

DOI: 10.11973/jxgccl202112012

# $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu 金属间化合物中氢原子占位的第一性原理研究

宋莉莉<sup>1,2</sup>, 傅高升<sup>1,3</sup>, 李龙泽<sup>1</sup>, 王火生<sup>4</sup>

(1. 福州大学材料科学与工程学院, 福州 350108; 2. 宁德职业技术学院, 福安 355000; 3. 闽江学院, 福州 350108; 4. 福建工程学院材料科学与工程学院, 福州 350118)

**摘要:** 氢原子溶入  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu 晶胞时可能占据八面体间隙, 也可能占据四面体间隙。采用第一性原理方法分析了氢的溶入对  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu 晶胞结构、系统总能量、形成能以及间隙结构近邻原子键 Mulliken 集居数和键长的影响, 研究了氢原子在  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu 中的占位倾向。结果表明: 当氢原子占据八面体间隙时, 系统能量最低, 形成能最小且为负值, 产生的晶格畸变也最小, 近邻原子之间键集居数为正值, 键长最短, 键合力最强。因此, 氢原子占据  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu 八面体间隙位置时更稳定。

**关键词:** 氢占位; 金属间化合物  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu; 第一性原理

中图分类号: TB31

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2021)12-0067-05

## Occupation of Hydrogen Atom in Intermetallic Compound $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu: A First-Principles Calculation

SONG Lili<sup>1,2</sup>, FU Gaosheng<sup>1,3</sup>, LI Longze<sup>1</sup>, WANG Huosheng<sup>4</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. Ningde Vocational and Technical College, Fuzhou 355000, China; 3. Minjiang University, Fuzhou 350108, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

**Abstract:** When hydrogen atoms dissolved into  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu unit cell, they could occupy octahedral interstitial site or tetrahedral interstitial sites. Influence of hydrogen dissolution on the  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu unit cell structure, system total energy, formation energy, and Mulliken bond population and bond length between neighboring atoms in interstitial structures was analyzed by first-principles method. The tendency of hydrogen atoms occupying positions in  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu was analyzed. The results show that when the hydrogen atom occupied the octahedral interstitial site, the system energy was the lowest, the formation energy was the smallest and negative, and the lattice distortion was the smallest; the bond population was positive and the bond lengths were the shortest between neighboring atoms, and the bond cooperation was the strongest. Therefore, when hydrogen atoms occupied  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu octahedral interstitial site, the structure was more stable.

**Key words:** occupation of hydrogen; intermetallic compound  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu; first-principles calculation

## 0 引言

铝合金由于具有高强度、低密度等优异的综合性能而广泛应用于航空航天、交通运输、汽车工业等领域。一般来说, 铝合金的制备都要经过熔炼过程, 在熔炼过程中铝熔体大量吸气而引入氢, 氢在熔体凝固过程中以微气孔滞留合金中, 对合金的力学性

能和耐腐蚀性能造成不利影响<sup>[1]</sup>; 并且氢还会通过扩散进入合金内部而形成固溶体、氢化物或与金属中第二相交作用引起氢脆<sup>[2-3]</sup>。由于氢原子半径极小, 难以通过试验方法研究氢对材料的作用机理, 因此, 目前主要通过第一性原理来研究氢对金属及其化合物的影响机理<sup>[4-6]</sup>。金属间化合物  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu 是 2XXX、7XXX 系铝合金的重要强化相, 是在合金铸造凝固和均匀化过程中形成的, 然而其脆性特征明显, 在较低的应力下即可导致微裂纹萌生, 进而形成孔洞。Al<sub>2</sub>Cu 相对合金的性能有十分重要的影

收稿日期: 2021-09-03; 修订日期: 2021-11-17

作者简介: 宋莉莉(1984—), 女, 河南睢县人, 副教授, 博士研究生

导师: 傅高升教授

响<sup>[7]</sup>,然而对其性能研究的相关报道较少。ZHOU 等<sup>[8]</sup>通过第一性原理对金属间化合物  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶体的弹性模量进行了计算,发现  $\text{Al}_2\text{Cu}$  在弹性模量上表现为明显的各向异性。WANG 等<sup>[9]</sup>采用第一性原理研究了金属掺杂对  $\text{Al}_2\text{Cu}$  力学性能的影响,发现:钙和铟原子易取代  $\text{Al}_2\text{Cu}$  化合物中铝位点,提高该化合物强度,降低其延展性;而砷、镓、钴和钒原子更容易占据铜位点,提高化合物延展性并降低强度。氢原子的扩散势必对  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  相的成核、稳定性和性能产生影响,但影响机制还不清楚。已有研究<sup>[9]</sup>中的金属掺杂原子以置换方式进入  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶体结构而产生作用,而氢原子半径很小,一般通过占据晶胞的间隙位置溶入晶体<sup>[10]</sup>。作者采用第一性原理方法研究了氢在  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  结构中的占位行为,结合键长、集居数的变化,讨论了氢占位倾向的电子结构机制。

## 1 模型建立与计算方法

### 1.1 结构模型

$\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  金属间化合物的晶胞为 C16 四方结构,空间群号为第 140 号空间群  $I4/\text{MCM}$ ,晶格常数<sup>[10]</sup>  $a$  和  $b$  均为 0.601 9 nm,  $c$  为 0.490 8 nm,棱间

夹角  $\alpha$ ,  $\beta$  和  $\gamma$  均为  $90^\circ$ 。 $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞有 12 个原子,其中铝原子 8 个,铜原子 4 个;晶胞中有 2 种间隙,分别为八面体间隙和四面体间隙。当氢原子溶入  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶体时,由于原子半径较小,一般会占据晶体间隙位置。采用 vesta 软件<sup>[11]</sup>构建无缺陷以及引入 1 个间隙氢原子后  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞的计算模型,并对各原子进行标识,如图 1 所示。将  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞中八面体间隙结构记为 oct 间隙,氢在 oct 间隙中的近邻原子分别为  $\text{Al}_0$ 、 $\text{Al}_2$ 、 $\text{Al}_3$ 、 $\text{Al}_5$ 、 $\text{Cu}_8$  和  $\text{Cu}_{11}$ 。晶胞中的四面体间隙有 2 种,一种由 3 个铝原子和 1 个铜原子构成,记为 tet1 间隙;另一种由 2 个铝原子和 2 个铜原子构成,记为 tet2 间隙。氢在 tet1 间隙中的近邻原子分别为  $\text{Al}_0$ 、 $\text{Al}_5$ 、 $\text{Al}_6$  和  $\text{Cu}_{11}$ ,在 tet2 间隙中的近邻原子分别为  $\text{Al}_2$ 、 $\text{Al}_3$ 、 $\text{Cu}_8$  和  $\text{Cu}_{11}$ 。

### 1.2 计算方法

采用 CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) 程序软件包对氢掺杂前后的  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞结构进行计算,该程序使用基于密度反函数理论(DFT)和平面波赝势的从头算量子力学方法,系综能量包含动能、静电能和交换关联能,其中交换关联能采用局域密度近似(LDA)中的 CA-PZ 形式,势函数选用倒易空间中表述的 OTFG 超软

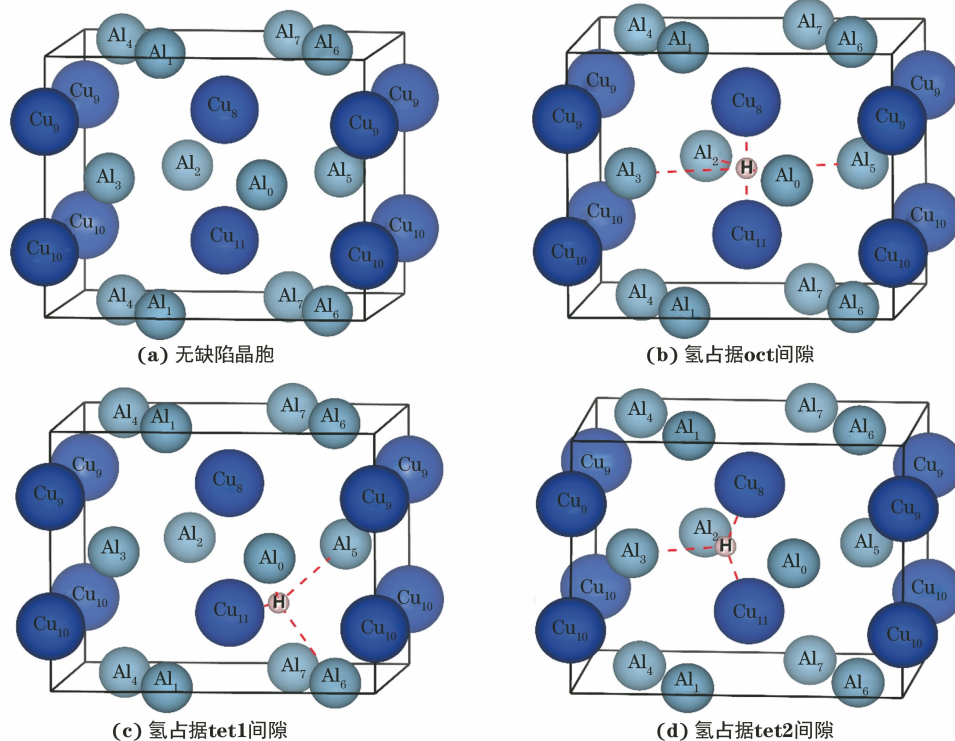


图 1 无缺陷和含 1 个间隙氢原子  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞的计算模型

Fig. 1 Calculation model of  $\text{Al}_2\text{Cu}$  crystal cells without defects (a) and containing one interstitial hydrogen atom (b—d): (b) with hydrogen at oct interstitial site; (c) with hydrogen at tet1 interstitial site and (d) with hydrogen at tet2 interstitial site

赝势。采用自洽迭代(SCF)方法进行计算,其中平面波阶段能和 K 点网格对计算结果精确度影响最大,为平衡计算效率和计算精度,经收敛测试,设定平面波截断能为 400 eV,第一布里渊区 k-point 矢量分别取  $8 \times 8 \times 10$ 。采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 方案首先对  $\text{Al}_2\text{Cu}$  结构进行几何优化,然后掺入 1 个氢原子,再对掺杂后的结构进行优化,计算其结构参数与能量。几何结构优化的收敛指标:自洽场能量收敛标准为每原子  $10^{-6}$  eV,最大内应力为 0.05 GPa,最大原子位移为  $10^{-4}$  nm,每个原子的受力小于  $0.3 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ 。

为了分析氢原子在  $\text{Al}_2\text{Cu}$  中的占位倾向,计算氢原子在  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  不同间隙位置的形成功能。无缺陷  $\text{Al}_2\text{Cu}$  和含间隙氢原子  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞的形成能计算公式分别为

$$E_f = E_t(\text{Al}_2\text{Cu}) - \{x(\text{Al})E_a(\text{Al}) + [1 - x(\text{Al})]E_a(\text{Cu})\} \quad (1)$$

$$E_{\text{FH}} = E_{\text{stru}} - E(\text{H}) - E(\text{Al}_2\text{Cu}) \quad (2)$$

式中: $E_f$ ,  $E_{\text{FH}}$  分别为无缺陷和含间隙氢原子  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞的形成能; $E_t(\text{Al}_2\text{Cu})$  为  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞的能量; $E_a(\text{Al})$ ,  $E_a(\text{Cu})$  分别为稳定自由原子铝和铜的原子能量; $x(\text{Al})$ ,  $x(\text{Cu})$  分别为  $\text{Al}_2\text{Cu}$  中铝和铜的原子分数; $E_{\text{stru}}$  为氢掺杂  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞的总能量; $E(\text{H})$  为引入氢原子的单点能; $E(\text{Al}_2\text{Cu})$  为无缺陷  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞的能量。

理想晶体中原子排列十分规则且具有周期性,

而单个氢原子不是长程有序的。为计算氢原子单点能,需人为地使氢原子有序排列,为此构建了一个尺寸为  $1 \text{ nm} \times 1 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$  的盒子,并在中心位置放置一个氢原子以忽略氢原子之间的相互作用,然后对盒子进行充分弛豫,使计算结果真实可信。

## 2 计算结果及讨论

### 2.1 晶体结构

采用第一性原理计算晶体在基态时的能量极小值,从而得到稳定的晶体结构。在晶格参数附近对晶胞进行结构优化,得到不同结构的晶胞参数。

表 1 中: $V$  为晶胞体积; $\Delta V$  为晶胞体积膨胀率; $E$  为结构优化后晶胞的能量。由表 1 可以看出,氢原子进入  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞间隙后,无论是占据四面体间隙还是占据八面体间隙,均会引起晶胞结构不同程度的畸变。氢原子溶入导致的体积膨胀率越大,晶胞的畸变程度越大,畸变能越高,结构的稳定性越低,溶解度也越小。氢原子占据 oct 间隙导致的晶胞体积膨胀率为 1.127%,小于氢原子占据 tet1 和 tet2 间隙导致的晶胞体积膨胀率,说明氢原子溶入八面体间隙时晶胞结构更稳定。氢原子溶于  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶体后,晶胞能量降低,说明氢可以稳定地存在于  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶体中;当氢占据八面体间隙时,晶胞能量最小,说明氢更容易占据  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞中的八面体间隙。

表 1 无缺陷和含 1 个间隙氢原子  $\text{Al}_2\text{Cu}$  的晶胞参数和能量

Table 1 Crystal cell parameters and energy of  $\text{Al}_2\text{Cu}$  without defects and containing one interstitial hydrogen atom

条件	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$	$V/\text{nm}^3$	$\Delta V/\%$	$E/\text{eV}$
无缺陷	0.595 1	0.595 1	0.476 8	90	90	90	0.168 9		-7 585.662
oct 间隙	0.592 0	0.592 0	0.487 2	90	90	90	0.170 8	1.127	-7 599.655
tet1 间隙	0.597 1	0.602 0	0.478 5	89.73	89.88	89.52	0.172 0	1.838	-7 598.955
tet2 间隙	0.596 4	0.596 7	0.481 6	90	90	89.97	0.171 3	2.959	-7 598.809

### 2.2 形成能

结构充分弛豫后,得到氢原子的单点能为  $-12.999 9 \text{ eV}$ ,无缺陷  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞的形成能为  $-359.828 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞的形成能与文献[12]中交换关联势采用广义梯度近似(GGA)下 PBE 方法处理得到的结果( $-353.181 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )接近,说明结果可靠。由式(2)计算得到氢原子占据 oct 间隙、tet1 间隙和 tet2 间隙时的形成能分别为  $-70.665 6$ ,  $-3.465 6$ ,  $10.550 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,换算成电子伏特分别为  $-0.736 1$ ,  $-0.036 1$ ,  $0.109 9 \text{ eV}$ 。

一般而言,如果形成能为正,则需要输入能量,如果为负则说明反应会自发进行。因此,可采用形成能判断晶胞的稳定性:间隙原子进入晶胞的形成能越负,间隙原子越容易进入晶胞,晶胞越稳定。占据 tet2 间隙时的形成能为正值,说明氢原子无法自发进入 tet2 间隙,即该掺杂结构不能稳定存在;占据 oct 间隙时的形成能为负值且最小,说明氢原子会优先占据八面体间隙。

### 2.3 氢对 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$ 晶体电子结构的影响

为了从电子层面进一步解释氢与近邻原子之间



的相互作用,分别计算了氢占据  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶体结构不同间隙位置时的化学键键长、电荷数和集居数。化学键的键长是判断原子间作用力强弱的重要依据,键长越短,键能越大,原子间的作用力越强。氢键键能的大小与成键原子的电负性大小也有关,电负性越大,氢键越强,键能也越大。在氢原子掺杂的  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞中,与氢原子近邻的有铝和铜原子,铝原子的电负性是 1.61,铜原子的电负性是 1.9,因此  $\text{Cu-H}$  键的键能较  $\text{Al-H}$  键大, $\text{Cu-H}$  之间的键长对键能的贡献起主要作用。由表 2 可以看出:当氢原子位于八面体间隙时,与相邻铝原子之间的键长为 0.227 8 nm,略大于占据四面体间隙时与对应铝原子之间的键长;八面体间隙中氢原子与相邻铜原子之间的键长为 0.145 4 nm,小于四面体间隙中氢原子与对应铜原子之间的键长。因此,氢进入八面体间隙更稳定。

表 2 含 1 个间隙氢原子  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞中的化学键键长

间隙	H—Al 键键长					H—Cu 键键长	
	$\text{Al}_0$	$\text{Al}_2$	$\text{Al}_3$	$\text{Al}_5$	$\text{Al}_6$	$\text{Cu}_8$	$\text{Cu}_{11}$
oct 间隙	0.227 8	0.227 8	0.227 8	0.227 8	—	0.145 4	0.145 4
tet1 间隙	0.273 5	—	—	0.178 8	0.178 8	—	0.170 3
tet2 间隙	—	0.187 0	0.187 1	—	—	0.168 9	0.168 9

由表 3 可知,当氢原子溶入晶体中,由于异类原子之间相互作用,晶胞中的铝、铜电荷数发生变化。与无缺陷  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞相比,当氢原子占据 oct 间隙时,氢原子得到电子,电荷数下降,与氢原子相邻的铝原子电荷数不变,相邻的铜原子( $\text{Cu}_8$  和  $\text{Cu}_{11}$ )均失去电子,电荷数增加( $-0.76 > -0.93$ ),氢与铜原子之间的吸引力增强,键合作用较强;当氢原子占据 tet1 间隙时,相邻的  $\text{Al}_5$  原子得到电子,电荷数减少,氢与铝原子间吸引力降低, $\text{Cu}_{11}$  原子失去电子,电荷数增加,氢与铜原子间吸引力增大但较氢原子占据八面体结构时略弱;当氢原子占据 tet2 间隙时,氢的电荷数为  $-0.25$ ,相邻的  $\text{Al}_3$  原子得到电子,氢与铝原子间吸引力降低, $\text{Cu}_8$  和  $\text{Cu}_{11}$  原子失去电子,氢与铜原子间的吸引力增强。当溶入不同间隙位置时,氢原子均转移了一定数量的电子。一般而言,电子转移的数量越多,离子键的相互作用就越强。氢原子占据 oct 间隙和 tet1 间隙时的电子转移数量相同(电荷数均为  $-0.28$ ),高于占据 tet2 间

隙时;此外,氢占据 tet1 间隙时,铜电荷数增加得比占据 oct 间隙时多,而铜电荷数的增加会减弱铝向铜转移电子的倾向。因此,氢占据八面体间隙的倾向最大。

表 3 无缺陷和含 1 个间隙氢原子  $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞中相邻原子的电荷数Table 3 Neighboring atomic charge number of  $\text{Al}_2\text{Cu}$  crystal cell without defects and containing one interstitial hydrogen atom

条件	$\text{Al}_0$ 原子	$\text{Al}_2$ 原子	$\text{Al}_3$ 原子	$\text{Al}_5$ 原子	$\text{Al}_6$ 原子	$\text{Cu}_8$ 原子	$\text{Cu}_{11}$ 原子	氢 原子
无缺陷	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	-0.93	-0.93	—
oct 间隙	0.46	0.46	0.46	0.46	—	-0.76	-0.76	-0.28
tet1 间隙	0.46	—	—	0.45	0.46	—	-0.70	-0.28
tet2 间隙	—	0.46	0.43	—	—	-0.75	-0.76	-0.25

可以通过原子间的 Mulliken 集居数来评价两原子间的成键情况。Mulliken 集居数可以对电荷的得失情况进行量化:集居数为正值,则表示存在共价键,正值越大,则共价键作用越强;集居数为 0,则表示存在离子键;集居数为负值,则表示存在反键,即原子间相互排斥,负值越小,则原子间的排斥越强,原子间键会作用就越弱,晶胞的稳定性越差。由图 2 可以看出,氢占据 oct 间隙时,近邻原子键集居数为正值,键长最短,晶胞稳定性最好,占据 tet2 间隙时晶胞稳定性次之,占据 tet1 间隙时晶胞稳定性最差。

### 3 结 论

(1) 无缺陷以及氢占据八面体间隙、tet1 四面体间隙和 tet2 四面体间隙后, $\text{Al}_2\text{Cu}$  晶胞总能量分别为  $-7\ 585.662$ ,  $-7\ 599.655$ ,  $-7\ 598.955$ ,  $-7\ 598.809$  eV,氢占据八面体间隙时系统能量最低,且引起的晶格畸变最小,故氢进入  $\text{Al}_2\text{Cu}$  时优先占据八面体间隙位置。

(2) 氢占据八面体间隙、tet1 四面体间隙和 tet2 四面体间隙的形成能分别为  $-0.736\ 1$ ,  $-0.036\ 1$ ,  $0.109\ 9$  eV,氢占据八面体间隙需要的形成能最小,故氢更易占据八面体间隙。

(3) 氢占据八面体间隙后,近邻原子键集居数为正值,键长减小,键合力增强;氢占据四面体间隙后,近邻原子之间键长增加,键合力降低。故氢处于  $\text{Al}_2\text{Cu}$  八面体间隙位置更稳定。

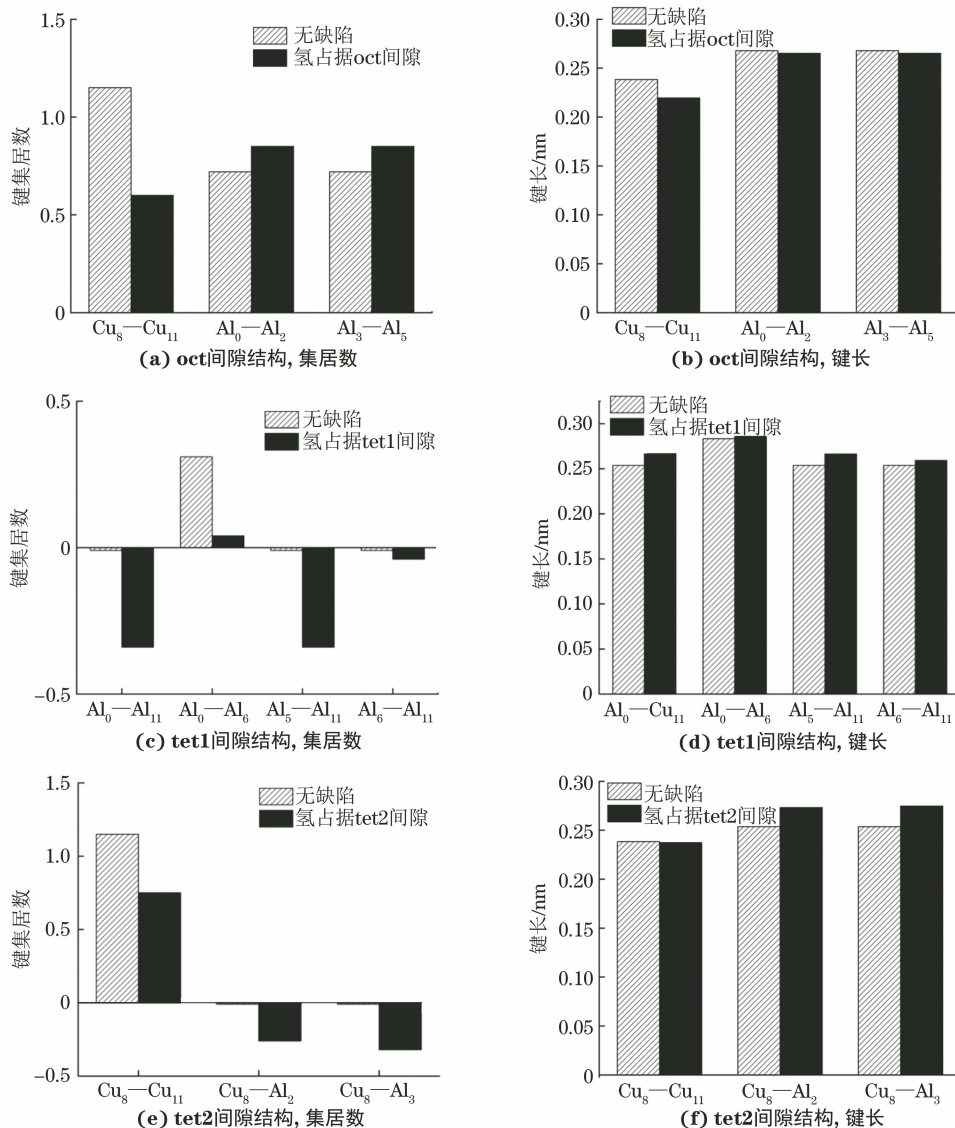


图2 无缺陷及含1个间隙氢原子 $\text{Al}_2\text{Cu}$ 不同间隙结构的近邻原子键集居数和键长

Fig.2 Bond population (a, c, e) and bond length (b, d, f) of neighboring atoms in different interstitial structures of  $\text{Al}_2\text{Cu}$  without defects and containing one interstitial hydrogen atom: (a-b) oct interstitial structure; (c-d) tet1 interstitial structure and (e-f) tet2 interstitial structure

#### 参考文献:

- [1] 切尔涅茄. 有色金属及其合金中的气体[M]. 黄良余, 严名山, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1989.  
CHERNEGA. Gas in non-ferrous metals and their alloys[M]. HUANG Liangyu, YAN Mingshan, transl. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989.
- [2] 万晓景. 金属的氢脆[J]. 材料保护, 1979, 12(增刊1): 13-27.  
WAN X J. Hydrogen embrittlement of metals [J]. Materials Protection, 1979, 12(S1): 13-27.
- [3] 苏彦庆, 颜卉, 王亮, 等. 氢对金属有何作用[J]. 自然杂志, 2018, 40(5): 323-342.  
SU Y Q, YAN H, WANG L, et al. Effects of hydrogen on metals[J]. Chinese Journal of Nature, 2018, 40(5): 323-342.
- [4] 吴钦允. 氢在双相合金、单晶高温合金和金属间化合物中扩散和溶解行为的研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1997.  
WU H Y. Study on the diffusion and dissolution behavior of hydrogen in dual-phase alloys, single crystal superalloys and intermetallic compounds [D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1997.
- [5] 韩秀丽. 氢在钛晶体中作用的第一原理计算和分子动力学模拟研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.  
HAN X L. Research on effect of hydrogen in titanium crystal by first-principles calculation and molecular dynamics simulation[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [6] 付正鸿, 李婷, 单美乐, 等. H对 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 力学性能影响的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2019, 68(17): 231-237.  
FU Z H, LI T, SHAN M L, et al. Effect of H on elastic properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  by the first principles calculation[J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(17): 231-237.

(下转第 77 页)