

文章编号: 1004 - 0609(2006) 10 - 1778 - 09

fcc, hcp 和 bcc 结构 Au 的原子状态及 物理性质随温度的变化关系^①

陶辉锦, 谢佑卿, 彭红建, 余方新, 刘锐锋, 李晓波

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 结合纯金属单原子(OA)理论和 Debye-Grüneisen 模型, 采用 CALPHAD 方法确定的晶格稳定参数, 研究了 SGTE 纯单质数据库中 fcc, hcp 和 bcc 结构 Au 的原子状态、原子势能、原子动能、原子体积、体弹性模量和热膨胀系数等物理性质随温度的变化关系。结果表明: OA 理论得到的 fcc-Au 电子结构中的共价 d 电子数最少, 从而导致 fcc-Au 具有最大的单键半径以及最大的原子体积; 温度上升过程中, 3 种结构的原子单键半径大小顺序为: fcc> bcc> hcp, 导致相应的原子体积大小顺序为: fcc> bcc> hcp; 3 种晶体结构原子势能大小顺序为: fcc< hcp< bcc, 与第一原理 VASP 程序结果一致; 3 种结构的原子动能随温度的增加幅度大约是势能的 4.2 倍, 温度上升过程中原子动能的变化远大于势能。

关键词: fcc; hcp; bcc; Au; 原子状态; Debye-Grüneisen 模型; CALPHAD 方法

中图分类号: TG 111

文献标识码: A

Temperature dependence of atomic states and physical properties of fcc and metastable hcp and bcc Au metals

TAO Huí-jin, XIE Yǒu-qing, PENG Hong-jian, YU Fang-xin,

LIU Ruí-feng, LI Xiao-bo

(School of Materials Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Combining the One-Atom(OA) theory with Debye-Grüneisen model, the temperature dependence of atomic state, atomic potential and vibrating energy, atomic volume, bulk modulus and linear thermal expansion coefficient of fcc and metastable hcp and bcc Au metals in SGTE database of pure elements was studied with the lattice stability parameters determined by CALPHAD method. The results show that it is the smallest number of covalent electrons in d state of fcc-Au among that of the three structures that leads to the biggest single bond radii and atomic volume. The order of single bond radii of the three structures during the elevation of temperature is fcc> bcc> hcp, and it is the same order for atomic volume. The order of potential energy is fcc< hcp< bcc, and it agrees well with that by VASP program of first principles; the atomic vibrating energy obviously increases with its rate 3.2 times higher than that of potential energy when temperature increases, and the variation of atomic vibrating energy is much higher than that of atomic potential energy during temperature elevation.

Key words: fcc; hcp; bcc; Au; atomic state; Debye-Grüneisen model; CALPHAD method

相图的计算模拟(CALPHAD)一直被认为是指
导新材料开发设计的强有力工具^[1, 2], 对纯单质不

同晶体结构相对 Gibbs 能, 即晶格稳定参数的评估
是 CALPHAD 的重要基础。其中, SGTE(Scientif-

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271085; 50471058)

收稿日期: 2006 - 02 - 13; 修订日期: 2006 - 04 - 30

通讯作者: 谢佑卿, 教授; 电话: 0731 - 8879287; E-mail: xieyouq@mail.csu.edu.cn

ic Group Thermodata Europe) 纯单质数据库^[3] 已经给出 298.15 K 以上 78 种元素的不同晶体结构的 Gibbs 能表达式和晶格稳定参数。同时, 在不依赖实验资料的情况下, 通过对势函数和波函数进行合理设计, 第一原理可以确定纯单质不同晶体结构的相对稳定性。有研究者已经用第一原理方法系统研究了 78 种纯单质 fcc, hcp 和 bcc 结构的相对稳定性, 并与 CALPHAD 方法的结果进行了对比, 结果发现二者存在着本质的差别^[4]。

合金系统科学框架(systematic sciences of alloys, SSA)^[5] 的建立正是为了减小甚至消除这种差别, 探索对纯金属与合金原子状态、热力学性质和物理性质的全面描述。这一框架以多原子相互作用势^[6, 7]、晶格常数方程^[8]、原子状态杂化理论^[9, 10]和其它物理性质的理论为基础, 对 Ag-Cu^[11~14]、Ti-Al^[15~17] 和 Au-Cu^[18~21] 等合金系的原子状态, 原子势能、原子动能、原子体积、体弹性模量和热膨胀系数等性质随温度和成分的变化规律进行了研究。在这一框架中, 最基础的工作是在单原子(one atom, OA)理论指导下, 对各种不同晶体结构纯单质的状态和性质随温度的变化进行计算模拟。本文作者采用 Debye-Grüneisen 模型和 CALPHAD 方法的晶格稳定参数, 计算模拟了 SGTE 纯单质数据库中 fcc, hcp 和 bcc Au 的原子状态和物理性质随温度变化的关系。

1 原理与方法

1.1 纯金属单原子理论

1.1.1 原子状态参数

与稳定的自由原子相比, 凝聚态金属中的原子是通过化学键结合的。因此, 金属原子外层的电子可以按照功能分为成键和非成键两大类电子^[21]。金属键是一种包含共价、自由或磁性电子的混合键, 因此原子外层成键的价电子可以分为共价、自由和磁电子, 非成键电子(简称非键电子)则视为具有化学惰性的离子实电子。其中, 共价电子对结合能起主要贡献, 自由电子对导电、导热和塑性起主要贡献。

在 OA 理论中, 用基本原子态 $\Phi_k (k=1, 2, \dots, n)$ 进行杂化所得到的准电子占据数(quasi-electron occupation, QEO)来表征原子状态 Φ :

$$\Phi = \sum_{k=1}^n c_k \Phi_k \quad (1)$$

$$\sum_{k=1}^n c_k = 1 \quad (2)$$

式中每一个基本态 Φ_k 都遵循 Pauling 不相容原理, c_k 是杂化系数。

对金属 Au, s_c , s_f , p_c , d_c 和 d_n 分别表示单原子杂化状态中的共价 s 电子、自由 s 电子、共价 p 电子、共价 d 电子和非键 d 电子; δ_k 和 R_k (单位为 0.1 nm) 分别是共价 d 电子在成键电子中的所占比例和改进了的 Pauling 单键半径; s_k^c , p_k^c 和 d_k^c 分别表示第 k 个基本原子态中 s, p 和 d 轨道的共价电子数; s_k^f 为自由的 s 态电子; d_k^n 为非键的 d 电子; n_c , n_f 和 n_v 分别表示总的共价电子、自由电子和成键电子数。若算符 $\sum_{k=1}^n$ 简写为 $\sum$, 则 Au 的单原子状态参数可以表示为

$$\left\{ \begin{array}{l} s_c = \sum c_k s_k^c \\ d_c = \sum c_k d_k^c \\ s_f = \sum c_k s_k^f \\ R_k = 0.152 - 0.0253 \delta_k \\ n_c = s_c + p_c + d_c \\ n_v = n_c + n_f \\ p_c = \sum c_k p_k^c \\ d_n = \sum c_k d_k^n \\ \delta_k = d_k^c / (s_k^c + p_k^c + d_k^c + s_k^f) \\ R = \sum c_k R_k \\ n_f = s_f \end{array} \right. \quad (3)$$

1.1.2 晶格常数方程

下标 s 的取值 1, 2, ... 表示最近邻、次近邻、... 等共价键; G_s 是由晶体结构类型决定的表示不同类型原子键距与晶格常数比例关系的常数, 如对于 fcc 结构, $G_1 = \sqrt{2}/2$, $G_2 = 1$, $G_3 = \sqrt{6}/2$; R 为单键半径; β 为 Pauling 的键参数^[22]; n_c 是总的共价电子数; I_s 为第 s 近邻键的等同键数, 则晶格常数方程可表示为

$$\left\{ \begin{array}{l} a = (1/G_1) \{ 2R - \beta \lg [n_c / \sum_s I_s \times 10^{(G_1 - G_s)\alpha\beta}] \} \\ r_s = G_s a \\ n_s = n_1 \times 10^{(r_1 - r_s)/\beta} \end{array} \right. \quad (4)$$

1.1.3 结合能和势函数

多原子相互作用 (Many-atom interactions, MAI) 势能函数以如下形式表达:

$$E_c = A \left[\sum_s \frac{L_s n_s}{r_s} f + \frac{n_f}{r} f' \right] \quad (5)$$

$$W_c(r) = E_c \left[(n_x - 1) \left(\frac{r_0}{r} \right)^{n_x m_x / (n_x - 1)} - n_x \left(\frac{r_0}{r} \right)^{m_x} \right] \quad (6)$$

式中 A 是反映多电子原子中电子对核电荷屏蔽效应的常数; $\bar{r}$ 表示自由电子键的平均键长, 且 $\bar{r} = \sum_s I_s r_s / \sum_s I_s$; f 和 f' 分别代表共价和自由电子键的成键能力, 即 $f = \sqrt{\alpha} + \sqrt{3\beta} + \sqrt{5\gamma}$, $\alpha = s_c/n_v$, $\beta = p_c/n_v$, $\gamma = d_c/n_v$, $f' = \sqrt{2\alpha'}$, $\alpha' = n_f/n_v$; r_0 和 r 分别代表平衡态和任意状态的最短键长; n_x 和 m_x 分别为 MAI 势, 即 $W_x(r)$ 势的拟合参数。

1.1.4 体弹性模量和线热膨胀系数

根据体弹性模量的定义 $B = -V \frac{dP}{dV}$ 及势能与压强的关系 $P = \frac{dW}{dV}$ 可以得到

$$B = -V \frac{d^2 W}{dV^2} \quad (7)$$

式中体积随温度的变化根据 Debye-Grüneisen 模型^[23] 确定的线热膨胀系数可计算为

$$\alpha = \frac{C_v}{3Q_0[1 - K(U/Q_0)]^2} \quad (8)$$

$$U = \int_0^T C_v d\theta \quad (9)$$

式中恒容热容 C_v 和晶格振动能 U 由 Debye 理论确定, Grüneisen 函数中的常数 K 和 Q_0 由实验数据

拟合得到。

1.2 基本原子态

Eckardt 等^[24] 研究发现: 由于存在强烈的 $s-p$ 杂化, 金属 Au 外层未占据的 p 能级实际上已经等效于 s 能级。因此, p 能级的电子可以视为 s 态电子。基于这种近似方法, 本文计算了 10 种基本原子态所对应的不同晶体结构的晶格常数和结合能, 其中 hcp 结构的轴比 c/a 设为理想比 1.633, 计算结果列于表 1。

2 计算结果

2.1 原子状态

图 1 给出了以晶格常数和结合能为标准, 在杂化三角形中找到等 a 线和等 E_c 线的交点, 并根据交点求三态杂化成分, 最后确定原子状态的过程, 表 2 给出了杂化成分及相应性质。

根据以上杂化成分可以确定 fcc, hcp 和 bcc Au 的电子结构和单键半径分别为

$$\begin{aligned} \phi^{\text{fcc}} &= [\text{Xe}] (5d_n)^{4.692} (5d_c)^{4.612} (6s_c)^{0.700} (6s_f)^{0.996}, \\ R &= 0.1331 \text{ nm}; \\ \phi^{\text{hcp}} &= [\text{Xe}] (5d_n)^{4.596} (5d_c)^{4.922} (6s_c)^{0.368} (6s_f)^{1.114}, \end{aligned}$$

表 1 金属 Au 的基本原子态和不同晶体结构的晶格常数和结合能

Table 1 Lattice constants and cohesive energies of fcc, hcp and bcc Au in basic atomic state

Atom state, bcc	Electronic structure	Lattice constant, $a/10^{-1} \text{ nm}$			Cohesive energy, $E_c/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
		fcc	hcp	bcc	fcc	hcp	bcc
φ_1	$(5d_n)^6(5d_c)^4(6s_c)^1(6s_f)^0$	4.038 1	2.855 2	3.214 2	368.9	369.0	372.6
φ_2	$(5d_n)^6(5d_c)^4(6s_c)^0(6s_f)^1$	4.1199	2.913 1	3.279 8	249.1	252.3	253.3
φ_3	$(5d_n)^6(5d_c)^3(6s_c)^2(6s_f)^0$	4.180 4	2.955 9	3.328 4	344.4	344.5	348.0
φ_4	$(5d_n)^6(5d_c)^3(6s_c)^1(6s_f)^1$	4.262 2	3.013 7	3.394 1	261.4	264.4	265.7
φ_5	$(5d_n)^6(5d_c)^3(6s_c)^0(6s_f)^2$	4.463 1	3.155 6	3.478 9	174.7	182.9	185.1
φ_6	$(5d_n)^4(5d_c)^6(6s_c)^1(6s_f)^0$	3.874 3	2.739 3	3.103 5	538.3	538.5	537.8
φ_7	$(5d_n)^4(5d_c)^6(6s_c)^0(6s_f)^1$	3.930 7	2.779 3	3.128 1	395.9	398.7	401.1
φ_8	$(5d_n)^4(5d_c)^5(6s_c)^2(6s_f)^0$	3.975 9	2.811 2	3.186 2	519.6	519.8	519.0
φ_9	$(5d_n)^4(5d_c)^5(6s_c)^1(6s_f)^1$	4.032 3	2.851 1	3.209 6	421.8	424.6	427.4
φ_{10}	$(5d_n)^4(5d_c)^5(6s_c)^0(6s_f)^2$	4.099 1	2.898 4	3.263 2	311.2	318.7	318.3

表 2 fcc, hcp 和 bcc Au 三态杂化成分和性质

Table 2 Composition and properties of fcc, hcp and bcc Au

Structure	Composition, $c_k/\%$			Cohesive energy $E_c/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Lattice constant, $a/10^{-1}\text{ nm}$
	φ_3 State 1	φ_7 State 2	φ_8 State 3		
fcc	34.6	30.4	35.0	368.6	4.065
hcp	29.8	51.8	18.4	367.6	2.856
bcc	31.6	50.4	18.0	364.6	3.221

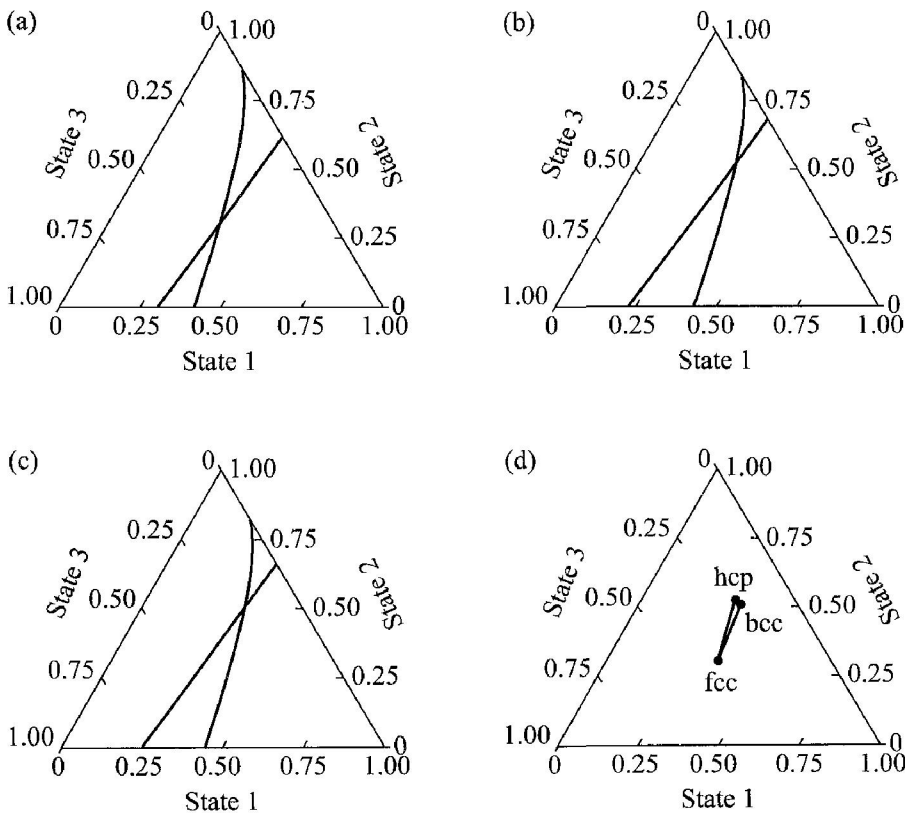


图 1 fcc, hcp 和 bcc Au 三态杂化成分图

Fig. 1 Composition positions of three state hybridization of fcc, hcp and bcc Au

(a) —fcc; (b) —hcp; (c) —bcc; (d) —Comparison

$R=0.1321\text{ nm};$
 $\psi^{\text{bcc}}=[\text{Xe}](5d_n)^{4.632}(5d_c)^{4.872}(6s_c)^{0.360}$
 $(6s_f)^{1.136},$
 $R=0.1322\text{ nm}.$

2.2 物理性质

2.2.1 势能函数

n_x 和 m_x 代表 MAI 势函数 $W_x(r)$ 中的指数, r_0 为平衡状态最近邻原子键距, E_c 为结合能, 则 fcc, hcp 和 bcc Au 的 $W_x(r)$ 势如表 3 和图 2 所示。

2.2.2 线热膨胀系数和体弹性模量

Debye-Grüneisen 模型参数如表 4 所示, 线热膨胀系数中的实验数据参见文献[23], 图 3 给出了线热膨胀系数、晶格常数、原子体积、单键半径和

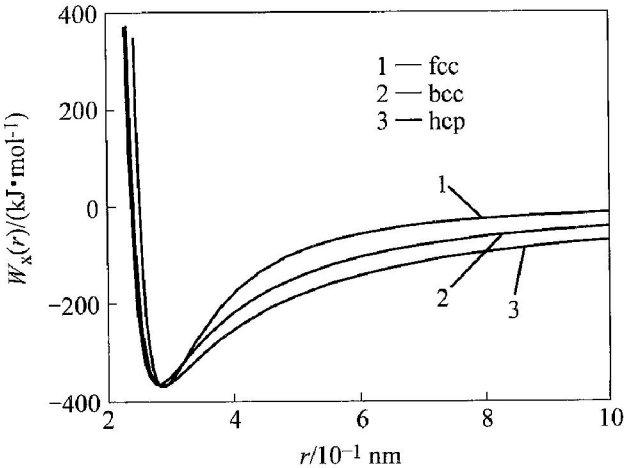


图 2 fcc, hcp 和 bcc Au 的势能曲线

Fig. 2 Potential energy curves of fcc, hcp and bcc Au

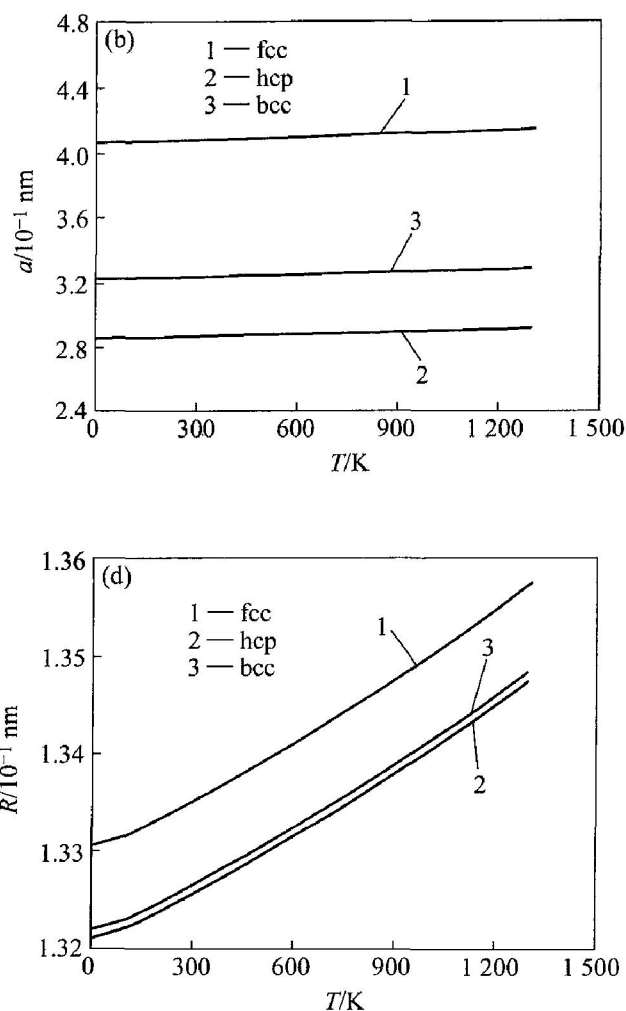
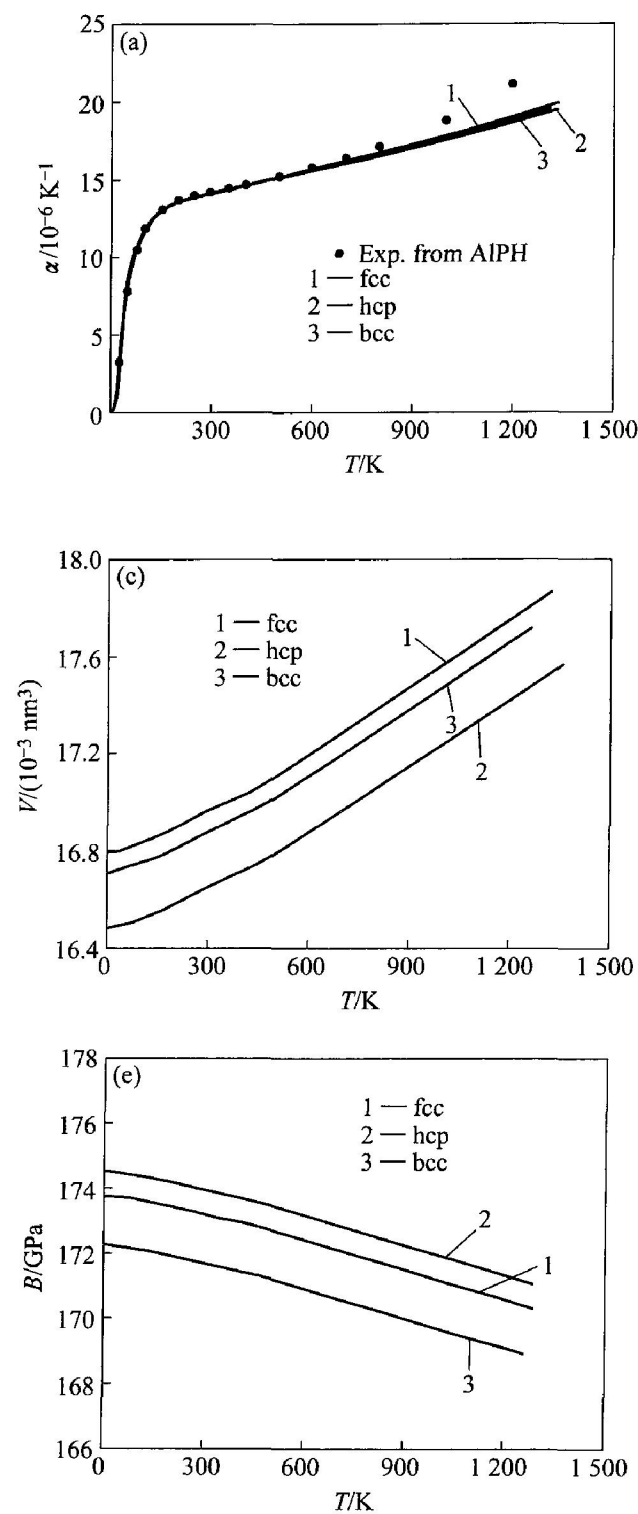


图3 fcc, hcp 和 bcc-Au 的线热膨胀系数、晶格常数、原子体积、单键半径和体弹性模量随温度的变化

Fig.3 Temperature dependence of linear thermal expansion coefficient, lattice constant, atomic volume, single bond radii and bulk modulus of fcc, hcp and bcc-Au

(a)—Linear thermal expansion coefficient; (b)—Lattice constant; (c)—Atomic volume; (d)—Single bond radius; (e)—Bulk modulus

表3 fcc, hcp 和 bcc-Au 的 $W_x(r)$ 势函数参数表

Table 3 Parameters of potential function of fcc, hcp and bcc-Au

Structure	n_x	m_x	$r_0/10^{-1}\text{ nm}$	$E_c/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
fcc	1.233	2.847	2.874	368.6
hcp	1.105	1.421	2.856	367.5
bcc	1.138	1.807	2.789	364.6

表4 fcc, hcp 和 bcc-Au Debye-Grüneisen 模型研究的计算参数

Table 4 Constants of linear thermal expansion for fcc, hcp and bcc pure Au metal

Structure	$Q_0/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	k	θ_D/K
fcc	619 087	3.50 10	165
hcp	615 331	3.238 4	164.8
bcc	616 186	3.300 7	164.1

体弹性模量随温度的变化曲线。

2.2.3 原子动能和势能

原子动能和势能随温度的变化关系见图 4。
为了对以上性质进行定量比较, 从图 3 和 4 中取 0 K, 298.15 K 和熔点的数据进行对比, 结果列于表 5。

3 分析和讨论

3.1 原子状态

本文将 OA 理论方法结果与第一原理 CAS-TEP(Cambridge sequential total energy package)程序及线性严密元胞法(LRC)^[24]的结果进行了对比(表 6), 结果表明: OA 理论 hcp 和 bcc Au 的结果与第一原理非常接近, fcc Au 的总 d 电子数相对

偏低, 其主要原因是 fcc Au 电子结构中的共价 d 电子数偏低。这一结果导致 fcc Au 比其它两种结构的单键半径都要大, 从而原子体积最大。
随着温度升高, 电子结构保持稳定, 单键半径随温度上升而膨胀。在膨胀过程中, 3 种结构的原子单键半径大小顺序始终保持为: fcc> bcc> hcp。原子体积作为表观和平均意义上的概念, 由晶体结构和单键半径共同决定, 并且根据本文结果知纯金属 Au 的原子体积主要由单键半径决定, 所以最后计算的原子体积大小同样为: fcc> bcc> hcp。

3.2 物理性质

为了对以上结果进一步分析, 有必要对由电子结构所决定的物理性质与其他文献的结果进行对比。本文将 0 K 时 OA 理论的结果(晶格常数的计

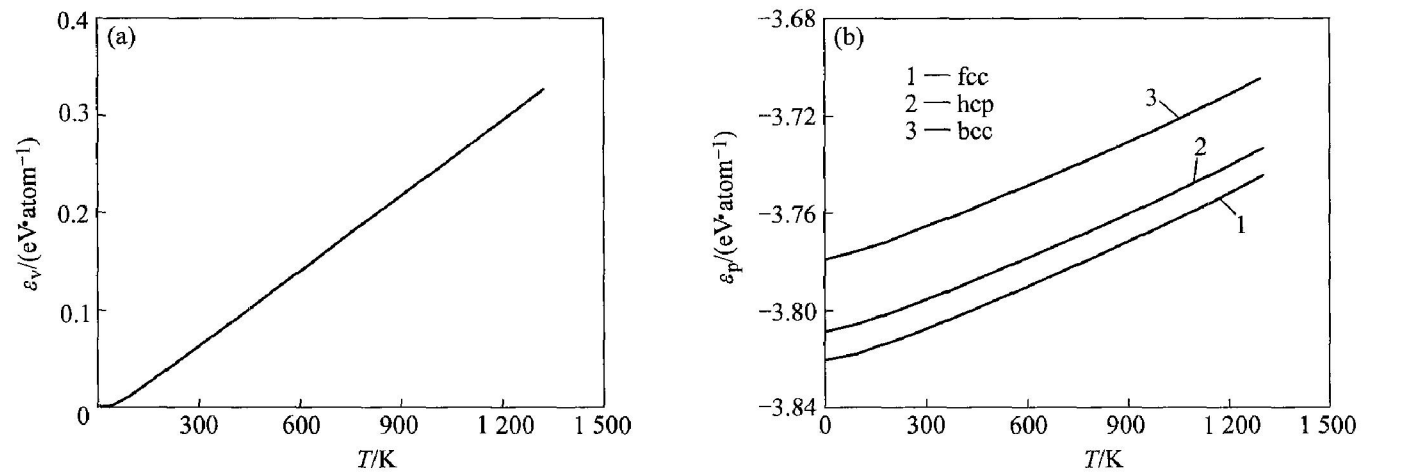


图 4 fcc, hcp 和 bcc Au 的原子动能和势能随温度的变化
Fig. 4 Temperature dependence of atomic vibration energy and potential energy of fcc, hcp and bcc Au
(a) —Atomic vibration energy; (b) —Atomic potential energy

表 5 fcc, hcp 和 bcc Au 在 0 K, 298.15 K 和熔点的物理性质对比

Table 5 Properties of fcc, hcp and bcc Au at 0 K, 298.15 K and 1 337.33 K								
Structure	T / K	$\alpha / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$a / 10^{-1} \text{ nm}$	$V / 10^{-3} \text{ nm}^3$	$R / 10^{-1} \text{ nm}$	B / GPa	$\epsilon_v / (\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1})$	$\epsilon_p / (\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1})$
fcc	0	0	4.065	16.792	1.331	173.77	0	-3.820
	298.15	14.17	4.078	16.960	1.335	173.20	0.061 5	-3.808
	1337.3	19.96	4.150	17.871	1.359	170.21	0.330 0	-3.742
hcp	0	0	2.856	16.480	1.321	174.53	0	-3.808
	298.15	14.19	2.866	16.645	1.326	173.96	0.061 5	-3.796
	1337.3	19.49	2.916	17.528	1.349	170.98	0.330 0	-3.731
bcc	0	0	3.221	16.706	1.322	172.26	0	-3.778
	298.15	14.19	3.232	16.873	1.326	171.69	0.061 5	-3.766
	1337.3	19.60	3.288	17.772	1.350	168.75	0.330 1	-3.701

表 6 不同方法计算所得 fcc, hcp 和 bcc Au 的 0 K 原子状态

Table 6 Comparison of atomic states of fcc, hcp and bcc Au at 0 K by various methods

Structure	CASTEP			OA		LRC ^[22]		
	d	s	p	d	s+ p	d	s	p
fcc	9. 65	0. 73	0. 62	9. 304	1. 696	9. 464	0. 772	0. 610
hcp	9. 64	0. 73	0. 63	9. 518	1. 482			
bcc	9. 65	0. 72	0. 63	9. 504	1. 496			

表 7 不同方法研究所得 fcc, hcp 和 bcc Au 0 K 时物理性质的对比

Table 7 Calculated properties of fcc, hcp and bcc Au at 0 K by different methods

Structure	<i>a</i> /10 ⁻¹ nm				<i>V</i> /(10 ⁻³ nm ³ • atom ⁻¹)			
	OA	CASTEP	VASP	LAPW	OA	CASTEP	VASP	LAPW
fcc	4. 065	4. 160	4. 173	4. 106	16. 792	17. 998	18. 167	17. 306
hcp	2. 856, <i>c/a</i> = 1. 633	2. 925, <i>c/a</i> = 1. 699	2. 927, <i>c/a</i> = 1. 675	—	16. 480	18. 411	17. 732	—
bcc	3. 221	3. 306	3. 319	—	16. 706	18. 067	18. 281	—

Structure	ϵ_p /(eV • atom ⁻¹)			<i>B</i> /GPa		
	OA	CASTEP	VASP	OA	CASTEP	LAPW
fcc	- 3. 820	- 3. 1830	- 3. 2026	173. 77	174. 13	180
hcp	- 3. 808	- 3. 1746	- 3. 2018	174. 53	161. 10	—
bcc	- 3. 778	- 3. 1995	- 3. 1829	172. 26	151. 34	—

算方法见文献[29])与第一原理 CASTEP 和 VASP 程序^[4]以及线性缀加平面波 LAPW 方法^[27]的结果进行了对比,结果列于表 7。

从以上对比可知: OA 得到的 fcc 结构的晶格常数和原子体积与 LAPW 结果最接近, CASTEP 与 VASP 结果最接近; OA 得到的 3 种结构原子体积大小顺序为: fcc> bcc> hcp, 与 VASP 结果最接近,即 hcp 结构原子体积最小,并且 fcc> hcp,这主要是因为原子单键半径的差异造成的;对于原子势能,OA 结果与 VASP 一致,其大小为: fcc< hcp< bcc,即晶格稳定性为: fcc> hcp> bcc;对于体弹性模量,OA 与 CASTEP 结果均表明 bcc 结构值最小。在电子结构比较接近的情况下,bcc 和 hcp 结构的势能差异很有可能是成键电子浓度差异造成的,为此,定义共价 d 电子浓度 $T_{cd}=n_{cd}/V$ 、共价 s 电子浓度 $T_{cs}=n_{cs}/V$ 和自由电子浓度 $T_f=n_f/V$ 这 3 个判据进行对比,结果列于表 8。由表 8 可知:两种结构的自由电子浓度 T_f 差别很小,同时,hcp 较小的原子体积导致其共价电子浓度,特别是 T_{cd} 值比 bcc 的大,从而结合能更大,晶格更稳定。

随着温度上升,体弹性模量 B 减小,其大小顺

表 8 hcp 和 bcc Au 成键电子浓度的对比

Table 8 Concentration difference of bonding electrons in hcp and bcc Au(nm⁻³)

Structure	<i>T</i> _{cd}	<i>T</i> _{cs}	<i>T</i> _f
hcp	298. 67	22. 33	67. 60
bcc	291. 63	21. 55	68. 00

序为: hcp> fcc> bcc,这主要是由 3 种结构 Debye 温度和原子体积差异所导致的。由于 Debye 温度的差异,在运用 Debye-Grüneisen 模型计算时,3 种结构的线热膨胀系数和原子动能相差很小。从图 4 和表 5 可知:3 种结构的原子动能随温度的增加幅度是原子势能的 4.2 倍多,表明温度上升过程原子动能的变化远大于势能。

4 结论

1) 在合金系统科学(SSA)框架下,运用纯金属单原子(OA)理论和 Debye-Grüneisen 模型对 fcc, hcp 和 bcc Au 的电子结构进行了研究,发现 OA 理

论得到的 hcp 和 bcc-Au 的结果与第一原理得到的非常接近, 而 fcc-Au 的 d 电子数相对偏低, 其根本原因是 fcc-Au 电子结构中的共价 d 电子数偏低, 这导致 fcc-Au 具有最大的单键半径, 以及最大的原子体积。

2) 原子体积作为表观和平均意义上的概念, 由晶体结构和单键半径共同决定, 本文结果表明纯金属 Au 的原子体积主要由单键半径决定, 在温度上升过程中, 3 种结构的原子单键半径大小顺序为: fcc > bcc > hcp, 相应的原子体积大小为: fcc > bcc > hcp。

3) 通过与第一原理结果进行对比, 发现 OA 理论计算的 3 种晶体结构原子势能的结果与第一原理 VASP 程序一致, 即原子势能大小为 fcc < hcp < bcc, 从而表明 3 种结构的晶格稳定性为: fcc > hcp > bcc; hcp 和 bcc 结构的势能顺序与原子体积顺序相反的主要原因在于 2 种结构的共价电子浓度存在较大差异。

4) 3 种结构的原子动能随温度的增加幅度大约是势能的 4.2 倍, 温度上升过程中原子动能的变化远大于势能; 线热膨胀系数和原子动能差别很小的主要原因在于 3 种结构的 Debye 温度非常接近。

REFERENCES

- [1] Kaufman L, Bernstein H. Computer Calculation of Phase Diagram[M]. New York: Academic Press Inc, 1970.
- [2] Saunders N, Miodownik A P. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide[M]. New York: Pergamon, Oxford, 1998.
- [3] Dinsdale A T. SGTE data for pure elements[J]. CALPHAD, 1991, 15(4): 317-425.
- [4] Wang Y, Aurtarolo S, Jiang C, et al. Ab initio lattice stability[J] in comparison with CALPHAD lattice stability. CALPHAD, 2004, 28: 79-90.
- [5] XIE Y Q, TAO H J, PENG H J, et al. Atomic states, potential energies, volumes, stability and brittleness of ordered fcc TiAl₃ type alloys[J]. Physica B, 2005, 366: 17-37.
- [6] XIE Y Q. A new potential function with Many-Atom interactions in solid[J]. Science in China(series E), 1993, 36(1): 90-99.
- [7] XIE Y Q. Relationship of Lennard-Jones potential and Morse potential with $W_s(r)$ potential[J]. Trans Non-ferrous Met Soc China, 1994, 4(4): 63-66.
- [8] XIE Y Q, ZHANG X D, ZHAO LY, et al. Electronic structure and properties of Au metal[J]. Science in China(series A), 1993, 36(4): 487-494.
- [9] XIE Y Q, MA L Y, ZHANG X D, et al. Microstructure and properties of Au-Ni alloys[J]. Science in China(series A), 1993, 36(5): 612-623.
- [10] XIE Y Q. Electronic structure and properties of pure iron[J]. Acta Metallurgica Materialia, 1994, 42(11): 3705-3715.
- [11] XIE Y Q. Atomic energies and Gibbs energy functions for Ag-Au alloys[J]. Science in China(series E), 1998, 41(2): 146-156.
- [12] XIE Y Q, ZHANG X D. Atomic volumes and volume functions for Ag-Au alloys[J]. Science in China(series E), 1998, 41(2): 157-168.
- [13] XIE Y Q, ZHANG X D. Electronic structure of Ag-Au alloys[J]. Science in China(series E), 1998, 41(3): 225-236.
- [14] XIE Y Q, ZHANG X D. Phase diagram and thermodynamic properties of Ag-Au alloys[J]. Science in China(series E), 1998, 41(4): 348-356.
- [15] XIE Y Q, PENG K, LIU X B. Influences of xTi/xAl on atomic states, lattice constants and potential energy planes of ordered fcc TiAl₃-type alloys[J]. Physica B, 2004, 344: 5-20.
- [16] XIE Y Q, LIU X B, PENG K, et al. Atomic states, potential energies, volumes, stability, and brittleness of ordered fcc TiAl₃-type alloys[J]. Physica B, 2004, 353: 15-33.
- [17] XIE Y Q, PENG H J, LIU X B, et al. Atomic states, potential energies, volumes, stability and brittleness of ordered fcc Ti₃Al-type alloys[J]. Physica B, 2004, 362: 1-17.
- [18] YU Fang-xin, XIE You-qing, NIE Yao-zhuang. Electronic structure of Au-Au alloys[J]. Trans Non-ferrous Met Soc China, 2004, 14(6): 1041-1049.
- [19] 谢佑卿. Au-Cu 合金系中无序和有序相的晶格常数[J]. 金属学报, 1998, 34(12): 1233-1242.
XIE You-qing. Lattice constants of disordered and ordered phases in the Au-Cu system[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1998, 34(12): 1233-1242.
- [20] 谢佑卿, 张晓东. Au-Cu 合金的微观结构和性质[J]. 金属学报, 1994, 30(12): 531-539.
XIE You-qing, ZHANG Xiao-dong. Microstructure and properties of Au-Cu alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1994, 30(12): 531-539.
- [21] GUO Y Q, YU R H, ZHANG R L, et al. Calculation of magnetic properties and analysis of valence electronic structures of LaTi_{3-x}Al_x (T = Fe, Co) compounds[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998,

- 102(1): 9 - 16.
- [22] Pauling L. The Nature of the Chemical Bond[M]. Ithaca: Cornell University Press, 1960.
- [23] Kirby R K, Hahn T A, Rothrock B D. Thermal expansion[A]. Gray D E. American Institute of Physics Handbook[C]. USA: McGraw-Hill Book Company, 1972: 4-119-4-138.
- [24] Eckardt H, Fritsche L, Noffke J. Self-consistent relativistic band structure of the noble metals[J]. J Phys F: Met Phys, 1984, 14: 97 - 112.
- [25] Kittel C. Solid State Physics[M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1976.
- [26] Ozolin V, Wolverton S C, Zunger A. Au-Au, Ag-Au, Au-Ag, and Ni-Au intermetallics: First-principles study of temperature-composition phase diagrams and structures[J]. Phys Rev B, 1998, 57(11): 6427 - 6443.
- [27] Wei S H, Mbaye A A, Ferreira L G, et al. First-principles calculations of the diagrams of noble metals: Au-Au, Au-Ag and Ag-Au[J]. Phys Rev B, 1987, 36(8): 4163 - 4185.
- [28] 陈景榕, 李承基. 金属与合金中的固态相变[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 8 - 10.
- Chen Jing-rong, LI Cheng-ji. Phase Transitions of Solids in Metals and Alloys[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 8 - 10.
- [29] XIE You-qing, DENG Yong-ping, LIU Xir-bi. Electronic structure and physical properties of Cr, Mo, W metal[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(5): 1102 - 1107.

(编辑 龙怀中)