arXiv:2601.00740v1 [cond-mat.mtrl-sci] 2 Jan 2026

电子熵　　驱动单质金属固-固相变

S. Azadi,[1,2] S. M. Vinko,[2] A. Principi,[1] T. D. K¨uhne,[3,4,5] 和 M. S. Bahramy[1]

[1] *Department of Physics and Astronomy, University of Manchester, Oxford Road, Manchester M13 9PL, UK*

[2] *Department of Physics, Clarendon Laboratory, University of Oxford, Parks Road, Oxford OX1 3PU, UK**

[3] *Center for Advanced Systems Understanding, Untermarkt 20, D-02826 Görlitz, Germany*

[4] *Helmholtz Zentrum Dresden-Rossendorf, Bautzner Landstraße 400, D-01328 Dresden, Germany*[5] *TU Dresden, Institute of Artificial Intelligence, Chair of Computational System Sciences, Nöthnitzer Straße 46 D-01187 Dresden, Germany*(日期：2026年1月5日)

我们采用有限温度密度泛函理论，计算了具有六方密堆积（hcp）、面心立方（fcc）和体心立方（bcc）晶体结构的 17 种单质金属的热力学相图。我们计算了竞争的 hcp、fcc 和 bcc 相之间的亥姆霍兹自由能差随电子温度（最高达 7 eV）的变化，据此识别由电子熵驱动的固-固相变。研究对象包括基态结构为 hcp 的锆、钛、镉、锌、钴和镁，基态结构为 fcc 的镍、铜、银、铝、铂和铅，以及基态结构为 bcc 的铬、钨、钒、铌和钼。通过自由能交叉，我们提取了相变发生时的电子温度，并分析了这些金属系统的系统性趋势。我们发现，除镁和铅外，所有研究的系统都会发生一到两次完全由电子熵引起的固-固相变。我们的结果表明，电子熵是在强电子激发下决定金属结构稳定性的关键因素。

I. 引言

过渡金属对强电子激发的响应，受其部分填充的 d 带、晶格自由度以及热展宽的电子态占据所产生的熵贡献之间复杂相互作用的支配 [1–4]。当电子被驱至远离平衡态时，例如在超快激光辐照、电击穿、冲击压缩或高能粒子撞击的情况下，电子子系统可在飞秒时间尺度内达到数电子伏特（eV）的有效温度，而离子仍相对较冷 [5–19]。在这些条件下，亥姆霍兹自由能$F(T,\ V) = E(T,\ V) - TS(T,\ V)$，尤其是电子熵项 TS，成为决定晶相相对稳定性、离子受力以及有效弹性和振动性质的主导热力学量。

超快区间内有限温度电子效应的物理意义，可以在双温模型（TTM） [20–24], 的框架下理解。该模型通过不同的热化时间尺度区分电子子系统和晶格子系统。在金属中，电子–电子散射发生在几飞秒的时间尺度内，迅速建立起具有较高电子温度 T 特征的费米–狄拉克分布。相比之下，电子–声子耦合的时间尺度要长得多，通常为数百飞秒至数皮秒，在此期间晶格仍相对较冷。在这种条件下，系统可以暂时达到数电子伏特的电子温度，而离子仍接近其初始位置；这意味着，支配结构稳定性的相关热力学势是在离子构型固定时的电子亥姆霍兹自由能 $F(V,\ T)$。在这一状态下，电子熵驱动的热压力可在电子向晶格发生显著热传递之前，使新相得到稳定。因此，所产生的相变是一种非热的、由电子驱动的固–固相变，其受电子自由能景观支配，而非由晶格加热引起。尽管我们没有模拟实时动力学，但双温模型固有的时间尺度分离，为将该相变视为受电子控制，并仅依据定容有限温度电子自由能分析相稳定性，提供了物理依据。

电子驱动的固–固相变与传统的晶格温度驱动相变之间的另一个区别，在于与其基础原子运动相关的特征时间尺度。压力驱动的结构转变会响应作用于离子上的瞬时力，因此其进行的时间尺度由声学声子的传播决定，也就是说，与声速和最低频率声子模的周期同量级。在大多数晶态过渡金属中，这些时间尺度为几十到数百飞秒，反映出离子位移响应应力张量变化的速度。相比之下，晶格温度驱动的相变需要电子向离子传递大量能量，随后发生非谐晶格运动和热激活的势垒跨越；这些过程都发生在更长的时间尺度上，其快慢由电子–声子耦合（数百飞秒至皮秒）以及振动能量较慢的热扩散决定

{v1}

* sam.azadi@manchester.ac.uk

因此，一旦电子子系统被迅速加热至高温 T，伴随而来的电子熵热压力便可在仅受弹性响应限制的时间尺度上驱动结构重排。

电子熵在过渡金属中起着核心作用，因为其费米能级附近的电子结构高度不均匀。狭窄的 d 带流形使费米能E_F附近几个十分之一电子伏特的范围内态密度（DOS）的导数很大，导致化学势、内能和电子压力对温度的依赖性很强。随着电子分布随 T 升高而展宽，深处 d 带中的态，以及某些情况下费米能以上的态，会变为部分占据。这种重新占据会改变屏蔽，改变 Hartree 势和交换-相关势，改变成键特性，并重整化弹性常数和声子中的电子贡献。这些效应与以熵核 $f(1-f)$ 加权的能量积分成正比，其中 f 是费米-狄拉克分布函数；它们可作用于数 eV 的能量尺度，并导致材料表现与 T=0 基态相比出现定性差异。

对这些现象进行恰当的理论处理，需要有限温度下的电子自由能泛函。基态科恩-沈密度泛函理论仅描述电子自由度的 $T = 0$ 极限，当电子子系统受到高度激发时便不足以适用 [26]。相比之下，Mermin 对密度泛函理论的推广为有限温度下的电子巨势提供了变分原理，并以完全自洽的方式自然纳入费米–狄拉克占据、电子熵和依赖温度的屏蔽效应 [27–30]。在这一形式体系中，内能 $E(T)$ 和熵 $S(T)$ 均源自同一组经温度展宽的科恩 - 沈态及其相应的自洽势。因此，有限温度 DFT 能够捕捉重构后的能带结构、化学势的变化、电子压力的增强，以及由熵驱动的晶体结构自由能稳定化或去稳定化效应 [31, 32]。

有限温密度泛函理论方法已成功应用于多种体系 [33–40], ，但较少用于具有复杂 d 带电子结构的过渡金属 [41, 42]。将有限温度密度泛函理论应用于过渡金属，揭示了电子温度升高时成键、磁性和晶格动力学会发生显著变化 [43–45]。有限温度密度泛函理论计算预测，特定声子支会显著硬化，等效原子间作用力会发生变化，甚至会出现平衡态下不存在的熵驱动相变。这些效应在态密度（DOS）于费米能级附近呈现强烈能量依赖性的材料中尤为显著，例如 3d 和 4d 过渡金属，在这些金属中，d 轨道占据的重新分布会对自由能产生较大的电子熵贡献。因此，有限温密度泛函理论已成为描述超快结构动力学、温稠密物质状态[12, 32]，以及极端电子激发下相稳定性的主要理论工具[46]。本研究采用有限温度密度泛函理论，阐明电子熵如何重塑 17 种金属的电子结构，这些金属包括 Zr、Ti、Cd、Zn、Co 和 Mg（六方密堆积组），Ni、Cu、Ag、Al、Pt 和 Pb（面心立方组），以及 Cr、W、V、Nb 和 Mo（体心立方组）；它们在基态下分别具有六方密堆积、面心立方和体心立方结构。

II. 计算细节与理论背景

热力学相图采用 Quantum ESPRESSO 软件包 [47] 中实现的有限温度密度泛函理论计算得到。所有电子结构计算均采用修订的 Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) 交换-相关泛函广义梯度近似 [48, 49]。我们研究了具有六方密堆积、面心立方和体心立方晶体结构的 17 种金属，并使用 Mermin 形式主义进行有限温度 DFT 自洽计算，电子温度 T 最高可达 7 eV。经验证，平面波动能截断为 80 Ry、增广电荷截断为 800 Ry 时，在所考察的所有温度下，总能量和应力均充分收敛。离子实采用 Quantum ESPRESSO [50] 提供的 PAW 表列赝势处理。

电子占据数采用温度为 T 的标准费米–狄拉克分布确定。由于较高的电子温度会使远高于费米能级的态被占据，因此随 T 升高系统地增加空能带数，以确保内能、熵和压力收敛。所有有限温度自洽计算均针对每种晶体结构在固定晶胞体积下进行。对于每个体系，在电子温度 $T = 25\text{meV}$、外压为零的条件下，通过弛豫晶格参数生成六方密堆积、面心立方和体心立方结构，并在整个弛豫过程中保持晶体对称性约束。所有有限温度自洽热力学相图均针对每种晶体结构在固定晶胞体积下获得。各温度下的热压力由电子应力张量直接计算，该张量给出定体积条件下的导数 $-\partial F/\partial V$。

化学势对温度的依赖性首先表明，电子激发如何以不同方式影响金属的六方密堆积、面心立方和体心立方相。在有限温度 DFT 中，电子化学势 $\mu(T)$ 由费米–狄拉克占据数 $f(\epsilon,\ T) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_{\mathrm{B}}T}+1}$ 自洽确定，因为电子数是固定的。在低至中等电子温度下，电

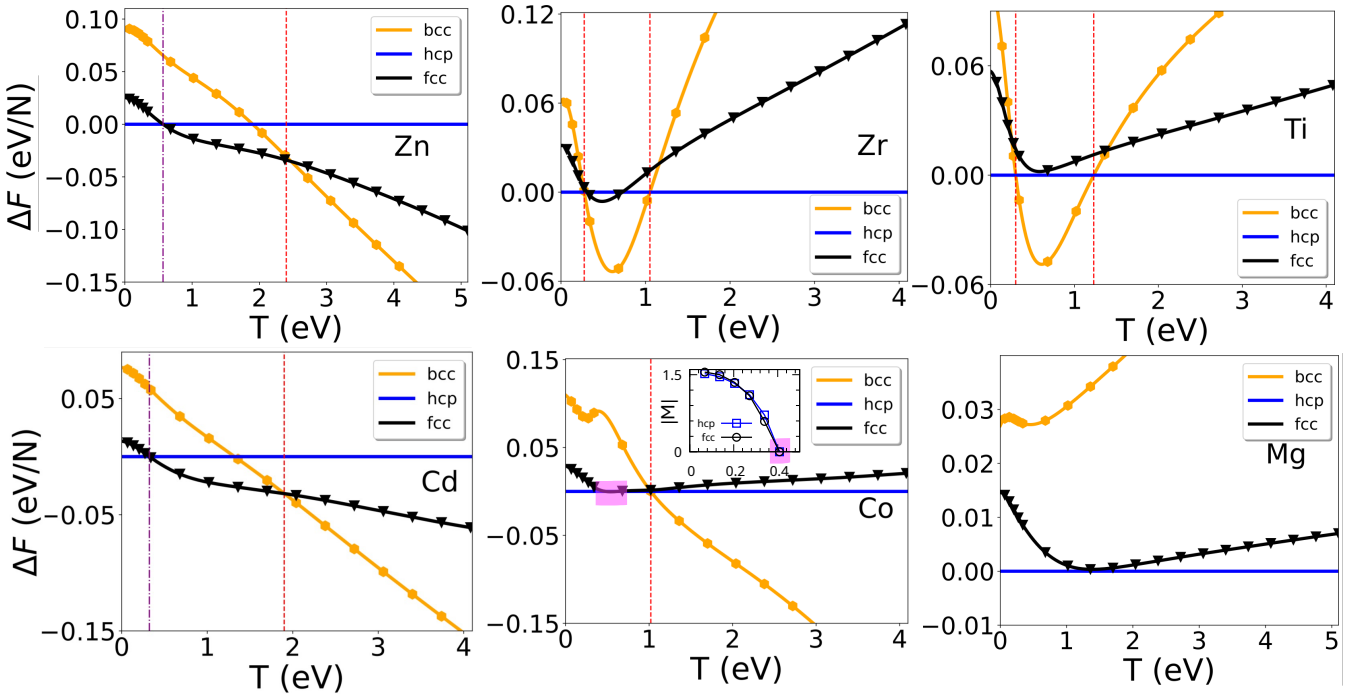

图1. ΔF 面心立方、体心立方和六方密堆积相之间的亥姆霍兹自由能差随电子温度的变化。竖线表示相变温度。Co 的相图采用自旋极化密度泛函理论计算得到，插图显示了每原子绝对磁化强度随温度的变化。磁化强度消失与条件 $\Delta F < 10$ meV/atom 出现在同一温度区间，如图所示。

子温度下， $\mu(T)$ 的变化可以通过 Sommerfeld [51] 展开进行解析理解。对于态密度为 $g(\epsilon)$ 的过渡金属体系，有限电子温度下的化学势满足

$$\mu(T) = E_F - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left.\frac{d \ln g(\epsilon)}{d\epsilon}\right|_{\epsilon=E_F} + \mathcal{O}(T^4), \quad (1)$$

这表明，费米能级处斜率$g'(\epsilon)$的符号和大小决定了 $\mu(T)$随温度升高而增加还是减小。尽管金属的六方密堆积、面心立方和体心立方结构在$\epsilon = E_F$处的态密度值可能相近，但它们在费米能附近的态密度斜率有所不同。如果费米能级位于 d 带的下降沿， $g'(E) < 0$，这意味着$\mu(T)$随电子温度升高而增加。有限温度密度泛函理论计算也恰好得到了类似行为：不同相的$\mu(T)$均单调增加，位移幅度反映了费米能级附近态密度斜率的陡峭程度。

下一个重要的贡献是电子熵，它在电子激发条件下决定相对相稳定性方面发挥着决定性作用。电子熵为

$$S(T) = -2k_B \int d\epsilon\, g(\epsilon)\,[f \ln f + (1-f)\ln(1-f)], \quad (2)$$

并通过 $-TS$项进入亥姆霍兹自由能， $F(T) = E(T) - TS(T)$。尽管态密度（DOS）数值在所研究的部分金属的六方密堆积、面心立方和体心立方相的费米能级处相近，但它们在更宽能量窗口 $|\epsilon - \mu| \lesssim k_B T$内的态密度（DOS）形状差异显著。随着电子温度升至高于 eV 的范围，费米–狄拉克展宽会采样 d 带中越来越深的区域。一些相在整个热窗口内呈现出更平坦、延展范围更大的 DOS 分布，而另一些相的 DOS 则呈现出变化更快的结构。由于熵核 $f(1-f)$ 对称地加权 μ 周围的态，较平坦的 DOS 会产生更大的积分 $S(T)$。因此，熵贡献 $-TS$ 下降得更快。这种熵优势是驱动金属相在高电子温度下降低自由能的主要因素。

III. 结果与讨论

A. 电子熵驱动的单质金属相稳定性与密度趋势

我们首先系统分析了17种单质金属的亥姆霍兹自由能相图及相应的质量密度，这些金属具有由六方密堆积、面心立方和体心立方衍生的基态结构。对于每种元素，我们计算了竞争相六方密堆积相、面心立方相和体心立方相的自由能随电子温度的变化，温度最高达

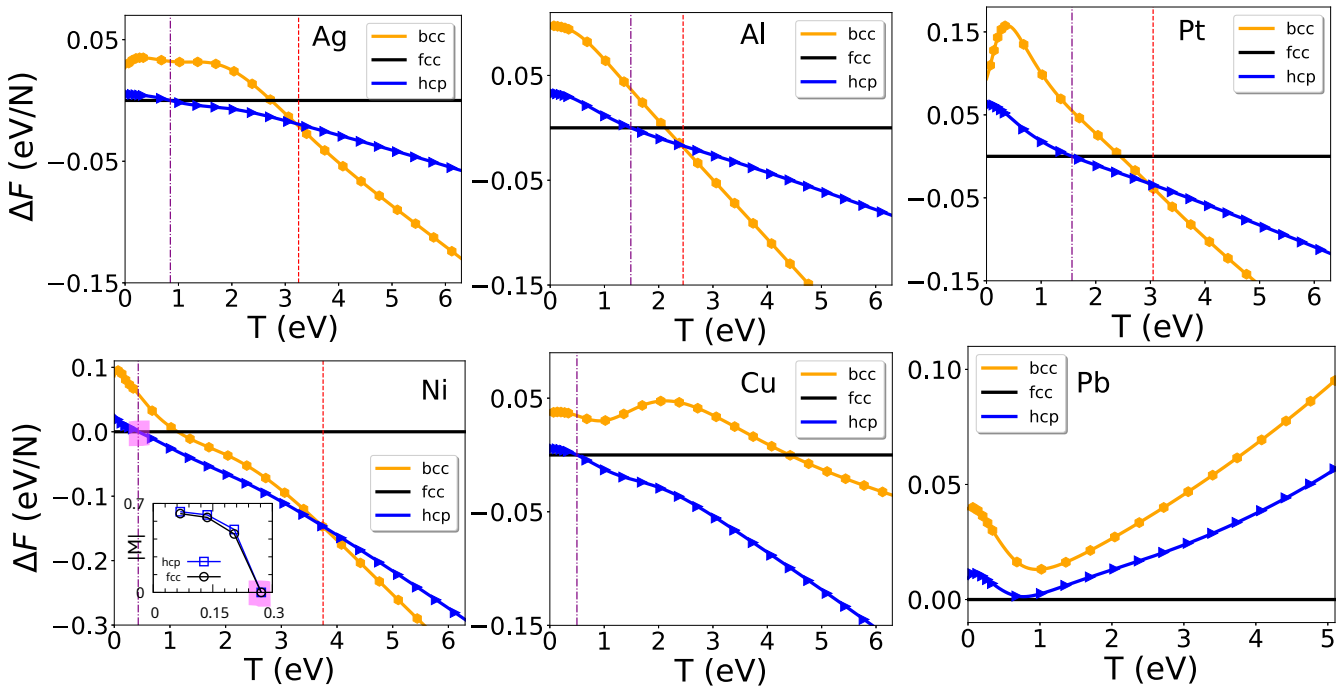

图2. 体心立方相、六方密排相和面心立方相之间的亥姆霍兹自由能差随电子温度的变化。竖线表示相变温度。Ni 的相图采用自旋极化密度泛函理论计算得出，插图展示了每原子绝对磁化强度随温度的变化。磁化强度消失与条件 $\Delta F < 10$ meV/atom 出现在同一温度区间，如图所示。

T $= 7$ eV，从而得以识别由电子熵驱动的固-固相变。同时，我们评估了各相的平衡质量密度，以阐明电子热压在决定相稳定性中的作用。

图1展示了 Zn、Zr、Ti、Cd、Co 和 Mg 的面心立方相、体心立方相与六方密排相之间的亥姆霍兹自由能差；这些元素在环境条件下均以六方密堆积结构结晶。对于每种元素，面心立方相和体心立方相的自由能均以六方密堆积相为参照，考察其随电子温度 T 的变化。在所有情况下，ΔF 均随 T 升高而降低，表明这些元素普遍倾向于发生电子熵驱动的固-固相变。

在零温度下，对于全部六种元素，六方密排相与面心立方相之间的自由能差小于六方密排相与体心立方相之间的自由能差，这表明电子激发通常更有利于六方密排相向面心立方相转变。Zn 和 Cd 确实表现出这一行为。相比之下，对于 Zr 和 Ti，随着 T 升高，体心立方相的自由能下降速度快于面心立方相，因此发生的是六方密排相向体心立方相转变。值得注意的是，对于 Zr，在转变温度 T' 下，三种结构之间的自由能差均小于 5 meV/atom，表明在狭窄的温度区间内可能出现多晶型。

对于钴，自旋极化计算表明，随着 T 升高，六方密排相和面心立方相的铁磁有序均变得不稳定，因为每个原子的绝对磁矩在约 $T \approx 0.4$eV 时趋于零。在这一温度下，六方密排相与面心立方相之间的自由能差低于 10 meV/atom，突显了电子熵与磁自由度之间的相互作用。相比之下，尽管在 T $= 1$–1.7 eV 时面心立方相与六方密排相之间的自由能差较小，但在所研究的温度范围内，镁未预测到发生相变。

对于 Zn 和 Cd，在一定范围的电子温度下，面心立方结构成为热力学稳定相，而体心立方相仅在更高的电子温度下才稳定。相比之下，Zr 和 Ti 表现出截然不同的行为：面心立方相始终不具备热力学优势；体心立方结构在中间温度范围内稳定，而在零温度下自由能最低的六方密排相，则在更高的电子温度下重新获得稳定性。这种非单调的相序反映了早期过渡金属中电子熵与能带结构能量学之间的微妙平衡。

钴的相图呈现了另一种截然不同的情形。在这种情况下，体心立方相在相对较低的电子温度下变得稳定，$T \sim 1$ eV，这与铁磁序的消失相吻合。这一行为凸显了磁自由度与电子熵之间的强耦合，这种耦合能够显著改变电子激发 $T \sim 1$ 条件下竞争晶体结构的相对稳定性

电子激发下的结构 [43]。

图2展示了在零温下以面心立方结构结晶的元素金属中，体心立方相和六方密堆积相相对于面心立方相的亥姆霍兹自由能差。与图1所示的六方密排族元素类似，在零电子温度和较低电子温度下，主要的竞争相为面心立方相和六方密堆积相，这反映了它们在结构和能量上的相近性。除铅外，所有研究的元素在相对较低的电子温度下都表现出面心立方相到六方密堆积相的相变。在铅中，面心立方相与六方密堆积相之间的自由能差在温度范围 T ≈ 0.7–1 eV 内始终极小，因此六方密堆积相无法明确稳定下来。

银、镍和铜的相图显示，在低于 1 eV 的电子温度下会发生面心立方相到六方密堆积相的转变。在这些元素中，镍的转变温度最低，这可归因于其铁磁基态。镍中的铁磁序在约 T ≈ 0.3 eV 时消失，此时面心立方相与六方密堆积相之间的自由能差达到最小，因此，固-固相变恰好发生在 T ≈ 0.5 eV 以下。这一行为凸显了磁熵在电子激发条件下影响结构稳定性方面的重要作用。

对于铝和铂，六方密堆积相仅在相对狭窄的温度窗口内稳定；而在铜中，六方密堆积相在较宽的中间及高电子温度范围内保持稳定。在足够高的电子温度下，大多数面心立方族元素会转变为体心立方相，这表明体心立方结构的熵稳定化程度不断提高。值得注意的是，铅是个例外：在所研究的整个电子温度范围内，面心立方相始终是最有利的结构，这凸显了其独特的电子结构对熵驱动结构重排的稳健性。

图 3 所示的体心立方族元素相图涵盖了在零温下采用体心立方结构的金属，其行为在定性上明显不同于面心立方族和六方密堆积族元素。在所有研究的体心立方族体系中，电子温度约为 T ∼ 1 eV 时都会发生体心立方到面心立方相变，这表明体心立方结构在电子激发下较早失稳。

对于铬、钼和钨，在整个研究温度范围内，面心立方相与六方密堆积相之间的自由能差始终很小，反映出这两种密堆积结构之间存在激烈竞争。在这些元素中，面心立方相在较宽的中间温度范围内得以稳定：铬和钼的范围约为 1 至 ∼ 4eV，钨则为 1 至 ∼5 eV。在更高的电子温度下，六方密排相在热力学上更为有利，从而完成体心立方 → 面心立方 →六方密堆积的相变序列。

相比之下，钒和铌呈现出截然不同的趋势。对于这两种元素，面心立方相与六方密排相之间的自由能差显著大于铬、钼和钨，从而在所考虑的整个温度范围内抑制了六方密排相的稳定化。因此，钒和铌仅发生一次从体心立方相到面心立方相的相变，且面心立方结构在较高电子温度下仍保持稳定。

比较不同结构族中体心立方相的表现时，会发现一个重要且有些违背直觉的现象。对于许多六方密堆积组和面心立方组元素，体心立方结构在高电子温度下成为最稳定的相；然而，在所有接受研究的体心立方族元素中，它在相对较低的电子温度（T ∼ 1 eV）下便失去稳定性，并且在所研究的温度范围内不再重新成为稳定相。这种反差凸显了电子激发下体心立方对称性所起作用并非普遍一致，也强调了详细的电子结构效应对于决定熵驱动的相稳定性至关重要。

元素	第一次相变	第二次相变
Zr	六方密堆积 → 体心立方: $T' = 0.27$	体心立方 → 六方密堆积: $T'' = 1.05$
Ti	六方密堆积 → 体心立方: $T' = 0.30$	体心立方 → 六方密堆积: $T'' = 1.22$
Cd	六方密堆积 → 面心立方: $T' = 0.32$	面心立方 → 体心立方: $T'' = 1.90$
Zn	六方密堆积 → 面心立方: $T' = 0.57$	面心立方 → 体心立方: $T'' = 2.41$
Co	六方密堆积 → 体心立方: $T' = 1.02$	
Mg		
Ni	面心立方 → 六方密堆积: $T' = 0.43$	六方密堆积 → 体心立方: $T'' = 3.75$
Cu	面心立方 → 六方密堆积: $T' = 0.50$	
Ag	面心立方 → 六方密堆积: $T' = 0.85$	六方密堆积 → 体心立方: $T'' = 3.25$
Al	面心立方 → 六方密堆积: $T' = 1.49$	六方密堆积 → 体心立方: $T'' = 2.45$
Pt	面心立方 → 六方密堆积: $T' = 1.56$	六方密堆积 → 体心立方: $T'' = 3.05$
Pb		
Cr	体心立方 → 面心立方: $T' = 1.03$	面心立方 → 六方密堆积: $T'' = 3.75$
W	体心立方 → 面心立方: $T' = 1.03$	面心立方 → 六方密堆积: $T'' = 4.8$
V	体心立方 → 面心立方: $T' = 1.05$	
Nb	体心立方 → 面心立方: $T' = 1.10$	
Mo	体心立方 → 面心立方: $T' = 1.13$	面心立方 → 六方密堆积: $T'' = 3.90$

表 I. 所有研究金属系统的第一和第二相变温度。

对处于 ρ基态的体心立方族元素进行DFT预测的质量密度分析显示，在相互竞争的晶体结构之间存在系统性趋势。对于铬、钼和钨，质量密度大小规律为 $\rho_{\mathrm{bcc}} > \rho_{\mathrm{fcc}} > \rho_{\mathrm{hcp}}$；而对于钒和铌，大小规律为 $\rho_{\mathrm{bcc}} > \rho_{\mathrm{hcp}} > \rho_{\mathrm{fcc}}$ （图4）。将这些质量密度趋势与计算得到的相图结合起来，可以发现一种共同行为：所有体心立方族元素都会随着电子温度升高，向质量密度更低的晶体结构发生相变。这一观察表明，体心立方金属中的电子熵驱动的相变伴随着有效的体积膨胀，这与强电子激发下高密度电子态失稳的情况一致。

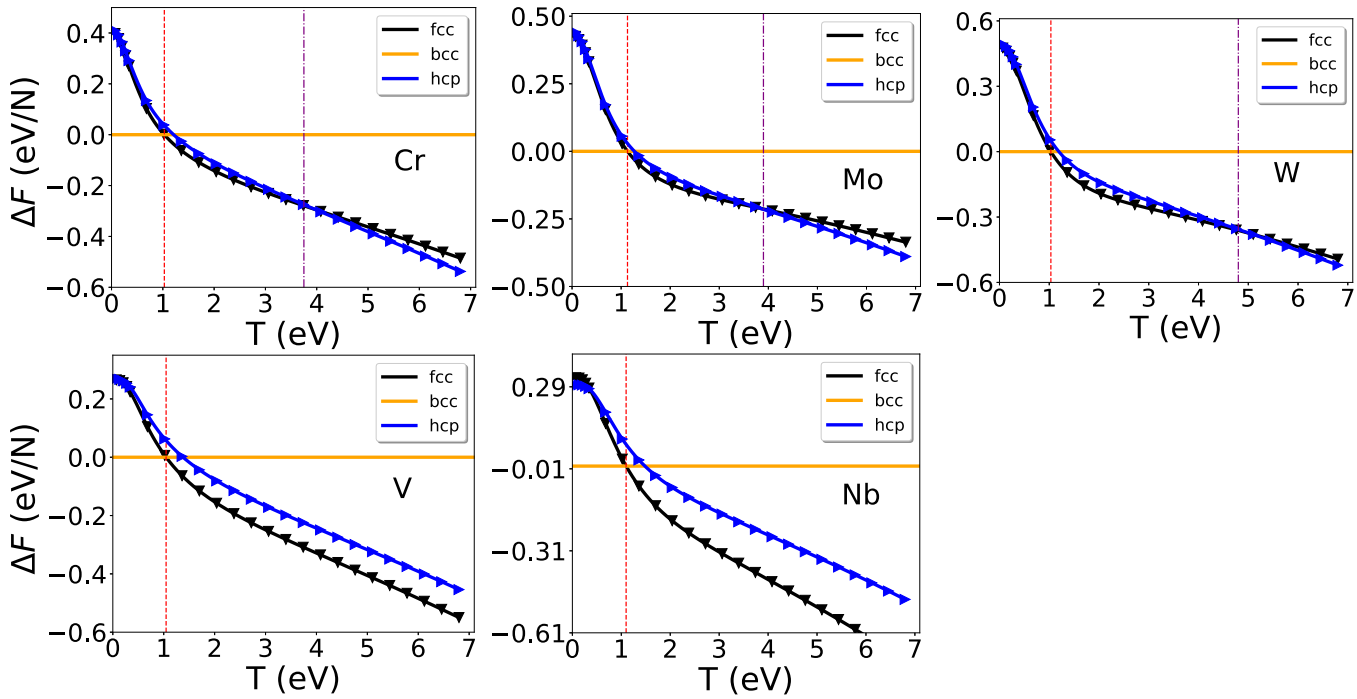

图 3. 面心立方、六方密堆积和体心立方相之间的亥姆霍兹自由能差随电子温度的变化关系。竖线表示相变温度。

体心立方族元素随着电子温度升高而向质量密度更低的晶体结构转变的系统性倾向，可以很自然地用热电子热压力 [44]来解释。随着电子温度升高，由于更高能量电子态的热占据，电子对压力的贡献增加，即使没有离子加热，也会有效地产生作用于晶格的膨胀力。在体心立方过渡金属中，体心立方相的基态稳定性与相对紧凑的电子电荷分布以及能够在低温下使电子压力最小化的能带结构特征密切相关。在较高电子温度下，费米面的热展宽削弱了这些稳定特征，使电子压力增大，并有利于形成平衡体积更大的结构。这一机制与所观察到的体心立方→面心立方和体心立方→六方密堆积相变序列一致；这两种相变都相对于体心立方相表现为质量密度降低。因此，体心立方族中质量密度趋势与相稳定性之间的密切对应关系支持这样一种图景：在强电子激发下，电子热压力而非晶格熵或离子运动，是熵诱导结构转变的主要驱动力。

在高电子激发下，hcp 族元素也呈现出类似的质量密度降低趋势。对于锌、镉和钴，体心立方相的密度低于六方密排相，这促使六方密排相到体心立方相的转变发生在中等电子温度下，此时电子熵和热压力均有所增加。这种效应在钴中尤为显著：体心立方相的密度远低于六方密排相，这与在相对较低的电子温度下（约为 T $\sim$ 1 eV）体心立方结构得到稳定的情况一致。相比之下，在所研究的整个温度范围内，镁的六方密排相始终保持热力学稳定，这可以直接归因于镁的六方密堆积结构密度低于其面心立方相和体心立方相。这些观察结果进一步支持了一个更普遍的结论：电子熵驱动的相变与密度降低和电子热压密切相关，从而为不同结构族提供了统一的物理图景。

对面心立方族元素所观察到的密度趋势进一步表明，随着电子熵增加，密度降低与相稳定性之间存在密切联系。除铅外，所有面心立方族元素的体心立方相在高电子温度下均表现出最低的质量密度，这为随着电子热压增加而稳定体心立方结构提供了自然驱动力。因此，这些元素在足够高的电子温度下会转变为体心立方相。铅是这一趋势中一个显著的例外，因为在本研究考察的整个温度范围内，面心立方相始终是密度最低的结构，这解释了其持续的稳定性以及不存在任何固-固相变的原因。这些结果进一步支持了这样一种观点：电子熵驱动的

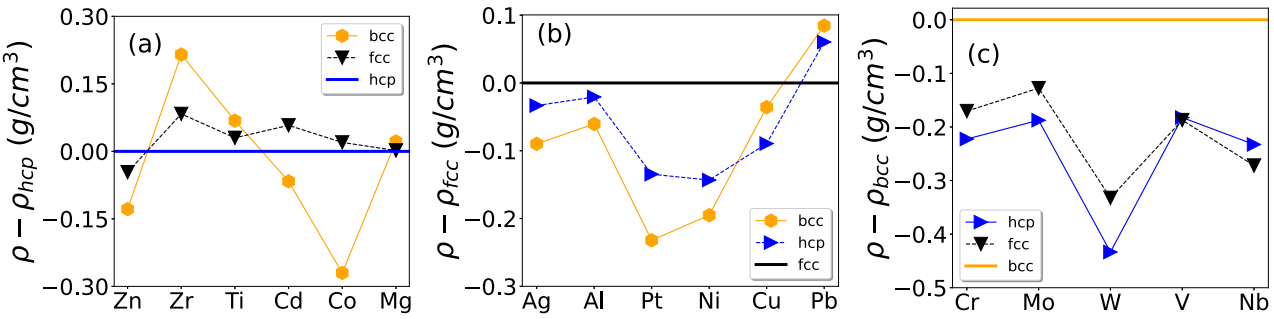

图 4。（a）对于六方密排族元素，面心立方相和体心立方相相对于六方密堆积相的密度变化。（b）对于面心立方族元素，六方密堆积相和体心立方相相对于面心立方相的密度变化。（c）对于体心立方族元素，六方密堆积相和面心立方相相对于体心立方相的密度变化。

面心立方金属中的相变受电子热压与竞争性晶体结构的密度层级之间的竞争所支配。

综合来看，六方密排族、面心立方族和体心立方族元素的相图揭示了电子激发下的普适特征和显著的族群特异性行为。三个族群的共同趋势是，随着电子温度升高，竞争性晶体结构之间的自由能差显著减小，这凸显了电子熵在重塑结构稳定性方面的核心作用。从这个意义上说，电子激发充当了统一的热力学控制参数，即使对于具有简单晶体结构的单质金属，也能诱导固-固相变。

尽管具有这种普适性，三类元素中稳定相的序列以及基态结构的最终命运仍存在显著差异，如表 I 所总结。在源于六方密堆积相和面心立方相的元素中，体心立方结构通常会在高电子温度下得到稳定，这反映了其较大的电子熵和宽广的 d 带特征。相比之下，对于源于体心立方相的元素，体心立方相在相对较低的电子温度下便会失稳，并且在所研究的范围内不再重新成为最有利的结构。这种不对称性表明，体心立方相的高熵稳定并非结构本身所固有，而是高度依赖于能带填充以及每种元素的详细电子态密度。

另一个重要区别在于面心立方相与六方密堆积相之间的竞争。对于源自六方密堆积和面心立方结构的元素，这两种密堆积结构主导着低温和中温区间，其能量差通常仅为几 meV/原子，因此可能出现多个相变或狭窄的多晶型窗口。然而，在体心立方类元素中，只有在体心立方相失稳后，面心立方与六方密堆积之间的竞争才变得相关；在较高温度下，面心立方相和六方密堆积相的相对稳定性取决于电子熵的细微差异。这些比较表明，尽管电子熵普遍会降低结构能量尺度，但最终形成的相序由元素特定的电子结构决定，而非仅由晶体对称性决定。

B. 案例研究：锆的反常行为

锆是一个特别有启发性的案例，因为其由电子熵驱动的相行为偏离了大多数六方密排族元素所呈现的基于密度的普遍趋势。对于由六方密堆积和面心立方结构衍生的元素，在电子热压升高时，结构通常倾向于转变为密度较低的相，因此高温相的稳定性通常可据此解释；而锆则表现出截然不同的响应。具体而言，尽管体心立方相的质量密度高于六方密堆积相和面心立方相，但它仍会在相对较窄的中间电子温度范围内（0.27 $<$ T $<$ 1.01 eV）达到热力学稳定。这种行为无法仅用密度降低来解释。钛也呈现出类似趋势，但由于六方密堆积相与体心立方相之间的密度差异更大，这一效应在锆中更为显著。下文将聚焦于锆，阐明这种逆密度趋势的体心立方相稳定化的微观起源，尤其关注电子态密度。

在锆中，密排六方-体心立方相变发生在相对较低的电子温度 $T' \approx 0.27$ eV 下。体心立方相仅在一个狭窄的中间温度窗口内稳定，该窗口约为 0.27 $\leq$T$\leq$ 1.05 eV；超过此范围后，体系将恢复为六方密堆积结构。这一行为促使我们重点分析费米能级以下约 1 eV 能量窗口内的电子态，因为预计热占据效应在此处最为显著。

对亥姆霍兹自由能的分解表明，能量和熵贡献在稳定体心立方相方面都起着至关重要的作用（图5）。内能对比显示，在转变温度 $T' \approx 0.27$ eV 处，体心立方相的内能低于六方密排相，表明

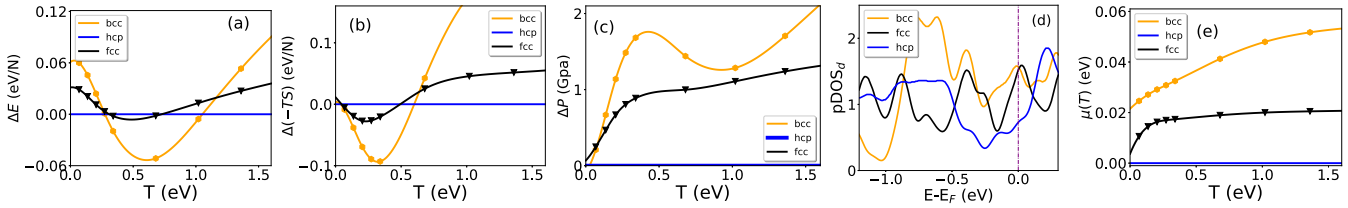

图 5. 锆的面心立方相和体心立方相相对于六方密堆积相的内能 E（a）和电子熵项 -TS（b）。（c）锆的面心立方相和体心立方相相对于六方密堆积相的热压力随温度的变化。（d）费米能附近六方密堆积相、面心立方相和体心立方相的 d 带投影电子态密度（$pDOS_d$）。竖线表示费米能。（e）锆的面心立方相和体心立方相相对于六方密堆积相的化学势 $\mu(T)$ 随 T 的变化。

电子能量驱动的偏好有利于体心立方结构。同时，熵贡献 -TS 在体心立方相处达到一个低于同一温度下六方密排相的极小值，这表明电子熵进一步增强了体心立方结构的稳定性。

此外，电子热压为理解这一转变提供了另一个视角（图 5）。与六方密堆积相相比，体心立方相中热电子产生的热压力在转变温度附近达到最大值，反映出体心立方相的电子态对热激发更加敏感。综合来看，这些结果表明，在锆中，体心立方相的稳定化源于电子能降低、电子熵增加以及热电子热压力的协同作用；这些因素共同克服了基于密度的趋势，否则该趋势会使六方密堆积结构更为稳定。

锆中费米能附近的态密度主要由 d 带贡献，因此，投影 d 带态密度（$pDOS_d$）对于理解相变尤为重要。在接近六方密堆积到体心立方相变温度时，六方密排相的 $pDOS_d$ 在费米能级以下呈现一个极小值，而体心立方相的 $pDOS_d$ 在相同能量处大于前者的两倍（图 5）。体心立方相 d 带态密度的这一显著增强带来了大得多的电子熵贡献，从而有利于体心立方结构的稳定，尽管其质量密度更高。

除了态密度的大小之外，费米能级附近两个相的 $pDOS_d$ 能量依赖性也存在差异。态密度斜率的不同会影响化学势随温度的变化，这可通过索末菲展开 [51], 进行描述，从而导致体心立方相的化学势随电子温度的升高而比六方密排相增加得更快（图 5）。这种差异通过增强费米能级附近的热占据不对称性，进一步降低了中等温度下体心立方相的电子自由能。总体而言，较大的 d 带态密度及其独特的能量斜率，为电子能和熵驱动的锆体心立方相稳定化提供了微观解释在中等电子温度下。

在低于费米能级约 1 eV 的能量处，d 带电子结构对相稳定性的明显影响同样清晰可见。在这一能量范围内，体心立方相的 $pDOS_d$ 远小于六方密排相。值得注意的是，在体系发生体心立方相到六方密堆相转变时的电子温度下，体心立方相的 $pDOS_d$ 几乎消失。相变温度附近 d 带态的这种耗减降低了电子熵增益以及体心立方相的能量稳定化作用，从而相对于六方密堆积结构使其稳定性降低。这些观察结果凸显了 d 带态密度对能量的详细依赖关系在电子激发条件下支配锆的非单调相稳定性方面所起的关键作用。

IV. 总结与展望

总之，本研究结果表明，在强电子激发条件下，电子熵是决定单质金属结构稳定性的主导因素。对于由六方密堆积、面心立方和体心立方结构衍生的体系，有限温度自由能计算显示，电子温度仅需适度升高约 1–5 eV，便足以诱发竞争晶体结构之间的固-固相变。这些相变在没有离子加热的情况下发生，其驱动力是熵诱导的电子自由能景观重塑；这种重塑尤其源于费米能级附近态密度的变化，以及稳定基态相的能带结构特征受到热展宽的影响。由此形成的相序列和相变温度对能带填充、磁有序以及竞争结构的相对态密度十分敏感，因此，尽管晶体对称性大体相似，不同元素仍表现出各自特有的行为。

在六方密排族、面心立方族和体心立方族元素中，电子激发、密度降低与结构稳定性之间呈现出一致的关联。在这三类元素中，电子温度升高都会增强电子热压，从而有利于形成质量密度较低、每个原子的平衡体积较大的晶体结构。对于六方密排族元素，当体心立方相的密度低于六方密堆积结构时，这一机制会使体心立方相稳

定；而对于镁等元素，由于六方密排相本已是密度最低的相，因此仍保持六方密堆积相稳定。在面心立方族中，体心立方相通常会在高电子温度下成为密度最低的结构，因而普遍发生从面心立方相到体心立方相的相变；铅则是一个显著例外，其面心立方相始终是密度最低的结构，因此在整个温度范围内都保持稳定。相比之下，对于体心立方族元素，电子激发会在相对较低的电子温度下使初始密度较高的体心立方相失稳，促使其向密度较低的面心立方相或六方密排相转变，而在更高温度下并不会重新稳定体心立方相。总之，这些趋势表明，电子热压为单质金属中熵驱动的固-固相变提供了一种统一的物理机制，而密度降低则是强电子激发下结构稳定化的关键指标。

从实验角度看，预测的相变与激光激发金属的超快泵浦-探测研究直接相关。在这类研究中，电子温度通常可在不足 100 fs 的时间尺度内达到数电子伏特，而晶格仍接近其初始温度。本文确定的电子熵驱动的相变预计将表现为瞬态对称性变化、声子硬化 [43, 44]„ 或在时间分辨 X 射线或电子衍射测量中出现新的布拉格特征；这些现象会先于晶格膨胀或熔化等传统热效应。在钴和镍等磁性体系中，磁性坍缩与结构不稳定性之间的耦合还提供了额外的实验特征，将超快退磁与晶格重组联系起来。更广泛地说，这些结果表明，飞秒激光激发可作为一种选择性且可逆的手段，用于获得单质金属的亚稳态晶体结构，为超快结构调控和非平衡相工程开辟新的途径。

我们的工作采用计算方法，预测电子熵驱动的电子自由能景观变化，这些变化能够在超快电子时间尺度上改变、甚至可能稳定晶体结构。实验研究已证实金属中存在广泛的非平衡现象[52]，，包括非热熔化 [6]，、超快磁性与结构切换，以及瞬态晶格失稳 [53]，；但这些效应通常是在电子激发与晶格激发强耦合的条件下进行解读的。自由电子激光设施上的超快X射线技术进一步使人们能够观测特定材料中的非平衡相变。然而，迄今为止的大多数研究都聚焦于冲击压缩体系，在这些体系中，机械、热和电子贡献难以轻易区分 [54–56]。

本文讨论的这一机制尚未在实验中观测到：仅电子熵重塑自由能景观，并在飞秒至皮秒的时间尺度上驱动固-固结构重排，而此时晶格仍相对较冷。X射线自由电子激光设施泵浦-探测能力的最新进展，为通过结合强电子激发与超快时间分辨X射线衍射探针来探测这一机制提供了切实可行的机会。此类实验将直接检验，在极端非平衡条件下，本文所确定的电子自由能熵贡献是否决定相稳定性，同时也将为超快区间高度激发体系的有限温度密度泛函理论提供严格的基准检验。

S.A、A.P 和 M.S.B 感谢 Leverhulme Trust 通过资助协议 RPG-2023- 253 提供的支持。S. Azadi 和 T.D. K¨uhne 感谢其获准使用帕德博恩 NHR中心（PC2）的 Noctua2 高性能计算机所提供的计算时间。S.M.V. 感谢英国工程与自然科学研究委员会通过资助项目 EP/W010097/1 提供的支持。支持本文研究结论的数据均已公开，[57], 可能适用禁运期。

[1] G. Grimwall, B. Magyari-K¨ope, V. Ozolin˘s 和 K. A. Persson，《金属元素中的晶格不稳定性》，《现代物理评论》**84**，945（2012年）。[2] D. A. Porter 和 K. E. Easterling，*Phase Transformations in Metals and Alloys 2nd ed.*，（Chapman and Hall，伦敦，1992年）。[3] A. Kotani 和 S. Shin，《固体中电子的共振非弹性 X 射线散射谱》，《现代物理评论》**73**，203（2001年）。[4] A. Kirilyuk、A. V. Kimel 和 T. Rasing，《磁序的超快光学操控》，《现代物理评论》**82**，2731（2010年）。[5] V. Recoules、J. Cl´erouin、G. Z´erah、P. Anglade 和 S. Mazevet，《强激光辐照对半导体和金属晶格稳定性的影响》，Phys. Rev.《物理评论快报》**96**，055503（2006）。[6] A. Rousse、C. Rischel、S. Fourmaux、I. Uschmann、S. Seb- ban、G. Grillon、P. Balcou、E. Foerster、J. Geindre、P. Au- debert、J. Gauthier 和 D. Hulin，《在半导体中测得的非热熔化，具有飞秒分辨率》，《自然》（伦敦）**410**，65（2001）。[7] N. Medvedev 和 I. Milov，金属中的非热相变，《科学报告》**10**，12775（2020）。[8] G. Sciaini 和 R. J. D. Miller，飞秒电子衍射：开启原子分辨动力学时代，《物理学进展报告》**74**，096101（2011）。[9] A. Amouretti、C. Crepisson、S. Azadi、F. Brisset、D. Cabaret、T. Campbell、D. Chin、G. Collins、L. Hansen、G. Fiquet 等，《激光冲击压缩下 Fe_2O_3 的同结构相变》，《物理评论快报》

134，176102（2025）。[10] C. Crepisson、A. Amouretti、M. Harmand、C. Sanloup、P. Heighway、S. Azadi、D. McGonegle、T. Campbell、J. Pintor、D. A. Chin 等，《Fe_2O_3, 中的冲击驱动非晶化与熔化》，《物理评论B》111，024209（2025）。[11] G. Kang、G. Lee、S. Azadi、R. Carley、L. L. Guyader、L. P. Hoang、H. B. Kim、M. Kim、C. Lee、L. Mercadier、G. Mercurio、S. Parchenko、A. Seong、D. Shin、M. Teich- mann、B. E. V. Kuiken、Z. Yin、S. M. Vinko、A. Scherz 和 B. I. Cho，《温稠密铜中非平衡电子-声子与电子-离子耦合》，《应用表面科学》713，164304（2025）。[12] S. Mazevet、J. Cl´erouin、V. Recoules、P. M. Anglade 和 G. Zerah，《温稠密金光学性质的第一性原理模拟》，《物理评论快报》95，085002（2005）。[13] O. S. Humphries、R. S. Marjoribanks、Q. Y. van den Berg、E. C. Galtier、M. F. Kasim、H. J. Lee、A. J. F. Miscampbell、B. Nagler、R. Royle、J. S. Wark 和 S. M. Vinko，《通过共振非弹性X射线散射探测温稠密镍的电子结构》，《物理评论快报》125，195001（2020）。[14] S. Williamson、G. Mourou 和 J. C. M. Li，《铝中激光诱导相变的时间分辨研究》，《物理评论快报》52，2364（1984）。[15] P. L. Silvestrelli、A. Alavi、M. Parrinello 和 D. Frenkel，《激光熔化硅的第一性原理分子动力学模拟》，《物理评论快报》77，3149（1996）。[16] E. Beaurepaire、J.-C. Merle、A. Daunois 和 J.-Y. Bigot，《铁磁性镍中的超快自旋动力学》，《物理评论快报》76，4250（1996）。[17] J. Hohlfeld、E. Matthias、R. Knorren 和 K. H. Benne- mann，《镍的非平衡磁化动力学》，《物理评论快报》78，4861（1997）。[18] G. P. Zhang 和 W. H¨ubner，《铁磁性金属中的激光诱导超快退磁》，《物理评论快报》85，3025（2000）。[19] K. Carva、M. Battiato 和 P. M. Oppeneer，《激光诱导超快退磁中 Elliott–Yafet 电子-声子机制的第一性原理研究》，《物理评论快报》207201，207201（2011）。[20] M. Kaganov、I. Lifshitz 和 N. Tanatarov，《电子与晶格之间的弛豫》，《苏联物理学-实验与理论物理学杂志》4，173（1957）。[21] G. M. Petrov、A. Davidson、D. Gordon 和 J. Penano，《使用双温模型对温稠密物质状态下的短脉冲激光-金属相互作用进行建模》，《物理评论E》103，033204（2021）。[22] P. Allen，《金属中电子热弛豫理论》，《物理评论快报》59，1460（1987）。[23] E. Carpene，《金属的超快激光辐照：超越双温模型》，《物理评论B》74，024301（2006）。[24] S. I. Anisimov、B. L. Kapeliovich 和 T. L. Perelman，《超短激光脉冲照射下金属表面的电子发射》，《苏联物理学-实验与理论物理学杂志》39，375（1975）。[25] S. Baroni、S. de Gironcoli、A. D. Corso 和 P. Giannozzi，《密度泛函微扰理论中的声子及相关晶体性质》，《现代物理评论》515，2001（73）。[26] P. Hohenberg 和 W. Kohn，《非均匀电子气》，《物理评论》136，B864（1964）。[27] N. D. Mermin，《非均匀电子气的热学性质》，《物理评论》137:A，1441（1965）。[28] A. Pribram-Jones、S. Pittalis、E. Gross 和 K. Burke，热密度泛函理论的背景，《暖稠密物质的前沿与挑战》**25**，60（2014年）。[29] R. Martin，*Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* 2004 （剑桥大学出版社，）。[30] M. Weinert 和 J. W. Davenport，分数占据与密度泛函能量与力，《物理评论B》**45**，13709（1992年）。[31] G. Kresse 和 J. Furthm¨uller，金属和半导体从头算总能量计算的效率，Comp. Mat. Science**6**，15（1996年）。[32] H. Zhang、S. Zhang、D. Kang、J. Dai 和 M. Bonitz，激光激发产生的非平衡瞬态暖稠密物质态的有限温度密度泛函理论研究，《Phs. Rev. E》**103**，013210（2021年）。[33] K. Driver 和 B. Militzer，暖稠密氮的第一性原理状态方程计算，《物理评论B》**93**，064101（2016年）。[34] B. Militzer、F. Gonz´alez-Cataldo、S. Zhang、K. P. Driver 和 F. Soubiran，暖稠密物质计算的第一性原理状态方程数据库，《物理评论B》**103**，013203（2021年）。[35] J. Wu、F. Gonz´alez-Cataldo 和 B. Militzer，基于从头算自由能计算的铍高压相图，《物理评论B》**104**，014103（2021年）。[36] V. Karasiev、L. Calderin 和 S. Trickey，有限温度交换关联对暖稠密物质计算的重要性，《Phys. Rev. E》**93**，063207（2016年）。[37] V. Karasiev、S. Hu、N. Shaffer 和 G. Miloshevsky，恒星内部温度下L壳层铁和铬不透明度的第一性原理研究，《Phys. Rev. E》**106**，065202（2022年）。[38] S. Hu、B. Militzer、V. Goncharov 和 S. Skupsky，惯性约束聚变应用中氘的第一性原理状态方程表，《物理评论B》**84**，224109（2011年）。[39] Y. Ding、A. White、S. Hu、O. Certik 和 L. Collins，利用含时无轨道密度泛函理论对暖稠密物质阻止本领的从头算研究，《物理评论快报》**121**，145001（2018年）。[40] M. Bonitz、J. Vorberger、M. Bethkenhagen、M. P. Bohme、D. M. Ceperley、A. Filinov、F. Graziani、G. Gregori、P. Hamann、S. B. Hansen、M. Holzmann、S. Hu、H. Kahlert、V. Karasiev、U. Kleinschmidt、L. Kordts、C. Makait、B. Militzer、Z. A. Moldabekov、C. Pierleoni、M. Preising、K. Ramakrishna、R. Redmer、S. Schwalbe、P. Svensson 和 T. Dornheim，致密氢的第一性原理模拟，《等离子体物理》**31**，110501（2024年）。[41] A. I. Lichtenstein、M. I. Katsnelson 和 G. Kotliar，过渡金属的有限温度磁性：从头算动力学平均场理论，《物理评论快报》**87**，067205（2001年）。[42] M. I. Katsnelson 和 A. I. Lichtenstein，关联体系中磁相互作用的第一性原理计算，《物理评论B》**61**，8906（2000年）。[43] S. Azadi、J. S. Wark 和 S. M. Vinko，铁磁性铁中的非热固-固相变，《物理评论B》**110**，214434（2024年）。[44] S. Azadi、J. S. Wark 和 S. M. Vinko，超快加热金的晶格稳定性，《科学报告》**15**，5350（2025年）。[45] S. Azadi 和 S. M. Vinko，电子温度驱动的高压铁相稳定性与结构演化

压力，《物理评论B》**112**，134103（2025年）。[46] M. Bonitz、T. Dornheim、Z. A. Moldabekov、S. Zhang、P. Hamann、H. Kahlert、A. Filinov、K. Ramakrishna 和 J. Vorberger，暖稠密物质的从头算模拟，《等离子体物理》**27**，042710（2020年）。[47] P. Giannozzi 等，Quantum espresso：用于材料量子模拟的模块化开源软件项目，《物理学杂志：凝聚态》**39**，395502（2009年）。[48] J. P. Perdew、K. Burke 和 M. Ernzerhof，简明广义梯度近似，《物理评论快报》**77**，3865（1996年）。[49] J. P. Perdew、A. Ruzsinszky、G. I. Csonka、O. A. Vydrov、G. E. Scuseria、L. A. Constantin、X. Zhou 和 K. Burke，恢复固体与表面交换的密度梯度展开，《物理评论快报》**100**，136406（2008年）。[50] P. G. 等，利用 Quantum espresso 实现材料建模的先进功能，《物理学杂志：凝聚态》**29**，465901 2017( )。[51] N. Ashcroft 和 N. Mermin，*Solid State Physics*（Thomson Learning，1976年）。[52] S. Vinko、O. Ciricosta、B. Cho、K. Engelhorn 等，固体密度等离子体的产生与诊断，

X射线自由电子激光器，《自然》**482**，59（2012）。[53] D. Kraus、T. R. Preston 和 U. Zastrau，《利用X射线自由电子激光器研究温稠密物质》，《自然评论·物理》**8**，27（2025）。[54] A. Lindenberg、I. Kang、S. L. Johnson、T. Missalla、P. Heimann、Z. Chang、J. Larsson、P. Bucksbaum、H. Kapteyn、H. Padmore、R. Lee、J. Wark 和 R. Falcone，《激光诱导相变过程中相干声子的时间分辨X射线衍射》，《物理评论快报》**84**，111（2000）。[55] D. Milathianaki、S. Boutet、G. Williams、A. Higginbotham、D. Ratner、A. Gleason、M. Messerschmidt、M. M. Seibert、D. Swift、P. Hering、J. Robinson、W. White 和 J. Wark，《冲击压缩物质中晶格动力学的飞秒可视化》，《科学》**342**，220（2013）。[56] E. Lindroth、F. Calegari、L. Young、M. Harmand、N. Dudovich、N. Berrah 和 O. Smirnova，《阿秒与XFEL科学面临的挑战与机遇》，《自然评论·物理》**1**，107（2019）。[57] S. Azadi，GitHub。