

Nd₂Fe₁₄B 的价电子结构分析和磁性计算^{*}

吴文霞 郭永权[†] 李安华 李 卫

(钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081)

(2007 年 8 月 13 日收到, 2007 年 11 月 15 日收到修改稿)

应用固体与分子经验电子理论计算了 Nd₂Fe₁₄B 的价电子结构、磁矩和居里温度, 计算结果与实验值相符. 计算表明, 该合金的磁性与 3d 磁电子数成正比. 从 Fe(*c*) 晶位到 Fe(*k*₂) 晶位磁矩增加, 其机理源于价电子、哑对电子和 3d 磁电子之间的转化, 有 78% 的哑对电子和 18% 的 3d 共价电子转化成了磁电子. 居里温度和磁矩与 Fe 原子配位数成正比, 与加权等同键数 f 成反比, Nd 原子和 B 原子通过调节原子间键距影响 Nd₂Fe₁₄B 合金的居里温度.

关键词: Nd₂Fe₁₄B, 价电子结构, 居里温度

PACC: 7550B, 7115

1. 引 言

固体与分子经验电子理论(EET)是余瑞璜^[1]在研究能带论和 Pauling^[2]的金属键理论基础上, 通过对 78 种元素和由它们形成的化合物和合金的物理、化学性能的研究而建立的理论模型. EET 的主要内容包括四个基本假设和一种键距差(BLD)分析方法. 自该理论发表后, 很多材料工作者利用该理论计算了材料的一些物理性质, 涉及熔点、沸点、结合能、磁矩、超导转变温度^[3-5], 应用最多的是计算金属结构材料的力学性能, 而在金属功能材料方面研究较少. 本文应用 EET 研究了 Nd₂Fe₁₄B 晶体的价电子结构和磁性能.

2. 经验电子理论简介

EET 的核心内容是四个基本假设和 BLD 方法^[6], 认为固体和分子中原子状态由原子的价态特征和尺寸特征两个因素表征. 一个确定的原子状态意即该原子具有确定的共价电子数 n_c 、晶格电子数 n_l 、磁电子数 m_{3d} 、哑对电子数 n_d 和单键半距 $R(1)$. EET 对于分子和固体中的原子状态普遍采用双态杂化方法进行描述, 双态即杂化不连续的 h 态和 t 态, 用 σ 表示量子态数. BLD 方法计算的前提条

件是分子或晶体的结构已知, 基本思想是同一体系内所有共价键连接的原子之间的键距都遵守键距公式

$$D_{uv}(n_\alpha) = R_u(1) + R_v(1) - \beta \log n_\alpha,$$

式中 u 和 v 表示成键的原子, n_α 指第 α 键上的共价电子对数, β 是一参数, 它的取值依赖于所讨论的分子或晶体中最强键上的 n_α 值. 一个结构单元内全部原子所贡献的全部共价电子数应与该结构单元内全部共价键上所有共价电子数之和相等. 用理论键长与实验键长之差 $|\Delta D| < 0.005$ nm 和物理性能的相对误差低于 10% 同时作为合理量子态的判据.

3. 价电子结构分析

3.1. Nd₂Fe₁₄B 的晶体结构

Nd₂Fe₁₄B 晶体属四方晶系, 空间群为 $P4_2/mnm$, 点阵常数 $a = 0.880$ nm, $c = 1.220$ nm. 在 1 个晶胞内有 4 个 Nd₂Fe₁₄B 分子, 即 68 个原子^[7]. Nd₂Fe₁₄B 的结构式为 Nd(*f*)Nd(*g*)4Fe(*k*₁)4Fe(*k*₂)2Fe(*j*₁)2Fe(*j*₂)Fe(*e*)Fe(*c*)B(*g*). 从结构式可知, Fe 原子占据 6 个不同的晶位, 稀土原子 Nd 占据 2 个不同的晶位, B 原子占据 1 个晶位. 各原子的位置坐标见表 1, 晶体结构见图 1.

^{*} 国家高技术研究发展计划(批准号: 2007AA03Z458)和北京市科技研究计划重大项目(批准号: D0406002000091)资助的课题.

[†] E-mail: yqguo100@yahoo.com.cn

表 1 Nd₂Fe₁₄B 晶体中各原子占位坐标

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Nd(4 <i>f</i>)	0.268	0.268	0.000
Nd(4 <i>g</i>)	0.140	-0.140	0.000
Fe(16 <i>k</i> ₁)	0.223	0.567	0.127
Fe(16 <i>k</i> ₂)	0.037	0.360	0.176
Fe(8 <i>j</i> ₁)	0.098	0.098	0.204
Fe(8 <i>j</i> ₂)	0.317	0.317	0.246
Fe(4 <i>e</i>)	0.500	0.500	0.114
Fe(4 <i>c</i>)	0.000	0.500	0.000
B(4 <i>g</i>)	0.371	-0.371	0.000

3.2. 实验键距与等同键数

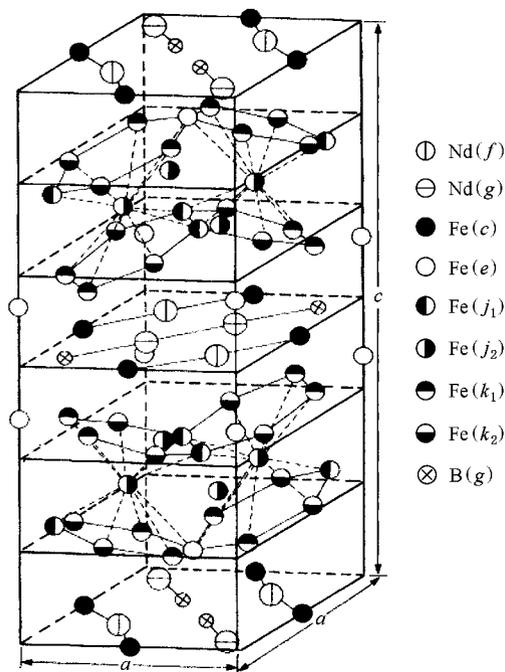
本工作中选用的结构单元为一个结构式. 根据原子间键距公式

$$D_{uv} = \{ (x_u - x_v)^2 a^2 + (y_u - y_v)^2 b^2 + (z_u - z_v)^2 c^2 \}^{1/2}$$

可计算出各键的实验键距值. 本工作的实验键距和原子配位数是依据文献 [7] 提供的结构参数(空间群、点阵常数和原子占位)应用 Diamond 软件测量获得, 共计测得 41 种不同的键, 不同于张瑞林等^[8]前期报道的 44 种键. 由等同键数的概念, 第 α 键的等同键数^[6]

$$I_{\alpha} = I_M I_S I_K,$$

其中 I_M 表示在一个分子或一个晶体结构单元内包含的参考原子数; I_S 表示对一个参考原子所形成 α

图 1 Nd₂Fe₁₄B 的晶体结构

键的等同键数即配位数; I_K 为一参数, 当成键的两个原子为同类原子时其值为 1, 当成键的两个原子为不同类原子时其值为 2. 同类原子指的是处于同一种等效位置上的同一种元素的原子. 据此得出的实验键距和等同键数的结果列于表 2.

表 2 Nd₂Fe₁₄B 的实验键距和等同键数

键序	成键原子	实验键距 $D(\text{Å})$	等同键数	键序	成键原子	实验键距 $D(\text{Å})$	等同键数
1	B(g)—Fe(k ₁)	0.210	8	22	Nd(f)—Fe(k ₂)	0.306	8
2	B(g)—Fe(e)	0.212	4	23	Nd(f)—Fe(j ₂)	0.307	4
3	Fe(j ₁)—Fe(k ₂)	0.239	8	24	Nd(f)—Fe(k ₁)	0.308	8
4	Fe(j ₁)—Fe(j ₁)	0.244	2	25	Nd(g)—Fe(k ₁)	0.309	8
5	Fe(k ₁)—Fe(k ₂)	0.246	8	26	Fe(k ₁)—Fe(k ₁)	0.311	4
6	Fe(c)—Fe(k ₂)	0.250	8	27	Nd(f)—Fe(c)	0.312	4
7	Fe(e)—Fe(k ₁)	0.251	8	28	Nd(g)—Fe(j ₂)	0.314	4
8	Fe(k ₁)—Fe(k ₂)	0.252	16	29	Nd(f)—Fe(e)	0.321	4
9	Fe(e)—Fe(j ₁)	0.253	4	30	B(g)—B(g)	0.321	1
10	Fe(k ₂)—Fe(k ₂)	0.256	12	31	Nd(f)—Fe(j ₁)	0.327	4
11	Fe(c)—Fe(k ₁)	0.257	8	32	Nd(g)—Fe(j ₁)	0.328	8
12	Fe(j ₁)—Fe(k ₁)	0.260	8	33	Nd(g)—Fe(k ₂)	0.328	8
13	Fe(k ₁)—Fe(k ₁)	0.260	4	34	B(g)—Nd(f)	0.330	4
14	Fe(j ₁)—Fe(j ₂)	0.265	8	35	Nd(g)—Fe(c)	0.340	4
15	Fe(j ₂)—Fe(k ₂)	0.266	8	36	B(g)—Fe(c)	0.346	4
16	Fe(j ₂)—Fe(k ₁)	0.270	8	37	Nd(g)—Nd(g)	0.349	1
17	Fe(j ₂)—Fe(k ₁)	0.276	8	38	B(g)—Fe(j ₁)	0.362	4
18	Fe(j ₁)—Fe(j ₂)	0.277	4	39	Nd(g)—Nd(f)	0.376	4
19	Fe(e)—Fe(e)	0.278	1	40	Fe(e)—Fe(k ₁)	0.386	8
20	Fe(e)—Fe(j ₂)	0.280	4	41	B(g)—Fe(j ₂)	0.388	4
21	B(g)—Nd(g)	0.287	2				

3.3. 价电子结构计算

文献[6]中给出了 Nd, Fe, B 的量子态表和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体的价电子结构及磁矩值, 本工作则拓展至磁性的电子作用机制和与热声子相关的居里温度的研究方向. 从原子量子态表的建立、价电子结构计算到磁性计算全部为编程计算获得. 由于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体结构复杂, 2 个 Nd 晶位分别有 10 种量子态, 6 个 Fe 晶位, 每个晶位有 46 种量子态, B 晶位有 6 种量子态, 即 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体共有 $10 \times 10 \times 46^6 \times 6$ 种不同的价电子组合状态. 因此, 我们先根据磁矩的实验值确定 6 个 Fe 晶位的量子态, 再根据 $|\Delta D(n_a)| < 0.005 \text{ nm}$ 、合理 n_a 值和居里温度的相对误差限(低于 10%)来确定 $\text{Nd}(f)$, $\text{Nd}(g)$ 和 $\text{B}(g)$ 的量子态.

3.4. 居里温度的计算

徐万东等^[9]以元素晶体结合能计算公式为基础, 建立了过渡金属化合物晶体的结合能计算公式, 即

$$\bar{E}_c^0 = \sum_{\alpha} \frac{B_{\alpha} I_{\alpha} n_{\alpha}}{D(n_{\alpha})} f + \frac{B_1 n_1}{D} f + b_u a m_{3d} - b_u C W. \quad (1)$$

(1) 式等号右端的四项分别表示共价电子、晶格电子、磁电子和哑对电子对结合能的贡献. 本工作主要讨论与居里温度相关的磁电子的贡献, 即(1)式中等号右端的第三项. 根据前期 1:13 型稀土合金化合物的计算报道^[10], 每条键的平均磁能为

$$U_m = g \frac{cm_{3d}}{f}.$$

这里 g 为朗德因子;

$$f = \sum I_{\alpha} r_{\alpha},$$

其中 I_{α} 是第 α 键的等同键数, r_{α} 是通过 BLD 方法求解的结果, 即

$$r_{\alpha} = n_{\alpha} / n_1;$$

c 为一拟合因子. 将文献 9, 10 结合后认为, 每摩尔物质的磁能

$$U_m = g \frac{bam_{3d}}{f},$$

其中 b 为电子对核电荷的屏蔽作用系数, $b = 31.395(n - 0.36\delta)$, 单位为 kJnm/mol , 对于铁, $n =$

2, $\delta = 0$; a 的值为 $0.1542^{[6]}$.

原子的平均热振动能为 $3kT$, 此工作以摩尔物质的量为单位计算能量, 对 1 mol 原子, 热振动能为 $3RT$. 温度升高, 热振动能增大, 当温度升高到居里点时热声子的能量与磁能相等, 当温度大于居里点时磁能将消失, 所以有

$$3RT_c = U_m, \quad (2)$$

$$T_c = \frac{b a g m_{3d}^T}{3 R f} \times 10^3,$$

式中取 Fe 的 g 值为 2.05, m_{3d}^T 是一个结构式中所包含的总磁电子数, R 为摩尔气体常量, 因子 10^3 是由 R 和 b 的单位换算关系引入的.

3.5. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体的价电子结构计算结果

结合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体的中子衍射实验磁矩^[11]和 Fe 原子的量子态表, 先定出了 6 个 Fe 晶位的量子态. 在 Fe 的量子态确定后, 根据 Nd, Fe 和 B 的量子态表, 将相关数据代入上述键距公式和居里温度的计算公式, 计算出各键的理论键距值和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体的居里温度, 再结合经验判据 $|\Delta D| < 0.005 \text{ nm}$, n_a 的范围和居里温度的实验值 $588 \text{ K}^{[12]}$ 即可确定最佳组合量子态. 根据以上思路编程计算得出, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体中 2 个 Nd 晶位都处于第 3 阶, B 晶位处于第 1 阶. 各位置原子的量子态数、各 Fe 晶位的实验磁矩和部分价电子结构参数列于表 3. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体中各键的 n_a 值和居里温度计算结果列于表 4. 从表 4 可知, 居里温度的计算结果与实验值相符.

在表 3 中, A 表示甲种杂化, C 表示丙种杂化; A 和 C 之后的数字表示量子态数. 对于 Nd 和 B, 由于只存在一种杂化, 所以只列出了量子态数.

本文计算结果与文献 8 的结果对比表明, 本工作选取的 6 个 Fe 晶位的量子态与其一致, 但 $\text{B}(g)$, $\text{Nd}(f)$ 和 $\text{Nd}(g)$ 晶位的量子态不同. 这主要是由于处理方法不同所致, 张瑞林等^[8]分析认为, B 在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体中处于间隙位置, 所以其量子态应为第 6 阶, 2 个 Nd 晶位是试取的第 1 阶, 计算结果符合经验判据 $|\Delta D| < 0.005 \text{ nm}$. 本工作是利用程序循环查找, 再结合经验判据 $|\Delta D| < 0.005 \text{ nm}$, n_a 的范围及居里温度实验值 588 K 来共同确定最佳组合量子态. 结果是 $\text{B}(g)$ 晶位取第 1 阶, $\text{Nd}(g)$ 和 $\text{Nd}(f)$ 晶位都取第 3 阶.

表 3 Nd₂Fe₁₄B 晶体中各原子的量子态和相应电子数

原 子	Fd(c)	Fd(e)	Fd(j ₁)	Fd(j ₂)	Fd(k ₁)	Fd(k ₂)	Nd(f)	Nd(g)	B(g)
杂 阶	A15	A13	A10	C3	A7	A8	3	3	1
磁矩实验值/ μ_B	0.330	1.220	2.020	3.320	2.510	2.410			
磁电子数 m_{3d}	0.301	1.31	2.028	3.459	2.444	2.404			
共价电子数 n_c	5.699	4.690	3.972	3.000	3.556	3.596	2.096	2.096	1.000
晶格电子数 n_l	0.200	0.873	1.352	1.541	1.629	1.603	0.904	0.904	2.000
单键半距 $R(1)\text{nm}$	0.0969	0.1041	0.1092	0.1234	0.1121	0.1119	0.1527	0.1527	0.0798

表 4 Nd₂Fe₁₄B 晶体的价电子结构参数

键序	等同键数	n_a	理论键距	实验键距	键序	等同键数	n_a	理论键距	实验键距
			$\bar{D}(n_a)\text{nm}$	$D(n_a)\text{nm}$				$\bar{D}(n_a)\text{nm}$	$D(n_a)\text{nm}$
1	8	0.565	0.207	0.210	22	8	0.231	0.301	0.306
2	4	0.384	0.209	0.212	23	4	0.346	0.304	0.307
3	8	0.568	0.236	0.239	24	8	0.216	0.305	0.308
4	2	0.423	0.241	0.244	25	8	0.208	0.306	0.309
5	8	0.486	0.243	0.246	26	4	0.041	0.308	0.311
6	8	0.232	0.247	0.250	27	4	0.103	0.309	0.312
7	8	0.298	0.248	0.210	28	4	0.265	0.311	0.314
8	16	0.386	0.249	0.252	29	4	0.096	0.318	0.321
9	4	0.246	0.250	0.253	30	1	0.002	0.318	0.321
10	12	0.328	0.253	0.256	31	4	0.093	0.324	0.327
11	8	0.180	0.254	0.257	32	8	0.090	0.325	0.328
12	8	0.256	0.257	0.260	33	8	0.099	0.325	0.328
13	4	0.287	0.257	0.260	34	4	0.027	0.327	0.330
14	8	0.326	0.262	0.265	35	4	0.035	0.337	0.340
15	8	0.348	0.263	0.266	36	4	0.002	0.343	0.346
16	8	0.302	0.267	0.270	37	1	0.212	0.346	0.349
17	8	0.240	0.273	0.276	38	4	0.002	0.359	0.362
18	4	0.206	0.274	0.277	39	4	0.075	0.373	0.376
19	1	0.078	0.275	0.278	40	8	0.002	0.383	0.386
20	4	0.151	0.277	0.280	41	4	0.001	0.385	0.388
21	2	0.140	0.284	0.287					

$$\Delta D = | \bar{D}(n_a) - D(n_a) | = 0.0032 \text{ nm}, \bar{T}_C = 618.9 \text{ K}, |\Delta T_C|/T_C = 4.99\%$$

4. 分析及讨论

文献 [8] 的工作主要是计算了 Nd₂Fe₁₄B 晶体中各 Fe 原子周围的电荷分布, 分析了 Fe 原子磁矩指向 c 方向的原因. 本工作不同于此, 我们主要是研究磁性的电子作用机制和与热声子相关的居里温度, 探讨磁性的物理机制. 表 5 列出了 Nd₂Fe₁₄B 晶体

中不同 Fe 晶位的磁电子数、哑对电子数、共价电子数、4s 次壳层的晶格电子数、4s 次壳层的共价电子数及 4p 次壳层的等效价电子数. 从表 5 中的数据可看出, 各个 Fe 晶位的 4p 等效价电子数除 j₁ 晶位外都保持不变. 为便于直观分析磁性和 Nd₂Fe₁₄B 晶体的价电子结构关系, 图 2 和图 3 示出了电子数随 Fe 晶位的变化关系.

所选组合态下,居里温度的计算值与实验值相符.

4.2. 6 个 Fe 晶位的 s, p, d 电子转化关系

图 3 给出了各 Fe 晶位的各种电子数. 需要说明的是, 图 3 中列出的 Fe(j_2) 晶位属 C 种杂化, 与其他 Fe 晶位不同, 所以下面讨论的转化问题是除 Fe(j_2) 晶位之外的电子转化. 从图 3 可见, 4s 次壳层晶格电子数从 Fe(c) 晶位到 Fe(k_2) 晶位是单调增加的, 而 4s 次壳层共价电子数是单调减少的. 总体上, 4s 次壳层的电子数是随晶位增加的, 4p 次壳层的电子数是随晶位保持不变的, 3d 磁电子数是随晶位增加的, 3d 哑对电子数和共价电子数基本上是随晶位单调下降的. 所以, 从 Fe(c) 晶位到 Fe(k_2) 晶位, 总体上是共价电子转变为磁电子和 4s 电子. 根据上述 Fe 的 A 种杂化的 h 态和 t 态的电子分布及各 Fe 晶位的量子态可知, 有 78% 的哑对电子和 18% 的 3d 共

价电子转化为 3d 磁电子, 这导致了从 Fe(c) 晶位到 Fe(k_2) 晶位磁矩的增加; 有 79% 的 4s 共价电子、18% 的 3d 共价电子转化成为 4s 晶格电子, 这导致了从 Fe(c) 晶位到 Fe(k_2) 晶位电子的巡游性增强.

5. 结 论

计算得到 Nd₂Fe₁₄B 晶体中 9 个晶位的量子态、晶格电子数、共价电子数和磁电子数, 居里温度计算结果为 618.9 K, 与实验值相符. 对 Fe 的 A 种杂化, 有 78% 的哑对电子和 18% 的 3d 共价电子转化为 3d 磁电子, 使得从 Fe(c) 晶位到 Fe(k_2) 晶位磁矩增加. 因为一个结构式中包含 4 个 Fe(k_1), Fe(k_2) 晶位, 可见这两个晶位对居里温度同样具有重要的贡献. Fe(j_2) 晶位的磁矩最大, 这是由于它属 C 种杂化所致.

- [1] Yu R H 1978 *Chin. Sci. Bull.* **23** 217 (in Chinese) [余瑞璜 1978 科学通报 **23** 217]
- [2] Pauling L 1966 *The Nature of the Chemical Bond* (New York: Cornell University Press) p384
- [3] Fang C Z, Sun L L, Zhang J, Jia Y Z, Zhang L Y, Wei Z J, Ma M Z, Liu R P, Zeng S Y, Wang W K 2005 *Chin. Sci. Bull.* **50** 1300 (in Chinese) [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 2005 科学通报 **50** 1300]
- [4] Peng K, Yi M Z, Tao H J, Ran L P 2007 *Chin. J. Miner. Met.* **17** 216 (in Chinese) [彭可、易茂中、陶辉锦、冉丽萍 2007 中国有色金属学报 **17** 216]
- [5] Li Z L, Huang Q, Wu Y Q, Li Z F 2007 *Sci. China E* **37** 890 (in Chinese) [李志林、黄钦、吴远启、李志峰 2007 中国科学 E **37** 890]
- [6] Zhang R L 1993 *The Empirical Electron Theory of Solids and Molecules* (Changchun: Jilin Science and Technology Press) pp11,

24, 234, 260, 324 (in Chinese) [张瑞林 1993 固体与分子经验电子理论(长春:吉林科学技术出版社)第 11, 24, 234, 260, 324 页]

- [7] Herbst J F 1991 *Rev. Mod. Phys.* **63** 822
- [8] Zhang R L, Wu S C, Yu R H 1988 *Sci. China A* **31** 197 (in Chinese) [张瑞林、吴尚才、余瑞璜 1988 中国科学 A **31** 197]
- [9] Xu W D, Zhang R L, Yu R H 1988 *Sci. China A* **31** 324 (in Chinese) [徐万东、张瑞林、余瑞璜 1988 中国科学 A **31** 324]
- [10] Guo Y Q, Yu R H, Zhang R L, Zhang X H, Tao K 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 9
- [11] Herbst J F, Croat J J, Yeten W B 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 4086
- [12] Zhou S Z, Dong Q F 1999 *Super Permanent Magnets——Rare-earth Iron Based Permanent-magnet Materials* (Beijing: Metallurgical Industry Press) p262 (in Chinese) [周寿增、董清飞 1999 超强永磁体——稀土铁系永磁材料(北京:冶金工业出版社)第 262 页]

Analysis of valence electron structures and calculation of magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ *

Wu Wen-Xia Guo Yong-Quan[†] Li An-Hua Li Wei

(Division of Functional Materials , Central Iron and Steel Research Institute , Beijing 100081 , China)

(Received 13 August 2007 ; revised manuscript received 15 November 2007)

Abstract

The valence electron structure and magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ intermetallics have been investigated using empirical electronic theory of solids and molecules. The calculations fit the experimental data well. It reveals that the magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ are proportion to the 3d electrons of Fe atoms. The moments increase from the Fe at 4c site to the Fe at 16k₂ site, which is due to the changes between the valence electrons, dumb pair electrons and 3d magnetic electrons. According to the calculation, 78% of dumb pair electrons and 18% of valence electrons in d orbit change to magnetic electrons, this causes the increase of moments from the Fe at 4c site to the Fe at 16k₂ site. Both Curie temperature and moments are proportion to the coordination numbers of the Fe atom, however, the Curie temperature decrease with the weighted equal bond numbers F . The effect on Curie temperature of non-magnetic elements Nd and B is derived from the change of the Fe—B and Fe—Nd bond distances.

Keywords : $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, valence electron structures, Curie temperature

PACC : 7550B, 7115

* Project supported by the National High Technology Development Program of China(Grant No. 2007AA03Z458) and the Major Program of the Science and Technology Research of Beijing, China(Grant No. D0406002000091).

[†] E-mail : yqguo100@yahoo.com.cn