

金属 Co 的电子结构和物理性质*

谢佑卿 张晓东 陈嘉砚

(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘要 依据 OA 理论确定 hcp 结构 α -Co 的电子结构为 $[\text{Ar}](3d_n)^{0.46}(3d_m)^{1.86}(3d_c)^{5.45}(4s_c)^{0.03}(4s_r)^{1.20}$, 计算了它的势能曲线、晶格常数、结合能、原子磁矩、弹性以及比热和热膨胀系数随温度的变化. 将这些性质的理论值与实验值以及 LSDA 法和 GGA 法的计算结果进行了比较. 设计了 3 种 fcc 结构 β -Co 的电子状态, 即 $\psi_\beta(d_n \rightarrow d_c)$, $\psi_\beta(d_m \rightarrow d_c)$ 和 $\psi_\beta(s_r \rightarrow d_c)$, t_{2g} 态中共价电子数的增加是引起 α -Co 向 β -Co 转变的原因.

关键词 Co 电子结构 势能曲线 弹性 热膨胀系数 同素异构转变

为了能科学地设计新合金, 有必要建立一个多种结构层次沟通的合金系统理论. 首先吸取能带理论和价键理论的精华, 建立了一个综合性的纯金属单原子理论 (简称 OA 理论). 此理论的基本函数是电子结构与晶体结构相关联的“固体中多原子相互作用的新势能函数”^[1], 计算方法是采用多种基本原子态迭加的“确定晶体电子结构的单原子状态自洽法”^[2]. 这一理论不但能够较准确地给出晶体的电子结构、晶格常数和多种物理性质, 而且能够对晶体结构类型的成因给出科学的解释. 随后, 将 OA 理论与合金统计热力学相结合, 建立了一个综合性的“合金的特征晶体理论”^[3] (简称 CC 理论). 由于此理论沟通了合金相中原子排布的晶体结构层次和原子状态的电子结构层次, 从而使人们对合金的性质与结构的关系有着更全面、更深刻的系统性认识.

应用 OA 理论已对纯金属 Cu^[4], Ag^[5], Au^[6], Fe^[7] 和 Ni^[8] 的电子结构和性质进行了研究. 本文则确定 hcp 结构 α -Co 的电子结构; 计算其势能曲线、结合能、晶格常数、磁性、弹性以及比热和线热膨胀系数随温度的变化; 研究了 hcp α -Co $\rightarrow$ fcc β -Co 的同素异构转变; 将由 OA 理论计算的 hcp α -Co 的 Wigner-Seitz 半径、体弹性模量、结合能和原子磁矩与局域自旋密度近似 LSDA 和泛梯度近似 GGA^[9] 所得相应结果进行了比较.

1 金属 Co 的基本原子态

在 OA 理论中, 纯金属的电子结构是以若干基本原子态 φ_k 组成的单原子态 ψ_a 中准电子占有数 QEO 来描述:

1995-10-26 收稿, 1996-01-22 收修改稿

*国家自然科学基金资助项目

$$\psi_a = \sum_k c_k \varphi_k \quad (1)$$

在金属与合金原子的外壳层中存在有共价电子 n_c 、近自由电子 n_f 、磁电子 n_m 和非价键电子 n_n 。在每一基本原子态中, 电子分布遵守 Pauli 不相容原理。如果以 s_k^c , p_k^c 和 d_k^c 分别表示 k 基本原子态中 s , p 和 d 轨道中的共价电子数; d_k^m , d_k^n 和 s_k^f 分别表示相应轨道上的磁电子数、非键电子数和近自由电子数, 纯金属单原子状态参数可由下列各式求得

$$\begin{cases} s_c = \sum_k c_k s_k^c, & p_c = \sum_k c_k p_k^c, & d_c = \sum_k c_k d_k^c, \\ n_m = d_m = \sum_k c_k d_k^m, & n_n = d_n = \sum_k c_k d_k^n, \\ n_f = s_f = \sum_k c_k s_k^f, & n_c = s_c + p_c + d_c, \\ n_v = n_c + n_f, & R = \sum_k c_k R_k, & \sum_k c_k = 1, \end{cases} \quad (2)$$

这里 R_k 是由略微修正后的 Pauling 公式求得^[10]。对于 Co, 它是

$$\begin{cases} R_k = (0.1438 - 0.035\delta_k) \text{ nm}, \\ \delta_k = d_k^c / (s_k^c + s_k^f + p_k^c + d_k^c). \end{cases} \quad (3)$$

由每种基本态原子组成的晶体的特征性质(晶格常数、结合能和原子磁矩)可由已建立的一系列公式求得^[8, 9]。表 1 列出了若干钴的基本原子态及其相应的 hcp 和 fcc 结构 Co 的晶体的特征性质。

表 1 金属 Co 的基本原子态及其相应晶体的特征性质

序号	外层电子态	晶格常数		结合能		原子磁矩 $m_s(\mu_B)$
		a/nm ($c/a = 1.622\ 8$)		$E_c/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
		hcp	fcc	hcp	fcc	
1	$(3d_n)^4(3d_m)^2(3d_c)^1(4s_f)^2$	0.340 36	0.462 34	94.60	82.46	2
2	$(3d_n)^4(3d_m)^2(3d_c)^1(4s_c)^2$	0.306 24	0.434 59	188.29	187.28	2
3	$(3d_n)^4(3d_m)^1(3d_c)^2(4s_f)^2$	0.307 49	0.435 77	143.20	131.31	1
4	$(3d_n)^4(3d_m)^1(3d_c)^2(4s_c)^2$	0.280 81	0.397 95	286.32	285.15	1
5	$(3d_n)^4(3d_m)^2(3d_c)^2(4s_f)^1$	0.295 89	0.419 34	137.59	132.28	2
6	$(3d_n)^4(3d_m)^2(3d_c)^2(4s_c)^1$	0.283 23	0.401 76	229.43	228.30	2
7	$(3d_n)^4(3d_m)^1(3d_c)^3(4s_f)^1$	0.277 49	0.393 57	204.65	199.25	1
8	$(3d_n)^4(3d_m)^1(3d_c)^3(4s_c)^1$	0.263 40	0.373 29	324.08	322.78	1
9	$(3d_n)^2(3d_m)^2(3d_c)^3(4s_f)^2$	0.287 83	0.408 32	212.98	201.14	2
10	$(3d_n)^2(3d_m)^2(3d_c)^3(4s_c)^2$	0.268 06	0.379 89	390.55	389.00	2
11	$(3d_n)^2(3d_m)^1(3d_c)^4(4s_f)^2$	0.269 20	0.381 51	285.11	273.43	1
12	$(3d_n)^2(3d_m)^1(3d_c)^4(4s_c)^2$	0.258 69	0.366 62	485.45	483.48	1
13	$(3d_n)^2(3d_m)^2(3d_c)^4(4s_f)^1$	0.259 92	0.368 36	294.07	288.67	2
14	$(3d_n)^2(3d_m)^2(3d_c)^4(4s_c)^1$	0.254 14	0.360 71	425.13	423.41	2
15	$(3d_m)^2(3d_c)^3(4s_f)^1$	0.245 45	0.347 86	462.59	456.94	2
16	$(3d_m)^2(3d_c)^3(4s_c)^1$	0.241 46	0.342 21	621.24	618.73	2
17	$(3d_m)^1(3d_c)^4(4s_f)^2$	0.252 90	0.358 41	443.38	431.87	1
18	$(3d_m)^1(3d_c)^4(4s_c)^2$	0.245 45	0.347 86	688.89	686.09	1

2 α -Co 的电子结构与晶体结构

2.1 α -Co 的电子结构

室温下具有 hcp 结构的 α -Co 是稳定的. 采用 OASC 法求得由 3 个基本原子态 $\varphi_{11}(c_{11}=0.127\ 3)$, $\varphi_{13}(c_{13}=0.097)$ 和 $\varphi_{15}(c_{15}=0.775\ 7)$ 组成的 hcp α -Co 的满意解 $\psi_a(1)$. 精确解 $\psi_a(2)$ 是由多于 3 个基本原子态组合求得的. 表 2 中分别列出了由 $\psi_a(1)$ 和 $\psi_a(2)$ 原子组成的晶体的原子状态参数、键参数和特征性质. 图 1 示出了分别由 r_1 , r_2 , r_3 , r_4 , n_1 , n_2 , n_3 和 n_4 表示的键长和键上的共价电子对数.

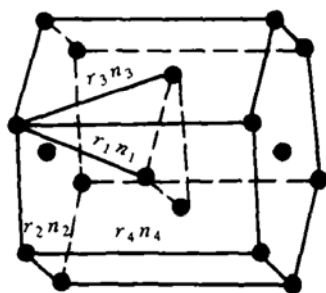


图 1 hcp α -Co 的 4 种键及相应的共价电子对

由原子状态 $\psi_a(2)$ 可知, 当钴原子彼此靠近, 由于价键理论中 s -轨道与 d -轨道的杂化(它等效于 s -带与 d -带的重迭), 约 0.77 个 s -电子转化为 d -电子. hcp α -Co 的电子结构可以用数式描述: $[\text{Ar}](3d_n)^{0.46}(3d_m)^{1.86}(3d_c)^{5.45}(4s_c)^{0.03}(4s_f)^{1.20}$.

2.2 α -Co 的晶体结构与电子结构的关系

在由 6 个电子填满的 p^6 壳层中, 代表电子云的 p 轨道是沿着 x , y 和 z 轴扩展, 因此在这些方向电子云对核电荷有强的屏蔽作用, 在轴间方向有弱的屏蔽作用(即在这些方向原子核对紧挨 p^6 壳层外运动的电子有最强的吸引力). 从而存在 2 个弱屏蔽的方向系统. 第 1 方向系统是立方体的 4 条对角线 $\langle 111 \rangle$ 方向, 或者说是 xyz 轴. 由于这些方向距 p_x , p_y 和 p_z 轨道的角度最大 ($54^\circ 45'$), 原子核对这些方向上紧挨 p^6 壳层外的电子吸引力最大. 第 2 方向系统是 xy , xz 和 yz 面上的 3 对角平分线 $\langle 110 \rangle$ 方向, 它们距 p_x , p_y 和 p_z 轨道的分离角为 45° .

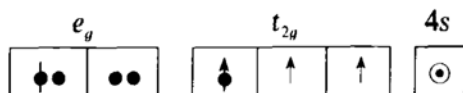
据上分析, p 壳层外的势能表面是一个八面体, 其 6 个顶点位于 p_x , p_y 和 p_z 轴上, 8 个最深的势穴位于八面体面的中心, 轴向为立方体的体对角线 $\langle 111 \rangle$ 方向, 12 个次深的势穴位于八面体棱的中点处, 其轴向为 $\langle 110 \rangle$ 方向. 因此, 在自由原子中, 处于未分裂的 p^6 壳层外运动的 d -电子分裂成 e_g 态和 t_{2g} 态, 它们具有不同的能量和不同的对称性. 2 个四瓣形轨道 $e_g(d_{xy}, d_{yz})$

表 2 hcp α -Co 晶体的原子状态参数、键参数和特征性质

	状态	$\psi_a(1)$	$\psi_a(2)$
原子状态参数	s_f	1.127 3	1.202 5
	s_c	0	0.030 5
	d_m	1.872 7	1.860 0
	d_c	5.551 4	5.445 7
	d_n	0.448 6	0.461 3
	n_c	5.551 4	5.476 2
	n_v	6.678 7	6.678 7
键参数	R/nm	0.114 84	0.115 26
	r_1/nm	0.248 49	0.249 67
	r_2/nm	0.249 53	0.250 71
	r_3/nm	0.352 15	0.353 83
	r_4/nm	0.404 94	0.406 86
	n_1	0.467 0	0.460 8
	n_2	0.448 7	0.442 7
	n_3	0.008 7	0.008 5
	n_4	0.001 2	0.001 1
	a/nm	0.249 53	0.250 71
特征性质	理论值	$E_c/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	420.31
		$m_s(0)(\mu_B)$	1.872 7
	实验值	a/nm	0.250 71
		$E_c/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	423.69
		$m_s(0)(\mu_B)$	1.86

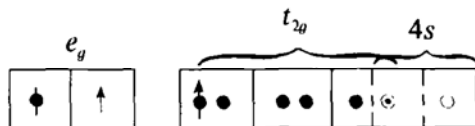
的取向是沿着对角线 d_{xy} , 3 个四瓣形轨道 $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ 处于 p_x, p_y 和 p_z 轨道间的 3 个坐标平面上, 每个四瓣形轨道的取向是沿着 2 条角平分线方向.

p^6 壳层外的 d 电子首先填充 e_g 态的最深势穴中, 并在 8 个 $\langle 111 \rangle$ 方向形成键瓣. 这些状态原子聚合应形成 bcc 晶体结构, 随着 e_g 态中 d 电子的增加, bcc 结构更加稳定. 对于 α -Fe 来说, 考虑到难磁化方向是 $\langle 111 \rangle$, 填充 e_g 态是共价电子而不是磁电子, α -Fe 应具有 bcc 结构, 电子组态为 $[\text{Ar}](3d_n)^{0.02}(3d_c)^{4.47}(3d_m)^{2.39}(4s_c)^{0.60}(4s_f)^{0.52}$ 的 α -Fe 的单原子状态可以近似地用图式描绘^[7]:

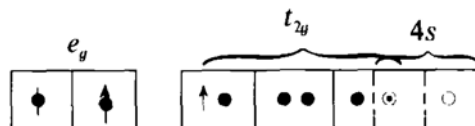


这里 $\bullet$, $\uparrow$, $\circ$, $|$ 分别表示共价电子、磁电子、近自由电子和非价电子; $\bullet$, $\uparrow$, $\odot$ 分别表示此电子一部分为共价的, 另一部分为非价键的、磁性的或近自由的.

对于 α -Co 而言, 考虑到 390°C 以下, 易磁化方向为 $[00.1]$, 难磁化方向为 $[10.1]$, 磁电子应处于 e_g 态, 而共价电子应处于 t_{2g} 态, 建议 α -Co 的单原子状态的图式为



在 390°C 以上, α -Co 的易磁化方向为 $[10.1]$, 而 $[00.1]$ 变成难磁化方向, 所以建议高温 α -Co 单原子状态的图式为



由于处在 t_{2g} 中的共价电子数远多于 e_g 态中的共价电子数, α -Co 应该为具有 12 条最短键的 fcc 晶体结构, 或具有 6 条最短键 (r_1) 和 6 条次最短键 (r_2), 而且彼此非常相近的 hcp 晶体结构. 图 2 示出了 α -Co 晶体中最短键、次最短键和原子在密排面 (00.1) 上的投影, 表明是以 ABABAB... 方式堆垛的结构.

3 hcp α -Co 的物理性质

3.1 hcp α -Co 中原子间相互作用的势能曲线

应用 MAI 势能函数^[1], 计算了具有单原子状态 $\psi_a(2)$ 的 α -Co 的原子间相互作用的势能曲线 (见图 3).

3.2 hcp α -Co 的磁性

依据各种磁矩与原子状态参数的关系^[7, 8],

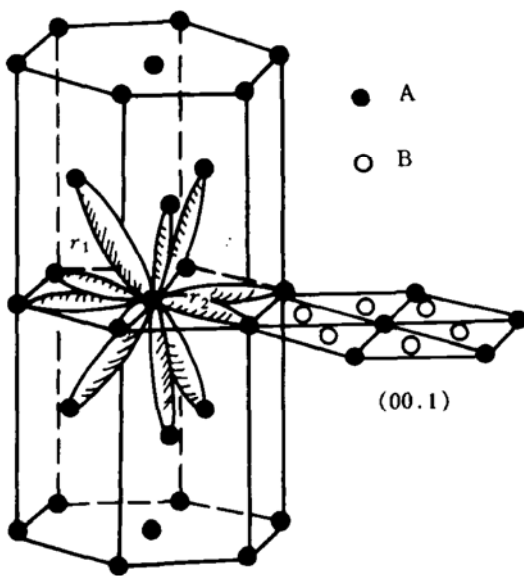


图 2 hcp α -Co 的键及原子在 (00.1) 面上的投影

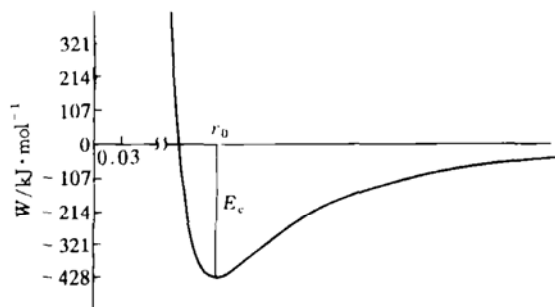


图3 hcp α -Co 的理论势能曲线
 $E_c = 424.12 \text{ kJ/mol}$, $r_0 = 0.2507 \text{ nm}$

计算了 α -Co 中原子自旋磁矩 $m_s(0)$ 、原子轨道磁矩 m_b 、原子抗磁磁矩 m_d 和原子总磁矩 m_T , 结果列于表 3 中. 表中 g 因子是由实验求得. 至今我们还不能从理论上求得抗磁磁矩与近自由电子的相关系数 h 的值, 为此只能令理论总磁矩与其实验值相等求得.

3.3 比热曲线

依据铁磁金属的比热随温度变化的关系式^[7, 8], 计算了 α -Co 由于晶格振动引起的正常比热 C_v 、磁性转变比热 C_{vm} 和总比热 C_v . 图 4 显示的结果表明理论值低于实验值, 温度

表 3 hcp α -Co 的原子磁矩

磁矩 μ_B	$m_s(0)$	m_b	m_d	m_T	g	h
理论值	1.86	0.136	-0.28	1.716	2.146	-0.2328
实验值 ^[11]	1.86	0.13	-0.28	1.72	2.146	

越高, 理论值与实验值的偏差越大, 这可能与晶体中空位数随温度升高而增加有关, 而理论计算未考虑此因素. 在理论计算中也未考虑 α -Co 向 β -Co 转变对比热的影响.

3.4 热膨胀系数

由于金属 Co 的磁性转变对热膨胀系数的影响不象金属 Ni 的那样明显, 所以只计算了由非谐晶格振动引起的正常热膨胀系数随温度的变化 (见图 5). 公式中的常数取值是: $K_a = 2.45$, $Q_a = 592.85 \text{ kJ/mol}$, Debye 温度 $\theta_a = 445 \text{ K}$. 700 K 时, 热膨胀系数值很大, 这是由于 hcp 结构的 α -Co 向原子体积较大的 fcc 结构的 β -Co 转变所引起的. 由表 5 可知, α -Co 的 Wigner-Seitz 半径 ($r_a = 0.13827 \text{ nm}$) 小于 β -Co 的 Wigner-Seitz 半径 ($r_b = 0.13851 \text{ nm}$).

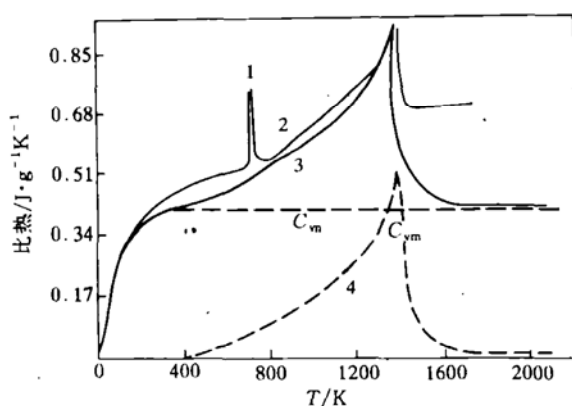


图4 hcp α -Co 的比热曲线
 1— $\alpha \rightarrow \beta$ 转变, 2— C_p 实验曲线^[12], 3— C_v 理论曲线, 4—磁性转变引起的比热曲线

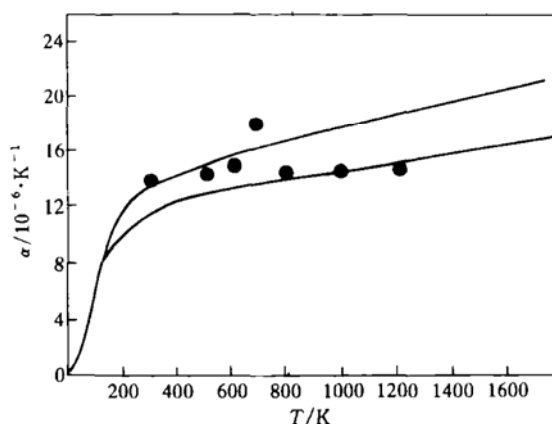


图5 hcp α -Co 和 fcc β -Co 的热膨胀系数与温度关系的理论曲线

●—实验值^[13], $K_a = 2.45$, $Q_a = 592.85 \text{ kJ/mol}$, $K_b = 2.63$, $Q_b = 672.82 \text{ kJ/mol}$; 上—条曲线为 α -Co, 下—条曲线为 β -Co

图 5 还示出了单原子状态为 $\psi_{\beta}(s_f \rightarrow d_c)$ (见下节表 6) 的 β -Co 的热膨胀系数曲线, 这里 $K_{\beta}=2.63$, $\theta_{\beta}=672.82$ kJ/mol 和 $\theta_{\beta}=453.7$ K.

3.5 弹性

依据 OA 理论中弹性计算公式^[1], 求得了 α -Co 和 β -Co 的体弹性模量 B 、杨氏模量 Y 、切变模 μ 和 Poisson 比 σ , 结果列于表 4 中.

表 4 状态为 $\psi_{\alpha}(2)$ 的 α -Co 和状态为 $\psi_{\beta}(d_m \rightarrow d_c)$ 的 β -Co 的弹性 ($\times 10^{11}$)

弹性/Pa		B	Y	μ	σ
理论值	α -Co	1.65	1.66	0.62	0.33
	β -Co	1.99	2.02	0.76	0.33
实验值 ^[14]		1.83	2.11	0.83	0.32

表 5 列出了由 LSDA 法、GGA 法和 OA 理论计算的 hcp α -Co 的一些性质的理论值和相应的实验值. 表中还列举了由 OA 理论计算的状态为 $\psi_{\beta}(d_m \rightarrow d_c)$ 的 fcc β -Co 的性质. 应当指出, 由实验和 OA 理论求得的总原子磁矩包含了轨道磁矩的贡献, 而由 LSDA 法和 GGA 法计算的总原子磁矩没有考虑轨道磁矩的贡献.

表 5 由 LSDA 法、GGA 法计算的 hcp α -Co 和 OA 理论计算的 hcp α -Co 和 fcc β -Co 的性质及相应的实验值

方法	Wigner-Seitz 半径/nm	体弹性模量 /Pa	结合能/kJ $\cdot$ mol ⁻¹	原子磁矩 μ_B
LSDA ^[8]	0.134 37	2.68×10^{11}	577.15	1.62
GGA ^[9]	0.139 13	2.14×10^{11}	436.24	1.63
OA	α -Co	1.65×10^{11}	424.12	1.716
	β -Co	2.02×10^{11}	425.13	1.64
实验值	0.138 27	1.83×10^{11} ^[14]	423.69 ^[9]	1.72 ^[11]
		1.91×10^{11} ^[9]		

4 β -Co 的电子结构和晶体结构

虽然钴在室温 hcp 结构是稳定的, 在 450℃ 以上 fcc 结构是稳定的, 但在室温通常是两种结构共存. 对于纯金属而言, 两种同素异构体共存是一种特殊现象. 为了揭示这一现象的本质, 有必要研究这两种同素异构体的电子结构的差异.

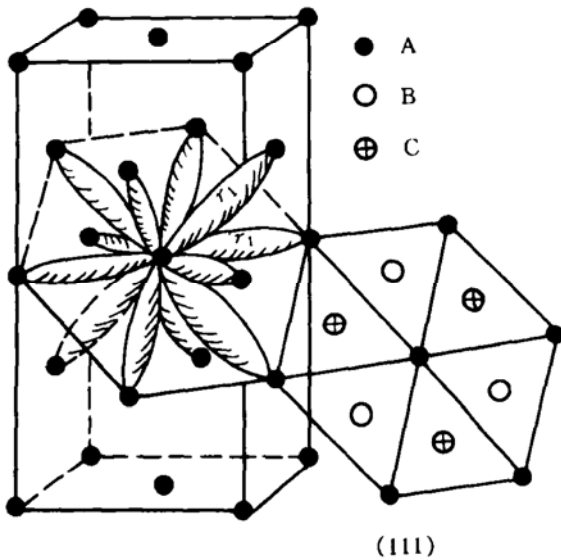
由于 fcc β -Co 的结合能实验值尚不知道, 只能依据其实验晶格常数确定几种可能的电子结构. 首先计算了 α -Co 的单原子状态 $\psi_{\alpha}(2)$ 的原子在不发生状态变化的情况下形成 fcc 晶体的特征性质 (见表 6). 结果表明理论晶格常数 (0.355 32 nm) 大于实验值 (0.354 43 nm), 为此, 设计了 3 种可能的变化: $d_m \rightarrow d_c$, $d_n \rightarrow d_c$ 和 $s_f \rightarrow d_c$, 使理论晶格常数与实验值相等. 表 6 列出了状态为 $\psi_{\beta}(d_m \rightarrow d_c)$, $\psi_{\beta}(d_n \rightarrow d_c)$ 和 $\psi_{\beta}(s_f \rightarrow d_c)$ 的 3 种 fcc 晶体的原子状态参数、键参数和特征性质.

由于 $\psi_{\beta}(d_m \rightarrow d_c)$, $\psi_{\beta}(d_n \rightarrow d_c)$ 和 $\psi_{\beta}(s_f \rightarrow d_c)$ 状态的原子比 $\psi_{\alpha}(2)$ 状态的原子具有较多的 t_{2g} 态共价电子, 它们倾向于形成对称性较 hcp 结构更高的 fcc 结构.

图 6 示出了 fcc β -Co 的最短键和原子在密排 (111) 面上的投影, 它是序列为 ABCABC...

表 6 3 种可能的 fcc β -Co 晶体的原子状态参数、键参数和特征性质

状态		$\psi_a(2)$	$\psi_b(d_n \rightarrow d_c)$	$\psi_b(d_m \rightarrow d_c)$	$\psi_b(s_f \rightarrow d_c)$
原子状态参数	s_f	1.202 5	1.202 5	1.202 5	1.067 5
	s_c	0.030 5	0.030 5	0.030 5	0.030 5
	d_c	5.445 7	5.540 7	5.540 7	5.580 7
	d_m	1.860 0	1.860 0	1.765 0	1.860 0
	d_n	0.461 3	0.366 3	0.461 3	0.461 3
	n_c	5.476 2	0.571 2	5.571 2	5.611 2
键参数	R	0.115 26	0.115 17	0.115 17	0.115 26
	r_1	0.251 25	0.250 62	0.250 62	0.250 62
	r_2	0.355 32	0.354 43	0.354 43	0.354 43
	r_3	0.435 18	0.434 09	0.434 09	0.434 09
	n_1	0.451 4	0.459 2	0.459 2	0.462 5
	n_2	0.008 3	0.008 5	0.008 5	0.008 6
	n_3	0.000 4	0.000 4	0.000 4	0.000 4
特征性质	a	0.355 32	0.354 43	0.354 43	0.354 43
	E_v	417.42	425.63	425.13	442.63
	m_s	1.860 0	1.860 0	1.765 0	1.860 0

图 6 fcc α -Co 的最短键及原子在 (111) 面上的影响

的层状结构。

fcc β -Co $\rightarrow$ hcp α -Co 的转变是无扩散马氏体转变,除了以切变方式使 fcc 的密堆序列 ABCABC $\cdots$ 转变成 hcp 的密堆序列 ABAB $\cdots$ 以外,键长还会发生如下变化:

$$12(r_1=0.250\ 62\ \text{nm})_b \rightarrow \begin{cases} 6\ (r_1=0.249\ 67\ \text{nm})_a, \\ 6\ (r_2=0.250\ 71\ \text{nm})_a. \end{cases}$$

由于状态为 $\psi_a(2)$ 的 hcp α -Co 与状态为 $\psi_b(s_f-d_c)$, $\psi_b(d_m \rightarrow d_c)$ 或 $\psi_b(d_n \rightarrow d_c)$ 的 fcc β -Co 在原子状态参数、键参数和特征性质方面的差别都非常小,所以 hcp α -Co 和 fcc β -Co 往往共存。有时在室温样品可以完全以 fcc 结构形式存在。

由于 fcc β -Co 的 Wigner-Seitz 半径 (0.138 51 nm) 大于 hcp α -Co 的半径 (0.138 27 nm), 室温冷加工可使 fcc β -Co 全部转变成 hcp α -Co^[15]。

6 结论

当 Co 原子聚合时,每原子有 0.77 s- 电子转变为 d- 电子,自由 Co 原子的电子结构 [Ar] 3d⁷4s² 转变成金属的单原子状态 [Ar](3d_n)^{0.46}(3d_m)^{1.86}(3d_c)^{5.45}(4s_c)^{0.03}(4s_f)^{1.20}。

依据 hcp α -Co 的电子结构,由 OA 理论计算了势能曲线、结合能、晶格常数、原子磁矩、体弹性模量、杨氏模量、切变模量、Poisson 比、以及比热和线热膨胀系数随温度的变化,这些性质的

理论值多数与其实验值符合很好.

由多于 5 个共价 d - 电子填充 t_{2g} 态的 α -Co 具有 hcp 结构类型. 当温度高于 450°C 是, 由于 t_{2g} 态中 d_e - 电子的少量增加, 对称性较 hcp α -Co 更高的 fcc β -Co 为稳定态. 但由于 hcp α -Co 和 fcc β -Co 之间原子状态参数、键参数和特征性质之间的差别很小, 所以通常 2 种结构形式共存, 有时甚至可能在室温保持完全面心结构形式. 由于 fcc β -Co 的 Wigner-Seitz 半径大于 hcp α -Co 的半径, 通过室温冷加工可使 fcc β -Co 全部转变为 hcp α -Co.

参 考 文 献

- 1 谢佑卿. 固体中多原子相互作用的新势能函数. 中国科学, A 辑, 1992, (8): 880
- 2 谢佑卿, 马柳莺, 张晓东. 确定晶体电子结构的单原子状态自治法. 科学通报, 1992, 37(16): 1 529
- 3 谢佑卿, 马柳莺, 张晓东等. Cu-Ni 合金的微观结构和性质. 中国科学, A 辑, 1993, 23(9): 999
- 4 谢佑卿, 张晓东, 赵礼颖等. 金属 Cu 的电子结构和物理性质. 中国科学, A 辑, 1993, 23(5): 545
- 5 谢佑卿, 张晓东, 赵礼颖. 金属 Ag 的电子结构和性质. 中南矿冶学院学报, 1992, 23(4): 418
- 6 谢佑卿, 张晓东, 马秀林等. 金属 Au 的电子结构及物理性质. 中国有色金属学报, 1992, 2(2): 51
- 7 Xie Y Q. Electronic structure and properties of pure iron. Acta Metall Mater, 1994, 42(11): 3 705 ~ 3 715
- 8 谢佑卿, 吕满珊, 张晓东等. 金属 Ni 的电子结构及物理性质. 中国科学, A 辑, 1993, (8): 875
- 9 Leung T C, Chan C T, Harmon B N. Ground-state properties of Fe, Co, Ni and their monoxides: results of the generalized gradient approximation. Phys Rev, 1991, B44(15): 2 923
- 10 Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: Cornell University Press, 1960
- 11 Moon R M. Distribution of magnetic moment in hexagonal cobalt. Phys Rev, 1964, A136: 195
- 12 Goldsmith A. Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials. Vol 1-Elements. London: Pergamon Press Ltd, 1961, 1 ~ 233
- 13 Gray D E. American Institute of Physics Handbook. Third ed. New York: McGraw-Hill Book Company Inc, 1972. 4 ~ 123
- 14 Metals Handbook, Vol 2. 9th ed. Ohio: American Society for Metals, 1979. 726
- 15 Pearson W B. A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys. London: Pergamon Press Ltd, 1958. 510