

镁-铝合金高压结构与电子性质的 密度泛函理论研究*

李津龙^{1) #} 王丹^{1) #} 王豪¹⁾ 张雷雷²⁾ 耿华运^{1) †}

1) (中国工程物理研究院流体物理研究所, 冲击波物理与爆轰物理全国重点实验室, 绵阳 621999)

2) (黄河科技学院纳米功能材料研究所, 河南省纳米复合材料与应用重点实验室, 郑州 450006)

(2025年6月13日收到; 2025年7月30日收到修改稿)

元素镁和铝是地壳中丰度较高且被广泛应用于工业工程中的金属材料, 其在高压下能以单质形式形成电子化合物, 导致丰富多彩的晶体结构和电子性质. 本研究采用第一性原理结构搜索方法系统地探索了0—500 GPa压力范围内镁铝合金的可能结构, 获得了8种可在不同压强范围内稳定存在的晶体结构和2种亚稳定的富镁合金结构, 其中6种稳定结构具有电子化合物特征. 通过计算分析验证了电子化合物中间隙准原子对晶格振动特性的影响, 同时在富镁合金结构中发现铝原子具有独特的 $-5e$ 超高氧化价态, 形成满壳层电子结构. 本研究丰富了镁铝合金的高压相图, 并为开发新型高压功能材料提供了理论参考.

关键词: 镁铝合金, 高压结构与相变, 电子化合物, 密度泛函理论**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.-b, 71.20.Dg**DOI:** 10.7498/aps.74.20250761**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250761

1 引言

合金及金属间化合物的结构和性质通常与其组成元素的价电子排布及轨道特性密切相关. 研究表明, 外部压强能够显著改变原子的轨道能级和化学成键特性^[1], 进而调控材料的电子结构和化学活性^[2-5]. 在极端高压条件下, 部分元素及其化合物中的原子核对外层电子的量子排斥作用会导致电子以间隙准原子 (interstitial quasiatom, ISQ)^[6] 的形式局域在晶格间隙位置, 进而形成电子起阴离子作用的盐, 一般称之为电子化合物^[7,8]. 这类材料因其间隙电子高度局域化的独特电子结构而在诸多领域拥有良好的应用前景, 包括但不限于: 电子发射器件材料^[9-11]、非线性光学开关^[12]、超导体

材料^[13-16]、新型电池电极材料^[17-19]、高性能催化剂^[20-22]、磁性材料^[23,24]以及拓扑材料^[16,25,26]等.

根据文献^[27]报道, 在500 GPa的高压范围内, 能形成电子化合物的金属单质元素主要包括: s电子金属锂 (Li)、钠 (Na)、镁 (Mg) 等, 以及 p电子金属铝 (Al)、铊 (Tl)、铟 (In)、铅 (Pb) 等. 从电子响应机制来看, p轨道价电子由于空间分布特性, 其压力敏感性要低于s轨道电子, 故需在更高的压力下才能越过ISQ的能量势垒^[27]. 但值得注意的是, 具有多价电子特征的p电子金属在高压下更易形成电子化合物. 这主要源于压力诱导的p-d轨道杂化可以显著增强费米能级附近的态密度峰值来降低体系总能量, 从而稳定电子化合物的结构 (如Ba-Al^[28], Nd₅Pb₃^[29]和Yb₅Sb₃^[30]等典型体系). 此外, p电子金属在高压下的电负性普遍高于s电子

* 国家自然科学基金 (批准号: 12404287) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: s102genghy@caep.cn

金属 (如 $\text{Al} > \text{Mg} > \text{Na}$), 这使其更容易得到电子, 甚至表现出异常高的化学价态, 例如 Li_6Al 中的 Al 原子呈现罕见的 Al^+ 化学价^[31].

理论研究表明, 在高压 $\text{fcc}(Fm\bar{3}m)$ 相 Al 的晶体结构中, 价电子会显著局域于晶格的四面体间隙位^[32,33], 且这种局域化效应随压力升高而愈加明显^[34]. 类似地, Mg 在 $Fm\bar{3}m$ 和 $P6_3/mmm$ 结构中同样表现出间隙位置的电荷局域特征^[35]. 基于 Al^[33,34] 和 Mg^[35] 单质及其部分化合物^[36-38] 均被证实为典型的电子化合物, 且二者均具有较低的电离能, 易于形成富电子体系. 因此 Mg-Al 合金体系被认为是探索新型电子化合物的理想研究对象. 最新理论计算证实, 在 0—100 GPa 压力范围内, MgAl_3 , MgAl 和 Mg_3Al 三种化合物均保持热力学稳定且具有电子化合物特征^[39]. 另一方面, 大多数材料在更高压力范围内会经历复杂的多次相变^[34,35,40,41], 而目前对包含 p 电子金属的合金体系在静高压实验可达的最高至 500 GPa 范围的研究仍较为匮乏, 这使得系统探究相应压力下 Mg-Al 体系的结构演化、电荷局域行为等物性变化显得尤为重要. 此外, Mg-Al 合金是冲击波高压物理实验的常用标准材料之一, 对其结构和性质的准确把握对冲击波精密物理实验十分重要. 高压下单质 Mg 和单质 Al 展现出了独特的物理性质, 二者的结合可能孕育着新的结构和物理现象, 对增进极端条件下凝聚态物质结构与特性的科学认知具有重要意义.

针对这一科学问题, 本研究采用晶体结构预测方法, 在 0—500 GPa 压力范围内对 Mg-Al 体系进行系统的组分筛选和结构搜索. 基于密度泛函第一性原理计算, 本研究详细分析了该体系的相变序列、相变临界压力及结构稳定性. 研究发现, 在 200 GPa 以上压力条件下, Mg-Al 体系会额外形成两种新型稳定相: $\text{MgAl}-Fd\bar{3}m$ 和 $\text{Mg}_2\text{Al}-P\bar{3}m1$, 同时存在亚稳的 $\text{Mg}_4\text{Al}-I4/m$ 和 $\text{Mg}_5\text{Al}-PP\bar{3}m1$ 相, 而 MgAl_3 在大于 250 GPa 压力下会发生失稳分解, 这显著拓展了 Mg-Al 体系的高压相图. 通过电子局域化特性和电子结构分析, 本研究确认 $\text{MgAl}_3-Pm\bar{3}m$, MgAl_3-P6_3/mmc , $\text{MgAl}-Pmmb$, $\text{MgAl}-Fd\bar{3}m$, $\text{Mg}_2\text{Al}-P\bar{3}m1$ 和 $\text{Mg}_3\text{Al}-P6_3/mmc$ 这 6 种结构均具有典型的电子化合物特征. 特别值得注意的是, 在 Mg_3Al 和亚稳的 Mg_5Al 中, Al 原子表现出异常高的化学价态 -4 价, 而亚稳的 Mg_4Al

具有 -5 价. 这些发现为深入理解镁铝合金在极端压缩条件下的结构演变规律和电荷局域机制提供了重要的理论依据.

2 计算方法

本研究采用 CALYPSO 晶体结构预测软件^[42,43] 和 USPEX 结构搜索软件^[44-46] 相结合的方法, 系统研究了 Mg-Al 金属间化合物在 0—500 GPa 压力范围内的结构与热力学稳定性. 具体地, 利用 CALYPSO 软件对 9 种不同化学配比的 Mg_mAl_n ($m = 1, n = 1-5$ 和 $n = 1, m = 2-5$) 结构进行精细搜索, 每个配比在每代演化中产生 30 个结构, 共进行 30 代演化, 每个模拟单元包含 1—4 倍分子式. 为确保结果的可靠性, 对每种成分中焓值最低的 50 个候选结构进行更高精度的重新优化. 此外, 虽然 CALYPSO 预测的化学计量已涵盖常见的 Mg-Al 金属间化合物, 但为进一步完善结构搜索避免遗漏, 本研究进一步采用了 USPEX 的变组分方法进行独立预测, 设置原始晶胞最大原子数为 20, 初始代包含 60 个结构, 后续每代 30 个结构, 共演化 30 代. 最终将两种方法预测的结构进行交叉对比, 以确保获得不同配比下所有可能的稳定结构.

体系的能量与电子结构性质计算均采用基于密度泛函理论 (DFT)^[47,48] 的 VASP 软件包^[49,50] 完成. 计算中采用投影缀加平面波 (PAW) 赝势^[51] 描述电子与核的相互作用, 其中 Mg 和 Al 赝势的价电子组态分别取为 $2s^22p^63s^2$ 和 $2s^22p^63s^23p^1$, 电子间交换关联泛函采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式的广义梯度近似^[52] 描述. 计算参数设置如下: 平面波截断能设为 700 eV, 自洽场能量收敛标准为 1×10^{-6} eV/cell, 倒空间不可约布里渊区的 k 点网格密度设置为 $2\pi \times 0.015 \text{ \AA}^{-1}$. 为分析电荷的空间分布特征, 采用 Bader 电荷分析^[53] 方法表征原子和晶格间隙准原子 (ISQ) 的电荷价态. 晶格动力学性质通过 PHONOPY 程序包的小位移和超胞方法计算获得^[54], 其中声子波矢网格设置为 $30 \times 30 \times 30$, 每条高对称点路径上插入 501 个点.

高压条件下 Mg_mAl_n 化合物相对于单质 Mg 和 Al 的形成焓 (ΔH) 定义为

$$\Delta H(\text{Mg}_m\text{Al}_n) = [H(\text{Mg}_m\text{Al}_n) - mH(\text{Mg}) - nH(\text{Al})]/(m+n), \quad (1)$$

其中, H 表示各相在对应压力下的焓值. 计算中采用的单质参考相如下: Mg 在 0—50 GPa 为 hcp 结构 ($P6_3/mmc$), 50—456 GPa 为 bcc 结构 ($Im\bar{3}m$), 456—500 GPa 为 fcc 结构 ($Fm\bar{3}m$)^[35,55]; Al 在 0—217 GPa 为 fcc 结构 ($Fm\bar{3}m$), 217—380 GPa 转变为 hcp 结构 ($P6_3/mmc$), 380 GPa 以上为 bcc 结构 ($Im\bar{3}m$)^[56,57]. 选择这些在相应压强下稳定的相为参考相, 确保了形成焓计算的准确性.

3 结果和讨论

3.1 镁-铝合金的高压结构和稳定性

本研究通过晶体结构预测方法系统探索了 Mg-Al 二元体系在 0—500 GPa 压力范围内的稳定结构. 结果表明, 该体系的稳定相组成呈现显著的压力依赖性, 如图 1 的凸胞图所示. 在常压条件下, 仅 $MgAl(P4/mmm)$ 表现出热力学稳定性, 其形成焓为 -4.25×10^{-3} meV/atom. 随着压力升高至 50 GPa, 体系中出现 $MgAl_3(Pm\bar{3}m)$, $MgAl(Pmmb)$ 和 $Mg_3Al(P6_3/mmc$ 和 $Fm\bar{3}m)$ 三个稳定组分. 当压力达到 300 GPa 时, $Mg_2Al(P\bar{3}m1)$ 开始稳定存在, 表明高压条件显著促进了 Mg-Al 金属间化合物的形成.

对各稳定组分的压力稳定区间分析显示: $MgAl_3$ 相在 100—200 GPa 范围内保持稳定; $MgAl$ 相仅在 0—50 GPa 和 250—300 GPa 两个狭窄压力区间内稳定; 而 Mg_2Al (300—500 GPa) 和 Mg_3Al (50—350 GPa) 则展现出较宽的压力稳定范围. 这一组分稳定性变化规律与 Li-Al 体系中富 Li 化合物更易形成的现象类似^[30], 表明 Mg-Al 体系同样倾向于形成富 Mg 的金属间化合物. 这些发现为理解轻金属合金在极端条件下的结构特性提供了重要理论依据.

通过系统的热力学和动力学稳定性分析, 本研究确定了 Mg-Al 体系在 0—500 GPa 压力范围内的相稳定行为. 基于焓差计算构建的压力-组分相图 (图 2) 揭示了各相的稳定压力区间, 图 3 具体展示了 $MgAl_3$, $MgAl$ 和 Mg_3Al 的焓差曲线变化, 图 4 则呈现了所有稳定 Mg-Al 金属间化合物的晶体结构. 声子色散曲线计算 (图 5) 证实了各候选结构的动力学稳定性, 所有结构在特定压力下均未出现虚频. 值得注意的是, 除热力学稳定相外, 研究还识别出多个动力学稳定的亚稳态结构, 包括 Mg_4Al-I4/m 和 $Mg_5Al-P\bar{3}m1$ 相.

详细分析表明, $MgAl_3$ 在环境压力下呈亚稳态, 在 5—102 GPa 范围内同时具备热力学和动力

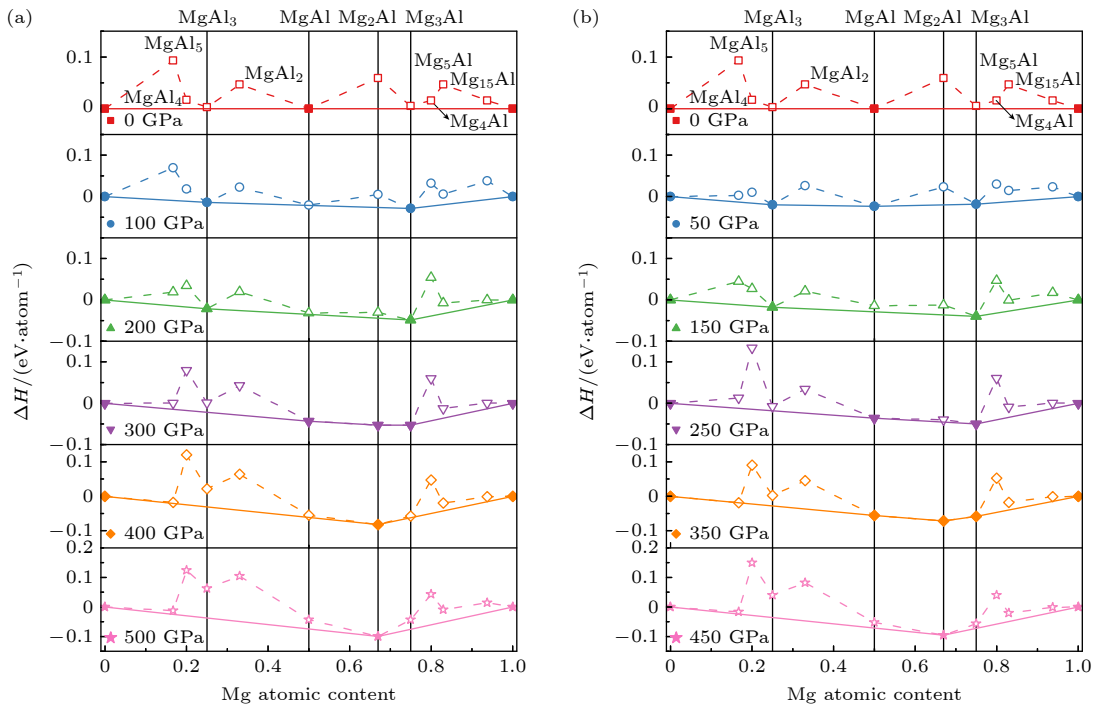


图 1 Mg_mAl_n 体系在给定压强下的形成焓 (热力学稳定的化合物用实心符号表示)

Fig. 1. Formation enthalpy of the Mg_mAl_n system at a given pressure. Thermodynamically stable compounds are indicated by solid symbols.

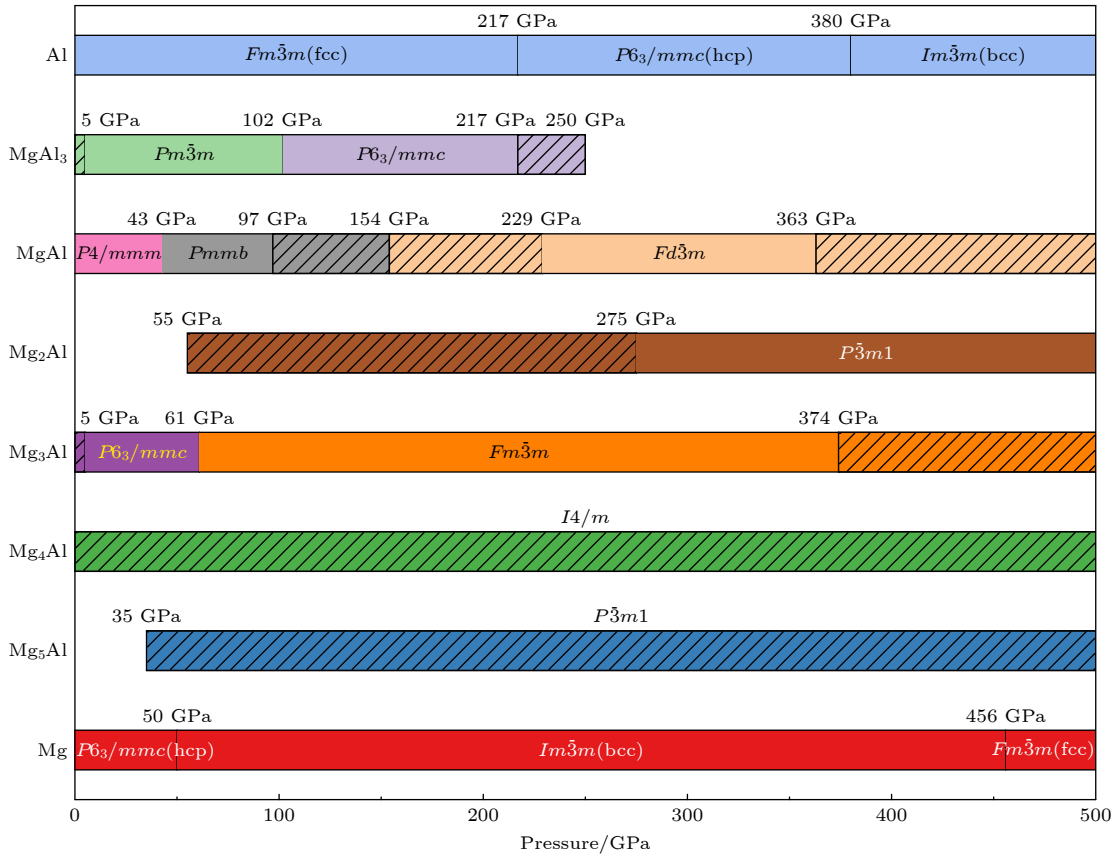


图 2 Mg_mAl_n 化合物的压力-组分相图 (黑色斜线区域表明对应的相在该压强范围是亚稳态)

Fig. 2. Pressure-composition phase diagram of Mg_mAl_n compounds, with the black hatched line area indicating that the corresponding phase is metastable within this pressure range.

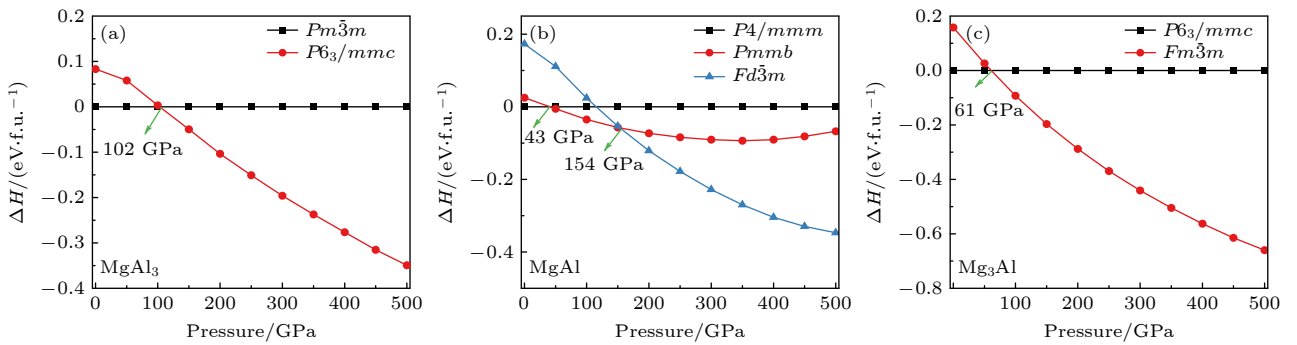


图 3 (a) $MgAl_3$ 的 $P6_3/mmc$ 相对于 $Pm\bar{3}m$ 相在 0—500 GPa 范围内的焓差曲线; (b) $MgAl$ 的 $Pmmb$ 相和 $Fd\bar{3}m$ 相相对于 $P4/mmm$ 相在 0—500 GPa 范围内的焓差曲线; (c) Mg_3Al 的 $Fm\bar{3}m$ 相对于 $P6_3/mmc$ 相在 0—500 GPa 范围内的焓差曲线

Fig. 3. (a) Enthalpy difference curve of the $P6_3/mmc$ phase of $MgAl_3$ relative to the $Pm\bar{3}m$ phase within the range of 0–500 GPa; (b) the enthalpy difference curves of the $Pmmb$ phase and $Fd\bar{3}m$ phase of $MgAl$ relative to the $P4/mmm$ phase within the range of 0–500 GPa; (c) the enthalpy difference curve of the $Fm\bar{3}m$ phase of Mg_3Al relative to the $P6_3/mmc$ phase within the range of 0–500 GPa.

学稳定性。如图 3(a) 所示, $MgAl_3$ - $Pm\bar{3}m$ 相在 0—102 GPa 具有更低的焓值, 而在 102—500 GPa 范围内其焓值逐渐高于 $P6_3/mmc$ 相。 $P6_3/mmc$ 相在 102—217 GPa 保持稳定, 且在 250 GPa 时仍维持动力学稳定性, 这一结果与文献 [38] 的预测相符合。对于 $MgAl$ (图 3(b)), 其基态 $P4/mmm$ 相在

43 GPa 转变为 $Pmmb$ 相, 后者在 154 GPa 进一步转变为与 $LiAl$ 低压结构相同的 $Fd\bar{3}m$ 相 [37]。 Mg_2Al - $P\bar{3}m1$ 相在 55—500 GPa 范围内存在, 其中 55—275 GPa 为亚稳态, 275 GPa 以上完全稳定。 Mg_3Al - $P6_3/mmc$ 相在 5—61 GPa 稳定, 随后转变为 $Fm\bar{3}m$ 相并维持至 374 GPa, 但其 $P6_3/mmc$ 结

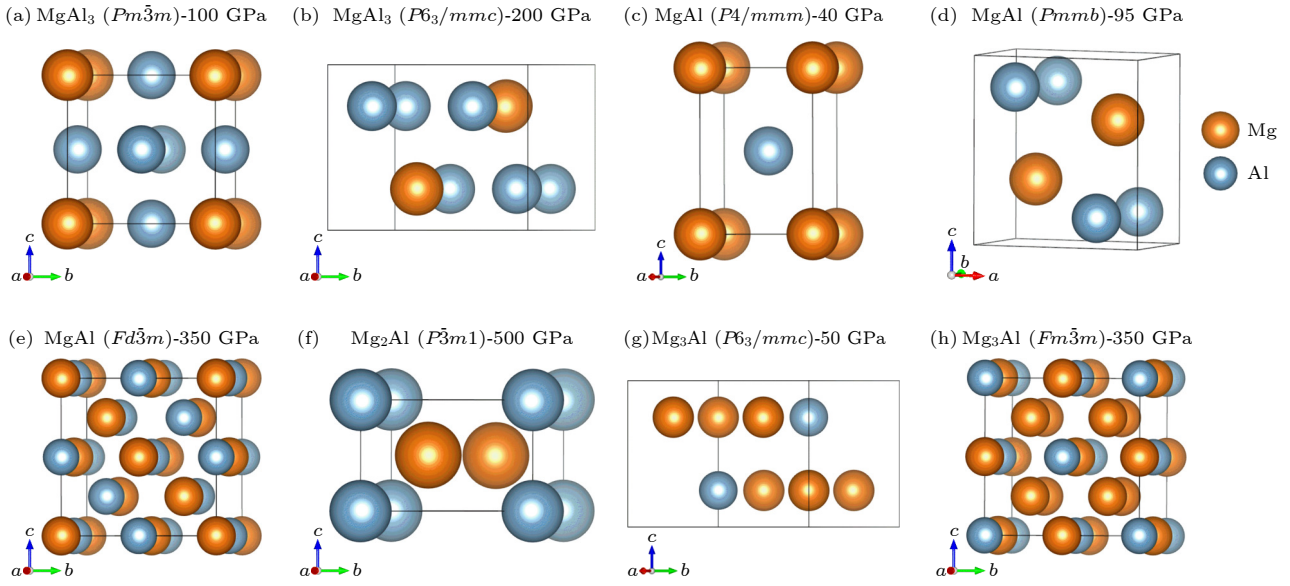
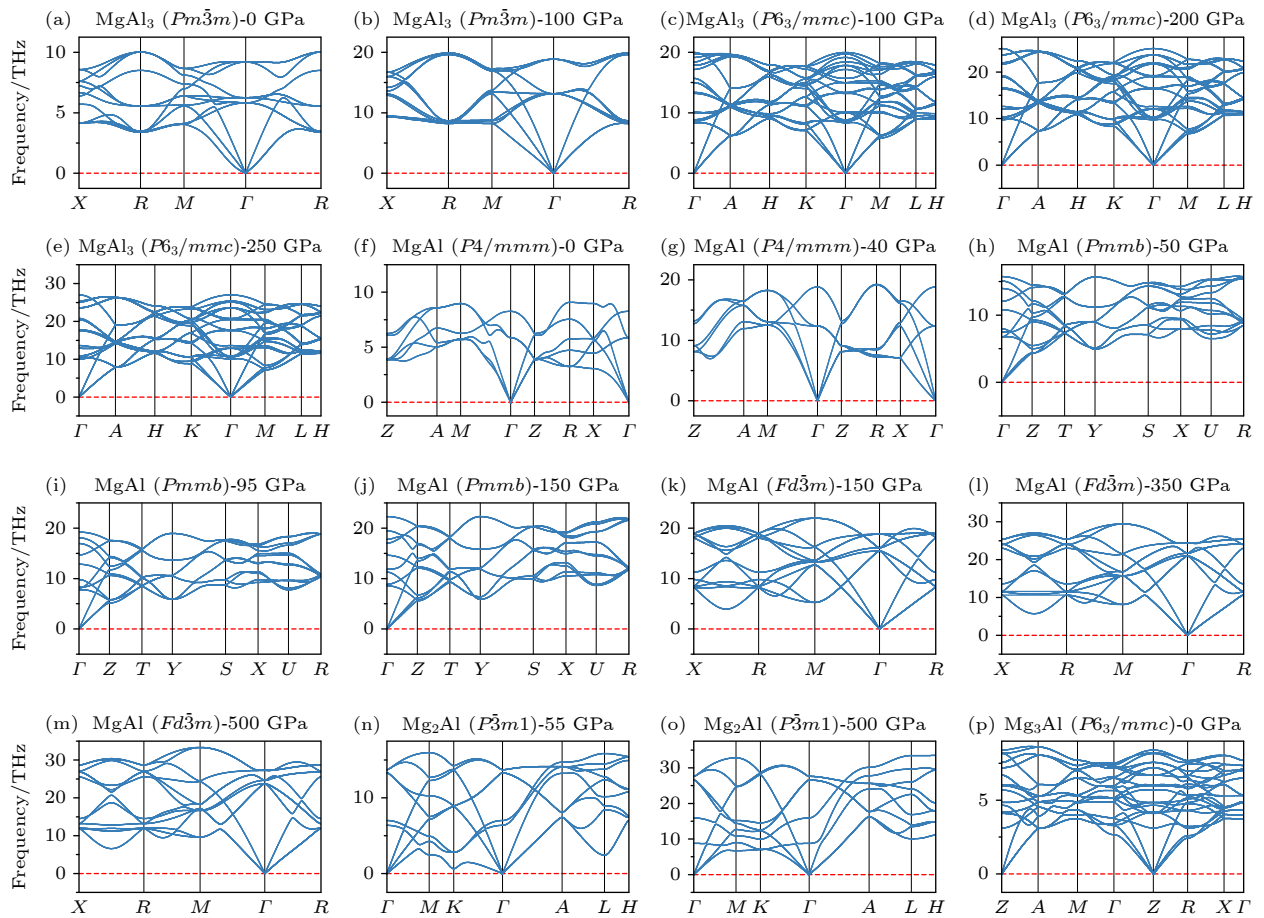


图 4 稳定 Mg_mAl_n 化合物的晶体结构图 (橙色和蓝色球分别代表 Mg 原子和 Al 原子) (a) $MgAl_3-Pm\bar{3}m$ 在 100 GPa 的结构; (b) $MgAl_3-P6_3/mmc$ 在 200 GPa 的结构; (c) $MgAl-P4/mmm$ 在 40 GPa 的结构; (d) $MgAl-Pmmb$ 在 95 GPa 的结构; (e) $MgAl-Fd\bar{3}m$ 在 350 GPa 的结构; (f) $Mg_2Al-P\bar{3}m1$ 在 500 GPa 的结构; (g) Mg_3Al-P6_3/mmc 在 50 GPa 的结构; (h) $Mg_3Al-Fm\bar{3}m$ 在 350 GPa 的结构

Fig. 4. Crystal structure of the predicted stable Mg_mAl_n compounds: (a) $MgAl_3-Pm\bar{3}m$ at 100 GPa; (b) $MgAl_3-P6_3/mmc$ at 200 GPa; (c) $MgAl-P4/mmm$ at 40 GPa; (d) $MgAl-Pmmb$ at 95 GPa; (e) $MgAl-Fd\bar{3}m$ at 350 GPa; (f) $Mg_2Al-P\bar{3}m1$ at 500 GPa; (g) Mg_3Al-P6_3/mmc at 50 GPa; (h) $Mg_3Al-Fm\bar{3}m$ at 350 GPa. Orange and blue spheres represent Mg and Al atoms, respectively.



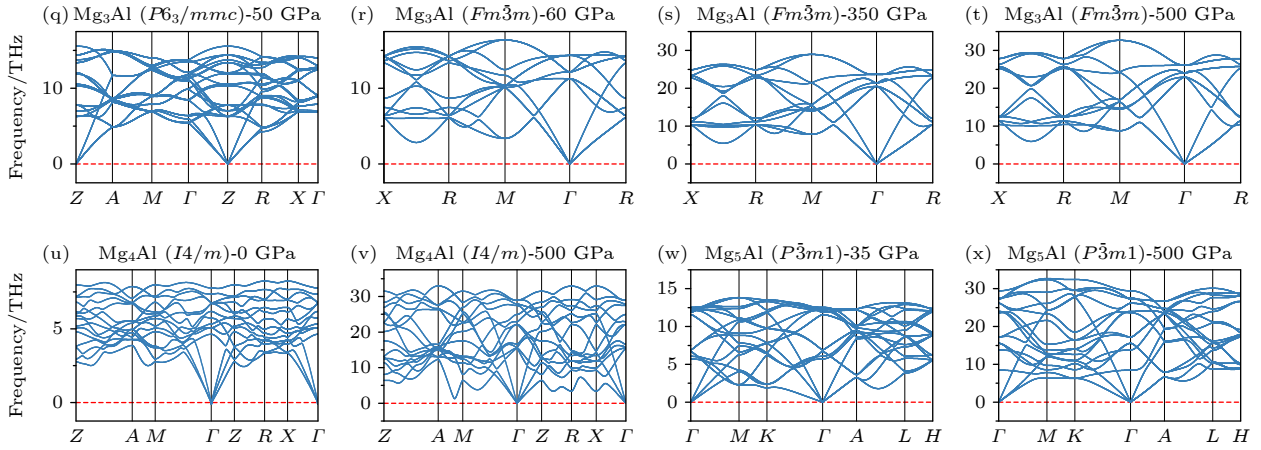


图5 高压下 Mg_mAl_n 结构的声子色散曲线 (a), (b) 在 0 GPa 和 100 GPa 下的 $MgAl_3-Pm\bar{3}m$ 结构; (c)—(e) 在 100 GPa, 200 GPa 和 250 GPa 下的 $MgAl_3-P6_3/mmc$ 结构; (f), (g) 在 0 GPa 和 40 GPa 下的 $MgAl-P4/mmm$ 结构; (h)—(j) 在 50 GPa, 95 GPa 和 150 GPa 下的 $MgAl-Pmmb$ 结构; (k)—(m) 在 150 GPa, 350 GPa 和 500 GPa 下的 $MgAl-Fd\bar{3}m$ 结构; (n), (o) 在 55 GPa 和 500 GPa 下的 $Mg_2Al-P\bar{3}m1$ 结构; (p), (q) 在 0 GPa 和 50 GPa 下的 Mg_3Al-P6_3/mmc 结构; (r)—(t) 在 60 GPa, 350 GPa 和 500 GPa 下的 $Mg_3Al-Fm\bar{3}m$ 结构; (u), (v) 在 0 GPa 和 500 GPa 下的 Mg_4Al-I4/m 结构; (w), (x) 在 35 GPa 和 500 GPa 下的 $Mg_5Al-P\bar{3}m1$ 结构

Fig. 5. Phonon dispersion curves of the predicted Mg_mAl_n structures under high pressure: (a), (b) $MgAl_3-Pm\bar{3}m$ at 0 GPa and 100 GPa; (c)—(e) $MgAl_3-P6_3/mmc$ at 100 GPa, 200 GPa and 250 GPa; (f), (g) $MgAl-P4/mmm$ at 0 GPa and 40 GPa; (h)—(j) $MgAl-Pmmb$ at 50 GPa, 95 GPa and 150 GPa; (k)—(m) $MgAl-Fd\bar{3}m$ at 150 GPa, 350 GPa and 500 GPa; (n), (o) $Mg_2Al-P\bar{3}m1$ at 55 GPa and 500 GPa; (p), (q) Mg_3Al-P6_3/mmc at 0 GPa and 50 GPa; (r)—(t) $Mg_3Al-Fm\bar{3}m$ at 60 GPa, 350 GPa and 500 GPa; (u), (v) Mg_4Al-I4/m at 0 GPa and 500 GPa; (w), (x) $Mg_5Al-P\bar{3}m1$ at 35 GPa and 500 GPa.

构在 0—5 GPa 和 $Fm\bar{3}m$ 结构在 374—500 GPa 均为亚稳态。此外, Mg_4Al-I4/m (0—500 GPa) 和 $Mg_5Al-P\bar{3}m1$ (35—500 GPa) 始终保持亚稳态, 未发生相变。

研究最终确定了 Mg-Al 体系在 0—500 GPa 范围内的完整零温相图, 包括以下稳定相和亚稳相。

1) 稳定相: $MgAl_3-Pm\bar{3}m$ (5—102 GPa), $MgAl_3-P6_3/mmc$ (102—217 GPa), $MgAl-P4/mmm$ (0—43 GPa), $MgAl-Pmmb$ (43—97 GPa), $MgAl-Fd\bar{3}m$ (229—363 GPa), $Mg_2Al-P\bar{3}m1$ (275—500 GPa), Mg_3Al-P6_3/mmc (5—61 GPa), $Mg_3Al-Fm\bar{3}m$ (61—374 GPa)。

2) 亚稳相: $MgAl_3-Pm\bar{3}m$ (0—5 GPa), $MgAl_3-P6_3/mmc$ (217—250 GPa), $MgAl-Pmmb$ (97—154 GPa), $MgAl-Fd\bar{3}m$ (154—229 GPa, 363—500 GPa), $Mg_2Al-P\bar{3}m1$ (55—275 GPa), Mg_3Al-P6_3/mmc (0—5 GPa), $Mg_3Al-Fm\bar{3}m$ (374—500 GPa), Mg_4Al-I4/m (0—500 GPa), $Mg_5Al-P\bar{3}m1$ (35—500 GPa)。

进一步的晶体结构分析表明, 立方 $Pm\bar{3}m$ 相的 $MgAl_3$ (空间群 221) 呈现典型的 $AuCu_3$ 型^[58] 的

$L1_2$ 结构 (Pearson symbol: cP4), 其中在 100 GPa 时, Al 原子与 4 个 Mg 和 8 个近邻 Al 原子的距离均为 2.46 Å, 配位数为 12, 如图 6(a) 所示。六方 $P6_3/mmc$ 相的 $MgAl_3$ (空间群 194) 具有 Ni_3Sn 型^[59] 结构 (hP8), Al 原子同样与 4 个 Mg 和 8 个 Al 原子的距离较近, 如图 6(b) 所示, 200 GPa 下 Al-Mg 和 Al-Al 距离分别为 2.30 Å 和 2.31 Å。四方 $P4/mmm$ 相的 $MgAl$ (空间群 123) 为 CuAu 型的 $L1_0$ 结构 (tP2), 如图 6(c) 所示, 40 GPa 下 Al 原子与 8 个 Mg 和 4 个 Al 原子的距离较近 (分别为 2.69 Å 和 2.65 Å)。正交 $Pmmb$ 相 $MgAl$ (空间群 51) 呈现 β -AuCd 结构^[60] (oP4), 95 GPa 下 Al-Mg (8 个 Mg) 和 Al-Al (4 个 Al) 距离分别为 2.50 Å 和 2.46 Å, 如图 6(d) 所示。立方 $Fd\bar{3}m$ 相 $MgAl$ (空间群 227) 为 B32 型 NaTl 结构^[61] (cF16), 如图 6(e) 所示, 350 GPa 下 Al 原子在 0—2.5 Å 范围内有 14 配位 (4 个 Mg 和 4 个 Al 原子在 2.11 Å, 6 个 Mg 原子在 2.44 Å)。富 Mg 相的结构特征同样引人注目: 三方 $P\bar{3}m1$ 相的 Mg_2Al (空间群 164) 为 Ag_2F 型^[62] 结构, 如图 6(f) 所示, Al 原子实现 14 配位 (500 GPa 时 12 个 Mg 在 2.17 Å, 2 个 Al 在 2.01 Å)。六方 $P6_3/mmc$ 相 Mg_3Al 中 Al 原子仅与 12 个 Mg 原子配位 (50 GPa 时距

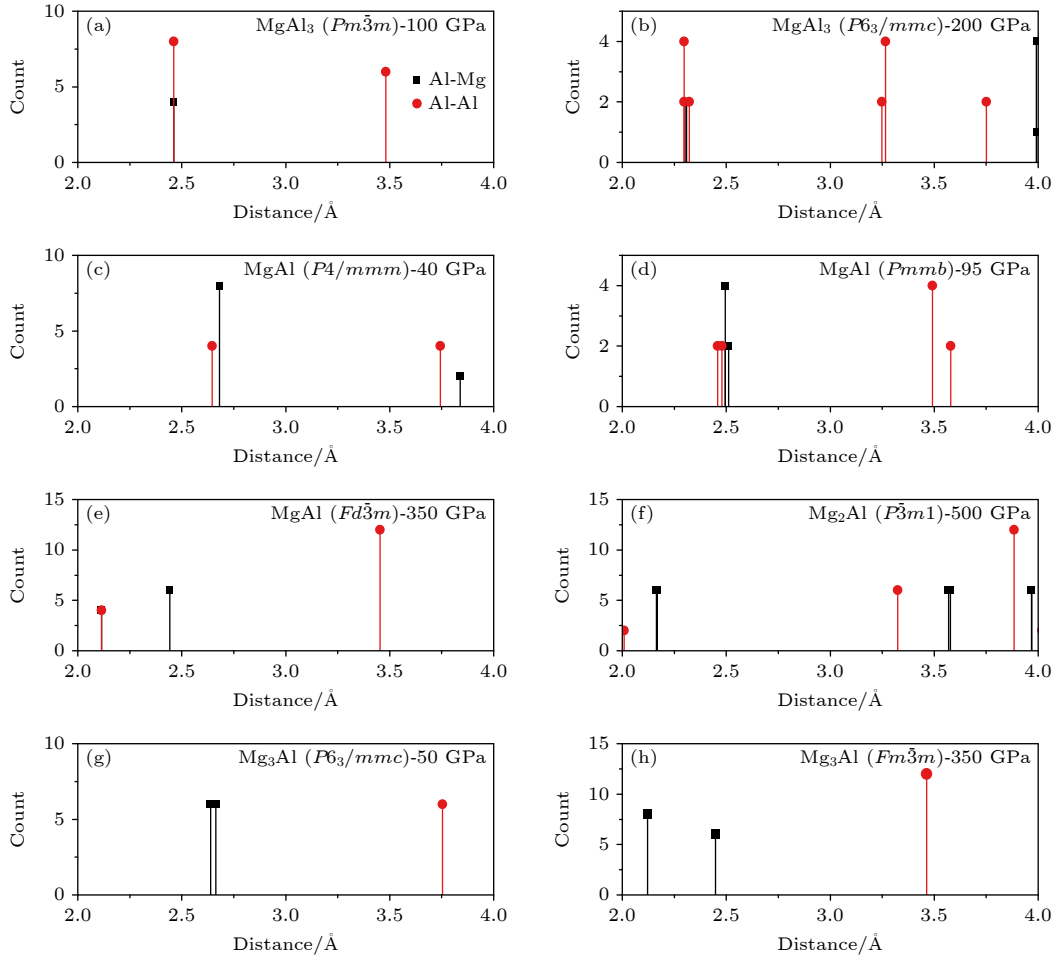


图6 Mg_mAl_n 化合物的原子间距离直方图 (a) 100 GPa 的 $MgAl_3-Pm\bar{3}m$ 结构; (b) 200 GPa 的 $MgAl_3-P6_3/mmc$ 结构; (c) 40 GPa 的 $MgAl-P4/mmm$ 结构; (d) 95 GPa 的 $MgAl-Pmmb$ 结构; (e) 350 GPa 的 $MgAl-Fd\bar{3}m$ 结构; (f) 500 GPa 的 $Mg_2Al-P\bar{3}m1$ 结构; (g) 50 GPa 的 Mg_3Al-P6_3/mmc 结构; (h) 350 GPa 的 $Mg_3Al-Fm\bar{3}m$ 结构

Fig. 6. Histograms of interatomic distances for Mg_mAl_n structures: (a) $MgAl_3-Pm\bar{3}m$ at 100 GPa; (b) $MgAl_3-P6_3/mmc$ at 200 GPa; (c) $MgAl-P4/mmm$ at 40 GPa; (d) $MgAl-Pmmb$ at 95 GPa; (e) $MgAl-Fd\bar{3}m$ at 350 GPa; (f) $Mg_2Al-P\bar{3}m1$ at 500 GPa; (g) Mg_3Al-P6_3/mmc at 50 GPa; (h) $Mg_3Al-Fm\bar{3}m$ at 350 GPa.

离为 2.65 Å), 而立方 $Fm\bar{3}m$ 相 Mg_3Al (空间群 225) 为 BiF_3 型结构, 其中存在两种不等价的 Mg 原子, 标记为 Mg1 和 Mg2, 分别占据 8c 和 4b 位, Al 在 4a 位. 此时 Al 同样只与 14 个 Mg 原子较近, 350 GPa 下原子间最近距离分别为 Al-Mg1: 2.12 Å 和 Al-Mg2: 2.45 Å. 稳定相与亚稳相的完整结构参数详见附表 A1.

3.2 镁-铝合金的电子局域化特性及其对晶格振动特性的影响

通过电子局域化函数 (ELF) 和 Bader 电荷分析研究了 Mg-Al 体系的电荷局域特性. 图 7 所示的 ELF 计算结果表明, $MgAl_3-Pm\bar{3}m$, $MgAl_3-P6_3/mmc$, $MgAl-Pmmb$, $MgAl-Fd\bar{3}m$, $Mg_2Al-P\bar{3}m1$ 和 Mg_3Al-P6_3/mmc 的晶格间隙位置都有显著的

电荷局域特征, 同时间隙位存在电荷分布峰值, 表明这 6 种结构都是电子化合物. 表 1 列出了 Mg 和 Al 原子的价态, 局域在单个 ISQ 和体系总 ISQ 的电荷量. Bader 电荷分析表明, 在所有结构中 Mg 原子均呈现正化学价态 (即失去电子). 具体而言: 在 $MgAl_3-Pm\bar{3}m$ 结构中, 12 个等价的 ISQ 局域于八面体间隙位, Mg 原子和 Al 原子的化学价态分别为 +1.48 和 +1.01, 每个 ISQ 携带的电荷量为 $0.39e$. 在 $MgAl_3-P6_3/mmc$ 结构中, 每个 Mg 原子失去 1.45 个电子, 每个 Al 原子失去 1.65 个电子, 价电子在晶格间隙形成了 4 种不同的 ISQ (ISQ1, ISQ2, ISQ3 和 ISQ4), 分别携带 $1.69e$, $1.57e$, $1.60e$ 和 $1.56e$ 电荷, 表现出明显的电荷局域特征.

根据文献 [37,38], 富 Al 金属间化合物形成电子化合物需要满足处于配位关系的两个 Al 原子距

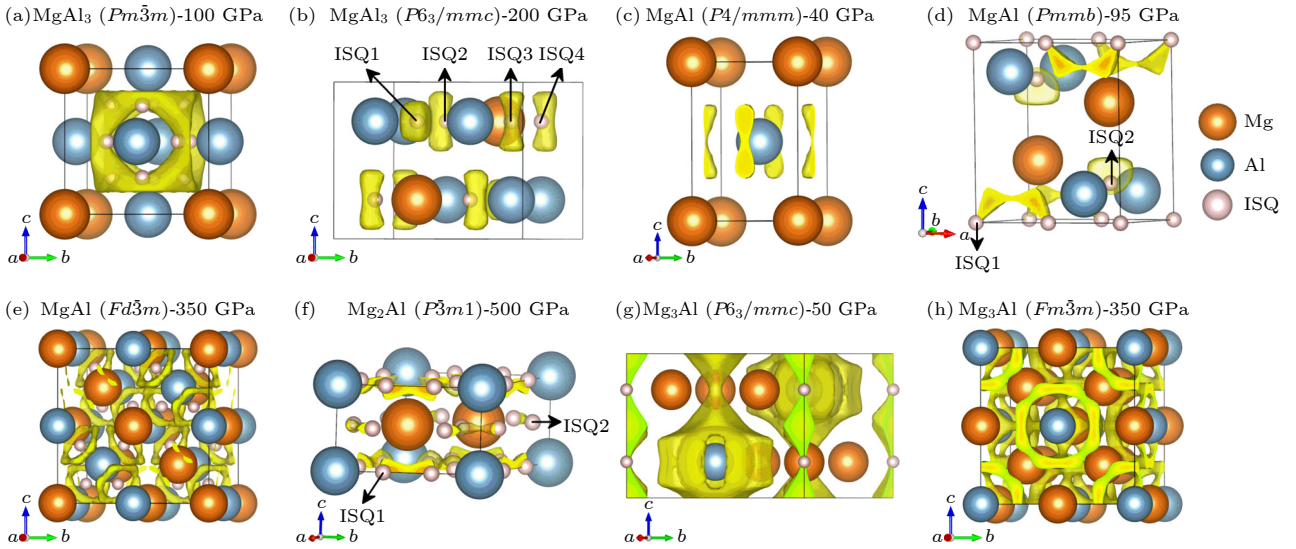


图 7 稳定的 Mg_mAl_n 化合物的电子局域化函数 (ELF) 图 (a) 100 GPa 的 $MgAl_3-Pm\bar{3}m$ 结构, ELF 等值面为 0.65; (b) 200 GPa 的 $MgAl_3-P6_3/mmc$ 结构, 等值面为 0.70; (c) 40 GPa 的 $MgAl-P4/mmm$ 结构, 等值面为 0.70; (d) 95 GPa 的 $MgAl-Pmmb$ 结构, 等值面为 0.70; (e) 350 GPa 的 $MgAl-Fd\bar{3}m$ 结构, 等值面为 0.70; (f) 500 GPa 的 $Mg_2Al-P\bar{3}m1$ 结构, 等值面为 0.70; (g) 50 GPa 的 Mg_3Al-P6_3/mmc 结构, 等值面为 0.60; (h) 350 GPa 的 $Mg_3Al-Fm\bar{3}m$ 结构, 等值面为 0.65. 橙色球和蓝色球分别代表 Mg 原子和 Al 原子, 粉色小球代表间隙准原子中心

Fig. 7. Electron localization function (ELF) isosurface of stable Mg_mAl_n compounds: (a) $MgAl_3-Pm\bar{3}m$ structure at 100 GPa, ELF isosurface is 0.65; (b) $MgAl_3-P6_3/mmc$ structure at 200 GPa, isosurface is 0.70; (c) $MgAl-P4/mmm$ structure at 40 GPa, isosurface is 0.70; (d) $MgAl-Pmmb$ structure at 95 GPa, isosurface is 0.70; (e) $MgAl-Fd\bar{3}m$ structure at 350 GPa, isosurface is 0.70; (f) $Mg_2Al-P\bar{3}m1$ structure at 500 GPa, isosurface is 0.70; (g) Mg_3Al-P6_3/mmc structure at 50 GPa, isosurface is 0.60; (h) $Mg_3Al-Fm\bar{3}m$ structure at 350 GPa, isosurface is 0.65. Orange and blue spheres represent Mg and Al atoms respectively, and pink small spheres represent the center of interstitial quasiatoms.

表 1 给定压强下 $MgAl_3-Pm\bar{3}m$, $MgAl_3-P6_3/mmc$, $MgAl-P4/mmm$, $MgAl-Pmmb$, $MgAl-Fd\bar{3}m$, $Mg_2Al-P\bar{3}m1$, Mg_3Al-P6_3/mmc 和 $Mg_3Al-Fm\bar{3}m$ 中 Mg, Al 原子的价态、间隙准原子的电荷量 ($e/site$) 和总的局域电荷量 ($e/cell$)

Table 1. Valence state of Mg and Al atoms and the charge quantity per site ($e/site$) of interstitial quasiatom, as well as the total local charge quantity per cell ($e/cell$) in $MgAl_3-Pm\bar{3}m$, $MgAl_3-P6_3/mmc$, $MgAl-P4/mmm$, $MgAl-Pmmb$, $MgAl-Fd\bar{3}m$, $Mg_2Al-P\bar{3}m1$, Mg_3Al-P6_3/mmc and $Mg_3Al-Fm\bar{3}m$ at given pressure.

Phase	Mg/atom	Al/atom	ISQ/($e\cdot site^{-1}$)	ISQ/($e\cdot cell^{-1}$)
$Pm\bar{3}m$ $MgAl_3$ (100 GPa)	+1.48	+1.07	0.39	4.68
$P6_3/mmc$ $MgAl_3$ (200 GPa)	+1.45	+1.65	ISQ1: 1.69; ISQ2: 1.57; ISQ3: 1.60; ISQ4: 1.56	12.81
$P4/mmm$ $MgAl$ (40 GPa)	+1.47	-1.47	—	—
$Pmmb$ $MgAl$ (95 GPa)	+1.44	-0.40	ISQ1: 0.53; ISQ2: 0.51	2.09
$Fd\bar{3}m$ $MgAl$ (350 GPa)	+1.36	+1.53	1.44	23.07
$P\bar{3}m1$ Mg_2Al (500 GPa)	+1.32	+0.70	ISQ1: 0.35; ISQ2: 0.26	3.33
$P6_3/mmc$ Mg_3Al (50 GPa)	+1.37	-3.96	0.15	0.30
$Fm\bar{3}m$ Mg_3Al (350 GPa)	+1.31	-3.95	—	—
$I4/m$ Mg_4Al (300 GPa)	+1.23	-4.91	—	—
$I4/m$ Mg_4Al (350 GPa)	+1.23	-1.76	0.79	6.32

离小于 2.62 Å 的条件, 以便最近邻的两个 Al 原子 3p 轨道电子能够在 Al 原子的间隙位叠加. 然而在 $MgAl$ 的 $P4/mmm$ 相中, Al-Al 距离为 2.65 Å, 未达到该标准, 故而 Bader 电荷分析无法在间隙位计

算出电荷分布的峰值. 在 $MgAl-Pmmb$ 相中, Mg 原子失去 1.44 个电子 (化学价+1.44), 其中 0.40 个电子转移至 Al 原子 (化学价-0.4), 形成离子键相互作用; 剩余电子呈现特殊的局域化特征: ISQ1

(0.53e) 以半圆环形式环绕 Al 原子, 而 ISQ2(0.51e) 则完全局域于晶格间隙. 在 $\text{MgAl-Fd}\bar{3}m$ 相中, 携带 1.44e 的 ISQ 以环状形式分布于相邻 Al 原子之间, 这种显著的环状电荷局域现象尚未在其他体系中观察到. 在 $\text{Mg}_2\text{Al-P}\bar{3}m1$ 相中, Mg 和 Al 原子化学价态分别为 +1.32 和 +0.70, 间隙准原子 ISQ1 (0.35e) 局域于晶棱处的 Al 原子之间, 同时该结构还存在环状分布的 ISQ2(0.26e).

在富 Mg 相 $\text{Mg}_3\text{Al-P}6_3/mmc$ 中, Mg 原子失去的 1.36 个电子主要转移至 Al 原子, 使其获得约 4 个电子. 此时 Al 的外层电子数增加至 7 个, 导致其呈现异常高的 Al^{4+} 名义化学价. 类似现象曾在 Be 掺杂 fcc-Li 间隙位^[63] 和富 Li 的 Li_6Al 电子化合物^[31] 中 (Al^{4+}) 被观测到. 虽然更高压力下的 $Fm\bar{3}m$ 相的 Mg_3Al 在 350 GPa 不满足电子化合物标准, 但其 Al 原子仍保持 Al^{4+} 的超高化学价. 值得注意的是, 亚稳相 Mg_4Al 中 Al 的负价态更为显著, 具有 Al^{5-} 的超高化学价并将 Al 原子的 p 壳层填满. 这是目前已知的 Al 原子在化合物中表现出的最高负价态 (也是 8 电子规则允许的最高理论化学价), 且间隙电子的局域比 Mg_3Al 更强, 可以为拓展电子化合物的极限范围提供新的思路. 此外, 亚稳相 Mg_5Al 中 Mg 元素含量特别高, 可以向体系提供大量电子 (每个 Mg 原子提供 1.2—1.3 个电子), 使得 Al 元素在很大压力范围内 (50—500 GPa) 都保持 Al^{4+} 的超高化学价.

综合以上信息可以得出, 当 Mg 原子在体系中占比较高时, 体系电子转移的压力依赖关系如下: 1) 压力初步提升时, Mg-Al 体系倾向于通过 Al 原子捕获电子 (而非间隙局域) 实现电荷转移平衡,

从而诱导 Al 的极端负化学价; 2) 当压力进一步增大时, Al 原子逐渐将捕获的电子释放到间隙位形成 ISQ, 并随压力升高间隙电荷局域逐渐增强. Mg-Al 体系的电子分配机制是 Mg 作为强电子供体, 其电子优先被 Al 捕获而非局域化至晶格间隙, 进而形成独特的 $\text{Mg}\rightarrow\text{Al}\rightarrow\text{ISQ}$ 电荷转移路径. 另一方面, 当体系处于富 Al 状态, 而 Mg 原子无法提供足够多的电子时, Al 原子也会向间隙位提供电子, 并优先在 Al 原子间形成类似桥键的间隙局域效果. 特别地, Al 的负化学价强度与 Mg/Al 比例呈正相关, 当 $\text{Mg}:\text{Al} \geq 3$ 时, Al^{4+} 成为主导的化学价. Mg-Al 体系中 Al 原子的电子捕获与间隙局域可共存 (尤其是富 Mg 区), 表明电子化合物特性与异常价态间存在协同效应. 通过调控原子组分比例, 可实现从传统电子化合物到高负价态体系的转变, 为多功能材料设计开发提供新的方向.

电子化合物中晶格原子因失去电子呈现阳离子特性, 而 ISQ 携带负电荷表现出阴离子属性, 表明其物理性质与离子化合物存在相似性. 这种独特的电荷分布特征意味着晶格原子与 ISQ 之间的长程库仑相互作用必然影响晶格振动的色散关系. 文献^[64] 在研究 fcc-Li 电子化合物时, 观察到与传统光学模劈裂 (LO-TO) 类似的声学模劈裂 (LA-TA) 现象, 揭示了 ISQ 对晶格动力学的调控作用和电子化合物独特的物理性质. 基于此规律, 可推测 Mg-Al 化合物中应该同样存在 LA-TA 劈裂效应.

图 8 展示了计算获得的电子化合物 $\text{MgAl}_3\text{-P}m\bar{3}m$ 的声子色散曲线 (含间隙局域电子修正), 可见在 Γ 点附近的声学支中观察到显著的劈裂

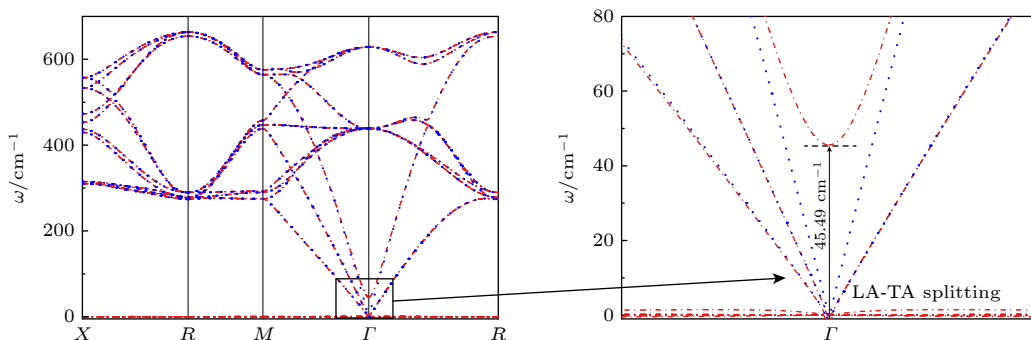


图 8 100 GPa 压力下 $\text{MgAl}_3\text{-P}m\bar{3}m$ 结构的声子色散曲线, 图中蓝色点线是不考虑间隙电子影响的结果, 红色点划线是考虑了 Bader 电荷近似作为原子/ISQ 有效电荷引起的库仑长程相互作用导致的 LA-TA 劈裂结果

Fig. 8. Phonon dispersion curves of the $\text{MgAl}_3\text{-P}m\bar{3}m$ structure at 100 GPa. The blue dotted lines in the figure represent the results without considering the influence of interstitial electrons, while the red dashed lines show the LA-TA splitting induced by the long-range interaction of approximating Bader charges of atom/ISQ.

现象. 该劈裂源于晶格原子与 ISQ 间的长程库仑相互作用, 使声学振动模式呈现光学模式特征. 由于 $\text{MgAl}_3\text{-}Pm\bar{3}m$ 具有各向同性, 其 $M \rightarrow \Gamma$ 与 $R \rightarrow \Gamma$ 方向的 LA-TA 劈裂值均为 45.49 cm^{-1} .

3.3 镁-铝合金的电子结构

电子结构计算是解析材料性质特征的重要手段之一. 本研究通过能带结构与投影态密度 (PDOS) 分析 (图 9 和图 10), 揭示了各稳定相的电子特性. 结果显示所有结构均呈现金属特性, 其中 Al-3d 轨道在费米能级附近均有显著贡献, 表明普遍存在 Al 的 p-d 轨道杂化现象.

对于非电子化合物相 (如 $\text{MgAl}\text{-}P4/mmm$ 和 $\text{Mg}_3\text{Al}\text{-}Fm\bar{3}m$), 费米面附近的态密度主要由 Al-3p 和 Al-3d 轨道主导. 在间隙电子局域较弱的 $\text{MgAl}\text{-}Pmmb$ 和 $P6_3/mmc\text{-Mg}_3\text{Al}$ 相中, 费米能级附近的态密度几乎完全由 Al 原子贡献, 这与 Bader 电荷分析显示的强 Al 电荷局域特性一致.

另一方面, 电子化合物相 ($\text{MgAl}_3\text{-}Pm\bar{3}m$,

$\text{MgAl}_3\text{-}P6_3/mmc$, $\text{MgAl}\text{-}Fd\bar{3}m$ 和 $\text{Mg}_2\text{Al}\text{-}P\bar{3}m1$) 则表现出显著不同的特征: 间隙电子在费米能级附近贡献度更高 (图 9(a), (b), (e), (f)), 说明 ISQ 与 Al-3p/3d 轨道存在强耦合, 这种协同效应可能是体系金属性增强的根源. 值得注意的是, 无论富 Mg 或富 Al 区, Mg 原子对费米面态密度的贡献均较弱. Mg 的低态密度贡献源于其是理想的电子供体, 而 Al 作为电子接收与转移的核心载体, 主导着 Mg-Al 体系的电子结构. 这一分析结论可以扩展到更一般的 p 电子金属和轻金属元素的高压合金体系中, 在那里轻金属元素作为体系电子供体, 而 p 电子金属原子接收与转移电子.

能带分析还发现多个平带特征, 例如 $P6_3/mmc\text{-MgAl}_3$ 的 A-H 段、 $Fd\bar{3}m\text{-MgAl}$ 的 R-M 段以及 $P\bar{3}m1\text{-Mg}_2\text{Al}$ 的 Γ 点. 根据近自由电子理论, 金属的抛物线型色散可能受局域电子扰动影响^[65]. 结合 Bader 电荷与 PDOS 结果, 可以推断间隙局域电子通过破坏近自由电子近似条件, 诱导能带平坦化, 这为设计新型量子材料提供了理论依据.

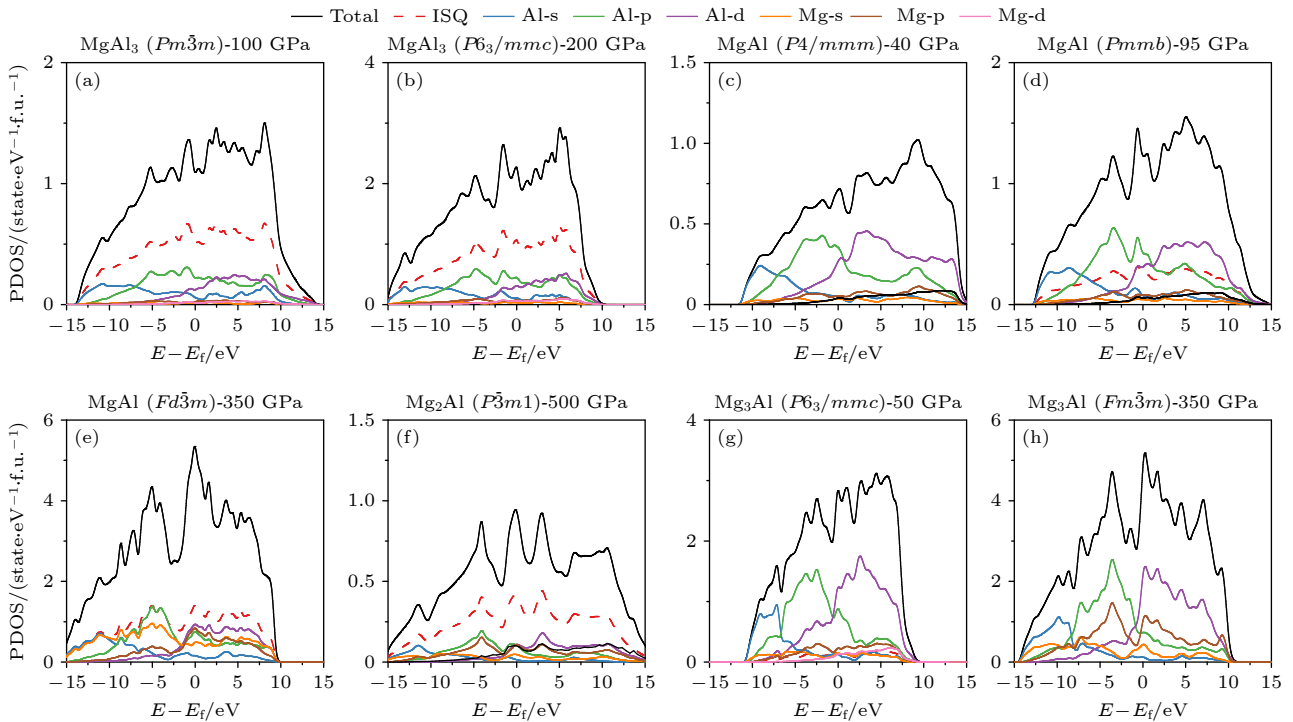


图 9 稳定的 Mg_mAl_n 化合物的电子投影态密度 (PDOS) 图 (a) 100 GPa 的 $\text{MgAl}_3\text{-}Pm\bar{3}m$ 结构; (b) 200 GPa 的 $\text{MgAl}_3\text{-}P6_3/mmc$ 结构; (c) 40 GPa 的 $\text{MgAl}\text{-}P4/mmm$ 结构; (d) 95 GPa 的 $\text{MgAl}\text{-}Pmmb$ 结构; (e) 350 GPa 的 $\text{MgAl}\text{-}Fd\bar{3}m$ 结构; (f) 500 GPa 的 $\text{Mg}_2\text{Al}\text{-}P\bar{3}m1$ 结构; (g) 50 GPa 的 $\text{Mg}_3\text{Al}\text{-}P6_3/mmc$ 结构; (h) 350 GPa 的 $\text{Mg}_3\text{Al}\text{-}Fm\bar{3}m$ 结构

Fig. 9. Electronic projected density of states (PDOS) diagrams of stable Mg_mAl_n compounds: (a) $\text{MgAl}_3\text{-}Pm\bar{3}m$ at 100 GPa; (b) $\text{MgAl}_3\text{-}P6_3/mmc$ at 200 GPa; (c) $\text{MgAl}\text{-}P4/mmm$ at 40 GPa; (d) $\text{MgAl}\text{-}Pmmb$ at 95 GPa; (e) $\text{MgAl}\text{-}Fd\bar{3}m$ at 350 GPa; (f) $\text{Mg}_2\text{Al}\text{-}P\bar{3}m1$ at 500 GPa; (g) $\text{Mg}_3\text{Al}\text{-}P6_3/mmc$ at 50 GPa; (h) $\text{Mg}_3\text{Al}\text{-}Fm\bar{3}m$ at 350 GPa.

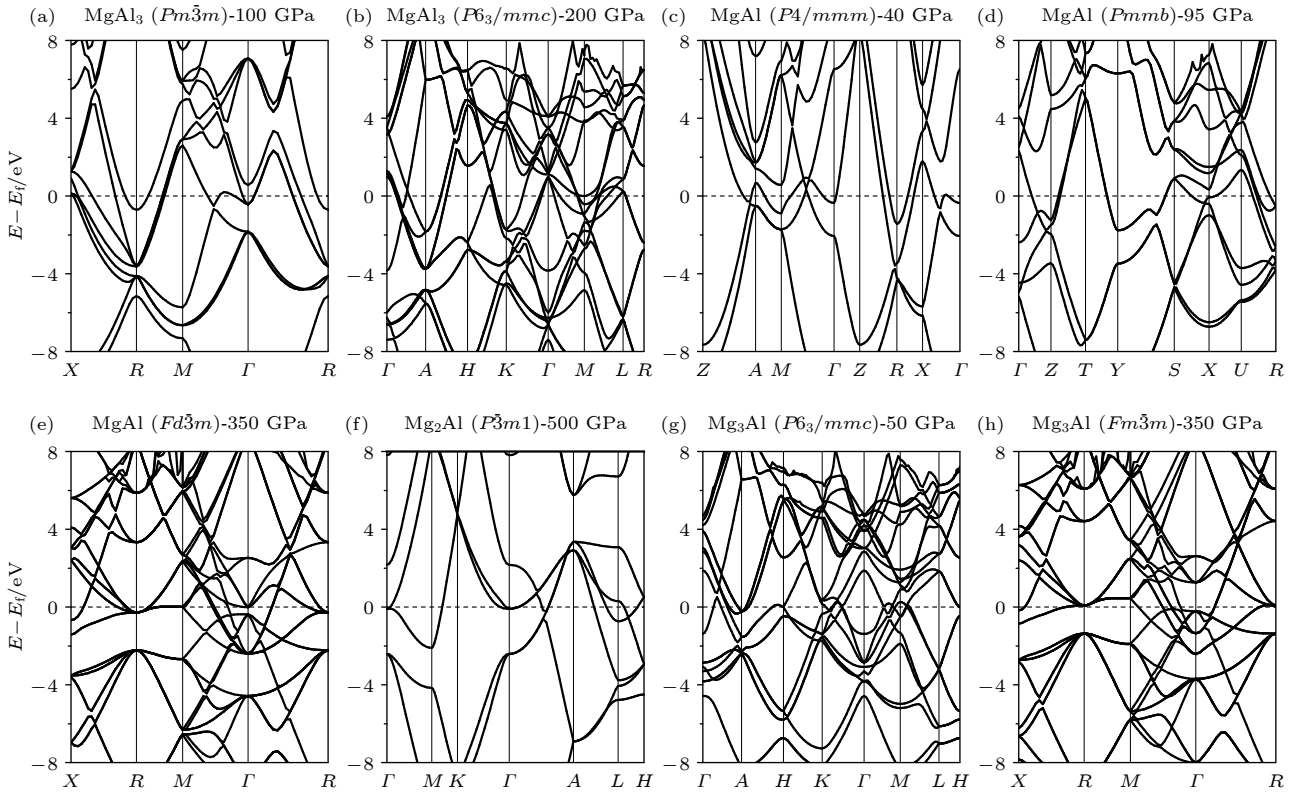


图 10 稳定的 Mg_mAl_n 化合物的能带图 (a) 100 GPa 的 $MgAl_3-Pm\bar{3}m$ 结构; (b) 200 GPa 的 $MgAl_3-P6_3/mmc$ 结构; (c) 40 GPa 的 $MgAl-P4/mmm$ 结构; (d) 95 GPa 的 $MgAl-Pmmb$ 结构; (e) 350 GPa 的 $MgAl-Fd\bar{3}m$ 结构; (f) 500 GPa 的 $Mg_2Al-P\bar{3}m1$ 结构; (g) 50 GPa 的 Mg_3Al-P6_3/mmc 结构; (h) 350 GPa 的 $Mg_3Al-Fm\bar{3}m$ 结构

Fig. 10. Band structure of stable Mg_mAl_n compounds: (a) $MgAl_3-Pm\bar{3}m$ at 100 GPa; (b) $MgAl_3-P6_3/mmc$ at 200 GPa; (c) $MgAl-P4/mmm$ at 40 GPa; (d) $MgAl-Pmmb$ at 95 GPa; (e) $MgAl-Fd\bar{3}m$ at 350 GPa; (f) $Mg_2Al-P\bar{3}m1$ at 500 GPa; (g) Mg_3Al-P6_3/mmc at 50 GPa; (h) $Mg_3Al-Fm\bar{3}m$ at 350 GPa.

4 结论

本工作系统研究了 Mg-Al 体系在 0—500 GPa 压力范围内的相稳定行为与电子结构特性。通过晶体结构预测,结合能量和晶格动力学分析,确定了 8 种热力学稳定的相 ($MgAl_3-Pm\bar{3}m$, $MgAl_3-P6_3/mmc$, $MgAl-P4/mmm$, $MgAl-Pmmb$, $MgAl-Fd\bar{3}m$, $Mg_2Al-P\bar{3}m1$, Mg_3Al-P6_3/mmc 和 $Mg_3Al-Fm\bar{3}m$) 以及 2 种亚稳相 (Mg_4Al-I4/m 和 $Mg_5Al-P\bar{3}m1$),并精确给定其相变临界压力与稳定区间,其中 $MgAl-Fd\bar{3}m$, $Mg_2Al-P\bar{3}m1$, Mg_4Al-I4/m 和 $Mg_5Al-P\bar{3}m1$ 是首次预测的新结构。

电子局域特性分析表明,其中 6 种稳定结构 ($MgAl_3-Pm\bar{3}m$, $MgAl_3-P6_3/mmc$, $MgAl-Pmmb$, $MgAl-Fd\bar{3}m$, $Mg_2Al-P\bar{3}m1$ 和 Mg_3Al-P6_3/mmc) 具有电子化合物特征,其间隙局域电子主要源自 Mg 原子的电荷转移。发现在 $MgAl_3-P6_3/mmc$ 中,

Al 原子不仅捕获电子形成 Al^4 超常化学价,同时仍保留晶格间隙的局域电荷,展现出复合电子特性;在亚稳相 Mg_4Al-I4/m 中,首次预测 Al 原子达到 Al^5 化学价,并将 p 壳层填满,揭示了通过调控 Mg/Al 比例与压力条件,可实现从传统电子化合物到高负价态体系的转变,为开发新型高压功能材料提供新思路。还发现所有 Mg-Al 化合物均呈现金属性,其稳定性源于 Al 的 p-d 轨道杂化导致的 $Al-3p/3d$ 轨道在费米能级附近的显著贡献。此外,在 $MgAl_3-Pm\bar{3}m$ 中还观测到声学支劈裂 (LA-TA) 现象,劈裂值达 45.49 cm^{-1} ,证实间隙准原子对晶格振动特性的独特调控作用。这些发现揭示了镁铝合金作为电子化合物的丰富结构和电子特性,有助于进一步理解它们高压下的性质和状态变化规律,并为探索轻金属元素和 p 电子金属元素的高压合金结构和性质变化规律提供启发。

感谢中国工程物理研究院流体物理研究所宋宏星博士和郝其东博士的讨论。

附录 A

表 A1 MgAl₃-*Pm* $\bar{3}$ *m*, MgAl₃-*P6*₃/*mmc*, MgAl-*P4*/*mmm*, MgAl-*Pmmb*, MgAl-*Fd* $\bar{3}$ *m*, Mg₂Al-*P* $\bar{3}$ *m1*, Mg₃Al-*P6*₃/*mmc*, Mg₃Al-*Fm* $\bar{3}$ *m*, Mg₄Al-*I4*/*m* 和 Mg₅Al-*P* $\bar{3}$ *m1* 在给定压强下的晶格参数和原子位置

Table A1. Lattice parameters and atomic coordinates of MgAl₃-*Pm* $\bar{3}$ *m*, MgAl₃-*P6*₃/*mmc*, MgAl-*P4*/*mmm*, MgAl-*Pmmb*, MgAl-*Fd* $\bar{3}$ *m*, Mg₂Al-*P* $\bar{3}$ *m1*, Mg₃Al-*P6*₃/*mmc*, Mg₃Al-*Fm* $\bar{3}$ *m*, Mg₄Al-*I4*/*m* and Mg₅Al-*P* $\bar{3}$ *m1* at given pressure.

Phase	Lattice parameters/Å	Atom	Site	Atomic coordinates		
<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> MgAl ₃ (100 GPa)	$a = b = c = 3.4807,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Mg	1a	(0.00000	0.00000	0.00000)
		Al	3c	(0.50000	0.50000	0.00000)
<i>P6</i> ₃ / <i>mmc</i> MgAl ₃ (200 GPa)	$a = b = 4.6192, c = 3.7511,$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Mg	2d	(0.33333	0.66667	0.75000)
		Al	6h	(0.16575	0.33150	0.25000)
<i>P4</i> / <i>mmm</i> MgAl (40 GPa)	$a = b = 2.6468, c = 3.8386,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Mg	1d	(0.50000	0.50000	0.50000)
		Al	1a	(0.00000	0.00000	0.00000)
<i>Pmmb</i> MgAl (95 GPa)	$a = 4.0475, b = 2.4798, c = 4.3490,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Mg	2f	(0.25000	0.50000	0.33732)
		Al	2e	(0.25000	0.00000	0.83940)
<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i> MgAl (350 GPa)	$a = b = c = 4.8837,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Mg	8a	(0.50000	0.50000	0.00000)
		Al	8b	(0.50000	0.00000	0.00000)
<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m1</i> Mg ₂ Al (500 GPa)	$a = b = 3.3248, c = 2.0093,$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Mg	2d	(0.33333	0.66667	0.49763)
		Al	1a	(0.00000	0.00000	0.00000)
<i>P6</i> ₃ / <i>mmc</i> Mg ₃ Al (50 GPa)	$a = b = 5.3284, c = 4.3022,$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Mg	6h	(0.16784	0.83216	0.25000)
		Al	2d	(0.66667	0.33333	0.25000)
<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> Mg ₃ Al (350 GPa)	$a = b = c = 4.8981,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Mg	4b	(0.50000	0.50000	0.50000)
			8c	(0.75000	0.75000	0.75000)
		Al	4a	(0.00000	0.00000	0.00000)
<i>I4</i> / <i>m</i> Mg ₄ Al (500 GPa)	$a = b = 4.4643, c = 3.2322,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Mg	8h	(0.09518	0.70193	0.50000)
		Al	2a	(0.00000	0.00000	0.00000)
<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m1</i> Mg ₅ Al (500 GPa)	$a = b = 3.3132, c = 4.0870,$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Mg	2d	(0.66667	0.33333	0.31434)
			2d	(0.66667	0.33333	0.81145)
		Al	1a	(0.00000	0.00000	0.00000)
		Al	1b	(0.00000	0.00000	0.50000)

参考文献

- [1] Grochala W, Hoffmann R, Feng J, Ashcroft N W 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 3620
- [2] Pickard C J, Needs R J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 87201
- [3] Dong X, Oganov A R, Goncharov A F, Stavrou E, Lobanov S, Saleh G, Qian G R, Zhu Q, Gatti C, Deringer V L 2017 *Nat. Chem.* **9** 440
- [4] Tian C, Lan J X, Wang C L, Zhai P F, Liu J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 017102 (in Chinese) [田城, 蓝剑雄, 王苍龙, 翟鹏飞, 刘杰 2022 物理学报 **71** 017102]
- [5] Xiong H Z, Wang Y J 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 086101 (in Chinese) [熊浩智, 王云江 2025 物理学报 **74** 086101]
- [6] Miao M, Hoffmann R 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 3631
- [7] Dye J L 1990 *Science* **247** 663
- [8] Dye J L 2003 *Science* **301** 607
- [9] Toda Y, Matsuishi S, Hayashi K, Ueda K, Kamiya T, Hirano M, Hosono H 2004 *Adv. Mater.* **16** 685
- [10] Li F, Zhang X, Zhang J X 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 206801 (in Chinese) [李凡, 张忻, 张久兴 2019 物理学报 **68** 206801]
- [11] Menampambath M M, Park J H, Yoo H S, Patole S P, Yoo J B, Kim S W, Baik S 2014 *Nanoscale* **6** 8844
- [12] He H M, Li Y, Yang H, Yu D, Li S Y, Wu D, Hou J H, Zhong R L, Zhou Z J, Gu F L 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 958
- [13] Guo Z X, Bergara A, Zhang X H, Li X, Ding S C, Yang G C 2024 *Phys. Rev. B* **109** 134505
- [14] Wei J H, Zhong T, Sun J C, Liu H Y, Zhu L, Zhang S T 2025 *Phys. Rev. B* **111** 184508

- [15] Wang C, Liu P Y, Liu Z, Cui T 2024 *Results Phys.* **60** 107703
- [16] Wang D, Song H X, Hao Q D, Yang G F, Wang H, Zhang L L, Chen Y, Chen X R, Geng H Y 2024 *J. Phys. Chem. C* **129** 689
- [17] Hu J P, Xu B, Yang S Y, Guan S, Ouyang C Y, Yao Y G 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 24016
- [18] Chen G H, Bai Y, Li H, Li Y, Wang Z H, Ni Q, Liu L, Wu F, Yao Y G, Wu C 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 6666
- [19] Druffel D L, Pawlik J T, Sundberg J D, McRae L M, Lanetti M G, Warren S C 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 9210
- [20] Ye T N, Li J, Kitano M, Hosono H 2017 *Green Chem.* **19** 749
- [21] Toda Y, Hirayama H, Kuganathan N, Torrisi A, Sushko P V, Hosono H 2013 *Nat. Commun.* **4** 2378
- [22] Zhang X H, Yang G C 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 3841
- [23] Zhou J, Feng Y P, Shen L 2020 *Phys. Rev. B* **102** 180407
- [24] Lee S Y, Hwang J Y, Park J, Nandadasa C N, Kim Y, Bang J, Lee K, Lee K H, Zhang Y, Ma Y 2020 *Nat. Commun.* **11** 1526
- [25] Hirayama M, Matsuishi S, Hosono H, Murakami S 2018 *Phys. Rev. X* **8** 031067
- [26] Hosono H, Kitano M 2021 *Chem. Rev.* **121** 3121
- [27] Miao M S, Hoffmann R 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 1311
- [28] Sui X L, Wang J F, Duan W H 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 5003
- [29] Yan J Q, Ochi M, Cao H B, Saparov B, Cheng J G, Uwatoko Y, Arita R, Sales B C, Mandrus D G 2018 *J. Phys.: Condens. Matter* **30** 135801
- [30] Lu Y F, Wang J J, Li J, Wu J Z, Kanno S, Tada T, Hosono H 2018 *Phys. Rev. B* **98** 125128
- [31] Wang X M, Wang Y, Wang J J, Pan S N, Lu Q, Wang H T, Xing D Y, Sun J 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 246403
- [32] Nakashima P N, Smith A E, Etheridge J, Muddle B C 2011 *Science* **331** 1583
- [33] Liu C, Nikolaev S A, Ren W, Burton L A 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 10551
- [34] Pickard C J, Needs R J 2010 *Nat. Mater.* **9** 624
- [35] Li P F, Gao G Y, Wang Y C, Ma Y M 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 21745
- [36] Zhu Q, Oganov A R, Lyakhov A O 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 7696
- [37] Miao M S, Wang X L, Brgoch J, Spera F, Jackson M G, Kresse G, Lin H Q 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 14122
- [38] Li C, Yang W G, Sheng H W 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 033601
- [39] Li C, Li W W, Zhang X L, Du L C, Sheng H W 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 12260
- [40] Mao H K, Chen X J, Ding Y, Li B, Wang L 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 015007
- [41] Polsin D N, Fratanduono D E, Rygg J R, Lazicki A, Smith R F, Eggert J H, Gregor M C, Henderson B H, Delettrez J A, Kraus R G 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 175702
- [42] Wang Y C, Lv J, Zhu L, Ma Y M 2012 *Comput. Phys. Commun.* **183** 2063
- [43] Wang Y C, Lv J, Zhu L, Ma Y M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094116
- [44] Oganov A R, Glass C W 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 244704
- [45] Oganov A R, Lyakhov A O, Valle M 2011 *Acc. Chem. Res.* **44** 227
- [46] Lyakhov A O, Oganov A R, Stokes H T, Zhu Q 2013 *Comput. Phys. Commun.* **184** 1172
- [47] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **137** A1697
- [48] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [49] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [50] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [51] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [52] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [53] Yu M, Trinkle D R 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 064111
- [54] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [55] Olijnyk H, Holzapfel W B 1985 *Phys. Rev. B* **31** 4682
- [56] Akahama Y, Nishimura M, Kinoshita K, Kawamura H, Ohishi Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 045505
- [57] Tambe M J, Bonini N, Marzari N 2008 *Phys. Rev. B* **77** 172102
- [58] Owen E A, Liu Y H 1947 *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **38** 354
- [59] Lyubimtsev A L, Baranov A I, Fischer A, Kloo L, Popovkin B A 2002 *J. Alloys Compd.* **340** 167
- [60] Chang L C 1951 *Acta Cryst. Sect. A* **4** 320
- [61] Kuriyama K, Saito S, Iwamura K 1979 *J. Phys. Chem. Solids* **40** 457
- [62] Williams A 1989 *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 2569
- [63] Zhang L L, Wu Q, Li S R, Sun Y, Yan X Z, Chen Y, Geng H Y 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 6130
- [64] Zhang L L, Geng H Y, Wu Q 2021 *Matter Radiat. Extremes* **6** 038403
- [65] Kang M G, Fang S A, Ye L D, Po H C, Denlinger J, Jozwiak C, Bostwick A, Rotenberg E, Kaxiras E, Checkelsky J G 2020 *Nat. Commun.* **11** 4004

Density functional theory study on high-pressure structures and electronic properties of Mg-Al alloys*

LI Jinlong^{1) #} WANG Dan^{1) #} WANG Hao¹⁾

ZHANG Leilei²⁾ GENG Huayun^{1) †}

1) (National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

2) (Henan Key Laboratory of Nanocomposites and Applications, Institute of Nanostructured Functional Materials, Huanghe Science and Technology College, Zhengzhou 450006, China)

(Received 13 June 2025; revised manuscript received 30 July 2025)

Abstract

Magnesium and aluminum are abundant metals in the Earth's crust and widely utilized in industrial engineering. Under high pressure, these elements can form elemental compounds into single substances, resulting in a variety of crystal structures and electronic properties. In this study, the possible structures of magnesium-aluminum alloys are systematically investigated in a pressure range of 0–500 GPa by using the first-principles structure search method, with energy and electronic structure calculations conducted using the VASP package. Bader charge analysis elucidates atomic and interstitial quasi-atom (ISQ) valence states, while lattice dynamics are analyzed using the PHONOPY package via the small-displacement supercell approach. Eight stable phases ($\text{MgAl}_3\text{-}Pm\bar{3}m$, $\text{MgAl}_3\text{-}P6_3/mmc$, $\text{MgAl-}P4/mmm$, $\text{MgAl-}Pmmb$, $\text{MgAl-}Fd\bar{3}m$, $\text{Mg}_2\text{Al-}P\bar{3}m1$, $\text{Mg}_3\text{Al-}P6_3/mmc$, $\text{Mg}_3\text{Al-}Fm\bar{3}m$) and two metastable phases ($\text{Mg}_4\text{Al-}I4/m$, $\text{Mg}_5\text{Al-}P\bar{3}m1$) are identified. The critical pressures and stable intervals for phase transitions are precisely determined. Notably, $\text{MgAl-}Fd\bar{3}m$, $\text{Mg}_2\text{Al-}P\bar{3}m1$, $\text{Mg}_4\text{Al-}I4/m$ and $\text{Mg}_5\text{Al-}P\bar{3}m1$ represent newly predicted structures. Analysis of electronic localization characteristics reveals that six stable structures ($\text{MgAl}_3\text{-}Pm\bar{3}m$, $\text{MgAl}_3\text{-}P6_3/mmc$, $\text{MgAl-}Pmmb$, $\text{MgAl-}Fd\bar{3}m$, $\text{Mg}_2\text{Al-}P\bar{3}m1$ and $\text{Mg}_3\text{Al-}P6_3/mmc$) exhibit electronic properties of electrides. The ISQs primarily originate from charge transfer of Mg atoms. In the metastable phase $\text{Mg}_4\text{Al-}I4/m$, Al atoms are predicted to achieve an Al^{5-} valence state, filling the p shell. This finding demonstrates that by adjusting the Mg/Al ratio and pressure conditions, a transition from traditional electrides to high negative valence states can be realized, offering new insights into the development of novel high-pressure functional materials. Furthermore, all Mg-Al compounds display metallic behaviors, with their stability attributed to Al-p-d orbital hybridization, which significantly contributes to the Al-3p/3d orbitals near the Fermi level. Additionally, LA-TA splitting is observed in $\text{MgAl}_3\text{-}Pm\bar{3}m$, with a splitting value of 45.49 cm^{-1} , confirming the unique regulatory effect of ISQs on lattice vibrational properties. These results elucidate the rich structural and electronic properties of magnesium-aluminum alloys as electrodes, offering deeper insights into their behavior under high pressure and inspiring further exploration of structural and property changes in high-pressure alloys composed of light metal elements and p-electron metals.

Keywords: magnesium-aluminum alloys, high-pressure structure and phase transition, electrides, density functional theory

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b, 71.20.Dg

DOI: [10.7498/aps.74.20250761](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250761)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250761](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250761)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12404287).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: s102genghy@caep.cn

镁-铝合金高压结构与电子性质的密度泛函理论研究

李津龙 王丹 王豪 张雷雷 耿华运

Density functional theory study on high-pressure structures and electronic properties of Mg-Al alloys

LI Jinlong WANG Dan WANG Hao ZHANG Leilei GENG Huayun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 217102 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250761

CSTR: 32037.14.aps.74.20250761

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250761>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

P掺杂LiNH₂团簇与LiH反应机理的密度泛函理论研究及一种新储放氢机制

Density functional theory on reaction mechanism between p-doped LiNH₂ clusters and LiH and a new hydrogen storage and desorption mechanism

物理学报. 2023, 72(15): 153101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230374>

特丁基对苯二酚的光谱及密度泛函研究

Spectral analysis and density functional theory study of tert-butylhydroquinone

物理学报. 2021, 70(5): 053102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201555>

高温高压下镁及典型镁铝合金的电热导率

Electrical and thermal conductivity of Mg and typical Mg-Al alloys at high temperature and pressure

物理学报. 2025, 74(12): 127102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250352>

超电容储能电极材料的密度泛函理论研究

Density functional theory study of supercapacitor for energy storage electrode materials

物理学报. 2021, 70(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201988>

拉伸形变及电场作用对黑磷烯吸附Si原子电学特性影响的密度泛函理论研究

Density functional theory study on influence of tensile deformation and electric field on electrical properties of Si atom adsorbed on black phosphorene

物理学报. 2021, 70(21): 216301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210812>

密度泛函理论研究ZnGeP₂晶体中缺陷的稳定性及迁移机制

Investigation of stability and migration mechanism of defects in ZnGeP₂ crystals by density functional theory

物理学报. 2022, 71(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220610>