

电子和原子层次材料行为的计算机模拟

胡壮麒 王鲁红 刘 轶

(中国科学院金属研究所 快速凝固非平衡合金国家重点实验室)

1 引言

当传统的“试错”方法不能满足现代科学技术对材料制备的新挑战时，人们的目光开始转向理论辅助的材料设计。材料性质的预测包含极其广泛的研究范围：从埃数量级的量子力学计算一直到连续介质层次的有限元或有限差分模型。这个范围可自然划分成四个不同体系或层次，即电子、原子、显微组织和连续介质(见图 1)。人们可以大致认为这些包括了物理学家、化学家(解薛定谔方程和用化学键本质描述原子间相互作用)、材料学家(显微组织演化)和工程学家(加工制备过程模型)的研究领域。虽然各层次的计算机模拟相对独立地有了较大发展，但各层次间的结合和联系还显示出不足，填补不同体系间的鸿沟还需要很多努力。

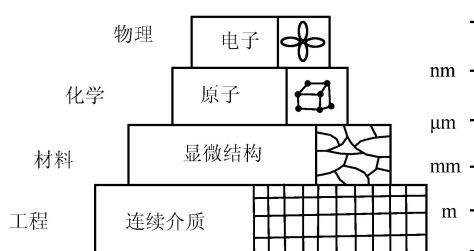


图 1 材料研究中计算机模拟层次

在与材料设计有关的所有领域中，原子结构是任何其他模型和方法的基石，这点已经在分子生物学和药物设计中得到了充分证实。目前在电子、原子层次上的计算机模拟已经发展到一个关键时期。先进理论计算方法和功能惊人的超级计算机的结合使人们以前所未有的细节和精度在电子、原子层次上理解材料的行为。正是这种可能导致了新的交叉学科的诞生：计算材料科学。利用计算技术我们不仅能够模拟实验，而且已经开始在实际制备材料前设计新材料和预测其性质。过去的理论解析方法是将实际体系孤立化和理想化，然后求解基本关系和定律，而现代计算方法的目标是尽可能详细地描述模拟实际体系的细节，而且尽可能多地包括外界环境的影响。计算材料科学正处在希望与困难共存的发展阶段。

设计具有一定力学、热学、化学、电磁和光学性质的材料取决于一个基本假设：宏观体系的性质与分子或原子团簇的性质有关并可由其推断。许多理论上的探索集中在寻找这样一个统一的概念和方法。在电子理论上的一大突破是由 Hohenberg、Kohn 和 Sham 提出的局域密度泛函理论。他们证明了一个多电子体系的基态能量是电子密度的泛函。这个理论不仅对离子、共价和金属大块材料而且对分子和原子团簇的基态性质的预测都有惊人的准确性，该理论的重要意义在于提供了一个统一的合适的方法弥补原子尺度性质和材料宏观性质间的巨大鸿沟。

力学性质无论对结构的或非结构的材料都具有重要意义。早期固体物理的目标是利用量子力学研究固体的电学和磁学性质，而力学性质通常是以晶体缺陷(如位错)的半经验模型为基础进行研究的。过去 30 年由于在理论方法和计算技术上的发展，使得量子理论与材料可观测的力学行为之间的有意义的比较成为可能。例如，第一原理计算解决的问题包括：①成键、结合和相稳定性；②第三元素的作用，反相畴和其他缺陷对金属间化合物结构、电学和力学性质的影响。Ni-Al 和 Ti-Al 体系的金属间化合物的塑性性质与电子结构和成键性质有关，尤其是 p-d 杂化性质和电荷分布的方向性等。

最新的成就表明，第一原理计算作为从头设计材料的物理基本工具有广泛的发展前途。利用新的理论、计算方法和计算机的容量，人们可以预测多元金属间化合物的能量，这将有助于寻找新的有序合金。最终人们希望发展变形和断裂过程的第一原理模型，使在台式工作站上就可以完成对新材料力学性质和行为的预测，避免了大量的重复性实验摸索。

量子力学是唯一可以预测相结构和稳定性的理论，它能正确描述价电子的成键行为。而且，量子理论正在提供更可信的概念去理解金属和合金的成键，并逐步代替经典的离子性和电负性等概念。从本质上说，所有材料的问题最终都是量子力学。然而这是否意味着我们可以通过解薛定谔方程去提高金属间化合物的塑性呢？当然不是，至少目前不能。主要的困难来自实际的和基础的两方面。实际困难是可实现的计算只有含 10^2 原子/晶胞量级的相当小的体系，计算机硬件和算法的发展可望推动这一前沿不断发展。另一困难是局域密度泛函近似下的计算并不总能满足实际问题的需要，理论上新的突破也亟待出现。无论怎样，在发展合金的历史上，量子理论学家、材料学家和工程学家间开始了第一次真正有意义的对话。这种合作是否会导致“从量子工程学设计的新材料”仍需时间去验证。

1.1 第一原理计算

1.1.1 能带结构计算

对多电子问题的合理近似和解单电子量子力学本征方程的优化基函数结合使精确的第一原理计算成为可能。为了解决多电子问题，可以将零度下固体总能量精确划分成：

$$E = U_{ii} + U_{ie} + U_{ee} + T_e \quad (1)$$

其中： U 为离子-离子、离子-电子和电子-电子库仑能； T_e 为是电子动能。因为离子采用经典处理，第一项直接表示成只依赖于原子间距离的对势的和。计算后三项理论上需要知道多电子波函数。然而密度泛函理论允许将电子波函数替代成以基态电子密度 $n(r)$ 为基本变量的方程。密度泛函理论主要有两个结论：第一，方程(1)中后三项可以严格地表示成含 $n(r)$ 的项；第二，电子密度 $n(r)$ 可以表示成有效单电子贡献的和。

$$n(r) = \sum_v |\Psi_v(r)|^2 \quad (2)$$

其中：单子波函数 Ψ_v 满足有效解薛定谔方程。

$$[-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)]\Psi_v(r) = E_v\Psi_v(r) \quad (3)$$

其中： m 为电子质量； V_{eff} 为有效单电子势函数，它包括离子间的库仑势、与其他电子间的

库仑势和电子交换相关势，这主要是考虑到每个电子周围存在一个电子贫化区。这种效应既因为反对称电子波函数不允许相同自旋的电子紧密靠近，也因为电子间的静电排斥作用，电子交换相关势很难精确计算，通常根据局域密度近似得到。局域密度近似假设基点 r 处的电子交换相关势只与局域电子密度 $n(r)$ 值有关。这项可以用均匀电子气模型处理，它的平移对称性可以极大地简化计算。对于给定一个周期性体系，单电子计算的基础是布洛赫理论。它要求单电子波函数要满足关系：

$$\Psi(r + R) = e^{ik \cdot R} \Psi(r) \quad (4)$$

其中： R 为实空间任一点阵矢量； k 为满足单胞表面波函数要求的边界条件。例如， $k=0$ 表示满足周期性边界条件的波函数。布洛赫理论通过对哈密顿矩阵进行块对角化而减少计算时间，每一块(相应一个 k 值)具有可处理的大小。每块的大小是每个原子的基轨道数乘以单胞中的原子数。

如果不含过渡金属，可以将 V_{eff} 用所谓的“赝势”代替。赝势与真实势具有相同的价电子波函数，但不含核芯态。这对处理成键性质是一个很好的近似，因为成键主要由价电子而不是核芯电子决定。因为赝势较弱，可以用平面波作为基函数解方程(3)，即将满足方程(3)的每个波函数都写成平面波的线性组合。对方程(4)中的每个 k ，建立包括满足方程(4)的所有平面波型的函数的矩阵和低于某截断值的动能。这样便可得到以数值对角化的有限尺寸的矩阵。如果包括过渡金属原子的局域轨道，赝势方法也可以扩展到过渡族金属。

目前计算方法已有增广球面波方法(ASW)、线性“饼盒”(muffin-tin)轨道法(LMTO)、线性增广 Slater 型轨道法(LASTO)和线性增广平面波法(LAPW)等。为了改善计算结果，引入了全势项，又发展了一些新的计算方法，如全势 LAPW 法(FLAPW)、全势 LMTO 法(FLMTO)和全势 LASTO 法(FLASTO)。全势项的引入使计算非密堆结构的形成热结果有显著的改善。通过精确计算作用在每个原子上的力而引入动态项，这在赝势和平面波框架下是非常有效的，对所有全电子局域基方法也是可行的。这种可行性开创了具有广阔前景的第一原理分子动力学领域。

1.1.2 分子团簇计算

另一类第一原理计算是采用线性组合原子轨道方法(LCAO)。与前面提到的方法一样，利用基函数将薛定谔方程转化成矩阵方程。LCAO 基数由有限个以每个阵点为中心的局域轨道组成。轨道不一定必须是原子轨道，比如经常使用的有高斯型轨道。LCAO 方法计算速度快而且物理意义明确。本文涉及的第一原理计算应用中采用的就是分子团簇计算方法中的一种离散变分 X_α 方法(DV- X_α)。下面主要介绍 DV- X_α 方法的基本原理。

X_α 计算方法是 Slater 首先提出的，他将电子交换作用能用其统计平均来近似，从而将 Hartree-Fock 方程简化为 X_α 方程。此方程广泛应用于原子和晶体的电子结构的计算。Slater 的思想是基于电子交换势的费米穴解释，即在每个电子周围的小区域内(费米穴内)，其他相同自旋电子的电荷密度较小，自旋方向相同的电子倾向于彼此回避，因而电子之间的排斥作用能相应变小。Hartree-Fock 方程中的电子交换作用势正是反映了电子之间的这种相关效

应。**Slater** 建议用自由电子气的模型来模拟原子和分子体系中的电子，采用统计平均的方法把电子交换作用势表示成电子密度的函数，这种处理方法克服了计算大量的 **Hartree-Fock** 交换积分的困难，为量子化学计算开辟了一条切实可行的新途径。**Slater** 将电子交换作用能用统计平均来近似，表示为

$$V_{x_\alpha} = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

其中： α 为一个参数； $\rho(r)$ 为局域电子密度。

1970 年 **Ellis** 等^[1, 3] 将 **Diophantine** 积分用于方程的求解，建立了离散变分 X_α 原子簇方法。其基本思想是在一组空间取样点上，以方程的近似解确定误差函数，通过对尝试函数的参数求变分，使误差函数在所选取样点上有极小值，得到久期方程以及以加权求和来代替积分的哈密顿矩阵元表达式，最后的主要公式如下：

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (6)$$

$$H(r) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_e(R) + V_N(R) + V_{x_\alpha}(r) \quad (7)$$

式中：第一项为动能项；第二和第三项分别代表电子和核的贡献；第四项为非局域的交流相关势； H 为单电子哈密顿量； E 为单电子能量； Ψ 为波函数。

在团簇计算中，积分通过对空间所有离散点求和计算。用这种方式得到的总能量是 10^5 eV 数量级，这种离散方法不足以精确地区分微小能量差，然而，可以得到相对于某参考系的较精确的结合能，结合能的数量级只有几个 eV，可以收敛到 0.01eV 以下。本征函数的能谱可以方便地表示成分波态密度(PDOS)：

$$d_{nl}^v(\varepsilon) = \sum_p f_{nl,p}^v \frac{\gamma/\pi}{(\varepsilon - \varepsilon_p)^2 + \gamma^2} \quad (8)$$

和总态密度(DOS)：

$$D(\varepsilon) = \sum_{v,n,l} d_{nl}^v = \sum_p \frac{\gamma g_p / \pi}{(\varepsilon - \varepsilon_p)^2 + \gamma^2} \quad (9)$$

其中： $f_{nl,p}^v$ 为原子 V 的第 p 分子轨道 n, l 态的摩立根集居数贡献； g_p 为能级 ε_p 的简并度； γ 为用于平滑离散能级结构的洛伦兹宽度系数。

键序(bond order, BO)是原子间电子的重叠集居数，可以近似地表征共价键强度。

$$BO_{AB} = \sum_l \sum_{ij} N_l C_{il}^A C_{jl}^B \int \Psi_{iA}^* \Psi_{jB} d\tau \quad (10)$$

其中： Ψ_{iA} 和 Ψ_{jB} 分别为 A 和 B 原子 i 和 j 轨道的波函数； C_{il}^A 和 C_{jl}^B 为线性组合原子轨道的系数； N_l 为第 l 分子轨道的占据数， $\int \Psi_{iA}^* \Psi_{jB} d\tau$ 是 i 和 j 原子轨道间的重叠积分；求和为对所

有分子轨道进行。

1.2 计算机模拟方法

随着计算机产业的迅速发展,计算机模拟方法已日益发展为许多学科领域中使用的工具,尤其是对物理系统进行的计算机模拟,可以取消解析模型所用的近似,而且,计算机模拟方法允许我们研究复杂系统,深入理解它们的行为,这是解析方法所不能解决的。

同时,用计算机模拟方法研究复杂系统,既可以提供用来比较各种近似理论,又可以对模型和实验进行比较,从而提供一个评估模型正确与否的手段。因此,计算机模拟方法可以成为沟通理论和实验的桥梁,在实验中无法或难以测量的某些物理量,可以通过计算模拟方法得到。

1.2.1 原子间相互作用势

用计算机模拟宏观体系的微观结构和运动,在此基础上用数值运算统计求和的方法——**Monte Carlo**法(简称**MC**法)和分子动力学法(简称**MD**法)。这两类方法不要求模型过分简化,可以基于分子(原子、离子)的排列和运动的模拟结果直接计算求和以实现宏观现象中的数值估算。它们一方面可以直接模拟许多宏观现象,取得和实验相符合或可以比较的结果;另一方面可以提供微观结构、运动,以及它们和体系宏观性质间关系的极其明确的图像。**MC**方法是借计算机的帮助取样以求高微积分数值的技术,**MC**方法中粒子瞬时分布很接近实际情况,但其粒子运动的方式却与实际情况有差异,**MC**法是用随机数来控制粒子运动,并使其符合玻尔兹曼分布。因此,用**MC**法研究物质体系平衡性质是可靠的,用它来研究动力学性质就必须谨慎。**MD**方法能够准确再现宏观性质,同时又储藏了大量微观信息,因此它是联系宏观和微观的重要工具。**MD**方法日益成为深入研究液体结构、界面物理、弛豫过程等领域的重要手段。

势能的模型构造对于**MD**方法的广泛应用至关重要。最简单的两体势模型中只考虑两体作用,即原子间相互作用势只与这两个原子间距离有关,而与其他原子无关。由于其模型简单及其在计算模拟中运算量小,而被广泛采用。但偶势模型在直接给出总能量的同时,又要求应用体积依赖的能量项,使其具有致命的弱点。为了克服两体势模型的缺点,多体项的引入是非常必要的。从非经验的方法,通过合理的近似得到一些相对简单的多体势能函数形式,再用经验的实验数据拟合势能函数中的某些参数是一种最可行的方法。

(1) 镶嵌原子势:由**Daw**和**Baskes**首先提出的镶嵌原子法(**EAM**)把每个原子看成将镶嵌到其他所有原子组成的基体中,镶嵌能则依赖于电子密度。当一个杂质被引入,总势能就是基体和杂质势能的和,那么,带杂质的基体能就是基体和杂质势能的泛函,也就是无杂质基体电子密度的泛函及杂质类型和位置的函数。由于每个原子均可看成是一个杂质,于是体系的总能量可以表达为

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (11)$$

其中: F_i 为镶嵌能; ρ_i 为在 r_i 处没有原子 i 时基体的密度; ϕ_{ij} 为短程势能; r_{ij} 为原子 i 与 j 间的距离。在**EAM**模型中各参数是采用晶格常数、弹性常数、内聚能和空位形成能等实验可测量来拟合得到的。**Johnson**对**fcc**型金属给出了一种合金势函数拟合方法,即利用纯金

属两体势，直接求出不同元素的原子间两体势，不需要从合金的实验数据拟合，简便了势函数拟合过程^[4]。EAM 多体势主要被应用于 fcc 型金属及其合金中^[5,6]，处理其结构^[4,7]、热力学^[8,9]、表面^[10]、缺陷及液态金属^[11,12]等问题，也应用于 hcp 及 bcc 型金属及合金中^[13~15]，以及半导体 Si^[16]中。

(2) N-体势：Finnis 和 Sinclair 提出的 N-体势^[17]是一种半经验的多体势，认为总能量可以写成 N 体势项 U_N 与中心偶势项 U_P 之和，即

$$U_{\text{tot}} = U_N + U_P \quad (12)$$

而且根据经验方法，将 U_N 写作所有原子的内聚函数：

$$U_N = -A \sum_i f(\rho_i) \quad (13)$$

其中：

$$\rho_i = \sum_j \phi(R_{ij}) \quad (14-a)$$

$$R_{ij} = |R_j - R_i| \quad (14-b)$$

A 为一个常数，通常为负；函数 $\phi(R)$ 为重叠积分平方和； $f(\rho)$ 被选定为 $\sqrt{\rho}$ ，这样， U_N 就是带能，表征成键特点，而 U_P 是核-核间相互排斥项。Finnis 和 Sinclair 首先对 7 种 bcc 型过渡金属构造 F-S 型多体势，并计算了它们的空位形成能，随后 Ackland 等发展并应用 F-S 型多体势^[18]，计算了 bcc 型金属的缺陷^[19]、表面等性质^[20]，后来又将之应用于 fcc 型、hcp 型金属及其合金中^[21~23]。

1.2.2 对分析技术

对分析技术可以很方便地用于分析由计算机模拟生成的体系中原子短程排布的几何特点，也可以有效地描述液态、非晶态、晶态及其相互转变过程中几何结构演化的特点。对分析技术用某一原子对成键关系及其周围公有原子间的成键关系来标志这对原子，这里所说的成键，并非指化学成键，而是这两个原子处于某一范围内，即当这两个原子间距小于或等于双体分布函数第一谷所确定的最近邻距离时，则称这两个原子成键。在具体应用中，将用有 4 个数 $ijmn$ 的原子键对来描述局域原子结构，第一整数 i 表示构成原子对的任意两个原子是否成键， $i=1$ 表示成键， $i=2$ 表示不成键；第二个整数 j 代表原子对周围原子与这两个原子同时成键的数目；第三个整数 m 表示这两个原子公有成键原子间的成键数目；第四个整数 n 是为了唯一的确定某一类键对而任意给定的。

图 2 描绘出几种存在于典型液态、非晶态或晶态的键对^[24]，例如，典型液态或非晶态中 1551、1541 和 1431 键对将会大量存在；fcc 型晶体以 1421 键对为特征键对；bcc

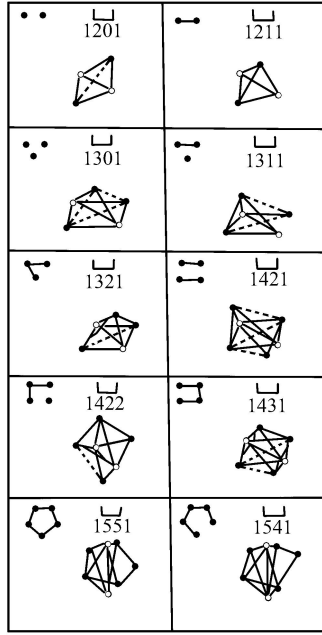


图 2 几种存在于典型液态、非晶态或晶态的键对^[24]

型晶体中存在大量的 1661 和 1441 键对；hcp 型晶体则以 1422 和 1421 键对为特征；而 1201、1311 等键对反映原子近程分布的菱形对称特征。体系中各种多面体可由特定的键对种类和数目来构成，例如，2 个 1551 键对可构成包含 13 个原子(一个原子位于中心)的二十面体；两个二十面体共用一个公用面则可构成双二十面体；一个 1441 键对和十个 1551 键对则可构成 1 : 10 缺陷二十面体；两个 1441 键对和八个 1551 键对可以构成 2 : 8 缺陷二十面体等。表征五重对称结构的 1551 键对并不一定与二十面体的变化一致，二十面体是由 12 个 1551 键对构成，具有 12 个五重对称轴，而一个 1551 键对则表征一个局域五重对称结构，有可能出现二十面体数目减少，但对于 1551 键对增多的情况，它们之间并不矛盾。

1.2.3 键取向序

为了进一步分析金属及合金的液态结构特征，采用了键取向序参数来确定液态中局域取向对称特征。在该方法中，一个原子与其周围原子的成键连接与一套球谐函数相关联。当然这里所说的成键并非指化学键，而是近邻原子的某种方面的规定。

$$Q_{lm}(r) = Y_{lm}(\theta(r), \phi(r)), \quad m = -l, 0, l \quad (15)$$

其中： $\{Y_{lm}(\theta, \phi)\}$ 为球谐函数； $\theta(r)$ 和 $\phi(r)$ 为在某一坐标系下这个键的极角； $Q_{lm}(r)$ 则被称为键取向序参数，通常只考虑它的平均值。由于对一个给定的 l ， Q_{lm} 的平均值将随旋转坐标系的变化而剧烈扰动，因此，有必要考虑它的旋转不变量集合，即

$$Q = \left[\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\bar{Q}_{lm}|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

对二十面体对称，用 Q 的三级不变量 W_l 来衡量，即

$$W_l = \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ m_1 + m_2 + m_3 = 0}} \begin{bmatrix} lll \\ m_1 m_2 m_3 \end{bmatrix} \bar{Q}_{lm_1} \bar{Q}_{lm_2} \bar{Q}_{lm_3} \quad (17)$$

括号内为 **Winger3j** 符号。在理想的二十面体结构中 W_l 可达到极大值 **0.169754**，而当体系内二十面体结构较多，但并不构成理想或完整的二十面体时，键取向序参数 W_l 绝对值有可能较小。

2 离散变分 X_α 方法在材料科学中的应用

2.1 合金化改善 Ni_3Al 塑性的电子结构机制

A. Chiba 等^[25-27]发现掺杂一定含量 $M(M=Pd、Cu、Co$ 和 $Ag)$ 的再结晶 Ni_3Al 室温下在 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa 的真空中具有良好的塑性，但添加 2%(原子分数)Fe 或 Cr 不提高 Ni_3Al 的塑性。实验证实 Pd、Cu^[28, 29] 和 Co^[30] 都倾向占据 Ni 位置。Chiba 等认为第三元素的加入降低了 Ni_3Al 的有序能，从而提高了 Ni_3Al 的塑性。

通过 DV- X_α 方法计算电荷分布，孟长功等提出了解释 A_3B_{12} 金属间化合物脆塑行为的新模型^[31]。并提出两个新概念：成键相似性 S 和成键电子离域性 D 来解释金属间化合物的塑化行为。

$$S = P'_{AA} / P'_{AB} \quad (18)$$

$$D = \Sigma P'' / \Sigma (P' + P'') \times 100\% \quad (19)$$

其中： P'_{AA} 和 P'_{AB} 分别为 A—A 键和 A—B 键的键级； P 和 P'' 分别为第一和第二近邻原子间的键级。

作者使用图 3 所示的原子团簇模型，中心原子分别是 Ni、Pd、Cu、Co、Ag 或 Fe，计算结果分别见表 1 和表 2。从表 1 中发现，纯 Ni_3Al 的 $S=0.9566$ ，表明 Ni—Ni 键强度近似等于 Ni—Al 键强度。 S 值按 $Co > Fe > Cu > Ag > Pd$ 变化。Pd 的 S 值只有 0.4504，说明 Pd—Al 键比 Pd—Ni 键强得多。

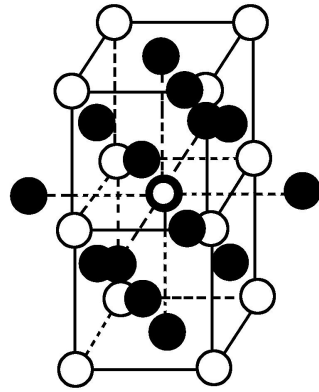


图 3 计算中使用的 Ni_3Al 原子团簇模型^[31]

○Al; ●Ni; ◐M

表 1 加入第 3 元素 M 的 Ni_3Al 的键级^[31]

M	Ni	Pd	Ag	Cu	Co	Fe
$P'_{\text{M-Ni}}$	0.1787	0.1157	0.1205	0.1499	0.2309	0.2337
$P''_{\text{M-Ni}}$	0.0089	0.0239	0.0175	0.0184	0.0144	0.0095
$P'_{\text{M-Al}}$	0.1968	0.2569	0.2206	0.2437	0.2858	0.3026
$P''_{\text{M-Al}}$	0.0037	0.0626	0.0550	0.0497	0.0461	0.0533
$\Sigma(P'+P'')$	2.2659	2.5977	2.3917	2.6819	3.4463	3.5634
S	0.9566	0.4504	0.5460	0.6151	0.8079	0.7723
$D/\%$	3.9	24.8	22.8	18.9	13.2	13.6

表 2 加入第 3 元素 Ni_3Al 的成键电子离域性与延伸率的关系^[31]

M	$D/\%$	延伸率/%	M/(原子分数)	晶粒尺寸/ μm	参考文献
Pd	24.8	11	2	53	[30]
Ag	22.8	8	0.1	96	[32]
Cu	18.9	6	2	29	[31]
Co	13.2	4	2	58	[31]
Fe	13.6	0	2	-	[31]
Ni_3Al	3.9	0	0	-	[31]

参数 D 表征成键电子的离域程度，因而与共价键方向性密切相关。如果成键电子只局限在第一近邻原子间，共价键将具有很强的方向性。但如果在第二近邻原子间离域化，那么，在空间的更多方向上存在成键电子，因而降低了成键方向性。

对于 LI_2 金属间化合物(A_3B)单晶，如果 $A-A$ 键强度与 $A-B$ 键类似，可以显示很好的塑性。但对于多晶，晶界处原子排列的扭曲降低了方向性的共价键强度，而且弱化的键导致本征的晶界脆性。成键电子的离域化降低了成键方向性，增强了晶界结合，提高了金属间化合物的塑性。所以，为提高多晶体塑性除了 $A-A$ 键和 $A-B$ 键的相似性外，足够的离域成键电子也是必要的。

根据表 2，Pd 置换 Ni 导致最大的 D ，Fe 或 Co 的 D 值较小，纯 Ni_3Al 最小只有 3.9%。 Ni_3Al 合金的延伸率随 D 增加而增加。Pd、Ag 等元素使 D 值增大，表明这类元素对增加离域成键电子起重要作用，提高了 Ni_3Al 合金的塑性。

2.2 材料硬度的第一原理标度

硬度是材料的机械性能之一，虽然有许多经验公式计算材料的硬度，但由于存在一些不易确定的经验参数，所以使用它们预测某种材料的硬度非常困难。孟长功等^[32]通过第一原理计算，提出了一个新的材料硬度标度—键密度： $(\sum P+Q_{AB})/d^3$ ，其中 $\sum P$ 为共价键强度，为 A 原子和相邻所有原子的键级和； $Q_{AB} = Q_{atom}^A - Q_{cluster}^A = Q_{cluster}^B - Q_{atom}^B$ ，即孤立原子与团簇中原子的电荷差，它表示离子键的强弱； d 为第一近邻原子间距离。在团簇计算中，像结构类型、共价键方向性、原子价等都体现在这两个参数中，因此能描述复杂的材料的性质。作者计算了 14 个具有岩盐结构的固体的键密度，并与这些材料的 Mohs 硬度做了比较，见图 4。从图 4 中发现，材料的 Mohs 硬度 H_M 线性地随着键密度 $(\sum P+Q_{AB})/d^3$ 增加而提高，并符合下面的关系：

$$H_M = 0.01925(\sum P + Q_{AB})/d^3 + 1.3 \quad (20)$$

键密度可以从团簇计算中直接获得，所以很容易从式(20)中预测材料的 Mohs 硬度。团簇计算不需任何经验参数，因此有可能用于合金和金属间化合物等复杂体系。

2.3 Co_3Ti 合金的环境脆性

室温下空气中水分解的氢很容易使大量有序金属间化合物产生环境脆性。然而环境脆性的基本机制还不十分清楚，如硼并不能有效降低 Co_3Ti 在氢气中产生的环境脆性。吕刚等^[33]通过 DV-X α 方法计算的 Co_3Ti 晶界结合能可以解释这一现象。

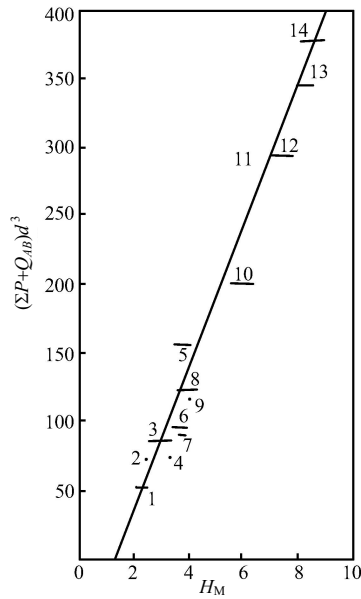


图4 键密度与硬度的关系^[32]

1—NaCl; 2—CuBr; 3—NaF; 4—BaO; 5—LiF; 6—SrO; 7—CaS; 8—CaO; 9—CdO;
10—MgO; 11—TiO; 12—ScN; 13—TiN; 14—TiC

从图5中看出B提高晶界的结合能，而H降低晶界的结合能。但B增加的结合能不足以抵消H的弱化效应。B导致的能量增加0.105eV/atom，而H导致的能量降低0.464eV/atom，因此少量偏聚的B和大量偏聚的H(如在H₂气中)仍能导致材料断裂。此外，H偏聚造成的应变与B相比很小，因此H与B相比可以很容易偏聚到晶界中。能量因素和尺寸因素都表明B并不能有效抵制H引起的晶界脆性。

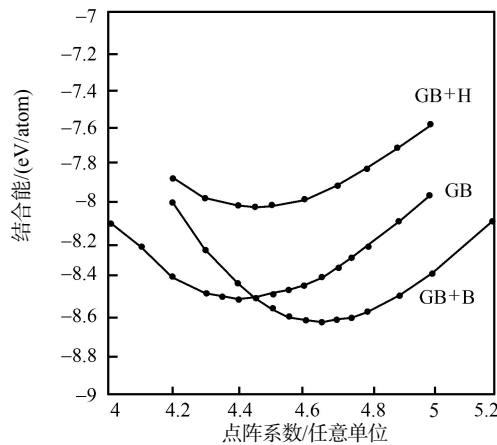


图5 加B或加H对Co₃Ti晶界(GB)结合能的影响^[33]

吕刚等^[34]还研究了氧与Ni₃X(X=Si, Al, Fe)的作用，它是造成环境脆化的原因之一，影响程度以Ni₃Si>Ni₃Al>Ni₃Fe的次序排列。

2.4 Ni/Ni₃Al界面结合的杂质效应

镍基高温合金具有优异的高温强度，这都来源于无序固溶γ相中分布着共格有序的Ni₃Al γ'相。这种独特的组织结构最显著的特点是存在大量γ/γ'相界面。如当γ'相体积

分数为 70%， γ' 相尺寸为 $0.1\mu\text{m}$ 时， γ/γ' 界面会达到 $4000\text{m}^2/\text{cm}^3$ 数量级。在以 Ni_3Al 为基的金属间化合物中也存在大量这样的界面，在镍基高温合金或 Ni_3Al 基金属间化合物中经常不可避免地或人为地引入杂质和痕量元素，如 B、C、N、H、O、P 和 S 等，它们极大地影响了高温结构材料的强度和塑性。虽然在 Ni 和 Ni_3Al 的晶内和晶界的杂质效应方面有了很多理论研究，但迄今还没有对 Ni/ Ni_3Al 界面系统的理论计算。刘轶等利用离散变分 X_α 方法研究了 B、C、N、O、H、P 和 S 等杂质对 Ni/ Ni_3Al 界面结合和电子结构的影响^[35]。

图 6 是掺杂杂质前后 Ni/ Ni_3Al 界面的结合能随点阵常数的变化关系。从图中看出，在 6.86 处结合能按 $\text{C} > \text{B} > \text{N} > \text{O} > \text{H} > (\text{未掺杂}) > \text{P} > \text{S}$ 顺序依次降低，因而界面结合强度也按同样顺序减少。杂质形成能的结果表明，杂质占据界面间隙位置的趋势也按上述顺序减弱，这对杂质元素在界面处占位竞争机制的了解非常有意义。

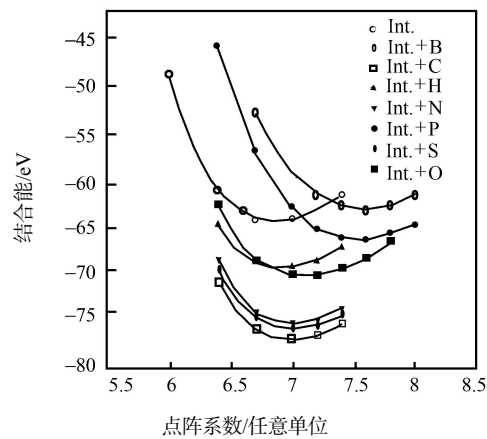


图 6 加入 C、B、N、O、H、P 或 S 对界面结合能的影响^[35]

图 7 是掺杂杂质前后 Ni/ Ni_3Al 界面的差分电荷密度。Ni 位置附近电荷的重新分布呈现显著的各向异性。沿第一近邻方向电荷增加，而沿第二近邻方向电荷减少。所以，杂质加入使 Ni_3Al 的成键方向性减少。按 B、C、N、O 顺序，Ni 原子周围重新分布电荷增加，Ni 原子间间隙电荷减少，这都使第一近邻 Ni—Ni 键按该顺序减弱。C、B 与周围 Ni 原子间等值线是连续的，而对 N、O 已经断开，这表明 Ni—C 和 Ni—B 键比 Ni—N 和 Ni—O 键强。H 与 Ni 间隙电荷最少，说明 Ni—H 键最弱。P 和 S 使 Ni 电荷重新分布最强，从而 Ni—Ni 键最弱，而且 Ni 与 P、S 的反键作用也表明 P 和 S 对界面结合不利。

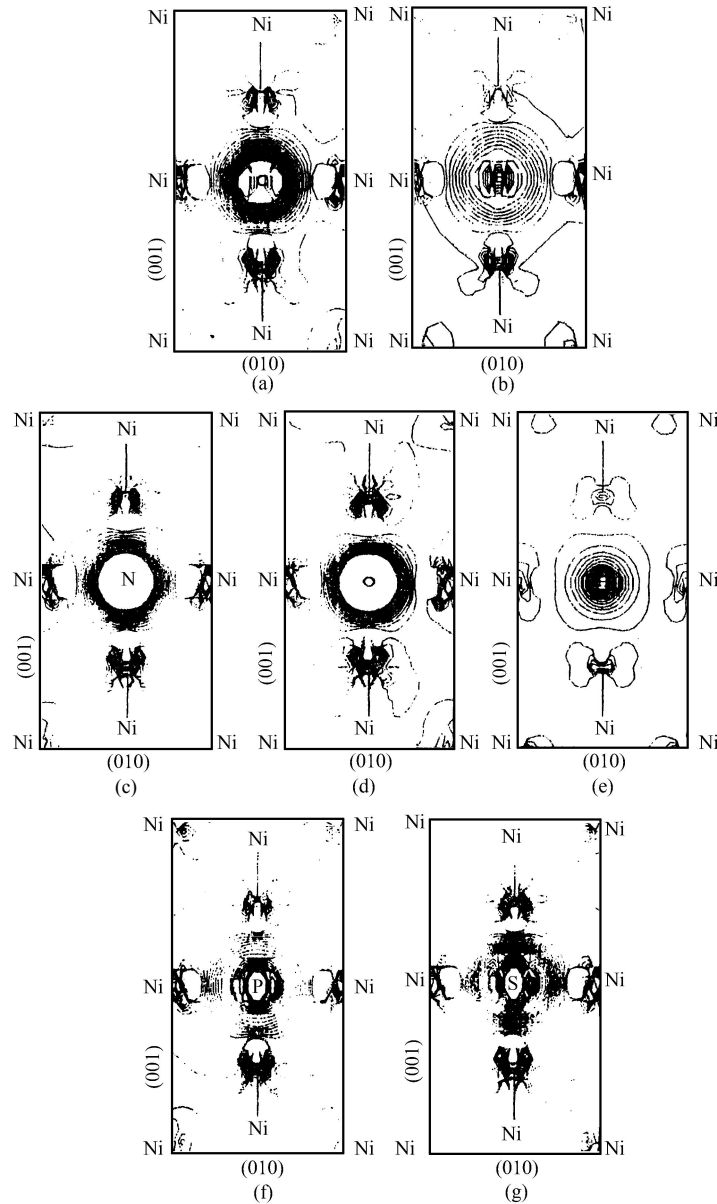


图7 掺杂杂质前后 Ni/Ni₃Al 界面的差分电荷密度^[35]

(实线和虚线分别表示电荷密度增加或减小)

刘轶^[36]对 H、O、Mn 和 V 对 TiAl 的电子结构也作了研究，证明虽然有许多因素影响 TiAl 的力学性能，但电子机制是其中的关键因素之一。H 与 Ti 不形成化学键。Mn 的加入使 Ti 原子周围电荷的重新分布呈明显的各向异性，Ti—Ti 键从 d-d σ 特征向 p-p π 特征转变。电荷沿第二近邻方向聚集，沿第一近邻方向减弱。说明 Mn 能有效减弱 Ti—Ti 键的各向异性，从而提高 TiAl 的塑性。

O 与 Ti 形成明显的化学键，而 O 与 Al 不成键。V 与 Mn 类似 Ti—d/Ti—d σ 键减弱，而使 Ti—p/Ti—p π 键增强，使 Ti—Ti 键方向性减弱。

2.5 金属填充碳纳米管

碳纳米管的发现和大量制备激起了人们探索其独特性质和潜在应用的兴趣。通过向碳纳米管的中空结构中填充金属可以改变其电学和力学性质。而且，纳米管本身也可用作可去除的模板去制备纳米导线或纳米棒。因而人们尝试着用各种方法向碳纳米管中填充金属或金属间化合物。不同材料填充纳米管的能力有很大的不同，所以，有必要通过理论计算定量评价和比较不同材料填充碳纳米管的行为。刘轶^[36]等通过局域密度泛函近似下的 DV-X_α 团簇计算了金属填充碳纳米管的能力。

图 8 是计算中采用的碳纳米管的原子团簇模型。图 9 和图 10 分别为金属填充碳纳米管过程中结合能和梯度力的变化。从图 9 中发现碳纳米管使 Cr 结合更稳定而不产生膨胀。纳米管也使 Fe 结合增强，并不引起膨胀，但 Cr 的填充能要大于 Fe 的。Al 和 Cu 的填充能要明显低于 Cr 和 Fe，而且 Al 和 Cu 的结合能最大值位于纳米管口外($r > 3.56\text{Å}$)，因而 Al 和 Cu 在能量上更倾向于位于管外的位置。此外，Al 和 Cu 引起的膨胀也非常的明显。图 10 表明碳纳米管分别使 Cr 和 Fe 的最大恢复力增加，而使 Al 和 Cu 的减少。而且管口处 Al 和 Cu 的梯度力为排斥力，说明 Al 和 Cu 要“进入”碳纳米管要受到阻力。比较结合能和梯度力结果发现，金属填充碳纳米管的能力按 Cr>Fe>Al>Cu 顺序降低。最近有人用 15 种金属进行填充碳纳米管实验，结果出现可获得的最长纳米线长度为 Cr: 3000nm、Fe: 200nm、Cu: 0nm^[37]。这与上述计算结果一致。而且计算还预测了尚无实验证据的 Al 的填充行为将与 Cu 十分类似，即十分难于填充到碳纳米管中。

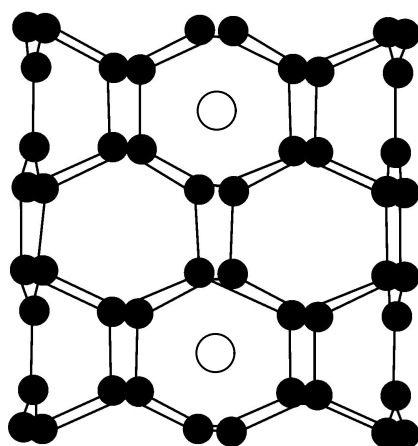


图 8 碳纳米管的原子团簇模型，含有 48 个碳原子和 2 个金属原子^[36]

实心内●为碳原子，空心为金属原子

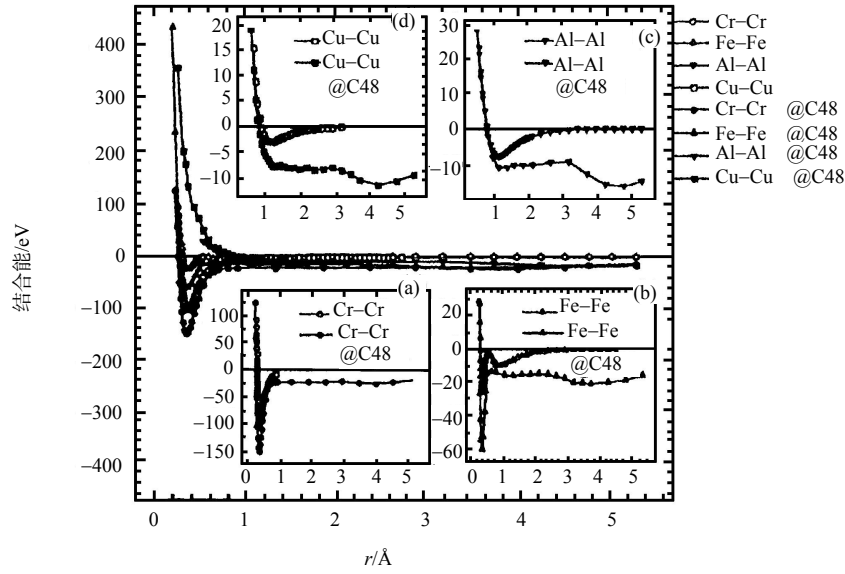


图 9 金属填充碳纳米管的结合能变化^[36]

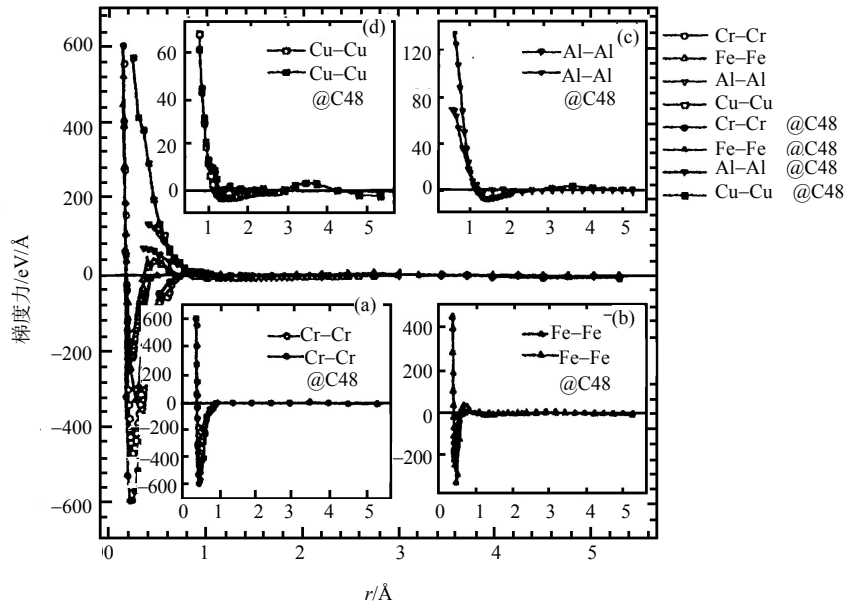


图 10 金属填充碳纳米管的梯度力变化^[36]

2.6 合金元素在金属间化合物中的替代行为

徐东生等^[38]用 $DV-X_e$ 原子簇法来预测合金元素在金属间化合物的替代行为。图 11 指出加入第 3 元素(M)至 $TiNi$ 金属间化合物时替代 Ti 的位置或替代 Ni 的位置的键级。图中两根直线把合金元素分成三个区域，列在上一根线上的元素要替代 Ni 的位置，如 Co 和 Au，因为替代 Ni 位置后可和周围元素形成更强的键，使原子团簇更稳定，同理，在下一根线下的元素如 Nb、Zr 等则替代 Ti 的位置。在两线之间，情况要复杂些。对化学计量成分的金属间化合物，那些靠近上一根线元素易替代 Ni 位置，相反那些靠近下一根线的元素则倾向占据 Ti 位置，处于二根线中间的那些元素则有可能同时替代 Ni 和 Ti 的位置^[38]。Nakata

等^[39~41]的实验结果指出, Fe、Co 和 Pd 替代 Ni 位置, Sc 占据 Ti 位置, Cr、Mn、Cu 和 V 替代 Ni 或 Ti 位置都有可能与徐先生等的计算结果相符。

用同样的办法计算合金元素在 TiAl^[42] 和 Ti₃Al^[43] 中的替代行为(图 12), 也可分成三个区域, 可预测合金元素能占据什么位置。

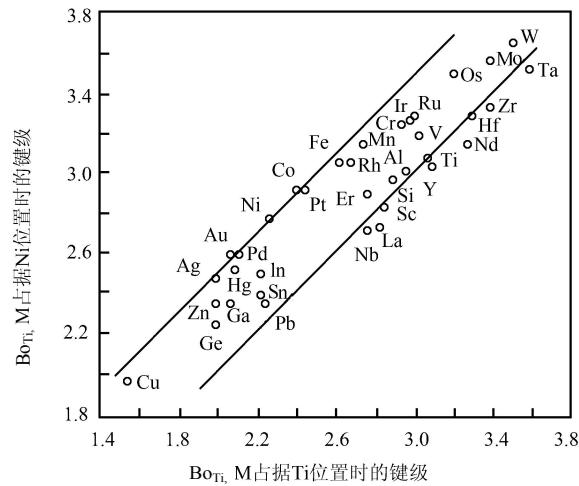


图 11 合金元素在 TiNi 中的替代位置^[38]

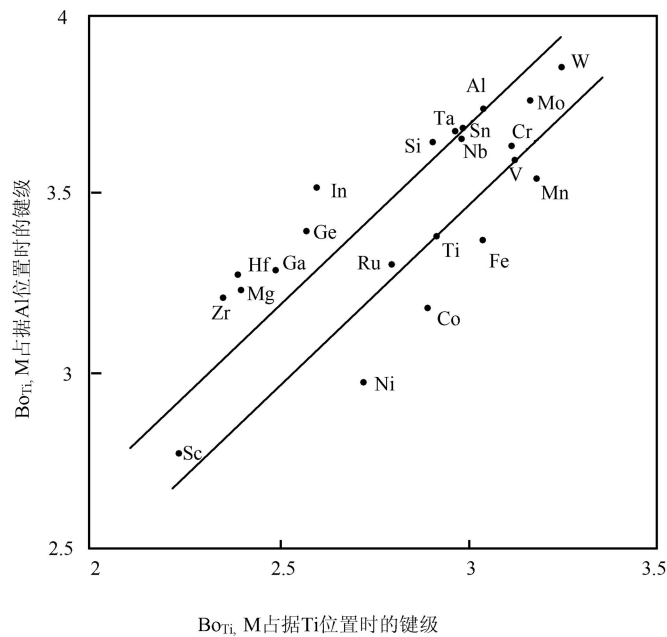


图 12 合金元素在 TiAl 中的替代位置^[42]

2.7 合金元素对金属间化合物韧化作用

徐东生等^[44]研究了 Nb 对 Ti₃Al 的韧化影响, 计算所得键级及其分量示于表 3, 表中前三行为中心原子同周围各势类型原子的 s、p、d 轨道间的 Bo。Bo_{k,1} 为总键级, 可以看出, Nb 代替 Al 原子以后, 中心原子不论是和 Ti⁽¹⁾ 还是 Ti⁽²⁾ 之间的 p-p 作用在总 Bo 中所占的比例都减小, 而 d-d 作用比例则增大。Al⁽²⁾ 因离中心原子较远, 其间相互作用很小。如果以

Ti 为中心的原子簇, 计算结果也一样, Nb 代替 Ti 后, 其 p-p 分键级从 0.144 降至 0.089, 而 d-d 分键级从 0.103 增加到 0.163。

表 3 Al 为中心原子及 Nb 代替 Al 时与周围原子间的键级^[44]

分键级	Ti ⁽¹⁾			Al ⁽²⁾			Ti ⁽²⁾		
	s	p	d	s	p	d	s	p	d
Al ⁽⁰⁾ s	-0.058	0.162	0.169	-0.007	-0.030	-0.007	-0.014	0.246	0.193
Al ⁽⁰⁾ p	0.195	0.391	0.478	-0.048	-0.013	0.019	0.182	0.314	0.520
Al ⁽⁰⁾ d	0.091	0.128	0.373	-0.074	0.134	0.064	0.051	0.091	0.440
Bo	0.321	—	—	0.006	—	—	0.337	—	—
Nb s	-0.074	0.131	0.166	-0.011	-0.011	0.012	-0.062	0.194	0.193
Nb p	0.008	0.132	0.366	-0.094	0.150	0.071	0.012	0.165	0.352
Nb d	0.284	0.196	0.673	-0.061	0.043	0.036	0.253	0.336	0.640
Bo	0.314	—	—	0.022	—	—	0.351	—	—

Ti₃Al 晶体中 Ti、Al 原子间由于 p-p 轨道相互作用较强而呈脆性, 加入 Nb 后可使 p-p 作用占 Bo 的比例下降, 而 d-d 作用增强, 有利于滑移的进行, 对 Ti₃Al 起到韧化作用。

徐东生等对 Nb 在 Ti₃Sn 中作用也取得类似结果^[45]。Ti₃Sn 中无论 Ti—Sn 还是 Ti—Ti 键的 Bo 都比 Ti₃Al 中 Ti—Al、Ti—Ti 键的 Bo 小, Ti₃Sn 的 Bo_{p-p} 和 Bo_{d-d} 分别为 0.055 和 0.055, 而 Ti₃Al 中分别为 0.391 和 0.373。Ti₃Sn 和 Ti₃Al 的晶格常数差不多, 因而 Ti₃Sn 的强度应低于 Ti₃Al。

宋岩采用基于密度泛函理论的离散变分 X_α 原子簇方法计算了纯金属和一些金属间化合物的电子结构与主滑移系统和力学性质的关系, 作了一些有益的探讨^[46]。

2.8 抗热腐蚀镍基单晶合金的设计

自 20 世纪 80 年代初期, Yukawa 和 Morinaga 等利用离散变分 X_α 原子簇法计算了某些金属间化合物和合金的电子结构。求出 d 轨道能级和键级, 并广泛应用于合金设计, 由于过渡金属元素的加入改变了与 d 轨道密切相关的能级, 称为 d 轨道能级 Md, 它表示原子的电负性、半径以及周围原子对其影响的综合反映。键级 Bo 是与摩立根集居数分析了重叠布居密切相关的, 它可以表征共价键的强度。

现举一例(图 13), 张济山等^[47,48]通过计算, 证明当 Md 超过 0.991 时, 要析出有害的

σ 相, 为了有良好的组织稳定性, 合金成分的总 Md 值要控制在小于 0.991, 或者控制合金的 γ 相的 Md 值小于 0.93, 这与前者是等效的。又根据总 Bo 值, 比重和抗热腐蚀性能, 优化了在 Ni-16Cr-9Al-4Co-2W-1Mo 基合金中加入 Ti、Ta 和 Nb 的理想成分。

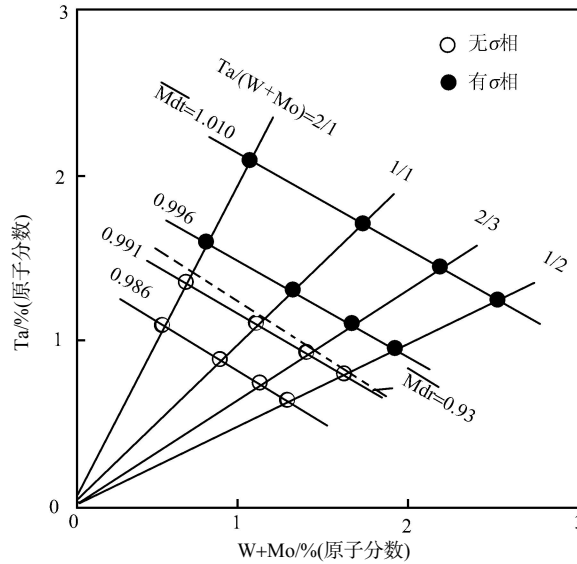


图 13 Ni-16Cr-9.5Al-4Ti-8Co-0.55Nb-0.06Zr-0.05B-0.47C-Ta-W-Mo% (原子分数)的相稳定图^[47]

3 分子动力学计算在材料科学中的应用

3.1 快速凝固和快速升温过程的相变

Ni_3Al 是当代研究较多的一种金属间化合物, 目前常规的快冷技术的冷却速度一般在 10^7 K/s 以下, 无法使 Ni_3Al 非晶化。王鲁红^[49]用计算方法就能知道在什么情况下可非晶化, 弥补实验的不足。图 14 是冷却速度为 4×10^{13} K/s 时的全双体分布函数。可以看出, 随着温度的下降, 前三个峰变高, 而峰谷变低, 说明原子排列趋向短程有序。模拟终态为 300K 时, 第二峰劈裂十分明显, 表明非晶形成。从图 15(a)可以看出, 在 R_{c1} (4×10^{13} K/s) 和 R_{c2} (1×10^{13} K/s) 两种冷却条件下, 代表非晶的 1551 键对量占优势, 相反在 R_{c3} (2.5×10^{12} K/s) 和 R_{c4} (4×10^{11} K/s) 冷却条件下, 没有 1551 键对, 说明不能形成非晶。

在以快速升温的计算研究中, 以 R_{h1} (2.5×10^{12} K/s) 升温速度时, 代表体心立方结构的 1661 和 1441 键对量很快增加(见图 15(b)、(c)), 表明非晶 Ni_3Al 在上述快速升温速度下, 不是生成面心立方结构, 反而是形成一个亚稳的体心立方结构。如以 R_{h2} (4×10^{11} K/s) 快速升温后, 得到的主要是代表面心立方结构的 1421 键对(图 15(d))。

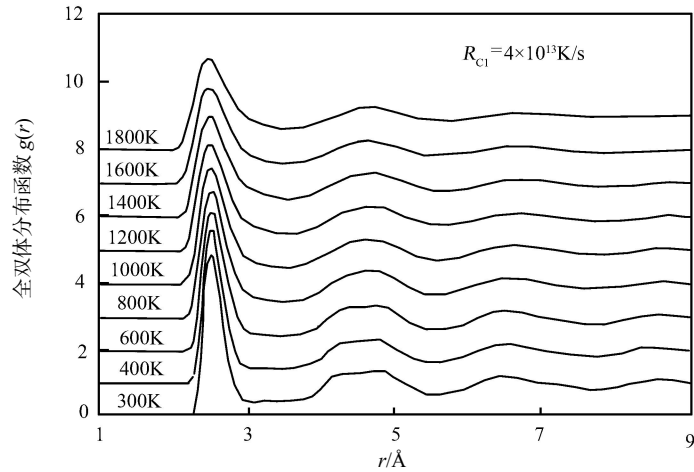


图 14 快速凝固过程中 Ni_3Al 在不同温度下全双体分布函数^[49]

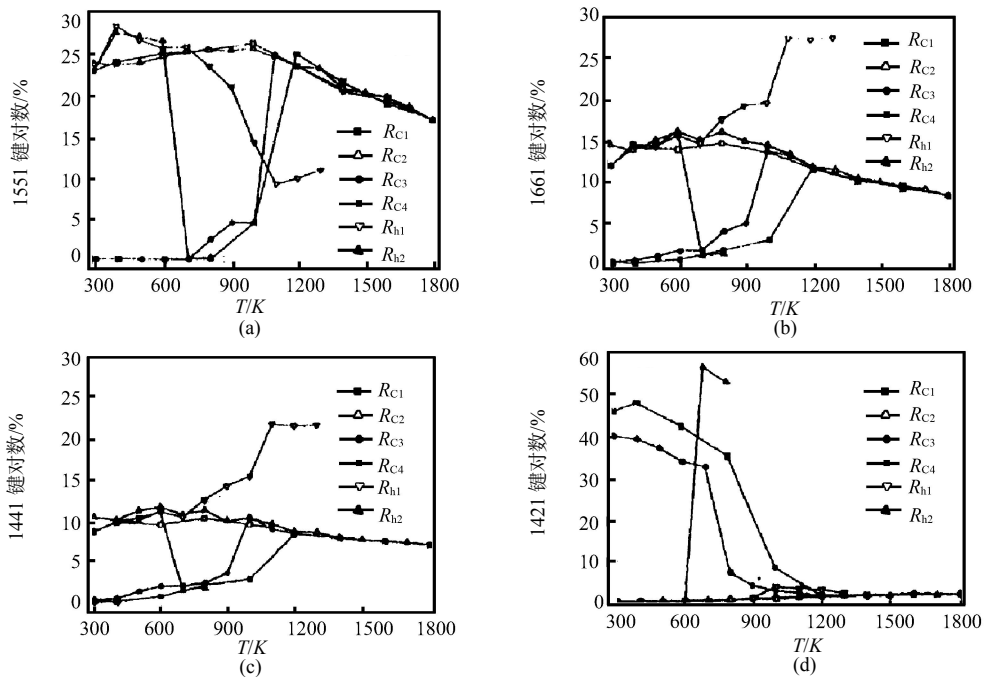


图 15 Ni_3Al 中各种键对相对数目随温度的变化^[49]

冷却速度 R_{C1} 为 4×10^{13} K/s; R_{C2} 为 1×10^{13} K/s; R_{C3} 为 2.5×10^{12} K/s; R_{C4} 为 4×10^{11} K/s
 加热速度 R_{h1} 为 2.5×10^{12} K/s; R_{h2} 为 4×10^{11} K/s

陈魁英等以同样方法研究 $\text{Al}^{[50]}$ 、 $\text{Cu}^{[50]}$ 、 $\text{Li-In}^{[51]}$ 、 $\text{Li-Tl}^{[52]}$ 、 $\text{Li-Mg}^{[53]}$ 、 $\text{K-Rb}^{[54]}$ 和 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}^{[55]}$ 的过冷液态的局域结构。

3.2 高压相稳定性的预测

高压试验条件是较困难的，但在近自由电子近似下，用赝势理论可以进行高压相稳定性的预测，金朝晖研究了高压时 Mg 的相变研究^[56]。图 16(a)表示常压 Mg 在 1×10^{12} K/s 和 6×10^{12} K/s 的冷却速度下获得 hcp 结构，但冷却速度加大至 1.2×10^{13} K/s，可得到非晶结构。图中虚线为常压下液态 Mg 的 $g(r)$ 实验值。在高压 45GPa 下，Mg 在 8×10^{12} K/s 和

5×10^{13} K/s 的冷却速度下为 bcc 结构，冷却速度加大至 1×10^{14} K/s 也可得到非晶结构。

表 4 中列出了不同状态下的键对数，常压及高压下液态和非晶结构中 1551 键对和 1541 键对较多，压力的增加导致了 1551 键对的进一步增多，1551 键对增多导致 $g(r)$ 第二峰的分裂。在常压液态和非晶中，1421 及 1422 键对明显高于高压液态及非晶中的 1421 和 1422 键对数，常压下有大量的 1421 和 1422 键对，相应为 hcp 结构，高压下有大量的 1661 和 1441 键对，相应为 bcc 结构。

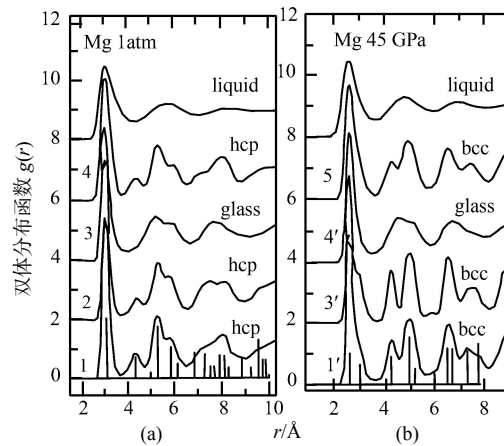


图 16 晶态和非晶 Mg 的双体分布函数^[56]

(a)常压; (b)45GPa 高压

冷却速度(1) 1×10^{12} K/s; (2) 6×10^{12} K/s; (3) 1.2×10^{13} K/s; (4) 1.2×10^{13} K/s 冷却后再以 1×10^{12} K/s 加热,
(1') 8×10^{12} K/s; (3') 5×10^{13} K/s; (4') 1×10^{14} K/s; (5) 2.5×10^{12} K/s

表 4 常压和高压下 Mg 金属的液态、非晶态及晶态中的典型局域原子键对的相对数目^[56] N_{ic} 为 20 面体相对量

p	状态	1551	1541	1421	1422	1431	1661	1441	N_{ic}
1 atm	液态非晶晶体 (hcp)	0.115	0.13	0.03	0.07	0.21	0.04	0.04	0.6
			5	9	8	1		4	
		0.178	0.22	0.09	0.11	0.21	0.04	0.02	4.0
			4	5	6	6	4	6	
		0	0.05	0.45	0.33	0.04	0.00	0.00	0
			2	9	0		2	8	
45GPa	液态非晶晶体 (bcc)	0.213	0.14	0.01	0.03	0.15	0.09	0.08	0.6
			3	3	8	6	4	4	0
		0.322	0.20	0.03	0.05	0.15	0.10	0.07	6.4
			5	2	6	6	9	1	
		0.039	0.07	0.01	0.00	0.04	0.45	0.35	0
			2	1	5		8	0	

3.3 热力学参数的计算

刘洪波^[57]利用 EAM 势及等体积 MD 方法可以模拟计算出 Cu-Ni 二元合金的吉布斯自由能。

$$G_m = G_A^0 \chi_A + G_B^0 \chi_B + RT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) + G_m^E \quad (21)$$

其中： G_A^0 和 G_B^0 为在温度 T 时纯 A 和纯 B 组元的摩尔吉布斯自由能； G_m^E 为摩尔过剩吉布斯自由能； χ_A 和 χ_B 分别为 A 和 B 在合金中的摩尔分数。图 17 给出了液态 $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 合金的混合吉布斯自由能，图中显示出计算的合金混合吉布斯自由能与实验值较一致。

刘洪波又计算了 $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$ 液态合金在 1381K 时的表面焓为 $1059\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ，和实验值相差小于 10%，表面熵为 $0.09\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^2)$ ^[58]。金朝晖^[59]计算 Na-Cd 液态合金的混合焓，变化规律和实验值一致，发现在 30%~50%(原子分数)Na 时，有序因素对焓的贡献最大。

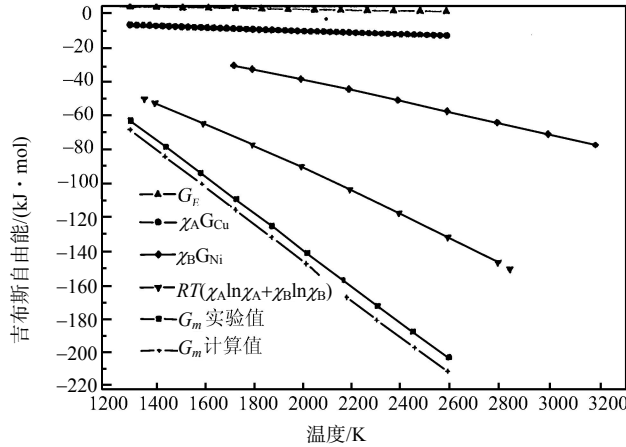


图 17 液态 $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 合金的混合吉布斯自由能^[57]

3.4 过冷液态和非晶态结构

李小平^[60]计算了 Al 和 Cu 的液态、过冷液态和固态的双体分布函数(见图 18)1323K 和 1023K 的双体分布函数与实验试验的结果十分接近。双体分布函数的第二峰劈裂是逐渐发生的，在较低的温度下完全劈裂为两个峰，通常这被认为是非晶态的固有特征。进一步按照 Abraham^[61]提出的方法确定非晶态转变温度 T_g (图 19)， T_g 在 420K 左右，也就是说第二峰劈裂甚至在过冷液态中就出现了，为此我们认为第二峰劈裂并不是非晶形成的唯一判据。

T_g 点作为判据更为合理，也是标志过冷液态与非晶态结构差异的重要特征，快速凝固过程结构变化的主要特点是二十面体序增加，动力学因素控制结构的演化规律。过冷液态与非晶态结构的主要差别是非晶态中二十面体序更强，而过冷液态中的局域序分布范围广，表现出更大的无规性。

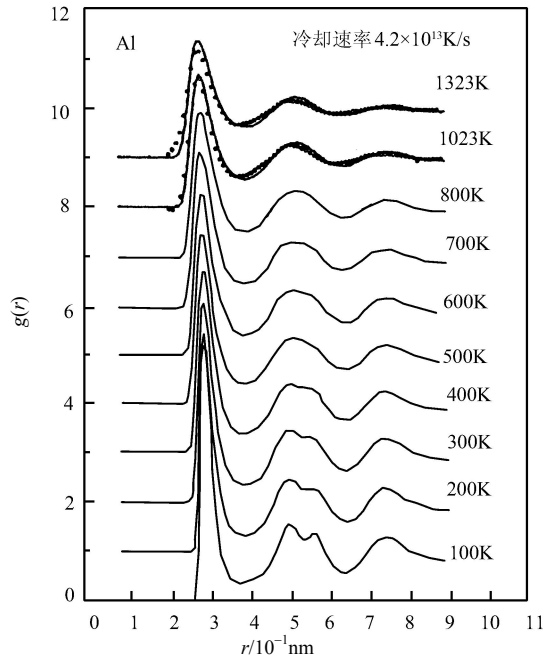


图 18 液态、过冷液态和固态 Al 的双体分布函数^[60]

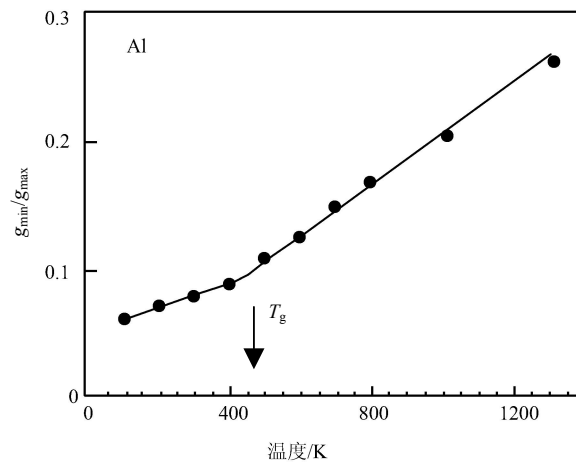


图 19 Al 的双体分布函数的第一谷的最小值与第一峰的最大值之比^[60]

4 结束语

从电子和原子层次上对材料行为进行计算机模拟是一门新兴的学科，尚存在很多工作需要深入下去，目前还不是万灵药。在合金设计上只能作为一种辅助工具，还要凭几十年在合金研究中积累的经验去解决具体问题。但是只要方向对头，加上一代一代人的努力，不断探索科学的奥秘，掌握内在规律，随着计算机的容量和速度的不断提高，科学家一定会更可靠、更准确地进行合金设计，这样一个学科时代必然会到来。

参 考 文 献

- [1] Ellis D E, Painter G S. Phys. Rev., 1970, B2: 2887

- [2] Rosen A, Ellis D E. *J. Chem. Phys.*, 1976, 65: 3629
- [3] Guo C X, Ellis D E. *Phys. Rev. B.*, 1985, 31: 5006
- [4] Johnson R A. *Phys. Rev.*, 1989, B39: 12554
- [5] Foiles S M. *Phys. Rev.*, 1985. B32: 3409
- [6] Johnson R A. *Phys. Rev.*, 1988, B37: 3924
- [7] Johnson R A. *J. Mater. Res.*, 1992, 7: 883
- [8] Foiles S M, Adams J B. *Phys. Rev.*, 1989, B40: 5909
- [9] Mei J, Davenport J W. *Phys. Rev.*, 1992, B46: 21
- [10] Foiles S M, Daw M S J. *Mater. Res.*, 1987, 2: 5
- [11] Johnson R A. *Phys. Rev.*, 1988, B37: 6121
- [12] Mel J, Davenport J W, Fernando G W. *Phys. Rev.*, 1991, B43: 4653
- [13] Oh D J, Johnson R A. *J. Mater. Res.*, 1988, 3: 471
- [14] Johnson R A. *Phil. Mag.*, 1991, A63: 865
- [15] Bhuiyan G M, Silbert M, Scott M J. *Phys. Rev.*, 1996, B53: 636
- [16] Baskes M I. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 59: 2666
- [17] Finnis M W, Sinclair J E. *Phil. Mag.*, 1984, A50: 45
- [18] Ackland G J, Thetford R. *Phil. Mag.*, 1987, A56: 15
- [19] Matthai C C, Bacon D J. *Phil. Mag.*, 1985, A52: 1
- [20] Ackland G J. *J. Nucl. Mater.*, 1988, 152: 53
- [21] Igarashi M, Khantha M, Vitek V. *Phil. Mag.*, 1991, B63: 603
- [22] Ackland G J. *Phil. Mag.*, 1992, A66: 917
- [23] Ackland G J, Wooding S J, Bacon D J. *Phil. Mag.*, 1995, A71: 553
- [24] Tsay S F. *Phys. Rev.*, 1994, B50: 108
- [25] Chiba A, Hanada S, Watanabe S. *Acta Metall.*, 1991, 39: 1799
- [26] Chiba A, Hanada S, Watanabe S. *Mater. Sci. Eng.*, 1992, A152: 108
- [27] Chiba A, Hanada S, Watanabe S. *Scripta Metall.*, 1992, 26: 1031
- [28] Chiba A, Shindo D, Hanada S. *Acta Metall.*, 1991, 39: 13
- [29] Hono K, Chiba A, Sakurai T, Hanada S. *Acta Metall.*, 1992, 40: 419
- [30] Nicholls J R, Rawlings R D. *Acta Metall.*, 1977, 25:187
- [31] Meng C G, Guo J T, Hu, Z Q. *J. Mater. Sci.. Technol.*, 1994, 10: 279
- [32] Meng C G, Guo J T, Liu X Y, Hu Z Q. *Materials Letters*, 1993, 17: 54
- [33] Lu G, Guo J T, Chen K Y, Hu Z Q. *Acta Mater.*, 1996, 44: 4019
- [34] Lu G, Guo J T, Hu, Z Q, Meng C G. *Materials Letters*, 1995, 24: 103
- [35] Liu Y, Chen K Y, Lu G, Zhang J H, Hu Z Q. *Acta Mater.*, 1997, 45: 1837
- [36] 刘轶. 第一原理研究金属间化合物富勒材料的电子结构和能量学.中国科学院金属研究所博士论文, 1997
- [37] Guerret-Plecoourt C, Bouar Y L E, Loiseau A, Pascard H. *Nature*, 1994. 372: 761
- [38] Xu D S, Song Y, Li D, Hu Z Q. *Phil. Mag.*, 1997, A75: 1185
- [39] Nakata Y, Tadaki T, Shimizu K. *Mater. Trans., JIM*, 1991, 32: 580
- [40] Nakata Y, Tadaki T, Shimiza K. *Mater. Trans. JIM*, 1991, 32: 1120
- [41] Tadaki T, Nakata Y, Shimiza K J. *Phys.*, Paris, 1995, 5: C8
- [42] Xu D S, Song Y, Li D, Hu Z Q. *Acta Metall Sin., (English Letters)*, 1995, 8: 609
- [43] Xu D S, Song Y, Li D, Hu Z Q. *Mater. Sci. Eng.*, 1997, A234/236: 230
- [44] 徐东生, 李东, 胡壮麒. *金属学报*, 1993, 29: A349
- [45] 徐东生, 李东, 胡壮麒. *材料科学进展*, 1993, 7: 497
- [46] 宋岩. 晶体滑移系统选择的电子结构机制. 中国科学院金属研究所博士论文, 1997

- [47] Zhang J S, Hu Z Q, Murata Y, Morinaga M, Yukawa N. *Metall. Trans.*, 1993, 24A: 443
- [48] Zhang J S, Hu Z Q, Murata Y, Morinaga M, Yukawa N. *Metall. Trans.*, 1993, 24A: 2451
- [49] 王鲁红. 金属及合金快速凝固过程微观结构演化的分子动力学模拟. 中国科学院金属研究所博士论文, 1997
- [50] Chen K Y, Liu H B, Li X P, Han Q Y, Hu Z Q. *J. Phys. Condens. Matter*, 1995, 7: 2379
- [51] Chen K Y, Liu H B, Hu Z Q. *J. Phys., Condens. Matter*, 1995, 7: 517
- [52] Chen K Y, Liu H B, Hu Z Q. *J. Chem. Phys.*, 1995, 103: 1
- [53] Chen K Y, Hu Z Q, Liu H B. *J. Mater. Sci. Technol.*, 1996, 12: 203
- [54] Chen K Y, Liu H B, Hu Z Q, *J. Mater. Sci. Technol.*, 1995, 11: 363
- [55] Chen K Y, Liu H B, Hu Z Q, Li Qingchun. *Acta Metall. Sin(English Letters)*, 1995, 8: 185
- [56] 金朝晖. 液态金属及合金的理论计算研究. 中国科学院金属研究所博士论文, 1996
- [57] 刘洪波. 液态合金微观结构及热力学性质分子动力学模拟. 中国科学院金属研究所, 哈尔滨工业大学博士论文, 1996
- [58] Liu H B, Chen K Y, Gong Y D, Au G Y, Hu Z Q. *In: Liu B C, Jing T. 3rd Pacific Rim Intern. Conf. on Modeling of Casting and Solidification Processes. International Academic Publishers, 1996. 456*
- [59] Jin Z H, Chen K Y, Lu K, Hu Z Q. *J. Phys. Condens. Matter.*, 1996, 8: 8105
- [60] 李小平. 液态金属若干热力学性质研究及液态和过冷液态结构分子动力学模拟. 北京科技大学博士论文, 1995
- [61] Abraham F F. *J. Chem. Phys.*, 1980, 72: 359