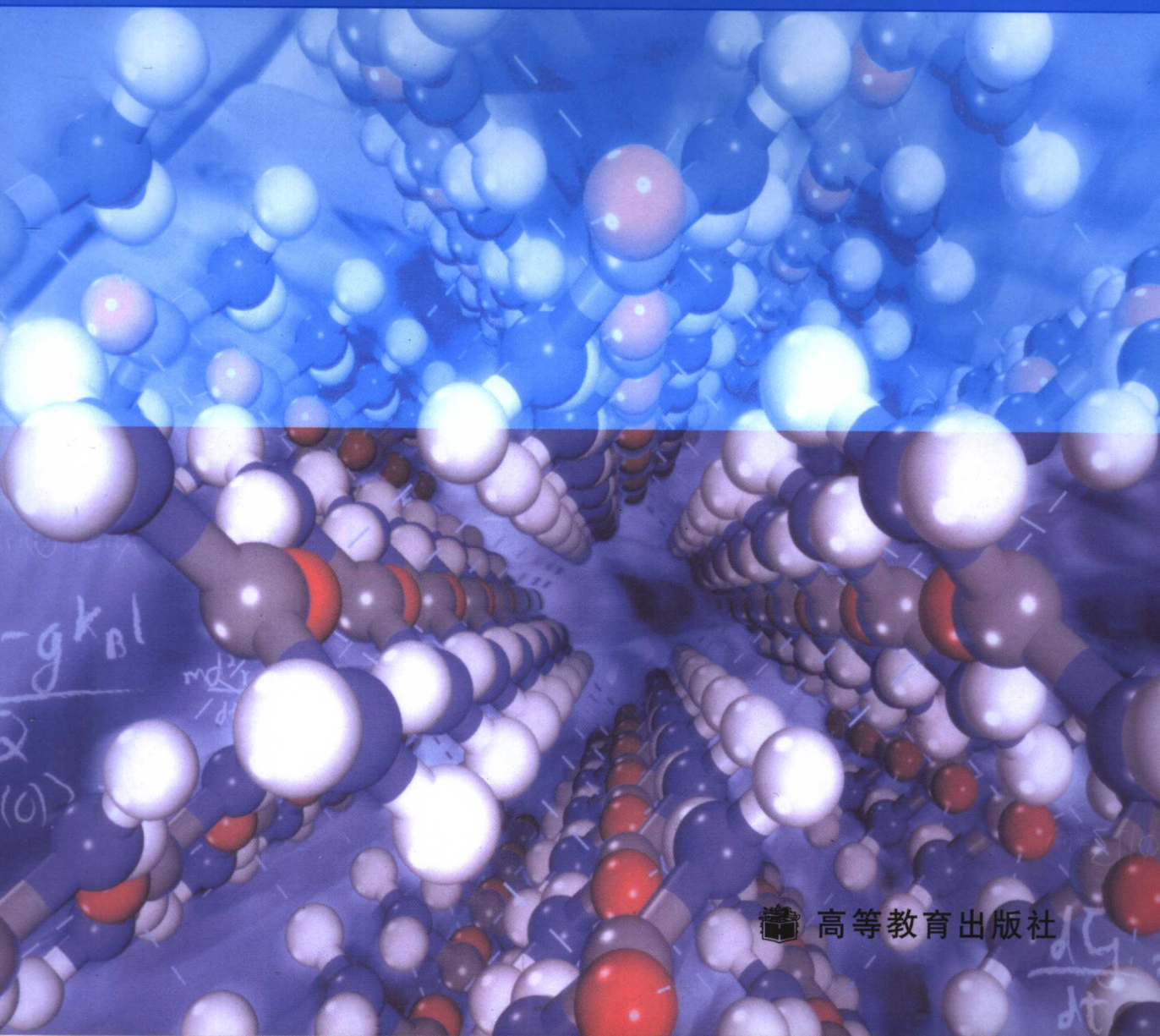




普通高等教育“十五”国家级规划教材

材料科学基础

余永宁 主编



 高等教育出版社

普通高等教育“十五”国家级规划教材

材料科学基础

余永宁 主编
杨 平 强文江 陈冷编写
谢希文 审阅

高等教育出版社

内容简介

本书为普通高等教育“十五”国家级规划教材。

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,同时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,材料中原子的扩散,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. —北京:高等教育出版社,2006.5

ISBN 7-04-019284-5

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

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第043640号

策划编辑 庾欣 责任编辑 胡纯 李海霞 封面设计 刘晓翔 责任绘图 朱静
版式设计 张岚 责任校对 王超 责任印制 毛斯璐

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 100011
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京机工印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 49.75
字 数 1 230 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2006年5月第1版
印 次 2006年5月第1次印刷
定 价 61.00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 19284-00

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail: dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118



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	36
1.2 晶体结构和点阵	2	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	46
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	51
1.4 晶系和点阵几何	18	1.5.3 吴氏网和极网	54
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	24	总结	59
1.4.3 晶向指数(方向指数)	29	关键术语	60
1.4.4 晶面指数	31	练习题	61
1.4.5 晶带及晶带定律	34	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 $N(E)$	88
2.1.1 电子的波动性	67	2.2.6 费米-狄拉克(Fermi-Dirac) 分布律	89
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 ..	90
2.1.3 量子力学基本原理	70	2.2.8 费米能	90
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 ..	92
2.1.5 多粒子体系及交换能	79	2.2.10 金属中自由电子的热容 C_v^e ..	92
2.2 金属中电子态的量子自由电子 理论	82	2.3 周期势场中的电子状态	94
2.2.1 量子自由电子理论的要点	83	2.3.1 布洛赫(Bloch)定理	95
2.2.2 量子自由电子理论	83	2.3.2 潘纳-克龙尼克模型	95
2.2.3 金属中自由电子的状态	85	2.3.3 周期方势垒势场中的电子态 特征	97
2.2.4 自由电子运动状态的 k 空间 描述	87	2.3.4 电子能量 E 与波矢 k 的关系 ..	98
		2.4 固体中的电子能带	100

2.4.1	电子能量与波矢的关系	100
2.4.2	禁带与电子波的散射	101
2.4.3	晶体的布里渊区	102
2.4.4	能带间隙与能带重叠	106
2.4.5	能带中的能态密度	109
2.4.6	能带形成的定性解释	111
2.5	固体材料的典型电子状态及应用	113
2.5.1	传统金属材料	113
2.5.2	半导体材料与绝缘体材料	118
2.5.3	固体材料中特殊的电子态	

问题	131	
总结	133	
关键术语	135	
练习题	136	
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	139
附录 II	电磁波、声波频段、波长一览表	140
参考文献	141	

3 晶体结构

3.1	晶体结构分类和晶体结构符号	143
3.2	原子(离子)堆垛和配位	144
3.2.1	单质金属键原子的紧密堆垛和配位	145
3.2.2	不同类金属原子的紧密堆垛和配位	146
3.2.3	离子晶体的堆垛和配位	148
3.2.4	共价晶体和分子晶体的堆垛和配位	149
3.3	原子半径和离子半径	150
3.3.1	原子半径	151
3.3.2	离子半径	152
3.4	单质的晶体结构	156
3.4.1	面心立方结构	157
3.4.2	密排六方结构	159

3.4.3	体心立方结构	161
3.4.4	非金属单质的晶体结构	164
3.5	化合物和中间相的晶体结构	168
3.5.1	金属键化合物结构	168
3.5.2	具有离子性键的结构	179
3.5.3	共价结构	199
3.6	固溶体	200
3.6.1	置换固溶体	201
3.6.2	填隙固溶体	204
3.7	同素异构和多形性	205
3.8	准晶	208
总结	211	
关键术语	213	
练习题	213	
参考文献	215	

4 非晶态与半晶态

4.1	非晶态	216
4.1.1	玻璃化温度	217
4.1.2	玻璃态的形成	218
4.1.3	非晶态结构的描述	219
4.1.4	非晶态结构的硬球模型	221
4.2	聚合物	227
4.2.1	聚合物的命名和类型	228
4.2.2	聚合物的相对分子质量	236
4.2.3	聚合物的构型和构象	237

4.2.4	弹性体	244
4.2.5	聚合物凝聚态结构	247
4.3	液晶	253
4.3.1	液晶的分类	253
4.3.2	液晶的结构	255
4.3.3	液晶应用简介	260
总结	260	
关键术语	261	
练习题	262	

参考文献	264
------------	-----

5 相 图

5.1 吉布斯相律	266	5.5.1 吉布斯自由能函数的表达式	309
5.2 单元系的压力-温度图($p-T$ 图)	266	5.5.2 规则溶剂模型	310
5.3 二元系相图	269	5.5.3 用几何作图法求化学势	311
5.3.1 单相平衡和两相平衡	269	5.5.4 用作吉布斯自由能公切线的方法构造相图	312
5.3.2 三相平衡	272	5.5.5 固、液相完全互溶的体系	313
5.3.3 恒压二元相图中的中间化合物	274	5.5.6 溶解度间隙	314
5.3.4 有序→无序转变以及磁性转变在相图中的表示	276	5.5.7 简单共晶系	317
5.3.5 恒压二元相图中相区的邻接关系	276	5.5.8 含有中间相的二元系	319
5.3.6 一些二元相图示例	277	5.5.9 超额吉布斯自由能数值对相图形貌的影响	324
5.4 三元系相图	282	5.6 相图计算	324
5.4.1 三元系相图成分表达	282	5.6.1 以体系吉布斯自由能最小为判据求平衡相成分	326
5.4.2 在三元系中杠杆定律的应用	283	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	326
5.4.3 三元相图中各类平衡的空间结构	284	5.6.3 相图合成的策略	328
5.4.4 含稳定化合物的三元相图分割为简单的三元系	290	5.7 有关相图和热力学的资料	329
5.4.5 三元相图简例	292	总结	329
5.4.6 三元相图应用示例	304	关键术语	330
5.5 相图热力学基础	308	练习题	331
		参考文献	339

6 有序介质中的点缺陷和线缺陷

6.1 点缺陷	340	6.2.6 位错核心结构	365
6.1.1 空位和自间隙原子	341	6.2.7 位错受力	365
6.1.2 离子晶体中的点缺陷	344	6.2.8 位错运动	369
6.2 线缺陷	350	6.2.9 位错与位错以及位错与其他缺陷之间的交互作用	375
6.2.1 晶体中位错的几何特征	352	6.2.10 位错的产生和增殖	382
6.2.2 位错的起源和位错的观察	357	6.2.11 位错的塞积群	384
6.2.3 直位错的弹性应力场	359	6.2.12 实际晶体中的位错	385
6.2.4 位错的能量	362	6.2.13 向错	403
6.2.5 各向异性弹性体中位错的弹性性质	364	6.3 在晶态聚合物中的缺陷	406

总结	407	练习题	409
关键术语	408	参考文献	411

7 面缺陷和体缺陷

7.1 晶体表面	412	7.3.5 晶界平衡偏析	439
7.1.1 表面张力和表面能	412	7.3.6 晶界迁移	441
7.1.2 表面的微观形貌	416	7.3.7 嵌段共聚物的晶界	450
7.1.3 表面弛豫和重构	417	7.4 相界面	450
7.1.4 表面吸附与表面偏析	418	7.5 多晶体和多相材料的平衡形貌	454
7.2 平移界面	419	7.6 体缺陷	457
7.3 晶界	421	总结	459
7.3.1 小角度晶界结构	423	关键术语	460
7.3.2 小角度晶界能量	426	练习题	461
7.3.3 大角度晶界结构	427	参考文献	464
7.3.4 大角度晶界能量	438		

8 固体中原子的扩散

8.1 扩散机制	466	8.5.1 沿晶界扩散	506
8.1.1 间隙机制	466	8.5.2 沿位错扩散	508
8.1.2 空位机制	467	8.5.3 沿表面扩散	508
8.1.3 换位机制	467	8.5.4 高扩散率通道网络	508
8.2 扩散的唯象理论	467	8.6 在玻璃中的扩散	510
8.2.1 参考系	468	8.7 在聚合物中的扩散	512
8.2.2 非克定律	469	8.8 反应扩散	514
8.2.3 二元系的扩散	470	8.9 影响扩散系数的因素	516
8.2.4 扩散方程的解	475	8.9.1 温度和压力	517
8.3 扩散的微观理论	493	8.9.2 材料的结构	517
8.3.1 原子跳跃与扩散系数	493	8.9.3 组元特性和化学成分	518
8.3.2 随机行走与扩散距离	494	总结	520
8.3.3 相关效应	495	关键术语	521
8.3.4 扩散系数的微观意义	496	练习题	522
8.4 离子晶体中的扩散	500	参考文献	525
8.5 高扩散率的通道	505		

9 材料的形变

9.1 弹性形变(晶体及弹性体的弹性形变)	526	9.1.3 高弹性	532
9.1.1 普弹性	526	9.2 单晶体的滑移	533
9.1.2 滞弹性	530	9.2.1 滑移要素及滑移系	534
		9.2.2 滑移带和滑移线	535

9.2.3 Schmid 定律	536	宏观组织变化	562
9.2.4 交滑移	537	9.6.3 形变过程宏观组织的变化	565
9.2.5 多系滑移	540	9.6.4 形变过程的微观应变协调与 微观组织变化	566
9.2.6 拉伸和压缩时晶体的转动	542	9.6.5 影响冷形变金属和合金微观 组织结构的因素	569
9.3 起始塑性形变及流变应力	543	9.6.6 晶粒尺寸强化	571
9.4 单晶体的应力-应变曲线及加工 硬化	546	9.7 形变织构	573
9.4.1 应力-应变曲线	546	9.7.1 晶体取向的描述	573
9.4.2 加工硬化理论	550	9.7.2 取向分布的描述	574
9.5 形变孪晶	551	9.7.3 形变织构的类型	577
9.5.1 孪晶几何	552	9.8 聚合物的形变	581
9.5.2 面心立方结构晶体中的 孪生	553	9.8.1 温度对线性非晶态聚合物形变 的影响	581
9.5.3 体心立方结构晶体中的 孪晶	554	9.8.2 热塑性聚合物的形变	581
9.5.4 六方结构晶体中的孪生	555	9.8.3 聚合物中的织构/取向	586
9.5.5 孪生的位错机制	557	总结	590
9.5.6 孪生的一般特点	558	关键词	590
9.6 多晶体的塑性变形	561	练习题	591
9.6.1 多晶体形变的特点	561	参考文献	593
9.6.2 形变过程的宏观应变协调及			

10 相变的基本原理

10.1 相变分类	594	10.4 晶核的长大	614
10.2 相变的热力学——相变驱动 力	595	10.4.1 凝固时晶核的长大	614
10.2.1 纯组元多形性相变的驱 动力	596	10.4.2 固态转变时晶核的长大	620
10.2.2 脱溶转变的驱动力	596	10.5 转变动力学	627
10.3 相变的形核	597	10.6 亚稳平衡过渡相的形成	630
10.3.1 形核的驱动力和核心成分	597	10.7 颗粒粗化——Ostwald 熟化	630
10.3.2 相变的均匀形核	598	总结	632
10.3.3 相变的非均匀形核	607	关键词	633
		练习题	633
		参考文献	635

11 凝 固

11.1 凝固的过冷与再辉	636	分布	640
11.2 单相固溶体凝固	638	11.2.3 区域提纯	645
11.2.1 平衡凝固与非平衡凝固	638	11.2.4 液-固相界面形貌	646
11.2.2 界面前沿的溶质原子再		11.2.5 凝固微观组织	650

11.3 共晶凝固和包晶凝固	654	11.5.2 快速凝固	673
11.3.1 共晶的凝固	654	11.5.3 连续铸造	674
11.3.2 包晶凝固	663	11.6 玻璃体的形成与晶化	674
11.4 铸锭的凝固	665	11.7 聚合物的结晶	676
11.4.1 铸锭的宏观组织	665	11.7.1 聚合物熔体结构及特征	677
11.4.2 凝固时的体积变化以及气孔、 夹杂的形成	668	11.7.2 聚合物结晶过程	677
11.4.3 铸锭组织的控制	668	总结	680
11.4.4 偏析	669	关键术语	681
11.5 熔焊及特殊凝固工艺	671	练习题	681
11.5.1 熔焊	671	参考文献	683

12 固态转变

12.1 合金的脱溶	684	转变	714
12.1.1 脱溶贯序	684	12.6 回复和再结晶	716
12.1.2 空位在脱溶过程中的作用	690	12.6.1 形变金属的回复	718
12.1.3 时效硬化	691	12.6.2 形变晶体的再结晶	728
12.1.4 不连续脱溶(胞状脱溶)	692	12.6.3 再结晶后晶粒的长大	746
12.2 共析转变	694	12.6.4 有序合金的再结晶	753
12.3 块形转变	697	12.6.5 热加工过程的回复和再 结晶	753
12.4 连续型转变	699	12.6.6 无机材料的再结晶	759
12.4.1 调幅分解	699	12.6.7 再结晶织构	760
12.4.2 无序→有序转变	702	12.7 烧结过程	765
12.5 无扩散型相变	705	12.7.1 固态烧结	765
12.5.1 马氏体转变热力学	706	12.7.2 液相烧结和热压烧结	770
12.5.2 马氏体转变的晶体学及唯象 理论	707	总结	771
12.5.3 马氏体的形核与长大	711	关键术语	773
12.5.4 马氏体转变动力学	713	练习题	773
12.5.5 陶瓷氧化锆中的马氏体		参考文献	775

附 录

附录 A 元素周期表	776	化学键的离子特性百分数	781
附录 B 元素的物理化学数据	777	附录 D 常用物理常数	785
附录 C 元素的原子及离子半径与单			

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率电子显微镜直接观察晶体中原子的规则排列,图 1-1 所示为用高分辨率电子显微镜(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,它涉及许多学科,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,即: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,其他一些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。

首先简要回顾以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(Nicolaus 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(René Just 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(Christian Samuel 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(Arthur Moritz 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(Max 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,使得在几十年间就确定了数万种晶体的原子结构。

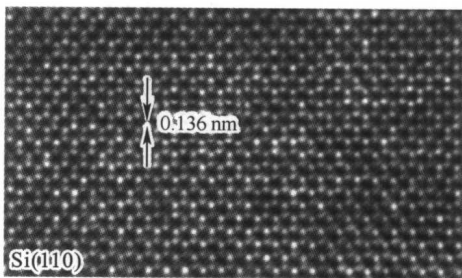


图 1-1 高分辨率电子显微镜观察 Si(110)面原子排列

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是粒子之间作用引力和斥力相互平衡的结果。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。把晶体结构看成是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 1-2(a)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 1-2(a)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 1-2(a)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 1-2(a)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 1-2(a)中的虚线所示。它们都可以用图 1-2(b)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,这种点的排列就称为空间点阵。

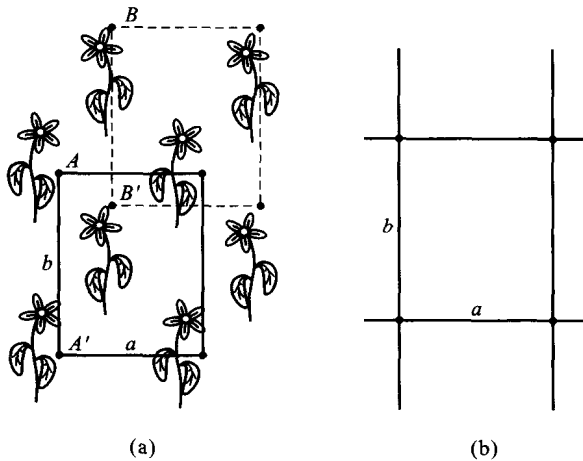


图 1-2 二维图案以及由它抽象出来的二维点阵

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 \boldsymbol{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 \boldsymbol{r} 表示,它也是平移矢量)可以用这个基矢来描述

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

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惟一的。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)。点阵中任一点(任一平移矢量 \mathbf{r})可以选定任一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惟一的。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。

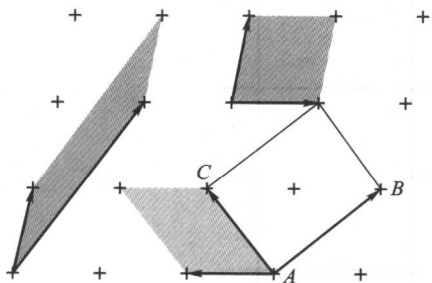


图 1-3 二维点阵及初基单胞
(初基矢量)的选取

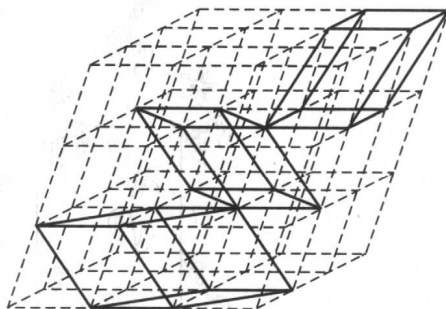


图 1-4 空间点阵及初基单胞
(初基矢量)的选取

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,但是,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个棱(3个棱) a, b, c 的长度 a, b, c 以及3个棱之间的夹角 $\alpha(b \wedge c)$ 、 $\beta(c \wedge a)$ 、 $\gamma(a \wedge b)$ 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。

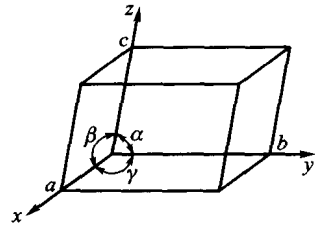


图1-5 晶体点阵常数示意说明

+++++

例题 1-1 在图1-6(a)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。

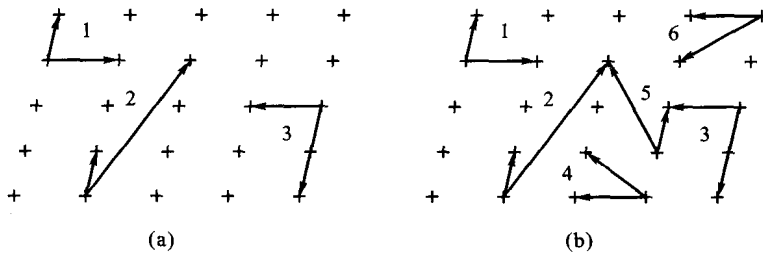


图1-6

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1-6(a)中的1和2是初基矢量对,3不是初基矢量对。图1-6(b)中的黑粗线矢量对,即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 a_1 和 a_2 初基矢量来写出 r_1, r_2, r_3 和 r_4 平移矢量的矢量式。

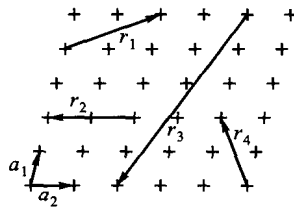


图1-7

解 $r_1 = a_1 + 2a_2, r_2 = -2a_2, r_3 = -5a_1 - 2a_2, r_4 = 2a_1 - a_2$

+++++

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 由式(1-5)给出:

$$V = abc(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2} \quad (1-5)$$

单胞中两个点 (x_1, y_1, z_1) 和 (x_2, y_2, z_2) 之间的距离 l 由式(1-6)给出:

$$l = \left[\begin{aligned} &(x_1 - x_2)^2 a^2 + (y_1 - y_2)^2 b^2 + (z_1 - z_2)^2 c^2 + \\ &2(x_1 - x_2)(y_1 - y_2)abc\cos\gamma + 2(y_1 - y_2)(z_1 - z_2)bccos\alpha + \\ &2(z_1 - z_2)(x_1 - x_2)cacos\beta \end{aligned} \right]^{1/2} \quad (1-6)$$

+++++

例题 1-3 单胞的点阵常数为 $a=0.60\text{ nm}, b=0.70\text{ nm}, c=0.80\text{ nm}, \alpha=90^\circ, \beta=115.0^\circ, \gamma=90^\circ$ 。(1)计算点(0.200, 0.150, 0.333)和点(0.300, 0.050, 0.123)之间的距离。(2)计算点(0.200, 0.150, 0.333)和点(0.300, 0.050, -0.123)之间的距离。

解 根据式(1-6),点(0.200, 0.150, 0.333)和点(0.300, 0.050, 0.123)之间的距离 l 为

$$\begin{aligned} l &= \left[\begin{aligned} &(x_1 - x_2)^2 a^2 + (y_1 - y_2)^2 b^2 + (z_1 - z_2)^2 c^2 + \\ &2(x_1 - x_2)(y_1 - y_2)abc\cos\gamma + 2(y_1 - y_2)(z_1 - z_2)bccos\alpha + \\ &2(z_1 - z_2)(x_1 - x_2)cacos\beta \end{aligned} \right]^{1/2} \\ &= [(0.2 - 0.3)^2 \times 0.6^2 + (0.15 - 0.05)^2 \times 0.7^2 + (0.333 - 0.123)^2 \times 0.8^2 + \\ &\quad 2(0.2 - 0.3)(0.15 - 0.05) \times 0.6 \times 0.7\cos90^\circ + 2(0.15 - 0.05)(0.333 - 0.123) \times \\ &\quad 0.7 \times 0.8\cos115^\circ + (0.333 - 0.123)(0.2 - 0.3) \times 0.8 \times 0.6\cos90^\circ]^{1/2} \text{ nm} \\ &= 0.168 \text{ nm} \end{aligned}$$

点(0.200, 0.150, 0.333)和点(0.300, 0.050, -0.123)之间的距离 l 为

$$\begin{aligned} l &= [(0.2 - 0.3)^2 \times 0.6^2 + (0.15 - 0.05)^2 \times 0.7^2 + (0.333 + 0.123)^2 \times 0.8^2 + \\ &\quad 2(0.2 - 0.3)(0.15 - 0.05) \times 0.6 \times 0.7\cos90^\circ + 2(0.15 - 0.05)(0.333 - 0.123) \times \\ &\quad 0.7 \times 0.8\cos115^\circ + (0.333 + 0.123)(0.2 - 0.3) \times 0.8 \times 0.6\cos90^\circ]^{1/2} \text{ nm} \\ &= 0.284 \text{ nm} \end{aligned}$$

+++++

既然点阵由晶体的结构基元抽象出来,反过来说,可以由下式来说明点阵和晶体结构的关系:

$$\text{点阵} + \text{结构基元} = \text{晶体结构}$$

晶体结构是具有物质内容的空间点阵结构,结构基元可以是单个原子或多个原子(同种或不同种原子)组成。如果晶体结构基元由一个以上原子(同种或不同种原子)构成,那么每一个结构基元的相应等同原子都可以作为等同点抽象构成点阵,而不是由所有的原子作为等同点抽象来构成点阵。例如,氯化钠晶体(图 1-8)是 Na^+ 和 Cl^- 按一定几何规律排列成的,每一个 Na^+ 周围都有 6 个 Cl^- ,而每一个 Cl^- 周围也同样都有 6 个 Na^+ 。显然, Na^+ 和 Cl^- 周围的物理环境并不相同。因此,单个 Na^+ 或单个 Cl^- 不是结构基元,而 1 个 Na^+ 和相邻的 1 个 Cl^- 结合起来却可以是结构基元。所以,任意将 Na^+ 或 Cl^- 作为等同点抽象构成的点阵(图 1-8 中虚线或实线)才是氯化钠晶体的空间点阵。这两种方式抽象的点阵是相同的(关于 NaCl 晶体结构的详细分析参阅第 3 章)。

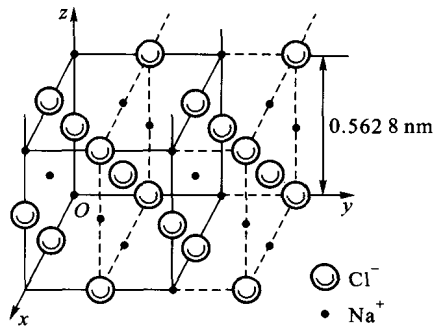


图 1-8 氯化钠晶体结构

每种晶体都有它特有的结构,但不同种类晶体(具有不同结构基元)可以有同种类型的空间点阵。例如,氯化钾、氯化锂的晶体结构和氯化钠相似,可以看做以 K^+ 或 Li^+ 取代氯化钠晶体结构中的 Na^+ 。显然,这三种晶体结构抽象所得到的点阵类型完全相同。