考文献	AB ₃	$a_{\text{H}}(\text{\AA})$	$a_{\text{实}}(\text{\AA})$	参考文献
PbPt ₃	4.043	4.053	[22]	ThIn ₃	4.694	4.694	[1]
PdCu ₃	3.650	3.65	[13]	ThPb ₃	4.871	4.855	[21]
PrIn ₃	4.671	4.670	[21]	ThSn ₃	4.712	4.714	[1]
PrPb ₃	4.868	4.867	[22]	ThTl ₃	4.756	4.748	[1]
PrPd ₃	4.137	4.1383	[21]	TiIr ₃	3.847	3.845	[22]
PrSn ₃	4.709	4.713	[21]	TiPt ₃	3.900	3.898	[22]
PrTl ₃	4.753	4.747	[22]	TiRh ₃	3.827	3.822	[22]
PtAg ₃	3.895	3.895	[22]	TiZn ₃	3.902	3.932	[22]
PtAu ₃	3.926	3.926	[22]	TiLa ₃	5.063	5.06	[1]
PtCr ₃	3.775	3.775	[21]	TiCe ₃	5.008	5.011	[21]
PtCu ₃	3.683	3.682	[22]	TmIn ₃	4.566	4.5584	[21]
PtFe ₃	3.758	3.758	[22]	TmTl ₃	4.649	4.657	[21]
PtMn ₃	3.837	3.836	[22]	UAl ₃	4.277	4.27	[21]
PtNi ₃	3.639	3.639	[22]	UGa ₃	4.227	4.247	[22]
PuGe ₃	4.220	4.223	[22]	UGe ₃	4.207	4.206	[22]
PuPb ₃	4.789	4.808	[22]	UIn ₃	4.579	4.588	[21]
PuSn ₃	4.630	4.630	[22]	UIr ₃	4.014	4.023	[21]
RhMn ₃	3.813	3.812	[22]	UPb ₃	4.776	4.783	[22]
ScPd ₃	3.954	3.981	[22]	URh ₃	3.994	3.991	[22]
ScPt ₃	3.977	3.958	[22]	URu ₃	3.997	3.988	[22]
ScRh ₃	3.903	3.900	[22]	USi ₃	4.035	4.035	[22]
SiNb ₃	4.212	4.211	[23]	USn ₃	4.617	4.626	[22]
SiNi ₃	3.504	3.504	[22]	UTl ₃	4.661	4.675	[22]
SiU ₃	4.346	4.346	[21]	VIr ₃	3.810	3.812	[22]
SmIn ₃	4.633	4.627	[21]	VPt ₃	3.864	3.84—3.87	[1]
SmPb ₃	4.830	4.835	[22]	VRh ₃	3.790	3.795	[22]
SmPd ₃	4.098	4.1053	[21]	VZn ₃	3.865	3.846	[1]
SmSn ₃	4.671	4.677	[22]	YIn ₃	4.596	4.597	[21]
SmTl ₃	4.715	4.708	[22]	YPb ₃	4.793	4.813	[1]
SnCe ₃	4.927	4.929	[21]	YPd ₃	4.062	4.074	[24]
SnLa ₃	4.982	4.98	[1]	YPt ₃	4.084	4.075	[25]
SnPd ₃	3.971	3.97	[13]	YTl ₃	4.678	4.678	[1]
SnPt ₃	3.994	3.993	[22]	YbIn ₃	4.643	4.616	[1]
TaCo ₃ (α)	3.647	3.647	[21]	YbPb ₃	4.839	4.859	[1]
TaIr ₃	3.885	3.889	[22]	YbSn ₃	4.681	4.6814	[21]
TaRh ₃	3.865	3.86	[22]	ZnPt ₃	3.893	3.893	[22]
TbIn ₃	4.599	4.5897	[21]	ZrHg ₃	4.366	4.365	[22]
TbPd ₃	4.064	4.0773	[21]	ZrIr ₃	3.944	3.943	[12]
TbTl ₃	4.681	4.680	[21]	ZrRh ₃	3.924	3.927	[22]

173 个 L1₂ 化合物构成了一个比 A15 庞大得多的族系, 我们根据这个族系的化合物结构的性质和实验数据, 经过计算给出了一套 L1₂ 化合物的原子半径。大量的计算工作表明, 我们的尝试是成功的。和 Johnson-Douglass, Geller 等人不同的是: 我们充分考虑了上述关于“即使同一种原子, 处于 A, B 两类不同的格点位置时, 其所受到的相互作用和影响都不同, 其对化合物晶胞常数所作的贡献自然也不相同。”因此, 我们分别给出了这两类格点位置的原子

半径。依据 A, B 组元在化合物中含量的差别, 我们称被主要组份所占据的格点位置上的原子半径为基组元半径, 而含量较少的那种组元所占据的格点位置上的原子半径为非基组元半径, 有些元素只能作为 $L1_2$ 化合物的 A 组元, 它就只有一个非基组元的半径 r_A ; 有些元素只能作为 $L1_2$ 化合物中的 B 组元, 它也只有一个基组元的半径 r_B ; 但是, 有些元素既能在一些 $L1_2$ 化合物中作为 A 组元又能在另一些 $L1_2$ 化合物中作为 B 组元, 这样的元素就有两个原子半径——非基组元半径 r_A 和基组元半径 r_B 。这套半径, 可使“A, B 原子的最近晶格间距为其接触半径和”的传统观念继续在 $L1_2$ 化合物中行之有效, 这样, 我们给出计算 $L1_2$ 化合物晶胞常数的模式如下:

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_B). \quad (9)$$

我们在表 3(a) 和 3(b) 中, 分别列出了 $L1_2$ 化合物的基组元半径 r_B 和非基组元半径 r_A 。

事实上, Geller A15 化合物的原子半径, 是纯元素原子密堆积后的形变半径; 另外, 在 A15 化合物族系中, 由于不存在既可作为 A 组元又可作为 B 组元的元素, 从而在文献[6, 7, 11]中都掩盖了其基组元半径与非基组元半径的区别。早先我们曾看到区别 A15 化合物基组元半径与非基组元半径的规律性; 现在已证实 A15 化合物中也确实存在基组元半径与非基组元半径的本质区别^[9]。

本文表 4 是文献[14]中表 4 的转引, 但是加入了用我们给出的 $L1_2$ 半径值通过(9)式计算出的 $L1_2$ 化合物的晶胞常数, 使能够方便地和文献上给出的几种方法的计算值列在一起同实验数据进行比较。很明显我们的计算结果是比较理想的。

二、讨 论

由于缺乏必要的参考数据, 未能引出化合物 $SrBi_3$, $HgTi_3$ 的有关原子半径。13 个化合物 ($ThPd_4$, $PuAl_3$, $Bi_{0.26}Tl_{0.74}$, $AlCe_3$, $AlLa_3$, $AlZr_3$, $ErAl_3$, $EuPd_3$, $LaPt_3$, $ThRh_3$, $YbAl_3$, $YbPd$, 和 $YbTl_3$) 因情况例外, 没有列入计算, 例如 $ThPd_4$ 成分的化学配比明显偏离 1:3; $PuAl$ 只能在高温下形成; 又如 $AlLa_3$ 虽曾在文献[17]中列为 $L1_2$ 超导体, 但我们查对了原始文献[18]及有关的文献[19], 证实 $AlLa_3$ 为 DO_{19} 结构而不是 $L1_2$ 结构。表 5 列出了 158 个化合物晶胞常数的计算值和实验值, 其中偏差 $\leq 0.01 \text{ \AA}$ 的占 131 个; 偏差在 $0.01-0.02 \text{ \AA}$ 的占 21 个; 偏差在 $0.02-0.03 \text{ \AA}$ 的占 6 个。

作者感谢清华大学徐亦庄、卢谦教授; 中国科学院物理研究所郑宗爽副研究员; 北京计算机学院刘学臣工程师; 清华大学秦明华、许崇桂、杜树立副教授陈杰渝同志及物理系同志们的热情支持与帮助。

参 考 文 献

- [1] 王荣耀、罗荣光、张校, 物理学报, **34**(1985), 9: 1191; *Phys. Stat. Sol. (a)*, **90**(1985), 763.
- [2] Dew-Hughes, D., *Cryogenics*, **15**(1975), 435.
- [3] 刘振兴, 科学通报, **25**(1980), 2: 60,
- [4] 杨频、罗遵度, 低温物理, **2**(1980)188;
Yang Pin, Luo Zun-du, *Chin. Phys.*, **1**(1981), 712.
- [5] Wang Rong-yao, Luo Qi-guang, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **96** (1986), 397.
- [6] Tarutani, Y. and Kudo, M., *J. Less-Common Metals*, **55**(1977), 221.

- [7] Johnson, G. R. and Douglass, D. H., *J. Low Temp. Phys.*, **14**(1974), 565.
- [8] Nevitt, M. V., *Trans. AIME*, **212** (1958), 350.
- [9] Nevitt, M. V., *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Metals* (Ed. Beck, P. A.), Interscience New York, 1963, 101—178.
- [10] Pauling, L., *Acta Cryst.*, **10** (1957), 374.
- [11] Geller, S., *ibid.*, **9**(1956), 885.
- [12] Austin, E., *Dwight and Paul A. Beck. Trans. AIME*, **215** (1959), 976.
- [13] Laves, F., *Theory of Alloy Phases*, American Society for Metals, Cleveland, 1956, 184, 131.
- [14] Machlin, E. S., *Acta Metallurgica*, **22** (1974), 95.
- [15] ——— *ibid.*, **22**(1974), 109.
- [16] Machlin, E. S. and Whang, S. H., *J. Phys. Chem. Solid*, **39**(1978), 607.
- [17] Савицкий, Е. М. и др., *Сверхпроводящие Материалы*, Металлургия, Москва, 1976, 16, 120.
- [18] Kuwasawa, Y. Sekizawa, K., Usui, N. et al., *J. phys. Soc. Japan*, **27**(1969), 590.
- [19] Савицкий, Е. М. и др., *Сверхпроводящие Соединения Переходных Металлов*, Наука, Москва 1976.
- [20] Попова, С. В. и др., *Письма в ЖЭТФ*, **20**(1974), 648.
- [21] Donnay, J. D. H. and Ondik, H. M., *Crystal data, Determinative Tables*, 3rd ed., Vol. II, Inorganic Compounds, n. p., Nsrds & Jcpds, 1972.
- [22] Nevitt, M. V., *Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements Interscience*, New York, 1963, 163—165.
- [23] Galasso, F. and Pyle, J., *Acta Cryst.*, **16**(1963), 228.
- [24] Dwight, A. E., Downey, J. W. and Conner, R. A., *Acta Cryst.*, **14**(1961), 75.
- [25] Geballe, T. H. Matthias, B. T., *Phys. Rev.*, **A137** (1965), 119.