

物质结构理论及超导简介

谢 光 中 编著

中国矿业大学物理教研室

一九八九年十二月

目 录

前言

第一章 晶体中的原子结合.....	(2)
§1.1 结合力的普遍性质.....	(2)
§1.2 结合力的类型及晶体分类.....	(7)
§1.3 离子晶体的结合力与结合能.....	(9)
§1.4 原子晶体的结合力.....	(16)
§1.5 分子晶体的结合力.....	(18)
第二章 晶格振动和晶体的热学性质.....	(29)
§2.1 简正振动.....	(29)
§2.2 一维原子链.....	(34)
§2.3 一维双原子链.....	(43)
§2.4 三维晶格的晶格振动.....	(48)
§2.5 声子.....	(51)
§2.6 局域振动.....	(53)
§2.7 固体的比热.....	(55)
§2.8 热膨胀.....	(64)
§2.9 热传导.....	(67)
第三章 扩散理论.....	(70)
§3.1 扩散的唯象理论.....	(70)
§3.2 晶体中的点缺陷.....	(78)

§3.3 点缺陷的形成能.....	(84)
§3.4 缺陷的运动.....	(86)
§3.5 扩散系数.....	(90)
§3.6 Kirkendall效应.....	(94)

第四章 金属电子论..... (96)

§4.1 能态密度函数.....	(96)
§4.2 费米面.....	(98)
§4.3 能带中电子的分布.....	(99)
§4.4 电子的比热.....	(104)
§4.5 金属的电导率和热导率.....	(107)

第五章 超导电性的基本理论及其应用..... (114)

§5.1 综述.....	(114)
§5.2 金属电阻的存在及其本质.....	(118)
§5.3 超导电性的实验特性.....	(121)
§5.4 超导材料临界温度的实验测定.....	(127)
§5.5 伦敦方程.....	(131)
§5.6 相干长度.....	(135)
§5.7 BCS理论的概述.....	(138)
§5.8 古柏电子对.....	(139)
§5.9 BCS基态.....	(141)
§5.10 单粒子隧道效应.....	(143)
§5.11 约瑟夫森效应.....	(145)
§5.12 超导电性应用简介.....	(147)

前 言

固体是一种重要的物质结构形态，它与基本粒子、原子核、原子、分子一样，是当前物理学中主要的研究对象之一。

固体可分为两大类：晶体和非晶体，晶体是由原子（或离子、分子）按一定周期排列而成。非晶体内部原子排列没有明确的周期性。从实用角度看，晶体材料的用途是极其广泛的。

本书是为在中国矿业大学开设选修课而编写的，其目的在于引导读者学习晶态固体的各种物理性质。借以使读者在实际工作中对材料的选择有所帮助。无疑这些内容也是固体科学领域广泛的课题中最基础的东西。

由于编写时间仓促，错误和不妥之处在所难免。敬请使用者批评指正。

谢光中于中国矿大

第一章 晶体中的原子结合

在不少教材中都讨论晶体的几何结构，在这里就不作详细介绍了。至于晶体为何由原子结合而成的问题，将在本章里进行讨论。晶体中的原子（或离子分子）之所以能够结合成具有一定几何结构的稳定晶体，其原因是由于原子之间存在着“结合力”。这种结合力与原子的结构有关。不同类型的原子具有不同的结合力。反之，由于结合力的性质不同，晶体会具有不同类型的结合方式。

本章着重介绍几种结合力的性质和晶体的几种典型的结合方式。

§1.1 结合力的普遍性质

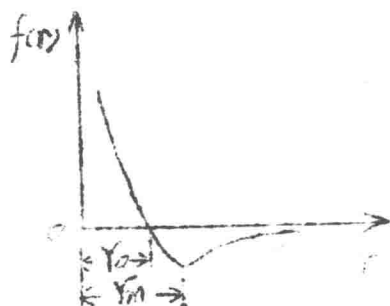
1. 结合力普遍性质的定性分析

晶体的结构和晶体的性能，主要是决定于组成晶体的原子或离子、分子等的结构和它们之间的相互作用力。

结合力的共同性质，表现在两原子间的相互作用力与相互作用能，随原子间的距离而变化。因此，晶体中粒子的相互作用可以分为两大类，即吸引作用与排斥作用。前者在远距离是主要的，后者在近距离是主要的，在一适当的距离，两种作用相抵消，使晶格处于稳定状态。这种特性可以用图 1-1 表示。

由图 1-1 可以说明：

- (1) 当两原子相距“无穷远”时，原子间的相互作用力为零。
- (2) 当两原子相互靠近，原子



间产生吸引力，这吸引力随距离的缩短而增大。

(3) 当原子间的距离为 r_m 时，吸引力最大。（这是一个极限值）。

(4) 当 r 减小时，吸引力逐渐减少。当 $r = r_0$ 时，相互作用力等于零，此时，达到平衡。 r_0 称为平衡距离， r_0 的大小与原子的性质有关。

(5) 当 r 继续减小， $r < r_0$ 时，原子间出现斥力，并随距离减小而迅速增大。

根据近代理论可以说明：吸引作用是由于异性电荷之间的库仑引力。而斥力的来源有两个：一是同性电荷之间的库仑斥力；另一个是泡里原理所引起的排斥。

泡里原理：是电子运动所遵守的量子规律，在体积为 h^3 的相空间里最多只有两个自旋方向相反的电子。

2. 晶体的结合能

a. 两原子间的相互作用能，它和作用力的关系为：

$$f(r) = - \frac{\partial}{\partial r} [u(r)] \quad (1.1)$$

前面分析知：当 $r = r_0$ 时

$$f(r_0) = - \frac{\partial}{\partial r} u(r) |_{r=r_0} = 0$$

这种状态，是对应能量的极小值，其状态稳定。

当 $r = r_m$ 时，引力为最大

按数学概念知：

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f(r)}{\partial r} |_{r=r_m} \\ &= \frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2} |_{r=r_m} \\ &= 0 \end{aligned}$$

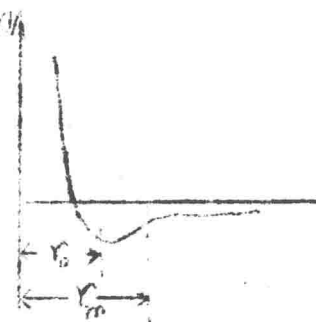


图 1-2

所以这一距离 r_m 是在势能曲线的转折点。如图 1-2。

b、晶体结合能的计算

在晶体中有 N 个原子，取第 i 个和第 j 个原子，相互间的距离为 r_{ij} ，两原子间的相互作用能为 $u(r_{ij})$ 。而第 i 个原子与晶体中所有其他 $(N-1)$ 个原子的相互作用能为：

$$u_i = \sum_{j=1}^{N'} u(r_{ij}) \quad (N' = N-1) \quad (1.2)$$

由于我们分析的是原子间的相互作用能，因此，对单个原子来说，只有相互作用总能量的 $1/2$ ，故对整个晶体来说

$$\text{则有：} \quad u = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N u_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} u(r_{ij}) \quad (1.3)$$

其中： $i \neq j$ (除去 $i = j$)

如果忽略晶体的表面效应。(因为晶体所包含的原子数很大)则
可以认为体内任一个原子和其他原子的作用都是相同的，即： u_i 与 i 无关。故上式则可写成：

$$U = \frac{1}{2} N u_i = \frac{1}{2} N \sum_{j=1}^{N'} u(r_{ij}) \quad (1.4)$$

式 (1.4) 是晶体结合能的表示式。此式是按双原子之间的相互作用的模型计算而得到的。但在实际计算各种晶体结合能时，往往不一定能用双原子模型来进行计算，而要分别采用不同的特殊方法来计算。

3. 物理特性常数和结合能的关系。

找它们相互关系的先决条件是：原子间的相互作用能 $u(r)$ 为已知。

a. 晶格常数 r_0 。

从前面分析知：当粒子组成稳定的晶体时，这时结合能 $U(r)$ 为极小。根据数学上的极小条件：

$$\left. \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0$$

解此式，便可得出晶格常数 r_0 。

b. 压缩系数 k

根据热力学知，晶体的压缩系统的定义为：

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

式中 V 为晶体的体积， P 为压力

而 P 与 u 的关系为： $P = -\frac{\partial u}{\partial V}$

$$\text{代入上式得： } k = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial \left(-\frac{\partial u}{\partial V} \right)} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 V^2}{\partial^2 u} \quad (1.5)$$

c. 体弹性模量： K

$$\text{由定义知 } K = \frac{1}{k}$$

$$\text{故： } K = V \frac{\partial^2 u}{\partial V^2} \quad (1.6)$$

当 $T = 0 \text{ K}$ 晶体的平衡体积为 V_0 ，故有：

$$K_0 = V_0 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial V^2} \right)_{V=V_0}$$

d. 抗张强度 P_m —— 晶体所能负荷的最大张力。

当晶体的负荷超过这数值时，晶体就会断裂。从上面原子间作用力的图线知，当 $r = r_m$ 时，晶体所受的张力使两原子间距离正好在

相互作用曲线的极小值处。也就是说，晶体所受的张力，就达到最大容许的程度。若超过这值，就使两原子间所受到的张力超过了最大引力而分裂。

当 $r = r_m$ 时，对应的晶体的体积为 V_m

$$\text{由: } P = -\frac{\partial U}{\partial V} \longrightarrow -P_m = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{V=V_m}$$

由于， P 为 V 的函数，当 $V = V_m$ 时， $P \rightarrow P_m$ (极大值)

按数学求极大值理论知：要使 P 有极大值，那么它对 V 的一级导数等于零。即：

$$-\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = 0$$

从这式可以求出 V_m 值，然后代入 $P = -\frac{\partial U}{\partial V}$ 即可求出 P_m 值。

3. 晶体结合能的表达式

一些晶体的结合能，可以粗略用下式表示：

$$U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$$

式中： A ， B ， m ， n 为常数。

$$-\frac{A}{r^m} \text{ —— 吸引能}$$

$$\frac{B}{r^n} \text{ —— 排斥能}$$

m ， n 值的决定：

	m	n
--	-----	-----

离子晶体	1	9
------	---	---

金 属	1	3
-----	---	---

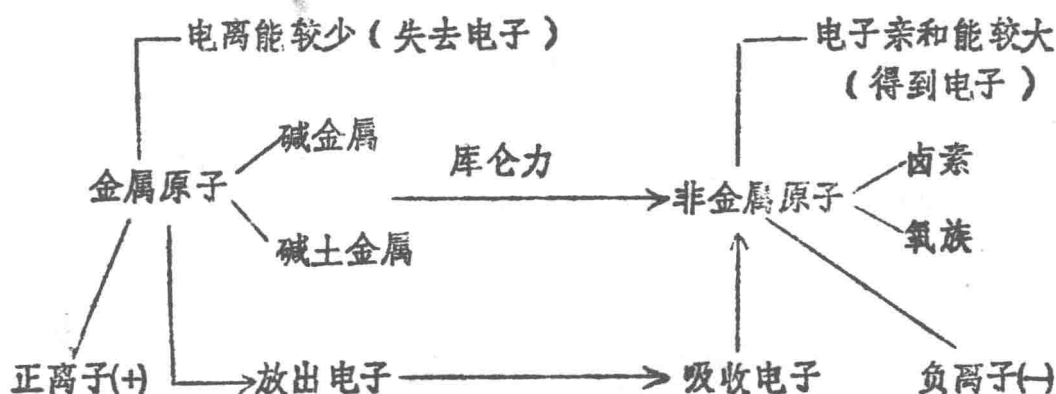
不同晶体， m 、 n 值是不相同的。

§1.2 结合力的类型与晶体分类

晶体的结合力可以分为：离子键、共价键和范氏键等几种基本类型。按结合力的性质可把晶体进行分类。

1. 离子键和离子晶体

什么叫离子键？所谓离子键就是离子晶体的结合力，简称离子键。例如：



当正、负离子形成后，正负离子间存在库仑力（吸力），使这两种离子相互靠近而结合。但由于靠近后电子云的重迭，因而产生排斥力，当在一定情况下吸力和斥力相等产生了稳定的离子键。由这种离子键所形成的晶体称为离子晶体。如：NaCl。

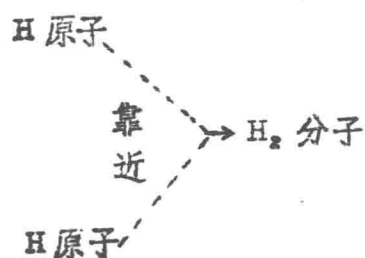
离子晶体的特性：配位数较高，硬度大，熔点高，电子导电性弱。高温时离子可以导电，电导率随温度升高而增加。

离子键特性：没有方向性和饱和性。

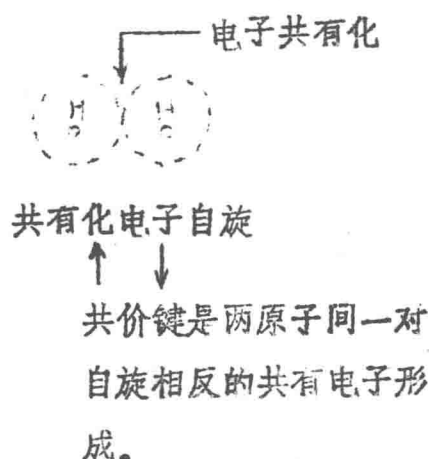
2. 共价键和共价晶体（原子晶体）

什么是共价键？原子晶体的结合力称为共价键。所以原子晶体通常又称它为共价晶体。

例如：



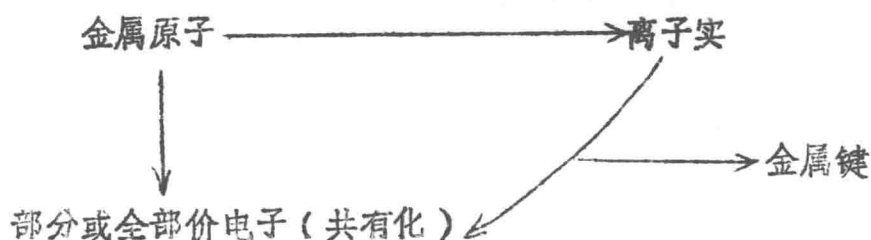
金刚石是具有代表性的共价晶体。另外半导体材料中的 Ge、Si 等都是共价晶体。



原子晶体的特性：结合力很强，高力学强度、高熔点、高沸点和低挥发性、低温时电导率很低，在高温或掺入杂质时，电导率增加。

共价键特性：具有方向性和饱和性。

3. 金属键和金属晶体



金属键：靠共有化价电子和离子实之间的相互作用而成的。

金属键的特性：没有饱和性和明显的方向性。

由金属键所构成的晶体称为金属晶体，金属晶体的特性是：离子按密堆积的规律排列（配位数高、密度大），高硬度、高熔点，有良好的导电性和导热性。

4. 范德瓦耳斯键和分子晶体：

范德瓦耳斯键——分子晶体的结合力。

范德瓦耳斯键的特性：分子晶体的结合力很小，没有方向性和饱和性。

分子晶体的特性：结构是按分子的几何因素来排列。熔点很低，硬度很小。

属于分子晶体的有：大部分有机化合物和 CO_2 、 SO_2 、 HCl 、 H_2 、 Cl_2 等。

§1.3 离子晶体的结合力与结合能

离子晶体形成的定性分析：为了问题讨论的方便，我们讨论理想化的情形。假定在离子晶体中，正离子和负离子的电子组态与惰性气体的原子组态相同。它们的外层电子形成闭合壳层，电子云的分布是球面对称的。这样，我们可以假定当离子间有较远距离时，离子间的相互作用力主要是库仑力。（其他的力较小忽略），在这库仑力作用下，正、负离子即会互相靠近，但靠近到一定程度后，由于两离子间闭合壳层电子云的重迭而产生电性排斥力，吸引力和排斥力大小相等方向相反时，离子间处于稳定状态，即形成稳定的离子晶体。

离子晶体结合能的计算：其方法是：先求各对离子间的相互作用能，然后再计算整个晶体的结合能。

a、两离子间的相互作用能

设有两个离子，一正，一负，其价数为 Z_1 和 Z_2 ，相互间的距离为 r 。根据库仑定律，相互间的作用力为吸力，其大小为：

$$f(r) = - \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} \quad (1.8)$$

相互间的作用能经计算可得：

$$u(r) = - \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad \text{吸引能} \quad (1.9)$$

当两离子间的距离逐渐减小时，其相互间的作用力，由引力转为斥力，这时相互间的作用能为：

$$u(r) = \frac{b}{r^n} \quad \text{排斥能} \quad (1.10)$$

式中 b 、 n 均为常数，其值可由实验测得。

相互作用力（非库仑力）则为：

$$f' = \frac{nb}{r^{(n+1)}}$$

〔注〕：

$$f' = -u(r)' = -\left(\frac{b}{r^n}\right)' = [-br^{-n}]'$$

$$= +nbr^{-(n+1)} = + \frac{nb}{r^{(n+1)}}$$

综合上面的讨论，一对离子间相互作用力和作用能可用下式表示：

$$\text{作用力：} f(r) = - \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} + \frac{nb}{r^{n+1}} \quad (1.11)$$

$$\text{作用能：} u(r) = - \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + \frac{b}{r^n} \quad (1.12)$$

b 、离子晶体的结合能：

为了求出离子晶体的结合能，我们先假设，表面层的离子和内部离子处于相同的情况，即不计表面效应。

设晶体中包含有 N 个原子，并设第 1 个原子和第 j 个原子间的相互作用能为 $u(r_{1j})$ ，而第 1 个原子和晶体中 $N-1$ 个原子的相互作用能为：

$$\sum_{j=1}^{N'} u(r_{ij}) \quad (1.13)$$

而 $i \neq j$ ，以下各式均要考虑这个条件，式中 N' 等于 $(N-1)$ 。而 N 个原子间相互作用能则为：

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} u(r_{ij}) \quad (i \neq j) \quad (1.14)$$

上面结果是计算晶体中两两原子的相互作用，故晶体中离子结合能应是上值的 $1/2$ ，即：

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} u(r_{ij}) \quad (i \neq j) \quad (1.15)$$

又因有上面假设： $\sum_{i=1}^N$ 可用 N 来代替，即：

$$U = \frac{1}{2} N \sum_{j=1}^{N'} u(r_{ij}) \quad (1.16)$$

上面我们求出：对两个原子间有： $u(r) = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + \frac{b}{r^n}$

故上式可以写成：

$$U = -\frac{1}{2} N \sum_{j=1}^{N'} \left\{ \pm \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_{ij}} - \frac{b}{r_{ij}^n} \right\} \quad (1.17)$$

式中的符号：第一项“ $\pm$ ”由离子的电荷符号来决定。同性取“ $-$ ”异性取“ $+$ ”。

c、离子晶体结合能公式的改写。

设晶体中两离子间的最短距离为 r ，同时又认为任何离子间的距离是 r 的倍数。故有：

$$r_{ij} = a_j r \quad (1.18)$$

a_j 为倍数，其值由晶体的几何结构来决定，设以离子 1 表示作为参考的某个离子。根据这个假设，可以把上面结合能公式改写成：

$$U = -\frac{1}{2} N \left\{ \frac{Z_1 e^2}{r} \sum_{j=1}^{N'} \left(\pm \frac{Z_j}{a_j} \right) - \frac{1}{r^n} \sum_{j=1}^{N'} \left(\frac{b}{a_j^n} \right) \right\} \quad (1.19)$$

令： $\sum_{j=1}^{N'} \frac{b}{a_j^n} = B$ ，故上式为：

$$U = -\frac{1}{2} N \left\{ \frac{Z_1 e^2}{r} \sum_{j=1}^{N'} \left(\pm \frac{Z_j}{a_j} \right) - \frac{B}{r^n} \right\} \quad (1.20)$$

若考虑的晶体只有两种离子，可再令

$$Z_1 \sum_{j=1}^{N'} \left(\pm \frac{Z_j}{a_j} \right) = \alpha Z_1 Z_2,$$

即： $\alpha = \sum_{j=1}^{N'} \pm \frac{1}{a_j}$

式中的 α 称为马德隆 (Madelung) 常数。由于 a_j 取决于晶体的几何结构，故 α 也决定于晶体的几何结构的。下表是几种离子晶体的马德隆常数的值。

晶体结构		α
氯化钠	NaCl	1.747565
氯化铯	CsCl	1.762675
闪锌矿	ZnS(立方)	1.6381
纤锌矿	ZnS(六方)	1.641

由此结合能公式可写为：

$$U = -\frac{1}{2} N \left\{ \frac{\alpha Z_1 Z_2 e^2}{r} - \frac{B}{r^n} \right\} \quad (1.21)$$

d、参数 B 和 n 的决定:

参数 B 和 n 不是相互独立的, 它可以由平衡条件来决定。

晶体在平衡时离子间处于稳定状态, 吸力和斥力相等, 并且能量梯度有极小值。即:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} = -\frac{1}{2} N \left(-\frac{\alpha Z_1 Z_2 e^2}{r^2} + \frac{nB}{r^{n+1}} \right)_{r=r_0} = 0$$

解之得:

$$B = \frac{\alpha Z_1 Z_2 e^2}{n} r_0^{n-1} \quad (1.22)$$

由式看出, 只要知道 n 和 r_0 就可算出 B

下面我们看看 n 如何决定。

由于 n 的大小与离子间的力有关, 而弹性应力的大小也与离子间的力有关。因此 n 可以用体积弹性模量来表示。

由前面知体弹性模量 K 可由下式决定:

$$K = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2} \right)$$

在平衡情况下, $r = r_0$; $v = v_0$, 故有:

$$K = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2} \right)_{v=v_0}$$

对立方晶体如 NaCl: $V = Nr_0^3$

对一般晶体: $V = \beta Nr_0^3$

式中 β 是与晶体结构有关的常数。

求: $\left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)^2 = ?$

因：
$$\left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)^2 = (3\beta N r_0^2)^2$$

故：
$$(\partial v)^2 = 9\beta^2 N^2 r_0^4 (\partial r)^2$$

所以K表达式可以改写为：

$$K = \frac{\beta N r_0^3}{9\beta^2 N^2 r_0^4} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right)_{r=r_0}$$

$$= \frac{1}{9\beta N r_0} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right)_{r=r_0}$$

求出 $\left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right)_{r_0}$ 值，并代入 $B = \frac{\alpha Z_1 Z_2 e^2}{n} r_0^{n-1}$

而因：
$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)_{r_0} = -\frac{N}{2} \left[\frac{2\alpha Z_1 Z_2 e^2}{r^3} - \frac{n(n+1)B}{r^{n+2}} \right]_{r_0}$$

$$= \frac{N}{2} \frac{\alpha Z_1 Z_2 e^2}{r_0^3} (n-1)$$

则得：
$$K = \frac{\alpha Z_1 Z_2 e^2}{18\beta r_0^4} (n-1)$$

故：
$$n = 1 + \frac{18\beta r_0^4}{\alpha Z_1 Z_2 e^2} K \quad (1.23)$$

此式中的 r_0 可由 x 射线实验测定，K 可由实验测得，故 n 可以确定。

下表是几种离子晶体的 K、n 值。

晶 体	NaCl	NaBr	NaI	KCl	ZnS
K($\times 10^{10}$ 帕)	2.4	1.99	1.51	1.74	7.76
n	7.9	8.41	8.33	9.62	5.4

3. 马德隆常数的计算：马德隆常数 α ，又称库仑能常数，是由马德隆首先进行计算的。随后，又有埃瓦尔德 (Ewald) 的点阵累加