

## fcc-, 亚稳 hcp- 和 bcc- Cu 的原子状态及 物理性质随温度的变化关系 \*

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- Cu 的原子状态及物理性质 (原子势能、原子动能、原子体积、体弹性模量和热膨胀系数等) 随温度的变化关系. 结果表明: 电子结构计算结果与第一原理方法非常接近. 3 种晶体结构的电子结构差别不大, 单键半径非常接近. 原子体积顺序为:  $V_a(\text{bcc}) > V_a(\text{hcp}) > V_a(\text{fcc})$ ; 共价电子浓度顺序为:  $n_c(\text{fcc}) > n_c(\text{hcp}) > n_c(\text{bcc})$ ; 原子势能大小顺序为:  $\varepsilon_p(\text{fcc}) < \varepsilon_p(\text{hcp}) < \varepsilon_p(\text{bcc})$ ; 晶格稳定性顺序为:  $\Delta G(\text{fcc}) > \Delta G(\text{hcp}) > \Delta G(\text{bcc})$ . 原子动能随温度的增加幅度约为势能的 3—4 倍.

**关键词** Cu, 电子结构, Debye-Grüneisen 模型, CALPHAD 方法

中图法分类号 TG111

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)06-0565-07

## TEMPERATURE DEPENDENCES OF ATOM STATES AND PHYSICAL PROPERTIES OF fcc-, METASTABLE hcp- AND bcc- Cu

TAO Huijin, XIE Youqing, PENG Hongjian, YU Fangxin, LIU Ruifeng, LI Xiaobo

College of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083

Correspondent: TAO Huijin, Tel: (0731)8879287, E-mail: taohuijin@hotmail.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50271085 and 50471058)

Manuscript received 2005-12-05, in revised form 2006-02-24

**ABSTRACT** Combining the One-Atom (OA) theory with Debye-Grüneisen model, adopting the lattice stability parameters determined by CALPHAD method, the temperature dependences of the atom states, atomic potentials and vibrating energies, atomic volumes, bulk moduli and linear thermal expansion coefficients of fcc- and metastable hcp- and bcc-Cu metals in SGTE database of pure elements have been studied, and the results show that the calculated electronic structure is accordant with that of first principles; the electronic structures of fcc-, hcp- and bcc-Cu are very close and the single bond radii of them are very close as well; the order of atomic volumes of them is  $V_a(\text{bcc}) > V_a(\text{hcp}) > V_a(\text{fcc})$ , that of concentration of covalent electrons is  $n_c(\text{fcc}) > n_c(\text{hcp}) > n_c(\text{bcc})$ , that of atomic potential energies is  $\varepsilon_p(\text{fcc}) < \varepsilon_p(\text{hcp}) < \varepsilon_p(\text{bcc})$ , and so the lattice stability is  $\Delta G(\text{fcc}) > \Delta G(\text{hcp}) > \Delta G(\text{bcc})$ ; the increasing amplitude of atomic vibrating energy is 2 to 3 times higher than that of potential energy during the elevation of temperature.

**KEY WORDS** Cu, electronic structure, 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<sup>[1,2]</sup>, 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 (Scientific Group Thermo-data Europe) 纯单质数据库<sup>[3]</sup> 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. 第一原理方法已经系统研究了 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较大差别<sup>[4]</sup>.

合金系统科学框架 (systematic sciences of alloys, SSA)<sup>[5]</sup> 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的电子结构、热力学性质以及物理性质的全

\* 国家自然科学基金项目 50271085 和 50471058 资助

收到初稿日期: 2005-12-05, 收到修改稿日期: 2006-02-24

作者简介: 陶辉锦, 男, 1976 年生, 博士生

面描述. 这一框架以多原子相互作用势<sup>[6,7]</sup>、晶格常数方程<sup>[8]</sup>、原子状态杂化理论<sup>[9,10]</sup>和其它物理性质理论为基础, 对 Ag-Cu<sup>[11-14]</sup>, Ti-Al<sup>[15-17]</sup> 和 Au-Cu<sup>[18-20]</sup> 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系统研究. 在这一框架中, 最基础的工作是在单原子 (one atom, OA) 理论<sup>[6-10]</sup> 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. 本工作采用 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-Cu 的电子结构以及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按照功能可以分为成键和非成键两大类<sup>[21]</sup>, 且原子外层成键的价电子还可以分为共价, 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作用, 自由电子对导电、导热和塑性起主要作用.

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

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

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

式中,  $c_k$  为杂化系数, 每一基本态  $\varphi_k$  都遵循 Pauli 不相容原理. 对金属 Cu,  $s_k^c$ ,  $p_k^c$  和  $d_k^c$  分别为第  $k$  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 态电子数;  $d_k^n$  为非键的 d 电子数;  $R_k$  (单位为 0.1 nm) 为改进了的 Pauling 单键半径<sup>[23]</sup>;  $n_c$ ,  $n_f$  和  $n_v$  分别为总的共价电子、自由电子和成键电子数. 若算符  $\sum_{k=1}^n$  简写为  $\sum$ , 则 Cu 的单原子状态参数可用下式表达:

$$\begin{cases} s_c = \sum c_k s_k^c & p_c = \sum c_k p_k^c \\ d_c = \sum c_k d_k^c & d_n = \sum c_k d_k^n \\ s_f = \sum c_k s_k^f & \delta_k = \frac{d_k^c}{(s_k^c + p_k^c + d_k^c + s_k^f)} \\ R_k = 0.1352 - 0.025\delta_k & R = \sum c_k R_k \\ n_c = s_c + p_c + d_c & n_f = s_f \\ n_v = n_c + n_f \end{cases} \quad (3)$$

1.1.2 晶格常数方程 晶格常数方程式表达如下:

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

式中, 下标  $s$  的取值为 1, 2,  $\dots$ , 表示最近邻、次近邻、 $\dots$  等共价键;  $G_s$  为由晶体结构类型决定的常数;  $R$  为单键半径, 0.1 nm;  $\beta$  为 Pauling 的键参数<sup>[22]</sup>;  $I_s$  为第  $s$  近邻键的等同键数;  $r_s$  和  $n_s$  分别为第  $s$  近邻的原子间距和共价电子数.

1.1.3 结合能和势函数 多原子相互作用 (many-atom-interactions, MAI) 势函数  $W(r)$  以下式表达:

$$W(r) = E_c \left[ (n-1) \left( \frac{r_0}{r} \right)^{nm/(n-1)} - n \left( \frac{r_0}{r} \right)^m \right] \quad (5)$$

式中,  $r_0$  和  $r$  分别为平衡态和任意状态的最短键长;  $n$  和  $m$  分别为 MAI 势的拟合参数. 其中结合能

$$E_c = A \left[ \sum_s \frac{I_s n_s}{r_s} f + \frac{n_f}{\bar{r}} f' \right] \quad (6)$$

式中,  $A$  为反映多电子原子中电子对核电荷屏蔽效应的常数;  $\bar{r}$  为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  $f = \sqrt{\alpha} + \sqrt{3\beta} + \sqrt{5\gamma}$  (其中,  $\alpha = s_c/n_v$ ),  $\beta = p_c/n_v$ ,  $\gamma = d_c/n_v$ ),  $f' = \sqrt{2\alpha'}$  (其中,  $\alpha' = n_f/n_v$ ).

1.1.4 体弹性模量和线热膨胀系数 根据体弹性模量  $B$  的定义 ( $B = -V \frac{dP}{dV}$ ) 及势能  $W$  与压强  $p$  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  $V$  随温度的变化可以根据 Debye-Grüneisen 模型<sup>[23]</sup> 确定的线热膨胀系数  $\alpha_l$  来计算.

$$\alpha_l = \frac{C_V}{3Q_0[1 - k(U/Q_0)]^2} \quad (8)$$

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

式中, 恒容热容  $C_V$  (J/(mol·K)) 以及晶格振动动能  $U$  (kg/mol) 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 计算程序

1.2.1 基本原子态 Eckardt 等<sup>[24]</sup> 的研究表明, 由于存在强烈的 s-p 杂化, 金属 Cu 外层未占据的 p 能级实际已等效于 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, 本工作计算了 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), 结果见表 1.

1.2.2 计算线路 基本原子态确定之后, 将 OA

表 1 金属 Cu 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- Cu with different basic atom states

Atom state	Electronic structure	Lattice constant			Cohesive energy		
		$a, 10^{-1} \text{ nm}$			$E_c, \text{ kJ/mol}$		
		fcc	hcp	bcc	fcc	hcp	bcc
$\varphi_1$	$(3d_n)^6(3d_c)^4(4s_c)^1(4s_f)^0$	3.573	2.526	2.841	416.4	416.6	419.9
$\varphi_2$	$(3d_n)^6(3d_c)^4(4s_c)^0(4s_f)^1$	3.655	2.584	2.907	280.5	284.2	284.9
$\varphi_3$	$(3d_n)^6(3d_c)^3(4s_c)^2(4s_f)^0$	3.713	2.625	2.954	387.3	387.5	390.7
$\varphi_4$	$(3d_n)^6(3d_c)^3(4s_c)^1(4s_f)^1$	3.795	2.683	3.019	293.2	296.7	297.8
$\varphi_5$	$(3d_n)^6(3d_c)^3(4s_c)^0(4s_f)^2$	3.997	2.826	3.104	194.9	204.0	206.9
$\varphi_6$	$(3d_n)^4(3d_c)^6(4s_c)^1(4s_f)^0$	3.410	2.411	2.724	610.5	611.1	610.8
$\varphi_7$	$(3d_n)^4(3d_c)^6(4s_c)^0(4s_f)^1$	3.466	2.451	2.756	448.2	451.7	453.6
$\varphi_8$	$(3d_n)^4(3d_c)^5(4s_c)^2(4s_f)^0$	3.510	2.482	2.806	587.6	588.1	587.6
$\varphi_9$	$(3d_n)^4(3d_c)^5(4s_c)^1(4s_f)^1$	3.567	2.522	2.836	476.2	479.5	481.9
$\varphi_{10}$	$(3d_n)^4(3d_c)^5(4s_c)^0(4s_f)^2$	3.633	2.569	2.890	350.6	359.2	358.3

Note: subscripts n, c, f represent nonbonding, covalent and free electrons, respectively

理论与 CALPHAD 确定的晶格稳定参数相结合, 运用 Debye-Grüneisen 模型可以计算 3 种结构 Cu 的原子状态和物理性质随温度的变化, 计算线路如图 1 所示 (其中左上角 “\*” 表示实验数据, 右上角 “Phase” 表示 hcp 或 bcc 相)。

第 1 步: 假设 Pauling 单键半径  $R$  随温度发生膨胀, 而 Debye 温度实验值  $\theta_D^{[25]}$  不随温度变化, 则在

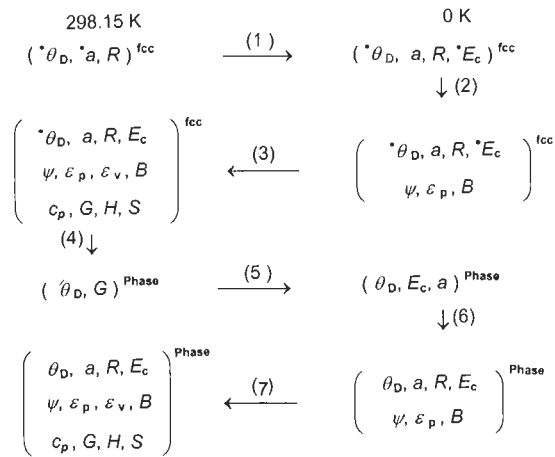


图 1 确定 fcc-, hcp- 和 bcc- Cu 原子状态和物理性质随温度变化关系的计算线路图

Fig.1 Calculating procedure for determining variations of atomic states and properties of fcc-, hcp- and bcc- Cu with temperature ( $\theta_D$ —Debye temperature, K;  $a$ —lattice constant,  $10^{-1} \text{ nm}$ ;  $R$ —single bond radius,  $10^{-1} \text{ nm}$ ;  $E_c$ —cohesive energy, kJ/mol;  $\psi$ —electronic structure;  $\epsilon_p$ —atomic potential, eV/atom;  $\epsilon_v$ —atomic vibrating energy, eV/atom;  $B$ —bulk modulus, MPa;  $c_p$ —isobaric heat capacity, J/(mol·K);  $G$ —Gibbs energy, kJ/mol;  $H$ —enthalpy, kJ/mol;  $S$ —enthalpy, J/(mol·K) (\*—experimental data, Phase—hcp or bcc)

298.15 K 时, 根据 fcc-Cu 的实验晶格常数  $a^{[24]}$ , 由 Debye-Grüneisen 模型和 OA 理论计算 fcc-Cu 0 K 下的晶格常数和单键半径;

第 2 步: 在 0 K, 以晶格常数  $a$  和实验的结合能  $E_c^{[26]}$  为判据, 对表 1 中的基本原子态进行筛选, 在精度要求范围之内, 由  $\varphi_2, \varphi_7$  和  $\varphi_{10}$  三态的线性组合找到符合  $a$  和  $E_c$  判据要求的电子结构  $\psi$ , 由结合能计算值  $E_c$  得到原子势能  $\epsilon_p$ , 由势能函数求出体弹性模量  $B$ , 最后得到 0 K 下 fcc-Cu 的 Debye 温度、晶格常数、单键半径、结合能、电子结构、原子势能和体弹性模量, 即  $(\theta_D, a, R, E_c, \psi, \epsilon_p, B)$  等信息;

第 3 步: 与第一原理热力学计算相似  $^{[26,27]}$ , 本工作在实际计算中以 0 K 的电子结构作为熔点以下任意温度的电子结构, 因此随着温度的升高, fcc-Cu 的电子结构  $\psi$  保持不变, 表征原子状态的单键半径将发生膨胀, 最后计算得到  $(\theta_D, a, R, E_c, \psi, \epsilon_p, \epsilon_v, B, c_p, G, H, S)$  等性质随温度变化的信息 (其中, 新增信息  $\epsilon_v, c_p, G, H$  和  $S$  分别代表了原子振动能、恒压热容、Gibbs 能、焓和熵等热力学性质);

第 4 步: 在 298.15 K, 根据 CALPHAD 方法确定的晶格稳定参数  $^{[3]}\Delta G^{\text{Phase-fcc}}$  得到如下 hcp- 或 bcc-Cu 的 Gibbs 能:

$$G^{\text{Phase}} = G^{\text{fcc}} + \Delta G^{\text{Phase-fcc}} \tag{10}$$

由于这一参数与 Gibbs 能参考态的选择无关, 所以式 (10) 同样适用于以 0 K 基态自由原子为参考态的情况。此时有  $H(0 \text{ K}) = -E_c(0 \text{ K})^{[28]}$ , 且

$$\frac{G^{\text{Phase}}(298.15 \text{ K})}{G^{\text{fcc}}(298.15 \text{ K})} \approx \frac{H^{\text{Phase}}(0 \text{ K})}{H^{\text{fcc}}(0 \text{ K})} \tag{11}$$

又因为本工作采用文献 [9] 的近似公式来计算 hcp-

或 bcc- Cu 的 Debye 温度

$$\theta_D^{\text{Phase}} = \theta_D^{\text{fcc}} \sqrt{\frac{E_c^{\text{Phase}}(0 \text{ K})}{E_c^{\text{fcc}}(0 \text{ K})}} \quad (12)$$

则根据式 (11) 得到

$$\theta_D^{\text{Phase}} \approx \theta_D^{\text{fcc}} \sqrt{\frac{G^{\text{Phase}}(298.15 \text{ K})}{G^{\text{fcc}}(298.15 \text{ K})}} \quad (13)$$

第 5 步: 根据  $\theta_D^{\text{Phase}}$  和  $G^{\text{Phase}}(298.15 \text{ K})$ , 忽略体积变化, 采用 Debye-Grüneisen 模型计算 hcp- 或 bcc- Cu 0 K 时的结合能  $E_c^{\text{Phase}}(0 \text{ K})$ , 并在进行杂化的成分三角形中作出  $E_c$  线, 取该线上晶格常数的最大值  $a_{\text{max}}^{\text{Phase}}$  和最小值  $a_{\text{min}}^{\text{Phase}}$  的算术平均值, 以求得 hcp- 或 bcc- Cu 0 K 时的理论晶格常数  $a^{\text{Phase}} = (a_{\text{max}}^{\text{Phase}} + a_{\text{min}}^{\text{Phase}})/2$ , 最终获得信息  $(\theta_D, a, E_c)$ ;

第 6 步: 与第 2 步类似, 0 K 时, 根据 hcp- 或 bcc- Cu 的晶格常数  $a$  和结合能  $E_c$ , 对表 1 中的基本原子态进行筛选, 从  $\varphi_2, \varphi_7$  和  $\varphi_{10}$  的三态杂化找到同时满足晶格常数和结合能精度要求的电子结构  $\psi$ , 然后由结合能  $E_c$  得到原子势能  $\varepsilon_p$ , 由势能函数求出体弹性模量  $B$ , 最后得  $(\theta_D, a, R, E_c, \psi, \varepsilon_p, B)$  等信息;

第 7 步: 与第 3 步类似, 随着温度升高, hcp- 或 bcc- Cu 的电子结构  $\psi$  不变, 单键半径与晶格常数同比例膨胀, 最终得到  $(\theta_D, a, R, E_c, \psi, \varepsilon_p, \varepsilon_v, B, c_p, G, H, S)$  等系列性质。

## 2 实验结果

### 2.1 原子状态

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, 见图 2。表 2 给出了杂化成分及相应性质。

根据以上杂化成分分别确定 fcc-, hcp- 和 bcc- Cu 的电子结构  $\psi$  和单键半径  $R$  如下:

$$\psi^{\text{fcc}} = [\text{Ar}](3d_n)^{4.956}(3d_c)^{4.743}(4s_f)^{1.301},$$

$$R = 1.152 (10^{-1} \text{ nm})$$

$$\psi^{\text{hcp}} = [\text{Ar}](3d_n)^{4.988}(3d_c)^{4.674}(4s_f)^{1.338},$$

$$R = 1.154 (10^{-1} \text{ nm})$$

$$\psi^{\text{bcc}} = [\text{Ar}](3d_n)^{5.056}(3d_c)^{4.627}(4s_f)^{1.317},$$

$$R = 1.154 (10^{-1} \text{ nm})$$

其中, [Ar] 代表氩原子内层电子结构; 下角 n, c 以及 f 分别代表相应轨道为非键电子、共价电子以及自由电子。

### 2.2 物理性质

2.2.1 势函数  $W(r)$  fcc-, hcp- 和 bcc- Cu 的势函数  $W(r)$  的参数如表 3 和图 3 所示。

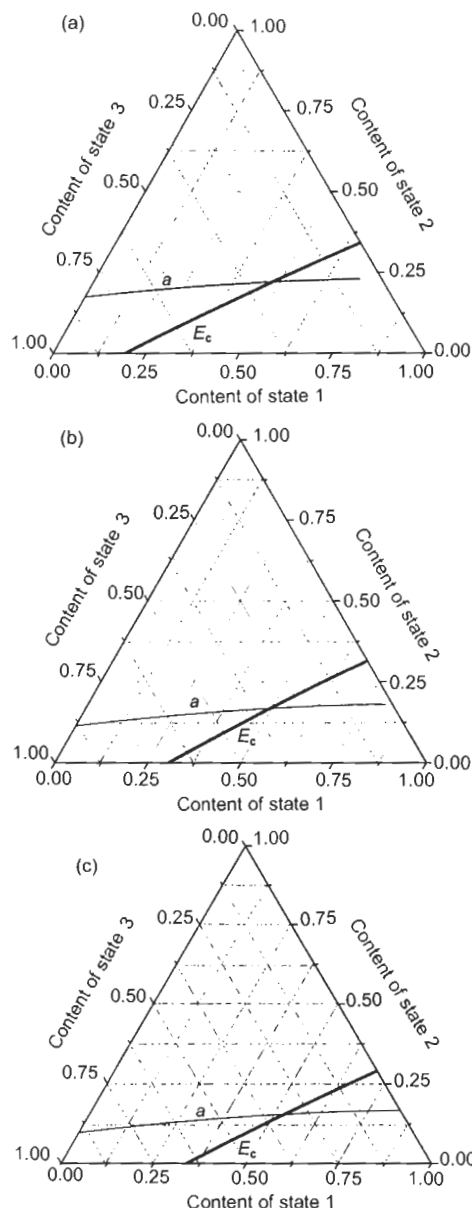


图 2 fcc-, hcp- 和 bcc- Cu 三态杂化成分图

Fig.2 Composition positions of three states hybridization of fcc-, hcp- and bcc- Cu

(a) fcc-Cu (b) hcp-Cu (c) bcc-Cu

表 2 fcc-, hcp- 和 bcc- Cu 三态杂化成分和性质  
Table 2 Hybridization compositions and properties of fcc-, hcp- and bcc- Cu

Structure	Composition			Cohesive energy $E_c$ kJ/mol	Lattice constant $a$ $10^{-1}$ nm
	$\varphi_2$ (State 1)	$\varphi_7$ (State 2)	$\varphi_{10}$ (State 3)		
fcc	47.8	22.1	30.1	336.6	3.603
hcp	49.4	16.8	33.8	335.7	2.555
bcc	52.8	15.5	31.7	332.4	2.876

2.2.2 线热膨胀系数  $\alpha_1$  和体弹性模量  $B$  Debye-Grüneisen 模型参数亦见表 3。图 4a—c 给出了线热膨

胀系数  $\alpha_1$ ，晶格常数  $a$ ，原子体积  $V$ ，单键半径  $R$  和体弹性模量  $B$  随温度  $T$  的变化曲线（其中线热膨胀系数中的实验数据来自文献 [23]）。

温度的变化关系见图 4d。

为了对以上性质进行定量的比较，以图 4 中 0 和 298.15 K 以及熔点 (1358 K) 的数据进行对比，结果见表 4。

表 3 fcc-，hcp- 和 bcc- Cu 的势函数  $W(r)$  的参数以及 Debye-Grüneisen 模型的计算参数  
Table 3 Parameters in potential function  $W(r)$  and Debye-Grüneisen model for fcc-，hcp- and bcc- Cu

Structure	$W(r)$				Debye-Grüneisen model		
	$n$	$m$	$r_0$ 10 <sup>-1</sup> nm	$E_c$ kJ/mol	$Q_0$ kJ/mol	$k$	$\theta_D$ K
fcc	1.343	2.570	2.548	336.6	482.432	2.6168	343.0
hcp	1.144	1.280	2.555	335.7	479.927	2.4186	342.7
bcc	1.192	1.632	2.491	332.4	480.507	2.4693	341.2

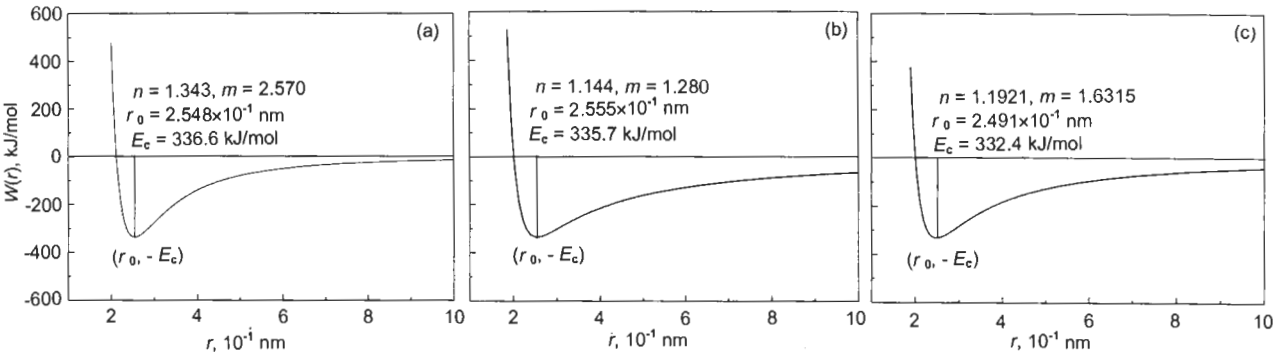


图 3 fcc-，hcp- 和 bcc- Cu 的  $W(r)$  势能曲线  
Fig.3 Potential energy curves of fcc-Cu (a), hcp-Cu (b) and bcc-Cu (c)

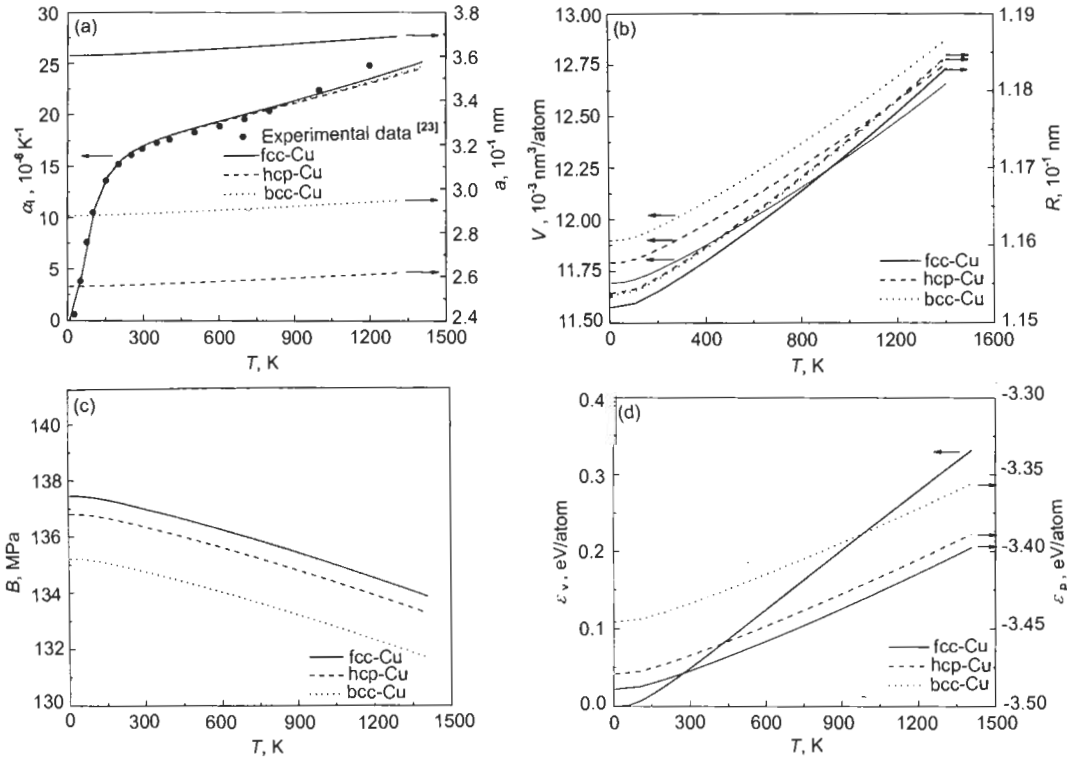


图 4 fcc-，hcp- 和 bcc- Cu 的线热膨胀系数、晶格常数、原子体积、单键半径、体弹性模量以及原子动能和势能随温度的变化

Fig.4 Temperature dependences of linear thermal expansion coefficients  $\alpha_1$  and lattice constants  $a$  (a), atomic volumes  $V$  and single bond radii  $R$  (b), bulk moduli  $B$  (c), atomic vibration energy  $\epsilon_v$  and atomic potential energy  $\epsilon_p$  (d) of fcc-，hcp- and bcc- Cu

表 4 fcc-, hcp- 和 bcc- Cu 在 0 和 298.15 K 以及熔点 (1358 K) 的物理性质  
Table 4 Properties of fcc-, hcp- and bcc- Cu at 0, 298.15 and 1358 K

Structure	Temperature K	$\alpha_l$ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$a$ $10^{-1} \text{ nm}$	$V$ $10^{-3} \text{ nm}^3/\text{atom}$	$R$ $10^{-1} \text{ nm}$	$B$ MPa	$\epsilon_v$ eV/atom	$\epsilon_p$ eV/atom
fcc	0.00	0.00	3.603	11.693	1.152	137.45	0.0000	-3.489
	298.15	16.99	3.615	11.811	1.156	136.99	0.0489	-3.477
	1358.00	24.75	3.695	12.612	1.181	134.02	0.3190	-3.402
hcp	0.00	0.00	2.555	11.791	1.154	136.35	0.0000	-3.479
	298.15	17.02	2.563	11.911	1.158	136.34	0.0489	-3.467
	1358.00	24.19	2.620	12.711	1.183	133.42	0.3190	-3.393
bcc	0.00	0.00	2.876	11.897	1.154	135.20	0.0000	-3.446
	298.15	17.03	2.886	12.018	1.157	134.74	0.0490	-3.434
	1358.00	24.34	2.949	12.828	1.183	131.85	0.3191	-3.360

3 分析和讨论

3.1 原子状态

本工作将以 OA 理论方法计算的结果与以第一原理 CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) 程序及线性严密元胞法 LRC(linear rigorous cell) [24] 计算的结果进行了对比 (表 5). 结果表明: OA 理论的计算结果与第一原理的计算结果非常接近, fcc-, hcp- 和 bcc- Cu 的电子结构差别不大. 由于电子结构决定单键半径, 所以 3 种结构的单键半径也非常接近.

表 5 不同方法计算所得 fcc-, hcp- 和 bcc- Cu 的 0 K 时的电子结构  
Table 5 Electronic structures of fcc-, hcp- and bcc- Cu at 0 K calculated by various methods

Structure	(e/atom)								
	CASTEP			OA		LRC [24]			
	d	s	p	d	s+p	d	s	p	
fcc	9.70	0.52	0.78	9.699	1.301	9.645	0.671	0.614	
hcp	9.73	0.57	0.70	9.662	1.338	-	-	-	
bcc	9.71	0.51	0.79	9.693	1.371	-	-	-	

随着温度的升高, 纯金属原子中的电子结构保持稳定, 单键半径随着温度上升而膨胀. 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:  $R(\text{hcp}) > R(\text{bcc}) > R(\text{fcc})$ . 虽然 hcp 与 bcc 的单键半径非常接近, 但是 hcp 和 fcc 均为密排结构, 而 bcc 更松散, 且原子体积为表观和平均意义上的概念, 故最后计算的体积大小应为:  $V_a(\text{bcc}) > V_a(\text{hcp}) > V_a(\text{fcc})$ . 这与图 4d 和表 4 所示结果一致. 这表明: 单键半径只决定原子大小, 但是平均意义上的原子体积由晶体结构和单键半径共同决定.

3.2 物理性质

为了进一步分析以上结果, 对由电子结构所决定的物理性质与其它文献的研究结果进行了对比. 本工作将 0 K 时 OA 理论计算结果与第一原理 CASTEP 和 VASP 程序 [4] 以及经验势函数 [29] 的计算结果列于表 6 中.

从以上对比可知: 对于晶格常数和原子体积, OA 与 CASTEP 结果最接近, 与经验势函数结果较接近, 而与 VASP 结果相差最大; 对于原子势能, OA 结果与 VASP

表 6 不同方法给出的 fcc-, hcp- 和 bcc- Cu 0 K 时的一些物理量  
Table 6 Some physical parameters of fcc-, hcp- and bcc- Cu at 0 K calculated by different methods

Structure	$a$ $10^{-1} \text{ nm}$	$V$ $10^{-3} \text{ nm}^3/\text{atom}$	$\epsilon_p$ eV/atom	$B$ MPa	Method
fcc	3.603	11.693	-3.4888	137.45	OA
	3.608	11.743	-4.3665	137.46	CASTEP
	3.631	11.968	-3.6379	140.00	VASP [4]
	3.620	11.859			Ref.[29]
hcp	2.555 ( $c/a=1.633$ )	11.791	-3.4790	136.35	OA
	2.542 ( $c/a=1.652$ )	11.743	-4.3684	170.26	CASTEP
	2.558 ( $c/a=1.652$ )	11.973	-3.6325	-	VASP [4]
bcc	2.876	11.897	-3.4455	135.20	OA
	2.871	11.827	-4.3285	141.21	CASTEP
	2.886	12.019	-3.6082	-	VASP [4]
	2.870	11.820			Ref.[29]

一致, 即其大小为:  $\varepsilon_p(\text{fcc}) < \varepsilon_p(\text{hcp}) < \varepsilon_p(\text{bcc})$ , 而与原子体积顺序相反, 这一结果很有可能是在 3 种结构 Cu 的电子结构非常接近的前提下, 由原子体积差异引起的. 为此, 定义共价电子浓度  $T_c = n_c/V$  和自由电子浓度  $T_f = n_f/V$ , 对这两个判据进行对比 (见表 7). 从表可见,  $T_c$  以及  $T_f$  的大小顺序分别为:  $T_c(\text{fcc}) > T_c(\text{hcp}) > T_c(\text{bcc})$  以及  $T_f(\text{hcp}) > T_f(\text{fcc}) > T_f(\text{bcc})$ .  $T_c$  主要反映了结合能的大小,  $T_f$  主要反映了输运性质的差异. 因此, 根据  $T_c$  值的大小可以判断出晶格稳定性的大小顺序为:  $\Delta G(\text{fcc}) > \Delta G(\text{hcp}) > \Delta G(\text{bcc})$ , 与原子势能的大小顺序 ( $\varepsilon_p(\text{fcc}) < \varepsilon_p(\text{hcp}) < \varepsilon_p(\text{bcc})$ ) 相反, 这证明了上述推测.

表 7 fcc-, hcp- 和 bcc- Cu 成键电子浓度的对比

Table 7 Concentrations of bonding electrons in fcc-, hcp- and bcc- Cu

Structure	(e/nm <sup>3</sup> )	
	$T_c^{1)}$	$T_f^{2)}$
fcc	405.627	111.263
hcp	396.404	113.476
bcc	388.922	110.700

1)  $T_c (=n_c/V)$ —covalent electron concentration,

2)  $T_f (=n_f/V)$ —free electron concentration

随着温度上升, 3 种结构的体弹性模量  $B$  减小. 模量  $B$  大小顺序为:  $B(\text{fcc}) > B(\text{hcp}) > B(\text{bcc})$ , 与原子体积顺序相反. 由于 Debye 温度相差很小, 所以在运用 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 4d 和表 4 可知: 3 种结构的原子动能随温度增幅约是原子势能随温度增幅的 3—4 倍. 这表明在温度上升过程中原子动能的变化远大于势能的变化.

#### 4 结论

在合金系统科学 (SSA) 框架下, 结合纯金属单原子 (OA) 理论和 Debye-Grüneisen 模型, 采用 CALPHAD 方法对 fcc, hcp 和 bcc- Cu 的电子结构及其物理性质进行了研究. 结果表明:

(1) OA 理论计算电子结构的结果与第一原理 CASTEP 计算结果非常接近, 并且 3 种晶体结构的电子结构差别不大, 3 种晶体结构的单键半径也非常接近. 原子体积大小顺序为:  $V_a(\text{bcc}) > V_a(\text{hcp}) > V_a(\text{fcc})$ .

(2) OA 理论计算 3 种晶体结构原子势能的结果与第一原理以及 VASP 程序一致. 即原子势能大小顺序为:  $\varepsilon_p(\text{fcc}) < \varepsilon_p(\text{hcp}) < \varepsilon_p(\text{bcc})$ , 晶格稳定性顺序为:  $\Delta G(\text{fcc}) > \Delta G(\text{hcp}) > \Delta G(\text{bcc})$ . 其主要原因是 3 种结构的共价电子浓度存在较大差异.

(3) Debye-Grüneisen 模型和 OA 理论的计算结果表明: 3 种结构的原子动能随温度的增加幅度约是势能的 3—4 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, 其主要原因在于 3 种结构的 Debye 温度差别很小.

#### 参考文献

- [1] Kaufman L, Bernstein H. *Computer Calculation of Phase Diagram*. New York: Academic Press Inc., 1970: 1
- [2] Saunders N, Miodownik A P. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. New York: Pergamon, 1998: 1
- [3] Dinsdale A T. *CALPHAD*, 1991; 15: 317
- [4] Wang Y, Curtarolo S, Jiang C. *CALPHAD*, 2004; 28: 79
- [5] Xie Y Q, Tao H J, Peng H J. *Physica*, 2005; 366B: 17
- [6] Xie Y Q. *Sci Chin*, 1993; 36E: 90
- [7] Xie Y Q. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 1994; 4(3): 63
- [8] Xie Y Q, Zhang X D, Zhao L Y. *Sci Chin*, 1993; 36A: 487
- [9] Xie Y Q, Ma L Y, Zhang X D. *Sci Chin*, 1993; 36A: 612
- [10] Xie Y Q. *Acta Metall Mater*, 1994; 42: 3705
- [11] Xie Y Q. *Sci Chin*, 1998; 41E: 146
- [12] Xie Y Q, Zhang X D. *Sci Chin*, 1998; 41E: 157
- [13] Xie Y Q, Zhang X D. *Sci Chin*, 1998; 41E: 225
- [14] Xie Y Q, Zhang X D. *Sci Chin*, 1998; 41E: 348
- [15] Xie Y Q, Peng K, Liu X B. *Physica*, 2004; 344B: 5
- [16] Xie Y Q, Liu X B, Peng K. *Physica*, 2004; 353B: 15
- [17] Xie Y Q, Peng H J, Liu X B. *Physica*, 2004; 362B: 1
- [18] Yu F X, Xie Y Q, Nie Y Z. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 2004; 14: 1041
- [19] Xie Y Q. *Acta Metall Sin*, 1998; 34: 1233  
(谢佑卿. 金属学报, 1998; 34: 1233)
- [20] Xie Y Q, Zhang X D. *Acta Metall Sin*, 1994; 30: 531  
(谢佑卿, 张晓东. 金属学报, 1994; 30: 531)
- [21] Guo Y Q, Yu R H, Zhang R L. *J Phys Chem*, 1998; 102B: 9
- [22] Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press, 1960: 56
- [23] Kirby R K, Hahn T A, Rothrock B D. *American Institute of Physics Handbook*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1972: 4
- [24] Eckardt H, Fritsche L, Noffke J. *J Phys*, 1984; 14F: 97
- [25] Kittel C. *Solid State Physics*. New York: John Wiley and Sons. Inc., 1976: 55
- [26] Ozolin V, Wolvertson S C, Zunger A. *Phys Rev*, 1998; 57B: 6427
- [27] Wei S H, Mbaye A A, Ferreira L G. *Phys Rev*, 1987; 36B: 4163
- [28] Chen J R, Li C J. *Phase Transitions of Solids in Metals and Alloys*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 8  
(陈景榕, 李承基. 金属与合金中的固态相变. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 8)
- [29] Zhang Z J. *J Phys: Condens Matter*, 1998; 10: L495