物理学报 Acta Physica Sinica

Chinese Physical Society



Institute of Physics, CAS

Mg-Y-Cu合金长周期有序相热力学稳定性及其电子结构的第一性原理研究

马振宁 周全 汪青杰 王逊 王磊

First-principles study of the thermodynamic stabilities and electronic structures of long-period stacking ordered phases in Mg-Y-Cu alloys

Ma Zhen-Ning Zhou Quan Wang Qing-Jie Wang Xun Wang Lei

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 236101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.236101 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.236101 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I23

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

摩擦点火 Ti-V-Cr 阻燃钛合金燃烧产物的组织特征

Microstructure characteristics of burning products of Ti-V-Cr fireproof titanium alloy by frictional ignition 物理学报.2016,65(5):056103 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.056103

杂质浓度对Zr 替位掺杂 ~-TiAI 合金的结构延性和电子性质的影响

Impurity concentration effects on the structures, ductile and electronic properties of Zr-doped gamma-TiAI alloys

物理学报.2016, 65(4): 046102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046102

铜铁稀磁合金中铁磁杂质之间相互作用对低温热电势的影响

Influence of iron impurity interaction in copper-iron dilute magnetic alloy at low temperatures 物理学报.2015, 64(15): 156101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.156101

喷射成形粉末高温合金FGH4095M的制备及组织特征

Fabrication and microstucture of spray formed powder metallurgy superalloy FGH4095M 物理学报.2015,64(10):106103 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.106103

NiZr, AlZr和BCr相局域原子短程序特征

Local atomic short-range-order features of NiZr, AIZr and BCr crystalline phases 物理学报.2014, 63(6): 066101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.066101

Mg-Y-Cu合金长周期有序相热力学稳定性 及其电子结构的第一性原理研究*

马振宁^{1)†} 周全²⁾ 汪青杰¹⁾ 王逊¹⁾ 王磊³⁾

1)(沈阳建筑大学理学院,沈阳 110168)
 2)(南昌航空大学航空制造工程学院,南昌 330063)
 3)(东北大学,材料各向异性与织构教育部重点实验室,沈阳 110819)
 (2016年7月10日收到;2016年9月6日收到修改稿)

采用基于密度泛函的第一性原理平面波赝势方法计算了 Mg-Y-Cu 合金中长周期有序相14H和18R (18R(m), 18R(t)) 的形成焓、反应能、电子态密度和电荷密度. 计算结果表明, 14H和18R 相都具有负的形成 焓, 说明两相都能够由单质转变形成, 并且18R 相比 14H 相更容易形成, 但14H 相具有更好的热力学稳定性; 14H和18R 相的态密度分布形态和变化趋势相似, 它们的成键峰均主要来自于 Mg 的 3s 轨道、Mg 的 2p 轨道, Cu 的 3d 轨道和Y 的 4d 轨道的贡献, 且在费米能级低能级区域产生了轨道杂化效应. 14H 相和18R 相的成键 都具有明显的共价性. 通过对各相 (0001) 面的电荷密度分析表明, 14H和18R 相中的 Cu 原子和Y 原子之间 都形成了共价键, 并且14H 相的共价性比 18R 相的共价性更强.

关键词: Mg-Y-Cu 合金, 长周期有序相, 第一性原理, 电子结构
 PACS: 61.66.Dk, 64.75.-g, 63.20.dk, 71.20.-b
 DOI: 10.7498/aps.65.236101

1引言

镁合金中的长周期有序 (long-period stacking ordered, LPSO) 相由于其优良的力学性能而受到 广泛的关注^[1-8]. 2001年, Yoshimoto 等^[8] 通过 快速凝固粉末冶金方法制备出室温下屈服强度 高达610 MPa、延伸率达到5%的长周期有序相 增强 Mg97Y2Zn1 (at.%)合金^[1],进一步的研究发 现,其优良的力学性能主要是由于LPSO 相的形 成^[2].最初的报道描述 LPSO 相具有 6H 的结构,其 堆垛顺序为ABCBCB'^[4,5],后期的研究结果逐步 修正了 LPSO 相的结构,认为 LPSO 相的堆垛顺序 是 14H和 18R 结构^[6,7].最近, Egusa 和 Abe^[9] 报 道了 Mg-Er-Zn 合金及 Mg-Y-Zn 合金中形成的 14H 相和 18R 相结构模型,它们的结构可看作是由 L12 型有序的 Zn_6RE_8 (RE = rare earth) 团簇嵌入到 面心立方的堆垛层中构成,同时还对该模型的空间 群和原子对称性进行了详细的描述.

在其他的 Mg-*RE-TM* (*RE* = Y, Gd, Dy, Ho, Er; *TM* = Zn, Cu, Ni) 合金中^[10,11]已经发现了 LPSO 相的存在,其中在 Mg-Y-Cu 合金中形成的 LPSO 相在文献[12, 13] 中已经被详细报道. Kawamura 等^[12]在 Mg₉₇Y₂Cu₁ 合金的铸态组织中发 现 18R结构的 LPSO 相,该合金在 325 °C 热挤压 后,其室温屈服强度达到 297 MPa,伸长率达到 8.1%.此外,Matsuura 等^[13]在 Mg₉₈Cu₁Y₁ 合金的 铸态组织中发现了 14H型的 LPSO 相,它的成分为 Mg₈₀Cu₁₅Y₅,具有 ABACBCBCBCABAB 的堆垛 顺序. 尽管在 Mg-Y-Cu 系中 LPSO 相是有效的强 化相,能够显著地提高合金的力学性能,但是关于 14H和 18R 相热力学稳定性的关系,两相各自的成

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 51261026)资助的课题.

[†]通信作者. E-mail: zhenningma@126.com

^{© 2016} 中国物理学会 Chinese Physical Society

键特点及电荷密度的分布特征等问题还待于进一步分析讨论.

基于密度泛函理论的第一性原理已经广泛 地应用到镁合金的理论研究中^[14-17],有关LPSO 相的第一性原理计算主要集中在Mg-Y-Zn合金 中^[18-22]. Datta 等^[18]利用第一性原理计算了 Mg 原子构成不同类型(2l, 3l, 4l 和 6l)的LPSO结构的 能量,结果显示稳定性强弱顺序依次为: 2l, 6l, 4l, 31. 其中21和61结构的电荷密度分布非常相似, 这 也是6l比4l及3l结构更稳定的原因,并且Y原子 的添加能使6l结构更加稳定. Tang等^[19]研究了 $Mg_{97}Y_2Zn_1$ 合金中LPSO相的稳定性和电子结构, 结果显示Mg-Mg, Mg-Y和Mg-Zn原子之间均形成 了共价键, 且Y元素的添加能使18R相的热力学稳 定性更好, 而Zn元素的添加对其热力学稳定性的 影响则很小. Ma等^[20]计算了14H相的热力学稳 定性,通过对不同成分的团簇 $Zn_mY_n(Mg)$ 嵌入到 14H相中形成焓的分析比较,得到了最稳定的结构 为Mg142Y16Zn12的结果. Kimizuka等^[21]利用第 一性原理计算了具有LPSO结构的Mg116Zn12Y16 相中L12型团簇中的电荷分布情况,结果表明电 荷主要聚集在团簇内部, 而在团簇之间没有形成 共价键. Tanaka和Yuge^[22]运用第一性原理计算 Mg-Y-Zn合金中LPSO相的热力学稳定性,结果表 明在hcp堆垛顺序中堆垛层错的引入会使其能量 更低,说明LPSO相的形成与堆垛层错之间有密切 的关系.

虽然有关LPSO相的第一性原理研究已经有 了很多报道,但是针对Mg-Y-Cu合金中的LPSO 相的相关研究还很少见.为了更加深刻地理解Mg-Y-Cu合金中的LPSO相的微观本质,评估其热力 学稳定性,本文基于密度泛函理论的第一原理赝势 平面波方法,系统分析了Mg-Y-Cu合金中形成的 LPSO相的形成焓、电子态密度和电荷密度,并对热 力学稳定性的物理本质进行探讨,期望对Mg-Y-Cu 合金设计提供理论指导.

2 计算方法与模型

本文的所有计算均利用Vasp (Vienna *ab-initio* simulation program)^[23,24]软件进行,在计算 中采用赝势投影缀加平面波 (projected augmented wave, PAW)^[25,26]方法,离子和电子间的交换关 联作用采用 Perdew-Burke-Ernzerhof 关系来描述. 计算中包含的价电子组态为: Mg(3s, 2p), Cu(3d, 4s), Y(4s, 4p, 5s, 4d). 平面波截断能为360 eV, 总 能量计算收敛标准为 1.0×10^{-4} eV/atom, 布里渊 区 K 点取样选取采用 Monkhorst-Pack 方案. 对于 14H, 18R(m)和18R(t)结构优化时的 K 点网格分 别选取 $4 \times 4 \times 1$, $6 \times 6 \times 4$ 和 $6 \times 6 \times 2$, 电子态密 度计算的 K 点网格分别取为 $6 \times 6 \times 2$, $10 \times 10 \times 6$ 和 $8 \times 8 \times 4$. 晶胞结构优化采用共轭梯度算法 (conjugate-gradient), 当作用在原子上的力小于 0.01 eV/Å时体系优化完成. 为了得到稳定精确的 计算结果,首先优化了晶胞的几何结构, 从而得到 优化后理论的晶胞参数, 再对优化后的理论模型进 行能量和电子结构计算.

Mg-Y-Cu合金中形成的LPSO相结构至今存 在争议,本文中的计算模型采用Egusa和Abe^[9]报 道的Mg-Er-Zn合金中14H相以及Mg-Y-Zn合金 中的18R相结构模型进行计算,因为在Egusa和 Abe^[9]报道的模型中详细描述了LPSO相的成分、 空间群、原子位置和对称性等结构基本信息.建 立模型过程中,考虑到Cu原子半径与Zn原子半 径相近(R_{Cu} =1.28Å, R_{Zn} =1.33Å),Y原子半径 与Er原子半径相近(R_Y =1.80Å, R_{Er} =1.76Å), 所以将Zn原子替换为Cu原子,将Er原子替换 为Y原子.对于LPSO相的14H结构,空间群为 $P6_3/mcm$,晶格常数a = b = 11.1Å, c = 36.5Å, 成分为Mg₃₅Cu₃Y₄. 18R结构所属空间群为C2/m(monoclinic)和 $P3_212$ (trigonal),分别记为18R(m)



图 1 (网刊彩色) LPSO 相结构模型 (a) 14H; (b) 18R(m); (c) 18R(t). 枯色球、灰色球和蓝色球分别表示 Mg, Cu 和 Y 原子

Fig. 1. (color online) Crystal structures of LPSO phases:(a) 14H; (b) 18R(m); (c) 18R(t). Yellow, grey and blue balls stand for Mg, Cu and Y atoms, respectively.

表1 Mg-Y-Cu长周期有序相的原子坐标	Atom coordinates of LPSO phases in Mg-Y-Cu alloys.
	Table 1.

| $\begin{bmatrix} x & y & z \\ & & & \end{bmatrix}$ | 7/18 $2/18$ $17/36$ | | 7/18 11/18 17/36 | 7/18 11/18 17/36
10/18 8/18 17/36 | 7/18 11/18 17/36
10/18 8/18 17/36
10/18 17/18 17/36 | 7/18 11/18 17/36
10/18 8/18 17/36
10/18 17/18 17/36
13/18 5/18 17/36 | 7/18 11/18 17/36 10/18 8/18 17/36 10/18 17/18 17/36 13/18 5/18 17/36 13/18 14/18 17/36 | 7/18 11/18 17/36 10/18 8/18 17/36 10/18 17/18 17/36 13/18 5/18 17/36 13/18 14/18 17/36 13/18 2/18 17/36 13/18 2/18 17/36 | 7/18 11/18 17/36 10/18 8/18 17/36 10/18 17/18 17/36 13/18 5/18 17/36 13/18 14/18 17/36 16/18 2/18 17/36 16/18 11/18 17/36 | 7/18 $11/18$ $17/36$ $10/18$ $8/18$ $17/36$ $10/18$ $17/18$ $17/36$ $13/18$ $5/18$ $17/36$ $13/18$ $14/18$ $17/36$ $16/18$ $2/18$ $17/36$ $16/18$ $11/18$ $17/36$ $1/18$ $17/16$ $13/36$
 | 7/18 11/18 17/36 10/18 8/18 17/36 10/18 17/18 17/36 13/18 5/18 17/36 13/18 14/18 17/36 16/18 2/18 17/36 16/18 2/18 17/36 16/18 11/18 17/36 15/18 11/18 17/36 16/18 11/18 17/36 13/18 11/18 17/36 13/18 11/18 13/36 13/18 14/18 13/36
 | 7/18 11/18 17/36 10/18 8/18 17/36 10/18 17/18 17/36 13/18 5/18 17/36 13/18 5/18 17/36 13/18 14/18 17/36 13/18 14/18 17/36 16/18 11/18 17/36 16/18 11/18 13/36 13/18 14/18 13/36 16/18 11/18 13/36 13/18 14/18 13/36 16/18 11/18 13/36 16/18 11/18 13/36 16/18 11/18 13/36 16/18 11/18 13/36 16/18 11/18 13/36 16/18 11/18 13/36
 | 7/18 $11/18$ $17/36$ $10/18$ $8/18$ $17/36$ $10/18$ $17/18$ $17/36$ $13/18$ $5/18$ $17/36$ $13/18$ $14/18$ $17/36$ $16/18$ $2/18$ $17/36$ $16/18$ $11/18$ $17/36$ $1/18$ $17/16$ $13/36$ $1/18$ $17/18$ $13/36$ $13/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $11/18$ $13/36$ $16/18$ $11/18$ $13/36$ $4/18$ $14/18$ $13/36$
 | 7/18 11/18 17/36 10/18 8/18 17/36 10/18 17/18 17/36 13/18 5/18 17/36 13/18 5/18 17/36 13/18 5/18 17/36 13/18 14/18 17/36 16/18 11/18 17/36 1/18 11/18 13/36 13/18 14/18 13/36 1/18 11/18 13/36 13/18 14/18 13/36 13/18 14/18 13/36 10/18 11/18 13/36 4/18 14/18 13/36 10/18 8/18 13/36 | 7/18 11/18 17/36 10/18 8/18 17/36 10/18 17/18 17/36 13/18 5/18 17/36 13/18 5/18 17/36 13/18 5/18 17/36 13/18 14/18 17/36 16/18 11/18 17/36 16/18 11/18 17/36 13/18 14/18 13/36 16/18 11/18 13/36 16/18 11/18 13/36 16/18 11/18 13/36 16/18 11/18 13/36 10/18 8/18 13/36 10/18 8/18 13/36 10/18 8/18 13/36 10/18 8/18 13/36 16/18 2/18 13/36 | 7/18 $11/18$ $17/36$ $10/18$ $8/18$ $17/36$ $10/18$ $17/18$ $17/36$ $13/18$ $5/18$ $17/36$ $13/18$ $14/18$ $17/36$ $16/18$ $11/18$ $17/36$ $16/18$ $11/18$ $17/36$ $1/18$ $17/16$ $13/36$ $1/18$ $17/16$ $13/36$ $1/18$ $11/18$ $13/36$ $16/18$ $11/18$ $13/36$ $10/18$ $8/18$ $13/36$ $16/18$ $2/18$ $13/36$ $16/18$ $2/18$ $13/36$ $16/18$ $2/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $2/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ | 7/18 $11/18$ $17/36$ $10/18$ $8/18$ $17/36$ $10/18$ $17/18$ $17/36$ $13/18$ $5/18$ $17/36$ $13/18$ $14/18$ $17/36$ $16/18$ $11/18$ $17/36$ $1/18$ $17/16$ $13/36$ $1/18$ $17/16$ $13/36$ $1/18$ $14/18$ $13/36$ $1/18$ $14/18$ $13/36$ $10/18$ $14/18$ $13/36$ $10/18$ $8/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$
 | 7/18 $11/18$ $17/36$ $10/18$ $8/18$ $17/36$ $10/18$ $17/18$ $17/36$ $13/18$ $5/18$ $17/36$ $13/18$ $11/18$ $17/36$ $16/18$ $11/18$ $17/36$ $1/18$ $11/18$ $17/36$ $1/18$ $11/18$ $17/36$ $1/18$ $11/18$ $17/36$ $1/18$ $11/18$ $17/36$ $10/18$ $14/18$ $13/36$ $10/18$ $8/18$ $13/36$ $10/18$ $8/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $15/36$ | 7/18 $11/18$ $17/36$ $10/18$ $8/18$ $17/36$ $10/18$ $17/18$ $17/36$ $13/18$ $5/18$ $17/36$ $13/18$ $14/18$ $17/36$ $16/18$ $11/18$ $17/36$ $1/18$ $17/16$ $13/36$ $1/18$ $17/16$ $13/36$ $1/18$ $11/18$ $13/36$ $1/18$ $11/18$ $13/36$ $16/18$ $11/18$ $13/36$ $10/18$ $8/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $2/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $15/36$ | 7/18 $11/18$ $17/36$ $10/18$ $8/18$ $17/36$ $10/18$ $17/18$ $17/36$ $13/18$ $5/18$ $17/36$ $13/18$ $14/18$ $17/36$ $16/18$ $11/18$ $17/36$ $1/18$ $17/16$ $13/36$ $1/18$ $17/16$ $13/36$ $1/18$ $11/18$ $13/36$ $16/18$ $11/18$ $13/36$ $10/18$ $8/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ | 7/18 $11/18$ $17/36$ $10/18$ $8/18$ $17/36$ $10/18$ $17/18$ $17/36$ $13/18$ $17/18$ $17/36$ $13/18$ $11/18$ $17/36$ $16/18$ $11/18$ $17/36$ $1/18$ $11/18$ $17/36$ $1/18$ $11/18$ $17/36$ $1/18$ $11/18$ $13/36$ $1/18$ $14/18$ $13/36$ $10/18$ $8/18$ $13/36$ $10/18$ $8/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $13/36$ $16/18$ $14/18$ $15/36$
 |
|--|---------------------|-------------|--|--|--|--|--|--|---
--

--
---|---

---|---|--|---
---|--|--
---|
| 乌科夫位置 | | 6c | 6
6
6
6
7 | 900000000000000000000000000000000000000 | 2 2 2 2 2
2 2 2 2 2
2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 | | | | |
 |
 |
 |
 | | | |
 | | | |
 |
| 原子 | | $6 Mg_{22}$ | 6 Mg ₂₂
6 Mg ₂₃ | 6 Mg ₂₂
6 Mg ₂₃
6 Mg ₂₄ | 6 Mg ₂₂
6 Mg ₂₃
6 Mg ₂₄
6 Mg ₂₅ | 6 Mg22 6 Mg23 6 Mg25 6 Mg25 6 Mg26 | 6 Mg22 6 Mg23 6 Mg24 6 Mg26 6 Mg26 6 Mg26 6 Mg27 | 6 Mg22
6 Mg23
6 Mg24
6 Mg25
6 Mg26
6 Mg26
6 Mg28 | 6 Mg22
6 Mg23
6 Mg24
6 Mg25
6 Mg26
6 Mg28
6 Mg28 | 6 Mg22
6 Mg23
6 Mg24
6 Mg26
6 Mg26
6 Mg28
6 Mg29
6 Mg29
6 Mg29
 | 6 Mg22
6 Mg23
6 Mg23
6 Mg25
6 Mg26
6 Mg28
6 Mg28
6 Mg28
6 Cu ₁
6 Cu ₂
 | 6 Mg22
6 Mg23
6 Mg24
6 Mg25
6 Mg26
6 Mg29
6 Mg29
6 Cu ₁
6 Cu ₂
6 Cu ₂
 | 6 Mg22
6 Mg23
6 Mg24
6 Mg25
6 Mg26
6 Mg28
6 Mg28
6 Mg28
6 Cu ₁
6 Cu ₂
6 Cu ₂
6 Y ₁
 | 6 Mg22
6 Mg23
6 Mg24
6 Mg25
6 Mg26
6 Mg28
6 Mg28
6 Uu1
6 Cu2
6 Cu3
6 Y ₁
6 Y ₂ | 6 Mg22
6 Mg23
6 Mg23
6 Mg25
6 Mg26
6 Mg29
6 Mg29
6 Mg29
6 Uu
6 Uu
6 Vu
6 Y ₁
6 Y ₃ | 6 Mg22
6 Mg23
6 Mg24
6 Mg26
6 Mg26
6 Mg29
6 Mg29
6 Mg29
6 Uu
6 Vu
6 Y ₁
6 Y ₁
6 Y ₁
6 Y ₁ | 6 Mg22
6 Mg23
6 Mg24
6 Mg26
6 Mg26
6 Mg28
6 Mg29
6 Mg29
6 V1
6 V1
6 Y1
6 Y3
6 Y4
6 Y4
6 Y4 | 6 Mg22
6 Mg23
6 Mg23
6 Mg26
6 Mg26
6 Mg29
6 Mg29
6 Mg29
6 Uu
6 Vu
6 Yu
6 Y ₁
6 Y ₃
6 Y ₄
6 Y ₄
 | 6 Mg22
6 Mg23
6 Mg24
6 Mg25
6 Mg26
6 Mg28
6 Mg29
6 Uu
6 Vu
6 Y ₁
6 Y ₁
6 Y ₁
6 Y ₄
6 Y ₄
6 Y ₄ | 6 Mg22
6 Mg23
6 Mg24
6 Mg26
6 Mg26
6 Mg29
6 Mg29
6 Uu
6 Vu
6 Y ₁
6 Y ₁
6 Y ₂
6 Y ₄
6 Y ₄
6 Y ₄ | 6 Mg22
6 Mg23
6 Mg23
6 Mg25
6 Mg25
6 Mg28
6 Mg29
6 Uu
6 Vu
6 Vu
6 Y ₄
6 Y ₄
6 Y ₄
6 Y ₄
6 Y ₄ |
| y z | | 3/18 13/36 | 3/18 13/36
5/18 13/36 | \$/18 13/36
5/18 13/36
2/18 13/36 | 3/18 13/36 5/18 13/36 2/18 13/36 1/18 13/36 | 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 7/18 13/36 | 3/18 13/36 3/18 13/36 2/18 13/36 1/18 13/36 7/18 13/36 5/18 13/36 | 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 7/18 13/36 5/18 13/36 2/18 15/36 | 3/18 13/36 3/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 7/18 13/36 5/18 13/36 2/18 15/36 1/18 15/36 | 3/18 13/36 3/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 7/18 13/36 5/18 13/36 1/18 15/36 1/18 15/36 3/18 15/36
 | 1/18 13/36 1/18 15/36 1/18 15/36 1/18 15/36 1/18 15/36 1/18 15/36
 | 1/18 13/36 1/18 13/36 2/18 13/36 1/18 13/36 7/18 13/36 3/18 13/36 2/18 13/36 1/18 15/36 1/18 15/36 3/18 15/36 3/18 15/36 3/18 15/36 5/18 15/36
 | 3/18 13/36 3/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 7/18 13/36 3/18 13/36 1/18 15/36 1/18 15/36 3/18 15/36 3/18 15/36 3/18 15/36 4/18 15/36
 | 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 15/36 15/36 | 1/18 13/36 1/18 13/36 2/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 5/18 13/36 1/18 15/36 1/18 15/36 1/18 15/36 5/18 15/36 5/18 15/36 1/18 15/36 | 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 7/18 13/36 1/18 13/36 1/18 15/36 | 3/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 7/18 13/36 1/18 13/36 1/18 15/36 1/18 15/36 3/18 15/36 3/18 15/36 4/18 15/36 4/18 15/36 1/18 15/36 3/18 15/36 1/18 15/36 | 1/18 13/36 1/18 13/36 2/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 15/36
 | 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 13/36 13/36 13/36 13/36 13/36 15/36 11/18 15/36 | 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 15/36 17/36 17/36 | 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 13/36 1/18 15/36 17/36 17/36 17/36 17/36 17/36 |
| x | 1/18 8/ | /~ ~ /T | 4/18 5/ | 4/18 5/
7/18 2/ | 4/18 5/
7/18 2/
7/18 11 | 4/18 5/
4/18 5/
7/18 11,
7/18 11,
10/18 17, | 4/18 5/
4/18 5/
7/18 11,
7/18 11,
10/18 17,
13/18 5/ | 4/18 5/
4/18 5/
7/18 11,
7/18 11,
10/18 17,
13/18 5/
1/18 2/ | 4/18 5/
4/18 5/
7/18 11,
7/18 11,
10/18 17,
13/18 5/
1/18 2/
1/18 11, | 4/18 5/
4/18 5/
7/18 11,
7/18 11,
10/18 17,
13/18 5/
1/18 2/
1/18 11,
4/18 8/
 | 4/18 5/
4/18 5/
7/18 11,
7/18 11,
10/18 17,
13/18 5/
1/18 11,
1/18 11,
4/18 17,
4/18 17,
 | 4/18 5/ 4/18 5/ 7/18 11, 7/18 17, 10/18 17, 13/18 5/ 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 17, 1/18 17, 1/18 17, 1/18 17, 1/18 17, 1/18 17, 1/18 17, 1/18 17, 1/18 17, 1/18 17, 1/18 17, 1/18 17, 1/18 17,
 | 4/18 5/ 4/18 5/ 7/18 11, 7/18 17, 10/18 17, 13/18 5/ 1/18 1/, 1/18 1/, 4/18 11, 4/18 17, 7/18 17, 7/18 17, 7/18 17, 7/18 17, 7/18 14,
 | 4/18 5/
4/18 5/
7/18 11,
7/18 11,
10/18 17,
1/18 5/
1/18 11,
4/18 11,
4/18 17,
7/18 14,
7/18 14,
10/18 2/ | 4/18 5/ 4/18 5/ 7/18 11, 7/18 17, 10/18 5/ 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 7/18 14, 7/18 14, 10/18 2/ 10/18 11, | 4/18 5/ 4/18 5/ 7/18 11, 7/18 17, 10/18 17, 11/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 12, 7/18 14, 10/18 11, 10/18 11, 13/18 11, | 4/18 5/ 4/18 5/ 7/18 11, 7/18 17, 10/18 17, 11/18 5/ 1/18 1/, 1/18 1/, 1/18 1/, 1/18 1/, 1/18 1/, 1/18 1/, 1/18 1/, 1/18 1/, 1/18 1/, 10/18 1/, 13/18 1/, 13/18 1/, 13/18 1/,
 | 4/18 5/ 4/18 5/ 7/18 11, 10/18 17, 13/18 5/ 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 10/18 14, 10/18 11, 13/18 17, 13/18 17, 16/18 17, 16/18 17, | 4/18 5/ 4/18 5/ 7/18 11, 7/18 17, 10/18 17, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 12, 7/18 14, 10/18 11, 10/18 11, 13/18 17, 13/18 17, 13/18 17, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17, | 4/18 5/ 4/18 5/ 7/18 11 7/18 17, 10/18 17, 1/18 1/, 1/18 1/, 1/18 1/, 1/18 1/, 1/18 1/, 1/18 1/, 1/18 1/, 10/18 1/, 13/18 1/, 13/18 1/, 13/18 1/, 13/18 1/, 11/18 1/, 11/18 1/, 11/18 1/, 11/18 1/, 11/18 1/, 11/18 1/, 11/18 1/, 11/18 1/, 11/18 1/, | 4/18 5/ 4/18 5/ 7/18 11 7/18 17, 10/18 17, 13/18 5/ 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 11, 1/18 17, 1/18 17, 1/18 17, 1/18 17, 1/18 17, 10/18 11, 10/18 11, 13/18 17, 16/18 17, 1/18 17, 11/18 11, 11/18 11, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17, 11/18 17,
 |
| 乌科夫位置 | 6c | | 6c | 6c | с с
6с
6
6
6
6
6
6
6
6
6
6
6
6
6
6
6
6
6 | <i>2 2 2 2 9</i>
9 9 9 9 | 00000000000000000000000000000000000000 | 00000000000000000000000000000000000000 | 00000000000000000000000000000000000000 | <i>~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ </i>
 | 00000000000000000000000000000000000000
 | <i>~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ </i>
 | <i>~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ </i>
 | <i>~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ </i> | 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 | <i>~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ </i> | <i>~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ </i>
 | <i>~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ </i> | , , , , , , , , , , , , , , , , , , , | <i>~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ </i> | <i>~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ </i>
 |
| 原子 | Mg_1 | | Mg_2 | Mg2
Mg3 | Mg2
Mg3
Mg4 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6 | Mg2
Mg3
Mg5
Mg6
Mg7 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg7 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg8
Mg8
Mg8
 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg6
Mg7
Mg8
Mg8
Mg9
 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg8
Mg8
Mg10
Mg10
 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg7
Mg8
Mg10
Mg10
Mg11
Mg12
 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg7
Mg8
Mg10
Mg10
Mg11
Mg11
Mg12 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg8
Mg10
Mg11
Mg11
Mg11
Mg13
Mg13 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg7
Mg8
Mg10
Mg10
Mg11
Mg11
Mg11
Mg13
Mg13 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg10
Mg10
Mg11
Mg11
Mg11
Mg13
Mg13
Mg15
Mg16
 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg6
Mg7
Mg7
Mg10
Mg11
Mg11
Mg112
Mg112
Mg112
Mg114
Mg115
Mg115
Mg116
Mg116 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg6
Mg6
Mg10
Mg10
Mg11
Mg11
Mg112
Mg113
Mg115
Mg115
Mg115
Mg117
Mg117 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg6
Mg6
Mg10
Mg11
Mg11
Mg11
Mg113
Mg116
Mg116
Mg116
Mg116
Mg116
Mg116
Mg116
Mg116
Mg116
Mg117
Mg116 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg6
Mg6
Mg10
Mg10
Mg11
Mg11
Mg113
Mg115
Mg115
Mg115
Mg115
Mg115
Mg116
Mg116
Mg116
Mg116
Mg116
Mg116
Mg116
Mg116
Mg116
Mg119
Mg119
Mg119
Mg119
 |
| y z | /12 1/12 | | /12 1/12 | (12 1/12) | /12 1/12 /12 1/12 /12 1/12 | /12 1/12 /12 1/12 /12 1/12 /12 1/12 | 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 | 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 | 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 | 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 <li< td=""><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 <li< td=""><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 <li< td=""><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 <li< td=""><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 <li< td=""><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 </td><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 </td><td> 112 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 0 1/12 0 3/12 </td><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 1/12 0 1/12 5/12 1/12 1/</td><td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td><td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td><td>/12 1/12 /12 1/12 /12 1/12 /12 1/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 3/12 /13 5/12 /13 5/12 /13 5/12</td></li<></td></li<></td></li<></td></li<></td></li<> | 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 <li< td=""><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 <li< td=""><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 <li< td=""><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 <li< td=""><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 </td><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 </td><td> 112 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 0 1/12 0 3/12 </td><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 1/12 0 1/12 5/12 1/12 1/</td><td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td><td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td><td>/12 1/12 /12 1/12 /12 1/12 /12 1/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 3/12 /13 5/12 /13 5/12 /13 5/12</td></li<></td></li<></td></li<></td></li<> | 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 <li< td=""><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 <li< td=""><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 <li< td=""><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 </td><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 </td><td> 112 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 0 1/12 0 3/12 </td><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 1/12 0 1/12 5/12 1/12 1/</td><td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td><td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td><td>/12 1/12 /12 1/12 /12 1/12 /12 1/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 3/12 /13 5/12 /13 5/12 /13 5/12</td></li<></td></li<></td></li<> | 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 <li< td=""><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 <li< td=""><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 </td><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 </td><td> 112 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 0 1/12 0 3/12 </td><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 1/12 0 1/12 5/12 1/12 1/</td><td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td><td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td><td>/12 1/12 /12 1/12 /12 1/12 /12 1/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 3/12 /13 5/12 /13 5/12 /13 5/12</td></li<></td></li<> | 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 <li< td=""><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 </td><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 </td><td> 112 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 0 1/12 0 3/12 </td><td> 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 1/12 0 1/12 5/12 1/12 1/</td><td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td><td>$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$</td><td>/12 1/12 /12 1/12 /12 1/12 /12 1/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 3/12 /13 5/12 /13 5/12 /13 5/12</td></li<> | 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 | 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 | 112 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 5/12 1/12 0 1/12 0 3/12 | 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 3/12 1/12 5/12 1/12 1/12 0 1/12 5/12 1/12 1/ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | /12 1/12 /12 1/12 /12 1/12 /12 1/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 3/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 5/12 /12 3/12 /13 5/12 /13 5/12 /13 5/12 |
| x | 2/36 1/ | | $2/36$ $3_{/}$ | $2/36$ $3_{/}$
$2/36$ $5_{/}$ | 2/36 3,
2/36 5,
11/36 2, | $\begin{array}{rrrr} 2/36 & 3,\\ 2/36 & 5,\\ 11/36 & 2,\\ 11/36 & 4,\\ 11/36 & 4,\\ \end{array}$ | 2/36 3/
2/36 5/
11/36 2/
11/36 4/
11/36 4/
3/36 2/ | 2/36 3/
2/36 5/
11/36 2/
11/36 4/
3/36 2/
3/36 4/ | 2/36 3/
2/36 5/
2/36 2/
11/36 4/
11/36 4/
3/36 2/
3/36 4/
12/36 1/ | 2/36 3,
2/36 5,
11/36 2,
11/36 4,
11/36 4,
3/36 2,
3/36 4,
12/36 1,
12/36 3,
 | 2/36 3,
2/36 5,
11/36 4,
11/36 4,
11/36 4,
3/36 4,
12/36 1,
12/36 3,
30/36 1,
 | 2/36 3/
2/36 5/
11/36 2/
11/36 4/
3/36 2/
3/36 1/
12/36 1/
12/36 3/
30/36 1/
7/36 2/
 | 2/36 3/
2/36 5/
11/36 2/
11/36 4
3/36 2/
3/36 4/
12/36 3/
12/36 3/
30/36 1/
7/36 2/
34/36 1/
 | 2/36 3,
2/36 5,
11/36 4,
11/36 4,
11/36 2,
3/36 4,
12/36 3,
12/36 3,
30/36 1,
7/36 2,
34/36 1,
34/36 3, | 2/36 3/
2/36 5/
11/36 2/
11/36 4/
3/36 2/
3/36 1/
12/36 3/
30/36 1/
7/36 2/
34/36 1/
11/36 3/
34/36 3/
34/36 3/
11/36 | 2/36 3,
2/36 5,
11/36 2/
11/36 4,
3/36 2/
3/36 1/
12/36 3,
7/36 2/
7/36 2/
11/36 3,
34/36 3,
34/36 3,
29/36 | 2/36 3/
2/36 5/
11/36 4/
11/36 4/
3/36 2/
3/36 1/
12/36 3/
30/36 1/
7/36 2/
34/36 1/
11/36
2/36 3/
34/36 3/
34/36 3/
34/36 3/
334/36 3/
33/36 3/
3/
3/
3/
3/
3/
3/
3/
3/
3/
3/
3/
3/
3 | 2/36 3/
2/36 5/
11/36 2/
11/36 4/
3/36 2/
3/36 1/
12/36 3/
30/36 1/
7/36 2/
34/36 1/
11/36 3/
34/36 3/
34/36 3/
34/36 3/
11/36 3/
33/36 1/
11/36 1/ | 2/36 3,
2/36 5,
11/36 2/
11/36 4,
11/36 4,
3/36 2/
12/36 1,
12/36 3,
3/36 1,
11/36 2/
34/36 3,
34/36 3,
34/36 3,
34/36 1,
11/36
29/36
29/36
29/36
25/36
 | 2/36 3,
2/36 5,
11/36 2,
11/36 4,
3/36 2,
3/36 1,
12/36 3,
3/36 1,
12/36 3,
34/36 1,
11/36 2,
7/36 3,
34/36 1,
11/36 2,
11/36 2,
11/36 3,
34/36 1,
11/36 4,
11/36 4,
11/36 4,
11/36 4,
11/36 4,
11/36 4,
11/36 4,
11/36 4,
11/36 4,
12/36 4, | 2/36 3,
2/36 5,
11/36 4,
11/36 4,
11/36 4,
1/36 1,
12/36 3,
3/36 1,
7/36 2,
34/36 1,
11/36 3,
34/36 1,
11/36 3,
34/36 1,
11/36 4,
11/36 4,
16/36 1,
16/36 1,
16/36 1,
16/36 2,
25/36 4,
11/36 2,
25/36 2,
21/36 2, |
| 乌科夫位置 | $_{8j}$ | | 8j | 8 <i>j</i>
8 <i>j</i> | 8j
8j | $egin{array}{ccccc} 8j & 8j $ | 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8 | 8 <i>j</i>
8 <i>j</i>
8 <i>j</i> | 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8 | 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8, 8
 | 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 9 9 8 8 8 8 9 9 8 8 8 8 9
 | 83, 88, 88, 88, 88, 88, 88, 88, 88, 88,
 | & & & & & & & & & & & & & & & & & & &
 | & & & & & & & & & & & & & & & & & & & | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | 8 4 4 5 8
8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 9 9 9 9 9 9 9 9 | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
 |
| 這子 「 | Mg_1 | | Mg_2 | Mg2
Mg3 | Mg2
Mg3
Mg4 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5 | Mg2
Mg3
Mg5
Mg6 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg8
Mg8 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg7
Mg8
Mg9
 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg8
Mg9
Mg10
 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg7
Mg8
Mg10
Mg11
 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg7
Mg10
Mg10
Mg11
Mg12
 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg7
Mg10
Mg10
Mg11
Mg11
Mg13 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg7
Mg8
Mg10
Mg11
Mg11
Mg12
Mg13
Mg13 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg6
Mg8
Mg10
Mg11
Mg11
Mg13
Mg13 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg7
Mg10
Mg10
Mg11
Mg113
Mg12
Mg13
Mg13
 | $\begin{array}{c} Mg_2 \\ Mg_3 \\ Mg_4 \\ Mg_5 \\ Mg_6 \\ Mg_7 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Mg_{11} \\ Mg_{11} \\ Mg_{12} \\ Mg_{13} \\ Mg_{15} \\ Mg_{15} \\ Mg_{16} \\ Mg_$ | $\begin{array}{c} Mg_2 \\ Mg_3 \\ Mg_4 \\ Mg_5 \\ Mg_6 \\ Mg_7 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Mg_{11} \\ Mg_{11} \\ Mg_{12} \\ Mg_{13} \\ Mg_{13} \\ Mg_{13} \\ Mg_{15} \\ Mg_{16} \\ Mg_$ | $\begin{array}{c} Mg_2 \\ Mg_3 \\ Mg_4 \\ Mg_5 \\ Mg_6 \\ Mg_6 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Mg_{11} \\ Mg_{11} \\ Mg_{11} \\ Mg_{12} \\ Mg_{12} \\ Mg_{13} \\ Mg_{13} \\ Mg_{14} \\ Mg_{14} \\ Mg_{15} \\ Mg_{16} \\ Mg_{16} \\ Mg_{16} \\ Mg_{16} \\ Mg_{16} \\ Mg_{17} \\ Mg_{16} \\ Mg_{16} \\ Mg_{16} \\ Mg_{16} \\ Mg_{16} \\ Mg_{16} \\ Mg_{17} \\ Mg_{17} \\ Mg_{18} \\ Mg_{18} \\ Mg_{16} \\ Mg_{16} \\ Mg_{16} \\ Mg_{17} \\ Mg_{17} \\ Mg_{17} \\ Mg_{18} \\ Mg_$ | $\begin{array}{c} Mg_2 \\ Mg_3 \\ Mg_4 \\ Mg_5 \\ Mg_6 \\ Mg_7 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Mg_{11} \\ Mg_{11} \\ Mg_{11} \\ Mg_{12} \\ Mg_{12} \\ Mg_{13} \\ Mg_{15} \\ Mg_{15} \\ Mg_{15} \\ Mg_{15} \\ Mg_{16} \\ Mg_{16} \\ Y_1 \\ Y_1 \end{array}$ |
| N | 1/28 | | 3/28 | 3/28 $5/28$ | 3/28
5/28
3/28 | 3/28
5/28
3/28
5/28 | 3/28
5/28
3/28
5/28
5/28 | 3/28
5/28
3/28
5/28
7/28 | 3/28
5/28
3/28
5/28
7/28
3/28 | 3/28
5/28
3/28
5/28
7/28
3/28
7/28
 | 3/28
5/28
3/28
5/28
7/28
3/28
7/28
 | 3/28
5/28
5/28
5/28
7/28
7/28
7/28
 | 3/28
5/28
5/28
5/28
7/28
7/28
7/28
7/28
 | 3/28
5/28
3/28
5/28
7/28
7/28
7/28
1/28
1/28 | 3/28
5/28
3/28
5/28
7/28
7/28
7/28
1/28
1/28
1/28
3/28 | 3/28
5/28
5/28
5/28
7/28
7/28
1/28
1/28
1/28
3/28 | 3/28
5/28
3/28
5/28
7/28
7/28
1/28
1/28
1/28
3/28
 | 3/28
5/28
3/28
5/28
7/28
7/28
1/28
1/28
1/28
3/28 | 3/28
5/28
3/28
5/28
7/28
7/28
1/28
1/28
1/28
3/28 | 3/28
5/28
5/28
5/28
7/28
7/28
1/28
1/28
3/28
3/28 | 3/28
5/28
3/28
5/28
7/28
7/28
1/28
1/28
1/28
3/28
 |
| h | 3 4/6 | | 1/6 | ; 1/6
; 4/6 | $\frac{1}{6}$ 1/6
3 4/6
3 0 | i 1/6
i 4/6
i 0
i 0 | 1/6
5 4/6
5 0
5 0 | 1/6
4/6
5 0
5 0
5 0
5 0 | 1/6
4/6
5 0
5 0
5 2/6
5 4/6 | $\begin{array}{c} 1/6 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ $
 | 1/6
4/6
5 0
5 0
5 2/6
5 4/6
5 0
5 4/6
 | 1/6
4/6
5 4/6
5 4/6
5 4/6
5 0
5 4/6
 | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
 | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
 | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
 |
| 马科夫位置 x | 24l 1/6 | | 24l $5/6$ | $\begin{array}{ccc} 24l & 5/6 \\ 24l & 1/6 \end{array}$ | 24 <i>l</i> 5/6
24 <i>l</i> 1/6
12 <i>k</i> 3/6 | 24l 5/6
24l 1/6
12k 3/6
12k 5/6 | 24l 5/6
24l 1/6
12k 3/6
12k 5/6
12k 2/6 | $\begin{array}{cccc} 24l & 5/6 \\ 24l & 1/6 \\ 12k & 3/6 \\ 12k & 5/6 \\ 12k & 2/6 \\ 12k & 1/6 \end{array}$ | $\begin{array}{cccc} 24l & 5/6 \\ 24l & 1/6 \\ 12k & 3/6 \\ 12k & 5/6 \\ 12k & 2/6 \\ 12j & 1/6 \\ 8h & 2/6 \end{array}$ | $\begin{array}{cccc} 24l & 5/6 \\ 24l & 1/6 \\ 12k & 3/6 \\ 12k & 5/6 \\ 12k & 2/6 \\ 12k & 2/6 \\ 8h & 2/6 \\ 8h & 2/6 \\ 6g & 3/6 \end{array}$
 | $\begin{array}{cccc} 24l & 5/6 \\ 24l & 1/6 \\ 12k & 3/6 \\ 12k & 5/6 \\ 12k & 2/6 \\ 12j & 1/6 \\ 12j & 1/6 \\ 8h & 2/6 \\ 6g & 3/6 \\ 4c & 2/6 \end{array}$
 | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
 | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
 | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | $\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$ | $\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$
 | $\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$ | $\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | $\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
 |
| 原子鸟 | Mg_1 | | Mg_2 | Mg2
Mg3 | Mg2
Mg3
Mg4 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg7 | Mg ₂
Mg ₃
Mg ₅
Mg ₆
Mg ₇
Mg ₈ | Mg ₂
Mg ₃
Mg ₅
Mg ₅
Mg ₇
Mg ₉
 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg8
Mg8
Mg9
Mg10
 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg8
Mg8
Mg9
Mg10
 | Mg2
Mg3
Mg4
Mg5
Mg6
Mg7
Mg8
Mg9
Mg10
Mg11
Cu
 | $\begin{array}{c} Mg_2 \\ Mg_3 \\ Mg_3 \\ Mg_4 \\ Mg_5 \\ Mg_6 \\ Mg_7 \\ Mg_8 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Mg_{10} \\ Mg_{11} \\ Mg_{11} \\ Y_1 \end{array}$ | $\begin{array}{c} Mg_2 \\ Mg_3 \\ Mg_4 \\ Mg_5 \\ Mg_6 \\ Mg_7 \\ Mg_8 \\ Mg_9 \\ Mg_{10} \\ Mg_{10} \\ Mg_{11} \\ Mg_{11} \\ Y_1 \\ Y_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} Mg_2 \\ Mg_3 \\ Mg_4 \\ Mg_5 \\ Mg_6 \\ Mg_8 \\ Mg_8 \\ Mg_9 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Y_1 \\ Y_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} Mg_2 \\ Mg_3 \\ Mg_4 \\ Mg_5 \\ Mg_6 \\ Mg_7 \\ Mg_9 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Y_1 \\ Y_1 \\ Y_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} Mg_2\\ Mg_3\\ Mg_4\\ Mg_5\\ Mg_6\\ Mg_7\\ Mg_8\\ Mg_9\\ Mg_1\\ Mg_1\\ Mg_1\\ Mg_1\\ Y_1\\
Y_2\\ Y_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} Mg_2 \\ Mg_3 \\ Mg_4 \\ Mg_5 \\ Mg_6 \\ Mg_7 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Mg_1 \\ Y_1 \\ Y_2 \\ Y_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} Mg_2\\ Mg_3\\ Mg_4\\ Mg_5\\ Mg_6\\ Mg_6\\ Mg_1\\ Mg_1\\ Mg_1\\ Mg_1\\ Mg_1\\ Mg_1\\ Y_1\\ Y_1\\ Y_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} Mg_2\\ Mg_3\\ Mg_4\\ Mg_5\\ Mg_5\\ Mg_6\\ Mg_7\\ Mg_9\\ Mg_1\\ Mg_1\\ Mg_1\\ Mg_1\\ Y_1\\ Y_2\\ Y_2 \end{array}$
 |

和 18R(t),成分是 Mg₂₉Cu₃Y₄. 18R(m)的晶格常数 a = 11.1Å, b = 19.4Å, c = 16.0Å, $\beta = 76.6^{\circ}$, 18R(t)的晶格常数 a = b = 11.1Å, c = 46.9Å. 表 1分别给出了 14H, 18R(m)和 18R(t)相的原子坐标. 计算中对 14H, 18R(m)和 18R(t)结构模型选取的晶胞分别包含 168个原子、72个原子和 216个原子,模型如图 1 所示^[27].

3 计算结果与讨论

3.1 形成焓和反应能

形成焓是指原子由单质状态形成化合物时释 放的能量,可用于表征金属间化合物形成的难易程 度,当形成焓为负值时,其绝对值越大,表示此金属 间化合物越易形成、合金化能力越强.

本文计算了合金化合物平均每个原子的形成 焓^[28],形成焓的计算公式为

$$\Delta H = \frac{E_{\text{tot}} - N_{\text{Mg}} E_{\text{solid}}^{\text{Mg}} - N_{\text{Cu}} E_{\text{solid}}^{\text{Cu}} - N_{\text{Y}} E_{\text{solid}}^{\text{Y}}}{N_{\text{Mg}} + N_{\text{Cu}} + N_{\text{Y}}},$$
(1)

其中, ΔH 为形成焓, E_{tot} 为LPSO 相晶胞平衡时 的总能量, E_{solid}^{Mg} , E_{solid}^{Y} 和 E_{solid}^{Cu} 分别表示 Mg, Y和 Cu 在固态单质下的总能量, N_{Mg} , N_Y 和 N_{Cu} 分别 表示 14H, 18R(m) 和 18R(t) 的结构中每个晶胞中 所包含 Mg, Y和 Cu 原子的数目. 计算得到的 14H, 18R(m) 和 18R(t) 相形成焓分别为 -0.612, -0.679 和 -0.679 eV/atom. 形成焓均为负值表明 14H, 18R(m) 和 18R(t) 相都可以形成,并且 18R(18R(m) 和 18R(t)) 相的形成焓比 14H 相的绝对值更大,表 明 18R 相的合金化能力更强,该相也更容易形成, 这与实验结果是相符的 ^[29].

为了比较 LPSO 相的热力学稳定性, 计算了以 下转换反应的反应能:

 $Mg_{29}Cu_{3}Y_{4}(18R)+6Mg→Mg_{35}Cu_{3}Y_{4}(14H),$ (2) 式中的 18R包括 18R(m) 和 18R(t) 两种结构, 计算 得到了该反应的反应能是 -0.0030 eV/atom.反 应能为负值表示该反应是放热反应,表明 14H 相 比 18R 相更加稳定,这些结论和实验结果是一致 的^[29].

3.2 态密度

为了分析LPSO相的热力学稳定性和成键 本质,我们计算了14H,18R(m)和18R(t)总的态 密度和相应原子的分波态密度,计算结果如 图 2 所示,其中能量值在0 eV 位置处的垂直虚 线表示费米能的位置.从图 2 可以看出,这些 结构的态密度分布形态和变化趋势非常相似. 14H,18R(m)和18R(t)相的成键电子主要能量范 围分别分布在 -6.82—2.9 eV, -6.82—2.02 eV,和 -6.82—1.98 eV.Cu的3d 轨道、Y的4d轨道、Mg 的3s轨道和Mg的2p轨道广泛地分布在整个能量 区间,而Cu的4s轨道、Y的4s和Y的4p轨道在整 个能量区间电子成键的贡献都非常小.

进一步分析图2(a)会发现,14H相在价带低能 区 -6.82—-3.69 eV 之间的成键峰主要来自于 Mg 的3s轨道和Mg的2p轨道的贡献. 而在-3.69--2.45 eV之间, Mg的3s轨道、Mg的2p轨道、Cu的 3d轨道和Y的4d轨道发生重叠,说明在该区间产 生了轨道杂化. 在-2.45-0 eV之间的成键峰主要 来自于Mg的3s轨道、Mg的2p轨道和Y的4d轨道 的贡献.费米能级以上的导带区0-2.09 eV主要 是Mg的2p轨道和Y的4d轨道杂化的结果,同时 也受到Mg的3s轨道轻微影响.图2(b)为18R(m)的态密度分布图,可以看到在价带低能区-6.82----3.64 eV之间主要成键峰来自于Mg的3s轨道 和Mg的2p轨道的贡献. 在价带 -3.64—-2.75 eV 之间的成键峰来自于Mg的3s轨道、Mg的2p轨 道、Cu的3d轨道和Y的4d轨道的杂化效应.而在 -2.75—0 eV的成键源于 Mg的3s轨道、Mg的2p轨 道和Y的4d轨道的贡献.在费米能级以上的导带 区 0-2.02 eV 之间的成键来自于 Mg 的 2p 和 Y 的 4d轨道杂化的贡献.图2(c)显示了18R(t)的态密 度分布情况,在费米能级附近的价带区的成键峰同 样来自于Mg的3s轨道、Mg的2p轨道和Y的4d轨 道的贡献, 其中在-3.84—-2.45 eV之间也出现了 Mg的3s, 2p轨道、Cu的3d轨道和Y的4d轨道的 杂化效应. 而在费米能级以上的导带区 0-1.98 eV 之间的成键来自于Mg的2p和Y的4d轨道杂化贡 献.本工作的计算结果表明,具有LPSO 结构的 14H, 18R(m)和18R(t)相的态密度图分布特点和 变化趋势非常相似,成键的能量区间范围差别较 小,主要的成键轨道来自于Mg的3s和2p轨道、Cu 的3d轨道和Y的4d轨道.通过对图2的分析可知, 14H, 18R(m)和18R(t)相的费米能级两侧均存在 有尖峰,即出现赝能隙,这说明产生了具有方向性 的共价键^[30]. 赝能隙的大小能够反映共价性的强 弱,14H相的赝能隙比18R(m)和18R(t)的赝能隙 更宽, 说明14H相的共价性比18R(m)和18R(t)相 的共价性更强.



图 2 (网刊彩色) Mg-Y-Cu 合金 LPSO 相的总态密度和分波态密度 (a) 14H; (b) 18R(m); (c) 18R(t) Fig. 2. (color online) Total and partial state densities of LPSO phases in Mg-Y-Cu alloys: (a) 14H; (b) 18R(m); (c) 18R(t).

3.3 电荷密度

电荷密度分布可以更直观地揭示电荷成键 的微观机理,本文计算分析了LPSO相含有Y原 子和Cu原子的(0001)面的电荷密度分布情况,如 图3所示.可以看到14H,18R(m)和18R(t)相的电 荷密度分布特点有相似之处,即Cu原子和Y原子 电子云之间有明显的重叠,且原子周围的电子云具 有方向性,所以Cu原子和Y原子之间形成了较强 的共价键. Mg原子和Mg原子之间电子云的分布 均匀,且没有明显的方向性,所以它们之间形成的 是金属键.

通过对电荷密度的进一步分析发现,14H与

18R(m), 18R(t) 三种结构的电荷密度分布也存在 差异, Cu原子和Y原子在14H相中的重叠部分电 荷密度值明显大于18R(m)和18R(t)相中的电荷 密度值,因此Cu和Y原子之间的共价键在14H相 中更强,而在18R(m)和18R(t)相中较弱.这是由 于在14H相中,最近邻的Cu和Y原子之间的距离 为2.92 Å,而在18R(m)和18R(t)相中最近邻的Cu 和Y原子之间的距离为2.96 Å.原子之间的距离 越小,作用力越强,共价键的键合作用也越强,这 也是14H相比18R相更加稳定的主要原因.此外, 在14H相中Mg和Y原子之间形成的电子云界限分 明,无明显的方向性特征,所以它们之间形成的是 离子键,而在18R(m)和18R(t)相中Mg和Y原子



图 3 (网刊彩色) Mg-Y-Cu 合金 LPSO 相 (0001) 面电荷密度分布 (a) 14H; (b) 18R(m); (c) 18R(t); (10³ e/nm³) Fig. 3. (color online) Charge density distributions on (0001) plane of LPSO phases in Mg-Y-Cu alloys: (a) 14H; (b) 18R(m); (c) 18R(t); (10³ e/nm³).

之间并没有形成离子键.在18R(m)和18R(t)相中, Mg和Cu原子之间的的电子云界限清晰,没有明显 的方向性特征,所以Mg和Cu原子之间形成了离 子键. 明14H,18R(m)和18R(t)相中的Cu原子和Y原子 之间形成了强烈的共价键,并且14H相键合作用比 18R(m)和18R(t)更强,14H相的结构也更加稳定, 与态密度和转换反应能的分析结果相一致.

4 结 论

本 文 对 Mg-Y-Cu 合 金 中 14H, 18R(m) 和 18R(t)的LPSO相的形成焓、态密度和电荷密度 进行了分析研究,所有结果都是基于第一性原理计 算得出的. 形成焓的计算结果表明: 14H, 18R(m) 和18R(t)相都具有负的形成焓,表明三种结构都 能够稳定形成,而18R(18R(m)和18R(t))相的形 成焓绝对值更大,表明18R相的合金化能力更强, 更容易形成.反应能的计算结果说明了14H相 比18R相更加稳定. 通过对态密度的分析揭示了 14H, 18R(m)和18R(t)相的成键轨道主要来自于 Mg的3s轨道、Mg的2p轨道、Cu的3d轨道和Y 的4d轨道,其中Mg的3s和2p轨道、Cu的3d轨道 和Y的4d轨道在14H相的-3.69—-2.45 eV之间、 18R(m)相的-3.64—-2.75 eV之间和18R(t)相的 -3.84—-2.45 eV之间均产生轨道杂化效应,并且 费米能级附近都有赝能隙出现. 电荷密度分析表

参考文献

- Kawamura Y, Hayashi K, Inoue A, Masumoto T 2001 Mater. Trans. 42 1172
- [2] Abe E, Kawamura Y, Hayashi K, Inoue A 2002 Acta Mater. 50 3845
- [3] Ono A, Abe E, Itoi T, Hirohashi M, Yamasaki M, Kawamura Y 2008 Trans. Mater. 49 990
- [4] Ping D H, Hono K, Kawamura Y, Inoue A 2002 *Philos.* Mag. Lett. 82 543
- [5] Inoue A, Kawamura Y, Matsushita M, Hayashi K, Koike J 2001 J. Mater. Res. 16 1894
- [6] Itoi T, Seimiya T, Kawamura Y, Hirohashi M 2004 Scripta Mater. 51 107
- [7] Matsuda M, Ii S, Kawamura Y, Ikuhara Y, Nishida M 2005 Mater. Sci. Eng. A 393 269
- [8] Yoshimoto S, Yamasaki M, Kawamura Y 2006 Mater. Trans. 47 959
- [9] Egusa D, Abe E 2012 Acta Mater. 60 166
- [10] Yamasaki M, Anan T Yoshimoto S, Kawamura Y 2005 Scr. Mater. 53 799
- [11] Itoi T, Takahashi K, Moriyama H, Hirohash M 2008 Scr. Mater. 59 1155

- [12] Kawamura Y, Kasahara T, Izumi S, Yamasaki M 2006 Scr. Mater. 55 453
- [13] Matsuura M, Konno K, Yoshida M, Nishijima M, Hiraga K 2006 Mater. Trans. 47 1264
- [14] Jia M Z, Wang H Y, Chen Y Z, Ma C L, Wang H 2015 Acta Phys. Sin. 64 087101 (in Chinese) [嘉明珍, 王红艳, 陈元正, 马存良, 王辉 2015 物理学报 64 087101]
- [15] Zhu Y, Li Y C, Wang F H 2016 Acta Phys. Sin. 65
 056801 (in Chinese) [朱玥, 李永成, 王福合 2016 物理学报
 65 056801]
- [16] Zhang H, Shang S, Saal J, Saengdeejing A, Wang Y, Chen L, Liu Z K 2009 Intermetallics 17 878
- [17] Shin D, Wolverton C 2010 Acta Mater. 58 531
- [18] Datta A, Waghmare U V, Ramamurty U 2008 Acta Mater. 56 2531

- [19] Tang P Y, Wu M M, Tang B Y, Wang J W, Peng L M, Ding W J 2011 Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21 801
- [20]~ Ma S Y, Liu L M, Wang S Q 2014 J. Mater. Sci. 49 737
- [21] Kimizuka H, Fronzia M, Ogata S 2013 Scr. Mater. 69 594
- [22] Tanaka R, Yuge K 2016 Intermetallics 72 25
- [23] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* 49 14251
- [24] Kresse G, Furthüller J 1996 Comput. Mater. Sci. 6 15
- [25] Blöchl P E 1994 Phys. Rev. B 50 17953
- [26] Kresse G, Joubert D 1999 Phys. Rev. B 59 1758
- [27] Momma K, Izumi F 2011 J. Appl. Crystallogr. 44 1272
- $[28]\,$ Sahu B R 1997 Mater. Sci. Eng. B
 $\mathbf{49}$ 74
- [29] Jiang M, Su X, Li H X, Ren Y P, Qin G W 2014 J. Alloys Compd. 593 141
- [30] Yi J X, Tang B Y, Chen P, Li D L, Peng L M, Ding W J 2011 J. Alloys Compd. 509 669

First-principles study of the thermodynamic stabilities and electronic structures of long-period stacking ordered phases in Mg-Y-Cu alloys^{*}

Ma Zhen-Ning^{1)†} Zhou Quan²⁾ Wang Qing-Jie¹⁾ Wang Xun¹⁾ Wang Lei³⁾

1) (College of Sciences, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

2) (School of Aeronautical Manufacturing Engineering, NanchangHangkong University, Nanchang 330063, China)

3) (Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University,

Shenyang 110819, China)

(Received 10 July 2016; revised manuscript received 6 September 2016)

Abstract

The long-period stacking ordered (LPSO) phases in magnesium alloys possess excellent mechanical performances, and have received considerable attention. The strengthening LPSO phases, such as 14H and 18R structures, are found experimentally in some Mg-Y-Cu alloys, which can significantly enhance the mechanical performances of the alloys. However, it is unknown which phase is more stable thermodynamically, and easier to form during the solidification. In this paper, thermodynamic stabilities and electronic characteristics of LPSO phases 14H and 18R (18R(m), 18R(t)) in Mg-Y-Cu alloys are investigated by the first-principles pseudopotential method based on the density functional theory. The present calculations are performed by using Vienna *ab-initio* simulation package (VASP) with projector-augmented plane wave pseudopotential, and the generalized gradient approximation is used to deal with and describe the exchange-correlation interaction. The plane wave cutoff energy is set to be 360 eV, the forces on all the atoms are less than 0.02 eV/Å. The k-point meshes of Brillouin zone sampling in a primitive cell are based on the Monkhorst-Pack scheme. The calculated enthalpies of formation indicate that the 14H and 18R phases coexist in Mg-Y-Cu alloys. The 18R phase has a larger absolute value of formation enthalpy, which means that it is easier to form than the 14H phase. The reaction energy is also computed for the transformation from the 18R phase to 14H phase, which shows that the 14H phase is more stable than the 18R phase. The results for density of states (DOS) reveal that the bondings of the 14H and 18R phases occur mainly among the valence electrons of Cu 3d, Y 4d, Mg 3s and Mg 2p orbits while those of Cu 4s, Y 4s and Y 4p orbits are very weak in the whole region. The bonding peaks of the 14H, 18R(m), and 18R(t) phases are localized, and the corresponding hybridization orbits, which are all or part of Mg 3s, Mg 2p, Cu 3d and Y 4d orbits, are determined. At the same time, there are sharp peaks on both sides of the Fermi level of the 14H, 18R(m) and 18R(t) phases, which shows that there exist pseudogaps in those phases. The presence of pseudogap indicates that the bonds in the 14H and 18R phases are noticeable covalent. In addition, the charge densities both on $(0\ 0\ 0\ 1)$ plane of the 14H and 18R phases are analyzed in detail. The results show that the Cu-Y bond exhibits the covalent feature in the 14H and 18R phases, the covalent bonding of the 14H phase is stronger than that of the 18R phase, and it is the key reason that the 14H is more stable than the 18R. The calculated results for thermodynamic stabilities and electronic structures of LPSO phases will provide useful data for analyzing and designing Mg-Y-Cu alloys.

Keywords: Mg-Y-Cu alloy, long-period stacking ordered phases, first-principles, electronic structurePACS: 61.66.Dk, 64.75.-g, 63.20.dk, 71.20.-bDOI: 10.7498/aps.65.236101

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51261026).

[†] Corresponding author. E-mail: zhenningma@126.com