

电子理论在材料科学中的应用

李武会¹, 任凤章¹, 马战红¹, 贾淑果¹, 田保红¹, 郑茂盛²

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003;

2. 西北大学 物理学系, 西安 710069)

摘要: 介绍密度泛函理论(DFT)、余氏理论(EET)和程氏理论(TFDC), 综述 DFT 在功能材料、结构材料和表面科学等领域中的应用, EET 在金属材料 and 陶瓷材料等领域中的应用, 以及 TFDC 在晶体中位错稳定性、薄膜内应力、纳米材料等领域中的应用, 阐述了 3 种电子理论的相互关系和应用特点, 展望 3 种电子理论的应用前景, 指出三者的有机结合是电子理论发展的有效途径。

关键词: 电子理论; 密度泛函理论; 余氏理论; 程氏理论; 材料科学

中图分类号: TG 111.1

文献标识码: A

Application of electron theories in materials science

LI Wu-hui¹, REN Feng-zhang¹, MA Zhan-hong¹, JIA Shu-guo¹, TIAN Bao-hong¹, ZHENG Mao-sheng²

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Density functional theory (DFT), YU Rui-huang theory (Empirical Electron Theory of Solids and Molecules, EET) and CHENG Kai-jia theory (Modified Thomas-Fermi-Dirac electron theory, TFDC) were briefly introduced. The application of DFT in the area of functional materials, structural materials, surface science and so on, the application of EET in the area of metal alloys and ceramics and the application of TFDC in the area of dislocation stability, internal stresses inside thin films and nanomaterials were emphasized. The correlations among the three kinds of electron theories and their respective characteristics of application were described. Moreover, the conclusion with personal views towards future applications of them were put forward and their organic integration was proposed as an effective way to the development of electron theories.

Key words: electron theory; density functional theory; YU Rui-huang theory; CHENG Kai-jia theory; materials science

自从1905年Lorentz将金属设想为金属离子和自由电子的集合体, 并应用经典统计方法论述金属的导电性和导热性以来, 电子理论的发展已经历100多年的历史, 形成多种电子理论。电子理论之一的能带理论(Band theory)以描述电子的能带结构为基础, 在揭示金属的性质, 特别是指导半导体材料的掺杂、提高半

导体材料的性能方面起到重要作用; 价键理论(Valence bond theory, 简称VB)研究原子间单电子自旋方向相反配对和原子轨道重叠形成的共价键、金属键和离子键, 在研究化合物的分子结构和纯金属的晶体, 特别是指导有机物和无机非金属化合物材料的设计方面取得很大的成功。这期间, 国内外又发展了密度泛

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50771042); 河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目(2005-461); 河南省自然科学基金资助项目(0411050100)

收稿日期: 2007-07-30; 修订日期: 2007-12-15

通讯作者: 任凤章, 教授; 电话: 0379-64229405; E-mail: renfz@mailst.xjtu.edu.cn

函理论(Density functional theory, 简称DFT)、余氏理论(Empirical electron theory of solids and molecules, 简称EET)和程氏理论(Modified Thomas-Fermi-Dirac electron theory, 简称TFDC)这3种主要电子理论, 它们在不同的发展阶段, 都对材料的研究起过重要的作用。遗憾的是, 余氏理论由于计算方法的阻碍, 没有得到应有的发展; 程氏理论从一开始诞生, 就由于种种原因, 还没来得及推广。尽管密度泛函理论发展迅猛, 在国内外得到广泛应用, 但面对复杂的实际问题, 仍需要其它电子理论的相伴而行。REN等^[1]曾用程氏理论成功地研究Cu/Ni纳米多层膜塑性变形机理, 并得到了实验验证, 引起国外同行的关注^[2]; 贾淑果^[3]应用余氏理论对铜合金中各相的价电子结构进行计算, 在此基础上对合金的固溶强化、时效析出行为以及再结晶行为等性能进行深入探讨, 得出一些重要结论, 并为实验结果所证实。在此基础上, 本文作者叙述了电子理论在材料科学中的应用, 探讨这3种理论的关系, 以期对电子理论的发展和推广应用起推动作用。

1 密度泛函理论、余氏理论、程氏理论概述

1.1 密度泛函理论

密度泛函理论是20世纪60年代Kohn在Thomas-Fermi理论的基础上发展起来的量子理论的一种表述方式。传统的量子理论将波函数作为体系的基本物理量, 而密度泛函理论则通过粒子密度来描述体系基态的物理性质。因为粒子密度只是空间坐标的函数, 这使得密度泛函理论将3N维波函数问题简化为三维粒子密度问题, 十分简单直观。另外, 粒子密度通常是可以通过实验直接观测的物理量。粒子密度的这些优良特性, 使得密度泛函理论具有诱人的应用前景。密度泛函理论也是一种基于量子力学的从头算(ab-initio)理论, 但是为了与其它量子化学从头算方法区分, 人们通常把基于密度泛函理论的计算叫做第一性原理(First-principles)计算。

密度泛函理论的发展以寻找合适的交换相关近似为主线, 从最初的局域密度近似(LDA)、广义梯度近似(GGA)到现在的非局域泛函、自相互作用修正, 多种泛函形式的相继出现使得密度泛函理论可以提供越来越精确的计算结果。除了交换相关近似的发展, 近年来密度泛函理论向含时理论、相对论等方面的扩展也很活跃。另外, 在密度泛函理论体系发展的同时, 相应数值计算方法的发展也非常迅速。从较早的有限差分(FD)、有限元(FE)到新兴的小波(Wavelet)分析都

被用来实现密度泛函理论的数值计算。与此同时, 线性标度的密度泛函理论算法日趋成熟, 使得通过密度泛函理论研究大分子之类的体系成为可能^[4]。

1.2 余氏理论

1978年, 余瑞璜在能带理论、价键理论、电子浓度理论的基础上, 针对现代固体物理, 尤其是金属电子理论中的一些矛盾, 提出“固体与分子经验电子理论”(EET)和计算电子结构的“键距差(BLD)法”。主要内容包括原子状态假设、不连续状态杂化假设、键距假设、等效价电子假设。

余氏理论是一种归纳法得出的理论, 从其构思到发表历经30余年。在此期间余瑞璜教授分析和总结能带理论、价键理论、Hume-Rothery的电子浓度理论, 以及大量的实验数据(例如中子散射、电子衍射、微波、穆斯堡尔谱效应、自旋共振、正电子湮灭技术和康普敦散射等)、前6个周期的78种元素(稀有金属除外)和由它们形成的上千种化合物和分子的结构、合金相图。另外一系列物理数据也被用来验证和系统化经验电子理论。在一级近似下, 这是一种可信的理论。

对于点阵参数已知的晶体结构, 余氏理论能给出晶体中键路上的电子分布和原子所处的状态, 用来计算晶体的结合能、熔点、高压相变和转变压强、合金相图等, 都与实际符合得很好。

1987~1990年间, 刘志林又对余氏理论进行了发展, 提出了点阵参数不确定的合金相—合金奥氏体、合金马氏体的电子结构计算模型, 解决了EET不能计算点阵参数未知的晶体结构的困难。这只是余氏理论的演绎结论, 仍需要在实践中得到更多的验证。

1.3 程氏理论

1993年, 程开甲针对第一原理处理凝聚体电子结构的困难, 提出了“改进的TFD理论”, 认为结构材料的主要特征在于强度、韧性和热力学相变, 它的基础是大量的电子集团, 即“多子”; 功能材料则主要在于电子导电、半导体、光学和磁学性质, 它的基础为少量的电子集团, 即“少子”, 电子的运动决定材料的特性。具体方法如下: 1) 有可能将TFD模型应用到没有范德华力作用的系统上, 范德华力是量子作用的结果, 与模型不符。去掉这些限制, 模型就适用; 2) 原子间的边界条件只是电子密度要连续, 因为这是量子力学所要求的波函数连续条件; 3) 电子分为两类: 局域化电子和能穿透原子边界而移动的自由电子; 4) 局域化电子能通过隧道效应在边界上穿透一定厚度, 因此产生了一个作用在原子中的电子上的势场,

通常称之为赝势,是每一组分元素的特性。这实际上决定了固态元素原子的平均半径;5)计算中应考虑固体中的所有电子,定理也是用在全部电子上。然后用常用的TFD算法计算原子的能级;6)当元素以任何浓度组成化合物时,所需要满足的条件是焓守恒;7)对化合物来说,不再要求关于材料本身的任何特性参数。根据以上所述,就可以得到所有的动力学量。极为重要的是,可以看到在包括状态方程的动力学量的公式中不包含系统的势能,只包含系统的总能量,这样就避免了在求解分布函数时系统势能形式选取带来的麻烦。对一级近似而言,可以严格地应用TFD模型计算总动能。为提高精度,将分别从经验上对每种元素的总动能进行量子修正。这种修正只是对元素所做,而不是对化合物,它不会动摇理论所做的假定。对一些金属型化合物得到了令人满意的结果^[5]。

2 密度泛函理论、余氏理论、程氏理论的关系、应用特点及典型例子

2.1 3种理论的相互关系

程氏理论和密度泛函理论都起源于TFD理论,都是对TFD的改造。程从TFD对高压下凝聚态材料适用而对低压弹塑性凝聚态材料完全不适用出发,认为TFD理论的失败是因为没有合理地考虑边界条件,提出了电子密度处处连续、化学势必须连续是两材料接触界面处的新的辅助边界条件,从而确立了TFDC理论。KOHN等从TFD解决原子体系时计算得到的原子没有壳层结构出发,先证明外势(external potential)是密度的唯一泛函,多电子体系的基态也是电子密度的唯一泛函,尔后提出Kohn-Sham方程,奠定了DFT理论。

程氏用TFDC理论描述固体中原子电子的运动状态时得到与EET一致的结果。程氏理论采用统计平均的量子模型来研究结构材料中的多子问题,给出合金生长的条件及制取准则。但实际材料中还存在量子效应,使得多子运动具有方向性。余氏根据大量的实测资料给出的EET理论,能够计算多子的分布并能一定范围内描述方向性。LIU等^[6]计算得到的异相介面上电子密度连续正是EET和程氏理论的接轨处。余氏理论和程氏理论从两种不同的方法描述电子运动状态结果的一致奠定两个理论在材料科学中应用的基础。

2.2 3种理论的应用特点

密度泛函理论的计算要依托计算机来进行,因此

相关软件的更新换代就显得非常重要。如常用的软件包:Gaussian、Material Studio、VASP、WIEN、PWSCF、SIESTA、ADF、ABINIT、CPMD、Octopus、CASTEP等。不同的软件要求的工作环境不同,因此计算成本也不同,计算结果也有差异。尽管密度泛函理论作为处理非均匀相互作用多粒子体系的近似方法已经在计算凝聚态物理、计算材料科学和计算量子化学诸多领域取得巨大成功并获得广泛应用,但是它也存在一些被广泛关注的弱点或困难。例如关于激发态问题、强关联问题、处理大原子数复杂体系和处理medium-range或者是long-range的弱相互作用方面的困难^[7]。但随着更精确的密度泛函形式的发现和更高效率的计算方法和程序的推出,密度泛函理论方法将在化学、物理学、材料科学(纳米科学)、生命科学、药物化学等领域的研究工作中发挥更大的作用^[8]。

余氏理论中原子状态的确定是采用特征参量定态法。余氏根据所有原子半径都大于0.05nm这一事实,选取理论键距和实验键距之差小于0.05nm作为BLD分析的判据,在一级近似下从理论上确定了晶体中原子可能出现的杂化状态。实际上原子所处的状态还需用磁矩、导电性、熔点、结合能等特征参量进一步确定。因而尽管所确定的原子状态能很好地解决材料科学中的许多实际问题,但可选参数太多而不易被广泛接受。

程氏理论是一种改进的、阶段性的理论,目前应用还不广泛,还待进一步的发展和完善,需要更多的实验验证。程氏理论是国内继余氏理论以来,对电子理论的又一次的探索。

2.3 密度泛函理论与余氏理论应用典例比较

KANOUN等^[9]用密度泛函理论中的FPL/APW+lo方法分析了贵金属氮化物CuN、AgN和AuN的晶胞结构、电子特性。以CuN为例,具体步骤如下:1)选取计算方法(用WEIN2k程序包);2)确定参数(如 $R_{MT}K_{max}=8$, R_{MT} 是原胞中最小的原子球半径, K_{max} 是 K 矢量在数值上的最大值, $R_{MT}=1.7$,最大球半径 $R_{max}=10$,布里渊区里的格点数,迭代能量差小于 2.18×10^{-21} J);用Mumaghan方程拟合(得到单个原子的平衡体积 V_0 ,体积弹性模量 B 以及体积弹性模量对压强的一阶导数 B');3)分析图形得出结果。图1所示为闪锌矿、岩盐、氯化铯和纤锌矿结构。图2所示为原子总能量与体积的关系曲线。由图1可知,CuN的稳定结构为闪锌矿结构。图3所示为闪锌矿结构CuN在布里渊区沿高对称方向的能带结构图(横坐标表示布里渊区沿高对称线W Γ XWK的方向),从图3可知在平

平衡晶格常数位置, 有 3 支能带越过费米面, 显示氮化铜的金属特性。图 4 所示为闪锌矿结构 CuN 的电子态密度, 从图可知氮原子 2p 态和铜原子 3d 态出现了强烈的杂化, 表现出共价键的特征。

范长增等^[10]利用余氏理论计算一种新合成的贵金属氮化物 PtN 的价电子结构。具体步骤如下: 1) 了解所研究体系的晶体结构(PtN 为闪锌矿结构, $a=0.48041\text{nm}$); 2) 计算实验键距和等同键数目; 3) 列出所有键距方程和 r_a 方程及 n_A 方程(共 10 个); 4) 查阅文献中的杂化表, 选取参数; 5) 编程计算, 确定价电子结构(很复杂, 影响了余氏理论的应用)。结果表

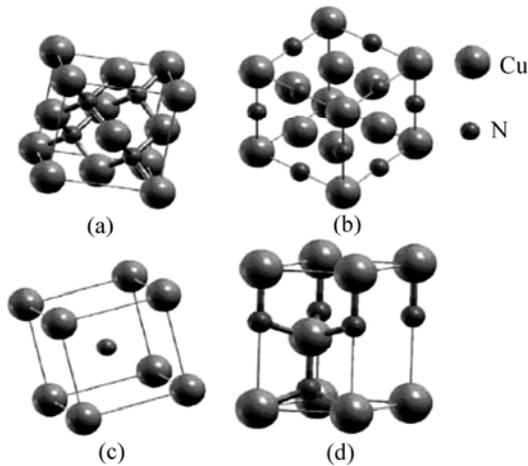


图1 化合物的结构示意图^[9]

Fig.1 Sketch of structures of compounds: (a) Zincblende structure; (b) rocksalt structure; (c) CsCl structure; (d) Wurtzite structure^[9]

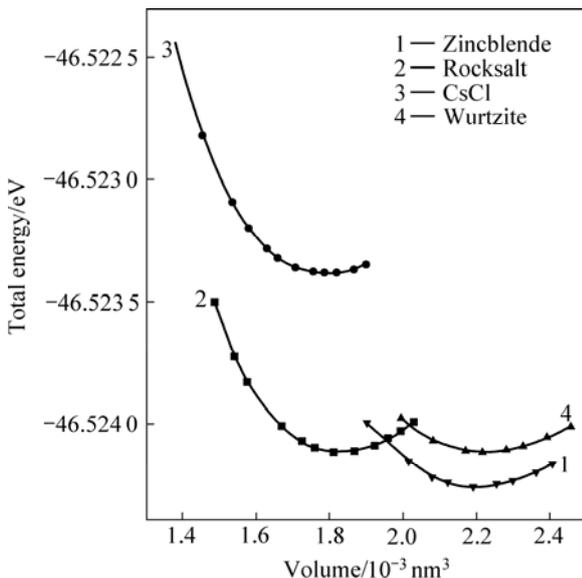


图 2 不同结构氮化铜原子的总能量与体积关系图^[9]

Fig.2 Relationship between total energy and atomic volume for different structures of CuN^[9]

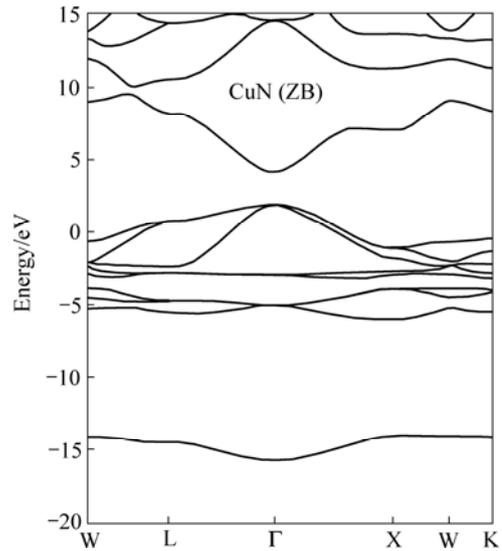


图 3 GGA 近似下闪锌矿结构 CuN 在布里渊区沿高对称方向的能带结构图^[9]

Fig.3 GGA band structure along principal high-symmetry directions in Brillouin zone for noble metal nitrides studied in zincblende^[9]

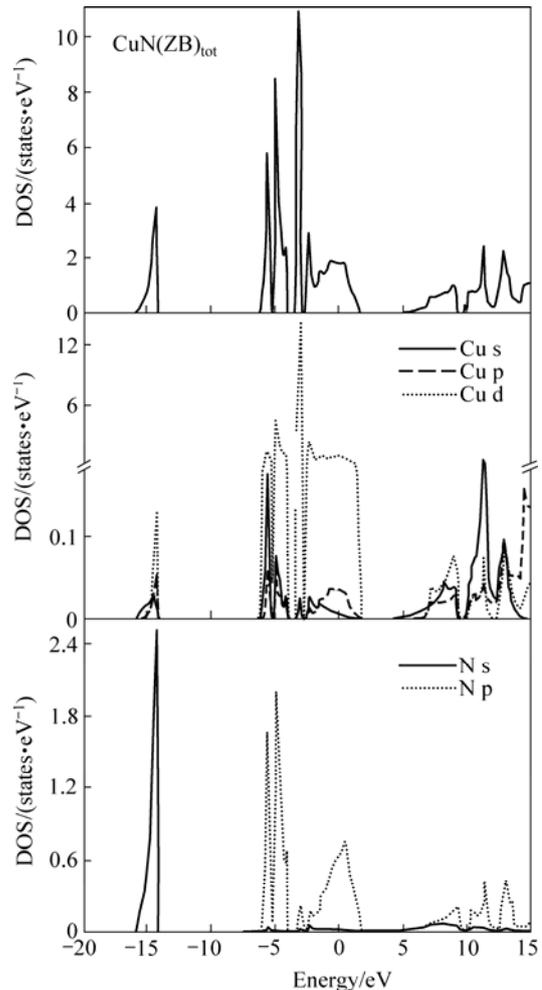


图 4 闪锌矿结构 CuN 的电子态密度^[9]

Fig.4 Calculated total and partial density of states (DOS) in zincblende structure of CuN^[9]

明这种氮化物的电子结构位形分别为: Pt 6s 0.143, 6p 1.286, 5d 3.0; N 2s 0.569 4, 2p 2.430 6(只考虑共价电子)。这种位形与常用的第一性原理方法中产生赝势的电子结构位形有很大差异, 推测这种差异是造成体弹性模量理论值和实验值差别很大的原因。

从两种理论在贵金属氮化物中的应用可知: DFT较EET在计算晶体结构时更基础些; DFT的计算结果以图像表示, 较EET的数据更直观些; DFT有商品化的软件支持, 较易进行, EET方程计算复杂, 缺少商品化的软件; EET的计算结果可以对DFT的计算结果进行补充。

3 密度泛函理论、余氏理论、程氏理论在材料研究中的应用

3.1 密度泛函理论的应用

DFT是计算电子结构及其特性最有力的工具。近几年来DFT同分子动力学方法相结合, 在材料设计、合成、模拟计算和评价诸多方面有明显的进展, 成为计算材料科学的重要基础和核心技术^[11]。随着密度泛函理论本身及其数值方法的发展, 它的应用也越来越广泛, 一些新的应用领域和研究方向不断涌现。对密度泛函理论的应用做一个详细全面的介绍是很难的。这里, 仅从以下几个方面来阐述它的应用。

3.1.1 密度泛函理论在电性材料上的应用

CoSi 是一种热电材料, 可实现电能与热能间的相互转换。李成川等^[12]基于第一性原理的密度泛函理论全势线性缀加平面波法计算 CoSi 的电子结构及 Si 侧 Al 置换掺杂的 $\text{CoSi}_{0.875}\text{Al}_{0.125}$ 的电子结构并分析两者的电子结构特征。结果表明: CoSi 为典型的半金属化合物, 在费米面处价带和导带存在部分重叠且在费米面处电子能态密度值比较低, 因此其导电性能相对金属的导电性能稍微差一些。

材料 Na_xCoO_2 由于以下3个原因而倍受关注: 1) 其碱金属离子的高迁移率使它成为一种优秀的电极材料; 2) 具有反常的高热导率; 3) 该材料的水合物在温度低于约 5 K 时出现超导。在该材料中, Co 原子处于畸变的氧八面体晶场中, Co 的 3d 电子决定了体系的电子结构。李震宇^[13]采用 DFT+U 方法(在密度泛函理论的框架下, 一个更简单有效的研究原子位上库仑相互作用的方法)研究了其几何、电子和磁性质。结果表明, 体系的性质随原子位上库仑相互作用参数 U 的改变而显著变化。

MgB_2 是一种转变温度很高的电声相互作用超导体。许多实验涉及到该材料的表面性质, 但大部分理

论研究集中在体相。李震宇^[13]运用密度泛函理论, 通过计算 $\text{MgB}_2(0001)$ 表面的电子结构和带心声子频率, 预言了增强的表面超导和出人意料的 STM 图像反转现象。

SHEIN 等^[14]运用密度泛函理论中的 FPLAPW-GGA(全势线性缀加平面波及广义梯度近似)方法, 研究 Th_4H_{15} 的结构和电子特性。 Th_4H_{15} 同 $\alpha\text{-Th}$ 和 ThH_2 进行比较, 估计平均电子声子耦合常数 $\lambda=0.38$, 断定 Th_4H_{15} 是一种弱耦合超导体。

3.1.2 密度泛函理论在磁性材料上的应用

铁团簇具有重要的催化和磁学特性, 其技术应用非常广泛, 如高密度磁装置。MA 等^[15]用全电子的密度泛函理论获得 $\text{Fe}_N(N=2\sim 13, 15, 19)$ 的结构、结合能和磁矩。在决定某一个几何结构的基态中, Jahn-Teller 效应起了重要的作用。发现 Fe_3 和 Fe_4 新的基态。结果显示: 每个原子的磁矩随团簇尺寸变化很小, 保持在 $3.0 \mu_B$ 附近。随原子数的增加, 平均结合能单调减少。

3.1.3 密度泛函理论在光学材料上的应用

材料 $\text{Si}_n(\text{CH}_3)_{2n+2}$ ($n=4\sim 30$) 是一种空穴和电子传输材料, 在有机多层光电子发射二极管、光阻材料和高密度光数据贮存材料上有潜在应用。KAWABATA 等^[16]基于密度泛函理论, 计算材料 $\text{Si}_n(\text{CH}_3)_{2n+2}$ 电子基态和较低激发态的电子结构。结果表明: $n\leq 6$ 时, 在主链 Si—Si 键和侧链键间存在一些空洞, $n>7$ 时, 甲基群的空洞明显变小。

熊志华等^[17]采用基于密度泛函理论和第一性原理赝势平面波方法, 对闪锌矿结构 CdS 和 $\text{CdS:M}(M=\text{Mg}, \text{Ni})$ 几何结构、能带结构、电子态密度和光学性质等进行系统研究。几何结构研究对晶格参数进行优化计算, Mg 和 Ni 原子掺入后晶格常数均减小, 晶格发生局部畸变。能带结构和态密度分析表明, 由于 Ni 3d 电子的引入使 CdS:Ni 成为半金属铁磁半导体, 而 Mg 3s 电子的引入使 CdS:Mg 带隙变宽。计算掺杂体系的吸收系数, 结果表明掺杂导致吸收峰在可见光波长区域变化显著, 而且掺 Ni 导致吸收峰进一步向长波方向移动。

3.1.4 密度泛函理论在结构材料上的应用

三重碳化物 $\text{M}_2\text{AC}(M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{A}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge})$ 同时具有金属和陶瓷的优良特性, 引起了材料研究者的重视。MUSIC 等^[18]运用密度泛函理论研究了 $\text{M}_2\text{AC}(0001)$ 表面的价电子结构和电子结构。在所有研究的体系中, A 在表面上终止是最稳定的结构。对 Al 和 Ga 而言, 随 M 价电子数的增加其表面能分别增加 22% 和 12%; 而对于 Ge, 随 M 价电子数的增加其表面能减少 29%。

戴玉梅等^[19]利用密度泛函理论的超赝势方法和半经验原子间相互作用对势相结合, 计算出高碳合金钢 DM8A 钢与 DM8 钢马氏体晶胞的结合能信息。计算分析表明: Si、Ni 能对高碳合金起到大的固溶强化的作用。而且, 含 Si—C 的偏聚结构的晶胞结合能值比含 Ni—C 的偏聚结构的晶胞结合能值高, 它们在合金中权重的大小, 将直接影响基体马氏体的强度, 影响合金的机械性能。

3.1.5 密度泛函理论在电子化学材料上的应用

一类新奇的化学材料—无机电子阴离子化合物。

第一种无机电子阴离子化合物通过往沸石 ITQ-4 中掺杂碱金属铯得到。第二种无机电子阴离子化合物通过除去钙铝石 C12A7 中的自由氧离子而得到。李震宇^[13]用局域轨道泛函理论计算直接证明了: 第一种化合物中, 碱金属在沸石通道中以离子形式存在, 产生的电子离域在整个通道中; 第二种化合物中, 去掉氧离子后剩下的额外电子局域在 C12A7 晶体框架形成的笼子中, 但是在每个笼子中的概率只有 1/3。

JASSON 等^[20]运用密度泛函理论, 对作为电子输运材料的三唑和噻重氮体系进行研究。结果表明, 靠改变取代物和中心原子, 可以调谐 HOMO(最高占据分子轨道)能和 LUMO(最低不占据分子轨道)能。

3.1.6 密度泛函理论在纳米结构材料上的应用

李震宇^[13]采用密度泛函理论研究一些纳米结构材料: 1) 对钨纳米粒子的扫描隧道显微镜/扫描隧道显微谱(STM/STS)实验研究中, 发现无序可以显著的抑制纳米粒子体系的量子尺寸效应。在钨纳米粒子电子结构紧束缚计算(紧束缚参数是通过密度泛函理论计算大量的参考体系后拟合得来的)基础上, 运用简单的正统理论很好地解释了扫描隧道显微谱的实验结果; 2) MoS₂是一种传统的润滑剂, 人们通过 C60 催化运输反应方法制备了这种材料的自组装纳米管。但是, 对其几何、电子结构和力学性质的第一性原理研究表明最初提出的(3, 3)纳米管模型是不正确的; 3) 小分子 SF₅CF₃是一种温室气体。用杂化密度泛函理论计算了其电子结构和原子振动, 研究表明该分子确实有超强的红外吸收。

3.1.7 密度泛函理论在材料表面科学上的应用

MEHMOD 等^[21]基于密度泛函理论, 研究 Cu(532)表面的电子和几何结构。发现其表面前 10 层原子有激烈的振荡, 再向内层就很快消失。相对于内层原子而言, 表面原子向外扩张的趋势很显著。

陈文斌等^[22]采用密度泛函理论方法计算清洁 Cu(110)表面和吸附氧原子的 Cu(110) c(2×1)表面的原子结构, 结构弛豫和电子结构, 得到各种表面结构

参数。分别计算氧原子在 Cu(110)表面 3 个可能吸附位置吸附后的能量, 并给出能量最低的吸附位置上各层原子的弛豫特性和态密度。

张芳英等^[23]用密度泛函理论方法, 采用超晶胞模型, 计算出 Al(001)、Al(110)、Al(111)面的表面能分别为 0.87、1.07 和 0.76 eV。分析表面能差异与表面电荷平均面密度的关系以及表面原子层和次表面原子层的电荷面密度在 s 和 p 轨道上重新分布。表面原子层电荷密度越大, 表面能越低。

3.1.8 密度泛函理论的其它应用

LU 等^[24]基于密度泛函理论, 研究铝位错核心的性质。分析不同位错的核心宽度、能量和派尔斯应力, 并推导出派尔斯应力同核心宽度和原子间距比值的关系统式。AOKI 等^[25]在密度泛函理论基础上, 基于原子键序能(BOPs)模拟金属材料的力学性能。BOPs 参数已发展到 Ti、Mo、Ir 和钛铝合金。基于 BOPs 的模拟还可应用于位错核心的研究。

王崇愚^[26]基于第一原理及 Green 函数法, 研究具有重要应用潜势的金属间化合物的电子结构及掺杂效应。揭示了杂质—晶界复合的量子效应及其与合金特性及位错反应的相关机制, 指出 B、N 等元素具有强化晶界作用, P 和 S 为脆化元素, Mn 影响 Ti-Al 合金形变机制。

JIN 等^[27]应用密度泛函理论, 结合多种算法, 计算 9 种纯立方金属(Pd、Cu、Ag、Rh、V、Nb、Rb、K 和 Al)的热扩散系数, 结果与实验值符合很好。MAACHOU 等^[28]运用基于密度泛函理论的全势线性缀加平面波(FPLAPW)方法, 研究压力对钷化合物 ScX(X 为 N、P、As 和 Sb)的结构和电子特性的影响。ScN、ScP、ScAs、ScSb 从 NaCl 型结构向 CsCl 型结构转变的压强各自为 364.32、245.61、92.40 和 39.78 GPa, 与已有实验数据和第一性原理的理论研究相符。

3.2 余氏理论的应用

对于点阵参数已知的晶体结构, EET能给出晶体中键路上的电子分布和原子所处的状态, 用来计算晶体的结合能、熔点、高压相变的转变压强、合金相图等, 都与实际符合得很好。

3.2.1 余氏理论在钢铁材料中的应用

余瑞璜及其助手张瑞林应用余氏理论计算Fe-C合金中 γ -Fe、 α -Fe、奥氏体、马氏体、渗碳体、 ϵ -Fe₃C及一些化合物的电子结构, 这在实际材料领域中得到应用, 开创了材料设计的新途径。

刘志林等^[29]应用EET理论, 研究和建立合金奥氏体、合金马氏体的价电子结构, 并探索合金奥氏体、

合金马氏体的价电子结构与合金强韧性的关系。结果表明,奥氏体、马氏体的价电子结构,通过C—M(金属原子)共价键上共用电子对导致的C—M短程偏聚,对合金相变动力学、组织形态学及强韧性机制追溯到合金相的价电子结构。这就从固溶体偏聚结构的价电子理论深度揭示了合金成分、结构和性能之间的关系,同时也展示一条合金成分理论设计的途径。沿着这条途径,在计算和分析30CrMnSiNi2A和40CrMnSiMoVA两种低合金超高强度钢价电子结构的基础上,通过调整C—M偏聚结构单元的价电子结构及权重,成功地尝试了一种强韧性的超高强度钢成分的理论设计,它与美国的300M竟然不谋而合。刘志林的合金设计思想如图5所示,其中, n_A 、 F_c^D 和 σ_N 为相结构因子, S 为相结构形成因子, ρ 、 $\Delta\rho$ 、 σ 和 σ' 为界面结合因子。

3.2.2 余氏理论在Ti-Al合金中的应用

Ti-Al系金属间化合物因具有良好的高温性能与较低的密度在未来航空航天及兵工等方面有着美好的应用前景,但由于极低的室温脆性阻碍其应用。李文等^[30-33]用余氏理论,计算TiAl的价电子结构和平面缺陷能,分析TiAl中R现象(Ni₃Al, TiAl等金属间化合物随温度升高屈服强度也升高,呈现出区别于一般金属材料的反常屈服行为,即所谓的R现象)的内在机制;并分析间隙元素对Ti-Al系 α 、 β 、 γ (TiAl)相价电子结构的影响,计算了间隙元素对这些相变点温度的影响;以及分析Ti-Al系主要相,特别是金属间化合物的价电子结构,由此讨论一些相关的基本问题;计算氧作用

下Ti₃Al合金各相的价电子结构,进而也提出一些提高Ti₃Al抗氧化性的合金化途径。

3.2.3 余氏理论在Al-X合金中的应用

李培杰等^[34]用余氏理论,分析了铝硅二元合金价电子结构,推断铝硅熔体中Si—Si原子之间的结合力最强,表明在熔体中存在Si原子的短程有序分布。同时根据熔体的微观不均匀性理论,建立铝硅二元合金熔体的结构模型。

高英俊等^[35]运用余氏理论,采用平均原子模型对Al-Zn固溶体价电子结构进行计算。计算结果表明:调幅分解引起合金固溶体的共价键强度发生较大变化,且可以根据各固溶体相的共价键强度的变化对Al-Zn固溶体在室温下发生的调幅分解反应所引起的合金硬化以及合金硬度的提高做出合理解释。

钟夏平等^[36]用余氏理论对Al-Cu合金时效初期的析出相的价电子结构进行计算。计算结果表明:合金基体析出的共格GP区和 θ'' 相,具有比基体更强的共价键络,提升合金的整体键络强度。从价电子结构层次上解释时效初期的GP区和 θ'' 相对合金强化作用的内在原因;MIN等^[37]通过对镁铝合金中的Al₂Ca, Mg₂Ca和Al₄Ca金属间化合物的分析和价电子结构的计算,指出三者中Al₂Ca结构是最稳定的。

3.2.4 余氏理论在三元合金中的应用

王庆松等^[38]对Al-Mg-Si合金GP区(L1₀型)、 β 相(Mg₂Si)相邻滑移面之间总的共价键结合能力进行计算,结果表明:GP区与 β 相滑移面之间总的结合能力

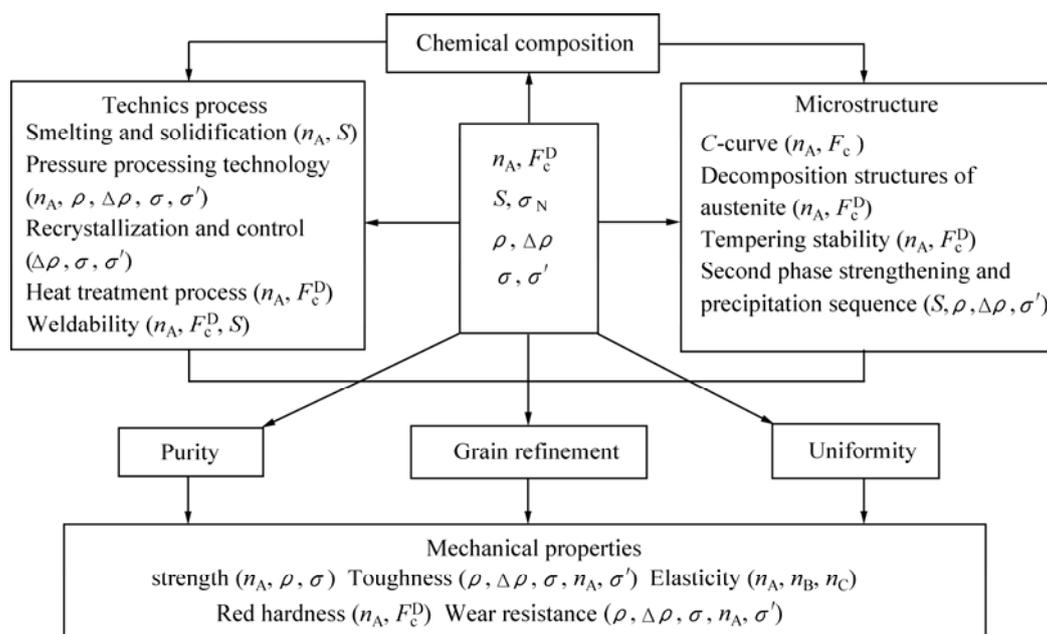


图5 相结构因子和界面结合因子在合金设计中的应用框图^[29]

Fig.5 Schematic representation of application of phase structure factors and interface conjunction factors in alloy design^[29]

分别为基体Al的1.36与3.32倍,通过这种结合能力的比较,可以合理解释它们的硬度及其对合金的硬化强化作用与位错不同交互机理的内在原因。

高英俊等^[39]运用余氏理论,对Al-Li-Zr合金的价电子结构进行计算。结果表明:Zr与Al原子存在强烈的相互作用,在固溶体中形成Al-Zr偏聚区。Al-Zr原子的偏聚析出的细小Al₃Zr粒子,均匀弥散分布在基体中,起到抑制晶粒长大,细化Al₃Li晶粒的作用。Al₃Zr和Al₃(Zr, Li)粒子具有较强的Al-Zr共价键,不易被位错的切割折断,因而对位错的运动有较大的阻力,对合金起到强化作用。另一方面,共格复合相Al₃(Zr, Li)的析出,可以降低共格界面错配度,使得界面键合强度分布较均匀,对提高基体的韧性是有益的。

3.2.5 余氏理论在陶瓷材料中的应用

ZHENG等^[40]运用余氏理论,计算和分析了Ti(C, N)基的金属陶瓷主要相的价电子结构,指出氮在碳化钛中的分散能改善该相的塑性,钼、钨、钒的分散会减小它的塑性,铬在边缘相的分散能改善边缘相的塑性,对Ti(C, N)基的金属陶瓷强化是有利的。在此基础上,制备添加Cr₃C₂的Ti(C, N)基的高性能金属陶瓷。

SHI等^[41]根据余氏理论,计算掺杂不同Sr和Mg成份La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-0.5(x+y)}陶瓷的价电子结构,建立了离子电导公式:

$$\sigma \propto \frac{1}{n_a n_b}$$

式中 σ 为电导率, n_a 和 n_b 分别为价电子数的相对值(当 $x \leq 20\%$ 或 $y \leq 20\%$ 成立, x 和 y 为摩尔浓度)。运用这个公式,可以获得高电导的LSGM。

PANG等^[42]运用余氏理论计算了合成物TiC-Fe₃Al界面的价电子结构。结果表明,Fe₃Al的(100)面和TiC的(110)面的电子密度非常近似,两平面平行的方向有利于立方结构TiC的形成。另一方面,微粒的长大与电子的输运有关,以此可以解释钛和碳含量的增加不会增大晶粒的尺寸。

3.2.6 余氏理论的其它应用

钱存富等^[43]应用余氏理论给出钢系金属结合能的计算公式,计算9种已知晶体结构的钢系金属的结合能,预测6种未知结构钢系金属的结合能。张山纲^[44]应用余氏理论的价电子结构,引入合金元素相对权重系数,计算出奥氏体中阻碍马氏体相变的键能和 E_c (结合能),建立 E_c 与 M_s (马氏体开始转变温度)之间的数学模型,并用归纳法求出计算 M_s 的公式。

3.3 程氏理论的应用

CHENG等^[45-51]应用程氏理论,在以下几方面进行以下应用:1)通过对系统总能量的分析提出位错能够存在的判据,计算给出多种单质材料位错存在的极限尺寸值;2)分析薄膜内应力的产生机理,给出理论上计算内应力值的方法,指出薄膜内应力是界面电子运动连续条件的必然结果,并给出了与实测值一致的理论预测结果;3)探讨材料的断裂机理,分析稳定的材料量子袋中电子受到向内的Coulomb作用力与表面张力相关的电子斥力作用时的平衡状态,提出了平衡状态受到破坏而产生断裂的可能。研究得到了稳定材料颗粒的纳米极限尺度判据;4)分析研究纳米级薄膜间界面上电子运动形成的特异电极层及其充放电性能,并得到纳米级薄膜异常大电容实验的验证;5)阐述共晶机理。提出了薄膜两组元之间的化学势差和电子密度差导致系统总能量改变的新思想,给出了研究稳定共晶态的最佳尺寸和能量的方法;6)解释Schmidt和Eberl^[52]的实验结果:几乎对于任何材料的固体薄膜,一旦薄膜从基体上剥离开,几乎在任意部位都可以形成纳米管;7)预测和阐述几个重要的实验现象:镀在基底上的膜层中具有很大的内应力;将基底腐蚀掉后,所镀的纳米级复合膜层可以卷曲形纳米管;在基底上注入电子密度不同的材料可改变膜中的内应力。

刘鹏等^[53]用铁碳化合物作碳源兼触媒合成了金刚石。通过分析和对比,提出“再结晶石墨是由金属膜冷却过程产生”的观点,验证程氏理论制备大颗粒单晶金刚石构想的正确性和可行性。LI^[54]应用程氏理论,建立能描述异类原子处于平衡状态时原子间平衡性质的“电子密度与原子半径”图,称为原子相图。从相图中可以求得AB型化合物和原子分数 $f(A)50\%+f(B)50\%$ 型固溶体的电子密度。

4 展望

4.1 用DFT理论来解决矛盾

程氏理论在应用中得出位错存在的极限尺寸, Ni比Cu大; GRYAZNOV得出的金属纳米晶粒内位错稳定的特征长度Cu比Ni大^[55]。要做出评定,除利用实验验证外,用DFT理论来计算验证,也是一条可行之路。

4.2 建立纳米材料变形理论模型

用于普通多晶体材料变形的传统位错理论,不适用于纳米晶体变形过程,急需新的理论来指导。应用

电子理论, 通过进一步理解纳米材料的微观结构特征和力学性能, 建立适用于纳米材料变形的理论模型, 成为当前之急需。目前本课题组正在进行这方面的工作。

4.3 DFT理论与余氏理论的统一

程氏理论和余氏理论在研究电子结构的新理论模型方法、关于合金电子结构的计算方法及对原子状态的新理解上达到了统一。余氏理论在合金设计方面走出了可喜的一步, 但随后前进的步伐就放慢了。DFT理论在计算方面发展得异常突出, 但在合金设计方面就略欠一筹, 所以两者的结合肯定能更可靠更准确地进行合金设计。

5 结语

电子理论在材料科学上的应用, 极大地推动了材料科学的发展, 其应用范围之广, 可以说是无孔不入。然而由于电子理论需要借助于计算机进行大量计算和模拟, 还是一门新兴的学科, 尚须深入发展, 目前还不是万能的。但是只要主方向正确, 通过不懈的努力, 掌握其内在规律, 随着计算机容量和速度的不断提高以及电子理论本身的不断发展, 电子理论定将会更好地服务于材料科学。

REFERENCES

- [1] REN Feng-zhang, LIU Ping, ZHENG Mao-sheng, DONG Qi-ming, ZHOU Gen-shu. Electron theory based explanation and experimental study on deformation behavior of Cu/Ni multilayers[J]. *Metals and Materials International*, 2004, 10(4): 337-341.
- [2] YUN E, LEE S. Correlation of microstructure with hardness and wear resistance in Cr_3C_2 /stainless steel surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 405(1/2): 163-172.
- [3] 贾淑果. 铜合金时效、再结晶行为的经验电子理论解释[D]. 西安: 西安交通大学, 2006.
JIA Shu-guo. Explanation to aging and recrystallization properties of Copper alloys by EET[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2006.
- [4] 李震宇, 贺伟, 杨金龙. 密度泛函理论及其数值方法新进展[J]. *化学进展*, 2005, 17(2): 192-202.
LI Zhen-yu, HE Wei, YANG Jin-long. Recent progress in density functional theory and its numerical methods[J]. *Progress in Chemistry*, 2005, 17(2): 192-202.
- [5] 程开甲, 程漱玉. 论材料科学的理论基础[J]. *材料科学与工程*, 1998, 16(1): 1-7.
CHENG Kai-jia, CHENG Shu-yu. An introduction on theoretical foundation of material science[J]. *Mater Sci Eng*, 1998, 16(1): 1-7.
- [6] LIU Zhi-lin, LI Zhi-lin, SUN Zhen-guo. Electron density of austenite/martensite biphas interface[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1996, 41(5): 367-370.
- [7] 黄美纯. 密度泛函理论的若干进展[J]. *物理学进展*, 2000, 20(3): 199-219.
HUANG Mei-chun. Recent developments in density functional theory[J]. *Progress in Physics*, 2000, 20(3): 199-219.
- [8] 黎乐民, 刘俊婉, 金碧辉. 密度泛函理论[J]. *中国基础科学*, 2005, 3: 27-29.
LI Le-min, LIU Jun-wan, JIN Bi-hui. Density functional theory[J]. *China Basic Science*, 2005, 3: 27-29.
- [9] KANOUN M B, GOUMRI-SAID S. Investigation of structural stability and electronic properties of CuN, AgN and AuN by first principles calculations[J]. *Physics Letters A*, 2007, 362: 73-83.
- [10] 范长增, 孙力玲, 张君, 贾元智, 张连勇, 魏尊杰, 马明臻, 刘日平, 曾松岩, 王文魁. 一种二元贵金属氮化物的价电子结构[J]. *科学通报*, 2005, 50(13): 1300-1303.
FAN Chang-zeng, SUN Li-ling, ZHANG Jun, JIA Yuan-zhi, ZHANG Lian-yong, WEI Zun-jie, MA Ming-zhen, LIU Ri-ping, ZENG Song-yan, WANG Wen-kui. The valence electron structure of a binary noble metal nitride[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(13): 1300-1303.
- [11] DREIZLER R M, GROSS E K U. *Density functional theory*[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1990: 1-2.
- [12] 李成川, 潘志军, 张澜庭, 任维丽, 吴建生. Al置换Si对CoSi电子结构及传输性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(1): 54-58.
LI Cheng-chuan, PAN Zhi-jun, ZHANG Lan-ting, REN Wei-li, WU Jian-sheng. Effects of Al substitution for Si on electronic structure and transport performance of CoSi single crystal[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(1): 54-58.
- [13] 李震宇. 新材料物性的第一原理研究[D]. 合肥: 中国科技大学, 2004: 75-145.
LI Zhen-yu. Properties of novel materials from first principles[D]. University of Science and Technology of China, 2004: 75-145.
- [14] SHEIN I R, SHEIN K I, MEDVEDEVA N I, IVANOVSKII A L. Electronic band structure of thorium hydrides: ThH_2 and Th_4H_{15} [J]. *Physica B*, 2007, 389: 296-301.
- [15] MA Qing-min, XIE Zun, WANG Jing, LIU Ying, LI You-cheng. Structures, binding energies and magnetic moments of small iron clusters: a study based on all-electron DFT[J]. *Solid State Communications*, 2006, 12: 1-8.
- [16] KAWABATA H, OHMORI S, MATSUSHIGE K, TACHIKAW H. The electronic structures of all trans form of permethyl-

- oligosilane radical cation with longer chain: a density functional theory study[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2006, 691: 5525–5530.
- [17] 熊志华, 饶建平, 江风益. CdS掺Mg和Ni电子结构和光学性质的密度泛函理论研究[C]//李培根. 光电子与信息技术全国博士生学术论坛文集. 武汉: 华中科技大学学报, 2006: 1–6.
XIONG Zhi-hua, RAO Jian-ping, JIANG Feng-yi. Density functional electronic structure and optical properties calculations on Mg and Ni-doped CdS[C]//LI Pei-gen. Doctoral Forum of China. Wuhan: Journal of Huazhong University of Science and Technology, 2006: 1–6.
- [18] MUSIC D, SUN Z, AHUJA R, SCHNEIDER J M. Surface energy of $M_2AC(0001)$ determined by density functional theory ($M=Ti, V, Cr; A=Al, Ga, Ge$)[J]. *Surface Science*, 2007, 601(4): 896–899.
- [19] 戴玉梅, 马永庆, 张洋, 王逊, 刘艳侠. 电子和原子理论计算在高碳合金钢合金设计中的应用[J]. *金属热处理*, 2006, 3(增刊): 109–111.
DAI Yu-mei, MA Yong-qing, ZHANG Yang, WANG Xun, LIU Yan-xia. Application of electronic and atomic theory calculation in the alloy design of high-carbon alloy steel[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2006, 3(Suppl): 109–111.
- [20] JANSSON E, JHA P C, AGREN H. Density functional study of triazole and thiadiazole systems as electron transporting materials[J]. *Chemical Physics*, 2006, 330: 166–171.
- [21] MEHMOD F, KARA A, RAHMAN T S. First principles study of the electronic and geometric structure of Cu (532)[J]. *Surface Science*, 2006, 600: 4501–4507.
- [22] 陈文斌, 陶向明, 赵新新, 蔡建秋, 谭明秋. 吸附O的Cu(110) $c(2 \times 1)$ 表面原子结构和电子态[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(10): 1086–1090.
CHEN Wen-bin, TAO Xiang-ming, ZHAO Xin-xin, CAI Jian-qiu, TAN Ming-qiu. The atomic structure and electronic states of oxygen-adsorbed on Cu(110) $c(2 \times 1)$ surface[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2005, 21(10): 1086–1090.
- [23] 张芳英, 滕英元, 张美霞, 朱圣龙. Al(001)、Al(110)、Al(111)面表面能的密度泛函理论计算[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2005, 17(1): 47–49.
ZHANG Fang-ying, TENG Ying-yuan, ZHANG Mei-xia, ZHU Sheng-long. Density functional theory study of surface energies of Al(001), (110) and (111)[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2005, 17(1): 47–49.
- [24] LU Gang, KIOUSSIS N, BULATOV V V, KAXIRAS E. Dislocation core properties of aluminum: a first-principles study[J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 309/310: 142–147.
- [25] AOKI M, NGUYEN-MANH D, PETTIFOR D G, VITEK V. Atom-based bond-order potentials for modeling mechanical properties of metal[J]. *Progress in Materials Science*, 2007, 52: 154–195.
- [26] 王崇愚. 金属缺陷能量学基础及掺杂晶界电子结构[J]. *金属学报*, 1997, 33(1): 54–68.
WANG Chong-yu. Energetics of metallic defect and electronic structure of doped grain boundary[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1997, 33(1): 54–68.
- [27] JIN Hong-mei, WU Ping. First principles calculation of thermal expansion coefficient part I. cubic metals[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 1: 71–76.
- [28] MAACHOU A, AMRANI B, DRIZ M. Structural and electronic properties of III–V scandium compounds[J]. *Physica B*, 2007, 388: 384–389.
- [29] 刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面电子结构与界面性能[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 2–187.
LIU Zhi-lin, LI Zhi-lin, LIU Wei-dong. The electronic structure and character of interface[M]. Beijing: Science Press, 2002: 2–187.
- [30] 李文, 于相慧, 关振中, 张瑞林, 余瑞璜. TiAl的平面缺陷能与R现象的电子理论[J]. *中国有色金属学报*, 1998, 8: 244–248.
LI Wen, YU Xiang-hui, GUAN Zhen-zhong, ZHANG Rui-lin, YU Rui-huang. Electron theory of planar defects energy and positive temperature dependence of yield stress in TiAl[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1998, 8: 244–248.
- [31] 李文, 关振中, 张瑞林, 余瑞璜. 间隙杂质对Ti-Al合金价电子结构及相变温度的影响[J]. *有色金属*, 1998, 50(1): 84–89.
LI Wen, GUAN Zhen-zhong, ZHANG Rui-lin, YU Rui-huang. Effect of interstitial impurities on phase transformation temperatures in Ti-Al phase diagrams[J]. *Nonferrous Metals*, 1998, 50(1): 84–89.
- [32] 李文, 张瑞林, 余瑞璜. Ti-Al系金属间化合物的价电子结构分析[J]. *物理化学学报*, 1999, 15(9): 824–829.
LI Wen, ZHANG Rui-Lin, YU Rui-huang. Analysis on valence electron structures of titanium aluminides[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1999, 15(9): 824–829.
- [33] 李文, 钟声, 关振中, 张瑞林. Ti_3Al 氧化行为的电子理论研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1998, 10(5): 9–13.
LI Wen, ZHONG Sheng, GUAN Zhen-zhong, ZHANG Rui-lin. Electron theory study on the oxidation behavior of Ti_3Al [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1998, 10(5): 9–13.
- [34] 李培杰, 陈岗, 余瑞璜, 贾均, 李庆春, 里豪森. Al-Si金融体的价电子结构及其结构遗传[J]. *吉林大学自然科学学报*, 1997, 3: 61–63.
LI Pei-jie, CHEN Gang, YU Rui-huang, JIA Jun, LI Qing-chun, LI Hao-sen. Valence electron structure and structure heredity of aluminum-silicon alloy melt[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis*, 1997, 3: 61–63.
- [35] 高英俊, 韩永剑, 赵妙, 吴伟明. Al-Zn固溶体价电子结构与Spinodal分解反应[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(5): 730–734.

- GAO Ying-jun, HAN Yong-jian, ZHAO Miao, WU Wei-ming. Electron structure and spinodal decomposition reaction of Al-Zn solid solutions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(5): 730-734.
- [36] 钟夏平, 高英俊, 刘 慧. Al-Cu合金时效初期的价电子结构[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 55-59.
- ZHONG Ya-ping, GAO Ying-jun, LIU Hui. Valence electronic structures of Al-Cu alloy in early aging condition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 55-59.
- [37] MIN Xue-gang, SUN Yang-shan, XUE Feng, DU Wen-wen, WU Deng-yun. Analysis of valence electron structures (VES) of intermetallic compounds containing calcium in Mg-Al-based alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 78: 88-93.
- [38] 王庆松, 秦海青, 王 娜, 高英俊. Al-Mg-Si合金滑移面结合及位错运动机制[J]. 重庆工学院学报, 2006, 20(2): 52-56.
- WANG Qing-song, QIN Hai-qing, WANG Na, GAO Ying-jun. The bond between sliding faces and the mechanism of dislocation movement of Al-Mg-Si alloys[J]. Journal of Chongqing Institute of Technology, 2006, 20(2): 52-56.
- [39] 高英俊, 莫其逢, 王 娜, 王玉玲, 黄创高. Zr对Al₂Li合金晶粒细化作用的电子理论分析[J]. 材料工程增刊, 2006, 1: 210-213.
- GAO Ying-jun, MO Qi-feng, WANG Na, WANG Yu-ling, HUANG Chuang-gao. Valence electron structures of Al₂Li alloy with minor Zr and its effect on grain refinement[J]. Materials Engineer (Supplement), 2006, 1: 210-213.
- [40] ZHENG Yong, YOU Min, XIONG Wei-hao, LIU Wen-jun, WANG Sheng-xiang. Valence-electron structure and properties of main phases in Ti(C, N)-based cermets[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82: 877-881.
- [41] SHI Min, LIU Ning, XU Yu-dong, WANG Can, YUAN Yu-peng, MAJEWSKI P. A valence electron structure criterion of ionic conductivity of Sr- and Mg-doped LaGaO₃ ceramics[J]. J Mater Sci Technol, 2006, 22(2): 215-219.
- [42] PANG Lai-xue, SUN Kang-ning, SUN Jia-tao, FAN Run-hua, REN shuai. Interface electron structure of Fe₃Al/TiC composites[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16: 294-298.
- [43] 钱存富, 陈秀芳, 余瑞璜, 耿 平, 段占强. 铜系金属结合能的计算[J]. 中国科学A辑, 1997, 27(1): 72-76.
- QIAN Cun-fu, CHEN Xiu-fang, YU Rui-huang, GENG Ping, DUAN Zhan-qiang. Calculation of actinide metal cohesive energy[J]. Science in China (Series A), 1997, 27(1): 72-76.
- [44] 张山纲. 应用余氏经验电子理论计算马氏体开始转变温度 M_s [J]. 材料热处理学报, 2004, 25(4): 24-29.
- ZHANG Shan-gang. Calculation of martensite start temperature M_s by Yu's empirical electron theory of solid and molecule[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25(4): 24-29.
- [45] CHENG Kai-jia, CHENG Shu-yu. Interpretation of structure of dislocation on ground of the TFD model[J]. Progress in Natural Science, 2001, 11(9): 701-705.
- [46] CHENG Kai-jia, CHENG Shu-yu. Analysis and computation of the internal stress in thin films[J]. Progress in Natural Science, 1998, 8(6): 679-689.
- [47] 程开甲, 程漱玉. 基于电子理论的断裂机理新探[J]. 自然科学进展, 2005, 15(12): 1528-1529.
- CHENG Kai-jia, CHENG Shu-yu. New way to explore fracture mechanism based electron theory[J]. Progress in Natural Science, 2005, 15(12): 1528-1529.
- [48] 程开甲, 程漱玉, 林东升, 肖志刚. 复合薄膜的异常大电容[J]. 自然科学进展, 2005, 15(6): 714-718.
- CHENG Kai-jia, CHENG Shu-yu, LIN Dong-sheng, XIAO Zhi-guang. The huge capacitance of composite thin films[J]. Progress in Natural Science, 2005, 15(6): 714-718.
- [49] 程开甲, 程漱玉. 论共晶结构的机理[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(6): 403-405.
- CHENG Kai-jia, CHENG Shu-yu. On the mechanism of eutectic structure[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 31(6): 403-405.
- [50] CHENG Kai-jia, CHENG Shu-yu. On the mechanism of the solid films roll up into nanotubes[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(10): 773-776.
- [51] 程开甲, 程漱玉. 纳米管形成与内应力[J]. 自然科学进展, 2003, 13(1): 95-98.
- CHENG Kai-jia, CHENG Shu-yu. The formation of nanotubes and internal stresses[J]. Progress in Natural Science, 2003, 13(1): 95-98.
- [52] SCHMIDT O G, EBERL K. Nanotechnology: Tin solid films roll up into nanotubes[J]. Nature, 2001, 410: 168.
- [53] 刘 鹏, 李木森, 裴饴初, 郝兆印, 程开甲. 铁碳化物的制备及高温高压合成金刚石[J]. 机械工程材料, 2000, 24(3): 31-35.
- LIU Peng, LI Mu-sen, PEI Yi-chu, HAO Zhao-yin, CHENG Kai-jia. The preparation of iron carbide and its synthetic diamond experiment under high pressure and high temperature[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2000, 24(3): 31-35.
- [54] LI Shi-chun. Atomic phase diagram[J]. Progress in Natural Science, 2003, 14(2): 113-118.
- [55] GRYAZNOV V G, KAPRELOV A M, ROMANOV A E. Size effect of dislocation stability in small particles and microcrystallites[J]. Scripta Metallurgica, 1989, 23(8): 1443-1448.

(编辑 龙怀中)