

稀土元素的价电子结构和熔点、结合能的关联性*

孟振华 李俊斌 郭永权[†] 王义

(华北电力大学能源动力与机械工程学院, 北京 102206)

(2011 年 6 月 7 日收到; 2011 年 10 月 14 日收到修改稿)

稀土是重要的战略物资资源, 有一些已形成产业, 在永磁、发光、催化和储氢等方面有着重要的作用. 对稀土及其化合物的研究一直是国内外研究的热点. 对稀土原子结构和价电子结构的研究有助于对其的更深刻的理解. 依据固体与分子经验电子理论, 对镧系稀土和 Sc, Y 的价电子结构进行系统地研究, 并以此为基础, 对它们的熔点和结合能做进一步分析, 分析结果和实验值相符. 研究表明: 稀土金属的结构与晶格电子和共价电子密切相关, 随着晶格电子向共价电子的转换, 稀土金属的熔点趋于增加. 稀土的价态变化也是影响电子分布和性能的主因, 如: Sm 和 Eu 的熔点与电子结构的关系不同于其他稀土, 外壳层的共价电子之间的转化是其熔点与其他元素之间差别较大的主要原因. 稀土的 4f 电子对结合能的影响大, 这是源于其 4f 电子引发的收缩效应. 此结果揭示了决定稀土熔点和结合能的主要因素是稀土的价电子结构的变化.

关键词: 稀土, 价电子结构, 熔点, 结合能

PACS: 71.20.Eh, 71.15.-m, 61.50.Lt

1 引言

稀土元素与其他金属形成化合物的结构多样性, 展示了其丰富的物理、化学特性, 具有广泛的应用价值. 很多稀土产业已形成, 如稀土永磁材料、稀土发光材料、稀土催化材料等, 已应用于航空、航天、航海、通信、仪器、仪表、能源、交通、冶金采矿、医学、计算机等国民经济和国防等重要领域. 因此越来越多的国内外学者致力于对稀土的研究和开发利用. 关于稀土对材料的力学性能^[1]、耐腐蚀性能^[2]、稀土化合物的磁性能^[3]、太阳能电池性能^[4]、稀土掺杂的光谱学等的影响^[5]报道很多. 如 2011 年, 吴玉喜等^[6]采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算了未掺杂 ZnO 和稀土 (Y, La) 掺杂 ZnO 体系的空间结构、能带、电子态密度与光学性质, 结果表明: 掺杂后体系的形成能减小、稳定性变强、带隙展宽、Fermi 能级进入导带中、体系呈金属性、载流子发生简并、形成简并半导体. 2010 年, Romaka 等^[7]对三元系 Gd-Ni-Sn 的晶体结构和原子占位进

行了研究, 发现 14 种 Gd-Ni-Sn 化合物的结构基础主要有三种: GdSn₂ (ZnSi₂ 型)、GdNi₅ (CaCu₅ 型) 和 Gd₃Ni(Fe₃C 型). Mohanta 等^[8]用第一性原理研究了 Cd 掺杂对重稀土金属的磁超精细场的影响, 发现掺杂后的稀土磁超精细场与最近邻原子的自旋磁矩有关等. 然而从原子和价电子结构的角度对稀土的性能进行研究尚未见报道. 要更广泛、更好地应用稀土, 对其的原子结构和价电子结构的研究就是必要的. 本文依据固体与分子经验电子理论 (EET), 从价电子结构和成键规律的角度系统地研究稀土的熔点和结合能进行了研究.

EET 是余瑞璜^[9]在研究能带和 Pauling^[10]价键理论的基础上, 通过对元素周期表上的前 78 种元素 (不包括惰性气体) 和由它们形成的化合物和合金的物理、化学性能的研究建立的理论模型, 其主要内容^[11,12]为在 4 个基本假设上通过间距差 (BLD) 分析方法, 确定物质的价电子结构. EET 已经被很多学者用来计算材料的物理性能, 涉及熔点、沸点、结合能、磁矩和 Curie 温度等, 如 Fu 等^[13]应用 EET 计算了面心立方结构金属的表面

* 国家自然科学基金 (批准号: 51141006) 资助的课题.

[†] E-mail: yqguo@ncepu.edu.cn

能, Mi 等^[14]应用 EET 对镁合金熔体结构的价电子进行了研究, Ye 等^[15]应用 EET 分析了铈和钛对铝的晶粒细化的差别. 本文在上述报道的基础上应用 EET 对稀土元素的价电子结构与熔点、结合能的相关性进行解释, 使稀土能够更容易地被理解和更好地应用.

2 经验电子理论简介

EET 理论认为固体与分子中每个原子一般由两个量子态杂化而成, 这两种状态叫做 h (head) 态和 t (tail) 态, 其中至少有一个在基态或靠近基态的激发态. 两个状态都有自己的共价电子数 n_c , 晶格电子数 n_l 和单键半距 $R_{(1)}$. 在一定情况下, 状态杂化是不连续的. 用 C_h 和 C_t 分别表示 h 态和 t 态在杂化状态中的成分, 则它可由下式给出:

$$C_{t\sigma} = \frac{1}{k_\sigma^2 + 1}, C_{h\sigma} = 1 - C_{t\sigma}, \quad (1)$$

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

式中, $l, m, n, \dot{l}, \dot{m}, \dot{n}$ 分别表示 h 态和 t 态中 s, p, d 壳层的价电子数 (共价电子和晶格电子), 当 s 电子为晶格电子时取 $\tau = 0$, 否则 $\tau = 1$. 当 h 态的价电子全部是晶格电子时, 上式则不适用, 可应用

$$k_\sigma = \frac{\dot{l} + \dot{m} + \dot{n}}{l} \times \frac{\dot{l} + \dot{m} + \dot{n}}{\sqrt{\dot{l} \pm \sqrt{3\dot{m}} \pm \sqrt{5\dot{n}}}}, \quad (3)$$

式中符号意义与前式相同.

两个相近原子 u 和 v 之间总是有共价电子对存在. 两个原子之间的共价键距为

$$D_{uv} = R_u(1) + R_v(1) - \beta \log n_\alpha, \quad (4)$$

式中 u 和 v 表示成键原子, n_α 指 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. 根据以上假设进行 BLD 分析, 即以实际键距与计算键距之差 $|\Delta D| < 0.05 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$) 来作为合理量子态的判据, 在杂化态确定的条件下, 应用公式对材料性能进行计算.

3 元素的价电子结构的分析

3.1 各稀土元素的晶体结构

本文计算的稀土元素分别属于四种晶系: 其中属于密排六方的有 Sc, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; 属于简单六角形的有 La, Pr, Nd; 属于面心立方的有 Ce, Yb; 属于体心立方的有 Eu. 各原子在晶胞内的占位、晶胞的晶格常数和所属的空间群^[16-18]列于表 1.

3.2 价电子结构与 BLD 分析

由 EET 中对等同键数的定义, 知某种键 α 上的等同键数 I_α 为

$$I_\alpha = I_M I_s I_k, \quad (5)$$

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目; I_s 表示对一个参考原子来说, 形成的 α 键的等同键的数目, I_k 是一个参数, 成键原子同类时取 1, 成键原子不同时取 2. 根据表 1 提供的结构参数 (空间群, 点阵常数和原子占位) 应用 diamond 软件测量可得到实验键距和原子配位数, 所选取的适当键距如图 1 所示.

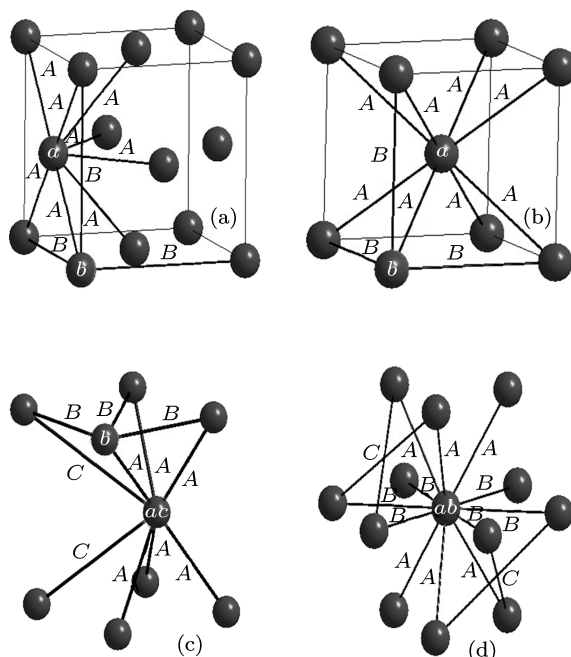


图 1 按照 EET 理论对稀土元素各种结构所取的键距, 且 A, B, C 的键能依次减小 (a) Eu; (b) Ce; (c) La, Pr, Nd; (d) Sc, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu

表 1 稀土元素所属的空间群、晶格常数和原子占位

稀土元素	所属空间群	晶格常数/nm	原子占位	x	y	z
Sc	$P6_3/mmc$	$a = 3.577$ $c = 5.618$	$2c$	$1/3$	$2/3$	$1/4$
Y	$P6_3/mmc$	$a = 3.6509$ $c = 5.7388$	$2c$	$1/3$	$2/3$	$1/4$
La	$P6_3/mmc$	$a = 3.911$ $c = 12.14$	$2a$ $2c$	0 $1/3$	0 $2/3$	0 $1/4$
Ce	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.1558$	$4a$	0	0	0
Pr	$P6_3/mmc$	$a = 3.6725$ $c = 11.8354$	$2a$ $2c$	0 $1/3$	0 $2/3$	0 $1/4$
Nd	$P6_3/mmc$	$a = 3.6582$ $c = 11.7966$	$2a$ $2c$	0 $1/3$	0 $2/3$	0 $1/4$
Sm	$P6_3/mmc$	$a = 3.621$ $c = 6.250$	$2c$	$1/3$	$2/3$	$1/4$
Eu	$Im\bar{3}m$	$a = 4.5829$	$2a$	0	0	0
Gd	$P6_3/mmc$	$a = 3.636$ $c = 5.783$	$2c$	$1/3$	$2/3$	$1/4$
Tb	$P6_3/mmc$	$a = 3.6010$ $c = 5.6935$	$2c$	$1/3$	$2/3$	$1/4$
Dy	$P6_3/mmc$	$a = 3.5929$ $c = 5.6524$	$2c$	$1/3$	$2/3$	$1/4$
Ho	$P6_3/mmc$	$a = 3.5773$ $c = 5.6158$	$2c$	$1/3$	$2/3$	$1/4$
Er	$P6_3/mmc$	$a = 3.5588$ $c = 5.6524$	$2c$	$1/3$	$2/3$	$1/4$
Tm	$P6_3/mmc$	$a = 3.5426$ $c = 5.7388$	$2c$	$1/3$	$2/3$	$1/4$
Yb	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.4847$	$4a$	0	0	0
Lu	$P6_3/mmc$	$a = 3.5098$ $c = 5.5666$	$2c$	$1/3$	$2/3$	$1/4$

另外根据由文献 [11] 中的数据, 稀土的杂化
为 s-p-d 杂化, 其杂化双态为
 $C_h \bullet \circ \circ \circ \circ \circ \Phi \bullet \circ \circ \quad l = 1, m = 1, n = 1, \iota = 0,$
 $C_t \circ \circ \circ \circ \circ \bullet \bullet \bullet \circ \quad l' = 1, m' = 2, n' = 0, \iota' = 1.$

综合图 1 所给的结果以及由上述的杂化
双态, 应用 BLD 对稀土元素分析可以得到各
元素的价电子结构和合理的杂阶 σ , 结果列于
表 2.

表 2 各稀土元素价电子结构和合理的杂阶

稀土元素	等同键数 I	共价电子对数 n_α	计算间距 $\bar{D}/\text{\AA}$	实验间距 $D/\text{\AA}$	间距差 $\Delta D/\text{\AA}$	合理杂阶 σ
Sc	$I_A = 6$	$n_A = 0.2066$	$\bar{D}_A = 3.264$	$D_A = 3.253$	0.011	$\sigma = 5$
	$I_B = 6$	$n_B = 0.1731$	$\bar{D}_B = 3.319$	$D_B = 3.308$		
	$I_C = 6$	$n_c = 0.0023$	$\bar{D}_c = 4.651$	$D_c = 4.640$		
Y	$I_A = 6$	$n_A = 0.2182$	$\bar{D}_A = 3.560$	$D_A = 3.587$	0.027	$\sigma = 5$
	$I_B = 6$	$n_B = 0.1622$	$\bar{D}_B = 3.651$	$D_B = 3.678$		
	$I_C = 6$	$n_c = 0.0015$	$\bar{D}_c = 5.100$	$D_c = 5.125$		
La	$I_A = 6$	$n_A = 0.1999$	$\bar{D}_A = 3.738$	$D_A = 3.739$		

表 2 (续)

稀土元素	等同键数 I	共价电子对数 n_α	计算间距 $\bar{D}/\text{\AA}$	实验间距 $D/\text{\AA}$	间距差 $\Delta D/\text{\AA}$	合理杂阶 σ
Ce	$I_B = 6$	$n_B = 0.1808$	$\bar{D}_B = 3.769$	$D_B = 3.770$	0.001	$\sigma = 5$
	$I_C = 6$	$n_c = 0.0012$	$\bar{D}_c = 5.309$	$D_c = 5.310$		
	$I_A = 12$	$n_A = 0.1807$	$\bar{D}_A = 3.671$	$D_A = 3.645$	0.026	$\sigma = 4$
Pr	$I_B = 6$	$n_B = 0.0013$	$\bar{D}_B = 5.181$	$D_B = 5.156$		
	$I_A = 6$	$n_A = 0.1901$	$\bar{D}_A = 3.639$	$D_A = 3.640$		
	$I_B = 6$	$n_B = 0.1713$	$\bar{D}_B = 3.671$	$D_B = 3.672$	0.001	$\sigma = 4$
Nd	$I_C = 6$	$n_c = 0.0013$	$\bar{D}_c = 5.171$	$D_c = 5.171$		
	$I_A = 6$	$n_A = 0.1874$	$\bar{D}_A = 3.628$	$D_A = 3.635$		
	$I_B = 6$	$n_B = 0.1740$	$\bar{D}_B = 3.651$	$D_B = 3.658$	0.007	$\sigma = 4$
Sm	$I_C = 6$	$n_c = 0.0014$	$\bar{D}_c = 5.146$	$D_c = 5.152$		
	$I_A = 6$	$n_A = 0.1935$	$\bar{D}_A = 3.582$	$D_A = 3.578$		
	$I_B = 6$	$n_B = 0.1678$	$\bar{D}_B = 3.596$	$D_B = 3.593$	0.003	$\sigma = 4$
Eu	$I_C = 6$	$n_c = 0.0014$	$\bar{D}_c = 3.624$	$D_c = 3.621$		
	$I_A = 8$	$n_A = 0.3501$	$\bar{D}_A = 3.922$	$D_A = 3.968$	0.046	$\sigma = 10$
	$I_B = 6$	$n_B = 0.0332$	$\bar{D}_B = 4.536$	$D_B = 4.583$		
Gd	$I_A = 6$	$n_A = 0.2096$	$\bar{D}_A = 3.611$	$D_A = 3.573$		
	$I_B = 6$	$n_B = 0.1709$	$\bar{D}_B = 3.674$	$D_B = 3.636$	0.038	$\sigma = 5$
	$I_C = 6$	$n_c = 0.0015$	$\bar{D}_c = 5.136$	$D_c = 5.098$		
Tb	$I_A = 6$	$n_A = 0.2027$	$\bar{D}_A = 3.523$	$D_A = 3.525$		
	$I_B = 6$	$n_B = 0.1585$	$\bar{D}_B = 3.599$	$D_B = 3.601$	0.002	$\sigma = 4$
	$I_C = 6$	$n_c = 0.0015$	$\bar{D}_c = 5.037$	$D_c = 5.039$		
Dy	$I_A = 6$	$n_A = 0.2059$	$\bar{D}_A = 3.502$	$D_A = 3.506$		
	$I_B = 6$	$n_B = 0.1553$	$\bar{D}_B = 3.589$	$D_B = 3.593$	0.004	$\sigma = 4$
	$I_C = 6$	$n_c = 0.0015$	$\bar{D}_c = 5.016$	$D_c = 5.02$		
Ho	$I_A = 6$	$n_A = 0.2071$	$\bar{D}_A = 3.484$	$D_A = 3.486$		
	$I_B = 6$	$n_B = 0.1541$	$\bar{D}_B = 3.575$	$D_B = 3.577$	0.002	$\sigma = 4$
	$I_C = 6$	$n_c = 0.0016$	$\bar{D}_c = 4.993$	$D_c = 4.995$		
Er	$I_A = 6$	$n_A = 0.2070$	$\bar{D}_A = 3.468$	$D_A = 3.468$		
	$I_B = 6$	$n_B = 0.1541$	$\bar{D}_B = 3.559$	$D_B = 3.559$	0	$\sigma = 4$
	$I_C = 6$	$n_c = 0.0016$	$\bar{D}_c = 4.969$	$D_c = 4.969$		
Tm	$I_A = 6$	$n_A = 0.2059$	$\bar{D}_A = 3.454$	$D_A = 3.456$		
	$I_B = 6$	$n_B = 0.1553$	$\bar{D}_B = 3.541$	$D_B = 3.543$	0.002	$\sigma = 4$
	$I_C = 6$	$n_c = 0.0016$	$\bar{D}_c = 4.947$	$D_c = 4.949$		
Yb	$I_A = 12$	$n_A = 0.1359$	$\bar{D}_A = 3.878$	$D_A = 3.832$		
	$I_B = 6$	$n_B = 0.0007$	$\bar{D}_B = 5.484$	$D_B = 5.438$	0.046	$\sigma = 6$
	$I_A = 6$	$n_A = 0.2001$	$\bar{D}_A = 3.431$	$D_A = 3.443$		
Lu	$I_B = 6$	$n_B = 0.1610$	$\bar{D}_B = 3.498$	$D_B = 3.510$	0.012	$\sigma = 4$
	$I_C = 6$	$n_c = 0.0017$	$\bar{D}_c = 4.904$	$D_c = 4.916$		

3.3 稀土元素的物理熔点、结合能的计算

因为熔化只要把晶体中维持三维结构的主干键破坏掉就可, 所以 EET 提出熔点公式为

$$T_m = \frac{b}{3R} \left\{ \frac{n_a}{D_{(n_a)}} f + \frac{n_l f'}{I^\sigma \bar{D}} - \frac{CW}{I^\sigma} \right\} \times 10^3, \quad (6)$$

式中符号与表 2 中的符号意义相同, 因子 10^3 是由于单位关系引入的, R 是摩尔气体常量; $I^\sigma = \Sigma I_\alpha r_a$, I_α 是 α 键的等同键数, r_a 为间距差求得的结果; $b = 75/n - 0.36\delta$ 为电子对核电荷的屏蔽系数; $f' = \sqrt{2\alpha}$ 为晶格电子的成键能力. C

是一个参数, $C = 0.907P$, P 的取值对应于 B 亚族的 V, VI, VII 各族, 第 VIII 族的 Fe, Co, Ni, 以及 B I 和 B II 族元素分别依次为 6, 5, 4, 3, 2, 1 和 0 (0 对应于 B I 和 B II 两族), $W = \frac{\text{哑对电子} + \text{磁电子}}{\text{外壳电子总数}}$. 由上述杂化双态知 (6) 式中最后一项为 0, 所以可以根据表 2 提供的数据得出稀土的熔点, 列于表 3.

表 3 中 $\bar{T}_m$ 为计算熔点值, T_m 为实验熔点值; Sc^[19] 由于有固态相变, 表中取 T_m 为相变点, 且轻稀土与重稀土用不同的 δ 值. 从表中数据可知计算之与实验值基本符合.

EET 中余瑞璜提出了一个普遍的元素晶体结合能计算公式为

$$E_m = b \left\{ \sum_{\alpha} \frac{n_{\alpha}}{D(n_{\alpha})} f + \frac{n_l f'}{\bar{D}} + am^{3d} - CW \right\}, \quad (7)$$

式中各项的含义与熔点的计算公式和表 2 中各项符号相同. 根据表 2 我们同样可以得到稀土元素的结合能. 表 4 分别选取了属于非镧系的稀土、镧系轻稀土和重稀土各两个做了结合能的计算.

表 3 稀土元素的计算熔点和相对误差

元素	$\bar{T}_m / K$	T_m / K	$\frac{\Delta T_m}{T_m} / \%$	元素	$\bar{T}_m / K$	T_m / K	$\frac{\Delta T_m}{T_m} / \%$
Sc	1326	1335	0.67	Gd	1634	1586	3.15
Y	1622	1795	9.64	Tb	1641	1629	0.73
La	1222	1192	2.53	Dy	1675	1685	3.21
Ce	1161	1071	8.38	Ho	1694	1747	3.04
Pr	1190	1205	1.24	Er	1703	1802	5.52
Nd	1207	1294	6.71	Tm	1699	1818	6.55
Sm	1267	1347	5.92	Yb	896	1092	17.4
Eu	1106	1125	1.67	Lu	1658	1936	14.36

表 4 元素的结合能

元素	$\bar{E} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\frac{\Delta \bar{E}}{E} / \%$	元素	$\bar{E} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\frac{\Delta \bar{E}}{E} / \%$
Sc	362	376	3.63	Nd	348	328	6.15
Y	384	422	9.00	Gd	449	400	12.14
Pr	347	357	2.71	Tb	435	391	11.25

4 分析及讨论

为了进一步讨论价电子结构与稀土的物理性能的关系, 把各价电子结构分析结果和熔点、结合能分别绘制为图 2 和图 3. 从图 2 中我们可以看到, 稀土元素熔点随着电子数的增多而呈现上升的趋势, 这点在重稀土中显得更加明显. 但共价电子数并没有增加, 也就是说共价电子数不是决定性因素, 即共价电子数并不是最强键上的共价电子对数. 晶格电子项对熔点作用较弱, 在熔点增加的大趋势下起到一定的微扰作用, 这可以从图 2 看到. 在呈现二价的稀土元素 (Sm, Eu, Tm, Yb) 处各种电子数有明显的变

化, 晶格电子向共价电子转变, d 轨道上的电子向 s-p 轨道转变, 同时熔点也明显变低, 这就很好地解释了二价稀土元素的熔点较三价稀土的熔点偏低的原因, 即轨道电子和晶格电子的转变导致熔点的变化.

从图 3 中结合能与相应电子数的关系可以看出, 共价电子数的降低会导致结合能的降低, 两者的变化趋势基本相同. 这是因为共价电子数多, 参与成键的电子对就增多, 结合能的计算中要考虑到所有成键的共价电子对, 这点与实验值符合得很好. 上述结果表明价电子结构对稀土的熔点和结合能起决定性作用, 价态和电子态的转变是稀土的熔点不同的主要原因.

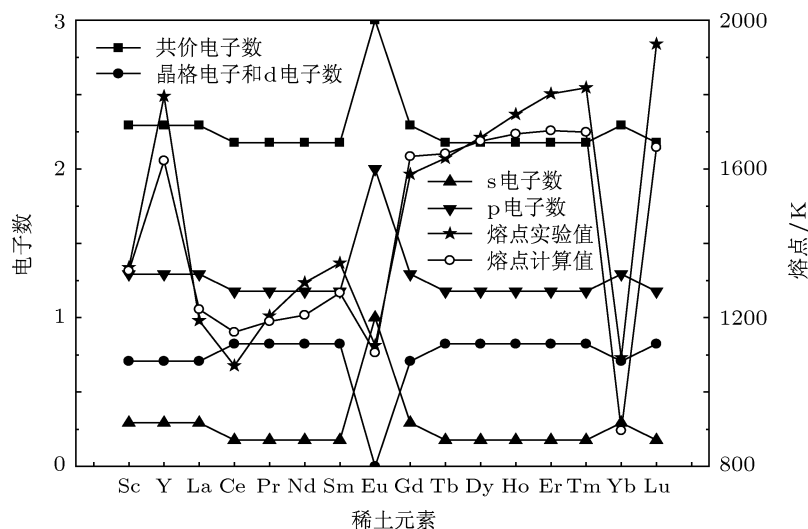


图2 稀土的熔点与相应的电子数关系

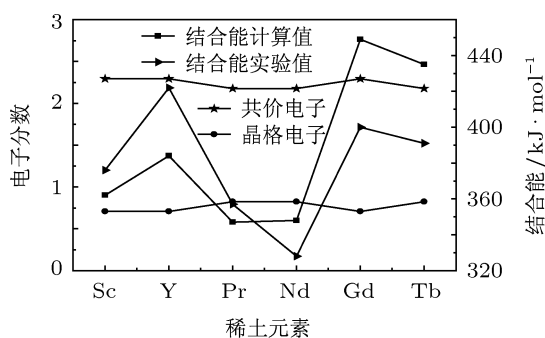


图3 稀土的结合能与相应电子数的关系

对比表3和表4可见,用EET计算稀土元素的熔点和结合能与实验值基本符合.表3中除了Yb和Lu,其他元素熔点的偏差 $\left|\frac{\Delta E}{E}\right| < 10\%$.从表4的数据可以得到稀土元素尤其是重稀土元素的结合能与实验值的偏差在合理的范围内,较熔点偏大.通过分析我们认为主要原因是在上述的杂化态中没有4f电子参与,从而我们可以得知4f电子对熔点的贡献微弱,因为4f电子形成共价键的键能较5p,5d电子形成的共价键的键能要小.我们知道从轻稀土元素到重稀土元素4f电子越来越多(Sc, Y没有4f电子),表4中稀土结合能的偏差也越来越大,重稀土元素的偏差超过10%.根据EET理论,结合能的计算要考虑到所有成键电子对的影响,所以我们可以得知4f电子对结合能的影响较大,且随着4f上电子的增多影响加强;Gd的偏差较Tb大的原因是Gd的4f电子呈半满态,轨道相对稳定,屏蔽作用较大.这表明4f电子对稀土的熔点、结合能

有很大影响,且对稀土结合能的影响比对熔点的影响大.

计算熔点和结合能时,反映核电荷的屏蔽系数项 $b = \frac{75}{n - 0.36\delta}$ 中,我们取轻稀土的 δ 值为0,重稀土的 δ 值为1.随着电子数的增多,电子的库伦、交换和关联作用会相应地加强,文中以4f电子填充到半满态为分界,取不同的 δ 值.众所周知,在同一周期内随着电子数的增多,原子半径会减小,即原子有收缩效应.结合表2给出的各晶体结构分析的数据我们知道,熔点随电子数的增多而增加,不一定是通过减小单键半距来实现的(键距的变化没有规律),很大程度上是由于4f电子之间的相互作用使 δ 值的不同导致的.此结果表明除价电子和4f电子外,电子之间的库伦、交换和关联作用也对稀土的熔点和结合能有一定影响.

5 结论

本文依据经验电子理论研究了稀土元素的价电子结构和熔点、结合能,分析确定了镧系稀土元素的价电子结构,并在此基础上计算了各稀土元素的熔点和结合能.在二价的稀土元素处有大的跳跃性变化,计算结果显示由于共价电子数和晶格电子数的明显变化导致熔点和结合能的变化.4f电子数对稀土元素的结合能有影响,随着4f电子数的增多影响增加,在半满态处有微小变化.同时电子也会通过屏蔽作用影响固体分子的物理熔点和结合能.

- [1] Liang Y C, Guo J T, Zhou L Z, Xie Y, Hu Z Q 2008 *Acta Metal. Sin.* **44** 535 (in Chinese) [梁泳纯, 郭建亭, 周兰章, 谢亿, 胡壮麒 2008 金属学报 **44** 535]
- [2] Wang B, Liu Q Y, Bao X P, Weng Y, Wang X D, Jia S J, Dong H 2008 *Acta Metal. Sin.* **44** 863 (in Chinese) [汪兵, 刘青友, 毛新平, 翁羽, 王向东, 贾书君, 董瀚 2008 金属学报 **44** 863]
- [3] Wu W X, Guo Y Q, Li A H, Li W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2486 (in Chinese) [吴文霞, 郭永权, 李安华, 李卫 2008 物理学报 **57** 2486]
- [4] Jin X, Zhang X D, Lei Z F, Xiong S Z, Song F, Zhao Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4580 (in Chinese) [金鑫, 张晓丹, 雷志芳, 熊绍珍, 宋峰, 赵颖 2008 物理学报 **57** 4580]
- [5] Zhang X S, Zheng H R, He E J, Cai X Y, Zhu G Q, Gao D L, Qu S X 2009 *Chin. Sci. Bull.* **54** 1222 (in Chinese) [张喜生, 郑海荣, 何恩节, 蔡晓燕, 朱刚强, 高当丽, 屈世显 2009 科学通报 **54** 1222]
- [6] Wu Y X, Hu X Z, Gu S L, Qu L C, Li T, Zhang H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017101 (in Chinese) [吴玉喜, 胡智向, 顾书林, 渠立成, 李腾, 张昊 2011 物理学报 **60** 017101]
- [7] Romaka L, Romaka V V, Stadnyk Y, Demchenko P 2010 *J. Alloys Compounds.* **505** 70
- [8] Mohanta S K, Mishra S N, Srivastava S K, Rots M 2010 *Solid State Commun.* **150** 1789
- [9] Yu R H 1978 *Chin. Sci. Bull.* **23** 217 (in Chinese) [余瑞璜 1978 科学通报 **23** 217]
- [10] Pauling L 1966 *The Nature of the Chemical Bond* (New York: Cornell University Press) p384
- [11] Zhang R L 1993 *The Empirical Electron Theory of Solids and Molecules* (Changchun: Jilin Science and Technology Press) p68 (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 68 页]
- [12] Guo Y Q, Yu R H, Zhang R L, Zhang X H, Tao K 1998 *Phys. Chem. B* **102** 9
- [13] Fu B Q, Liu W, Li Z L 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 6899
- [14] Mi G B, Li P J, He L J 2011 *Rare Metal Mater. Eng.* **39** 11
- [15] Ye Y C, Li P J, He L J 2010 *Intermetallics* **18** 465
- [16] Fu B Q, Liu W, Li Z L 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 9348
- [17] Huang K 1985 *Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) p16 (in Chinese) [黄昆 1985 固体物理学 (北京: 高等教育出版社) 第 16 页]
- [18] Kittel C 2005 *Introduction to Solid State Physics* (Beijing: Chemical Industry Press) pp94–114 (in Chinese) [基泰尔著, 项金钟, 吴兴惠译 2005 固体物理导论 (北京: 化学工业出版社) 第 94—114 页]
- [19] Nagasaki S 2004 *Binary Alloy State Atlas* (Beijing: Metallurgical Industry Press) p79 (in Chinese) [长崎诚三著, 刘安生译 2004 二元合金状态图集 (北京: 冶金工业出版社) 第 79 页]

Correlations between the valence electron structure and melt pointing and cohesive energies of rare earth metals*

Meng Zhen-Hua Li Jun-Bin Guo Yong-Quan[†] Wang Yi

(North China Electric Power University, School of Energy Power and Mechanical Engineering, Beijing 102206, China)

(Received 7 June 2011; revised manuscript received 14 October 2011)

Abstract

Rare earth element is one kind of strategic materials. Some rare earth elements have been industrialized. They play major roles in permanent magnetism material, lightening, catalysis and hydrogen storage material. In order to understand the rare earth elements more, it is necessary to study the structures of the valence electrons and atoms of them. The valence electron structures and properties of yttrium, scandium and lanthanum group rare earth elements are studied with the empirical electron theory (EET). Based on the valence electron parameters, the melting points and cohesive energies of these rare earth elements are calculated. The calculations accord with those of the measurements. According to the analyses of EET, the structures and the physical properties of rare earth elements depend on the electron emission or transformation between the lattice-electrons and coherent electrons in outer orbital. It is exhibited that the melting point tends to increase with the lattice electron-covalent electron transformation, however, the valence status of rare earth element affects significantly the electron distribution and property. The covalent electron hoppings occur at divalent europium, ytterbium and samarium, and their melting points are related to the electron transformation covalence-electrons. It is different from the others with trivalent status. The theoretical analysis reveals that the cohesive energy is related to the 4f electrons. The contribution to cohesive energy increases with the number of 4f electrons increasing, which may be due to the shrinking effect of the atomic radius for the lanthanum group. The study implies that the characteristics of rare earth element are due to the relation between their melt pointing and cohesive energy and electronic structure.

Keywords: rare earth elements, the valence electronic structures, melting point, cohesive energy

PACS: 71.20.Eh, 71.15.-m, 61.50.Lt

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51141006).

[†] E-mail: yqguo@ncepu.edu.cn