第 25 卷第 10 期 中国有色金属学报 2015 年 10 月
Volume 25 Number 10 The Chinese Journal of Nonferrous Metals October 2015
文章编号：1004-0609(2015)10-2798-46

合金基因、全息网络相图和全息合金定位设计与研发系统

谢佑卿[1, 2, 3]，李小波[4]，刘心笔[1, 2, 3]，彭红建[5]，聂耀庄[6]

(1. 中南大学 材料科学与工程学院，长沙 410083;
2. 中南大学 粉末冶金研究院，长沙 410083;
3. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室，长沙 410083;
4. 湘潭大学 材料科学与工程学院，湘潭 411105;
5. 中南大学 化学化工学院，长沙 410083
6. 中南大学 物理与电子学院，长沙 410083)

摘要：以系统科学哲学为指导，以 Au-Cu 合金系为实例，介绍了以下内容：合金基因、合金基因全息信息传输的 Gibbs 能函数以及 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$)化合物无序化的平衡和亚平衡传输方式，Au_3Cu、AuCu 和 $AuCu_3$ 亚格子系统的平衡全息网络相图(HNP)；描述组元—成分—结构—性能—温度之间的关系；预测设计合金信息的蓝图：Au-Cu 合金系的平衡和亚平衡 HNP 图。实现“网络化、信息化和智能化设计与研发先进合金”的路径规程是“基本组元合金系统—合金基因序列—亚格子合金系统的平衡 HNP 图—合金系的平衡和亚平衡 HNP 图—合金基因工程—合金系统全息知识与数据库”。实施此路径规程的基地称之为“全息合金定位设计与研发系统(HAPDS)”。

关键词：Au-Cu 系；合金基因序列；平衡和亚平衡全息网络相图；全息合金定位设计与研发系统；系统金属材料科学

中图分类号：TG131 **文献标志码**：A

Alloy gene, holographic network phase diagrams and holographic alloy positioning design system

XIE You-qing[1, 2, 3], LI Xiao-bo[4], LIU Xin-bi[1, 2, 3], PENG Hong-jian[5], NIE Yao-zhuang[6]

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083，China;
3. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;
4. School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;
5. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
6. School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Taking Au-Cu system as an example and being guided by systematoic science philosophy, the following contents are introduced: the alloy gene (AG) sequences and Gibbs energy transmission function of AG-holographic information; equilibrium and subequilibrium transmission models on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) compound; the equilibrium holographic network phase diagrams (HNP) of Au_3Cu-, AuCu- and $AuCu_3$-type sublattice systems. The buleprints to predicate holographic information for designing advanced alloys are the equilibrium and subequilibrium HNP-diagrams of Au-Cu system, which describe the relationships among component, composition, structure, properties

基金项目：国家自然科学基金项目(51071181)；湖南省自然科学基金项目(2013FJ4043)
收稿日期：2015-04-15；**修订日期**：2015-07-14
通信作者：谢佑卿，教授；电话：0731-88879287；E-mail: xieyouq8088@163.com

and temperature. The road algorithms to realize network, information and intelligence designing advanced alloys are that "basic component system—AG-sequences—equilibrium HNP-diagrams of sublattice systems—equilibrium and subequilibrium HNP-diagrams of alloy system—AG-engineering—holographic knowledge and database", which is called as the holographic alloy positioning design system (HAPDS).

Key words: Au-Cu system; alloy gene sequences; equilibrium and subequilibrium holographic network phase diagrams; holographic alloy positioning design system; systematic metal materials science

材料是推动人类社会进步的基础之一。人们习惯从人类使用的器物“材料”角度描述人类社会的演变进程：石器时代、陶器时代、铜器时代、铁器时代和当今的半导体－信息功能材料时代。

周期表中共有 81 种金属元素，占元素周期表中元素总数的 79%。它们可组合成 $C_{81}^{2}=3240$ 种二元合金系，$C_{81}^{3}=85320$ 种三元合金系，……，其中蕴含有大量潜在先进合金等待开发。

从 1864 年，索比(H.C. SORBY，被尊为金相之父)摄得第一张钢的珠光体组织的金相照片至形成金属材料科学发展的总思路是研究“组元—成分—结构—性能—温度/环境”之间的关系。为此，研究者们历经了一个多世纪的漫长探索[1]。但由于没有找到合金系统的基本结构单元(合金基因)和可行的研究路径规程，使合金设计至今仍处于“炒菜式”反复实验尝试阶段[2]。

本课题组从 20 世纪 70 年代开始寻找合金基因至用平衡和亚平衡全息网络相图描绘“组元—成分—结构—性能—温度/环境“之间的关系，以及规划出实现“网络化、信息化和智能化设计与研发先进合金”的路径(简称三化技术路径)，经历了艰难的近 40 年[3−9]。这条路径的规程是“基本组元合金系统—合金基因序列—亚格子合金系统的的平衡 HNP 图－合金系的平衡和亚平衡 HNP 图—合金基因工程—合金系统全息知识与数据库”。实施这一路径规程的基地称之为“全息合金定位设计与研发系统”(简称 HAPDS 系统)。HAPDS 系统的思想基础是用若干系统科学哲学命题描述的“系统科学哲学”(见第 6 节)。HAPDS 系统的理论基础是“系统金属材料科学”(SMMS)框架，它由合金基因特征晶体理论(见第 1 节)、单相合金系的合金基因排列理论(见第 2 节)、多相合金系中的合金相竞争平衡和亚平衡理论组成(见第 3、4 节)。HAPDS 系统的主体是合金基因工程。HAPDS 系统的蓝图和操作平台是“合金系全息网络相图”。HAPDS 系统方法论的特色内容是“确定性自然法则与概率性自然法则”的结合，能替代大量实验工作的“由系统的部分获得系统整体”法，以及用实验路径合金基因浓度跟踪的“数值计算”法替代传统的模拟公式计算法(见第 4 节)。

建议制订“系统材料科学与材料基因工程”规划，率先实施“系统金属材料科学与合金基因工程”计划和建立全国乃至全世界联网的 HAPDS 系统(见第 3、4 节)。因为 SMMS 框架超越了当今学术共同体的思维方式和理论范式，此建议的阻力来自抵制“超时代”理论的“普朗克原理”的科学/真理因素和社会/利益因素(见第 6 节)。

1　合金基因序列组及其全息知识和数据库

1.1　基本结构单元(基因)序列存在的普遍性

“系统结构的多样性归因于基本结构单元序列中结构单元的组合和排列”。它是本课题组提出的系统科学哲学框架的“系统结构多样性”哲学命题[5]。广义而言，“基本结构单元序列是系统中载有结构和性质信息的载体(基因)序列”，人们通过这些载体(基因)的组合、排列和信息传输可调控系统的结构和性状。因此，寻找基本结构单元(基因)序列是建立任何一个特定系统的结构模型和科学理论的首个难题。例如：

1) 生物科学发展历史的主线是寻找生物的遗传基因，对生物基因的结构、属性、功能和演变等方面进行研究，以及对遗传基因如何影响生物整体结构和性状的了解。从 1865 年孟德尔(G. J. MENDEL)提出“遗传因子”至 1933 年摩尔根(T.H. MORGAN)证明“遗传基因存在于生殖细胞核的染色体上”，经历了 69 年；至 1962 年沃森(J. WOTSON)、克里克(F. CRICK)和威尔金斯(M. WILKINS)测定脱氧核糖核酸(DNA)为双螺旋结构，经历了 98 年。所以，“生物遗传基因是携带遗传信息的碱基对 DNA 分子链，它存在于细胞核的染色体中，是染色体巨长链条中的一个环节，它是控制生物性状的基本结构单元”(见附件 A)。

2) 自从索比的开创性工作之后，金属材料科学取得了一系列进展：光学显微镜金相学向电子显微镜金相学发展，合金晶体学向 X 射线衍射和电子衍射晶体

学发展，合金宏观热力学向合金计统计热力学发展，合金电子理论向合金能带理论和合金价键理论发展。随后，合金能带理论开始向以“局域密度泛函理论”为基础的“量子力学从头计算(QMAC)和 QMAC－热力学”方向发展[10−17]，合金统计热力学则向与实验资料相结合的“相图计算(CALPHAD)”热力学方向发展[18−26]，并形成了 QMAC 和 CALPHAD 学术共同体。但是，这些理论采用的结构单元(量子态电子、原子对、原子团和晶胞等)均不具有描述合金系统中“组元—成分—结构—性能—温度/环境”之间关系的基本结构单元(基因)的特征[27]，使新合金设计与研发仍处于“炒菜式”的阶段。

由系统结构多样性哲学命题可得出一个推论：“物质系统的基本结构单元是物质性的，非物质系统的基本结构单元是非物质性的”。例如，在“非物质性”的乐谱系统中，基本结构单元(基因)序列组是载有“音阶”信息的非物质性的“音符”序列组，即低音符序列：$\underset{\cdot}{1}$，$\underset{\cdot}{2}$，$\underset{\cdot}{3}$，$\underset{\cdot}{4}$，$\underset{\cdot}{5}$，$\underset{\cdot}{6}$，$\underset{\cdot}{7}$；中音符序列：1，2，3，4，5，6，7；高音符序列：$\dot{1}$，$\dot{2}$，$\dot{3}$，$\dot{4}$，$\dot{5}$，$\dot{6}$，$\dot{7}$。乐谱的多样性归因于音符序列组中音符的排列和组合。然而，在“物质性”的钢琴系统中，基本结构单元序列组是载有“音阶”信息的物质性的“音键”序列组。

2011 年，为提高美国全球竞争力，美国总统奥巴马(OBAMA)宣布实施一个国家性计划—“先进制造业伙伴关系”计划，其中“材料基因组(MGI)计划”是主要内容之一[2]。在 MGI 计划中，最吸引“眼球”的是“材料基因”，最具诱惑力的是“将先进材料的发现、开发、制造和使用的速度提高一倍”，但美国学者们并没有找到材料基因。MGI 计划给出了一个令人费解的定义：“一个基因组是以 DNA 作为编码语言的一组信息，它描绘了有机体生长和发育的蓝图。基因组这个词，在应用到非生物领域的语境时，意味着一个基本的、为更大目标服务的组成模块”[2, 28]。随后，美国学者们自觉此定义非常模糊，又将基因组重新定义为“能预知材料的结构，并能对制造和使用条件给出回应的一组信息(数据库)”[29]。与生物基因的定义比较可知，此定义是不科学的。因为生物系统是物质的，其遗传基因也是物质的。材料系统是物质的，材料基因也应是物质的，不应该是非物质的一组信息(数据库)。至今，美国学者们尚未认识到寻找材料系统中基本结构单元(材料基因)序列是建立各类材料系统科学理论，阐明“组元—成分—结构—性能—温度/环境”之间关系的首要任务[28, 30]。

1.2 合金基因的结构模型—合金基因的形象思维和图像描绘

与生物遗传基因类似，“合金基因是携带可传输信息(电子结构、物理和热力学性质)的特征原子(CA)，它存在于配位原子团的中心，是控制合金性状的一个基本单元”(见图 1(a))。合金基因与生物遗传基因具有共同的哲学内涵，同属于载有遗传/传输信息的“物质性”范畴(见附件 A)。

在 FCC 基本格子 Au-Cu 系中，基本配位原子团 $B_i^{\mathrm{Au}}=A_i^{\mathrm{Au}}\cdot[(I-i)\mathrm{Au}+i\mathrm{Cu}]$ 和 $B_i^{\mathrm{Cu}}=A_i^{\mathrm{Cu}}\cdot[(I-i)\mathrm{Au}+i\mathrm{Cu}]$ 分别由中心 A_i^{Au} 和 A_i^{Cu} 特征原子以及最近邻配位原子组态 $[(I-i)\mathrm{Au}+i\mathrm{Cu}]$ 组成(见图 1(a))。这里，I=12, 是配位数；i 是 Cu 原子数，它可以从 0 至 12 变化；$(I-i)$是 Au 原子数。Au-Cu 系中 AG 序列分别是 B_i^{Au} 和 B_i^{Cu} 序列的中心特征原子 A_i^{Au} 和 A_i^{Cu} 序列。因此，AG 序列与 CA 序列是等效的。在二元 FCC 基本格子 Au-Cu 系中，包含 A_i^{Au} 和 A_i^{Cu} 序列组，每一序列包含 13 种合金基因(特征原子)，共计 26 种合金基因(特征原子)[5, 31]。

在强相互作用的 FCC 基本格子 Ti-Al 系中，$B_{i,j}^{\mathrm{Ti}}$ 和 $B_{i,j}^{\mathrm{Al}}$ 基本配位原子团分别由中心 $A_{i,j}^{\mathrm{Ti}}$ 和 $A_{i,j}^{\mathrm{Al}}$ 特征原子、最近邻配位原子组态 $[(I-i)\mathrm{Ti}+i\mathrm{Al}]$ 和次近邻配位原子组态 $[(J-j)\mathrm{Ti}+j\mathrm{Al}]$ 组成[32−35]：

$$\begin{cases} B_{i,j}^{\mathrm{Ti}}=A_{i,j}^{\mathrm{Ti}}\cdot\{[(I-i)\mathrm{Ti}+i\mathrm{Al}],[(J-j)\mathrm{Ti}+j\mathrm{Al}]\} \\ B_{i,j}^{\mathrm{Al}}=A_{i,j}^{\mathrm{Al}}\cdot\{[(I-i)\mathrm{Ti}+i\mathrm{Al}],[(J-j)\mathrm{Ti}+j\mathrm{Al}]\} \end{cases}$$

AG 序列组包含 $A_{i,j}^{\mathrm{Ti}}$ 和 $A_{i,j}^{\mathrm{Al}}$ 序列。这里，$[(J-j)\mathrm{Ti}+j\mathrm{Al}]$ 是次近邻配位原子组态，J=6 是次近邻配位数；j 是 Al 原子数，它可以从 0 至 6 变化，$(J-j)$是 Ti 原子数。每一序列包含 78 种合金基因，合金系统中共计包含 156 种合金基因。

AG 序列组中的序列数与组元数一致。二元和三元合金系统中，每一基本格子系统的 AG 序列组分别包含 2 个和 3 个 AG 序列。

合金基因组是指特定合金中所含合金基因的种类及其浓度/数量，如计量成分 AuCu、Au_3Cu 和 $AuCu_3$ 化合物的基因组(基因分子式)分别为 $A_8^{\mathrm{Au}}A_4^{\mathrm{Cu}}$，$(A_4^{\mathrm{Au}})_3A_0^{\mathrm{Cu}}$ 和 $A_{12}^{\mathrm{Au}}(A_8^{\mathrm{Cu}})_3$ (见附件图 E.1)。

1.3 合金基因特征晶体理论—合金基因的数理思维和虚拟形象描绘

“一个系统性质的多样性，归因于基本结构单元序列载有信息的内容和传输方式”。它是课题组提出的系统科学哲学的“系统性质多样性”命题。如何获得

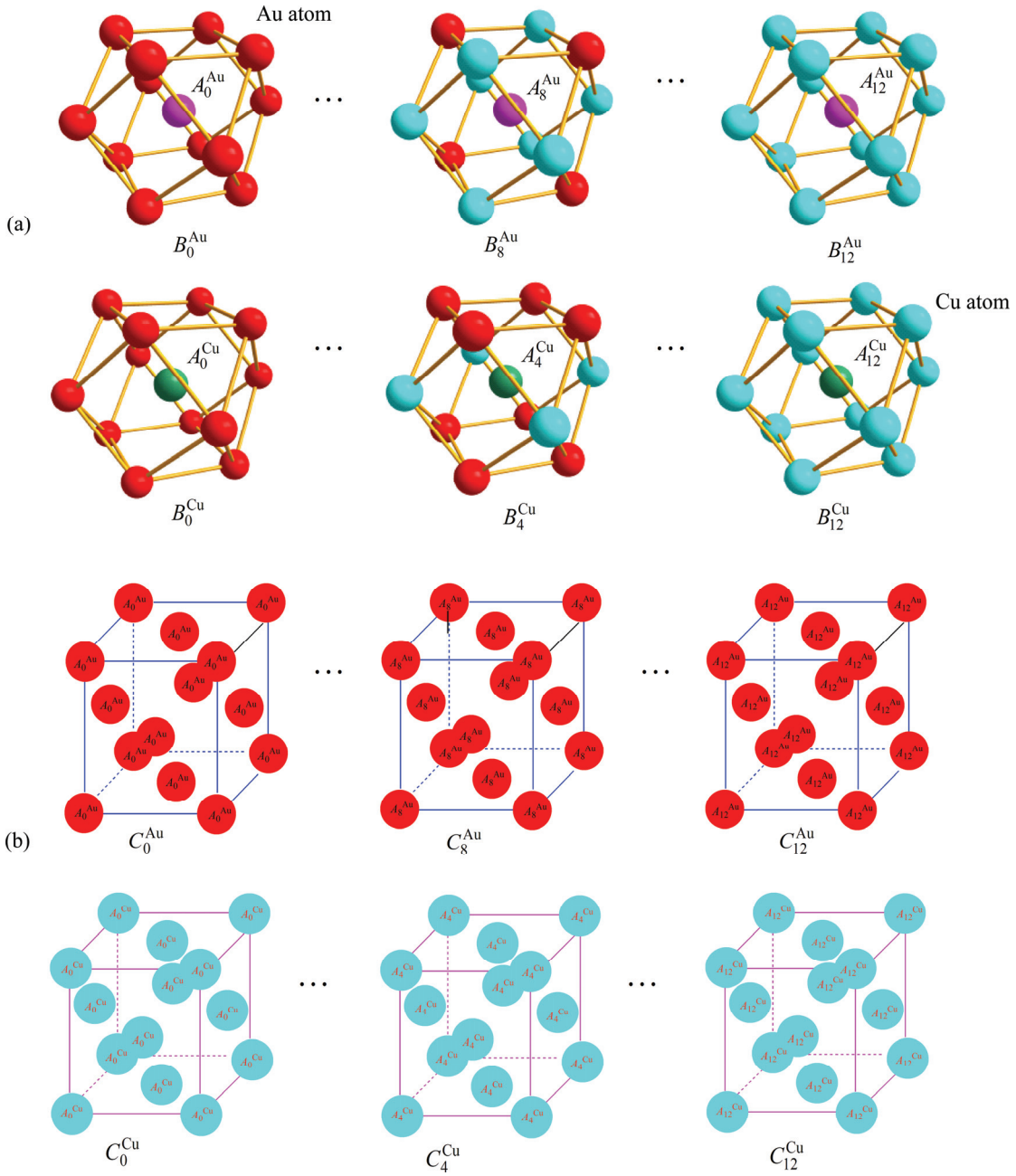


图 1　3 种结构单元序列(基本配位原子团序列和 AG 序列以及特征晶体序列)

Fig. 1　Three structural unit sequences: (a) Basic coordination cluster sequences and AG-sequences: $B_0^{Au}\cdots B_8^{Au}\cdots B_{12}^{Au}$, $B_{12}^{Cu}\cdots B_4^{Cu}\cdots B_0^{Cu}$ and $A_0^{Au}\cdots A_8^{Au}\cdots A_{12}^{Au}$, $A_{12}^{Cu}\cdots A_4^{Cu}\cdots A_0^{Cu}$; (b) Characteristic crystal-sequences: $C_0^{Au}\cdots C_8^{Au}\cdots C_{12}^{Au}$, $C_{12}^{Cu}\cdots C_4^{Cu}\cdots C_0^{Cu}$

合金基因携带的传输信息是研究领域的又一难题。本课题组采用“同种特征原子组成的特征晶体(单质)载有的结构和性质代表合金基因的结构和性质”(见图 1(b))。因此，合金基因携带的结构和性质由特征晶体理论(简称 AG 理论或 CC 理论)获得。它是由基于实验技术或第一原理电子理论的“合金基因势能和体积分离理论”(见图 2(a)、(b)和(c))[35−39]、“特征晶体价键理论”(见图 2(d)和(e))[40−46]和“特征晶体热力学”组成(见图 2(f)和(g))[5]。

在 Au-Cu 系中，特征晶体 C_i^{Au} 和 C_i^{Cu} 序列组与 A_i^{Au} 和 A_i^{Cu} 序列组对应。除了 C_0^{Au} 和 C_0^{Au} 初始特征晶体(即纯金属 Au 和 Cu)，其余都是虚拟晶体(见图 1(b))。由合金基因势能和体积分离理论获得了势能 ε_i^{Au} 和 ε_i^{Cu} 序列组，v_i^{Au} 和 v_i^{Cu} 序列组(见图 2(b)和(c))。由特征晶体(或者合金基因)价键理论获得了 $W_i^{Au}(r)$ 和 $W_i^{Cu}(r)$ 势能曲线(见图 2(d)和(e))、外层价电子结构、

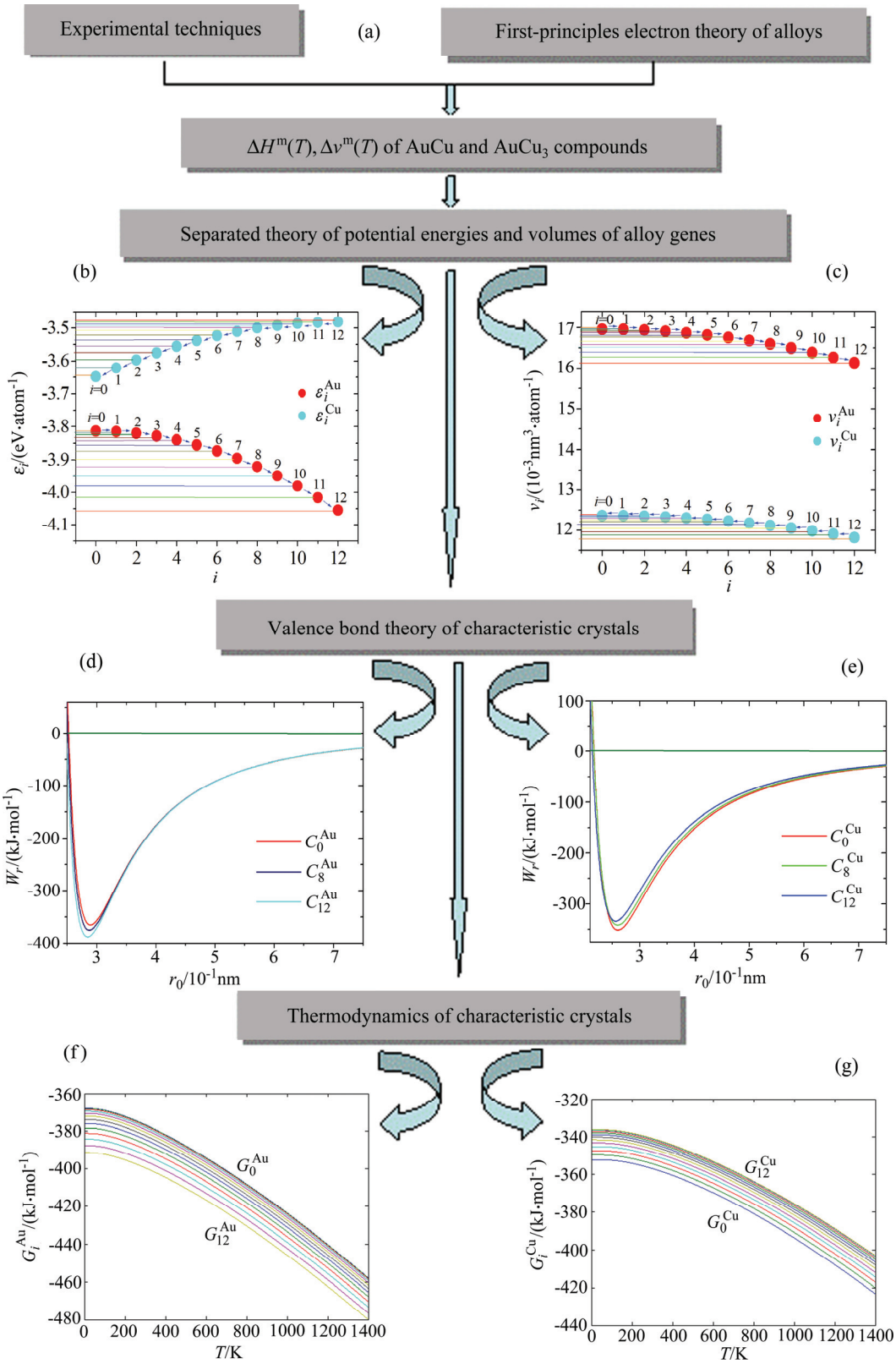


图 2 合金基因的特征晶体理论和合金基因性质

Fig. 2 AG-characteristic crystals theory and AG-properties: (a) AG-theory based on experimental techniques or the first-principles electron theory of alloys; (b), (c) AG potential energies ε_i^{Au} and ε_i^{Cu} sequences, volumes v_i^{Au} and v_i^{Cu} sequences; (d), (e) Potential energy curves of alloy genes: $W_0^{Au}(r)\cdots W_i^{Au}(r)\cdots{}_{12}^{Au}(r)$, $W_{12}^{Cu}(r)\cdots W_i^{Cu}(r)\cdots W_0^{Cu}(r)$; (f), (g) Gibbs energy levels: $G_0^{Au}(T)\cdots G_i^{Au}(T)\cdots G_{12}^{Au}(T)$, $G_{12}^{Cu}(T)\cdots G_i^{Cu}(T)\cdots G_0^{Cu}(T)$ (introduced from Ref. [5])

势能(ε)、体积(v)、单键半径(R)、结合能(E_c)、Debye 温度(θ)和体弹性模量(B)(见附件 A.2，表 A.1)。由特征晶体热力学获得合金基因 Gibbs 能级随温度变化的 $G_i^{Au}(T)$ 和 $G_i^{Cu}(T)$ 序列(见图 2(f)和(g))。同时，可获得每一 Gibbs 能级包含的一级全套热力学性质：势能($E_i(0)$)、焓($H_i(T)$)、广义振动自由能($X_i^v(T)$)、广义振动能($U_i^v(T)$)、Debye 振动能($U_i^D(T)$)、附加振动能($U_i^E(T)$)、广义振动熵($S_i^v(T)$)、Debye 振动熵($S_i^D(T)$)和附加振动熵($S_i^E(T)$)；以及二级热力学性质：广义振动比热($c_{p,i}^v(T)$)、Debye 振动比热($c_{p,i}^D(T)$)和附加振动比热的($c_{p,i}^E(T)$)(见附件 A.2 和图 A.2)。应当指出的是，热膨胀功 $P\Delta V(T)$，势能随温度的变化 $\Delta E(T)$，空位形成能和电子激发能等包含在附加振动能中。有关 AG 理论的主要公式和计算方法以及数据结果存储在合金基因全息知识和数据库中[5]。

2　单相合金系的合金基因排列理论

2.1　SMMS 框架中的理论层次

SMMS 框架是为实现“网络化、信息化和智能化设计和研发先进合金”而建立的 HAPDS 系统的理论基础，它由相互关联的 3 个层次理论组成(见图 3(a))[5]：

1) 合金基因(特征原子)的量子态价电子排列层次理论包含 3 个理论：合金基因势能和体积分离理论，特征晶体价键理论和特征晶体热力学理论(见图 2)[5]。

2) 合金相的合金基因(特征原子)排列层次理论包含 4 个理论：合金相的合金基因排列统计热力学(或称合金相的合金基因排列 Gibbs 能带理论)[5]、合金相的合金基因排列晶体学[47−48]、合金相的合金基因排列价键理论[32−35]和单相合金的合金基因浓度跟踪相变动力学[6]。

3) 合金组织的相排列层次理论应包含 4 个理论：多个合金相的平衡热力学和亚平衡热力学[9]，多个合金相的合金基因浓度跟踪相变动力学，以及合金相排列组织学。

由以下章节可知，合金基因序列信息的传输是各层次理论相互联系的主线。由它们可获得预测设计合金结构和性能的全息网络相图和大型数据库。

然而，在传统理论中只包含两个层次理论：合金相的“组元原子”排列理论和合金相的“自由原子量子态电子”排列理论，组织的相排列理论，但没有合金基因(特征原子)的量子态价电子排列理论(见图 3(b))[5]。

2.2　合金基因的结构和性质信息的传输函数和方式

1) 合金相的合金基因性质相加(AGA)定律

合金相的合金基因性质相加定律又称特征晶体性质相加定律[5, 49]：以 Au-Cu 系为例，合金相及其组元的一级热力学性质 $q(x,T)$、$q_{Au}(x,T)$ 和 $q_{Cu}(x,T)$ 由组元原子状态分裂的合金基因的相应 $q_i^{Au}(T)$ 和 $q_i^{Cu}(T)$ 性质序列相加获得：

$$\begin{cases} q(x,T)=\sum_{i=0}^{I} x_i^{Au}(x,T)q_i^{Au}(T)+\sum_{i=0}^{I} x_i^{Cu}(x,T)q_i^{Cu}(T) \\ q_{Au}(x,T)=\sum_{i=0}^{I} x_i^{Au}(x,T)q_i^{Au}(T)/x_{Au} \\ q_{Cu}(x,T)=\sum_{i=0}^{I} x_i^{Cu}(x,T)q_i^{Cu}(T)/x_{Cu} \end{cases} \tag{1}$$

式中：$q_i(T)$ 指合金基因携带的特征 Gibbs 能 $G(T)$ 和体积 $V(T)$ 等一级热力学量，它们是温度 T 的函数，与

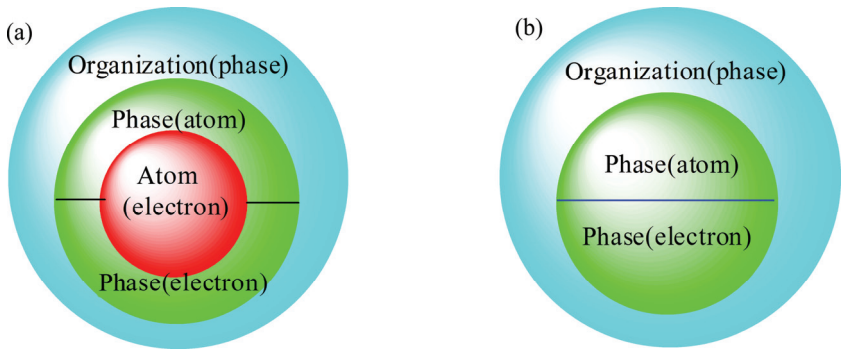


图 3　SMMS 框架和传统理论的理论层次

Fig. 3　Theoretic levels of SMMS framework and traditional theory: (a) Theoretic levels in SMMS framework; (b) Theoretic levels in traditional alloy theory

成分(x)无关；$x_i^{\mathrm{A}}(x,T)$ 和 $x_i^{\mathrm{B}}(x,T)$ 是合金基因占居 Gibbs 能级的概率(或浓度)，它们是合金成分和温度的函数；x_{Au} 和 x_{Cu} 是组元的成分。

2) Au-Cu 合金系中合金相的合金基因 Gibbs 能配分函数

合金基因 Gibbs 能配分函数是描述合金基因 $G_i^{\mathrm{Au}}(T)$ 和 $G_i^{\mathrm{Cu}}(T)$ Gibbs 能级序列，占居 Gibbs 能能级的合金基因 $x_i^{\mathrm{Au}}(x,T)$ 和 $x_i^{\mathrm{Cu}}(x,T)$ 概率(或浓度)序列，与合金成分(x)和温度(T)的关系函数[5]：

$$\Omega(x,T)=g[x_i^{\mathrm{Au}}(x,T),x_i^{\mathrm{Cu}}(x,T)]\times\exp[-G^*(x,T)/(kT)] \tag{2}$$

式中：

$$G^*(x,T)=\sum_{i=0}^{12}[x_i^{\mathrm{Au}}(x,T)\times G_i^{\mathrm{Au}}(T)+x_i^{\mathrm{Cu}}(x,T)\times G_i^{\mathrm{Cu}}(T)] \tag{3}$$

$$g[x_i^{\mathrm{Au}}(x,T),x_i^{\mathrm{Cu}}(x,T)]=\frac{\left[N\sum_{i=0}^{I}(x_i^{\mathrm{Au}(1)}+x_i^{\mathrm{Cu}(1)})\right]!}{\left(\sum_{i=0}^{I}Nx_i^{\mathrm{Au}(1)}\right)!\left(\sum_{i=0}^{I}Nx_i^{\mathrm{Cu}(1)}\right)!}\times\frac{\left[N\sum_{i=0}^{I}(x_i^{\mathrm{Au}(2)}+x_i^{\mathrm{Cu}(2)})\right]!}{\left(\sum_{i=0}^{I}Nx_i^{\mathrm{Au}(2)}\right)!\left(\sum_{i=0}^{I}Nx_i^{\mathrm{Cu}(2)}\right)!} \tag{4}$$

式中：$G^*(x,T)$ 是合金相的特征 Gibbs 能(即化学位)函数，它由 AGA 定律获得；$g[x_i^{\mathrm{Au}}(x,T),x_i^{\mathrm{Cu}}(x,T)]$ 是合金基因占居 Gibbs 能级概率的简并因子，它由热力学平衡态的本质定义获得，或由合金生成焓实验路径获得。$\Omega(x,T)$ 函数具有重要的科学意义：

① 它是第一个具有完整意义的合金相的合金基因 Gibbs 能配分函数。在传统热力学中的理想溶体、规则溶体、准化学近似和中心原子模型中[50−51]，以及当今流行的 QMAC 热力学和 CALPHAD 热力学中，都没有建立起具有完整意义的合金相的“基本结构单元 Gibbs 能配分函数”[27]。

② 由它导出了第一个具有完整意义的合金相的 Gibbs 能函数。合金相的 Gibbs 能函数是合金基因 Gibbs 能传输函数，它描述了合金相的特征 Gibbs 能(化学位) $G^*(x,T)$ (它来自合金基因/特征原子的特征 Gibbs 能的贡献)、组态熵(它来自合金基因/特征原子排列集合效应“混乱度”的贡献)与合金成分(x)和温度(T)的关系函数[5]：

$$G(x,T)=-k_BT\times\ln(\Omega(x,T))=G^*(x,T)-TS^{\mathrm{c}}(x,T) \tag{5}$$

$$S^{\mathrm{c}}(x,T)=k_B\ln[g(x_i^{\mathrm{Au}}(x,T),x_i^{\mathrm{Cu}}(x,T)] \tag{6}$$

③ 它为阐明“组元—成分—结构—性能—温度/环境”之间的关系，以及为实现三化技术设计与研发先进合金奠定了理论基础。

2.3 单相合金系统平衡全息网络相图

1) 合金平衡演变(转变)的本质定义

依据 AG 的 Gibbs 能配分函数导出的 Gibbs 能公式，可给出合金平衡态和平衡转变的本质定义分别为[5]：“当温度微小变化时，合金基因 Gibbs 能级 $G_i^{\mathrm{Au}}(T)$ 和 $G_i^{\mathrm{Cu}}(T)$ 序列，以及占居 Gibbs 能级 $G_i^{\mathrm{Au}}(T)$ 和 $G_i^{\mathrm{Cu}}(T)$ 序列序列的合金基因浓度 $x_i^{\mathrm{Au}}(x,T)$ 和 $x_i^{\mathrm{Cu}}(x,T)$，能够及时响应和同步变化(分裂/简并)，使合金 Gibbs 能处于最小状态”；“当温度变化时，合金状态沿着最小 Gibbs 能路径转变”。所以，合金平衡演变(转变)是合金基因传输 Gibbs 能信息的“理想平衡方式”。

在 QMAC 和 CALPHAD 热力学中，没有找到类似生物基因的合金基因序列和它们的 Gibbs 能级序列，所以他们不能给出合金平衡态和平衡转变的本质定义。

2) 合金平衡有序—无序转变的最小 Gibbs 能路径计算方法和平衡全息网络相图

以计量成分 AuCu 化合物为例，它的平衡有序—无序转变的最小 Gibbs 能 $\Delta G_{\min}^{\mathrm{m}}-T$ 路径，可分别由等有序度(σ)的 Gibbs 能 $\Delta G_{\sigma}^{m}-T$ 路径法或等温 Gibbs 能 $\Delta G_T^{\mathrm{m}}-\sigma$ 路径法获得(见附件 C.1)。随后，便可获得 AuCu 化合物的三维 $q_{\mathrm{e},x}-\sigma-T$ 和二维 $q_{\mathrm{e},x}-T$ 平衡全息网络路径图(见附件 C.2)。

3) 单相合金系的平衡网络相图

依据合金相的 Gibbs 能函数和平衡有序—无序转变的本质定义，采用最小 Gibbs 能 $\Delta G_{\min}^{\mathrm{m}}-T$ 路径法，可建立单相合金系的一组完整热力学性质的 $q_{\mathrm{e}}-T-x$ 全息网络相图。以步长分别为 $\Delta x=0.5\%$(摩尔分数)和 $\Delta T=1$ K 计算了 Au_3Cu、AuCu 和 $AuCu_3$ 亚格子系统的三维混合 Gibbs 能的 $\Delta G_{\mathrm{e}}^{\mathrm{m}}-T-x$ 平衡网络相图和二维等 Gibbs 能的 $T_{\Delta G^{\mathrm{m}}}-x$ 平衡网络相图(见图 4)，三维有序度的 $\sigma_{\mathrm{e}}-T-x$ 网络相图和二维等有序度的 $T_{\sigma}-x$ 相图(见图 5)，以及三维合金基因浓度 $x_{i,\mathrm{e}}^{\mathrm{Au}}-T-x$ 和 $x_{i,\mathrm{e}}^{\mathrm{Cu}}-T-x$ 平衡网络相图(见图 6)，其主要特点的详细介绍可参看文献[5, 7−8]。

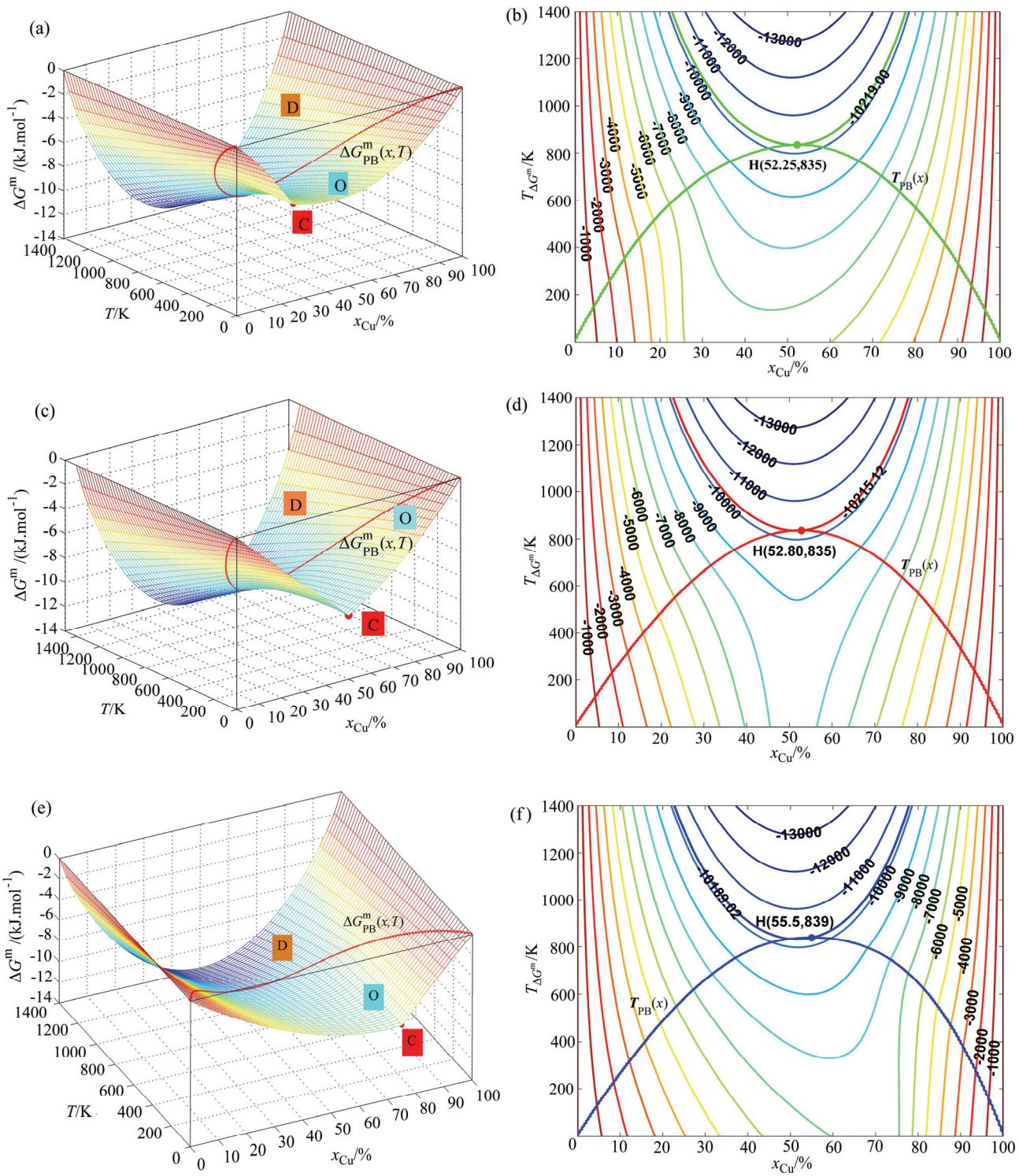


图 4　Au_3Cu、AuCu 和 $AuCu_3$ 亚格子系统的 $\Delta G_e^m - T - x$ 平衡网络相图和等 Gibbs 能的 $T_{\Delta G^m} - x$ 平衡网络相图

Fig.4　$\Delta G_e^m - T - x$ EHNP diagrams and $T_{\Delta G^m} - x$ EHNP diagrams of Au_3Cu-, AuCu- and $AuCu_3$-type sublattice system: (a) Three-dimension $\Delta G_e^m - T - x$ EHNP diagrams of Au_3Cu-type sublattice system; (b) T–x equilibrium phase diagram with iso-mixed Gibbs energy $T_{\Delta G^m} - x$ curves of Au_3Cu-type sublattice system; (c) Three-dimension $\Delta G_e^m - T - x$ EHNP diagrams of AuCu-type sublattice system; (d) T–x equilibrium phase diagram with iso-mixed Gibbs energy $T_{\Delta G^m} - x$ curves of AuCu-type sublattice system; (e) Three-dimension $\Delta G_e^m - T - x$ EHNP diagrams of $AuCu_3$-type sublattice system; (f) T–x equilibrium phase diagram with iso-mixed Gibbs energy $T_{\Delta G^m} - x$ curves of $AuCu_3$-type sublattice system

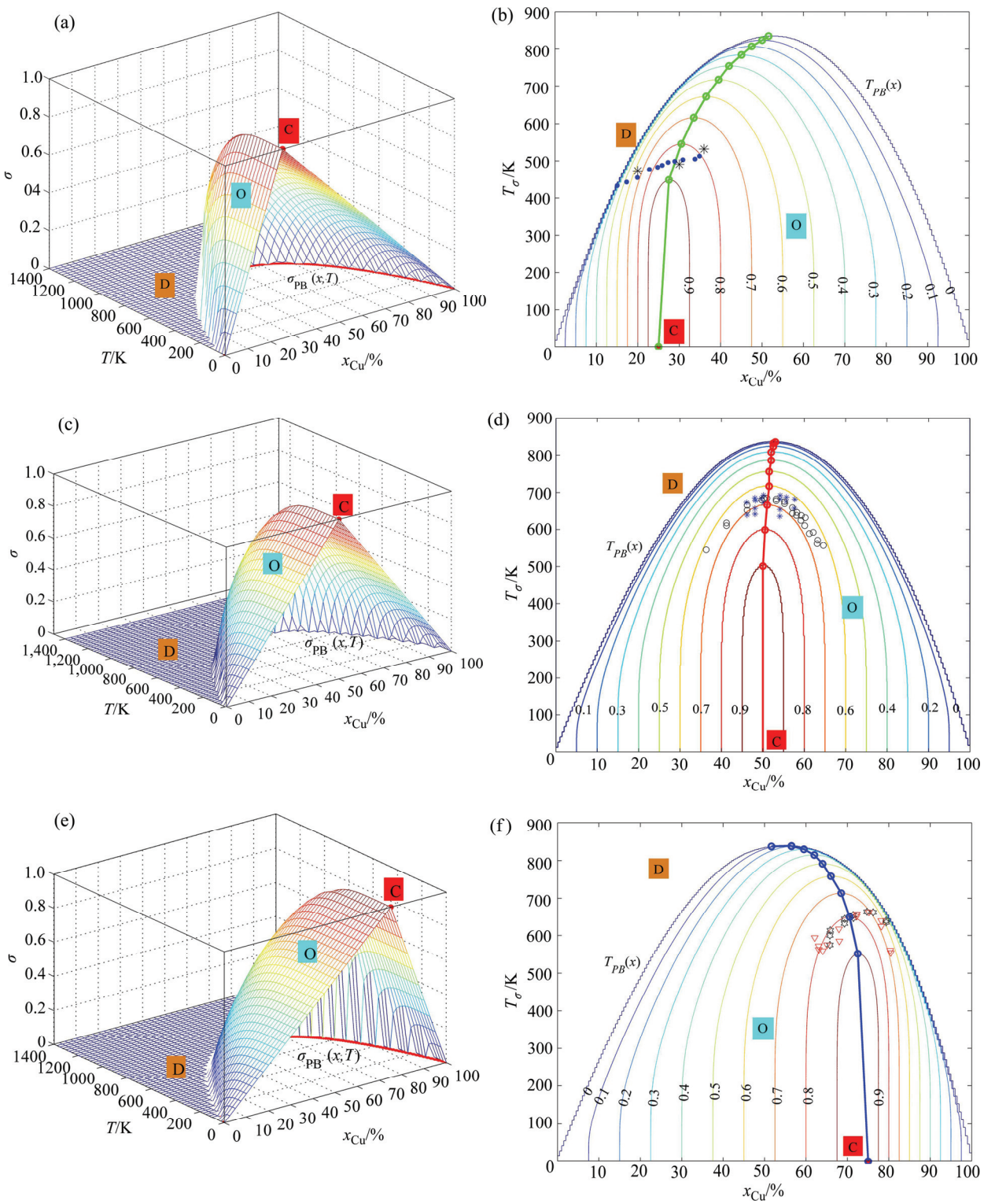


图 5 Au_3Cu、AuCu 和 $AuCu_3$ 亚格子系统的 $\sigma_e - T - x$ 平衡网络相图和 $T_\sigma - x$ 平衡网络相图

Fig. 5 $\sigma_e - T - x$ EHNP and $T_\sigma - x$ EHNP diagrams of Au_3Cu-, AuCu- and $AuCu_3$-types sublattice system: (a) Three-dimension $\sigma_e - T - x$ EHNP diagrams of Au_3Cu-type sublattice system; (b) T–x equilibrium phase diagram with iso-order degree $T_\sigma - x$ curves of Au_3Cu-type sublattice system; (c) Three-dimension $\sigma_e - T - x$ EHNP diagrams of AuCu-type sublattice system; (d) T–x equilibrium phase diagram with iso-order degree $T_\sigma - x$ curves of AuCu-type sublattice system; (e) Three-dimension $\sigma_e - T - x$ EHNP diagrams of $AuCu_3$-type sublattice system; (f) T–x equilibrium phase diagram with iso-order degree $T_\sigma - x$ curves of $AuCu_3$-type sublattice system

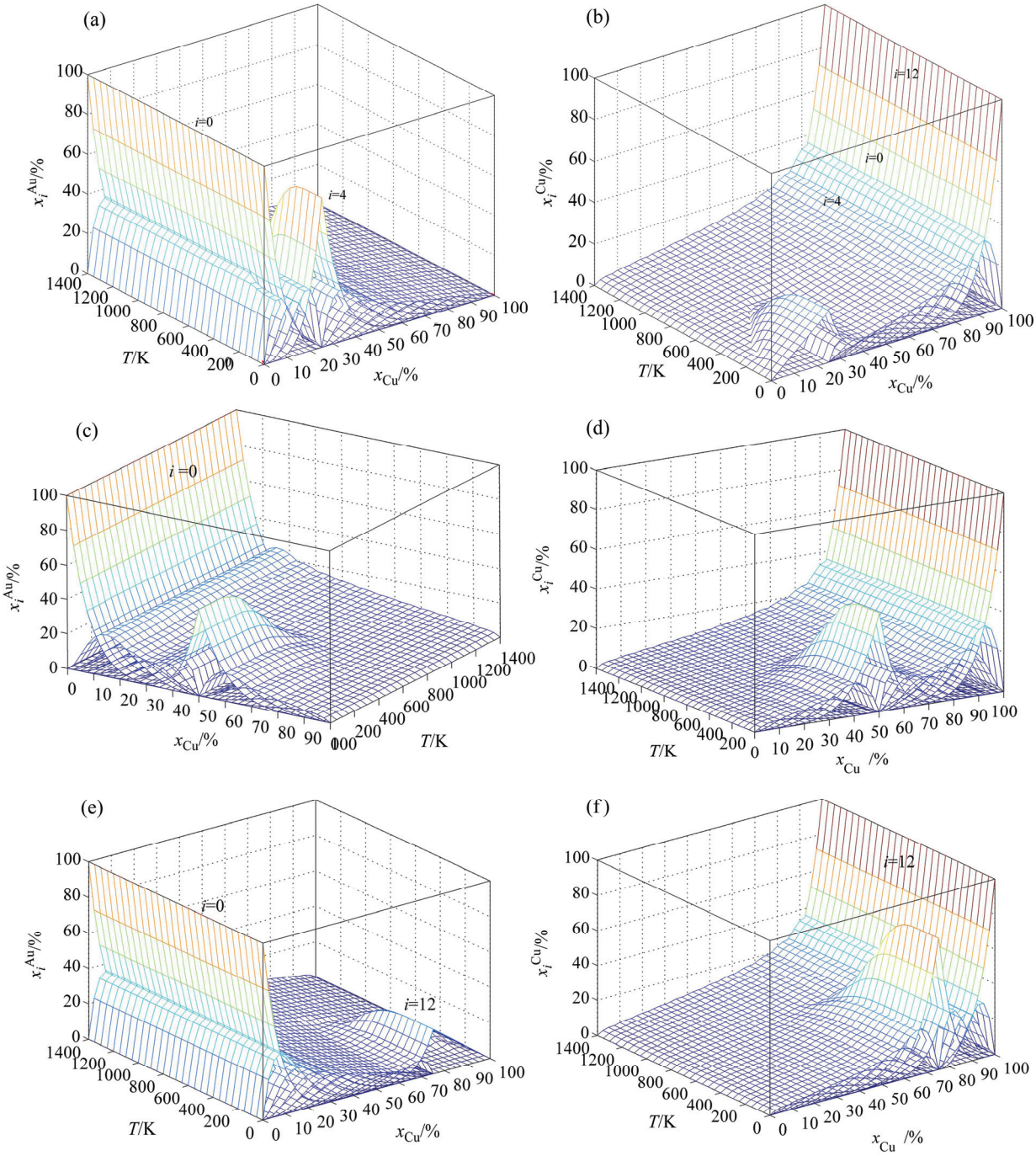


图 6 Au-Cu 系 Au_3Cu、AuCu 和 $AuCu_3$ 亚格子系统的合金基因浓度平衡相图

Fig.6 AG-concentration EHNP diagrams: (a), (b) Three-dimension $x_{i,e}^{Au}-x-T$ and $x_{i,e}^{Cu}-x-T$ diagrams of Au_3Cu-type alloy; (c), (d) Three-dimension $x_{i,e}^{Au}-x-T$ and $x_{i,e}^{Cu}-x-T$ diagrams of AuCu-type alloy; (e), (f) Three-dimension $x_{i,e}^{Au}-x-T$ and $x_{i,e}^{Cu}-x-T$ diagrams of $AuCu_3$-type alloy

4) 单相合金平衡转变 ΔG_e^m-T 路径和单相合金系平衡 ΔG_e^m-T-x 网络相图的意义

① 由平衡 ΔG_e^m-T 路径图，可获得全套热力学性质平衡 q_e-T 路径图。它们是建立合金基因浓度跟踪合金实验路径的基础，是制订合金制造工艺和安全服役规程的依据。

② 由平衡 ΔG_e^m-T-x（或 σ_e-T-x 或 $(x_{i,e}^{Au},x_{i,e}^{Cu})-T-x$）网络相图，可获得全套热力学性质平衡 q_e-T-x 网络相图(见附件 D)。它们为建立含有多相合金竞争的 Au-Cu 合金系统的平衡和亚平衡网络相图奠定基础。

③ 依据 $(x_{i,e}^{Au},x_{i,e}^{Cu})-T-x$ 平衡网络相图，可建立

平衡态“合金基因排列晶体学”(见附件 E)和平衡态“合金基因排列价键理论”(见附件 F)。由它们所获得合金相的拓展信息可与 Au-Cu 合金系的平衡全息网络相图链接。

3 多相合金系统中的相平衡理论

3.1 Au-Cu 合金系的等混合 Gibbs 能 $T_{\Delta G^m}-x$ 平衡网络相图

FCC 基本格子 Au-Cu 系含有 4 个竞争相：有序的 Au_3Cu、AuCu 和 $AuCu_3$ 型亚格子相以及 FCC 基本格子无序相。由等温 Gibbs 能 ΔG_T^m-x 曲线的平衡杠杆数字法，建立了 Au-Cu 系的混合 Gibbs 能 ΔG^m-EHNP 相图[9]。它包括一个三维 ΔG^m-T-x 和 3 个二维投影平衡相图：等混合 Gibbs 能的 $T_{\Delta G^m}-x$，等成分的 ΔG_x^m-T，等温的 ΔG_T^m-x 网络平衡相图。由它们可获得三维 $q-T-x$ 平衡网络相图和 3 个二维 q_x-T、T_q-x、q_T-x 平衡网络相图。这里，q 代表全套热力学性质，以及有序度(σ)和合金基因浓度(x_i^{Au}, x_i^{Cu})。每一种相图具有各自的特征和功能。图 7(a)和(b)分别示出了 $T_{\Delta G^m}-x$ 和 $T_\sigma-x$ 平衡网络相图。

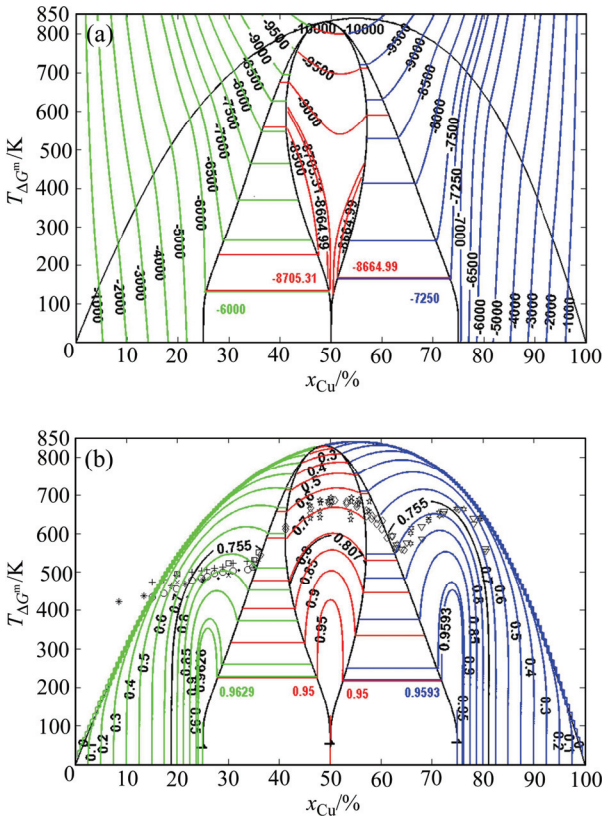


图 7 Au-Cu 系的 EHNP 相图

Fig. 7 EHNP diagrams of Au-Cu system: (a) $T_{\Delta G^m}-x$ EHNP diagram; (b) $T_\sigma-x$ EHNP diagram

现以 $T_{\Delta G^m}-x$ 平衡网络相图为例，介绍 Au-Cu 合金系平衡全息网络相图(见图 7(a))的主要特征(细节参见文献[9])：

① 有序 Au_3Cu，AuCu 和 $AuCu_3$ 型亚格子相与无序相间的相界线由三段单相临界温度 T_c-x 曲线组成，不存在双相区。此结果与实验现象符合。

② 不同有序相之间由“双相共存区”的相界线分开：$T_{PB}(\Delta G^m_{Au_3Cu}, x)$ 和 $T_{PB}(\Delta G^m_{AuCu}, x)$；$T_{PB}(\Delta G^m_{AuCu}, x)$ 和 $T_{PB}(\Delta G^m_{AuCu_3}, x)$。但低温实验测量中几乎未观测到双相共存区，在高温实验测量中只观测到很窄的双相共存区。

③ 在 $T_{\Delta G^m}-x$ 平衡网络相图的双相区中，等温 $T-x$ 线段两端点，代表两平衡相的成分和混合 Gibbs 能。

④ 当 $T>0$ 时，有序合金的“基因组”均会发生分裂。如 Au_3Cu、AuCu 和 $AuCu_3$ 化合物的基因组 $(A_4^{Au})_3A_0^{Cu}$、$A_8^{Au}A_0^{Cu}$ 和 $A_{12}^{Au}(A_8^{Cu})_3$ 会发生分裂。

3.2 Au-Cu 合金系平衡全息网络相图的功能

① 合金系平衡全息网络相图是研究者发现、设计、生产和应用先进合金的蓝图和可操作的平台。如点击双相区中每一网格点时，便可预知该点代表设计合金的 3 个层次的平衡态全息结构和性态信息：合金的平均成分与温度，组织的两相的种类及分数，以及合金的平均全息性质；每一组成相的成分、全息信息、合金基因排列结构；以及每一组成相中合金基因的浓度、电子结构和全息性质。如果将温度视为可变量，还可绘出该设计成分合金随温度变化的平衡全息路径图。

② 合金系平衡全息网络相图是建立合金系亚平衡全息网络相图的标准和基础。

③ 合金系平衡全息网络路径为制订材料生产工艺规程和安全服役条件提供科学依据。

4 多相合金系亚平衡全息网络相图—合金基因信息亚平衡传输方式

4.1 合金有序—无序转变的亚平衡全息网络路径图

4.1.1 有序—无序亚平衡转变的本质定义

“一个系统不仅具有应对温度(环境)变化保持结构稳定的能力，还具有适应温度(环境)变化改变结构的机制”，它是我们提出的系统科学哲学的相变动力学命题。有序—无序亚平衡转变的本质定义是：当温度

每一微小变化时，合金基因的动能和 Gibbs 能级可立即响应，但占居 Gibbs 能级的合金基因的概率(浓度)并不能同步变化，只能依赖过热(或过冷)驱动 Gibbs 能和合金基因的“共振激活—同步交换”(RA-SA)机制共同推动下发生转变，使其 Gibbs 能路径高于平衡转变 Gibbs 能路径[6]。

4.1.2　AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$)化合物的无序化实验路径的全息网络路径图[6]

合金有序—无序转变实验路径是合金基因传输其载有的 Gibbs 能的亚平衡方式，是确定性法则和概率性法则统一的范例。以 A_8^{Au} 和 A_4^{Cu} 干基因组成的 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$)化合物的无序化实验路径为例，介绍了 3 个发现和一个方法：第一，发现 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$)化合物抗拒温度变化保持结构稳定性的能力归因于 A_8^{Au} 和 A_4^{Cu} 基因的势阱深度远超过其振动能，它导致无序化实验路径是亚平衡的。第二，从合金基因浓度统计分布特征中发现 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$)适应温度变化改变结构的原子移动新机制是合金基因的“RA-SA”机制，它导致无序化是“统计非均匀性”和“递次性”的亚平衡转变；第三，从合金基因浓度统计分布特征中发现无序化过程中存在“跳变基因”、“跳变有序度”和“跳变温度”。发现将跳变温度 T_j 视为临界温度 T_c 是“传统的历史性错误”。阐明了跳变温度随升温速度增加而降低的“逆反效应”，即所谓的“Retro 效应”。采用混合焓实验路径的合金基因浓度跟踪法，建立了一整套亚平衡全息网络路径图(见附件 G.2)。图 8 显示了 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$)化合物无序化时合金基因浓度跟踪路径图(路径分析见附件 G.2)。

4.1.3　实验性质路径的合金基因浓度跟踪法的实用价值

1) 通过一种性质的实验路径测量，可获得一整套亚平衡全息网络路径图。

①　“混合焓实验路径合金基因浓度跟踪法”

对于给定成分的合金，在平衡等有序度 $(\Delta H^{m}_{e,x,\sigma}-T)$ 网络图中绘制 $(\Delta H^{m}_{s,x}-T)$ 实验路径，随后相继获得有序度 $(\sigma_{s,x}-T)$ 路径、合金基因浓度 $((x_i^{Au},x_i^{Cu})_{s,x}-T)$ 路径和其他性质 $(q_{s,x}-T)$ 全息网络路径图：

$$(\Delta H^{m}_{e,x,\sigma}-T)\to(\Delta H^{m}_{s,x}-T)\to(\sigma_{s,x}-T)\to((x_i^{Au},x_i^{Cu})_{s,x}-T)\to(q_{s,x}-T)\text{。}$$

②　“混合体积实验路径合金基因浓度跟踪法”

对于给定成分的合金，在平衡等有序度 $(\Delta v^{m}_{e,x,\sigma}-T)$ 网络图中绘制 $(\Delta v^{m}_{s,x}-T)$ 实验路径，随后相继获得有序度 $(\sigma_{s,x}-T)$、合金基因浓度 $((x_i^{Au},x_i^{Cu})_{s,x}-T)$ 和其他性质 $(q_{s,x}-T)$ 全息网络路径图：

$$(\Delta v^{m}_{e,x,\sigma}-T)\to(\Delta v^{m}_{s,x}-T)\to(\sigma_{s,x}-T)\to((x_i^{Au},x_i^{Cu})_{s,x}-T)\to(q_{s,x}-T)\text{。}$$

③　“有序度实验路径合金基因浓度跟踪法”

对于给定成分的合金，在平衡 $(\sigma_{e,x}-T)$ 网络图中绘制 $(\sigma_{e,s}-T)$ 实验路径，随后相继获得合金基因浓度 $((x_i^{Au},x_i^{Cu})_{s,x}-T)$ 和其他性质 $(q_{s,x}-T)$ 全息网络路径图：

$$(\sigma_{s,x}-T)\to((x_i^{Au},x_i^{Cu})_{s,x}-T)\to(q_{s,x}-T)\text{。}$$

2) 依据合金基因浓度跟踪图，可揭示实验路径的本质，为制定热处理工艺和安全服役规程提供依据。

3) 通过科学家和工程师的共同合作，可获得大量不同实验条件下的合金系亚平衡全息网络相图。

4.2　Au-Cu 合金系的亚平衡全息网络(SHNP)图

4.2.1　Au-Cu 合金系混合 Gibbs 能 $\Delta G^{m}-$SHNP 相图的特征

由平衡等温 $\Delta G^{m}_{T}-x$ 曲线的“交点数字法”(或称为“差值数字法”)建立了 Au-Cu 系混合 Gibbs 能 $\Delta G^{m}-$SHNP 相图[9]。它包括一个三维 $\Delta G^{m}-T-x$ 亚平衡相图(见图 9(a))和 3 个二维亚平衡投影相图：等混合 Gibbs 能的 $T_{\Delta G^{m}}-x$，等成分的 $\Delta G^{m}_{x}-T$，等温的 $\Delta G^{m}_{T}-x$ 网络相图。由它们可获得三维 $q-T-x$ 和二维 q_x-T、T_q-x、q_x-T 亚平衡网络相图。这里，q 代表全套热力学性质，以及有序度(σ)和合金基因浓度 (x_i^{Au},x_i^{Cu})。每一种相图具有各自的特征和功能。以 $T_{\Delta G^{m}}-x$ 亚平衡网络相图(见图 9(b)) 和 $T_{\sigma}-x$ 亚平衡网络相图(见图 9(c))为例，介绍 Au-Cu 合金系亚平衡全息网络相图的主要特征：

①　有序 Au_3Cu、AuCu 和 $AuCu_3$ 型亚格子相与无序相间的相界线由三段单相临界温度 T_c-x 曲线组成，不存在有序相与无序相共存的双相区。此结果与实验现象吻合。

②　低温时，不同有序相之间不存在“两有序相共存区”。0 K 时，理论计算的 Au_3Cu、AuCu 和 $AuCu_3$ 型长程有序相区的成分范围分别为：18.875%~36.20% Cu、36.20%~63.05%Cu 和 63.05%~81.125%Cu。此结果非常接近实验观测结果(见图 9(d))[52−54]：21%~36.8% Cu、36.8%~62.5%Cu 和 62.5%~79.5%Cu。

③　AuCu 和 $AuCu_3$ 型有序合金的实验跳变温度 $T_j(x)$ 的分布特征与理论计算的等有序度 $T_{\sigma_j}-x$ 曲线形状相似。实验跳变有序度 σ_j 的范围为 $0.6\leqslant\sigma_j\leqslant0.8$，它与理论预计结果一致[55−60]。

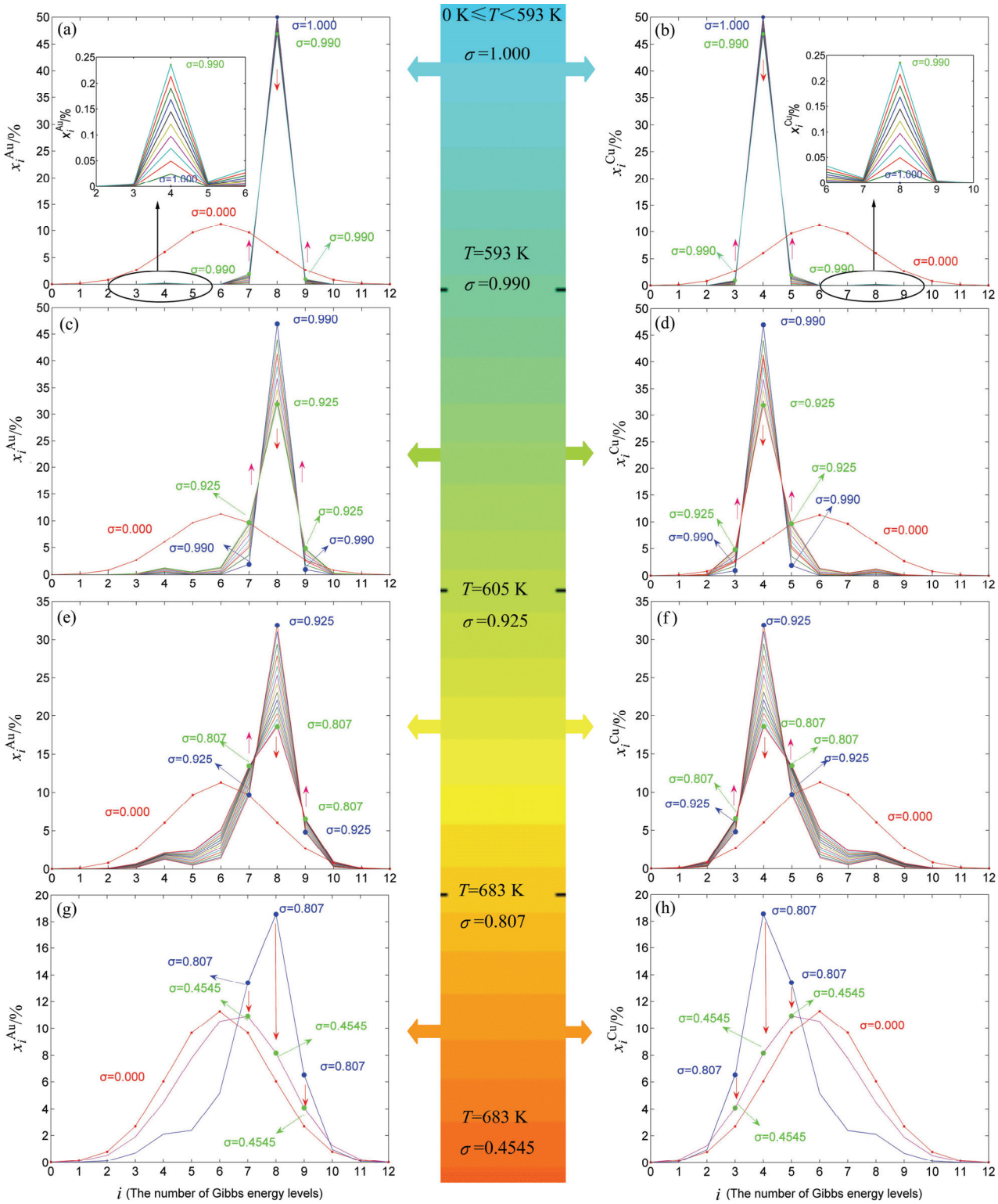


图 8 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$)化合物无序化时合金基因浓度跟踪路径图

Fig. 8 x_i^{Au} and x_i^{Cu} concentrations for tracking path on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a), (b) As 0.990≤ σ_s ≤1, x_i^{Au} and x_i^{Cu} concentration distributions; (c), (d) As 0.925≤ σ_s ≤0.990, x_i^{Au} and x_i^{Cu} concentration distributions; (e), (f) As 0.807≤ σ_s ≤0.925, x_i^{Au} and x_i^{Cu} concentration distributions; (g), (h) As σ_j =0.807→ σ_L =0.445, x_i^{Au} and x_i^{Cu} concentration distributions (introduced from Ref. [6])

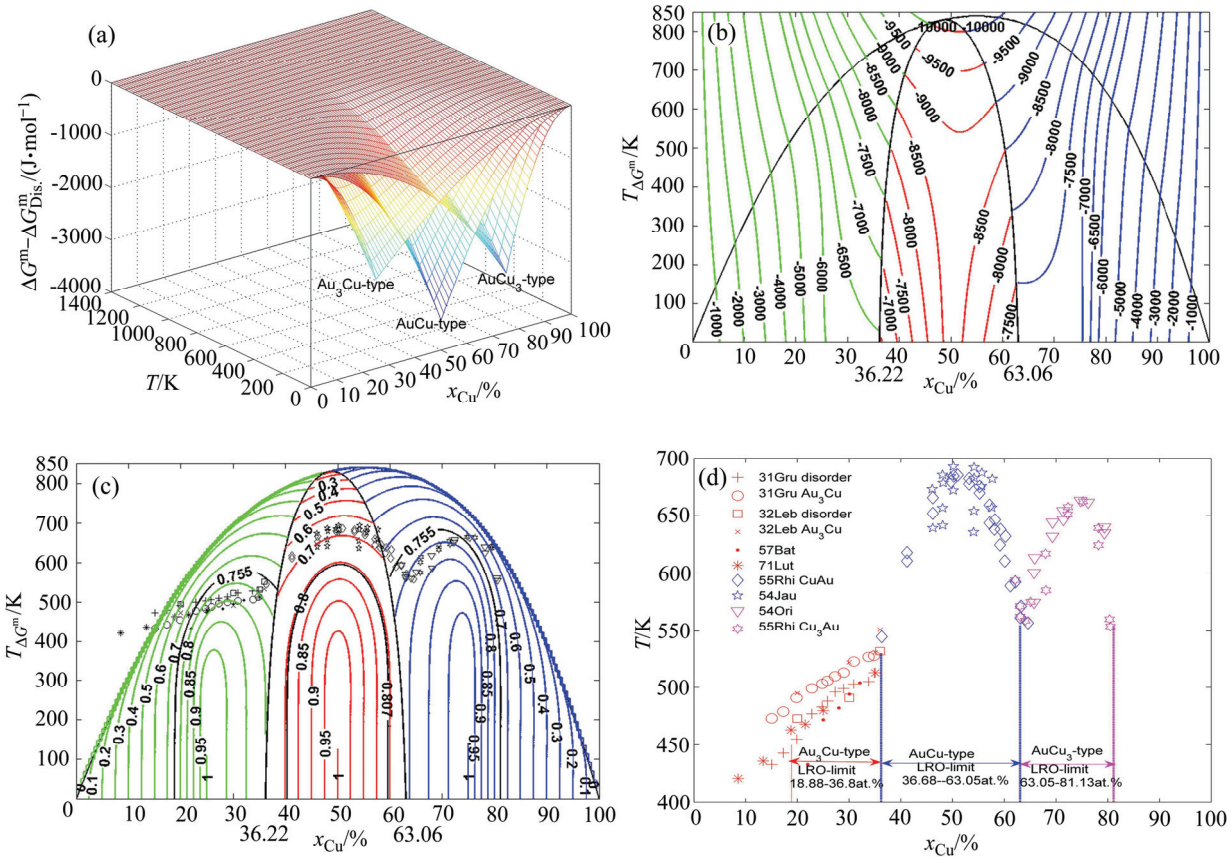


图 9　Au-Cu 系亚平衡全息网络相(SHNP)图

Fig. 9　SHNP diagrams of Au-Cu system: (a) $(\Delta G^m-\Delta G^m_{Dis.})-T-x$ SHNP diagram; (b) $T_{\Delta G^m}-x$ SHNP diagram; (c) $T_\sigma-x$ SHNP diagram; (d) Experimental jumping $T_j(x)$ temperatures, erroneously considered as equilibrium critical T_c temperatures from Ref. [23], and experimental limit composition ranges of long range ordered (LRO) Au_3Cu-, AuCu- and $AuCu_3$-type at room temperature

④ 由于 Au_3Cu 型有序合金的有序化能低，很难获得最大有序度合金，因此，不同作者测量的实验跳变温度差异很大，但大部分实验跳变有序度 σ_j 的范围仍为 $0.6\leqslant\sigma_j\leqslant0.8$。

实验证明，AuCu 和 $AuCu_3$ 化合物有序度变化起始温度高达 500 K 以上；高于跳变温度的数十度范围内，存在短程有序。据此，在 SHNP 相图中存在“长程有序度不变的亚稳区”，“长程有序度开始变化区”，“长程有序度跳变区”，“短程有序度区”和“无序区”。

4.2.2　亚平衡全息网络相图的意义

1) 亚平衡全息网络相图提供的信息(相界线和相区，以及有序－无序转变亚平衡全息路径等)，比平衡全息网络相图提供的信息更符合设计需要。

2) “QMAC 和 CALPHAD 研究者们误将有序—无序实验转变过程中的跳变温度 T_j 视为临界温度 T_c，依此建立的合金相 Gibbs 能函数和 Au-Cu 系相图也都是错误的(见附件 B.2)。

5　全息合金定位设计与研发系统(HAPDS)

依据“系统科学哲学”的活力性命题—“系统活力归因于系统网络式信息循环和反馈”和系统的整体优化性命题—“系统整体优化归因于系统的改革、开放和网络式智能调控/管理”，本文作者倡议建立 HAPDS 系统基地。它是按照三化技术路径建立的政、产、学、研、商相结合的新型社会组织形态。它是由政府引导，以 HAPDS 总部为中心，生产企业为主体，学校、科研院所和商业部门等利益相关单位共同参与、知识和技术共有、基础设备共用、各尽其责和利益分享的命运共同体。它包含 4 个层次：① HAPDS 系统的科学层次，它由系统金属材料科学，信息科学和控制/管理科学，以及社会科学组成；② HAPDS 系统技术工程(简称合金基因工程(AGE))，它由发现、设计、

验证、制造和应用等技术环节组成。③ HAPDS 系统总部，它是 HAPDS 系统基地/集团的中心，并由测试与计算(MC)中心，SMMS 中心，AGE 中心，HAPDS 系统信息(HAPDSI)中心和控制(HAPDSC)中心组成；④ 政产学研商共同参与和三化技术联系的HAPDS系统基地/集团。它们的复杂系统相关性可用 HAPDS 系统总部说明(见图 10)[9]：

1) MC 中心(见图 10(a))是由三化技术联系的伙伴单位组成。它们分别是承担化学分析(CA)、结构与性质(SP)测量、产品应用模拟(AA)和计算机计算(CC)任务。它们的数据库彼此联通，形成网络信息循迴的 MC 数据库，为研究者共享。充分利用各组成单位原有设备，避免重复建设。

2) SMMS 中心(见图 10(b))是由三化技术联系的伙伴单位组成。其主体置于 HAPDS 系统总部中，吸纳学校与科研院所参与，共同承担发展 SMMS 框架、提供全息合金知识数据库和全息网络相图。SMMS 框架包含 3 个层次理论：合金基因(AG)理论，合金相的合金基因排列(AGA)理论和合金系统的合金相排列(APA)理论。它们的知识和数据库彼此联通，形成网

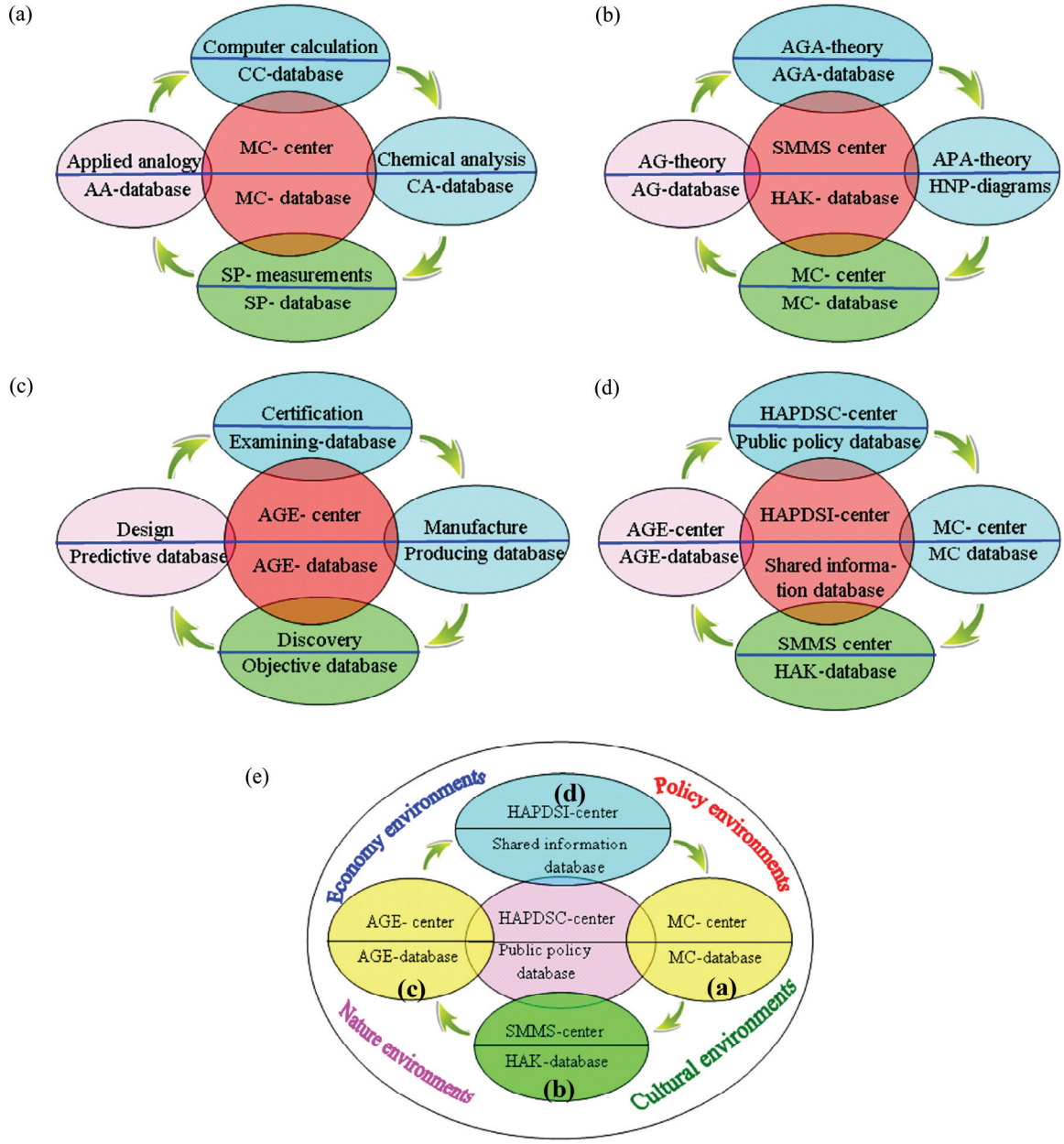


图 10 全息合金定位设计与研发系统总部

Fig. 10 HAPD headquarters: (a) MC-center and information circulation; (b) SMMS-center and information circulation; (c) AGE-center and information circulation; (d) HAPDSI-center and information circulation; (e) HAPDSC-center and information circulation

络信息循迴的全息合金知识和数据库(HAK)，为研究者共享。

3) AGE 中心是 HAPDS 系统的主体。先进合金的获得一般要经历“发现—设计—验证—生产—应用”等环节(见图 10(c))。AG 工程是以基本合金系统的 EHNP 和 SHNP 相图为操作平台，进行成分设计、结构设计，预计设计合金的性能，制订生产方式和工艺规程，规定先进合金安全服役条件和期限。它由三化技术联系的伙伴单位承担如下主要任务：① 快速而又经济地设计与研发先进合金，缩短先进合金的研发周期，节省人力和物质资源。② 逐步使先进合金的设计与研发由“炒菜式”向三化转变。③ 分析实测先进合金的性能与预计性能的差异。④ 将先进合金的发现经历、设计步骤、预计方法、验证结果、生产工艺、实测性能、安全服役条件和期限等存入各自的知识和数据库中。这些信息数据库相互联通，组建成 AGE-信息循迴数据库，为科学家们和工程师们共享。

4) 为了增强 HAPDS 基地的活力，必须建立 HAPDSI 中心(见图 10(d))。它是 HAPDS 基地的信息中枢，其主要任务是：① 增强各中心之间的工作联系，为逐步实现三化技术设计与研发先进合金不断提供网络联系的创新模式。② 协助建立各中心内部的共享知识和数据库。③ 通过与其他中心的合作，建立为 HAPDS 基地科学家、工程技术人员和职工服务的共享数据库。④ 检校、修正、丰富和控制信息，使信息在 HAPDS 基地中快速、有效和安全地运行。⑤ 建立 HAPDS 基地中各利益相关单位之间联系的网络信息系统，以及与社会联系的网络信息系统。

5) 为了使 HAPDS 基地处于整体优化状态，必须建立 HAPDSC 中心(见图 9(e))，它是 HAPDS 基地/集团的控制中枢，其主要职责是：① 一方面快速而经济地将科学和技术成果直接转化为社会生产力；另一方面则是使 HAPDS 基地/集团的与社会(包括政治、经济和文化等)环境保持密切联系，从社会获得人力、物力和财力的广泛支持。② 制订绿色产业规划：构建高效、清洁、低碳、循环的绿色生产工艺链；发展产品和材料回收工业，它是减少因矿产开发对自然环境破坏的新产业。③与其他中心合作， 共同制定 HAPDS 基地和各中心的中长期发展规划和近期目标。④ 建立基地/集团运行规章制度，调整基地组织结构，使基地/集团适应任务和形式变化，保持整体优化状态。⑤ 制定研究人员、工程技术人员和职工培训计划，建立一支高素质的员工队伍和形成良好的人文环境。⑥ 建立 HAPD 系统基地中利益相关的伙伴单位公平、公正和合理分享利益的规章。

6　关于系统科学哲学引领作用的讨论

在本课题组的科学实践中，是以若干系统科学哲学命题和若干系统科学研究方法描述“系统论”。它们不仅具有“易懂”、“易记”和“易用”的特点，而且留有修改和补充的空间。若经更多的科学实践证明它们是正确的，“命题”便可上升为系统科学哲学“原理”，“方法”则可上升为系统科学哲学“法则”。

依据系统科学哲学的哲学命题，本课题组不仅建立了 SMMS 框架，而且揭示了“还原论”时代建立的 QMAC 合金相电子理论、QMAC 热力学和 CALPHAD 热力学中存在的问题。所以 SMMS 框架是超越了当今学术共同体的思维方式和理论范式的“超时代”理论：

1) 依据系统科学哲学的系统整体性命题—“复杂系统的整体性系归因于结构和性质多层次性和不同结构层次之间、不同性质之间以及结构与性质之间的相关性”，建立了包含 3 个层次的 SMMS 框架[5]：特征原子/合金基因的电子结构，相的特征原子/合金基因排列结构，组织的相排列结构。它是微观—亚宏观—宏观相互关联的理论体系。“还原论”时代建立的 QMAC 合金相电子理论、QMAC 热力学和 CALPHAD 热力学中没有特征原子/合金基因层次，它们也不构成合金系统理论。

2) 依据系统科学哲学的系统结构多样性命题—“系统结构多样性归因于基本结构单元序列中结构单元的组合和排列”，SMMS 框架中不同层次理论采用不同的结构单元序列[5]：① 采用载有共价电子、导电性电子、磁电子和非键电子信息的“量子态电子序列”描述特征原子/合金基因的电子结构、物理、化学和热力学性质多样性。② 采用载有电子结构、物理、化学和热力学性质的“特征原子/合金基因序列”描述合金相的特征原子排列结构和性质的多样性。它们是合金系统中“承上启下”的基本结构单元序列。③ 采用载有不同 Gibbs 能和不同性状的“合金相序列”描述合金组织的合金相排列结构和性质的多样性。

在“自由原子的量子力学”中，采用 4 个量子数描述的量子态电子序列描述自由电子的电子结构和性质的多样性，并获得巨大成功。然而， 在多原子聚合的合金相系统中，QMAC 理论仍然采用自由原子中的 4 个量子数描述的量子态电子序列(没有附加的价电子特征信息)描述合金相的结构多样性是不恰当的：多层次系统中，不同层次应采用不同的结构单元。例如，在建立合金相 X 射线衍射干涉函数已经证明，必须采

用不同层次的结构单元：电子—原子散射因子(f)—晶胞的结构因子(F_{HKL})，才能获得成功。虽然曾有人尝试只采用电子作为单元诠释 X 射线衍射谱，但均以失败告终。

本课题组已经证明[27]，在 QMAC 热力学和 CALPHAD 热力学中采用的“组元原子”、“组元原子对”和“组元原子团”序列，均不是组元原子状态分裂的“结构单元序列”。例如，它们不能阐明 $Au_3Cu((A_4^{Au})_3A_0^{Cu})$，$Au_3Cu(A_8^{Au}A_4^{Cu})$和 $AuCu_3(A_{12}^{Au}(A_8^{Cu})_3)$化合物中原子状态的差异(见附件 E)。

3) 依据系统科学哲学的系统性质多样性命题—“系统性质多样性归因于基本结构单元序列载有的性质内容和传输方式”，我们建立了合金系统中 3 个层次的传输函数[5]：① 特征原子/合金基因的电子结构、物理和热力学性质，由载有价电子结构信息的特征原子组成的“特征晶体中多原子相互作用势能函数”获得[41]。② 合金相的的合金基因 Gibbs 能配分函数描述“合金基因 Gibbs 能级和占居 Gibbs 能级的概率/浓度与成分和温度之间的关系”。由它可导出合金相的 Gibbs 能 $G(x,T)$ 函数是合金基因 Gibbs 能的传输函数，它描述合金相的 Gibbs 能(G)、组态熵(S^c)、有序度(σ)和合金基因浓度($\sum x_i^{Au}$ 和 $\sum x_i^{Cu}$)与成分和温度的关系。合金基因 Gibbs 能的传输方式有两种：最小 Gibbs 能路径的平衡传输方式和高于平衡 Gibbs 能路径的亚平衡传输方式。由“最小 Gibbs 能平衡路径法”和“实验性质(混合焓，混合体积和有序度等)路径的合金基因浓度跟踪法”，可分别获得单相合金系统的平衡和亚平衡全息网络相图：ΔG^m-x-T，$S-x-T$，$\sigma-x-T$，$\sum x_i^{Au}-x-T$，$\sum x_i^{Cu}-x-T$，以及全套热力学性质(q)的 $q-x-T$ 网络相图。依据 $\sum x_i^{Au}-x-T$，$\sum x_i^{Cu}-x-T$ 网络相图和合金基因信息序列，由 AG 排列晶体学，可获得合金相的平衡和亚平衡晶体结构特征和性质与成分和温度的关系，由 AG 排列价键理论，可获得合金相的平衡和亚平衡键网络结构(见附件 F)、力学和物理性质与成分和温度的关系。它们汇集成可预测设计合金结构和性质的巨型数据库。③ 多相合金系的平衡和亚平衡全息网络相图，分别由合金相等温 Gibbs 能 ΔG_T^m-x 函数和“Gibbs 能杠杆数值法”和“Gibbs 能交点数值法”获得。

在 QMAC 理论中，采用自由原子系统中的 Schrödinger 方程作为多原子聚集的合金相的量子态电子信息传输函数，由它不可能导出合金相的 $G(x,T)$ 函数(5)和组态熵 $S^c(x,T)$ 函数(6)。在 QMAC 热力学和 CALPHAD 热力学中，他们不能建立起描述组元原子状态分裂的“特征原子团 Gibbs 能级”和“占居 Gibbs 能级的特征原子团的概率”与成分和温度关系的配分函数，并导出合金相的 Gibbs 能函数。所以，他们采用的都不是完整意义的 Gibbs 能函数。

4) 依据系统科学哲学的系统开放性命题—“结构决定性质，性质适应环境，环境改变结构”，我们建立了组元—成分—结构(微观，亚宏观，宏观)—性能(物理，化学，热力学)—温度(环境)相关联的系统知识库、大型数据库和全息网络相图。依此命题揭示了 MGI 计划中的理论的局限性：不能为先进合金设计与研发提供微观－亚宏观－宏观相互相关联的系统知识库、大型数据库和全息网络相图。应强调指出的是，以系统知识库为基础的大型数据库可靠性更大，避免出现矛盾数据现象。

5) 依据系统科学哲学的动力学命题—“系统既有抗拒环境变化保持结构稳定的能力，又有适应环境变化改变结构的机制”，本课题组采用实验路径的合金基因浓度跟踪法，揭示了实验有序—无序亚平衡转变的本质(见图 9)，获得了相变动力学方面的若干科学新发现，为建立合金相变动力学和亚平衡全息网络相图奠定了基础[6]：①发现 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$)化合物抗拒温度变化保持结构稳定的能力归因于合金基因 A_8^{Au} 和 A_4^{Cu} 的势阱深度远超过它们的振动能，它导致实验有序—无序转变是亚平衡转变。②发现 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$)化合物适应温度变化的原子移动机制是合金基因“共振激活—同步交换”(RA-SA)机制，它导致形成统计非均匀和统计周期性的特殊形态结构(AuCuII)。③发现存在跳变合金基因(如 A_7^{Au}、A_9^{Au}、A_3^{Cu} 和 A_5^{Cu} 合金基因)：当 A_8^{Au} 和 A_4^{Cu} 干基因开始分裂的初始阶段，跳变合金基因的浓度由零逐步升高，当升至最高浓度值时(呈现高于完全无序状态浓度的“浓度涌现”现象)，随后，如同 A_8^{Au} 和 A_4^{Cu} 干基因一样，随合金有序度的降低，发生“状态分裂和浓度降低”的“雪崩”现象，它导致有序—无序转变中途发生跳变现象。跳变温度 T_j 是合金成分 x、跳变有序度 σ_j (AuCu 化合物的 σ_j 约为 0.8)和加热速度 v 的函数。④发现加热速度愈快，在跳变温度之前有序度变化很小，累积过热驱动 Gibbs 能愈大，跳变温度愈低，从而阐明了跳变温度的“逆反—效应”，即“Retro-effect”。⑤发现在 QMAC 热力学和 CALPHAD 热力学中，将温度极为缓慢变化引起的相变现象视为平衡相变是一个“传统历史性错误”。如将有序—无序转变的跳变温度 T_j 误认为临界温度

T_c。因此，他们建立的 Au-Cu 系中各合金相的 Gibbs 能函数和相图都是错误的。⑥发现“实验路径的合金基因浓度跟踪法”将对建立合金制造工艺和安全使用条件和期限，以及亚平衡全息网络相图有重要意义。

6) 依据系统科学哲学的活力命题—“系统活力归因于系统信息循环和反馈”和系统的整体优化命题—“系统整体优化归因于系统的开放、改革和有效调控/管理”，本课题组提出建立由 5 个中心(MC、 SMMS、AGE、HAPDSI 和 HAPDC 中心)相互关联的 HAPDS 系统总部，它的功能远远超越了由 3 个平台(计算工具、实验工具和数据库)为主体的美国 MGI 计划中的“材料创新基地”，并将使社会组织性态发生深刻变化[9]。

7) 依据系统科学哲学中最有价值的方法—“由部分获得整体法”，我们以 Au-Cu 合金系为例，建立了一条由 2~3 个合金的少量实验资料获得合金系统的“组元—成分—结构—性能—温度/环境”完整信息的路径。例如，本课题组仅依据 Au 和 Cu 纯金属比热和热膨胀系数随温度的变化以及 AuCu 和 $AuCu_3$ 化合物的生成焓和生成体积随温度的变化，通过合金基因分离理论－合金基因信息传输函数－多相合金相竞争的 Gibbs 能杠杆数值法和 Gibbs 能交点数值法，建立了 Au-Cu 系的大型数据库以及平衡和亚平衡全息网络相图。研究人员点击相图中任意网格点，便可预知该点代表的设计合金的结构(微观、亚宏观、宏观)和性能(物理、化学、热力学)，以及结构和性能随温度变化的平衡和亚平衡全息路径图[5−6]。QMAC 合金电子理论、QMAC 热力学和 CALPHAD 热力学不具有此功能。

8) “超时代”的发现和理论遭受压制的规律性特征

“超时代”的科学发现和理论往往不被同代人重视或承认，甚至被有意压制和诽谤，具有规律性特征[61]：在整个 18 世纪，牛顿(I. NEWTON)的光的“微粒学”占统治地位，牛顿的巨大权威使光的“波动学”沉寂了很长一个时期。1801 年，青年物理学家托马斯·杨的“波动学”遭到无情的压制长达 20 多年。孟德尔的遗传理论被埋没长达 35 年，是当时植物界权威奈格里(C. NÄGELI)否定的结果。德国青年迈尔(J. MAYER)提交有关“能量守恒定律”的科学论文和德国物理学家赫尔姆霍次(H. HELMHALTZ)独立得到的“能量守恒定律”，均遭权威杂志《物理学与化学年鉴》的主编披根道夫(J. POGGENDORFF)拒绝发表。英国著名医生詹纳(E. JENNER)研究近 30 年，发明了可拯救成千上万人生命的牛痘接种法，英国皇家学会开始竟拒绝发表。著名物理学家波尔兹曼(L.E. BOLTZMANN)因理论遭受种种诘难，而被逼成了精神病，最终含恨离世。

伟大的物理学家、化学家法拉第(M. FARADAY)曾感慨地说“人类最伟大的贡献者在他们活着期间，通常没有获得优厚的报酬，一个新思想获得公认需要的时间越长，那么这个新思想就越真正具有创造性”。著名的物理学家普朗克(M. PLANCK)根据其自身经历，在其自传中说“一个新的科学理论不能通过说服她的反对者并使其理解而获胜，她的获胜主要是由于其反对者终于死去而熟悉她的新一代成长起来了”。他的这段话被人称为“普朗克原理”。达尔文在《物种起源》一书的结尾有一段类似论述：“我虽然完全确信本书以摘要形式所提出的各项观点的真实性，但绝不能期望说服那些有经验的自然学者，因为他们的头脑已装满了在长期岁月中用与我的观点直接相反的观点所观察到的大量被曲解了的事实……。然而，我们满怀信心地展望未来，期望年轻的新秀自然学者，他们将公平地观察这个问题的两个方面”。

几十年的研究经历，使我们认识到“超时代”的发现和理论遭受压制的普朗克原理，既有科学/真理因素，又有社会/利益因素。科学因素是指他们的思维方式和理论范式超越了当今学术共同体的现行思维方式和理论范式。对此，创新者应满怀信心地展望未来，期待年轻学者领悟其创新内容。另一方面，应扩大宣传创新成果的学术范围，获得更广泛的舆论支持。社会(利益)因素是指“超时代”的发现和理论，对当今学术共同体的代表人物(权威)的学术成果和权威地位、甚至他们的行为和决策评价等诸多利益带来冲击。对此，创新者采用说理的方式是徒劳的，唯有坚定信念，增强创新成果实力，采用更广泛的科学民主手段和发达的现代网络信息工具才能突破重围！或乐观地等待后起之秀们作出历史性的公正裁决。

7　结论

1) 合金基因是配位原子团中心的特征原子，它是载有电子结构、物理和热力学性质，决定合金结构和性质的基本结构单元。至今，QMAC 和 CALPHAD 共同体的研究者们尚未认识到，他们采用的自由原子系统中的量子态电子，组元原子状态未分裂的组元原子、组元原子对和组元原子团，以及合金晶胞和体积元等

都不是合金系统中的基本结构单元。他们更未认识到寻找各类材料系统的基本结构单元/材料基因是建立材料系统科学的首要任务。

2) 合金基因Gibbs能配分函数是描述合金相的成分—合金基因 Gibbs 能级—合金基因占居 Gibbs 能级概率—温度之间关系的函数，由它导出合金相的Gibbs能函数是合金基因 Gibbs 能的传输函数。至今，QMAC和CALPHAD共同体的研究者们尚未认识到采用组元原子状态未分裂的组元原子、组元原子对和组元原子团等建立所谓的“Gibbs 能”函数都不是完整意义的 Gibbs 能函数，结构单元的 Gibbs 能级与组态熵没有严格的对应关系。

3) 依据有序—无序平衡转变的本质定义和最小Gibbs能路径法(合金基因Gibbs能平衡传输方式)，建立了给定成分(x)合金的全息性能(q)，有序度(σ)和温度(T)关联的三维 $q_{x,\mathrm{e}}-\sigma-T$ 和二维 $q_{\mathrm{e},x}-T$ 平衡全息网络路径图。随后便可建立单相合金系的三维 $q_{\mathrm{e}}-x-T$ 和 3 个二维 $q_{\mathrm{e},x}-T$、$q_{\mathrm{e},T}-x$ 和 $T_{\mathrm{e},q}-x$ 平衡全息网络相图。由平衡全息网络路径图和全息网络相图，可预知设计合金的平衡态的结构和性质。至今，QMAC 和 CALPHAD 共同体的研究者们尚未找到合金基因，也没有建立合金基因 Gibbs 能传输函数，因而不能给出有序－无序平衡转变的本质定义和建立单相合金系的全息网络相图，不能预知设计合金的平衡态的结构和性质。

4) 依据有序－无序亚平衡转变的本质定义和实验混合焓路径的合金基因浓度跟踪法(合金基因 Gibbs 能亚平衡传输方式)，建立了三维 $q_{x,\mathrm{s}}-\sigma-T$ 和二维 $q_{\mathrm{s},x}-T$ 亚平衡全息网络路径图。随后便可建立单相合金系的三维 $q_{\mathrm{s}}-x-T$ 和 3 个二维 $q_{\mathrm{s},x}-T$、$q_{\mathrm{s},T}-x$ 和 $T_{\mathrm{s},q}-x$ SHNP 相图。由亚平衡全息网络路径图和亚平衡全息网络相图，可预知设计合金的亚平衡态的结构和性质。至今，CALPHAD 和 QMAC 共同体的研究者们尚未建立合金基因浓度实验路径跟踪法，而是习惯将温度缓慢变化所观察到的现象误认为是热力学平衡现象：① 错误地将转变过程中间的跳变温度 T_{j} 视为转变终止的临界温度 T_{c}，尽管实验跳变有序度 σ_{j} 很高，对于 AuCu 化合物达到约 0.8，以及实验跳变温度以上数十度的温度范围内还存在短程有序度。② 错误地将与成分关联的跳变温度 $T_{\mathrm{j}}-x$ 线视为有序相和无序相之间的相界线。③ 错误地将(RA-SA)机制引起的具有“相同成分”和“不同有序度”的亚平衡统计“区域尺度不均匀性”视为平衡有序相和无序相共存的两相共存区。④ 他们主观地认为 Au_3Cu、AuCu 和 $AuCu_3$ 型亚格子系统中的计量成分 Au_3Cu、AuCu 和 $AuCu_3$ 化合物的临界温度 T_{c} 分别位于最高点。根据以上错误认识建立的 Gibbs 能函数和所谓的 Au-Cu 系平衡相图都是错误的(见附件图 B.1)。由此可知，由于没有找到合金基因和合金基因 Gibbs 能传输函数，造成几代科学家的精力、物力、财力和时间的浪费不可估量。

5) 依据平衡等温 Gibbs 能 $\Delta G_T^{\mathrm{m}}-x$ 曲线的“平衡杠杆数值法”和“交点数值法”，分别建立了 Au-Cu 系的 EHNP 和 SHNP 相图。它们是先进合金设计和研发的蓝图。点击每一网格点，便可预知设计合金的平衡态和亚平衡态的 3 个层次(组织、相和合金基因)的全息信息。大量合金相的 EHNP 和 SHNP 相图的建立，将逐步使先进合金设计与研发由“炒菜式”向“智能式”转变，开创“网络化”和“智能化”设计先进合金的新时代。至今，QMAC 和 CALPHAD 共同体的研究者们不能建立起供先进合金设计与研发的 EHNP 和 SHNP 相图。

6) 实现“网络化、信息化和智能化设计与研发先进合金”的路径是建立 HAPDS 系统。HAPDS 系统的思想基础是“系统科学哲学”，其理论基础是“系统金属材料科学”(SMMS)，其主体是合金基因工程，其设计与研发先进合金的蓝图和操作平台是“合金系全息网络相图”。至今，QMAC 和 CALPHAD 共同体的研究者们尚未找到实现“网络化、信息化和智能化设计与研发先进合金”的标准之路。

7) 本课题组倡议建立的 HAPDS 系统基地/集团是按照三化技术路径建立的政产学研商相结合的新型社会组织形态，它是由政府引导，以 HAPDS 总部为中心，生产企业为主体，学校、科研院所和商业部门等利益相关单位共同参与、知识和技术共有、基础设备共用、各尽其责和利益分享的命运共同体。HAPDS 系统基 地/集团主要目标和任务是：① 它将快速而又经济地设计与研发先进合金，缩短先进合金的研发周期(发现－设计－制造－应用－开发)，节省人力和物质资源。②它将逐步使先进合金的设计与研发由“炒菜式”向“网络化、信息化和智能化”转变。③ 它将推动系统金属材料科学与合金基因工程的持续发展。④ 它将导致社会结构、生产关系、生产方式和利益分配方式等发生深刻变化。

附件 A：“生物遗传基因”与“合金基因”

A.1 合金基因与生物遗传基因

生物遗传基因是携带遗传信息的碱基对 DNA 分子链，它存在于细胞核的染色体中，是染色体巨长链条中的一个环节，是“控制生物性状的基本单元“(见图 A.1[62–64])。

合金基因是“携带可传输信息(电子结构、物理和热力学性质)的特征原子(CA)，它存在于配位原子团的中心，是控制合金性状的一个基本单元”(见图 1(a))。合金特征原子与生物遗传基因类似，它们具有共同的哲学思想基础，同属于载有遗传信息的“物质”范畴，不是 MGI 计划中定义的“非物质信息”范畴[2, 29]。

A.2 合金基因的电子结构、物理与热力学性质

Au-Cu 系的合金基因序列的电子结构和理论性质由特征晶体价键理论获得(见表 A.1)[5]，热力学性质由特征晶体热力学获得(见图 A.2)[5]。

表 A.1　特征晶体的价电子结构(自由电子数、共价电子数、非键电子数)、体积、势能、单键半径、结合能、德拜温度和弹性模量

Table A.1　Valence electron structures (number of free electrons (s_f), covalent electrons (s_c, d_c) and non-valent electrons (d_n)) , volumes(v), potential energies (ε) and single bond radii (R) of alloy genes, cohesive energy (E_c), Debye temperatures (θ) and bulk moduli (B) of characteristic crystals

C_i^α	valence electrons in outer shell				v/ 10^{-3} nm^3	ε/ (eV·atom^{-1})	R/ 10^{-1} nm	E_c/ (J·mol^{-1})	θ/ K	B/ GPa
	d_n	d_c	s_c	s_f						
Au characteristic crystal										
C_0^{Au}	3.4013	5.8506	0	1.7481	16.9581	−3.8130	1.3428	368000	165.00	170.99
C_1^{Au}	3.4016	5.8523	0	1.7461	16.9524	−3.8146	1.3426	368162	165.06	171.17
C_2^{Au}	3.4007	5.8578	0	1.7415	16.9353	−3.8197	1.3423	368647	165.22	171.69
C_3^{Au}	3.3995	5.8669	0	1.7336	16.9067	−3.8281	1.3417	369456	165.49	172.58
C_4^{Au}	3.399	5.8793	0	1.7216	16.8667	−3.8398	1.3409	370589	165.87	173.83
C_5^{Au}	3.3994	5.8951	0	1.7055	16.8152	−3.8549	1.3397	372046	166.37	175.45
C_6^{Au}	3.3998	5.9143	0	1.6859	16.7524	−3.8733	1.3383	373826	166.98	177.46
C_7^{Au}	3.4005	5.9368	0	1.6627	16.6780	−3.8951	1.3367	375929	167.70	179.86
C_8^{Au}	3.4014	5.9626	0	1.636	16.5923	−3.9203	1.3348	378357	168.52	182.68
C_9^{Au}	3.404	5.9912	0	1.6048	16.4951	−3.9488	1.3326	381108	169.47	185.94
C_{10}^{Au}	3.4074	6.0229	0	1.5698	16.3865	−3.9806	1.3302	384182	170.52	189.67
C_{11}^{Au}	3.4138	6.0569	0	1.5293	16.2665	−4.0159	1.3274	387581	171.70	193.89
C_{12}^{Au}	3.4218	6.0936	0	1.4847	16.1351	−4.0544	1.3244	391303	172.99	198.65
Cu characteristic crystal										
C_0^{Cu}	4.2877	5.0495	0	1.6628	12.3631	−3.6478	1.1793	352055	345.81	134.68
C_1^{Cu}	4.3485	5.0119	0	1.6396	12.3593	−3.6212	1.1782	349491	344.58	133.76
C_2^{Cu}	4.411	4.9762	0	1.6129	12.3478	−3.5969	1.1768	347150	343.53	133.05
C_3^{Cu}	4.4737	4.9426	0	1.5837	12.3287	−3.5750	1.1753	345031	342.66	132.56
C_4^{Cu}	4.5366	4.9111	0	1.5523	12.3019	−3.5553	1.1735	343136	341.96	132.27
C_5^{Cu}	4.6006	4.8815	0	1.5179	12.2675	−3.5380	1.1715	341463	341.45	132.20
C_6^{Cu}	4.6648	4.8540	0	1.4812	12.2254	−3.5230	1.1693	340014	341.10	132.34
C_7^{Cu}	4.7309	4.8282	0	1.4409	12.1757	−3.5103	1.1669	338787	340.96	132.70
C_8^{Cu}	4.7982	4.8042	0	1.3976	12.1183	−3.4999	1.1642	337784	340.99	133.28
C_9^{Cu}	4.866	4.7821	0	1.3519	12.0533	−3.4918	1.1612	337003	341.21	134.09
C_{10}^{Cu}	4.9345	4.7618	0	1.3037	11.9807	−3.4860	1.1581	336446	341.61	135.15
C_{11}^{Cu}	5.0053	4.7429	0	1.2519	11.9003	−3.4826	1.1547	336111	342.20	136.44
C_{12}^{Cu}	5.0778	4.7254	0	1.1968	11.8124	−3.4814	1.1511	336000	343.00	138.00

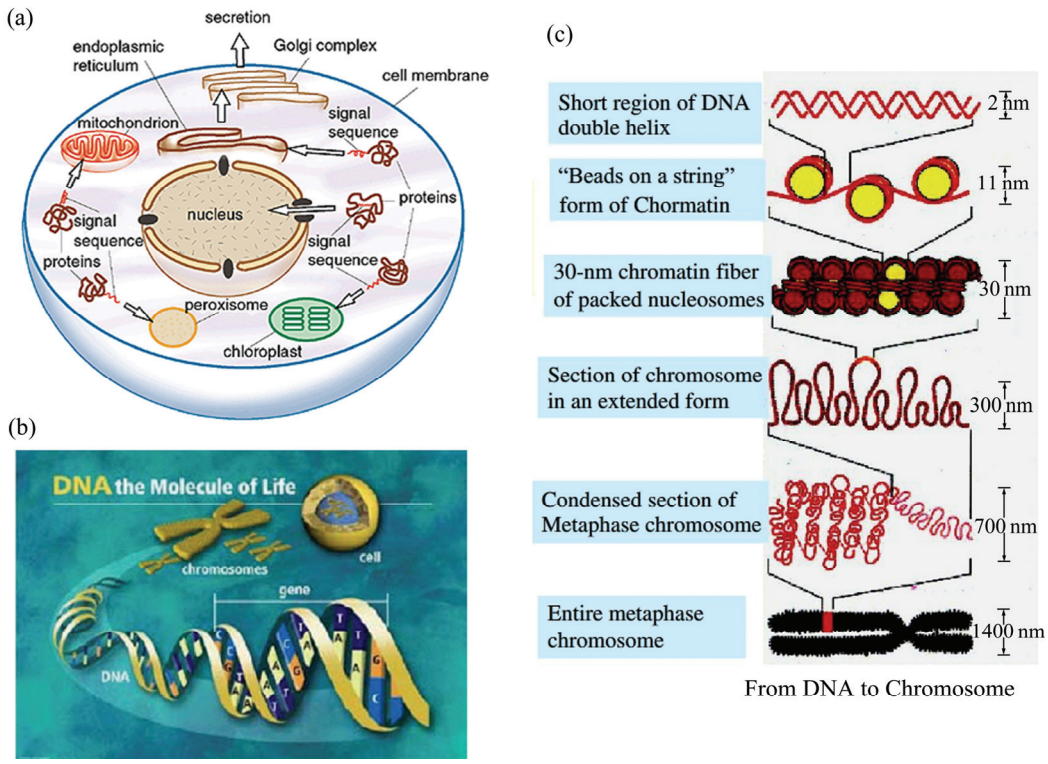
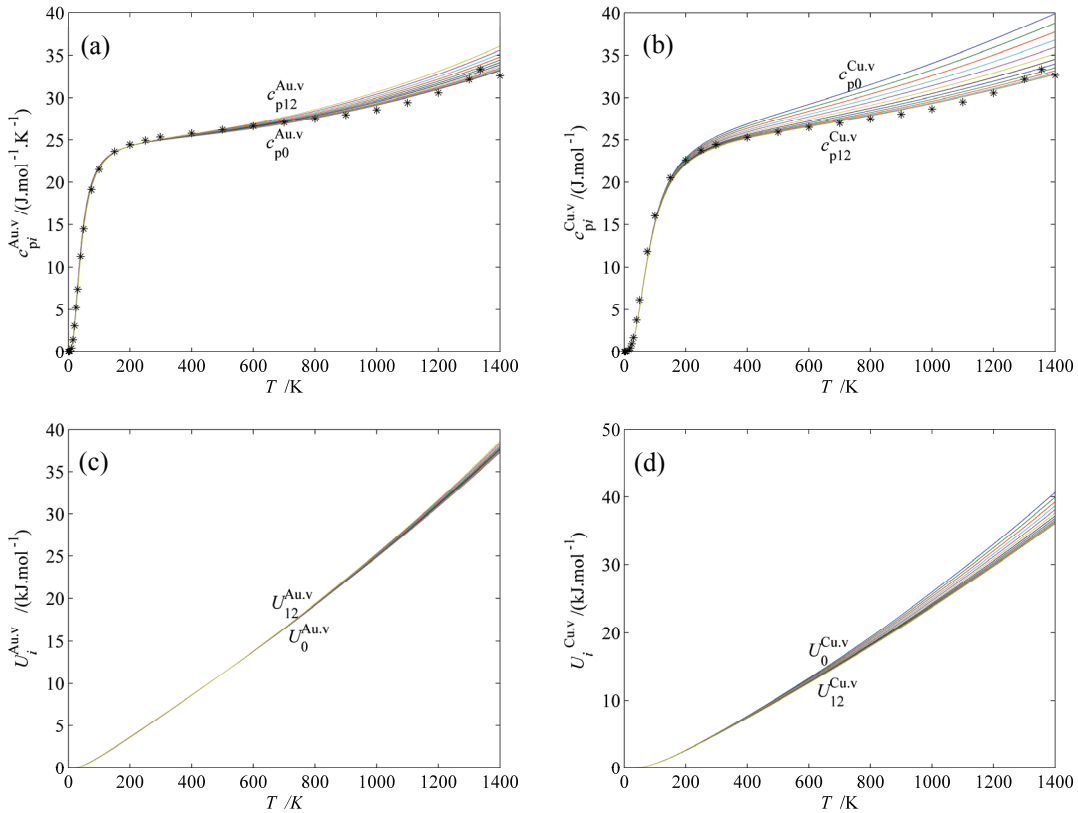


图 A.1 细胞、染色体和生物基因[62−64]

Fig. A.1 Schemes of cell, chromosome and DNA: (a) Scheme of cell structure[62]; (b) Scheme of chromosome[63]; (c) Scheme from chromosome to DNA[64]



(To be continued)

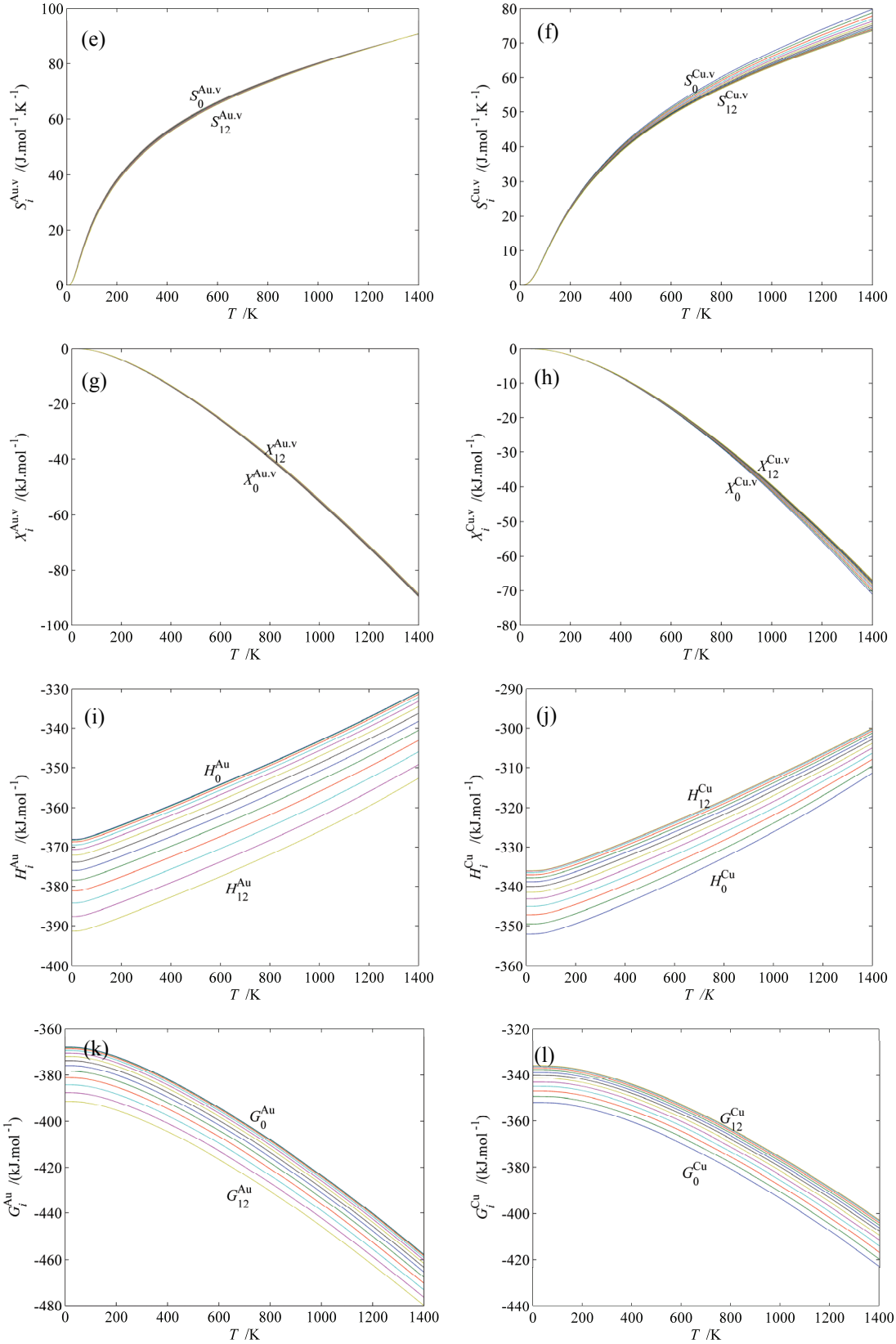


图 A.2　Au-Cu 系合金基因热力学性质曲线

Fig. A.2　Curves of AG-thermodynamic properties in Au-Cu system: (a), (b) Generalized vibration heat capacity curves: $C_{p.0}^{Au.v}\cdots C_{pi}^{Au.v}\cdots C_{p12}^{Au.v}$, $C_{p.0}^{Cu.v}\cdots C_{p.i}^{Cu.v}\cdots C_{p.12}^{Cu.v}$; (c), (d) Generalized vibration energy curves: $U_0^{Au.v}\cdots U_i^{Au.v}\cdots U_{12}^{Au.v}$, $U_0^{Cu.v}\cdots U_i^{Cu.v}\cdots U_{12}^{Cu.v}$; (e), (f) Generalized vibration entropies curves: $S_0^{Au.v}\cdots S_i^{Au.v}\cdots S_{12}^{Au.v}$, $S_0^{Cu.v}\cdots S_i^{Cu.v}\cdots S_{12}^{Cu.v}$; (g), (h) Generalized vibration free energy curves: $X_0^{Au.v}\cdots X_i^{Au.v}\cdots X_{12}^{Au.v}$, $X_0^{Cu.v}\cdots X_i^{Cu.v}\cdots X_{12}^{Cu.v}$; (i), (j) Enthalpy of formation curves: $H_0^{Au}\cdots H_i^{Au}\cdots H_{12}^{Au}$, $H_0^{Cu}\cdots H_i^{Cu}\cdots H_{12}^{Cu}$; (k), (l) Gibbs energy curves: $G_0^{Au}\cdots G_i^{Au}\cdots G_{12}^{Au}$, $G_{12}^{Cu}\cdots G_i^{Cu}\cdots G_0^{Cu}$

附件 B：SMMS 框架与当今流行的 QMAC 理论、QMAC 热力学和 CALPHAD 热力学

B.1 阻碍金属材料科学发展的主要障碍

1) 当今，QMAC 和 CALPHAD 学术共同体的研究者们少有生物学家具有的“系统论思维方式”和“由部分获得整体”的系统论方法。

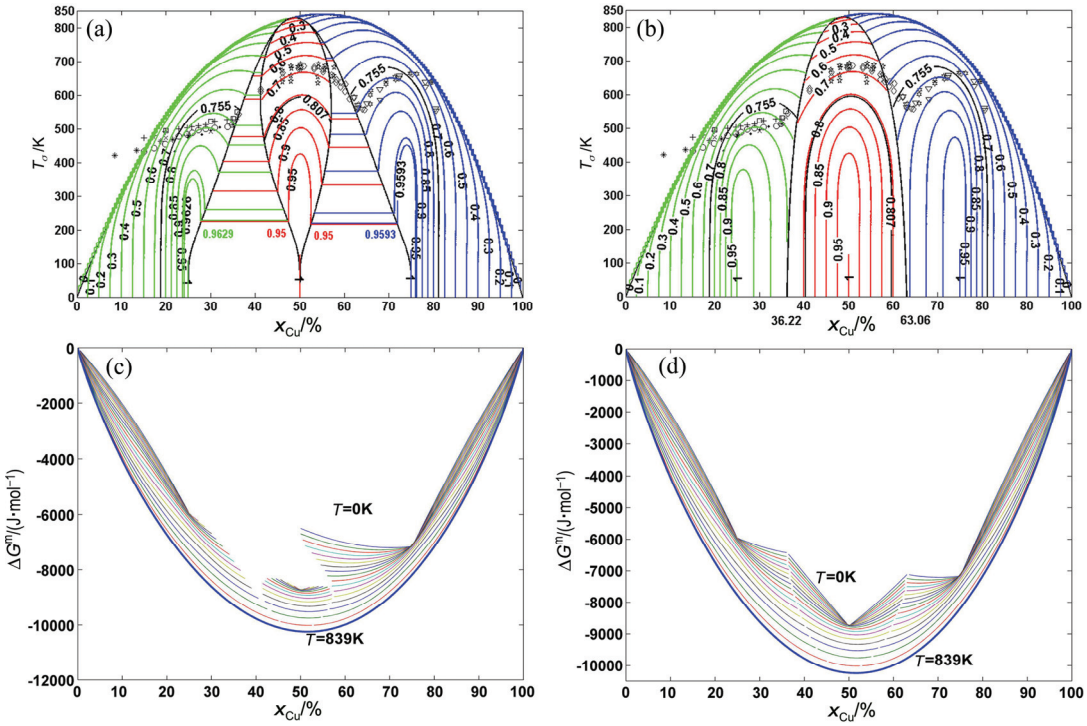
2) 至今，QMAC 和 CALPHAD 学术共同体的研究者们尚未认识到，材料设计与研发仍处于“炒菜式”阶段的根本原因是 QMAC 理论、QMAC 热力学和 CALPHAD 热力学不能提供描述组元—成分—结构—性能—环境的全息网络图，从而不能预知设计合金的结构和性质。

3) 至今，QMAC 和 CALPHAD 学术共同体的研究者们尚未认识到寻找“各类材料的材料基因序列”，建立“系统金属材料科学(SMMS 框架)”和“全息合金设计定位与研发系统”是实现先进合金的设计与研发由“炒菜式”向“网络化、信息化和智能化”转变的理论基础和技术路径。

4) SMMS 框架是“超时代”的科学理论，难为遵循现行理论范式的学术权威和学术共同体承认。

B.2 Au-Cu 系相图

对具有完整有序⇌无序转变过程的 Au-Cu 合金系的持续研究已有一个世纪的历史，它是理论和实验物理学家，以及材料科学家最感兴趣的研究对象。通过对它的研究，可以展现他们在理论和实验上取得的进展，也可揭示当今理论和实验方面存在的问题。本课题组发现，有些问题属于历史性的传统错误，根深蒂固：① 至今，CALPHAD 和 QMAC 共同体的研究者们习惯将温度缓慢变化所观察到的有序⇌无序转变实验现象视为热力学平衡现象。② 错误地将转变过程中间的跳变 T_j 温度视为转变终止的临界温度 T_c，尽管实验跳变有序度 σ_j 很高，对 AuCu 化合物 σ_j 约为 0.8，以及实验跳变温度以上数十度的温度范围内还存在短程有序度。③ 错误地将跳变温度 $T_j - x$ 线视为有序相和无序相之间的 $T_c - x$ 相界线。④ 错误地将(RA-SA)机制引起的具有相同成分和不同有序度的“亚平衡统计区域尺度不均匀性”视为平衡有序相和无序相共存的两相共存区的特性。⑤ 他们主观地认为 Au_3Cu、AuCu 和 $AuCu_3$ 型亚格子系统中的计量成分 Au_3Cu、AuCu 和 $AuCu_3$ 化合物的临界温度 T_c 分别位于 $T_c - x$ 相界线的最高点。根据以上错误认识，建立的 Gibbs 能函数和所谓的平衡相图都是错误的(见图 B.1(f)~(g))。



(To be continued)

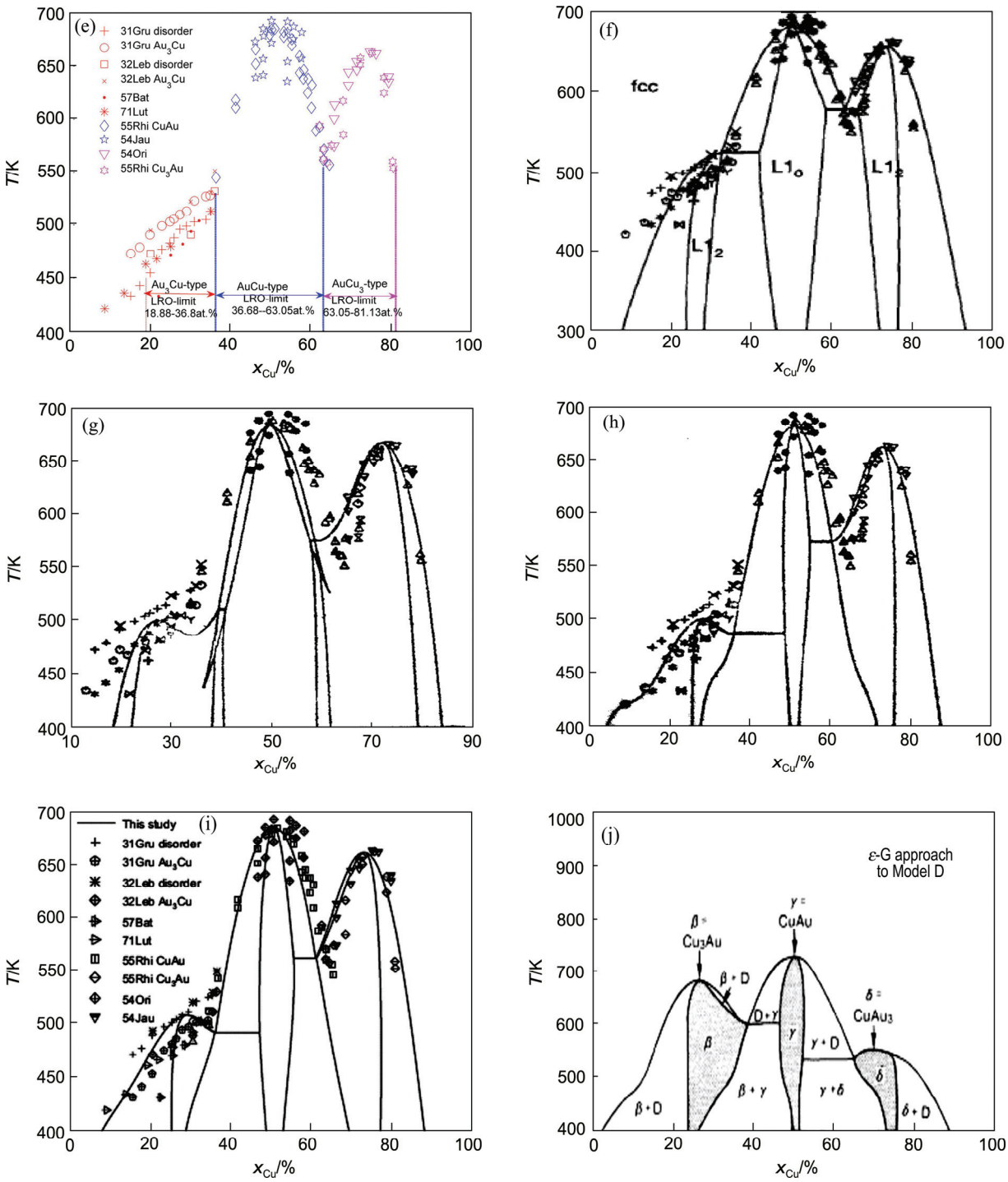


图 B.1　Au-Cu 系的 SMMS 平衡网络相(EHNP)图和 SMMS 亚平衡网络相(SHNP)图，以及 QMAC 和 CALPHAD 计算相图及实验跳变温度 $T_j(x)$和实验长程有序(LRO)相的极限成分范围

Fig. B.1　EHNP and SHNP diagrams of Au-Cu system by SMMS, experimental jumping temperatures and calculated phase diagrams by CALPHAD- and QMAC-thermodynamics: (a) EHNP diagram with iso-order degree $T_\sigma - x$ curves and experimental jumping $T_j(x)$ points[9]; (b) SHNP diagram with iso-order degree $T_\sigma - x$ curves and experimental jumping $T_j(x)$ points[9]; (c) EHNP diagram with isotherm $\Delta G_T - x$ curves; (d) Subequilibrium phase diagram with isotherm $\Delta G_T - x$ curves; (e) Experimental jumping T_j temperatures, erroneously considered as equilibrium critical T_c temperatures[23] and experimental limit composition ranges of long range ordered (LRO) Au_3Cu-, AuCu- and $AuCu_3$-type at room temperature[52−54]; (f) Calculated Au-Cu phase diagram[23]; (g) Calculated Au-Cu phase diagram[24]; (h) Calculated Au-Cu phase diagram[24]; (i) Calculated Au-Cu phase diagram[65]; (j) Calculated Au-Cu phase diagram[66]

附件 C：有序亚格子系统的全息网络相图

C.1 有序合金平衡有序⇌无序转变的最小 Gibbs 能路径法

以计量成分 Au_3Cu 化合物为例，介绍了合金平衡有序⇌无序转变的最小 Gibbs 能路径计算法(见图 C.1)[8]。

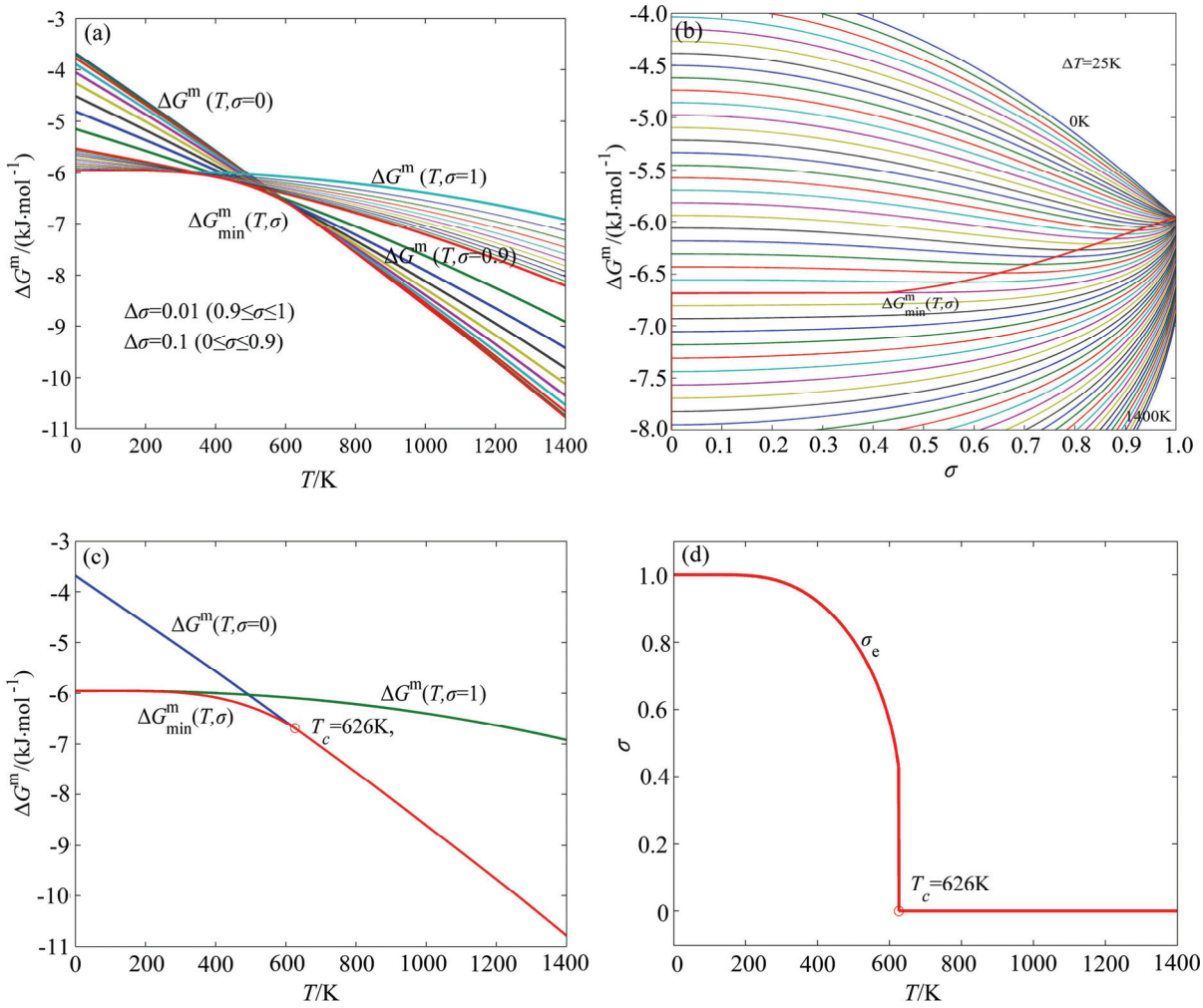
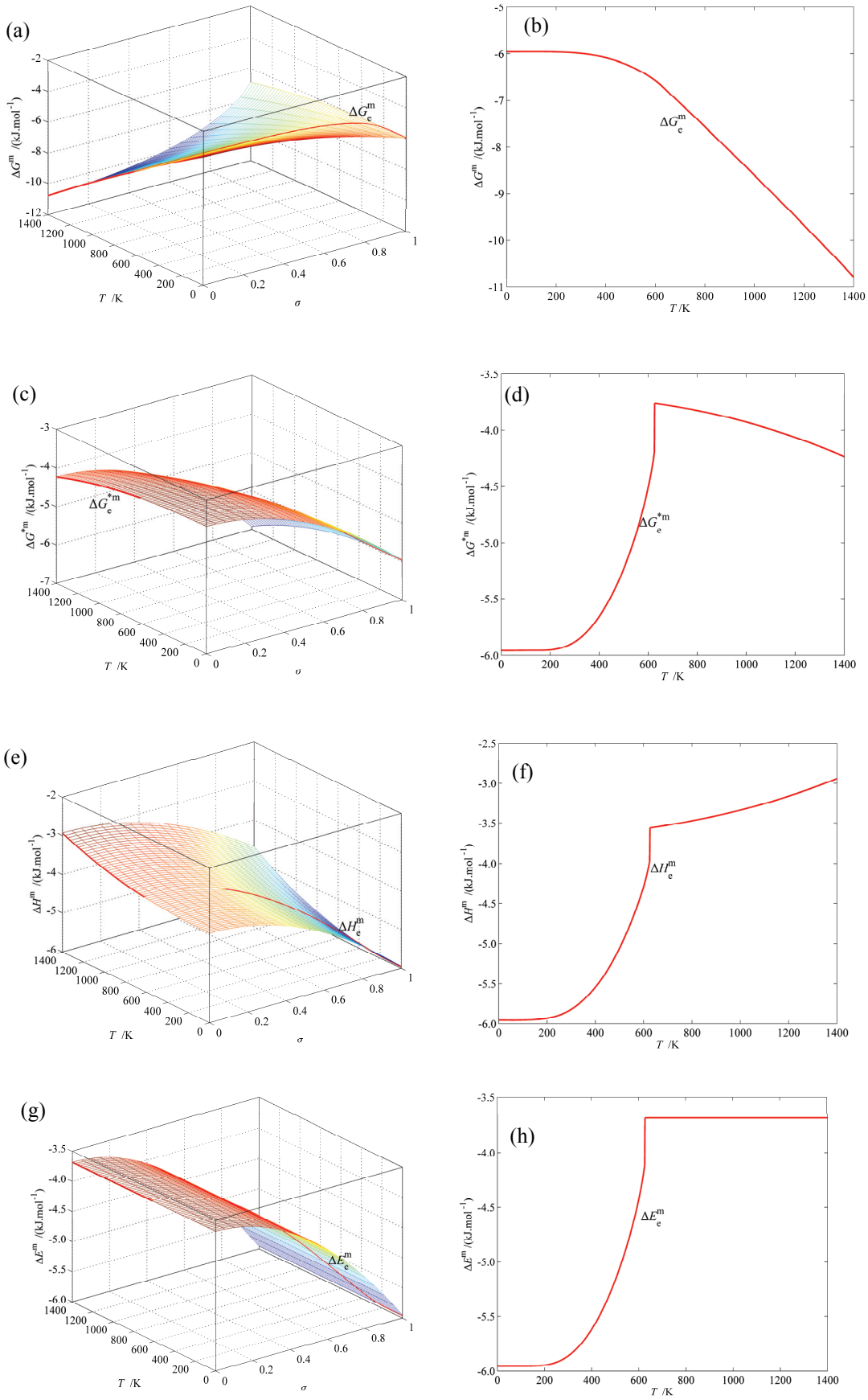


图 C.1 计量成分 Au_3Cu 合金有序⇌无序转变的最小混合 Gibbs 能路径法

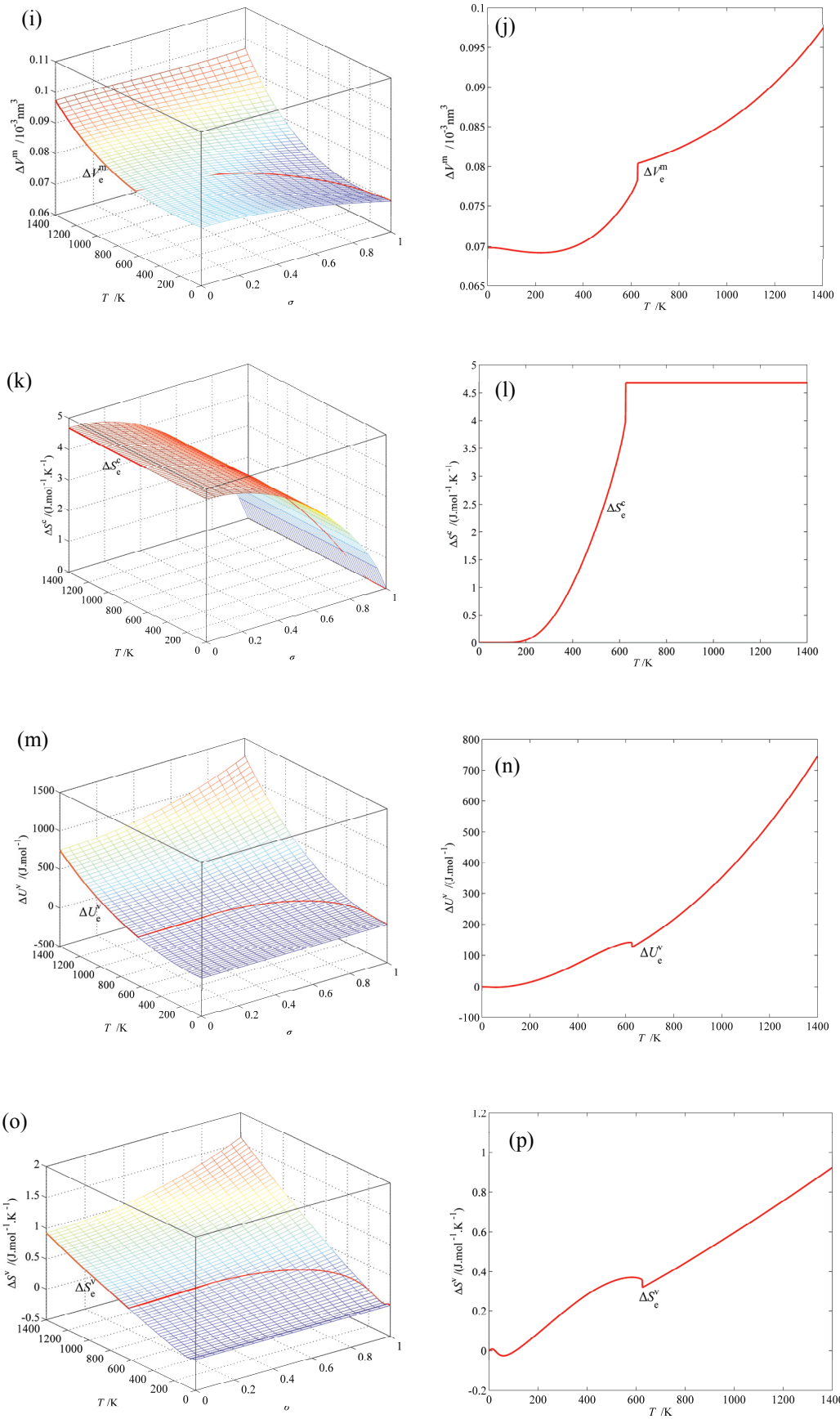
Fig. C.1 Minimal mixed Gibbs energy $\Delta G^{m}_{min}-T$ path on equilibrium order⇌disorder transition of stoichiometric Au_3Cu alloy: (a) Iso-order degree Gibbs energy $\Delta G^{m}_{\sigma}-T$ path method; (b) Isothermal Gibbs energy $\Delta G^{m}_{T}-\sigma$ path method; (c) $\Delta G^{m}_{e}(\Delta G^{m}_{min})-T$ path on equilibrium order⇌disorder transition of stoichiometric Au_3Cu alloy; (d) $\sigma-T$ path on equilibrium order⇌disorder transition of stoichiometric Au_3Cu alloy

C.2 有序合金平衡有序⇌无序转变的全息网络路径图

以计量成分 Au_3Cu 化合物为例，介绍了平衡有序⇌无序转变的全息网络路径图(见图 C.2~C.4)[8]。



(To be continued)



(To be continued)

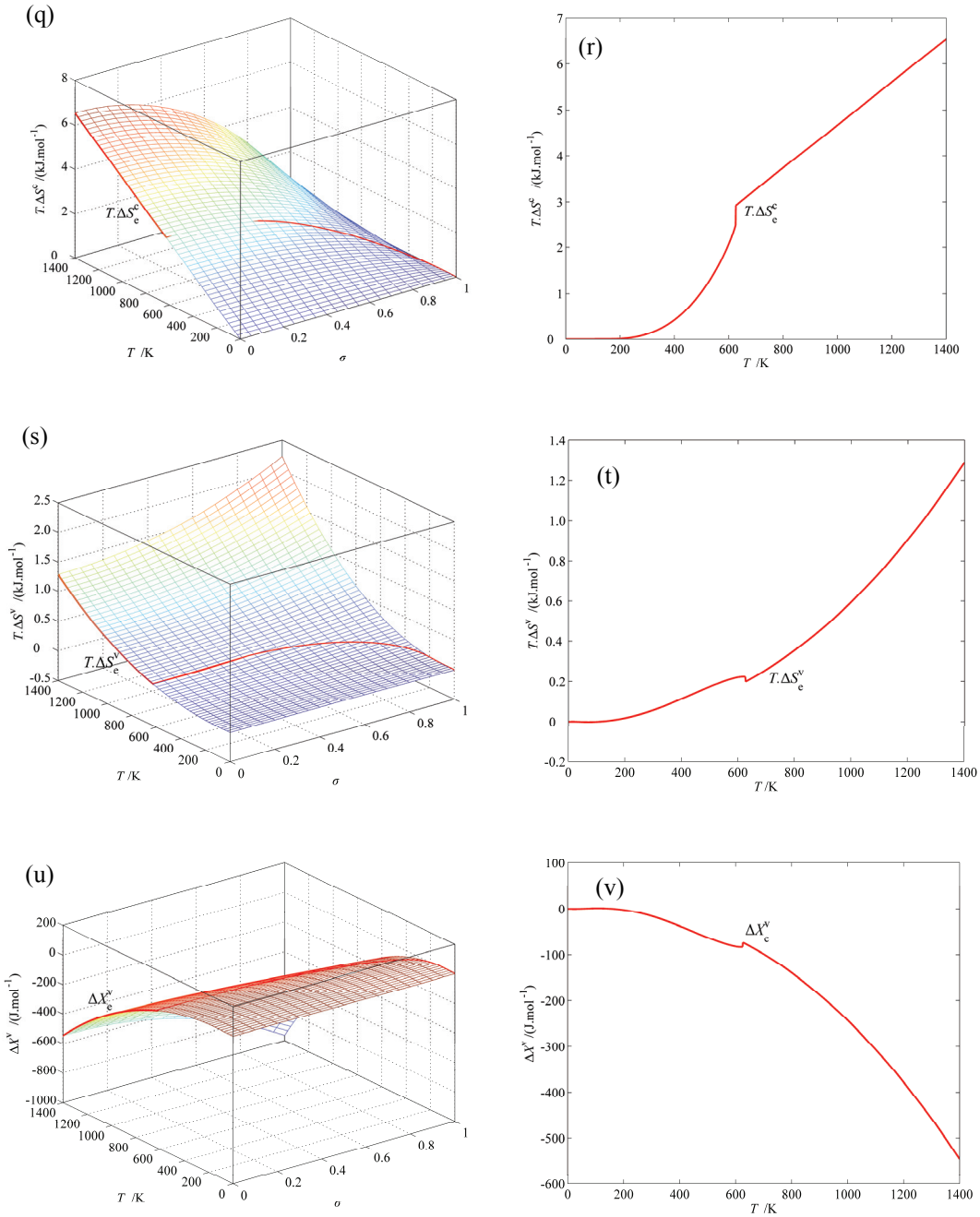


图 C.2　$Au_3Cu((A_4^{Au})_3A_0^{Cu})$ 无序化时，一级热力学性质 EHNP 路径图

Fig. C.2　EHNP charts with EHNP curve of the first order thermodynamic properties on disordering $Au_3Cu((A_4^{Au})_3A_0^{Cu})$: (a) Three-dimension mixed Gibbs energy $\Delta G^{m}-T-\sigma$ EHNP chart with $\Delta G_e^{m}-T$ paths; (b) $\Delta G_e^{m}-T$ path; (c) Three-dimension mixed characteristic Gibbs energy $\Delta G^{*m}-T-\sigma$ EHNP chart with $\Delta G_e^{*m}-T$ path; (d) $\Delta G_e^{*m}-T$ path; (e) Three-dimension mixed enthalpy $\Delta H^{m}-T-\sigma$ EHNP chart with $\Delta H_e^{m}-T$ path; (f) $\Delta H_e^{m}-T$ path; (g) Three-dimension mixed potential energy $\Delta E^{m}-T-\sigma$ EHNP chart with $\Delta E_e^{m}-T$ path; (h) $\Delta E_e^{m}-T$ path; (i) Three-dimension mixed volume $\Delta V^{m}-T-\sigma$ EHNP chart with $\Delta V_e^{m}-T$ path; (j) $\Delta V_e^{m}-T$ path; (k) Three-dimension configurational entropy $S^{c}-T-\sigma$ EHNP chart with $S_e^{c}-T$ path; (l) $S_e^{c}-T$ path; (m) Three-dimension generalized vibration energy $\Delta U^{m.v}-T-\sigma$ EHNP chart with $\Delta U_e^{m.v}-T$ path; (n) $\Delta U_e^{m.v}-T$ path; (o) Three-dimension generalized vibration entropy $\Delta S^{v}-T-\sigma$ EHNP chart with $\Delta S_e^{v}-T$ path; (p) $\Delta S_e^{v}-T$ path; (q) Three-dimension configurational entropy energy $T\Delta S^{c}-T-\sigma$ EHNP chart with $T\Delta S_e^{c}-T$ path; (r) $T\Delta S_e^{c}-T$ path; (s) Three-dimension generalized vibration entropy energy $T\Delta S^{v}-T-\sigma$ EHNP chart with $T\Delta S_e^{v}-T$ path; (t) $T\Delta S_e^{v}-T$ path; (u) Three-dimension generalized vibration free energy $\Delta X^{v}-T-\sigma$ EHNP chart with $\Delta X_e^{v}-T$ path; (v) $\Delta X_e^{v}-T$ path

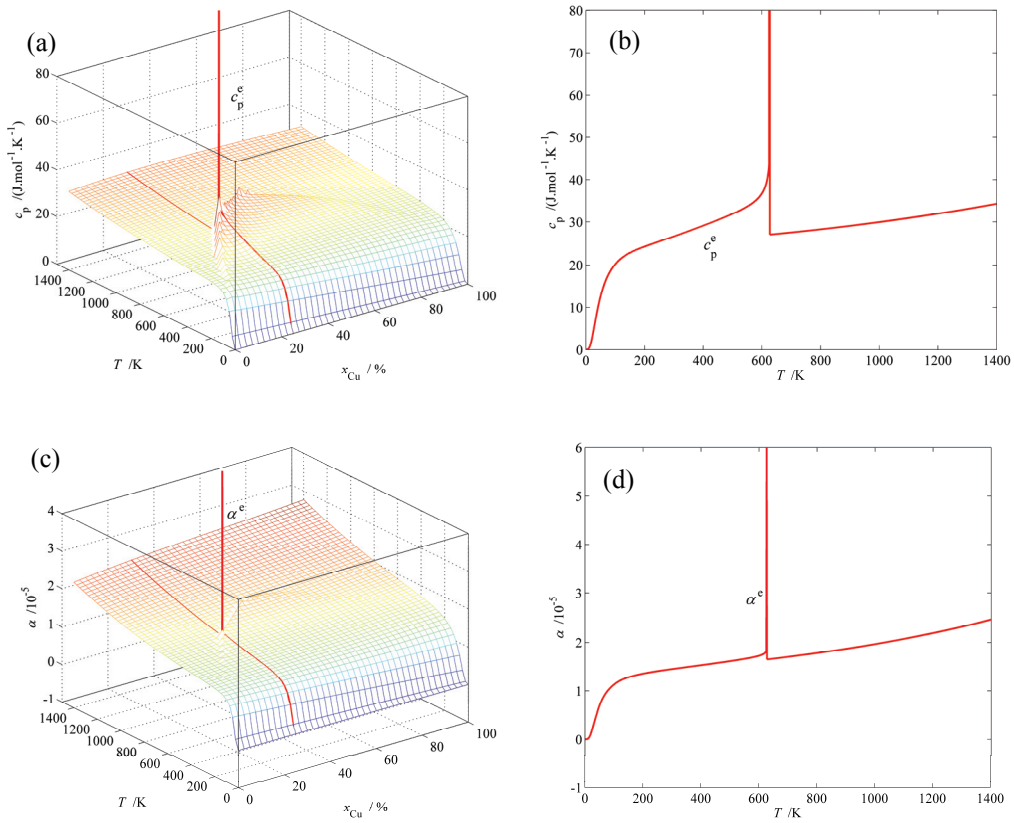
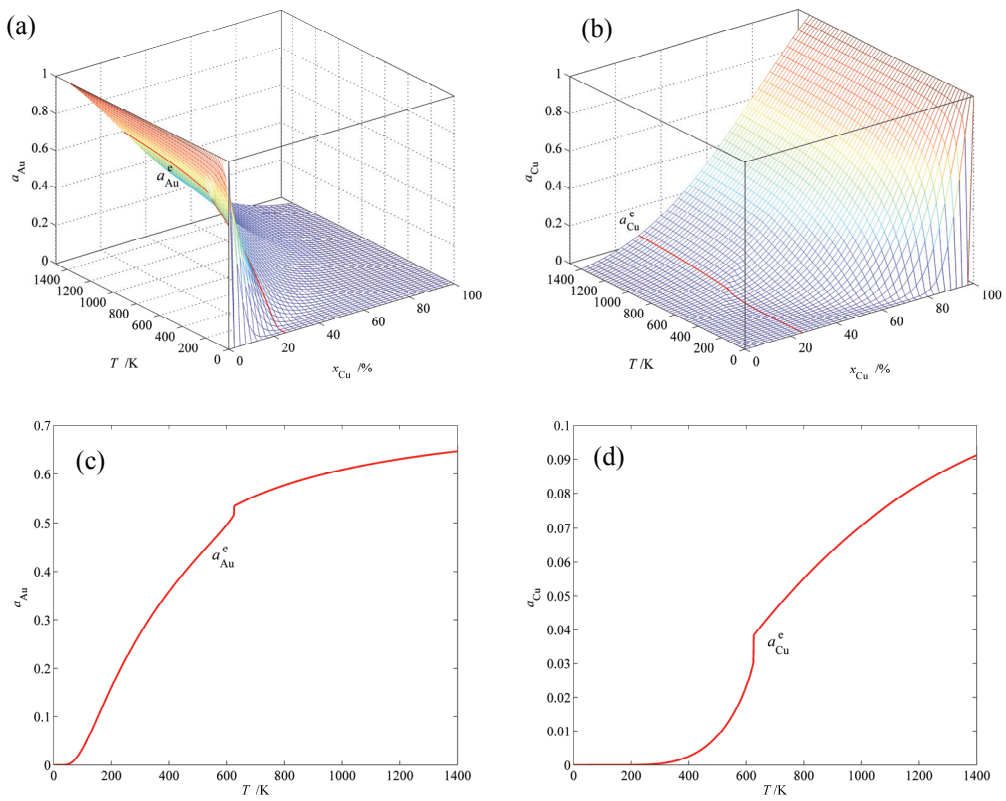


图 C.3 $Au_3Cu((A_4^{Au})_3A_0^{Cu})$ 无序化时，二级热力学性质 EHNP 路径图

Fig. C.3 Second order thermodynamic properties (heat capacity and thermal expansion coefficient) on disordering $Au_3Cu((A_4^{Au})_3A_0^{Cu})$: (a) c_p^e-T path on c_p-x-T EHNP diagram; (b) c_p^e-T path; (c) α^e-T path on $\alpha-x-T$ EHNP chart; (d) α^e-T path (These charts are calculated by temperature step ΔT =1 K and order degree step $\Delta\sigma$ =0.00001)



(To be continued)

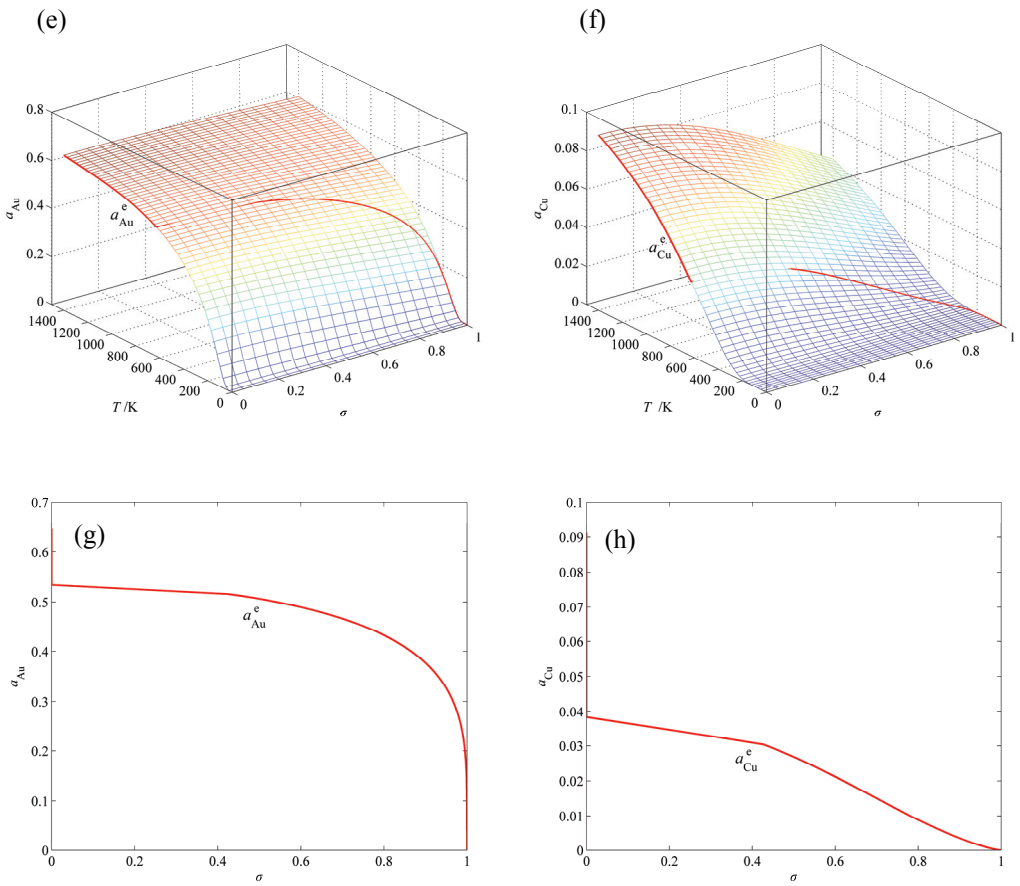
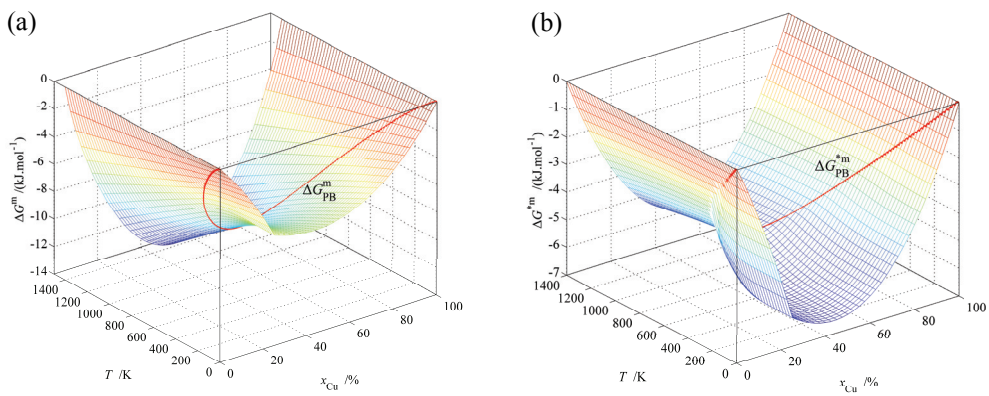


图 C.4　$Au_3Cu((A_4^{Au})_3A_0^{Cu})$ 无序化时活度路径图

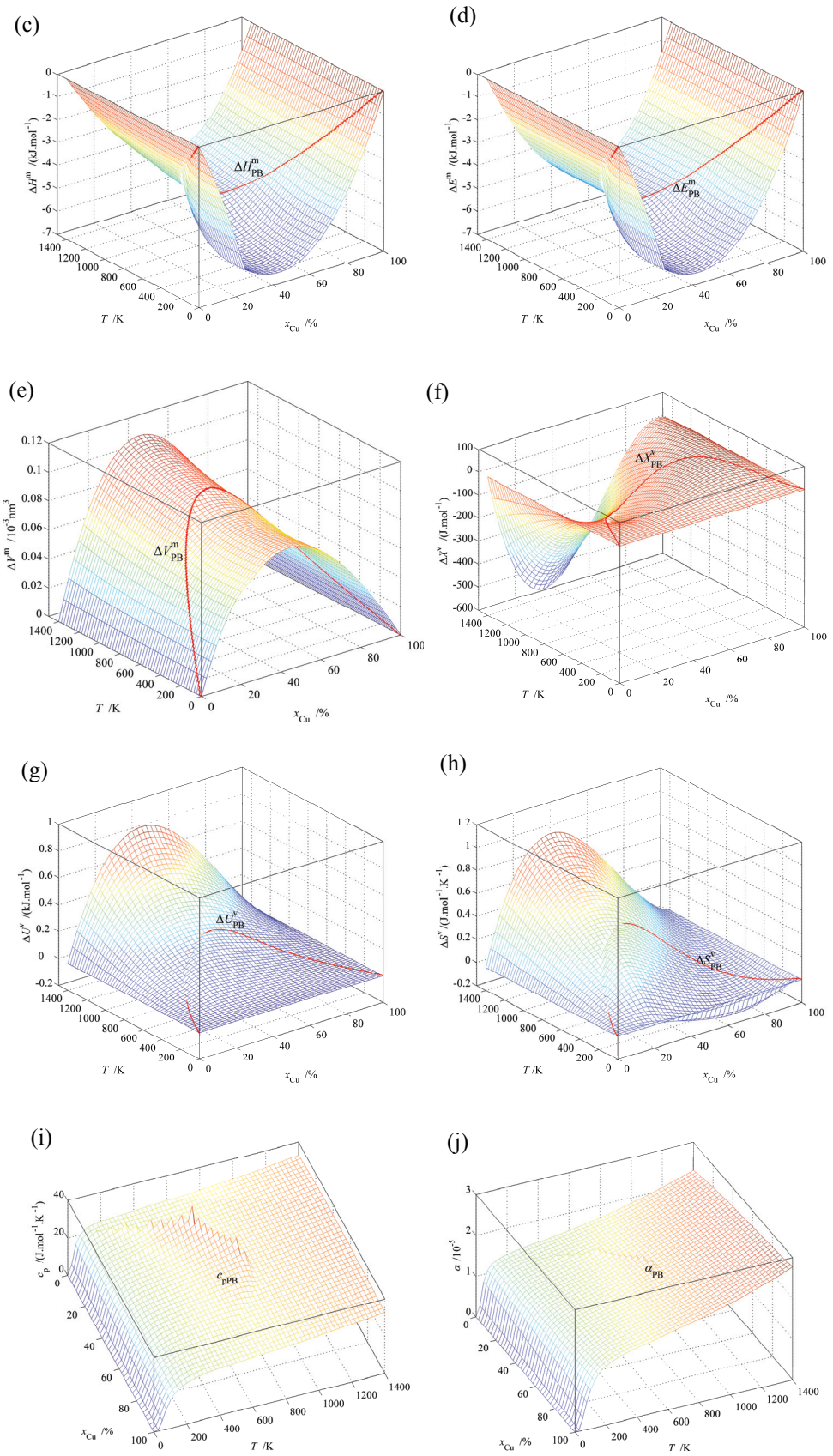
Fig. C.4　Activities on disordering $Au_3Cu((A_4^{Au})_3A_0^{Cu})$: (a), (b) $a^{e}_{Au}-T$ and $a^{e}_{Cu}-T$ paths on $a_{Au}-x-T$ and $a_{Cu}-x-T$ EHNP diagrams; (c), (d) $a^{e}_{Au}-T$ and $a^{e}_{Cu}-T$ paths; (e), (f) $a^{e}_{Au}-T$ and $a^{e}_{Cu}-T$ paths on $a_{Au}-T-\sigma$ and $a_{Cu}-T-\sigma$ EHNP charts; (g), (h) $a^{e}_{Au}-\sigma$ and $a^{e}_{Cu}-\sigma$ paths

附件 D：单相合金系的平衡全息网络相图

以 Au_3Cu 型亚格子系统为例，介绍了全套热力学性质 q_e-T-x 平衡三维网络相图(见图 D.1)[8]。



(To be continued)



(To be continued)

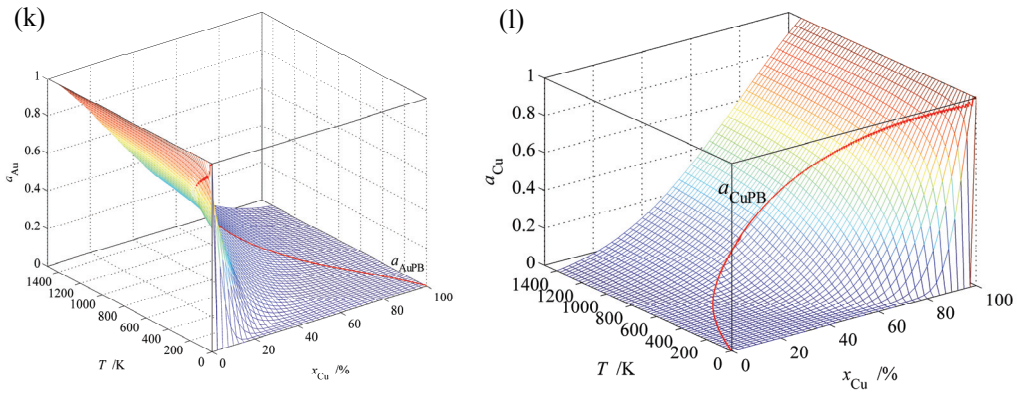


图 D.1　Au_3Cu-型亚格子系统的 $q-x-T$ 平衡全息网络相图

Fig. D.1　EHNP diagrams of $q-x-T$ of Au_3Cu-type sublattice system: (a) Mixed Gibbs energy $\Delta G^{m}-x-T$ three-dimension EHNP diagram; (b) Mixed characteristic Gibbs energy $\Delta G^{*m}-x-T$ three-dimension EHNP diagram, without including configuration entropy; (c) Mixed enthalpy $\Delta H^{m}-x-T$ three-dimension EHNP diagram; (d) Mixed potential energy $\Delta E^{m}-x-T$ three-dimension EHNP diagram, without including variations in AG-potential energies with temperatures; (e) Mixed volume $\Delta V^{m}-x-T$ three-dimension EHNP diagram; (f) Generalized mixed vibration free energy $\Delta X^{v}-x-T$ three-dimension EHNP diagram; (g) Generalized mixed vibration energy $\Delta U^{v}-x-T$ three-dimension EHNP diagram, including variations in AG-potential energies with temperatures; (h) Generalized mixed vibration entropy $\Delta S^{v}-x-T$ three-dimension EHNP diagram; (i) Heat capacity $c_p^{m}-x-T$ three-dimension EHNP diagram; (j) Thermal expansion coefficient $\alpha-x-T$ three-dimension EHNP diagram; (k) Activity $a_{Au}-x-T$ three- dimension diagram; (l) Activity $a_{Cu}-x-T$ three-dimension diagram

附件 E：合金基因/特征晶体排列晶体学

在合金相的合金基因/特征原子排列晶体学中，合金相的结构是采用对称要素序列和合金基因/特征原子序列相结合的方式来描述，称之为合金相的合金基因/特征原子排列结构. 它除了能显示组元原子排列结构的对称性之外，还可指出格点上的合金基因/特征原子种类以及合金相微观不均匀性。每个特征原子都有其自身的特性：近邻原子组态，势能，体积和电子结构等。合金相的微观不均匀性可以通过特征原子的浓度分布和短程有序参数分布来描述(见图 E.1 和表 E.1)[47]。

表 E.1　Au-Cu 系中合金相的合金基因/特征原子排列 AGA 晶体结构

Table E.1　AGA-crystal structures of alloy phases in Au-Cu system

Phase		Basic lattice	Alloy gene at site	AGA-cell	Space group
Pure Au		FCC-Lattice	A_0^{Au}	$[4A_0^{Au}]$	Fm3m
Pure Cu		FCC-attice	A_{12}^{Cu}	$[4A_{12}^{Cu}]$	Fm3m
Com-pounds	AuCu		$A_8^{Au}(1), A_4^{Cu}(2)$	$[2A_8^{Au}(1), 2A_4^{Cu}(2)]$	P4/mmm
	$AuCu_3$	Au(1) Sublattice	$A_{12}^{Au}(1), A_8^{Cu}(2)$	$[A_{12}^{Au}(1), 3A_8^{Cu}(2)]$	Pm3m
	Au_3Cu	Cu(2) Sublattice	$A_4^{Cu}(1), A_0^{Cu}(2)$	$[3A_4^{Au}(1), A_0^{Cu}(2)]$	Pm3m
Ordered alloys	AuCu-type	Au(1)-rich sublattice	$[\sum(x_i^{Au}(1)/x_{Au}A_i^{Au}+x_i^{Cu}(1)/x_{Cu}A_i^{Cu})]$	$[2\sum(x_i^{Au}(1)/x_{Au}A_i^{Au}+x_i^{Cu}(1)/x_{Cu}A_i^{Cu}),$ $2\sum(x_i^{Au}(2)/x_{Au}A_i^{Au}+x_i^{Cu}(2)/x_{Cu}A_i^{Cu})]$	P4/mmm
	$AuCu_3$-type	Cu(2)-rich sublattice	$[\sum(x_i^{Au}(2)/x_{Au}A_i^{Au}+x_i^{Cu}(2)/x_{Cu}A_i^{Cu})]$	$[\sum(x_i^{Au}(1)/x_{Au}A_i^{Au}+x_i^{Cu}(1)/x_{Cu}A_i^{Cu}),$ $3\sum(x_i^{Au}(2)/x_{Au}A_i^{Au}+x_i^{Cu}(2)/x_{Cu}A_i^{Cu})]$	Pm3m
	Au_3Cu-type			$[3\sum(x_i^{Au}(1)/x_{Au}A_i^{Au}+x_i^{Cu}(1)/x_{Cu}A_i^{Cu}),$ $\sum(x_i^{Au}(2)/x_{Au}A_i^{Au}+x_i^{Cu}(2)/x_{Cu}A_i^{Cu})]$	Pm3m
Disordered alloys		FCC-basic lattice	$\sum(x_i^{Au}A_i^{Au}+x_i^{Cu}A_i^{Cu})$	$4[\sum(x_i^{Au}A_i^{Au}+x_i^{Cu}A_i^{Cu})]$	Fm3m

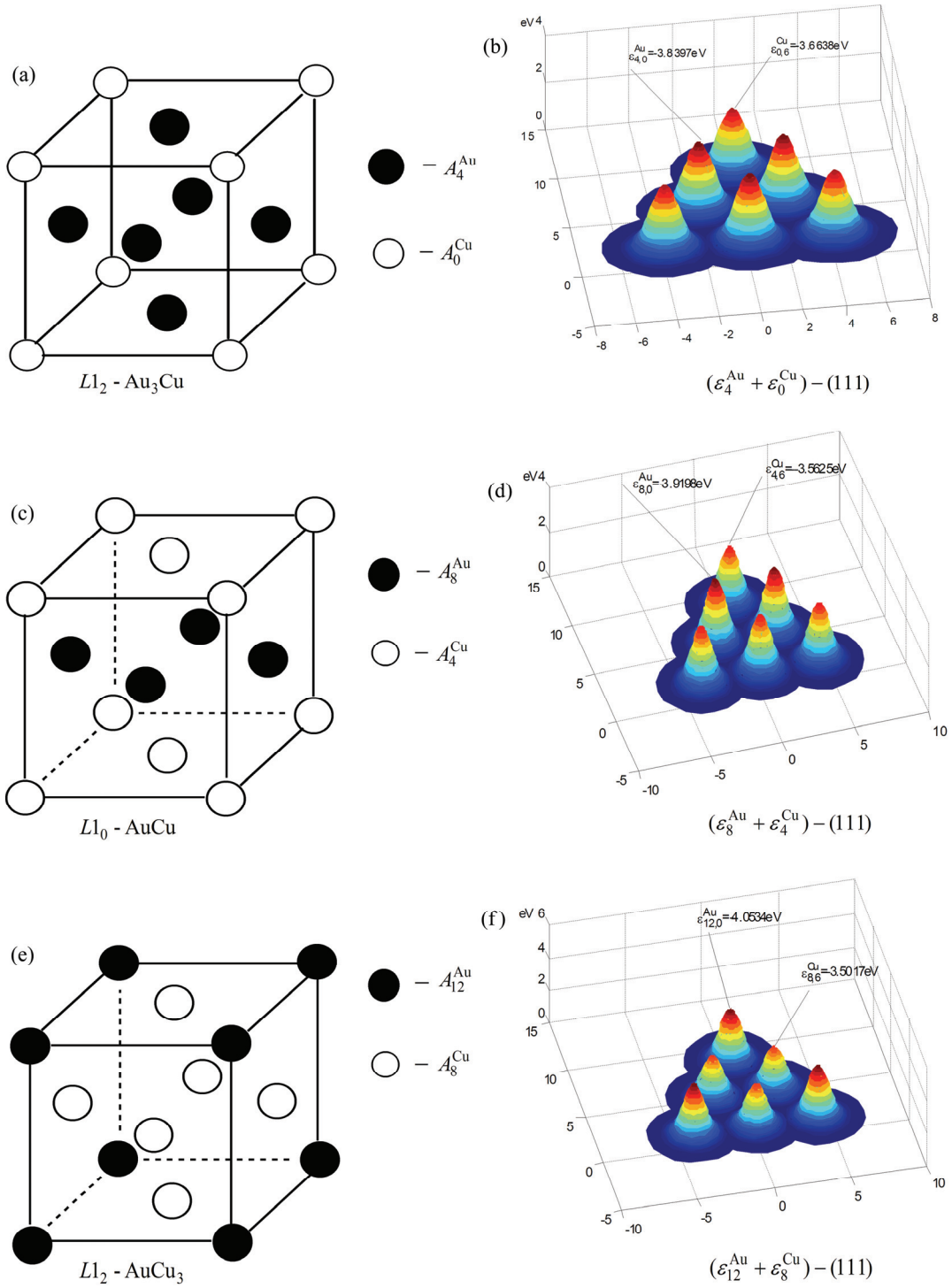


图 E.1 $L1_2$-Au_3Cu、$L1_0$-AuCu 和 $L1_2$-$AuCu_3$ 化合物的合金基因/特征原子排列晶胞和(111)—势能波面

Fig. E.1 Characteristic atom arrangement cells and potential energy wave (111) planes of compounds $L1_2$-Au_3Cu, $L1_0$-AuCu and $L1_2$-$AuCu_3$: (a),(b) $L1_2$-Au_3Cu; (c),(d) $L1_0$-AuCu; (e),(f) $L1_2$-$AuCu_3$

附件 F：合金基因/特征原子排列价键理论

合金相的合金基因/特征原子排列价键理论的主要任务如下：① 阐明合金相晶体结构类型的价键本质； ② 建立键网络结构(键长和键强)，计算动力学性质；③ 计算合金相的力学、磁学、电学和光学性质等。图 F.1 所示为 FCC 基本格子 Ti-Al 系中几种化合物的原子状态和键网络结构[35]。

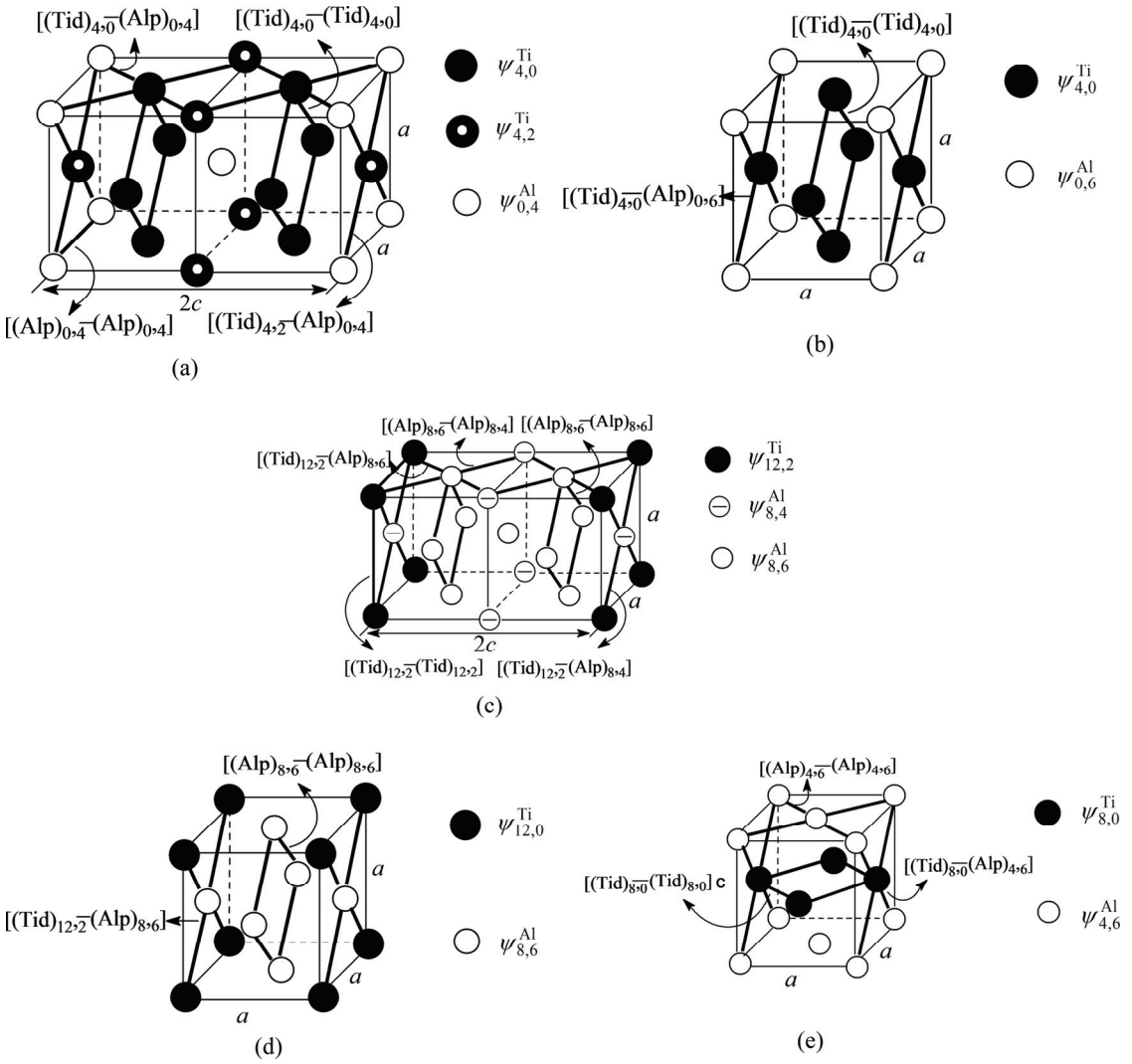


图 F.1　FCC 基本格子 Ti-Al 系中几种化合物的原子状态和键网络结构

Fig. F.1　Atomic states and bond network structures of some compounds in FCC-based Ti-Al system: (a) $D0_{22}$-Ti_3Al; (b) $L1_2$-Ti_3Al; (c) $D0_{22}$-$TiAl_3$; (d) $L1_2$-$TiAl_3$; (e) $L1_0$-TiAl

附件 G：AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化过程的合金基因浓度跟踪研究

G.1　混合焓实验路径的合金基因浓度跟踪法

对于给定成分的合金，由等有序度 Gibbs 能平衡路径法获得最小 Gibbs 能 $\Delta G_{\min}^{m}(\Delta G_{e}^{m})-T$ 路径(见图 G.1(a))，在平衡等有序度 $(\Delta H_{e,x,\sigma}^{m}-T)$ 网络图中绘制 $(\Delta H_{s,x}^{m}-T)$ 亚平衡路径(见图 G.1(b))，随后相继获得混合 Gibbs 能 $(\Delta G_{s}^{m}-T)$ (见图 G.1(c))，有序度 $(\sigma_{s,x}-T)$ (见图 G.1(d))、合金基因浓度 $((x_i^{Au},x_i^{Cu})_{s,x}-T)$ (见图 G.2)和其他性质 $(q_{s,x}-T)$ 亚平衡全息网络路径图(见图 G.3~G.18)[6]：

$$(\Delta H_{e,x,\sigma}^{m}-T)\rightarrow(\Delta H_{s,x,\sigma}^{m}-T)\rightarrow(\sigma_{s,x}-T)\rightarrow((x_i^{Au},x_i^{Cu})_{s,x}-T)\rightarrow(q_{s,x}-T)$$

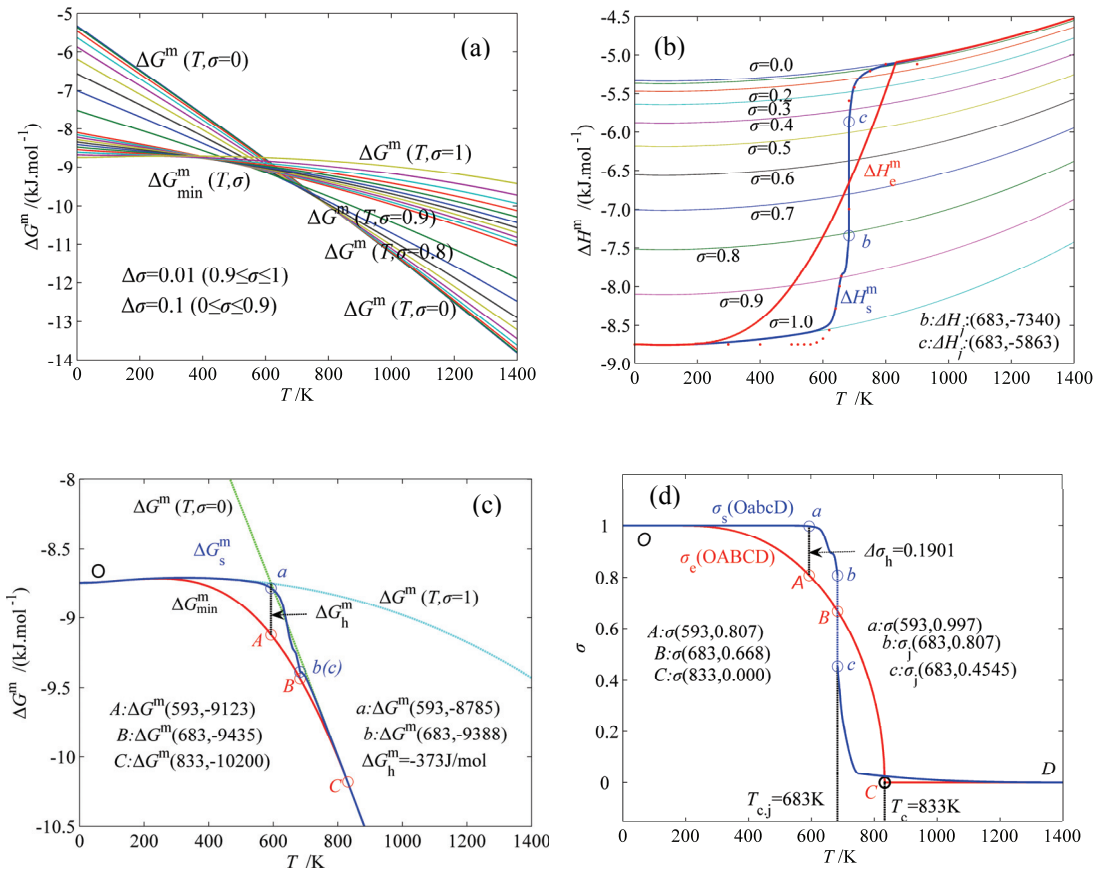
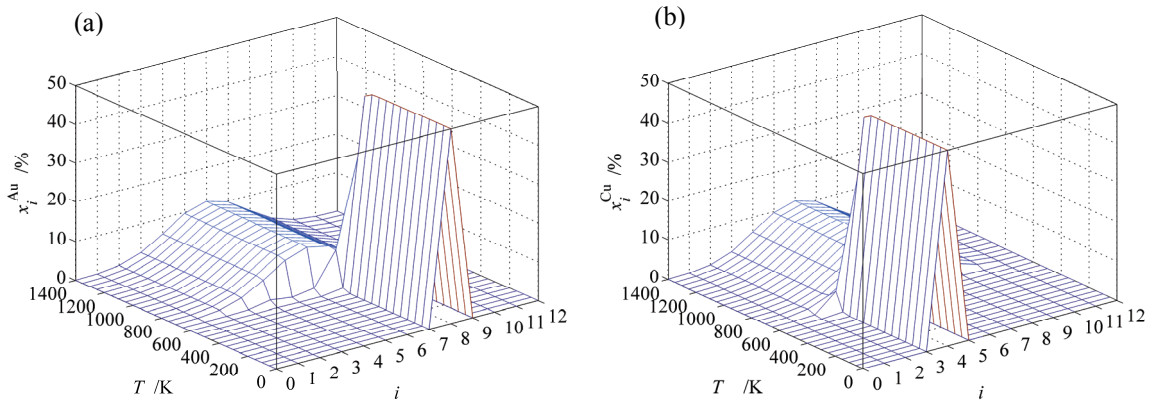


图 G.1 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化的 EHNP 和 SHNP 路径图

Fig. G.1 EHNP- and SHNP-charts on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) Minimal mixed Gibbs energy $\Delta G_{min}^{m}-T$ path obtained by iso-order degree Gibbs energy equilibrium path method; (b) Experimental mixed enthalpy ΔH_s^m-T path method based on network chart of iso-order degree mixed enthalpies equilibrium paths, attaching equilibrium ΔH_e^m-T path; (c) ΔG_{min}^{m} (OABC) and ΔG_s^m (Oabc) paths of equilibrium and subequilibrium order→disorder transitions, where ΔG_h^m denoting superheated driving Gibbs energy; (d) σ_e (OABCD) and σ_s (OabcD) paths of equilibrium and subequilibrium order→disorder transitions, where $\Delta\sigma_h$ denoting hysteresis order degree



(To be continued)

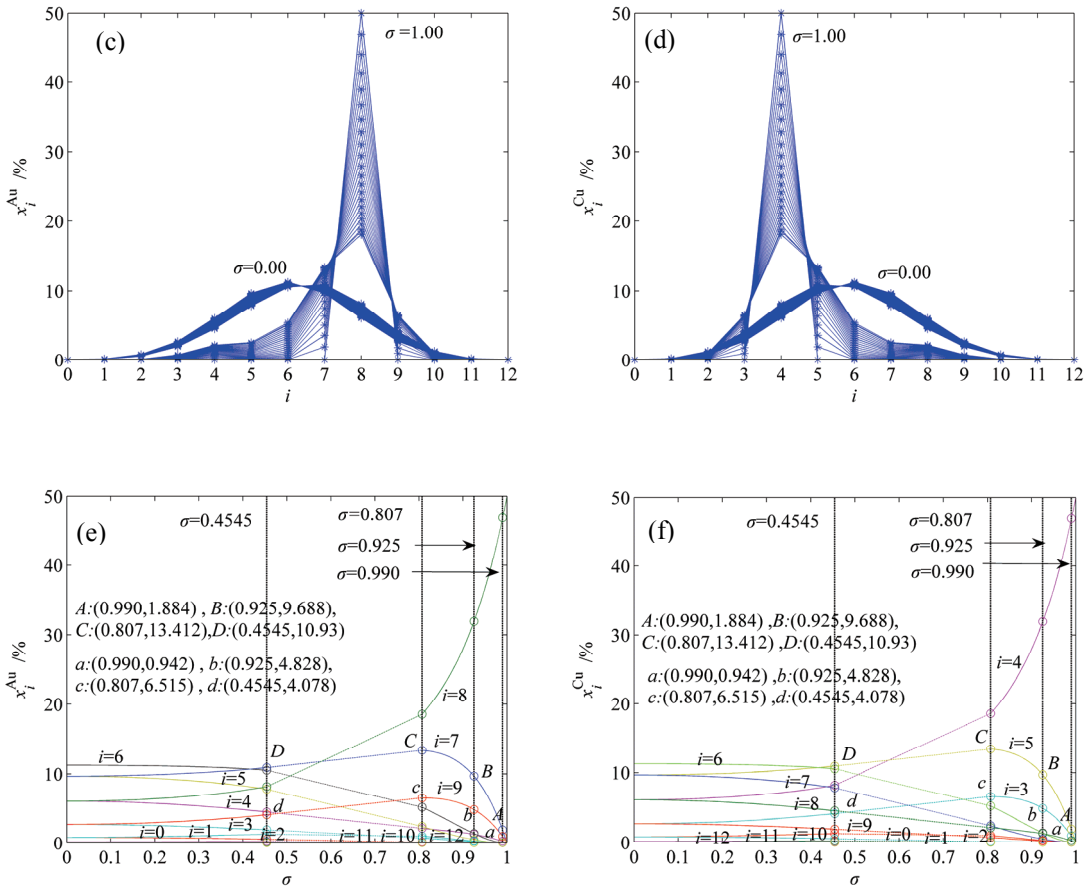


图 G.2　AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化的合金基因浓度跟踪图

Fig.G.2 AG-concentration SHNP charts on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a), (b) Three-dimension $x_i^{Au}-T-i$ and $x_i^{Cu}-T-i$ SHNP charts; (c), (d) Two-dimension iso-order degree $x_{i,\sigma}^{Au}-i$ and $x_{i,\sigma}^{Cu}-i$ SHNP charts; (e), (f) Two-dimension iso-Gibbs energy level $x_i^{Au}-\sigma$ and $x_i^{Cu}-\sigma$ SHNP charts

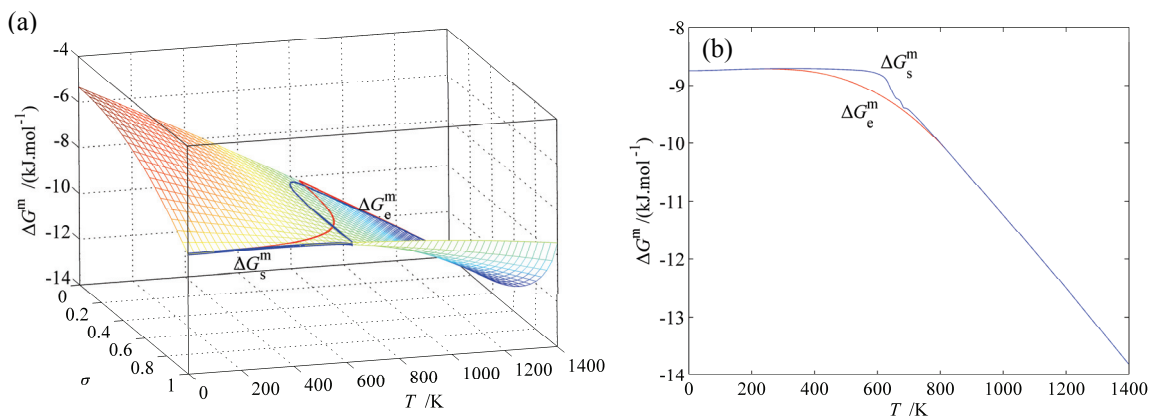


图 G.3　AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时载有平衡和亚平衡路径的 ΔG^m −平衡全息网络路径图

Fig. G.3 EHNP charts with EHNP and SHNP curves of the first order thermodynamic properties on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) Three-dimension mixed Gibbs energy $\Delta G^m-T-\sigma$ EHNP chart with ΔG_e^m-T and ΔG_s^m-T paths; (b) ΔG_e^m-T and ΔG_s^m-T paths

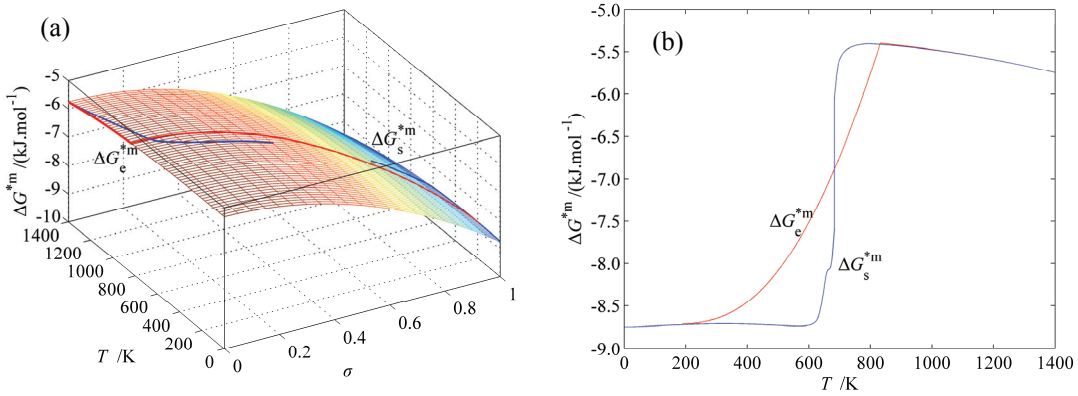


图 G.4 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时载有平衡和亚平衡路径的 ΔG^{*m} −平衡全息网络路径图

Fig. G.4 EHNP charts with EHNP and SHNP curves of the first order thermodynamic properties on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) Three-dimension mixed characteristic Gibbs energy $\Delta G^{*m}-T-\sigma$ EHNP chart with $\Delta G_e^{*m}-T$ and $\Delta G_s^{*m}-T$ paths; (b) $\Delta G_e^{*m}-T$ and $\Delta G_s^{*m}-T$ paths

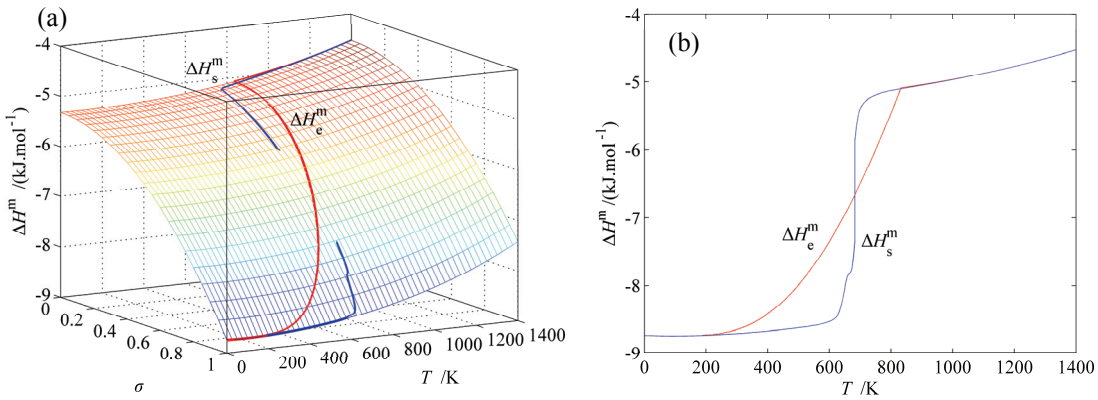


图 G.5 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时载有平衡和亚平衡路径的 ΔH^m −平衡全息网络路径图

Fig. G.5 EHNP charts with EHNP and SHNP curves of the first order thermodynamic properties on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) Three-dimension mixed enthalpy $\Delta H^m-T-\sigma$ EHNP chart with ΔH_e^m-T and ΔH_s^m-T paths; (b) ΔH_e^m-T and ΔH_s^m-T paths

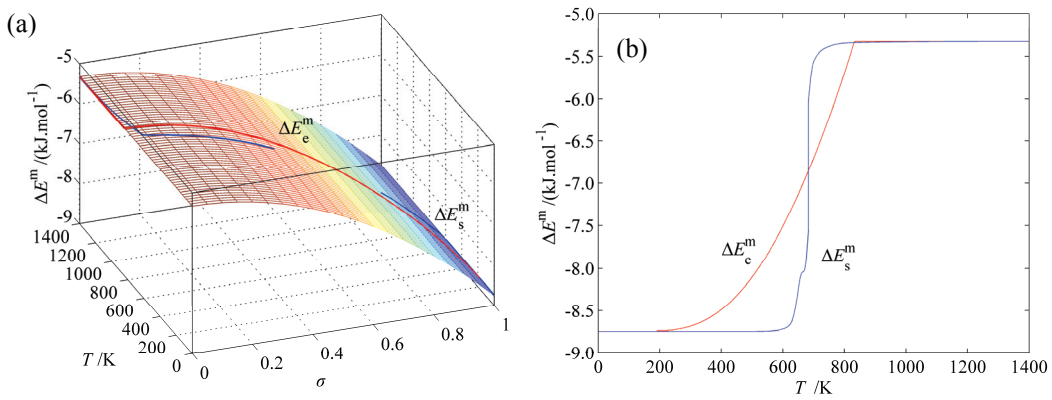


图 G.6 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时载有平衡和亚平衡路径的 ΔE^m −平衡全息网络路径图

Fig. G.6 EHNP charts with EHNP and SHNP curves of the first order thermodynamic properties on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) Three-dimension mixed potential energy $\Delta E^m-T-\sigma$ EHNP chart with ΔE_e^m-T and ΔE_s^m-T paths; (b) ΔE_e^m-T and ΔE_s^m-T paths

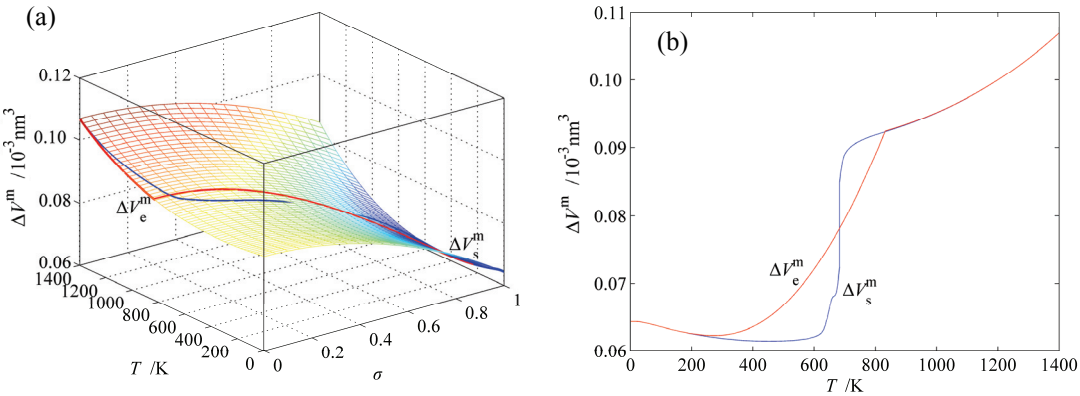


图 G.7　AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时载有平衡和亚平衡路径的 $\Delta V^{m}-$平衡全息网络路径图

Fig. G.7　EHNP charts with EHNP and SHNP curves of the first order thermodynamic properties on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) Three-dimension mixed volume $\Delta V^{m}-T-\sigma$ EHNP chart with $\Delta V_e^{m}-T$ and $\Delta V_s^{m}-T$ paths; (b) $\Delta V_e^{m}-T$ and $\Delta V_s^{m}-T$ paths

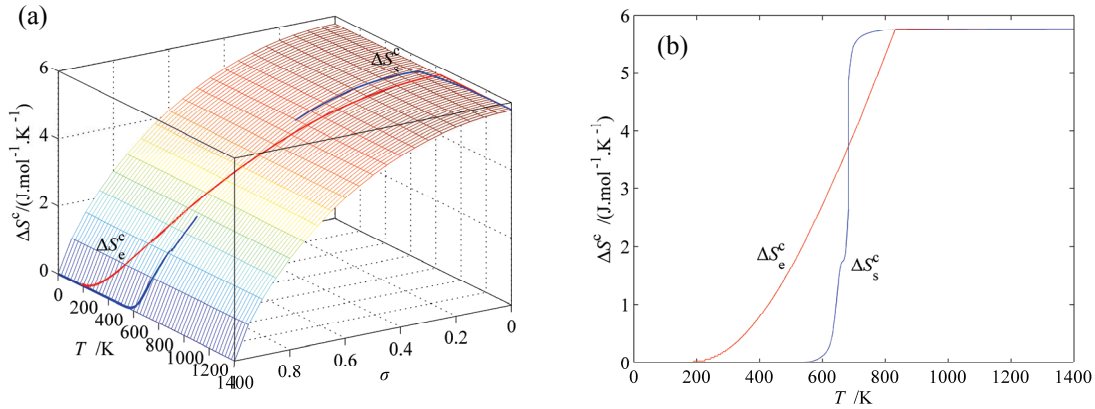


图 G.8　AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时载有平衡和亚平衡路径的 $S^{c}-$平衡全息网络路径图

Fig. G.8　EHNP charts with EHNP and SHNP curves of the first order thermodynamic properties on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) Three-dimension configurational entropy $S^{c}-T-\sigma$ EHNP chart with $S_e^{c}-T$ and $S_s^{c}-T$ paths; (b) $S_e^{c}-T$ and $S_s^{c}-T$ paths

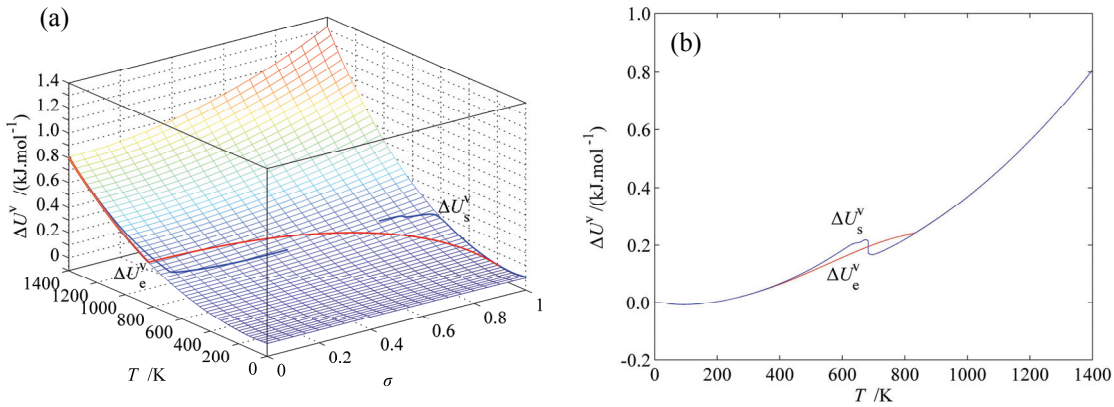


图 G.9　AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时载有平衡和亚平衡路径的 $\Delta U^{m.v}-$平衡全息网络路径图

Fig. G.9 EHNP charts with EHNP and SHNP curves of the first order thermodynamic properties on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) Three-dimension generalized vibration energy $\Delta U^{m.v}-T-\sigma$ EHNP chart with $\Delta U_e^{m.v}-T$ and $\Delta U_s^{m.v}-T$ paths; (b) $\Delta U_e^{m.v}-T$ and $\Delta U_s^{m.v}-T$ paths

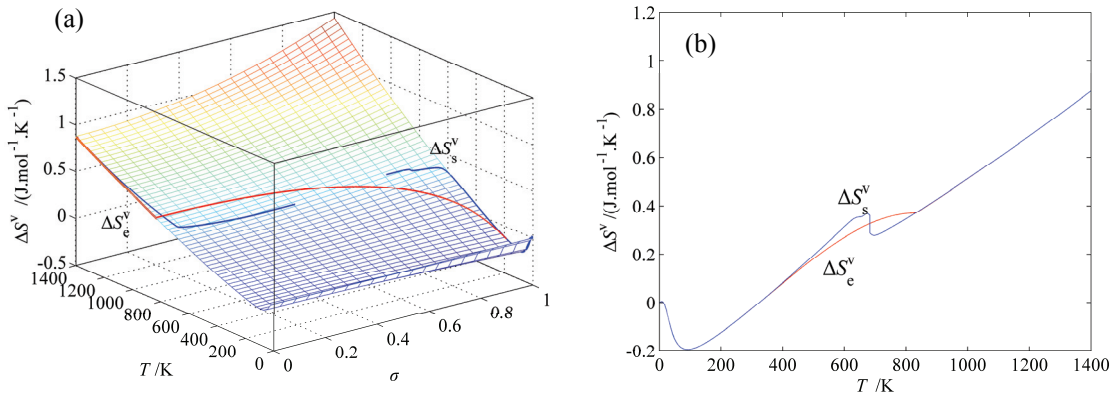


图 G.10 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时载有平衡和亚平衡路径的 ΔS^{v} −平衡全息网络路径图

Fig. G.10 EHNP charts with EHNP and SHNP curves of the first order thermodynamic properties on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) Three-dimension generalized vibration entropy $\Delta S^{v}-T-\sigma$ EHNP chart with $\Delta S_e^{v}-T$ and $\Delta S_s^{v}-T$ paths; (b) $\Delta S_e^{v}-T$ and $\Delta S_s^{v}-T$ paths

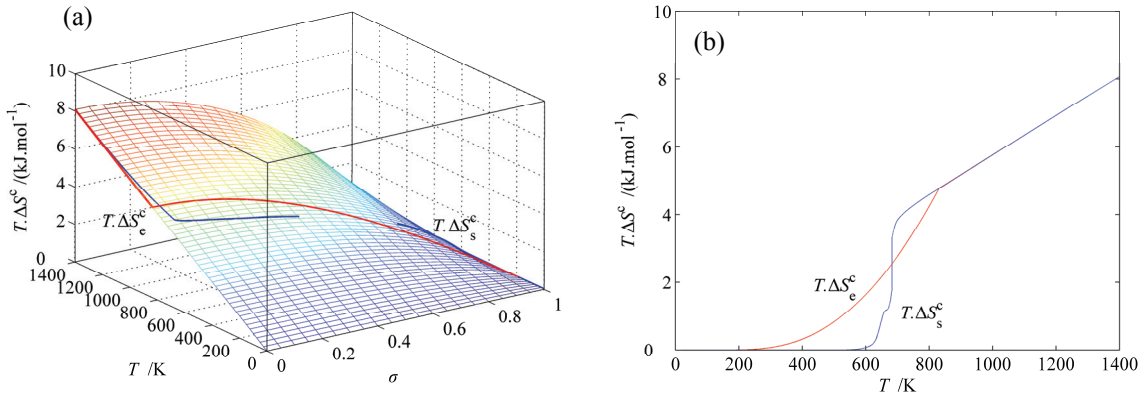


图 G.11 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时载有平衡和亚平衡路径的 TS^{c} −平衡全息网络路径图

Fig. G.11 EHNP charts with EHNP and SHNP curves of the first order thermodynamic properties on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) Three-dimension configurational entropy energy $TS^{c}-T-\sigma$ EHNP chart with $TS_e^{c}-T$ and $TS_s^{c}-T$ paths; (b) $TS_e^{c}-T$ and $TS_s^{c}-T$ paths

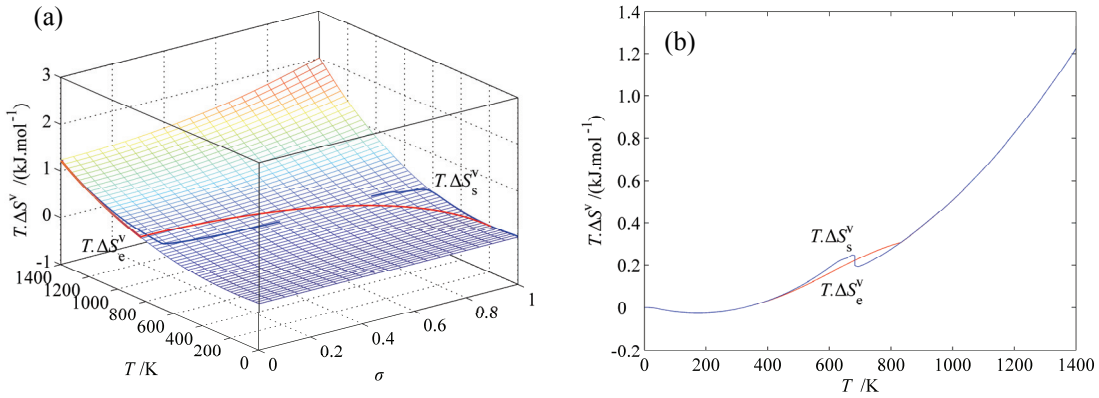


图 G.12 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时载有平衡和亚平衡路径的 $T\Delta S^{v}$ −平衡全息网络路径图

Fig. G.12 EHNP charts with EHNP and SHNP curves of the first order thermodynamic properties on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) Three-dimension generalized vibration entropy energy $T\Delta S^{v}-T-\sigma$ EHNP chart with $T\Delta S_e^{v}-T$ and $T\Delta S_s^{v}-T$ paths; (b) $T\Delta S_e^{v}-T$ and $T\Delta S_s^{v}-T$ paths

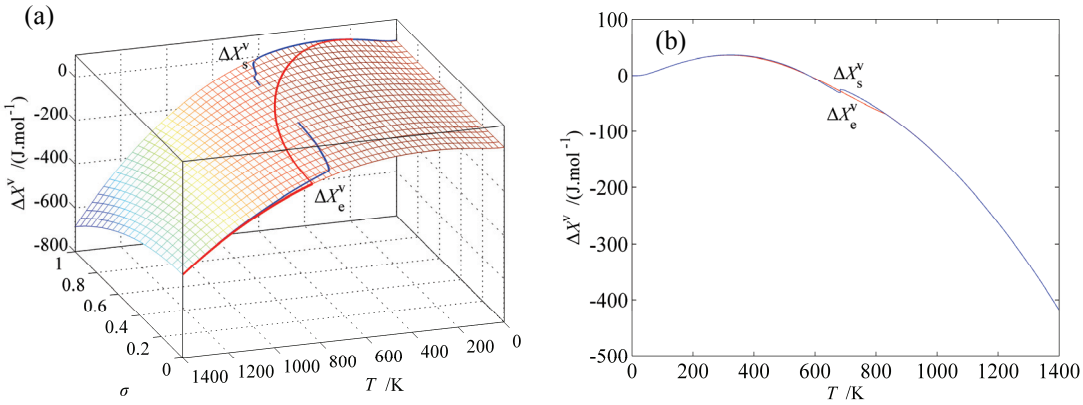


图 G.13　AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时载有平衡和亚平衡路径的 ΔX^{v} −平衡全息网络路径图

Fig. G.13　EHNP charts with EHNP and SHNP curves of the first order thermodynamic properties on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) Three-dimension generalized vibration free energy $\Delta X^{v}-T-\sigma$ EHNP chart with $\Delta X_e^{v}-T$ and $\Delta X_s^{v}-T$ paths; (b) $\Delta X_e^{v}-T$ and $\Delta X_s^{v}-T$ paths

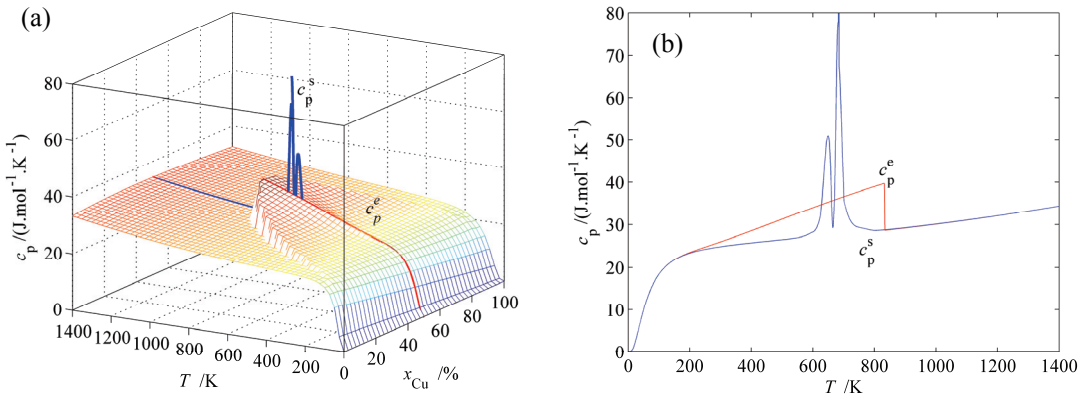


图 G.14　AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时载有平衡和亚平衡路径的 c_p-x-T 平衡全息网络路径图

Fig. G.14　The second order thermodynamic properties (heat capacity) on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) $c_p{}^{e}-T$ and $c_p{}^{s}-T$ paths on c_p-x-T EHNP diagram; (b) $c_p{}^{e}-T$ and $c_p{}^{s}-T$ paths

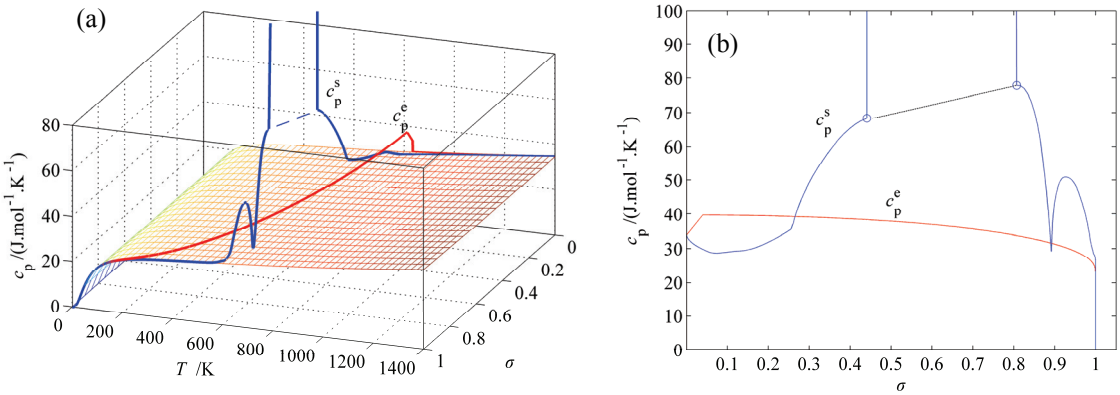


图 G.15　AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时载有平衡和亚平衡路径的 $c_p-T-\sigma$ 平衡全息网络路径图

Fig. G.15　The second order thermodynamic properties (heat capacity) on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) $c_p{}^{e}-T$ and $c_p{}^{s}-T$ paths on $c_p-T-\sigma$ EHNP diagram; (b) $c_p{}^{e}-\sigma$ and $c_p{}^{s}-\sigma$ paths

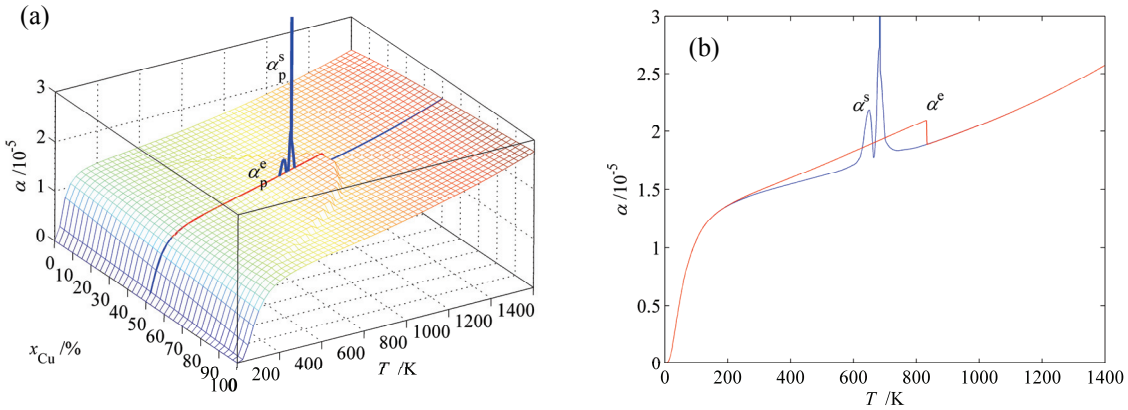


图 G.16 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时载有平衡和亚平衡路径的热膨胀 $\alpha-x-T$ 平衡全息网络路径图

Fig. G.16 The second order thermodynamic properties (thermal expansion coefficient) on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) $\alpha^{e}-T$ and $\alpha^{s}-T$ paths on $\alpha-x-T$ EHNP chart; (b) $\alpha^{e}-T$ and $\alpha^{s}-T$ paths

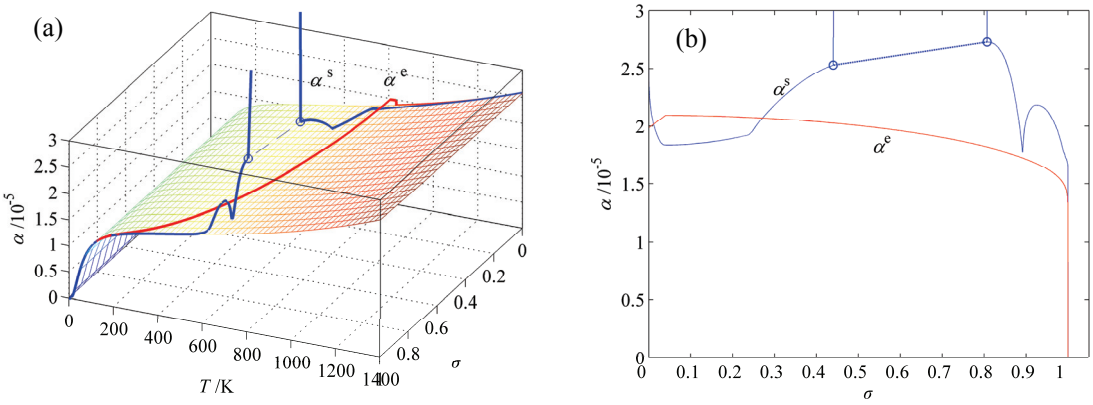
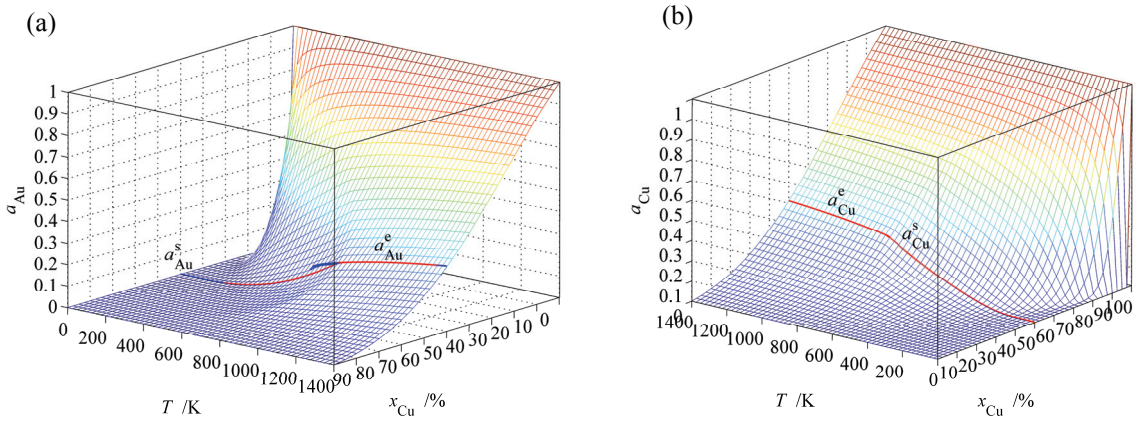


图 G.17 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时载有平衡和亚平衡路径的热膨胀 $\alpha-T-\sigma$ 平衡全息网络路径图

Fig. G.17 The second order thermodynamic properties (thermal expansion coefficient) on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) $\alpha^{e}-T$ and $\alpha^{s}-T$ paths on $\alpha-T-\sigma$ EHNP diagram; (b) $\alpha^{e}-\sigma$ and $\alpha^{s}-\sigma$ paths



(To be continued)

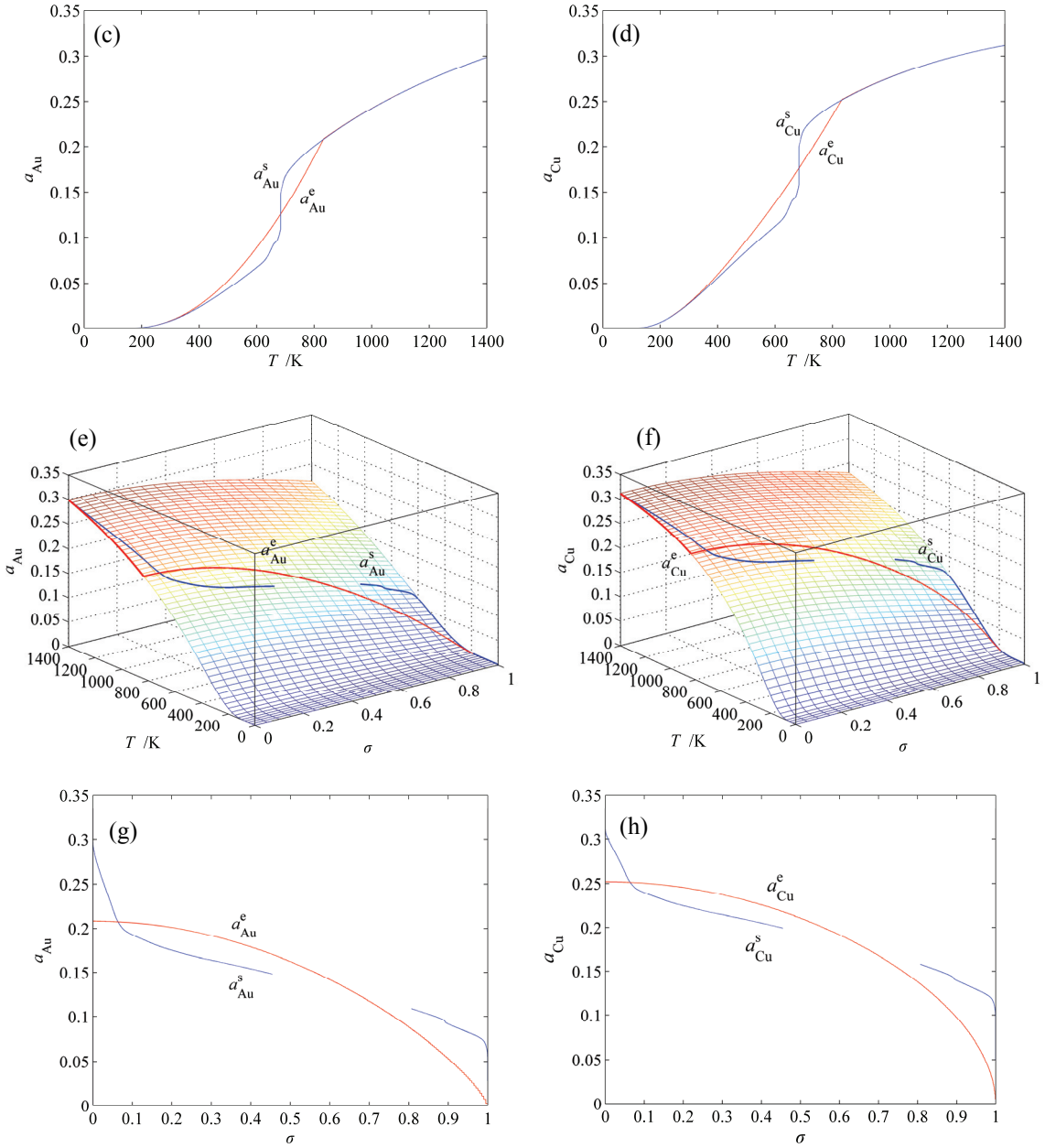


图 G.18　AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时载有平衡和亚平衡路径的活度 a–平衡全息网络路径图

Fig. G.18　Activities on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a), (b) $a^e_{Au}-T$, $a^s_{Au}-T$ and $a^e_{Cu}-T$, $a^s_{Cu}-T$ paths on $a_{Au}-x-T$ and $a_{Cu}-x-T$ EHNP diagrams; (c), (d) $a^e_{Au}-T$, $a^s_{Au}-T$ and $a^e_{Cu}-T$, $a^s_{Cu}-T$ paths; (e), (f) $a^e_{Au}-T$, $a^s_{Au}-T$ and $a^e_{Cu}-T$, $a^s_{Cu}-T$ paths on $a_{Au}-T-\sigma$ and $a_{Cu}-T-\sigma$ EHNP charts; (g,h) $a^e_{Au}-\sigma$, $a^s_{Au}-\sigma$ and $a^e_{Cu}-\sigma$, $a^s_{Cu}-\sigma$ paths

G.2　AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 无序化路径分析[6]

我们采用实验生成焓路径的合金浓度跟踪法，确定了 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物的统计非均匀亚平衡和递次性有序－无序转变路径：AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) →AuCu(H) →PTP-AuCu →SPAP-AuCu(L) →AuCu(D)。该路径的动力学特征与加热速度的关系受 RA-SA 机制、过热驱动 Gibbs 能、跳变有序度，以及高温时原子－空位移动机制等控制：

1) 当 $0\leqslant T<T_{onset}$(593 K)时，它是有序度不变的 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 亚稳期。

2) 当 $T_{onset}<T\leqslant 620$ K，$1.000>\sigma_s\geqslant 0.990$ 时，它是高有序度合金 AuCu(H)的生长期(见图 9(a)和(b))。它具有晶胞尺度的不均匀性：含有较多的 3(RA-SA)晶胞的早期－(RA-SA)晶胞区，含有较少的 3(RA-SA)晶胞的中期－(RA-SA)晶胞区，没有 3(RA-SA)晶胞的晚期－AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$)晶胞区(见图 G.19(c))。

3) 当 620 K$<T\leqslant$650 K，$0.990>\sigma_s\geqslant 0.925$ 时，它是统计周期反向(SPAP)AuCuII 区的生长期(见图 9(c)和(d))。它具有区域尺度的不均匀性：含有较多的 3(RA-SA)晶胞的原早期－(RA-SA)晶胞区成长为早期－(SPAP)-AuCuII 区，含有较少的 3(RA-SA)晶胞的原中期－(RA-SA)晶胞区成长为含有较多的 3(RA-SA)晶胞的中期－(RA-SA)晶胞区，原晚期－AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$)晶胞区成长为含有较少的 3(RA-SA)晶胞的晚期－(RA-SA)晶胞区(见图 G.19(d))。此时，亚平衡合金具有区域尺度的不均匀性：AuCu(H)区和 SPAP-AuCuII 区共存，它可称之为“伪二相(PTP)”AuCu 合金。

4) 当 650 K$<T<$683 K，$0.925>\sigma_s>0.807$ 时，它是 SPAP-AuCuII 合金的成熟期(见图 9(e)和(f))。在此阶段，SPAP-AuCuII 合金含有早期－，中期－和晚期－(SPAP)-AuCuII 区。

5) 当 $0.807\geqslant\sigma_s\geqslant 0.786$ 时，它是 SPAP-AuCuII 合金的跳变期(见图 9(g)和(h))。在此阶段，跳变合金基因浓度呈现最大“涌现”现象。跳变温度 T_j 由跳变有序度和过热驱动 Gibbs 能决定，后者与加热速度有关。

6) 当 $0.4545\geqslant\sigma_s>0$ 时，它是低有序度 AuCu(L)合金的存在期(见图 9(g)和(h))。当 $\sigma_s=0$ 时，即 $T\geqslant T_c$ (683 K)，合金 AuCu(D)处于无序状态。

AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$)化合物的统计非均匀亚平衡和递次性有序－无序转变路径，是阐明“确定性”自然法则和“概率性”自然法则统一的范例。

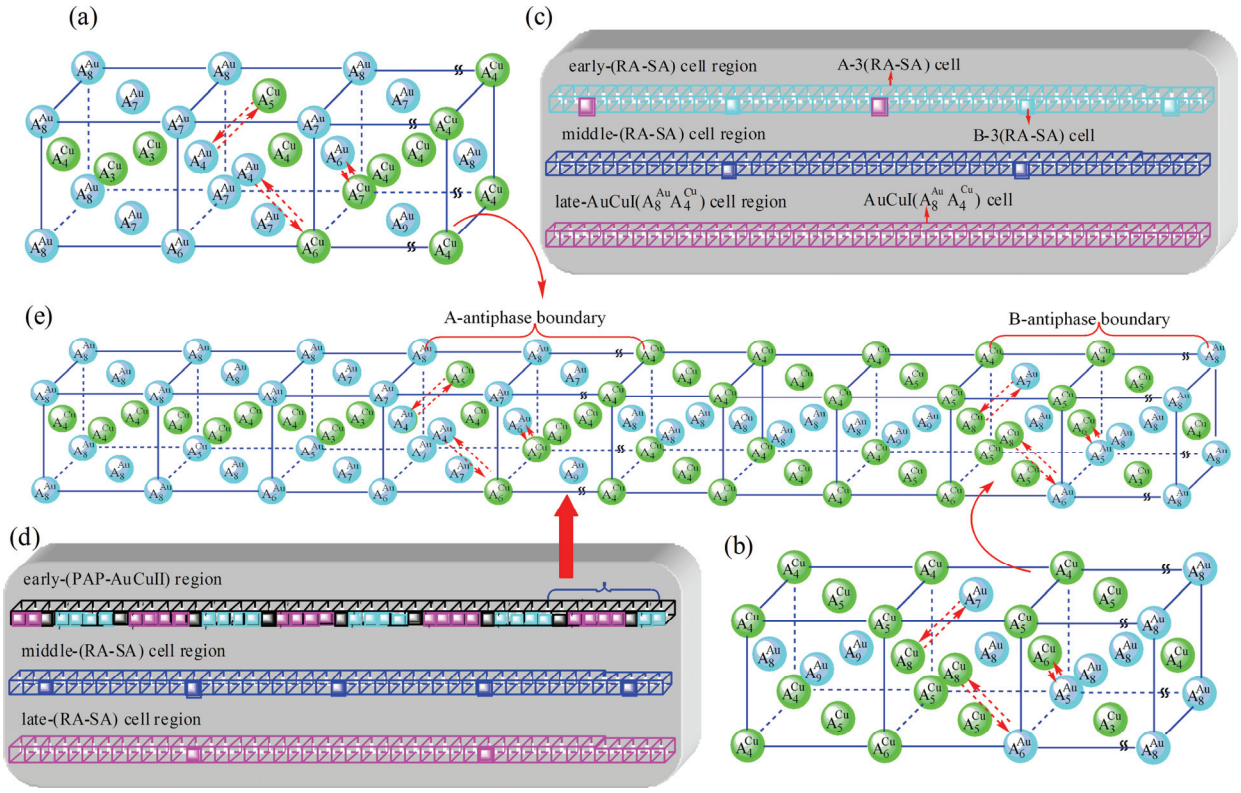


图 G.19 AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) 化合物无序化时 3(RA-SA)机制和晶胞尺度与区域尺度不均匀性简图

Fig. G.19 The 3(RA-SA) mechanism and schemes of cell-scale and region-scale heterogeneities on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$): (a) AG arranging structure after A-manner alternating in 3(RA-SA) mechanism of three A_8^{Au} - A_4^{Cu} pairs in a single cell; (b) AG arranging structure after B-manner alternating in 3(RA-SA) mechanism of three A_4^{Cu} - A_8^{Au} pairs in a single cell; (c) AuCu(H) alloy containing three regions with cell-scale heterogeneity; (d) PTP-[AuCuI(H)+PAP-AuCuII] alloy containing three regions with region-scale heterogeneity; (e) AG arranging structure of a early SPAP-AuCuII cell

REFERENCES

[1] CAHN R W, HAASEN P. Physical metallurgy[M]. Elsevier Science Amsterdam, 1996: 1−46.

[2] OSTP. Materials genome initiative for global competitiveness[R]. Washington D C: Office of Science and Technology Policy, 2011.

[3] 谢佑卿. 金属材料系统科学[M]. 长沙 ：中南工业大学出版社, 1998.
XIE You-qing. Systematic science of metallic materials[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1998.

[4] XIE You-qing. Systematic Science of Alloys[M]. Changsha: Central South University Press, 2012.

[5] XIE You-qing, LI Xiao-bo, LIU Xin-bi, NIE Yao-zhuang, PENG Hong-jian. Alloy gene Gibbs energy partition function and equilibrium holographic network phase diagrams of AuCu-type sublattice system[J]. International Journal of Communications, Network and System Sciences, 2013, 12(6): 415−442.

[6] XIE You-qing, PENG Hong-jian, LIU Xin-bi, LI Xiao-bo, NIE Yao-zhuang. New atom movement mechanism for tracking path on disordering AuCuI($A_8^{Au}A_4^{Cu}$) compound[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(10): 3221−3256.

[7] XIE You-qing, LI Xiao-bo, LIU Xin-bi, NIE Yao-zhuang, PENG Hong-jian. Alloy gene Gibbs energy partition function and equilibrium holographic network phase diagrams of $AuCu_3$-type sublattice system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(11): 3585−3610.

[8] XIE You-qing, NIE Yao-zhuang, LI Xiao-bo, PENG Hong-jian, LIU Xin-bi. Alloy gene Gibbs energy partition function and equilibrium holographic network phase diagrams of Au_3Cu-type sublattice system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(1): 211−240.

[9] XIE You-qing, LIU Xin-bi, LI Xiao-bo, PENG Hong-jian, NIE Yao-zhuang. Holographic alloy positioning design system and holographic network phase diagrams of Au-Cu system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(3): 885−906.

[10] SLATER J C. Electronic structure of alloys[J]. Journal of Applied Physics, 1937, 8(6): 385−396.

[11] ELLIS D E, AVERRILL F W. Electronic structure of $FeCl_4$ anions in the Hartree-Fock-Slater model[J]. J Chem Phys, 1974, 60(8): 2856−2864.

[12] BAERENDS E J, ELLIS D E, ROS P. Self-consistent molecular Hartree-Fock- Slater calculations. I. The computational procedure[J]. Chem Phys, 1973, 2(1): 41−51.

[13] KIKUCHI R. A theory of cooperative phenomemena[J]. Phys Rev, 1951, 81(6): 988−1003.

[14] KIKUCHI R, de FONTAINE D, MURAKAMI M, NAKAMURA T. Ternary phase diagram calculations—II examples of clustering and ordering systems[J]. Acta Metallurgica, 1997, 25(2): 207−219.

[15] ASTA M, de FONTAINE D. First-principles study of phase stability of Ti-Al intermetallic compounds[J]. J Mater Res, 1993, 8(10): 2554−2568.

[16] OATES W A, ZHANG F, CHEN S L, CHANG Y A. Improved cluster-site approximation for the entropy of mixing in multicomponent solid solutions[J]. Physical Review B, 1999, 59(17): 11221−11225.

[17] OZOLINŠ V, WOLVERTON C, ZUNGER A. Cu-Au, Ag-Au, Cu-Ag and Ni-Au Intermetallics: First-principles study of temperature-composition phase diagrams and structures[J]. Physical Review B, 1998, 57(12): 6427−6443.

[18] BRAGG W L, F R S, WILLIAMS E J. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys[J]. Proceedings of the Royal of Society A, 1934, 145(2): 699−730.

[19] BRAGG W L, F R S, WILLIAMS E J. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys II[J]. Proceedings of the Royal of Society A, 1935, 51(2): 540−566.

[20] ORIANI R A. Thermodynamics of order alloy. II. The gold-copper system[J]. Acta Metall, 1954, 2(3): 608−615.

[21] RHINES F N, BOND W E, RUMMEL R A. Constitution of order alloys of the system Copper-Gold[J]. Trans Amer Soc Met, 1955, 47(2): 578−597.

[22] KAUFMAN L, BERNTEIN H. Computer calculation of phase diagrams[M]. New York: Academic Press, 1970: 225.

[23] SUNDMAN B, FRIES S G, OATES W A. A Thermodynamic assessment of the Au-Cu system[J]. CALPHAD, 1998, 22(3): 335-354.

[24] SUNDMAN B, FRIES S G, OATES W A. A calphad assessment of the Au-Cu system using the cluster variatiation method[J]. Z Metallkd, 1999, 90(5): 267−273.

[25] HILLERT M. The compound energy formalism[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 320(1): 161−176.

[26] OATES W A. Configurational entropies of mixing in solid alloys[J]. J Equilibria Diffusion, 2007, 28(1): 79−89.

[27] 谢佑卿, 聂耀庄, 李小波, 刘心笔, 彭红建, 李艳芬. FP-SSA 框架中 Au_3Cu 型有序合金相的特征原子势能配分函数[J]. 中国有色金属学报, 2011,21(10): 2489−2501.
XIE You-qing, NIE Yao-zhuang, LI Xiao-bo, LIU Xin-bi, PENG Hong-jian, LI Yan-fen. Characteristic atom potential energy partition function

of Au_3Cu type ordered alloys in FP-SSA Framework[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2489−2501.

[28] 刘梓葵. 关于材料基因组的基本观点及展望[J]. 科学通报, 2013, 58(35): 3618−3622.
LIU Z K. Perspective on materials genome[J]. Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58(35): 3618−3622.

[29] KAUFMAN L, ǍGREN J. First and second generation-birth of the materials genome[J]. Scripta Materialia, 2014, 70(1): 3−6.

[30] 赵继成. 材料基因组计划简介[J]. 自然杂志, 2014, 36(2): 89−104.
ZHAO Ji-cheng. A perspective on materials genome initiative[J]. Chinese Journal of Nature, 2014, 36(2): 89−104.

[31] 谢佑卿, 马柳莺. 广义 Vegard 定律和广义余氏定理[J]. 中南矿冶学院学报, 1985, 16(3): 1−10.
XIE You-qing, MA Liu-ying. Generalized Vegard's law and generalized Yu's law[J]. Journal Central-South Institute of Mining and Metallurgy, 1985, 16(3): 1−10.

[32] XIE You-qing, PENG Kun, LIU Xin-bi. Influences of x_{Ti}/x_{Al} atomic states, lattice constants and potential-energy planes of ordered FCC TiAl type alloys[J]. Physica B, 2004, 344(1/4): 5−20.

[33] XIE You-qing, LIU Xin-bi, PENG Kun. Atomic state, potential energies, volumes, stability and brittleness of ordered FCC $TiAl_3$ type alloys[J]. Physica B, 2004, 353(1/2): 15−33.

[34] XIE You-qing, PENG Hong-jian, LIU Xin-bi, PENG Kun. Atomic state, potential energies, volumes, stability and brittleness of ordered FCC Ti_3Al type alloys[J]. Physica B, 2005, 362(1/4): 1−17.

[35] XIE You-qing, TAO Hui-jin, PENG Hong-jian, LIU Xin-bi, PENG Kun. Atomic state, potential energies, volumes, stability and brittleness of ordered FCC $TiAl_2$ type alloys[J]. Physica B, 2005, 366(1/4): 17−37.

[36] XIE You-qing, LIU Xin-bi, LI Xiao-bo, PENG Hong-jian, NIE Yao-zhuang. Potential energies of characteristic atoms on basis of experimental heats of formation of AuCu and $AuCu_3$ compounds[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(5): 1243−1256.

[37] XIE You-qing, LIU Xin-bi, LI Xiao-bo, PENG Hong-jian, NIE Yao-zhuang. Volume sequences of characteristic atoms separated from experimental volumes of AuCu and $AuCu_3$ compounds[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(6): 1599−1617.

[38] XIE You-qing, NIE Yao-zhuang, LIU Xin-bi, LI Xiao-bo, PENG Hong-jian, LI Yan-fen. Potential energies of characteristic atoms separated from first-principles calculated heats of formation of AuCu and $AuCu_3$ compounds[C]//XIE You-qing ed. Systematic Science of Alloys. Changsha: Central South University Press, 2012: 405−427.

[39] XIE You-qing, NIE Yao-zhuang, LIU Xin-bi, LI Xiao-bo, PENG Hong-jian, LI Yan-fen. Volumes of characteristic atoms separated from first-principles calculated volumes of $L1_0$-AuCu and $L1_2$-$AuCu_3$ compounds[C]// XIE You-qing. Systematic Science of Alloys. Changsha: Central South University Press, 2012: 428−460.

[40] 谢佑卿, 马柳莺. 晶体价电子结构的理论晶格参量[J]. 中南矿冶学院学报, 1985, 16(1): 1−10.
XIE You-qing, MA Liu-ying. The theoretical lattice parameter of the valence electron of crystal[J]. Journal Central-South Institute of Mining and Metallurgy, 1985, 16(1): 1−10.

[41] XIE You-qing. A new potential function with many-atom interactions in solid[J]. Science in China (series E), 1993, 36(1): 90−99.

[42] XIE You-qing, ZHANG Xiao-dong, ZHAO Li-ying, MA Xiu-ling. Electronic structure and properties of Cu metal[J]. Science in China (series E), 1993, 36(4):487−496.

[43] XIE You-qing. Electronic structure and properties of pure iron[J]. Acta Metal Mater, 1994, 42(11): 3705−3715.

[44] XIE You-qing. Relationship between partial and average atomic volumes of components in Au-Ni alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(8): 1801−1807.

[45] XIE You-qing, ZHANG Xiao-dong, CHEN Jia-yan. Electronic structure and properties of pure Cobalt[J]. Science in China (Series E), 1996, 39(4): 394−403.

[46] XIE You-qing, LÜ Man-shan, ZHANG Xiao-dong, ZHAO Li-ying. Electronic structure and properties of Ni metal[J]. Science in China (Series A), 1993, 36(4): 495−503.

[47] XIE You-qing, LIU Xin-bi, PENG Hong-jian, NIE Yao-zhuang, LI Xiao-bo, LI Yan-fen. Characteristic atom arranging crystallogphy of alloy phases for Au-Cu system[J]. Science China: Technological sciences, 2011, 54(6): 1560−1567.

[48] XIE You-qing, LI Yan-fen, LIU Xin-bi, LI Xiao-bo, PENG Hong-jian, NIE Yao-zhuang. Characteristic atom occupation patterns of Au_3Cu, $AuCu_3$, AuCuI and AuCuII based on experimental data of disordered alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(5): 1092−1104.

[49] XIE You-qing, MA Liu-ying, ZHANG Xiao-dong, ZOU Ping, ZHAO Li-ying. Microstructure and properties of Cu-Ni alloys[J]. Science in China (Series A), 1993, 36(5): 612−623.

[50] LUPIS CHP. Chemical thermodynamics of materials[M]. Amsterdam: North-Holland, 1983: 438−469.

[51] LUPIS CHP, ELLIOTT J F. Prediction of enthalpy and entropy interaction coefficients by the "central atoms" theory[J]. Acta Met, 1967, 15(2): 265−276.

[52] 陆学善，梁敬魁. 铜金二元系中超结构的形成与点阵间隔的变迁[J]. 物理学报, 1966, 22(6): 669−696.
LU Hsueh-shan, LIANG Ching-kwei. The superlattice formation and lattice spacing changes in copper-gold alloys[J]. Acta Physica Sinica, 1966, 22(6): 659−696.

[53] LU Hsueh-shan, LIANG Ching-kwei. The existence of the superlattice $CuAu_3$ in the Cu-Au system[J]. Kexue Tongbao, 1966, 17(9):395-396.

[54] LU Hsueh-shan, LIANG Ching-kwei. Experimental evidence of order-disorder transitions as of the second degree [J]. Kexue Tongbao, 1966, 17(10): 441−443.

[55] SUTCLIFFE C H, JAUMOT F E Jr. Order-disorder in Au-Cu alloy. I. Short-range order in an alloy containing atomic percent Au[J]. Acta Metallurgica, 1953, 1(2): 725−730.

[56] JAUMOT F E Jr, SUTCLIFFE C H. Order-disorder in Au-Cu alloy. II. The nature of the order-disorder transformation and long-range order[J]. Acta Metallurgica, 1954, 2(2): 63−74.

[57] SCOTT R E. New Complex phase in the copper-gold system[J]. Journal of Applied Physics, 1960, 31(12): 2112−2117.

[58] LANG H, UZAWA H, MOHI T, PFEILER W. $L1_2$-long-range order in Cu_3Au: kinetics and equilibrium as studied by residual resistivity[J]. Intermetallics, 2001, 9(1): 9−24.

[59] KEATING D T, WARREN B E. Long-range order in beta-brass and Cu_3Au[J]. Journal of Applied Physics, 1954, 22(3): 286−290.

[60] BUTLER B D, COHEN J B. The structure of Cu_3Au above the critical temperature[J]. J Applied Physics, 1989, 65(6): 2214−2219.

[61] 刘大椿. 科学活动论[M]. 北京: 人民出版社, 1985: 198−204.
LIU Da-chun. Theory of scientific activities[M]. Beijing: People Press, 1985: 198−204.

[62] DUNHAM I, SHIMIZU N, ROE B A, CHISSOE S, HUNT A R, COLLINS J E, BRUSKIEWICH R, BEARE D M, CLAMP M, SMINK L J, AINSCOUGH R, ALMEIDA J P, BABBAGE A, BAGGULEY C, BAILEY J, BARLOW K, BATES K N, BEASLEY O, BIRD C P, BLAKEY S, BRIDGEMAN A M, BUCK D, BURGESS J, BURRILL W D, O'BRIEN K P. The DNA sequence of human chromosome 22[J]. Nature, 1999, 402(6761): 489−495.

[63] Francis S. Collins, Ari Patrinos, Elke Jordan, Aravinda Chakravarti, Raymond Gesteland, Le Roy Walters. New Goals for the U.S. Human genome Project: 1988~2003[J]. Science, 1998, 10(282): 682−689.

[64] Genome Sequence Database: http: //www. ncbi. nim. gov/genome/seq/.

[65] CAO W, CHANG Y A, ZHU J, CHEN S, OATES W A. Thermodynamic modeling of the Cu-Ag-Au system using the cluster/site approximation[J]. Intermetallics, 2007, 15(8): 1438−1446.

[66] WEI S–H, MBAYE A A, FERRIRA L G, ALEX Zunger. First-principles calculations of the phase diagrams of noble metals: Cu-Au, Cu-Ag and Ag-Au[J]. Phys Rev B, 1987, 36(20): 4163−4185.

(编辑　何学锋)