

文章编号: 1004-0609(2006)06-0951-07

## 贵金属 Cu、Ag、Au 的电子结构和物理性质<sup>①</sup>

陶辉锦, 谢佑卿, 彭红建, 余方新, 李晓波, 聂耀庄, 刘锐锋

(中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 由纯金属单原子理论(OA)确定了面心立方结构(FCC)贵金属 Cu、Ag、Au 的电子结构依次为[Ar] (3d<sub>n</sub>)<sup>5.58</sup>(3d<sub>c</sub>)<sup>4.21</sup>(4s<sub>c</sub>)<sup>0.23</sup>(4s<sub>f</sub>)<sup>0.98</sup>、[Kr] (4d<sub>n</sub>)<sup>4.87</sup>(4d<sub>c</sub>)<sup>4.56</sup>(5s<sub>c</sub>)<sup>0.66</sup>(5s<sub>f</sub>)<sup>0.91</sup>、[Xe] (5d<sub>n</sub>)<sup>4.20</sup>(5d<sub>c</sub>)<sup>4.90</sup>(6s<sub>c</sub>)<sup>1.57</sup>(6s<sub>f</sub>)<sup>0.33</sup>, 并确定了 Cu、Ag、Au 的密排六方结构(HCP)和体心立方结构(BCC)两种初态特征晶体和初态液体的电子结构。根据自然态的电子结构定性解释了熔点、拉伸强度、维氏硬度、体弹性模量、电导和热导率物理性质差异与电子结构的关系, 定量计算了晶格常数、结合能、势能曲线及线热膨胀系数随温度的变化。根据非自然态的电子结构, 定性解释了晶体结构 BCC 和 HCP 的关系。

**关键词:** Cu、Ag、Au; 电子结构; 晶体结构; 晶格常数; 结合能; 物理性质

中图分类号: TG 111

文献标识码: A

## Electronic structures and physical properties of Cu, Ag and Au

TAO Hui jin, XIE You qing, PENG Hong jian, YU Fang xin,

LI Xiao bo, NIE Yao zhuang, LIU Rui feng

(School of Materials Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** With the application of the One Atom (OA) theory, the electronic structures of pure Cu, Ag and Au with FCC structure were determined, respectively. The electronic structures of these metals with HCP and BCC structure and LIQUID state were also determined. According to the electronic structure in natural state, the relationships between the differences of physical properties of Cu, Ag and Au and their electronic structures were explained qualitatively, and the lattice constants, cohesive energies, potential curves and the temperature dependence of linear thermal expansion coefficient of FCC Cu, Ag and Au were calculated quantitatively as well. According to the electronic structure in unnatural state of HCP and BCC phases, the relationship between the electronic structure and crystalline structure was explained qualitatively.

**Key words:** Cu, Ag, Au; electronic structure; crystalline structure; lattice constant; cohesive energy; physical properties

金属材料系统科学框架<sup>[1-5]</sup>包括 3 部分: 纯金属系统科学, 合金物理与化学和合金统计热力学。建立这一框架的目的在于探索对金属与合金的电子结构与物理性质关系的全面描述。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>和其它物理性质的理论作为基础, 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进行了系统研究。

在这一框架中, 核心内容是单原子(OA)理论。基于这一理论, 运用自洽计算的方法可以计算纯金属的电子结构, 包括原子布居数、原子价和化学键参数; 通过拟合计算的方法可以计算包括体弹性模量、热膨胀系数和势能函数。OA 理论的目标在于

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271085), 湖南省自然科学基金重大项目(99JZY1005)

收稿日期: 2005-09-30; 修订日期: 2006-01-21

通讯作者: 陶辉锦, 电话: 0731-8879287; E-mail: taohuijin@hotmail.com

建立纯单质数据库, 为复杂合金的设计、制备及应用提供基本信息, 从而使材料设计在系统科学地指导下由经验设计步入科学设计阶段。本文作者运用 OA 理论计算软件, 完成了纯金属 Cu、Ag 和 Au 的电子结构和物理性质的计算, 并且分别和实验资料进行了对比和分析。

### 1 金属 Cu、Ag、Au 的基本原子态

在 OA 理论中, 纯金属的电子结构以若干基本原子态  $\varphi_k$  组成的单原子态  $\psi_a$  中准电子占有数 (QEO) 来描述:

$$\psi_a = \sum \alpha_k \varphi_k$$

(1)

在金属 Cu、Ag、Au 原子的外壳层中存在有共价电子  $n_c$ , 近自由电子  $n_f$  和非键电子  $n_m$ 。在每一基本原子态中, 电子分布服从 Pauli 不相容原理。

由 Cu、Ag、Au 各种基本原子态原子组成的赝晶体的特征性质 (晶格常数  $a$  和结合能  $E_c$ ) 可由已建立的一系列公式<sup>[3]</sup> 求得。表 1 所列为基本原子态及其相应的 FCC 结构赝晶体的特征性质。

### 2 自然态 FCC Cu、Ag、Au 电子结构的确定

本研究中, 先以晶格常数  $a$  和结合能  $E_c$  这两个特征性质为依据, 在基本态组合系数步长为 0.001 的条件下对 10 个基本原子态选取三态进行杂

化; 然后以晶格常数和结合能这两个物理量为主要依据确定对 Cu、Ag、Au 所取的三态组合成份为表 2 所列。

根据上表确定的电子结构分别为:

$$\psi(\text{FCC Cu}) = [\text{Ar}] (3d_n)^{5.58} (3d_c)^{4.21} (4s_c)^{0.23} (4s_f)^{0.98}$$

$$\psi(\text{FCC Ag}) = [\text{Kr}] (4d_n)^{4.87} (4d_c)^{4.56} (5s_c)^{0.66} (5s_f)^{0.91}$$

$$\psi(\text{FCC Au}) = [\text{Xe}] (5d_n)^{4.20} (5d_c)^{4.90} (6s_c)^{1.57} (6s_f)^{0.33}$$

表 3 列出了 FCC Cu、Ag、Au 晶体的原子状态参数、键参数和特征性质, 其中  $r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$  和  $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$  分别表示共价键键长 (nm) 和共价电子对数。

### 3 非自然态 HCP Cu、Ag、Au 和 BCC Cu、Ag、Au 初态特征晶体的电子结构

#### 3.1 HCP Cu、Ag、Au 和 BCC Cu、Ag、Au 的结合能

在等压条件下, 纯金属的 Gibbs 自由能为比热  $c_p(T)$  的函数:

$$G(T) = -E_c + \int_0^T c_p d\theta - T \int_0^T \frac{c_p}{\theta} d\theta$$

(2)

式中  $H(0\text{ K}) = -E_c$ 。

在 SGTE 数据库中, Gibbs 能用温度的幂级数形式表示为<sup>[23]</sup>

表 1 Cu、Ag 和 Au FCC 赝晶体的基本原子态和特征性质

Table 1 Basic atom states and characteristic properties of pseudocrystals of Cu, Ag and Au

Basic atom state	Electronic structure	Lattice constant, $a/(\text{10}^{-1}\text{ nm})$			Cohesive energy, $E_c/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
		Cu	Ag	Au	Cu	Ag	Au
$\psi_1$	$(d_n)^6(d_c)^4(s_c)^1(s_f)^0$	3.5730	4.0336	4.0381	416.355	369.353	368.937
$\psi_2$	$(d_n)^6(d_c)^4(s_c)^0(s_f)^1$	3.6546	4.1153	4.1199	280.511	249.421	249.141
$\psi_3$	$(d_n)^6(d_c)^3(s_c)^2(s_f)^0$	3.7134	4.1817	4.1804	387.289	344.337	344.435
$\psi_4$	$(d_n)^6(d_c)^3(s_c)^1(s_f)^1$	3.7950	4.2634	4.2622	293.248	261.305	261.374
$\psi_5$	$(d_n)^6(d_c)^3(s_c)^0(s_f)^2$	3.9969	4.4641	4.4631	194.855	174.704	174.740
$\psi_6$	$(d_n)^4(d_c)^6(s_c)^1(s_f)^0$	3.4101	3.8682	3.8743	610.521	539.189	538.343
$\psi_7$	$(d_n)^4(d_c)^6(s_c)^0(s_f)^1$	3.4664	3.9246	3.9307	448.181	396.498	395.879
$\psi_8$	$(d_n)^4(d_c)^5(s_c)^2(s_f)^0$	3.5102	3.9739	3.9759	587.628	519.885	519.624
$\psi_9$	$(d_n)^4(d_c)^5(s_c)^1(s_f)^1$	3.5665	4.0303	4.0323	476.201	422.008	421.794
$\psi_{10}$	$(d_n)^4(d_c)^5(s_c)^0(s_f)^2$	3.6332	4.0970	4.0991	350.633	311.313	311.153

表 2 FCC Cu、Ag 和 Au 三态杂化成分表

Table 2 Hybridized concentration of three states of noble metal Cu, Ag and Au

Element	Composition of hybridization, C <sub>k</sub> /%			
	ψ <sub>1</sub>	ψ <sub>2</sub>	ψ <sub>3</sub>	ψ <sub>4</sub>
Cu	2.3	76.8	—	20.9
Ag	—	43.7	9.4	46.9
Au	—	10.1	67.3	22.6

表 3 FCC Cu、Ag、Au 晶体的原子状态参数、键参数和特征性质

Table 3 Atom state parameters, bond parameters and characteristic properties of FCC Cu, Ag and Au crystals

Parameter	Metal		
	Cu	Ag	Au
D <sub>n</sub>	5.58	4.87	4.20
D <sub>c</sub>	4.21	4.56	4.90
S <sub>c</sub>	0.23	0.66	1.57
S <sub>f</sub>	0.98	0.91	0.33
R/nm	0.115 8	0.133 2	0.133 8
r <sub>1</sub> /nm	0.257 7	0.288 2	0.283 8
r <sub>2</sub> /nm	0.364 5	0.407 6	0.401 3
r <sub>3</sub> /nm	0.446 4	0.499 2	0.491 5
n <sub>1</sub>	0.366 5	0.432 5	0.536 0
n <sub>2</sub>	0.006 1	0.004 4	0.005 9
n <sub>3</sub>	0.000 3	0.000 1	0.000 2
a/nm	0.364 5	0.407 6	0.401 3
E <sub>c</sub> /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	336.6	285.0	368.6
a/nm <sup>[21]</sup>	0.361 509	0.408 641	0.407 86
E <sub>c</sub> /(kJ·mol <sup>-1</sup> ) <sup>[22]</sup>	336	284	368

$$G'(T) = a + bT + cT \ln T + \sum dT^n \tag{3}$$

根据 SGTE 的晶格稳定参数<sup>[24]</sup>得到的 HCP 和 BCC 结构的结合能分别为:

$$E_c(\text{HCP Cu}) = 335.4 \text{ kJ/mol}, E_c(\text{BCC Cu}) = 331.98 \text{ kJ/mol}; E_c(\text{HCP Ag}) = 283.7 \text{ kJ/mol}; E_c(\text{BCC Ag}) = 280.6 \text{ kJ/mol}; E_c(\text{HCP Au}) = 367.76 \text{ kJ/mol}, E_c(\text{BCC Au}) = 363.75 \text{ kJ/mol}.$$

3.2 HCP Cu、Ag、Au 和 BCC Cu、Ag、Au 的晶格常数

由于无法直接测定 HCP Cu、Ag、Au 和 BCC Cu、Ag、Au 的晶格常数,故在本研究中采用对实验资料进行拟合外推的方法求,如对 HCP 结构

选择 Cu-Ge、Cu-Sb、Ag-Al、Ag-Sb、Au-In、Au-Sn 合金系中 HCP 固溶体相区的晶格常数进行多项式拟合,并外推至端点求算术平均值求得 HCP Cu、Ag、Au 的晶格常数和轴比分别为:  $a(\text{HCP Cu}) = 0.255\,33 \text{ nm}$ ,  $c/a = 1.669$ ;  $a(\text{HCP Ag}) = 0.293\,86 \text{ nm}$ ,  $c/a = 1.660$ ;  $a(\text{HCP Au}) = 0.296\,2 \text{ nm}$ ,  $c/a = 1.650$ , 同样选择 Cu-Sn、Cu-Zn、Ag-Mg、Ag-Zn、Au-Cd、Au-Zn 合金系中 BCC 固溶体相区的晶格常数进行多项式拟合,并外推至端点求算术平均值,计算出 BCC Cu、Ag、Au 的晶格常数分别为:  $0.290\,66$ 、 $0.332$  和  $0.318\,7 \text{ nm}$ 。

3.3 HCP Cu、Ag、Au 和 BCC Cu、Ag、Au 的电子结构

与确定自然态 FCC Cu、Ag、Au 的电子结构类似,根据结合能和晶格常数由 OA 理论方可以确定 HCP Cu、Ag、Au 的电子结构依次为:  $\psi(\text{HCP Cu}) = [\text{Ar}] (3d_n)^{6.00} (3d_c)^{4.00} (4s_c)^{0.32} (4s_f)^{0.68}$ ,  $\psi(\text{HCP Ag}) = [\text{Kr}] (4d_n)^{5.78} (4d_c)^{3.22} (5s_c)^{1.89} (5s_f)^{0.11}$ ,  $\psi(\text{HCP Au}) = [\text{Xe}] (5d_n)^{6.00} (5d_c)^{3.02} (6s_c)^{1.83} (6s_f)^{0.15}$ ; BCC Cu、Ag、Au 的电子结构依次为:  $\psi(\text{BCC Cu}) = [\text{Ar}] (3d_n) 5.26 (3d_c) 4.37 (4s_c) 0.08 (4s_f)^{1.29}$ ,  $\psi(\text{BCC Ag}) = [\text{Kr}] (4d_n)^{5.75} (3d_c)^{3.29} (5s_c)^{1.84} (5s_f)^{0.13}$ ,  $\psi(\text{BCC Au}) = [\text{Xe}] (5d_n)^{4.00} (5d_c)^{5.18} (6s_c)^{1.20} (6s_f)^{0.62}$ 。

4 初态液体 LIQUID Cu、Ag、Au 的电子结构

与 HCP 和 BCC 初态特征晶体的情况类似,由 SGTE 数据库晶格稳定参数可求得初体 LIQUID Cu、Ag、Au 的结合能依次为  $E_c(\text{L Cu}) = 323.035 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_c(\text{L Ag}) = 272.975 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_c(\text{L Au}) = 355.448 \text{ kJ/mol}$ 。

假定 Cu、Ag、Au 在熔化后仍具有 FCC 短程有序结构,则根据其在熔化前后的密度<sup>[25]</sup>及固态 FCC Cu、Ag、Au 的晶格常数可推得液态 L Cu、Ag、Au 的晶格常数依次为:  $a(\text{L Cu}) = 0.366\,75 \text{ nm}$ ,  $a(\text{L Ag}) = 0.414\,41 \text{ nm}$ ,  $a(\text{L Au}) = 0.414\,37 \text{ nm}$ 。与前面类似,可以确定初体 LIQUID Cu、Ag、Au 的电子结构依次为:  $\psi(\text{L Cu}) = [\text{Ar}] (3d_n)^{4.35} (3d_c)^{4.65} (4s_f)^{2.00}$ ,  $\psi(\text{L Ag}) = [\text{Kr}] (4d_n)^{4.76} (4d_c)^{4.43} (5s_f)^{1.81}$ ,  $\psi(\text{L Au}) = [\text{Xe}] (5d_n)^{5.80} (5d_c)^{3.33} (6s_c)^{1.76} (6s_f)^{0.10}$ 。

## 5 Cu、Ag、Au 晶体结构演变的电子结构解释

p 轨道电子云沿  $x$ 、 $y$  和  $z$  轴方向伸展, 轴向上的电子对核电荷的屏蔽作用最强, 而在轴间屏蔽较弱, 因此在轴间形成了两个弱屏蔽方向系统<sup>[26]</sup>:  $\langle 111 \rangle$  方向的第一方向系统和  $\langle 110 \rangle$  方向的第二方向系统, 前者是体对角线, 与  $p_x$ 、 $p_y$  和  $p_z$  轨道的夹角为  $54^\circ 44'$ , 后者是面对角线, 与  $p_x$ 、 $p_y$  或  $p_z$  轨道的夹角为  $45^\circ$ 。原子核对第一方向系统上的电子吸引力最大, 对第二方向系统方向上的电子吸引力次之。

Cu、Ag、Au 原子的 p 壳层已经充满, 而  $p^6$  壳层外的 d 电子分裂为  $e_g$  和  $t_{2g}$ , 它们具有不同的能量和对称性。 $e_g$  态 d 电子云沿  $\langle 111 \rangle$  方向(即第一方向系统)伸展, 而  $t_{2g}$  态 d 电子云沿  $\langle 110 \rangle$  方向(即第二方向系统)伸展。d 电子首先填充能量较低的  $e_g$  态轨道, 在  $\langle 111 \rangle$  方向形成键瓣, 这些状态的原子聚合有利于形成对称性低的 BCC 结构的晶体<sup>[14]</sup>。同时, s 电子云具有球对称性, 有利于形成高配位数结构的晶体。本研究中电子结构的计算结果解释了 Cu、Ag、Au 贵金属 BCC $\rightarrow$ HCP 转变过程中晶体结构的成因, 即  $d_e$  电子减少(Cu: 4.37 $\rightarrow$ 4.00; Ag: 3.29 $\rightarrow$ 3.22; Au: 5.18 $\rightarrow$ 3.02),  $s_e$  电子增加(Cu: 0.08 $\rightarrow$ 0.32; Ag: 1.84 $\rightarrow$ 1.89; Au: 1.20 $\rightarrow$ 1.83), 使电子云分布的对称性增强而方向性减弱, 晶体结构向配位数增加的方向演变, 从而由 BCC 结构转化为 HCP 结构。

## 6 Cu、Ag、Au 物理性质差异的电子结构解释

为了与实验结果进行比较, 这一部分的讨论只涉及自然态 FCC 结构 Cu、Ag、Au。金属的性质从本质上来说是金属晶体结合性质的体现。可以认为, 总共价电子数  $n_c$  越多, 结合越强, 硬度和强度越大; 总自由电子  $n_f$  越多, 流动性越好, 塑性和延性越好, 因此可以以此二者作为判据来衡量金属力学性能的差异, 同时考虑体积因素, 可作如下参数定义: 共价电子浓度  $T_f = n_c/V$  和自由电子浓度  $T_r = n_f/V$ ,  $V$  为原子体积。根据凝聚态物理的固体电子论<sup>[22]</sup>, 电导率  $\sigma = ne^2\tau/m$  和热导率  $K = \pi^2 nk_B^2 T \tau / 3m$ , 其中  $n$  为电子浓度,  $e$  为电子电量,  $\tau$  为弛豫时间,  $m$  为电子质量,  $k_B$  为 Boltzman 常

数,  $T$  为绝对温度。若定性假定弛豫时间  $\tau$  相等, 则在相同的温度  $T$  下, Cu、Ag、Au 的电导率  $\sigma$  和热导率  $K$  只和电子浓度有关。

表 4 列出了 FCC 结构 Cu、Ag、Au 的电子浓度参数和各种性质, 熔点虽然一般不被当做强力学性质, 但它可以作为一个衡量金属晶体结合强度的物理量, 又因为它可以被精确地测定, 且结果的分散度很小, 所以我们把熔点值也列入表 3 中。结果表明: Cu、Ag 和 Au 的熔点、体弹性模量、电导率和热导率与  $T_f$  变化一致, 即共价电子浓度越大, 电子局域化程度越高, 流动性越差, 使得原子结合能越大, 抗压能力越强, 电导率和热导率越低; 另外一个方面, Cu、Ag 和 Au 的抗拉强度和维氏硬度与  $T_r$  变化一致, 即, 自由电子浓度越大, 材料塑性和拉伸强度越好, 虽然硬度同时受到  $T_f$  与  $T_r$  的影响, 但是对于 Cu、Ag 和 Au, 其维氏硬度主要受到  $T_r$  的影响, 因而呈现与拉伸强度相似的规律。

表 4 FCC 结构 Cu、Ag、Au 物理性质差异与电子结构的关系

Table 4 Relationship between differences of physical properties of FCC Cu, Ag and Au and their electronic structures

Property	FCC metal		
	Cu	Ag	Au
$n_c / (\text{electrons} \cdot \text{atom}^{-1})$	4.44	5.22	6.47
$n_f / (\text{electrons} \cdot \text{atom}^{-1})$	0.98	0.91	0.33
$V / (\text{nm}^3 \cdot \text{atom}^{-1})$	0.011 81	0.017 06	0.016 96
$T_f / (\text{electrons} \cdot \text{nm}^{-3})$	375.953	305.979	381.486
$T_r / (\text{electrons} \cdot \text{nm}^{-3})$	82.981	53.341	19.458
Melting point / K <sup>[23]</sup>	1357.77	1 234.93	1 337.33
Tensile strength / MPa <sup>[27]</sup>	209	125	103
Vickers Hardness <sup>[28]</sup> / (MN $\cdot$ m <sup>-2</sup> )	369	251	216
Bulk modulus / GPa <sup>[22]</sup>	137	100.7	173.2
Electrical conductivity <sup>[22]</sup> at 295 K / 10 <sup>5</sup> ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	5.88	6.21	4.55
Thermal conductivity <sup>[22]</sup> at 300 K / (W $\cdot$ cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	4.01	4.29	3.17

## 7 自然态 FCC Cu、Ag、Au 物理性质的定量计算

以上部分对贵金属 Cu、Ag、Au 的电子结构与晶体结构和物理性质的关系进行了定性解释, 本节

将对自然态 FCC Cu、Ag、Au 的势能曲线和线热膨胀系数随温度的变化进行定量计算。需要说明的是, 为了便于与实验结果比较, 本文仅给出自然态 FCC Cu、Ag、Au 的计算结果。

7.1 理论势能曲线

根据 MAI 势能函数, 计算得到 FCC Cu、Ag、Au 的理论势能曲线, 如见图 1 所示。

7.2 线热膨胀系数随温度的变化

根据 Debye 模型和线热膨胀系数 Grüneisen 公式<sup>[21]</sup>, 由 MAI 势能函数计算所得的常数  $Q_0$  和  $k$ , 结合文献[ 22] 的 Debye 温度  $\theta_b$ , 得到 FCC Cu、Ag、Au 的线热膨胀系数随温度的变化关系曲线如图 2 所示, 其中实验数据来自参考文献[ 21] 。

8 结论

1) 由纯金属单原子理论 OA 方法计算了 FCC

Cu、Ag、Au 的电子结构, 发现当自由原子聚合形成 FCC Cu、Ag、Au 时, 每个原子分别约有 0. 21, 0. 57, 0. 90 个 d 电子转化为 s 电子, 故 FCC Cu、Ag、Au 的电子结构可以依次描述为: (FCC Cu) = [ Ar ] ( 3d<sub>n</sub> )<sup>5.58</sup> ( 3d<sub>c</sub> )<sup>4.21</sup> ( 4s<sub>c</sub> )<sup>0.23</sup> ( 4s<sub>f</sub> )<sup>0.98</sup>,  $\psi$  (FCC Ag) = [ Kr ] ( 4d<sub>n</sub> )<sup>4.87</sup> ( 4d<sub>c</sub> )<sup>4.56</sup> ( 5s<sub>c</sub> )<sup>0.66</sup> ( 5s<sub>f</sub> )<sup>0.91</sup>,  $\psi$  (FCC Au) = [ Xe ] ( 5d<sub>n</sub> )<sup>4.20</sup> ( 5d<sub>c</sub> )<sup>4.90</sup> ( 6s<sub>c</sub> )<sup>1.57</sup> ( 6s<sub>f</sub> )<sup>0.33</sup>。

2) 根据自然态 FCC Cu、Ag、Au 的电子结构定性解释了物理性质差异与电子结构的关系; 定量计算了晶格常数、结合能、势能曲线和线热膨胀系数随温度的变化, 这些性质的理论值和实验值吻合较好。

3) 根据 SGTE 纯单质数据库的热力学数据, 结合实验外推的晶格常数, 由 OA 方法计算了非自然态的电子结构, 并定性解释了晶体结构 BCC 和 HCP 的关系, 所确定的非自然态电子结构结果分别为:  $\psi$  (HCP Cu) = [ Ar ] ( 3d<sub>n</sub> )<sup>6.00</sup> ( 3d<sub>c</sub> )<sup>4.00</sup> ( 4s<sub>c</sub> )<sup>0.32</sup> ( 4s<sub>f</sub> )<sup>0.68</sup>,  $\psi$  (HCP Ag) = [ Kr ] ( 4d<sub>n</sub> )<sup>5.78</sup> ( 4d<sub>c</sub> )<sup>3.22</sup>

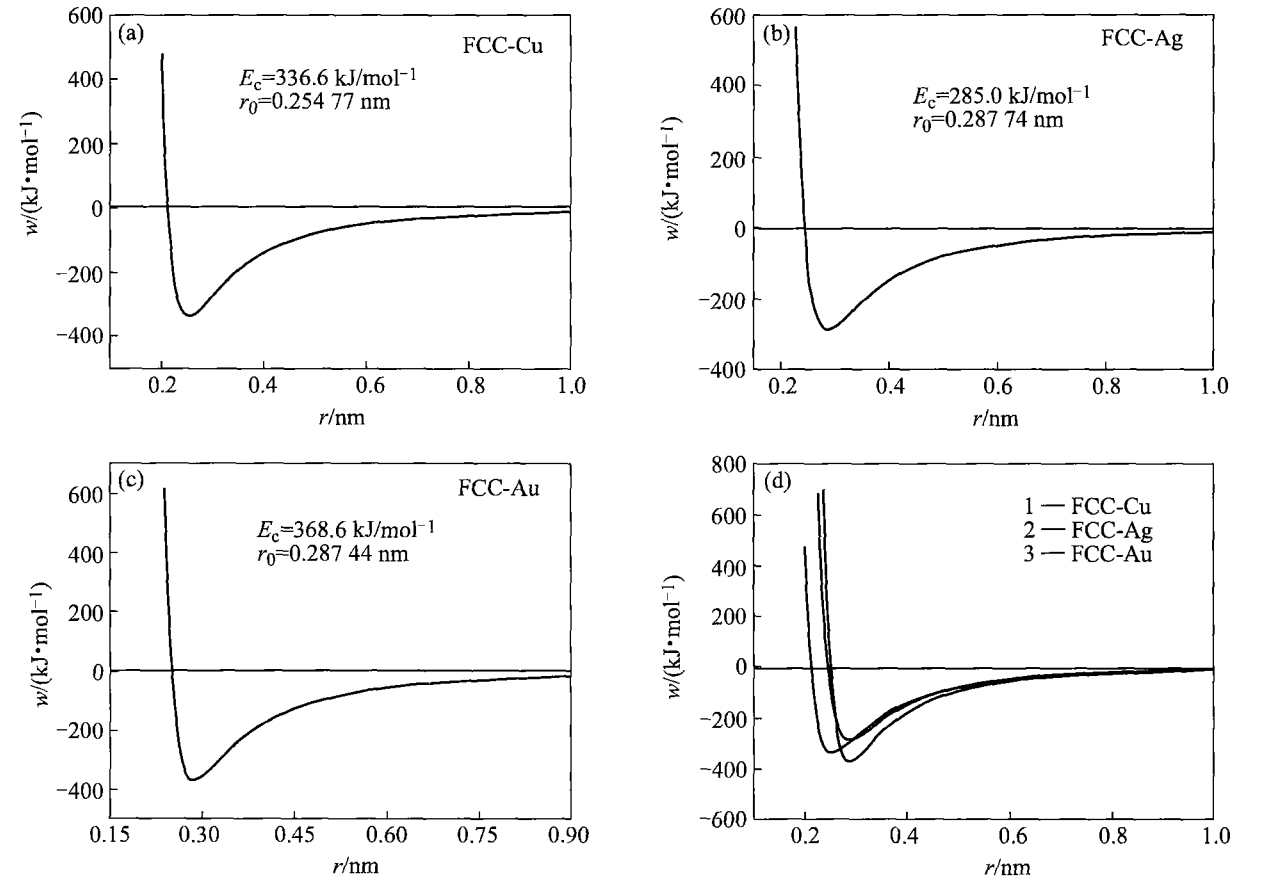


图 1 贵金属 Cu(a)、Ag(b) 和 Au(c) 的理论势能曲线及对比(d)

Fig. 1 Theoretical potential curves of

noble metal Cu(a), Ag(b), Au(c) and their comparison(d)

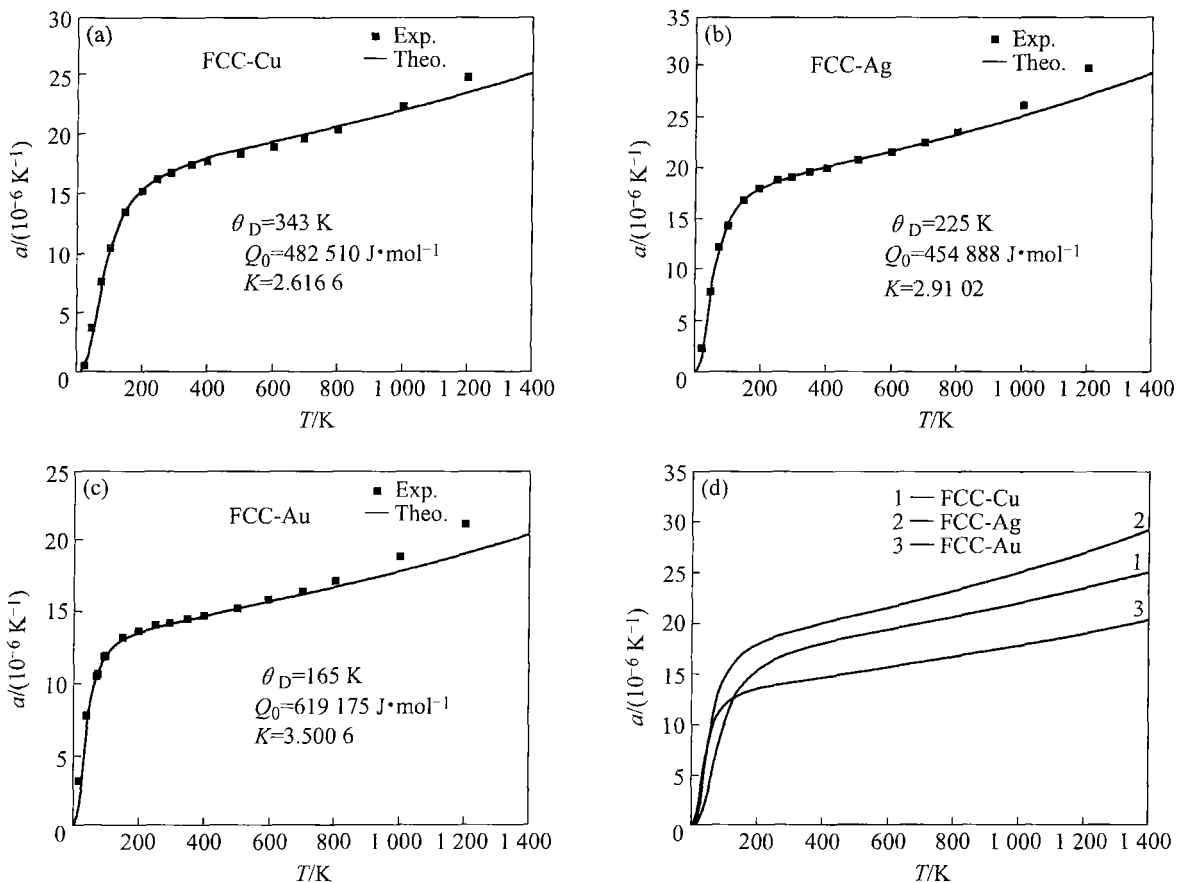


图2 贵金属Cu(a)、Ag(b)和Au(c)线热膨胀系数随温度变化及其对比图(d)

Fig. 2 Linear thermal expansion variation with temperature of noble metals Cu(a), Ag(b), Au(c) and their comparison(d)

$(5s_c)^{1.89} (5s_f)^{0.11}$ ,  $\psi(\text{HCP Au}) = [\text{Xe}] (5d_n)^{6.00} (5d_c)^{3.02} (6s_c)^{1.83} (6s_f)^{0.15}$ ;  $\psi(\text{BCC Cu}) = [\text{Ar}] (3d_n)^{5.26} (3d_c)^{4.37} (4s_c)^{0.08} (4s_f)^{1.29}$ ,  $\psi(\text{BCC Ag}) = [\text{Kr}] (4d_n)^{5.75} (4d_c)^{3.29} (5s_c)^{1.84} (5s_f)^{0.13}$ ,  $\psi(\text{BCC Au}) = [\text{Xe}] (5d_n)^{4.00} (5d_c)^{5.18} (6s_c)^{1.20} (6s_f)^{0.62}$ ;  $\psi(\text{L Cu}) = [\text{Ar}] (3d_n)^{4.35} (3d_c)^{4.65} (4s_f)^{2.00}$ ,  $\psi(\text{L Ag}) = [\text{Kr}] (4d_n)^{4.76} (4d_c)^{4.43} (5s_f)^{1.81}$ ,  $\psi(\text{L Au}) = [\text{Xe}] (5d_n)^{5.80} (5d_c)^{3.33} (6s_c)^{1.76} (6s_f)^{0.10}$ .

## REFERENCES

- [1] 谢佑卿, 彭坤, 刘心笔, 等. 无序 HCP  $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}$  合金的单原子操纵设计[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(2): 205-212.  
XIE You qing, PENG Kun, LIU Xin bi, et al. Mono atom control designing of disordered HCP  $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}$  alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(2): 205-212.
- [2] XIE You qing, TAO Hui jin, PENG Hong jian, et al.

Atomic states, potential energies volumes, stability and brittleness of ordered FCC  $\text{TiAl}_2$  type alloys[J]. Physica B, 2005, 366: 17-37

- [3] PENG Kun, XIE You qing, PENG Hao, et al. Structures and properties of Sc and Y metals[J]. Journal of Central South University of Technology, 2000, 7(3): 136-139.
- [4] XIE You qing, PENG Kun, YANG Xin xin. Electronic structures and properties of Ti, Zr and Hf metals[J]. Journal of Central South University of Technology, 2001, 8(2): 83-88.
- [5] HE Yu, XIE You qing. Electronic structures and properties of V, Nb and Ta metals[J]. Journal of Central South University of Technology, 2000, 7(1): 7-11.
- [6] XIE You qing. A new potential function with Many Atom interactions in solid[J]. Science in China (series E), 1993, 36(1): 90-99.
- [7] XIE You qing. Relationship of Lennard Jones potential and Morse potential with  $W_x(r)$  potential[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1994, 4(1): 63-66.

- [ 8 ] XIE You qing, ZHANG Xiao dong, ZHAO Li yin, et al. Electronic structure and properties of Cu metal[ J ]. Science in China( series A ), 1993, 36( 4 ): 487 - 494.
- [ 9 ] XIE You qing, MA Liu yin, ZHANG Xiao dong, et al. Microstructure and properties of Au Ni alloys[ J ]. Science in China( series A ), 1993, 36( 5 ): 612 - 623.
- [ 10 ] XIE You qing. Electronic structure and properties of pure iron[ J ]. Acta Metallurgica Materialia, 1994, 42 ( 11 ): 3705 - 3715.
- [ 11 ] XIE You qing. Atomic energies and Gibbs energy functions for Ag Cu alloys[ J ]. Science in China( series E ), 1998, 41( 2 ): 146 - 156.
- [ 12 ] XIE You qing, ZHANG Xiao dong. Atomic volumes and volume functions for Ag Cu alloys[ J ]. Science in China( series E ), 1998, 41( 2 ): 157 - 168.
- [ 13 ] XIE You qing, ZHANG Xiao dong. Electronic structure of Ag Cu alloys[ J ]. Science in China( series E ), 1998, 41( 3 ): 225 - 236.
- [ 14 ] XIE You qing, ZHANG Xiao dong. Phase diagram and thermodynamic properties of Ag Cu alloys[ J ]. Science in China( series E ), 1998, 41( 4 ): 348 - 356.
- [ 15 ] Xie Y Q, Peng K, Liu X B. Influences of  $x\text{Ti}/x\text{Al}$  on atomic states, lattice constants and potential energy planes of ordered FCC  $\text{TiAl}$  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  $\text{TiAl}_3$  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  $\text{Ti}_3\text{Al}$  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 Au 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 Au 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 ] American Institute of Physics. American Institute of Physics Handbook, 3rd ed [ M ]. New York: McGraw Hill Book Company, 1972. 9 - 5 - 9 - 7.
- [ 22 ] Kittel C. Introduction to Solid State Physics, 6th ed [ M ]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1986. 55, 57, 144, 110.
- [ 23 ] Dinsdale A T. SGTE data for pure elements[ J ]. Calphad, 1991, 15( 4 ): 317 - 425.
- [ 24 ] Saunders N, Miodowik A P, Dinsdale A T. Metastable lattice stability for the elements[ J ]. Calphad, 1988, 12( 4 ): 351 - 374.
- [ 25 ] Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics[ M ]. 70th ed. Florida: CRC Press Inc, 1990. B - 215, 216.
- [ 26 ] Grigorovich V K. The Metallic Bond and Structure of Metals[ M ]. New York: Nova Science, 1989.
- [ 27 ] ASM International Handbook Committee. Metals handbook( vol 2 ): Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special purpose Materials[ M ]. 10th ed. OH: Materials Park, 1990. 1113, 1117, 1157.
- [ 28 ] Kirby R K, Hahn T A, Rothrock B D. Thermal expansion[ A ]. American Institute of Physics Handbook [ C ]. New York: McGraw Hill Book Company, 1972. 4 - 119 - 4 - 138.

(编辑 何学锋)