



北京市高等教育精品教材立项项目

材料科学基础

第 2 版

余永宁 主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

北京市高等教育精品教材立项项目

材料科学基础

Cailiao Kexue Jichu

第2版

余永宁 主编

杨平 强文江 陈冷 编写



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容简介

本书为北京市高等教育精品教材立项项目教材。

本书注重材料科学与工程专业宽口径培养的特点,在原有体系上进行了较大的修改。本书在编写中侧重基础性内容,同时适当反映学科前沿的最新进展;在内容上尽量涵盖金属、无机非金属及高分子等材料,并尽量兼顾结构材料与功能材料,从学科的基础层面对各类材料进行综合与融合。书中引入大量例题,以解释、说明基本概念和原理。

全书分为12章,包括晶体学基础,固体材料中的电子运动状态,晶体结构,非晶态与半晶态,相图,有序介质中的点缺陷和线缺陷,面缺陷和体缺陷,固体中原子的扩散,材料的形变,相变的基本原理,凝固,固态转变等。

本书可作为普通高等学校本科材料类专业的专业基础课教材,也可供研究生及相关人员选用。

图书在版编目(CIP)数据

材料科学基础/余永宁主编.--2版.--北京:高等教育出版社,2012.9

ISBN 978-7-04-035103-3

I. ①材… II. ①余… III. ①材料科学-高等学校-教材 IV. ①TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第184249号

策划编辑 庚欣
插图绘制 尹莉

责任编辑 庚欣
责任校对 刘春萍

封面设计 于文燕
责任印制 刘思涵

版式设计 马敬茹

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 北京人卫印刷厂
开本 787mm×1092mm 1/16
印张 51.5
字数 1260千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 2006年5月第1版
2012年9月第2版
印 次 2012年9月第1次印刷
定 价 72.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 35103-00

第 2 版前言

本书第 1 版作为普通高等教育“十五”国家级规划教材于 2006 年正式出版。为了更好地适应教学工作的需要,跟踪学科发展,根据几年的实际使用情况,对第 1 版书进行了修订,并被列为北京市高等教育精品教材立项项目,得到了北京市教委的支持。

本次修订,编者对于原教材进行了一些修改和调整,并增加了一些新内容。其中,第 2 章主要缩减了原第 2.5 节的部分内容并新增加了第 2.6 节,第 8 章将原教材的内容安排顺序进行了较大调整,其他章节也都适当地进行了调整和增删。

材料科学基础课程是材料科学与工程专业课程体系中的基础课程。该专业属于综合性比较强的工科专业,所需基础知识广泛涉及数学、物理、化学等,又与固体物理、物理化学等学科具有非常密切的联系。作为本科生早期学习的专业课程,材料科学基础不仅要应用前期基础课程的知识,而且要与后续专业课程紧密衔接。这样,本书的内容既广泛涉及相关的基础知识,又要在应用方面适当引出后续专业课程的内容。另外,自 1998 年本科专业目录调整以来,材料科学与工程专业一直在向着拓宽专业知识面的方向发展,为此要求本课程的内容尽量涵盖金属、陶瓷和高分子等各大类材料的共同基础。编者力求按照这样的要求编写本书。此外,高等教育教学工作强调人才综合素质与创新能力培养,为此本书还尝试引入一些帮助学生拓展视野、开阔思路的问题及分析讨论。

本书的修订工作仍然由第 1 版书的编者承担,第 1、8 章由陈冷修订,第 2 章由强文江修订,第 3~7 章由余永宁修订,第 9~12 章由杨平修订,全书由余永宁统稿。

材料科学基础课程的特点和教学工作的要求,需要编者具有全面的基础知识与专业知识。但由于我们水平有限,书中仍难免有不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者

2012 年 5 月

第 1 版前言

我国于 1998 年调整了本科专业设置,材料类专业大幅度合并,并且设置了宽口径的材料科学与工程专业,以培养适应新世纪需求的材料类专业人才。2000 年成立的新一届国家材料科学与工程专业教学指导委员会审定了“普通高等教育‘十五’国家级规划教材”,本书成为本专业审定的 6 本规划教材之一。作为专业基础课程,本教材在拓宽专业口径方面担负着特殊的任务。

在这样的背景下,本教材从内容到形式都做了相当大的改动,选取材料学科最基础的结构及其转变、晶体缺陷、组织及其形成与转变、原子扩散等作为教材的基本内容,各部分内容都尽量涵盖金属、无机非金属和高分子材料,同时尽量兼顾结构材料、功能材料,并力争从学科的基础层面上对各类材料进行综合与融合。本教材侧重基础性内容,同时适当反映学科前沿的重大新进展;在形式上引入了数量较多的例题,目的是解释、说明基本概念、原理,进行应用练习,向外拓展基础知识,介绍实际应用,建立与其他专业课程的联系等。教材中的例题可以根据学时情况作为自学或选读内容。教材中给出了大量的练习题,读者可以利用课外时间进行自学,以理解和掌握课程的内容。

教材共分为 12 章,第 1、8 章由陈冷编写,第 2 章由强文江编写,第 3、4、5、6、7 章由余永宁编写,第 9、10、11、12 章由杨平编写,全书由余永宁主编。本书由北京航空航天大学谢希文教授审阅,代问民教授对第 2 章提出了修改意见。

本教材面向材料学科各个方面,涵盖了各类材料,由于作者水平有限,教材内容难免存在以偏概全甚至错误之处,敬请读者批评、指正。

编 者

2005 年 9 月

目 录

1 晶体学基础

1.1 晶体的基本特征	2	的方向指数及平面指数	35
1.2 晶体结构和点阵	3	1.4.7 倒易点阵	39
1.3 对称性	7	1.4.8 倒易矢量在晶体学几何关系 中的应用	47
1.3.1 对称变换(操作)	7	1.5 极射赤面投影	50
1.3.2 对称变换的解析式	9	1.5.1 球面投影	50
1.3.3 点对称变换(操作)	10	1.5.2 极射投影	50
1.4 晶系和点阵几何	18	1.5.3 吴氏网和极网	52
1.4.1 空间点阵类型(晶系)	18	1.5.4 标准投影图	56
1.4.2 布喇菲点阵	23	总结	59
1.4.3 晶向指数(方向指数)	28	关键术语	60
1.4.4 晶面指数	30	练习题	61
1.4.5 晶带及晶带定律	33	参考文献	65
1.4.6 六方(和三方)晶系四轴坐标系			

2 固体材料中的电子运动状态

2.1 电子的波动性与孤立原子中的 电子态	67	2.2.5 能态密度 $N(E)$	86
2.1.1 电子的波动性	67	2.2.6 费米-狄拉克(Fermi-Dirac) 分布律	86
2.1.2 孤立原子中的电子态	68	2.2.7 金属中自由电子体系的状态	88
2.1.3 量子力学基本原理	70	2.2.8 费米能	88
2.1.4 微观粒子的角动量	75	2.2.9 金属中自由电子的平均动能	89
2.1.5 多粒子体系	79	2.2.10 金属中自由电子的热容 C_V	90
2.2 金属中电子态的量子自由电子 理论	79	2.3 周期势场中的电子状态	92
2.2.1 量子自由电子理论的要点	80	2.3.1 布洛赫(Bloch)定理	93
2.2.2 量子自由电子理论	81	2.3.2 潘纳-克龙尼克模型	93
2.2.3 金属中自由电子的状态	83	2.3.3 周期势垒势场中的电子态 特征	95
2.2.4 自由电子运动状态的 k 空间 描述	85	2.3.4 电子能量 E 与波矢 k 的关系	96
		2.4 固体中的电子能带	98

2.4.1 电子能量与波矢的关系	98	2.6.1 电子的跃迁过程及相关现象 ...	119
2.4.2 禁带与电子波的散射	99	2.6.2 结合键类型与结合能曲线	128
2.4.3 晶体的布里渊区	100	2.6.3 电子体系内能及相关现象	142
2.4.4 能带间隙与能带重叠	103	总结	145
2.4.5 能带中的能态密度	107	关键术语	146
2.4.6 能带形成的定性解释	110	练习题	148
2.5 固体材料的典型电子状态及 应用	111	附录 I 氢原子与类氢离子的径向波 函数 $R_{nl}(r)$ 表及球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 表	152
2.5.1 传统金属材料	111	附录 II 电磁波、声波频段、波长 一览表	153
2.5.2 半导体材料与绝缘体材料	113	参考文献	154
2.5.3 固体材料中特殊的电子态 问题	117		
2.6 固体电子态理论的应用	118		

3 晶体结构

3.1 晶体结构分类和晶体结构符号 ...	156	3.4.3 体心立方结构	174
3.2 原子(离子)堆垛和配位	157	3.4.4 非金属单质的晶体结构	177
3.2.1 单质金属键原子的紧密堆垛 和配位	158	3.5 化合物和中间相的晶体结构	181
3.2.2 不同类金属原子的紧密堆垛 和配位	159	3.5.1 金属键化合物结构	181
3.2.3 离子晶体的堆垛和配位	161	3.5.2 具有离子性键的结构	192
3.2.4 共价晶体和分子晶体的堆垛 和配位	162	3.5.3 共价结构	212
3.3 原子半径和离子半径	163	3.6 固溶体	213
3.3.1 原子半径	164	3.6.1 置换固溶体	214
3.3.2 离子半径	165	3.6.2 填隙固溶体	217
3.4 单质的晶体结构	169	3.7 同素异构和多形性	218
3.4.1 面心立方结构	170	3.8 准晶	221
3.4.2 密排六方结构	172	总结	225
		关键术语	226
		练习题	227
		参考文献	228

4 非晶态与半晶态

4.1 非晶态	229	4.2.2 聚合物的相对分子质量	250
4.1.1 玻璃化温度	230	4.2.3 聚合物的构型和构象	251
4.1.2 玻璃态的形成	232	4.2.4 弹性体	258
4.1.3 非晶态结构的描述	233	4.2.5 聚合物凝聚态结构	261
4.1.4 非晶态结构的硬球模型	235	4.3 液晶	267
4.2 聚合物	241	4.3.1 液晶的分类	267
4.2.1 聚合物的命名和类型	242	4.3.2 液晶的结构	269

4.3.3 液晶应用简介	274	练习题	276
总结	274	参考文献	278
关键术语	275		

5 相 图

5.1 吉布斯相律	280	5.5.2 规则溶体模型	322
5.2 单元系的压力-温度图(p - T 图) ..	280	5.5.3 用几何作图法求化学势	323
5.3 二元系相图	283	5.5.4 用作吉布斯自由能公切线的方法构造相图	324
5.3.1 单相平衡和两相平衡	283	5.5.5 固、液相完全互溶的体系	325
5.3.2 三相平衡	286	5.5.6 溶解度间隙	328
5.3.3 恒压二元相图中的中间化合物	288	5.5.7 简单共晶系	329
5.3.4 有序→无序转变以及磁性转变在相图中的表示	290	5.5.8 含有中间相的二元系	332
5.3.5 恒压二元相图中相区的邻接关系	290	5.5.9 超额吉布斯自由能数值对相图形貌的影响	333
5.3.6 一些二元相图示例	291	5.6 相图计算	336
5.4 三元系相图	296	5.6.1 以体系吉布斯自由能最小为判据求平衡相成分	337
5.4.1 三元系相图成分表达	296	5.6.2 以两相的化学势相等为判据求平衡(不一定是最稳定平衡)相成分	338
5.4.2 在三元系中杠杆定律的应用 ..	297	5.6.3 相图合成的策略	340
5.4.3 三元相图中各类平衡的空间结构	298	5.7 有关相图和热力学的资料	340
5.4.4 含稳定化合物的三元相图分割为简单的三元系	304	总结	340
5.4.5 三元相图简例	305	关键术语	342
5.4.6 三元相图应用示例	317	练习题	342
5.5 相图热力学基础	321	参考文献	349
5.5.1 吉布斯自由能函数的表达式 ..	321		

6 有序介质中的点缺陷和线缺陷

6.1 点缺陷	350	弹性性质	378
6.1.1 空位和自间隙原子	351	6.2.6 位错核心结构	379
6.1.2 离子晶体中的点缺陷	354	6.2.7 位错受力	380
6.2 线缺陷	364	6.2.8 位错运动	384
6.2.1 晶体中位错的几何特征	366	6.2.9 位错与位错以及位错与其他缺陷之间的交互作用	390
6.2.2 位错的起源和位错的观察	371	6.2.10 位错的产生和增殖	397
6.2.3 直位错的弹性应力场	372	6.2.11 位错的塞积群	399
6.2.4 位错的能量	376	6.2.12 典型晶体中的位错	400
6.2.5 各向异性弹性体中位错的			

6.2.13 向错	419	关键术语	424
6.3 在晶态聚合物中的缺陷	423	练习题	425
总结	423	参考文献	427

7 面缺陷和体缺陷

7.1 晶体表面	428	7.3.5 晶界平衡偏析	455
7.1.1 表面张力和表面能	428	7.3.6 晶界迁移	458
7.1.2 表面的微观形貌	432	7.3.7 嵌段共聚物的晶界	467
7.1.3 表面弛豫和重构	433	7.4 相界面	467
7.1.4 表面吸附与表面偏析	434	7.5 多晶体和多相材料的平衡形貌	471
7.2 平移界面	435	7.6 体缺陷	474
7.3 晶界	437	总结	476
7.3.1 小角度晶界结构	439	关键术语	478
7.3.2 小角度晶界能量	442	练习题	478
7.3.3 大角度晶界结构	444	参考文献	481
7.3.4 大角度晶界能量	455		

8 固体中原子的扩散

8.1 扩散的唯象理论	483	8.4.1 沿晶界扩散	518
8.1.1 菲克定律	483	8.4.2 沿位错扩散	521
8.1.2 扩散方程的解	485	8.4.3 沿表面扩散	521
8.2 扩散机制	503	8.4.4 高扩散率通道网络	522
8.2.1 间隙机制	503	8.5 反应扩散	523
8.2.2 空位机制	503	8.6 离子晶体中的扩散	525
8.2.3 换位机制	504	8.7 在玻璃中的扩散	531
8.2.4 各种材料中的扩散机制	504	8.8 聚合物中的扩散	533
8.3 扩散的微观理论	505	8.9 影响扩散系数的因素	535
8.3.1 原子跳跃与扩散系数	505	8.9.1 温度和压力	536
8.3.2 随机行走与扩散距离	506	8.9.2 材料的结构	536
8.3.3 相关效应	506	8.9.3 组元特性和化学成分	538
8.3.4 扩散系数的微观意义	508	总结	539
8.3.5 讨论扩散的坐标系	511	关键术语	541
8.3.6 二元系的扩散	512	练习题	541
8.4 高扩散率的通道	518	参考文献	544

9 材料的形变

9.1 弹性形变(晶体及弹性体的弹性形变)	545	9.1.1 普弹性	545
		9.1.2 滞弹性	550

9.1.3 高弹性	551	9.6.1 多晶体形变的特点	581
9.2 单晶体的滑移	553	9.6.2 形变过程的宏观应变协调	582
9.2.1 滑移要素及滑移系	553	9.6.3 形变过程宏观组织的变化	584
9.2.2 滑移带和滑移线	554	9.6.4 形变过程的微观应变协调与 微观组织变化	586
9.2.3 Schmid 定律	554	9.6.5 影响冷形变金属和合金微观 组织结构的因素	589
9.2.4 交滑移	557	9.6.6 晶粒尺寸强化	591
9.2.5 多系滑移	559	9.7 形变织构	593
9.2.6 拉伸和压缩时晶体的转动	561	9.7.1 晶体取向的描述	593
9.3 起始塑性形变及流变应力	563	9.7.2 取向分布的描述	594
9.4 单晶体的应力-应变曲线及加工 硬化	566	9.7.3 形变织构的类型	596
9.4.1 应力-应变曲线	566	9.8 金属形变后的残余内应力	601
9.4.2 加工硬化理论	570	9.9 聚合物的形变	602
9.5 形变孪晶	570	9.9.1 温度对线性非晶态聚合物 形变的影响	602
9.5.1 孪晶几何	571	9.9.2 热塑性聚合物的形变	603
9.5.2 面心立方结构晶体中的 孪晶	573	9.9.3 热固性塑料的形变	606
9.5.3 体心立方结构晶体中的 孪晶	573	9.9.4 聚合物中的织构/取向	607
9.5.4 六方结构晶体中的孪晶	574	总结	612
9.5.5 孪生的位错机制	577	关键术语	612
9.5.6 孪生的一般特点	578	练习题	613
9.6 多晶体的塑性变形	581	参考文献	615

10 相变的基本原理

10.1 相变分类	616	10.4.1 凝固时晶核的长大	637
10.2 相变的热力学——相变驱动力	617	10.4.2 固态转变时晶核的长大	642
10.2.1 纯组元多形性相变的 驱动力	618	10.5 转变动力学	649
10.2.2 脱溶转变的驱动力	618	10.6 亚稳平衡过渡相的形成	652
10.3 相变的形核	619	10.7 颗粒粗化——Ostwald 熟化	653
10.3.1 形核的驱动力和核心成分	619	总结	654
10.3.2 相变的均匀形核	620	关键术语	655
10.3.3 相变的非均匀形核	629	练习题	656
10.4 晶核的长大	637	参考文献	657

11 凝固

11.1 凝固的过冷与再辉	659	11.2 单相固溶体凝固	661
---------------------	-----	--------------------	-----

11.2.1 平衡凝固与非平衡凝固	661	11.5 熔焊及特殊凝固工艺	694
11.2.2 界面前沿的溶质原子再分布	663	11.5.1 熔焊	694
11.2.3 区域提纯	668	11.5.2 快速凝固	696
11.2.4 液-固相界面形貌	669	11.5.3 连续铸造	697
11.2.5 凝固微观组织	673	11.6 玻璃体的形成与晶化	698
11.3 共晶凝固和包晶凝固	677	11.6.1 玻璃材料的结晶	698
11.3.1 共晶的凝固	677	11.6.2 玻璃体的晶化	699
11.3.2 包晶凝固	686	11.6.3 晶化控制技术	700
11.4 铸锭的凝固	688	11.7 聚合物的结晶	700
11.4.1 铸锭的宏观组织	688	11.7.1 聚合物熔体结构及特征	701
11.4.2 凝固时的体积变化以及气孔、夹杂的形成	691	11.7.2 聚合物结晶过程	701
11.4.3 铸锭组织的控制	691	总结	704
11.4.4 偏析	692	关键术语	705
		练习题	706
		参考文献	707

12 固态转变

12.1 合金的脱溶	708	12.5.1 马氏体转变热力学	730
12.1.1 脱溶贯序、相关相结构及组织形貌	708	12.5.2 马氏体转变的晶体学及唯象理论	731
12.1.2 Al-Cu 合金脱溶热力学分析	710	12.5.3 马氏体的形核与长大	734
12.1.3 其他材料中的脱溶贯序	712	12.5.4 马氏体转变动力学	737
12.1.4 空位在脱溶过程中的作用	713	12.5.5 陶瓷氧化锆中的马氏体转变	737
12.1.5 时效硬化	714	12.6 回复和再结晶	739
12.1.6 不连续脱溶(胞状脱溶)	716	12.6.1 形变金属的回复	740
12.2 共析转变	717	12.6.2 形变晶体的再结晶	749
12.2.1 共析转变机制	717	12.6.3 再结晶后晶粒的长大	767
12.2.2 共析团生长速度	718	12.6.4 有序合金的再结晶	774
12.3 块形转变	720	12.6.5 热加工过程的回复和再结晶	775
12.3.1 块形转变的定义及转变特点	720	12.6.6 无机材料的再结晶	780
12.3.2 块形转变的热力学条件	721	12.6.7 再结晶织构	780
12.3.3 块形转变的组织特点	721	12.7 烧结过程	785
12.4 连续型转变	722	12.7.1 固态烧结	785
12.4.1 调幅分解	722	12.7.2 液相烧结和热压烧结	790
12.4.2 无序→有序转变	726	总结	791
12.5 无扩散型相变	729	关键术语	793

练习题	794	参考文献	795
-----------	-----	------------	-----

附 录

附录 A 元素的物理化学数据	797	附录 C 常用物理常数	805
附录 B 元素的原子及离子半径与单 化学键的离子特性百分数	801	附录 D 元素周期表	806

1

晶体学基础

晶体学的研究对象是晶体,人类对晶体的认识是从天然晶体开始的。天然晶体具有规则外形和宏观对称性,最初人类认为只有规则外形的天然矿物才是晶体。直到 20 世纪初期发现了 X 射线在晶体中的衍射现象,间接地证明了晶体中原子(分子)的规则排列,才使人类能从微观更深的层次上来认识和研究晶体。现代更可以用高分辨电子显微镜直接观察晶体中原子的规则排列,图 1-1 所示为用高分辨电子显微镜(high resolution electron microscopy, HREM)观察硅晶体(110)面的原子排列情况。现在已经明确物质结晶状态的本质特征是:结构基元(可以是原子、分子或离子)在空间呈不随时间变化的规则三维周期排列。这一本质特征决定了晶体的宏观、微观特征和物理性质。

晶体学是一门边缘交叉科学,涉及许多学科,如数学、物理学、化学和生物学等。同时,晶体学又是很多学科的基础,包含的内容比较广泛。一般可以将晶体学分成五个部分:

- ① 晶体生成学:研究天然和人工晶体的发生、成长和变化的过程和机理等。
- ② 晶体几何学:研究晶体外形及其规律。
- ③ 晶体结构学:研究晶体内部质点排列的规律性以及晶体结构的不完整性。
- ④ 晶体物理学:研究晶体的光学、电学、力学等物理性质以及和它们相关的结构对称性。
- ⑤ 晶体化学:研究晶体的化学组成和晶体结构与晶体物理、化学性质间的关系。

本章主要讨论晶体结构学中的基本知识,其他内容(如晶体结构的不完整性等)将在其他章节中讨论。另外,一些晶体学内容(如晶体物理学和晶体化学等)将在其他课程中讨论。

首先简要回顾一下晶体学的研究历史。晶体学的研究始于自然界矿物晶体,从晶体的外形分析晶体的内部结构。17 世纪以后,晶体学开始成为研究晶体的一门科学。1669 年,丹麦的斯丹诺(N. Steno)发现了晶体的面角守恒定律,亦称斯丹诺定律。1801 年,法国的阿羽依(R. J. Haüy)发现了晶体的晶面整数定律,又称有理指数定律,进一步揭示了晶体的外观形貌和内部结构之间的关系。1809 年,德国的韦斯(C. S. Weiss)总结出晶体的对称定律和晶带定律,并将晶体分为六大晶系。1830 年,德国的黑萨尔(I. F. C. Hessel)首先推导出描述晶体外形对称性的 32 种点群。1848 年,法国的布喇

菲(A. Bravais)推导出晶体结构中一切可能的空间格子共有 14 种不同类型。1867 年,俄国的加多林(A. В. Гадолин)用数学方法也推导出描述晶体外形对称性的 32 种点群,完成了晶体宏观对称性的总结。1885—1890 年,首先是俄国的费道罗夫(Е. С. Федоров),然后是德国的熊夫利斯(A. M. Schönflies)和英国的巴罗(W. Barlow),推导出描述晶体结构对称性的 230 种空间群。这些理论为晶体结构分析奠定了基础,至今仍在应用。1895 年,德国的伦琴(W. C. Röntgen)发现了 X 射线。1912 年,德国的劳厄(M. von Laue)发现了 X 射线在晶体中的衍射现象,这是一个具有划时代意义的实验。首先,它证实了晶体结构点阵理论的正确性;其次,它确定了 X 射线是电磁波。这个实验奠定了近代晶体学基础,使 X 射线成为认识晶体结构的重要手段,使得在此后的几十年间就确定了数万种晶体的原子结构。

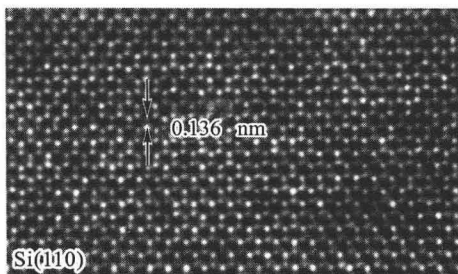


图 1-1 高分辨电子显微镜观察
Si(110)面原子排列

线。1912 年,德国的劳厄(M. von Laue)发现了 X 射线在晶体中的衍射现象,这是一个具有划时代意义的实验。首先,它证实了晶体结构点阵理论的正确性;其次,它确定了 X 射线是电磁波。这个实验奠定了近代晶体学基础,使 X 射线成为认识晶体结构的重要手段,使得在此后的几十年间就确定了数万种晶体的原子结构。

1.1 晶体的基本特征

晶体在宏观上表现出各种特性。概括起来,晶体的基本特征包括自限性、均匀性、各向异性、对称性和稳定性等。

1. 自限性

自限性是指晶体具有自发地形成规则几何外形的性质。这是最早认识的晶体的基本特征,并在此基础上提出了早期的关于晶体的定义。事实上,自限性是晶体内部粒子规则排列的外在反映。但是,由于外部条件的限制,晶体的实际外形尤其是金属晶体的外形往往是千变万化的。

2. 均匀性

均匀性是指晶体不同部分的宏观性质相同。这也是晶体内部粒子规则排列的外在反映。因为晶体内部粒子具有周期性的规则排列,所以在晶体不同部分某些区域的粒子性质和排列方式应该相同,进而宏观性质也应该相同。

3. 各向异性

各向异性是指晶体在不同方向上的物理性质不同。沿不同方向观察晶体内部粒子可以看到不同的排列情况,如不同方向粒子间的距离就不同,从而导致晶体在不同方向上表现出不同的宏观性质。所以,各向异性也是晶体内部粒子规则排列的外在反映。

4. 对称性

对称性是指晶体的相同性质在不同方向或位置上有规律地重复出现。晶体的各向异性并不排除在某些特定方向上可以具有异向同性。显然,这也是晶体内部粒子规则排列的外在反映。

5. 稳定性

稳定性是指晶体内部粒子的规则排列使粒子之间作用引力和斥力相互平衡。在相同的热力学条件下,晶体的内能最小,从而具有稳定性。

1.2 晶体结构和点阵

晶体由结构基元(可以是原子、分子或离子)在空间呈不随时间变化的规则三维周期排列而形成。因此,研究晶体微观结构的首要任务就是研究周期排列的规律性。在研究结构基元周期排列的规律性时,结构基元本身的形状就不重要了,往往把它抽象为一个几何点。这样,结构基元的三维周期排列就被抽象为点的三维周期排列。研究结构基元的三维周期排列规律就可以转化为研究点的三维周期排列规律。

现在再来严格地讨论如何把一个晶体结构抽象为点的阵列。把晶体结构看成由结构基元组成的空间图案,这些图案基元按一定的周期平移能自身重合(在以后的讨论中将会知道这称为平移对称)。若把每个基元抽象为一个点,显然,这些点也必须具有这种平移重合的特性。所以,在每个基元上选取的点,它们各自的物理和几何环境应该完全相同,这些点称为等同点。仔细考察图 1-2a 所示的图案,图案中有两种不同几何形貌的花。这两种花的环境是不相同的,所以不能把每一朵花看做一个结构基元,但相邻两朵不同形貌的花的组合却是一个结构基元。由各个基元中的等同点(如图 1-2a 中的 A 点以及在各个基元中和它对应的点)组成的阵列就是这个图案的点阵,如图 1-2a 中实线所示。不论在基元中如何选取点,它和其他基元中与它对应的等同点所构成的点阵都是相同的。例如图 1-2a 中的 A 和 A' 是等同点, B 和 B' 是等同点,用 B 的等同点抽象出来的点阵也和 $A-A'$ 等同点抽象出来的点阵相同,如图 1-2a 中的虚线所示。它们都可以用图 1-2b 所示的点阵表示。现在可以对空间点阵下一个完整、严格的定义:在空间由点排列成的无限阵列,其中每一个点都和其他所有点具有相同的环境,这种点的排列称为空间点阵。

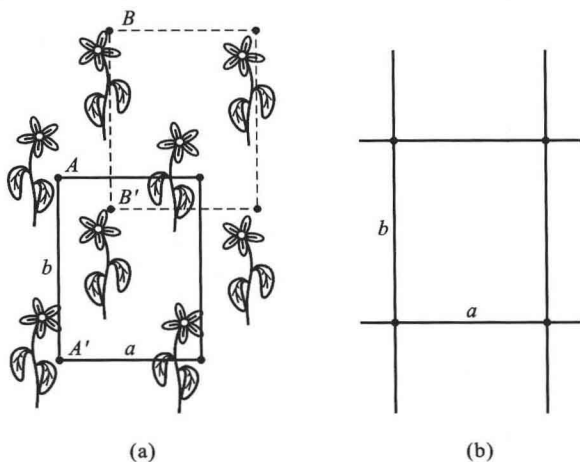


图 1-2 二维图案以及由它抽象出来的二维点阵

在点阵中连接任意两个点的矢量称为点阵平移矢量。根据点阵的平移对称性,可以选取初基矢量(简称基矢)来描述点阵平移矢量或点阵中的任意点。

对于一维点阵,在点阵中选取连接最近邻两个点的矢量作为初基矢量 $\mathbf{a}$ (它只包含一个点)来描述点阵,点阵中的任意点(用从原点到该点的矢量 $\mathbf{r}$ 表示,它也是平移矢量)可以用这个基矢来描述:

$$\mathbf{r} = p\mathbf{a}, \quad p = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1-1)$$

应该注意,上面的描述和选取的原点无关,无论原点如何选取,点阵不会改变。

对于二维点阵,则必须在点阵中不共线方向上选择两个连接最近邻点的矢量 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 作为初基矢量来描述点阵,这两个基矢构成的平行四边形称为初基单胞(因为单胞 4 个顶点为相同的 4 个单胞共享,所以单胞只包含一个点),点阵中的任意点(任意平移矢量 $\mathbf{r}$)可以选取任意阵点作原点并用两个基矢来描述:

$$\mathbf{r} = p_1\mathbf{a} + p_2\mathbf{b}, \quad p_1, p_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1-2)$$

基矢的选择方式不是唯一的。例如图 1-3 所示二维点阵中所有阴影平行四边形的两个非平行边都可以是基矢。但是,并不是由原点到两个最近邻点的非共线矢量都可以是基矢,即并不是由原点到最近邻点的两个矢量所构成的平行四边形都是初基单胞,例如图 1-3 中由 AC 和 AB 构成的平行四边形就不是初基单胞,它的两个非平行边就不是基矢。因为这个平行四边形中间包含了阵点(即它包含不止一个点),这个阵点以及和它等价的阵点不可能用式(1-2)来描述。

对于三维点阵,在点阵中可以选择非共面、非共线 3 个方向上最近邻点的矢量 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ 来描述点阵。这三个基矢构成的平行六面体也称为初基单胞(它只包含一个点)。点阵中的任意点(任意平移矢量 $\mathbf{r}$)可以选定任意阵点作原点并用这三个基矢来描述:

$$\mathbf{r} = p_1\mathbf{a} + p_2\mathbf{b} + p_3\mathbf{c}, \quad p_1, p_2, p_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1-3)$$

同样,基矢的选择方式不是唯一的。图 1-4 所示描述了空间点阵中几种选取初基单胞的方法。但是,如果选择的平行六面体内部包含了阵点,以这个平行六面体的 3 个非平行边作为矢量不可能用式(1-3)来描述空间的所有点(所有平移矢量),因而它们不能作为基矢,这个平行六面体也不是初基单胞。

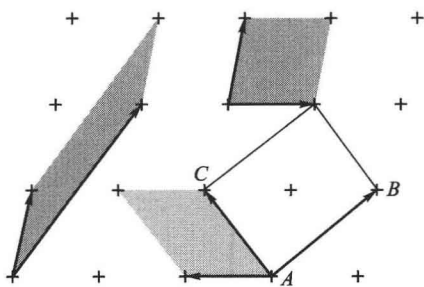


图 1-3 二维点阵及初基单胞
(初基矢量)的选取

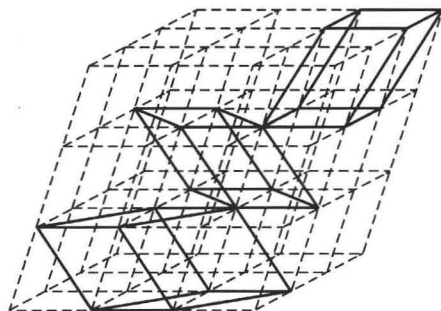


图 1-4 空间点阵及初基单胞
(初基矢量)的选取

根据上面的讨论,不论是一维、二维还是三维点阵,初基单胞及初基矢量选择的原则是:初基单胞(又称 P 单胞,对二维点阵简化为一个平面,对一维点阵简化为一个线段)只包含一个阵点,初基单胞的非平行边是初基矢量。根据这个原则,初基单胞必有如下性质:

- ① 每一个初基单胞只包含一个阵点;
- ② 以一个阵点作原点,以初基单胞作周期平移,可以覆盖整个点阵;
- ③ 无论初基单胞如何选择,它们的体积(二维的是面积,一维的是长度)相等。

综上所述,一个无限的点阵 $T(\mathbf{r})$ 可以表达为

$$T(\mathbf{r}) = \sum_{p_1, p_2, p_3 = -\infty}^{\infty} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{p_1, p_2, p_3}) \quad (1-4)$$

式中, $\mathbf{r}'$ 是从原点引出的任意矢量, 它的端点不一定是阵点; 当端点是阵点时 δ 函数等于 1, 在其他处为 0。式(1-4)表示了点阵中所有阵点的集合。

现在再回过头来看一下点阵中那些包含不止一个阵点的平行六面体(平行四边形), 这些都是非初基单胞, 称为复式初基单胞。虽然构成这种初基单胞的基本矢量不能按式(1-3)完全描述点阵的阵点, 但有时为了更好地显示晶体的对称性, 会选取这类复式初基单胞描述点阵(在 1.4 节讨论)。单胞 3 个矢量(3 个棱) $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ 的长度 a 、 b 、 c 以及 3 个棱之间的夹角 $\alpha(\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})$ 、 $\beta(\mathbf{c} \wedge \mathbf{a})$ 、 $\gamma(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})$ 这 6 个参数(参看图 1-5)称为点阵常数, 它们是描述单胞特征的基本参数。

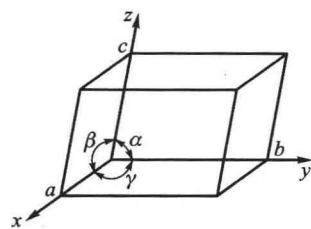


图 1-5 晶体点阵常数示意说明

+++++

例题 1-1 在图 1-6a 所示平面点阵中, 指出哪些矢量对是初基矢量对, 并在图上再画出三个不同的初基矢量对。

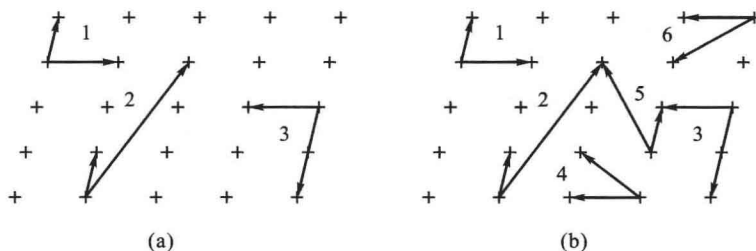


图 1-6

解 根据初基矢量的定义, 由它们组成的平面初基单胞只含一个阵点, 图 1-6a 中的 1 和 2 是初基矢量对, 3 不是初基矢量对。图 1-6b 中的黑粗线矢量对 4、5 和 6 是新加的初基矢量对。

+++++

例题 1-2 用图 1-7 中所标的 $\mathbf{a}_1$ 和 $\mathbf{a}_2$ 初基矢量来写出 $\mathbf{r}_1$ 、 $\mathbf{r}_2$ 、 $\mathbf{r}_3$ 和 $\mathbf{r}_4$ 平移矢量的矢量式。

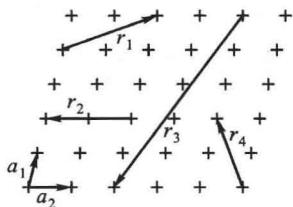


图 1-7

解 $\mathbf{r}_1 = \mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2$, $\mathbf{r}_2 = -2\mathbf{a}_2$, $\mathbf{r}_3 = -5\mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2$, $\mathbf{r}_4 = 2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$

+++++

下面给出两个有用的公式计算单胞的体积和单胞中两点之间的距离。单胞的体积 V 由下式